



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİCARİ SAFLIKTA TİTANYUM ÜZERİNDE
ANTİBAKTERİYEL BAZLI BİYOAKTİF VE BİYUYUMLU
YÜZEYLERİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**Ahmet ARSLANTÜRK
172114020**

2020

GİRESUN

Yüksek Lisans Tezi

Ahmet ARSLANTÜRK

2020

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

**TİCARİ SAFLIKTA TİTANYUM ÜZERİNDE
ANTİBAKTERİYEL BAZLI BİYOAKTİF VE BİYOUYUMLU
YÜZEYLERİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öğrencinin Adı SOYADI : Ahmet ARSLANTÜRK
ORCID : 0000-0002-3125-8173
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Enstitü Anabilim Dalı : Makine Mühendisliği

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Salih DURDU
ORCID : 0000-0002-6288-0926

**Aralık 2020
GİRESUN**

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİCARİ SAFLIKTA TİTANYUM ÜZERİNDE
ANTİBAKTERİYEL BAZLI BİYOAKTİF VE BİYOUYUMLU
YÜZEYLERİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet ARSLANTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği

Bu tez 24/12/2020 tarihinde aşağıdaki jüriler tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin USTA

.....

Jüri Başkanı

Prof. Dr. Emine YALÇIN

.....

Üye

Doç. Dr. Salih DURDU

.....

Üye

..... Dr.

.....

Enstitü Müdürü

Aralık 2020
GİRESUN

BEYAN

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

Ahmet ARSLANTÜRK

.../.../2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda bilgi ve birikimleri ile bana yol gösteren, bir öğrenciden çok bir arkadaş gibi yaklaşarak yardımını esirgemeyen, çalışmalarım sırasında her türlü problemime çözüm bulan, bilgi ve deneyimleri ile katkıda bulunan tez danışman hocam Sn. Doç. Dr. Salih DURDU'ya teşekkür ederim.

MAO kaplamaların üretimi sırasında yardımlarını esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Öğretim Üyeleri Sn. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ ve Sn. Dr. Salim Levent AKTUĞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca, bakteri testlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Giresun Üniversitesi Öğretim Üyeleri Sn. Prof. Dr. Emine YALÇIN ve Sn. Prof. Dr. Kültigin ÇAVUŞOĞLU'na teşekkür ederim.

PVD kaplamaların üretimi sırasında yardımlarını esirgemeyen Giresun Üniversitesi GRÜMLAB Öğretim Görevlisi Sn. Fatih ÜNAL'a teşekkür ederim.

Eğitim ve öğrenim hayatım boyunca bana yardımcı olan aileme ve çok değerli eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
ÖZET	IX
SUMMARY	X
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	7
2.1. Saf Titanyum	7
2.2. Titanyumun Elde Edilmesi.....	8
2.3. Atomik Özellikleri.....	8
2.4. Kimyasal Özellikleri	8
2.5. Mekanik Özellikleri	9
2.6. Biyolojik Özellikleri.....	9
2.6.1. Osteointegrasyon.....	12
2.6.2. Biyoaktivite.....	12
2.6.3. Biyouyumluluk.....	12
2.6.4. Antibakteriyel Elementler	12
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi (MAO)	14
3.2. Mikro Ark Oksidasyon Prosesi.....	14
3.3. Mikro Ark Oksidasyonun Oluşum Mekanizması	15
3.4. Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantajları ve Dezavantajları	16
3.5. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)	17
3.6. PVD Kaplama Teknikleri.....	18
3.6.1. Buharlaştırma Teknikleri.....	19
3.6.1.1. Rezistans ile Buharlaştırma Yöntemi.....	19
3.6.1.2. Endüktif Buharlaştırma Yöntemi.....	20
3.6.1.3. Lazer Demeti ile Buharlaştırma Yöntemi.....	21
3.6.1.4. Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yöntemi.....	21
3.6.1.5. Ark ile Buharlaştırma Yöntemi.....	22
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	24
4.1. Numune Hazırlama.....	24
4.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) İşlemi	25
4.3. Fiziksel Buhar Biriktirme Termal Buharlaştırma (PVD) ile Kaplama İşlemi	25

4.4. Karakterizasyon Testleri	26
4.4.1. XRD Analizleri	26
4.4.2. SEM ve EDX Analizleri	26
4.4.3. Islatma Testi	26
4.4.4. Biyoaktivite Testleri	27
4.4.5. Bakteri Testleri	27
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	28
5.1. SEM Analizi	28
5.2. EDS Analizi	32
5.3. XRD Analizi	43
5.4. Temas Açısı Ölçüm Analizi	44
5.5. Biyoaktivite Testi	47
5.6. Bakteri Testi	60
5.7. Genel Sonuçlar	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	Amper
Ag	Gümüş
Al	Alimünyum
⁰ C	Santigrat
CFU	Koloni Oluşturan Birim
Cl	Klor
Co	Kobalt
Cp	Ticari Olarak Saf
Cr	Krom
Cu	Bakır
EDX	Enerji Yayılımlı X-ışını Analizi
FBB	Fiziksel Buhar Biriktirme
Fe	Demir
keV	Kiloelektron Volt
KCl	Potasyum Klorür
K ₂ HPO ₄	Potasyum Hidrojen Fosfat
KOH	Potasyum Hidroksit
MAO	Mikro Ark Oksidasyonu
MgCl ₂	Magnezyum Klorür
Mo	Molibden
MPa	Megapaskal
MR	Manyetik Rezonans
NaCl	Sodyum Klorür
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
Ni	Nikel
NTS	Nanotüpler

PEO	Plazma Elektrolitik Oksidasyonu
Pt	Platin
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SUS	Paslanmaz Çelik
Ta	Tantal
Ti	Titanyum
V	Volt
VHN	Vickers Sertlik Numarası
Zn	Çinko
XRD	X-ışını Kırınım Yöntemi
W	Tungsten

ŞEKİLLER LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 3.1: MAO Cihazı Şematik Görüntüsü	15
Şekil 3.2: PVD Cihazı Şematik Görüntüsü	19
Şekil 3.3: Rezistans İle Buharlaştırma Şematik Görüntüsü	20
Şekil 3.4: Endüktif İle Buharlaştırma Tekniği	20
Şekil 3.5: Elektron Demeti İle Buharlaştırma Yöntemi	22
Şekil 3.6: Ark Yönteminin Mekanizması	23
Şekil 4.1: Deneylerde Kullanılan Termal Buharlaştırma Cihazı	26
Şekil 5.1: Titanyum Yüzeyinin x1000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri	28
Şekil 5.2: Titanyum Üzerine PVD ve MAO Yöntemiyle Ag Kaplamanın x1000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri	29
Şekil 5.3: Titanyum Üzerine PVD ve MAO Yöntemiyle Cu Kaplamanın x1000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri	30
Şekil 5.4: Titanyum Üzerine PVD ve MAO Yöntemiyle Zn Kaplamanın x1000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri	31
Şekil 5.5: MAO Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	32
Şekil 5.6: Ag 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	33
Şekil 5.7: Ag 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	34
Şekil 5.8: Ag 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	35
Şekil 5.9: Cu 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	36
Şekil 5.10: Cu 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	37
Şekil 5.11: Cu 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	38
Şekil 5.12: Zn 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	39
Şekil 5.13: Zn 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	40
Şekil 5.14: Zn 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	41
Şekil 5.15: MAO ve 5nm'lik Ag, Cu ve Zn Kaplı Yüzeylerin XRD Faz Yapısı	44
Şekil 5.16: MAO Yüzeyi Temas Açısı Ölçümü	45
Şekil 5.17: Ag 5nm Temas Açısı Ölçümü	46
Şekil 5.18: Cu 5nm Temas Açısı Ölçümü	46

Şekil 5.19: Zn 5nm Temas Açısı Ölçümü	47
Şekil 5.20: SBF Sonrası MAO Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	49
Şekil 5.21: Ag 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	50
Şekil 5.22: Ag 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	51
Şekil 5.23: Ag 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	52
Şekil 5.24: Cu 1nm Yüzeyi Elektrom ve Atomik Dağılım Görüntüsü	53
Şekil 5.25: Cu 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	54
Şekil 5.26: Cu 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	55
Şekil 5.27: Zn 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	56
Şekil 5.28: Zn 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	57
Şekil 5.29: Zn 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü	58
Şekil 5.30: İnhibisyon Bölgeleri a. Ag kaplama, b. Zn kaplama, c. Cu kaplama <i>S. Aureus</i> 'a Karşı Kaplama Yüzeyleri; d. Ag kaplama, e. Zn kaplama, f. Cu kaplama <i>E. coli</i> 'ye Karşı Yüzeyler	63
Şekil 5.31: Ag, Zn ve Cu Kaplı Yüzeylerin <i>S. aureus</i> ve <i>E. coli</i> 'ye Karşı İnhibisyon Bölgeleri	64

TABLÖLAR LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 5.1: MAO Kaplamanın Atomik Yüzdeleri	42
Tablo 5.2: Farklı Kalınlıklarda Ag Kaplamaların Atomik Yüzdeleri	42
Tablo 5.3: Farklı Kalınlıklarda Cu Kaplamanın Atomik Yüzdeleri	43
Tablo 5.4: Farklı Kalınlıklarda Zn Kaplamanın Atomik Yüzdeleri	43
Tablo 5.5: Farklı Kalınlıklardaki Kaplamaların Temas Açısı Ölçümü	47
Tablo 5.6: MAO Atomik Yüzdeleri	59
Tablo 5.7: Ag Kaplamaların Atomik Yüzdeleri	59
Tablo 5.8: Cu Kaplamaların Atomik Yüzdeleri	60
Tablo 5.9: Zn Kaplamaların Atomik Yüzdeleri	60

TİCARİ SAFLIKTA TİTANYUM ÜZERİNDE ANTİBAKTERİYEL BAZLI BİYOAKTİF VE BİYOUYUMLU YÜZEYLERİN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılan ticari saflıkta titanyum yüzeyinde antibakteriyel ve biyoaktif yüzeyler oluşturmak amaçlanmıştır. Bu nedenle mikro ark oksidasyon (MAO) ve PVD termal buharlaştırma kaplama teknikleri kullanılarak, cp-Ti yüzeyler üzerine; 1, 3 ve 5 nm'lik gümüş, bakır ve çinko bazlı TiO₂ kaplamalar üretildi. Tüm yüzeylerin faz yapıları, yüzey morfolojileri, elementel yapıları ve yüzeyin hidrofilik/hidrofobik özellikleri sırasıyla; XRD, SEM, EDS ve temas açısı ölçüm analizleri ile gerçekleştirilmiştir. MAO ve PVD yüzeylerin tümünde TiO₂, brokit TiO₂ ve rutil TiO₂ fazları tespit edilmiştir. MAO yüzeyler proses boyunca meydana gelen mikrokıvılcımlardan dolayı gözenekli ve pürüzlü yapıdadırlar. PVD sonrası nanotabakalardan dolayı yüzey kimyası değişmesine rağmen yüzeyin morfolojisi değişmemiştir. MAO ve PVD prosesleri sonrası yüzeylerde Ti, O, Si, Ag, Cu ve Zn gibi elementler tespit edilmiş olup, bu elementler yüzey boyunca homojen olarak dağılmışlardır. Temas açısı ölçüm sonucunda MAO yüzeyler hidrofilik özellik gösterirken PVD kaplaması sonrası yüzeyler hidrofobik özellik göstermiştir. Bu durum MAO yüzeylerin polar yapıdayken, PVD sonrası yüzeylerin polaritesini kaybetmesinden ileri gelmektedir. Kaplamaların *in vitro* tahmini biyoaktivite yeteneklerini araştırmak için, numuneler 14 gün boyunca 36,5 °C'de ve 1.0X SBF (yapay vücut sıvısı) içinde daldırılmıştır. Daldırma sonrası yüzeyler SEM ve EDX cihazlarıyla araştırılmıştır. İnceleme sonrası aynı kalınlık değerleri için sırasıyla; çinko yüzeyler bakır yüzeylere kıyasla ve bakır yüzeylerde gümüşe kıyasla daha iyi biyoaktivite özellikleri sergilemişlerdir. Gümüş MAO yüzeyine kıyasla biraz daha iyi biyoaktivite performansı sergilemiştir. MAO ve Ag, Cu ve Zn kaplanmış MAO yüzeylerinin antibakteriyel aktiviteleri, Gram negatif *E. coli* ve Gram pozitif *S. aureus*'a karşı koloni sayma yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. MAO yüzeylerin antibakteriyel özellikleri gümüş, bakır ve çinko bazlı yüzeylere kıyasla daha düşüktür. Bakteri testleri sonrasında *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı aynı kaplama kalınlık değerleri için; gümüş bazlı yüzeyler çinko bazlı yüzeylere kıyasla ve de çinko bazlı yüzeyler bakır bazlı yüzeylere kıyasla daha iyi antibakteriyel özellik sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikro Ark Oksidasyon (MAO), Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD), Ticari Saflıkta Titanyum, Yüzey Morfolojisi, Islanabilirlik, In Vitro.

MANUFACTURING AND RESEARCH THE CHARACTERISTICS OF ANTIBACTERIAL-BASED BIOACTIVE AND BIO-COMPATIBLE SURFACES ON COMMERCIAL PURE TITANIUM

SUMMARY

In this study, it is aimed to create antibacterial and bioactive surfaces on the commercial purity titanium surface which is widely used in the biomedical field. For this reason, using micro arc oxidation (MAO) and PVD thermal evaporation coating techniques, on cp-Ti surfaces; silver, copper and zinc based TiO₂ coatings of 1, 3 and 5 nm were produced. Phase structures, surface morphologies, elemental structures and hydrophilic / hydrophobic properties of the surface, respectively; XRD, SEM, EDS and contact angle measurement analysis. TiO₂, brookite TiO₂ and rutile TiO₂ phases were detected on all MAO and PVD surfaces. MAO surfaces are porous and rough due to the microsparks that occur during the process. Although the surface chemistry has changed due to the nano layers after PVD, the morphology of the surface has not changed. After MAO and PVD processes, elements such as Ti, O, Si, Ag, Cu and Zn were detected on the surfaces, and these elements were homogeneously distributed throughout the surface. As a result of the contact angle measurement, the MAO surfaces showed hydrophilic properties, while the surfaces showed hydrophobic properties after PVD coating. This situation arises from the fact that MAO surfaces are in polar structure, while the surfaces lose their polarity after PVD. To investigate the predicted bioactivity ability of the coatings *in vitro*, samples were immersed for 14 days at 36,5 ° C and 1.0X SBF (artificial body fluid). Post-immersion surfaces were investigated with SEM and EDX devices. For the same thickness values after the examination; zinc surfaces exhibited better bioactivity properties compared to copper surfaces and copper surfaces compared to silver. It showed slightly better bioactivity performance compared to the silver MAO surface. The antibacterial activities of MAO and Ag, Cu and Zn coated MAO surfaces were evaluated against Gram negative *E. coli* and Gram positive *S. aureus* using the colony counting method. The antibacterial properties of MAO surfaces are lower compared to silver, copper and zinc based surfaces. For the same coating thickness values against *E.coli* and *S.aureus* bacteria after bacteria tests; silver based surfaces exhibited better antibacterial properties compared to zinc based surfaces and zinc based surfaces compared to copper based surfaces.

Keywords: Micro Arc Oxidation (MAO), Physical Vapor Deposition (PVD), Commercial Purity Titanium, Surface Morphology, Wettability, In Vitro.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Titanyum ve diğer metallerle yaptığı alaşımlar, uygun mekanik özellikleri ve biyo uyumluluk özellikleri ile havacılık ve askeri sektörde, dental ve ortopedik implant gibi tıbbi uygulamada geniş bir yer bulur. Titanyumun uygun bir malzeme olmasının sebebi düşük yoğunluğu, yüksek sıcaklığa dayanması, korozyona karşı kuvvetli direnci ve biyo uyumluluk gibi özellikleridir [1,2].

Titanyum özellikle sağlık alanı uygulamalarında dış ortam ile doğrudan etkileşim durumundadır. Bu nedenle titanyum metalinin yüzey özelliği yüksek önem arz etmektedir [3]. Titanyum metali; mekanik özellikler, yüksek sıcaklık ve kimyasal uygulamalar gibi alanlarda kendisini ispatlamıştır [4].

Titanyum ve diğer metallerle yaptığı alaşımlarının bu üstün özelliklere karşın, kullanım alanlarında büyük sorunlara yol açan düşük karakteristik özellikleri de bulunmaktadır. Titanyum biyoinert doğasından dolayı kemik dokusu ile doğrudan bağlanamaz [4]. Titanyum ve titanyum alaşımlarının bu güçsüz yüzey özelliklerini güçlendirmek için yüzey değiştirme yöntemi kullanılmaktadır. Yüzey karakteristiğini geliştirmek için yapılan çalışmalar, malzemenin uygulama alanına göre farklılık göstermektedir.

Canlı sistemlerle tamamen uyumlu bir biyo materyal hala yoktur çünkü canlı sistem, tüm biyomalzemeleri yabancı bir madde olarak algılamakta ve belirli bir tepki göstermektedir. Oluşan bu tepkinin az olması ve yan etkilerinin canlı sistem tarafından kabul edilecek düzeyde olması önemlidir. Ayrıca bu tepki geri dönüştürülebilir olmalıdır [5].

Yapay biyo malzemelerin vücutla etkileştiği anda yüzeyde organik moleküllerin oluşmasını sağlayan bir reaksiyon başlamaktadır [6]. Literatürde titanyum alerjisi bildirilmiştir ancak bu miktarın krom ve nikel gibi metal alerjilerine oranla görülme sıklığı daha azdır [7]. Titanyum malzemeleri diğer metallerle karşılaştırıldığında biyolojik sistem tarafından daha kolay kabul edilen bir malzeme olduğu görülmüştür [8].

Maurer ve arkadaşları vanadyum ve titanyum tuzlarının hücre tarafından emilmesini araştırmışlar ve titanyumun hücrelerde zararlı etki oluşturmadığını ancak vanadyumun 10 µg/ml'den fazla olduğunda zararlı etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir. Titanyumun alerjik reaksiyona sebep olma ihtimalinin küçük miktarda olması diğer metallere göre titanyumun farklı özelliklerinin olduğunu ortaya çıkartmaktadır [9].

Titanyum ve titanyum alaşımlarının tüm yüzeylerinin biyo uyumlu ve biyo aktif olarak belirtilen özelliklerde titanyum oksit ile kaplanması için günümüz dünyasında pek çok çalışmalar vardır. Kimyasal buhar biriktirme, iyon sıçratma, plazma püskürtme ve sol jel yöntemleri kullanılır [10].

Düşük sıcaklıklarda iyi yapışma sağlayan sıçratma yöntemi ve iyon demeti yönteminin olumsuz yanları yüksek gaz basınçları altında çalışmasına gerek duyulması, iyon demetinin çapının (~1 cm) küçük olması ve bu sebeple biriktirme hızlarının az olmasıdır. Ayrıca yüzey alanı büyük olan malzemeler üstüne aynı kalınlıkta film tabakaları oluşturulamaz. Moleküller arasında Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisiyle yer çekimi metodunda fiziksel olarak buhar aşamasına geçirilmesi, kimyasal buhar biriktirme metodunda ise bu durumun bir takım kimyasal reaksiyon sonucunda gerçekleşmiş olmasıdır. Bu aşamalardan birisi olan fiziksel buhar biriktirme, ince filmlerin kaplanmasında farklı avantajlarıyla bir adım önde olan ve geliştirilmeye müsait bir yöntemdir. Genel olarak kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin fiziksel buhar biriktirme yöntemlerine kıyasla iyi bir atma gücü avantajı varken buna karşılık fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin de kimyasal buhar biriktirme yöntemlerine göre daha yüksek biriktirme hızına sahip olma avantajı vardır. Sol jel uygulamasının birtakım dezavantajları bulunur. Bu dezavantajlar; malzemenin maliyetinin yüksek olması ve uygulanış esnasında malzeme kayıpları oldukça yüksektir. Ayrıca kullanılmakta olan kimyasalların sağlığa zararlı olma ve filmlerde karbon çözeltisi bulunma ihtimali fazla olabilmektedir [11]. Plazma püskürtme ile kaplama yönteminin sınırlamaları şu şekildedir: Plazma püskürtme ile kaplama yöntemlerinin ilk yatırım maliyetleri yüksektir. Vakum plazma püskürtme ile kaplama yönteminde vakum sistemlerinin bakım maliyetleri yüksektir. Plazma püskürtme ile kaplama sırasında kaplama tozlarının bir kısmı yörünge değişimi ve aşırı ısınma sonucu oluşan buharlaşmayla kaybolmaktadır. Bu özellikle seramik esaslı kaplamalarda kaplama veriminin %40-60 arasında değişmesine neden olur. Bu durum

kaplamanın maliyetini arttırır. Plazma püskürtme yöntemiyle kaplanacak olan malzemeler, alüminyum, çinko ve alaşımları gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler veya ince et kalınlığına sahip malzemeler ise kaplama esnasında yüksek ısı girdisi nedeniyle içyapılarında değişim ve çarpılmalar görülebilir. Bunu giderebilmek için ısı girdisini kaplama esnasında ayarlamak veya uygun bir soğutma işlemi uygulamak gerekir. Kaplama sonrası oluşan yüzey pürüzlülüklerini gidermek için uygulanan yüzey bitirme işlemleri ek maliyet ve zaman gerektirir [12].

Ancak son yıllarda ortaya çıkan mikro ark oksidasyon işlemi, geleneksel olan kaplama yöntemlerine karşın göstermiş olduğu birçok olumlu yönüyle fark yaratmaktadır [13]. Mikro ark oksidasyon uygulaması malzeme üzerinde gözenekli ve sağlam yapışmış bir oksit tabakası oluşturabilen, gelişim aşamasında olan bir yöntemdir. Kullanılan bu yöntem içinde çözünmüş tuz barındıran elektrolitik bir banyo içinde elektrokimyasal oksidasyonu ile yüksek voltaj akım hareketlerini bir araya getirir [14]. Mikro ark oksidasyon yöntemi maliyet ve verimliliği nedeniyle rekabet gücü oldukça yüksektir. Ayrıca bu yöntem çevrecidir ve kaplama kimyasal ve morfolojik açıdan homojen olup, altlık malzemeye kuvvetli bir yapışma özelliği göstermektedir [14].

Titanyum ve alaşımları dental ve implant uygulamasında çok sık kullanılır. Hacimsel özellikleri kemik ile daha benzerdir, örneğin: Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelik, titanyum oksit yüksek oranda korozyon dirençlerine sahiptir. İmplant malzemesi, yüzey özellikleri bakımından kemiğe benzer özelliklere sahip olmalıdır. Mikro ark oksidasyon (MAO) bir yüzey değişim işlemidir. Bu işlemle biyo uyumluluğa elverişli kimyasal yüzey ve yüzey pürüzlülüğüne, yapışkan işlevlere sahip implant oluşturulabilir [15]. Mikro ark oksidasyon yöntemiyle Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde meydana gelen oksit tabakanın yapısal özelliği ve mikro ark oksidasyon işlem değerlerinin farklılaştırılmasının, kaplamanın yapısına etkisi incelenerek uygulanabilen farklı voltajların, farklı elektrolitli çözeltilerin etkisi altında oksit tabakadaki yüzey değişimi incelemiştir. Oluşan oksit tabakası kalınlık, ıslatma açısı, pürüzlülük, XRD difraksiyon analizi açısından araştırılmıştır [16].

TiO₂ nanotüpler iyi biyolojik özelliklere sahiptir, fakat zayıf antibakteriyel aktivite, özellikle ortopedi alanlarındaki uygulanmasını kısıtlar. Bu çalışmada, farklı Cu içerikli Cu-Ti-O nanotüpleri püskürtülmüş TiCu filmleri üzerinde

üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu, Cu içeriği %14,6'dan az olduğunda NT'lerin püskürtülmüş TiCu filmleri üzerinde oluşturulabileceğini ortaya koymaktadır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçları NTS CuO içerikler göstermektedir. TiO₂ ile karıştırılmış ve NT'lerde Cu içeriği, TiCu filmlerindeki ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde azalır. Biyolojik deneyler, bu NT'lerin zayıf salım antibakteriyel aktivitesine sahip olmalarına rağmen, temas antibakteriyel aktivitelerinin mükemmel olduğunu kanıtlamışlardır, bu da NT yüzeyinin biyomateryal ile ilişkili enfeksiyonları etkili bir şekilde inhibe edebileceğini gösterir. NT'lerin sito uyumluluğu Cu içeriği ile yakından ilişkilidir ve içeriği nispeten düşük olduğunda (%1.01), kayda değer bir sitotoksosite yoktur. Bu nedenle, % Cu'da 1 olan Cu-Ti-O NT'ler, uygun antibakteriyel aktiviteyi ve istenen sito uyumluluğunu elde etmek için uygun olabilir. Cu-Ti-O NT'ler, Cu'nun uygun antibakteriyel aktivitesini ve TiO₂ 'nin mükemmel biyolojik özelliklerini entegre eder. NT'ler bu nedenle ortopedi, diş hekimliği ve diğer biyomedikal alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir [17].

Biyo malzeme şeklinde kullanılabilen Cp-Ti (Grade-II) titanyum alaşımlarının morfolojik özelliklerinin MAO işlemiyle geliştirilmesine ve anti bakteriyel duyarlılık kazanması gerektiği belirlenmiştir. Gümüşün anti bakteriyel etkisinin MAO tekniğiyle kaplanmış Cp-Ti (Grade-II) titanyum taban malzemelere kazandırılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda kaplamaların yapısal özellikleri XRD cihazı ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak inceleme yapılmıştır. Bakteri adezyonunun ve anti bakteriyel duyarlılıklarının incelenmesi amacıyla *in vitro* anti-bakteriyel deneylerde bakteriler kristal viyole ile işaretlenmiştir. Kaplamaların; adezyonu yüksek olan *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*-ATCC 29213) bakterisine karşı duyarlılıkları araştırılmıştır. Çalışmada, gümüş içeren kaplamaların gümüş içermeyen kaplamalara karşı bakteriyel tepkimelerinin düşük olduğu ve kaplama yapılmayan örneklerinin ise bakteriye karşı yüksek oranda duyarlı olduğu belirlenmiştir [18].

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yönteminde kaplama buharı, kaplama malzemesinin ısıtılması ile yapılan buharlaştırmayla veya kaplama malzemesinin yüksek enerjili parçacıklarla yapılan iyon söktürme işlemleriyle oluşturulur [19,20]. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, uygulama kolaylığı, taban malzemesinin mikro yapısına zarar

vermemesi, ölçüsel tolerans değişikliğine ihtiyaç olmaması gibi özelliklerinden kaynaklı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [21]. Tüm PVD uygulamaları yüksek vakum koşullarında gerçekleştirilir. Çok türlü alet ve bileşenler üzerinde ince film biriktirilmesi amacıyla kullanılır. PVD kaplamalar için kabul gören uygulama sıcaklığı 250 ile 450 °C arasındadır. Kaplama kalınlığı 1 ile 5 µm arasında değişim gösterir, fakat birkaç yüz nanometre kadar ince ya da daha fazla µm kadar kalın olabilmektedir [22].

Bakteriyel enfeksiyon ve kaybetme, ortopedik, dental ve diğer biyomedikal alanlardaki biyomedikal implantlar için ciddi komplikasyonlardır ve ideal implantlar iyi antibakteriyel yeteneği ve biyoaktiviteyi birleştirmelidir. Bu çalışmada, farklı Ag içerikli (%1,2 ile 21,6) nanoyapılı titanyum-gümüş (Ti-Ag) kaplamalar, Ti substratlar üzerinde magnetron püskürtme ile hazırlanmıştır. Ag konsantrasyonu arttıkça, kaplamalar yoğun sütun kristallerine sahip olanlardan seyrek olanlara dönüşür ve sonunda sütunsal yapı yoktur. Ti-Ag kaplamalar *Staphylococcus aureus*'u etkili bir şekilde öldürebilir. İlk birkaç gün boyunca ve daldırma sonrası 75 gün boyunca orta derecede antibakteriyel kalır. Saf Ti ile karşılaştırıldığında, Ti-Ag kaplamalar iyi osteoblast yapışması, proliferasyonu, hücre içi toplam protein sentezi ve alkalik fosfataz (ALP) aktivitesi ile gösterildiği gibi iyi sito uyumluluk gösterir. Ek olarak, hücre yayılması, kollajen sekresyonu ve hücre dışı matris mineralizasyonu, nano yapılandırılmış morfolojik özellikler nedeniyle uygun Ag muhtevasına sahip kaplamalar üzerinde desteklenmektedir [23].

Bu tez çalışmasında her geçen gün önemini arttıran ticari saflıktaki titanyumun biyoaktif ve antibakteriyel yüzey fonksiyonlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla saf titanyumun (cp-Ti) iki aşamalı olarak mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri ile kaplanmıştır. İlk aşamada MAO ile cp-Ti yüzeyinde biyoaktif ve biyouyumlu TiO₂ yapısı kaplanmıştır. İkinci aşamada ise MAO yüzeyler üzerine PVD yöntemiyle 1, 3 ve 5nm'lik farklı kalınlıklarda antibakteriyel özellikte Ag, Cu ve Zn nanotabaka olarak kaplanmıştır. Böylece MAO yüzeyler üzerinde farklı kalınlıklarda Ag, Cu ve Zn gibi antibakteriyel yüzeyler gerek birbirleri gerekse kaplanmamış yüzeylere kıyasla biyoaktivite ve antibakteriyel özellikler açısından karşılaştırılmıştır. Titanyum üzerinde bakır, gümüş ve çinko kaplamalar yapılarak malzemenin yüzey morfolojisi değiştirilmeden XRD,

SEM, EDX-mapping ve temas açısı ölçüm yöntemleriyle karakterizasyonları yapılmıştır. Sonrasında ise antibakteriyel ile biyoaktivite özellikleri araştırılmıştır. Böylece farklı miktarlarda farklı antibakteriyel katkı yüzeylerin biyolojik özellikleri üzerinde etkileri detaylı olarak araştırılmıştır.



BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Saf Titanyum

Titanyum metalinin sanayi alanında tanınması 2. Dünya Savaşı sonrasında görülmüştür. 1946'lı yıllarda askeri teknolojilerde kullanılmaya başlanılan titanyum 1952'li yıllarda uçak motorlarında da kullanılmaya başlamış olmasıyla sanayi alanında seri bir artış görülmüştür. 1970'li yıllardaysa titanyum uçak teknolojisi dışında uzay teknolojilerinde de geniş bir kullanım alanına ulaşmıştır. 1995'li yıllarda ise titanyumun uzay çalışmalarındaki oranı yüksek seviyelere çıkmıştır. Bu gelişmelerden sonra titanyum sağlık alanlarında da önemli bir yer almıştır [24,25].

Titanyumun kullanım alanı son 65 yılda hızla fazlalaşmış ve kullanım miktarı bakımından alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sıraya yerleşmiştir. Titanyum düşük yoğunluğa ve yüksek ergime sıcaklıklarına sahiptir [26].

Titanyum ve titanyum alaşımları ağırlıklarının düşük olması yanısıra yüksek dayanıklılık ve korozyon direnci özelliklerine sahip olan titanyumun kullanımı, üstün özellikleri bulunmasıyla birçok sektörde yer edinmiştir. Uçak sanayisinde kullanılması nedeni, yüksek dayanıklılığı ve hafif olması iken korozyona karşı gösterdiği yüksek direnç ile kimyasal alanlarda ve denizcilik çalışmalarında vazgeçilmesi zor bir malzeme olmuştur. Birçok özellikleri ile biyomedikal çalışmalarda da geçerliliği olan malzemedir [27].

Titanyum, ticaret sektörünün malzeme maliyetlerini azaltan bir konuma da sahiptir. Örnek olarak, titanyum katkısıyla makine ağırlıklarını azaltmakta ve uçaklar daha az yakıt tüketmektedir. Bununla beraber titanyum yüzeyinde meydana gelen ince oksit tabakasının kimyasal ürünlere karşı korozyon direncine sahip olması petro kimya tesislerindeki bakım masraflarını azaltmaktadır. Titanyum güvenilir olmasının yanı sıra malzeme bağlamında da yüksek verim ve uzun ömürlü olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir [28].

Titanyum ve alaşımları oda sıcaklığında dahi yüzeylerinde oluşan oksit filmine bağlı olarak yüksek korozyon dayanımı gösteren ve bu özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalar için en çok tercih edilen malzemelerdendir. Bu oksit filmi malzemeye

kararlılık ve biyouyumluluk sağlamaktadır. Günümüzde biyomedikal alanlarda genellikle saf titanyum kullanılmaktadır. 240- 740 megapaskal arası değerlerde çekme mukavemetine sahip olan saf titanyum çoğunlukla dental implantlarda tercih edilmektedir. Ayrıca diğer biyometallere göre titanyumun elastik modülünün kemiğin elastik modülüne daha yakın olması özellikle eklem uygulaması için en çok tercih edilen metallerden biri olmasını sağlamıştır [29,30].

2.2. Titanyumun Elde Edilmesi

Titanyumun elde edilmesi Kroll işlemi ile yapılmaktadır. Kroll yöntemi; $TiCl_4$ 'ün magnezyum ile indirgenmesi işlemine bağlıdır. Burada klor buharı içinde, titanyum dioksit ve karbon 500 $^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılır. Açığa çıkan ürün titanyum tetraklorid üretimi için bakır tozu ile ayrıştırılır. Titanyum tetrakloritin magnezyum ile tepkimeleri diğer evreyi yaratır [31].

2.3. Atomik Özellikleri

Bir geçiş elementi olan titanyumun atom numarası 22'dir ve atomik ağırlığı 47.88'dir. Periyodik tablonun IV A grubunda ve yoğunluğu 4.51 g/cm³ tür [32]. Titanyum da diğer metallerde olduğu gibi poliformik değişimler göstermektedir. Saf titanyum ve alaşımları düşük sıcaklıklarda hekzagonal yapıya sahiptir ve alfa titanyum şeklinde adlandırılırlar. Alfa aşamasında titanyum yumuşak ve şekil verilebilir [33].

2.4. Kimyasal Özellikleri

İçindeki oksijen değerleri değişkenlik gösteren dört tip saf titanyum vardır. En çok oksijen içeren %4 ile Tip 4 tür. Titanyum tipleri arasında içerisinde bulunan nitrojen ve demir oranları bağlamında dikkat çekici keskin farklılıklar yoktur. Alfa titanyum veya saf titanyum, Amerikan ve Alman standartlarına göre dört sınıfa ayrılmıştır. Sınıf miktarı arttıkça demir ve oksijen miktarıda artmaktadır. Saf titanyuma çok az miktarda oksijen, karbon, azot ve demir eklenmesi gözle görülebilir ölçüde mekanik özelliklerini arttırmaktadır. Oksijen oranının artması, metalin akma mukavemeti ve sertliğini artırır. Az miktarda demir, oksijen ya da vanadyumun metale eklenm metalin direncini arttırmaktadır. Oksijen ya da azotun eklenmesi ile çekme direnci ve esneklik limiti fazlalaşır, darbe direnci ise azalır, oksijen miktarının fazlalaşması ile şekillendirilmesi oldukça güçleşmektedir [34,35].

2.5. Mekanik Özellikleri

Saf titanyumun çekme dayanıklılığı yaklaşık olarak 250 MPa'dır. Saf titanyumun uzaması yaklaşık %50 civarındadır. Saf titanyumun sertliği 160 Vickers'dir. Saf titanyumun elastik modülü yaklaşık 15×10^6 psi dir. Saf titanyumun germe/akma dayanıklılığı 550-860 MPa değerleri arasında değişim göstermektedir [36].

2.6. Biyolojik Özellikleri

Titanyum, alerjik tepkimelere sebep olmaması ve doku etkileşiminin kaliteli olması nedeniyle biyo uyumlu bir malzemedir. Stabil pasif oksit tabakasına sahip oluşu, onu biyo uyumlu hale getirmiştir [37]. Biyo aktivitelerinin düşük olması gibi olumsuz yanlarına rağmen, içerdiği güçlü metalik bağlar ve kristal yapıya sahip olması sebebiyle üstün mekanik özellikler sergileyen; titanyum ve titanyum alaşımlarının biyomalzeme çevresindeki etkisi fazladır. Ortopedik çalışmalarda eklem protezi ve kemik onarma malzemesi amacıyla kullanılmaktadır. Yüz, çene cerrahisinde, diş implantında veya kalp-damar cerrahisi alanında yapay kalp modülleri ve kalp kapakçığı olarak da kullanımı yaygındır. Tedavi amacıyla kullanılan biyomedikal cihazların üretim aşamasında da metalik biyo malzemelerin kullanımı yaygındır [38].

Titanyumun, biyo malzeme üretiminde etkin olarak kullanılması 1930'lu yılların sonlarına dayanmaktadır [38]. Üstün özelliklere sahip olan titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir üründür. Elastik modülü daha düşük bir malzemedir. Titanyumun saf ağırlığı 4.5 gr/cm^3 olup, erime sıcaklığı 1680°C 'dir. Oda sıcaklığı koşullarında sıkı paket hekzagonal kafes yapıya sahiptir.

Titanyumun biyolojik avantajları:

- a) Uzun işlemli deri içine yerleştirmede (implantasyon) mükemmel biyo uyumluluk göstermektedir.
- b) Enjekte edilen maddelerle kimyasal tepkimeye katılma ihtimali çok düşüktür.
- c) Manyetik olmadığı için Manyetik Rezonans (MR) için uyumludur.
- d) Yoğunluğun düşük olması sebebiyle, hafiftir.
- e) Alerjik özelliği azdır.

Titanyum ve titanyum alaşımları, yüksek dayanım ve kırılma tokluğu ile iyi biyo uyumlulukları sebebiyle dental ve ortopedik implantlar için yaygın biçimde kullanılabilir [39,40]. Kemiğe direkt olarak bağlanmasından dolayı biyoinert

yapısı sebebi ile kemik dokusu ile kimyasal bir bağ oluşturmazlar. Son zamanlarda hidroksiapatit plazma sprey kaplamaları, çimentosuz kalça protezi operasyonlarında çoğunlukla titanyum ve alaşımları kullanılmaktadır. Ancak hidroksiapatit kaplama mükemmel biyouyumluluk göstermesine rağmen kaplama tabakasının alt tabakadan ayrışması ve kaplama tabaka bileşimlerinin kontrol edilememesi gibi bazı olumsuz özellikleri vardır. İmplant bağlantısı için sağlam bir kemik-kemik implantı arayüzünde; elektrokimyasal biriktirme, daldırma ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri gibi uygun implant yüzey işlemleri yapılabilmektedir [41].

Genel anlamda, metalik biyomalzemeler yük taşıma yöntemleri için kullanılmaktadır. Günlük aktivitenin zorluklarına direnmek için yeterli yorulma mukavemetine sahip olması gerekmektedir. Seramik biyo malzemeler genellikle eklemlerde ve dişlerde kullanılmaktadır. Polimerik malzemeler ise çoğunlukla stabiliteleri ve esneklikleri için tercih edilmektedir [42]. Titanyum, gelecek vaad eden mühendislik malzemelerinden biri olmaya başlamaktadır. Titanyum alaşımlarının kusursuz mekanik ve tribolojik özellikleri sebebiyle biyomedikal alanda kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Günümüzde sağlık alanında yapılan çalışmalar için kullanılan malzemeler; Titanyum bazlı alaşımlar (Ti-6Al-4V) 316L paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımları (CoCrMo), ve çeşitli metalik malzemelerdir [43]. Titanyum alaşımları; yüksek dayanım, düşük yoğunluk, korozyona yüksek direnç, gelişmiş uyumluluk ve diğer biyometallere göre düşük Young modülü gibi üstün özelliklerinin bir araya gelmesi sebebiyle uygulamaların çoğunluğu için ilk seçenek olarak hızla ortaya çıkmıştır. İyi özellikleri sebebiyle titanyum ve alaşımları yapay kemiklerde, eklemlerde ve diş implantlarında geniş bir kullanım alanı bulmuştur [44].

Titanyum ve alaşımları, farklı uygulama alanlarında en fazla kullanılan mühendislik malzemeleri arasında gelmektedir. Yüksek ağırlık oranı, erime sıcaklığı ve korozyon direncinin birleşimi sebebiyle, titanyum alaşımlarının mekanik ve tribolojik bileşenlere kullanılmasına hızla artan bir ilgi vardır. Mükemmel biyo uyumlulukları ve iyi osseointegrasyonları ile biyomedikal alanında ve çok farklı endüstrilerde genellikle kullanılırlar. Titanyum alaşımlarından yapılan bileşenler çoğunlukla farklı malzemelerle (metaller, polimerler veya seramikler) ve durumlarda, sabit ya da dinamik yükleme altında ve farklı sıcaklıklarda tribolojik olarak etkileşim durumundadır. Bu temas yükleri titanyum yüzeyini pasifleştiren ince doğal oksit

filminin zarar görmesine sebep olabilir ve metal malzeme veya benzer ortamla yoğun etkileşime girebilmektedir. Bu etkileşimler, yüksek sürtünme gibi farklı olumsuz etkiler yaratabilir ve bu da implante sistemlerin çabuk hasar almasına sebebiyet verebilir. Titanyum ve titanyum alaşımları için özel yüzey modifikasyon tekniklerinin geliştirilmesi, bu etkileri kontrol etmek, osseointegrasyonu iyileştirmek ve dolayısıyla implantın ömrünü uzatmak giderek daha önemli bir hale gelmektedir [45].

Titanyum ve alaşımları çoğu yönden uygun biyo malzeme olmasına rağmen, kaplamasız şekilde kullanımı daima kesin sonuçlar göstermeyebilir. Yüzeyi değiştirilmemiş ya da kaplamasız şekilde kullanılan titanyum alaşımları doku ara yüzeyinde enfeksiyon riskini oluşturmaktadır [46]. Saf metalde oksitlenmenin artması ve kimyasal maddelerle etkileşimi zorlaştıracı katı bir oksit tabaka oluşturmaları neticesinde, titanyum malzemesi korozyona karşı direnç göstermiştir. Titanyum implant yüzeyinde meydana gelen oksit tabakasının, titanyum oksit (TiO_2)'ye benzediği ve metal-oksit ara yüzeyindeki oksitlerin sentezini değiştirdiği raporlanmıştır. Titanyumun elde edilme ve işlenme süreci zorlu aşamalardan oluştuğundan metal olarak kullanımı özel alanlarla daraltılmıştır. Bunun yanısıra gerek titanyum mineralleri gerekse titanyum oksitin (TiO_2) daha fazla kullanım yerleri vardır. Gerekli olan titanyum mineralleri; rutil, anatase ve ilmenit'tir. TiO_2 (rutil ve anatase), tetragonal sistemde kristallenir. $FeTiO_3$ (ilmenit) trigonal sistemde kristallenebilir.

Titanyum reaktif bir metal olduğundan paslanmalara karşı güçlü mukavemeti, hızla meydana gelen bu koruyucu oksit tabaka sayesinde. Yüksek tepkimeye yatkın olma özelliği aynı zamanda titanyumun istenilen birçok işlevinin oluşumuna da etken olmaktadır. Hızlı bir şekilde oksit hale gelerek, metal yüzeyinde tahmini 10 nanometre kalınlığında kuvvetli ve stabil oksit tabakası oluşmaktadır. Bu oksit tabakası değerli metallerde bulunmasının yanı sıra yüksek biyo uyumlu bir yüzey ve korozyona karşı direnç özellikleri de göstermektedir. Titanyum uzun zamandır kemik içi implantı olarakta kullanılmaktadır [47].

Kaplama sistemlerinde implant ile kaplama ara yüzey yapışma dayanımını arttırmak için Titanyum veya TiO_2 içerikli yardımcı bağ katmanları kullanılarak yapışma sağlamlığı artırılmaktadır. Tabaka kaplamaları mekanik özellikleri iyileştirmesinin yanı sıra korozyon direncine de katkıda bulunmaktadır [48].

2.6.1. Osteointegrasyon

İmplant yüzeylerindeki oksit tabakasının durağan etkisi, fizyolojik sıvı, protein, katı ve yumuşak dokunun metal yüzeyine tutunmasını sağlar. Canlı doku ve implantın fonksiyonel olarak bu birleşme işlemine, osteointegration denilmektedir [49].

2.6.2. Biyoaktivite

Biyoaktivite lifli doku arasına girmeden bir malzemenin canlı dokuya bağlanmasıdır [50]. Kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından uyumluluğu yüksek olan titanyum, yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu da implanta maksimum dayanım sağlamaktadır.

2.6.3. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, bir malzemenin bir tıbbi tedaviye göre öngörülebilir işlevlerini yerine getirme, belirli bir uygulamada uygun tepki indüklemeye ve herhangi bir toksisite, yaralanma ya da reddetme riski olmadan canlı sistemler ile temasa girebilme özelliği olarak bilinmektedir. Titanyum, insan vücudunda herhangi bir iltihaplanma, ağrı veya alerjik tepkimeye neden oluşturmamaktadır [51].

2.6.4. Antibakteriyel Elementler

2.6.4.1. Gümüş (Ag)

Kemik çimentosu, ortopedik sabitleyici pimler, dental implantlar ve kardiyak protez gibi birçok medikal malzeme ve cihazda Gümüş (Ag) tercih edilmektedir. Gümüş kullanımının temel sebebi mikrobiyal hastalıklara karşı direnç göstermesidir. Gümüşün antimikrobiyal özellikleri metalik gümüşten yüksek oranda Ag^+ iyonu serbest kalmasıyla alakalıdır. Bakteriyel enfeksiyonlar protezik zararlar ile birleştiğinde gümüş katkısı medikal kaplama için ilk tercih edilmektedir. Bakteri hareketliliğinin azaltılmasına ve antimikrobiyal aktiviteler için gümüş oldukça etkili olmaktadır. Gümüş bileşenli kaplamalar antimikrobiyal özellikler sergilemektedir [52,53]. Sol- jel, PVD ve Plazma sprej prosesleri bu tür kaplamaların üretiminde tercih edilmektedir [54,55]. Turujilo ve arkadaşlarının çalışmalarında oluşturdukları kaplamalar üzerinde yaptıkları bakteriyel oluşum hızı incelemeleri gümüş katkısının olumlu etkisini göstermektedir [56].

2.6.4.2. Çinko (Zn)

Çinko, düşük oranda kullanıldığında, yüzeyinde temas ettiği bakterileri öldürdüğü gözlemlenmiş ve malzemede oluşan bakteri kolonilerini azalttığı tespit edilmiştir [57].

2.6.4.3. Bakır (Cu)

Bakır metali, eser miktarda kullanılmak şartıyla canlı vücuduna uyum göstermektedir. Bakırın mikroorganizmaları hızlı bir şekilde engellemesi, organizmalarda süratli bir şekilde oluşan mutasyonları ve direnç mekanizmasını da kırabilir. Bunlara ek olarak, bakırın etkileşime girdiği yüzeyler, enfeksiyonun hücreler arası aktarımını engellemede önemli bir etkindir [58].



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

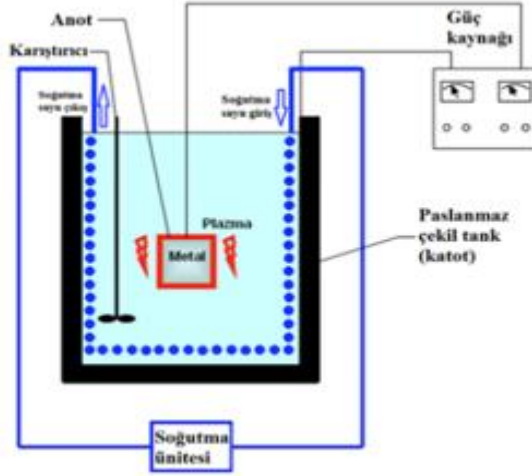
3.1. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi (MAO)

Mikro ark oksidasyon süreci numune yüzeylerinde gözenek, kısmen sert ve dayanıklı yapışmış bir oksit tabakası oluşturmayı hedefleyen bir yöntemdir. Bu süreç çözünmüş tuzlar bulunduran elektrolitik bir banyo içerisinde elektrokimyasal oksidasyon ile çok yüksek voltaj akımını birleştirmektedir [59].

Mikro ark oksidasyon işlemi tahmini olarak 40 yıl önce, günümüzde Ukrayna ve Rusya olarak bilinen Sovyetler Birliği'nde araştırılmaya başlanılmıştır. Sovyetler Birliği'nde ilk başlarda akademik alanlarda yapılan bu araştırmalar daha sonra denizaltı bileşenlerinin üretimi kapsamında askeri çalışmalarda kullanılmaya başlanılmıştır. Mikro ark oksidasyon işlemini Amerika 1970'li yıllarda tanımaya başladı. Bu teknoloji hakkındaki bilimsel bilgiler 1980'li yılların sonunda tüm dünyaya yayılmaya başladı [60,61].

3.2. Mikro Ark Oksidasyon Prosesi

Mikro ark oksidasyon işlemleri en kolay haliyle bir elektrik güç kaynağı, bir elektrolit havuzu, anot, katot ve soğutma sistemlerinden oluşur. Mikro ark oksidasyon işlemi elektrolit çözelti içerisine daldırılmış anot numuneye negatif voltaj, katoda ise pozitif voltaj verilmesi ile anot üzerinde ark meydana getirilmesi ve numune yüzeylerinin oksit kaplaması olarak tanımlanmaktadır [62]. MAO cihazı şematik görüntüsü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. MAO cihazı şematik görüntüsü [63].

Mikro ark oksidasyon teknolojisi alüminyum ve alaşımlarının kaplanması için geliştirilmiş olup; titanyum, magnezyum, tantalum, niobiyum, zirkonyum ve berilyum gibi diğer valf metallerinde de kaplanmasında iyi sonuçlar verir. Mikro ark oksidasyon kaplamaları ev eşyasından, uzay sanayisine kadar birçok endüstride uygulanmaktadır [64].

3.3. Mikro Ark Oksidasyonun Oluşum Mekanizması

Titanyum ve alaşımları gibi hafif metaller üzerine seramik kaplamalar oluşturmak için yüksek voltajı birleştiren mikro ark oksidasyon (MAO), kıvılcım ve elektro oksidasyon oluşturmak için yeni bir yöntemdir [65]. Mikro ark oksidasyonu, plazma elektrolitik oksidasyonu olarak bilinir (PEO). MAO süreci üç aşamada gerçekleşir. Metalin çözeltiye daldırma sonrası dielektrik kararlılığın kaybetmenin bir sonucu olarak, birçok mikro deşarj kanalı düşük elektrikte kaplama işleminin ilk aşamalarında yüzey iletkenlik bölgesinde mikro kıvılcımların hareketi gözlenir. Deşarj kanallarında yerel sıcaklık, elektron çarpışması nedeniyle yaklaşık 2000 ile 10.000 K arasındadır. Elektrik alanın varlığı nedeniyle elektrolitik içindeki anyonik bileşikler deşarj kanalı içine çekilir. Titanyum yüksek sıcaklıkta erir ve deşarj kanallarının içine girer. Bu işlem sonucunda yüzeyde plazma kanalları oluşur. Plazma kimyasal reaksiyonları ikinci sırada plazma kanallarında meydana gelir. Kanallarda işlem sırasında basınç artar. Mikro boşaltma kanalları kademeli olarak büyürken basıncı düşürmek için akım artar. Böylece akım ne kadar yüksek olursa, kaplama yüzeyinde o kadar fazla

gözeneklilik oluşur. Elektrik direnci uygulanan akımla azalır ve daha fazla kaplama kalınlığı oluşur. Artan akımla birlikte mikrodeşarj kanallarının sayısı artar [66]. Plazma elektrolitik kaplama ile üretilen kaplamalar anodik oksidasyon ile üretilenlerden daha fazla mekanik özelliklere ve üretilenlerden daha yüksek yapışma mukavemetine sahiptir [67].

MAO kaplamalarındaki gözenekler mikrodeşarj kanalları olarak adlandırılır. Kanallarda süreye bağlı olarak mikrodeşarj boyutu artar ve kanal sayısı azalır. Üretilen kaplamalar için 10 dakika boyunca mikrodeşarj kanalları homojen olarak dağıtılır. Daha sonra MAO kaplama yüzeyinde rastgele ayrılırlar. Dielektrik bozulma ile tahliye kanallarında mikro kıvılcımlar anodik oksit filmin zayıf bölgelerinde oluşmaya başlar. Yoğunluğun artması mikrodeşarj kanalları sayılarının azalmasına neden olur. Çünkü anodizasyon koşulları altında yüksek anodik potansiyel galvanostatik altında MAO sistemine geçer [68]. Böylece MAO kaplama yüzeyleri mikro gözenekli yapısı nedeniyle çok pürüzlüdür. İşlem sırasında kaplama yüzeyi bariyer tabakasının kırılması için uygulanan potansiyel sonucu kıvılcımlar görünür. Kıvılcımların sönmesinden sonra yüzeyde eritilmiş malzemelerin püskürtülmesi sonucu kratere benzeyen delikli yapı görünür [69]. Böylece, MAO kaplamada gözenekli yüzey, yüksek sıcaklık ve basınç altında mikrodeşarj kanallarının oluşmasına neden olur [70]. MAO işlemi sırasında bazı mikro bölgede büzülme boşluğu ve termal çatlak oluşur [71]. MAO kaplama yüzeyinde plazmadeşarj kanallarındaki termal gerilmelerin etkisi ile çatlaklar oluşur. Çünkü erimiş oksit, elektrolit ile hızla katılaşır [72]. Ayrıca MAO işlemi ile mikrodeşarj kanallarındaki basıncın düşürülmesi ile gözenek sayısının azalması sağlanmaktadır [73].

3.4. Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantajları ve Dezavantajları

Mikro ark oksidasyon çalışma alanı gelişimini tamamlamamış bir teknoloji olduğundan, malzeme üzerinde oluşan seramik filmin oluşma ve gelişme süreciyle seramik filmin fonksiyonlarının tam olarak bilinebilmesi için pekçok araştırma ve çalışmanın yapılabilmesi gerekmektedir. Bugüne kadar ortaya çıkan çalışmalar esas alındığında mikro ark oksidasyon işlemlerinin çoğunlukla getirisi olduğu gibi bunun yanı sıra bazı dezavantajlarının da olduğu görülmüştür.

Mikro ark oksidasyon (MAO) işleminde numune hazırlama süresi daha hızlıdır. Mikro ark oksidasyon teknolojilerinin başka bir yararıysa alüminyum, magnezyum, titanyum, zirkonyum gibi geniş bir malzeme yelpazesinde kullanabilmesi ve geleneksel anodizasyon metodu ile kaplanması çok zor olan yüksek oranda bakır içeren alüminyum alaşımlarının, yüksek silisyum içeren döküm malzemelerinin bu metotla kaplanmasının kolay olmasıdır.

Mikro ark oksidasyon işlem sürecinde kullanılmakta olan çözelti çevreye zararı olmayan, hazırlanma süreci basit ve maliyetsiz bir karışımdır. Bu avantajları mikro ark oksidasyonun diğer geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre daha fazla rağbet görmektedir.

Mikro ark oksidasyon işlemlerinde de diğer işlemlerde olduğu gibi kısıtlamalar ve olumsuzluklarda vardır.

Mikro ark oksidasyon işlemleri seçilen parametrelere bağlı olarak 1000 Volt değerine kadar enerji temin edebilecek bir güç kaynağına gerek duyulmaktadır. Bu yüksek enerji, boyutuna ve modül türüne bağlı olarak tehlikeli bir üretim süreci oluşturmaktadır. Kullanılan enerji miktarı ortaya konulduğunda mikro ark oksidasyon işleminde üretim masraflarının geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre yüksek olduğu görülmektedir.

Oluşan seramik kaplama pürüzlü ve yüksek oranda kırılmandır; bu sebeple en dış yüzeyde deforme olma düzeyi azdır. Seramik kaplamanın iç katmanları ise tam aksi özellik gösterir. Bu katmanlar çokça sert ve aşınma dayanımı yüksek yerlerdir. Ancak malzeme üzerinde meydana gelen bu seramik kaplamanın üst katmanının yok edilmesi gider ve üretim bağlamında düşük verim göstermektedir.

Mikro ark oksidasyonun birçok avantajlarının yanında yukarıda anlatılan dezavantajları, bu metodun kullanım alanını kısıtlamaktadır.

3.5. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)

PVD kaplama yöntemi, biriktirilecek elemanların transferi ve bu elemanların atom ve molekül formunda biriktirilmesi şeklinde oluşur. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi literatürde daha çok “Physical Vapor Deposition” kısaltması olan PVD olarak karşımıza çıkmaktadır.

PVD kaplama yöntemi literatürde ilk olarak CF Powell, JH Oxley ve JM Blocher Jr. Tarafından 1966 yılında basımı yapılan “Vapor Deposition” adlı kitapta adlandırılmıştır. Mamafih PVD kaplama yönteminin icadı bu eserden daha önceye dayanmaktadır [74].

PVD yöntemi ile yapılan kaplama yöntemleri atomik düzeyde biriktirme yöntemleridir. PVD yöntemi; kaplama materyali sıvı ya da katı halden atom ya da molekül formda buharlaştırılarak, vakum ya da düşük basınç altında bulunan yüzeye biriktirilmesi ile gerçekleştirilir [75].

PVD kaplamaların maliyete etkilerini, kesici takımlara ve işlenen parçaya kazandırdıkları özellikleri şöyle sıralanabilir:

1. Yüksek sertlik (2400 – 4000 HV)
2. Artan aşınma mukavemeti
3. Düşük sürtünme katsayısı (Yüksek yüzey kayganlığı)
4. Düşük ısı iletkenlik nedeniyle takım ısınmasının azalması
5. İşlenen parçaların yüzey kalitesinde artış
6. Kaplamanın takım yüzeyinden dökülmemesi
7. İşlenen parçanın takıma yapışmasını engelleme
8. Çok düşük kaplama kalınlığı ile takım toleranslarına etkisinin azlığı (1-10 mikron arası)
9. Kaplama kalınlığının her bölgede homojen olması
10. Kaplama sıcaklığı takım çeliklerinin meneviş sıcaklığının altında (180-400°C) kaldığından çelikte yumuşama ve deformasyon oluşmaması

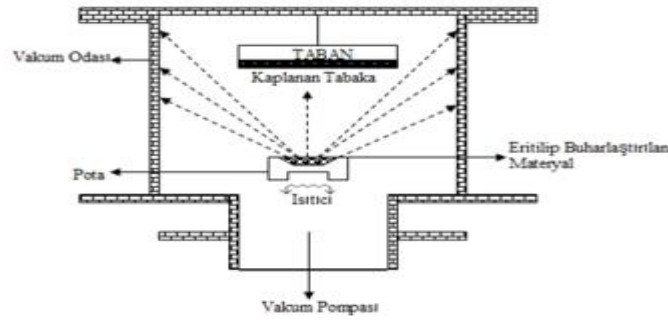
3.6. PVD Kaplama Teknikleri

En çok kullanılan PVD kaplama teknikleri püskürtme ve buharlaştırma teknikleridir. PVD yöntemlerinin en başında gelen püskürtme tekniği; bir malzemenin, kaynaktan çıkan yüksek voltaj ile hazırlanmış gaz iyonlarının kaplanacak yüzeye bombardıman edilmesi ile gerçekleşir. Atomlar, gelen iyonlar ve kaynak arasındaki momentum transferi yardımı ile kaynaktan dışarı çıkarlar. Bu partiküller vakum çemberini geçerek kaplanacak yüzeye birikirler. İlk kullanılan PVD yöntemi olan buharlaştırma tekniği; kaplamayı oluşturmak amacıyla buharlaştırma yöntemi ile malzeme transferinin içerir. Devamlı buhar oluşumu, vakum çemberi içerisinde elektron ışını ile kaplama

malzemesi bloğunun eritilmesi ve buharlaştırılması ile oluşturulur. PVD kaplamaları genel olarak kesme takımlarında aşınma, sürtünme ve sertlik özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılır [76].

3.6.1. Buharlaştırma Teknikleri

Buharlaştırma yönteminde kaplama malzemesi bir termal ısı kaynağı ile vakum ortamında buhar haline getirilir [76]. PVD cihazı şematik görüntüsü Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



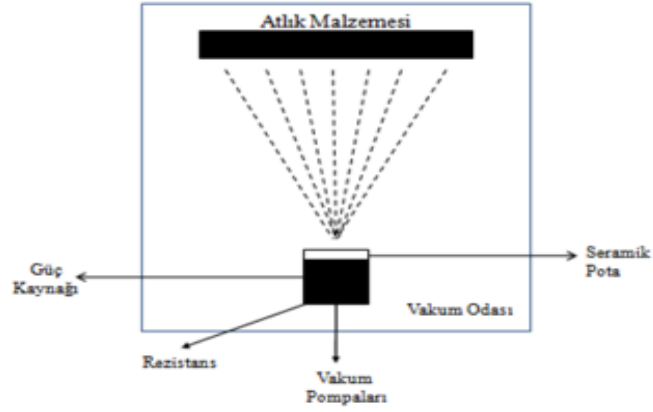
Şekil 3.2. PVD cihazı şematik görüntüsü [77].

Buharlaştırma kaynağına bağlı olarak aşağıdaki sınıflara ayrılır;

1. Rezistans ile buharlaştırma
2. Endüktif buharlaştırma
3. Lazer demeti ile buharlaştırma
4. Elektron demeti ile buharlaştırma
5. Ark ile buharlaştırma

3.6.1.1. Rezistans ile Buharlaştırma Yöntemi

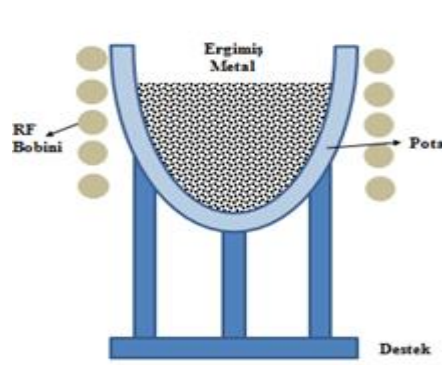
Rezistans ile buharlaştırma yöntemi; ısı kaynağı üzerinden elektrik akımı geçirilen Mo, W, Ta gibi düşük buharlaşma sıcaklığına sahip metallerden yapılmış olan tel, levha veya potalardır. Kimi zaman potaların etrafına sarılan tellerle ısıtma yapılırsa sistem ışıyım kaynaklı olarak adlandırılır. 1000°C’nin altındaki sıcaklıklarda bazen Pt, Fe ya da Ni gibi metaller kullanılabilir. Tel ya da levha formları buharlaştırılarak malzeme ve kullanıma yerlerine göre değişiklik gösterebilmektedir. Sıcaklık kontrolü devreye uygulanan akımın ayarlanmasıyla yapılmaktadır [76]. Rezistans ile buharlaştırma şematik görüntüsü Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Rezistans ile buharlaştırma şematik görüntüsü [77].

3.6.1.2. Endüktif Buharlaştırma Yöntemi

Endüktif ile yapılan ısıtılmalarda buharlaştırma pota çevresine su bazlı soğutma ile sarılmış bakır tellere uygulanan indüksiyon akımı neticesinde üretilen ısı neticesinde oluşmaktadır. Ergime sıcaklığı 2100 °C'ye kadar olan tüm malzemelere uygulanabilen bu yöntemde yüksek maliyetinin olması ise dikkat çeken bir olumsuzluktur [76]. Endüktifle buharlaştırma tekniği Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



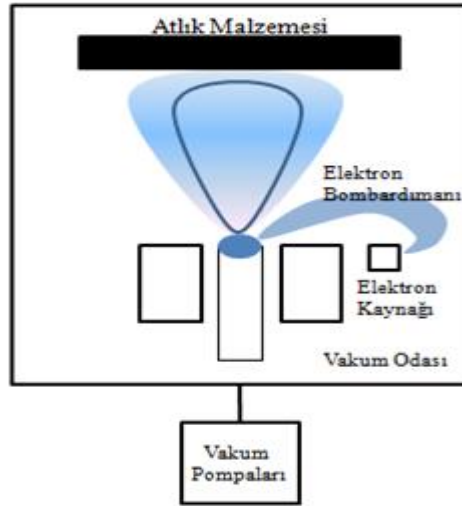
Şekil 3.4. Endüktif ile buharlaştırma tekniği [77].

3.6.1.3. Lazer Demeti ile Buharlaştırma Yöntemi

Lazer demeti ile buharlaştırma tekniğinde kaplatılacak malzeme lazer kaynağı kullanarak vakum odasından buharlaştırılıp ve altlık malzeme üzerine birikmesi sağlanır. Buharlaştırılacak olan malzemenin ısıtım soğurma karakteristiği, kullanılacak olan lazerin dalga boyunu göstermektedir. Bu yöntem sayesinde lazer ışığını soğurabilen yüksek ergime sıcaklığı olan metaller buharlaştırılmaktadır [76].

3.6.1.4. Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yöntemi

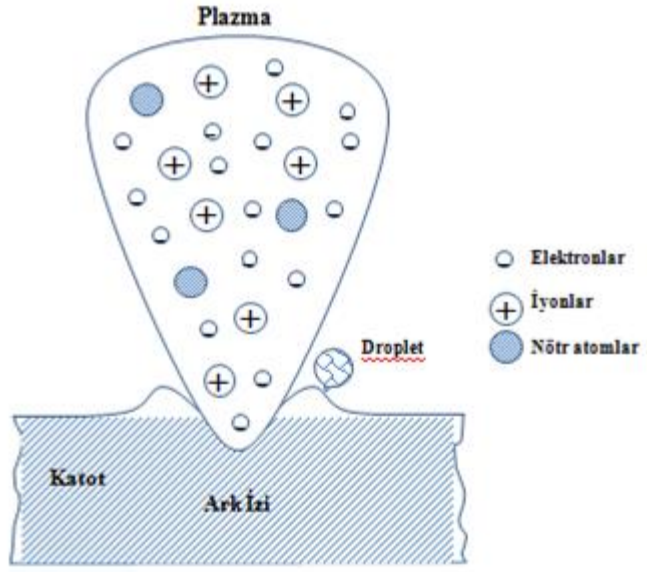
Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi, bir elektron kaynağı aracılığı ile sağlanan yüksek enerjili elektronların (15 keV), belirlenen numuneye yönlendirilmesi neticesinde ortaya çıkan enerjilerin malzemeyi buharlaştırması ilkesine dayanır. Yüksek ergime sıcaklık değerlerine sahip (4000 °C'ye kadar) malzemelerin buharlaştırılmasını sağlayan bu teknikte elektronların yönlendirmesini sağladığı yararlar düzenli buharlaştırma sağlayabilen bir etki oluşmaktadır. Elektronlar, elektron tabancası ya da katot kullanılarak üretilmektedir. Elektron tabancası ile elektronların üretimi, bir flamanın akım geçirebilmesi sonucunda flamanın ısınarak elektron yayması ilkesine dayanır. Oluşan elektronlar bir manyetik alan yardımıyla hızlandırılır ve yönlendirilirler. Bu taranarak buharlaştırma işlemine imkân sunar. Öte yandan, katot kullanımıyla elektron üretimiyle bir silindir içerisinde soy gazların kullanılmasıyla oluşan plazma yardımıyla gerçekleştirilir [76]. Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yöntemi [77].

3.6.1.5. Ark ile Buharlaştırma Yöntemi

Ark tekniğinde, malzemenin buharlaştırılma işlemi ve iyonize yapılması amacıyla ark kullanılmaktadır. Katodik ark FBB işlem aşamasında vakum odasına, buharlaştırma işlemi yapılacak olan malzemeler katot olarak, kaplanacak olan altlık malzemeler de anot olarak yerleştirilmektedir. Verilen düşük voltaj (10-40V) ve yüksek akımla (30-300A) katot üstünde “ark” meydana getirmektedir. Katot yüzeyindeki arkın oluşturduğu ark izi veya katot izi olarak tanımlanan noktalarda, sıcaklığın çok yüksek değerlere çıkması, bu noktalarda ergime ve buharlaşmalara sebep olmaktadır. Bu işlemde, taban malzemeye sırasıyla düşük ve yüksek voltajlar verildiğinde yüzeyin yapısını değiştirir. Katodik ark ile fiziksel buhar biriktirme metodu, iyonizasyon oranının yüksek olması, istenilen seviyede kaplama yapılabilmesi, kaplama biriktirme hızının yüksek olması ve düşük alt malzeme sıcaklıklarında daha güçlü yapışması gibi özellikleri ile bilinmektedir. Bu uygulamanın en sıkıntılı durumu ise biriktirme anında droplet oluşabilmesidir [76]. Ark yönteminin mekanizması Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Ark yönteminin mekanizması [77].

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında ticari saflıktaki titanyumun yüzeyinde biyoaktif ve antibakteriyel yüzeyler oluşturularak yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla saf titanyumun (cp-Ti) iki aşamalı olarak mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri ile kaplanmıştır. İlk aşamada MAO ile cp-Ti yüzeyinde biyoaktif ve biyouyumlu TiO_2 yapısı kaplanmıştır. İkinci aşamada ise PVD yöntemiyle farklı kalınlıklarda (1nm, 3nm ve 5nm) Ag, Cu ve Zn ile kaplanmıştır. Titanyum üzerinde Ag, Cu ve Zn kaplamalar yapılarak malzemenin yüzey morfolojisi değiştirilmeden XRD, SEM, EDX-mapping, FTIR ve temas açısı ölçüm yöntemleriyle karakterizasyonları yapılmıştır. Sonrasında ise antibakteriyel ile biyoaktivite özellikleri araştırılmıştır. Böylece farklı antibakteriyel yüzeylerin biyolojik özellikleri üzerinde etkileri araştırılmıştır.

Çalışmalar şu adımlar ile gerçekleşmiştir;

- a) Numune hazırlama
- b) Mikro ark oksidasyon (MAO) işlemi
- c) Termal buharlaştırma ile kaplama işlemi
- d) Yüzey karakterizasyon ve biyolojik testler

4.1. Numune Hazırlama

Ticari saflıkta titanyum (cp-Ti) levha su jeti vasıtasıyla kesilerek 50mmx25mmx5mm ebatlarında hazırlandı. Kesilen numuneler sırasıyla 120, 400, 800 ve 1200 mesh arasındaki SiC zımparalarla su çevrimli zımpara makinesinde yüzeyleri hazırlandı. Zımparalama sonrası numuneler saf su ve aseton ile temizlenip, ılık hava altında kurutulmuş ve MAO prosesine kadar desikatörde tutulmuştur.

4.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) İşlemi

Cp-Ti levhaların yüzeylerinde biyoaktif ve biyouyumlu TiO₂ yüzeyler oluşturmak için MAO cihazıyla (MDO-100WS) 10 g/L sodyum silikat (Na₂SiO₃.5H₂O), 1 g/L Potasyum hidroksit (KOH) ve saf su bazlı alkalın elektrolit içerisinde 5 dk boyunca kaplanmıştır. Kaplama sonrası numuneler saf su içerisinde ultrasonik banyo içerisinde temizlenerek ısı tabanca ile kurutulmuştur. MAO prosesinde cp-Ti numuneler anot iken paslanmaz çelik kazan katot olarak görev yapmaktadır. Proses boyunca çözelti sıcaklığı çift cidarlı kazar içerisinden su sirkülasyonu yapılarak 40 °C'nin altında tutulmuştur. Proses boyunca çözelti hava sirkülatörü ile karıştırılarak homojen kalması sağlanmıştır.

4.3. Fiziksel Buhar Biriktirme Termal Buharlaştırma (PVD) ile Kaplama İşlemi

Mikro ark oksidasyon prosesi ile cp-Ti yüzeyinde oluşturulan biyoaktif ve biyouyumlu TiO₂ yüzeyleri fiziksel buhar biriktirme termal buharlaştırma (Vaksis PVD 2T) cihazı ile farklı kalınlıklarda Ag, Cu ve Zn yapılarla kaplandı.

PVD prosesi, vakum ortamında, Ag, Cu ve Zn gibi buharlaştırılan kaplama malzemesinin cp-Ti üzerinde üretilen MAO yüzeyler üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Proses oda sıcaklığı şartlarında vakum basıncı proses boyunca 1x10⁻⁶ torr değerinde tutularak vakum çemberi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplanacak olan malzemelerin tutulduğu pota; ısıya dayanıklı ve ergime noktası çok yüksek olan W (tungsten) olarak seçilmiştir. Tungsten pota; cp-Ti yüzeylerden yaklaşık 18 cm uzaklıkta tutularak yerleştirilmiştir.

Kaplama malzemesi olarak kullanılan Ag, Cu ve Zn malzemeler sırasıyla yaklaşık 40A, 55A ve 30A'ya kadar değerlerde yavaş hızda akım değerleri artırılarak buharlaştırılmış ve 0,5 nm/s hızda MAO yüzeylerde biriktirilmiştir. Kaplama işleminde tungsten pota kullanarak, 1nm, 3nm ve 5nm kalınlıklarda olmak üzere bakır (Cu), gümüş (Ag), çinko (Zn) kaplamalar yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları cihaza bağlı kristal kalınlık monitörü ile ölçülmüştür. Deneylerde kullanılan termal buharlaştırma cihazı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Deneylerde Kullanılan Termal Buharlaştırma Cihazı [78].

4.4. Karakterizasyon Testleri

4.4.1. XRD Analizleri

Kaplamaların faz yapıları 0,1 °/dk tarama hızında 20°'den 80°'ye kadar aralıklarda Cu-K α radyasyonu kullanılarak toz XRD cihazı (GNR Europe 600 XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.2. SEM ve EDX Analizleri

MAO ve PVD prosesleri sonrası oluşturulan kaplama yüzeylerinin morfolojisi ve elementel miktar-dağılımları sırasıyla, SEM (Hitachi SU 1510) ve SEM'e adapte edilmiş EDX cihazları vasıtasıyla araştırılmıştır.

4.4.3. Islatma Testi

Yüzeylerin ıslatılabilirlikleri ve ortalama temas açısı değerleri oda sıcaklığında sapsız damla (sessile drop) yöntemi kullanılarak temas açısı ölçüm cihazı (Dataphysics OCA 15EC) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Ortalama temas ölçümleri video kameraya ışık mikroskopuyla ve görüntü analiz sistemiyle gerçekleştirildi. Islatma verileri yüzey üzerine 1 μ L'lik saf su damlatıldıktan sonra 60 sn sonunda ölçüldü.

4.4.4. Biyoaktivite Testleri

Kaplamaların *in vitro* apatit oluşturma kabiliyetini araştırmak için, numuneler 14 gün boyunca 36,5 ° C'de ve 1.0X SBF (yapay vücut sıvısı) içinde daldırılarak araştırıldı. SBF, implant materyalleri üzerinde kemik benzeri apatit oluşumunu sağlar. Böylece, yüzeyler üzerindeki apatit oluşturma kabiliyeti, *in vivo* biyoaktiviteye kıyasla *in vitro* biyoaktivite hakkında tahmin bilgisi verir. SBF çözeltisi, insanın kan plazmasına neredeyse eşit bir iyonik bileşime sahip olup, Kokubo ve Takadama'nın SBF tarifi kullanılarak hazırlandı. SBF sırasıyla; NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄, 3H₂O, MgCl₂.6H₂O, CaCl₂ ve Na₂SO₄ oluşan reaktif sınıfı kimyasalların 36,5 °C'de saf su içinde çözündürülmesiyle hazırlandı. Daha sonra 36,5 °C'de tris-hidroksimetil aminometan ((CH₂OH)₃ CNH₂) ve 1 M HCl ile pH 7.4'te tamponlandı. Tüm kaplamaların yüzey alanının (mm² cinsinden) SBF hacmine oranı Kokubo ve Takadama'nın tarifine göre neredeyse 1'e eşit olarak ayarlanmıştır. İyon konsantrasyonunu korumak için SBF her 24 saatte bir yenilenmiştir. Islatma testinden sonra kaplamalar SBF'den çıkarıldı ve sonra saf suda hafifçe yıkandı ve son olarak oda sıcaklığında kendiliğinden kurutuldu. Kurutulan tüm numuneler kurutucularda tutuldu. SBF'de ıslatma testinden sonra, tüm kaplamaların yüzey yapıları ve morfolojileri, SEM ile 10.000x büyötmeye kadar analiz edilmiştir. Ayrıca, ıslatılmış yüzeylerde oluşan Ca, P ve O elementlerinin miktarları ve dağılımı, tüm yüzeyler boyunca EDS analizi ile incelendi.

4.4.5. Bakteri Testleri

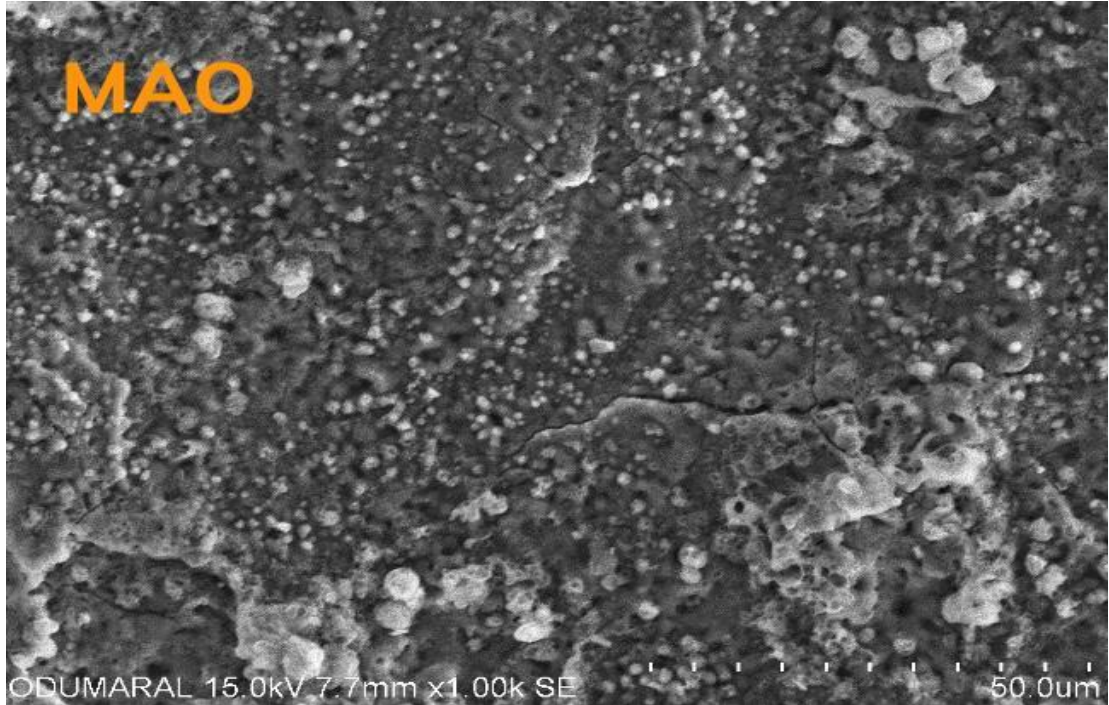
Kaplamaların antibakteriyel özellikleri agar difüzyon testi ile belirlendi. Kaplamaların antibakteriyel aktivitesi, Gram negatif *Escherichia coli* ATCC 11293 ve Gram pozitif *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 bakterilerine karşı test edildi. İlk olarak, bakteri stok kültürlerinden taze bakteri kültürü hazırlandı. Elde edilen kültürlerden McFarland 1.0 standartlarına (10⁹ CFU) göre bakteri süspansiyonu hazırlandı. Hazırlanan süspansiyonun 100 µL'si Müller Hinton Agar yüzeyine homojen olarak yayıldı ve kaplama yüzeyleri besiyerine yerleştirildi. Petri kapları 37°C'de 24 saat inkübe edildi ve antibakteriyel aktiviteyi değerlendirmek için kaplamaların etrafında oluşan inhibisyon zonları mm olarak ölçüldü. *E. coli* ve *S. aureus* için sırasıyla tetrasiklin ve ceftazidime pozitif kontrol olarak kullanıldı.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Araştırmamızda ince film kaplama teknikleri kullanılarak kaplanmış ticari saflıktaki titanyum numunelerin yüzeyleri mikro ark oksidasyon (MAO) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) termal buharlaştırma işleminden sonra SEM, EDS, XRD ve temas açısı ölçüm analizleri ile incelenmiştir. Sonrasında ise, numuneler SBF sıvısında 14 gün süre ile vücut sıcaklığı şartlarında daldırılarak biyoaktivite ile gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır.

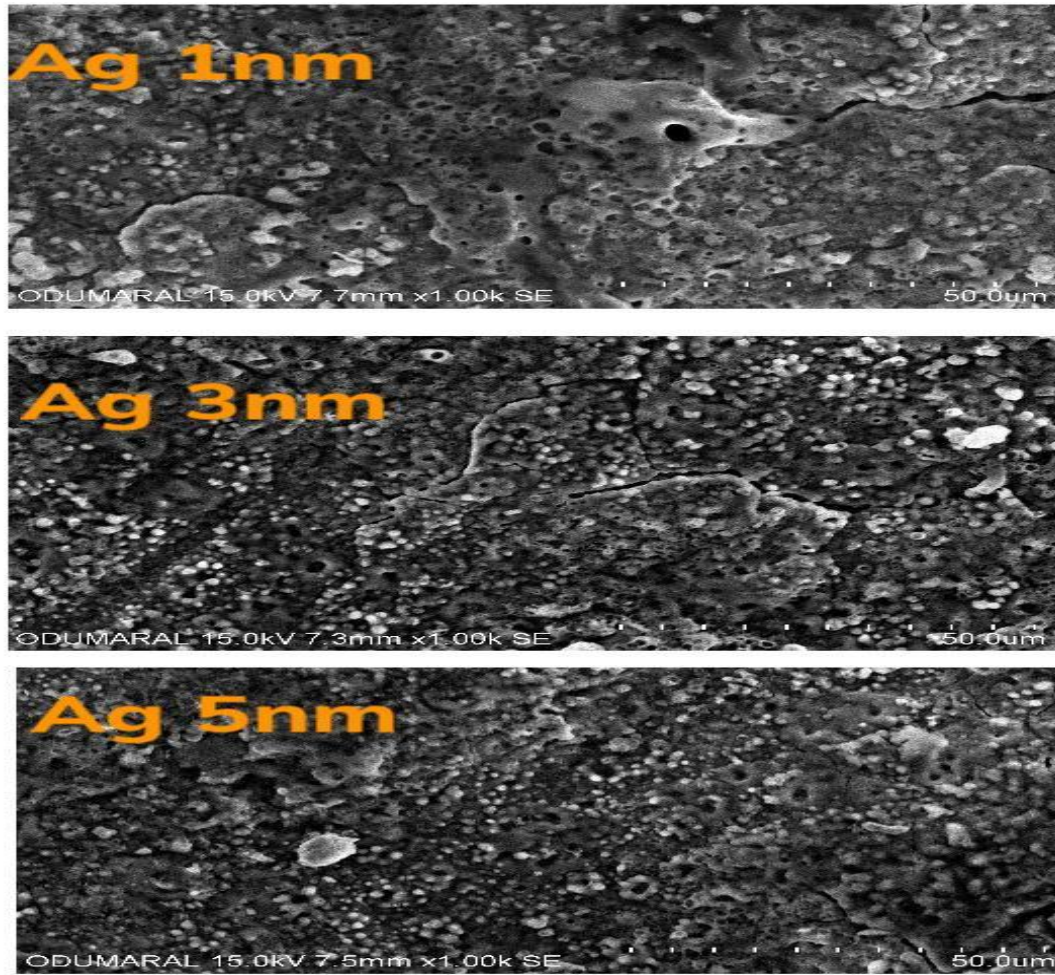
5.1. SEM Analizi

MAO ile cp-Ti yüzeyinde üretilmiş kaplamanın yüzey morfoloji görüntüsü Şekil 5.1'de verilmiştir. MAO prosesi boyunca gerçekleşen mikro kıvılcımların oluşumundan dolayı, MAO yüzeylerinin pürüzlü ve gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, MAO prosesi boyunca mikro kıvılcımların elektrolit tarafından mili/nano saniyeler mertebesinde soğumalardan dolayı termal gerilimlere bağlı olarak yüzeyde termal çatlaklar oluşmuştur.

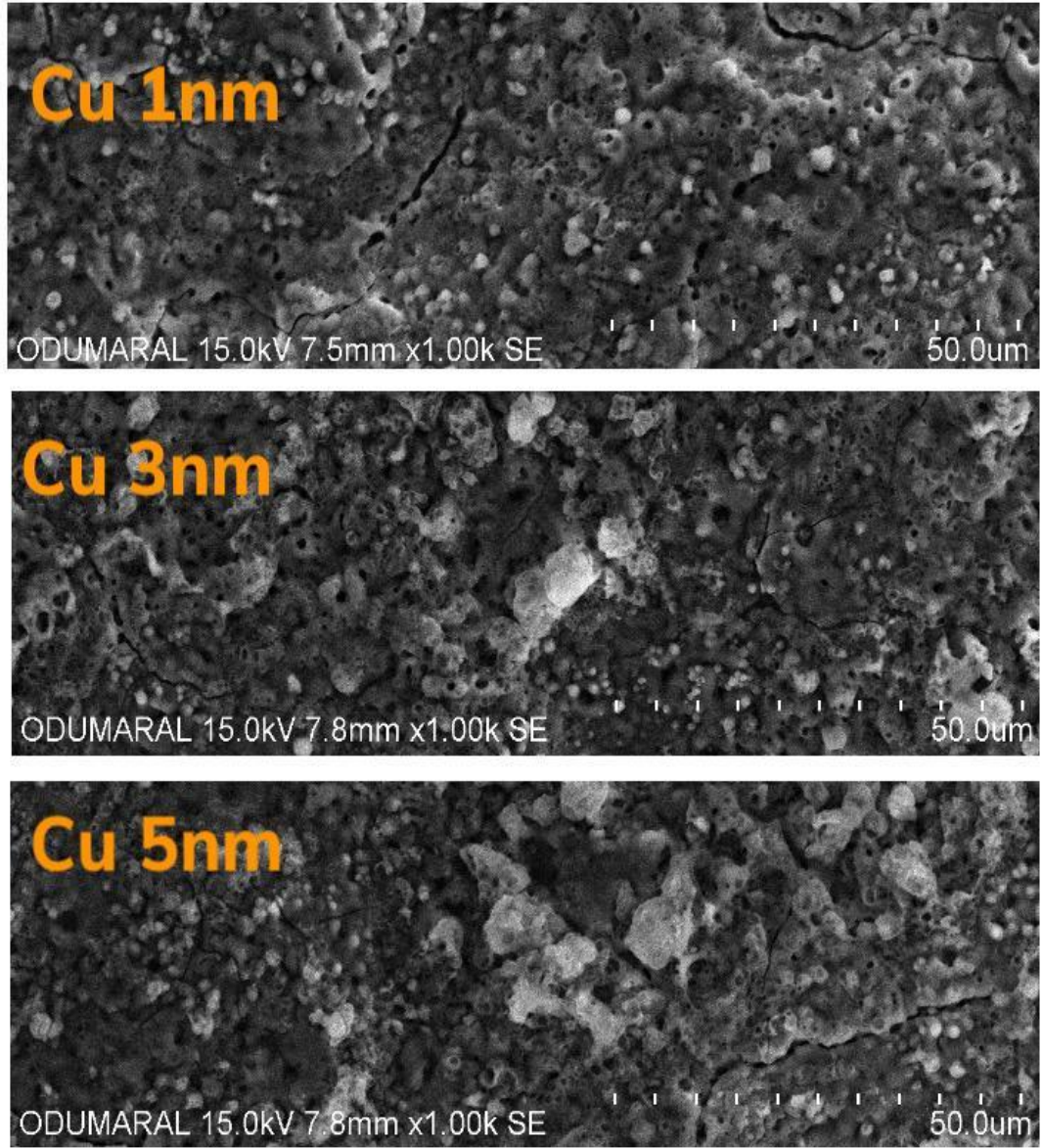


Şekil 5.1: Titanyum yüzeyinin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

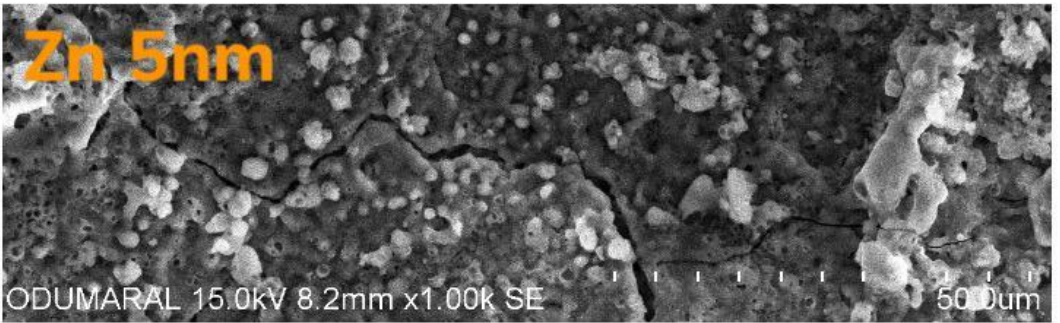
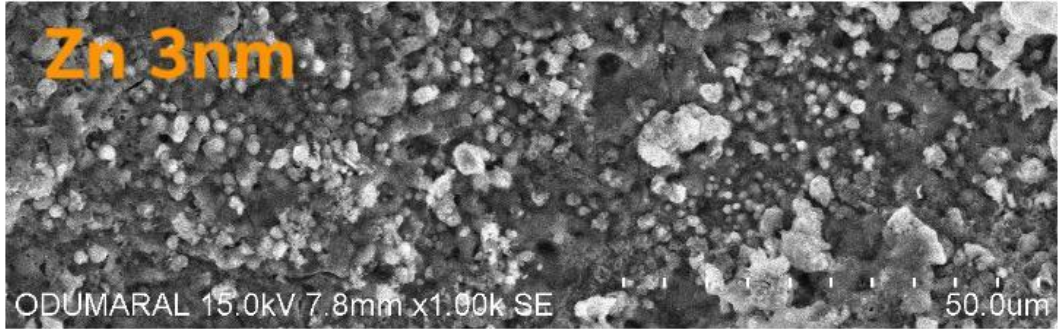
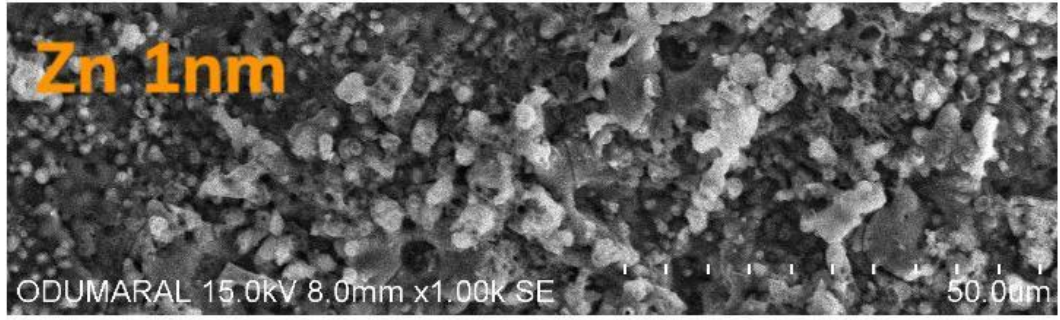
Cp-Ti yüzeylerinde oluşturulmuş MAO oksit kaplamaların yüzeylerine PVD yöntemi ile nano tabaka olarak Ag, Cu ve Zn kaplanmış yüzeylerin morfolojik görüntüleri sırasıyla, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te gösterilmiştir. 1nm, 3nm ve 5nm gibi farklı kalınlıklarda antibakteriyel özellikte Ag, Cu ve Zn gibi metaller kullanılarak yapılan kaplamaların yüzeyleri incelendiğinde, kaplamaların MAO yüzeylerinin kimyasını değişmesine rağmen (bkz. Başlık 5.2), yüzey morfolojisini değiştirmedeği ve de gözenekli ve pürüzlü yapının varlığını koruduğu açıkça görülmektedir. Sonuç olarak MAO üzerine yapılan ince film kaplamaların morfolojiyi değiştirmedeği görülmüştür.



Şekil 5.2: Titanyum üzerine PVD ve MAO yöntemiyle Ag kaplamanın x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 5.3: Titanyum üzerine PVD ve MAO yöntemiyle Cu kaplamanın x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

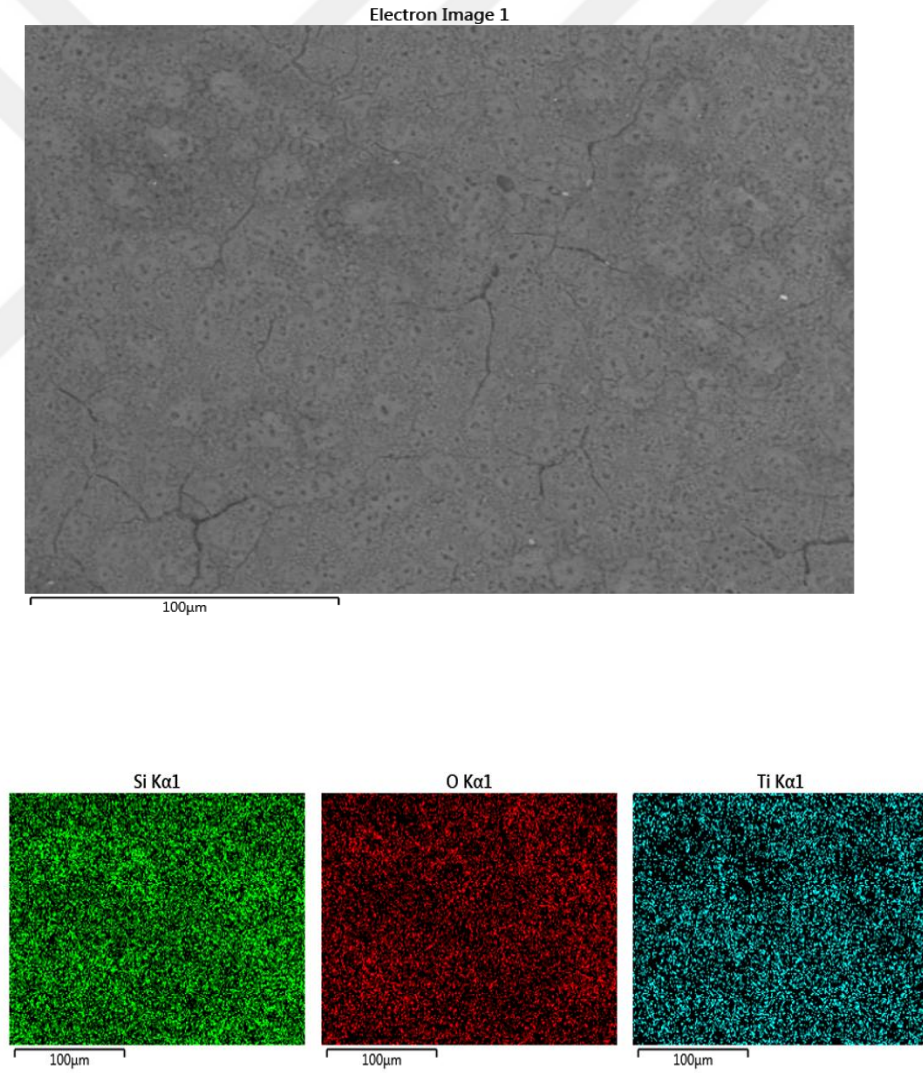


Şekil 5.4: Titanyum üzerine PVD ve MAO yöntemiyle Zn kaplamanın x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

5.2. EDS Analizi

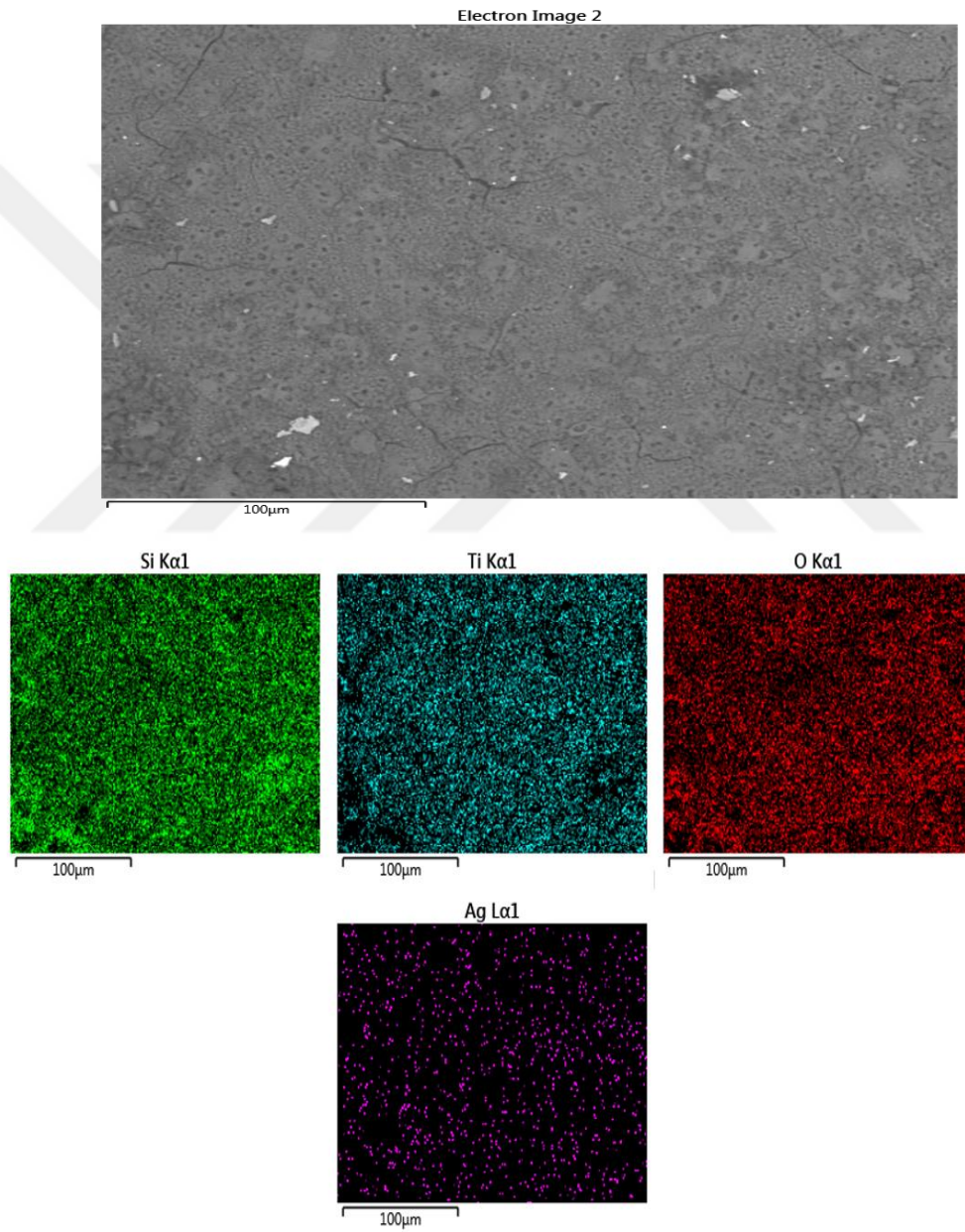
Saf Titanyum MAO:

MAO kaplamanın yüzeyinde var olan elementlere ait EDS dağılım görüntüleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Sonuçtan görüleceği üzere; yüzey boyunca sadece Ti, O ve Si elementleri tespit edilmiştir. Tüm bu elementler yüzey boyunca homojen biçimde dağılmıştır. Yüzeydeki titanyum, altlık metal malzemeden ve yüzeydeki oksit kaplamadan gelmiştir. Oksijen, titanyum kaplama yüzeyindeki oksit yapıdan ve silisyum ise sodyum silikat bazlı çözelti içerisindeki silikat iyonlarının reaksiyona katılmasından dolayı gelmektedir.

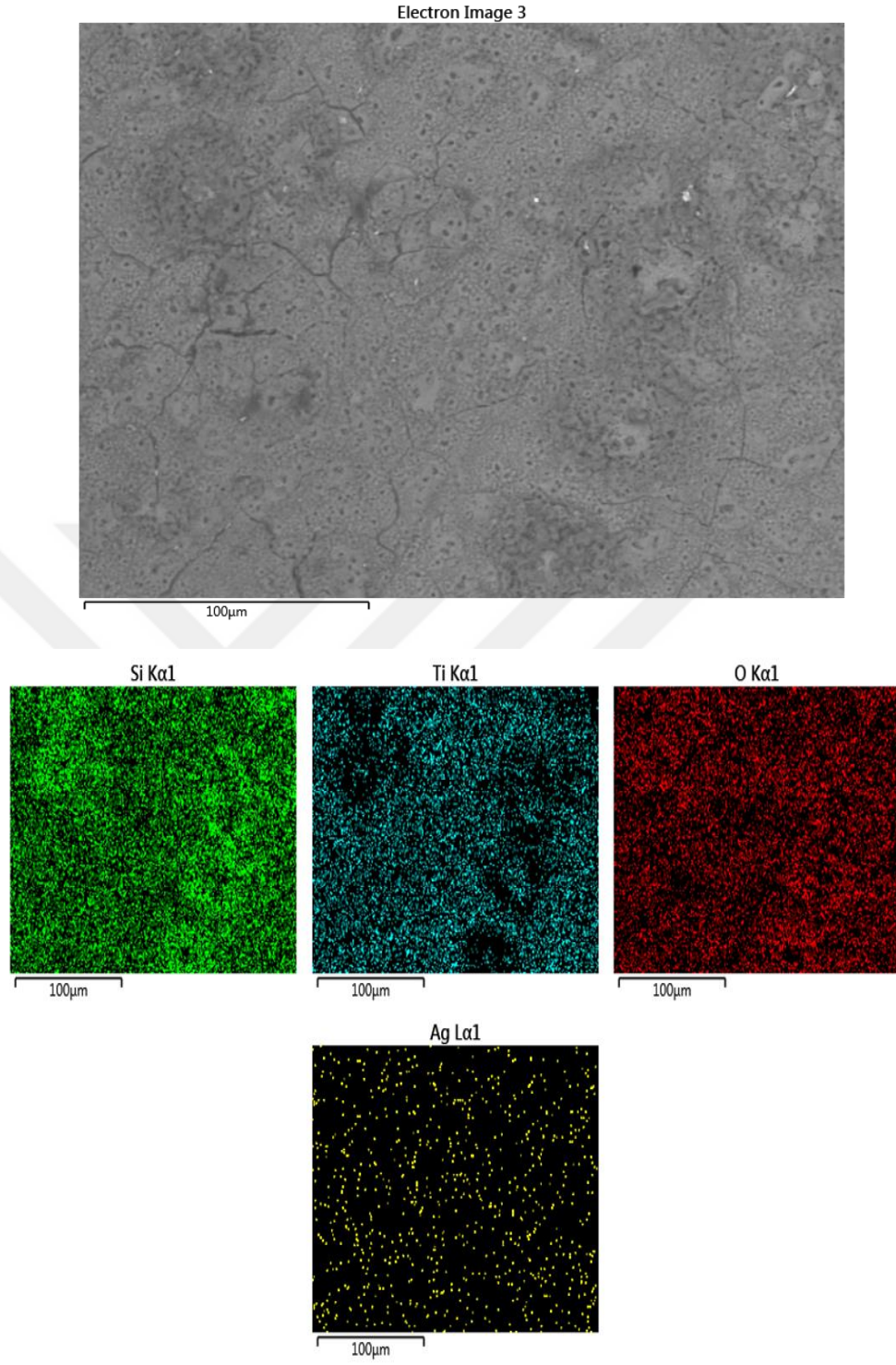


Şekil 5.5: MAO Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü

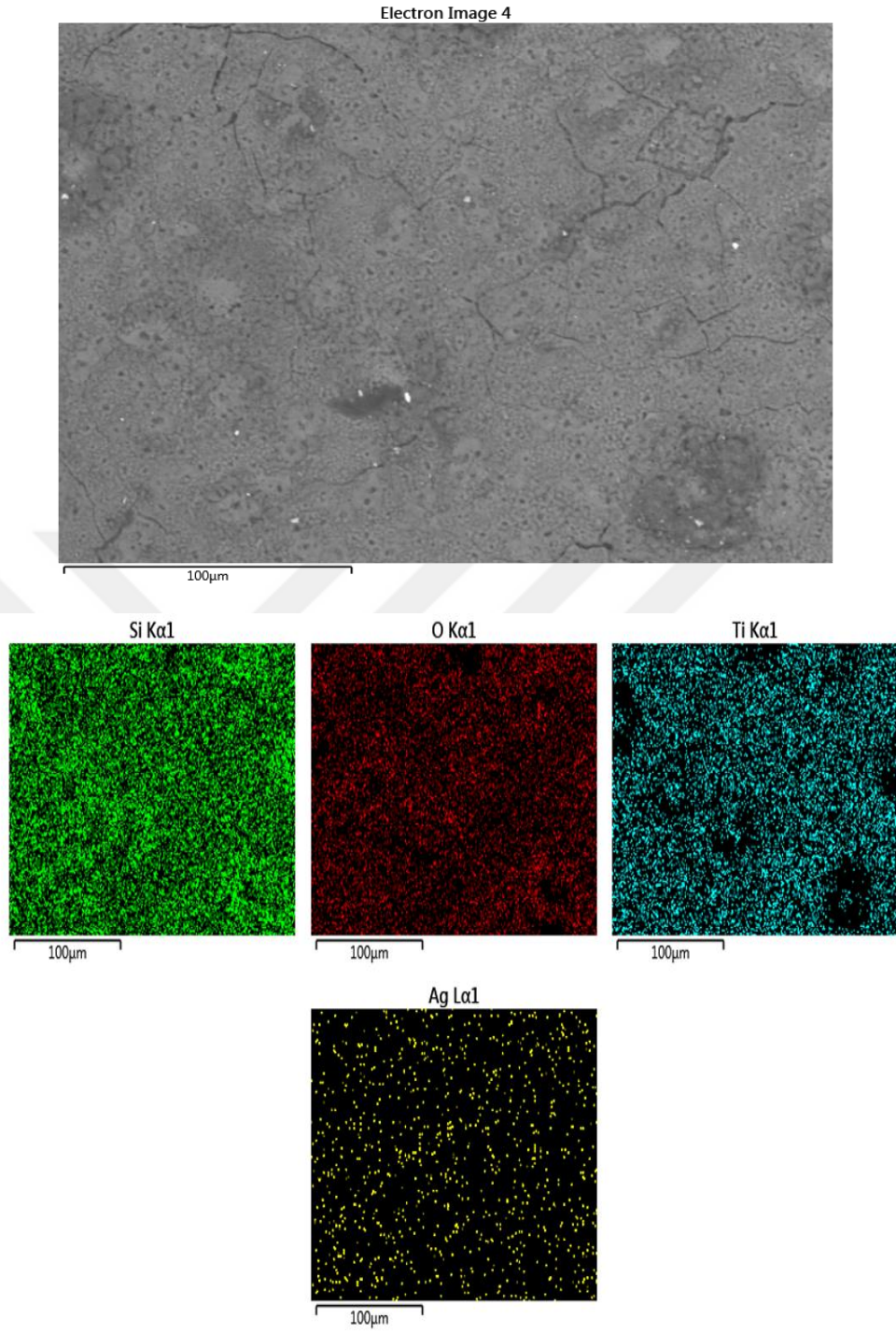
MAO yüzeyine 1nm, 3nm ve 5nm’lik gümüş kaplamaların EDS-dağılım sonuçları sırasıyla Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilmiştir. Burada tespit edilen Ti, O, Si ve Ag elementleri yüzey boyunca homojen dağılmıştır. Yüzeydeki titanyum, altlık metal malzemeden ve yüzeydeki oksit kaplamadan gelmiştir. Oksijen, titanyum kaplama yüzeyindeki oksit yapıdan ve silisyum ise sodyum silikat bazlı çözelti içerisindeki silikat iyonlarının reaksiyona katılmasından dolayı gelmektedir. Gümüş ise termal buharlaştırma yöntemiyle yüzeye kaplanan gümüş yapıdan kaynaklıdır.



Şekil 5.6: Ag 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



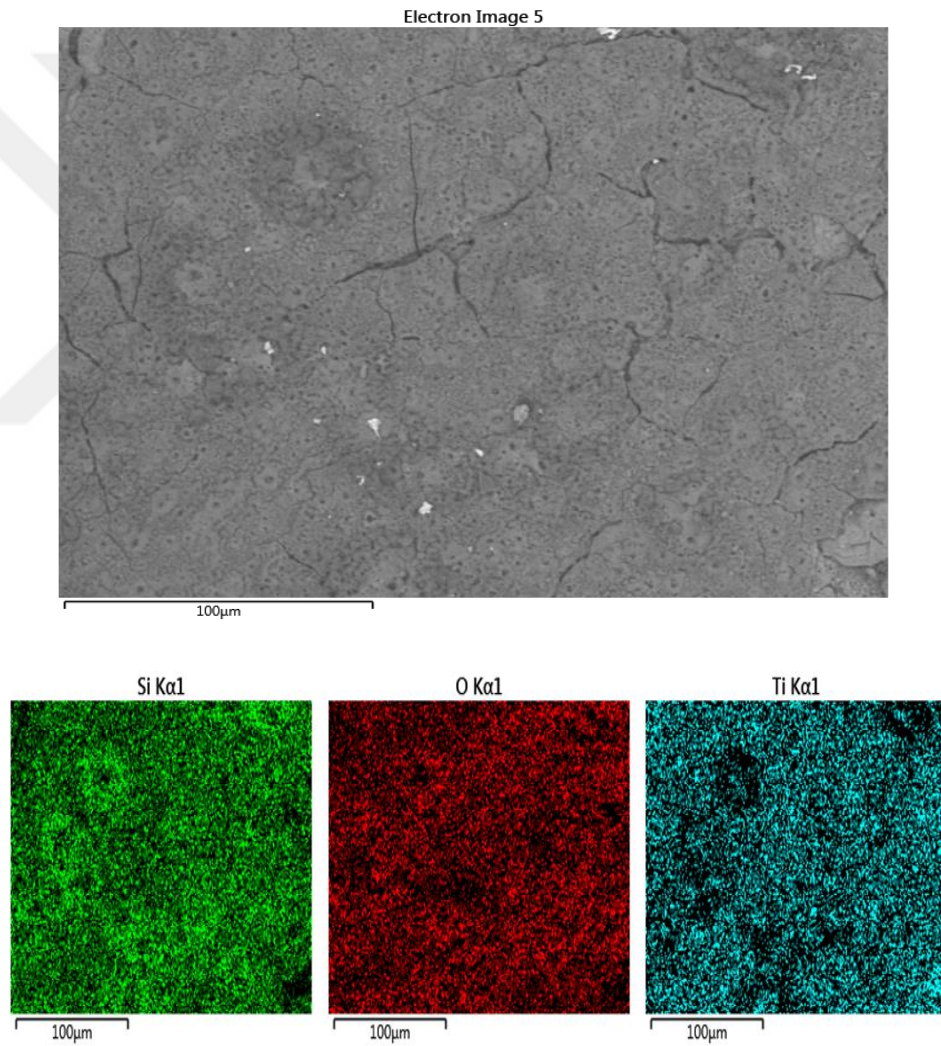
Şekil 5.7: Ag 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



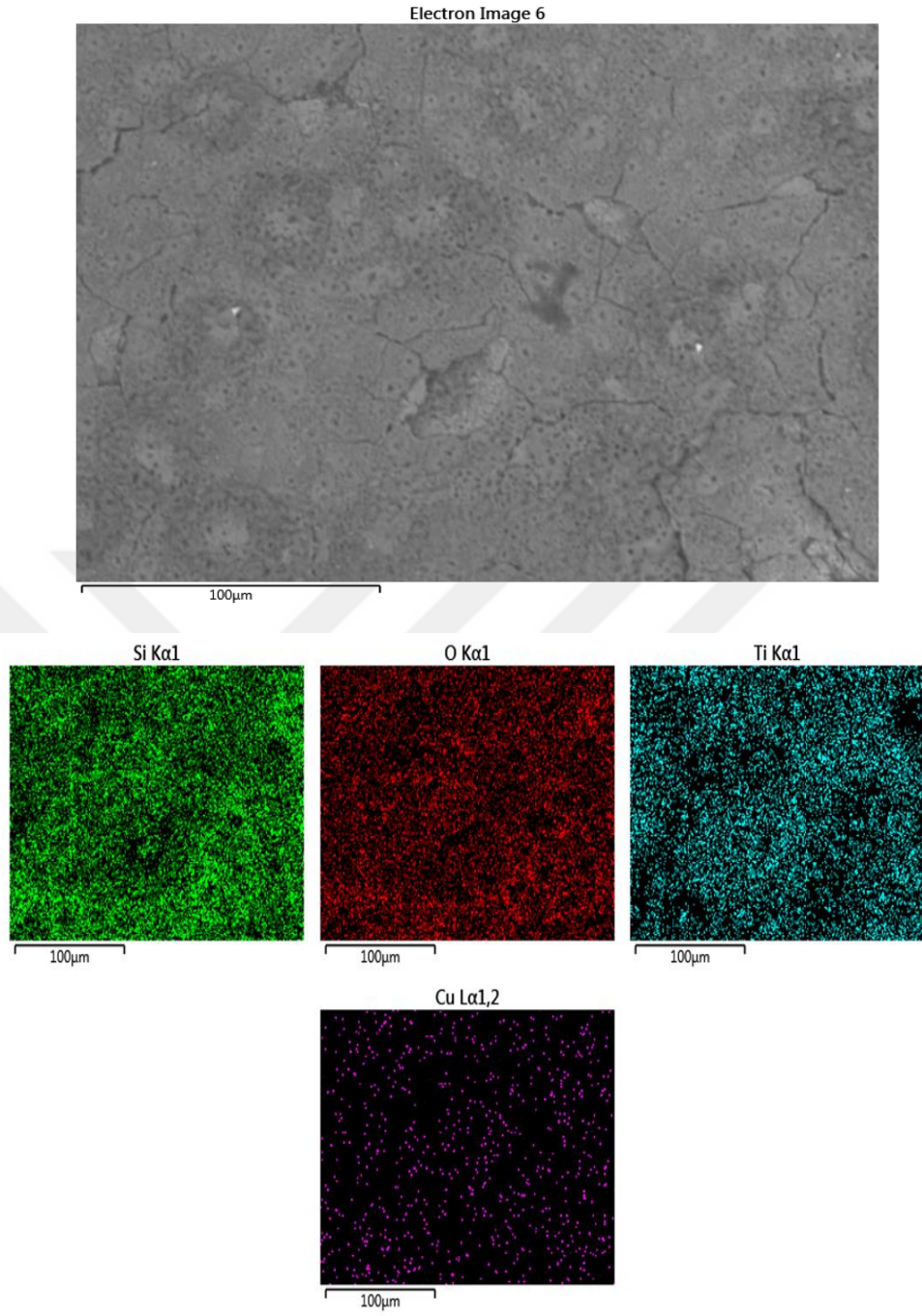
Şekil 5.8: Ag 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü

MAO yüzeyine 1nm, 3nm ve 5nm'lik bakır kaplamaların EDS-tarama sonuçları sırasıyla Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de verilmiştir. Burada Ti, O, Si ve Cu

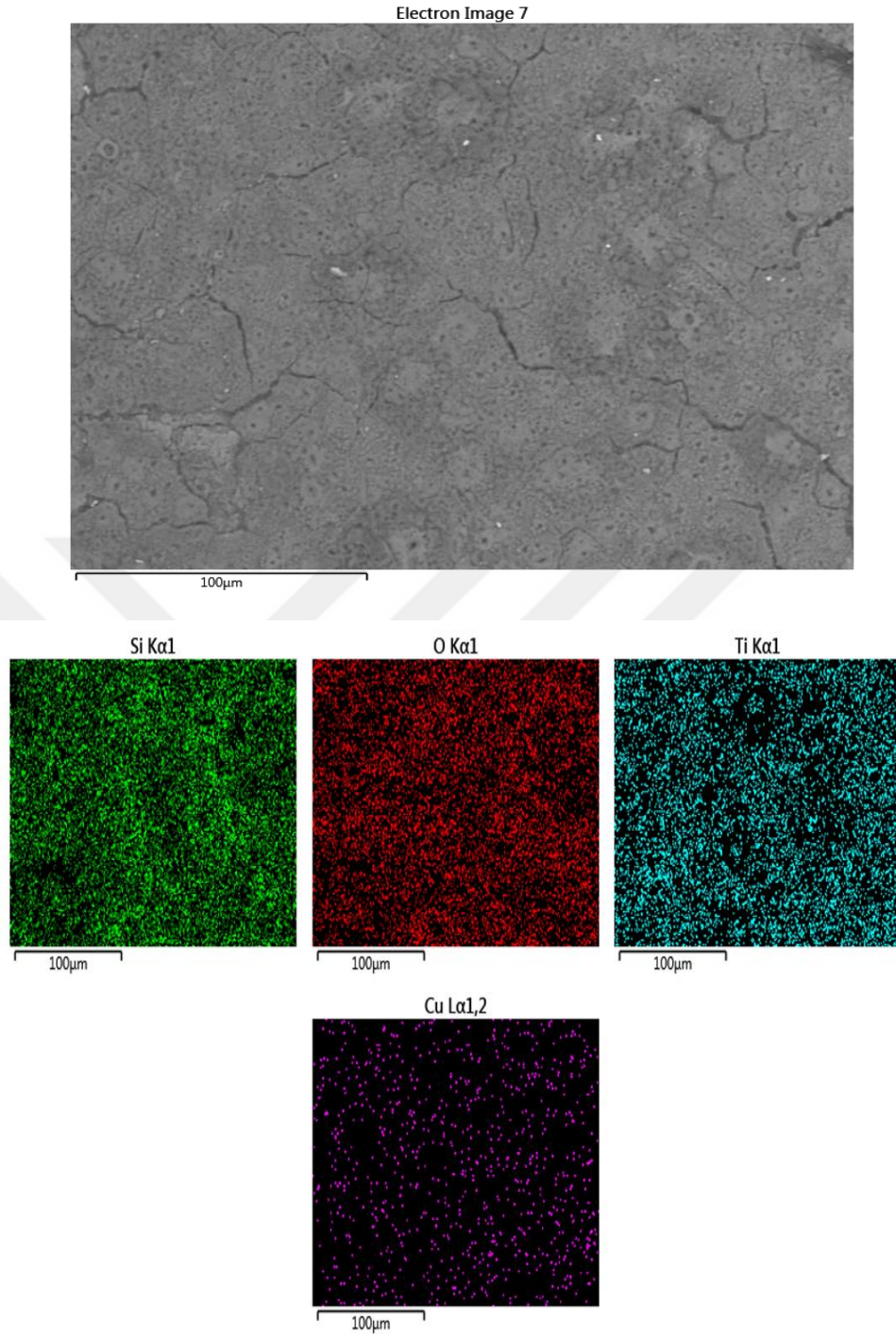
elementleri yüzey boyunca homojen dağılmıştır. Yüzeydeki titanyum, altlık metal malzemeden ve yüzeydeki oksit kaplamadan gelmiştir. Oksijen, titanyum kaplama yüzeyindeki oksit yapıdan ve silisyum ise sodyum silikat bazlı çözelti içerisindeki silikat iyonlarının reaksiyona katılmasından dolayı gelmektedir. Cu, termal buharlaştırma yönteminde kullanılan bakır yapıdan kaynaklı oluşmuştur. Burada Cu 1nm'lik kaplamada bakır oranının görülmemesinin nedeni EDS cihazının tarama sınırının altında bir değerde olmasından dolayı cihazın göremediği düşünülmektedir. Bakteri testlerinde kaplanmamış yüzeye kıyasla 1nm'lik yüzeyde bakteri oluşumunun daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 5.9: Cu 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



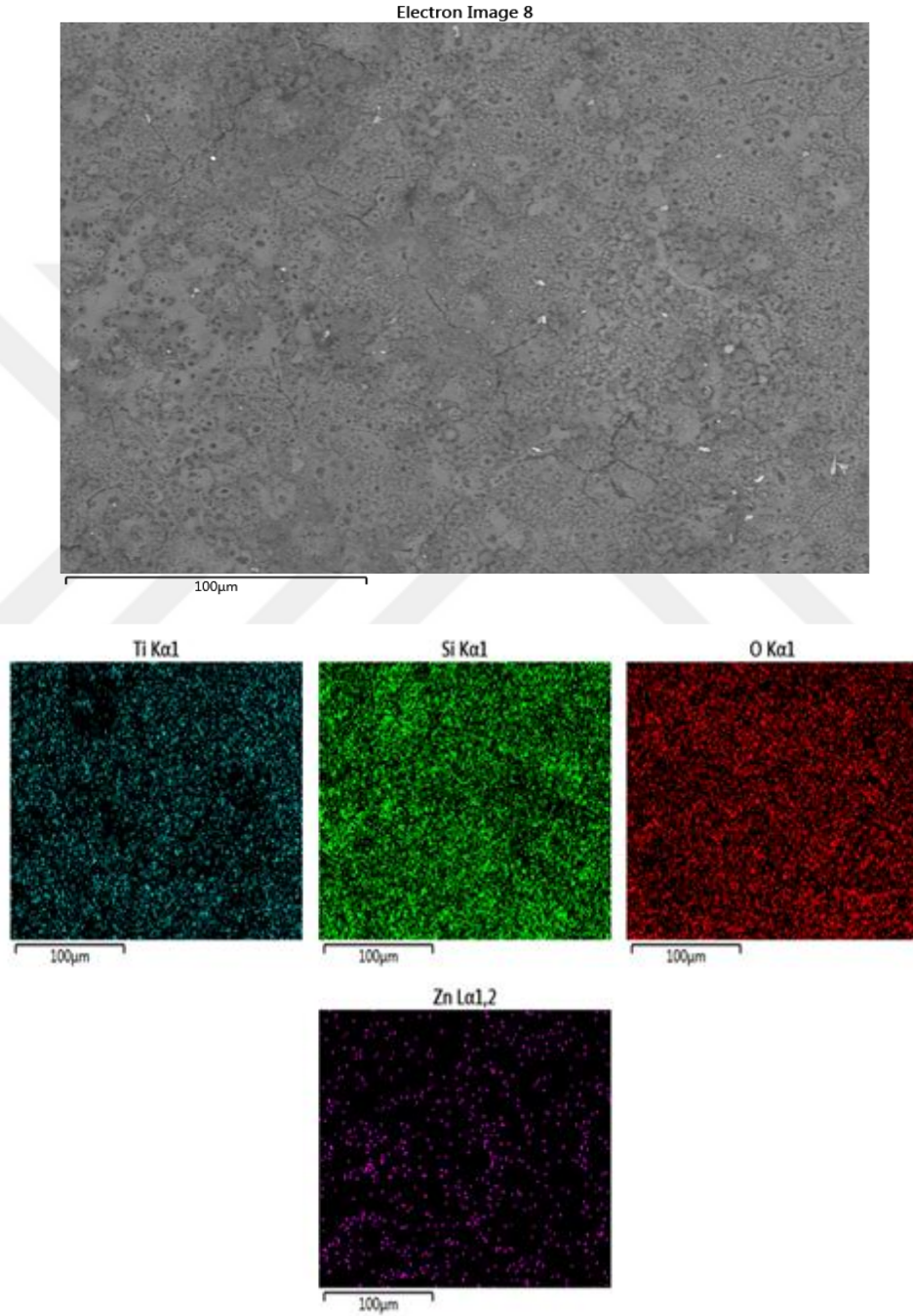
Şekil 5.10: Cu 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



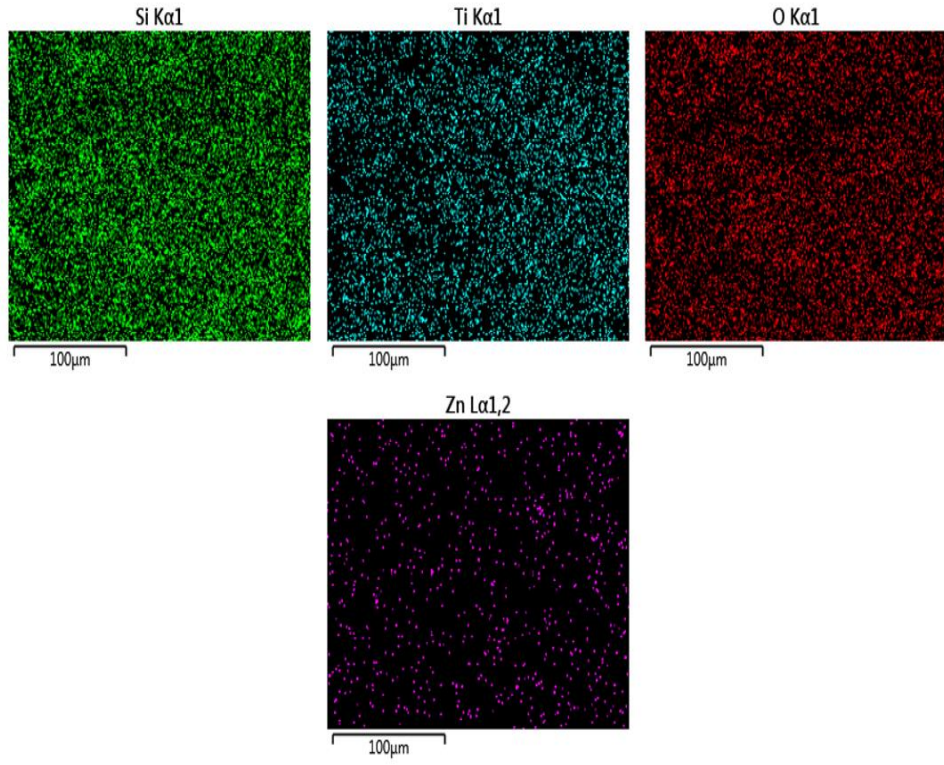
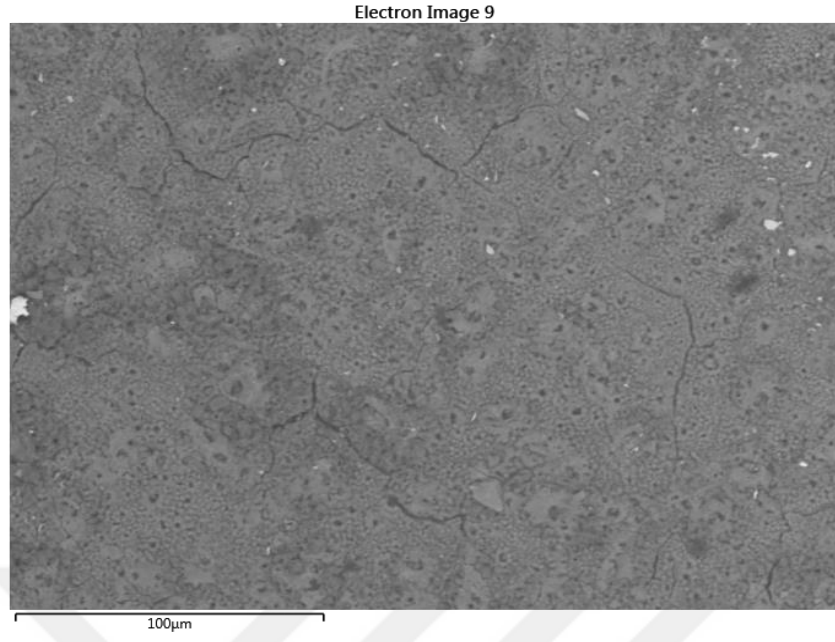
Şekil 5.11: Cu 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü

MAO yüzeyine 1nm, 3nm ve 5nm’lik çinko kaplamaların EDS-tarama sonuçları sırasıyla Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’te verilmiştir. Burada Ti, O, Si ve Zn

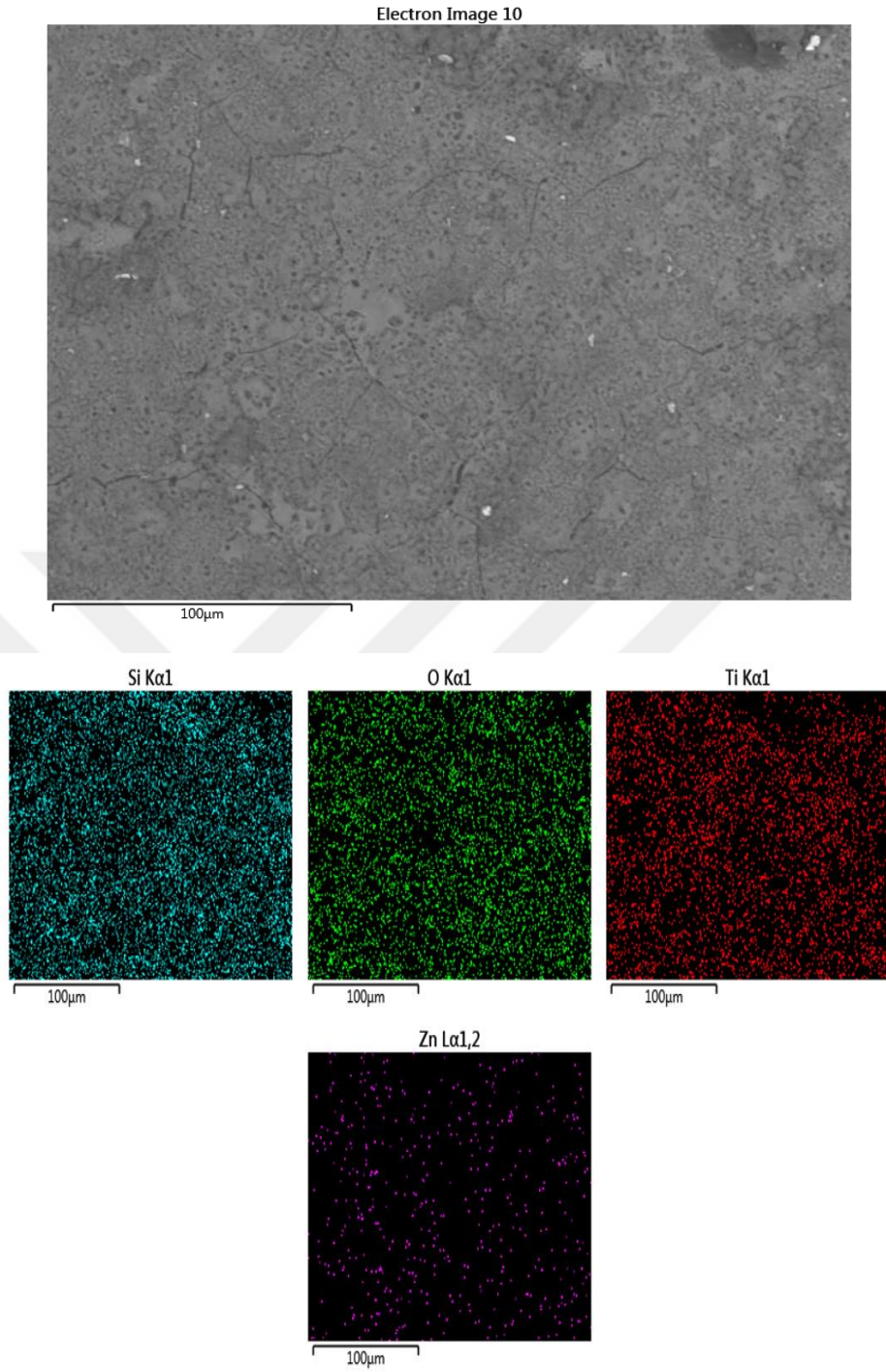
elementleri yüzey boyunca homojen dağılmıştır. Yüzeydeki titanyum, altlık metal malzemeden ve yüzeydeki oksit kaplamadan gelmiştir. Oksijen, titanyum kaplama yüzeyindeki oksit yapıdan ve silisyum ise sodyum silikat bazlı çözelti içerisindeki silikat iyonlarının reaksiyona katılmasından dolayı gelmektedir. Zn, termal buharlaştırma yönteminde kullanılan çinko yapıdan kaynaklı oluşmuştur.



Şekil 5.12: Zn 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



Şekil 5.13: Zn 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



Şekil 5.14: Zn 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü

Genel Atomik Yüzdeler

Tablo 5.1’de MAO kaplamanın EDS alan sonuçları verilmiştir. Tıpkı EDS-tarama sonuçlarında görüldüğü gibi Ti, O ve Si elementlerine ait atomik yüzde miktarları tabloda gösterilmiştir.

Tablo 5.1: MAO Kaplamanın Atomik Yüzdeleri

MAO		
ELEMENT	WT %	ATOM %
O	55.84	74.17
Si	19.95	15.09
Ti	24.21	10.74

MAO üzerinde PVD ile kaplanmış farklı kalınlıklardaki kaplamalara ait EDS-alan sonuçları Tablo 5.2’de verilmiştir. Artan Ag kaplama kalınlığı ile Ag miktarının arttığı tabloda açıkça görülmüştür. Tabloda görüldüğü üzere; yüzeylerdeki Ag miktarları sitotoksik limitin altındadır.

Tablo 5.2: Farklı Kalınlıklarda Ag Kaplamaların Atomik Yüzdeleri

AG 1NM			AG 3NM			AG 5NM		
ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %
O	55.70	74.05	O	55.08	73.61	O	54.30	73.11
Si	20.24	15.33	Si	20.71	15.76	Si	20.86	16.00
Ti	23.81	10.57	Ti	23.49	10.48	Ti	23.70	10.66
Ag	0.26	0.05	Ag	0.71	0.14	Ag	1.14	0.23

MAO üzerinde PVD ile kaplanmış farklı kalınlıklardaki EDS-alan sonuçları Tablo 5.3’te verilmiştir. Artan Cu kaplama kalınlığı ile Cu miktarının arttığı tabloda açıkça görülmüştür. Tabloda görüldüğü üzere; yüzeylerdeki Cu miktarları sitotoksik limitin altındadır.

Tablo 5.3: Farklı Kalınlıklarda Cu Kaplamanın Atomik Yüzdeleri

CU 1NM			CU 3NM			CU 5NM		
ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %
O	55.69	73.88	O	55.26	73.56	O	54.24	73.13
Si	20.73	15.67	Si	21.07	15.98	Si	20.47	15.72
Ti	23.58	10.45	Ti	23.11	10.27	Ti	23.15	10.42
Cu	-	0.05	Cu	0.56	0.19	Cu	2.15	0.73

MAO üzerinde PVD ile kaplanmış farklı kalınlıklardaki EDS-alan sonuçları Tablo 5.4'te verilmiştir. Artan Zn kaplama kalınlığı ile Zn miktarının arttığı tabloda açıkça görülmüştür. Tabloda görüldüğü üzere; yüzeylerdeki Zn miktarları sitotoksik limitin altındadır.

Tablo 5.4: Farklı Kalınlıklarda Zn Kaplamanın Atomik Yüzdeleri

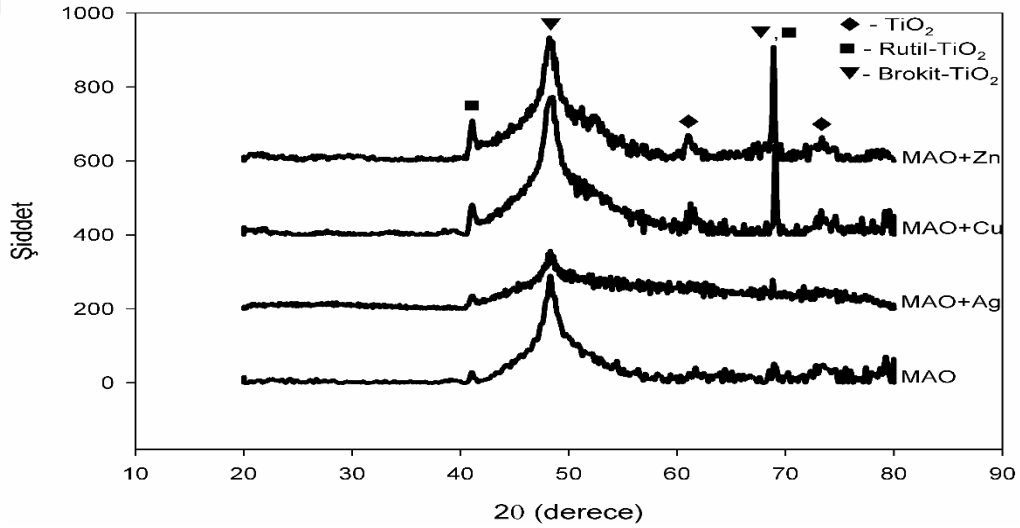
ZN 1NM			ZN 3NM			ZN 5NM		
ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %
O	57.01	74.74	O	56.41	74.58	O	54.36	72.94
Si	21.05	15.71	Si	20.33	15.31	Si	21.44	16.39
Ti	21.45	9.39	Ti	21.94	9.69	Ti	22.73	10.18
Zn	0.49	0.16	Zn	1.31	0.42	Zn	1.47	0.48

5.3. XRD Analizi

MAO ve MAO yüzeyine kaplanmış 5nm'lik Ag, Cu ve Zn kaplamalara ait kristal faz yapılarını gösteren XRD çizimleri Şekil 5.15'te verilmiştir. XRD eğrilerinden görüleceği üzere; MAO kaplama yüzeyinde titanyum oksit yapısının polimorfları olan TiO_2 , brokit- TiO_2 ve rutil- TiO_2 fazları tespit edilmiştir. Ayrıca, MAO yüzeyine PVD-termal buharlaştırma yöntemiyle 5nm'lik Ag, Cu ve Zn kaplı yüzeylerde de tıpkı MAO yüzeyinde olduğu gibi, TiO_2 , brokit- TiO_2 ve rutil- TiO_2 faz yapıları gözlemlenmiştir. Dört farklı yüzeyde de titanyum oksit'e ait farklı polimorf TiO_2 , brokit- TiO_2 ve rutil- TiO_2 fazları tespit edilmiştir. PVD yöntemiyle MAO yüzeylerine kaplanan antibakteriyel özellikte Ag, Cu ve Zn elementleri EDX ile tespit edilmesine rağmen, XRD ile kristalin olarak gözlenememiştir. Bu durum XRD nüfuz derinliğinin mevcut nanotabakalara kıyasla daha derin olmasından ve mevcut yüzeydeki yapıların atomik değerlerinin sitotoksik değerleri aşmamak amacıyla düşük tutulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, EDX sonuçlarında Si yapısı tespit edilmesine rağmen,

XRD sonuçlarında Si ve bileşiği türde kristal bir yapıya rastlanamamıştır. Böylece, Si yapısının yüzeyde amorf yapıda bulunduğu ifade edilebilir.

Na_2SiO_3 bileşiği Na^+ ve SiO_3^{2-} 'ye iyonize olurken, diğer KOH bileşiği alkali elektrolitte K^+ ve OH^- 'ya iyonize olur. MAO prosesi başladıktan sonra, titanyum çözünerek pozitif yüklü Ti^{4+} 'ye iyonize olur. Eş zamanlı olarak proses boyunca oksijen gazı açığa çıkar. Oksijen bir gaz olarak evrimleşir ya da çözelti içinde atom olarak çözünerek O^{2-} iyonuna dönüşür. Anodik oksidasyon reaksiyonları, MAO aracılığıyla cp-Ti üzerinde meydana gelir. Sonuç olarak, Ti^{4+} ve O^{2-} gibi zıt yüklerin elektrostatik etkileşimleri nedeniyle cp-Ti yüzeylerinde oluşan TiO_2 tabakası oluşmaktadır [79,80].



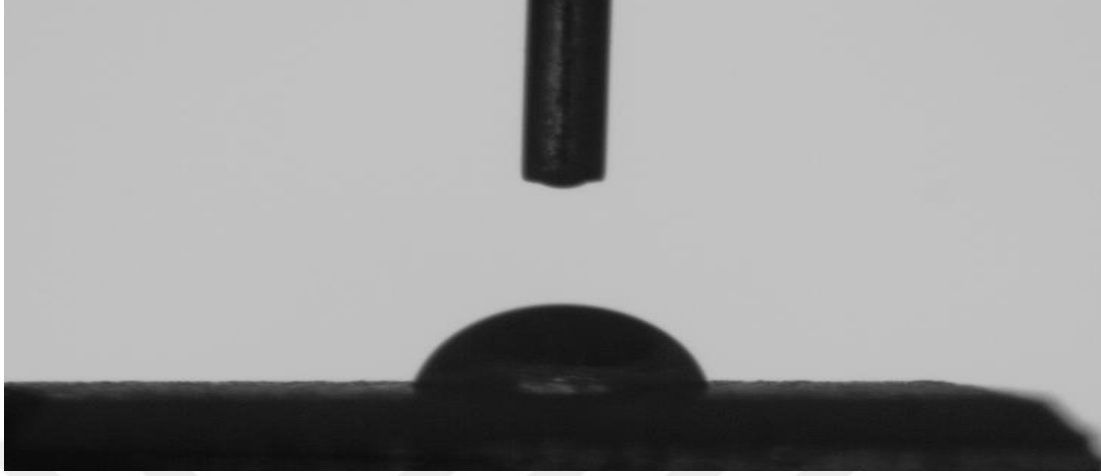
Şekil 5.15: MAO ve 5nm'lik Ag, Cu ve Zn Kaplı Yüzeylerin XRD Faz Yapısı

5.4. Temas Açısı Ölçüm Analizi

MAO

MAO yüzeyine saf su damlatılarak 1 dakika bekleme sonucunda temas açısı ölçüm görüntüsü Şekil 5.15'te verilmiştir. MAO kaplama için ortalama temas açısı $81,7^\circ$ olarak ölçülmüştür. 90° 'nin altında temas açısı değerine sahip yüzeyler hidrofilik özellik gösterirken 90° 'nin üstünde temas açısı değerine sahip yüzeyler hidrofobik özellik gösterirler. Bu nedenle MAO yüzeyi hidrofilik özellik göstermiştir. MAO yüzeyi, yapısında TiO_2 de bulunan hidroksil yapılardan dolayı polar bir yapıya sahiptir.

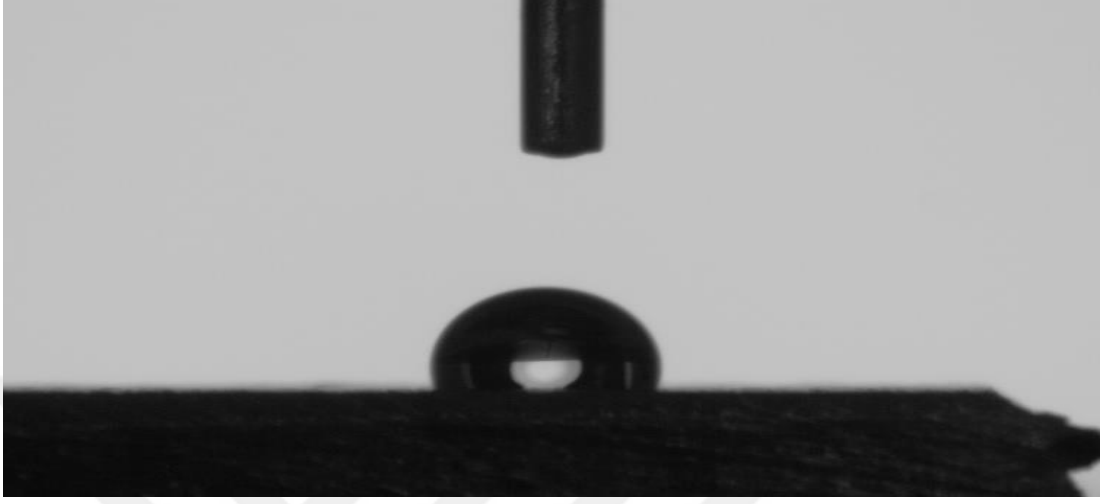
Aynı zamanda yüzeydeki gözeneklerde yüzeyin sıvıyı emmesine katkı sağlamaktadır. Bu nedenlerle MAO yüzeyi hidrofilik özellik göstermektedir.



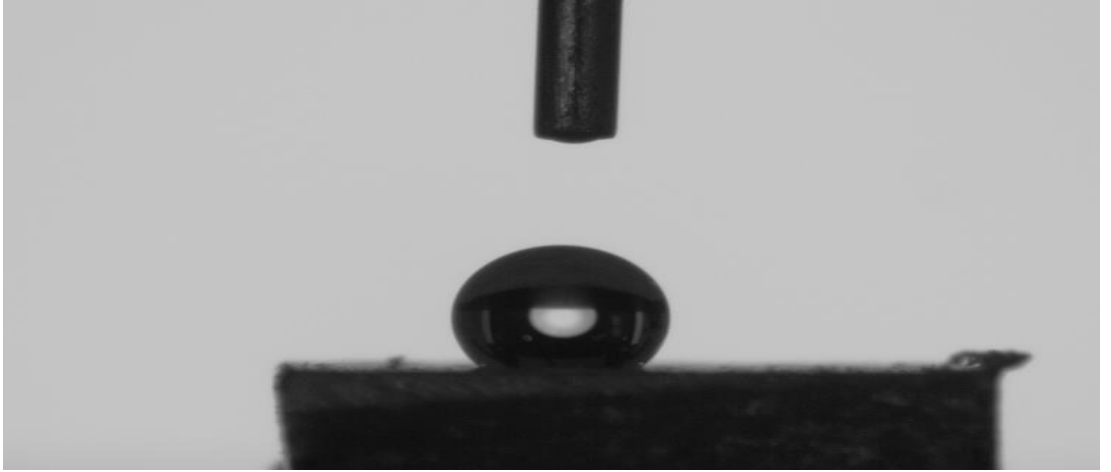
Şekil 5.16: MAO Yüzeyi Temas Açısı Ölçümü

Farklı kalınlardaki MAO ve PVD kaplamaların ortalama temas açısı ölçüm değerleri Tablo 5.5'te gösterilmiştir. Ayrıca, PVD ile kaplanmış 5nm'lik Ag, Cu ve Zn kaplamaların temas açısı görüntüleri sırasıyla Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de gösterilmiştir. MAO yüzeyine kıyasla PVD yüzeyleri 90'nin üzerinde ortalama temas açısı değerleri göstererek; hidrofobik karakter sergilemişlerdir. MAO yüzeyine kıyasla PVD kaplamalar sonrası yüzey morfolojisi değişmemesine rağmen, yüzey kimyasının değiştiği SEM ve EDS sonuçlarından görülmüştür. Yüzeyin hidrofilik/hidrofobik özellikler yüzeyin morfolojisi, pürüzlülüğü ve kimyası gibi bazı parametrelere bağlıdır. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere, MAO yüzeyine kıyasla PVD kaplı yüzeylerde morfoloji değişmemesine rağmen, yüzey kimyasına değişmesine bağlı olarak, yüzeyin ıslatılabilirlik özellikleri değişmiştir. Burada benzer morfolojilere rağmen yüzey kimyası baskın bir rol oynamıştır. Yüzeydeki antibakteriyel tabakalar yüzeyin hidroksil gruplarının baskınlığını azaltarak yüzeyi polar bir yapıdan non polar bir yapıya dönüştürmüştür. Bu nedenle PVD kaplamalar sonrası yüzey morfolojisi değişmemesine rağmen, yüzeyin kimyası değiştiği için gözeneklerde hidrofobik yapı sergilemiştir. Yüzeylerin ortalama temas açısı ölçüm değerleri genellikle nanotabakaların kalınlığının artmasına bağlı olarak, yüzeylerin polar özellikleri daha da azaldığı için artmaktadır. Bu da aynı zamanda, antibakteriyel elementlerin miktarlarının artması ile bakteri yapışma ve çoğalmasını da azaltmaktadır.

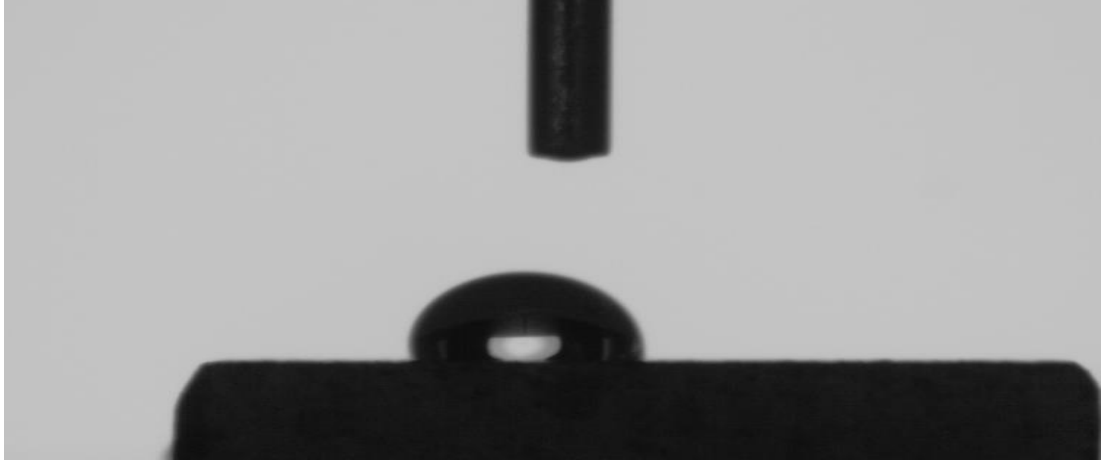
Bölüm 5.6’da görüleceği üzere, bu sonuç; bakteri test sonuçları tarafından da desteklenmektedir.



Şekil 5.17: Ag 5nm Temas Açısı Ölçümü



Şekil 5.18: Cu 5nm Temas Açısı Ölçümü



Şekil 5.19: Zn 5nm Temas Açısı Ölçümü

Tablo 5.5: Farklı Kalınlıklardaki Kaplamaların Temas Açısı Ölçümü

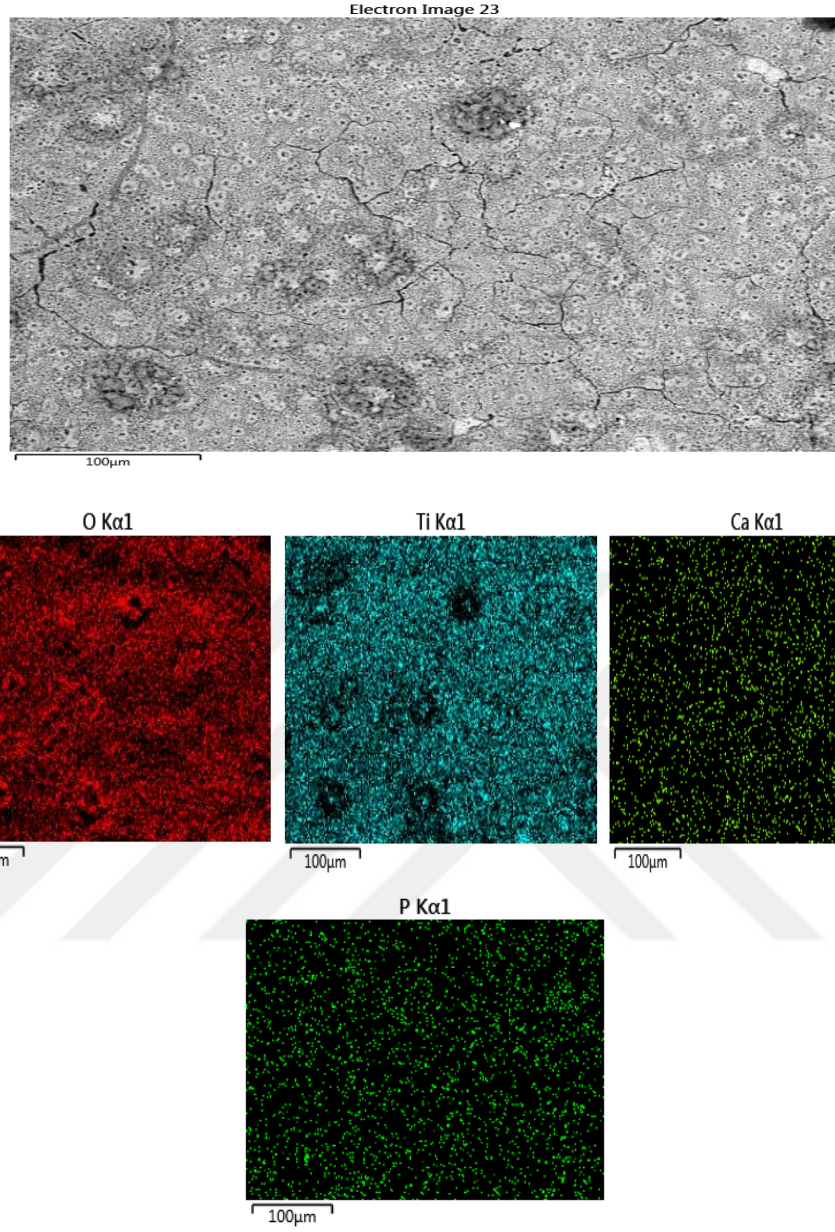
	Ortalama Temas Açısı
MAO	81,7
Ag-1nm	91,7
Ag-3nm	91,8
Ag-5nm	106,3
Cu-1nm	131,2
Cu-3nm	133,4
Cu-5nm	135,5
Zn-1nm	103,6
Zn-3nm	114,5
Zn-5nm	99,6

5.5. Biyoaktivite Testi

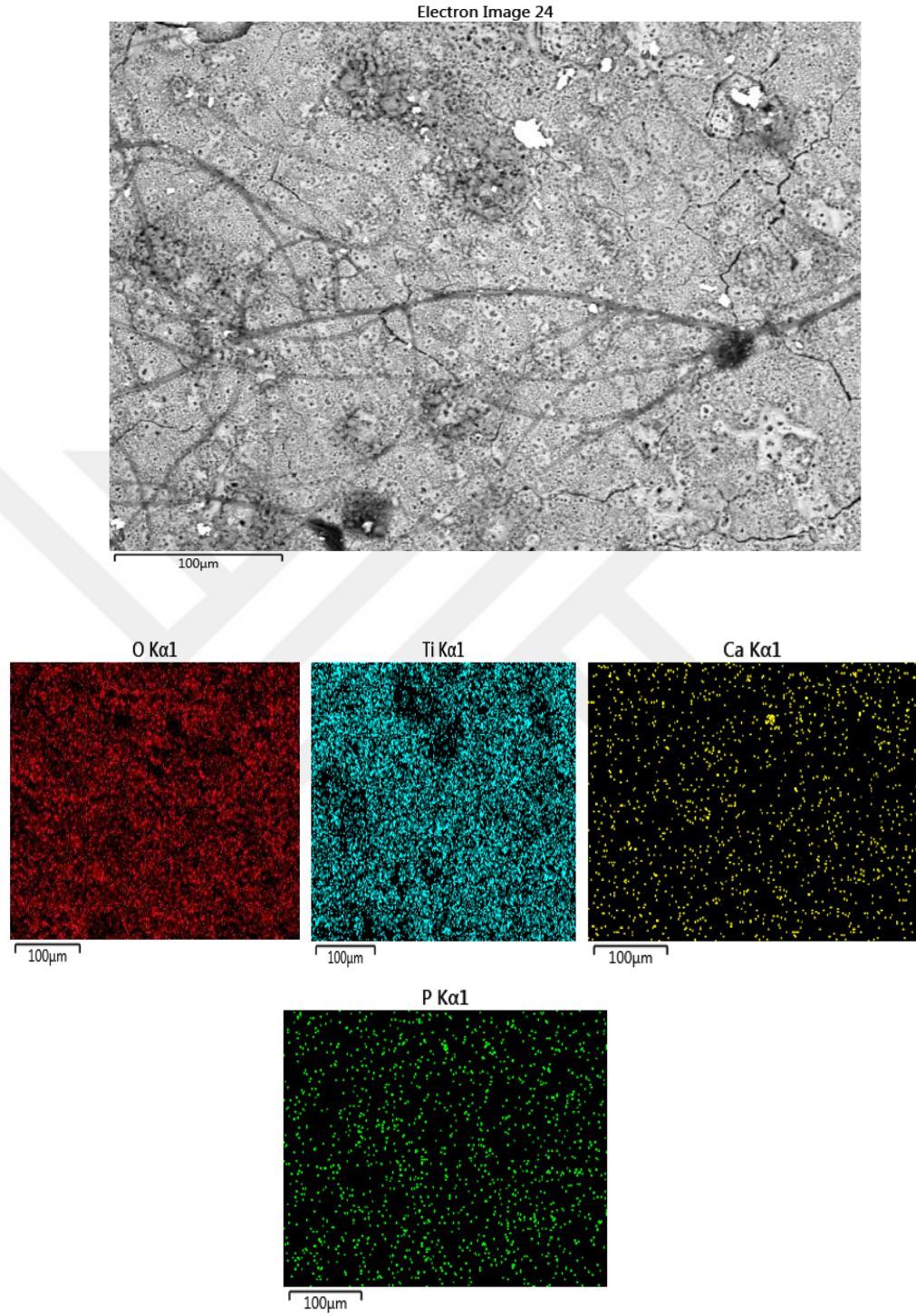
Saf Titanyum MAO

MAO, 1nm Ag, 3nm Ag, 5nm Ag, 1nm Cu, 3nm Cu, 5nm Cu, 1nm Zn, 3nm Zn ve 5nm Zn'nin SBF'ye daldırma sonrası yüzey görüntüleri ve elementel dağılımları sırasıyla; Şekil 5.19, Şekil 5.20, Şekil 5.21, Şekil 5.22, Şekil 5.23, Şekil 5.24, Şekil 5.25, Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de verilmiştir. MAO, Ag, Cu ve Zn kaplamaların SBF sonrası EDX alan sonuçları sırasıyla Tablo 5.6, Tablo 5.7, Tablo 5.8 ve Tablo 5.9'da verilmiştir.

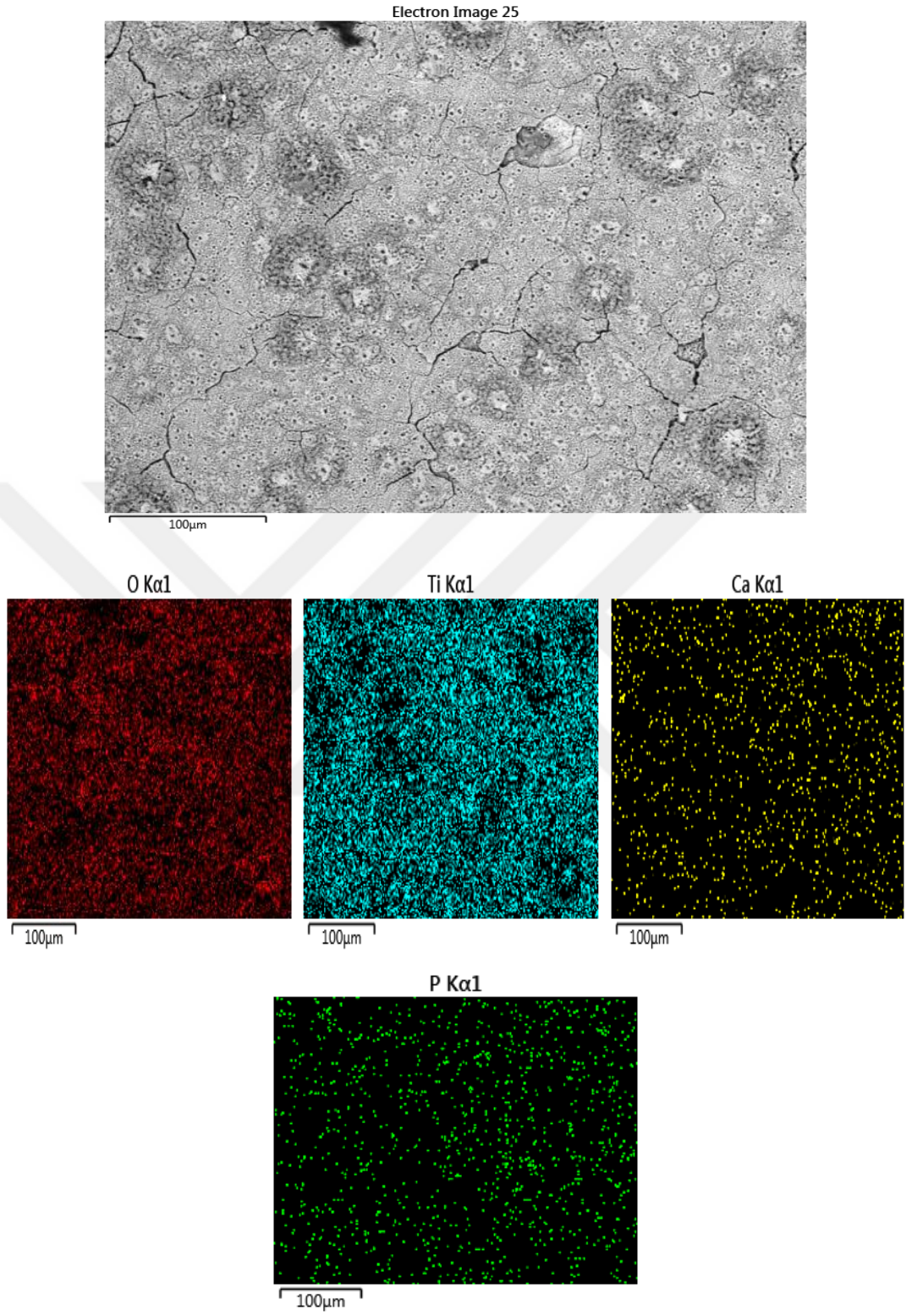
SBF işlemi sonrası yüzeyde çok önemli bir değişiklik olmadığı ve gözeneklerin kapanmadığı görülmüştür. Fakat EDX sonuçlarında Ti ve O'nun yanı sıra Ca ve P elementleri de çok az da olsa görülmüştür. Tüm elementler yüzey boyunca homojen olarak dağılmıştır. Eser miktarda yüzeye biriktirilen antibakteriyel elementel yapılar Ca ve P tarafından baskılandığı için EDS tarafından görülememiştir. Kalsiyum ve fosfor SBF çözelti içerisindeki iyonların daldırma testi boyunca yüzeylere difüz etmesi (birikmesi) ile meydana gelmiştir. SBF'deki pozitif yüklü Ca^{2+} iyonları, zıt yüklü iyonların elektrostatik etkileşimleri nedeniyle Ti-OH bazlı yüzeyler üzerinde hareket eder. Daha sonra, SBF'deki PO_4^{3-} ve OH^- iyonları her iki yüzeye de yayılır. Bu göçler ve reaksiyonlar SBF'ye daldırma işlemi yoluyla gerçekleştirilir. Sonunda, daldırma sonrası işlem sırasında yüzeylerde bir apatit tabakası oluşmaktadır [81]. 14 gün süre boyunca uygulanan SBF daldırmalarında Ca ve P tespit edilmiştir. Fakat yeterince yüksek oranlarda yüzeyde birikme sağlanamamıştır. Bu sonuçtan 14 günlük daldırma süresi için, her ne kadar eser miktarlarda Ca ve P gibi elementler yüzeyde birikmesine rağmen oluşum hızı yeterince yüksek değildir. Bu nedenle TiO_2 yapısı kemik benzeri apatit yapısının oluşumu açısından yeterince biyoaktiviteye sahip olamadığı sonucuna varılmıştır.



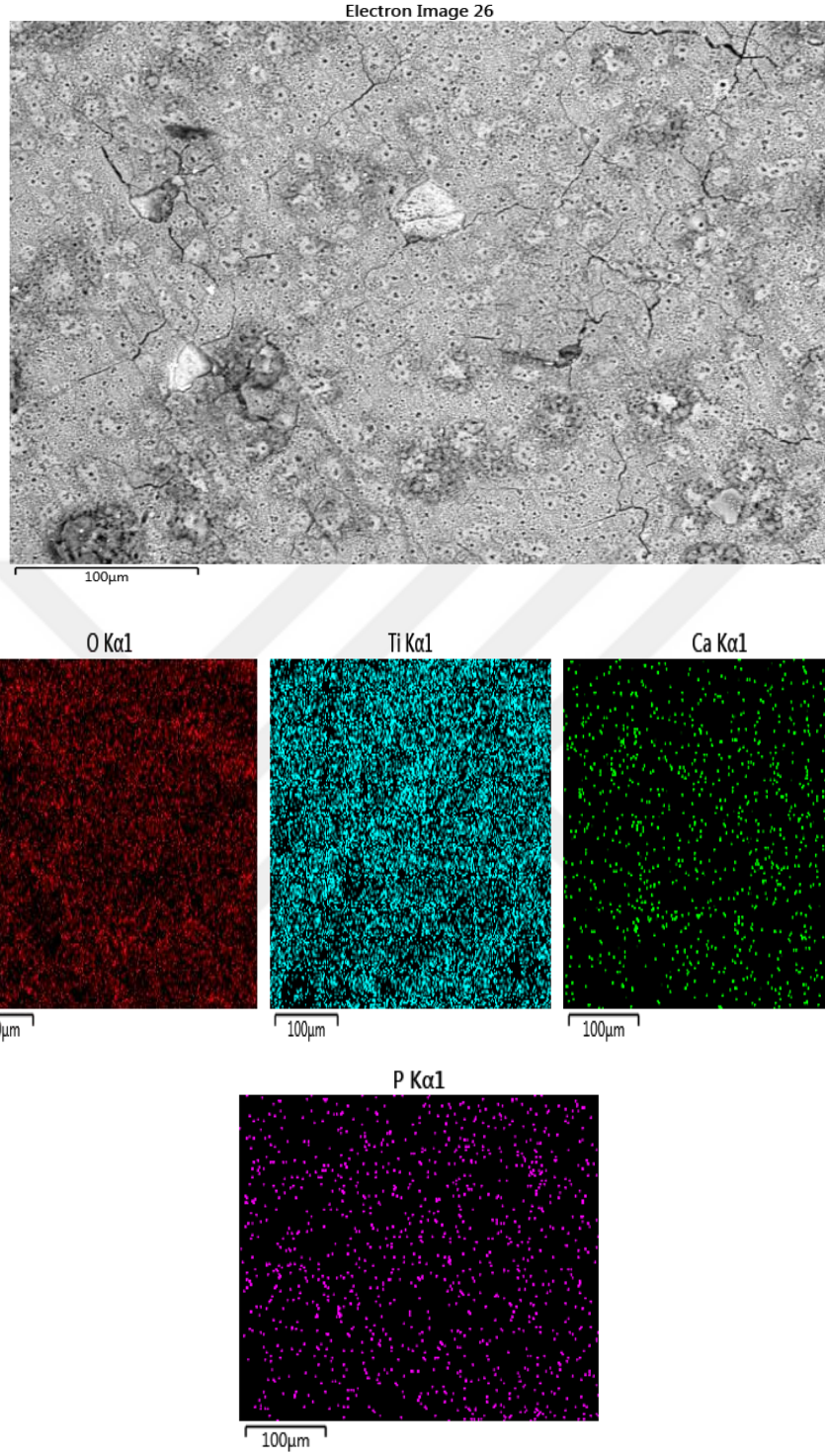
Şekil 5.20: SBF Sonrası MAO Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



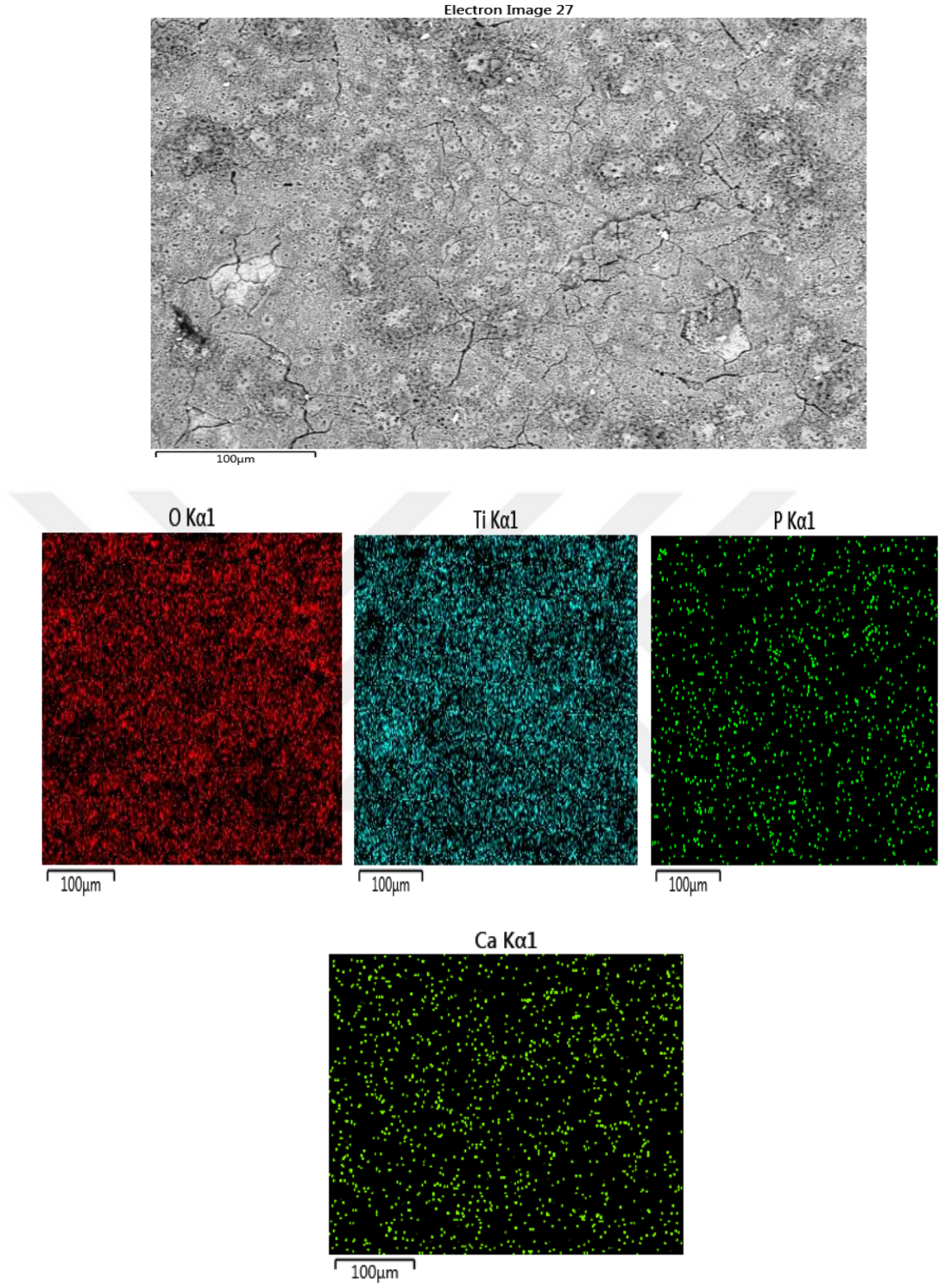
Şekil 5.21: Ag 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



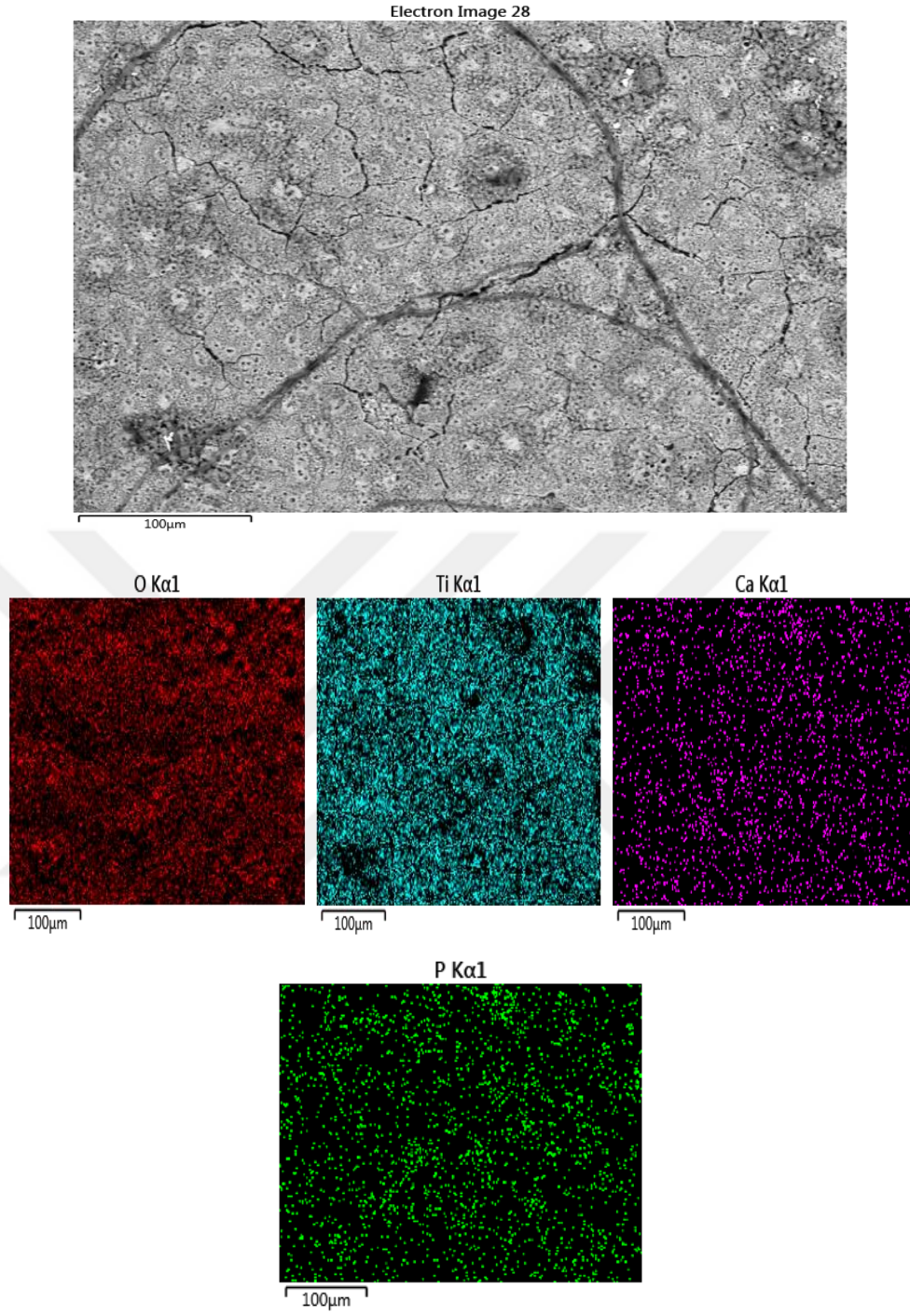
Şekil 5.22: Ag 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



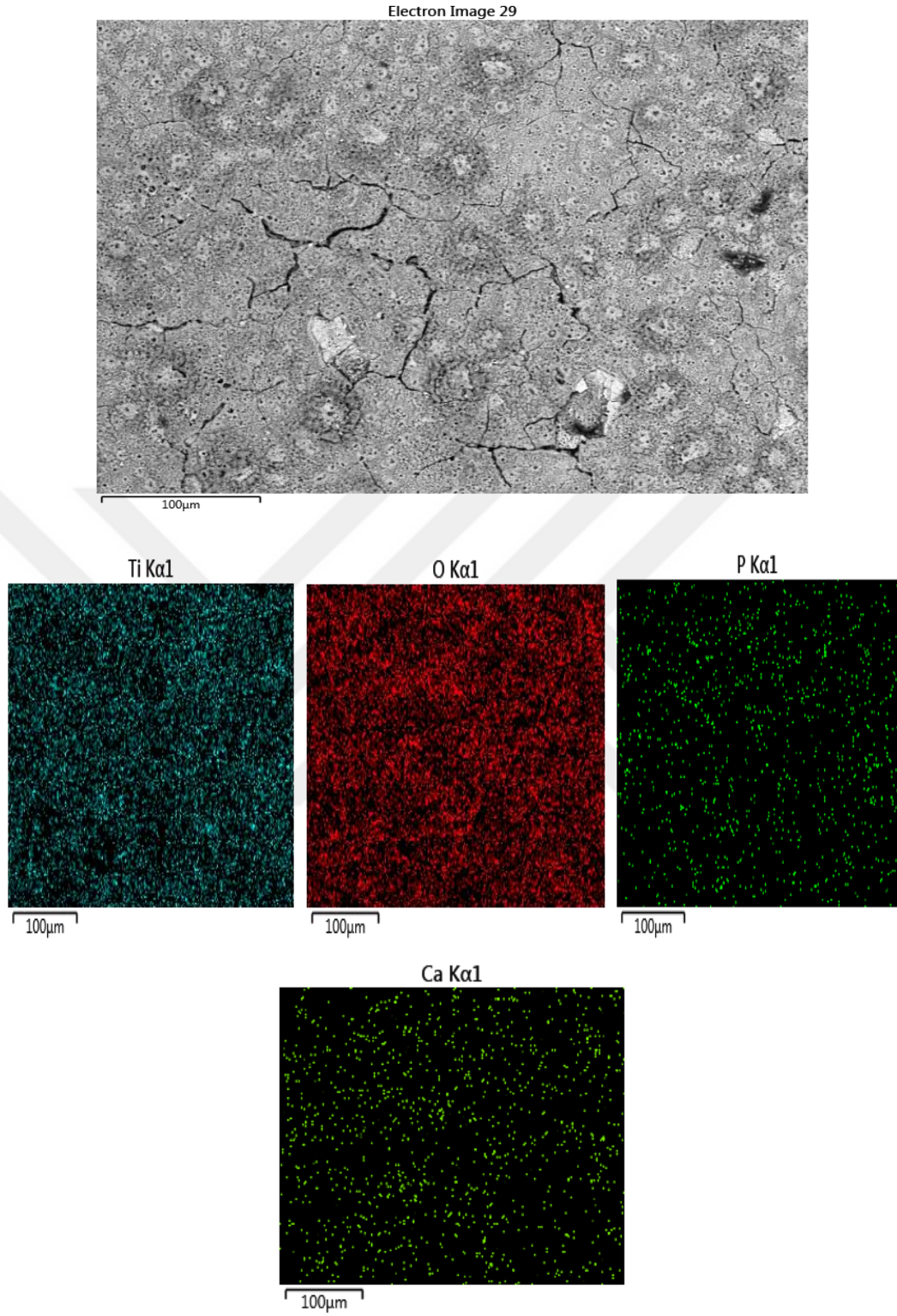
Şekil 5.23: Ag 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



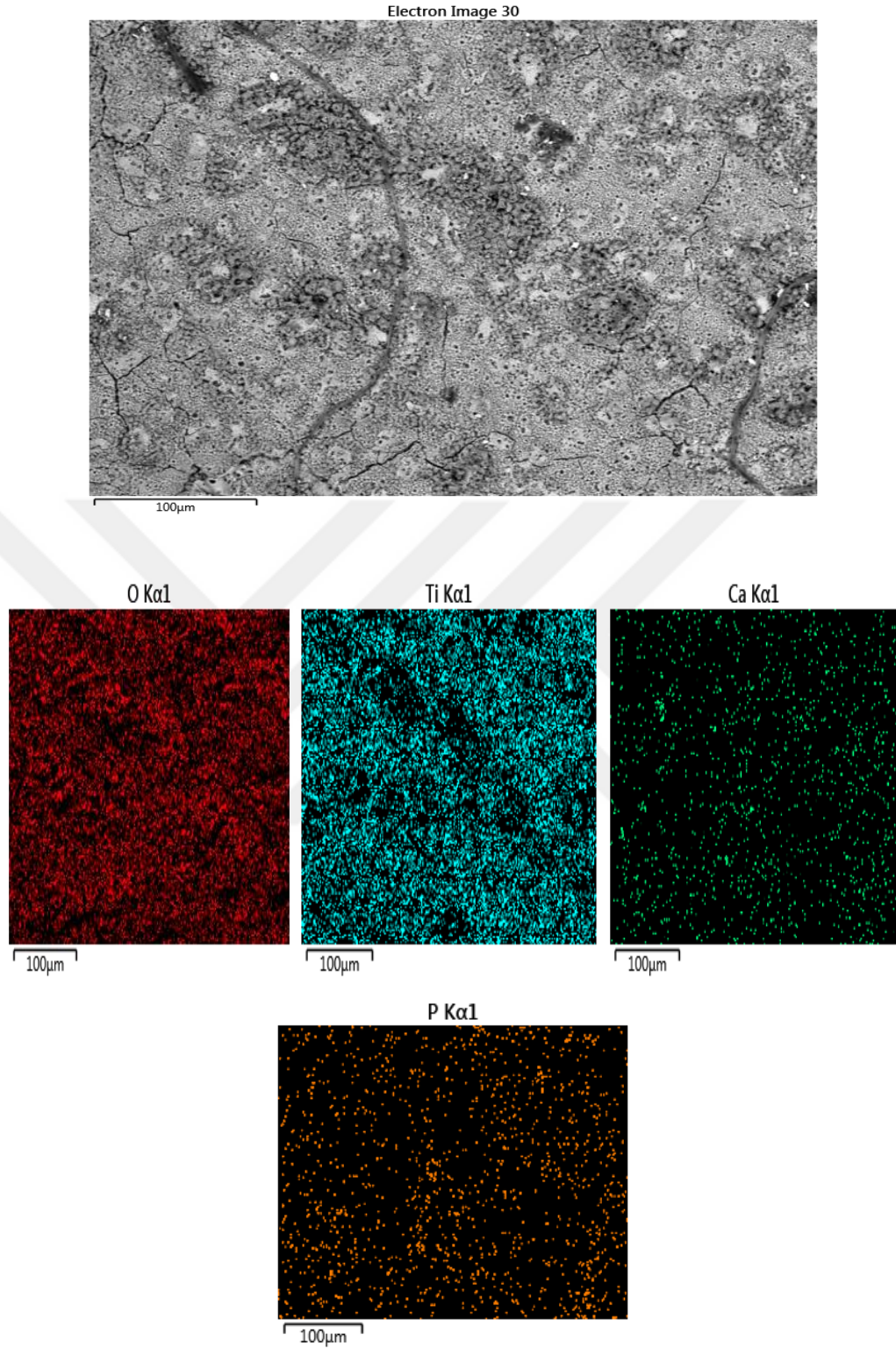
Şekil 5.24: Cu 1nm Yüzeyi Elektrom ve Atomik Dağılım Görüntüsü



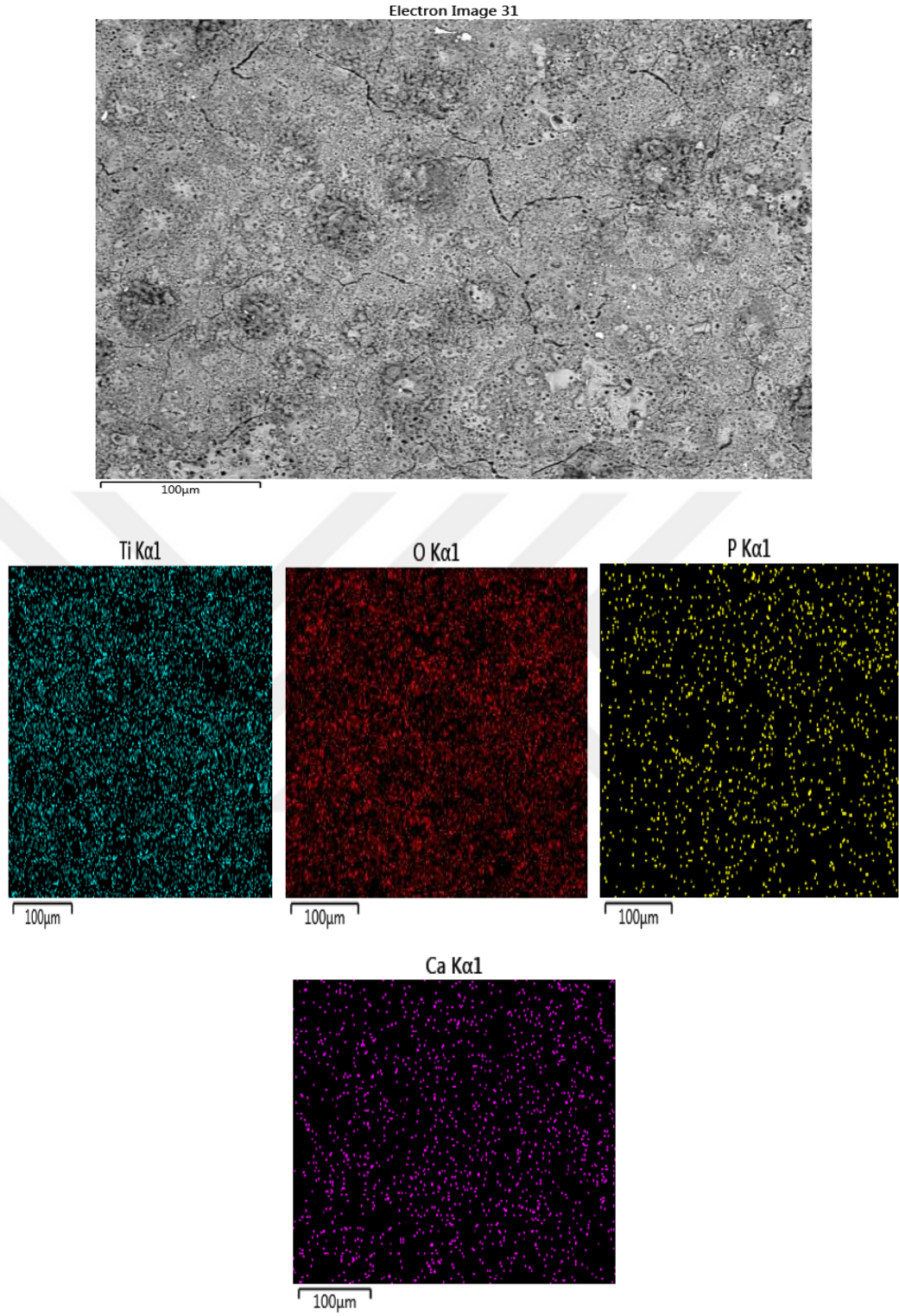
Şekil 5.25: Cu 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



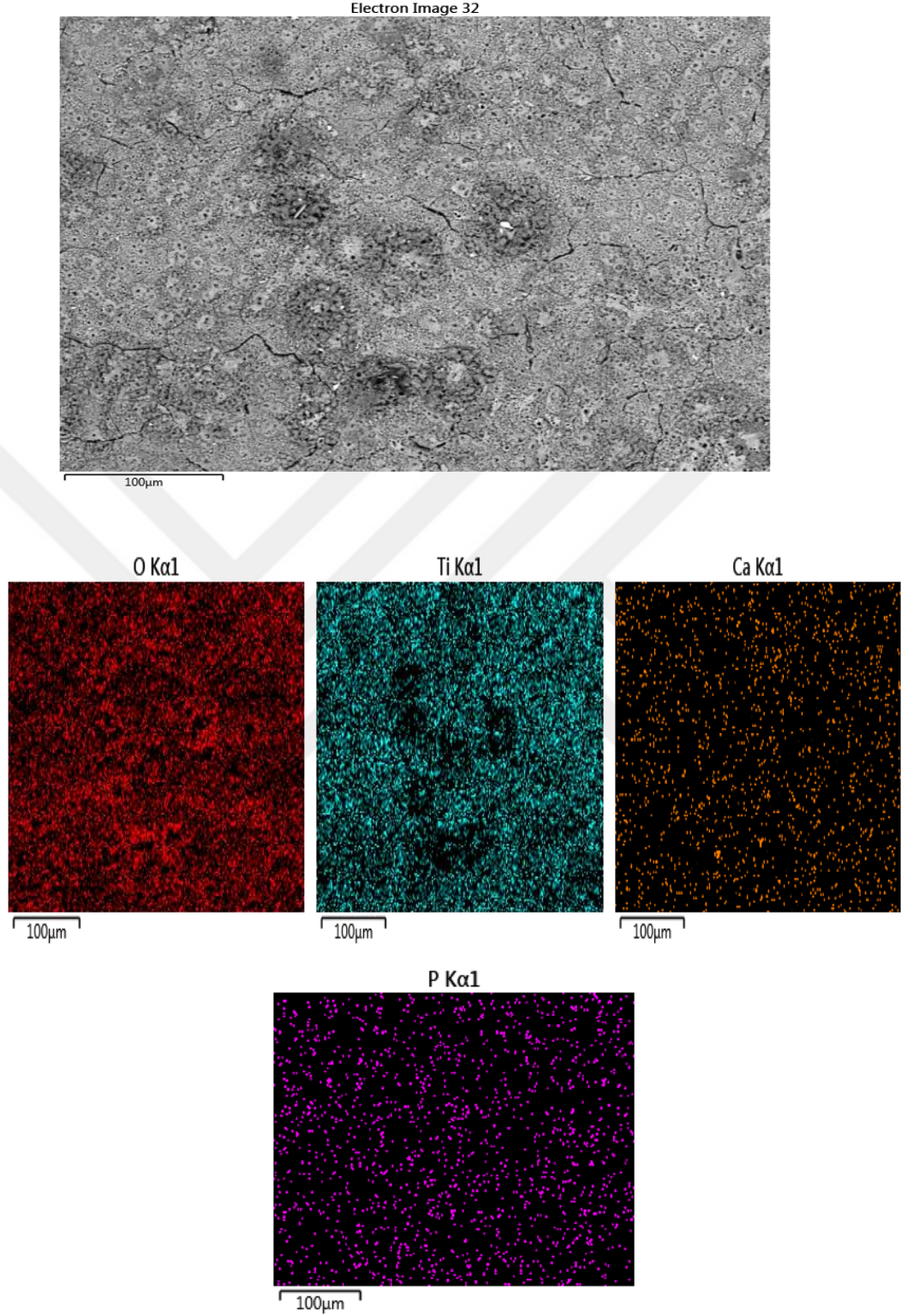
Şekil 5.26: Cu 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



Şekil 5.27: Zn 1nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



Şekil 5.28: Zn 3nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü



Şekil 5.29: Zn 5nm Yüzeyi Elektron ve Atomik Dağılım Görüntüsü

EDX dağılım görüntülerinde olduğu gibi, EDX alan sonuçlarında görülen Ca, P, Ti ve O gibi elementlere ait miktarlara bakıldığında, SBF'ye daldırma sonrasında MAO yüzeye kıyasla Ag-bazlı yüzeylerin üzerinde biriken Ca ve P yapıları neredeyse benzer miktardadır. Fakat Cu-bazlı yüzeyler MAO ve Ag-bazlı yüzeylere kıyasla daha yüksek oranda Ca ve P birikmesi gözlenmiştir. Zn-bazlı yüzeylerde ise en yüksek oranda Ca ve P birikmesi gözlenmiştir. Genel olarak sırasıyla Zn-bazlı yüzeyler Cu-bazlı yüzeylere kıyasla ve Cu-bazlı yüzeylerde Ag-bazlı ve MAO yüzeylere kıyasla daha yüksek oranda Ca ve P birikmesi göstermiştir. Bu sonuçlara göre Zn-bazlı yüzeyler daha iyi tahmini biyoaktivite sonuçları göstermektedir. Fakat sonuçlardan görüleceği üzere, 3nm üzerinde antibakteriyel özellik daha da artmasına rağmen, Ca ve P birikmesi azalmaktadır. Sitotoksik limitler göz önüne alındığında; biyoaktivite açısından ideal kalınlık 3nm olarak önerilmektedir.

Tablo 5.6: MAO Atomik Yüzdeleri

MAO		
ELEMENT	WT %	ATOM %
O	67.06	85.77
Ti	31.94	13.64
P	0.51	0.34
Ca	0.49	0.25

Tablo 5.7: Ag Kaplamaların Atomik Yüzdeleri

AG 1NM			AG 3NM			AG 5NM		
ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %
O	67.37	85.90	O	65.73	85.04	O	65.73	85.03
Ti	31.41	13.38	Ti	33.35	14.41	Ti	33.26	14.37
P	0.64	0.42	P	0.49	0.33	P	0.51	0.34
Ca	0.58	0.29	Ca	0.43	0.22	Ca	0.50	0.26

Tablo 5.8: Cu Kaplamaların Atomik Yüzdeleri

CU 1NM			CU 3NM			CU 5NM		
ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %
O	67.55	85.99	O	68.39	86.35	O	67.02	85.68
Ti	31.04	13.20	Ti	29.54	12.46	Ti	31.46	13.44
P	0.61	0.40	P	0.98	0.64	P	0.72	0.48
Ca	0.80	0.41	Ca	1.09	0.55	Ca	0.80	0.41

Tablo 5.9: Zn Kaplamaların Atomik Yüzdeleri

ZN 1NM			ZN 3NM			ZN 5NM		
ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %	ELEMENT	WT %	ATOM %
O	69.82	87.14	O	68.04	86.00	O	68.46	86.40
Ti	28.32	11.81	Ti	28.65	12.09	Ti	29.61	12.48
P	0.89	0.57	P	1.59	1.04	P	1.00	0.65
Ca	0.98	0.49	Ca	1.72	0.87	Ca	0.93	0.47

5.6. Bakteri Testi

Ag, Cu ve Zn kaplı yüzeylerin antibakteriyel aktivitesi agar difüzyon testi ile incelenmiş sonuçları Şekil 6.48 ve Şekil 6.49'da verilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış yüzeyler, test edilen bakterilere karşı farklı inhibisyon bölgeleri ve minimum inhibisyon bölgesi oluşturmuştur. *E.coli* ve *S. aureus*'a karşı kaplamasız yüzeyler sırasıyla 9.11 ± 0.11 mm ve 8.40 ± 0.16 olarak elde edilmiştir. Tüm kaplamalar arasında en yüksek antibakteriyel aktivite Ag kaplı yüzeylerde elde edilmiştir. 5 nm Ag kaplı yüzeyler, *E.coli* ve *S.aureus*'a karşı sırasıyla 20.34 ± 0.29 mm ve 18.46 ± 0.37 mm inhibisyon bölgesi vermiştir. Ag kaplı yüzeylerin antibakteriyel etkisi, Ag iyonlarının bakteri hücreesindeki fonksiyonel gruplarla etkileşimi ile yakından ilgilidir. Ag iyonları, bakteriyel makromoleküllerdeki fosfat, amino, tiyol veya karboksil grupları gibi elektron verici gruplara bağlanarak hücredeki birçok metabolik yolda inhibisyona neden olur ve böylece Ag, bakteri büyümesini inhibe eder [82]. Literatürde, Ag kaplı yüzeylerin antimikrobiyal etkinliği birçok çalışma ile kanıtlanmıştır. Ag bazlı biyoseramiklerin yüzeyine mikrobiyal yapışmanın kaplanmamış yüzeylere göre %35,8'e kadar azaldığını bildirmiştir [83]. %1, %3 ve

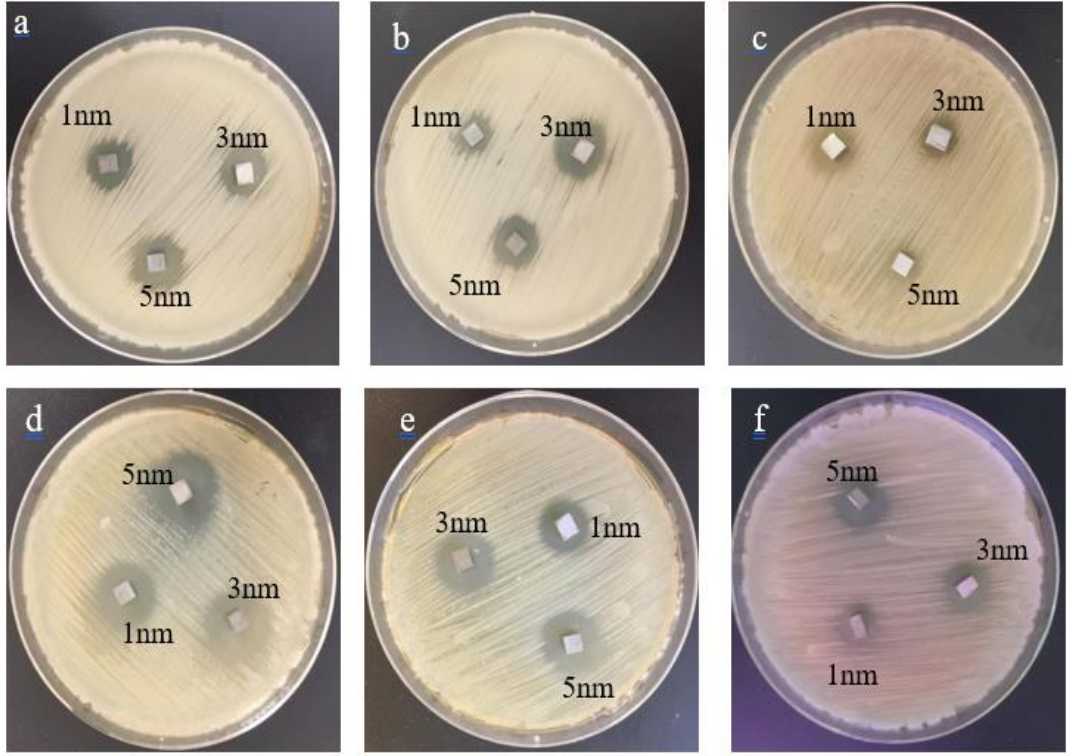
%6,5 Ag katkılı hidroksiapatit kaplamaların doza bağılı antimikrobiyal özellikler sergilediğini ve yüksek Ag konsantrasyonlarına sahip numunelerin *S.aureus*'un canlılığında önemli bir azalmaya neden olduğunu bildirmiştir [84].

Zn kaplı yüzeyler, kaplanmamış yüzeylerden daha yüksek antimikrobiyal özellikler gösterdi. Ancak Ag kaplı yüzeylere göre daha düşük bir önleyici etkiye sahip olduğu bulundu. Zn kaplama kalınlığı arttıkça antibakteriyel aktivitenin arttığı belirlendi. Zn kaplı yüzeyler arasında en yüksek inhibisyon bölgesi 5 nm Zn kaplı örneklerle elde edilmiş ve inhibisyon bölgeleri sırasıyla *E.coli* ve *S.aureus*'a karşı 19.56 ± 0.11 mm ve 17.24 ± 0.19 mm olarak bulunmuştur. Zn bazlı kaplamaların bakteriler üzerindeki önleyici etkisi, Zn iyonlarının antimikrobiyal aktivitesiyle açıklanabilir. Pozitif yüklü Zn iyonları ile negatif yüklü bakteri hücre duvarı arasındaki elektrostatik etkileşim, hidrofobiklik ve hücre zarının yapısında değişikliklere, zar taşıyıcı proteinlerde konformasyonel değişikliğe ve geçirgenliğin bozulmasına yol açabilir. Ayrıca bakterilerin Zn içeren yüzeylerle etkileşiminden kaynaklanan hücre zarı hasarı, sitoplazma sızıntısına neden olur ve bakteriyosidal bir etki meydana gelir [85,86]. Tüm bu etkilerin kümülatif bir sonucu olarak, Zn kaplı yüzeyler antibakteriyel özellikler sergiler. Benzer şekilde, Zn kaplı yüzeylerin *E.coli*'ye karşı antibakteriyel etkilerini araştırmış ve artan Zn kaplama kalınlığı ile antibakteriyel aktivitenin arttığını ve bu sonucun *E.coli* kolonizasyonundaki azalma ile ilişkili olduğunu bildirmiştir [87].

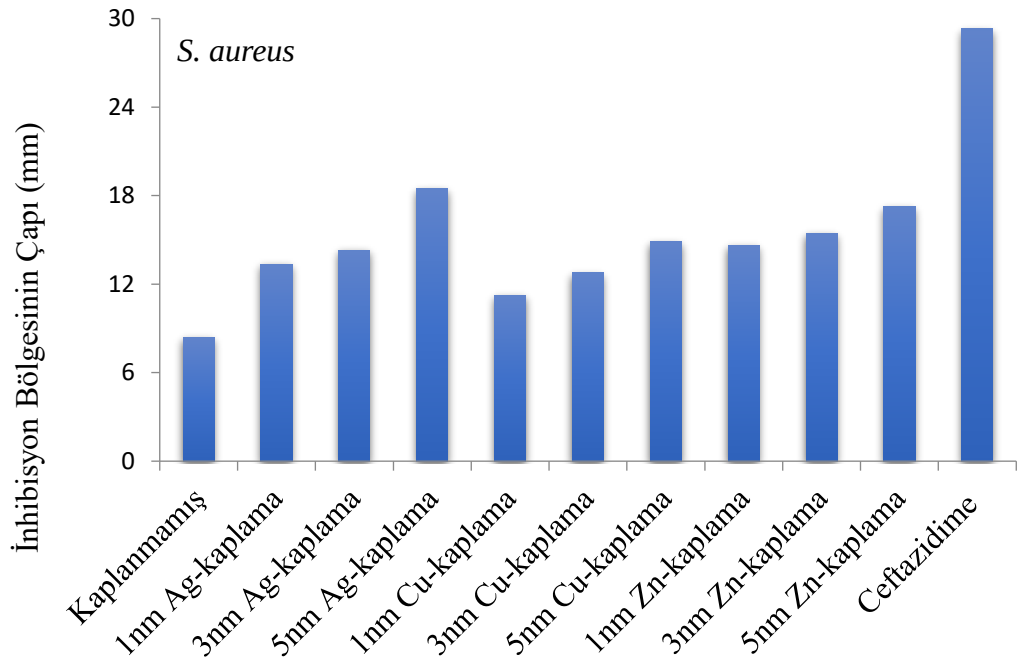
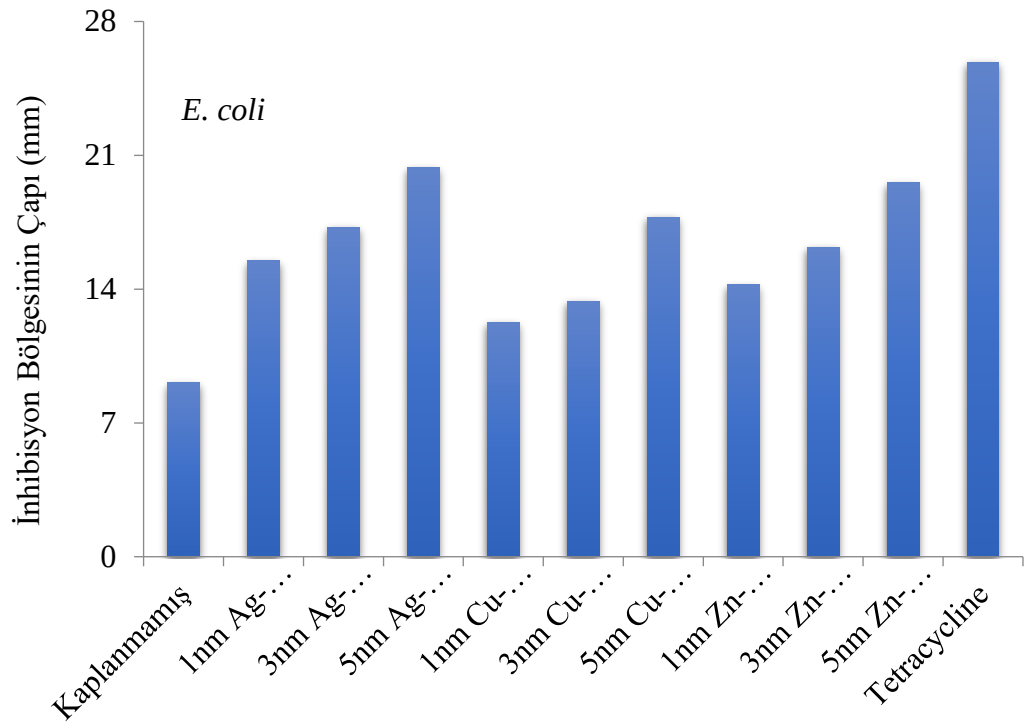
Test edilen tüm kaplamalar arasında en düşük antibakteriyel etki Cu kaplı yüzeylerde elde edilmiş ve artan Cu kaplama kalınlığı ile antibakteriyel etki artmıştır. 5 nm Cu kaplı yüzeylerin sırasıyla *E.coli* ve *S. aureus*'a karşı 17.76 ± 0.15 mm ve 14.86 ± 0.44 mm inhibisyon bölgeleri oluşturduğu belirlendi. Bakırın bakteriler üzerinde protein sentezini değiştirme, DNA'ya zarar verme ve zar bütünlüğünü bozma gibi zararlı etkileri vardır [88]. Bu etkiler, bu çalışmada gözlemlendiği gibi Cu kaplı yüzeylerin antimikrobiyal bir özellik kazanmasını sağlar. Benzer şekilde birçok çalışma Cu kaplı yüzeylerin farklı bakterilere karşı antimikrobiyal özellikler sergilediğini bildirmiştir [89]. Cu birikmiş yüzeylerin *B. subtilis*, *S. aureus* ve *E. coli* gibi bakterilerin yüzeye yapışmasını önemli ölçüde engellediğini bildirilmiştir.

Özetle, Ag, Cu ve Zn kaplı yüzeyler, kaplanmamış yüzeylere göre daha yüksek antimikrobiyal özellikler göstermiştir. Ag ve Cu kaplı yüzeyler *E. coli*'ye karşı daha

yüksek antimikrobiyal aktivite gösterirken, Zn kaplı yüzeylerin *S. aureus*'a karşı daha etkili olduğu bulundu. Bu sonuç, özellikle gram negatif ve gram pozitif bakterilerin hücre duvarı yapısındaki değişiklikler nedeniyle farklı metal toksisitesine karşı farklı yanıtların gelişmesiyle ilgilidir. Kaplama kalınlığı arttıkça bakteri inhibisyonunun arttığı ve bu artışın doğru orantılı olmadığı belirlendi. Genelde kaplama kalınlığının 1 nm'den 3 nm'ye çıkarılmasıyla antimikrobiyal aktivite artırıldı ancak bu artış istatistiksel olarak mantıklı değildi ($p < 0,05$). Bununla birlikte, 1 nm'den 5 nm'ye bir artış antimikrobiyal aktivitede önemli bir artışa neden oldu ($p < 0,05$). Çalışmanın diğer en çarpıcı sonucu, Ag kaplı yüzeylerin antimikrobiyal aktivitesinin Zn ve Cu kaplı yüzeylerden daha yüksek olmasıdır. Kaplamalardaki antimikrobiyal aktivite sıralaması, Ag kaplı > Zn kaplı > Cu kaplı olarak belirlendi. Bu sonuç, Ag iyonunun bakteriler üzerinde diğerlerine göre daha toksik etkiye sahip olmasıyla açıklanabilir. Cu ile kaplanmış yüzeylerin düşük önleyici etkisi, Cu'nun bakteriler için bir mikro besin olması gerçeğiyle ilişkili olabilir ve bu da birçok metabolik yolda da kullanılmaktadır [90]. Cu kaplı yüzeylerin düşük etkinliğinin bir başka nedeni de bakterilerde bulunduğu bilinen bakır detoksifikasyon sistemlerinin Cu ile ilişkili toksisiteyi azaltmasıdır [91]. Çeşitli metal kaplı yüzeylerin karşılaştırmalı antibakteriyel etkileri benzer çalışmalarda bildirilmiştir. *Campylobacter*'e karşı Ag, Cu ve Zn kaplı nanopartiküllerin antimikrobiyal aktivitesini test etti ve bakteriyel inhibisyonun göreceli sıralamasını $AgO > CuO > ZnO$ olarak bildirdi [92]. Başka bir çalışmada gümüş nanopartiküllerin, disk difüzyon testinde bakır nanopartiküllere göre *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine daha da etkili olduğu bildirilmiştir [93].



Şekil 5.30: İnhibisyon Bölgeleri a. Ag kaplama, b. Zn kaplama, c. Cu kaplama *S. Aureus*'a karşı kaplama yüzeyleri; d. Ag kaplama, e. Zn kaplama, f. Cu kaplama *E. coli*'ye karşı yüzeyler



Şekil 5.31: Ag, Zn ve Cu kaplı yüzeylerin *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı inhibisyon bölgeleri

5.7. Genel Sonuçlar

Ticari saflıkta titanyum numuneler için, yapılan mikro ark oksidasyon işlemi ve 1nm, 3nm ve 5nm'lik farklı kalınlıklarda yapılan gümüş, bakır ve çinko kaplamaları sonucunda ortaya çıkan yüzey tabakasının faz yapısı, morfolojik, elementel, yüzey özellikleri, biyoaktivite ve antibakteriyel fonksiyonlarının araştırılmasını amaç edinen bu tezde aşağıdaki genel sonuçlar ortaya konulmuştur.

1. Yapılan MAO işlemleri sonunda, ticari saflıktaki titanyum yüzeyinde, tipik MAO morfolojisine sahip bir yüzey elde edilmiştir.
2. Fiziksel buhar biriktirme PVD işlemleri sonunda, titanyumun yüzeyi 1, 3 ve 5 nm'lik gümüş, bakır ve çinko ile kaplanmış, yüzeyin morfolojisi değişmediği halde kimyasının değişmiş olduğu tespit edilmiştir. Oluşan kaplamaların yüzey morfolojisi incelendiğinde yüzeydeki elementlerin homojen dağıldığı ve yüzeyde pürüzlü bir yapının olduğu tespit edilmiştir.
3. X-ışını difraksiyon çalışmaları, oluşan yüzeyin temel olarak TiO_2 bileşiminde bir oksit tabakasının varlığını göstermektedir. Farklı yüzey kaplamalarına bağlı olarak yüzeydeki pikler şiddetlenmekte, ayrıca TiO_2 , rutil TiO_2 ve brokit TiO_2 fazları oluşmaktadır.
4. Farklı kalınlık ve kaplamalardaki yüzeylere uygulanan ıslanabilirlik testlerine göre numunelerin hidrofobik veya hidrofilik özellikleri test edilmiştir.
5. Üretilen kaplamalara uygulanan farklı bakteri türlerine karşı verdiği antibakteriyel özellikler test edilmiştir. Tezde anlatılan farklı bakteri kolonilere karşı antibakteriyel tutum sergilediği tespit edilmiştir.
6. Ag'nin Zn ve Cu'ya kıyasla daha iyi antibakteriyel özellik sergilediği gözlenmiştir.
7. PVD işlemleri sonucu elde edilen yeni yüzeylerin vücut dokusu ile uyumlu olduğu, zehirli bir etki vermediği gözlemlenmiştir.
8. SBF daldırma sonrası MAO yüzeyine kıyasla Ag-bazlı yüzeyler benzer özellikler gösterirken, Cu ve Zn-bazlı yüzeylerde daha fazla Ca ve P birikimi gözlenmiştir.
9. SBF daldırma sonrası kristal fazlar oluşmamasına rağmen, tüm yüzeylerde apatit oluşumu için gerekli Ca ve P birikimi gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Song, W., Jun, Y., Han, Y. and Hong, S. 2004. Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania, *Biomaterials*, 25, 3341-3349.
- [2] <http://www.ido.org.tr/default.asp?ID=702>, alındığı tarih 04.02.2020
- [3] Yılmaz, H. (2008). Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Yüzey Özelliklerinin Plazma (İyon) Nitrürleme ile Geliştirilmesi.
- [4] Atar, E., Kayalı, E.S., Çimenoglu, H. 2007. Characteristics and Wear Performance of Borided Ti6Al4V Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 202, 4583-4590.
- [5] Boretos, J., M, Eden. and Y, Fung. Contemporary Biomaterials: Material and Host Response, Clinical Applications, New Technology and Legal Aspects. *Journal of Biomechanical Engineering*, 1985;107:87.
- [6] Hung, CC., Hou, GL., Tsai, CC., Huang, CC. Pure titanium casting into zirconia-modified magnesia-based investment molds. 2004; 20:846-851.
- [7] Boretos, J., Eden, M. and Fung, Y. Contemporary Biomaterials: Material and Host Response, Clinical Applications, New Technology and Legal Aspects. *Journal of Biomechanical Engineering*, 1985;107:87.
- [8] Kudelska-Mazur, D., Lewandowska-Szumiez, M., Komender, J. Human osteoblast in contact with various biomaterials in vitro. *Ann Transplant* 1999; 4:98-100.
- [9] Schmidt, C., Ignatius, AA., Claes, LE. Proliferation and differentiation parameters of human osteoblasts on titanium and steel surfaces. *J Biomed Mater Res* 2001; 54:209-215.
- [10] Chen, J., Shi, Y., Wang, L., Yan, F. and Zhang, F. 2006. Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation, *Materials Letters*.
- [11] Sönmezoğlu ve ark., Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401
- [12] Ersöz, E. Plazma Püskürtme Yöntemi Kullanarak Yüzeyi Al_2O_3 - TiO_2 Tozlarıyla Kaplanan Düşük Karbonlu Çeliğin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, (2011), Fırat Üniversitesi, 51-52
- [13] http://www.dunyam.com.tr/devami.php?duyuru_id=10&ileri=2, alındığı tarih 17.04.2020
- [14] Chen, J., Shi, Y., Wang, L., Yan, F. and Zhang, F. 2006. Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation, *Materials Letters*, 60, 2538-2543.
- [15] <http://traumaimplants.com>>, alındığı tarih 04.05.2020

- [16] Kadir, A. Farklı Elektrolitik Çözeltilerde Mikro Ark Oksidasyon İşlemi Uygulanan Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Özelliklerinin Karşılaştırılması, Haziran 2011.
- [17] Zhang, X. The effects of titania nanotubes with embedded silver oxide nanoparticles on bacteria and osteoblasts, *Biomaterials*. 2014. 4223-4235.
- [18] Şüküroğlu, E. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi ile Grade-2 Titanyum Alaşımı Üzerine Büyütülmüş Katkılı Oksit Kaplamaların Anti-Bakteriyel Duyarlılıklarının İncelenmesi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2017.
- [19] Ulutan, M., 2007. AISI 4140 Çeliğinin Yüzey Sertleştirme İşlemleri ve Kaplama Yöntemleri Sonrası Mekanik Davranışlarının Araştırılması, Doktora Tezi, O.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [20] Çakan, A., 2006. AISI 1070 Çeliğinden Üretilen İşlemsiz, Yüzey İşlemli ve Sert Yüzey Kaplamalı Kesici Takımların Mekanik Özelliklerinin, Mikroyapı ve Kesme Performanslarının İncelenmesi, Doktora tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elâzığ.
- [21] Leyens, C. and Peters, M. 2003. *Titanium and Titanium Alloys*, WILEY-WCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 22.
- [22] Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A. and Matthews, A. 2000. *Surface and Coatings Technology*, 130, 195-206.
- [23] Bai, L. *Applied Surface Science*, Science Direct. 2015, 32-44.
- [24] *ASM Metals Handbook*, 9. Editin, Volume 3 Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, 352
- [25] Beazley, T.M., 1996. Events and trends in metal and materials commodities, *Journal of the Minerals Metals&Materials Society*
- [26] Tanrıöver, K.V.T. 1997. *Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemi*, Makine Magazin.
- [27] Boyer, H.E. and Timothy, G. *Metal Handbook*. American Society for Metals. Metals park. 8th ed, Ohio, gall, 1985.
- [28] <http://www.titanium.org>, alındığı tarih: 23.04.2020.
- [29] Aytaç, A., İlivan, M., Gül, F. 2016. The effect of TiN and CrN coating on the abrasive wear behavior of cold-work tool steels. *Journal of the Balkan Tribological Association*, 1:22 (3A-1):3254-3269.
- [30] www.ionbond.com/technology/pvd/, alındığı tarih 04.05.2020
- [31] Palmer, J.J. *Light Alloys-Metalurgy of the Light Metals*. 1981; 6:163-208.
- [32] Jaffee, R.I., Promisel, N.E. *The science technology and application of titanium*. 1st ed., Oxford, Pergamon Press, 1970.
- [33] Leyens, C., Peters, M. *Titanium and Titanium alloys*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

- [34] Sundgren, J.E., Bodö, P., Lundström, I. Auger electron spectroscopic studies of the interface between human tissue and implants of titanium and stainless steel. *J Colloid Interf Sci.* 1986; 110:9-20.
- [35] Brustone, C.J., Goldberg, A.J. Beta titanium: a new orthodontic alloy. *Am J Orthod* 1980; 77:121-132.
- [36] Restorative dental materials, 10th ed, Ed by RG Craig, Mosby yearbook St. Louis.
- [37] Pohler, E.M. Unalloyed titanium for implants in bone surgery, *Injury Int J Care Injured* 2002;31:7-13
- [38] Park, J.B., Kim, Y.K., *Metallic Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition.* CRC Press LLC, 2000.
- [39] Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R. and Breme, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys, *Biomaterials*, 2004.
- [40] Feng, B., Weng, J., Yang, B.C., Qu, S.X. and Zhang, X.D. Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast, *Biomaterials*, 2003.
- [41] Browne, M. and Gregson, P.J. Surface Modification of Titanium Alloy Implants, *Biomaterials*, 15, 11, 894-898, 1993.
- [42] Branemark, P.I. Osseointegration and its experimental background. *Jour. Prosthet. Dent.*, 50: 399-410, 1983.
- [43] Williams, D.F. Materials for surgical implants. *Met. Mater.* 1:24-29, 1991.
- [44] Radenković, G. and Petković, D. Metallic biomaterials, In *Biomaterials in Clinical Practice: Advances in Clinical Research and Medical Devices*, 2017.
- [45] Şap, S., Şap, E. ve Kırık, İ. *Titanyum ve Alaşımlarının Biyomalzeme Olarak Kullanılması*, 2019.
- [46] Altuncu, E. ve Üstel, F. *Medikal Kaplamalar ve Teknolojik Beklentiler*, 2016.
- [47] Karanfil, T. *Biyomalzemeler, Biyouyumluluk ve Sınıflandırılması*, 2014.
- [48] Take, S., Kasahara, M., Itou, Y., Kawaguti, M., Ohshima, M., Itoi, Y. Evaluation of Credibility of Plasma Spray Biocompatible Hap Coatings by Electrochemical Impedance Technique, *ECS Trans.* 2011, Volume 33, Issue 30, 49-55.
- [49] Piconi, C. and Maccauro, G. Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*. 1999.
- [50] Park, J.B. and Fung, Y.C. *Biomaterials, an Introduction*, J. Biomech. Eng., 2009.
- [51] Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R. and Breme, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys, *Biomaterials*, 2004.
- [52] Lansdown, A.B. *Crit. Rev. Toxicol.* 37 2007. 237–250.
- [53] Darouiche, R.O. *Clin Infect. Dis.* 29 1999. 1371– 1377 (quiz 1378).
- [54] Ewald, A., Gluckermann, S.K., Thull, R., Gbureck, U. *Biomed. Eng. Online* 5 2006, 22.

- [55] Chen, W., Oh, S., Ong, A.P., Oh, N., Liu, Y., Courtney, H.S., Appleford, M., Ong, J.L., Biomed, J. Mater. Res. A 82A 2007. 899–906.
- [56] Trujillo, N.A., Oldinski, R.A. Ma, H., Bryers, J.D., Williams, J.D., Popat, K.C. Materials Science and Engineering 2012.
- [57] Garcia, M., Vliet, G.V., Jain, S., Schrauwen, B.A.G., Sarkissov, A., Boukamp, B. 2000. Polypropylene/SiO₂ Nano Composites with Improved Mechanical Properties, Reviews on Advanced Materials Science, vol.6, 169-175
- [58] Benson, J. Antimicrobial Copper Kills 97 Percent of Deadly Bacteria, Reduces Infection Rate by 40 Percent.
- [59] Chen, J., Shi Y., Wang, L., Yan, F., and Zhang, F., 2006. Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation, Materials Letters.
- [60] Erokhine, A., Voevodin, A., Schmertzler, R., US Patent. 5,720,866, 1998.
- [61] Samsonov, V., Hiterer, M., US Patent. 5,616,229, 1997.
- [62] Li, J., Wan, L., and Feng, J., 2004. Study on the preparation of titania films for photocatalytic application by micro-arc oxidation, Solar Energy Materials & Solar Cells
- [63] Akü Femübid 16 (2016) Özel Sayı (36-41).
- [64] Polat, A., 2017A, 6061 ve 7039 Alüminyum Alaşımlarının Mikroark Oksidasyon Yüzey Kaplama Yöntemi ile Sert Seramik Kaplanması, Doktora Tezi, 2008.
- [65] Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. Surf. Coat. Technol. 130 2000, 195–206.
- [66] Durdu, S., Aytaç, A., Usta, M. J. Alloys Comp. 509 2011, 8601–8606.
- [67] Petrosijants, A.A., Malyshev, V.N., Fedorov, V.A., Markov, G.A. Frict. Wear 2 1985, 350.
- [68] Moon, S., Jeong, Y. Corros. Sci. 51 2009, 1506–1512.
- [69] Xu, J.L., Liu, F., Wang, F.P., Yu, D.Z., Zhao, L.C. Appl. Surf. Sci. 254 2008, 6642–6647.
- [70] Liu, F., Wang, F., Shimizu, T., Igarashi, K., Zhao, L. Surf. Coat. Technol. 199 2005, 220–224.
- [71] Guo, H., An, M., Xu, S., Huo, H. Thin Solid Films 485 2005, 53–58.
- [72] Barik, R.C., Wharton, J.A., Wood, R.J.K., Stokes, K.R., Jones, R.L. Surf. Coat. Technol. 199 2005, 158–167.
- [73] Durdu, S., Bayramoğlu, S., Demirtas, A., Usta, M., Üçışık, A.H. Vacuum 88 2013, 130–133.
- [74] <http://www.pvd-coatings.co.uk/history-of-pvdcoatings.html/PhysicalVapour>, alındığı tarih 10.06.2020
- [75] Cotell, M., James Sprague, A., Fred Smidt, A. 1994, ASM Handbook 10th Edition Volume 5. Surface Engineering.
- [76] Bilgen, Y. İnce Film Teknikleri, 2016.

- [77] <https://yusufbilgen.wordpress.com/2015/01/16/ince-film-teknikleri/>İnce Film Teknikleri, 2015. alındığı tarih 12.06.2020
- [78] <https://www.erbakan.edu.tr/bitam/sayfa/7688>, İnce Film Kaplama Sistemleri, Necmettin Erbakan Üniversitesi, 2020. alındığı tarih 12.06.2020
- [79] Liu, S., Li, B., Liang, C., Wang, H., Qiao, Z. 2016. Formation mechanism and adhesive strength of a hydroxyapatite/TiO₂ composite coating on a titanium surface prepared by micro-arc oxidation, *Applied Surface Science*, 362, 109-114.
- [80] Durdu, S., Aktug, S.L., Korkmaz, K., Yalcin, E., Aktas, S. 2018. Fabrication, characterization and in vitro properties of silver-incorporated TiO₂ coatings on titanium by thermal evaporation and micro-arc oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 352, 600-608.
- [81] Durdu, S. 2019. Characterization, Bioactivity and Antibacterial Properties of Copper-Based TiO₂ Bioceramic Coatings Fabricated on Titanium. *Coatings*, 9, 1-19.
- [82] Gordon, O., Slenters, T. V., Brunetto, P. S., Villaruz, A. E., Sturdevant, D. E., Otto, M., & Fromm, K. M. 2010. Silver coordination polymers for prevention of implant infection: thiol interaction, impact on respiratory chain enzymes, and hydroxyl radical induction. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 54(10), 4208-4218.
- [83] Durdu, S., Aktug, S. L., Aktas, S., Yalcin, E., Cavusoglu, K., Altinkok, A., ve Usta, M. 2017. Characterization and in vitro properties of anti-bacterial Ag-based bioceramic coatings formed on zirconium by micro arc oxidation and thermal evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 331, 107-115.
- [84] Bai, X. et al. Antibacterial effect and cytotoxicity of Ag-doped functionally graded hydroxyapatite coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 100.2 2012: 553-561.
- [85] Wang, C., Liu, L.L., Zhang, A.T., Xie, P., Lu, J.J. and Zou, X. T. 2012. Antibacterial effects of zinc oxide nanoparticles on Escherichia coli K88. *African Journal of Biotechnology*, 11(44), 10248-10254.
- [86] Pasquet, J., Chevalier, Y., Couval, E., Bouvier, D., & Bolzinger, M. A. 2015. Zinc oxide as a new antimicrobial preservative of topical products: Interactions with common formulation ingredients. *International journal of pharmaceutics*, 479(1), 88-95.
- [87] Pietrzyk, B., Porębska, K., Jakubowski, W. and Miszczak, S. 2019. Antibacterial Properties of Zn Doped Hydrophobic SiO₂ Coatings Produced by Sol-Gel Method. *Coatings*, 9(6), 362.

- [88] Grass, G., Rensing, C., & Solioz, M. 2011. Metallic copper as an antimicrobial surface. *Appl. Environ. Microbiol.*, 77(5), 1541-1547.
- [89] Aktug, S.L., Durdu, S., Aktas, S., Yalcin, E., and Usta, M. 2019. Characterization and investigation of in vitro properties of antibacterial copper deposited on bioactive ZrO₂ coatings on zirconium. *Thin Solid Films*, 681, 69-77.
- [90] Cobine, P.A., Pierrel, F. and Winge, D. R. 2006. Copper trafficking to the mitochondrion and assembly of copper metalloenzymes. *Biochimica Et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*, 1763(7), 759-772.
- [91] Bondarczuk, K. and Piotrowska-Seget, Z. 2013. Molecular basis of active copper resistance mechanisms in Gram-negative bacteria. *Cell biology and toxicology*, 29(6), 397-405.
- [92] Duffy, L.L., Osmond-McLeod, M.J., Judy, J., and King, T. 2018. Investigation into the antibacterial activity of silver, zinc oxide and copper oxide nanoparticles against poultry-relevant isolates of *Salmonella* and *Campylobacter*. *Food control*, 92, 293-300.
- [93] Ruparelia, J.P., Chatterjee, A.K., Duttagupta, S. P. And Mukherji, S. 2008. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta biomaterialia*, 4(3), 707-716.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet ARSLANTÜRK 31.10.1993 tarihinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ordu'da tamamladı. 2010 yılında Cumhuriyet Lisesi'nden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirdi. 2018 yılında Giresun Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen, Millî Savunma Bakanlığı Diyarbakır İnşaat Emlak Bölge Başkanlığı Yüksekova İnceleme ve Kontrol Amirliğinde Kontrol Mühendisi olarak görev yapmaktadır.

