



**PLAZMA POLİMERİZASYON, PLAZMA
OKSİTLEME/NİTRÜRLEME VE DUBLEKS YÜZEY
İŞLEMLERİNİN Tİ6AL4V ALAŞIMININ YAPISAL VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Melike YILDIZ

Yüksek Lisans Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

2019

Her hakkı saklıdır.

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PLAZMA POLİMERİZASYON, PLAZMA
OKSİTLEME/NİTRÜRLEME VE DUBLEKS YÜZEY
İŞLEMLERİNİN Ti6AL4V ALAŞIMININ YAPISAL VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Melike YILDIZ

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ ONAY FORMU



PLAZMA POLİMERİZASYON, PLAZMA OKSİTLEME/NİTRÜRLEME VE DUBLEKS YÜZEY
İŞLEMLERİNİN Ti6AL4V ALAŞIMININ YAPISAL VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Melike YILDIZ tarafından hazırlanan bu çalışma, 28/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Kosntrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (3.3.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ali Fatih YETİM

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Halim KOVACI

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **30.05/2019** tarih ve **23/.../...51** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLAZMA POLİMERİZASYON, PLAZMA OKSİTLEME/NİTRÜRLEME VE DUBLEKS YÜZEY İŞLEMLERİNİN Ti6Al4V ALAŞIMININ YAPISAL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Melike YILDIZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İnsan vücudunda kullanılacak implant malzemelerinin sağlıklı ve etkin bir biçimde kullanımını sağlamak amacıyla fonksiyonelliğın dışında bazı özelliklerin o malzeme tarafından karşılanması gerekir. Bunlar biyouyumluluk, yüksek aşınma-korozyon direnci, yeterli mekanik özellikler ve osseointegrasyondur.

Bu çalışmada Ti6Al4V (Grade 5) malzemesinin *in vitro* ortamda korozyon direncinin artırılması üzerinde durulmuştur. Ti6Al4V alaşımı yüksek korozyon direncine sahip olmasına rağmen implant malzemesi olarak kullanıldığı durumda zararlı metal iyonları salabilir. Bu zararlı iyonlar vücutta irritasyon, iltihaplanma, zehirlenme gibi etkiler yaratabilmektedir. Dolayısıyla bu zararlı durumların giderilmesi ve implant ömrünün artırılması için implant yüzeyine işlemler yapılmıştır. Bu yüzey işlemleri plazma polimerizasyon ile organik ince film kaplama, plazma oksitleme/nitrürleme ve bu iki yüzey işleminin birlikte yapıldığı dubleks yüzey işlemidir. Farklı yüzey işlemi uygulanmış malzemelerin yapısal, moleküler ve elektrokimyasal özellikleri XRD, SEM, AFM, FTIR, mikrosertlik ölçüm yöntemi, temas açısı ölçüm yöntemi ve potansiyotat ile ölçülmüştür. Çalışmada, uygulanan her bir yüzey işlemi sonrasında yüzeyde oluşan yapıların malzemenin korozyon özelliklerini etkilediği görülmüştür. Uygulanan yüzey işlemlerinin malzemenin korozyon özelliklerinin iyileştirilebilmesi için en uygun işlem parametresinin seçilmesi gerektiği kanaatine varılmıştır

2019, 77 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, plazma polimerizasyon, plazma nitrürleme, plazma oksitleme, dubleks yüzey işlemi

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PLASMA POLYMERIZATION, PLASMA OXIDATION/ NITRIDING AND DUBLEX SURFACE TREATMENTS ON THE STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ti6Al4V ALLOY

Melike YILDIZ

Ataturk University
Graduate School of Natural And Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering
Construction and Manufacturing Department

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

In order to ensure the healthy and effective use of the implant materials to be used in the human body, some properties other than functionality should be met by that material. These are biocompatibility, high wear-corrosion resistance, adequate mechanical properties and osseointegration.

The aim of this study was to increase the corrosion resistance of Ti6Al4V (Grade 5) material in vitro. Although the Ti6Al4V alloy has a high corrosion resistance, it can release harmful metal ions when used as an implant material. These harmful ions can cause irritation, inflammation and poisoning in the body. Therefore, some coating processes have been performed on the implant surface in order to eliminate these harmful conditions and increase the implant life. These surface treatments are plasma polymerization, organic thin film coating, plasma oxidation / nitriding and duplex surface treatment with these two surface treatments. The structural, molecular and electrochemical properties of materials with different surface treatments were measured by XRD, SEM, AFM, FTIR microhardness measurement method, contact angle measurement method and potentiostat. In the study, it was observed that the structures formed on the surface after each surface treatment affected the corrosion properties of the material. It was concluded that the most suitable process parameter should be chosen in order to improve the corrosion properties of the applied surface treatments.

2019, 77 pages

Keywords: Ti6Al4V, plasma polymerization, plasma nitriding, plasma oxidation, duplex surface treatment

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında yardımını, anlayıőını, desteğini ve zamanını esirgemeyen değerli tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e gösterdiği ilgi, sabır ve anlayıőtan dolayı en içten saygılarımı ve teőekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıőmalarım sırasında değerli katkıları ve yardımları nedeniyle Sayın Dr. Öğr. Üyesi Halim KOVACI' ya, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Özkan BAYRAM' a ve Sayın Arő. Gör. Yusuf Burak BOZKURT'a ve tezin hazırlanması sırasında emeiği geçen tüm arkadaőlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Çalıőmalarımda sürekli desteklerini hissettiğim anneme, babama ve abime sevgilerimi sunarım.

Melike YILDIZ

Mayıs, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. Biyomalzemeler.....	7
2.2. Biyomalzemelerin Özellikleri	8
2.2.1. Biyouyumluluk.....	8
2.2.2. Mekanik özellikler.....	9
2.2.3. Osseointegrasyon.....	10
2.2.4. Yüksek korozyon direnci.....	11
2.2.5. Aşınma direnci	12
2.3. Metalik Biyomalzemeler	12
2.3.1. Biyomalzeme olarak saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı	13
2.3.2. Biyomedikal titanyum alaşımlarının korozyon davranışı	17
2.3.2. Biyomedikal uygulamalar için titanyum ve alaşımlarının yüzey modifikasyonu.....	18
2.3.3. İmplant malzemeleri ve ıslanabilirlik.....	19
2.4. Polimer	21
2.5. İletken Polimerler	22
2.6. İnce Film Üretim Yöntemleri	23
2.7. Plazma Polimerizasyon Tekniği.....	25
2.7.1. Plazma	25
2.7.2. Plazma polimerizasyon yöntemi	26
2.8. Plazma İşlemine Etki Eden Parametreler	28
2.8.1. Cihaz parametreleri	28

2.8.2. İşlem parametreleri.....	29
2.9. Plazma Polimerizasyon Tekniğinin Üstünlükleri.....	30
2.10. Yüzey Sertleştirme İşlemleri.....	31
2.11. Termokimyasal Yüzey İşlemleri.....	32
2.11.1. Plazma nitrürleme işlemi.....	32
2.11.2. Plazma oksidasyon işlemi.....	33
2.11.3. Plazma nitrürleme ve plazma oksidasyon işleminin mekanizması.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
3.1. Materyal.....	36
3.1.1. Ti6Al4V alaşımı.....	36
3.1.2. Anilin.....	36
3.1.3. PANI filminin biyouyumluluğu.....	37
3.2. Plazma Nitrürleme ve Plazma Oksidasyon İşlemleri.....	38
3.3. Plazma Polimerizasyon İşlemi.....	39
3.4. Karakterizasyon.....	41
3.4.1. XRD analizi.....	41
3.4.2. SEM analizi.....	41
3.5. PANI Filmlerin Yüzey ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	42
3.5.1. AFM analizi.....	42
3.5.2. FT-IR Analizi.....	43
3.6. Sertlik Analizi.....	44
3.7. Temas Açısı Ölçümleri.....	44
3.8. Korozyon Deneyleri.....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	48
4.1. Plazma Nitrürlenmiş ve Plazma Oksitlenmiş Filmlerin Yapısal Analizleri.....	48
4.1.1. XRD analizleri.....	48
4.1.2. SEM incelemeleri.....	50
4.1.3. Mikrosertlik analizleri.....	51
4.2. PANI İnce Filmlerin Analizleri.....	53
4.2.1. FT-IR analizleri.....	53
4.2.2. AFM analizleri.....	56
4.3. Temas açısı ölçümleri.....	57

4.4. Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	60
4.4.1. Korozyon analizleri	60
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	70
5.1. Yapısal Analiz Sonuçları.....	70
5.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları.....	71
5.3. PANI Filminin Analiz Sonuçları	71
5.4. Genel Değerlendirme ve Öneriler	72
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	78



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

E_{corr}	Korozyon potansiyeli
I_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
μm	mikrometre
W	Watt
HV	Vickers sertlik birimi

Kısaltmalar

AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CE	Karşı elektrot
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
HMK	Hacim merkezli kübik
HSP	Hegzagonal sıkı paket
KD	Korozyon direnci
MW	Mikro dalga
OCP	Açık devre potansiyeli
PANI	Polianilin
PEVCD	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
R_a	Ortalama yüzey pürüzlülük değeri
RE	Referans elektrot
RF	Radyo frekansı
R_{max}	Maksimum pik yüksekliği
SBF	Yapay vücut sıvısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
WCA	Su temas açısı

WE	Çalışma elektrotu
XRD	X-Işını difraktometre



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yapay Kalça Protezinin Şematik Gösterimi	7
Şekil 2.2. Biyomalzemelerin biyolojik etkileri	9
Şekil 2.3. Osseointegrasyonun şematik çizimi	11
Şekil 2.4. İmplantın aşınması	12
Şekil 2.5. Ti6Al4V alaşımının faz diyagramı.	15
Şekil 2.6. Bir titanyum implant ve biyo-sıvı arasındaki arayüzey	17
Şekil 2.7. Tek damla üzerinden belirlenen parametreler	20
Şekil 2.8. Hidrofobik yüzey.	20
Şekil 2.9. Hidrofilik yüzey	20
Şekil 2.10. İnce film üretim teknikleri	24
Şekil 2.11. Plazma oluşumunun aşamaları	25
Şekil 2.12. Maddenin dört hali. Katı haldeki bir maddeye sürekli enerji aktarılırsa maddenin diğer halleri elde edilir	26
Şekil 2.13. Tiyofen monomerinin plazma polimerizasyon tekniği ile parçalanması ve bir yüzey üzerinde birikmesi	28
Şekil 2.14. Yüzey modifikasyon işlemlerinin sınıflandırılması	32
Şekil 2.15. Plazma nitrüleme ve plazma oksidasyon işleminin mekanizması	34
Şekil 3.1. Anilinin yapı formülü	37
Şekil 3.2. Plazma Nitrüleme/Oksitleme Ünitesinin Şematik Gösterimi.....	38
Şekil 3.3. RF plazma polimerizasyonu sisteminin şematik gösterimi	40
Şekil 3.4. Plazma polimerizasyon tekniği ile kaplanmış altlık	40
Şekil 3.5. X-Işını kırınım cihazı.....	41
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu.....	42
Şekil 3.7. Atomik kuvvet mikroskobu	43
Şekil 3.8. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi	44
Şekil 3.9. Temas açısı ölçüm cihazı.....	45
Şekil 3.10. Korozyon test düzeneği	46
Şekil 4.1.a. Plazma nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD spektrumu	49
Şekil 4.1.b. Plazma oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD spektrum	49

Şekil 4.2.a. Plazma nitrülenmiş numunelerin SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.2.b. Plazma oksitlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.3. İşlemsiz, plazma nitrülenmiş ve plazma oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının mikro sertlik grafiği.....	53
Şekil 4.4. Anilin monomerinin FTIR spektrumu	55
Şekil 4.5. Polimerin FTIR spekturumu	56
Şekil 4.6. PANI ince filmin AFM görüntüsü.....	57
Şekil 4.7.a. (a) işlemsiz Ti6Al4V (b) plazma nitrülenmiş (c) plazma oksitlenmiş (d) plazma nitrür/PANI (dubleks) (e) plazma oksit/PANI (dubleks) yüzeylerin temas açısı ölçümleri.....	58
Şekil 4.7.b. (a) işlemsiz Ti6Al4V (b) 25 W (c) 50 W (d) 75 W (e) 100 W RF ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı ölçümleri.....	59
Şekil 4.8. İşlemsiz ve farklı RF güçlerinde plazma polimerizasyon tekniği ile polianilin ince film kaplanan Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	62
Şekil 4.9. İşlemsiz, plazma ortamında oksitlenmiş, plazma ortamında nitrülenmiş ve dubleks yüzey işlemine maruz bırakılmış Ti6Al4V alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri	63
Şekil 4.10. (a) İşlemsiz Ti6Al4V (b) polimer kaplı Ti6Al4V (c) plazma nitrülenmiş (TiN) (d) plazma oksitlenmiş (TiO ₂) (e) nitrür ve polimer kaplı Ti6Al4V (f) oksit ve polimer kaplı Ti6Al4V numunelerin yüzeylerinin SEM görüntüleri	64
Şekil 4.11. Z-Frekans grafikleri (işlemsiz, 25 W, 50 W, 75 W, 100 W)	65
Şekil 4.12. Z-Frekans grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür, Ti-oksit).....	65
Şekil 4.13. Z-Frekans grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür (dubleks), Ti-oksit (dubleks))	66
Şekil 4.14. Faz açısı-Frekans grafikleri (işlemsiz, 25 W, 50 W, 75 W, 100 W).....	67
Şekil 4.15. Faz açısı-Frekans grafikleri (Ti-nitrür, Ti-oksit)	67
Şekil 4.16. Faz açısı-Frekans grafikleri (Ti-nitrür (dubleks), Ti-oksit (dubleks)).....	68
Şekil 4.17. Nyquist grafikleri (işlemsiz, 25 W, 50 W, 75 W, 100 W)	68
Şekil 4.18. Nyquist grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür, Ti-oksit)	69
Şekil 4.19. Nyquist grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür (dubleks), Ti-oksit (dubleks))	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri	10
Çizelge 2.2. Metalik malzemelere ait yoğunluk değerleri	13
Çizelge 2.3. Ti ve alaşımlarının kimyasal kompozisyonu	14
Çizelge 2.4. Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonu	15
Çizelge 2.5. Ti ve Ti alaşımlarının mekanik özellikleri (ASTM F136).....	16
Çizelge 3.1. Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonu (% ağırlık)	36
Çizelge 4.1. İşlemsiz <i>Ti6Al4V</i> , plazma nitrülenmiş, plazma oksitlenmiş numunelerin ince film kalınlıkları.....	51
Çizelge 4.2. İşlemsiz <i>Ti6Al4V</i> , plazma nitrülenmiş, plazma oksitlenmiş ve dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin yüzey sertlikleri	53
Çizelge 4.3. FTIR spektrumunun band (cm ⁻¹) ataması	55
Çizelge 4.4. İşlemsiz ve yüzey işlemi uygulanan numunelerin deney sonuçları genel tablosu.....	60
Çizelge 4.5. Korozyon test sonuçları	61

1. GİRİŞ

Günümüzde büyük gelişmelerin olduğu bir bilim dalı da “Biyomalzeme Bilimi” dir. Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmakla birlikte biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir. Biyomalzemeler, sürekli ya da belli bir süre içinde vücut sıvıları ile temas halindedir. Vücut bu malzemelere farklı tepkiler vermektedir. Metal ve alaşımları biyomalzeme alanında geniş yer tutmaktadır. Üstün mekanik özellikleri, kristal yapıları ve vücuda uyum göstermeleri açısından ortopedik uygulamalar ve diğer cerrahi uygulamalarda kullanılmaktadır. İnsan vücudundaki çeşitli iyonlar, metalik malzemeler için korozif bir ortam oluşturmaktadır. Uygun seçilmeyen bir biyomalzeme vücutta korozyon sonucu çözünüp doku içerisine girerek zarar verebilmektedir.

Biyomalzemelerin tarihçesi çok eskilere dayanmaktadır. 1880’de fildişi protezler vücutta implant malzemesi olarak kullanılmıştır (Güven ve Delikanlı 2006). Uzun kemik kırıklarının sabitlenmesine yardımcı olmak için 1900’lü yılların başında kemik plakaları yerleştirildi. Bu plakaların çoğu karmaşık olmayan mekanik tasarımları, çok ince olmaları ve yoğun gerilim taşıyan köşeleri sebebiyle kırıldılar. Ayrıca iyi mekanik özelliklerinden dolayı seçilen vanadyum vücutta hızlı bir şekilde korozyona uğramıştır. Bu gelişmeyi daha iyi tasarımlar ve malzemeler takip etti. Paslanmaz çeliklerin ve kobalt krom alaşımlarının 1930’larda kullanılmasının ardından, kırık fiksasyonunda daha başarı çok sağlandı ve eklem değiştirme ameliyatları yapıldı (Park and Bronzino 2000).

1950’lerde kan damarlarının değişimi, 1960’larda kalça protezleri, 1970’lerde ise sentetik ameliyat ipliği olmak üzere birçok biyomalzeme kullanılmaya başlandı (Gür ve Taşkın 2004).

1972’de zirkonya ve alumina isimli seramik yapılar herhangi bir olumsuzluk yaratmadan kullanılmaya başlanmış fakat inert yapıda olduklarından bu seramikler dokuya

bağlanamadıkları için çok çabuk zayıflamışlardır. Yine bu yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (hydroxyapatite,biyocam) ile bu problem çözülmüştür.1960'lerden 1980'lerin başlarına dek biyomalzemelerin gelişiminin büyük kısmını oluşturan ilke, vücutta oluşan biyolojik etkiyi en aza indirmekti. 1980'lerin ortalarından itibaren biyoaktif materyaller çeşitli ortopedik ve dental uygulamalarda klinik kullanıma ulaşmıştır (Hench and Thompson 2010).

Son zamanlarda en fazla kullanım alanı bulan biyomalzemeler, metal ve alaşımları; paslanmaz çelikler, titanyum ve alaşımları, kobalt-krom alaşımları, tantal ve alaşımları, nikel-titanyum alaşımları, amalgam ve altındır. Platin, tantal ve zirkon gibi elementlerin mekanik dayanımlarının düşük olması sebebiyle implant olarak kullanım alanları sınırlıdır. Yük taşıyıcı olarak en yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler; paslanmaz çelikler, Co-Cr-Mo alaşımları ile titanyum ve alaşımlarıdır (Güven ve Delikanlı 2006).

İmplant imalatı için titanyum kullanma girişimleri ise 1930'ların sonuna dayanır. Titanyumun hafifliği, mekanik ve kimyasal özellikleri implant uygulaması için göze çarpan özellikleridir (Park and Bronzino 2000). Bu özelliklerinden dolayı protez ve implant malzemesi olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Bir titanyum alaşımı olan Ti6Al4V implant üretimi için yaygın olarak kullanılır.Ti6Al4V'nin avantajları üstün korozyon direnci, yüksek yorulma dayanımı ve düşük elastisite modülüdür (Sovak *et al.* 2000). Bu alaşım üstün mekanik özelliklerinden dolayı kalça ve diz implantlarında yaygın olarak kullanılır (Subaşı ve Karataş 2012).

Titanyum alaşımlarının biyolojik davranışlarına bakılacak olunursa, malzemelerin doku ile yaptığı tepkimeler malzemeden salınan iyonlara bağlı olacaktır. Böyle bir durumda tepkimeye giren alaşım elementlerinin zehirleyici özelliklerinin bulunmaması gerekmektedir. Bu sebeple toksik olduğu iddia edilen titanyum ve alaşımlarının toksik etkilerinin giderilmesi ve malzemenin biyoyumluluğunun giderilmesi amacıyla yüzey modifikasyonlarına tabi tutulmaktadır (Geetha *et al.* 2008).

Korozyon, metallerin içinde bulunduğu ortamla kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek oksit, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudu, başta su olmak üzere hidroksit, klorür, protein ve çözünmüş oksijen olmak üzere çeşitli iyonlar ve protein içeren korozyon açısından oldukça saldırgan bir ortamdır. Korozyon nedeniyle malzemeni özelliklerinin zayıflaması ve özelliklerini yitirmesinin yanı sıra, ortaya çıkan bozunma ürünlerini doku ve/veya hücre içerisine girerek zehirlenme, iltihaplanma ve kromozom bozuklukları gibi zararlı etkiler doğurabilir. Bu nedenle biyomalzemelerin *in vivo* ortamda kullanılmadan yapay vücut sıvısı gibi farklı sentetik çözeltiler içeren çözeltiler içerisinde *in vitro* olarak test edilmesi gerekmektedir (Gündoğan 2014).

Yüzey modifikasyon açısından titanyum ve alaşımları ile önceden yapılan çalışmalara bakıldığında plazma nitrürleme ve plazma oksidasyonu gibi termokimyasal yüzey işlemlerinin malzemenin biyoaktivite ve biyouyumluluk özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir. Plazma ile termokimyasal yüzey işlemlerinin bazı avantajları şunlardır; (Çelik vd 2002)

- Yüzey işlemi uygulanan malzemenin aşınma ve korozyon direnci çok yüksektir.
- Normal yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda işlem yapma olanağı sunmaktadır.
- İş parçasında çarpılma düşük seviyelerdedir.
- İşlem sonrasında oluşan içyapı kontrol edilebilir.
- İşlem süresi kısadır.
- İşlem maliyeti düşüktür.
- Plazma ile yapılan yüzey işlemleri çevre dostudur.

Ti6Al4V alaşımının plazma nitrürleme işlemine tabi tutulması sonucunda yüzeyde difüzyon tabakası ve bileşik tabaka oluşur. Titanyumun azota karşı kimyasal ilgisi çok yüksek derecede olduğu için, nitrürleme işlemi sonucu bileşik tabakadaki kübik kübik δ -TiN ve tetragonal ϵ -Ti₂N fazları oluşur. Difüzyon tabakası ise α -Ti yapısı içerisine azot atomlarının difüzyonu

neticesinde oluşur (Rossi *et al.* 2003). Nitrürleme işlemi sonucunda oluşan mikro yapı sıcaklık, zaman, gaz karışımı, basınç gibi birçok işlem parametresinden etkilenmektedir. Bu parametreler arasında işlem sıcaklığı en etkili parametre olarak değerlendirilmektedir (Mubarak *et al.* 2009).

Plazma ile nitrürleme işlemi, Ti6Al4V alaşımının korozyon özelliklerini önemli derecede iyileştirmektedir. Korozif ortamlarda işlemsiz Ti alaşımı ciddi şekilde korozyona uğramışken, nitrürlenmiş numuneler iyi bir korozyon direnci sergilemiştir. Nitrürlenmiş numuneler kendi içlerinde bir değerlendirmeye tabi tutulduğunda ise 900°C'de nitrülenen numunelerin 750°C'de nitrülenen numunelere göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir (Rossi *et al.* 2003).

Çalışmada yer alan termokimyasal yüzey işlemlerinden biri plazma oksidasyon işlemi, atmosferik havanın ortamdaki uzaklaştırılıp içeriye oksijen zengin gaz ya da gaz karışımı gönderilmesiyle gerçekleştirilmektedir (Aslan 2011). Plazma oksidasyon ile yüzeyde oluşturulan TiO_2 metal yüzeyine mükemmel bir kararlılık, ısı direnci ve anti-korozif özellik kazandırmaktadır.

Plazma tekniklerinden biri olan plazma polimerizasyon yönetimi RF, DC, MW deşarj gibi teknikler kullanılarak herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında istenilen herhangi bir malzeme üzerine ısısal zarar vermeden mikron kalınlığına kadar ince film oluşturulabilen bir yöntemdir. Bu yöntem ile polimerize edilen ince filmler genel olarak amorf yapıya sahip, çapraz bağlı, termal kararlılığa sahip, mekanik olarak dayanımlı ve inert bir yapıya sahiptir (Özenir 2016).

Plazma polimerizasyon tekniği 1870'lerden beri bilinmektedir. Fakat başlangıçta bu yöntemle üretilen polimerlerin istenmeyen yan ürünler olduğu düşünüldüğünden, 1950'lere kadar bu tekniğe gereken ilgi gösterilmemiştir. Bu yöntemle elde edilen polimer ince filmler, fiziksel özellikler bakımından geleneksel yöntemlerle elde edilenlerden daha üstündür (Feizi Khanghah 2014).

Plazma polimerizasyon tekniği ile kaplanmış yüzeylerin diğer yöntemlerle kaplanan yüzeylere göre birçok üstünlüğü vardır. Bu teknik ile organik ve anorganik malzemeler ile metal malzemelerin kaplanması mümkündür.

Plazma polimerizasyon tekniğinin üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir (Feizi Khanghah 2014):

- Plazma polimerizasyon tekniği ile kimyasal yapı fark etmeksizin, tüm organik bileşikler kullanılarak malzeme yüzeyinde değişiklik sağlanabilir.
- Geleneksel teknikler kullanılarak polimerleştirilemeyen monomerlerin (metan, doymuş hidrokarbonlar ve organometalikler) polimerleştirilmesi mümkündür.
- Diğer kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında çok daha ince ve kaliteli kaplamalar elde edildiği için plazma polimerizasyon tekniği ile kaplanmış yüzeyler birçok pratik uygulamada kullanım alanı bulabilmektedir.
- Diğer yöntemlerde ihtiyaç duyulan çözücü, başlatıcı ve stabilizatör gibi elemanlara bu teknikte ihtiyaç duyulmadığından çok saf ürünler elde edilebilmekte ve özellikler tıp uygulamalarında önemli bir yer almaktadır.
- Diğer yöntemlere kıyasla daha az işlem basamağı vardır.
- Plazma polimerizasyon tekniği diğer geleneksel yöntemlere kıyasla çok daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir.
- Düşük sıcaklık plazma polimerizasyon tekniğinin en önemli avantajlarından biri de alt taşın sadece en dışta bulunan tabakaların modifikasyonundan etkilenmesidir. Böylece modifiye edilen alt taşın yığın özellikleri değişmez.
- Bu teknik ıslak kimya ile mukayese edildiğinde, atık oluşturmadığından çevre dostu olarak nitelendirilebilir.

Bu çalışmada plazma polimerizasyon tekniği ile yüzeyde biriktirilecek olan *polianilin* sentez kolaylığı, ayarlanabilir iletkenlik, çevresel stabilite ve biyouyumluluk gibi çekici özellikleri sebebiyle popüler bir seçenek olarak ortaya çıkmıştır. *Polianilin* hem *in vivo* hem *in vitro* olarak biyouyumluluk sergilemiştir (Qazi *et al.* 2014).

Humpolicek *et al.* 2012’de yaptığı çalışmada IUPAC tarafından önerilen prosedüre göre hazırlanan *polianilin* numunelerinin dermal tahriş ve ISO standartlarına göre test edilen duyarlılık açısından mükemmel biyouyumluluk özelliklerine sahip polimerler olduğunu kanıtlamaktadır.

Çalışmanın amacı, Ti6Al4V alaşımı üzerine plazma polimerizasyon yöntemi ile *polianilin* ince film kaplama, plazma oksitleme/nitrürleme ve her iki yüzey işleminden oluşan dubleks yüzey işlemleri uygulanarak bu yüzey işlemlerinin malzemenin korozyon özelliklerine etkisini incelemektir. Ti6Al4V alaşımı üzerine, Plazma polimerizasyon, plazma oksitleme/nitrürleme ve dubleks yüzey işlemleri uygulanmıştır. Yüzey işlemlerinden sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için mikrosertlik ölçümleri, elektrokimyasal analiz için korozyon deneyi yapılmıştır. Yapısal özelliklerin tespiti için WCA, SEM, AFM, FTIR ve XRD analizi yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan, insanın yaşam kalitesini arttıran ve insan ömrünü uzatan doğal ya da yapay malzemelerdir. Biyomalzemeler insan vücudunda kalp kapağı, omuz, diz, dirsek, kalça, kulak, diş gibi farklı bölgelerde kullanılabilir. Biyomalzeme alanı yaşlanan nüfusun taleplerini karşılamak için hızlı bir büyüme göstermektedir (Geetha *et al.* 2008).



Şekil 2.1. Yapay Kalça Protezinin Şematik Gösterimi (Geetha *et al.* 2008).

Bilimsel anlamda yeni bir kavram olmasına karşın, uygulamada biyomalzemelerin kullanımı, tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik protezlerinin kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir. Bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu protezlerin

kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir (Pasinli 2004).

Ortopedik implantlarda özellikle yük taşıma uygulamaları için kullanılan malzemelerin mükemmel biyouyumluluk, vücut ortamında üstün korozyon direnci, yüksek mukavemet, yüksek yorulma ve aşınma direnci, yüksek süneklik ve sitotoksosite özelliklerine sahip olmaları gerekmektedir. 316L paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımları ve titanyum bazlı alaşımlar biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre daha sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyon salınımı, kötü yüzey kalitesi, fazla takım aşınması gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle biyomalzeme alanındaki payları büyüktür (Geetha *et al.* 2008).

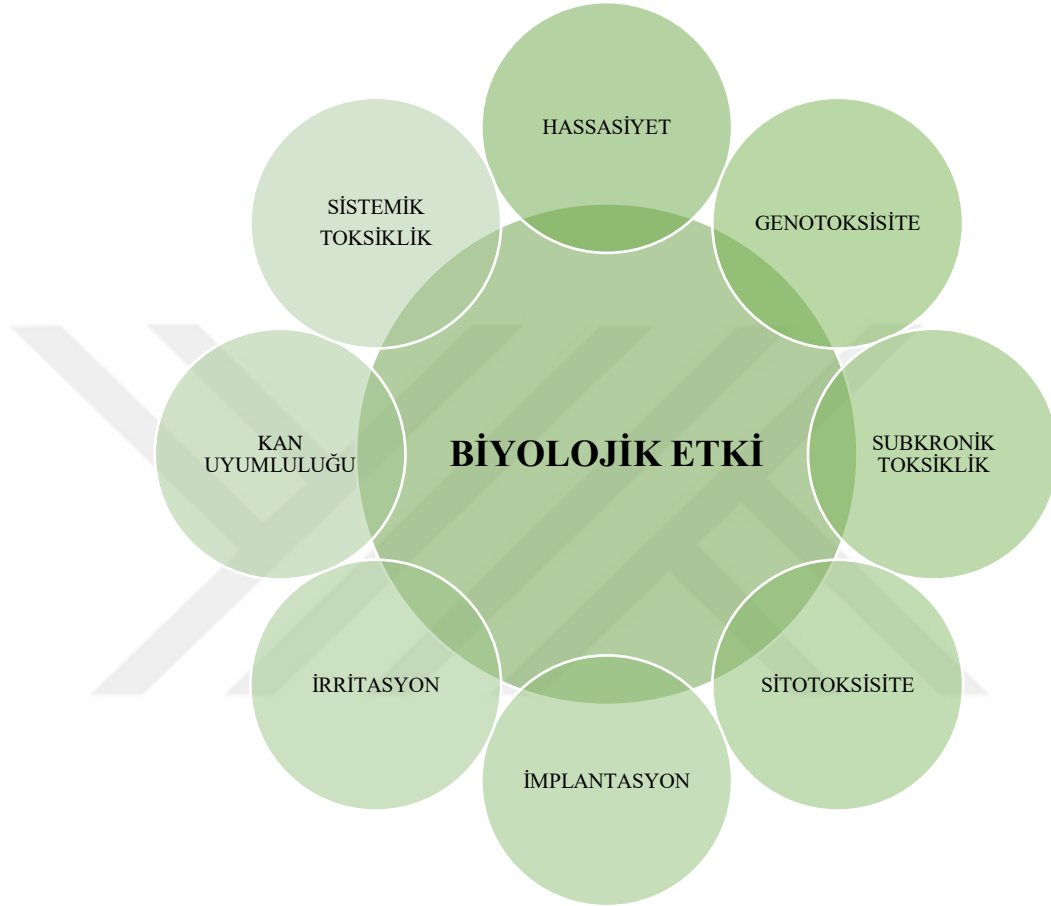
2.2. Biyomalzemelerin Özellikleri

Bir biyomalzemedan beklenen temel özellik vücuda yerleştirildiğinde vücutta irritasyon ve beklenmedik bir etki oluşturmamasıdır. Yani biyouyumlu bir malzeme olması beklenir. Yeni biyomalzemelerin geliştirilmesi disiplinler arası bir çabadır. Bu malzemelerden mekanik özellikler, osseointegrasyon, yüksek korozyon direnci ve mükemmel aşınma direnci beklenir (de Viteri and Fuentes 2013).

2.2.1. Biyouyumluluk

İmplant olarak kullanılan materyallerin yüksek derecede toksik olmaması ve insan vücudunda herhangi bir inflamatuvar veya alerjik reaksiyona neden olmaması beklenir. Biyomalzemelerin başarısı esas olarak insan vücudunun implanta reaksiyonuna bağlıdır. Bir malzemenin biyouyumluluğunu etkileyen iki ana faktör, malzeme tarafından uyarılan konak yanıtı ve vücut ortamında materyallerin bozulmamasıdır. İmplantlar insan dokularına ve sıvılarına maruz kaldığında, konak ve implant malzemesi arasında çeşitli reaksiyonlar meydana gelir (de Viteri and Fuentes 2013). Biyouyumluluk ile ilgili konular, kan pıhtılaşması, kan trombositlerinin implant yüzeyine yapışması ve yumuşak

dokularda implante edilen biyomalzemelerin fibröz doku kapsüllenmesini içeren trombozdur (Geetha *et al.* 2008).



Şekil 2.2. Biyomalzemelerin biyolojik etkileri

2.2.2. Mekanik özellikler

Mekanik özellikler, belirli bir uygulama için seçilecek malzeme tipine karar verir. Malzemenin türüne karar vermeye yardımcı en önemli mekanik özellikler; sertlik, çekme mukavemeti, young modülü ve uzamadır. Malzemenin tekrarlanan döngüsel yüklere olan tepkisi malzemenin yorulma dayanımı ile belirlenir ve bu özellik implantın uzun vadeli başarısını etkiler. İmplant yetersiz güç ve uyumsuzluktan dolayı çatlarsa buna mekanik biyoyumsuzluk denir. Bu sebepten dolayı kemiğin yerini almak için kullanılan materyal,

kemiğinkine benzer mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Kemiğin young modülü, kemik tipine bağlı olarak 4 ila 3 GPA arasında değişir (de Viteri and Fuentes 2013).

Çizelge 2.1. Bazı implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri (Ratner *et al.* 2004)

Malzeme	Akma mukavemeti (MN/m^2)	Çekme mukavemeti (MN/m^2)	Kopma anındaki uzaması	Vickers sertlik (Hv)	Elastisite modülü (GN/m^2)	Yorulma limiti (GN/m^2)
316L SS (tavlanmış)	280	650	45	190	211	0,28
Dövme Co-Cr alaşımı	1050	1540	9	450	541	0,49
Dökme Co-Cr alaşımı	490	690	8	300	241	0,30
Titanyum	470	710	30	-	121	0,30
Ti-6Al-4V	970	1000	12	-	121	-
İnsan kemiği	-	137,3	1,49	26,3	30	-

2.2.3. Osseointegrasyon

Bir implant yüzeyinin, bitişik kemik ve diğer dokularla mikro hareketlere bağlı olarak birleşmemesi, implant gevşemesi ile sonuçlanır. İmplant kemik ile iyi entegre değilse, kemik ile implant arasında fibröz bir doku oluşur. Bu nedenle, uygun bir yüzeye sahip malzemeler, implantın bitişik kemiğe iyi bir şekilde entegre olması için çok önemlidir (Şekil 2.3). Yüzey kimyası, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey topografyasının tümü iyi osseointegrasyon gelişiminde büyük rol oynar (Geetha *et al.*2008). Osseointegrasyon (kemik ve diğer doku ile birleşme kapasitesi) kemik uygulamalarında metalik alaşımların kullanımının bir başka önemli yönüdür. İlk implant stabilitesine ulaşılsa bile, kemiğin aşağıda sıralanan farklı nedenlerden veya durumlardan dolayı implanttan dolayı geri çekilebileceği veya izole edilebileceği bilinmektedir (de Viteri and Fuentes 2013).

1. İmplantın parça parça bozulması veya yıpranması veya implanttan kaynaklanan zehirli emisyonlar gibi yabancı bir cisimle reaksiyonu
2. Mekanik travma cerrahisi ile kemikte hasar veya lezyon

3. Akışkan basıncı veya implant bileşenlerine karşı hareket gibi anormal veya fizyolojik olmayan durumların ortaya çıkması
4. Kemik yoğunlaşmasını teşvik eden mekanik sinyallerin değiştirilmesi (de Viteri and Fuentes 2013).



Şekil 2.3. Osseointegrasyonun şematik çizimi (Özyazgan ve Çetinkaya 2013).

2.2.4. Yüksek korozyon direnci

Metalik biyomalzemeler insan vücudunda en çok kullanılan biyomalzeme türünü oluşturmaktadır. Metalik malzemelerde meydana gelen korozyon biyomalzemelerin bu konuda incelenmesini zorunlu kılmıştır. Biyomalzemelerin korozyonu ilk olarak metallerin ameliyatlarda kullanılması ile ele alınmaya başlanmış ve kemik kırıklarının tamiri, dental implantlar, vida ve plakaların kullanımı 20.yy öncesine dayanmaktadır (Köktaş 2015).

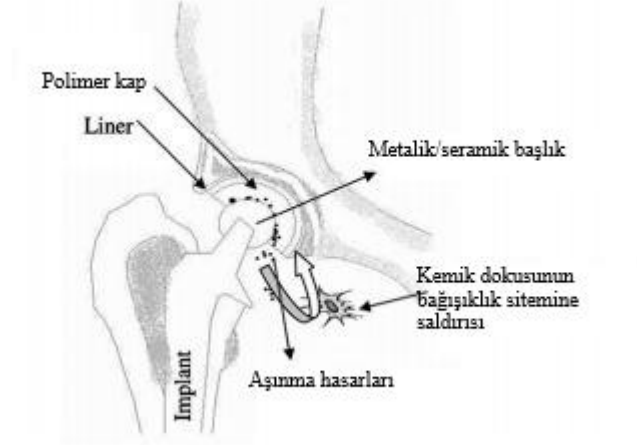
Tüm metalik implantlar bir dereceye kadar elektrokimyasal olarak korozyona uğrar. Bu, iki ana nedenden dolayı dezavantajlıdır: İlki, bozunma süreci yapısal bütünlüğü azaltır ve ikincisi bozunma ürünleri, konakçı ile olumsuz reaksiyona girebilir. Elektrokimyasal korozyon prosesi, hem bir yüzeyin hem de bir bileşenin lokalize alanlarını homojen olarak etkileyen genelleştirilmiş çözünmeyi içerir.

Bir alaşımın korozyon karakteristiği alaşımının yüzeyinde oluşturulan ince film ve mevcut olan alaşım elementlerinden büyük ölçüde etkilenir.

Metal implant korozyonu, korozyona ve korozyonun kinetiğini sağlayan fiziksel bariyerlere neden olan termodinamik tahrik kuvvetlerinin kapsamı ile kontrol edilir (de Vieteri and Fuentes 2013).

2.2.5. Aşınma direnci

Aşınma, mekanik etkileşim nedeniyle katı yüzeylerden sürtünme sonucu küçük malzemelerin kopmasıdır ve vücuda implante edilen bütün biyomalzemelerde görülen bir durumdur. Başarılı geçen ameliyatların ardından artan ve iyileşen hasta sayısı, aşınma direnci daha yüksek ve daha uzun ömürlü biyomalzeme üretimini zorunlu kılmıştır. Örneğin kalça protezinde hareket esnasında temas yüzeylerinde aşınma meydana gelmektedir. Bu durumun meydana gelmemesi için metal yüzeyinde biyoinert seramik kaplama ve karşı malzeme olarak da polietilen kap kullanılmaya başlanmıştır (Blunt *et al.* 2009). Kaplama oluşturmanın sonucu olarak yapışma özelliklerinin iyi olması beklenir.



Şekil 2.4. İmplantın aşınması (Blunt *et al.* 2009).

2.3. Metalik Biyomalzemeler

Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, yüksek yoğunlukları, dokulara göre çok sert yapıya sahip olmaları ve alerjik reaksiyonlara sebep olabilecek

metal iyon salınım gibi olumsuz özelliklerine rağmen kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar sayesinde üstün mekanik özellikler taşıyan ; Titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelikleri altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımları biyomalzeme olarak sıkça kullanılırlar. Bir yandan ortopedik uygulamalarda kullanılırken, diğer yandan diş implantında ya da kalp-damar cerrahisinde kullanılmaktadır (Pasinli 2010).

Çizelge 2.2. Metalik malzemelere ait yoğunluk değerleri (Pasinli 2010)

Malzeme	Yoğunluk(g/cm^3)
316L paslanmaz çelik	7.9
CoCrMo	8.3
Ti ve alaşımları	4.5
NiTi	6.7
CoNiCrMo	9.2

2.3.1. Biyomalzeme olarak saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı

Yapay implantlar, *in vivo* olarak implante edildiğinde biyolojik materyalin vücut sıvısı, proteinler ve çeşitli hücrelerle etkileşimi yoluyla biyolojik ortamda bir reaksiyon zincirini indükler. Bu etkileşimler iyileşme sürecinin hızını ve biyomateryal-vücut ara yüzünün uzun vadeli entegrasyonunu belirler. Hem yüzeydeki kimyasal bileşimin hem de yüzey topografyasının kemikle temas eden implantlarda önemli olduğu ifade edilmiştir. Doku uyumluluğu, implant başarısı için dikkat edilmesi gereken en önemli konudur (Geetha *et al.* 2008)

Titanyumun implant üretiminde girişimler 1930'ların sonlarında başladı. Titanyumun iyi tolere edildiği ve insan vücudu ortamında neredeyse inert bir materyal olduğu bulunmuştur (Geetha *et al.* 2008). Buna ek olarak titanyum yüzeyinde çok stabil bir pasif TiO_2 tabakası oluşturur. Pasif katman zarar görse bile yeniden oluşturulur. Titanyum alaşımları, paslanmaz çelik ve Cr-Co alaşımlarına kıyasla üstün biyoyumluluk göstermektedir. Yukarıda belirtilen esaslara rağmen bu alaşımın biyoyumluluk sorunu

geniş çapta tartışılmış ve daha ileri çalışmalar yapılmıştır. Vanadyum gibi elementlerin toksik olması sebebiyle uzun süreli kullanımlardaki çekinceler dile getirilmiştir. Bu endişeler Ta, Nb, Zr gibi toksik olmayan alaşım elementlerine yeni beta titanyum alaşımlarının getirilmesine yol açmıştır. Ti-Ta alaşımlarının aşınma direncinin de Ti6Al4V dan üstün olduğu belirtilmiştir. Metal implantın tane büyüklüğü osteoblast yapışmasını etkiler. Ultra ince taneli Cp-Ti (grade 2) ve Ti6Al4V (grade 5) alaşımı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, geleneksel malzemelere kıyasla daha fazla hücre yapılıması sergilediği gözlemlenmiştir. Hücre yapışmasındaki bu artış, tane sınırlarındaki yüzey enerjisindeki artışa bağlanmaktadır (Geetha *et.al* 2008)

Çizelge 2.3’de verildiği gibi cerrahi implant uygulamaları için dört kademeli saf Titanyum bulunmaktadır. Safsızlık oranları bunları birbirinden ayırır. Oksijen, azot ve demir dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Oksijen özellikle süneklilik ve mukavemet üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Bronzino and Park 2002).

Çizelge 2.3. Ti ve alaşımlarının kimyasal kompozisyonu (Bronzino and Park 2002)

Element	1.Derece	2.Derece	3.Derece	4.Derece	Ti4Al4V
Nitrojen	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05
Karbon	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08
Hidrojen	0.015	0.015	0.015	0.015	0.0125
Demir	0.20	0.30	0.30	0.50	0.25
Oksijen	0.18	0.25	0.35	0.40	0.13
Titanyum	Denge				

Bir titanyum alaşımı olan Ti6Al4V alaşımı yaygın olarak implant üretmek için kullanılır ve kimyasal gereksinimleri Çizelge 2.4’te verilmiştir.

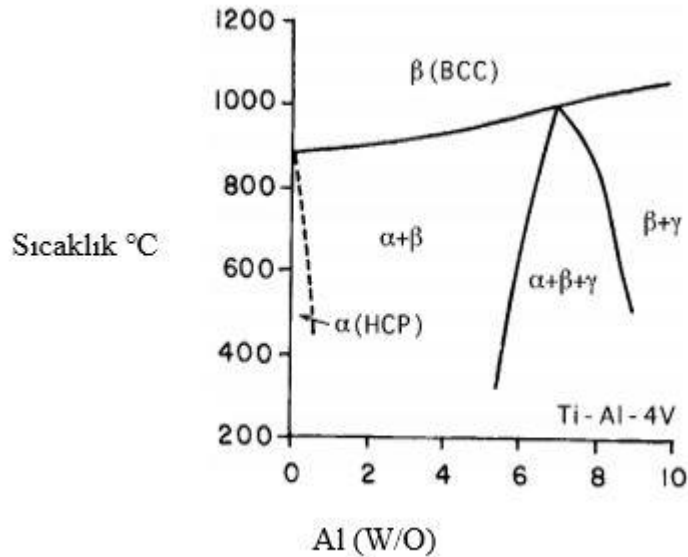
Çizelge 2.4. Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonu

Ti	N	Fe	Al	V	C
Kalan	0.007	0.06	6.11	4	0.01

*ASTM B348 (Grade 5)

Alaşımı ana elementleri alüminyum (%5.5-6.5) ve vanadyumdur (%3.5-4.5). Titanyum, 882°C'ye kadar hegzagonal sıkı paket yapı (hsp ve α -Ti) ve bu sıcaklığın üzerinde hacim merkezli kübik yapıya (hmk, β -Ti) sahip olan allotropik bir malzemedir (Şekil 2.5). Titanyum alaşımları güçlendirilebilir ve mekanik özellikleri kontrollü kompozisyon ve termomekanik işleme teknikleri ile çeşitlendirilebilir. Alaşım elementlerinin titanyuma eklenmesi, çok çeşitli özelliklere sahip olmasını sağlar:

- 1- Alüminyum α -fazını stabilize etme eğilimindedir, bu da α - β -fazından geçiş sıcaklığını artırır.
- 2- Vanadyum geçiş sıcaklığını α 'dan β 'ya düşürerek β fazını stabilize eder.



Şekil 2.5. Ti6Al4V alaşımının faz diyagramı (Smith and Hughes 1966).

α alaşımı kaynaklılırlığı destekleyen tek fazlı bir mikro yapıya sahiptir. Bu alaşım gruplarının yüksek alüminyum içeriğinin stabilize edici etkisi, yüksek sıcaklıkta (300~600°C) mükemmel mukavemet özellikleri ve oksidasyon direnci sağlar. Bu alaşımlar, tek fazlı olduklarından için çökelme sertleşmesinden dolayı aşırı derecede işlenemezler.

Kontrollü miktarlarda β -stabilizatörlerin eklenmesi, iki fazlı sistem ile sonuçlanan yüksek sıcaklıklı β -fazın dönüşüm sıcaklığının altında kalmasına neden olur. β stabilizatörünün yüksek derecede eklenmesi, ısıl işleme güçlendirilebilen esas olarak β olan bir mikro yapı ile sonuçlanır.

Ticari olarak saf titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Ti ve Ti alaşımlarının mekanik özellikleri (ASTM F136) (Bronzino and Park 2002).

Özellik	1.Derece	2.Derece	3.Derece	4.Derece	Ti6Al4V
Çekme Dayanımı(Mpa)	240	345	450	550	860
Akma Dayanımı(Mpa)	170	275	380	485	795
Uzama (%)	24	20	18	15	10
Kesit Alanı Daralması (%)	30	30	30	25	25

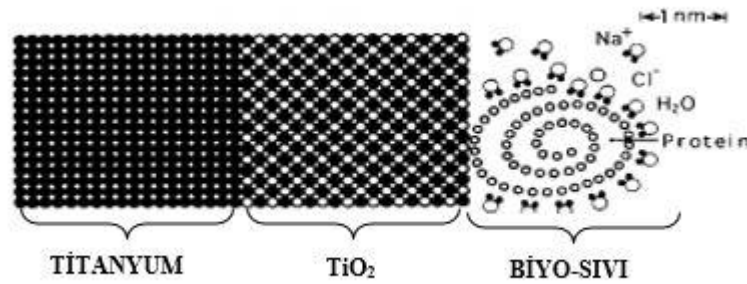
Titanyum implant yüzeyi, Şekil 2.6’da gösterildiği gibi ince bir oksit tabakası ve su moleküllerinin biyolojik sıvısı, çözülmüş iyonlar ve biyo moleküllerden oluşur. Yüzeyin mikro yapısı (mikrogeometri, pürüzlülük vb.) ve kimyasal bileşimleri aşağıdaki nedenlerden dolayı önemlidir:

- 1- Biyolojik birimlerin boyutlarına göre atomik, moleküler veya yüzeyin fiziksel yapısı biyomoleküller, hücreler vb. ile farklı temas alanlarına neden olabilir.

2- Yüzeyin kimyasal bileşimi biyomoleküllere farklı türlerde bağlar oluşturabilir ve bu da onların özelliklerini ve işlevlerini etkileyebilir.

Osseointegrasyon, canlı kemik dokusu ile yükleme altındaki implant yüzeyi arasında direkt yapısal ve işlevsel bağlantı olarak tanımlanmaktadır. Titanyum alaşımlarının yüzey pürüzlülüğü, implantın kemik yerleşimi ve kemik implant ara yüzey çekme kuvveti üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Genel olarak, pürüzsüz yüzeylere kıyasla pürüzlü yüzeylerde daha düşük hücre sayısı, hücresel verimin azalması ve artan matris üretimi gözlemlenir (Bronzino and Park 2002).



Şekil 2.6. Bir titanyum implant ve biyo-sıvı arasındaki arayüzey (Bronzino and Park 2002).

2.3.2. Biyomedikal titanyum alaşımlarının korozyon davranışı

Tüm metal ve alaşımları, vücut sıvısı ile temas ettiğinde vücut ortamı çok korozif olduğundan, klorür iyonları ve proteinlerin varlığı nedeniyle korozyona maruz kalır. Pek çok korozyon hasarı bulunmakla birlikte, ortamdaki oksijen ve asitli maddelerin bulunmasından dolayı çukurcuk korozyonu daha yaygın olarak görülür. Titanyum ve alaşımları karşılaşılan *in vivo* koşullarda çukurcuk korozyonuna karşı yüksek derecede dayanıklıdır. Tıbbi implantların çoğu basit yürüme hareketinde bile korozyon yorgunluğuna yol açabilecek düşük frekanslı yüklere maruz kalmaktadır. Çünkü basit yürüme hareketinde bile kalça implantı yaklaşık 1 Hz'lik tekrarlı bir yüklemeye maruz kalır. Titanyumun yorulma korozyon direnci pH değerinden neredeyse bağımsızken, paslanmaz çeliğin korozyon dayanımı pH 4'ün altına düşmektedir. Büyük levhaların

korozyon yorgunluğuna, küçük olandan daha iyi direnç gösterdiği ve Ti6Al4V 'un 316L paslanmaz çelikten daha iyi performans gösterdiği bulunmuştur. Modüler bağlantılarda meydana gelen aşınma korozyonu, tekrarlı yükleme ile indüklenen implant bileşenleri arasındaki nispeten küçük ölçekli hareketten kaynaklanmaktadır. Aşınma korozyonu, metalik ortopedik implant içeren tüm yüklerde çok yaygındır. Aşınma kemik gövdesi ara yüzünde, gövde-çimento ara yüzünde ve implant bileşenleri arasındaki modüler bağlantının ara yüzünde meydana gelir. Bir implantın aşınması, koruyucu oksit tabakasının oluşması ile önemli ölçüde azaltılır. Bir alaşımının korozyon özellikleri, alaşım yüzeyinde oluşturulan pasif film ve alaşım elementlerinin varlığından büyük ölçüde etkilenir. Filmdeki yapısal değişiklikler veya filmin iyonik veya elektriksel iletkenliğindeki değişiklik pasif filmin korozyona karşı direncini değiştirir (Geetha *et. al* 2008).

2.3.2. Biyomedikal uygulamalar için titanyum ve alaşımlarının yüzey modifikasyonu

Cerrahi implantların uzun süreli performansı çoğu zaman yüzey özellikleriyle sınırlıdır. Düşük aşınma direnci gibi titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özelliği, implantların kullanım ömrünün kısılmasına neden olur. Bu problem uygun yüzey kaplamaları ile büyük ölçüde aşılabılır. Yüzey mühendisliği, titanyumdan yapılan ortopedik cihazların performansını artırmada önemli rol oynar. Titanyum ve alaşımlarının tribolojik özelliklerini geliştirmek için iyon implantasyonu, plazma sprej kaplama, fiziksel buhar biriktirme, karbürüzyon gibi çeşitli termokimyasal yüzey işlemleri uygulanmıştır. TiN kaplamalı kalça ve diz implantlarının aşınma direncine ve iyi biyouyumluluğa sahip olduğu bulunmuştur. Thair ve arkadaşları (2004) azot iyonu ile implante edilmiş titanyum alaşımının korozyon direncinde üç kat artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Oksijen difüzyonu tekniğinin de aşınma direncini artıran bir teknik olduğu bulunmuştur (Geetha *et. al* 2008).

2.3.3. İmplant malzemeleri ve ıslanabilirlik

Islanabilirlik terimi bir sıvının katı bir yüzeye yayılma kolaylığını veya daha özel olarak sıvının katı yüzeye yapışmasını belirtir. İmplant çevresindeki biyolojik yanıt, sadece yüzey pürüzlülüğü ve yüzey dokusundan etkilenmekle kalmayıp yüzey ıslanabilirliğinden de etkilenir. İmplant uygulamasına bağlı olarak, yüzey ıslanabilirliği ihtiyacı da değişir.

Islanabilirlik ile yakından ilişkili olan yüzey enerjisi, çoğu zaman biyolojik etkileşimle kuvvetli bir korelasyon gösteren bir kavramdır. Bu nedenle implant ıslanabilirliği, protein adsorpsiyonu ve hücre yapışması için belirleyici rol oynayabilir.

Bir biyomalzemenin *in vitro* ortamdaki ıslanabilirliği sıvı-katı ara yüzeyindeki temas açısı ölçülerek değerlendirilir. Temas açısı genellikle Young-Dupre eşitliği kullanılarak hesaplanır (Menzies and Jones 2010).

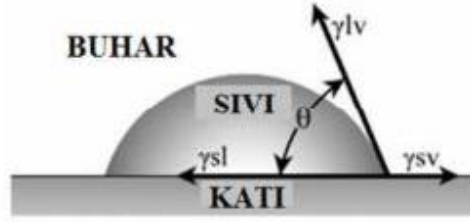
$$\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}$$

θ = değme açısı

γ_{sv} =katı yüzey serbest enerjisi

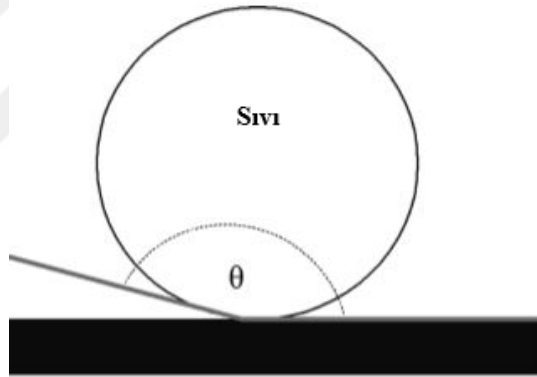
γ_{sl} = katı ve damla arasındaki ara yüzey gerilimi

γ_{lv} = sıvı damlasının sıvı buhar yüzey enerjisi

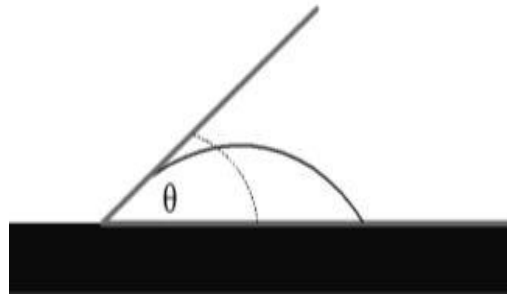


Şekil 2.7. Tek damla üzerinden belirlenen parametreler (Özden ve Avcı 2017).

Yüksek bir temas açısı ($> 90^\circ$)ya da sıvının katıya yüksek yapışması düşük ıslanabilirlik veya hidrofobik bir katı yüzey gösterir (Şekil 2.8). Katı yüzey üzerinde pürüzsüz, sürekli bir sıvı filmi bulunan düşük bir temas açısı ($< 90^\circ$) ise ıslanabilirliği veya hidrofilik bir yüzeyi gösterir (Şekil 2.9).



Şekil 2.8. Hidrofobik yüzey (Menzies and Jones 2010).



Şekil 2.9. Hidrofilik yüzey (Menzies and Jones 2010).

Menzies and Jones (2010) yaptığı çalışmada düşük temas açısı sergileyen biyomateryal yüzeylerinin mutlaka gelişmiş biyouyumluluk sergilemediğini kanıtlamıştır. Kanla temas eden cihazlar ve doku mühendisliği substratları, uygun bir hidrofilik ve hidrofobik yüzey varlıkları dengesine ihtiyaç duyar. Çünkü aşırı hidrofobik yüzeyler, hücre afinitesini artırır ve biyouyumluluk oranını azaltır. Ancak yüksek derecede hidrofilik yüzeyler doku mühendisliğinde özellikle önemli olan hücre-hücre etkileşimini önler. Dental implantlarda ise yüksek biyouyumluluk için yüzeyde düşük bir temas açısına ihtiyaç duyulur.

2.4. Polimer

Polimerler; çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerlerin molekül kütleleri birkaç binden, birkaç milyona kadar değişebilmektedir. Polimer oluşturmak için birbirine kombine olan küçük moleküller de monomer olarak adlandırılır. Polimer “*poli + meros*” (*çok + parçalı*) kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşan yunanca kökenli bir kelimedir. Başka bir ifadeyle çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküldür. Metallerle karşılaştırıldığında polimer malzemelerin elastik modülü çok düşük kalmaktadır. Polimerlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellikler şu şekildedir:

- Hafif olmaları
- Kolay dizayn edilebilir ve kolay şekillendirilebilir olmaları.
- Kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmaları.
- Atmosferik koşullara karşı dayanıklı olmaları.
- Mekanik dayanımlarının yüksek olması.

İsteğe ve ihtiyaca bağlı olarak, iki veya daha fazla polimerin karıştırılmasıyla kristal, yarı kristal ve amorf yapıda çeşitli polimerler üretilebilmektedir. Üretilen polimerler, *poliester, poliamid, stirenik, polianilin* vs. olarak adlandırılan yapılarda olabilirler.

2.5. İletken Polimerler

“İletken polimerler” terimi elektriği iletebilen polimerler olarak tanımlanmıştır (Aydın 2012). İletken polimer terimi konusundaki ilk çalışmalar 1950’lerde başlamıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında 10^{-5} S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler ise 1970’lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. Shirakawa yöntemiyle üretilen poliasetilenin iletkenliğinin 10^8 kat arttığı görülmüştür. İletkenlik konusunda en önemli gelişme 1979’da Diaz’ın pirolü elektrokimyasal yöntemlerle yükseltgeyerek polipirolü üretmesi olmuş, iletkenliği 100 S/cm’ye kadar çıkmıştır (Muhammet 2008).

Bu polimerlerin sentezi, kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon ve plazma polimerizasyonu gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Organik ince filmlerin sentezi için plazma polimerizasyon yöntemi, normal kimyasal polimerizasyon koşulları altında polimerleşemeyen organik ince filmleri üretmek için kullanılan çekici bir yöntemdir (Lakshmi *et al.* 2009).

İletken polimerler, son otuz yılda yoğun bir şekilde çalışılmış olan yeni malzemelerdir. Bu malzemeler elektrik iletkenliğine, işlenebilirliği korurken metaller gibi elektronik ve optik özelliklere ve geleneksel yalıtıcı polimerlerle ilişkili mekanik özelliklere sahiptir. Bu fiziksel özellikleri sebebiyle elektronik ve elektrokromik ekipmanlar, fotokimyasal hücreler, şarj edilebilir piller, ayırma membranları, sensörler ve antikorozyif kaplamalar gibi çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadırlar.

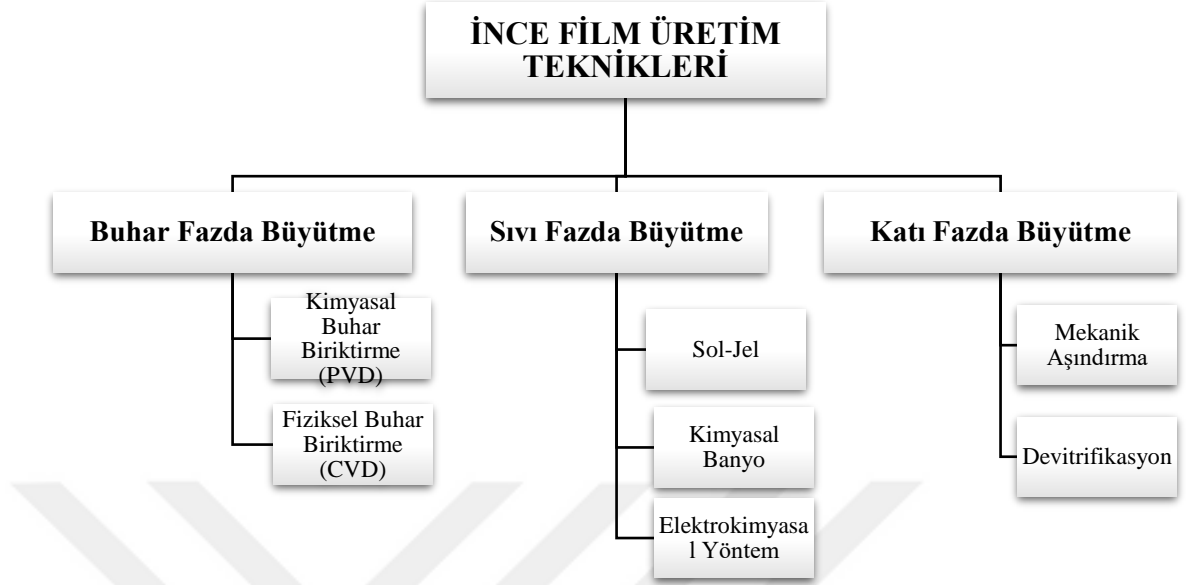
İletken polimerler arasında, polianilin çeşitli ticari uygulamalar için potansiyel bir malzemedir ve yüksek elektrik iletkenliği, çevresel stabilite, büyük miktarlarda hazırlık kolaylığı ve nispeten düşük maliyetli olması nedeniyle diğer iletken polimerlerden daha fazla çalışılmıştır. Polianilin iletkenliğinin en önemli uygulamaları metalleri korozyona karşı korumasıdır. Polianilin ve türevleri, yaygın metaller üzerinde antikorozyif kaplamalar olarak yoğun şekilde çalışılmaktadır. Polianilin korozyondan korunma mekanizması üzerinde, polianilin hem bariyer hem de elektrokimyasal koruma etkileri

olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal koruma, aşınma potansiyelinin artması ve metal yzey üzerinde redoks katalitik ozelliklerine karşı koruyucu pasif bir tabaka oluşmasından kaynaklanır. Bununla birlikte, korozyon korumada etkinliği arttırmak için yapışma, mekanik ozellikler ve polianilin kaplamanın bariyer etkisinin arttırılması gerekmektedir (Olad and Rashidzadeh 2008).

2.6. İnce Film Üretim Yöntemleri

Çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahip olan ince filmlerden elde edilen performans oldukça önemli bir parametredir. Bunun nedeni elde edilen performansın üretim teknikleriyle doğrudan ilişkili olmasıdır. Üretim koşulları ve üretim tekniklerindeki farklılıklar ince filmlerde hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok ozelliği ortaya çıkarmaktadır ve yeni çalışmaların önünü açmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle beraber ince filmlerin üretilmesinde birbirine alternatif olabilecek yeni üretim teknolojileri ortaya çıkmış ve geliştirilmiştir (Sönmezoğlu vd 2012).

Endüstriyel ve bilimsel çalışmalar için önemli bir yere sahip olan ince filmler, ilk olarak cam ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmıştır. İlk ince film, 1838’de ‘elektroliz’ yöntemi ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852’de Bunsen ‘kimyasal reaksiyon’ yöntemiyle, Faraday ‘asal gaz içerisinde buharlaştırma’ yöntemiyle, Nahrworld ve Kundt ‘Joule ısıtması’ yöntemiyle ince filmler elde etmişlerdir. Fakat ince film üzerinde yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapıları, optik ve elektriksel ozellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Temel olarak ince film üretim teknikleri, malzeme yzeyinin fiziksel ve kimyasal ozelliklerinin değiştirilmesine imkân tanıyan depolama teknikleri, depolanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre, Şekil 2.10’da görüldüğu gibi çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır.



Şekil 2.10. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu vd 2012)

İnce film üretmek için çeşitli yöntemler vardır. Özellikle ultra ince film hazırlamak için farklı yöntemler kullanılır. Bunlar; fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleridir. Bu yöntemler içinde ince film oluşturmada en çok kullanılan teknik CVD metodudur. Bu teknikte buhar fazından ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal yöntemle, katı kaplama malzemesi üretmeye dayanır. Günümüzde PVD tekniği tıp, mikro-elektronik, oksidasyon ve korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. CVD işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesine olanak sağlamak amacıyla bu tekniğin plazma destekli türü olan plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ve radyo frekansı (RF) yöntemleri son yıllarda sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin diğer tekniklerden üstünlüğü kaplanacak malzemeyi çok yüksek sıcaklıklara çıkarmadan kaplamaya imkân sağlamasıdır.

CVD tekniğinde ince film büyütme sıcaklığı 700-900°C arasında değişirken PECVD tekniğinde bu sıcaklık 150-300°C olmaktadır (Şahin ve Ağan 2010).

PVD tekniğinde ise vakumlu ortamda bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak malzeme üzerinde ince bir film halinde biriktirilir.

2.7. Plazma Polimerizasyon Tekniği

2.7.1. Plazma

Plazma terimi ilk defa 1929'da Langmuir tarafından iyonlarına ayrılmış gaz olarak tanımlanmıştır. İyonlarına ayrılmış gaz olan plazma, içerisinde iyon, elektron, foton, nötral atom, uyarılmış atom veya molekül bulunduran bir karışımdır (şekil 2.12). Moleküllere enerji verildikçe, bazı moleküller kendi atomlarına ayrılabilirler. Başka bir deyişle ortamdaki yüksek enerjili elektronlar eşleşmemiş elektronlar ve hedef molekülleri üretecek şekilde kendi molkl veya atomlarına ayrılabilirler. Bu eşleşmemiş elektronlara radikal adı verilmektedir. Son yörüngelerinde son yörüngelerinde eşleşmemiş elektron bulunduran radikaller oldukça aktiftir. Bu aktif radikellerde, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PEVCD) ve aşındırma (etching) reaksiyonları için oldukça önemlidir. Enerji verilmeye devam edildikçe bazı elektronlar moleküllerin ya da atomların dış yörüngesinden koparılacak ve gaz iyonize olmaya başlayacaktır. Böylece plazma oluşumu için gerekli olan uyarılma, ayrılma ve iyonizasyon mekanizmaları gerçekleşmiş olacaktır (şekil 2.11). Uyarılma başladığında maddenin dördüncü hali olan plazma hali oluşacaktır (Kasih 2007).

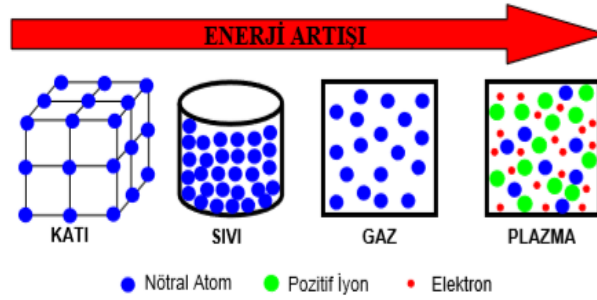


şekil 2.11. Plazma oluşumunun aşamaları

Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden oldukça farklılık gösterdiği için maddenin dördüncü hali olarak da ifade edilir. Plazma haline geçiş için gaz haldeki maddeye enerji vermek gerekir. İhtiyaç duyulan bu enerji en çok elektrik boşalmasıyla plazma elde etmek suretiyle verilmektedir. Bu tarz plazma için güç kaynakları doğru akım (DC), düşük frekans, radyo frekans (RF) ve mikrodalga frekans (MF) (Dicle 2015). Verilen enerji belirli bir sınır değerini aştığında, moleküllerin aldıkları enerji ortamda bulunan diğer moleküllerin uyarılmasına sebep olacak ve bunun sonucunda gaz sistemi ışıldamaya başlayacaktır (Glow regime). Plazmanın ışıldama sebebi şöyle açıklanabilir; Yüksek

enerjili fotonlar diğer parçacıklarla elastik olmayan çarpışma gerçekleştirir ve bu hedef parçacıktaki elektronlar bir üst seviyeye çıkar. Böylece elektronlar, uyarılmış halden daha düşük enerjili duruma geçiş yaparken bir foton salınımı yaparak plazmanın ışıldamasına sebep olurlar (Feizi Khanghah 2014).

Soğuk ve sıcak olmak üzere iki türlü plazmadan söz etmek mümkündür. Sıcak plazmanın gaz sıcaklığı 10^4 - 10^5 K arasındadır. Soğuk plazma ise laboratuvar koşullarında elektriksel boşalım veya ışık kaynaklarıyla oluşturulabilmektedir. Soğuk plazmanın gaz sıcaklığı 300-400 K arasındadır. Düşük sıcaklık plazmalarında elektronlar, iyonlar ve moleküller termodinamiksel dengede değildir. Elektron sıcaklığı 10^4 - 10^5 K (1-10 eV) seviyesine ulaşırken, iyon sıcaklığı oda sıcaklığına yakındır. Bu nedenle plazmalara soğuk plazma denilmektedir (Durmaz vd 2009).



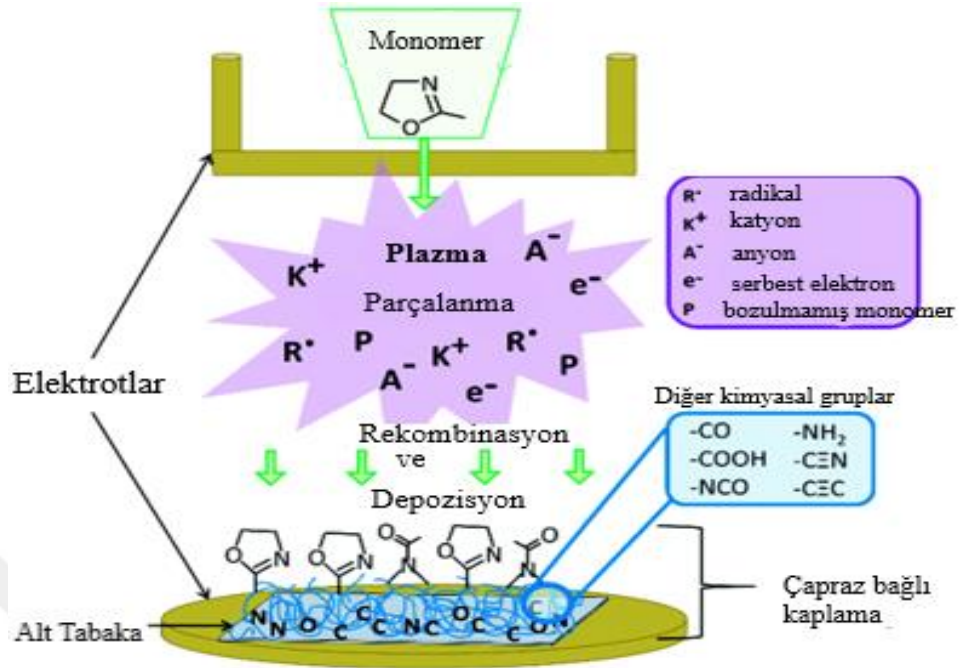
Şekil 2.12. Maddenin dört hali. Katı haldeki bir maddeye sürekli enerji aktarılırsa maddenin diğer halleri elde edilir (Akan 2006).

2.7.2. Plazma polimerizasyon yöntemi

1960'lı yılların başlarında bilim adamları malzeme biliminde plazma polimerizasyon tekniğini de içeren plazma tekniklerini keşfettiler. Plazma polimerizasyon tekniği ile yapılan çalışmaların çoğu çeşitli malzemelerin yüzey modifikasyonu için tasarlanmıştır. Bu tekniğin yüzey işlemleri için kullanılmasının sebebi plazmanın etkilerinin yüzeyden 100\AA 'dan fazla nüfuz etmemesidir. Böylece yapısal özellikler korunabilir.

Polimerizasyon işlemi plazma yardımıyla monomer içeren atmosfer gazlarından ince film oluşumuyla ilgilenir. Plazma polimerizasyon tekniği, organik bazlı çökeltme terimini vurgulamak için kullanılır. Monomerler bu teknik ile inorganik karakterli filmlerin depolanmasını sağlar. Plazma polimerizasyon süreci şöyle açıklanabilir; Plazmada transfer enerjisiyle meydana gelen esnek olmayan çarpışmalar sonucunda, monomerler aktive edilmiş türlere, serbest radikallere ve/veya kendisini oluşturan atomlara ayrılır. Aktive olmuş parçalar yeniden bir araya gelir ve hızlı bir büyüme mekanizmasıyla yeniden düzenlenir. Birikme, kinetik enerjinin yitirilmesine bağlı olarak oluşur. Kinetik enerji kaybı, türlerin kimyasal reaksiyonuna veya artan molekül ağırlığına sebebiyle oluşur. Film oluşumu için aktive edilen türler gaz fazından gelir ve asıl film oluşumu substrat yüzeyinde meydana gelir. Eşleştirilmemiş elektronları içeren depolanmış türler oldukça kararsızdır ve moleküller substratların yüzeyinde yüksek derecede reaktif hale gelirler (Kasih 2007). Parçalanma ve rekombinasyonun tekrarlanması film oluşumuna yol açar. Şekil 2.7'da plazma polimerizasyon mekanizmasını anlatan şekil verilmiştir. Plazma polimerizasyonunun avantajları arasında çapraz bağlı, gözenek içermeyen, termal ve kimyasal olarak kararlı ince film oluşumunun yanında basit ve tek aşamalı işlem prosedürü bulunmaktadır. Bu teknik biyo-reaktif olan ve biyo-reaktif olmayan kaplamaların imalatı için biyomedikal uygulamalarda da popüler hale gelmiştir (Christopher *et al.* 2009).

Titanyumun yüksek biyoyumluluğuna rağmen, cerrahi olarak implante edildikleri bölgede doku gelişimini destekleyici yüzey kaplamalarının kullanıldığı, literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir. Literatürde plazma polimerizasyon tekniği ile titanyum malzeme üzerinde polimer kaplama olarak hidroksiapatit kaplamasının yapıldığı, malzeme üzerinde plazma iyon implantasyonu ile oksit tabakanın oluşturulduğu gibi örnekler mevcuttur (Moshonov and Avny 1980).



Şekil 2.13. Tiyofen monomerinin plazma polimerizasyon tekniği ile parçalanması ve bir yüzey üzerinde birikmesi

2.8. Plazma İşlemine Etki Eden Parametreler

Plazma ile elde edilen yüzeyin modifikasyon derecesini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler cihazla ilgili veya işlemle ilgili olacak şekilde değişiklik gösterebilmektedir.

2.8.1. Cihaz parametreleri

Elektriksel alanın cinsi: DC, AC, RF, MW gibi farklı kaynaklar kullanılarak plazma oluşturulabilmektedir.

Elektrotların yapısı: Plazma, çoğunlukla elektrot çiftleri arasında farklı frekanslarda elektriksel alan uygulanması ile oluşturulduğu için kullanılan elektrotun yapısı işlem etkinliği açısından önem arz etmektedir. Bu sebeple elektrotların bağlanma şekilleri,

yerleşimi, şekilleri, toplam yüzey alanına oranı, varsa yüzeyinde bulunan kaplamanın cinsi, elektriksel özellikleri, kalınlığı gibi faktörler işlem etkinliğinde rol oynamaktadır.

Pompa yapısı: Cihazın içine gaz transferini sağlayan ve işlem sonunda da uçucu gazın tahliyesi sağlayan pompanın kapasitesi ve basıncı sistemin temizliğine ve işlem süresine etki etmektedir.

2.8.2. İşlem parametreleri

Gaz: Plazmayı oluşturan gazın cinsi, debisi, bileşimi, plazma yoğunluğu yüzeyde meydana gelecek modifikasyonu etkilemektedir. Gazın akış oranı da işlem verimi açısından önem teşkil etmektedir. Akış oranının artmasıyla beraber, aşınma veya polimerizasyon belli bir noktaya kadar gelmekte bu noktadan sonra işlem etkinliğini güç belirlemektedir. Gaz miktarının artması ancak gücün kullanılmasıyla anlam kazanmaktadır. Plazma işlemi sırasında hem aşındırma hem de yüzeye birikme işlemleri olmaktadır. Eğer yüzeye birikme oranı fazla ise, plazma polimerizasyonu aşındırma oranı fazla meydana gelen olaya aşındırma adı verilmektedir (Özyüzer vd 2010).

Kullanılan gaz işlem verimliliğinin yanı sıra plazma rengini de etkilemektedir. Plazma rengi yüksek enerjili iyonların, moleküllerin ve atomların daha düşük enerji seviyelerine düşerken yaydıkları radyasyon sonucu oluşmaktadır. Enerji seviyelerindeki farklılık sebebiyle, her gazın kendine has bir emisyonu dolayısıyla farklı bir rengi olmaktadır (Lieberman and Lichtenberg 2005).

Basıncı: Plazma işlemi vakum (düşük basınç) ve atmosferik (yüksek basınç) olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Vakum plazmada, işlem kapalı bir sistemde ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Çoğunlukla 40-120°C gibi düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için materyalde termal bir zarar meydana gelmemektedir. İşlem sonunda sıcaklığa bağlı olmayan ve atmosferik plazma işlemi sonunda gözlenemeyen radikaller oluşmakta ve böylece daha iyi etkiler görülmektedir. Atmosferik plazma ise açık hava basıncında

çalışabilen, vakum tertibatı gerektirmeyen bir prosestir. Fakat atmosferik plazmada homojenlik önemli bir sorundur.

Güç: Gücün artmasıyla plazma yoğunluğu artmakta dolayısıyla da işlem verimliliği artmaktadır.

İşlem Süresi: İşlem süresinin artması, yüzeyin plazma ile etkileşme süresini arttırdığı için, daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Fakat optimum sürenin üzerine çıkılması durumunda, materyal zarar görebilmekte ya da istenmeyen sonuçlar oluşabilmektedir.

Materyal: Plazma işlemi sadece yüzeyde etkili olduğu için kullanılan materyalin yapısal ve fiziksel özellikleri önemli rol oynamaktadır. Özellikle yüzeyde oluşan serbest radikal miktarı radikalın hem yüzey hem de yapısal özellikleriyle yakından ilişkilidir. Atmosferik plazma ince yüzeylerde daha belirgin özellik gösterebilmektedir (Özyüzer vd 2010).

2.9. Plazma Polimerizasyon Tekniğinin Üstünlükleri

Plazma polimerizasyon tekniği ile kaplanmış yüzeylerin diğer yöntemlerle kaplanan yüzeylere göre birçok üstünlüğü vardır. Bu teknik ile organik ve anorganik malzemeler ile metal malzemelerin kaplanması mümkündür.

Plazma polimerizasyon tekniğinin üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir (Feizi Khanghah 2014):

- Plazma polimerizasyon tekniği ile kimyasal yapı fark etmeksizin, tüm organik bileşikler kullanılarak malzeme yüzeyinde değişiklik sağlanabilir.
- Geleneksel teknikler kullanılarak polimerleştirilemeyen monomerlerin (metan, doymuş hidrokarbonlar ve organometalikler) polimerleştirilmesi mümkündür.

- Diğer kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında çok daha ince ve kaliteli kaplamalar elde edilebildiği için plazma polimerizasyon tekniği ile kaplanmış yüzeyler birçok pratik uygulamada kullanım alanı bulabilmektedir.
- Diğer yöntemlerde ihtiyaç duyulan çözücü, başlatıcı ve stabilizatör gibi elemanlara bu teknikte ihtiyaç duyulmadığından çok saf ürünler elde edilebilmekte ve özellikler tıp uygulamalarında önemli bir yer almaktadır.
- Bu teknikte, ince film elde edilme işlemi tek bir adımda gerçekleşmektedir ve dolayısıyla elde edilen ürün daha temizdir.
- Plazma polimerizasyon tekniği diğer geleneksel yöntemlere kıyasla çok daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir.
- Düşük sıcaklık plazma polimerizasyon tekniğinin en önemli avantajlarından biri de alt taşın sadece en dışta bulunan tabakaların modifikasyonundan etkilenmesidir. Böylece modifiye edilen alt taşın yığın özellikleri değişmez.
- Bu teknik ıslak kimya ile mukayese edildiğinde, atık oluşturmadığından çevre dostu olarak nitelendirilebilir.

2.10. Yüzey Sertleştirme İşlemleri

Yüzey sertleştirme işlemleri, birçok mühendislik uygulamasında gereksinim duyulan, yüzeyi sert ve aşınmaya dayanıklı parçaların yapımında kullanılan bir yüzey modifikasyon yöntemidir. Bu işlemler ile gerekli darbe dayanımın sağlayacak, nispeten yumuşak metalik malzemelerin yüzeyinde aşınma dayanımını arttıracak ince, sert bir tabaka oluşturulur (Bor 1984).

Yüzey işlemleri vasıtasıyla yüzey sertliği, yüzey görünümü, yorulma dayanımı, aşınma ve korozyon direnci gibi estetik ve tribolojik özelliklerin yanı sıra optik, difüzyon ve biyouyumumluluk gibi özellikler de iyileştirilebilir.

Sertleştirilen malzeme özellikleri, arzu edilen sertlik değeri ve derinliği, uygulanabilirlik, malzemenin kullanım şartları ve gelişen teknolojiye bağlı olarak çok değişik yüzey sertleştirme tekniklerinin kullanıldığı görülmektedir (Aslan 2011).



Şekil 2.14. Yüzey modifikasyon işlemlerinin sınıflandırılması (Aslan 2011).

2.11. Termokimyasal Yüzey İşlemleri

Bu çalışmada termokimyasal yüzey işlemlerinden plazma nitrürleme ve plazma oksidasyon işlemlerinden yararlanılmıştır.

2.11.1. Plazma nitrürleme işlemi

Termokimyasal yüzey modifikasyon yöntemlerinden biri olan plazma nitrürleme işlemi, mühendislik malzemelerinin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem belirli bir sıcaklık altında malzeme yüzeyine ve yüzey altı bölgesine azot difüzyonunun sağlanması suretiyle gerçekleştirilir. Bu işlem; malzeme yüzeyinin plazma ortamında, bir ara yer atomu olan azotun (N) difüzyon ile sertleştirilmesi prensibine dayanır. Plazma ortamında iyonize olan azot atomları, malzeme yüzeyinden iç kısımlara doğru difüze olup demir atomları ile birleşerek demir nitrür fazını oluşturur. Seramik yapıda olan bu fazlar malzeme yüzeyinde ve yüzey altında dağılarak malzemenin yüzey sertliğinin artmasına sebep olmaktadır. Plazma ile nitrürleme işlemi sonrasında malzeme yüzeyinde beyaz tabaka ve onun hemen altında difüzyon tabakası oluşur. Plazma ile nitrürleme işleminde elde edilen yüzey özellikleri işlem zamanına,

işlem sıcaklığına, kullanılan gaz karışımına ve nitrürlenmiş malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır. Nitrürlenme işlemi temel olarak tuz banyosu, gaz ve toz nitrürlenme yöntemi kullanılarak yapılabilir.

Plazma nitrürlenme işlemi diğer nitrürlenme türleriyle temel mantık olarak aynıdır. Malzeme yüzeyine elektriksel boşalma (glow charge) şartlarında iyonize edilmiş azotu yaymak için aktif ve reaktif plazma hali kullanılmasıdır. Plazma ile nitrürlenme işlemi N_2 ve NH_3 gazları kullanılarak ve genellikle ortama H_2 , Ar gibi yardımcı gazlar da gönderilerek belirli sıcaklık aralıklarında yapılır. Yüzeyi sertleştirecek malzemenin Cr , Al , V , Mo ve Ti gibi nitrür yapıcı alaşım elementleri içermesi yüzey sertliğini daha da arttıracaktır (Altınay-Gündoğan 2014; Aydın 2015).

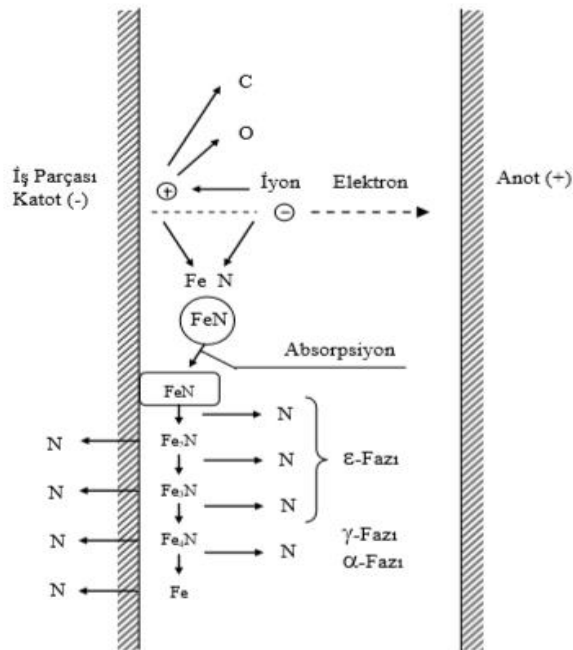
2.11.2. Plazma oksidasyon işlemi

Biyomalzemelerden beklenen en önemli özellikler, biyouyumluluğu ve korozyon direncinin yüksek olmasıdır. Metallerin biyolojik ortama uyumluluğu, vücut içerisinde korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verir. Bu etkilerin azaltılması amacıyla yüzeyin korozyon direncinin iyileştirilmesi için $Ti6Al4V$ malzemesine çeşitli oksidasyon işlemleri uygulanabilir. Bunlardan bazıları; termal oksidasyon, mikroark oksidasyonu, anodik oksidasyon ve plazma oksidasyonudur. Diğer oksidasyon tekniklerine göre plazma oksidasyonunun bazı üstünlükleri şunlardır; hızlı oksitlenme, uniform biçimlendirme, yoğun tabaka oluşumudur. Oksidasyon işlemi boyunca plazma gücünün yanında oksidasyon süresi ve oksidasyon sıcaklığının, Al filmlerin oksidasyon davranışı üzerinde etkileri olduğu görülmüştür (Çelik vd 2014).

Plazma oksidasyon işlemi, atmosferik havanın ortamdaki uzaklaştırılıp içeriye oksijen zengin gaz ya da gaz karışımı gönderilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bir oksijen plazmasının; hem pozitif hem de negatif yüklü iyonlar, yarı kararlı atomlar, ozon, atomik ve moleküler oksijen içerdiği bilinmektedir (Aslan 2011).

2.11.3. Plazma nitrüleme ve plazma oksidasyon işleminin mekanizması

Elektriksel boşalma şartlarında plazma oluşumu ile azot gazı iyonize olur. Azot iyonları elektrostatik alana doğru ivmelenerek katoda (negatif uca) bağlı iş parçasını bombardımana uğratar. Yüzeğe çarpan iyonlar, yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açar. Bunun sonucunda iş parçası yüzeyindeki demir ve diğer alaşım elementleri, metalik olmayan diğer element atomları (oksijen, karbon, azot) ile elektronlar yüzeyden uzaklaşır. Bu olaya saçılma denir. Yüzeğe çarpan azot iyonlarının çok az bir kısmı iş parçasına doğrudan yayılırken büyük bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan metal iyonları ile yüksek enerjili azot iyonları, yüzey yakınlarında metal nitrürleri oluşturacak şekilde birleşerek metal yüzeyinde birikir (yoğunlaşma). Bu nitrürler kararsız ise, sıcak metal yüzeyinde kararlı diğer nitrürlere dönüşür (Şekil 2.15). Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları ya metalin içine doğrudan yayılır ya da plazmaya döner (kimyasal absorpsiyon). Saçılma ve yoğunlaşma işlemleri büyük ölçüde kullanılan gazlara bağlı olmakla birlikte, basınç ve gerilim gibi diğer parametrelerin değişiminden de etkilenir (Edenhofer 1974; Yetim 2009).



Şekil 2.15. Plazma nitrüleme ve plazma oksidasyon işleminin mekanizması (Edenhofer 1974).

Oksit filminin yüzeye tutunması oksidasyon sıcaklığına bağlıdır. Oksidasyon sıcaklığı, oluşan oksit filmin morfolojisi üzerinde baskın bir etkiye sahiptir. Yapışkan ve yoğun bir oksit filmi üretmek için oksidasyon işlem sıcaklığının belirli bir kritik seviyenin altında olması gerekir. Oksidasyon sıcaklığının artmasıyla oksit filmi gözenekli bir hal almaya başlar. Bağlanması iyi ve yoğun olan bir oksit filmi nispeten düşük sıcaklıklarda oluşturulabilir. Taban malzemedeki alaşım elementleri morfoloji ve oksit filminin kalınlığında önemli bir etkiye sahiptir. Malzemedeki alaşım elementi miktarının artmasıyla oksit filminin büyüme oranı azalmaktadır (Denktaş 2009).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Ti6Al4V alaşımı

Bu çalışmada, taban malzeme olarak boyutları $20 \times 20 \times 5$ mm olan *Ti6Al4V* alaşımı kullanılmıştır. Kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilen *Ti6Al4V* alaşımına sahip numuneler, sırasıyla 60,400,800,1000,1200 *SiC* zımparalar ile parlatıldıktan sonra aseton içerisinde 15 saniye bekletilip saf su ile durulama yapılmıştır. Numuneler, sıcak hava fanıyla kurutulduktan sonra yüzey işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.1. *Ti6Al4V* alaşımının kimyasal kompozisyonu (% ağırlık)

Ti	N	Fe	Al	V	C
Kalan	0.007	0.06	6.11	4	0.01

*ASTM B348 (Grade 5)

3.1.2. Anilin

Bu çalışmada, plazma polimerizasyon yöntemi kullanılarak organik yağ bileşeni olan *Anilin* monomerinden, *Ti6Al4V* alt taş üzerinde polimerik ince filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın devamında bu ince filmlerden polianiline (*PANI*) olarak bahsedilecektir.

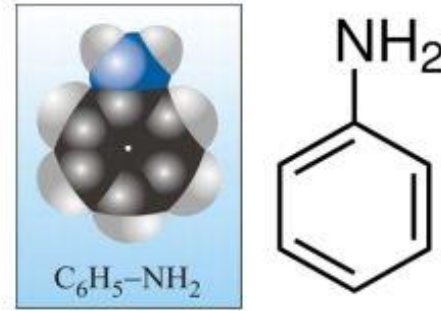
Anilin ($C_6H_5NH_2$) elektronik, biyomalzeme ve diğer endüstrilerde kullanım alanı bulabilen organik bir bileşiktir (Ergin 2008).

Anilin ilk defa 1826’da Unverdorben tarafından indigo (çivit) adlı bitkisel bir boya maddesinin damıtılmasıyla (destilasyonu) elde edilmiştir. 1834’de Friedrich Runge kireç klorür üzerinde işlem yaparken, mavi renk üreten kömür katranından bir madde elde

ederek adını Cyanol koymuştur. 1841 yılında, C.J. Fritzsche, Kostik Potas ile indigoyu işleme tabi tutarak, deney sonucu ile elde edilen ürüne *Anilin* adını vermiştir (Feizi Khangham 2014).

Anilin'in fiziksel özellikleri şöyle sıralanmıştır (Feizi Khangham 2014);

- Molekül ağırlığı $93,126 \text{ g/mol}$ 'dur.
- Yeni hazırlanmış Anilin renksiz ve hoş olmayan (toprağımsı) karakteristik bir kokuya sahip sıvı yağdır.
- Yüksek derecede toksik özellik gösterir.
- Yüksek ısıda yanıcı buhar çıkarabilir.
- Açık renkliliği safsızlık olması durumunda hava ve ışıkla temas ettiğinde kahverengine dönüşmektedir.
- Su içerisinde çok az çözünürken *Eter* ve *Alkol* gibi organik çözücülerde kolayca çözünmektedir.



Şekil 3.1. Anilinin yapı formülü

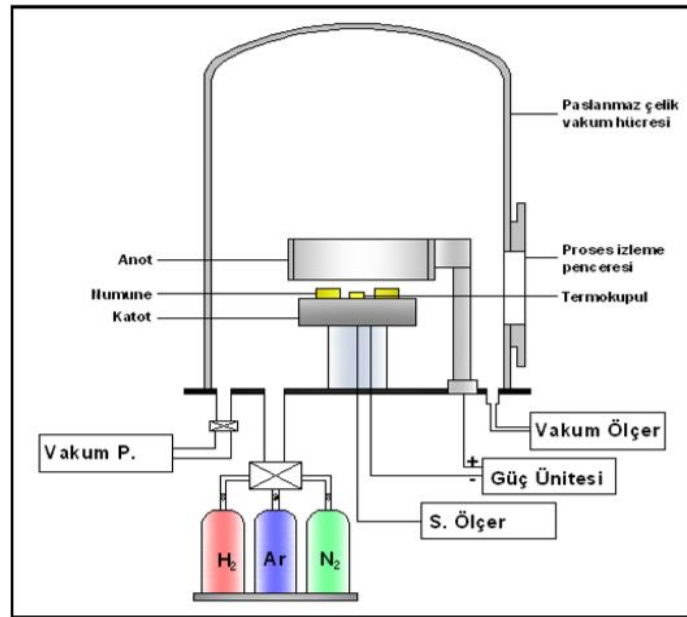
3.1.3. PANI filminin biyoyumluluğu

Humpolicek ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışmada *PANI*, cilt tahrişi, dokusal duyarlılık ve biyoyumluluk açısından test edilmiştir. Test, tıbbi cihazların test edilmesi için geçerli uluslararası standartların (ISO) gereklilikleriyle uyumlu olarak *polianilin* tozlarının özütleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma *polianilin*'in herhangi bir

hassasiyet ve cilt tahrişine yol açmadığını ve mükemmel biyouyumluluk özelliklerine sahip polimerler olduğunu kanıtlamıştır.

3.2. Plazma Nitrüleme ve Plazma Oksidasyon İşlemleri

Plazma ile nitrüleme ve oksidasyon işlemi Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan, Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen laboratuvar tipi iyon nitrüleme/oksitleme deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Vakum ünitesi, gaz dağıtım tertibatı, paslanmaz çelik vakum odası ve güç ünitesi bu sistemin temel elemanlarını oluşturmaktadır. Vakum odası içerisine, anot ve katot yerleştirilmiş olup numune tutucu olarak tam orta noktaya yerleştirilen katot kullanılmaktadır. Katoda, izoleli bir şekilde negatif kutup ve termokupul bağlanmıştır. Sıcaklık ölçümleri katot üzerinde bulunan numunelerin altından açılan delikten geçirilen 0,5 mm çapında $Ni - Cr - Ni$ termokupuldan alınmıştır. Numuneler silindirik bir anotla çevrilidir. Numuneler bu silindirik anot vasıtası ile plazma içerisinde homojen bir şekilde bombardıman edilmektedir.



Şekil 3.2. Plazma Nitrüleme/Oksitleme Ünitesinin Şematik Gösterimi (Yetim 2009)

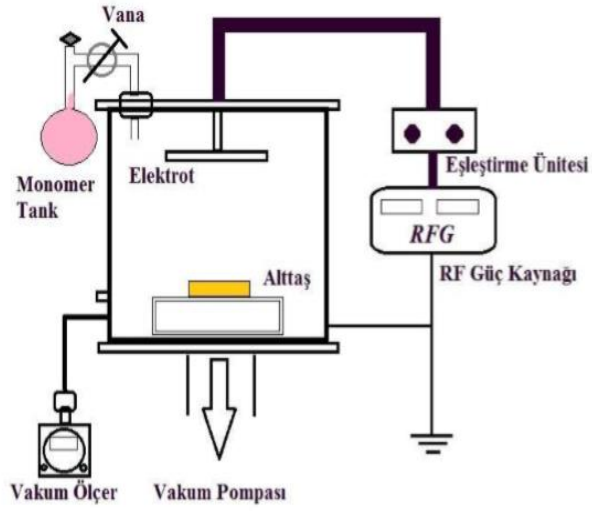
Plazma ile nitrürleme/oksitleme işlemleri aşağıdaki adımlarla gerçekleştirilmiştir:

- Ortam, vakum pompası yardımıyla 1.2 *mbar*'a kadar vakumlanmıştır.
- İyon nitrürleme/oksitleme işlemine başlamadan önce numuneler üzerinde bulunabilecek kirlilikleri gidermek amacıyla, 500 V gerilim altında, 15 dakika süre ile ortama H₂ gazı verilerek bir ön saçılma (sputter) işlemi yapılmıştır.
- 650°C ve 2 saat sürelerle nitrürleme işlemi için ortama %75 N₂ - %25 H₂ lik gaz karışımı ve oksitleme işlemi için %100 O₂ gazı verilmiştir.
- Ortam basıncı iğne vanalar yardımı ile 6,5 *mbar*'a sabitlenmiştir.
- Elektriksel boşalma güç ünitesinin açılmasıyla başlamıştır.
- Uygulanan gerilim, numune sıcaklığı deney planına göre belirlenen değere gelinceye kadar arttırılmıştır.
- Belirlenen sıcaklığa ulaşır ulaşmaz, nitrürleme/oksitleme işlem zamanı başlatılmıştır.
- Deney sona erdikten sonra numuneler vakum ortamında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

3.3. Plazma Polimerizasyon İşlemi

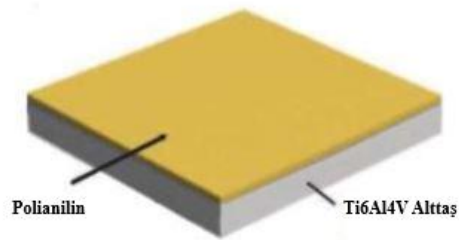
Plazma polimerizasyon işlemi Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesinde bulunan plazma polimerizasyon sistemi ile yapılmıştır. Çalışmada polimerik ince filmlerin üretilmesi amacıyla *anilin* monomeri kullanılmıştır. *Ti6Al4V* alaşımli işlemsiz numuneler, plazma nitrürleme ve plazma oksitleme işlemlerine maruz bırakılmış numuneler sırasıyla vakum odasına yerleştirilmiştir. Öncelikle, numune yüzeyine tutunmuş muhtemel yabancı atomların vakum ortamından uzaklaştırılması için vakum pompası yardımıyla ortamın basıncı 1 mTorr'a düşürülmüştür. Daha sonra vakum ortamına Argon (Ar) gazı gönderilmiş ve plazma polimerizasyon sisteminin iki elektrodu arasına voltaj uygulanarak bu gazın plazması elde edilmiştir. Argon gazı inert olduğundan herhangi bir tepkimeye girmediği için tercih edilmiştir. Argon plazması ile yaklaşık 5 dakika boyunca numune yüzeylerinin temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüzey temizlik işlemi tamamlandıktan sonra Argon gaz akışı kesilmiş ve vakum pompası yardımıyla

tekrar ortamın basıncı 1 mTorr'a düşürülmüştür. Bu aşamadan sonra kaplama işlemine geçilmiş ve Anilin monomeri hassas bir vana yardımıyla vakum ortamına gönderilmiştir. RF güç kaynağı iki elektrot arasında uygulanarak Anilin monomerinin plazması elde edilmiş ve alt tabaka üzerinde biriktirilmesi ile polimerik PANI ince filmler elde edilmiştir.



Şekil 3.3. RF plazma polimerizasyonu sisteminin şematik gösterimi

Plazma polimerizasyon yöntemi ile elde edilen ince filmlerin şematik modeli Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Plazma polimerizasyon tekniği ile kaplanmış altlık

3.4. Karakterizasyon

3.4.1. XRD analizi

Taban malzeme olarak kullanılan *Ti6Al4V* ve üzerine plazma oksitleme/nitrüleme ve dubleks yüzey işlemleri uygulanan numunelerin XRD analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Empean model X-ışını kırınım ölçer (XRD) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. XRD karakterizasyonu sırasında $\lambda=1,5405980 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip *Cu - K α* katot kullanılmış ve elde edilen sonuçlar The International Centre for Diffraction Data (ICDD) standart kartları ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları bulunmuştur.

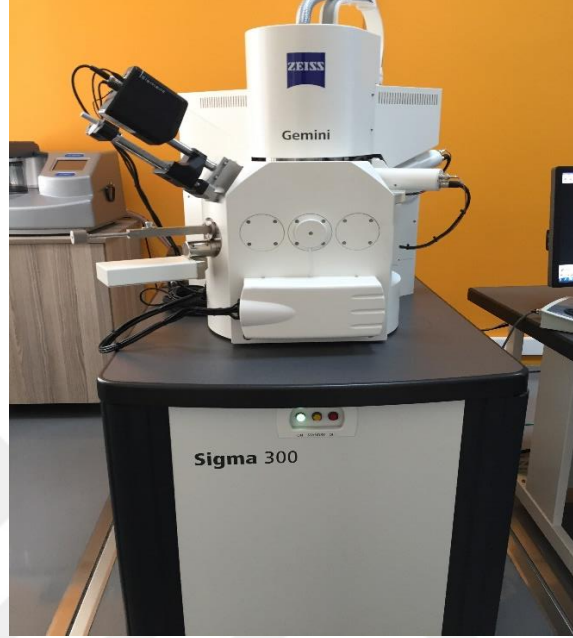


Şekil 3.5. X-ışını kırınım cihazı

3.4.2. SEM analizi

Ti6Al4V alt taş üzerine plazma nitrüleme ve plazma oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerin kaplama kalınlıkları Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji

ve Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Sigma 300 model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

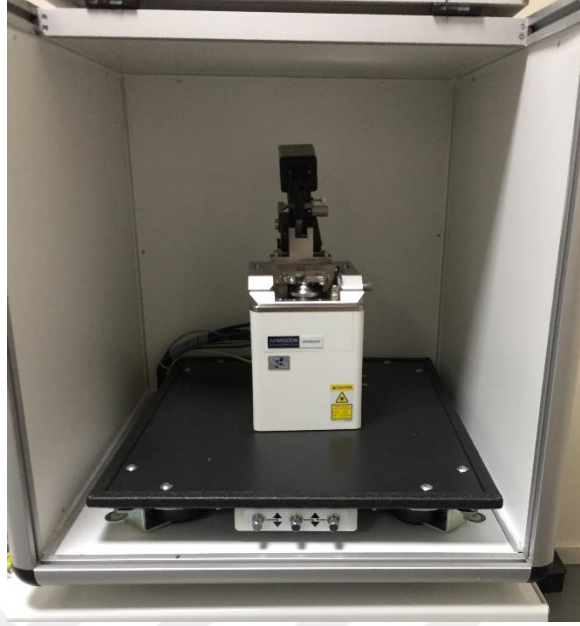


Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu

3.5. PANI Filmlerin Yüzey ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

3.5.1. AFM analizi

Ti6Al4V alaşımı üzerinde tek katlı olarak ve gerçekleştirilen plazma oksidasyon (TiO_2) ve plazma nitrüleme (TiN) işlemlerinden sonra her iki kaplama üzerine organik bir bileşik olan *anilin* monomeri kullanılarak polimerik ince filmler (PANI) elde edilmiştir. Polimer yüzeylerin yüzey morfolojisi hakkında detaylı bilgi almak için AFM (Atomic Force Microscopy) analizleri gerçekleştirilmiştir. AFM analizlerinde her bir kaplama için $5 \times 5 \text{ mm}$ alanında alınan görüntüler yardımıyla yüzey ortalama pürüzlülük değeri (R_a) ve maksimum pik yüksekliği (R_{max}) değerleri belirlenmiştir. Bu değerler yardımıyla yüzeyin morfolojik yapısının belirlenmesi amaçlanmıştır.



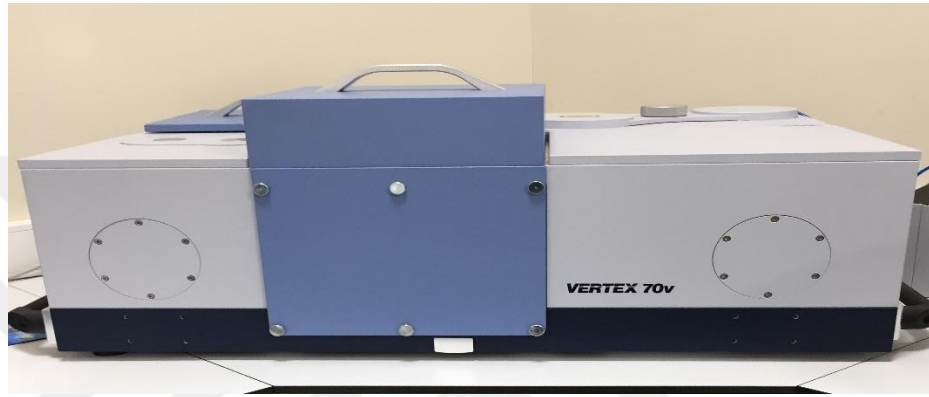
Şekil 3.7. Atomik kuvvet mikroskobu

3.5.2. FT-IR Analizi

Plazma polimerizasyonu ile kaplanan malzemelerin kimyasal yapısı hakkında tamamlayıcı bilgiler elde etmek için Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji ve Uygulama Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Vertex marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (infrared) Spektroskopisi kullanılmıştır.

Anilin monomeri kullanılarak plazma polimerizasyon tekniği ile 100 W RF gücünde elde edilen polimer ince filmlerin kimyasal yapıları FTIR spektrumları ile incelenmiştir. Fourier Transform İnfrared (FTIR) moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekansını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Böylelikle, başlatıcı monomerin ve bu monemerdan elde edilen polimerin kimyasal yapılarının karşılaştırılması sağlanır. Oda sıcaklığında (27 °C) sıvı formda bulunan başlatıcı monomer olan *anilin*in FTIR analizleri sıvı fazda tespit edilmiştir. Bununla beraber kompozit malzeme üretiminde kullanılan polimer ince filmlerin kimyasal yapıları Potasyum Bromür (KBR) alt tabakalar üzerinde elde edilen ince filmler kullanılarak tespit edilmiştir. Cam altlık, infrared ışığı kuvvetli bir şekilde absorpladığından deneyler için

KBr, AgCl, NaCl veya CaF₂'den elde edilmiş materyaller veya prizmalar tercih edilmektedir. Bu çalışmada, katı KBr tozu (sigma aldrich) belirli bir ölçüde preslenerek pellet haline getirilmiştir. KBr alttabakalar üzerinde biriktirilmiş polimer kaplamalar için FTIR spektrumları alınmıştır. KBr alttabakalar ışığı tamamen absorbe etmediğinden tercih edilmiştir ve bu durum FTIR spektrumlarında istenilen bir durumdur.



Şekil 3.8. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi

3.6. Sertlik Analizi

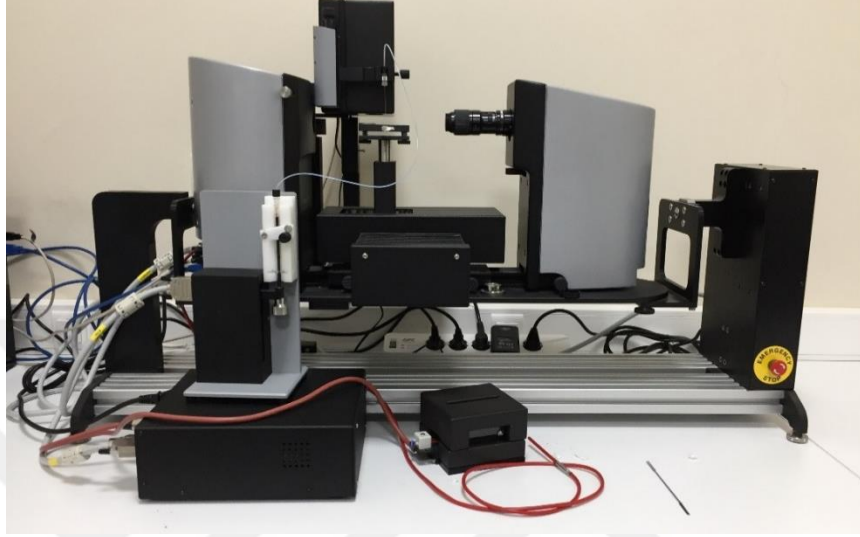
Plazma ile nitrüleme ve oksitleme işlemlerinden sonra 20×20×5 mm boyutlarındaki numunelerin dik kesitlerin 1200 numaralı SiC zımparadan geçirildikten sonra dağlama işlemi yapılmış ve 1 µ ve 0,05 µ'luk alümina pasta ile parlatılmıştır.

Mikrosertlik ölçümleri farklı yükler (25,100 g) altında ve 15 sn yükleme süresinde Buehler mikrosertlik cihazı ile en dış kısımdan yaklaşık 25-30 µm uzaktan başlamak üzere numune merkezine doğru en az beş ölçüm alınmış ve bu değerlerin ortalaması çizelge 4.2'de verilmiştir.

3.7. Temas Açısı Ölçümleri

İşlemsiz numune, plazma polimerizasyonu ile ince film kaplanmış numuneler, plazma nitrür ve plazma oksit kaplanmış ile dubleks yüzey işlemi görmüş numunelerin temas

açısı ölçümleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan (Attension Theta Lite C204 A) cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.9. Temas açısı ölçüm cihazı

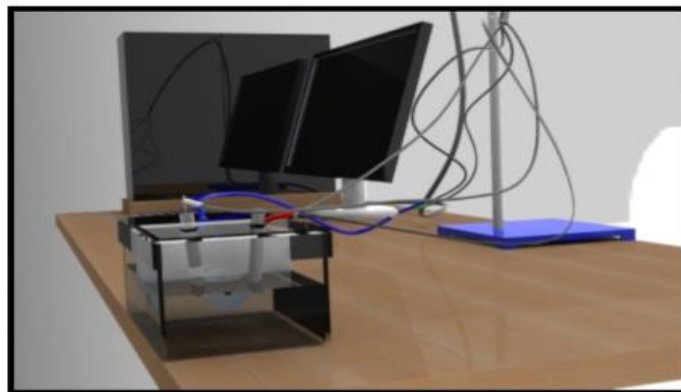
3.8. Korozyon Deneyleri

Korozyon, metallerin içinde buldukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Korozyon testleri işlemsiz Ti6Al4V alaşımının, plazma nitrürleme ve plazma oksidasyon ile kaplanmış ve plazma polimerizasyon tekniği ile dubleks yüzey işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının korozyon karakteristiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Korozyon deneyleri için, pH değeri 7.4 ve solisyon sıcaklığı 24°C olacak şekilde SBF (yapay vücut sıvısı) hazırlandı. Hazırlanan SBF içeriği Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. 1L SBF için kimyasal miktarları (Kahraman 2016).

	Kimyasal	Miktar
1	NaCl	7,996 g.
2	NaHCO ₃	0,350 g.
3	K ₂ HPO ₄	0,228 g.
4	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305 g.
5	1M HCl	40 ml
6	CaCl ₂	0,278 g.
7	Na ₂ SO ₄	0,071 g.
8	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 g.
9	KCl	0,224 g
10	1M HCl	pH 7,4'e ayarlanır.

Korozyon deneyleri GAMRY firmasının Series G750 Potansiyotat/Galvanostat/ZRA cihazında, Tafel tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) tekniği kullanılarak yapıldı. Polarizasyon ölçümleri *Ag/AgCl* referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) olarak grafit çubuk ve çalışma elektrotu (WE) deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır (Yıldız 2009). Korozyon test düzeneği Şekil 3.10'da verilmiştir.

**Şekil 3.10.** Korozyon test düzeneği

Korozyon deneyi yapılan numunelerin OCP eğrileri elde edilmiştir. SBF ortamındaki her bir numunenin dengeye gelebilmesi için deney süresi 5400 sn. olarak belirlenmiştir. Korozyonun başlaması için yeterli derecede polarizasyonun gerçekleşmesi gerektiğinden OCP tekniği kullanılmıştır. Korozyon hızını belirlemede kullanılan Tafel eğrileri yarı logaritmik eğriler olup anodik ve katodik yönde çizilirler.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

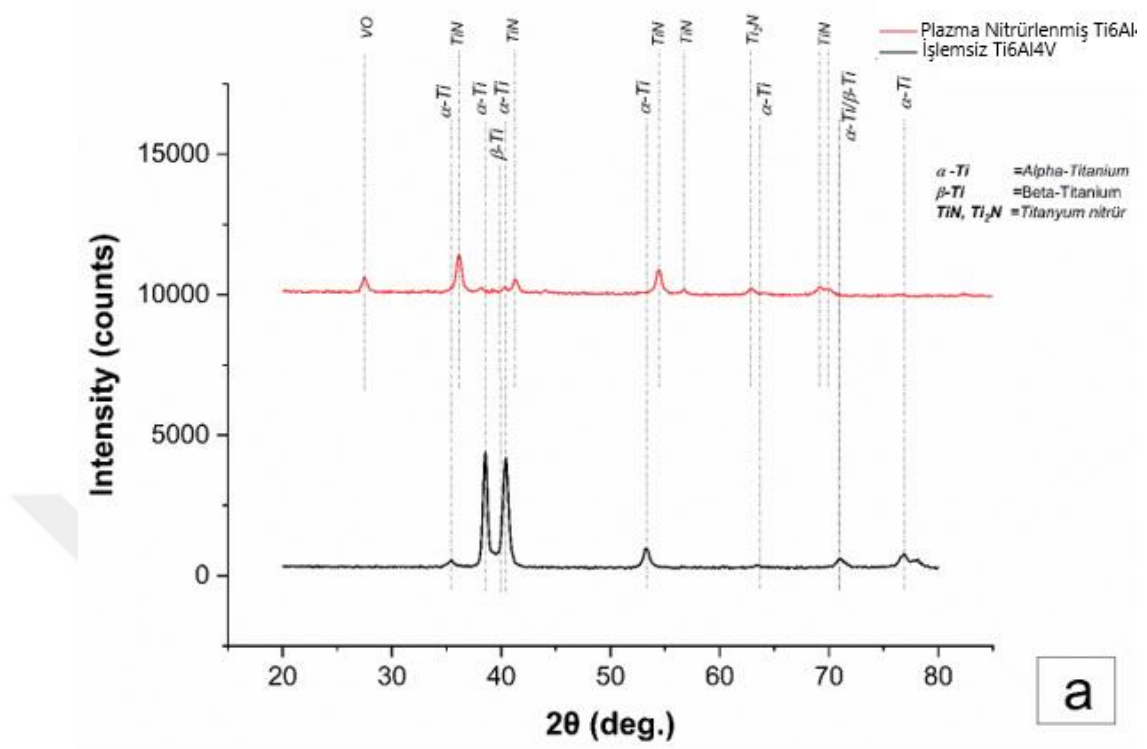
Bu çalışmada, taban malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımına sahip numuneler; plazma polimerizasyon, plazma oksidasyon, plazma nitrüleme ve dubleks yüzey işlemine tabii tutulmuştur. Yapılan analizler sonucu elde edilen tribolojik ve elektrokimyasal analiz bulguları ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.1. Plazma Nitrülenmiş ve Plazma Oksitlenmiş Filmlerin Yapısal Analizleri

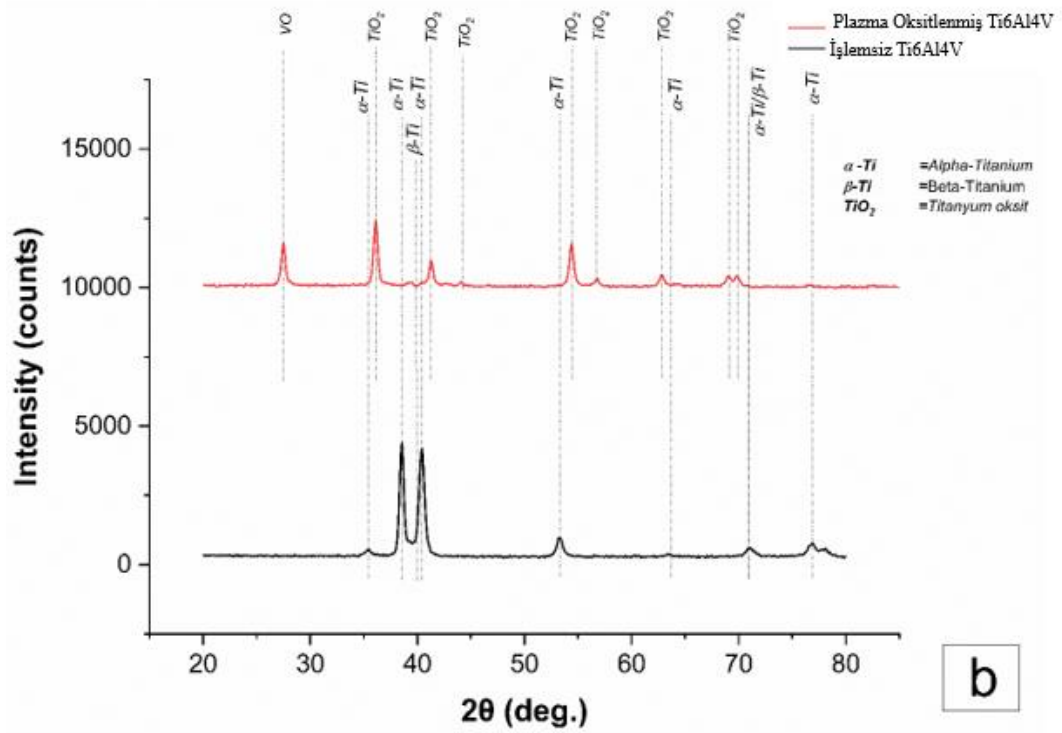
4.1.1. XRD analizleri

Taban malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V'un işlem görmemiş, plazma nitrüleme, plazma oksidasyon işlemine tabii tutulmuş numunelerin XRD analizleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Organik malzemeler XRD analizine tabii tutulduklarında yapısal bozunmaya uğradıklarından plazma polimerizasyonu ile kaplanmış ve dubleks kaplanmış numunelerden XRD sonucu alınamamıştır. Organik ince film kaplı numunelerin yapısal analizi FT-IR cihazı ile yapılmıştır.

Buradan, beklendiği üzere, işlemsiz Ti6Al4V alaşımının hegzagonal sıkı paket (hsp) α -Ti ve hacim merkezli kübik (hmk) β -Ti fazlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.1.a'da görüldüğü gibi, plazma nitrüleme işleminden sonra ise α -Ti ve β -Ti fazlarından bazılarının kaybolarak yapıda/yüzeyde γ -TiN ve ϵ -Ti₂N fazlarının oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte, Şekil 4.1-b'de plazma oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının XRD grafiğinde plazma nitrüleme işlemine benzer şekilde işlemsiz Ti6Al4V alaşımının hegzagonal sıkı paket (hsp) α -Ti ve hacim merkezli kübik (hmk) β -Ti fazlarından oluştuğu görülmektedir. Ancak, plazma oksitleme işleminden sonra α -Ti ve β -Ti fazlarından bazılarının kaydolduğu ve yapıda TiO₂ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, hem plazma nitrüleme hem de plazma oksitleme işlemi sonrasında malzeme yüzeyinde işleme bağlı olarak nitrür ve oksit fazlarının oluştuğunu göstermektedir ve elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir (Yetim *et al.* 2009).



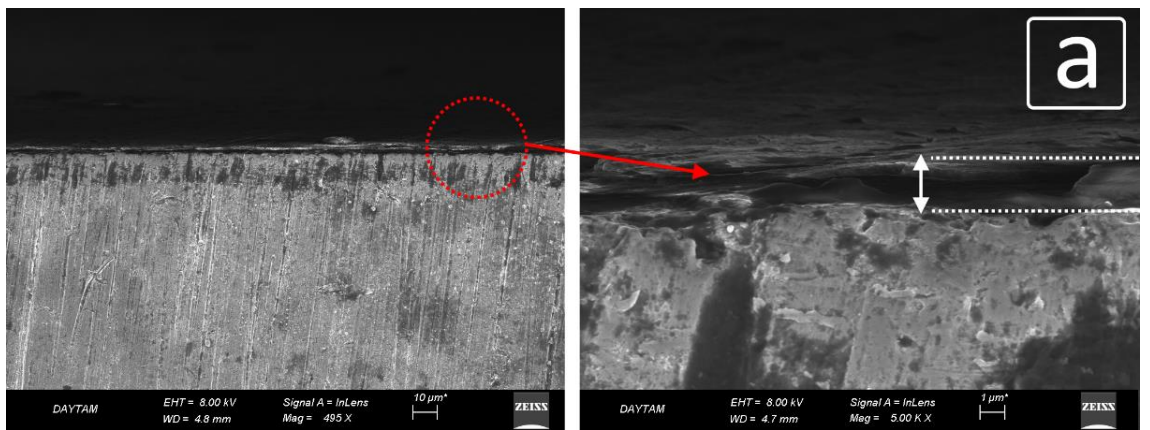
Şekil 4.1.a. Plazma nitrülenmiş *Ti6Al4V* alaşımının XRD spektrumu



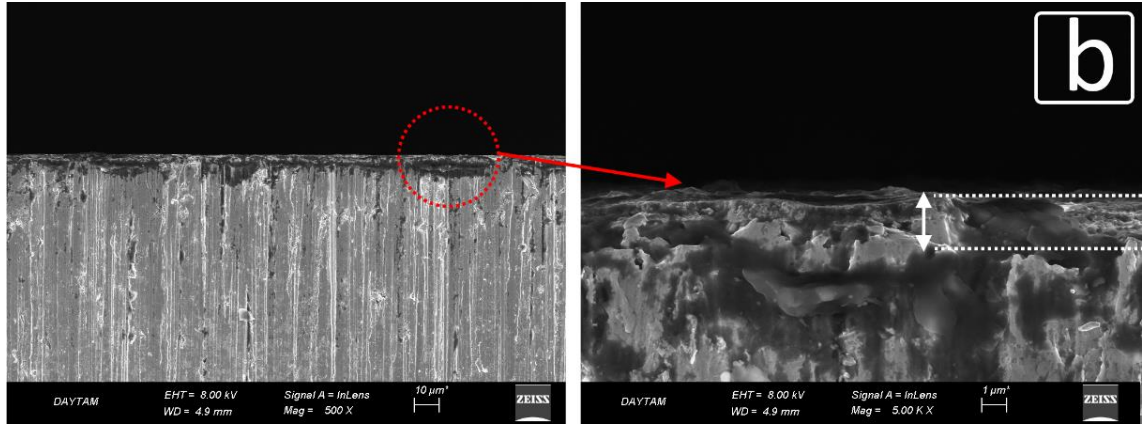
Şekil 4.1.b. Plazma oksitlenmiş *Ti6Al4V* alaşımının XRD spektrumu

4.1.2. SEM incelemeleri

Plazma oksitlenmiş ve plazma nitrülenmiş numunelere ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2-a'dan, plazma nitrüleme işlemi sonrasında malzeme yüzeyinde bileşik tabaka olarak adlandırılan ve XRD analizlerinden de görülen; yapısında TiN ve Ti_2N fazlarını bulunduran bir tabaka oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, burada oluşan bileşik tabaka kalınlığının yaklaşık $1 \mu m$ olduğu belirlenmiştir. Plazma oksitlenmiş numuneye ait kesit SEM görüntüsü ise Şekil 4.2-b'de gösterilmiştir. Şekilden, plazma oksitleme işlemi sonrasında; plazma nitrüleme işlemine benzer şekilde malzeme yüzeyinde tabaka oluşumu gözlemlenmiştir. Bu tabaka, XRD analizlerinde de bahsedildiği üzere TiO_2 fazını içeren oksit tabakasıdır ve kalınlığı da yaklaşık $1 \mu m$ 'dir. Hem plazma nitrüleme hem de plazma oksitleme işlemi için elde edilen tabakaların kimyasal kompozisyonu ve kalınlıkları literatür ile uyum göstermektedir (Nolan *et al.* 2005; Yetim *et al.* 2009). Ayrıca, her iki tabakanın SEM görüntüsünden de görüldüğü gibi, hem nitrüleme hem de oksitleme işlemi sonrasında, elde edilen tabakalarda taban malzemeden herhangi bir şekilde ayrılma olmadığı ve film/tabaka yapısında çatlak, boşluk vs. oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu durumda, tabakaların homojen olduğunu ve taban malzeme ile adezyonunun yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2.a. Plazma nitrülenmiş numunelerin SEM görüntüleri



Şekil 4.2.b. Plazma oksitlenmiş numunelerin SEM görüntüleri.

Çizelge 4.1. İşlemsiz *Ti6Al4V*, plazma nitrülenmiş, plazma oksitlenmiş numunelerin ince film kalınlıkları

İşlem Parametreleri	Kaplama Kalınlığı (µm)
İşlemsiz <i>Ti6Al4V</i>	0
Oksit Kaplama(TiO_2)	1
Nitrür Kaplama (TiN)	1

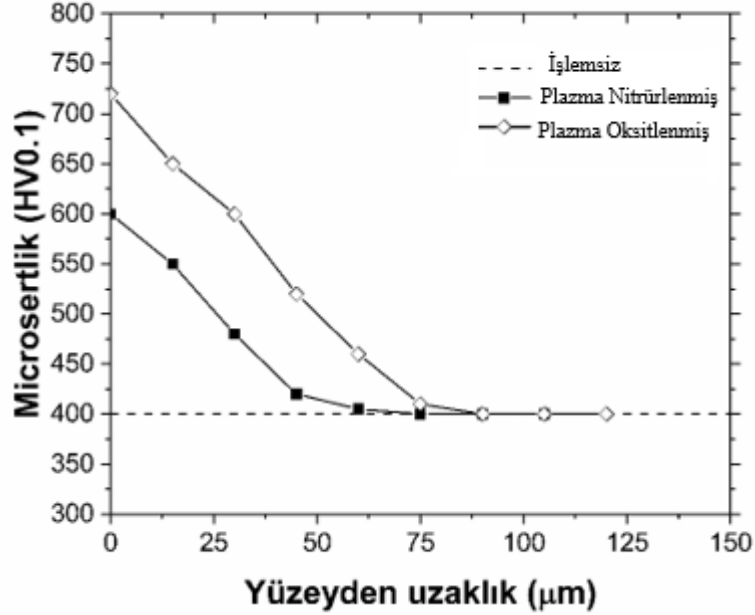
4.1.3. Mikrosertlik analizleri

İşlemsiz, plazma oksidasyon ve plazma nitrüleme işlemi uygulanmış *Ti6Al4V* numunelerin mikrosertlik değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiş ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. İşlem görmemiş *Ti6Al4V* alaşımının sertliği 380-420 $HV_{0.1}$ olarak ölçülürken, plazma ile nitrüleme/oksitleme işlemleri sonucunda sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Ölçülen tabaka sertliğinin taban malzemeden etkilenmesini en aza indirmek için, nitrülenmiş/oksitlenmiş yüzey mekanik olarak uzaklaştırılıp parlatıldıktan sonra sertlik ölçümleri numune kesitinden alınmıştır. Şekil 4.3'ten plazma ile nitrüleme ve oksitleme işlemleri sonucunda elde edilen sertlik değerleri, işlem görmemiş numuneler ile karşılaştırıldığında, işlem parametrelerine bağlı olarak malzemenin yüzeyinden ölçülen sertlik değerlerinin işleme bağlı olarak neredeyse 2 kat arttığı görülmektedir. Ayrıca, oksitleme işlemi sonucunda nitrüleme işleminden daha yüksek değerlerde yüzey sertliği elde edilmiştir. Burada, hem nitrüleme hem de oksitleme işlemleri sonrasında

elde edilen yüzey sertliği artışı, hem daha önce bahsedilen oksit ve nitrür yüzey tabakalarının oluşumu hem de malzemelerin yüzey altında oluşan difüzyon tabakalarının etkisi ile açıklanabilir. Daha önce bahsedildiği üzere, nitrüleme ve oksitleme işlemleri sonrasında malzeme yüzeyinde sırası ile TiN/Ti_2N ve TiO_2 tabakaları oluşmaktadır. Bu tabakaları metalik seramikler oldukları ve taban malzemedan daha yüksek sertliğe sahip oldukları için malzemenin sertliğini artırmaktadırlar. Bununla birlikte, sertlik artışına katkıda bulunan bir diğer etki plazma nitrüleme ve oksitleme işlemleri sonrasında malzemenin yüzeyinden iç kısımlarına doğru oluşan difüzyon tabakasıdır. Şekil 4.3'te malzemenin yüzeyinden iç kısımlarına doğru alınan sertlik ölçüm sonuçları verilmiştir ve bu ölçümler işlemsiz malzemenin sertliği elde edilene kadar numunelerin kesiti boyunca alınmıştır. Buradan görüldüğü gibi, hem oksitlenmiş hem de nitrülenmiş numunelerde; malzemenin yüzeyinden itibaren tabana doğru azalan bir sertlik gradyeni oluşmuştur. Bu durum, malzemelerde nitrüleme ve oksitleme işlemleri sonucunda oluşan yüzey tabakalarına ek olarak, malzemenin hemen yüzey altında difüzyon bölgesinin oluştuğunu kanıtlamaktadır (Yetim *et al.* 2009). Bilindiği üzere, nitrüleme ve oksitleme işlemleri belirli bir süre boyunca yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Plazma nitrüleme işlemi süresince, azot elementi yüzey altında belirli bir mesafeye kadar malzeme içerisine difüze olarak; $Ti6Al4V$ alaşımının kristal kafes yapısındaki ara yer konumlarına yerleşerek TiN/Ti_2N fazlarına oluşturmuştur. Bununla birlikte, azot ara yer atomunun kristal kafes yapısında bu konumlara yerleşmesi sonucunda kafeste meydana gelen çarpılmalar malzemenin difüzyon bölgesinin sertliğinin artmasına sebep olmuştur. Benzer mekanizma oksitleme için de geçerlidir. Oksitleme işleminde de, oksijen atomu ara yer konumlarına yerleşerek TiO_2 fazını oluşturmuş ve kafes yapısını çarpıtarak sertliğin artmasını sağlamıştır (Yılbaş *et al.* 1996; Yetim *et al.* 2009; Cassar *et al.* 2012). Bu sebeplerle, oksitlenmiş ve nitrülenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan oksit ve nitrür tabakaları ve difüzyon bölgelerinin ortak etkisi ile malzemelerin yüzey setliği işlemsiz numunelerden daha yüksektir.

Çizelge 4.2. İşlemsiz *Ti6Al4V*, plazma nitrülenmiş, plazma oksitlenmiş ve dubleks yüzey işlemleri görmüş numunelerin yüzey sertlikleri

İşlem Parametreleri	Sertlik ($HV_{0.1}$)
İşlemsiz <i>Ti6Al4V</i>	380-420
Oksit Kaplama(TiO_2)	720-730
Nitrür Kaplama (TiN)	600-620
PANI İnce Film Kaplama	380-420
Dubleks Yüzey İşlemi($TiN + PANI$ İnce Film/ $TiO_2 + PANI$ İnce Film)	720-730



Şekil 4.3. İşlemsiz, plazma nitrülenmiş ve plazma oksitlenmiş *Ti6Al4V* alaşımının mikro sertlik grafiği

4.2. PANI İnce Filmlerin Analizleri

4.2.1. FT-IR analizleri

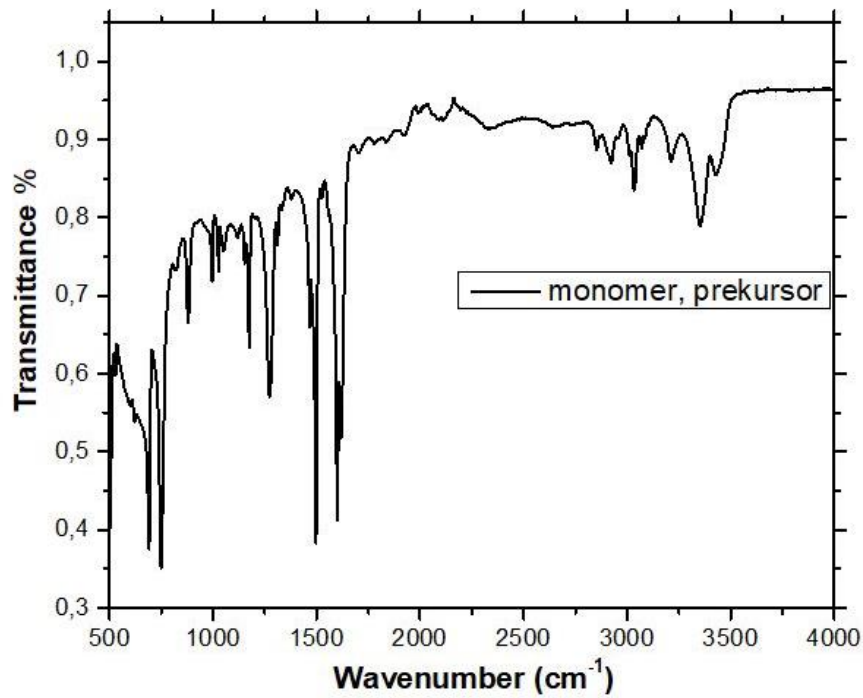
Bu tez kapsamında alt tabaka olarak kullanılan *Ti6Al4V* alaşımı sırasıyla plazma nitrüleme (TiN) ve plazma oksidasyon (TiO_2) ile yüzey işlemine tabi tutulmuştur. Bu

kaplamaların üzerine ikinci bir yüzey işlemi olarak plazma polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin korozyon direncinin artırılabilmesi için yüzeyde polimer ince filmler elde edilmiştir. Polimer ince filmlerin kimyasal analizleri FTIR spektrumu alınarak tespit edilmiştir. Bununla beraber başlatıcı monomer olan *anilin* de kimyasal yapısının FTIR spektrumu elde edilmiş ve polimerin FTIR spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Başlatıcı monomer ve plazma polimerizasyon tekniği kullanılarak 100 W RF gücünde elde edilen ince filmin spektrumları sırasıyla Şekil 4.4’de ve Şekil 4.5’de gösterilmiş ve bu spektrumların bant atamaları Çizelge 4.3’te sunulmuştur. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 incelendiğinde monomerin kimyasal yapısının bu monomerden elde edilen polimer ince filmler içinde korunduğu anlaşılmıştır. Ancak bunun yanında bazı farklılıklar da tespit edilmiştir. Örneğin, yaklaşık 3300 cm^{-1} civarındaki piklerde monomer malzemenin piklerine göre bazı kaymalar mevcuttur. Bununla beraber, yaklaşık 1500 cm^{-1} civarındaki piklerin hem şiddetlerinde hem de pik sayılarında önemli derecede azalma belirlenmiştir. Monomerin FTIR spektrumlarında, 3425 cm^{-1} ve 3245 cm^{-1} de *N – H* amin grupları belirlenmiştir. Polimer ince filmlerde bu gruplar sırasıyla 3678 cm^{-1} ve 3470 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Piklerin şiddetlerinde de bir miktar azalma tespit edilmiştir ve piklerde az da olsa hafif kaymalar belirlenmiştir. Monomer malzemedede, 2930 cm^{-1} ’de tespit edilen pikin şiddeti, polimer ince filmlerde RF gücünden dolayı oldukça zayıflamıştır. Yaklaşık cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} de alifatik C-H grupları oluşmuştur. Monomer malzemedede, 1618 , 1600 ve 1496 cm^{-1} ’de tespit edilen bantlar aromatik C-H gerilmesine aittir. Yaklaşık 1600 cm^{-1} ’de tespit edilen bantlar N-H bükme moduna da atfedilebilir. Polimer ince filmde 1508 cm^{-1} ‘de bu pikler doğrulanmıştır. Monomer malzeme için tespit edilen 1308 ve 1250 cm^{-1} ’deki bantlar *C – N* gerilmesine karşılık gelmektedir. 1170 ve 1030 cm^{-1} ’de aromatik *C – H* bükme titreşimlerine ait bantlar belirlenmiştir. Polimer ince filmler için *C – N* gerilmesi ve *C – H* bükme titreşimleri sırasıyla 1055 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} ’de tespit edilmiştir. Monomer malzemenin 500 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} aralığını kapsayan parmak izi bölgesinde birçok şiddetli pik tespit edilmesine rağmen bu pikler polimer ince filmlerde gözlenmemiştir. Monomer malzemenin hem parmak izi bölgesinde hem de polimere göre daha güçlü olduğu belirlenen diğer piklerin şiddetlerindeki azalma plazma polimerizasyon işleminde RF gücünün mevcudiyetiyle açıklanmaktadır. Bu analiz ile monomere ait fonksiyonel

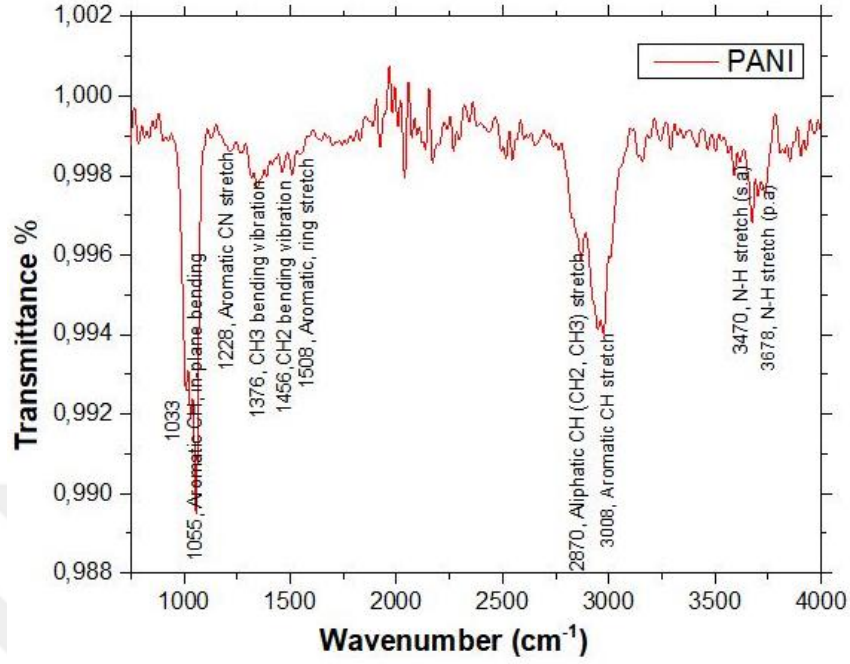
grupların birçoğunun polimer ince filmlerde de varlığı belirlenmiştir. Dolayısıyla monomerin kimyasal yapısının polimer ince filmde de korunduğu anlaşılmıştır (Sajeev 2006 *et al*; Lakshmi *et al.* 2009; Islam *et al.* 2013).

Çizelge 4.3. FTIR spektrumunun band (cm^{-1}) ataması

Dalga Sayısı(cm^{-1})	Yapı
3746	Absorblanan suyun <i>OH</i> gerilmesi
3363	Polianilin'nin İkincil amino <i>N – H</i> gerilmesi
3052,3027	Doymamış (aromatik and alkenler) <i>C – H</i> gerilmesi
2927-2846	Doymuş <i>C – H</i> gerilmesi
2220	Nitrile titreşim veya Halka sonlandırması
748,1866	Aromatic halkalarda düzlem dışı <i>C = H</i> deformasyonu
1170-1091	Düzlem içi Aromatik <i>C – H</i> eğilmesi



Şekil 4.4. Anilin monomerinin FTIR spektrumu

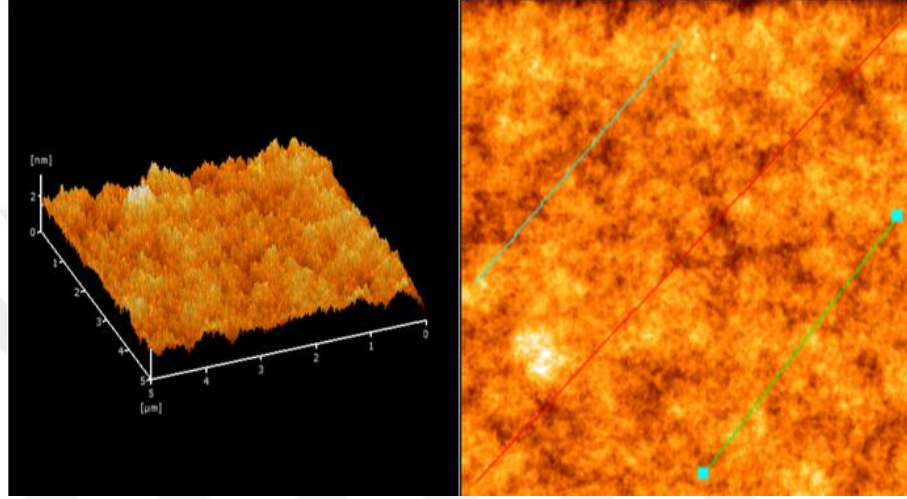


Şekil 4.5. Polimerin FTIR spekturumu

4.2.2. AFM analizleri

Plazma ile polimerizasyonu yapılan *anilin* ince filmin yüzey morfolojisi Şekil 4.6'de verilmiştir. Polimer filmin 5 x5 mm yüzey alanı için ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) ve maksimum yüzey pürüzlülüğü (R_{max}) değerleri belirlenmiş ve yüzey morfolojisi karakterize edilmiştir. Depozisyon gücünden bağımsız olarak, ince filmin yüzeyinin gözeneksiz ve homojen bir morfolojiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte, ince filmin dar ve keskin zirvelere sahip olduğu söylenebilir. Bu keskin zirvelerin sayısının, taranan yüzey alanı için oldukça fazla olduğu ve dolayısıyla yapının homojen morfolojiye ait olduğu düşünülmektedir. Pürüzlülük parametreleri olan R_a ve R_{max} değerleri belirlenirken film yüzeyinden 1 *CH*, 2 *CH* ve 3 *CH* olarak adlandırılan 3 farklı kesit alanı için ölçümler yapılmıştır. R_a için, bu değerler sırasıyla 0,245 nm, 0,215 nm ve 0,211 nm olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, R_{maks} için alınan ölçüm sonuçları ise sırasıyla 1,66 nm, 1,43 nm ve 1,29 nm'dir. R_a ve R_{max} değerleri karşılaştırıldığında polimer film yüzeyinin homojen bir morfolojiye sahip olduğu söylenebilir. Çalışma kapsamında, korozyon özelliklerinin iyileştirilebilmesi için hem polimer film kalınlığının hem de ince

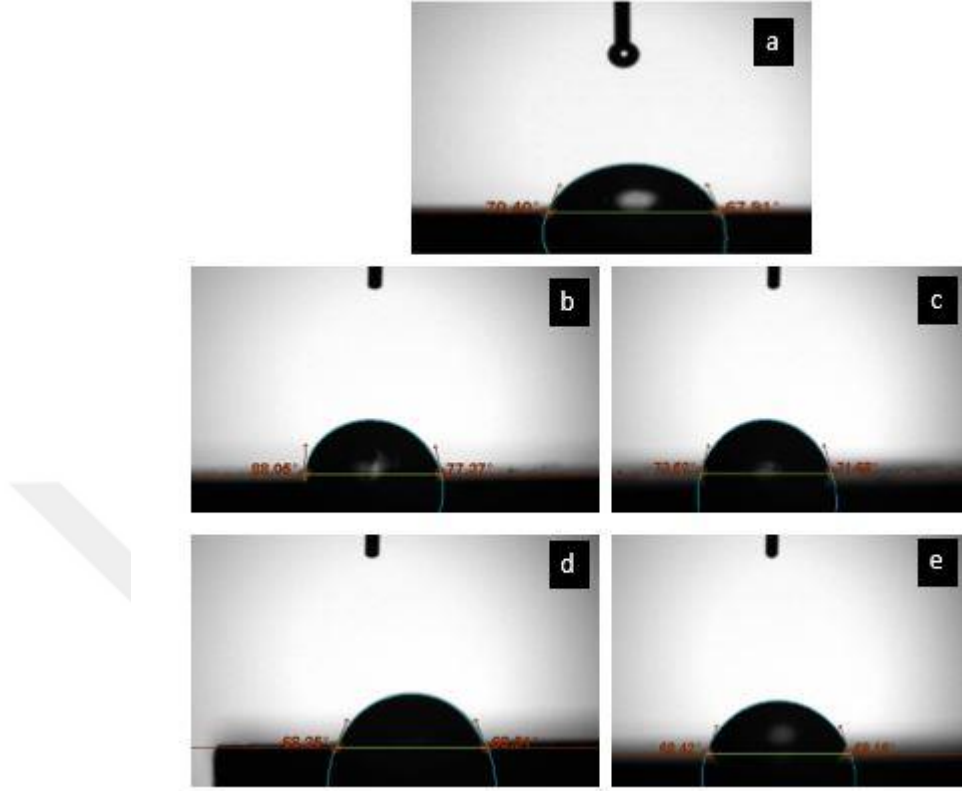
film yüzey morfolojisinin RF gücünün ayarlanmasıyla istenilen değerlere ulaştırılabileceği kanaatindeyiz. Literatürde plazma polimerizasyonu kullanılarak elde edilen *PANI* ince filmlerin yüzey morfolojisinin çalışmamızla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır (Nastase *et al.* 2006; Bandeira 2017).



Şekil 4.6. PANI ince filmin AFM görüntüsü

4.3. Temas açısı ölçümleri

Anilin monomerinin farklı RF güçlerinde polimerize edilmesiyle yüzeyde ince film oluşturulan numunelerin temas açısı ölçümleri Şekil 4.7’te verilmiştir. Yüzey yapılarının yapılan kaplamalardan sonra değişmesi, malzemenin hidrofobiklik ve hidrofiliklik özelliklerini değiştirmiştir.



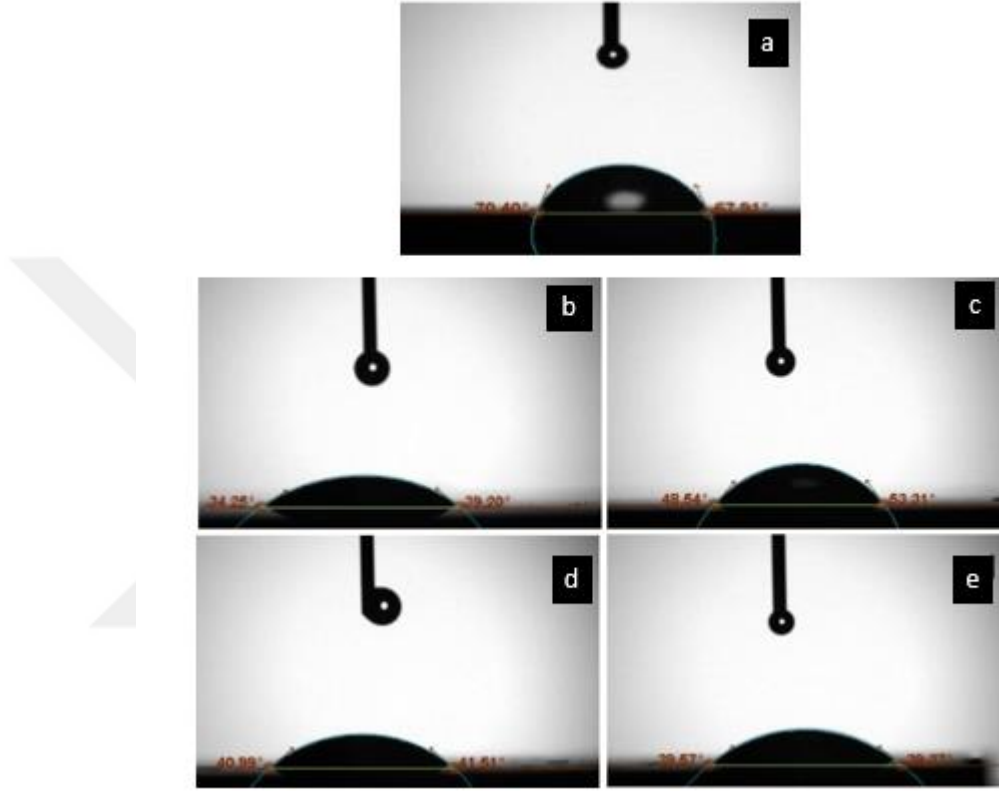
Şekil 4.7.a. (a) işlemsiz *Ti6Al4V* (b) plazma nitrülenmiş (c) plazma oksitlenmiş (d) plazma nitrür/PANI (dubleks) (e) plazma oksit/PANI (dubleks) yüzeylerin temas açısı ölçümleri

Her bir numune için yapılan temas açısı ölçümünde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan yüzey işlemlerinden sonra görülmüştür ki plazma nitrülenmiş ve plazma oksitlenmiş numunenin temas açısı bir miktar artmış buna bağlı olarak hidrofobiklik özelliği artmıştır. Doubleks kaplanmış numunelerin temas açısı işlemsiz numuneye göre bir miktar düşmüş buna bağlı olarak hidrofiliklik özelliği artmıştır.

Yüksek temas açıları, elektrolitin gözeneklere veya çatlaklara difüzyonunu azaltarak kaplamaların korozyon koruma özelliklerini etkilemesini gerektiren hidrofobik karakterin bir göstergesidir. Bu bilgi de daha düşük pürüzlülüğe sahip kaplamaların yüksek gözenek direnci değerleri sergilediğini gösterir (Bandeira 2017).

Yüzey pürüzlülüğü ıslanabilirliği etkilemektedir. Malzemenin pürüzlülüğü arttıkça hidrofobiklik özelliği genellikle artar. Yüzey pürüzlülüğü ne kadar yüksek olursa

ıslanabilirlik kötüleşir ve bu nedenle temas açısı artar, daha düşük adezyon görülür. Ancak biyolojik durumda hidrofobik ve düz olmayan bir yüzey olan sistemler (hücre kültürleri) hücrelerle daha iyi etkileşime sahiptir (Kyziol *et al.* 2014).



Şekil 4.7.b. (a) işlemsiz *Ti6Al4V* (b) 25 W (c) 50 W (d) 75 W (e) 100 W RF ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı ölçümleri

Polimerlerin temas açıları ile çeşitli biyolojik parametreler arasında çok güçlü bir pozitif korelasyon görülür. Hidrofilik karakter hidrofobik karaktere kıyasla yüzeyde bakteriyel bağlanma, hücre ölümü seviyelerinin azaltılmasında önemli rol oynar (Prabhakar *et al.* 2011).

Farklı RF güçlerinde yapılan kaplamalarda da görülmüştür ki temas açısı gittikçe azalmıştır ve buna bağlı olarak yüzeyin hidrofilikliği işlemsiz numuneye göre önemli ölçüde artmıştır. Bu durumda yüzey enerjisinin ve adezyon kuvvetinin artmasıyla ilgilidir.

Çizelge 4.4. İşlemsiz ve yüzey işlemleri uygulanan numunelerin deney sonuçları genel tablosu

İşlem Parametreleri	Sertlik (HV _{0,1})	Kaplama Kalınlığı (µm)	Temas Açısı (°)
İşlemsiz <i>Ti6Al4V</i>	380-420	0	67-70
Nitrür Kaplama (TiN)	720-730	1	77-88
Oksit Kaplama (TiO ₂)	600-620	1	71-73
PANI İnce Film Kaplama	380-420	7	39-40
Dubleks Yüzey İşlemi(TiN+PANI İnce Film/TiO ₂ +PANI İnce Film) Uygulanmış	720-730	8	68-69

4.4. Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1. Korozyon analizleri

Taban malzeme olarak kullanılan *Ti6Al4V*'un, plazma polimerizasyonu ile kaplanmış numunelerin, oksitleme ve nitrüleme ile kaplanmış numunelerin ve dubleks yüzey işlemleri uygulanan numunelerin yapay vücut sıvısı içerisinde 5400 saniye boyunca açık devre şartlarında tutularak uygulanan bu yüzey işlemlerinin korozyon direncine etkisi incelenmiş, potansiyellerindeki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüş, korozyon test sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

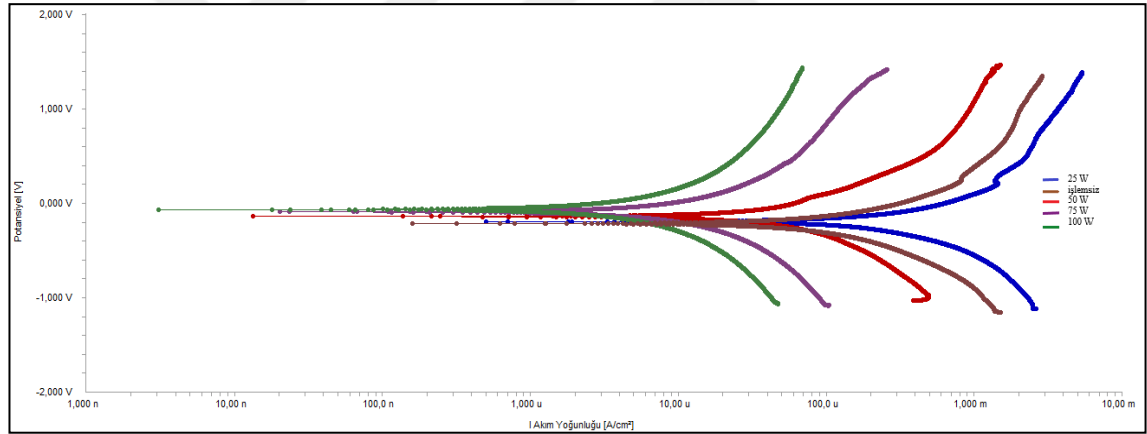
Çizelge 4.5. Korozyon test sonuçları

Numuneler	Beta A (<i>V/decade</i>)	Beta C (<i>V/decade</i>)	Icorr (<i>A/cm²</i>)	Ecorr (<i>mV</i>)	Corrosion Rate (<i>mpy</i>)
İşlemsiz	330,5e ⁻³	528,4e ⁻³	96,70e ⁻⁶	-215,0	32,61
25 W	851,9e ⁻³	1,834e ⁶	1,050e ⁻³	-192,0	355,6
50 W	2,386e ⁶	1,541	329,0e ⁻⁶	-140,0	110,9
75 W	1,494	1,689	32,30e ⁻⁶	-91,30	10,89
100 W	1,366	1,502	13,40e ⁻⁶	-65,20	4,534
TiO ₂	660,7e ⁻³	1,186	230,0e ⁻⁶	-183,0	77,66
TiN	498,3e ⁻³	1,339	115,0e ⁻⁶	-166,0	38,77
TiO ₂ Dupleks	449,8e ⁻³	775,7e ⁻³	534,0e ⁻⁶	-195,0	180,2
TiN Dupleks	662,3e ⁻³	503,1e ³	440,0e ⁻⁶	-144,0	148,3

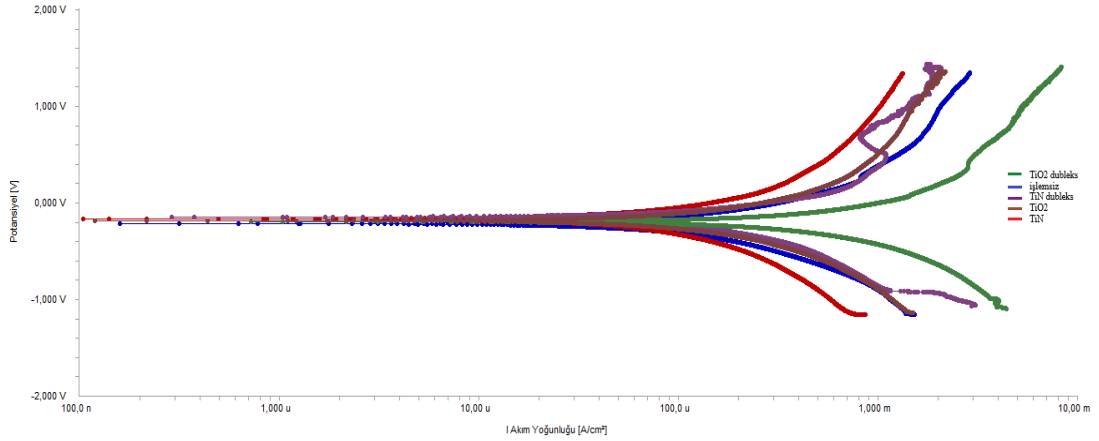
Elektrolitik bir çözelti ile temas halinde olan bir metalin kalitatif davranışına genel bir bakış elde etmenin bir yolu metalin pasifleşme eğilimi gösteren potansiyodinamik polarizasyon eğrileridir. Bu nedenle, polarizasyon eğrileri, örneğin hidrojen indirgenmesi ve/veya oksijenin yükseltgenmesi gibi belirli bir inhibitörün anodik ve/veya katodik reaksiyonlara etki edip etmediğini gösterir (Santos *et al.* 1997).

Potansiyodinamik polarizasyon tarama testi SBF çözeltisi içerisinde 1 *mV/s* hızında gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'de verilmiştir. Tafel sabitleri, korozyon potansiyelleri ve akımları ile korozyon hızları Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Belirli bir potansiyele karşılık sabit kalan akım yoğunluğunun olduğu yerde 'pasifleşme' olduğu söylenebilir ve numune yüzeyinde bu potansiyel aralığında kararlı bir oksit filmi oluşturarak korozyonu engellediği anlamına gelir. Bu verilere göre mutlak olarak en küçük korozyon potansiyeli 100 W luk işleme tabi olan kaplı numunede gözlemlenmiştir. Sırasıyla işlemsiz numuneden dupleks kaplı numunelere doğru bakıldığında, korozyon direncinin arttığı sonucu korozyon hızları incelenerek de görülmektedir. Yine minimum korozyon hızı 100 W lık işlemde görülmektedir. Oksit ve nitrür kaplı numunelerde de ciddi derecede iyileşme varken,

dubleks kaplı numunelerden elde edilen verilere göre korozyon dirençleri, maksimum dirence sahip 100 W lık işlem görmüş numuneye göre daha düşüktür. Korozyon koruması sırasında polimerin, pasif tabaka oluşumuna katkı sağlaması, katodik ve anodik kısmi reaksiyonları mekânsal olarak ayırması ve *PANI* tabanı ile bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi gibi etkileri olumlu etki yapmaktadır (Samui *et al.* 2003). Çizelge 4.5'te de görüldüğü gibi kaplanmış numunelerin akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri taban malzemeye göre daha düşüktür. Korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ise taban malzemeye göre daha yüksektir. Yani kaplanmış numunelerin işlemsiz numuneye göre korozyon direncinde artış gözlenmiştir. Korozyon direnci açısından, korozyon hızları ve potansiyelleri dikkate alınarak bir sıralama yapılırsa; $KD_{işlemsiz} < KD_{TiO_2Dubleks} < KD_{25W} < KD_{TiO_2} < KD_{TiN} < KDT_{iN(Dubleks)} < KD_{50W} < KD_{75W} < KD_{100W}$ şeklinde bir sonuç elde edilebilir.



Şekil 4.8. İşlemsiz ve farklı RF güçlerinde plazma polimerizasyon tekniği ile polianilin ince film kaplanan *Ti6Al4V* alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

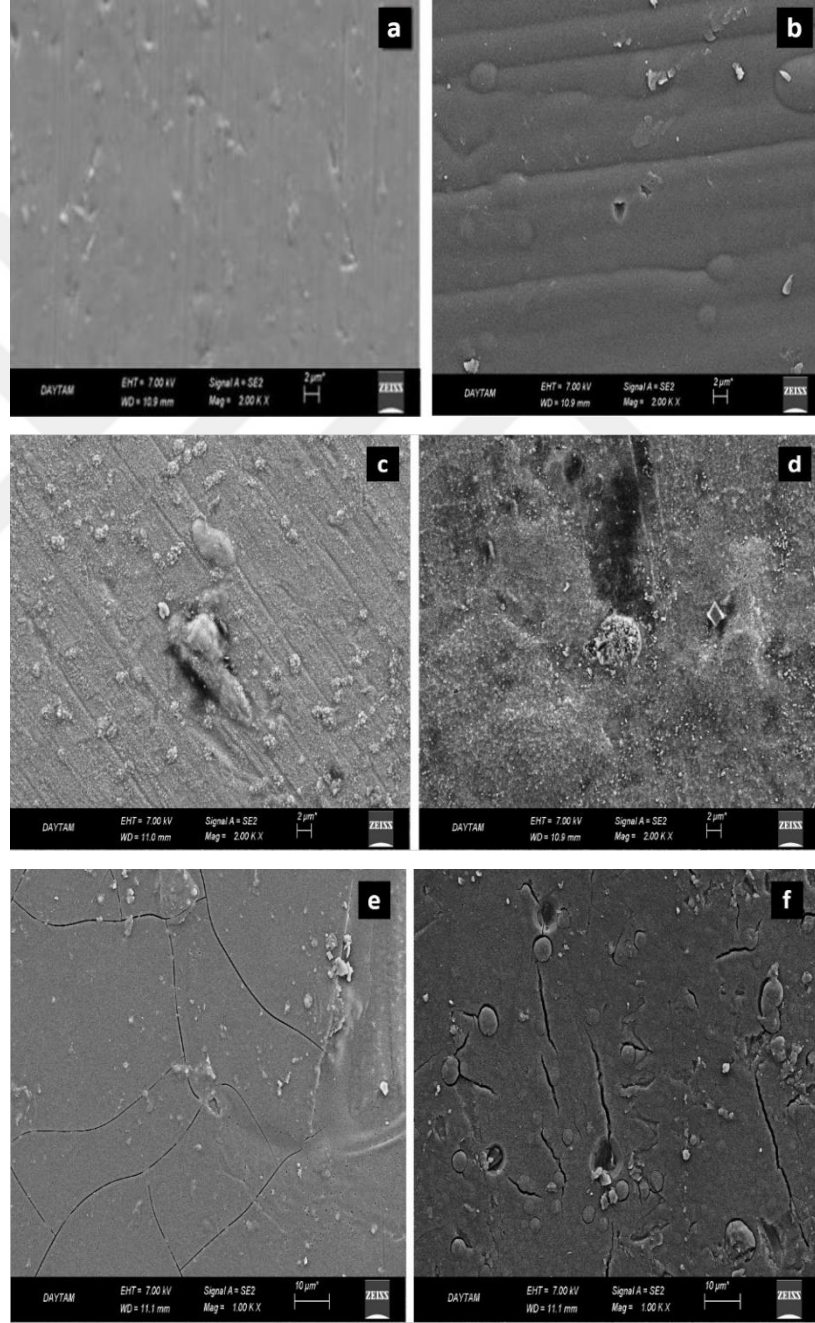


Şekil 4.9. İşlemsiz, plazma ortamında oksitlenmiş, plazma ortamında nitrürlenmiş ve dubleks yüzey işlemine maruz bırakılmış *Ti6Al4V* alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

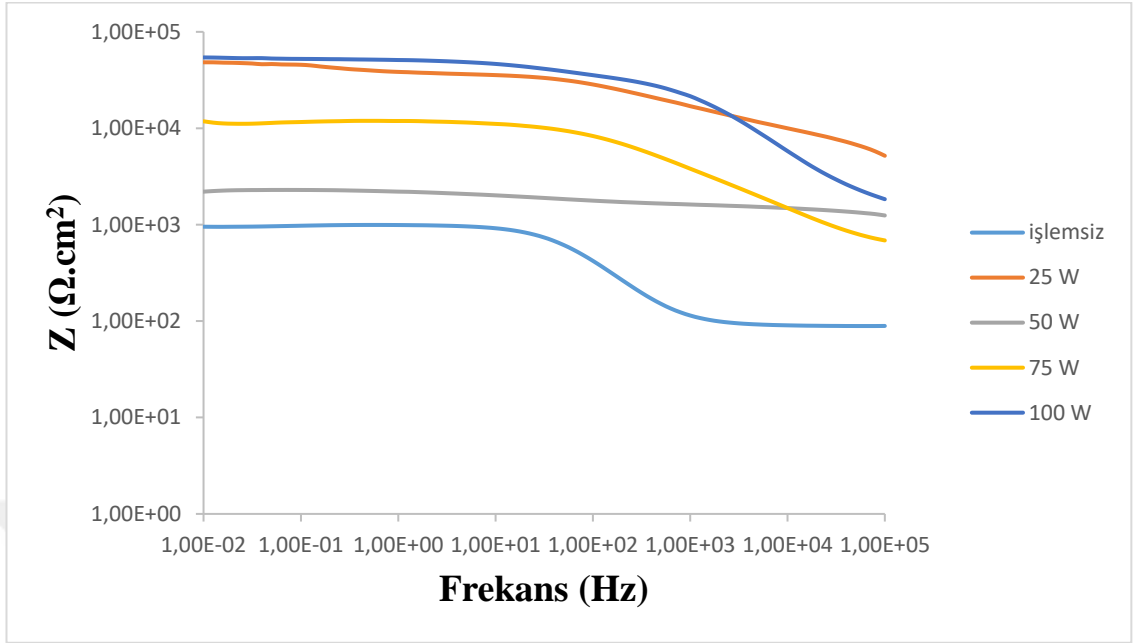
Kullanılan *Ti6Al4V* alaşımının işlemsiz ve yüzey işlemi görmüş numunelerinin yüzey şartları elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13’de *Ti6Al4V* alaşımının farklı RF güçlerinde plazma polimerizasyon tekniği ile ince film kaplanmış, plazma tekniği ile nitrür ve oksit kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış haldeki durumlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. *Ti6Al4V* alaşımının Nyquist eğrileri incelendiğinde kapasitif loopların genişlikleri korozyon dirençleri ile ilişkilendirilebilmektedir. 100 W lık işlemle kaplanmış numuneye ait kapasitif loopun eğrilik yarıçapı tüm numunelerden büyüktür. Dolayısıyla bu ölçüme göre de 100 W lık numunenin korozyon direncinin en büyük değere sahip olduğu söylenebilir. Diğer şartlara bakıldığında dubleks kaplı numuneler dışında işlemsiz numuneye göre dirençte artış söz konusudur.

Yapılan korozyon deneylerinden sonra işlemsiz numuneye ve yüzey işlemi görmüş numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.10’da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey işlemi görmüş numunelerde etkin olarak çukurcuk tipi (pitting) korozyonu olduğu gözlemlenmiştir. Bu tüp korozyon, korozyonun dar bir bölgede yoğunlaşması halinde farklı boyutlarda çukurcukların oluşması şeklinde gerçekleşir. Polimer kaplı numunede (Şekil 4.10.b) çukurcuk oluşumunun yok denecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.10.c ve Şekil 4.10.d’de plazma nitrürlenmiş ve plazma oksitlenmiş numunelerde belirli bir süre içinde numuneler üzerinde absorblanan ve nitrür/oksit yüzeyinden nitrür/oksit-metal ara yüzeyine yayılan SBF çözeltisi ara yüzeyde

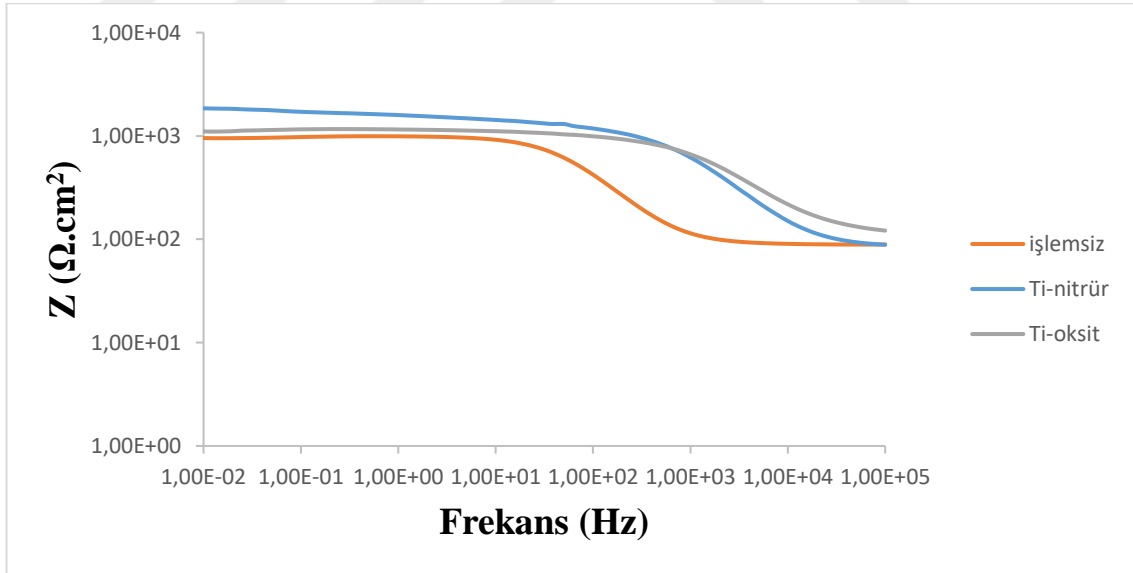
yayılarak nitrür/oksit-metal bağlanmasını zayıflatmıştır. Bunun sonucunda yüzeyde oluşan tabakalar dökülmeye başlamıştır. Plazma oksitlenmiş numunenin diğer numunelere oranla önemli ölçüde korozyona uğradığı görülmektedir. Eğer yüzeyde bir süreksizlik oluşursa, bu bölgede SEM resimlerinde görüldüğü gibi çukurcuklar oluşur.



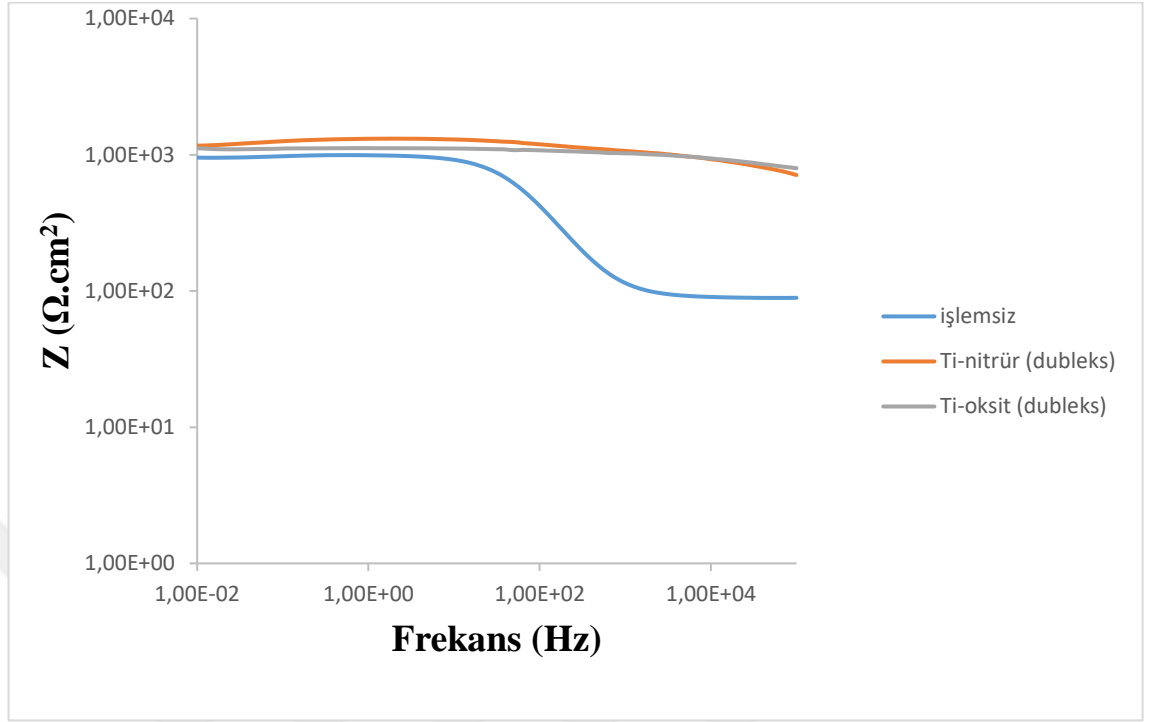
Şekil 4.10. (a) İşlemsiz *Ti6Al4V* (b) polimer kaplı *Ti6Al4V* (c) plazma nitrülenmiş (*TiN*) (d) plazma oksitlenmiş (*TiO₂*) (e) nitrür ve polimer kaplı *Ti6Al4V* (f) oksit ve polimer kaplı *Ti6Al4V* numunelerin yüzeylerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.11. Z-Frekans grafikleri (işlemsiz, 25 W, 50 W, 75 W, 100 W)

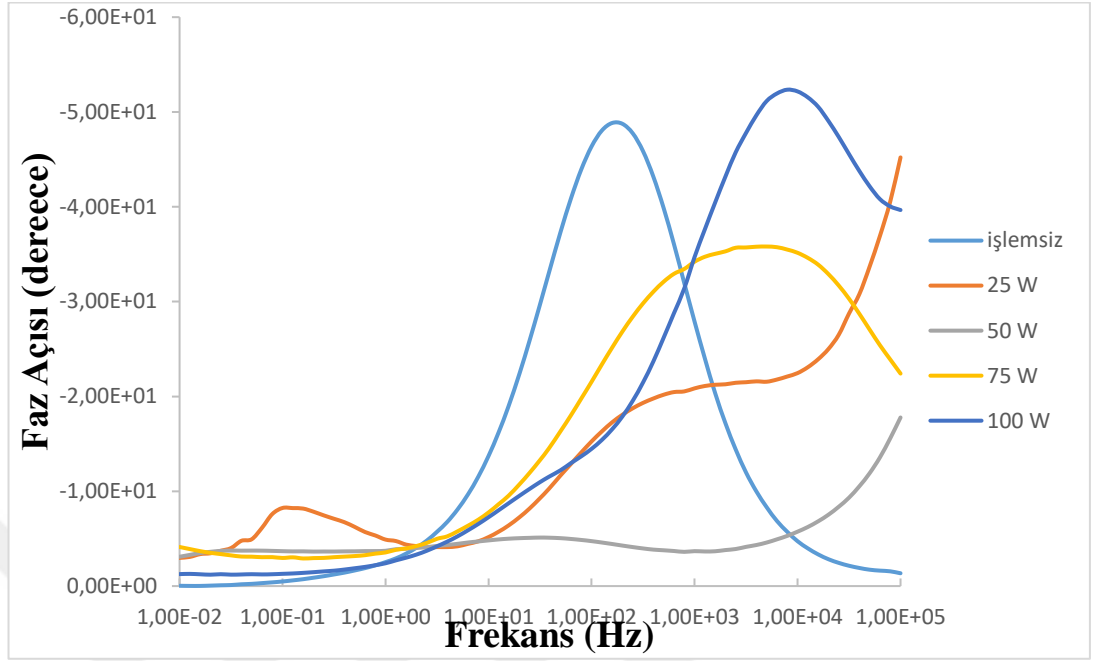


Şekil 4.12. Z-Frekans grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür, Ti-oksit)

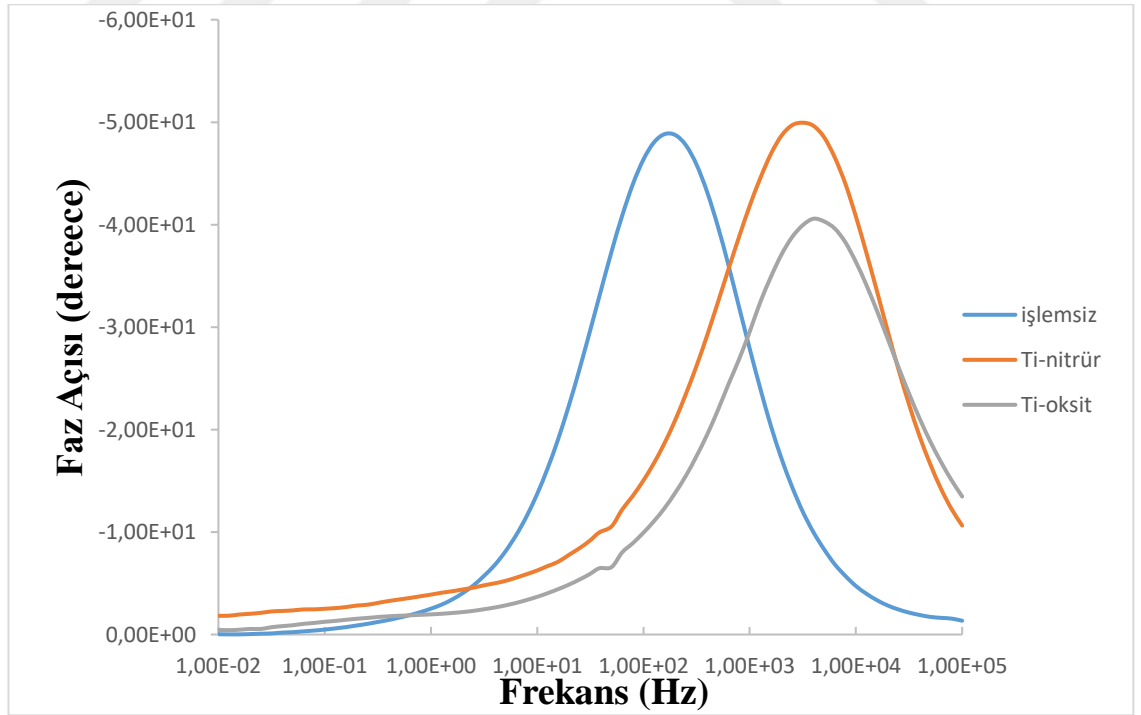


Şekil 4.13. Z-Frekans grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür (dubleks), Ti-oksit (dubleks))

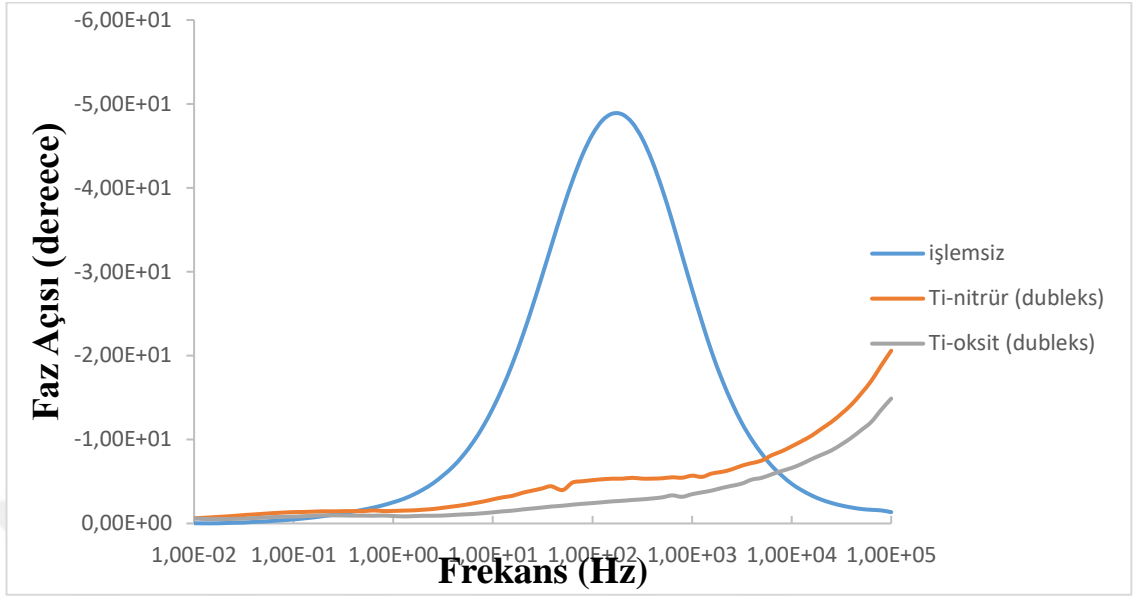
Analizlerden elde edilen sonuçların diğer bir gösterimi de yapılan analizlerin frekansa olan bağılılığın ve faz açılarının da görülebildiği Bode grafikleridir. Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'te *Ti6Al4V* alaşımının farklı RF güçlerinde plazma polimerizasyon tekniği ile ince film kaplanmış, plazma tekniği ile nitrür ve oksit kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi uygulanmış haldeki durumlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Bode eğrileri verilmiştir. Faz açıları yüzey işlemi görmüş tüm numunelerde belirli bir frekansa kadar sabit devam etmiş sonrasında düşüş gözlemlenmiştir. Bununla birlikte bode eğrilerine göre en büyük faz açısı yine 100 W lık işleme aittir. Faz açısının korozyon direnci ile doğru orantılı olarak artması sebebiyle, önceki sonuçları destekleyen yorumlar bode eğrileri için de yapılabilir.



Şekil 4.14. Faz açısı-Frekans grafikleri (işlemsiz, 25 W, 50 W, 75 W, 100 W)

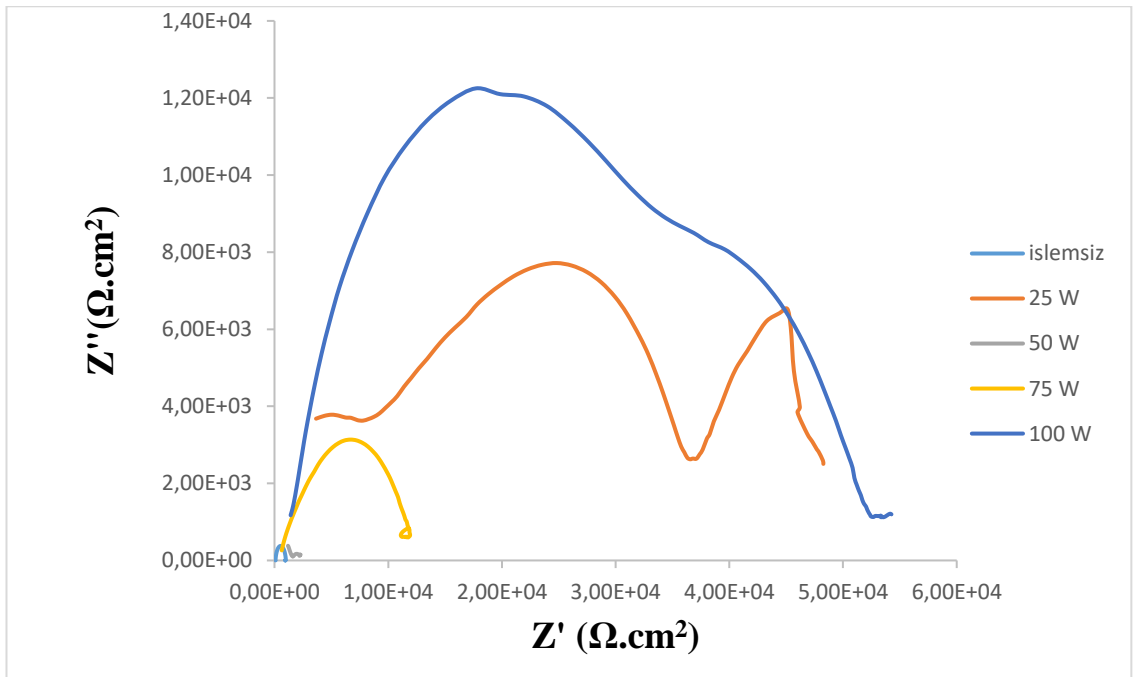


Şekil 4.15. Faz açısı-Frekans grafikleri (Ti-nitrür, Ti-oksit)

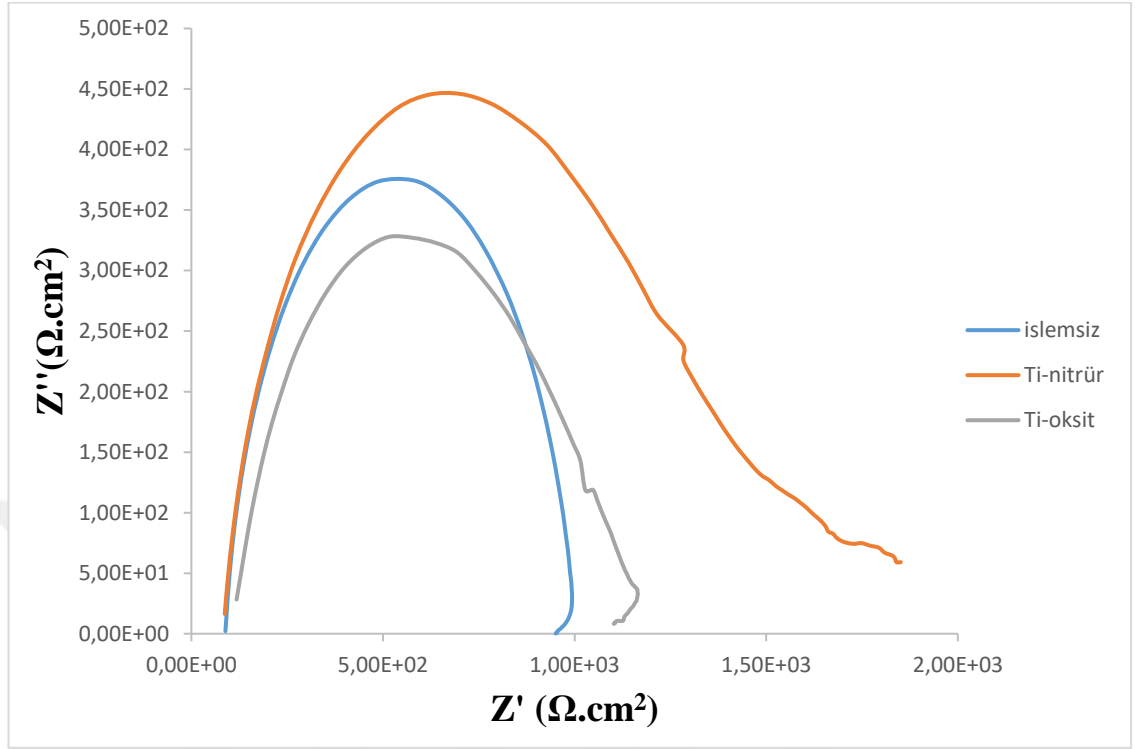


Şekil 4.16. Faz açısı-Frekans grafikleri (Ti-nitrür (dubleks), Ti-oksit (dubleks))

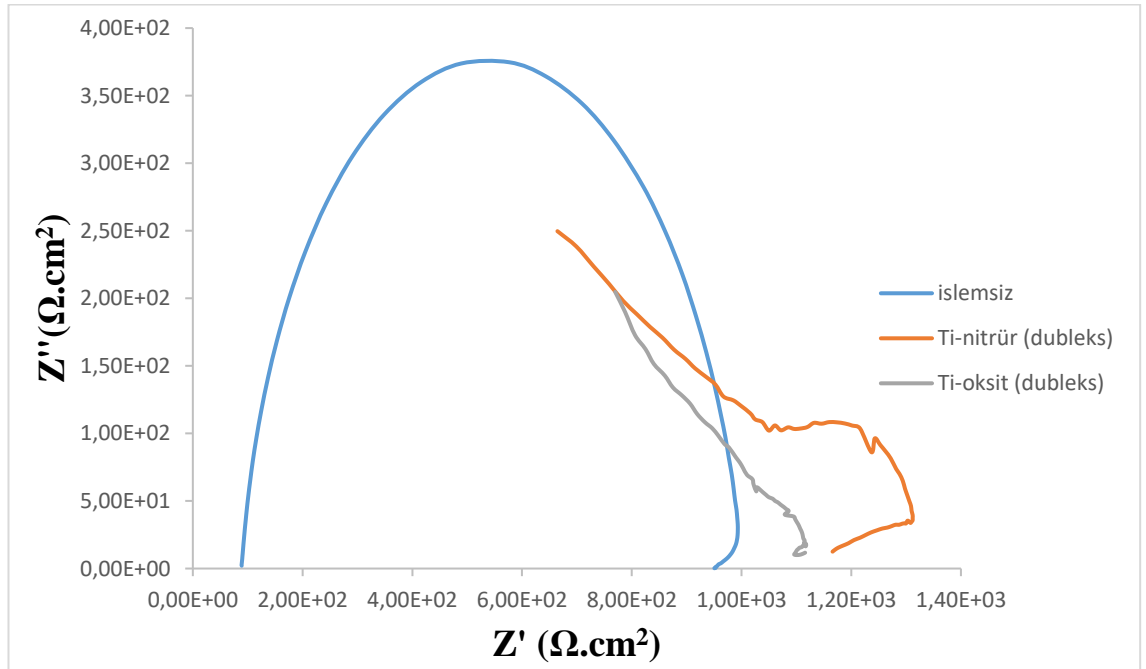
Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'de *Ti6Al4V* taban malzeme üzerine uygulanan kaplamalar için empedans ölçümlerinin Nyquist grafiği verilmiştir. Kaplama işlemi sonrasında elde edilen empedans değerlerinin taban malzemeye göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17. Nyquist grafikleri (işlemsiz, 25 W, 50 W, 75 W, 100 W)



Şekil 4.18. Nyquist grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür, Ti-oksit)



Şekil 4.19. Nyquist grafikleri (işlemsiz, Ti-nitrür (dubleks), Ti-oksit (dubleks))

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; biyouyumlu bir malzeme olan ve medikal alanda yaygın olarak kullanılan *Ti6Al4V*'un yapısal ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla plazma polimerizasyon tekniği ile organik ince film biriktirme, plazma ile nitrürleme/oksitleme ve her iki yöntemin birlikte kullanıldığı dubleks yüzey işlemi uygulanmıştır.

5.1. Yapısal Analiz Sonuçları

Yüzey işlemi uygulanmamış *Ti6Al4V*'un $\alpha - Ti$ ve $\beta - Ti$ fazlarından oluştuğu bilinmektedir. Uygulanan plazma nitrürleme işlemi sonrasında XRD grafiği incelendiğinde $\alpha - Ti$ ve $\beta - Ti$ fazlarından bazılarının kaybolup yüzeyde/yapıda $\gamma - TiN$ ve $\epsilon - Ti_2N$ fazlarının oluştuğu görülmüştür. Plazma oksitleme işleminden sonra ise yine XRD grafiği incelendiğine yapıdaki $\alpha - Ti$ ve $\beta - Ti$ fazlarından bazılarının kaybolup yüzeyde/yapıda TiO_2 fazlarının oluştuğu görülmüştür.

SEM görüntüleri incelendiğinde, taban malzemenin yüzey morfolojisinin uygulanan yüzey işlemleri ile değiştiği görülmektedir. Plazma nitrürleme ve plazma oksitleme işlemlerinden sonra malzeme yüzeyinde bileşik tabaka oluştuğu görülmüş ve tabaka kalınlığının yaklaşık 1 μm olduğu belirlenmiştir.

Uygulanan yüzey işlemlerinden sonra taban malzemenin yüzey sertliğinin arttığı görülmüştür. İşlem görmemiş *Ti6Al4V* alaşımının yüzey sertliği yaklaşık 400 $HV_{0.1}$ iken plazma ile nitrürlenmiş malzemenin yüzey sertliği yaklaşık 850 $HV_{0.1}$, plazma ile oksitlenmiş malzemenin yüzey sertliği yaklaşık 750 $HV_{0.1}$ olarak ölçülmüştür. Fakat plazma polimerizasyonu ile yapılan organik ince film kaplamanın malzeme sertliğinde önemli bir etki yaratmadığı görülmüştür.

Temas açısı görüntüleri incelendiğinde plazma polimerizasyonu ile kaplanan numunelerde kullanılan RF' nin gücüne bağlı olarak adezyon kuvvetinin ve yüzey enerjisinin artması sebebiyle temas açılarının düştüğü ve numunenin hidrofilik karakter kazandığı görülmüştür.

Plazma nitrür, plazma oksit ve dubleks kaplanan numunelerde temas açısı görüntüleri incelendiğinde ise taban malzeme olan *Ti6AL4V*'a göre temas açılarında önemli bir değişim görülmemekle beraber yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla doğru orantılı olarak hidrofobik karakterin arttığı tespit edilmiştir.

5.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Yapılan korozyon deneyinden sonra görülmüştür ki uygulanan yüzey işlemleri korozyon dayanımını arttırmıştır. TiN kaplı dubleks yüzey işlemi görmüş numunede işlemsiz numuneye göre korozyon dayanımı artış göstermiş olup numune daha soy karakter sergilemiştir. Fakat korozyon dayanımı en yüksek olan numunenin 100 W işlem parametrelili *polianilin* ince film biriktirilen malzeme olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan RF gücü arttıkça malzeme daha soy karakter sergilemiş ve korozyon dayanımında artış olmuştur.

5.3. PANI Filminin Analiz Sonuçları

Elde edilen ince filmlerin moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek için FTIR spektroskopisi sonuçları incelenmiştir. FTIR spektrumundaki bantlar incelendiğinde, *PANI* fonksiyonel grupları belirlenerek, ince filmlerin çapraz bağlı yapılar içerdiği ortaya konulmuştur.

Plazma polimerizasyonu ile yapılan ince filmin yüzey morfolojisi AFM cihazı ile karakterize edilmiştir. ince film için ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri (R_a) 0,224 nm olarak ölçülmüştür. İncelemeler sonucunda ince filmin yüzeyinin gözeneksiz ve homojen bir morfolojiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

5.4. Genel Değerlendirme ve Öneriler

Biyomedikal alanda ve birçok tıbbi cihazda kullanılan *Ti6Al4V* üzerine plazma nitrürleme/oksitleme, plazma polimerizasyon tekniği ile ince film kaplama ve bu iki tekniğin beraber yapıldığı dubleks yüzey işlemi uygulanmıştır. Uygulanan bu yüzey işlemleri ile malzemelerinin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda yapılan analizler sonucunda görülmüştür ki yapılan nitrürleme ve oksitleme işlemlerinin malzemenin yüzey sertliğini arttırmış fakat yüzeyde plazma polimerizasyon tekniği ile biriktirilen organik ince filmin malzemenin sertliğinde önemli bir etkisi olmamıştır.

Bununla birlikte hem tek tabaka hem de dubleks yüzey işlemi şeklinde oluşturulan plazma polimerizasyonu ile yüzeyde biriktirilen organik ince filmin malzemenin korozyon dayanımını önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür.

Plazma polimerizasyonu için seçilen işlem parametreleri (süre, RF gücü) uygun şekilde değiştirilerek yapılacak kaplamanın malzemenin korozyon dayanımını olumlu olarak etkileyeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akan, T., 2006. Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri. Elektronik Çağdaş Fizik Dergisi. 4.
- Al-Khidhri, S., 2017. Role Of Interphase And Characterization Of Polymer Nanocomposites Using FTIR, TGA And SEM. Yüksek Lisans Tezi, Türk Hava Kurumu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Ali, M. M., Raman, S. G. S., Pathak, S., & Gnanamoorthy., 2010. Influence Of Plasma Nitriding On Fretting Wear Behaviour Of Ti-6Al-4V. Tribology International, 43(1-2), 152-160.
- Altınay-Gündoğan, A., 2014. Plazma Nitrüleme İşleminin 316L Paslanmaz Çelik Biyomalzemenin İn Vitro Biyouyumluluğu Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Aslan, M., 2011. İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan CoCrMo Malzemesinin Plazma Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Ateş, G., 2018. Ti6Al4V Titanyum Alaşımının İç Yapısı Ve Yüzey Özellikleri Üzerine Termokimyasal İşlem Parametrelerinin Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Isparta
- Aydın, M. R., Kovacı, H., Gündoğdu, Ö., Çelik, A., & Erzurum, E. E. E. Plazma Nitrülenmiş Aisi 4140 Malzemenin Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi.
- Aydın, T., 2012. İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklanmasıyla Yapılan Biyosensörler, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Karaman.
- Bandeira, R. M., Van Drunen, J., Garcia, A. C., & Tremiliosi-Filho, G., 2017. Influence Of The Thickness And Roughness Of Polyaniline Coatings On Corrosion Protection Of AA7075 Aluminum Alloy. Electrochimica Acta, 240, 215-224.
- Barman, T., Pal, A. R., & Chutia, J., 2014. Comparative Study Of Structural And Optical Properties Of Pulsed And RF Plasma Polymerized Aniline Films. Applied Surface Science, 313, 286-292.
- Blunt, L., Bills, P., Jiang, X., Hardaker, C., & Chakrabarty, G., 2009. The Role Of Tribology And Metrology In The Latest Development Of Bio-Materials. Wear, 266(3-4), 424-431.
- Bronzino, J. D., & Park, J. B., 2002. Biomaterials: Principles And Applications: Crc Press.
- Cassar, G., Wilson, J. A.-B., Banfield, S., Housden, J., Matthews, A., Leyland, A., 2012. Surface Modification Of Ti-6Al-4V Alloys Using Triode Plasma Oxidation Treatments. Surface And Coatings Technology, 206(22), 4553-4561.
- Çelik, A., Yetim, T., Aslan, M., Bayrak, Ö., & Meltem, G., 2014. Plazma İle Oksitlenmiş Cocrmo Alaşımının Sbf İçerisinde Elektrokimyasal Ve Yarı İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 2(3), 159-166.
- Çomaklı, O., 2013. TiO₂ Kaplanmış CP-Ti Biyomalzemenin Yapısal Ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.

- De Viteri, V. S., & Fuentes, E., 2013. Titanium And Titanium Alloys As Biomaterials. In *Tribology-Fundamentals And Advancements: Intechopen*.
- Decker, E., Frank, B., Suo, Y., Garoff, S., 1999. Physics Of Contact Angle Measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 177-189.
- Denktaş, Ö., 2009. Plazma Nitrokarbürülen AISI 4140 Çeliğinin Tribolojik Ve Korozyon Davranışı Üzerine Post-Oksidasyon İşleminin Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Durmaz, T., Erkut, S., & Cokeliler, D., 2009. Improvement Of Mechanical Performances By Plasma Polymerisation Technique For Composite Biomaterials. Paper Presented At The 2009 14th National Biomedical Engineering Meeting.
- Easton, C. D., Jacob, M. V., & Shanks, R. A., 2009. Fabrication And Characterisation Of Polymer Thin-Films Derived From Cineole Using Radio Frequency Plasma Polymerisation. *Polymer*, 50(15), 3465-3469.
- Edenhofer, B., 1974. Physical And Metallurgical Aspects Of Ionitriding. Pt. 1. Heat Treatment Metals, (1), 23-28.
- Fang, J., Xu, K., Zhu, L., Zhou, Z., & Tang, H., 2007. A Study On Mechanism Of Corrosion Protection Of Polyaniline Coating And Its Failure. *Corrosion Science*, 49(11), 4232-4242.
- Feizi Khangah, M., 2014. Plazma Polimerizasyonu Tekniği İle Elde Edilen Nano Boyutlarda Polianilin İnce Filmlerin, Elektronik Ve Optik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Gancarz, I., Poźniak, G., Bryjak, M., & Tylus, W., 2002. Modification Of Polysulfone Membranes 5. Effect Of N-Butylamine And Allylamine Plasma. *European Polymer Journal*, 38(10), 1937-1946.
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K., 2009. Ti Based Biomaterials, The Ultimate Choice For Orthopaedic Implants—A Review. *Progress In Materials Science*, 54(3), 397-425.
- Güleç, H. A., 2004. Plazma Polimerizasyonu İle Modifiye Yüzeylerde İslanabilirlik Ve Yüzey Enerji Seviyesinin Ölçümü. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Gündoğan, A., 2014. Plazma Nitrüleme İşleminin 316L Paslanmaz Çelik Biyomalzememin In Vitro Biyouyumluluğu Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Gür, A. K., & Taşkın, M., 2004. Metalik Biyomalzemeler Ve Biyouyum. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 2(2), 106-113.
- Güven, Ş. Y., & Delikanli, K. Metalik Biyomalzemelerde Son Gelişmeler. In: *Timak-Tasarım İmalat Analiz Kongresi*.
- Hench, L. L., & Thompson, I., 2010. Twenty-First Century Challenges For Biomaterials. *Journal Of The Royal Society Interface*, 7(Suppl_4), S379-S391.
- Humpolicek, P., Kasparkova, V., Saha, P., & Stejskal, J., 2012. Biocompatibility Of Polyaniline. *Synthetic Metals*, 162(7-8), 722-727.
- Islam, S., Lakshmi, G., Zulfeqar, M., Husain, M., & Siddiqui, A. M., 2015. Comparative Studies Of Chemically Synthesized And RF Plasma-Polymerized Poly (O-Toluidine). *Pramana*, 84(4), 653-665.

- Kahraman, E., 2016. SBF Ortamında Üretilen Hidroksiapatit-Jelatin Kompozit Malzemelerin İlaç Salım Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- Kamińska, A., Kaczmarek, H., & Kowalonek, J., 2002. The Influence Of Side Groups And Polarity Of Polymers On The Kind And Effectiveness Of Their Surface Modification By Air Plasma Action. *European Polymer Journal*, 38(9), 1915-1919.
- Kasılı, T. P., 2007. Development Of Novel Potential Of Plasma Polymerization Techniques For Surface Modification. Doktora Tezi, Gunma University
- Köktaş, S., 2015. Ti6Al4V Alaşımının İçyapı Ve Yüzey Özelliklerinin Cap Bileşikleri İle Doyurulmuş Mg İçerikli MAO Filmlerinin Oluşumuna Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İzmir.
- Kyziol, K., Kaczmarek, Ł., Brzezinka, G., & Kyziol, A., 2014. Structure, Characterization And Cytotoxicity Study On Plasma Surface Modified Ti-6Al-4V And Γ -TiAl Alloys. *Chemical Engineering Journal*, 240, 516-526.
- Lakshmi, G., Dhillon, A., Siddiqui, A. M., Zulfequar, M., & Avasthi, D., 2009. RF-Plasma Polymerization And Characterization Of Polyaniline. *European Polymer Journal*, 45(10), 2873-2877.
- Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J., 2005. Principles Of Plasma Discharges And Materials Processing (Vol 2). New York: Wiley-Interscience.
- Moshonov, A., & Avny, Y., 1980. The Use Of Acetylene Glow Discharge For Improving Adhesive Bonding Of Polymeric Films. *Journal Of Applied Polymer Science*, 25(5), 771-781.
- Nastase, F., Stamatina, I., Nastase, C., Mihaiescu, D., & Moldovan, A., 2006. Synthesis And Characterization Of Pani-Sio₂ And Pth-Sio₂ Nanocomposites' Thin Films By Plasma Polymerization. *Progress In Solid State Chemistry*, 34(2-4), 191-199.
- Nolan, D., Huang, S. W., Leskovsek, V., & Braun, S., 2006. Sliding Wear Of Titanium Nitride Thin Films Deposited On Ti-6Al-4V Alloy By PVD And Plasma Nitriding Processes. *Surface And Coatings Technology*, 200(20-21), 5698-5705.
- Olad, A., & Rashidzadeh, A., 2008. Preparation And Anticorrosive Properties Of PANI/Na-MMT And PANI/O-MMT Nanocomposites. *Progress In Organic Coatings*, 62(3), 293-298.
- Orkoula, M.G., Koutsoukos, P. G., Robin, M., Vizika, O., Cuiec, L., 1999. Wettability Of Caco₃ Surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157(1-3), 333-340.
- Özden, P., & Avcı, N., 2017. Asılı Ve Tek Damla Yöntemiyle Liyotropik Sıvı Kristallerde Yüzey Gerilimlerinin Belirlenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19(3), 129-134.
- Özenir, U., 2016. Plazma Polimerizasyonu İle Floren Kopolimer İnce Filmlerin Üretilmesi Ve Karakterizasyonları. Yüksek Lisans Tezi, Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çanakkale
- Özyüzer, L., Meriç, Z., Selamet, Y., Kutlu, B., & Cireli, A., 2010. Antistatic And Antibacterial Properties Of Metal Coated Polypropylene Fibers By Magnetron Sputtering, Volume:17, 78.
- Park, J. B., Bronzino, J. D., 2002. Biomaterials: Principles and Application, Crc Press

- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.
- Prabhakar, P. K., Raj, S., Anuradha, P., Sawant, S. N., Doble, M., 2011. Biocompatibility Studies On Polyaniline And Polyaniline–Silver Nanoparticle Coated Polyurethane Composite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86(1), 146-153.
- Qazi, T. H., Rai, R., & Boccaccini, A. R., 2014. Tissue Engineering Of Electrically Responsive Tissues Using Polyaniline Based Polymers: A Review. *Biomaterials*, 35(33), 9068-9086.
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E., 2004. *Biomaterials Science: An Introduction To Materials In Medicine*. MRS Bull, 31, 59
- Rossi, S., Fedrizzi, L., Bacci, T., & Pradelli, G., 2003. Corrosion Behaviour Of Glow Discharge Nitrided Titanium Alloys. *Corrosion Science*, 45(3), 511-529.
- Sajeev, U., Mathai, C. J., Saravanan, S., Ashokan, R. R., Venkatachalam, S., Anantharaman, M.R., 2006. On The Optical And Electrical Properties Of Rf And Ac Plasma Polymerized Aniline Thin Films. *Bulletin of Materials Science*, 29(2), 159-163.
- Samui, A., Patankar, A., Rangarajan, J., & Deb, P.C., 2003. Study Of Polyaniline Containing Paint For Corrosion Prevention. *Progress in Organic Coatings*, 47(1), 1-7.
- Santos Jr, J., Mattoso, L., & Motheo, A. J., 1998. Investigation Of Corrosion Protection Of Steel By Polyaniline Films. *Electrochimia Acta*, 43(3-4), 309-313.
- Santos, O., Nylander, T., Rosmaninho, R., Rizzo, G., Yiantsios, S., Andritsos, N., Boulangé-Petermann, L. J., 2004. Modified Stainless Steel Surfaces Targeted To Reduce Fouling—Surface Characterization. *Journal of Food Engineering*, 64(1), 63-79.
- Sipahi, C., Anil, N., & Bayramli, E., 2001. The Effect Of Acquired Salivary Pellicle On The Surface Free Energy And Wettability Of Different Denture Base Materials. *Journal of Dentistry*, 29(3), 197-204.
- Shirdar, M.R., Izman, S., Taheri, M. M., Assadian, M., Kadir, M. R.A., 2015. Effect Of Post-Treatment Techniques On Corrosion And Wettability Of Hydroxyapatite-Coated Co–Cr–Mo Alloy. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40(4), 1197-1203.
- Subaşı, M., & Karataş, Ç., 2012. Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme. *Politeknik Dergisi*, 15(2), 87-103.
- Şahin, B., & Ağan, S., 2010. PECVD Tekniği İle Büyütülmüş İnce Filmlerde Oluşan Ge Ve Sige Nanokristallerin Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM), Raman Ve Fotoışıma Spektroskopisi Teknikleri İle İncelenmesi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 2(2), 43-47.
- Thair, L., Kamachi Mudali, U., Asokamani, R., & Raj, B., 2004. Corrosion Properties Of Surface Modified Ti-6Al-7Nb Alloy Under Pulsed Plasma Nitriding And Nitrogen Ion Implantation Conditions. *Surface Engineering*, 20(1), 11-16.
- Yetim, A., Yıldız, F., Vangolu, Y., Alsarhan, A., & Celik, A., 2009. Several Plasma Diffusion Processes For Improving Wear Properties Of Ti6Al4V Alloy. *Wear*, 267(12), 2179-2185.
- Yetim, A. F., 2009. Biyomalzeme Olarak Kullanılan AISI 316L Paslanmaz Çelik Ve Ti6Al4V Alaşımının Plazma İle Nitrüleme Davranışı, Ti-DLC İnce Film

- Kaplama ile Karşılaştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- Yılbaş, B.S., Şahin, A. Z., Al-Garni, A. Z., Said, S. A., Ahmed, Z., Abdulaleem, B.J., & Sami, M., 1996. Plasma Nitriding Of Ti6Al4V Alloy To Improve Some Tribological Properties. Surface and Coatings Technology, 80(3), 287-292.
- Yıldız, F., 2009. Farklı Yüzey İşlemlerinin Metalik İmplant Malzemeler Üzerine Etkileri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum



ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Sarıkamış'ta doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Kağızman Atatürk İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Yalvaç Necip Fazıl Kısakürek Anadolu Lisesi'nde tamamladı.2011 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde bir yıl hazırlık eğitimi aldı ve 2016 yılında mezun oldu. Yine 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

