



**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOR KATKILI TiO₂
KAPLANMIŞ Ti₆Al₄V ALAŞIMININ
YAPISAL TRİBOLOJİK VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Muhammet Taha ACAR

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı
Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
2018**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOR KATKILI TiO₂ KAPLANMIŞ
Ti6Al4V ALAŞIMININ YAPISAL TRİBOLOJİK VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Muhammet Taha ACAR

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

ERZURUM
2018

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOR KATKILI TiO₂ KAPLANMIŞ Ti6Al4V
ALAŞIMININ YAPISAL TRİBOLOJİK VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Muhammet Taha ACAR tarafından hazırlanan bu çalışma 27/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı – Konstrüksiyon 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. Fatih YETİM

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Halim KOVACI

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 01/02/2018 tarih ve 5/35 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOR KATKILI TiO₂ KAPLANMIŞ Ti6Al4V ALAŞIMININ YAPISAL TRİBOLOJİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muhammet Taha ACAR

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

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Biyouyumlu malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V birçok medikal uygulamada ve tıbbi cihazda kullanımı tercih edilmektedir. Biyouyumlu olmasının yanı sıra yüksek mukavemeti ve korozyon dayanımı tercih sebepleri arasında olan titanyum ve alaşımlarının aşınma direncinin istenilen seviyede olmaması ve hidrofobik karakter sergileyememesi dezavantajı olarak bilinmektedir. Bu dezavantajları gidermek adına sol-jel tekniği ile yüzey işlemi uygulanmıştır. Ti6Al4V üzerine TiO₂ ve B doplu TiO₂ ince filmleri kaplanmıştır. Uygulanan yüzey işlemlerinden sonra numunelerin XRD analizleri yapılmış SEM görüntüleri alınmıştır. Malzeme yüzeyinde oluşturulan ince filmlerin sertlikleri mikro sertlik cihazıyla karakterize edilmiştir yüzey pürüzlülüğü ise 3D profilo metre ile tespit edilmiştir. Kaplama işleminden sonra malzemelerin elektrokimyasal analizleri için açık devre potansiyeli (OCP) ve potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deney sonuçları elde edilmiştir. Yüzey işlemi uygulanan ve işlemsiz numuneler aşınma deneyleri yapılmış ve aşınma oranları 3D profilo metre ile tespit edilmiştir. Yapılan deneylerden sonra en büyük aşınma direncini ve korozyon dayanımını B doplu TiO₂ ince filmi kaplı numuneler gösterirken en güçlü hidrofobik karakteri dopsuz TiO₂ ince filmi kaplı numune sergilemiştir. Malzeme yüzeyine bor doplama işlemi ile tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerinde iyileştirme sağlanırken hidrofobik özellikte iyileşme dopsuz TiO₂ ince filmi kaplanarak elde edilmiştir.

2018, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrofobik, Sol-Gel, Ti6Al4V, TiO₂ filmi, Bor doplama

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL TRIBOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ti6Al4V COATED BORON DOPED TiO₂ BY SOL-GEL METHOD

Muhammet Taha ACAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Ti6Al4V, which is used as biocompatible material, is preferred in many medical applications and medical devices. Despite of being biocompatible and having properties like high corrosion resistance, undesired value of abrasion resistance and hydrophobic characteristics account for some of the disadvantages of titanium and its alloys. In order to overcome these disadvantages, a surface treatment with a sol-gel technique has been applied. TiO₂ and B doped TiO₂ thin films were coated on Ti6Al4V. SEM and XRD analysis of the samples were performed after the applied surface treatments. The hardness of thin films formed on the material surface was characterized by micro hardness device and the surface roughness was determined by 3D profilometer. After coating, open circuit potential (OCP), potential electrodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test results were obtained for electrochemical analysis of materials. Surface wear tests were carried out and the wear rates were determined by 3D profilometer. After the tests were performed, the highest wear resistance and the corrosion resistance were shown by boron doped TiO₂ thin film coated specimens and the strongest hydrophobic characteristics were shown by the TiO₂ thin film coated specimen. Tribological and electrochemical properties were improved by boron doping on the material surface while hydrophobicity improvement was obtained by coating TiO₂ thin film without doping.

2018, 62 pages

Keywords: Hydrophobic, Sol-Gel, Ti6Al4V, TiO₂ film, Boron doped

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında benden yardımını, anlayışını, hoşgörüsünü, bilgisini, desteğini ve zamanını esirgemeyen, değerli tez yöneticim Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım esnasında bana yol gösteren ve zamanını harcayan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ali Fatih YETİM'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Halim KOVACI'ya göstermiş oldukları ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Gerek tez çalışmam gerekse akademik çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Özgü BAYRAK'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI'ya, Yrd. Doç. Dr. Mevra ASLAN'a, Sayın Öğr. Gör. Yakup UZUN'a, Sayın Arş. Gör. Muharrem TAŞDEMİR'e, Sayın Arş. Gör. Burak BOZKURT'a ve Sayın Uzman Mustafa YAZICI'ya ve tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve bölümümüz akademik ve idari personeline içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.

Muhammet Taha ACAR

Ocak, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Biyomalzemeler.....	6
2.1.1. Titanyum ve biyouyumluluğu	8
2.1.2. Titanyumun biyomedikal uygulamaları	10
2.1.3. Titanyum ve ıslanabilirlik	16
2.2. Sol-Jel Prosesi	19
2.2.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler	21
2.2.1.a. Metal alkoksitler	21
2.2.1.b. Alkoller.....	22
2.2.1.c. Katalizörler	22
2.2.2. Sol-jel oluşumu.....	23
2.2.2.a. Hidroliz reaksiyonu	23
2.2.2.b. Yoğunlaştırma reaksiyonu.....	24
2.2.2.c. Jelleşme	25
2.2.2.d. Kurutma.....	25
2.2.3. Sol-gel kaplama teknikleri.....	25
2.2.3.a. Daldırmalı kaplama tekniği (Dip coating).....	26
2.2.3.b. Püskürtme kaplama tekniği (Spray coating)	27
2.2.3.c. Akış kaplama tekniği (Flow coating)	28
2.2.3.d. Döndürme kaplama tekniği (Spin coating)	28
2.2.3.e. Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating).....	29
2.2.3.f. Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)	30

2.2.3.g. Baskı kaplama (Printing).....	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Dopsuz TiO ₂ ve B doplu TiO ₂ Solünün Hazırlanması.....	31
3.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemi	32
3.4. Karakterizasyon.....	33
3.5. Temas Açısı Ölçümleri.....	34
3.6. Tribolojik Deneyler	35
3.7. Elektrokimyasal Deneyler	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	38
4.1. Yapısal İncelemeler	38
4.1.1. XRD analizleri.....	38
4.1.2. Mikroyapı ve mikrosertlik analizleri.....	40
4.1.3. Temas açısı ölçümleri.....	44
4.2. Tribolojik özelliklerinin incelenmesi	46
4.2.1. Sürtünme ve aşınma analizleri	46
4.3. Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	51
4.3.1 Korozyon Analizleri	51
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	58
5.1. Yapısal Analiz Sonuçları.....	58
5.2. Tribolojik Analiz Sonuçları.....	59
5.3. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları.....	59
5.4. Genel Değerlendirme ve Öneriler	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

E _{corr}	Korozyon potansiyeli
Fe ₂ O ₃	Demir Oksit
g	Yerçekimi kuvveti
GPa	Gigapascal
h	Kalınlık
I _{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
nm	Nanometre
O	Oksijen
T	Sıcaklık
U	Daldırma hızı
η	Termal Genleşme Katsayısı
λ _{Lv}	Buhar yüzey gerilimi
μm	Mikrometre
ρ	viskozite

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
CP-Ti	Saf Titanyum
HAP	Hidroksiapatit
HCl	Hidroklorik Asit
MAPTS	λ-Methacryloxypropyl-trimethoxysilane
Na ₂ O	Sodyum Oksit
NaCl	Sodyum klorür
P ₂ O ₅	Phosphorus pentoxide
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO ₂	Silisyum Oksit
TiO ₂	Titanyum Oksit
XRD	X-Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İnsan vücudundaki sert dokuların şematik diyagramı	12
Şekil 2.2. Yapay kalça protezinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.3. Vida şeklindeki yapay dişin şematik diyagramı	14
Şekil 2.4. Yapay kalp kapakcığı ve damar stenti	15
Şekil 2.5. Kemik vidası ve kemik plakası.....	15
Şekil 2.6. İşlenmiş titanyum yüzeyinde farklı yüzey gerilimli sıvı damlacıkların optik görüntüleri	17
Şekil 2.7. Yüzey işlemi uygulanarak oluşturulan TiO_2 filminin temas açısına etkisi....	18
Şekil 2.8. Temas açısının şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.9. Sol-jel tekniği ile üretim aşaması.	20
Şekil 2.10. Sol-gel yönteminde kullanılan katalizörler.....	23
Şekil 2.11. Daldırılarak film kaplama yönteminin aşamaları	26
Şekil 2.12. Püskürtme yönteminde çözelti damlacıkları.....	27
Şekil 2.13. Akış kaplama tekniği	28
Şekil 2.14. Laminer metodu ile kaplama işlemi gösterimi	29
Şekil 2.15. Merdaneli metot ile kaplama yöntemi gösterimi	30
Şekil 3.1. Daldırma kaplama cihazı	33
Şekil 3.2. Temas açısı ölçüm cihazı.....	34
Şekil 3.3. Aşınma cihazı görüntüsü	35
Şekil 4.1. İşlemsiz Ti_6Al_4V , dopsuz TiO_2 kaplı ve farklı molar oranlarında B doplu TiO_2 kaplı numunelerin XRD grafiği.....	39
Şekil 4.2. İşlemsiz Ti_6Al_4V (a) dopsuz TiO_2 (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO_2 (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO_2 (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO_2 (e) işlem görmüş yüzeylerin SEM görüntüleri	41
Şekil 4.3. Dopsuz TiO_2 ince film(a) ve B doplu TiO_2 ince film (b) SEM görüntüleri...42	
Şekil 4.4. İşlemsiz Ti_6Al_4V (a) dopsuz TiO_2 (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO_2 (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO_2 (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO_2 (e) işlem görmüş yüzeylerin Temas açısı ölçümleri.....	45

Şekil 4.5. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO ₂ kaplı ve B doplu TiO ₂ kaplı numunelerin sürtünme katsayısı değerleri.....	47
Şekil 4.6. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO ₂ (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO ₂ (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO ₂ (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂ (e) işlem görmüş yüzeylerin aşınma SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.7. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO ₂ (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO ₂ (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO ₂ (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂ (e) işlem görmüş yüzeylerin 3d profilometre aşınma görüntüleri.....	49
Şekil 4.8. İşlemsiz numune ve yüzey işlemi uygulanan numunelere ait (OCP) eğrileri	52
Şekil 4.9. İşlemsiz numune ve yüzey işlemi uygulanan numunelere ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	53
Şekil 4.10. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO ₂ (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO ₂ (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO ₂ (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂ (e) işlem görmüş yüzeylerin korozyon SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.13. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO ₂ (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO ₂ (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO ₂ (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂ (e) işlem görmüş yüzeylerin Bode eğrileri.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ISO 10993-1'e göre tıbbi cihazların biyolojik değerlendirmesi.....	8
Çizelge 2.2. Sol-jel sentezinde en sık kullanılan alkoller ve formülleri	22
Çizelge 3.1. Ti6Al4V malzemesinin kimyasal kompozisyonu(%ağırlık)	31
Çizelge 3.3. Tafel tekniği kurulum verileri.....	37
Çizelge 4.1. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO ₂ , B:Ti=0,5:1 B doplu TiO ₂ , B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂ , B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂ işlem görmüş yüzeylerin yüzey pürüzlülükleri.....	42
Çizelge 4.2. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO ₂ ince film ve B doplu TiO ₂ ince film kaplama kalınlıkları	43
Çizelge 4.3. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO ₂ , B:Ti=0,5:1 B doplu TiO ₂ , B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂ , B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂ işlem görmüş yüzeylerin yüzey sertlikleri	43
Çizelge 4.4. İşlemsiz ve yüzey işlemi uygulanan numunelerin ortalama sürtünme katsayıları ve aşınma oranları	50
Çizelge 4.5. İşlemsiz ve yüzey işlemi uygulanan numunelerin deney sonuçları genel tablosu.....	51
Çizelge 4.6. Korozyon test sonuçları	53

1. GİRİŞ

Biyomedikal uygulamaların kullanımının yaygınlaşması beraberinde biyomalzemelerin de öneminin artmasını sağlamıştır. Biyomalzeme en genel tanımıyla insan vücudundaki organların, dokuların ya da diğer yapıların işlevselliğini kaybetmesiyle bu yapıların görevini üstlenen veya destek olan malzemelerdir. Biyomalzemelerin insan vücuduyla sürekli veya belirli aralıklarla etkileşim halinde olması sebebiyle biyoyumlu olması gerekmektedir.

Bilimsel anlamda yeni bir kavram olmasına rağmen biyomalzemelerin insan hayatındaki yeri çok eski tarihe dayanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan fildişi protezleri buna kanıt olarak gösterilebilir. Bakır ve bronz kullanımı milattan öncesine kadar gitmekte olup bakırın zehirleyici etkisinin anlaşılması ile yeni malzeme arayışına gidilmiştir. İnsan vücudunda kullanılan ilk metal vanadyum olup kemik kırıklarında vida olarak kullanılmıştır (Park and Kim 2000). Daha sonrasında vücutla etkileşimi sırasında korozyona uğradığı ve insan sağlığını tehlikeye attığı anlaşılmıştır. Korozyon metallerin buldukları ortamla kimyasal ya da elektrokimyasal etkileşime girerek bozulması demektir.

Metallerin biyomalzeme olarak kullanımı diğer malzemelere göre sağladıkları üstün özelliklerden dolayı daha çok tercih edilmelerini sağlamıştır. Başlangıçta kobalt-krom alaşımları ile paslanmaz çelikler kullanılırken zamanla bu metallerin yerini titanyum ve alaşımları almıştır. Titanyuma olan ilginin giderek artması titanyumun kullanım alanını genişletmiştir. Titanyum ve alaşımlarının, iyi biyoyumluluk, uygun mekanik özelliklerine sahip olması ve mükemmel korozyon direnci sergilemesi nedeniyle ortopedik uygulamalarda kullanımı tercih edilmektedir (Jacobs and Gilbert 1998).

Biyomalzeme seçiminde biyoyumluluk en dikkat edilmesi gereken husus olup; kullanım sürecinde malzemenin, vücut sistemine uygun cevap verebilme, vücutla

uyuşabilir, kendini çevreleyen dokuların normal fonksiyonlarına engel olmama ve iltihaplanma oluşturmama yeteneği olarak tanımlanmaktadır.

Biyomedikal uygulamalarda diğer metallere göre titanyum ve alaşımlarının tercih edilmesinin temel nedenleri, bu malzemelerin yüzeyde oluşan pasif oksit (TiO₂) tabakasından dolayı biyoyumluluklarının yüksek olması, vücut içerisinde (in vivo) mükemmel bir korozyon direncine sahip olması nedeniyle kemikle hızlı bir şekilde bütünleşerek (osseointegrasyon) kalıcı bir bağlanma sağlayabilmesi ve kemiğin elastik modülüne yakın yaklaşık 110 GPa değerinde düşük bir elastik modüle sahip olmasıdır (Özçatal *et al.* 2015).

Ti6Al4V 1940'lı yılların sonlarından itibaren insan vücutu implant malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmasının ardında yatan bir başka sebep ise korozyon direncinin paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarından daha üstün olmasından kaynaklanmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının korozyon dirençlerinin iyi olması bu alaşımlarda ki pasif filmin yapısıyla ilgilidir (Muller and Greener 1970; Aragon and Hulbert 1972).

Titanyum ve titanyum alaşımları yüksek mukavemet, şekillendirebilirlik, işlenebilirlik, korozyon direnci ve biyoyumluluk gibi istenen özellikleri taşıdığı için biyomedikal cihaz ve bileşenlerinde özellikle sert doku olarak yaygın şekilde kullanılır. Buna rağmen titanyum ve alaşımları tüm klinik gereklilikleri karşılayamamaktadır. Bu nedenle biyolojik, yapısal, tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirebilmek adına çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Bu yüzey yenileme teknolojileri arasında mekanik işlemler, sol-jel, kimyasal ve elektrokimyasal işlemler ve iyon implantasyonu gibi yüzey işlemleri bulunmaktadır (Liu *et al.* 2004).

Biyomedikal alanda kullanılan birçok uygulama birkaç kez kullanımdan sonra üzerlerinde bakteri tutunmasından dolayı biyofilm olarak adlandırılan çok hücreli topluluklar oluşmaktadır. Biyofilm oluşuktan sonra biyomalzeme üzerindeki enfeksiyonu ortadan kaldırmak zordur. Bu yüzden biyomalzemelerin yüzeylerinin kir

tutmayan ve bakteri barındırmayan yani hidrofobik özellik göstermesi istenir (Ji *et al.* 2008).

Biyomalzeme olan Ti6Al4V ve diğer titanyum alaşımları ile ilgili yapılan çalışmalarda görülmüştür ki hidrofilik yüzeylere bakteri tutunması hidrofobik yüzeylere göre daha kolay gerçekleşmektedir. Bu bağlamda titanyum ve alaşımları üzerine bakteri tutunmasını engellemek ya da azaltmak için yüzey işlemleri uygulayarak hidrofobik yüzey elde etmeye çalışılmaktadır (Reybier *et al.* 2003). Hidrofobiklik nitel bir kavram olup en genel gören kullanımıyla sudaki çözünürlüğü çok düşük olan malzemeleri tanımlamada kullanılır (Pelton 2010).

Titanyum dioksit yüksek oksidasyon gücüne ve redoks seçiciliğine sahip olmasından dolayı biyomedikal ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılan en önemli malzemelerden birisi olmuştur. Fotokatalizm (photocatalysis) “Bir katalist varlığı ile bir fotoreaksiyonun hızlandırılması” olarak tanımlanabilir. Titanyum dioksit piyasada mevcut olup laboratuvar ortamında da üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Titanyum dioksit elde etme yöntemlerinden en başarılı olanlardan bir tanesi de sol-jel yöntemidir (Hong *et al.* 2004).

Sol-jel yöntemi adından da anlaşıldığı gibi bir sol ve jeli orta basamak olarak kullanarak çözüldüden katı bir materyalin düşük sıcaklıklarda hazırlanması esasına dayanmaktadır. Sol-jel yöntemi ile istenilen özelliklerde (sertlik, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik, kimyasal direnç vb.) ve taban malzemenin de özelliğini koruyarak homojen oksit malzemeler yüksek erime sıcaklığına gerek kalmadan elde edilebilmektedir. Sol-jel yönteminin kolay uygulanabilir olması, oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi ve istenilen boyutta ürün elde edilebilmesi gibi birçok sebepten dolayı prosesin kullanımı mühendislik çalışmalarında yaygınlaşmıştır. Sol-jel prosesinde genellikle etanol ve benzeri özellik taşıyan çözücü içerisinde, katalizör kullanarak yada kullanılmaksızın tetra n- butil titanat gibi bir metal- organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir. Sol-jel yöntemi çoğunlukla yaş kimya reaksiyonlarını içermekte olup, asidik yada

bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve -M-O-M- bağlarını oluşturabilmek için hidroksil ile yer değiştirir (Toygun *et al.* 2013).

Sol- jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

- Ön başlatıcının hidrolizi
- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- Jelleşme
- Yaşlanma
- Kurutma
- Yüksek sıcaklık işlemi yani sinterleme

Başlangıç materyalinden son materyale kadar tüm proseste kontrole imkân verdiği için büyük öneme sahip olan sol-jel yöntemi ile literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde görülmüştür ki birbirine çok yakın deneysel koşullar kullanılmasına rağmen elde edilen son ürünün karakteristiklerinin farklı özelliklerde olduğu anlaşılmıştır. Bu durum sol-jel prosesinin her bir adımının ne kadar önemli olduğunu göstermiştir. Sol-jel ile yüzey işlemi uygulanan biyomalzemeler ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Liu *et al.* (2003), yaptıkları çalışmada NiTi cerrahi alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile TiO₂ ince filmi kaplamışlar ve XRD, elektrokimyasal analizlerini ve *in-vitro* kan uyumluluk deneyini yapmışlardır. Analiz sonuçlarını incelediklerinde TiO₂ ince filminin korozyon direncini artırdığını ve TiO₂ ince filmi ile kaplanmış NiTi alaşımının kan uyumluluğunu geliştirdiğini anlamışlardır.

Krzak-roś *et al.* (2009) TiO₂ ince filmini sol-jel yöntemi ile paslanmaz çelik (316L) ve Ti6Al4V üzerine kaplamışlar ve Raman spektroskopisi, X-ışını kırınım analizi, Taramalı elektron mikroskopu analizi yapmışlardır. İmplantlarda kullanılan malzemelerde sol-jel yöntemi ile yüzeyde oluşturulan TiO₂ ince filminin yüzeyde

oluşturduğu boşluklu ve pürüzlü yapının implantların dayanımları açısından olumlu yönde etkisi olduğunu tespit etmişlerdir.

Radin and Ducheyne (2007) Ti6Al4V üzerine sol-jel tekniği ile antibiyotik yüklü ince film kaplamışlar. Bu *in vitro* çalışmada, FTIR analizi yaparak ince ve emilebilir kontrollü salınımlı antibakteriyel sol-jel filmlerin Ti alaşımı substratlarına uygulanabileceğini göstermişler ve kemik enfeksiyonlarını önlemede önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir.

Bor doplu TiO₂ ince filmlerini sol-jel yöntemiyle elde eden Chen *et al.* (2006), oluşan yapıları XRD, TEM, XPS, FT-IR yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Borun filme olan etkisini anlamak amacıyla yaptıkları bu çalışmada görmüşlerdir ki B doplu TiO₂ ince filmleri, dopsuz TiO₂ ince filmlerine göre daha fotokatalitik karakter sergilemiştir.

Bu çalışmada biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan Ti6Al4V biyomalzemesinin yapısal, tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirebilmek adına sol-gel yöntemi ile dopsuz TiO₂ ince filmi ve farklı molar oranlarında B doplu TiO₂ filmleri oluşturularak yüzey işleme uygulanmıştır. Daldırma yöntemi ile kaplama yapılmış olup daha sonrasında mekanik özelliklerinin tespit edilebilmesi için nanosertlik ölçümleri, tribolojik karakterizasyonu için aşınma deneyleri ve elektrokimyasal analizi için korozyon deneyi yapılmıştır. Yapısal özelliklerinin tespitinde temas açısı ölçümü alınmış, SEM ve XRD analizi yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler insan vücudunda ki organ, doku ve diğer yapıların işlevselliğini kaybetmesiyle bu yapıların görevini yerine getiren ya da destek olan malzemelerdir. Biyomalzemeler genel olarak metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak 4 gruba ayrılırlar.

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemelerin tarihi aslında çok eskilere dayanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan fildişinden protezler ve milattan önceki devirlerde bakır kemik protezlerinin varlığı biyomalzeme kullanımının çok eski tarihlere dayandığını göstermektedir. Bakırın vücutla temasıyla zehirleyici etkisinin olduğu anlaşılmış ve bu durum vücut içerisinde kullanılabilen yeni malzeme arayışına sebep olmuştur. Bu ve buna benzer ihtiyaçlar yeni biyomalzeme arayışına ve var olan malzemelerin geliştirilmesine zemin hazırlamıştır.

İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler arasında metaller üstün özellik sergilemesi neticesinde yaygın bir kullanım alanına sahip olmuştur. İlk kez insan vücudunda kullanılan metal vanadyum olup vücutla teması esnasında kolay korozyona maruz kaması sebebiyle insan vücuduyla uyumlu yeni metaller keşfedilmeye başlanmıştır. Vanadyumun yerini zamanla kobalt-krom alaşımları ve paslanmaz çelik almıştır. Metallerin göstermiş oldukları yüksek mukavemet biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler arasında metal tercihini ve önemini artırmıştır (Park and Kim 2000).

Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmaya başlaması 1940 yılların sonuna doğru olmuştur. Titanyumun paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarından daha fazla üstün özelliğe sahip olması titanyumun önemini artırmış ve biyomalzeme olarak biyomedikal uygulamalarda ve havacılık sektöründe kullanımını yaygınlaştırmıştır. Titanyumun

paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarından daha hafif olması ve daha üstün korozyon direnci sergilemesi titanyumu metal biyomalzemeler arasında önemli bir konuma getirmiştir.

Titanyumun 20. yüzyıla kadar yaygın bir şekilde kullanılmamasının sebebi saf titanyumun üretilmesinin zor olması ve paslanmaz çelikle kıyaslandığında oldukça pahalı bir metal olmasından kaynaklanmaktadır. Saf halde beyaz ve parlak olan titanyum pahalı olmasına rağmen diğer metallerle kıyaslandığında düşük yoğunluğa, iyi süneklığe ve yüksek sıcaklığa dayanıma sahip olması medikal uygulamalarda, havacılık sektöründe ve askeri alanlarda kullanımını yaygınlaştırmıştır. Titanyumun iki farklı formu olup bunlardan birincisi saf titanyum (Ti-160) ve diğeri ise Ti6Al4V (Ti-318)'dir.

Titanyumun avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) en iyi biyouyumluluk.
- Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en azdır.
- Manyetik olmadığından, MR (Mağnetik Rezonans) için uyumludur.
- Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı, hafif ağırlıktadır.
- Hipoalerjiktir (alerjik özelliği az).

Uluslararası ASTM, dört çeşit ticari saf titanyumu ve Ti6Al4V, "Ti6Al4V ekstra az boşluklu" ve TiAlNb olmak üzere, üç titanyum alaşımını standart olarak tanımlamaktadır. Titanyum çok reaktif bir metal olmasının yanı sıra korozyona gösterdiği yüksek direnci oksit tabakası sayesinde gerçekleştirmektedir. Yüksek reaksiyona girme özelliği beraberinde istenen birçok özelliği de titanyum bünyesinde oluşumuna neden olmaktadır. Titanyum çok hızlı bir şekilde 10 nanometre kalınlığına kadar oksit tabakasını yüzeyinde oluşturabilir. Bu oksit yüzey titanyuma yüksek korozyon direnci ve mükemmel biyouyumluluk sağlar. Ayrıca bu oksit tabakası biyomedikal uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ile fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumuşak dokunun kaynaşmasını kolaylaştırmaktadır (Pasinli 2010).

2.1.1. Titanyum ve biyouyumluluğu

Titanyumun biyouyumlu olduğu herkes tarafından bilinmekte olup evrensel bir nitelik kazanmıştır. Fakat biyouyumluluğun tam olarak manası herkes tarafından bilinmemektedir. Biyouyumluluk kelimesi tüm biyomalzemelerde serbestçe kullanılmasına rağmen tam manasının bilinmeden kullanılması biyouyumluluk kelimesini açıklamak gereksinimi doğurmuştur. Resmi olarak en yaygın tanımı bir materyalin belirli bir uygulamadaki verdiği tepki olarak bilinen biyouyumluluk kavramı belirli standartlara göre tanımlanmaktadır. Bir malzemeye biyouyumlu denilebilmesi için sağlaması gereken bazı standartlar vardır. Biyouyumluluk tanımlaması ISO standartlarınca çerçevelenmiş ve bazı deneylere tabi kılınmıştır. Bu deneyler genotoksisite, kanserojenlik, üreme toksisitesi, sitotoksisite, tahriş, hassasiyet ve sterilizasyon maddesi artıkları olup malzemenin biyouyumlu olup olmaması bu şartlara bağlıdır. Çizelge 2.1’de ISO standartlarınca sağlanması gereken biyolojik değerlendirme koşulları verilmiştir.

Çizelge 2.1. ISO 10993-1'e göre tıbbi cihazların biyolojik değerlendirmesi

<ul style="list-style-type: none"> • Hayvan sağlık gereksinimleri • Genotoksisite, karsinogenisite testleri • reme toksisitesi • Kanla etkileşimler • In vitro sitotoksisite • İmplantasyondan sonra lokal etkiler 	<ul style="list-style-type: none"> • EO sterilizasyon kalıntıları • Malzemelerin bozunması • Tahriş ve hassasiyet • Sistemik toksisite • Numune hazırlama • Parçalanmanın tanımlanması ve nicelenmesi
---	---

Titanyumun biyouyumluluğu konusunda belirli temaların üzerinde durulmaktadır. Bunlar korozyon ve yüzey reaksiyonu, protein ve hücrelerle etkileşimi, yüzey modifikasyonu ve son olarakta kemikle etkileşimi.

Literatürde titanyumun biyouyumlu olduğu bilinmektedir ve evrensel nitelik kazanmıştır. Fakat titanyum alaşımlarından bazıları mükemmel biyouyumluluk sağlarken bazıları biyomedikal uygulamalar açısından o kadar da iyi biyouyumluluk sağlamaz. Bunlardan Nikel-titanyum alaşımları (Nitinol veya NiTi) iyi bir implant malzemesi olup vücut sıcaklığında aktive olan fonksiyonel implantlar hazırlamak için kullanılabilirler. NiTi'un ayrıca mükemmel sönümlenme ve süper elastik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Biyouyumluluk çalışmaları NiTi'u paslanmaz çelik veya titanyum alaşımları kadar eşit derecede iyi emniyetli bir implant malzemesi olarak göstermiştir (Ryhänen *et al.* 2003).

Bununla birlikte, Fe ve Cu içeren Ti-bazlı alaşımlar, biyomedikal uygulamalar açısından mükemmel biyouyumluluk göstermemektedir. Bu nedenle iki elementi, alaşımların biyouyumluluklarını artırabilecek metallere değiştirmek gerekmekte olup $\alpha + \beta$ Ti₉₄Cu₃Fe₃ alaşımında ki Cu ve Fe'yi, soy metaller Pd ve Ag ile değiştirerek çok iyi biyouyumlulukta ve mükemmel mekanik özellikler sergileyen Ti₉₄Pd₃Ag₃ alaşımı oluşturulabilir (Kozak *et al.* 2018).

Titanyum ve titanyum alaşımları, ortopedik, diş implantı ve diğer medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf titanyumun eksik yanları alaşımlarıyla giderilmeye çalışılmıştır. Al ve V alaşım elementlerinin saf titanyuma eklenmesiyle Ti-6Al-4V gibi üstün özelliklere sahip biyouyumlu olan ve saf titanyumun karşılayamadığı gereksinimleri karşılayabilen titanyum alaşımları oluşturulabilir. Nanoyapılı metalin biyouyumluluk derecesi üretim süreciyle, tane yapısıyla, tanecik boyutu dağılımıyla ve tanecik sınırlarıyla ilgili olup kısacası mikro yapının karakteri ile alakalıdır. Kemik implantlarında kullanılan titanyum alaşımlarında yüzey pürüzlülüğünün önemli bir parametre olduğu ve biyouyumluluğa etki ettiği bilinmektedir. Saf titanyum yüzeyinde oluşturulan nanokristalin tabaka yüzey pürüzlülüğüne ve hidrofobikliğine etki etmekte olup oluşan bu yapıyla biyouyumlulukta gelişme sağlanmaktadır. Saf titanyum üzerinde ki hücresel etkinliğin artması nanotopografya ve daha yüksek hidrofiliteye atfedilmiştir (Zhang *et al.* 2018).

Biyomedikal uygulamalarda daha önceden de belirttiğimiz gibi sıklıkla kullanılan titanyum ve alaşımları bazı durumlarda antibakteriyel karakteri yetersiz kalmaktadır. Ti bazlı biyomedikal alaşımların, yüksek mukavemet ve sertlik, iyi korozyon ve oksidasyon direnci, iyi biyouyumluluk ve benzeri gibi üstün özelliklere sahip olduğunu biliyoruz. Bu alaşımlar diş implantları, mini implantlar, kalça eklemi, kranyal implantlar gibi suni implantlarda yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. β -tipi Ti-Nb ikili alaşımlar, biyomedikal uygulamalar en iyi implant alaşımlarından biridir. Kolay işlenebilirlik, toksik metal iyonları serbest bırakılmadan (Al ve V elementleri gibi) yüksek mukavemetli, üstün biyouyumluluk ve mükemmel *in vivo* osseointegrasyon özellikleri sergileyen bu alaşımlar bakteri tutunmasına ve enfeksiyonlara karşı üstün özellik gösterememektedirler. Bu yüzden titanyum ve alaşımlarının antibakteriyel karakter sergileyebilmesini sağlamak adına Cu ve Ag elementlerini içeren kaplama yöntemlerine başvurulmaktadır (Weng *et al.* 2017).

Saf titanyumun biyouyumluluğunun ve antibakteriyel özelliğinin yetersiz kaldığı durumlarda saf titanyumun eksik yanlarını giderecek elementler bünyesine ilave edilir diğer yandan oksit tabakasının oluşması biyouyumluluğu ve korozyon direncini artırmaktadır.

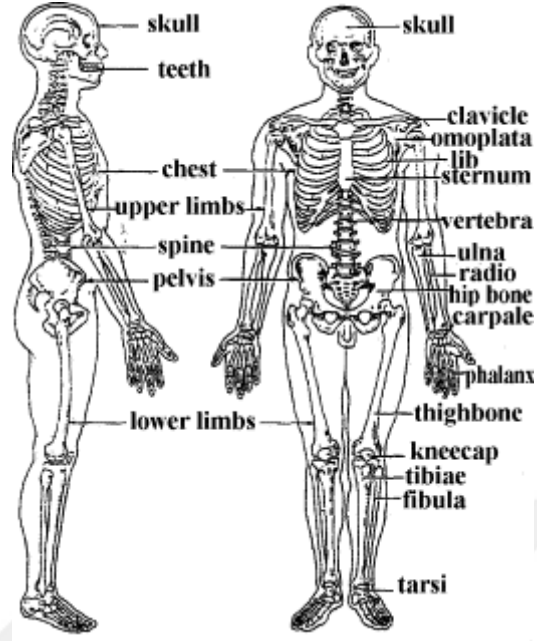
2.1.2. Titanyumun biyomedikal uygulamaları

Metalik malzemeler arasında, Ti ve alaşımları nispeten düşük yoğunluk, mükemmel biyouyumluluk, daha iyi mekanik performans, düşük Young modülleri ve üstün elektrokimyasal davranışlarından ötürü özellikle biyomedikal alanda çeşitli uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler arasında en büyük ilgiyi görmektedir.

Ticari saf titanyum (CP-Ti) ve en yaygın kullanılan alaşım ($\alpha + \beta$) Ti-6Al-4V, biyomedikal uygulamalarda ortopedik implantlar olarak kullanılan ana Ti malzemeleridir. Fakat biyouyumlu olan CP-Ti yüksek mukavemet ve aşınma direncinin gerektiği bazı biyomedikal uygulamalarda istenen mekanik özellikleri sağlayamamaktadır. Buna ek olarak Ti-6Al-4V daha yüksek mekanik dayanım

göstermesine rağmen alaşımın ana elementleri (Al ve V) insan dokularında nörolojik bozukluklara sebep olan toksisiteye sahip olup biyomedikal uygulamanın insan vücuduyla teması esnasında bu toksinleri salabilir buda kemik entegrasyonunda gecikmeye sebebiyet verebilir. Ayrıca, CP-Ti ve ($\alpha + \beta$) Ti6Al4V alaşımları, kortikal kemiğe (10-30 GPa) kıyasla daha yüksek elastik modülüne (sırasıyla 105 ve 110 GPa) sahiptir ve bunlar gerilmeye neden olup sergilenen aşırı gerilme sonucu kemik kaybına ve implantın vücutla entegrasyon başarısızlığına sebebiyet vermektedir. Bu olumsuz etkileri ortadan kaldırabilmek için biyouyumluluğu iyi olan ve üstün mikro-yapı karakteri sergileyen alaşımlar elde edilmelidir. Bu bağlamda yarı kararlı, toksik olmayan β -Ti alaşımları oluşturmak için Zr ve Nb gibi alaşımlar ilave edilebilir çünkü gerekli şartların sağlayan en iyi alaşım elementleri bunlardır. Fakat β -tipi Ti -Zr -Nb alaşımı α veya ($\alpha + \beta$) -Ti göre daha düşük mukavemete sahip olup düşük Young modülünü ve iyi korozyon dayanımını koruyarak mukavemetini artırmaya yönelik çalışmalar yapılabilir (Afonso *et al.* 2017; Mohammed 2017).

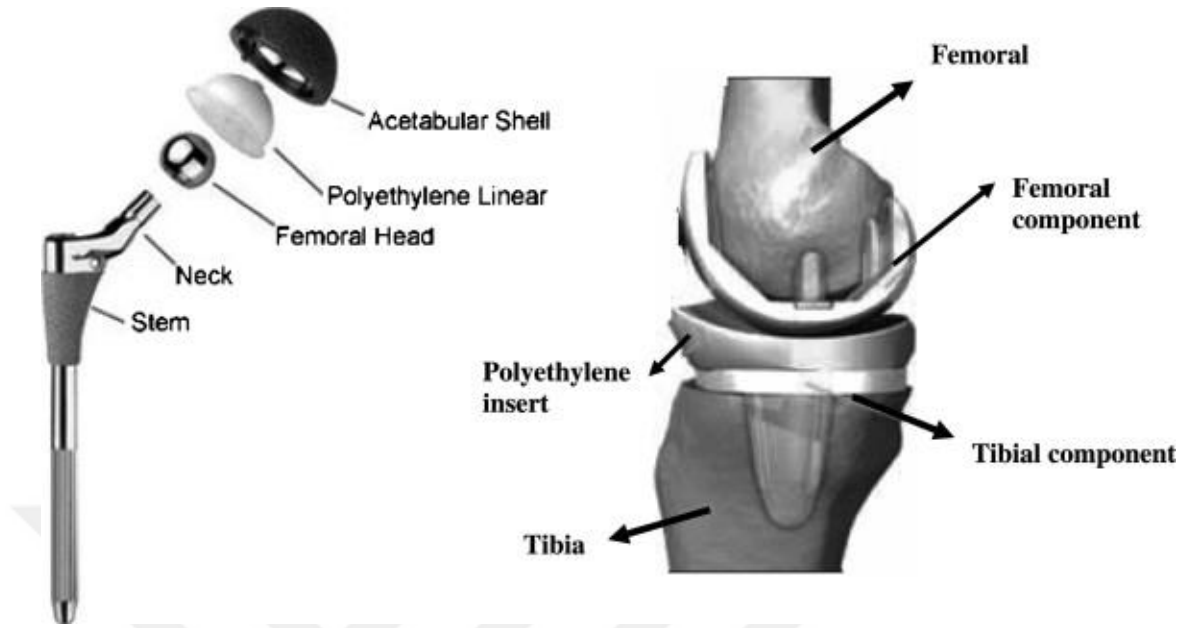
Bir insan vücudundaki sert dokuların şematik diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Sert dokular, kazalar, yaşlanma ve diğer nedenlerden dolayı sıklıkla hasar görür. Hasar gören sert dokuların biyomedikal uygulamalarla cerrahi olarak yerinin değiştirilmesi yaygın bir uygulamadır. İmplantların yerleştirildiği bölgelere ve sağlanacak fonksiyonlara bağlı olarak, farklı biyomalzeme kullanımı söz konusudur.



Şekil 2.1. İnsan vücudundaki sert dokuların şematik diyagramı (Chu *et al.* 2004)

Birçok üstün özelliği nedeniyle, titanyum ve titanyum alaşımları suni kemiklerde ve diş implantlarında sert doku biyomalzemesi olarak yaygın şekilde kullanılır. Sert bir doku replasmanı olarak, titanyum ve alaşımlarının düşük elastik modülü genellikle biyomekanik bir avantaj olarak görülür, çünkü daha küçük elastik modül daha az gerilmeye ve daha kolay insan dokusuyla entegrasyona imkan sağlayacaktır.

Titanyum ve alaşımlarının en yaygın uygulamalardan biri Şekil 2.2’de gösterildiği gibi yapay kalça protezidir. Eklemlili yataklar, kalça eklemleri içerisindeki doğal hareketi kolaylaştırabilecek şekilde yerleştirilmelidir; buna karşılık femur başının, eklemin diğer bileşenleri ile ilişkili olarak güvenli şekilde konumlandırılması, gövde kullanılarak gerçekleştirilir. Kalça sapı, femurun intramedüller kanalına kalıcı olarak bağlanır (Chu *et al.* 2004; Singh *et al.* 2009).



Şekil 2.2. Yapay kalça protezinin şematik gösterimi (Singh *et al.* 2009).

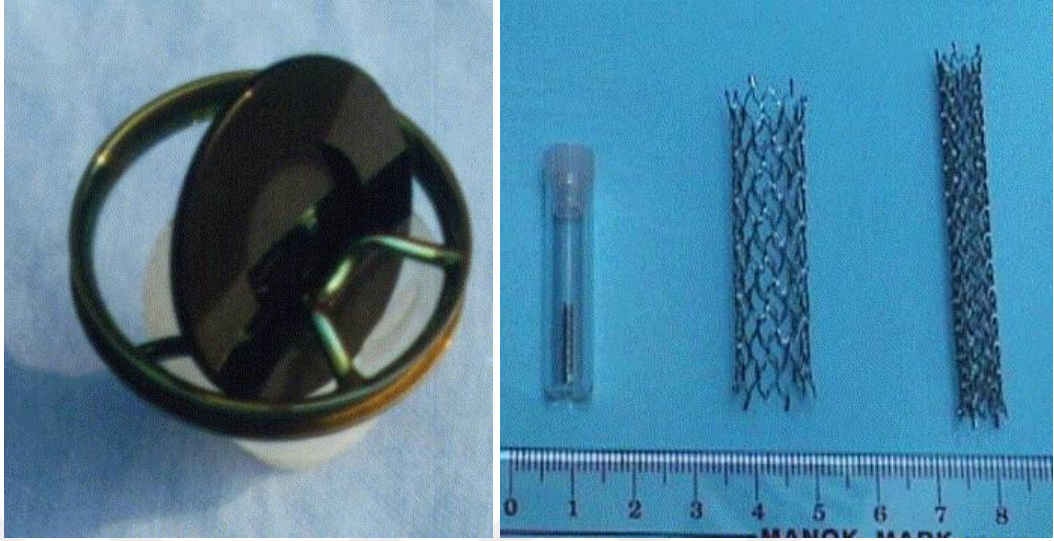
Titanyum ve titanyum alaşımları konum ve şekillerine göre subperiosteal, transosteal ve endosseöz olarak sınıflandırılabilen diş implantlarında yaygındır. Subperiosteal implantlar, mukoperiosteumun altındaki kemik yüzeyine dayanan özel döküm bir çerçeveden oluşur. Protez, mukozayı ağız boşluğuna giren direk veya abutmentler üzerine sabitlenir. Transosteal implantlar sadece frontal alt çene içerisine yerleştirilebilirken endosseöz implantlar mukoperiosteal insizyon ile hem üst hem de alt çenelere yerleştirilebilir. Bunlar en sık kullanılan implant tipleri olup kısmi ve total diş telsizinde olduğu gibi bir kayıp dişin yerine tek implant olarak neredeyse her durumda kullanılabilirler. Diş implantlarının çoğu diş implantlarının kemikle kaynaşmasına izin veren "osseointegration" kavramına göre yerleştirilir. Şekil 2.3'de vida şeklindeki örnek bir diş protezi gösterilmektedir (Chu *et al.* 2004).



Şekil 2.3. Vida şeklindeki yapay dişin şematik diyagramı

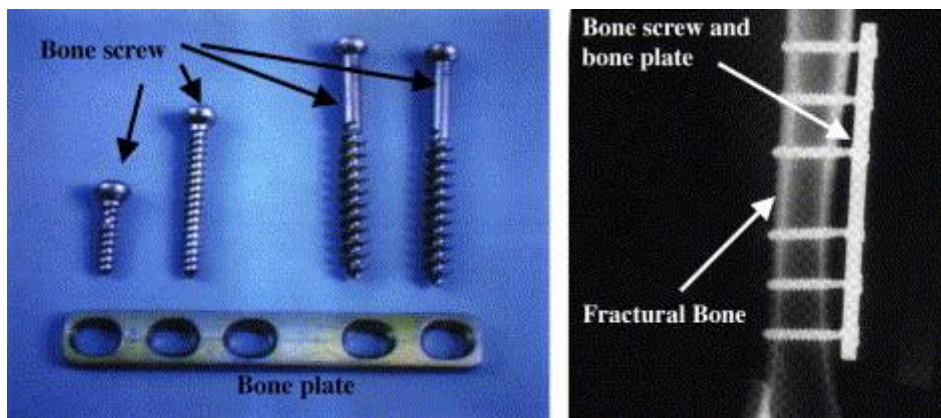
Yapay kalça ve diz eklemleri gibi, kemiklerdeki endosseöz implant fiksasyonu için iki yöntem halen kullanılmaktadır. Biri kemik çimento fiksasyonu, diğeri çimentosuz implantasyondur. Sonuç olarak, protezler, kemik dokularındaki fiksasyon yöntemlerine uygun olarak çimentolu ve çimentosuz olarak sınıflandırılabilir. Protezlerin özellikleri ve tasarımı ile ilgili gereksinimler, insan vücudundaki yapıya yakından bağlıdır. Çimentolu protezlerde bileşenler kemik implant yatağına poli (metil metakrilat) (PMMA) bazlı kemik çimentosu kullanılarak sabitlenir.

Nikel-titanyum alaşımı, özel biçim ve etkileri nedeniyle vasküler stentlerde kullanılan en yaygın malzemelerden biridir. Stentin yerleştirilmesi ile ilgili olarak damar duvarında kaçınılmaz hasar riski olabilir ve vücut tarafından muhtemel reddetme nedeniyle stentli damar segmentinde trombotik oklüzyon riski her zaman vardır. Bu nedenle, stentlerin antitrombojenik özelliklerini iyileştirmek gereklidir. Şekil 2.4'te yapay kalp kapakçığı ve damar stenti gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Yapay kalp kapakcığı ve damar stenti (Chu *et al.* 2004)

Titanyum ve alaşımları daha birçok medikal uygulamada kullanılmakta olup titanyum ve alaşımlarının eksik olan taraflarının kaplama yöntemleri ve alaşım elementlerinin eklenmesi gibi yapılan çalışmalar neticesinde mekanik, tribolojik, biyolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesiyle daha fazla biyomedikal uygulamada kullanımı olacaktır. Titanyum ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanıldığı diğer uygulamalar Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Kemik vidası ve kemik plakası

2.1.3. Titanyum ve ıslanabilirlik

Bir malzeme korozyona nemli ortamlarda maruz kalır. Korozyon hasarı, örneğin, insan vücudundaki herhangi bir maddenin veya salgının bir implanta temas etmesiyle ortaya çıkar. Basınca, sürtünmeye, neme ve sıcaklığa maruz kalan bir biyomedikal uygulamada da görülebilir. Bu nedenle, ıslanabilirlik çalışması korozyonun kimyasal süreçlerinin analizinde önemli bir rol oynamaktadır ve kaplama ve biyomalzemelerden oluşan sistemlerde ıslanabilirlik bilgisi, biyomedikal ve mühendislik gibi alanlarda büyük önem taşımaktadır (Martínez *et al.* 2017).

Wenzel ve Cassie-Baxter, yüzey pürüzlülüğü ile ıslanabilirlik geçişine ilişkin teorilerini açıkladığından beri, anti-frosting, su geçirmez ve kendini temizleme gibi süperhidrofobik yüzeylerin avantajlarını sağlamak için süperhidrofobik yüzey üretimi üzerine sayısız çalışma yapılmıştır. Metal endüstrisinde, alüminyum, bakır, çelik ve titanyum gibi çeşitli metallerde süperhidrofobik yüzey elde etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Lee and Hwang 2017).

Son birkaç yıl içinde, süperhidrofobik yüzeylerin avantajları tespit edilmiş ve biyomedikal uygulamalar bu yöne doğru yönelmiştir. Bir TiO_2 tabakası saf titanyum yüzeyinde hidrofobik yapı elde etmek için avantajlar sağlar. Bir yarı iletken oksit olan TiO_2 , mükemmel fotokatalitik ve antibakteriyel özelliklere sahiptir ve birçok araştırmacı bu özelliklerin biyomedikal alanda etkinliğini kanıtlamaya çalışmıştır.

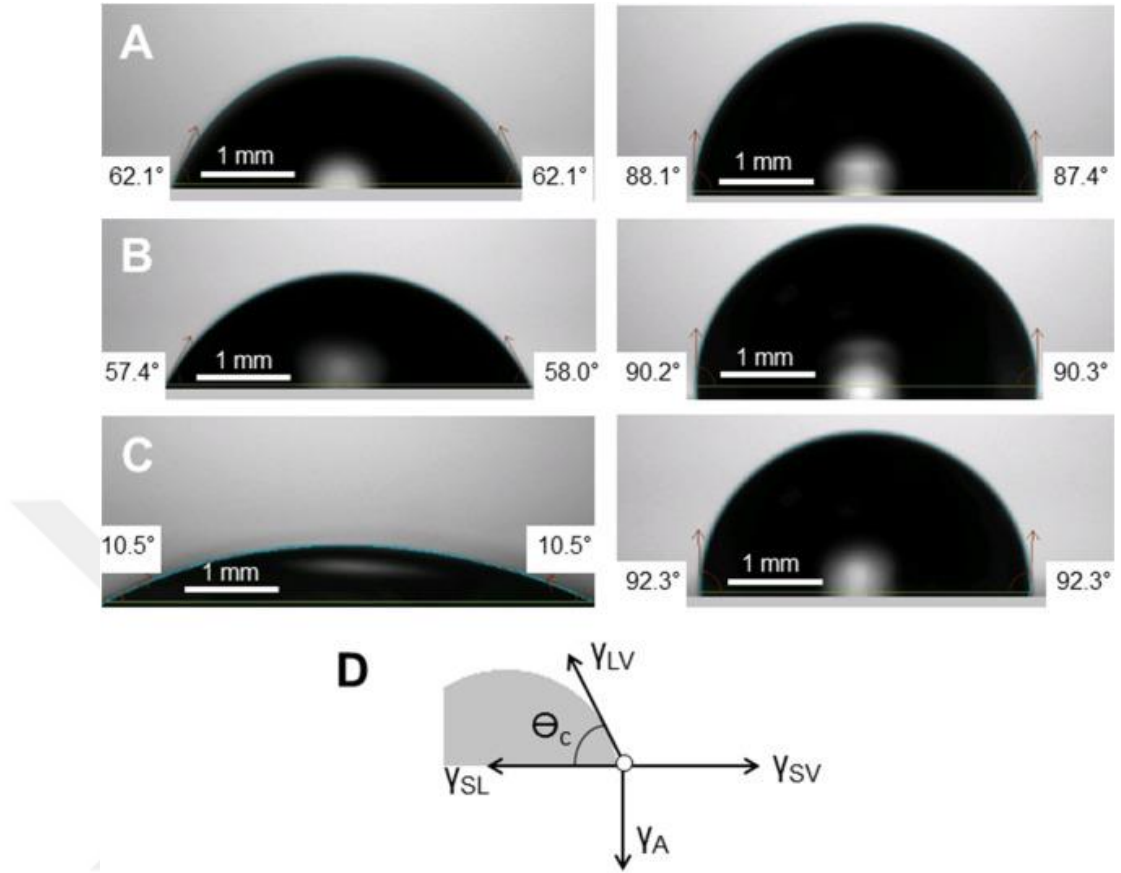
Titanyum ve alaşımlarına yüzey işlemi uygulandığında, alaşımda ki elementler değiştirildiğinde, yüzey pürüzlülüğü değiştiğinde veya yüzey enerjisini değiştiren işlem uygulandığında malzemenin ıslanabilirlik özelliği de değişmektedir. Fakat bu etki bütün sıvılar için aynı karakterde olmamaktadır. Şekil 2.6'da farklı sıvı damlacıklarının titanyum yüzeyinde ki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.6. İşlenmiş titanyum yüzeyinde farklı yüzey gerilimli sıvı damlacıkların optik görüntüleri (Lee and Hwang 2017)

Saf titanyumda birçok metal gibi hidrofilik karakter sergilemektedir. Fakat uygulanan yüzey işlemleri ile titanyum hidrofobik karakter kazanabilir. Biyomedikal uygulamalarda biyomalzemelerden beklenen özellikler yüksek mukavemet sergilemesi, aşınma direncinin yüksek olması, korozyon direncinin yüksek olması, antibakteriyel olması ve bazı durumlarda hidrofobik karakter sergilemesidir. Saf titanyum tek başına bu gereklilikleri karşılayamamaktadır. Bu sebeple titanyumun hidrofobik karakter sergilemesi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu hidrofobik karakter edinim yollarından en başarılı olanlarından birisi de sol-gel tekniği ile yüzey kaplama işlemidir.

Bir malzemenin hidrofobik karakter sergilemesi literatürde temas açısının 90° 'den büyük olması olarak tanımlanmaktadır. Hidrofilik olan paslanmaz çeliğe TiO_2 filminin kaplanmasıyla yani yüzey işleminin uygulanmasıyla temas açısının nasıl etkilendiği Şekil 2.7'de gösterilmiştir (Martínez *et al.* 2017).

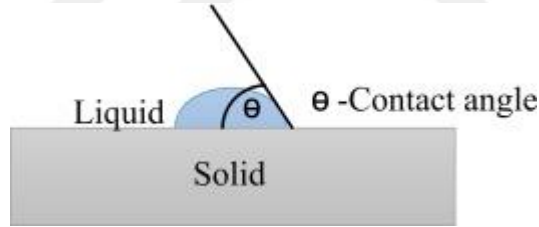


Şekil 2.7. Yüzey işlemi uygulanarak oluşturulan TiO_2 filminin temas açısına etkisi (Martínez *et al.* 2017).

Biyomedikal alanda, ticari açıdan saf titanyum ve titanyum alaşımları, biyolojik uyumluluğu nedeniyle cerrahi implantlar üretebilmek için kullanılmaktadır. Titanyum alaşımları genel olarak biyomedikal alandaki uygulamaları nedeniyle birçok literatürde biyo-titanyum alaşımı olarak anılır ve suni diz protezi, yapay kalça protezi, diş implantları, kemik plakaları vb. biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. İmplantın performansı büyük ölçüde yüzey morfolojisine bağlıdır. Kalıcı ve yarı kalıcı olarak iki tip implant insan vücudunda büyük oranda kullanılır. Ayrıca, iki bileşen arasındaki göreceli hareketin gerçekleştiği bazı implantlar vardır. Kalça ve diz implantları, femoral komponentin eklem hareketi nedeniyle göreceli hareketi yaşadığı tipte implantlardır. İmplantın farklı uygulamalarına bağlı olarak, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey dokusu gereksinimi de farklıdır. İmplantın biyolojik doku ve kemik ile tutunması, implantın yüzey pürüzlülüğüne derinden bağlıdır. Kalıcı implant yüzeyi, yarı kalıcı

implantın yüzeyinden ve ayrıca diz ve kalça implantlarının femoral bileşenleri gibi diğer implantlardan daha pürüzlü olmalıdır. İmplantın kemikle entegrasyonu yani osseoentegrasyon olayının gerçekleşebilmesi için belirli pürüzlülük değerinde olmalıdır ve bu pürüzlülük değeri vücutta daha uzun süre kalacak implantlarda daha fazladır (Martínez *et al.* 2017; Lee and Hwang 2017; Barman and Das 2018).

Yüzey ıslanabilirliği, implant performansı için önemli bir kriterdir. İmplant çevresindeki biyolojik yanıt, sadece yüzey pürüzlülüğü ve yüzey dokusundan etkilenmekle kalmaz, aynı zamanda yüzeyin ıslanabilirliği de önemli bir rol oynamaktadır. İmplant uygulamasına bağlı olarak, yüzey ıslanabilirliği gereksinimi değişir. Sıvı ile katı yüzey arasındaki temas açısı genellikle yüzey ıslatılabilirliğini incelemek için ölçülür. Küçük temas açısı ($<90^\circ$), hidrofilik yüzey (yüksek ıslanabilirlik) ve geniş temas açısı ($>90^\circ$) hidrofobik yüzey anlamına gelir (düşük ıslanabilirlik). Şekil 2.8'de katı ile sıvı arasındaki temas açısının şematik diyagramını göstermektedir (Barman and Das 2018).



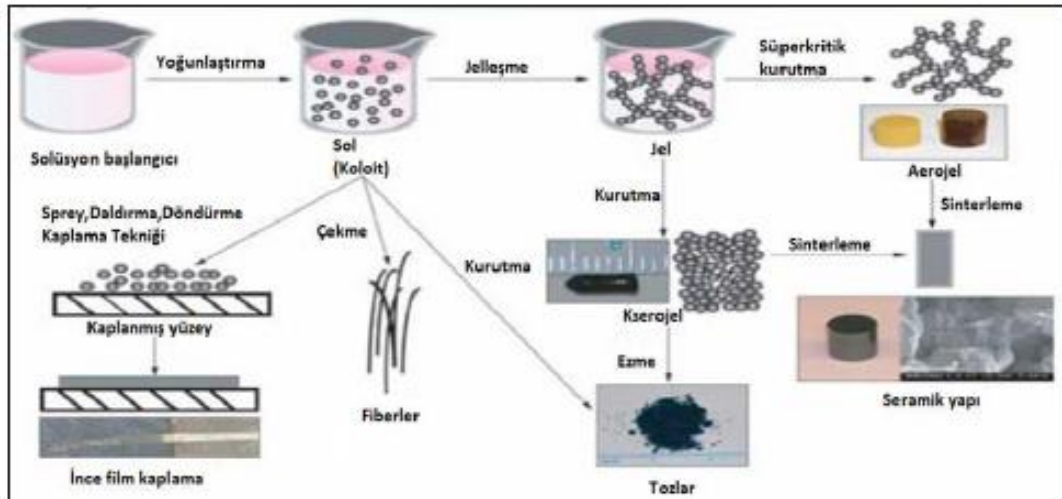
Şekil 2.8. Temas açısının şematik gösterimi (Barman and Das 2018)

2.2. Sol-Jel Prosesi

Sol-jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp düşük sıcaklıklarda, çözültiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır. Sol-jel tekniğinin tarihi 1800'lerin ortalarına kadar uzanmakta olup inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit materyallerin sentezinde çok yönlü bir yaklaşım sağlamaktadır. Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere sahip homojen inorganik oksit malzemeler yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedirler. Sol-jel

prosesi ile istenilen boyutta malzeme kaplanabilmesi bu tekniğin mühendislik alanında yaygın bir kullanıma sahip olmasına sebep olmuştur (Toygun *et al.* 2013).

Genel anlamda, sol- jel işlemi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda, tetra n- butil titanat gibi bir metal- organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir. Sol-jel sentezinde sol sıvıdaki koloidal parçacıkların (nanoparçacıklar) istikrarlı bir süspansiyonudur. Parçacıklar amorf veya kristalimsi olabilir ve yoğun, gözenekli veya polimerik alt yapıya sahip olabilir. Bir jel, sürekli bir sıvı fazı ("ıslak jel") çevreleyen ve destekleyen, gözenekli, üç boyutlu bir ağdan oluşur. Oksit malzemelerinin sentezi için birçok sol-jel sisteminde, jelleştirme (yani, jellerin oluşumu), sol parçacıkları arasında kovalent bağların oluşumundan kaynaklanmaktadır. Jel oluşumu, van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağları gibi bağlar söz konusu olduğunda tersine çevrilebilir. Jel'in yapısı, büyük ölçüde sol partiküllerin boyutu ve şekline bağlıdır. Sol-jel tekniği ile üretim akışı Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Sol-jel tekniği ile üretim aşaması (Çomaklı 2013).

Sol- jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi (Sinterleme)

Metal yüzeylerini ve kaplamada önemli bir yöntem olan Sol-jel sentezinin diğer yüzey işlemlerine göre bazı avantajları mevcuttur bunlar aşağıdaki gibidir.

- Ekonomik ve pratik yöntemdir.
- İşlem uygulanacak numunenin boyutu önemli değildir.
- Oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir.
- Kaplama kalınlığı kontrol edilebilir.
- Birden fazla numune aynı anda kaplanabilir.
- Filmler homojendir.

2.2.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler

2.2.1.a. Metal alkoksitler

Metal alkoksitler sol-jel sentezinde, genellikle alkali gruplarda ($R=CH_3$, C_2H_5 , vb.) kullanılan $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler.

M; kaplanacak metal malzemeyi,

R; CH_3 (metoksil), OC_2H_5 (etoksil) gibi alkali gurubunu,

n; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir.

Silisyumun ilk sol-jel sentezi, 1846 yılında Fransız kimyager olan M. Ebelmen tarafından tarif edilmiştir. Kimyager, silisli esterlerin, nem varlığında yavaşça hidroliz ederek hidratlı silika elde edildiğini fark etmiştir. Sol-jel prosesinin endüstriyel uygulamaları, yirminci yüzyılın ortalarında Schott Glaswerke tarafından cam üzerine kaplamalar üretilerek ortaya çıkmıştır (Brinker 1990).

2.2.1.b. Alkoller

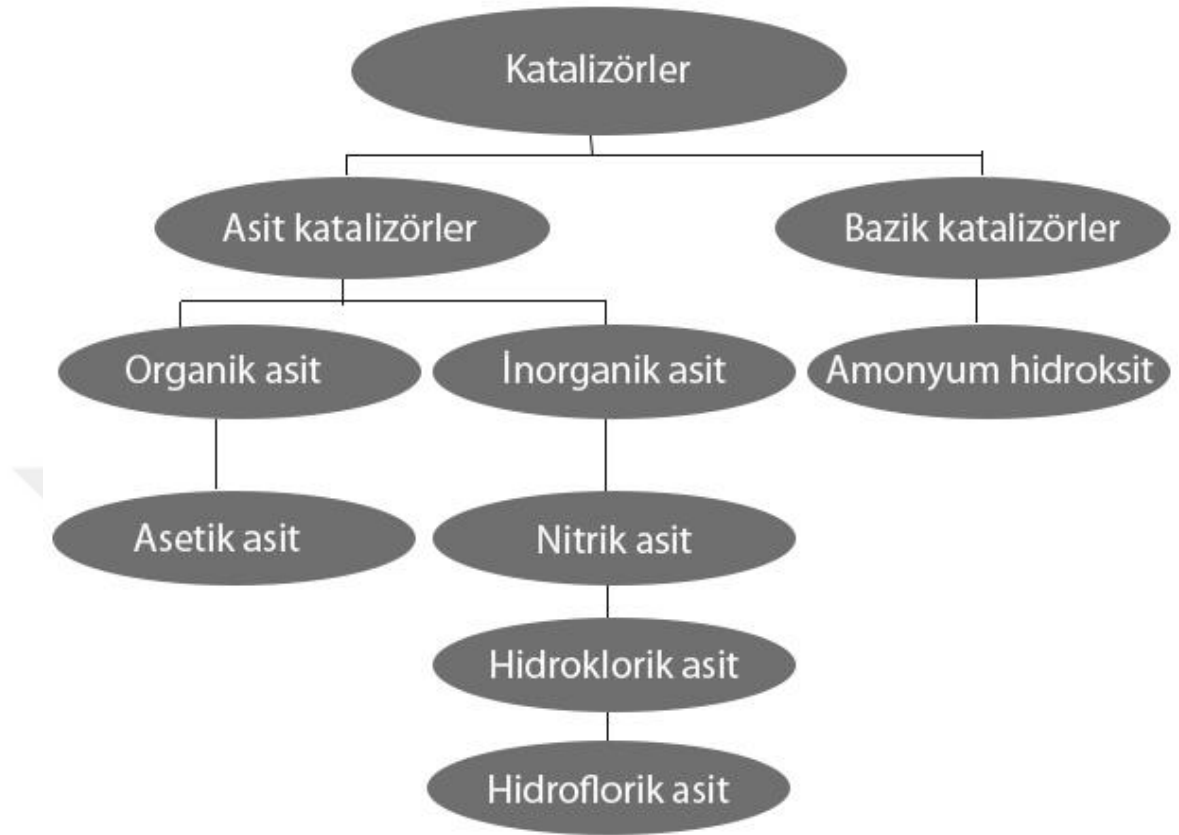
Alkoller sol-jel sentezinde reaksiyonların gerçekleşebilmesi için çözücü görevini üstlenmektedirler. Alkolsit ve su birbirine karışmadığından çözücüye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden sol-jel sentezinde alkole ihtiyaç duyulmaktadır. Alkoller R-OH yapısında olup sol-jel sentezinde en çok etanol, metanol, propanol ve butanol kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de alkollerin formülleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Sol-jel sentezinde en sık kullanılan alkoller ve formülleri

Formül	Özel isim	Sistemik isim
CH ₃ OH	Metilalkol	Metanol
CH ₃ CH ₂ OH	Etilalkol	Etanol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Propilalkol	Propanol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Butilalkol	Butanol

2.2.1.c. Katalizörler

Sol-jel sentezi katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda gerçekleşebilmektedir. Bu durum prosesin baştan sona tüm parametrelerine bağlı olup taban malzemeye göre değişmektedir. Katalizörler reaksiyonu hızlandırmak için kullanılıp asit ve baz olmak üzere iki çeşide ayrılırlar. Katalizörler Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler

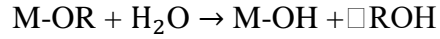
2.2.2. Sol-jel oluşumu

Sol-jel sentezinin ilk aşaması çözeltiyi hazırlamak olup hemen akabinde hidroliz olayının gerçekleşmesi beklenir. Sonraki adım ise polimerizasyon ve yoğunlaşmadır. Sol-jel sentezinin son basamaklarını sırasıyla jelleşme, yıkama, yaşlandırma ve sinterleme oluşturur. Sol-jel sentezinde kullanılan alkol alkoksitleri çözer ve su ilavesi ile hidroliz olayı gerçekleşmiş olur (Pierre 1998).

2.2.2.a. Hidroliz reaksiyonu

Asit ya da baz katalizör bulunmadığında, metal alkoksitler ilk olarak su moleküllerinin eklenmesiyle gerçekleşen hidroliz reaksiyonunu verirler. Sonrasında bunu, alkoksi

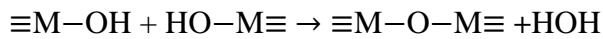
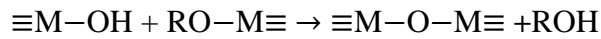
grubuna sudan proton transferi şeklinde gerçekleşen alkolün ayrıldığı reaksiyon izler. Sol-jel sentezinde hidroliz reaksiyonunda metal alkoksitler su ile tepkimeye girer. Hidroliz reaksiyonun formülü aşağıdaki gibidir.



Alkoksit esaslı sistemlerde, yoğunlaşma için gerekli olan M-OH gruplarının üretilmesi için M-OR gruplarının hidroliz reaksiyonları yoğunlaştırmadan önce başlamalıdır. Reaktif grupların ilk etapta oluşması gerektiği, tipik organik polimerizasyon tepkimeleri için önemli bir farktır. Yoğunlaşma (yani, M-O-M birimlerinin oluşumu) hem alkol hem de (daha sıklıkla) suyun yok edilmesi ile gerçekleşmektedir.

2.2.2.b. Yoğunlaştırma reaksiyonu

Yoğunlaştırma reaksiyonunda hidrolize uğrayan iki malzeme oksijenle bağlanır. Yoğunlaştırma reaksiyonu ile büyük silikon bazlı malzemeler üretilebilir. Büyük silikon bazlı malzemelerin yoğunlaştırma reaksiyonu ile üretilmesi işlemine polimerizasyon denilmekte olup reaksiyona dışarıdan müdahale edilebilir. Yoğunlaştırma reaksiyonu denklemi aşağıda verilmiştir (Bierwagen 2009).



Sol-jel sentezinde polimerizasyon, monomerlerin polimerleşmesiyle tanecik oluşması, taneciklerin büyümesi ve taneciklerin ağ yapısına katılması şeklinde gerçekleşir.

2.2.2.c. Jelleşme

Jelleşme, bir çözeltinin akışkanlığının aniden kaybolup elastik bir katı görünümüne geçtiği donma prosesini andıran bir olay olarak tanımlanabilir. Jelleşme reaksiyonlarının hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir. Jel noktasındaki viskozitede keskin bir artış belirli bir anda dondurur sol-jel yapısını. Ancak, bu yapı sıcaklığa bağlı olarak zamanla önemli ölçüde değişebilir bu değişikliği etkileyen diğer parametreler ise solvent veya pH koşullarıdır.

2.2.2.d. Kurutma

Sol-jel sentezinde kurutma prosesi bir kaç aşamaya bölünebilir. İlk olarak; gövde, buharlaşan sıvı hacmiyle eşit bir miktarda büzülür ve sıvı- buhar ara yüzeyi gövdenin dış yüzeyinde kalır. Gövde büzülme için çok fazla katılaştığında ikinci aşama başlar ve sıvı, yüzeye yakın hava dolu gözenekleri terk ederek içe doğru geri çekilir. Havanın gözenekleri ele geçirmesi sırasında sürekli bir sıvı filmi dıştaki akışı destekler, böylece buharlaşma gövdenin yüzeyinden oluşmaya devam eder. Sonuç olarak, sıvı ceplere izole olur ve kuruma sadece dışarıdaki buharın difüzyonuyla ve gövde içerisindeki sıvının buharlaşmasıyla devam eder.

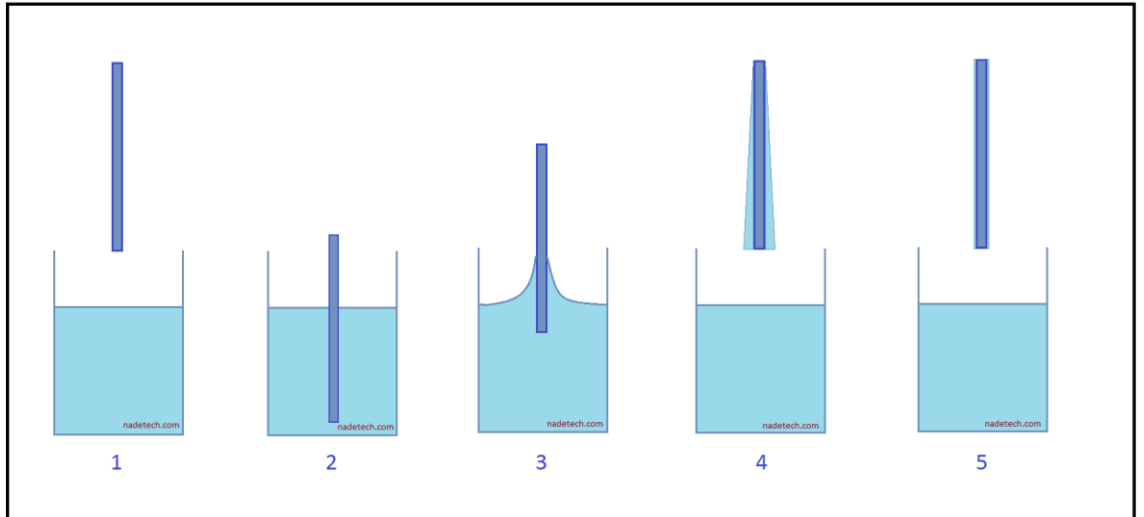
2.2.3. Sol-gel kaplama teknikleri

Sol-jel metodunun temel uygulama alanları; aşınmaya dayanıklı kaplamaların yapılması, optik amaçlı kaplamaların yapılması (Özellikle yansıma özelliği olmayan SiO₂ ve TiO₂ kaplamalarda), fiber optik sistemlerde, oldukça dayanıklı fiber sistemler (SiO₂ ve ZrO₂) ve elektronik manyetik malzemelerin (Fe₂O₃ ve V₂O₅) elde edilmesinde yararlanılmaktadır. Sol jel yöntemi, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların (taban) kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni, özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Sol-jel kaplama yöntemleri şu şekilde sıralanabilir.

- Daldırma metodu ile kaplama yöntemi (Dip-Coating)
- Püskürtme metodu ile kaplama yöntemi (Spray-Coating)
- Akış metodu ile kaplama yöntemi (Flow-Coating)
- Döndürme metodu ile kaplama yöntemi (Spin-Coating)
- Laminer metodu ile kaplama yöntemi (Laminar-Coating)
- Merdaneli metodu ile kaplama yöntemi (Roll-Coating)
- Baskı metodu ile kaplama yöntemi (Printing)

2.2.3.a. Daldırma kaplama tekniği (Dip coating)

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir. Bu safhalar: daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma şeklindedir. Bu işlem sonucunda film oluşturulur.



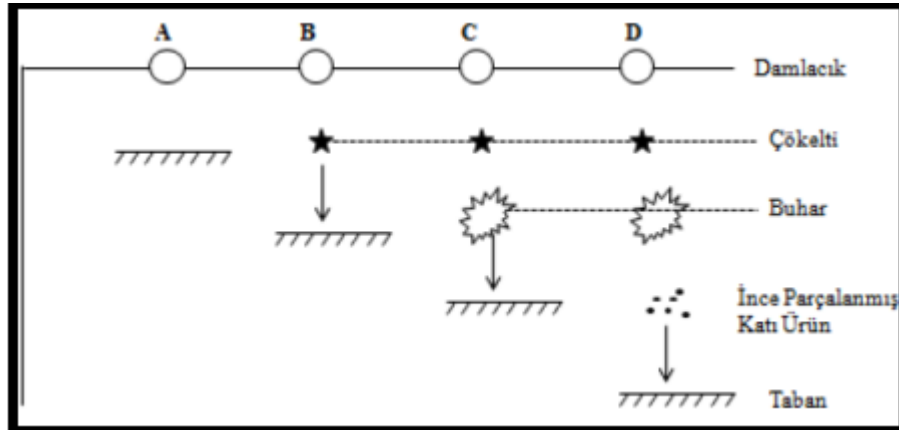
Şekil 2.11. Daldırılarak film kaplama yönteminin aşamaları

Daldırarak kaplamanın bir avantajı, her şekilde ve boyutta tabanların kaplanmasının mümkün olmasıdır. Bu işlem ile düzgün ve kontrol edilebilen bir kalınlık elde edilebilir. Bunun sonucu olarak da film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik

göstermektedir. Daldırmalı kaplama yapmanın diğer metotlara göre ön ve arka yüzün aynı anda kaplanması ve neredeyse her türlü materyalin kaplanabilmesi üstün özellik sağlar.

2.2.3.b. Püskürtme kaplama tekniği (Spray coating)

Püskürtme ile kaplama yöntemi ilk olarak Chamberlin ve Skarman tarafından güneş pili uygulamalarında kullanmak için CdS ince filmlerin 1966'da elde edilmesinde uygulanmıştır. Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Püskürtme (spray pyrolysis) yöntemi ince film elde etme metotları arasında en kolay ve en ucuz olan metottur. Filmin kalitesi, taban sıcaklığı, püskürtme oranı ve filmin kalınlığı gibi deneysel parametrelerle değişir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının alt tabandan uzaklığı, saf su oranı, çözeltideki ve hidroklorik asit gibi deneysel parametreleri de iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir. Püskürtülen çözeltilerin damlacık büyüklüğü, filmin kalitesi üzerine büyük bir etkiye sahiptir.



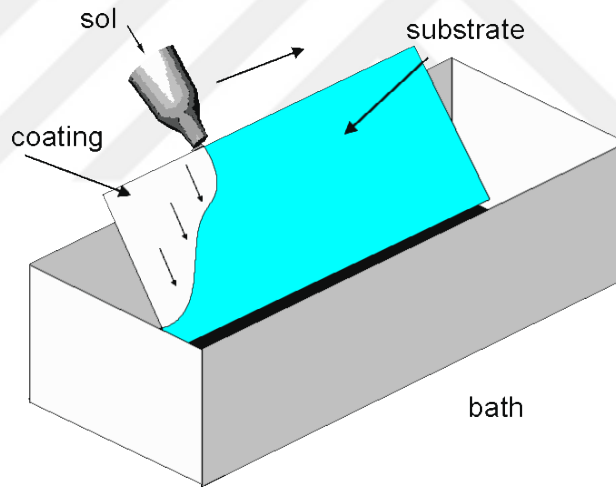
Şekil 2.12. Püskürtme yönteminde çözelti damlacıkları

Püskürtme tekniğinin oldukça basit yapıda olması, ince film üretimi için vakuma ihtiyaç duyulmaması, yüksek sıcaklığa gerek duyulmaması, karmaşık geometrideki

yapıların kaplanabilmesi ve otomasyona uygun olması püskürtme yönteminin avantajlarıdır.

2.2.3.c. Akış kaplama tekniği (Flow coating)

Çok geniş yüzey alanına sahip numunelerin daldırma ile kaplama yöntemi ile kaplanmasının zor olduğu durumlarda tercih edilen bir kaplama yöntemidir. Bu kaplama yönteminde kaplanacak olan numune asılı durur ve çözelti numunenin üzerine dökülür numuneden damlayan çözelti bir tankta biriktirilir ve tekrar kullanılır. Fakat homojen bir kaplama yöntemi olmayıp numunenin farklı bölgelerinde kaplama aynı kalınlıkta oluşmaz.



Şekil 2.13. Akış kaplama tekniği

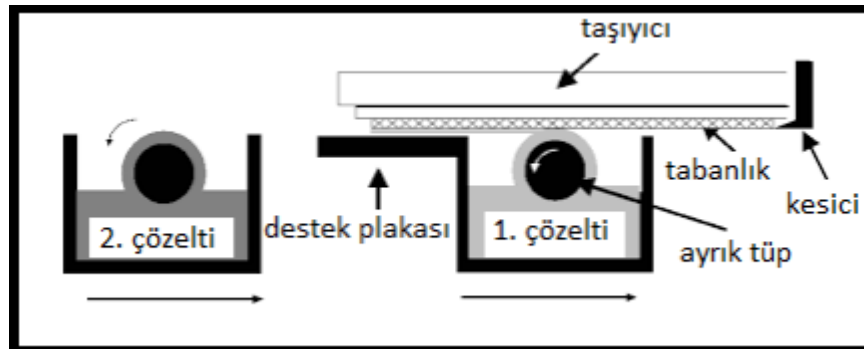
2.2.3.d. Döndürme kaplama tekniği (Spin coating)

Sert bir tabaka ya da az eğimli tabanlar üzerine ince film üretmek için kullanılan bir işlemdir. Bu işlem için kullanılan tabanlar oldukça küçük bir boyuta indirilir. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 safhaya ayrılabilir. Bu aşamalar: kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir.

Kaplama sırasında yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. İkinci safha olan döndürmede ise, sıvı merkezci kuvvet nedeni ile açısız bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incilmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaştırma safhası filmlerin incelmesindeki son ve en önemli aşamadır. Merkez kaç kuvvetinin sayesinde film kalınlığı her yerde aynı olur. Genellikle 500 devir/dakika hızla döndürme işlemi yapılır.

2.2.3.e. Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating)

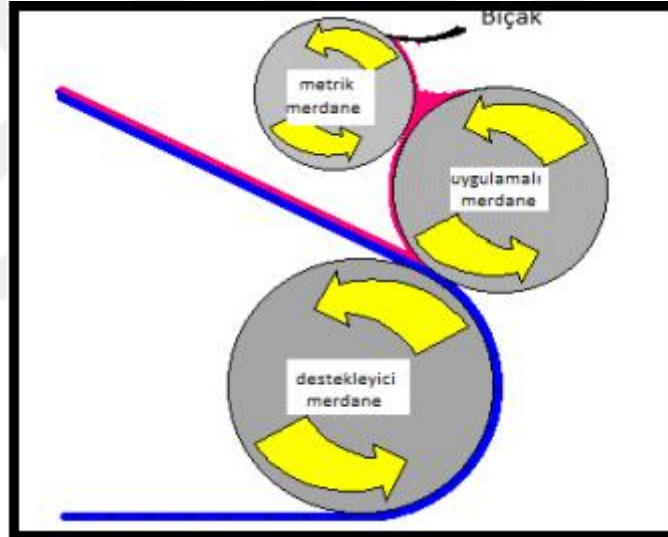
Döndürme ve püskürtme yöntemi ile yapılan kaplamalarda, kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış kaplama yöntemleri çoğunlukla kaplama malzemesinin uzun süre kullanılmasına bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece %10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Boru şeklindeki dağıtım ünitesi tabanın yüzeyinin altında fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve taban yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir baskı yaratır ve çok ince yığılma koşulları gerçekleştirildiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama elde edilir.



Şekil 2.14. Laminer metodu ile kaplama işlemi gösterimi

2.2.3.f. Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)

Merdaneli metodu ile kaplama yöntemi sürekli dönen bir veya birden fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir tabanlık veya ağ üzerine ince sıvı film kaplama yöntemidir. En yaygın olan kaplama türü gravür kaplamadır. Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniğidir ve baskı endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem, düşük akışkanlı sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar uygulanmasını ihtiva eder. Bu yöntem yardımı ile 15 m/s kaplama hızlarında ve (1 -50) mm kalınlıklarında kaplamalar elde edilebilir.



Şekil 2.15. Merdaneli metot ile kaplama yöntemi gösterimi (Güngen 2016)

2.2.3.g. Baskı kaplama (Printing)

Genel olarak film kalınlığı (10-100) μm aralıklarında olup yaygın olarak dekor cam plakalar için kullanılan baskı tekniğidir. Kaplama malzemeleri organik polimer kökenli olup belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşir. Bu tür kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV (ultraviyole) pirolizi kullanılmalıdır. Seramik ve cam yüzeylerin cam kaplanmasında, mikro optik elementlerde, otomotiv endüstrisinde ve dekoratif cam imalatında kullanılmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Yapılan bu çalışmada kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’de verilen Ti6Al4V kullanılmıştır. Yüzey işlemi uygulanmadan önce Ti6Al4V numuneleri 80, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 mesh SİC zımparalar ile kaba olarak parlatılmış ve akabinde alkolle kurutulmuştur. Taban malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V’un sertliği yaklaşık olarak 380 HV0,1 civarındadır.

Çizelge 3.1. Ti6Al4V malzemesinin kimyasal kompozisyonu(%ağırlık)

Al	Fe	O	Ti	V
6	Max 0.25	Max 0.2	90	4

3.2. Dopsuz TiO₂ ve B doplu TiO₂ Solünün Hazırlanması

Bu çalışmada kaplama işlemlerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanması için kullanılan kimyasallar; titanium (IV) isopropoxide, asetik asit, nitrik asit, perfluorooctyltriethoxysilane, etanol, borik asit, gliserin ve distile sudur. Kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup, herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan temin edildikleri şekilde kullanılmışlardır.

Ti6Al4V taban malzemesi üzerine daldırma yöntemi ile yapılan kaplama için kullanılan çözeltiler şu şekilde hazırlanmıştır.

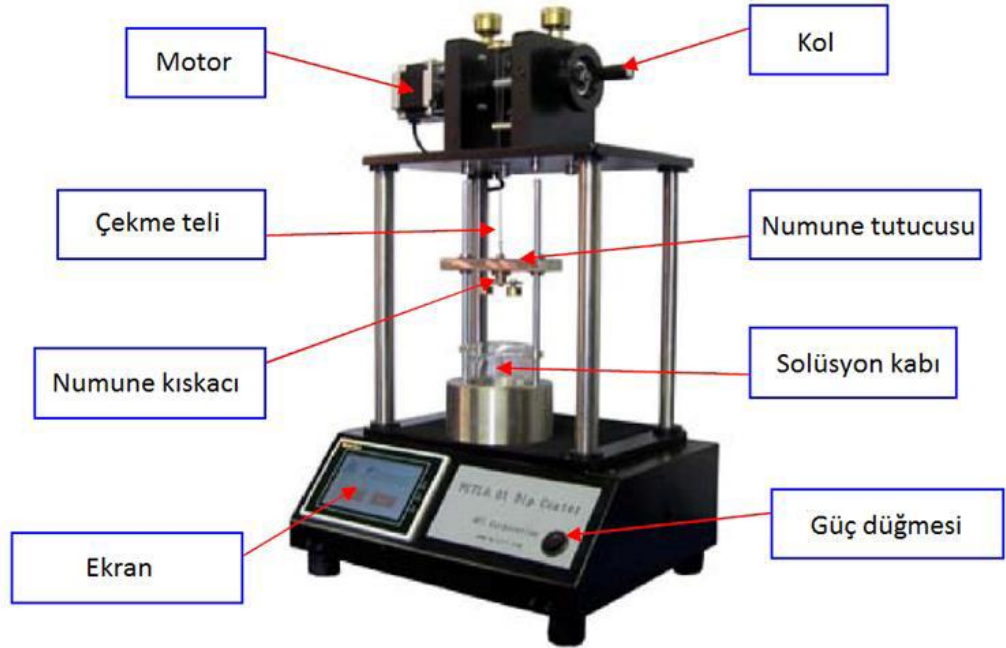
Dopsuz TiO₂ çözeltisinin hazırlanışı: Titanium (IV) isopropoxide’den 3 ml alınarak 0,57 ml asetik asit ile karıştırılır. 2 ml kadar nitrik asit bu karışıma eklenir. 50 ml olana kadar saf su eklenir ve bu karışım yaklaşık 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır (A). Diğer tarafta 0,4 ml perfluorooctyltriethoxysilane 50 ml etanolde

çözündürülür. 60°C sıcaklıkta 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır (B). Daha sonra titanium (IV) isopropoxide'li çözelti (A) ikinci çözeltiliye (B) damla damla eklenir (C) ve 3 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Böylece daldırılmalı kaplama sonucunda elde edilecek TiO₂ ince film kaplaması için gerekli olan çözelti hazırlanmış olur.

B doplu TiO₂ çözeltisinin hazırlanışı: Bor ile Ti'un molar oranları sırasıyla B:Ti=0,5:1, B:Ti =1:1 ve B:Ti=2:1 olacak şekilde belirli miktarlarda borik asit (0,305 g, 0,61 g ve 1,22 g) kullanılır. Gerekli miktarda borik asit ve yaklaşık 1 ml gliserin 35 ml susuz etanol, 4 ml asetik asit ve 10 ml saf su ile karıştırılır (D). Yukarıda elde edilen C çözeltisi damla damla D çözeltisine manyetik karıştırıcıda karıştırma esnasında eklenir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 3 saat boyunca şeffaf olana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Çözelti 24 saat yaşlandırılır. Böylece daldırılmalı kaplama sonucunda elde edilecek bor doplu TiO₂ ince film kaplaması için gerekli olan çözeltisi elde edilmiş olur.

3.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemi

Yapılan çalışmada yüzey işlemi uygulanan numunelere kaplama işlemi (dipping) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey işlemi uygulanacak olan numuneler sabit olarak 10 m/dk. hızla sol-gel çözeltisine daldırılıp 10 dk. bekletildikten sonra yine aynı hızla çıkartılmıştır. Daldırma ve çıkarma işlemleri cihaz tarafından düşey doğrultuda ve sabit bir şekilde yapılmış olup bütün numuneler için işlemler tekrar etmiştir.



Şekil 3.1. Daldırma kaplama cihazı (Çomaklı 2013)

Numuneler 10'ar dk. süzildükten sonra yaklaşık olarak 100°C'de ısıtılmış fırında 15dk. boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Bu sol-gel çözeltisine daldırma işlemi her bir numune için 3'er kez tekrar edip ve 100°C'de kurutulduktan sonra son olarak atmosfere açık protherm marka fırın ile numune yüzeyindeki filmlere kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Proses fırın 800°C'ye ulaştıktan sonra toplam 2 saat olup bütün kaplamalarda aynı işlem uygulanmıştır.

3.4. Karakterizasyon

XRD Analizi: Taban malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V ve üzerlerine sol-gel tekniği ile ince film kaplanan numunelerin XRD analizleri Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknolojiler Araştırma Merkezi (YÜTAM) bünyesinde bulunan GNR-Explorer model X-ışını kırınım ölçer (XRD) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. XRD karakterizasyonu sırasında $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ 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.

SEM Analizi: Taban malzemenin ve yüzey işlemleri uygulanan numunelerin yüzey görüntüleri sol-gel tekniği ile kaplanan kaplamanın kalınlıkları ve numune yüzeyine yapılan aşınma ve korozyon deneylerinden sonraki morfolojik değişimlerin görüntülerini Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknolojiler Araştırma Merkezi (YÜTAM) bünyesinde bulunan FEI QUANTA 250 model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

3d profilometre ve sertlik analizi: İşlemsiz ve yüzey işlemleri uygulanmış numunelere yapılan aşınma deneyinden sonra numunelerde ki aşınma oranlarını Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknolojiler Araştırma Merkezi (YÜTAM) bünyesinde bulunan (Bruker Contour GT-K profilo meter) cihaz ile ölçülmüştür. Vickers mikro sertlik ölçümleri 100 g yük altında 10 s Yükleme süresi ile Buehler Micromet 2001 cihazı ile ölçülmüş olup 5 farklı noktadan değer alınıp ortalaması alınmıştır.

3.5. Temas Açısı Ölçümleri

İşlemsiz numune ve sol-gel tekniği ile yüzey işlemleri uygulanmış numunelerin temas açısı ölçümleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan (Attension Theta Lite C204A) cihazı ile yapılmıştır. Her bir numune için 5 farklı ölçüm yapılmış olup ortalama değerler kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Temas açısı ölçüm cihazı

3.6. Tribolojik Deneyler

Herhangi bir yüzey işlemi görmemiş taban malzeme ve üzerlerine TiO_2 ve farklı molar oranlarında B doplu TiO_2 kaplı numunelerin aşınma deneyleri Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknolojiler Araştırma Merkezi (YÜTAM) bünyesinde bulunan (Bruker UMT TriboLab) cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.3. Aşınma cihazı görüntüsü

Bütün numunelere aşınma deneyi 1 N'luk ile yük uygulanarak AL_2O_3 bilye ile 141m aşınma deneyi yapılmıştır. Burada uygulanan yüzey işlemlerinin numuneler üzerinde ki aşınma direncine etkisi incelenmiştir.

3.7. Elektrokimyasal Deneyler

Korozyon deneyi ile herhangi bir yüzey işlemi görmemiş taban malzeme ile sol-gel tekniği ile yüzeylerine ince film kaplanan numunelerin korozyon karakteristiklerinin nasıl değiştiğini anlamaya çalışılmıştır. Korozyon kısaca içinde buldukları ortamla metallerin kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlara girerek değişime uğraması metalik özelliklerini kaybetmesi anlamına gelmektedir. Korozyon deneyleri vücut yapay sıvısı içerisinde de gerçekleştirilmiş olup SBF nin içeriği Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. pH 7.25, 1L için SBF içeriği (Kokubo *et al.* 1991)

Sıra	Reaktif	Miktar
1	NaHCO ₃	0.350 g
2	NaCl	7.996 g
3	KCl	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	Na ₂ SO ₄	0.071 g
8	CaCl ₂	0.278 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7.4 için yeteri kadar

Korozyon deneyleri GAMRY firmasının Series G750TM Potansiyostat /Galvanostat/ ZRA cihazında, Tafel Tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) Tekniği kullanılarak yapılmıştır. 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 deneyi yapılan numunelerde öncelikle OCP eğrileri elde edilmiştir. SBF ortamında ki her bir numunenin dengeye gelebilmesi için deney süresi 7200 sn. olarak belirlenmiştir. OCP tekniği ile anot ve katot potansiyellerinde sapmaların gerçekleşmesiyle her iki kutup polarize olmuş olur. Korozyonun başlaması için yeterli derecede polarizasyonun gerçekleşmesi gerektiğinden OCP tekniği uygulanmıştır. Korozyon hızını belirlemede kullanılan Tafel eğrileri yarı logaritmik eğriler olup anodik ve katodik yönde çizilirler. Tafel eğrilerinde kullanılan değerler Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Tafel tekniği kurulum verileri

Kurulum Parametreleri	Değerler
Başlangıç Potansiyeli (V)	-0.5 vs Eoc
Bitiş Potansiyeli (V)	+1 vs Eoc
Tarama Hızı (mV/sn)	1
Numune Veri Alım Peryodu (sn)	1
Numune Alanı (cm ²)	0.38
Numune Yoğunluğu (gr/cm ³)	4.43
Eşdeğer Ağırlık	11.601

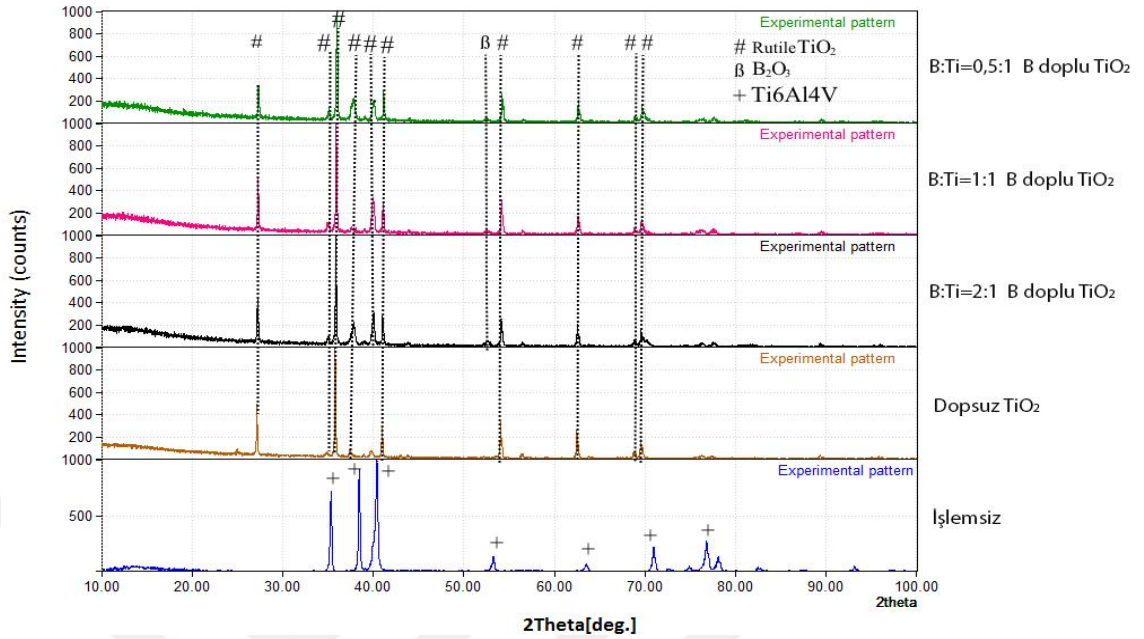
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Yapılan çalışmalarda, taban malzeme olarak Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Taban malzeme üzerine dopsuz TiO₂ kaplama ve B doplu TiO₂ kaplama yapılmıştır. Yapılan yüzey işlemlerinin taban malzeme üzerine etkisi incelenmiştir. Uygulanan yüzey işlemleri sonrası elde edilen tribolojik ve elektrokimyasal inceleme bulguları ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.1. Yapısal İncelemeler

4.1.1. XRD analizleri

Taban malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V'un işlem görmemiş, sol-jel yöntemi ile dopsuz TiO₂ ince film kaplanmış ve B doplu TiO₂ ince film kaplanmış numunelerinin XRD analizleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 800° olup işlem görmüş bütün numunelerde aynıdır. XRD analizi ile dopsuz TiO₂ ve Bor ile Ti 'un molar oranları sırasıyla B:Ti=0,5:1, B:Ti =1:1 ve B:Ti=2:1 olacak şekilde hazırlanan B doplu TiO₂ sol-gel kaplamalarının taban malzemeye etkisi incelenmiştir.

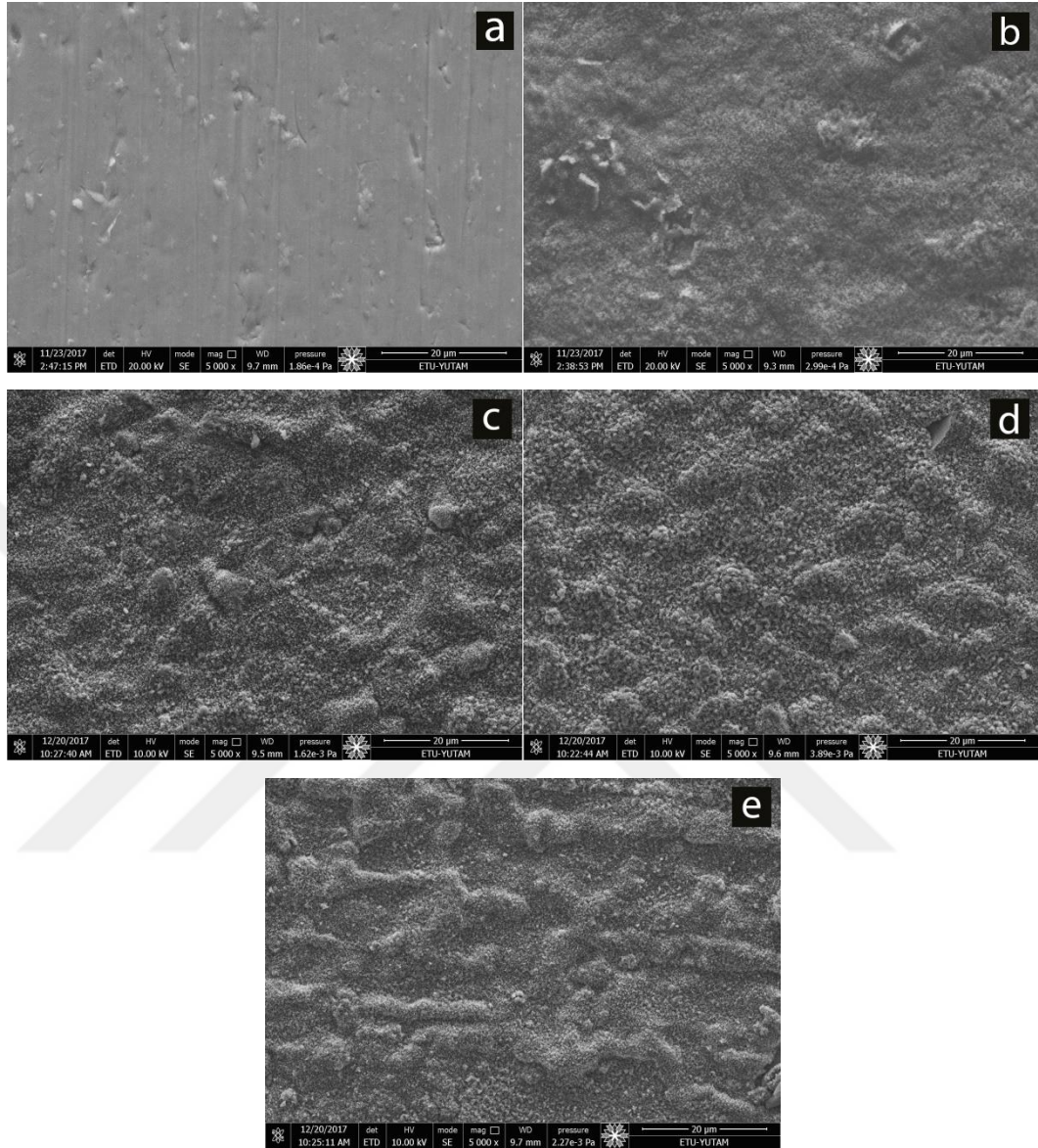


Şekil 4.1. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO₂ kaplı ve farklı molar oranlarında B doplu TiO₂ kaplı numunelerin XRD grafiği

Sol-jel sentezi ile tek fazlı rutil TiO₂ elde etmek kolay ve hızlı bir yöntemdir. Sol-jel yöntemini uygulayarak taban malzeme üzerinde nanokristalin bor doplu TiO₂ elde edilmiştir. İşlem görmemiş taban malzemenin tamamıyla α -Ti ve β -Ti fazlarından oluştuğu görülmektedir. XRD analizi ile hem TiO₂ oluşumu hem de bor oluşumu görülmektedir. Fakat borun varlığı direk göze çarpmamaktadır. XRD ile yapılan bazı deneylerde bor doplanmış numunelerde ek faz oluşturmadığı bile görülmüştür. Borun rutil ya da anataz yapıdaki fazlara etkisi söz konusu olmuştur. Borun molar oranı azaldıkça bor pikinin azalması borun yüzeyde oksijenle yaptığı bağın destekçisi olmaktadır. Artan miktarda bor son malzemelerin yüzey alanını artırır. Borun molar oranının artmasıyla TiO₂ oranı azalmakta ve borun kafes yapısına girmesiyle kristal boyutunda büyüme meydana gelmekte ve kafes yapısında distorsiyona sebep olmaktadır. Bor miktarının artmasıyla bazı rutil fazlardaki piklerde büyüme meydana gelmiş olup bu değişimin etkisi bor varlığını ispatlayan başka bir etken olarak değerlendirilmiştir (Chen *et al.* 2006; Xing, Li *et al.* 2014 (Patel *et al.* 2015)).

4.1.2. Mikroyapı ve mikrosertlik analizleri

Şekil 4.2’de işlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO₂ kaplı ve farklı molar oranlarında B doplu TiO₂ kaplı ince filmlerin yüzey topografyasının SEM resimleri görülmektedir. Uygulanan yüzey işlemleri sonrasında numunelerin yüzey morfolojisinin değiştiği görülmektedir. Sol-jel sentezi işlemi uygulanan numunelerin yüzeyinde değişik yapıların oluştuğu SEM görüntülerine bakıldığında anlaşılmaktadır. Numunenin TiO₂ ile kaplanmasıyla kristal yapının büyüdüğü ve sol-jel çözeltisine bor ilave edilmesiyle kafes yapısına borun da dahil olması TiO₂ oranı azaltmış olup tane yapısının daha da büyümesine neden olmuştur. Borun molar oranının artması kristal yapıyı giderek büyültmüştür.



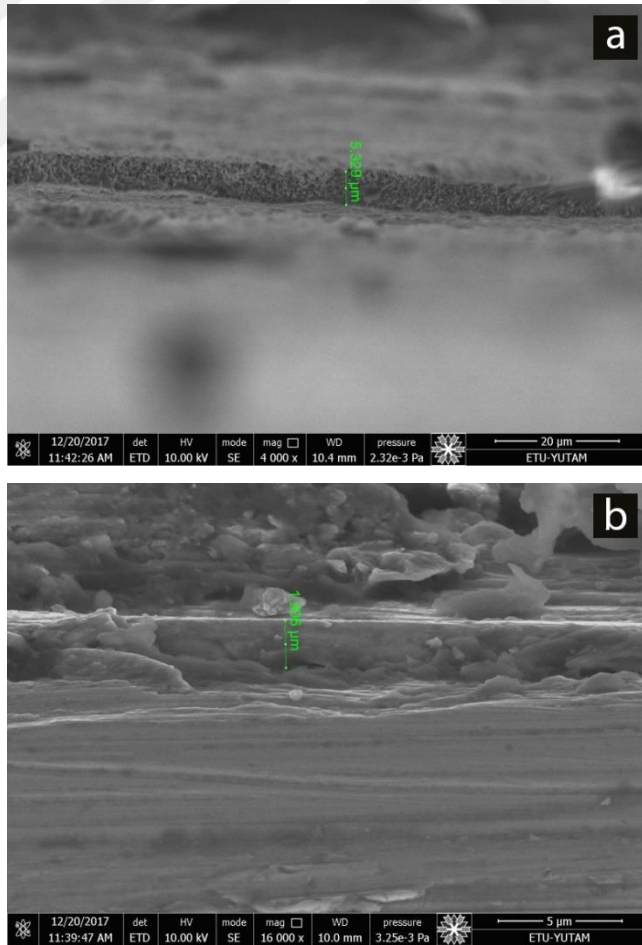
Şekil 4.2. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO_2 (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO_2 (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO_2 (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO_2 (e) işlem görmüş yüzeylerin SEM görüntüleri

Çizelge 4.1’de numunelerin yüzey pürüzlülüğü verilmiştir. İşlemsiz taban malzemeye dopsuz TiO_2 ince film kaplandığında yüzey pürüzlülüğünün arttığı tespit edilmiştir. Bor ilavesiyle daha pürüzlü yapının elde edildiği görülmüştür. Yüzey pürüzlülük değerlerinin SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.1. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO₂, B:Ti=0,5:1 B doplu TiO₂, B:Ti=1:1 B doplu TiO₂, B:Ti=2:1 B doplu TiO₂ işlem görmüş yüzeylerin yüzey pürüzlülükleri

İşlem Parametreleri	Yüzey Pürüzlülüğü (μm)
B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂	0.52-0.60
B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂	0.44-0.52
B:Ti=0,5:1B doplu TiO ₂	0.37-0.42
Dopsuz TiO ₂	0.20-0.30
İşlemsiz Ti6Al4V	0.10-0.14

Sol-jel yöntemi ile dopsuz TiO₂ ince film ve B doplu TiO₂ ince film kaplamalarının kalınlığı SEM görüntüleri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Dopsuz TiO₂ ince film(a) ve B doplu TiO₂ ince film (b) SEM görüntüleri

Yüzeydeki SEM görüntüleri incelendiğinde belirgin bir oksit ve bor tabakasının oluştuğu gözlenmektedir. Bütün numunelere sol-jel kaplama işlemi sırasında aynı proses şartları uygulanmıştır. B doplu numunelerin film kalınlıkları birbirine çok yakın değerler çıkmıştır. Dopsuz TiO₂ film kalınlığının B doplu TiO₂ film kalınlığından daha fazla olduğu görülmektedir. Dopsuz TiO₂ film kalınlığı yaklaşık olarak 5-5.5 µm ve farklı molar oranların B doplu TiO₂ film kalınlıkları ise yaklaşık 1-2 µm olarak ölçülmüştür ve Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO₂ ince film ve B doplu TiO₂ ince film kaplama kalınlıkları

İşlem Parametreleri	Kaplama Kalınlığı (µm)
B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂	1-2
B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂	1-2
B:Ti=0,5:1B doplu TiO ₂	1-2
Dopsuz TiO ₂	5-5.5
İşlemsiz Ti6Al4V	0

Taban malzemeye uygulanan yüzey işlemleri sonrasında taban malzemenin yüzey sertliği de değişim göstermiştir. İşlemsiz numuneye dopsuz TiO₂ ince film ve değişik molar oranlarında B doplu TiO₂ ince film kaplanmış yüzeydeki sertlik değerlerinin değişimi Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

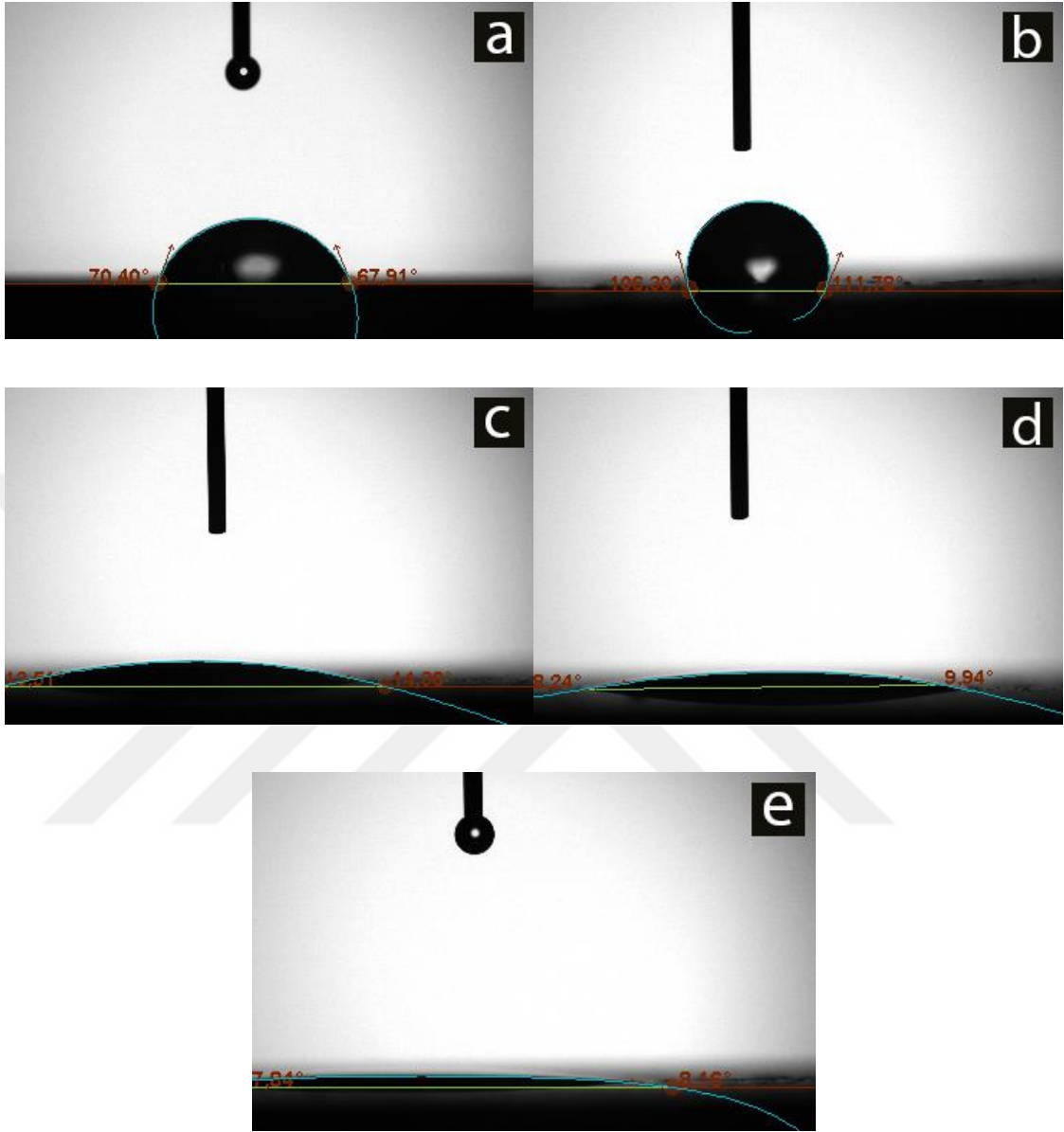
Çizelge 4.3. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO₂, B:Ti=0,5:1 B doplu TiO₂, B:Ti=1:1 B doplu TiO₂, B:Ti=2:1 B doplu TiO₂ işlem görmüş yüzeylerin yüzey sertlikleri

İşlem Parametreleri	Sertlik (HV _{0.1})
B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂	950-1050
B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂	810-851
B:Ti=0,5:1B doplu TiO ₂	690-740
Dopsuz TiO ₂	620-650
İşlemsiz Ti6Al4V	370-390

İşlemsiz taban malzemenin sertliği yüzey işleme uygulanan numunelere göre daha az olup sol-jel yöntemi ile dopsuz TiO₂ ince filminin kaplanmasıyla yüzey sertliğinin belirgin derecede arttığı görülmüştür. Daha sonra B doplu TiO₂ ince filminin işlemsiz numune üzerine kaplanmasıyla sertliğin dopsuz TiO₂ ince filminden de daha fazla arttığı görülmüştür. Borun çözelti içerisindeki molar oranının artması sertlik artışına etki etmiş molar oran arttıkça sertliğinde doğru orantılı olacak şekilde arttığı görülmüştür (Kulka *et al.* 2017).

4.1.3. Temas açısı ölçümleri

Yüzey işleme görmemiş olarak kullanılan Ti6Al4V ve üzerlerine sol-jel kaplama ile ince film oluşturulan numunelerin temas açısı ölçümleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Yüzey yapılarının yapılan kaplamalardan sonra değişmesi, malzemenin hidrofobiklik ve hidrofiliklik özelliklerini de değiştirmiştir.



Şekil 4.4. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO_2 (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO_2 (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO_2 (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO_2 (e) işlem görmüş yüzeylerin Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri her bir numune için 5 kez tekrar edilmiş ve tekrar eden ölçümlerde her bir ölçümde birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan yüzey işlemlerinden sonra görülmüştür ki dopsuz TiO_2 ince film kaplama numunenin hidrofobiklik özelliği artırmıştır. İşlemsiz numuneye göre temas açısı artmış buna bağlı olarak da hidrofobiklik özelliği artmıştır. B doplu TiO_2 ince film kaplamalarda ise temas açısı işlemsiz numuneye göre oldukça azalmıştır. Molar olarak bor oranları farklı

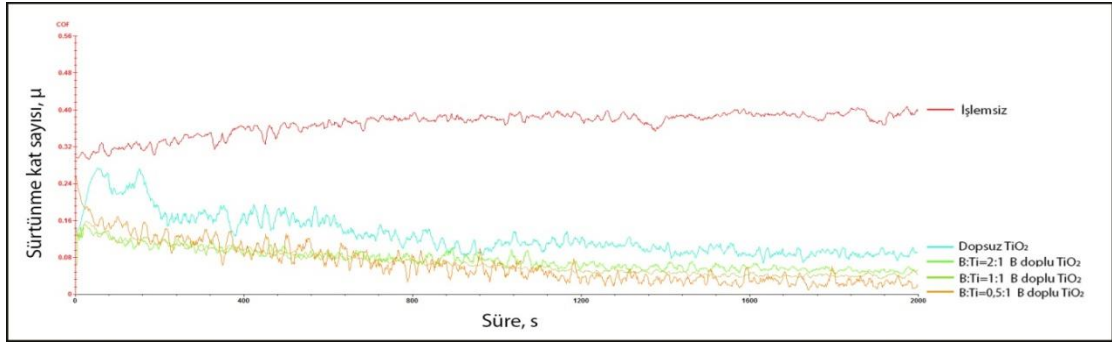
olarak hazırlanan üç farklı numunede de temas açısı oldukça düşmüş ve numuneler hidrofilitik özellik hidrofilitik özellik göstermiştir. Bor molar oranları farklı olmasına rağmen temas açıları birbirine çok yakın değerler çıkmış fakat borun molar oranının artmasıyla temas açısının az miktarda da olsa düştüğü gözlemlenmiştir.

Dopsuz TiO₂ kaplamanın taban malzemeye olan etkisi yüzey enerjisini ve adezyon kuvvetini düşürmesinden dolayı temas açısı işlemsiz numuneye göre büyük çıkmıştır. Fakat kaplamaya B ilave edilmesiyle görülmüştür ki temas açısı gittikçe azalmıştır. Bu durumda yüzey enerjisinin ve adezyon kuvvetinin artmasıyla ilgilidir (Özçatal *et al.* 2015).

4.2. Tribolojik özelliklerinin incelenmesi

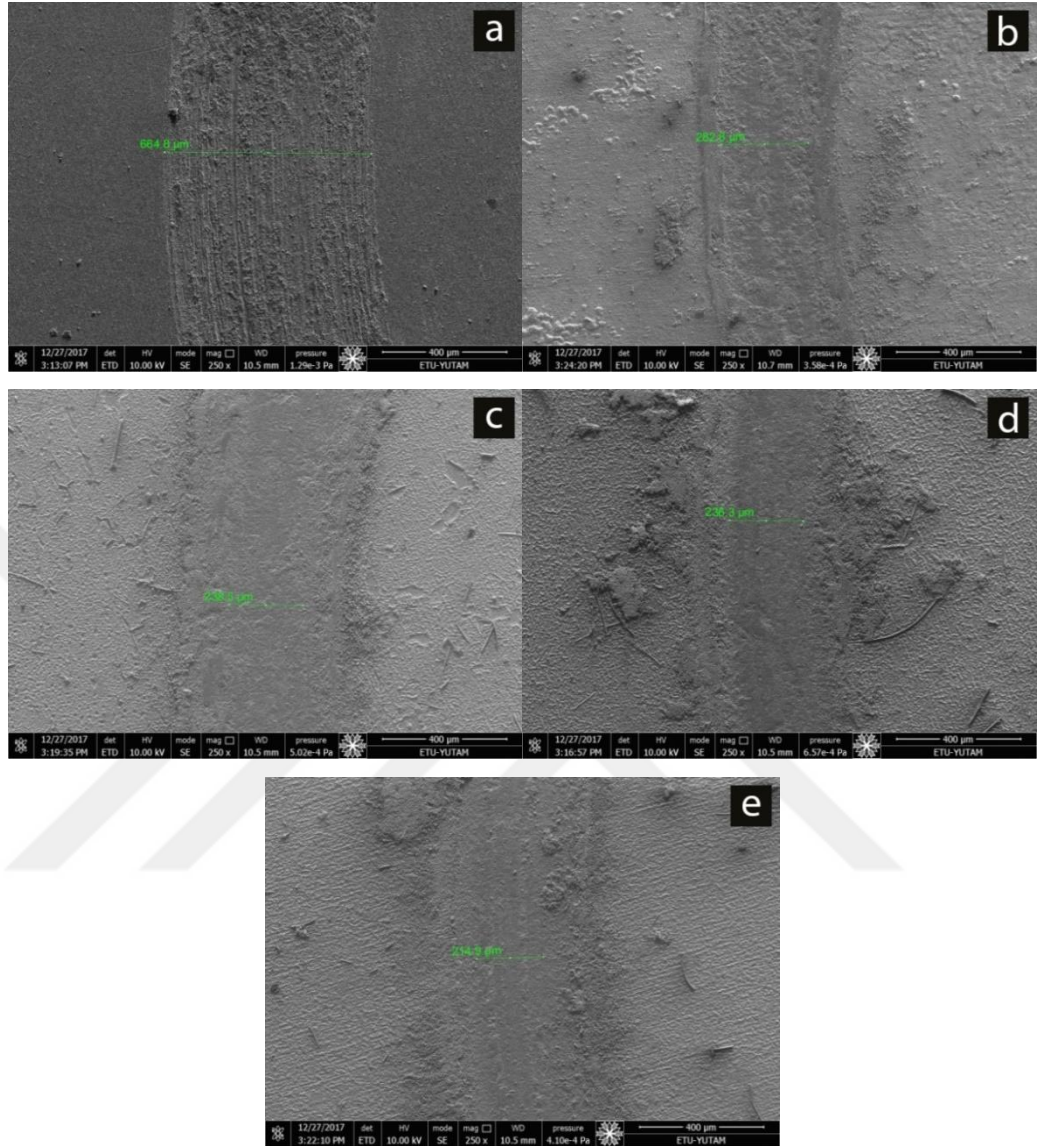
4.2.1. Sürtünme ve aşınma analizleri

Taban malzeme olarak kullanılan işlemsiz Ti6Al4V ve sol-gel sentezi ile yüzey işlemi uygulanıp ince film kaplanan numunelerin sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Genel itibariyle bütün numunelerde test başlangıcında sürtünme katsayısında artış gözlenmekte olup bu test başlangıcında ki artışın sebebi yüzey alanının düşük olması dolayısı ile temas yükünün fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Hertzian teması olarak bilinen test başlangıcındaki bu durum zamanla normale dönmekte azalan pürüzlülükle kararlı hale gelmektedir. 1 N'luk yük uygulanarak alümina bilye ile yapılan aşınma testi sonrası Şekil 4.5'te ki sürtünme katsayısı-zaman grafikleri incelendiğinde en yüksek sürtünme katsayısının işlemsiz numunede olduğu görülmektedir. Dopsuz TiO₂ ince film kaplanan numunede işlemsiz numuneye göre sürtünme katsayısı azalmakta olup B doplu TiO₂ ince film kaplanan numunelerde ise sürtünme katsayısı iyice düşmektedir. Borun farklı molar oranlarında hazırlanan sol-gel sentezi ile kaplanan numunelerde sürtünme katsayısının ortalama değerleri borun molar oranının artmasıyla düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. İşlemsiz Ti6Al4V, dopsuz TiO₂ kaplı ve B doplu TiO₂ kaplı numunelerin sürtünme katsayısı değerleri

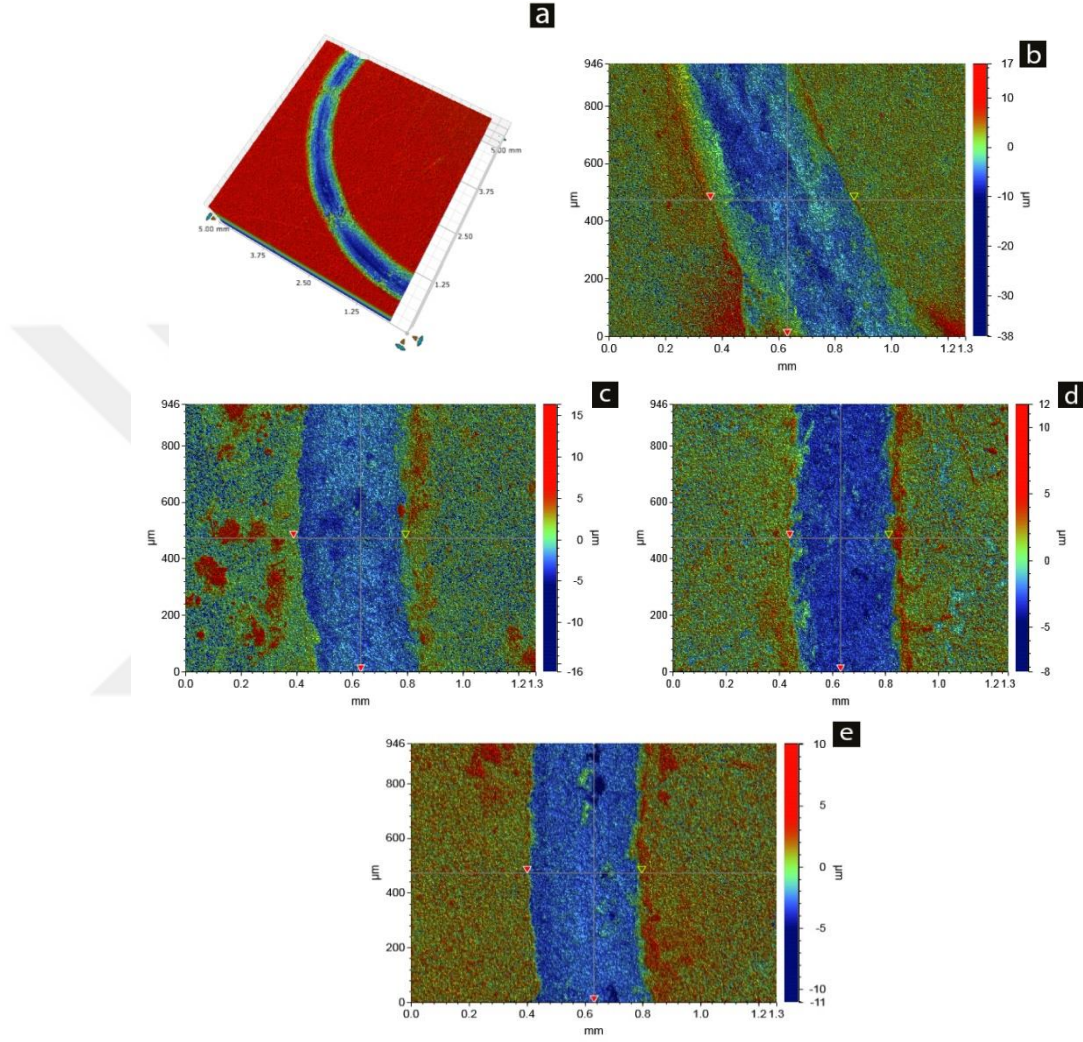
İşlemsiz taban malzemeye ve sol-gel yöntemi ile ince film kaplanan numunelere 1 N'luk alümina bilye ile yapılan aşınma deneyi sonucunda en çok aşınmanın işlemsiz Ti6Al4V'da olduğu görülmüştür. Yüzeze uygulanan sol-gel sentez işlemi ile aşınmanın düştüğü gözlemlenmiştir. Sol-gel yöntemi ile yüzeze dopsuz TiO₂ ince filmi kaplanmasıyla aşınmanın işlemsiz numuneye göre düştüğü görülmüş B doplu TiO₂ ince filmi kaplanmasıyla aşınma oranının daha da azaldığı tespit edilmiştir. Bor molar oranının artmasıyla aşınma oranının azalması borun numuneye aşınma direnci kazandırdığını göstermekte olup alümina bilyenin taban malzemeye ulaşmasını zorlaştırmıştır. İşlemsiz ve yüzey işlemi görmüş numunelere yapılan aşınma testi sonrası elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO₂ (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO₂ (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO₂ (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO₂ (e) işlem görmüş yüzeylerin aşınma SEM görüntüleri

Aşınma deneyinden sonra SEM görüntüleri incelendiğinde işlemsiz numunede hem abrasif hem de adezyon aşınma olduğu görülmüştür. Titanyumun aşınma direncinin düşük olması sebebiyle yüzeyden kolay kopan parçacıklar işlemsiz numunenin yüzeyinde abrasif aşınmaya sebebiyet vermiştir. Uygulanan sol-gel sentezi ile yüzeyde oluşturulan ince filmler sayesinde taban malzemenin aşınma direnci artmış ve dopsuz TiO₂ ve değişik molar oranlarında B doplu TiO₂ kaplamaları yapılan numunelerde işlemsiz numunede olduğu gibi abrasif aşınmalar görülmemektedir. Aşınma deneyi

yapılan numunelerin 3d profilometre cihazı ile alınan aşınma görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO₂ (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO₂ (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO₂ (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO₂ (e) işlem görmüş yüzeylerin 3d profilometre aşınma görüntüleri

Şekil 4.7’de işlemsiz numunenin görüntüsü incelendiğinde yapışma-kayma (stick-slip) davranışının sonucunun görüntüde oluştuğunu görüyoruz. Belirli koşullar altında iki yüzey arasında ki kayma hareketi her zaman sabit bir sürtünme kuvveti oluşturmaz iki yüzey arasında ki salınımlı sürtünmeye yapışma-kayma olayı denir. Bu yapışma-kayma olayının gerçekleşmesiyle görüntünün bazı yerlerinde renk geçişleri görülmektedir burada sürtünme kuvvetinin değişmesinden dolayı yığılma meydana gelmiştir. Diğer

numunelerin görüntüleri incelendiğinde adezyon aşınmanın gerçekleştiği görülmüştür (Zuleeg, 2015).

Aşınma miktarları ve sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 4.4'te verilen numuneler incelendiğinde dopsuz TiO₂ ince filmi kaplı olan numunede aşınma direnci işlemsiz numuneye göre artış göstermiş ve B doplu numunelerde aşınmanın diğer numunelere göre daha az olduğu görülmüştür. Aşınma izi genişliklerine bakıldığında en geniş aşınma izi işlemsiz numunede görünürken en dar aşınma izi bor molar oranı en fazla olan numunede görülmüştür. Yüzeyde oluşan filmler aşınma deneyi sırasında alümina bilyenin taban malzemeye inmesini zorlaştırmıştır. Bor molar oranının sol-gel çözeltisinde ki miktarının artmasıyla aşınmanın azalması borun aşınma direncini artırdığının kanıtı olmaktadır (Kulka *et al.* 2017).

Çizelge 4.4. İşlemsiz ve yüzey işlemi uygulanan numunelerin ortalama sürtünme katsayıları ve aşınma oranları

İşlem Parametreleri	Ortalama Sürtünme Katsayısı	Aşınma oranı ($\times 10^{-3}$ mm ³ /Nm)	Aşınma izi genişliği (μ m)
B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂	0.25	0.021	210-220
B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂	0.36	0.024	220-230
B:Ti=0,5:1B doplu TiO ₂	0.42	0.026	230-240
Dopsuz TiO ₂	0.46	0.046	250-300
İşlemsiz Ti6Al4V	0.14	0.080	650-700

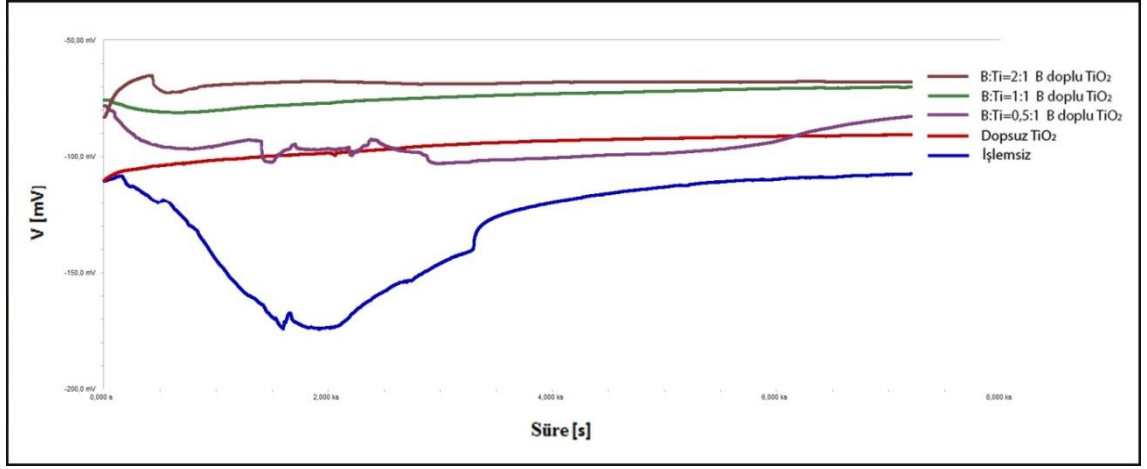
Çizelge 4.5. İşlemsiz ve yüzey işlemleri uygulanan numunelerin deney sonuçları genel tablosu

İşlem Parametreleri	Sertlik (HV _{0.1})	Yüzey Pürüzlülüğü (µm)	Ortalama Sürtünme Katsiyısı	Aşınma oranı (x10 ⁻³ mm ³ /Nm)	Kaplama Kalınlığı (µm)	Temas Açısı (°)
B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂	950-1050	0.25	0.25	0.021	1-2	7-8
B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂	810-851	0.36	0.36	0.024	1-2	8-9
B:Ti=0,5:1B doplu TiO ₂	690-740	0.42	0.42	0.026	1-2	12-14
Dopsuz TiO ₂	620-650	0.46	0.46	0.046	5-5.5	106-111
İşlemsiz Ti6Al4V	370-390	0.14	0.14	0.080	0	67-70

4.3. Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1 Korozyon Analizleri

Taban malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V'un ve sol-gel sentezi ile üzerlerine ince film kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısı içerisinde 7200 saniye boyunca açık devre şartlarında tutularak uygulanan yüzey işlemlerinin korozyon direncine etkisi incelenmiş potansiyellerindeki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüştür. İşlemsiz numune ve sol-gel yöntemi ile yüzey işlemi uygulanan numunelere ait sonuçlar Şekil 4.8'te verilmiştir. Buna göre en aktif numune işlemsiz numune olup sol-gel yöntemi ile üzerlerine ince film kaplanan numuneler ise işlemsiz numuneye göre daha soy olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.8 incelendiğinde korozyon deneyi sırasında genel itibariyle deney başlangıcında potansiyellerde bir düşüş söz konusu olup en hızlı düşüşün ise işlemsiz numuneye ait olduğu görülmektedir.



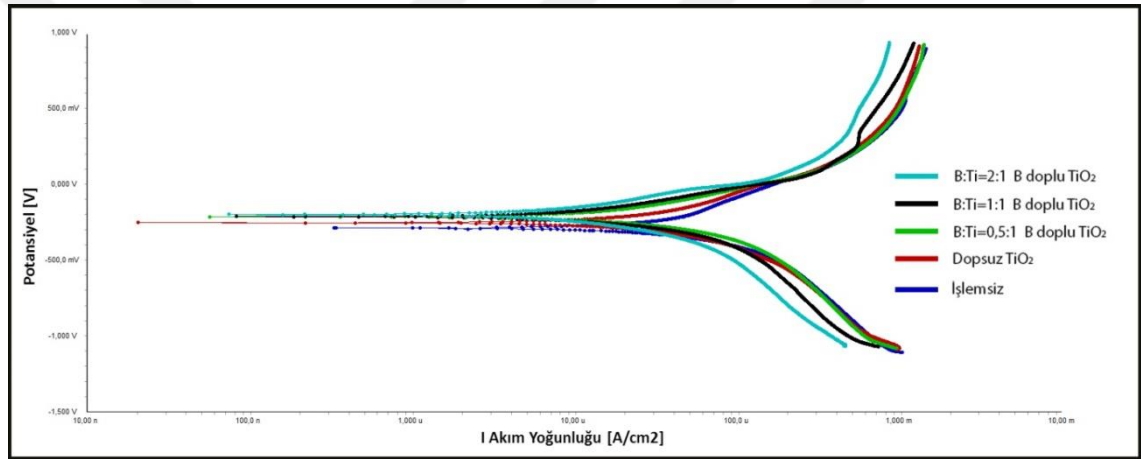
Şekil 4.8. İşlemsiz numune ve yüzey işleme uygulanan numunelere ait (OCP) eğrileri

Açık devre potansiyeli -Open circuit potential (OCP) eğrileri incelendiğinde işlemsiz numuneye göre sol-gel yöntemi ile üzerine dopsuz TiO_2 filmi kaplanan numune daha soy durumdadır. Uygulanan bu yüzey işlemi ile işlemsiz numuneye göre korozyon direnci artmıştır. B doplu TiO_2 filmi kaplanan numunelerde ise dopsuz TiO_2 filmi kaplı numuneye göre daha soy durumda olduğu anlaşılmış ve borun molar oranının artmasıyla korozyon direncinin de arttığı gözlemlenmiştir.

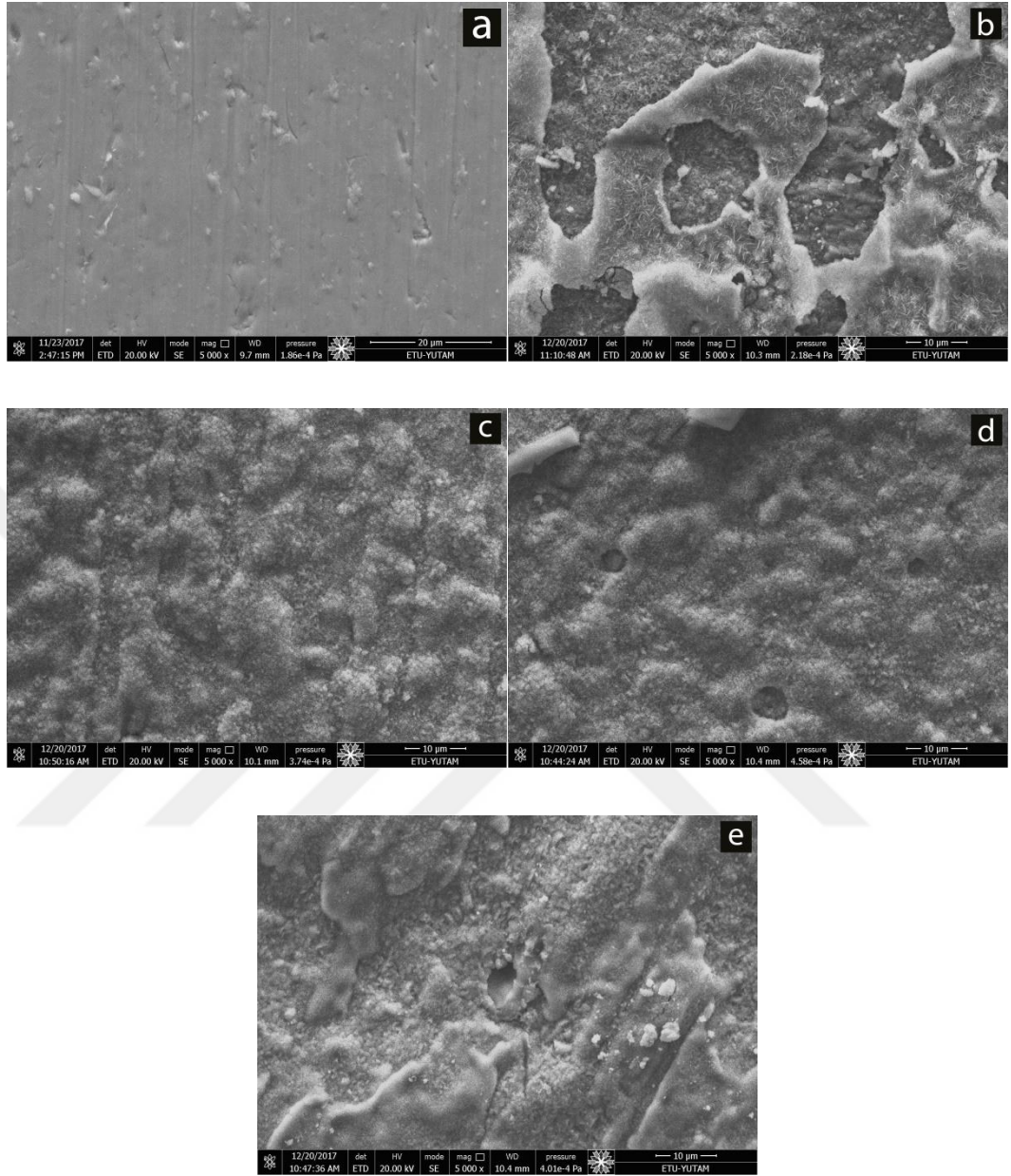
İşlemsiz numuneye ait korozyon test sonuçları Çizelge 4.6’te verilmiş olup bu test sonuçları incelendiğinde Şekil 4.9’ta ki akım yoğunluğu-gerilim eğrileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yapılan kaplamalar korozyon direncini artırmış ve en yüksek korozyon direncinin B doplu numunelerde olduğu en düşük korozyon direncinin ise işlemsiz numunede olduğu hem korozyon test sonuçlarında hem de grafikler incelendiğinde anlaşılmıştır. İşlemsiz numunenin, TiO_2 ve B doplu TiO_2 kaplı numunelere göre daha az korozyon direnci göstermesi yüzeyde oluşan filmlerin işlemsiz numune de ki pasif filme göre yüzeyde daha dayanıklı yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Borun kafes yapısına girmesiyle kafes birimleri arasında ki mesafe artmış ve korozif ortama daha dirençli bir yapı elde edilmiştir. Borun sol-gel çözeltisindeki molar oranının artmasıyla numune hem daha soy olmuş hem de korozyon direnci artış göstermiştir (Zhang *et al.* 2017).

Çizelge 4.6. Korozyon test sonuçları

İşlem Parametreleri	E _{corr}	I _{corr}
B:Ti=2:1 B doplu TiO ₂	-200 mV	12.5 nA
B:Ti=1:1 B doplu TiO ₂	-214 mV	16.2 nA
B:Ti=0,5:1B doplu TiO ₂	-216 mV	20.3 nA
Dopsuz TiO ₂	-254 mV	27 nA
İşlemsiz Ti6Al4V	-289 mV	80.9 nA

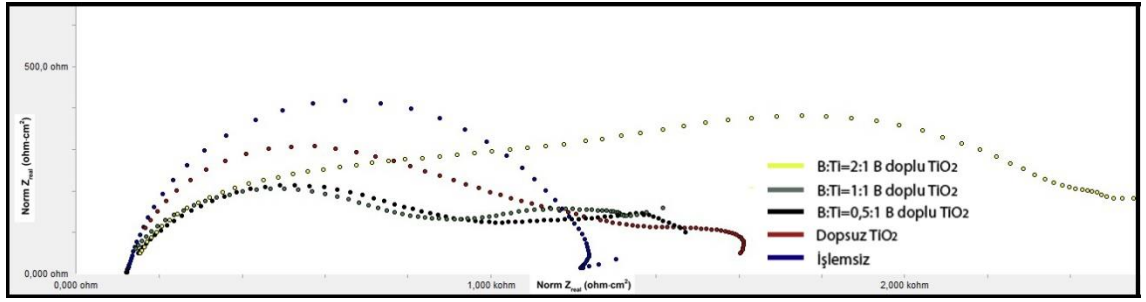
**Şekil 4.9.** İşlemsiz numune ve yüzey işlemi uygulanan numunelere ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Yapılan korozyon deneyinden sonra işlemsiz numuneye ve yüzey işlemi görmüş numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey işlemi görmüş numunelerin bazı bölgelerinde korozyon hasarına rastlanmaktadır. Dopsuz TiO₂ ince filmi kaplı numunede korozyon hasarı görülmektedir bununla birlikte B doplu TiO₂ ince filmi kaplı numunelerde de korozyon hasarına rastlanmaktadır. B doplu numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde borun molar oranının artmasıyla korozyon direncinin de artması grafiklerde elde edilen sonuçlarla uyumluluk göstermektedir.



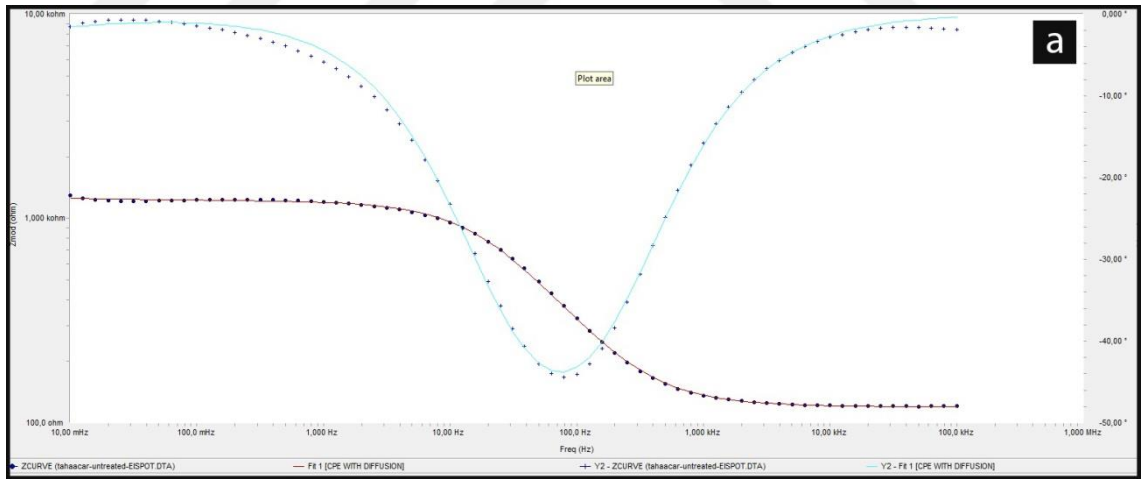
Şekil 4.10. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO_2 (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO_2 (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO_2 (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO_2 (e) işlem görmüş yüzeylerin korozyon SEM görüntüleri

Kullanılan Ti6Al4V alaşımının işlemsiz ve yüzey işlemi görmüş numunelerin yüzey şartları elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 4.11’de Ti6Al4V alaşımının işlemsiz ve oksitlenmiş şartlarına ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Ti6Al4V alaşımının Nyquist eğrileri incelendiğinde çift zaman sabiti olduğu anlaşılmaktadır. Çift zaman sabiti, yüzeyde farklı tabakalar olduğuna işaret etmektedir.

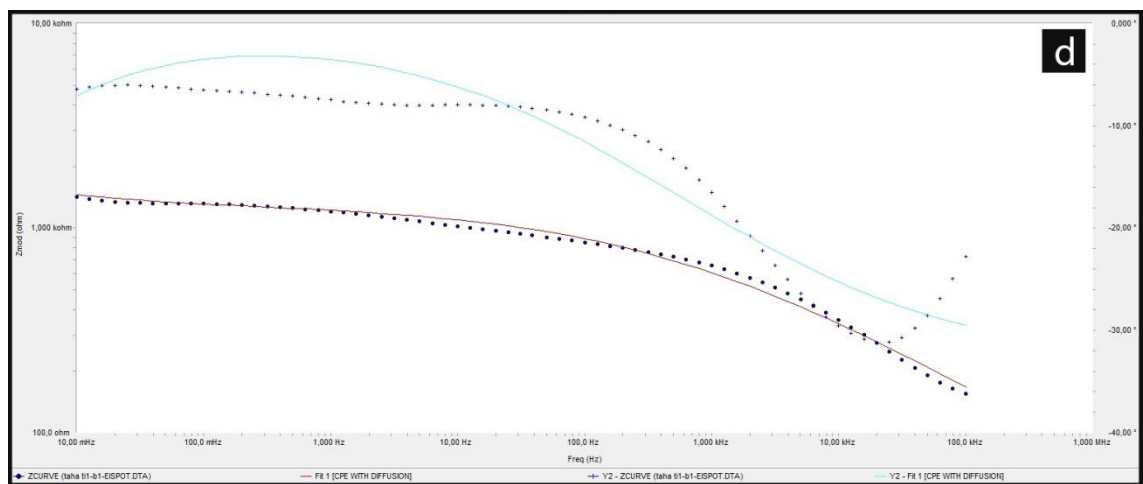
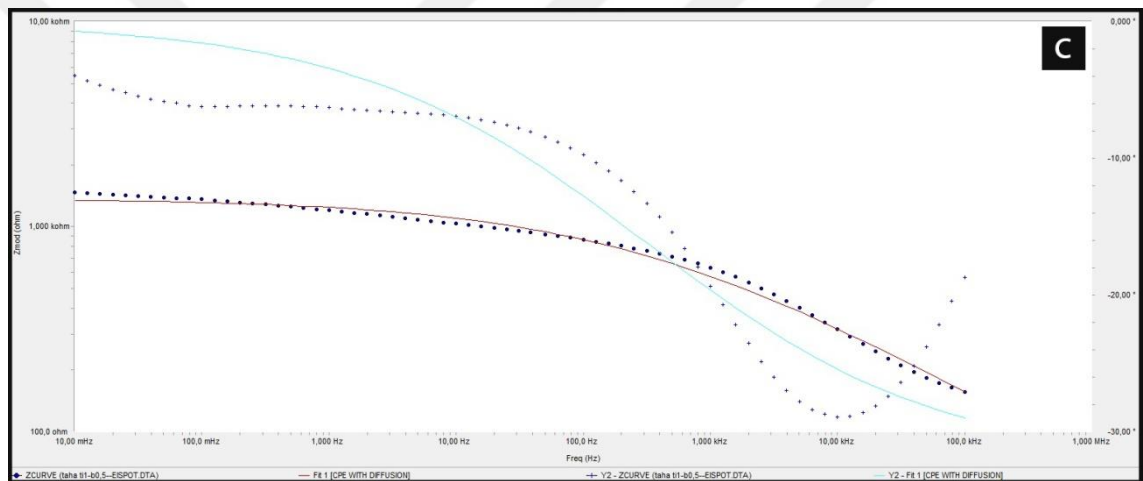
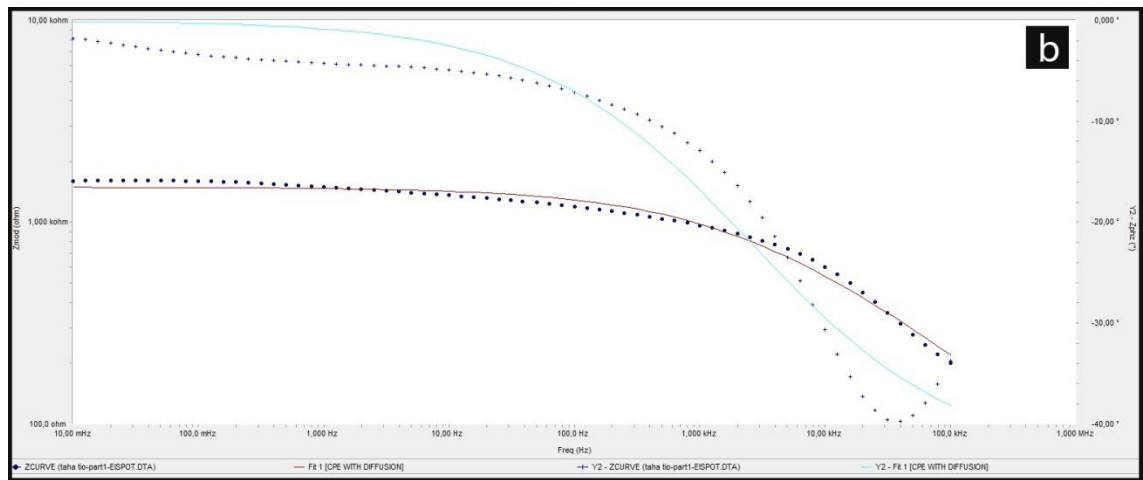


Şekil 4.11. Ti6Al4V alaşımının işlemsiz ve yüzey işlemi görmüş numunelerinin Nyquist eğrileri

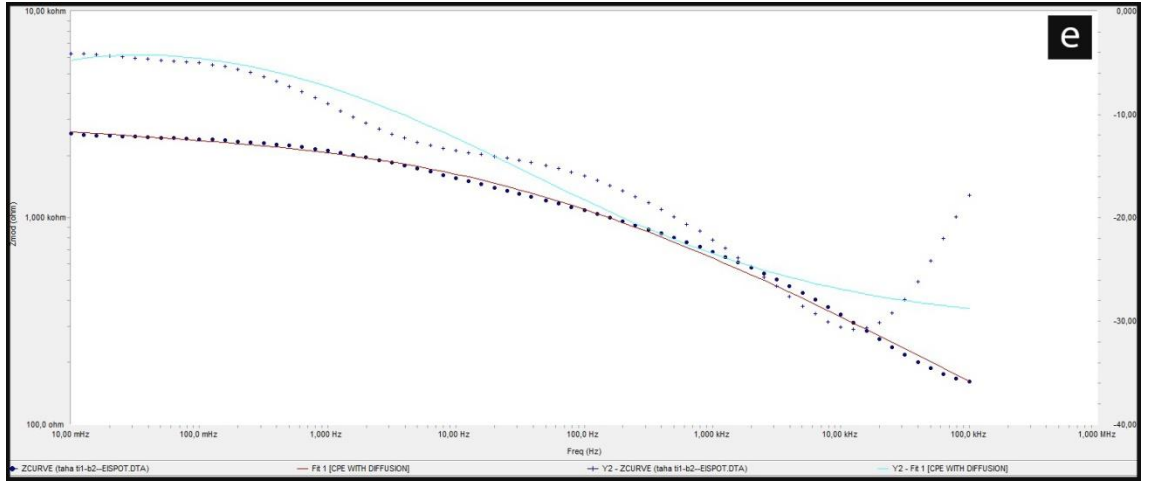
EIS analizlerinden elde edilen sonuçların diğer bir gösterimi de yapılan analizlerin frekansa olan bağlılığının ve faz açılarının da görülebildiği Bode grafikleridir. Şekil 4.13'te Ti6Al4V alaşımının işlemsiz ve sol-jel tekniği ile kaplanmış numunelerinin Bode grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.13. (devam)



Şekil 4.13. (devam)



Şekil 4.13. İşlemsiz Ti6Al4V (a) dopsuz TiO_2 (b) B:Ti=0,5:1 B doplu TiO_2 (c) B:Ti=1:1, B doplu TiO_2 (d) B:Ti=2:1 B doplu TiO_2 (e) işlem görmüş yüzeylerin Bode eğrileri

İşlemsiz numunede empedans değeri düşük frekanslarda ve yüksek frekanslarda en yüksek değerine orta frekanslarda ise en düşük değerine sahiptir. Faz açısı ise 10 Hz frekansa kadar -25° iken 10 Hz den sonra yüksek frekanslara çıkıldıkça -50° ye doğru yaklaşmıştır. Yüzey işlemi görmüş numunelerin grafikleri incelendiğinde ise empedans değeri düşük frekanslarda en yüksek değerine sahiptir. Frekans giderek artmasıyla empedans değerlerinde düşüş görülmüştür. Faz açıları ise yüzey işlemi görmüş tüm numunelerde belirli bir frekansa kadar sabit devam etmiş daha sonrasında düşüş gözlemlenmiştir. İşlemsiz numunenin faz açısı -50° ' ye kadar yaklaştığı görülürken yüzey işlemi görmüş numunelerin -40° ye yaklaştığı görülmüştür. En yüksek empedans ve faz açısı değerleri işlemsiz numuneye ait olduğu görülürken diğer numunelerin ise birden fazla yüzey tabakasına sahip olduklarını anlaşılmaktadır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma; biyoyumlu bir malzeme olan ve medikal alanda yaygın olarak kullanılan Ti6Al4V'un yapısal, tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi için yapılmıştır. Sol-gel tekniği ile taban malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V üzerine TiO₂ ve B doplu TiO₂ ince filmler kaplanmış ve bunun malzemeye olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

5.1. Yapısal Analiz Sonuçları

Yüzey işlemi uygulanmamış Ti6Al4V'un α -Ti ve β -Ti fazlarından oluştuğu bilinmektedir. Uygulanan sol-gel sentezi sonrasında yüzeyde TiO₂ ve B doplu TiO₂ ince filmleri elde edilmiş ve XRD grafikleri incelendiğinde oksit ve bor piklerinin oluştuğu görülmüştür. Bor'un ilave edilmesinin tek etkisinin bor pikinin oluşması olmayıp rutil fazlara olan etkisi de tespit edilmiştir. Bor ilavesinin artmasıyla rutil fazların pik şiddetinin arttığı görülmüştür.

SEM görüntüleri incelendiğinde, taban malzemenin yüzey morfolojisinin uygulanan yüzey işlemleri ile değiştiği görülmektedir. Dopsuz TiO₂ kaplı numune ile B doplu TiO₂ kaplı numunelerde farklı yüzey görüntüleri elde edilmiş olup kaplama kalınlıkları da farklı olarak elde edilmiştir. Yine SEM görüntülerinin incelenmesiyle TiO₂ ince filminin kalınlığı yaklaşık olarak 5-5.5 μ m ve B doplu TiO₂ kaplı numunenin film kalınlığı 1-2 μ m olduğu tespit edilmiştir.

Uygulanan yüzey işlemlerinden sonra taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü ve yüzey sertliğinin de değiştiği görülmektedir. B ilavesinin artması ile yüzey sertliğinin arttığı görülmektedir.

Temas açısı görüntüleri incelendiğinde ise bor ilavesinin yüzey enerjisini artırması ve adezyon kuvvetinin artmasıyla temas açılarının düştüğü görülmektedir. Burada en

büyük açı dopsuz TiO₂ kaplı numunede elde edilirken en küçük açığı ise B doplu TiO₂ kaplı numuneden elde edilmiştir

5.2. Tribolojik Analiz Sonuçları

Yapılan aşınma deneyinden sonra en fazla aşınmanın işlemsiz numunede olduğu görülmüş dopsuz TiO₂ ince filminin kaplanmasıyla aşınma direncinin işlemsiz numuneye göre arttığı gözlemlenmiş fakat aşınma direnci en yüksek numunelerin B doplu TiO₂ ince film kaplı numuneler olduğu anlaşılmıştır. Bor'un sol-gel çözeltisindeki molar oranının artmasıyla aşınma direncinin de artış göstermesi borun aşınma direncini artırdığını göstermektedir.

5.3. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Yapılan korozyon deneyinden sonra görülmüştür ki uygulanan yüzey işlemleri korozyon dayanımını artırmıştır. Dopsuz TiO₂ ince film kaplı numunede işlemsiz numuneye göre korozyon dayanımı artış göstermiş numune daha soy karakter sergilemiştir. Fakat korozyon dayanımı en yüksek olan numunenin B doplu TiO₂ ince film kaplı olduğu anlaşılmıştır. Bor'un molar oranının artması ile malzeme daha soy karakter sergilemiş ve korozyon dayanımında da artış olmuştur.

5.4. Genel Değerlendirme ve Öneriler

Biyomedikal alanda ve birçok tıbbi cihazda kullanılan Ti6Al4V üzerine sol-gel tekniği ile ince film kaplanmıştır. Bu uygulanan yüzey işlemi ile malzemenin yapısal, elektrokimyasal ve tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda yapılan analizler sonucunda görülmüştür ki bor ilavesi malzemenin korozyon dayanımını, aşınma direncini, yüzey sertliğini artırmış ve hidrofilik özellik kazandırmıştır. Bu çalışma biyomalzeme olarak kullanılan Ti6Al4V'a sol-gel tekniği ile uygulanan yüzey işlemi sonrasında malzeme karakterinde ne gibi değişikliklere sebebiyet verdiği ile ilgili olup daha sonrasında aynı yüzey işlemleri farklı malzeme

gruplarına uygulanabilir. Malzemeye hidrofilik özellik kazandırmak isteniliyorsa, farklı yüzey işleme metotlarıyla bor kaplanabilir.



KAYNAKLAR

- Barman, A., Das, M., 2018. Nano-finishing of bio-titanium alloy to generate different surface morphologies by changing magnetorheological polishing fluid compositions. *Precision Engineering*, 51, 145-152.
- Çomaklı, O. 2013. Tio₂ Kaplanmış Cp-Ti Biyomalzemesinin Yapısal ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Ezurum.
- Estrada-Martínez, J., Reyes-Gasga, J., García-García, R., Vargas-Becerril, N., Zapata-Torres, M.G., Gallardo-Rivas, N.V., Mendoza-Martínez, A.M., Paramo-García, U., 2017. Wettability modification of the AISI 304 and 316 stainless steel and glass surfaces by titanium oxide and titanium nitride coating. *Surface and Coatings Technology*, 330, 61-70.
- 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.
- Gonzalez, E.D., Afonso, C.R.M., Nascente, P.A.P., 2017. Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure, and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 326, 424-428.
- He, X., Zhang, G., Wang, X., Hang, R., Huang, X., Qin, L., Tang, B., Zhang, X., 2017. Biocompatibility, corrosion resistance and antibacterial activity of TiO₂/CuO coating on titanium. *Ceramics International*, 43, (18), 16185-16195.
- Kujala, S., Ryhänen, J., Danilov, A., Tuukkanen, J., 2003. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute. *Biomaterials*, 24, (25), 4691-4697.
- Lee, J.-W., Hwang, W., 2017. Simple fabrication of superoleophobic titanium surfaces via hierarchical microhorn/nanoporous structure growth by chemical acid etching and anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 966-970.
- Liu, J.-X., Yang, D.-Z., Shi, F., Cai, Y.-J., 2003. Sol–gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. *Thin Solid Films*, 429, (1-2), 225-230.
- Liu, X., Chu, P., Ding, C., 2004. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47, (3-4), 49-121.
- Lu, J., Zhang, Y., Huo, W., Zhang, W., Zhao, Y., Zhang, Y., 2018. Electrochemical corrosion characteristics and biocompatibility of nanostructured titanium for implants. *Applied Surface Science*, 434, 63-72.
- Makuch, N., Kulka, M., Keddani, M., Taktak, S., Ataibis, V., Dziarski, P., 2017. Growth kinetics and some mechanical properties of two-phase boride layers produced on commercially pure titanium during plasma paste boriding. *Thin Solid Films*, 626, 25-37.
- Mohammed, M.T., 2017. Development of a new metastable beta titanium alloy for biomedical applications. *Karbala International Journal of Modern Science*, 3, (4), 224-230.

- Ou, K.-L., Weng, C.-C., Lin, Y.-H., Huang, M.-S., 2017. A promising of alloying modified beta-type Titanium-Niobium implant for biomedical applications: Microstructural characteristics, in vitro biocompatibility and antibacterial performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 697, 231-238.
- Patel, N., Dashora, A., Jaiswal, R., Fernandes, R., Yadav, M., Kothari, D.C., Ahuja, B.L., Miotello, A., 2015. Experimental and Theoretical Investigations on the Activity and Stability of Substitutional and Interstitial Boron in TiO₂ Photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, (32), 18581-18590.
- Pelton, R., 2010. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is never hydrophobic. *J Colloid Interface Sci*, 348, (2), 673-674.
- Ponsonnet, L., Reybier, K., Jaffrezic, N., Comte, V., Lagneau, C., Lissac, M., Martelet, C., 2003. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. *Materials Science and Engineering: C*, 23, (4), 551-560.
- Radin, S., Ducheyne, P., 2007. Controlled release of vancomycin from thin sol-gel films on titanium alloy fracture plate material. *Biomaterials*, 28, (9), 1721-1729.
- Ratner, B.D., 2001. <Titanium_in_Medicine_all_chapters_reduced_size.pdf>. 1029.
- Su, C., Hong, B.Y., Tseng, C.M., 2004. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96, (3), 119-126.
- Ünal, E., Özçatal, M., Taktak, Ş., Evcin, A., Kayalı, Y., 2015. Surface Modification of Pure Titanium Implant Using Acid and Alkali Treatments. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 15, (3), 6-13.
- Xing, M., Li, X., Zhang, J., 2014. Synergistic effect on the visible light activity of Ti³⁺-doped TiO₂ nanorods/boron doped graphene composite. *Sci Rep*, 4, 5493.
- Yang, K., Dai, Y., Huang, B., 2007. Origin of the photoactivity in boron-doped anatase and rutile TiO₂ calculated from first principles.
- Yıldız F., 2009. Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Yuan, W., Ji, J., Fu, J., Shen, J., 2008. A facile method to construct hybrid multilayered films as a strong and multifunctional antibacterial coating. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 85, (2), 556-563.
- Zadorozhnyy, V.Y., Kozak, D.S., Shi, X., Wada, T., Louzguine-Luzgin, D.V., Kato, H., 2018. Mechanical properties, electrochemical behavior and biocompatibility of the Ti-based low-alloys containing a minor fraction of noble metals. *Journal of Alloys and Compounds*, 732, 915-921.
- Zuleeg, J., 2015. How to Measure, Prevent, and Eliminate Stick-Slip and Noise Generation with Lubricants. *Journal*, (Issue),

ÖZGEÇMİŞ

1 Ocak 1990 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğrenimini Erzurum Sabancı İlkokulunda, orta öğrenimini Yahya Kemal Orta Okulunda ve lise öğrenimini Erzurum Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2009 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

2016 yılı Ocak ayı itibarıyla Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.