

T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN Ti6Al4V ELİ ALAŞIMININ
ANODİZASYON VE PCL/GNP NANOKOMPOZİT KAPLAMALARLA YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF ÇİTGEZ

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. HARUN MİNDİVAN

BİLECİK, 2026

10774475

T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN Ti6Al4V ELİ ALAŞIMININ
ANODİZASYON VE PCL/GNP NANOKOMPOZİT KAPLAMALARLA YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF ÇİTGEZ

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. HARUN MİNDİVAN

BİLECİK, 2026

10774475

BEYAN

“Biyomedikal uygulamalar için Ti6Al4V ELI alaşımasının anodizasyon ve PCL/GNP nanokompozit kaplamalarla yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi” adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	X	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK 2210/C			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı varise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Elif ÇİTGEZ

Tarih

.../.../2026

İmza

.....

ÖN SÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve deneysel çalışmalarımın her aşamasında büyük özveriyle bana destek olan; bilgi ve deneyimleri ile laboratuvar çalışmalarında bana yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Harun MİNDİVAN'a teşekkürü borç bilirim. Laboratuvar çalışmalarım boyunca ve tezimi yazarken her zaman destek olan Sayın Doç. Dr. Ferda MİNDİVAN'a teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım boyunca desteğiyle yanımda olan değerli arkadaşım Tunahan Fatih SEKİLİ'ye teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK 2210/C öncelikli alanlar yüksek lisans burs programı tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca maddi manevi her türlü desteği veren bugünlere gelmemde çok büyük emeği olan babam Şinasi ÇİTGEZ'e ve annem Neriman ÇİTGEZ'e teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan abim Mehmet ÇİTGEZ'e teşekkür ederim.

Elif ÇİTGEZ

2026

ÖZET

BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN Ti6Al4V ELİ ALAŞIMININ ANODİZASYON VE PCL/GNP NANOKOMPOZİT KAPLAMALARLA YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Bu tez çalışmasında Ti6Al4V ELİ alaşımının yüzeyi anodizasyonu ve daldırmalı kaplama yöntemleri ile kaplanarak, yapay vücut sıvısı (SVS) ortamında korozyon, tribokorozyon ve biyoaktivite özellikleri incelenmiştir. İki fazlı ($\alpha+\beta$) mikro yapıya sahip Ti6Al4V ELİ alaşımının yüzeyinde, %0,25 NH_4F , %2,5 H_2O içeren EG çözeltisi içerisinde, 30 V güç, 60 dk süre ile yapılan anodizasyon işlemi sonucunda ortalama nanotüp çap ve uzunluğu sırasıyla, 72,98 nm ve 1,13 μm olan amorf TiO_2 nanotüplerin olduğu yapılan karakterizasyon işlemleri ile belirlenmiştir. Anodize Ti6Al4V ELİ alaşımı üzerine ağ. % oranı optimize edilen (ağ. %7) Polikaprolakton (PCL) içeren polimer çözeltisi hazırlanarak daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplama kalınlığı 1,23 μm olan Ti6Al4V ELİ-PCL olarak kodlanan örnek üretilmiştir. 50,94° temas açısı değeri ile hidrofilik karakterde olan kaplama üzerine yapılan karakterizasyon işlemleri ile porların içerisine de dolan PCL ile TiO_2 arasında etkileşimin sağlandığı tespit edilmiştir. Ağ. % oranı optimize edilen Grafen nanoplateletler (GNP- ağ. %0,5) içeren ağ. %7 PCL karışımından elde edilen nanokompozit çözeltisi daldırmalı kaplama yöntemi ile anodize Ti6Al4V ELİ alaşımı üzerine kaplanarak 1,30 μm kaplama kalınlığına sahip Ti6Al4V ELİ-PCL/GNP şeklinde kodlanan örnek üretilmiştir. Üretilen tüm kaplamaların soy yüzeyler oluşturduğu SVS içerisinde yapılan korozyon ve tribokorozyon testlerinden belirlenmiştir. GNP' nin nano dolgu etkisinin, büyük bir katodik alan oluşturması, yüksek yük taşıma kapasitesi ve yağlayıcı etkisi sayesinde korozyona ve tribokorozyona karşı en dirençli kaplamanın Ti6Al4V ELİ-PCL/GNP örneği olduğu tespit edilmiştir. Hidrofilik karakteri ile yüzeyinde hidroksiapatit oluşturma yeteneği en fazla olan kaplama örneği Ti6Al4V ELİ-PCL/GNP olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Daldırmalı Kaplama, Grafen Nanoplatelets, Korozyon, Ti6Al4V ELİ Alaşımı, Tribokorozyon.

ABSTRACT

IMPROVEMENT OF SURFACE PROPERTIES OF Ti6Al4V ELI ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS VIA ANODIZATION AND PCL/GNP NANOCOMPOSITE COATINGS

In this thesis study, the surface of Ti6Al4V ELI alloy was coated using anodic oxidation and dip-coating methods, and its corrosion, tribocorrosion, and bioactivity properties were investigated in simulated body fluid (SVS) environment. Characterization analyses revealed that amorphous TiO₂ nanotubes with an average diameter of 72.98 nm and a length of 1.13 μ m were formed on the surface of the Ti6Al4V ELI alloy, which possesses a dual-phase (α + β) microstructure, as a result of the anodic oxidation treatment performed in an EG-based solution containing 0.25 wt. %NH₄F and 2.5 wt. % H₂O at 30 V for 60 minutes. A polymer solution containing polycaprolactone (PCL), whose weight percentage was optimized (7 wt.%), was prepared and deposited onto the anodized Ti6Al4V ELI alloy via the dip-coating method, producing a coating with a thickness of 1.23 μ m, designated as Ti6Al4V ELI-PCL. Characterization studies demonstrated that the coating, exhibiting a hydrophilic nature with a contact angle of 50.94°, enabled effective interaction between PCL that penetrated into the pores and the TiO₂ layer. A nanocomposite solution prepared from 7 wt. %PCL containing an optimized amount of graphene nanoplatelets (GNP, 0.5 wt.%) was deposited onto the anodized Ti6Al4V ELI alloy using the dip-coating method, resulting in a coating with a thickness of 1.30 μ m, designated as Ti6Al4V ELI-PCL/GNP. Corrosion and tribocorrosion tests conducted in SVS showed that all coatings exhibited passive surfaces. Owing to the nano-filler effect of GNPs providing a large cathodic area, high load-bearing capacity, and lubricating effect the Ti6Al4V ELI-PCL/GNP coating demonstrated the highest resistance to corrosion and tribocorrosion. Furthermore, due to its hydrophilic character, the Ti6Al4V ELI-PCL/GNP coating exhibited the greatest ability to induce hydroxyapatite formation on its surface.

Keywords: Corrosion, Dip Coating, Graphene Nanoplatelets, Ti6Al4V ELI Alloy, Tribocorrosion.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TİTANYUM.....	3
2.1. Titanyum ve Alaşımlarının Genel Özellikleri.....	4
2.2. Titanyum ve Alaşımlarının Sınıflandırılması	5
2.2.1. Alfa (α) alaşımları	6
2.2.2. Alfa+beta ($\alpha+\beta$) alaşımları	6
2.2.3. Beta (β) alaşımları.....	6
2.3. Ti6Al4V ELİ Alaşımı	6
3. ANODİZASYON (ANODİK OKSİDASYON).....	9
3.1. Anodizasyon Yöntemiyle Titanyum Dioksit Nanotüp Üretimi	9
3.2. Anodizasyon Yöntemiyle Titanyum Dioksit Nanotüp Üretimini Etkileyen Parametreler	12
3.2.1. Elektrolitin etkisi.....	12
3.2.2. Anodik voltajın etkisi.....	13
3.2.3. Elektrolit pH'ının etkisi.....	13
3.2.4. Elektrolit sıcaklığının etkisi	13
3.2.5. Akım yoğunluğunun etkisi	14
4. POLİKAPROLAKTON (PCL).....	15

5. GRAFEN.....	19
5.1. Grafen Nanoplatelet (GNP)	22
6. DALDIRMALI KAPLAMA (DİP COATING).....	24
7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	26
8. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
8.1. Kullanılan Malzemeler.....	31
8.2. Numune Hazırlanması	31
8.3. Anodizasyon (Anodik Oksidasyon) İşlemi	32
8.4. Daldırılmal Kaplama Yöntemiyle Ti6Al4V ELI Alaşımının PCL ve PCL/GNP Çözeltileri ile Kaplanması	33
8.5. Karakterizasyon Çalışmaları	35
8.5.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)	35
8.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM).....	35
8.5.3. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	35
8.5.4. Optik mikroskop (OM).....	36
8.5.5. Temas açısı ölçümleri	36
8.5.6. Biyoaktivite analizleri.....	37
8.5.7. Elektrolitik korozyon deneyleri.....	37
8.5.8. Tribokorozyon deneyleri.....	38
8.5.9. UV-Vis spektrofotometresi (UV)	39
9. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	40
9.1. Ti6Al4V ELI Örneğinin Mikro Yapı Analizi.....	40
9.2. Anodize Ti6Al4V ELI Örneğinin FE-SEM Analiz Sonuçları	41
9.3. Anodize Ti6Al4V ELI-PCL Örneğinin FE-SEM Analiz Sonuçları.....	43
9.4. Anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP Örneğinin FE-SEM Analiz Sonuçları.....	44
9.5. Ti6Al4V ELI ve Anodize Ti6Al4V ELI Örneklerinin XRD Analiz Sonuçları.....	46
9.6. PCL Kaplanmış Ti6Al4V ELI Örneklerinin XRD Analiz Sonuçları	48

9.7. PCL/GNP ile Kaplanmış Ti6Al4V ELI Örneklerinin XRD Analiz Sonuçları.....	49
9.8. Anodize Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin FTIR Analiz Sonuçları	51
9.9. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Elektrolitik Korozyon Sonuçları	52
9.10. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Tribokorozyon Sonuçları	58
9.11. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	65
9.12. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Biyoaktivite Sonuçları.....	67
10. SONUÇLAR	70
KAYNAKÇA	73

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Titanyumun ve diğer metallerin temel özelliklerinin karşılaştırılması	4
Tablo 2.2. Ti6Al4V ELI titanyum alaşımının kimyasal bileşimi	7
Tablo 1.3. Ti6Al4V ELI titanyum alaşımının mekanik özellikleri	7
Tablo 4.1. PCL'nin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri	15
Tablo 8.1. Daldırılmalı kaplamada kullanılan ağ. %PCL ve döngü sayıları	33
Tablo 8.2. Daldırılmalı kaplamada kullanılan ağ. % GNP ve döngü sayısı	34
Tablo 9.1. Ti6Al4V ELI ve anodize Ti6Al4V ELI örneklerinin XRD analizlerinden elde edilen sonuçları	47
Tablo 9.2. PCL-7, PCL/GNP-0.3, PCL/GNP-0.5 ve PCL/GNP-1 örneklerinin XRD analizlerinden elde edilen sonuçları	50
Tablo 9.3. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli, korozyon akım yoğunluk değerleri ve korozyon hızı değerleri	54

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Anataz, rutil ve brokit'in kristal yapıları	3
Şekil 2.2. Kalça implantı.....	5
Şekil 2.3. Titanyum faz diyagramına alaşım elementlerinin etkisi.....	5
Şekil 3.1. Anodizasyon işleminin şematik gösterimi.....	10
Şekil 3.2. TiO ₂ nanotüp oluşumunun şematik gösterimi: (a) bariyer oksit oluşumu, (b) bariyer oksit üzerinde çukur bölgelerin oluşumu, (c) çukur bölgelerin büyüyerek porlara dönüşümü, (d) porlar arası mesafelerin oluşumu, (e) oksit oluşumu ve çözünmenin devam etmesiyle porlardan tüp oluşumu ve tüplerin üstten görünümü.....	11
Şekil 3.3. Farklı HF konsantrasyonlarına sahip 0,13 M gliserolde 40 V'de anodize edilmiş Ti'nin FE-SEM görüntüleri: (a) 0,1 M HF, (b) kesit görünümü, (c) 0,15 M HF ve (d) 0,2 M HF.....	13
Şekil 3.4. Farklı elektrolitlerde (0,13 M gliserol ve 0,15 M HF karışımı) anodize edilmiş Ti numunelerinin FE-SEM görüntüleri, sıcaklık: (a) 5°C, (b) 10°C, (c) 15°C ve (d) 20°C.....	14
Şekil 4.1. PCL'nin ticari uygulama alanları.....	16
Şekil 4.2. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyopolimer kaplama yöntemleri.....	18
Şekil 5.1. Grafen: tüm karbon allotroplarının temel yapısı	19
Şekil 5.2. (a) Grafenin ve türevlerinin yapısı (b) tek katmanlı grafen çok katmanlı grafen (c) GO (d) rGO	20
Şekil 5.3. Grafenin uygulama alanları	21
Şekil 5.4. Grafen nanoplateletlerin yapısı.....	22
Şekil 6.1. Daldırılmalı kaplamanın şematik gösterimi.....	24
Şekil 8.1. Ti6Al4V ELI.....	31
Şekil 8.2. Anodizasyon deney düzeneği	32
Şekil 8.3. Daldırma kaplama cihazı	33
Şekil 8.4. PCL/GNP-0,3 çözeltisi	34
Şekil 8.5. Deney akış şeması.....	34
Şekil 8.6. (a) Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (b) FE-SEM analizi için hazırlanan	

örnekler.....	35
Şekil 8.7. Optik mikroskobu (OM)	36
Şekil 8.8. Temas açısı ölçüm cihazı.....	36
Şekil 8.9. (a) Biyoaktivite testi cihazı (b) FE-SEM analizi için hazırlanan örnekler	37
Şekil 8.10. Korozyon deneyi.....	38
Şekil 8.11. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 8.12. UV-Vis spektrofotometresi analizi için hazırlanan örnekleri	39
Şekil 9.1. Ti6Al4V ELI numunesinden alınmış OM görüntüleri; (a) 20X,	40
(b) 1000X ve (c) 1500X	40
Şekil 9.2. Anodize Ti6Al4V ELI numunesinin FE-SEM görüntüleri (a) 5.00 Kx, (b) 80.00 Kx, (c) nanotüp çapları, (d) nanotüp kesit görüntüsü, (e) kesit EDS analizi, (f) kaplama bölgesi EDS analizi, (g) geçiş bölgesi EDS analizi ve (h) altlık EDS analizi.....	42
Şekil 9.3. (a) Anodize Ti6Al4V ELI-PCL kaplanmış örneğin kesit görüntüsü (b) anodize Ti6Al4V ELI-PCL kaplanmış örneğin kaplama kalınlığı (c) kesit EDS Analizi, (d) kaplama bölgesi EDS analizi, (e) geçiş bölgesi EDS analizi ve (f) altlık EDS analizi.....	44
Şekil 9.4. (a) Anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP kaplanmış örneğin kesit görüntüsü (b) anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP kaplanmış örneğin kaplama kalınlığı (c) kesit EDS analizi, (d) kaplama bölgesi EDS analizi, (e) geçiş bölgesi EDS analizi ve (f) altlık EDS analizi	45
Şekil 9.5. (a) Ti6Al4V ELI ve (b) anodize Ti6Al4V ELI örneklerinin XRD difraktogramı.....	47
Şekil 9.6. Farklı ağ. % PCL ile kaplanmış örneklerin XRD difraktogramı	48
Şekil 9.7. Farklı ağ. % PCL/GNP ile kaplanmış örneklerin XRD difraktogramı	50
Şekil 9.8. Anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP kaplamalarının FTIR spektrumları	52
Şekil 9.9. Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	54
Şekil 9.10. Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait açık devre potansiyeli grafiği.....	56
Şekil 9.11. Ti6Al4V ELI ve kaplamaların OM ile farklı büyütme ölçeklerinde alınmış korozyon yüzey görüntüleri.	57
Şekil 9.12. Ti6Al4V ELI ve kaplamaların pürüzlülük profilleri.....	58
Şekil 9.13. Tribokorozyon testinden elde edilen Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait zamana bağlı	

OCP değerleri.....	60
Şekil 9.14. Tribokorozyon testinden elde edilen Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimi.....	61
Şekil 9.15. (a-d) Ti6Al4V ELI ve kaplamaların tribokorozyon testinden elde edilen aşınma iz profilleri ve (e) aşınma rnlerinin UV-VIS analizleri.....	62
Şekil 9.16. Tribokorozyon testinden sonra Ti6Al4V ELI ve kaplamaların OM yüzey görüntüleri	63
Şekil 9.17. Tribokorozyon testinde karşı malzeme olarak kullanılan Al ₂ O ₃ bilyenin farklı büyütmelerde alınan OM görüntüleri.....	64
Şekil 9.18. (a) Ti6Al4V ELI, (b) anodize Ti6Al4V ELI, (c) anodize Ti6Al4V ELI PCL ve (d) anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP temas açısı görüntüleri.....	66
Şekil 9.19. 7. gün sonunda (a-d) Ti6Al4V ELI ve kaplamaların FE-SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	69

KISALTMALAR VE SİMGELER

%: Yüzde

g: Gram

sa: Saat

s: Saniye

cm³: Santimetre Küp

°C: Santigrat Derece

W: Watt

K: Kelvin

dk: Dakika

µm: Mikrometre

nm: Nanometre

N: Newton

Ağ.: Ağırlıkça

GPa: Gigapaskal

MPa: Megapaskal

V: Voltaj

dk.: Dakika

rpm: Dakikadaki Devir Sayısı

Ra: Yüzey Pürüzlülüğü

α: Alfa Fazı

β: Beta Fazı

SDH: Sıkı Düzen Hekzagonal

HMK: Hacim Merkezli Kübik

Ti: Titanyum

Al: Alüminyum

V: Vanadyum

Ca: Kalsiyum

P: Fosfor

ELI: Ekstra Düşük İnterstisyel

HA: Hidroksiapatit

KL: Kloroform

Al₂O₃: Alümina

TiO₂: Titanyum Dioksit

F⁻: Florür

OH: Hidroksit

TiCl₄: Tetraklorür

HF: Hidrojen Florür

HNO₃: Nitrik Asit

NH₄F: Amonyum Florür

H₂O: Su

EG: Etilen Glikol

PCL: Polikaprolakton

GNP: Grafen Nanoplatelet

SVS: Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı

I_{kor}: Korozyon Akım Yoğunluğu

E_{kor}: Korozyon Potansiyeli

OCP: Açık Devre Potansiyeli

OM: Optik Mikroskop

XRD: X-Işını Difraktometre

FE-SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

EDS: Enerji Dağılım Spektrometresi

FTIR: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi

UV: UV-Vis Spektrofotometresi

1. GİRİŞ

Titanyum ve titanyum alaşımları, başta havacılık endüstrisi, sağlık hizmetleri, otomotiv endüstrisi ve şimdi de deniz endüstrisi olmak üzere birçok alanda giderek artan uygulama payına sahip malzemelerdir (Gabor vd., 2020: 1). Ti6Al4V Ekstra Düşük İnteristisyel (ELI), biyomedikal uygulamalar için yaygın olarak kullanılan bir tür titanyum alaşımıdır. Bu alaşım paslanmaz çelik ve saf titanyumdan daha iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Daha düşük yoğunluklu, daha tok, daha mukavemetli, daha düşük elastisite modülüne sahip ve daha iyi biyouyumluluk göstermektedir (Roy vd., 2018: 1-2). Ancak bu alaşımın sürtünme ve aşınma davranışları, kalça protezi ve diğer yapay eklemlerde kobalt bazlı alaşımlar ve paslanmaz çelik gibi ortopedik biyomalzemeler için kullanılan diğer geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldığında zayıftır. Ti6Al4V ELI alaşımının sürtünme ve aşınma özelliklerini iyileştirmek, vücut ortamında uğradığı tribokorozyon sonrası yüzeydeki oksit tabakasının ayrılabilmesi ve bu tür korozyon kalıntılarının insan vücudu için toksik etki yaratmasını engellemek ve Ti6Al4V ELI alaşımına antibakteriyel özellikler kazandırmak için çeşitli yüzey kaplama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu kaplamalar, malzemenin vücut dokularıyla doğrudan temasını önlemeyi amaçlar, malzemeden güvenli olmayan iyonların salınmasına karşı koruma sağlar ve osseointegrasyon (kemik ile implant malzemesi arasındaki bağlantı) oluşumunu hızlandırır, hasarlı kemik dokusunu onarmak için yeni kemik dokusunun büyümesini uyarır. Osseointegrasyon olmazsa implantta gevşeme olur ve implantın bozulmasına neden olur (Asgar vd., 2019: 920). Tıbbi bir implant ile doku arasında arzu edilen biyolojik etkileşimlere izin veren işlevsel bir yüzey elde etmek için çeşitli mekanik yöntemler; zımparalama, taşlama, cilalama, parlatma, kimyasal Yöntemler; asit ile muamele, CVD, anodik oksidasyon, sol-jel ve fiziksel yöntemler; PVD, termal püskürtme, iyon implantasyonu gibi birçok yöntem araştırılmış ve istenen özelliklerde yüzeyler oluşturmak için günümüzde de bu alanda çalışmalar sürdürülmektedir (Gabor vd., 2020: 1-2). Bu yöntemler içerisinde anodik oksidasyon işlemi malzeme yüzeyinde istenen özellikte TiO₂ nanotüpler oluşturarak, yüzeyde nano boyutta pürüzlülük elde etmek, inert ve geniş yüzey alanı sağlamak ve iç boşluklarının doldurulmasıyla yüzeye ek özellikler kazandırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Türü, 2022: 4). Ti6Al4V ELI alaşımının bahsedilen zayıf özelliklerini iyileştirmek için son zamanlarda yapılan kaplama çalışmalarında polimer ve polimer nanokompozitler kullanılmaktadır.

Biyobozunur polimerlerden biri olan PCL kanıtlanmış bir biyouyumluluğa sahiptir. Diğer biyobozunur polimerler arasında yavaş bozunma süresiyle (PCL (24 ay), PLA (12-16 ay) ve PGA (6-12 ay)) en umut verici olanıdır (Kajzer vd., 2018: 1). PCI'nin kanıtlanmış biyouyumluluğunun yanında sürtünmeyi de azaltıcı etkisi rapor edilmiştir. (Hsu vd., 2015: 267; Catauro vd., 2017: 503).

Son zamanlarda, grafen biyomedikal uygulamalar için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır ve biyoaktif bir malzeme olarak önemli bir potansiyel sergilemiştir. Grafen ve grafen oksidin (GO) aromatik yapısı, hücre-biyomateryal arayüzünde hayati bir rol oynayıp, bağlanmadan başlayarak çoğalma ve farklılaşmaya kadar hücre davranışının desteklenmesine yardımcı olmaktadır. Bu nedenle, önemli hücre hatlarını büyütmek için grafen bazlı kaplamaların kullanılması, hidroksiapatit kaplamalar gibi diğer kaplama türlerinin sorunlarını ortadan kaldırmak için olası bir çözüm yoludur. Şu ana kadar çok sayıda çalışma yayınlanmış ancak grafenin gelişmiş bir biyomalzeme olarak nitelendirilebilmesi için hala kapsamlı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca işlevselleştirilmiş nanomalzeme kaplamalar kullanıldığında, implantın hem biyouyumluluğunu hem de korozyon direncini geliştirdiği rapor edilmiştir (Asgar vd., 2019: 920-921). Aynı zamanda grafenin yağlayıcı etkisi sayesinde Ti6Al4V ELI alaşımı için aşınma direncini artırıcı, sürtünme katsayısını azaltıcı ve korozyona karşı direnci artırıcı etki sağladığı birçok kez rapor edilmiştir. (Singh vd., 2019: 245; Singh vd., 2020: 8; İbrahim vd., 2020: 11, Shanmugapriya vd., 2022: 7; Ege vd., 2017: 11).

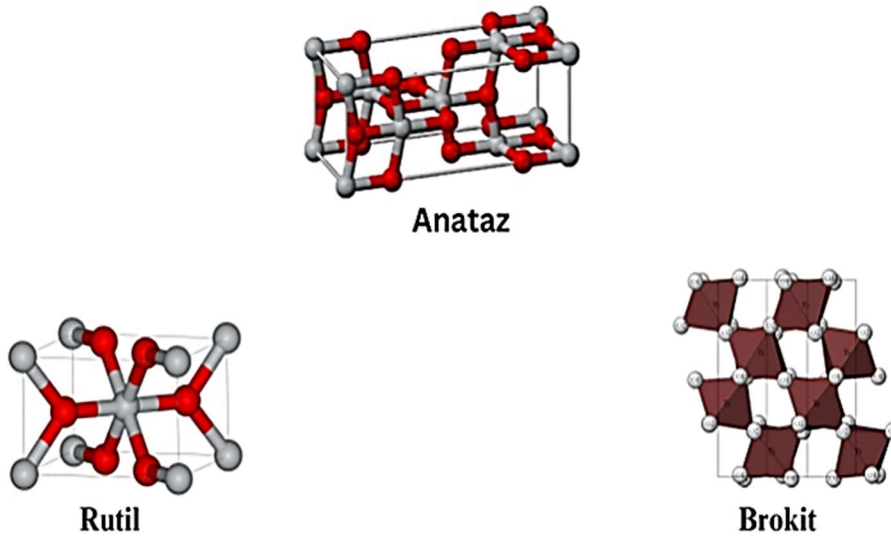
Daldırmalı kaplama yöntemi, uygun ve kolay bir yaklaşım olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Kakaei vd., 2019: 325). Grafen bazlı kompozit kaplamaların yüksek viskoziteye sahip olmaları, yalnızca bir alt tabakaya karşı daha iyi bir arayüzey yapışması değil, aynı zamanda daha düzgün bir kaplama tabakası oluşturduğundan daldırmalı kaplama yöntemi polimer nanokompozit kaplama üretmek için daha uygun olduğu rapor edilmiştir (Tong vd., 2013: 11).

Bu çalışmada Ti6Al4V ELI alaşımı yüzeyi anodizasyon ile nanotüp yapısına dönüştürülüp, ardından oluşturulan nanotüp yapısı üzerine polimer ve polimer nanokompozit kaplamalar daldırmalı kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Ti6Al4V ELI alaşımı, anodizasyon yapılmış alaşım, polimer ve polimer nanokompozit kaplanmış alaşımların korozyon, tribokorozyon ve biyoaktivite özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

2. TİTANYUM

Titanyum ilk olarak William Gregor tarafından 1791 yılında İngiltere’de yeni ve bilinmeyen bir metalik element olarak keşfedilmiştir. 1795 yılında Yunan mitolojisindeki Titanlar’dan esinlenerek Almanya’da Klapproth tarafından “Titanyum” olarak adlandırılmıştır. Titanyumun oksijen ve azotla reaksiyona girme eğiliminin güçlü olması nedeniyle titanyum üretimi oldukça zordur. 1940 yılında Lüksemburg’da Wilhelm Kroll kendi adını verdiği “Kroll işlemi” ile bu soruna çözüm getirmeyi başarmıştır. Bu işlemde, titanyum tetraklorür (TiCl_4) bileşiği inert gaz atmosferinde magnezyum ile indirgenmiştir. Bu işlem sonrasında gözenekli, süngerimsi görünümü nedeniyle “titanyum süngeri” adı verilen yapı elde edilmiştir (Lütjering vd., 2000: 1)

Titanyum yerkabuğunun %0,6’sını oluşturan, dokuzuncu en bol bulunan elementtir. Metalik malzemeler arasında alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü bol bulunan yapısal metaldir (Singh vd., 2019: 110). Kararlı bir dioksit olan titanyum, doğada rutil, brokit ve anataz olarak adlandırılan farklı yapılarda bulunur (Topçuoğlu, 2006: 3). Rutil, brokite ve anatazin hepsi aynı bileşik yapısına (TiO_2) sahiptir ancak kristal yapıları farklıdır. Rutil ve anatazin kristal yapısı tetragonal, brokite ise ortofobik kristal yapıya sahiptir (Kaur ve Singh, 2019: 3). Şekil 2.1’de anataz, rutil ve brokit’in kristal kafes yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Anataz, rutil ve brokit’in kristal yapıları

Kaynak: (Albayrak, 2008)

2.1. Titanyum ve Alaşımlarının Genel Özellikleri

Titanyum metallerle karşılaştırıldığında, ağırlıkça hafif olmasına karşın çok yüksek fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Titanyum alaşımları, düşük karbonlu çeliklerden %45 daha hafiftir, alüminyum alaşımlarından ise %60 daha ağır olmasına rağmen iki kat daha mukavemetlidir (Pushp vd., 2022: 537). Titanyumun tercih edilmesini sağlayan üstün özellikleri vardır. Bu özelliklerden bazıları; düşük yoğunluk (4.51 g/cm^3), düşük ısı iletkenliği, düşük elastik modül, yüksek spesifik mukavemet, çeşitli elementlerle yüksek reaktivite, yüksek akma dayanımı ($200\text{-}450^\circ\text{C}$), 600°C 'den düşük sıcaklıklarda iyi oksidasyon direnci, mükemmel korozyon direnci, yüksek özgül dayanım ve mükemmel biyouyumluluktur (Veiga vd., 2012: 2; Topçuoğlu, 2006: 3-4). Tablo 2.1’de titanyumun özellikleri diğer metallerle karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2.1. Titanyumun ve diğer metallerin temel özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	Ti	Fe	Ni	Al
Yoğunluk (g/cm^3)	4,5	2,7	7,9	8,9
Ergime Noktası ($^\circ\text{C}$)	1670	660	1538	1455
Termal İletkenlik (W/mK)	15-22	221-247	68-80	72-92
Elastiklik Modülü (GPa)	115	72	215	200
Oksijenle Reaktifliği	Çok yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük
Korozyon Direnci	Çok yüksek	Yüksek	Düşük	Orta
Malzeme Fiyatı	Çok yüksek	Orta	Düşük	Yüksek

Kaynak: (Veiga vd., 2012)

Titanyum ve titanyum alaşımları, öncelikle havacılık endüstrisinde, sağlık hizmetlerinde, otomotiv endüstrisinde ve açık deniz endüstrisinde olmak üzere birçok alanda giderek artan bir uygulama payına sahip malzemelerdir (Gabor vd., 2020: 1). Titanyum ve alaşımları; kimyasal özellikleri, biyouyumluluk özellikleri, iyi süneklik ve düşük sıcaklıklarda kırılma davranışı nedeniyle implant olarak, insan vücudunda vida malzemesi ve diş implantı uygulamalarda önemli ölçüde kullanılmaktadır (Shanmugapriya vd., 2022: 2). Titanyum ve alaşımlarının kullanıldığı bir kalça implantı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



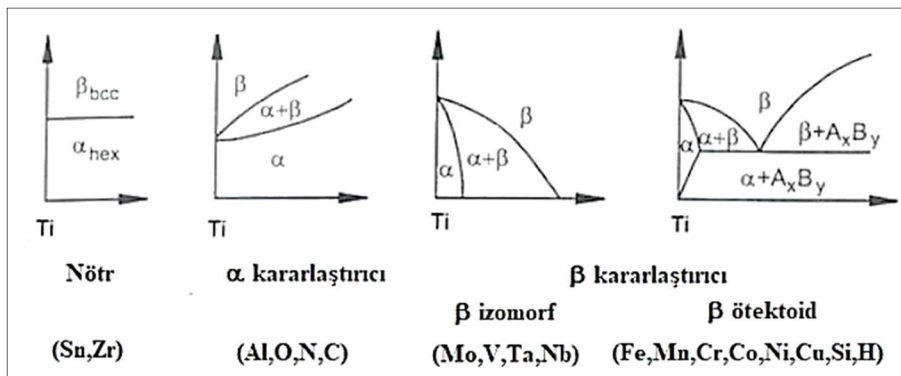
Şekil 2.2. Kalça implantı

Kaynak: (Çömlekçioğlu, 2019)

2.2. Titanyum ve Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum, 882,5°C’de allotropik bir faz dönüşümüne uğramaktadır. Oda sıcaklığında sıkı düzen hekzagonal (SDH) kristal yapıdan (α fazı), 882,5°C’de hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya (β fazı) dönüşür (Leyens ve Peters, 2003: 4). Bu dönüşüm sıcaklığına “ β dönüşüm sıcaklığı” denir (Çömlekçioğlu, 2019: 7). Bu dönüşüm sıcaklığı metalin saflığına bağlıdır yani aralıklı ve ikame edici elementlerden büyük ölçüde etkilenir (Lütjering vd., 2000: 1-2).

Ti’deki alaşım elementleri, α/β dönüşüm sıcaklığı üzerindeki etkilerine veya α veya β fazlarındaki farklı çözünürlüklerine dayanarak α veya β stabilizatörleri olarak sınıflandırılır. Yeralan element Al ve arayer elementler O, N ve C güçlü α stabilizatörleridir ve Şekil 2.3’deki şematik faz diyagramlarında gösterildiği gibi artan çözünen içerikle birlikte geçiş sıcaklığını artırır. β -stabilize edici elementler geçiş sıcaklığını düşürürler. Bunlar β -izomorf elementler (V, Mo, Nb, Ta) ve β -ötektoid elementler (Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) olarak ayrılırlar. Bu iki diyagram tipinin örnekleri de Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Ek olarak, daha çok veya daha az nötr davranan veya geçiş sıcaklığını hafifçe düşüren Zr ve Sn gibi başka elementler de vardır (Şekil 2.3) (Lütjering vd., 2000: 6).



Şekil 2.3. Titanyum faz diyagramına alaşım elementlerinin etkisi

Kaynak: (Özkan, 2019)

2.2.1. Alfa (α) alaşımları

Alfa (α) titanyum alaşımlarının tek fazlı korozyon direnci yüksektir. Petrokimya endüstrisi bu alaşımları geniş ölçüde kullanmaktadır. Bu kalite iki tür alaşım mevcuttur. Alaşımsız ve az miktarda O ve Fe içeren titanyum ve Al veya Sn gibi α stabilizatör eklenerek titanyumun mukavemetinin artırılmasıdır. Ti-O ikili ve Ti5Al2.5Sn üçlü sistemleri α alaşımları arasındadır. En yaygın titanyum alaşımı ticari olarak saf titanyumdur (CP Ti). CP Ti'nin akma dayanımları, 170 ile 480 MPa arasında saflığa bağlı olarak değiştiğinden yapı uygulamaları dışında kullanılmaktadırlar (Najafizadeh vd., 2024: 4). Alfa alaşımları yüksek sıcaklıklarda (588-811 K) en yüksek mukavemete ve oksidasyon direncine ve diğer titanyum sınıfları arasında en iyi kaynaklanabilirliğe sahiptirler (Majumdar ve Mann, 2015: 486).

2.2.2. Alfa+beta ($\alpha+\beta$) alaşımları

Oda sıcaklığında, $\alpha+\beta$ 'daki alaşım elementleri, ana β faz oranlarını korurken α fazını stabilize eder ve güçlendirir. Yüksek çekme ve yorulma mukavemetine sahip ince bir eş eksenli mikro yapı elde etmek için, bu alaşımlar sıklıkla kullanılır. $\alpha+\beta$ alaşımı olarak da bilinen Ti6Al4V alaşımı, alaşım sınıfının her yıl toplam titanyumun yaklaşık %40'ını oluşturur. Ti-6246, daha yüksek oranda β -stabilize edici elementlere sahip başka bir $\alpha+\beta$ titanyum alaşımıdır. Havacılıkta dönen disklerden ve fan kanatlarından biyomedikal endüstrisindeki eklem implantlarına kadar, $\alpha+\beta$ sınıfı alaşımlar birçok mühendislik ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Najafizadeh vd., 2024: 4).

2.2.3. Beta (β) alaşımları

Beta alaşımları, alfa veya alfa-beta alaşımlarına kıyasla daha fazla sertleştirilebilirliğe sahip olarak kolayca ısııl işleme tabi tutulabilirler. Bu alaşımların oda sıcaklığı dayanımı yüksek olsa da, yüksek sıcaklık dayanımları zayıftır. Çözeltiye işlenmiş durumda beta alaşımlarından mükemmel şekillendirilebilirlik beklenebilir. Ticari olarak temin edilebilen birkaç beta alaşımına örnek olarak Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr, Ti4.5Sn6Zr11.5Mo, Ti8Mo8V2Fe3Al ve Ti13V11Cr3Al verilebilir (Majumdar ve Mann; 2015: 487).

2.3. Ti6Al4V ELI Alaşımı

Ti6Al4V ELI (Sınıf 23) alaşımı, ağırılıkça %6 Al ve %4 V içeren $\alpha + \beta$ alaşımıdır ve ELI, ekstra düşük interstisyel anlamına gelir. Ti6Al4V ELI alaşımının içerdii elementler Tablo 2.2'de verilmiştir (Anurag vd., 2018: 1).

Tablo 2.2. Ti6Al4V ELI titanyum alaşımının kimyasal bileşimi

Element	İçerik (%)
Titanyum (Ti)	88.09-91
Alüminyum (Al)	5.5-6.6
Vanadyum (V)	3.5-4.5
Demir (Fe)	≤ 0.25
Karbon (C)	≤ 0.080
Azot (N)	≤ 0.030
Hidrojen (H)	≤ 0.0125
Diğeri, her biri	≤ 0.10
Diğeri, toplam	≤ 0.40

Kaynak: (Roux, 2023)

Ti6Al4V ELI alaşımının fiziksel ve mekanik özellikleri ASTM F136 standartlarına göre Tablo 2.3'te listelenmiştir.

Tablo 1.3. Ti6Al4V ELI titanyum alaşımının mekanik özellikleri

Özellikler	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	4,43 g/cm ³
Akma Dayanımı (MPa)	795 MPa
Nihai Çekme Dayanımı(MPa)	860 MPa
Rockwell Sertliğı	30-35 HRC
Uzama	> %10
Alanın Azaltılması	> %25
Yorulma Mukavemeti @ 600 MPa	> 1.000.000 çevrim
Elastisite Modülü	105 - 116 GPa
Kayma Modülü	41-45
Poisson Oranı	0.342

Kaynak: (Roux, 2023)

Ti6Al4V ELI alaşımı, yüksek mukavemet-ağırlık oranı, diğeri malzemelere göre üstün mekanik özellikleri, nispeten düşük elastik modülü, mükemmel korozyon direnci ve olağanüstü doku uyumluluğı nedeniyle biyomedikal endüstrisinde kullanılmaktadır (Venkatesh vd., 2009: 117). Günümüzde Ti6Al4V ELI alaşımının uygulamaları arasında kalça ve diz protezleri, fiksasyon cihazları (plakalar, vidalar ve teller), aletler ve diş implantları yer almaktadır. Kalp kapakçığı, kalp pilleri ve yapay kalpler de titanyum alaşımlarından yapılmaktadır (Van, 2016: 59).

Ti6Al4V ELI alaşımının nispeten zayıf aşınma direnci, aşırı aşınmaya, mekanik ve kimyasal kararsızlığa ve implant gevşemesine yol açmaktadır. Bu nedenle, iyon implantasyonu, TiN kaplama ve termal oksidasyon gibi çeşitli yüzey işleme yöntemleri, yüzeyin doğasını değiştirerek aşınma direncini iyileştirmek için önerilmiştir. Oksijen ve nitrojen içeren normal atmosfer koşullarında gerçekleştirilen termal oksidasyonun, Ti alaşımları üzerinde sert yüzeyler üretmek için umut verici bir yaklaşım olduğu yakın zamanda gösterilmiştir. Burada TiO₂ tabakasının altında oluşan sertleştirilmiş bir oksijen difüzyon bölgesi (ODZ) korozyon ve aşınmaya karşı iyi koruma sağlamıştır. TiO₂ tabakası ayrıca fotokataliz, güneş pilleri, gaz sensörleri ve atık iyileştirmede potansiyel uygulamalar bulmuştur (Venkatesh vd., 2009: 117).

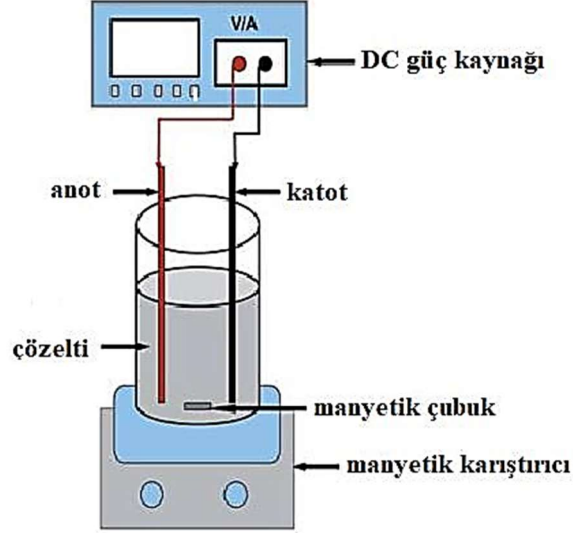
3. ANODİZASYON (ANODİK OKSİDASYON)

3.1. Anodizasyon Yöntemiyle Titanyum Dioksit Nanotüp Üretimi

Titanyum dioksit (TiO_2), geniş bant aralığına sahip n tipi bir yarı iletken malzemedir. Kararlı fiziksel ve kimyasal özellikleri, düşük maliyeti, kolay sentezlenmesi ve toksik olmaması gibi mükemmel özellikleri birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Diğer nanoyapılara kıyasla, tek boyutlu TiO_2 nanotüpleri daha büyük özgül yüzey alanına, daha yüksek mekanik mukavemete, daha güçlü adsorpsiyon kapasitesine, daha yüksek fotoelektrik dönüşüm verimliliğine ve fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Bu nedenle güneş hücrelerinde, organik maddenin fotokatalitik bozunmasında, suyun fotolizi ile hidrojen üretilmesinde, lityum iyon pillerde, sensörlerde, biyomedikal ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Shi, 2017: 785).

Anodizasyon yöntemi ile TiO_2 nanotüp sentezi, 1991 yılında Zwilling ve arkadaşları tarafından, anotlanmış titanyum filmin flor içeren elektrolitte gözenekli bir yüzeye sahip olduğunu ilk kez keşfedilmiştir. Grin ve arkadaşları, elektrokimyasal anodizasyon ile oldukça düzenli anodik TiO_2 nanotüplerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini rapor etmişlerdir. O zamandan beri, tek boyutlu tübüler dizilerin sentezi ve özellikleri üzerine araştırmaların sayısı artmıştır. TiO_2 nanotüplerin elektriksel özelliklerini, optik özelliklerini, katalitik performansını ve biyouyumluluğunu iyileştirmek için modifikasyonu konusunda çalışmalar devam etmektedir (Shi, 2017: 785).

Anodizasyona tabi tutulan iletken parça bir DC güç kaynağının pozitif ucuna bağlanır ve anot (+) görevi göreceği bir elektrolitik banyoya yerleştirilir. Elektrolit olarak farklı seyreltilmiş sülfirik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4) ve asetik asit (CH_3COOH) gibi asitler kullanılabilir (Liu vd., 2004: 74). Katot (-) genellikle bir platin plaka veya çubuktur, ancak bazen karbon gibi malzemeler de kullanılmaktadır. Potansiyel gerilim uygulandığında elektronlar elektrolitten anoda doğru itilmektedir. Bu işlem, yüzey metal atomlarının elektrolit içindeki oksijen iyonları ile reaksiyona girerek oksit tabakasının bir parçası haline gelmesini sağlamaktadır. Elektronlar güç kaynağı boyunca ilerleyip, katoda geri döner, burada uygun bir elektrolit pH'sı mevcutsa hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girip, hidrojen gazı oluşturur (Grimes ve Mor, 2009: 2). Şekil 3.1'de anodizasyon işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Anodizasyon işleminin şematik gösterimi

Kaynak: (Şenel, 2022)

Oksidasyonun başlangıç aşaması;

Anotta gerçekleşen ilk reaksiyon Ti metalinin oluşan elektrik alan etkisiyle yükseltgenerek Ti^{4+} iyonuna dönüşmesini ve elektronların serbest kalmasını içermektedir. Denklem 3.1’de gösterilmiştir.



Oluşan Ti^{4+} iyonu Denklem 3.2 ve 3.3’te görüldüğü gibi OH^- ve O^{2-} iyonları ile reaksiyona girerek $Ti(OH)_4$ ve TiO_2 oluşturur. Daha sonra Denklem 3.2’de oluşan $Ti(OH)_4$ daha fazla oksitlenerek TiO_2 ve suyun açığa çıktığı Denklem 3.4’te görülen reaksiyon gerçekleşir (Shi, 2017: 786).



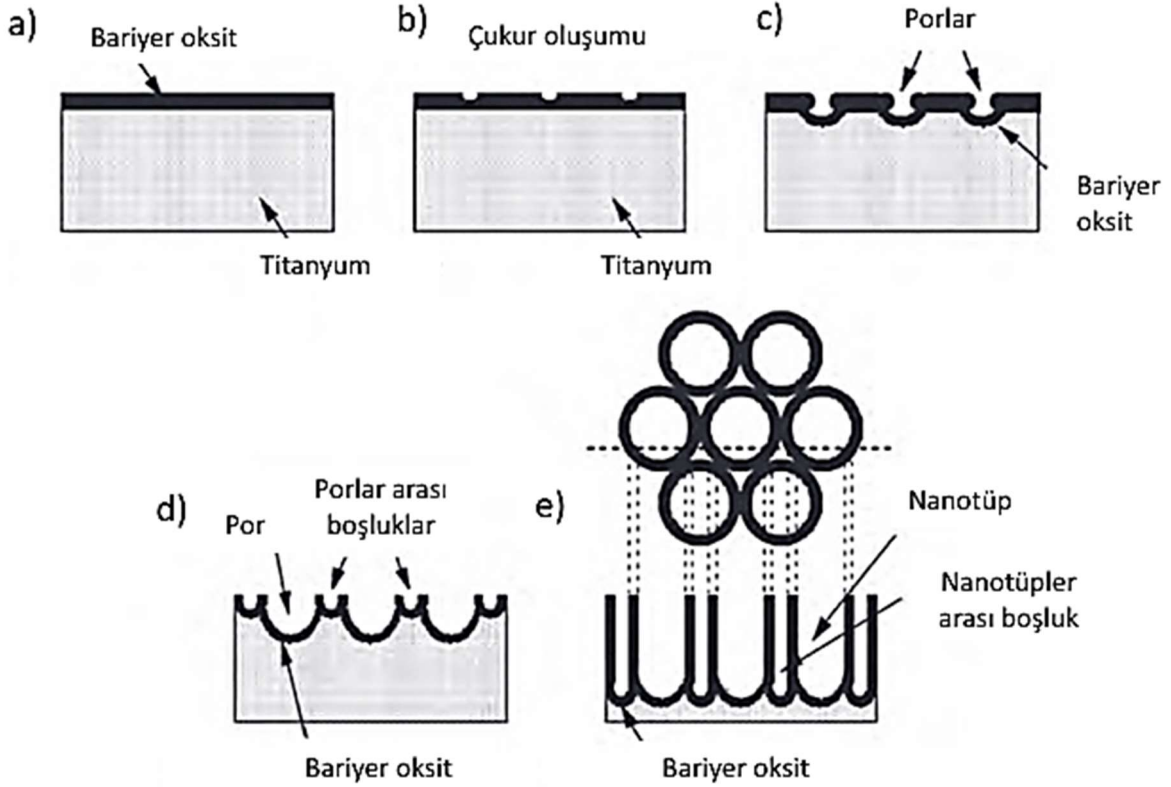
Denklem 3.5’ten görüldüğü gibi katotta hidrojen salınımı gerçekleşir (Shi, 2017: 786).



Denklem 3.1’den Denklem 3.5’e kadar gösterilen reaksiyonlar özetlendiğinde Denklem 3.6’da TiO_2 ’nin oluşumu verilmiştir (Shi, 2017: 786).



Bu oksidasyonun ilk aşamasıdır; anot yüzeyinde yoğun, yüksek dirençli bir ilk oksit filmi (bariyer tabakası) oluşturacaktır. Şekil 3.2 (a)'da, anodizasyon başlamasıyla titanyum yüzeyinde oluşan ince bariyer oksit tabakası görülmektedir. Şekil 3.2 (b)'de, bariyer oksit tabakasındaki çözünmeler nedeniyle küçük çukurların oluşmaya başladığı ve Şekil 3.2 (c)'de bu çukurların büyüyerek porları meydana getirdiği görülmektedir (Shi, 2017: 786).



Şekil 3.2. TiO_2 nanotüp oluşumunun şematik gösterimi: (a) bariyer oksit oluşumu, (b) bariyer oksit üzerinde çukur bölgelerin oluşumu, (c) çukur bölgelerin büyüyerek porlara dönüşümü, (d) porlar arası mesafelerin oluşumu, (e) oksit oluşumu ve çözünmenin devam etmesiyle porlardan tüp oluşumu ve tüplerin üstten görünümü

Kaynak: (Türü, 2022)

Gözenekli oksit filminin oluşumu;

Elektrolitte bulunan florür (F^-) iyonlarının, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ve TiO_2 ile kimyasal reaksiyonları Denklem 3.7 ve 3.8'de görülmektedir. Ti^{4+} iyonu ile F^- iyonu Denklem 3.9'da görülen reaksiyon ile gerçekleşmektedir. F^- iyonunun Ti ve O arasındaki bağı zayıflatması sayesinde oluşan bu reaksiyonlar $[\text{TiF}_6]^{2-}$ olarak ortaya çıkan en kararlı flor kompleksini meydana getirmiştir. Flor kompleksinin oluşumu, F^- iyonunu metale doğru, Ti^{4+} iyonunu elektrolite doğru hareket ettiren voltaj uygulamasının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır (Shi, 2017: 786).



F⁻ iyonunun çözeltideki dağılımı eşit değildir ve oksit filminin yüzeyinde güçlü bir enerjiyle toplanarak oksidi çözmektedir. Oksit film ne kadar ince olursa, elektrik alan şiddeti o kadar yüksek olur ve oksit film o derece kolay çözünür. Gözenek oluşturacak çekirdeklenmeler devam eden elektriksel alan ve kimyasal çözünme süreçleri nedeniyle mikro gözenekler haline gelip, gözenekli bir oksit film yapısını oluşturmaktadır (Shi, 2017: 786).

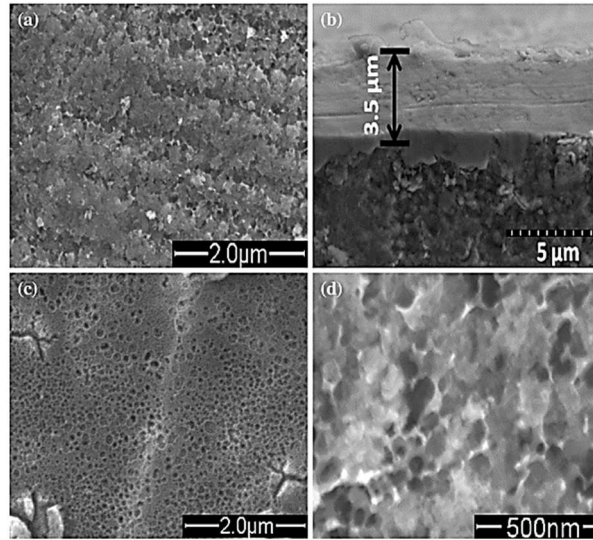
3.2. Anodizasyon Yöntemiyle Titanyum Dioksit Nanotüp Üretimini Etkileyen Parametreler

Nanotüplerin morfolojisini ve boyutunu etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

3.2.1. Elektrolitin etkisi

Anodizasyon için seçilen elektrolit çözeltisi flor içeren ve flor içermeyen olmak üzere iki çeşittir. Flor içermeyen elektrolit, genellikle klorür iyonları, perklorat iyonları, bromür veya nitrat çözeltisinden oluşur. Çoğu durumda, çok kısa bir anodizasyon işlem süresiyle (birkaç saniye veya birkaç dakika) çok uzun (onlarca milimetre) nanotüpler elde edilebilir. Klorür iyonları içeren organik ortamlarda düzenli nanotüplerin oluştuğu da bildirilmiştir (Shi, 2017: 787).

Flor içeren elektrolit çözeltileri: sulu elektrolit (HF veya diğer asitlerle HF'nin karışık çözeltisi) ve organik elektrolit (etilen glikol, gliserol, dimetil sülfoksitle karışık çözeltiler) olmak üzere iki çeşittir. Nanotüpler, asidik elektrolitlerde TiO₂'nin yüksek kimyasal çözünürlüğü nedeniyle yalnızca 0,5 µm uzunluğa kadar büyüyebilir. Elektrolitin asitliğini azaltarak ve HF sulu çözeltileri yerine florlu tuzlar içeren sulu çözeltilerin kullanılmasıyla, TiO₂'nin kimyasal çözünürlüğü azaltılarak 2-4 µm uzunluğa kadar daha uzun nanotüpler üretilmektedir (Shi, 2017: 787). Şekil 3.3'te sulu ve organik elektrolitte 0,1, 0,15 ve 0,2 M HF konsantrasyonunda anodize edilmiş numunelerin FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir (Indira vd., 2015: 4).



Şekil 3.3. Farklı HF konsantrasyonlarına sahip 0,13 M gliserolde 40 V’de anodize edilmiş Ti’nin FE-SEM görüntüleri: (a) 0,1 M HF, (b) kesit görünümü, (c) 0,15 M HF ve (d) 0,2 M HF

Kaynak: (Indira vd., 2015)

3.2.2. Anodik voltajın etkisi

Anodizasyon işlemi sırasında uygulanan potansiyel, oksit boyunca elektrik alan şiddetini belirler ve bu şiddet iyonların göçünü etkileyip nanotüplerin boyutunu belirlemektedir. Sonuçlar, nanotüplerin uzunluğunun belirli bir oksidasyon süresindeki oksidasyon voltajıyla orantılı olduğunu göstermektedir. Nanotüplerin tabanındaki Ti^{4+} sayısının ve ortamdaki O^{2-} miktarının artmasıyla ortalama tüp çapı, kalınlığı ve uzunluğu artmaktadır (Shi, 2017: 787-788).

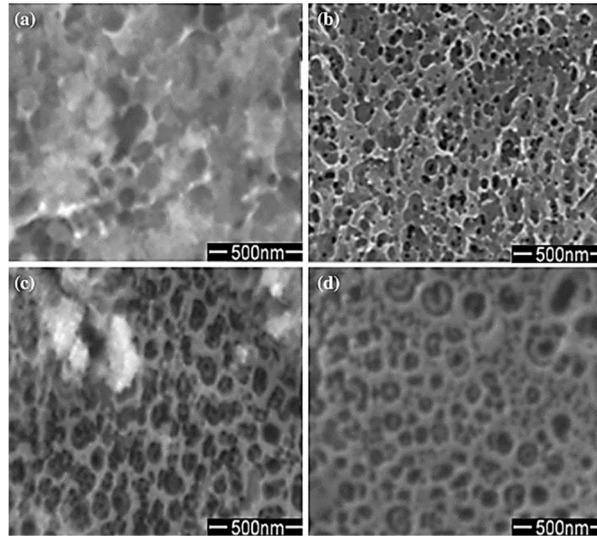
3.2.3. Elektrolit pH’nın etkisi

Elektrolitin pH’sı, yüksek en-boy oranlı nanotüplerin büyümesinde etkilidir. pH’daki fark, gözenek çapında önemli değişikliklere yol açmaktadır. Düşük pH’daki çözünme hızı, yüksek pH’dan çok daha fazladır. Bu nedenle, pH gözeneklerin kalınlığını ve çapı üzerinde etkilidir. Çalışma elektrodunda hidroliz ürününün oluşumu Ph’ta düşüşlere yol açmaktadır. Bu yüzden, bölgesel asitlik oranları artmaktadır. Bu bölgesel asitlik TiO_2 ’nin çözünmesini destekleyip, tüp ağzı boyunca çözünmeye karşı daha koruyucu bir ortam sağlanabilmektedir. Böylece daha uzun tüpler elde edilebilmektedir (Indira vd., 2015: 6).

3.2.4. Elektrolit sıcaklığının etkisi

Gözenek oluşumu elektrolit sıcaklığının artmasıyla artmaktadır. Bu durum elektrolitin viskozitesinin daha yüksek sıcaklıkta azalmasına ve daha hızlı aşındırma oranına yol açmaktadır. Aşındırma hızlandığında, oksit tabakası daha hızlı çözülür ve gözenekler oluşur. Daha düşük sıcaklıkta, florür iyonlarının hareketliliği baskılanır ve bu durum daha yavaş aşındırma oranına yol açmaktadır. Oksit tabakasının daha yavaş aşındırma oranı nedeniyle, daha düşük sıcaklıklarda

düzenli gözeneklerin oluşmadığı rapor edilmiştir (Indira vd., 2015: 7). Şekil 3.4'te, 5°C, 10°C, 15°C ve 20°C'de anodize edilmiş titanyumun FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 3.4 (a)'da 5°C'de kalın gözenekli oksit tabakası oluşmuştur. Şekil 3.4 (b)'de 10°C'de tipik düzenli gözenekler yerine düzensiz düzenli gözeneklere sahip gözenekli yapı görülmektedir. Şekil 3.4 (c)'de 15°C'de düzenli gözenekler oluşmuştur. Gözeneklerin çapı 45-50 nm aralığındadır (Indira vd., 2015: 7).



Şekil 3.4. Farklı elektrolitlerde (0,13 M gliserol ve 0,15 M HF karışımı) anodize edilmiş Ti numunelerinin FE-SEM görüntüleri, sıcaklık: (a) 5°C, (b) 10°C, (c) 15°C ve (d) 20°C

Kaynak: (Indira vd., 2015)

3.2.5. Akım yoğunluğunun etkisi

Anodizasyon işleminde farklı akım yoğunlukları farklı gözenek boyutlarının oluşmasına yol açmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça, güç ve elektrik alan yoğunluğu da artmaktadır. Sonuç olarak, akım yoğunluğunu kontrol ederek farklı tüp çapları üretilebilmektedir. Florür içeren çözeltilerde sabit voltajda akım yoğunluğu TiO₂ nanotüplerin tabaka oluşumu üzerinde etkilidir. Florür içeren elektrolitlerdeki akım yoğunluğu, florür içermeyen elektrolitlerden daha yüksektir. TiO₂ nanotüplerin oluşumu florür iyonundan etkilenmektedir. TiO₂ nanotüplerin oluşumunun elektrokimyasını etkileyen temel faktörlerden biri, elektrolitteki florür iyonu konsantrasyonudur (Indira vd., 2015: 7).

4. POLİKAPROLAKTON (PCL)

PCL, tekrarlanan hekzanoat birimlerinden oluşan, alifatik polyester sınıfında, biyolojik olarak parçalanabilir sentetik bir polimerdir (Raina vd., 2021: 3). Suya, yağa, çözücüye ve klora karşı iyi bir dirence sahiptir. PCL, hidrofobik, yarı kristalin bir polimerdir; -60 °C'lik düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ve düşük sıcaklıklarda kolay şekillendirilebilme özelliğine sahiptir. PCL'nin kristal yapısına bağlı olarak 59-64°C arasında değişen bir erime sıcaklığına sahiptir (Mohamed ve Yusoh, 2015: 249). Düşük erime sıcaklığı nedeniyle, birçok araştırmacının, çoğunlukla biyomedikal sektöründe olmak üzere potansiyel uygulamalarda dikkatini çekmiştir (Raina vd., 2021: 3). PCL'nin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri, moleküler ağırlığına ve kristallik derecesine bağlıdır (Labet ve Thielemans, 2009: 3484). Tablo 4.1'de PCL'nin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.1. PCL'nin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri

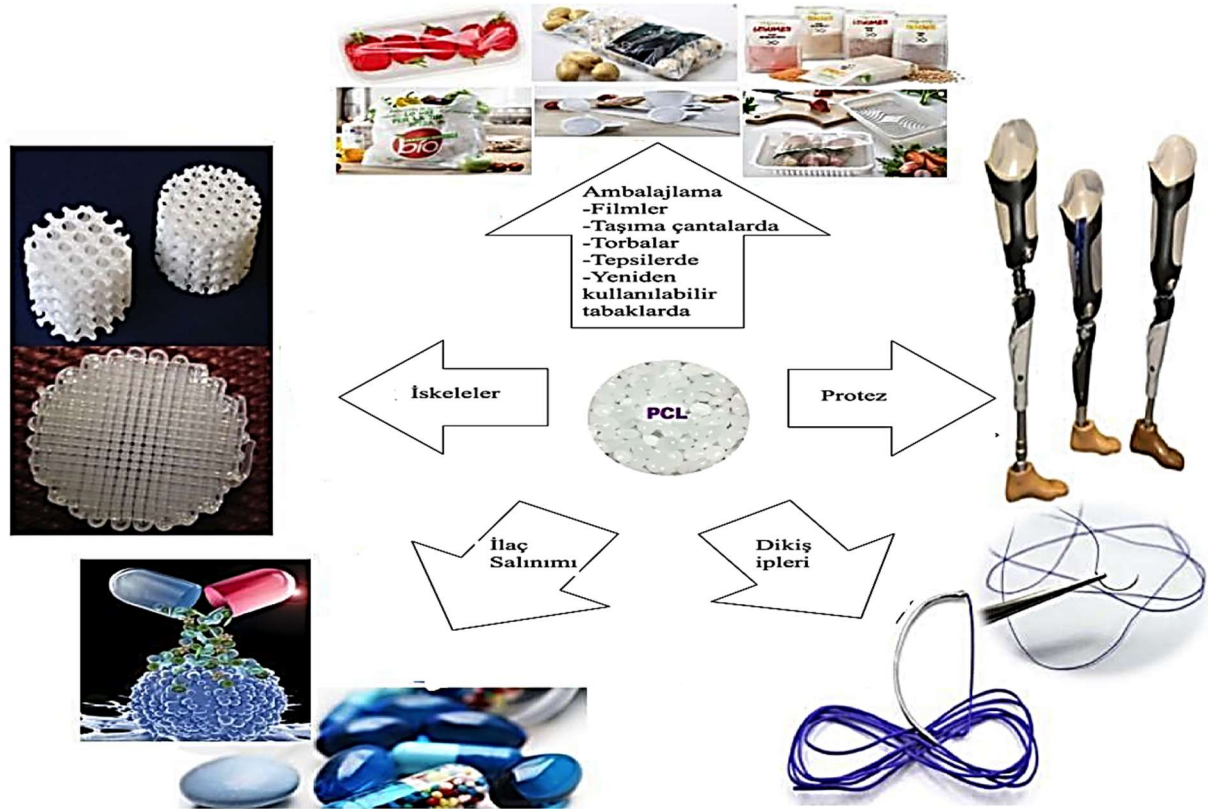
Özellik	Değer
Moleküler ağırlık	$3 \times 10^3 - 8 \times 10^4$ g/mol
Yoğunluk, (g/cm^3)	1,11–1,14 g/cm^3
Erime sıcaklığı	59 °C–64 °C
Camsı geçiş sıcaklığı	-60 °C ile -65 °C
Kristallik derecesi	%50
Çekme Mukavemeti, (σ_m)	10,5-27,3 MPa
Ortalama molekül ağırlığı (M_n)	42,5-64 kDa
Elastik Modülü, (E_t)	251.9 – 440 MPa

Kaynak: (Labet ve Thielemans, 2009; Bartnikowski vd., 2019)

PCL, paketleme sektöründe, protezlerde, biyobozunur dikişlerde, ilaç taşıma sistemlerinde ve doku mühendisliği için doku iskeleleri gibi çok sayıda önemli uygulamalarda kullanılmaktadır. PCL, birçok ilaca karşı yüksek geçirgenliği ve mükemmel biyouyumluluğu nedeniyle kontrollü ilaç dağıtımında ideal bir malzemedir (Mohamed ve Yusoh, 2015: 252). PCL, ilaçların ve fonksiyonel bileşenlerin taşınması, ilaçları veya biyoaktif bileşikleri doğru zamanda, doğru dozda, doğru yere getirme, tutma, yayma, aktive etme başarısı rapor edilmiştir (Thakur vd., 2021: 9).

Çok yönlü biyobozunur polimer olan PCL, yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına sahip doku iskelesi üretiminde kullanılmaktadır (Thakur vd., 2021: 9). Diğer alifatik polyesterlere kıyasla nispeten ucuz üretim yollarına sahiptir. PCL'nin birçok biyobozunur polimer muadiline göre üstün reolojik ve viskoelastik özelliklere sahip olması iskelelerin imalatını ve işlenmesini kolaylaştırabilir (Mohamed ve Yusoh, 2015: 252).

PCL ayrıca dikişlere ek olarak doğum kontrol, diş hekimliği, fiksasyon ve yara pansuman cihazları gibi tıbbi cihazların yapımında da kullanılmaktadır. PCL, biyouyumlu polimerlerle birlikte aşılama ve kopolimerizasyon için de kullanılmaktadır. PCL, doku onarım yamalarının yapımında yardımcı olmakta ve ayrıca kemiğin yük taşımayan boşluklarında dolgu maddesi olarak işlev görmektedir. Ayrıca yapıştırıcılar, yüzey kaplamaları, sentetik deri ve kumaşlar için reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 4.1’de PCL’nin belli başlı ticari uygulama alanları verilmiştir (Thakur vd., 2021: 8-9).



Şekil 4.1. PCL’nin ticari uygulama alanları

Kaynak: (Thakur vd., 2021)

Polimer kaplamalar, giderek daha çeşitli uygulama ve sektörlerde kullanılmaya devam etmektedir. Basit bariyer kaplamalarından nanoteknoloji tabanlı ileri kompozit yapılara kadar uzanan geniş bir yelpazede, polimerler temel malzemelere çeşitli işlevsel özellikler kazandırmaktadır. Biyomedikal alanında, bu özellikler arasında aşınma direnci, geliştirilmiş mekanik dayanım, korozyon koruması, artırılmış biyouyumluluk, elektriksel iletkenlik ve özel olarak tasarlanmış yüzey kimyası yer almaktadır (Smith ve Lamprou, 2014: 2).

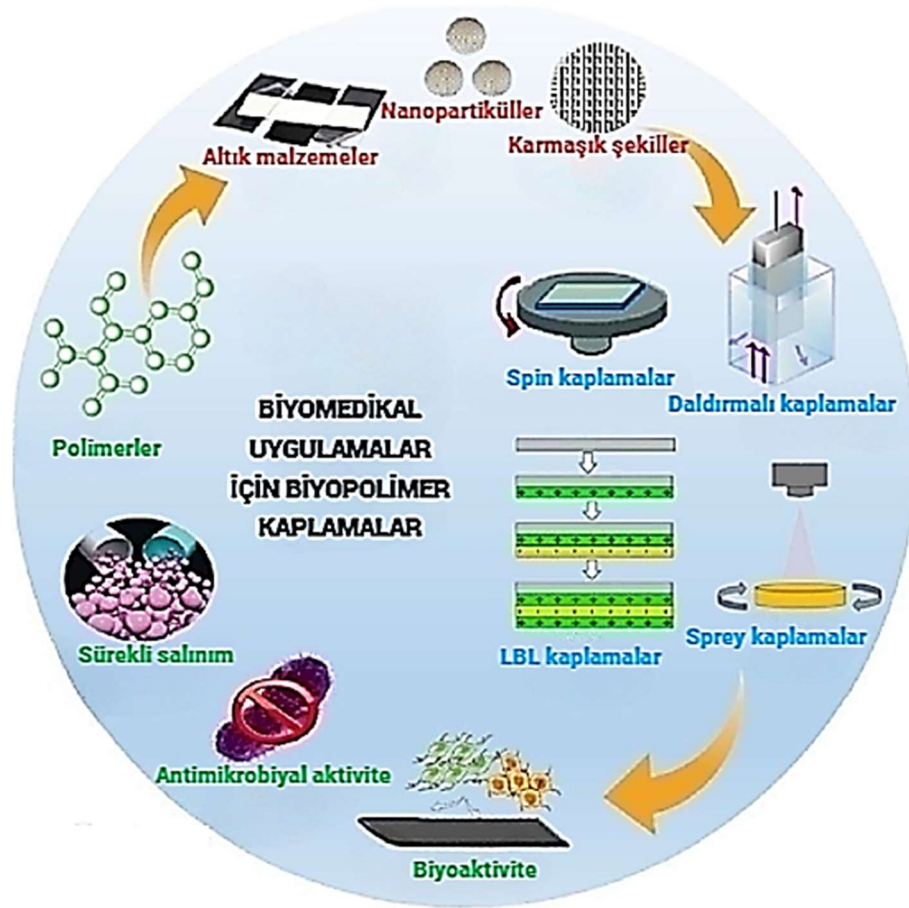
Polimer kaplamaların üretimi için çeşitli kaplama yöntemleri vardır. Bu yöntemlerden bazıları; tabaka tabaka (LBL), daldırma kaplama, Langmuir-Blodgett (LB), plazma esaslı kaplama yöntemleri, spin kaplamalardır (Nathanael ve Oh, 2020: 3).

LBL yönteminde, pozitif ve negatif yüklü polielektrolitler art arda kaplanır. LBL film ve kaplamaları üretmek için çok sayıda yüklü polielektrolit mevcuttur. LBL işleminin en büyük avantajı, polimer kaplamaları üretmedeki esnekliğidir. LB filmleri, altlıkların polimer çözeltilerinden sabit bir hızda ve sabit bir şekilde çekildiği LBL işlemine alternatif kaplama türüdür. LBL’de, toplu çözeltilerden gelen moleküller altlık üzerine kaplanırken, LB’de çözelti yüzeyinden gelen moleküller altlıkların üzerine kaplanır (Nathanael ve Oh, 2020: 3).

Plazma esaslı polimer kaplamalar (özellikle termal olmayan plazmalar), çeşitli uygulamalar için herhangi bir altlık malzeme yüzeyinde kontrollü polimer kaplamalara sahip olmamızı sağlamaktadır. Bu kaplama yöntemi, metaller ve seramikler gibi çok çeşitli altlıklara güçlü yapışma sağlar. Ayrıca, bu plazma kaplamalar karmaşık şekilli parçaların bile kaplanmasına olanak tanımaktadır (Nathanael ve Oh, 2020: 3).

Daldırma kaplama, alt tabakanın polimer eriyiğine veya çözeltisine daldırılmasını, ardından geri çekilmesini, çözücünün buharlaşmasını ve kurutulmasını içerir. Daldırma kaplama tekniği, düzgün ve yüksek kaliteli filmler oluşturmak için kullanılmıştır. Daldırma filminin özellikleri ve kalınlığı, çözelti bileşimi ve konsantrasyonu, daldırma süresi, geri çekme hızı, daldırma döngüleri vb. ayarlanarak kontrol edilebilir (Kausar, 2018: 2).

Spin kaplama, düzgün ve yüksek kaliteli ince polimer filmleri üretmek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir kaplama yöntemidir. İdeal koşullar altında, tek bir çözücü içerisinde hazırlanmış tek bileşenli bir polimer çözeltisinin döndürülerek kaplanması sonucunda pürüzsüz ve homojen bir film tabakası oluşmaktadır. Buna karşılık, aynı çözücü içinde iki karışmayan polimerden oluşan bir karışımın spin kaplama ile uygulanması, faz ayrışmasının gerçekleştiği heterojen bir morfoloji ile sonuçlanmaktadır. Oluşan morfoloji, çözücü buharlaşması ve ardından kristalleşme veya vitrifikasyon yoluyla sıvıdan katıya geçiş nedeniyle meydana gelen bir sıvı-sıvı faz geçişinin sonucudur. Bu süreçlerin ve ortaya çıkan morfolojinin, polimerlerin doğasına, çözelti bileşimine ve alt tabakaya ve ayrıca spin kaplama işleminin çeşitli parametrelerine (dönme hızı, ivme ve çevre atmosferi) büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir (Toolan ve Howse, 2013: 603-604). Şekil 4.2’de biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyopolimer kaplama yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyopolimer kaplama yöntemleri

Kaynak: (Nathanael ve Oh, 2020)

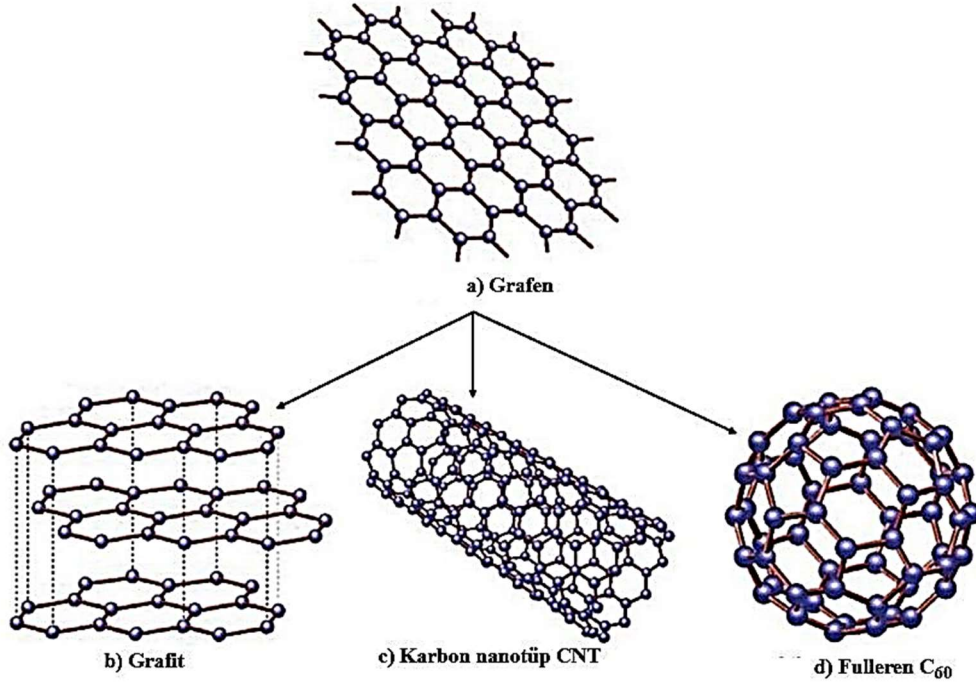
Kemikle uyumlu, biyoaktivitesi ve yapışma mukavemeti yüksek nanokompozit kaplamalarda PCL kullanılmıştır (Lin vd., 2024: 5-11).

Kim ve arkadaşları, Mg vidasının kemikle uyumunu sağlamak için PCL kaplama çalışması rapor etmişlerdir. Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle Mg ve PCL arasındaki etkileşimi artırmak için gerçekleştirilmiş ve ardından PCL, daldırmalı kaplama yöntemi ile Mg vidanın üzerine kaplanmıştır. Optimize edilmiş kaplama koşullarıyla, sıçan femurunda PCL kaplı vidanın etrafında kalın ve yoğun kemik oluşumu rapor edilmiştir.(Nathanael ve Oh, 2020: 13).

Başka bir çalışmada, biyolojik özelliklerini geliştirmek ve Mg alaşımının bozunma oranını kontrol etmek için Mg alaşımı üzerinde daldırmalı kaplama yöntemi ile PCL/flor katkıli apatit (FHA) kompozit dupleks kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Çift katmanlı PCL/FHA kaplamalar, implant uygulamaları için kullanılabilecek iyi bir korozyon direnci sağlamıştır (Bakhsheshi-Rad vd., 2016: 537).

5. GRAFEN

Grafen, tüm grafitli karbon formlarının annesi olarak kabul edilir. Bu, Şekil 5.1’te gösterildiği gibi Grafen tüm karbon allotroplarının temel yapısıdır. Karbon atomlarının altıgen bir kafeste düzgün bir şekilde düzenlendiği ve sp^2 hibrit bağlarıyla sıkıca paketlenildiği bir atom kalınlığında bir karbon tabakasıdır (Iqbal vd., 2020: 100815).



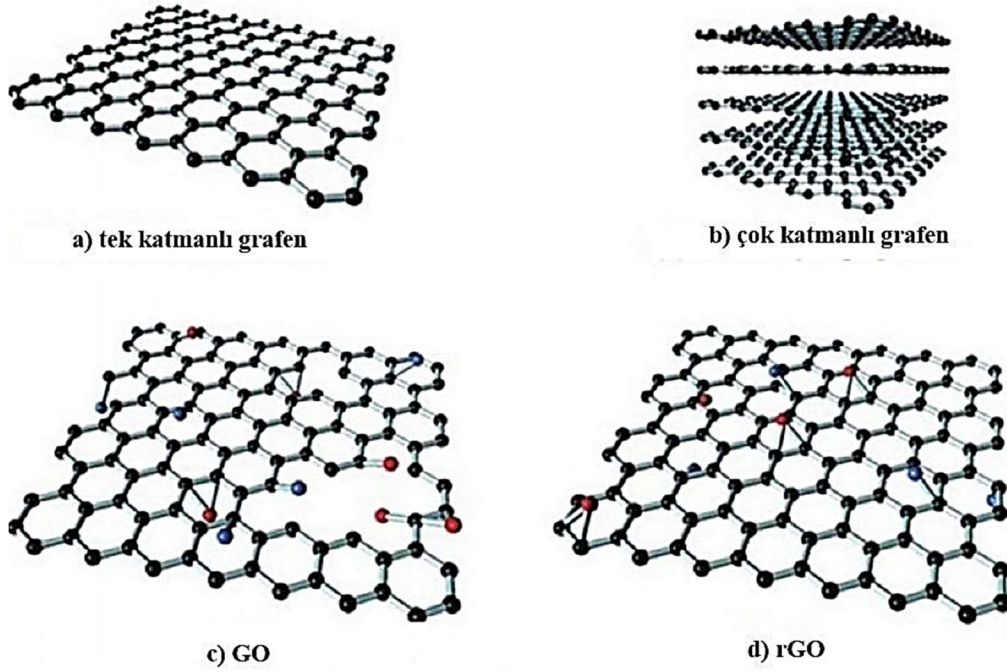
Şekil 5.1. Grafen: tüm karbon allotroplarının temel yapısı

Kaynak: (Iqbal vd., 2020)

Grafen, ilk kez 2004’te izole edilmiş olmasına rağmen son birkaç yıldır kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Andre Geim ve Konstantin Novoselov, grafen üzerindeki çığır açan çalışmalarından dolayı 2010 Nobel Fizik Ödülünü kazanmışlardır. Grafene olan ilginin hızla artması, öncelikle sahip olduğu bulunan bir dizi istisnai özellikten kaynaklanmaktadır (Cooper vd., 2012: 1-2).

Grafenin tabaka benzeri özel yapısı nedeniyle, büyük mekanik mukavemet (Young modülü: $2,4 \pm 0,4$ TPa-tek katmanlı ve $2 \pm 0,5$ TPa-çift katmanlı) gibi ilginç özelliklere sahiptir. Grafen, 130 GPa’lık nihai çekme mukavemetine, son derece yüksek sertliğe, olağanüstü ısı iletkenlik özelliğine ($5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), yüksek özgül yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), yüksek taşıyıcı hareketliliğine ($\sim 200.000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$), hız tespiti vb. için gerekli olan kuantum hall etkisine, olağanüstü optik iletme (%97,7) ve olağanüstü elektronik iletme sahiptir. Genellikle, saf grafen, büyük miktarlarda ve makul kalitede üretiminin zorluğu nedeniyle kullanılmaz. Ancak, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve işlevselleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (frGO)

gibi grafen türevleri, özelliklerindeki grafeninkine benzerlik nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 5.2’de karbonun grafen ve türevlerindeki düzenini göstermektedir (Sahu vd., 2021: 3).



Şekil 5.2. (a) Grafenin ve türevlerinin yapısı (b) tek katmanlı grafen çok katmanlı grafen (c) GO (d) rGO

Kaynak: (Sahu vd., 2021)

Grafenin başlıca avantajları şunlardır:

- Bilinen en ince ve en güçlü malzemedir.
- Mükemmel bir ısı ve elektrik iletkenidir.
- Etkili nem bariyeri
- Bakıra benzer elektriksel iletkenlik.
- Bakırdan dört kat daha düşük yoğunluk
- Bakırın beş katı termal iletkenlik
- Çelikten daha düşük yoğunluk ancak 50 kata kadar daha güçlü olabilir (Ghany vd., 2017: 95).

Grafenin başlıca dezavantajları şunlardır:

- Mükemmel bir elektrik iletkeni olması ve bant aralığı olmaması (kapatılamaması).
- Katalizör olarak kullanıldığında oksidatif atmosfere karşı duyarlılığı.
- Bazı toksik özellikler gösterir.
- Grafenin pürüzlü kenarları hücre zarlarından kolayca geçebilir, hücreye girebilir ve normal işlevleri bozabilir (Ghany vd., 2017: 95).

Grafenin elektronik ve biyomedikal dâhil olmak üzere çeşitli alanlarda uygulamaları vardır. Şekil 5.3'te grafenin uygulama alanları gösterilmiştir. Bir polimer matriste takviye maddesi olarak grafen eklenmesi, grafen bazlı kompozitlerin performansını ve özelliklerini iyileştirmektedir (Mohan vd., 2018: 201).



Şekil 5.3. Grafenin uygulama alanları

Mevcut yüzyılın kirlilikle ilgili krizini karşılamak için yenilenebilir enerjiye olan ihtiyaç, grafen/polimer kompozit malzemelerle önemli ölçüde giderilmektedir. Özellikle güneş pilleri, Li-ion piller ve mikrobiyal yakıt hücreleri, grafen/polimer kompozitin yenilenebilir ve yeşil enerjide uygulanmasının önemli örneklerindendir (Faruque vd., 2021: 3).

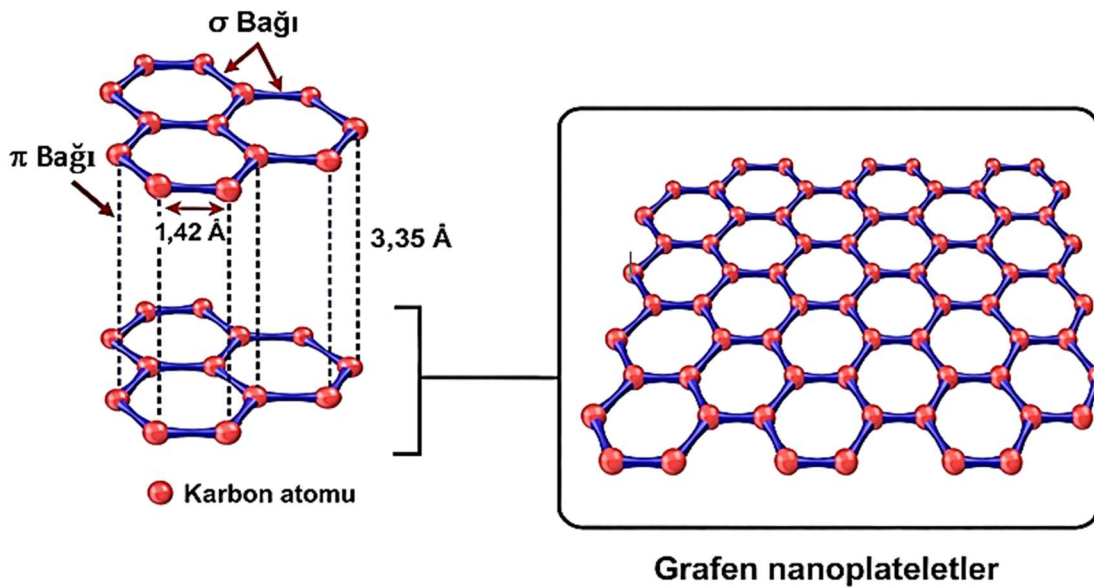
İnsan vücut sıcaklığı, kan basıncı ve kalp atış hızı, grafen/polimer kompozit malzemelerden geliştirilen sensörler ile kolayca izlenebilir. Bu malzemeler ilaç verme sistemlerinde, gen terapisinde, DNA dizilemesinde, doku mühendisliğinde ve yapay kemiklerde, biyolojik görüntülemeye ve potansiyel kanser terapilerinde kullanılmaktadır (Faruque vd., 2021: 3).

Grafenin geniş yüzey alanı ve esnek yüzey özellikleri, giyilebilir teknolojilerdeki uygulamalarını artırmaktadır. Kumaş benzeri malzemelere örülebilme ve dokunabilme yeteneği ile birlikte elektriksel özellikleri, grafeni giyilebilir uygulamalar için bir seçim haline getirmektedir (Faruque vd., 2021: 3).

Grafen, büyük ölçekte temiz ve yenilenebilir enerji malzemeleri ve cihazları için nihai çözüm olarak kabul edilir. Düşük şarj süresi, yüksek mukavemet/ağırlık oranı ve grafenin geniş yüzey alanı, onu olağanüstü performansa sahip pillerde ve hücrelerde kullanım için güçlü bir aday haline getirmiştir (Faruque vd., 2021: 3).

5.1. Grafen Nanoplatelet (GNP)

Grafen nanoplateletler, ortalama kalınlığı 5-10 nm ve özgül yüzey alanı 50-750 m²/g olan iki boyutlu yapılardır; 1-50 µm arasında değişen farklı boyutlarda üretilebilirler. Kısa yığınlar halindeki plaka şeklindeki grafen tabakaları da dahil olmak üzere bu nanopartiküller, karbon nanotüplerin duvarlarında bulunanlara benzer ancak düzlemsel formdadır (Mehrali vd., 2014: 2). Şekil 5.4'te grafen nanoplateletlerin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Grafen nanoplateletlerin yapısı

Kaynak: (Yahya vd., 2023)

Başlıca özellikleri arasında hafiflik, yüksek en-boy oranına sahip düzlemsel morfoloji, üstün mekanik özellikler ile mükemmel termal ve elektriksel iletkenlik bulunmaktadır. Düşük maliyetli ve üretim süreçlerinin kolay olması GNP'lerin önemli bir malzeme grubu haline getirmektedir (İménez-Suárez ve Prolongo, 2020: 1).

GNP'ler; yalıtkan malzemeler, saf kaplamalar ve kompozit yapılar için dolgu maddesi olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir (İménez-Suárez ve Prolongo, 2020: 1). GNP'ler, geniş kullanım alanları ve çok yönlü fonksiyonel özellikleri nedeniyle çeşitli teknolojik uygulamalarda tercih edilen nanomalzemelerdir. GNP'lerin özellikle tribolojik performansı artırdığı, mekanik özellikleri iyileştirdiği, biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği, gaz bariyer özelliklerini geliştirdiği, alev geciktirici davranış sergilediği ve yüksek ısı iletkenliği sağladığı rapor edilmiştir (Cataldi vd., 2018: 3).

GNP'ler, mekanik davranışlarını iyileştirmek, kimyasal dirençlerini ve ömürlerini artırmak için polimer matrislerine eklenir. Polimerlere eklenen GNP'ler, su emme yeteneklerini azaltarak agresif nemli ortamlara karşı dirençlerini artırır (İménez-Suárez ve Prolongo, 2020: 2).

GNP'ler; epoksi, polistiren (PS), poliüretan (PU), polikarbonat (PC), polipropilen (PP), poliamid (PA) ve selüloz dâhil olmak üzere çeşitli polimerik sistemlerde nanodoldurucu olarak kullanılmaktadır (Bilisik ve Akter, 2022: 7442).

GNP/epoksi nanokompozitler, çok yönlü uygulamaların ön koşullarını karşılayan mekanik özelliklere sahip çok fonksiyonlu malzemelerdir. Nanomalzemelerin dolgu maddesi olarak entegre edilmesi, çok fonksiyonlu nanokompozit malzemelerin arayüzey yük transfer seviyelerini ve arayüzey alanını etkiler. GNP/epoksi nanokompozitler, uygulanabilirliği, hafifliği ve birçok uygulamanın dış yüklemelerine dayanıklılığı nedeniyle havacılık, otomotiv ve inşaat alanlarında kullanılabilir (Bilisik ve Akter, 2022: 7442).

Bazı durumlarda tek başına GNP ilavesi istenen performansı sağlamamakta ve hedeflenen özelliklerin elde edilebilmesi için dolgu maddeleriyle birlikte kullanılması gerekmektedir. Bu tür nanodolgu maddeleri arasında sinerjik bir etki oluşması beklenir. Sıvı yağlayıcılarda GNP ile TiO₂ nanoparçacıklarının birlikte kullanımı, aşınma ve sürtünme özelliklerini artırır. Bununla birlikte, GNP'lerin tek başına dahi gres yağlayıcıların sürtünme katsayısını düşürmede etkili bir dolgu maddesi olduğu belirtilmelidir (İménez-Suárez ve Prolongo, 2020: 2).

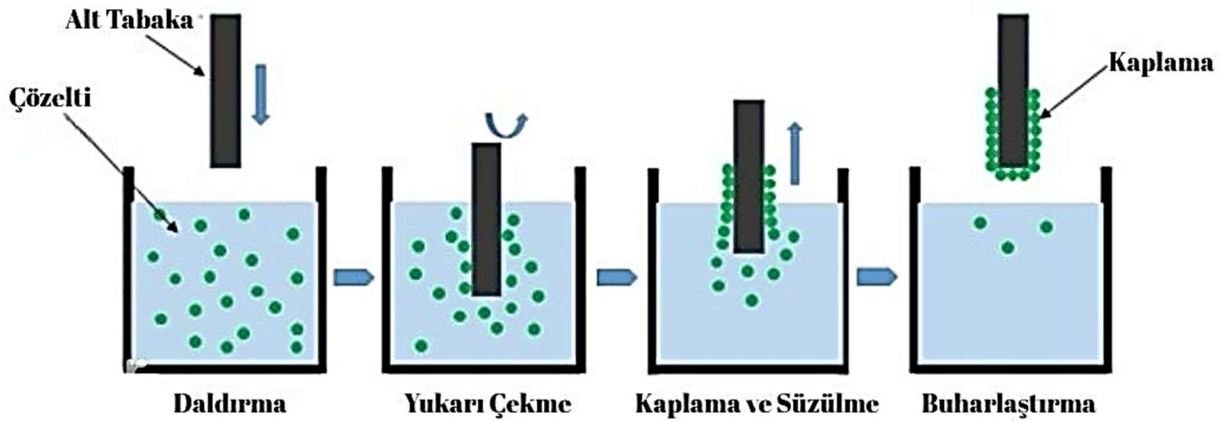
Tüm bu örnekler, grafen nanoplateletlerin çok farklı malzemelerin nanodoldurucuları olarak çok yönlülüğünü, gelişmiş davranış ve yeni işlevselliklere sahip nanokompozitler geliştirerek çok farklı uygulamalarda kullanılabileceğini doğrulamaktadır (İménez-Suárez ve Prolongo, 2020: 2).

6. DALDIRMALI KAPLAMA (DİP COATING)

Daldırmalı kaplama, düşük maliyeti, basit işlem adımları ve yüksek kaplama kalitesi nedeniyle endüstride ve laboratuvar uygulamalarında kullanılan popüler bir kaplama yöntemidir (Mohseni vd., 2014: 241). Daldırmalı kaplama, bir alt tabaka üzerine genellikle ince bir film kaplamak için kullanılan yöntemdir (Kakaei vd., 2019: 324). Daldırmalı kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir:

1. Daldırma: Alt tabaka, kaplama malzemesinin çözeltisine sabit bir hızda daldırılır.
2. Yukarı çekme: Alt tabaka, belirli bir süre çözeltide kalır ve yukarı doğru çekilmeye başlar.
3. Kaplama: Kaplama ince filmi, alt tabaka yukarı doğru çekilirken alt tabaka üzerine birikmeye başlar. Kaplamanın kalınlığı, yukarı çekme işleminde kullanılan hıza bağlıdır. Daha yavaş yukarı çekme, daha ince bir kaplama tabakası verir.
4. Süzülme: Alt tabaka yüzeyinden fazla sıvı boşaltılır.
5. Buharlaştırma: Çözücü, alt tabaka yüzeyinden ince bir film oluşturmak için buharlaşır (Kakaei vd., 2019: 324).

Şekil 6.1’de daldırmalı kaplama şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Daldırmalı kaplamanın şematik gösterimi

Kaynak: (Neacşu, 2016)

Altılığın daldırma hızının ve sıvı viskozitesinin düşük olduğu kaplama işlerinde film kalınlığı Landau-Levich bağlantısı Denklem 6.1’de verilmiştir (Özler, 2007: 12):

$$h_0 = 0,94 \left(\frac{\eta U_0}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (6.1)$$

Bu denklemde h_0 , filmin kalınlığı; η , solün viskozitesi; U_0 , altılığın solün içine daldırma hızı; ρ , solün yoğunluğu; γ_{LV} , sıvı buhar gerilmesi; g ise yerçekimi ivmesidir (Özler, 2007: 12).

Kaplanmış filmin kalınlığı; Çözeltinin bileşenlerine, alt tabakanın daldırma hızına ve viskoziteye bağlıdır. Kaplama bölgesindeki bazı kuvvetler film kalınlığını kontrol eder. Bu kuvvetler şunlardır (Uysal, 2023: 13):

- Viskozite nedeniyle alt tabakanın yukarı doğru çekme kuvveti
- Yerçekimi kuvveti
- Sıvının iç bükey eğrisindeki yüzey gerilimi sonucu oluşan kuvvet
- Kaplama bölgesine giren sıvının sınır tabakasının atalet kuvveti.
- Yüzey gerilimi gradyanı

7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu tez çalışması kapsamında, Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine anodizasyon işlemiyle TiO₂ nanotüpler oluşturulmuş, nanotüp yüzeyine daldırılmalı kaplama yöntemiyle PCL ve PCL/GNP kaplamalar yapılmıştır. Literatürde Ti6Al4V ELI alaşımı ve metalik biyomalzemeler üzerine yapılan anodizasyon, polimer ve polimer kompozit kaplama çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Swain vd. (2020), elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile Ti6Al4V ve Ti6Al4V ELI alaşımları üzerine nanotüpler oluşturmuşlardır. Nanotüplerin gözenek çaplarının Ti6Al4V için 70-105 nm, Ti6Al4V ELI için ise 60-130 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleri, numunelerin üzerinde 1, 7 ve 14 gün kültürlenmiş MG63 hücrelerinin (insan osteoblast benzeri hücreler), Ti6Al4V alaşımına kıyasla Ti6Al4V ELI yüzeyinde önemli miktarda osteoblast hücre büyümesi gözlenmiştir. Ayrıca Ti6Al4V matrisinden ortama salınan çeşitli inert veya toksik iyonlardan dolayı Ti6Al4V ELI nanotüp yüzeyinin Ti6Al4V yüzeyinden daha iyi sito-uyumluluğa sahip olduğu rapor edilmiştir.

Im vd. (2022), ağı. %20 H₂O ve ağı. %1,4 NH₄F içeren bir gliserol çözeltisi içerisinde 60 dakika boyunca 20 V'luk bir voltaj uygulanarak anodizasyon yöntemiyle Ti6Al4V ELI alaşımının yüzeyinde TiO₂ nanotüp yapılı tabakalar oluşturulmuştur. Anodize örneklerin simüle edilmiş vücut sıvısı (SVS) içerisinde daldırma testinden sonra Ca ve P konsantrasyonlarının yüzeyde arttığı tespit edilmiştir.

Türü (2022), Ti6Al4V ELI biyomedikal alaşımının ortopedik uygulamalarda implant olarak kullanılması amacıyla biyouyumluluğunun iyileştirilmesi ve antibakteriyel özellik kazandırılması amacıyla bu çalışma yapılmıştır. Farklı NH₄F (ağı. %0,1-1) ve H₂O (hacimce %1-10) miktarları içeren etilen glikol (EG) çözeltilerinde, farklı sürelerde 30-180 dk ve 30V potansiyelde gerçekleştirilen anodik oksidasyon deneyleri ile alaşım yüzeyinde farklı uzunluk ve por çaplarına sahip TiO₂ nanotüpler oluşturulmuştur. Bu nanotüplerin karakterizasyonu için FE-SEM ve XRD analizleri ve ayrıca Ringer çözeltisinde elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmıştır. İşlem süresi ve elektrolit bileşiminin oluşan TiO₂ nanotüplerin morfolojisini ve yapısını büyük ölçüde etkilediği ortaya konmuştur. 30V-60 dk-%0,5 NH₄F ve %5 H₂O içeren EG çözeltisi koşullarında yüzeyde tüp yapısının belirgin olduğu, por çapının ortalama 57,8 nm ve tüp uzunluklarının eş dağılımlı olması ile nanopartikül biriktirme işlemine uygun bir yüzeyin elde edildiği tespit edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen TiO₂ nanotüplere gümüş nano partikül ve indirgenmiş grafen oksit elektroforetik yöntemle biriktirilmiştir. Alaşım yüzeyinde oluşturulan TiO₂ nanotüplerin ve bu nanotüplerin yüzeylerine biriktirilen nanopartiküllerin; S. aureus bakterileri ile 96 saat süreyle yapılan antibakteriyel testler sonucunda antibakteriyel etki

oluşturulduğu, L929 fibroblast hücreleri ile 72 saat süreyle yapılan MTT testi sonucunda ise hücre canlılığı üzerinde olumlu etki gösterdiği bulunmuştur. Ringer çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri, özellikle %0,5 NH_4F ve %2,5–%5 H_2O içeren elektrolitlerde anodizasyonla elde edilen TiO_2 nanotüp tabakasının alaşımın korozyon akım yoğunluğunu (I_{kor}) önemli ölçüde düşürdüğünü ve pasifleştirme davranışını iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Anodizasyon uygulanmamış Ti6Al4V ELI yüzeyine kıyasla, TiO_2 nanotüplerin korozyonun başlamasını geciktirdiği, daha koruyucu bir pasif tabaka oluşumuna katkı sağladığı ve özellikle %2,5 H_2O içeren nanotüp yapısının en düşük I_{kor} değerini vererek korozyon direncini en fazla artırdığı belirlenmiştir.

Kovacı vd. (2024), Bu çalışmada, farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılan Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb alaşımları üzerine üretilen TiO_2 filmlerinin yapısal, morfolojik, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb malzemeler üzerine anodizasyon yöntemi ile TiO_2 filmleri büyütülmüştür. XRD ve Raman analiz sonuçlarına göre, numunelerin yüzeyinde TiO_2 filmlerinin başarıyla büyütüldüğü belirlenmiştir. Ayrıca bu filmlerin rutil ve anataz fazlarında olduğu ve pik yoğunluklarının artan anodizasyon süresiyle arttığı gözlenmiştir. En kalın filmler Ti45Nb numunelerinden elde edilirken, en ince filmler Cp-Ti numunelerinde elde edilmiştir. Anodizasyonla yüzey pürüzlülüğünün artması sonucu tüm numunelerde yüzey ıslanabilirliği artmıştır. Malzemelerin elektriksel direncinin film kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey yapıları üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Artan yüzey sertliği ve anodik film kalınlığı nedeniyle aşınma katsayıları hem kuru hem de sıvı aşınma koşullarında tüm numunelerde azalmış ve en düşük sürtünme katsayıları Ti45Nb numunesinden elde edilmiştir. TiO_2 filmlerinin malzeme yüzeyinde koruyucu tabaka görevi görmesi nedeniyle numunelerin korozyon performansı anodizasyonla artmıştır.

Li vd. (2014), Mg'nin korozyon direncini iyileştirmek için üzerine mikro ark oksidasyon (MAO) ve polikaprolakton (PCL) dubleks kaplama yapılmıştır. MAO-PCL dubleks kaplamalı Mg'nin korozyon direnci elektolitik ve daldırılmalı korozyon testi ile değerlendirilmiştir. Yalnızca MAO ile kaplanmış örneğin Hanks dengeli tuz çözeltisinde (HBSS) korozyon direncinin dubleks kaplamalı örneğe göre daha zayıf olduğu belirlenmiştir. MAO-PCL dubleks kaplama, biyolojik olarak bozunur implant uygulamaları için Mg'nin korozyon hızını azaltmak için alternatif bir yöntem olarak tavsiye edilmiştir.

Kim vd, (2018), Mg vida örneğini daldırmalı kaplama yöntemiyle polikaprolakton (PCL) konsantrasyonu ve daldırma miktarı değiştirilerek optimum koşullar belirlenmiştir. Ağ. %6 PCL ve 4 kez tekrarlanan daldırma işlemi sonrasında vida dişi üzerine homojen bir kaplama oluşturulduğu ve yüksek korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Homojen olmayan PCL kaplamalarında görülen soyulmalar neticesinde Mg ve PCL arasında oksit ve gaz mevcudiyeti tespit edilmiştir. Kaplamalar üzerine yapılan biyolojik testlerden elde edilen sonuçlar kemik iyileşmesi ve yeni kemik büyümesinin teşviki için yeterli zaman sağlayan yüksek korozyon direncine sahip kaplamaya atfedilmiştir.

Usmaniya vd. (2023), ZM21 magnezyum alaşımı üzerine plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi ile biyouyumlu PCL polimerik kaplama yapılmıştır. Yapılan kaplamaların morfolojik yapısı, korozyon, yapışma, biyoaktivite ve sitotoksikite testleri yapılarak karakterize edilmiştir. Sitotoksikite testi, yüksek korozyon direncine sahip kaplamanın hücre canlılığı değerlerinin >%90 olduğunu göstermiştir. Tüm fizikokimyasal ve biyokimyasal sonuçlar göz önüne alındığında, PEO ve PCL ile kaplanmış ZM21'in biyolojik olarak bozunabilir ortopedik implantlar için umut verici bir aday olacağı sonucuna varılmıştır.

Zhang vd. (2023), seçici lazer ergitme (SLM) ile üretilen şekil hafızalı Nikel-Titanyum (NiTi) alaşımının biyomineralizasyonunu ve korozyon direncini artırmak için daldırmalı ve elektrodepozisyon kaplama yöntemleriyle polikaprolakton (PCL) ve dikalsiyum fosfat dihidrattan (DCPD) oluşan çok işlevli bir kompozit kaplama üretmişlerdir. Sonuçlar, PCL kaplamanın DCPD kaplamanın gözeneklerini ve çatlaklarını başarıyla kapattığını ve kaplamanın korozyon direnci, korozyon akım yoğunluğu değerinin $2,6 \times 10^{-7}$ 'den $1,4 \times 10^{-8}$ A/cm²'ye azalmasıyla önemli ölçüde iyileştirildiği rapor edilmiştir. Uzun süreli daldırma testlerinde, kompozit kaplama simüle edilmiş vücut sıvılarında Ca ve P birikimini teşvik eden ve hidroksiapatit (HA) oluşturan iyi bir biyomineralizasyon sağlamıştır. İn vitro hücre deneyleri kompozit kaplamanın hücre yapışması ve çoğalması için uygun bir malzeme olduğunu göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak, DCPD-PCL kaplı SLM-NiTi alaşımının klinik uygulamalarda tıbbi implant olarak kullanımı önerilmiştir.

Yusoff vd. (2014), poli (ε-kaprolakton)/hidroksiapatit (PCL/HA) polimer-seramik kompozit kaplama, daldırmalı kaplama yöntemiyle Ti6Al4V üzerine kaplanmıştır. PCL konsantrasyonunun ve daldırmalı kaplama parametreleri homojen, çatlak içermeyen, yoğun ve yapışkan bir kaplama elde etmek için optimize edildi. Kaplama yüzeyinin pürüzlü olduğu ve kemik dokusunun içe doğru büyümesi için gerekli olan gözenekleri içerdiği tespit edilmiştir. Kaplanmış alt tabakaların korozyon davranışı incelendi ve sonuç olarak PCL/HA kompozit kaplama Ti6Al4V alaşımının korozyon direncini önemli ölçüde artırdığı rapor edilmiştir.

Catauro vd. (2015), saf titanyumun üzerine inorganik TiO_2 ve hibrit inorganik/organik TiO_2 /PCL nanokompozit kaplamaları sol-jel yöntemi ile üretmişlerdir. Çatlak içermeyen ve gözenekli kaplamaların oluşturulmasında PCL ilavesinin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir. Kaplamaların biyoaktivite özellikleri, yapay vücut sıvısı içerisinde daldırma testleriyle tespit edilmiştir. Kaplanmış örneklerin kaplanmamış örneklerle kıyasla yüzeyde HA birikimini sağladıkları tespit edilmiştir. Yapılan kaplama türünün biyoaktif ve biyouyumlu olduğu rapor edilmiştir.

Catauro vd. (2017), $Ti6Al4V$ alaşımının aşınma ve korozyon dirençlerini iyileştirmek amacıyla sol-jel daldırma kaplama yöntemi ile PCL ve TiO_2 kaplamalar yapılmıştır. Kaplama mikro yapısı, mekanik özellikler ve alt tabakaların korozyonunu engelleme yeteneği, PCL miktarının bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Kaplamaların FE-SEM görüntüleri, çatlak içermeyen kaplamalar elde edildiğini ancak yüksek konsantrasyonlarda kaplanmamış alanların ortaya çıktığını göstermiştir. Nanosertlik testleri, polimerik matris yüzdesi arttıkça yüzey sertliğinin ve elastik modülün azaldığını ortaya koymuştur. Ancak çizik testi sonuçları, en az ağ. %20 PCL içeren kaplamanın çizilmeye karşı direnç sağlamada etkili ve elektrokimyasal korozyon testleri, kaplamaların yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermiştir.

Kumar vd. (2019), $Ti6Al4V$ alaşımının korozyon direncini artırmak için, poli(ϵ -kaprolakton)/hidroksiapatit/forsterit (PCL/HA/F) nanokompozit kaplamaları daldırma kaplama yöntemi ile başarıyla üretmişlerdir. Kaplamalar, sabit bir PCL (ağ. %4) konsantrasyonu ve çeşitli HA/F nano toz karışım konsantrasyonları ile (ağ. %2, 4, 6 ve 8) ile hazırlanmıştır. PCL/HA/F kaplamalar, nanokompozitlerin oluşumunu açıkça gösteren XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Kaplanmış tabakaların korozyon davranışını araştırmak için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır ve sonuçta PCL/HA/F kompozit kaplamanın $Ti6Al4V$ alaşımının korozyon direncini önemli ölçüde artırdığını tespit etmişlerdir.

Ansari vd. (2020), $Ti6Al4V$ altlık malzeme üzerine sol-jel yöntemi ile ağ. %10, 20 ve 30 florürlü hidroksiapatit (FHA) içeren FHA/PCL nanokompozit kaplamalar yapılmıştır. Yapılan bu kaplamaları korozyon davranışı ve in vitro biyoaktivitesi incelenmiştir. Kaplamalar üzerine yapılan karakterizasyon çalışmaları polimerik matriks içerisinde seramik bir faz olarak FHA'nın homojen bir şekilde dağıldığını, kompakt ve çatlaksız kaplamaların oluşturulduğunu göstermiştir. FHA içeriğinin artırılmasıyla yapının hidrofiliği, yapışma mukavemeti ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Ayrıca, PCL/FHA nanokompozit kaplamaların in vitro biyoaktivitesi, FHA içeriğinin artmasıyla artmıştır. PCL/10FHA kaplamalarının korozyon direnci, saf PCL ve PCL/20FHA PCL/30FHA kaplamalara kıyasla önemli ölçüde artmıştır. MTT testi ile kaplamaların önemli bir

sitotoksisite etkisine sahip olmadığı ve PCL/20FHA kaplamasının MG63 hücrelerinin çoğalmasını ve yayılmasını desteklediğini doğrulamıştır. Tüm sonuçlar, Ti6Al4V atlık malzeme üzerindeki PCL/FHA nanokompozit kaplamaların dental implant uygulamaları için umut verici bir aday olabileceğini göstermiştir.

8. MATERYAL VE YÖNTEM

8.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada altlık malzeme olarak, 20 mm çapında 1m boyunda satın alınan Ti6Al4V ELI silindir çubuk kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi için, Amonyum Florür (NH_4F), Etilen Glikol (EG), 80.000 molekül ağırlığında Polikaprolakton (PCL), Grafen Nanoplatelet (GNP) ve Kloroform (KL) kullanılmıştır.

8.2. Numune Hazırlanması

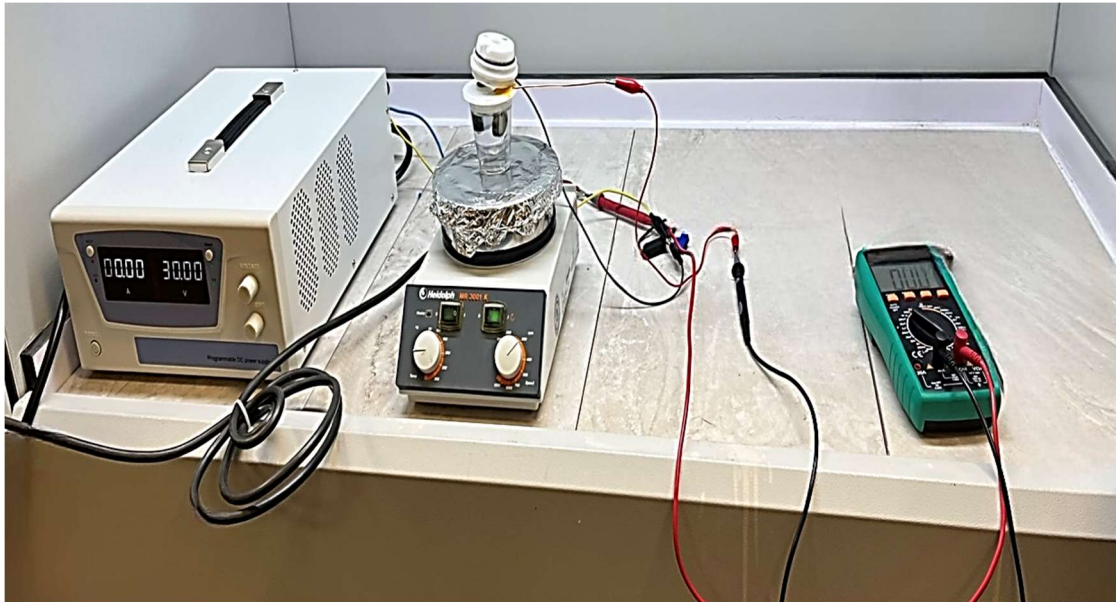
Bu çalışmada altlık malzeme olarak, 20 mm çapında 1m boyunda satın alınan Ti6Al4V ELI silindir çubuk kemse diskiyle 20 mm çapında 5 mm kalınlığında kesilmiştir. Kesilen numunelerin yüzeyleri sırayla 220, 400, 600, 800 ve 1500 mesh'lik silisyum karbür (SiC) zımpara kâğıtları ile zımparalanmıştır ve alümina (Al_2O_3) ile parlatılmıştır. Parlatılan yüzeydeki kalıntıları gidermek amacıyla saf su ve etil alkol ile temizlenmiştir. Satın alınan Ti6Al4V ELI silindir çubuk, kesilen ve parlatılan numune resimleri Şekil 8.1'de verilmiştir. Temizlenen numuneler oda sıcaklığında hazırlanan %2 HF + %4 HNO_3 Kroll reaktifinde 15 s daldırılarak dağlanıp, Nikon marka Eclipse LV150 Model Optik Metal Mikroskobu (OM) kullanılarak mikroyapısı incelenmiştir.



Şekil 8.1. Ti6Al4V ELI

8.3. Anodizasyon (Anodik Oksidasyon) İşlemi

Parlatılan numuneleri kaplama işlemine hazırlamak, yüzeyde nanotüp oluşturmak için anodizasyon işlemi yapılmıştır. Anodizasyon işleminden önce yüzeydeki kirlilikleri gidermek için 5 dakika etanol ve 5 dakika saf su ile ultrasonik temizleme işlemi yapılmıştır. Anodizasyon işlemi için literatürde daha önce Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine yapılan anodizasyon parametreleri kullanılarak (Türü 2022: 27), bu çalışmanın anodizasyon deney şartlarını belirlemek için bir optimizasyon çalışması yapılmıştır (Çitgez vd., 2025: 688-689). 0,25 g NH_4F tartıldıktan sonra 50 ml'lik balon jojeye konulup üzerine 2,5 ml saf su ilave edildikten sonra EG ile 50 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti 15 dk boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıyla homojen bir çözelti elde etmek için karıştırılmıştır. Anodizasyon işlemi, DC güç kaynağına anot olarak Ti6Al4V ELI numunesi, katot olarak ise kare grafit çubuk bağlanarak gerçekleştirilmiştir. Ti6Al4V ELI numunesi, iki kutup arasında 30 V potansiyelde 60 dk boyunca uygulanmıştır. İşlemler sırasında devreden geçen akım, devreye seri olarak bağlanan bir multimetre aracılığıyla izlenerek, zamana bağlı akım değerleri kaydedilmiştir. Deneylerde numunelerin maruz kaldığı elektrolit bileşiminin sabit kalması için çözeltiler manyetik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm'de sürekli olarak karıştırılmıştır. Anodizasyon işleminden sonra, Ti6Al4V ELI numunesi 2 dk propanol ile ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır. Şekil 8.2'te anodizasyon deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 8.2. Anodizasyon deney düzeneği

8.4. Daldırmalı Kaplama Yöntemiyle Ti6Al4V ELI Alaşımının PCL ve PCL/GNP Çözeltisi ile Kaplanması

Tablo 8.1’de daldırmalı kaplamada kullanılan ağ. %PCL, döngü sayıları ve örnek kodları gösterilmiştir. Polimer kaplama için Tablo 8.1’de gösterilen farklı ağ. %PCL içerikleri 50 ml kloroform içerisinde 1 sa boyunca karıştırılarak PCL kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. Anodize Ti6Al4V ELI numunesi 1 dk PCL çözeltisine daldırılıp, 20 mm/dk hızında çözeltiden çekilerek ilk döngü tamamlanmıştır. Ardından numune havada 30 dk oda sıcaklığında (25°C) bekletilmiştir. Bu daldırma kaplama prosedürü sırasıyla 7, 6, 5 ve 4 kez döngüler halinde tekrarlanarak tamamlanmıştır. Numuneler, kalan organik çözücüyü ve nemi uzaklaştırmak için bir etüvde 40°C’de 24 sa kurutulmuştur. Şekil 8.3’te daldırmalı kaplama cihazı gösterilmiştir.

Tablo 8.1. Daldırmalı kaplamada kullanılan ağ. %PCL ve döngü sayıları

Ağ. %PCL	Döngü Sayısı	Örnek Kodları
7	4	PCL-7
6	5	PCL-6
5	6	PCL-5
4	7	PCL-4



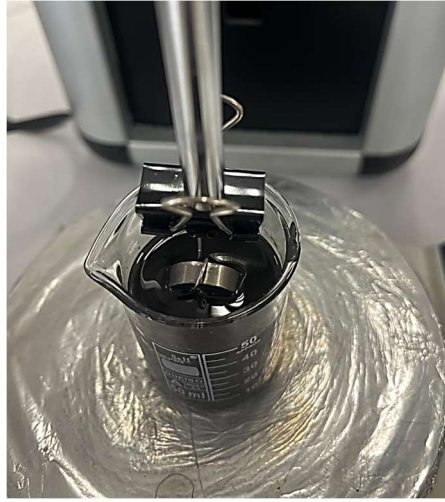
Şekil 8.3. Daldırma kaplama cihazı

Tablo 8.2’de daldırmalı kaplama işlemi için kullanılan ağ. %GNP, ağ. %PCL, kaplama döngü sayısı ve örnek kodları gösterilmiştir. PCL/GNP kaplama için 50 ml kloroform içerisine ağ. %7 PCL ilave edilerek hazırlanan çözeltiye, Tablo 8.2’de gösterilen ağ. %0,3, %0,5 ve %1 GNP hassas terazide tartılarak, ağ. %7’lik PCL çözeltisine ilave edilerek 10 dk boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Şekil 8.4’te hazırlanan PCL/GNP-0,3 kodlu çözelti gösterilmiştir.

Daldırmalı kaplama prosedürü PCL kaplama ile aynı şartlarda uygulanmıştır. Anodize Ti6Al4V ELI numunesi 1 dk PCL/GNP çözeltisine daldırılıp, 20 mm/dk hızında çözeltiden çekilerek ilk döngü tamamlanmıştır. Ardından numune havada 30 dk oda sıcaklığında (25°C) bekletilmiştir. Bu daldırma kaplama prosedürü 4 kez tekrarlanarak tamamlanmıştır. Numuneler, kalan organik çözücüyü ve nemi uzaklaştırmak için bir etüvde 40°C’de 24 sa kurutulmuştur.

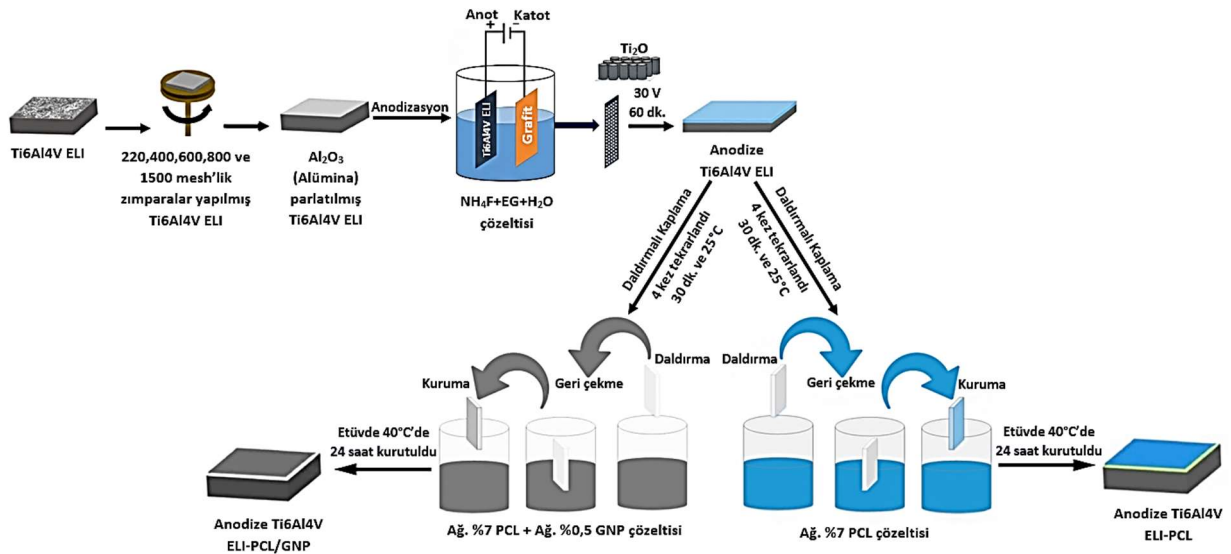
Tablo 8.2. Daldırmalı kaplamada kullanılan ağ. % GNP ve döngü sayısı

Ağ. %PCL	Ağ. %GNP	Döngü Sayısı	Örnek Kodları
7	0,3	4	PCL/GNP-0,3
7	0,5	4	PCL/GNP-0,5
7	1	4	PCL/GNP-1



Şekil 8.4. PCL/GNP-0,3 çözeltisi

Tüm deneyleri içeren akış şeması Şekil 8.5’de verilmiştir.



Şekil 8.5. Deney akış şeması

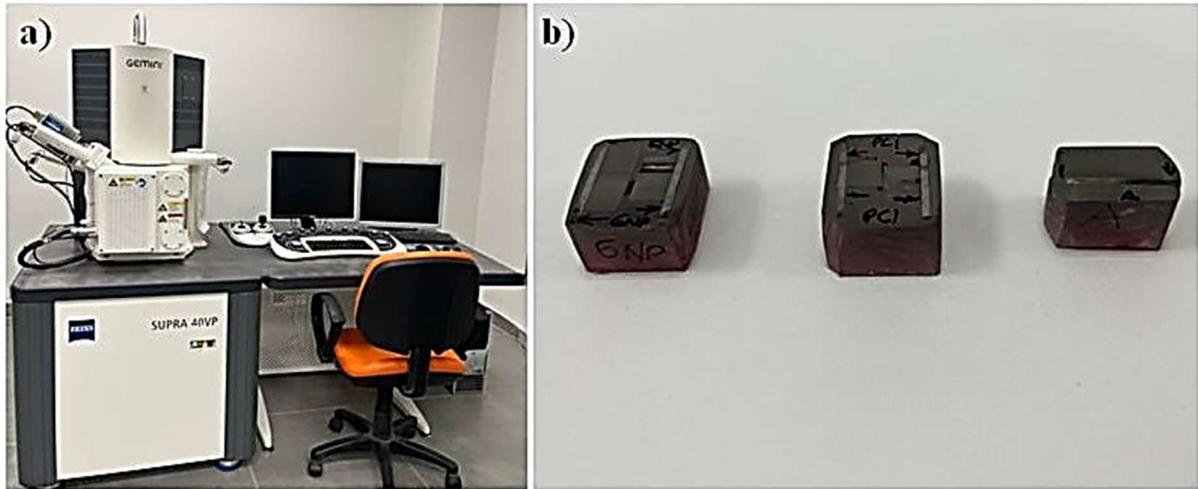
8.5. Karakterizasyon Çalışmaları

8.5.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL (ağ. %7, 6, 5 ve 4) kaplanmış örnekler ve anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP (ağ. %0,3,0,5 ve 1) kaplanmış örneklerin değişen kristal yapıları XRD analizi ile incelenmiştir. XRD analizleri $2\theta = 5-80^\circ$ açı aralığında ve $1^\circ/\text{dk.}$ 'lık tarama hızında yapılmıştır. Cu-K α ($\lambda:1,5404$) radyasyonlu PAN analitik, Empyrean marka X-ışını difraktometresi kullanılmıştır.

8.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örneklerin yüzey ve kesit görüntülerini, biyoaktivite testi sonrası yüzeyde oluşan apatit kristallerini görüntülemek ve Ca-P oranını tespit etmek için enerji dağılımlı x-ışınları spektrometre (EDS) donanımlı Zeiss Supra taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır. Şekil 8.6 (a)'da daldırmalı kaplama cihazı (b)'de anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örneklerin yüzey ve kesit görüntülerini gösterilmiştir.



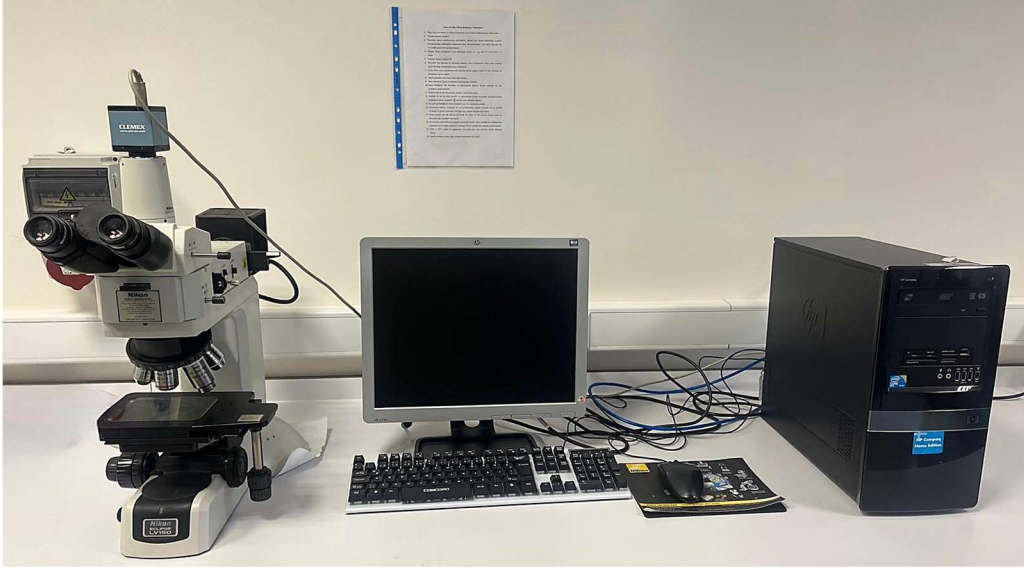
Şekil 8.6. (a) Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (b) FE-SEM analizi için hazırlanan örnekler

8.5.3. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Kaplamaların sahip olduğu yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için 400 ve 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Spectrum 100, Perkin Elmer model cihazı kullanılmıştır.

8.5.4. Optik mikroskop (OM)

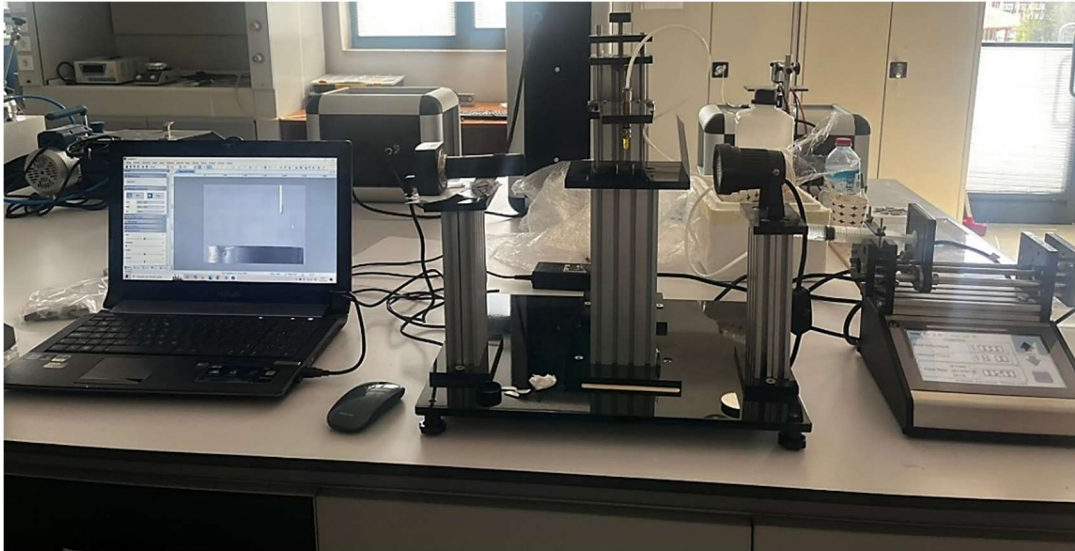
Dağlanan Ti6Al4V ELI numunesinin mikroyapısını incelemek için, Nikon marka Eclipse LV150 Model Optik Mikroskobu (OM) kullanılmıştır. Şekil 8.7’de daldırmalı kaplama cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8.7. Optik mikroskopu (OM)

8.5.5. Temas açısı ölçümleri

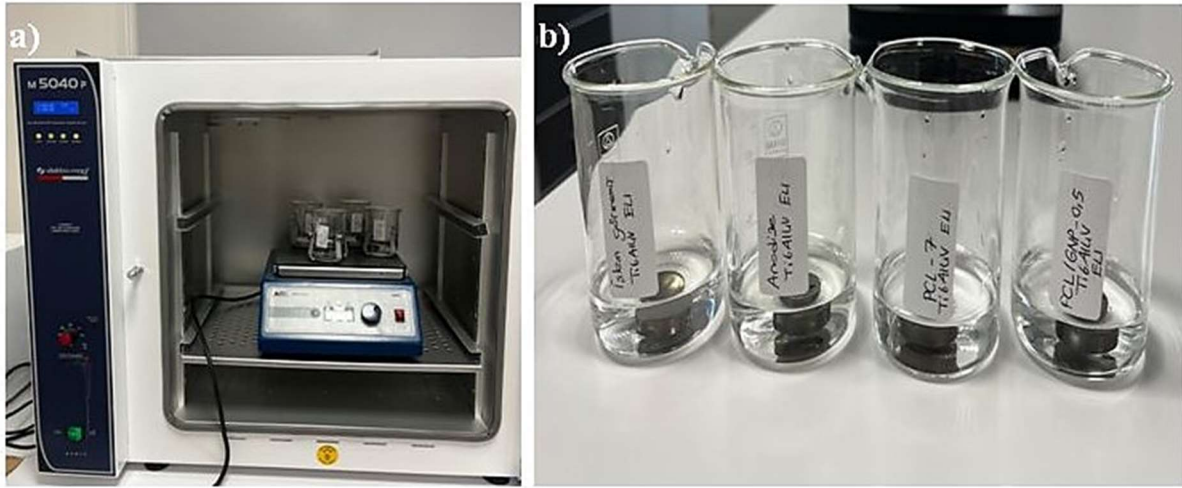
Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örneklerin temas açıları Fytronix 9000 Contact Angle Analyzer cihazıyla ölçülmüştür. Şekil 8.8’de temas açısı ölçüm cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8.8. Temas açısı ölçüm cihazı

8.5.6. Biyoaktivite analizleri

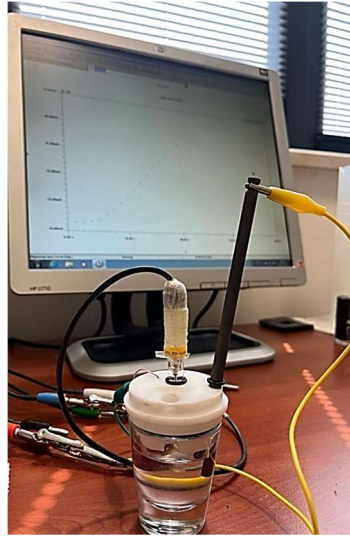
Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örneklerin hidroksiapatit oluşturma potansiyellerini incelemek için biyoaktivite testi yapılmıştır (Kokubo ve Takadama 2006: 2913). SVS çözeltisine daldırılan numuneler 37°C’de 7. gün sonunda SVS’den çıkarılıp kurutulmuştur. 7. gün sonunda numunelerin yüzeyinde hidroksiapatit kristallerinin birikimi XRD ve FE-SEM/EDS analizleriyle tespit edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda 7 günün hidroksiapatit kristallerinin oluşumunda yeterli olduğu rapor edildiği için bu çalışmada biyoaktivite analizi 7 gün ile sınırlandırılmıştır (Yu vd., 2009: 752). Şekil 8.9 (a)’da biyoaktivite testi cihazı (b)’de biyoaktivite testi için hazırlanmış Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örnekler gösterilmiştir.



Şekil 8.9. (a) Biyoaktivite testi cihazı (b) FE-SEM analizi için hazırlanan örnekler

8.5.7. Elektrolitik korozyon deneyleri

Elektrolitik korozyon deneyleri SVS çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örneklerden seçilen numune çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrolitik korozyon deneyleri bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvonostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Korozyon hücresi içerisinde karşıt elektrot olarak grafit çubuk ve referans elektrot olarak doygun Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Korozyon hücresinin şematik görünüşü Şekil 8.10’da verilmiştir. Korozyon deneyleri, 2700 s süresince denge potansiyeline (E_{kor}) ulaşılması beklenerek, polarizasyon eğrilerinin katodikten anodik yöne doğru -0,6 V’dan -0,1 V’a kadar, 1 mV/s tarama aralığında potansiyelleri taranarak çizilmiştir. Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değerleri hesaplanmıştır. Dört kez tüm korozyon testleri tekrarlanmıştır. Korozyon sonrası yüzey görüntüleri OM ile incelenmiştir.



Şekil 8.10. Korozyon deneyi

8.5.8. Tribokorozyon deneyleri

Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örneklerinin tribokorozyon deneyleri, doğrusal zıt yönlü aşınma cihazında yapılmıştır. Yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını kontrol etmek için bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Tribokorozyon deneylerinde, özel olarak tasarladığımız ve imal ettiğimiz bir numune tutucusu kullanılmıştır. Bu tutucuda bulunan numunelerin çözelti ile temas eden yüzey alanları $3,07 \text{ cm}^2$ 'dir. Tribokorozyon deneyleri 50 ml SVS çözeltisi içeren üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik görünüşü Şekil 8.11'de gösterilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde, yüksek sertliğe, yüksek aşınma direncine, kimyasal reaksiyona girmemesi ve yalıtkan olması nedeniyle karşı elaman olarak 10 mm çapında Al_2O_3 bilye kullanılmıştır. Tüm tribokorozyon deneyleri oda sıcaklığında, 2 N'luk sabit yük altında gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan bu tribokorozyon hücresinde numune çalışma elektrotu (WE), Ag/AgCl çubuk referans elektrotu (RE) ve grafit çubuk ise karşıt elektrot (CE) olarak kullanıldı. Tribokorozyon deneyleri açık devre şartlarında (OCP) yapılmıştır. Deneylerin öncesinde 600 s süre ile OCP ölçümleri yapılarak numunelerin denge haline gelmesi beklenmiştir. Aşınmanın var olduğu tüm testlerde aşınma süresi 2880 sn, doğrusal zıt yönlü kayma hızı $1,9 \text{ cm s}^{-1}$ 'dir. Aşınma deneyinden sonra 600 s süre ile OCP ölçümleri tekrar yapılarak numunelerin denge haline gelmesi beklenmiştir. Aşınma deneyi sırasında sürtünme katsayısı verisi sürekli olarak kayıt edilmiştir. Dört kez tüm tribokorozyon testleri tekrarlanmıştır. Polimer hücre, önceki deneylerden kaynaklanan aşınma ürünlerinden gelebilecek kirliliği önlemek için deneyler arasında temizlenmiştir. Korozyon çözeltisi tamamen boşaltıldıktan ve yüzey kurutulduktan sonra aşınma izlerinin 2 boyutlu profilleri Mitutoyo Surtest SJ-400 profilometre cihazı ile aşınma yüzeyleri ise OM ile incelenmiştir.



Şekil 8.11. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi

8.5.9. UV-Vis spektrofotometresi (UV)

Bu çalışmada, tribokorozyon deneyi sonrası SVS çözeltilerine geçen aşınma ürünlerinin miktarı AE-S60-4U UV-Vis Spektrofotometresi ile 1 cm uzunluğunda kuvars küvetler kullanılarak, ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon piklerinin dalga boylarına göre tespit edilmiştir. Şekil 8.12’de UV-Vis Spektrofotometresi analizi için hazırlanmış Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP kaplanmış örnekler gösterilmiştir.

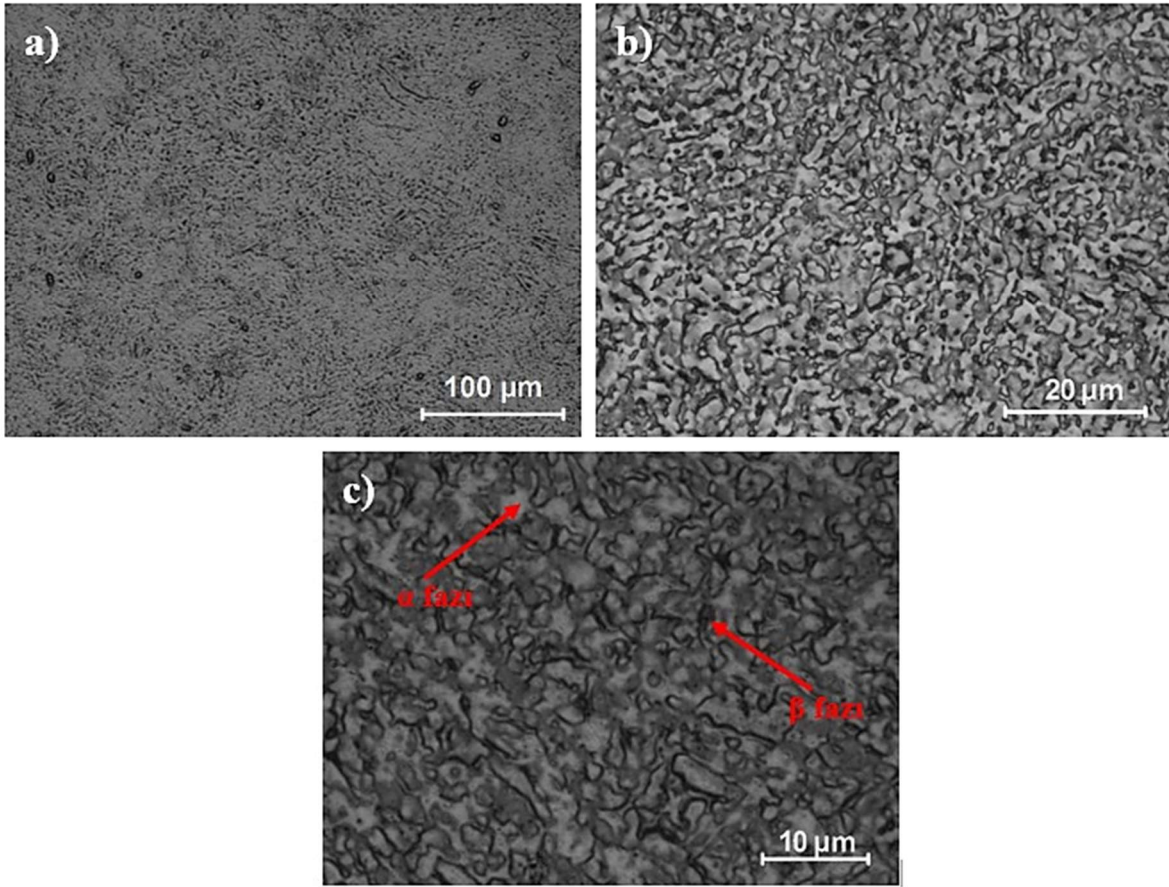


Şekil 8.12. UV-Vis spektrofotometresi analizi için hazırlanan örnekleri

9. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

9.1. Ti6Al4V ELI Örneğinin Mikro Yapı Analizi

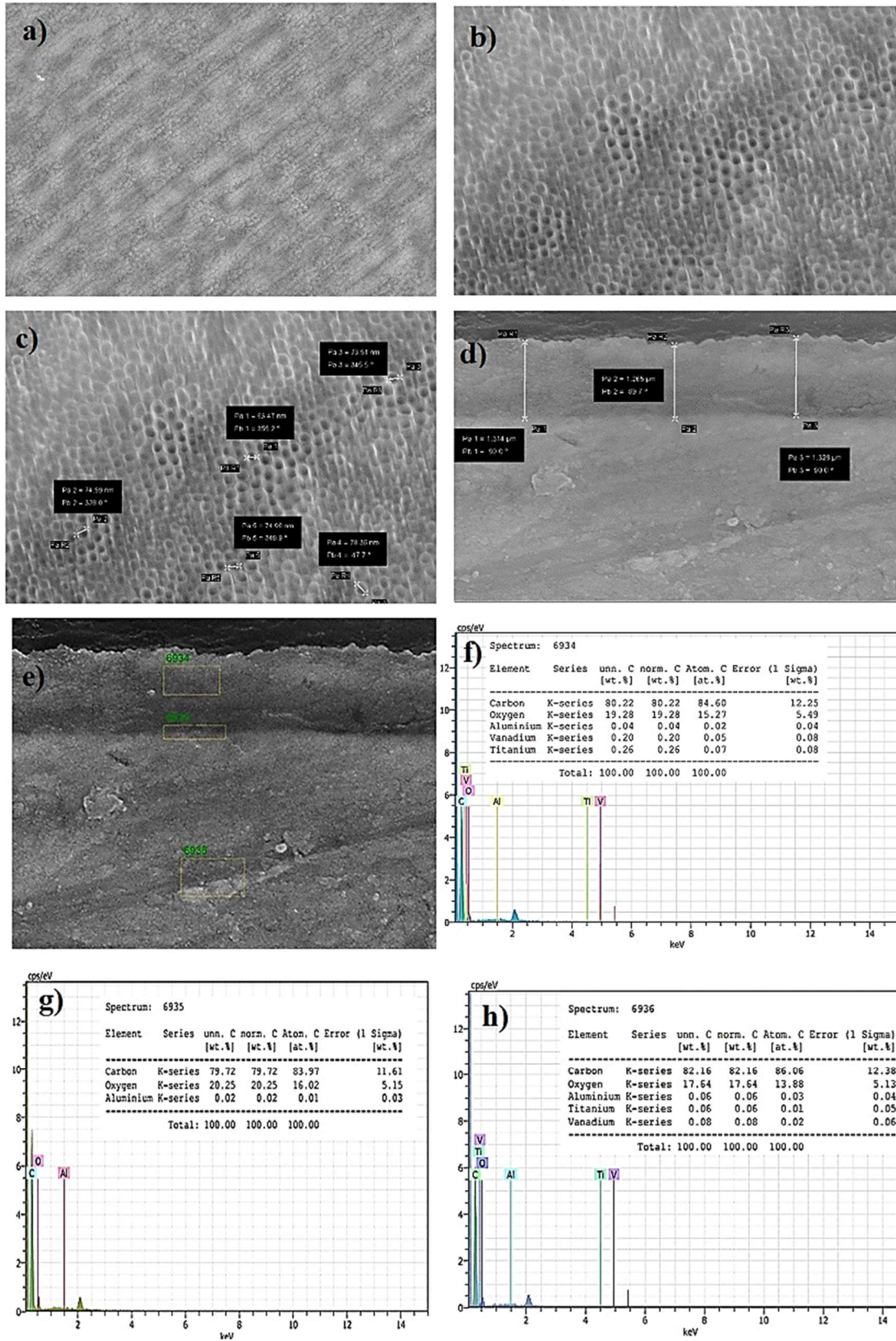
Ti6Al4V ELI alaşımının farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş OM görüntüleri Şekil 9.1 (a-c)'de verilmiştir. Şekil 9.1 (a-c)'den görüldüğü gibi Ti6Al4V ELI alaşımı, ince ve eş eksenli iki fazlı (α + β) mikro yapı sergilemiştir. Ti6Al4V ELI alaşımında koyu renkte gösterilen bölgelerin β fazını, açık renktekilerin ise α fazını temsil ettiği literatürde daha önce Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine yapılan birçok çalışmada rapor edilmiştir (Singla vd.,2019: 114; Venkatesh vd., 2009: 118).



Şekil 9.1. Ti6Al4V ELI numunesinden alınmış OM görüntüleri; (a) 20X, (b) 1000X ve (c) 1500X

9.2. Anodize Ti6Al4V ELI Örneğinin FE-SEM Analiz Sonuçları

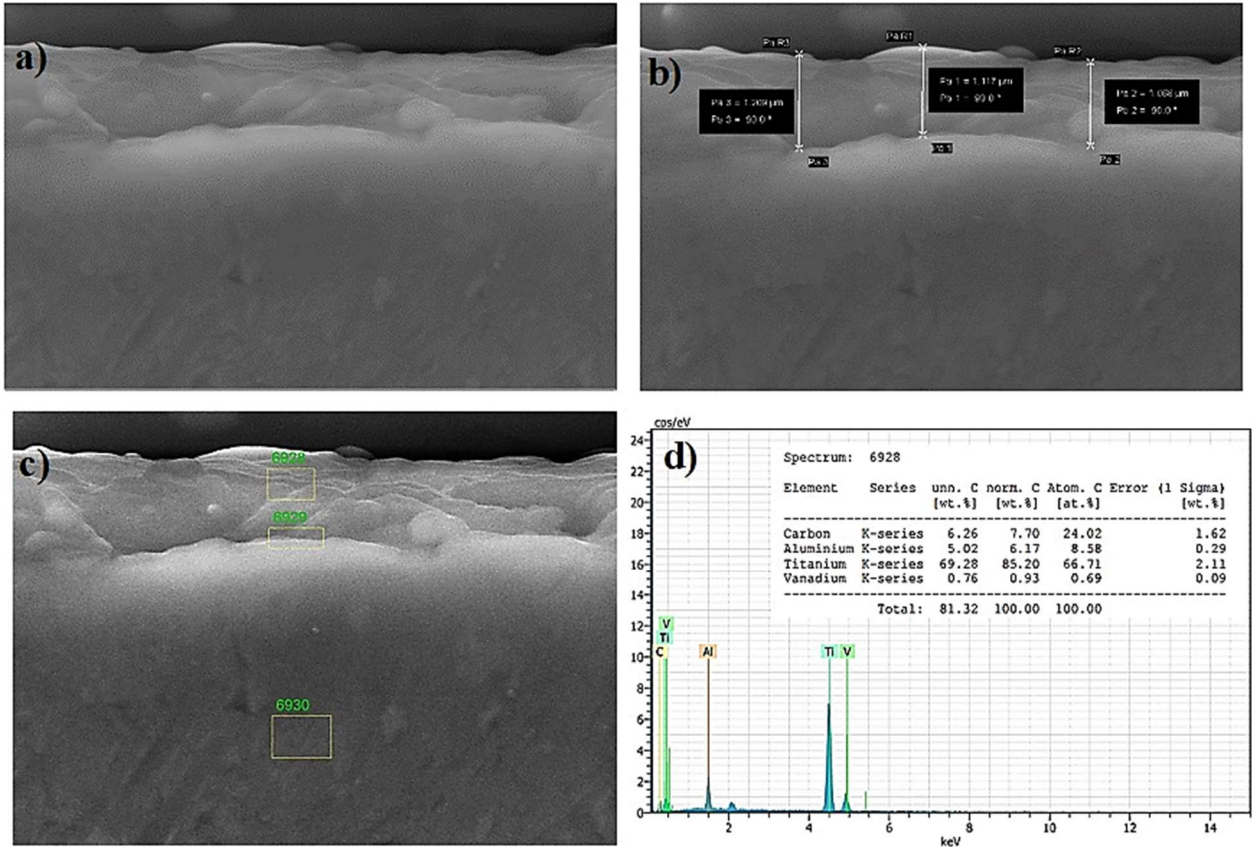
Anodize Ti6Al4V ELI alaşımının farklı büyütme ölçeklerinde alınmış FE-SEM görüntüleri Şekil 9.2 (a-b)'de verilmiştir. Şekil 9.2 (c)'de ise 80.00 Kx büyütme ölçeğinde nanotüplerin por çapları ölçümlerinin yapıldığı FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 9.2 (d)'de nanotüplerin kesit görüntüsü verilmiştir. Şekil 9.2 (a)'da düşük büyütme ölçeğinde anodizasyon sonrası yüzeyde oluşan nanotüpler açıkça görülmektedir. Ancak Şekil 9.2 (b)'de yüksek büyütme ölçeğinde alınan görüntüden anodize Ti6Al4V ELI alaşımının yüzeyinde belirgin nanotüplerin oluştuğu görülmektedir. Nanotüplerin yuvarlak yapıda porlara sahip olduğu, düzenli bir şekilde oluştuğu, bütün yüzeye homojen bir şekilde yayıldığı, tüp ağzlarının düzgün ve açık olduğu Şekil 9.2 (b)'de açıkça görülmektedir. Şekil 9.2 (c)'de görüldüğü gibi; %0,25 NH₄F, %2,5 H₂O içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk anodizasyon ile elde edilen nanotüplerin por çapları ortalaması 72,98 nm olarak belirlenmiştir. Nanotüplerin kesit görüntüsünden ortalama 1,13 µm uzunluğunda nanotüplerin oluştuğu Şekil 9.2 (d)'den görülmektedir. Anodizasyon işlemi ile elde edilen TiO₂ nanotüplerinin yapısının kullanılan elektrolit çözeltisinin bileşimi, konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve süreye bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (Munonde ve Raphulu, 2024: 2). Literatürde Ti alaşımları üzerine NH₄F içeren gliserol-su karışımı içeren elektrolit çözeltisi ile hazırlanan, 2-40 V aralığı potansiyel değerlerinde yapılan anodizasyon sonrası elde edilen nanotüp çaplarının 20-300 nm aralığında oluştuğu rapor edilmiştir (Macak vd., 2007: 9). Swaina vd. (2021)'in Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine yaptıkları anodizasyon işlemi sonrasında nanotüp çaplarının 60-130 nm aralığında olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmada 1 M H₂O₂, 1 M HCl içeren etilen glikollü elektrolit çözeltisi kullanılmış, 35 V ve 60 dk süre ile anodizasyon işlemi yapılmıştır (Swain vd., 2021: 395). Bu çalışmada da bulunan ortalama por çapı değeri (72,98 nm) benzer elektrolit çözelti içeriği ve anodizasyon şartları ile literatürde verilen aralıklarda olduğu tespit edilmiştir. Şekil 9.2 (e)'de nanotüplerin kesit görüntüsünden alınan kaplama bölgesi, kaplama ile metal arası geçiş bölgesi ve metal altlıktan alınan altlık EDS analiz bölgeleri gösterilmiştir. Bu bölgelerden alınan EDS sonuçları da Şekil 9.2 (f-h)'de verilmiştir. Şekil 9.2 (f) ve Şekil 9.2 (h) incelendiğinde kaplama bölgesinde Ti ve O at. % değerlerinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç yüzeyde TiO₂ bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Ara bölgede at. %Ti algılanamamış ancak at. %O miktarı kaplamaya yakın olmakla birlikte bir miktar daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil 9.2 (g)).

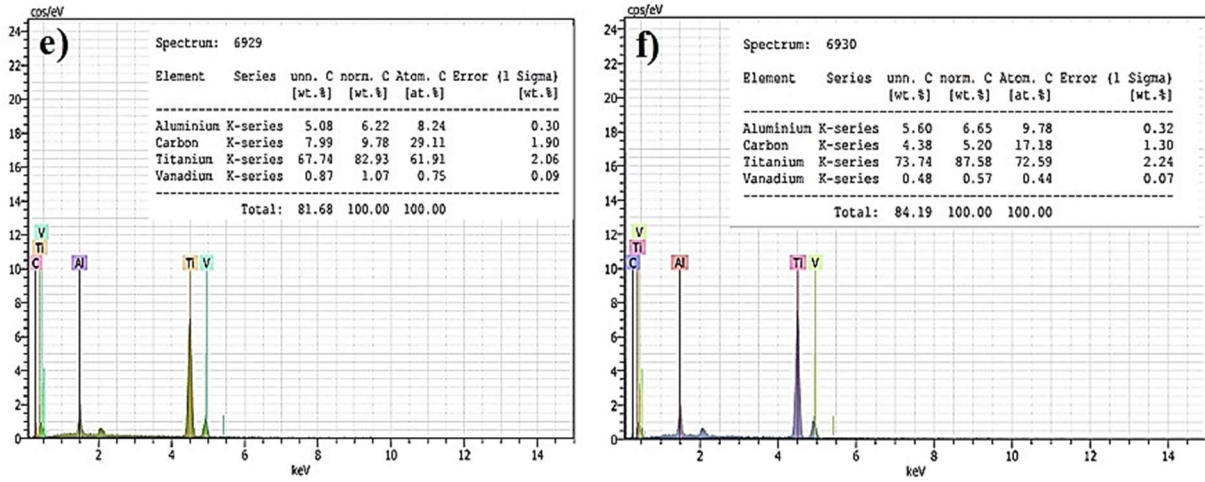


Şekil 9.2. Anodize Ti6Al4V ELI numunesinin FE-SEM görüntüleri (a) 5.00 Kx, (b) 80.00 Kx, (c) nanotüp çapları, (d) nanotüp kesit görüntüsü, (e) kesit EDS analizi, (f) kaplama bölgesi EDS analizi, (g) geçiş bölgesi EDS analizi ve (h) altlık EDS analizi

9.3. Anodize Ti6Al4V ELI-PCL Örneğinin FE-SEM Analiz Sonuçları

Şekil 9.3 (a-b) anodize Ti6Al4V ELI-PCL örneğinin FE-SEM kesit ve kaplama kalınlığı ölçüm görüntülerini göstermektedir. Şekil 9.3 (a)'da görüldüğü gibi anodize yüzeyin üzerine yapılan PCL kaplama görüntüsü Şekil 9.2 (d)'de görülen anodize kaplama kesit görüntüsü ile oldukça benzer yapıdadır. Şekil 9.3 (b)'de kaplama kalınlığı sonucuna bakıldığında ortalama 1,23 μm sonucu ile anodize kaplamadan yalnızca 0,10 μm daha fazla kalınlıkta bir kaplama elde edildiği anlaşılmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, bu çalışmada alaşım yüzeyinde oluşturulan nanotüpler üzerine PCL kaplama yapıldığında, yüzeyde yalnızca bir PCL kaplama tabakasından ziyade nanotüplerin içerisine polimerin dolduğu anlaşılmaktadır. Şekil 9.3 (c)'de nanotüplerin kesit görüntüsünden alınan kaplama bölgesi, kaplama ile metal arası geçiş bölgesi ve metal altlıktan alınan altlık EDS analiz bölgeleri gösterilmiştir. Bu bölgelerden alınan EDS sonuçları da Şekil 9.3 (d-f)'de verilmiştir. Şekil 9.2 (d-f) incelendiğinde geçiş bölgesinde en yüksek at. %C değerlerinin (Şekil 9.3 (e)), daha sonra kaplama bölgesinde (Şekil 9.3 (d)), en az miktarda ise altlıkta tespit edilmiştir (Şekil 9.3 (f)). Bu sonuç TiO_2 nanotüplerinin içerisine polimerin (karbon) girişini göstermektedir.

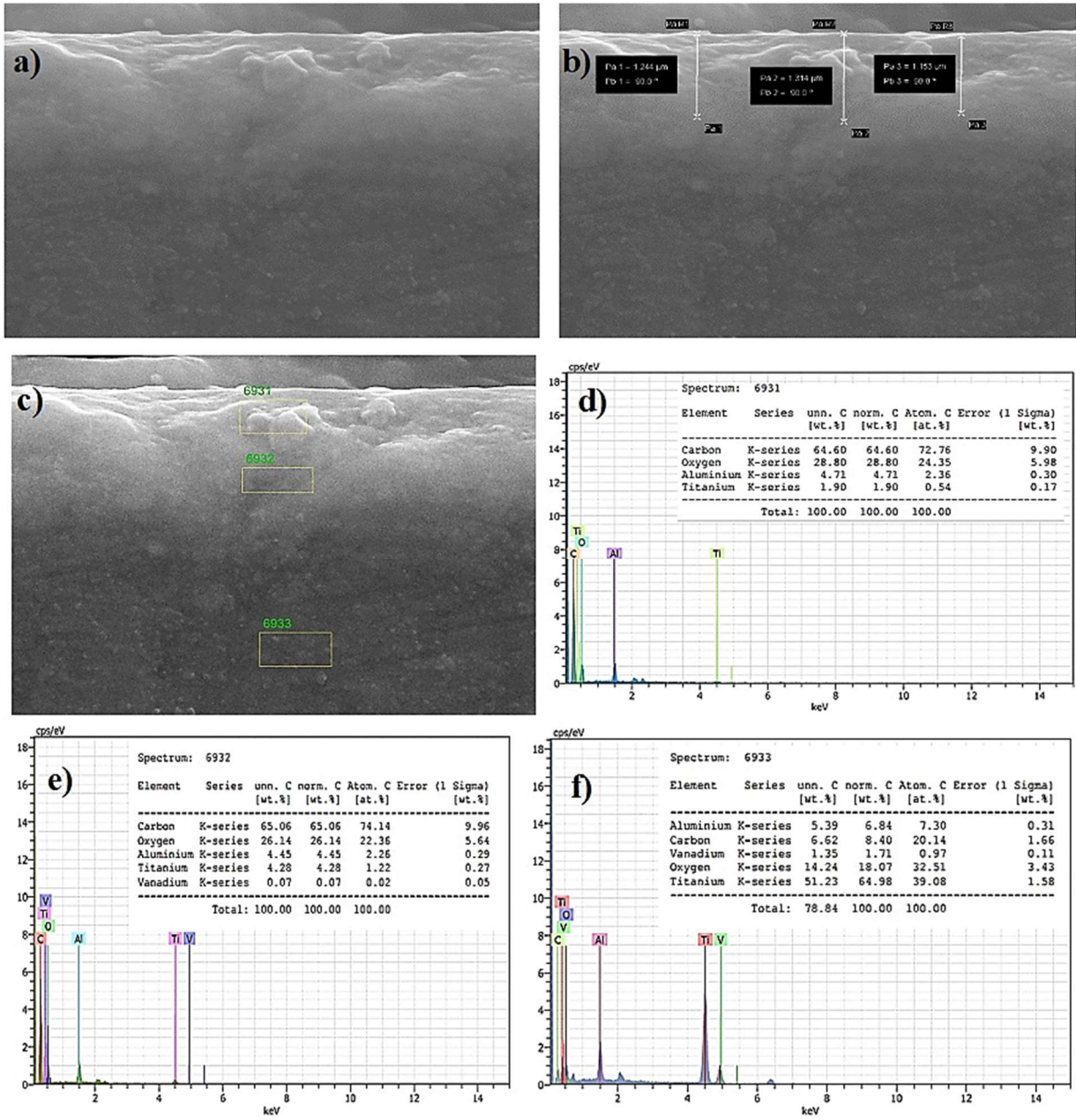




Şekil 9.3. (a) Anodize Ti6Al4V ELI-PCL kaplanmış örneğin kesit görüntüsü (b) anodize Ti6Al4V ELI-PCL kaplanmış örneğin kaplama kalınlığı (c) kesit EDS Analizi, (d) kaplama bölgesi EDS analizi, (e) geçiş bölgesi EDS analizi ve (f) altlık EDS analizi

9.4. Anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP Örneğinin FE-SEM Analiz Sonuçları

Şekil 9.4 (a-b) anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP örneğinin FE-SEM kesit ve kaplama kalınlığı ölçüm görüntülerini göstermektedir. Şekil 9.4 (a)'da görüldüğü gibi anodize yüzeyin üzerine yapılan PCL/GNP kaplama görüntüsü Şekil 9.2 (d) ve Şekil 9.3 (a)'da verilen anodize ve PCL kaplama kesit görüntülerine göre içerisi daha dalgalı, dış yüzeyi daha düz bir yüzey görüntüsü sunmaktadır. GNP' nin PCL matriksine ilavesinin içeride dalgalı, dış yüzeyde düz bir görüntü oluşturduğu düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 9.4 (b)'de kaplama kalınlığı sonucuna bakıldığında ortalama 1,30 μm sonucu ile anodize kaplamadan yalnızca 0,17 μm daha fazla kalınlıkta bir kaplama elde edildiği anlaşılmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, bu çalışmada alaşım yüzeyinde oluşturulan nanotüpler üzerine PCL/GNP kaplama yapıldığında, yüzeyde yalnızca bir PCL/GNP kaplama tabakasından ziyade nanotüplerin içerisine kompozit karışımının dolduğu anlaşılmaktadır. Şekil 9.4 (c)'de nanotüplerin kesit görüntüsünden alınan kaplama bölgesi, kaplama ile metal arası geçiş bölgesi ve metal altlıktan alınan altlık EDS analiz bölgeleri gösterilmiştir. Bu bölgelerden alınan EDS sonuçları da Şekil 9.3 (d-f)'de verilmiştir. Şekil 9.2 (d-f) incelendiğinde geçiş bölgesinde en yüksek at. %C değerlerinin (Şekil 9.3 (e)), daha sonra kaplama bölgesinde (Şekil 9.3 (d)), en az miktar altlıkta tespit edilmiştir (Şekil 9.3 (f)). Bu sonuç TiO_2 nanotüplerinin içerisine hem PCL hem de GNP'den gelen bol miktarda karbon girişini göstermektedir. Literatürde gözenekleri tamamen kapatmak, gözeneklere polimer biriktirmek için daldırılmalı kaplama yöntemi basitliği, düşük maliyeti ve çok çeşitli ortopedik tıbbi implantlara uygulanabilirliği ile bilinmektedir (Gulati vd., 2012: 450).

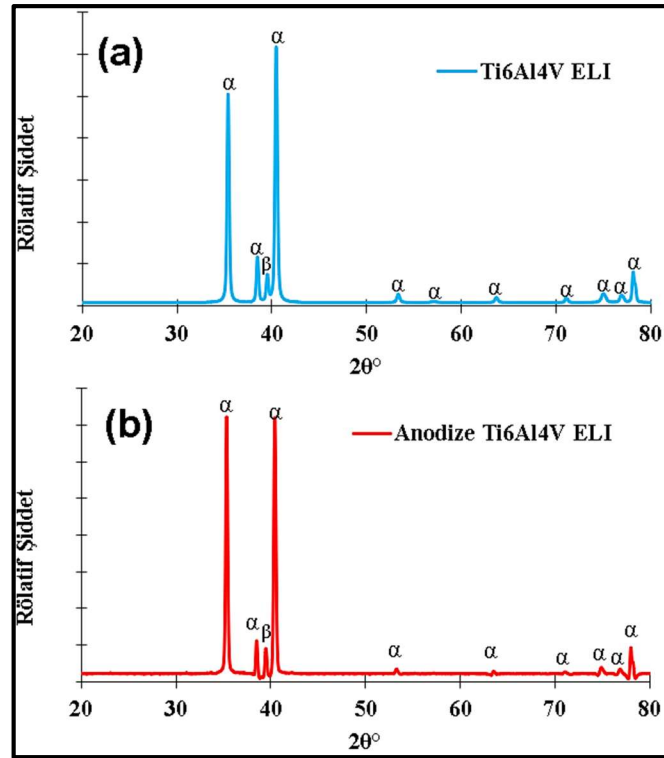


Şekil 9.4. (a) Anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP kaplanmış örneğin kesit görüntüsü (b) anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP kaplanmış örneğin kaplama kalınlığı (c) kesit EDS analizi, (d) kaplama bölgesi EDS analizi, (e) geçiş bölgesi EDS analizi ve (f) altlık EDS analizi

9.5. Ti6Al4V ELI ve Anodize Ti6Al4V ELI Örneklerinin XRD Analiz Sonuçları

Şekil 9.3'te Ti6Al4V ELI ve anodize Ti6Al4V ELI numunelerinin XRD difraktogramları verilmiştir. Şekil 9.5'te Ti6Al4V ELI alaşımının 35,38°'de (100) düzlemine ait α , 38,45°'de (002) düzlemine ait α , 39,62°'de (110) düzlemine ait β , 40,50°'de (101) düzlemine ait α , 53,90°'de (102) düzlemine ait α , 63,67°'de (110) düzlemine ait α , 71,06°'de (103) düzlemine ait α , 76,89°'de (112) düzlemine ait α fazlarına ait pikler görülmüştür. Bu fazlar daha önce yapılan Ti6Al4V alaşımları çalışmalarında rapor edilmiştir (Kovacı vd., 2024: 487; Chen vd., 2017: 221). Alaşımın XRD sonucu ve alaşımın mikro yapısının gözlemlendiği Şekil 9.1'de verilen OM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi alaşımın iki fazlı ($\alpha+\beta$) yapıya sahip olduğu XRD analiz sonuçları ile desteklenmiştir.

Şekil 9.5'ten anodize Ti6Al4V ELI örneğinin XRD difraktogramı incelendiğinde, Ti6Al4V ELI örneğinde gözlenen titanyuma ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Örneklerin XRD analizden elde edilen $2\theta^\circ$, şiddet, kristal boyut (%) ve mikro gerilme (%) değerleri Tablo 9.1'de verilmiştir. Tablo 9.1'den görüldüğü gibi $2\theta^\circ$ 'ye denk gelen (100), (002) ve (110) düzlemlerinde anodize örneğin hem pik şiddetleri hem de kristal boyut değerleri artmıştır. Aynı örneğin (101) düzleminde pik şiddeti aynı kalmasına rağmen kristal boyut değeri artmıştır. Anodize örneğin (112) düzleminde ise pik şiddeti artmış ancak kristal boyut değeri azalmıştır. Mikro gerilme değerleri ise kristal boyut değerleri arttıkça azalmıştır. Pik şiddetlerinde ve kristal boyut değerlerinde gözlenen değişimler Ti6Al4V ELI alaşımının anodizasyon işlemi sonucunda yapısında değişimlerin meydana geldiğini göstermiştir. FE-SEM analizi ile yüzeyde nanotüp yapısının oluştuğu (Şekil 9.2) belirlenmiş ancak XRD analizinde TiO₂ nanotüp yapısını gösteren anataz ve rutil fazlarına ait pikler ortaya çıkmamıştır. Bu piklerin yapıda gözlenmemesi, anodizasyon işleminden sonra ısıtma işlemi uygulanmamasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada FE-SEM analiziyle belirlenen TiO₂ nanotüp yapısının ısıtma işlemi yapılmadığı için amorf yapıda oluştuğu tespit edilmiştir. Literatürde anodizasyon işlemi ile yüzeyde oluşan TiO₂ nanotüp tabakasını gösteren herhangi bir XRD piklerine rastlanmayışının nedeni, büyük oranda amorf yapıda oluştuğu bilinen oksit tabakasının çok ince oluşmasına atfedilmiştir (Türü, 2022: 89). Başka bir çalışmada anodizasyonu kanıtlayan XRD analizlerinde ısıtma işlemleri yapılmadığı için TiO₂ nanotüplerin anataz fazına ait $2\theta^\circ=25^\circ$ 'de pikine rastlanmazken, ısıtma işlemi sonrasında anataz pikleri ortaya çıkmıştır (Macak vd., 2006: R68).



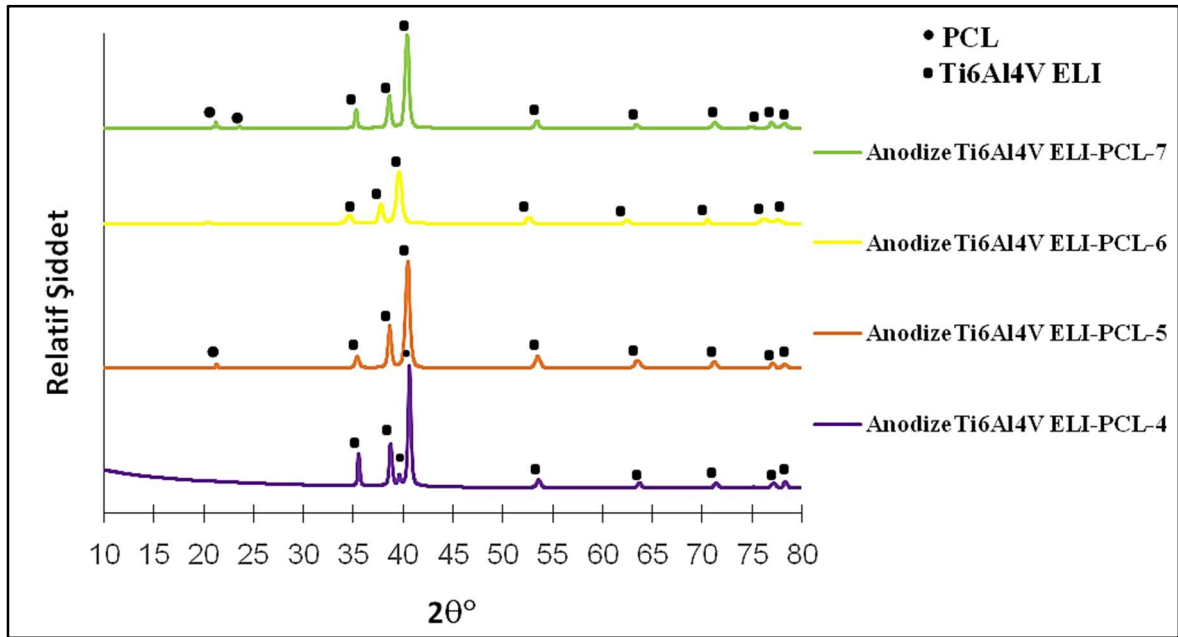
Şekil 9.5. (a) Ti6Al4V ELI ve (b) anodize Ti6Al4V ELI örneklerinin XRD difraktogramı

Tablo 9.1. Ti6Al4V ELI ve anodize Ti6Al4V ELI örneklerinin XRD analizlerinden elde edilen sonuçları

Alaşımlar	2θ°	Şiddet	Kristal Boyut (%)	Mikro Gerilime (%)
Ti6Al4V ELI	35,3754	82,04	423,8684	0,299315
Anodize Ti6Al4V ELI	35,3463	98,62	478,4779	0,265366
Ti6Al4V ELI	39,5163	10,38	442,496	0,25769
Anodize Ti6Al4V ELI	39,4899	12,5	501,5306	0,227504
Ti6Al4V ELI	40,4507	100	383,1307	0,291022
Anodize Ti6Al4V ELI	40,4289	100	426,0703	0,261828
Ti6Al4V ELI	53,3333	3,19	325,2961	0,264033
Anodize Ti6Al4V ELI	53,2811	2,55	329,2131	0,261128
Ti6Al4V ELI	63,6739	2,03	355,6684	0,205456
Anodize Ti6Al4V ELI	63,5455	2,29	421,2675	0,173776
Ti6Al4V ELI	71,0576	2,47	574,1803	0,115526
Anodize Ti6Al4V ELI	71,0565	1,81	289,7327	0,228948
Ti6Al4V ELI	76,8998	3,16	323,0584	0,191883
Anodize Ti6Al4V ELI	76,883	3,51	281,1481	0,220527

9.6. PCL Kaplanmış Ti6Al4V ELI Örneklerinin XRD Analiz Sonuçları

Şekil 9.6’da anodize edilmiş Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine daldırmalı kaplama yöntemiyle farklı ağ. % PCL ile kaplanmış örneklerin XRD difraktogramı verilmiştir. Şekil 9.6’dan görüldüğü gibi ağ. %5 ve ağ. %7 PCL içerikli kaplanmış örneklerin XRD difraktogramında sırasıyla 21,28°’de (110) düzlemine ait bir pik ve 21,20°’de (110), 23,56°’de ise (200) düzlemlerine ait iki pik tespit edilmiştir. Diğer pikler ise Ti6Al4V ELI alaşımına ait Şekil 9.5’te verilen faz pikleridir. Bu sonuç PCL-7 örneğinin diğer ağ. % PCL içeriklerine göre kaplanan örneklerden daha başarılı olduğunu göstermiştir. Literatürde Kichi vd. (2020)’nin %50, %70 ve %90 PCL içerikli kaplamalar üzerine yaptıkları çalışmada PCL’nin karakteristik yapısını yansıtan (110) düzlemine ait 21,20°’de ve (200) düzlemine ait 24,30°’de gözlenen piklerin PCL içeriği arttıkça piklerin şiddetlerinin arttığı rapor edilmiştir (Kichi vd., 2020: 4). Bu çalışmada da en yüksek PCL içeriğinde PCL’nin ortorombik kristal yapısını yansıtan (110) ve (200) düzlemlerine ait pikler belirlenmiştir. Bu pikler literatürde daha önce Ti alaşımlarının PCL ile kaplama çalışmalarında rapor edilmiştir (Visan vd., 2020: 7; Takrimi vd., 2023: 60). Bu sonuçlara dayanarak ağ. %7 PCL içeriğinde farklı ağ. %GNP ilaveleri ile kaplamaların yapılmasına ve üretilen PCL-7 kaplamanın korozyon, tribokorozyon ve biyoaktivite testlerinin yapılmasına karar verilmiştir.



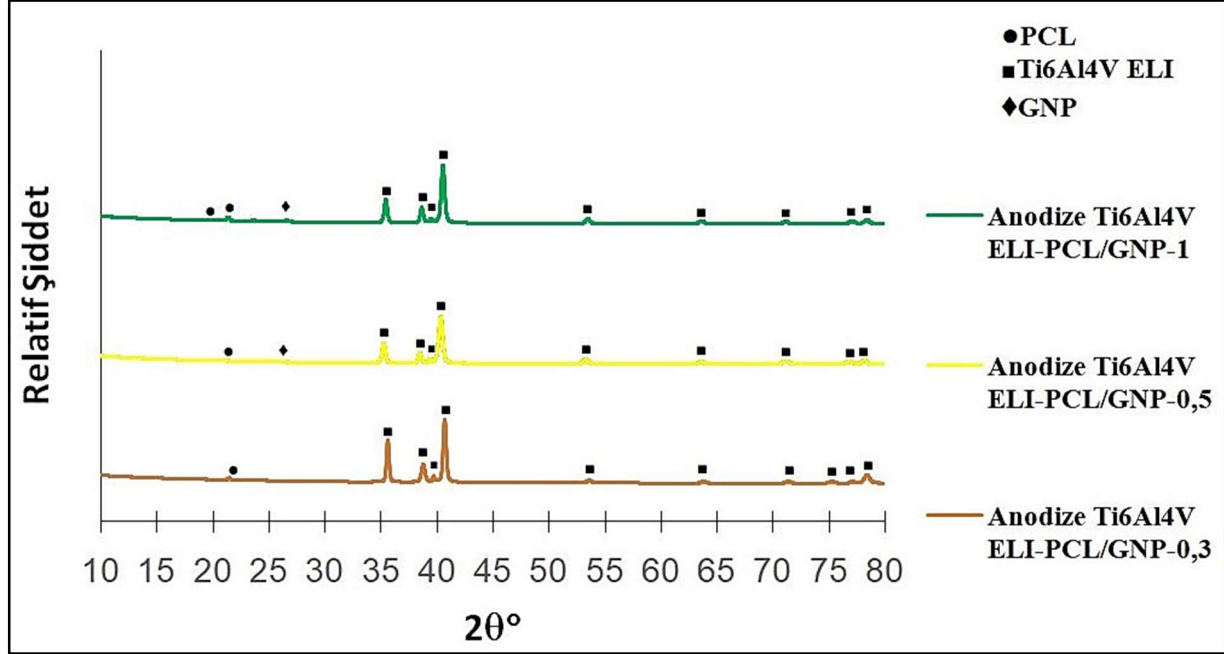
Şekil 9.6. Farklı ağ. % PCL ile kaplanmış örneklerin XRD difraktogramı

9.7. PCL/GNP ile Kaplanmış Ti6Al4V ELI Örneklerinin XRD Analiz Sonuçları

Anodize edilmiş Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine daldırılmalı kaplama yöntemiyle farklı ağırlık % GNP ile hazırlanmış PCL/GNP kaplanmış örneklerin XRD difraktogramı Şekil 9.7’de, XRD analizden elde edilen $2\theta^\circ$, şiddet, tabakalar arası mesafe (Å), kristal boyut (%) ve mikro gerilme (%) değerleri Tablo 9.2’de verilmiştir. Şekil 9.7 ve Tablo 9.2’den görüldüğü gibi PCL ve tüm PCL/GNP kaplamaların XRD difraktogramında 21° ’de (110) düzlemine ait ve yalnızca PCL/GNP-1 kaplamada gözlenen $23,61^\circ$ ’de (200) düzlemine ait karakteristik PCL pikleri tespit edilmiştir. Tablo 9.2’den görüldüğü gibi (110) düzlemine ait PCL pikinin 6,68 olan şiddeti ağırlık % 0,5 GNP içeriğinde 2,28 değeri ile en düşük sonucu vermiştir. Ağırlık %1 GNP içeriğinde 6,35 değeri ile çok az bir değişim gözlenirken, ağırlık %0,3 GNP içeriğinde ise 3,2 değeri ile önemli derecede bir düşüş sergilemiştir. Bu sonuç PCL’nin kristal yapısını en çok etkileyen GNP içeriğini ağırlık %5 olduğunu göstermiştir. Ayrıca Tablo 9.2’de (110) düzlemine ait PCL pikinin tabakalar arası mesafe değerleri katkısız PCL ile karşılaştırıldığında tek artışın PCL/GNP-0.5 kaplama örneğinde görüldüğü tespit edilmiştir. Bu sonuç şiddet değerindeki azalma ile birlikte gözlenen tabakalar arası mesafe artışı ağırlık %0,5 GNP içeriğinin PCL’nin ortorombik kristal yapısını en fazla etkileyen miktar olduğunu tekrar göstermiştir. Literatürde dolgu maddelerinin polimer matrikse katılmasıyla artan tabakalar arası mesafe polimer dolgu etkileşimine (Zhang vd., 2006: 699) ve dolgunun polimer matrikste yüksek dağılım derecesine (Um vd., 2018: 17094) atfedilmiştir. Tablo 9.2’de kaplamaların kristal boyut ve mikro gerilme değerlerine bakıldığında dikkate değer bir değişim gözlenmezken, PCL/GNP-0.5 kaplama örneğinin en yüksek kristal boyut ve kristal boyut değerine bağlı olarak en düşük mikro gerilme değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ağırlık % 0,5 GNP içeriğinin PCL’nin kristal yapısını etkilediği pik şiddeti ve tabakalar arası mesafe değerlerindeki değişimlerden anlaşılmış ancak kristal boyut değişiminde önemli bir etki yaratmadığını göstermiştir. Tek bir pike ait kristal boyut değeri yapının kristalliliğini ispatlayamadığı için GNP’nin bu çalışmada çekirdekleşme etkisi yaratıp yaratmadığı yani yapının kristalliliğini artırıp artırmadığı hakkında bir yorum DSC analizi yapılmadan belirlenmemektedir (Mindivan vd., 2020: 3710).

Literatürde $2\theta^\circ=26,6^\circ$ ’de (002) düzleminde GNP’nin grafitik yapısını yansıtan pik (Bharadiya vd., 2019: 8143; Yanardağ vd., 2022: 6), bu çalışmada Şekil 9.7 ve Tablo 9.2’de görüldüğü gibi PCL/GNP-0.5 ve PCL/GNP-1 kaplamalarda tespit edilmiştir. Bu sonuç ağırlık %0,3 GNP içeriğinin kaplama için yeterli bir değer olmadığını göstermiştir. Tablo 9.2’de PCL/GNP-0.5 ve PCL/GNP-1 kaplamaların pik şiddeti ağırlık %GNP içeriği arttıkça artmıştır. Ma vd. (2014)’ün epoksi reçine içerisine farklı ağırlık %GNP ilavesi ile hazırladıkları nanokompozitlerin XRD analizinde (002) düzlemine ait grafen pik şiddetinin GNP ilavesi ile arttığı rapor edilmiştir (Ma

vd., 2014: 86). Ayrıca en yüksek tabakalar arası mesafe değeri yine PCL/GNP-0.5 kaplamada gözlenmiştir. Tüm XRD sonuçları PCL ile GNP etkileşiminin ağ. %0,5 içeriğinde en fazla olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara dayanarak ağ. %0,5 GNP içeriğinde yapılan PCL/GNP-0.5 kaplamanın korozyon, tribokorozyon ve biyoaktivite testlerinin yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 9.7. Farklı ağ. % PCL/GNP ile kaplanmış örneklerin XRD difraktogramı

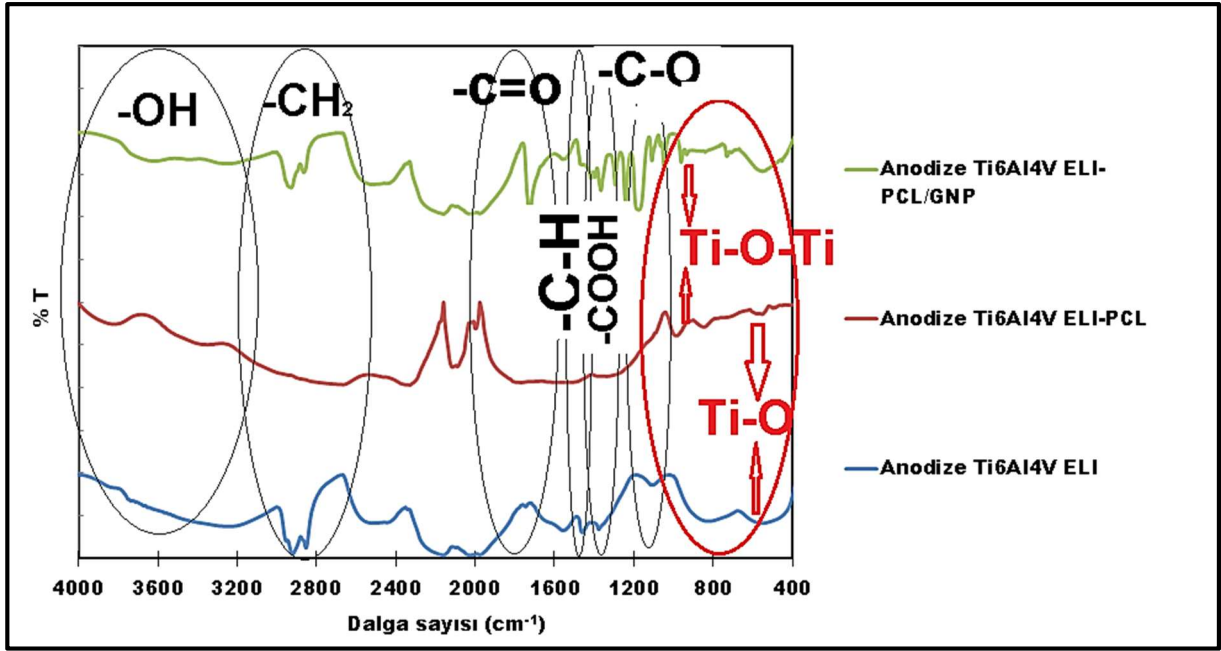
Tablo 9.2. PCL-7, PCL/GNP-0.3, PCL/GNP-0.5 ve PCL/GNP-1 örneklerinin XRD analizlerinden elde edilen sonuçları

Alaşımlar	2θ°	Şiddet	Tabakalar Arası Mesafe (Å)	Kristal Boyut (%)	Mikro Gerilime(%)
PCL-7	21,2031	6,68	4,19038	459,1528	0,456317
PCL/GNP-0,3	21,403	3,2	4,15169	459,2878	0,45197
PCL/GNP-0,5	21,119	2,28	4,20827	459,6918	0,458325
PCL/GNP-1	21,3045	6,35	4,17066	459,2211	0,454101
PCL-7	-	-	-	-	-
PCL/GNP-0,3	-	-	-	-	-
PCL/GNP-0,5	26,3405	2	3,38359	463,156	0,365276
PCL/GNP-1	26,5439	3,9	3,35813	463,337	0,362384

9.8. Anodize Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin FTIR Analiz Sonuçları

XRD analizlerine göre seçilen PCL ve PCL/GNP kaplamalı örneklerin ve anodize Ti6Al4V ELI örneğinin yüzeylerinde oluşturulan yapıların sahip olduğu fonksiyonel grupları belirlemek için yapılan FTIR analizi sonucunda elde edilen FTIR spektrumu Şekil 9.8’de verilmiştir. Anodize örneğin 3335 cm^{-1} dalga sayısında -OH gruplarının titreşimine ait bandın, PCL’de $3821\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ve PCL/GNP kaplamada $3617\text{-}3232\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı değerlerinde daha şiddetli olduğu Şekil 9.8’den görülmektedir. Bu sonuç PCL ve PCL/GNP kaplamalı örneklerin anodize örneğe göre hidrofilik karaktere sahip olabileceklerini göstermektedir. Literatürde Ti üzerine yapılan bir anodizasyon çalışmasında 3400 cm^{-1} dalga sayısına denk gelen -OH grup bantlarının şiddetlerinin artışı düşük temas açısı değerlerine yani hidrofilik bir yapıya atfedilmiştir (da Silva Palma vd., 2024: 7). Anodize ve PCL/GNP kaplamalı örneklerde sırasıyla, $2920\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı değerlerinde gözlenen -CH_2 grubunun sırasıyla simetrik ve asimetrik gerilim titreşim piklerine ait bantlar, PCL kaplamalı örnekte neredeyse gözlenmeyecek şekilde çok düşük şiddette gözlenmemiştir. Örneklerde 1744 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} ve 1101 cm^{-1} dalga sayısı değerinde sırasıyla -C=O , -C-H eğilme, -COOH ve -C-O grup bantların da özellikle PCL kaplamalı örneğin FTIR spektrumunda oldukça düşük şiddetlerde olduğu Şekil 9.8’den görülmektedir. Bu sonuç anodize yüzey ile PCL zincirleri arasında etkileşimin sağlandığına (Kiran vd., 2018: 7) ve -C=O ile TiO_2 arasında oluşan zayıf hidrojen bağına atfedilmektedir (Catauro vd., 2017: 355). Bu çalışmada PCL/GNP kaplamalı örnekte ise karbon içeren bu piklerde meydana gelen bant şiddetlerinde ki artış, matrikse GNP ilavesinden kaynaklanmıştır. GNP ilaveli polimer kompozit çalışmalarında fonksiyonel gruplara ait bant şiddetlerinin artışı literatürde birçok kez rapor edilmiştir (Muñoz-Gonzalez vd., 2024: 635-636).

Literatürde anodizasyon sonucu oluşan amorf TiO_2 oluşumunu kanıtlayan, $507\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında görünen tepe noktaları Ti-O ve 975 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen bant Ti-O-Ti bağlarının gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Indrawati vd., 2021: 22). Bu çalışmada anodize örnekte geniş şekilde 556 cm^{-1} ve 961 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde gözlenen FTIR bantları anodizasyonun başarıyla tamamlandığını göstermektedir. Ayrıca PCL ve PCL/GNP kaplamalı örneklerde aynı fonksiyonel grupların daralan pikleri, polimer ve polimer kompozit ile kaplanan yüzeylerde meydana gelen değişimin göstergesi olmuştur.



Şekil 9.8. Anodize Ti6Al4V ELI, anodize Ti6Al4V ELI-PCL ve anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP kaplamalarının FTIR spektrumları

9.9. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Elektrolitik Korozyon Sonuçları

Ti6Al4V ELI ve kaplamaların elektrolitik korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal korozyon sonuçları sırasıyla Şekil 9.9 ve Tablo 9.3'te verilmiştir. Şekil 9.9 ve Tablo 9.3'ten görüldüğü gibi anodize Ti6Al4V ELI ile PCL kaplı örnekler oldukça düşük korozyon potansiyelleri (E_{kor}) sergilerken, Ti6Al4V ELI ve GNP kaplamalı örnekler birbirine yakın E_{kor} değerleri sergilemişlerdir. Bu sonuçlar Ti6Al4V ELI alaşımının anodizasyon işleminin ve PCL kaplamanın korozyona karşı direnci artıramadığı, ancak PCL matriksine GNP ilavesiyle üretilen kaplamanın E_{kor} değerinin Ti6Al4V ELI alaşımının E_{kor} değerine yaklaşabildiği Şekil 9.9 ve Tablo 9.3'ten açıkça görülmektedir. Bu sonuç anodizasyon sonrası PCL matriksine GNP ilave edilerek üretilen kompozit kaplamanın korozyon direncini artırdığını göstermektedir.

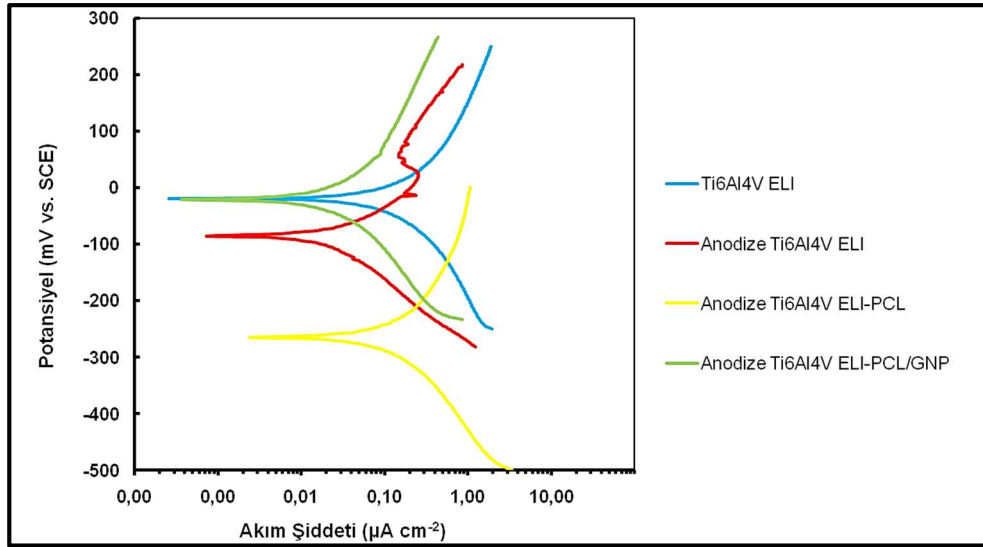
Tablo 9.3'ten numunenin ne kadar hızlı korozyona uğrayacağını gösteren korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değerleri incelendiğinde, E_{kor} değeri en yüksek negatif değerde olan, korozyon direnci en düşük olan PCL kaplamalı örneğin I_{kor} değeri de oldukça yüksek bir değer ile birbirleriyle uyumlu sonuçlar göstermiştir. Anodize kaplamanın Tablo 9.3'ten de gözlenen en düşük I_{kor} değeri ile en düşük korozyon hızına sahip olan kaplama olduğunu göstermiştir. Anodize kaplamanın ise E_{kor} değeri yüksek negatif değeri ile korozyon direnci az olmasına rağmen, korozyon hızı düşük bulunmuştur.

Literatürde korozyon hızının düşük çıkması yüzeyde korozyonu engelleyen koruyucu bir film (kompakt veya gözenekli) oluşumuyla ilişkilendirilmektedir (Lairo vd., 2019: 551). Bu çalışmada anodizasyon sonucunda yüzeyde oluşturulan nanotüp yapısının, korozyon hızını azalttığı ancak korozyon direncinin artmasında etkili olmaya yetmediği tespit edilmiştir.

Literatürde anodize örnekte I_{kor} değerinin ve korozyon hızının düşük çıkması anodizasyon sırasında oluşan por çapı ile ilişkilendirilmektedir. Por çapı büyüdükçe elektrolitin numuneye ulaşma ihtimalini artıracak ve bu durumun akım yoğunluğu değerini arttıracakına atfedilmiştir (Türü, 2022: 93). Bu çalışmada anodize örneğin kesit FE-SEM görüntüsünden tespit edilen por çapı değeri (72,98 nm), literatürde benzer şartlarda ve benzer çözeltiler içerisinde yapılan anodizasyon işlemi sonucunda oluşan por çapları ile yakın bir por çapı değerine sahip olmuştur (Sun vd., 2019: 718-719). Bu değer elektrolit çözeltisinin alt tabakaya ulaşma ihtimalinin düşük olduğu bir por çapı olduğu için anodize örneğin I_{kor} değeri düşük çıkmıştır. Literatürde Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine anodizasyon yapılan bir çalışmada da TiO_2 kaplamadaki kusurların titanyumun korozyon davranışını yalnızca korozyon potansiyeli (E_{kor}) açısından oldukça etkilediğini rapor etmiştir (Catauro vd., 2017: 506-507). Bu çalışmada üretilen nanotüplerin homojen, düzgün dağılmış, ağızları açık FE-SEM görüntüleri E_{kor} değerinde ki azalmayı açıklayamamaktadır. Başka bir çalışmada anodizasyon ile artan yüzey pürüzlülüğü ile korozyon direncinin azaldığı rapor edilmiştir (Ansari vd., 2020: 9). Bu yüzden bu çalışmada ortaya çıkan korozyon sonuçlarını daha iyi açıklamak için yüzey pürüzlülüğü testi yapılmıştır. Profilometreden alınan sonuçlar Şekil 9.12’de verilmiştir. Şekil 9.12’den görüldüğü gibi tüm örnekler içerisinde en yüksek yüzey pürüzlülüğü sonuçlarının anodize örnekte tespit edildiği açıklanmıştır. Anodize örneğin R_a değeri 0,11 μm olarak tespit edilmiştir (Çitgez vd., 2025: 691-692). Bu değer Ti6Al4V ELI alaşımının yüzeyinde oluşturulan nanotüp yapısından kaynaklanmıştır. Literatürde Ti alaşımları üzerine yapılan anodizasyon çalışmalarında yüzey pürüzlülüğünün artışı birçok kez rapor edilmiştir (Elias vd., 2008: 237; Vermesse vd., 2013: 633). Bu çalışmada elde edilen pürüzlülüğü yüksek anodize yüzeyin korozyona açık, soy olmayan bir özellik gösterdiği anlaşılmıştır.

Anodize örnekten sonra en düşük I_{kor} değerine sahip olan GNP içerikli kaplama Tablo 9.3’ten görüldüğü gibi korozyon hızı da anodize örnekten sonra en düşük değere sahip olan kaplama örneği olmuştur. Bu sonuç PCL matriksine ilave edilen GNP in korozyon direncini artıran, korozyon hızını azaltan önemli bir etki gösterdiğini kanıtlamıştır. Aliyu ve Muhammed, AA2028 Al alaşımının yüzeyini UHMWPE/GNP nanokompozit kaplama yaparak, ürettikleri kaplamaların aşınma ve korozyon özelliklerini inceledikleri çalışmalarında; GNP içeren kaplamaların korozyon dirençlerinin artırması, korozyon hızını azalmasını GNP’lerin nano dolgu

madde olarak görev yaparak, polimerik matris içindeki gözenekleri ve mikro kusurları kapatarak kaplamadaki elektrolitik türlerin alt tabakaya sızmasını engellemesine atfetmişlerdir (Aliyu vd., 2021: 7). Bu çalışmada da anodize örneğin üzerine PCL/GNP nanokompozit kaplama yapılarak tüm gözeneklerin kapanması ile oluşturulan kaplamanın oldukça soy davranarak korozyon direncini artırdığı düşünülmektedir. Bu yorumlar ise korozyon testinden elde edilen OCP eğrileri ve korozyon sonrası alınan yüzey görüntüleri ile tekrar açıklanmıştır.



Şekil 9.9. Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tablo 9.3. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli, korozyon akım yoğunluk değerleri ve korozyon hızı değerleri

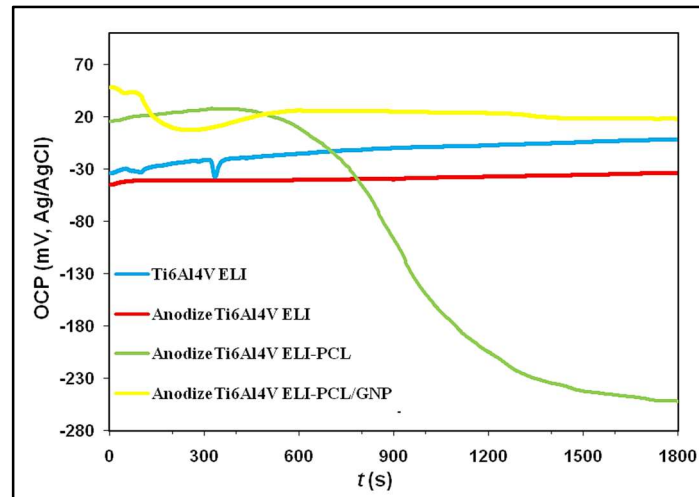
Örnekler	E_{kor} (mV)	I_{kor} $Acm^2(x10^{-9})$	Korozyon Hızı $x 10^{-3}$ mmpy
Ti6Al4V ELI	-19,1	207	164,7
Anodize Ti6Al4V ELI	-85,6	33,6	26,7
Anodize Ti6Al4V ELI-PCL	-265	462	368,7
Anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP	-20,3	67,7	53,98

Şekil 9.10'da 1800 s'lik periyotta Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait açık devre potansiyelleri (OCP) grafik edilmiştir. Anodize örneğin Şekil 9.10'da görülen OCP grafiğinde koroziv etki açısından Ti6Al4V ELI ve diğer kaplamalara nazaran kararlı ve soy yüzeyler oluşturamadığı görülmektedir. Şekil 9.11'de Ti6Al4V ELI ve kaplanmış örneklerin korozyon sonrası yüzey görüntülerini göstermektedir. Ti6Al4V ELI örneğinin korozyon sonrası düşük büyütme yüzey görüntüsü büyüklü, küçüklü çukurcuk korozyon izlerini Şekil 9.11'de açıkça görülmektedir. Yüksek büyütme OM görüntüsünde büyük korozyon izlerin gözlendiği görülmektedir.

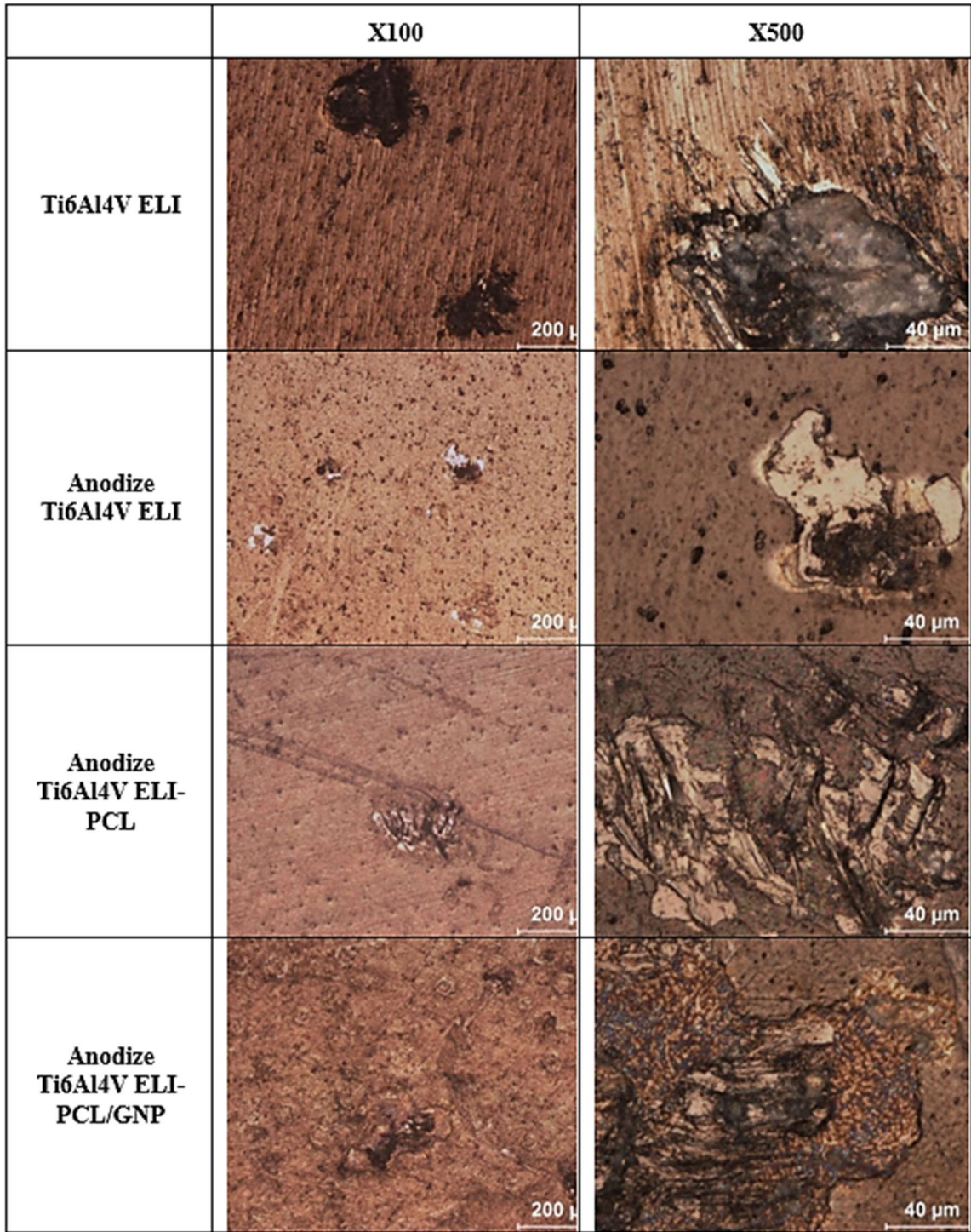
Literatürde Ti6Al4V alaşımlarının yüzeyinin çoğunlukla dairesel bir korozyon alanına dağıldığı, çok sayıda küçük korozyon çukurlarının oluştuğunu, Ti6Al4V alaşımlarının yüzeyindeki pasifleştirme filminin korozyona uğradığı ve yüzeyindeki pasif filmi, güçlü nüfuz etme gücüne sahip Cl^- iyonları tarafından kolayca aşındığı, Cl^- iyonları titanyum matrisle etkileşime girerek çözündüğü kompleksler oluşturabildiği ve bu sonuçların çukurcuk korozyonuna neden olabileceği rapor edilmiştir (Zhao vd., 2024: 536). Bu çalışmada da SVS çözeltisinin içerdiği Cl^- iyonlarının etkisiyle Ti6Al4V ELI alaşımlarının sahip olduğu yüzey görüntülerinden hızlı korozyona uğradığı görülmektedir. Anodize örneğin korozyon sonrası yüzeyinde koyu renkli ve noktasal çukurların diğer örneklerle nazaran daha fazla olduğu Şekil 9.11'den görülmektedir. Aynı şekilde gösterilen yüksek büyütme OM görüntüsünde büyüklü küçüklü çukurların varlığı açıkça görülmektedir. Bu görüntü gözenekli yüzeyin muhtemelen kusurlu bölgelerinde korozyona maruz kaldığını göstermektedir. Bu örnekte korozyona direnci azaltan başka bir sebep yüzey pürüzlülüğünün fazla olmasıdır. Literatürde Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine yapılan farklı bir kaplama çalışmasında, düşük yüzey pürüzlülüğünün, elektrolit çözeltisinden kaynaklanan aşındırıcı faktörlerin birikebileceği daha az sayıda potansiyel nokta anlamına geleceği rapor edilmiştir (Szymczyk-Ziółkowska vd., 2021: 1582). Şekil 9.12'den görüldüğü gibi yüzeyi parlatılmış Ti6Al4V ELI örneğinin Ra değeri $0,06 \mu m$ olarak ölçülmüştür. Bu değer literatürde elle parlatılmış Ti6Al4V ELI alaşımı için verilen Ra değeri $0,1-0,025 \mu m$ aralığına denk gelmektedir. Endüstriyel parlatmada ise genellikle Ra değeri $0,4-0,2 \mu m$ civarında olduğu rapor edilmiştir. (Potomati vd., 2012: 309).

En düşük korozyon direnci ve en fazla korozyon hızına sahip olan PCL kaplamalı örneğin OCP grafiğinde 400-500 saniyeye kadar Ti6Al4V ELI ve anodize örnekten dahi daha soy bir yüzeye sahip olduğu ancak kısa süre sonra ciddi miktarda gözelenen düşüş ile soy yüzeyini kaybettiği belirlenmiştir. Bu düşüş PCL'nin koroziyon sıvısı etkisiyle çözünmesinden veya anodizasyon işlemi ile oluşturulmuş kusurlu nanotüp yapısını veya boşlukları tamamen dolduramadığı gibi sebeplerden kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. Literatürde benzer bir sonuç, yine bu çalışmada korozyon testlerinin yapıldığı SVS çözeltisinin pH değeri ile aynı pH değerinde olan PBS çözeltisi içerisinde yapılan korozyon testinde PCL kaplamanın kısmi çözünmeye uğramasından dolayı OCP'nin değişken eğilimi rapor edilmiştir (Catauro vd., 2017: 505). PCL kaplamalı örneğin korozyon sonrası yüzey görüntülerinde anodize örnek kadar olmasa da siyah renkli küçük çukurların varlığıyla birlikte bölgesel korozyon izinin yüksek büyütmede alınan OM görüntüsünde çukurlardan ziyade çizgisel ve diğer örneklerle nazaran oldukça büyük izler oluştuğu Şekil 9.11'den açıkça görülmektedir. Tüm örnekler için aynı büyütmede alınan OM görüntülerinde en büyük korozyon iziyle, en fazla korozyona uğrayan örneğin PCL kaplamalı örnek olduğunu göstermektedir.

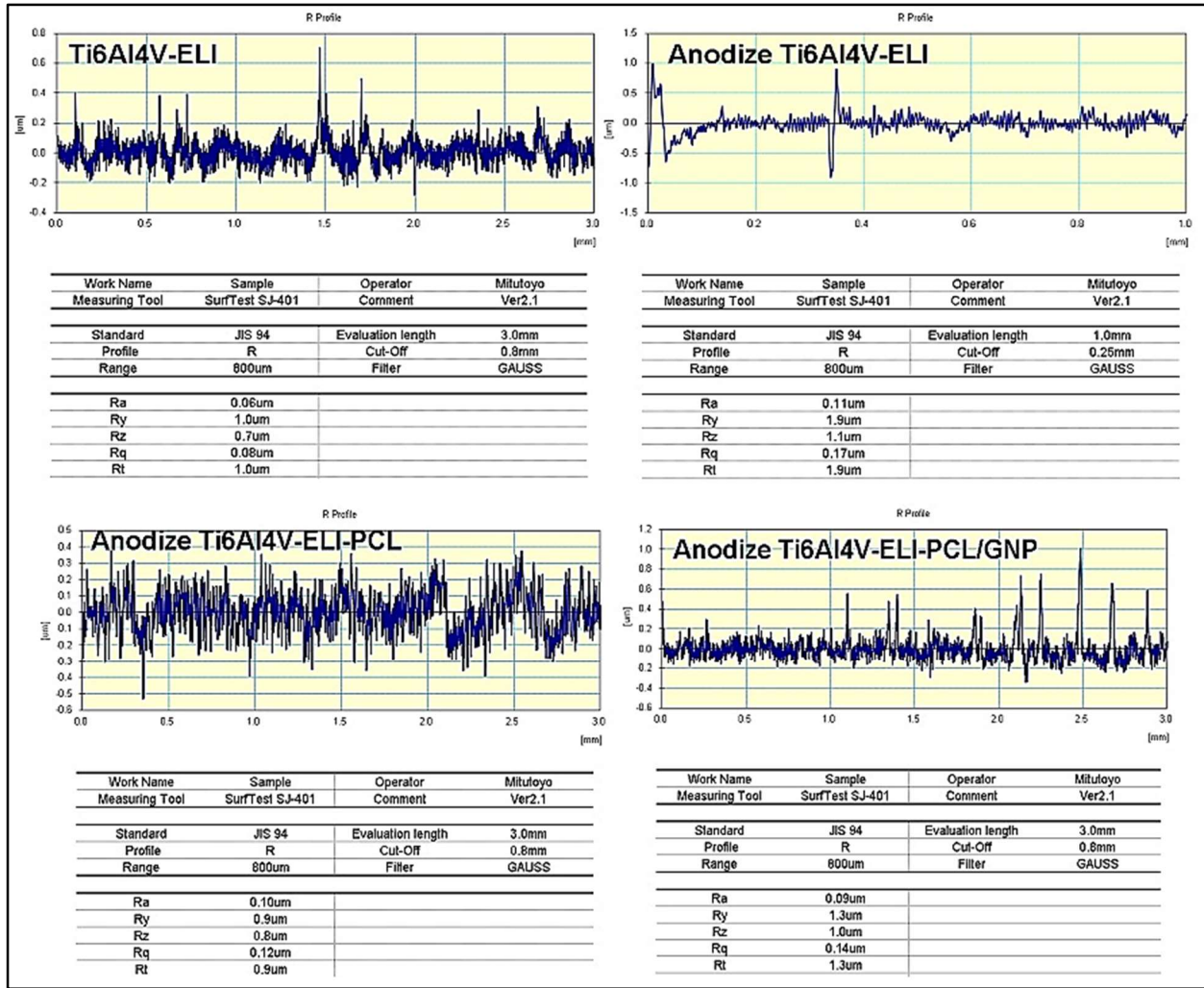
Şekil 9.10'dan GNP içeren kaplamanın OCP eğrisi incelendiğinde, ilk 400. saniyeye kadar bir düşüş sergilediği, 600 saniyeden sonra ise kararlı ve diğer tüm örneklerden daha yüksek OCP değerlerinde, soy bir davranış sergilediği tespit edilmiştir. Literatürde grafen türevi dolgular, takviyeler ilave edilerek yapılan kaplama çalışmalarında, titanyum oksit yüzeyine kolaylıkla bağlandığından kararlı bir pasivasyon tabakası oluşturduğu (Aljohani vd., 2021: 5), daha yeni bir çalışmada grafen ilave miktarının korozyon direncini artırıcı etkisi rapor edilmiştir (Fazlali vd., 2024: 17). Başka bir kaplama çalışmasında GNP'nin Titanyumu korozyona karşı koruma yeteneğinin 240 gün boyunca yüksek koroziv bir asidik ortama maruz kalmasından sonra bile olumlu elektrokimyasal özelliklerini ve yapısal bütünlüğünü koruduğunu rapor etmişlerdir (Malhotra vd., 2021: 1554). Şekil 9.11'de GNP ilaveli örneğin düşük büyütmede alınan korozyon sonrası yüzey görüntüsünde yüzeyin tamamında yapısal değişimlerin gözlemlendiği, küçük bölgesel koyu renkli yüzeylerin oluştuğu görülmektedir. Yüksek büyütme görüntüde ise çukurların varlığı ve bölgesel renk değişimleri özellikle GNP'den kaynaklanan gri renkli bölgeler dikkat çekmektedir. Özellikle bu bölgelerin noktasal şekilde gözlenmesi GNP'nin nano yapısından kaynaklı çukurları doldurduğu düşünülmektedir. Literatürde GNP takviyesinin yapıda bulunan gözenekleri, boşlukları ve mikro çatlakları doldurması nedeniyle korozyon direncini artırmada, korozyon hızını azaltmada oldukça etkili olduğu bir çok kez rapor edilmiştir (Pandey vd., 2020: 5; Yasin vd., 2018: 9). Şekil 9.12'de örneklerin yüzey pürüzlülüğü sonuçları ELI ve Anodize örnek ile karşılaştırıldığında PCL ve PCL/GNP kaplamalı örneklerin en düşük ve birbirine yakın pürüzlülük değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu pürüzlülük değerleri yüzeyde bulunan boşlukların PCL ve PCL/GNP kaplamalar ile doldurulduğunun bir kanıtıdır. Literatürde Ti üzerine Grafen içerikli bir polimer kompozit kaplama çalışmasında bu çalışmanın sonuçlarına benzer şekilde kompozit kaplamanın yüzeyi pürüzsüzleştirdiği rapor edilmiştir (Szaraniec vd., 2018: 956).



Şekil 9.10. Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait açık devre potansiyeli grafiği



Şekil 9.11. Ti6Al4V ELI ve kaplamaların OM ile farklı büyütmelelerde alınmış korozyon yüzey görüntüleri.



Şekil 9.12. Ti6Al4V ELI ve kaplamaların pürüzlülük profilleri

9.10. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Tribokorozyon Sonuçları

Şekil 9.11’de SVS çözeltisi içerisinde tribokorozyon testi sonucunda Ti6Al4V ELI ve kaplamalar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri verilmiştir. Şekil 9.13’de ölçülen OCP değerleri, test başlamadan önce, test süresince ve testin durdurulması aşamalarında incelenmiştir. Test başlamadan önce, PCL kaplamalı örneğin OCP potansiyelinin Ti6Al4V ELI ve tüm kaplamalardan yüksek olduğu Şekil 9.13’den açıkça görülmektedir. Tribokorozyon testinde PCL kaplamadan sonra potansiyeli en yüksek olandan sıralandığında; sırasıyla PCL/GNP, anodize Ti6Al4V ELI ve en son Ti6Al4V ELI alışıma olduğu Şekil 9.13’den görülmektedir. Bu sonuç, Ti6Al4V ELI üzerine yapılan anodize ve anodize yüzey üzerine yapılan PCL ve PCL/GNP kaplamaların yüzeyde oluşturduğu yapıların korozyona karşı dirençli yani soy yüzeyler oluşturduğunu göstermiştir. Şekil 9.10’da aynı örneklerin aynı çözelti içerisinde elektrolitik korozyon testi sonrasında elde edilen OCP eğrileri ile de benzer sonuçlar sergilediği çalışmanın korozyon sonuçları bölümünde açıklanmıştır. Çünkü tribokorozyon testi başlamadan önce, ilk aşamada numunenin korozyon eğilimi ortaya çıkmaktadır.

Aşınma testi başladığında, PCL kaplanmış örnek dışında anodize ve PCL/GNP kaplamalarda görülen potansiyel azalışı, Ti6Al4V ELI alaşımının potansiyel azalışından daha az olduğu Şekil 9.13'den görülmektedir. Literatürde numunelerin farklı potansiyel düşüşlerinin, sürtünmenin bu ilk dönemindeki farklı aşınma dirençleriyle ilişkili olduğu, kayma sırasında ortaya çıkan potansiyelin, anodik (aşınmış)/katodik (pasif) alan oranına bağlı olduğu, bu oranın yüksek olması daha negatif potansiyel değerler ile yüzeylerin bozulmasına atfedileceği rapor edilmiştir (Silva vd., 2016: 8). PCL ve PCL/GNP kaplamalı örneklerin 40 dk. boyunca korozi ortamda aşınma sırasında yüzeylerinin bozulması Ti6Al4V ELI alaşımı ile benzer tribokorozyon davranış sergilediği Şekil 9.13'den görülmektedir. PCL/GNP kaplamalı örneğin potansiyel azalışı diğer kaplamalara göre daha aşamalı bir şekilde gerçekleştiği Şekil 9.13'den görülmektedir. Bu aşamalı azalış katodik alanın bu kaplamada daha büyük olduğunu; bunun da PCL/GNP kaplamanın incelenen koşullar altında Ti6Al4V ELI alaşımını triboelektrokimyasal etkiden korumada daha etkili olduğunu göstermiştir. Benzer bir sonuç literatürde Ti6Al4V üzerine yapılan kaplama çalışmasında rapor edilmiştir (Rodrigues vd., 2018: 215).

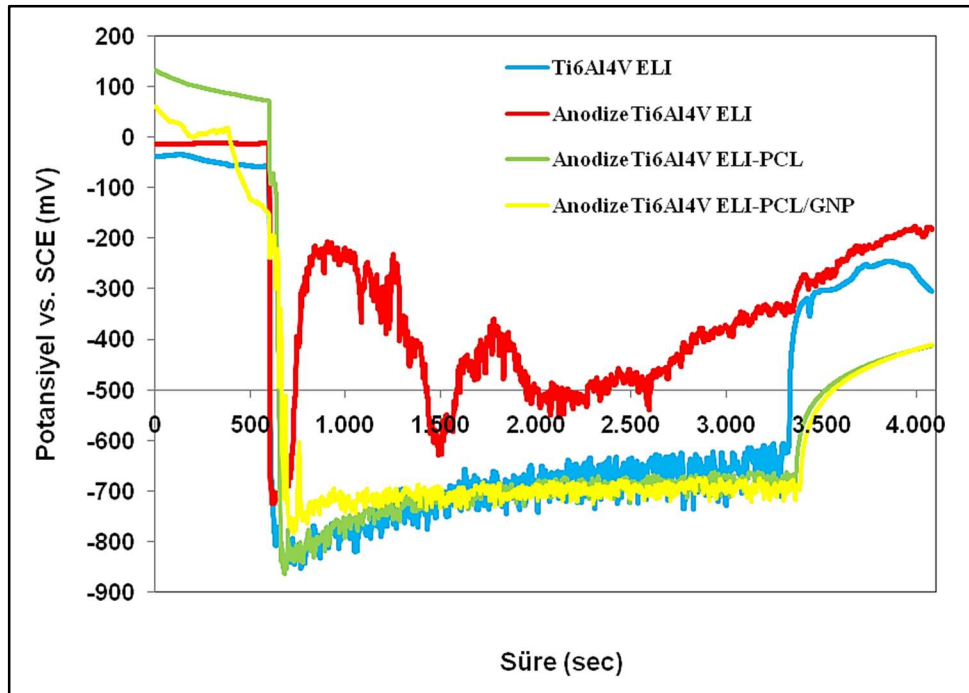
Aşınma süresince anodize Ti6Al4V ELI örneğinin değişken potansiyel değişimleri sergilemesinin, kayma boyunca farklı yüzey mikroyapısından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Literatürde OCP'de gözlenen potansiyel dalgalanmaların, aşınma izindeki elektrokimyasal oksidasyonla yeniden pasifleşme (repasivizasyon) ve mekanik etkileşimlerle depasivizasyon arasındaki dinamik denge ile ilgili olduğu rapor edilmiştir (Garcia-Cabezón vd., 2021: 1313). Başka bir anodizasyon çalışmasında OCP eğrisinde gözlenen potansiyel dalgalanmaları oksit tabakasının kalınlığı ve oksit tabakasının kristallik derecesine atfedilmekte, ayrıca yüksek aşınma direncini de oksit filmindeki anataz fazının derecesine bağlı olduğu rapor edilmiştir (Golozar vd., 2014: 32). Bu çalışmada anodizasyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmadığı için oluşan oksit tabakasının amorf yapıda olduğu çalışmanın XRD analizinde rapor edilmişti (Şekil 9.5). Bu yüzden anodize örnek tribokorozyona karşı polimer ve polimer kompozit kaplamalara kıyasla üstün bir direnç sergileyememiştir.

Test durdurulduktan sonra ise kaplamaların hiçbirinin OCP değerleri testin başlangıcındaki değerlerine geri dönememiştir. Yani kayma sonrasında aşınmış bölgeler yeterince pasifleşmemiştir. Kaplamalar içerisinde anodize kaplamanın başlangıç değerine en yakın değere sahip olan örnek olduğu Şekil 9.14'ten görülmektedir. Anodize kaplamanın aşınma sırasında yüzeyinde meydana gelen deformasyona ek, korozi ortamının da etkisiyle oluşan korozyon sonucunda potansiyelinin başlangıç değerine ulaşamadığı anlaşılmaktadır.

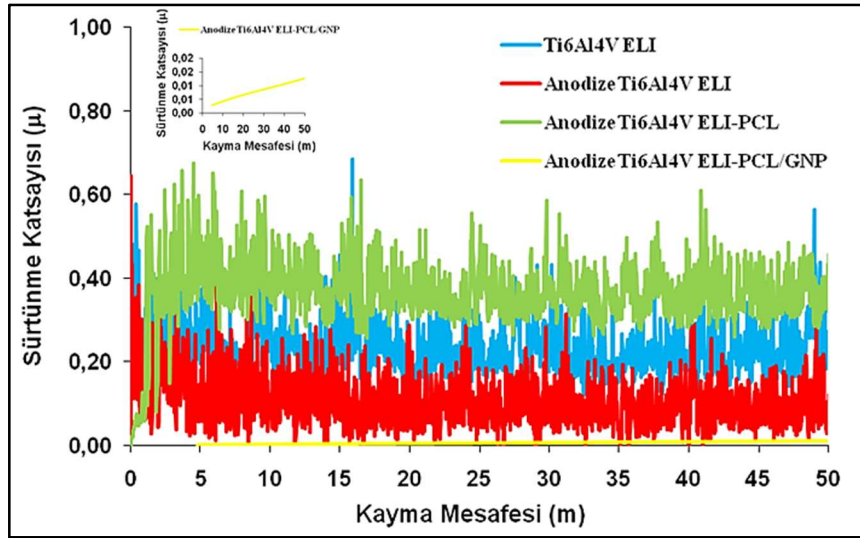
Çünkü anodize örneğin korozyon testinden en düşük korozyon direncine sahip olan kaplama olduğu belirlenmişti. Ancak bu çalışmanın OCP eğrisinden aşınmaya karşı daha dirençli olduğu tespit edilmesine rağmen korozyon ve aşınmanın ortak etkisinin incelendiği testte tribokorozyon direnci düşük çıkmıştır. PCL ve PCL/GNP kaplamaların yüzeylerinin bozulmasından kaynaklı aşınma durdurulmasına rağmen korozif sıvı ortamında en düşük bitiş potansiyeli göstermişlerdir.

Ti6Al4V ELI ve kaplamaların korozif ortam sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimini gösteren Şekil 9.14'te PCL kaplama hariç tüm kaplamalar Ti6Al4V ELI'den daha düşük sürtünme katsayısı değişimleri sergilemişlerdir. En düşük ve en kararlı sürtünme katsayısı değişimini PCL/GNP kaplama gösterirken, Ti6Al4V ELI dâhil anodize ve PCL kaplamalı örnekler mesafeden bağımsız, oldukça salınımlı bir sürtünme katsayısı profili göstermişlerdir. Salınımlı sürtünme katsayısı profili yüzeyden kopan parçaların karşı malzemeye yapışarak ikinci bir aşındırıcı gibi davranmalarına atfedilmektedir (Rasool vd., 2020: 10).

Bu sonuç GNP katkısının gelişmiş yük taşıma kapasitesi, yağlayıcı etkisi ve sürtünme katsayısını azaltma etkileriyle ilişkilidir. Literatürde GNP'nin sürtünme katsayısını azaltan etkisi rapor edilmiştir (Mindivan ve Dere, 2024: 4146).



Şekil 9.13. Tribokorozyon testinden elde edilen Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait zamana bağlı OCP değerleri



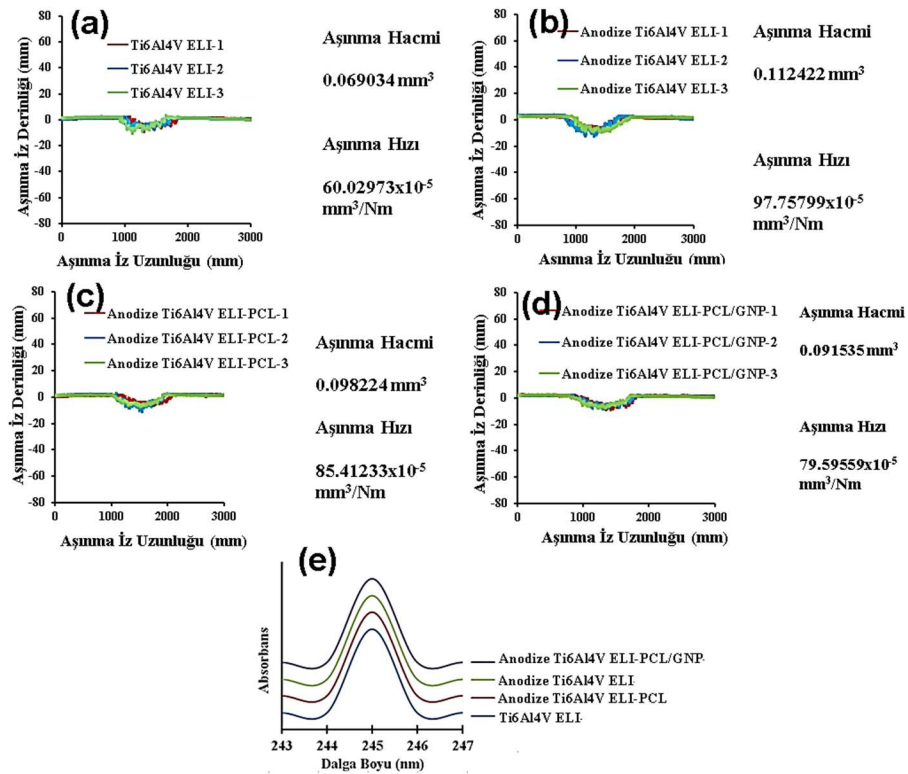
Şekil 9.14. Tribokorozyon testinden elde edilen Ti6Al4V ELI ve kaplamalara ait sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimi

Ti6Al4V ELI ve kaplamaların tribokorozyon testinden hesaplanan aşınma hacimleri ve aşınma hızlarını içeren aşınma iz profil grafikleri Şekil 9.15 (a-d) ve Şekil 9.15 (e)'de aşınma testi sonrası korozif sıvılar içerisinde aşınma kalıntılarının yoğunluğunu gösteren UV-VIS spektrumu, OM' de farklı büyütme ölçeklerinde alınan aşınmış yüzey görüntüleri Şekil 9.16'da ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin farklı büyütme ölçeklerinde alınan OM görüntüleri Şekil 9.17'de verilmiştir. Şekil 9.15'den görüldüğü gibi aşınma hacmi ve aşınma hızı en fazla olan anodize örneğin Şekil 9.16'da verilen aşınmış yüzey görüntülerinde, yüzeyde homojen olmayan Ti6Al4V ELI'nin aşınmış yüzey görüntülerine benzeyen derin oluklu izlerle birlikte yer yer yüzeyden kopan parçaların oluşturduğu çukurlar yüksek büyütme ölçeklerinde OM görüntülerinden görülmektedir. Bu kopan parçaların Şekil 9.17'de verilen karşı malzeme yüzeyinde de görünüyorsa Ti6Al4V ELI ve anodize kaplamalı örneklerin sürtünme katsayısı değişiminin neden salınımlı olduğunu açıklamaktadır (Şekil 9.14). Aşınmayla birlikte yüzeyden kopan parçaların karşı malzemeye yapışarak ikinci bir aşındırıcı gibi davrandıkları için sürtünme katsayısı profili salınımlı olarak ortaya çıkmıştır. Literatürde aşınma yüzeyinde görülen oluk oluşumu iki gövdeli aşınmaya atfedilmektedir (Rasool vd., 2020: 14).

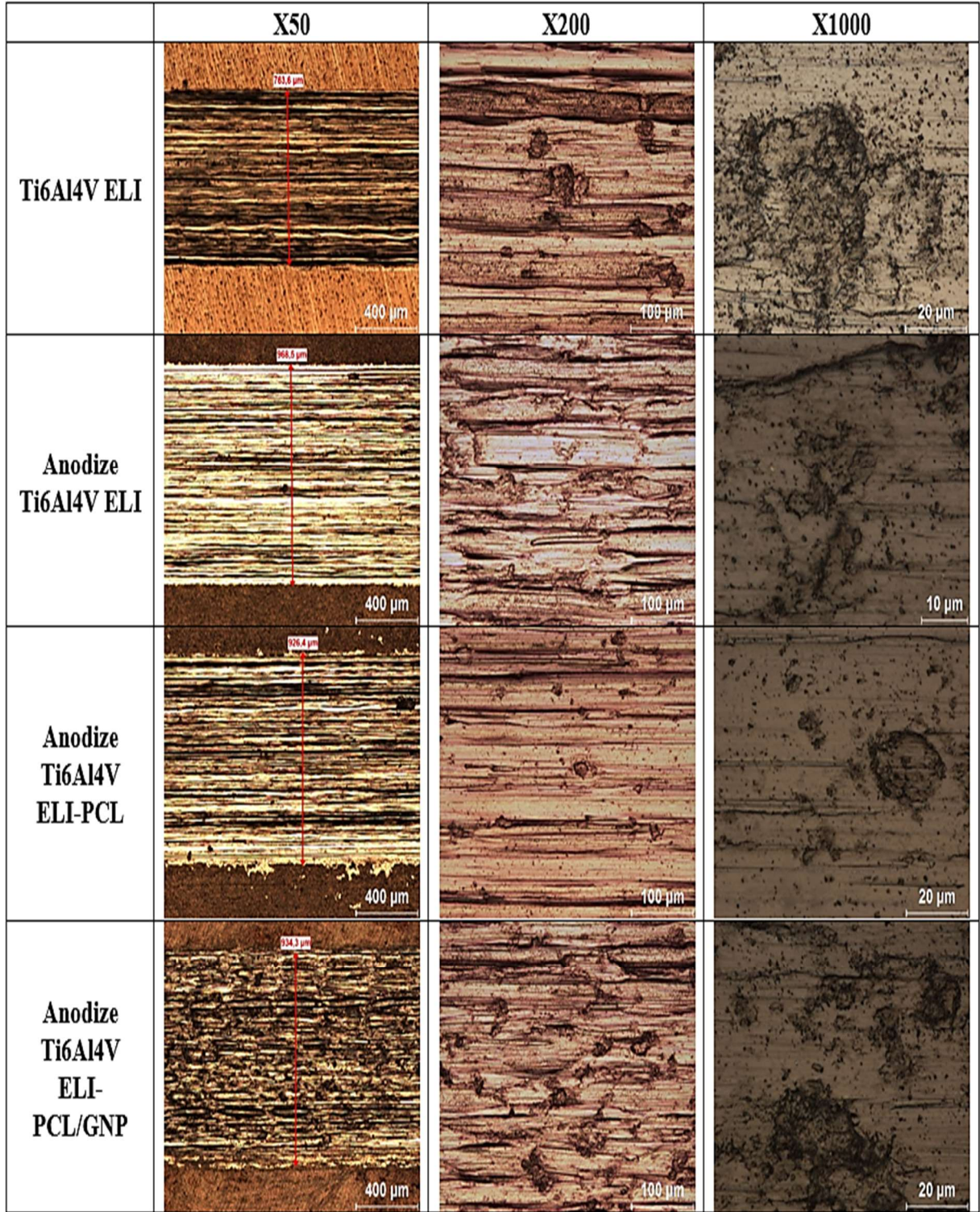
Şekil 9.15'de görüldüğü gibi anodize örneğe nazaran aşınma hacmi ve aşınma hızı düşük olan PCL ve PCL'den sonra PCL/GNP kaplanmış örnek olmuştur. Şekil 9.16'dan görüldüğü gibi PCL ve PCL/GNP kaplanmış örneklerin aşınmış yüzey görüntüleri anodize örneğe göre daha az oluklu, yivli görünürken, Özellikle PCL/GNP kaplamada daha fazla yüzeyden kopan parça olduğu yüksek ve düşük büyütme ölçeklerinde OM görüntülerinden görülmektedir. Bu sonuç aynı örneklerin Şekil 9.17'de verilen karşı malzeme yüzey görüntülerinden de anlaşılmaktadır. PCL/GNP' ye ait karşı malzemenin yüzeyinde, yoğun olan iz bölgesinin etrafında diğer kaplamaların karşı malzeme

yüzeylerinde görünmeyen geniş bir iz mevcudiyeti ile kopan parça yoğunluğunu göstermektedir. Aşınma sırasında kopan parçaların yoğunluğunu tespit etmek için tribokorozyon testi sonrasında SVS sıvısı deney ortamından alınarak UV-VIS analizi yapılmış, aşınma iz profil grafikleri ile birlikte Şekil 9.15 (e)’de gösterilmiştir. Şekil 9.15 (e)’de görüldüğü gibi en fazla aşınma ürünü PCL/GNP kaplama örneğine aitken, daha sonra sırasıyla anodize Ti6Al4V ELI, PCL kaplamalı örnek ve alaşım Ti6Al4V ELI olduğu belirlenmiştir. Bu sonucun Şekil 9.16’da verilen aşınma yüzey görüntüleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ti6Al4V ELI ve kaplanmış örneklerde baskın aşınma mekanizmasının abrasiv aşınma olduğu derin yivlerden anlaşılmaktadır. Polimer ve polimer kompozit kaplamalı örneklerde ise abrasiv aşınma ile birlikte plastik deformasyonun da gözlemlendiği aşınma ürünlerinin daha fazla olmasından anlaşılmıştır. Literatürde Ti6Al4V üzerine yapılan kaplama çalışmalarında abrasiv aşınmanın baskın mekanizma olduğu, abrasiv aşınma ile birlikte yüzeydeki kaplama malzemesi türüne bağlı olarak plastik deformasyon veya yorulma aşınması izleri rapor edilmiştir (Fazel vd., 2015: 756).

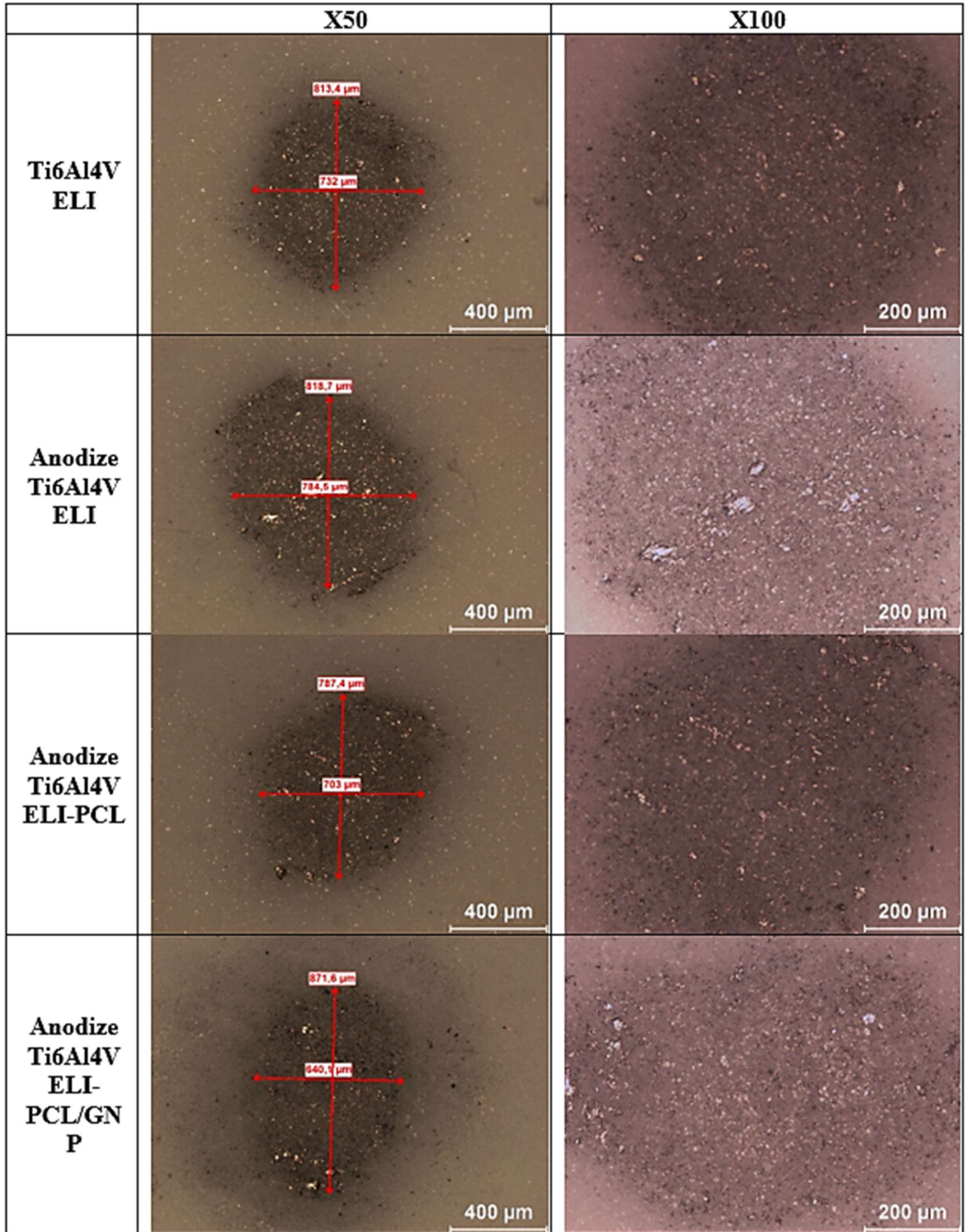
Kaplama örnekleri içerisinde PCL/GNP kaplamanın aşınma ürün miktarı fazla olmasına rağmen en düşük aşınma hacmi ve aşınma hızı değeri göstermesi ise PCL matrisine ilave edilen GNP’den kaynaklanmıştır. GNP’nin dolgu malzemesi olarak kullanıldığı birçok polimer kompozit çalışmasında yağlayıcı etkisinden dolayı malzemelerin aşınma direncini artırdığı birçok kez rapor edilmiştir (Verma, 2022: 2902; Namdev vd., 2022: 13; Aliyu vd., 2018: 9).



Şekil 9.15. (a-d) Ti6Al4V ELI ve kaplamaların tribokorozyon testinden elde edilen aşınma iz profilleri ve (e) aşınma ürünlerinin UV-VIS analizleri



Şekil 9.16. Tribokorozyon testinden sonra Ti6Al4V ELI ve kaplamaların OM yüzey görüntüleri



Şekil 9.17. Tribokorozyon testinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyenin farklı büyütmelerde alınan OM görüntüleri

9.11. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Ti6Al4V ELI alaşımının 73,68° olarak ölçülen temas açısı değeri, alaşımın hidrofilik karakterine atfedilmektedir (Woźniak vd., 2024: 9). Anodize edilen örneğin ise 99.27° olarak ölçülen temas açısı sonucu yüzeyin hidrofobik hale geldiğini göstermiştir. Literatürde benzer şartlarda yapılan anodizasyon sonucunda elde edilen hidrofobik yüzeylerde benzer temas açısı sonuçları elde edilmiştir (Arslan, 2019: 145; Durdu vd., 2021: 10977).

Bu çalışmada oluşan hidrofobik yüzey, yüzeyde TiO₂ yapısının olduğunu ve bu yapının hidrofobik özellikte olması, Ti(OH)₄ yapısının oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü hidroksit bileşenleri içeren bir yapının hidrofilik özellik göstereceği bildirilmektedir (Shin vd., 2011: 5). Çalışmanın FTIR analizi bölümünde, anodize örneğin spektrumunda -OH gruplarına ait bant titreşim piklerinin görünmeyecek kadar küçük şiddette olduğu rapor edilmiştir (Şekil 9.8). Ayrıca TiOH oluşumunu gösteren XRD difraktogramında 20-30 arasında geniş bir pik verdiği rapor edilmiştir (Nogueira vd., 2018: 4). Bu çalışmanın XRD difraktogramında 20-30 arasında herhangi bir pik gözlenmemiştir (Şekil 9.5).

Ayrıca bu çalışmada anodizasyondan sonra ısıtma işlemi yapılmadığından dolayı da yüzeyin hidrofobik olduğu düşünülmektedir. Çünkü ısıtma işlemi yapıldığında ortaya çıkan anataz fazının amorf ve rutil faz ile karşılaştırıldığında daha hidrofilik karakter gösterdiği bildirilmektedir. (Chaves vd., 2016: 81). Bu çalışmanın XRD analiz sonuçlarında yüzeyde oluşan TiO₂ nanotüp yapısının ısıtma işlemi yapılmadığı için amorf karakterde olduğu, anataz ve rutil fazına ait piklerin XRD difraktogramlarında görülmemesi bu sonucu desteklemektedir (Şekil 9.5).

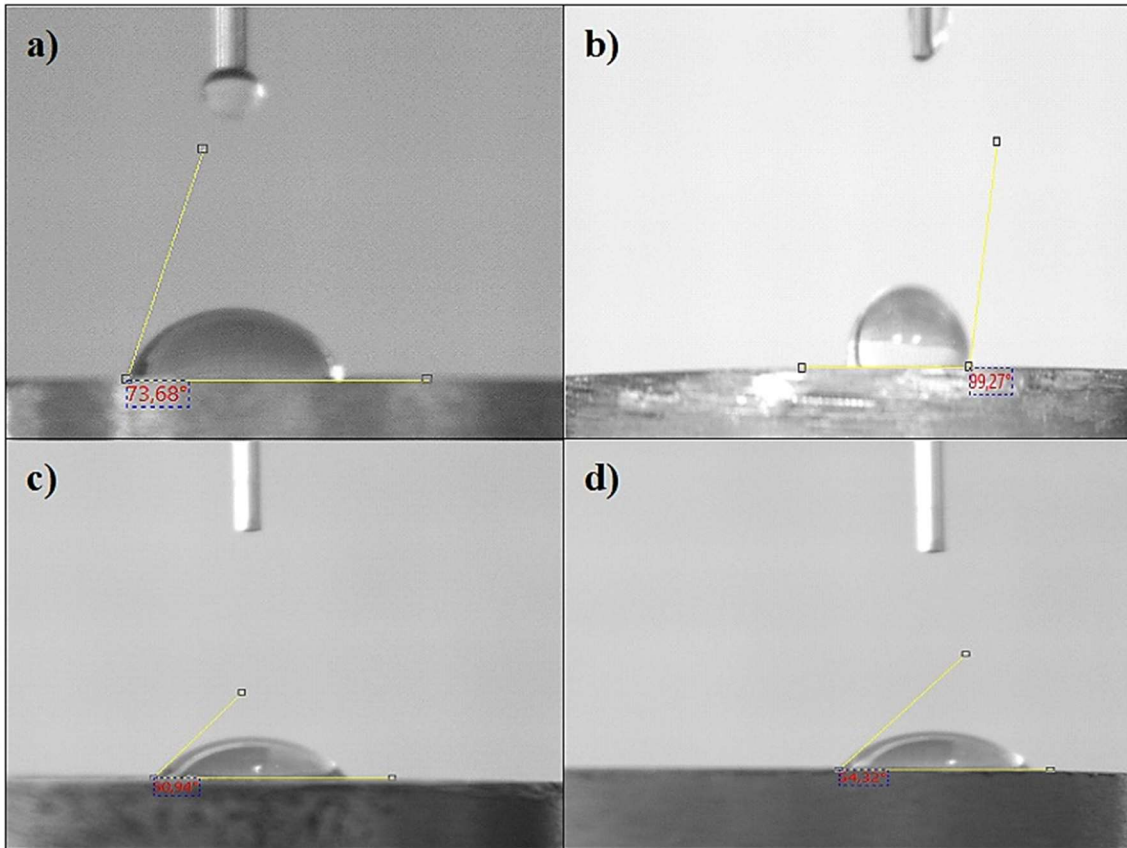
Ayrıca temas açıları, anodizasyon sonrasında ısıtma işlemi uygulanmayan numunelerde ısıtma işlemi uygulananlara göre daha yüksek olması, ısıtma işlemi uygulanmayan numunelerde yapının flor içermesi nedeniyle, flor varlığının etkisine bağlanmıştır. Isıtma işleminden sonra, yapıdaki flor içeriğinin azalmasıyla temas açılarının azaldığı ve ıslanabilirliğin arttığı rapor edilmiştir (Lario vd., 2018: 6).

PCL kaplamalı yüzeyin ise Şekil 9.18’de görüldüğü gibi 50.94°’lik temas açısı ile hidrofilik bir yüzey oluşturduğu belirlenmiştir. PCL hidrofobik doğası ile bilinmektedir (Gümüşderelioğlu vd., 2011: 448). Ancak bu çalışmada TiO₂ nanotüpleri üzerine PCL kaplama yapıldığı için yüzeyin ıslanabilirliğinin artışı PCL zincirinde ester (-COO-) karbonil gruplarının TiO₂ ile hidrojen bağı kurabileceğinden dolayı, çalışmanın FTIR sonuçlarında anodize örneğe göre PCL içeren örneğin FTIR spektrumunda -OH ve -COOH gruplarına ait bantların düşük şiddette görüntüleri bu sonucu desteklemektedir (Şekil 9.8).

Literatürde TiO₂ ile PCL karışımından oluşturulan nanokompozit karışımının Ti yüzeyine elektroegirme yöntemiyle kaplandığı bir çalışmada, PCL kaplamanın 140°'lik temas açısı sonucu ile hidrofobik bir yüzey oluşturduğu, TiO₂ nanopartikül ilavesi ile temas açısının 60°-70° aralığında nanopartikül miktarına bağlı olarak değiştiği, yüzeyin hidrofilik olduğu rapor edilmiştir (Kiran vd., 2018: 7).

PCL/GNP içeren örneğin ise PCL kaplı örneğe göre bir miktar temas açısı artmıştır (54,32°), ancak yine PCL'ye benzer hidrofilik karakterini sürdürmektedir. Bu bir miktar artış GNP' nin polar olmayan yapısına atfedilmektedir (Taromsari vd., 2019: 8).

Literatürde ideal bir implant yüzeyinin 35° ile 80° arasında bir temas açısına sahip olması gerektiği, buna bağlı olarak hidrofilik yüzeyin hücre yapışmasını, hücre büyümesini ve kemik büyümesini iyileştirmek için önemli olduğu rapor edilmiştir (Mehrnoush vd., 2025: 10). Bu çalışmanın temas açısı sonuçlarında hidrofilik özellik gösteren PCL ve PCL/GNP kaplamalı yüzeylerin sırasıyla 50,94° ve 54,32° olarak bulunan temas açısı değerleri ile biyolojik çalışmalara uygun örnekler olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın FTIR sonuçları OH gruplarına ait bantların PCL ve PCL/GNP kaplamalı örneklerde geniş gözlenmesi, yapının hidrofilikliğinin gösterdiği için temas açısı ve FTIR analizi birbirini destekleyen sonuçlar üretmiştir (Şekil 9.8).



Şekil 9.18. (a) Ti6Al4V ELI, (b) anodize Ti6Al4V ELI, (c) anodize Ti6Al4V ELI PCL ve (d) anodize Ti6Al4V ELI PCL/GNP temas açısı görüntüleri

9.12. Ti6Al4V ELI ve Kaplama Örneklerinin Biyoaktivite Sonuçları

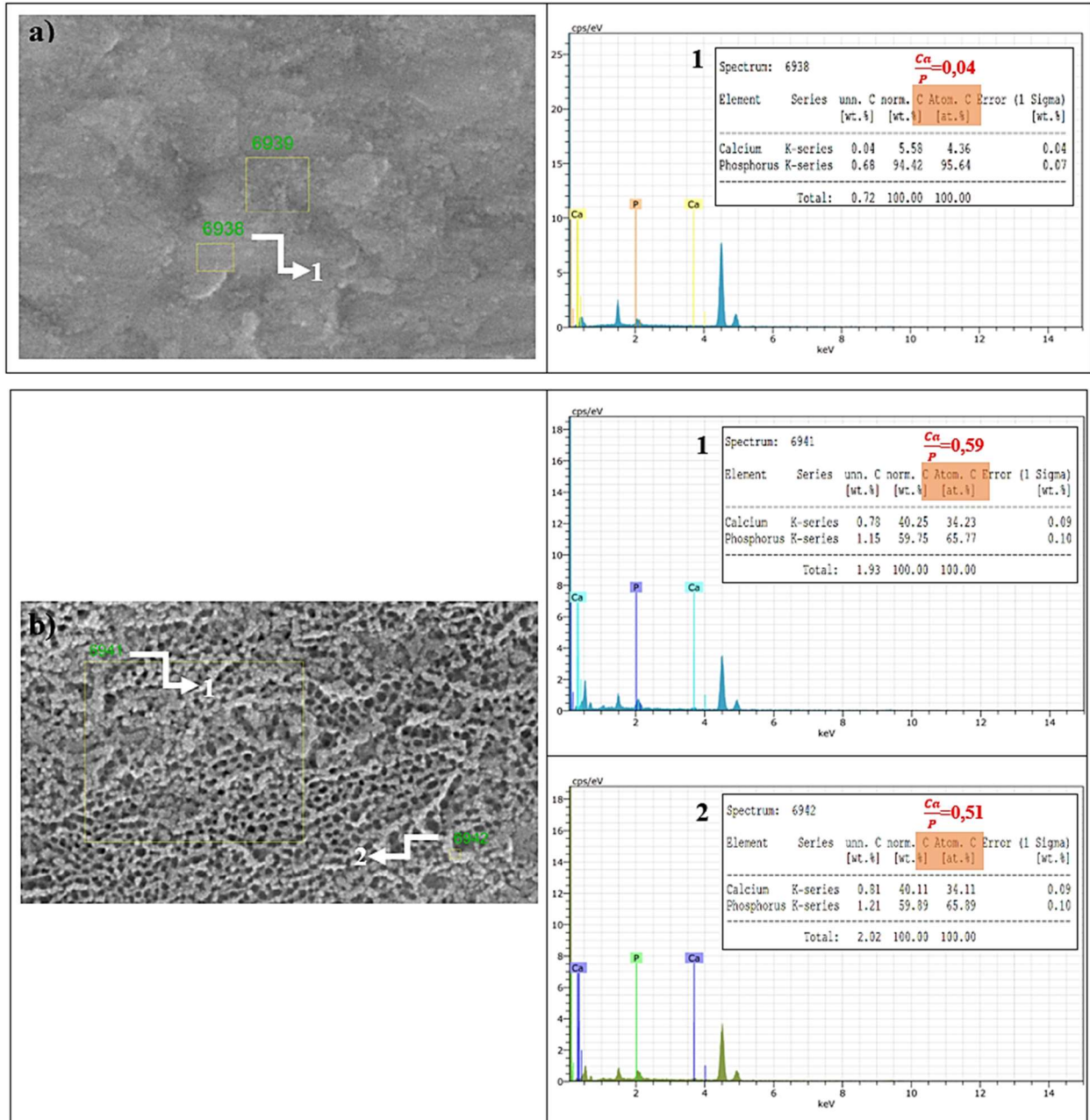
Şekil 9.17’de Ti6Al4V ELI ve kaplamaların biyoaktivite testinden sonra alınan FE-SEM yüzey görüntülerini ve EDS analizlerini göstermektedir. Şekil 9.17’den görüldüğü gibi Ti6Al4V ELI örneği üzerinde hidroksiapatit oluşumu gözlenmemiştir. Yapılan EDS analizi sonucunda Ca/P oranı 0,04 olarak tespit edilmiştir. Literatürde Ti6Al4V ELI alaşımının yüzeyinde herhangi bir işlem yapılmadan SVS çözeltisi içerisinde apatit oluşturamadığı rapor edilmiştir (Im vd., 2022: 4). Anodizasyon işlemi ile saf titanyum veya titanyum alaşımları yüzeyinde nanotüp yapılı bir TiO₂ tabakası oluşturulduğunda SVS çözeltisine daldırıldığında biyoaktivitesinde belirgin bir artış olduğu birçok kez rapor edilmiştir (Kodama vd., 2009: 2327; Nguyen vd., 2015: 644; Nguyen vd., 2013: 129)

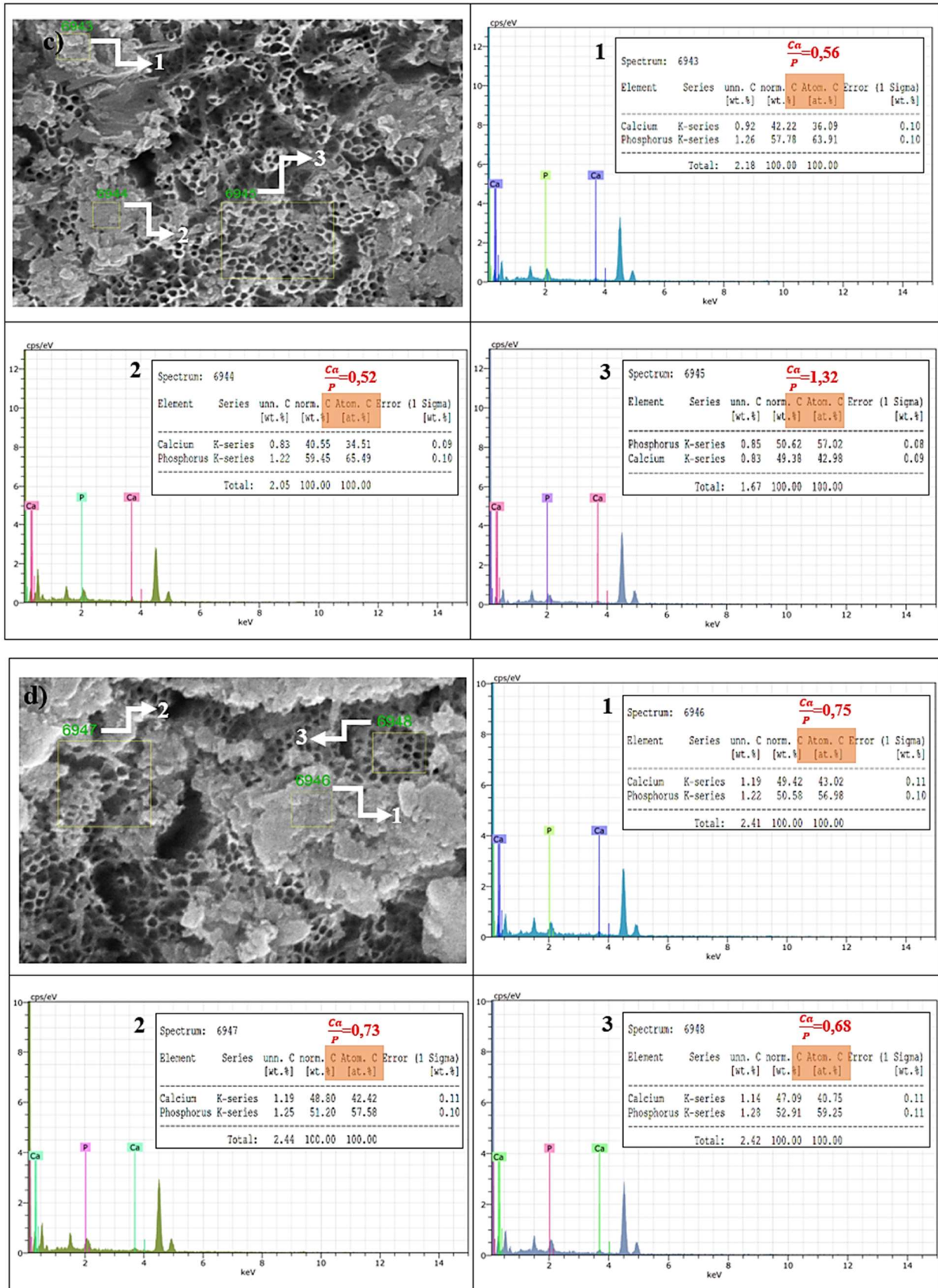
Bu çalışmada anodize edilmiş örneğin Şekil 9.17’de görülen yüzeyinde apatit oluşumunun başladığı nanotüplerin yüzeyinde oluşan HA’nın literatürde varlığını kanıtlayan tipik karnabahar benzeri aglomer yapısına (Mehrnoush vd., 2025: 11) karşılık gelen görüntüsünden anlaşılmaktadır. Ancak EDS analiz sonucunda belirlenen Ca/P oranının 0,52 olan bir değerde gözlenmiştir. Literatürde anodizasyona tabi tutulan Ti6Al4V alaşımlarının yüzeylerinde, farklı yüzey morfolojilerine ve kristal yapılarına sahip titanyum katmanlarının oluşturulabildiği, saf rutil yapı veya anataz-rutil karışımından elde edilen kristalin titanyum katmanlarının, SVS içerisinde iyi apatit oluşturma yeteneği sergilerken, titanyum fazı veya saf anataz yapısına sahip titanyum katmanlarının SVS çözeltisi içinde apatit oluşumuna yol açmadığı rapor edilmiştir. Rutil ve HA kristal yapıları arasındaki kafes yapılarının eşleşmesi, titanyum katmanlarının yüzeyinde apatit çekirdeklenmesine ve birikmesine katkıda bulunduğu vurgulanmıştır (Cui vd., 2010: 410). Bu çalışmanın XRD analiz sonuçları anodize Ti6Al4V ELI örneğinin ısıtma işlem yapılmadığı için TiO₂’nin rutil ve anataz yapısına sahip olmadığını, amorf TiO₂ faz yapısına sahip bir örnek oluşturduğunu göstermiştir (Şekil 9.8). Amorf yapılı TiO₂ yüzeyinde HA oluşumu gözlenmiştir.

PCL ile kaplanan örneğin FE-SEM yüzey görüntüsünde tüplerin üzerinde belli bölgelerde apatit oluşumlarının gözlemlendiği Şekil 9.17’den anlaşılmaktadır. EDS analiz sonuçları ortalama Ca/P oranının 0,62 olduğunu göstermiştir. Bu sonuç anodize yüzeyin üzerine yapılan PCL kaplamanın HA oluşumunu artırdığını göstermiştir. Literatürde PCL’nin biyoaktiviteyi artırıcı etkisi, HA oluşumunu destekleyici özelliği rapor edilmiştir (Mindivan ve Boz, 2025: 14).

PCL/GNP kaplama örneği ise ortalama 0,7265 Ca/P oranı ile tüm örnekler içerisinde en yüksek biyoaktivite gösteren kaplama türü olmuştur. Bu sonuç PCL’nin yanında GNP’nin de HA oluşumunu destekleyici etkisini göstermiştir. GNP ilavesinin kompozit çalışmalarında biyoaktiviteyi artırıcı etkisinin olduğu rapor edilmiştir (Bozkurt vd., 2021: 480).

Hidrofilik özellik gösteren PCL ve PCL/GNP kaplamalı yüzeylerin daha fazla apatit oluşumu sağlaması bu çalışmanın temas açısı sonuçları ile biyoaktivite sonuçlarının birbirini desteklediğini göstermektedir. Çünkü literatürde temas açısının, hücre büyümesini ve farklılaşmasını büyük ölçüde etkileyen bir parametre olduğu (Lario vd., 2018: 6), hidrofilik özellikte biyomalzeme yüzeylerinin hücre büyümesini ve malzeme biyouyumluluğunu iyileştirdiği rapor edilmiştir (Corado vd., 2022: 6).





Şekil 9.19. 7. gün sonunda (a-d) Ti6Al4V ELI ve kaplamaların FE-SEM görüntüleri ve EDS analizleri

10. SONUÇLAR

Ortopedik implantların yanı sıra diş implantlarında da yaygın şekilde kullanılan Ti6Al4V ELI alaşımının yüzey özelliklerini değiştirmek için öncelikle anodizasyon ile yüzeyde TiO₂ nanotüpleri oluşturulmuştur. Anodize edilen yüzeye PCL ve PCL/GNP kaplamaları daldırmalı kaplama yöntemi ile gerçekleştirilerek, karakterize edilmiştir. Ti6Al4V ELI alaşımı, anodize Ti6Al4V ELI, PCL ve PCL/GNP kaplamalı örneklerin yapısal karakterizasyonları XRD, FTIR, FE-SEM, EDS analizleri ile yapılmıştır. SVS sıvısı içerisinde korozyon, tribokorozyon ve biyoaktivite testleri yapılmıştır. Bu testlerden elde edilen sonuçları daha iyi açıklamak için yüzey pürüzlülüğü, temas açısı, UV-VIS analizleri de çalışmaya eklenmiştir. Tüm karakterizasyon çalışma sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

Ti6Al4V ELI alaşımının mikroyapı analizi sonucunda; ince ve eş eksenli iki fazlı ($\alpha + \beta$) mikro yapıya sahip olduğu, OM'de koyu renkte β fazı ve açık renkte α fazını temsil eden görüntüler ile, XRD analizinde (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine ait α ve (110) β fazlarına ait pikler ile belirlenmiştir.

%0,25 NH₄F, %2,5 H₂O içeren EG çözeltisi içerisinde, 30 V güç, 60 dk süre ile elde edilen anodize Ti6Al4V ELI örneğinin yüzeyinde homojen dağılmış, ağzı açık ve düzgün TiO₂ nanotüplerin olduğu, por çapları ortalamasının 72,98 nm olarak tespit edildiği yüzey FE-SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Nanotüp uzunlukları ortalama 1,13 μ m ve EDS analizi ile kaplama bölgesinde tespit edilen Ti ve O at. % değerlerinden TiO₂ bileşiğinin oluşumu anodize Ti6Al4V ELI örneğinin FE-SEM kesit görüntüsünden tespit edilmiştir. XRD analizi ile oluşan TiO₂ tabakasının amorf yapıda olduğu, ısıtılma işlem yapılmadığı için anataz ve rutil fazlarının kristal pikleri gözlenmediği belirlenmiştir. Anodize örneğin FTIR analiz sonucundan, amorf TiO₂ oluşumu Ti-O ve Ti-O-Ti bağlarına ait gerilme titreşim bantlarından da tespit edilmiştir.

Ağ. %4, %5, %6 ve %7 PCL ile hazırlanan polimer çözeltisi aynı daldırmalı kaplama şartlarında anodize Ti6Al4V ELI örneği üzerine kaplanmıştır. XRD analizi ile PCL'nin ortorombik kristal yapısını yansıtan (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin ağ. %7 PCL içeren kaplamada belirgin varlığı sebebi ile çalışmanın diğer aşamalarında ağ. %7 PCL içeren polimer çözeltisi kaplama yapılmıştır. Bu şartlarda kaplanan örnek anodize Ti6Al4V ELI-PCL olarak kodlanmıştır. Anodize Ti6Al4V ELI-PCL örneğinin kesit FE-SEM analizi sonucunda kaplama kalınlığının ortalama 1,23 μ m olarak tespit edilmiştir. Kaplama sonucunda yüzeyde bir PCL kaplama tabakasından ziyade nanotüplerin içerisine polimerin dolduğu EDS analizinden at. %C miktarından belirlenmiştir. Anodize Ti6Al4V ELI-PCL örneğinin FTIR spektrumunda -OH grup bantlarının belirginliği yapının hidrofilik olduğunu düşündürmüştür, çalışmanın temas açısı ölçüm

sonuçları $50,94^\circ$ ile örneğin hidrofilik karakterde olduğunu göstermiştir. Aynı örneğin FTIR spektrumunda $-C=O$, $-C-H$ eğilme, $-COOH$ ve $-C-O$ grup bantlarının oldukça düşük şiddetlerde gözlenmesi ise TiO_2 ile PCL arasında etkileşimin sağlandığını göstermiştir.

Ağ. %7 PCL içeren polimer matrikse ağ. %0,3, %0,5 ve %1,0 oranlarında GNP ilave edilerek hazırlanan nanokompozit karışımı ile aynı daldırmalı kaplama şartlarında anodize $Ti6Al4V$ ELI örneği üzerine kaplanmıştır. XRD analizi ile pik şiddetlerinde, tabakalar arası mesafe değerleri ile PCL'nin kristal yapısını en çok etkileyen, polimer-dolgu etkileşiminin sağlandığı GNP içeriğinin ağ. %0,5 olduğu tespit edilmiştir. Ağ. %0,5 GNP içeren nanokompozit karışımı ile kaplanan örnek anodize $Ti6Al4V$ ELI-PCL/GNP olarak kodlanmış, diğer analizler bu örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Anodize $Ti6Al4V$ ELI-PCL/GNP örneğinin kesit FE-SEM analizi sonucunda kaplama kalınlığının $1,30\ \mu m$ olarak tespit edildiği, yüzeyde yalnızca bir PCL/GNP kaplama tabakasından ziyade nanotüplerin içerisine nanokompozit karışımının dolduğu EDS analizinden at. % C miktarından belirlenmiştir. Anodize $Ti6Al4V$ ELI-PCL/GNP örneğinin FTIR spektrumunda $-OH$ grup bantlarının belirginliği yapının hidrofilik olduğunu düşündürmüş, çalışmanın temas açısı ölçüm sonuçları $54,32^\circ$ ile örneğin hidrofilik karakterde olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın SVS çözeltisi içerisinde yapılan elektrolitik korozyon sonuçlarına göre, anodize $Ti6Al4V$ ELI örneğinin yüzeyinde oluşturulan nanotüp yapısının elektrolit çözeltisinin alt tabakaya ulaşma ihtimalinin düşük olduğu bir por çapı değerine ($72,98\ nm$) sahip olmasından dolayı korozyon hızı en düşük olan kaplama örneği olarak tespit edilmiştir. Aynı örneğin yüksek yüzey pürüzlülüğü sonucu ($R_a=0,11\ \mu m$), elektrolit çözeltisinden kaynaklanan aşındırıcı faktörlerin birikebileceği daha çok sayıda potansiyel noktanın varlığı nedeniyle çukurcuk korozyonu izleri ile korozyon direncinin azalmasının nedeni olarak belirlenmiştir. Düşük yüzey pürüzlülüğü ($R_a=0,09\ \mu m$), ve korozif yüzey görüntüleri ile desteklenen, GNP'lerin nano dolgu maddesi olarak görev yaparak gözeneklerin kapanması ile elektrolitik türlerin alt tabakaya sızmasını engellemesinden dolayı tüm kaplamalar içerisinde korozyon direnci yüksek olan kaplamanın anodize $Ti6Al4V$ ELI-PCL/GNP örneği olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın SVS çözeltisi içerisinde 2 N yük ile yapılan tribokorozyon sonuçlarına göre, korozif sıvı içerisinde aşınma başlamadan önce $Ti6Al4V$ ELI üzerine yapılan anodize ve anodize yüzey üzerine yapılan PCL ve PCL/GNP kaplamaların soy yüzeyler olduğu OCP ölçüm sonuçları ile belirlenmiştir. Aşınma başladıktan sonra ise, aşınma hacmi ve aşınma hızı değeri en düşük olan, katodik alanının büyüklüğü, GNP katkısının yük taşıma kapasitesi, yağlayıcı etkisi ve sürtünme katsayısını ciddi oranda azaltma etkileriyle desteklenen sonuçlar, anodize $Ti6Al4V$ ELI-PCL/GNP örneğinin tribokorozyona karşı en dirençli kaplama olduğunu göstermiştir.

Anodize Ti6Al4V ELI örneği ise, kaplama yüzeyinde bulunan TiO₂ tabakasının amorf olmasından dolayı tribokorozyona karşı en düşük dirence sahip olan kaplama örneği olmuştur.

Çalışmanın biyoaktivite sonuçları Ti6Al4V ELI alaşımının biyoaktivite göstermediği, kaplamaların FE-SEM yüzey görüntülerinde HA oluşumunu gösteren karnıbahar benzeri yapıların oluştuğu, EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları Anodize, PCL ve PCL/GNP kaplamalarda sırasıyla 0,52; 0,62 ve 0,73 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre biyoaktivitesi en yüksek kaplama örneği anodize Ti6Al4V ELI-PCL/GNP olarak belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- Al Faruque, M. A., Syduzzaman, M., Sarkar, J., Bilisik, K., & Naebe, M.** (2021). A Review on The Production Methods and Applications of Graphene-Based Materials. *Nanomaterials*, 11(9), 2414.
- Albayrak, Ç., & Alsaran, A.** (2011). Corrosion Behaviour After Anodising of Pre-Nitrided CP-Ti. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(7), 807-811.
- Aljohani, T. A., Albeladi, M. I., & Alshammari, B. A.** (2021). Retracted: Improving Pitting Corrosion Resistance of The Commercial Titanium Through Graphene Oxide-Titanium Oxide Composite. *Heliyon*, 7(6).
- Aliyu, I. K., & Mohammed, A. S.** (2021). Wear and Corrosion Resistance Performance of UHMWPE/GNPs Nanocomposite Coatings on AA2028 Al Alloys. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106072.
- Aliyu, I. K., Mohammed, A. S., & Al-Qutub, A.** (2018). Tribological Performance of UHMWPE/GNPs Nanocomposite Coatings For Solid Lubrication in Bearing Applications. *Tribology Letters*, 66(4), 144.
- Ansari, Z., Kalantar, M., Kharaziha, M., Ambrosio, L., & Raucci, M. G.** (2020). Polycaprolactone/Fluoride Substituted-Hydroxyapatite (PCL/FHA) Nanocomposite Coatings Prepared by In-Situ Sol-Gel Process for Dental Implant Applications. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105873.
- Anurag, R., Kumar, S., Roy, K. K., Joshi, A. K., Sahoo, A. K., & Das, R. K.** (2018). Machining of Ti-6Al-4V ELI Alloy: A Brief Review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 390(1), 012112.
- Arslan, H.** (2019). *Titanyum Yüzeylerinde Nanotübüler Yapı Geliştirilmesi ve Plazma Yüzey Modifikasyonu*. (Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Asgar, H., Deen, K. M., Rahman, Z. U., Şah, U. H., Raza, M. A., & Haider, W.** (2019). Functionalized Graphene Oxide Coating on Ti6Al4V alloy For Improved Biocompatibility and Corrosion Resistance. *Materials Science and Engineering*, 94, 920-921.

Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Kasiri-Asgarani, M., Jabbarzare, S., Iqbal, N., & Kadir, M. A. (2016). Deposition of Nanostructured Fluorine-Doped Hydroxyapatite–Polycaprolactone Duplex Coating to Enhance The Mechanical Properties and corrosion Resistance of Mg Alloy For Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering: C*, 60, 526-537.

Bartnikowski, M., Dargaville, T. R., Ivanovski, S., & Hutmacher, D. W. (2019). Degradation Mechanisms of Polycaprolactone in The Context of Chemistry, Geometry And Environment. *Progress in Polymer Science*, 96, 1-20.

Bharadiya, P., Mahajan, C., Şarma, A. K., & Mişra, S. (2019). Enriched Mechanical, UV Shielding and Flame Retarding Properties of Cotton Fabric Coated With Graphite Nano Platelets Filled Polyaniline–Gum Arabic Nanocomposites. *Cellulose*, 26(13), 8135-8151.

Bilisik, K., & Akter, M. (2022). Polymer Nanocomposites Based on Graphite Nanoplatelets (GNPs): A Review on Thermal-Electrical Conductivity, Mechanical and Barrier Properties. *Journal of Materials Science*, 57(15), 7425-7480.

Bozkurt, D., Akarsu, M. K., Akın, İ., & Göller, G. (2021). Phase Analysis, Mechanical Properties and In Vitro Bioactivity of Graphene Nanoplatelet-Reinforced Silicon Nitride-Calcium Phosphate Composites. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9(2), 471-486.

Cataldi, P., Athanassiou, A., & Bayer, I. S. (2018). Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications. *Applied Sciences*, 8(9), 1438.

Catauro, M., Bollino, F., Giovanardi, R., & Veronesi, P. (2017). Modification of Ti6Al4V Implant Surfaces By Biocompatible TiO₂/PCL Hybrid Layers Prepared Via Sol-Gel Dip Coating: Structural Characterization, Mechanical and Corrosion Behavior. *Materials Science and Engineering*, 74, 503.

Catauro, M., Papale, F., & Bollino, F. (2015). Characterization and Biological Properties of TiO₂/PCL Hybrid Layers Prepared Via Sol–Gel Dip Coating For Surface Modification of Titanium Implants. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 415, 9-15.

Chaves, J. M., Escada, A. L. A., Rodrigues, A. D., & Claro, A. A. (2016). Characterization of The Structure, Thermal Stability and Wettability of The TiO₂ Nanotubes Growth on The Ti–7.5Mo Alloy Surface. *Applied Surface Science*, 370, 76-82.

Chen, S., Usta, A. D., & Eriten, M. (2017). Microstructure and Wear Resistance of Ti6Al4V Surfaces Processed by Pulsed Laser. *Surface and Coatings Technology*, 315, 220-231.

Çitgez, E., Mindivan, F., & Mindivan, H. (2025). Effect of Cathode Shape and Anodization Time on The Formation of TiO₂ Nanotubes on Ti6Al4V-ELI Alloy. M. Doğan (Ed.). *6th International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology*, Ankara, Türkiye, s. 688-694.

Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., ... & Yu, V. (2012). Experimental Review of Graphene. *International Scholarly Research Notices*, 2012(1), 501686.

Corado, H. P. R., Moura de Souza Soraes, F., Barbosa, D. M., Lima, A. M., & Elias, C. N. (2022). Titanium Coated With Graphene and Niobium Pentoxide For Biomaterial Applications. *International Journal of Biomaterials*, 2022(1), 2786101.

Çömlekçioğlu, G. (2024). *Bilyalı Dövme İşleminin Eklemeli İmalat Yöntemi ile Üretilen Ti6Al4V Malzemenin Yüzey ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Cui, X., Kim, H. M., Kawashita, M., Wang, L., Xiong, T., Kokubo, T., & Nakamura, T. (2010). Apatite Formation on Anodized Ti-6Al-4V Alloy in Simulated Body Fluid. *Metals and Materials International*, 16(3), 407-412.

da Silva Palma, D. P., Silva, G. P., Zago, F. M., Codaro, E. N., & Acciari, H. A. (2024). Characterization of Modified Titanium Surfaces by Anodisation and Immersion Tests. *Heliyon*, 10(7).

Durdu, S., Cihan, G., Yalçın, E., & Altinkok, A. (2021). Characterization and Mechanical Properties of TiO₂ Nanotubes Formed on Titanium by Anodic Oxidation. *Ceramics International*, 47(8), 10972-10979.

Ege, D., Duru, İ., Kamali, A. R., & Boccaccini, A. R. (2017). Nitride, Zirconia, Alumina, And Carbide Coatings on Ti6Al4V Femoral Heads: Effect of Deposition Techniques on Mechanical and Tribological Properties. *Advanced Engineering Materials*, 19(11), 11.

Elias, C. N., Oshida, Y., Lima, J. H. C., & Muller, C. A. (2008). Relationship Between Surface Properties (Roughness, Wettability and Morphology) of Titanium and Dental Implant Removal Torque. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(3), 234-242.

Fazel, M., Salimijazi, H. R., & Gölozar, M. A. (2015). A Comparison of Corrosion, Tribocorrosion and Electrochemical Impedance Properties of Pure Ti and Ti6Al4V Alloy Treated by Micro-Arc Oxidation Process. *Applied Surface Science*, 324, 751-756.

Fazlali, P., Tahernejad, M., Biglari, L., & Eslami, M. (2024). Surface Modification of Ti-6Al-4V Alloy by Polycaprolactone–Graphene Oxide Composite Coating. *International Journal of Materials Science and Applications*, 13(2), 25–34.

Gabor, R., Doubkova, M., Gorosova, S., Malanik, K., Vandrovcova, M., Cvrcek, L., ... & Bacakova, L. (2020). Preparation of Highly Wettable Coatings on Ti–6Al–4V ELI Alloy For Traumatological Implants Using Micro-Arc Oxidation in An Alkaline Electrolyte. *Scientific Reports*, 10(1), 19780.

Garcia-Cabezón, C., Rodríguez-Méndez, M. L., Borrás, V. A., Bayón, R., Salvo-Comino, C., Garcia-Hernandez, C., & Martin-Pedrosa, F. (2021). Improvements in Tribological and Anticorrosion Performance of Porous Ti-6Al-4V Via PEO Coating. *Friction*, 9(5), 1303-1318.

Ghany, N. A. A., Elsherif, S. A., & Handal, H. T. (2017). Revolution of Graphene For Different Applications: State-of-The-Art. *Surfaces and Interfaces*, 9, 93-106.

Gölozar, M. A., Raeissi, K., & Fazel, M. (2014). Evaluation of Corrosion and Tribocorrosion of Plasma Electrolytic Oxidation Treated Ti–6Al–4V Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 244, 29-36.

Grimes, C. A., & Mor, G. K. (2009). Fabrication of TiO₂ Nanotube Arrays by Electrochemical Anodization: Four Synthesis Generations. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*, 1-66.

Gulati, K., Ramakrishnan, S., Aw, M. S., Atkins, G. J., Findlay, D. M., & Losic, D. (2012). Biocompatible Polymer Coating of Titania Nanotube Arrays For Improved Drug Elution and Osteoblast Adhesion. *Acta Biomaterialia*, 8(1), 449-456.

- Gümüşderelioglu, M., Kaya, F. B., & Beşkardeş, I. G.** (2011). Comparison of Epithelial and Fibroblastic Cell Behavior on Nano/Micro-Topographic PCL Membranes Produced by Crystallinity Control. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(2), 444-453.
- Hsu, C. Y., Wei, C. C., & Jiang, C. P.** (2015). Tribological Study of PCL-PEG-PCL Polymer on SiN_xH_y Base. *Key Engineering Materials*, 642, 267.
- İbrahim, A. M. M., Li, W., Xiao, H., Zeng, Z., Ren, Y., & Alsoufi, M. S.** (2020). Energy Conservation and Environmental Sustainability During Grinding Operation of Ti–6Al–4V Alloys Via Eco-Friendly Oil/Graphene Nano Additive and Minimum Quantity Lubrication. *Tribology International*, 150, 11.
- Im, C., Park, J. H., Jeon, Y. M., Kim, J. G., Jang, Y. S., Lee, M. H., ... & Bae, T. S.** (2022). Improvement of Osseointegration of Ti–6Al–4V ELI Alloy Orthodontic Mini-Screws Through Anodization, Cyclic Pre-Calcification, and Heat Treatments. *Progress in Orthodontics*, 23(1), 11.
- Indira, K. A., Mudali, U. K., Nishimura, T., & Rajendran, N.** (2015). A Review on TiO_2 Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 1, 1-22.
- Indrawati, D., Syarif, N., & Rohendi, D.** (2021). Synthesis and Characterization of Amorphous TiO_2 Anode Prepared by Anodizing Method For Na-Ion Batteries. *IJFAC (Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry)*, 6(1), 20-26.
- Iqbal, A. A., Sakib, N., Iqbal, A. P., & Nuruzzaman, D. M.** (2020). Graphene-Based Nanocomposites and Their Fabrication, Mechanical Properties and Applications. *Materialia*, 12, 100815.
- Jiménez-Suárez, A., & Prolongo, S. G.** (2020). Graphene Nanoplatelets. *Applied Sciences*, 10(5), 1753.
- Kajzer, W., Jaworska, J., Jelonek, K., Szewczenko, J., Kajzer, A., Nowińska, K., ... & Kasperczyk, J.** (2018). Corrosion Resistance of Ti6Al4V Alloy Coated With Caprolactone-Based Biodegradable Polymeric Coatings. *Eksploatacja I Niezawodność*, 20(1), 1.
- Kakaei, K., Esrafil, M. D., & Ehsani, A.** (2019). Graphene and Anticorrosive Properties. *In Interface Science and Technology*, 27, 303-337.

Kaur, M., & Singh, K. (2019). Review on Titanium and Titanium Based Alloys As Biomaterials For Orthopaedic Applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 844-862.

Kichi, M. K., Torkaman, R., Mohammadi, H., Toutounchi, A., Kharaziha, M., & Alihosseini, F. (2020). Electrochemical and In Vitro Bioactivity Behavior of Poly (ϵ -Caprolactone)(PCL)-Gelatin-Forsterite Nano Coating on Titanium For Biomedical Application. *Materials Today Communications*, 24, 101326.

Kim, Y. K., Lee, K. B., Kim, S. Y., Jang, Y. S., Kim, J. H., & Lee, M. H. (2018). Improvement of Osteogenesis by A Uniform PCL Coating on A Magnesium Screw For Biodegradable Applications. *Scientific Reports*, 8(1), 13264.

Kiran, A. S. K., Kumar, T. S., Sanghavi, R., Doble, M., & Ramakrishna, S. (2018). Antibacterial and Bioactive Surface Modifications of Titanium Implants by PCL/TiO₂ Nanocomposite Coatings. *Nanomaterials*, 8(10), 860.

Kodama, A., Bauer, S., Komatsu, A., Asoh, H., Ono, S., & Schmuki, P. (2009). Bioactivation of Titanium Surfaces Using Coatings of TiO₂ Nanotubes Rapidly Pre-Loaded With Synthetic Hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 5(6), 2322-2330.

Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How Useful is SBF in Predicting In Vivo Bone Bioactivity?. *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915.

Kovacı, H., Şenel, K., Acar, M. T., Bozkurt, Y. B., & Çelik, A. (2024). Comparative Investigation of Structural, Morphological, Mechanical, Tribological and Electrochemical Properties of TiO₂ Films Formed on Cp-Ti, Ti6Al4V and Ti45Nb Alloys. *Surface and Coatings Technology*, 487, 131024.

Kumar, S., Prakash, P. S., Barnwal, S. K., Pawar, S. J., Tewari, R. P., Ji, G., & Prakash, R. (2019). Dip Coating of Forsterite-Hydroxyapatite-Poly (ϵ -Caprolactone) Nanocomposites on Ti6Al4V Substrates For Its Corrosion Prevention. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, 26(6), 522-528.

Kausar, A. (2018). Polymer Coating Technology For High Performance Applications: Fundamentals and Advances. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(5), 440-448.

- Labet, M., & Thielemans, W.** (2009). Synthesis of Polycaprolactone: A Review. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3484-3504.
- Lario, J., Fombuena, V., Vicente, Á., & Amigó, V.** (2018). Influence of Heat Treatment and UV Irradiation on The Wettability of Ti35Nb10Ta Nanotubes. *Metals*, 8(1), 37.
- Lario, J., Viera, M., Vicente, Á., Igual, A., & Amigó, V.** (2019). Corrosion Behaviour of Ti6Al4V ELI Nanotubes For Biomedical Applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5548-5556.
- le Roux, P. A.** (2023). Fatigue Life Enhancement of Ti-6Al-4V ELI Parts by Optimizing The Machining Strategy For A Compressive Residual Stress Field [University of Johannesburg].
- Leyens, C., & Peters, M.** (2003). Titanium and Titanium Alloys. DLR - *German Aerospace Center Institute of Materials Research, Köln Germany*.
- Li, L. H., Narayanan, T. S., Kim, Y. K., Kong, Y. M., Park, I. S., Bae, T. S., & Lee, M. H.** (2014). Deposition of Microarc Oxidation–Polycaprolactone Duplex Coating To Improve The Corrosion Resistance of Magnesium For Biodegradable Implants. *Thin Solid Films*, 562, 561-567.
- Lin, R. H., Hung, H. S., Tang, C. M., Tsou, H. K., Chen, P. H., Yueh, C. Y., & Wang, H. M. D.** (2024). In Vitro Biocompatibility of Polycaprolactone/Hydroxyapatite Nanocomposite Membranes Modified by Oleic Acid For Bone Regeneration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 688, 133576.
- Liu, X., Chu, P. K., & Ding, C.** (2004). Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials For Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47(3-4), 49-121.
- Lütjering, G., Williams, J. C., & Gysler, A.** (2000). Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Alloys. In *Microstructure and Properties of Materials: (Volume 2)* (pp. 1-77).
- Ma, J., Meng, Q., Zaman, I., Zhu, S., Micheltore, A., Kawashima, N., ... & Kuan, H. C.** (2014). Development of Polymer Composites Using Modified, High-Structural Integrity Graphene Platelets. *Composites Science and Technology*, 91, 82-90.
- Macak, J. M., Aldabergerova, S., Ghicov, A., & Schmuki, P.** (2006). Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes: Annealing and Structure. *Physica Status Solidi (a)*, 203(10), R67-R69.

Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007). TiO₂ Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1-2), 3-18.

Majumdar, J. D., & Manna, I. (2015). Laser Surface Engineering of Titanium and Its Alloys For Improved Wear, Corrosion and High-Temperature Oxidation Resistance. *In Laser Surface Engineering* (pp. 483-521). Woodhead publishing.

Malhotra, R., Han, Y., Nijhuis, C. A., Silikas, N., Neto, A. C., & Rosa, V. (2021). Graphene Nanocoating Provides Superb Long-Lasting Corrosion Protection To Titanium Alloy. *Dental Materials*, 37(10), 1553-1560.

Mehrali, M., Sadeghinezhad, E., Latibari, S. T., Kazi, S. N., Mehrali, M., Zubir, M. N. B. M., & Metselaar, H. S. C. (2014). Investigation of Thermal Conductivity and Rheological Properties of Nanofluids Containing Graphene Nanoplatelets. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 15.

Mehrnoush, S., Labbaf, S., Eslami, A., & Goli, M. (2025). Surface Performance of Bioactive Glass–Polycaprolactone–Gelatin Nanocomposite Coating on Anodized Ti6Al4V Alloy. *Advanced Materials Interfaces*, 12(15), e00179.

Mindivan, F., & Boz, B. (2025). A Scaffold Material: Reduced Graphene Oxide and Carbon Quantum Dots Filled Polycaprolactone Nanofibers. *Diamond and Related Materials*, 153, 112039.

Mindivan, F., & Dere, H. (2024). Wear-Resistant Layers Containing Graphene Derivatives. *Polymer Composites*, 45(5), 4138-4150.

Mindivan, F., Göktaş, M., & Dike, A. S. (2020). Mechanical, Thermal, and Micro-and Nanostructural Properties of Polyvinyl Chloride/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites. *Polymer Composites*, 41(9), 3707-3716.

Mohamed, R. M., & Yusoh, K. (2016). A Review on The Recent Research of Polycaprolactone (PCL). *Advanced Materials Research*, 1134, 249-255.

Mohan, V. B., Lau, K. T., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-Based Materials and Their Composites: A Review on Production, Applications and Product Limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200-220.

- Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa, A. R.** (2014). Comparative Investigation on The Adhesion of Hydroxyapatite Coating on Ti-6Al-4V Implant: A Review Paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238-257.
- Munonde, T. S., & Raphulu, M. C.** (2024). Review on Titanium Dioxide Nanostructured Electrode Materials For High-Performance Lithium Batteries. *Journal of Energy Storage*, 78, 110064.
- Muñoz-Gonzalez, A. M., Leal-Marin, S., Clavijo-Grimaldo, D., & Glasmacher, B.** (2024). Graphene-Enhanced PCL Electrospun Nanofiber Scaffolds For Cardiac Tissue Engineering. *The International Journal of Artificial Organs*, 47(8), 633-641.
- Najafizadeh, M., Yazdi, S., Bozorg, M., Ghasempour-Mouziraji, M., Hosseinzadeh, M., Zarrabian, M., & Cavaliere, P.** (2024). Classification and Applications of Titanium and Its Alloys: A review. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, 100019.
- Namdev, A., Telang, A., & Purohit, R.** (2022). Experimental Investigation on Mechanical and Wear Properties of GNP/Carbon Fiber/Epoxy Hybrid Composites. *Materials Research Express*, 9(2), 025303.
- Nathanael, A. J., & Oh, T. H.** (2020). Biopolymer Coatings For Biomedical Applications. *Polymers*, 12(12), 3061.
- Neacșu, I. A., Nicoară, A. I., Vasile, O. R., & Vasile, B. Ș.** (2016). Inorganic Micro-and Nanostructured Implants For Tissue Engineering. *In Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering* (pp. 271-295). William Andrew Publishing.
- Nguyen, T. D. T., Moon, S. H., Oh, T. J., Park, I. S., Lee, M. H., & Bae, T. S.** (2015). The Effect of APH Treatment on Surface Bonding and Osseointegration of Ti-6Al-7Nb Implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 103(3), 641-648.
- Nguyen, T. D. T., Park, I. S., Lee, M. H., & Bae, T. S.** (2013). Enhanced Biocompatibility of A Pre-Calcified Nanotubular TiO₂ Layer on Ti-6Al-7Nb Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 236, 127-134.
- Nogueira, A. E., Ribeiro, L. S., Gorup, L. F., Silva, G. T., Silva, F. F., Ribeiro, C., & Camargo, E. R.** (2018). New Approach of The Oxidant Peroxo Method (OPM) Route To Obtain

Ti(OH)₄ Nanoparticles With High Photocatalytic Activity Under Visible Radiation. *International Journal of Photoenergy*, 2018(1), 6098302.

Özkan, O. (2019). *Saf Titanyum (Cp-Ti) ve Titanyum Alaşımının (Ti-6Al-4V) Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.

Özler, F. B. (2007). *Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Pandey, K. K., Islam, A., Kumar, R., Ghosh, R., Arjunan, V., & Keşri, A. K. (2020). Role of The Hybrid Addition of Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets on The Corrosion Behavior of Plasma-Sprayed Aluminum Oxide Nanocomposite Coating. *Advanced Engineering Materials*, 22(3), 1900763.

Potomati, F., Giordani, E. J., Duarte, L. T., Alcântara, N. G. D., & Bolfarini, C. (2012). Fatigue Behavior and Physical Characterization of Surface-Modified Ti-6Al-4V ELI Alloy by Micro-Arc Oxidation. *Materials Research*, 15, 305-311.

Pushp, P., Daşarath, S. M., & Arati, C. (2022). Classification and Applications of Titanium and Its Alloys. *Materials Today: Proceedings*, 54, 537-542.

Raina, N., Pahwa, R., Khosla, J. K., Gupta, P. N., & Gupta, M. (2021). Polycaprolactone-Based Materials in Wound Healing Applications. *Polymer Bulletin*, 1-23.

Rasool, G., El Şafei, Y., & Stack, M. M. (2020). Mapping Tribo-Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V Eli in Laboratory Simulated Hip Joint Environments. *Lubricants*, 8(7), 69.

Rodrigues, N. R., Alves, A. C., Toptan, F., & Rocha, L. A. (2018). Preliminary Investigation on The Tribocorrosion Behaviour of Nanotubular Structured Ti6Al4V Surfaces. *Materials Letters*, 213, 214-217.

Roy, S., Joshi, K. K., Sahoo, A. K., & Das, R. K. (2018). Machining of Ti-6Al-4V ELI Alloy: A Brief Review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 390(1), 012112.

Sahu, D., Sutar, H., Senapati, P., Murmu, R., & Roy, D. (2021). Graphene, Graphene-Derivatives and Composites: Fundamentals, Synthesis Approaches To Applications. *Journal of Composites Science*, 5(7), 181.

Şanmugapriya, Sivamaran, V., Padma Rao, A., Senthil Kumar, P., Selvamani, S. T., & Mandal, T. K. (2022). Sol–gel Derived Al₂O₃/Gr/HAP Nanocomposite Coatings on Ti–6Al–4V Alloy For Enhancing Tribo-Mech Properties and Antibacterial Activity For Bone Implants. *Applied Physics A*, 128(8), 7.

Shi, H. (2017). Formation Mechanism of Anodic TiO₂ Nanotubes. *2017 2nd International Conference on Materials Science, Machinery and Energy Engineering (MSMEE 2017)*, Atlantis Press.

Şin, D. H., Şokuhfar, T., Choi, C. K., Lee, S. H., & Friedrich, C. (2011). Wettability Changes of TiO₂ Nanotube Surfaces. *Nanotechnology*, 22(31), 315704.

Silva, D. P., Churiaque, C., Bastos, I. N., & Sánchez-Amaya, J. M. (2016). Tribocorrosion Study of Ordinary and Laser-Melted Ti6Al4V Alloy. *Metals*, 6(10), 253.

Singh, H., Şarma, V. S., Singh, S., & Dogra, M. (2019). Nanofluids Assisted Environmental Friendly Lubricating Strategies For The Surface Grinding of Titanium Alloy: Ti6Al4V-ELI. *Journal of Manufacturing Processes*, 39, 245.

Singh, R., Dureja, J. S., Dogra, M., Gupta, M. K., Mia, M., & Song, Q. (2020). Wear Behavior of Textured Tools Under Graphene-Assisted Minimum Quantity Lubrication System in Machining Ti-6Al4V Alloy. *Tribology International*, 145, 8.

Singla, A. K., Singh, J., & Şarma, V. S. (2019). Microstructure and Mechanical Properties of Lamellar Ti–6Al–4V ELI Alloy. In *Manufacturing Engineering: Select Proceedings of CPIE 2018* (pp. 109-116).

Smith, J. R., & Lamprou, D. A. (2014). Polymer coatings For Biomedical Applications: A Review. *Transactions of The IMF*, 92(1), 9-19.

Swain, S., Mişra, R. D. K., You, C. K., & Rautray, T. R. (2021). TiO₂ Nanotubes Synthesised on Ti-6Al-4V ELI Exhibits Enhanced Osteogenic Activity: A Potential Next-Generation Material To Be Used As Medical Implants. *Materials Technology*, 36(7), 393-399.

Szaraniec, B., Pielichowska, K., Pac, E., & Menaszek, E. (2018). Multifunctional Polymer Coatings For Titanium Implants. *Materials Science and Engineering: C*, 93, 950-957.

Szymczyk-Ziółkowska, P., Hoppe, V., Gąsiorek, J., Rusińska, M., Kęszycki, D., Szczepański, Ł., ... & Detyna, J. (2021). Corrosion Resistance Characteristics of A Ti-6Al-4V ELI Alloy Fabricated by Electron Beam Melting After The Applied Post-Process Treatment Methods. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, 41(4), 1575-1588.

Şenel, K. (2022). *Anodizasyon İşlemi Uygulanmış Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb Alaşımlarının Tribolojik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Takrimi, S., Kianvaş, A., Abbasnezhad, A., & Tutunchi, A. (2023). Effects of Poly (ϵ -Caprolactone)/Hydroxyapatite Composite Coating on The Adhesion Strength and Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Based Dental implants Using A Dip Coating Technique. *Materials Chemistry and Mechanics*, 1(3), 58-66.

Taromsari, S. M., Salari, M., Bagheri, R., & Sani, M. A. F. (2019). Optimizing Tribological, Tensile & In-Vitro Biofunctional Properties of UHMWPE Based Nanocomposites With Simultaneous Incorporation of Graphene Nanoplatelets (GNP) & Hydroxyapatite (HAp). *Composites Part B: Engineering*, 175, 107181.

Thakur, M., Majid, I., Hussain, S., & Nanda, V. (2021). Poly (ϵ -Caprolactone): A Potential Polymer For Biodegradable Food Packaging Applications. *Packaging Technology and Science*, 34(8), 449-461.

Tong, Y., Bohm, S., & Song, M. (2013). Graphene Based Materials and Their Composites As Coatings. *Austin Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 1(1), 11.

Toolan, D. T., & Howse, J. R. (2013). Development of In Situ Studies of Spin Coated Polymer Films. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(4), 603-616.

Topçuoğlu, M. (2006). *Microstructural and Electrochemical Characterization of Ti-6Al-4V ELI Alloy*. (Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Türü, İ. C.** (2022). *Ti6Al4V Yüzeyinde Anodik Oksidasyonla Titanyum Dioksit Nanotüp Büyütülmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin Gümüş Nanopartikül ve Grafen Oksit İle Geliştirilmesi* (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Um, J. G., Jun, Y. S., Alhumade, H., Krithivasan, H., Lui, G., & Yu, A.** (2018). Investigation of The Size Effect of Graphene Nano-Platelets (Gnps) on The Anti-Corrosion Performance of Polyurethane/GnP Composites. *RSC advances*, 8(31), 17091-17100.
- Usmaniya, N., Pillai, S. R., Palanivel, M., Edalacheruvu, L., Chennampalli, P., Vaithyanathan, P., ... & Nagumothu, R.** (2023). Effect of Polycaprolactone Coating on The Corrosion and Biological Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidised ZM21 Magnesium Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 471, 129915.
- Uysal, S.** (2023). *Growth and Characterization of Titanium Dioxide Thin Films by Sol-Gel Spin Coating and Dip Coating Methods*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Van Zyl, I.** (2016). *Residual Stress of Ti6Al4V (ELI) Parts Manufactured by Direct Metal Laser Sintering*. (Doctoral dissertation), Bloemfontein: Central University of Technology, Free State.
- Veiga, C., Davim, J. P., & Loureiro, A. J. R.** (2012). Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32(2), 133-148.
- Venkatesh, B. D., Chen, D. L., & Bhole, S. D.** (2009). Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Ti-6Al-4V ELI Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 506(1-2), 117-124.
- Verma, R., Sharma, S., Mukherjee, B., Singh, P., Islam, A., & Keşri, A. K.** (2022). Microstructural, Mechanical and Marine Water Tribological Properties of Plasma-Sprayed Graphene Nanoplatelets Reinforced Al₂O₃-40 wt% TiO₂ Coating. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(6), 2892-2904.
- Vermesse, E., Mabru, C., & Arurault, L.** (2013). Surface Integrity After Pickling and Anodization of Ti-6Al-4V Titanium Alloy. *Applied Surface Science*, 285, 629-637.
- Visan, A. I., Popescu-Pelin, G., Gherasim, O., Mihailescu, A., Socol, M., Zgura, I., ... & Socol, G.** (2020). Long-Term Evaluation of Dip-Coated Pcl-Blend-Peg Coatings in Simulated Conditions. *Polymers*, 12(3), 717.

Woźniak, A., Smok, W., Śewczenko, J., Staszuk, M., & Chladek, G. (2024). Influence of Hybrid Surface Modification on Biocompatibility and Physicochemical Properties of Ti-6Al-4V ELI Titanium. *Journal of Functional Biomaterials*, 15(3), 52.

Yahya, M. N., Norddin, M. M., Ismail, I., Rasol, A. A. A., Risal, A. R., Yakasai, F., ... & Agi, A. (2024). Graphene Nanoplatelet Surface Modification For Rheological Properties Enhancement in Drilling Fluid Operations: A Review. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 49(6), 7751-7781.

Yanardağ, D., Ahmetli, G., Karaman, M., & Kocaman, S. (2022). PECVD Application To Obtain Polymer Coated Graphene Nanoplatelets and Development of New Epoxy Nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 16(1).

Yasin, G., Arif, M., Şakeel, M., Dun, Y., Zuo, Y., Khan, W. Q., ... & Nadeem, M. (2018). Exploring The Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings For Superior Corrosion Resistance. *Advanced Engineering Materials*, 20(7), 1701166.

Yu, H. S., Jang, J. H., Kim, T. I., Lee, H. H., & Kim, H. W. (2009). Apatite-Mineralized Polycaprolactone Nanofibrous Web As A Bone Tissue Regeneration Substrate. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 88(3), 747-754.

Yusoff, M. F. M., Kadir, M. R. A., Iqbal, N., Hassan, M. A., & Hussain, R. (2014). Dipcoating of Poly (ϵ -Caprolactone)/Hydroxyapatite Composite Coating on Ti6Al4V For Enhanced Corrosion Protection. *Surface and Coatings Technology*, 245, 102-107.

Zhang, M., & Sundararaj, U. (2006). Thermal, Rheological, and Mechanical Behaviors of LLDPE/PEMA/Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(6), 697-706.

Zhang, Z., Yang, Y., Guo, Y., Xu, Z., Şa, P., Yu, Z., & Ren, L. (2023). The Corrosion Resistance and Biomineralization of The DCPD-PCL Coating on The Surface of The Additively Manufactured NiTi Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 466, 129653.

Zhao, Z., Guo, Y., Du, W., Bai, P., Zhang, Z., Wang, L., ... & Yang, C. (2024). Corrosion Behavior of SiC/Ti6Al4V Titanium Matrix Composites Fabricated by SLM. *Journal of Materials Research and Technology*, 31, 534-542.