



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Ha/B-TCP Kumlama ve Anodizasyon İşlemlerinin Yüzey Kontak Açısına ve Topografyasına Etkilerinin İncelenmesi

 Aslı GÜNAY BULUTSUZ<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Makine Mühendisliği Bölümü, Makine Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: gunay@yildiz.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.618323

### ÖZET

Medikal, ulaşım, enerji gibi endüstriyel alanlarda birçok farklı kullanım amacına uygun olarak hidrofilik ve hidrofobik yüzey karakterlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı modifikasyon teknikleri kullanarak yüzeylerin kimyasal ve fiziksel yapıları, enerjileri değiştirilmekte ve buna bağlı olarak yüzeyin kontak açısı değiştirilmektedir. Bu çalışma kapsamında HA/β-TCP kumlama ve anodizasyon işlemi Ti64Al4V ELİ disk numunelere uygulanarak, otoklavlanmış ve otoklavlanmamış şartlar altında yüzeylerin sahip olduğu ıslanma değerleri kontak açısı ölçümleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca numune gruplarının sahip olduğu topografyalar Taramalı Elektron Mikroskobu, Kontak Profilometre, Optik Profilometre ile incelenmiş, kumlama esnasında kullanılmış olan HA/β-TCP taneciklerinin içeriği X ışını kırınımı ile incelenmiştir. Disk numunelerin pürüzlülük değeri kumlama ile 1,92 μm değerine yükselirken anodizasyon sonrasında bu değer 1,73 μm değerine düşmüştür. Kumlama ve anodizasyon işlemi gerçekleştirilen numuneler en hidrofilik karaktere sahip numune grubu olarak tespit edilmiştir. Otoklav sonrasında kumlanmış numune grubu en yüksek ıslanma açısı ile hidrofobik karakterde tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrofilik yüzey, Hidrofobik yüzey, Pürüzlülük, Kontak açısı

## Investigation Ha/β-TCP Blasting and Anodization Effect and Surface Contact Angle and Topography

### ABSTRACT

Hydrophobic and hydrophilic surface properties are needed according to the industry field usage area such as medical, transport and energy sector. Depending on surface modification technique, surface wettability angles can be modified with changing surfaces chemistry, physical structures and energies. In this current study, HA/β-TCP blasting and anodization processes applied to Ti64Al4V ELI disc specimen. Also these specimen groups contact angles were measured for autoclaved and non-autoclaved conditions. Surface topographies were characterized with SEM-EDS, contact, stylus profilometer and optic profilometer. Moreover after blasting procedure the blasting media characterized with XRD in order to understand blasting procedure mechanism effect on abrasive and base material. Disc specimen roughness values increased to 1,92 μm value after blasting and decreased to 1,73 μm value after anodization process. The most hydrophilic surface determined as anodized surfaces for non-autoclaved condition. The most hydrophobic surface was characterized as the autoclaved blasted surfaces with the highest wettability angle.

**Keywords:** Hydrophilic surface, Hydrophobic surface, Roughness, Contact angle

# I. GİRİŞ

Kontak açısı, yüzeylerin sıvı veya katı malzemeler ile etkileşimi değiştirebilen biyolojik, fiziksel ve kimyasal etkileşimde oldukça öneme sahip bir yüzey karakteristiğidir [1]. Kullanım alanına ve ihtiyaca bağlı olarak farklı yüzey modifikasyonları gerçekleştirerek farklı ıslanma karakteristiğine sahip yüzeyler imal edilebilir. Örneğin gerçekleştirilmiş deneysel bir çalışmada [2], otomotiv alanında kullanılan düşük yoğunluklu polietilen filmlerin oksijen ve nitrojen ortamında plazma ile farklı yüzeylere yapışma kabiliyeti artırılmak istenmiştir. Bu amaçla araştırmacılar tekrarlı deneyler yapmış ve yüzey kontak açısını plazma tekniği ile düşürmüştür. Bu işlem ile polimerin yüzeye tutunma performansını yükselttiği gözlemlenmiştir. Bu tarz polimer filmlerin kimyasal reaksiyonlara, yüksek-düşük sıcaklığa ve neme karşı dayanıklı olması, tutunma performansının iyi olması gerekmektedir. Düşük yüzey enerjisine sahip olan bu polimer filmlerin performansını artırmak amacı ile farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir [3,4]

Ulaşım sektöründe olduğu gibi biyomedikal alanında hidrofilik ve hidrofobik karaktere sahip yüzeylere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzey karakteristiği fiziksel ve kimyasal özellikler değiştirilerek biyolojik ortamın ihtiyacına yönelik imal edilmektedir. Otomotiv, havacılık sektörlerinin yanı sıra biyomedikal endüstrisinde ihtiyaç duyulan yüzeyler hücrelerin davranışına bağlı olarak değişmektedir. Anodizasyon, kumlama, mikro ark oksidasyon teknikleri gibi farklı teknikler kullanarak yüzeylerde hücrelerin etkileşime geçmeyi tercih ettiği makro, mikro, nano topografyalar oluşturulmaktadır [5-9]. Yapılan bir çalışmada yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla (>4µm) topografyada, hücre tutunum miktarının diğer gruplara göre azaldığı tespit edilmiştir [5]. Yüzeylerde oluşturulan porlu yapılar için de yüzey pürüzlülüğü ile benzer sonuçlar elde edilmiştir [10-11]. Osteblast hücreler daha büyük porlu yapılara tutunmayı tercih ederken, por boyutunun fazla büyümesi yüzey pürüzlülüğünü düşürmekte ve hücrelerin tutunabileceği toplam yüzey alanı azalmaktadır [8, 10, 11]. Literatürde düşük yüzey pürüzlülüğünün negatif etkilerinin vurgulandığı çalışmalar mevcuttur [12, 13]. Yüzeydeki yapıların nano boyuta düşürülmesi hücre aktivitesi yönünden avantaj olsa da makro yapılardaki gibi toplam yüzey pürüzlülüğü azalmakta, iyi bir osseointegrasyon süreci için mikron seviyede yapılara ihtiyaç duyulduğu her gözlemlenmiştir. Biyomedikal alanında kullanılan metal ve polimer gibi birçok farklı implant yüzeylerinin konak hücreler, protein ve bakteriler ile etkileşimi yönetmek amacı ile kimyasal, fiziksel yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmektedir [14-17].

Kontak açısı ölçümleri yüzeylerin hidrofilik veya hidrofobik karakterizasyonu gerçekleştirmek amacı ile kullanılmaktadır. Tekniklerden en yaygın olanı durağan damla metodu olarak adlandırılmaktadır. Bu teknikte yüzeye mikro litre mertebesinde su damlacığı bırakılmaktadır ve aynı zamanda damlanın hareketi kaydedilerek numune yüzeyi ile damlatılan sıvının birleşme noktasından farklı zamanlara ait görüntüler alınmaktadır. Günümüzde farklı yaklaşımlar olmakla birlikte sıvı yüzeyi ve numune arasındaki eğimin açısı yaygın olarak Young denklemi kullanarak hesaplandığı gözlemlenmektedir [18]:

$$\cos\theta_{young} = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma \quad (1)$$

Bu denklemdeki  $\theta$  Young kontak açısı,  $\gamma_{sv}$  ve  $\gamma_{sl}$  katı-sıvı arasındaki gerilim ve  $\gamma$  ise yüzey gerilimidir. Bu denkleme göre yüzey enerjisi yüksek olan malzemeler düşük kontak açısına sahip olurken, yüzey enerjisi düşük olan malzemelerin kontak açısı yüksektir. Ancak denklemden gözlemleneceği üzere yüzeyin kontak açısını etkileyebilecek pürüzlülük, kontaminasyon gibi durumlar formüle dâhil edilmemiştir. Bu formülü geliştirmek amacı ile farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir [19-21].

Günümüzde hidrofilik ve hidrofobik yüzey imal etmek amacı ile firmalar birçok farklı teknoloji ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirmektedir. Özellikle biyomedikal alanında zorunlu olan farklı sterilizasyon işlemlerinin imal edilen farklı topografyalara sahip yüzeylere etkisinin vurgulanmadığı gözlemlenmiştir. Bu deneysel çalışma kapsamında kumlanmış ve anodizasyona tabii tutulmuş, mikron ve mikron altı topografyaya sahip yüzeylerin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri kontak açısı ölçümleri

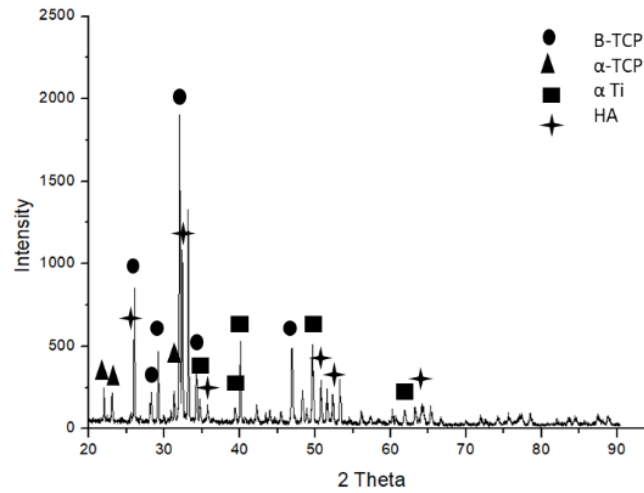
ile tespit edilmiştir. Sterilizasyon adımlarından biri olan otoklav işleminin bu farklı yüzey topografyasının kontak açalarına etkisi tekrarlı deneyler ile incelenmiştir. Bütün yüzeyler ölçümlerden önce implant temizlik standartlarına uygun temizleyiciler ile temizlenmiş ve bir kısmı otoklav kullanarak kurutma, sterilizasyon uygulanmıştır.

## **II. MATERYAL METOT**

Deneyde kullanılan diskler Ti6Al4V ELI8 mm çapına sahip çubuklardan 3 mm kalınlığında kesilerek elde edilmiştir. Disk numuneler kesildikten sonra endüstriyel makine yağlarını uzaklaştırmak amacı ile diskler implant sterilizasyon standardında belirtilen türde deterjanlar kullanarak 10 dk süre ile yüzeyler temizlenmiştir. Bir sonraki adımda numuneler saf suya daldırılmış ve yüzeyler ultrasonik temizleyici ile tekrar 5 dk süre ile temizlenmiştir. Yüzey işlemleri öncesi numune grupları tekrar alkali ortamda nötralizasyonu gerçekleştirilmiş ve saf su küvetleri kullanarak ikişer defa daha son yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 120 °C'de 40 dk süre ile otoklav aracılığı ile yüzeylerin nem alma ve sterilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kumlama işlemi disk numunelere 10'arlı gruplar halinde uygulanmıştır. Kumlama malzemesi olarak Ha/ $\beta$ TCP aşındırıcı tanecikler kullanılmıştır. Yüzeyi pürüzlülüğünü artırmak amacı ile kullanılan aşındırıcılar uluslararası bir satıcıdan temin edilmiş olup malzeme içeriği ve partikül boyutu ile ilgili bilgiler malzeme sertifikasında şu şekilde ifade edilmiştir: >%65 hidroksiapatit, %35  $\beta$ -TCP  $\alpha$ -TCP ve T-TCP, <%5 Ca-P ve diğer fazlar. Partikül boyutları: >300  $\mu$ m <%5, 180-300  $\mu$ m >%85, <180  $\mu$ m <%10 olarak ifade edilmiştir. Malzemenin Vickers mikro sertlik değeri ise 500 HV0.1 olarak ölçülmüştür.

Kumlama sonrasında kullanılan tozun kimyasal bileşimini incelemek amacı ile X ışını kırınımı (XRD) testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). XRD testi için Bruker™ D8 Advanced Series Powder Diffractometer Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  =1,5406 Å) cihazı kullanılmıştır. Ölçümler esnasında 2 $\theta$  değeri 20-90°, açı artımı 0,02° adımında ve 2°/dk hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'den gözlemleneceği üzere kumlama sonrasında kum içerisinde  $\alpha$ -Ti piklerine rastlanılmıştır. Kumlama işlemi esnasında aşındırıcı tanecikler 60 Rpm hızında hava ile 4 bar basıncında 4,5 dk süre ile yüzeye püskürtülmektedir. XRD piklerinde de gözlemlendiği üzerinde bahsi geçen tanecikler erozyon ile titanyum disklerden malzeme aşındırmıştır. Bu sayede yüzeylerde tepecikler ve çukurcuklar oluşturulmuştur.



**Şekil 1.** Kumlama sonrasında HA/ $\beta$ -TCP ait X-Işını Kırınım grafiği

Kumlama öncesi ve sonrası yüzeylerin topografyasını incelemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Hitachi TM-1000 taramalı elektron mikroskobu 15 kV değerinde çalıştırılarak numune topografyalarına ait görüntüler elde edilmiştir. Bahsi geçen incelemeler Şekil 2'de verilmiştir.

Numune gruplarının 3.sü kumlama işleminden sonra 350 V değerinde 30 saniye süre ile anodizasyon işlemi gerçekleştirilerek elde edilmiştir. Anodizasyon esnasında işlem sıcaklığı 20,2 °C olarak ölçülmüştür. Anodizasyon elektroliti olarak fosfor içerikli H-Tipi bir asit kullanılmıştır. Asitler Chel Kimya'dan temin edilmiştir. Katot olarak saf Platin diskler kullanılmıştır ve elektrolitin Ph derecesi 0,63 olarak ölçülmüştür.

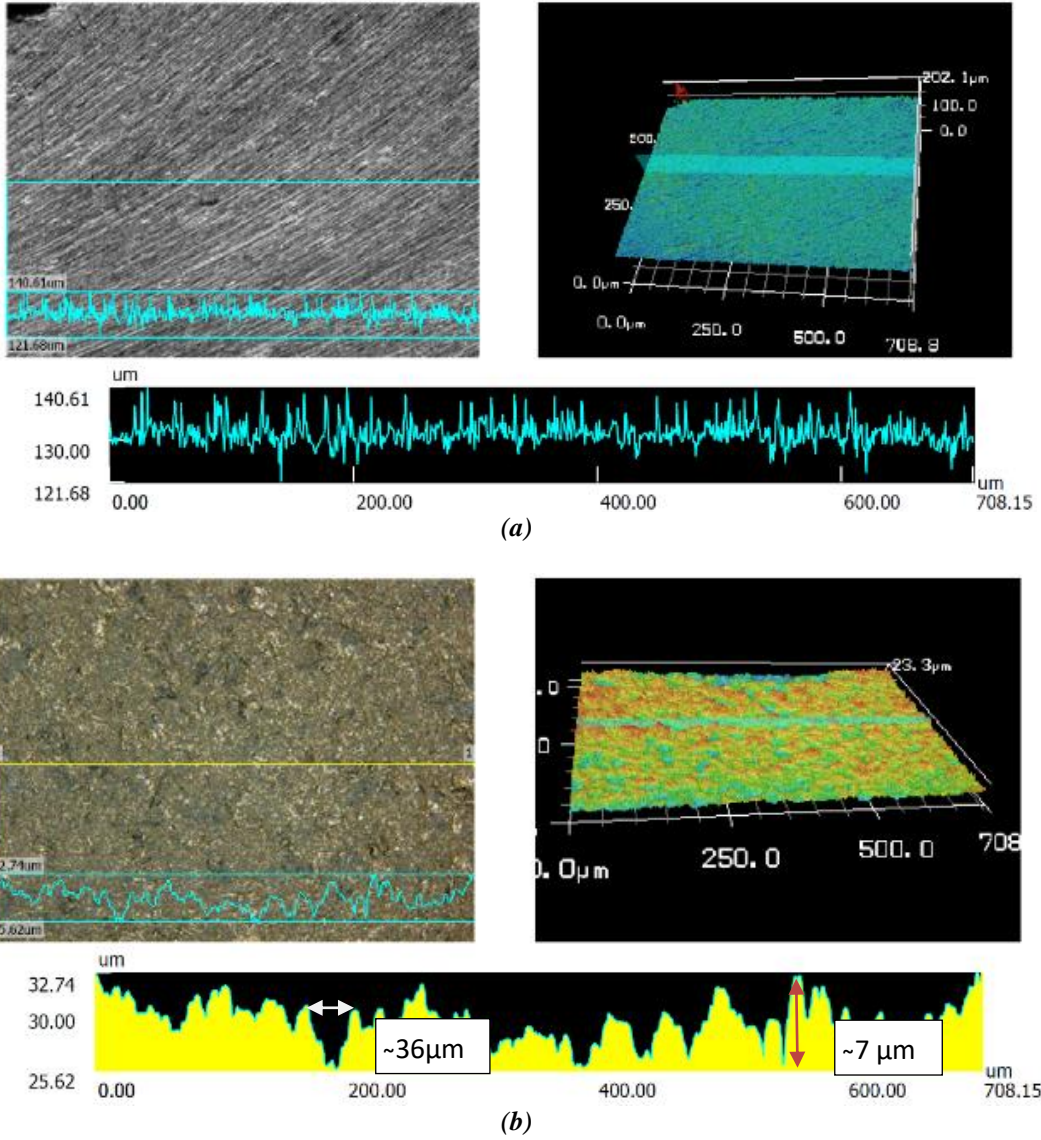
Kontrol grubu olarak talaşlı işlem sonrası yüzey modifikasyonu uygulanmamış yüzeyler kullanılmıştır. Çalışmada bu numune grubu işlenmemiş yüzeyler olarak adlandırılmıştır. Bu yüzeylere diğer gruplarda olduğu gibi aynı temizlik ve sterilizasyon işlemleri uygulanmıştır. Sonrasında tüm numune grupları, kontak açısı ölçümlerinin öncesinde, biyomedikal implantlarda olduğu gibi temiz oda şartlarında kapatılarak muhafaza edilmiş, anodizasyon işleminden kısa bir süre sonra, aynı gün içerisinde, steril tüplerde muhafaza edilen yüzeylerin kontak açıları ölçülmüştür.

Yüzeylerin kontak açılarını ölçmek amacı ile saf su ile durağan damla tekniği kullanılmıştır. Ölçümler manuel damlalık ile çalışan Attension-Theta Lite marka tensiometre kullanarak hesaplanmıştır ve vida adımlı şırınga kullanarak gerçekleştirilmiştir. Damla miktarı ise disk boyutuna uygun olarak 10 µL olarak tercih edilmiştir. Ortalama kontak açısı ölçümleri üç farklı disk üzerinden alınan ölçümler ile tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir.

Kumlama öncesinde ve kumlama sonrasında disklerin pürüzlülük değeri ve yüzey morfolojisi kontak ve optik yöntemler ile tespit edilmiştir. Ölçüm doğruluğu göz önünde bulundurularak tüm numune grupları kontak profilometre ile incelenmiştir [22]. 3 boyutlu ve 2 boyutlu numunelerin optik profilometre incelemesi Veeco Wyko NT9300 ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Kontak profilometre ölçümleri ise Mitotoya SJ-201 marka bir cihaz ile Gauss filtresi kullanarak ISO1997 standartlarına uygun bir şekilde 0,8 mm ölçüm mesafesinde veriler toplanarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune grubunda 3 adet disk kullanılmış, her bir diskin 3 tekrarlı Ra ve Rz değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

### **III. BULGULAR ve TARTIŞMA**

Gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada işlem görmemiş olan kontrol grubu, kumlanmış, kumlanmış ve sonrasında 350 V değerinde anodizasyona tabii tutulmuş numuneler olmak üzere 3 farklı numune grubunun yüzey incelemesi ve kontak açılarındaki değişimi incelenmiştir. Üç boyutlu gözlem kumlama sonrası ve işlenmemiş yüzeylere gerçekleştirilmiştir, mikron boyutundaki porlu yapı ise taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.



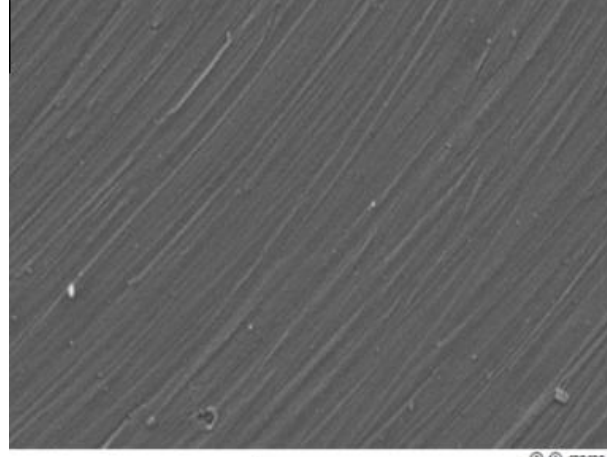
**Şekil 2. (a) İşlenmemiş yüzeylere (b) HA/β-TCP ile kumlanmış yüzeylere ait optik profilometre görüntüleri**

Şekil 2a'da gözlemlendiği gibi kayar otomatta kesilmiş disklerin kesme işlemi pasolarına ait düşük derinlikte birbirini benzer şekilde tekrar eden çizgiler, tepeler ve çukurcuklar mevcuttur. XRD sonuçlarından gözlemleneceği üzere kumlama esnasında kullanılan tozların sahip oldukları yüksek sertlik ve kumlama basıncı pürüzlülük oluşturabilmek için yüzeyde erozyon meydana getirmekte ve altlık malzemeden parçalar kopmaktadır. Bu mekanizma ile aynı zamanda yüzeyde malzeme birikmeden sert parçacıkların basıncının oluşturduğu plastik deformasyon ve kopan parçalar ile tepeler ve çukurların olduğu bir yüzey elde edilmektedir. Kumlama işleminden sonra elde edilen Şekil 2b pürüzlülük profilinde ise 2-15μm değerleri arasında değişen tepeler, 2-100 μm genişliği arasında değişen çukurlar mevcuttur.

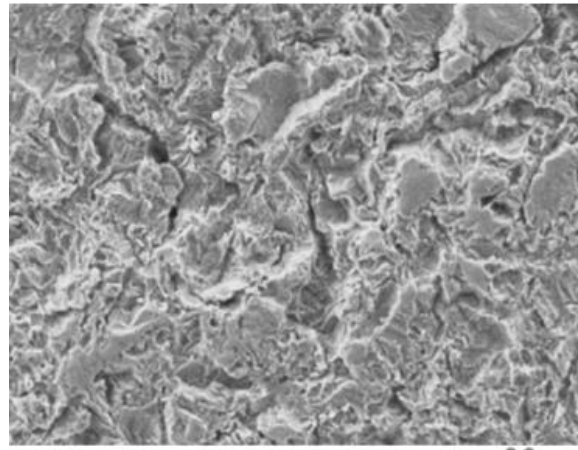
**Tablo 1. Numune gruplarına ait yüzey pürüzlülük değerleri.**

| Numune Grupları              | Ra<br>(μm)  | Rz<br>(μm)   |
|------------------------------|-------------|--------------|
| İşlenmemiş yüzey             | 0,42 ± 0,07 | 2,68 ± 0,35  |
| Kumlanmış Yüzey              | 1,92 ± 0,25 | 13,17 ± 1,19 |
| Kumlama ve Anodizasyon 350 V | 1,73 ± 0,12 | 11,55 ± 0,8  |

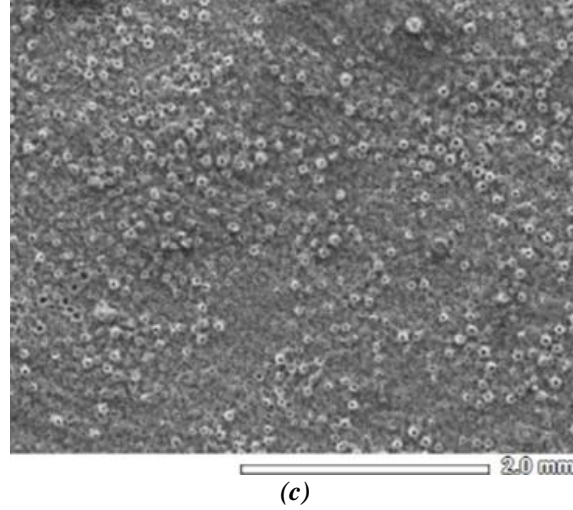
Bütün yüzeylere ait pürüzlülük değeri standart sapmaları ile birlikte Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’de gözlemleneceği üzere en yüksek Ra pürüzlülük değeri kumlanmış grupta  $1,92 \mu\text{m}$  değeri olarak tespit edilmiştir. Kumlama esnasında kullanılan tozların değişen partikül boyutuna bağlı olarak standart sapma  $0,25 \mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir, partikül boyutunun pürüzlülük ve standart sapmasındaki etkisi daha önce vurgulanmıştır [23]. Başlangıçta pürüzlülük değeri  $0,42 \mu\text{m}$  olan ve hassas talaşlı imalat tekniği sayesinde  $0,07 \mu\text{m}$  ile en düşük standart sapma değerine sahip olan işlenmemiş yüzeylerin pürüzlülüğü kumlama ile yükselmiş daha sonra uygulanan anodizasyon tekniği ile tekrar  $1,73 \mu\text{m}$  değerlerine düşmüştür. Ra’ya ait standart sapma anodizasyon gruplarında  $0,12 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Bilindiği üzere Ra değeri yüzeydeki tepe ve çukurların merkez hattın sapmasıdır. Bu sapmaların ortalama değerinin alınması ile elde edilir. Bu tanımdan anlaşılacağı üzere yüksek tepe veya derin çukurlar ortalama değeri etkileyebilmektedir. Bu sebeple kontak profilometre ile Rz verileri de ölçülmüştür. Rz değeri hesaplanırken yüzeydeki 5 farklı en yüksek tepe ve en derin çukur arasındaki mesafe ile belirlenmektedir. Tablo 1’de gözlemleneceği üzere Rz değerleri de kumlama ile  $2,68 \mu\text{m}$  değerinden  $13,17 \mu\text{m}$  değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Yükseliş Ra değerine göre daha fazla olmuştur. Bunun muhtemel sebebi kumlama ile oluşan yüksek çukur ve tepelerdir. 5 farklı en yüksek tepe ve çukur arasındaki standart sapmanın  $0,35 \mu\text{m}$  değerinden  $1,19 \mu\text{m}$  değerine yükselmesi bu maksimum tepe ve çukur değerlerinin farklılığından kaynaklanmaktadır. Anodizasyon işlemi ile yüzeydeki maksimum tepe ve çukur mesafesinde azalma gerçekleşmiş ve değer  $11,55 \mu\text{m}$  değerine düşmüştür. Standart sapmada bu azalış sebebi ile  $0,8 \mu\text{m}$  değerine gerilemiştir.



(a)

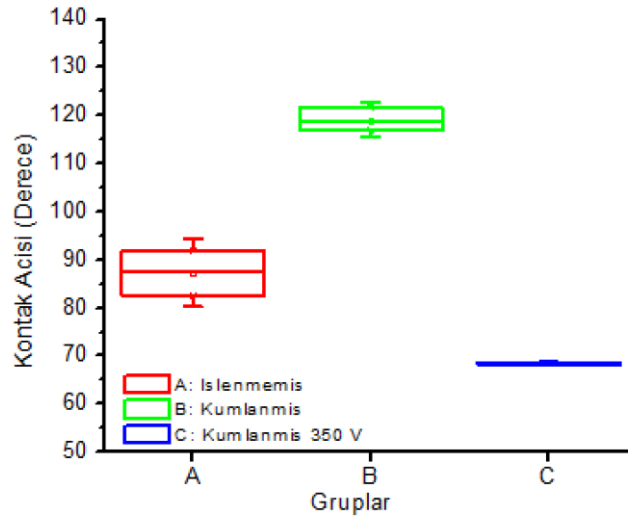


(b)



**Şekil 3.** Numune gruplarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a) İşlenmemiş yüzey, (b) Kumlanmış yüzey. (c) Kumlanmış ve 350 V'da anodizasyona tabii tutulmuş yüzeyler

Yüzeylere ait topografya incelemesini yapmak üzere taramalı elektron mikroskobu ile gözlemler gerçekleştirilmiştir. Şekil 3(a)'da görüldüğü gibi işlenmemiş yüzeylerde talaşlı işleme yöntemi ile yüzeylerde oluşturulmuş lineer takım izleri mevcuttur. Hassas imalat sebebi ile düşen standart sapma ve pürüzlülük değerini doğrulamaktadır. Kumlama sonrası abrasiflerin oluşturduğu tepe ve çukurlar Şekil 3(b)'de gözlemlenmektedir. Şekil 3 (c)'de ise anodizasyon işlemine bağlı olarak kumlamadan sonra morfolojik olarak tepe, çukurlarda azalma ve mikron mertebesinde oluşan porlu yapılar gözlemlenmektedir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde bu porlu yapıların çapı 500 nm ve 2500 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

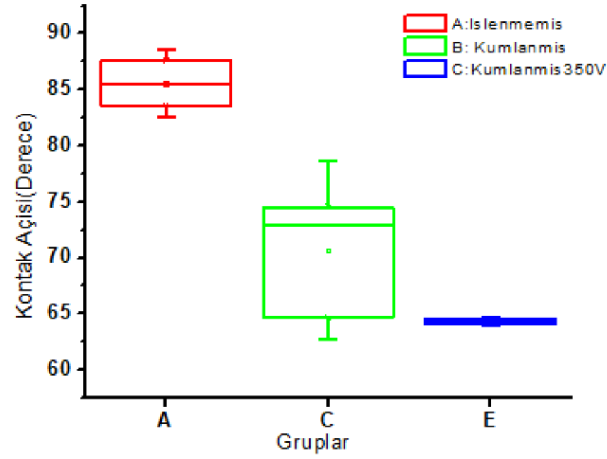


**Şekil 4.** Otoklav Uygulanmış numunelerin gruplarına ait kontak açıları A: İşlenmemiş yüzey, B: Kumlanmış yüzey, C: Kumlanmış ve 350 V'da anodizasyon

**Tablo 2.** Otoklav işlemi uygulan yüzeylerin ıslanma değerleri.

| Numuneler                    | Kontak Açısı (°) |     |     | Ortalama (°) | Standart Sapma |
|------------------------------|------------------|-----|-----|--------------|----------------|
| İşlenmiş Yüzey               | 78               | 76  | 86  | 80,00        | 5,29           |
| Kumlanmış Yüzey              | 123              | 114 | 122 | 119,67       | 4,93           |
| Kumlama ve 280 V Anodizasyon | 70               | 68  | 68  | 68,67        | 1,15           |

Şekil 4 ve Tablo 2 de ifade edildiği üzere en düşük yüzey açısı  $68,67^\circ$  ile kumlama ve 350 V anodizasyona tabii tutulmuş yüzeyde gözlemlenmiştir. İslanma açısı en yüksek, hidrofobik yüzey ise kumlanmış numune grubunda gözlemlenmiştir. Bu değer 3 tekrarlı test ile ortalama  $119,67^\circ$  ile hidrofobik karakter olarak tespit edilmiştir. Kumlama ile birlikte yüzeylerin hidrofilik davranışının gözlemlendiği örnek çalışmalar mevcuttur [24-27]. Koch ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada [28], yüzeyde oluşturulan boşluğa sahip, nano yapı ve mikroyapılı yüzeyler damla damlatıldıktan sonra çukurlarda mevcut hava boşluklarının damlanın yayılmasına engel olduğu ve hidrofobik kontak açısının gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Aynı zamanda topografyadaki yüksek tepeler damlaların ilerlemesine engel olabildiği vurgulanmıştır [29]. Beckford ve S. ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği başka bir çalışmada [30] ise 316 L paslanmaz çelik yüzeyler alüminyum oksit kullanarak kumlanmış. Daha sonra gerçekleştirilen kontak açısı ölçümlerinde kumlama işlemi ıslanma açısını yaklaşık  $120^\circ$ 'den  $160^\circ$ 'ye çıkardığı gözlemlenmiştir. İslanma açısının yükseldiği kumlama çalışmalarına karşın literatürde kumlama işlemi ile birlikte yüzey ıslanma açısının azaldığı çalışmalara gözlemlenmiştir. Örneğin [31] AIO kumlamasının gerçekleştirildiği bir çalışmada kumlama ile birlikte ıslanma açısının  $46^\circ$ 'den  $26^\circ$  düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise yüzeyde mevcut olan hidroksil grupları olarak ifade edilmiştir. Yüzey modifikasyonlarından sonra yüzeyde kalan kontaminasyon ve nem topografyayı kimyasal ve fiziksel olarak etkilemektedir.



Şekil 5. Otoklav işlemi yapılmamış yüzeylerin kontak açısı değerleri Şekil 3 Numune gruplarına ait kontak açıları A: İşlenmemiş yüzey, B: Kumlanmış Yüzey, C: Kumlanmış ve 350 V'da Anodizasyon

Tablo 3. Otoklav işlemi uygulanmamış yüzeylerin ıslanma değerleri.

| Numuneler                    | Kontak Açısı<br>( $^\circ$ ) |       |       | Ortalama<br>( $^\circ$ ) | Standart Sapma |
|------------------------------|------------------------------|-------|-------|--------------------------|----------------|
| İşlenmemiş Yüzey             | 85,58                        | 87,62 | 83,6  | 85,6                     | 1,64           |
| Kumlanmış Yüzey              | 64,65                        | 72,96 | 74,53 | 70,71                    | 4,33           |
| Kumlama ve 350 V Anodizasyon | 33,92                        | 43,44 | 45,94 | 41,1                     | 5,17           |

Tablo 2 ve 3 de gözlemleneceği üzere modifiye edilmiş yüzeylerin kontak açısı otoklav işlemi ile birlikte artmıştır. Otoklav işlemi sonrasında yüzeylerin ıslanabilirlik değerlerinin düşmesi literatür ile paraleldir [31-32]. Vezeau et. al., 1996 ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada araştırmacılar farklı sterilizasyon çeşitleri uygulayarak kontak açısı ölçümleri gerçekleştirmişlerdir [31]. Çalışmalarında en hidrofobik yüzey otoklavlanmış grupta gözlemlenmiştir. Bu sonuç otoklav sonrası yüzeylerde tespit edilen kontaminasyonlar ve karbon iyonları ile ilişkilendirilmiştir. Hidrotermal sterilizasyon kullanılan başka bir çalışmada da önceki literatürlere paralel olarak yüzey ıslanabilirlik değerinin azaldığı gözlemlenmiştir [34]. Yüzey modifikasyonlarının yüzeye etkisini tespit etmek amacı ile yapılan çalışmalarda genel olarak ultrasonik yıkama yapılmış ancak otoklav uygulanmamıştır. Otoklav ve standartlara uygun olarak gerçekleştirilen imalat sonrası implant sterilizasyon adımlarının etkilerinin tespit edilmesi amacı ile gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmada



otoklav işlemleri yapılmamış numunelerin kontak açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5 ve Tablo 3'de gözlemleneceği üzere otoklavlanmış numune gruplarına göre en yüksek ıslanma açısındaki düşüş kumlanmış numune grubunda gözlemlenmiştir. Bu gruptaki kontak açısı  $70,71^\circ$  olarak tespit edilmiştir. En hidrofilik numune grubu ise otoklav uygulanmamış numunelerde olduğu gibi  $41,1^\circ$  ile kumlama ve anodizasyon uygulanmış grupta tespit edilmiştir. İşlenmemiş grubun kontak açısı ise  $85,6^\circ$  olarak ölçülmüştür. Otoklav işlemi ile işlenmemiş yüzey ve kumlanmış yüzey arasındaki fark  $39,67^\circ$  iken otoklav sonrası bu fark  $14,89^\circ$  olarak daha düşük bulunmuştur. Bu durum kumlanmış yüzeylerde daha derin olan çukurlar ve daha yüksek olan tepeler nemlerin yüzeyde kalması için ve kontaminasyon için daha çok alana sahip olması ile ilişkilendirilmiştir. Bu sebeple otoklav uygulanan yüzeylerin daha hidrofobik karakterde olduğu düşünülmektedir.

Bulgulara tespit edilen bir diğer sonuç ise anodizasyona tabii tutulmuş yüzeylerin daha hidrofilik karakter göstermiş olması. Otoklav uygulanmamış yüzeylerde kumlama ve anodizasyon ile birlikte kontak açısının  $41,1^\circ$ 'ye düştüğü tespit edilmiştir. Wenzel diyagramında vurgulandığı gibi aslında kontak açısı yüzey pürüzlülüğünün artması ile birlikte artmaktadır. Topografyadaki çukurlar ve diğer yapılar su damlasının yüzeyde abosorbe edilip daha çok dağılmasına sebep olabilmektedir. Anodizasyon işlemi ile birlikte yüzey pürüzlülüğü azaltılmakta, proses ile oluşan mikron ve mikron altı boyuttaki porlu yapılar taramalı elektron mikroskop görüntülerinde gözlemlenmektedir (Şekil 3(c)). Otoklav işleminin bu tip bir topografyaya etkisine baktığımızda ise otoklav uygulanmamış grupta  $17,57^\circ$  bir kontak açısında düşüş görüyoruz. Kumlanmış yüzeyde benzer bir sonuç gözlemlenmiştir, ancak daha düşük bir azalış söz konusudur. Bu durum anodizasyon prosesi sebebi ile azalan yüzey pürüzlülüğü ile ilişkilendirilmiştir. Kontrol grubunda elde edilen sonuca göre otoklav işleminin ıslanma kabiliyetindeki üzerindeki etkisi pürüzlü olan kumlanmış yüzeylerde daha fazla olmuştur. Mikron seviyesindeki porların kontaminasyon ve nem tutumu üzerindeki etkisi yüzey pürüzlülüğünden daha az bulunmuştur.

## IV. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında kumlama, anodizasyon işlemi ve otoklavın Ti G5 ELI'den elde edilmiş disk numunelerin kontak açısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda yüzey modifikasyonlarının topografyaya etkileri karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada kumlama işlemi ile en yüksek Ra ve Rz değerleri kumlanmış grupta elde edilirken kontak profilometre ile tekrar edilen ölçümler arasında en yüksek standart sapma kumlanmış numunelerde gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi  $>300 \mu\text{m}$ 'den küçük, farklı boyutlara sahip aşındırıcı tanelerin yüzeylerde oluşturduğu tepe çukurlar arasındaki farklılıklardır olarak tespit edilmiştir. En yüksek hidrofobik özelliğe sahip yüzey otoklav sonrası  $119,67^\circ$  ile kumlanmış grupta elde edilirken en yüksek hidrofilik özelliğe sahip yüzey otoklav işleminin uygulanmadığı Kumlama ve 350 V Anodizasyon uygulanan numune grubunda  $41,1^\circ$  ile gözlemlenmiştir. Günümüzde birçok biyomedikal firma farklı teknolojiler ile yüzey kontak açısını geliştirmeyi amaçlamaktadır. Gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada kapsamında sterilizasyon adımlarının kontak açısını yüzey topografyalarına bağlı olarak farklı oranlarda etkilediği gözlemlenmiştir. Otoklav işleminin etkisinin en yüksek kumlanmış numune grubunda olduğu gözlemlenmiştir. Yapılacak ileri bir çalışma ile bu sonuçlara ilave olarak XPS gibi kimyasal analiz teknikleri kullanarak farklı sterilizasyon teknikleri ve depolama sürelerine bağlı olarak yüzey kimyasında meydana gelen değişiklikler incelenmesi faydalı olacaktır.

**TEŞEKKÜR:** Gerçekleştirilen deneysel çalışma Avrupa İmplant San. ve Dış. Tic. Ltd. Şti. firması tarafından desteklenmiştir.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen and R. H. Ras, "Surface-wetting characterization using contact-angle measurements," *Nature Protocols*, vol. 13, no. 7, pp. 1521-1538, 2018.
- [2] R. Sanchis, O. Fenollar, D. García, L. Sánchez and R. Balart, "Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 28, no. 8, pp. 445-451, 2008.
- [3] C. Luigi, M. Giovanni and P. Wilma, "Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 121, no. 2-3, pp. 373-382, 2002.
- [4] M. S. Reddy, K. Kurose, T. Okuda, W. Nishijima and M. Okada, "Separation of polyvinyl chloride (PVC) from automobile shredder residue (ASR) by froth flotation with ozonation," *Journal of Hazardous Material*, vol. 147, no. 3, pp. 1051-1055, 2007.
- [5] O. Andrukhov, R. Huber, B. Shi, S. Berner, X. Rausch-Fan, A. Moritz, N. D. Spencer and A. Schedle, "Proliferation, behavior, and differentiation of osteoblasts on surfaces of different microroughness," *Dental Materials*, vol. 32, no. 11, pp. 1374-1384, 2016.
- [6] A. Citeau, J. Guicheux, C. Vinatier, P. Layrolle, T. P. Nguyen, P. Pilet and G. Daculsi, "In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting," *Biomaterials*, vol. 26, no. 2, pp. 157-165, 2005.
- [7] A. Zareidoost, M. Yousefpour, B. Ghaseme and A. Amanzadeh, "The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium," *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, vol. 23, no. 6, pp. 1479-1488, 2012.
- [8] A. Canabarro, C. G. Paiva, H.T. Ferreira, B. Tholt-de-Vasconcellos, G. De-Deus, R. Prioli, A. B. Linhares, G. G. Alves and J. M. Granjeiro, "Short-term response of human osteoblast-like cells on titanium surfaces with micro-and nano-sized features," *Scanning*, vol. 34, no. 6, pp. 378-386, 2012.
- [9] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, K. Cho, T. Kasuga, T. Hattori, T. Goto and T. Hanawa, "A review of surface modification of a novel low modulus  $\beta$ -type titanium alloy for biomedical applications," *International Journal of Surface Science and Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 138-152, 2014.
- [10] S. Chen, Y. Guo, R. Liu, S. Wu, J. Fang B. Huang, Z. Li and Z. Chen, "Tuning surface properties of bone biomaterials to manipulate osteoblastic cell adhesion and the signaling path ways for the enhancement of early osseointegration," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 164, pp. 58-69, 2018.
- [11] C. Murphy and F. J. O'Brien, "Understanding the effect of mean pore size on cell activity in collagen-glycosaminoglycan scaffolds," *Cell Adhesion & Migration*, vol. 101, no. 12, pp. 5811-5826, 2018.
- [12] M. L. Schwarz, M. Kowarsch, S. Rose, K. Becker, T. Lenz and L. Jani, "Effect of surface roughness, porosity, and a resorbable calcium phosphate coating on osseointegration of titanium in a minipig model," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 89, no. 3, pp. 667-678, 2009.
- [13] L. L. Guehennec, L. Goyenvalle, E. Lopez-Heredia, M. A. Weiss, P. Amouriq and Y. Layrolle, "Histomorphometric analysis of the osseointegration of four different implant surfaces in the femoral epiphyses of rabbits," *Clinical Oral Implants Research*, vol. 19, no. 11, pp. 1103-1010, 2008.

- [14] K. Bobzin, T. Brögelmann, K. Stahl, J-P. Stemplinger, J. Mayer and M. Hinterstoiber, "Influence of wetting and thermophysical properties of diamond-like carbon coatings on the frictional behavior in automobile gearboxes under elasto-hydrodynamic lubrication," *Surface and Coatings Technology*, vol. 248, pp. 290-301, 2015.
- [15] S. M. Hosseinalipour, A. Ershad-langroudi, A. Nemati Hayati and A. M. Nabizade-Haghighi "Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications," *Progress in Organic Coating*, vol. 67, no. 4, pp. 371-374, 2010.
- [16] G. M. Bruinsma, H. Mei and H. J. Busscher, "Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses," *Biomaterials*, vol. 22, no. 24, pp. 3217-3224, 2001.
- [17] A. Braem, L. Mellaert, T. Matheys, D. Hofmans, E. Waelheyns, G. Liesbet, J. A. Jozef and J. Vleugels, "Staphylococcal biofilm growth on smooth and porous titanium coatings for biomedical applications," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 102, no. 1, pp. 215-224, 2014.
- [18] A. Günay Bulutsuz, Ö. Berrak, H. A. Yeprem, E. D. Arisan and M. E. Yurci, "Biological responses of ultrafine grained pure titanium and their sand blasted surfaces," *Materials Science & Engineering C-Materials For Biological Applications*, vol. 91, no. 1, pp. 382-388, 2018.
- [19] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.
- [20] P. H. Saksono, D. Perić "On finite element modelling of surface tension variational formulation and applications – Part I: Quasistatic problems," *Computational Mechanics*, vol. 38, no. 3, pp. 265–281, 2006.
- [21] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, "Contact angle measurement and contact angle interpretation," *Advances in Colloid and Interface Science Volume*, vol. 81, no. 3-7, pp. 167-249, 1999.
- [22] A. W. Neumann, R. J. Good, C. J. Hope, M. Sejpal "An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 49, no. 2, pp. 291-304, 1974.
- [23] L. Hallmann, P. Ulmer, E. Reusser and C. H. F. Hämmerle, "Effect of blasting pressure, abrasive particle size and grade on phase transformation and morphological change of dental zirconia surface," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 19–20, 25, pp. 4293-4302, 2012.
- [24] A. Günay Bulutsuz, C. U. Mercan, G. Karapinar, A. B. Katiboglu and M. Lewandowska, "Influence of surface modification methods on the topography of dental implants by using metrological observation techniques," *Acta Physica Polonica A*, vol. 129, pp. 625-627, 2016.
- [25] S.J. Ferguson, N. Broggini, M. Wieland, M. Wild, F. Rupp, J. Geis-Gerstorfer, D. L. Cochran and D. Buser, "Biomechanical evaluation of the interfacial strength of a chemically modified sandblasted and acid-etched titanium surface," *Journal of Biomedical Material Research A*, vol. 78, no. 2, pp. 291-297, 2006.
- [26] G. Strnada, N. Chirila, C. Petrovan and O. Russu, "Contact angle measurement on medical implant titanium based biomaterials," *Procedia Technology*, vol. 22, pp. 946-953, 2016.
- [27] J. Vlacic-Zischke, S. M. Hamlet, T. Friis, M. S. Tonetti and S. Ivanovski, "The influence of surface microroughness and hydrophilicity of titanium on the up-regulation of TGFβ/BMP signalling in osteoblasts," *Biomaterials*, vol. 32, no. 3, pp. 665-671, 2011.

- [28] K. Kerstin, B. Bharat, C. J. Yong and B. Wilhelm, "Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for super hydrophobicity and low adhesion," *Soft Matter*, vol. 5, pp. 1386–1393, 2009.
- [29] A. Zhuang, L. Yang, R. Liao, C Guo, Z. Zuo and Y. Yuan, "A simple method to make mechanically robust, adhesive and superhydrophobic surface based on epoxy resin," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 12, no. 3, pp. 609-615, 2015.
- [30] S. Beckfordand, M. Zou, "Micro/Nano engineering on stainless steel substrates to produce super hydrophobic surfaces," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 5, pp. 1520-1524, 2011.
- [31] G. Rotella, M. Alfano, T. Schiefer and I. Jansen, "Evaluation of mechanical and laser surface pretreatments on the strength of adhesive bonded steel joints for the automotive industry," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 30, no. 7, pp. 747-758, 2016.
- [32] P. J. Vezeau, G. F. Koorbusch, R. A. Draughn and J. C. Keller, "Effects of multiple sterilization on surface characteristics and in vitro biologic responses to titanium," *Journal of Oral Maxillofacial Surgery*, vol. 54, no. 6, pp. 738-74, 1996.
- [33] M. Pegueroles, F. J. Gil, J. A. Planell and C. Aparicio, "The influence of blasting and sterilization on static and time-related wettability and surface-energy properties of titanium surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 15, pp. 3470-3479, 2008.
- [34] X. Shi, L. Xu, Q. Wang and L. Xu, "Hydrothermal sterilization improves initial osteoblast responses on sandpaper-polished titanium," *Materials*, vol. 10, no. 812, pp. 1-11, 2017.