

**TiO₂ KAPLANMIŞ CP-Ti BİYOMALZEMESİNİN
YAPISAL VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Onur ÇOMAKLI

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
2013
Her hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TiO₂ KAPLANMIŞ CP-Ti BİYOMALZEMENİN YAPISAL VE
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Onur ÇOMAKLI

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2013**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

TiO₂ KAPLANMIŞ CP-Ti BİYOMALZEMESİNİN YAPISAL VE TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Onur ÇOMAKLI tarafından hazırlanan bu çalışma ..12../..07../2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda ..Yüksek Lisans... tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu** (3./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza

Üye : Doç. Dr. A. Fatih YETİM

İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. S. Kemal VANGÖLÜ

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TiO₂ KAPLANMIŞ CP-Ti BİYOMALZEMENİN YAPISAL VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Onur ÇOMAKLI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Titanyum ve alaşımları düşük özgül ağırlığı, mükemmel korozyon dayanımına, yüksek mukavemete, iyi bir işlenebilirliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı medikal uygulamalarda implant ve protez malzemesi olarak yaygınca kullanılmaktadır. Vücutta kullanılan Titanyum ve alaşımları iyi biyouyumluluğa sahip olmalarına rağmen aşınma dirençleri düşüktür. Titanyum ve alaşımlarının aşınma dirençlerini iyileştirmek için birkaç yüzey işlemi uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi de sol-gel yöntemidir.

Bu çalışmada, CP-Ti(Grade 2) yüzeyine sol-gel yöntemi ile TiO₂ filmi oluşturulmuş ve farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemten sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için mikro sertlik ölçümleri ve tribolojik özelliklerin belirlenmesi için de pim-disk aşınma deneyleri yapılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi için potansiyostat/galvaniyostat cihazı, malzemenin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için ise XRD ve SEM kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, 500°C ve 600°C'lerde yapılan kalsinasyon işleminde yüzeyde anataz fazı içeren oksit tabakasının oluştuğu, 700°C'den sonra oksit tabakasının yapısında anataz fazın rutil faza dönüştüğü görülmüştür. 900°C'deki işlem sonrasında anataz fazın büyük bir çoğunluğunun rutil faza dönüştüğü gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla TiO₂ filminin kalınlığıda artmıştır. Yapıda rutil fazın oluşması da mekanik ve tribolojik özelliklerin daha iyi olmasını sağlamıştır. Elde edilen verilere göre sertlik, aşınma oranı ve korozyon direnci açısından en iyi sonuca 900°C'de kalsinasyon işlemi ile ulaşıldığı görülmüştür.

2013, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel, TiO₂ filmi, CP-Ti, biyomalzeme, aşınma, sertlik, korozyon

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF TiO₂ COATED CP-Ti BIOMATERIAL

Onur omaklı

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

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Titanium and its alloys have low specific weight, excellent corrosion resistance, high strength and good machining ability. Due to those properties, they widely used in medical applications as implants and prosthetic material. Although Titanium and its alloys used in body have good biocompatibility, they have low wear resistance. Several surface treatments are applied to titanium and its alloys to improve wear resistance and sol-gel process is one of those surface treatments.

In this study, TiO₂ films prepared by sol-gel dip coating on CP-Ti(Grade 2) and calcined at various temperatures. After these operations, nanohardness measurements were done to determine the mechanical properties of specimens and pin-on-disk wear experiments were done to determine the tribological properties of specimens. In addition, potentiostat/galvanostat device was used to determine the electro-chemical properties, XRD and SEM were used to analyze the structural properties. It was observed in this study that, oxide layer which contains anatase phase forms on the surface of specimens both of at 500°C and at 600°C, after 700°C it was seen that rutile phase transformation in the structure. It was seen that a great majority of anatase transformed into rutile phase at 900°C. Thickness of TiO₂ films were increased with increasing calcination temperature. Rutile phase formation in the structure improves the mechanical and tribological prosperities. Obtained data reveals that TiO₂ films calcined at 900°C shows the best results concerning the hardness, wear ratio, and corrosion resistance.

2013, 60 pages

Keywords: Sol-Gel, TiO₂ film, CP-Ti, biomaterial, wear, hardness, corrosion

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın tamamlanmasında yardımını, anlayışını, desteğini ve zamanını esirgemeyen değerli tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK ve hocam Sayın Doç. Dr. Ali Fatih YETİM'e gosterdikleri ilgi, sabır ve anlayıőtan dolayı en içten saygılarımı ve teőekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıőmalarım esnasında katkı ve yardımları nedeniyle Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na, Sayın Prof. Dr. Akgün ALSARAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM'e, Sayın Yrd. Doc. Dr. Fatih Yıldız'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. S. Yenal VANGÖLÜ'ne Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem BARAN'a Sayın Arő. Gör. Özgü BAYRAK'a, Sayın Arő. Gör. Mevra ASLAN'a, Sayın Arő. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na, Sayın Arő. Gör. Halim KOVACI'ya, Sayın Öğr. Gör. Çiğdem ALBAYRAK'a, Sayın Arő. Gör. Ebru Emine DEMİRCİ'ye, Sayın Arő. Gör. Levent KARA'ya, Mustafa YAZICI'ya ve tezin hazırlanmasında emeiği geçen tüm arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.

Onur ÇOMAKLI

Temmuz 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	9
2.1. Biyomalzemeler.....	9
2.1.1. Metalik biyomalzemeler.....	12
2.1.1.a. Titanyum ve alaşımları.....	12
2.1.1.b. Paslanmaz çelikler.....	15
2.1.1.c. Kobalt alaşımları.....	15
2.1.1.d. Dental amalgam.....	16
2.1.1.e. Altın.....	16
2.1.2. Seramik biyomalzemeler.....	16
2.1.2.a. Oksit seramikleri.....	17
2.1.2.b. Kalsiyum-fosfat seramikleri.....	17
2.1.2.c. Cam ve cam-seramikler.....	17
2.1.3. Polimer biyomalzemeler.....	18
2.1.4. Kompozit biyomalzemeler.....	18
2.2. Sol-Jel Yöntemi.....	19
2.2.1. Sol-gel yönteminde kullanılan bileşenler.....	22
2.2.1.a. Metal alkoksitler.....	22
2.2.1.b. Alkoller.....	22
2.2.1.c. Katalizörler.....	23
2.2.2. Sol-gel oluşumu.....	24
2.2.2.a. Hidroliz reaksiyonu.....	24
2.2.2.b. Yoğunlaştırma reaksiyonu.....	25

2.2.2.c. Jelleşme	26
2.2.2.d. Kurutma.....	27
2.2.3. Sol-gel kaplama prosesi.....	27
2.2.3.a. Daldırılmalı kaplama tekniği (Dip coating).....	27
2.2.3.b. Püskürtme kaplama tekniği (Spray coating)	30
2.2.3.c. Akış kaplama tekniği (Flow coating)	30
2.2.3.d. Döndürme kaplama tekniği (Spin coating)	31
2.2.3.e. Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating)	31
2.2.3.f. Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)	32
2.2.3.g. Baskı kaplama (Printing).....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.2. TiO ₂ Solünün Hazırlanması	33
3.3. Filmin Kaplanması	34
3.4. XRD, SEM ve Spektroskopi Elipsometre Analizi	35
3.5. Nanosertlik Ölçümleri	36
3.6. Aşınma Deneyleri.....	37
3.7. Korozyon Deneyleri	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	42
4.1. XRD Analizleri.....	42
4.2. Mikroyapı Analizleri	43
4.3. Sürtünme ve Aşınma Analizleri	48
4.4. Korozyon Analizleri	53
5. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

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

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
Tav	Tavlama

TEOS	Tetraethyl Orthosilicate
TiO ₂	Titanyum Oksit
TTIP	Titanium Tetra-Isopropoxide
XRD	X-Işını Difraktometresi
Yaş	Yaşlanma
ZrO ₂	Zirkonyum Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fizyolojik çevrenin biyomalzeme üzerine etkileri	11
Şekil 2.2. Sol-jel tekniğiyle üretim	20
Şekil 2.3. Sol-jel yönteminde yaygınca kullanılan alkoller	23
Şekil 2.4. Sol-gel yönteminde oldukça yaygın olarak kullanılan katalizörler	23
Şekil 2.5. Hidroliz reaksiyonu	25
Şekil 2.6. Yoğunlaştırma reaksiyonu	25
Şekil 2.7. Daldırılarak film kaplama yönteminin aşamaları	28
Şekil 3.1. Daldırma kaplama cihazı (Dip coater).....	34
Şekil 3.2. Atmosfere açık kalsinasyon fırını	35
Şekil 3.3. Spektroskopik Elipsometri	36
Şekil 3.4. Dinamik ultra-mikro sertlik ölçüm cihazı.....	37
Şekil 3.5. Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi	38
Şekil 3.6. Korozyon test düzeneği	40
Şekil 4.1. İşlemsiz Pp-titanyum ve cp-titanyum üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlerine ait XRD grafiği	42
Şekil 4.2. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) işlem görmüş TiO ₂ 'lerin yüzey morfolojisi.....	44
Şekil 4.3. 500°C'de (a) 700°C'de (b) 900°C'de (c) kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlerin kesit resimleri	46
Şekil 4.4. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Tİ üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlerine ait sertlik değerleri.....	47
Şekil 4.5. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlerine ait Elastisite Modülü değerleri.....	47
Şekil 4.6. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlerine ait sürtünme katsayısı değerleri.....	49

Şekil 4.7. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlerine ait aşınma oranları	50
Şekil 4.8. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) kalsinasyon işlemi görmüş TiO ₂ filmlerinin aşınma görüntüleri	52
Şekil 4.9. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) kalsinasyon işlemi yapılmış TiO ₂ filmlerin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri	54
Şekil 4.10. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) kalsinasyon işlemi yapılmış TiO ₂ filmlerin (OCP) eğrileri,	55
Şekil 4.11. Korozyona uğramış numunelerin SEM görüntüleri	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İnsan vücudunda kullanılan implantlar.....	11
Çizelge 2.2. İmplant malzemesi olarak ve cerrahi operasyonlarda kullanılan Titanyum ve Alaşımlarının Kimyasal Bileşimleri	13
Çizelge 2.3. Ti ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri.....	14
Çizelge 3.1. Cp-Titanyum malzemesinin kimyasal kompozisyonu (%ağırlık)	33
Çizelge 3.2. Cp-Titanyum malzemesinin mekanik özellikleri.....	33
Çizelge 3.3. Pim-disk aşınma deney şartları	38
Çizelge 3.4. pH 7.25, 1L için SBF içeriği.....	39
Çizelge 3.5. Tafel tekniği kurulum verileri.....	41
Çizelge 4.1. TiO ₂ filmin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki kristal boyutları	45
Çizelge 4.2. İşlemsiz CP-Titanyum ve CP-Titanyum üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlere ait yüzey pürüzlülük değerleri ve kaplama kalınlıkları.....	45
Çizelge 4.3. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO ₂ filmlerine ait aşınma test sonuçları	50
Çizelge 4.4. Korozyon test sonuçları	53

1. GİRİŞ

Günümüzde büyük gelişmelerin olduğu bir bilim dalı da “Biyomalzeme Bilimi” dir. Bu bilim dalında biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilebilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Malzeme bilimi, doku mühendisliği ve biyomedikal alanda yapılan çalışmalara birincil derecede bağlı olan biyomalzeme bilimi, doğrudan bu alanlar ile etkileşim içerisindedir (Güven vd 2006).

Biyolojik sistemlerle arayüz oluşturarak doku, organ ya da bunların işlevlerini ölçme, tedavi etme, destekleme, ya da tümden üstlenme amacıyla tasarlanan malzemelere biyomalzeme denir. Biyomalzemeler canlıda kullanıldığı zaman mekanik etkilere (kas hareketi ve vücut ağırlığı), kimyasal etkilere (korozyon ve parçalanma), sıcaklık ile radyasyona dayanabilmesi ve osteointegrasyon (dokulara uyabilen, toksik etkisi olmayan) özelliğine sahip olması istenmektedir (Ceyhan vd 2011).

Vücutta kullanılan biyomalzemeler için göz önünde bulundurulacak ilk husus biyouyumluluktur. Biyouyumlu bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir. Biyomalzemeler vücuttaki dokularla uyumlu ve dokulara zarar vermeyen özellikte olmalıdır. Vücudumuz mükemmel savunma mekanizmasıyla, içerisine giren herhangi bir yabancı cisim veya canlıyı hemen tehdit olarak algılamaktadır ve onu çeşitli şekillerde yok etmeye çalışmaktadır. Dolayısıyla vücuda yerleştirilen herhangi bir malzeme de aynı şekilde yabancı bir tehdit olarak algılanarak vücuttan atılmaya çalışılacaktır. Bundan dolayı vücut içerisinde kullanılan bir biyomalzemenin yabancı olarak algılanmadan kendisinden beklenen fonksiyonu problemsiz bir şekilde yerine getirmelidir. Biyomalzeme olarak; metaller, seramikler, polimerler veya kompozit malzemeler kullanılabilir.

Metaller, biyomalzeme olarak birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar. Biyomalzeme olarak kullanılan ilk metal, Sherman vanadyum çeliği olup, özellikle kemik plakaları ve vidalarının yapımında kullanılmıştır. Günümüzde en çok kullanılan metalik biyomalzemeler, titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelikler, kobalt ve alaşımlarıdır. Metaller, biyoyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşımaktadırlar. Metalik biyomalzemelerin en yaygın uygulama alanları ortopedik uygulamalar, yapay kalp kapakçıkları ve diş implantlarıdır (Gümüşderelioğlu 2002; Yıldız 2009).

Metal implantların biyoyumluluğu, vücut içerisinde (*in vivo* ortam) korozyona ve aşınmaya uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksit, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözülmüş oksijen, klorür, hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır. Malzeme korozyon sonucu zayıflar, daha önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilir. Bu yüzden *in vivo* ortamlarda kullanılacak biyomalzemelerin serum, tükürük ve farklı sentetik tampon çözeltiler içerisinde test edilmesi gerekmektedir. Bunun yanında tribolojik özellikler malzeme yüzeyiyle ilgili özellikler olduğundan aşınma ve sürtünmelerinin iyi olmalıdır. Burada amaç, taban malzemenin yük taşıma kapasitesini artırarak, malzemenin aşınma ve korozyon özelliklerini geliştirmektir. Böylece aşırı yük altında çalışmaya maruz kalan taban malzemedede plastik deformasyon oluşmayacak ve kaplamanın bozulması önlenecektir (Yetim 2009; Yılmaz 2011).

Metalik implant malzemeler içerisinde titanyum ve alaşımları mükemmel bir korozyon direncine, uygun mekanik özelliklere, uygun biyoyumluluğa sahip olduklarından, ortopedik alanında, örneğin implant ve protezlerde yaygınca kullanılmaktadır. Saf titanyum oda sıcaklıklarında hegzagonal kristal kafesine sahiptir. Yükselen sıcaklıkla birlikte hacim merkezi kübik kristal kafesine dönüşür. Hacim değişimi yaklaşık

%0.1'dir. Düşük sıcaklıklarda yapı alfa-titanyum, yüksek sıcaklıklar da ise (885°C'den itibaren) beta-titanyum olarak adlandırılır. Titanyuma alaşım elementlerinin ilavesi ile yüksek sıcaklık beta-titanyum yapısının, düşük sıcaklık alfa-titanyum yapısına dönüşüm oranı ve sıcaklık değişir. Yani ilave edilen alaşım elementlerine bağlı olarak dönüşüm sıcaklığı artar veya azalır (Dikicioğlu 2006).

Ticari saflıkta titanyum (Cp- Ti) hafif olması, yüksek mukavemete, yüksek korozyon direncine ve uygun elastik modülüne sahip olması ile ön plana çıkmaktadır. Fakat titanyum elementi aktif bir elementtir ve oksijene karşı aşırı bir ilgisi vardır. Genel itibariyle CP-Ti oda ortamında oksitlenerek 1.5-10 nm kalınlığında malzeme yüzeyinde pasif oksit tabakası(TiO₂) meydana gelmektedir. Üstelik düşük iyon eğilimli sulu ortam şartlarında oksit tabakası mükemmel bir korozyon direnci sağlamaktadır. Fakat cp-titanyum her zaman mükemmel bir korozyon özelliği göstermez. Özellikle florür konsantrasyonlu ve titanyumun korozyon davranışlarını değiştirmeye elverişli pH değerine sahip solüsyonlar içindeki bu oksit tabakalar iyi bir korozyon direnci gösteremeyebilir. Eğer solüsyondaki florür konsantrasyonu yüksek ise titanyumun korozyon direnci belli bir ölçüde düşmektedir (Albayrak *et al.* 2010) Ayrıca aşınma direnci düşüktür. Aşınma direncinin düşük olmasından dolayı doku iltihabı ve kemik kaybı görülebilir. Bu durum titanyum elementinin kullanım alanını kısıtlamaktadır. (Alsaran *et al.* 2011). Bu malzemenin korozyon ve aşınma direnci ile sürtünme özelliklerini yüzey işlemleriyle iyileştirilebileceği düşünülmüştür. Bu işlemlerden en yaygın olarak kullanılanlarından birisi de sol-jel kaplama tekniğidir. Sol-jel koruyucu kaplamalar, metaller için mükemmel korozyon direnci, oksidasyon kontrolü ve kimyasal kararlılık sağlamaktadır. Sol-jel koruyucu kaplamalar, metal yüzeyleri için iyi bir korozyon direnci, oksidasyon kontrolü ve kimyasal kararlılık sağlamaktadır. Ayrıca bu metod ile metalin yüzeyine bariyer tabakası oluşturulup toksiklenmeye karşı iyi bir direnç sağlandığından, sol-jel yöntemi çevre dostu olarak bilinmektedir. Özellikle son zamanlarda sol-jel metodu ile çelik, alüminyum, bakır, magnezyum ve alaşımları gibi metaller yüzeyine ince film kaplamalar yapılmaktadır. Buda metallerin kullanım ömrünü artırmaktadır (Bierwagen *et al.* 2009).

İnce filmler, oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Suya, neme, aside, baza ve mekanik aşınmaya karşı koruyucu tabakaların yapımında kullanılmaktadır. İnce film kaplama metotlarından birisi olan sol-jel kaplama yöntemi kimyasal bir prostedir. Bu metotla cam, seramik, metal, plastik vb. malzemelerin yüzeyleri kaplanarak, bu malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek (korozyon direncinin artırılması, aşınma direncinin artırılması gibi) ve yeni özellikler kazandırmak (kimyasal, mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Kaynaklarda sol-jel yöntemi, ilk olarak, rastlantı sonucu 1846 yılında keşfedilmiştir ve o dönemlerde Ebelmen tarafından hazırlanan bu karışım fizikçiler tarafından yeterli ilgiyi görmemiştir. Fakat 1943'de Jenaer Glas Werk'de sol-jel yöntemiyle oksit kaplamalar yapılmıştır. 1939'da SiO₂ ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, bu konuda önemli bir adım atmıştır. 1953 yılından sonra da sol-jel yöntemi yaygınlaşmıştır (Özbey 2004; Dimitriev *et al.* 2008)

Sol-jel, vakum dışı kimyasal bir metot olup, atomik boyutta karışım sağladığı için homojenlik artmaktadır. Çok yönlü bir yöntem olan sol-jel sıvı fazın (sol) katı faza (jel) dönüşümünü içeren bir sistemdir. Sol'un hazırlanmasında başlangıç kimyasalları olarak genellikle inorganik metal tuzları veya organik metal bileşikleri kullanılır. Sol-jel işleminde başlangıç kimyasalı hidroliz ve polimerizasyon işlemlerine tabi tutularak, kolloidal süspansiyon veya 'sol' elde edilir. Malzeme yüzeyi üzerine solun çöktürülmesi ve bunu takiben uygulanan kurutma ve ısı işlemi ile nihai kaplama elde edilmiş olunur. Yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaması, özellikle kullanılan metal yüzeylerde mekanik bozunmaya ya da faz dönüşümüne neden olmaması sol-jel yönteminin önemli bir avantajıdır. Bu özelliklerinden dolayı çeşitli şekil ve büyüklükteki yüzeylere kolaylıkla uygulanabilmektedir. Bu nedenle sol-jel yöntemi, metal üzerinde uzun dönem kararlılığa sahip, yüksek kalitede ince filmlerin hazırlanmasında en esnek ve ticari açıdan geleceği parlak bir teknik olarak düşünülmektedir. İnce filmler, hazırlanması esnasında çok az bir malzeme kullanıldığı için oldukça ekonomiktir. Ayrıca;

- Filmler homojendir.
- Başlangıç malzemesinin saflığına bağlı olarak filmler de saftır.

- Hava kirliliği en az seviyede olur.
- Kullanacağımız kimyasallar zararsız olduğu müddetçe, bilinen, sağlığa zararlı yan etkisi ve tehlikesi yoktur.
- Uygulama yöntemi çok basittir.
- Sol-jel yöntemi çok basittir.
- Sol-jel yöntemi, taşıyıcının geometrisi ile sınırlı değildir (Evcin 2006).

Günümüzde kullanılan metalik implantlarda yaşanan hasarlardan dolayı bu malzemelerde biyouyumluluğa, korozyona ve aşınmaya dirençli kaplamalara gereksinim duyulmaktadır. Sol-jel yöntemi ile biyomalzemelerin yüzeylerine ince film tabaka oluşturulmaktadır. Bu yöntem ile malzemenin biyouyumluluk, aşınma ve korozyon özellikleri iyileştirilmektedir. Sol-gel kaplama yönteminde genel itibariyle kaplama malzemesi olarak da TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $CaO-P_2O_5$, PMMA TEOS-MAPTS, Cerium-APS, hydroxyapatite (HAP) gibi sollar oluşturularak kullanılmaktadır (Bierwagen 2009).

Bu kaplama türleri arasında biyomalzemelere koruyucu tabaka olarak kullanılan TiO_2 , metal yüzeyine mükemmel bir kimyasal kararlılık, ısı direnç ve anti-korozif özellik kazandırır. Son yıllarda biyomedikal alanında TiO_2 filmler, implant malzeme yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturmada kullanılmaktadır. Burada amaç biyomalzemelerin biyouyumluluğunu iyileştirmek olmuştur. Biyomalzemenin en önemli özelliklerinden biri olan biyouyumluluk ise vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlandığından, TiO_2 tabakası malzeme ve organik doku arasında arayüz oluşturarak biyouyumluluk açısından önemli bir rol oynar. Böylece TiO_2 'in biyomalzeme olarak kullanım yelpazesi genişlemiştir (Bierwagen 2009; Novak 2012).

TiO_2 filmi malzeme yüzeyinde iyi bir koruyucu tabaka oluşturduğu için literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Bununla ilgili bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. T. Fu *et al.* (2012), sol-jel kaplama tekniğiyle yaptıkları çalışmada, nitrürlenmiş 316L paslanmaz çeliği üzerine TiO_2 ince filmi kaplanmışlar ve sonrasında kalsinasyon işlemi yapmışlardır. Bu işlem esnasında Fe_2O_3 oluşumu, N kaybı ve titanyum kristalleşmesi

meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı artınca yüzeyin sertliği artmış ama yüzeyde oluşan oksit tabakadan dolayı tokluğunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada nitrürleme işleminden sonra malzemenin mekanik özelliklerinde iyileşme gözlemlemişler fakat korozyon direncinde düşüş meydana geldiğini %0.9 NaCl solüsyon çözeltisinde elektrokimyasal deneyini yaparak tespit etmişlerdir. Malzemenin korozyon direncini iyileştirmek için ince film tabaka oluşturularak malzeme yüzeyinde korozyona karşı kararlı ve seramik bir yapı oluşmuş, bunun neticesinde 350 ve 450°C’de 10 dk. ısıtım işlemi uygulanmış kaplama numunelerinin aynı solüsyonlu sıvıda elektrokimyasal deneyini yaparak korozyon direncinin nitrürlenmiş paslanmaz çeliğe göre daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Neto *et al.* (1994), yaptıkları çalışmada 316L paslanmaz çeliğini farklı türlerde sollar ile kaplayıp korozyon direncine etkisini incelemek için ZrO_2 , SiO_2 , %70 SiO_2 - %30 TiO_2 ve %88 SiO_2 - %12 Al_2O_3 sollarını hazırlanmışlardır. Bu oluşturulan sollar ile 316L paslanmaz çeliğin yüzeyine ince filmler oluşturmuşlardır. Belirli bir sıcaklıkta ve %15 H_2SO_4 - %85 H_2O oranlarında hazırlanmış solüsyonlarda bu kaplamaların elektrokimyasal değerlerini analiz etmişlerdir. Analizler sonucunda çözelti içerisinde test edilmiş %70 SiO_2 - %30 TiO_2 kaplanmış malzemenin korozyon direnci en iyi olduğunu ve bunun sebebinin ise sıvıdaki iyonların bu kaplamayı aşır taban malzemeye ulaşmakta zorlanmaları ile açıklamışlardır.

Spesifik kimyasal fonksiyonlarla ZrO_2 , TiO_2-SiO_2 ve $Al_2O_3-SiO_2$ sollarını hazırlamış olan Mohamed Atik (1995), daldırma yöntemi ile 316L paslanmaz çeliklerin yüzeyine ince filmler oluşturmuşlardır. Daha sonra bu kaplamaları asidik ve bazik ortamlarda korozyona maruz bırakarak kaplama filmlerinin ağırlık kayıpları karakterize etmiştir. Bu kayıpları karakterize edebilmek için XRD, FTIR ve SEM ile analiz yapmıştır. Analiz sonucunda asidik ortamda daha hızlı korozyona uğradığını tespit etmiştir. Taban malzemenin ömrünün kaplanan film sayesinde büyük ölçüde arttığını ve korozyona karşı büyük bir bariyer sağladığını gözlemlemiştir. Bu filmler arasında TiO_2-SiO_2 filminin korozyon direncinin daha iyi olduğunu elektrokimyasal deneyler neticesinde görmüştür.

Sol-jel kaplama tekniğinde hızın ve pH'ın etkisi çok önemlidir. N. Barati ve M.A. Faghihi Sani (2009), pH ve hızın etkisini incelemek için optimum şartlarda oluşturdukları TiO₂ solüne daldırıp kaplama yöntemi ile farklı hızlarda 316L paslanmaz çelik numunelerini kaplamışlardır. AFM analizi ile daldırma hızı ile kaplama kalınlığının doğru orantılı olduğunu gözlemlemişlerdir. Soldeki pH etkisini incelemek için farklı HCl ve NaOH ortamlarında TiO₂ sollarını hazırlamışlar ve bu solüsyonlarda malzemeler kaplandıktan sonra SEM ile kaplamanın yapısal analizlerini yapmışlardır. Sonuç olarak asidik ortamdaki kaplamada nötr ortamdaki kaplamaya göre kaplanan film içerisinde daha küçük taneli yapıların oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Sol-jel tekniğinde kalsinasyon sıcaklığının etkisini incelemek için Mechiakha *et al.* (2010), malzeme yüzeyine TiO₂ filmlerini kaplanmışlar farklı kalsinasyon sıcaklıklarında farklı fazlar oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmıştır. XRD ile filmde oluşan fazları analiz etmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre 400-800°C arasında anataz fazını 1000°C civarında anataz ve rutil fazlarını 1200°C civarında ise oluşan rutil fazını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada AFM ile filmlerin yapıları incelenmiş, tane boyutu 5-41 nm arasında olup kalsinasyon sıcaklığının artması ile tane boyutunun arttığını ifade etmişlerdir.

Nano boyutlarda gözenekli yapılar TiO₂ filmleri ile oluşturulabilir. Takeshi Miki (2004) TiO₂ içerikli solü hazırlamak için titanium(IV)isopropoxide ile trehalose dihydrate'ı hidrolize uğranmıştır. Daldırma yöntemi ile cam taban yüzeyine gözenekli TiO₂ film kaplanmış ve 500°C'de ısı işlem uygulanmıştır. Bir tur daldırma yaparak maksimum film kalınlığını 740nm elde etmiş, film içerisindeki Nano boyuttaki tane yapısı 10-20nm arasında değiştiğini tespit etmiştir. Gözenek boyutlarının ise 7 nm civarında olduğunu bulmuştur. Filmin spesifik yüzeyinin 163 m²/g ve filmin gözeneklilik durumunun ise %65 olduğunu belirlemiştir.

Bu çalışmada, biyomalzeme olarak kullanılan cp-titanyumun zayıf olduğu düşünülen tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi için sol-jel kaplama yöntemi ile malzeme yüzeyineTiO₂ filmi kaplanarak yapısal, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal

özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Kaplama işleminden önce numuneler zımparalanmış ve parlatılmıştır. Daldırma yöntemi ile malzeme yüzeyine kaplama yapılmıştır. Sonrasında 500, 600, 700, 800 ve 900°C'lerde kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemden sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için nanosertlik ölçümleri ve tribolojik özelliklerin belirlenmesi için ise aşınma deneyleri yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar ise potansiyostat /galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yapısal özellikler XRD ve SEM cihazları kullanılarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler insan vücudundaki canlı dokunun işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan, biyoyumlu, güvenilir ve etkin olan doğal ya da sentetik malzemelerdir. Günümüzde önemi ve uygulama alanı gittikçe artmaktadır. Biyomalzemeler, sürekli veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas ederler (Pasinli 2010).

Bilimsel açıdan yeni bir alan olmasına rağmen, uygulama alanında biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarına bakıldığına yapay burun, göz ve dişler bunun en güzel örnekleridir. Altının diş hekimliği alanında kullanımı, 2000 yıl öncesine dayanmaktadır. Bakır ve bronz implantlarının kullanımı ise, milattan önceye uzanmaktadır. Bakır iyonunun vücuda zehirleyici etkisine rağmen, 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından dolayı bakır implantlarının kullanımına devam edilmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik önemli adımlar atılmıştır. Örneğin 1880'de fildişinden yapılmış protezler vücuda yerleştirilmiştir. 1937'de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan ve diş akriliği olarak da bilinen polimetilmetakrilat kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanında yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır. İlk metal protez, 1938'de vitalyum alaşımlarından üretilmiştir. 1960'lara kadar kullanılan bu malzemeler, metal korozyona uğradığı zaman ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972'lerde alümina ve zirkonya isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış, fakat inert yapıdaki bu malzemeler dokuya bağlanamadıklarından dolayı çok çabuk zayıflamıştır. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler, (örneğin hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüştür. İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıdır. Bunu, kan damarlarının değişimi ile yapay kalp vanalarının geliştirilmesi daha sonrada kalça protezleri izlemiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapıli sentetik

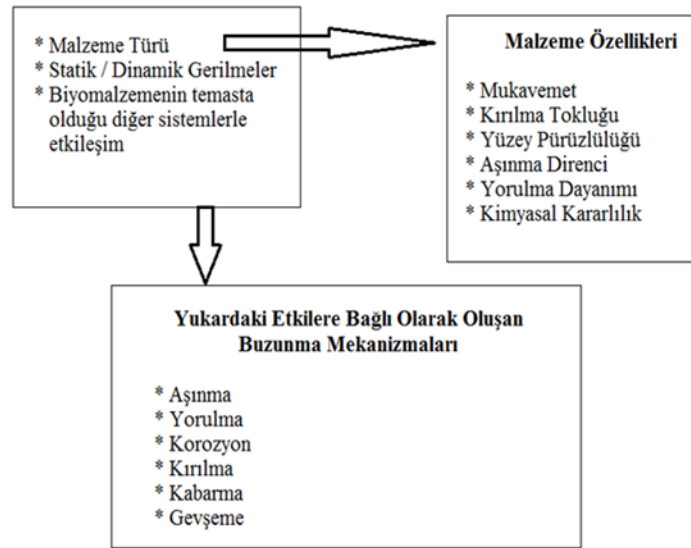
bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne çıkmıştır. Kısacası, son 30 yılda birçok metal, seramik ve polimer, vücudun değişik yerlerinde bulunan parçaların onarımı ve yenilenmesinde kullanılmıştır. Biyomalzemeler, yalnızca implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gümüşdereli 2002; Ratner 1996).

Bir doku hasar gördüğünde veya işlevini yitirdiğinde, hasarlı dokunun yerine sağlamlının yerleştirilmesi iki şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar Transplantasyon ve İmplantasyon'dur. Transplantasyonda, hastanın kendi dokusu veya başka bir insandan ya da hayvandan alınan dokuların kullanımı söz konusudur. İmplantasyonda ise biyomalzemeler kullanılmaktadır. Özellikle implantların dokulara biyoaktiflik uyumluluğun sağlanması, ortopedik protezlerin ömrünün uzamasında çok etkili olmaktadır. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta toplamak mümkündür. Dişi ve Ortopedik implantları, genelde metal ve seramiklerden üretilirken, kalp damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri, polimerlerden üretilmektedir. Bunun yanında, metal-polimer veya polimer-metal kompozit biyomalzemeler farklı tıbbi uygulama alanlarında da kullanılmaktadır. Örneğin, bir kalp kapakçığı, polimer-metal biyomalzeme, bir kalça protezi de metal-polimer biyomalzeme kompozitlerinden yapılmaktadır. Biyomalzemeler için en önemli özellik biyouyumluluktur. Biyouyumluluk, yapısal ve yüzey uyumluluğu olmak üzere iki şekilde incelenmektedir. Yüzey uyumluluk, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur (Yetim 2009; Gümüşdereli 2002).

Çizelge 2.1. İnsan vücudunda kullanılan implantlar (Yetim 2009)

Sistem	İmplant
İskelet sistemi	Kemik plakası, kalça ve diz protezleri, Diş implantları
Kas Sistemi	Dikiş malzemeleri
Dolaşım Sistemi	Yapay kalp valfleri
Üriner Sistemi	Kataterler
Dermatik Sistemi	Kozmetik ürünler, plastik cerrahi implantlar
Diğer	Makaslar, enjektörler v.b.

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi biyomalzemeler kalça, diz gibi sert dokulardan, kalp-damar sistemi gibi birçok yerde kullanılmaktadır. Biyomalzemeler kullanım yerlerinde birçok faktörden etkilenerek hasara uğramaktadırlar. Şekil 2.1’de biyomalzemeler üzerine fizyolojik çevrenin etkileri görülmektedir. Bu etkilerin azaltılması için implantın yapısal ve yüzey özelliklerinin kullanım yerine göre çok iyi belirlenmesi gerekmektedir.

**Şekil 2.1.** Fizyolojik çevrenin biyomalzeme üzerine etkileri (Yetim 2009)

Biyomalzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar.

2.1.1. Metalik biyomalzemeler

Metaller biyomalzeme olarak birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar. Bu malzemeler bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz ve çene cerrahisinde kullanılmaktadırlar. Metallerin biyomalzeme alanında en büyük payını ise teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik aksamaları oluşturmaktadır. Metallerin biyolojik ortama uygunluğu vücut içerisinde korozyona uğramalarıyla alakalıdır. Korozyon, bir metalin bulunduğu ortamla istenmeyen kimyevi reaksiyonlara girmesidir. Bu reaksiyonlar neticesinde metal, oksitlere, hidroksitlere ve diğer kimyevi bileşenlere ayrılmaktadır. İnsan vücudu akışkan, su, çözülmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bundan dolayı, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortam oluşturmaktadır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verirler. Buna rağmen metal ve metal alaşımları kristal yapıları ve güçlü metalik bağları ile üstün mekanik özellikler taşıması taşımaktadır. Bunun sonucunda biyomalzeme alanında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin önemli olanları aşağıda yer almaktadır. (Gür ve Taşkın 2004; Gümüşdereli 2002)

2.1.1.a. Titanyum ve alaşımları

Titanyumun biyomalzeme olarak kullanımına 1930'lu yılların sonlarına doğru başlanmıştır. Titanyumun düşük özgül ağırlığı (4.51 g/cm^3), mükemmel korozyon dayanımı, yüksek kuvvet/kütle oranı, hafif olması, inert özellikte olması, nontoksit yapıda olması, elastisite modülünün kemiğe yakın olması, rahatlıkla küçük yapıda numunelerin üretilmesi gibi özellikleri, titanyumun medikal uygulamalarında biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamıştır. Titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Bunun yanında titanyumun elastisite modülü yaklaşık 110 MPa olup bu değer Co alaşımlarının yaklaşık yarısı kadardır. Alaşım elementlerinin titanyum'a ilavesi bu malzemeye birçok özellik kazandırmaktadır. Paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımları tekrarlı yüklemeye maruz

kaldıklarında korozyonlu yorulma hasarına karşı duyarlı hale gelirler. Meydana gelen korozyon ürünleri biyouyumluluk problemleri ortaya çıkarmaktadır. Buna karşın titanyumun en büyük avantajı, korozyon direncinin ve biyouyumluluğunun diğer metalik malzemelere göre yüksek olmasıdır. Fakat, bu malzemeler düşük aşınma direnci ve zayıf tribolojik özellikler göstermektedir. Bunun yanında titanyum, yüksek sıcaklıklarda çok reaktif ve oksijen varlığında patlamaya hazır bir elementtir. Bundan dolayı, yüksek sıcaklık uygulamalarında inert bir atmosfere gerek duyulur ya da vakumda eritilir. Oksijenin bulunduğu ortamda, oksijen metal içerisine geçer ve metali kırılgan hale getirir. Titanyum 882°C 'ye kadar hegzagonal sıkı paket bir yapı (α -Ti) gösterirken, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda hacim merkezli kübik bir yapı (β -Ti) gösterir. (Yetim 2009; Albayrak 2008)

Titanyum ve alaşımları özellikle kalça ve diz implantlarında, diş implantlarında, diş köprülerinde, kafatası içerisindeki damar bağlantılarında, ortopedik protezlerde, ortopedik aletler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ti ve alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir. (Gür ve Taşkın 2004)

Çizelge 2.2. İmplant malzemesi olarak ve cerrahi operasyonlarda kullanılan Titanyum ve Alaşımlarının Kimyasal Bileşimleri (Gür ve Taşkın 2004)

İMLANT	1.Kalite	2.Kalite	3.Kalite	4.Kalite	Ti6Al4V ^a
ELEMENT					
Nitrojen	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Karbon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrojen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Demir	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
Oksijen	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
Titanyum	SABİT				

^a%6 Alüminyum (5,50-6,50); %4,00 Vanadyum (3,50-4,50); ve diğer elementlerin her birinden max. %0,1 toplam %0,4

Çizelge 2.3. Ti ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri (Gür ve Taşkın 2004)

MEKANİK ÖZELLİK	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (σ_y)	Uzama %	Young Modülü (GPa)	Alaşım Tipi
İMLANT					
Cp-Ti Grade 1	240	170	24	102,7	α
Cp-Ti Grade 2	345	275	20	102,7	α
Cp-Ti Grade 3	450	380	18	103,4	α
Cp-Ti Grade 4	550	485	15	104,1	α
Ti-6Al-4V(Tav)	895-930	825-869	6-10	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V ELI (Tav)	860-965	795-875	10-15	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8,1-15	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	112	$\alpha+\beta$
Ti- 5Al -1,5B	925-1080	820-930	15-17	110	$\alpha+\beta$
Ti-13Nb-13Zr(Yaş)	973-1037	836-908	10-16	79-84	β
Ti-15Mo(Tav)	874-851	544-736	21-10	78-81	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe(Tav)	1060-1100	700-1060	18-22	74-85	β
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	979-999	945-987	16-18	83	β
Ti-15Su-4Nb-2Ta-0,2Pd (Tav)	860	790	21	89	
(Yaş)	1109	1020	10	103	
Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST)	852	838	25	80	β
(Yaş)	1060-110	1000-1060	18-22		

* (Tav=tavlanmış, Yaş=Yaşlandırılmış)

2.1.1.b. Paslanmaz çelikler

İmplant malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan paslanmaz çeliğin 316L olduğu bilinir. 302 paslanmaz çeliğinin korozyon direncini artırmak için az miktarda molibden eklenerek 316 paslanmaz çeliği üretilmiştir ve implant malzemesi olarak kullanılmıştır. 1950'li yıllarda 316 paslanmaz çeliğinin korozyon direncini artırmak için çeliğin karbon oranı 0.08'den 0.03'e düşürülerek 316L tip paslanmaz çelik elde edilmiştir. 316L'nin %60-65'i demir olup, %17-19'u krom ve %12-14'ü nikelden oluşur. Yapısında az miktarda azot, mangan, silisyum, kükürt, fosfor ve molibden de bulunur. Günümüzde paslanmaz çelikler, düşük maliyeti, korozyon direnci ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle özellikle ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Gümüşdereli 2002).

2.1.1.c. Kobalt alaşımları

1930'ların başına kadar vitalyum çeliği olarak adlandırılan Co-Cr alaşımları başlangıçta altının alternatifi olarak diş hekimliğinde kullanılmıştır. Daha sonra ortopedik ürünlerde özellikle kalça protezlerinde ve vücut içinde kullanılan plakalarda en fazla kullanılan üç temel metalik biyomalzemedenden birisi haline gelmiştir. Bunlar kobalt-krom alaşımlarıdır. Temel olarak kobalt-krom-molibden alaşımı ve kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı olmak üzere iki tür alaşımdan söz edilir. Kobalt-krom-molibden alaşımı, uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Kobalt-nikel-krom-molibden alaşımıysa daha yeni bir malzemedir. Fazla yük altındaki eklemlerde (diz ve kalça gibi) ve protezlerde kullanılmaktadır. Bu tür alaşımların bileşimleri, temel olarak ağırlıkça %65 kobalt ve geri kalanı ise kromdan oluşmaktadır. Daha iyi tanecik elde etmek için yapıya molibden eklenmektedir. Kobalt içeren alaşımların elastik modülü paslanmaz çeliğinkinden daha büyüktür (Aslan 2011; Bayrak 2007).

2.1.1.d. Dental amalgam

Amalgam, bileşenlerinden biri civa olan alaşıma denir. Civa, oda sıcaklığında sıvı fazda olur ve gümüş, kalay gibi diğer metallerle reaksiyona girebilir. Böyle bir reaksiyon sonucu, bir oyuk içine doldurulabilecek plastik bir kütle elde edilir. Bu özelliğinden dolayı amalgam, diş dolgu maddesi olarak kullanılır (Gümüşdereli 2002).

2.1.1.e. Altın

Altın ve altın alaşımları kararlılık, korozyon direnci ve uzun ömürlü oluşlarından dolayı diş tedavisi açısından yararlı metallerdir. Altın alaşımları, saf altına göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından, dökme işlemine tabi tutulurlar. Bu alaşımların %75 veya daha fazlası altın, geri kalan kısmıysa soy metallerden oluşur. Bakır dayanımı artırır. Platin de aynı etkiyi gösterir, ancak %4'ten fazla eklenirse, alaşımın erime sıcaklığı artarak işlenmesi zorlaşır. Az miktarda çinko ilavesiyle, erime sıcaklığı düşürülür. %83'ten fazla altın içeren yumuşak alaşımlar fazla yük altında kalmayacak şekilde dolgu malzemesi olarak kullanılır. Daha az altın içeren alaşımlarsa daha serttirler ve yüke karşı dayanımları daha yüksektir. Bu nedenle kaplama malzemesi olarak kullanılırlar (Gümüşdereli 2002).

2.1.2. Seramik biyomalzemeler

Geçtiğimiz 40 yılda vücudun işlevini yitiren veya zarar gören parçalarının tamiri, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için özel tasarımla seramiklerin geliştirilmesi ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Seramik biyomalzemeler polikristalin yapılu seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilen–hidroksiapatit) şeklinde hazırlanabilmektedir. İnorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturan bu malzemeler, sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Örneğin termometreler, teşhis cihazları, gözlük camları, çözünmez gözenekli camlar (antikor ve antijen taşıyıcı) bunlar arasında sayılabilmektedir. Biyomalzemelerin pH değişimlerine ve yüksek basınca karşı

dirençleri bu tarz uygulamalar açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Yapısal işlevlerine göre oksit seramikleri, kalsiyum-fosfat seramikleri ve cam ve cam seramikleri olmak üzere üç tip seramik biyomalzemeler vardır:

2.1.2.a. Oksit seramikleri

Bu tip seramikler inert yapıda olup oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılması ile oluşan polikristalin seramiklerdir. İki önemli türü vardır. Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2)'dır. Alümina yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa (>%99.5) sahiptir. Yüksek korozyon direnci, yüksek dayanıma ve biyouyşabilirlik özelliğinden dolayı kalça protezlerinde ve diş implantlarında yaygın kullanıma sahiptir. 20 yıla aşkın süredir ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır. Zirkonya da, alümina gibi bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert etki gösterir. Alüminanın seramiklere göre avantajı, çok daha yüksek çatlama ve bükülme direncine sahip olmasıdır. Zirkonya, uyluk kemiği protezlerinde başarıyla kullanılmaktadır.

2.1.2.b. Kalsiyum-fosfat seramikleri

Bu tip seramikler Kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindeki yapılardır. Bu yapılara örnek olarak Hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$], Trikalsiyum fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$] ve Oktakalsiyum fosfat [$Ca_8(PO_4)_6(OH)_2$] verilebilir. Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler tıpta ve dişçilikte 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılmaktadırlar. Kemik kırıklarını doldurmak için gözenekli sentetik kalsiyum fosfat seramikler kullanılırken, diş implantlarında kaplama olarak gözenekli hidroksiapatit malzeme kullanılmaktadır.

2.1.2.c. Cam ve cam-seramikler

Silika (SiO_2) temelli seramiklerdir. Cam seramikler Lityum/Alüminyum veya Magnezyum/Alüminyum kristalleri içeren camlardır. Biyocamda ise silika gruplarının

bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer değiştirmiştir (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5). Böylece doku ve implant arasında kimyasal bağlanma gerçekleşmektedir. Üstün biyoyoumluluk özelliğine sahiptirler. Doku ve implant arasında kimyasal bağlanma için kullanılırlar. Zayıf mekanik özelliklerinden dolayı yük taşıyan mekanizmalarda tercih edilmezler (Ratner 1996; Gümüşdereli 2002; Yıldız 2009).

2.1.3. Polimer biyomalzemeler

Polimerler fiziksel olarak dokulara benzerliklerinden dolayı biyomalzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Polimer malzemesi olarak en çok kullanılan türleri ise polietilen (PE), polimetil metakrilat (PMMA) ve yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilen (UHMWPE)'dir. Tıbbi uygulamalarda yüksek-yoğunluklu polietilen (PE) kullanılır. nk, alçak-yoğunluklu PE sterilizasyon sıcaklığına dayanamaz. PE, tp formundaki uygulamalarda ve kateterlerde, çok yüksek molekül ağırlıklı olanıysa yapay kalça protezlerinde kullanılırlar. Malzemenin sertliği iyidir, yağlara dirençlidir ve ucuzdur. PMMA doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Oda sıcaklığında camsı halde bulunur. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılmaktadırlar. UHMWPE ise ortopedik implantlarda kullanılır. Özellikle kalça protezinin baş kısmında kolay şekil verilmesinden dolayı sıkça tercih edilmektedir. Bu polimer türü, sahip olduğu uzun zincir yapısından dolayı diğer tip polimer malzemelere kıyasla daha iyi mekanik özellikler ve oksidasyon direnci gösterirler. Polimerlerin en önemli özelliği farklı bileşimlerde ve şekillerde hazırlanabilmeleridir. Buna karşın bazı uygulamalarda, özellikle ortopedik uygulamalarda, mekanik dayanımlarının zayıf olması ve zehirli ürünler salgılama ihtimallerinin yüksek oluşu ile sterilizasyon işlemlerinin polimer özelliklerini etkilemesinden dolayı polimerlerin kullanım alanları sınırlıdır (Gümüşdereli 2002; Yıldız 2009).

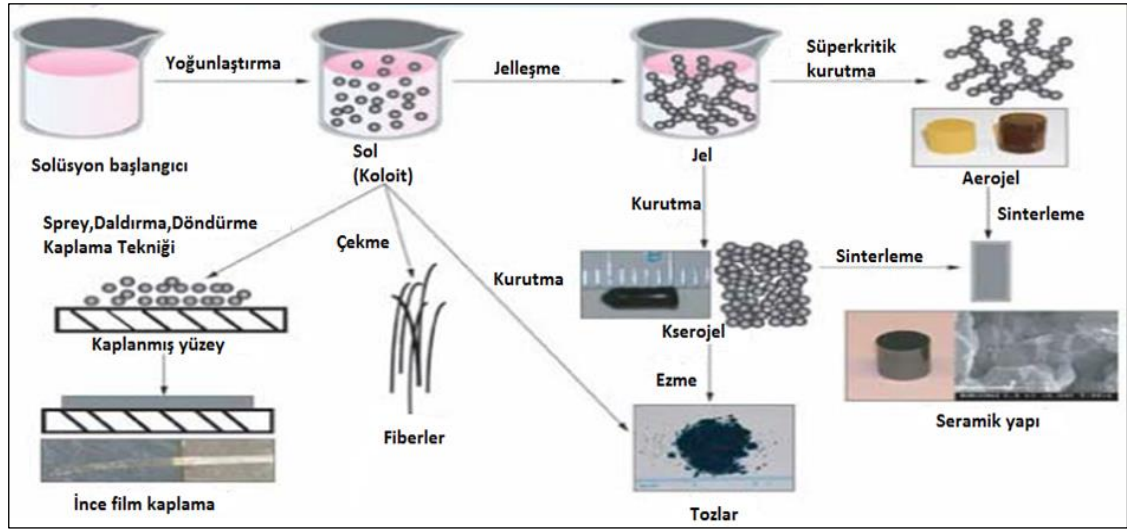
2.1.4. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanabilir.

Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozit malzeme, “matris” olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olaraksa çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılır. Kompozitler, yüksek dayanıma, düşük elastisite modülüne sahip olduklarından, özellikle ortopedik uygulamalarda tercih edilirler. Kompozitin özellikleri değiştirilerek, implantın vücuttaki kullanım alanlarına göre mekanik ve fizyolojik şartlara uyum sağlaması kolaylaştırılabilir. Kompozit malzemeler, homojen malzemelere oranla yapısal uyumluluğun sağlanması açısından daha avantajlıdır. Kompozitler manyetik özellik taşımadıklarından manyetik rezonans ve tomografi gibi tanı sistemleri ile uyumludur (Ratner 1996; Yetim 2009).

2.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel, koloidal boyuttaki kristal olmayan tanecikleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Sol-jel kaplama yöntemi, kimyasal bir yöntemdir. Yani metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle (veya baz) reaksiyona sokularak bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde bir dizi kimyasal reaksiyon meydana gelmesi olayıdır. Sol-jel’in kelime anlamına baktığımız zaman solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak tanımlanmaktadır. Sol ise sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonu durumudur. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler, gözle görülmeyecek kadar küçük, 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Koloidal parçacıklarının çöktürülmesi ile elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeklere jel denir. Jel ise katı ve sıvı arasında bir ara fazdır. Sol-jel teknolojisinin kullanılmasıyla çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam, kompozit malzemeler ve tozlar üretmek mümkündür. Bunların yanında ince film kaplamalar da yapılmaktadır. Şekil 2.2’de sol-jel tekniğiyle üretim akışı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Sol-jel tekniğiyle üretim

Bilindiği gibi kalınlığı $1\mu\text{m}$ 'den az olan metal oksit filmler ince film olarak adlandırılır. Kalınlığın alt sınırı ise atomların tek sıra halinde sıralanıp kaplandığı durumdur. Bu alt değer, 0,1–1 nm kalınlıkları arasındadır. İnce filmler, oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Suya, neme, aside, baza, mekanik aşınmaya karşı koruyucu tabakaların yapımında kullanılmaktadırlar. Kimyasal bir proses olan sol-jel kaplama yöntemi, ince film kaplama metotlarından birisidir. Bu metot ile cam, seramik, metal, plastik vb. malzemelerin yüzeyleri kaplanarak, bu malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek (korozyon direncinin artırılması, aşınma direncinin artırılması gibi) ve yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Kaynaklarda sol-jel yöntemi, ilk olarak, rastlantı sonucu 1846 yılında keşfedilmiştir ve o dönemlerde Ebelmen tarafından hazırlanan bu karışım fizikçiler tarafından yeterli ilgiyi görmemiştir. Fakat 1943'de Jenaer Glas Werk'de sol-jel yöntemiyle oksit kaplamalar yapılmıştır. 1939'da SiO_2 ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken bu konuda önemli bir adım atmıştır. 1953 yılından sonra da sol-jel yöntemi yaygınlaşmıştır. Bilindiği gibi katı maddelerin sıvı içerisinde süspansiyonuna sol adı verilmektedir. Sol'de yerçekimi etkisi ihmal edilebilir. Moleküller arası kısa menzilli kuvvetlerin yani Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine oranla daha fazladır. Bu nedenle solü oluşturan maddelerin dibe çökmesi gözlenmez (Pierre 1998; Özbey 2004).

Teknolojide ve endüstriyel sektörde uygulama kolaylığı açısından önemli bir kaplama yöntemi olarak ön plana çıkan sol-jel kaplama yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Filmler homojendir.
- Kaplama kalınlığı kontrol edilebilir.
- Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
- Çalışmalar, yüksek sıcaklık gerektirmez. Genelde oda sıcaklığındaki laboratuvarlarda kaplamalar yapılır. Böylece enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- Hava kirliliği en az seviyede olur.
- Uygulama yöntemi çok basittir.
- Sol-jel yöntemi, taban malzemenin geometrisi ile sınırlı değildir.
- Birden fazla katmanlı filmler hazırlamak mümkündür.

Sol-jel yönteminin, avantajlarının olduğu kadar bazı dezavantajları da mevcuttur.

Bunlar;

- Sol hazırlamada kullanılan malzemelerin temin edilmesi zor ve pahalı ise, maliyet olumsuz yönde etkilenir.
- Hazırlanan filmlerde karbon çökeltisi oluşur.
- İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapılmak istendiğinde diğer yüze maskeleme yapmak gereklidir.
- Başlangıç malzemeleri olarak zehirli kimyasalların (kurşun, kadmiyum, nikel) kullanımının insan sağlığına etkileri olabilir (Evcin 2006).

Sol-gel kaplama yöntemi yaygın olarak metallerin korozyona, aşınmaya, oksitlenmeye karşı direnç kazandırılması ve malzemeye yalıtımın sağlandırılması; plastik, porselen vb. malzemelerin kimyasal dayanıklılığının artırılması; plastiklerin neme dayanıklılığının artırılması; plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması amaçlanarak biyomedikal, gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve

telekomünikasyon alanında kullanılmaktadır. Genel olarak uygulama alanlarını şöyle sınıflandırılabilir;

- Koruyucu kaplamalar
- Optik kaplamalar
- Elektro-kromik kaplamalar
- Yüksek sıcaklık süper iletkenlikleri (Pierre 1998; Özbey 2004; Evcin 2006)

2.2.1. Sol-gel yönteminde kullanılan bileşenler

2.2.1.a. Metal alkoksitler

Sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir.

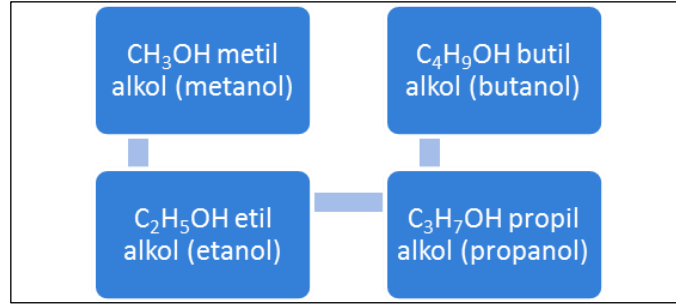
M; kaplanacak metal malzemeyi,

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

n; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. OR'deki alkil gruplarını değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır (Brinker 1990; Özbey 2004).

2.2.1.b. Alkoller

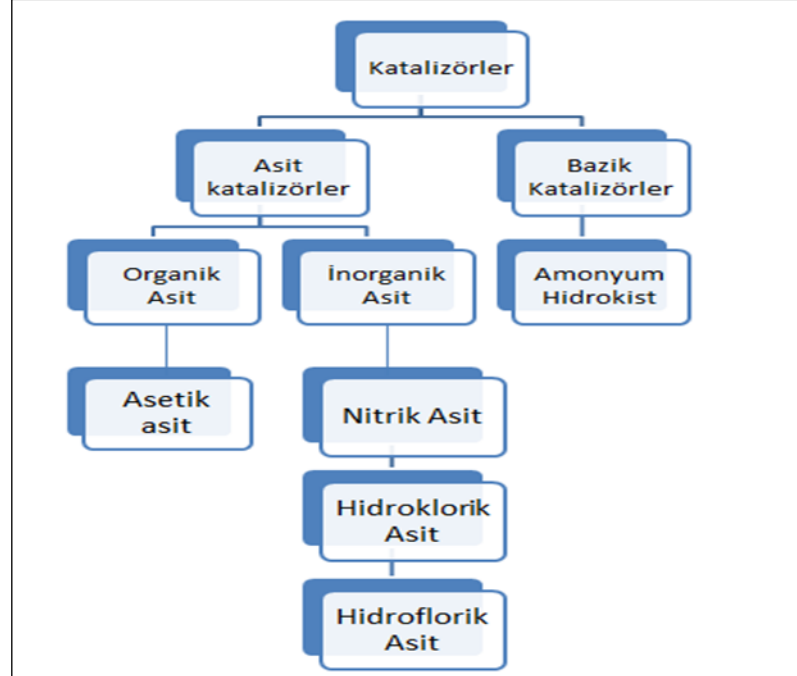
Metal alkoksiti çözmek için kullanılır. Çözücü alkoksitin özelliğine göre seçilir. Bir alkil (R) ya da başka bir moleküle OH grubu eklenerek oluşturulan moleküllerdir. Sol-gel yönteminde kullanılan alkoller aşağıdaki şemada belirtilmiştir.



Şekil 2.3. Sol-jel yönteminde yaygınca kullanılan alkoller

2.2.1.c. Katalizörler

Reaksiyonu hızlandırmak için kullanılan malzemelerdir. Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu katalizörler aşağıdaki şemada belirtilmiştir.



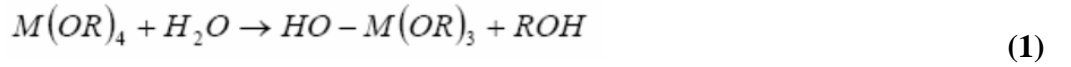
Şekil 2.4. Sol-gel yönteminde oldukça yaygın olarak kullanılan katalizörler (Özbey 2004)

2.2.2. Sol-gel oluşumu

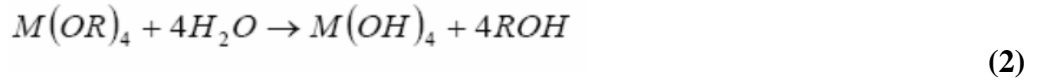
Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur. İlk adım çözelti oluşturma adımıdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen çözelti hazırlanır. Tipik olarak çözelti hazırlamadan sonra nihai yoğun ürüne kadar ki sol-jel adımları; hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme, yıkama ve yaşlandırma şeklindedir. İşlem esnasında alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/ bazik ya da nötr şartlarda su ilavesiyle hidroliz olur (Pierre 1998).

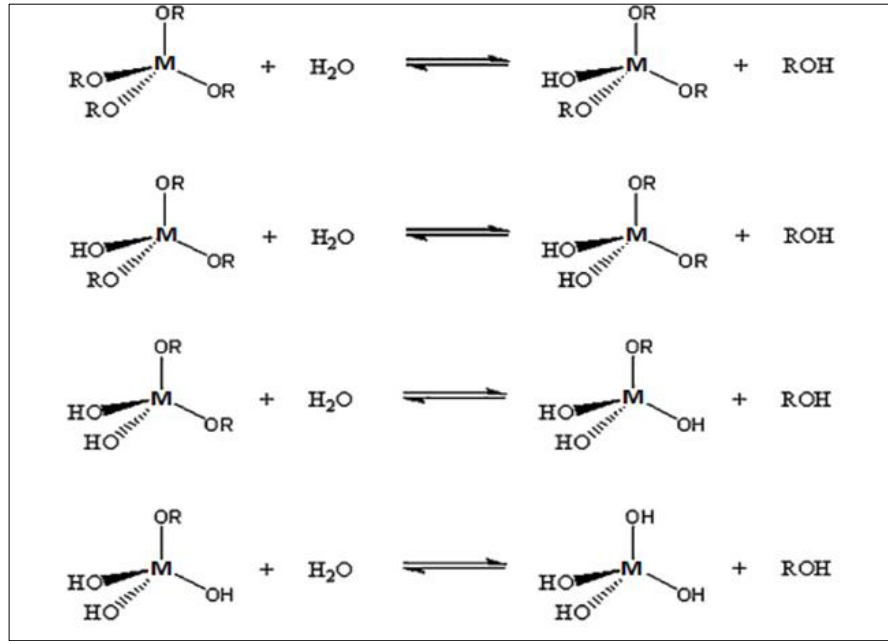
2.2.2.a. Hidroliz reaksiyonu

Hidroliz reaksiyonunda Metal alkoksitler su ile tepkimeye girer. Hidroliz reaksiyonun formülü aşağıdaki gibidir.



Hidroliz tepkimeleri su, alkol ve katalizör miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Alkol ve su yeteri seviyede olursa reaksiyonun son hali aşağıdaki gibi olur.

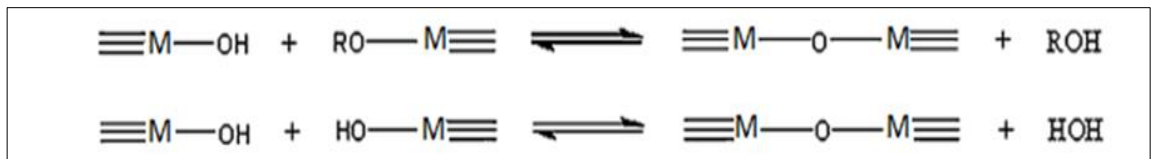




Şekil 2.5. Hidroliz reaksiyonu (Bierwagen 2009)

2.2.2.b. Yoğunlaştırma reaksiyonu

Yoğunlaştırma reaksiyonunda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Şekil 2.6. Yoğunlaştırma reaksiyonu (Bierwagen 2009)

Yoğunlaştırma tepkimesi ile büyük silikon bazlı moleküller elde etmek mümkündür. Bu olaya polimerizasyon denilir. Polimer; genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerlerden oluşur. Yoğunlaştırma süresinde ilk olarak karışım çözeltisi sol'e dönüşür. Yoğunlaşmanın devam etmesiyle oluşan ilk bağlanmalar (mer), diğer taneciklere de bağlanarak polimerleri oluştururlar. Bu oluşum tüm çözeltideki büyük

polimerlerin oluşması ve tüm çözeltinin katı polimer ağları ile kaplanmasına kadar devam eder. Buna da jel denir.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda oluşur ;

1. Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması,
2. Taneciklerin büyümesi,
3. Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

Sol-jelde polimerizasyon adımlarının oluşmasında birçok faktör etkilidir ;

1. pH
2. Sıcaklık
3. Reaksiyon süresi
4. Konsantrasyon
5. Katalizör ve miktarı
6. H₂O/M molar oranı
7. Yaşlandırma sıcaklığı
8. Yaşlandırma süresi (Brinker 1990 ; Pierre 1998)

2.2.2.c. Jelleşme

Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla (condensation-kondenzasyon) jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Düşük sıcaklıklarda yer alan solün jel'e dönüşmesiyle; kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir. (Brinker 1990)

2.2.2.d. Kurutma

Kurutma, sol-jel prosesinde en kritik adımlardan birisidir. Gözeneklerdeki sıvıların uzaklaştırılması jellerin kurumasını oluşturur ve kserojel (xerogel) adını alır. Hacimsel değişimler, gözeneklerdeki sıvı miktarının buharlaşması ile orantılı olarak gerçekleşir. Gözeneklerdeki sıvı, jel yüzeyinden buharlaşarak oluşan kılcal gerilmelerle katı jel ağ yapısı geri çekilir ve büzülme oluşur.

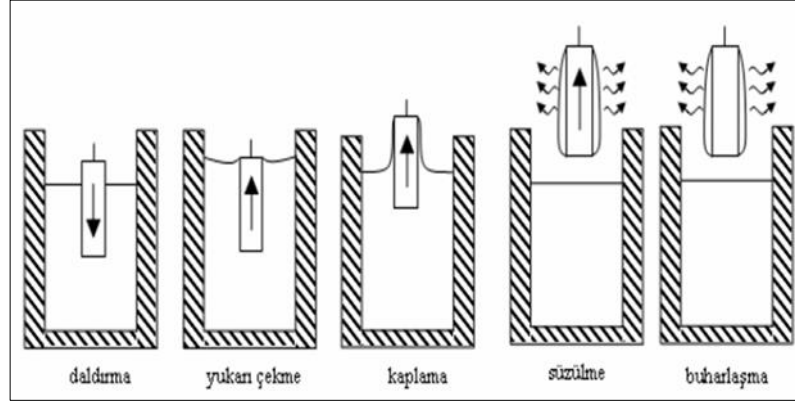
2.2.3. Sol-gel kaplama prosesi

Sol-jel yöntemi, metal, cam, seramik ve plastik malzemeler kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (kimyasal, mekanik optik ve elektronik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Başlıca sol-gel kaplama yöntemleri;

- Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip coating)
- Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)
- Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating)
- Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating)
- Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)
- Merdaneli Kaplama Yöntemi (Roll Coating)
- Baskı Kaplama (Printing)

2.2.3.a. Daldırmalı kaplama tekniği (Dip coating)

Bu yöntem sol – jel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Temiz bir malzemenin hazırlanan sol içerisine belirli bir hızla daldırılıp, aynı hızla dışarı çekilmesi esasına dayanmaktadır.



Şekil 2.7. Daldırılarak film kaplama yönteminin aşamaları (Özbey 2004)

Daldırma yöntemi beş aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Daldırma esnasında malzeme sabit bir hızla solün içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında daldırıldığı hızla beklenmeden yukarı çekilir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığı esnada, zamanla değişmez. Kaplama aşamasında, taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Kaplama aşamasında etki eden kuvvetler; yerçekimi kuvveti, sol ile malzeme arasında ki sürtünme kuvveti ve solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvvetidir. Süzülme aşamasında yukarıda saydığımız kuvvetlerin etkisi altında bazı sol damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Buharlaşma aşamasında; süzülme aşamasında süzilemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. Sonra kaplanacak malzeme üzerinde kalan sol, fırında belirli bir sıcaklıkta kurutulur. Kurutma işleminden sonra atmosfer kontrollü fırında kalsinasyon işlemi yapılır ve bunun sonucunda ince film oluşmuş olur.

Bu yöntem; düzgün kalınlık elde edilmesi, kalınlığın daldırma hızıyla kontrol edilmesi, çok katmanlı kaplamaların kolaylıkla yapılması, birden fazla numunenin aynı anda kaplanabilmesi açısından önemli avantajlar sağlamaktadır.

Daldırma yönteminde kaplanan filmin kalınlığı;

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (3)$$

Şeklinde verilen Landau-Levich bağıntısı ile belirlenir. Bu ifade;

- h : filmin kalınlığı
- η : sıvının viskozitesi
- U : daldırma hızı
- γ_{LV} : sıvı – buhar yüzey gerilimi
- ρ : solün yoğunluğu
- g : yerçekimi ivmesi sabitidir.

Bağıntı incelendiğinde, taşıyıcının sole daldırılıp çıkarılma süresi film kalınlığını etkilememektedir. Ancak, daldırma hızının film kalınlığı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak kaplanacak malzeme sole ne kadar hızlı (veya yavaş) daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın (veya ince) olacaktır.

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

1. Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir.(Tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir)
2. Düzgün kalınlık elde edilir.
3. Kalınlık kontrol edilebilir.
4. Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
5. Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
6. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
7. Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir (Brinker 1991; Evcin 2006).

2.2.3.b. Püskürtme kaplama tekniği (Spray coating)

Bu proseste çözeltinin nozuldun basınçlı şekilde püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Bu damlacıklar, bir altlık yüzeyine püskürtülmek suretiyle kaplama yapılır. Kaplanacak malzeme yüzeyi sıcak yada soğuk olabilir. Malzeme yüzeyine ulaşan sıvı damlacıklarının yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısı parçalanma ile kaplama elde edilir. Bu kaplama işleminde malzeme yüzeyine sıvı damlacıklar şeklinde, nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşir. Kplama proses hızı 1 m/dk'dır.

Püskürtme Kplama tekniği yüksek üretim hızı, karmaşık şekilli parçaların kolay kaplanması, düşük maliyet; ucuz ekipman maliyeti ve sürekli proses olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olmaması ve tekrarlana bilirliliğinin olmaması bu tekniğin kullanılmasında dezavantaj oluşturmaktadır. Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanmasında da geçerli bir tekniktir (Evcin 2006).

2.2.3.c. Akış kaplama tekniği (Flow coating)

Akış kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerine dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanır ve tekrar kullanılır. Kplama kalınlığı altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve solvent buharlaşma oranına bağlıdır. Bu tür kaplamalar daldırma kaplama yöntemine uygun olmayan çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılır. Kplama döndürülemediği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlığın elde edilmesi zordur. Kplama kalınlığı tepeden tabana doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür. Akış kaplama hızlı ve kolay bir tekniktir. Çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirir. Bu tür kaplama tekniği boru hatlarında yaygın olarak kullanılır.

2.2.3.d. Döndürme kaplama tekniği (Spin coating)

Döndürme kaplama tekniği ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Proses bir çözelti damlasının kaplanacak malzemenin merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (3000 dev/dk) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma, fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise malzeme yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler, çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır. Döndürme kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Hazırlanan malzeme üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem, daha yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ile devam eder. Sonra kurutma kullanılarak çözeltinin buharlaştırılması ile jelleştirme şeklinde kaplama işlemi tamamlanır.

Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Statik dağıtım, çözelti damlasının malzemenin merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Kaplanacak malzemenin boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 mikron arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gereklidir. Dinamik dağıtım ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu proseste yaklaşık 500 dev/dk. dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar sıvının tüm altlık boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar. Çözelti zayıf ıslatma özelliğine sahip olması bir avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller.

2.2.3.e. Laminer kaplama yöntemi (Laminar coating)

Daldırma ve akış (flow) kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlıdır. Optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniği kullanıldığında kaplama sıvısının sadece %10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapilar veya laminer) akış prosesi Floch ve

CONVAC Co. tarafından geliştirilmiştir. Boru şeklindeki dağıtım, kaplanacak malzemenin yüzeyinin altında fiziksel temas olacak şekilde hareket ettirilir. Gözenekli silindirik merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir menisküs meydana getirilir ve kılcal yığıma koşulları gerçekleştirildiğinde, yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Bu tür kaplamalarda çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür.

2.2.3.f. Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)

Merdaneli kaplama prosesi sürekli dönen bir ya da birden fazla sayıda merdane kullanılarak sürekli hareket eden bir numunenin kaplanması ya da ağ üzerine ince sıvı film kaplama işlemidir. En yaygın uygulama türü gravür kaplamadır. Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniğidir ve baskı sanayiinde yaygın olarak kullanılır. Bu teknik, düşük viskoziteli sıvılar kullanılarak, yüksek hızlarda ince kaplamalar oluşturulmasını kapsar. Bu yöntem ile 15 m/s kaplama hızlarında 1 -50 mm kalınlıklarında kaplamalar elde edilebilir.

2.2.3.g. Baskı kaplama (Printing)

En yaygın kullanım alanının dekor camlar için kullanılan baskı tekniğinin olması söylenebilir. Bu teknikte, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşir. Tipik film kalınlığı 10-100 µm aralıklarındadır. Kaplama malzemeleri organik polimer kökenlidir. Bu kaplama işleminde seramik boyalı emaye kaplamalar ve uygun ergime sıcaklıklı flitler kullanılabilir. Bu tür kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV (ultra viole) pirolizi kullanılmalıdır. Inkjet baskı gibi çeşitli türde baskı teknikleri de yaygın olarak kullanılmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’de verilen CP-Ti(Grade2) malzemesi kullanılmıştır. Yüzey işlemleri uygulanmadan önce boyutları 25x25x2 mm olan CP-Ti numuneler, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile kaba parlatmaya tabi tutulmuş ve daha sonra (%30NH₃+%3HF) çözeltisinde 1 dakika dağlanmış sonrasında alkolle kurutulmuştur. Kullanılan Cp-Titanyum(Grade 2)’in yaklaşık olarak sertliği 140 HV_{0,1} civarındadır. CP-Ti’un mekanik özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Cp-Titanyum malzemesinin kimyasal kompozisyonu(%ağırlık)

Ti	C	Fe	H	N	O
99.2	0.1	0.3	0.01	0.03	0.25

Çizelge 3.2. Cp-Titanyum malzemesinin mekanik özellikleri

Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Young Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Kırılma Birim Uzaması (%)	Sertlik HV_{0,1}
275	345	103	0.37	20	140

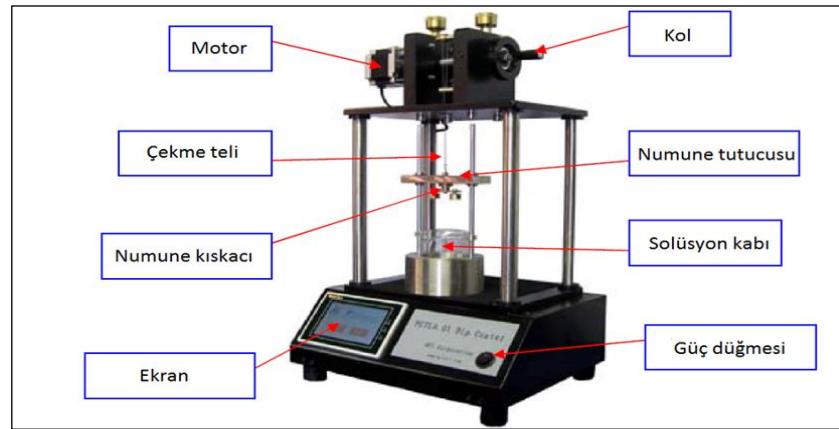
3.2. TiO₂ Solünün Hazırlanması

TiO₂ solü için başlangıç maddesi olarak TTIP (titanium tetra-isopropoxide), alkol olarak isopropanol, katalizör olarak 0.7N-hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Solün çözeltide kimyasal malzemelerin molar oranları TTIP: isopropanol:0.7N-HCl 1:26.5:1.5’dir. Karışımdan önce 0.7N-HCl için 1 litrelik çözelti hazırlanmıştır. Karışım

hazırlanılırken önce 60.84 ml isopropanol behere konulmuştur. Üzerine yavaş bir şekilde 15.26 ml TTIP damlatılıp azot gazı atmosferinde oda sıcaklığında 30dk. kadar karıştırılmıştır. 40.56 ml. İsoopropanol ile 39.62 ml. 0.7N-HCl karıştırılmıştır ve bu karışım ilk hazırlanan çözelti üzerine eklenerek pH=1.4 olana kadar karıştırılmaya devam edilmiştir.

3.3. Filmin Kaplanması

Bu çalışmada filmi kaplamak için daldırma (dipping) yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan mekanik düzenek, kaplanacak taban malzemenin belirli bir düşey hızla çözeltiliye daldırılıp aynı hızla çıkarma prensibine dayanmaktadır. Düzeneğin daldırma hızı 10mm/dk-200mm/dk. aralığındadır. Daldırma yönteminde PTCL0 0.1 Dip Coater marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Daldırma kaplama cihazı (Dip coater)

Numune yüzeyinde film oluşturmak için temizlenmiş numune tutturucuya yerleştirildikten sonra 100 mm/dk. hızla daldırılıp aynı hızla yukarı çekme işlemi yapılmıştır. Numunenin süzülmesi ve buharlaşması için 8-10 dk. civarı bekletildikten sonra ıslak film elde edilmiştir. Buharlaşma aşamasından sonra 135°C’de ısıtılmış fırında 15 dk. boyunca kurutma işlemi tekrarlanmıştır. İstenilen film kalınlığı elde etmek için 3 kere daldırma işlemi ve fırında kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra

atmosfere açık protherm marka fırın ile numune yüzeyindeki TiO₂ filmine kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Atmosfere açık protherm marka fırın Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Bu işlem 500°C'ye kadar 5°C/min sıcaklık artış hızı ile ısıtılması ve belirli bir süre bekletildikten sonra aynı hızla soğutma yapılmasıyla gerçekleştirilir. Proses süresi toplam iki saattir. Aynı yöntem sırasıyla 600, 700, 800 ve 900°C'lerde de uygulanmıştır.



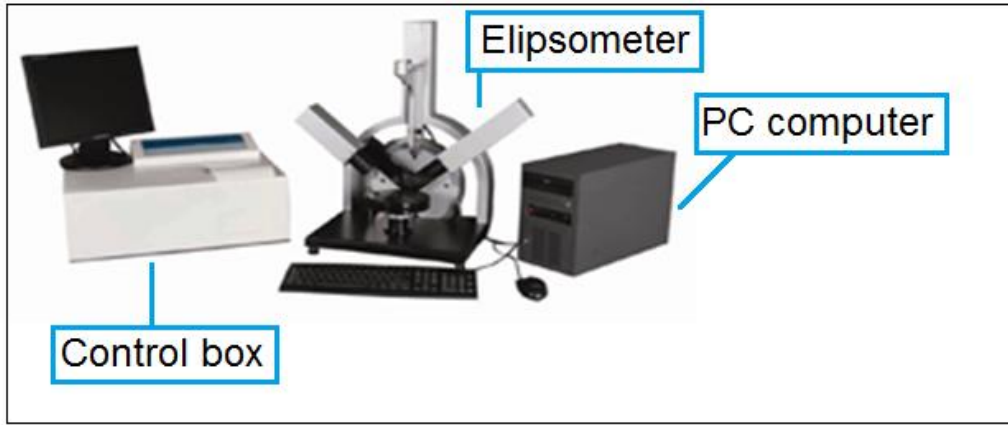
Şekil 3.2. Atmosfere açık kalsinasyon fırını

3.4. XRD, SEM ve Spektroskopik Elipsometre Analizi

Sol-jel yöntemiyle TiO₂ kaplanmış Cp-Ti'un yüzeyinde oluşan fazlar $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α katot kullanılarak Rigaku Geigerflex XRD cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

Numunelerin içyapısı, kesit görüntüsü, yüzey görünümü, aşınma izleri ve korozyon sonrası yüzey görüntüsü Zeiss Evo-LS-10 markalı SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir.

Oluşturulan film kesit görüntüsünü belirlemek için numuneler sıvı azot içerisinde belirli bir süre bekletilmiştir. Numuneler tamamen gevrek hale geldikten sonra kırılmıştır. Kırılan bölgeden görüntü alınmıştır. Ayrıca oluşturulan filmlerin kesit kalınlıklarını belirlemek için TT90 spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. Filmlerin 350-8500 nm dalga boyu aralığında 70° gelme açısında ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.3. Spektroskopik Elipsometri

3.5. Nanosertlik Ölçümleri

Sol-jel yöntemi uygulanarak ince TiO_2 ince filmi ile kaplanmış CP-Ti numunelerin sertlik ve elastisite modülü ölçümleri için Şekil 3.4’de gösterilen IBIS dinamik ultramikro sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Nano sertlik ölçümleri için 1mN’luk yük uygulanmıştır. Sertlik dağılımını belirlemek için, her bir numune yüzeyinin farklı bölgelerinden en az üç ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.



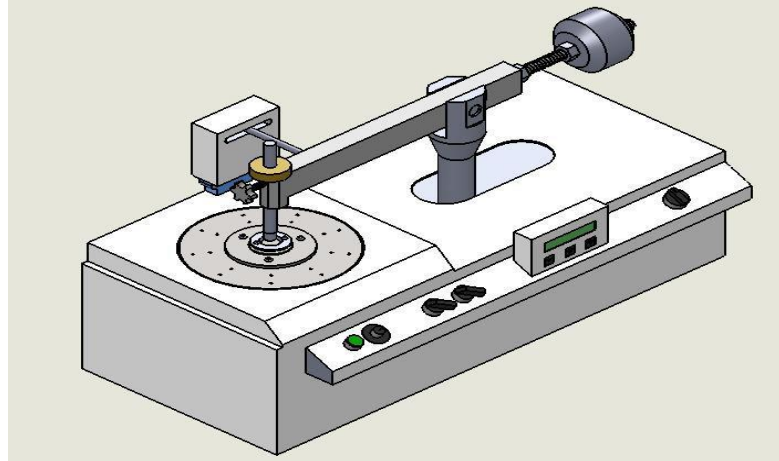
Şekil 3.4. Dinamik ultra-mikro sertlik ölçüm cihazı

3.6. Aşınma Deneyleri

Aşınma, katı yüzeylerden malzeme azalması, malzeme kaybı ya da bu yüzeylerin kullanılmaz hale gelmesidir. Aşınma, genel olarak abrazyon, erozyon, adezyon ve yüzey yorulması olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, aşınan yüzeye gelen yük, aşındırıcı parçacığın boyutu ve türü, temas şekli ve temas geometrisi gibi etkenler dikkate alınarak yapılmıştır. En fazla aşınma kaybı, genellikle abrazyon aşınması türlerinde görülmektedir. Sol-jel yöntemi ile ince film kaplanmış Cp-Titanyumun tribolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Şekil 3.5’de gösterilen Turkeyus PODTW&RWT pim-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Numuneler, 6 mm çapındaki alümina esaslı bilyeye karşı kuru sürtünme şartlarında aşındırılmıştır. Uygulanan pim-disk aşınma deney şartları Çizelge 3.3’de verilmiştir. Yapılan deneyler esnasında sürtünme katsayısı, cihaz tarafından otomatik olarak verilmektedir. Deney öncesinde ve sonrasında yüzey pürüzlülüğü, Mahr marka yüzey profilometre vasıtasıyla belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Pim-disk aşınma deney şartları

Uygulanan yükler	1N
Aşınma izi çapı	14 mm
Sıcaklık	20±2°C
Nem	%50±5
Aşındırma hızı	5.22 mdak ⁻¹
Aşındırma süresi	27 dk
Aşındırma mesafesi	141m

**Şekil 3.5.** Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi (Aslan 2011)

Hacimsel aşınma oranını bulmak için aşağıdaki eşitliklerden faydalanılmıştır.

Aşınma mesafesi = Aşınma izinin çevresi × Dönme devri × Aşınma Zamanı

$$Aşınma Oranı = \frac{Aşınan hacim}{Uygulanan yük \times Aşınma mesafesi}$$

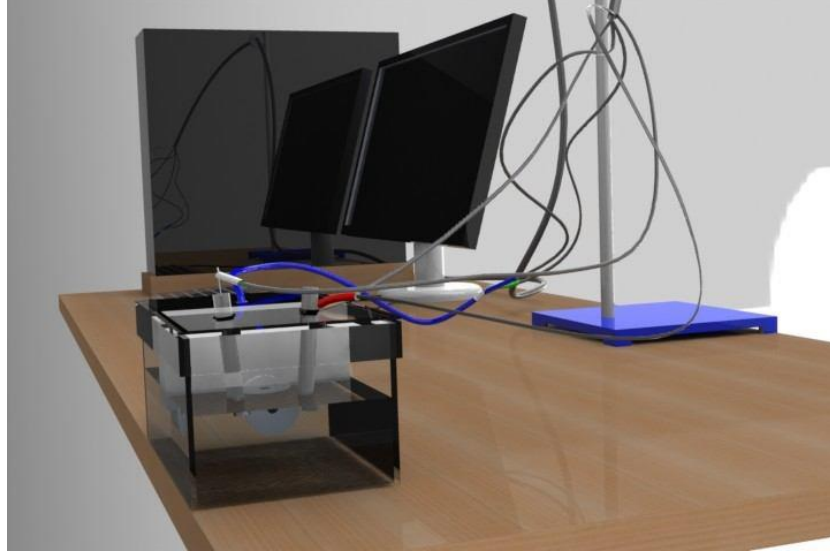
3.7. Korozyon Deneyleri

Korozyon, metallerin içinde buldukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Korozyon testleri sol-jel yöntemi ile TiO₂ ince film kaplanmış Cp-Titanyumun korozyon karakteristiklerinin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Korozyon deneyleri için, pH değeri 7.4 ve sıcaklığı 37°C olacak şekilde SBF(vücut yapay sıvısı) hazırlanmıştır. Hazırlanan SBF içeriği Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. 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 test düzeneği Şekil 3.6’de verilmiştir.



Şekil 3.6. Korozyon test düzeneği (Aslan 2011)

Numunelerin önce açık devre potansiyel değişimleri ölçülmüş (OCP, potansiyel-zaman eğrileri) ve numune ile elektrolitin denge haline ulaşması için, SBF ortamındaki her bir numunenin deney süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır. Açık devre potansiyeli; bir korozyon hücresinde akım geçmesine izin vermeyecek mertebede yüksek direnç bulunuyorsa, devre açıktır ve potansiyel farkı en yüksek değerdedir. Bu potansiyele açık devre potansiyeli denir. Direnç azaltıldığında devreden akım geçmeye başlar, anot ve katot potansiyellerinde sapmalar olur. Bu durumda, her iki kutup polarize olmuştur. Korozyonun başlaması için polarizasyonun yeterli mertebede gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu sebeple tafel tekniği öncesinde farklı işlem parametrelerinde plazma oksitleme işlemine uğrayan numuneler üzerine OCP (açık devre potansiyeli) tekniği yapılmıştır.

Tafel eğrileri, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileridir. Tafel eğrileri korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Yaptığımız tafel tekniğinde kullanılan veriler Çizelge 3.5’de verilmiştir. Yapılan potansiyel taramasında başlangıç ve bitiş potansiyel değerleri, açık devre potansiyeline veya referans elektroduna göre ölçülebilir. Yapılan deneylerde, potansiyel değerleri E_{oc} (açık devre potansiyeli)’ye göre yapılmıştır.

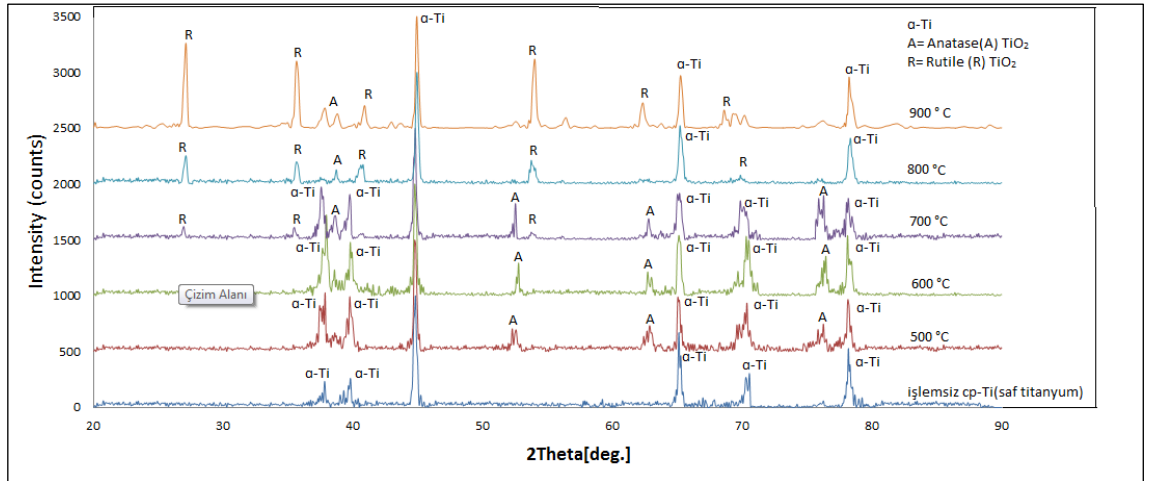
Çizelge 3.5. Tafel tekniği kurulum verileri

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)	7.89
Eşdeğer Ağırlık	25.11

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. XRD Analizleri

Şekil 4.1’de işlem görmemiş ve sol-jel yöntemi ile TiO_2 ince film kaplanmış ayrıca bu filmlere farklı sıcaklık şartlarında kalsinasyon işlemi yapılmış numunelerin XRD analizleri verilmiştir. Şekil 4.1 kalsinasyon sıcaklığının TiO_2 filmin yapısı üzerindeki etkisini göstermektedir. Yüzeyle oluşan TiO_2 tabakasının kalınlığı az olmasından dolayı yansımalar taban malzemedan gelen pikleri de içermektedir. Doğrudan yüzeyle ait yansımaları tespit edebilmek amacıyla XRD deneyleri düşük gerilim ve akım değerlerinde yapılmıştır. İşlemsiz CP-Ti alfa titanyum yapıda olduğundan α -Ti pikleri görülmektedir. Cp-titanyum yüzeyine sol-jel işlemi ile TiO_2 ince filmi oluşturulduktan sonra farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Bunun neticesinde grafikte anataz ve rutil fazlarının piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir.



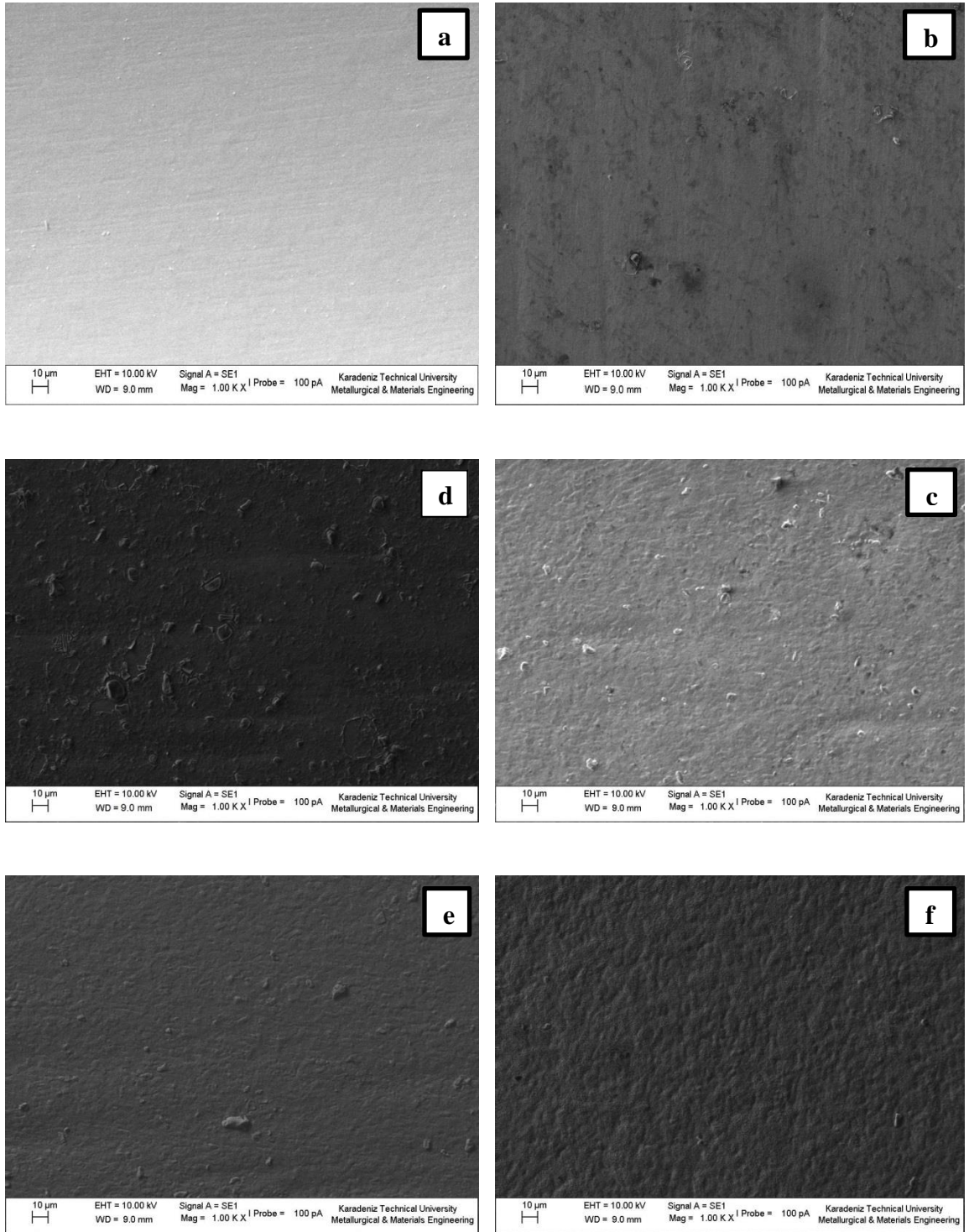
Şekil 4.1. İşlemsiz Pp-titanyum ve cp-titanyum üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO_2 filmlerine ait XRD grafiği

Anataz ve rutil fazları tetragonal kristal yapıya sahiptirler. Fakat bu iki kristal yapının simetri açılarının aynı olmasına rağmen ara yüzey açıları arasında bir ilişki yoktur. Rutil fazı en sık atomik ve en yüksek yoğunluğa sahip olduğundan anataz faza göre sert bir yapıdadır. Ayrıca TiO_2 'in termodinamik olarak en kararlı fazı rutildir. $500^\circ C$

kalsinasyon işleminden sonra amorf yapıdaki TiO_2 'ler kristal yapıdaki anataz faza dönüştüğün dolayı anataz fazı piklerinin oluştuğu görülmüştür. Kalsinasyon işleminde sıcaklık artışıyla anataz kristal yapının daha fazla oluştuğunu ve anataz fazı pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla kristal yapıdaki atom yoğunluğu da artmaktadır. Bunun neticesinde anataz faza göre daha sık atomik yapıya sahip ve daha yoğun olan rutil faza dönüştüğü düşünülmektedir. $700^\circ C$ ve üstündeki kalsinasyon işleminden sonra rutil faz piklerinin oluştuğu hatta $900^\circ C$ 'deki işlem sonrasında anataz fazın büyük bir çoğunluğunun rutil faza dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu, rutil faza dönüşen oksit tabakanın artık kararlı bir yapıya ulaştığının göstergesidir.

4.2. Mikroyapı Analizleri

Şekil 4.2'de işlemsiz CP-Titanyumun ve farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO_2 ince filmlerinin yüzey topografyasının SEM resimleri görülmektedir. Görüldüğü gibi kalsinasyon işlemi sonucu numunelerin yüzey morfolojisi değişmiş ve yüzey pürüzlülük değerleri artmıştır. Çizelge 4.2'de, kalsinasyon sıcaklığının artışı ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. En yüksek yüzey pürüzlülük değeri $900^\circ C$ 'de ölçülürken, en düşük pürüzlülük değeri işlemsiz CP-Titanyum numunesinden elde edilmiştir.



Şekil 4.2. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) işlem görmüş TiO_2 'lerin yüzey morfolojisi

Sol-jel yöntemiyle CP-Ti'un yüzeyine TiO₂ ince film oluşturulduktan sonra kaplamanın kalınlıkları Spektroskopik Elipsometre ile tespit edilmiştir. Kaplamanın kalınlıklarını incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sıcaklıkla kalınlığın doğru orantıda olmasının nedeni sıcaklığın artmasıyla filmdeki kristal yapının büyümesi ile ilgilidir (Kurtoglu *et al.* 2011). Çizelge 4.1'de ise sıcaklıklara göre kristal yapılara ait bilgiler verilmiştir.

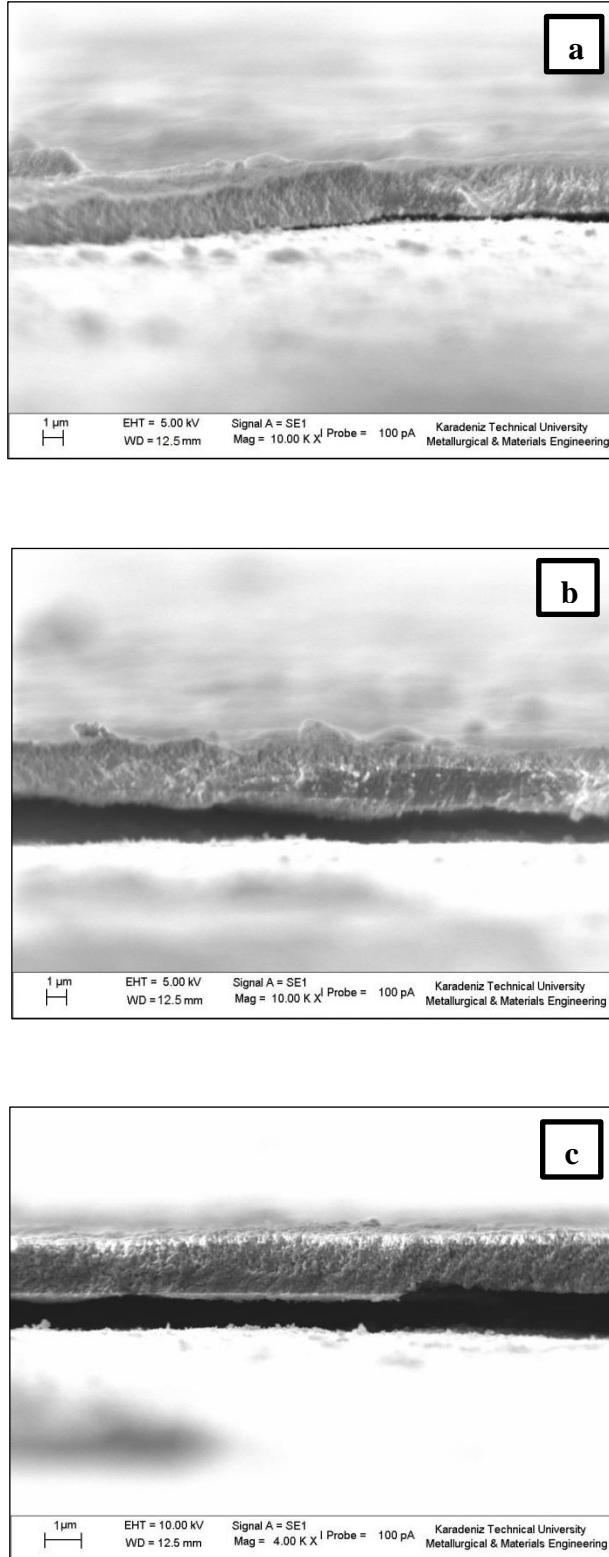
Çizelge 4.1. TiO₂ filmin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki kristal boyutları (Kurtoglu *et al.* 2011)

Sıcaklık (°C)	Kristal boyut (nm)
500C'de ısıl işlem yapılmış	16
600C'de ısıl işlem yapılmış	22
700C'de ısıl işlem yapılmış	23
800C'de ısıl işlem yapılmış	23
900C'de ısıl işlem yapılmış	27

Çizelge 4.2. İşlemsiz CP-Titanyum ve CP-Titanyum üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlere ait yüzey pürüzlülük değerleri ve kaplama kalınlıkları

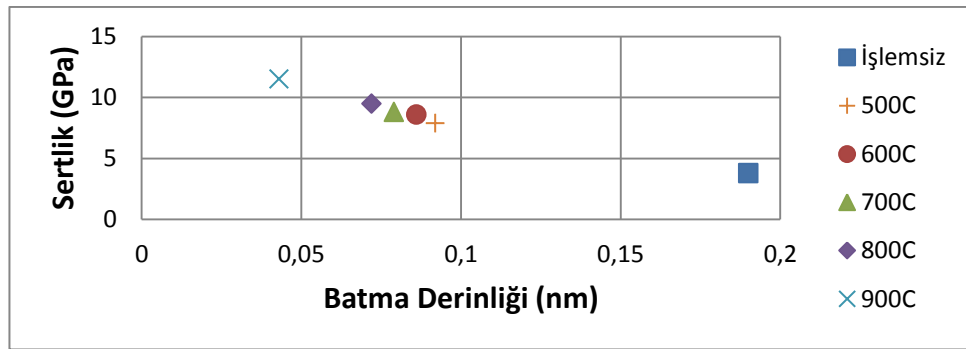
	Kaplama kalınlığı (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (µm)
500°C	1206nm ± 40 nm	0.16
600°C	1418nm ± 60 nm	0.18
700°C	1702nm ± 30 nm	0.19
800°C	1947nm ± 70 nm	0.21
900°C	2102nm ± 20 nm	0.23
İşlemsiz CP-Ti	-	0.1

500°C, 700°C ve 900°C'de kalsinasyon işlemi yapılmış TiO₂ ince filmine ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Kesit resimleri incelendiğinde sürekli ve belirgin bir oksit tabakasının yüzeyde oluştuğu görülmektedir.

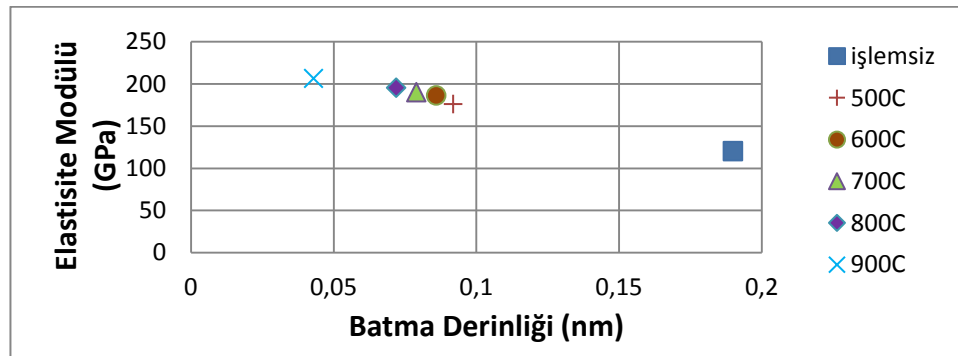


Şekil 4.3. 500°C’de (a) 700°C’de (b) 900°C’de (c) kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlerin kesit resimleri

İşlem görmemiş CP-Ti ve bu malzeme üzerine kaplanmış sonrasında farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi görmüş TiO₂ filmlerine ait sertlik ve elastisite modülü değerleri verilmiştir. İşlem görmemiş CP-Ti'un sertlik değeri 3.8 GPa ve elastisite modülü değeri 120 GPa iken bu malzeme yüzeyine TiO₂ oluşturulup, 500°C'de kalsinasyon işleminden sonraki sertlik değerinin 8.6 GPa ve elastisite modülü değerinin ise 176 GPa olmuştur. Çünkü α -Ti amorf yapıda olmakla birlikte ve 500°C'de işlem görmüş TiO₂, kristal yapıdadır ve bu sıcaklıkta TiO₂ anataz fazdadır. Kalsinasyon sıcaklığı artırıldığında sertlik ve elastisite modülü değerleri de artmaktadır. Bunun sebebi ise sıcaklığın artmasıyla anataz fazdan daha sert yapıda olan rutil faza geçişin olması ve sıcaklık ile birlikte kaplama kalınlığının artmasıdır. 900°C'de sertlik değeri 11.5 Gpa ve elastisite modülü değeri ise 206 GPa değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.4. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlerine ait sertlik değerleri

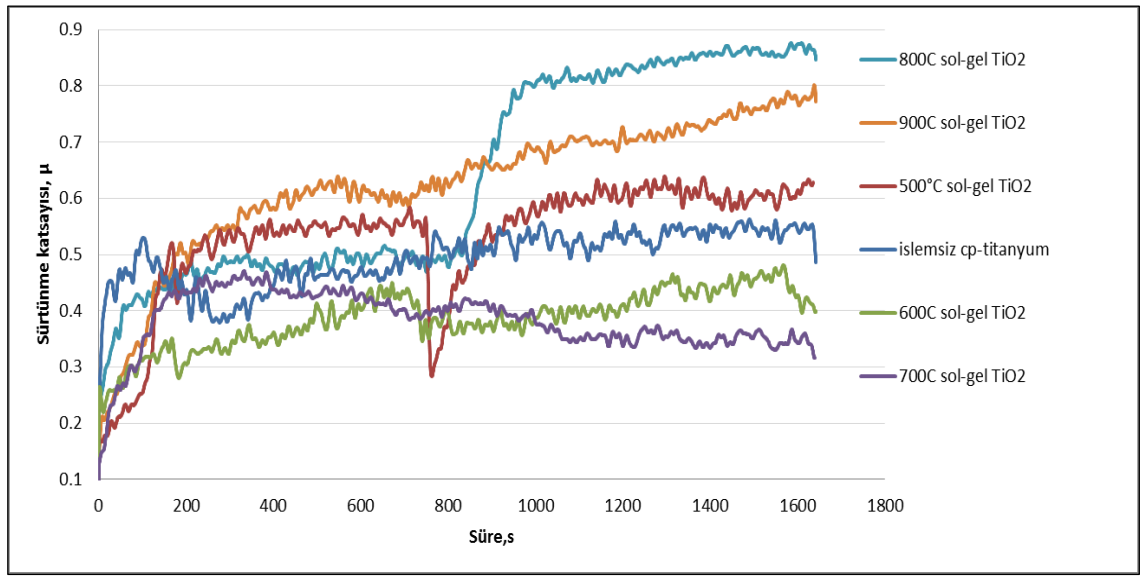


Şekil 4.5. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlerine ait Elastisite Modülü değerleri

4.3. Sürtünme ve Aşınma Analizleri

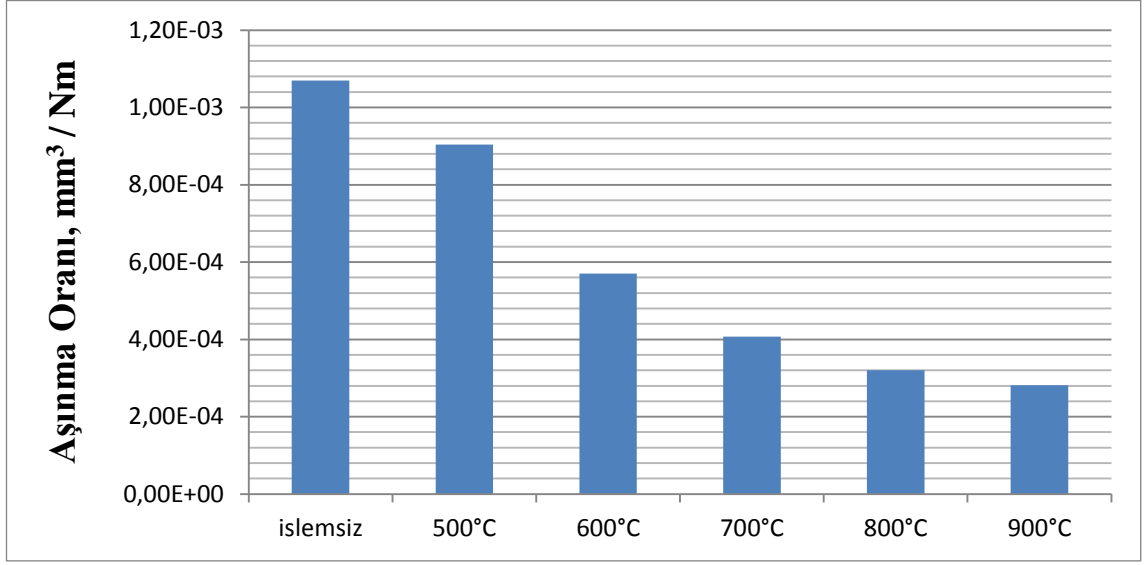
İşlemsiz CP-Ti'un ve farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ ince filmlerine uygulanan aşınma test sonuçları Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Sürtünme katsayısı-zaman grafikleri incelendiğinde, testin başlangıcında sürtünme katsayısının hızla arttığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi, sürtünme testi başlangıcında, bilye ile numune yüzeyindeki pürüzlülüklerinin üst noktasının temas etmesiyle, temas yükünün yüksek, yüzey alanının ise çok düşük olmasıdır. Bu ilk temas esnasında oluşan Hertzian teması nedeniyle sürtünme katsayısının değeri artmakta, daha sonra temas eden yüzeylerin birbirine alışması sonucu, azalan pürüzlülükle kararlı hale gelmektedir. Yüzey pürüzlülüğü sürtünme ve aşınma açısından önemlidir. Genel olarak yüzey pürüzlülüğü arttıkça sürtünme katsayısı artmaktadır. Ayrıca kaplama kalınlığı ve abrasif etkinin ölçülen sürtünme katsayısı değerleri üzerinde de etkin faktörler olduğu düşünülmektedir. 1N'luk yük altında alümina bilye ile yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.6'te görülmektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde, 1N'luk yük altında işlemsiz numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0.49 iken, sol-jel yöntemiyle TiO₂ filmi kaplanmış ve farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış yüzeylerin sıcaklığa bağlı olarak farklı sürtünme katsayıları değerleri elde edilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı 700°C'de kalsinasyon işlemi uygulanmış numunede, en yüksek sürtünme katsayısı değeri ise 800°C'de kalsinasyon işlemi görmüş numunede elde edilmiştir. İşlemsiz CP-Ti ile 500°C'de kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmin sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında, bu sıcaklıkta TiO₂ filminin CP-Ti'a göre yüzey pürüzlülüğünün daha az olduğu ve yeterli kaplama kalınlığına sahip olmadığı görülmüştür. Bu yüzden yüzeydeki oksit tabaka abrasif etkiden dolayı kırılmıştır ve neticede oluşan oksit partiküller sürtünme katsayısını artırmıştır. Sonuç olarak sürtünme katsayısının da işlemsiz CP-Ti'a göre daha yüksek olduğu görülmüştür. 600°C'de ve 700°C'de sürtünme katsayısının azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.6'da hem 600°C'de hem de 700°C'de sürtünme katsayısı belirli bir değere kadar artmıştır, fakat azalan pürüzlülükle kararlı hale geldiği görülmüştür. Burada yeterli kaplama kalınlığına sahip olması ve abrasif etkiden dolayı oluşan oksit partiküllerinin az görülmesinden dolayı bu sıcaklıklarda uygulanmış

işlemlerde sürtünme katsayısının azaldığı görülmüştür. İşlem sıcaklığının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün artmasına rağmen yeterli kaplama kalınlığına sahip olmasından dolayı 700°C’de sürtünme katsayısının daha az olduğu gözlenmiştir. 800°C’de ve 900°C’de yapılan işlemlerde, kaplama yüzeyinin sürtünme katsayısının arttığı tespit edilmiştir. Bu ise pürüzlülük değerlerinin işlem parametrelerinde fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlerine ait sürtünme katsayısı değerleri

Oksit filmin, oksit bir aşındırıcı olan alümina bilyenin kullanılması ile aşındırılması test süresince sürtünme katsayılarında önemli bir değişiklik olmaması yüzeydeki tabakanın kararlı olup, aşınma esnasında taban malzemeye ulaşılmadığını göstermektedir. Şekil 4.7’de işlemsiz ve malzeme üzerine kaplanarak farklı sıcaklık şartlarında kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlerine uygulanan 1N’luk yük ve alümina aşındırıcı bilye kullanılarak yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen aşınma oranları verilmiştir.



Şekil 4.7. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlerine ait aşınma oranları

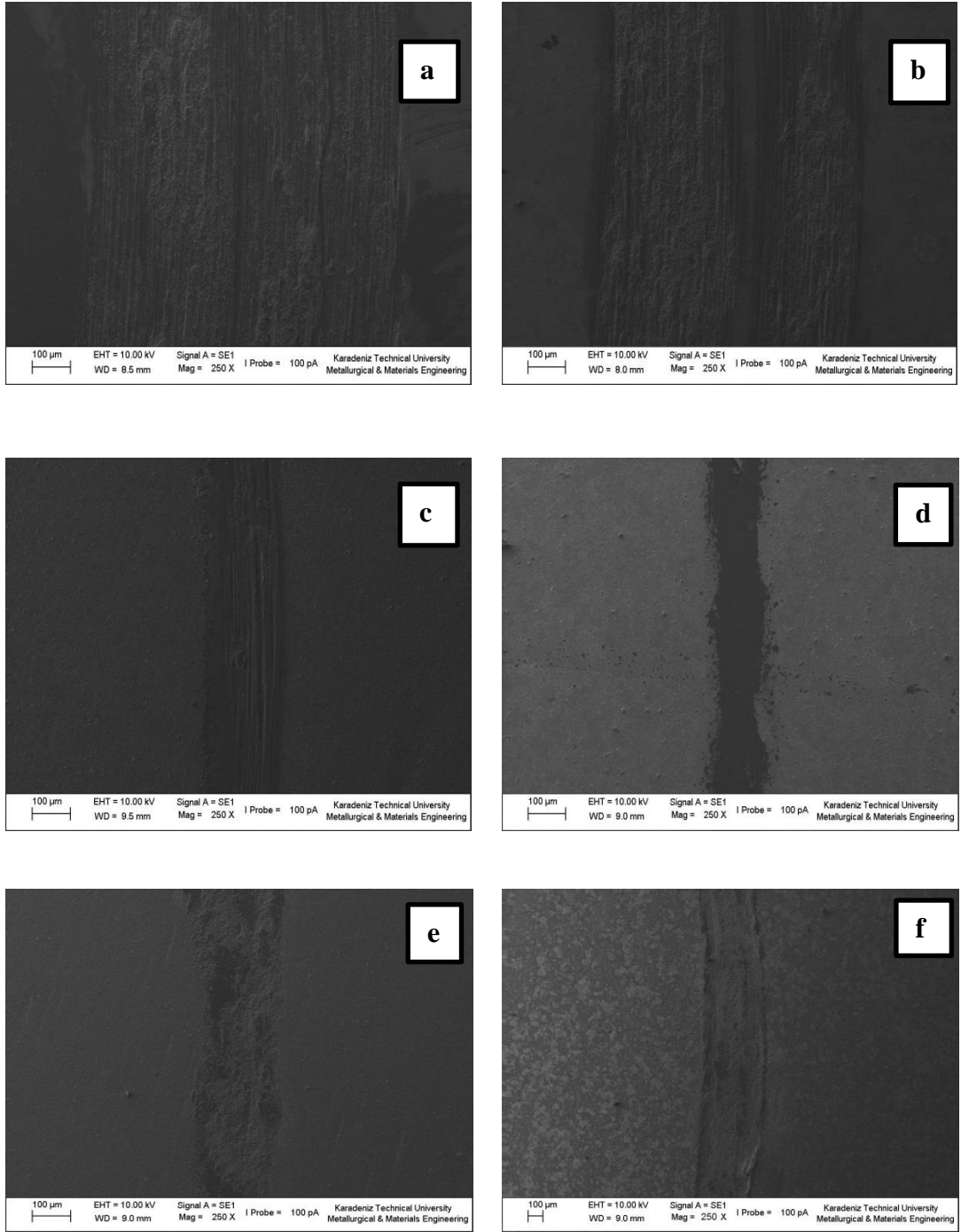
Görüldüğü gibi, işlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmleri karşılaştırıldığında aşınma oranları kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azalmış ve numuneler içerisinde en düşük aşınma oranı ise 900°C'de elde edilmiştir. En iyi aşınma oranının bu sıcaklıkta elde edilmesi, yüzeydeki oksit tabakasının kararlılığı, kalınlığı ve içerdiği fazlarla ilişkilidir. XRD ve sertlik sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, 900°C'de ısıl işlem yapılmış TiO₂ filminin yoğun bir şekilde rutil faz içermesi ve sertliğinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüzeyde kararlı ve yüksek sertlikteki rutil fazı aşınma oranının da önemli bir şekilde azalmasına neden olmuştur.

Çizelge 4.3. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine kaplanarak farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ filmlerine ait aşınma test sonuçları

	Ortalama sürtünme katsayısı	Aşınma oranı (x10 ⁻³ mm ³ /Nm)
işlemsiz	0.53	1.07
500°C	0.39	0.904
600°C	0.38	0.57
700°C	0.64	0.407
800°C	0.62	0.32
900°C	0.49	0.281

Şekil 4.8’de işlemsiz ve belirli sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO_2 filmine ait aşınma izlerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. $500^\circ C$ ’de kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO_2 filminin aşınma izi incelendiğinde, iz genişliğinin işlemsize göre biraz azaldığı görülmektedir. Hem işlemsiz numunenin hem de $500^\circ C$ ’de işlem görmüş TiO_2 filmin aşınma izi içerisinde plastik deformasyon izleri açıkça görülmektedir. Bu ise yüzeyde kararsız ve düşük kalınlıkta oluşan oksit tabakasının, aşınma ömrü üzerine etkisinin olmadığını göstermektedir.

$600^\circ C$ ’de kalsinasyon işlemi görmüş TiO_2 filminin aşınma izi işlemsiz ve $500^\circ C$ ’deki işlem görmüş TiO_2 filminin aşınma izleriyle karşılaştırıldığında, aşınma izi genişliğinin azaldığı görülmüştür. Bu ise işlem sıcaklığının artmasıyla kaplama kalınlığının artması, buna karşın aşınma izinin önemli bir ölçüde azalmasıyla açıklanabilir. Bunun yanında kaplama kalınlığının artmasıyla tabakanın yük taşıma kapasitesi de artmıştır. $700^\circ C$ ’de kalsinasyon işlemi görmüş TiO_2 filminin aşınma izi incelendiği zaman, oldukça düz bir aşınma izinin elde edildiği, aşınma izinin iç kısmında ise herhangi bir abrazif partikülün tespit edilmediği görülmüştür. Bu ise işlem sıcaklığının artmasıyla anataz fazın yavaş yavaş rutil faza dönüşmesi ve kaplama kalınlığının artmasıyla ilgilidir. Böylece adezyon ve yüzeyin plastik deformasyona uğrama ihtimali azaltılmıştır. $800^\circ C$ ve $900^\circ C$ ’de kalsinasyon işlemi görmüş TiO_2 filmlerinin aşınma izi görüntülerine bakıldığında, iz genişliğinin diğer şartlar sonucunda oluşanlara göre daha az olduğu görülmektedir. Bu azalmanın temel nedenleri, kaplama kalınlıklarının artması, bu işlem sıcaklıklarında filmin yapısında yoğun bir şekilde rutil fazın görülmesi neticede sert bir oksit tabakasının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında TiO_2 tabakasının yağlayıcı etki göstererek aşınma izi içerisinde transfer filmi oluşturmasından da kaynaklanmaktadır.



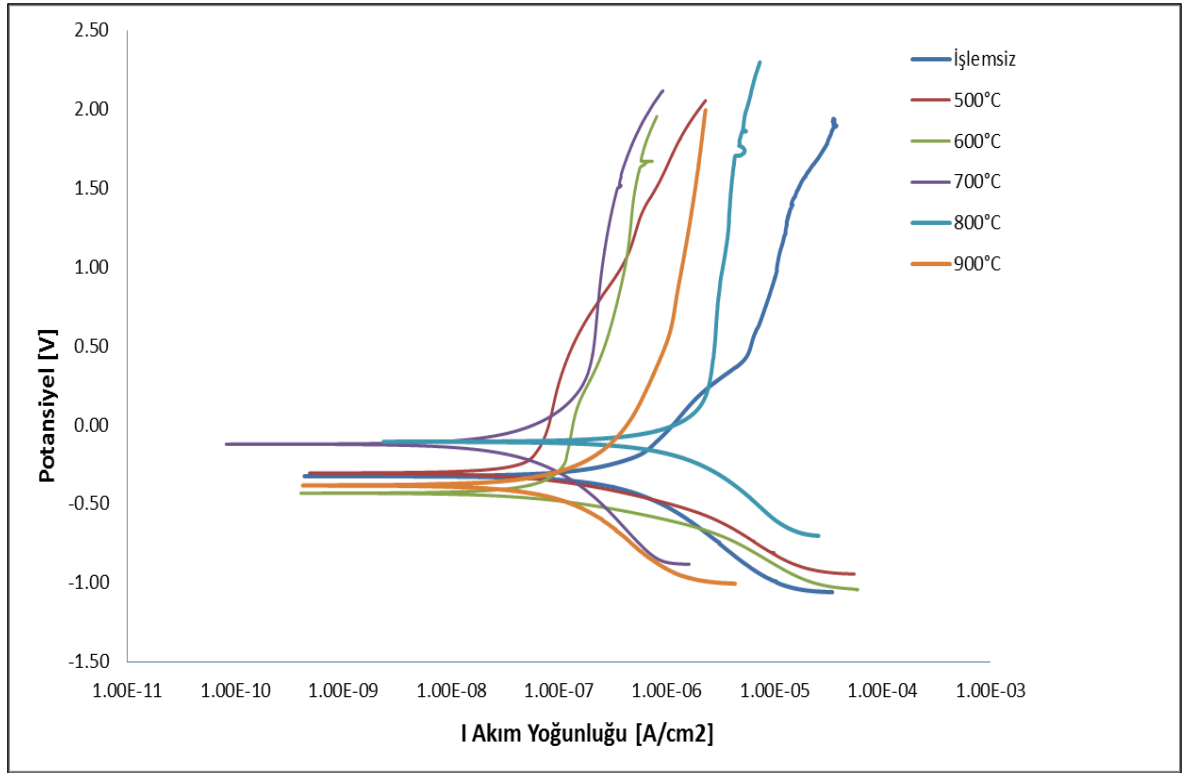
Şekil 4.8. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) kalsinasyon işlemi görmüş TiO₂ filmlerinin aşınma görüntüleri

4.4. Korozyon Analizleri

İşlemsiz CP-Ti'un ve farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmış TiO₂ ince filmlerinin korozyon test sonuçları Çizelge 4.4'te, akım yoğunluğu-gerilim eğrileri ise Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Elde edilen korozyon test sonuçlarından sol-jel yönteminin CP-Ti'un korozyon direncini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. XRD grafiğinden görüldüğü üzere işlemsiz CP-Ti α -Ti yapıdadır. Bu yapı korozif ortamda kolaylıkla korozyona uğrayacak durumdadır. İşlemsiz CP-Ti'un faz yapısının α -Ti yapıda olması sebebiyle korozyona karşı direnci yüksektir. Bu malzeme üzerine pasif yapıda olan oksit tabakalar oluşturularak korozyona karşı bir direnç sağlanmaktadır. Yüksek korozyon direncine sahip CP-Ti'un sol-jel işlemi neticesinde yüzey üzerinde oluşturulan oksit tabakası sonucu, korozyona karşı direnci artmaktadır. Bundan dolayı korozyon dirençleri doğrudan oksit tabakasının yapısı ile ilişkilidir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.9 birlikte incelendiğinde TiO₂ ince film korozif ortamda taban malzeme için bariyer tabakası oluşturularak korozyona karşı direnç sağlamıştır. Bu filmlere kalsinasyon işlemi uygulanarak, sıcaklığının artmasıyla korozyon direncinin de arttığı ve 900°C'de korozyon direncinin en yüksek olduğu görülmüştür. Bu ise bu sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda en yüksek kaplama kalınlığına ulaşılması ve hemen hemen anataz fazın tamamının rutil faza dönüşmesi ile açıklanabilir. Rutil faz anataz faza göre daha soy durumdadır. Sıcaklıkla birlikte kaplama kalınlığının artmasıyla korozyona uğraması gereken titanyuma ulaşmak daha zor olduğundan ve iyonların hareket kabiliyeti giderek daha da güçleştiğinden filmin korozyona dayanımı artmaktadır.

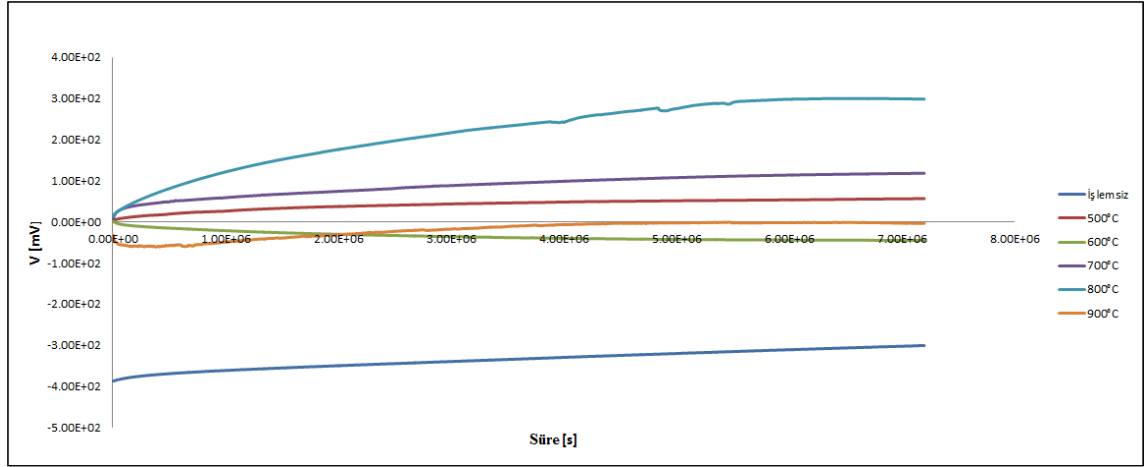
Çizelge 4.4. Korozyon test sonuçları

İşlem Parametreleri	E _{corr}	I _{corr}
İşlemsiz	-324 mV	1,12 μ A
500°C	-303 mV	381 nA
600°C	-431 mV	112 nA
700°C	-121 mV	98,8 nA
800°C	-106 mV	5,27 μ A
900°C	-382 mV	274 nA



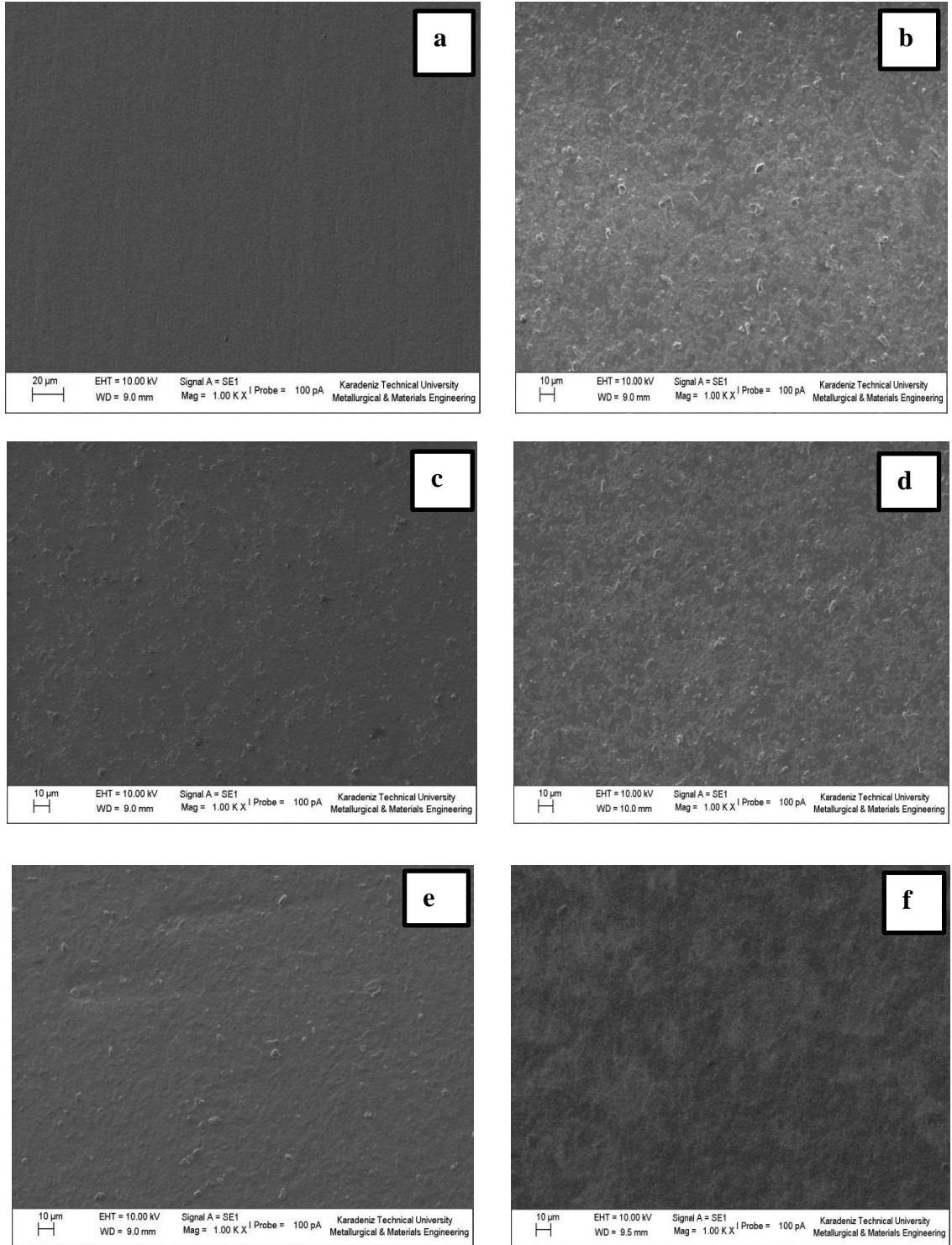
Şekil 4.9. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) kalsinasyon işlemi yapılmış TiO₂ filmlerin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Şekil 4.10 işlemsiz ve sol-jel yöntemi ile kaplanmış, farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi görmüş numunelerin açık devre potansiyel (OCP) eğrilerini göstermektedir. OCP verilerine göre, oksit tabaka oluşturulmuş numunelerin işlemsiz numuneye göre daha pozitif potansiyel eğilimli olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber oksitlenmiş numunelerin soy duruma yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.10. İşlemsiz CP-Ti'un (a) 500°C'de (b) 600°C'de (c) 700°C'de (d) 800°C'de (e) ve 900°C'de (f) kalsinasyon işlemi yapılmış TiO₂ filmlerin (OCP) eğrileri,

Şekil 4.11'de işlemsiz ve sol-jel yöntemi ile kaplanmış, farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmış numunelerin SEM görüntüleri yer almaktadır. İşlemsiz CP-Ti'un görüntüsü incelendiğinde neredeyse hiç korozyon hasarının oluşmadığı görülmektedir. Burada CP-Ti'un korozyon direncinin iyi olduğu anlaşılmaktadır. 500°C'de kalsinasyon işlemi yapılarak TiO₂ filmi oluşturulan numunede ise yüzeyin belirli bölgelerinde hasara uğradığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta işlem yapılmış numunenin pasif oksit tabakasına rağmen kaplama kalınlığının yeterli olmayışından elektrolitin bölgesel olarak pürüzlü film ara yüzeyine sızması sebebiyle yüzeyde hasar görülmüştür. Buna karşın daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında işlem yapılmış numunelerde yüksek pürüzlülük değerlerinin görülmesine rağmen, filmin sürekli ve yeterince kalın olmasının korozyona karşı daha koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir. Bununla birlikte filmin yapısında anataz faza göre daha pasif yapıda olan rutil fazın oluşması, korozyon direncini artırmıştır. Özellikle 900°C'de işlem yapılmış numunede korozyon direncinin en yüksek seviyede olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11. Korozyona uğramış numunelerin SEM görüntüleri
a) işlemsiz b) 500°C c) 600°C d) 700°C e) 800°C f) 900°C

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada CP-Ti'un yüzeyine sol-jel yöntemi ile TiO₂ kaplanıp farklı sıcaklık şartlarında kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen aşağıda belirtilmiştir.

- Elde edilen XRD sonuçlarına göre sol-jel yöntemi uygulandıktan sonra CP-Ti üzerinde anataz ve rutil faz içeren TiO₂ tabakalarının oluştuğu tespit edilmiştir. 500°C'de kalsinasyon işleminde anataz faz pikleri oluşmuştur. Sıcaklığın artmasıyla anataz piklerinin yoğunluğu da artmıştır. 700°C'den sonra anataz fazın yerine rutil faz oluşmaya başlamıştır. 900°C'de işlem uygulanmış numunelerde rutil fazın oluşumu daha belirgin bir hale gelmiştir.
- CP-Ti yüzeyine sol-jel yöntemiyle TiO₂ kaplanıp kalsinasyon işlemi yapılan filmlerin işlem sıcaklığının artmasıyla, kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır.
- Sol-jel işlemi sonrasında işlemsiz numuneye göre yüzey sertliği artmış, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla da sertlik artmıştır. En yüksek sertlik değeri 900°C'de görülmüştür.
- Aşınma direnci; sol-jel işlemi sonrası işlemsiz numuneye göre iyileşmiştir. Yüzeyde oluşan oksit tabakanın kalınlığına, kararlılığına ve içerdiği fazlara göre aşınma direncinde farklılık görülmüştür. İşlem sıcaklığının artmasıyla aşınma direnci de artmıştır. En yüksek aşınma direnci 900°C'de görülmüştür.
- Sol-jel işlemi uygulanmış numunelerin korozyon direnci işlemsiz numunelere göre artmıştır. Korozyon direnci için en önemli faktörün faz yapısı ve kaplama kalınlığı olduğu görülmüştür. İşlem sıcaklığının artırılması hem kaplama kalınlığını artırmış hem de faz yapısını değiştirmiştir. En yüksek korozyon direnci ise 900°C'de görülmüştür.

Bu çalışma özellikle saf Ti'un sol-jel yönteminin uygulanmasıyla vücut şartlarına uyumluluğuna dair gerçekleştirilecek çalışmalara öncülük etmektedir. Biyomalzeme olarak kullanılan CP-Ti yüzeyine TiO₂ filminin oluşturulup, yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işleminin uygulanmasıyla aşınma direncinin arttığı gözlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada, sadece SBF çözeltisi içerisinde korozyon testleri yapılarak uygulanan yüzey işlemlerinin korozyon davranışları araştırılmıştır. CP-Ti'un bir implant malzemesi olması nedeniyle çalışmanın devamı olarak sol-jel yöntemi ile TiO₂ kaplanmış numunenin hem *in vitro* hem de *in vivo* ortamlarda biyouyumluluk özelliklerinin araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akbar Eshaghi , Reza Mozaffarinia , Mahmoud Pakshir and Ameneh Eshaghi,2011. Photocatalytic properties of TiO₂ sol–gel modified nanocomposite films, *Ceramics International*, 37 , 327–331
- A. Alsaran, C . Albayrak, 2010. Effect of single and duplex surface treatments on wear properties of CP-Ti, *Surface Engineering*,27, 205-210
- A.F. Yetim, 2010. Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions, *Surface & Coatings Technology*, 205 , 1757–1763
- Albayrak Ç., 2008. CP Titanyumun anodizasyonu. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Aslan M. , 2011. Implant malzemesi olarak kullanılan CoCrMo malzemesinin plazma oksidasyonu, Y. Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bayrak Ö., 2007. Plazma ile nitrülenmiş CoCrMo implant malzemenin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Brinker C. J. , Frye G. C. , Hurd A. J. , Ashley C. S., 1991. Fundamentals of Sol-gel Dip Coating, *Thin Solid Films*, 201, 97-108
- Ceyhan T., Köse N., 2011. Ortopedide biyomalzeme kullanımı: Genel bilgiler ve tanımlar, *TOTBİD Dergisi*, 10(2), 79-82
- Dong Jin Kim, Sung Hong Hahn, Sung Hoon Oh, Eui Jung Kim, 2002. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating, *Materials Letters*, 57, 355-360
- Duhua Wang, Gordon. P. Bierwagen, 2009. Sol–gel coatings on Metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings* ,64, 327–338
- Evcin, A., 2006. Sol-Jel Prosesleri Ders Notları, Kaplama Teknikleri, Afyonkarahisa Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Afyonkarahisar
- G.X. Shen, Y.C. Chen, C.J. Lin, 2005. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films* 489, 130 – 136
- Gümüşderelioğlu, M., 2002. Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, Temmuz
- Gür A.K. , Taşkın M. ,2004. Metalik biyomalzemeler ve Biyouyumu, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları
- Güven Ş. Y. , Delikanlı K., 2006. Metalik biyomalzemelerde son gelişmeler, *Tasarım İmalat Analiz Kongresi*
- Hong Yun, Jing Li, Hong-Bo Chen, Chang-Jian Lin, 2007. A study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel, *Electrochimica Acta*, 52, 6679–6685
- Huiliang Cao, Xuanyong Liu, 2013. Activating titanium oxide coatings for orthopedic implants, *Surface & Coatings Technology*(Article in press)
- Kajitvichyanukul P., Ananpattarachai J., Pongpom S., 2005. Sol–gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 352–358

- Mechiakh R. , Sedrine Ben N. , Chtourou R., Bensaha R. , 2010. Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating, *Applied Surface Science*, 257, 670-676
- Murugesan V., Venkatachalam N., Palanichamy M., 2007. Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance, *Materials Chemistry and Physics*, 104, 454–45
- Nazari A. , Trzaskoma-Paulette P. P. , Bauer D. , 1997. Synthesis and properties of cerium and titanium oxide thin coatings for corrosion protection of 304 stainless steel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10, 317–331
- N. Barati , M.A. Faghihi Sani , H. Ghasemi , Z. Sadeghian , S.M.M. Mirhoseini,2009. Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol–gel dip coating, *Applied Surface Science*, 255, 8328–8333
- S. Novak, N. Drnovšek , K. Rade , R. Milačič , J. Štrancar, 2012. The properties of bioactive TiO₂ coatings on Ti-based implants, *Surface & Coatings Technology*, 209, 177–183
- Özbey, E. , 2004. Sol-gel yöntemi ile hazırlanan SiO₂-TiO₂ esaslı yansıtımayıcı kaplamalar, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Pasinler A. , Aksoy R. S., 2010. Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit, *Electronic Journal of BioTechnology*,1,1, (41-51)
- Pedro De Lima Neto, Mohamed A., Luis A. A. And M. A. Aegerter, 1994. Sol-gel coatings for chemical protection of stainless steel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 529-534
- Pierre A.C. , 1998. Introduction to Sol-Gel Processing
- Ratner B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J., Lemons J. E., 1996. *Biometaterials science*, Center for Bioengineering and Department of Chemical Engineering University of Washington, 484 p, Seattle, Washington, USA
- S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, 2007. A new corrosion protection coating with polyaniline–TiO₂ composite for steel, *Electrochimica Acta* ,52,2068–2074
- T. Fu a, C.S. Wen , J. Lub, Y.M. Zhou , S.G. Mac, B.H. Dong , B.G. Liu ,2012. Sol-gel derived TiO₂ coating on plasma nitrated 316L stainless steel, *Vacuum*, 86 ,1402-1407
- Takeshi Miki, Kaori Nishizawa, Kazuyuki Suzuki, Kazumi Kato,2004. Preparation of nanoporous TiO₂ film with large surface area using aqueous sol with trehalose, *Materials Letters* ,58, 2751 – 2753
- Yıldız F. ,2009. Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Yılmaz Y. ,2011. Metalik biyomalzemeler, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, 2008. History of Sol-gel science and technology, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 2, 181-192
- Yetim F.A. ,2009. Biyomalzeme olarak kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik ve Ti-6Al-4V alaşımının plazma ile nitrüleme davranışı, Ti-DLC ince film kaplama ile karşılaştırılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum

ÖZGEÇMİŞ

17 Ocak 1987 yılında İzmir Bornova'da doğdu. İlköğrenimini Erzurum Sabancı İlköğretim Okulunda, orta ve lise öğrenimini ise Erzurum Özel Aziziye Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında girdiği Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.