

**TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ
SOL-JEL DALDIRMA YÖNTEMİYLE
YÜZEY MODİFİKASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Filiz Bige ÖZLER
(506051408)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaptığım bu tez sayesinde, temel mühendislik bilgilerime daha yenilerini katmama yardımcı olan, tez çalışmamda bana yol gösteren, hoşgörüsünü ve anlayışını hiçbir zaman eksiltmeyen, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen tez danışmanı hocam Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Sn. Yrd. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN, Sn. Arş. Gör. Yük. Müh. Özgür ÇELİK'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen aileme de sonsuz teşekkürler eder, sevgilerimi sunarım.

Haziran 2007

Filiz Bige ÖZLER

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. SOL-JEL YÖNTEMİ	3
2.1. Sol-Jel Yönteminin Genel Prensibi	4
2.1.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler	5
2.1.1.1. Metal alkoksitler	5
2.1.1.2. Alkoller	5
2.1.1.3. Katalizörler	6
2.1.2. Sol-jel oluşumu	6
2.1.2.1. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları	6
2.1.2.2. Jelleşme	7
2.2. Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri	8
2.2.1. Daldırma yöntemi	10
2.2.2. Döndürme yöntemi	12
2.2.3. Püskürtme yöntemi	14
2.2.4. Elektroforez yöntemi	14
2.2.5. Termoforez yöntemi	14
2.2.6. Yerleştirme yöntemi	14
2.2.7. Karışık yöntem	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1. Altlıkların Hazırlanması	16
3.2. TiO ₂ Solünün Hazırlanması	16
3.3. Filmlerin Kaplanması	17
3.4. Karakterizasyon Çalışmaları	18
3.4.1. Mikroyapı İncelemeleri	18
3.4.2. Kalınlık ve pürüzlülük ölçümü	18
3.4.3. Islatma açısı ölçümü	18
3.4.4. Sertlik testleri	18
3.4.5. Çizik ve Rockwell C yapışma testleri	18
3.4.4. Aşınma testleri	19
3.4.5. Biyoaktivite testleri	19

4. DENEYSEL SONUÇLAR	21
5. GENEL SONUÇLAR	42
KAYNAKLAR	44
EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ	58

KISALTMALAR

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy
SEM : Scanning Electron Microscopy
SBF : Simulated Body Fluid

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1 : Saf titanyum altlıklar üzerinde oluşturulan TiO ₂ filmlerin özellikleri	23
Tablo 4.2 : Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerinde oluşturulan TiO ₂ filmlerin özellikleri.....	24
Tablo 4.3 : Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerinde oluşturulan TiO ₂ filmlerin özellikleri.....	25
Tablo 4.4 : 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin optik mikroskop görüntüleri.....	26
Tablo 4.5 : Tarama elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri ...	29
Tablo 4.6 : Çizik testi ve Rockwell C yapışma testi görüntüleri	32
Tablo 4.7 : Numunelerin yüzeylerinde oluşturulan filmlerin sertlik değerleri	34
Tablo 4.8 : Kuru ortamda aşınma deneyi yapılan işlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelerin aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri	38
Tablo 4.9 : SBF içinde aşınma deneyi yapılan işlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelerin aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri	39
Tablo 4.10 : Ca/P oranlarına göre oluşan bileşikler	40
Tablo 4.11 : SBF deneyi sonucunda numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri	41
Tablo B.1 : Sol-jel kaplamalı numunelerin optik mikroskop görüntüleri	47
Tablo B.2 : 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500 ve 600°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	49
Tablo B.3 : Sırasıyla işlemsiz saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin kuru ortamda aşınma deneyi sonucunda aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri	51
Tablo B.4 : Sırasıyla işlemsiz saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin SBF içinde aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri	52
Tablo B.5 : Sırasıyla sol-jel kaplamalı 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin kuru ortamda aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri	53

Tablo B.6 : Sırasıyla sol-jel kaplamalı 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin SBF içinde aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri	54
Tablo B.7 : İşlemsiz saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin sürtünme kuvveti-deney süresi grafiklerinin karşılaştırılması	55
Tablo B.8 : Sol-jel kaplamalı 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin sürtünme kuvveti-deney süresi grafiklerinin karşılaştırılması	56
Tablo B.9 : SBF deneyi sonucunda numunelerin tarama elektron mikroskobu görüntüleri	57

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Sol-jel teknolojileri ve ürünleri.....	4
Şekil 2.2 : Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler.....	6
Şekil 2.3 : Jelleşme mekanizmaları	8
Şekil 2.4 : İnce film hazırlama yöntemleri	9
Şekil 2.5 : Daldırma kaplama yönteminin aşamaları.....	11
Şekil 2.6 : Döndürme kaplama yönteminin aşamaları.....	13
Şekil 3.1 : Daldırma kaplama cihazı	17
Şekil 4.1 : Saf titanyum altlıklar üzerindeki TiO ₂ filmlerin makro görünümleri; fırınlama sıcaklıkları; (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C, (f) 800°C	20
Şekil 4.2 : Ti-6Al-7Nb alaşımlı altlıklar üzerindeki TiO ₂ filmlerin makro görünümleri; fırınlama sıcaklıkları; (a)300 °C, (b)400 °C, (c)500 °C, (d)600 °C, (e)700 °C, (f)800°C.....	21
Şekil 4.3 : Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerindeki TiO ₂ filmlerin makro görünümleri; fırınlama sıcaklıkları; (a)300 °C, (b)400 °C, (c)500 °C, (d)600 °C, (e)700 °C, (f)800°C	22
Şekil 4.4 : (a) Kuru ortamda ve (b) yapay vücut sıvısı içinde yapılan aşınma deneyi sonucunda işlemsiz ve sol-jel kaplamalı	
Şekil A.1 : numunelerin aşınma kayıplarının karşılaştırılması	36
: Islatma açısı belirlemede numune yüzeyinde oluşturulan damla ve açılı ölçümü görünümü	46

SEMBOL LİSTESİ

M	: Kaplanacak metal malzeme
R	: Alkil grubu
x	: Valans değeri
ROH	: Alkil grubu bileşigi
h	: Film kalınlığı
η	: Sol viskozitesi
u	: Daldırma hızı
ρ	: Sol yoğunluğu
γ_{LV}	: Sıvı buhar gerilmesi
g	: Yerçekimi ivmesi
m	: Buharlaşma oranı
k	: Kütle deneysel katsayısı
ρ_e	: Denge durumunda yüzey basıncı
ρ_i	: Tabaka derinliğinde oluşan basınç

TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ SOL-JEL DALDIRMA YÖNTEMİYLE YÜZEY MODİFİKASYONU

ÖZET

Biyomalzemelerin geliştirilmesi amacıyla ince film hazırlama yöntemleri kullanılarak malzeme yüzeyinde koruyucu tabakalar oluşturulur. İnce film hazırlama yöntemlerinden birisi de sol-jel daldırma yöntemidir.

Bu çalışmada; saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımları yüzeyinde sol jel daldırma yöntemiyle TiO₂ ince filmler oluşturulmuştur. Numuneler 200 mm/dak hızla sole daldırılmış yine aynı hızla solden çıkarılmıştır. Laboratuvar atmosferinde 15 dakika bekletildikten sonra işlemler altı kez tekrarlanmıştır. Son kat kaplama sonrasında 300–800°C sıcaklık aralığında bir saat fırınlanmıştır. İnce filmlerin karakterizasyonu mikroyapı fotoğrafı, kalınlık ölçümü, pürüzlülük ölçümü, ıslatma açısı ölçümü, sertlik ve çizik testleri, aşınma testleri ve biyoaktivite testleri ile yapılmıştır.

Numune yüzeylerinin yarısı film ile kaplandığından, yüzey kaplanan bölgeden kaplanmayan bölgeye doğru 262 um ölçüm aralığında ve 8 mg yük ile taranmıştır ve sıcaklık artışına bağlı olarak film kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür. Film kalınlıklarında 700°C'den itibaren yaklaşık olarak %25'lik artış görülmüştür. 800°C'de saf titanyum ve Ti-6Al-4V üzerinde oluşturulan filmlerin pürüzlülüklerinde ciddi bir artış gözlenmiştir.

Filmlerin üzerine 5 µl saf su damlatılıp, damla ile yüzey arasındaki açı ölçülerek su damlasının film yüzeyini ıslatma kabiliyeti belirlenmiştir. Saf titanyum ve Ti-6Al-4V üzerinde 800 °C'de oluşturulan filmlerin pürüzlülüklerinde ciddi bir artış gözlenmiştir. Her üç malzemede de fırınlama sıcaklığının artmasına bağlı olarak temas açısı değerlerinde düzenli bir değişim görülmemiştir.

Yüzeyde oluşturulan ince filmlerin nano sertlik deneyleri 0,5 mN sabit yük altında yapılmıştır. İncelenen numunelerin yüzeyinde sol-jel tekniği ile ince film oluşturulması yüzey sertliğinde artışa neden olmuştur.

Rockwell C yapışma testinde 150 kg'lık normal yük uygulanarak standart sertlik izi incelenmiştir. Çizik testi 0.03 – 5 N artan yük aralığında 2 mm'lik çizik izi oluşturularak yapılmıştır. Filmlere uygulanan çizik ve Rockwell C deneylerinin sonuçlarında filmlerin altlığa iyi derecede yapıştığı belirlenmiştir.

Yüzeyde oluşturulan filmlerin aşınma testleri kuru ortamda ve yapay vücut sıvısı içinde yapılmıştır. Aşındırıcı malzeme olarak 6mm çapında alümina top kullanılmıştır. Aşınma

testi 1 N yük altında, 1mm/s kayma hızıyla 5mm uzunluğunda çizik oluşturularak yapılmıştır. Her üç malzeme yüzeyinde sol-jel tekniği ile oluşturulan filmler kuru ortamda ve yapay vücut sıvısı içinde titanyum ve alaşımlarının aşınma direncini arttırmıştır.

Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oluşturulan kaplamaların biyouyumluluğunu belirlemek amacıyla biyoaktivite testleri uygulanmıştır. Sol-jel işlemi sonrasında saf titanyum ve Ti-6Al-7Nb alaşımının yüzeyinde Ca ve P'ca zengin bileşik oluşumu görülmüştür. Ti-6Al-4V alaşımında ise Ca ve P'ca zengin bileşik oluşumu görülmemiştir.

SURFACE MODIFICATION OF TITANIUM AND ALLOYS BY SOL-JEL DIP-COATING METHOD

SUMMARY

With the aim of expanding the biomaterials, protective coatings are made up on the surface of material by using the methods of preparing thin films. One of the these methods is sol-gel dip-coating method.

In this study, TiO₂ thin films were deposited on the surface of pure titanium, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V alloys with sol-gel dip-coating method. The substrates were dipped into the sol with 200 mm/min drawing speed and were pulled up with the same speed. After waited 15 minutes in the lab atmosphere, processes were repeated six times. After the last coating, they were heat treated between 300-800°C. The thin films were characterized with microstructure photograph, thickness and contact angle measurement, hardness and scratch tests, wear tests and bioactivity tests.

Half of the surfaces of substrates were coated with TiO₂ thin film and the surfaces were scanned from the coated side to the uncoated with the scan range of 262 μ m and the load of 8 mg. Depending on the increase in temperature, film thickness and surface roughness were measured. As from 700°C, approximately 25% of increase was seen in film thickness. A crucial increase was observed in the roughness of the films which were deposited on pure titanium and Ti-6Al-4V at 800°C.

By dropping 5 μ l pure water on the films and by measuring the angle between the drop and the surface, the wetting properties of the films investigated. A crucial increase was observed in the roughness of the films which were deposited at 800°C on the surface of pure titanium and Ti-6Al-4V alloy. Depending on the increase of temperature there wasn't a regular change in contact angles of none of the three materials.

Nano hardness experiments of thin films were held under constant load of 0,5mN. Coating thin films with the method of sol- gel caused an increase of surface hardness on the surface of the substrates.

The standard hardness mark was examined by applying 150 kg normal load during Rockwell C adhesion test. The scratch test was held by making up 2mm scratch mark in progressive load range of 0.03–5N. As a result of the scratch and Rockwell C experiments, it was seen that the films were perfectly adhered to the substrate.

Wear tests of sol-jel coated substrates were made in simulated body fluid and at dry atmosphere. Alumina ball with 6mm diameter were used as an abrasive material. Wear tests were held under 1 N load with 1 mm/s sliding rate. Coating thin films with the

method of sol- gel caused an increase of wear resistance of the substrates at dry atmosphere and in simulated body fluid.

Bioactivity tests were made to determine the biocompatibility of sol-jel coated titanium and alloys. As a result, compounds rich with Ca and P were deposited only on pure titanium and Ti-6Al-7Nb alloy.

1. GİRİŞ

İnce filmler, kalınlığı 1 μm 'den az olan metal oksit filmler olarak tanımlanabilir. İnce filmlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam elektronik, telekomünikasyon sanayisinde ve koruyucu tabaka yapımında kullanılır. İnce filmler, yüzeyde koruyucu tabaka oluşturularak biyomalzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla da kullanılmaktadır.

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemelerdir. Biyomalzemelerin, kendilerini çevreleyen dokuların değişimlerine engel olmaması ve dokularda istenmeyen tepkilere yol açmaması istenir [1,2]. Bu amaca uygun olarak yeni malzemelerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Kristal yapıları ve çok güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özelliklere sahip metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı çok büyüktür. Biyomalzeme uygulamalarında yüksek mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı titanyum ve alaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır.[1,2]

Titanyum ve titanyum alaşımları, yüksek mukavemet, düşük ağırlık ve korozyon direnci gibi özellikleri bünyesinde bir arada barındıran önemli mühendislik malzemeleridir. Hafifliği ve yüksek mukavemeti nedeniyle havacılık uygulamalarında kullanılırken, iyi korozyon direnci göstermesi ile kimya endüstrisinde ve denizcilik uygulamalarında vazgeçilmez bir malzeme olmuştur. Titanyumun, inert özellikte olması, nontoksit yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilmesi, biyokompatibilesinin yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri, titanyumun ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır [1-4].

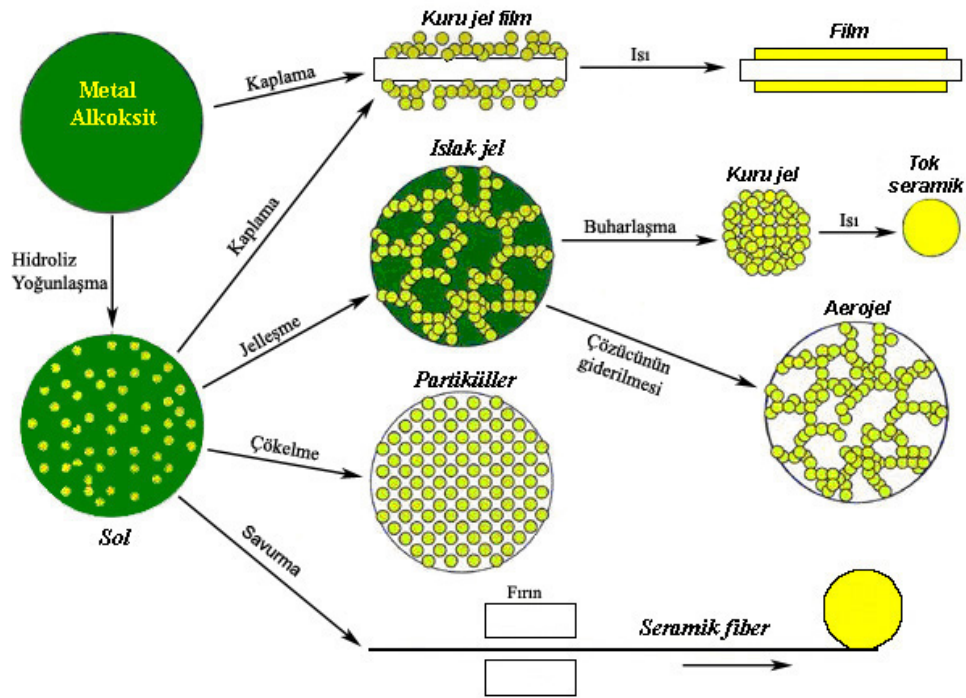
Biyomalzemeler üzerinde yapılan çalışmalarda, metal ve alaşımları üzerine seramik kaplama uygulanması yaygın bir yöntemdir. Seramik kaplama uygulamalarında kullanılan yeni yöntemlerden bir tanesi de sol-jel prosesidir. Sol-jel yöntemiyle oluşturulan ince oksit bazlı filmler, yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı koruma sağlar [3-6].

Bu tez çalışmasında titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin sol-jel daldırma kaplama yöntemiyle geliştirilmesi amaçlanmıştır. Daldırma kaplama yönteminde saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımları yüzeyinde TiO₂ ince film oluşturularak yüzey özellikleri incelenmiştir.

2. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel prosesi cam/seramik malzemelerin elde edilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Proses, sıvı fazdan (kolloidal “sol”) katı faza (“jel”) geçiş sistemini içerir. Bu proses ile oldukça değişik özelliklere sahip malzemeler üretilebilir: ultra ince tozlar, tekil seramik ve camlar, seramik fiberler, ince film kaplamalar ve aerojel. Sol-jel kimyası sayesinde farklı yöntemlerle malzemelerin üretimi mümkündür. Bu yöntem ile dünyanın en hafif maddeleri ve tok seramikler üretilmiştir [7-9]. Şekil 2.1’de sol-jel teknolojileri ve ürünleri görülmektedir.

- Döndürme veya daldırma kaplama yöntemleriyle altlık üzerinde kuru jel film elde edilir. Jele uygulanan ısı işlem ile kristalleşme sağlanır ve ince filmler oluşturulur [7,8].
- Sol bir kalıba döküldüğü zaman ıslak jel oluşur. Kurutma ve ısı işlem ile başka bir üretim yöntemiyle elde edilemeyecek üstün özelliklere sahip yoğun seramik veya cam parçaları elde edilir.. Islak jel içindeki sıvı faz kritik koşullar altında giderilirse yüksek gözenekliliğe ve oldukça düşük yoğunluğa sahip bir malzeme olan aerojel elde edilir. Jelin düşük sıcaklıklarda kurutulması (25–100 °C) sonucu gözenekli katı matrise sahip kuru jeller elde edilir [7,8].
- Solün viskozitesi uygun aralıkta tutulabilirse fiber optik sensörler ve termal yalıtım için kullanılan optik ve refrakter seramik fiberler elde edilir [7,8].
- Çökeltme ile ultra ince ve düzgün seramik tozları üretilir. Bu tozlar biyomedikal uygulamalarda kullanılırlar [7,8].



Şekil 2.1: Sol-jel teknolojileri ve ürünleri [8]

2.1. Sol-Jel Yönteminin Genel Prensibi

Metal olmayan inorganik maddeler (camlar ve seramikler gibi) yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle (eritme ve 1600 °C'ye kadar olan ısıl işlem gibi) oluşturulurlar. Böyle malzemelerin oluşturulmasında birçok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir tanesi de sol-jel yöntemidir.[9,10]

Sol, katı maddelerin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine oranla daha fazladır. Bu nedenle solü oluşturan malzemeler dibe çökmez. Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. [9,10,11]

Sol-jel yöntemi, 1846 yılında kimyager Jean-Jacques Ebelmen tarafından hazırlanan SiCl_4 ve alkol karışımının havaya maruz kaldığında jelleşmesi sonucu keşfedilmiştir. 1939 yılında Geffcken SiO_2 ile film hazırlanabileceğini ortaya koymuştur. 1953 yılından sonra otomobil dikiz aynalarında kullanılarak yaygınlaşmaya başlamıştır.

1964 yılından itibaren ise yansıtımayıcı yüzeyler hakkında çalışmalar için faydalanılmıştır [9,11].

Sol-jel yöntemi günümüzde, yaygın olarak metallerin, tarihi eserlerin korozyona karşı korunması; plastik, porselen vb. malzemelerin kimyasal dayanıklılığının artırılması; nem dayanıklılığının artırılması; CO₂ ve O₂ geçirgenliğinin azaltılması; yüzey sertliği ve dayanıklılığının artırılması; plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması; gözenekli filmlerin oluşturulması; fosfatlama ve kromatlama sistemlerine yerine ve antistatik özellikler kazandırmak amacıyla kaplama, gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sanayinde kullanılır.

2.1.1. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Sol-jel yönteminde; başlangıç malzemesi (metal alkoksitler), çözücü (alkoller) ve katalizörler kullanılarak sol hazırlanır [12].

2.1.1.1. Metal Alkoksitler

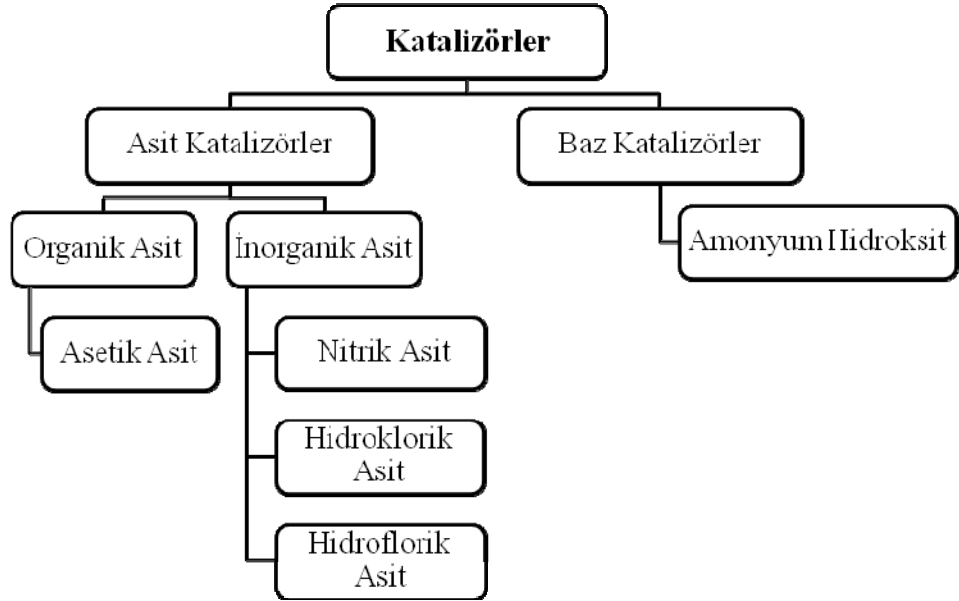
Metal alkoksitler metalorganik bileşiklerdir. Metal-oksiyen-karbon bağı içerirler. Metal alkoksitleri genel olarak M(OR)_x formülüyle gösterebiliriz. Bu bileşende; O oksijeni, M kaplanacak metal malzemeyi, R herhangi bir alkil grubunu (CH₃-metil, C₂H₅-etil gibi), x metal değerine göre değişen valans durumunu temsil etmektedir. Metal alkoksitler, içerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu nedeniyle reaksiyona katılımları yüksektir. Metal alkoksitler suyla kolaylıkla reaksiyona girdiklerinden en çok kullanılan başlangıç bileşikleridir.[9,10,11,12]

2.1.1.2. Alkoller

Bir alkil veya başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere alkol denir. C_nH_{2n+1}OH genel yapıları olup 'n' sayısı değişerek farklı alkoller oluşur. n; 1 değerini aldığı anda CH₃OH metanol (metil alkol), 2 değerinde C₂H₅OH etanol (etil alkol) ve 3 değerinde C₃H₇OH propanol (propil alkol) adını alır. Alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler [9,10,12].

2.1.1.3. Katalizörler

Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir. Asitler veya bazlar sol-jel yönteminde katalizör olarak kullanılırlar. Katalizörlerin sınıflandırılması Şekil 2.2’de gösterilmiştir:



Şekil 2.2: Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler.

2.1.2. Sol-Jel Oluşumu

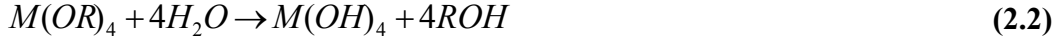
Solün hazırlanmasında hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları oluşur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temeli oluşturur. Hidroliz ve yoğunlaşma hızlarındaki farklar jelleşme aşamasında farklı polimer yapılarına neden olurlar. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hızlarını etkileyen en önemli faktörler pH, su oranı, sıcaklık, katalizör cinsi ve konsantrasyonudur. [8,10,11]

2.1.2.1. Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları

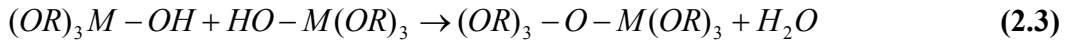
Hidroliz reaksiyonu ile hidroksil iyonu metal atomuna bağlanır [9,11]:



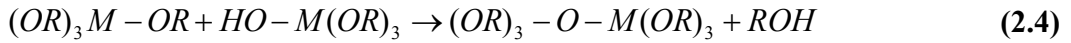
Burada ROH alkol grubu bileşigidir. Su ve katalizör miktarına bağı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanır ve bütün OR grupları OH gruplarına dönüşür;



Veya metal kısmen hidrolize olduğunda biter. *Yoğunlaşma reaksiyonu ile kısmen hidrolize olmuş iki molekül oksijen köprüsü ile bağlanırlar:*



veya



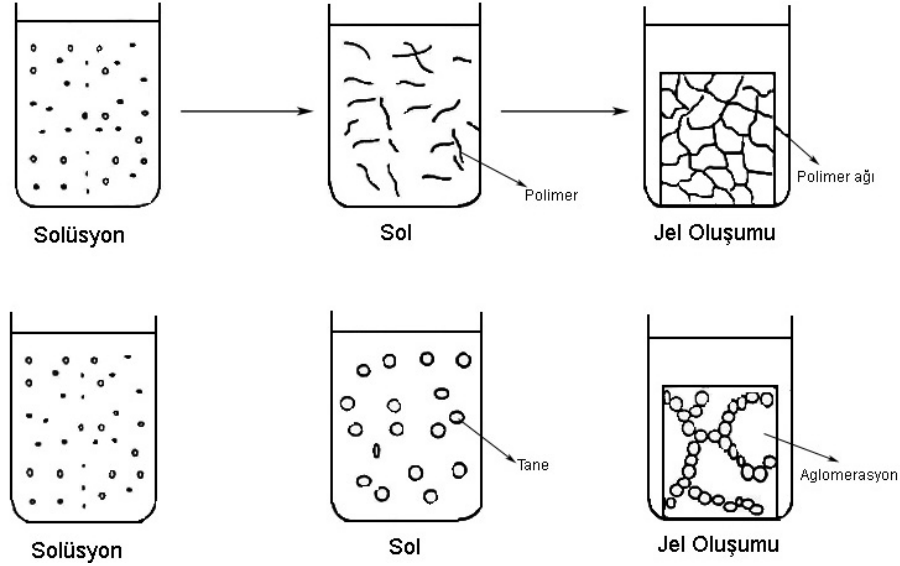
Kısaca, yoğunlaşma reaksiyonunda su veya alkol gibi küçük molekül serbest bırakılır. Bu tip reaksiyonlar ile büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olaya polimerizasyon denir. Polimer, genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerden oluşmuştur [7,9,12].

2.1.2.2. Jelleşme

Kolloidal partiküller ve yoğunlaşan metal türleri büyür ve makro-partiküller oluşturmak için geniş demetler şeklinde birbirlerine bağlanırlar. Bu nokta, çözeltinin jele geçişini gösterir ve çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir [9,12].

Sol-jel yönteminde jelleşmenin oluşması Şekil 2.3’de gösterilmektedir. Jelleşme, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile oluşur. Sol fazından jel faza geçiş 2 değişik yolla gerçekleşir: polimerik moleküler büyür ve üç boyutla çapraz bağı yapı oluştururlar veya birbirinden ayrı partiküller genişleyerek beraber büyürler. Genelde sistemde oluşan reaksiyonlar daha kompleks olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır. Reaksiyon hızına ve şekline bağı olarak

oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikroyapısı kontrol edilebilmektedir [9,11,12].

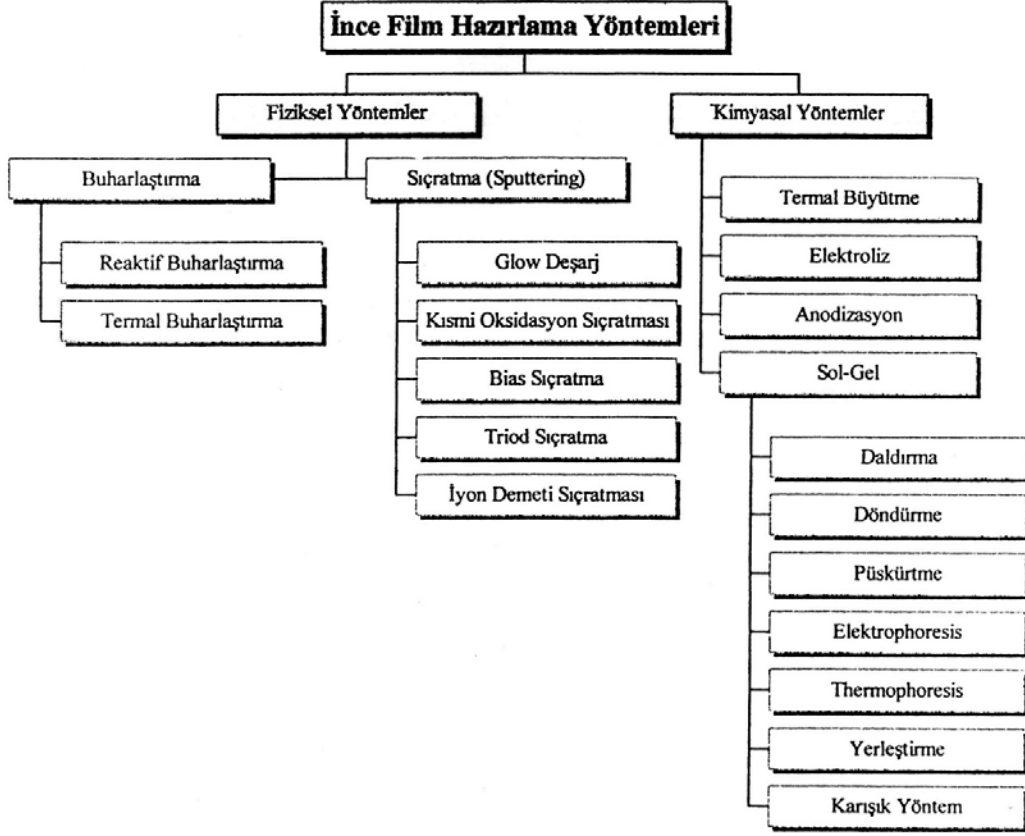


Şekil 2.3: Jelleşme mekanizmaları.

2.2. Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri

Sol-jel film kaplama yöntemleri ile ince filmler oluşturulur. İnce filmler, tanım olarak “üç boyutlu malzemenin kalınlık boyutu sıfıra yaklaşırken ortaya çıkan iki boyutlu limit halidir” şeklinde verilebilir. Film kalınlığına, elde ediliş şekli ve şartlarına, malzeme cinsine göre filmlerin özellikleri de kütle halinden farklıdır. Film kalınlaştıkça özelliklerinin kütle özelliklerine yaklaşacağı beklenirse de bu her zaman doğru değildir. Filmin hazırlanışı sırasında oluşacak “iç gerilmeler” filmin başta yoğunluğu olmak üzere diğer özelliklerini de etkiler. Çok ince filmler, 50-300 Å kalınlık aralığında ve süreksiz yapıdadır. Orta kalınlıktaki filmler, 300-3000 Å kalınlık aralığında ve kütsel özelliğe daha yakın özelliktedir. Kalın filmler ise mekanik dayanıklılığı azalan, dayanaksız, buğulu görünümde, boşluklu yapıdaki malzemelerdir. Ayrıca film özellikleri yalnızca film kalınlığını değil film malzemesinin, seçilen kaplama yönteminin ve film oluşumu sırasındaki yöntem

şartlarının da fonksiyonudur [13]. İnce film hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılması, Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: İnce film hazırlama yöntemleri

Fiziksel yöntemler, bir malzemenin buharlaştırılması esasına dayanır. Kimyasal yöntemler ise; kimyasal reaksiyonlar, elektrik akımı veya termal etki ile yapılırlar. Sol-jel film kaplama yöntemi kimyasal bir procestir. Daldırma kaplama, döndürme kaplama ve püskürte yöntemleri yaygın olarak kullanılan sol-jel kaplama prosesleridir. Bu yöntem ile oluşturulan film kalınlıkları 500-1000 Å kadardır. Daha kalın filmler sıvı viskozitesi ve kaplama parametreleri değiştirilerek elde edilebilir [6,8,9,11].

Sol-jel film kaplama yönteminde, sıvı fazdaki malzemenin filmi altlık üzerinde oluşturulur. Düşük sıcaklıkta ısıtılarak altlık üzerinde kuru jel film elde edilir.

Kurutma işleminden sonra sıcaklık arttırılarak film yoğunluğu arttırılır. Sol-jel kaplama yöntemi ile hemen hemen her tür oksit filmi elde edilebilir.

Teknolojide ve endüstriyel sektörde uygulama kolaylığı açısından önemli bir kaplama yöntemi olarak ön plana çıkan sol-jel yönteminin avantajları şöyle sıralanabilir [9-12]:

1. Filmler homojendir.
2. Düşük sıcaklıklarda çalışılır.
3. Kaplanan filmin mikroyapısı kolaylıkla kontrol edilebilir.
4. Kalınlık kontrol edilebilir.
5. Gözenekli yapı oluşur.
6. Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir. Farklı geometrili cisimlerde aynı özellikler elde edilir.
7. Kullanılan kimyasal zararsız olduğu müddetçe yöntem tehlikesizdir.
8. Diğer film kaplama yöntemlerine göre daha kolay uygulanır.

Sol-jel yönteminin avantajları olduğu kadar bazı dezavantajları da mevcuttur: Sol hazırlamada kullanılan malzemelerin temin edilmesi zor ve pahalı ise, maliyet olumsuz yönde etkilenir; film kaplama esnasında malzeme kaybı fazladır; hazırlanan filmlerde karbon çökeltisi kalır; kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir [9-12].

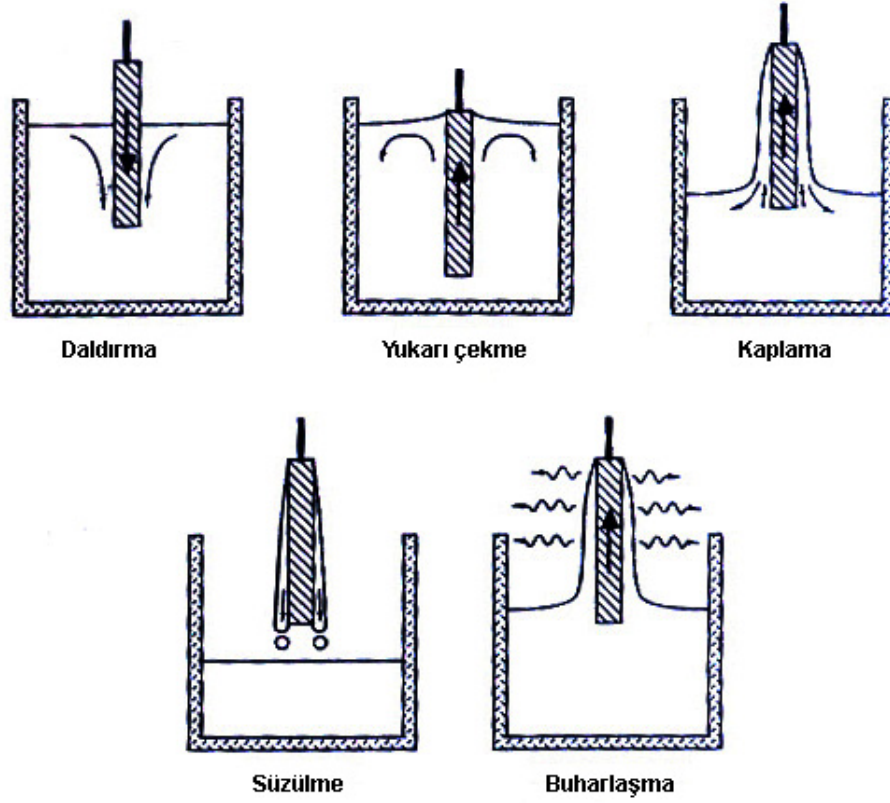
Sol-jel yöntemi ile birçok kaplama şekli vardır. Bu kaplama yöntemleri daldırarak, döndürerek, püskürtme, elektroforez, termoforez, karışık ve yerleştirme kaplama yöntemleridir.

2.2.1. Daldırma Yöntemi

Sol-jel kaplamanın en önemli yöntemlerinden biridir. Altlığın hazırlanan sole belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanmaktadır [9,10].

Daldırma ile kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir: daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma. Yöntemin aşamaları Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Daldırma aşamasında, altlık sabit bir hızla sole daldırılır. Solün içinde kısa bir süre bekletilir. Daha sonra altlık daldırılan hızla yukarı çekilir. Kaplama aşamasında, altlığın solden çıkan kısımları sol ile kaplanmış olur. Süzülme aşamasında, altlığın

üstüne kaplanan sol damla damla süzülür. Buharlaşma aşamasında ise; taşıyıcıdan süzülemeyen fazla sol buharlaşarak uçar. Altlık üzerinde kuru jel elde edilir. Taşıyıcının üstünde oluşan kuru jel fırınlama işleminden sonra film olur [9,10].



Şekil 2.5: Daldırma kaplama yönteminin aşamaları [4]

Daldırma yönteminde film kalınlığında etkili olan 6 kuvvetten bahsedilebilir. Bunlar; taşıyıcının çekildiği yönde uygulanan viskozite kuvveti, yerçekimi kuvveti, altlığın üst yüzeyinde oluşan solün yarattığı yüzey gerilmesi, sınır tabakadaki yüzey etkileşimleri, yüzey gerilimi değişimi, birleşme ve ayrılma basıncı ve bunlara etki eden hava basıncıdır. Altlığın daldırılma hızının ve sol viskozitesinin yüksek olmadığı kaplama işlemlerinde film kalınlığı Landau-Levich bağıntısı ile belirlenebilir:

$$h = 0,94 \left(\frac{\eta u}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta u}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Bu ifadede h , filmin kalınlığı; η , solün viskozitesi; u , altlığı solün içine daldırma hızı; ρ , solün yoğunluğu; γ_{LV} , sıvı buhar gerilmesi; g ise yerçekimi ivmesidir.

Kalınlığı hesaplamaya yarayan bu denklemin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler, uygulanabilirliğin zayıf olduğunu göstermektedir. Kalınlık hesaplama konusundaki bu sorunun başlıca sebepleri şöyle sıralanabilir: pH etkisi, vizkositenin sabit olmaması, her sıvının Newton sıvısı olmaması ve en önemlisi buharlaşma etkisinin bu formülde gösterilmemesidir. Bütün bu etkiler filmlerin gerçekte daha kalın olması ile sonuçlanır. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Difüzyon yaklaşık 1 mm kalınlığındaki (l) bir tabakada oluşur. Buharlaşma oranı (m) aşağıdaki bağıntı ile verilir:

$$m = k(p_e - p_i) \quad (2.6)$$

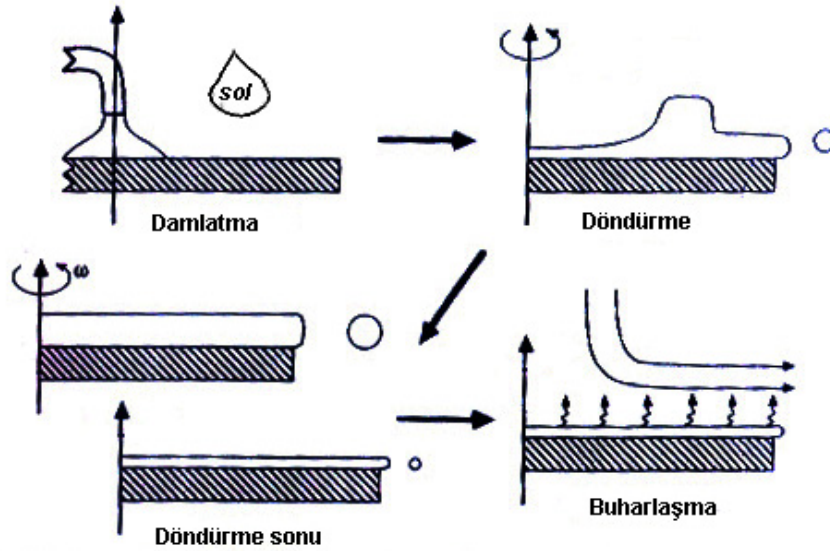
Bu bağıntıda; k , deneysel bir değer olup kütle transfer katsayısı olarak adlandırılır. p_e , denge durumunda yüzeyde oluşan basınç; p_i ise l kadar uzakta oluşan basınçtır. Buharlaşma oranı, sıvının derinliğinden bağımsızdır. Daldırma işlemi boyunca atlık hareketi buharlaşma oranı üzerinde etkili olsa da, pratikte ihmal edilebilir.

Bu yöntemde, düzgün kalınlık elde edilmesi, kalınlığın daldırma hızıyla kontrol edilmesi, çoklu katmanların yapılabilmesi ve tüp, boru, çubuk gibi farklı geometriye sahip numunelerin kolaylıkla kaplanabilmesi önemli avantajlar olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.2.2. Döndürme Yöntemi

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve solün merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması

esasına dayanmaktadır. Döndürerek kaplama yöntemi 5 kısımdan oluşmaktadır. Damlatma aşamasında, dönecek yüzeye sabitlenmiş olan taşıyıcı üzerine sol damlatılır. Başlangıçta durmakta olan taşıyıcı döndürülür. Taşıyıcı, mümkün olan en kısa sürede istenilen dönme hızına ulaşmalıdır. Çünkü dönme hızının sabit olması, film kalınlığının düzgün olmasını etkileyecektir. Dönme sırasında, taşıyıcı üzerine damlatılmış sol merkezkaç kuvvetinin etkisi ile taşıyıcının tüm yüzeyine yayılır. Eğer sol fazla miktarda damlatılmışsa, fazlalık sol taşıyıcı üzerinden savrulur. Dönme esnasında, filmin kalınlığı azalır. Dönme sonunda, filmin kalınlığı taşıyıcının her yüzeyinde aynı olur. Ardından buharlaşma aşaması gelir. Taşıyıcı bu işlemde sonra fırınlanır [9,10].



Şekil 2.6: Döndürme kaplama yönteminin aşamaları [4]

Taşıyıcı ne kadar hızlı döndürülürse film o kadar ince olur. Dönme hızı ne kadar büyük olursa, taşıyıcı üzerinde damlatılan sole etkiyen merkezkaç kuvveti o kadar büyük olur ve sol damlacıkları bu kuvvetin etkisiyle savrularak taşıyıcıyı terk eder. Taşıyıcı üzerinde kalabilen sol damlacıklarıyla kaplama meydana geleceği için de film kalınlığı daha ince olur [9].

2.2.3. Püskürtme Yöntemi

Bir püskürtme tabancası yardımı ile malzemenin altlık üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme tabancasının ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapları, çözeltiyi püskürtme hızı, püskürtme uzaklığı, kaplamanın niteliğini belirleyen önemli etkenlerdir. Seri imalat için uygundur [9].

2.2.4. Elektroforez Yöntemi

Bir elektrik alan uygulanan soldeki yüklü parçacıkların hareketine dayanan bir yöntemdir. Yüklü parçacıklar, yüklerine bağlı olarak elektrik alanda hareket ederek katot ya da anotta toplanırlar. Film kalınlığı, potansiyelin uygulandığı süreye bağlıdır. Bu yöntem sadece iletken malzemeler için kullanılabilir [9].

2.2.5. Termoforez Yöntemi

Burada parçacıklar, belirli bir sıcaklık gradyanı etkisi ile hareket ederler. Sıcaklık gradyanı taneciklerin sıcaklığın azalma yönünde net bir kuvvete maruz kalmalarına neden olur. Tanecikler termal enerji alarak, kazandıkları hızla kaplanacak yüzeye çarpıp yapışırlar. Bu nedenle termoforez ile hazırlanan filmler, daldırma ile hazırlananlara kıyasla daha büyük bir yoğunluğa sahiptir. Ayrıca elektroforez ile kaplanmış filmlerdeki gibi iletken bir altlık gereksinimleri yoktur [9].

2.2.6. Yerleştirme Yöntemi

Bu yöntem, parçacıklı sistemlere uygulanan bir yöntem olup, parçacıklar yatay duran altlık üzerine serilmektedir. Parçacıklar, çözücüler buharlaşırken, konveksiyon ve gravitasyon etkisi ile taşıyıcı üzerine çökerler. Bu etki nedeni ile önce büyük parçacıklar taşıyıcıya varır, daha küçük parçacıklar ise hızla yerleşemezler. Bu yöntemin elektroforezden farkı, parçacık büyüklüğünde söz konusu sıralanmaya neden olmasıdır. Daldırma ve döndürme kaplama yöntemlerinden farkı ise film kalınlığının kurutma ile incelmesidir[9].

2.2.7. Karışık Yöntem

Bu yöntemde, her tabaka farklı bir yöntem ile kaplanır. Örneğin; döndürerek kaplama yapılmış bir katmanın üstüne yerleştirme yöntemi ile kaplama yapılabilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada altlık malzemesi olarak saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımları kullanılmıştır. Altlıklar, parlatıldıktan sonra, yüzeyleri üzerinde daldırma sol-jel yöntemi ile TiO_2 ince filmler oluşturulmuştur. Elde edilen filmler 300–800°C aralığında fırınlanmıştır. Hazırlanan filmlerin yüzey profili ve temas açısı özellikleri belirlenmiş, fırınlama sıcaklığının bu özelliklere etkisi incelenmiştir.

3.1. Altlıkların Hazırlanması

Bu çalışmada altlık olarak saf titanyum, Ti-6Al-7Nb alaşımı ve Ti-6Al-4V alaşımı kullanılmıştır. Numuneler çubuklardan ortalama 4mm kalınlığında kesilmiştir. Saf titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımı numunelerin çapı 30 mm, Ti-6Al-7Nb alaşımı numunelerin çapı 22 mm'dir.

Numuneler zımparalanıp, koloidal silika çözeltisi ile parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra altlıklar temizlenmiştir. Temizleme işleminde ilk olarak altlıklar sıcak su ve deterjan ile yıkanmış ve akar su ile durulanmıştır. Daha sonra sırasıyla saf su, aseton ve etanol ile ultrasonik banyoda temizlenmiş ve el değmeden hava üfletilerek hızlı bir şekilde kurutulmuştur. Kullanıma hazır hale gelen altlıklar hemen kullanılmayacaksa nemden etkilenmemeleri için desikatörde saklanmıştır.

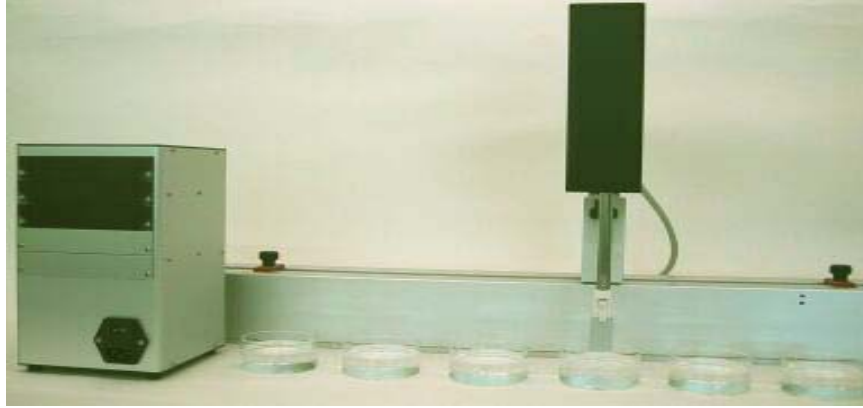
3.2. TiO_2 Solünün Hazırlanması

179 ml etil alkol bir beherde karıştırılırken içine sırasıyla 4 ml asetil aseton (acetylaceton, $C_5H_8O_2$), 2 ml saf su ve 14 ml titanyum propoksit (Titanium (IV) n-propoxide, $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$) ilave edilmiştir. Başlangıçta şeffaf olan sol işlem sonuna doğru bulanıklaşmaya başlamıştır. Bu bulanıklık katalizör görevi gören 1 ml hidroklorik

asidin sole eklenmesi ile yok olmalıdır. Asidin eklenmesinden sonra sol bir saat daha karıştırıp, normal atmosferik koşullarda 24 saat dinlendirilmiştir.

3.3. Filmlerin Kaplanması

Parlatılmış ve temizlenmiş titanyum altlıklar, normal atmosferik koşullarda (22°C ve % 35-40 nem) kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama işlemlerinde bilgisayar kontrollü KSVLMX2 Dip-Coater cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1). Numuneler 200 mm/dak hızla sole daldırılmış ve sol içinde 1 dakika bekletildikten sonra yine aynı hızla solden çıkarılmıştır. Laboratuvar atmosferinde 15 dakika bekletilerek solün kurumasıyla yüzeyinde jel oluşan altlıklar tekrar aynı koşullarda sole daldırılmıştır. Bu işlem altı kez tekrarlanmıştır. Son kat kaplama sonrasında 15 dakika laboratuvar ortamında tutulan numuneler hemen 300–800°C sıcaklık aralığında bir saat fırınlanmıştır.



Şekil 3.1: Daldırma kaplama cihazı

3.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Sol-jel yöntemi ile titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde oluşan filmlerin karakterizasyonu mikroyapı fotoğrafı, kalınlık ölçümü, pürüzlülük ölçümü, ıslatma açısı ölçümü, sertlik ve çizik testleri ile yapılmıştır.

3.4.1. Mikroyapı İncelemeleri

Altlıkların yüzeyinde oluşan filmlerin yüzeyleri EDS donanımlı JEOL JSM-7000F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

3.4.2. Kalınlık ve Pürüzlülük Ölçümü

Yüzeyde oluşturan filmlerin pürüzlülük ölçümleri Veeco Dektak 6M Stylus yüzey profilometresi ile belirlenmiştir. Pürüzlülük ölçümlerinde ise, kaplanan yüzey 1000 um ölçüm aralığında, 3 mg yük altında taranmıştır. Numune yüzeylerinin yarısı film ile kaplandığından, yüzey kaplanan bölgeden kaplanmayan bölgeye doğru 262 um ölçüm aralığında ve 8 mg yük ile Dektak-6M yüzey profilometresi kullanılarak taranmıştır. Ayrıca Leica confocal mikroskobu ile film kalınlığı ölçülmüştür.

3.4.3. Islatma Açısı Ölçümü

Islatma açılarının belirlenmesinde KSV CAM200 optik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Filmlerin üzerine 5 µl saf su damlatılıp, damla ile yüzey arasındaki açı ölçülmüştür. Bu yöntem ile su damlasının film yüzeyini ıslatma kabiliyeti belirlenmiştir. Numune yüzeyinde oluşturulan damla görüntüsü ve ölçüm açıları ekte Şekil A.1’de verilmiştir.

3.4.4. Sertlik Testleri

Yüzeyde oluşturulan ince filmlerin nano sertlik ölçümleri CSM nanosertlik cihazında Berkovich uç kullanılarak 0,5 mN sabit yük altında yapılmıştır.

3.4.5. Çizik ve Rockwell C Yapışma Testleri

Rockwell C testi kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi için en yaygın ve pratik olarak uygulama imkanı olan yöntemlerden birisidir. Kaplanmış

numunelere 150 kg'lık normal yük uygulanarak standart Rockwell C sertlik izi incelenmiştir.

Kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi amacıyla ayrıca çizik testi uygulanmıştır. Çizik testi standart 200 µm Rockwell C elmas ucu ile CSM scratch cihazı kullanılarak 0.03 – 5 N artan yük aralığında 2 mm'lik çizik izi oluşturularak yapılmıştır. Çizik testleri esnasında, her bir kaplama numunesine 2mm/dak çizme hızı ve 4.97 N/dak yükleme hızı kullanılmıştır.

3.4.6. Aşınma Testleri

Yüzeyde oluşturulan filmlerin aşınma testleri Tribotech aşınma cihazı ile kuru ortamda ve yapay vücut sıvısı içinde yapılmıştır. Aşındırıcı malzeme olarak 6mm çapında alümina top kullanılmıştır. Aşınma testi 1 N yük altında, 1mm/s kayma hızıyla 5mm uzunluğunda çizik oluşturularak yapılmıştır. Toplam kayma mesafesi 500 mm'dir. Aşınma deneylerinin sonrasında numunelerin aşınma yüzeyleri ve bilye yüzeyleri optik mikroskopta incelenmiştir. Numunelerin aşınma izleri alanları Veeco marka profilometre ile incelenmiştir.

3.4.7. Biyoaktivite Testleri

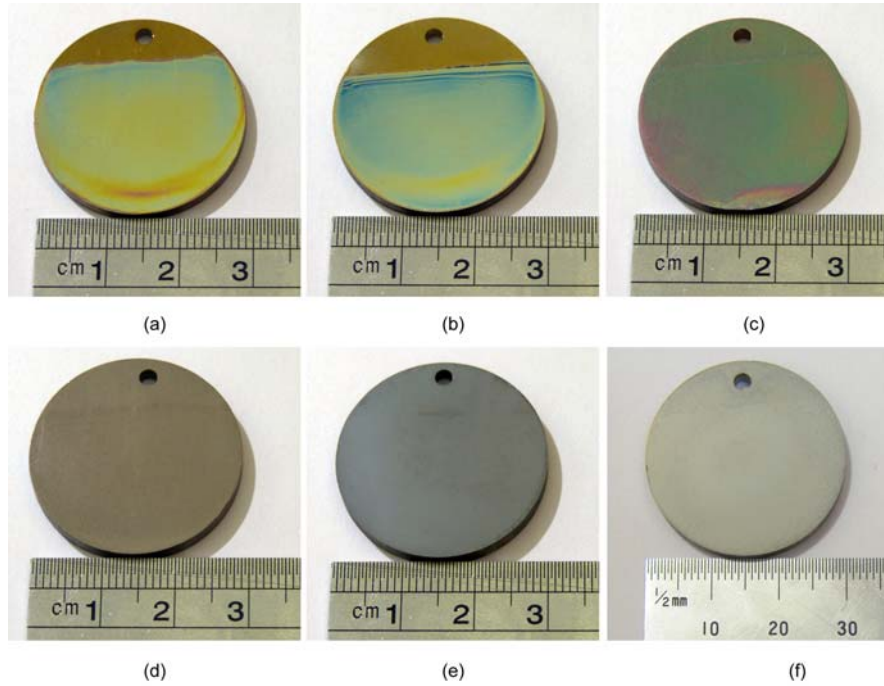
Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oluşturulan kaplamaların biyoyumluluğunu belirlemek amacıyla biyoaktivite testleri uygulanmıştır. Kullanılacak beher, şişe ve kap gibi tüm gereçler 1 N HCl solüsyonu, nötral deterjan ve saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. 1 litrelik polietilen behere 600 ml saf su koyularak üzeri kapatılmıştır. Beher manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaya başlanıp 7,996g NaCl, 0,350g NaHCO₃, 0,224 KCl, 0,228g K₂HPO₄.3H₂O, 0,305g MgCl₂.6H₂O, 0,278g CaCl₂, 0,071g Na₂SO₄ ve H₂NC(CH₂OH)₃ ilave edilmiş ve çözünmeleri sağlanmıştır. Çözeltiye saf su ilave edilerek toplan hacim 1 lt'ye tamamlanmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken 1 N HCl solüsyonundan damla damla ilave edilerek hazırlanan çözeltinin pH'ı 7,4'e ayarlanmıştır. Numunenin koyulduğu yapay vücut sıvısını (SBF) içeren beherler su dolu akvaryumun içerisine yerleştirilmiştir. Beherin içerisinde inert bir ortam oluşturmak amacıyla içeriye azot gazı üflenmiş ve sıcaklık, vücut ortamını simüle etmesi amacıyla 37°C'ye ayarlanmıştır.

Yapay vücut sıvısında (SBF) kanın akış hızını sağlayabilmek amacıyla da 80 dev/dak hızında dönen karıştırıcı kullanılmıştır. Numuneler birer haftalık biyoaktivite testine tabi tutulmuştur. Daha sonra numuneler taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

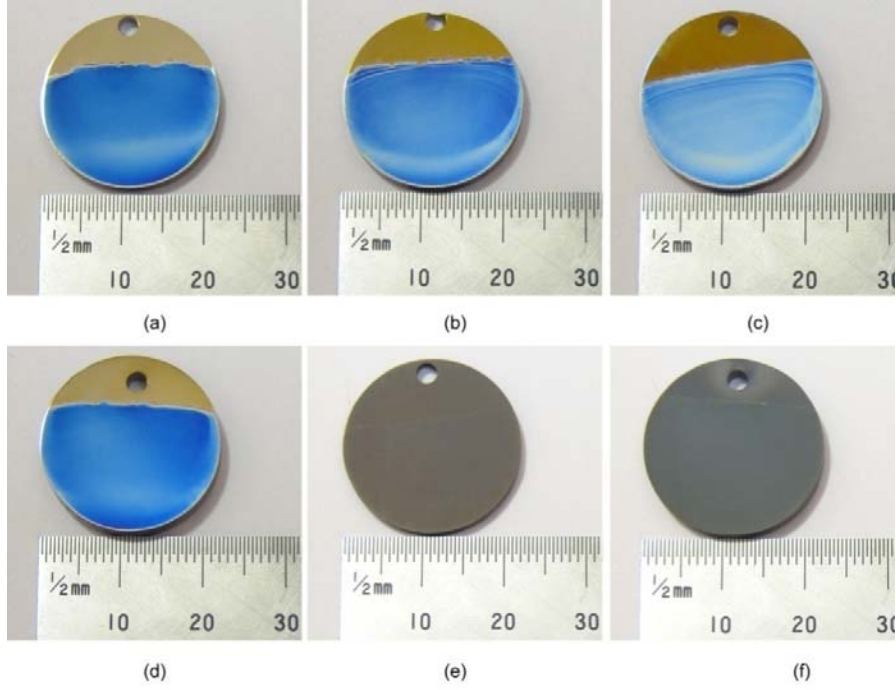
Sol-jel daldırma yöntemiyle TiO_2 kaplanıp, farklı sıcaklıklarda fırınlanmış numunelerin makroskopik görünüşleri Şekil 4.1 - Şekil 4.3’de verilmiştir. Kaplama işlemi altlık yüzeylerinin belirli bir kısmına uygulandığından numunelerin yüzeylerinde farklı renkli bölgeler oluşmuştur. Numune yüzeylerinde film oluşturulan bölgeler için aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi saf titanyum altlıklar üzerine yapılan çalışmalarda; 300 ve 400°C’de fırınlama sonucunda açık mavi tonlarında filmler elde edilmiştir. Fırınlama sıcaklığı arttıkça filmlerin rengi farklılık göstermiştir. 500°C’de kahve, 600°C’de gri-mavi, 700°C’de beyaz renkli filmler oluşmuştur.



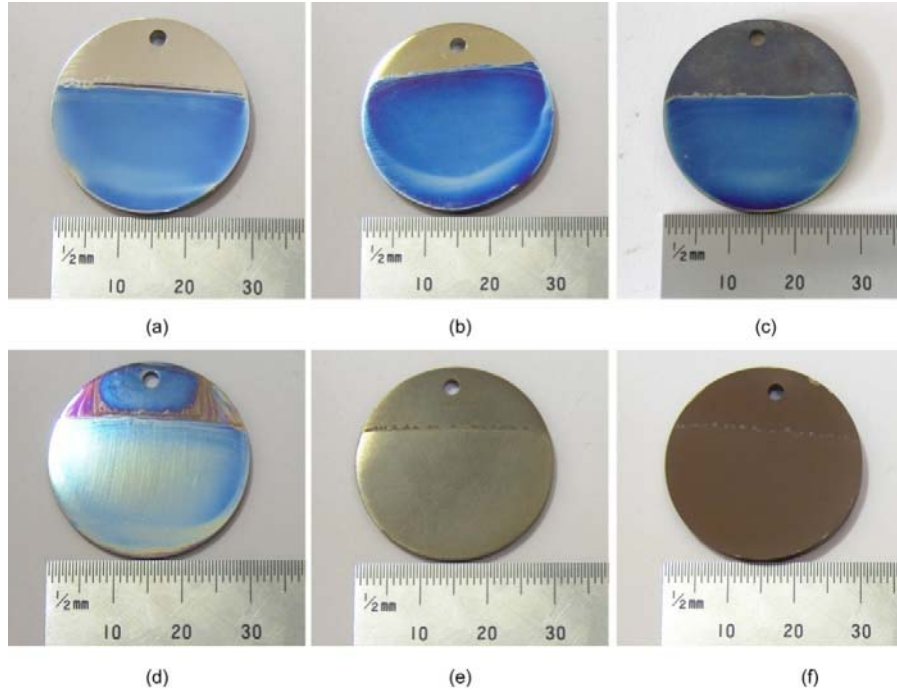
Şekil 4.1: Saf titanyum altlıklar üzerindeki TiO_2 filmlerin makro görünüşleri; fırınlama sıcaklıkları; (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C, (f) 800°C

Ti-6Al-7Nb alaşımlı altlıklar üzerine yapılan çalışmalarda (Şekil 4.2) ise; 600°C'ye kadar uygulanan fırınlama işlemlerinde mavi tonlarında filmler elde edilmiştir. 700°C'de açık kahve, 800°C'de koyu gri tonlarında filmler oluşmuştur.



Şekil 4.2: Ti-6Al-7Nb alaşımlı altlıklar üzerindeki TiO₂ filmlerin makro görünüşleri; fırınlama sıcaklıkları; (a)300°C, (b)400°C, (c)500°C, (d)600°C, (e)700°C, (f)800°C

Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerine yapılan çalışmalarda Şekil 4.3'de görülebileceği gibi 600°C'ye kadar uygulanan fırınlama işlemlerinde mavi tonlarında, 700°C'de füm ve 800°C'de koyu kahve renklerinde filmler elde edilmiştir.



Şekil 4.3: Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerindeki TiO_2 filmlerin makro görünüşleri; fırınlama sıcaklıkları; (a)300°C, (b)400°C, (c)500°C, (d)600°C, (e)700°C, (f)800°C

Saf titanyum, Ti-6Al-7Nb alaşımı ve Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde, farklı sıcaklıklarda oluşturulan filmlerin kalınlıkları, ortalama pürüzlülükleri (R_a) ve saf su damlatılarak belirlenen temas açıları sırası ile Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de verilmiştir.

Saf titanyum altlıklar üzerinde oluşturulan filmlerin kalınlıkları 700°C’ye kadar 105–110 nm civarındadır. 700°C’den itibaren film kalınlıkları artmış ve 130 nm’nin üzerine çıkmıştır. Filmlerin pürüzlülüğü ise 400°C’ye kadar 0,03 – 0,04 μm değerlerinde olup, 400°C’den sonra artmıştır. Pürüzlülük değerleri 800°C’ye kadar 0,08 μm ’nin altında, 800°C’de 0,6 μm civarındadır. Fırınlama sonrası ölçülen ıslatma açıları 600°C’ye kadar artıp, 700°C’den sonra azalmıştır. Temizleme sonrasında ise 500°C’ye kadar ıslatma açıları azalıp, 600°C’den itibaren artmıştır. 800°C’de ıslatma açısında düşüş meydana gelmiştir.

Tablo 4.1: Saf titanyum altlıklar üzerinde oluşturulan TiO₂ filmlerin özellikleri

Altık	Kalınlık (nm)	Pürüzlülük (μm)	Temas Açısı	
			Fırlama sonrası	Temizleme sonrası*
Parlatılmış	-	0,032	-	69,3
300°C	109,4	0,032	60,0	72,0
400°C	103,4	0,039	84,0	59,2
500°C	104,0	0,056	96,5	55,1
600°C	106,9	0,074	103,9	63,0
700°C	133,8	0,072	83,4	65,1
800°C	-	0,622	85,0	59,6

*Numuneler fırınlama sonrasında 60°C'deki deterjanlı sıcak su içinde 10 dakika süre ile temizlenip kurutulduktan sonra ıslatma açıları ölçülmüştür.

Ti-6Al-7Nb alaşımlı altlıklar üzerinde oluşturulan filmlerin kalınlıkları 700°C'ye kadar 105–110 nm düzeyindedir. 700°C'den itibaren film kalınlıkları artmıştır ve 120 nm'nin üzerine çıkmıştır. Fırılama sıcaklığı 600°C ve daha düşük olan filmlerde yüzey pürüzlülüğü 0,02 ila 0,03 μm aralığında olup, 700°C'den itibaren artmaktadır. Fırılama sonrası ölçülen ıslatma açıları 700°C'ye kadar azalıp, 800°C'de artış göstermiştir. Temizleme sonrasında ise 400°C'den itibaren ıslatma açıları azalmıştır.

Tablo 4.2: Ti-6Al-7Nb alaşımlı altlıklar üzerinde oluşturulan TiO₂ filmlerin özellikleri

Altlık	Kalınlık (nm)	Pürüzlülük (μm)	Islatma Açısı	
			Fırınlama sonrası	Temizleme sonrası*
Parlatılmış	-	0,029	-	40,0
300°C	110,4	0,022	94,7	74,5
400°C	105,6	0,029	79,6	80,9
500°C	105,1	0,031	74,7	72,6
600°C	105,5	0,027	70,8	67,2
700°C	128,6	0,044	64,8	66,7
800°C	158,3	0,046	76,3	64,5

*Numuneler fırınlama sonrasında 60°C'deki deterjanlı sıcak su içinde 10 dakika süre ile temizlenip kurutulduktan sonra ıslatma açıları ölçülmüştür.

Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerinde oluşturulan filmlerin kalınlıkları 700°C'ye kadar 105 nm civarındadır. 700°C'den itibaren film kalınlıkları artmıştır ve 120 nm'nin üzerine çıkmıştır. Filmlerin pürüzlülüğü 800°C'ye kadar 0,05 μm'nin altında, 800°C'de 0,2 μm civarındadır. Fırınlama sonrası ölçülen ıslatma açıları 600°C'ye kadar azalıp, 700°C'den itibaren artmıştır. Temizleme sonrasında ise 500°C'ye kadar ıslatma açıları azalıp, 600°C'den itibaren artmıştır. 800°C'de ıslatma açısında düşüş meydana gelmiştir.

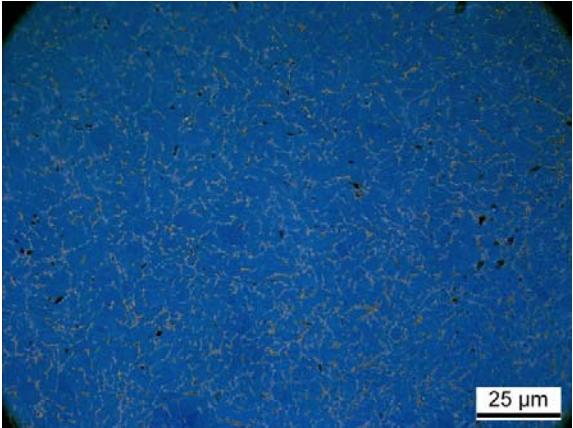
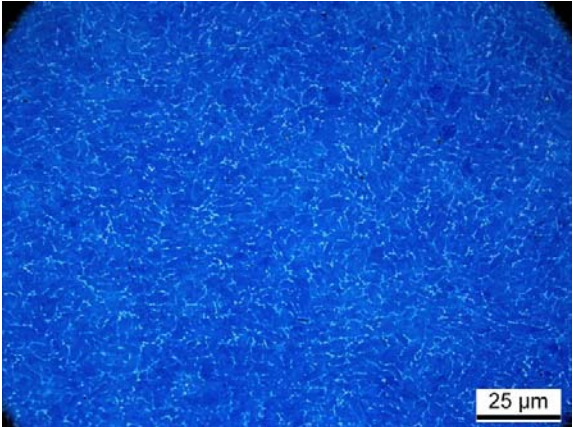
Tablo 4.3: Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerinde oluşturulan TiO₂ filmlerin özellikleri

Altık	Kalınlık (nm)	Pürüzlülük (μm)	Islatma Açısı	
			Fırınlama sonrası	Temizleme sonrası*
Parlatılmış	-	0,032	-	66,8
300°C	102,2	0,027	98,6	79,9
400°C	107,9	0,029	87,8	65,1
500°C	104,5	0,036	46,0	48,1
600°C	105,2	0,034	36,7	54,6
700°C	129,9	0,039	41,0	54,4
800°C	-	0,208	53,0	38,7

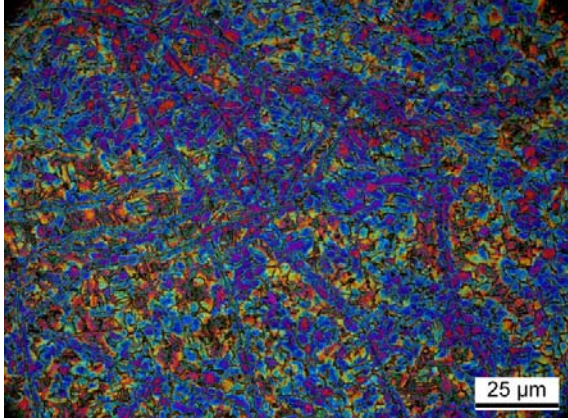
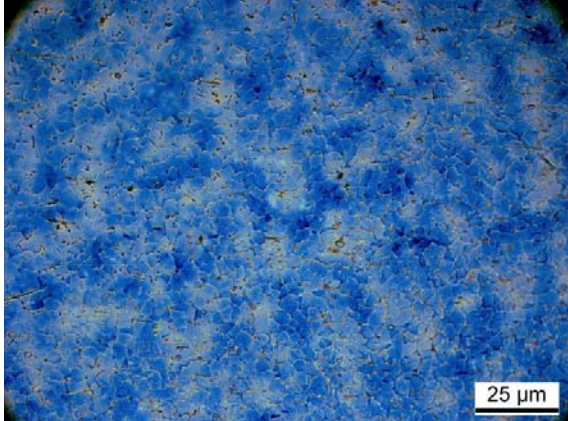
*Numuneler fırınlama sonrasında 60°C'deki deterjanlı sıcak su içinde 10 dakika süre ile temizlenip kurutulduktan sonra ıslatma açıları ölçülmüştür.

Bundan sonraki karakterizasyon çalışmaları için, en düşük pürüzlülük ve temizleme sonrası ıslatma açıları kriter olarak alınarak, 400°C'de fırınlanmış saf titanyum numune, 500 ve 600°C'de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numuneler seçilmiştir. Bu numunelerin optik mikroskop görüntüleri Tablo 4.4'de, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.4: 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500 ve 600°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin optik mikroskop görüntüleri

Altılık	F.S.* (°C)	Optik mikroskop görünümü
Saf Titanyum	400	
Ti-6Al-7Nb	500	
	600	

Tablo 4.4 devam

Ti-6Al-4V	500	
	600	

* fırınlama sıcaklığı

Optik mikroskop incelemelerine göre saf titanyum üzerinde oluşturulan filmin çatlaklı olup, taramalı elektron mikroskobun görüntüleri açık ve koyu renkli bölgelerden oluşmaktadır. EDS analizleri bu iki bölgenin aynı kompozisyonda olduğunu ve yüksek oranda titanyumun yanı sıra oksijen içerdiğini de ortaya çıkarmıştır.

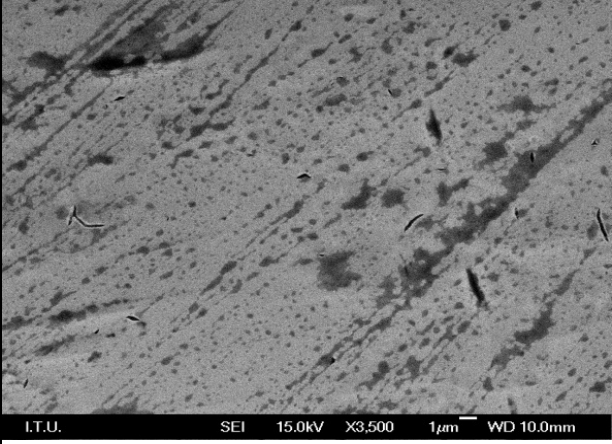
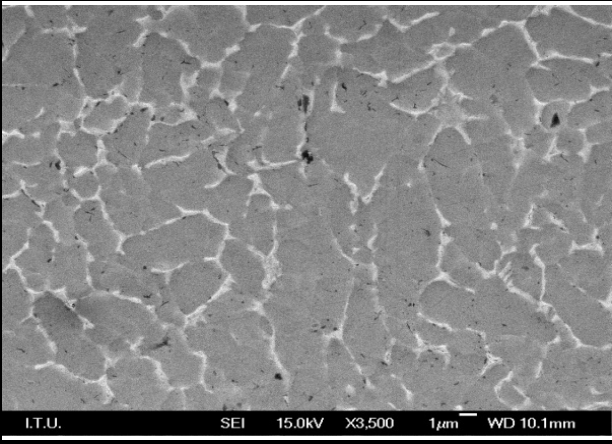
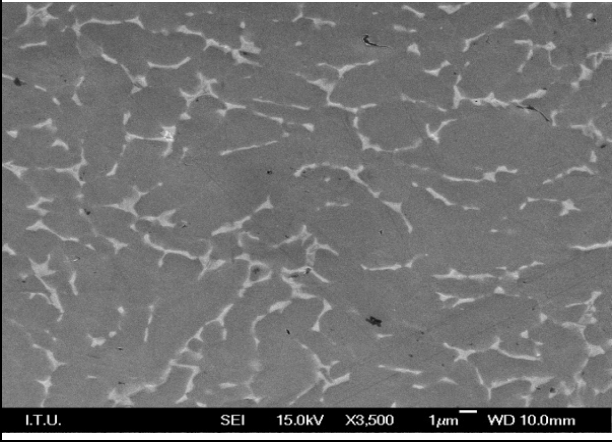
Ti-6Al-7Nb alaşımlı altlıkların üzerinde oluşturulan filmlerin 500 ve 600°C’de fırınlama sonrası optik mikroskop incelemelerinde aynı morfolojiye sahip oldukları ve çatlak içermedikleri görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu çalışmalarında filmlerin açık ve koyu renkli iki bölgenin oluştuğu ve açık bölgenin ağ yapısı karakteri taşıdığı belirlenmiştir. EDS analizlerinde, açık gri ve koyu gri bölgeler arasında titanyum, alüminyum ve oksijen oranları az miktarda değişmiştir. Fakat niyobyum oranları yüksek

miktarda farklılık göstermiştir. Açık gri bölgede daha yüksek oranda niyobyum belirlenmiştir.

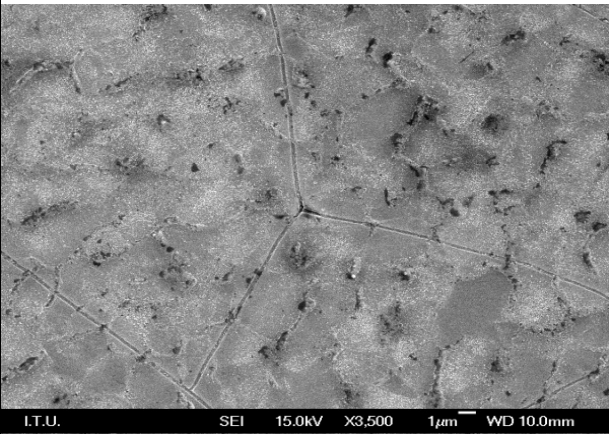
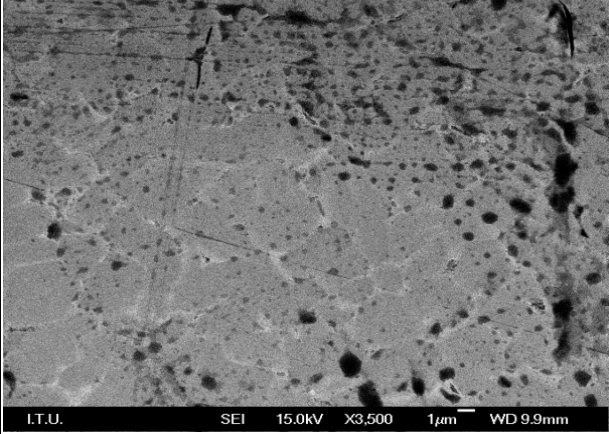
Ti-6Al-4V alaşımlı üzerinde oluşturulan ve 500 ve 600°C’de fırınlanan filmler optik mikroskopta farklı morfolojik görünümde dirler. Taramalı elektron mikroskobunda 500°C’de fırınlanan filmlerde çatlakların mevcudiyeti dikkat çekmektedir. Yüzeylerde açık ve koyu renkli bölgeler üzerinde yapılan EDS analizlerinde, özellikle 500°C’de fırınlanan filmde vanadyum oranları açık ve gri bölgelerde birbirinden farklıdır. Ancak bu fark 600°C’de fırınlanan filmde görülmemiştir. 600°C’de fırınlanan filmin yüzeyinde açık ve koyu renkli bölgelerin yanı sıra siyah renkli bölgelerde bulunmaktadır. Bu bölgelerin karbonca zengin olduğu düşünülmektedir.

Sol-jel kaplamalı 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin farklı büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri ekte Tablo B.1’de, farklı büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Tablo B.2’de verilmiştir.

Tablo 4.5: Tarama elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri

Altlık	F.S.* (°C)	Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüleri	Element	EDS Analizi (% Atomik)	
				Açık gri bölge	Koyu gri bölge
Saf titanyum	400		Ti	33,33	33,33
			Al	-	-
			Nb	-	-
			V	-	-
			O	66,67	66,67
Ti-6Al-7Nb	500		Ti	27,58	29,32
			Al	2,29	3,66
			Nb	3,30	0,83
			V	-	-
			O	66,83	66,20
	600		Ti	27,43	29,22
			Al	2,22	3,61
			Nb	3,48	0,95
			V	-	-
			O	66,88	66,22

Tablo 4.5 devam

Altılık	F.S.* (°C)	Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüleri	Element	EDS Analizi (%Atomik)	
				Açık gri bölge	Koyu gri bölge
Ti-6Al-4V	500		Ti	30,00	29,61
			Al	3,48	2,90
			Nb	-	-
			V	0,37	1,11
			O	66,15	66,37
	600		Ti	29,74	29,71
			Al	3,30	2,98
			Nb	-	-
			V	0,73	0,98
			O	66,24	66,33

* fırınlama sıcaklığı

Optik ve taramalı elektron mikroskobunda incelenen filmler üzerinde çizik ve Rockwell C yapışma testleri uygulanmıştır. Testler sonucunda film yüzeylerinin görüntüleri Tablo 4.6’da verilmiştir.

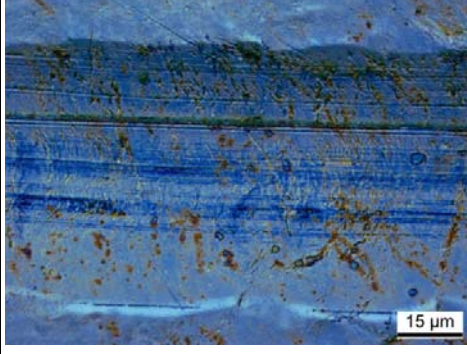
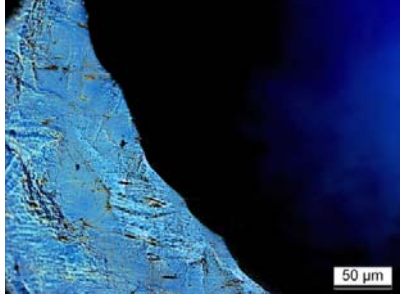
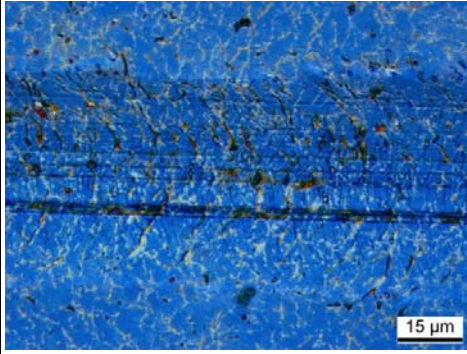
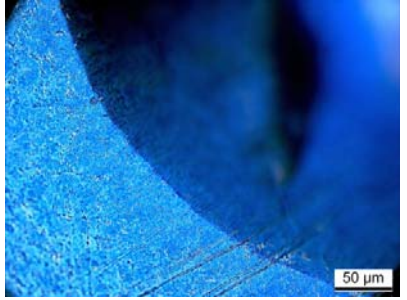
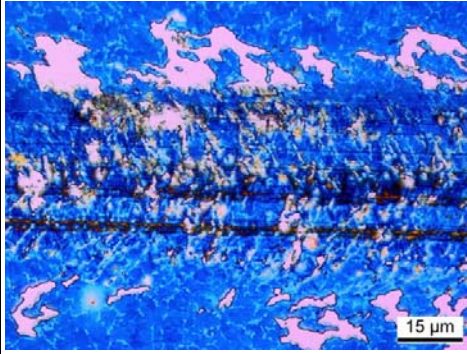
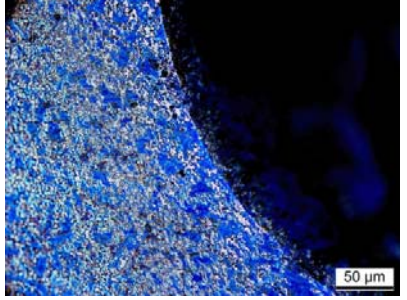
Tablo 4.6’ dan görüleceği gibi 400°C’de fırınlanarak saf titanyum numunede yüzeyinde oluşturulan filmde genel olarak sürekli artan çizme yükü ile birlikte yüzeyde aşırı bir plastik deformasyon meydana gelmekte ve numunenin çizik izinde çok belirgin çizik

çatlakları oluşmamaktadır. Rockwell C iz kenarlarında ise karakteristik bir hasar görülmemiştir.

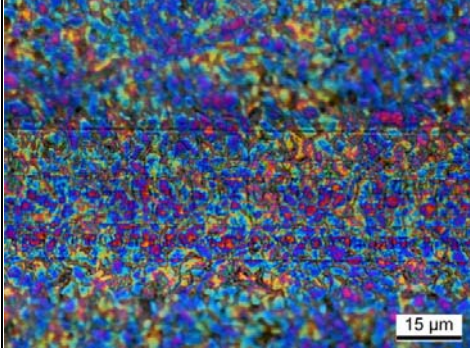
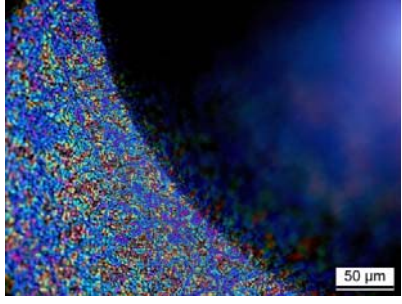
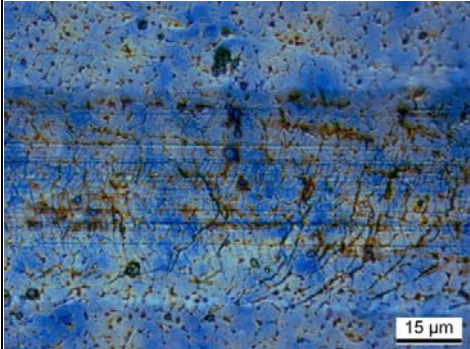
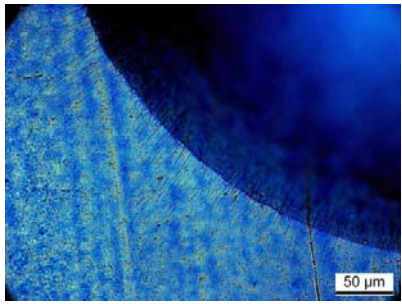
Ti-6Al-7Nb alaşımlı numune yüzeyinde 600°C fırınlanan filmde, artan çizme yüküne bağlı olarak çizik izi içerisinde ince çatlaklar oluşmakta ve çizme yükü arttıkça oluşan çatlakların boyutları artmakta ve çizik izi kenarlarında yüzeydeki ince filmin attığı belirlenmiştir. Fırınlama sıcaklığının 500°C olduğu durumda ise artan çizme yüküne bağlı olarak çizik izi içerisindeki çatlakların daha az olduğu ve çizik deneyi tamamlandığında çizik izi kenarlarında her hangi bir şekilde ince filmin atmadığı görülmüştür. Rockwell C testi sonucunda oluşan izler incelendiğinde, çatlak morfolojisinin değiştiği belirlenmiştir. Rockwell C izi kenarında çok yoğun bir çatlak ağı ve aynı zamanda Rockwell iz kenarlarında filmin ince tabakalar şeklinde kalktığı görülmüştür. Bu durum 600°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb alaşımlı numunede daha belirgin bir şekilde oluşmaktadır.

500 ve 600°C’ de 1 saat süreyle fırınlanmış Ti6-Al-4V numunelerin çizik izlerinde belirgin çatlaklara rastlanmamış ve fırınlama sıcaklığının artmasına rağmen yüzeyde oluşan çizik izlerinde çok belirgin bir farklılaşma görülmemiştir. Rockwell C iz kenarlarında çok ince yanal çatlakların olduğu belirlenmiştir. 600°C’de fırınlama işlemi görmüş filmde Rockwell C iz kenarlarında oluşan yanal çatlakların yoğunluğu 500°C’de fırınlama işlemi görmüş filme göre daha fazladır.

Tablo 4.6: Çizik testi ve Rockwell C yapışma testi görüntüleri

Altılık	F.S* (°C)	Çizik testi görüntüleri	Rockwell C yapışma testi görüntüleri
Saf titanyum	400		
Ti-6Al-7Nb	500		
	600		

Tablo 4.6 devam

Ti-6Al-4V	500		
	600		

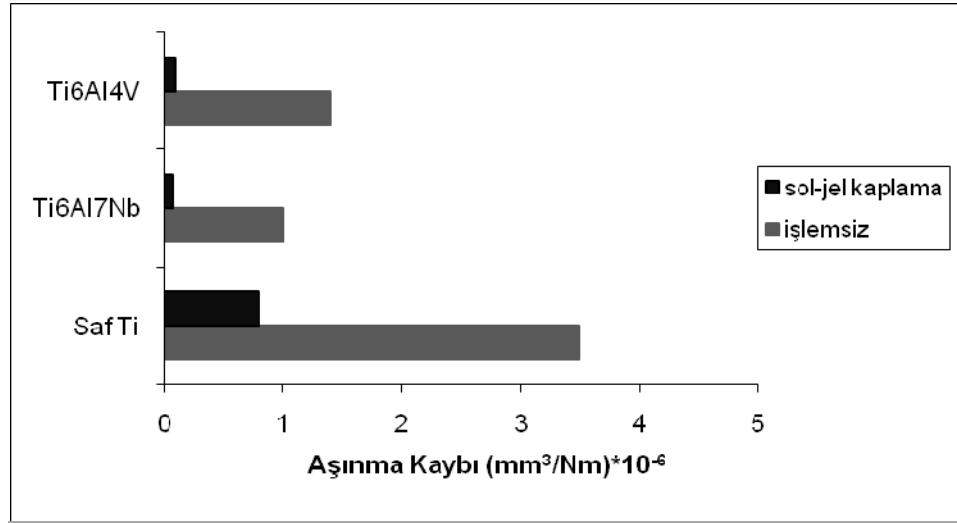
Tablo 4.7 numunelerin yüzeylerinde oluşturulan ince filmlerin sertlik değerlerini göstermektedir. Numune yüzeyinde oluşan film orijinal duruma göre sertlik artışına sebep olmuştur. Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlarında 500°C’de fırınlama sonrasında 600°C’de fırınlanmış numunelerden daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.7: Numunelerin yüzeylerinde oluşturulan filmlerin sertlik değerleri

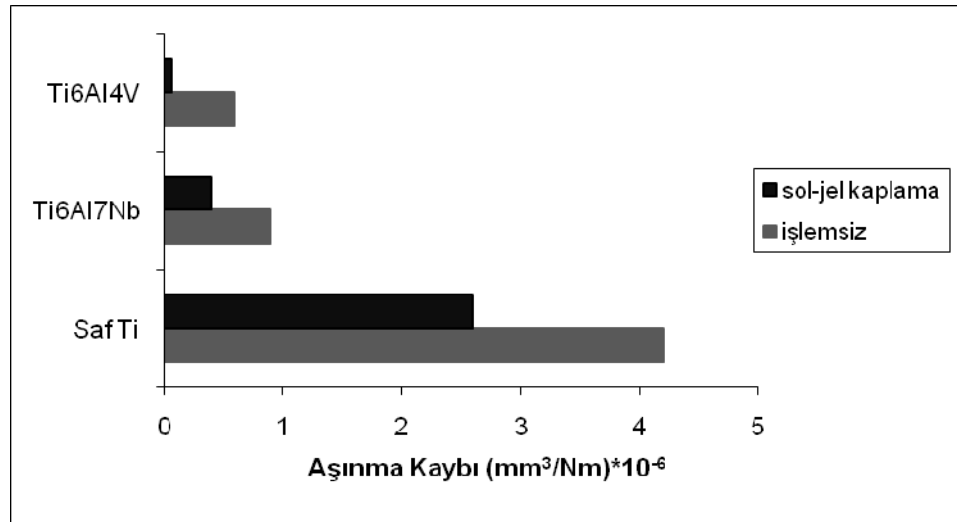
Altılık	Uygulanan işlem	Ortalama Sertlik (Hv)
Saf titanyum	Orijinal	294
	400°C’de fırınlama	492
Ti-6Al-7Nb	Orijinal	481
	500°C’de fırınlama	887
	600 C’de fırınlama	623
Ti-6Al-4V	Orijinal	463
	500°C’de fırınlama	739
	600°C’de fırınlama	653

Bundan sonraki karakterizasyon çalışmaları için, en iyi yapışma davranışı ve yüksek sertlik değerleri kriter olarak alınarak, 400°C’de fırınlanmış saf titanyum numune, 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numuneler seçilmiştir. Bu numunelerin aşınma kaybı grafikleri Şekil 4.4’de verilmiştir. Sol-jel ile kaplama işlemsiz titanyum ve alaşımlarının aşınma dayanımlarında artışa sebep olmuştur.

Şekil 4.4 (a)’da kuru ortamda yapılan aşınma deneyi sonucunda işlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelerin aşınma kayıplarının karşılaştırılması görülmektedir. İşlemsiz numunelerde olduğu gibi, sol-jel kaplamalı numunelerde de aşınma kaybı en çok 400°C’de fırınlanmış saf titanyumda gerçekleşmiştir. En az aşınan numune ise 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb alaşımıdır.



(a)



(b)

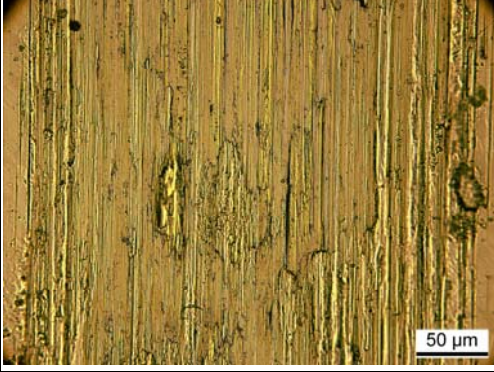
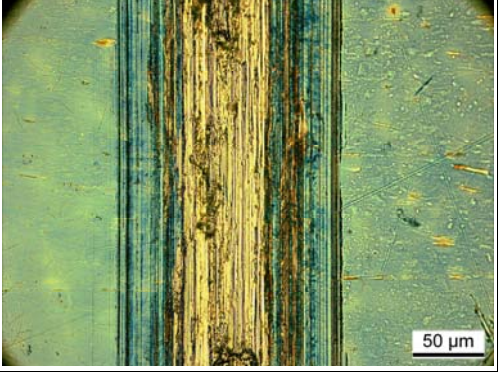
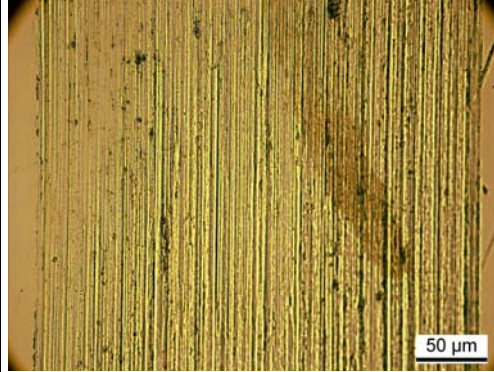
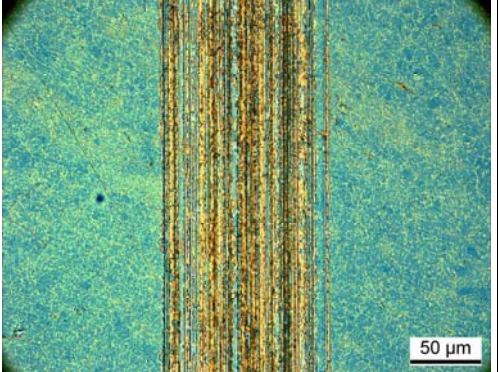
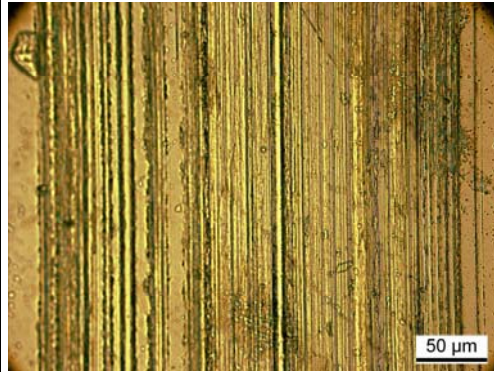
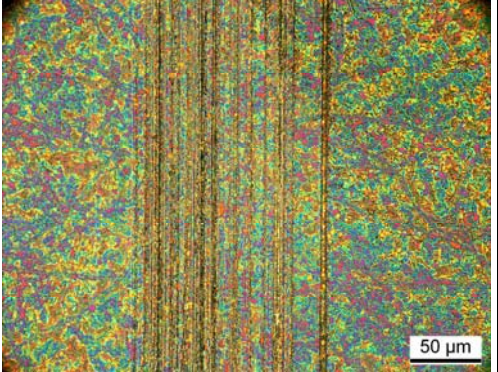
Şekil 4.4: (a) Kuru ortamda ve (b) yapay vücut sıvısı içinde yapılan aşınma deneyi sonucunda işlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelerin aşınma kayıplarının karşılaştırılması.

Şekil 4.4 (b)'de yapay vücut sıvısı içinde yapılan aşınma deneyi sonucunda işlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelerin aşınma kayıplarının karşılaştırılması görülmektedir. İşlemsiz numuneler kuru ortama göre karşılaştırıldığında, SBF içinde saf titanyum daha çok, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V daha az aşınmıştır. Sol-jel kaplı numunelerden Ti-6Al-7Nb alaşımı SBF içinde daha çok aşınmış, Ti-6Al-4V alaşımı ise daha az aşınmıştır.

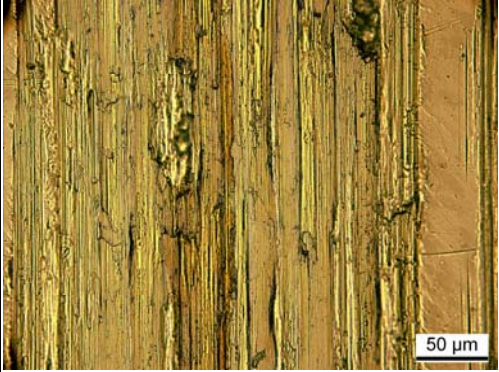
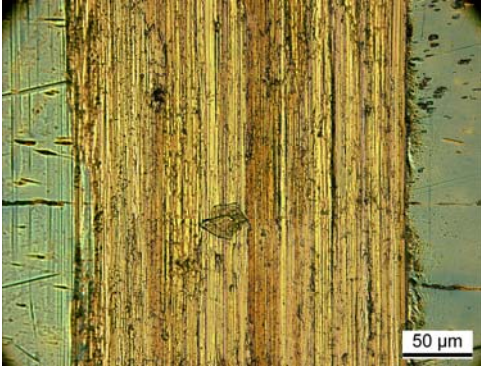
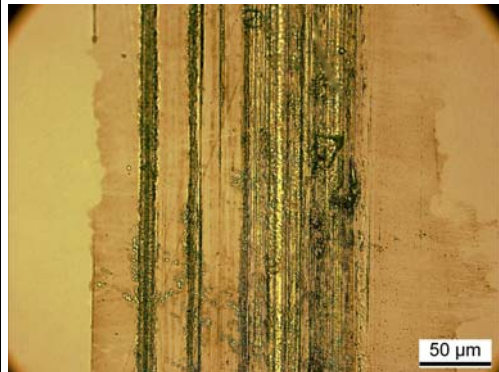
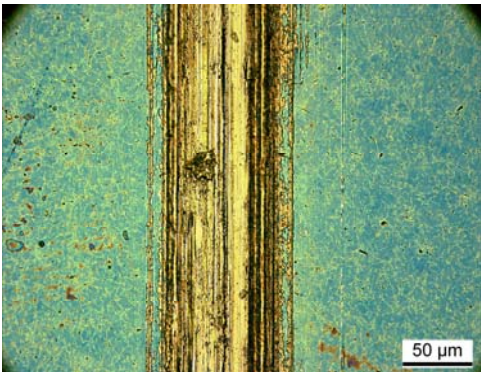
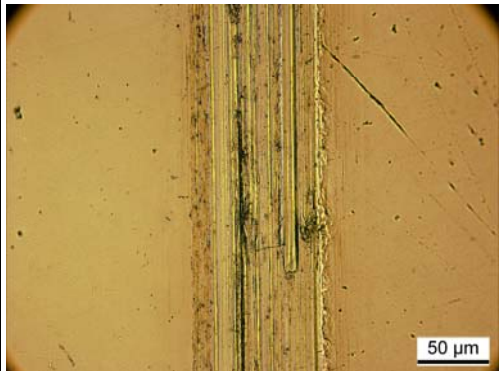
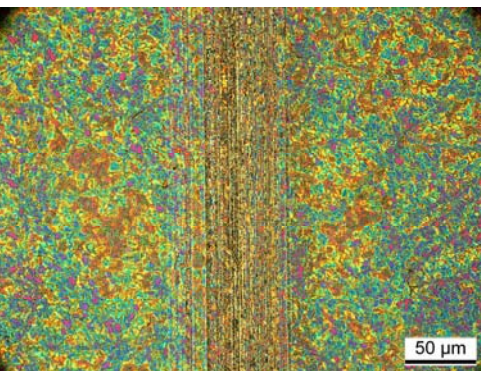
Numune yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin optik mikroskop görünüşleri Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da verilmiştir. Ayrıca aşınma izlerinin farklı büyütmedeki görünüşleri ve aşınma deneylerinde kullanılan bilyelerin temas yüzeyleri ekte Tablo B.3 - Tablo B.6'da yer almaktadır. Gerek kuru ortamda gerekse SBF içinde yapılan aşınma deneylerinde sol-jel kaplı numuneler yüzeyinde işlemsiz duruma göre çok daha dar aşınma izi oluşmuştur. İşlemsiz numunelerde bilya temas ettiği yüzeyi kazıyarak aşınmaya sebep olmuş ve bu sırada oluşan aşınma ürünleri bilya yüzeylerine yapışmıştır. Sol-jel kaplama bilyanın aşındırıcı etkisini azaltmış olmasına rağmen saf titanyumda kaplama geçilerek altlık malzeme de aşınmaya maruz kalmıştır. Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlarında ise aşınma yüzeydeki oksit tabakası içinde kalmıştır ve aşınma izi altlık malzemeye ulaşmamıştır. SBF içinde yapılan deneylerde ise daha geniş aşınma izi oluşmuş Ti-6Al-7Nb alaşımında da yüzeydeki sol-jel tabakası kalkarak altlığa erişilmiştir. Ti-6Al-4V alaşımında ise gerek kuru ortamda gerekse SBF içinde yapılan deneylerde aşınma izleri sol-jel tabakası içinde kalmıştır.

İşlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelere ait sürtünme kuvveti-deney süresi grafikleri ekte Tablo B.7 ve Tablo B.8'de verilmiştir. Deneyler 1N yük altında yapıldığından söz konusu grafiklerdeki sürtünme kuvveti değeri sürtünme katsayısına kolaylıkla dönüştürülebilir. İşlemsiz numuneler ve sol-jel kaplı numuneler kuru ortamda birbirlerine yakın sürtünme katsayısı sergilemişlerdir. Deneylerin SBF içinde yapılması sürtünme katsayısının düşmesine neden olmuştur.

Tablo 4.8: Kuru ortamda aşınma deneyi yapılan işlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelerin aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri.

Altlık	Kuru Ortamda	
	İşlemsiz	Sol-jel kaplamalı
Saf titanyum		
Ti-6Al-7Nb		
Ti-6Al-4V		

Tablo 4.9: SBF içinde aşınma deneyi yapılan işlemsiz ve sol-jel kaplamalı numunelerin aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri.

Altlık	Yapay Vücut Sıvısı İçinde	
	İşlemsiz	Sol-jel kaplamalı
Saf titanyum		
Ti-6Al-7Nb		
Ti-6Al-4V		

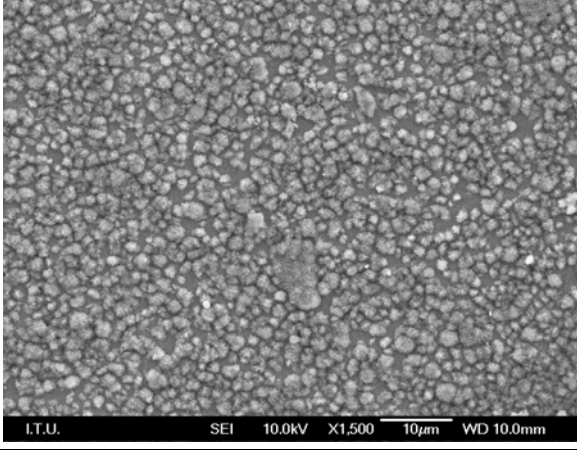
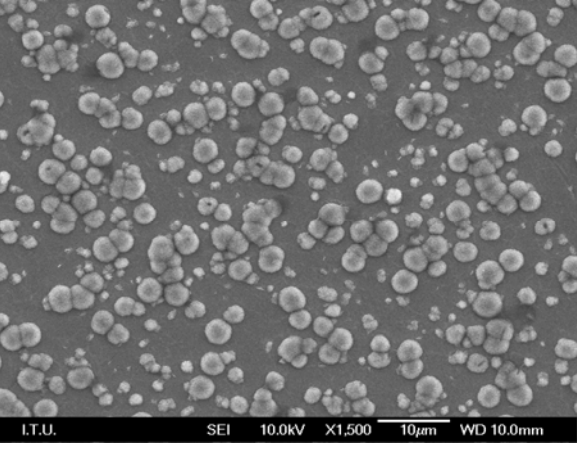
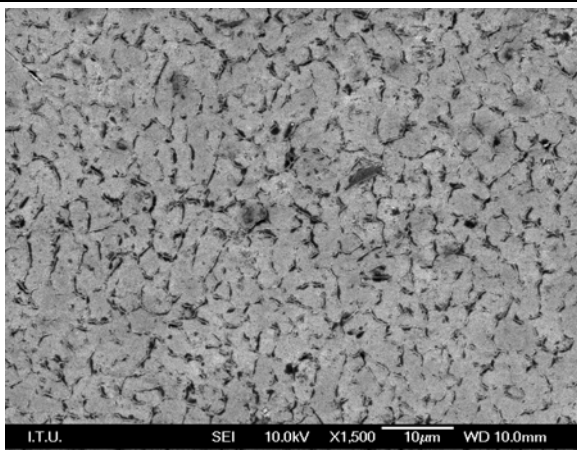
Uygulanan sol-jel kaplama işleminin biyouyumluluğunu tespit etmek amacıyla 400°C’de fırınlanmış saf titanyum numune, 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelere biyoaktivite testleri uygulanmıştır.

Tablo 4.11’de SBF deneyi sonucunda numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Yüksek büyütmelerdeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ekte Tablo B.9’da verilmiştir. 400°C’de fırınlanmış saf titanyum yüzeyinde homojen ve yoğun Ca ve P’ca zengin bileşik oluşumu görülmüştür. Yüzeyde oluşan yapı lifli olup, bu yapının Ca/P oranı 1,22’dir. 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb alaşımının yüzeyinde ise daha az yoğunlukta ve topaklanmış halde lifli yapıya sahip bileşik oluşumu gözlenmiştir. Ti-6Al-7Nb alaşımı yüzeyinde oluşan bileşiklerin Ca/P oranı ise 1,18’dir. Bu bileşiklerin Ca/P oranları dikkate alındığında oluşumların oktakalsiyum fosfat olduğu düşünülmektedir (Tablo 4.10). 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-4V alaşımında ise Ca ve P’ca zengin bileşik oluşumu görülmemiştir.

Tablo 4.10: Ca/P oranlarına göre oluşan bileşikler. [14]

Ca/P oranı	Bileşim	Formül
0.5	Monokalsiyum fosfat monohidrat (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0.5	Monokalsiyum fosfat anhidroz (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
1	Dikalsiyum fosfat dihidrat (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	Dikalsiyum fosfat anhidroz (DCPA)	CaHPO_4
1.33	Oktakalsiyum fosfat (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.5	Amorf kalsiyum fosfat (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
1.5	α -Trikalsiyum fosfat (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.5	β -Trikalsiyum fosfat (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1.67	Hidroksiapatit (HA)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
2.0	Tetrakalsiyum fosfat (TTCP)	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$

Tablo 4.11: SBF deneyi sonucunda numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri.

Altlık	F.S.* (°C)	Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüleri	Element	EDS Analizi (% Atomik)
Saf Titanyum	400		P	16,86
			Ca	20,50
			O	62,64
Ti-6Al-7Nb	500		P	17,03
			Ca	20,20
			O	62,77
Ti-6Al-4V				

* fırınlama sıcaklığı

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada; saf titanyum, Ti-6Al-7Nb alaşımı ve Ti-6Al-4V alaşımı sol-jel daldırma kaplama yöntemiyle ince film kaplanmıştır. Solden çıkarılan numuneler 300 – 800°C sıcaklık aralığında 1 saat fırınlanmıştır. Numuneler üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V malzemelerinde fırınlama sıcaklığındaki artışa bağlı olarak kalınlıklarında 600°C'ye kadar belirgin bir değişim olmazken (yaklaşık 100 nm), 700°C'den itibaren yaklaşık olarak %25'lik artış görülmüştür.
2. Her üç malzeme yüzeyinde oluşturulan ince filmlerin ortalama pürüzlülüklerinde 700°C'ye kadar belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Özellikle 800°C'de saf titanyum ve Ti-6Al-4V üzerinde oluşturulan filmlerin pürüzlülüklerinde ciddi bir artış gözlenmiştir. Her üç malzemede de fırınlama sıcaklığının artmasına bağlı olarak temas açısı değerlerinde fırınlama sonrası ve fırınlandıktan sonra temizleme sonrası durumda düzenli bir değişim görülmemiştir.
3. Her üç malzeme yüzeyinde oluşturulan filmlerde düşük pürüzlülük ve düşük temas açısı kombinasyonları saf titanyum numunelerde 400°C'de, titanyum alaşımlarında (Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V) ise 500 ve 600°C'de fırınlama sonrasında elde edilmiştir.
4. İncelenen numunelerin yüzeyinde sol-jel tekniği ile ince film oluşturulması yüzey sertliğinde artışa neden olmuştur. En yüksek sertliği 500°C'de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb numune gösterirken, en düşük sertlik 400°C'de fırınlanmış saf titanyum numunede elde edilmiştir.

5. Her üç malzeme yüzeyinde oluşturulan düşük pürüzlülük ve düşük temas açısı kombinasyonları sağlayan filmlere uygulanan çizik ve Rockwell C deneylerinin sonuçlarında filmlerin altlığa iyi derecede yapıştığı belirlenmiştir. En iyi yapışma davranışını saf titanyum yüzeyinde 400°C’de 1 saat süreyle fırınlanarak oluşturulan filmde elde edilmiştir. Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlarında ise 500°C’de yapılan fırınlanma 600°C’de yapılanlara göre filmlere daha iyi yapışma özelliği kazandırmaktadır.
6. Her üç malzeme yüzeyinde sol-jel tekniği ile oluşturulan filmler kuru ortamda ve yapay vücut sıvısı içinde titanyum ve alaşımlarının aşınma direncini arttırmıştır. Sol-jel kaplanmış numuneler arasında yapay vücut sıvısı içerisinde en yüksek aşınma direnci Ti-6Al-4V alaşımında, en düşük aşınma direnci ise saf titanyumda elde edilmiştir.
7. Sol-jel işlemi sonrasında 400°C’de fırınlanmış saf titanyum ve 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb alaşımının yüzeyinde Ca ve P’ca zengin bileşik oluşumu görülmüştür. Bu bileşiklerin Ca/P oranları dikkate alındığında oluşumların oktakalsiyum fosfat olduğu düşünülmektedir. 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-4V alaşımında ise Ca ve P’ca zengin bileşik oluşumu görülmemiştir. Sol-jel kaplanmış durumda Ti-6Al-7Nb alaşımı Ti-6Al-4V alaşımına göre daha yüksek biyoyumluluk göstermiştir.

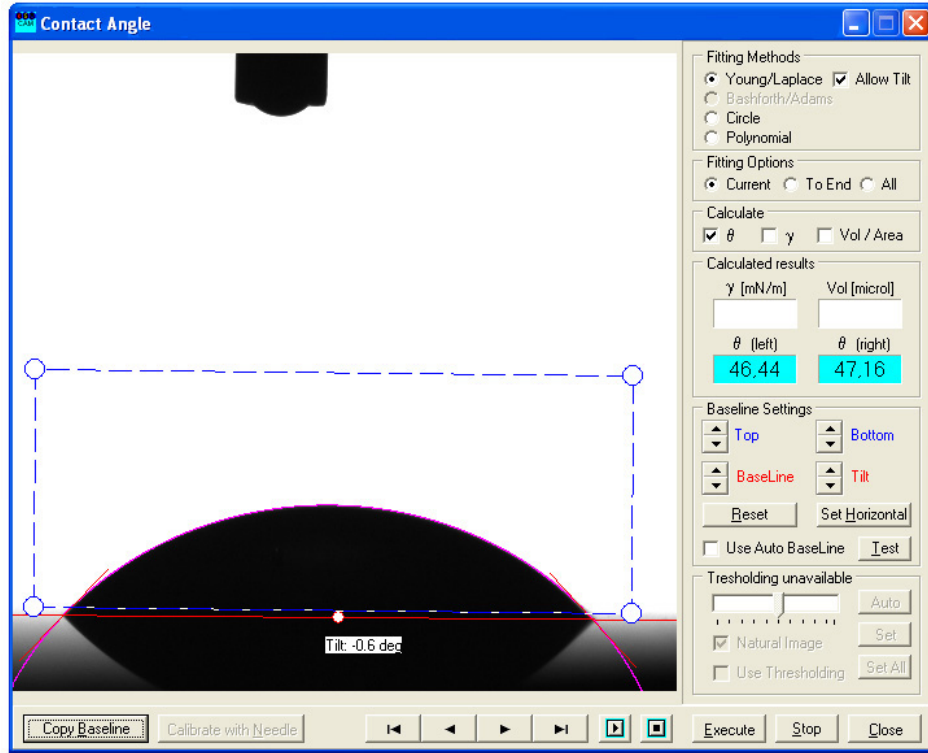
KAYNAKLAR

- [1] TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi,
<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/biyomalzemeler.pdf>
- [2] Garcia, C., Cere, S., Duran, A., 2006. *Bioactive coatings deposited on titanium alloys*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 3488-3495
- [3] Surowska, B., Bienias, J., Walczak, M., Sangwal, K., Stoch, A., 2004.
Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy, *Applied Surface Science*, **238**, 288-294
- [4] Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M. and Thomsen, P., 2001. Titanium in medicine, Springer Verlag, Heidelberg.
- [5] Thim, G.P., Oliveria, M.A.S., Oliveria, E.D.A., Melo, F.C.L., 2000, Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **273**, 124-128
- [6] Zhang, W., Wang, C., Liu, W., 2006. Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V, *Wear*, **260**, 379-386
- [7] The Sol-Gel Gateway: Educational materials,
<http://www.solgel.com/educational/educframe.htm>, 2007
- [8] Chemat, <http://www.chemat.com/html/solgel.html>
- [9] Brinker, C.J. and Sherer, G.W., 1990. Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego.
- [10] Türhan, İ., 2000. TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [11] **Jones, R.W.**, 1989. Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, Institute of Metals, London.
- [12] **Klein, L.C.**, 1988. Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, Park Ridge : Noyes Publications
- [13] **Koh, W.**, Ku, S., Kim, Y., 1997. Thin Solid Films, **304**, 222-224
- [14] **Putlayev, V.I.**, “*Calcium phosphates - Different micromorphology, different bioactivity?*”, Inorganic Materials Lab Department of Chemistry Moscow State University, 2006

EKLER

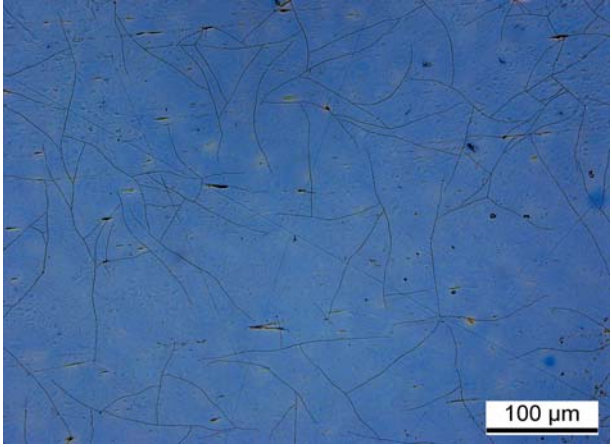
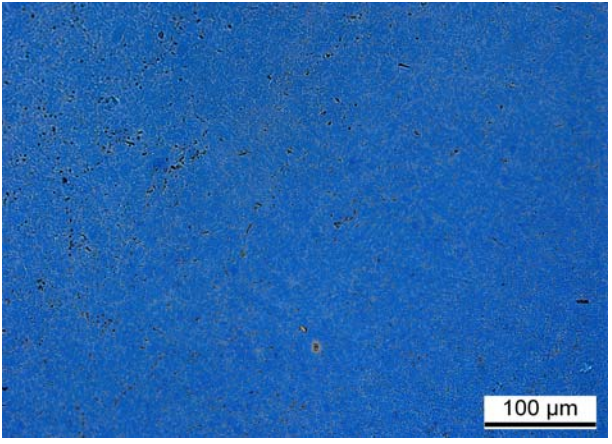
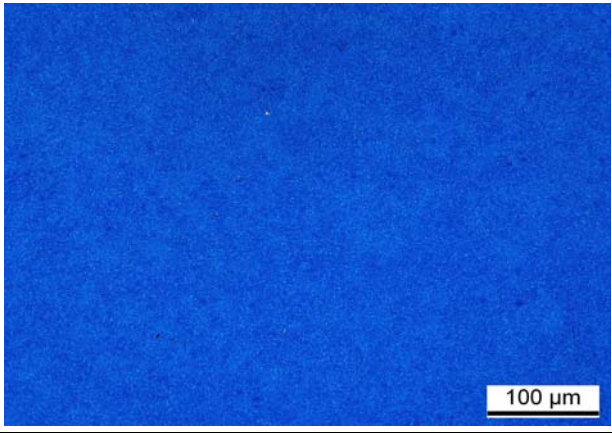
Ek A



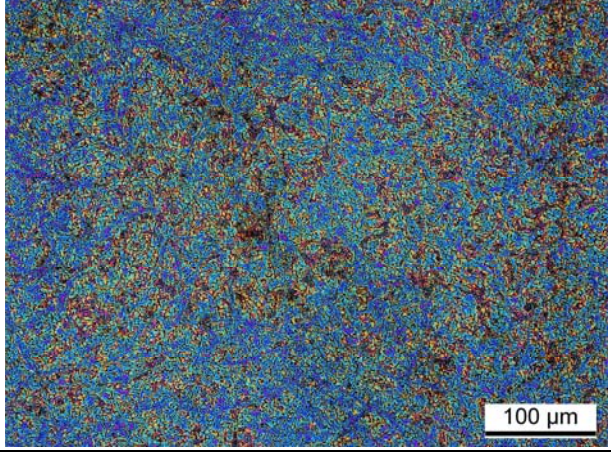
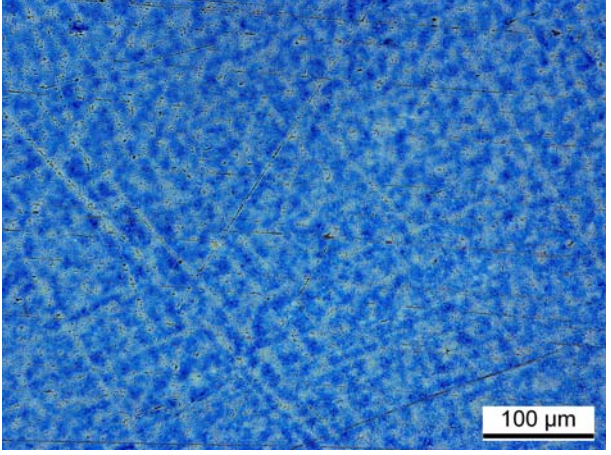
Şekil A.1: Islatma açısı belirlemede numune yüzeyinde oluşturulan damla ve açı ölçümü görünümü.

Ek B

Tablo B.1: Sol-jel kaplamalı numunelerin optik mikroskop görünümü.

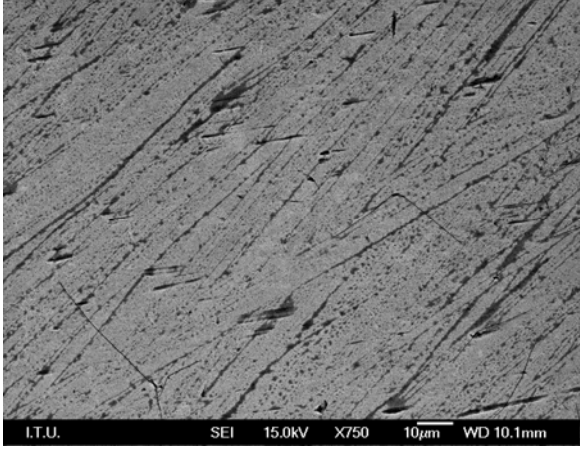
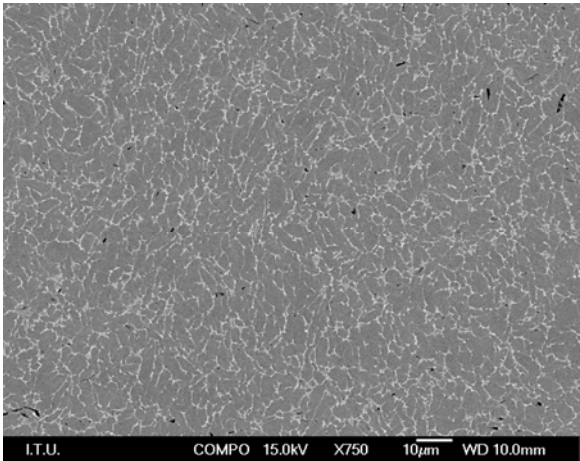
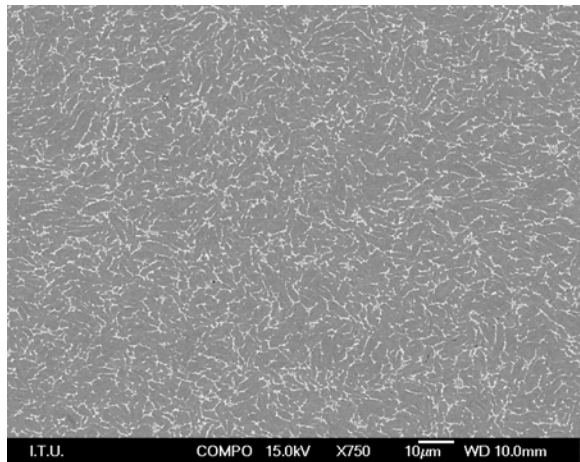
Altlık	F.S.* (°C)	Optik mikroskop görünümü
Saf Titanyum	400	
Ti-6Al-7Nb	500	
	600	

Tablo B.1 devam:

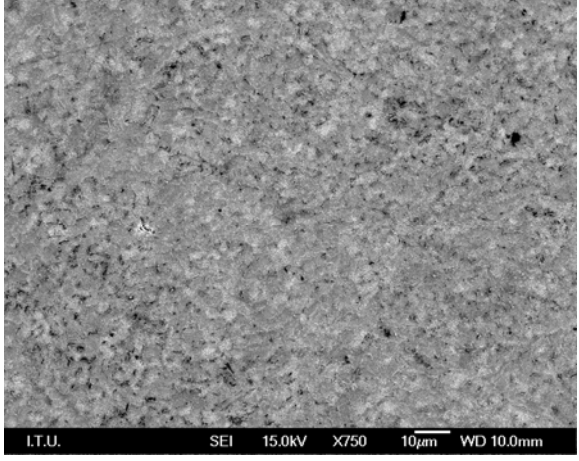
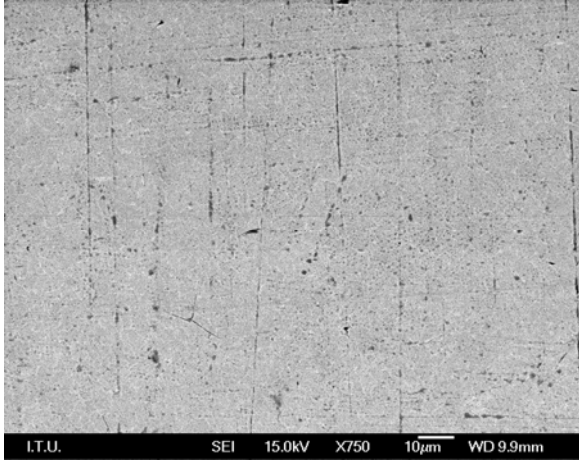
Ti-6Al-4V	500	
	600	

* fırınlama sıcaklığı

Tablo B.2: 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500 ve 600°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

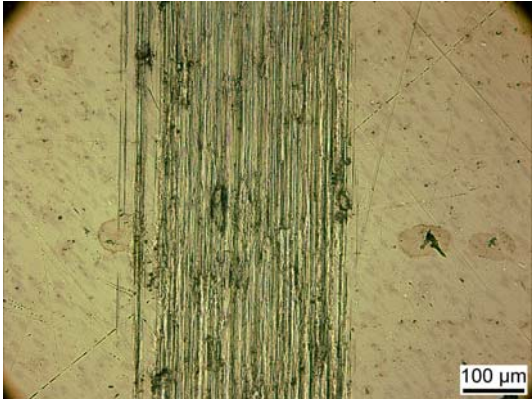
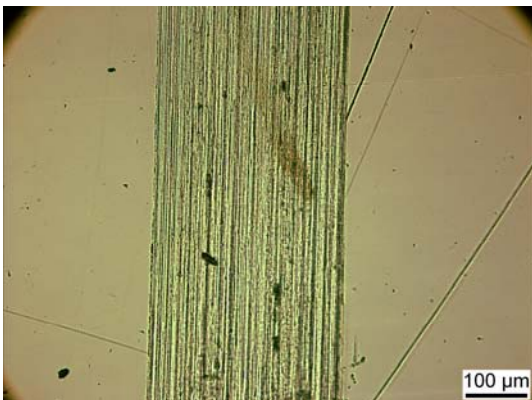
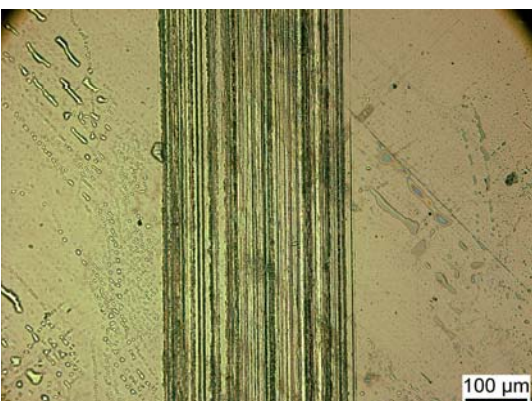
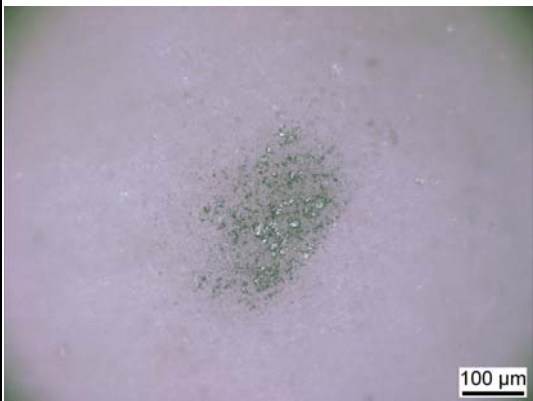
Altılık	F.S.* (°C)	Taramalı Elektron Mikroskop Görünümü
Saf Titanyum	400	
Ti-6Al-7Nb	500	
	600	

Tablo B.2 devam:

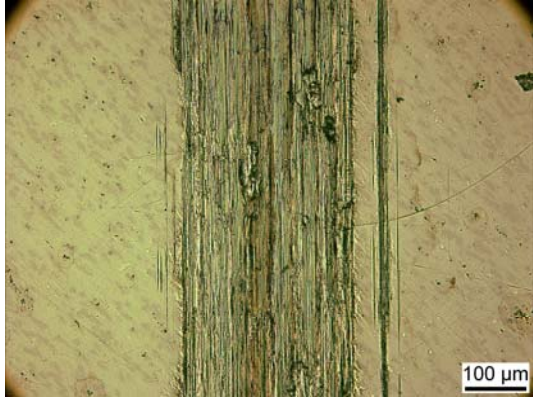
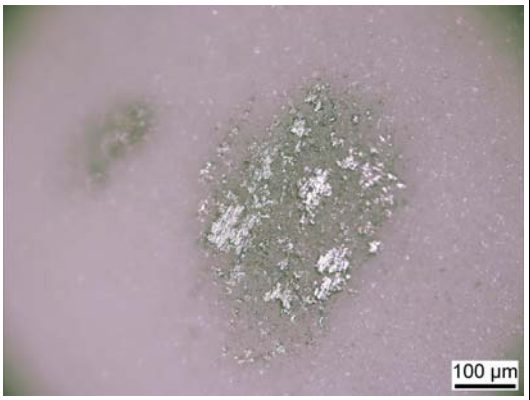
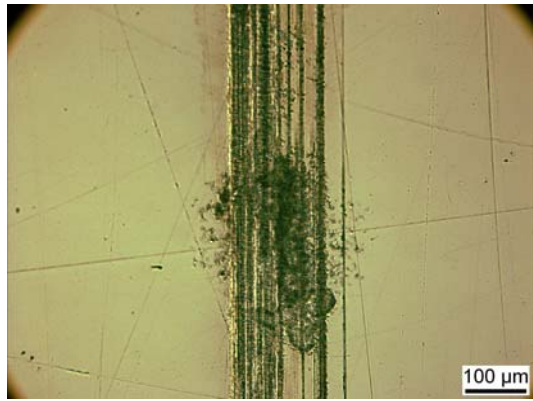
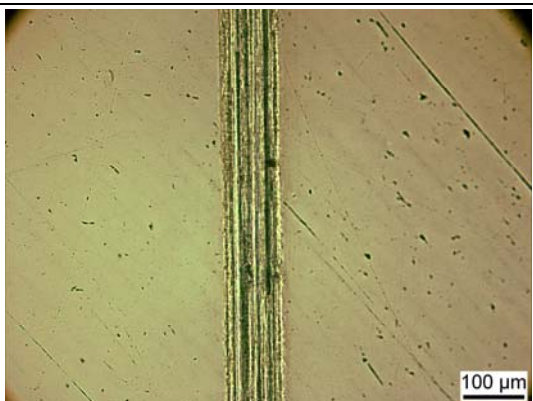
Ti-6Al-4V	500	
	600	

* fırınlama sıcaklığı

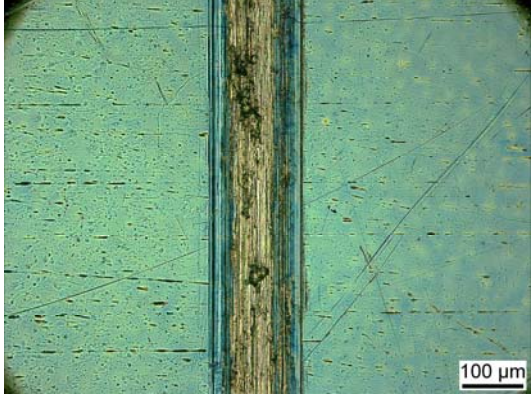
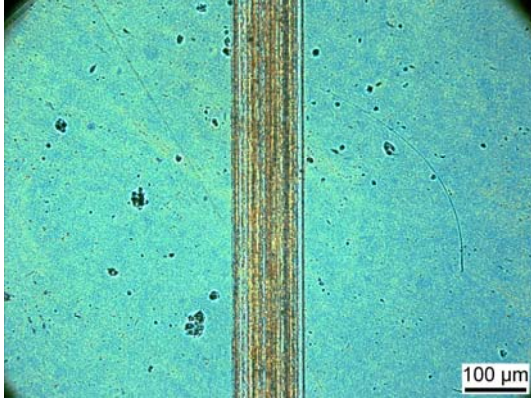
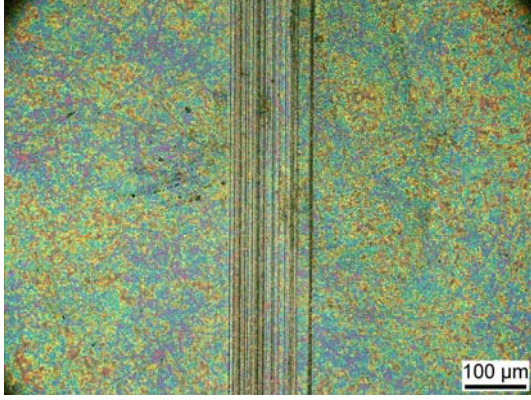
Tablo B.3: Sırasıyla işlemsiz saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin kuru ortamda aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri.

Optik Mikroskop Görüntüleri	
İşlemsiz Numune	Aşınma Topu
	
	
	

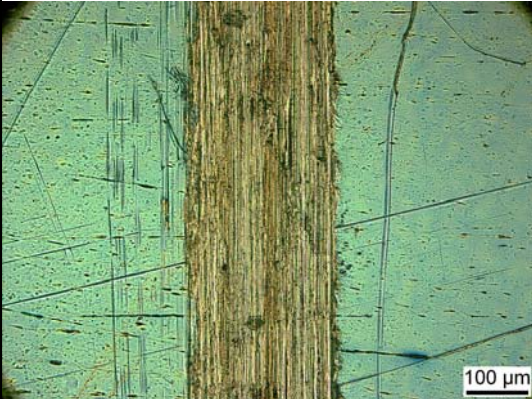
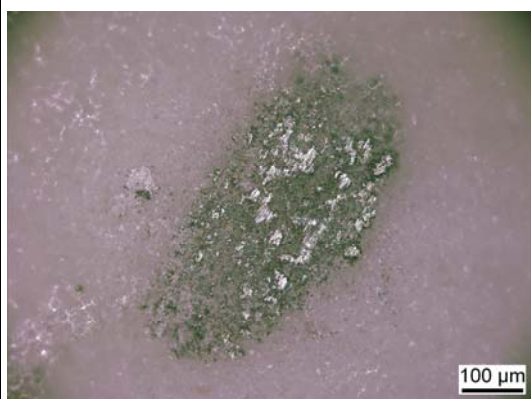
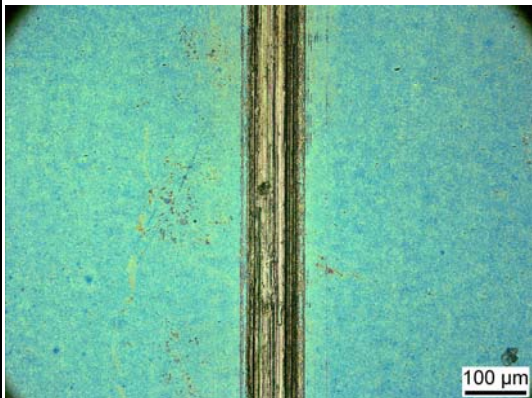
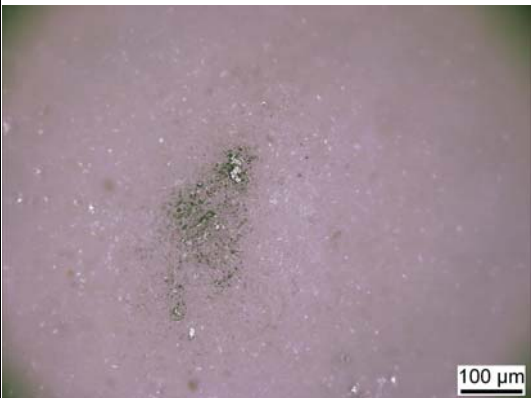
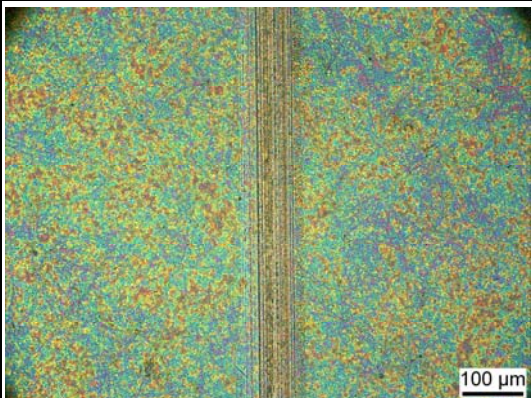
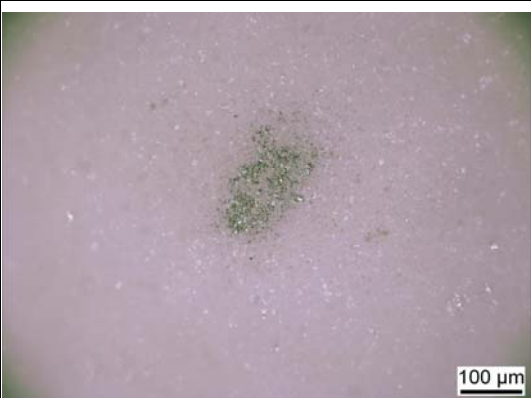
Tablo B.4: Sırasıyla işlemsiz saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin SBF içinde aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri.

Optik Mikroskop Görüntüleri	
İşlemsiz Numune	Aşınma Topu
	
	
	

Tablo B.5: Sırasıyla sol-jel kaplamalı 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin kuru ortamda aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri.

Optik Mikroskop Görüntüleri	
Sol-jel Kaplamalı Numune	Aşınma Topu
	
	
	

Tablo B.6: Sırasıyla sol-jel kaplamalı 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin SBF içinde aşınma izlerinin ve aşınma topunun optik mikroskop görüntüleri.

Optik Mikroskop Görüntüleri	
Sol-jel Kaplamalı Numune	Aşınma Topu
	
	
	

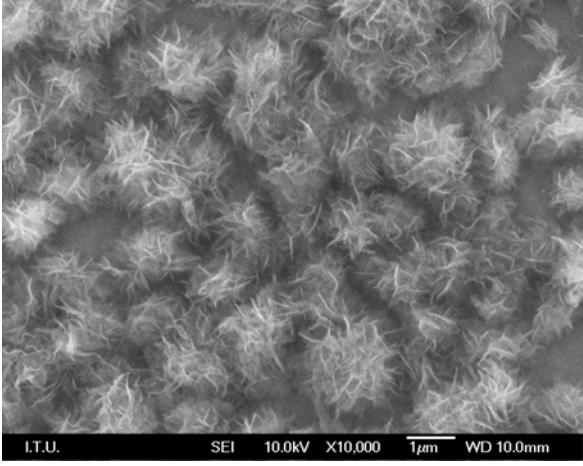
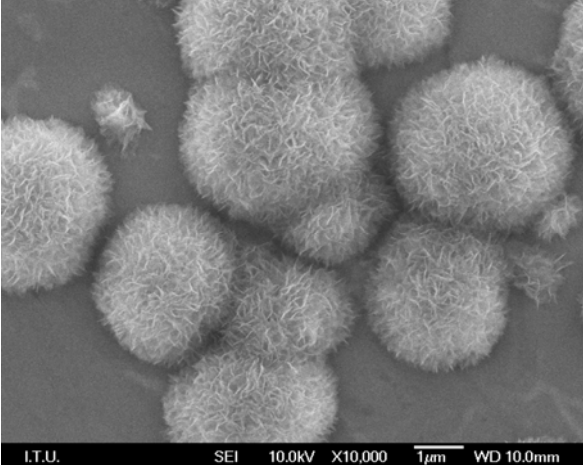
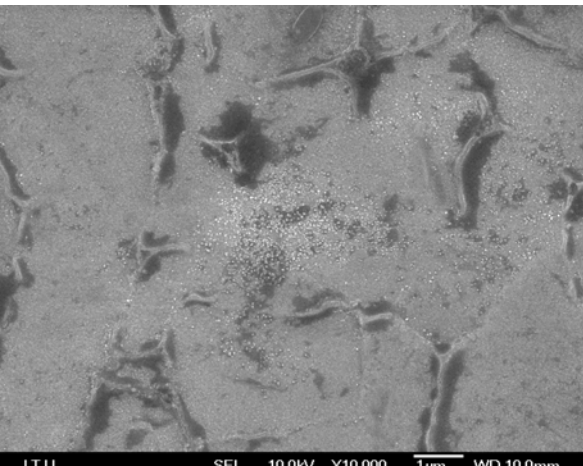
Tablo B.7: İşlemsiz saf titanyum, Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin sürtünme kuvveti-deney süresi grafiklerinin karşılaştırılması.

Altılık	Kuru Ortamda	SBF içinde
Saf Titanyum		
Ti-6Al-7Nb		
Ti-6Al-7Nb		

Tablo B.8: Sol-jel kaplamalı 400°C’de fırınlanmış saf titanyum, 500°C’de fırınlanmış Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V alaşımlı numunelerin sürtünme kuvveti-deney süresi grafiklerinin karşılaştırılması.

Altlık	Kuru Ortamda	SBF içinde
Saf Titanyum		
Ti-6Al-7Nb		
Ti-6Al-4V		

Tablo B.9: SBF deneyi sonucunda numunelerin tarama elektron mikroskobu görüntüleri

Altlık	Fırınlama Sıcaklığı (°C)	Tarama Elektron Mikroskobu Görüntüleri
Saf Titanyum	400	 SEM image showing a dense, fibrous network of hydroxyapatite crystals grown on a pure titanium substrate. The image includes technical data: I.T.U., SEI, 10.0kV, X10,000, 1µm, WD 10.0mm.
Ti-6Al-7Nb	500	 SEM image showing spherical clusters of hydroxyapatite crystals grown on a Ti-6Al-7Nb alloy substrate. The image includes technical data: I.T.U., SEI, 10.0kV, X10,000, 1µm, WD 10.0mm.
Ti-6Al-4V		 SEM image showing a sparse, irregular distribution of hydroxyapatite crystals grown on a Ti-6Al-4V alloy substrate. The image includes technical data: I.T.U., SEI, 10.0kV, X10,000, 1µm, WD 10.0mm.

ÖZGEÇMİŞ

Filiz Bige ÖZLER 1983 yılında Bursa’da doğdu. Ortaokul öğrenimini Özel Moda Koleji’nde, lise öğrenimini İstek Özel Acıbadem Lisesinde tamamlayarak 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandı. Bu bölümden 2005 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başladı.