

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE
Ti6Al4V ALAŞIMI YÜZEYİNE HİDROKSİAPATİT BAZLI
BİYOSERAMİK FAZLARIN KAPLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

SALİH DURDU
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON
YÖNTEMİYLE Ti6Al4V ALAŞIMI
YÜZEYİNE HİDROKSİAPATİT BAZLI
BİYOSERAMİK FAZLARIN KAPLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU

SALİH DURDU
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

DANIŞMANI
PROF. DR. METİN USTA

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....16/06/2014..... tarih ve 2014../36..... sayılı kararıyla
oluşturulan jüri tarafından 16../10../2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan
Salih DURDU' nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim
Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE

: Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

: Prof. Dr. Cuma BİNDAL

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımı; biyomedikal uygulamalarda biyoaktif ve biyouyumlu malzeme olarak kullanılan titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı kompozit kaplamalar üretmek için; kalsiyum asetat ($((CH_3COO)_2Ca \cdot x.H_2O)$), β -kalsiyum glisero fosfat ($\beta-C_3H_7CaO_6P$) ve saf su içerikli çözelti içerisinde plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle kaplandı. PEO kaplama prosesi ilk aşamada, kalsiyum ve fosfor bazlı bazik çözelti içerisinde üç farklı akım yoğunluğu (0,123, 0,140 ve 0,335 A/cm²) ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dakika) gerçekleştirildi. PEO prosesi daha sonra, tek akım yoğunluğu (0,123 A/cm²) ve yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika) gerçekleştirildi. Kaplama parametrelerinden; akım yoğunluğu ve kaplama süresinin kaplamaların büyüme kinetiğine, faz kompozisyonuna, bağlanma enerjisine, moleküler fonksiyonel gruplarına, yüzey morfolojine ve mikro yapısına, elementel kompozisyonuna, yüzey pürüzlülüğüne, altlık malzemeye yapışmasına, aşınma ve korozyon özelliklerine ve biyoaktivitelerine olan etkisi incelenmiştir. PEO prosesi sonrası yüzeyde anataz-TiO₂, rutil-TiO₂, TiP₂, Ca₃(PO₄)₂ (TCP-tri kalsiyum fosfat), perovskit-CaTiO₃ (perovskit-kalsiyum titanat) ve Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (hidroksiapatit) fazları tespit edilmiştir. Kalsiyum bazlı elektrolit çözeltisinde PEO yöntemiyle kaplanan numunelerin ortalama kaplama kalınlıkları 15 ile 65 µm arasında değişmektedir. PEO prosesi sonrası gözenekli ve pürüzlü bir yüzey oluşmaktadır ve kaplama işleminden sonra yüzey pürüzlülüğü, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. Elementel haritalama sonuçlarına göre, yüzey yapısı homojen ve sürekli bir yapıdadır. Kaplamaların altlık metale olan yapışma mukavemetleri, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmıştır. Aşınma ve korozyon deneyleri sonucunda PEO yöntemiyle kaplanan Ti6Al4V alaşımlarının aşınma ve korozyon dirençleri kaplanmamış metale göre önemli ölçüde artmıştır. Kaplamaların SBF içerisinde 36,5 °C’de bekletilmesi sonrası yüzeyde kemik benzeri apatit oluşumu gerçekleşmiş ve biyoaktif bir yüzey elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO), Mikro Ark Oksidasyon (MAO), Titanyum ve Alaşımları, Hidroksiapatit (HAp), Yüzey Karakterizasyon, Aşınma, Korozyon, In vitro.

SUMMARY

In this study, the Ti6Al4V alloy was coated in the solution consisting of calcium acetate $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot x\cdot\text{H}_2\text{O})$, β -calcium glycerophosphate ($\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) and pure water by plasma electrolytic oxidation (PEO) method to produce titanium oxide, calcium apatite and hydroxyapatite-based surface used as of bioactive and biocompatible materials in biomedical applications. At the first step, the PEO was carried out at 0,123, 0,140 and 0,335 A/cm^2 current densities in calcium based electrolyte for 1, 2, 3, 4 and 5 minutes. And then, the PEO was carried out at 0,123 A/cm^2 current density for 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 and 120 minutes. The influence of the coating parameters such as the current density and oxidation time on the kinetic, phase composition, binding energy of the atoms, functional groups of the molecules, surface morphology and microstructure, surface roughness, adhesion to substrates, wear and corrosion and bioactivity of the coatings were investigated in detail. The phases formed on the coated Ti6Al4V alloy were detected anatase- TiO_2 , rutile- TiO_2 , TiP_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP-tri calcium phosphate), perovskite- CaTiO_3 (perovskite-calcium titanate) and $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (hydroxyapatite). The average thickness of the plasma electrolytic oxidized coatings ranged from 4.8 to 73.5 μm for sodium silicate solution and from 15 to 65 μm for calcium based solution with some scatters. The adhesion strengths of coatings were increased with increasing current density and duration time. After PEO process, the coatings on Ti6Al4V alloy are rough and porous and the roughness of PEO coatings enhances with increasing current density or duration times. According to the EDX-Mapping, the elements and phases are uniformly distributed on the surface of PEO coatings. The wear resistance in all PEO coatings samples was considerably improved in relation to the untreated Ti6Al4V specimen under dry and SBF conditions. The corrosion resistance in all PEO coatings samples was considerably improved in relation to the untreated specimen in SBF. Bone like apatite structure was formed on the surface after the coatings were immersed in SBF at 36.5 °C.

Key Words: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), Micro Arc Oxidation (MAO), Titanium and Its Alloys, Hydroxyapatite (HAp), Surface Characterization, Wear, Corrosion, In vitro.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam boyunca bilgi, tecrübe ve fikirlerinden yararlandığım ve tez çalışmam esnasında değerli katkılarını gördüğüm danışmanım Sayın Prof. Dr. Metin USTA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana yeni fikirler veren ve yeni ufuklar açan Hocalarım Sayın Prof. Dr. A. Hikmet ÜÇİŞİK, Sayın Prof. Dr. Cuma Bindal ve Sayın Prof. Dr. Ali ATA'ya teşekkür ederim.

SEM ve EDX analizlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğüm Sayın Ahmet NAZIM'a teşekkür ederim.

XRD analizlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğüm Sayın Âdem ŞEN'e teşekkür ederim.

XPS analizlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Osman Öztürk ve Sayın Melek Türksoy Öcal'a teşekkür ederim.

FT IR analizlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğüm Sayın Dr. Işıl Kutbay'a teşekkür ederim.

GYTE'deki arkadaşlarım Salim Levent Aktuğ, Ali Sabri Berkem, Mehmet Konyar, Sezgin Cengiz, Kerem Özgür Gündüz, Yunus Azaklı, Ali Emre Güleç, Recep Olukkent, Yağız Özeren ve Ömer Faruk Deniz ile Araştırma Görevlisi ve Proje Asistanı mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, aldığım kararlarda arkamda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Annem Melahat Durdu ve Babam Mehmet Durdu'ya çok teşekkür ederim. İyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TİTANYUM ve TİTANYUM ALAŞIMLARI	6
2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Tarihçesi	6
2.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Fazları	6
2.2.1. Ticari Safılıkta Titanyum (Cp-Ti)	7
2.2.2. Alfa (α) Fazlı Alaşımlar	11
2.2.3. Alfa-Beta ($\alpha - \beta$) Fazlı Alaşımlar	8
2.2.4. Beta (β) Fazlı Alaşımlar	11
2.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Özellikleri	9
2.3.1. Biyouyumluluk	11
2.3.2. Osseointegrasyon	12
2.3.3. Korozyon Özellikleri	13
2.3.4. Mekanik Özellikleri	13
2.4. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Yüzey Modifikasyonları	14
2.4.1. Mekanik Yöntemler	17
2.4.2. Kimyasal Yöntemler	17
2.4.2.1. Kimyasal İşlem	17
2.4.2.2. Sol-Jel Yöntemi	17
2.4.2.3. Anodik Oksidasyon	17
2.4.2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	17
2.4.2.5. Biyokimyasal Yöntemler	17
2.4.3. Fiziksel Yöntemler	20

2.4.3.1. Termal Sprey	20
2.4.3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	20
2.4.3.3. İyon İmplantasyonu	20
2.4.3.4. Glow Deşarj Plazma İşlemi	20
2.5. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Uygulama Alanları	22
3. KALSİYUM FOSFAT ve HİDROKSİAPATİT	23
3.1. Di-Kalsiyum Fosfat Dihidrat (DCPD)	23
3.2. Tri-Kalsiyum Fosfat (TCP)	23
3.3. Hidroksiapatit (HAp)	24
3.3.1. Hidroksiapatit'in Mekanik Özellikleri	30
3.3.2. Hidroksiapatit'in Biyoaktivitesi	30
4. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON (PEO)	32
4.1. PEO Kaplama Yönteminin Tarihçesi	32
4.2. PEO Prosesi	32
4.3. PEO Prosesinde Kaplama Oluşumu	34
4.4. PEO Yönteminde Kaplama Büyüme Mekanizmasında Model Kavramları	35
4.5. PEO Yönteminin Fiziksel ve Kimyasal Esasları	39
4.5.1. Bilimsel Açıdan Yöntem	39
4.5.2. Akım-Voltaj Karakteristikleri	40
4.5.3. Voltaj-Zaman Karakteristiği	41
4.6. PEO Yönteminin Görüntülenmesi	43
5. ÇALIŞMANIN AMACI	44
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
6.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler	45
6.2. PEO Kaplama Sistemi	45
6.3. PEO Kaplama İşlemi	46
6.4. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi	47
6.5. X-Işınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi	48
6.6. Azaltılmış Toplam Yansımali - Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi (ATR - FT IR) Analizi	48
6.7. Kaplama Kalınlığı	48
6.8. Numune Hazırlama	48

6.9. Yüzey Morfolojisi ve Mikro Yapı Karakterizasyonu	49
6.10. Elementel Kompozisyon Analizi	49
6.11. Yüzey Pürüzlülüğü	49
6.12. Çizme Testi	49
6.13. Aşınma Deneyi	50
6.14. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Hazırlanması	50
6.15. Korozyon Deneyi	52
6.16. Yapay Vücut Sıvısında (SBF) Bekletme Deneyi	53
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	54
7.1. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi	54
7.2. X-Işınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi	60
7.3. Azaltılmış Toplam Yansımali - Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (ATR - FT IR) Analizi	64
7.4. Kaplama Kinetiği ve Kalınlıkları	82
7.5. Kaplamaların Yüzey ve Kesit Alan Mikro Yapı Karakterizasyonu	86
7.5.1. Kaplamaların Yüzey Morfolojisi	86
7.5.2. Kaplamaların Kesit Alan Morfolojisi	93
7.6. Kaplamaların Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDX) Analizi	98
7.6.1. Yüzey Elementel EDX Analizi	98
7.6.2. Yüzey Elementel Haritalama (EDX-Mapping) Analizi	102
7.7. Çizme Testi	107
7.8. Yüzey Pürüzlülüğü	119
7.9. Aşınma Deneyi	122
7.9.1. Kuru Ortam Aşınma Deneyi	122
7.9.2. Yapay Vücut Sıvısı Ortam Aşınma Deneyi	140
7.10. Korozyon Deneyi	146
7.11. Yapay Vücut Sıvısında (SBF) Bekletme Deneyi	153
8. GENEL SONUÇLAR	162
KAYNAKLAR	167
ÖZGEÇMİŞ	181
EKLER	182

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
α	: Alfa alaşımı
β	: Beta alaşımı
J	: Joule
Ω	: Ohm
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
K	: Kelvin
α_T	: Termal uzama katsayısı
E	: Elastik modülü
σ_y	: Akma mukavemeti
σ_u	: Çekme mukavemeti
MPa	: Mega paskal
GPa	: Giga paskal
g	: Gram
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
W	: İş
V	: Voltaj
A	: Amper
A/cm^2	: Akım yoğunluğu
dk	: Dakika
θ	: X-ışını geliş açısı
HV	: Vickers sertliği
μ	: Ortalama sürtünme katsayısı
N	: Newton
F_n	: Normal kuvvet
F_t	: Sürtünme kuvveti
Lc1	: İlk çatlak veya hasarın oluştuğu kritik yük
Lc2	: Kaplamanın yüzeyden atıldığı kritik yük

Lc3	: Kaplamanın tabakalar halinde ayrılmaya başladığı kritik yük
Ra	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
E _{kor}	: Korozyon potansiyeli
i _{kor}	: Korozyon akımı
β	: Tafel eğimi
β_a	: Anodik tafel eğimi
β_c	: Katodik tafel eğimi
AC	: Alternatif Akım
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansımali
β -Ca-GP	: Beta-Kalsiyum Glisero-Fosfat
CA	: Kalsiyum Asetat
CaP	: Kalsiyum Fosfat
Cp-Ti	: Ticari Saflıkta Titanyum
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
DCPD	: Di-Kalsiyum Fosfat Dihidrat
EDX	: Enerji Dağılımlı Spektroskopisi
FT IR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
HAp	: Hidroksiapatit
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
<i>In vivo</i>	: Canlı Ortam veya Yaşayan Koşullar
<i>In vitro</i>	: Laboratuvar Ortamı veya Yapay Koşullar
MAO	: Mikro Ark Oksidasyon
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
TCP	: Tri-Kalsiyum Fosfat
Ti	: Titanyum
Ti6Al4V	: Titanyum Altı-Alüminyum Dört-Vanadyum Alaşımı
XPS	: X-Işınları Foto Elektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Titanyum alaşımına ait şematik faz diyagramı.	7
2.2: Farklı sürelerde bir implant'ın kemiğe tepkisi ve implant üzerinde hücre boyunca meydana gelen farklı reaksiyonlar.	12
3.1: Hidroksiapatit'e ait kristalografik yapı.	24
3.2: Kemik ve hidroksiapatit yapısı.	25
3.3: 65,5 kPa basınçta su ortamında kalsiyum fosfatların faz diyagramları.	26
3.4: Biyoaktif seramik ile etrafındaki biyolojik çevre arasındaki arayüzeyde gerçekleşen olayları gösteren şematik diyagram.	31
4.1: PEO prosesinde oksit tabaka oluşumunun ana aşamaları.	35
4.2: Dielektrik kaplamanın mikro plazma voltaj kırılması sonrası oluşan proseslerin aşamaları.	39
4.3: Sulu çözeltilerin elektrolizlerinde elektrot prosesleri.	40
4.4: Plazma elektroliz prosesleri için akım-voltaj diyagramı.	41
4.5: PEO prosesinde toplam anodik oluşum voltaj eğrisi.	42
6.1: Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplama sistemi.	46
6.2: SBF hazırlama işlem sırası.	52
7.1: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.	55
7.2: 0,140 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.	56
7.3: 0,335 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.	56
7.4: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.	57
7.5: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XPS araştırma spektra sonuçları.	63
7.6: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait çekirdek seviye XPS spektra sonuçları.	63
7.7: 0,123 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT	66

	IR spektrumları.	
7.8:	0,140 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumları.	70
7.9:	0,335 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumları.	74
7.10:	0,123 A/cm ² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumları.	79
7.11:	PEO yöntemiyle düşük kaplama süreleri ve farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların ortalama kalınlıklarının kaplama süresi ve akım yoğunluğu ile değişimi.	85
7.12:	PEO yöntemiyle yüksek kaplama süreleri ve tek akım yoğunluğunda (0,123 A/cm ²) üretilen kaplamaların ortalama kalınlıklarının kaplama süresi ile değişimi.	85
7.13:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri.	89
7.14:	0,140 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri.	90
7.15:	0,335 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri.	91
7.16:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri.	92
7.17:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri.	94
7.18:	0,140 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri.	95
7.19:	0,335 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri.	96
7.20:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri.	97
7.21:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde	103

	üretile PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri.	
7.22:	0,140 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri.	104
7.23:	0,335 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri.	105
7.24:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri.	106
7.25:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.	115
7.26:	0,140 A/cm ² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.	116
7.27:	0,335 A/cm ² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.	116
7.28:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.	117
7.29:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretile PEO kaplamaların çizik testi sonrası SEM iz görüntüleri.	118
7.30:	Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 0,5 N yük altında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi	126
7.31:	Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1 N yük altında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi	126
7.32:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri.	131
7.33:	0,140 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri.	132
7.34:	0,335 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri.	133
7.35:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretile kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri.	134
7.36:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi.	136
7.37:	0,140 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde	137

üretile kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değışimi.	
7.38: 0,335 A/cm ² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değışimi.	138
7.39: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretile kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değışimi.	139
7.40: Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1 N yük altında SBF içerisinde aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi.	142
7.41: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretile kaplamaların SBF içerisinde aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri.	143
7.42: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretile kaplamaların SBF içerisinde aşınma deneyi sonrası sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değışimi.	145
7.43: Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına ait Tafel extrapolasyon eğrisi.	147
7.44: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamalara ait Tafel extrapolasyon eğrileri.	147
7.45: 0,140 A/cm ² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamalara ait Tafel extrapolasyon eğrileri.	148
7.46: 0,335 A/cm ² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretile kaplamalara ait Tafel extrapolasyon eğrileri.	148
7.47: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretile kaplamalara ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına ait Tafel extrapolasyon eğrileri.	150
7.48: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretile PEO kaplamaların SBF sıvısında 1 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri.	155
7.49: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretile PEO kaplamaların SBF sıvısında 3 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri.	156
7.50: 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretile PEO	157

	kaplamaların SBF sıvısında 7 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri.	
7.51:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplamaların SBF sıvısında 14 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri.	158
7.52:	0.123 A/cm ² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların SBF’de 14 gün bekletilme sonrası ATR - FT IR spektrumları.	160

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Alaşımsız titanyum'a ait fiziksel özellikler.	10
2.2: Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri.	13
2.3: Titanyum ve titanyum implantlar için yüzey modifikasyon yöntemleri.	15
2.4: Kimyasal buhar biriktirme prosesi.	19
2.5: Titanyum ve alaşımlarına implante edilebilen elementler.	21
2.6: Ortopedik metalik implant malzemelerin bazı karakteristik özellikleri ve uygulama alanları.	22
3.1: Metal implantların üzerine CaP/HAp biriktirmek için farklı metotlar.	27
3.2: Hidroksiapatitin mekanik özellikleri.	30
6.1: Ti6Al4V alaşımına ait kimyasal kompozisyon (% ağırlıkça).	45
6.2: Farklı akım yoğunluk ve düşük sürelerde üretilen PEO kaplama parametreleri.	47
6.3: Tek akım yoğunluk ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplama parametreleri.	47
6.4: 1000 mL SBF (1.0 X SBF) hazırlanması için reaktiflerin sırası, miktarları, tartım kapları, saflıkları ve formül ağırlıkları.	51
7.1: 0,123 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.	67
7.2: 0,140 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.	71
7.3: 0,335 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.	75
7.4: 0,123 A/cm ² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit,	80

kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.

7.5:	0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).	100
7.6:	0,140 A/cm ² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).	100
7.7:	0,335 A/cm ² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).	101
7.8:	Yüksek kaplama sürelerinde ve 0,123 A/cm ² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).	101
7.9:	0,123 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.	110
7.10:	0,140 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.	111
7.11:	0,335 A/cm ² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.	112
7.12:	0,123 A/cm ² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.	113
7.13:	Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra).	120
7.14:	Tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra).	121
7.15:	Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların aşınma deneyi sonuçları.	124
7.16:	Tek akım yoğunluğu (0,123 A/cm ²) ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO	125

kaplamaların aşınma deneyi sonuçları.	
7.17: Tek akım yoğunluğu ($0,123 \text{ A/cm}^2$) ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların aşınma deneyi sonuçları.	141
7.18: $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1.0X SBF çözeltisi içerisinde, 1 mV/sn tarama hızında ve $36,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	150
7.19: $0,123 \text{ A/cm}^2$ ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların SBF'de 14 gün daldırma sonrası ATR-FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.	161

1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımları; biyouyumluluk özelliği, yüksek yük taşıma kabiliyeti, yüksek ağırlığa mukavemet oranı, kimyasal kararlılığı, mükemmel korozyon direnci, sertlik ve aşınma direnci gibi yüksek mekanik özelliklerinden dolayı dişçilik, biyomedikal ve ortopedik implant uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [1]-[5]. Fakat titanyum ve alaşımlarının biyoaktiviteleri zayıftır [6]. Bu nedenle, titanyum ve alaşımları kemiğe fiziksel olarak doğrudan bağlanmalarına rağmen, kemik dokusu ile kimyasal bir bağ oluşturamazlar [7]-[9].

Kemik yapısının ağırlıkça %70'ini oluşturan “Hidroksiapatit (HAp: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)” minerali kemik dokusu ile kimyasal bağ kurmak için gerekli önemli bir mineraldir [10]. Diş ve kemik mineraline benzeyen sentetik hidroksiapatit biyomedikal uygulamalarda yüksek biyoaktivite ve biyouyumluluk özelliklerine sahiptir [11], [12]. Hidroksiapatit vücudun yüksüz taşıma alanlarındaki implant malzemesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır [13]. Hidroksiapatit yüksek biyoaktivite ve biyouyumluluk özelliklerine sahip olmasına rağmen, kırılganlığı ve düşük yorulma direnci gibi zayıf mekanik özelliklerinden dolayı yük taşıma şartları altındaki klinik uygulamaları sınırlıdır [14], [15]. Hidroksiapatit'in mekanik özelliklerindeki bu kaybın asıl sebebi; tri kalsiyum fosfat (TCP) ve tetra kalsiyum fosfat (TTCP) gibi bazı kalsiyum fosfat fazları içerisinde hidroksiapatitin bozulmasıdır [13]. Kalsiyum fosfat fazları kırılgandır ve zayıf mukavemete sahiptirler. Bu nedenle, hidroksiapatit'in mukavemetini ve kırılma tokluğunu arttırmak için, titanyum ve alaşımları yüzeyindeki hidroksiapatit yapısı kalsiyum fosfatlar ve TiO_2 bazlı fazlarla birleştirilerek kompozit biyoseramik bazlı kaplama yapısı oluşturulmakta ve yukarıda bahsedilen mekanik özelliklerden kaynaklı dezavantajlar ortadan kaldırılmaktadır [13].

Özellikle son yıllarda literatürde belirtilen çeşitli kaplama yöntemleriyle titanyum ve alaşımları yüzeyine hidroksiapatit bazlı kaplamalar yapılmaktadır [16]-[33]. Böylece kemik gibi sert vücut dokularına biyolojik ve kimyasal benzerliklerinden dolayı hidroksiapatit kaplamalar kemik ile implant arasında kimyasal bağlanma sağlarlar. Titanyum ve alaşımları yüzeyindeki hidroksiapatit kaplamalar; plazma sprey [16]-[20], anodik oksidasyon [21], kimyasal biriktirme [22], katodik biriktirme [24], [25], elektroforez biriktirme [26], [27], SBF (yapay

vücut sıvısı) içerisine daldırma [19], [23], biyomimetik yöntem [28], sol-jel kaplama [29]-[31] ve lazer hızlı oluşturma [32], [33] gibi çeşitli kaplama yöntemleri ile oluşturulmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda bu yöntemlerden plazma sprej hidroksiapatit kaplama yöntemi yaygın olarak tercih edilmektedir. Plazma sprej hidroksiapatit kaplamalar yaygın olarak, çimentosuz kalça değiştirme operasyonlarında kullanılmaktadır [9], [34]. Fakat plazma sprej hidroksiapatit kaplamaların kontrol edilemeyen çözünme eğilimi, karmaşık geometriler için uygun olmayan kaplama yapısı, bileşim kontrolü, yapı kontrolü, faz safsızlığı, zayıf kırılma tokluğu, *in vivo* mekanik mukavemeti ve zayıf yapışma mukavemeti gibi bazı sorunları vardır [9], [35]-[37]. Son yıllarda plazma sprej kaplama metodu yerine plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi kullanılarak titanyum ve alaşımları yüzeyine HAp/TiO₂ bazlı kompozit kaplamalar oluşturmak üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO); alüminyum, magnezyum, zirkonyum, titanyum ve alaşımları gibi hafif metallerin yüzeylerinde seramik kaplamalar oluşturmak için geliştirilmiş yüksek voltaj kıvılcımı ve elektrokimyasal oksidasyonu birleştiren bir kaplama yöntemidir [38]. Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO), aynı zamanda diğer bir isimle, mikro ark oksidasyon (MAO) olarak da bilinir. Literatürde belirtildiği üzere, PEO prosesi çeşitli aşamalarda gerçekleşmektedir. İlk aşamada, elektrolit içerisine daldırılan numuneye düşük bir anodik potansiyelin uygulanması ile dielektrik kararlılığın kaybedilmesinin bir sonucu olarak, yüzey üzerinde çok sayıda mikro deşarj kanalları oluşur. Böylece, oksit film üzerinde çok sayıda mikro kıvılcım hareketi gözlenir. Proses boyunca elektron çarpışmalarından dolayı, deşarj kanallarındaki bölgesel sıcaklık yaklaşık olarak 800 ile 10000 K arasında değişmektedir. Proses esnasındaki güçlü elektrik alanının varlığından dolayı çözeltideki anyonik bileşenler deşarj kanalları içerisine çekilir. Eş zamanlı olarak, yüksek sıcaklık etkisi altında titanyum ergiyerek, deşarj kanalları içerisine girer. Bu işlemin neticesi olarak, yüzeyde plazma kanalları oluşur. İkinci aşamada, plazma kanalları içerisinde plazma kimyasal reaksiyonları oluşur ve kanalların içerisindeki basınç artar. Voltaj ve kaplama süresi arttıkça, mikro deşarj kanalları artan basıncı azaltmak için genişler. Uygulanan voltaj artışıyla çözeltinin elektriksel direnci azalır ve daha kalın kaplamalar oluşur. Bu durum artan voltaj veya akım yoğunluğuyla, mikro deşarj kanalının sayısının artmasıyla sonuçlanır [39]-[43].

PEO yönteminde proses parametrelerinin kontrolüyle yüzeyde gözenekli, pürüzlü ve homojen oksit tabakası elde edilir. PEO yöntemiyle üretilen kaplamalar,

anodik oksidasyonla üretilen kaplamalardan daha iyi mekanik özelliklere ve plazma sprey kaplamalardan daha iyi yapışma mukavemeti, daha iyi aşınma ve korozyon direnci ve biyouyumluluk gösterirler [44], [45]. Literatürde PEO yöntemi kullanılarak titanyum ve alaşımları yüzeyine hidroksiapatit kaplanmaktadır [4], [37], [46]-[58]. Bu çalışmalarda hidroksiapatit kaplamalar iki aşamada oluşturulmuştur. İlk aşamada, titanyum ve/veya alaşımı PEO yöntemi ile kaplanmakta ve yüzeyde oksit tabaka oluşturulmakta ve sonrasında ikinci aşama olarak PEO yüzeyinde hidroksiapatit bazlı yapı oluşturulmaktadır. Yapılan bu literatür taramalarından görülmüştür ki, titanyum ve alaşımları yüzeyinde hidroksiapatit oluşumu için öncelikle PEO yöntemiyle metalin oksiti yüzeye kaplanmaktadır. Bu oksit verici kaplama çözeltilerinin içerisine hidroksiapatit yapısında bulunan, Ca ve P elementlerini içeren bileşikler eklenmektedir. Literatürde yapılan bu çalışmalarda hidroksiapatit' in oluşması için gerekli Ca ve P stokiyometrisi ($Ca/P=1,67$) sağlansa bile, PEO kaplama prosesi esnasında elektrolitin kaplama yüzeyini nano saniyeler mertebesinde hızlı bir şekilde soğutmasından dolayı Ca ve P elementleri kaplama yapısında amorf halde kalmakta ve kristalin hidroksiapatit yapısı oluşturulamamaktadır. Bu yüzden literatürdeki bu çalışmalarda genellikle iki aşamalı bir yöntem izlenmiştir. İlk aşamada, titanyum ve alaşımları önce PEO yöntemiyle kaplanmış, böylece Ca ve P elementlerinin yapıda hidroksiapatit oluşumu için gerekli stokiyometride amorf halde kalmaları sağlanmıştır. İkinci aşamada, PEO yöntemiyle kaplanan numuneye ekstra başka bir yöntem uygulanmış ve kaplama yüzeyindeki Ca ve P elementlerinin yüzeyde çekirdeklendirilip, büyütülmesiyle hidroksiapatit fazı oluşturulmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda PEO kaplamalar üretildikten sonra ikinci aşamada; kaplanmış numune otoklava yerleştirilmiş ve 190-250 °C arası sıcaklıklarda 5 ila 9 saat arasında hidrotermal işleme tabi tutulmuştur [4], [9], [37], [46]-[50]. Diğer bir çalışmada PEO kaplanmış numune sol-jel metodu ile tekrar kaplanmıştır [51]. Genel olarak kullanılan bir metotta ise, PEO kaplamalar üretildikten sonra, kaplanmış numuneler yapay vücut sıvısı içerisinde (SBF) 36,5 °C'lik vücut sıcaklığı şartları altında 56 güne kadar olan sürelerde bekletilmiştir [53]-[57]. Yapılan başka bir çalışmada PEO kaplama sonrası kaplanmış numuneler literatürde DPBS çözeltisi olarak belirtilen (Dulbecco's Phosphate buffered saline (Calcium/Magnesium free, Gibco-brl Life Technologies, USA) and reagent grade $CaCl_2$) bir solüsyonda 25 °C ve 37 °C'lik sıcaklıklarda 24 saat süreyle bekletilmiştir

[58]. Literatürde bahsi geçen ve daha da çok sayıda bulunabilecek bu tip çalışmalarda Ti ve alaşımları önce PEO yöntemiyle kaplanmış ve sonrasında üretilen kaplamalar ekstra bir yönteme tabi tutulmuş, böylece proses süresi uzatılmış, üretim maliyeti arttırılmış ve sonrasında kaplama yüzeyinde sadece hidroksiapatit fazı oluşturulmuştur. Hidroksiapatit ve TCP gibi fazları içeren kompozit seramik yapılar ve kaplamalar sadece hidroksiapatit içeren kaplamalara kıyasla daha yüksek biyoaktivite ve kemik oluşumu özelliklerine sahip olduğu literatürde ayrıca belirtilmiştir [59].

Literatürde ayrıca PEO yöntemi ile elektroforez biriktirme (EPD) yönteminin birleştirmesiyle oluşturulmuş hibrit kaplama yöntemiyle Ti ve alaşımlarının yüzeyine doğrudan hidroksiapatit/TiO₂ bazlı kompozit yapının oluşturulduğu çalışmalarda mevcuttur [60]-[62]. PEO/EPD kaplama yöntemi hidroksiapatit içeren süspansiyonun içerisinde gerçekleştirilmekte ve Ti yüzeyinde hidroksiapatit/TiO₂ bazlı kaplamalar üretilmektedir. Fakat bu iki yöntem hibrittir ve oluşan hidroksiapatit/TiO₂ kaplamalar üretim yöntemi açısından maliyetli ve doğrudan PEO yöntemiyle üretilen kaplamalara kıyasla nispeten düşük bağlanma mukavemetine sahiptirler [59].

Literatürde PEO yöntemiyle hidroksiapatit'in doğrudan üretildiği çalışmalarda bulunmaktadır [59], [63]-[66]. Abbasi ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [66], ticari saflıkta titanyum yüzeyinde MAO anataz TiO₂-hidroksiapatit nano yapıli hibrit tabakası oluşturulmuştur, fakat bu çalışmada 3 dakikada sadece anataz TiO₂ ve hidroksiapatit fazları oluşturulmuş ve artan kaplama süresiyle yapıdaki hidroksiapatit fazı çözünmüştür. Hidroksiapatit'in çözünmesi ile kaplama yapısındaki miktarı azalır ve böyle bir durum istenen sonuç değildir. Kim ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [63], MAO yöntemi kullanılarak, farklı CaCl₂ konsantrasyonları içerisinde ticari saflıkta titanyum yüzeyinde sadece nano kristal yapıda hidroksiapatit fazı oluşturulmuştur ve konsantrasyonun hidroksiapatit oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Montazeri ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [64], artan voltaj değerleri ile Ti6Al4V yüzeyinde hidroksiapatit oluşumu incelenmiş, belirli bir yüksek voltaj değerinin üzerinde sadece hidroksiapatit fazı oluşturulmuş ve Ringer çözeltisi içerisinde korozyon davranışına bakılmıştır. Yüksek voltajda kaplama üretmek hem kaplama yüzey yapısını bozacak hem de yüksek enerji sarfiyatından kaynaklı kaplama üretim maliyetini arttıracaktır. Han ve ark. tarafından 2007 ve 2008 yıllarında yapılan çalışmalarda [59], [65], MAO yöntemiyle Ti6Al4V

yüzeyinde yüksek voltajlarda hidroksiapatit ve kalsiyum bazlı fazlar oluşturulmuş, ancak sadece oluşum mekanizmaları irdelenmiştir, daha detaylı olarak mekanik ve koroziyon özellikleri çalışılmamıştır. Literatürde yapılan bu çalışmaların hiç birinde sertlik, aşınma ve yapışma mukavemeti gibi mekanik özellikler, yapay vücut sıvısı içerisinde korozyon özellikleri gibi çeşitli karakterizasyonlar ve biyomalzeme amaçlı bu malzemenin canlı vücudunda bıraktığı etkiler detaylı olarak çalışılmamıştır. Hâlbuki gerek mekanik özelliklerinin gerekse de kimyasal özelliklerinin incelenmesi biyomalzeme olarak kullanılacak bu kompozit kaplama yapıları için son derece önemlidir.

Bu doktora çalışmasında PEO yöntemini kullanarak literatürden farklı olarak; Ti6Al4V alaşımı yüzeyine doğrudan; ekstra başka bir proses gerektirmeden; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (hidroksiapatit) bazlı biyoaktif ve biyouyumlu aynı zamanda yük taşıyıcı bölgelerde mekanik özellikleri gayet iyi olan kompozit kaplama yapısını doğrudan oluşturmak, bu kaplamaların sistematik olarak karakterize etmek, aşınma ve yapışma mukavemeti gibi mekanik özelliklerini ve yapay vücut sıvısı içerisinde tribolojik ve korozyon özelliklerini belirlemek amaçlanmıştır. Ayrıca, doku oluşumu ve bağlanması için gerekli gözenekli bir yüzey oluşturmak ve gelecekte biyomedikal sektöründe kullanılması açısından; uygulama alanları geniş, üretimi kolay, güvenilir ve ekonomik implant malzemelerin üretilmesi için yeni bir teknoloji geliştirilmesine katkı sağlayacaktır. PEO yöntemiyle üretilen hidroksiapatit bazlı biyoseramik kaplamalar daha iyi yapışma ve aşınma direncine sahip oldukları için plazma spreyl kaplamalara kıyasla biyomedikal sektöründe alternatif bir yöntem olacağına inanılmaktadır.

2. TİTANYUM ve TİTANYUM ALAŞIMLARI

2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Tarihçesi

Titanyum elementi ilk kez 1791 yılında İngiltere’de William Gregor tarafından keşfedildi. William Gregor bölgesel bir nehirden ilmenit (manyetik demir tozu) olarak bilinen bir cevheri çıkarmak için mıknatıs kullandı. Sonrasında, hidroklorik asitle bu siyah tozdan demiri çıkardı ve geri kalanı titanyum’un oksidiydi. 1795 yılında Martin Heinrich Klaproth, rutil’i (TiO_2) analiz etti ve Gregor tarafından bildirilen ile birebir aynı bilinmeyen bir elementin oksidini tanımladı. Klaproth, bu elementi Yunan mitolojik dünyasının ilk oğulları olan Titanlar’dan gelen, titanyum olarak adlandırdı [67].

1932 yılından sonra William Kroll tarafından, mineral kaynaklarından titanyumun ticari çıkarılmasına izin veren bir proses geliştirildi. Bu proses asal gaz ortamında magnezyumla TiCl_4 ’ün indirgenmesini kapsadı. Gözenekli ve süngerimsi görünüşünden dolayı, “titanyum süngeri” olarak adlandırılan titanyum elde edildi [67].

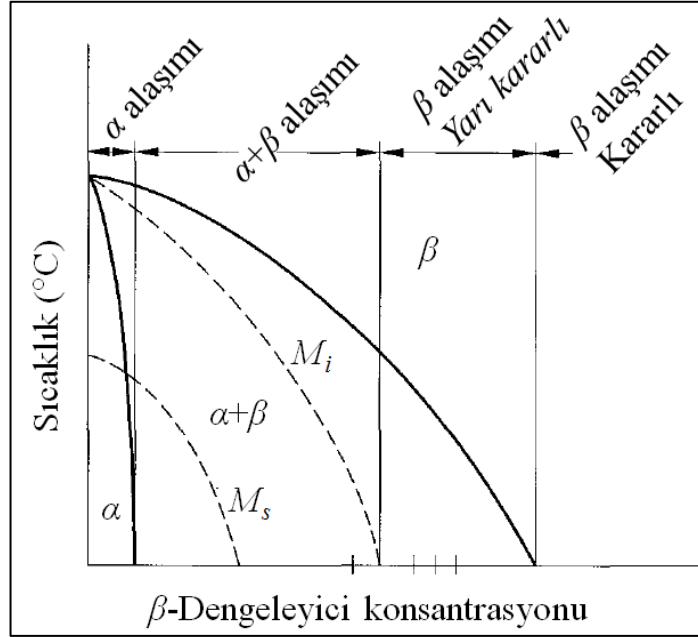
2. Dünya savaşı sonuna kadar metalürji yöntemleri ve titanyum malzemeler askeri uygulamalardan barış zamanına kadar kullanıldı. 2. Dünya savaşından sonra, 1940’ların sonunda ve 1950’lerin başında, titanyumun ilgi çekici özellikleri başladı [67], [68].

1940’lı yıllarda, titanyum implantlarla ilgili tatmin edici sonuçlar çoktan alınmıştı. Kemik dokusu implantları için titanyumun kullanılmasıdaki asıl kırılma noktası, dişçilik implantlarında daha önceden tanımlanan osseo-integrasyonun keşfedilmesi [68].

2.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Fazları

Titanyum ve alaşımlarının düşük sıcaklık fazı hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapılı alfa (α) fazı ve yüksek sıcaklık fazı hacim merkezli kübik (HMK) yapılı titanyum beta (β) fazıdır. 882 °C’de α - Ti (HSP), β - Ti (HMK)’ye dönüşür. Şekil 2.1, titanyum alaşımlarına ait şematik faz diyagramını göstermektedir [69]. Ortam

sıcaklıklarında, faz bazlı bakıldığında, titanyum ve alaşımları; α alaşımları, β alaşımları ve $\alpha + \beta$ alaşımları olarak sınıflandırılır [69].



Şekil 2.1: Titanyum alaşımına ait şematik faz diyagramı: Vanadyum, niyobyum gibi β fazı dengeleyici yüksek içerikteki elementler Ti-6Al-4V gibi $\alpha + \beta$ fazları alaşımını üretirler.

2.2.1. Ticari Saflıkta Titanyum (Cp-Ti)

Ticari saflıktaki titanyum (ağırlıkça % 98.9 - % 99.6 Cp Ti) nispeten düşük yoğunluk ve yüksek sünekliğe sahip α titanyum'un tamamıdır. Alaşımsız titanyum özellikle yüksek mukavemetin gerekmediği yerlerde, mükemmel korozyon direnci için tercih edilir. Ticari saflıktaki titanyumun biyomedikal uygulama örnekleri, ventriküler yardımcı cihazlar için koruyucuları, kalp pili kılıfları, dişçilik implantları, vidalar ve bel kemiği cerrahisinde tel uygulamalarıdır [70].

2.2.2. Alfa (α) Fazlı Alaşımlar

Alüminyum, kalay ve/veya zirkonyum içeren alfa alaşımları kriyojenik uygulamalar gibi yüksek sıcaklık şartları için tercih edilir. Alfa' ca zengin alaşımlar genellikle $\alpha - \beta$ ve β alaşımlarına kıyasla yüksek sıcaklıklarda sürünmeye karşı daha dirençlidirler. Ekstra düşük ara yer α alaşımları (ELI sınıfları) kriyojenik

sıcaklıklarda süneklik ve tokluk özelliklerini korurlar [70]. α alaşımları düşük sıcaklık mukavemetleri sınırlı olmalarına rağmen, çok iyi korozyon direnci gösterirler [71].

Bugüne kadar, α alaşımları biyomedikal uygulamalarda kullanılmamıştır. $\alpha - \beta$ ve β alaşımlarıyla kıyaslandığında medikal cihazlar için yararları düşük ortam sıcaklıklarıyla sınırlanmaktadır. Yük taşımayan korozyon direnç uygulamaları için, ticari saflıktaki titanyum sınıflandırmaları tercih edilir [70].

2.2.3. Alfa-Beta ($\alpha - \beta$) Fazlı Alaşımlar

Alfa-beta alaşımları bir ya da daha fazla α dengeleyicileri ya da α -çözünebilir elementlerinin bir ya da daha fazla β dengeleyicilerine eklenmesi ile elde edilir. Alfa-beta alaşımları çözeltiye alma ve yaşlandırma işlemleri ile mukavemetlendirilebilir [70]. $\alpha - \beta$ alaşımları α ve β fazlarının her ikisinin de varlığından dolayı, daha yüksek mukavemet gösterirler [71].

Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-4V ELI (ekstra düşük çatlak) en yaygın kullanılan alaşımdır. Ti-6Al-4V alaşımı düşük elastik modülü, yüksek çekme ve yorulma mukavemeti ve biyouyumluk özelliklerinden dolayı yük taşıyıcı cerrahi implant uygulamalarında yaygın olarak kullanılır [72]. Ayrıca, yüksek korozyon direnci sağlayan ve yüzeyden düşük zehirlilikte iyon salınımını oldukça azaltan yoğun ve koruyucu TiO_2 pasif oksit filmine sahip olmasının yanısıra yüksek mekanik özellikleri ve mükemmel doku uyumluluk özellikleri ile en önemli biyomedikal alaşımların başında gelmektedir [73]. Bu alaşımlar özellikle kalça ve diz gibi yük taşıyıcı implant uygulamalarında ve eklem değiştirme plastik ameliyatlarında yaygın olarak kullanılırlar [70].

2.2.4. Beta (β) Fazlı Alaşımlar

Vanadyum, niyobyum ve molibden gibi geçiş elementlerini içeren beta alaşımları α 'dan β 'ya faz geçiş sıcaklığını azaltma eğilimindedir ve böylece HMK faz gelişimini teşvik eder. α alaşımından daha geniş bir aralıkta işlem sıcaklığı üzerinde mükemmel işlenebilirliğe sahiptir ve β alaşımı levha çözeltiye alma şartlarında soğuk işlem görebilir [74].

β alaşımlarının ortopedik implant uygulamaları $\alpha - \beta$ alaşımı için belirtilenlere benzer. Fakat Ti-6Al-4V ve diğer $\alpha - \beta$ alaşımlarıyla kıyaslandığında, β alaşımı daha düşük elastik modülü ve biyouyumluluk gösterir [70].

2.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Özellikleri

Dişçilik ve ortopedik alanlarda kullanılan ideal bir metalik biyomalzeme; nispeten düşük yoğunluk, yapısında az ya da hiç zehirli metal barındırmayan, yüksek mukavemet ve uzun yorulma ömrüne, düşük elastik modülüne (kortikal kemikle kıyaslandığında), geniş ortam sıcaklıklarında plastisitesi olan ve kusursuz olması açısından iyi döküm özelliklerine sahip olmalıdır. Titanyum ve alaşımları parlak ve yüksek ağırlık mukavemet oranına sahiptir. Titanyum ve alaşımları mükemmel biyouyumlulukları, mekanik özellikleri, mükemmel korozyon direnci ve işlenebilirlik kolaylıklarından dolayı, dişçilik ve ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar [75].

Ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti) yaygın olarak dişçilik implantlarında kullanılır. Üstün mekanik özelliklere sahip Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-7Nb alaşımları diz ve kalça implantları gibi çeşitli ortopedik ve osteo-sentezlemelerde kullanılır. Çelik ve Co-Cr-Mo alaşımlarına kıyasla Ti yüksek korozyon direncine sahip olduğu için implant malzemeler için kullanışlıdır. Tıpkı paslanmaz çeliklerde olduğu gibi, titanyum ve alaşımları yüzeylerini pasif bir oksit (başlıca TiO_2) film korur. Bu kararlı ve yapışkan pasif oksit film, Ti alaşımlarını çukurcuk korozyonu, taneler arası korozyon ve çatlak korozyonundan korur. Ayrıca, Ti alaşımlarının mükemmel biyouyumluluğa sahip olmasından sorumludur [75]. Alaşımsız titanyum'a ait bazı temel fiziksel özellikler Tablo 2.1'de özetlenmiştir [71].

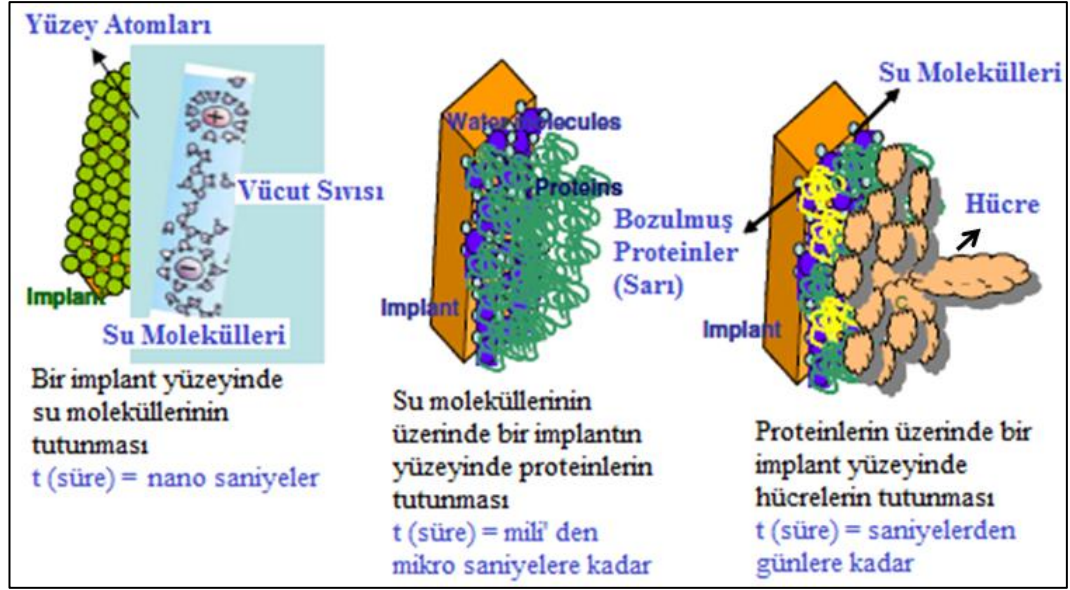
Tablo 2.1: Alaşımsız titanyum'a ait fiziksel özellikler.

Özellik	Değer
Atom numarası	22
Atom ağırlığı (g/mol)	47.90
Kristal yapısı	
α , hegzagonal sıkı paket	
c (Å)	$4,6832 \pm 0,0004$
a (Å)	$2,9504 \pm 0,0004$
β , hacim merkezli kübik	
a (Å)	$3,28 \pm 0,003$
Yoğunluk (g/cm ³)	4,54
Termal uzama katsayısı, α_T , 20 °C' de (K ⁻¹)	$8,4 \times 10^{-6}$
Termal iletkenlik (W/(m.K))	19,2
Ergime sıcaklığı (°C)	1668
Kaynama sıcaklığı (°C)	3260
Dönüşüm sıcaklığı (°C)	882,5
Elektriksel direnci	
Yüksek saflık ($\mu\Omega$ cm)	42
Ticari saflık ($\mu\Omega$ cm)	55
Elastik modülü, E, (GPa)	105
Akma mukavemeti, σ_y , (MPa)	692
Çekme mukavemeti, σ_u , (MPa)	785

2.3.1. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, belirli bir uygulama için uygun ortam varlığında malzemenin görevini yerine getirebilme yeteneğidir. İmplant olarak kullanılan malzemelerin yüksek oranda zehirsiz olması beklenir ve insan vücudunda herhangi bir iltihap veya alerjik reaksiyon vermemelidir. Biyomalzemenin başarısı başlıca canlı vücudunun implant malzemeye karşı reaksiyonuna bağlıdır ve bu da bir malzemenin biyouyumluluğunun ölçüsüdür. Vücut çevresindeki malzeme ve malzemelerin ayrışması vücudun tepkisine neden olan bir malzemenin biyouyumluluğuna etkileyen iki ana faktördür. Biyoaktif malzemeler çevrelendikleri kemikle iyi entegre olmaları için yüksek ölçüde tercih edilmektedir. Fakat kemik ile implant ara yüzeyde sınırlı ince fibröz doku oluşturan biyo-hoşgörülü malzemelerde implant üretimi için ayrıca kabul edilir. İmplantlar, insan dokularına ve sıvılarına maruz kaldıklarında, vücut ile implant malzeme arasında çeşitli reaksiyonlar gerçekleşir ve bu reaksiyonlar vücut sistemimiz tarafından bu malzemelerin kabul edilebilirliğini sağlar. Biyouyumluluk ile ilgili dokular; biyomalzeme yüzeyine kan trombosit yapışmasını ve kan pıhtılaşmasını içeren, tromboz ve yumuşak dokulara implante edilebilen biyomalzemeleri kapsülleyen lifli dokusudur [76].

Yapay implantlar, *in vivo* olarak implante edildiğinde; vücut sıvısı, proteinler ve çeşitli hücrelerle biyomalzemenin etkileşimiyle biyolojik mikro çevre şartlarında art arda reaksiyonlara neden olur. Farklı sürelerde ve yüzeyde oluşan çeşitli reaksiyonlarda bir implant' a insan kemiğinin tepkisi, Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Canlı vücuda yerleştirilen bir implant yüzeyinde nano saniyeler mertebesinde su molekülleri tutunur ve akabinde protein tutunması gerçekleşir. İmplant canlı vücuduna yerleştirildikten günler sonra, implant yüzeyine tutunan proteinlerin üzerinde hücreler tutunur ve doku oluşumu meydana gelir (Şekil 2.2) [76].



Şekil 2.2: Farklı sürelerde bir implant' ın kemiğe tepkisi ve implant üzerinde hücre boyunca meydana gelen farklı reaksiyonlar.

Titanyum ve alaşımları genellikle iyi biyouyumluluğa sahip malzemeler olarak kabul edilir. Titanyumun yüzeyinde oluşan pasif ve kararlı ince oksit film (TiO_2) varlığından dolayı nispeten inert, yüksek korozyon direnci ve üstün biyouyumluluğa sahiptir. Titanyum yüzeyindeki oksit tabaka homojen ve yoğun olduğu için, titanyum implant dokularla etkileşime girmez ve ayrıca pasif tabaka zarar görürse derhal yeniden oluşur [71].

2.3.2. Osseointegrasyon

Osseointegrasyon histolojik olarak, kemik ile implant ara yüzeyinde lifli dokunun büyümeden implant çevresindeki kemik dokunun oluşumuyla bir implantın doğrudan sabitlenmesi olarak tanımlanır. Mikro hareketlerden dolayı bitişikteki kemik ve diğer dokularla yetersiz bir implant yüzeyinin entegre olması implantın gevşemesi ile sonuçlanır. İmplant, kemik ile iyi entegre olmazsa kemik ile implant arasında lifli bir doku oluşur. Bu nedenle, bitişikteki kemikle implant' ın entegre olması için uygun bir yüzeye sahip malzemeler yüksek derecede önemlidir. Yüzey kimyası, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey topografyası gibi faktörler osseointegrasyonun olumlu yönde gelişiminde önemli bir rol oynar [76].

2.3.3. Korozyon Özellikleri

Titanyum ve alaşımları yüksek korozyon direnci özelliğinden dolayı biyomedikal ve dişçilik uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Bu durum titanyum' un yüzeyindeki doğal oksit (TiO_2) tabakası varlığından kaynaklı kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci metali daha da oksitlenmeden korur. İmplant' a bitişik dokularda titanyum birikmesine rağmen, titanyum, *in vitro* şartları altında yüksek kararlılığı ve korozyon direnci gösterdiği herkes tarafından kabul edilmektedir [71].

2.3.4. Mekanik Özellikleri

Titanyum ve alaşımları; yüksek spesifik mukavemeti, yüksek yorulma mukavemeti ve düşük elastik modülünden dolayı ortopedik ve dişçilik uygulamalarında paslanmaz çelik (316) ve Co-bazlı (CoCrMo) alaşımlarına göre daha fazla tercih edilmektedir. Titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu düşük elastik modül, kemik ile uyum göstermesi açısından oldukça önemlidir. Fakat titanyum ve alaşımlarının, kaplamalarına kıyasla en büyük dezavantajı; düşük sertlik özelliğinden dolayı sahip olduğu düşük aşınma direnci ve düşük kayma mukavemetidir [2].

Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir [77].

Tablo 2.2: Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri.

Malzeme	Elastik Modül (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Yorulma Limiti (MPa)
Kemik	15-30	30-70	70-150	-
Paslanmaz çelik	190	221-1213	586-1351	241-820
Co-Cr alaşımı	210-253	448-1606	655-1896	207-950
Titanyum	110	485	760	300
Ti6Al4V	116	896-1034	965-1103	620

2.4. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Yüzey Modifikasyonları

Titanyum ve alaşımlarının yüzeyleri canlı vücudunda implant entegrasyonunda önemli bir rol oynar. Farklı yüzey modifikasyonların sonucunda, aşağıdaki maddelerde belirtilen özellikler sağlanabilir [71], [78]:

- İmplantın kemik dokusuna daha iyi mekanik sabitlenmesi (implant ile kemik bağlanmasının geliştirilmesi),
- Kemik geçirgenliği ve endüktivitesinin geliştirilmesi,
- Aşınma direncinin geliştirilmesi,
- Korozyon direncinin geliştirilmesi,
- Biyouyumluluk ve biyoaktivitenin geliştirilmesi,
- İmplantasyon sonrası iyileşme süresinin kısılması.

Titanyum ve alaşımlarının osseointegrasyonunu sağlamak için geliştirilen çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri Tablo 2.3’de verilmiştir [71], [78].

Tablo 2.3: Titanyum ve titanyum implantlar için yüzey modifikasyon yöntemleri.

Yüzey modifikasyon yöntemleri	Modifiye tabaka	Amaç
Mekanik yöntemler		
İşleme	Çekme altı prosesiyle pürüzlü ya da pürüzsüz yüzey oluşur	Spesifik yüzey topografyasısının üreterek yapışmanın geliştirilmesi
Taşlama		
Parlatma		
Patlatma		
Kimyasal yöntemler		
Asidik işlemler	10 nm'den az yüzey oksit tabakası	Biyouyumululuğun geliştirilmesi, Biyoaktivite ve kemik geçirgenliği, Korozyon direncinin geliştirilmesi, Kirliliğin uzaklaştırılması.
Alkaline işlemler	~ 1 µm'lik sodyum titanat jel	
Hidrojen peroksit işlemi	~ 5 nm'lik yoğun iç oksit ve gözenekli dış tabaka	
Sol-jel işlemi	~ 10 nm'lik kalsiyum fosfat, TiO ₂ ve silika gibi ince film	
Anodik oksidasyon	~ 10 nm'den 40 µm'ye kadar TiO ₂ tabaka	
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri	~ 1 µm kalınlığında TiN, TiC, TiCN, elmas ve karbon gibi elmas ince film	
Biyokimyasal yöntemler	Silan titanya boyunca modifikasyon, fotokimya, kendi kendine yerleşen tek tabaka, protein direnci, vs.	

Tablo 2.3: Devam.

Fiziksel yöntemler		
Termal sprej:		
Alev sprej, plazma sprej, yüksek hız oksijen yakıtı (HVOF), patlayıcı silah sprej (DGUN)	~ 30'dan ~ 200 µm kalınlığa kadar titanyum, HAp, kalsiyum silikat, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ ve TiO ₂ kaplamalar	Biyoyumuluğun geliştirilmesi, Aşınma direncinin geliştirilmesi,
Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri	~ 1 µm kalınlığında TiN, TiC, TiCN, elmas ve karbon gibi elmas ince film	Korozyon direncinin geliştirilmesi,
İyon implantasyonu	~ 10 nm'den ~ µm'ye kadar ince film	
Glow deşarj plazma işlemi	~ 1'den ~ 100 nm kalınlığa kadar yüzey modifiyeli tabaka	

2.4.1. Mekanik Yöntemler

İşleme, taşlama ve patlatmayı içeren, Lausmaa tarafından detaylı bir şekilde açıklanan, mekanik yüzey işlemleri daha büyük yüzey alanlarından dolayı biyomineralizasyon için daha elverişli olan pürüzlü yüzey yapılarına yol açar. Yüzey pürüzlülüğü; hücre yapışmasını, osteojenik hücrelerin çoğalmasını ve ayrışmasını sağlar ve bu da metalik implantların kemik entegrasyonu için önemli bir faktördür. Titanyum yüzeyinin istenen pürüzlülüğü SiC parçacıkları, Al₂O₃ parçacıkları, bifazik kalsiyum fosfat (hidroksiapatit ve β -tri kalsiyum fosfat) parçacıklarıyla sağlanabilir [71], [78].

2.4.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemler biyoaktif yüzey karakteristiklerine sahip titanyum sağlarlar. Tablo 2.3’de belirtildiği üzere, kimyasal yöntemler; ısıtma işlemi takiben NaOH içerisinde daldırma ya da HCl içerisinde dağlama ve sonrasında NaOH işlemi, sol-jel yöntemi, anodik oksidasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve biyokimyasal modifikasyonu içerir [71], [78].

2.4.2.1. Kimyasal İşlem

Titanyum ve alaşımlarının kimyasal işlem metotları, titanyum ile herhangi bir çözeltinin ara yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonları baz alır. Bu metotlar titanyum altlık yüzeyinde biyoaktif bir nano yapıli sodyum titanat tabakanın büyümesine neden olur. Bundan dolayı, oluşan bu yüzey, SBF’den kalsiyum fosfatların *in vitro* çekirdeklenmesi için gerekli bir kenar sağlar [71], [78].

Titanyumun kimyasal işlemi için diğeri yaygın bir yöntem, temiz ve homojen bitmiş yüzeyi ortaya çıkarmak için kirlilik ve doğal oksidi uzaklaştırmak için kullanılan asidik işlemdir [78].

Bir sonraki kimyasal yöntem apatit’in çekirdeklenmesi için mümkün olduğu kadar iyi titanyum yüzeyin kimyasal çözünmesi ve oksidasyonuna yol açan, hidrojen peroksit (H₂O₂) işlemidir. Titanya (TiO₂) yüzey H₂O₂ ile reaksiyona girer ve sonuçta Ti-peroksil jeller üretilir. Doğal yapısına sahip titanya jel mükemmel biyoaktivite

gösterdiği ve 400 ile 500 °C arasında ısıtılarak uygulanarak en iyi sonuçlar elde edilir [71], [78].

2.4.2.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel adı verilen yöntem; 1-1000 nm boyutunda partiküller bulunduran bir kolloidal çözelti içinden çöktürme yapılarak yüzeyi istenilen partiküllerle kaplama yöntemidir. Sol-jel yöntemi, 10 µm'den daha az kalınlıkta seramik kaplamalar biriktirmek için yaygın olarak kullanılır ve kaplamanın mikro yapısı ve kimyasal bileşiminin daha iyi kontrol edilmesine, homojen filmlerin hazırlanmasına, yoğunlaşma sıcaklığının azaltılmasına ve sonuçta basit ekipman ve daha düşük maliyete izin verir. Sol-jel metodu kalsiyum fosfat kaplamaları, özellikle hidroksiapatit kaplamalar, biriktirmek için başarılı bir şekilde kullanılabilir. Ayrıca, sol-jel yöntemiyle sentezlenen titanya kaplama titanyum ve alaşımlarının biyoaktivitesinin geliştirilmesinde en ümit verici yöntemlerden biridir [71], [78].

2.4.2.3. Anodik Oksidasyon

Anodik oksidasyon, özellikle yüzeyde homojen, mikro gözenekli yapı oluşturmak için, yaygın olarak titanyum ve alaşımlarının yüzey işlemleri için kullanılır. Ayrıca, kalsiyum fosfatların çekirdeklenmesi için mümkün olduğu kadar yüksek yüzey alanı sağlayan titanyuma, hidroksiapatit'in sıkı yapışması için yararlı olabilen, anodik oksidasyonla düzenli sıralanmış oksit nano tüpler büyütülebilir [71], [78].

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ya da mikro ark oksidasyon (MAO) olarak da bilinen anodik kıvılcım oksidasyon biyoaktif bileşimli gözenekli oksit bir yüzey üretmek için ümit verici bir yöntemdir. 4-5 µm'ye kadar çapta mikro gözeneklerin oluşumu ile sonuçlanan PEO, 200-500 V'lık kırılma voltajından daha yüksek anodik voltajda AC/DC olarak çalışır [78].

2.4.2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), gaz fazındaki kimyasallarla altlık yüzeyi arasındaki kimyasal reaksiyonları içeren ve altlık yüzeyinde buharlaşmayan bileşenlerin birikmesiyle sonuçlanan oldukça yaygın olarak kullanılan bir prosestir [71], [78]. Bugüne kadar geliştirilen farklı CVD prosesleri Tablo 2.4’de özetlenmiştir [78].

Tablo 2.4: Kimyasal buhar biriktirme prosesi.

CVD prosesi	Amaç
Atmosferik-basınç kimyasal buhar biriktirme (APCVD)	Kendi kendine temizleme, kaplama homojenliği
Düşük-basınç kimyasal buhar biriktirme (LCVD)	Sertlik ve korozyon direnci artışı
Lazer arttırıcı kimyasal buhar biriktirme (LECVD)	Aşınma ve korozyon direnci artışı
Plazma arttırıcı kimyasal buhar biriktirme (PECVD)	Aşınma ve korozyon direnci artışı
Plazma yardımcı kimyasal buhar biriktirme (PACVD)	Biyouyumluluk, kimyasal kararlılık ve korozyon direnci artışı

2.4.2.5. Biyokimyasal Yöntemler

Titanyum yüzeyinin biyokimyasal modifikasyonları; hücre fonksiyonlarını, yapışmayı, ayrışmayı ve kemik dokusunun yeniden biçimlenmesini etkileyebilir. Biyokimyasal modifikasyonun asıl amaçlarından biri yüzey-taşınmayan proteinler ya da büyüme faktörlerinin tepkileri anlamında spesifik hücre ve dokuya neden olmaktır. Titanyumun biyokimyasal modifikasyonunun önemli yöntemlerinden biri, kontrol edilen ıslatılabilirlik ve elektriksel yükü çok iyi belirlenen kimyasal yükü sonuçlanan kendi kendine bir araya gelen alkalın fosfat ya da fosfonat (SAMs) tek tabakalardır. Diğer modifikasyon yöntemi, titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde

taşınmayan yapışkan hücre proteinleri ya da biyoaktif proteinlerin emilimine müsaade eden protein taşınmaz teknolojisidir [71], [78].

2.4.3. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel yüzey modifikasyon yöntemleri, kimyasal reaksiyonların olmadığı; termal sprej, fiziksel buhar biriktirme, iyon implantasyonu ve glow deşarj plazma işlemlerini içerir. Titanyum altlık üzerindeki yüzey modifiyeli tabaka, film ya da kaplama termal, kinetik ve elektrik enerjine katkıda bulunur [71], [78].

2.4.3.1. Termal Sprej

Termal sprej prosesinde kaplama malzemeleri termal bir şekilde sıvı damlacıklarına eritilir ve takiben yoğunlaştırılarak enerjik biçimde titanyum yüzeyine kaplanır. Titanyum ve alaşımlarının bu yüzey modifikasyon yöntemleri, hidroksiapatit kaplamalar üretmek için biyomedikal kaplamaların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [71], [78].

2.4.3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

İmplant biyouyumluluğu, biyoaktivitesi, aşınma direnci ve korozyon direnci sağlamak için ince film biriktirmeye müsaade eden titanyum yüzey modifikasyonlarından fiziksel buhar biriktirme prosesi; buharlaşma, saçma ve iyon düzleştirmeyi içerir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) prosesinde altlık yüzeye taşınan atomları, molekülleri ya da iyonları oluşturmak için vakumdaki hedef malzeme buharlaştırılır ya da saçılır ve film büyümesine yardım eden malzeme yüzeyli bazı fiziksel taşınım biçimli reaksiyonlar gerçekleşir. PVD'deki önemli prosesler ve parametreler: (1) hedef malzemedan parçacıkların üretilmesi; (2) taşınım ve film büyümesi; (3) parçacık enerjisi, yoğunluğu, altlık sıcaklığı ve reaktif gaz özellikleri [71], [78].

2.4.3.3. İyon İmplantasyonu

İyon saçılma prosesi bombardımana karşı katı bir altlık yüzeyin içerisine enerjik iyonların neşredilmesiyle gerçekleşen bir prosestir. İyon implantasyonu; ticari saçıcı çizgi iyon implantasyonu ve plazma daldırma iyon implantasyonunu içerir [71], [78]. Titanyum ve alaşımlarına implante edilen elementler ve amaçları Tablo 2.5’de verilmiştir [78].

Tablo 2.5: Titanyum ve alaşımlarına implante edilebilen elementler.

İmplant edilen element	Amaç
Oksijen (O)	Biyoyumluluk
Nitrojen (N)	Yüksek sertlik, Aşınma direnci, Korozyon direnci, Yorulma direnci, Biyoyumluluk
Kalsiyum (Ca)	Biyoaktivite, Korozyon direnci
Sodyum (Na)	Yüzey pürüzlülük artışı, Korozyon direnci, Biyoaktivite,
Titanyum (Ti)	Kaplamanın bağ mukavemeti artışı, Yüksek sertlik
Magnezyum (Mg)	Korozyon direnci
Fosfor (P)	Biyoyumluluk
Helyum (He)	Kan biyoyumluluğu, Hücre yapışması
Karbon (C)	Mekanik özelliklerin gelişimi, Korozyon direnci, Biyoyumluluk

2.4.3.4. Glow Deşarj Plazma İşlemi

Glow deşarj plazma işlemi boyunca plazmaya karşı yüzey elektron ya da iyonlarla bombardıman edilir. Bu işlemin neticesinde sert, aşınma ve korozyona dirençli ve yorulma direnci arttırılmış bir yüzey elde edilir [78].

2.5. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Uygulama Alanları

Ortopedik metalik implant malzemelerin kullanım avantajları, dezavantajları ve uygulama alanları Tablo 2.6’da verilmiştir [2], [79].

Tablo 2.6: Ortopedik metalik implant malzemelerin bazı karakteristik özellikleri ve uygulama alanları.

	Paslanmaz çelik	Co bazlı alaşımlar	Ti ve Ti alaşımları
Avantajlar	• Düşük maliyet, • İmalat kolaylığı.	• Aşınma direnci, • Korozyon direnci, • Yorulma mukavemeti.	• Biyouyumluluk, • Korozyon direnci, • Minimum modülü, • Yorulma mukavemeti.
Dez-Avantajlar	• Uzun süreli davranışları, • Yüksek modül,	• Yüksek modülü, • Düşük biyouyumluluk, • Düşük biyoaktivite	• Düşük biyoaktivite, • Düşük kayma mukavemeti, • Düşük biyoaktivite.
Uygulama Alanları	• Dişçilik protezleri, • Ortopedik sabitleme levhaları, • Damar stentleri.	• Yapay kalp kapakçıkları, • Dişçilik protezleri, • Ortopedik sabitleme levhaları, • Yapay birleştirme elemanları, • Damar stentleri.	• Yapay kalp kapakçıkları, • Diş implantları, • Yapay birleştirme elemanları, • Ortopedik implantlar ve vidalar, • Kalp pili kutuları, • Damar stentleri.

3. KALSİYUM FOSFAT ve HİDROKSİAPATİT

Kalsiyum fosfatlar (CaP) biyolojik uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan biyoseramikler arasında yer alır. CaP' ler biyoyumlu ve biyoaktif apatit ailesi grubundandır ve en yaygın olarak bilinen hidroksiapatit (HAp) olmak üzere, brushit (DCPD; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve tri-kalsiyum fosfat (TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)' tır. Fizyolojik pH 7.2-7.6 aralığında HAp diğer kalsiyum fosfatlardan daha karardır ve biyomalzeme araştırmalarında dikkat çekicidir [80].

3.1. Di-Kalsiyum Fosfat Dihidrat (DCPD)

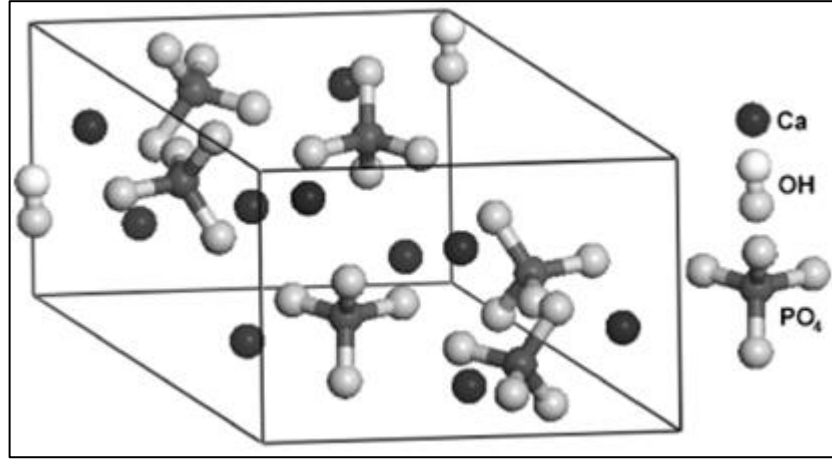
Brushit olarak bilinen fazdır. Kimyasal formülü; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Ca/P oranı tektir. pH 4-6 aralığında, zayıf asidik çevre şartlarında karardır [80].

3.2. Tri-Kalsiyum Fosfat (TCP)

Tri-kalsiyum fosfatın kimyasal formülü; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve Ca/P oranı 1.5' tir. TCP' nin iki allotropik formu: β -TCP düşük sıcaklık polimorfu, 1125 °C' de α -TCP yüksek sıcaklık formuna dönüşür. β -TCP su içerisinde kararsızlığından dolayı, normal sulu ortam şartlarında çöktürülemez. Fakat 700 °C' nin üzerinde kalsiyum eksikliği olan HAp ısıtılmasıyla β -TCP elde edilebilir [80]. Toksik (zehir etkisi) olmamaları nedeniyle vücudu en alt düzeyde olumsuz etkileyen ve kemik grefti olarak kullanımlarda avantaj olarak sayılabilecek kimyasal ve fiziksel özelliklerin yanında, biyoyumlu oldukları için klinikte en çok kullanılan seramikler; HAp ve TCP veya bunların kompozitlerini içeren kalsiyum fosfat seramiklerdir. TCP, klasik hızlı emilebilen olan Ca-P seramiğidir. Kütle haldeki TCP' nin porları küçük ve arasındaki bağlantılar tam olmadığı için malzeme tümüyle emilmeden kemik oluşumu gerçekleşemez. Bu nedenle kütleli TCP iyi bir yama malzemesi değildir [81].

3.3. Hidroksiapatit (HAp)

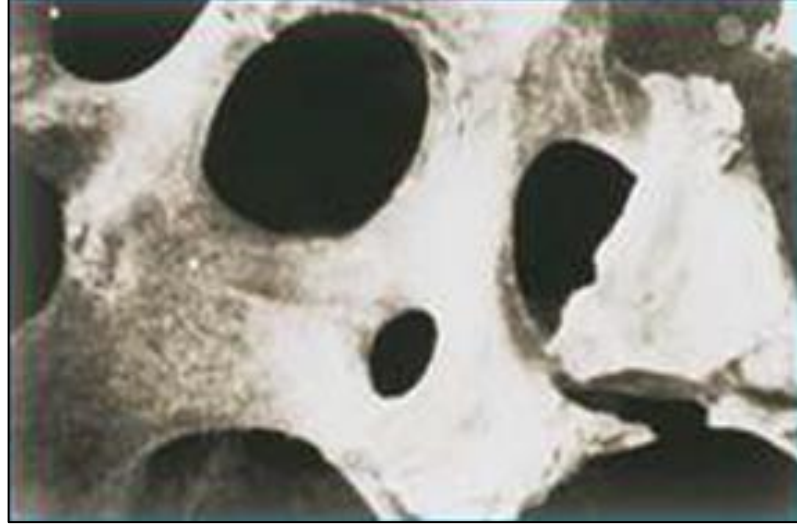
Hidroksiapatit (HAp), doğal kemik yapısına benzerliğinden dolayı, birçok biyomedikal uygulamada çalışılmış yaygın ve bilinen bir fazdır. Hidroksiapatit, kimyasal olarak; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ olarak gösterilir ve Ca/P oranı 1.67 olarak karakterize edilir. Hidroksiapatit; $a = 9.4215 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.8815 \text{ \AA}$ kafes parametreli ve $\gamma = 120^\circ$ 'lik P21/b uzay gruplu monoklinik yapıya sahiptir. Ayrıca, P63/m uzay gruplu hegzagonal yapı gösterebilir [80]. Hidroksiapatit mineraline ait kristalografik yapı Şekil 3.1'de gösterilmektedir [82].



Şekil 3.1: Hidroksiapatit'e ait kristalografik yapı.

Hidroksiapatit, mükemmel biyoyumluluk özelliğinin yanı sıra, biyoaktif ve kemik içerisine doğrudan implante edildiğinde osseointegrasyona neden olur. Hidroksiapatit' in biyoaktiflik özelliği sayesinde kemik yapısında meydana gelen hasarların giderilmesinde ve kemik dokunun kendi kendini onarmasında önemli rol oynamaktadır. Hidroksiapatit'in kullanım alanlarının başında; metalik implantlarda kaplama ve kemik yapısında herhangi bir nedenden dolayı hasar görmüş noktada, kemiğin kendi kendini onarmasının mümkün olmadığı durumlarda takviye malzemesi olarak kullanılmasıdır [83]. Kemik yapısında yüksek oranda bulunan ve gözenekli bir yapıya sahip olan hidroksiapatit (Şekil 3.2), kemik yapısına kimyasal olarak bağlanma yeteneği gösterir [81]. Bu nedenle çimentosuz protezleri daha güçlü sabitlemek için uygun bir kaplama malzemesi olarak önerilmektedir. Sentetik hidroksiapatit ile kemik yapısındaki mineral fazı arasındaki benzerlik biyoyumlu

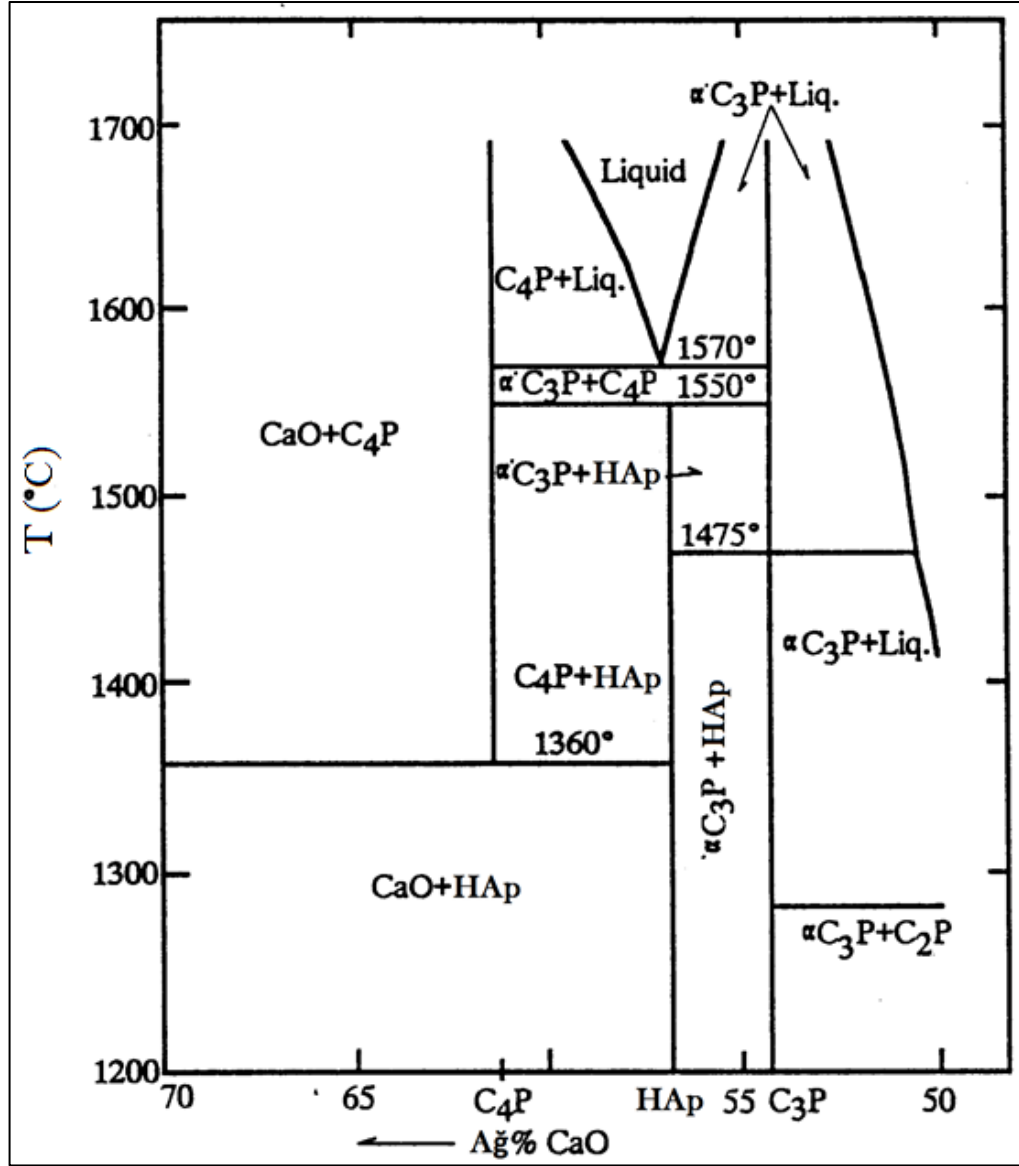
metalik implantlar için ilk kullanılacak hidroksiapatit için bir neden olarak önerilmektedir.



Şekil 3.2: Kemik ve hidroksiapatit yapısı.

Hidroksiapatit kaplı numuneler kaplama yüzeyinde doğrudan kemik mineralizasyonu sağlarlar. Bunun avantajları doku ile implant yüzeyleri arasında daha fazla direk temasla daha fazla kemik büyümesi ve nüfuz derinliği olarak görünür. Hidroksiapatit kaplamasız numunelerde titanyum yüzeyinde direk kemik birikimi eksikliği gözlenmiştir [80]. Metal yüzeyine hidroksiapatit kaplama uygulamasındaki amaç; kimyasal bağlanma yolu ile kemik/implant sabitlemesi elde etmek için metalik malzemelerin mekanik özellikleri ile Hidroksiapatitin yüksek biyouyumluluğu ve biyoaktifliğini birleştirmektir [81]. Literatürde titanyum ve diğer metal implantların yüzeyine CaP ve HAp biriktirmek için geliştirilmiş kaplama yöntemleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir [84].

Kalsiyum fosfat seramiklerinin sinterlenmesi çoğunlukla 1000-1500 °C aralığındadır. Yüksek sıcaklıklarda oluşan fazlar sıcaklığa bağlı değildir fakat sinterleme ortamındaki suyun kısmi basıncına ayrıca bağlıdır. Suyun varlığından dolayı hidroksiapatit oluşabilir ve Şekil 3.4’te gösterilen CaO-P₂O₅ faz diyagramına göre; 1360 °C’ye kadar kararlıdır [68].



Şekil 3.3: 65,5 kPa basınçta su ortamında kalsiyum fosfatların faz diyagramları.

Tablo 3.1: Metal implantların üzerine CaP/HAp biriktirmek için farklı metotlar.

Metot	Kalınlık	Avantajları	Dezavantajları
Termal sprey	30'dan 200 μm 'ye kadar	Yüksek biriktirme hızı, düşük maliyet	Görme teknik hattı, yüksek sıcaklıklar bozunmaya neden olur, hızlı soğuma amorf kaplamalar üretir, yüksek sıcaklıklar biyolojik ajanların eş zamanlı birleşmesini önler.
Plazma sprey	30'dan 200 μm 'ye kadar	Yüksek biriktirme hızları, geliştirilmiş aşınma ve korozyon direnci ve biyouyumluluk.	Görme teknik hattı, yüksek sıcaklıklar bozunmaya neden olur, hızlı soğuma amorf kaplamalar üretir, yüksek sıcaklıklar biyolojik ajanların eş zamanlı birleşmesini önler.
Magnetron püskürtme	0.5'den 30 μm 'ye kadar	Düz yüzeylerde homojen kaplama kalınlığı, yüksek saflık ve yapışma, yoğun gözeneksiz kaplamalar.	Görme teknik hattı, pahalı, düşük biriktirme hızları, amorf kaplamalar üretir, yüksek sıcaklıklar biyolojik ajanların eş zamanlı birleşmesini önler.
İyon demeti birikimi	0,05'den 1 μm 'ye kadar	Homojen kaplama kalınlığı, yüksek yapışma mukavemeti.	Görme teknik hattı, pahalı, amorf kaplamalar üretir.
Dinamik karıştırma yöntemi	0,05'den 1,3 μm 'ye kadar	Yüksek yapışma mukavemeti.	Görme teknik hattı, pahalı, amorf kaplamalar üretir.

Tablo 3.1: Devam.

Daldırma ve sıkma kaplama	2 μm 'den 0,5 mm'ye kadar	Ucuz, $\mathcal{C}$ abuk uygulanan kaplamalar, kompleks y $\ddot{u}$ zeyler kaplanabilir.	Y $\ddot{u}$ ksek sinterleme sıcaklığı gerekir, ısı genleşme uyumsuzluğu.
Sol-jel metodu	< 1 μm	kompleks y $\ddot{u}$ zeyler kaplanabilir, d $\ddot{u}$ ş $\ddot{u}$ k proses sıcaklıkları, film kaplamalar, ucuz proses, biyolojik molek $\ddot{u}$ ller yapıya girebilir.	Bazı proseslere kontroll $\ddot{u}$ atmosfer işleminin gerekir, pahalı ham maddeler.
Elektroforez biriktirme	0,1'den 2 mm'ye kadar	Homojen kaplama kalınlığı, hızlı biriktirme hızları, kompleks y $\ddot{u}$ zeyler kaplanabilir, biyolojik molek $\ddot{u}$ ller yapıya girebilir.	Çatlaksız kaplama $\ddot{u}$ retimi zordur, y $\ddot{u}$ ksek sinterleme sıcaklıkları gerekir.
Elektrokimyasal (katodik) biriktirme	0,05'den 0.5 mm'ye kadar	İyi şekil uygunluğu, oda sıcaklığı prosesi, homojen kaplama kalınlığı, kısa proses zamanı, biyolojik molek $\ddot{u}$ ller yapıya girebilir.	Bazen gerilimli kaplamalar $\ddot{u}$ retilir, altlık malzemeye yapışma mukavemeti d $\ddot{u}$ ş $\ddot{u}$ k, elektrolit parametrelerinin iyi kontrol $\ddot{u}$ gerekir.
Biyomimetik proses	< 30 μm	D $\ddot{u}$ ş $\ddot{u}$ k proses sıcaklıkları, kemik t $\ddot{u}$ revi apatit oluşabilir, kompleks şekiller kaplanabilir, biyolojik molek $\ddot{u}$ ller yapıya girebilir.	Zaman alıcı bir y $\ddot{u}$ ntem, pH s $\ddot{u}$ rekliliği gerekir.

Tablo 3.1: Devam.

Sıcak izostatik presleme	0,2'den 2 μm 'ye kadar	Yoğun kaplamalar.	Kompleks yüzeyler kaplanamaz, yüksek sıcaklıklar gerekir, ısıl genleşme uyumsuzluğu, elastik özellik farklılıkları, pahalı, sarılmış malzemenin etkileşimi veya uzaklaştırılması, yüksek sıcaklıklar biyolojik ajanların eş zamanlı birleşmesini önler.
Mikro ark oksidasyon (Plazma elektrolitik oksidasyon)	3'den 20 μm 'ye kadar	Basit, ekonomik ve çevre dostu kaplama yöntemi, kompleks geometrili kaplamalar için uygun, yüksek yapışma mukavemeti, gözenekli ve yoğun kaplama yapısı, homojen kaplama yapısı, kristalin ve amorf fazlı kaplama, yüksek saflıkta fazlar, kemik türevi apatit ve hidroksiapatit oluşabilir.	Kalsiyum ortofosfatlar hariç, kaplamalar her zaman katkı fazları içerir.

3.3.1. Hidroksiapatit'in Mekanik Özellikleri

Hidroksiapatit' in mekanik özellikleri; tane boyutuna, tane boyut dağılımına, hidroksiapatit yapısında bulunan gözeneklere ve diğer mikro yapısal hatalara bağlıdır. Hidroksiapatit yüksek biyouyumluluğa ve biyoaktifliğe sahip olmasına rağmen, saf hidroksiapatitin mekanik özelliklerinin; yüksek mekanik yükler altında herhangi bir hasara uğramadan bütünlüğünü koruyabilmesi yeterince iyi olmadığından dolayı, implant malzemesi olarak kullanım alanları kısıtlanmıştır [83]. Tablo 3.2'de saf hidroksiapatit'e ait bazı mekanik özellikler belirtilmiştir [45], [81].

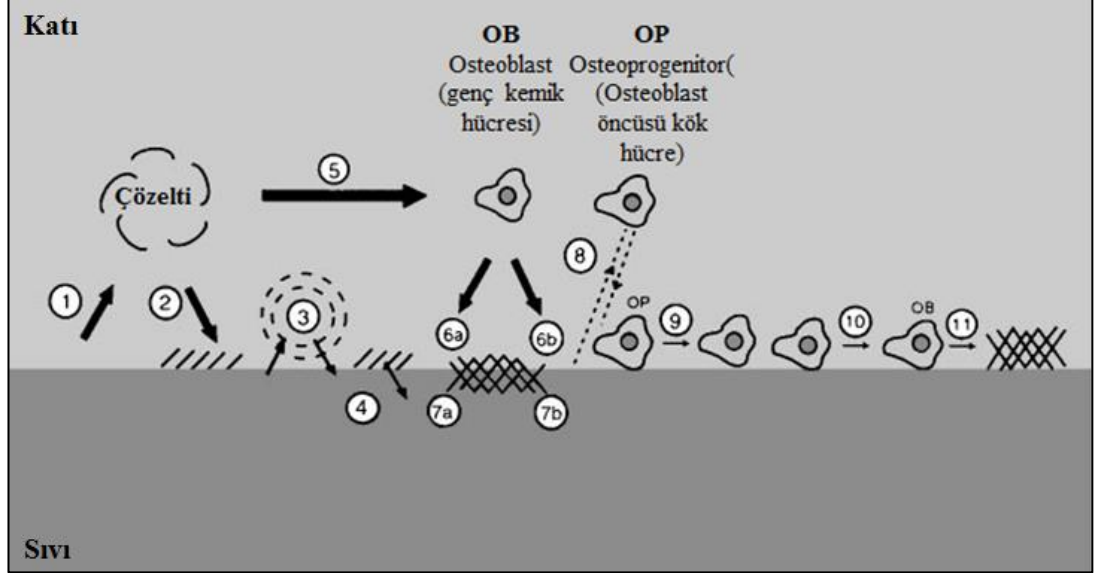
Tablo 3.2: Hidroksiapatit'in mekanik özellikleri.

Özellik	Değer
Elastik modülü (GPa)	7.00-13.0
Çekme mukavemeti (MPa)	38.0-48.0
Basma mukavemeti (MPa)	350-450
Eğme mukavemeti (MPa)	100-120
Sertlik (HV, GPa)	3.43
Poison oranı	0.27
Yoğunluk (teorik, g/cm ³)	3.16

3.3.2. Hidroksiapatit'in Biyoaktivitesi

1987 yılındaki Avrupa Biyomalzeme Topluluğu (ESB) konferansına göre, “belirli biyolojik aktivite sağlamak için tasarlanmış malzeme” biyoaktif bir malzemedir. Kokubo ve Takadama biyoaktif malzemeleri kemik yapıştırma malzemesi olarak düşündükleri için, zaman içerisinde bir anlam değişimi gerçekleşmiştir. Daha spesifik olarak, bu yazarlar “canlı kemik’e bağlanan bir malzeme için temel gereksinim canlı vücuduna implante edildiğinde yüzeyinde tıpkı kemik gibi apatit oluşumu” ve “bu durum *in vivo* apatit oluşumunda insan kan seviyesine neredeyse eşit seviyede iyon konsantrasyonlu yapay vücut sıvısında (SBF) üretilbildiğini” ifade ederler. Bu yüzden, Kokubo ve Takadama'nın biyoaktivite tanımına göre, biyoaktif bir malzeme serum gibi bir çözeltiye daldırıldıktan sonra,

seçici olarak kemik yapısı benzeri hidroksiapatit oluşturacak malzemedir [85]. Şematik olarak biyoaktif yüzey ile doku arayüzeyi arasında oluşan ilişki Şekil 3.4’de gösterilmektedir [86].



Şekil 3.4: Biyoaktif seramik ile etrafındaki biyolojik çevre arasındaki arayüzeyde gerçekleşen olayları gösteren şematik diyagram: 1) seramik yüzeyden çözünme; 2) çözeltiden seramik yüzeye çökme; 3) seramik-doku arayüzeyinde iyon değişimi ve yapısal yeniden düzenlenme; 4) yüzey bağ tabakasından seramik içerisine inter difüzyon; 5) hücresel aktivite üzerine çözüm araçlı etkiler; 6) seramik yüzeye entegrasyon olmadan mineral faz a), ya da organik Fazın b) birikmesi; 7) seramik entegrasyonla birikme; 8) seramik yüzeye kimyasal tepki; 9) hücre yapışması ve büyümesi; 10) hücre farklılaşması ve 11) hücre dışı matris oluşumu.

4. PLAZMA ELEKTROLİTİK OKSİDASYON (PEO)

4.1. PEO Kaplama Yönteminin Tarihçesi

Deşarj (boşalma) olayı, elektroliz ile beraber 100 yıldan daha uzun bir süre önce Sluginov tarafından keşfedilmesine rağmen, detaylı olarak 1930'lu yıllarda Günterschultze ve Betz tarafından çalışıldı. Plazma elektroliz'in pratik faydalarından ilk olarak 1960'lı yıllarda McNiell ve Gruss, Nb içeren elektrolitte kadmiyum anot üzerine kadmiyum niyobat biriktirmek için kıvılcım boşalması kullandığında, yararlanıldı. 1970'li yıllarda Markov ve arkadaşları tarafından kıvılcım boşalması şartları altında alüminyum anot üzerine oksit biriktirildi. Geliştirilen bu teknik "Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO)" olarak tanımlandı. 1980'li yıllarda Rusya'da Snezhko ve arkadaşları, Markov ve arkadaşları, Fyedorov ve diğerleri, Gordienko ve arkadaşları ve Almanya'da Kurze ve arkadaşları endüstriyel uygulamaların olduğu yerlerde yüzey deşarjlarının faydalarındaki olasılıklardan yararlanarak farklı metaller üzerine oksit biriktirme çalıştılar. Bu alana hem ABD hem de Çin'deki araştırmacılar dâhil olmuştur. Proses yöntemindeki eksik bilgiler ve bazen eksik anlamların yüzünden farklı terminolojiler kullanılmıştır. Aynı teknikte çoğunlukla kullanılan; "mikro plazma oksidasyon", "anot spark elektroliz", "plazma elektrolitik anot davranışı", "kıvılcım boşalması altında anot oksidasyonu" örnekleri "plazma elektrolitik oksidasyonu (PEO)" tanımlamada yaygın olarak kullanılır [39].

4.2. PEO Prosesi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) veya diğer bir deyişle mikro ark oksidasyon (MAO) işlemi, Al, Mg, Ti ve Zr gibi metal ve alaşımlarının yüzeylerini kaplamak için kullanılan yüzey modifikasyon işlemlerinden bir tanesidir. PEO işlemi alkalın elektrolit banyolarında meydana getirilen, elektrokimyasal işlem olan, geleneksel anodizasyon işleminden türetilen elektrolitik plazma işlemidir. PEO işlemi ile gözenekli, homojen, sert, aşınma dirençli, korozyon dirençli, ısı dirençli, elektrik olarak yalıtkan ve dekoratif gösterişli çok fonksiyonlu seramik benzeri kaplamalar üretilir. Anodizasyon prosesinin tersine, PEO zayıf alkali çözelti içerisinde yaklaşık 1000 V potansiyelde, asimetrik alternatif akım (AC) veya doğru

akımda (DC) meydana getirilir. Plazma elektrolitik oksidasyonu, anodizasyondan ayıran en önemli özellik elektrolit içerisinde işlem altında bulunan taban malzemesi yüzeyinde düzensiz olarak hareket eden elektriksel mikro kıvılcımların bulunmasıdır. Bu durumda işlem altındaki kaplamadaki mikro kıvılcımların, elektrolit ve taban malzemesinde termal, plazma-kimyasal ve hidrodinamik etkiler meydana getirir. Oluşan kaplamalarının kompozisyonu, morfolojisi, yapısı, mekanik, tribolojik ve korozyon özellikleri geleneksel anodik oksit tabakalarından çok daha iyidir [87].

PEO metodu anodizasyon ile kıyaslandığında en önemli avantajı zayıf alkali, çevresel olarak uygun, zararsız elektrolitlerin kullanılmasıdır. Taban malzeme yüzeyinin özel olarak ön işleme tabi tutulmasına gerek yoktur. 400 µm'ye kadar oldukça kalın kaplamalar elde edilebilir. PEO işlemi üç ana işlemde oluşur. Bunlar: kaplamadan önce temizleme (yağların giderilmesi), PEO kaplama işlemi ve kaplama sonrası yıkama sırasında gerçekleşir. PEO cihazı üç ana bileşenden oluşur: güç kaynağı, elektrolit ve çelik kazan (katot) [87].

PEO teknolojisi alüminyum ve alaşımlarının kaplanması için geliştirilmiş olup; magnezyum, titanyum, tantalum, niyobyum, zirkonyum ve berilyum gibi diğer valf metallerinde de kaplanmasında iyi sonuçlar verir. PEO kaplamaları ev eşyasından, uzay sanayine kadar birçok endüstride uygulanmaktadır. Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi, plazma elektrolitik anodizasyon işlemin de olduğu gibi elektrik deşarjlarının katılımıyla ilerler. Fakat birçok önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

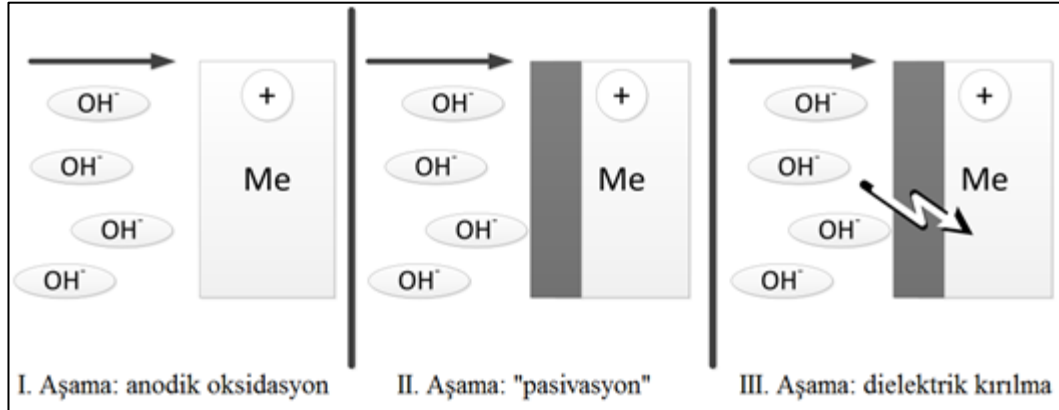
- Her iki elektrotta elektrolit içerisine daldırılır ve iletken plazma kanalları sadece elektrotlar arasında değil işlem altındaki metal yüzeyleri arasındaki ince elektrot tabakaları arasında oluşur.
- Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi altındaki plazma ne buhar-hava ne de elektrolit plazmadır.
- Plazma elektrolitik oksidasyon altındaki boşalma normal bir kıvılcım akışı şeklinde değildir. Yüksek frekanslı kıvılcım olup çok karışık yapıdadır.
- Plazma elektrolitik oksidasyon daha çok alternatif akım ve yüksek voltaj kullanılarak (yaklaşık 1000 V) zayıf alkali elektrolit içerisinde gerçekleştirilir [87].

4.3. PEO Prosesinde Kaplama Oluşumu

PEO prosesinde oksidasyon işlemi, anodik voltajın artışı ile elektrot yüzeyinde mikro kıvılcım boşalmalarının görünmesi ile farkedilir. Metal oksit film, buhar-gaz fazı-elektrolit sistemindeki lokal mikro plazma yerleri ve mekanizma üzerine farklı görüşler vardır. Özellikle OH^- iyonlarını içeren elektrolit anyonlarından gelen elektronlar kaplama yüzeyinde oluşan buhar-gaz tabakasının içerisine yerleştiğinde, kırılmanın olduğuna inanılır. Eski araştırmacılara göre, kaplama farklı proseslerin bir sonucu olarak büyür. İkincisi bu kenarlardaki susuz anyonların ergimesi ve prosese dâhil edilmesini takiben, deşarj kanallarında plazma bileşenlerin termal ya da termal-elektrokimyasal dönüşümlerini, plazma-kimyasal sentezi ve diğer elektrolit bileşenleriyle deşarj kanallarında ergimiş film maddesinin etkileşimini içerir [88].

Elektrokimyasal proses, metal malzemelerin plazma elektrolitik oksidasyonunda kaplamaların büyümesinde eş zamanlı model kavramların bileşenlerinin farklı mekanizmalarına karşı kaplama büyüme prosesleri ile paralel bir şekilde ilerler. Fakat elektrolit; yüksek sıcaklıklarda (3000 K'den 20000 K'ye kadar) plazma ve etrafını çevreleyen kaplama alanıyla temas ettiğinde, buharlaşma ve termodinamik prosesler oluşur [88]. Elektrolit içerisine daldırılan numuneye oldukça düşük anodik potansiyel uygulandığında metal/elektrolit ara yüzeyinde dielektrik pasif oksit filmi oluşur. İlk aşamada, düşük iletkenlik bölgesindeki dielektrik kararlılığın kaybedilmesinin neticesinde oksit tabakasının içerisinde mikro deşarj kanalları oluşur. PEO prosesinde yüksek voltaj ve alternatif akımlar, oksit tabakada kırılan mikro kıvılcım deşarjlardan dolayı, yoğun kıvılcımların çıkmasına neden olur. Bu durumda, küçük parıldayan kıvılcımların oksit film yüzeyi boyunca hızlı bir şekilde hareket ettiği gözlenir. Mikro deşarj kanalları içerisindeki sıcaklık oluşan elektron çarpışmaları tarafından 10000 K'ye kadar ısınır. Güçlü elektrik alanının varlığından dolayı elektrolit içerisindeki anyonik bileşimler kanal içerisine çekilir. Bununla birlikte, aynı anda yüksek sıcaklıktan dolayı metal altlık eriyerek altlıktan dışarı çıkar ve mikro deşarj kanalları içerisine girer. Böylece, bu işlem neticesinde plazma kanalları oluşur. İkinci aşamada, plazma kanalları içerisinde plazma kimyasal reaksiyonları oluşur. Bu durum plazma kanallarının içerisindeki basıncın yükselmesine yol açar. Plazma kanalları bu basıncı dengelemek için genişler. Aynı zamanda, proses esnasındaki elektrik alanının varlığından dolayı zıt yüklü iyonların

ayrılması meydana gelir. Katyonlar, elektrostatik kuvvetler tarafından kanallardan dışarı çıkarılarak elektrolit içerisine itilir. Son aşamada, mikro deşarj kanalları soğur ve reaksiyon ürünleri mikro deşarj kanallarının duvarlarına çöker. Bu işlem çok sayıda farklı bölgelerde tekrar ederek kaplama kalınlığında ve yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olur [40]-[42]. PEO prosesinde oksit tabaka oluşum aşamaları Şekil 4.1’de verilmiştir [89].



Şekil 4.1: PEO prosesinde oksit tabaka oluşumunun ana aşamaları.

4.4. PEO Yönteminde Kaplama Büyüme Mekanizmasında Model Kavramları

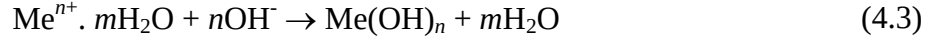
Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yönteminde kaplama oluşumu ve büyümesi mekanizmasının anlaşılması bakımından bir model geliştirilmiştir. Rakoch ve ark. tarafından geliştirilen bu model doğrultusunda, PEO prosesi esnasındaki reaksiyonlar ve kaplama büyüme mekanizmaları ele alınmıştır [88]. Yeni model kavramları aşağıdaki varsayımları esas alır:

- Sürekli dielektrik tabaka oluşumundan sonra anodik yarı çevrim akımda mikro plazma deşarjları oluşur. Sürekli bir organik ya da oksit kaplamayı karşılık gelen bir buhar-gaz dielektrik tabakası gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF) ile kaplanır GBGF, oksijen gelişiminin bir sonucu olarak oluşur:



Joule ısınmasından dolayı buharlaşmayla devam eder.

PEO prosesleri AC modunda çalıştırıldığında, anodik reaksiyonlardan dolayı gözeneklerde elektrolit pH' ı önemli ölçüde azalır.



Katodik periyot boyunca yoğun hidrojen gelişimi ve elektrolit karıştırılmasından dolayı, Joule ısınması bertaraf edilir ve gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF) yoktur. Bu nedenle dielektrik tabaka oluşmaz. Simetrik voltaj modundan asimetrik voltaj moduna kadar kendiliğinden gelişen geçişler ve ayrıca katodik ve anodik yarım periyotlar boyunca elektrotlar arasından eşit yükler geçtiğindeki durumları içeren, AC prosesinde katodik yarım periyotta mikro kıvılcım kırılmaların yokluğu ikinci faktördeki asıl sebepler içindedir [88].

- Plazma-kimyasal reaksiyonların oluştuğu, önemli ölçüde enerjinin serbest bırakıldığı ve kaplama yüzeyine giden yüksek sıcaklık kuvvetleri ile basıncın arttığı yerler mikrodeşarj kanalları olduğu için, kaplama başlıca mikrodeşarj kanallarında ve komşu kaplama alanlarında büyür.
- Herhangi bir iletken malzemenin yüzeyindeki kaplama büyüme hızı, mikrodeşarjların yüzey yoğunluğunda ve mikrodeşarj kanallarında serbest bırakılan enerjinin fonksiyonudur.
- Bir PEO prosesi boyunca akımdaki azalış, güç modundaki düşüşle sağlanır ya da bu prosesin belirli aralıklarında mikro plazmadeşarjların yoğunluklarında belirli azalmalardan dolayı, birdeşarj kanalında serbest bırakılan enerji azaldığında kararlı bir anodik voltajda kendiliğinden olmaz.
- Mikro plazmadeşarj kanallarındaki enerji serbest kalır ve bu yüzden kaplamaların büyüme hızı kararlı anodik voltaj ile dielektrik kaplamanın zayıf noktalarındaki kırılma voltajları arasındaki farkın artması ile artar. Bu nedenle bu kaplamada zayıf noktaların elektriksel mukavemeti azalır.
- Buhar-gaz tabakası ya da gözeneklerde buhar-gaz fazının oluşumuyla kaplamanın kırılma voltajı kıyaslandığında plazmanın üzerinde oluşan daha

yüksek voltajdaki gaz ve buhar-gaz tabakalarından dolayı anodik yarım periyot boyunca elektrot yüzeyinde mikro plazmadeşarjlar ve voltaj titreşimi oluşur.

- Kaplama, aşağıdaki nedenlerden dolayı büyür:

- Deşarj kanallarının dibinden ergiyik yüksek sıcaklık oksit seramik tabaka altındaki komşu bölgelerin üzerine kadar belirli mesafelerde metalik malzemenin yoğun ekzotermik oksidasyonu, termal bir plazma etkisindedir. Metal alaşımlarının yüksek ekzotermik oksidasyon doğasından dolayı olgunlaşmamış metal yüzeydeki oksidantlar, metal ve oksitlerin buharlaşmasıyla sonuçlanır. Ayrıca, deşarj kanalındaki ve termal etki bölgesindeki yüksek sıcaklığı korurlar.

- Plazma-kimyasal ve daha önceki termal-kimyasal reaksiyonlara maruz kalan elektrolit bileşenleri, kaplama ve alaşımlar deşarj kanallarına girer.

- Termal dönüşümler ve ilgili plazma bileşenlerinin katılaşması, bu deşarj kanallarına yakın kaplama üzerindeki elektrolitle reaksiyona giren mikro deşarj kanallarından kaynaklanır.

Mikro plazmanın kırılması sonrasında oluşan aşamaların sırası Şekil 4.2’de [88] gösterilmektedir.

- Kaplama büyüme mekanizması ne mikro plazma kırılmasının fiziksel doğasına ne de kaplamayı oluşturan geometrik plazma şekline bağlıdır.

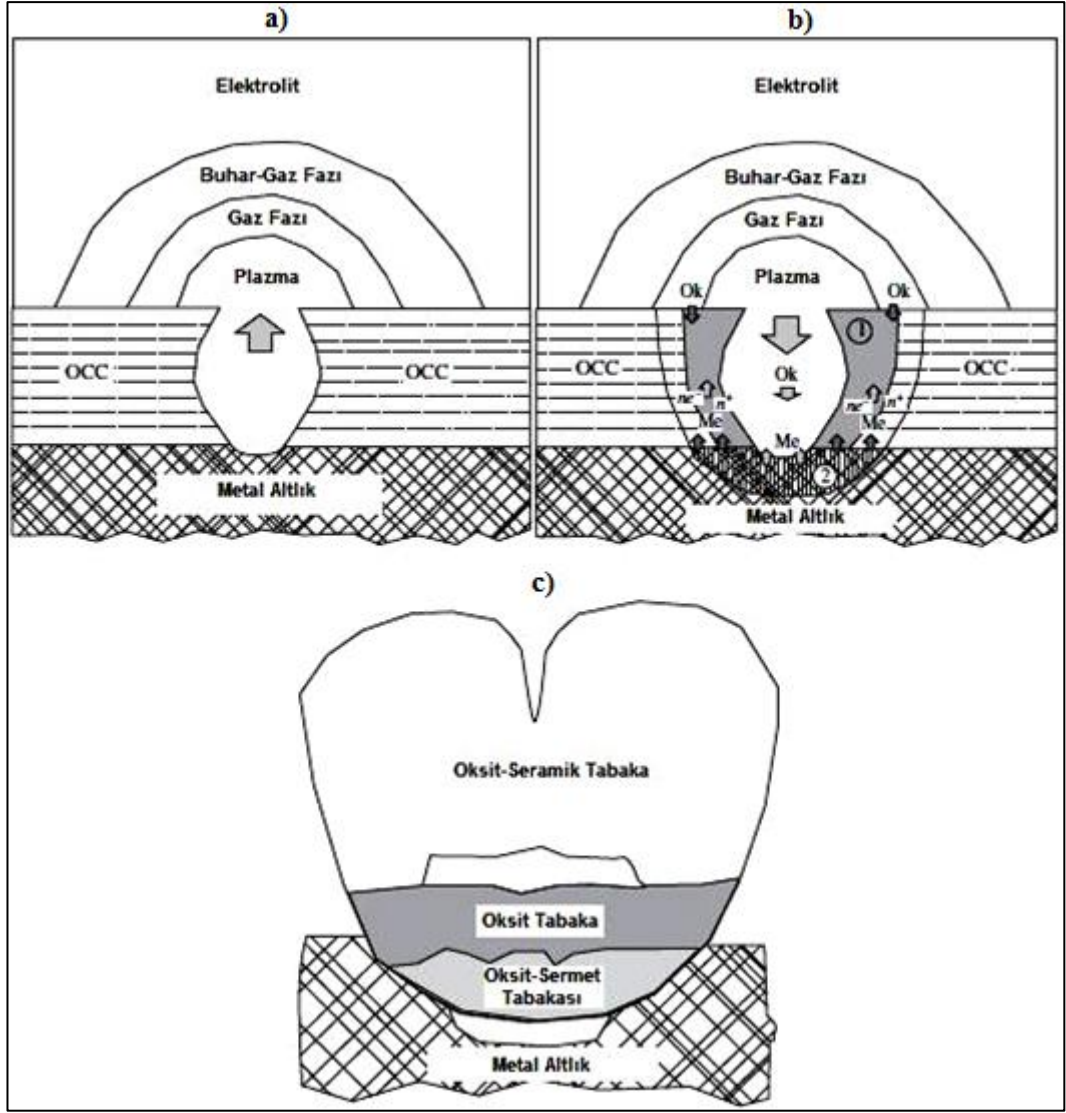
- Kaplamanın elektriksel mukavemeti ve buhar-gaz fazı, elektrolit kompozisyonuna bağlıdır.

- Hareketli mikro plazma deşarjları, elektrot yüzeyinde yüksek akım yoğunluklarında oluşur.

- Anot pozisyonundaki metal ve alaşımların plazma elektrolitik oksidasyonu belirli aşamalardan oluşur. İlk aşamada, a) kaplamanın kendisi, b) kaplamada oluşan buhar-gaz tabakası (bu tabaka daha sonraki aşamada kırılır), c) gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF), d) kaplama kırılmasını takiben eş zamanlı GBGF ve kaplama ya da buhar-gaz tabakası gibi “zayıf” kenarlarda mikro plazma deşarjları kaynağından dolayı metal yüzeyinde nispeten ince bir film büyüyebilir.

Herhangi bir “zayıf” kenardaki muhtemel birincil mikro plazma deşarjların olabilirliği, öncelikle kalınlığa ve daha sonra gözeneklerin miktarı ve dağılımına, alaşım elementlerinin konfigürasyonlarına, yapılarına ve dağılımına ve anodik filmdeki yapısal hatalara bağlıdır. Bu sebeple mikro plazma deşarjlar; alaşım ve elektrolit yapısı ve kompozisyonunun, PEO prosesindeki elektrik modlarının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Muhtemelen PEO prosesinin ilk aşaması, kaplamanın dielektrik ve termal kırılmasını takiben, kaplama ya da buhar-gaz tabakasını ya da mikro plazma kırılmalarının oluşumunu kapsar. Fakat kaplama büyüdükçe, kırılma voltajı artar ve gözeneklerdeki buhar-gaz fazının kırılmaya uğraması ihtimali daha yüksek olur.

- Metal altlığı ulaşan kaplamadaki büyük “volkanik” gözeneklerin varlığındaki kıvılcım prosesi; deşarj kanallarından yüksek enerjinin uzaklaştırılmasıyla karakterize edilir ve kaplama yüzeyinden yeteri kadar uzaktaki elektrolit içerisine plazmanın boşaltılmasıyla sonuçlanır [88].



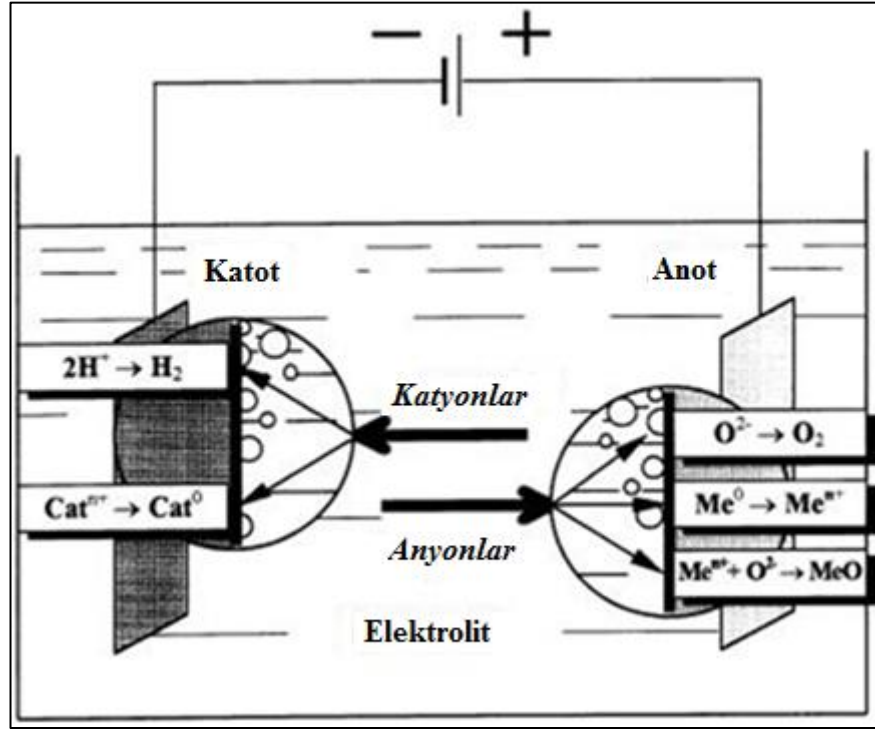
Şekil 4.2: Dielektrik kaplamanın mikro plazma voltaj kırılması sonrası oluşan proseslerin aşamaları; a) mikro plazma kırılması, b) yüksek sıcaklık oksidasyon bölgesi, c) mikro plazma kırıldıktan sonra oluşan kaplamanın (OCC) bölgesel parçası.

4.5. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yönteminin Fiziksel ve Kimyasal Esasları

4.5.1. Bilimsel Açıdan Yöntem

Sulu bir çözelti elektrolizinin elektrot prosesi ile çalışmasını gösteren ana şematik görünümü Şekil 4.3'te [39] verilmiştir. Proses esnasındaki oksijen gazı çıkışı ya da metal oksidasyonu özellikle metal (anot) yüzeyinde meydana gelir. Metale kıyasla elektrolit kimyasal aktivitesine bağlı oksidasyon prosesi ya yüzeyin

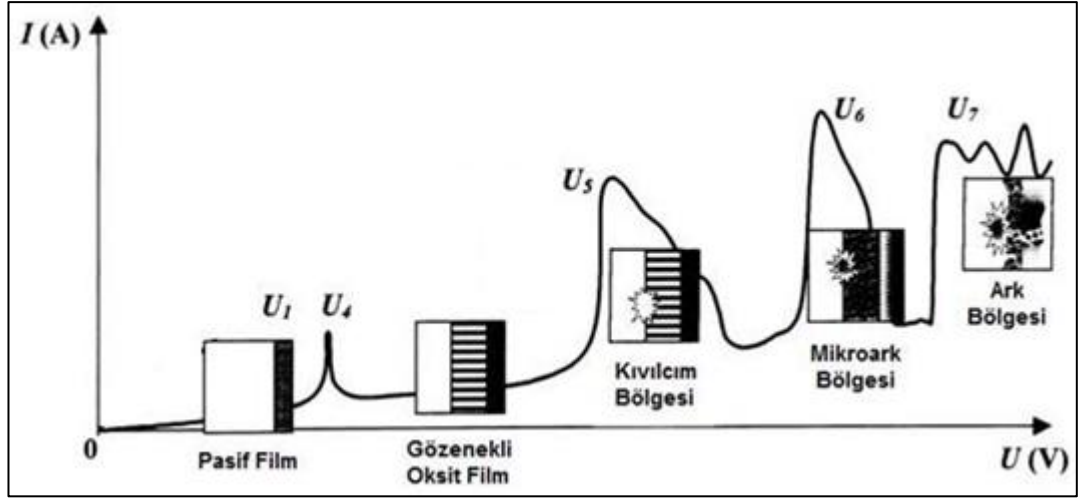
çözünmesine veyahut oksit film oluşumuna yol açabilir. Ayrıca katodik yüzeyde hidrojen gazı çıkışı ya da katyon indirgenmesi meydana gelebilir. Elektro kaplama, elektrokimyasal işleme, anodizasyon vs. gibi “geleneksel” bir elektrolitik prosesi çalışıldığında, elektrot prosesleri çoğunlukla çift şarj tabaka içerikli tek bir faz sınırlı iki fazlı bir sistem ile gösterilebilen elektrot-elektrolit ara yüzeyinde basitleştirilmiş bir model çerçevesinde düşünülür [39].



Şekil 4.3: Sulu çözeltilerin elektrolizlerinde elektrot prosesleri.

4.5.2. Akım-Voltaj Karakteristikleri

Yukarıda bahsedilen proses, elektro kimyasal sistemin karakteristik akım-voltaj profilini etkiler (Şekil 4.4). Şekil 4.4'teki sistem [39], oksit oluşumunun meydana geldiği yeri gösterir. Nispeten düşük voltajlarda sistemdeki elektrot proseslerinin kinetiği, Faraday kurallarına uyar ve hücrenin akım-voltaj karakteristikleri, Ohm kanuna göre değişir. Bu yüzden voltajın artması, akımın orantılı olarak artmasına neden olur (“0-U₄” bölgesi). Fakat belirli bir kritik voltajın üzerinde, belirli bir sistemin davranışı önemli ölçüde değişebilir [39].



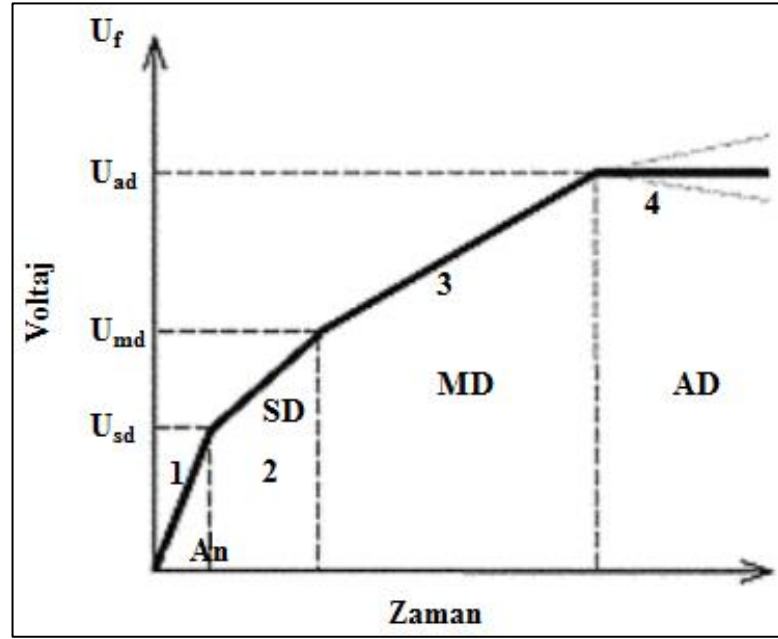
Şekil 4.4: Plazma elektroliz prosesleri için akım-voltaj diyagramı: elektrot yüzeyinde dielektrik filmde.

Şekil 4.4'te görülen sistem oldukça karmaşıktır. Öncelikle pasif film, pratikte malzemenin korozyon potansiyeli ile ilgili olan U_4 noktasından önce çözünmeye başlar. Daha sonra U_4 - U_5 yeniden pasifleşme bölgesinde gözenekli oksit film büyür. U_5 noktasında oksit filmdeki elektrik alan şiddeti, çarpma (impact) ve tunneling iyonizasyon nedeniyle film boydan boya kırılarak, kritik değerin üzerine çıkar. Bu durumda oksit filmin yüzeyinde hızlı bir şekilde küçük parlak kıvılcımlar parlar. U_6 noktasında etkili iyonizasyon mekanizması; termal iyonizasyon mekanizmasının başlangıcı olarak desteklenir ve daha yavaş, daha büyük ark deşarjları oluşur. U_6 - U_7 bölgesinde termal iyonizasyon, kalın oksit filmin şekillenerek negatif şarjla kısmen bloke edilir. Bu etki "mikro arklar" olarak ifade edilen mikro deşarjlar gibi ark deşarjları ile sonuçlanan nispeten düşük güç ve sürelerde belirlenir. "Mikro kıvılcım" prosesinden dolayı, film elektrolitteki elementlerle birleşir ve reaksiyona girer. U_7 noktası üzerinde ark mikro deşarjlar, film' in altlık metale nüfuz etmesi ile oluşur ve filmdeki termal çatlak gibi yıkıcı etkilerle sonuçlanan güçlü ark' lara dönüşür [39].

4.5.3. Voltaj-Zaman Karakteristiği

Anodizasyon işleminin başlangıç aşamasında kaplama oluşum eğrisindeki ani voltaj yükselmesi (Şekil 4.5) serbest metal yüzeyinin azalmasına ve anodik oksit tabakanın elektrik direncinin artmasına karşılık gelir [87]. PEO'nun genel özelliği elektrokimyasal işlem atında elektrot yüzeyinde parlama ve/veya elektrik

deşarjlarının oluşmasıdır. Anodik voltaj eğrisinin oluşumuna daha yüksek voltajlarda devam edilirse oldukça dar olan 1 numaralı anodizasyon alanı (An) ve 2 numaralı kıvılcımdeşarj alanı (SD), MAO kaplamalarının oluştuğu oldukça geniş olan 3 numaralı mikrodeşarj alanı (MD) ve 4 numaralı arkdeşarj alanları (AD) tarafından takip edilir (Şekil 4.5) [90].



Şekil 4.5: PEO prosesinde toplam anodik oluşum voltaj eğrisi.

Belli bir tabaka kalınlığında (alüminyum için yaklaşık 0,5-1 mikron) kıvılcım boşalmaları eş zamanlı oluşan iki işlemle birlikte meydana gelir. Bunlar; elektrokimyasal oksidasyon ve oluşum altındaki kaplamanın kıvılcımlar tarafından çözünmesidir. Düşük kalınlıktaki kaplamada yüksek ısı kaybından dolayı sadece kıvılcım boşalmaları vardır. Oksit film kalınlığının artması ile bu kıvılcım boşalmaları mikro kıvılcımlara dönüşür. Altlık malzeme ve elektrolit konsantrasyon değerlerine bağlı olan mikro kıvılcım boşalmaları belirli voltaj ve akım yoğunluklarında oluşur. Mikro kıvılcım boşalmaları daha yüksek değerlerde kıvılcım boşalmalarına dönüşür. Bu durumda görülür kıvılcımların sayısı azalırken, parlaklıkları artar ve yüzey boyunca hareketlerinin karakteri değişir. Sonuç olarak, anot voltaj oluşum eğrisindeki eğim açısı azalır (Şekil 4.4). Mikro kıvılcım boşalmalarının kıvılcım dönüşüm sınır değeri olarak 30 mA olarak kabul edilmektedir [87].

Anodik mikro kıvılcım boşalmaları oksit film yüzeyi ve elektrolit arasında oluşur. Bu durumda anot spotundaki film 1000–2000 °C'ye kadar ısınır. Anodik oksit tabakası metal/kaplama arayüzeyinden yaklaşık 5 µm uzaklıktaki derinlikte spot altında metal sıcaklığı yaklaşık 300 °C ve sınırdaki ise yaklaşık 500 °C'dir. Oluşan metal-oksit-elektrolit sistemi iyonik iletkenliğe sahiptir ve PEO esnasında geçen akım özellikle sadece budeşarj kanalları boyunca geçer. Mikro kıvılcım boşalmalarının kıvılcıma dönüşmesinden sonra sıcaklık 5000 °C'ye kadar çıkar ve birim alandaki boşalma akımı 2 ile 2,5 kat arasında artar. Kıvılcım boşalmalarının gücü kaplamanın altlık malzemeye doğru erimesi için yeterlidir. Bu elektriksel boşalmalar kaplama yüzeyinde oluşur ve belirli bir kritik voltaja ulaştığında kaplamanın tersine tahribi başlar [87].

4.6. PEO Yönteminin Görüntülenmesi

Uygulanan voltaj ve akım değerleri, olağan bir plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplama prosesini kontrol altında tutmak için en önemli parametrelerdir. Genelde plazma elektroliz için istenilen şartlara ulaşmak için akım yoğunluğu 0.01 A/cm²'den 0.3 A/cm²'ye kadar artırılabilir. Faraday'ın birinci kanununa göre bu durum, kaplamanın büyüme hızını belirler. Kaplama büyürken voltaj hızlı bir şekilde artar, sonra da kararlı durum olan plazma şartları sağlanır. Voltaj değişimindeki kritik hız, metal yüzeyindeki (U₅) kıvılcım boşalması ile ilişkilidir. Metal-elektrolit arasındaki ilişkiye güçlü biçimde bağlı olan kıvılcım boşalma değeri, 120 V'den 350 V'ye kadar değişir. Prosesin ilk aşamasında kıvılcım, elektrotu çevreleyen homojen bir beyaz ışık olarak görünür. Kaplama büyüdükçe, ışıklar yüzeyde (U₆) hızlı biçimde hareket ederek çok sayıda sarı renkli kıvılcımlara dönüşür. Zamanla kıvılcım yoğunluğu azalır fakat güçleri artar. Sonunda birkaç tane kızıl renkte kıvılcımının yüzeyde (U₇) yavaşça hareket ettiği görülebilir. PEO prosesi esnasında meydana gelebilecek güçlü kıvılcımlar, ani akım değişimine ve kaplama hasarına yol açabilir. Bu nedenle genelde PEO prosesinde güçlü bir kıvılcım algılandığında güç hemen kesilir [39].

5. ÇALIŞMANIN AMACI

Literatürde PEO yöntemiyle farklı çözeltiler, voltajlar ve kaplama sürelerinde Ti ve alaşımları yüzeyinde genellikle TiO_2 bazlı fazlar veya oluşturulan bu oksit yapı ikincil ekstra işleme (hidrotermal, SBF’ de bekletme veya sol-jel vs...) tabi tutularak yüzeyde biyoaktif ve biyouyumlu fazlar oluşturulmuştur. Yüzeyde oluşturulan bu fazlara ait kaplamaların karakterizasyonları, mekanik ve korozyon dirençleri üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Fakat literatürde PEO yöntemi kullanılarak yüzeyde aynı anda biyoaktif ve biyouyumlu fazların tek aşamada üretilmesi ve bu üretime ait kaplama yapılarının karakterizasyonları, mekanik, tribolojik ve korozyon üzerine çalışmaların olmaması nedeni ile bu konuda çalışma konusunda teşvik etmiştir.

Bu tez çalışmasının başlıca amacı; biyomedikal uygulamalarda üstün özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerden Ti6Al4V alaşımını PEO yöntemiyle kaplayarak;

- PEO yöntemiyle Ti6Al4V alaşımını yüzeyinde tek aşamada, titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı yoğun biyoseramik fazları tek aşamada oluşturmak,
- Oluşturulacak bu yüzeyleri kimyasal ve morfolojik açıdan detaylı biçimde karakterize etmek,
- Oluşturulacak bu yüzeylerin içyapılarını kimyasal ve morfolojik açıdan detaylı biçimde karakterize etmek
- Oluşturulacak bu yüzeylerin kinetiğini incelemek,
- Canlı vücudunda doku oluşumu ve bağlanması için gerekli gözenekli yüzey oluşturmak,
- Oluşturulacak bu yüzeylerin mekanik özelliklerini araştırmak,
- Oluşturulacak bu yüzeylerin kuru ve yapay vücut şartları altında tribolojik ve aşınma özelliklerini araştırmak,
- Oluşturulacak bu yüzeylerin yapay vücut şartları altında korozyon dirençlerini araştırmak,
- Biyomedikal uygulama alanları geniş, üretimi kolay, güvenilir ve ekonomik implant malzemeler üretilmesi için yeni bir kaplama yöntemi geliştirmektir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemeler

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak Grade 5 – Ti6Al4V alaşımı kullanıldı. Ti6Al4V ait kimyasal kompozisyon sonucu Tablo 6.1’de verilmektedir.

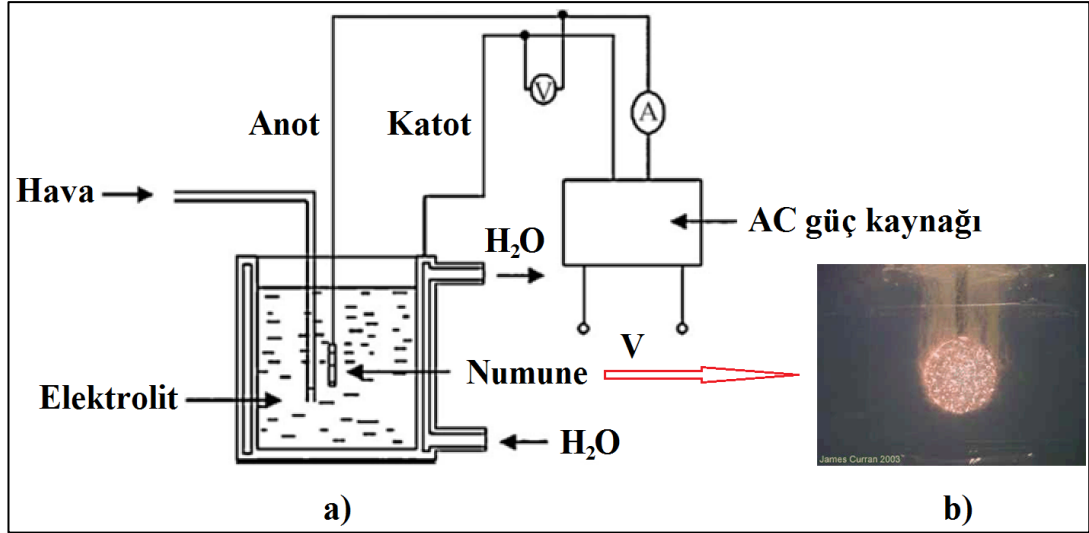
Tablo 6.1: Ti6Al4V alaşımına ait kimyasal kompozisyon (% ağırlıkça).

Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
5,5	4,5	0,3	0,15	0,10	0,05	0,015	0,15	Balans

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yüzey kaplama işlemi gerçekleştirilmeden önce Ti6Al4V numuneler 65 mm x 25 mm x 5 mm boyutlarında olacak şekilde su jeti vasıtasıyla kesildi. Kesilen numuneler 180, 400, 800 ve 1200 no’ lu zımparalar ile zımparalanıp, saf su ve aseton ile temizlendikten sonra 70 °C yi aşmayacak şekilde sıcak havayla kurutuldu.

6.2. PEO Kaplama Sistemi

Kaplamalar “Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO)” yöntemi kullanarak Şekil 6.1’de [91] gösterilen MDO-100WS su soğutmalı plazma elektrolitik oksidasyon kaplama cihazında üretildi. Alternatif akımla (AC) çalışan cihazın gücü 100 kW olup en fazla 300 ampere kadar akım çekebilmekte ve anotla katot arasında 0-1000V aralığında potansiyel uygulayabilmektedir. PEO kaplama sisteminde; numune anot, paslanmaz çelik plaka ise katot olarak bağlanmıştır. Numune uygun bir kaplama aparatına vida ile bağlandıktan sonra, bazik karakterdeki çözelti içerisine daldırılarak kaplamanın yapılacağı kazana sabitlenmiştir. Kaplama işlemi boyunca çözelti, hava üfleme borusu vasıtasıyla karıştırılarak kaplama boyunca homojen olarak kalması sağlanmıştır. Kaplama esnasında çözeltinin ısınmasını önlemek ve sıcaklığın sabit kalması için soğutma suyu devir daimi yapılmıştır.



Şekil 6.1: Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplama sistemi: a) PEO kaplama cihazı ve b) kaplama prosesi esnasında meydana gelen kıvılcımları gösteren numune görüntüsü.

6.3. PEO Kaplama İşlemi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplama işlemi için ideal çözelti kompozisyonu, akım yoğunluğu ve kaplama süreleri, daha evvel yaptığımız bir dizi sistematik deneylerin sonucunda belirlenmiştir.

PEO kaplama işlemi; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (kalsiyum asetat), $\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$ (β -kalsiyum glisero fosfat) ve saf su bileşimli elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Elektrolit pH değeri kaplama öncesi 7.4 ve kaplama sonrası 7.8 olarak ölçüldü. Elektrolit çözeltisini hazırlamak için, saf su içerisine önce kalsiyum asetat eklenmiş ve saf suda tamamen çözününceye kadar karıştırılmış, ardından çözeltiye β -kalsiyum glisero fosfat eklenerek tekrar karıştırılmış ve çözelti hazırlanmıştır. Ti6Al4V numune uygun tutucu aparat ile çözelti kazanına sabit bir şekilde bağlandıktan sonra, sisteme güç verilerek çalıştırılmıştır.

Kalsiyum bazlı elektrolit çözeltisi içerisinde; kalsiyum asetat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), β -kalsiyum glisero fosfat ($\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) ve saf su karışımından oluşan elektrolit çözeltisi içerisine daldırılan numuneler, üç farklı akım yoğunluğu ($0,123 \text{ A/cm}^2$, $0,140 \text{ A/cm}^2$ ve $0,335 \text{ A/cm}^2$) ve beş farklı düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) olmak üzere ve tek akım yoğunluğu ($0,123 \text{ A/cm}^2$) ve yedi farklı yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) olmak üzere üretildi. Gücün kesilmesinden yaklaşık 1 dakika sonra numuneler sistemden alınarak,

aparatından çıkarılıp saf su ile yıkandı ve ılık hava ile kurutulmuştur. Tablo 6.2’de üç farklı akım yoğunlukları ve düşük sürelerde ve Tablo 6.3’de tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için kaplama parametreleri verilmiştir.

Tablo 6.2: Farklı akım yoğunluk ve düşük sürelerde üretilen PEO kaplama parametreleri.

Kaplama Altlık Malzemesi	Ti6Al4V
Elektrolit Kompozisyonu	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$ ve saf su
Kaplama Süresi (dk)	1, 2, 3, 4, 5
Kaplama Akım Yoğunluğu (A/cm^2)	0,123, 0,140, 0,335

Tablo 6.3: Tek akım yoğunluk ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplama parametreleri.

Kaplama Altlık Malzemesi	Ti6Al4V
Elektrolit Kompozisyonu	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$ ve saf su
Kaplama Süresi (dk)	1, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120
Kaplama Akım Yoğunluğu (A/cm^2)	0,123

Kaplama işlemi esnasında akım değerleri sisteme bağlanan pens ampermetre, sıcaklık çözelti içerisine daldırılmış termokapıl tel ve anot-katot voltaj değerleri doğrudan cihazdan okunmuştur.

6.4. X-Işınlari Difraksiyonu (XRD) Analizi

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin faz tayini; “Bruker D8 Advance” marka cihaz kullanılarak, dalga boyu 1,541 Å, Cu $K\alpha$ radyasyon kaynağı 2θ üzerinde 20°’den 80°’ye kadar 2°/dk hızla tarama yapılarak kırınım uğramış X-ışınları demeti toplanarak faz tayini yapılmıştır.

6.5. X-Işınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Kaplamaların yapısında bulunan elementlerin bağlanma enerjileri ve yüzey kimyaları; “SPECS GmbH PHOIBOS 150” marka cihaz kullanılarak, dalga boyu 1486,61 eV, Al K α radyasyon kaynağı ile yüzeyden açığa çıkan foto elektronların kinetik enerjileri X- Işınları Foto Elektron Spektroskopisi ile belirlenmiştir.

6.6. Azaltılmış Toplam Yansımali - Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi (ATR - FT IR) Analizi

Kaplamaların yapısında bulunan fonksiyonel molekül grupları, “Bio-Rad Tropical Option” marka ATR – FT IR cihazı kullanılarak, 650 – 4000 cm⁻¹ spektral bant aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte 32 tarama yapılarak belirlenmiştir. Her bir numune için dalga sayısına bağlı olarak bant çeşidi, bant modu ve faz yapısı elde edilmiştir.

6.7. Kaplama Kalınlığı

Kaplama kalınlıkları “Fischer Dualscope MP40” marka cihaz kullanılarak eddy akım kayıpları yöntemi ile ölçülmüştür. Her bir numune için kaplama kalınlık değeri numune yüzeyinden 20 farklı noktadan alındıktan sonra ortalama kalınlık değerleri ve standart sapma değerleri elde edilmiştir.

6.8. Numune Hazırlama

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) muayenesinden önce numuneler kesit alanlarından görüntü almak amacıyla kaplama yönüne dik olacak şekilde “Struers Minitom” marka hassas kesici cihaz vasıtasıyla elmas kesme diski ile kesildikten sonra epoksi reçine ile kalıba alınmıştır. Kalıplanan numuneler “Struers LaboPol 5” marka cihaz kullanılarak 180, 400, 800, 1200 ve 2500 no’lu zımparalar ile zımparalandıktan sonra 1 µm koloidal silika ile parlatılmıştır.

6.9. Yüzey Morfolojisi ve Mikro Yapı Karakterizasyonu

PEO yöntemiyle seramik kaplanan numunelerin; yüzey morfolojileri ve kesit alan mikro yapı incelemeleri “Philips XL30 SFEG” marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

6.10. Elementel Kompozisyon Analizi

PEO yöntemiyle üretilen kaplamaların elementel analizi ve elementel kompozisyonu “Philips XL30 SFEG” marka taramalı elektron mikroskobuna adapte edilmiş enerji dağılımlı spektroskopi (EDX) cihazı ile gerçekleştirildi. PEO kaplamaların yüzeylerinde bulunan elementler atomik yüzde olarak belirlendi. Ayrıca, her bir kaplanmış numune için yüzey elementel analizi (EDX-Mapping) gerçekleştirilmiş ve yüzey yapısının elementel açıdan dağılımları detaylı olarak incelenmiştir.

6.11. Yüzey Pürüzlülüğü

Kaplanmamış Ti6Al4V ve PEO kaplanmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri “Veeco Dektak 8” marka mekanik profilometre kullanılarak belirlenmiştir. Profilometre, elmas sivri ucun kaplama yüzeyinde gezdirilmesi ile ucun yüzeydeki girinti ve çıkıntılardan geçirilerek kaplamanın yüzey profilinin çıkarılması prensibi ile çalışmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin yüzeylerinde 1000 µm x 1000 µm lik bir alan taraması sonucu 32 farklı noktadan 3 boyutta (3-D) tarama yapılarak, yüzey profili ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) alınmıştır. Elde edilen veriler, cihaz ile entegre olarak çalışan bilgisayar yazılımından (Dektak 32 ve Vision) alınmıştır.

6.12. Çizme Testi

PEO yöntemiyle üretilen kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı seramik kaplamaların, altlık metal malzemeye olan yapışma mukavemetini ölçmek amacıyla

çizik testi yapılmıştır. Düşük sürelerde ve üç farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar “Rockwell C” elmas uç ile 0 N’den 5 N’ye kadar artan (değişken) yük altında 5 mm boyunca; yüksek süreler ve tek akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar 0 N’den 10 N’ye kadar artan (değişken) yük altında 10 mm boyunca çizme testine tabi tutulduktan sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenerek; ilk çatlak veya hasarın oluştuğu kritik yük, L_{c1} kritik yükü; ilk yontulmanın ya da kaplamanın yüzeyden atıldığı kritik yük, L_{c2} kritik yükü ve kaplamanın tabakalar halinde taban malzemesinden tamamen ayrıldığı kritik yük de L_{c3} kritik yükü olarak tanımlanmıştır.

6.13. Aşınma Deneyi

PEO yöntemiyle seramik kaplanan ve kaplanmamış Ti6Al4V numunelerin kuru ortam ve yapay vücut sıvısı (SBF) şartları altında aşınma direnci ve sürtünme katsayısını ölçmek için “CSM Tribometer” marka aşınma testi cihazı kullanıldı. Düşük sürelerde ve üç farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar ve kaplanmamış Ti6Al4V metali 0,5 N yük altında, 0,005 m/sn kayma hızında, 10 m mesafe boyunca ve 6 mm çapında Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak kuru ve yapay vücut sıvısı sürtünme ortamında aşındırılmıştır. Yüksek sürelerde ve tek akım yoğunluk değerinde üretilen kaplamalar ve kaplanmamış Ti6Al4V metali 1 N yük altında, 0,3 m/sn kayma hızında, 100 m mesafe boyunca ve 6 mm çapında Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak kuru ve yapay vücut sıvısı sürtünme ortamında aşındırılmıştır. Aşınma izleri “Veeco Dektak 8” marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Her bir numune için 1000 $\mu m \times 1000 \mu m$ lik alanlarda aşınma izleri taranarak ortalama değerleri ölçülmüş ve bu değerler aşınma cihazı yazılımına girilerek aşınma miktarları tespit edilmiştir.

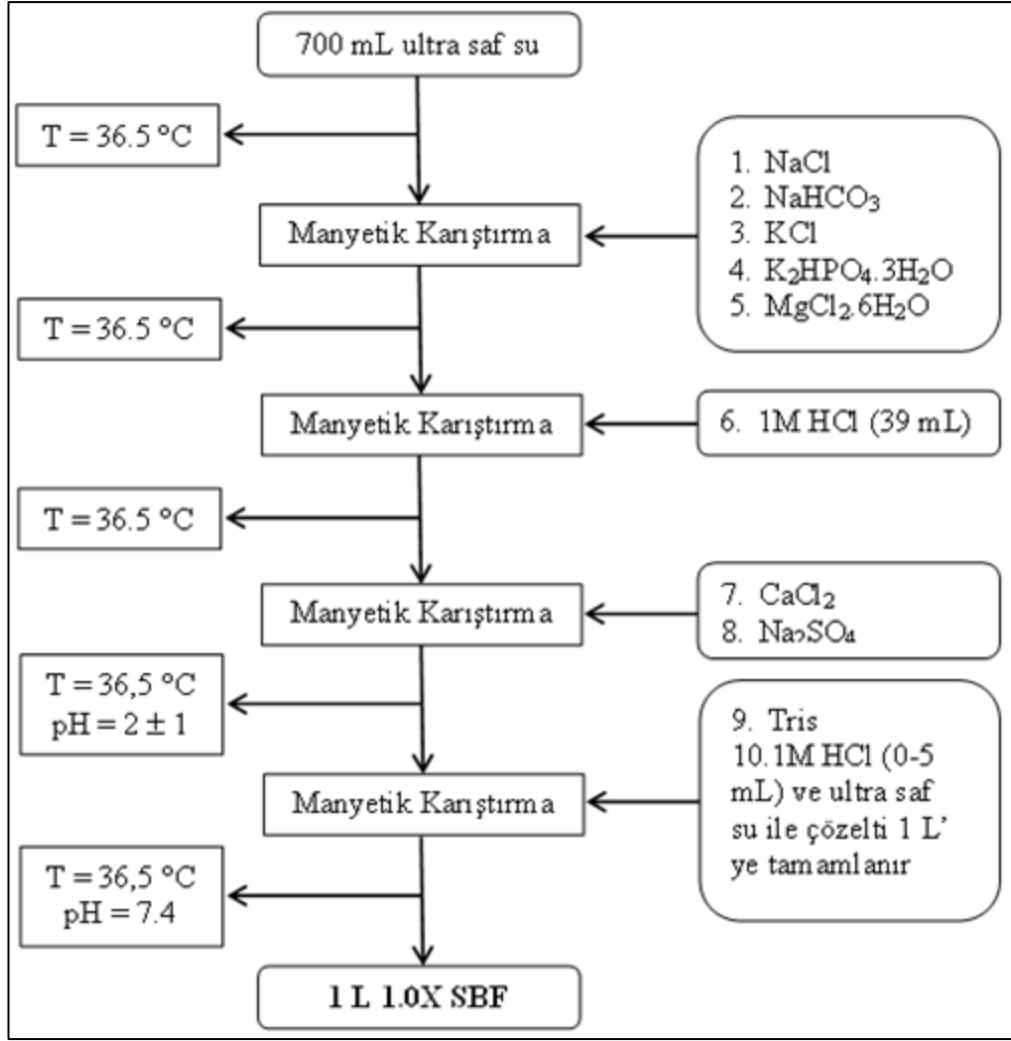
6.14. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Hazırlanması

Korozyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan yapay vücut sıvısı (SBF) $36,5 \pm 0,5$ °C sıcaklıkta ve pH=7,4 olacak biçimde Tablo 7.4’te belirtilen sıra ve Şekil 6.2’de belirtilen akış şeması vasıtası ile hazırlanmıştır [92]. $36,5 \pm 0,5$ °C sıcaklıkta tutulan beher içerisindeki 700 mL’ lik ultra saf su içerisine Tablo 7.4’te verilen

kimyasallar belirtilen sıra ile eklenir ve manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılır. Her bir kimyasal eklenip, tamamen çözündükten sonra bir sonraki kimyasal eklenir ve bu işlem zinciri 1’den 8’e kadar sırayla gerçekleştirilir. 9. sıradaki Tris kimyasalı az miktarda çözeltiye eklenir ve pH’ nin 7,45’i geçmemesi için çözeltiye daldırılan pH metre vasıtasıyla sürekli ölçülür. pH 7,45 veya yakın değerler durumunda çözeltiye 1.0 M HCl çözeltisi damlatılır ve pH’ nin düşmesi sağlanır. Böylece SBF çözeltisi içerisinde kalsiyum fosfat çökmesi önlenir. Bu işlem Tris miktarı tamamen tükeninceye kadar devam eder. Tris tamamen çözeltiye karıştırıldıktan sonra 10. sıradaki 1.0 M HCl çözeltisi pH’nin 7,4’e düşürülmesi için çözeltiye damlatılır. En son işlemde kimyasallar tamamen eklendikten sonra, çözeltiye ultra saf su eklenerek 1 L’ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözelti kapalı kaplara alındıktan sonra, buzdolabında 5-10 °C sıcaklıkta muhafaza edilir.

Tablo 6.4: 1000 mL SBF (1.0 X SBF) hazırlanması için reaktiflerin sırası, miktarları, tartım kapları, saflıkları ve formül ağırlıkları.

Sıra	Reaktif	Miktar	Kap	Saflık (%)	Formül ağırlığı
1	NaCl	8.035 g	Tartım kağıdı	99.5	58.4430
2	NaHCO ₃	0.355 g	Tartım kağıdı	99.5	84.0068
3	KCl	0.225 g	Tartım kabı	99.5	74.5515
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.231 g	Tartım kabı	99.0	228.2220
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.311 g	Tartım kabı	98.0	203.3034
6	1.0 M HCl	39 mL	Dereceli silindir	---	---
7	CaCl ₂	0.292 g	Tartım kabı	95.0	110.9848
8	Na ₂ SO ₄	0.072 g	Tartım kabı	99.0	142.0428
9	Tris	6.118 g	Tartım kağıdı	99.0	121.1356
10	1.0 M HCl	0-5 mL	Enjektör	---	---



Şekil 6.2: SBF hazırlama işlem sırası.

6.15. Korozyon Deneyi

PEO yöntemiyle biyoseramik fazlarla kaplanmış ve kaplanmamış Ti6Al4V numunelerin korozyon deneyleri SBF (yapay vücut sıvısı) içerisinde ve $36,5 \pm 0,5$ °C sıcaklıkta “VoltaLab PGZ 402” marka potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Korozyon deneylerinin gerçekleştirildiği SBF sıvısına ait kompozisyon bilgileri Tablo 6.4’te verilmiştir. PEO yöntemiyle kaplanmış ve kaplanmamış her bir numunenin korozyon dirençlerini belirlemek amacıyla 25 mm x 15 mm x 2 mm boyutlarında numuneler hazırlanmış ve korozyon dirençlerini ölçmek için, Tafel Ekstrapolasyon test yöntemi kullanılmıştır. Her bir numune SBF sıvısına açık 1,04 cm² yüzey alanına sahip çalışma hücresine bağlandıktan sonra SBF çözeltisinde 1 saat süreyle ve 36,5 °C’de bekletilmiştir. Korozyon deneylerine başlamadan evvel

uygun potansiyel aralıklarını tespit etmek için, her bir numunenin 1 saat boyunca açık devre potansiyelleri (OCP) incelendikten sonra, Tafel polarizasyon eğrileri, -500 mV'den +500 mV'ye kadar olan potansiyel aralığında 1 mV/sn tarama hızında, 36,5 °C'de ölçülmüştür.

Korozyon deneylerinde klasik üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Hücre camdan yapılmış çift cidarlı bir hücre olup, atmosfere açık şartlarda çalışma elektrotu, referans (K/KCl kalomel) elektrotu ve karşıt (platin) elektrot olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır. Çalışma elektrotu deney yapılacak numunenin yerleştirildiği 1,04 cm² yüzey alanına sahip numune tutucu, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak ta 2,5 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot kullanılmıştır. Hücre ortamında mekanik karıştırıcı kullanılarak çözelti içerisinde oluşan korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaştırılması ve deney boyunca SBF çözeltisinin homojen kalması sağlanmıştır. Korozyon deneyleri esnasında Julabo ısıtıcı ve banyosu kullanılarak, çift cidarlı hücrenin iç çeperlerinden cihaz vasıtasıyla ısıtılan 36,5 °C'de tutulan saf su sirkülasyonu sağlanarak, hücre sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır.

6.16. Yapay Vücut Sıvısında (SBF) Bekletme Deneyi

PEO yöntemiyle üretilen kaplamaların yüzeylerinde apatit yapısının oluşumunu incelemek için 36,5 °C'lik sabit sıcaklıkta 1, 3, 7 ve 14 gün süreyle SBF sıvısına daldırma testi gerçekleştirilmiştir. SBF çözeltisi her 2 günde yenilenmiştir. Kaplama numunelerinin her biri ultrasonik banyo vasıtasıyla aseton içerisinde 1 saat süreyle temizlenmiş ve ılık hava ile kurutulduktan sonra, 36,5 °C' lik sabit sıcaklıkta SBF çözeltisine daldırılmış ve farklı sürelerde bekletilmiştir. Numuneler çözeltiden çıkarıldıktan sonra ultra saf su ile yıkanıp, oda sıcaklığı şartlarında 3 gün süreyle kurumaya bırakılmıştır.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

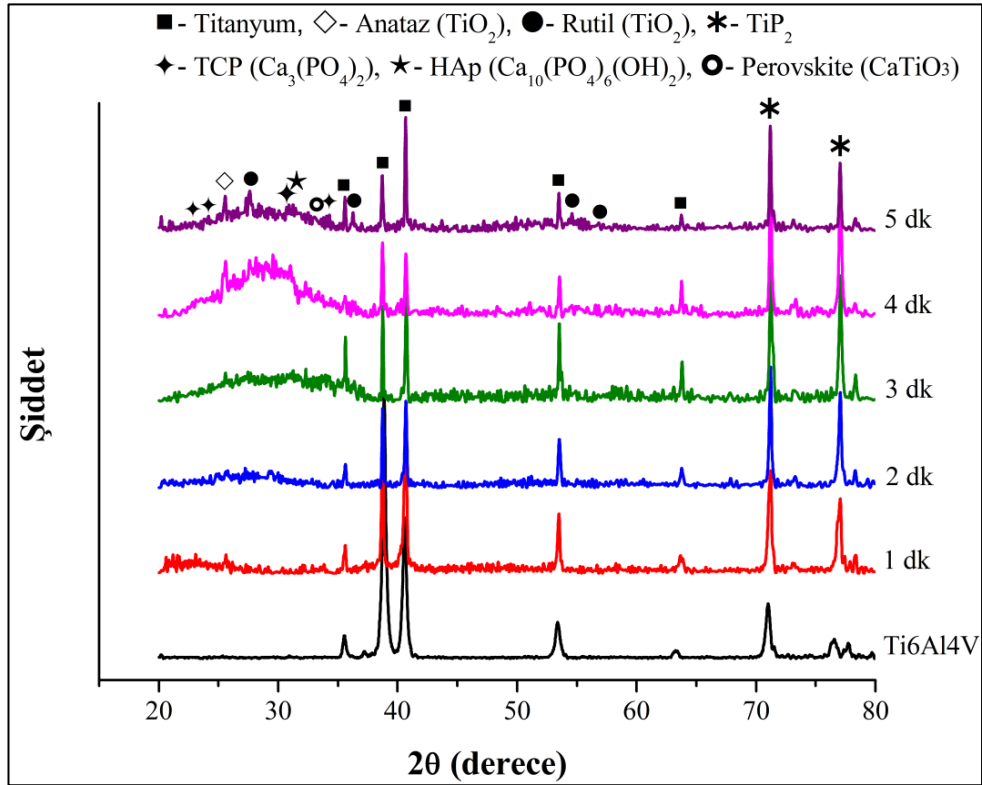
7.1. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde oluşturulan kaplamaların faz yapısını tespit etmek için, X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Düşük kaplama süreleri (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) ve üç farklı akım yoğunluklarında ($0,123 \text{ A/cm}^2$, $0,140 \text{ A/cm}^2$ ve $0,335 \text{ A/cm}^2$) üretilen kaplamalar için XRD analiz sonuçları sırasıyla, Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3’de gösterilmektedir. Yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) ve tek akım yoğunluğunda ($0,123 \text{ A/cm}^2$) üretilen kaplamalar için XRD analiz sonuçları Şekil 7.4’de gösterilmektedir.

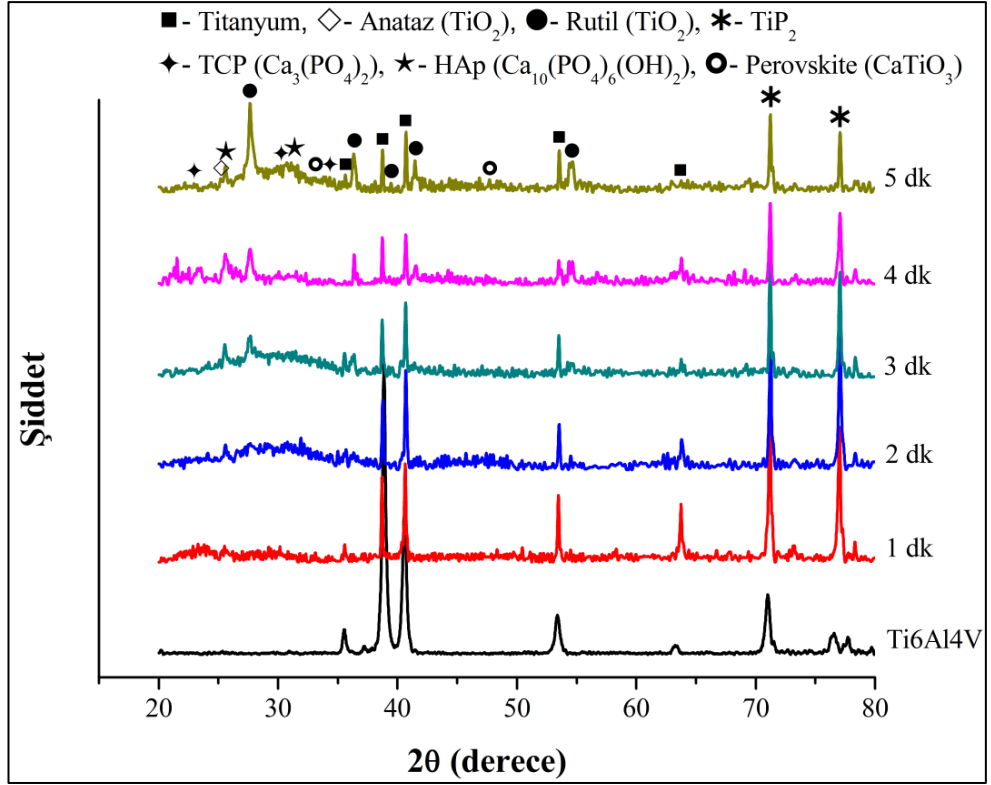
Kalsiyum bazlı elektrolit içerisinde üretilen PEO kaplamaların yüzeylerinde anataz (TiO_2), rutil (TiO_2), titanyum fosfit (TiP_2), kalsiyum oksit (CaO), tri kalsiyum fosfat ($\text{TCP} - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), perovskit-kalsiyum titanat (CaTiO_3) ve hidroksiapatit ($\text{HAp} - \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) fazları ve altlık metalden gelen Ti fazı tespit edilmiştir.

Düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yapısında majör olarak; titanyum ve titanyum fosfit ve minör olarak; anataz, rutil ve kalsiyum oksit fazları bulunmaktadır. Aynı akım yoğunluk değerlerinde kaplama süresi arttıkça titanyum ve anataz fazlarının şiddetleri önemli ölçüde azalmıştır. Artan kaplama süresi ile anataz fazı rutil fazına dönüşmekte ve 40 dakikaya kadar kaplama yapısında bulunan rutil fazının miktarı artmaktadır. 5 dakikaya kadar, kaplama yapısında kalsiyum oksit fazı bulunmakta ve sonrasında artan süreyle kaplama yapısında görülmemiştir. 20 dakikada üretilen kaplamaların yapısında minör olarak perovskit-kalsiyum titanat fazı bulunmakta ve artan kaplama süresi ile miktarı artmıştır. 5. dakikadan itibaren üretilen kaplamaların yapısında TCP fazı minör bir faz olarak oluşmuş ve PEO prosesi boyunca kaplama yapısında varlığını sürdürmüştür. Fakat 60. dakikadan 120. dakikaya kadar üretilen kaplamalarda TCP’ nin miktarında düşüş gözlenmiştir. Bu durum mikro deşarj kanallarındaki yüksek sıcaklıktan dolayı, yapıdaki TCP’nin termodinamik olarak kararlı olan hidroksiapatit’e dönüşmesi ile açıklanabilir. 5. dakikadan itibaren kaplama yapısında hidroksiapatit fazı görünmeye başlamıştır. Abbasi ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [66], CA ve β -Ca-GP içerikli çözeltide 3. dakikada dahi kaplama yapısında hidroksiapatit fazı bulunmuş, fakat

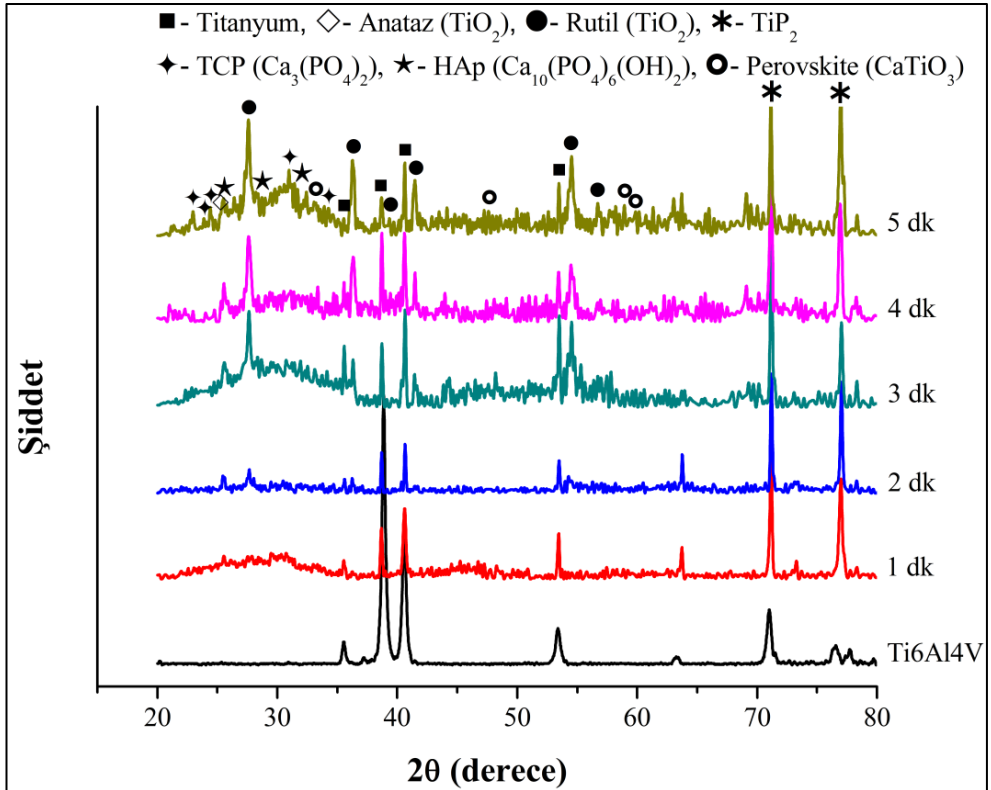
artan kaplama süresi ile çözülmüştür. Şekil 7.4'ten görüldüğü üzere, 5. dakikadan itibaren kaplama yapısında hidroksiapatit'in ana piki minör olarak oluşmaya başlamıştır. 40. dakikadan itibaren perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit kaplama yapısında majör fazlar olarak görünmeye başlamış ve artan kaplama süresi ile 90 dakikalık süreye kadar kaplama yapısındaki kristalin perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit miktarları artmıştır. 90 dakikada üretilen kaplama yapısında perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit majör fazlar olarak bulunmaktadır. XRD sonuçlarına göre, maksimum kristalin hidroksiapatit miktarı 90 dakikada üretilen kaplamada gözlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar başlıca kristalin perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazlarını içermektedir ve artan kaplama süresi ile kaplama yapısındaki bu fazların miktarları artmaktadır. Fakat 120 dakikalık kaplama süresinde kaplama kalınlığı arttığı halde, kaplama yapısındaki fosfat grubunun kaplama yapısından ayrılması ile yapıdaki TCP ve hidroksiapatit miktarı azalmaktadır.



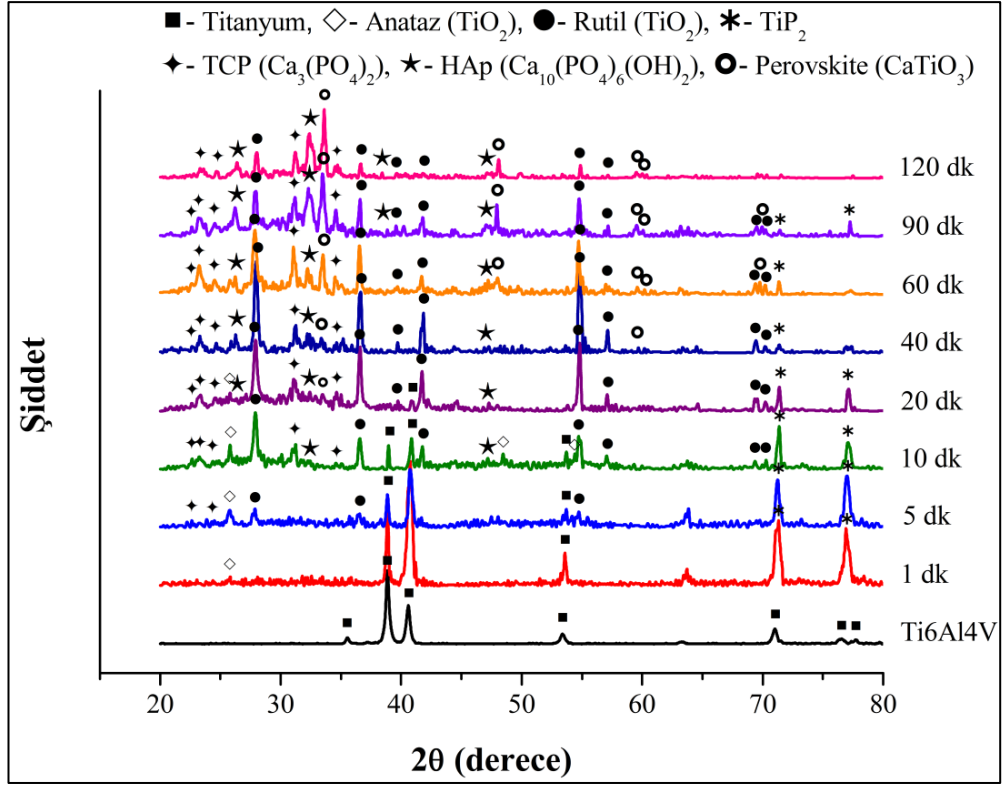
Şekil 7.1: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.



Şekil 7.2: 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.



Şekil 7.3: 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.



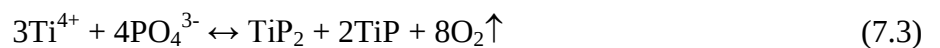
Şekil 7.4: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XRD sonuçları.

PEO prosesi boyunca mikro deşarj kanalları içerisindeki yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında titanyum metali aşağıdaki reaksiyondaki gibi iyonize olur:

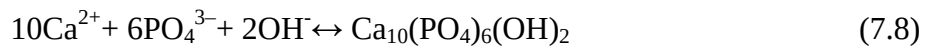
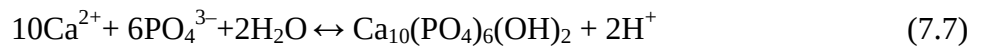
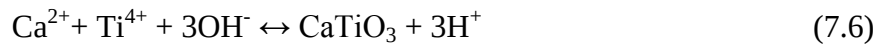


PEO prosesinin ilk aşamalarında, titanyum iyonları (Ti^{4+}) ve hidroksil iyonları (OH^-) mikro deşarj kanalları içerisinde birbirleriyle reaksiyona girerek, anataz (TiO_2) ve rutil (TiO_2) fazlarını oluştururlar. Düşük kaplama sürelerinde oluşmaya başlayan anataz fazı artan kaplama süresiyle rutil fazına dönüşür. Düşük kaplama sürelerinde mikro deşarj kanalları içerisindeki sıcaklık yüksek kaplama sürelerinde kıyasla daha düşük olduğu için anataz, rutil'den daha önce oluşur. Yüksek sıcaklıklarda rutil termodinamik olarak anataz'dan daha karalı bir fazdır. Saf TiO_2 yapısında anataz'dan rutil'e dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 680 °C (953 K)'de gerçekleşir [93]. Tetragonal kristal yapısına sahip anataz ve rutil fazları biyomedikal uygulamalarda kemik implantları için anti-bakteriyel, biyoaktif ve biyouyumlu bir yapıdadır [94]. Anataz ve rutil gibi TiO_2 fazları yüksek biyoaktivite özelliklerinden dolayı hidroksiapatite

kimyasal olarak yapışarak, hidroksiapatit ile titanyum arasındaki yapışma mukavemetini artırır [95]-[97]. PEO yöntemiyle üretilmiş TiO_2 yapısı Ti alaşımı implant'a sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özellikler sağlar. Ayrıca TiO_2 yapısı; Al ve V gibi elementlerin çevre dokulara difüz edilebilirliğini önler ve bu nedenle bu elementlerin toksik etkilerinden kaynaklı zararlı etkisini azaltır [98]. Termodinamik olarak kararlı bir faz olan rutil'den gelen Ti metal iyonlarının çözünürlükleri yarı kararlı anataz fazından gelen Ti iyonlarından daha düşük olduğu için, biyomedikal uygulamalarda rutil, anataz'a kıyasla daha çok tercih edilir [99]. Titanyum oksit yapılarındaki Ti-OH grupları; kalsiyum fosfat ve hidroksiapatit fazlarının heterojen çekirdeklenmesi ve büyümesinde önemli bir rol oynar [54]. PEO yüzeylerinde proses boyunca üretilen ve FT IR sonuçlarından da elde edilen Ti-OH ve COOH gibi gruplar kalsiyum apatit ve hidroksiapatit fazlarının çekirdeklerinin oluşmasını kolaylaştırır [100]. TiO_2 yüzeyindeki Ti-OH gibi serbest radikal gruplar, proteinlerdeki Ca^{2+} iyonları ile birleşir ve sonrasında SBF veya kalsiyum bazlı elektrolitteki elektrostatik potansiyel etkileşimden dolayı PO_4^{3-} iyonlarını emerler. Böylece TiO_2 bazlı yüzey üzerinde, apatit yapısı oluşturarak büyütülmesini ve daha sonra genç kemik hücrelerine yapışmayı sağlar [56], [101]. Ayrıca, yüzeydeki serbest enerjili TiO_2 yapıları çok sayıda çekirdeklenme noktası vazifesi görerek apatit ve hidroksiapatit yapılarının heterojen çekirdeklenmelerini ve reaksiyona girmelerini sağlar [102]. Fakat hidroksiapatit' in çekirdeklenmesi ve büyümesinde anataz fazı rutil fazından çok daha etkilidir. Bu durum anataz'ın, hidroksiapatit ile latis eşleşmesinin rutil'e kıyasla daha iyi olmasından kaynaklanmaktadır [103]. Ayrıca, anataz yüzeyi fiziksel şartlarda negatif yükü ifade eder. Bu nedenle, anataz fazı vücut şartlarında pozitif yüklü Ca^{2+} iyonlarıyla birleşerek, amorf kalsiyum fosfat oluşması için negatif yüklü fosfat iyonlarıyla bir araya gelir. Vücut şartlarında apatit kararlı bir faz olduğu için, kalsiyum fosfat yapısı kendiliğinden apatit yapısına dönüşür [101]. PEO prosesi boyunca anataz, rutil ve titanyum fosfit fazlarının oluşum reaksiyonları sırasıyla Eşitlik 7.2 ve 7.3'te verilmiştir:



PEO prosesinin sonraki aşamalarında, proses boyunca elektrolit yapısında bulunan CA ve β -Ca-GP bileşenleri Ca^{2+} , $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ ve PO_4^{3-} iyonlarını oluşturmak için iyonize olur [66]. Mikro deşarj kanallarında yüksek sıcaklıklarda; Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları TiO_2 matristeki çekirdeklenme bölgelerinde birbirleriyle ve OH^- gruplarıyla reaksiyona girerek hidroksiapatit fazını oluştururlar [63]. Ayrıca, Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları yüksek deney sürelerinde whitlockite olarak ta adlandırılan biyo yeniden emilebilir, biyoaktif ve biyouyumlu bir faz olan TCP (tri kalsiyum fosfat) fazının oluşumuna katkıda bulunur [54], [91], [104], [105]. İyi bir biyouyumluluğa sahip perovskit- CaTiO_3 fazı [106], diğer kalsiyum bazlı fazlara kıyasla, yüksek sıcaklıklarda ve daha yüksek kaplama sürelerinde Ca^{2+} , Ti^{4+} ve OH^- iyonlarının reaksiyona girmesiyle oluşur. PEO prosesi esnasında mikro deşarj kanalları içerisinde Ti-OH grupları elektrostatik etkileşimler vasıtasıyla Ca^{2+} iyonları ile birleşerek perovskit- CaTiO_3 fazını oluştururlar. $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alaşımı yüzeyinde hidroksiapatit ile beraber oluşan kalsiyum titanat tabakası, titanyum ile hidroksiapatit arasındaki yapışma mukavemetinin artmasının yanı sıra, vücut şartlarında osteoklastik tekrar emilimle meydana gelen asidik ortamlardaki hidroksiapatit' in çözünme hızını yavaşlatır [107]. PEO prosesi boyunca kalsiyum oksit, tri-kalsiyum fosfat (TCP), perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazlarının oluşum mekanizmaları sırasıyla, Eşitlik 7.4, 7.5, 7.6, 7.7 ve 7.8'de verilmiştir [42], [59]:



7.2. X-Işınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik kaplamaların yapısındaki atomların bağlanma enerjileri ve yüzey kimyasını belirlemek için, X-ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmiştir. Yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) ve tek akım yoğunluğunda ($0,123 \text{ A/cm}^2$) üretilen PEO kaplamaların XPS araştırma spektra sonuçları Şekil 7.5'te verilmiştir. XPS araştırma spektra sonuçları PEO kaplamaların yapısında Ca, P, Ti, O ve C elementlerinin bulunduğunu göstermektedir.

PEO kaplamaların gözenekli yüzey yapısından dolayı, ultrasonik banyoda asetonla temizleme esnasında ve sonrasında numune hazırlama boyunca atmosferden kaynaklı yüzey kirlenmesinden dolayı, XPS spektra sonuçlarında kaplama yapısında C elementi yüzey kirliliği olarak tespit edilmiştir. XPS sonuçlarından da görüldüğü üzere, artan kaplama süresiyle kaplama yüzeyindeki gözenek boyutu büyüdüğü için C miktarı azalır. SEM görüntülerinden de görüleceği üzere, artan gözenek boyutuyla yüzey alanı azalacağı için yüzeydeki C emiliminin azalacağı düşünülmektedir. Bu nedenle 1 dakikalık sürede üretilen PEO kaplamalardaki çok sayıdaki gözeneklerin varlığından dolayı kaplama yüzeyinde C elementi baskın olarak bulunur. C pikleri C1s XPS spektra sonuçlarında organik karbon (C-H, C-C)' a karşılık gelmektedir [108].

Ca, P, Ti ve O' nun kimyasal durumları XPS kullanılarak araştırıldı. $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve farklı yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların Ca2p, P2p, Ti2p ve O1s çekirdek seviye XPS spektra sonuçları Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Ca2p spektrumu Ca2p_{3/2} seviyesi için 346,8-347,7 eV ve Ca2p_{1/2} seviyesi için 350-350,1 eV bağlanma enerjileri aralığına sahip iki pikten oluşmaktadır. Bu aralığa sahip XPS spektradaki Ca2p pikleri PEO kaplamaların yapısındaki Ca₃(PO₄)₂ (TCP) ve Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (hidroksiapatit) varlığına karşılık gelir [54]. Yaklaşık 346,9 eV ve bu değer yakın aralıktaki bağlanma enerjisi yapıdaki perovskit-CaTiO₃ (perovskit-kalsiyum titanat) yapısının değerlerine karşılık gelen değerlerdir [109]. P2p spektrumu 132,8-133,5 eV bağlanma enerjisi aralığında tek bir pike sahiptir. XPS spektradaki P2p piki kaplama yapısında bulunan PO₄³⁻ ve

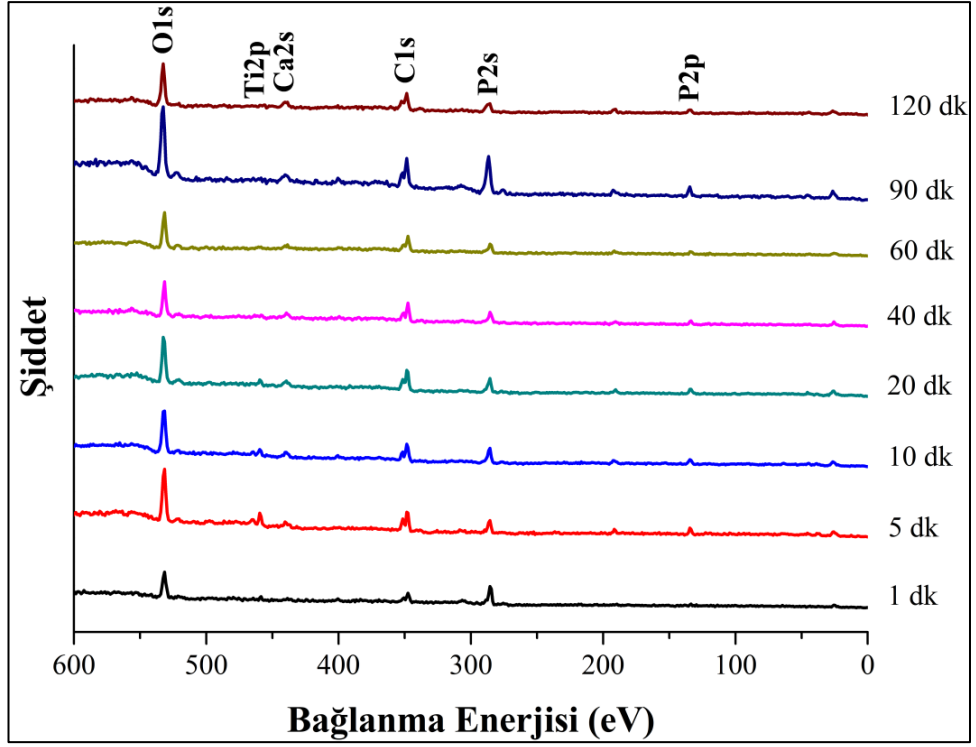
hidroksiapatit varlığına karşılık gelen bağlanma enerjisi aralığındadır [110], [111]. Ti2p spektrumu Ti2p_{3/2} için 457,7-458,5 eV ve Ti2p_{1/2} için 463,7-464,4 eV bağlanma enerjileri aralığındaki çift pikleri göstermektedir. Bu bağlanma enerji aralığı Ti2p' ye karşılık gelen TiO₂ yapısına aittir [112]. 20 dakikalık kaplama süresine kadar artan Ti piklerindeki Ti2p'nin şekli ve 458,5 eV'luk bağlanma enerjisi değeri yapıdaki Ti⁴⁺ ün varlığını kanıtlar [66], [109]. XPS spektradaki O1s spektrumu 531-532,2 eV bağlanma enerji aralığında tek bir piki gösterir. PEO kaplamaların XPS analizi sonucu tespit edilen elektronların Ti2p_{3/2} (oksit) ve O1s için bağlanma enerjileri TiO₂ fazının tipik bağlanma enerjisi değerlerine karşılık gelmektedir [112].

Şekil 7.5'teki XPS araştırma spektra ve Şekil 7.6'daki çekirdek seviye XPS spektra sonuçlarına göre; 20 dakikaya kadar üretilen kaplamaların yüzey ve yüzeye yakın bölgelerinde yaklaşık 100 nm' lik derinlikte Ti pikinin varlığından dolayı Ti yapısının varlığı söz konusudur. Bu nedenle 20 dakikaya kadar üretilen kaplamaların dış tabakalarında anataz-TiO₂, rutil-TiO₂ ve perovskit-CaTiO₃ gibi Ti yapılı bileşiklerin var olabileceği ifade edilebilir. Ancak 20 dakikadan itibaren artan kaplama süresiyle kaplamaların dış yüzeylerinde Ti yapısına ait pik yapısı olmadığından dolayı, özellikle yüzeye yakın dış kaplama bölgelerinde Ti yapısının bulunmadığı veya çok az miktarda dış yüzeyde bulunduğu ifade edilebilir. Bu sonuç ışığında, XRD sonuçları ile kaplama yapısında varlıkları kanıtlanan anataz-TiO₂, rutil-TiO₂ ve perovskit-CaTiO₃ gibi Ti yapılı bileşiklerin 20 dakikadan itibaren artan kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların dış tabakalarından ziyade iç tabakalarında daha yoğun var olduğu sonucuna ulaşılabilir.

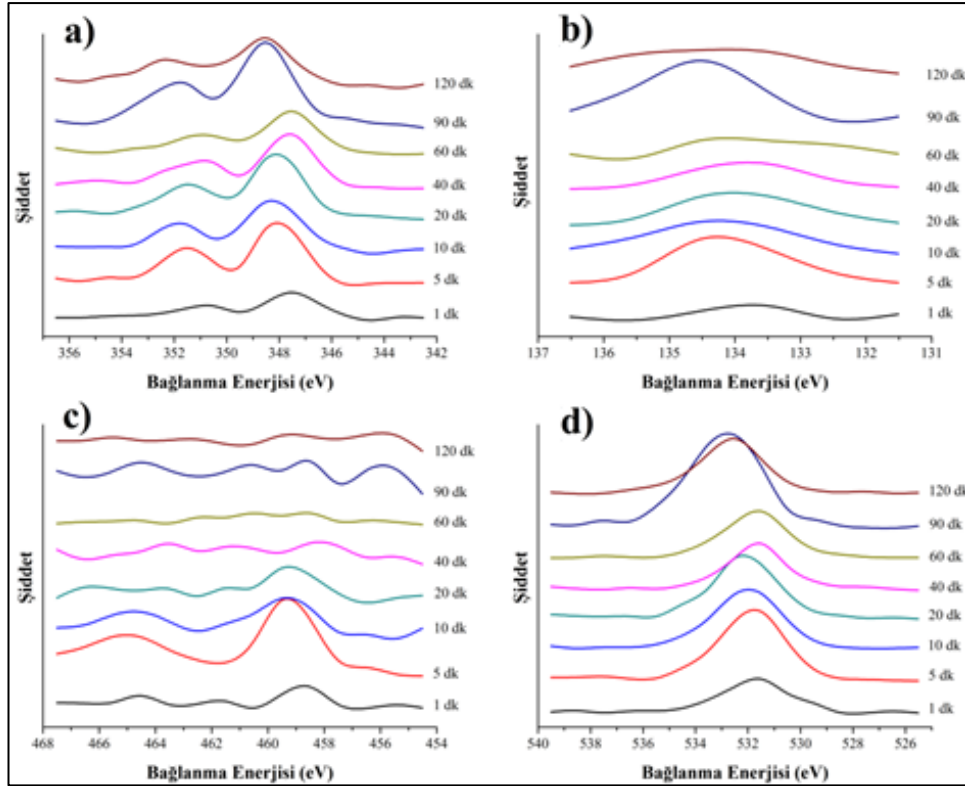
Ca2p ve P2p spektrumları 20 dakikaya kadar olan kaplama sürelerinde yüksek bağlanma enerjilerine geçer ve sonrasında 90 dakikaya kadar artan kaplama sürelerinde daha düşük bağlanma enerjilerine hareket ederler. Fakat 90 dakikalık sürede üretilen kaplama için Ca2p ve P2p spektrumları en yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. Bu durum yüzeye yakın yaklaşık 100 nm derinlikteki kristalin haldeki TCP ve hidroksiapatit fazlarının kaplama yapısındaki miktarları ile ilgilidir [54], [111]. XRD cihazında ölçüm derinliği açısı değerine bağlı olarak yaklaşık 2 ila 100 µm arasındadır. XRD sonuçlarında maksimum miktarda kristalin TCP fazına 60 dakikada üretilen kaplama ulaşılmıştı ve artan kaplama süresi ile kristalin TCP çözünerek miktarı azalmıştı. XPS analizi vasıtasıyla ise uygulanan potansiyele bağlı olarak maksimum 100 nm derinliğe kadar ölçüm yapılmaktadır. Yüzeyden itibaren yaklaşık 100 nm derinliğe kadar; kristalin TCP fazı 20 dakikaya kadar artan kaplama

sürelerinde artarken, 60 dakikaya kadar artan kaplama sürelerinde miktarı azalır ve amorf haldeki TCP yapısının miktarı artar. Bu durumda yüzey ve yüzeye yakın dış tabakada artan kaplama süresi ile birlikte TCP fazının amorf halde kaldığı ve miktarının arttığı ifade edilebilir. Ayrıca, elementel spektrumların bağlanma enerjilerine bağlı olarak XPS sonuçlarında pik yapısı keskinleştikçe kristalinite ve pik yapısı yayvanlaştıkça amorf yapı miktarı artmaktadır. Artan kaplama süresi ya da voltajla yapıdaki kalsiyum fosfat miktarı artacağı için Ca2p ve P2p spektrumları daha yüksek bağlanma enerjilerine hareket eder [54]. Bu nedenle 20 dakikadan 90 dakikaya kadar olan kaplama sürelerinde yüzeye yakın dış tabakada azalan kristalin TCP ve hidroksiapatit miktarlarıyla Ca2p ve P2p spektrumları daha düşük bağlanma enerjilerine kayar. XRD ve XPS sonuçlarına göre, 90 dakikada üretilen kaplama yapısındaki maksimum kristalin hidroksiapatit varlığından dolayı Ca2p ve P2p spektrumları en yüksek bağlanma enerjisine ve en yüksek pik şiddetlerine sahiptir [111]. Yani, Ca2p ve P2p spektrumlarının kaplama yapısındaki kristalin TCP ve hidroksiapatit miktarlarına bağlı olduğu sonucuna varılır. Dış tabaka elementel ve faz yapısı hassasiyeti açısından, 90 dakikada üretilen kaplamada Ca2p ve P2p spektrumları maksimum pik şiddeti ve bağlanma enerjisi değerini göstererek en yüksek miktarda kristalin hidroksiapatit varlığını işaret eder. Ayrıca tıpkı XRD sonucunda olduğu gibi, XPS sonuçlarından da görüldüğü üzere, 120 dakikada üretilen kaplamada Ca2p ve P2p spektrumları daha düşük bağlanma enerjisine kaymakta ve dış tabaka yüzeyinden okunan sinyallerin azalmasıyla pik şiddeti düşmekte ve 90 dakikada üretilen kaplamaya kıyasla kristalin TCP ve hidroksiapatit fazlarının miktarının azalmaktadır. 120 dakikalık kaplamada görülen XPS sonucunda, FT IR sonuçlarından da görüldüğü üzere, fosfat grubunun yüzeyden uzaklaşması da etkilidir.

XPS sonuçlarına göre; 20 dakikadan 90 dakikaya kadar olan kaplama süresinde üretilen kaplamalarda Ca2p ve P2p spektrumlarının daha düşük bağlanma enerjisi kayması ve azalan pik şiddeti yapısından dolayı dış tabaka yüzeyinde TCP ve hidroksiapatit fazları amorf halde kalırken, 90 dakikada üretilen kaplamada Ca2p ve P2p spektrumlarının maksimum bağlanma enerjisi ve maksimum pik şiddeti yapısından dolayı dış tabaka yüzeyindeki TCP ve hidroksiapatit fazlarının maksimum miktarda kristaliniteye sahip olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 7.5: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait XPS araştırma spektra sonuçları.



Şekil 7.6: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait çekirdek seviye XPS spektra sonuçları: a) Ca2p, b) P2p, c) Ti2p ve d) O1s.

7.3. Azaltılmış Toplam Yansımali - Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi (ATR - FT IR) Analizi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik kaplamaların fonksiyonel gruplarının tespit edilmesi için “Azaltılmış toplam yansımali – Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopi (ATR - FT IR)” analizi gerçekleştirilmiştir. Üç farklı akım yoğunluk değerlerinde ($0,123 \text{ A/cm}^2$, $0,140 \text{ A/cm}^2$ ve $0,335 \text{ A/cm}^2$) ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamalara ait FT IR spektrum sonuçları sırasıyla Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da gösterilmiştir. Tek akım yoğunluk değerinde ($0,123 \text{ A/cm}^2$) ve yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen kaplamalara ait FT IR spektrum sonuçları Şekil 7.10’da gösterilmiştir.

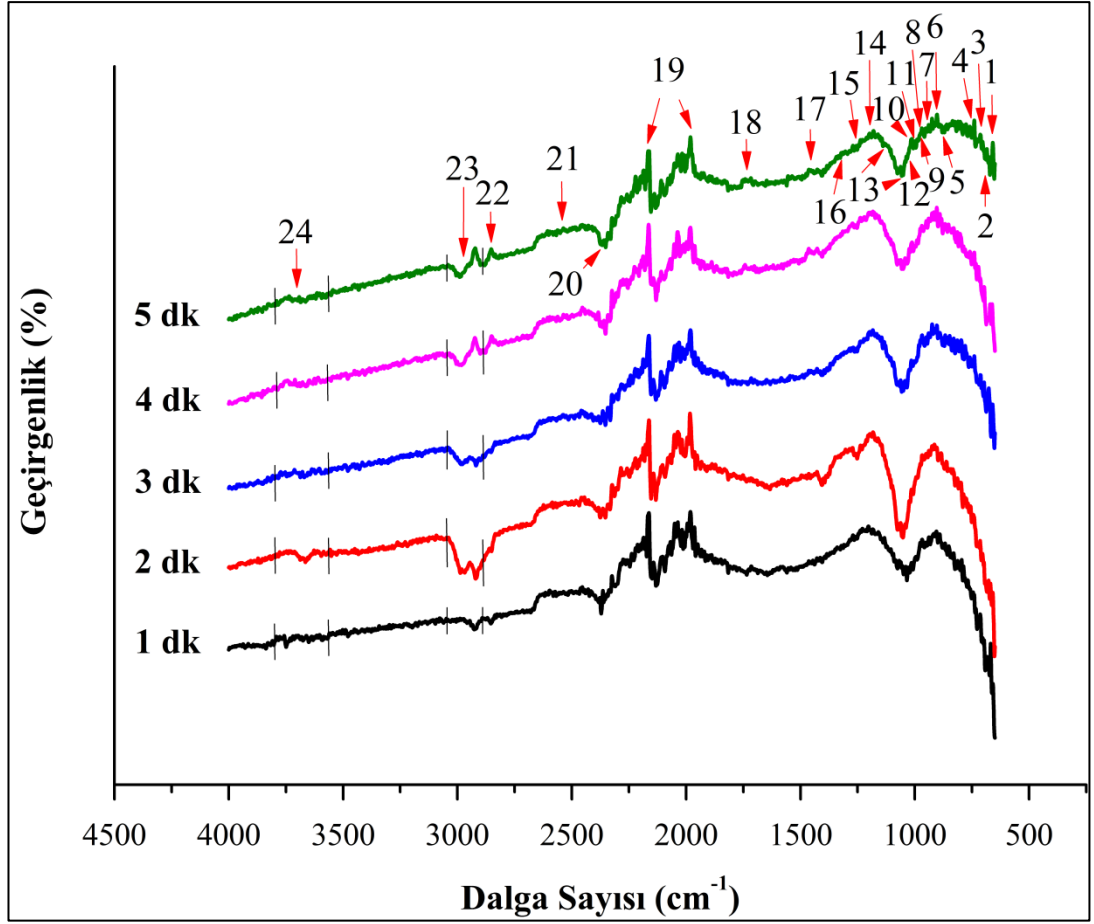
$0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik PEO yapılarıdaki dalga sayıları (cm^{-1}), bant çeşitleri, bant modları ve muhtemel faz yapıları; hidroksiapatit’ in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı, hidroksil bandı ve P-H bandı; TCP’ nin fosfat bandı ve hidrojen fosfat bandı; apatit’ in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı ve P-H bandı; TiO_2 için Ti-O bandı; TiP_2 için Ti-O-P bandı; karbonat bandı; asetat yapısı için C-H ve C=O monomer bantları şeklinde Tablo 7.1’de verilmiştir [113]-[125].

PEO kaplamaların yapısındaki hidroksiapatit varlığının ilk belirtisi $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş FTIR bandıdır. Ayrıca 3570 cm^{-1} civarındaki pikler stokiyometrik hidroksiapatit’ in karakteristik pikleridir [126].

$0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların FT IR sonuçlarına (Şekil 7.7) göre; $650\text{-}653$ ve $3555\text{-}3573 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_L(\text{OH}^-)$ ve $\nu_s(\text{OH}^-)$ bantları ve hidroksiapatit fazı tespit edilmiştir. $1182\text{-}1191$ ve $2353\text{-}2376 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ ve $\nu_s(\text{P-H})$ bantları ile hidroksiapatit ve apatit fazları tespit edilmiştir. $712\text{-}722$, $740\text{-}760$ ve $871\text{-}878 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$, $\nu_1(\text{H}_2\text{PO}_4^{2-})$ ve $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$ bantları ve apatit yapısı tespit edilmiştir. $2666\text{-}2676 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında $\nu(\text{P-OH})$ bandı ve apatit yapısı belirlenmiştir. $958\text{-}969$ ve $1020\text{-}1079 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ ve $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bantları ile hidroksiapatit, TCP ve apatit fazları tespit edilmiştir. $1253\text{-}1258 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında $\nu_s(\text{CH}_2^-)$ ve $\nu_1(\text{H}_2\text{PO}_4^{2-})$ bantları ile TCP

ve apatit fazları belirlenmiştir. 1638-1650 cm^{-1} dalga sayısında $\nu(\text{Ti}-\text{O})$ bandı ve anataz- TiO_2 fazı tespit edilmiştir. 668-670 ve 1007-1016 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla $\delta(\text{Ti}-\text{O})$ ve $\nu(\text{Ti}-\text{O})$ bantları ve TiO_2 fazı belirlenmiştir. 824-860 ve 902-924 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla $\nu(\text{Ti}-\text{O}-\text{P})$ bandı ve TiP_2 fazı tespit edilmiştir.

0,123 A/cm^2 akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların Şekil 7.7’de gösterilen FT IR grafiğine göre; artan kaplama süresi ile birlikte en belirgin değişiklik 958-969 ile 1020-1079 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarındaki fosfat gruplarına ait $\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$ (pik no. 10) ve $\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$ (pik no. 13) bantlarının geçirgenlik değerlerinin değişimidir. Artan kaplama süresi ile birlikte 5. dakikaya kadar geçirgenlik pikleri gitgide daha geniş bir yapıda görünmektedir. Bu durumda 0,123 A/cm^2 akım yoğunluğunda 5. dakikaya kadar artan kaplama süresi ile kaplama yapısındaki fosfat grubu gitgide azalırken, hidroksiapatit yapısının oluşmasına harcanmakta ve kaplama yapısındaki hidroksiapatit miktarı artmaktadır. Şekil 7.1’de verilen XRD sonuçlarına göre; 5 dakikalık kaplama süresine kadar artan kaplama süresi ile kaplama yapısında bulunan minör hidroksiapatit ve TCP fazlarının miktarlarının artan kaplama süresi arttığı FT IR sonuçları ile desteklenmiştir.



Şekil 7.7: 0,123 A/cm² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumları.

Tablo 7.1: 0,123 A/cm² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.

Pik No.	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bant Çeşidi	Bant Modu	Faz Yapısı
1	650-653	ν_L (OH ⁻)	O-H salınım ve deformasyon modu	HAp
2	668-670	δ (Ti -O)	Ti-O bükülüm titreşimi	TiO ₂
3	712-722	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	Apatit
4	740-760	ν_1 (H ₂ PO ₄ ⁻²)	P-O-H düzlem dışı gerilmesi	Apatit
5	789-819	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	TiO _n
6	824-860	ν (Ti-O-P)	Ti-O-P titreşimi	TiP ₂
7	871-878	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	Apatit
8	902-924	ν (Ti-O-P)	Ti-O-P titreşimi	TiP ₂
9	949-957	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	Apatit
10	958-969	ν_1 (PO ₄ ⁻³)	P-O simetrik gerilmesi	HAp, TCP, Apatit
11	991-996	δ (CH ⁻)	C-H düzlem içi bükülümü	-
12	1007-1016	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	TiO ₂
13	1020-1079	ν_3 (PO ₄ ⁻³)	P-O gerilmesi	HAp, TCP, Apatit

Tablo 7.1: Devam.

14	1182-1191	$\nu_3 (\text{PO}_4^{-3})$	P-O asimetrik gerilmesi	HAp, Apatit
15	1253-1258	$\nu_s (\text{CH}_2^-)$, $\nu_1 (\text{H}_2\text{PO}_4^{-2})$	O-CH ₂ -C simetrik halka gerilmesi; hidrolize fosfat alkolsit P-O-H gerilmesi	TCP, Apatit
16	1280-1283	$\delta (\text{OH}^-)$, $\nu (\text{COO}^-)$	Monodentat asetatın COO titreşimi ve O-H bükülüm titreşimi	-
17	1407-1410	(-CO-OH)	Monodentat asetatın C-O gerilmesiyle düzlem içi O-H bükülümü	-
18	1638-1650	$\nu (\text{Ti}-\text{O})$	Ti-O gerilim titreşimi	Anataz TiO ₂
19	1981-2040- 2200	$\nu (\text{C}=\text{C}=\text{C})$	C=C gerilmesi; çift bant yapısı	-
20	2353-2376	$\nu_s (\text{P-H})$	P-H gerilmesi	HAp, Apatit
21	2666-2676	$\nu (\text{P-OH})$	H- bağlanması, O-H gerilmesi	Apatit
22	2851-2852	$\nu_s (\text{CH}_2^-)$	CH ₂ asimetrik gerilmesi; karbohidratların az miktarda katkısı söz konusudur	-
23	2921-2991	$\nu_s (\text{CH}_3^-)$	CH ₃ asimetrik ya da simetrik gerilme; çift bant yapısı	-
24	3655-3753	$\nu_s (\text{OH}^-)$	Gliserofosfatın OH ⁻ gruplarına moleküler bağlı hidrojen O-H gerilmesi	HAp

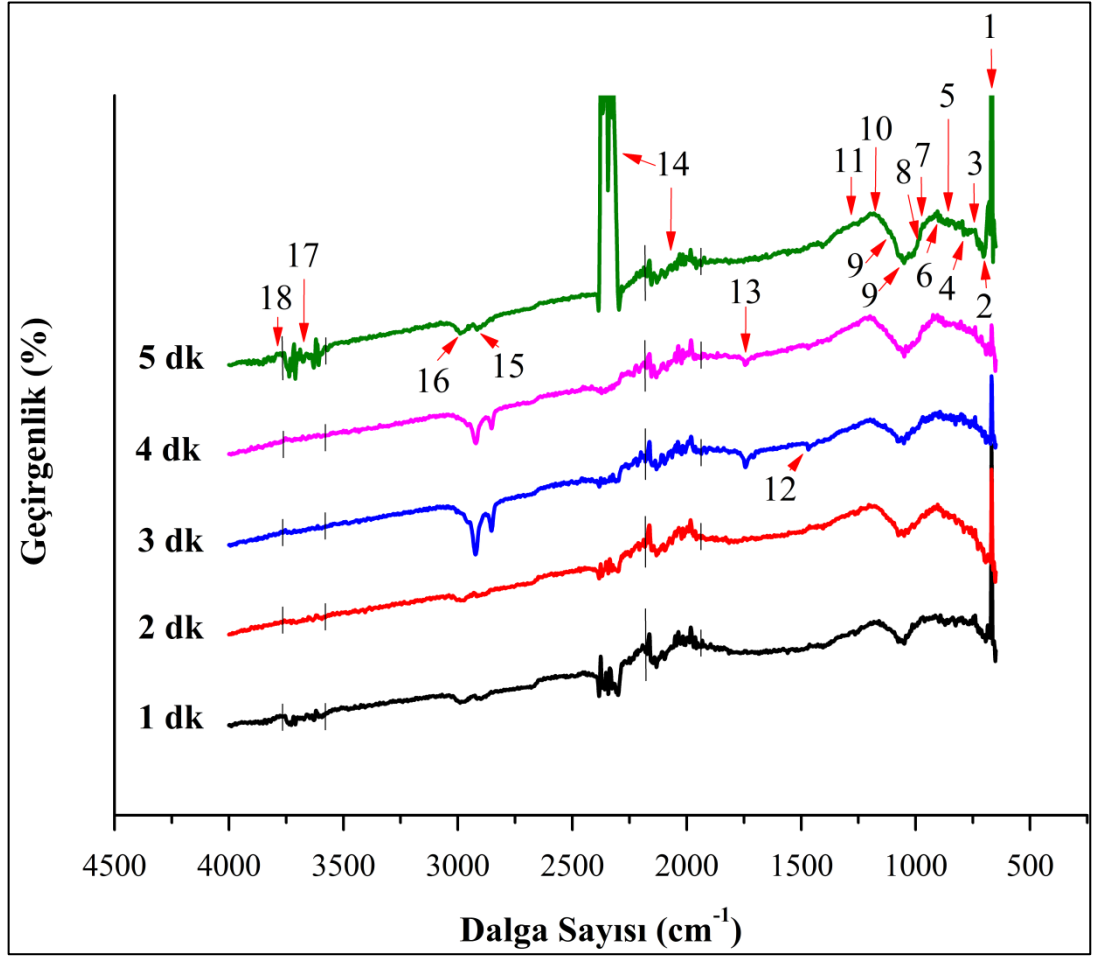
0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik PEO yapılarıdaki dalga sayıları (cm⁻¹), bant çeşitleri, bant modları ve muhtemel faz yapıları; hidroksiapatit' in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı, hidroksil bandı ve P-H bandı; TCP' nin fosfat bandı ve hidrojen fosfat bandı; apatit' in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı ve P-H bandı; TiO₂ için Ti-O bandı; TiP₂ için Ti-O-P bandı; karbonat bandı; asetat yapısı için C-H ve C=O monomer bantları şeklinde Tablo 7.2'de verilmiştir [113]-[125].

PEO kaplamaların yapısındaki hidroksiapatit varlığının ilk belirtisi 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki geniş FTIR bandıdır. Ayrıca 3570 cm⁻¹ civarındaki pikler stokiyometrik hidroksiapatit' in karakteristik pikleridir [126].

0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların FT IR sonuçlarına (Şekil 7.8) göre; 650-653 ve 3573-3717 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_L(\text{OH}^-)$ ve $\nu_s(\text{OH}^-)$ bantları ile hidroksiapatit fazı tespit edilmiştir. 1181-1200 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_{3,a}(\text{PO}_4^{3-})$ bandı ve hidroksiapatit ve apatit fazları tespit edilmiştir. 740-744 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_1(\text{H}_2\text{PO}_4^{2-})$ bandı ve apatit yapısı tespit edilmiştir. 1912-2225 ve 2318-2385 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_s(\text{P-H})$ bandı ile hidroksiapatit ve apatit yapısı belirlenmiştir. 958-969 ve 1034-1078 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ ve $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bantları ile hidroksiapatit, TCP ve apatit fazları tespit edilmiştir. 3736-3761 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu(\text{Ti-O})$ bandı ve anataz-TiO₂ fazı tespit edilmiştir. 668-670 ve 1004-1006 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\delta(\text{Ti-O})$ ve $\nu(\text{Ti-O})$ bantları ile TiO₂ fazı belirlenmiştir. 824-914 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu(\text{Ti-O-P})$ bandı ve TiP₂ fazı tespit edilmiştir.

0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların Şekil 7.8'de gösterilen FT IR grafiğine göre; artan kaplama süresi ile birlikte en belirgin değişiklik 958-969 ve 1034-1078 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarındaki fosfat grubuna ait $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ (pik no. 7) ve $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ (pik no. 9) bantlarının geçirgenlik değerlerinin değişimidir. Artan kaplama süresi ile birlikte geçirgenlik pikler gitgide daha geniş ve yayvan bir yapıda görünmektedir. Bu durumda 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda 5. dakikaya kadar artan kaplama süresi ile kaplama yapısındaki fosfat grubu gitgide azalırken, hidroksiapatit yapısının oluşmasına harcanmakta ve kaplama yapısındaki hidroksiapatit miktarı artmaktadır. Ayrıca 1912-2225, 2312-2385 ve 3567-3767 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarındaki sırasıyla $\nu_s(\text{P-H})$ (pik no. 14) ve $\nu_s(\text{OH}^-)$ (pik no. 17) bantlarına ait geçirgenlik değerleri özellikle 5. dakikada keskin pik

biçiminde görülerek, yapıdaki maksimum hidroksiapatit miktarını ifade etmektedir. Şekil 7.2’de verilen XRD sonuçlarına göre; 5 dakikalık kaplama süresine kadar artan kaplama süresi ile kaplama yapısında bulunan minör hidroksiapatit ve TCP fazlarının miktarlarının artan kaplama süresi arttığı FT IR sonuçları ile desteklenmiştir. XRD ve FT IR sonuçlarından da görüleceği üzere, 0,140 A/cm²’de üretilen kaplama için maksimum hidroksiapatit miktarı 5 dakikalık kaplamada gözlenmiştir.



Şekil 7.8: 0,140 A/cm² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumları.

Tablo 7.2: 0,140 A/cm² düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.

Pik No.	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bant Çeşidi	Bant Modu	Faz Yapısı
1	650-653	ν_L (OH ⁻)	O-H salınım ve deformasyon modu	HAp
2	668-670	δ (Ti -O)	Ti-O bükülüm titreşimi	TiO ₂
3	693-703	δ (CH ⁻)	C-H düzlem dışı eğilmesi	-
4	740-744	ν_1 (H ₂ PO ₄ ⁻²)	P-O-H düzlem dışı eğilmesi	Apatit
5	799-804	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	TiO _n
6	824-914	ν (Ti-O-P)	Ti-O-P titreşimi	TiP ₂
7	958-969	ν_1 (PO ₄ ⁻³)	P-O simetrik gerilmesi	HAp, TCP, Apatit
8	1004-1006	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	TiO ₂
9	1034-1078	ν_3 (PO ₄ ⁻³)	P-O gerilmesi	HAp, TCP, Apatit
10	1181-1200	$\nu_{3,a}$ (PO ₄ ⁻³)	P-O asimetrik gerilmesi	HAp, Apatit
11	1252-1255	ν_s (CH ₂ ⁻), ν_1 (H ₂ PO ₄ ⁻²)	OCP; O-CH ₂ -C simetrik halka gerilmesi Hidrolize fosfat alkoksit; P-O-H gerilmesi	TCP, Apatit
12	1466-1469	δ (CH ₂ ⁻)	C-H düzlem içi simetrik bükülümü	-

Tablo 7.2: Devam.

13	1705-1746	ν (-CO-OH)	C=O gerilmesi	-
14	1912-2225, 2318-2385	ν_s (P-H)	P-H gerilmesi	HAp, Apatit
15	2851-2895	ν_a (CH ₂ ⁻)	CH ₂ asimetrik gerilmesi; karbohidratların az miktarda katkısı söz konusudur	-
16	2917-2992	$\nu_{a,s}$ (CH ₃ ⁻)	CH ₃ asimetrik ya da simetrik gerilme; çift bat yapısı	-
17	3567-3717	ν_s (OH ⁻)	Gliserofosfatın OH ⁻ gruplarına moleküler bağlı hidrojen O-H gerilmesi	HAp
18	3736-3761	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	Anataz TiO ₂

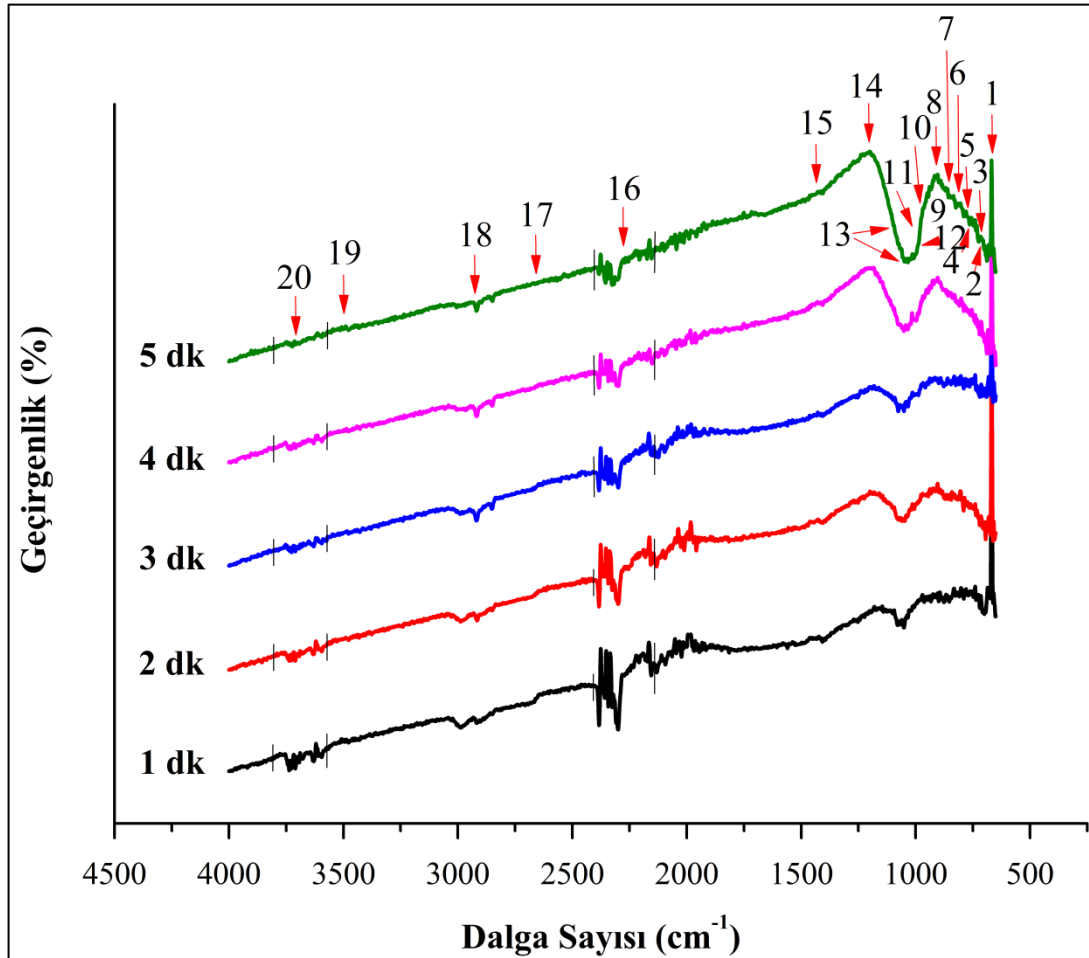
0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik PEO yapılarıdaki dalga sayıları (cm⁻¹), bant çeşitleri, bant modları ve muhtemel faz yapıları; hidroksiapatit' in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı, hidroksil bandı ve P-H bandı; TCP' nin fosfat bandı ve hidrojen fosfat bandı; apatit' in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı ve P-H bandı; TiO₂ için Ti-O bandı; TiP₂ için Ti-O-P bandı; karbonat bandı; asetat yapısı için C-H ve C=O monomer bantları şeklinde Tablo 7.3'te verilmiştir [113]-[125].

PEO kaplamaların yapısındaki hidroksiapatit varlığının ilk belirtisi 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki geniş FTIR bandıdır. Ayrıca 3570 cm⁻¹ civarındaki pikler stokiyometrik hidroksiapatit' in karakteristik pikleridir [126].

0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların FT IR sonuçlarına (Şekil 7.9) göre; 650-653 ve 3554-3741 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_L(\text{OH})$ ve $\nu_s(\text{OH})$ bantları ile hidroksiapatit fazı tespit edilmiştir. 1922-2164, 2300-2383 ve 1181-1200 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_s(\text{P-H})$ ve $\nu_{3,a}(\text{PO}_4^{-3})$ bantları ile hidroksiapatit ve apatit fazları tespit edilmiştir. 713-718 ve 740-742 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_1(\text{HPO}_4^{-2})$ ve $\nu_1(\text{HPO}_4^{-2})$ bantları ile apatit yapısı tespit edilmiştir. 959-968 ve 1034-1078 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$ ve $\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$ bantları ile hidroksiapatit, TCP ve apatit fazları tespit edilmiştir. 3744-3756 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu(\text{Ti-O})$ bandı ve anataz-TiO₂ fazı tespit edilmiştir. 668 ve 1004-1016 cm⁻¹ dalga sayılarında sırasıyla $\delta(\text{Ti-O})$ ve $\nu(\text{Ti-O})$ bantları ile TiO₂ fazı belirlenmiştir. 832-862 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu(\text{Ti-O-P})$ bandı ve TiP₂ fazı tespit edilmiştir.

0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların Şekil 7.9'da gösterilen FT IR grafiğine göre; artan kaplama süresi ile birlikte en belirgin değişiklik 959-968 ve 1034-1078 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarındaki fosfat gruplarına ait $\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$ (pik no. 10) ve $\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$ (pik no. 13) bantlarının geçirgenlik değerlerinin değişimidir. Artan kaplama süresi ile birlikte 4. dakikaya kadar geçirgenlik pikleri gitgide daha geniş ve yayvan bir yapıda görünmektedir. Bu durumda 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda 4. dakikaya kadar artan kaplama süresi ile kaplama yapısındaki fosfat grubu gitgide azalırken, hidroksiapatit yapısının oluşmasına harcanmakta ve kaplama yapısındaki hidroksiapatit miktarı artmaktadır. Fakat 5. dakikada geçirgenlik değeri artıp, geçirgenlik piki daralmaya başlıyor. Bu durumda kaplama yapısındaki hidroksiapatit fazı bozulmakta ve fosfat grubuna ait

geçirgenlik değeri tekrar artmaktadır. Şekil 7.3’de verilen XRD sonuçlarına göre; 4 dakikalık kaplama süresine kadar artan kaplama süresi ile kaplama yapısında bulunan minör hidroksiapatit ve TCP fazlarının miktarlarının arttığı fakat 5 dakikalık kaplamada hidroksiapatit ve TCP fazlarının miktarlarının azaldığı FT IR sonuçları ile desteklenmiştir. 3744-3756 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki Ti-O grubuna ait $\nu(\text{Ti-O})$ (pik no. 20) bandının geçirgenliği artan kaplama süresi ile birlikte yok olmaktadır. Bu durumda XRD sonuçlarından da görüleceği üzere; anataz fazı artan kaplama süresi ile birlikte kararlı faz olan rutil fazına dönüşmektedir. FT IR sonuçları da artan kaplama süresi ile birlikte yapıdaki anataz fazına ait geçirgenlik pikindeki yok oluşla anatazın yapıdan yok olup, XRD sonuçlarından da görüleceği üzere, rutil fazına dönüştüğünü kanıtlamaktadır.



Şekil 7.9: 0,335 A/cm^2 ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumları.

Tablo 7.3: 0,335 A/cm² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.

Pik No.	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bant Çeşidi	Bant Modu	Faz Yapısı
1	650-653	ν_L (OH ⁻)	O-H salınım ve deformasyon modu	HAp
2	668-670	δ (Ti -O)	Ti-O bükülüm titreşimi	TiO ₂
3	690-697	δ (CH ⁻)	C-H düzlem dışı eğilmesi	-
4	713-718	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	Apatit
5	740-742	ν_1 (H ₂ PO ₄ ⁻²)	P-O-H düzlem dışı eğilmesi	Apatit
6	802-804	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	TiO _n
7	832-862	ν (Ti-O-P)	Ti-O-P titreşimi	TiP ₂
8	871-878	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	TCP, apatit
9	949-963	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	HAp, apatit
10	959-968	ν_1 (PO ₄ ⁻³)	P-O simetrik gerilmesi	HAp, TCP, Apatit
11	996	δ (CH ⁻)	C-H düzlem içi eğilmesi	-
12	1004-1016	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	TiO ₂
13	1034-1078	ν_3 (PO ₄ ⁻³)	P-O gerilmesi	HAp, TCP, Apatit

Tablo 7.3: Devam.

14	1191-1200	$\nu_{3,a}(\text{PO}_4^{-3})$	P-O asimetrik gerilmesi	HAp, Apatit
15	1404-1407	(-CO-OH)	Monodentat asetatın C-O gerilmesiyle düzlem içi O-H bükülümü	-
16	1922-2164, 2300-2383	$\nu_s(\text{P-H})$	P-H gerilmesi	HAp, Apatit
17	2846-2850	$\nu_s(\text{CH}_2^-)$	CH_2 asimetrik gerilmesi; karbohidratların az miktarda katkısı söz konusudur	-
18	2912-2988	$\nu_s(\text{CH}_3^-)$	CH_3 asimetrik ya da simetrik gerilme; çift bat yapısı	-
19	3554-3741	$\nu_s(\text{OH}^-)$	Gliserofosfatın OH^- gruplarına moleküler bağlı hidrojen O-H gerilmesi	HAp
20	3744-3756	$\nu(\text{Ti-O})$	Ti-O gerilim titreşimi	Anataz TiO_2

0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik PEO yapılarıdaki dalga sayıları (cm⁻¹), bant çeşitleri, bant modları ve muhtemel faz yapıları; hidroksiapatit' in fosfat bandı, hidroksil bandı, P-H bandı; TCP' nin fosfat bandı; perovskit-kalsiyum titanat' ın Ti-O bandı; apatit' in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı ve P-H bandı; TiO₂ için Ti-O bandı; TiP₂ için Ti-O-P bandı; karbonat bandı; asetat yapısı için C-H ve C=O monomer bantları şeklinde Tablo 7.4'te verilmiştir [113]-[125].

PEO kaplamaların yapısındaki hidroksiapatit varlığının ilk belirtisi 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki geniş FT IR bandıdır. Ayrıca 3570 cm⁻¹ civarındaki pikler stokiometrik hidroksiapatit' in karakteristik pikleridir [126].

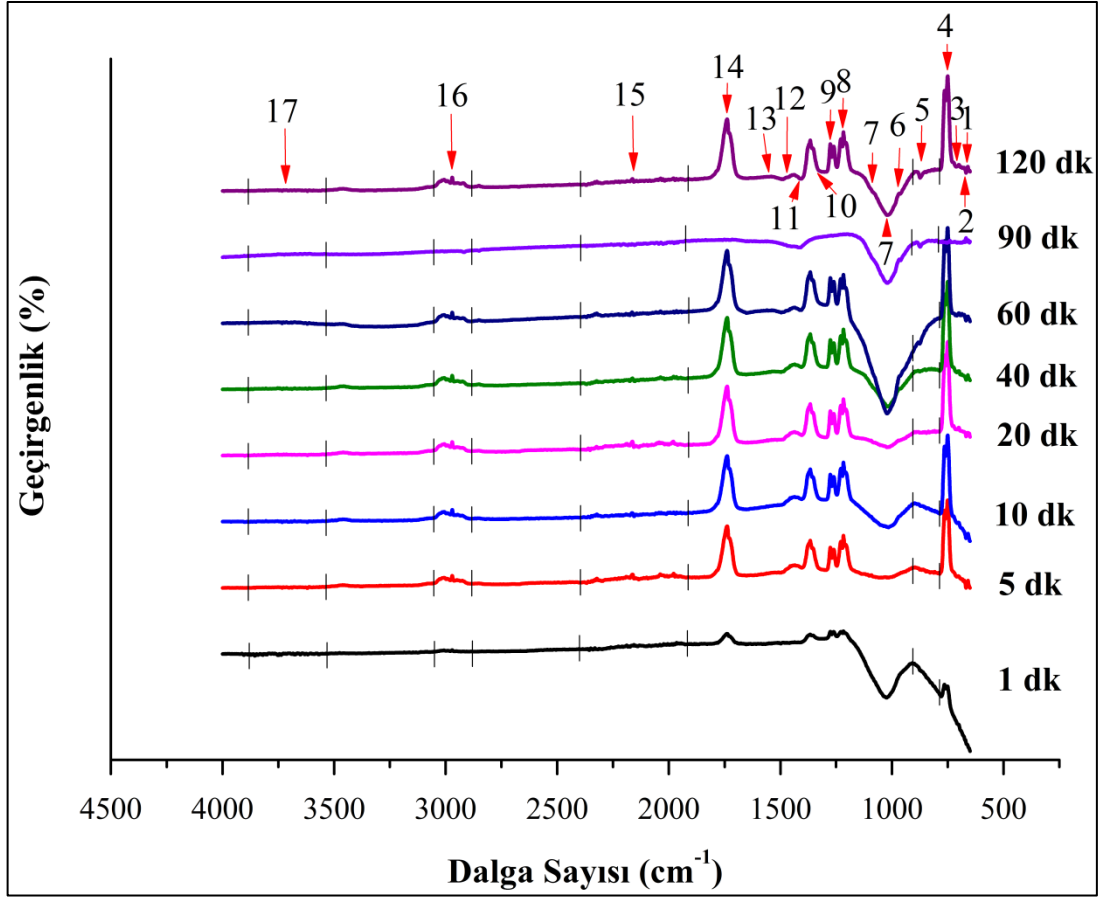
0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların FT IR sonuçlarına göre (Şekil 7.10); hidroksiapatit ve apatit fazları; 650-653 cm⁻¹ dalga sayı aralığında hidroksil $\nu_L(\text{OH})$ bandı 958-969 cm⁻¹, 1025-1050 cm⁻¹ ve 1182-1185 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarında fosfat grubuna ait $\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$ ve $\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$ bantları, 760-767 cm⁻¹, 1414-1420 cm⁻¹ ve 1508-1518 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarında karbonat $\nu_4(\text{CO}_3^{-2})$ ve $\nu_3(\text{CO}_3^{-2})$ bantları, 1280-1283 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bandının bükme modu (δ) ve 3570-3853 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında O-H bandının gerilim modundaki (ν_s) geniş bant yapısı; PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrum sonuçlarını desteklemektedir. Apatit ve hidroksiapatit yapısında; 958-969 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında $\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$ bandında P-O simetrik gerilim titreşim modundaki bozunumu, 1025-1050 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında $\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$ bandında P-O gerilim modundaki bozunumu, 1182-1185 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında fosfat' ın $\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$ bandında P-O asimetrik bükme modundaki bozunumu, 710-718 cm⁻¹, 1212-1235 cm⁻¹ ve 1249-1250 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarında hidrojen fosfatın $\nu_3(\text{HPO}_4^{-2})$ gerilim modu gelişimi FT IR spektrum sonuçlarında açıkça gösterilmektedir.

PEO kaplamaların FT IR spektrum sonuçlarındaki bükme modları; TiO₂ oluşumunda 668-670 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Ti-O bant titreşimi, TiO₂ ve CaTiO₃ oluşumunda 1314-1317 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Ti-O bant titreşimi ve TiP₂ oluşumunda 800-910 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Ti-O-P bant titreşimi olarak belirlenmiştir. PEO kaplamaların FT IR spektrum sonuçlarına göre; 1283 ve 1732 cm⁻¹ dalga sayılarında iki bandın düzenlenmesi monodentat asetat yapısındaki asetat anyonu $\nu(\text{COO}^-)$ titreşimlerine katkıda bulunur. 2903 ile 3060 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında bantlar, organik bileşenlerdeki CH₂ asimetrik gerilim titreşimine karşılık

gelir. Apatit yapısı oluşumundaki bandın P-H gerilim modları 1915 ile 2382 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır [42].

PEO kaplamaların yapısında bulunan anataz, rutil ve perovskit-kalsiyum titanat fazlarının varlığı 668-670 cm^{-1} ve 1314-1317 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarındaki Ti-O titreşim bantlarının varlığından teyit edilmektedir. 800-910 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki Ti-O-P titreşim bantları yapıdaki TiP_2 fazının varlığını göstermektedir. XRD sonuçlarında da görüldüğü üzere, PEO kaplamaların yapısındaki (PO_4^{3-}) yapısına karşılık gelen pikler tri-kalsiyum fosfat (TCP) fazının varlığını desteklemektedir. 1025-1050 cm^{-1} dalga sayısı aralığında P-O gerilim modu $\nu_3(\text{PO}_4^3)$ ve 3570 cm^{-1} dalga sayısındaki gerilim modu, $\nu_s(\text{OH}^-)$, hidroksiapatit fazının piklerini göstermektedir [42].

Literatürde belirtildiği üzere, FT IR spektrumundaki geniş pikler kaplama yapısındaki amorf fazların varlığına işaret etmektedir. Bu nedenle OH^- gruplarının keskin FT IR pikleri kristalin hidroksiapatit fazının varlığına karşılık gelmektedir [127]. 958-969 ve 1025-1050 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki geniş pikler (pik no 6 ve 7), literatürde de desteklendiği üzere, yapıdaki amorf hidroksiapatit fazının varlığını kanıtlamaktadır. Düşük kaplama sürelerinde kaplama yapısında titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı fazların oluşumu gerçekleşmesine rağmen, kristalleşme için yeterli sürenin olmaması ve kaplama yüzeyinin elektrolit tarafından hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde hidroksiapatit ve kalsiyum apatit bazlı fazlar yapıda amorf halde kalmışlardır. Artan kaplama süresi ile birlikte daha fazla miktarda anyonik ve katyonik iyonlar mikro deşarj kanallarında reaksiyona girer ve yüzeydeki birikmenin etkisiyle, yüzeyin altında kalan iç tabakadaki fazlar proses esnasındaki yüksek basınç ve yüksek sıcaklıktan kaynaklı sinterleme etkisi ile kristalleşmektedirler. Bu nedenle yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların yapısında oluşturulan fazlar yüksek miktarda kristalin yapıdadırlar. FT IR analizinin bir sonucu olarak; yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için maksimum amorf hidroksiapatit miktarı 958-969 ile 1025-1050 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki geniş piklerde 5 dakikada üretilen kaplamada gözlenirken, XRD sonuçlarından da görüldüğü üzere (Şekil 7.4) maksimum kristalin hidroksiapatit miktarı yaklaşık 31.5° ile 33° deki keskin piklerde 90 dakikada üretilen kaplamada gözlenmektedir. Ayrıca, 120 dakikalık kaplamada pikler keskinleşip, hidroksiapatit bozunmakta ve geçirgenlik artmaktadır. Bu nedenle, yapıdaki fosfat grubunun miktarı artmaktadır.



Şekil 7.10: 0,123 A/cm² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumları.

Tablo 7.4: 0,123 A/cm² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.

Pik No.	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bant Çeşidi	Bant Modu	Faz Yapısı
1	650-653	ν_L (OH ⁻)	O-H salınım ve deformasyon modu	HAp
2	668-670	δ (Ti-O)	Ti-O bükülüm titreşimi	TiO ₂
3	710-718	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	Apatit
4	760-767	ν_4 (CO ₃ ⁻²)	C-O gerilmesi	-
5	800-910	ν (Ti-O-P)	Ti-O-P titreşimi	TiP ₂
6	958-970	ν_1 (PO ₄ ⁻³)	P-O simetrik gerilmesi	HAp, TCP
7	1025-1050	ν_3 (PO ₄ ⁻³)	P-O gerilmesi	HAp, TCP, Apatit
8	1182-1185	ν_3 (PO ₄ ⁻³)	P-O asimetrik gerilmesi	HAp, Apatit
9	1212-1240-1250	ν_1 (HPO ₄ ⁻²)	P-O-H gerilmesi	Apatit
10	1280-1283	δ (OH ⁻), ν (COO ⁻)	O-H eğilme titreşimi COO ⁻ monodentat asetatin titreşimi.	-
11	1314-1317	ν (Ti-O)	Ti-O titreşimi	TiO ₂ , CaTiO ₃
12	1414-1420	ν_3 (CO ₃ ⁻²)	C-O gerilmesi	

Tablo 7.4: Devam.

13	1508-1518	$\nu_3 (\text{CO}_3^{-2})$	C-O gerilmesi	-
14	1732	$\nu (\text{COO}^-)$	COO^- monodentat asetatın titreşimi.	-
15	1915-2382	$\nu_s (\text{P-H})$	P-H gerilmesi	HAp, Apatit
16	2903-3060	$\nu_s (\text{CH}_2^-)$	CH_2 asimetric gerilmesi; karbohidratların az miktarda katkısı söz konusudur.	-
17	3570-3853	$\nu_s (\text{OH}^-)$	Gliserofosfatın OH^- gruplarına moleküler bağlı hidrojen O-H gerilmesi	HAp

7.4. Kaplama Kinetiği ve Kalınlıkları

PEO yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) ve farklı akım yoğunluklarında ($0,123 \text{ A/cm}^2$, $0,140 \text{ A/cm}^2$ ve $0,335 \text{ A/cm}^2$) üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı kaplamaların kalınlıklarının akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile değişimi Şekil 7.11’de gösterilmektedir. Şekil 7.12’de yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) ve $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların kalınlıklarının kaplama süresi ile değişimi gösterilmektedir.

PEO prosesinde; uygulanan voltaj, akım yoğunluğu ve kaplama süresi gibi kaplama parametreleri arttıkça genellikle kaplama kalınlığı artar. Akım yoğunluğu ve kaplama süresinin arttırılmasına bağlı olarak kaplamaların ortalama oluşum hızları (lineer hızları) artar. Düşük kaplama süreleri ve $0,123 \text{ A/cm}^2$, $0,140 \text{ A/cm}^2$ ve $0,335 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların ortalama oluşum hızları sırasıyla $1,95 \text{ } \mu\text{m/dk}$, $2,78 \text{ } \mu\text{m/dk}$ ve $3,20 \text{ } \mu\text{m/dk}$ olarak ölçülmüştür. Yüksek kaplama süreleri ve $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların ortalama oluşum hızları $0,40 \text{ } \mu\text{m/dk}$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre; kaplama oluşumu üzerinde uygulanan voltajın etkisinin kaplama süresine kıyasla daha etkin olduğu ifade edilebilir.

PEO prosesinde elektrolit içerisine daldırılan numuneye oldukça düşük anodik potansiyel uygulandığında metal/elektrolit ara yüzeyinde dielektrik pasif oksit filmi oluşur. İlk aşamada, düşük iletkenlik bölgesindeki dielektrik kararlılığın kaybedilmesinin neticesinde oksit tabakasının içerisinde mikro deşarj kanalları oluşur. Bu durumda, küçük parıldayan kıvılcımların oksit film yüzeyi boyunca hızlı bir şekilde hareket ettiği gözlenir. Mikro deşarj kanalları içerisindeki sıcaklık proses boyunca oluşan elektron çarpışmaları tarafından 800 ila 10000 K arasında değişmektedir. Proses esnasında güçlü elektrik alan varlığından dolayı elektrolit içerisindeki anyonik bileşimler kanal içerisine çekilir. Eş zamanlı olarak, yüksek sıcaklıktan dolayı altlık Ti6Al4V alaşımındaki Ti metali eriyerek altlıktan dışarı çıkar ve mikro deşarj kanalları içerisine girer. Böylece, bu işlem neticesinde plazma kanalları oluşur. İkinci aşamada, plazma kanalları içerisinde plazma kimyasal reaksiyonları oluşur. Plazma kanallarındaki plazma kimyasal reaksiyonlarından dolayı basınç artar. Plazma kanalları bu basınç artışını dengelemek için genişler.

Aynı zamanda, elektrik alanının varlığından dolayı zıt yüklü iyonların ayrılması meydana gelir. Katyonlar, elektrostatik kuvvetler tarafından kanallardan dışarı çıkarılarak elektrolit içerisine itilir. Son aşamada, mikro deşarj kanalları soğur ve reaksiyon ürünleri deşarj kanal duvarlarına çöker. Bu işlem çok sayıda farklı bölgelerde tekrar ederek kaplama kalınlığında artışa neden olur [39]-[41]. PEO prosesi esnasında mikro deşarj kanallarındaki plazma kimyasal reaksiyonları, oksit kaplamaların kalınlıklarında artışa katkıda bulunmaktadır.

Mikro deşarj kanallarındaki yüksek şiddetteki mikro kıvılcımlar yüzeyde çok kalın oksit filmler üretirler. PEO prosesi boyunca kıvılcımların şiddeti arttıkça, çoğu anodik ve katodik iyonlar mikro deşarj kanallarına girerler. Bu nedenle yüzeydeki reaksiyonların artmasına bağlı olarak çok daha kalın oksit tabakalar üretilir. Ayrıca PEO prosesi boyunca yüksek bir enerji açığa çıkar. Kıvılcım deşarj şiddetinin artmasına yardım eden yüksek şiddetli bu enerji kaplamaların hızlı büyümesini sağlar [128], [129].

Düşük kaplama sürelerinde ve farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların oluşum hızları büyük ve kaplama kalınlığı artan zamanla birlikte lineer olarak arttığı için, düşük kaplama sürelerinde PEO prosesi reaksiyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Benzer biçimde yüksek kaplama sürelerinde ve tek akım yoğunluk değerinde üretilen PEO kaplamaların oluşum hızları özellikle 20. dakikaya kadar olan düşük kaplama sürelerinde yüksek iken, 20. dakikadan itibaren artan kaplama sürelerinde kaplamaların ortalama oluşum hızı azalmaktadır. Bu durumda PEO prosesi ile üretilen kaplamalarda, uygulanan potansiyel ve akım yoğunluğu sabit kalmak şartıyla, yüksek kaplama sürelerinde kinetik bariyer söz konusudur ve bu da artan kaplama süresi ile birlikte kaplama kalınlığındaki ortalama oluşum hızını yavaşlamaktadır. Kaplama kalınlığı-kaplama süresi grafiğinde azalan bir şekilde parabolik olarak artmaktadır ve buna bağlı olarak yüksek kaplama sürelerinde, kinetik bariyer etkisinden dolayı, difüzyon yavaşladığı için PEO prosesi yavaş olan basamak kontrolünde, yani PEO prosesi difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalarda mixed kontrol söz konusudur.

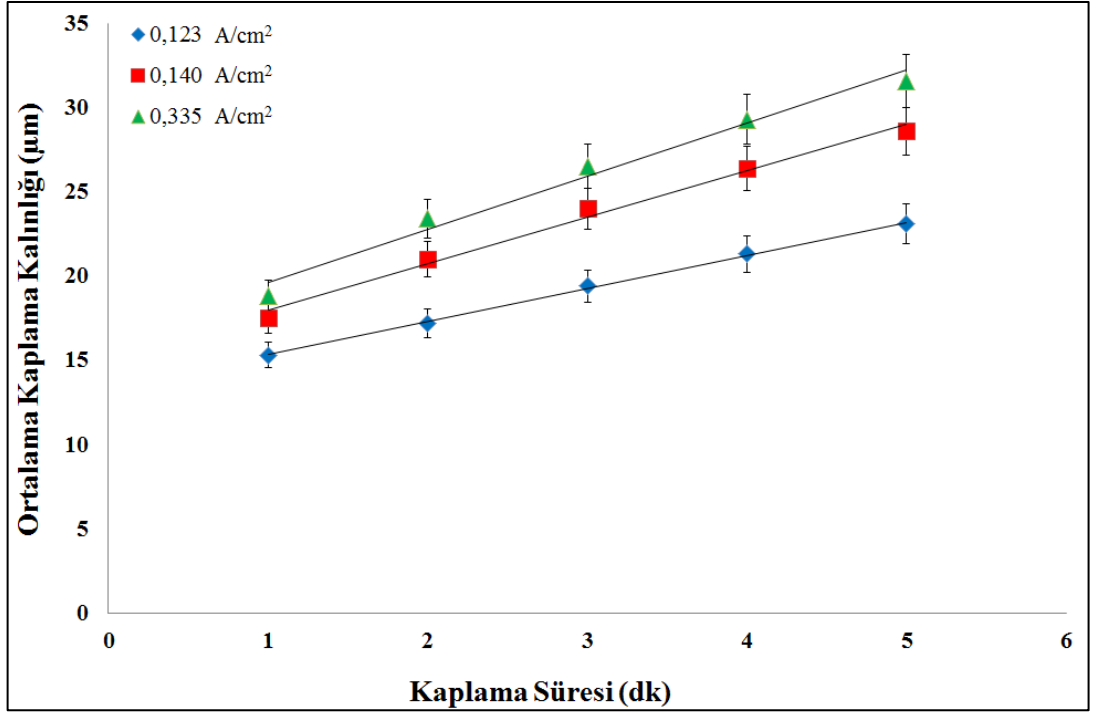
Literatürde PEO yöntemi kullanılarak Al metali üzerine yapılan bazı çalışmalarda da benzer sonuçlar görülmüştür [130], [131]. Buradan elde edilen sonuçlarda tek akım yoğunluk değerinde 40 dakikaya kadar olan sürelerde, kaplama kalınlık artışı artan süreyle birlikte lineer olarak değişirken, 40 dakikadan itibaren

artan süreyle kaplama kalınlığı azalan biçimde parabolik olarak artmaktadır [130]. Ayrıca farklı akım yoğunluk değerlerinde (0,18, 0,38 ve 0,75 A/cm²); artan akım yoğunluğuyla, parabolik kaplama kalınlık değişimi daha kısa kaplama sürelerinde gerçekleşmektedir [131].

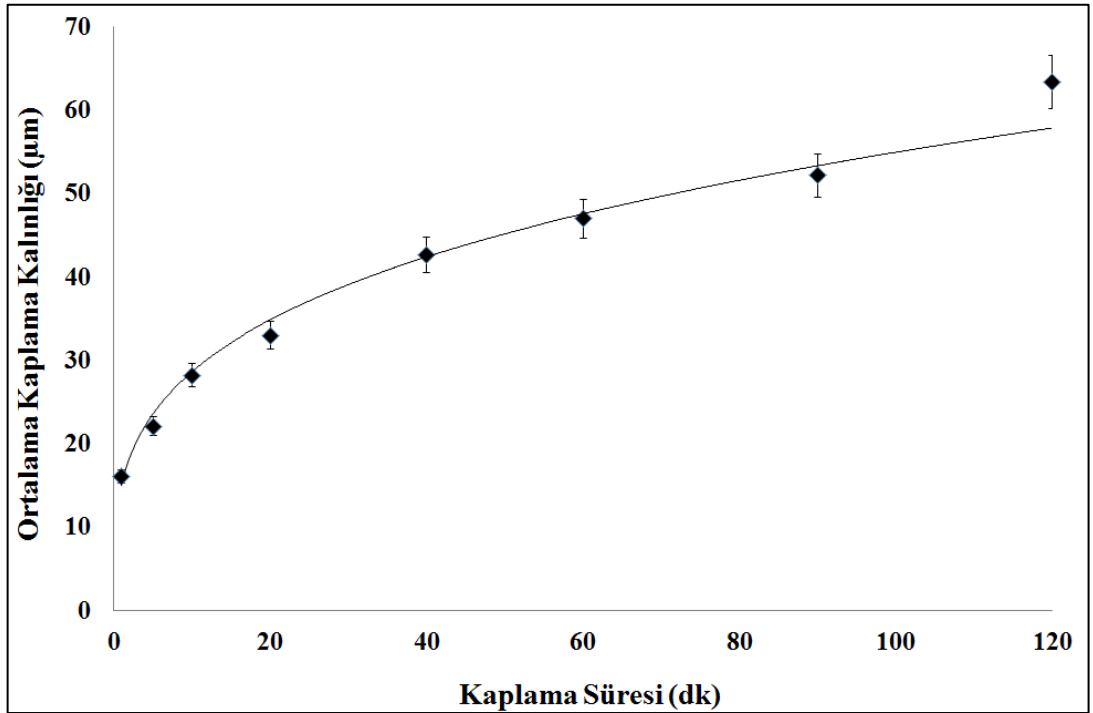
PEO kaplama prosesinde ilk lineer bölgenin süresi artan akım yoğunluğuyla azalmaktadır. PEO kaplamaların tabaka oluşumunun lineer kinetiği Sundararajan ve Rama Krishna ile Yerokhin ve ark. tarafından literatürde belirtilmiştir [132], [133]. oksit tabakasının büyümesi düşünüldüğünde, Sundararajan ve ark. kaplama kalınlığındaki reaksiyon ve difüzyon kontrollü bu durumun, büyüme mekanizmasına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir [132], [134]. PEO kaplama prosesinin sonucu, ergiyik metal deşarj kanallarının dışına akarak oksitlenir. PEO prosesi esnasında deşarj kanallarından dışarı atılan metal oksit yüzey-elektrolit ara yüzeyinde hızlı bir şekilde katılaşarak, yoğunlaşmış kaplama yapısına katkıda bulunarak krater yapısına benzer bir yüzey oluşmasına neden olur (Şekil 7.13, Şekil 7.14, Şekil 7.15 ve Şekil 7.16). Bu nedenle, tabaka oluşumu ara yüzey kontrollü olduğu sürece veya kıvılcım, metal yüzeyine ulaştığı sürece büyüme veya oluşum hızı lineer olarak değişir [132] ve proses reaksiyon kontrollü olarak gerçekleşir. Kaplama süresinin bir fonksiyonu olarak tabaka kalınlığının lineer değişim eğimi pozitif akım yoğunluğuyla ifade edilir. Bu pozitif eğim, düşük kaplama süreleri için Şekil 7.11’de ve yüksek kaplama süreleri için Şekil 7.12’de (< 20 dk) hesaplanarak görülmüştür.

PEO prosesinin ikinci parabolik kaplama kalınlığı artış bölgesinde; altlık metal bölgesinden gelen pozitif yüklü katyonik iyonlar kaplama bölgesine difüz ederken, elektrolitten gelen negatif yüklü anyonik bileşimler altlık metal bölgesine difüz ederler. Karşılıklı birbirlerine difüz eden anyonik ve katyonik iyonlar elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle bir araya gelerek, ilk aşamada oluşan mikro deşarj kanallarında reaksiyona girerler. Bu nedenle kinetik bariyer etkisinden dolayı, kaplama büyüme hızı artan kaplama süresiyle parabolik olarak azalan biçimde artmakta ve proses yüksek kaplama sürelerinde (> 20 dk) difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.

Sonuç olarak; farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar reaksiyon kontrollü iken, tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalarda büyüme prosesi reaksiyon ve difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için 20. dakikaya kadar olan sürede kaplamalar reaksiyon kontrollü iken, 20. dakikadan itibaren artan kaplama sürelerinde difüzyon kontrollü olarak devam etmektedir.



Şekil 7.11: PEO yöntemiyle düşük kaplama süreleri ve farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların ortalama kalınlıklarının kaplama süresi ve akım yoğunluğu ile değişimi.



Şekil 7.12: PEO yöntemiyle yüksek kaplama süreleri ve tek akım yoğunluğunda (0,123 A/cm²) üretilen kaplamaların ortalama kalınlıklarının kaplama süresi ile değişimi.

7.5. Kaplamaların Yüzey ve Kesit Alan Mikro Yapı Karakterizasyonu (SEM)

7.5.1. Kaplamaların Yüzey Morfolojisi

PEO yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik kaplamaların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7.13, Şekil 7.14 ve Şekil 7.15 sırasıyla 0,123 A/cm², 0,140 A/cm² ve 0,335 A/cm² akım yoğunluklarında ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamalara ait yüzey SEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 7.16 yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) ve 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamalara ait yüzey SEM fotoğraflarını göstermektedir.

PEO prosesinde kaplama yüzeyinde görünen gözenekler, “mikrodeşarj kanalları” olarak adlandırılır. PEO prosesi boyunca artan kaplama süresi ve akım yoğunluğuyla, kaplama yüzeyindeki mikrodeşarj kanallarının boyutları büyürken, sayıları azalmaktadır. Düşük kaplama sürelerinde ve farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamalarda, mikrodeşarj kanalları kaplama yüzeylerinde homojen olarak dağılmıştır. Yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için, 10. dakikaya kadar üretilen kaplamalar için, mikrodeşarj kanalları yüzey üzerinde homojen olarak dağılırken, artan kaplama süresi ile yüzey üzerinde dağınık ve rastgele olarak dağılırlar. Genellikle PEO kaplamalarda metalin üzerindeki yaklaşık 1 µm’lik kalın bariyer tabakasının varlığından dolayı gözenekler ve mikrodeşarj kanalları, metale ulaşamazlar [135].

PEO prosesinde mikrodeşarj kanalları içerisindeki mikro kıvılcımlar, dielektrik kırılmadan dolayı anodik oksit filmdeki zayıf kenarlarda oluşmaya başlarlar. Galvanostatik anodizasyon şartları altında PEO sistemi üzerinden yüksek anodik voltaj geçtiği için, mikrodeşarj kanallarındaki şiddet artışı, sayılarının azalmasına neden olur [136]. Bu nedenle, PEO prosesi boyunca mikrodeşarj kanallarının varlığından dolayı, PEO kaplamaların yüzeyleri oldukça gözenekli ve pürüzlü yapıdadırlar. PEO prosesinde uygulanan voltaj, bariyer tabakasının kırılması için gereken değeri aştığında, kaplama yüzeyinde çok sayıda görünür kıvılcımlar gözlenir. PEO prosesi boyunca bir kıvılcım söndükten sonra, ergiyik malzemenin püskürtülmesiyle yüzeyde tıpkı bir krater yapısı gibi delik yapısı meydana gelir

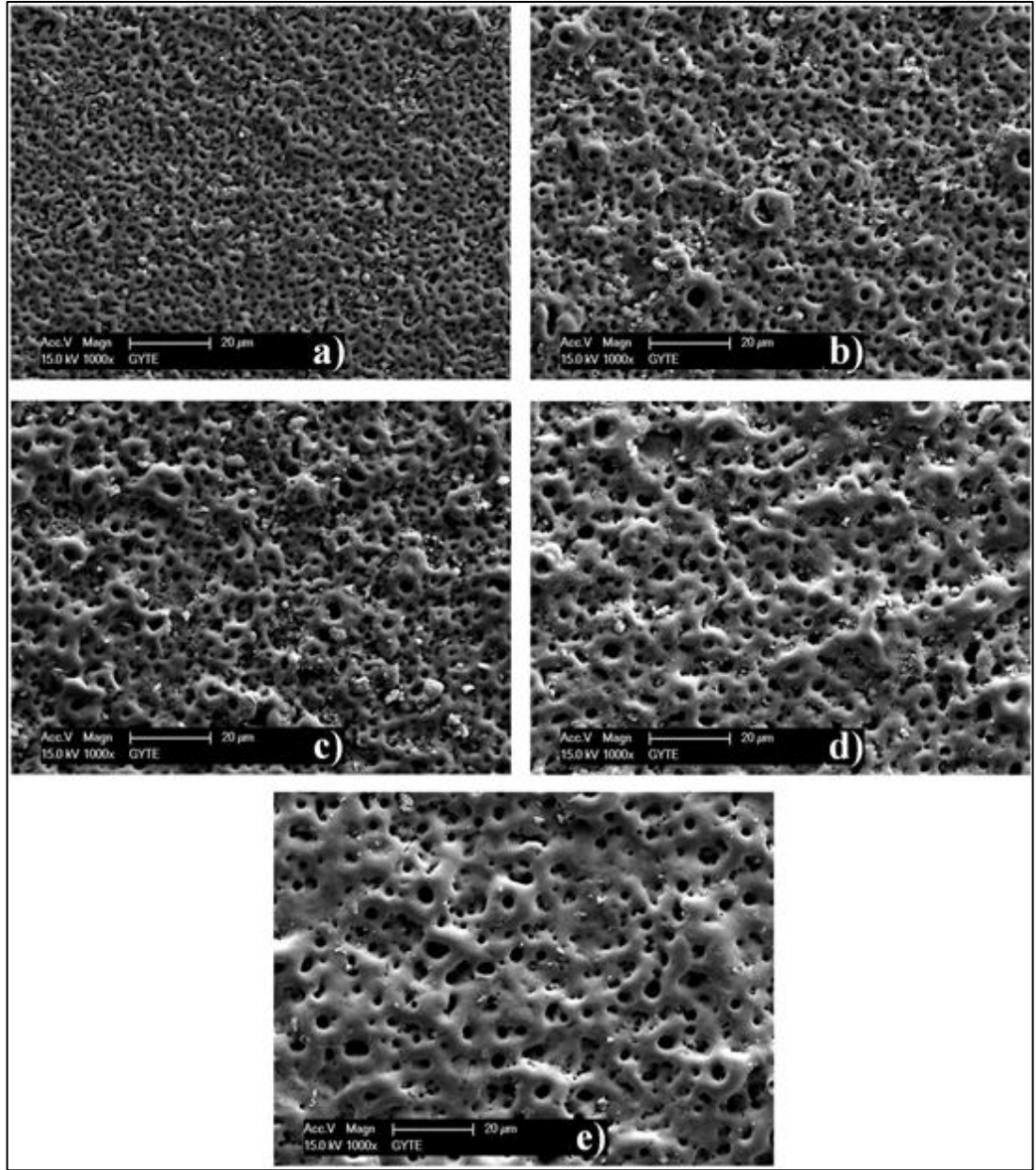
[137]. Bu nedenle, mikro deşarj kanallarındaki yüksek sıcaklık ve yüksek basınç PEO kaplama yüzeyinde gözenekli ve pürüzlü bir yüzeyin oluşmasına neden olur [138].

Mikro deşarj kanallarının oluşumu ve şiddeti; uygulanan voltaj, akım ve kaplama süresi gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere (Şekil 7.13, Şekil 7.14, Şekil 7.15 ve Şekil 7.16), genellikle artan kaplama süresi ve akım yoğunlukları ile yüzey pürüzlülüğü, gözenek boyutu ve çatlak boyutu artar. Yüksek kaplama süreleri ve uygulanan yüksek voltajlarda dielektrik kararlılığın bir sonucu olarak düşük elektrik akımı uygulandığı için, gözeneklerin boyutu artar [40], [41]. PEO prosesi boyunca titanyum yüzeyinde oluşan iç kıvılcımlar, sinterlenmiş malzemede hapsolmuş küresel gaz kabarcıkları olan ve tıpkı sinterlenmiş seramiğin oluşumu gibi gözenekli görünen kaplamaları oluşturur. Film büyümesinde oksijen kabarcıklarının hapsolması ve filmin homojen olmayan biçimde büyümesi, seramik kaplamaların aşırı derecede gözenekli olmasına yol açar. Mikro kıvılcım bölgesinde anlık sıcaklığın birkaç bin dereceye çıkabileceği hesaplanmıştır. Fakat ergimiş oksidin çevresindeki elektrolitin sıcaklığı ergimiş okside kıyasla nispeten daha soğuktur. Bu yüzden PEO prosesi boyunca mikro deşarj kanallarının kenarlarında bölgesel olarak termal çatlaklar ve çekme boşlukları meydana gelmektedir [139]. PEO prosesinde ergiyik oksit, soğutucu olarak görev yapan elektrolit tarafından hızlı bir şekilde katılaştırıldığı için, deşarj kanallarındaki termal gerilimlerin etkisi ile kaplama yüzeyinde mikro çatlaklar oluşur [140]. Şekil 7.16'dan da görüldüğü üzere, kaplama yüzeyindeki mikro çatlaklar özellikle yüksek sürelerde gözlenmiş ve artan kaplama süresi ile gittikçe büyümüşlerdir. Ayrıca, gözeneklerin sayısındaki azalma PEO prosesi süresince mikro deşarj kanalları içerisindeki basıncın, gözenek boyunun artmasına bağlı olarak, azalmasından kaynaklanmaktadır [43].

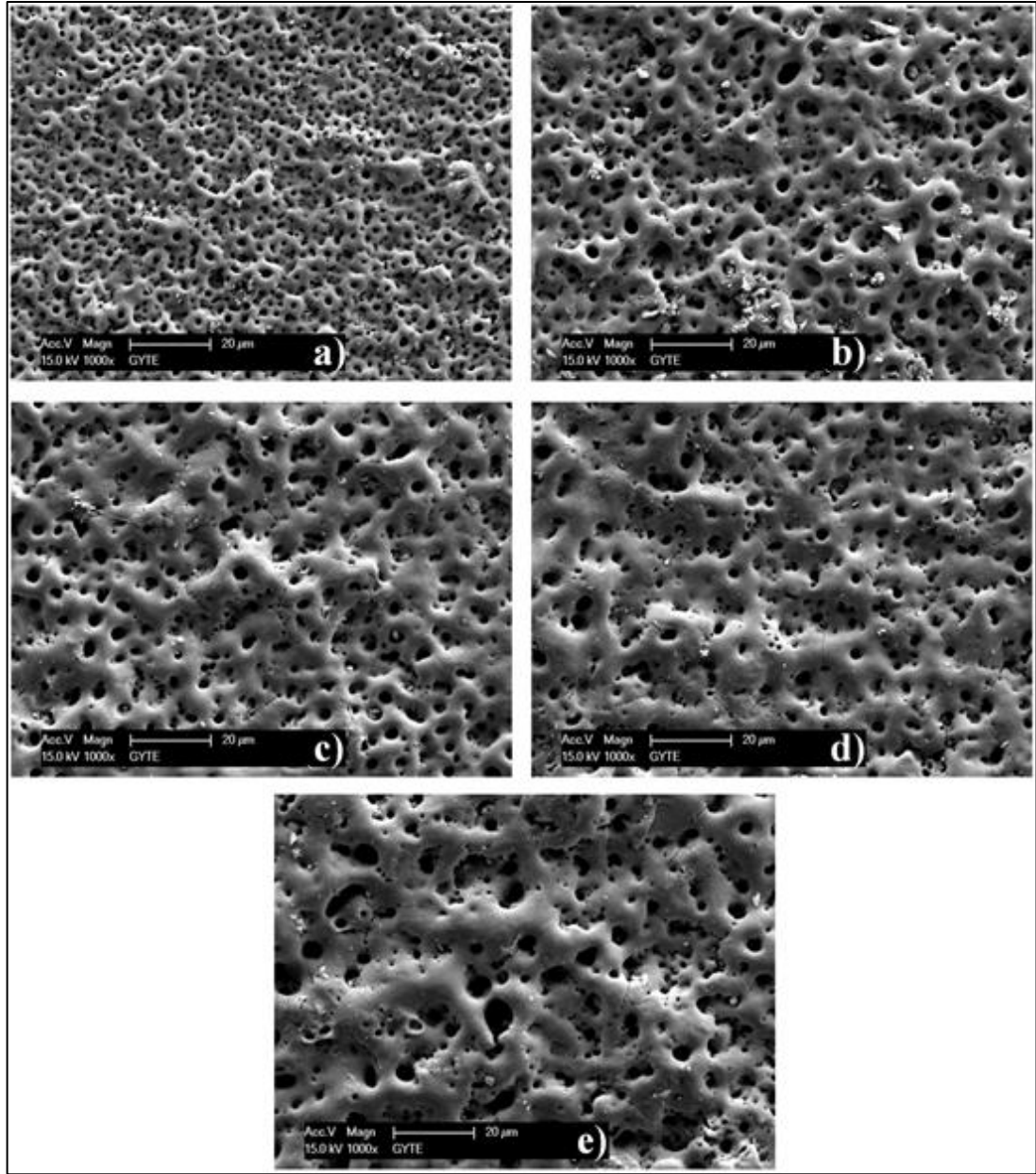
PEO prosesi boyunca elektrolit tarafından nano saniyelerde meydana gelen kaplama yüzeyindeki hızlı katılaşmadan dolayı, PEO prosesinin doğası gereği kaplama yüzeyinde oluşan titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı fazlar, yüzeydeki hızlı katılaşma eğiliminden dolayı, kristal form oluşturamayıp, dış tabaka yüzeyinde çoğunlukla amorf yapıda kalırlar. XRD, XPS, FT IR ve EDX sonuçlarından da görüleceği üzere, yüzeyde oluşan amorf ve kristal haldeki titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit fazlarının varlığı açıkça görülmektedir. Bütün bu sonuçlar baz alınarak düşük kaplama sürelerinde kaplama yüzeyindeki titanyum

oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit fazlarının çoğunlukla kristalleşemeyip, amorf halde bulunduğu ifade edilebilir. Fakat artan kaplama süresi ve akım yoğunluk değerleri ile PEO prosesinin sinterleme etkisinden dolayı, altlık metale yakın iç tabaka kaplama bölgelerinde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartları altında titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı fazları amorf halden kristal hale dönüşmekte ve kaplamanın iç tabakaları çoğunlukla kristalin halde bulunmaktadır. Yani, proses boyunca artan kaplama süresi veya voltajla amorf haldeki titanyum oksit, kalsiyum apatit fazları ve hidroksiapatit fazı kristalin yapıya dönüşür. XRD, XPS ve FT IR sonuçlarından da görüleceği üzere, PEO yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde üretilmiş titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit fazlarının kaplamaların dış tabakalarında çoğunlukla amorf yapıda ve iç tabakalarında çoğunlukla kristalin yapıda bulunduğu açıkça ifade edilebilir.

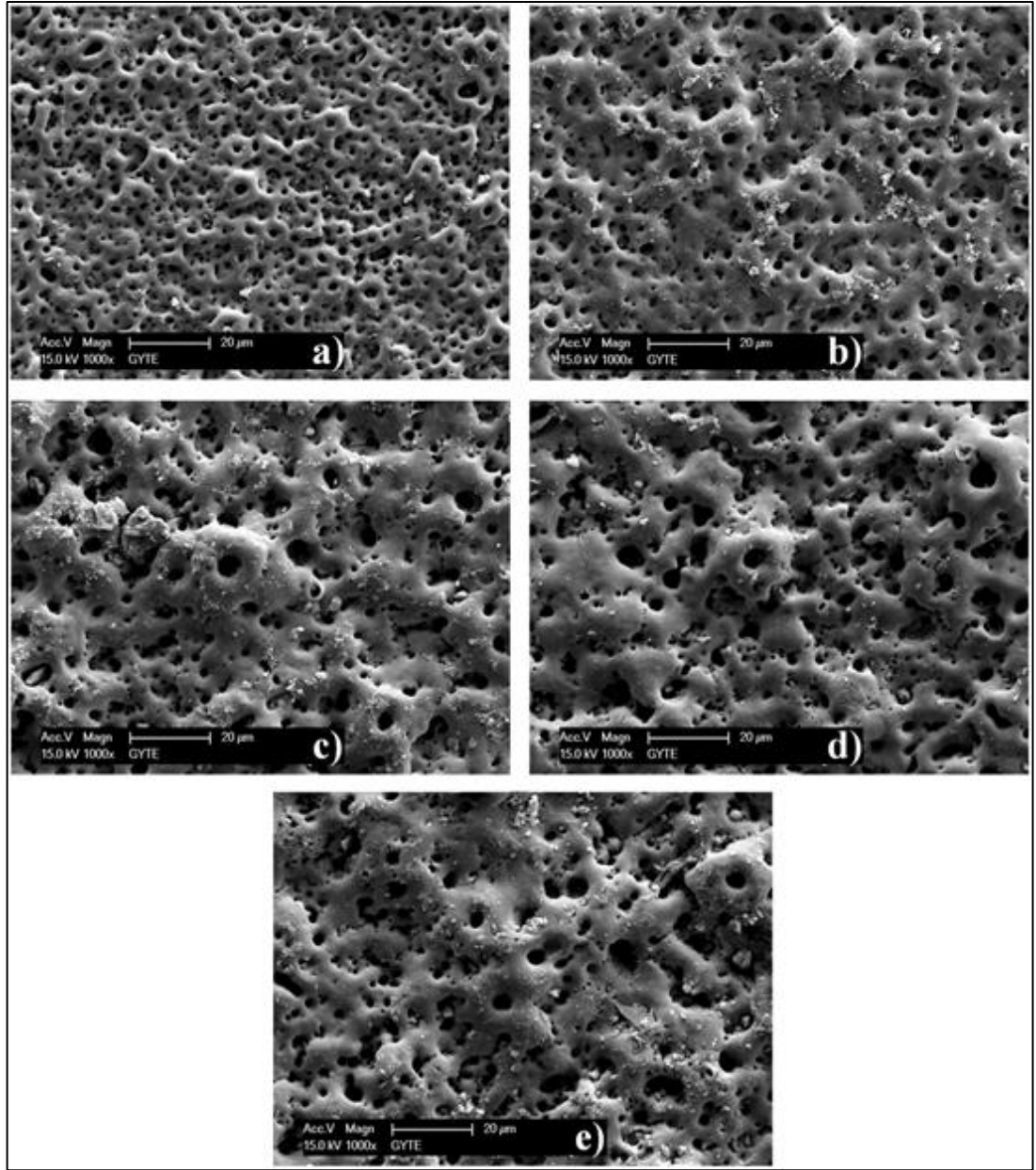
PEO kaplama yüzeyindeki gözenekler altlık titanyum malzemeyle 3 boyutta ağ yapısı şeklinde bağlantılıdır. PEO metoduyla üretilen gözenekli ve pürüzlü yüzeyler, gözeneksiz ve daha az pürüzlü yüzeylere kıyasla daha yüksek yüzey alanlarına ve yüzey enerjilerine sahiptir. Bu nedenle, PEO yöntemiyle üretilen implant malzemeler vücut içerisine yerleştirildiklerinde; termodinamik olarak yüzey enerjisini azaltıp daha kararlı hale gelmek için; kemik hücresinin tutunmasına, yayılmasına ve kemik büyümesine olumlu yönde katkıda bulunduğu diğer literatür çalışmalarında da [141]-[143] açıkça ifade edilmektedir. Ayrıca, bu tipteki gözenekli kaplama yüzeylerinin implant malzemesi ile kemik yapısı arasında güçlü bir bağlanma sağladığından bahsedilmektedir [143].



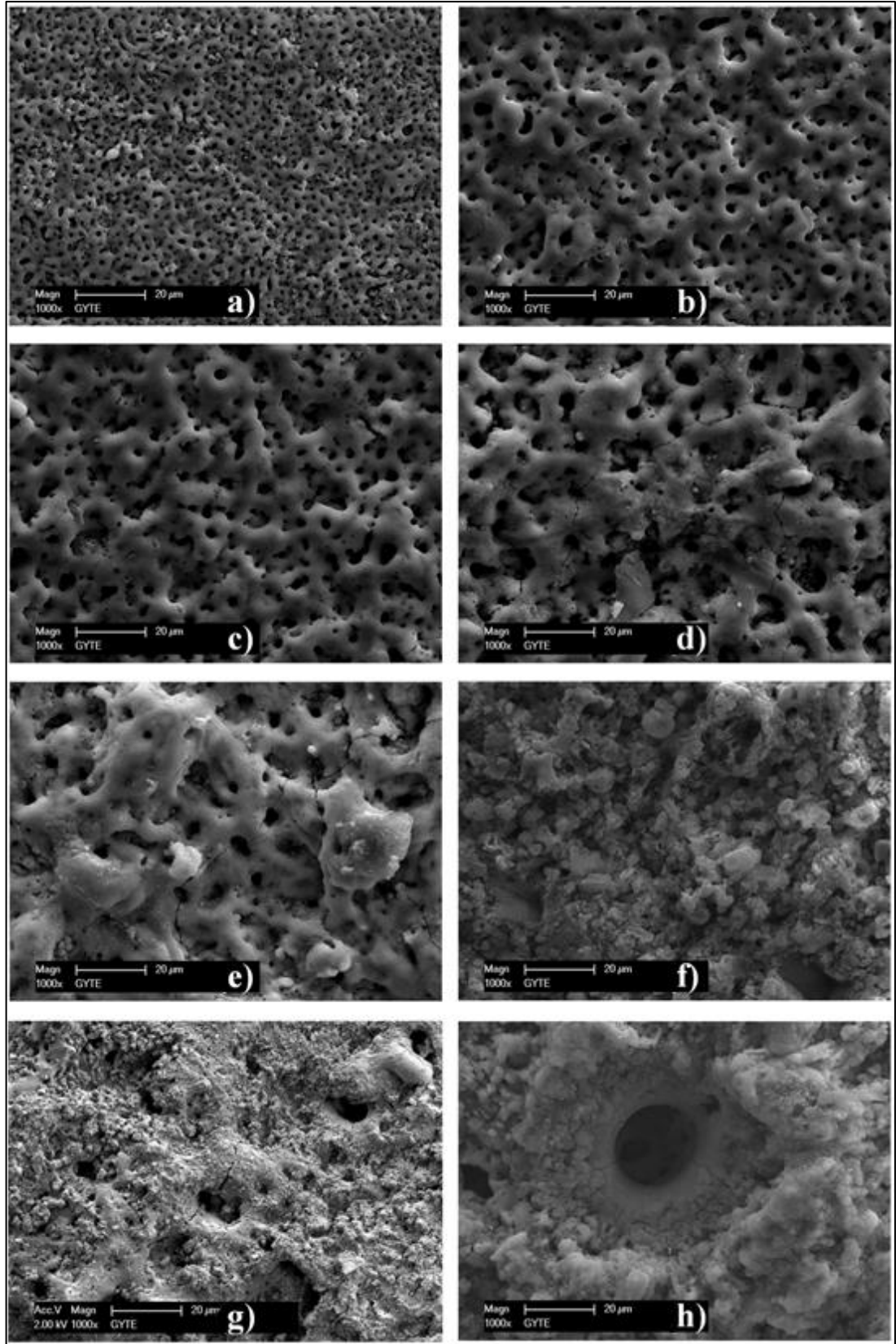
Şekil 7.13: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.14: 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.15: 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.

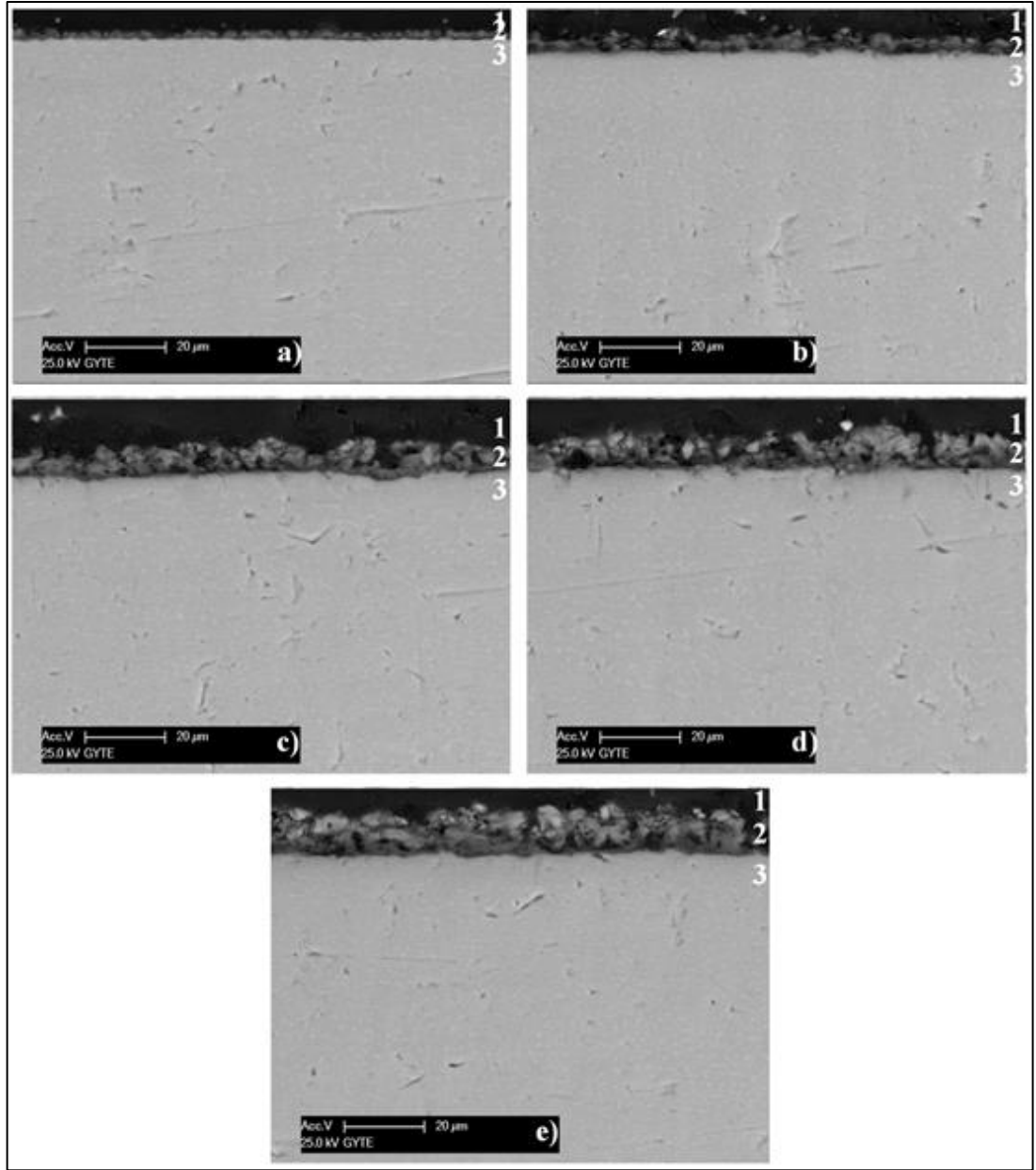


Şekil 7.16: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey morfolojileri: a) 1 dk, b) 5 dk, c) 10 dk, d) 20 dk, e) 40 dk, f) 60 dk, g) 90 dk, h) 120 dk.

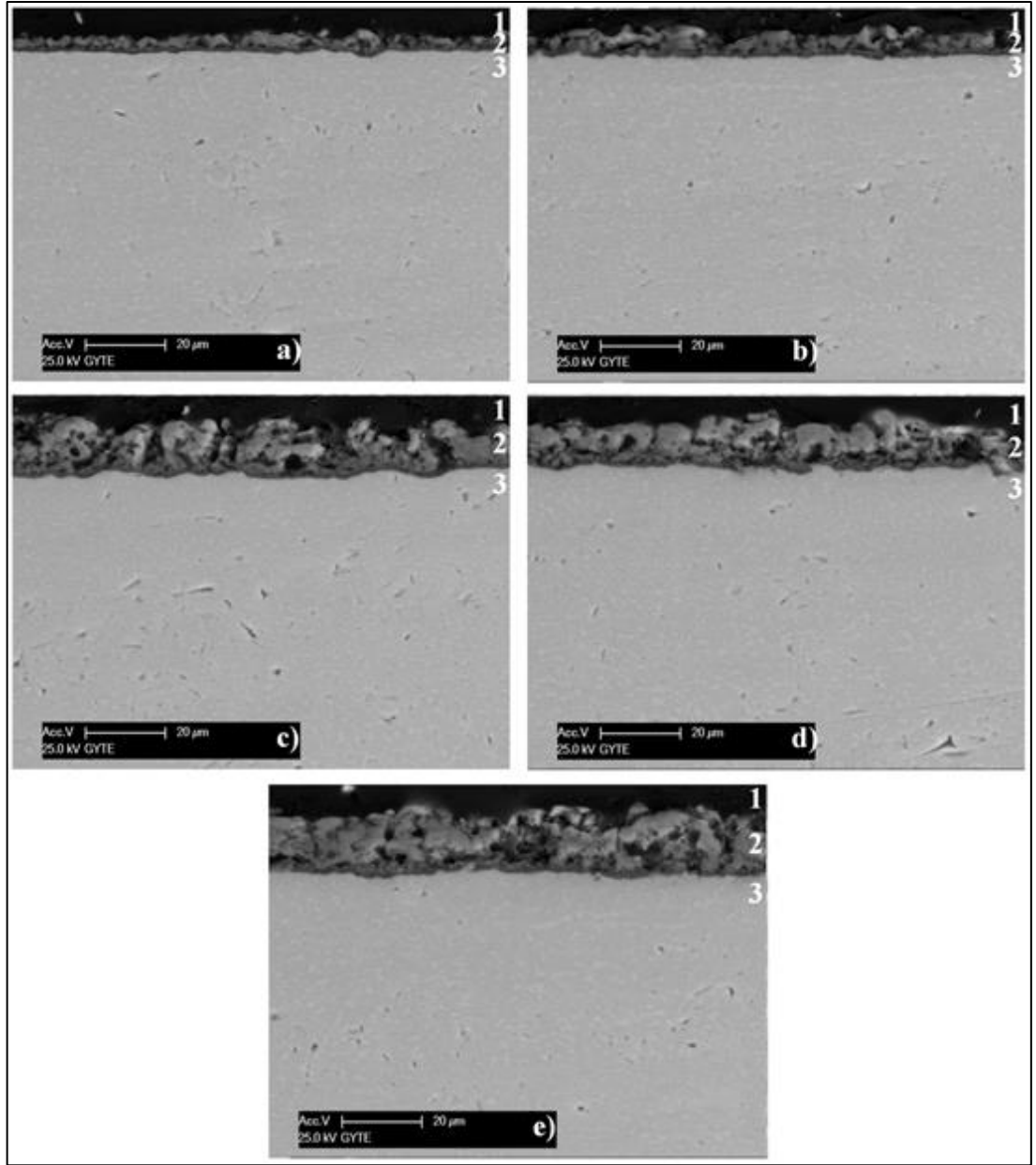
7.5.2. Kaplamaların Kesit Alan Morfolojisi

PEO yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı kaplamaların kesit alan morfolojileri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7.17, Şekil 7.18 ve Şekil 7.19 sırasıyla 0,123 A/cm², 0,140 A/cm² ve 0,335 A/cm² akım yoğunluklarında ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 7.20, 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen kaplamalara ait kesit alan SEM fotoğraflarını göstermektedir. Kaplama fotoğraflarında; 1) no'lu bölge epoksi reçine bölgesini, 2) no'lu bölge plazma elektrolitik oksidasyon kaplama bölgesini, 3) no'lu bölge altlık metal bölgesini göstermektedir.

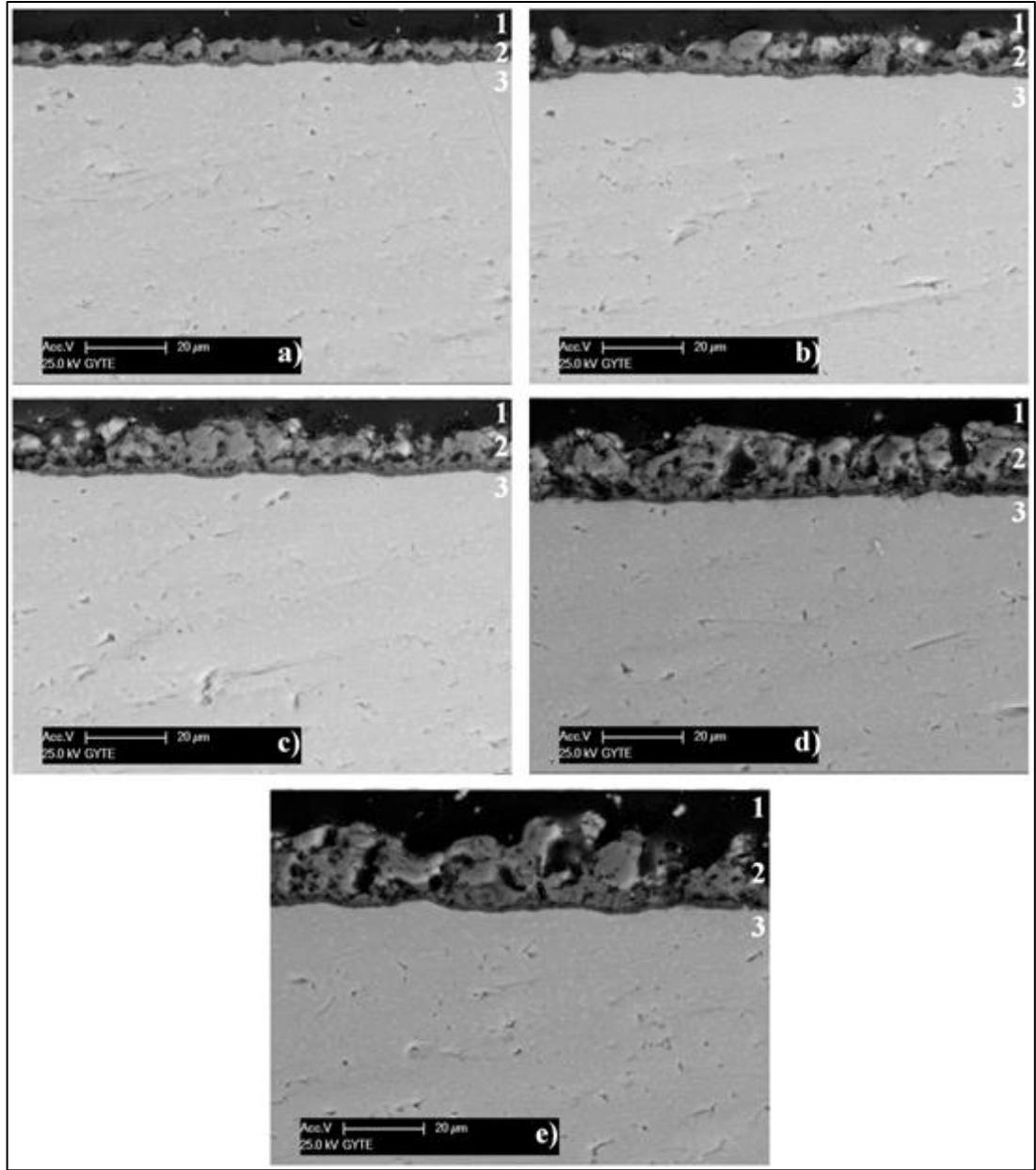
Kesit alan SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, kaplama kalınlıkları artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmıştır. PEO kaplamaların dış tabakaları proses boyunca oluşan mikro deşarj kanallarının varlığından dolayı oldukça gözenekli, pürüzlü ve gevşek bir yapıdadır. PEO yöntemi ile üretilen oksit kaplamalar gevşek ve yoğun tabakalar olmak üzere iki tabakadan meydana gelir. PEO prosesinin ilk aşamalarında düşük sertlik değerine sahip gevşek tabaka oluşur. İlerleyen kaplama süreleriyle gevşek tabaka kalınlığı az bir şekilde değişirken yoğun tabaka altlık metal malzemeye doğru büyümeye başlar [90]. PEO kaplamaların dış tabakası, proses boyunca elektrolitin hızlı soğutma etkisinden dolayı çoğunlukla amorf ve gevşek bir yapıda iken, iç tabakası yüksek sıcaklık ve yüksek basınç kaynaklı sinterleme etkisinden dolayı çoğunlukla kristalin bir yapıdadır. Ayrıca kesit alan SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, altlık metale yakın yoğun kaplama bölgesinin kalınlığı da artan akım yoğunluğu ve kaplama süresiyle birlikte artmaktadır. Sert ve yoğun kaplamaların gözenekli kaplamalara kıyasla daha iyi mekanik ve tribolojik özellikler göstermesi beklenir [144]. Bu nedenle mükemmel mekanik ve tribolojik özellikler açısından mümkün olduğunca yoğun ve kalın kaplamalar istenir.



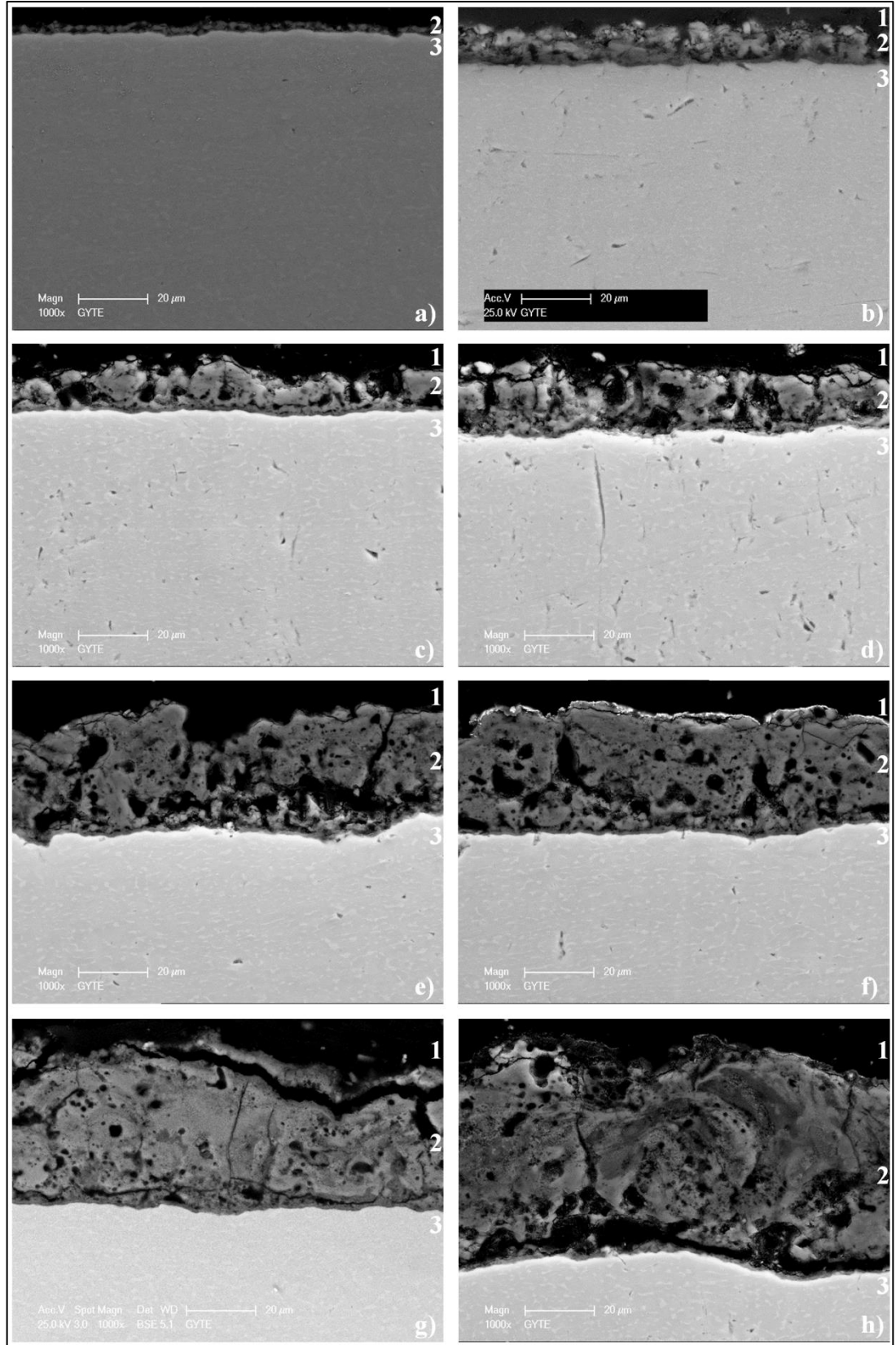
Şekil 7.17: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri: 1) epoksi reçine bölgesi, 2): PEO kaplama bölgesi, 3) altlık Ti6Al4V bölgesi: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.18: 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri: 1) epoksi reçine bölgesi, 2): PEO kaplama bölgesi, 3) altlık Ti6Al4V bölgesi: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.19: $0,335 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri: 1) epoksi reçine bölgesi, 2): PEO kaplama bölgesi, 3) altlık Ti6Al4V bölgesi: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.20: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplamaların kesit alan morfolojileri: 1) epoksi reçine bölgesi, 2): PEO kaplama bölgesi, 3) altlık Ti6Al4V bölgesi: a) 1 dk, b) 5 dk, c) 10 dk, d) 20 dk, e) 40 dk, f) 60 dk, g) 90 dk, h) 120 dk.

7.6. Kaplamaların Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDX) Analizi

7.6.1. Yüzey Elementel EDX Analizi

PEO yöntemiyle üretilmiş kaplamaların yüzeylerinin atomik olarak elementel analizleri SEM'e adapte edilmiş EDX ile gerçekleştirilmiştir. 0,123 A/cm², 0,140 A/cm² ve 0,335 A/cm² akım yoğunluklarında ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamalara ait yüzey EDX sonuçları sırasıyla, Tablo 7.5, Tablo 7.6 ve Tablo 7.7'de verilmektedir. Yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) ve 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamalara ait yüzey EDX sonuçları Tablo 7.8'de verilmektedir.

EDX analizleri ile PEO kaplamaların yapısında Ca, P, O, Ti ve Al elementleri tespit edilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere; akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça kaplama yüzeyindeki Ca, P ve O elementlerinin miktarları artmaktadır. Yüzeydeki bu elementler kaplama prosesi boyunca CA ve β -Ca-GP içerikli elektrolitten elektrik alan etkisi ile iyon olarak gelmekte ve mikro deşarj kanallarında elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile reaksiyona girerek, kaplama yüzeyinde TiO₂, TCP, perovskit-CaTiO₃ ve hidroksiapatit oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, Ti ve Al gibi altlık metalden gelen elementlerin miktarları da artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte azalmaktadır. Bu durum artan kaplama kalınlığı ile yüzeyde Ca, P ve O'ca zengin bir yapı olmasından ve altlık metalden daha düşük sinyal alınmasından kaynaklanmaktadır.

Hidroksiapatit oluşumu için gerekli teorik ve stokiyometrik Ca:P oranı 1,67 olarak ifade edilmiştir [66]. Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalarda Ca:P oranı 0,97 ile 1,94 arasında değişmekte; tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalarda ise Ca:P oranı 1,09 ile 2,04 arasında değişmektedir. PEO kaplamalarda ideal Ca:P oranına en yakın değerler; 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda 5 dakikada 1,69, 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda 4 dakikada 1,66 ve 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda 2 dakikada 1,64 olarak gözlenmesine rağmen, XRD ve FT IR sonuçlarından da görüleceği üzere; bu kaplamalarda oluşan titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı fazlar genellikle amorf yapıdadırlar. EDX sonuçlarından görüldüğü üzere; baskın kaplama parametresi olarak uygulanan voltaj veya akım yoğunluğu artırılarak çok daha düşük

kaplama sürelerinde ideal Ca:P oranı yakalanmasına rağmen, yüzeydeki fazlar kristal yapı oluşturmamakta ve yüzey amorf halde kalmaktadır. Düşük kaplama sürelerinde anyonik elektrolitten gelen Ca, P ve O bazlı iyonlar yüzeyde birikmekte ve mikrodeşarj kanallarında katyonik iyonlarla reaksiyona girmektedirler. Mikrodeşarj kanallarında meydana gelen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı oksit ürünler kanallardan dışarı atılarak, PEO prosesinde reaksiyon esnasında aynı anda elektrolitin hızlı soğutması etkisiyle, XRD ve FT IR sonuçlarından da görüldüğü üzere; yeterince kristalleşemez ve amorf halde kalırlar (Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3). Bu sonuçlardan görüleceği üzere; uygulanan voltaj ve akım yoğunluğu yüzeydeki Ca, P ve O elementleri açısından önemli kaplama parametreleridir. Genel olarak yüzeyde oluşan fazlar amorf yapıda olmalarına rağmen, artan akım yoğunluğu ile birlikte hemen hemen aynı Ca:P oranı daha düşük kaplama sürelerine elde edilmiştir.

Tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar, yüzeyinde oluşan titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı fazlar açısından kıyaslandığında yüksek miktarda kristaliniteye sahip olmasına rağmen, yüzeyden yapılan taramalarda ideal Ca:P oranına yakın bir değer tespit edilememiştir. Maksimum miktarda kristaliniteye sahip kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı fazlar açısından sonuçlara bakıldığında; Ca:P oranı 1.47 olarak 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve 90 dakikalık kaplama süresinde üretilen kaplamada elde edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar doğrultusunda, artan kaplama süresi ile birlikte, kaplamanın iç tabakasındaki yüksek basınç ve sinterleme etkisiyle amorf yapılar kristalin forma dönüşmekte ve kaplama yapısına daha fazla miktarda Ca, P ve O iyonları difüz etmektedir. Ayrıca ideal Ca:P oranının kıyaslanması açısından, yapıda hidroksiapatit'in dışında TCP ve perovskit-CaTiO₃ fazları da mevcut olduğu için, ideal oran tek başına değerlendirilemez.

Genel olarak; yüzey EDX sonuçları incelendiğinde, ideal Ca:P oranına düşük kaplama sürelerinde ulaşılmasına rağmen, bu kaplamalar yüksek sürelerde üretilen kristal yapılı kaplamalara kıyasla daha ince ve genel olarak amorf yapıda olduklarından dolayı mekanik özellikleri ve tribolojik performansları gibi özellikleri daha zayıftır. Yapışma mukavemeti ve aşınma dirençleri sonuçları incelendiğinde özellikle yüksek sürelerde üretilen kaplamalar ideal Ca:P oranına sahip düşük sürelerde üretilen kaplamalardan daha iyi sonuçlar vermiştir.

Tablo 7.5: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).

Kaplama Süresi (dk)	Ti	O	Ca	P	Al	Ca:P
1	28,50	55,93	6,38	6,55	2,64	0,97
2	20,74	57,83	11,39	8,07	1,97	1,41
3	19,84	57,44	12,16	8,37	2,20	1,45
4	19,00	56,81	13,91	8,11	2,18	1,72
5	19,08	57,73	13,27	7,85	2,08	1,69

Tablo 7.6: 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).

Kaplama Süresi (dk)	Ti	O	Ca	P	Al	Ca:P
1	22,03	57,12	10,68	7,95	2,21	1,34
2	20,02	56,76	12,50	7,95	2,59	1,57
3	20,25	56,08	13,04	8,41	2,23	1,55
4	19,78	56,70	13,30	8,03	2,19	1,66
5	19,01	56,86	14,37	7,71	2,04	1,86

Tablo 7.7: 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).

Kaplama Süresi (dk)	Ti	O	Ca	P	Al	Ca:P
1	20,19	59,28	11,25	7,12	2v16	1,58
2	20,27	57,97	12,12	7,39	2,25	1,64
3	19,08	57,90	13,60	7,32	2,10	1,86
4	18,29	58,61	14,04	7,25	1,81	1,94
5	16,83	59,72	13,98	7,49	1,98	1,87

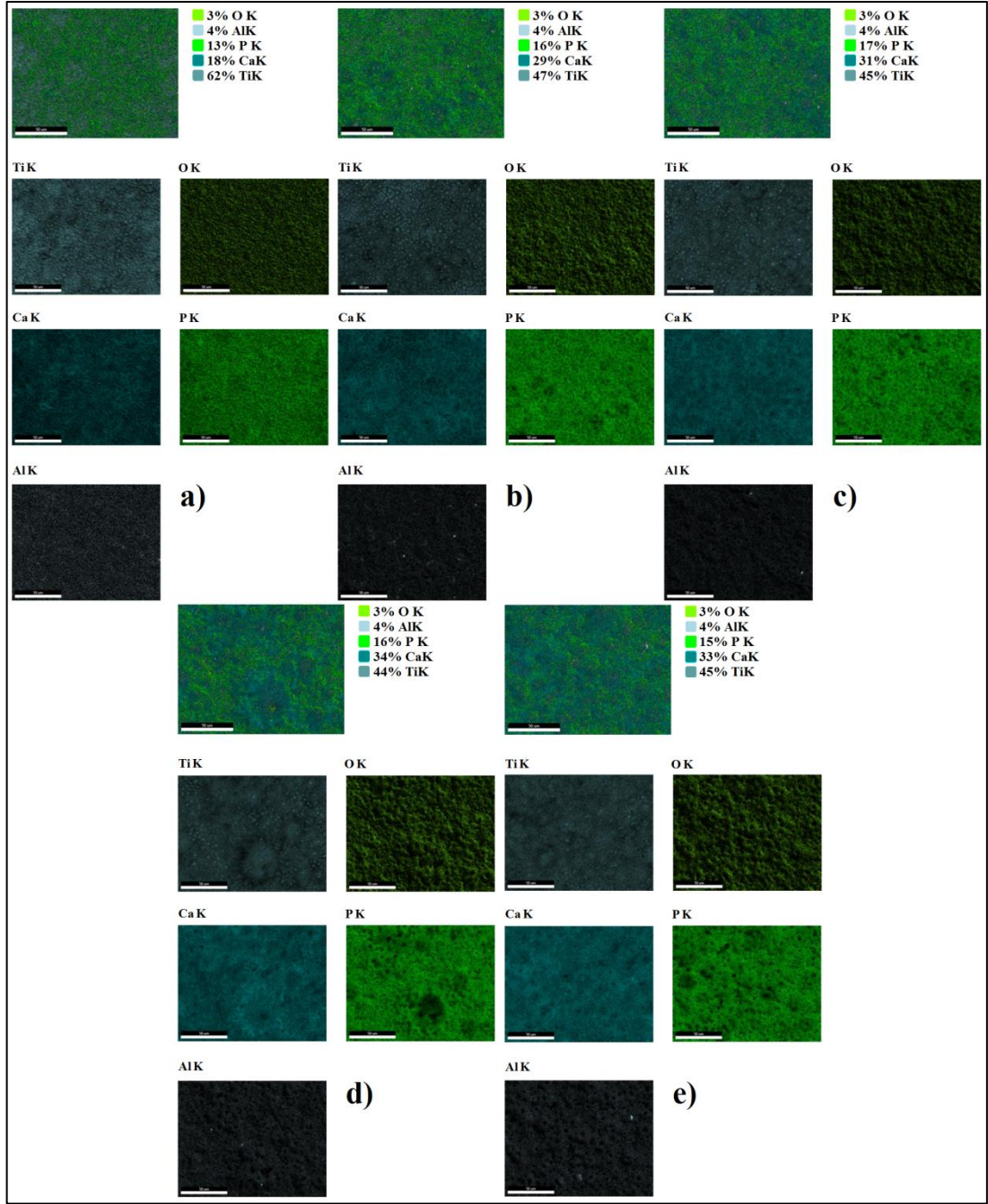
Tablo 7.8: Yüksek kaplama sürelerinde ve 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel kimyasal kompozisyon (EDX) sonuçları (at. %).

Kaplama Süresi (dk)	Ti	O	Ca	P	Al	Ca:P
1	24,83	60,00	6,69	6,12	2,36	1,09
5	16,38	62,51	12,49	7,04	1,59	1,77
10	14,51	62,32	13,83	7,86	1,48	1,76
20	14,35	59,68	15,85	8,57	1,55	1,85
40	8,96	64,66	14,43	10,67	1,28	1,35
60	0,98	62,37	21,24	14,81	0,60	1,43
90	3,98	59,48	21,56	14,67	0,30	1,47
120	2,89	58,25	24,48	12,00	0,64	2,04

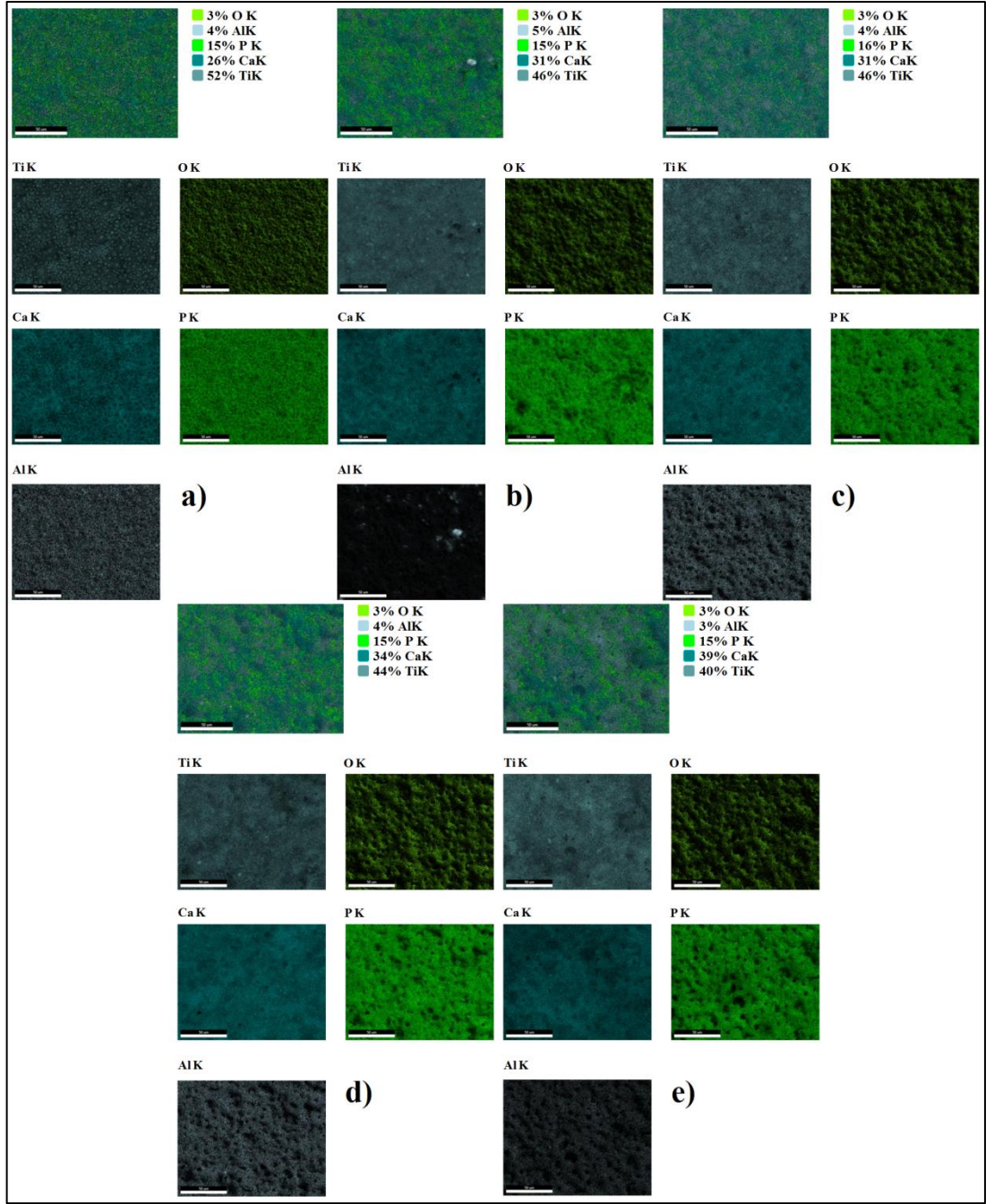
7.6.2. Yüzey Elementel Haritalama (EDX-Mapping) Analizi

PEO yöntemiyle üretilmiş kaplamaların yüzey elementel haritalama işlemleri EDX-Mapping yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. 0,123 A/cm², 0,140 A/cm² ve 0,335 A/cm² akım yoğunluklarında ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamalara ait yüzey EDX-Mapping harita görüntüleri sırasıyla Şekil 7.21, Şekil 7.22 ve Şekil 7.23’de gösterilmektedir. Yüksek kaplama sürelerinde (10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) ve 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamalara ait yüzey EDX-Mapping harita görüntüleri Şekil 7.16’da gösterilmektedir.

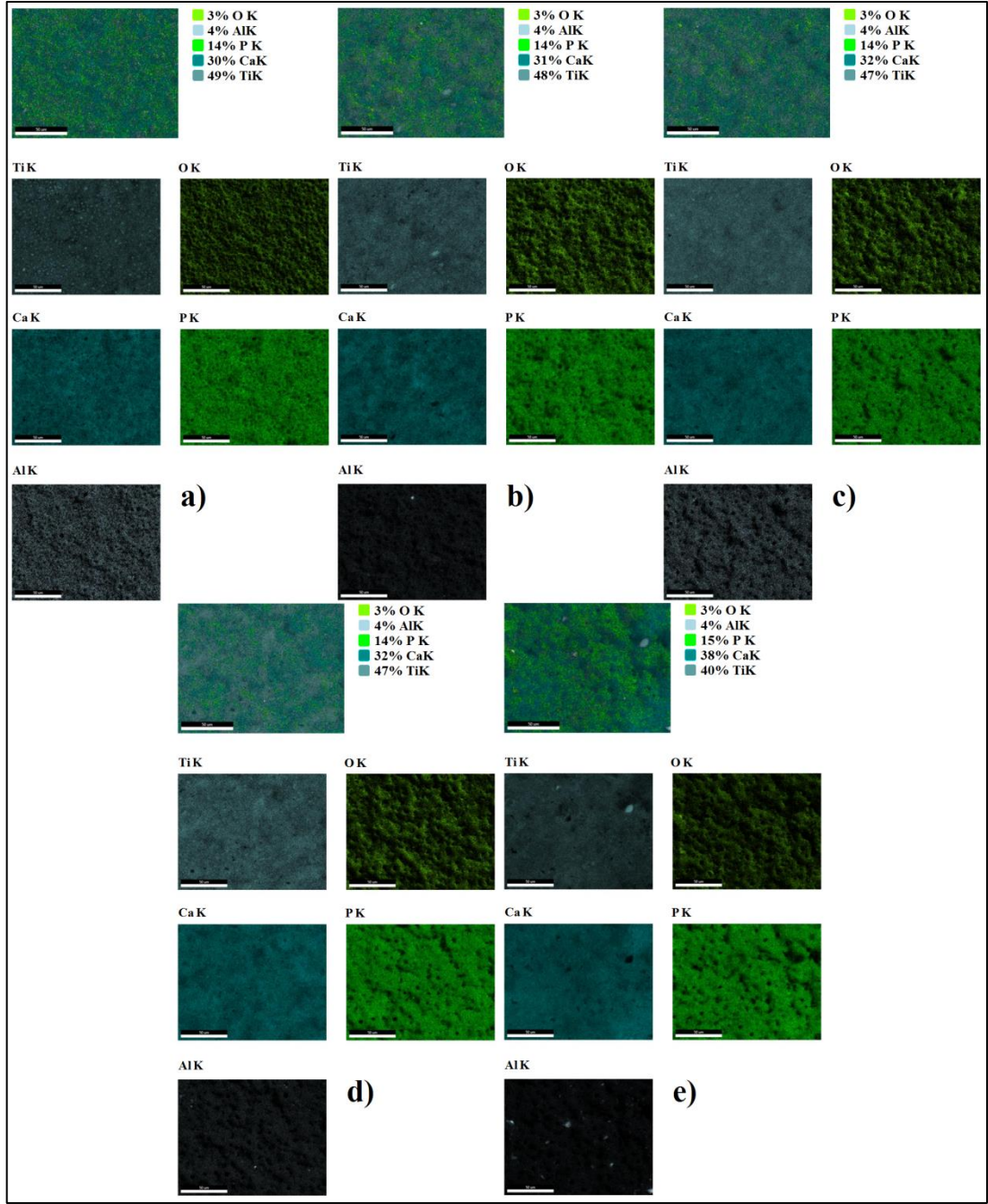
PEO kaplamaların yüzeylerinde Ti, O, Ca, P ve Al elementleri gözlenmiştir. Yüzeyde gözlenen Ti ve Al elementleri altlık metalden gelmektedir ve görüleceği üzere Al konsantrasyonu oldukça düşüktür. EDX-Mapping sonuçlarından da görüldüğü üzere, yüzeydeki Ca ve P konsantrasyonu artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. CA ve β -Ca-GP içerikli elektrolitten gelen Ca ve P elementleri, elektrolit hazırlama esnasında ve PEO prosesi boyunca meydana gelen elektrik alan varlığından dolayı, iyonize olur. Artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı yapıların oluşması için gerekli olan iyonize haldeki Ca, P ve O elektrik alan etkisiyle mikro deşarj kanallarından kaplama yapısına girer. Aynı anda, iyonize Ti altlık metalden mikro deşarj kanallarına girer. Bu işlemin neticesinde mikro deşarj kanallarındaki elektrik alan ve elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle iyonlar birbirleriyle reaksiyona girerek TiO₂, TiP₂, TCP, perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit yapılarını oluştururlar. XRD, XPS ve FT IR sonuçlarından da görüleceği üzere; PEO prosesi boyunca ergiyik haldeki bileşenlerin elektrolit tarafından hızlı soğutma hızlarından dolayı; Ca, P, O ve Ti’nin oluşturduğu bileşik yapıları kaplamaların dış yüzeylerinde amorf halde bulunurlar [42], [145]. EDX-Mapping sonuçlarından görüldüğü üzere, hidroksiapatit oluşumu için gerekli olan Ca, P ve O elementleri PEO kaplamaların yüzeylerinde homojen olarak dağılmışlardır. Ca ve P elementleri PEO kaplama yapısında baskın elementler olarak bulunduğu için, bu elementler artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte majör fazlar olarak yapıda bulunan kalsiyum apatit ve hidroksiapatit fazların oluşumuna neden olurlar.



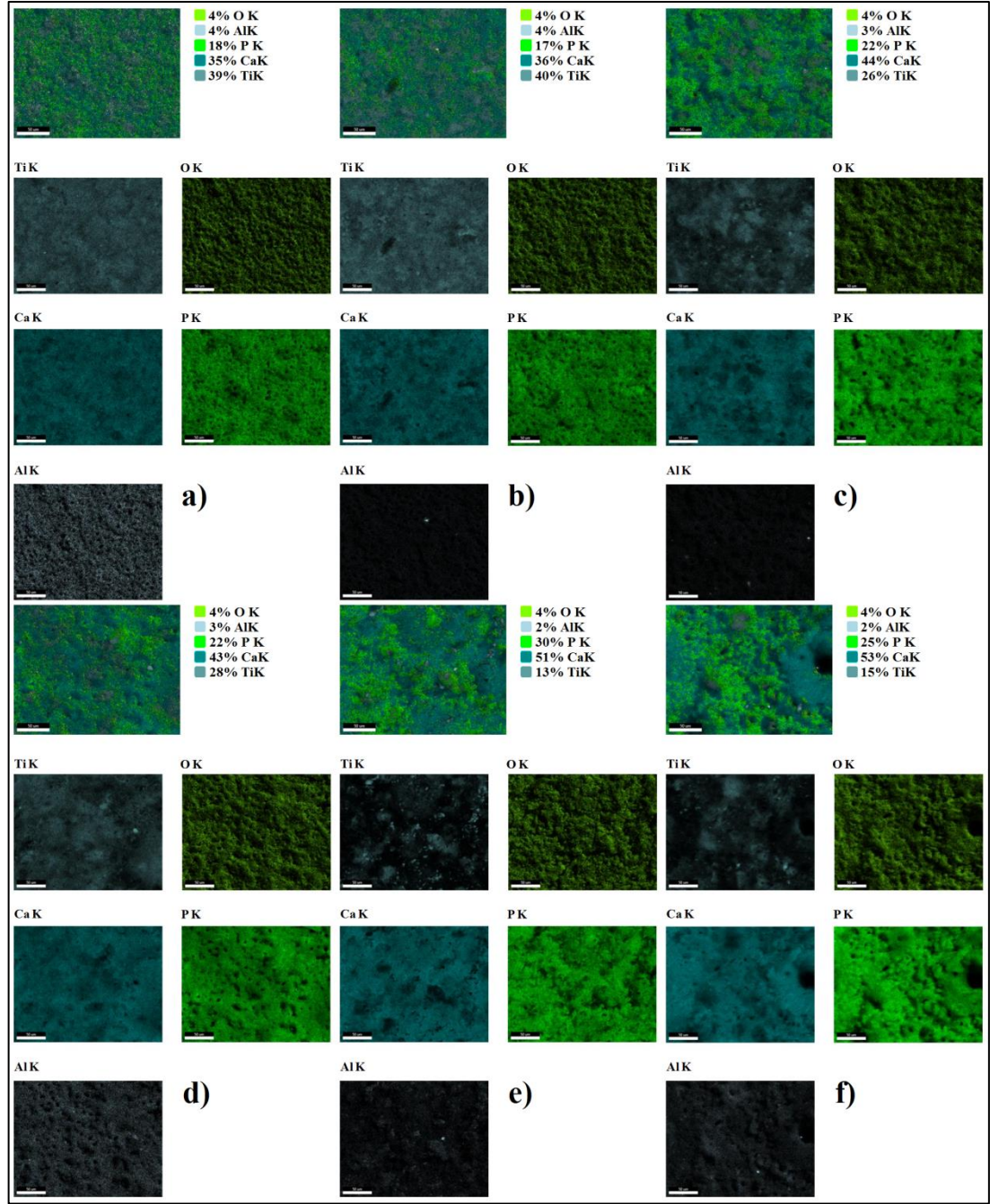
Şekil 7.21: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.22: 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.23: 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.24: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzey elementel mapping görüntüleri: a) 10 dk, b) 20 dk, c) 40 dk, d) 60 dk, e) 90 dk, f) 120 dk.

7.7. Çizme Testi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik kaplamaların, altlık metal malzemeye olan yapışma mukavemetini ölçmek amacıyla mikro çizme testi gerçekleştirilmiştir. Düşük sürelerde ve üç farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar “Rockwell C” elmas uç ile 0 N’den 5 N’ye kadar artan (değişken) yük altında 5 mm boyunca; yüksek süreler ve tek akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar 0 N’den 10 N’ye kadar artan (değişken) yük altında 10 mm boyunca çizme testine tabi tutulduktan sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenerek; ilk çatlak veya hasarın oluştuğu kritik yük, Lc1 kritik yükü; ilk yontulmanın ya da kaplamanın yüzeyden atıldığı kritik yük, Lc2 kritik yükü ve kaplamanın tabakalar halinde altlık malzemeden tamamen ayrıldığı kritik yük de, Lc3 kritik yükü olarak tanımlanmıştır.

0,123, 0,140 ve 0,335 A/cm² akım yoğunluklarında ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamalar için elde edilen çizme testi sonuçları sırasıyla Tablo 7.9, Tablo 7.10 ve Tablo 7.11’de verilmiştir. 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde (10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen kaplamalar için çizme testi sonuçları Tablo 7.12’de verilmiştir. Çizme testi sonrası ölçülen Lc değerleri her bir kaplama için karakteristik değerlerdir.

Titanyum ile oksit film arasındaki kritik yük; Lc; değerleri ve dolayısıyla yapışma ve bağlanma mukavemeti kaplama kalınlığı, kaplama sertliği, faz bileşimi ve mikro yapı homojenliği gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [38], [41], [45]. Genelde, titanyum ile oksit film arasındaki yapışma mukavemeti artan kaplama kalınlığı ile artmaktadır [41], [146]. PEO yöntemiyle üretilen kaplamalar elektrokimyasal olarak altlık metal malzemeye doğru büyüdüğü için, artan kaplama süresi veya akım yoğunluğu ile birlikte daha fazla miktarda katyonik metal iyonu, elektrolitten gelen anyonik iyonlar ile birlikte reaksiyona girerek, daha yoğun ve daha kalın kaplamalar oluşturur. Bu durumda çizici uç birim alanda daha yoğun ve kalın kaplama yapısına nüfuz etmeye çalışarak, artan akım yoğunluğu veya kaplama süresi ile birlikte altlık metal ile kaplama arasındaki yapışma mukavemeti artar. Yüksek yük taşıma kabiliyeti ve iyi yapışmanın her ikisini sağlayan yoğun film yapısı ve sürekli bir ara yüzey kadar iyi olan yüksek kaplama sertliği ve kaplama

kalınlığının kombinasyonu, altlık metale karşı kaplamanın yapışma mukavemeti artışı ile sonuçlanır [147]. PEO kaplamaların yapısında belirtilen bu parametrelerin artışı ve güçlenmesi ile kaplamaların yük taşıma kapasiteleri artar ve kaplama daha yüksek yük değerlerinde hasara uğrar [41]. Sonuç olarak, kaplamaların altlık metal malzemeye karşı yapışma veya bağlanma mukavemetleri ne kadar büyük olursa, kaplamaları hasara uğratmak için gerekli olan L_c ; kritik yük değerleri o kadar yüksek olur.

Titanyum ile PEO kaplamalar arasındaki bağlanma genellikle adezif tiptedir. PEO kaplamaların gözenekli yüzeyi, altlık metale adezif tipte mevcut temas yüzeyi sağlar. Gözeneklilik arttıkça adezif temas yüzeyi artarak altlık metal ile PEO kaplama arasındaki mekanik kitlenme etkisi artar [148]. Bu nedenle PEO yöntemiyle üretilen kaplamaların adezif yapışma mukavemetleri ticari plazma sprej, elektroforez veya termal sprej gibi metotlara kıyasla nispeten daha yüksektir [62], [146].

PEO yöntemiyle üretilen kaplamalar homojen, yüksek sertlikte ve düşük gözenek seviyesine sahip olduğu için yüksek yapışma mukavemet değerleri gösterir. Yerokhin ve ark. göre [38]; $Ti6Al4V$ yüzeyine kaplanan TiO_2 bazlı PEO kaplamaların bağlanma mukavemetleri, kaplama kalınlığı ve faz yapısına bağlı olarak, yaklaşık 10 N ile 96 N arasında değişmektedir. Han ve ark. göre [48], [146]; PEO yöntemiyle makro gözenekli titanyum scaffold yapıların mikro gözenekli duvarlarının üzerindeki Sr-HAp nano fiberlerin bağlanma mukavemetleri; farklı kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için yaklaşık 21 N ile 25 N arasında ve PEO yöntemiyle titanyum yüzeyindeki nano kristalin TiO_2 filmlerin bağlanma mukavemeti yaklaşık 30 N olarak ölçülmüştür. Vangölü ve ark. göre [45]; PEO yöntemiyle $Ti6Al4V$ yüzeyinde oluşturulan TiO_2 yapısının L_c değeri yaklaşık 7 N ve sonrasında hidrotermal işlem ile farklı parametrelerde üretilen HAp yapısının L_c değerleri 8 N ile 14 N arasında ölçülmüştür. Vangölü ve ark. tarafından elde edilen sonuçlar ışığında, iyi bir kristal yapısına ve yüksek yoğunluğa sahip hidroksiapatit tabakasının, TiO_2 tabakasına kıyasla, altlık metale karşı iyi bir yapışma sergilediği belirtilmiştir. Bu durum kristalin yapının amorf yapıya kıyasla daha iyi mekanik özelliklerine sahip olmasından dolayı, daha yüksek yük taşıma kabiliyetine sahip olması ile ifade edilebilir.

Çizme testi sonuçlarından görüleceği üzere, düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalardan altlık $Ti6Al4V$ yüzeyine en zayıf yapışma yük değerleri 0,123 A/cm^2 akım yoğunluğunda ve 1 dakika süre ile üretilen kaplamada ($L_{c1} = 0,323$ N,

Lc2= 1,023 N ve Lc3= 1,931 N) ve en güçlü yapışma yük değerleri ise 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve 5 dakika süre ile üretilen kaplamada (Lc1= 3,209 N, Lc2= 3,647 N ve Lc3= 4,952 N) elde edilmiştir. XRD, XPS ve FT IR sonuçlarından görüldüğü üzere, düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların faz yapısı ağırlıklı olarak amorf ve SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere düşük kalınlıklı ve yoğunlaşmamış halde gözenekli yapıdadırlar. Bu nedenle düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar düşük yük taşıma kabiliyetine sahiptir ve düşük yüklerde altlık malzemeden ayrılmaktadır. Yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalarda 90 dakika süre ile üretilen kaplamada 10 N'luk artan yüke kadar çatlama veya kırılma şeklinde herhangi bir hasar gözlenememiş ve kaplama, altlık metalden ayrılmamıştır. Sonuç olarak; yüksek sürelerde üretilen kaplamalar, düşük sürelerde üretilen kaplamalara kıyasla daha kalın, daha yoğun ve ağırlıklı olarak yüksek miktarda kristalin faz yapılarından oluştuğu için, daha yüksek mekanik ve tribolojik özelliklere sahiptir. Bu nedenle yüksek sürelerde üretilen kaplamalar daha yüksek yük taşıma kabiliyetine sahiptir ve daha yüksek yük değerlerinde hasara uğrarlar.

PEO yöntemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı kaplamaların yapışma mukavemeti, yukarıda belirtilen literatürde daha önceden yapılan diğer çalışmalarla kıyaslandığında, daha düşüktür. Yüksek yapışma mukavemeti gösteren literatürdeki çalışmalarda Ti6Al4V alaşımı silikat ve alüminat bazlı elektrolitte üretilerek; yüksek kaplama kalınlıklı anataz ve rutil fazlarının yanı sıra, yüksek sertlikli Al₂O₃, SiO₂ ve intermetalik Ti₃Al gibi fazları içeren yoğun bir kaplama yapısından oluştuğu için daha yüksek yapışma mukavemeti değerleri elde edilmiştir [38]. Burada yüksek yapışma mukavemeti değerleri elde edilmesine rağmen, yüzeyde oluşan SiO₂ ve intermetalik Ti₃Al gibi fazların toksik özellikleri açısından, üretilen kaplamalar biyoaktif ve biyouyumlu değildir, bu nedenle biyomalzeme olarak kullanılamazlar. PEO yöntemiyle yüzeyinde önce TiO₂ oluşturulan ve sonrasında hidrotermal işlemle hidroksiapatit oluşturulan kaplama yapıları ile benzer sonuçlar göstermektedir. Bu durum literatürdeki sonuçlar ile deneylerden elde edilmiş benzer fazların varlığından ve benzer kaplama kalınlıklarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, kaplama yapısı yoğunlaştırılarak bu değerlerin arttırılabildiği sonucuna varılır. Sonuçlardan elde edilen bu farklar daha öncede belirtildiği üzere; kaplama kalınlığı, kaplama mikro yapısı ve özellikle faz yapısı ile doğrudan ilişkilidir.

Tablo 7.9: 0,123 A/cm² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.

Kaplama Süresi (dk)	Lc1				Lc2				Lc3			
	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)
1	0,323	0,055	0,271	0,170	1,023	0,233	0,841	0,228	1,931	0,103	1,791	0,053
2	1,110	0,021	0,788	0,019	1,332	0,068	1,163	0,051	2,328	0,171	2,263	0,074
3	1,547	0,322	1,217	0,208	1,853	1,870	0,247	0,132	3,135	0,349	3,016	0,111
4	1,702	0,247	1,489	0,145	2,301	0,219	2,026	0,095	3,620	0,397	3,413	0,110
5	2,240	0,384	1,840	0,171	2,651	0,329	2,505	0,124	4,171	0,438	4,042	0,105

Tablo 7.10: 0,140 A/cm² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.

Kaplama Süresi (dk)	Lc1				Lc2				Lc3			
	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)
1	1,204	0,260	1,080	0,216	1,453	0,103	1,444	0,071	2,853	0,384	2,761	0,134
2	1,608	0,089	1,522	0,055	2,153	0,014	1,935	0,006	3,458	0,295	2,550	0,085
3	2,152	0,336	2,152	0,133	2,853	0,370	2,464	0,130	4,245	0,404	4,179	0,095
4	2,765	0,349	2,679	0,126	3,176	0,521	2,962	0,164	4,629	0,575	4,317	0,175
5	3,075	0,493	2,684	0,160	3,391	0,438	3,034	0,129	4,851	0,705	4,511	0,145

Tablo 7.11: 0,335 A/cm² ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.

Kaplama Süresi (dk)	Lc1				Lc2				Lc3			
	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)
1	1,541	0,137	1,317	0,089	1,864	0,210	1,674	0,129	3,041	0,178	2,937	0,059
2	1,931	0,137	1,787	0,071	2,664	0,219	2,544	0,082	3,996	0,418	4,007	0,105
3	2,900	0,315	2,518	0,109	3,189	0,205	3,021	0,064	4,649	0,596	4,462	0,128
4	3,189	0,370	2,659	0,116	3,478	0,349	3,119	0,100	5,349	0,719	4,745	0,134
5	3,209	0,274	2,688	0,085	3,647	0,336	3,437	0,092	4,952	0,747	4,546	0,151

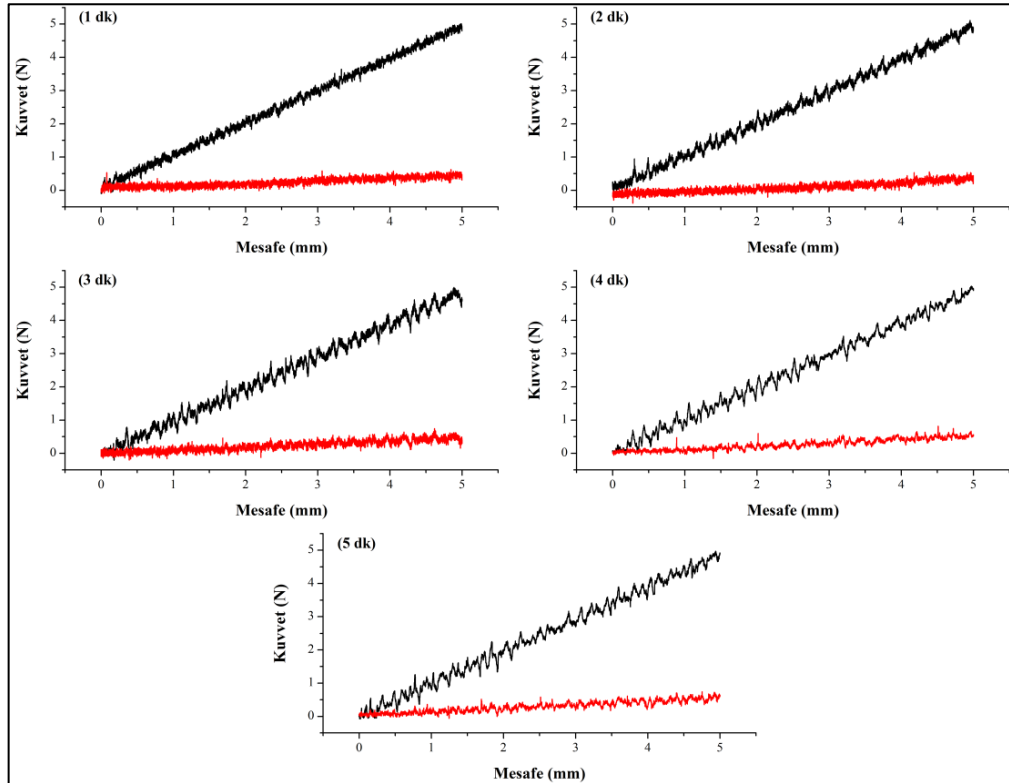
Tablo 7.12: 0,123 A/cm² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların çizme testi sonuçları.

Kaplama Süresi (dk)	Lc1				Lc2				Lc3			
	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)	Normal Kuvvet (N)	Sürtünme Kuvveti (N)	Mesafe (mm)	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)
10	3,714	1,911	2,019	0,515	4,326	2,315	2,108	0,535	4,582	2,404	2,311	0,525
20	4,434	2,815	2,274	0,635	4,851	2,863	2,495	0,590	5,214	3,801	2,581	0,729
40	4,743	2,822	2,146	0,595	4,952	2,781	2,322	0,562	5,382	3,308	2,432	0,615
60	5,282	3,671	2,514	0,695	6,230	3,192	2,907	0,836	6,654	4,890	3,116	0,512
90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	6,217	3,144	2,951	0,506	6,493	3,452	3,058	0,532	8,585	4,657	4,097	0,542

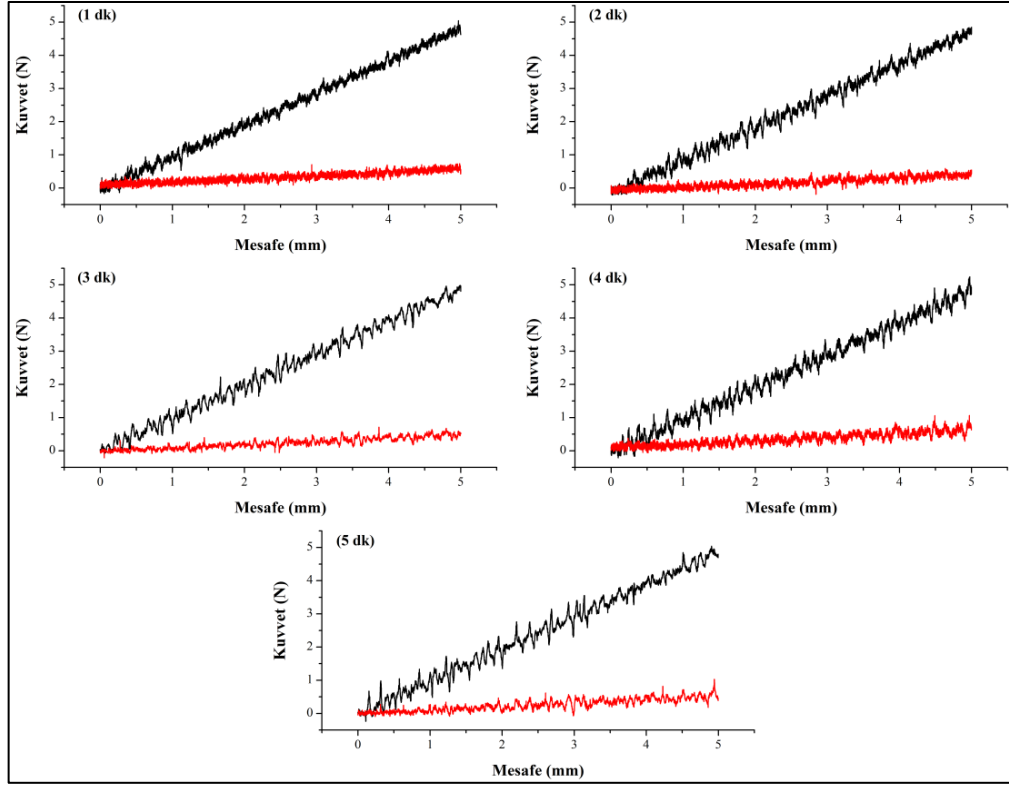
Şekil 7.25, Şekil 7.26 ve Şekil 7.27; düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) ve sırasıyla 0,123, 0,140 ve 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamalara ait yük mesafe eğrilerini göstermektedir. Şekil 7.28; tek akım yoğunluğu (0,123 A/cm²) ve yüksek kaplama sürelerinde (10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrilerini ve optik mikro yapı görüntülerini göstermektedir. Şekil 7.25, Şekil 7.26, Şekil 7.37 ve Şekil 7.28'deki siyah eğri; normal kuvveti ve kırmızı eğri; sürtünme kuvvetini göstermektedir. 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde (5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen PEO kaplamaların çizik testi sonrası SEM iz görüntüleri Şekil 7.29'da verilmiştir. PEO kaplamaların yüzeyine Rockwell C elmas uç temas ederek, kaplamanın yüzeyi boyunca hareket eder ve çizik izi içerisinde pürüzsüz bir kaplama yapısı açığa çıkarır. Şekil 7.28 ve Şekil 7.29'dan görüldüğü üzere, çizme testi sonrası, çizik izinin kenarlarında adhezif hasar ve çizik izinin içerisinde çekme çatlakları gibi kohezif hasarlar meydana gelir. Çizme testi esnasında meydana gelecek kohezif mukavemetteki artış, parçacıkların kaplamadan ayrılışını önler [147]. Çizme testi esnasında çizici ucun önünde oluşan basma gerilimlerinden dolayı iz içerisinde basma ayrılmaları da ayrıca oluşur [149]. Uygulanan yük ve kritik yükteki artışın bir sonucu olarak, kaplama tabakası altlık metalden ayrılır. Ayrıca, PEO prosesi boyunca mikro deşarj kanallarına daha fazla hacimde metal girdiği için, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte, kaplama kalınlığı ve kaplama yoğunluğu artar. Bu durum, çizme testi sonuçlarından da görüldüğü üzere (Tablo 7.9, Tablo 7.10, Tablo 7.11 ve Tablo 7.12), artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte PEO kaplamaların altlık metal malzemeye yapışma mukavemetinin artmasını etkileyen önemli faktörlerden birisidir.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile PEO kaplamaların altlık metal malzemeden ayrılması için gereken yük değerleri artmış ve kaplamalar daha iyi yapışma mukavemeti sergilemiştir. PEO kaplamaların yapısındaki mikro deşarj kanalları çizik ucu ile temas ettiğinde, ucun ön kısmındaki basma geriliminin etkisiyle, kaplama pul biçiminde yüzeyden atılır ve yapıdan ayrılır. Bu nedenle, çizme testi sonrası çizik izlerinin içerisinde basma gerilimlerinden kaynaklı pul biçiminde kopma, çekme gerilimlerinden kaynaklı çatlaklar ve kırılğan biçimde tabakalar halinde ayrılmalar gözlenmiştir. Çizik izlerinin kenarlarında ise gerilimlerin etkisi ile lokal olarak adhezif hasar biçiminde yoğun tabaka kopmaları gözlenmiştir. Fakat 90 dakikalık sürede üretilen kaplama

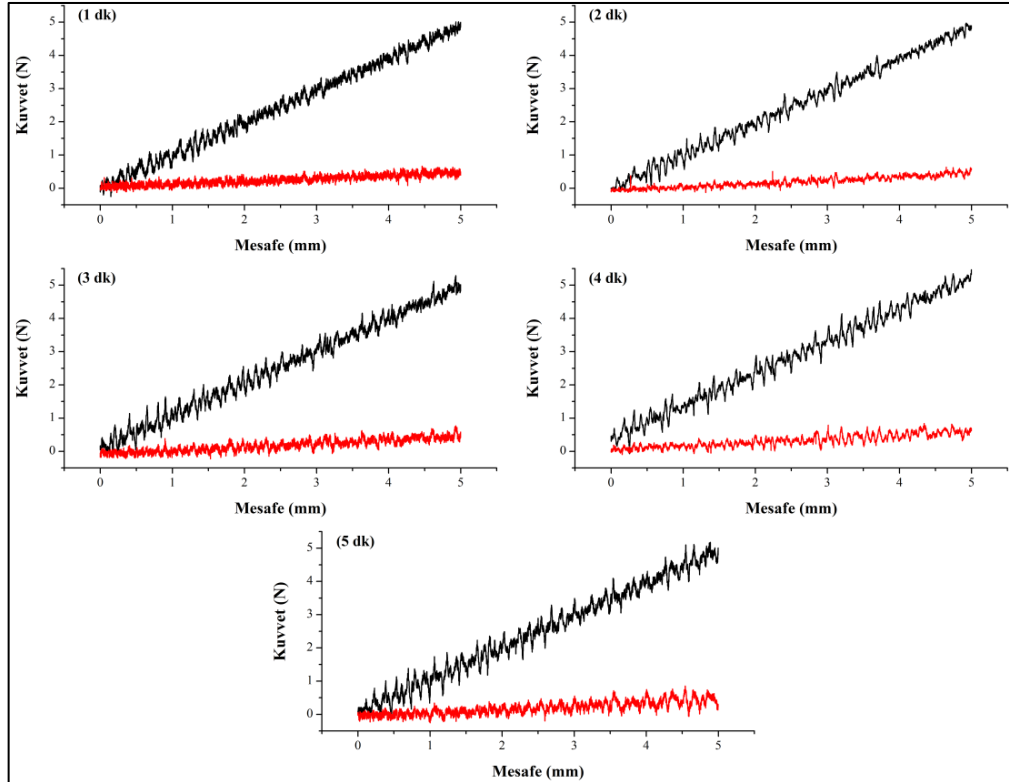
120 dakikalık sürede üretilen kaplamadan daha ince olmasına rağmen, çizme testi sonrası 90 dakikalık sürede üretilen kaplamanın yüzeyinde kırılma veya kopma şeklinde herhangi bir hasar gözlenmemiştir. Bu durumun iki sebepten kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Birincisi; 120 dakikalık sürede üretilen kaplama daha kalın ve yoğun olmasına rağmen, kaplama ile altlık metal ara yüzeyinde süreksizlikler söz konusudur. İkincisi; 90 dakikalık sürede üretilen kaplama yapısındaki yüksek miktarda kristalin perovskit- CaTiO_3 miktarı açıklanabilir. Literatürde yapılan diğer bir çalışmada; kaplama yapısındaki perovskit- CaTiO_3 miktarı arttıkça, titanyum ile hidroksiapatit bazlı kaplama arasındaki yapışma mukavemetinin arttığı belirtilmiştir. [107]. Bu sonuçlar ışığında PEO kaplamaların yapışma mukavemeti için faz yapısı, kaplama yoğunluğu, metal/kaplama ara yüzey bütünlüğü ve kaplama kalınlığının baskın parametreler olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, titanyum altlık metale kimyasal ve kuvvetli olarak yapışan hidroksiapatit, implant üzerine daha sıkı ve kolay büyüyen yeni bir kemik ve kemik dokusu sağlar [150].



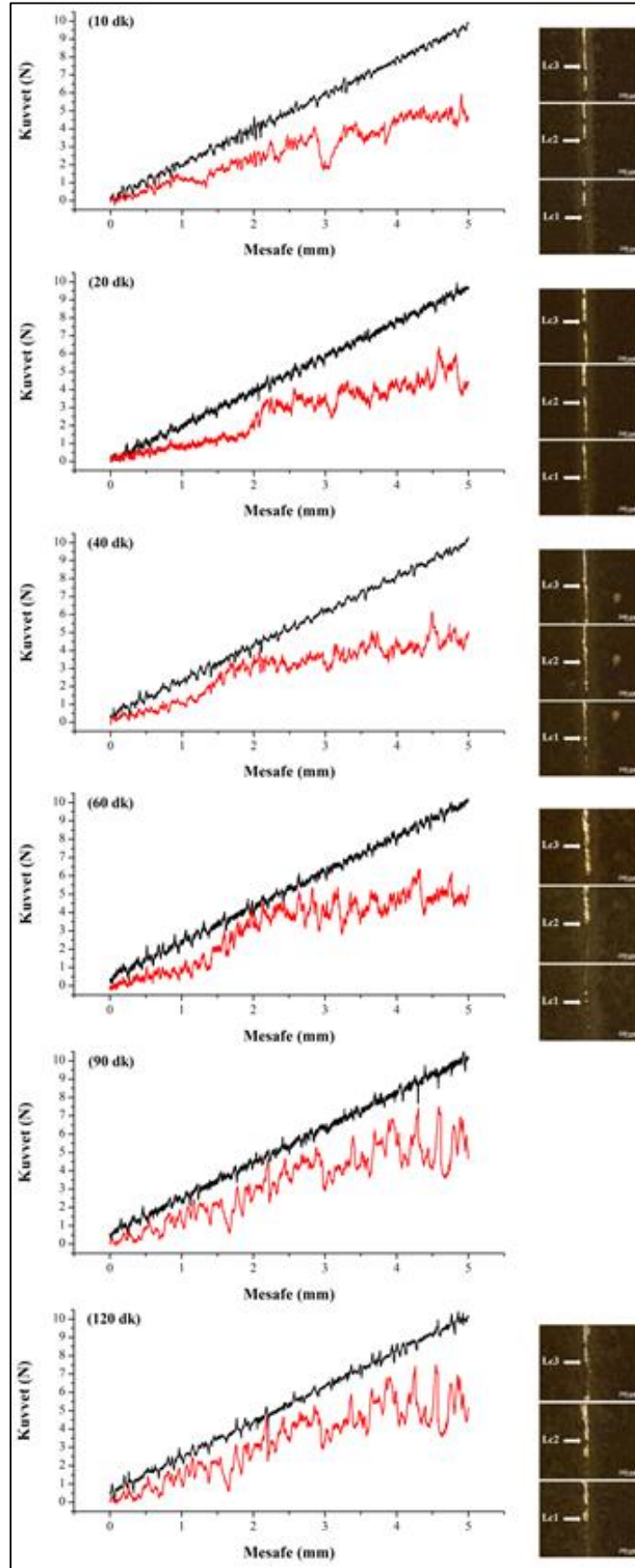
Şekil 7.25: $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.



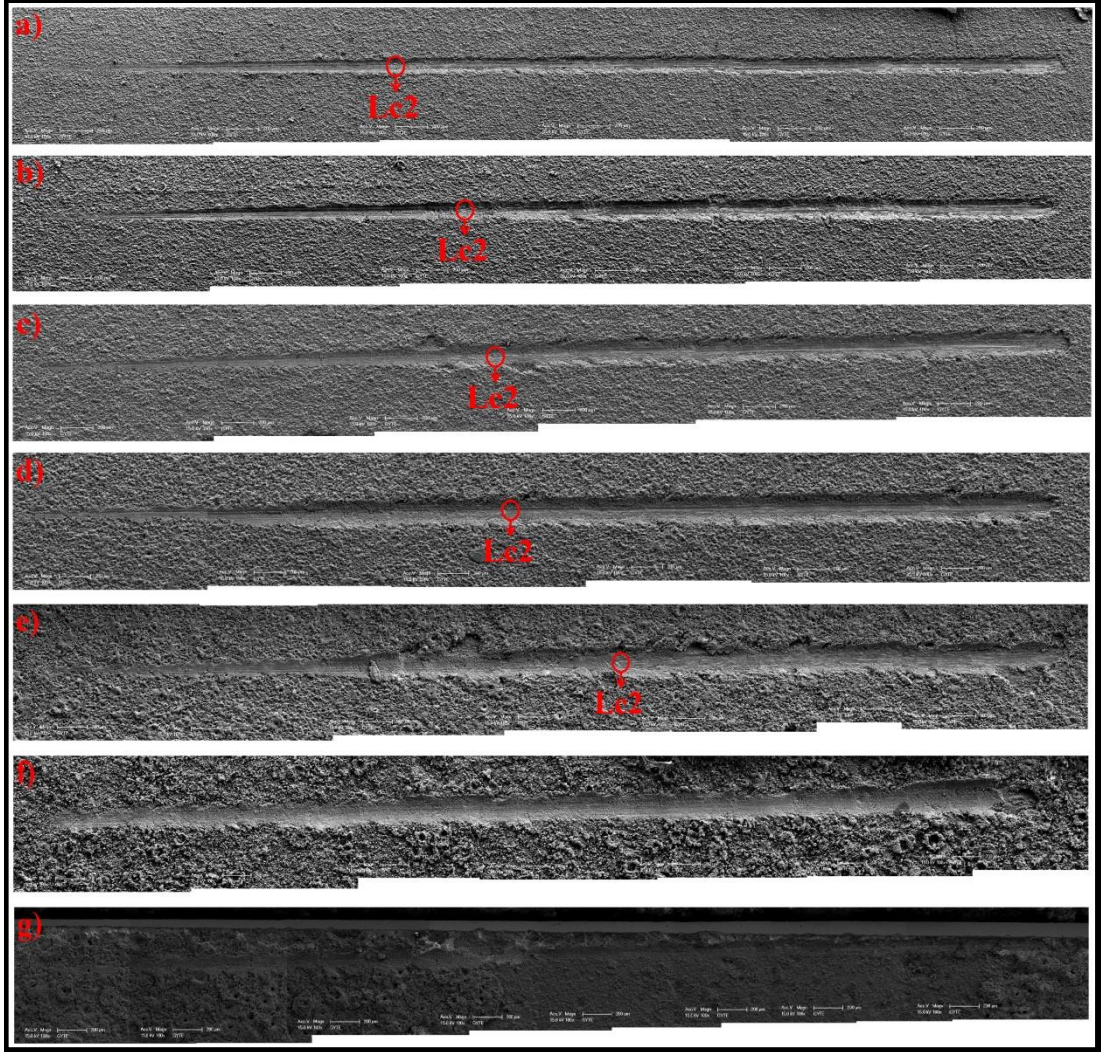
Şekil 7.26: $0,140 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.



Şekil 7.27: $0,335 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.



Şekil 7.28: 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait yük-mesafe eğrileri.



Şekil 7.29: $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların çizik testi sonrası SEM iz görüntüleri: a) 5 dk, (b) 10 dk, c) 20 dk, d) 40 dk, e) 60 dk, f) 90 dk, g) 120 dk.

7.8. Yüzey Pürüzlülüğü

PEO yöntemiyle kaplanmış ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının ortalama yüzey pürüzlülükleri (R_a), 1mm x 1mm' lik bir alanda 3 boyutta tarama yapılarak “Dektak 8” marka mekanik profilometre vasıtasıyla ölçülmüştür. 0,123, 0,140 ve 0,335 A/cm² akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülükleri Tablo 7.13'te verilmiştir. 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde (10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülükleri Tablo 7.14'te verilmiştir.

PEO kaplama prosesi öncesinde kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının ortalama yüzey pürüzlülüğü 0,1 μ m olarak ölçülmüştür. Tablo 7.13 ve Tablo 7.14'teki sonuçlardan görüleceği üzere, PEO prosesi sonrası üretilen kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülükleri artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmıştır. PEO yöntemiyle farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için; en düşük ortalama yüzey pürüzlülük değeri 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve 1 dakika süre ile üretilen kaplamada 0,31 μ m olarak ölçülürken, en fazla ortalama yüzey pürüzlülük değeri 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve 5 dakika süre ile üretilen kaplamada 1,74 μ m olarak elde edilmiştir. Benzer biçimde, tek akım yoğunluğu (0,123 A/cm²) ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için; en düşük ortalama yüzey pürüzlülük değeri 10 dakika süre ile üretilen kaplamada 1,35 μ m olarak ölçülürken, en fazla ortalama yüzey pürüzlülük değeri 120 dakika süre ile üretilen kaplamada 6,46 μ m olarak elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülük sonuçlarından görüldüğü üzere, PEO prosesi boyunca artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi gibi kaplama parametrelerinin artışı ile daha kalın kaplamalar oluşmakta ve yüzey SEM görüntülerinden de görüleceği üzere, kaplama yüzeyi git gide daha pürüzlü ve kaba bir hal almaktadır.

PEO kaplama prosesinin ilk evrelerinde, kaplama yüzeyinde homojen, düzenli ve küçük boyutlarda çok sayıda delikli krater yapısı vardır. Ayrıca PEO prosesinin doğası gereği kaplama yüzeylerinde mikro deşarj kanallarından kaynaklanan çok sayıda açık gözenek yapısı vardır. PEO prosesinin ilk aşamalarında mikro deşarj kanallarının yüzeyde homojen dağılmasından dolayı, düşük akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen ince kaplamalar düşük yüzey pürüzlülüğü gösterir.

Artan akım yoğunluğu ve/veya kaplama süresi ile birlikte kaplama kalınlığının artmasının yanı sıra mikrodeşarj kanallarının sayısı azalır ve daha büyük çapta yüzey krater yapısı oluşur. Bu durumda kaplama homojen olmayan bir yapıya dönüşür ve yüzey pürüzlülüğü kademeli olarak artar. Akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artmasına bağlı olarak krater tane boyutları kademeli olarak artar ve kaplama yüzeyi daha kaba bir hal alır [134], [151]. PEO kaplama prosesinde akım yoğunluğu ve/veya kaplama süresinin artması ile yüzeyde oluşan mikro kıvılcımlarının şiddetleri artar ve kaplama ilerledikçe yüzeyde oluşan mikrodeşarj kanalları büyüyerek, sayıları azalır. Ayrıca, PEO prosesi esnasında elektrolit/numune yüzeyinde termal gerilimlerden kaynaklanan mikro çatlaklar oluşur. Bu faktörlerin hepsi akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artmasına bağlı olarak, kaplama yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olur. Sonuç olarak, düşük akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen daha ince kaplamalar daha düşük yüzey pürüzlülüğüne ve yüksek akım yoğunluğu ve kaplama sürelerinde üretilen daha kalın kaplamalar daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olurlar [132].

Tablo 7.13: Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra).

Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)		
	(μm)		
	0,123 A/cm ²	0,140 A/cm ²	0,335 A/cm ²
0	0,10	0,10	0,10
1	0,31	0,56	0,64
2	0,51	0,82	0,95
3	0,71	1,05	1,25
4	0,99	1,23	1,49
5	1,23	1,47	1,74

Tablo 7.14: Tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra).

Kaplama Süresi (dk)	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)
	(μm)
	0,123 A/cm ²
0	0,10
10	1,35
20	2,26
40	2,21
60	3,00
90	4,50
120	6,46

7.9. Aşınma Deneyi

7.9.1. Kuru Ortam Aşınma Deneyi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle üç farklı akım yoğunluklarında (0,123, 0,140 ve 0,335 A/cm²) ve düşük sürelerde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V metalinin 0,5 N yük altında, 0,005 m/sn kayma hızında, 10 m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al₂O₃ aşındırıcı bilye kullanılarak kuru sürtünme ortamındaki aşınma deneyi sonuçları Tablo 7.15'te verilmiştir. Tek akım yoğunluğu (0,123 A/cm²) ve yüksek sürelerde (10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V metalinin 1 N yük altında, 0,3 m/sn kayma hızında, 100 m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al₂O₃ aşındırıcı bilye kullanılarak kuru sürtünme ortamındaki aşınma deneyi sonuçları Tablo 7.16'da verilmiştir. Aşınma deneyleri, disk üzerinde bilye yöntemine göre çalışan lineer salınım hareketli aşınma test cihazında kuru ortam ve oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyi sonrası ortalama sürtünme katsayısı bilgisayar vasıtasıyla doğrudan ve aşınma hızı, aşınan yüzey izlerinin profilometre vasıtasıyla 3 boyutta taranıp ortalamalarının alınması ile elde edilmiştir.

Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara yapılan aşınma deneyi sonucunda; en yüksek aşınma hızı 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve 1 dakika süre ile üretilen kaplamada 12,27x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilirken, en düşük aşınma hızı 0,335 A/cm² akım yoğunluğu ve 5 dakika süre ile üretilen kaplamada 1,641x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilmiştir. Bu deney parametreleri ışığında kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı üzerinde gerçekleştirilen aşınma deneyi sonrası aşınma hızı 27,18x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilmiştir.

Tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara yapılan aşınma deneyi sonucunda; en yüksek aşınma hızı 20 dakika süre ile üretilen kaplamada 3,739x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilirken, en düşük aşınma hızı 120 dakika süre ile üretilen kaplamada 0,306x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilmiştir. 10 dakikalık kaplamada aşınma deneyi sonrası aşındırıcı bilye kaplamayı geçip altlık metali de aşındırdığı için aşınma hızı ihmal edilmiştir. Yüksek sürelerde üretilen kaplamalar için kullanılan aşınma deneyi parametreleri doğrultusunda kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı üzerinde yapılan aşınma deneyi sonrası aşınma hızı 18,75x10⁻⁴

mm³/N.m olarak belirlenmiştir. Aşınma deneyi sonuçlarından görüldüğü üzere; kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla, kaplamaların yüzeyleri fazlar açısından daha sert oldukları için aşınma dirençleri önemli ölçüde arttırılmıştır. Ayrıca, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte, yüzeydeki fazların miktarları arttığı ve kaplama yapıları daha da yoğunlaştığı için aşınma hızı azalmıştır.

Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma dirençleri genellikle artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmıştır. Burada XRD, kaplama kalınlığı ve kesit alan SEM fotoğraflarından görüleceği üzere; artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte genellikle kaplamaların yüzeyinde oluşan fazların miktarları, kaplamaların kalınlıkları ve yoğunlukları artmıştır. Benzer biçimde tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar için, artan kaplama süresi ile birlikte 10 dakikadan 120 dakikaya kadar olan kaplamalarda aşınma direnci genelde artmıştır. Fakat 90 dakikalık kaplama 60 dakikalık kaplamaya kıyasla yüzeyde oluşmuş fazlar açısından daha güçlü olmasına rağmen, 90 dakikalık kaplamanın aşınma hızı 60 dakikalık kaplamaya kıyasla daha fazla olarak tespit edilmiştir. Bir kaplamanın aşınma direnci genel olarak; sertlik, pürüzlülük, kalınlık, yüzeyde oluşan faz yapısına, mikro yapı ve çevre vb. gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [90]. Buradan elde edilen sonuçlar ışığında kaplamaların aşınma direncinin baskın olarak; morfolojiye, faz yapısına ve dolayısıyla yapının sertliğine bağlı olduğu sonucuna varılabilir. 90 dakikalık kaplama 60 dakikalık kaplamaya kıyasla daha yoğun bir yapıda olmasına rağmen (Şekil 7.20), kaplama yapısına sertlik ve aşınma direnci sağlayan rutil fazının miktarı azalmıştır (Şekil 7.4). Bu nedenle 60 dakikalık kaplamanın aşınma performansı 90 dakikalık kaplamaya kıyasla daha iyi çıkmıştır. Kaplama kalınlığı, yoğun mikro yapısı ve sertlik sağlayan rutil fazının miktarı açısından en iyi aşınma direnci performansı 120 dakikalık kaplamada gözlenmiştir.

Sonuçlardan görüleceği üzere; düşük sürelerde üretilen kaplamalar yüksek sürelerde üretilen kaplamalara kıyasla daha ince, daha gözenekli olmasından kaynaklı lokal olarak süreksiz ve ağırlıklı amorf faz yapılarından oluştuğu için daha düşük mekanik ve tribolojik özellikler sergilemiştir. Bu nedenle daha düşük yüklerde ve daha kısa mesafelerde aşınmışlardır. Sonuç olarak mekanik ve tribolojik açıdan yüksek sürelerde üretilen kaplamalar yük taşıma ve aşındırıcı ortamlarda daha iyi performans sergileyeceği için tercih sebebidir.

Tablo 7.15: Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların aşınma deneyi sonuçları.

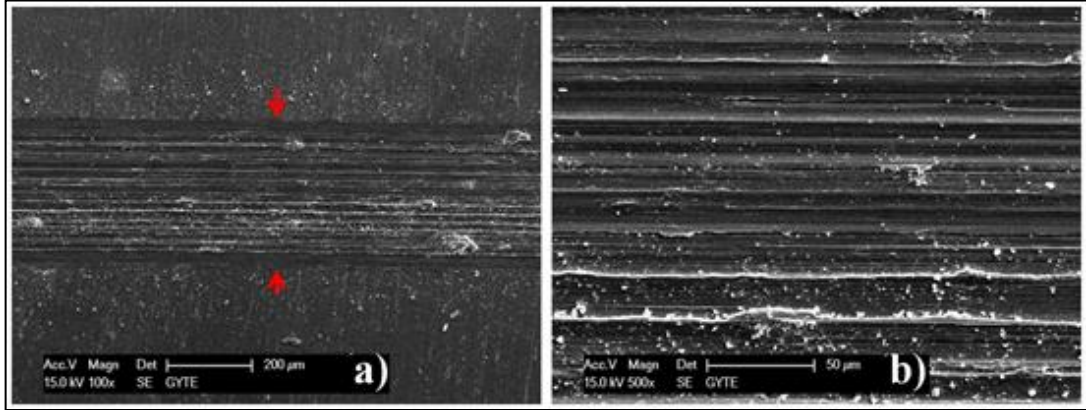
Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Kaplama Süresi (dk)	Aşınma İz Alanı (µm ²)	Aşınma Hızı (mm ³ /N.m)	Ortalama Sürtünme Katsayısı
0,000	0	400,9	27,18x10 ⁻⁴	0,603
0,123	1	181,0	12,27x10 ⁻⁴	0,162
	2	157,3	10,66x10 ⁻⁴	0,410
	3	149,6	10,14x10 ⁻⁴	0,444
	4	138,6	9,397x10 ⁻⁴	0,407
	5	106,6	7,227x10 ⁻⁴	0,524
0,140	1	158,7	10,76x10 ⁻⁴	0,351
	2	131,2	8,895x10 ⁻⁴	0,963
	3	80,1	5,431x10 ⁻⁴	0,864
	4	73,5	4,983x10 ⁻⁴	0,786
	5	56,3	3,817x10 ⁻⁴	0,859
0,335	1	152,6	10,35x10 ⁻⁴	0,715
	2	118,6	8,041x10 ⁻⁴	0,806
	3	77,3	5,411x10 ⁻⁴	0,926
	4	26,6	1,903x10 ⁻⁴	0,772
	5	24,2	1,641x10 ⁻⁴	0,838

Tablo 7.16: Tek akım yoğunluğu (0,123 A/cm²) ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların aşınma deneyi sonuçları.

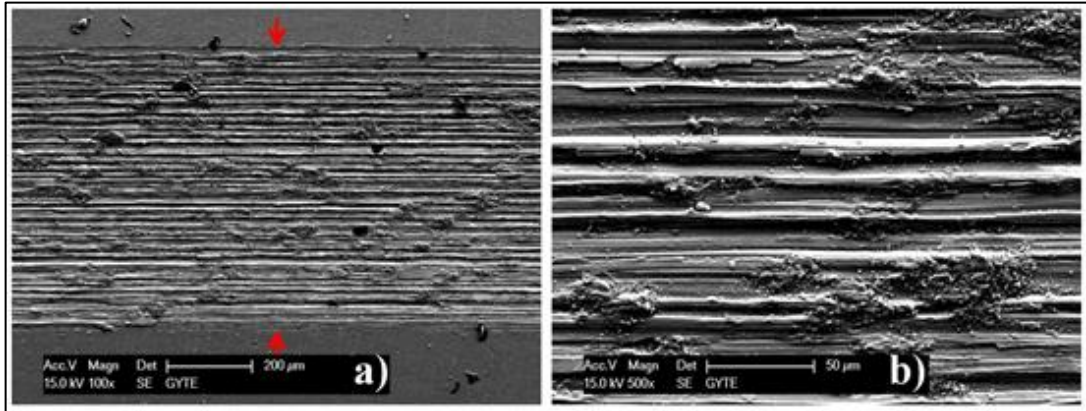
Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Kaplama Süresi (dk)	Aşınma İz Alanı (µm ²)	Aşınma Hızı (mm ³ /N.m)	Ortalama Sürtünme Katsayısı
0,000	0	5516,0	18,75x10 ⁻⁴	0,560
0,123	10	-	-	-
	20	1099,9	3,739x10 ⁻⁴	0,746
	40	933,5	3,173x10 ⁻⁴	0,704
	60	141,5	0,481x10 ⁻⁴	0,569
	90	484,3	1,646x10 ⁻⁴	0,829
	120	90,0	0,306x10 ⁻⁴	0,658

Şekil 7.30 ve Şekil 7.31 sırasıyla kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 0,5 N ve 1 N yük altında kuru ortam aşınma deneyi sonrasında oluşmuş yüzey SEM fotoğraflarını göstermektedir. Ti6Al4V alaşımının aşınma mekanizması oksidasyonla başlar ve sonrasında adeziv ve abrasif aşınma gerçekleşir [152]. Titanyumun oksijene karşı afinitesi yüksek olduğu için, yüzeyinde doğal bir pasif oksit tabakası vardır. Pasif oksit tabakası kararlıysa, aşınma direnci artar ve aşınma hızı azalır. Pasif oksit tabaka kararlı değilse ve uygulanan normal ve kayma gerilimleri bu tabakayı parçalamak için yeterince yüksek değilse, sonrasında abrasif etki gerçekleşir ve aşınma direnci azalır ve aşınma hızı artar [2], [45]. SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının aşınma izi PEO kaplamalardan daha geniştir ve iz yapısındaki lokal kopmalardan dolayı abrasif tipte aşınma mekanizmasının gerçekleştiği söylenebilir. Ti6Al4V alaşımının abrasif aşınmasından dolayı, PEO kaplamalara kıyasla oldukça geniş ve derin bir aşınma izi oluşmuştur. Ayrıca, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımında aşınma deneyi sonrası aşınma iz bölgesinde lokal parçacık kopmaları, abrasif parçacıklar ve deney esnasında sürtünme ile meydana gelen sıcaklık etkisiyle lokal tipte oluşumlar gözlenmiştir. Bu parlak görümlü tümsek benzeri lokal yapılar üzerinde gerçekleştirilen nokta ve

alan EDX analizleri sonrası, tümsek benzeri yapılarda yüksek oranda O ve kalan miktarda Ti, Al ve V elementleri tespit edilirken, koyu renkli normal aşınma iz bölgesinde ise sadece Ti6Al4V alaşımının yapısında bulunan Ti, Al ve V elementleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında aşınma deneyi esnasında sürtünmeden kaynaklı sıcaklık etkisiyle kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde lokal olarak TiO₂ oksit parçacıklarının oluşabildiği sonucuna varılabilir.



Şekil 7.30: Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 0,5 N yük altında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi: a) 100x büyütme ve b) 500x büyütme.



Şekil 7.31: Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1 N yük altında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi: a) 100x büyütme ve b) 500x büyütme.

Şekil 7.32, Şekil 7.33 ve Şekil 7.34 sırasıyla 0,123 A/cm², 0,140 A/cm² ve 0,335 A/cm² akım yoğunluklarında ve düşük kaplama sürelerinde (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) üretilen PEO kaplamaların 0,5 N yük altında kuru ortam aşınma deneyi sonrasında oluşmuş yüzey SEM fotoğrafları göstermektedir. Şekil 7.35, 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde (10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) üretilen

kaplamaların 1 N yük altında kuru ortam aşınma deneyi sonrasında oluşmuş yüzey SEM fotoğrafları göstermektedir.

Aşınma deneyi sonrası SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, PEO kaplamaların aşınma deneyi sonrası oluşan izleri kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla daha dar yapıdadır. PEO kaplamaların yüzeyi, kaplama prosesi boyunca meydana gelen mikro kıvrımlardan ve dolayısıyla meydana gelen mikrodeşarj kanallarından dolayı oldukça pürüzlü ve gözenekli bir yapıdadır. Bu nedenle PEO kaplamaların dış tabakaları, iç tabakalarına kıyasla oldukça yumuşak ve gevşek bir yapıda iken iç tabaka daha yoğun, daha sert ve yüksek miktarda kritalin halde fazlara sahiptir. PEO kaplamaların dış tabakaları nispeten düşük sertlik, oldukça pürüzlü, gözenekli ve gevşek bir yapıda olduğu için, aşınma sonucunda aşağıda gösterilen SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, altlık malzemeye yakın kaplama bölgesinde daha yoğun ve daha sert iç tabaka ortaya çıkar. Aşınma testinin ilk aşamalarında aşındırıcı bilye önce gözenekli ve gevşek dış tabakayı kaldırıp, kendisine yer açar. Testin ilerleyen aşamasında aşındırıcı bilye yoğun iç tabaka bölgesi üzerinde hareket eder. Yoğun kaplama üzerinde hareket eden bilye, iç tabakayı daha zor aşındıracağından dolayı bu bölgede aşınma miktarı azdır. Ayrıca, aşınma deneyinin ilk aşamalarında kaldırılan gevşek tabaka parçacıklarının bir kısmı ince kırıntılar halinde, aşındırıcı Al_2O_3 bilye ile aşındırılan yoğun iç kaplama tabakası arasında kalır. Bu gevşek tabaka parçacıkları aşınma deneyi esnasında tıpkı katı bir yağlayıcı görevi üstlenerek, kayma boyunca sürtünmeyi ve aşınma hızını kaplanmamış altlık metale kıyasla önemli ölçüde azaltıcı bir rol üstlenir [42], [153].

PEO kaplamalarda esas olarak potansiyel düşük sürtünmeli ve aşınmayı azaltan yapı rutil- TiO_2 fazıdır [153]. Termodinamik olarak kararlı bir yapı olan rutil fazı anataz fazından daha serttir. Mohs sertlik skalasında rutil fazının sertliği 6-6,5 arasında iken anataz fazının sertliği 5,5-6 arasındadır [154]. Rutil bazlı bu yapılar, seramik oksit yapının kırılmasını önler ve yüksek sertliğinden dolayı altlık Ti6Al4V alaşımına kıyasla aşınma direnci sağlar. PEO yöntemi kullanılarak Ti yüzeyinde sadece anataz ve rutil bazlı fazlar oluşturulmuş ve ortalama kaplama sertliği 775 HV olarak elde edilmiştir. Fakat oluşturulan bu kaplamalar 600°C ve 800 °C’de ısıtılma işlemine tabi tutularak kaplama yapısının yoğunluğunda herhangi bir değişim gözlenmemesine rağmen, oluşturulan fazların kristalinitesi artırılmış ve yüzeyin ortalama sertliği sırasıyla 825 HV ve 875 HV arasında ölçülmüştür [155]. Kaplanmamış Ti6Al4V yapısının ortalama sertliği ise yaklaşık 375 HV olarak

ölçülmüştür [98]. Bu nedenle PEO kaplamalar yüksek sertlikli rutil bazlı oksit fazların varlığından dolayı, kaplanmamış Ti ve alaşımı yapılarla kıyasla aşınma ve sürtünmeye karşı oldukça dirençli yapılardır.

PEO kaplamalarda artan kaplama süresi ve akım yoğunluğuyla birlikte genellikle rutil bazlı faz yapısının miktarı artmıştır. Tek akım yoğunluğunda 40 dakikalık süreye kadar üretilen kaplamaların yapısında rutil fazının miktarı artarken, 40 dakikadan 120 dakikaya kadar üretilen kaplamalarda rutil fazının miktarı azalmıştır. Kaplamaların yapısındaki rutil fazının bu değişiminin yanında, artan kaplama süresi ile birlikte aşınma direnci genellikle artmıştır. Burada kaplama yapısındaki rutil fazının yanı sıra kaplama mikro yapısından kaynaklı durum da söz konusudur. Yukarıda 90 dakikalık kaplama yapısının 60 dakikalık kaplama yapısına kıyasla daha düşük yoğunluklu mikro yapısından dolayı aşınma direnci azalmıştır. 40 dakikadan itibaren kaplama yapısındaki rutil fazının miktarı azalmasına rağmen, kaplama yapısı daha yoğun bir hal almaktadır. Buna bağlı olarak ta kaplama yapısının aşınma direnci artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte genellikle artmaktadır. Buradan elde edilen sonuçlar doğrultusunda; kaplamaların aşınma direncinin kaplama faz yapısına ve dolayısıyla kaplama sertliği ve kaplama mikro yapısına doğrudan bağlı olduğu açıkça söylenebilir.

PEO yöntemiyle yüzeyi oksit fazlarla kaplanmış malzemelerin aşınma mekanizmaları; altlık metal ve kaplama sertliği, kaplama morfolojisi, kaplama kalınlığı ve film tabakası ile altlık metal arasındaki yapışma mukavemeti gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Altlık metal ile film arasındaki zayıf yapışma, kaplamanın kopmasına ve bozulmasına neden olabilir. Öte yandan iyi yapışma özelliklerine sahip oldukça gözenekli ve düşük sertlik değerine sahip bir kaplama da zayıf aşınma direnci gösterebilir. Aşınma izi SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, aşındırıcı bilye aşındırılan malzemeden daha sert olduğu için, PEO kaplamalarda abrasif aşınma gözlenmiştir. Aşınma deneyi esnasında aşındırıcı bilye, pürüzlü dış kaplama tabakasını kaldırır. Böylece dış tabakadan ince kırıntılar halinde düşük sertlik değerine sahip ve gevşek parçacıklar kopar ve abrasif tipte aşınma gözlenir.

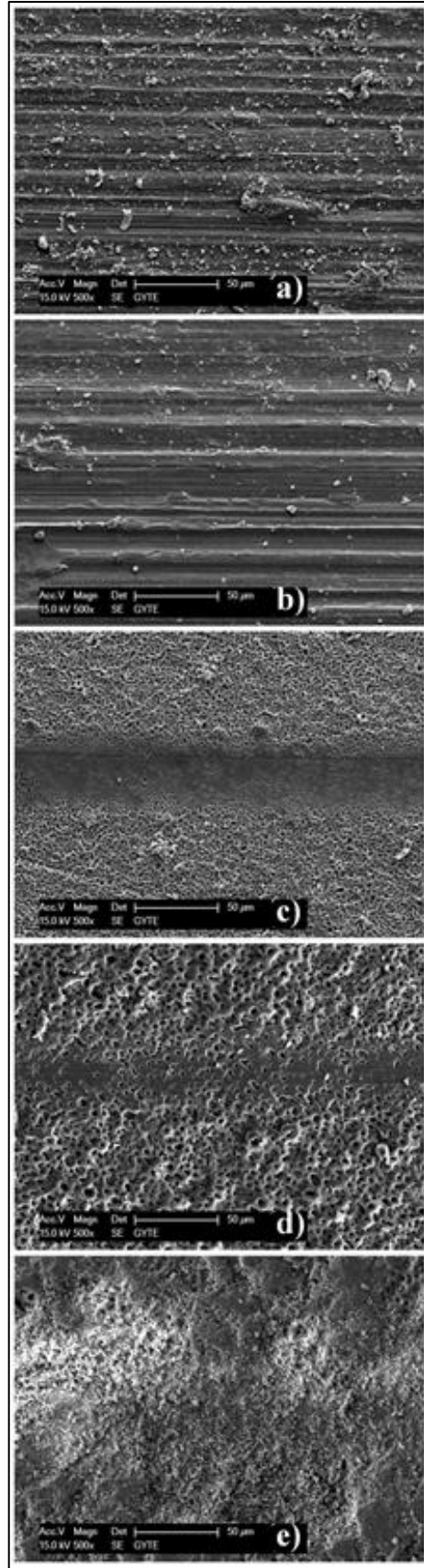
PEO yöntemiyle üretilen seramik kaplamaların yüzeyi oldukça gözenekli ve pürüzlüdür. Genellikle metalik malzemelerde plastik deformasyona neden olan kaymadan farklı olarak, yüzeydeki seramik pürüzlerin neden olduğu etkiyle temas noktalarında ezilme ve çatlak gibi katastrofik tipte yıkıcı hasarlar görülebilir [153]. Bu durum da, daha hızlı malzeme uzaklaşmasına ve keskin seramik kırıntı ve

parçacıkların oluşumuna neden olur. Öte yandan aşınan yüzeyler, oluşan bu ince kırıntı şeklindeki düşük sertlik değerli seramik parçalarla pürüzsüzleştirilir. Aşınma deneyi boyunca PEO kaplamaların üzerindeki ve kaplama ile altlık metal arasındaki ara yüzeyde bulunan yüksek gerilimler, kaplamanın altlık metal malzemesinin yüzeyi boyunca deformasyona neden oldukça, malzemenin gerilme veya kayma mukavemetinden daha yüksek olabilir. Bu durumda aşınma sonrası yüzeyde mikro çatlakların oluşması ve ilerlemesi ile sonuçlanır. Ayrıca ince kaplamalarda ara yüzeyin yeteri kadar homojen olmayışı ve kaplama kalınlıklarının lokal olarak değişmesi (bölgesel olarak ince veya kalın olması) yük altında kaplama altlık ara yüzeyinde gerilme dağılımının homojen olmamasına neden olarak mikro çatlakların oluşmasına veya PEO kaplamalarında proses neticesinde kaplamada var olan mikro çatlakların ilerlemesine neden olur [90]. Ayrıca düşük akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalar daha ince ve düşük miktarda kristaliniteye sahip TiO_2 , TCP ve HAp gibi oksit fazlar içerdiği için, aşınma sonucu yüzeylerinde oluşan mikro çatlaklar, küçük ve çok sayıdadır. Hatta çok ince kaplamalarda aşınma deneyi esnasında aşındırıcı bilye kaplamayı geçip bir miktar da altlık $Ti6Al4V$ alaşımını aşındırmıştır (Şekil 7.32a ve Şekil 7.32b). Oldukça gözenekli olan bu kaplamalar uygulanan yükü taşıyamayacak kadar ince ve yeterli sertlik değerine sahip olmayan ağırlıklı amorf fazları içermektedirler.

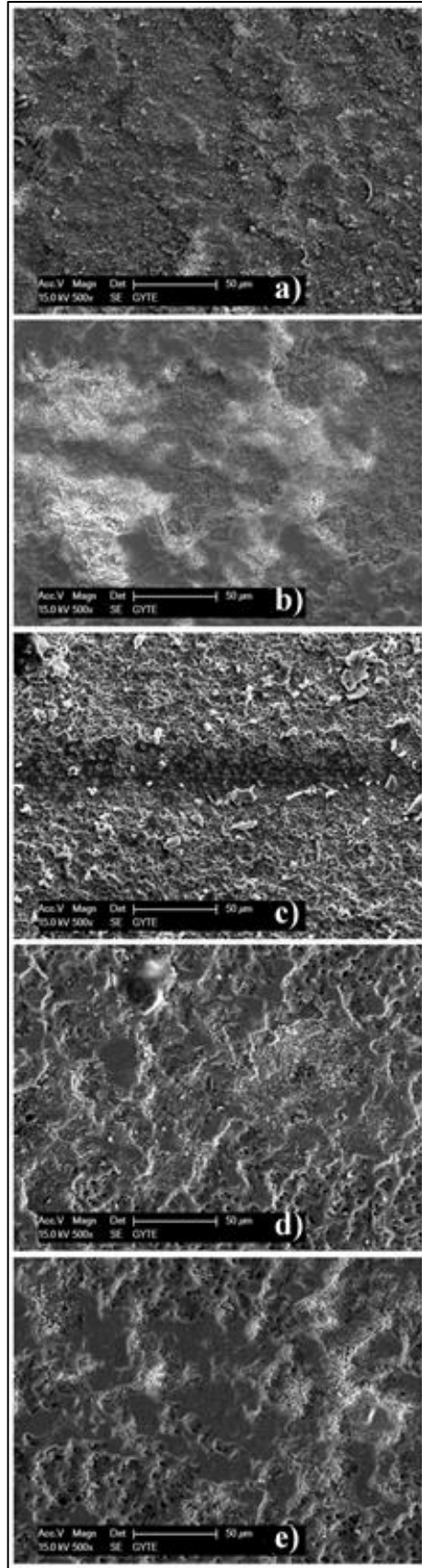
Aşınma izi SEM fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 7.32, Şekil 7.33, Şekil 7.34 ve Şekil 7.35); farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalarda mikro çatlak oluşumundan ziyade, kaplamanın tamamen kalkması veya ezilerek yüzeyden uzaklaşması söz konusudur. Özellikle tek akım yoğunluğu ve yüksek sürelerde üretilen kaplamaların iz yüzeylerinde geniş yapıda mikro çatlakların olduğu görülmektedir. Öyle ki, bazı kaplamalarda aşınma sonucu bölgesel olarak mikro çatlakların birleşerek kapalı bir bölge oluşturduğu ve kaplamaların kazınarak yüzeyden atıldığı kaplama hasarları oluşmaktadır. Düşük sürelerde üretilen kaplamalarda çok sayıda ve ince yapıda mikro çatlaklar tespit edilirken, yüksek sürelerde üretilen kaplamalarda mikro çatlaklar azalmış ve daha geniş yapıda gözlenmiştir. Burada akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile kaplama kalınlığının ve yüksek sertlik değerine sahip yüksek miktarda oksit fazların oluşmasına bağlı olarak; uygulanan yük ve deney parametreleri doğrultusunda, altlık $Ti6Al4V$ metalinde herhangi bir plastik deformasyon meydana gelmediği için, yapıda oluşan mikro çatlakların sayısında azalma gözlenmiştir. Fakat oluşan mikro

çatlaklar oldukça büyük ve geniş bir yapıda gözlenmiştir. Bu durumda artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte kaplama kalınlığının, yoğunluğunun ve sertliğinin artması ile altlık metal deformasyona uğramadığı için oluşan mikro çatlakların sayısı azalır ve kaplamanın yük taşıma kapasitesi artarak, kaplama aşınmaya karşı dirençli hale getirilir.

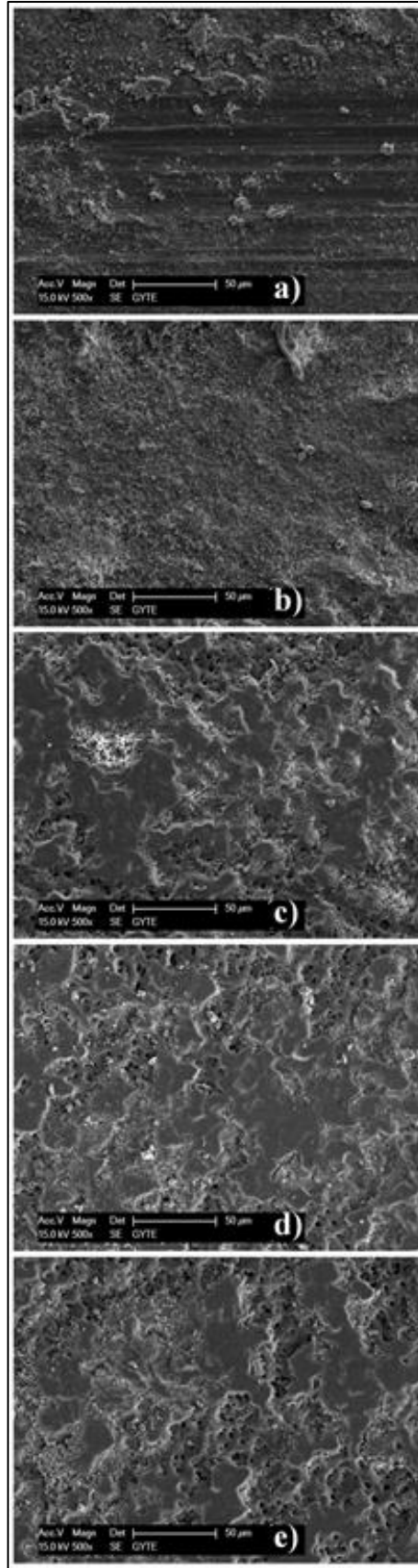
Sonuç olarak, PEO yöntemiyle üretilen kaplamalar özellikle yüksek sertlik değerine sahip oksit fazları, yoğun içyapısı, mikro gözenekli ve pürüzlü dış yapılarından dolayı, kaplanmamış altlık metal malzemelerine kıyasla mükemmel bir aşınma direnci sağlarlar.



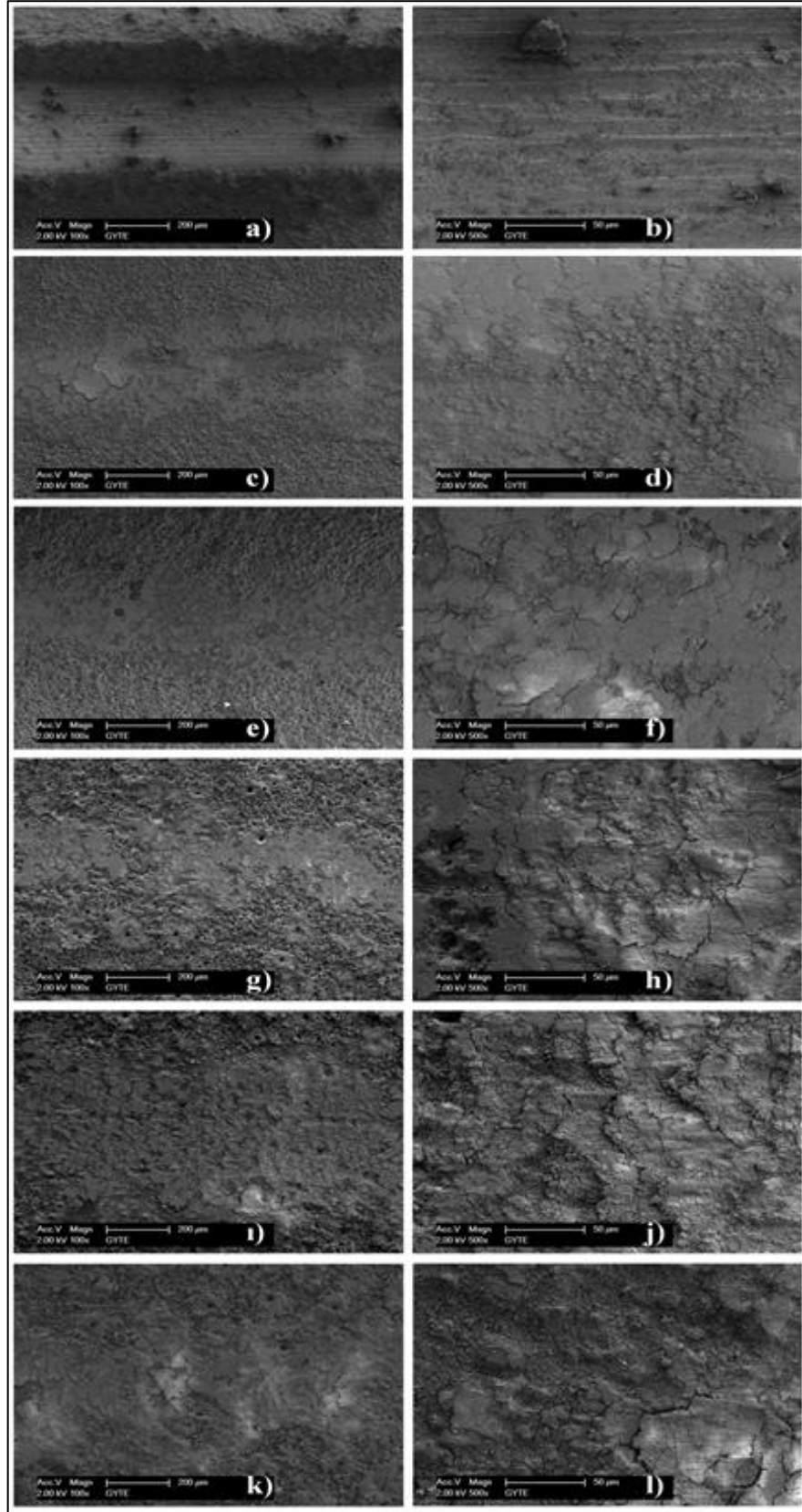
Şekil 7.32: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.33: 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.34: $0,335 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk.



Şekil 7.35: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a) ve b) 10 dk, c) ve d) 20 dk, e) ve f) 40 dk, g) ve h) 60 dk, ı) ve j) 90 dk, k) ve l) 120 dk.

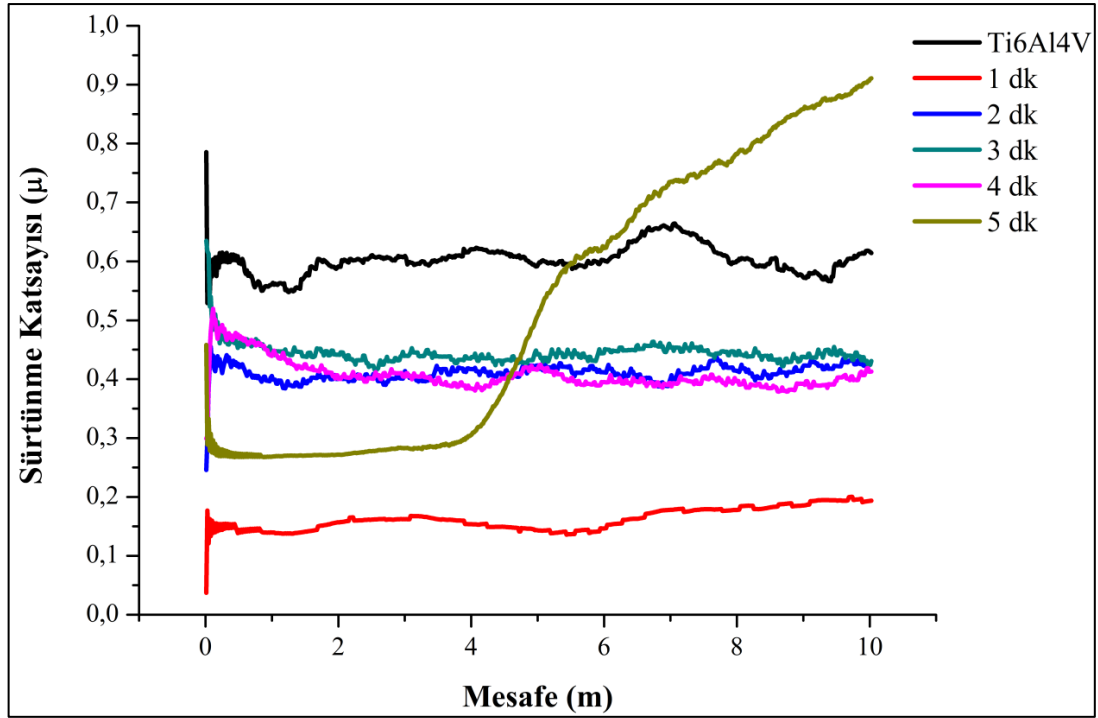
Düşük kaplama süreleri (1, 2, 3, 4 ve 5 dk) ve farklı akım yoğunluk (0,123, 0,140 ve 0,335 A/cm²) değerlerinde üretilen PEO kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 0,5 N yük altında ve 10 m boyunca oluşan aşınma deneyi sonrası sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi sırasıyla Şekil 7.36, Şekil 7.37 ve Şekil 7.38’de verilmiştir.

PEO kaplamaların aşınma testinin ilk aşamalarında mikro gözeneklerin çıkıntılı ve gevşek kısımları aşındırıcı bilye ile temas ederek kolaylıkla aşınır. PEO kaplamaların dış yüzey tabakası nispeten düşük sertlik, gevşek, gözenekli ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu için, yüzeydeki çıkıntıların kaymaya karşı çok fazla direnç göstermeden bilye tarafından süpürülmesi nedeni ile sürtünme katsayısı düşüktür [90]. Genel olarak sürtünme katsayısı mesafe grafiklerinden görüldüğü üzere aşınma testinin ilk aşamalarında anında bilye ile numune temas alanının küçük olması nedeniyle sürtünme katsayısı küçüktür. Fakat aşınma testi ilerledikçe aşınma alanı artacağı için daha yoğun ve daha sert bölgede sürtünme katsayısı artma eğilimi göstermektedir.

Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı, aşınma testinin ilk aşamalarında aşındırıcı Al₂O₃ bilye tarafından yüzey üzerinde aşınma izi oluşturmak için hızlı bir şekilde artmıştır. Yüzey üzerinde iz oluşumundan sonra aşındırıcı bilyeye karşı sürtünme direnci azalacağı için sürtünme katsayısı hızlı bir şekilde azalmış ve aşınma testi boyunca sabit kalmıştır (Şekil 7.36, Şekil 7.37, Şekil 7.38 ve Şekil 7.39).

Düşük kaplama sürelerinde ve 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamalar için, 1 ve 2 dakika süre ile üretilen kaplamaların aşınma testi sonucu kaplamalar yüzeyden uzaklaştırılıp, altlık alaşımda aşındığı için tıpkı kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı gibi kararlı bir aşınma davranışı sergilemiştir. 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda 4 dakika süre ile üretilen kaplama 3 dakika süre ile üretilen kaplamaya kıyasla daha pürüzlü olmasına rağmen daha kalın, daha fazla oksit bazlı fazları içerdiği ve daha yoğun bir yapıda olduğu için daha az aşınmış ve bu nedenle daha düşük sürtünme katsayısı davranışı sergilemiştir. 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda 5 dakika süre ile üretilen kaplama, düşük süreli kaplamalara kıyasla daha pürüzlü ve dış yüzeyi daha gevşek yapıda olduğu için, başlangıçta pürüzlü çıkıntıların azaltılmasına bağlı olarak sürtünme katsayısı azalmıştır. Deney ileledikçe kırıntıların yüzey ile bilye arasında yağlayıcı görevi üstlenmesinden dolayı stabil kalmıştır. Aşınma testi esnasında yüzeyden daha fazla pürüzlü tabakanın kaldırılmasına bağlı

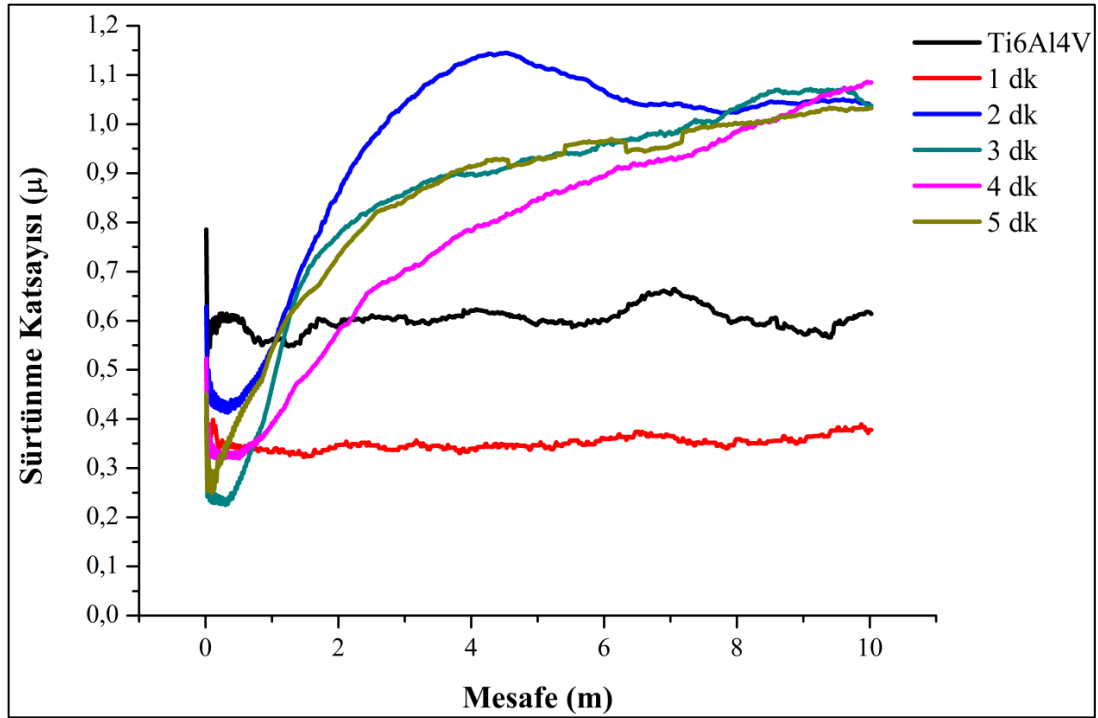
olarak lokal dış tabaka kalkmalarından dolayı 4. m'den itibaren asıl izler oluşmuş ve sürtünme katsayısı azalan biçimde artış göstermiştir.



Şekil 7.36: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi.

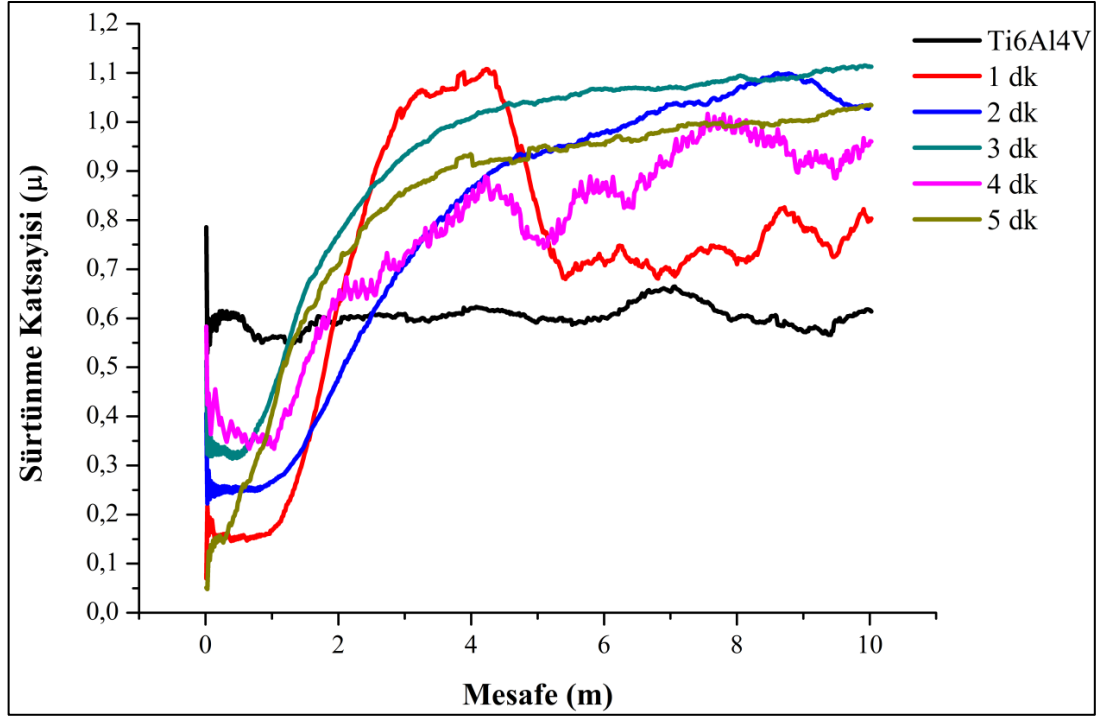
Düşük kaplama sürelerinde ve 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamalar için, kaplama süresi arttıkça kaplama kalınlığı, kristalin faz miktarı, yüzey pürüzlülüğü ve kaplama yüzeyindeki gözenekli gevşek tabaka bölgesi artmaktadır. Bunun sonucu olarak aşınma testinin ilk aşamalarında aşındırıcı bilye kaplama yüzeyindeki pürüzlü ve gevşek bölgeyi kaldırarak kendisine yol açar ve sürtünme katsayısında artışa neden olur. Aşınma testinin ilerleyen aşamalarında kaplamaların gözenekli gevşek dış tabakası uzaklaştırılarak aşındırıcı bilye yoğun kaplama bölgesi üzerinde hareket eder ve sürtünme katsayısının azalan bir hızla artışına neden olur. 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika süre ile üretilen ince ve düşük sertlikli kaplama aşınma testinin ilk aşamalarında yüzeyden uzaklaştırılarak aşınma izi oluşumuna ve hızlı bir sürtünme katsayısı artışına ve iz oluşumu sonrası sürtünme katsayısı düşüşüne sebep olur. Aşınma testinin ilerleyen aşamalarında aşındırıcı bilye yoğun bölgeye ulaşır ve sürtünme katsayısı sabit kalır. Aynı akım yoğunluk değeri için 2, 3, 4 ve 5 dakika süre ile üretilen kaplamalarda aşınma

testinin 4 ila 8. m'sinden itibaren yoğun kaplama bölgesine ulaşarak, sürtünme katsayısındaki artış yavaşlamakta ve stabil eğilim göstermektedir.



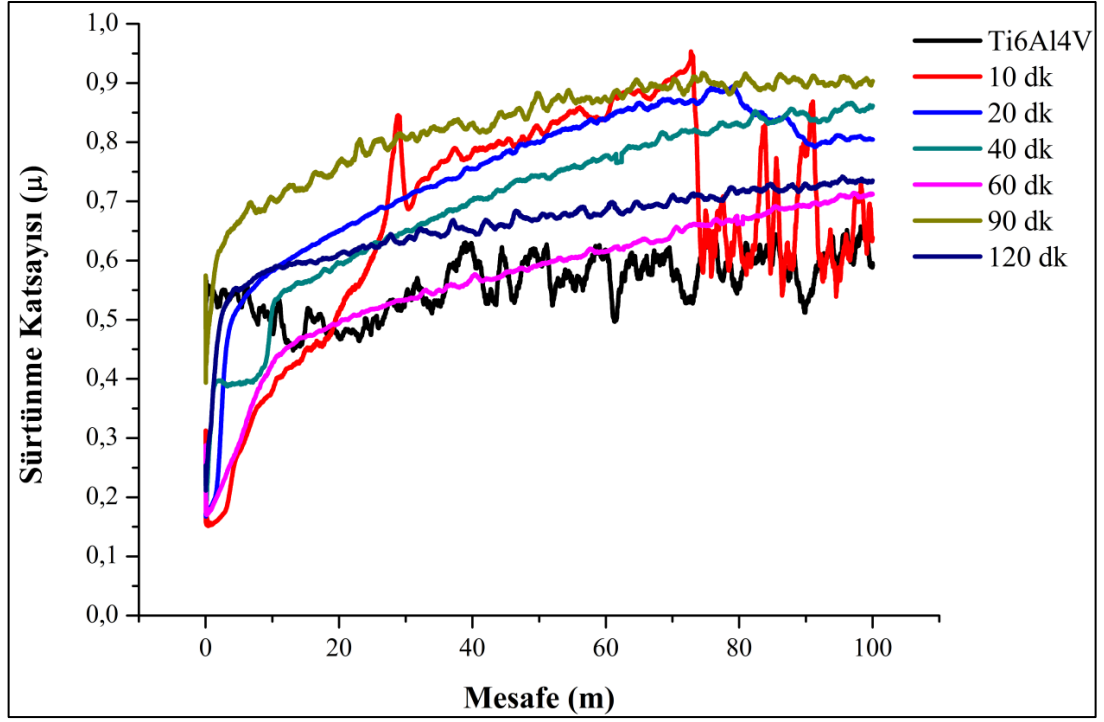
Şekil 7.37: 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi.

Düşük kaplama sürelerinde ve 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların ilerleyen aşınma testi boyunca gözenekli ve gevşek dış tabakanın kaldırılması ile sürtünme katsayısı önce artmış ve sonrasında azalan hızda artmış ve sabit kalmıştır. 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika süre ile üretilen kaplamanın sürtünme katsayısı ilk 3 m' ye kadar hızlı biçimde artmış ve 4. m'den itibaren 5 m'ye kadar hızlı biçimde azalmıştır. 5 m' den sonra kaplama yapısı kısmen kalkmış ve altlık Ti6Al4V alaşımı da aşındığı için sürtünme katsayısı sabit karakter sergilemiştir. 2 dakika süre ile üretilen kaplama yüksek süre ile üretilen kaplamalara kıyasla daha düşük kaplama yoğunluğuna sahip olduğu için daha fazla aşınma ve sürtünme katsayısı artan bir eğilim göstermektedir. 3, 4 ve 5 dakika süre ile üretilen kaplamalar daha yoğun olduğu için ve de aşınma testi boyunca pürüzlülüğün azaltılmasına bağlı olarak sürtünme katsayısı 3 m'lik deney mesafesinden itibaren azalan hızda artmış ve stabil eğilim göstermiştir.



Şekil 7.38: 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi.

Yüksek kaplama süreleri (10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dk) ve tek akım yoğunluk (0,123 A/cm²) değerinde üretilen PEO kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1 N yük altında ve 100 m boyunca oluşan aşınma deneyi sonrası sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi Şekil 7.39’da verilmiştir. 10 dakika süre ile üretilen kaplama yüksek süre ile üretilen kaplamalara kıyasla daha ince, gevşek bir yapıda ve daha az miktarda oksit bazlı fazları içerdiği için daha yumuşak bir yapıdadır ve aşınma testinin 70 m’lik koşu mesafesine kadar sürtünme katsayısı artmakta ve sonra hızlı bir şekilde azalıp sabit davranış sergilemiştir. 70 m’lik mesafe sonrası kaplama yüzeyden kalkmakta ve altlık Ti6Al4V metali aşınmıştır. 10 dakikadan itibaren artan kaplama sürelerinde üretilen kaplamalarda, aşınma deneyinin ilk aşamalarında sürtünme katsayısı hızlı biçimde artmış ve sonrasında yüzey pürüzlülüğünün azaltılmasına ve yoğun kaplama yapısının ortaya çıkmasına bağlı olarak azalan hızda artma eğilimi göstermiştir. Böylece artan kaplama süresi ile kaplamaların aşınma hızı yavaşlamıştır.



Şekil 7.39: $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi.

7.9.2. Yapay Vücut Sıvısı Ortam Aşınma Deneyi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle tek akım yoğunluk ($0,123 \text{ A/cm}^2$) değerinde ve yüksek sürelerde (60, 90 ve 120 dk) üretilen kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V metalinin 1 N yük altında, $0,3 \text{ m/sn}$ kayma hızında, 100 m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak yapay vücut sıvısı (SBF) ortamında gerçekleştirilen aşınma deneyi sonuçları Tablo 7.17’de verilmiştir.

PEO kaplamalarda kaplama süresi arttıkça; kaplama kalınlığı, kaplama yoğunluğu ve yüzeyde oluşan kristalin faz miktarları arttığı için kaplama sertliği artmakta ve buna bağlı olarak aşınma direnci artmaktadır. Tek akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamalara SBF içerisinde yapılan aşınma deneyi sonucunda; en yüksek aşınma hızı 90 dakika süre ile üretilen kaplamada $0,835 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak tespit edilirken, en düşük aşınma hızı 120 dakika süre ile üretilen kaplamada $0,259 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak tespit edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar kuru ortam şartlarında elde edilen aşınma sonuçları ile benzerlik göstermiştir. 90 dakikalık kaplama daha yüksek miktarda kristalin perovskit- CaTiO_3 ve hidroksiapatit fazlarını içermesine ve daha yoğun yapıda olmasına rağmen, yapıya sertlik özelliği kazandıran kristalin rutil fazının miktarı azaldığı için, 60 dakikalık kaplamaya kıyasla daha düşük aşınma direnci göstermiştir. 120 dakikalık kaplama daha kalın, daha yoğun ve yüksek miktarda rutil bazlı oksit fazları içerdiği için diğer kaplamalara kıyasla en iyi aşınma direnci göstermiştir. Bu deney parametreleri ışığında kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı üzerinde gerçekleştirilen SBF içerisindeki aşınma deneyi sonrası aşınma hızı $10,29 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak tespit edilmiştir. SBF içerisinde gerçekleştirilen aşınma deneyi sonuçlarından görüldüğü üzere; kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla, kaplamaların aşınma dirençleri önemli ölçüde arttırılmıştır. Ayrıca, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının ve aynı parametrelerde üretilen kaplamaların SBF içerisinde gerçekleştirilen deneylerinde kuru ortam aşınma şartlarına kıyasla sürtünme kuvveti azaldığı için daha düşük aşınma miktarı ve daha küçük aşınma iz bölgesi elde edilmiştir.

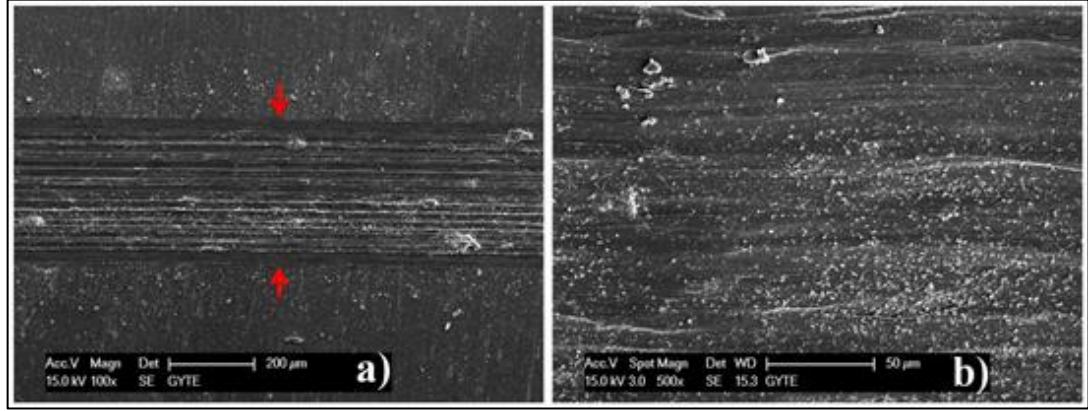
Tablo 7.17: Tek akım yoğunluğu (0,123 A/cm²) ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların aşınma deneyi sonuçları.

Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Kaplama Süresi (dk)	Aşınma İz Alanı (µm ²)	Aşınma Hızı (mm ³ /N.m)	Ortalama Sürtünme Katsayısı
0,000	0	3028,0	10,29x10 ⁻⁴	0,449
0,123	60	122,5	0,416x10 ⁻⁴	0,474
	90	245,8	0,835x10 ⁻⁴	0,456
	120	66,7	0,227x10 ⁻⁴	0,259

Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1N yük altında SBF ortamında aşınma deneyi sonrası oluşmuş yüzey SEM görüntüsü Şekil 7.40'da verilmiştir. 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen kaplamaların 1N yük altında SBF ortamında aşınma deneyi sonrası oluşmuş yüzey SEM görüntüleri Şekil 7.41'de verilmiştir. Her bir numunenin aşınma sonrası küçük ve büyük ölçüde çekilmiş görüntüleri yan yana verilmiş ve küçük ölçek için aşınma izi kırmızı renkli okların arasındaki bölgede gösterilmiştir.

Aşınma deneyi sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde oluşan aşınma izleri kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinden daha geniş ve daha derin bir yapıdadır. Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı, kaplamalara kıyasla daha düşük sertlikte olduğu için daha fazla aşınmıştır. Kuru ortam aşınma deneyi şartlarından farklı olarak, SBF içerisinde aşındırılan Ti6Al4V alaşımında parçacık kopmaları ve aşındırıcı bilyeden kaynaklı yüksek miktarda plastik deformasyon kaynaklı abrasif tipte aşınma gözlenmemiştir. Aşındırıcı Al₂O₃ bilye aşındırılan Ti6Al4V alaşımından daha sert olmasına rağmen abrasif tipte aşınma gözlenmez. Bunun yerine sıvı ortamın yağlayıcı etkisinden kaynaklı daha düşük sürtünme direnci ortamında adeziv tipte aşınma etkisi gözlenmiştir. Buradan elde edilen SEM görüntülerinde yağlayıcı ortamın varlığından dolayı yüzeyde kayma yönünde dalgalı bir şekilde plastik deformasyon bölgeleri oluşmuştur. Ayrıca, SBF

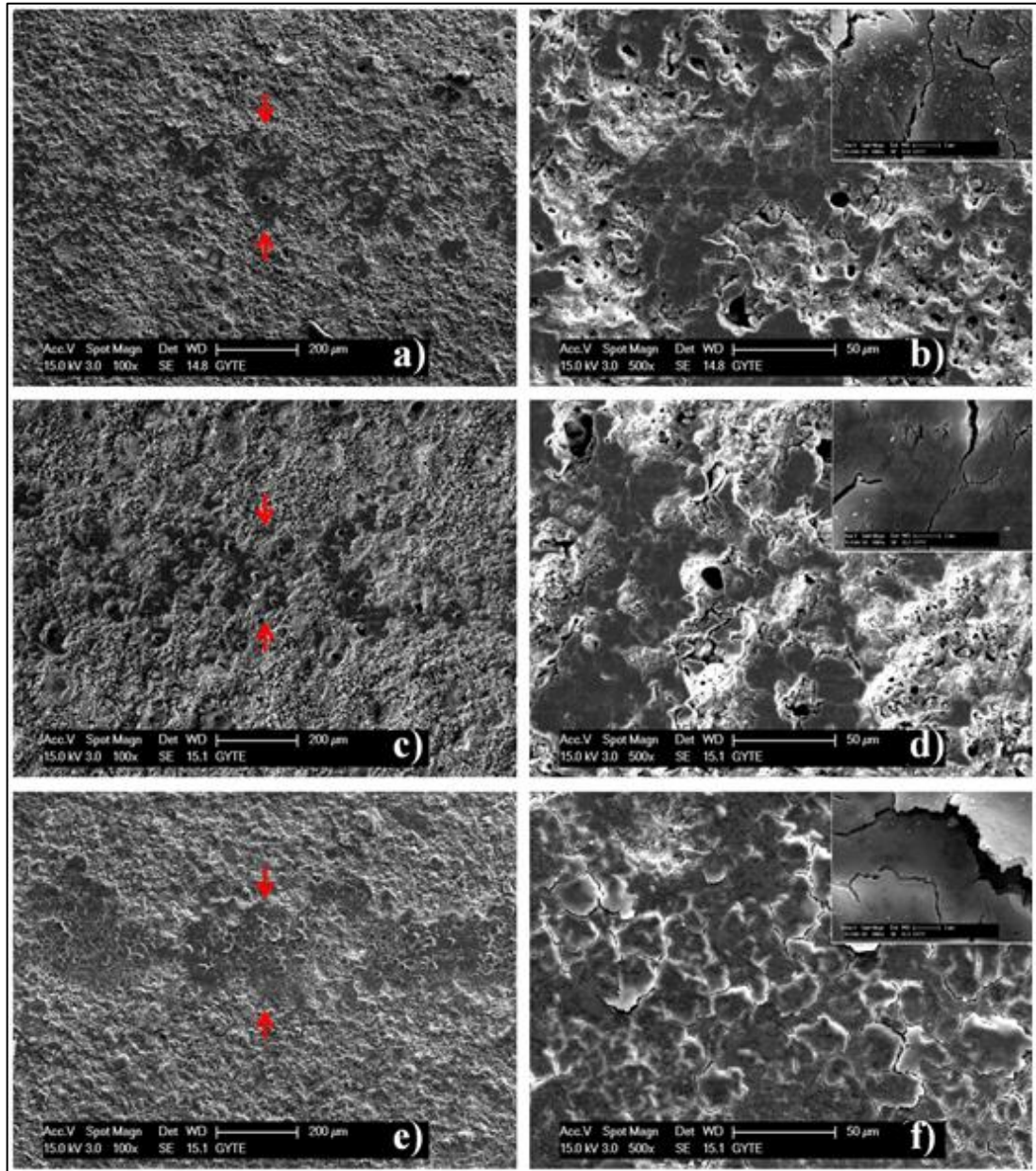
ortamında kaplamasız numunede abrasif tipte aşınmanın önüne geçildiğinden dolayı aşınma direnci kuru ortam şartlarına göre önemli ölçüde arttırılmıştır.



Şekil 7.40: Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1 N yük altında SBF içerisinde aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi: a) 100x büyütme ve b) 500x büyütme.

Yüksek sürelerde üretilmiş kaplamaların SBF içerisinde aşınma deneyi sonrası oluşan aşınma izi SEM görüntüleri incelendiğinde, tıpkı kuru ortam şartlarında elde edildiği gibi, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla daha dar bir aşınma izi yapısı görülmüştür. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere, aşınma sonrası oluşan iz bölgesi kimi bölgede geniş kimi bölgede dar yapıdadır. Gözenekli yapıdaki PEO kaplamaların yüzeyi genellikle hidrofilik yapıdadırlar. Bu nedenle PEO kaplamaların gözenekli ve gevşek yapıdaki dış yüzeyleri SBF'yi emerek yapısına çeker ve yağlayıcı bir tabaka oluşturur. Böylece SBF ortamında yüzeydeki sürtünme kuvveti azalır. Burada kuru ortam şartlarından farklı olarak, SBF ortamında yağlayıcı ortam etkisiyle sürtünme kuvvetinin azalmasına bağlı olarak, aşındırıcı bilye daha çok mikro deşarj kanallarının çevresinde biriken amorf ağırlıklı ve gevşek çeper bölgelerini kaldırmıştır. Bu nedenle aşındırıcı bilye daha derindeki yoğun ve sert iç tabakaya inemeyip daha çok yüzeyde kalmış ve homojen olmayan biçimde bir aşınma izi oluşturmuştur. SBF içerisinde aşınma deneyi sonrası sürtünme kuvvetinin azalmasına bağlı olarak sert parçacıkların kopmasından ziyade pürüzlü, gevşek ve düşük sertlikli mikro deşarj kanallarının çevresindeki dış tabaka kaldırılmış ve aşındırılmış yüzey lokal olarak pürüzsüzleştirilmiştir. Pürüzsüzleştirilmiş yüzeydeki delik yapıları PEO prosesi esnasında oluşmuş açık yapıdaki deşarj kanallarıdır. PEO prosesi esnasında kaplama süresi arttıkça açık yapıdaki mikro deşarj kanallarının sayısı azalacağından dolayı, süre arttıkça kaplamaların aşınma sonrası izlerinde

görülen delik yapısı azalmış ve hatta 120 dakikada görülmemiştir. Deney sonrası kuru ortam şartlarındaki gibi tamamen yoğun kaplama tabakasına inilemediği için, yüzeydeki mikro deşarjlarda vadi yapısında aşınma ölçülerine dâhil olup, beklenenden daha yüksek aşınma miktarlarının çıkmasına neden olmuştur. Ayrıca aşınma izi bölgelerinde büyütülmüş SEM görüntülerinden elde edilen mikro çatlak yapıları da görülmektedir. Sonuç olarak mikro çatlak yapılarıyla ilişkili olarak kaplamaların aşınma mekanizması abrasif tiptedir.



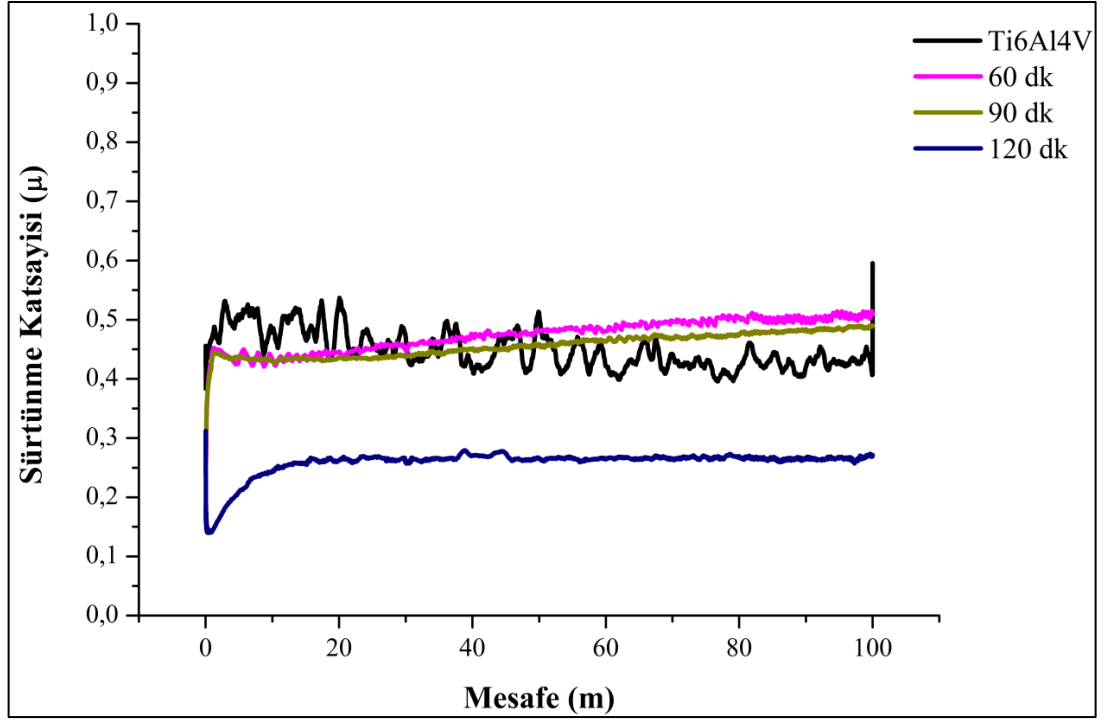
Şekil 7.41: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların SBF içerisinde aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a) ve b) 60 dk, c) ve d) 90 dk, e) ve f) 120 dk.

Yüksek kaplama süreleri ve $0,123 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu değerinde üretilen PEO kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1 N yük altında ve 100 m boyunca SBF ortamında aşınma deneyi sonrası sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi Şekil 7.42’de verilmiştir.

Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı, tıpkı kuru ortam şartlarında olduğu gibi, aşınma testinin ilk aşamalarında aşındırıcı Al_2O_3 bilye tarafından yüzey üzerinde aşınma izi oluşturmak için hızlı bir şekilde artmıştır. Yüzey üzerinde iz oluşumundan sonra aşındırıcı bilyeye karşı sürtünme direnci azalacağı için sürtünme katsayısı hızlı bir şekilde azalmış ve aşınma testi boyunca stabil olarak kalmıştır.

PEO kaplamaların aşınma testinin ilk aşamalarında aşındırıcı bilye ile numune temas alanının küçük olması nedeniyle sürtünme katsayısı küçüktür. PEO kaplamaların dış yüzey tabakası nispeten düşük sertlik, gevşek, gözenekli ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu için mikro gözeneklerin çıkıntılı kısımları aşındırıcı bilye ile temas ederek aşınır. PEO kaplamaların, yüzeydeki çıkıntıların kaymaya karşı çok fazla direnç göstermeden bilye tarafından süpürülmesi nedeni ile sürtünme katsayısı düşüktür. Şekil 7.42’den görüldüğü üzere; sürtünme katsayısı kararlı hale geldikten sonra aşınma deneyi boyunca stabil olarak kalmıştır. Şekil 7.41’deki SEM görüntüleri ile kıyaslandığında, deney esnasındaki SBF’nin yağlayıcı etkisinden dolayı aşındırıcı bilye yüzeyde daha derine inemeyip sürekli pürüzlü dış tabakada kaldığı için sürtünme katsayısı da deney boyunca stabil olarak kalmıştır.

Artan kaplama süresi ile birlikte ortalama sürtünme katsayısı değeri ve sürtünme eğrisi azalmıştır. Burada artan süre ile birlikte yüzey pürüzlüğü ve gevşek dış tabakanın artmasına bağlı olarak, aşınma deneyi esnasında daha fazla parçacık yüzeyden uzaklaştırılarak, bilye ile yüzey arasında SBF sıvısına ilaveten katı yağlayıcı görevi üstlenmektedir. Ayrıca artan kaplama süresiyle yüzeydeki yumuşak ve gevşek tabakanın Al_2O_3 bilye tarafından uzaklaştırmasında düşük kayma kuvvetli düşük sürtünme kuvveti oluşmaktadır. Bu nedenle 120 dakikalık kaplamalar daha yoğun ve sertlik bakımından içerdiği fazların yüksek miktarda olmasından dolayı diğer kaplamalara kıyasla daha düşük sürtünme değerlerine ve aşınma hızına sahiptir. Sonuç olarak; artan kaplama süresi ile birlikte sürtünme kuvveti azalmakta ve aşınma miktarı azalmaktadır.

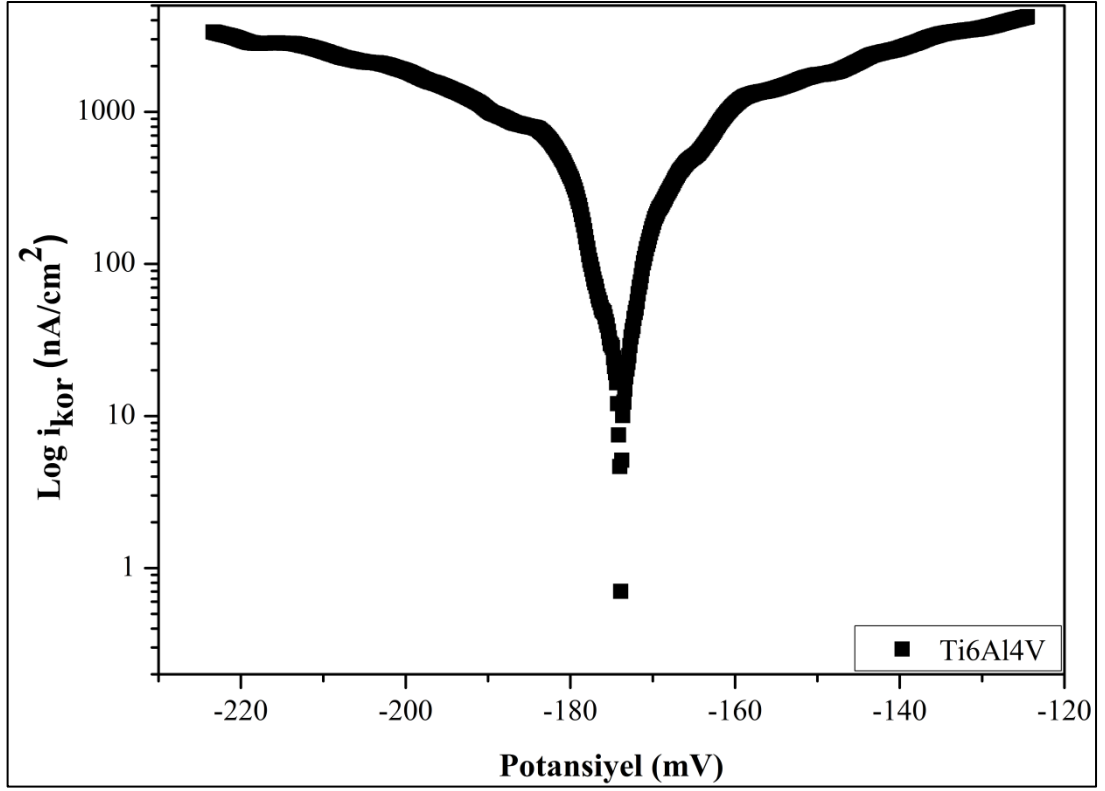


Şekil 7.42: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların SBF içerisinde aşınma deneyi sonrası sürtünme katsayılarının aşınma mesafesine göre değişimi.

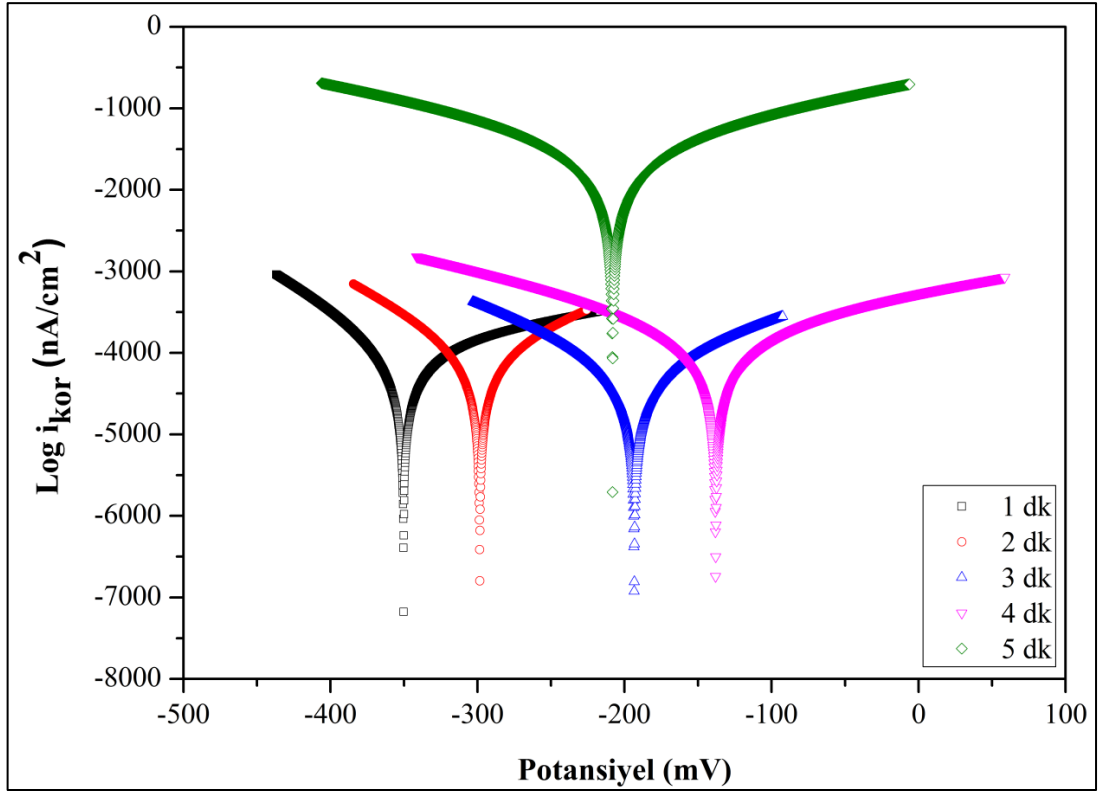
7.10. Korozyon Deneyi

Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına ve plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle 0,123, 0,140 ve 0,335 A/cm² akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalara ait Tafel ekstrapolasyon eğrileri sırasıyla Şekil 7.43, 7.44, 7.45 ve 7.46'da verilmiştir. Korozyon potansiyelleri 1 mV/s hızda alınmış ve 1.0X SBF çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilip, açık devre potansiyelleri ölçüldükten sonra -500 mV ile 500 mV aralığında potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

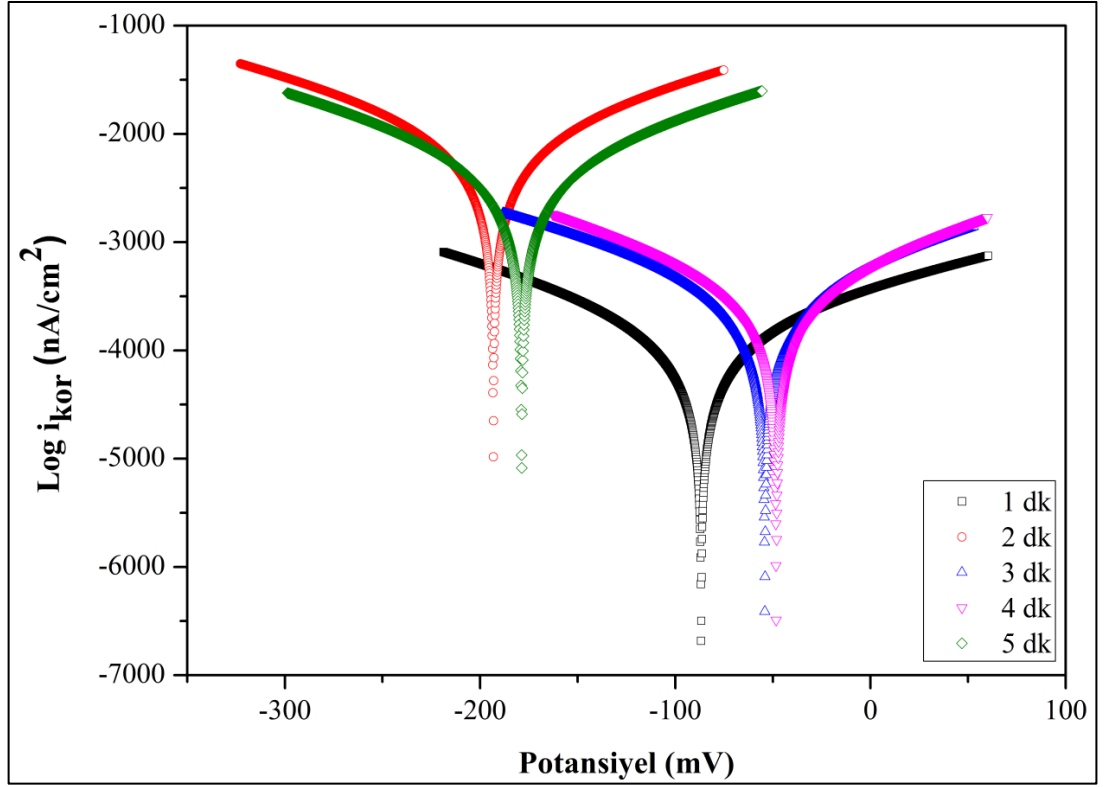
Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı özellikle yüksek sürelerde üretilen kaplamalarla kıyaslandığında daha düşük potansiyele değerlerinde pasifleşerek daha düşük korozyon akım yoğunluk değerinde daha düşük korozyon direnci sergilemiştir. Burada kaplanmamış Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki pasif oksit tabaka pasifleşme davranışına neden olmaktadır. Farklı akım yoğunlukları ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların yüzeylerindeki oksit yapılar ağırlıklı olarak amorf bazlı olmalarına rağmen, yüzeydeki koruyucu oksit tabaka altlık metal ile atmosfer arasında bariyer oluşturarak iyon salınımını azaltır ve korozyon direncinin artmasına neden olur. Düşük süreli kaplamalar için en yüksek korozyon direnci 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve 3 dakikalık sürede üretilen kaplamada elde edilirken, en düşük korozyon direnci 0,335 A/cm² akım yoğunluğunda ve 4 dakikalık sürede üretilen kaplamada gözlenmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere, artan kaplama süresiyle birlikte kaplama kalınlığı ve yapıdaki oksit fazların miktarları artmasına rağmen, korozyon akım yoğunluğu ve dolayısıyla korozyon direnci artış göstermemiştir. Bu durum kaplamanın gözenekli yüzey yapısı ve mikro deşarj kanallarının çevresindeki termal çatlakların etkisiyle ilişkilidir. PEO prosesiyle üretilen kaplamaların korozyon direnci kaplama kalınlığı ve yüzeydeki oksit fazlardan ziyade daha çok gözenekli yüzey yapısına bağlıdır. Proses esnasında artan süre ve akım yoğunluğuyla birlikte, oluşan gözenekli yüzey yapısındaki mikro deşarj kanalları ve yüzeyde oluşabilecek termal çatlaklar büyüyerek birim yüzey alanını artırır ve bunun neticesinde korozif sıvı birim alanda daha fazla yüzey yapısına etki ederek daha fazla korozif etkiye neden olur. Bu da korozyon direncinin azalmasına neden olur. Ayrıca kesit alan SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere, yüzeydeki bazı gözenek yapıları altlık Ti6Al4V alaşımı ile bağlantılı olduğundan dolayı SBF sıvısı altlık metale de lokal olarak nüfuz ederek korozyon direncinde azalmaya neden olur.



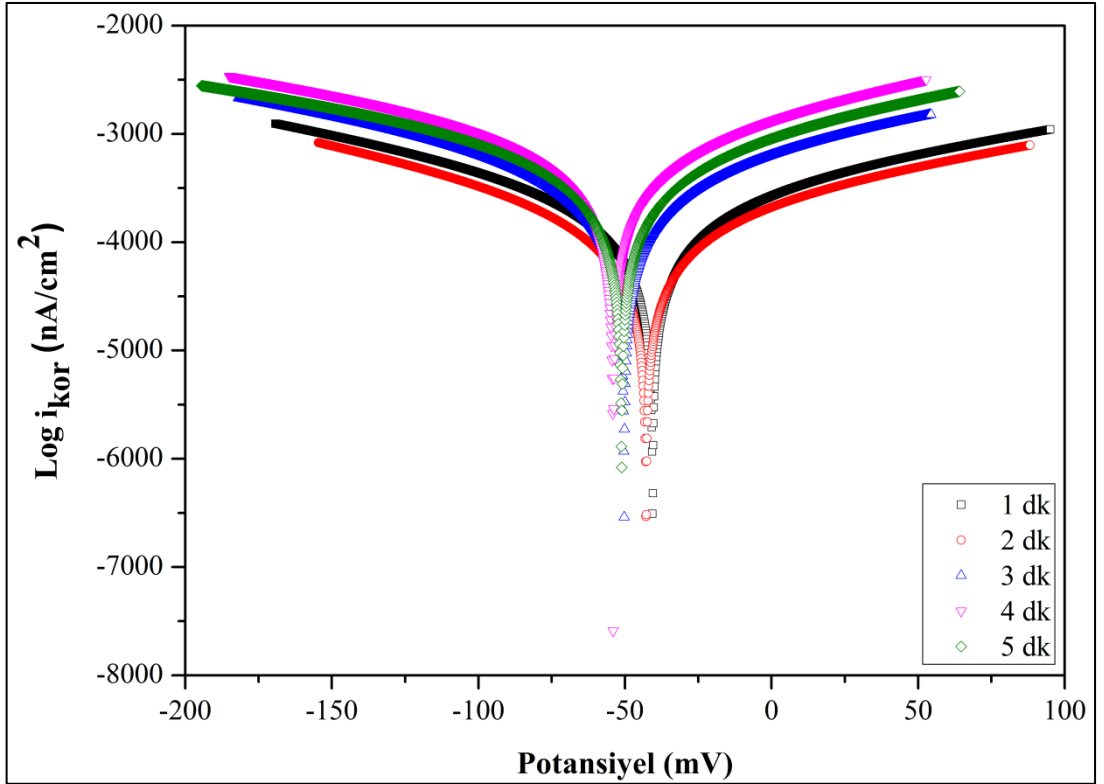
Şekil 7.43: Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına ait Tafel ekstrapolasyon eğrisi.



Şekil 7.44: 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalara ait Tafel ekstrapolasyon eğrileri.



Şekil 7.45: 0,140 A/cm² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalara ait Tafel extrapolasyon eğrileri.

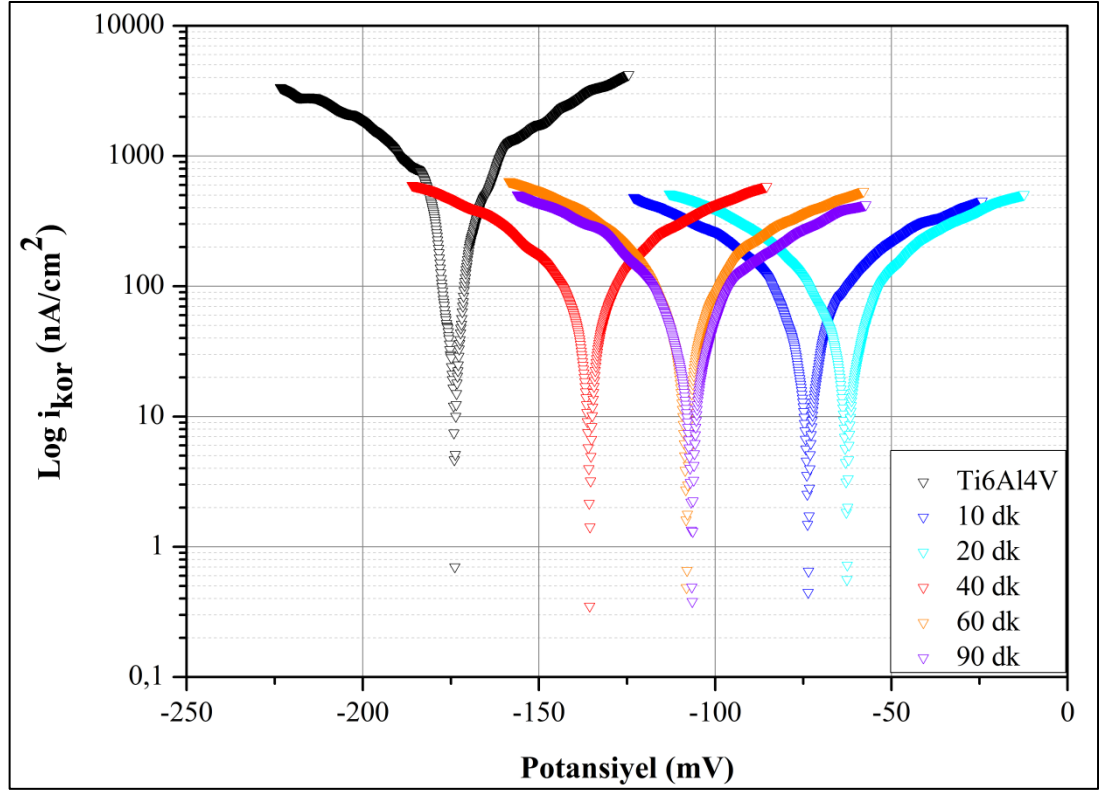


Şekil 7.46: 0,335 A/cm² akım yoğunluğu ve düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamalara ait Tafel extrapolasyon eğrileri.

Tek akım yoğunluğu ($0,123 \text{ A/cm}^2$) ve yüksek kaplama sürelerinde (10, 20, 40, 60 ve 90 dakika) üretilen kaplamalara ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına ait Tafel ekstrapolasyon eğrileri Şekil 7.47’de verilmiştir. Korozyon potansiyelleri 1 mV/s hızda alınmış ve $1.0X \text{ SBF}$ çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilip, açık devre potansiyelleri ölçüldükten sonra -500 mV ile 500 mV aralığında potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Tablo 7.18’de tek akım yoğunluğu ($0,123 \text{ A/cm}^2$) ve yüksek kaplama sürelerinde (10, 20, 40, 60 ve 90 dakika) üretilen kaplamalara ait kaplama kalınlıkları, yüzey pürüzlülükleri, korozyon akım yoğunlukları (i_{kor}), korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri verilmiştir.

Sonuçlardan görüldüğü üzere; PEO kaplamaların korozyon potansiyel değerleri, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla pozitif yönde değişmiştir. En yüksek korozyon potansiyel değeri 20 dakikalık kaplamada $-62,6 \text{ mV}$ olarak gözlenmiştir. 20 dakikalık kaplamadan sonra 40 dakikaya kadar artan kaplama süresi ile birlikte korozyon potansiyeli azalmıştır. 40 dakikalık kaplamada korozyon potansiyeli daha az pozitif yönde değişerek $-135,6 \text{ mV}$ değerine ulaşmış ve sonrasında $-106,6 \text{ mV}$ değerinde 90 dakikalık kaplamaya kadar pozitif yönde değişmiştir. Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının korozyon akım yoğunluğu $494,5 \text{ nA/cm}^2$ olarak ölçülürken, PEO kaplamaların akım yoğunlukları 10 dakikalık kaplamada $121,58 \text{ nA/cm}^2$ ve 20 dakikalık kaplamada $129,20 \text{ nA/cm}^2$ olarak elde edilmiştir. 5 dakikadan 60 dakikaya kadar artan kaplama sürelerinde akım yoğunluğu artıp, 60 dakikalık kaplamada $149,2 \text{ nA/cm}^2$ maksimum korozyon akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir. 90 dakikalık kaplamada korozyon akım yoğunluğu tekrardan azalmış ve $70,52 \text{ nA/cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Buradan elde edilen sonuçlar doğrultusunda korozyon direnci en yüksek kaplama 90 dakikalık kaplamadır. Burada 10 dakikalık kaplama $119,20 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ ile daha yüksek polarizasyon direnci gösterirken, 60 dakikalık kaplamaya kadar artan kaplama süresinde üretilen diğer kaplamaların polarizasyon dirençleri azalmıştır. 90 dakikalık kaplamada ise tekrar artıp, $136,41 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ ’lik maksimum polarizasyon direnci değerine ulaşmıştır.



Şekil 7.47: 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamalara ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına ait Tafel extrapolasyon eğrileri.

Tablo 7.18: 0,123 A/cm² akım yoğunluğu ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 1.0X SBF çözeltisi içerisinde, 1 mV/sn tarama hızında ve 36,5 °C’de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

Kaplama Süresi (dk)	Ortalama	Ortalama	E _{kor} (mV)	i _{kor} (nA/cm ²)	R _p (M.Ω.cm ²)
	Kaplama	Yüzey			
	Kalınlığı (µm)	Pürüzlülüğü (µm)			
0	0	0,10	-173,8	494,50	46,53
10	28,2	1,35	-73,6	121,29	119,20
20	33,0	2,26	-62,6	129,20	101,36
40	42,7	2,21	-135,6	134,37	73,75
60	47,0	3,00	-108,1	149,72	100,91
90	52,2	4,50	-106,6	70,52	136,41

TCP veya hidroksiapatit gibi kalsiyum fosfat bazlı kaplamalar yüzey potansiyelini değiştiren anodik oksit kaplamalar üzerinde sert bir jel benzeri tabaka oluşumlu çevresel şartlara sebep olarak korozyonu önler ve birikmiş korozif iyonların engellenmesiyle metal-elektrolit ara yüzeyinde yük taşıma hareketliliğini azaltır [156]. Çevresel etkilere ilaveten, korozyon direnci; faz yapısı, kaplama kalınlığı, yüzey morfolojisi ve yapısal hatalar gibi oksit filmin karakteristik özellikleri ile yakından ilgilidir [38]. Bu çalışmada oksit filmin kalınlığı ve yüzey yapıları incelendi ve korozyon performansı üzerine etkileri belirlenmiştir.

Vücut şartlarında SBF çözeltisi içerisinde 90 dakikalık kaplamanın daha yüksek korozyon direncine sahip olmasının nedeni daha önceden yüzey ve kesit alan SEM görüntüleri ile desteklenen gözenekli yüzey yapılarıyla doğrudan ilişkilidir. 90 dakikalık kaplamadaki titanyum oksit ve kalsiyum oksit bazlı kaplama tabakasının oluşumu kaplanmamış numuneye kıyasla korozyon direncinde artışa neden olmuştur. 90 dakikalık kaplamanın yüzeyi diğer numunelere kıyasla daha fazla termal çatlaklar ve daha büyük gözenek boyutlu bir yapıda olmasına rağmen altlık titanyum ile dış tabaka arasındaki yoğun kaplama bölgesinin varlığından dolayı sıvı ortamı daha derine nüfuz edemediği için korozyona karşı daha dirençlidir. Öte yandan 10 dakikadan sonra artan kaplama süresiyle kaplama kalınlığı artmasına rağmen PEO prosesi boyunca hızlı soğutmadan dolayı termal gerilimlerden kaynaklı çatlakların oluşumu ve yüzeydeki gözenek boyutları arttığı için 20 ve 40 dakikalık kaplamalarda korozyon direncinde azalmaya neden olur. Yüzeydeki büyük boyutlu gözenekler ve termal çatlakların varlığından dolayı, SBF çözeltisi iç tabaka bölgesine daha da nüfuz eder. Bu nedenle 40 dakikaya kadar olan kaplamalarda korozyon direnci azalır. Ayrıca, artan akım yoğunluğu veya kaplama süresi ile birlikte yüzeydeki mikro kıvılcımların şiddeti artarken sayıları azalır ve buna bağlı olarak daha az sayıda ve daha büyük boyutta gözenekli yüzey yapısı elde edilir. Bu durumda SBF çözeltisi birim alanda daha büyük yüzey ile temas ederek, etkileşime girer ve korozyon direncinde azalmaya neden olur. Bu durum 40 dakikaya kadar olan kaplama sürelerinde etkili biçimde olur ve 40 dakikada minimum korozyon direnci elde edilir. 40 dakikadan sonra gözenek boyutunun ortalama 20 μm 'ye ulaşmasına ve termal çatlakların boyutunun artmasına rağmen atmosfer ile kaplamanın iç bölgesi arasındaki temas, yüzeyde biriken malzeme miktarındaki artış ve iç yapının yoğunlaşarak dış yapıdan izole edilmesinde dolayı, kesildiği için korozyon direnci tekrar artar.

Ayrıca kesit alan SEM görüntülerinden görüleceği üzere; 10, 20 ve 40 dakikalık kaplamalarda mikro deşarj kanallarının olduğu lokal bölgelerde altlık metal ile atmosfer birbirine açık halde görünmekte iken, artan kaplama süresiyle kaplama yapısı yoğunlaşır ve altlık metal, atmosferden izole edilerek korozyon direncinde artışa neden olur. Altık metal ile atmosferin birbirine temas halde olduğu az yoğunluklu gözenekli kaplamalarda SBF çözeltisi lokal olarak mikro deşarj kanallarından metalik bölgeye nüfuz eder ve bu bölgede kalarak metalik implant ile biyolojik çevre arasındaki etkileşimle metalik iyon salınımına neden olur. Metalik iyon salınımından kaynaklı toksik etkinin önüne geçebilmek için daha yoğun yapılı ve daha kalın oksit filmler üretilir. Bu yoğun oksit yapı, *in vivo* şartlarda implantın iyon salınımına karşı etkili bir kimyasal bariyer görevi üstlenir [157]. Bu nedenle 40 dakikadan sonraki 90 dakikalık kaplamanın iç tabaka bölgesi yoğun ve atmosferden izole edilmiş kaplama yapısı SBF ortamında ve vücut şartlarında korozyona karşı daha dirençlidir.

Sonuç olarak, PEO prosesi sonrası kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla SBF içerisinde korozyon direncinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca, SBF çözeltisi içerisinde korozyona karşı en dirençli kaplama 90 dakikalık kaplama olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar PEO prosesi kullanılarak yüksek korozyon dirençli, biyoyumlu ve biyoaktif yapıda biyolojik uygulamalarda kullanılabilecek implantlar için değerlendirilebilir.

7.11. Yapay Vücut Sıvısında (SBF) Bekletme Deneyi

PEO yöntemiyle $0,123 \text{ A/cm}^2$ 'de ve yüksek kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika) üretilen kaplamaların yüzeylerinde apatit yapısının oluşumunu incelemek için $36,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik sabit sıcaklıkta ve farklı sürelerde SBF sıvısına daldırma testi gerçekleştirildi. Şekil 7.48, Şekil 7.49, Şekil 7.50 ve Şekil 7.51'de sırasıyla SBF sıvısında 1, 3, 7 ve 14 gün süreyle daldırılmış ve bekletilmiş kaplama numunelerinin daldırma testi sonrası yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.

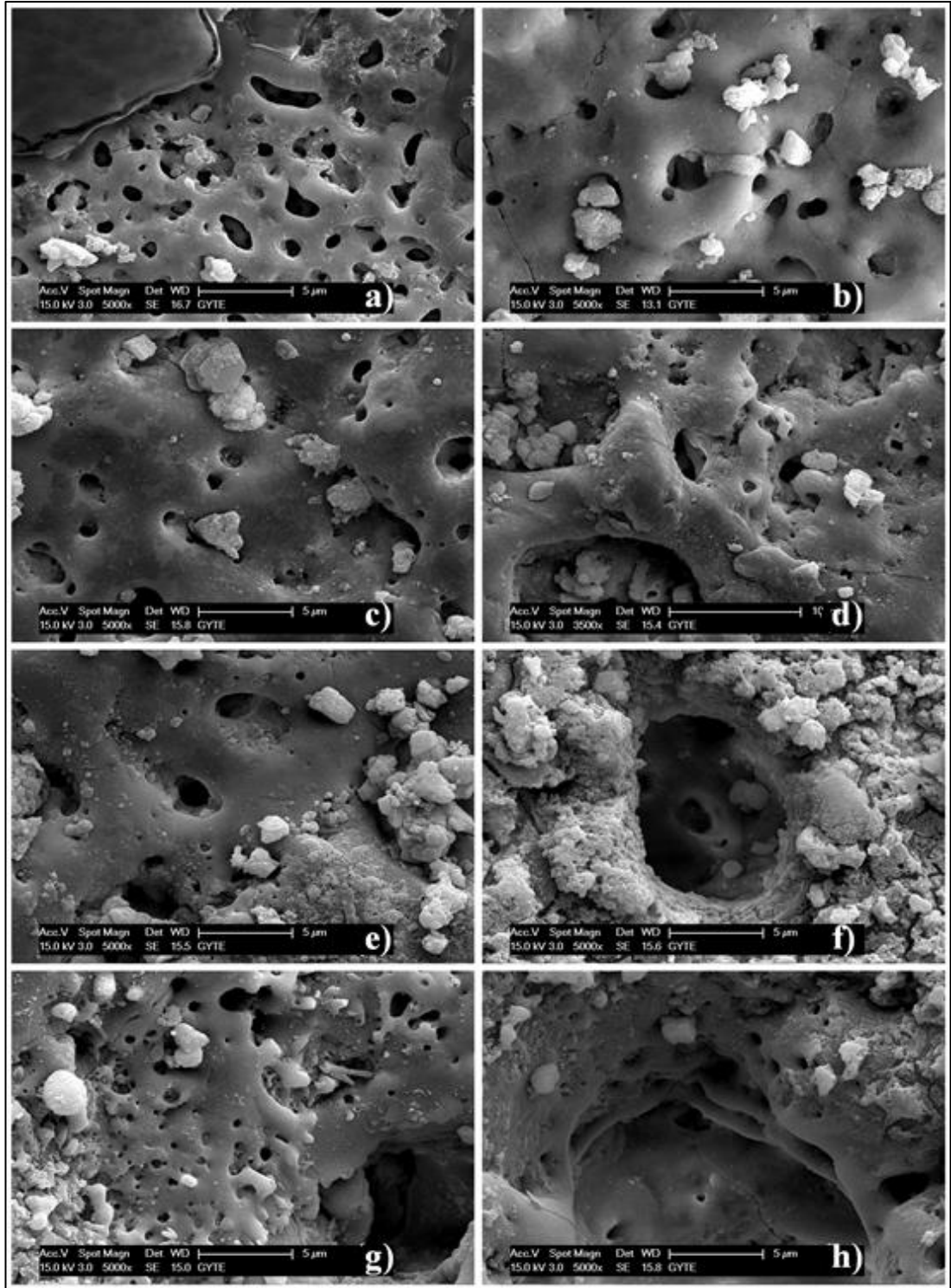
Vücut ortamında yüzey üzerinde kemik benzeri apatit tabakası oluşumunun yapay bir malzemenin canlı kemiğe bağlanması için temel gereksinim olduğu bilinmektedir. Bu durum aynı zamanda SBF ortamında da üretilebilen *in vivo* apatit oluşumudur. Bir malzemenin SBF içerisinde yüzeyinde apatit oluşumu yeteneği, malzemenin biyoaktivitesinin bir ölçüsü anlamına gelmektedir [158]. SBF içerisine daldırılmış numunelerin yüzeyleri üzerinde çökelmenin olduğu ve olmadığı bölgelerde gerçekleştirilen EDX analiz sonuçlarına göre, PEO numunelerin SBF içerisinde vücut sıcaklığında ($36,5 \text{ }^\circ\text{C}$) bekletilmesi sonrası yüzeylerinde kemik benzeri apatit yapısı oluşumu gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

SEM görüntülerinden görüleceği üzere; apatit yapısı ilk olarak gözenekli yüzeylerde çekirdeklenip, büyümekte ve gözenekli yüzey yapısını doldurmaktadır. PEO kaplamaların gözenekli yüzey morfolojisi, apatit yapısının çekirdeklenmesinde önemli bir rol oynar. 3 boyuttaki konkav kenar yapıları, kemik benzeri apatit yapısı için çekirdeklenme kenarları sağlar. Bu durum 3 boyuttaki konkav kenar yapıları kaplama yapısında apatit yapısının iyonik aktivite artışıyla, apatit yapısının çekirdeklenmesini hızlandırmak için kaplama yüzey kompozisyonunun birleşmesiyle açıklanır. Bu nedenle gözenekli ve pürüzlü PEO kaplamaların yüzeyi apatit yapısı ile kaplanır [5]. Sonuç olarak, kaplama yüzeyi kemik benzeri apatit yapısı ile kaplanarak, implant malzeme ile kemik dokusu arasında bağlanma kolaylaşmaktadır.

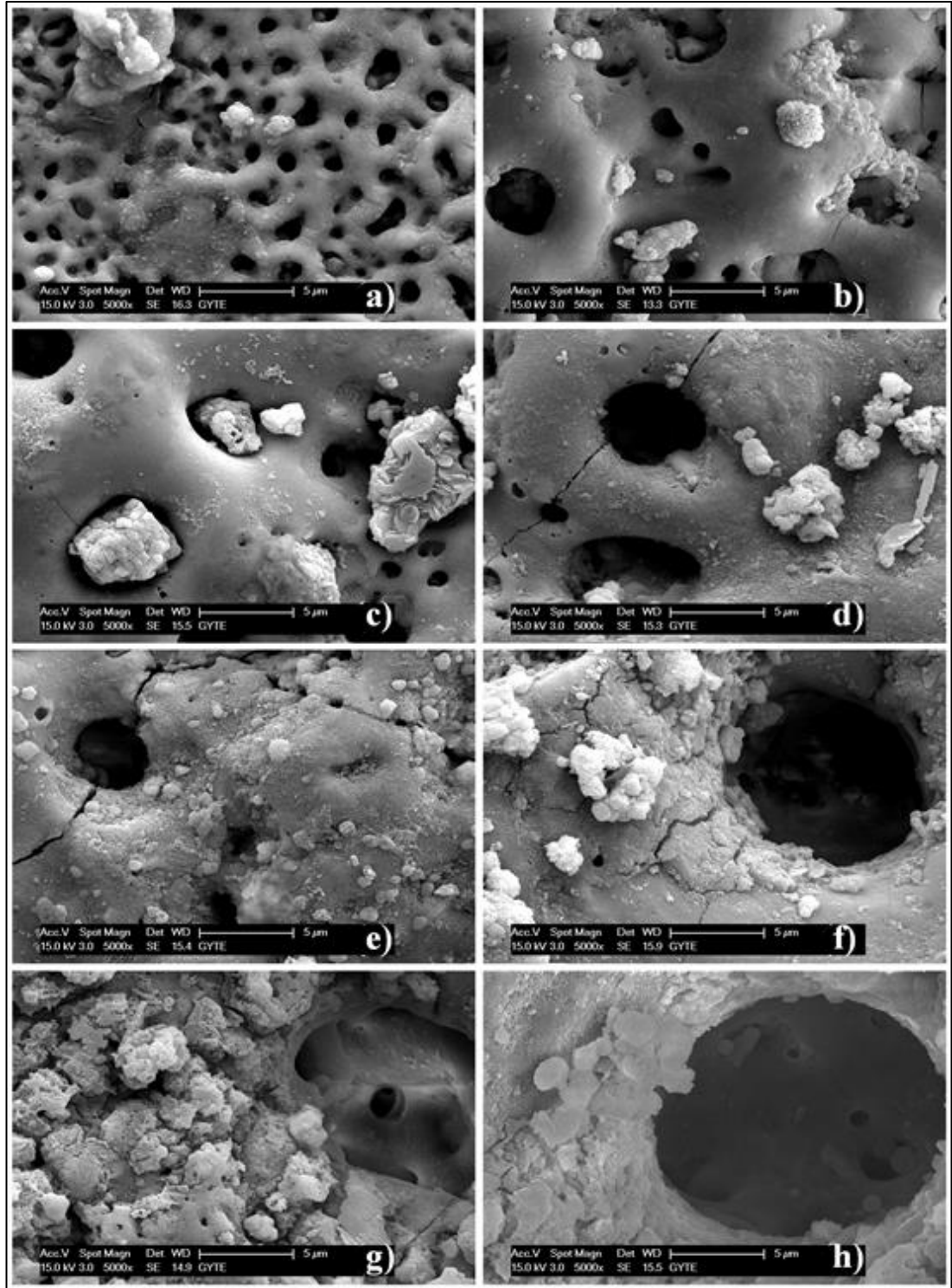
Burada apatit yapısının oluşumunda gözenekli yüzey yapısının yanı sıra yüzeydeki TiO_2 bazlı faz yapısı da oldukça etkilidir. Kompozit kaplama yapısı SBF içerisine daldırıldığında, TiO_2 ile SBF arasındaki etkileşimle yüzeyde Ti-OH grupları oluşur. Yüzeydeki apatit çekirdeklenmesinin yeterince hidroksil gruplu negatif yüklü yüzeyde gerçekleştiği daha önceki çalışmalarda da kanıtlanmıştır [159]. TiO_2 bazlı kaplama yüzeyindeki Ti-OH gibi serbest radikal gruplar, proteinlerdeki Ca^{2+}

iyonlarıyla birleşir ve sonrasında SBF veya kalsiyum bazlı elektrolitteki elektrostatik potansiyel etkileşimden dolayı PO_4^{3-} iyonlarını emerler. Böylece TiO_2 bazlı yüzey üzerinde, apatit ve hidroksiapatit yapısı oluşarak, hücre büyümesini ve daha sonra genç kemik hücrelerine yapışmayı sağlar [56], [101].

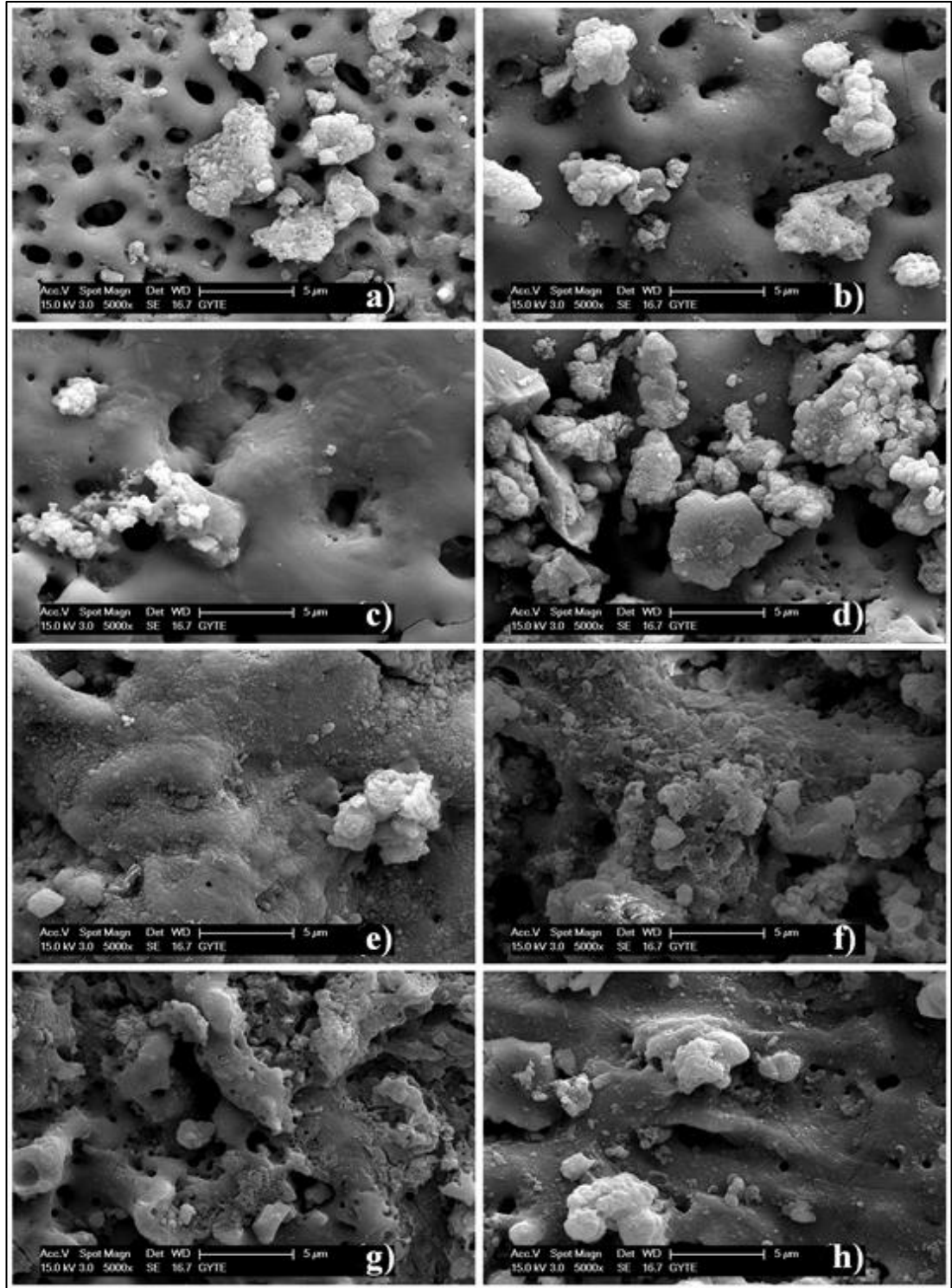
SBF içerisinde 1 günlük daldırma testi sonrası yüzeyde az miktarda apatit yapısı çekirdeklenip, büyümüş ve genellikle gözenekli yapılarda çökelmiştir. Düşük sürelerde bekletilen numunelerde çökme daha çok gözenekli yapılardaki duvarlarda ve boşluklarda meydana gelmiştir. Bekletme süresinin artmasına bağlı olarak; yüzeyde daha fazla miktarda Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları difüz eder ve bu iyonlar arasındaki reaksiyonların artmasıyla, çökelen apatit yapısının miktarı artar ve PEO yüzeyleri git gide daha fazla sayıda apatit yapısıyla kaplanır. Böylece bekletme süresinin artmasıyla öncelikle yüksek enerjili gözenek bölgeleri dolmakta ve sonrasında gözeneksiz yüzey bölgelerinde oldukça küçük yapıda apatit yapısı çökerek, büyümektedir. SEM görüntülerinden görüleceği üzere, bekletme süresinin artmasıyla gözenekler daha kısa sürede doldukları için, gözeneklerin dışındaki yüzey bölgeleri az sayıda ve daha küçük boyutta apatit yapısı ile kaplanmaktadır. Gözeneklerin dışındaki bölgeler daha düşük yüzey enerjisine sahip oldukları için, bu bölgeler gözenek bölgelerine kıyasla daha uzun sürelerde apatit yapısı ile kaplanmaktadır. Ayrıca, artan kaplama süresiyle gözenek boyutu ve yüzeyde termal gerilimlerden kaynaklanan çatlakların boyutu arttığından dolayı yüzeyde çökelen apatit yapısının miktarı artmaktadır. Bu durumun artan kaplama süresi ile birlikte birim yüzey alanının artmasına bağlı olarak yüzey enerjisinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Artan kaplama süresiyle yüzeyde daha fazla sayıda çekirdeklenme kenarları oluşur ve apatit yapısı bu kenarlarda çökeler. Böylece termodinamik olarak kararsız olan yüksek enerjili bölgeler çökelen apatit yapılarıyla doldurulur ve kaplama yüzeyleri minimum enerji duruma gelirler. Apatit'e kıyasla kullanılan SBF aşırı doymuş bir kalsiyum fosfat içerikli çözelti olmasına rağmen aşırı doymuş seviye, apatitin homojen çekirdeklenmesi için yeterince yüksek değildir. Bu yüzden SBF' den apatitin çekirdeklenmesi için bir uyarım gerekir [159]. Daldırma süresinin artmasıyla PEO kaplamaların yüzeyinin üstündeki apatit çekirdeklenmesini başlatan aşırı doymuş derecede SBF yapısı meydana gelir. SBF içerisinde apatit çekirdekleri oluşuktan sonra çekirdeğin çevresindeki kalsiyum, fosfat ve karbinik asit iyonlarının birleşimiyle apatit yapıları kendiliğinden büyürler [141].



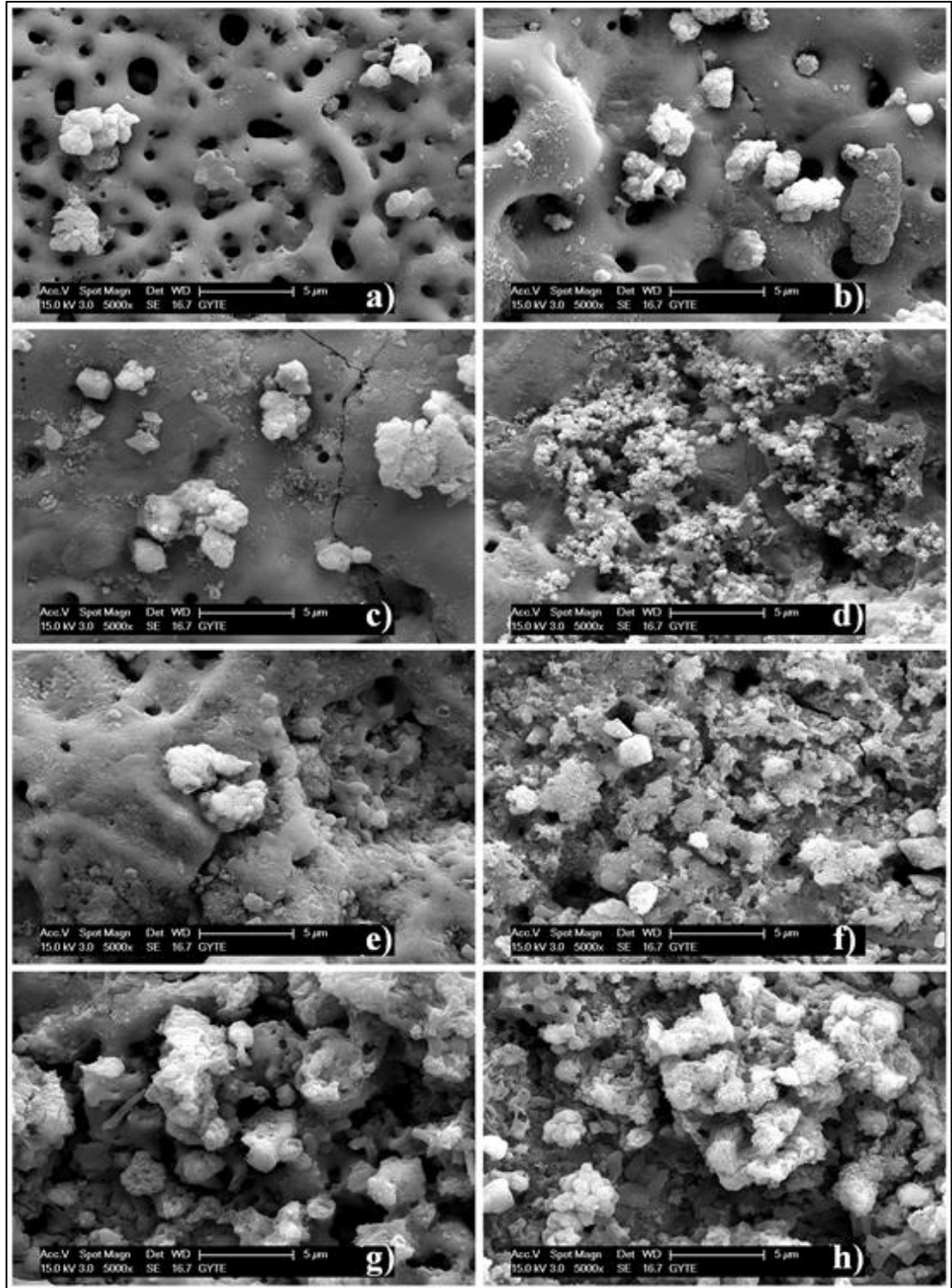
Şekil 7.48: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplamaların SBF sıvısında 1 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri: a) 1 dk, b) 5 dk, c) 10 dk, d) 20 dk, e) 40 dk, f) 60 dk, g) 90 dk, h) 120 dk.



Şekil 7.49: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplamaların SBF sıvısında 3 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri: a) 1 dk, b) 5 dk, c) 10 dk, d) 20 dk, e) 40 dk, f) 60 dk, g) 90 dk, h) 120 dk.



Şekil 7.50: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplamaların SBF sıvısında 7 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri: a) 1 dk, b) 5 dk, c) 10 dk, d) 20 dk, e) 40 dk, f) 60 dk, g) 90 dk, h) 120 dk.



Şekil 7.51: 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda ve yüksek sürelerde üretilen PEO kaplamaların SBF sıvısında 14 gün süreyle bekletilmesi sonrası 5000X büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri: a) 1 dk, b) 5 dk, c) 10 dk, d) 20 dk, e) 40 dk, f) 60 dk, g) 90 dk, h) 120 dk.

0.123 A/cm² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların SBF içerisinde 14 gün süreyle bekletilmesi sonrası yüzeyde oluşan apatit yapısını belirlemek için gerçekleştirilen FT IR analizi sonuçları Şekil 7.52’de verilmiştir.

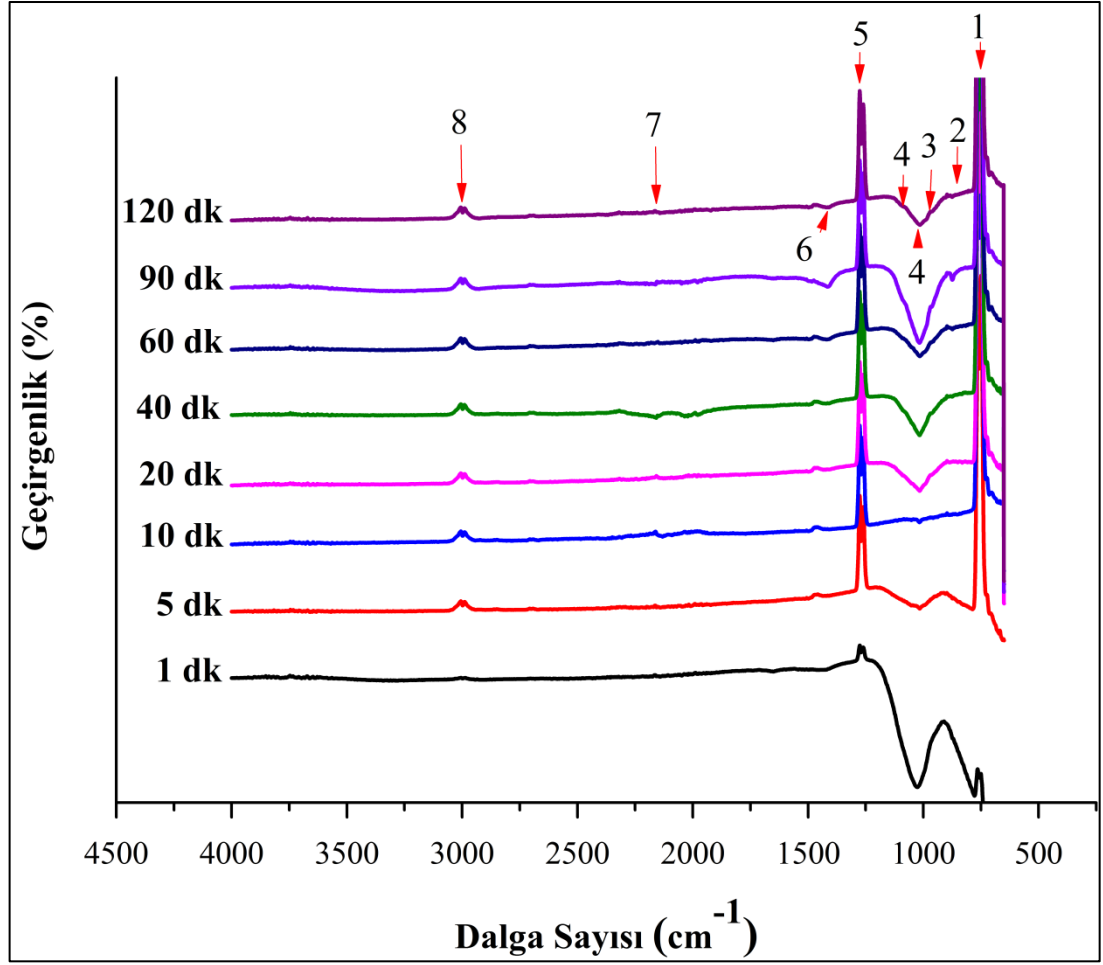
SBF’ye daldırma sonrası PEO kaplamalardaki dalga sayısı, bant çeşidi, bant modu ve faz yapıları daha önceden yaptığımız çalışmalarda deşifre edilmiştir [42]. Bu değerler; apatit ve hidroksiapatit yapıları için fosfat ve hidrojen fosfat bantları Tablo 7.19’da gösterilmiştir [42].

SBF’ye daldırma sonrası PEO kaplamaların FT IR spectrum sonuçlarına göre; hidroksiapatit ve apatit fazları; 958-970 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında fosfat grubuna ait $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ bandına ve 1025-1050 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında fosfat grubuna ait $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bandına karşılık gelmektedir. Apatit fazı; 1212-1250 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında hidrojen fosfat $\nu_3(\text{HPO}_4^{2-})$ bandına karşılık gelmektedir.

Apatit ve hidroksiapatit yapısında; 1025-1050 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bandında P-O gerilim modundaki bozunumu, 1212-1250 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında hidrojen fosfatın $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$ gerilim modu gelişimi FT IR spektrum sonuçlarında açıkça görülmektedir.

PEO kaplamaların FT IR spektrum sonuçlarındaki bükme modları; TiO₂ ve CaTiO₃ oluşumunda 1314-1317 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Ti-O bant titreşimi ve TiP₂ oluşumunda 800-910 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Ti-O-P bant titreşimi olarak belirlenmiştir. PEO kaplamaların FT IR spektrum sonuçlarına göre; 2903 ile 3060 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında bantlar, organik bileşenlerdeki CH₂ asimetrik gerilim titreşimine karşılık gelir. Apatit yapısı oluşumundaki bandın P-H gerilim modları 1915 ile 2382 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındadır [42]. 958-969 ve 1025-1050 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki geniş pikler (pik no 3 ve 4), literatürde de desteklendiği üzere, yapıdaki apatit ve hidroksiapatit fazının varlığını kanıtlamaktadır.

SEM (Şekil 7.51) ve FT IR (Şekil 7.52) sonuçlarından da görüleceği üzere; yüzeyde oluşan apatit yapısı en fazla 90 dakikalık kaplamada gözlenmiştir. Ayrıca 90 dakikalık kaplamaya ait FT IR spektrumundaki 3 ve 4 no’lu piklere karşılık gelen apatit ve hidroksiapatit yapıların piki diğerlerine kıyasla daha keskin yapıda olduğu için yüzeydeki apatit yapısının kristalinitesinin daha yüksek olduğu açıkça söylenebilir.



Şekil 7.52: 0.123 A/cm² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı PEO kaplamaların SBF’de 14 gün bekletilme sonrası ATR - FT IR spektrumları.

Tablo 7.19: 0.123 A/cm² ve yüksek kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların SBF’de 14 gün daldırma sonrası ATR - FT IR spektrumlarının dalga sayıları, bant çeşitleri, bant modları ve faz yapıları.

Pik No.	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bant Çeşidi	Bant Modu	Faz Yapısı
1	760-767	$\nu_4(\text{CO}_3^{-2})$	O-H salınım ve deformasyon modu	-
2	800-910	$\nu(\text{Ti-O-P})$	Ti-O-P titreşimi	TiP ₂
3	958-970	$\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$	P-O simetrik gerilmesi	HAp, TCP
4	1025-1050	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	P-O gerilmesi	Apatit, HAp, TCP
5	1212-1250	$\nu_1(\text{HPO}_4^{-2})$	P-O-H gerilmesi	Apatit
6	1314-1317	$\nu(\text{Ti-O})$	Ti-O titreşimi	TiO ₂ , CaTiO ₃
7	1915-2382	$\nu_s(\text{P-H})$	P-H gerilmesi	Apatit, HAp
8	2903-3060	$\nu_s(\text{CH}_2^-)$	CH ₂ asimetrik gerilmesi; karbohidratların az miktarda katkısı söz konusudur	-

8. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle farklı akım yoğunlukları ve farklı kaplama sürelerinde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde tek aşamada titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik kompozit kaplama yapısı oluşturuldu. Aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

Düşük kaplama süreleri ve farklı akım yoğunluklarında üretilen PEO kaplamalar için:

- PEO metoduyla üretilen kaplamalar biyoaktif ve biyouyumlu olan anataz, rutil, TiP_2 , TCP, perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazlarını içermektedir. Fakat elde edilen bu fazlar çoğunlukla amorf haldedirler. Artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit fazlarının kaplama yapısındaki kristalinite miktarları artmaktadır. XRD sonuçlarına göre, kristal hidroksiapatit maksimum miktarda $0,123 \text{ A/cm}^2$ ve $0,140 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu için 5 dakikada üretilen kaplamalarda gözlenirken, $0,335 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu için 4 dakikada üretilen kaplamalarda gözlenmiştir.
- FT IR sonuçlarındaki dalga sayısı ve bant çeşidi sonuçlarına göre; PEO kaplamaların yapısında anataz, rutil, TiP_2 , TCP, perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazları bulunmaktadır. Bu sonuçlarda en büyük geçirgenlik değişimi $958\text{-}969 \text{ cm}^{-1}$ ve $1020\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında tespit edilmiştir. Bu aralık apatit, TCP ve hidroksiapatit fazlarına karşılık gelmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda TCP ve hidroksiapatit miktarı artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. Fakat XRD sonuçlarından da görüldüğü üzere; $0,335 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve 5 dakika süre ile üretilen kaplamada hidroksiapatit bozunmakta ve miktarı azalmaktadır.
- PEO yöntemiyle üretilen kaplamaların yüzeyinde oluşan titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlar FT IR analizi sonucu yapıda görülmesine rağmen, XRD sonuçlarında geniş pik yapısı biçiminde ve düşük pik şiddetinde görülmektedir. Bu nedenle düşük sürelerde üretilen kaplamalar ağırlıklı amorf faz yapılarından meydana gelmektedir.
- PEO metodunda genelde artan kaplama süresi ile birlikte kaplama kalınlıkları artmaktadır. Proses her bir akım yoğunluğu için, düşük kaplama sürelerinde, artan

süre ile birlikte doğrusal olarak arttığından dolayı reaksiyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.

- PEO metoduyla üretilen kaplamaların yüzeyi prosesin doğası gereği gözenekli ve pürüzlü bir yapıdadır. Düşük kaplama sürelerinde üretilen kaplamaların yüzeyi genelde homojen, çatlaksız, küçük ve çok sayıda gözenek içeren bir yapıya sahiptir.

- Yüzey ve kesit alan EDX sonuçlarına göre, bazı kaplamalarda hidroksiapatit oluşumu için gerekli ideal Ca:P oranı (Ca:P=1.67) ve civarında oranlar elde edilmesine rağmen, kristalin hidroksiapatit az miktarda oluşmuştur. XRD sonuçlarından görüldüğü üzere, hidroksiapatit ve diğer fazların amorf olarak yapıda bulundukları düşünülmektedir.

- EDX haritalama sonuçlarına göre, kaplama yüzeyinde Ca, P, O ve Ti elementlerinin homojen bir dağılımı söz konusudur. Ayrıca kaplamaların yüzeyleri kalsiyum apatit ve hidroksiapatit oluşumu için gerekli olan Ca ve P elementlerince oldukça zengindir.

- Çizik testi sonuçlarına göre, önceden belirlenmiş deneysel parametrelerde ve 5N'a kadar artan yük şartlarında artan akım yoğunluğu ve kaplama süresiyle birlikte kaplamaların altlık metal malzemeye karşı yapışma mukavemeti artmaktadır.

- Kaplamaların aşınma dirençleri önceden belirlenmiş deney parametreleri ve düşük yük şartları altında, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla önemli ölçüde arttırılmıştır. Kaplamaların aşınma miktarları artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte azalmaktadır. Artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile birlikte, kaplamaların yapısında oluşan fazların kristalinite miktarları ve kaplama yapısının yoğunluğu artmaktadır.

- Amorf haldeki oksit bazlı PEO kaplamaların SBF içerisindeki korozyon dirençleri kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla önemli ölçüde artmıştır. SBF çözeltisi içerisinde korozyona karşı en dirençli kaplama 0,123 A/cm² akım yoğunluğunda 3 dakika süre ile üretilen kaplamada elde edilmiştir. Bu sonuçlar PEO prosesi kullanılarak yüksek korozyon dirençli, biyouyumlu ve biyoaktif yapıda biyolojik uygulamalarda kullanılabilecek implantlar için değerlendirilebilir.

Yüksek kaplama sürelerinde ve tek akım yoğunluğunda üretilen PEO kaplamalar için:

- PEO metoduyla üretilen kaplamalar biyoaktif ve biyouyumlu olan anataz, rutil, TiP_2 , TCP, perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazlarını içermektedir. Özellikle, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit fazlarının kaplama yapısındaki miktarları artan kaplama süresiyle birlikte artmaktadır. PEO metodunda 5. dakikadan itibaren kaplamaların yapısında kristal yapıda hidroksiapatit ve kalsiyum apatit bazlı fazlar oluşturulmuştur. 90 dakikada üretilen kaplama yapısında perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit majör fazlar olarak bulunmaktadır. XRD sonuçlarına göre, kristal hidroksiapatit maksimum miktarda 90 dakikada üretilen kaplamada gözlenmiştir.
- FT IR sonuçlarındaki dalga sayısı ve bant çeşidi sonuçlarına göre; PEO kaplamaların yapısında anataz, rutil, TiP_2 , TCP, perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazları bulunmaktadır. Bu sonuçlarda en büyük geçirgenlik değişimi $958-969\text{ cm}^{-1}$ ve $1020-1030\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında tespit edilmiştir. Bu aralık apatit, TCP ve hidroksiapatit fazlarına karşılık gelmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda TCP ve hidroksiapatit miktarı artan kaplama süresi ile birlikte artmaktadır. Fakat XRD sonuçlarından da görüldüğü üzere; $0,123\text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve 90 dakika süre ile üretilen kaplamada TCP, perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit miktarları maksimum iken, 90 dakikadan 120 dakikaya kadar üretilen kaplamada TCP, perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit bozunmakta ve miktarları azalmaktadır.
- XPS sonuçlarına göre, kaplama yapısında bulunan Ca ve P'nin bağlanma enerjileri TCP ve hidroksiapatit miktarına bağlıdır. Literatürde de belirtildiği üzere, TCP ve hidroksiapatit miktarının artışıyla Ca2p ve P2p çekirdek seviyelerinin daha yüksek bağlanma enerjilerine kayacağı sonucuna varılır.
- XPS ve ATR-FT IR sonuçlarına göre, amorf hidroksiapatit maksimum miktarda 5 dakikada üretilen kaplamalarda gözlenmiştir. Ayrıca XRD sonuçlarına göre, kristalin hidroksiapatit miktarı 90 dakikada üretilen kaplamada elde edilmiştir.
- PEO metodunda düşük kaplama sürelerinde proses reaksiyon kontrollü olarak gerçekleşmesine rağmen yüksek deney sürelerinde üretilen kaplamalarda proses difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.

- PEO yöntemiyle üretilen kaplamalarda hücre tutunması ve doku oluşumu için gerekli olan gözenekli bir yüzey yapısı meydana gelmiştir. PEO metodunda kaplama süresi arttıkça, kaplamaların yüzeyindeki gözenekler büyümekte ve sayıları azalmaktadır. Böylece kaplama yüzeyi daha pürüzlü ve daha kaba bir hal almaktadır.
- EDX haritalama sonuçlarına göre, kaplama yüzeyinde oldukça yüksek miktarda Ca ve P elementlerinin homojen biçimde yüzeyde dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca EDX sonuçlarına göre, Ca ve P elementlerinin atomik olarak miktarları artan kaplama süresiyle artmıştır.
- PEO kaplamalar altlık Ti6Al4V alaşımına oldukça iyi yapışmaktadır. Artan kaplama süresi ile birlikte PEO kaplamaların altlık metale karşı bağ mukavemeti artmaktadır. Burada özellikle artan perovskit-kalsiyum titanat miktarı, hidroksiapatit' in altlık titanyum'a bağlanma mukavemetini arttırmaktadır. Çizik testi sonuçlarına göre, 90 dakikada üretilen kaplamada yüksek miktarda kristalin perovskit-kalsiyum titanat fazı ve yüksek kaplama kalınlığından dolayı herhangi bir hasar veya tabakalar halinde yüzeyden kopma gözlenmemiştir.
- Kuru ortam şartlarında kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla PEO kaplamaların aşınma dirençleri önemli ölçüde arttırılmıştır. 90 dakikada üretilen PEO kaplamanın aşınma direnci 60 dakikada üretilen kaplamaya kıyasla daha düşük olmasına rağmen, PEO kaplamaların aşınma hızları genellikle artan kaplama süresiyle beraber azalmıştır. 90 dakikada üretilen PEO kaplamanın aşınma miktarının 60 dakikada üretilen kaplamaya kıyasla daha yüksek olması 60 dakikalık kaplamanın yapıya sertlik sağlayan rutil fazı açısından yüksek miktarda yapısında bulundurmasından dolayı aşınma direncinin artmasından kaynaklanmaktadır.
- Genel olarak yapay vücut sıvısı şartlarındaki aşınma sonuçları kuru ortam şartlarındaki sonuçlara kıyasla paralel gidişatta elde edilmiştir. Yapay vücut sıvısı şartlarında kaplamaların aşınma dirençleri sürtünme kuvvetinin azalmasına bağlı olarak kuru ortam şartlarına kıyasla önemli ölçüde azaltılmış ve parçacık kopmasından kaynaklı hasarlar önemli ölçüde azalmıştır.
- PEO prosesi sonrası kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına kıyasla SBF içerisinde korozyon direncinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca, SBF çözeltisi içerisinde korozyona karşı en dirençli kaplama 90 dakikalık kaplama olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçlar PEO prosesi kullanılarak yüksek korozyon dirençli, biyouyumlu ve biyoaktif yapıda biyolojik uygulamalarda kullanılabilecek implantlar için değerlendirilebilir.

- Yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen kaplama yüzeylerinde kemik benzeri apatit yapısı oluşumu gerçekleşmiştir. Apatit yapısı öncelikle gözenekli bölgelerde oluşurken artan bekleme süresiyle birlikte gözeneksiz bölgeler de kaplanmış ve yüzeyde oluşan apatit tabakası daha fazla alanda oluşmuştur. Ayrıca, artan kaplama sürelerinde üretilen PEO kaplamaların yüzeylerinde gözeneklilik ve termal çatlaklar arttığı için aynı bekletme sürelerinde daha kısa sürede ve daha fazla miktarda apatit tabakası oluşmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Albrektsson T., Branemark P. I., Hansson H. A., Lindstrom J., (1981), "Osseointegrated titanium implants - requirements for ensuring a long lasting, direct bone to implant anchorage in man", *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 52 (2), 155-170.
- [2] Long M., Rack H. J., (1998), "Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective", *Biomaterials*, 19 (18), 1621-1639.
- [3] Song W. H., Ryu H. S., Hong S. H., (2009), "Antibacterial properties of Ag (or Pt)-containing calcium phosphate coating formed by micro-arc oxidation", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 88A (1), 246-254.
- [4] Alsaran A., Purcek G., Hacısalıhoğlu I., Vangolu Y., Bayrak O., Karaman I., Celik A., (2011), "Hydroxyapatite production on ultrafine-grained pure titanium by micro-arc oxidation and hydrothermal treatment", *Surface & Coatings Technology*, 205, 537-542.
- [5] Kung K. C., Lee T. M., Lui T. S., (2010), "Bioactivity and corrosion properties of novel coatings containing strontium by micro-arc oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (2), 384-390.
- [6] Wei D., Zhou Y., Yang C., (2009), "Characteristic, cell response and apatite-induction ability of microarc oxidized TiO₂-based coating containing P on Ti6Al4V before and after chemical-treatment and dehydration", *Ceramics International*, 35 (7), 2545-2554.
- [7] Sennerby L., Thomsen P., Ericson L. E., (1992), "Ultrastructure of the bone-titanium interface in rabbits", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 3 (4), 262-271.
- [8] Stefflik D. E., Sisk A. L., Parr G. R., Gardner L. K., Hanes P. J., Lake F. T., Berkery D. J., Brewer P., (1993), "Osteogenesis at the dental implant interface - high-voltage electron-microscopic and conventional transmission electron-microscopic observations", *Journal of Biomedical Materials Research*, 27 (6), 791-800.
- [9] Liu F., Wang F. P., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L. C., (2005), "Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment", *Surface & Coatings Technology*, 199 (2-3), 220-224.
- [10] Fatehi K., Moztarzadeh F., Solati-Hashjin M., Tahriri M., Rezvannia M., Ravarian R., (2008), "In vitro biomimetic deposition of apatite on alkaline and heat treated Ti6Al4V alloy surface", *Bulletin of Materials Science*, 31 (2), 101-108.

- [11] Nanci A., Wuest J. D., Peru L., Brunet P., Sharma V., Zalzal S., McKee M. D., (1998), "Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules", *Journal of Biomedical Materials Research*, 40 (2), 324-335.
- [12] Lin D. Y., Wang X. X., (2011), "A novel method to synthesize hydroxyapatite coating with hierarchical structure", *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 82 (2), 637-640.
- [13] Aminzare M., Eskandari A., Baroonian M. H., Berenov A., Razavi Hesabi Z., Taheri M., Sadrnezhad S. K., (2013), "Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties", *Ceramics International*, 39 (3), 2197-2206.
- [14] Halouani R., Bernacheassolant D., Champion E., Ababou A., (1994), "Microstructure and related mechanical-properties of hot-pressed hydroxyapatite ceramics", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 5 (8), 563-568.
- [15] Thomas M. B., Doremus R. H., (1981), "Fracture strength of dense hydroxylapatite", *American Ceramic Society Bulletin*, 60 (2), 258-259.
- [16] Vijayaraghavan T. V., Bensalem A., (1994), "Electrodeposition of apatite coating on pure titanium and titanium-alloys", *Journal of Materials Science Letters*, 13 (24), 1782-1785.
- [17] Yang S., Man H. C., Xing W., Zheng X. B., (2009), "Adhesion strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on laser gas-nitrided pure titanium", *Surface & Coatings Technology*, 203 (20-21), 3116-3122.
- [18] Kozerski S., Pawlowski L., Jaworski R., Roudet F., Petit F., (2010), "Two zones microstructure of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings", *Surface & Coatings Technology*, 204 (9-10), 1380-1387.
- [19] d'Haese R., Pawlowski L., Bigan M., Jaworski R., Martel M., (2010), "Phase evolution of hydroxapatite coatings suspension plasma sprayed using variable parameters in simulated body fluid", *Surface & Coatings Technology*, 204 (8), 1236-1246.
- [20] Nishio K., Neo M., Akiyama H., Nishiguchi S., Kim H. M., Kokubo T., Nakamura T., (2000), "The effect of alkali- and heat-treated titanium and apatite-formed titanium on osteoblastic differentiation of bone marrow cells", *Journal of Biomedical Materials Research*, 52 (4), 652-661.
- [21] Yang B. C., Uchida M., Kim H. M., Zhang X. D., Kokubo T., (2004), "Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment", *Biomaterials*, 25 (6), 1003-1010.

- [22] Lim Y. M., Park Y. J., Yun Y. H., Hwang K. S., (2002), "Functionally graded Ti/HAP coatings on Ti-6Al-4V obtained by chemical solution deposition", *Ceramics International*, 28 (1), 37-41.
- [23] Long L. H., Chen L. D., Bai S. Q., Chang J., Lin K. L., (2006), "Preparation of dense beta-CaSiO₃ ceramic with high mechanical strength and HAp formation ability in simulated body fluid", *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (9), 1701-1706.
- [24] Chen S. L., Liu W. L., Huang Z. J., Liu X. G., Zhang Q. Y., Lu X., (2009), "The simulation of the electrochemical cathodic Ca-P deposition process", *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 29 (1), 108-114.
- [25] Blackwood D. J., Seah K. H. W., (2009), "Electrochemical cathodic deposition of hydroxyapatite: Improvements in adhesion and crystallinity", *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 29 (4), 1233-1238.
- [26] Wang J., Huang C. P., Wan Q. B., Chen Y. F., Chao Y. L., (2010), "Characterization of fluoridated hydroxyapatite/zirconia nano-composite coating deposited by a modified electrocodeposition technique", *Surface & Coatings Technology*, 204 (16-17), 2576-2582.
- [27] Yang X. D., Zhang B., Lu J., Chen J. Y., Zhang X. D., Gu Z. W., (2010), "Biomimetic Ca-P coating on pre-calcified Ti plates by electrodeposition method", *Applied Surface Science*, 256 (9), 2700-2704.
- [28] Zhang E. L., Zou C. M., Zeng S. Y., (2009), "Preparation and characterization of silicon-substituted hydroxyapatite coating by a biomimetic process on titanium substrate", *Surface & Coatings Technology*, 203 (8), 1075-1080.
- [29] Weng W. J., Baptista J. L., (1999), "Preparation and characterization of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V alloy by a sol-gel method", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1), 27-32.
- [30] Cheng K., Zhang S., Weng W. J., Zeng X. T., (2005), "The interfacial study of sol-gel-derived fluoridated hydroxyapatite coatings", *Surface & Coatings Technology*, 198 (1-3), 242-246.
- [31] Sam Z., Zeng X. T., Wang Y. S., Cheng K. L., Weng W. J., (2006), "Adhesion strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings", *Surface & Coatings Technology*, 200 (22-23), 6350-6354.
- [32] Wang C. K., Lin J. H. C., Ju C. P., Ong H. C., Chang R. P. H., (1997), "Structural characterization of pulsed laser-deposited hydroxyapatite film on titanium substrate", *Biomaterials*, 18 (20), 1331-1338.
- [33] Hu J. A., Wang Z. Y., Guan T. H., Gao Y., Lv X. W., Lin X., Tang C. Y., Gao B., (2010), "In situ synthesis and fabrication of tricalcium phosphate

bioceramic coating on commercially pure titanium by laser rapid forming”, *Surface & Coatings Technology*, 204 (23), 3833-3837.

- [34] Geesink R. G. T., Hoefnagels N. H. M., (1995), “6-year results of hydroxyapatite-coated total hip-replacement”, *Journal of Bone and Joint Surgery-British Volume*, 77B (4), 534-547.
- [35] Wang B. C., Chang E., Lee T. M., Yang C. Y., (1995), “Changes in phases and crystallinity of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings under heat-treatment - a quantitative study”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 29 (12), 1483-1492.
- [36] Kangasniemi I. M. O., Verheyen C., Vandervelde E. A., Degroot K., (1994), “In-vivo tensile testing of fluorapatite and hydroxylapatite plasma-sprayed coatings”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 28 (5), 563-572.
- [37] Liu F., Wang F. P., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L. C., (2006), “Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment”, *Ceramics International*, 32 (5), 527-531.
- [38] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., (2000), “Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy”, *Surface & Coatings Technology*, 130 (2-3), 195-206.
- [39] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J., (1999), “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surface & Coatings Technology*, 122 (2-3), 73-93.
- [40] Durdu S., Aytac A., Usta M., (2011), “Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (34), 8601-8606.
- [41] Durdu S., Usta M., (2012), “Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation”, *Applied Surface Science*, 261, 774-782.
- [42] Durdu S., Deniz O. F., Kutbay I., Usta M., (2013), “Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 422-429.
- [43] Durdu S., Bayramoglu S., Demirtas A., Usta M., Ucisik A. H., (2013), “Characterization of AZ31 Mg Alloy coated by plasma electrolytic oxidation”, *Vacuum*, 88, 130-133.
- [44] Petrosijants A. A., Malyshev V. N. , Fedorov V. A., Markov G. A., (1985), “Study of micro-arc oxidation of a Ti alloy”, *Friction and Wear*, 2, 350.
- [45] Vangolu Y., Alsaran A., Yildirim O. S., (2011), “Wear properties of micro arc oxidized and hydrothermally treated Ti6Al4V alloy in simulated body fluid”, *Wear*, 271 (9-10), 2322-2327.

- [46] Ryu H. S., Song W. H., Hong S. H., (2008), "Biomimetic apatite induction of P-containing titania formed by micro-arc oxidation before and after hydrothermal treatment", *Surface & Coatings Technology*, 202 (9), 1853-1858.
- [47] Baszkiewicz J., Krupa D., Mizera J., Sobczak J. W., Bilinski A., (2005), "Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment", *Vacuum*, 78 (2-4), 143-147.
- [48] Han Y., Zhou J. H., Zhang L., Xu K. W., (2011), "A multi-scaled hybrid orthopedic implant: bone ECM-shaped Sr-HA nanofibers on the microporous walls of a macroporous titanium scaffold", *Nanotechnology*, 22, 1-11.
- [49] Liu F., Song Y., Wang F. P., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L. C., (2005), "Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100 (1), 100-104.
- [50] Terleeva O. P., Sharkeev Y. P., Slonova A. I., Mironov I. V., Legostaeva E. V., Khlusov I. A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E., (2010), "Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications", *Surface & Coatings Technology*, 205 (6), 1723-1729.
- [51] Li L. H., Kim H. W., Lee S. H., Kong Y. M., Kim H. E., (2005), "Biocompatibility of titanium implants modified by microarc oxidation and hydroxyapatite coating", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 73A (1), 48-54.
- [52] Rudnev V. S., Morozova V. P., Lukiyanchuk I. V., Adigamova M. V., (2010), "Calcium-containing biocompatible oxide-phosphate coatings on titanium", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 83 (4), 671-679.
- [53] Kikuchi S., Takebe J., (2010), "Characterization of the surface deposition on anodized-hydrothermally treated commercially pure titanium after immersion in simulated body fluid", *Journal of Prosthodontic Research*, 54, 70-77.
- [54] Song W. H., Jun Y. K., Han Y., Hong S. H., (2004), "Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania", *Biomaterials*, 25 (17), 3341-3349.
- [55] Cimenoglu H., Gunyuz M., Kose G. T., Baydogan M., Ugurlu F., Sener C., (2011), "Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications", *Materials Characterization*, 62 (3), 304-311.
- [56] Wei D. Q., Zhou Y., Jia D. C., Wang Y. M., (2007), "Structure of calcium titanate/titania bioceramic composite coatings on titanium alloy and apatite deposition on their surfaces in a simulated body fluid", *Surface & Coatings Technology*, 201 (21), 8715-8722.

- [57] Duarte L. T., Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., (2011), "Preparation and characterization of biomimetically and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on micro-arc oxidized Ti-13Nb-13Zr", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 22 (7), 1663-1670.
- [58] Li Y., Lee I. S., Cui F. Z., Choi S. H., (2008), "The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium", *Biomaterials*, 29 (13), 2025-2032.
- [59] Han Y., Sun J. F., Huang X., (2008), "Formation mechanism of HA-based coatings by micro-arc oxidation", *Electrochemistry Communications*, 10 (4), 510-513.
- [60] Kim D. Y., Kim M., Kim H. E., Koh Y. H., Kim H. W., Jang J. H., (2009), "Formation of hydroxyapatite within porous TiO₂ layer by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition", *Acta Biomaterialia*, 5 (6), 2196-2205.
- [61] Bai Y., Kim K. A., Park I. S., Lee S. J., Bae T. S., Lee M. H., (2011), "In situ composite coating of titania-hydroxyapatite on titanium substrate by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition processing", *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 176 (15), 1213-1221.
- [62] Nie X., Leyland A., Matthews A., (2000), "Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis", *Surface & Coatings Technology*, 125 (1-3), 407-414.
- [63] Kim M. S., Ryu J. J., Sung Y. M., (2007), "One-step approach for nano-crystalline hydroxyapatite coating on titanium via micro-arc oxidation", *Electrochemistry Communications*, 9 (8), 1886-1891.
- [64] Montazeri M., Dehghanian C., Shokouhfar M., Baradaran A., (2011), "Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior", *Applied Surface Science*, 257 (16), 7268-7275.
- [65] Sun J. F., Han Y., Huang X., (2007), "Hydroxyapatite coatings prepared by micro-arc oxidation in Ca- and P-containing electrolyte", *Surface & Coatings Technology*, 201 (9-11), 5655-5658.
- [66] Abbasi S., Bayati M. R., Golestani-Fard F., Rezaei H. R., Zargar H. R., Samanipour F., Shoaie-Rad V., (2011), "Micro arc oxidized HAp-TiO₂ nanostructured hybrid layers-part I: Effect of voltage and growth time", *Applied Surface Science*, 257 (14), 5944-5949.
- [67] Lütjering G., Williams J. C., (2003), "Titanium", 1st Edition, Springer.

- [68] Ratner B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J., Lemons J. E., (2004), "Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine", 2nd Edition, Elsevier Academic Press.
- [69] Shi D. L., (2006), "Introduction to Biomaterials", 1st Edition, Tsinghua University Press.
- [70] Davis J. R., (2003), "Handbook of Materials for Medical Devices", 1st Edition, ASM International.
- [71] Liu X., Chu P. K., Ding C., (2004), "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", Materials Science and Engineering: R: Reports, 47 (3–4), 49-121.
- [72] Boyer R., Welsch G., Collings E. W., (2007), "Materials Properties Handbook - Titanium Alloys", 4th Edition, ASM International.
- [73] Oshida Y., (2006), "Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials", 1st Edition, Elsevier Academic Press.
- [74] Destefani J. D., (1990), "ASM Metals Handbook Volume 2: Properties and Selection of Non Ferrous Alloys and Special-Purpose Materials", ASM International.
- [75] Rautray T. R., Narayanan R., Kim K. H., (2011), "Ion implantation of titanium based biomaterials", Progress in Materials Science, 56, 1137-1177.
- [76] Geetha M., Singh A. K., Asokamani R., Gogia A. K., (2009), "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review", Progress in Materials Science, 54 (3), 397-425.
- [77] Patel N. R., Gohil P. P., (2012), "A review on biomaterials: Scope, applications & human anatomy significance", International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2 (4), 91-101.
- [78] Sobieszczyk S., (2010), "Surface modifications of Ti and its alloys", Advanced in Materials Sciences, 10, 29-42.
- [79] Bauer S., Schmuki P., von der Mark K., Park J., (2013), "Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces", Progress in Materials Science, 58 (3), 261-326.
- [80] Narayanan R., Seshadri S. K., Kwon T. Y., Kim K. H., (2007), "Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys", Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 85B, 279-299.
- [81] Pasinli A., Aksoy R. S., (2010), "Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit", BiyoTeknoloji Elektronik Dergisi, 1 (1), 41-51.

- [82] White A. A., Serena M. B, (2007), "Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: A review", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4, 1-13.
- [83] Aykul A., (2013), "Hidroksiapatit ve Yarı Kararlı Zirkonya Kompozitlerine İttriyum Florür (YF3) İlavesinin İçyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [84] Dorozhkin S. V., (2012), "Calcium orthophosphate coatings, films and layers", *Progress in Biomaterials*, 1, 1-40.
- [85] Bohner M., Lemaitre J., (2009), "Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?", *Biomaterials*, 30 (12), 2175-2179.
- [86] Ducheyne P., Qiu Q., (1999), "Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function", *Biomaterials*, 20 (23-24), 2287-2303.
- [87] Durdu S., (2010), "Saf Magnezyumun Mikroark Oksidasyon Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [88] Rakoch A. G., Khokhlov V. V., Bautin V. A., Lebedeva N. A., Magurova Yu. V., Bardin I. V., (2006), "Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process", *Protection of Metals*, 42, 158-169.
- [89] Lugovskoy A., Zinigrad M., (2013), "Plasma Electrolytic Oxidation of Valve Metals". In: Mastai, Y., Editor, "Materials Science - Advanced Topics Book", InTech.
- [90] Polat A., (2009), "2017A, 6061 ve 7039 Alüminyum Alaşımlarının Mikroark Oksidasyon Yüzey Kaplama Yöntemi ile Sert Seramik Kaplanması", Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- [91] Paital S. R., Dahotre N. B., (2009), "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies", *Materials Science & Engineering R-Reports*, 66 (1-3), 1-70.
- [92] Kokubo T., Takadama H., (2006), "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, 27 (15), 2907-2915.
- [93] Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y., Yasumori A., (2001), "Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition", *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (7), 1591-1596.
- [94] Li L. H., Kong Y. M., Kim H. W., Kim Y. W., Kim H. E., Heo S. J., Koak J. Y., (2004), "Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation", *Biomaterials*, 25 (14), 2867-2875.

- [95] Jouanny I., Labdi S., Aubert P., Buscema C., Maciejak O., Berger M. H., Guipont V., Jeandin M., (2010), "Structural and mechanical properties of titanium oxide thin films for biomedical application", *Thin Solid Films*, 518 (12), 3212-3217.
- [96] Diebold U., (2003), "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, 48 (5-8), 53-229.
- [97] Kuroda K., Shidu H., Ichino R., Okido M., (2007), "Formation of titania/hydroxyapatite composite films by pulse electrolysis", *Materials Transactions*, 48 (3), 322-327.
- [98] Shi X. L., Wang Q. L., Wang F. S., Ge S. R., (2009), "Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy", *Mining Science and Technology*, 19, 220-224.
- [99] Leng Y. X., Huang N., Yang P., Chen J. Y., Sun H., Wang J., Wan G. J., Tian X. B., Fu R. K. Y., Wang L. P., Chu P. K., (2002), "Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition", *Surface and Coatings Technology*, 156 (1-3), 295-300.
- [100] Lu X., Zhang H., Guo Y., Wang Y., Ge X., Leng Y., Watari F., (2011), "Hexagonal hydroxyapatite formation on TiO₂ nanotubes under urea modulation", *CrystEngComm*, 13, 3741-3749.
- [101] Lin C. M., Yen S. K., (2006), "Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid", *Materials Science and Engineering: C*, 26 (1), 54-64.
- [102] Wu W., Nancollas G. H., (1997), "Kinetics of nucleation and crystal growth of hydroxyapatite and fluorapatite on titanium oxide surfaces", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 10 (2), 87-94.
- [103] Oh S. H., Finões R. R., Daraio C., Chen L. H., Jin S., (2005), "Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes", *Biomaterials*, 26 (24), 4938-4943.
- [104] Nandi S. K., Ghosh S. K., Kundu B., De D. K., Basu D., (2008), "Evaluation of new porous beta-tri-calcium phosphate ceramic as bone substitute in goat model", *Small Ruminant Research*, 75 (2-3), 144-153.
- [105] Kundu B., Nandi S. K., Roy S., Dandapat N., Soundrapandian C., Dana S., Mukherjee P., Mandal T. K., Dasgupta S., Basu D., (2012), "Systematic approach to treat chronic osteomyelitis through ceftriaxone-sulbactam impregnated porous beta-tri calcium phosphate localized delivery system", *Ceramics International*, 38 (2), 1533-1548.
- [106] Song H. J., Kim M. G., Moon W. J., Park Y. J., (2011), "Formation of hydroxyapatite nanorods and anatase TiO₂ on CaTiO₃ powder using

hydrothermal treatment”, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 31 (3), 558-561.

- [107] Stanishevsky A. V., Holliday S., (2007), “Mechanical properties of sol-gel calcium titanate bioceramic coatings on titanium”, *Surface & Coatings Technology*, 202 (4-7), 1236-1241.
- [108] Yao Z. Q., Ivanisenko Y., Diemant T., Caron A., Chuvilin A., Jiang J. Z., Valiev R. Z., Qi M., Fecht H. J., (2010), “Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation”, *Acta Biomaterialia*, 6 (7), 2816-2825.
- [109] Ohtsu N., Ito A., Saito K., Hanawa T., (2007), “Characterization of calcium titanate thin films deposited on titanium with reactive sputtering and pulsed laser depositions”, *Surface and Coatings Technology*, 201 (18), 7686-7691.
- [110] Viornery C., Chevolot Y., Léonard D., Aronsson B. O., Péchy P., Mathieu H. J., Descouts P., Gratzel M., (2002), “Surface modification of titanium with phosphonic acid to improve bone bonding: Characterization by XPS and ToF-SIMS”, *Langmuir*, 18, 2582-2589.
- [111] Takadama H., Kim H. M., Kokubo T., Nakamura T., (2001), “XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid”, *Science and Technology of Advance Materials*, 2, 389-396.
- [112] Frauchiger V. M., Schlottig F., Gasser B., Textor M., (2004), “Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications”, *Biomaterials*, 25, 593-606.
- [113] Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., Paluszkiewicz C., (2005), “FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods”, *Journal of Molecular Structure*, 744, 657-661.
- [114] Rapacz-Kmita A., Paluszkiewicz C., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., (2005), “FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes”, *Journal of Molecular Structure*, 744, 653-656.
- [115] Shaltout A. A., Allam M. A., Moharram M. A., (2011), “FTIR spectroscopic, thermal and XRD characterization of hydroxyapatite from new natural sources”, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83 (1), 56-60.
- [116] Pecheva E. V., Pramatarova L. D., Maitz M. F., Pham M. T., Kondyuirin A. V., (2004), “Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions - Part I. FTIR and Raman spectroscopy study”, *Applied Surface Science*, 235 (1-2), 176-181.
- [117] Scaranto J., Giorgianni S., (2009), “Adsorption of difluoromethane on titanium dioxide: Investigation of the FTIR spectra and quantum-mechanical studies of

the adsorbate-substrate structures”, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74 (5), 1072-1076.

- [118] Kaliwoh N., Zhang J. Y., Boyd I. W., (2000), “Titanium dioxide films prepared by photo-induced sol-gel processing using 172 nm excimer lamps”, *Surface & Coatings Technology*, 125 (1-3), 424-427.
- [119] Viitala R. I., Langlet M., Simola J., Linden M., Rosenholm J. B., (2000), “Aerosol-gel deposition of doped titania thin films”, *Thin Solid Films*, 368 (1), 35-40.
- [120] Ni M., Ratner B. D., (2003), “Nacre surface transformation to hydroxyapatite in a phosphate buffer solution”, *Biomaterials*, 24 (23), 4323-4331.
- [121] Ishikawa T., Wakamura M., Kondo S., (1989), “Surface characterization of calcium hydroxylapatite by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy”, *Langmuir*, 5 (1), 140-144.
- [122] Rehman I., Bonfield W., (1997), “Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy”, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 8 (1), 1-4.
- [123] Siddharthan A., Seshadri S. K., Kumar T. S. S., (2004), “Microwave accelerated synthesis of nanosized calcium deficient hydroxyapatite”, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 15 (12), 1279-1284.
- [124] Meskinfam M., Sadjadi M. A. S., Jazdarreh H., Zare K., (2011), “Biocompatibility evaluation of nano hydroxyapatite-starch biocomposites”, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 7 (3), 455-459.
- [125] Variola F., Nanci A., Rosei F., (2009), “Assessment of the Titanium Dioxide Absorption coefficient by grazing-angle fourier transform infrared and ellipsometric measurements”, *Applied Spectroscopy*, 63 (10), 1187-1190.
- [126] Bakan F., (2011), “Biyomedikal Uygulamalar İçin Nano Boyutlu Hidroksiapatit Üretim ve Karakterizasyonu”, *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi*.
- [127] Li H., Khor K. A., Cheang P., (2002), “Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray”, *Biomaterials*, 23 (10), 2105-2112.
- [128] Chen H. A., Lv G. H., Zhang G. L., Pang H., Wang X. Q., Lee H., Yang S. Z., (2010), “Corrosion performance of plasma electrolytic oxidized AZ31 magnesium alloy in silicate solutions with different additives”, *Surface & Coatings Technology*, 205, 32-35.
- [129] Srinivasan P. B., Liang J., Balajee R. G., Blawert C., Stormer M., Dietzel W., (2010), “Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation

coated AM50 magnesium alloy”, *Applied Surface Science*, 256 (12), 3928-3935.

- [130] Jaspard-Mecuson F., Czerwec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J., (2007), “Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process”, *Surface & Coatings Technology*, 201 (21), 8677-8682.
- [131] Mecuson F., Czerwec I., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Henrion G., (2005), “Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation”, *Surface & Coatings Technology*, 200 (1-4), 804-808.
- [132] Sundararajan G., Krishna L. R., (2003), “Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology”, *Surface & Coatings Technology*, 167 (2-3), 269-277.
- [133] Yerokhin A. L., Snizhko L. O., Gurevina N. L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A., (2004), “Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy”, *Surface & Coatings Technology*, 177, 779-783.
- [134] Krishna L. R., Somaraju K. R. C., Sundararajan G., (2003), “The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation”, *Surface & Coatings Technology*, 163, 484-490.
- [135] Zhang Y., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E., (2010), “Calcium and titanium release in simulated body fluid from plasma electrolytically oxidized titanium”, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 21 (1), 81-88.
- [136] Moon S., Jeong Y., (2009), “Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions”, *Corrosion Science*, 51 (7), 1506-1512.
- [137] Xu J. L., Liu F., Wang F. P., Yu D. Z., Zhao L. C., (2008), “Microstructure and corrosion resistance behavior of ceramic coatings on biomedical NiTi alloy prepared by micro-arc oxidation”, *Applied Surface Science*, 254 (20), 6642-6647.
- [138] Liu F., Wang F., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L., (2005), “Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment”, *Surface and Coatings Technology*, 199 (2-3), 220-224.
- [139] Guo H. F., An M. Z., Xu S., Huo H. B., (2005), “Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy”, *Thin Solid Films*, 485 (1-2), 53-58.
- [140] Barik R. C., Wharton J. A., Wood R. J. K., Stokes K. R., Jones R. L., (2005), “Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings”, *Surface & Coatings Technology*, 199 (2-3), 158-167.

- [141] Wei D. Q., Zhou Y., Jia D. C., Wang Y. M., (2008), "Biomimetic apatite deposited on microarc oxidized anatase-based ceramic coating", *Ceramics International*, 34 (5), 1139-1144.
- [142] Yu S., Yu Z. T., Wang G., Han J. Y., Ma X. Q., Dargusch M. S., (2011), "Biocompatibility and osteoconduction of active porous calcium-phosphate films on a novel Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb biomedical alloy", *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 85 (2), 103-115.
- [143] de Vasconcellos L. M. R., Leite D. D., Nascimento F. O., de Vasconcellos L. G. O., Graca M. L. D., Carvalho Y. R., Cairo C. A. A., (2010), "Porous titanium for biomedical applications: An experimental study on rabbits", *Medicina Oral Patologia Oral Y Cirugia Bucal*, 15 (2), 407-412.
- [144] Polat A., Makaraci M., Usta M., (2010), "Influence of sodium silicate concentration on structural and tribological properties of microarc oxidation coatings on 2017A aluminum alloy substrate", *Journal of Alloys and Compounds*, 504 (2), 519-526.
- [145] Han Y., Hong S. H., Xu K. W., (2002), "Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, 154 (2-3), 314-318.
- [146] Han Y., Hong S. H., Xu K. W., (2002), "Synthesis of nanocrystalline titania films by micro-arc oxidation", *Materials Letters*, 56 (5), 744-747.
- [147] Cakmak E., Tekin K. C., Malayoglu U., Shrestha S., (2010), "The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys", *Surface & Coatings Technology*, 204 (8), 1305-1313.
- [148] Li J. X., Zhang Y. M., Han Y., Zhao Y. M., (2010), "Effects of micro-arc oxidation on bond strength of titanium to porcelain", *Surface & Coatings Technology*, 204 (8), 1252-1258.
- [149] Arslan E., Totik Y., Demirci E. E., Efeoglu I., (2013), "Wear and adhesion resistance of duplex coatings deposited on Ti6Al4V alloy using MAO and CFUBMS", *Surface & Coatings Technology*, 214, 1-7.
- [150] de Andrade M. C., Filgueiras M. R. T., Ogasawara T., (2002), "Hydrothermal nucleation of hydroxyapatite on titanium surface", *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 505-510.
- [151] Wang Y. M., Lei T. Q., Jiang B. L., Guo L. X., (2004), "Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution", *Applied Surface Science*, 233 (1-4), 258-267.

- [152] Budinski K. G., (1991), "Tribological properties of titanium alloys", *Wear*, 151, 203-217.
- [153] Wang Y. M., Jiang B. L., Guo L. X., Lei T. Q., (2006), "Tribological behavior of microarc oxidation coatings formed on titanium alloys against steel in dry and solid lubrication sliding", *Applied Surface Science*, 252 (8), 2989-2998.
- [154] Hanaor D. A. H., Sorrell C. C., (2011), "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science*, 46, 855-874.
- [155] Jin F. Y., Chu P. K., Wang K., Zhao J., Huang A. P., Tong H. H., (2008), "Thermal stability of titania films prepared on titanium by micro-arc oxidation", *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 476 (1-2), 78-82.
- [156] Cydzik E. K., (2004), "Gel-like layer development during formation of thin anodic films on titanium in phosphoric acid solutions", *Corrosion Science*, 46, 2487-2502.
- [157] Zhu L., Ye X., Tang G. X., Zhao N. M., Gong Y. D., Zhao Y. L., Zhao J. Z., Zhang X. F., (2006), "Corrosion test, cell behavior test, and in vivo study of gradient TiO₂ layers produced by compound electrochemical oxidation", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 78A (3), 515-522.
- [158] Byon E., Jeong Y., Takeuchi A., Kamitakahara M., Ohtsuki C., (2007), "Apatite-forming ability of micro-arc plasma oxidized layer of titanium in simulated body fluids", *Surface & Coatings Technology*, 201 (9-11), 5651-5654.
- [159] Ning C. Q., Zhou Y., Wang H. L., Jia C., Lei T. C., (2000), "Apatite formation on the surface of a Ti/HA composite in a simulated body fluid", *Journal of Materials Science Letters*, 19, 1243-1245.

ÖZGEÇMİŞ

Salih DURDU 1986 yılında Giresun’da doğdu. 1999-2002 eğitim-öğretim yıllarında Giresun Lisesi’nde orta öğretimini tamamladı. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı lisans eğitimini 2007 yılında bölüm ikinciliği ile tamamladı. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2010 yılında tamamladı. 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2009 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Durdu S., Usta M., (2014), “The tribological properties of bioceramic coatings produced on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation”, *Ceramics International*, 40 (2), 3627-3635.

Durdu S., Deniz Ö. F., Kutbay I., Usta M., (2013), “Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 422-429.

Durdu S., Kutbay I., Usta M., (2013), “Characterization of porous hydroxyapatite produced on Ti6Al4V by plasma electrolytic oxidation”, *International Porous Powder Materials Symposium (PPM'2013)*, 63-66, Çeşme, İzmir, Turkey, September 03-06.

Durdu S., Deniz Ö. F., Kutbay I., Usta M., (2013), “Characterization and Formation of Hydroxyapatite on Ti6Al4V Coated by Plasma Electrolytic Oxidation”. In: Acton Q. A., General Editor, “Apatites - Advances in Research and Application: 2013 Edition: ScholarlyBrief”, Scholarly Editions.