



**Ti6Al4V ALAŞIMI YÜZEYİNDE HİDROTHERMAL YÖNTEMİ İLE
HİDROKSİAPATİT (HAP) OLUŞTURULMASI**

Kübra YAMAN

**Yüksek Lisans Tezi
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR**

AĞUSTOS-2018

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

**Ti6Al4V ALAŞIMI YÜZEYİNDE HİDROTERMAL YÖNTEMİ İLE
HİDROKSİAPATİT (HAP) OLUŞTURULMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra YAMAN

(141140111)

Anabilim Dalı: Metalürji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Üretim

Danışman: Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18/07/2018

AGUSTOS-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ti6Al4V ALAŞIMI YÜZEYİNDE HİDROTERMAL YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT
(HAP) OLUŞTURULMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra YAMAN

(141140111)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18/07/2018
Tezin Savunulduğu Tarih: 27/08/2018

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. İhsan KIRIK (B.Ü)

Doç. Dr. Furkan SARSILMAZ (F.Ü)

AGUSTOS-2018

ÖNSÖZ

Bu tezde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde Hidrotermal yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) oluşturulması hakkında çalışma yapılmıştır. Titanyumun tarihsel gelişimi, özellikleri, alaşımları ve kullanım alanları incelenmiştir. Ti6Al4V numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), X-ışını Kırınımı (XRD) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri yapılmıştır. Hazırladığım bu tezin bu amaç doğrultusunda faydalanılabilir bir kaynak olmasını umuyorum.

Bu çalışmada değerli vaktini bana ayırarak çalışmalarımın tamamlanmasında her türlü desteğini esirgemeyen sayın danışman hocam Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Danışmanım olarak her konuda benim için harcadığı zaman ve çabalardan ötürü tekrar teşekkür ediyorum. Laboratuvar çalışmalarında her türlü desteğini esirgemeyen ve bilgi birikimini paylaşan Arş. Gör. Oktay YİĞİT ve Öğr. Gör. Dr. Ayşegül DERE hocama teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuvar cihazlarının kullanımında her türlü imkânları sunan sayın Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU hocama teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her anında ilgi, anlayış ve her türlü desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ediyorum.

Bu tezde gerçekleştirilen uygulamalar TEKF.17.06 nolu FUBAP projesi ile desteklenmiştir. Tezdeki malzemelerin temin edilmesinde ve gerekli analizlerin yapılmasındaki maddi desteklerinden dolayı Fırat Üniversitesi FUBAP Birimine teşekkür ederim.

Kübra YAMAN
ELAZIĞ - 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti	4
1.2. Tezin Amacı ve Kapsamı.....	8
1.3. Tezin Yapısı	9
2. TİTANYUMUN ÖZELLİKLERİ	10
2.1. Titanyumunun Tarihsel Gelişimi	10
2.2. Titanyumun Genel Özellikleri	11
2.2.1. Titanyumun Fiziksel Özellikleri	12
2.2.2. Titanyumun Kimyasal Özellikleri	14
2.2.3. Titanyumun Biyolojik Özellikleri	14
2.3. Titanyumun Üretimi	15
2.4. Titanyumun Kullanım Alanları	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	17
3.1. Kullanılan Yöntemler	17
3.2. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	17
3.3. Ti6Al4V Plakalarının Hazırlanması	18

3.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	21
3.5.	X Işınları Kırınım (XRD) Analizi.....	22
3.6.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi.....	24
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1.	Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Analizi	26
4.2.	Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX) ile Karakterizasyonu	30
4.3.	Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde X Işınları Kırınım (XRD) Analizi	37
4.4.	Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi ...	39
5.	SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR		47
ÖZGEÇMİŞ		55

ÖZET

Titanyum ve alaşımlarının yapısal özelliklerinden dolayı çoğu metallere göre birçok avantajları vardır. Özellikle sağlık, otomotiv ve havacılık gibi önemli alanlarda büyük ilgi görmeleri nedeniyle son yıllarda daha yaygın kullanılmaktadır. Titanyum kullanım oranının birçok alanda artması, bu alaşım ile ilgili araştırmaları ve deneysel çalışmaların artmasını sağlamıştır. Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine yapılan kaplamalar malzemeyi çevresel etkilere karşı korumakta ve mukavemetini arttırmaktadır. Bu tez çalışmasında altı adet Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde hidrotermal yöntemi ile hidroksiapatit oluşturulmuştur. Ti6Al4V alaşımlarının yüzeyleri zımparalama yöntemi kullanarak ön işlem uygulanmıştır. Elde edilen numuneler, hidroksiapatit yöntemlerinden biri olan hidrotermal yöntem kullanılarak yüzey kaplaması yapılmıştır. Yüzey kaplaması yapılırken her numune için farklı sıcaklık ve zaman değeri uygulanmıştır. Altı numune iki gruba ayrılarak deneysel çalışma yapılmıştır. İlk gruptaki üç numune 180°C’de sırasıyla 18, 24 ve 30 saat ısıtılarda bekletilmiştir. İkinci gruptaki üç numune 200°C’de sırasıyla 18, 24 ve 30 saat ısıtılarda bekletilmiştir. Elde edilen numunelerin mikroyapı incelemeleri için Taramalı Elektron Mikroskop, X ışınları Kırınımı ve Atomik Kuvvet Mikroskobu cihazları kullanılmıştır. Her numunenin analiz sonuçları karşılaştırılarak sıcaklık ve zaman parametresinin etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, Hidrotermal, Hidroksiapatit, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) , X-Işınları Kırınımı (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).

SUMMARY

CREATING HYDROXYAPATITE (HAP) BY HYDROTHERMAL METHOD IN Ti6Al4V ALLOY SURFACE

Due to the structural properties of titanium and its alloys, it has many advantages over most metals. Especially health, are of great interest in important areas such as automotive and aerospace. For this reason, titanium and its alloys are more widely used in recent years. The increased use of titanium in many areas has increased the research and experimental studies on this alloy. Coatings made on the surfaces of titanium and its alloys protect the material against environmental influences and increase its strength. In this thesis, hydroxyapatite was formed by hydrothermal method on the surface of six Ti6Al4V alloy samples. The surfaces of Ti6Al4V alloys were pretreated using the sanding method. The obtained samples were surface coated using hydrothermal method which is one of hydroxyapatite methods. When the surface is covered, different temperature and time values are applied for each sample. Experimental study was carried out by separating the six samples into two groups. The three samples in the first group were heated at 180°C for 18, 24 and 30 hours, respectively. The three samples in the second group were heated at 200°C for 18, 24 and 30 hours, respectively. Scanning Electron Microscope, X-Ray Diffraction and Atomic Force Microscopy devices were used for the microstructure studies of the obtained samples. The effect of temperature and time parameters was examined by comparing the analysis results of each sample.

Key Words: Ti6Al4V, Hydrothermal, Hydroxyapatite, Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffractometer (XRD), Atomic Force Microscope (AFM).

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1	Deneysel çalışmada kullanılan titanyum numuneleri	18
Şekil 3.2	Parlatma işleminde kullanılan zımpara kâğıtları ve parlatma cihazı	19
Şekil 3.3	Pirenha çözeltisinin hazırlanma aşaması	20
Şekil 3.4	Uygulamada kullanılan karıştırma cihazları	21
Şekil 3.5	Deneysel çalışmada kullanılan SEM cihazı görüntüsü [86]	22
Şekil 3.6	Deneysel çalışmada kullanılan XRD cihazı görüntüsü [88]	23
Şekil 3.7	Deneysel çalışmada kullanılan AFM cihazı görüntüsü	24
Şekil 4.1	Hidroksiapatit oluşturulmuş numunelerin görüntüleri	26
Şekil 4.2	N1 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları	27
Şekil 4.3	N2 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları	27
Şekil 4.4	N3 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları	27
Şekil 4.5	N4 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları	28
Şekil 4.6	N5 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları	28
Şekil 4.7	N6 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları	28
Şekil 4.8	N6 numunesine ait dikey kesit alanından SEM görüntüsü	29
Şekil 4.9	N1 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu	30
Şekil 4.10	N2 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu	31
Şekil 4.11	N3 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu	32
Şekil 4.12	N4 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu	33
Şekil 4.13	N5 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu	34
Şekil 4.14	N6 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu	35
Şekil 4.15	Numunelerin sıcaklık ve zaman parametrelerine göre karşılaştırılması	36
Şekil 4.16	N1 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu	37
Şekil 4.17	N2 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu	38
Şekil 4.18	N3 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu	38
Şekil 4.19	N4 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu	38
Şekil 4.20	N5 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu	39
Şekil 4.21	N6 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu	39

Şekil 4.22 N1 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları	40
Şekil 4.23 N2 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları	41
Şekil 4.24 N3 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları	42
Şekil 4.25 N4 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları	43
Şekil 4.26 N5 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları	44
Şekil 4.27 N6 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları	45



TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Titanyumun karakteristik özellikleri [79].	12
Tablo 2.2 Titanyumun diğer metallerle karşılaştırması [79].	13
Tablo 2.3 Titanyum alaşım elementleri ve titanyum yapısına etkileri [80].....	13
Tablo 3.1 Pirenhâ çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve miktarları	18
Tablo 4.1 Numunelerin ısıtılma işlem özellikleri	25
Tablo 4.2 Numunelerin kaplanmasına ait EDX sonuçlarındaki Ca ve P değerleri	36
Tablo 4.3 XRD analizi için belirlenen özel parametre değerleri	37

SEMBOLLER LİSTESİ

α	: Alfa
β	: Beta
<i>Sn</i>	: Kalay
<i>Al</i>	: Alüminyum
<i>Mo</i>	: Molibden
<i>Zr</i>	: Zirkonyum
<i>Mn</i>	: Mangan
<i>V</i>	: Vanadyum
<i>Ta</i>	: Tantal
<i>Nb</i>	: Niyobyum
%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Santigrat Derece
Θ	: Teta
MP	: Megapiksel
Ti	: Titanyum
Mg	: Magnezyum
Ni	: Nikel
Fe	: Demir
gr	: Gram
mm	: Milimetre

KISALTMALAR LİSTESİ

HAP	: Hidroksiapatit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işını Kırınımı
EDX	: Enerji Dağıtılmış X-Işını
ESD	: Elektro Spark Biriktirme
Ti6Al4V	: Titanyum-Alüminyum-Vanadyum
ESD	: Elektro Spark Biriktirme
CP-Ti	: Ticari Safılıkta Titanyum
CaP	: Kalsiyumun fosfata oranı
XPS	: X-ışını destekli fotoelektron spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
MPa	: Mega Pascal
XPS	: X ışını fotoelektron spektroskopisi
TiCl₄	: Titanyum tetra klorür
H₂O₂	: Hidrojenperoksit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
CaO	: Kalsiyumoksit

1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımlarının endüstriyel, kimyasal ve diğer birçok alanla ilgili uygulamalarda kullanılmakta ve özellikleri ile diğer metallerden üstündür. Son yıllarda titanyumun kullanımı hava ve deniz sanayisinde artmıştır. Metalin kuvvetli ve rijit yapısı, hafif olması, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olması ve korozyona karşı dirençli olması birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır. Son otuz yılda gelişen teknoloji ile birlikte metalin işleme yöntemleri de gelişmektedir. Bu gelişime paralel olarak biyomedikal alanda kullanımı artmaktadır. Son yıllarda medikal ve dental operasyonlarda titanyum ve alaşımlarının kullanımını ciddi bir şekilde arttırmıştır [1].

İnsan vücudundaki organ ve dokuları destekleyerek işlevlerini yerine getirmesi için kullanılan metaller, seramikler, polimerler ve kompozitlerin biyomalzemeler olarak adlandırılır. Biyomalzemelerin en önemli özelliği vücut ile uyumlu olmasıdır. Bu malzemeler vücut içerisinde kullanıldığı zaman kendisini çevreleyen dokuların gelişimini engellemektedir. Ayrıca vücutta iltihap ve pıhtı gibi istenmeyen durumları oluşturmamaktadır. Kemikle bağlantısı iyi olan ve dokular tarafından kolayca kabul edilen titanyum ve alaşımları yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerdir [2].

Titanyum ve alaşımlarının biyomedikal alanlarda kullanılmasını sağlayan birçok etken bulunmaktadır. Titanyum mekanik olarak dayanıklı bir yapıya sahiptir. Bu alaşımlar havada oksijen ile temas etmesi durumunda oksit tabakası oluşmamaktadır. Titanyum ve alaşımlarının diğer metallerle kaplanabilmesi ve vücut içerisinde galvanik akıma neden olmamaktadır. Titanyum ve alaşımlarından yapılan materyallerin kemiğin yapısına uyumlu olmasıdır.

Biyolojik ortamda kullanılan biyomalzemelerde aranması gereken ilk şart, malzemenin bulunduğu ortamdan etkilenmemesidir. Vücudun çeşitli bölgelerinde kullanım amaçlarına göre farklı biyomalzemeler kullanılabilmektedir [3].

Titanyum ve alaşımları oksijen ile erken tepkimeye girmektedir. Bu yüzden titanyum malzemenin üzeri koruyucu bir titanyum dioksit tabaka ile kaplanmaktadır. Böylece, korozyona karşı yüksek direnç göstermektedir. Titanyum ve alaşımları vücut içerisinde korozyona karşı dayanıklı olması nedeni ile günümüzde metal alerjisi olan hastalarda bile kullanılabilmektedir [4]. Ayrıca titanyum ve alaşımları biyomalzeme alanı dışında havacılık ve uzay sanayisi gibi önemli sektörlerde popüler olarak kullanılmaktadır.

Titanyum, ticari olarak titanyum ve Ti6Al4V olarak kullanılmaktadır. Saf titanyum mekanik özelliği bakımından zayıftır. Birçok alanda kullanılan Ti6Al4V alaşımı paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımlarının hemen hemen yarısı kadar elektrik modül içermektedir [5]. Titanyum ve alaşımları birçok alanda avantajlı bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat bunun tek dezavantajı yüksek fiyatlı olmasıdır [2].

Mekanik ve biyolojik faktörler yüzünden titanyum alaşımı esaslı protezlerde meydana gelen aseptik gevşemelerden dolayı ek cerrahi düzeltmelere ihtiyaç duyulur. Protezlerinin ömrünü artırmak için metalik malzemeler, kaplama malzemeleri ve kaplama teknolojisi üzerinde durulması protez araştırma alanında önemli bir konsept haline gelmiştir.

Bileşimi ve yapısı ile doğal kemiğe benzer bir mineral bileşime sahiptir. Yüksek biyoaktivite ve biyouyumluluğa sahip kalsiyum esaslı biyoseramik olan hidroksiapatit, protez yüzeyine en popüler kaplama malzemesidir [6]. Bununla beraber hidroksiapatit ile implant yüzeyinin kaplanması, canlı kemik ile implant yüzeyi arasındaki direkt yapısal ve işlevsel bağlantısı iyileştirilmektedir [7].

Titanyum ve alaşımları yüzeylerine hidroksiapatit(HAP) kaplamaları için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Titanyum ve yüzeyine hidroksiapatit kaplama; Plazma spray, sputter kaplama, elektrokimyasal biriktirme [6], sol-jel işlemi [8], ve hidrotermal proses [6], plazma daldırma, iyon implantasyonu, fiziksel buhar çöktürme [7] katodik biriktirme, biomimetic mineralizasyon işlemi, in Situ sentez metodu, Elektrospinning tekniği, radyo frekans kimyasal buhar biriktirme [9,10], elektroforetik biriktirme gibi çeşitli kaplama teknikleri ile yapılmaktadır. Bu yöntemlerin tümü, kaplama ve yüzey arasındaki kötü bağdan dolayı, titanyum ve hidroksiapatit tabakanın ayrışma dezavantajına sahiptir [11]. Örneğin Plazma spreyle kaplama çimentosuz kalça protezi ameliyatlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ne yazık ki, plazma spreyle hidroksiapatit kaplamaların kompozisyon kontrolü, yapı denetimi ve zayıf yapışma mukavemeti gibi bazı sorunları vardır [12]. Oysa hidroksiapatit tabakası, kaplama işlemi sırasında titanyum ile eş zamanlı olarak meydana getirildiği takdirde, kaplama alt tabaka ile daha güçlü bir bağ oluşturacaktır. Plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi hidroksiapatit ve titanyum'u tek bir işlemde oluşturmayı mümkün kılan yeni bir süreçtir [11]. Dielektrik stabilitenin bir kaybı sonucu olarak, kaplama işleminin ilk aşamasında düşük iletkenlik bölgesinde yüzeyde birçok deşarj kanalı oluşur. Bu nedenle oksit film yüzeyinde mikro kıvılcımların hareketi gözlenir. Elektron çarpışması sırasında deşarj kanallarındaki sıcaklık 2000 ila 10000 °K arasındadır. Elektrolit içerisindeki anyonik bileşikler elektrik alan varlığı nedeniyle deşarj kanallarına çekilir. Titanyum yüksek sıcaklık

ile erir ve deşarj kanallarına girer. Bu işlemin bir sonucu olarak, yüzeyde plazma kanalları oluşur. İkinci aşamada plazma kanallarında plazma kimyasal reaksiyonları oluşur ve kanallardaki basınç artar. Mikro deşarj kanalları akım arttığında basıncı azaltmak için yavaş yavaş büyür. Bu yüzden daha yüksek bir akım, yüzey işleminde daha fazla porozite demektir. Uygulanan akımın artmasıyla birlikte çözeltinin elektrik direncinin düşmesi daha kalın bir kaplama kalınlığına neden olmaktadır. Bu durum, mikro boşaltım kanallarının sayısının artan akım yoğunluğu ile birlikte artmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Plazma elektrolitik oksidasyon ile üretilmiş olan kaplamalar, anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan kaplamalardan daha iyi mekanik özelliklere ve plazma spreylere göre daha yüksek adhezyon kuvvetine sahiptir [12]. PEO tekniğinde, alüminyum, magnezyum, zirkonyum ve titanyum ve bunların alaşımları gibi valf metallerin yüzey modifikasyonu, sulu çözelti içinde yüksek gerilimde gerçekleştirilir. Bu teknikle üretilen oksit kaplamalar ekonomik verimlilik, korozyon direnci, yüksek sertlik ve alt tabaka ile mükemmel yapışma mukavemeti ile karakterize edilir. PEO tarafından HAP tabakası içeren titanya'yı hazırlamak için başarılı araştırmalar rapor edilmiştir [11-19].

Özellikle son yıllarda hidroksiapatitin kimyasal yapısının özel uygulamalar için geliştirilmesine önem verilmektedir [20]. Yapay hidroksiapatitin düşük çekme mukavemeti, zayıf mekanik davranış ve nispeten yavaş biyolojik etkileşim nedeniyle sınırlı uygulamaları vardır. Hidroksiapatit yapısı farklı değişkenlere uyum sağlayabilir ve bu nedenle kolayca kemik benzer malzemeleri taklit ederek mineralleri kabul edebilir [21]. Hidroksiapatit yapısının bu özelliği sayesinde, hidroksiapatit yapısının özelliklerinin geliştirilmesi ve özel uygulamalar için çalışmalar yapılmaktadır [20-40]. Tek bir moleküler yapıya sahip olan grafen yeni araştırmaların ilgi odağı olmuştur. Son zamanlarda yayınlanan birçok araştırma göstermektedir ki grafen hakkında birçok yeni temel özellik ortaya çıkacaktır. Araştırmalar olası birçok uygulama için malzemenin geçmişteki çalışmalarını geliştirmiş ve halende geliştirmeye devam etmektedir. Kemik dokusunun önemli bir bileşeni olan Hidroksiapatit,, mükemmel bir biyolojik uyumluluk ile karakterize edilir; Bunun sonucunda yaygın olarak, kemik ve doku mühendisliğinde çeşitli biçimlerde ve şekillerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, hidroksiapatitin (düşük tokluk: 0,8-1,2 MP) mekanik özellikleri ve düşük eğilme mukavemeti kemik sistemlerinin çeşitli bölgelerindeki rejenerasyonu özellikle mekanik gerilim altında kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Grafen bileşikler veya bunun hidroksiapatit ile kompozit türevlerinin birçok yöntem ile yapılan çalışmaları mevcuttur. Hidroksiapatit için grafen nano dolgu maddeleri olarak kullanıldığında, beklendiği gibi

grafen türevlerinin farklı formlarda farklı etkileri meydana gelmektedir. Bir çalışmada, Liu ve arkadaşları Saf hidroksiapatit kompozite göre hidroksiapatit - Ağırlıkça %1 indirgenmiş grafen oksit karışımında sertlikte (% 25.8), elastikiyet modülüne (% 47.6) ve kırılma dayanıklılığı (203%) önemli bir artış gözlemlenmiştir. Yeni kompozit insan osteoblast hücrelerinin çoğalmasını ve alkalik fosfataz ifade seviyesini geliştirmiştir. Aynı zamanda, mekanik özelliklerini geliştirmek için karbon nanotüpler de hidroksiapatit takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Ancak yüksek mekanik özellikler elde edilmiş olmasına rağmen, bağlı metal katalizör varlığında, bu takviye, genellikle hidroksiapatitin biyolojik özelliklerini zayıflamasına veya komşu doku üzerinde olumsuz etkilere sebep olabilir. Genel fikir nano dolgu malzemesi olarak Grafen nano tabaka kullanılması sadece hidroksiapatitin mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla değil aynı zamanda biyouyumluluğunu da korumak amacıyla. Ayrıca grafen kullanılması kırılma malzemelerde karbon nanotüplere göre daha fazla sertleşme etkisi göstereceği tahmin edilmektedir. Üretimi bazı metal katalizör parçacıkları ile ilişkili olan karbon nanotüpten farklı olarak, grafenin, nispeten daha saf yolla sentezlenebildiğinden çok daha az sitotoksikite göstermesi beklenmektedir[29].

1.1. Literatür Özeti

Literatürde titanyum ve alaşımları ile ilgili birçok çalışma vardır. Mustafa [41] yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında, saf titanyum numunesi yüzeyinde intermetalik kaplama oluşturulması için çalışma yapmıştır. Titanyum numunelerinin yüzeylerini geliştirmek için Elektro Spark Biriktirme (ESD) yöntemi kullanılmaktadır [41]. Deneysel çalışmalarda ticari saflıktaki titanyum numuneler kullanılmıştır. Elektrot olarak ticari saflıkta alüminyum çubuklar kullanılarak Elektro Spark Biriktirme yöntemi uygulanmıştır.

Özgür [42] tez çalışmasında, titanyum ve alaşımlarının oksidasyon davranışlarını ve karakterizasyonunu incelemek için bir uygulama yapmıştır. Titanyum alaşımlarının aşınma direncinin artırılması hedeflemiştir. Ayrıca titanyum alaşımlarının biyouyumluluğunu arttırmaya çalışmıştır. Yapılan oksidasyon deneyinde voltaj, çözelti çeşidi ve molaritesi gibi parametreler kullanılmıştır. Böylece ticari saflıktaki titanyum, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının fosforik ve sülfürik asit çözeltileri kullanılarak yapılan deneylerde numunelerin davranışları incelenip analiz etmiştir. Titanyum numunelerin pürüzlülüğü incelenmiş ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri elde edilmiştir [42].

Hakan [43] çalışmasında, 600, 700, 800 gibi yüksek sıcaklık değerlerinde titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin plazma nitrürleme ve iyileştirilmesini yapmıştır. Nitrürleme işlemi olarak 2,4 ve 9 saat gibi farklı süreler kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir. Nitrürleme işlemi ticari saflıktaki titanyum ve alaşımları gibi numuneler üzerinde uygulanmıştır. Uygulama sonucunda numuneler üzerinde setlik ölçümü, X ışınları kırınımı (XRD) kullanılarak faz analizi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak yüzey pürüzlülüğü analiz edilmiştir [43].

Eyüp yüksek lisans tez çalışmasında [44], Ti6Al4V alaşımının ısıtma işlemiyle yüzey özellikleri geliştirmiştir. Isıtma işlemi sonucunda numuneler ve orijinal numunelerin analizleri optik mikroskobunda ve taramalı elektron mikroskobunda yapılarak, yüzey çizilme testi, yüzey pürüzlülüğü ve sertlik ölçümü yapmıştır. Isıtma işlemi öncesi orijinal numunede oluşturulan çizik kalınlığı 178 μm iken termal işlemle birlikte bu değer yaklaşık yarı yarıya düşmüştür. Ayrıca artan sertlikle beraber yüzey çizilme dayanımı artarken sürtünme kuvveti katsayısı değerleri ve çizginin kalınlığı azaldığını gözlemiştir [44].

Yetişkan [45] tez çalışmasında, termal oksidasyonun CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzeyine ve korozyon direncine etkisini analiz etmiştir. Termal oksidasyon işlemleri vakumlu ortamda çeşitlik sıcaklık ve zaman parametresi için test yapılmıştır. Termal oksidasyon sonucunda oksitlenen numuneler ve orijinal numunelerin analizleri optik mikroskop incelemeleri, yüzey pürüzlülüğü ve setlik ölçümleri ve X ışınları kırınımı (XRD) analizleri incelenmiştir. Analiz işlemlerinde elde edilen sonuçlara göre termal oksidasyon şartlarında hazırlanan örnekleri üzerinde çizik ve korozyon testleri yapılmıştır [45].

Ahmet yapmış olduğu doktora tezi çalışmasında [46], farklı konsantrasyonlarda yapay beden sıvıları hazırlanarak bir uygulama yapılmıştır. İmplant olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımı kullanılarak sıvı içerisinde 30 gün bekletilerek hidroksiapatit kaplanmış ve metalik özellikleri incelenmiştir [46]. Önder doktora tez çalışmasında [47], elektroforez yöntemi ile Ti ve Ti6Al4V üzerine hidroksiapatit kaplaması yapmıştır. Nermin doktora tez çalışmasında [48] hidroksiapatit tabanlı kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonunu incelenmiştir. Hidroksiapatit ve sentetik hidroksiapatite %5 ile %10 oranında MgO, Nb₂O₅ ve ticari inert cam katarak kompozitler üretmiştir. 1000°C ile 1300°C arasındaki farklı sıcaklıklarda 4 saat sinterlenerek bunların fiziksel, mekanik, mikroyapısal özellikleri ile in vitro biyoaktivite testleri elde edilmiştir [48]. Aydın [49] yüksek lisans tez çalışmasında yüksek hızlı oksijen yakıt püskürtme teknolojisi ile hidroksiapatit kaplama yapmıştır. Baki

yüksek lisans tez çalışmasında [50], Ti6Al4V alaşımının HVOF tekniğiyle hidroksiapatit kaplanması yapılarak yüzey karakterizasyonu incelenmiştir [50]. Ahmet [51] Ti6Al4V metal altlığının yumurta kabuğundan türetilmiş hidroksiapatit ile sol jel yöntemi kullanarak kaplama yapmış ve karakterizasyonunu incelemiştir. Uğur yüksek lisans tez çalışmasında Ti6Al4V implantların elektroforetik biriktirme yöntemi ile hidroksiapatit kaplaması yapmıştır [52]. Büyüksağış [53] Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine sol jel yöntemi kullanılarak hidroksiapatit kaplamıştır. HAP kaplama için fosfat kaynağı olarak $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ almıştır. Ayrıca Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine HNO_3 ön yüzey işlemi uygulamıştır. Yılmaz ve diğ. [54] biyomimetik yöntem kullanılarak hidroksiapatitin yapısına selenyum eklenerek Ti6Al4V plakaların yüzeylerini kaplamıştır. Kaplamalar, 1,5 kat yoğunluktaki yapay vücut sıvısının normal halde ve selenat içerecek şekilde hazırlanmasından sonra plakaların her iki SBF'ye daldırılarak 37°C 'de bekletilmesi ile elde edilmiştir. Aydın ve diğ. [55] NaOH ve $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ aktivasyon işlemi uygulamış ve Ti6Al4V malzeme yüzeyine patenti alınan yeni metotla oluşturulan CaP kaplamanın yüzey pürüzlülüğü açısından uygunluğunu incelemiştir. Aydın ve diğ. [56] aminoasetik asit sodyum aminoasetat tampon sistemi kullanılarak Ti6Al4V alaşımının malzeme yüzeyine hidroksiapatit kaplama yapmıştır. Bu kaplamayı sonlu elemanlar metodu kullanarak modellemiştir. Elde edilen kaplamanın gerilme analizi, doğal frekans gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Salleh ve diğ. [57] Ti6Al4V titanyum alaşımının Co-power yöntemi kullanarak hidroksiapatit ile kaplanmıştır. Kübra [58] yüksek lisans tezinde elektroforetik biriktirme metodu ile yüzeyi modifiye titanyum implantların hazırlanması ve karakterizasyonunu yapmıştır. Titanyum plakların yüzeyini zımparalayarak pürüzlendirilmiş ve etilen glikol elektrolit çözeltisi içerisinde, farklı gerilimlerde anotlama işlemi uygulamıştır. Böylece titanyum yüzey üzerinde nano boyutta tübüler yapılar oluşturularak yüzey alanı arttırılmıştır. Titanyum plakaların yüzeyinin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), kimyasal analizi enerji dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ölçümleri ile izlemiştir. Hakan [59] doktora tez çalışmasında, titanyum implantla farklı üstyapı çiftlerinde oluşan elektrokimyasal davranışların analizini yapmıştır. Sekiz adet titanyum implant kullanarak dört farklı alaşımdan hazırlanan retansiyonu vida ve simanla sağlanan iki grup üstyapı ile birleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Ayrıca alaşım korozyon direncine olan etkilerini araştırmıştır. Soykan [60] doktora tezinde yüzey koşulları değiştirilmiş

titanyum implant materyalinin yüzey özelliklerinin ve bakteriyel tutulumuna etkisini incelemiştir. Çalışmasında tip 4 titanyum malzemesi kullanmıştır. 4mm çapında, 1mm kalınlığında toplamda 20 adet titanyum disk kullanarak tüm numuneler üzerinde aynı şartlarda polisaj işlemlerini uygulamıştır. Numunelerden 10 tanesine aynı koşullarda olmak üzere plazma polimerizasyon yöntemi ile yüzey kaplaması yapmış ve diğer 10 tanesini kontrol grubu olarak kullanmıştır. Yüzeyin pürüzlülüğünü atomik kuvvet mikroskobu kullanarak ölçmüştür. Yavuz [61] doktora tezinde titanyum yüzeyine sol jel ve biyomimetik yöntemler ile ince film şeklinde HAP kaplanmış ve elde edilen numunelerin karakterizasyonunu incelemiştir. Titanyum yüzeylerine yapılan kaplamaların yapısal özelliklerini, XRD, SEM, XPS, FTIR, AFM ve DSC/TG analizleri ile incelemiştir. Analiz sonucunda hidroksiapatit kaplamalar saf titanyuma göre korozyonu %90 üzerinde önlediği görülmüştür. Dilek [62] yüksek lisans tez çalışmasında, hidrotermal ön işlem yaparak titanyum yüzeyini yapay vücut sıvısı kullanarak apatit mineraliyle kaplamıştır. Titanyum numunelerinin yüzeylerini 1.5X yapay vücut sıvısı kullanarak biyomimetik kaplamıştır. Numunelerin hidrotermal yüzey modifikasyonları 200°C’ de, 1.5 MPa basınç altında ve 230°C’ de 2.5 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlemi uygulanan numunelerin yüzeyleri X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. Mehmet [63] yüksek lisans tez çalışmasında, titanyum yüzeyinin yapay vücut sıvısı ile apatit mineraliyle kaplanmasına hidrotermal ön işlem şartlarının etkisini incelemiştir. İşlem gören titanyum numuneler hidrotermal ortamda 1 saat ve 8 saat bekletilerek işlem görmüş yüzeyler X ışını fotoelektron spektroskopisiyle analiz edilmiştir. Hidrotermal ortamda kalsiyum oranının ve bekleme süresinin artması ile titanyum yüzeyinde daha çok kalsiyum’un biriktiği gözlemlenmiştir. Yalçın [64] yüksek lisans tez çalışmasında, ticari saflıkta titanyum ve Ti6Al4V alaşımında yüzey özelliklerine etkisini incelemiştir. Her iki numuneye 650°C’de 5 saat süreyle statik ve termal çevrimli oksidasyon uygulanmıştır. Ti6Al4V alaşımına 6, 8, 10, 12 saat statik termal oksidasyon uygulanmıştır. Termal oksidasyon işlemleri sonucunda yüzeydeki değişimler, oluşan fazlar incelenmiş ve numunelere aşınma testi uygulanarak aşınma dayanımları analiz edilmiştir. Mustafa Safa [65] çalışmasında, saf titanyum malzeme yüzeyinde titanyum alüminyum intermetalik tabakasını oluşturmuştur. Numuneler üzerinde daha kaliteli kaplama tabakası elde etmek amacıyla Elektro Spark Biriktirme (ESD) parametreleri analiz edilerek daha etkin kullanılması için gerekli şartlar incelenmiştir. Burcu [66] doktora tez çalışmasında, implant uygulamalarında farklı yüzey özelliklerinin osseointegrasyon üzerine etkisinin

rezonans frekans analizi ile değerlendirmiştir. Serhan [67] Ti6Al4V alaşımının yzey zelliklerinin CaP bileşikleri ile doyurulmuş Mg içerikli MAO filmlerinin oluşumuna etkisini incelemiştir. Kaplamaların faz tanımlamaları X ray diffractometer ile yzey morfolojileri ve elementel analizler SEM ve EDS sistem eklentisi ile, yzey pürüzlülükleri ise XP2 yzey profilometresi ile belirlemiştir. Tuncay [68] doktora tez çalışmasında, biyomedikal uygulamalar için titanyum implantların mikro ve nano yapılı titanyum oksit filmler ile kaplanması ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Yavuz ve diğerleri [69] titanyum yzeyinde sol jel yöntemi ile hidroksiapatit kaplaması yapmıştır. Kalsiyum nitrat ve amonyum di hidrojen orta fosfat kullanılarak sol jel hazırlamıştır. Kaplama işleminden önce saf titanyum yzeyine aşındırıcı zımpara uygulanarak nitrik asit ve distile su ile pasivizasyon yapmıştır. Titanyum numuneler altlık üzerine daldırma yöntemi kullanarak üniform kalınlıkta kaplama yapmıştır. Kaplamalar atmosfer ortamında 750, 800, 850 ve 900°C farklı sıcaklıklarda sinterlemiştir. Elde edilen numuneler üzerinde taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi ve X ışınları ile analiz etmiştir. Mehmet ve diğerleri [70] titanyum ve titanyum alaşımlarında yapılan implantlar üzerine incelemeler yapmış ve gelecekte yapılabilecek araştırmalar hakkında önerilerde bulunmuştur. Ayrıca literatürde Ti6Al4V alaşımının kaplanmasında hidrotermal yöntemi kullanılmıştır [71-73].

1.2. Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasında, set doku imalatlarında kullanılan Ti6Al4V titanyum alaşımı yzeyinde hidrotermal yöntemi ile HAP (hidroksiapatit) oluşturulması hedeflenmektedir. Daha sonra yzeyi hidroksiapatit kaplı yzeylerin yzey özellikleri incelenmektedir. 6 adet numune üzerinde işlem yapabilmek için yzey parlatılmıştır. Parlatma işlemi yapılırken 100,240,360,500,600,800,1000 ve 1200 mesh zımpara kâğıtları kullanılmıştır. Titanyum numuneleri parlatıldıktan sonra Pirena zeltisi kullanılarak hidroksiapatit oluşturulmaktadır. Numuneler üzerinde elde edilen kaplamaların analiz edilebilmesi için X ışını kırınımı cihazı ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analiz yapılmıştır. İlgili literatürde, Ti6Al4V titanyum alaşımı yzeyinde hidrotermal yöntemi ile (HAP) hidroksiapatit oluşturulması konusunda çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle çalışmadan üretilen sonuçlar önemli ve çalışmanın özgün yönlerindendir.

Tez çalışmasında Ti6Al4V ve titanyum alaşımı Hidrotermal yöntemi ile yüzey kaplamaları HAP(hidroksiapatit) oluşturulması işlemi için uygulanması sırasında yapılan işlemler ve yöntemler aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- Gerekli literatür çalışmasının yapılması,
- Ti6Al4V alaşımı kaplamalarında kullanılacak olan gerekli maddeler temin edilmesi,
- Hidrotermal yöntemi ile yüzey kaplamaları HAP(hidroksiapatit) oluşturulması,
- Kaplamaların X ışını kırınımı (XRD) ile faz tayininin yapılması,
- SEM ile kaplamaların mikroyapılarının ve kaplama ara yüzeyinin porozların formasyonunun ve kaplama kalınlıklarının incelenmesidir.

Bu tez çalışması kapsamında uygulamalar ve yöntemler için kullanılan mevcut imkânlar şunlardır;

- Zımparalama cihazı
- Karıştırma cihazı
- X Işını Kırınım Cihazı (XRD)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)
- X Işınları Spektroskopisi (EDX)

1.3. Tezin Yapısı

Tezin birinci bölümünde, titanyum ve alaşımları hakkında genel bilgiler sunularak literatür özeti verilmiştir. Literatür özetinde yapılan mevcut çalışmalar incelenerek uygulanan yöntemler incelenmiştir. Tezin amacı ve kapsamı verilmiştir. Tezin ikinci bölümünde ise titanyumun tarihsel gelişimi, titanyumun genel özellikleri ve kullanım alanları açıklanmıştır. Üçüncü bölümünde ise; deneysel çalışma, kullanılan kimyasallar ve malzemeler, Ti6Al4V alaşımının hazırlanması verilmiştir. Dördüncü bölümde ise deneysel bulgular ve tartışmalar verilmiştir.

2. TİTANYUMUN ÖZELLİKLERİ

2.1. Titanyumun Tarihsel Gelişimi

İngiliz mineralojisti William Gregor 1791 yılında, Madagaskar bölgesi civarlarındaki Karakum denilen yerde çalıştığı zaman ne olduğunu belirleyemediği bir metal olan Titanyumu bulmuştur. Adını ise Manakara şehrinin adından ilham alarak metale Menakirit ismini vermiştir. Dört yıl sonra Alman Kimyacı Martin Heinrich Klaproth yaptığı çalışmaya dayanarak metalin yeni bir element olduğunu ispatlamış ve Yunan mitolojisinde toprağın ilk oğullarının isimleri olan Titans'dan esinlenerek metale Titanyum adını vermiştir [74].

Element olarak doğada çok miktarda bulunan titanyum, yerkabuğunun %0,56'sını oluşturmaktadır. Yerkabuğunda bulunan en çok elementler arasında dokuzuncu sıradadır. Titanyumun saf olarak elde edilmesi yüksek ve maliyetli bir teknoloji gerektirmektedir. Ancak 1938-1940 yılları arasında Dr. Wilhelm Kroll'un geliştirdiği bir işlemle çözülebilmiştir. "Kroll" işlemi, titanyum tetra klorürün koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgenmesine dayanmaktadır. Bu yolla elde edilen titanyum, sünger gibi gözenekli olduğundan metale 'titanyum süngeri' ya da 'sünger metali' de denilmektedir [76].

ABD Maden Bürosu Doktor Kroll'un çalışmaları ile ilgilenmiş ve büroya ait bir pilot tesis Nevada eyaletindeki Boulder şehrinde kurulmuştur. Titanyumun özellikleri büro tarafından saptanmış olup, büronun sağladığı örnekler diğer kurumların da ticari olarak ilgilerini çekmiş ve titanyum endüstrisi 2. Dünya Savaşı'nın sonrasında oluşmaya başlamıştır. Titanyuma olan bu ticari merak ve ilgiyi arttıran, metalin düşük yoğunluğu, korozyona karşı direnci ve mineral olarak doğada fazla bulunmasıdır [76]. Kroll yönteminin ticari yönden uygulanabilirliğini 1946 yılında ortaya koyduktan sonra ABD Silahlı Kuvvetleri titanyumla ilgilenmeye başlamıştır. Bu ilgiye ilk olarak titanyumun yüksek sıcaklıkta ergiyen bir metal olması sebep olmuştur. Yüksek sıcaklıkta sahip olduğu dayanımı sayesinde özellikle askeri donanımlar için nikel ve kobalt içerikli alaşımlara farklı bir yol olarak titanyum alaşımlarının araştırma ve geliştirme faaliyetleri sürdürülmüştür [77].

Titanyumun ilk kullanıma yönelik üretimi, 1952'de ilk uçuşunu yapan DC-7 tipi uçağın motorundaki yanma odası ve uçağın kanatlarındaki motor bağlantıları için yapılmıştır. Daha sonraki zamanlarda geliştirilen titanyum alaşımları; kompresör disklerinde, askeri ya da ticari amaçlı uçaklardaki jet motorlarının pervane kanatları ile ticari uçakların iskeletinde kullanılmıştır. Bu uygulamalar, 1952-1957 yılları arasında titanyum endüstrisinde hızlı bir gelişme ile sonuçlanmıştır [76].

Kimyasal madde pompaları ve vanaları için ilk kez 1960'larda titanyum döküm malzemeler kullanılmış ve yaklaşık on yıl sonra bazı uzay uygulamaları için titanyum döküm malzemelerin kullanılması kaçınılmaz olmuştur. 1970'lerin sonunda titanyum döküm malzeme satışları, titanyum endüstrisi ile paralel olarak büyümüştür. Bu süreçte titanyum döküm malzemeler, uzay uygulamalarının %60-70'i, ticari uygulamaların %30-35'ini oluşturmaktadır. 1979 yılında titanyum döküm malzeme üretimi düşüş göstermiş ve toplam titanyum üretiminin sadece % 2'sini oluşturmuştur [75].

Askeri alandaki harcamaların değişmesine, genel ekonomik krize ve süpersonik nakil araçlarının geliştirilmesi gibi programların iptaline bağlı olarak 1968 ve 1970-71 yılları arasında titanyum üretiminde bir düşüş olmuştur.

1979 yılında, üretilen titanyumun %35'i ticari uçaklarda, %28'i korozyona yönelik uygulamalarda, %37'si de askeri uçak uygulamalarda kullanılmıştır. Titanyum uçak endüstri uygulamaları hem uçağın iskeleti hem de jet motoru parçaları içermektedir. Boeing 747, Douglas DC-10, A 300 Airbus ve Lockheed L-1011 gibi ticari yolcu uçaklarının jet motorlarındaki bazı parçalar için, yüksek bir özgül dayanıma sahip titanyum alaşımları alternatif malzemelerden daha üstün özelliklere sahiptir [76].

1995 yılına gelindiğinde titanyumun ABD'deki kullanımının %65'i uzay uygulamaları, kalan %35'ini ise kimya endüstrisi, enerji santralleri, denizcilik, ordu donatım ve tıp gibi diğer uzay dışı uygulamalar kapsamaktadır. 1995 yılında ABD'deki titanyum üretimi üst düzeye ulaşmış ve bu metale olan istek gittikçe artmıştır. Uzay endüstrisindeki buluşların değerlendirilmesi ve uzay dışı sektördeki büyüme, titanyum süngerinin tüketiminde 1995 yılı itibariyle önemli bir artışa sebep olmuştur [78].

2.2. Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyumun fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana özelliği bulunmaktadır.

2.2.1. Fiziksel Özellikleri

Titanyum üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Kimyasal sembolü Ti olan element, periyodik tabloda 4.periyot 4B grubunda bulunan geçiş elementidir. Titanyumun bazı karakteristik özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [79].

Tablo 2.1. Titanyumun karakteristik özellikleri [79].

Atom Numarası	22
Sembol	Ti
Atom Ağırlığı	47.88
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] 4s ² 3d ²
Element Sınıflaması	Geçiş Metali
Yoğunluk (g / cc)	4.54
Erime Noktası (K)	1933
Kaynama Noktası (K)	3560
Görünüş	Parlak, koyu-gri metal
Oksidasyon Durumları	4, 3
Atom Hacmi (cc / mol)	10.6
Buharlaşma Isısı (kJ / mol)	422.6
İyonik yarıçap	68 (+ 4e) 94 (+ 2e)
Özgül Isı (@ 20 ° C J / g mol)	0.523
Atom Yarıçapı (pm)	147
Füzyon Isısı (kJ / mol)	18.8
Örgü Yapısı	1.588
Debye Sıcaklığı (K)	380.00
İlk İyonize Enerji (kJ / mol)	657,8
Pauling Olumsuzluk Sayısı	1.54
Kovalent Çapraz (pm)	132

Titanyum çok serttir ve en hafif ağır metaldir. Buna rağmen mukavemet değerleri oldukça yüksektir. Dokusu gümüş rengine beyaz ve parlaktır. Isı ve iletkenliği demirden düşüktür. Asit, tuz ve diğer kimyasal bileşiklere karşı dayanıklıdır. Hiçbir mikroorganizmayla tepkimeye girmez. İnsan vücuduna zarar vermez, alerji yapmaz. Kaynak yapılabilir ve işlenebilir. Azotla yanan az sayıdaki metaller arasındadır. Düşük yoğunluğa sahip ve yüksek dayanıma ve gerilme direncine sahiptir. Tablo 2.2’de titanyum ile sık kullanılan diğer metallerin temel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Titanyumun diğer metallerle karşılaştırması [79].

Özellikler	Ni	Al	Fe	Ti
Ergime Noktası (°C)	1455	660	1538	1670
Yoğunluk (g/cm ³)	8,9	2,7	7,9	4,5
Elastiklik Modülü	200	72	215	115
Kristal Yapı	YMK	YMK	YMK,	HMK, HSP
Oksijenle Reaktiflik	Düşük	Yüksek	Düşük	Çok Yüksek
Korozyona Direnç	Orta	Yüksek	Düşük	Çok Yüksek
Fiyatı	Yüksek	Orta	Düşük	Çok Yüksek

Titanyum ve alaşımlarının özgül dayanım değeri çeliklere göre daha yüksektir. Titanyumun mukavemet değerinin artması için Al ve V gibi alaşımlar ilave edilebilmektedir [79]. Titanyum ve alaşımlarının fiyatı diğer sık kullanılan metallere göre daha yüksektir. Fakat titanyumun hafif olması, yüksek mukavemet değerinin olması, üstün korozyon direnci ve yüksek sıcaklıkta gösterdiği performanstan dolayı özel uygulamalarda tercih edilmektedir [80]. Titanyum alaşım elementlerinin titanyumun yapısına etkileri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Titanyumun alaşım elementleri ve titanyumun yapısına etkileri [80].

Titanyumun Alaşım Elementi	Oranı %	Titanyumun Yapısına Etkisi
Vanadyum	2 – 20	β – dengeleyici
Molibdenyum	2 – 20	
Krom	2 – 12	
Bakır	2 – 6	
Alüminyum	2 – 7	α – dengeleyici
Kalay	2 – 6	α – dengeleyici
Zirkonyum	2 – 8	Nötr
Silisyum	0,2 – 1	Sürünme dayanımını artırır

Titanyumun özellikle korozyon uygulamaları ve biyomedikal uygulamalarda ortamla doğrudan temas halindedir. Bu nedenle titanyumun yüzey özellikleri oldukça önem kazanmaktadır [80].

2.2.2. Kimyasal Özellikleri

Titanyum yüksek mukavemete sahip bir geçiş metalidir. Diğer metallerin aksine iyi bir ısı veya elektrik iletkenlik özelliği yoktur. Titanyum çok yoğun olmamakla birlikte manyetik özelliği de yoktur. Saf titanyum gümüş beyaz, hafif, parlak ve sert bir metaldir. Mukavemeti mükemmeldir ve korozyon direnci yüksektir. Aynı zamanda titanyumun korozyon hızı da çok düşüktür. Titanyum metali seyreltik sülfürik ve hidroklorik asitler, organik asitler, klorür solüsyonlarına ve nemli klor gazına karşı oldukça dayanıklıdır. Titanyum metali çelik kadar güçlü olmasına rağmen çelikten yaklaşık %45 daha hafiftir. Titanyum metal alüminyumdan yaklaşık %60 daha ağır, fakat iki kat daha güçlüdür. Bu özellikler de titanyumun havacılık, medikal ve otomotiv alanında yaygınlaşmasını sağlamıştır. Titanyum suda çözünmez ama konsantre asitler içerisinde çözünmektedir.

2.2.3. Biyolojik Özellikleri

Biyolojik uyumluluk kavramı, vücudun mevcut biyomalzemeyi kabul etmesi demektir. Vücut içerisine herhangi bir biyomalzeme ile işlem yapılmadan önce hem biyomalzeme hem de biyomalzemenin takıldığı vücut incelenmektedir. Metaller, polimerler, seramikler ve kompozit biyomalzemeler biyomalzeme olarak kullanılır ve insan sağlığı ile uyumludur. Biyomalzemelerden istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklerin dışında vücut ile uyumlu olması, organların tedavisinde ve değiştirilmesinde önemlidir. Bir biyomalzeme kullanılmadan önce vücut içerisinde istenilmeyen tepkimelere neden olmamak için detaylı biyolojik testlerden geçirilmektedir. Öncelikle vücut içerisinde kullanımları incelenmeli ve testleri yapılmalıdır. Daha sonra malzemenin morfolojik incelemesi yapılmalıdır. Elde edilen sonuçlar malzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında bilgiler vermektedir. Günümüzde en fazla uygulama alanı bulunan metal alaşımları titanyum ve titanyum alaşımlarıdır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının alerjik reaksiyonlara yol açmaması nedeniyle biyoyumlu bir metaldir. Bu nedenle günümüzde titanyum ve titanyum alaşımları ile ilgili birçok araştırma ve bilimsel çalışmalar yapılmaktadır.

2.3. Titanyumun Üretimi

Titanyum doğa da bulunan bir kaç metal içinde yoğun olarak bulunur. Ancak genel olarak en başta yer kabuğu olmak üzere neredeyse tüm canlı varlıklarda, suda, toprakta ve aklınıza gelebilecek her şeyin içinde bir miktar bulunur. Sıvı halde bulunan Titanoksitten saf titanyum elde edilir. Çelik kaplar içerisinde yüksek sıcaklıkta oksijen, azot ve karbonla reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda tamamen titanyum elde etmeye olanak vermez, ancak bundan sonraki işlem yine hazırlanan özel metodlar kullanılarak çeşitli reaksiyonların etkisi sonucu saf titanyum elde edilebilir. Bir başka yöntem de ise Titanyum, mineral cevherlerinden Hunter ve Kroll yöntemleri uygulanarak elde edilir. Bu işlemler için titanyumun en yaygın bileşiği olan titanyum dioksit kullanılır. Ayrıca Titanyum elde etmek için argon ve helyum gazı kullanılır. Bunun için magnezyum eritme sıcaklığına kadar ısıtılır. Sıvı titan ile reaksiyona giren magnezyum, titanyum oluşumuna imkân sağlamaktadır.

2.4. Titanyumun Kullanım Alanları

Titanyum mevcut teknolojilerle işlenmesi zor olması sebebiyle pahalı bir metaldir. Bundan dolayı kullanım alanları ve tüketimi sınırlıdır. Titanyum ve alaşımları günümüzde birçok alanda tercih edilen önemli metaller haline gelmiştir. Özellikle titanyum ve alaşımları; biyomedikal, havacılık, otomotiv, kağıt, plastik, boya endüstrisi gibi birçok alandaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Titanyum ve alaşımları vücut içerisinde hiçbir şekilde tepkimeye girmediği için biyomedikal uygulamalarda çok tercih edilmektedir. Titanyumun hafif ve yüksek mukavemet değeri nedeniyle havacılık uygulamalarda da sıkça kullanılmaktadır. Titanyumun hafif yapısı, çalışma sıcaklığı, korozyon direnci, kompozitlerle galvanik uyumluluğu havacılık uygulamalarında kullanılmasındaki birkaç nedendir. Otomobil sanayisinde aracın hafif olmasından ziyade hava araçlarının hafif olması daha önemlidir. Bu nedenle titanyumun diğer üstün özellikleri dışında sadece düşük yoğunluğu sayesinde kendisine havacılık sanayinde önemli bir pazar yakaladığı görülmektedir [26]. Uçakların gövdelerinde yaklaşık %5-9 arasında titanyum kullanılırken uçağın motorunda yaklaşık %33-38 oranında titanyum kullanılmaktadır. Bunun en büyük nedeni titanyumun çalışma sıcaklığıdır. Yüksek sıcaklık ve hızda çalışan titreşimli parçalarda yeri doldurulamaz bir metaldir. Zor işlendiği için metal olarak özel alanlarda

kullanılmaktadır.

Son yıllarda otomotiv sektöründe yakıt tasarrufu için araçların ağırlığının hafifletilmesi ve performansının artırılması için çalışmalar yapılmaktadır. Titanyumun yüksek korozyon direnci, hafif olması ve yüksek dayanaklı yapısı nedeniyle araçlar için de tercih haline gelmiştir.

Titanyum son yıllarda mutfak ürünlerinde aranılan maddesi haline gelmiştir. Özellikle tava ve tencereler titanyum ve alaşımlarıyla üretilmeye başlandı. Sağlıklı pişirme yöntemleri arasında yeni bir iz olarak mutfaklara girmeye başlamıştır. Mutfaklara giren bu titanyum ürünleri yapışmaz kaplamalarıyla farklı bir alternatif sunmuştur. Hafif, aşınmaz ve ısıya dayanıklı olması sebebiyle mutfak gereçlerinde titanyum tercih ediliyor. Çelik tencerelere göre daha hafif, alüminyumdan daha ağır olmasıyla her iki metalden daha fazla özellik içermektedir.

Titanyumun kullanıldığı başka alanlar ise şöyledir; araç motor parçaları, denizaltı gövdeleri, kozmetik ürünler, saat ve yüzük yapımında, seramik, deri ve kumaş boyalarında, cep telefonları, pencere çerçevelerinde, protezler, spor ürünleri, fotoğraf makineleridir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez çalışmasında 6 adet Ti6Al4V alaşımı numuneleri kullanılmıştır. Numunelerin boyutları 3x25x25 mm'dir. Numunelerin yüzeylerinde Hidroksiapatit oluşturmak için Hidrotermal yöntemi kullanılmıştır.

3.1. Kullanılan Yöntemler

Bu tez çalışmasında, Titanyum alaşımı yüzeyinde Hidrotermal yöntem ile Hidroksiapatit oluşturulmuştur. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde birçok Hidroksiapatit üretim yöntemleri görülmektedir. Hidroksiapatit üretim yöntemleri şunlardır;

- Çöktürme yöntemleri ile Hidroksiapatit sentezi
- Sol jel yöntemi ile Hidroksiapatit sentezi
- Hidrotermal yöntem ile Hidroksiapatit sentezi
- Doğal malzemelerden geri kazanım yoluyla Hidroksiapatit sentezi

Hidrotermal yöntem, reaksiyon sıcaklığının 200 °C'nin altında olması nedeniyle mükemmel kristal kalitesine sahip partiküllerin sentezlenmesine olanak sağladığı için oldukça önemlidir. Ayrıca, çözelti içerisinde yapılan bu doğrudan sentez yöntemi, safsızlıklar olmadan yüksek kaliteli ince film oluşumunu sağlar [29]. Sentez, çevresel dış etkiler olmadan kapalı bir kap içerisinde gerçekleştirilir.

Klinikler en çok kullanılan bioseramiklerden biri olan hidroksiapatit kemik diş ve diş minesi dokusunu inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir bioseramik maddedir.

3.2. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

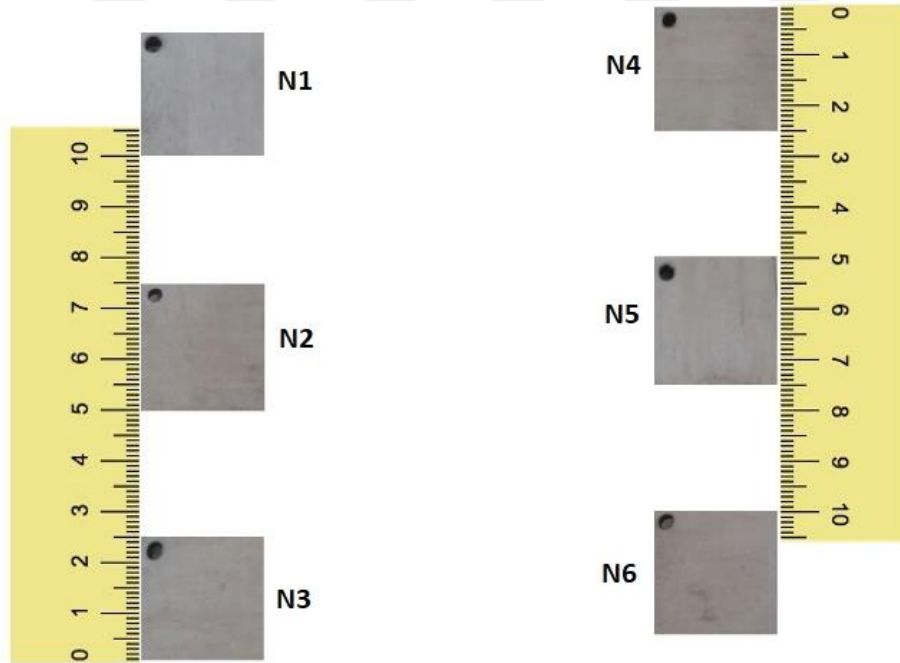
Hidrotermal yöntemin uygulanması için Pirena çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan Pirena çözeltisinde kullanılan kimyasal ve miktarları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Pirenha çözeltisinde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kimyasallar	Miktarı
H ₂ O ₂ Hidrojenperoksit bileşigi	7ml
H ₂ SO ₄ Sülfürik asit bileşigi	14ml
0.20 Mol CaO Kalsiyumoksit	1.1807 gr
0.20 Mol Citric asit	1.0507 gr
0.12 Mol Potasyum	0.396 gr
Amonyak	14-25 damla

3.3. Ti6Al4V Plakalarının Hazırlanması

Bu çalışmada, Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde hidrotermal yöntemi ile hidroksiapatit oluşturulmaktadır. Öncelikle hazırlanan titanyum alaşımı numunelerine ön işlem olarak parlatma işlemi yapılmaktadır. Tez kapsamında kullanılan titanyum numuneler Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan titanyum numuneleri

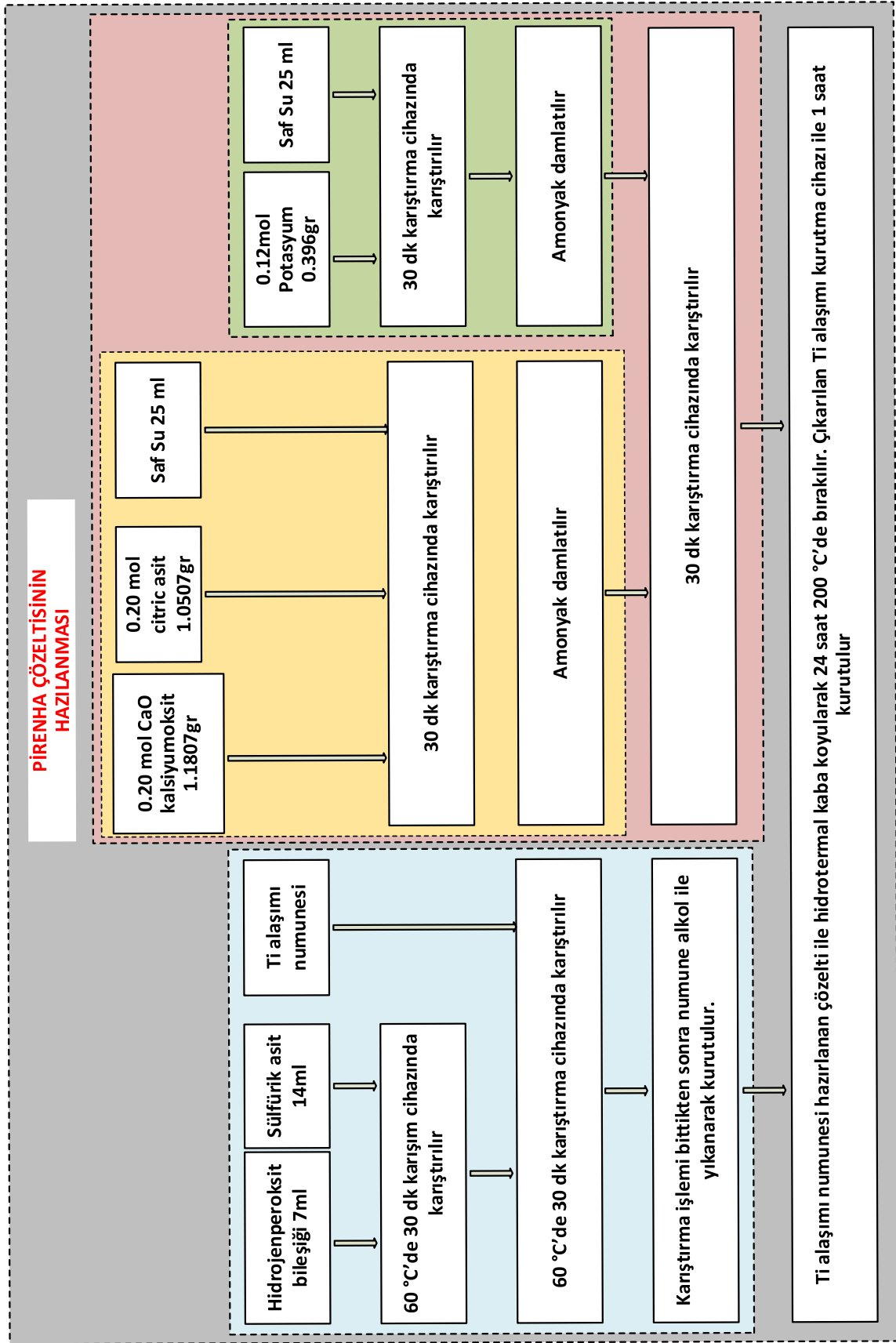
Şekil 3.1’de görülen numuneler üzerinde işlem yapabilmek için öncelikle parlatılması gerekmektedir. Parlatma işlemi yapılırken 100,240,360,500,600,800,1000 ve 1200 mesh zımpara kâğıtları kullanılmıştır. Parlatma işleminde ilk olarak 100 meshlik zımpara

kâğıtları kullanılmaktadır. Bu işlem 1200 meshlik zımpara kâğıdına kadar devam etmektedir. Kullanılan zımpara kâğıtları Şekil 3.2.a’da görülmektedir. Tez kapsamında Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Bölümü Laboratuvarında kullanılan ‘Struers’ marka ‘LaboPol-1’ model zımparalama ve parlatma cihazı Şekil 3.2.b’de görülmektedir.



Şekil 3.2. Parlatma işleminde kullanılan zımpara kâğıtları ve parlatma cihazı **(a)** Örnek zımpara kâğıtları **(b)** Parlatma cihazı

Titanyum numuneleri parlatıldıktan sonra Pirenha çözeltisi kullanılarak hidroksiapatit oluşturulmaktadır. Pirenha çözeltisi hazırlanarak hazırlanan numune ile kullanılmaktadır. Pirenha çözeltisinin hazırlanma aşaması Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3. Pirenha çözeltisinin hazırlanma aşaması

Şekil 3.3'te verilen Pirenha çözeltisi hazırlanırken ultrasonik banyo ve karıştırıcı cihazları kullanılmıştır. Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Laboratuvarında kullanılan 'WiseClean' marka düz kapaklı ultrasonik banyo cihazı Şekil 3.4.a'da, 'Wisestir' marka 'SMHS-6' model karıştırıcı cihazı Şekil 3.4.b'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.4. Uygulamada kullanılan karıştırma cihazları **a)** Ultrasonik banyo cihazı **b)** Karıştırıcı cihazı

Şekil 3.3'te ki gibi Pirenha çözeltisi hazırlandıktan sonra titanyum numunesi ile birlikte hidrotermal kaba koyularak 24 saat 200 °C'de bırakılır. 24 saat sonunda hidrotermal kap içerisinden çıkarılan numune 1 saat kurutulmuştur. Elde edilen numunenin karakteristiği incelenmiştir. Literatürde yaygın olarak kullanılan analiz yöntemler şunlardır;

- Toz boyut analizi,
- Görünür yoğunluk analizi,
- FTIR analizi,
- DTA-TG analizi,
- XRD analizi,
- RAMAN analizi
- AFM analizi
- SEM analizi

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların yüksek vakum ortamında numune üzerinde odaklanması, bu elektron

demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan ürünlerin uygun algılayıcılarda toplanması ve ekrana aktarılmasıdır [84]. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ilk olarak 1965’de kullanılmaya başlamıştır [85]. Elektron ile numune arasındaki etkileşimden elde edilen sinyal, morfoloji, kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kimyasal yapı hakkında bilgi çıkarımı yapmaktadır. Numunenin seçilen bir alanı üzerinden veriler toplanır ve görüntü oluşturulur. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma ve geliştirme çalışmalarında, medikal uygulamalarında, sanayinin değişik kollarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, Fırat Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss marka, EVO MA10 model taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan SEM cihazı görüntüsü Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5. Deneysel çalışmada kullanılan SEM cihazı görüntüsü [86]

3.5. X Işınları Kırınım (XRD) Analizi

X ışınları Alman fizik profesörü Wilhelm Konrad Roentgen tarafından 1895 yılında bulunarak isimlendirilmiştir [87] Baryum platin siyanür kristalinin üzerine katot ışınları

gönderildiğinde kristalin bir ışın yaydığını ve bu ışınların katot tüpünden geçerek havada emilmediğini gözlemlemiştir. Bu bilim adamı, ortaya çıkan bu ışının yapısını tam olarak anlayamadığı için adını bilinmeyen anlamına gelen X sembolü ile birlikte kullanarak X ışınları olarak adlandırmıştır.

Yoğun bir X-ışını demeti, düzenli bir atom gruplarından oluşan kristal yapıya çarptığı zaman genel bir saçılım oluşmaktadır. Bu saçılım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkiler ve girişim yaparak birbirlerini yok etmektedirler. [87] Ancak belli açılarda bu dalgalar bu dalgalar bir faz içinde birbirleriyle birleşerek daha yoğun bir dalga oluştururlar. Bu oluşu x-ışınları kırınımı olarak bilinmektedir. Kırınımın olduğu yönler kristalin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlı olarak değişmektedir. Kırınım şiddeti kristalin yapısal özellikleri tarafından belirlenmektedir. X-ışınları kırınım cihazlarının birçok kullanım alanı mevcuttur. Jeoloji, metal ve alaşım analizleri, seramik ve çimento sanayii, ince film kompozisyonu, polimerlerin analizi, ilaç endüstrisinde ve arkeoloji gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan ‘PANalytical Empyrean’ marka XRD cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.6’da kullanılan XRD cihazının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.6. Deneysel çalışmada kullanılan XRD cihazı görüntüsü [88]

3.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Atomik boyutlara kadar sivri bir iğne ucu kullanılarak numunenin yüzeyini yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülenmesini sağlamaktadır. İğne ucunun yüzey ile etkileşimi sonucunda görüntüleme yapmaktadır. Farklı amaçlar için farklı iğne uçları kullanılabilir. Atomik kuvvet mikroskobu üç farklı yöntem ile görüntüleme yapmaktadır. Birincisi iğnenin yüzeye temas ettirilmesi ile ikincisi iğnenin yüzeye temas etmediği temassız yöntem ile üçüncüsü ise iğnenin yüzeye vurması ile yapılmaktadır [89]. Atomik kuvvet mikroskobu; yaşam bilimleri, fizik, malzeme bilimi, polimer bilimi, elektrokimya, nanolitografi ve nano biyoteknoloji gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [90]. Bu tez çalışmasında, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Laboratuvarında bulunan “Park System” marka “XE” model AFM cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.7’de görülen AFM cihazı kullanılarak numunelerin yüzeyleri incelenmiştir.



Şekil 3.7. Deneysel çalışmada kullanılan AFM cihazı görüntüsü

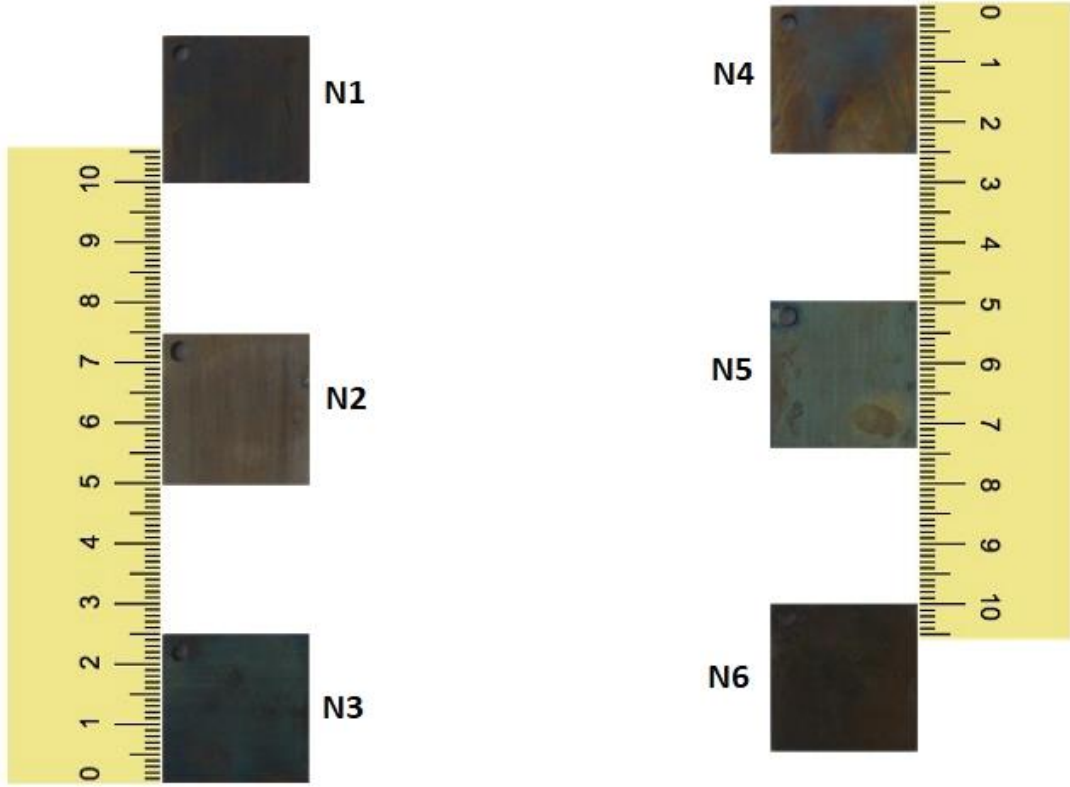
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, 3x25x25 mm boyutunda altı adet Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyleri zımparalama işlemi ile parlatılmıştır. Zımparalama işleminden sonra numunelerin yüzeyinde Hidroksiapatit oluşturmak için Hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem uygulanırken, numunelerin ısıtılma için tercih edilen dereceleri ve süreleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Numunelerin ısıtılma özellikleri

Grup Adı	Numune Adı	Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)
Grup 1	N1	180	18
	N2		24
	N3		30
Grup 2	N4	200	18
	N5		24
	N6		30

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi 6 adet numune iki gruba ayrılmıştır. 1. grubun sıcaklık değeri 180°C ve 2. grubun sıcaklık değeri 20 °C arttırılarak 200°C olarak ayarlanmıştır. Her grupta bulunan numunelerin bekletilme süreleri sırasıyla 18, 24 ve 30 saat olarak ayarlanmıştır. Hidroksiapatit oluşturulmuş numunelerin görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir.

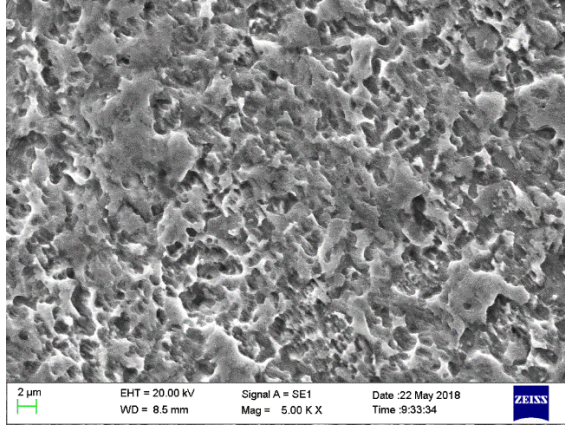


Şekil 4.1. Hidroksiapatit oluşturulmuş numunelerin görüntüleri

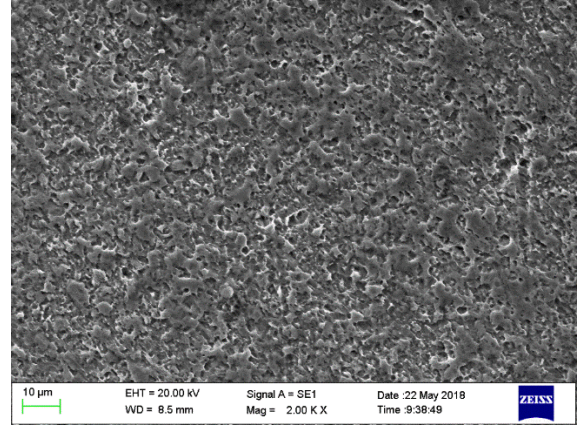
Her bir numunenin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX) analizi, X-ışınları kırınımı (XRD) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizi yapılarak sonuçlar elde edilmiştir.

4.1. Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Analizi

Tez çalışmasında Hidroksiapatit oluşturulan numunelerin yüzeylerin 5000x ve 2000x yakınlaştırılarak görüntüler alınmıştır. Alınan görüntüler 20kV voltaj kullanılarak elde edilmiştir. N1, N2, N3, N4, N5 ve N6 numunelerinin 5000x ve 2000x görüntüleri sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

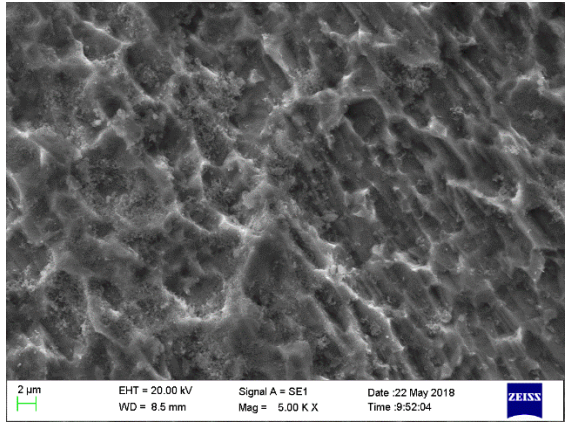


(a)

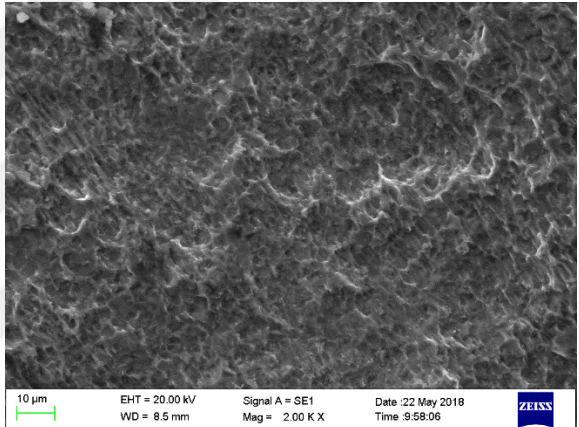


(b)

Şekil 4.2. N1 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları (a) 5000x (b) 2000x

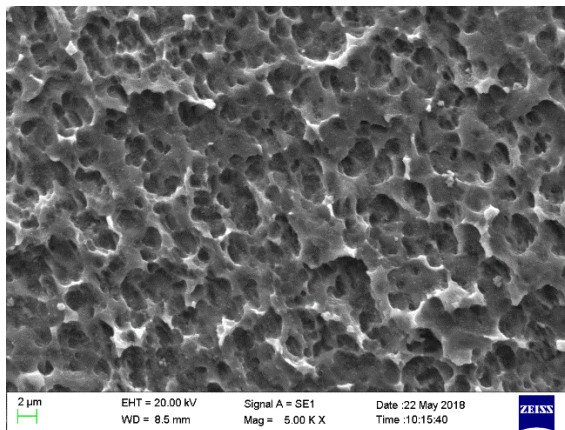


(a)

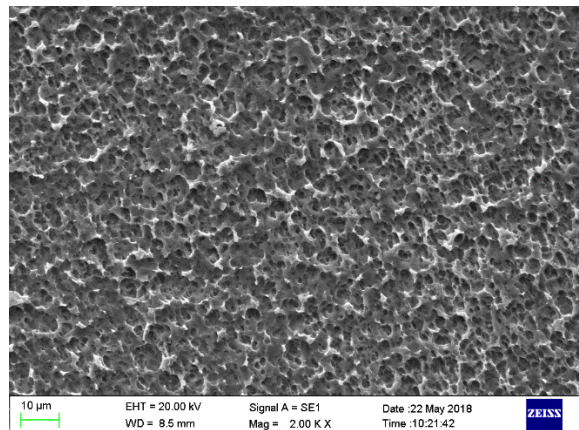


(b)

Şekil 4.3. N2 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları (a) 5000x (b) 2000x

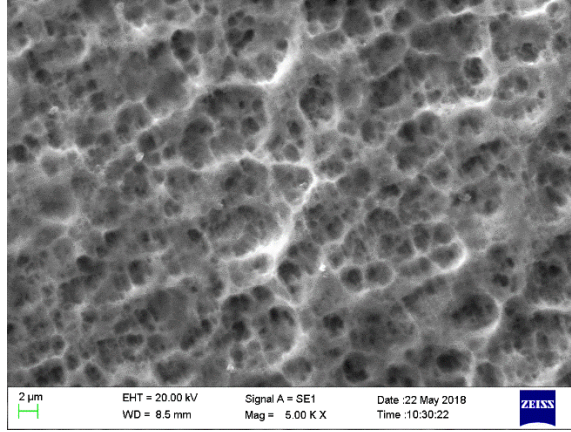


(a)

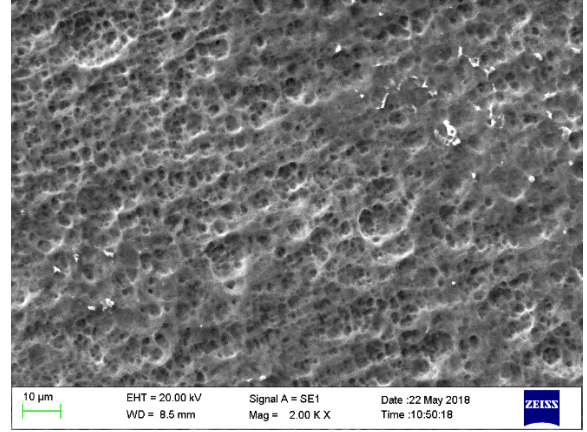


(b)

Şekil 4.4. N3 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları (a) 5000x (b) 2000x

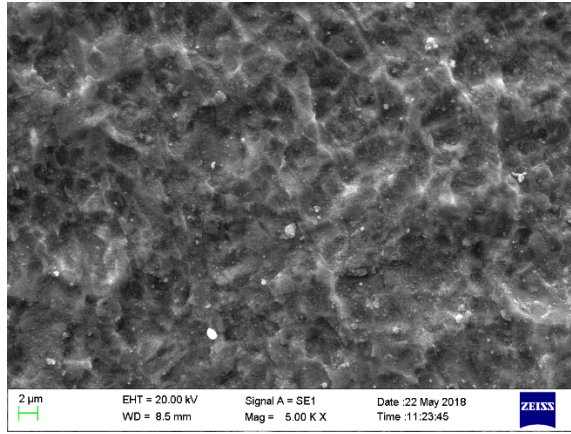


(a)

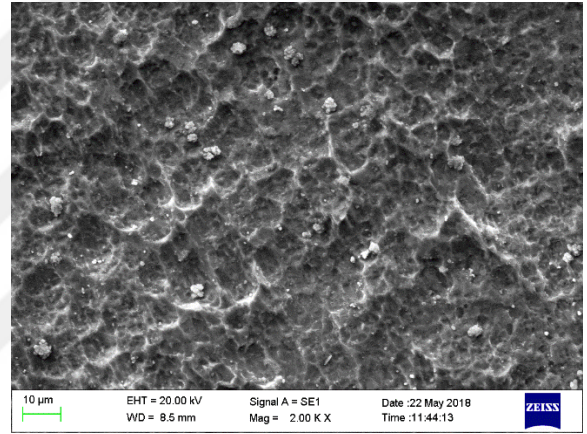


(b)

Şekil 4.5. N4 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları (a) 5000x (b) 2000x

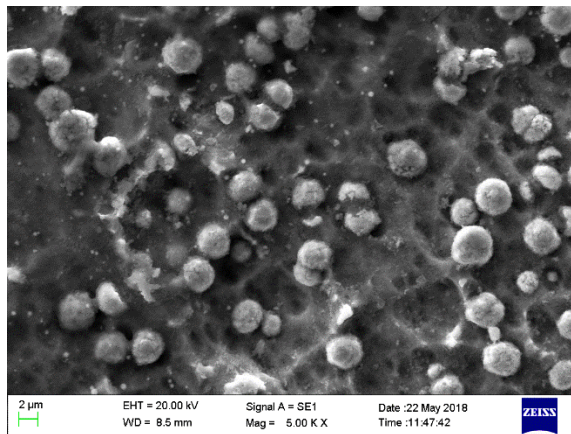


(a)

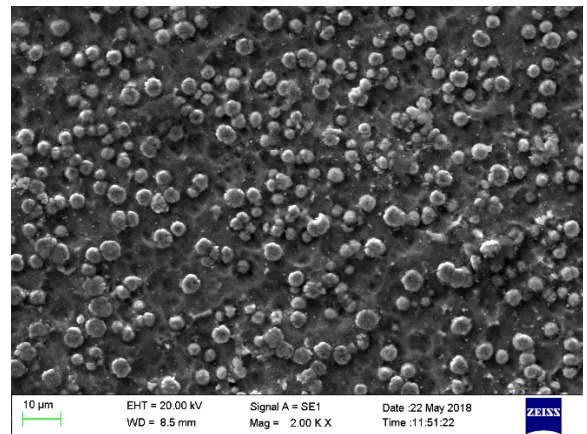


(b)

Şekil 4.6. N5 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları (a) 5000x (b) 2000x



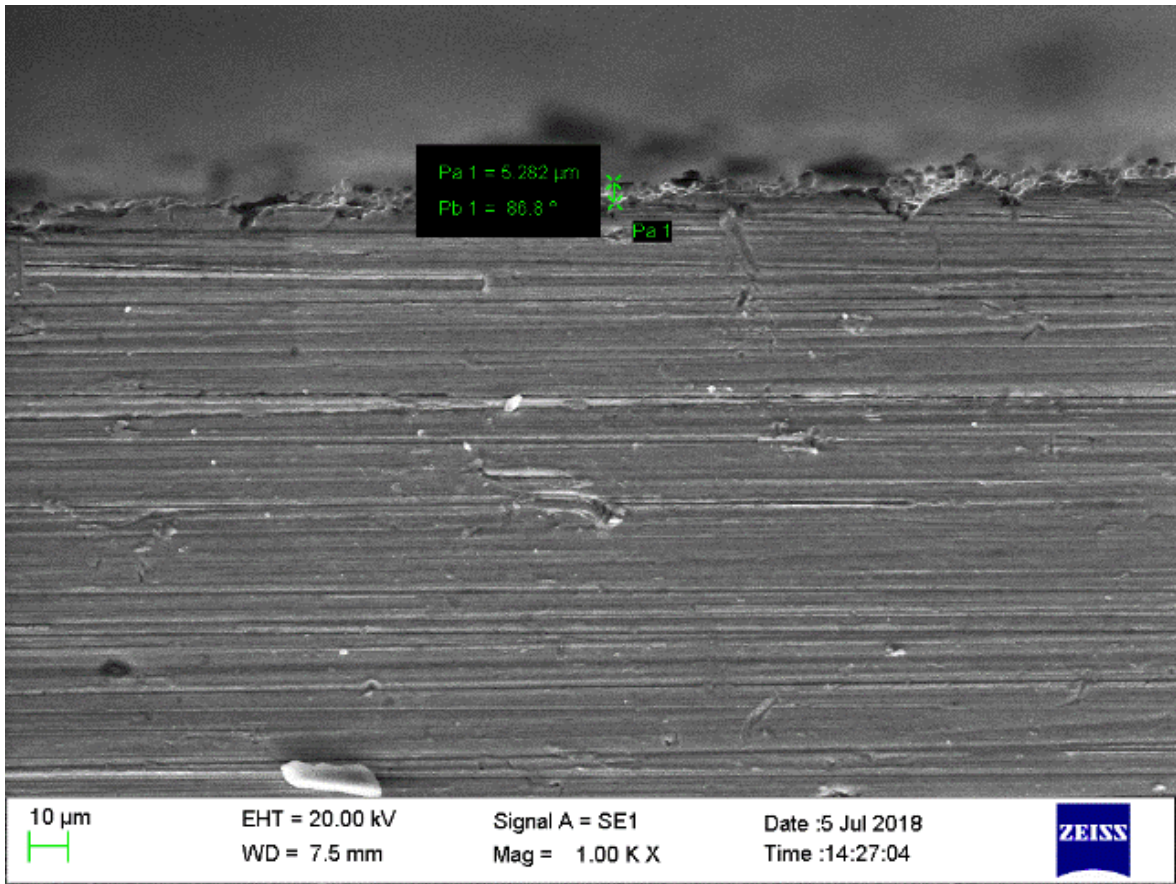
(a)



(b)

Şekil 4.7. N6 numunesine ait kaplamadan alınan SEM sonuçları (a) 5000x (b) 2000x

Literatürdeki çalışmalarda, Hidrotermal yöntem ile Hidroksiapatit oluşturulmasında genellikle 200°C kullanılmıştır [72]. Literatürde kullanılan numuneler 200°C 16, 24 ve 72 saat gibi farklı sürelerde kaplama yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır [72]. Bu tez çalışmasında da 180°C ve 200°C sıcaklıkları kullanılarak 18, 24 ve 30 saat gibi farklı sürelerde işlemler yapılmıştır. Kullanılan 6 adet numunenin SEM analizi sonuçları incelendiğinde, N6 numunesinde Hidroksiapatit kaplamasının olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.7’de verilen N6 numunesi için dikey kesit alanından SEM görüntüsü alınarak yüzeydeki kaplamanın kalınlığı Şekil 4.8’de ki gibi gözlemlenmiştir.

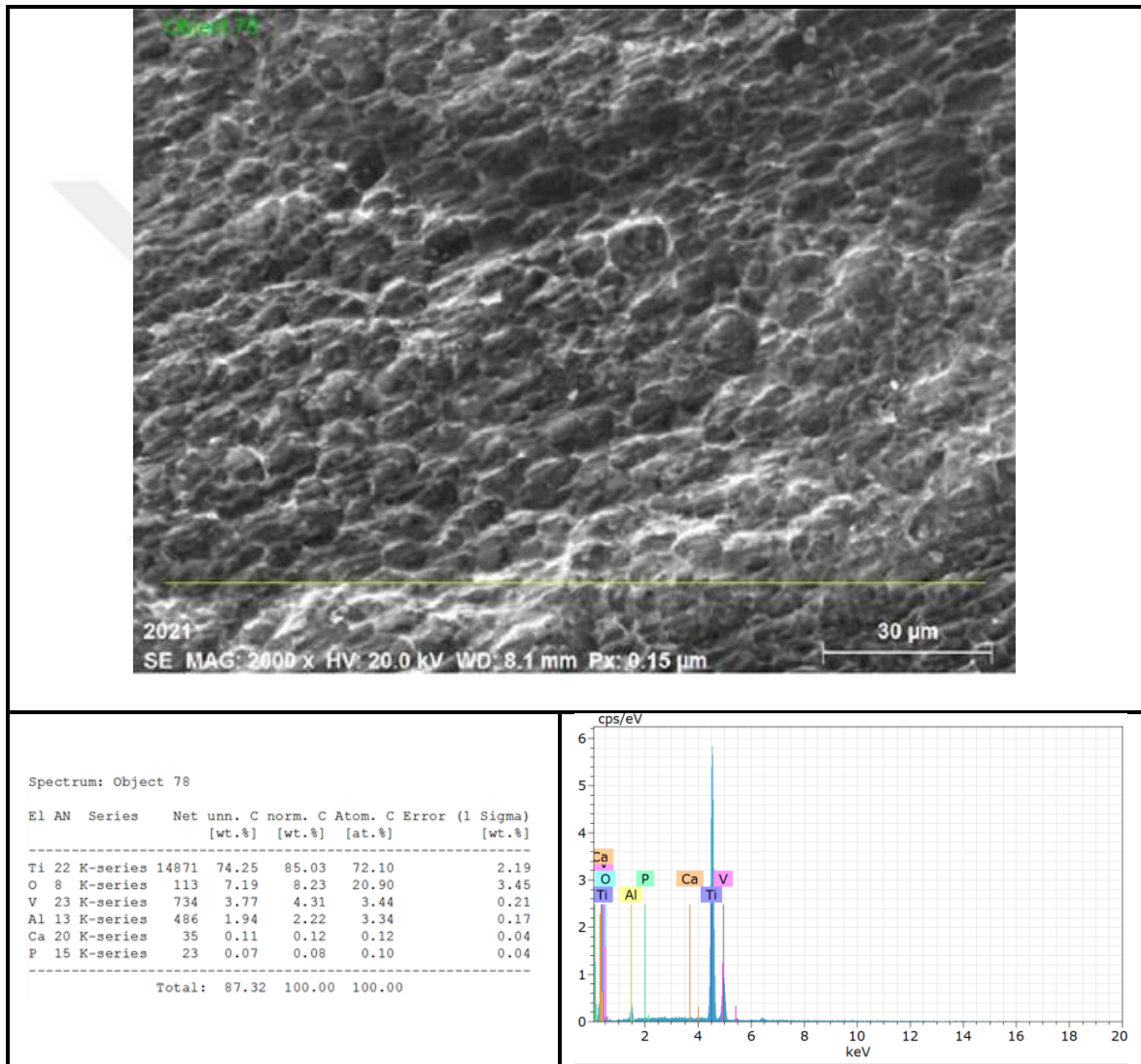


Şekil 4.8. N6 numunesine ait dikey kesit alanından SEM görüntüsü

Şekil 4.8’de 1000x de seçilen bölgede yüzey kalınlığı 5,282 µm olarak ölçülmüştür.

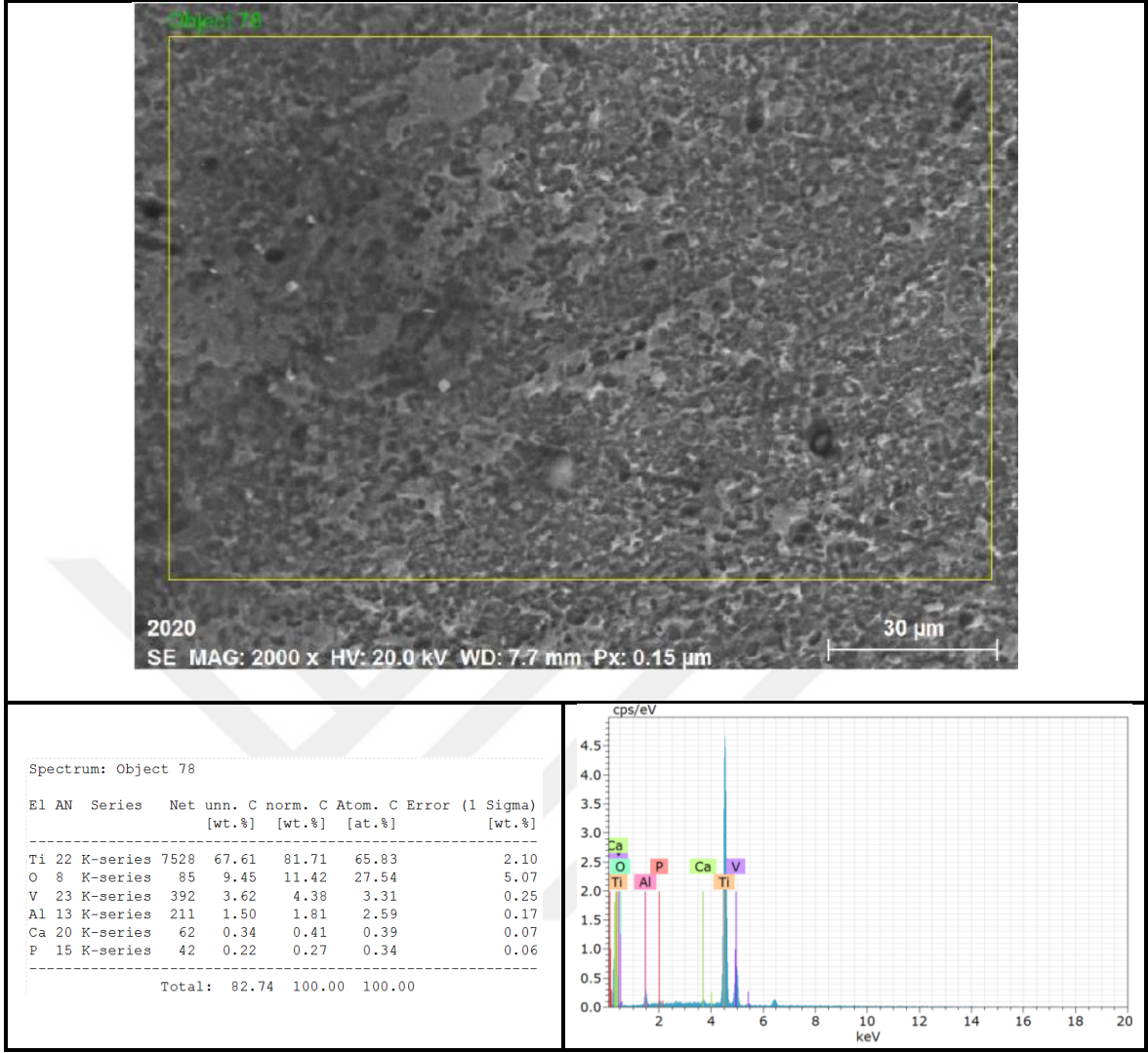
4.2. Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX) ile Karakterizasyonu

Deneysel çalışmada Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX) analizi yapılmaktadır. N1 numunesi için EDX sonuçları Şekil 4.9’da verilmiştir.



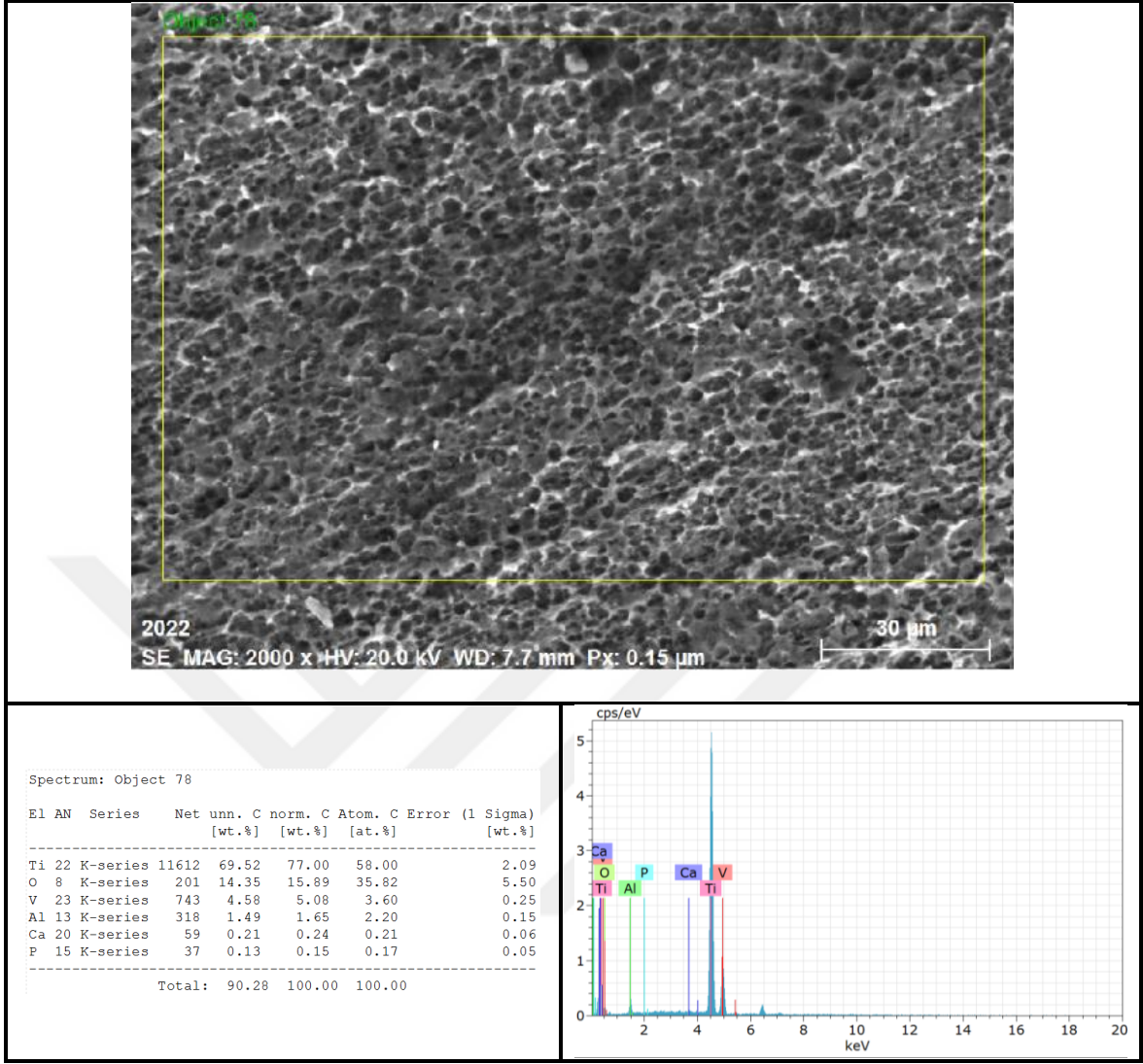
Şekil 4.9. N1 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu

Şekil 4.9’da verilen 180°C sıcaklıkta 18 saatte hazırlanan N1 numunesinin 2000x EDX analizi sonucunda Ca atom ağırlığı %0.12, P atom ağırlığı %0.1 olarak hesaplanmıştır. N2 numunesi için EDX sonuçları Şekil 4.10’da verilmiştir.



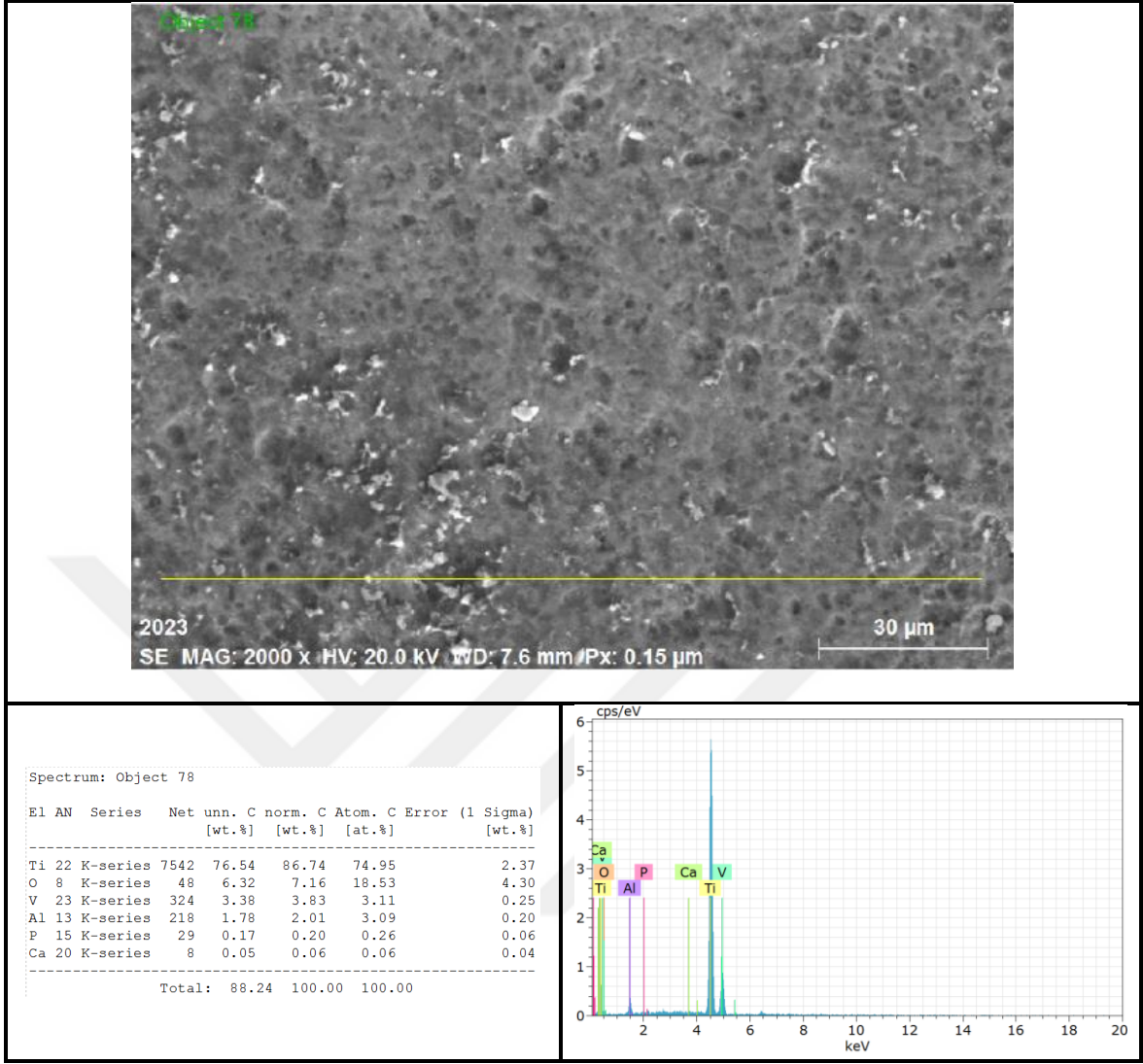
Şekil 4.10. N2 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu

Şekil 4.10’da verilen 180°C sıcaklıkta 24 saatte hazırlanan N2 numunesinin 2000x EDX analizi sonucunda Ca atom ağırlığı %0.39, P atom ağırlığı %0.34 olarak hesaplanmıştır. N3 numunesi için EDX sonuçları Şekil 4.11’de verilmiştir.



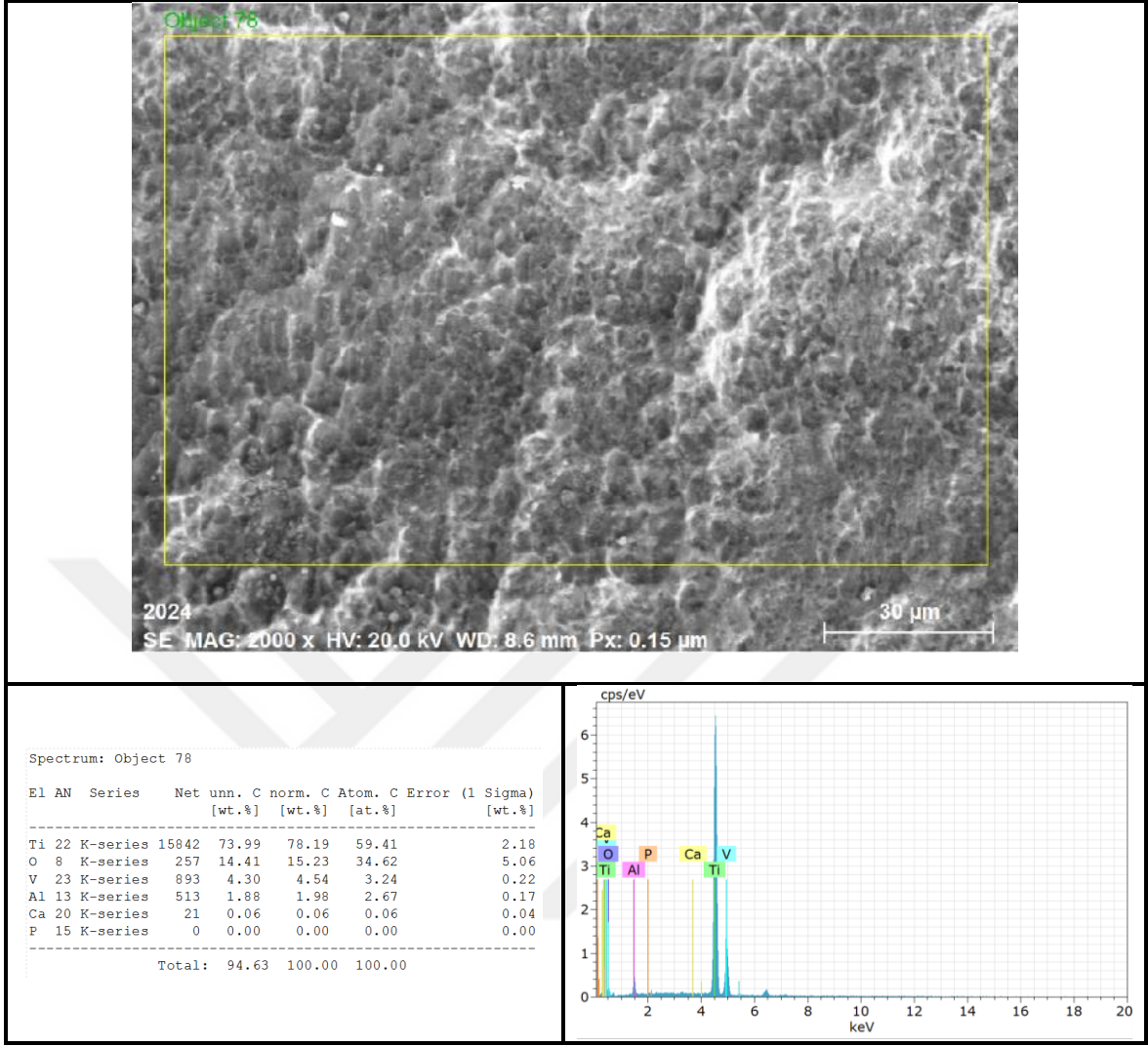
Şekil 4.11. N3 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu

Şekil 4.11’de verilen 180°C sıcaklıkta 30 saatte hazırlanan N3 numunesinin 2000x EDX analizi sonucunda Ca atom ağırlığı %0.21, P atom ağırlığı %0.17 olarak hesaplanmıştır. N4 numunesi için EDX sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir.



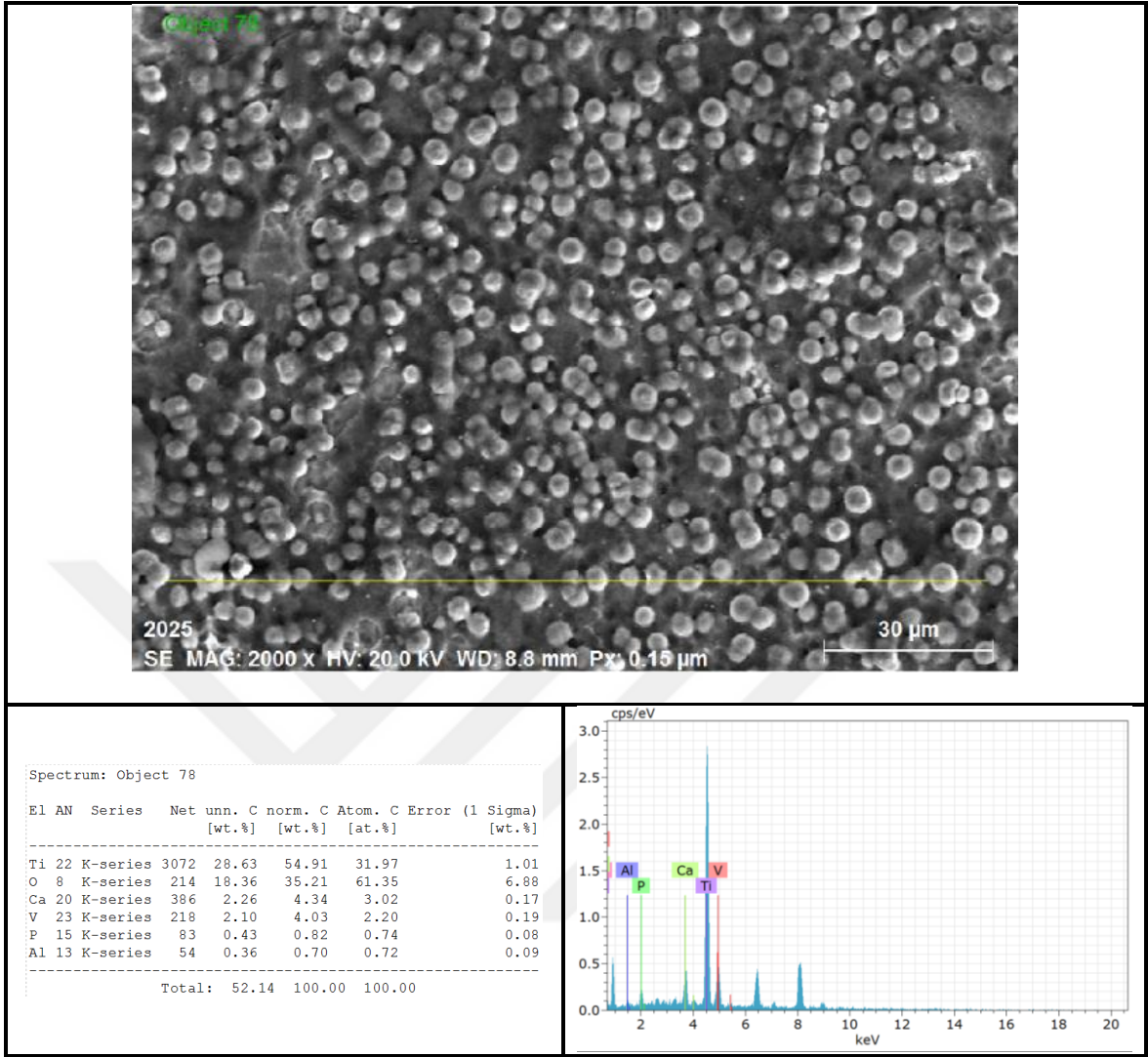
Şekil 4.12. N4 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu

Şekil 4.12’de verilen 200°C sıcaklıkta 18 saatte hazırlanan N4 numunesinin 2000x EDX analizi sonucunda Ca atom ağırlığı %0.06, P atom ağırlığı %0.26 olarak hesaplanmıştır. N5 numunesi için EDX sonuçları Şekil 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.13. N5 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu

Şekil 4.13'te verilen 200°C sıcaklıkta 24 saatte hazırlanan N5 numunesinin 2000x EDX analizi sonucunda Ca atom ağırlığı %0.06, P atom ağırlığı %0 olarak hesaplanmıştır. N6 numunesi için EDX sonuçları Şekil 4.14'te verilmiştir.



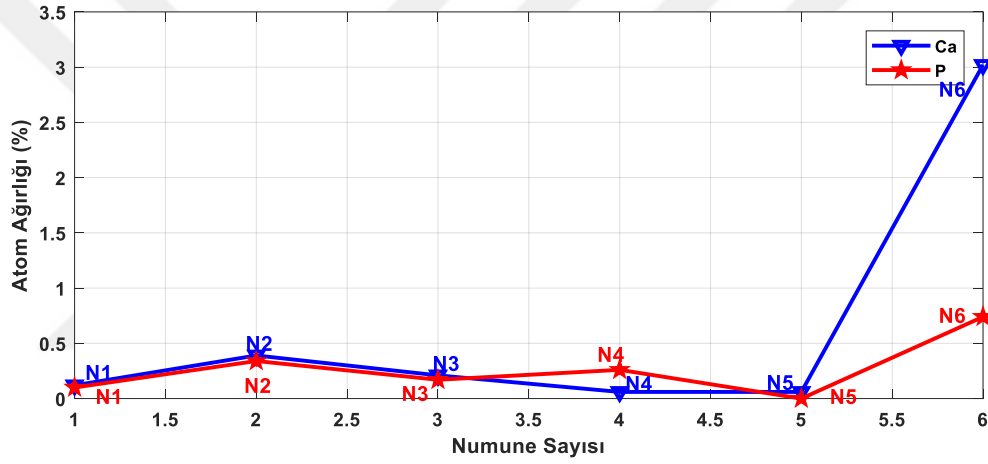
Şekil 4.14. N6 numunesine ait kaplamadan alınan EDX sonucu

Şekil 4.14’te verilen 200°C sıcaklıkta 30 saatte hazırlanan N6 numunesinin 2000x EDX analizi sonucunda Ca atom ağırlığı %3.02, P atom ağırlığı %0.74 olarak hesaplanmıştır.

Numuneler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçlarında Ti, O, Ca, V, P ve Al elementleri görülmektedir. Hidroksiapatit($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) kaplaması işleminden sonra $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ numunelerinin yüzeylerinde Ca ve P elementleri gözlemlenmiştir. Bütün numunelerin EDX sonuçlarında Ca ve P değerleri sıcaklık ve zaman bilgisine göre Tablo 4.2’de verilmiştir. Numunelerin 2000x EDX sonuçlarına göre Ca ve P grafiği Şekil 4.15’te verilmiştir.

Tablo 4.2. Numunelerin kaplanmasına ait EDX sonuçlarındaki Ca ve P değerleri

Grup Adı	Numune Adı	Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Ca (%)	P (%)
Grup 1	N1	180	18	0.12	0.10
	N2		24	0.39	0.34
	N3		30	0.21	0.17
Grup 2	N4	200	18	0.06	0.26
	N5		24	0.06	0
	N6		30	3.02	0.74



Şekil 4.15. Numunelerin sıcaklık ve zaman parametrelerine göre karşılaştırılması

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi numuneler üzerinde Hidroksiapatit oluşturulurken, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkisini izleyebilmek için numuneler 2 gruba ayrılmıştır. Birinci grup için sıcaklık derecesi 180°C, numunelerin bekleme süreleri 18, 24 ve 30 saat olarak ayarlanırken ikinci grup için de sıcaklık derecesi 200°C, numunelerin bekleme süreleri 18, 24 ve 30 saat olarak ayarlanmıştır. N1, N2 ve N3 numuneleri yüzeyinde oluşan kaplamaların çok az olduğu görülmektedir. N1, N2 ve N3 numunelerine Hidroksiapatit yapılırken 180°C tercih edilmesi kaplamanın başarısını olumsuz etkilemiştir. İkinci grup numunelerde ise 200°C tercih edilerek kaplama yapılmıştır. N4 ve N5 numunelerinin bekleme sürelerinden dolayı yeterince kaplanmadığı görülmektedir. N6 numunesinde ise bekleme süresinin 30 saat olması kaplamanın başarısını arttırmıştır. Literatürdeki çalışmalarda Hidroksiapatit kaplamaları için genellikle 200°C tercih edilmiştir [72]. Bu tez çalışmasında ise 200°C sıcaklıkta ve 30 saat bekleme süresinde kaplamanın başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

200°C bekleme süresinin arttırılması sonucunda kaplama işleminin daha başarılı olduğu görülmektedir.

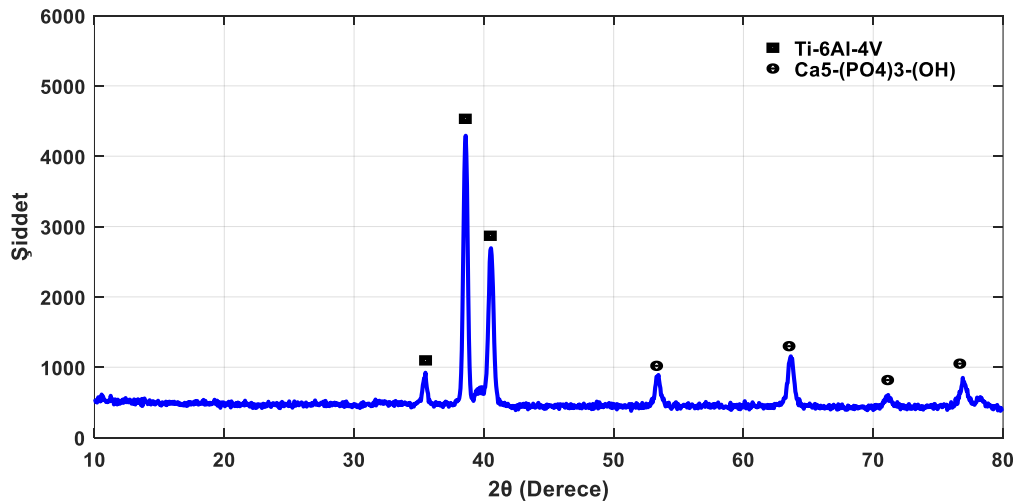
4.3. Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde X Işınları Kırınım (XRD) Analizi

Tez çalışmasında kullanılan Ti6Al4V numuneleri yüzeyinde Hidroksiapatit oluşturularak X-ışınları Kırınım (XRD) analizi yapılmıştır. XRD analizinde kullanılan parametre değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

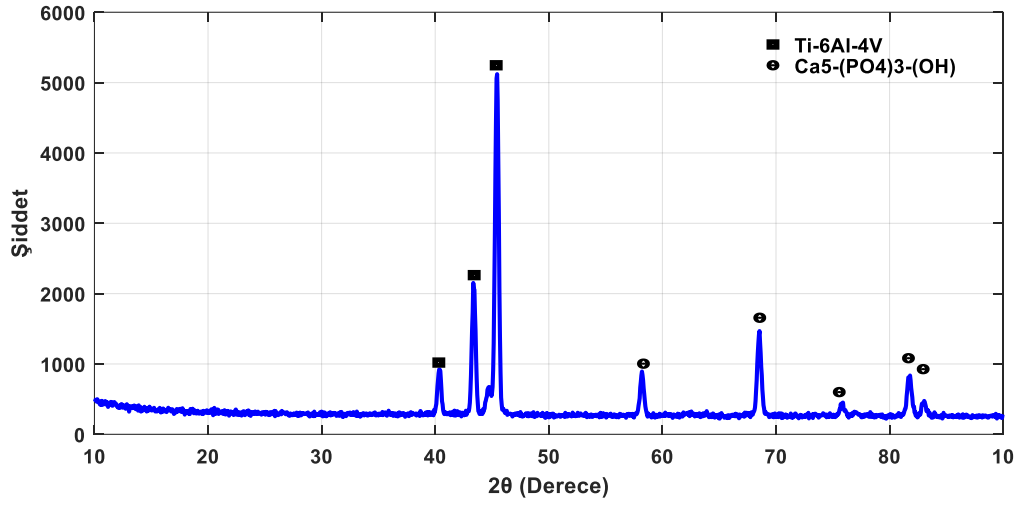
Tablo 4.3. XRD analizi için belirlenen özel parametre değerleri

Özel Parametreler	Parametre Değerleri
Tarama Aralığı 2 Θ (derece)	10-80
Tarama Adımı (derece)	0.05 (ince film)
Tarama Hızı (derece / dakika)	3°
Çalışma Voltajı	45kV
Çalışma Akımı	40mA

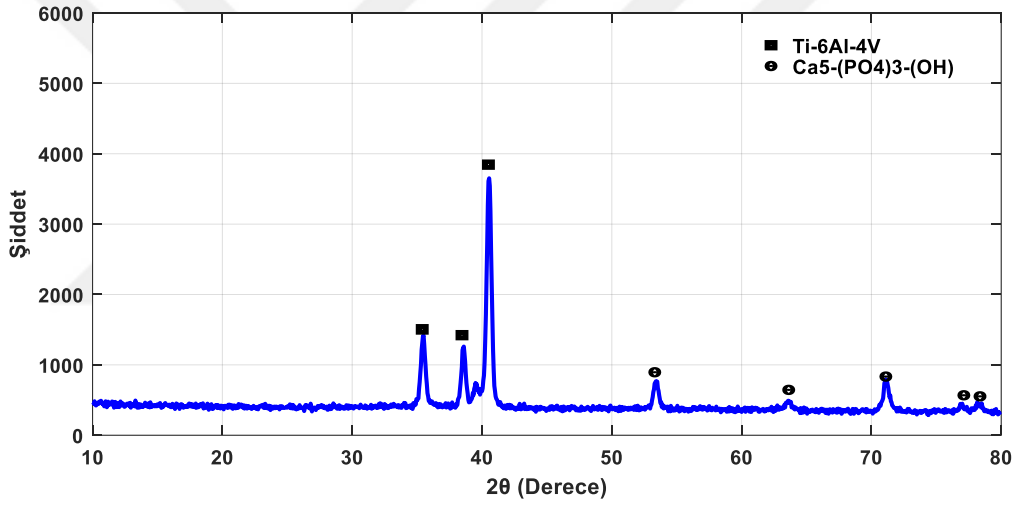
Tablo 4.3'te verilen parametre değerleri kullanılarak N1, N2, N3, N4, N5 ve N6 numunelerinin XRD sonuçları sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.



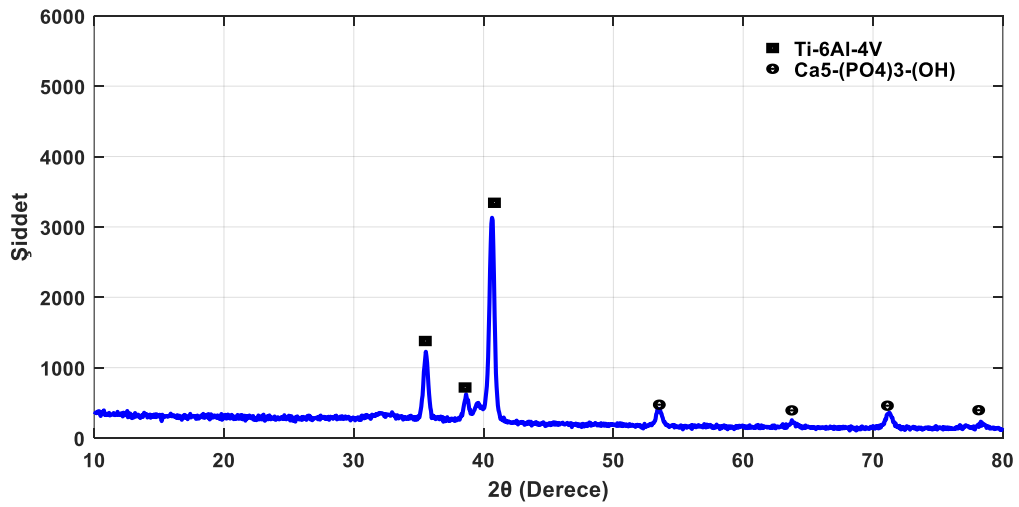
Şekil 4.16. N1 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu



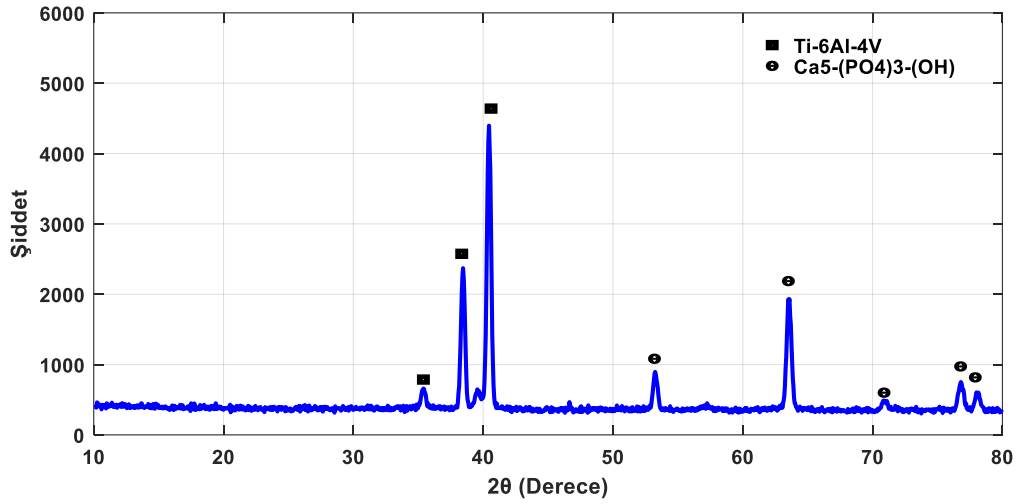
Şekil 4.17. N2 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu



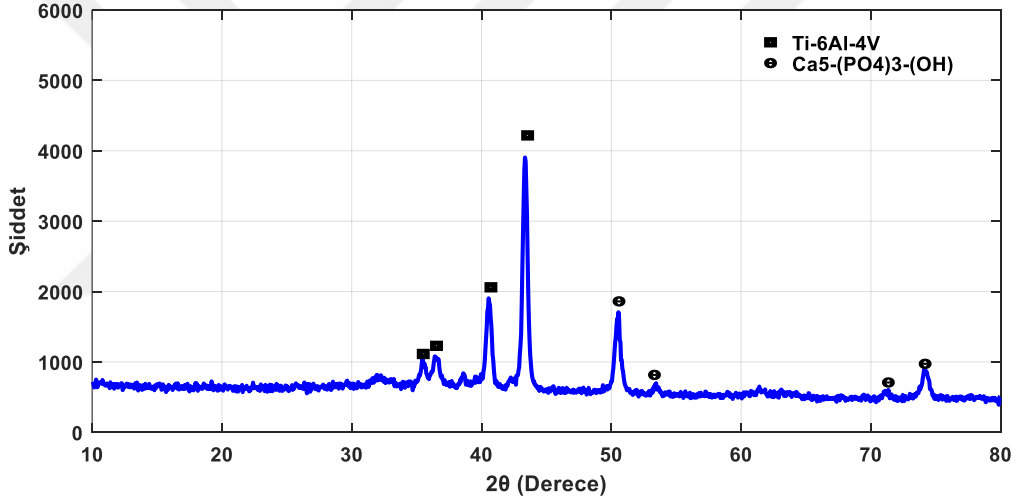
Şekil 4.18. N3 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu



Şekil 4.19. N4 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu



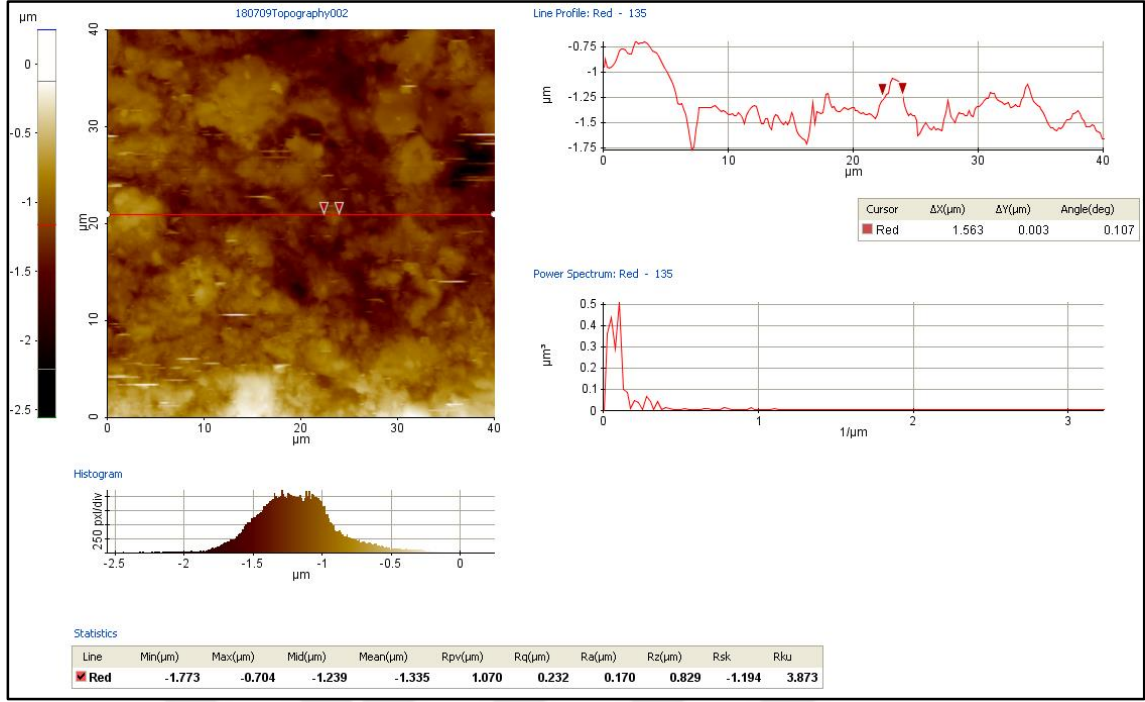
Şekil 4.20. N5 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu



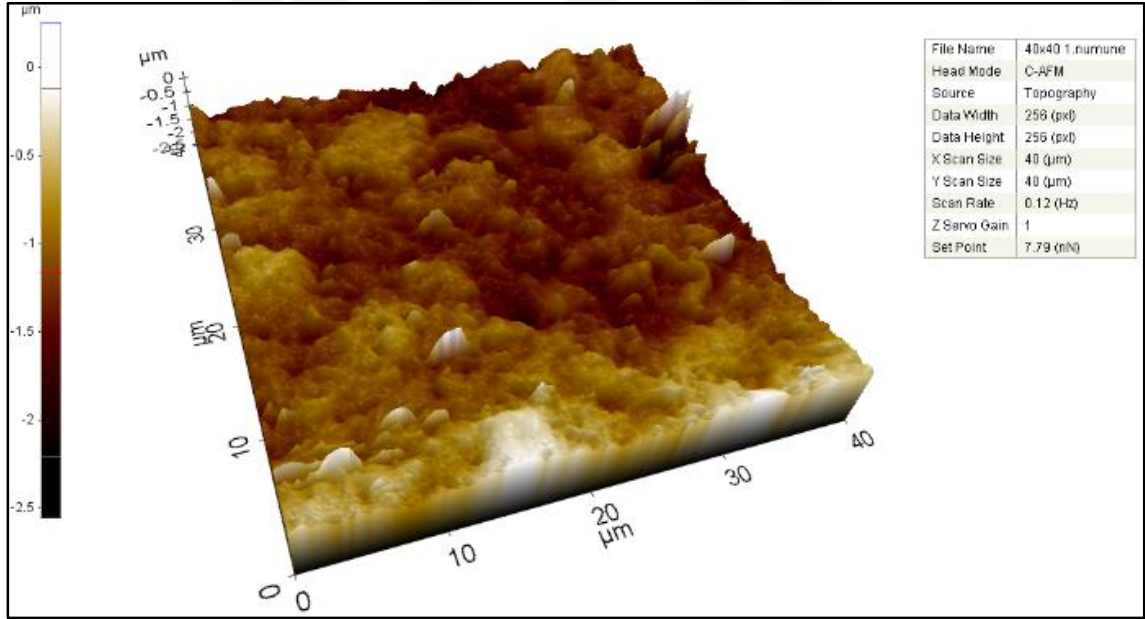
Şekil 4.21. N6 numunesine ait kaplamadan alınan XRD sonucu

4.4. Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Tez çalışmasında kullanılan Ti6Al4V numuneleri yüzeyinde Hidroksiapatit oluşturularak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile görüntüleme yapılmıştır. N1, N2, N3, N4, N5 ve N6 numunelerinin AFM sonuçları sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilmiştir.

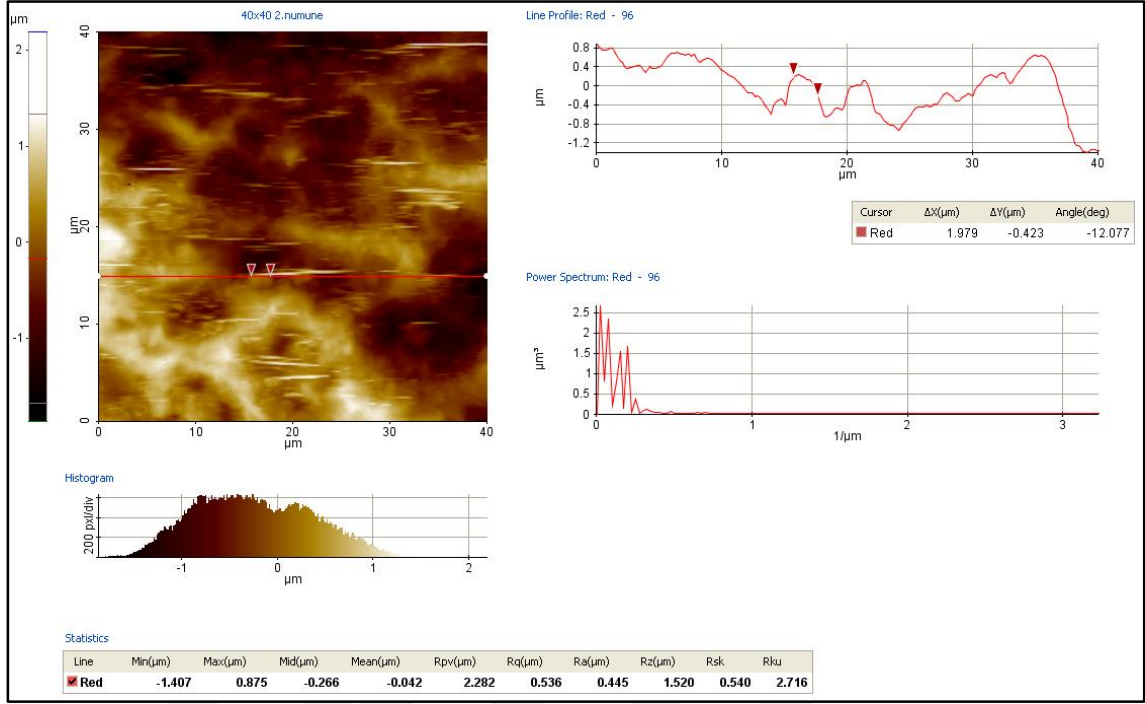


(a)

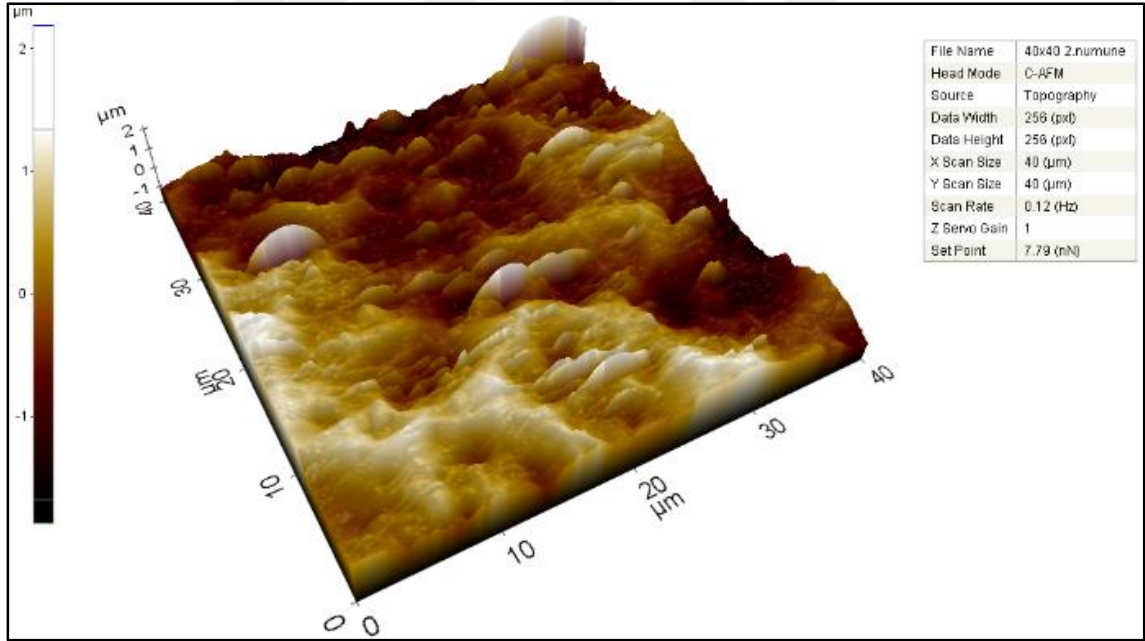


(b)

Şekil 4.22. N1 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları (a) Tane boyutu (b) Üç boyutlu gösterimi

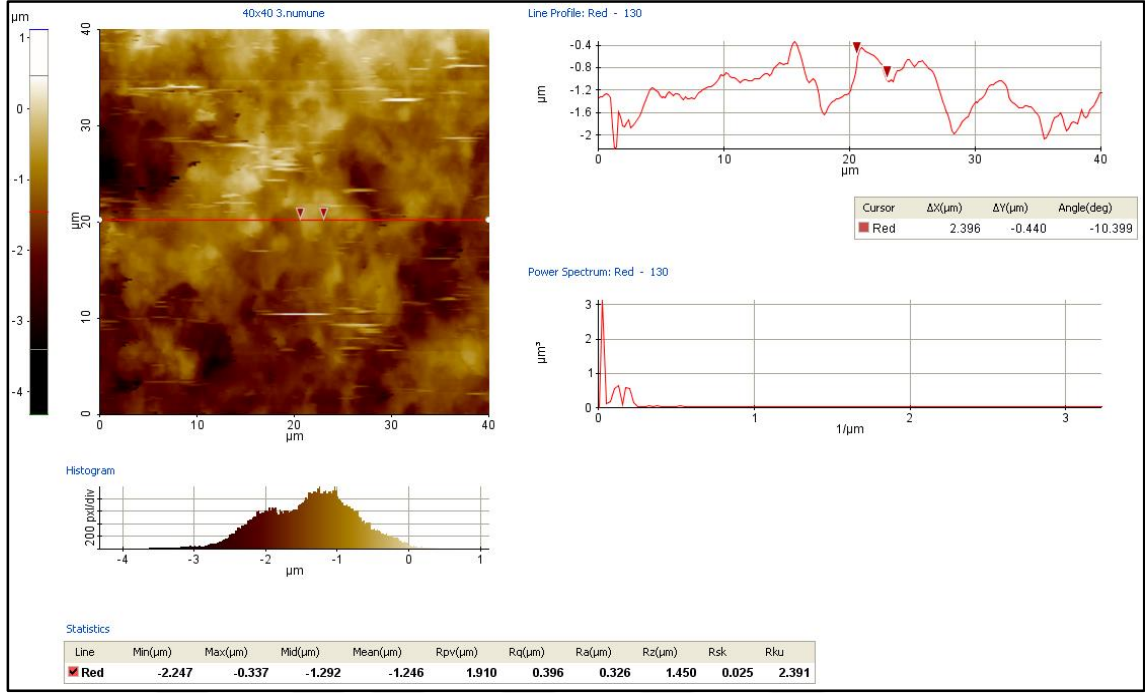


(a)

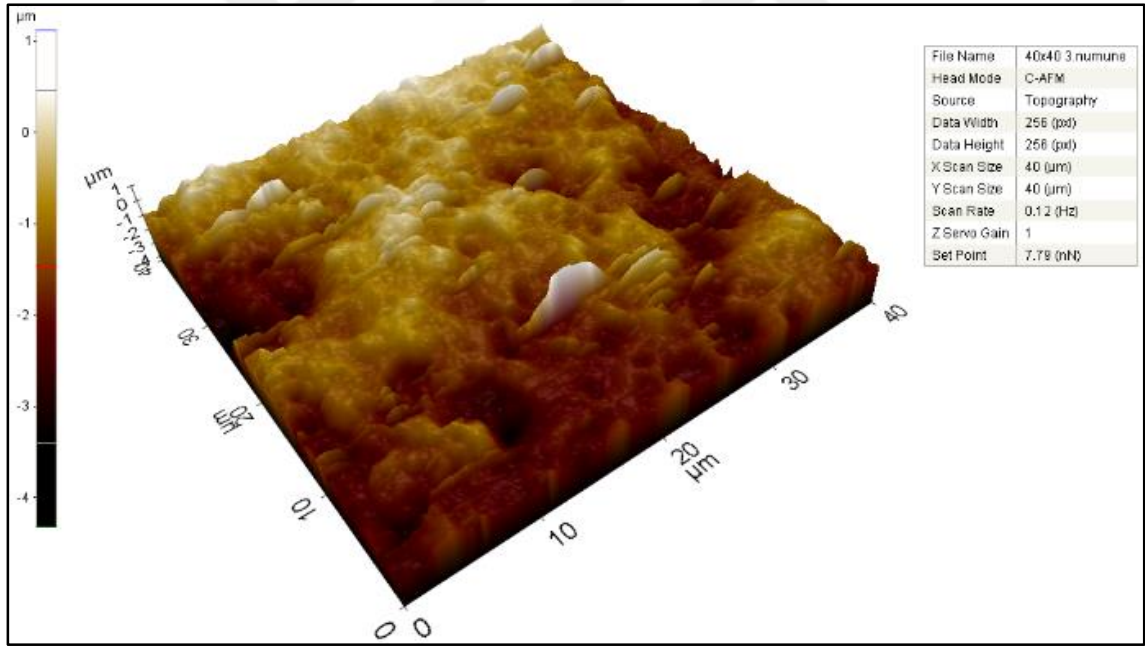


(b)

Şekil 4.23. N2 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları (a) Tane boyutu (b) Üç boyutlu gösterimi

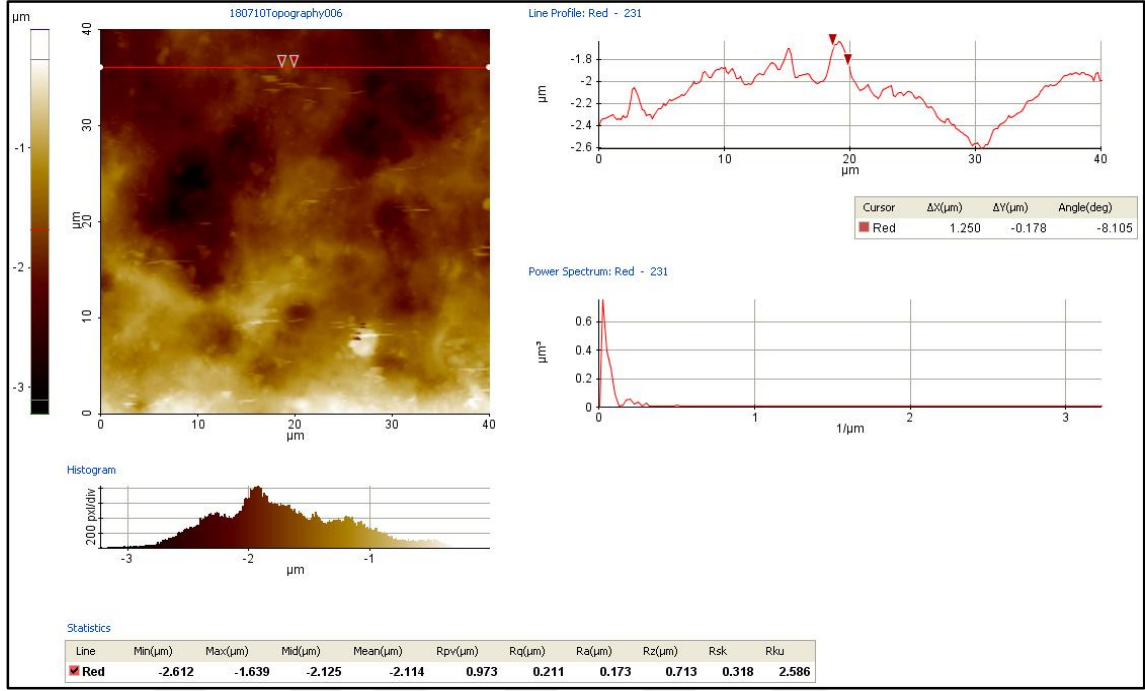


(a)

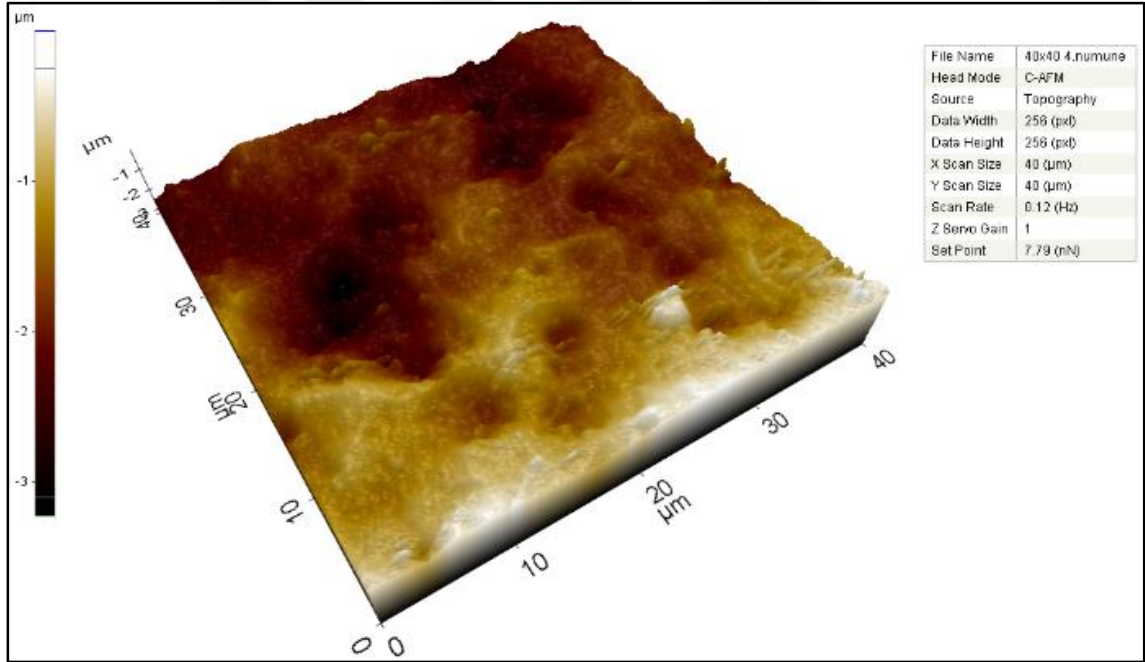


(b)

Şekil 4.24. N3 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları (a) Tane boyutu (b) Üç boyutlu gösterimi

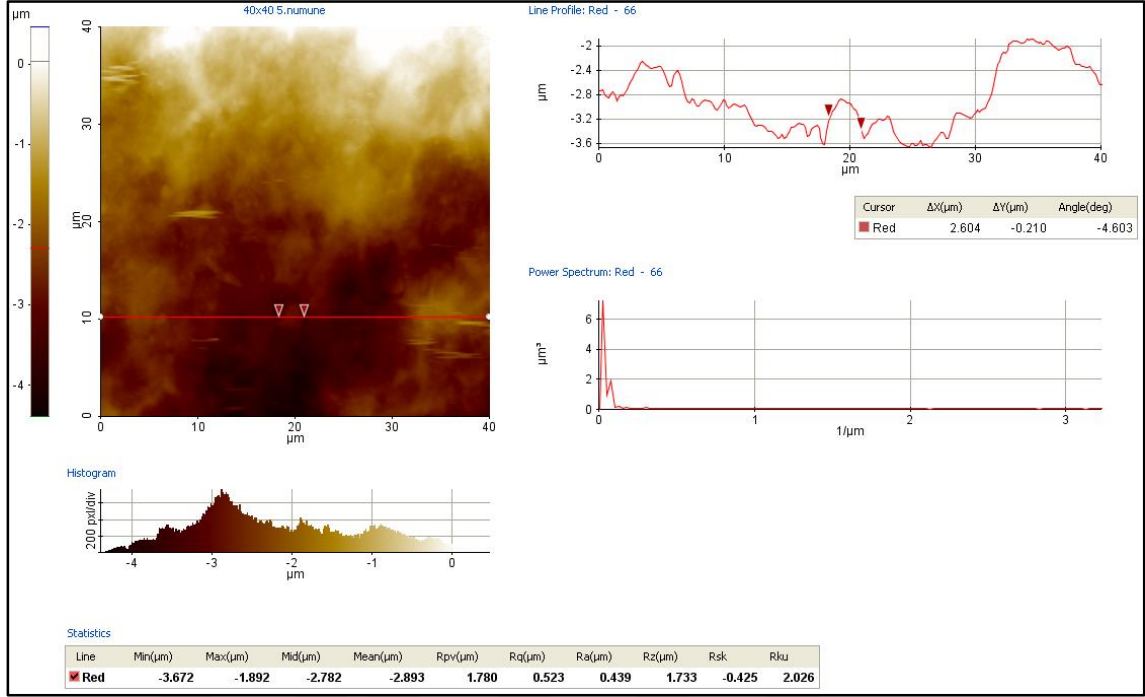


(a)

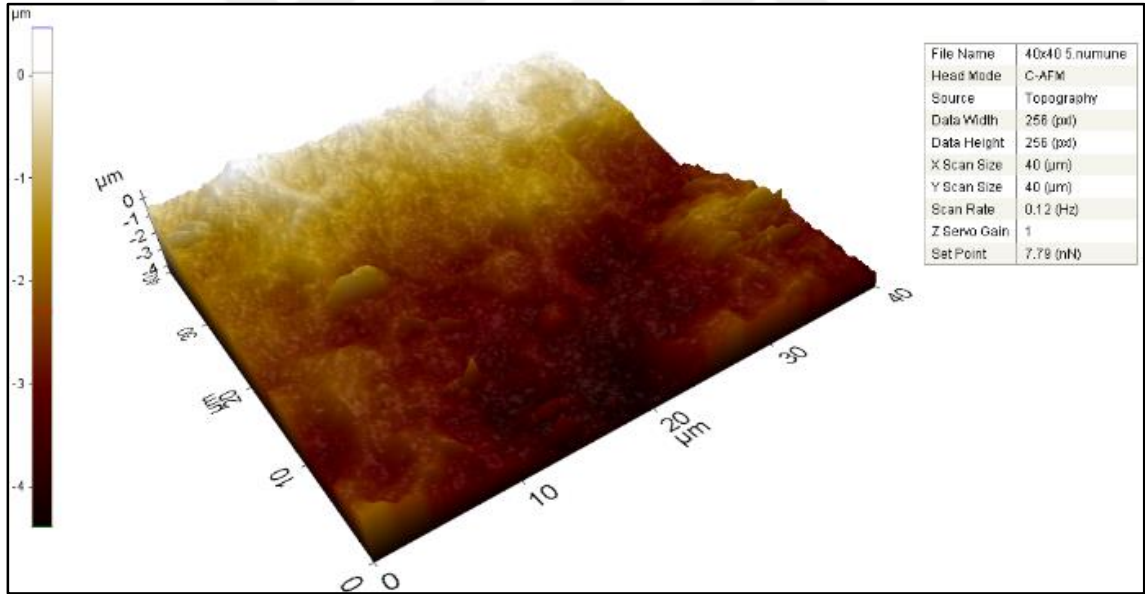


(b)

Şekil 4.25. N4 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları (a) Tane boyutu (b) Üç boyutlu gösterimi

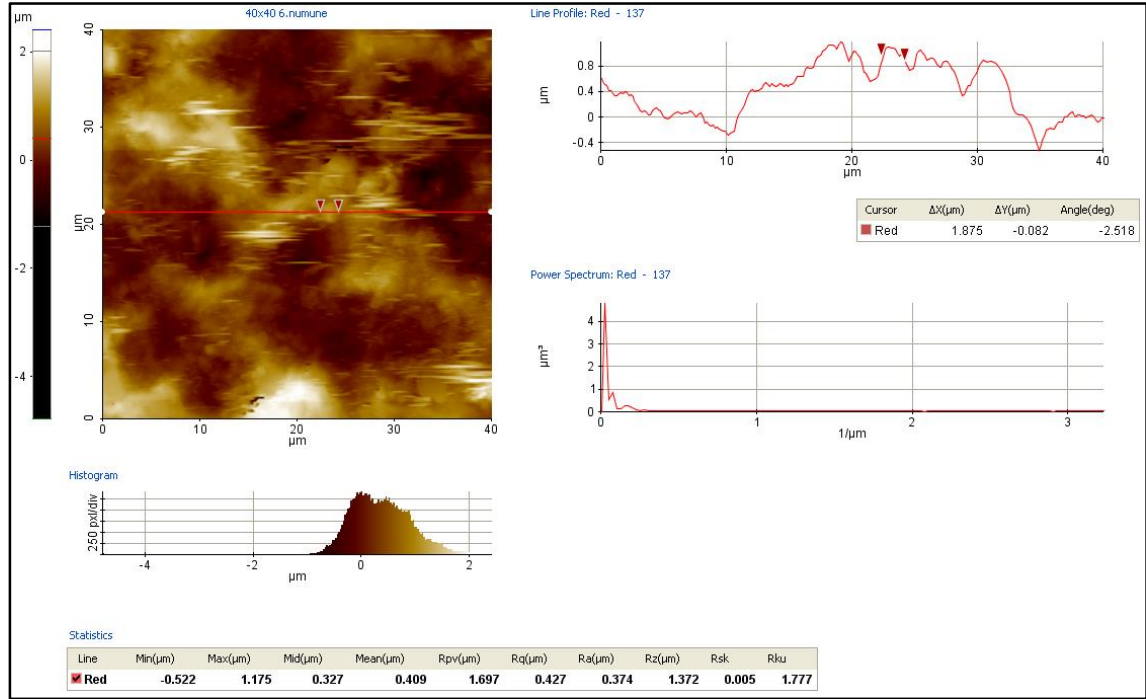


(a)

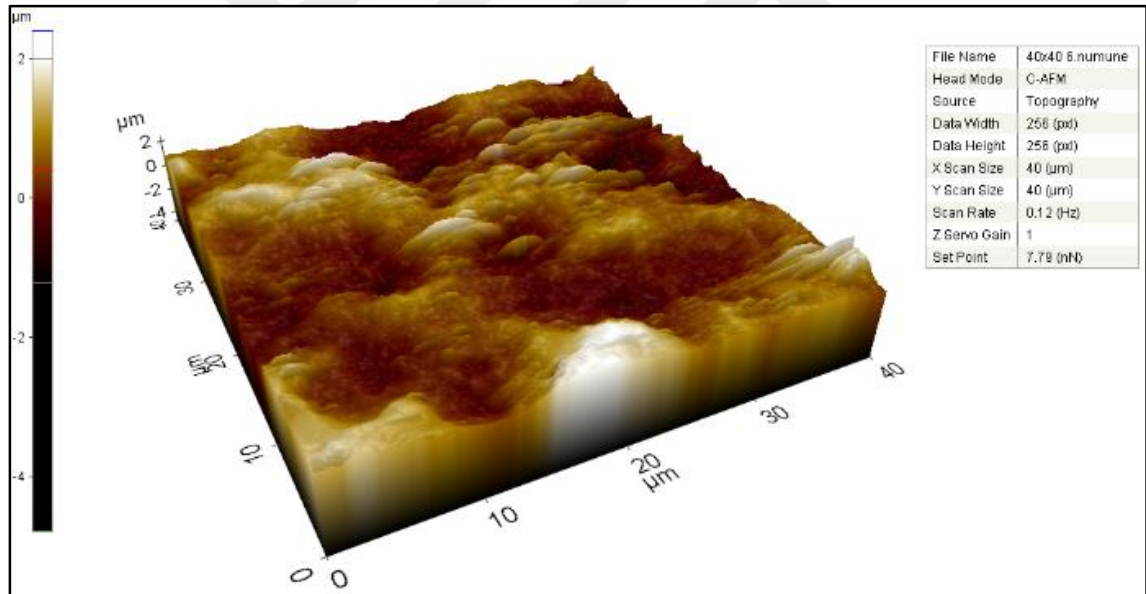


(b)

Şekil 4.26. N5 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları (a) Tane boyutu (b) Üç boyutlu gösterimi



(a)



(b)

Şekil 4.27. N6 numunesine ait kaplamadan alınan AFM sonuçları (a) Tane boyutu (b) Üç boyutlu gösterimi

5. GENEL SONUÇLAR

Titanyumun iyi bir mukavemete sahip olması, ağırlığı bakımından çelik gibi metallere daha hafif olması kullanımını daha da yaygınlaştırmıştır. Son yıllarda titanyum alaşımları ortaya çıkarak titanyumdan daha iyi özellikte metaller oluşturulmuştur. Titanyum ve alaşımlarının özelliklerinden dolayı havacılık, otomotiv ve biyomedikal gibi kritik alanlarda büyük oranda tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde Hidroksiapatit oluşturmak için Hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Tez kapsamında 3x25x25 mm boyutunda altı adet numune kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyleri zımparalanarak Hidrotermal yöntem ile yüzeylerinde Hidroksiapatit oluşturulmuştur. Altı adet numune iki gruba ayrılarak Hidroksiapatit oluşturulmasında farklı sıcaklık ve zaman değerleri kullanılmıştır. Birinci grup numuneleri 180°C sıcaklıkta 18, 24 ve 30 saat bekleme süresinde ısıtılma işlemi görmüş, ikinci grupta ise 200°C sıcaklıkta 18, 24 ve 30 saat bekleme süresinde ısıtılma işlemi görmüştür. Bu sıcaklık ve zaman parametreleri literatürdeki çalışmaların incelenmesi sonucunda belirlenmiştir. Yüzey kaplamasının analizi için her bir numunenin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi, Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX) analizi, X-ışınları kırınımı (XRD) analizi ve Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) analizi yapılarak sonuçlar elde edilmiştir. SEM analizi incelendiğinde N6 numunesinde Hidroksiapatit oluşması kolaylıkla görülmektedir. EDX sonuçların Ca ve P elementlerinin atomik ağırlıkları incelenmiştir. Numunelerin yüzeyindeki Ca ve P elementleri karşılaştırıldığında, 200°C'de 30 saat bekleme süresi ile yapılan Hidroksiapatit kaplama işlemi daha başarılı olduğu görülmektedir. Numunelerin yüzeylerinin kaplanması sonucunda yapılan XRD ve AFM analizleri sonuçları Hidroksiapatit oluşturma işleminin başarısını göstermektedir.

Bu tez çalışmasının uygulamaya yönelik katkıları; Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde Hidroksiapatit oluşturmak için Hidrotermal yöntemi uygulanmıştır. Numuneler üzerinde yapılan çalışmalar ile laboratuvar ortamının kullanılması da uygulamaya yönelik katkıdır. Tez süresinde yapılan literatür çalışmaları, bilimsel yayınlar ve projeler ile bilimsel katkı sağlanmıştır. Proje yazımı ve yürütülmesi süreçleri başarıyla gerçekleştirilerek bir proje kültürü oluşmasına katkı sağlanmıştır. Gelecek çalışmalarda, 200°C'den ve 30 saatten fazla sıcaklık ve zaman parametreleri kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılması hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **G. Lauer, M. Wiedmann-Al-Ahmad, J.E. Otten**, “The titanium surface texture effects adherence and growth of human gingival keratinocytes and human maxillar osteoblast-like cells in vitro” *Biomaterials* 22 p.2799-2809 (2001)
- [2] **Brunette, D.M., TengwaU, B.,Textor, M. and Thomsen, P. ,** “Titanium in Medicine”, Springer Verlag, Heidelberg p.27-31,239-241 (2001)
- [3] **Thien P Nguyenb, Paul Piletc, Guy Daculsia** “In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting” *Biomaterials* 26 p.157–165 (2005)
- [4] **K. Anselme , M. Bigerelle** “Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion “*Acta Biomaterialia* 1 p.211–222 (2005)
- [5] **Imam, M.A. and Fraker, A.C. ,** “Titanium alloys as implant materials in Medical applications of titanium and its alloys”, pp.3-15, Philedelphia (1996)
- [6] **Feng, G., Cheng, X., Xie, D., Wang, K., & Zhang, B.** (2016). Fabrication and characterization of nano prism-like hydroxyapatite coating on porous titanium substrate by combined biomimetic-hydrothermal method. *Materials Letters*,163, 134-137.
- [7] **Jing, W., Zhang, M., Jin, L., Zhao, J., Gao, Q., Ren, M., & Fan, Q.** (2015). Assessment of osteoinduction using a porous hydroxyapatite coating prepared by micro-arc oxidation on a new titanium alloy. *International Journal of Surgery*,24, 51-56.
- [8] **Liu, S., Li, B., Liang, C., Wang, H., & Qiao, Z.** (2015). Formation mechanism and adhesive strength of a hydroxyapatite/TiO₂ composite coating on a titanium surface prepared by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*.
- [9] **Kosma, V., Tsoufis, T., Koliou, T., Kazantzis, A., Beltsios, K., De Hosson, J. T. M., & Gournis, D.** (2013). Fibrous hydroxyapatite–carbon nanotube composites by chemical vapor deposition: In situ fabrication, structural and morphological characterization. *Materials Science and Engineering: B*, 178(7), 457-464.
- [10] **Li, M., Liu, Q., Jia, Z., Xu, X., Shi, Y., Cheng, Y., ... & Wei, S.** (2013). Electrophoretic deposition and electrochemical behavior of novel graphene oxide-hyaluronic acid-hydroxyapatite nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 284, 804-810.
- [11] **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.

- [12] **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.
- [13] **Sowa, M., Piotrowska, M., Widziolek, M., Dercz, G., Tylko, G., Gorewoda, T., ... & Simka, W.** (2015). Bioactivity of coatings formed on Ti–13Nb–13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, 49, 159-173.
- [14] **Kazek-Kęsik, A., Dercz, G., Suchanek, K., Kalembe-Rec, I., Piotrowski, J., & Simka, W.** (2015). Biofunctionalization of Ti–13Nb–13Zr alloy surface by plasma electrolytic oxidation. Part I. *Surface and Coatings Technology*, 276, 59-69.
- [15] **Kazek-Kęsik, A., Krok-Borkowicz, M., Jakóbiak-Kolon, A., Pamula, E., & Simka, W.** (2015). Biofunctionalization of Ti–13Nb–13Zr alloy surface by plasma electrolytic oxidation. Part II. *Surface and Coatings Technology*, 276, 23-30.
- [16] **Durdu, S., Usta, M., & Berkem, A. S.** (2015). Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*.
- [17] **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.
- [18] **Kazek-Kęsik, A., Dercz, G., Kalembe, I., Michalska, J., Piotrowski, J., & Simka, W.** (2014). Surface treatment of a Ti6Al7Nb alloy by plasma electrolytic oxidation in a TCP suspension. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 14(4), 671-681.
- [19] **Lugovskoy, A., & Lugovskoy, S.** (2014). Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 43, 527-532.
- [20] **Dubnika, A., & Zalite, V.** (2014). Preparation and characterization of porous Ag doped hydroxyapatite bioceramic scaffolds. *Ceramics International*, 40(7), 9923-9930.
- [21] **Huang, Y., Zhang, H., Qiao, H., Nian, X., Zhang, X., Wang, W., ... & Pang, X.** (2015). Anticorrosive effects and in vitro cytocompatibility of calcium silicate/zinc-doped hydroxyapatite composite coatings on titanium. *Applied Surface Science*, 357, 1776-1784.

- [22] **Aryal, S., Matsunaga, K., & Ching, W. Y.** (2015). Ab initio simulation of elastic and mechanical properties of Zn-and Mg-doped hydroxyapatite (HAP). *journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 47, 135-146.
- [23] **Radovanović, Ž., Jokić, B., Veljović, D., Dimitrijević, S., Kojić, V., Petrović, R., & Janačković, D.** (2014). Antimicrobial activity and biocompatibility of Ag⁺-and Cu²⁺-doped biphasic hydroxyapatite/ α -tricalcium phosphate obtained from hydrothermally synthesized Ag⁺-and Cu²⁺-doped hydroxyapatite. *Applied Surface Science*, 307, 513-519.
- [24] **Koizhaiganova, M., Yaşa, I., & Gülümser, G.** (2015). Assessment of antibacterial activity of lining leather treated with silver doped hydroxyapatite. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 105, 262-267.
- [25] **Bellucci, D., Sola, A., Anesi, A., Salvatori, R., Chiarini, L., & Cannillo, V.** (2015). Bioactive glass/hydroxyapatite composites: Mechanical properties and biological evaluation. *Materials Science and Engineering: C*, 51, 196-205.
- [26] **Kulanthaiivel, S., Roy, B., Agarwal, T., Giri, S., Pramanik, K., Pal, K., ... & Banerjee, I.** (2016). Cobalt doped proangiogenic hydroxyapatite for bone tissue engineering application. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 648-658.
- [27] **Xuan, T. C., Trung, N. N., & Pham, V. H.** (2015). Comparative characterization of microstructure and luminescence of europium doped hydroxyapatite nanoparticles via coprecipitation and hydrothermal method. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 126(24), 5019-5021.
- [28] **Shanmugam, S., & Gopal, B.** (2014). Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: synthesis, characterization and antimicrobial properties. *Ceramics International*, 40(10), 15655-15662.
- [29] **Janković, A., Eraković, S., Vukašinović-Sekulić, M., Mišković-Stanković, V., Park, S. J., & Rhee, K. Y.** (2015). Graphene-based antibacterial composite coatings electrodeposited on titanium for biomedical applications. *Progress in Organic Coatings*, 83, 1-10.
- [30] **Yan, Y., Zhang, X., Mao, H., Huang, Y., Ding, Q., & Pang, X.** (2015). Hydroxyapatite/gelatin functionalized graphene oxide composite coatings deposited on TiO₂ nanotube by electrochemical deposition for biomedical applications. *Applied Surface Science*, 329, 76-82.
- [31] **Kulanthaiivel, S., Mishra, U., Agarwal, T., Giri, S., Pal, K., Pramanik, K., & Banerjee, I.** (2015). Improving the osteogenic and angiogenic properties of synthetic hydroxyapatite by dual doping of bivalent cobalt and magnesium ion. *Ceramics International*.

- [32] **Badea, M., Braic, M., Kiss, A., Moga, M., Pozna, E., Pana, I., & Vladescu, A.** (2016). Influence of Ag content on the antibacterial properties of SiC doped hydroxyapatite coatings. *Ceramics International*, 42(1), 1801-1811.
- [33] **Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Daroonparvar, M., Yajid, M. A. M., Kasiri-Asgarani, M., Abdul-Kadir, M. R., & Medraj, M.** (2014). In-vitro degradation behavior of Mg alloy coated by fluorine doped hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(8), 2516-2528.
- [34] **Mishra, V. K., Bhattacharjee, B. N., Parkash, O., Kumar, D., & Rai, S. B.** (2014). Mg-doped hydroxyapatite nanoplates for biomedical applications: A surfactant assisted microwave synthesis and spectroscopic investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 283-288.
- [35] **Turkoz, M., Atila, A. O., & Evis, Z.** (2013). Silver and fluoride doped hydroxyapatites: investigation by microstructure, mechanical and antibacterial properties. *Ceramics International*, 39(8), 8925-8931.
- [36] **Alshemary, A. Z., Akram, M., Goh, Y. F., Kadir, M. R. A., Abdolahi, A., & Hussain, R.** (2015). Structural characterization, optical properties and in vitro bioactivity of mesoporous erbium-doped hydroxyapatite. *Journal of Alloys and Compounds*.
- [37] **Silva, F. R., de Lima, N. B., Bressiani, A. H. A., Courrol, L. C., & Gomes, L.** (2015). Synthesis, characterization and luminescence properties of Eu 3+-doped hydroxyapatite nanocrystal and the thermal treatment effects. *Optical Materials*, 47, 135-142.
- [38] **Strąkowska, P., Beutner, R., Gnyba, M., Zielinski, A., & Scharnweber, D.** (2016). Electrochemically assisted deposition of hydroxyapatite on Ti6Al4V substrates covered by CVD diamond films—Coating characterization and first cell biological results. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 624-635.
- [39] **Geng, Z., Cui, Z., Li, Z., Zhu, S., Liang, Y., Liu, Y., ... & Yang, X.** (2016). Strontium incorporation to optimize the antibacterial and biological characteristics of silver-substituted hydroxyapatite coating. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 467-477.
- [40] **Querido, W., Rossi, A. L., & Farina, M.** (2016). The effects of strontium on bone mineral: A review on current knowledge and microanalytical approaches. *Micron*, 80, 122-134.
- [41] **Mustafa Safa Yılmaz**, “Saf titanyum malzeme yüzeyinde titanyum alüminyum intermetalik tabakasının oluşturulması,” İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı, 2012.

- [42] **Özgür Sıcakyüz**, “Titanyum ve titanyum alaşımlarının anodik oksidasyon davranışı ve karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı, 2007.
- [43] **Yılmaz, H.** (2008).Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarının Yüzey Özelliklerinin Plazma (İyon) Nitrürleme İle Geliştirilmesi.
- [44] **Eyüp Akagündüz**, “Isıl işlem görmüş Ti-6Al-4V alaşımının yüzey özelliklerinin mikroyapı ve yüzey çizilme dayanımları açısından incelenmesi”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü / Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008.
- [45] **Yetişkan Gökdemir**, “Saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımının yüksek sıcaklıkta oksidasyon davranışı”, İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [46] **Ahmet Pasinli**, “Hidroksiapatit biyoseramiklerin biyomedikal uygulamaları”, Celal Bayar Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Makine Mühendisliği Anabilim Dalı / Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı, 2004.
- [47] **Önder Albayrak**, “Hydroxyapatite coating on Ti and Ti6Al4V substrates by using electrophoretic deposition method”, Boğaziçi Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008.
- [48] **Nermin Demirkol**, “Koyun hidroksiapatit esaslı kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2013.
- [49] **Aydın Karabulut**, “Yüksek hızlı oksit-yakıt püskürtme (HVOF) teknolojisi ile hidroksiapatit kaplama”, Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2014.
- [50] **Baki Büyükleblebici**, “Ti6Al4V alaşımının HVOF tekniğiyle B₂O₃ ve Al₂O₃ katkı hidroksiapatit kaplanması ve yüzey karakterizasyonu”, Afyon Kocatepe Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 2015.
- [51] **Ahmet Çağrı Kılınç**, “Ti6Al4V metal altlığının yumurta kabuğundan türetilmiş hidroksiapatit ile sol jel yöntemi kullanılarak kaplanması ve karakterizasyonu”, Dokuz Eylül Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2016.
- [52] **Uğur Deniz Yavaş**, “Ti6Al4V implantların elektroforetik biriktirme yöntemi ile hidroksiapatit kaplanması”, Kocaeli Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2017.

- [53] **Büyüksağış, A.** (2010). 316L Paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine Sol Jel yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) kaplanması. Makine teknolojileri elektronik dergisi, 7(1), 1-11.
- [54] **Yılmaz, B., & Zafer, E. V. İ. S.** (2014). Titanyum Alaşımının Selenat EKlenmiş Hidroksiapatit ile Kaplanması (025753)(335-339). Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3).
- [55] **Aydın, İ., & Pasinli, A.** Ti6Al4V Malzeme Yüzeyine Oluşturulan Hidroksiapatit Kaplamanın Yüzey Pürüzlülüğünün İncelenmesi. Mesleki Bilimler Dergisi (MBD), 1(2), 112-118.
- [56] **Aydın, İ., Kırmızı, M., & Gönenli, C.** (2017, December). Investigation of Mechanical Properties By Finite Elements Method of Hydroxyapatite Coating of Ti6Al4V Material Surface Using Aminoacetic Acid-Sodium Aminoacetate Buffer System. In International Advanced Researches & Engineering Congress 2017 Proceeding Book (p. 153). Dr. R. HALICIOGLU.
- [57] **Salleh, F. M., Sulong, A. B., Muhamad, N., Mohamed, I. F., Mas'ood, N. N., & Ukwueze, B. E.** (2017). Co-Powder Injection Moulding (Co-PIM) Processing of Titanium Alloy (Ti-6Al-4V) and Hydroxyapatite (HA). Procedia engineering, 184, 334-343.
- [58] **Kübra Kıcı, R.** Elektroforetik biriktirme metodu ile yüzeyi modifiye titanyum implantların hazırlanması ve karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, 2013.
- [59] **S. Hakan Tuna, S.** Titanyum implantla farklı üstyapı çiftlerinde oluşan elektrokimyasal davranışların analizi, Hacettepe Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Enstitüsü / Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, 2006.
- [60] **Soykan Köklü, S.** Tiyol içerikli plazma polimerizasyon tekniği ile yüzey koşulları değiştirilmiş titanyum implant materyalinin yüzey özelliklerinin ve bakteriyel tutulumuna etkisinin incelenmesi, Başkent Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Enstitüsü / Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, 2009.
- [61] **Yavuz Ergün, Y.** Titanyum yüzeyine sol-jel ve biyomimetik yöntemleriyle ince film şeklinde hidroksiapatitin kaplanması ve karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metal Eğitimi Anabilim Dalı, 2010.
- [62] **Dilek Teker, D.** Hidrotermal ön-işlem yapılmış titanyum yüzeyinin yapay vücut sıvısı (SBF) yardımıyla apatit mineraliyle kaplanması, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü / Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 2010.
- [63] **Mehmet Dinçer, M.** Titanyum yüzeyinin yapay vücut sıvısı yardımıyla apatit minerali ile kaplanmasına hidrotermal ön-işlem şartlarının etkisi, Gebze Yüksek

- [64] **Yalçın Özdemir**, Termal oksidasyon işleminin ticari saflıkta Ti ve Ti6Al4V alaşımında yüzey özelliklerine etkisinin incelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Makine Mühendisliği Anabilim Dalı / Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı, 2012.
- [65] **Mustafa Safa Yılmaz**, Saf titanyum malzeme yüzeyinde titanyum alüminyum intermetalik tabakasının oluşturulması, İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı, 2012.
- [66] **Burcu Gürsoytrak**, İmplant uygulamalarında farklı yüzey özelliklerinin osseointegrasyon üzerine etkisinin rezonans frekans analizi ile değerlendirilmesi, Selçuk Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Enstitüsü / Ağız, Diş, Çene Hastalıkları ve Cerrahisi Anabilim Dalı, 2013.
- [67] **Serhan Köktaş**, Ti6Al4V alaşımının içyapı ve yüzey özelliklerinin CaP bileşikleriyle doyurulmuş Mg içerikli MAO filmlerinin oluşumuna etkisi, Dokuz Eylül Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2015.
- [68] **Tuncay Dikici**, Biyomedikal uygulamalar için titanyum implantların mikro ve nano yapıları titanyum oksit filmleri ile kaplanması ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 2016.
- [69] **Ergün, Y., Başpınar, M. S., Taktak, Ş., & Evcin, A.** (2009). Titanyum Yüzeyine Sol-Jel Yöntemiyle Hidroksiapatit Kaplanması. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(3), 15-21.
- [70] **Subaşı, M., & Karataş, Ç.** (2012). Titanyum ve titanyum alaşımlarından yapılan implantlar üzerine inceleme. Politeknik Dergisi, 15(2), 87-103.
- [71] **He, D., Liu, P., Liu, X., Ma, F., Chen, X., Li, W., ... & Zhao, J.** (2016). Characterization of hydroxyapatite coatings deposited by hydrothermal electrochemical method on NaOH immersed Ti6Al4V. Journal of Alloys and Compounds, 672, 336-343.
- [72] **Tao, F. U., Li, H. W., Sun, J. M., Gang, L. I., Wen, L. I., & Zhang, H. M.** (2015). Facile hydrothermal synthesis of TiO₂-CaP nano-films on Ti6Al4V alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25(4), 1122-1127.
- [73] **He, D., Wang, P., Liu, P., Liu, X., Ma, F., Li, W., ... & Ye, H.** (2016). Preparation of hydroxyapatite-titanium dioxide coating on Ti6Al4V substrates using hydrothermal-electrochemical method. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 31(2), 461-467.

- [74] **Baydur, G.**, 1981. Malzeme, Milli Eğitim Bakanlığı Devlet Kitapları, İstanbul.
- [75] **Büyük Larousse**, 1986. Milliyet Yayınları, 22.cilt, 11557
- [76] ASM Metals Handbook, 9. Edition, Volume 3 Properties and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Species-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, 352.
- [77] ASM Metals Handbook, 8. Edition, Volume 1 Properties and Selection of Metals, Stainless Steels, Titanium and Titanium Alloys, 1147.
- [78] **Beazley, T.M.**, April 1996. Events and Trends in Metal and Materials Commodities, Journal of the Minerals Metals&Materials Society
- [79] **Sedat Akyol**, “Ti6Al4V titanyum alaşımlarının işlenebilirliğinin ısıtma işlemiyle artırılması” İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Makine Mühendisliği Anabilim Dalı / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı, 2007.
- [80] **Erdem Atar, H.Ç.** (2005). Titanyum ve Titanyum Alaşımları, Metalurji ve Malzeme, Eylül-Ekim, Sf: 116-119.
- [81] **Roger Gilbert and C. Richard Shannon**, Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys “ASM Handbook 9. Edition Vol 4, Heat Treating” ASM International p. 2043-2971 (2004)
- [82] **M.J. Donachie, Jr**, “Titanium A Technical Guide” ASM International, Materials Park-Ohio p.55-65 , 203-217 (2000)
- [83] **Huge Baker** “ASM Handbook 9. Edition Vol 3, Alloy Phase Diagrams” ASM International p.25 (2004)
- [84] **Boyer, R., VVelsch, G. and Collings, E.W.**, “Materials properties handbook Titanium alloys” , ASM International Materials Park , Ohio p.483-491,606- 620 (1994)
- [85] <https://www.tech-worm.com/taramali-elektron-mikroskobu-sem-nedir/>
- [86] <https://w2.engr.uky.edu/emc/portfolio/sem-equipment/>
- [87] <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/XRDL.pdf>
- [88] <http://daytam.atauni.edu.tr/cihaz/jsr-inkubator>
- [89] <http://merlab.metu.edu.tr/tr/atomik-kuvvet-mikroskobu>
- [90] <http://www.rotalab.com/tr/urunler/taramali-probe-mikroskoplari/atomik-kuvvet-mikroskobu-afm.html>

ÖZGEÇMİŞ

Kübra YAMAN Elazığ’ da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ’da tamamladı. 2007 yılında Balak Gazi Lisesini bitirdikten sonra 2013 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünden mezun oldu. 2014 yılında Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümün Pedagojik Formasyon eğitimi aldı. 2014 yılında Teknoloji Fakültesi Metalürji Malzeme Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa başladı.

