



**SOL-JEL YÖNTEMİYLE TiO_2 VE HAP KAPLANAN
Ti6Al7Nb ALAŞIMININ MEKANİK VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Saleh Zakar KURMI

Yüksek Lisans Tezi

**Makina Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nihat TOSUN**

EYLÜL-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE TiO₂ VE HAP KAPLANAN Ti6Al7Nb ALAŞIMININ
MEKANİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YUKSEK LİSANS TEZİ

Saleh Zakar KURMI

(141120101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10.08.2018

Tezin Savunulduğu Tarih : 14.09.2018

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nihat TOSUN (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Haşim PIHTILI (F.Ü.)

Dr. Öğr. Üyesi Erkan BAHÇE (İ.Ü.)

EYLÜL - 2018

ÖNSÖZ

Bu tezi çalışmamın başından sonuna kadar bilgi birikimiyle benden yardımlarını esirgemeyen ve tecrübesiyle her konuda yol göstericim olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Nihat TOSUN'a desteği ve sonsuz anlayışı için gönülden teşekkür ederim. Bilgilerinden istifade ettiğim ve her konuda ufkumu açan bölümümüzün değerli hocalarına şükranlarımı sunarım. Son olarak dualarını ve desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından MF.17.45 nolu proje olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı FÜBAP'a teşekkür ederiz.

Saleh ZAKAR KURMI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3. GENEL BİLGİLER	15
3.1. Termokimyasal Kaplama Yöntemleri.....	15
3.2. Termal Sprey Yöntemi.....	15
3.3. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	16
3.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	16
3.5. Sol-Jel Kaplama	17
3.5.1. Daldırma Kaplama Yöntemi (Dip Coating).....	18
3.5.2. Döndürme Kaplama Yöntemi (Spin Coating)	21
3.5.3. Püskürtme Kaplama Yöntemi (Spray Coating)	22
3.5.4. Akış Kaplama Yöntemi (Flow Coating).....	23
3.5.5. Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating).....	24
3.5.6. Merdaneli Kaplama Yöntemi (Roll Coating).....	25
3.5.7. Baskı Kaplama Yöntemi (Printing).....	25
3.5.8. Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları.....	26
3.5.9. Sol-Jel Yönteminde Gerçekleşen Reaksiyonlar	26
3.5.9.1. Sol-Jel Oluşumu.....	27
3.5.9.2. Jelleşme.....	29
3.5.9.3. Yaşlanma.....	29
3.5.9.4. Kurutma	30
3.5.9.5. Sinterleme	31

4. MATERYAL VE METOT	32
4.1. Numune Hazırlama	32
4.2. Çözelti Hazırlama	33
4.2.1. NaOH Çözeltisinin Hazırlanması.....	34
4.2.2. TiO ₂ Solun hazırlanması	34
4.2.3. HAP Çözeltinin hazırlanması.....	36
4.3. Deney Çalışmalarında ve Ölçümlerde Kullanılan Cihazlar.....	37
4.3.1. pH Ölçümü	39
4.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	39
4.3.3. UV Spektroskopisi	40
4.3.4. Çizilme Testi	41
5. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA.....	42
5.1. Mikroyapı Sonuçları	42
5.2. FTIR Sonuçları	50
5.3. UV Sonuçları	55
5.4. Çizilme Testi Sonuçları	60
6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	66
7. KAYNAKLAR	69
ÖZ GEÇMİŞ.....	77

ÖZET

Bu çalışmada, implant olarak kullanılacak Ti6Al7Nb titanyum alaşımı üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle titanyum dioksit (TiO₂) ve/veya hidroksiapatit (HAP) kombinasyonu kaplamalar farklı çözeltide bekletme sürelerinde yapılarak, bu kaplamaların karakterizasyonu ve optik özellikleri incelendi. Yapılan kaplamaların mikroyapı incelemeleri optik mikroskop ve SEM altında incelendi, EDX analiziyle, kaplamada katı haldeki elemental yüzdeler belirlendi. Malzeme yüzeyine yerleştirilen fonksiyonel grupları belirlenmesi için FTIR analizi yapıldı. UV analizi ile malzemenin optik özellikleri belirlendi. Kaplanan numunelerin mekanik özelliğinin tespit edilmesi amacıyla, çizilme testleri yapılarak aşınma davranışları incelendi.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel yöntemi, TiO₂, Hap, Ti6Al7Nb, Karakterizasyon, Optik özellikleri, Çizilme testi.

SUMMARY

Investigation of Mechanical and Optical Properties of TiO₂ and HAP Coated Ti6Al7Nb Alloy by Sol-Gel Method

In this study, the combination of titanium dioxide (TiO₂) and / or hydroxyapatite (HAP) coatings on Ti6Al7Nb titanium alloy to be used as an implant was performed in different solution retention times by sol-gel immersion method and the characterization and optical properties of these coatings were investigated. Microstructure investigations of the prepared coatings were examined under optical microscope and SEM, solid state elemental fractions were determined by EDX analysis. FTIR analysis was performed to determine the functional groups placed on the surface of the material. The optical properties of the material were determined by UV analysis. In order to determine the mechanical properties of the coated specimens, scratch tests were carried out to investigate the wear behavior.

Keywords: Sol-Gel method, TiO₂, Hap, Ti6Al7Nb, Characterization, Optical properties, Scratch test.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 3.1. Daldırarak kaplama yöntemi (Sadat- Shojai vd., 2013; Kılınç, 2016).....	19
Şekil 3.2. Daldırma kaplama işlemi ile film oluşum mekanizması	20
Şekil 3.3. Açılı daldırma (a) ve döndürmeyle şişe kaplanması (b) kaplama şematik gösterimi	21
Şekil 3.4. Döndürme ile kaplama işlemi	21
Şekil 3.5. Döndürme kaplama işlemi değişkenlerinin film kalınlığına etkileri.....	22
Şekil 3.6. Püskürtme yöntemi ile kaplama tekniğinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.7. Çözelti akıtma kaplama prosesi akım şeması.....	24
Şekil 3.8. Laminer metodu ile kaplama işleminin şematik gösterimi	24
Şekil 3.9. Merdane kaplama tekniği şematik gösterimi	25
Şekil 3.10. İpek elek baskı prosesi	26
Şekil 3.11. Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler (Gönüllü, 2009)	27
Şekil 3.12. Jelleşme mekanizmaları (Gönüllü, 2009)	29
Şekil 4.1. Daihan SMHS3 manyetik karıştırma cihazı.....	37
Şekil 4.2. A&D-GR200 marka hassas terazi	37
Şekil 4.3. Nüve MF120 kül fırını	38
Şekil 4.4. Nikon MA 100 ters metal mikroskobu.....	38
Şekil 4.5. ZEISS EVO MA 10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM)	39
Şekil 4.6. FTIR spektrometresi.....	40
Şekil 4.7. UV spektroskopi cihazı	40
Şekil 4.8. Çizilme test cihazı	41
Şekil 5.1. A1 numunesine ait SEM görüntüsü	44
Şekil 5.2. A2 numunesine ait SEM görüntüsü	44
Şekil 5.3. A3 numunesine ait SEM görüntüsü	44
Şekil 5.4. A2 numunesindeki farklı bölgelerin EDX analizi.....	45
Şekil 5.5. A1 numunesine ait SEM görüntüsü	46
Şekil 5.6. A2 numunesine ait SEM görüntüsü	46
Şekil 5.7. A3 numunesine ait SEM görüntüsü	46
Şekil 5.8. B1 numunesine ait SEM görüntüsü.....	48

Şekil 5.9. B2 numunesine ait SEM görüntüsü.....	48
Şekil 5.10. B3 numunesine ait SEM görüntüsü.....	48
Şekil 5.11. B1 numunesine ait SEM görüntüsü.....	49
Şekil 5.12. B2 numunesine ait SEM görüntüsü.....	49
Şekil 5.13. B3 numunesine ait SEM görüntüsü.....	49
Şekil 5.14. C1 numunesine ait optik mikroyapı x100	50
Şekil 5.15. C2 numunesine ait optik mikroyapı x100	50
Şekil 5.16. B1 numunesine ait FTIR analizi.....	51
Şekil 5.17. B2 numunesine ait FTIR analizi.....	52
Şekil 5.18. B3 numunesine ait FTIR analizi.....	52
Şekil 5.19. A1 numunesine ait FTIR analizi	53
Şekil 5.20. A2 numunesine ait FTIR analizi	53
Şekil 5.21. A3 numunesine ait FTIR analizi	54
Şekil 5.22. C1 numunesine ait FTIR analizi.....	55
Şekil 5.23. C2 numunesine ait FTIR analizi.....	55
Şekil 5.24. A1 numunesine ait UV spektrumu	57
Şekil 5.25. A2 numunesine ait UV spektrumu.....	57
Şekil 5.26. A3 numunesine ait UV spektrumu	58
Şekil 5.27. B1 numunesine ait UV spektrumu	58
Şekil 5.28. B1 numunesine ait UV spektrumu	59
Şekil 5.29. B3 numunesine ait UV spektrumu	59
Şekil 5.30. C1 numunesine ait UV spektrumu	60
Şekil 5.31. C2 numunesine ait UV spektrumu	60
Şekil 5.32. A1 numunesine ait çizik görüntüsü X200.....	61
Şekil 5.33. A2 numunesine ait çizik görüntüsü X200.....	61
Şekil 5.34. A3 numunesine ait çizik görüntüsü X200.....	61
Şekil 5.35. B1 numunesine ait çizik görüntüsü X200	62
Şekil 5.36. B2 numunesine ait çizik görüntüsü X200	62
Şekil 5.37. B3 numunesine ait çizik görüntüsü X200	62
Şekil 5.38. C1 numunesine ait çizik görüntüsü X200	63
Şekil 5.39. C2 numunesine ait çizik görüntüsü X200	63
Şekil 5.40. Farklı kaplama numunelerinin çizilme genişliğinin değişimi (1N)	64
Şekil 5.41. Çizilme genişliğinin kaplama numunelere göre değişimi	64

Şekil 5.42. Çizilme genişliğinin kaplama süresine göre değişimi..... 65



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 4.1. Ti6Al7Nb alaşıımının kimyasal bileşimi	32
Tablo 4.2. Ti6Al7Nb alaşıımının fiziksel ve mekanik özellikleri	33
Tablo 4.3. Çözeltiilerde kullanılan kimyasallar	33
Tablo 5.1. Deney parametreleri ve değeri.....	42



KISALTMALAR

XRD	: X-Işını Kırınımı Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole ışık, Morötesi
Ca/P	: Kalsiyum Fosfat
HAP	: Hidroksiapatit
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
TEM	: Geçirgenlik elektron mikroskobu
EDX	: Enerji Ayırmalı X-Işını Spektroskopisi
ASTM	: American Society for Testing and Materials

1. GİRİŞ

Yüzey kaplama, yeni bir yüzey tabakası elde etmek amacıyla, ana malzemeden farklı özellikte olan ve kimyasal bileşimi bilinen bir metal veya alaşımın ana malzeme yüzeyine kaplanması işlemidir. Yüzeyinin yapışkanlığı, ıslanabilirliği, korozyon direnci, darbe direnci, aşınma direnci ve çizilmeye karşı direnci gibi yüzey özelliklerini geliştirmek için orijinal veya bozulan parçaların tamiri amacıyla da yüzey kaplama uygulanmaktadır. Kaplamada, bir altlık malzeme yüzeyine ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabakanın oluşturulmasıyla malzeme özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır (Akdemir, 1994).

Kaplama işlemleri sıvı, gaz veya katı madde olarak uygulanabilir. Yüzey kaplama sıcak daldırma, ısıp püskürtme, lazer, kaynak yöntemi vs. kullanılarak fiziksel, mekanik ve kimyasal yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Uygulamada kullanılan kaplama yöntemleri, sert yüzey kaplama, takviye kaplama (dolgu kaplama) ve giydirme kaplama (koruyucu kaplama) olarak sıralayabiliriz. Metaller üzerine yapılan kaplamalar, kaplama malzemesi ile altlık metal arasında bir difüzyon bağı oluşturularak veya bir difüzyon bağı oluşturmaksızın kaplama malzemesi ile altlık arasında mekanik bir yapışma şeklinde iki türlü yapılır. Difüzyonlu kaplamalarda, altlık ile kaplama malzemesi arasındaki bağı özelliklerinin malzeme bileşimleriyle doğrudan ilişkisi bulunmaktadır.

Farklı malzemeler ve alaşımları üzerine yapılan kaplamalarda; kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), termokimyasal kaplama, termal Sprey ile kaplama, sol-jel yöntemi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Kaplama yöntemlerinden biri olan sol-jel yöntemi, uygulamada oldukça önemli bir yere sahiptir. Sol-jel yönteminde; katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki haline sol denir, yani katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol adı verilir. Moleküller arası bağ ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetinden daha büyük olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. Bu molekül, çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye de jel adı verilir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırmaktadır (Klein, 1988; Brinker ve Scherer, 1990). Sol-jel yöntemi, diğer kaplama yöntemlerine göre birtakım avantajlara sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. Homojen ve saf filmlerin düşük ısılarda hazırlanabilmesi ve enerji tasarrufu sağlanabilmesi, değişik geometrilere sahip parçaların bu metot kullanılarak homojen bir şekilde kaplanabilmesi, kirliliğe sebep olmaması bu yöntemin avantajları arasındadır.

Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa sol-jel yöntemi tehlikesizdir ve malzemeler kolay bulunur. Kaplanan filmin mikro yapısı kolay bir biçimde kontrol edilebilmektedir. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler elde etmek mümkün olmaktadır. Ayrıca, çok katlı kaplama yapılabilmekte ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı olmamaktadır. Sol-jel yönteminin avantajlarının yanında bazı dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajların başında, sol-jel yöntemi ile yapılan kaplama işlemi esnasında çok fazla malzeme kaybı gelmesidir. Zor bulunan bir kimyasal malzeme kullanılıyor ise maliyet yüksek olur, filmlerde karbon çözeltisi kalır, kullanılan kimyasal sağlığa zararlı olabilir. Bunun dışında, küçük gözeneklerin kalması, kaplama işleminin uzun sürmesi diğer dezavantajlar arasındadır (Brinker ve Scherer, 1990).

Sol jelden türetilen ürünler için uygulamalar çoktur. Örneğin, bilim adamları bunu kullanarak dünyanın en hafif malzemelerinden ve en zorlu seramiklerinden bazılarını üretmiştir. En geniş uygulama alanlarından biri, bir altlık parçasında spin kaplama veya daldırma kaplama ile üretilen ince filmlerdir. Koruyucu ve dekoratif kaplamalar ve elektro optik bileşenler, cam, metal ve diğer alt katman türlerine bu yöntemlerle uygulanabilir (Wright ve Sommerdijk, 2000). Sol-jel yöntemi ile yapılan çalışmalarda araştırmacılar, genellikle kaplama yapılan tabakanın yüzey morfolojisi, mikroyapısı, optik özellikleri, sertlik ve yapışma özelliklerini incelemişlerdir (Atashbar vd. 1998; Tıgılı 2000; Türhan 2000; Wen vd. 2001; Hamid ve Rahman, 2003; Zoppi vd. 2003; Miki vd. 2004; Özbey 2004; An vd. 2005; Özmen 2006; Suciu vd. 2009; Öztürk 2010; Sönmezoğlu 2010; Sönmezoğlu vd. 2011; Mechiakh vd. 2011; Mechiakh vd. 2012; Catauro vd. 2014).

Optik geometriye sahip makroskopik optik elemanlar ve aktif optik bileşenler ile geniş alan sıcak duman aynaları, soğuk aynalar, mercekler ve giriş ayırıcılar, sol-jel yolu ile hızlı ve düşük maliyetle yapılabilir (Yoldas ve O'Keefe, 1979). Sol-jel yönteminde, uygun bir aralığa ayarlanmış bir solüsyonun viskozitesi ile sırasıyla fiber optik sensörler ve ısı yalıtımı için kullanılan optik ve refrakter seramik lifler çekilebilir. Bu nedenle, hem camsı hem de kristal halindeki birçok seramik malzemesi, katı hal bileşenlerinden ince tabakalar, kaplamalar ve lifler gibi yüksek yüzey alanlı formlara kadar çeşitli formlarda kullanım bulmuştur. Sol jel yöntemi düşük fiyata güneş fotovoltaik uygulamaları için oksit ince filmler yapmak için de kullanılabilir (O'Regan ve Grätzel 1991). Fujishima ve Honda (1972) tarafından TiO_2 'in fotokatalitik aktivite özelliğinin ortaya atılmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm olabileceği için bu konu üzerinde yoğun araştırmalara başlanmıştır. Fotokatalitik teknoloji düşük ışık

yoğunluğuna ihtiyaç duymaktadır. Fotokatalitik verimin artırılması amacıyla geliştirilen fotoelektrokatalitik işlem, yüzeyleri TiO_2 ince filmi ile kaplı elektrotların elektrokimyasal arıtma sistemi içerisinde fotokatalitik olarak kullanılmasıdır. Yapılan araştırmalarla, sol-jel metoduyla TiO_2 kaplı filmlerin fotokatalitik özellikleri üzerinde bir takım üretim parametrelerinin etkileri incelenmiştir (Matthews 1987; Yu vd. 2001; Kwon vd. 2003; Barau vd. 2005; Öztürk 2011).

Diş hekimliğinde ve ortopedik cerrahide kullanılan titanyum alaşımı ve paslanmaz çeliğin üzerine çeşitli biyoaktif kaplamalar sol-jel metodu ile elde edilerek, bu kaplamaların karakterizasyonu ve gelişimi incelenmiş, ayrıca kaplanmış numuneler elektrokimyasal özellikleri ve biyoaktif tepkileri için in vitro olarak test edilmiştir (Lim vd. 2001; Garcia vd. 2004; Ramesh vd. 2004; Fathi vd. 2008; Josefina vd. 2010). Bu tür biyocam kaplamalar korozyon direncini artırabilmekte ve daha sonra metalik iyonların salınmasını ve insan vücudu dokuları üzerindeki zararlı etkileri azaltabilmektedir (Garcia vd. 2004; Wido vd. 2007; Höhn ve Virtanen 2015). Kaplama yapılmış implantların osteoentegrasyonunu gözlemlemek için in vivo implantasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar hem remodellasyon bölgesi hem de kemik iliğinde implantın çevresindeki yeni oluşan kemiğin gelişmesini teşvik etmiştir (Josefina vd. 2010; Josefina vd. 2011). Yapılan çalışmalarda, metalik malzemeleri korumak için biyoaktif parçacıkları içeren sol-jel koruyucu kaplamaların, kaplanmamış alt tabakadan daha fazla korozyona karşı dirençli olduğu ortaya konulmuştur. Ayıca alt tabakaların metalik iyonlarının kaplamanın üzerinden geçemediği, kaplamaların metalik iyonların salınmasını ve insan vücudu dokuları üzerindeki zararlı etkilerini azaltabileceği belirtilmiştir. Çevresel dokularda iyonların veya metal parçacıklarının zararlı bulunmadığını ve kaplamanın hem eski kemiğe (yeniden şekillendirme bölgesi) temas eden hem de kemik iliğinde (yeni kemik ile temas halinde) implantın çevresindeki yeni kemiğin oluşumunu ve büyümesini arttırdığını göstermiştir.

Sol-jel işleminin her bir aşaması ve değişik üretim parametrelerinin elde edilen ürün üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle literatürde yapılan çalışmalarda, çok yakın deneysel şartlar kullanılmasına rağmen oldukça farklı karakteristiğe sahip son ürünler elde edildiği görülmektedir. Bu durum sol-jel yönteminde net bir yol çizmeyi ya da tahminler yapmayı imkânsız kıldığı için her bir adımın ayrıntılı olarak analiz edilip, istenen ürünün özelliklerine özgü bir işlem geliştirmek gerekmektedir (Toygun vd., 2013).

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, implant olarak kullanılacak Ti6Al7Nb titanyum alaşımı üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle titanyum dioksit (TiO₂) ve hidroksiapatit (HAP) kombinasyonu kaplamaların karakterizasyonu, mekanik ve optik özellikleri incelendi. Deneyler, sol-jel daldırma farklı çözelti bekletme sürelerinde gerçekleştirildi. Yapılan kaplamaların mikroyapı incelemeleri optik mikroskop ve SEM altında incelendi, EDX analiziyle, kaplamada katı haldeki elemental yüzdeler belirlendi. Malzeme yüzeyine yerleştirilen fonksiyonel grupları belirlenmesi için FTIR analizi yapıldı. UV analizi ile malzemenin optik özellikleri belirlendi.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sol-jel yöntemi kullanılarak araştırmacılar tarafından farklı amaçlar için birtakım araştırmacılar yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Sol-jel ile ilgili yapılan çalışmaların bazıları aşağıda kısaca anlatılmıştır.

Fujishima ve Honda (1972) TiO_2 'in fotokatalitik aktivite özelliğinin ortaya atılmasıyla, dünyada ciddi bir problem halini alan çevre kirliliğine çözüm olması amacıyla yoğun çalışma başlatmıştır. Fotokatalitik verimin artırılması amacıyla geliştirilen fotoelektrokatalitik işlem, yüzeyleri TiO_2 ince filmi ile kaplı elektrotların elektrokimyasal arıtma sistemi içerisinde fotokatalitik olarak kullanılmıştır.

Matthews (1987), TiO_2 ince filmlerin hazırlanması ile ilgili ilk çalışmayı yaparak, sulu çözeltideki fotokatalitik oksidasyonun morötesi ışığı altındaki TiO_2 ince filmlerin, akış reaktörü içerisinde geçişini incelemiştir. Çalışmada, akış hızı üzerinde belirgin azalma tespit ederek, ürünlerin akış hızı ve çözelti derişimi üzerindeki etkilerini tespit etmiştir.

O'Regan ve Grätzel (1991), ilk kez gözenekli ince film nano kristal yapılı TiO_2 elde etmiş, boya hassasiyetli güneş pilini rutenyum bipiridil kompleks boyalarla elde etmiş ve elde edilen bu pillerden %10 verim sağlamıştır.

Atashbar vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada, sol-jel yöntemi ile TiO_2 ince filmler hazırlayarak, oksijeni ayırt etme uygulamalarında kullanmak amacıyla niyobyum oksit (Nb_2O_5) ile bağlamışlardır. Çalışmada, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanarak film sensör yüzeyinin kimyasal bileşimi incelenmiştir. 1ppm yoğunlaşmalarında oksijenin keşfi için filmin elektrik direnci incelenmiştir.

Liu vd. (2000) yaptıkları çalışmada, sol-jel döndürme yöntemini kullanarak butanolde 0.2 M titanyumbutoxide solünü indiyum kalay oksit (ITO) cam altlıklar üzerine kaplamışlardır. Kaplanan filmler, boya ile sentezledikten sonra, boya hassasiyetli güneş hücrelerinde elektronların taşınması için kullanılmıştır.

Türhan (2000) sol-jel döndürme ile kaplama yöntemini kullanarak, TiO_2 ince filmlerin optik özelliklerinin ince filmi oluşturma parametrelerinin etkisini incelemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada; TiO_2 ince filmler VO_2 ile

katkılandırılmıştır. Optik geçirgenlik ölçümleriyle, hazırlanan filmlerin kırılma indisleri hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda, elde edilen filmlerin kırılma indisleri üzerinde, hem kaplama koşullarının ve yöntemin hem de katkı konsantrasyonu şiddetinin etkili olduğu tespit edilmiştir.

Tıgılı (2000), sol-jel daldırma ve döndürme yöntemleriyle, saf ZrO_2 , saf TiO_2 ve ZrO_2 - TiO_2 ince filmlerini elde etmişlerdir. Çalışmada, daldırma yöntemiyle 107 mm/dak daldırma hızında saf ZrO_2 ve saf TiO_2 filmleri 9–10–11 katman olarak hazırlanmıştır. Döndürme yöntemiyle 200 dev/dak döndürme hızında saf TiO_2 filmleri 7–8–9 katman olarak hazırlanmıştır. Katman sayısının artmasıyla, her iki yöntem ve malzemede, kalınlık ve optik sabit değerlerin arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan deneylerde, kaplama yönteminin, kalınlık ve konsantrasyona bağlı olarak filmlerin optik sabitlerinin değiştiği görülmüştür.

Wen vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada, sol-jel metoduyla titanyum butoksidin ($Ti(OC_4H_9)_4$) hidrolizi ile TiO_2 ince filmleri oluşturulmuştur. Kaplama çözeltisi farklı deney faktörleri ile hazırlanarak, solüsyonun çözünme ısısı ve optimum çözelti koşulları tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada, Differansiyel Termal Analiz (DTA), X-ışını kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yardımıyla TiO_2 ince filmler incelenmiştir. Filmlerin içindeki kristallenme miktarının arttığı; $550^\circ C$ 'de 3.5 saatte termal davranıştan sonra, yüzeyin çatlamış olduğu ve TiO_2 filmlerin içinde kristallerin düzensiz olarak dağıldığı belirlenmiştir.

Yu vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada, sol-jel yöntemi ile nanometre boyutta saydam, anataz fazda TiO_2 ince filmler cam altlıklar üzerinde oluşturulmuştur. Bu filmler hidrojen klorür (HCl) çözeltisi ile muamele edilerek değişimi incelenmiştir. TiO_2 filmleri, HCl çözeltisinden önce ve sonra XRD, SEM ve UV ile karakterize edilmiştir. TiO_2 filmlerinin fotokatalitik aktivite ve hidrofilik özellikleri, sırasıyla sulu metil oranjın fotokatalitik renksizleşmesinin değerlendirilmesi ve suya karşı TiO_2 filmlerin temas açısının ölçülmesiyle bulunmuştur. TiO_2 ince filmlerin HCl çözeltisinde ıslatılması ile TiO_2 ince filmlerin yüzeyinde absorblanan hidroksil miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Dvoranova vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, TiO_2 'in farklı metal katkıli numunelerinin fotokatalitik aktivitesi, FTIR Spektroskopisi, Elektro Paramanyetik Rezonans (EPR), UV teknikleri kullanılarak ölçülmüş ve TiO_2 'in gün ışığında fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Kwon vd. (2003) yaptıkları çalışmada, sol-jel daldırma yöntemi ile TiO_2 nanopartiküllerinin büyütülmesi ve TiO_2 - SiO_2 nanobileşimli ince filmlerin düşük sıcaklıkta

sentezini, kristal yapının karakterizasyonunu ve fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, arttırılan SiO₂ miktarı, anataz aşamasını daha yüksek sıcaklık için dengelemiştir. Küresel TiO₂ parçacıklarının yapısı TEM ile incelenmiştir. Yapılan deneylerde, TiO₂-SiO₂'in eşit molar oranının, yapışmayı, film dayanıklılığını ve fotokatalitik aktiviteyi etkilediği tespit edilmiştir.

Zoppi vd. (2003), titanyum dioksiti, titanyum tetraizopropoksit'in hidrolizi ve polikondenzasyonu yoluyla oluşturmuşlardır. Yapılan çalışmada, sol-jel döndürme yöntemi kullanılarak, platin altlıklar üzerine TiO₂ ince filmler elde edilmiştir. FTIR spektroskopisi, raman spektroskopisi ve XRD incelenmelerinde; 100°C'de hazırlanan filmlerin amorf, 400°C ve 600°C'de kuruyan filmlerin anataz ve 800°C'de hazırlananların rutil fazda oldukları tespit edilmiştir.

Hamid vd. (2003), sol-jel daldırma yöntemi ile TiO₂ ince filmler ITO kaplı cam üzerine oluşturmak için tetraizopropil ortoitanat (TIP, Ti(O-i-C₃H₇)₄) ve çözücü olarak etanol kullanmışlardır. Çalışmada, solü kararlı hale getirmek için bir miktar glasiyel asetik asit (C₂H₄O₂) ilave edilerek asetat modifikasyonu uygulanmıştır. Neme karşı alkoksitin yüksek tepkisinden dolayı çalışmalar kontrollü atmosfer ortamında gerçekleştirilmiş ve ITO kaplı camlara, titanyum dioksit taneciklerinin homojen bir şekilde kaplandığı belirlenmiştir.

Miki vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada, nano gözenekli TiO₂ ince filmlerini elde etmek için titanyum(IV) izopropoksit başlangıç materyaline trehalose dihidrat eklenmiştir. Sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak, gözenekli ve ince TiO₂ filmler cam altlık üzerine 500°C sıcaklık uygulanarak hazırlanmıştır. Oluşturulan filmin maksimum kalınlığı 740 nm'dir. Film nano boyutlu parçacıklardan (10–20 nm) ve 7 nm gözeneklerden oluşmaktadır. Filmin gözenekliliği ve kesin yüzey alanı sırasıyla %65 ve 163 m²/g olarak elde edilmiştir.

Lokhande vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal biriktirme metodu kullanılarak TiO₂ ince filmler ITO kaplı cam altlıklar üzerinde titanyum klorür (TiCl₃) çözeltisi oda sıcaklığında oluşturulmuştur. Oluşturulan numunelerin yüzeye tutunma özelliğinin çok iyi olduğu ve amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, TiO₂ ince filmlerin gözenekli yapıda olduğunu ve fotoaktivite özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Lopez vd., (2004), püskürtme yöntemiyle sodyum karbonatlı cam altlıklar üzerine TiO₂ ince filmleri oluşturmuşlardır. Çalışmada, oluşturulan ince filmlerin elektrik

iletkenliği, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı sıcaklıklarda ölçölmüş ve elde edilen sonuçlar teorik sonuçlarla mukayese edilmiştir. Bu mukayese neticesinde oluşturulan TiO₂ ince filmlerin fotokatalitik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Özbey (2004), sol-jel daldırma yöntemiyle, taşıyıcı cam altlık üzerine saf SiO₂ ve TiO₂ çözeltileri ve bu çözeltilerin karışımlarını kullanarak yansıtmayan film oluşturmuşlardır. Çalışmada, tek, çift ve üç katlı yansıtmayan yüzeyler için optimum şartlar transfer matris yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Barau vd., (2005), sol-jel yöntemiyle cam altlık üzerinde demir katkılı TiO₂ ince filmi oluşturmak için, başlangıç materyali olarak tetraetil orthotitanate Ti(OC₂H₅)₄ ve demir nitrat Fe(NO₃)₃ .9H₂O; çözücü olarak ise saf alkol ve nitrik asit kullanmışlardır. Bu çalışmada, farklı miktarlarda çözelti, yüzeyin cinsi ve tavlama sıcaklıkları kullanılmıştır. Elde edilen filmler spektroelipsometre (SE) ile karakterize edilmiştir. Filmlerin katalitik aktivitesi, salisilik asidin ölçüm indirgeme oranı tarafından karakterize edilerek organik yüzey gibi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, farklı parametrelerin TiO₂ kaplı filmlerin fotokatalitik özelliklerine etkisi tespit edilmiştir.

An vd., (2005), sol- jel metoduyla altlık malzeme cam üzerine vanadyum katkılı TiO₂ ince filmleri 600°C’de metal tuz kullanarak hazırlamışlardır. %5 veya %10 mol vanadyum katkılı filmlerin görünür dalga aralığında yüksek geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Vanadyum katkılı TiO₂ için band aralığının tahmin edilen değeri, saf TiO₂ filmin değerinden oldukça küçük (3.67 eV) olduğunu belirlenmiştir.

Özmen (2006), sol-jel metodu kullanarak TiO₂ ince filmleri cam altlıklar üzerine oluşturmuştur. Uygun miktarlarda titanyum-tetraizopropoksit, 2-propanol ve nitrik asit karışımıyla TiO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen filmler seyreltik asitle muamele edilerek yüzeyin hidrofilik hale gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra (3-aminopropil)-trietoksisilan ve oktadesiltri-klorosilan bileşikleri kullanılarak film yüzeyine silanlama işlemini uygulanmış ve silanlanmış yüzeylere floresans boyar maddenin bağlanması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda, her bir adımdaki reaksiyonlar Morötesi - Görünür Soğurma Spektrofotometresi (UV-VİS), spektroflorometre, FTIR, flüoresans mikroskobu ve temas açısı ölçümü ile karakterize edilmiştir.

Bardakçı (2007), titanyum (IV) n-butoksit (C₆H₃₆O₄Ti), asetik asit (CH₃COOH) ve deiyonize su ve etanol (CH₃OH) başlangıç malzemeleri kullanarak cam altlık üzerine sol-jel daldırma yöntemini kullanarak çok katmanlı TiO₂ ince filmler elde etmiştir. Spektrofotometrik yöntem kullanılarak, optik geçirgenlik ölçümleri, hazırlanan filmlerin

kırılma indisleri ve kalınlıkları hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada, katman ve kalınlığa bağlı olarak indis değerleri belirlenmiştir.

Şam (2007), TiO_2 'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliğinin de ışık etkisi ile yüzeyinin süper hidrofilik özellik kazanabilmesi olduğunu göstermiştir. TiO_2 'in bu özelliği ile, buğu oluşturmeyen ve kendi kendini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamıştır.

Ciobanu vd. (2008) titanyum altlıklar üzerine hidroksiapatit tabakalı kaplamaların karakterizasyonu üzerine incelemeler yapmışlardır. Çalışmada, NaOH çözeltisi ile önceden işlenmiş titanyum alaşımının yüzeyindeki HA oluşumu araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, bu çalışmada kullanılan yöntemin, titanyum yüzeyler üzerinde kristal halindeki hidroksiapatitin tek biçimli kaplamalarının biriktirilmesini başarıyla uygulayabileceğini göstermiştir.

Suciu vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, sol-jel püskürtme yöntemiyle titanyum alkoksit kullanılarak hazırlanan TiO_2 ince filmler oluşturulmuştur. 1-butanol solüsyon 0.496 M aşırı saf titanyum isopropoxide, 0.28 M asetil aseton, 0.92 M H_2O ve saf 1-butanol içeren karışımla hazırlanmıştır. Daha sonra 80 ve 1-butanol çözücü arasında 1-butanol solüsyon ilave edilmiştir. Çalışmada yapılan titanyum tozunun XRD analizi ile, 500°C sıcaklıkta, TiO_2 'in kristal yapılı ve anataz fazda olduğunu tespit edilmiş ve TiO_2 ince filmin yasak enerji band aralığı değeri yaklaşık 3.45 eV olarak hesaplanmıştır.

Gönüllü (2009), sol-jel daldırma yöntemini kullanarak ostenitik paslanmaz çeliğin yüzeyini TiO_2 ve Ag/TiO_2 ince filmleriyle kaplamıştır. Yapılan çalışmada, daldırma hızının kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve ıslatma açıları üzerindeki etkisi incelenmiş ve SEM, EDS analizi ve X ışınları difraksiyonu ile ince filmlerin yapısal analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal korozyon yöntemiyle, TiO_2 ile Ag/TiO_2 ince filmleriyle kaplanan numunelerin korozyon davranışları incelenmiştir. Standart 316L kalite ostenitik paslanmaz çelik ve TiO_2 ile Ag/TiO_2 ince filmleriyle kaplı numunelerin biyoaktivite davranışları 1 aylık SBF testi yapılarak incelenmiştir. SBF testi sonrası numunelerin SEM görüntüleri incelenmiş, EDS ve FTIR analizi yapılmış, 3 tip numunenin anti bakteriyel davranışları tespit edilmiştir.

Aysel (2010) tarafından yapılan çalışmada ise, sol jel yöntemi ile hidroksiapatit (HAP) Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanmıştır. Çalışmada, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine HNO_3 ön yüzey işlemi uygulanmıştır. SEM incelemelerinde, kaplanmış numunelerde açık porlar ve porlar

arası bağlantılar tespit edilmiştir. EDX analizlerinde ise, HAP kaplı numunelerin yüzeylerinde sadece Ca, O ve P tespit edilmiştir. Ca/P oranı Ti6Al4V alaşımı için 1,42 ve 316L paslanmaz çelik için ise 1,58 olarak elde edilmiştir. XRD analizleri ise, kaplamaların hidroksiapatit yapısında olduğu gözlemlenmiştir.

Gökgöz (2010), sol-jel yöntemi ile titanyum(IV) n-butoksit, etanol, asetik asit ve azo boya içeren çözeltiyi kullanarak cam altlıklar üzerine kaplamıştır. Çalışmada, tabaka sayısına ve yapılan kurutma işlemlerine bağlı olarak oluşturulan bu ince filmlerin kalınlığının değiştiği belirlenmiştir. Üretilen ince filmlerin kristal yapıları, yüzey yapıları, optik ve elektriksel özellikleri sırasıyla XRD, SEM, UV ve dört nokta yöntemleriyle belirlenmiştir. XRD ve SEM ölçümleri tüm ince film numunelerinin homojen yapıda ve çoklu kristalleşme yapısına sahip olduğu, fakat kristalleşmenin farklı formlarda ve boyutlarda meydana geldiği tespit edilmiştir. UV ölçümleri numunelerin enerji bant aralıklarının TiO_2 için 3.2 eV olduğu, dört nokta ölçümlerinden ise numunelerin iletkenlik katsayılarının titandaki tan miktarı na bağlı olarak arttığı saptanmıştır.

Öztürk (2010) tarafından yapılan çalışmada, belirli miktarda titanyum(IV) isopropoxide, hidroklorik asit, etanol ve deiyonize su kullanılarak TiO_2 solü hazırlanmıştır. Sol-jel daldırma yöntemi kullanarak, hazırlanan katkısız ve katkılı TiO_2 sollarını cam altlıklar üzerine çok katmanlı ince filmler oluşturulmuştur. İnce filmlerin kristal yapı analizleri için yapılan XRD analizleri neticesinde TiO_2 ince filmlerin anataz yapıda olduğu görülmüştür. SEM ve AFM ile ince filmlerin morfolojik yapısını incelenmiş ve ince filmlerde gözenekli yapıların ve parçacık büyüklüğünün kobalt katkısının artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

Sönmezoğlu (2010), sol-jel daldırma yöntemini kullanarak nano partiküllü TiO_2 ince filmlerini farklı sıcaklıklarında ve soda camı, quartz ve silisyum kristali gibi farklı altlıklar üzerinde elde etmiştir. Çalışmada, tavlama sıcaklığının ve altlığın, elde edilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının ve altlığın optik özellikler üzerine etkisi filmlerin morötesi-görünür-kızılötesi spektroskopisi (UV-VIS- NIR) yardımıyla incelemiş, cam ve kuartz altlıklar üzerinde büyütülen ince filmlerin %90'nın üzerinde yüksek geçirgenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. XRD ve AFM ile yapılan incelemelerde, filmlerin yapısal özellikleri araştırılmış ve kuartz altlık üzerinde büyütülen ince filmlerin yüksek sıcaklıklarda faz değiştirdiği ve nano tanecikli yapıda olduğu görülmüştür. Silisyum altlık üzerine büyütülen

ince filmlerin ise daha düşük sıcaklıklarda faz değiştirdiği ve nano tanecikli yapıda olduğu görölmüştür.

Mechiakh vd. (2011), sol-jel daldırma yöntemiyle saf TiO_2 ve civa katkılı TiO_2 filmleri ITO cam altlıklar üzerinde oluşturmuşlardır. Çalışmada, oluşturulan TiO_2 filmlerinin kristal yapısını ve yüzey morfolojisini XRD, AFM, FITIR ve SE ile incelenmiştir. Elde edilen filmlerin XRD sonuçlarından, sadece 400°C 'de tavlanan filmin anataz fazda olduğu tespit edilmiştir. Hg katkılı TiO_2 filmlerin tanecik boyutunun saf TiO_2 filmlerine göre daha küçük olduğunu gözlemlenmiştir. % 5 Hg katkılı TiO_2 filminin sadece görünür bölgede saydam olduğu görölmüştür.

Öztürk (2011), sol-jel döndürme yöntemini kullanarak saf TiO_2 solünü farklı kalınlıklarda cam ve p-tipi silisyum altlık üzerine kaplayarak elektrik, optik ve fotovoltatik özelliklerini araştırmıştır. Çalışmada, tek katlı filmlerin en iyi fotovoltatik özelliği gösteren numuneler olduğu belirlenmiştir. TiO_2 çözeltisine farklı oranlarda kobalt tuzu ile ilave ederek, bu sol ile kaplanan numunelerin elektrik ve optik özellikleri incelenerek, fotovoltatik özelliğin en fazla olduğu oran belirlenmiştir. Sonuç olarak kobalt katkısının TiO_2 ince filmlerin fotovoltatik özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Sönmezoğlu vd. (2011), sol-jel tekniği ile TiO_2 - SnO_2 bileşik ince filmlerini sentezlemişlerdir. Çalışmada, elde edilen ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin film kalınlığına olan etkileri incelenmiştir. Sönüm katsayısı, kırılma indisi, dielektrik sabiti ve optik sabitleri zarf yöntemi kullanarak belirlenmiştir. Elde edilen numunelerin optik sabitlerinin ve band aralığının, bileşik ince filmlerin kalınlıklarıyla değiştiği görölmüştür. Bileşik ince filmlerde TiO_2 yapısına SnO_2 eklenmesiyle yapının anataz fazdan rutil faza dönuştüğü, ancak artan film kalınlığı ile rutil fazda bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

Koç (2012), sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak TiO_2 ince fimleri; saf, alüminyum (Al), bakır (Cu) ve antimon (Sb) ilave edilerek nano tanecikli yapıda cam altlık üzerinde oluşturmuşlardır. Çalışmada, ilave edilen metallerin TiO_2 'in fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini tespit etmek için elde edilen ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Optik özelliklerini analiz etmek için enerji bant aralıkları, sönüm katsayıları, kırılma indisleri ve dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. X-ışını spektrumlarından, elde edilen tüm ince filmlerde (101) ve (200) yöneliminde TiO_2 anataz fazda tetragonal yapı ve (104) yöneliminde ise stokiyometrik olmayan Ti_4O_7 triklinik yapısının oluştuğu görölmüştür. Ayrıca kristal tane boyutlarının nano boyutta ve 27.16 ila 137.64 nm arasında değiştiği görölmüştür. Tane dağılımının homojen olduğu ve yüzeye

tutunmaların ise iyi olduğu SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Filmlerin optik, morfolojik ve yapısal özelliklerinin katkı malzemesine göre değiştiği tespit edilmiştir.

Tao vd. (2012), sol-jel kaynaklı gözenekli TiO_2 filmi ile NiTi alaşımının yüzey modifikasyonunu üzerinde çalışmışlardır. NiTi alaşımı, eşsiz şekil hafızası etkisi, süper esneklik ve yüksek sönümleme kapasitesi sayesinde özellikle ortopedik, kardiyovasküler ve dental implantasyonlarda potansiyel olarak geniş biyomedikal uygulamalara sahiptir. Çözelti için Tetra butil otto titanat ve dietanolamin, etanolde çözündürülmüş. Çözelti, oda sıcaklığında 30 dakika boyunca kuvvetlice karıştırılmıştır. Su ve etanol karışımı yavaşça eklenmiş. Sonuç olarak Titanya filmleri anatazdan oluşur ve ısı işlem uygulanmış numunede biraz Ni_4Ti_3 fazı da tespit edilmiştir. Numune % 0,9 NaCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon ile test edilen cilalanmış NiTi numunesinden daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür.

Mechiakh vd. (2012), ITO altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle TiO_2 ince filmlerini oluşturmuşlardır. Çalışmada elde edilen ince filmler SEM, XRD, FTIR, Raman ve elektrokimyasal potansiyel spektroskopisi gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarından elde edilen TiO_2 ince filmlerin 2 ila 10 cm/s aralığındaki daldırma hızlarında ve 400°C tavlama sıcaklığından sonra tek tabaka için amorf olduğunu, 400°C 'de 0.6 cm/s daldırma hızında ise anataz yapıda olduğu görülmüştür. SEM sonuçlarından kaplamanın geniş bir alan üzerinde çatlama olmaksızın saydam ve homojen olduğu görülmüştür. Filmin yapısı üzerinde tavlama sıcaklığı değişiminin bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Tabakaların ara yüzeyinin n-tipi yarıiletken gibi davrandığı belirlenmiştir.

Zhang vd. (2012), BCN- TiO_2 grafit benzeri BCN yapısı ile TiO_2 katkılamışlardır. Yapılan çalışmada, elde edilen numuneler XRD, XPS, SEM ve UV-VİS analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarından, BCN- TiO_2 'lerin anataz fazda zayıf kristal piklerine sahip olduğu ve kristal boyutlarının küçük olduğu tespit edilmiştir. XPS sonuçlarından, B, C ve N katkıları ile TiO_2 kristal örgüsüne katkısının olduğu görülmüştür. Boron'un Bx^+ formunda, karbon Ti-C gibi oksidasyon atom örgülerinin bazılarının yerini aldığı, Nitrojen Ti-N ve Ti-O-N formunda olduğu tespit edilmiştir. Fotokatalitik katalizörlerin verimliliğinin BCN katkısı ile büyük ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir.

Catauro vd. (2014), titanyum implantların yüzey modifikasyonu için sol-jel daldırma kaplama ile hazırlanan ZrO_2 / PCL (poly- ϵ -caprolactone) hibrid tabakalarının karakterizasyonu ve biyolojik özellikleri üzerinde çalışılmışlardır. Bu şekilde elde edilen

kaplamalar, biyolojik özelliklerini ve genel performanslarını geliştirmek için titanyum implantların yüzeyini modifiye etmek kazançlı bir durum olarak görülmüştür.

Catauro vd. (2015) yaptıkları çalışmalarında, biyomedikal alanda kullanılacak olan titanyum dioksit ve poli (ϵ -kaprolakton) (PCL) bazlı organik / inorganik hibrit malzemeleri sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlemişlerdir. Elde edilen jel, Fourier transform kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM ve AFM analizleri sonucunda ortaya çıkan materyallerin nanoyapılı hibritler olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen sistemlerin biyoaktivitesi, insan kan plazması (SBF) simüle eden bir sıvı içinde ıslatılmış yüzey üzerinde bir hidroksiapatit tabakasının oluşturulmasıyla tespit edilmiştir. Sonuç olarak, tüm hibritlerin hedef hücreler üzerinde sitotoksik olmayan bir etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir.

Biçer (2015), sol-jel daldırma kaplama yöntemiyle TiO_2 – SiO_2 nanokompozitleri cam altlık üzerine kaplamış ve DTA-TG analizi yaparak kaplamalar için en iyi kürleştirme şartlarını tespit etmiştir. Çalışmada, farklı kalınlıktaki camların mukavemeti üzerinde kaplamaların etkisinin belirlenebilmesi için 1,6 mm ve 2,2 mm kalınlıktaki camlar kullanılmıştır. Tüm cam altlıklar, üç farklı çekme hızında tek kat kaplanarak, 190°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. SEM-EDS, temas açısı ve serbest yüzey enerjisi ölçümleriyle kaplama yüzeyleri karakterize edilmiştir. Çentik bırakılıp kaplanan 1,6 mm ve 2,2 mm camlarda mukavemet yaklaşık olarak %230 artmış, çentik bırakılmamış numunelerde ise, mukavemet yaklaşık olarak %150 artmıştır. En yüksek çekme hızı ile kaplanan 2,2 mm cam numunelerde kırılmayan örnekler bulunduğundan, bu numunelerde mukavemet %330 artış tespit edilmiştir. Spektrofotometre ile numunelerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri ölçülerek, kaplamaların camdan daha geçirgen ve cam kadar saydam olduğu tespit edilmiştir. Kaplamalara, yüzey tutunma, çizilme ve kalem sertlik testleri yapılmış ve kaplamaların cama çok iyi bir şekilde tutunduğu ve sertliklerinin maksimum kalem sertlik (9H) değerlerine çıktığı görülmüştür. Ayrıca, kaplamaların nanosertlik, vickers sertliği ve elastisite modülü belirlenmiştir.

Kılınç (2016), sol-jel daldırma yöntemi ile biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan Ti6Al4V alaşımını altlık olarak kullanarak HAP ile kaplamıştır. Çalışmada, yumurta kabuğu kalsiyum nitrat sentezi için kalsiyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Üretilen numunelerin faz analizleri X-ışını difraktometresi ile; yüzey morfolojileri ve elementel analizler SEM ve EDS ile yüzey pürüzlülükleri ise X yüzey profilometresi ile tespit edilmiştir. Faz oluşumu üzerinde yaşlandırma süresinin önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bazik katalizör kullanımı gözenekli yapı meydana gelmesine neden olmuştur.

Trujillo vd. (2018) biyomedikal uygulamalar için gözenekli titanyumdaki hidroksiapatit kaplamaların sol-jel depolanması üzerine çalışmışlardır. Sol-jel tekniği, gözenekli Ti numunelerinde ince bir HA filmi elde edilmesini sağlar ve iyi bir kimyasal homojenlik elde edilir. Bu çalışma, arzulanan biyomekanik ve biyofonksiyonel dengeyi elde etmek için potansiyel bir çözüm olarak HA ile kaplanmış gözenekli titanyum substratların üretimini önermektedir.



3. GENEL BİLGİLER

Malzeme yüzeyini değiştirilip, kullanım amacına uygun fonksiyonel özellikler kazandırma işlemine yüzey kaplama işlemi denir. Kaplama işlemi, ya malzeme yüzeyine başka bir malzemenin difüze edilerek, yüzeyde bir bileşik tabakasının oluşturulması (borlama, karbürleme, nitrüleme) şeklinde ya da malzeme yüzeyine başka bir malzeme çöktürülmesi (seramik kaplama, boya-cam kaplama) şeklinde yapılır. Kaplamada fiziksel, mekanik ve kimyasal yöntemlerin kullanılmakta olup, bu yöntemlerin bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.1. Termokimyasal Kaplama Yöntemleri

Termokimyasal difüzyon işlemleri kavramı, karbürleme, dekarbürizasyon, borlama ve nitrüleme gibi farklı yöntemleri kapsamaktadır. Bu yöntemler, yabancı element atomlarının difüzyonla iş parçası malzemesinin yüzeyini değiştirmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu suretle, düşük alaşımlı veya alaşımsız malzeme yüzeylerine alaşım elementi biriktirilir (Evcin, 2006). Termokimyasal tekniklerin kullanılmasıyla malzemelerin aşınma direnci ve korozyon dayanımını iyileştirmek mümkün olmaktadır.

3.2. Termal Sprey Yöntemi

Termal sprej kaplama, kaplama yöntemleri arasında en fazla endüstriyel kullanım alanı olan ve çok sayıda farklı yöntemin oluşturduğu bir kaplama teknolojisinin genel adıdır. Termal sprej başlığı altında birçok kaplama yöntemi geliştirilmiş olup, bunlar plazma sprej, yüksek hızlı oksijen-yakıt sprej (HVOF), alev sprej, ark sprej ve detonasyon tabancası yöntemleridir. Termal sprej kaplama yönteminde temel amaç, metal ve alaşımların yüzeylerinde ince ve koruyucu değeri yüksek olan aşınmaya dirençli bir kaplama tabakası oluşturmaktır (Tucker, 1994). Metalik, metalik olmayan veya seramik kaplamalar elde etmek için, termal bir kaynaktan üretilen ısı vasıtasıyla ergimiş veya yarı ergimiş katı parçacıkları spreyleyip mekanik bağ meydana getirerek altlık malzeme

üzerinde biriktirilir. Toz veya tel kaplama malzemesi ısıtılarak eriyik/yarıeriyik forma dönüştürüldükten sonra ısıtılan partiküller gaz veya atomizasyon jetiyle hızlandırılıp altlık üzerine çarptırılmak suretiyle ve altlık ile birbirlerine bağlanırlar (Davis 2004). Kaplama malzemesine verilen kinetik enerji kaplama performansını etkileyen kritik bir parametredir. Plazma sprej yöntemlerinde yüksek sıcaklıklar elde edilirken; HVOF ve detonasyon tabancası gibi yöntemlerde kaplama malzemesi süpersonik hızlara sahiptir. Bu yöntemlerde yüksek sıcaklıklara ulaşılması nedeniyle, ergime sıcaklığı yüksek olan seramik ve benzeri malzemelerin kaplanması mümkündür (Karakas vd., 2006). Termal sprej yöntemi ile yapılan kaplamalar, aşınmaları engellemek, korozyonu önlemek, ısı yalıtımı, elektrik iletimi veya yalıtımı amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca yenileme ve onarma, nihai üretim, yenilenebilir kaplama ve dekoratif amaçlarla kullanılabilir.

3.3. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (Physical vapour deposition, PVD), katı bir kaynağın vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ile bu malzemenin kaplama oluşturmak için altlık üzerine biriktirilmesi işlemidir. PVD'nin gelişmesinde plazma destekli PVD türlerinin geliştirilmesi en büyük rolü oynamıştır. Kaplama işlemleri, 5-10 mbar basınçtaki kamara içerisinde gerçekleştirilir. Kaplama yapılan tabakaların arzu edilen kalitede olması; seçilen kaplama işlemine, ön temizlik işlemi ve altlık malzemesinin yüzey durumuna, kaplama işlemi parametrelerine ve parçanın geometrisine bağlı olarak değişmektedir (Evcin, 2006).

3.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (Chemical vapour deposition, CVD) yönteminin prensibi, vakum ortamında kaplama malzemesini buharlaştırmak suretiyle kaplama yapılacak yüzey üzerine biriktirmektir. CVD, kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzemenin yüzeyinin buhar fazındaki taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu neticesinde meydana gelen katı bir malzeme ile kaplanması yöntemidir. Yöntem, 'buhar fazından' ve belirli bir basınç altında 'kimyasal' olarak katı kaplama malzemesi elde etme esasına dayanır. Kimyasal buhar biriktirme ile metalik, seramik ve elementer kaplamalar elde etmek

mümkündür. Genellikle, elektronik sanayiinde, makine imalat sanayiinde kesici, delici ve aşındırıcı yüzey elde etmede, yüksek sıcaklığa dirençli seramik esaslı kaplamaların elde edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kaplama stokiometresi, kaplamanın kristal yapısı ve yönü, kaplama morfolojisi ve kaplama şartlarını kontrol etmek mümkündür. Bazı yüksek ergime noktasına sahip tungsten, tantal, karbon gibi elementler ise sadece bu yöntem kullanılarak ile kaplanabilmektedir. CVD yönteminde malzemenin üniform bir biçimde kaplanması ve ince kaplama tabaklarının elde edilmesi mümkündür (Evcin, 2006).

3.5. Sol-Jel Kaplama

Sol-jel işlemi, sıvı fazdan (kolloidal “sol”) katı faza (“jel”) geçiş sistemini içerir. Sol, katı malzemenin sıvı süspansiyonu içindeki halidir, yani katı maddeler, sıvı içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol adı verilir. Moleküller arası bağ ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi, yerçekimi kuvvetinden fazla olduğu durumda solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. Bu molekül çözelti içerisinde genişleyip büyük bir boyuta ulaştığı zaman bu madde jel adını alır (Brinker ve Scherer, 1990; George, 1992). Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara olup, her çözelti “jel” faza dönüşemez ve “jel” oluşabilmesi için parçacık ile çözücü arasında güçlü bir etkileşimin olması gerekir. Jel sıvı tabakası, katı gibi görünmesine rağmen ıslak bir çözelti olup, jel, sıvı içerisindeki gözenekli bir ağ yapı olarak kabul edilir. Islak jelde içerisinde alkol ve su gibi maddeler de bulunmaktadır. Jel ısıtılarak su ve organik çözücüler gibi maddelerden uzaklaştırılır. Jelin çatlak oluşumuna imkân verilmeden kurutulması, işlemin en önemli adımıdır. Kurutma işleminde çözücü fazlalığının (alkol, su) giderilmesiyle jel büzülür ve yüksek porozite içeren xerogel olarak adlandırılan katı meydana gelir. Bu aşamada jel miktarında bir azalma meydana gelir (Pierre, 1998; Gönüllü, 2009).

Sol-jel yöntemi, tesadüf sonucu 1846 yılında ilk olarak keşfedilmiştir. 1939 yılında SiO₂ ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, önemli bir adım atmıştır. 1953 yılından sonra ise sol-jel yöntemi yaygınlaşmaya başlamıştır (Klein, 1988; Gönüllü, 2009).

Teknolojide önemli bir yere sahip olan sol-jel yöntemi, diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar sıralanacak olursa; düşük sıcaklıklarda homojen ve saf filmlerin hazırlanması ve enerji tasarrufu, farklı geometrilere sahip cisimlerin bu yöntemle homojen bir şekilde kaplanması ve kirliliğe sebebiyet vermemesi

önemli avantajları arasındadır. Kimyasallarla ilgili bir problem olmaması durumunda yöntem tehlikesizdir ve işlemde kullanılacak malzemeler kolay temin edilebilmektedir. Ayrıca kaplanan filmin mikro yapısı kolay bir biçimde kontrol edilebilmektedir. Bu yöntemle gözenekli yapı elde edilebildiğinden, düşük kırılma indisine sahip filmler elde etmek mümkündür. Çok katlı kaplama yapmak bu yöntemle mümkündür. Bu avantajlarına rağmen sol-jel yönteminin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu yöntemin en olumsuz tarafı kaplama işlemi esnasında malzeme kaybı fazla olmasıdır. Kolay temin edilemeyen kimyasal malzeme kullanılması durumunda ise maliyet artmaktadır. Filmlerde karbon çözültisi kalması, kullanılan organik çözültüler ve kimyasallar sağlığa zarar verebilir. Ayrıca, bu yöntemde, küçük gözenekler meydana gelmesi ve uzun süren kaplama işlemi dezavantajlar olarak sayılabilir (Klein, 1988; Brinker ve Scherer, 1990; Hasançebi, 2006).

Sol-jel yöntemiyle metal, polimer, cam ve seramik malzemeler üzerine çeşitli kaplamalar yapmak mümkündür. Sol-jel kaplama yöntemleri şu şekilde sıralanabilir (Biçer, 2015).

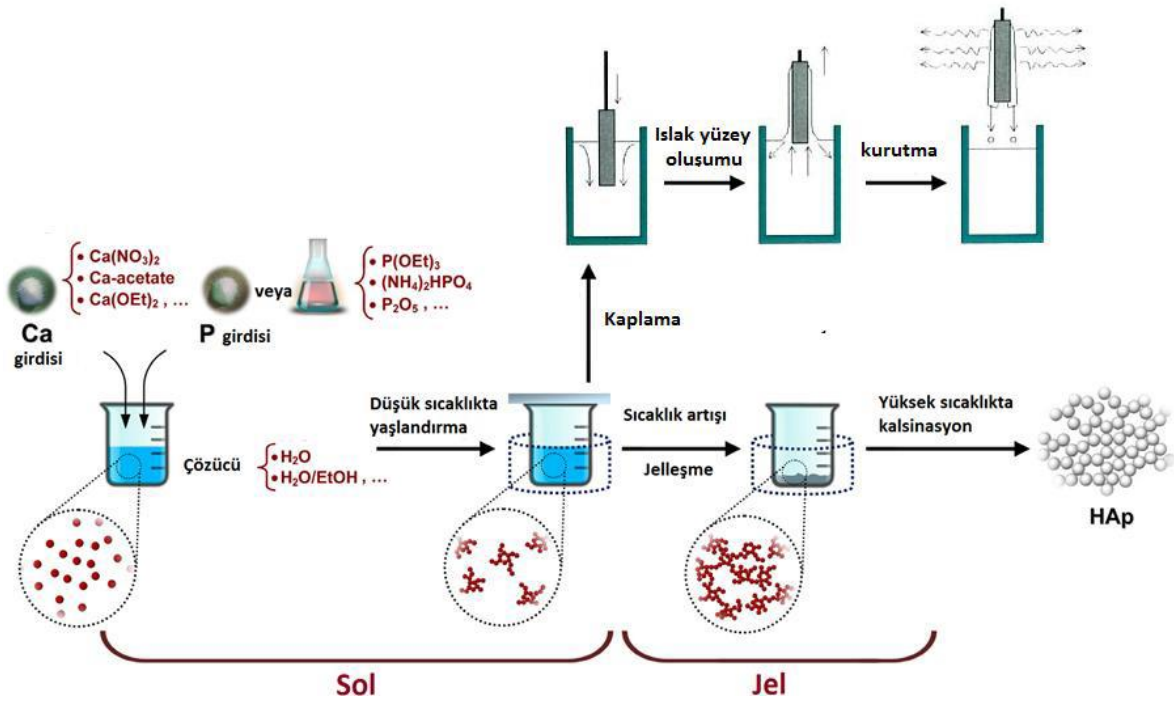
- Daldırma kaplama yöntemi (Dip Coating)
- Döndürme kaplama yöntemi (Spin Coating)
- Püskürtme kaplama yöntemi (Spray Coating)
- Akış kaplama yöntemi (Flow Coating)
- Laminer kaplama yöntemi (Laminar Coating)
- Merdaneli kaplama yöntemi (Roll Coating)
- Baskı kaplama yöntemi (Printing)

3.5.1. Daldırma Kaplama Yöntemi (Dip Coating)

Daldırma kaplama yöntemi, sol-jel ile kaplama yöntemlerinin en önemli uygulamalarından bir tanesidir. Daldırma kaplama tekniği genel olarak kaplanacak malzemenin (altlık) hazırlanan çözelti içerisine daldırılması ve belirli bir hızda geri çekilmesiyle gerçekleşir. Altlık üzerinde ıslak film tabakası oluşur. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamadan meydana gelir (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2). Bu aşamalar; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme, buharlaştırma ve tekrarlama aşamalarıdır (Biçer, 2015; Kılınç, 2016).

Yüzeyin temizliği ve kaplama ortamı şartları kaplama kalitesini etkilemektedir. Sol'a daldırılan kaplama alanında sol ihtiva eden bir sınır tabaka meydana gelir. Kaplama

sırasında, sol ile temasa giren taşıyıcının kısımları kaplanmış olur. Bu aşamada, yerçekimi kuvveti, sol ile taşıyıcı arasındaki sürtünme kuvveti, sol'un taşıyıcıya tutunması esnasında oluşan yüzey gerilimi kuvveti etkili olan parametrelerdendir (Özenbaş, 1995; Hasançebi, 2006). Daldırma kaplama yöntemindeki yukarı çekme aşamasında, altlığın sol ile temasta olan tüm kısımlar kaplanır. Süzülme aşaması, sol damlacıkların altlıktan süzülerek yüzeyi terk ettiği aşamadır. Çözeltinin buharlaşma süreci dış ortam ile etkileşmesi ile başlar ve çözücü kaplamadan uzaklaşır. Kaplamadaki sol jelleşerek, şeffaf bir film meydana getirir ve son olarak altlık üzerinde kalan tabaka, kurutma işleminin sonunda filme dönüşür. Meydana gelen filme ısıtılarak işlem uygulanarak yoğunlaştırılır. Çözelti kompozisyonunu ısıtma işlemin sıcaklığı belirler. Kaplamanın özelliklerini etkileyen kaplama kalınlığı, çekme hızı, sol içeriği ve çözelti viskozitesine bağlıdır (Brinker ve Scherer, 1990; Ramesh vd, 2004; Biçer, 2015).

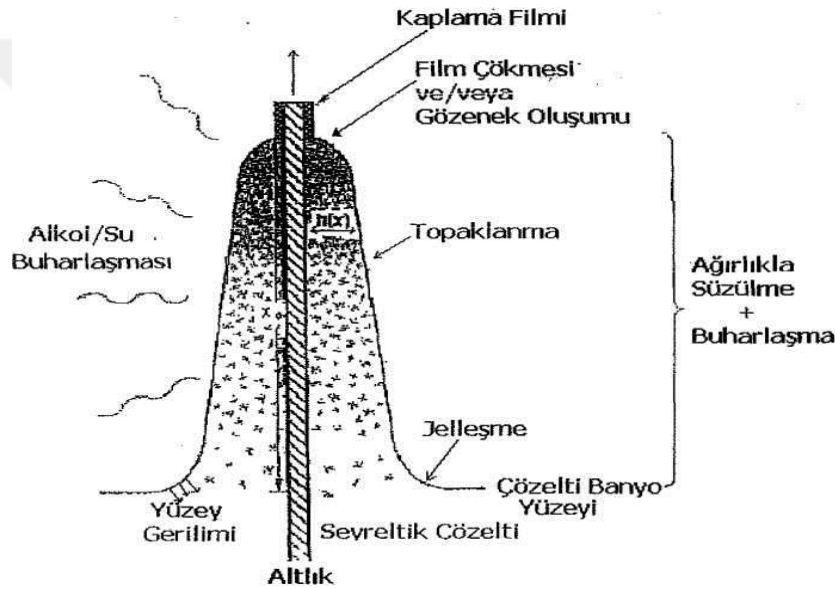


Şekil 3.1. Daldırarak kaplama yöntemi (Sadat- Shojai vd., 2013; Kılınç, 2016)

Son kurutma adımı kaplama yüzeyinde çözeltinin jelleşmesi sağlanır. Kaplama işlemi sabit sıcaklık ve atmosfer koşullarında olmalıdır. Kaplama kalınlığı; geri çekme hızı, çözelti konsantrasyonu ve çözeltinin viskozitesiyle belirlenir. Belirli geri çekme hızında kaplama kalınlığı Landau-Levich eşitliği ile hesaplanır (Eşitlik 3.1). Bu tür kaplama işlemleri ile 20 nm den 50 nm kadar kaplama kalınlıkları elde edilebilmektedir.

$$h = 0,94 \frac{(\eta.v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho.g)^{1/2}} \quad (3.1)$$

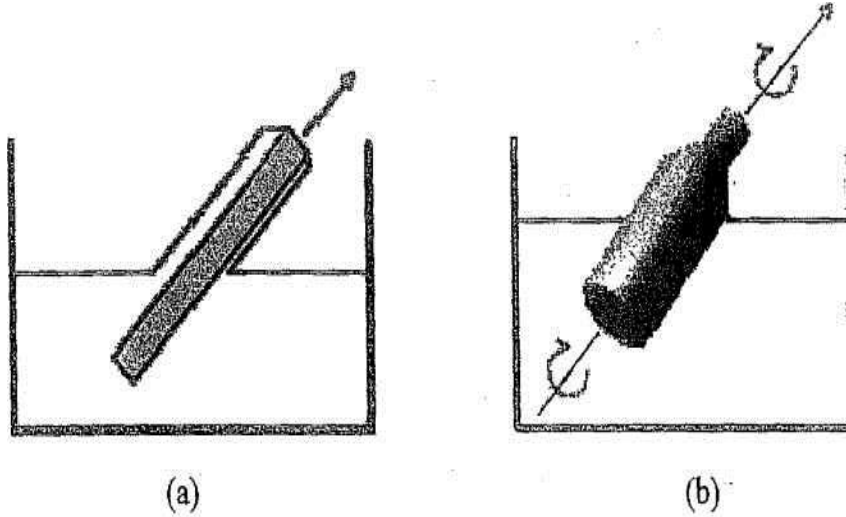
Burada; h elde edilen filmin kalınlığı, η sıvının viskozitesi, v daldırma (geri çekme) hızı, γ_{LV} sıvı–buhar yüzey gerilimi, ρ sol ‘ün yoğunluğu ve g yerçekimi ivmesidir. Denklem (3.1)’de görüldüğü gibi taşıyıcının sol’a daldırılıp çıkarılma süresinin filmin kalınlığına etkisi yoktur. Fakat daldırma hızı (v) film kalınlığı (h) ile doğru orantılıdır. Yani, taşıyıcı sol’a ne kadar hızlı ya da yavaş daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın ya da ince olacaktır (Zheludkevich vd., 2005; Hasançebi, 2006).



Şekil 3.2. Daldırma kaplama işlemi ile film oluşum mekanizması

Bazı uygulamalarda kullanılmak üzere, açısız daldırma ve açısız döndürme kaplama yöntemleri geliştirilmiştir (Şekil 3.3). Bu yöntemlerde, kaplama kalınlığı altık ile sıvı yüzeyi arasındaki açıya bağlı olarak değişmektedir. Katman kalınlığını, daldırma açısını ilave edilmek suretiyle hesaplamak mümkündür.

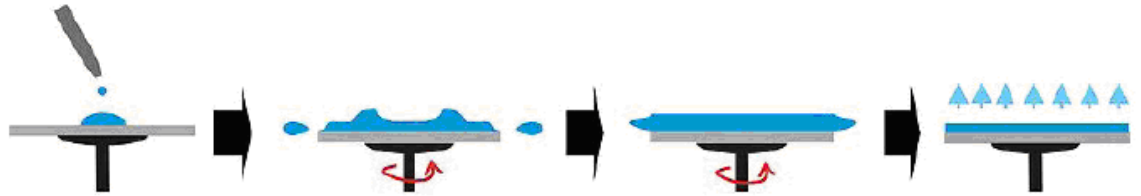
Daldırmayla kaplama tekniği genellikle güneş enerjisi kontrol sistemleri, pencerelerdeki anti reaktif kaplamalar, ampuller, optik filtreler ve dielektrik aynaları gibi tek ve çok katmanlı sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Zheludkevich vd., 2005).



Şekil 3.3. Açılı daldırma (a) ve döndürmeyle şişe kaplanması (b) kaplama şematik gösterimi

3.5.2. Döndürme Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

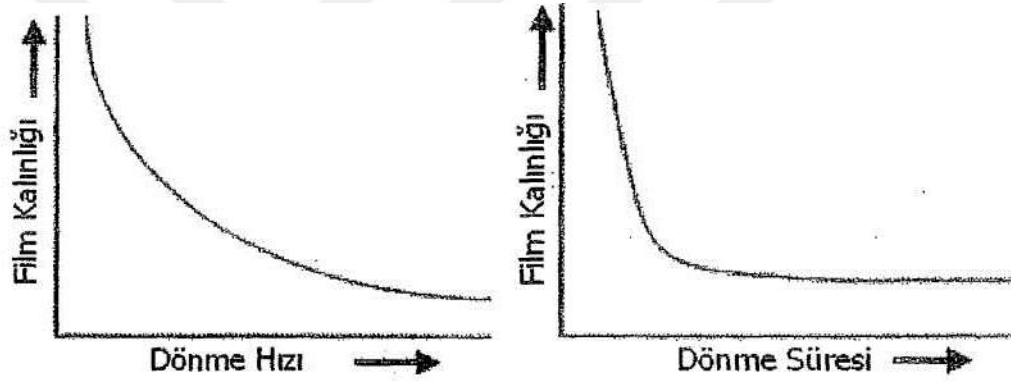
Döndürme kaplama yönteminde, döner bir diskin ortasında bulunan kaplanacak malzemenin yüzeyine çözelti damlatılır (Şekil 3.4). Diskin dönmesinden dolayı çözelti kaplanılacak malzemeye merkezci kuvvet nedeni ile homojen olarak dağılacaktır. Kaplama işlemi bittikten sonra malzeme kurutulur ve daha sonra sinterleme işlemine tabi tutulur (Bazu, 2013). Döndürme sonunda, fazla olan sıvı, yüzeyden taşarak yüzeyi terk eder. Yüzeyden taşan sıvının miktarı film kalınlığının azalması ile azalır. Filmin incelmeye akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi neden olmaktadır (Pierre, 1998).



Şekil 3.4. Döndürme ile kaplama işlemi

Döndürerek kaplama yönteminin avantajı, film meydana gelirken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin homojen dağılmasıdır. Bu nedenle film kalınlığı, yüzey boyunca düzgün bir özellik gösterir. Sol'un akışkanlığı değişmediği sürece film kalınlığı aynı kalır değişmez. Film kalınlığı iki temel nedenden ötürü düzgün olur. Birinci neden, altlık üzerine damlatılan sıvının açılmal bir biçimde dışarıya doğru akmasını sağlayan merkezkaç

kuvvet ile buna ters yönde olan sürtünme kuvvetidir. Yerçekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olan, dönme sırasındaki merkezkaç kuvvettir. Bu nedenle filmin incilmesi esnasında sadece merkezkaç kuvvet meydana gelir (Pierre, 1998). Çözelti dinamik ve statik olarak iki şekilde dağıtılır. Statik dağıtımda, çözelti altlık merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılır. Dinamik dağıtımda ise altlık düşük hızlarda (yaklaşık 500 dev/dak) dönerken çözelti damlatılır. Dağıtım adımından sonra istenilen film kalınlığına ulaşmak için oldukça yüksek hızlarda döndürme yapılır. Döndürme hızları altlığın ve çözeltinin özelliklerine bağlı olarak 1500-6000 dev/dak aralığında değişir. Bu adım 10 saniye ile birkaç dakika aralığında sürer. Döndürme hızı ve süresi genellikle film kalınlığını belirler. Film kalınlığı ile döndürme hızı ve süresi arasındaki ilişki Şekil 3.5'te gösterilmiştir (Zheludkevich vd., 2005).



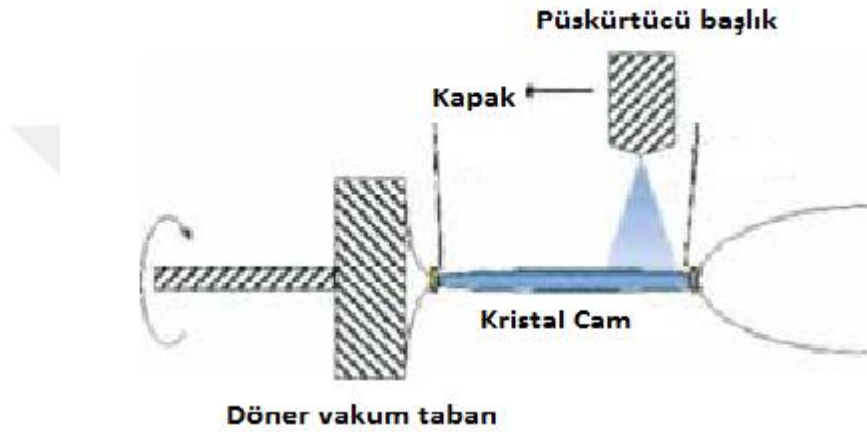
Şekil 3.5. Döndürme kaplama işlemi değişkenlerinin film kalınlığına etkileri

Bu işlem yaygın olarak mikro devrelerde, optik kaplamalarda (AR, gözlük, lens), süper iletken kaplamalar, manyetik kaplamalar, yoğun diskler (DVD, CD ROM), televizyon tüpleri uygulamalarında kullanılmaktadır (Pierre, 1998).

3.5.3. Püskürtme Kaplama Yöntemi (Spray Coating)

Püskürtme kaplama yönteminde hazırlanan çözeltinin basınçlı şekilde püskürtücü başlık (nozül) dan püskürtülmesiyle oldukça küçük parçacıklara benzer şekilde ince damlacıklar üretilir. Elde edilen damlacıklar bir tabanın yüzeyine püskürtülmesiyle kaplama elde edilir (Şekil 3.6). Bu yöntemde homojen bir kaplama kalınlığına ulaşmak çok zordur (Bazu, 2013). Kaplanan taban yüzeyi sıcak veya soğuk olabilir. Elde edilen film

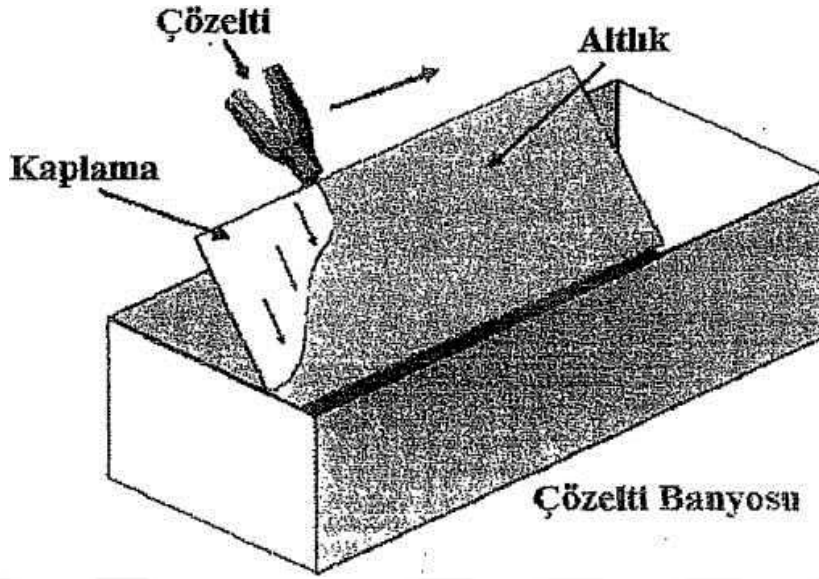
çözücünün buharlaşması ile kurumaya başlar ve son aşamada ise ısı parçalanma ile kaplama meydana gelir. Bu yöntem sanayi teknolojisinde çoğunlukla organik vernikler için kullanılmaktadır. Ayrıca preslenmiş cam, lamba yada cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş camların kaplanması da kullanılmaktadır. Püskürtme kaplama, karmaşık şekilli parçaların kaplanması, yüksek üretim hızı, düşük maliyet, ucuz yatırım maliyeti ve sürekli bir işlem olması gibi avantajlara sahiptir. Kaplama kalınlığının homojen olmaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri gibi dezavantajlara sahiptir (Evcin, 2006).



Şekil 3.6. Püskürtme yöntemi ile kaplama tekniğinin şematik gösterimi

3.5.4. Akış Kaplama Yöntemi (Flow Coating)

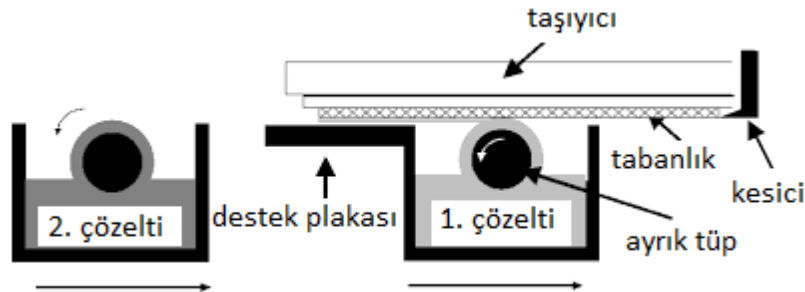
Akış kaplama yönteminde, kaplama yapılacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerine dökülür (Şekil 3.7). Fazlalık çözelti, parça üzerinden akarak bir tankta toplanır ve yeniden kullanılır. Akış kaplama yöntemi, daldırma kaplama yöntemine uygun olmayan geniş yüzey alanına sahip parçalar için tercih edilir. Kaplama kalınlığı kaplama sıvısının viskozitesine ve buharlaşma oranına ve altlığın eğimine bağlıdır. Kaplamanın döndürülememesi nedeniyle, yüzeyde homojen olmayan kaplama kalınlığı meydana gelir. Kaplama kalınlığı üst kısımlardan alt kısımlara doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür. Hızlı ve kolay bir yöntem olan akış kaplama yönteminde, teçhizat, yatırım, işçilik ve bakım maliyetleri düşüktür. Bu kaplama yöntemi genellikle boru hatlarında kullanılır (Evcin, 2006).



Şekil 3.7. Çözelti akıtma kaplama prosesi akım şeması

3.5.5. Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)

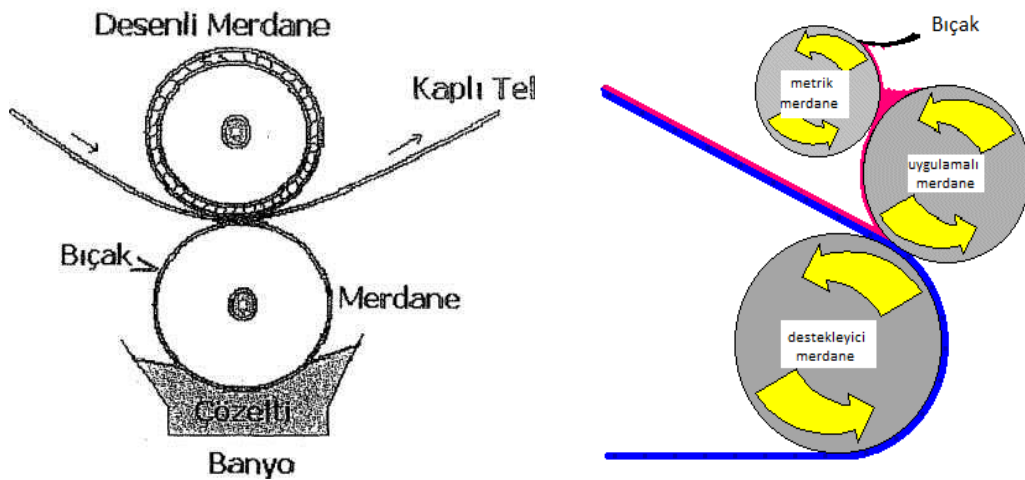
Laminer kaplama yönteminde, boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlık yüzeyinin altında fiziksel bir temas olmadan hareket etmektedir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti bir baskı oluşturur ve çok ince yığma koşulları gerçekleştiği için hep aynı biçimde değişmeyen bir kaplama meydana gelir. Şekil 3.8’de görüldüğü gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar elde etmek mümkündür. Bu yöntemle 15 μm kalınlıklarına kadar kaplamalar yapılabilmektedir. Bu yöntemle genellikle cam kaplama uygulamaları (optik ve ayna kaplamalar) yapılmaktadır (Evcin, 2006).



Şekil 3.8. Laminer metodu ile kaplama işleminin şematik gösterimi

3.5.6. Merdaneli Kaplama Yöntemi (Roll Coating)

Merdaneli kaplama yönteminde, sürekli dönen bir veya daha fazla merdane kullanılarak sürekli hareket eden bir altlık üzerine ince sıvı film kaplanır (Şekil 3.9). Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniği olup, baskı endüstrisinde yaygın bir biçimde kullanılır. Tel ya da şeritleri üzerine gravür kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar. Merdaneli kaplama yönteminde, düşük akışkanlı sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar yapılır ve fazla kaplama çözeltisi esnek bıçaklar kullanılarak sıyrılır. Merdaneli kaplama yönteminde, yüksek hızlarda üretim yapılabilmesi önemli bir avantajdır. Kaplama kalınlığı ve homojenlik merdane yüzeylerindeki doku hacmi ile kontrol edilmektedir. Ancak işlem parametrelerinin değiştirilmesinin uzun zaman alması ve merdanelerde meydana gelen aşınma bu yöntemin dezavantajıdır. Merdaneli kaplama yöntemi plastik şeritler üzerine anti-reflektif kaplamalar yapılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Evcin, 2006; Evcin vd., 2009).

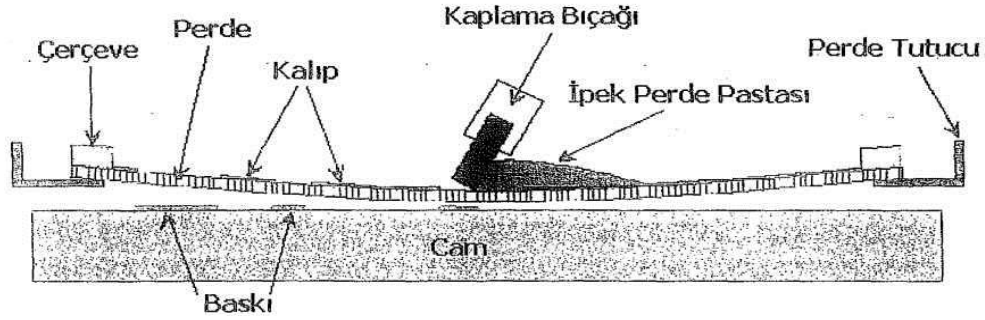


Şekil 3.9. Merdane kaplama tekniği şematik gösterimi

3.5.7. Baskı Kaplama Yöntemi (Printing)

Baskı kaplama yönteminde, belirli bir dokuya sahip ipek taslak tabakasına çözelti emdirilir ve daha sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanarak kaplama elde edilir (Şekil 3.10). Film kalınlığı genellikle 10-100 µm aralığında meydana gelir. Organik polimer esaslı kaplama malzemeleri kullanılır. Genellikle dekoratif cam üretiminde, otomotiv

sektöründe, gösterge paneli ve fırın camlarının kaplamasında, seramik ve cam yüzeylerin cam kaplanmasında, mikro optik elementlerde kullanılmaktadır (Evcin, 2006).



Şekil 3.10. İpek elek baskı prosesi

3.5.8. Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları

Sol-jel yöntemi; filmler, fiberler, monolitler ve partiküller gibi çeşitli biçim ve boyutlarda ürün elde etmek için kullanılabilir (Carmona vd., 2007). Sol-jel teknolojisi, katalizörler, kimyasal sensörler (Oye vd., 2006), membranlar, fiberler, optik sensörler (Jeronimo vd., 2007), fotokromik uygulamalar ve katı hal elektrokimyasal cihazlar için yeni materyallerin geliştirilmesinde, seramik, nükleer ve elektronik endüstrisi (Brinker ve Scherer, 1990) gibi uygulama alanlarına sahiptir. Aynı zamanda sol-jel kaplama yönteminin, optik kaplamalar, optoelektronik, elektrokromik kaplamalar, optik hafızalar, yüksek sıcaklık süper iletkenleri, ferroelektrik katmanlar, koruyucu kaplamalar, mukavemet artırıcı kaplamalar, gözenekli kaplamalar ve güneş pilleri gibi farklı uygulama alanları bulunmaktadır (Biçer, 2015).

3.5.9. Sol-Jel Yönteminde Gerçekleşen Reaksiyonlar

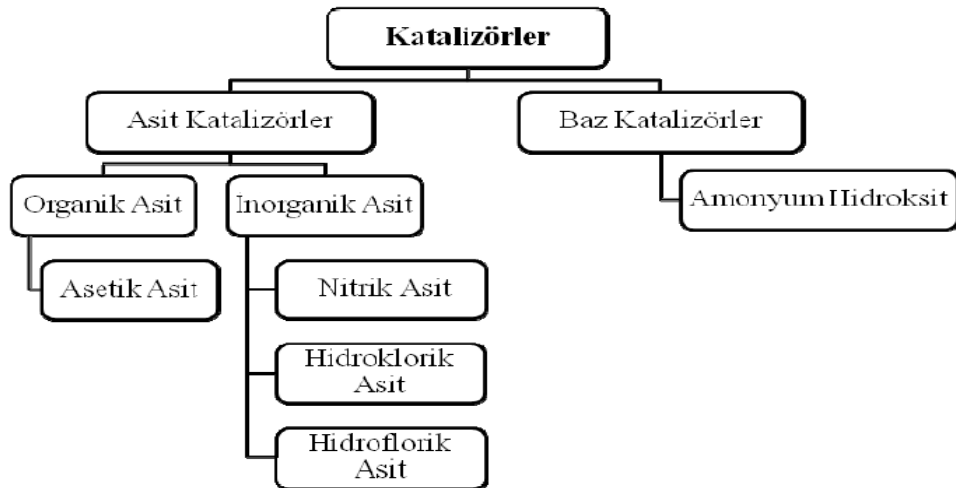
Sol-jel yöntemi, kolloidal boyutta kristal olmayan tanecikler kullanılarak sulu veya susuz bir ortamda kararlı çözeltilerin hazırlanmasına esasına dayanır. İşlem, sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş sistemini içermektedir. Sol-jel tekniğinde sol; başlangıç malzemesi, çözücü (alkoller) ve katalizörler kullanılarak hazırlanır (Klein, 1988; Gönüllü, 2009).

Sol-jel sentezlenmesi başlangıç maddelerine göre organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır. Organik çözeltiler, suyla kolaylıkla reaksiyona metal alkoksitlerle yapılır ve

çözeltideki metaloksit polimerlerin büyütülmesi esasına dayanır. Metal alkoksitler metal organik bileşiklerdir (Klein, 1988; Jones, 1989; Brinker ve Sherer, 1990; Turhan, 2000; Gönüllü, 2009). İnorganik çözeltiler, klorür, nitrat gibi sulu çözeltilerde metal tuzları ile yapılır. Bu yol daha ucuz olmasına rağmen, reaksiyonları kontrol etmek zordur.

Sol-jel yönteminde çözücü olarak alkoller kullanılır ve alkoller metal oksitler ile reaksiyona girer. Bir alkil veya başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere alkol denir. Genel yapıları $C_nH_{2n+1}OH$ formunda olup 'n' sayısı değişerek farklı alkoller oluşur (Klein, 1988; Jones, 1989; Brinker ve Sherer, 1990; Turhan, 2000; Gönüllü, 2009).

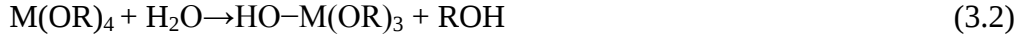
Katalizörler, hiçbir reaksiyona girmeyen ama reaksiyon hızını arttıran malzemelerdir. Sol-jel yönteminde asitler veya bazlar katalizör olarak kullanılmaktadır (Özler, 2007). Katalizörler Şekil 3.11'deki gibi sınıflandırılır.



Şekil 3.11. Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler (Gönüllü, 2009)

3.5.9.1. Sol-Jel Oluşumu

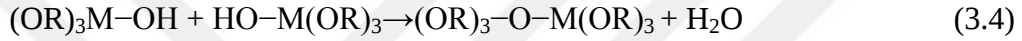
Solün hazırlanmasında hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelir. Hidroliz ve yoğunlaşma hızlarındaki farklar jelleşme aşamasında farklı polimer yapılar meydana getirir. Su oranı, pH, sıcaklık, katalizör cinsi ve konsantrasyonu hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hızlarını etkileyen en önemli faktörlerdendir (Jones, 1989; Brinker ve Sherer, 1990; Turhan, 2000; Özler, 2007; Gönüllü, 2009). Hidroliz reaksiyonu ile hidroksil iyonu Eşitlik (3.2)'deki gibi metal atomuna bağlanır:



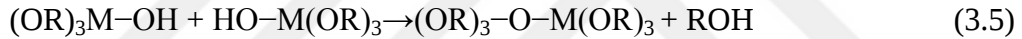
Burada ROH alkol grubu bileşiği olup, su ve katalizör miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanır ve bütün OR grupları OH gruplarına dönüşür (Eşitlik (3.3));



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



veya

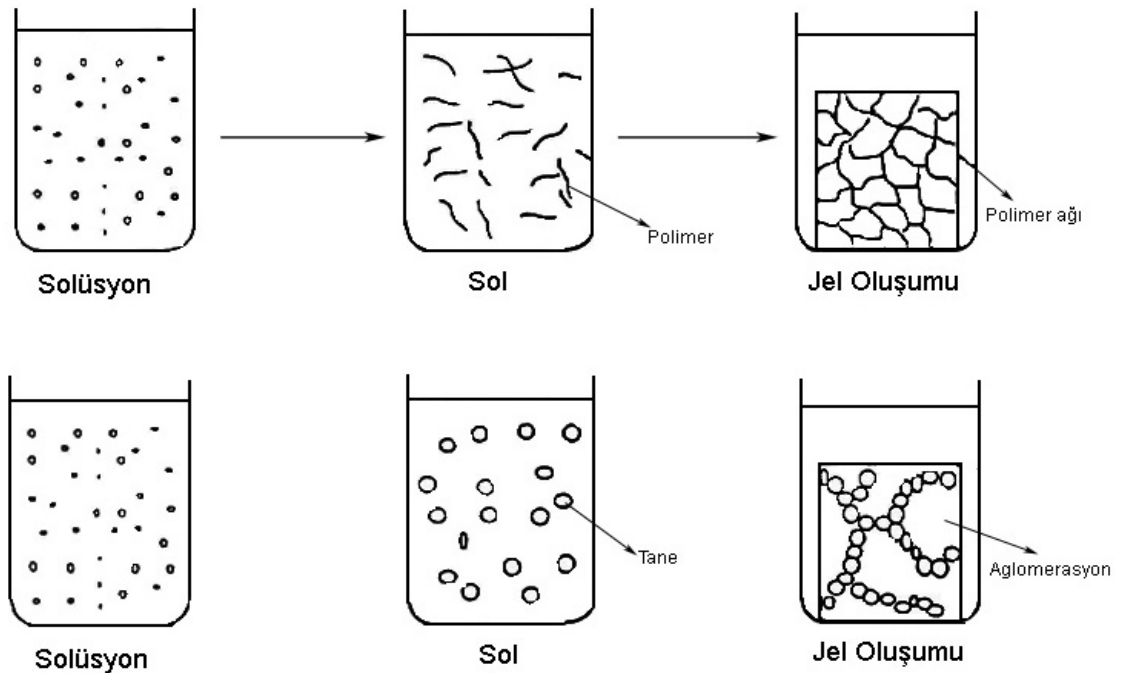


Yoğunlaşma reaksiyonunda su veya alkol gibi küçük moleküller serbest bırakılır. Bu tip reaksiyonlar ile büyük silikon bazlı moleküller elde edilmesi olayına polimerizasyon denir. Polimer, genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerden oluşmuştur (Klein, 1988; Brinker ve Sherer, 1990; Özler, 2007; Gönüllü, 2009).

Hidroliz reaksiyonu katalizör kullanılmadan da meydana gelebilir. Ancak katalizör kullanılması reaksiyonun çok daha hızlı ve eksiksiz tamamlanabilmesini sağlar. Bu durum, hidroliz ve yoğunlaşma olaylarının çözeltilerin pH'ından ve kullanılan katalizörün yapısından ve derişiminden önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Asit katalizörlü tepkimeler lineer dallanmış (hafif bağlarla bağlı) polimer üretirken, baz katalizörlü tepkimelerde ise yüksek yoğunluklu (kuvvetli bağlarla bağlı) tanecik yapısı ürettiği kabul edilmektedir. Eşit katalizör derişiminde, baz katalizörlü reaksiyonlar asit katalizörlü reaksiyonlara göre daha yavaş oluşmakta ve gruplanmış yapıda ürün oluşturmaktadır. Bunun sebebi bazik katalizör kullanılması sonucunda kondenzasyon reaksiyonunun daha hızlı olmasıdır (Gönüllü, 2009; Toygun vd., 2013).

3.5.9.2. Jelleşme

Kolloidal partiküller ve yoğunlaşan metal türleri büyür ve makro-partiküller oluşturmak için geniş demetler şeklinde birbirlerine bağlandıklarında, çözelti jele dönüşür ve çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir. Jelleşme, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile oluşur. Sol-jel yöntemindeki jel oluşumu Şekil 3.12’de görülmektedir. Sol fazından jel faza geçiş iki değişik yolla gerçekleşir: polimerik moleküler büyür ve üç boyutla çapraz bağa sahip yapı oluştururlar veya birbirinden ayrı partiküller genişleyerek birlikte büyürler. Sol-jel işleminde, jelleşme olayının kontrolü oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle mümkündür. Reaksiyonun hızına ve şekline bağlı olarak meydana gelen jellerin ve buna bağlı olarak oluşan ürünün mikroyapısı kontrol edilir (Klein, 1988; Jones, 1989; Brinker ve Sherer, 1990; Özler, 2007; Gönüllü, 2009).



Şekil 3.12. Jelleşme mekanizmaları (Gönüllü, 2009)

3.5.9.3. Yaşlanma

Sol yapıdan jelin oluşmasını izleyen adım olan yaşlandırma, jelin uzun süre saklanıp içinde bulunan kimyasalların gerçekleştirdiği reaksiyonlarla kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süredir (Pierre, 1998). Yaşlanma süresi boyunca malzemenin

yapısı ve özellikleri değişir. Bu aşamada polimerleşme, sineriz, kabalaşma ve çeşitli faz dönüşümleri meydana gelir. Polimerleşme ve sineriz jelin büzülmesiyle yapıdan sıvının atılması olarak tanımlanabilir. Polimerleşme kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ağ yapının bağlanabilirliğinin artması olarak tanımlanabilir (Brinker ve Sherer, 1990; Wright ve Sommerdijk, 2000). Mikroineriz polimer zincirlerinin bir araya gelerek faz ayrımını oluşturduğu serbest sıvı bölgelerini oluşturduğu bir aşamadır. Yaşlandırma aşamasında faz dönüşümü olarak mikrosinerizin (katı fazdan sıvının ayrışması) yanısıra sıvının iki ya da daha fazla faza ayrıştığı durumlar da ortaya çıkabilmektedir. Yaşlandırma kristalizasyonun oluşumunu da etkileyen bir aşamadır. Yaşlandırmada yapının ayrışıp tekrar çökmesiyle yapı tekrar organize olarak kristal formda ürünler oluştururken, jel yaşlandırılmadığında yapı amorf formda kalmaktadır. Katalizör ilavesi yapılarak yaşlandırma süreci hızlandırılarak, stabil özelliklerde matrisin elde edilebilir (Toygun vd., 2013).

3.5.9.4. Kurutma

Jelin kurutulması sol-jel prosesinin kritik aşamalarından biridir. Kurutma işlemi büzülme ve çatlama ile sonuçlanabilir. Kurutma aşamasında en önemli değişkenler ilk haldeki jel mukavemeti, ıslak jelin gözenek boyutu ve kurutmada kullanılan çözücüdür. Oluşan jel malzeme hidroksil ve organik kalıntılar içerir ve bu kalıntıları yok etmek gerekir. Meydana gelen gözenekleri yok etmek için gözenek içindeki uçucu maddelerin dışarı atıldığı sırada jel şişmeye başlar ve jelin yapısı bozulur (Jones 1989; Toygun vd., 2013). Küçük gözenek boyutu çok büyük miktardaki kapiler kuvvetten dolayı kurutma sırasında çatlama meydana gelebilir. Gözenek boyutu 200 Å'tan küçük olduğu zaman gözenek sıvısı büyük bir gerilime maruzdur. Buna karşılık gözenek boyutu 200 Å'tan daha büyük olduğunda büzülme azalacağından, çatlama meydana gelme olasılığı azalacaktır. Buna karşın kavite teorisi göre küçük gözenek boyutlu jeller (40 Å) büyük gözenek boyutlu olanlardan daha kolay kurutulur. Jeldeki gözenek çapları nanometre boyutunda ise içerdikleri sıvının hidrostatik basıncı çok yüksek olacağından, küçük gözenekli jeller daha çabuk kırılır. Ayrıca iki farklı boyuta sahip bitişik gözenekler basınç farkının artmasına ve çatlak oluşumuna neden olabilir (Siouffi, 2003). Bu kırılmalar, çok yavaş kurutma yapılarak önlenabilir. Ayrıca, çatlama ve kırılmaları önlemek için jelleşme, kurutma ve ısıtma hızı, solün katı madde içeriği ve bileşim geometrisi gibi pek çok faktör dikkate

alınmalıdır. Asit katalizör kullanılması durumunda jelde küçük gözenekler, baz katalizör kullanılması durumunda ise büyük gözenekler oluşur (Hirashima vd., 1998). Alkoksit çözeltilerin içine bazı kimyasal katkıları eklemek suretiyle jelin kurutma hızı ayarlanabilir. Bu kimyasallar gliserol ($C_3H_8O_8$), formamid (NH_2CHO), oksalik asit ($C_2H_2O_4.2H_2O$) olarak sıralanabilir. Bu kimsayalların çözeltiye eklenmesiyle gözenekler daralır, jel yoğunluğu ve jel dayanıklılığı artar. Sol-jel işleminde kurutma aşaması büyük bir öneme sahip olup, kurutma işlemine bağlı olarak jel; aerogel, xerogel gibi farklı ara ürünler ortaya çıkmaktadır. Süper kritik kurutma yapılarak elde edilen aerogeller genelde düşük yoğunluklu ve monolitik yapıdadırlar (Jones 1989; Toygun vd., 2013).

3.5.9.5. Sinterleme

Sinterleme, ara yüzey enerjisine bağlı bir yoğunlaşma işlemdir. Jeller ısıtıldığı zaman alkoksi ve hidroksil grupları kondenzasyon reaksiyonlarıyla uzaklaşırken, bu durum ağırlık kaybına neden olur. Bir xerogeli ısıtma sırasında meydana gelen kondenzasyon ve piroliz reaksiyonları büyük bir hacimdeki gazı serbest bırakır. Bu durum ağdaki küçük gözeneklerin düşük geçirgenliğinden dolayı yüksek bir basınç oluşturabilir. Xerogeller oda sıcaklığı ve yaklaşık 400°C arasında ısıtıldığı zaman çatlayabilir, bu çatlama yavaş ısıtma hızıyla veya kademeli ısıtmayla önlenabilir. Aerogel ve dumanlı silikadan meydana gelmiş partiküllü jellerin ısıtılmasında, daha küçük hacimde gaz üretildiği ve daha büyük gözeneklerde akış göreceli olarak daha kolay olduğu için, daha az problem meydana gelir. (Brinker ve Sherer, 1990; Toygun vd., 2013).

4. MATERİYAL VE METOT

Bu çalışmada, implant olarak kullanılacak Ti6Al7Nb titanyum alaşımı üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle titanyum dioksit (TiO₂) ve hidroksiapatit (HAP) kombinasyonu kaplamalar yapılarak, elde edilen bu kaplamaların karakterizasyonu ve optik özellikleri incelendi. Numuneler kaplama yapılan çözeltiye dik olarak daldırıldı.

4.1. Numune Hazırlama

Bu çalışmada, altlık malzemesi olarak kullanılan Ti6Al7Nb alaşımlı plakalar, metalografik numune kesme cihazı kullanılarak 25×25×4 mm ebatlarında kesildi. Kullanılan altlık Ti6Al7Nb malzemesinin kimyasal bileşimi Tablo 4.1’de, fiziksel ve mekanik özellikleri ise Tablo 4.2’de görülmektedir. Kaplama yapılacak numunenin öncelikle yüzeyinin temiz olması gerekir. Kaplama yapılacak altlıklar temiz olmadığı zaman, filmin altlık yüzeyine yapışması düzgün olamayacağından homojen bir kaplama elde edilemez. Bu nedenle altlık malzemesinin kaplama öncesi temizlenmesi amacıyla, kesilen numunelerin kaplama yapılacak yüzeyleri sırasıyla 180-240-400-600-800-1000 ve 1200 mesh’lik zımparalarla zımparalama işlemine tabi tutuldu. Daha sonra 3 µm boyutlu elmas pasta ile parlatıldı. Parlatılan numuneler saf su ve ardından alkol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutma işleminden sonra altlıklar üzerinde herhangi bir iz kalmamasına özen gösterildi.

Tablo 4.1. Ti6Al7Nb alaşımının kimyasal bileşimi

Al	Nb	Ta	Fe	N2	O2	C	H2	Ti
5.5-6.5%	6.5-7.5%	<0.50%	<0.25%	<0.05%	<0.20%	<0.08%	<0.009%	Geri kalan

Tablo 4.2. Ti6Al7Nb alaşımının fiziksel ve mekanik özellikleri

zellikleri	Değeri
Çekme mukavemeti (MPa)	1000
Akma mukavemeti (MPa)	900
% Uzama	12
% Kesit daralması	35
Elastisite modülü (GPa)	5
Yoğunluk (g/cm ³)	4.52

4.2. Çözelti Hazırlama

Bu alışmada, Ti6Al7Nb titanyum alaşımı üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle titanyum dioksit (TiO₂) ve/veya hidroksiapatit (HAP) kombinasyonu kaplaması için sol ve jel çözeltilerinin hazırlanması gerekmektedir. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların formülasyonu ve diğer zellikleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. zeltelerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal madde	Kimyasal formülü	Mol Ağırlığ (gr/mol)	Marka ve %'de saflık
Diamonyum hidrojen ortofosfat	(NH ₄ H ₂ PO ₄)	132,05	Sigma-Aldrich
Etenol	C ₂ H ₅ OH	46,06	Sigma-Aldrich %99.5
Kalsiyum fosfat (Ca/P)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,174	Sigma-Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	39.997	Sigma-Aldrich %98
Hidroklorik asit	HCl	36.458	Merk %38-40
Titanyum dioksit	TiO ₂	79.865	Sigma-Aldrich %99
Dietanolamin (DEA)	C ₄ H ₁₁ N ₂	105.137	Sigma-Aldrich %99
Titanyum (IV) izopropoksit	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284,219	Aldrich %97
Amonyum fosfat	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,056	Sigma-Aldrich
Amonyum hidroksit	NH ₄ OH	35,046	Sigma-Aldrich
Kalsiyum nitrat tetrahidrat	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236,15	Sigma-Aldrich

Sol olarak TiO₂ zeltisi, HAP zeltisi ve NaOH zeltisi hazırlanacaktır. NaOH zeltisi ile TiO₂ zeltisi ve HAP zeltilerden birinin karıştırılmasıyla elde edilen çözelti, jeli oluşturmaktadır.

4.2.1. NaOH Çözeltisinin Hazırlanması

1,5 mmol/l ve 50 ml NaOH çözeltisi hazırlamak için çözeltinin kütlesini hesaplamak gerekir. Bunun için aşağıdaki hesaplamalar gerçekleştirildi.

$$\text{Molarite, } M = \frac{\text{Çözünen maddenin mol sayısı, } n \text{ (mol)}}{\text{Hazırlanan çözeltinin hacmi, } v \text{ (L)}} \quad (4.1)$$

$$M = \frac{n}{v} = 1,5 = \frac{n}{50,10^{-3}}$$

buradan çözeltinin mol sayısı $n = 0,075$ olarak hesaplandı. Daha sonra çözeltinin kütlesi:

$$m = n \cdot mA \quad (4.2)$$

formülü ile hesaplanır. Burada, mA moleküler ağırlığıdır. Tablo 4.3'ten NaOH çözeltisinin mol ağırlığı denklemde yerine konulursa:

$$m = 0,075 \times 39,997$$

$$m \cong 3 \text{ gr olarak elde edildi.}$$

Hesaplanan miktarlarda 3 gr NaOH, 0.1 mmol HCl ve 50 ml saf su kullanılarak Şekil 4.1'de gösterilen Daihan marka SMHS-6 model manyetik karıştırıcıda karıştırılarak NaOH çözeltisi hazırlandı. Tartma işlemi A&D-GR200 marka hassas terazide gerçekleştirildi (Şekil 4.2). Ti6Al7Nb numuneler, 60°C'de, 24 saat boyunca 1.5 mol/l NaOH çözeltisinde işleme tabi tutuldu. Daha sonra Ti6Al7Nb numuneler, birkaç kez saf suda durulandı ve 12 saat boyunca oda sıcaklığında seyreltik HCl çözeltisine batırıldı. pH derecesinin 8 olmasına özen gösterildi. Sol – gel kaplama işlemi yapılmadan önce, numuneler tekrar saf suda durulanarak 2 saat süreyle 200°C'de kurutuldu.

4.2.2. TiO₂ Solun hazırlanması

Çözelti hazırlamak için başlangıç malzemeleri olarak Titanium (IV) isopropoxide, dietanolamin, su ve etanol kullanılmıştır. Çözeltideki karışım hesabı aşağıdaki gibidir:

Birim hacimdeki 1 mmol Titanium (IV) isopropoxide kütlesi Eşitlik (4.1) ve Eşitlik (4.2) kullanılarak,

$$M = \frac{n}{v} = \frac{m}{v \cdot mA}, \quad 1,10^{-3} = \frac{m}{1.284,22}$$

$$m = 0,2842 \text{ gr}$$

olarak elde edilir. Kullanılacak Titanium (IV) isopropoxide'in hacmi (v) ise Eşitlik (4.3)'ten hesaplanabilir.

$$v = \frac{m}{d} \quad (4.3)$$

Hesaplanan değer ve Titanium (IV) isopropoxide'in yoğunluğu (d) 0.96 gr/cm³ olarak alınıp, Eşitlik (4.3)'te yerine konursa;

$$v = \frac{m}{d} = \frac{0,2842}{0,96}$$

$$v = 0,2960 \text{ ml} \times 1,5 = 0,4444 \text{ ml}$$

olarak elde edilir. Benzer şekilde Eşitlik (4.1), Eşitlik (4.2) ve Eşitlik (4.3) kullanılarak, birim hacimdeki 1 mmol diethanolamine'in kütlesi;

$$m = 0,1051 \text{ gr}$$

ve hamci;

$$v = 0,144 \text{ ml}$$

olarak elde edilir. Benzer hesaplamayı 1 mmol su için yaptığımızda, 1 mmol suyun kütlesi m=0,0189 gr ve hacmi v= 0,02715ml olarak elde edilir.

Yukarıda hesaplanan değerler kullanılarak, TiO₂ sol için; 1 mmol Titanium (IV) isopropoxide, 1 mmol diethanolamin, 1 mmol saf su ve 26.5 mmol etanol kullanılarak behere alınan karışım, Daihan marka SMHS-6 model manyetik karıştırıcıda 10 dakika boyunca karıştırılarak 1.68 gr veya yaklaşık 2 ml sol çözeltisi hazırlandı. Daha sonra hazırlanan bu sol 24 saat süreyle oda sıcaklığında yaşlandırıldı.

NaOH çözeltisi ile muamele edilen Ti6Al7Nb numunelerinden A1-B1 numuneleri 30 dak, A2-B2 numuneleri 60 dak ve A3-B3 120 dak daldırma kaplama yöntemi ile TiO₂ sol çözeltisi içerisinde bekletildikten sonra 2 mm/s'lik bir çekme hızı ile çekilerek TiO₂ film kaplamalar elde edildi. Elde edilen kaplamalar 30 dak oda sıcaklığında ve ayrıca 30 dak 80°C'de Şekil 4.3'de gösterilen Nüve MF120 marka kül fırınında kurutuldu. Kurutulmuş örnekler daha sonra aynı fırında 10°C/dak sıcaklık artış hızıyla 400°C'de 10 dak süreyle kalsine edildi.

4.2.3. HAP Çözeltinin hazırlanması

HAP çözeltisini elde etmek için Etanol su karışımı solüsyonuna kalsiyum nitrat tetrahidrat (Ca(NO₃)₂.4H₂O) eklenerek çözünmesi sağlandı pH 8 olana kadar amonyum fosfat çözeltisi eklendi ve sonra diamonyum hidrojen ortofosfat (NH₄H₂PO₄) çözeltisine eklenerek karıştırılarak HAP çözeltisi elde edildi. Tablo 4.3, Eşitlik (4.1), Eşitlik (4.2) ve Eşitlik (4.3) kullanılarak, birim hacimdeki 0,668 mmol kalsiyum nitrat tetrahitrat kütlesi 1.5774 gr olarak 10 ml etanol ile karıştırıldı ve birim hacimdeki 0,4 mmol diamonyum hidrojen orthofosfat kütlesi 0.5282 gr olarak elde edilerek 10 ml saf su ile karıştırılarak çözeltiler hazırlanarak bu iki çözeltilerde karıştırıldı. HAP çözeltisi 24 saat süreyle oda sıcaklığında yaşlandırılarak HAP sol elde edildi. Yaşlandırma işleminden sonra, bir jel oluşumu elde etmek için 5 ml/dak amonyum fosfat çözeltisi ilave edildi. İşlem sırasında, çözeltinin pH ayarlaması için, karışım çözeltiye 4 ml Amonyum hidroksit (NH₄OH) ilave edildi.

Sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak, NaOH-HCl ile işlemten geçirilen Ti6Al7Nb kaplı TiO₂ plakaları üzerindeki HAP filmleri, 2 mm/s'lik bir çekme hızıyla elde edildi. HAP sol-jeli içerisine A1 numunesi 5 dak süreyle, A2 numunesi 10 dak süreyle, A3 numunesi 15 dak süreyle, C1 numunesi 10 dak süreyle ve C2 numunesi ise 11 dak süreyle daldırıldı.

4.3. Deney Çalışmalarında ve Ölçümlerde Kullanılan Cihazlar

Çözeltilerin hazırlanmasında Şekil 4.1’de gösterilen Daihan marka SMHS-6 model sıcaklık kontrollü altılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı maksimum 350°C sıcaklığa çıkabilmekte ve 80-1500 dev/dak arasındaki devirlerde çalışılabilmektedir.



Şekil 4.1. Daihan SMHS3 manyetik karıştırma cihazı



Şekil 4.2. A&D-GR200 marka hassas terazi

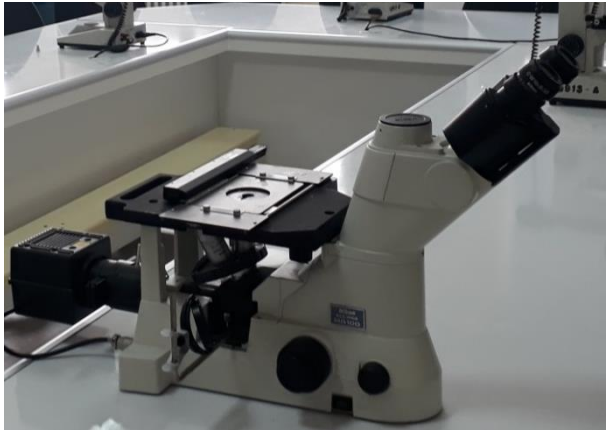
İnce filmlerin kaplaması sırasında ara tavlama ve son tavlama işlemlerinde Şekil 4.3’te verilen Nüve MF120 marka kül fırını kullanılmıştır. Fırın 2800W güce sahip olup, sıcaklık maksimum 1200°C’ye kadar çıkabilmektedir.



Şekil 4.3. Nüve MF120 kül fırını

Sol-jel yöntemi daldırma metodu ile TiO_2 ve Hap kaplanan numuneler optik mikroskop ve SEM incelemeleri için incelenecek kesitler sırasıyla 180-240-400-600-800-1000 ve 1200 mesh' lik zımparalarla zımparalama işlemine tabi tutuldu. Daha sonra 3 μm boyutlu elmas pasta kullanılarak parlatıldı. Parlatılan numuneler saf su ve ardından alkol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra numuneler sırasıyla 3 ml HF, 6ml 10ml HNO_3 ve 100 ml saf su karışımı dağlayıcı kullanılarak dağlama işlemi yapıldı.

Kaplama yüzeylerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla, optik mikroskopi işlemi için Nikon MA 100 ters metal mikroskobu ve Clemex görüntü analiz sistemi kullanılmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Nikon MA 100 ters metal mikroskobu

SEM analizleri için Fırat Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Şekil 4.5'te fotoğrafı gösterilen ZEISS EVO MA 10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak numunelerin yüzeylerinden ve yan kesitlerinden görüntüler alındı. SEM cihazı ile birlikte, kaplama tabakası ve malzemenin ara bölgesinde oluşması muhtemel faz ve

karbürler için EDX analiz işlemleri yapıldı. EDX analiziyle, kaplamada katı haldeki elemental yüzdeler hakkında bilgi edinildi.



Şekil 4.5. ZEISS EVO MA 10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.3.1. pH Ölçümü

Her kaplama işleminden önce çözeltilerin pH değerleri İSOLAB marka pH kağıdı kullanılarak ölçüldü. pH kağıdının pH aralığı 0 - 14 pH olup, çubuk genişliği 6 mm ve çubuk uzunluğu 85 mm'dir. pH ölçümü sulu çözeltide hidrojen iyonu aktivitesini ifade eder. Reaksiyon hızı ve bileşiğin çözünürlüğü gibi birçok özellik çözeltinin pH değerine bağlıdır. İşlem sırasında, çözeltinin pH ayarlaması için, karışık çözeltiye NH_4OH ilave edildi. Ti6Al7Nb numuneler birkaç kez alkali suda durulandı ve 12 saat boyunca oda sıcaklığında seyreltik HCl çözeltisine batırıldı. pH derecesinin 8 olmasına özen gösterildi.

4.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR (Fourier Transform Infrared, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) spektroskopisi cihazı bir tür titreşim spektroskopisidir. FTIR belirli dalga boyu aralığında kristal yapıdaki bant spektrumunu belirlemeye yardımcı olur. FTIR, malzeme yüzeyine yerleştirilen fonksiyonel grupları belirlenmesi için kullanılır. FTIR da her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Çalışmadaki FTIR testleri Fırat

Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Nicolet iS5 Thermo Scientific marka FTIR spektrometresinin ATR ölçüm başlığı ile 550-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ölçümler yapılmıştır. Şekil 4.6’da FTIR cihazı görülmektedir.



Şekil 4.6. FTIR spektrometresi

4.3.3. UV Spektroskopisi

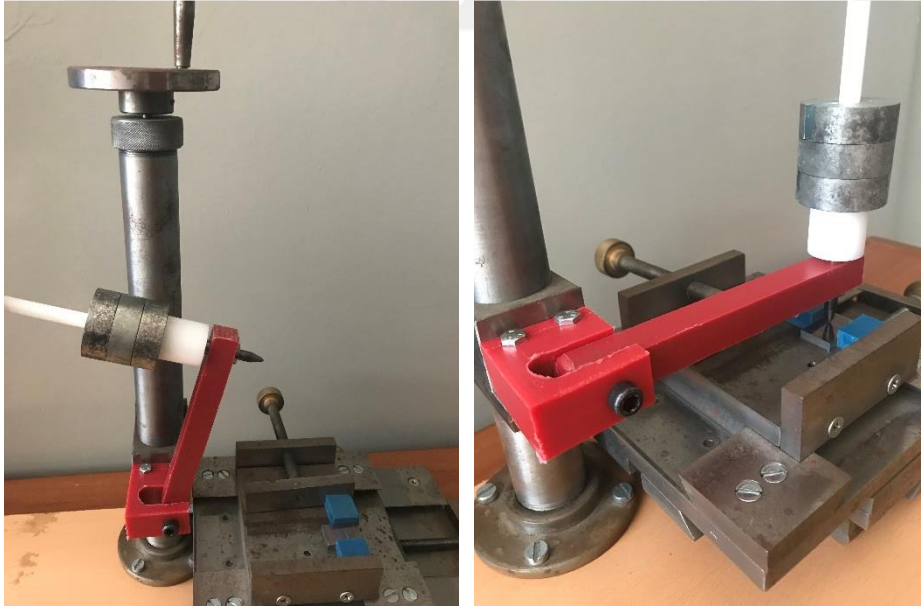
Kaplamanın yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi reflektans (yansıma) ölçümleri ile elde edildi. UV Spektroskopisi için Şekil 4.7’de görülen 200 nm ile 3300 nm dalga boyu aralığında Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR spektrometre kullanıldı. Parlak yüzeylerde daha fazla yansıma meydana gelecektir. Yansımanın yüksek olması pürüzlüğünün daha az olması anlamına gelir ve ışığı daha fazla yansıtır.



Şekil 4.7. UV spektroskopi cihazı

4.3.4. Çizilme Testi

Sertlik, bir malzemenin batmaya, çizilme ve sürtünmeye karşı gösterdiği dirençtir. İnce film kaplamaların sertlikleri daha çok çizme sertliği cinsinden belirtilir. Çizme sertliği bir malzemenin keskin bir köşesinin başka bir malzemenin düzgün yüzünü çizme kapasitesidir. Çizilme testi için ASTM standardı ASTM C1624-05'tir. Çizik testinde, tanımlı bir geometriye sahip bir çizici kalemi, kaplanmış bir numunenin yüzeyi boyunca, tanımlı bir mesafe üzerinde belirlenmiş bir normal kuvvete sahip sabit bir hızda çekilir. Normal kuvvet sabit olabilir veya kademeli olarak artabilir. Kaplama filminin çizilmeye karşı direncinin değerlendirilebilmesi için, çizilme test cihazı üzerindeki Newton (N) olarak gözüken değerlere göre yüzeye düz bir biçimde oturtulan bir çiziciye doğrusal hareketler yaptırılarak yüzeyde deformasyon yapıp yapmadığı gözlenir. Bu çalışmada, Şekil 4.8'de görülen ve Tosun (2018) tarafından tasarlanıp imal edilen bir çizilme test cihazı kullanılarak yapıldı. Çizilme testi için, karbür bir uç kullandı. Numuneler cihaz tablası üzerine düzgün bir şekilde yerleştirilerek sabitlendi. Daha sonra 1N ağırlığında sabit yük uygulanarak numuneler çizildi.



Şekil 4.8. Çizilme test cihazı

5. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Sol-jel yöntemiyle üretilen kaplama malzemelerinin karakterizasyonuna ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları, optik ve mekanik sonuçlar aşağıdaki detaylı bir şekilde verilerek izah edilmiştir. Deney numuneleri 8 (sekiz) grupta hazırlanmış olup, bu numuneler ve üretim şartları Tablo 5.1’de görülmektedir.

Tablo 5.1. Deney parametreleri ve değerleri

Numune no.	Kaplama malzemesi 1	Daldırma süresi (dak)	Kaplama malzemesi 2	Daldırma süresi (dak)
A1	TiO ₂	30	HAP	10
A2	TiO ₂	60	HAP	10
A3	TiO ₂	120	HAP	10
B1	TiO ₂	30	-	-
B2	TiO ₂	60	-	-
B3	TiO ₂	120	-	-
C1	HAP	10	-	-
C2	HAP	15	-	-

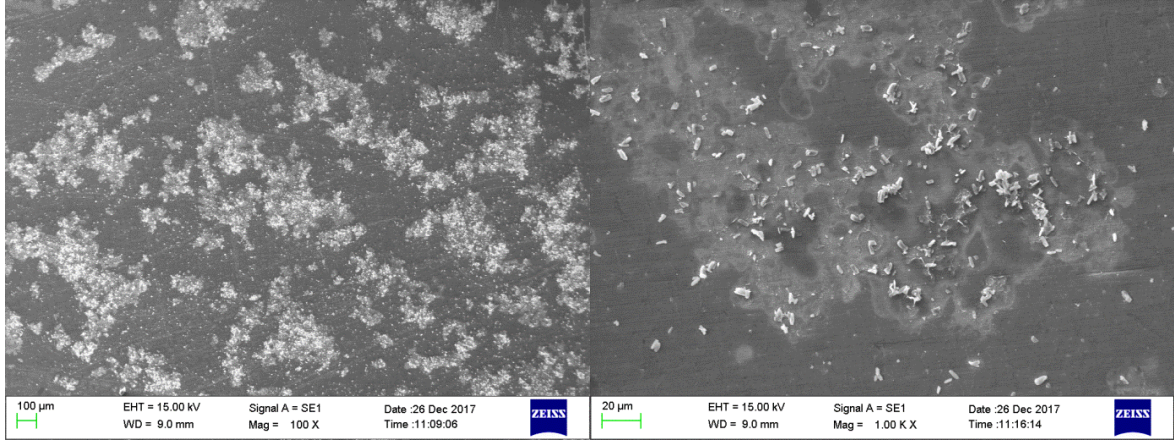
5.1. Mikroyapı Sonuçları

A1, A2 ve A3 numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.1-Şekil 5.3’ de verilmiştir. Şekil 5.1’-Şekil 5.3’de, gri renkli bölgeler TiO₂ kaplamaları temsil etmekte, açık renkli bölgeler HAP kaplamaları temsil etmekte ve koyu siyah bölgeler ise kaplama olmayan Ti6Al7Nb altlık malzemesini temsil etmektedir. A-grubu numuneler, ilk önce TiO₂ ile ve daha sonra HAP ile kaplandı. Bu bölgelere ait EDX analizleri Şekil 5.4’de görülmektedir. Şekil 5.1-Şekil 5’teki SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplama tabakasında her üç kaplama için TiO₂ ve HAP tanelerinin homojen dağıldığı görülmektedir. Farklı TiO₂ bekletme sürelerinden sonra HAP kaplamalardaki HAP miktarında bariz bir değişiklik söz konusu olmamıştır. Bunun nedeni HAP kaplamalar için değişken bekletme süreleri

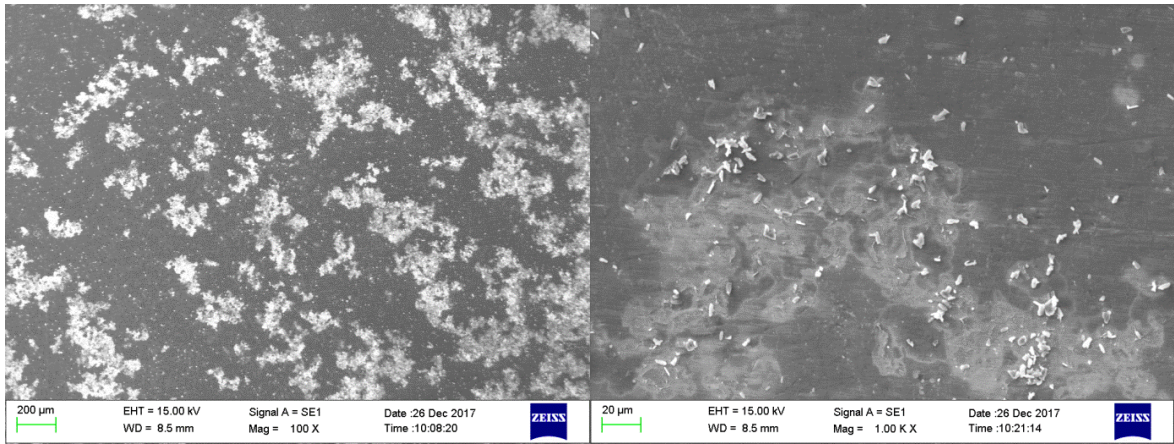
kullanılmamış olup, sabit bekletme süreler kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1-Şekil 5.3).

A-grubu deney numunelerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde, değişen daldırma süresiyle mikroyapıda birtakım değişikliklerin meydana geldiği gözlemlendi. 30 dakika süreyle TiO_2 çözeltisine ve daha sonra 10 dak HAP çözeltisine daldırılan numunelerde, kaplamanın tam anlamıyla büyümeyerek altlığı kaplamadığı görüldü. Bu şartlar altında daldırma süresinin yetersiz olduğu kanaatine varıldı. Meydana gelen kaplamanın içeriğine bakıldığı zaman ise kaplama içerisindeki TiO_2 miktarının HAP'a oranla daha fazla olduğu, HAP'ın yeni yeni tutunmaya başladığı görülmüştür (Şekil 5.1). Daldırma süresinin artırılması ile Ti6Al7Nb altlık malzemesine tutunan kaplamanın içerik değişmiş ve yeni küçük kaplama alanlarının da altlığa tutunduğu görüldü. Kaplama içerisindeki HAP miktarının arttığı, artık HAP'ın da kaplama içerisinde daha fazla oluştuğu görüldü (Şekil 5.2). Kaplama süresinin 120 dakikaya çıkarılmasıyla kaplamanın çoğunlukla altlığı kapladığı, kaplama içerisinde yine TiO_2 miktarının kaplamanın çoğunu oluşturduğu kaplama içerisinde HAP'ın ise homojen dağılmaya başladığı görüldü. Kaplama işlemi esnasında jel içerisine daldırılan altlık malzemesi üzerinde önce TiO_2 kaplama tabakası oluşturulmuş, daha sonra ise HAP oluşturulmuş, kaplama süresinin artmasıyla TiO_2 miktarının arttığı ve üstüne kaplanan HAP'ın ise homojen dağıldığı bir kaplama elde edilmiştir.

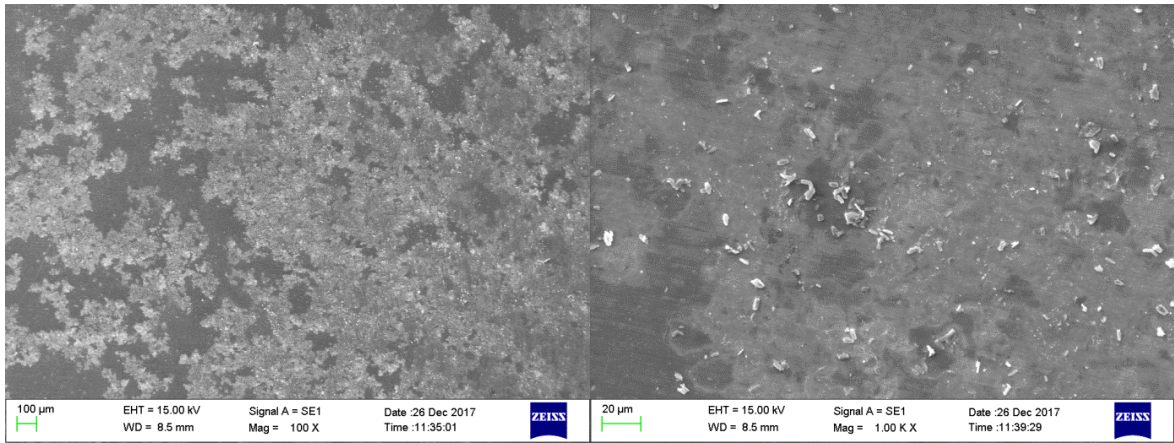
Yüzeyde oluşturulan TiO_2 tabaka implant yada protez olarak kullanılacak metalik biyomalzemeler için çok önemlidir. Çünkü yüzeyde oluşturulan bu tabaka metal biyomalzeme ile doku arasındaki teması keserek zamanla dokuya metal iyonları geçişini engelleyen bir bariyer görevi yapacaktır. Böylelikle metal iyonlarının dokuya geçişinden dolayı hem metalik biyomalzeme mukavemet açısından zayıflamayacak hem de dokuda bozunmalar, toksik etkiler meydana gelmeyecektir.



Şekil 5.1. A1 numunesine ait SEM görüntüsü



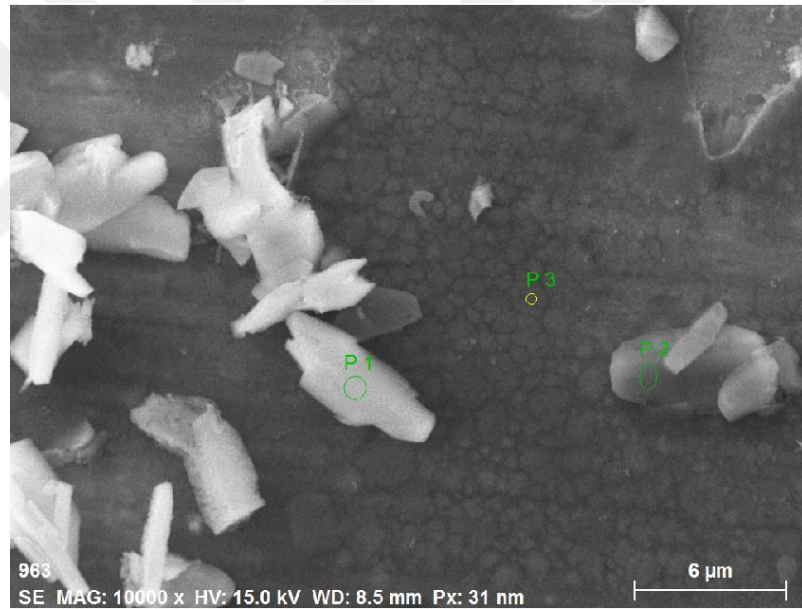
Şekil 5.2. A2 numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.3. A3 numunesine ait SEM görüntüsü

Şekil 5.4'deki SEM fotoğrafı ve EDX analizi sonuçları incelendiğinde, beyaz bölgeler HAP bölgelerini, petek şeklindeki ve açık gri olan bölgeler ise TiO_2 bölgelerini göstermektedir. Şekil 5.4'teki EDX analizinden, P1 ve P2 bölgelerinde HAP'ın kimyasal içeriğini temsil eden Ca/P olduğu, P3'e ait EDX analizinde ise TiO_2 olduğu görülmektedir.

Hidroksiapatit kalsiyum fosfatın bir formudur. Kalsiyum fosfat belirli Ca/P oranlarının grupları olarak sınıflandırılabilir. Hidroksiapatitin Ca/P oranı 1,68'dir. HAP kaplamalarda HAP'lar yüzeyde çubuk şeklinde oluşmuştur (Şekil 5.5.-Şekil 5.7). SEM analizde kaplamada gözlenen HAP'ın yapısının morfolojik olarak pürüzlü ve gözenekli olması kemik üreten hücrelerin tercihli olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir. Yani üretilen malzeme implant yada protez olarak kullanıldığı zaman, implant içerisindeki gözenekli kısımlar doku ilerlemesinin meydana gelmesi ve dokunun biyomalzemeyi kabul etmesi açısından çok önemlidir. Sinterleme yüzeyinin bu şekilde morfoloji sunması kemik üreten hücrelerin oluşmasında nükleasyonların birikmesini olumlu yönde etkileyecektir. HAP'nın çubuklar şeklinde olması osteointegrasyonu (kemik tümleşimi) kolaylaştırmaktadır (Aysel, 2010).



Spectrum: P 1							Spectrum: P 3								
El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Err	El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Er
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]					[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	
Ca	20	K-series	862	26.92	42.65	27.84		Ti	22	K-series	1380	56.49	59.74	38.49	
O	8	K-series	129	20.55	32.56	53.23		O	8	K-series	134	25.01	26.45	51.00	
P	15	K-series	546	10.72	16.99	14.35		Ca	20	K-series	215	5.61	5.93	4.56	
Ti	22	K-series	93	4.39	6.95	3.80		Nb	41	L-series	110	3.43	3.63	1.21	
Al	13	K-series	19	0.50	0.79	0.76		Al	13	K-series	127	3.34	3.53	4.04	
Nb	41	L-series	1	0.04	0.06	0.02		P	15	K-series	33	0.67	0.71	0.71	
Total:			63.11	100.00	100.00		Total:			94.55	100.00	100.00			

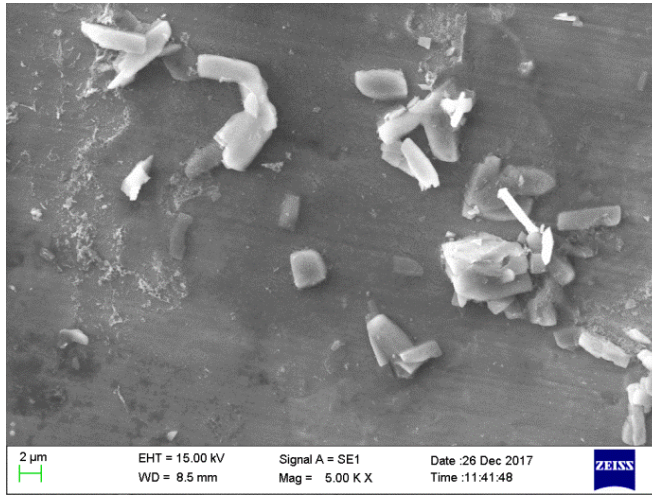
Şekil 5.4. A2 numunesindeki farklı bölgelerin EDX analizi



Şekil 5.5. A1 numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.6. A2 numunesine ait SEM görüntüsü



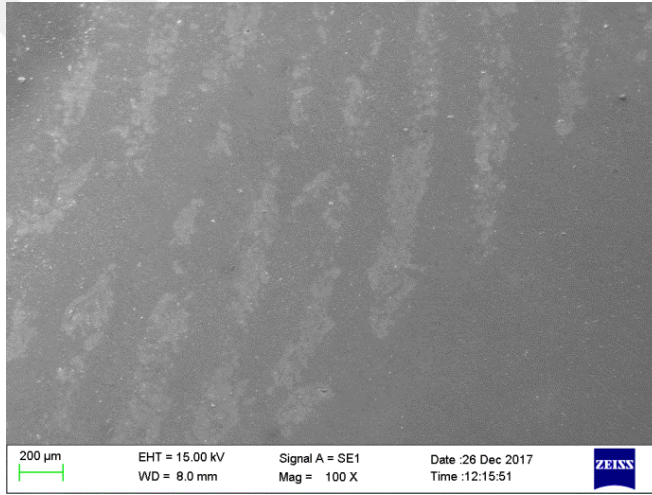
Şekil 5.7. A3 numunesine ait SEM görüntüsü

B-grubu numuneler Sol jel daldırma yöntemi kullanılarak, 30, 60 ve 120 dak sürelerde sadece TiO_2 ile kaplanmıştır. Şekil 5.8'den Şekil 5.13'e kadar olan B-grubu numunelere ait SEM mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde, kaplama süresi arttıkça yüzeyde TiO_2 varlığının arttığı görüldü.

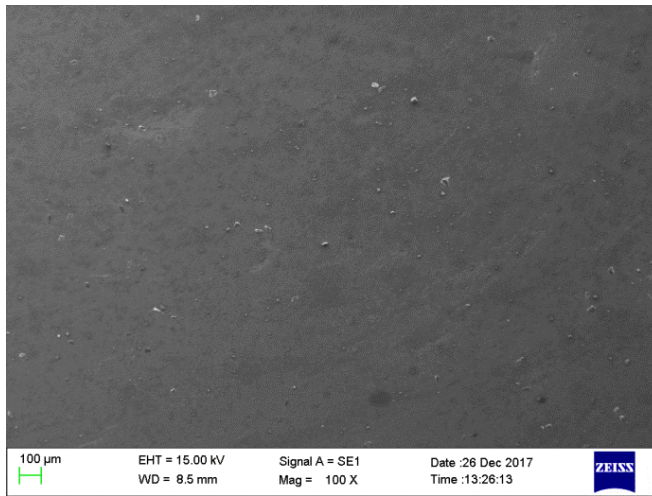
Sol-jel çözeltisine daldırma süresi 30 dakika seçildiğinde (B1 numunesi), SEM görüntülerinde altlık üzerinde TiO_2 tabakası bazı bölgelerde oluşmaya başlamış ama daldırma süresinin kısa olmasından dolayı hazırlanan jel, altlığın tüm yüzeyine tutunamamıştır (Şekil 5.8). Daldırma süresinin 60 dakika seçildiği B2 numunelerin SEM görüntülerinde ise altlık yüzeyi üzerinde oluşan TiO_2 kaplama bölgelerinin daha fazla olduğu görüldü (Şekil 5.9). Daldırma süresinin 60 dakikaya artırılması ile altlık yüzeyine tutunan TiO_2 miktarı artmış, dolayısıyla B1 numunelerine göre daha fazla alan kaplandı. Fakat bu sürede Ti6Al7Nb altlık yüzeyinin tamamen kaplanması için yeterli olmamıştır. Ama yüzeye tutunan TiO_2 miktarı ve oluşan TiO_2 çekirdeklenmesi B1'e göre daha fazla meydana geldi. Daldırma süresini 120 dakikaya çıkarıldığı B3 numunelerin SEM görüntülerin Ti6Al7Nb altlık malzemesinin tüm yüzeyinin TiO_2 ile kaplandığı görüldü (Şekil 5.10). TiO_2 ile sol-jel daldırma kaplama yapılan deneylerde, 120 dak bekletme süresinin yüzeyin tamamen kaplanıp jelin büyümesi için 30 dak ve 60 dak'ya göre daha uygun bir süre olduğu kanaatine varıldı. TiO_2 kaplama tabakasının daldırma süresinden büyük ölçüde etkilendiği görüldü. Daldırma süresinin artırılmasıyla altlığa tutunan yüzeyler artmakla birlikte, yüzeyde TiO_2 kristalize partikülleri ile beraber TiO_2 ağ yapısının meydana geldiği görüldü (Şekil 5.11, Şekil 5.12). Oluşan bu yapı gözenekli yapı oluşumunu işaret etmektedir. İmplant içerisindeki gözenekli kısımlar biyomalzemenin doku ilerlemesine müsaade ettiği için dokunun biyomalzemeyi kabul etmesi açısından çok önemlidir. Biyomalzeme yüzeyinin bu şekilde morfoloji sunması kemik üreten hücrelerin oluşmasında nükleasyonların birikmesini olumlu yönde etkiler. Böylece kemiğin osteointegrasyonu (kemik tümleşimi) kolaylaşır (Aysel, 2010). Kaplamadaki TiO_2 nanopartiküllerin yüksek derecede kristalize olduğu görüldü. Kaplamada oluşan partiküller ise genelde yuvarlak şekillidir. B3 numunelerinde Ti6Al7Nb altlığın tüm yüzeyinin homojen bir şekilde kaplandığı görüldü. Yapılan tüm kaplamaların çatlaksız ve yüzeyinin kusursuz olduğu gözlemlendi.



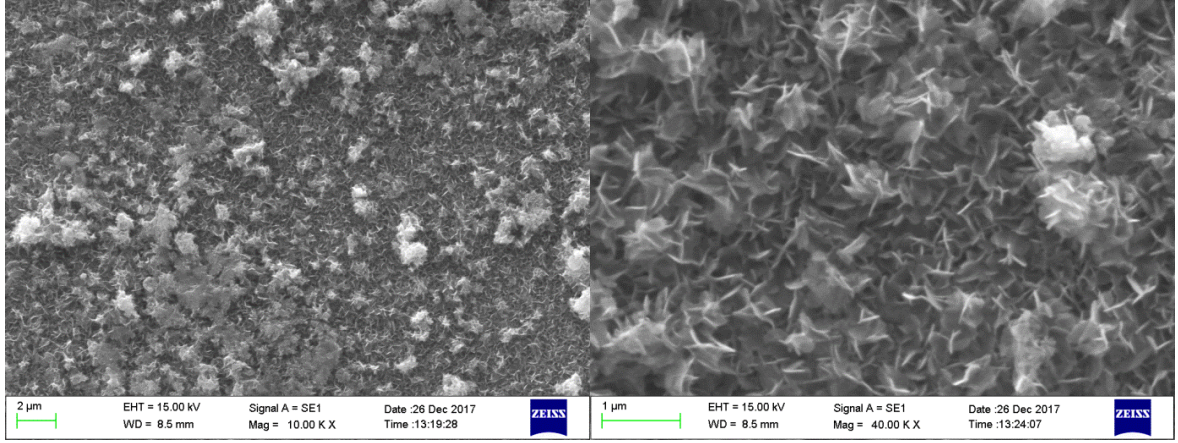
Şekil 5.8. B1 numunesine ait SEM görüntüsü



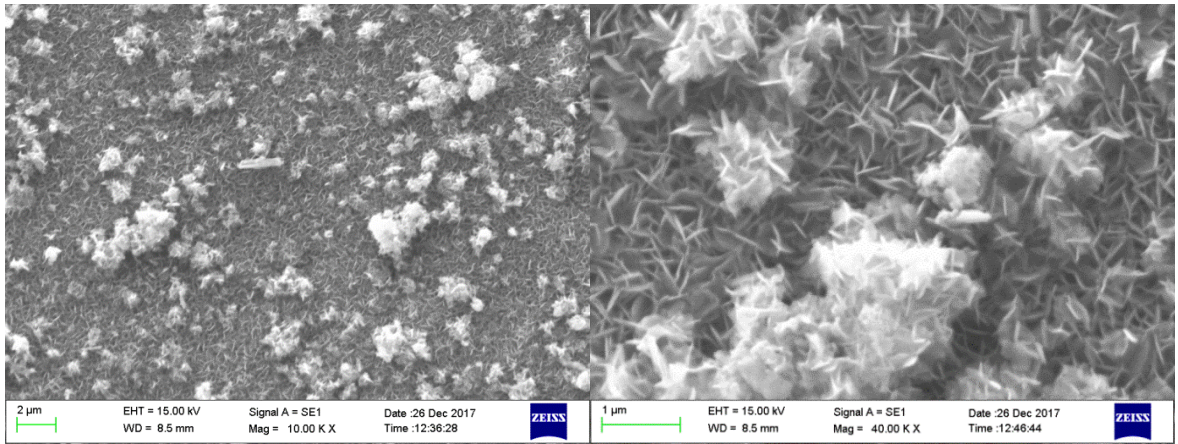
Şekil 5.9. B2 numunesine ait SEM görüntüsü



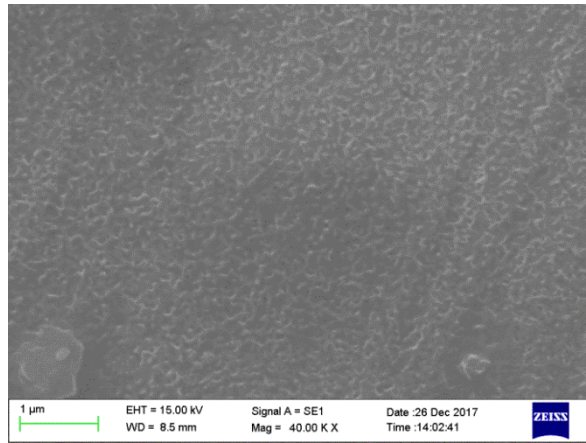
Şekil 5.10. B3 numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.11. B1 numunesine ait SEM görüntüsü



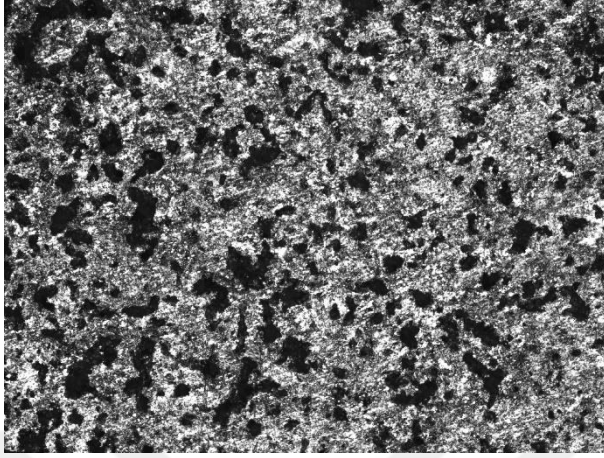
Şekil 5.12. B2 numunesine ait SEM görüntüsü



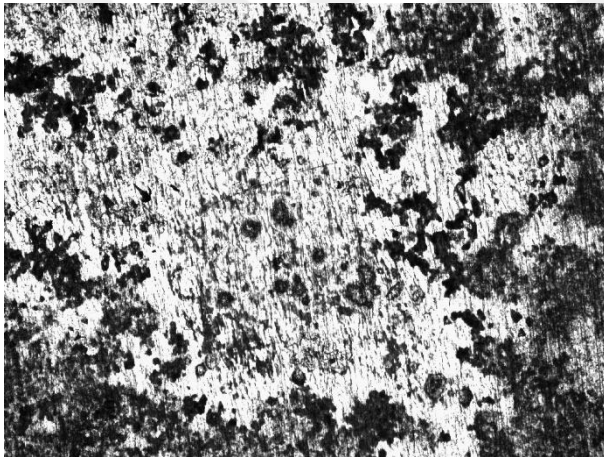
Şekil 5.13. B3 numunesine ait SEM görüntüsü

C-grubu deney numunelerine ait Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'teki optik fotoğraflar incelendiğinde, değişen daldırma süresiyle mikroyapıda birtakım değişikliklerin meydana geldiği gözlemlendi. 10 ve 15 dakika süreyle HAP çözeltisine daldırılan numunelerde, kaplamanın tam anlamıyla altlığı kaplamadığı ancak homojen dağıldığı görüldü. Bu şartlar

altında daldırma süresinin yetersiz olduğu kanaatine varıldı. 15 dak bekletme süresinde HAP bölgelerinin daha yoğun birleşmeler meydana geldiği gözlemlendi (Şekil 5.15).



Şekil 5.14. C1 numunesine ait optik mikroyapı x100



Şekil 5.15. C2 numunesine ait optik mikroyapı x100

5.2. FTIR Sonuçları

FTIR spektral analizi, hazırlanan TiO_2 ve/veya HAP kaplamalardaki fonksiyonel grupların oluşumunu tahmin etmek için çok kullanıldı. Sinterlenmemiş ve sinterlenmiş numunelerin karakteristik absorpsiyonu piklerin bağıl yoğunluğundan farklılık gösterir ve sinterleme sıcaklığına göre piklerin sayısı azalır (Chellappa vd., 2015).

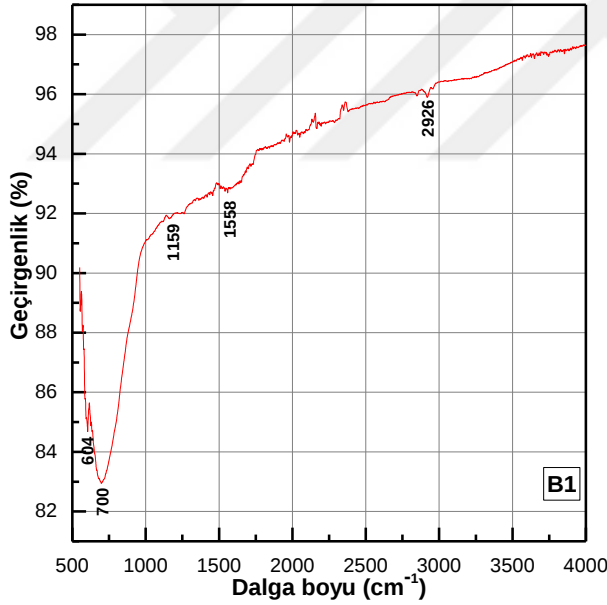
Ti6Al7Nb numunelerinin sadece TiO_2 ile kaplanması sonucu elde edilen B-grubu numunelerin FTIR spektral analizi Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de görülmektedir. Şekil 5.17’deki FTIR specturumunda, 60 dak süreyle TiO_2 kaplanan ve sinterlenmiş B2

numunesinde TiO_2 oluşumu, 2926 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim pikleri ile doğrulandı (Chellappa vd. 2015; Hamadianian, vd., 2010, Mohan vd., 2012). B1 ve B3 numunelerine ait FTIR spectrum analizini gösteren Şekil 5.16 ve Şekil 5.18'daki grafiklerde de TiO_2 'i temsil eden pik değerlere yakın pikler elde edildi.

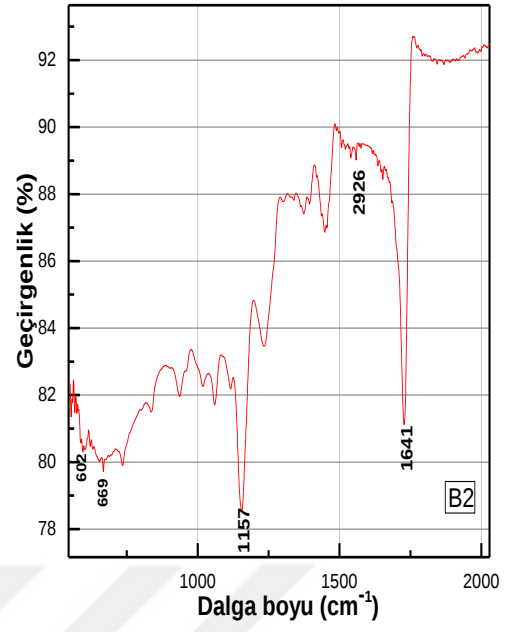
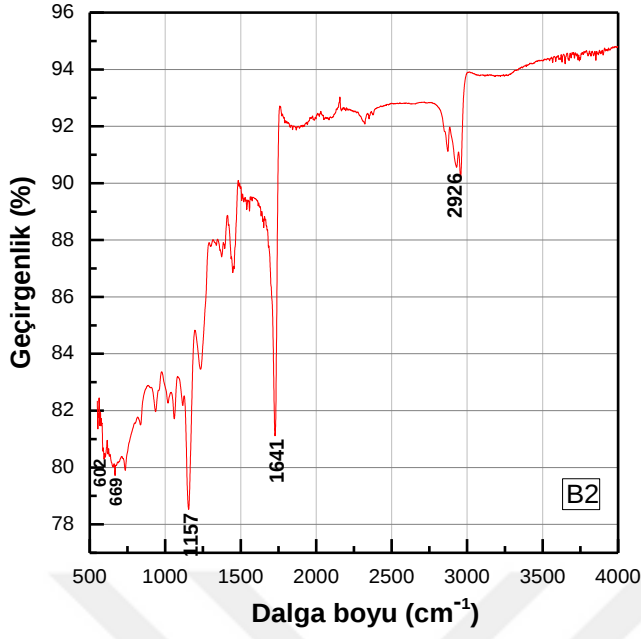
TiO_2 ile kaplanan B-grubu numunelerde, $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bir titreşim bandı gözlemlendi. Bu bant O-Ti-O titreşim bandına karşılık gelmektedir. $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, özellikle 669 cm^{-1} piki, Ti-O ve Ti-O olarak Ti anataz fazı ile ilgilidir. (Askari vd., 2017).

Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21 FTIR spektrumlarını gösteren grafikler incelendiğinde, aynı pikler TiO_2 ile kaplanan ve daha sonra HAP kaplanan A-grubu numunelerinde görüldü. Bu piklere ilaveten 565 , 604 , and 1041 cm^{-1} titreşim bantları fosfat pikine karşılık gelmektedir (Mills vd., 1997; Sharifat vd., 2014).

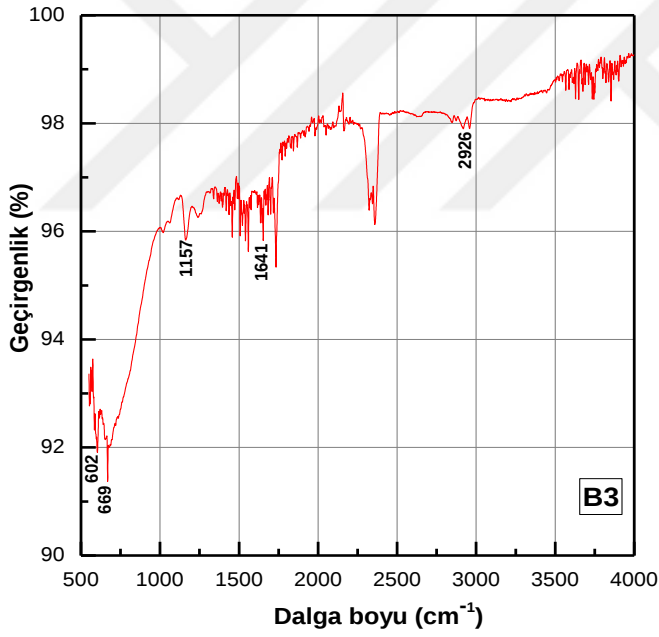
$1500\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki titreşim bantları serbest su pikine karşılık gelmektedir (Sharifat vd., 2014). Bu su pikler ortamdaki nemden kaynaklanmaktadır.



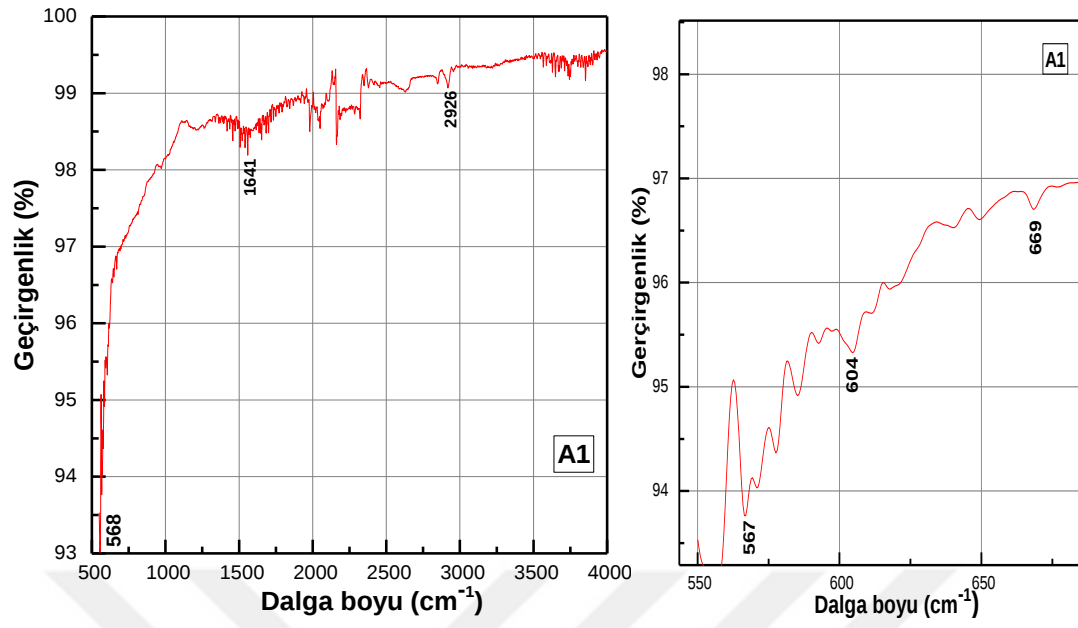
Şekil 5.16. B1 numunesine ait FTIR analizi



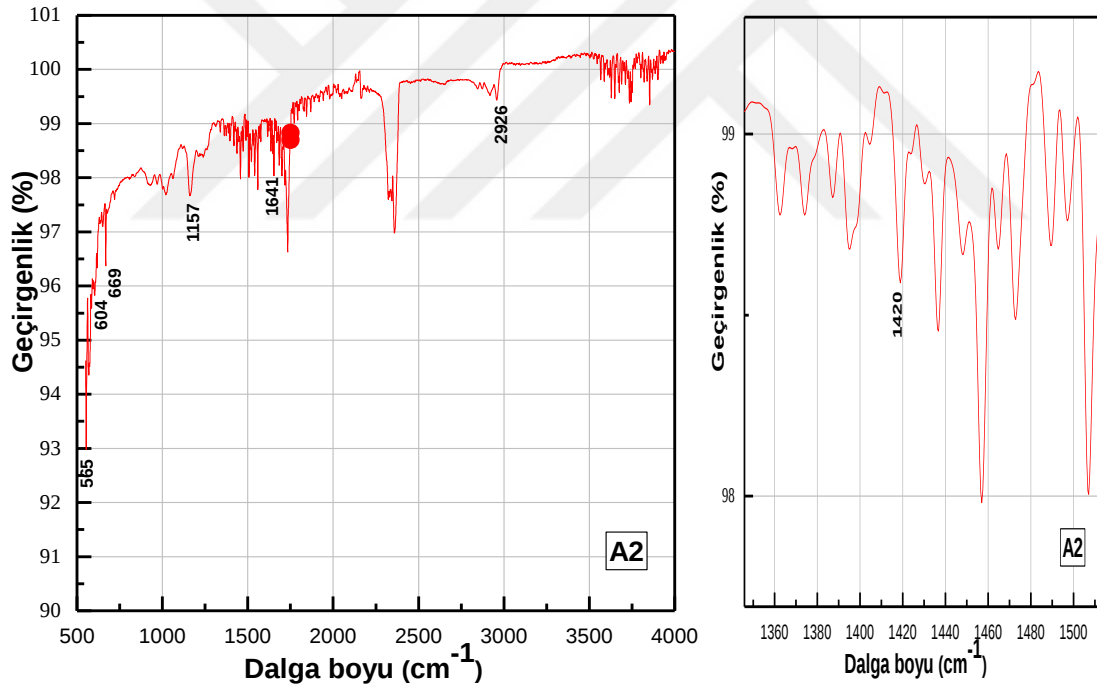
Şekil 5.17. B2 nununesine ait FTIR analizi



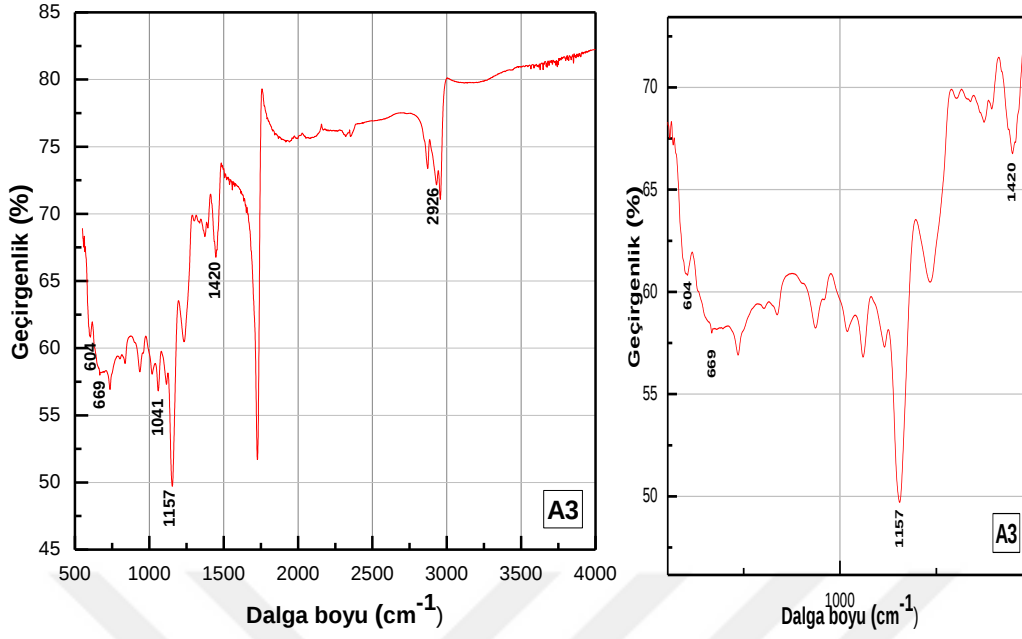
Şekil 5.18. B3 nununesine ait FTIR analizi



Şekil 5.19. A1 numunesine ait FTIR analizi



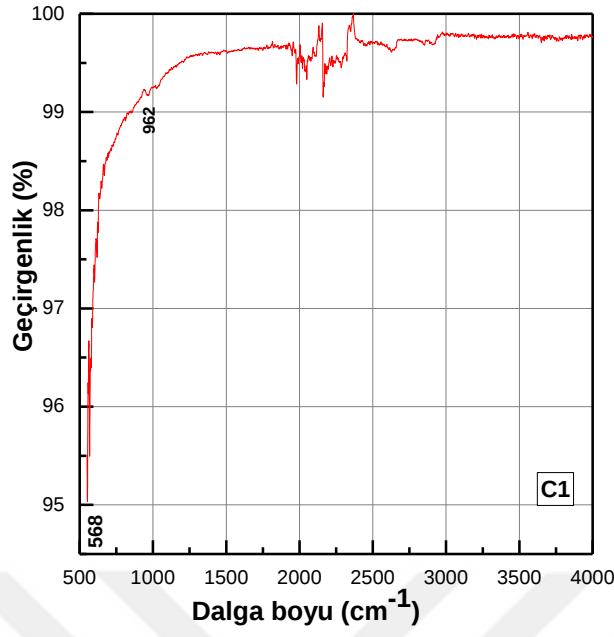
Şekil 5.20. A2 numunesine ait FTIR analizi



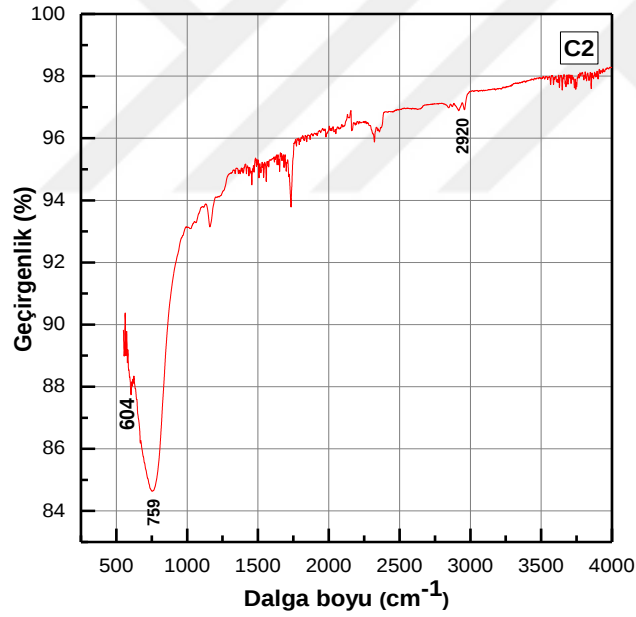
Şekil 5.21. A3 numunesine ait FTIR analizi

1420 cm^{-1} 'deki titreşim bantları karbonat pikine karşılık gelmektedir, Bu pik Ca pikine yakın olduğundan Ca piki olarak göz önüne alındı (Mills vd., 1997; Sharifat vd., 2014).

C-grubu numunelerdeki 3576 cm^{-1} 'deki pik, kafesteki OH iyonlarının uzama titreşimine dayandırılabilir. 568 cm^{-1} 'deki orta keskin pik, OH deformasyon modunu göstermektedir. 568, 604 ve 1041 cm^{-1} 'de görünen titreşim bantları PO_4^{3-} için karakteristik bantlardır (Murugan ve Ramakrishna, 2004; Aili vd., 2007; Nejati vd., 2009; Arsad vd., 2011).



Şekil 5.22. C1 numunesine ait FTIR analizi



Şekil 5.23. C2 numunesine ait FTIR analizi

5.3. UV Sonuçları

Kaplamanın yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi reflektans (yansıma) ölçümleri ile elde edildi. Parlak yüzeylerde daha fazla yansıma meydana gelecektir. Yansımanın yüksek olması pürüzlülüğünün daha az olması anlamına gelir ve ışığı daha fazla yansıtır.

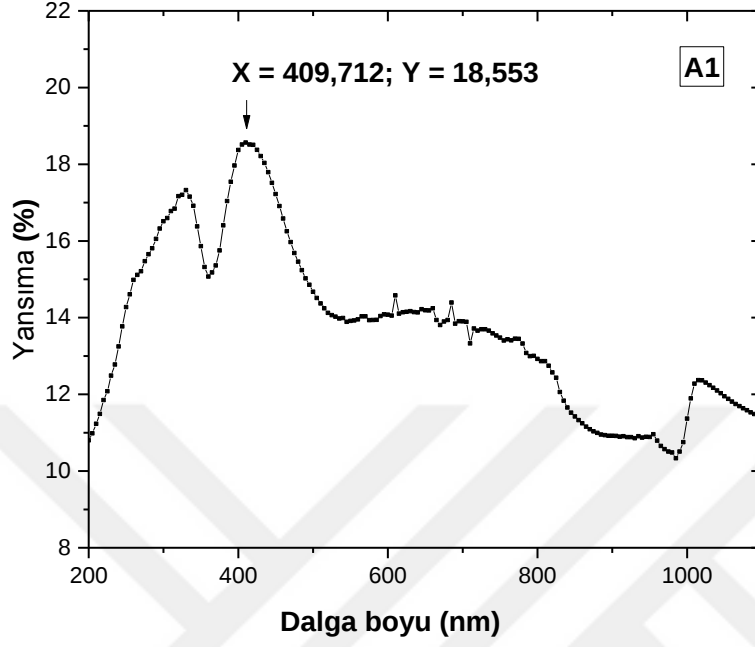
Yaptığımız çalışmada kaplanan numunelere ait Şekil 5.24'ten Şekil 5.31'e kadar olan grafiklerdeki reflektans (yansıma) spektrumlarına bakıldığında, birden fazla pik gözlemlendi. Buda yüzey pürüzlülüğünün farklı dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 5.27-Şekil 5.29'deki grafikler incelendiğinde, Ti6Al7Nb numunelerinin sadece TiO₂ ile kaplanması sonucu elde edilen B-grubu numunelerde, kaplama süresi artırılan numunelerde piklerin şiddeti düşmüştür. B1 numunesinde en yüksek pik %16.67'de, B2 numunesinde %15.69'da ve B3 numunesinde ise %12.89'da elde edildi. B1 ve B2 pik şiddetlerinin değerlerinin birbirine yakın olması bu numunelerdeki kaplama yüzeyinin pürüzlülüğünün birbirine benzer olduğunu gösterir.

Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'daki sadece HAP ile kaplanması sonucu elde edilen C-grubu numunelerde ise kaplama süresi artıka yansıma piklerinin arttığı görülmektedir. C1 numunesinde en yüksek pik %11.59'da ve C2 numunesinde %16.95'te elde edildi. Bu durum artan kaplama süresiyle yüzey pürüzlülüğünün diğer filmlere göre daha düzgün olduğunu gösterir.

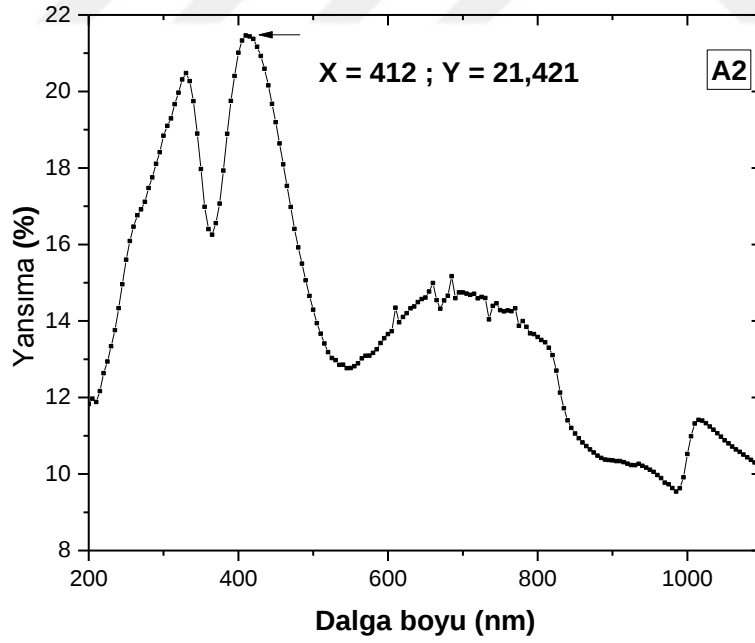
Şekil 5.27-Şekil 5.29'deki Ti6Al7Nb altlığın önce TiO₂ ve daha sonra üstüne HAP ile kaplanması sonucu elde edilen A-grubu numunelerde ise kaplama süresi 30 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında el edilen maksimum yansıma pikinin arttığı, 90 dakikaya kaplama süresinin artırılmasıyla ise yasıma piki değerinin düştüğü tespit edilmiştir. A1 numunesinde en yüksek pik %18.55, A2 numunesinde %21.42 ve A3 numunesinde ise %20.85 olarak elde edildi.

Tüm numuneler içerisinde en büyük pik değeri A-grubu numunelerde gözlemlendi. A2 numunesindeki maksimum yansıma %21.42 olarak tespit edildi. Sadece TiO₂ ile kaplanan B-grubu numunelerde artan bekleme süresiyle yansımanın düşmesinin nedeni, daldırma süresinin artırılmasıyla altlığa yüzeyine tutunan TiO₂ ağ yapısının meydana getirdiği gözenekli yapı ile açıklanabilir. Yani B-grubu numunelerde gözlemlenen gözenekli yapı yansımayı olumsuz etkilemektedir. Sadece HAP ile kaplanan C-grubu numunelerde ise artan bekleme süresiyle yansımanın artması daha düzgün bir yüzey elde edildiğini gösterir. Önce TiO₂ sonra HAP ile kaplanan A-grubu numunelerde yani çift kaplanan numunelerde ise artan süreyle yasıma artması yüzeyde daha az tutunan TiO₂+HAP film çift nedeniyle gözenekli olan TiO₂ yansımayı azaltırken HAP'ın yansıma üzerindeki olumlu etkisi gösterilebilir. TiO₂ yüzeyine HAP kaplandığında reflektans spektrumlardaki değişmiş olup, bu da TiO₂ ile HAP arasında bir etkileşim olduğunu gösterir. Birbirine ters olan bu etki nedeniyle yansıma önce artmış sonra ise azalmıştır.

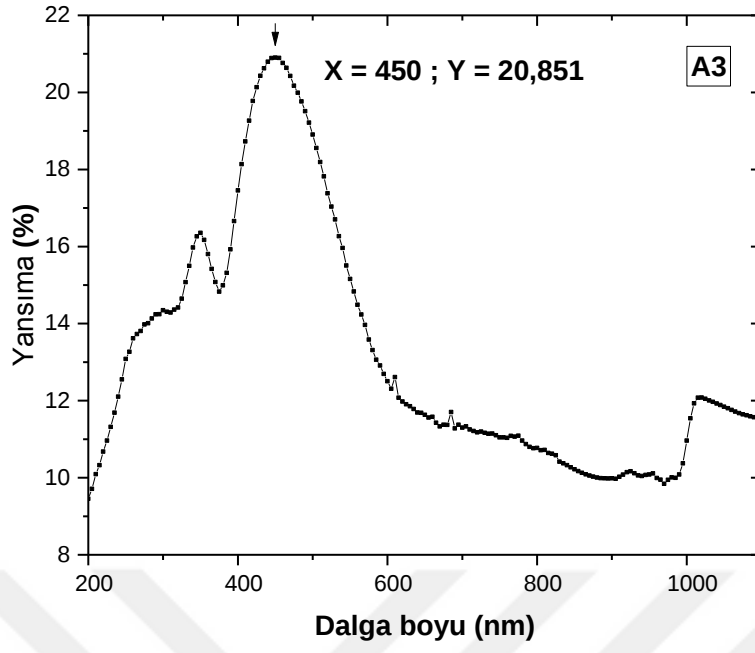
Yüzey pürüzlülüğünün TiO_2 numunesinden farklı bir yapıda olduğunu gösterir (Şekil 5.24-Şekil 5.26).



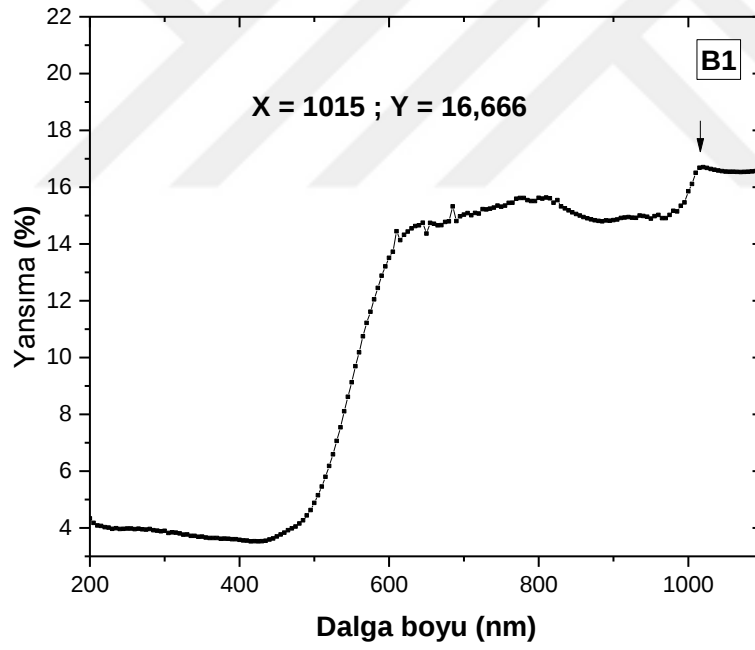
Şekil 5.24. A1 numunesine ait UV spektrumu



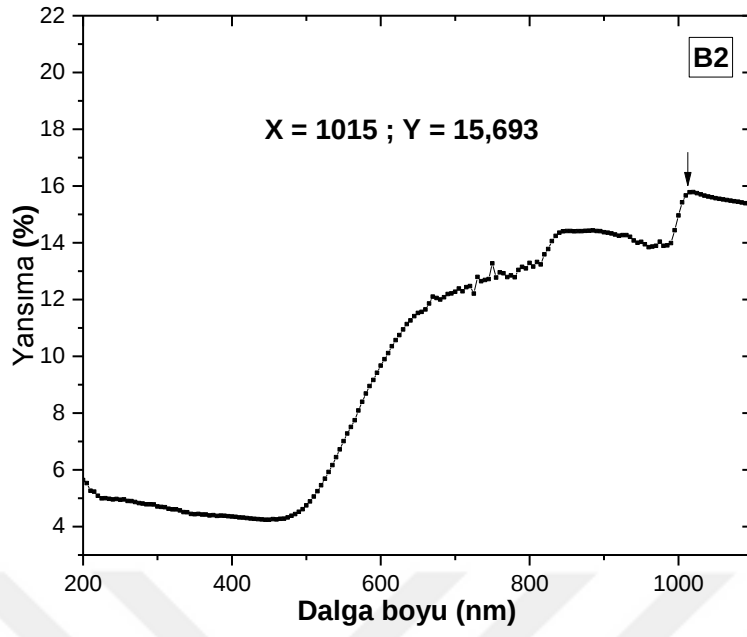
Şekil 5.25. A2 numunesine ait UV spektrumu



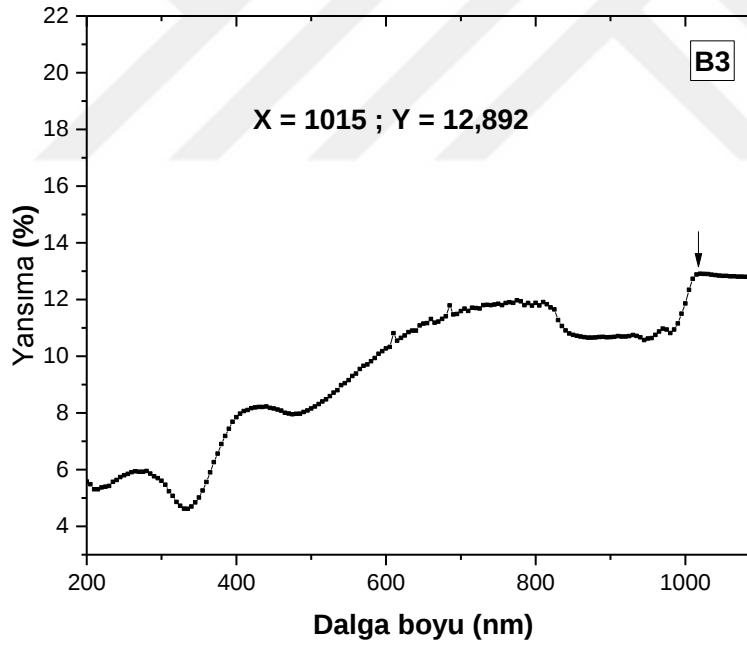
Şekil 5.26. A3 numunesine ait UV spektrumu



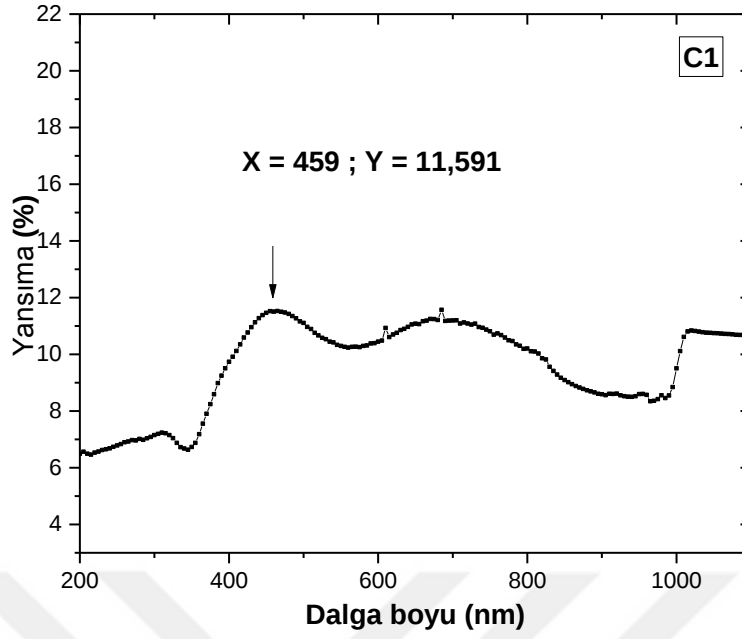
Şekil 5.27. B1 numunesine ait UV spektrumu



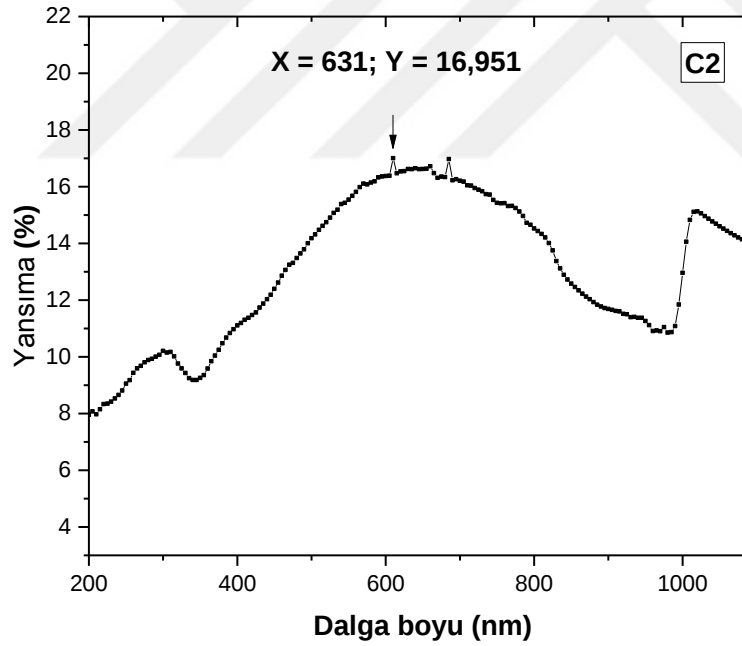
Şekil 5.28. B1 numunesine ait UV spektrumu



Şekil 5.29. B3 numunesine ait UV spektrumu



Şekil 5.30. C1 numunesine ait UV spektrumu

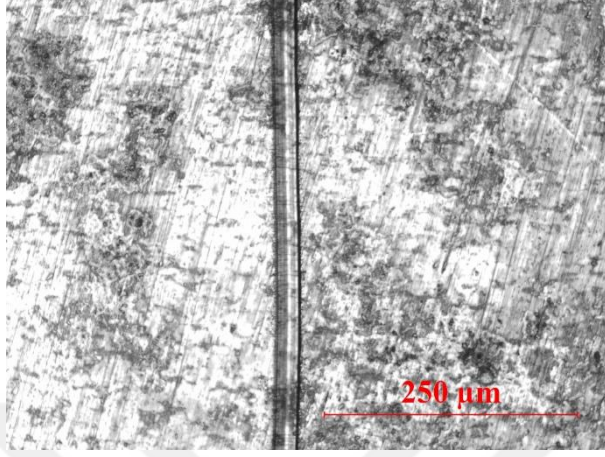


Şekil 5.31. C2 numunesine ait UV spektrumu

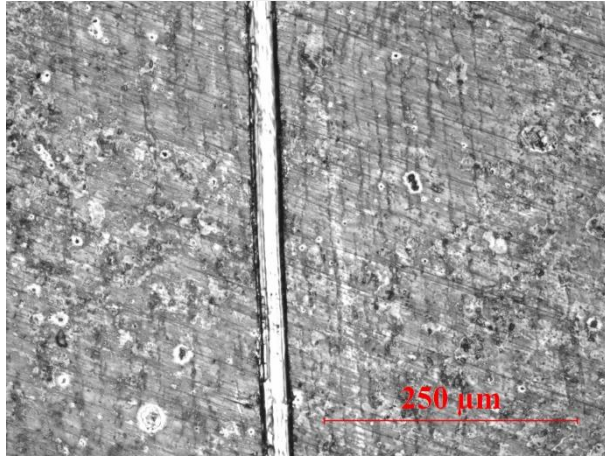
5.4. Çizilme Testi Sonuçları

Sol-jel ince filmlerin mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla, çizilme testleri sabit normal yüklerle gerçekleştirildi. Sabit yük testi daha fazla zaman gerektirir, ancak daha fazla istatistiksel güven sağlar (Khury, 2018). Çizilme testlerinden sonra her bir çizik,

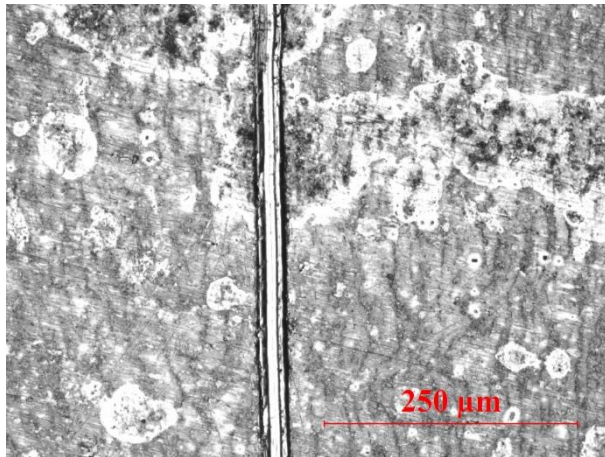
Nikon marka optik mikroskop ile incelenerek, numunelerin çizilme genişlikleri ölçüldü (Şekil 5.32-Şekil 5.42).



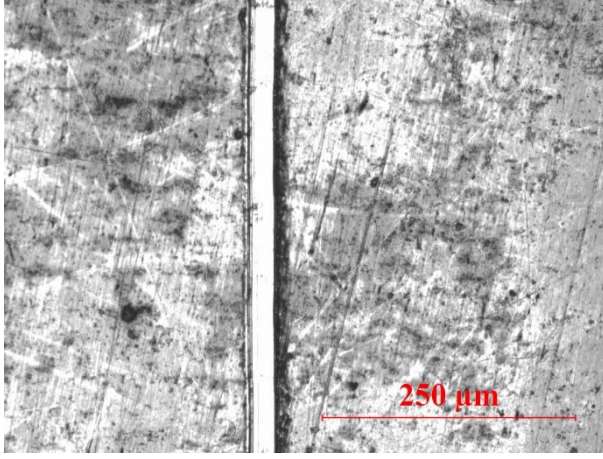
Şekil 5.32. A1 numunesine ait çizik görüntüsü X200



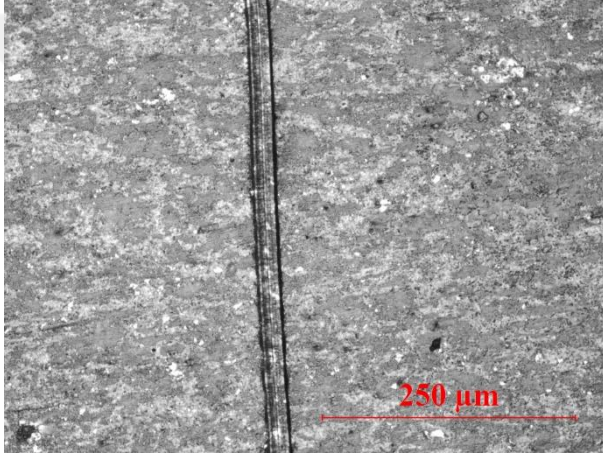
Şekil 5.33. A2 numunesine ait çizik görüntüsü X200



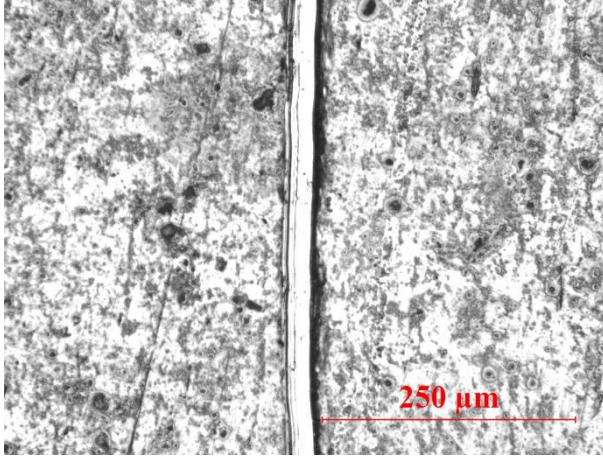
Şekil 5.34. A3 numunesine ait çizik görüntüsü X200



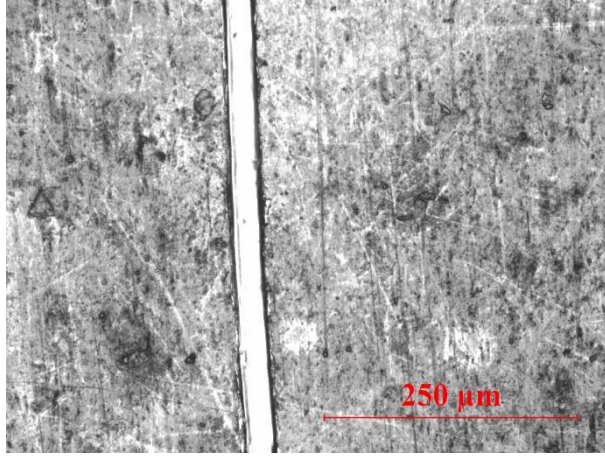
Şekil 5.35. B1 numunesine ait çizik görüntüsü X200



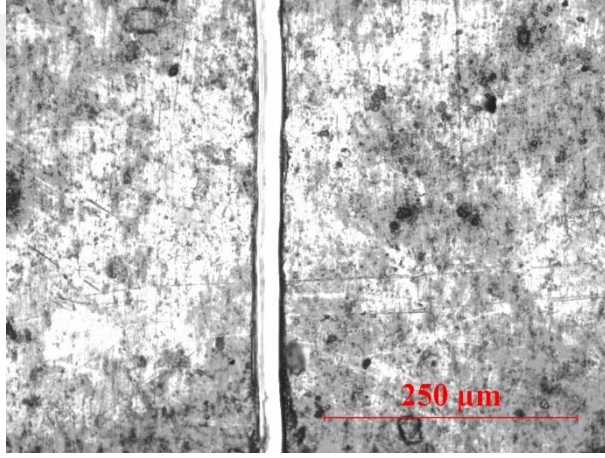
Şekil 5.36. B2 numunesine ait çizik görüntüsü X200



Şekil 5.37. B3 numunesine ait çizik görüntüsü X200

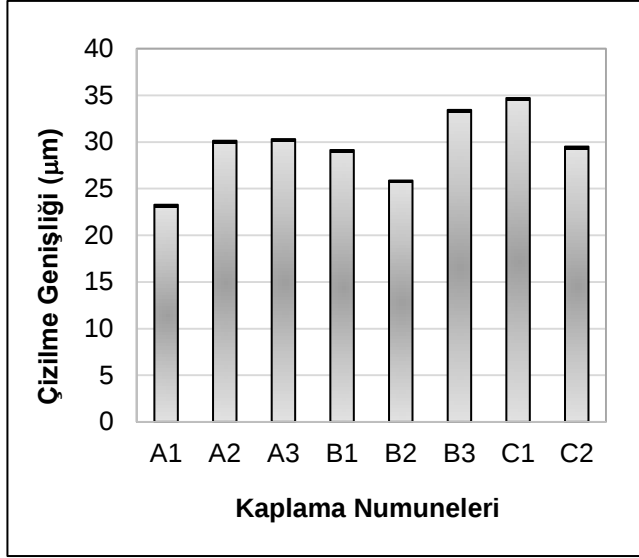


Şekil 5.38. C1 numunesine ait çizik görüntüsü X200

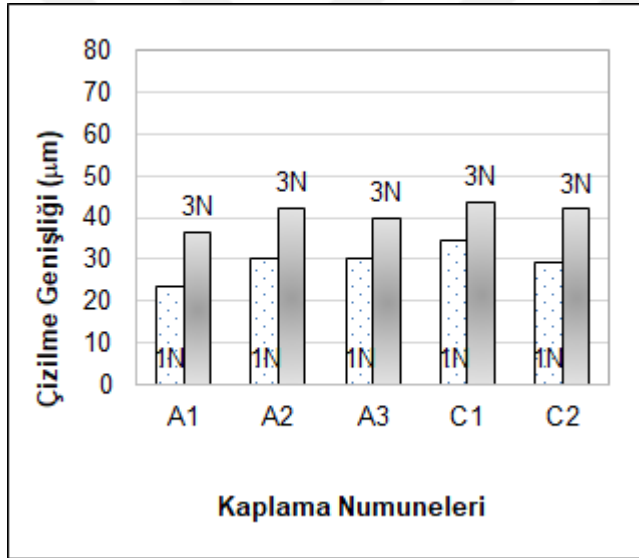


Şekil 5.39. C2 numunesine ait çizik görüntüsü X200

Kaplama numuneleri karşılaştırıldığında, en yüksek çizilme değeri C1 numunesinde yani 10 dakika süreyle HAP çözeltisine daldırılan numunede gözlemlendi, en düşük çizilme genişliği değeri ise A1 numunesinde yani 30 dakika süreyle önce TiO_2 ve daha sonra üzerine HAP çözeltisine daldırılan numunede gözlemlendi (Şekil 5.40). Sonuç olarak, en çizilmeye dayanıklı kaplama yapılan bu çalışma için A1 numunesidir.

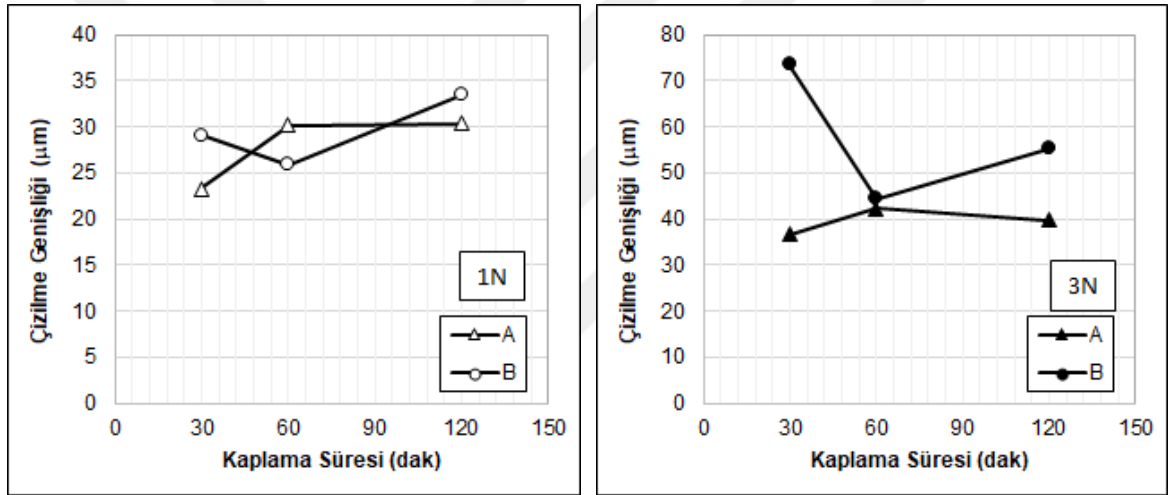


Şekil 5.40. Farklı kaplama numunelerinin çizilme genişliğinin değişimi (1N)



Şekil 5.41. Çizilme genişliğinin kaplama numunelere göre değişimi

Kaplama süresinin çizilme genişliği üzerinde etkisi Şekil 5.42’de görülmektedir. Şekil 5.42’den görüldüğü gibi kaplama süresi arttığında A-grubu numunelerde kaplama süresinin artmasıyla çizilme genişliğinin arttığı görüldü. Yani çizilmeye karşı direnç artan kaplama süresiyle birlikte azalmıştır. B-grubu numunelerde ise kaplama süresinin 60 dak’ya çıkarılmasıyla çizilme genişliğinin düştüğü, 120 dak’ya çıkarılmasıyla çizilme genişliğinin arttığı görüldü. Yani çizilmeye karşı direnç önce artmış daha sonra azalmıştır. Genelde B-grubu numunelerin A-grubu numunelere göre çizilmeye karşı daha dirençli olduğu görüldü (Şekil 5.42). Sadece HAP kaplı C-grubu numuneler çizilmeye karşı TiO_2 + HAP kaplanan A-grubu numunelerden daha dirençli olduğu görüldü (Şekil 5.41).



Şekil 5.42. Çizilme genişliğinin kaplama süresine göre değişimi

6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, implant olarak kullanılacak Ti6Al7Nb titanyum alaşımı üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle titanyum dioksit (TiO₂) ve hidroksiapatit (HAP) kombinasyonu kaplamalar yapılarak, elde edilen kaplamaların karakterizasyonu ve optik özellikleri incelendi. Çalışma neticesinde şu sonuçlar elde edilmiştir.

- TiO₂ + HAP kaplanan A-grubu numunelerde, daldırma süresinin artırılması ile Ti6Al7Nb altlık malzemesine daha fazla kaplama malzemenin tutunduğu görüldü. kaplama süresinin artmasıyla TiO₂ miktarının arttığı ve hem TiO₂ kaplamanın hem de üstüne kaplanan HAP'in ise homojen bir şekilde dağıldığı bir kaplama elde edilmiştir. Farklı TiO₂ bekletme sürelerinden sonra sabit süreli HAP kaplamalardaki HAP miktarında bariz bir değişiklik söz konusu olmadı.
- Sadece TiO₂ kaplanan B-grubu numunelerde, kaplama süresi arttıkça yüzeyde TiO₂ varlığının arttığı tespit edildi.
- Sadece HAP kaplanan C-grubu numunelerde, kaplama süresi arttıkça yüzeyde HAP varlığının arttığı tespit edildi.
- Yapılan tüm kaplamaların çatlaksız ve kaplama yüzeyinin kusursuz olduğu gözlemlendi.
- TiO₂ ile kaplamalarda, yüzeyde oluşturulan TiO₂ tabaka implant yada protez olarak kullanılacak metalik biyomalzemeler için çok önemlidir. Çünkü yüzeyde oluşturulan bu tabaka metal biyomalzeme ile doku arasındaki teması keserek zamanla dokuya metal iyonları geçişini engelleyen bir bariyer görevi yapacaktır. Böylelikle metal iyonlarının dokuya geçişinden dolayı hem metalik biyomalzeme mukavemet açısından zayıflamayacak hem de dokuda bozunmalar, toksik etkiler meydana gelmeyecektir.
- Yüzeyde TiO₂ kristalize partikülleri ile beraber TiO₂ ağ yapısının meydana geldiği ve bu yapının gözenekli olduğu gözlemlendi. Ayrıca HAP kaplamalarda HAP'lar yüzeyde çubuk şeklinde oluştu. TiO₂ ve HAP'ın yapısının morfolojik olarak pürüzlü ve gözenekli olması kemik üreten hücrelerin tercihli olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir. Yani üretilen malzeme implant

yada protez olarak kullanıldığı zaman, implant içerisindeki gözenekli kısımlar biyomalzemenin doku ilerlemesine müsaade eder. Biyomalzeme yüzeyinin bu şekilde morfoloji sunması kemik üreten hücrelerin oluşmasında nükleasyonların birikmesini olumlu yönde etkiler. Böylece kemiğin osteointegrasyonu (kemik tümleşimi) kolaylaşacaktır.

- FTIR spektral analizlerden, Ti6Al7Nb numunelerinin sadece TiO₂ ile kaplanması sonucu elde edilen B-grubu numunelerde, TiO₂ oluşumu temsil eden titreşim pikleri tespit edildi ve bir O-Ti-O titreşim bandı gözlemlendi. Ti-O ve Ti-O olarak Ti anataz fazdır. Bu piklere ilaveten, TiO₂ ile kaplanan ve daha sonra HAP kaplanan A-grubu numunelerde fosfat (P) ve kalsiyum (Ca) pikine karşılık gelen titreşim bantları gözlemlendi. C-grubu numunelerde ise OH iyonlarına, P, Ca, PO₄³⁻e karşılık gelen titreşim bantları gözlemlendi. Bazı numunelerde, ortamdaki nemden kaynaklanan serbest su pikine karşılık gelen titreşim bantları tespit edildi.
- UV ölçümlerinden, sadece TiO₂ ile kaplanan B-grubu numunelerde artan bekleme süresiyle yansımanın düştüğü tespit edildi. Bu durum, daldırma süresinin artırılmasıyla altlık yüzeyine tutunan TiO₂ ağ yapısının meydana getirdiği gözenekli yapı ile açıklanabilir. Yani B-grubu numunelerde gözlemlenen gözenekli yapı yansımayı olumsuz etkilemektedir. Sadece HAP ile kaplanan C-grubu numunelerde ise artan bekleme süresiyle yansımanın artması daha düzgün bir yüzey elde edildiğini gösterir. Ti6Al7Nb altlığın önce TiO₂ ve daha sonra üstüne HAP ile kaplanması sonucu elde edilen A-grubu numunelerde ise kaplama süresi artmasıyla önce yansıma pikinin arttığı daha sonra ise yansıma piki değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Çift kaplama yapılan A-grubu numunelerde, TiO₂+HAP film çift nedeniyle gözenekli olan TiO₂ yansımayı azaltırken HAP'ın yansıma üzerindeki olumlu etkisi gösterilebilir. Bu ise TiO₂ ile HAP arasında bir etkileşim olduğunu gösterir. Parlak yüzeylerde daha fazla yansıma meydana gelecektir. Yansımanın yüksek olması pürüzlülüğünün daha az olması anlamına gelir ve ışığı daha fazla yansıtır.
- Sadece TiO₂ kaplanan B-grubu numunelerin çizilme direnci, TiO₂ + HAP kaplanan A-grubu numunelerin çizilme direncinden daha yüksek olduğu görüldü. Sadece HAP kaplı C-grubu numuneler çizilmeye karşı TiO₂ + HAP kaplanan A-grubu numunelerden daha dirençli olduğu görüldü

Bu çalışma konusu ile ilgili ileriye dönük olarak, farklı çekme hızlarının etkisi, farklı kaplama malzemelerinin ve özellikle gradient kaplama yapılarak kaplanmış numunelerin optik ve mekanik özellikleri incelenebilir. Ayrıca elde edilen kaplamaların *in-vivo* ve *in-vitro* şartları altında biyouyumlulukları da incelenebilir.



7. KAYNAKLAR

1. Aili W., Dong L., Hengbo Y., Huixiong W, Yuji W., Min R., Tingshun J., Xiaonong C., Yiqing X., “Size-controlled synthesis of Hydroxyapatite nanorods by chemical precipitation in the presence of organic modifier”, *Journal of Material Science Engineering*, C 27, 865-869, 2007.
2. Akdemir Ö., “Alaşımlı beyaz dökme demirlerin mikro yapı analizi ve aşınma özellikleri”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
3. An J.H., Kim B.H., Jeong J.H., Kim D.M., Jeon Y.S., Jeon K.O., Hwang K.S., “Preparation of Vanadium-doped TiO₂ Thin Films on Glass Substrates”, *Journal of Ceramic Processing Research*, 6, 163-166, 2005.
4. Anna S.G., Boz`ena P., Witold J., Hieronim S., Witold S., Jacek K., Katarzyna O., Maciej G.L., “Mechanical, photocatalytic and microbiological properties of titanium thin films synthesized with the sol-gel and low temperature plasma deposition techniques”. *Materials Research Bulletin* 48, 4022–4031, 2013.
5. Arsad M.S.M., Lee P.M., Hung L.K., “Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and β -TCP particles”, *2nd International Conference on Biotechnology and Food Science*, IPCBEE vol.7,pp. 184-188, Singapore, 2011,
6. Askari M.B., Banizi Z.T., Seifi M., Dehaghi S.B., Veisi P., “Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite”, *Optik*, 149, 447–454, 2017.
7. Atashbar M.Z., Sun H.T., Gong B., Wlodarski W., Lamb R., “XPS Study of Nb-doped Oxygen Sensing TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method”, *Thin Solid Films*, 326, 238-244, 1998.
8. Aysel B., “The Coating of Hydroxyapatite (HAP) on 316L Stainless Steel and Ti6Al4V Alloy use by Sol-Gel Method", *Electronic Journal of Machine Technologies* 7(1), 1-11, 2010.
9. Barau A., Crisan M., Gartner M., Danciu V., Cosoveanu V., Marian I., Anastasescu M., Zaharescu M., “TiO₂ Based Films Prepared by Sol-Gel Method for Advanced Water Treatment”, *Materials Science Forum*, 492, 311-316, 2005.

10. Evcin A., Kepekçi D.B., Barut İ., “Hidroksiapatit tozlarının plazma sprey yöntemiyle paslanmaz çelik üzerine kaplanması”, 5. *Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS’09)*, Karabük, Türkiye, 13-15 Mayıs 2009.
11. Bazu T., “Sol-gel yöntemi ile kaplanarak kendini temizleyen yüzeylerin elde edilmesi ve karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi, Ankara, 2013.
12. Biçer E.D., “Sol – jel yöntemi ile hazırlanan TiO_2 – SiO_2 nanokompozit ince filmlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2015.
13. Brinker C.J., Scherer G.W., “Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing”, Academic Press, Newyork, 2656, 1990.
14. Carmona N., Herrero E., Llopis J., Villegas M.A., “Chemical sol–gel-based sensors for evaluation of environmental humidity”, *Sensors and Actuators B*, 126, 455–460, 2007.
15. Catauro M., Bollino F., Papale F., Giovanardi R., Veronesi P., “Corrosion behavior and mechanical properties of bioactive sol-gel coatings on titanium implants”, *Materials Science and Engineering C* 43, 375–382, 2014.
16. Catauro M., Bollino F., Papale F., Marciano S., Pacifico S., “ TiO_2 /PCL hybrid materials synthesized via sol-gel technique for biomedical applications”, *Material Science Engineering Catalysis Material of Biobliogical Applications.*, 47, 135-41. 2014.
17. Chellappa M., Anjaneyulu U., Manivasagam G., Vijayalakshmi U., “Preparation and evaluation of the cytotoxic nature of TiO_2 nanoparticles by direct contact method”, *International Journal of Nanomedicine*, 10, 31–41, 2015.
18. Ciobanu B., Casaletto M. P., Ingo G. M., Kaciulis S., Pandolfi L., “Hydroxyapatite films obtained by sol–gel and sputtering”, *Thin Solid Films*, 516(22):8112-8116, 2008.
19. Davis J. R., “Handbook of thermal spray technology”, Madison County, Mississippi. 2004.
20. Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúra, M. and Malati, M. A., “Investigations of metaldoped titaniumdioxide photocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 91-105, 2002.
21. Evcin A., “Kaplama teknikleri ders notları”, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, 2006.

22. Fathi M.H., Doost M.A., “Preparation and characterization of sol–gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant”, *Materials Science and Engineering A*, 474, 128–133, 2008.
23. Fu T, Liu B.G., Zhou Y.M., Wu X.M., “Sol–gel titania coating on NiTi alloy with a porous titania film as interlayer”. *Journal of Sol–Gel Science & Technology*, 58: 307–311, 2011.
24. Fu T., Wu X.M., Wu F., Luo M., Dong B.h., Ji Y., “Surface modification of NiTi alloy by sol-gel derived porous TiO₂ film”, *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 22 (7), 1661-1666, 2012.
25. Fujishima A., Honda K., “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, 238, 37-38, 1972.
26. Garcia C., Cere S., Duran A., “Bioactive coatings prepared by sol–gel on stainless steel 316L”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348, 218–224, 2004.
27. George, J., “Preparation of thin films”, Marcel Dekker Inc., New York. 1992.
28. Gökgöz, E. E., “Renklendirilmiş organik TiO₂ ile kaplanmış camların yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2010.
29. Gönüllü Y., “Ortopedik implant malzemesi olarak kullanılan ostenitik paslanmaz çeliğin sol-jel tekniği ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
30. Hamadani M, Reisi-Vanani A, Majedi A. “Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO₂ nanoparticles: application to the degradation of methyl orange”. *Journal of Iran Chem Soc.* 7(2), 52–58, 2010.
31. Hamid M.A., Rahman İ.A., “Preparation of TiO₂ thin films by sol-gel dip coating method”, *Malaysian Journal of Chemistry*, 5, 86-91, 2003.
32. Hasançebi Ö., “Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2006.
33. Hirashima H., Kojima C., Kohama K., Imai H., Balek V., Hamada H., Inaba M., “Oxide aerogel catalysts”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225, 153–156, 1998.
34. Höhn S., Virtanen S., “Biocorrosion of TiO₂ nanoparticle coating of Ti–6Al–4V in DMEM under specific in vitro conditions”, *Applied Surface Science*, 329, 356–362, 2015.

35. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Conceição M., B.S.M. Montenegro, “Optical sensors and biosensors based on sol–gel films”, *Talanta*, 72, 13–27, 2007.
36. Jones, R.W., “Fundamental principles of sol-gel technology”, Institute of Metals, London. 1989.
37. Josefina B., Damian A. L., Wido H. S., Alicia D., Silvia M.C., “Protective hybrid sol–gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel: Surface characterization”, *Applied Surface Science*, 253, 7260–7264, 2007.
38. Josefina B., Inderchand M., Wido H. S., Juan C. O., Peter F., Silvia C., “Improving the osteointegration and bone–implant interface by incorporation of bioactive particles in sol–gel coatings of stainless steel implants”, *Acta Biomaterialia*, 6, 1601–1609, 2010.
39. Josefina B., Rocío S., Emigdio M., Juan C. O., Yiu W.M., Claudia G., Silvia M. C., “Morphologic and nanomechanical characterization of bone tissue growth around bioactive sol–gel coatings containing wollastonite particles applied on stainless, steel implants”, *Materials Science and Engineering C*, 31, 545–552, 2011.
40. Karakaş Y., Soykan H.Ş., Mahmutoğlu M. Z., Aslanoğlu Z., “Çelik yüzeylerin kaplanması”, *KDR Ereğli Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi*, Şubat 2006.
41. Khan MA, Williams RL and Williams DF. “The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions”. *Biomaterials*. 20, 631-637,1999.
42. Kılınç A.Ç., “Ti6Al4V metal altlığının yumurta kabuğundan türetilmiş hidroksiapatit ile sol jel yöntemi kullanılarak kaplanması ve karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 2016.
43. Klein, L. C., “Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes”, *Noyes Publications*, 55, 1988.
44. Koç M., “Sol-jel yöntemiyle elde edilen alüminyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli TiO₂ ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2012.
45. Khury S., “Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings”, www.bruker-axs.com, 2018.
46. Kwon C. H., Kim J. H., Jung I. S., Shin, H., Yoon H.Y., “Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nano-composite thin films”, *Science Publishing Company*, 29, 851-856, 2003.

47. Lim Y.M., Hwang K.S., Park Y.J., “Sol-gel derived functionally graded TiO₂/HAP Films on Ti-6Al-4V implants”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21, 123–128, 2001.
48. Liu, X., Yang, J., Wang, L., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., “An Improvement on sol-gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder”, *Materials Science and Engineering: A*, 289, 241-245. 2000.
49. Lokhande, C. D., Lee, E. H., Jung, K. D. and Joo, O.S., “Room temperature chemical deposition of amorphous TiO₂ thin films from Ti (III) chloride solution”, *Journal of Materials Science*, 39, 2915-2918. 2004.
50. Lopez, A., Acosta, D. and Martinez, A., “Preparation and characterization of photo catalytic thin films TiO₂ on glass deposited by spray pyrolysis”. *The 35th Meeting of the Division of Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25–29 May 2004.
51. Matthews R.W., “Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide”, *Journal of Physical Chemistry*, 91(12), 3328-3333, 1987.
52. Mechiakh R., Ben Sedrine N. Chtourou R., “Sol-gel synthesis, characterization and optical properties of mercury-doped TiO₂ thin films deposited on ITO glass substrates”, *Applied Surface Science*, 257, 9103-9109. 2011.
53. Mechiakh R., Gheriani R., Chtourou R., “Preparation of nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂) thin films by the sol-gel dip coating method”, *Journal of Nano Research*, 16, 105-111, 2012.
54. Miki T., Nishizawa K., Suzuki K., Kato K., “Preparation of nanoporous TiO₂ film with large surface area using aqueous sol with trehalose”, *Materials Letter*, 58, 2751-2753, 2004.
55. Mills A., and Hunte S., Le., “An overview of semiconductor photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and biology A: Chemistry*, 108, 1–35, 1997.
56. Mohan L., Durgalakshmi D., Geetha M., Sankaranarayan TSN., Asokamani R. “Electrophoretic deposition of nanocomposite (Hap+TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications”, *Ceram Int.*, 38(4), 3435–3443, 2012.
57. Murugan R., and Ramakrishna S., “Bioresorbable composite bone paste using polysaccharide based nano hydroxyapatite”, *Biomaterials*, 25, 3829–3835, 2004.
58. Nejati E., Firouzidor V., Eslaminejad M.B., Bagheri F., “Needle-like nano hydroxyapatite/poly(L-lactide acid) composite scaffold for bone tissue engineering application”, *Materials Science and Engineering C*, 29, 942–949, 2009.

59. Niinomi M. “Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods”. *Science and Technology of Advanced Materials*. 4, 445-454, 2003.
60. O’regan B., Graetzel M., “A low-cost high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature*, 353, 737-739, 1991.
61. Okuyucu H., “Yiterbiyum-baryum-bakır oksit süperiletken seritlerin sol-gel metodu ile üretimi ve karakterizasyonu”, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.
62. Oye G., Glomm W.R., Vrålstad T., Volden S., Magnusson H., Stöcker M., Sjöblom J., “Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol-gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126, 17-32, 2006.
63. Özbey E. P., “Sol-gel yöntemiyle hazırlanan SiO₂-TiO₂ esaslı yansıtımayıcı kaplamalar”, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 2004.
64. Özenbaş M., “Yeni kuşak sert kaplamalar ve elmas ince filmler”, 8. *Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 355-359, 1995.
65. Özler F.B. “Titanyum ve alaşımlarının sol-jel daldırma yöntemiyle yüzey modifikasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
66. Özmen M., “Titanyum dioksit (TiO₂) ince filmi üzerine çeşitli organik bileşiklerin immobilizasyonu ve uygulamaları”, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya. 2006.
67. Öztürk H. Y., “Co katkılı TiO₂ ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
68. Öztürk S., “TiO₂ ince filmlerin üretilmesi ve fotovoltaiik özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
69. Pierre, C. “Introduction to sol-gel processing”, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1998.
70. Ramesh B. N., Sushant M., Prasada R. K., Sampath K.T., “Bioactive coatings on 316L stainless steel implants”, *Trends Biomater. Artif. Organs*. 17(2), 43-47, 2004.

71. Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E. ve Jamshidi, A. "Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures". *Acta Biomaterialia*, 9(8), 7591-7621, 2013.
72. Sener D., "Sol-gel yöntemiyle hazırlanan metal oksit ince filmlerin elektriksel,yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
73. Sezer M., "Çinko katkılı/katkısız hidroksiapatit ince filmlerin silisyum altlıklar üzerine sol-gel yöntemiyle kaplanması", *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği, Gebze, 2015.
74. Sharifat S., Zolgharnein H., Hamidifalahi A., Enayati-jazi M., Hamid E.," Preparation and characterization of HAp/TiO₂ nanocomposite for photocatalytic degradation of methyl orange under UV-irradiation", *Advanced Materials Research*, 829, 594-599. 2014.
75. Siouffi A.M., "Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures", *Journal of Chromatography A*, 1000, 801-818, 2003.
76. Sönmezoğlu S., "Nano tanecikli TiO₂ ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi", *Doktora Tezi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2010.
77. Sönmezoğlu, S., Arslan, A., Serin, T. ve Serin, N., "The effects of film thickness on the optical properties of TiO₂-SnO₂ compound thin films", *Physica Scripta*, 84, 065602-065608, 2011.
78. Suciu R. C., Întrea E., Silipas, T. D., Drave S., Rosu M. C., Popescu V., Popescu G., and Nascu H I., "TiO₂ thin film prepared by sol-gel method", *Journal Physics: Conference Series*, 182, 012-080, 2009.
79. Şam, E. D., Ürgen, M. ve Tepehan, F. Z., "TiO₂ fotokatalistleri", *İTÜ Dergisi*, 6(5-6), 81-92, 2007.
80. Tıgılı S., "ZrO₂ - TiO₂ ince filmlerinin oluşturulması ve karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
81. Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., "Sol- jel yöntemi genel prensipleri", *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31, 456-476, 2013.
82. Trujillo C. D., Peón E., Chicardi E., Pérez H., Rodríguez-Ortiz J.A., Pavón J.J., García-Couce J., Galván J.C., García-Moreno F., Torres Y., "Sol-gel deposition of

- hydroxyapatite coatings on porous titanium for biomedical applications”, *Surface and Coatings Technology*, 333(15), 158-162, 2018.
83. Tucker R.C., “Thermal spray coatings, surface engineering”, *ASM Handbook, ASM International*, Vol.5, 1994.
84. Türhan İ., “TiO₂ ve katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
85. Wen T., Gao J. Sihen J., “Preparation and characterization of TiO₂ thin film by the sol-gel process”, *Journal of Materials Science*, 36, 5923-5926, 2001.
86. Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., “Sol-gel materials: Chemistry and applications”, CRC Press, 2000.
87. Yoldas B.E, O’Keefe T.W., “Antireflective coatings applied from metal–organic derived liquid precursors”, *Applied Optics* 18 (18), 3133-3138, 1979.
88. Yu J., Zhao X., Zhao Q., “Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method”, *Materials Chemistry and Physics*, 69, 25-29, 2001.
89. Zhang, L., Li, L., Mou, Z. ve Li, X., “Study on microstructure and catalytic performance of B, C, N co-doped TiO₂”, *Procedia Engineering*, 27, 552-556, 2012.
90. Zheludkevich, M., Salvado, I.M., Ferreira, M., "Sol–gel coatings for corrosion protection of metals", *Journal of Materials Chemistry*, 15, 5099-5111, 2005.
91. Zoppi R. A., Davanzo C. U., “Sol–gel titaniumdioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544, 47-57, 2003.

ÖZ GEÇMİŞ

Saleh ZAKAR KURMI, 1989 yılında Potiskum'da doğdu. Lise eğitimi Fika Government'te Tamamlayıp, 2009 yılında girdiği Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 2014 Mezun oldu. Eğitimi devam ettirdi, 2014 yılında Fırat Üniversitesi, Makine Mühendisliği bölümü, Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek Lisans öğrenimine devam etmekte olup, Tez aşamasındadır.

