

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN Ti-6Al-4V
ALAŞIMINDA KOROZYON DİRENCİNİN DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ

Mustafa CULFA

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

JÜRİ ÜYELERİ
Prof. Dr. Yıldırav TOPÇU
Doç. Dr. Ali Paşa HEKİMOĞLU

RİZE-2021
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN Ti-6Al-4V ALAŞIMINDA
KOROZYON DİRENCİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU danışmanlığında, Mustafa CULFA tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile oluşturulan jüri tarafından 29/03/2021 tarihinde Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU	
Üye	: Prof. Dr. Yıldray TOPÇU	
Üye	: Doç. Dr. Ali Paşa HEKİMOĞLU	

Doç. Dr. Ahmet YANIK
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü İnce Film Laboratuvarı'nın olanakları kullanılarak öğretim üyesi Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU danışmanlığında hazırlanarak Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalına Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın bu noktaya gelinceye kadar bilgi, öneri ve yardımlarıyla üzerimde emeği olan danışman hocam Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU'na, örneklerin hazırlanmasında ve yapılan ölçümlerde katkıları olan Prof. Dr. Zeynep Yeşil DUYMUŞ'a, Doç. Dr. Sabit Melih ATEŞ'e, Doç. Dr. Selçuk DEMİR'e ve Prof. Dr. Murat TOMAKİN'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca bana destek olan başta sevgili annem ve babam olmak üzere aileme en derin ve sonsuz minnet duygularımı sunmayı bir borç bilirim.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi TÜBİTAK tarafından 118F079 nolu proje ile desteklenmiştir.

Mustafa CULFA

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “İmplant Malzemesi olarak Kullanılan Ti-6Al-4V Alaşımında Korozyon Direncinin deneysel Olarak İncelenmesi” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 29/03/2021

İmza

Mustafa CULFA

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN Ti-6Al-4V ALAŞIMINDA KOROZYON DİRENCİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Mustafa CULFA

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim dalı
Yüksek Lisans tezi
Danışmanı: Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

Bu tez çalışmasında, farklı sıcaklık ve çözelti ortamlarına maruz bırakılan Ti-6Al-4V alaşımlarının korozyon dirençleri incelendi. Deneyler üç farklı teknolojik işlem görmüş Ti-6Al-4V diskler üzerinde yapıldı. Bunlar tavlınmamış kontrol örnek, tavlınmış (TiO₂) örnek ve tavlandıktan sonra gümüş içerikli metal organik kafesle (MOF+Ag) kaplanan örnek olarak sıralandı. Metal-organik kafes (MOF) yapılarının gözenekli yapıda olması ve farklı metallerle depolanabilmesi gibi özellikleri kullanılarak Ag içerikli MOF, implant üzerine kaplandı. Hazırlanan örneklerin XRD, SEM, EDS, BET gibi karakteristik analizleri yapıldı. Korozyon ölçümlerde Ivium marka CompactStat h10800 model potansiyostat/galvanostat cihazı ve Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanıldı. Bu ölçümlerde örneklerin polarizasyon direnci, korozyon akımı ve korozyon oranı değerleri tespit edildi. Korozyon ölçümleri öncesi örnekler farklı sıcaklık değerlerinde (25°C ve 37 °C) ve farklı çözelti ortamlarında (NaCl ve PBS) 24 saat süre ile bekletildi. Elde edilen sonuçlardan 25 °C ve 37 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile NaCl çözeltisi içerisinde bekletilen TiO₂ katmanı oluşturulmuş örneğin en yüksek korozyon önleme performansına sahip olduğu görüldü. Bununla birlikte 37 °C sıcaklıkta PBS (fosfat tamponlu tuzlu su) çözeltisi ortamında 24 saat süre ile bekletilmiş üç farklı örnekten elde edilen deneysel sonuçlardan MOF+Ag/TiO₂/Ti-6Al-4V örneğinin daha iyi korozyon önleme performansına sahip olduğu belirlendi. Yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde MOF+Ag/TiO₂/Ti-6Al-4V alaşımının implantoloji sektöründe kullanılmasının daha uygun olduğu görüldü.

2021, 67 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ti-6Al-4V, Korozyon, MOF, Ag

ABSTRACT

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE IN THE Ti-6Al-4V ALLOY USED AS A DENTAL IMPLANT MATERIAL

Mustafa CULFA

**Recep Tayyip Erdogan University
Graduate Education Institute
Department of Energy Systems Engineering
Master Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU**

In this thesis study, the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloys exposed to different temperature and solution environments was investigated. The experiments were carried out on three different technologically treated Ti-6Al-4V discs. These were listed as the unannealed control sample, the annealed (TiO₂) sample and the sample covered with silver-containing metal organic frameworks (MOF+Ag) after annealing. Ag containing MOF was coated on the implant, using the properties of metal-organic frameworks (MOF) such as porous structure and being stored with different metals. Characteristic analysis such as XRD, SEM, EDS, BET of the prepared samples were made. Ivium brand CompactStat h10800 model Potentiostat/galvanostat device and Tafel extrapolation method were used for corrosion measurements. In these measurements, the polarization resistance, corrosion current and corrosion rate values of the samples were determined. Before the corrosion measurements, the samples were kept at different temperature values (25 °C and 37 °C) and in different solution environments (NaCl and PBS) for 24 hours. The results obtained showed that the highest corrosion prevention performance was determined in the TiO₂ layer formed sample kept in NaCl solution for 24 hours at 25 °C and 37°C temperature. However, it was seen that the MOF+Ag/TiO₂/Ti-6Al-4V sample had better corrosion prevention performance from the experimental results obtained from three different samples kept for 24 hours in PBS (phosphate buffered saline) solution at 37°C temperature. When the experimental studies were examined, it was seen that the use of MOF+Ag/TiO₂/Ti-6Al-4V alloy is more appropriate in the implantology sector.

2021, 67 pages

Keywords: Ti-6Al-4V, Corrosion, MOF, Ag

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Literatür Özeti.....	1
1.3. Kuramsal Temeller	6
1.3.1. Titanyum.....	6
1.3.2. Ti-6Al-4V Alaşımı	7
1.3.3. TiO ₂ Katmanı.....	9
1.3.4. Metal-Organik Kafes (MOF) Yapısı	12
1.4. Korozyon Oluşum Mekanizması	14
1.4.1. Elektrokimyasal Korozyon	14
1.4.2. Korozyon Türleri	17
1.5. Elektrokimyasal Korozyon Ölçüm Yöntemleri	22
1.5.1. Tafel Ekstrapolasyon (TP) Yöntemi	22
1.5.2. Lineer Polarizasyon (LP) Yöntemi	24
1.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi	25
1.5.4. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi	26
1.5.5. Harmonik Analiz (HA) Yöntemi	27

1.6.	Ti-6Al-4V Alaşımı Yüzey İşlemleri.....	27
1.6.1.	Kumlama İşlemi	28
1.6.2.	Oksitleme İşlemi.....	29
1.6.3.	Kaplama İşlemi.....	30
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
2.1.	Ti-6Al-4V Örneklerinin Hazırlanması	32
2.1.1.	Ti-6Al-4V Örneklerin Pürüzlendirilmesi	32
2.1.2.	Ti-6Al-4V Örneklerinin Oksitlenerek TiO ₂ Katmanının Oluşturulması.....	32
2.1.3.	Ti-6Al-4V Örneklerinin MOF+Ag Kaplanması.....	34
2.2.	TiO ₂ Katmanının Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi	34
2.3.	MOF+Ag Yapısının Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi	36
2.4.	Korozyon Ölçümlerinin Yapılması	36
2.5.	Salınım Testlerinin Yapılması	38
3.	BULGULAR	39
3.1.	Örneklerin MOF+Ag Kaplama Öncesi Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi ...	39
3.2.	MOF+Ag Kafes Yapısının Karakterizasyonu	43
3.3.	Örneklerin MOF+Ag Kaplama Sonrası Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi ..	45
3.4.	Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri	50
3.4.1.	Oda Sıcaklığı NaCl Deneyleri	50
3.4.2.	37°C NaCl Deneyleri.....	51
3.4.3.	37°C PBS Deneyleri	53
3.5.	Salınım Testleri.....	55
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	57
5.	ÖNERİLER	59
	KAYNAKLAR	60
	ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Anataz titanyum dioksit kristal yapısı (Buldu, 2019)	11
Şekil 2.	Rutil titanyum dioksit kristal yapısı (Buldu, 2019).....	11
Şekil 3.	Brokit titanyum dioksit kristal yapısı (Buldu, 2019).....	12
Şekil 4.	a) UiO66 (Zr bazlı MOF) metal-organik kafes birim yapısı b) UiO66 metal-organik kafes yapısının çoğaltılmış gösterimi (Kadhom vd., 2017)	13
Şekil 5.	a) Zr bazlı MOF ve b) Ag ile metallendirilmiş Zr bazlı MOF (Mortada vd., 2020).....	14
Şekil 6.	Elektrokimyasal bir hücredeki bileşenler: a) basit bir elektrokimyasal hücre, b) çelik ile bakır bağlantı parçası arasında bir korozyon hücresi	15
Şekil 7.	Elektrolitik korozyon hücrelerindeki anot ve katot reaksiyonları: a) hidrojen elektrodu, b) oksijen elektrodu ve c) su elektrodu (Askeland, 1996).....	16
Şekil 8.	Bir çelik çekirdek etrafında magnezyumun galvanik korozyonu (William D. Callister, 2001)	18
Şekil 9.	Deniz suyuna batırılan plakada pullarla kapatılan bölgelerde çatlak korozyonu oluşumu (William D. Callister, 2001)	18
Şekil 10.	304 paslanmaz çelik bir plakanın asit-klorür çözeltisiyle çukurlaşma korozyonuna uğraması (William D. Callister, 2001)	19
Şekil 11.	Pirinç alaşımında gerilmeli korozyon çatlaması (William D. Callister, 2001) ..	20
Şekil 12.	316 kalite paslanmaz çelik implantta görülen çukurlaşma korozyon hasarı (a) NaCl, (b) NaCl+albümin, (c) fosfat çözeltisi, (d) fosfat+albümin (Paital ve Dahotre, 2009).....	21
Şekil 13.	Paslanmaz çelik implantta yüzey çatlakları ve korozyon çukurlarının görünümü (Amel-Farзад vd., 2007).....	21
Şekil 14.	Elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri (Bereket & Gerengi, 2015)	22
Şekil 15.	Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (Kamer, 2014).....	23
Şekil 16.	Lineer polarizasyon yöntemiyle Rp'nin bulunması (Üneri, 1998)	24
Şekil 17.	Sinüzoid AC voltaj ve akım sinyalinde faz kayması (Gerengi, 2008)	26
Şekil 18.	Harmonik analiz yönteminin çalışma şekli (Gerengi, 2008).....	27
Şekil 19.	Al ₂ O ₃ (koyu alanlar) ile kumlama yapılmış titanyum levhanın (daha parlak alanlar) SEM görüntüsü (Vanzillotta vd., 2004)	29
Şekil 20.	Oksitlenen Ti-6Al-4V alaşımlarının kesitsel optik görüntüleri (a) 600 °C 60 saat ve (b) 650 °C 60 saat (OL: oksit tabakası, ODZ: oksijen difüzyon bölgesi) (Güleryüz ve Çimenoglu, 2004).....	30
Şekil 21.	AZ31 magnezyum alaşımında Cu bazlı MOF kaplama işleminin süreç şeması (Zheng vd., 2019)	31

Şekil 22. Oksitleme işlemi için kullanılan tüp fırın.....	33
Şekil 23. Örneklerin oksitlenmesi için kullanılan ısıtıcı süreç	33
Şekil 24. Ti-6Al-4V örneklerinin oksitleme işleminden önceki ve sonraki fotoğrafları...	34
Şekil 25. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi	35
Şekil 26. JEOL marka JSM-6610 model taramalı elektron mikroskobu.....	35
Şekil 27. Korozyon deney seti.....	37
Şekil 28. a) Kontrol, b) Yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin X-ışını kırınım desenleri	40
Şekil 29. Yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneğinin farklı X-ışını düşme açılarında ölçülen X-ışını kırınım desenleri: a) 3°, b) 1°, c) 0,7° ve d) 0,5°	41
Şekil 30. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen, c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin ve d) 5000 büyütme için yüzeyi oksitlenen örneğin SEM görüntüleri	42
Şekil 31. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin EDS sonuçları	43
Şekil 32. Kafes Yapılarının FT-IR spektrumları	44
Şekil 33. Kafes yapılarının X-ışınları toz kırınım (PXRD) desenleri	44
Şekil 34. UiO-66-(Zr)-(COOH) ₂ (1) ve UiO-66-(Zr)-(COOAg) ₂ (2) kafes yapılarının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	45
Şekil 35. a) Kontrol örneğinin yüzeyi, b) daldırma ve c) damlatma yöntemi ile MOF+Ag kaplanan Ti-6Al-4V örneklerinin fotoğrafları.....	46
Şekil 36. a) MOF+Ag örneğinin, b) yüzeyi daldırma ve c) damlatma ile MOF+Ag kaplanan Ti-6Al-4V örneklerinin X-ışını kırınım desenleri.....	47
Şekil 37. Ti-6Al-4V örneklerinin MOF+Ag kaplanmadan önce a) x1000 ve b) x5000, daldırma ile MOF+Ag kaplandıktan sonra c) x1000 ve d) x5000 büyütme alanan SEM görüntüleri	48
Şekil 38. MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneğinin 15 kV'da alınan EDS grafiği	49
Şekil 39. Örneklerin 60° açı ile alınan kesit görüntüleri a) kaplanmadan önce b) kaplandıktan sonra c) cam altlık üzerine MOF+Ag kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü	49
Şekil 40. Tavlanmamış, tavlanmış ve MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneklerinin oda sıcaklığı denetlerindeki Tafel eğrileri.....	50
Şekil 41. Numunelerin oda sıcaklığı deneylerindeki korozyon oranı grafiği.....	51
Şekil 42. Tavlanmamış, tavlanmış ve MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneklerinin Tafel eğrileri (37°C; NaCl)	52
Şekil 43. Numunelerin korozyon oranı grafiği (37°C; NaCl)	53
Şekil 44. Tavlanmamış, tavlanmış ve MOF/Ag kaplı Ti-6Al-4V örneklerinin Tafel	

eğrileri (37°C; PBS)	54
Şekil 45. Numunelerin korozyon grafiği (37°C; PBS)	55
Şekil 46. Zamana karşı Ag, V ve Al salınım miktarlarının değişimi	56
Şekil 47. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş MOF+Ag kaplı numunenin EDS analizi ..	
.....	56



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Titanyum elementinin bazı özellikleri (URL-1, 2021).....	7
Tablo 2. CpTi'nin kimyasal bileşim oranları (%Ağırlık) (URL-3, 2021).....	7
Tablo 3. Ti-6Al-4V alaşımının bazı karakteristik özellikleri (URL-2, 2021)	8
Tablo 4. CpTi ve Ti-6Al-4V'nin bazı özelliklerinin karşılaştırması (Yeşil Duymuş & Güngör, 2013)	9
Tablo 5. Anataz ile rutil fazlarda atomlar arası bağ uzaklıkları (Kaya, 2002)	10
Tablo 6. Titanyum dioksit fazlarına ait bazı karakteristik özellikler (Arıer ve Tepehan, 2011; Karvinen vd., 2003).....	10
Tablo 7. Oda sıcaklığı deneylerindeki Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri.....	50
Tablo 8. 37°C NaCl deneylerindeki Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri.....	52
Tablo 9. 37°C PBS deneylerindeki Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri.....	54

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
%wt	Ağırlıkça Yüzde
Å	Angstrom
°	Derece
(OH) ⁻	Hidroksit
µm	Mikrometre
A	Alan
A	Amper
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
C	Karbon
°C	Santigrat Derece (Celcius)
Ca	Kalsiyum
CdS	Kadmiyum Kükürt
Cl	Klor
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre Kare
cm ³	Santimetre küp
Co	Kobalt
Cr	Krom
C _{rate}	Korozyon Oranı
Cu ₂ S	Bakır (2) Sülfat
d	Yoğunluk
Doç.	Doçent
Dr.	Doktor
E _a	Aktivasyon enerjisi
E _{corr}	Korozyon Gerilimi
EDS	Enerji Dağılımı Spektrometresi
eV	Elektron Volt
EW	Eşdeğer Ağırlık
Fe	Demir

g	Gram
Gpa	Giga Pascal
H	Hidrojen
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
I _{corr}	Korozyon Akımı
ICP/MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi
IR	Kızılötesi Spektroskopi
K	Kelvin
K	Potasyum
KH	Korozyon Hızı
kJ	Kilo Joule
m	Metre
M	Mol
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
Mo	Molibden
MOF	Metal Organik Kafes
mohs	Sertlik Ölçeği
Mpa	Mega Pascal
mV	Milivolt
Na	Sodyum
NaCl	Sodyum Klorür
O	Oksijen
ODTÜ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
ohm	Direnç Birimi
PBS	Fosfat Tamponlu Tuzlu Su
pH	Power of Hydrogen
pm	Piko Metre
ppm	Milyonda Bir Birim
Prof.	Profesör

PXRD	X-ışınları Toz Kırınımı Yöntemi
R _p	Polarizasyon Direnci
s	Saniye
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum Dioksit
V	Volt
V	Vanadyum
W	Watt
XRD	X-ışını Kırınım Yöntemi
y	Yıl
Zr	Zirkonyum

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Yıllar içerisinde implant uygulamaları, ileriye dönük yapılan bilimsel çalışmalarla diş hekimliğinde standart bir tedavi yöntemi haline gelmiştir (Knabe vd., 2004). İmplant yapımında titanyum ve titanyum alaşımları en çok tercih edilen malzemelerdir (Ruiz Contreras vd., 2002).

Bu malzemeler medikal ve dental uygulamalarda oldukça geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Titanyum ve titanyum alaşımlarının mükemmel biyouyumlulukları, korozyon dirençleri, düşük elastiklik değerleri, yüksek dirençleri ve nispeten daha düşük maliyetli olmaları gibi avantajlarından dolayı dental implant gibi uygulamalarda titanyum kullanımını vazgeçilmez bir duruma getirmiştir (Berg vd., 1995; Könönen vd., 1995; Parr vd., 1985).

Bununla beraber implantlardan korozyondan kaynaklı titanyum salınımı olduğu bilinmekte ve temas süresi arttıkça dokulara biriken titanyum oranı da artmaktadır (Finet vd., 2000). Ayrıca korozyon biyomalzemelerin bozulmasına ve toksik maddelerin salınımına neden olup insan sağlığını tehdit etmektedir. Bundan dolayı korozyonu azaltabilmek için farklı yüzey işlemleri yapılmaktadır (Szewczenko vd., 2010). Son yıllarda sağlık alanında gerçekleşen bilimsel çalışmalarda gözenekli MOF (Metal Organik Kafes) yapıların kullanıldığı görülmektedir (Tan vd., 2020).

Bu tez çalışmasında implant malzemesi olarak kullanılan Ti-6Al-4V alaşımının tavlanmamış kontrol örneği, tavlansak TiO₂ katmanı oluşturulan örneği ve yüzeyi MOF+Ag kaplanan örneğinin karakteristik özellikleri ile farklı ortam şartlarında korozyon dirençlerinin incelemesi yapıldı.

1.2. Literatür Özeti

İmplantoloji yıllar içerisinde çok hızlı ve kararlı bir şekilde gelişim göstermiş (Bressan vd., 2013), kişilerin yaşam standartlarını geliştirme isteği implant uygulamalarının kullanımını yaygınlaştırmıştır (Huang vd., 2003). Geçmişten günümüze kadar implant malzemesi olarak farklı metal ve metal alaşımları kullanılmıştır. Bunlar arasında paslanmaz çelik (SUS316L), Co-Cr-Mo tipi alaşımlar,

titanyum ve titanyum alaşımları (Ti-6Al-4V) yer almaktadır. Mukavemet, elastik modül, korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi özelliklerinin diğer metal veya metal alaşımlarından daha iyi olması nedeniyle Titanyum ve Titanyum alaşımları implant yapımında daha fazla tercih edilmektedir (Long ve Rack, 1998).

Korozyon direnci, metalik biyomalzemelerin en önemli özelliklerindendir. Korozyon, hem biyomalzemelerin bozulmasına hem de bu malzemelerden toksik veya alerjik parçaların salınması ile insan sağlığına karşı tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle insan sağlığını tehdit eden korozyonun en aza indirilmesi için farklı yüzey pürüzlendirme ve kaplama işlemleri uygulanmaktadır.

Yüzey pürüzlendirme işlemlerinden biri farklı boyutlardaki partiküller ile kumlama işlemidir. Bu yöntemde alüminyum oksit (Al_2O_3) veya titanyum dioksit (TiO_2) partikülleri püskürtülerek implant yüzeyinin pürüzlendirme işlemi yapılır. Korozyonun önlenmesi için uygulanan yöntemlerden biri de titanyum üzerine farklı yöntemlerle yapılan kaplama işlemleridir. Kaplama işlemlerinde biyoaktif seramikler, apatitler ve kalsiyum fosfatların kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır (Yeşil Duymuş ve Güngör, 2013).

Titanyum esaslı implantların hazırlanmasındaki aşamalardan bir tanesi de termal oksidasyonla 450-800 °C'lik sıcaklıkta tavlama yapmaktır. Bu tavlama işlemiyle daha kalın ve daha sert bir TiO_2 katmanı oluşturularak korozyona karşı direnç arttırılmış olur (Zhecheva vd., 2005).

İmplant yapımının diğer bir aşaması ise oluşturulan TiO_2 tabakasının biyouyumluluk ve antibakteriyellik gibi farklı özelliklerini iyileştirmek için farklı malzemeler (Ag, Zn, Cu, Al, Ca-P gibi) ile farklı oranlarda katkılandırılmasıdır (Wang vd., 2006). İmplant katkı veya kaplama işlemlerinde antibakteriyel özelliği nedeniyle gümüş en çok tercih edilen malzemeler arasında yer almaktadır (Shi vd., 2015).

Metal-organik kafesler (MOF) üç boyutlu, mikro gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip kristal yapılardır ve son yıllarda üzerinde çok fazla çalışma yapılan bir malzeme sınıfıdır (Furukawa vd., 2013). MOF'lar gaz depolama, biyomedikal, katalizör ve güneş pilleri gibi uygulamalarda araştırılmaktadır (Demir vd., 2016). Bakır içerikli kafes yapılar yardımıyla ekonomik olmasına rağmen bakır iyonlarının CdS fazındaki hızlı difüzyonu sebebiyle kısa zamanda kullanılmaz duruma gelen CdS/Cu₂S güneş pillerinin kısa ömür süreleri uzatılabilmektedir (Nevruzoglu vd., 2016). Literatürde Ag katkılı kafes yapılarla yapılan çalışmalar az da olsa mevcut olup bu çalışmalar tez

çalışmalarından bağımsızdır.

Galvanetto vd., (2002), HCl çözeltisinde plazma ile nitrürlenmiş Ti-6Al-4V alaşımının korozyon direncini incelemişlerdir. Ölçümleri polarizasyon eğrileri ve döngüsel voltametri yöntemlerini kullanarak 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirmişlerdir. TiN kaplanan örnek ile kaplanmamış örnek karşılaştırıldığında, TiN kaplı örneğin, kaplanmamış örnekten 10^{-1} ile $1\mu\text{A cm}^{-2}$ arasında daha düşük bir korozyon akımı değerine sahip olduğunu görmüşlerdir.

Güleryüz ve Çimenoglu, (2004), termal oksidasyonun Ti-6Al-4V alaşımının korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Korozyon performansının en iyi duruma gelebilmesi ve optimum oksidasyon koşullarını belirlemek için Ti-6Al-4V alaşımlarının termal oksidasyon işlemlerinin karşılaştırmasını yapmışlardır. 5 M HCl çözeltisi içerisinde yapılan hızlandırılmış korozyon testlerinin sonucunda, 600°C 'de 60 saat oksitlenen Ti-6Al-4V alaşımı mükemmel korozyon direnci göstermiştir. Ayrıca %0,9 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen aşınma testinde oksitlenmemiş Ti-6Al-4V alaşımından 25 kat daha yüksek aşınma direnci elde etmişlerdir.

Goldberg ve Gilbert, (2004), TiN/AlN kaplı CoCrMo ve Ti-6Al-4V alaşımlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Yapılan elektrokimyasal ölçümlerden Ti-6Al-4V yüzeyindeki oksit CoCrMo'dan daha geniş bir potansiyel aralığında akımları önemli ölçüde azaltarak Ti-6Al-4V'yi korozyona karşı daha dirençli hale getirmiştir. TiN/AlN kaplı alaşım akım değerlerini CoCrMo için % 93 ve Ti-6Al-4V için % 69 oranında düşürmüş, daha yüksek bir sertlik ve esneklik sağlamıştır. TiN/AlN kaplamasının, alaşımlara artan korozyon ve aşınma direnci sağladığı görülmüştür.

Yao vd., (2005), mikro plazma oksidasyonu ile seramik kaplamanın Ti-6Al-4V alaşımının korozyon direncine etkisini incelemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümleri potansiyodinamik eğri ve polarizasyon eğrisi kullanılarak farklı çözeltiler içerisinde yapmışlardır. Yapılan ölçümler neticesinde H_2SO_4 ve HCl çözeltileri içerisinde seramik kaplı Ti-6Al-4V alaşımının kaplama yapılmayan Ti-6Al-4V alaşımından 5 kat daha iyi korozyon direnci göstermiştir. NaCl çözeltisi içerisinde de seramik kaplı Ti-6Al-4V alaşımının korozyon akımı $7,234 \times 10^{-7}$ A ve kaplama yapılmayan Ti-6Al-4V alaşımının korozyon akımı $9,980 \times 10^{-7}$ A çıkmış böylece kaplama yapılmış alaşımın daha iyi korozyon direnci gösterdiği anlaşılmıştır.

Tamilselvi vd., (2006), Ti-6Al-7Nb ve Ti-6Al-4V ELI alaşımlarının korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümlerde potansiyodinamik

polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemlerini kullanmışlardır. Alaşımları SBF çözeltisi içerisinde 0, 120, 240 ve 360 saat daldırarak bekletmişlerdir. Daha sonra polarizasyon eğrilerinden aldıkları verilere göre Ti-6Al-7Nb alaşımının Ti-6Al-4V ELI alaşımına kıyasla daha düşük akım yoğunluğuna sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Karpagavalli vd., (2007), Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde nano yapıları TiO_2 filmin korozyon davranışını incelemişlerdir. Ti-6Al-4V alaşımı 500°C 'de tavlansak TiO_2 filmini oluşturmuşlardır. Testleri 37°C 'de PBS çözeltisi içerisinde Tafel eğrisi ve EIS yöntemleriyle gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal testler sonucunda TiO_2 kaplı Ti-6Al-4V alaşımının korozyon akımını $0,03 \mu\text{A}$ ve kaplanmamış Ti-6Al-4V alaşımının korozyon akımını $0,08 \mu\text{A}$ olarak bulmuşlardır. Kaplanmış Ti-6Al-4V alaşımı $79 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 'lik değerle kaplanmamış alaşımdan daha iyi bir korozyon direnci göstermiştir. Ayrıca nitrürlenmiş örneğin korozyon direncinin kaplanan filmin kalitesine bağlı olduğuna ve kalınlığının arttıkça korozyon direncinin de artacağı sonucuna ulaşmışlardır.

Razavi vd., (2009), yüzeyi lazerle TiN kaplanan Ti-6Al-4V alaşımının HCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışını incelemişlerdir. Ti-6Al-4V alaşımının yüzey nitrürlenmesini darbeli lazer ile gerçekleştirmişlerdir. Kaplanmamış ve TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımının korozyon davranışları 2 M HCl çözeltisi içerisinde ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan, nitrürlenmiş numunenin korozyon potansiyeli, kaplanmamış numuneye oranla daha az çıkmıştır. Bunun başlıca nedeni olarak TiN'nin titanyumdan daha kararlı bir yapıya sahip olmasıdır. Ayrıca lazerle nitrürlenmiş örnek, kaplanmamış örneğe kıyasla çok küçük bir korozyon akımına sahiptir.

Savonov vd., (2011), NPIII ile implante edilmiş Ti-6Al-4V alaşımının elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Nitrojen plazma daldırma iyon implantasyonu (NPIII) ile kaplanan Ti-6Al-4V alaşımı ile işlem görmemiş Ti-6Al-4V alaşımının elektrokimyasal testlerini yapmışlardır. Testleri 0,6 M NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemleri ile ölçümleri yapmışlardır. NPIII'nin aşındırıcı etkilere karşı daha dirençli katmanlar oluşturduğunu tespit etmişlerdir. NPIII ile kaplanan Ti-6Al-4V alaşımı $1,2 \times 10^{-7}$ ve işlem görmemiş Ti-6Al-4V alaşımı $1,2 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ korozyon akımı değerine sahip olup kaplanmış alaşım korozyon akımı yoğunluğunda yaklaşık 10 kat bir düşüş göstermiştir.

Dai vd., (2016), NaCl çözeltisi içerisinde seçici lazer yöntemiyle eritilmiş Ti-6Al-4V alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümleri potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle yapmışlar. Geleneksel 5. Sınıf Ti-6Al-4V alaşımı korozyon akımının ($0,390 \pm 0,0125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) seçici lazer eritme yöntemiyle hazırlanan Ti-6Al-4V alaşımı korozyon akımından ($0,841 \pm 0,0275 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) daha iyi bir korozyon akımı gösterdiği sonucuna varmışlardır.

López vd., (2016), dental uygulamalar için Ti-6Al-4V alaşımında 45S5 biyo cam kaplamanın elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle 37°C 'de ağız içindeki koşulları oluşturularak elektrokimyasal ölçümlerini yapmışlardır. Yapılan ölçümler sonucunda 45S5 biyo cam kaplı Ti-6Al-4V alaşımı korozyon akımının $0,0074 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ve kaplama yapılmayan Ti-6Al-4V alaşımı korozyon akımının $0,0720 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olduğu görülmüş böylece korozyon hızında ve kütle kaybında 10 kat azalma sağladığını göstermişlerdir.

Dinh vd., (2016), Hap kaplamanın Ti-6Al-4V alaşımının simüle edilmiş vücut sıvısı çözeltisindeki elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. HA (Hidroksiapatit) kaplı Ti-6Al-4V ve kaplamasız Ti-6Al-4V alaşımlarını SBF (simüle edilmiş vücut sıvısı) çözeltisi içerisine farklı daldırma süreleri ile incelemişlerdir. Kaplı olmayan Ti-6Al-4V alaşımının korozyon akımı yoğunluğu 1. gün 1,25, 5. gün 0,64, 7. gün 0,76, 11. gün 1,19, 14. gün 0,99 ve 21. gün 0,90 μA olarak çıkmıştır. Hap/Ti-6Al-4V alaşımı korozyon akımı yoğunluğu 1. gün 0,19, 5. gün 0,33, 7. gün 0,39, 11. gün 0,56, 14. gün 0,70 ve 21. gün 0,23 μA çıkmıştır. Sonuç olarak HA kaplı Ti-6Al-4V alaşımı kaplama yapılmayan Ti-6Al-4V alaşımından daha iyi korozyon performansı göstermiştir.

Greish vd., (2016), Ti-6Al-4V alaşımı üzerindeki apatit kaplamanın yapısal değerlendirmesini ve elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Apatit kaplanmış ve kaplanmamış Ti-6Al-4V alaşımlar 14 güne kadar SBF çözeltisinde bekletildikten sonra elektrokimyasal ölçümlerini yapmışlardır. Elektrokimyasal analiz sonucunda apatit kaplanmış Ti-6Al-4V alaşımı korozyon akımı $1,755 \times 10^{-8}$, kaplanmamış Ti-6Al-4V alaşımı korozyon akımı ise $4,163 \times 10^{-6}$ olarak bulunmuş böylece kaplama yapılmış alaşımın daha iyi bir korozyon önleme performansına sahip olduğunu görmüşlerdir.

Zheng vd., (2019), Mg alaşımında MOF kaplamanın korozyon direncini incelemişlerdir. Çalışmalarında AZ31 Mg alaşımını Cu esaslı MOF ile kaplamışlardır. Elektrokimyasal testleri PBS çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile yapmışlardır. Elde ettikleri verilere göre MOF kaplamanın Mg alaşımının

korozyon performansını önemli ölçüde geliştirmiştir. MOF kaplı Mg alaşımı korozyon akımını $(1,10 \pm 0,937) \times 10^{-10}$ ve kaplamasız Mg alaşımı korozyon akımını $(7,18 \pm 3,243) \times 10^{-7}$ A cm⁻² olarak bulmuşlardır.

Kazemi vd., (2020), tıbbi uygulamalar için çift kat HA/TiN ile kaplanmış Ti-6Al-4V alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. Çalışmalarında HA, TiN ve HA/TiN kaplanan alaşımlar SBF çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans yöntemleri kullanılarak elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan HA/TiN kaplı Ti-6Al-4V alaşımının en düşük korozyon akımı yoğunluğuna ve en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğunu görmüşlerdir. Kaplanmamış alaşımın $1,17 \pm 0,005$, TiN kaplı alaşımın $0,27 \pm 0,004$, HA kaplı alaşımın $0,12 \pm 0,008$ ve HA/TiN kaplı alaşımın $0,06 \pm 0,002$ µA/cm² korozyon akımı değerlerine sahip olduğunu görmüşlerdir.

1.3. Kuramsal Temeller

1.3.1. Titanyum

Titanyum 22 atom numaralı kimyasal elementtir. Bir geçiş metali olan titanyum sert, parlak görünümlü ve korozyona karşı dirençli bir maddedir. Titanyum demir (Fe), alüminyum (Al), vanadyum (V), molibden (Mo) gibi elementler ile alaşım yapabilir. En yaygın bileşiği titanyum dioksit (TiO₂)’dir.

Metal formun en yararlı özellikleri korozyona karşı dirençli olması ve bütün metaller içerisinde en yüksek dayanıklılık-ağırlık oranına sahip olmasıdır. Tablo 1’de titanyum elementinin bazı özellikleri verilmiştir (URL-1, 2021).

Tablo 1. Titanyum elementinin bazı özellikleri (URL-1, 2021)

Özellik	Değeri
Atom numarası	22
Atom ağırlığı	47,867 g/mol
Elektron dizilimi	[Ar] 3d ² 4s ²
Yoğunluk	4,506 g/cm ³
Erime noktası	1941 K
Kaynama noktası	3560 K
Buharlaştırma ısısı	425 kJ/mol
Isıl iletkenlik (300 K)	21,9 W/m.K
Atomik yarıçap	140 pm
Kovalent yarıçap	136 pm

Alaşıım durumunda olmayan saf titanyum (CpTi), oksijen ve demir içeriğine göre 1. sınıf, 2. sınıf, 3. sınıf ve 4. sınıf olmak üzere 4 farklı şekilde (Tablo 2) bulunabilir (URL-3, 2021).

Tablo 2. CpTi'nin kimyasal bileşim oranları (%Ağırlık) (URL-3, 2021)

Element	1. sınıf	2. sınıf	3. sınıf	4. sınıf
Nitrojen (Max)	0,013	0,03	0,05	0,05
Karbon (Max)	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrojen (Max)	0,01	0,01	0,01	0,01
Demir (Max)	0,20	0,30	0,30	0,50
Oksijen (Max)	0,18	0,25	0,35	0,40
Titanyum (Max)	99,48	99,31	99,19	98,94

1.3.2. Ti-6Al-4V Alaşıımı

Titanyum alaşıımları ağırlık-mukavemet oranı, yüksek sıcaklık-sürtünme direnci, yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluklarının mükemmel kombinasyonu nedeniyle ilgi gören bir malzemedir. Kimya, havacılık endüstrisi ve biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Chiu vd., 2018).

Korozyona karşı yüksek direncin temel olarak metal yüzeyde oluşan kompakt ve

kimyasal olarak dayanıklı bir oksit filminin kendiliğinden oluşumuna atfedildiği iyi bilinmektedir (Dai vd., 2016). Saf haldeki Ti'a V'un eklenmesi Titanyum alaşımının daha dayanıklı, Al'un eklenmesi ise Titanyum alaşımının daha düşük yoğunluklu olmasını sağlar. Ti-6Al-4V alaşımının bazı karakteristik özellikleri Tablo 3'de verilmiştir (URL-2, 2021).

Tablo 3. Ti-6Al-4V alaşımının bazı karakteristik özellikleri (URL-2, 2021)

Karakteristik Özellik	Değer
Akma dayanımı (Mpa)	800-1100
Çekme dayanımı (Mpa)	900-1200
Elastik modül (Gpa)	110-140
Ergime sıcaklığı (°C)	1630-1650
Isıl iletkenlik (W/m.K)	6,7
Yoğunluk (g/cm³)	4,43

Titanyuma eklenen az miktardaki alüminyum ve vanadyum alaşımın direncini CpTi'ye göre yüksek oranda arttırmaktadır. Kolay bir şekilde elde edilebilir olması, çalışma şartlarının uygunluğu ve düşük sıcaklıklarda bile güçlü mekanik özelliklere sahip olması sebebiyle Ti-6Al-4V alaşımları, diğer titanyum alaşımları içerisinde halen en sık kullanılan biyomalzemelerdir. Mekanik olarak bakıldığında titanyum, titanyum alaşımlarından daha kolay bükülür. İşlenmiş titanyum implantlar kompakt kemikten yaklaşık 1,5 kat, Ti-6Al-4V alaşımı ise kompakt kemikten 6 kat daha sağlam yapıdadır. Bu nedenle daha ince kesitlerdeki tasarımlara olanak sağlar. Tablo 4'de CpTi ve Ti-6Al-4V'un bazı özelliklerinin karşılaştırması verilmiştir (Yeşil Duymuş ve Güngör, 2013).

Tablo 4. CpTi ve Ti-6Al-4V'nin bazı özelliklerinin karşılaştırması (Yeşil Duymuş & Güngör, 2013)

Özellik	CpTi	Ti-6Al-4V
Yoğunluk (g/cm ³)	4,5	4,5
Döküm sıcaklığı (°C)	1700	1700
Çekme mukavemeti (MPa)	520	1000
Oransal sınırlama (MPa)	350	920
Elastisite modülü (GPa)	110	85-115
Sertlik (VHN)	200	-
Esneklik (%)	20	14

1.3.3. TiO₂ Katmanı

Titanyum dioksit (TiO₂) IV-VI grubunda bulunan ikili yarı iletkenlerden biridir. Titanyum atomu ve oksijen (O) atomunun bir araya gelmesi ile oluşur. TiO₂ oldukça geniş bir bölgeyi kapsayan geçirgenliği, yüksek kırılma indisi, düşük soğurganlığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek mekanik kimyasal dayanıklılığı ile çok iyi bir yalıtkan olması gibi üstün fiziksel özelliklere sahip bir malzemedir.

Titanyum dioksit doğada üç farklı kristal yapıda bulunur. Bu üç kristal yapı; anataz, rutil ve brokit kristal yapılarıdır. Bu üç yapı aynı formülle ifade edilmektedir. Rutil ve anataz tertagonal yapıya sahipken brokit ortorombik bir kristal yapıya sahiptir.

TiO₂'nin rutil yapısı termodinamik olarak en kararlı yapısıdır ve yüksek sıcaklıklarda daha kararlı bir fazdır. Düşük sıcaklıklarda anataz fazı kararlı bir hale gelirken yüksek sıcaklıklarda ise rutil faza dönüşmektedir. Elde edilme koşulu zor olan brokit ise çok yaygın bir kullanıma sahip olmayan bir yapıdır.

Titanyum dioksitin 450-500°C sıcaklığa kadar ısıtılması ile anataz yapı oluşmaktadır. 500 °C sıcaklığın üstünde anataz yapının rutil yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Diğer bir yapı olan brokit yapının elde edilmesinde ise yaklaşık olarak 900°C sıcaklığa ihtiyaç olduğu bilinmektedir (Boduroğlu, 2009).

Rutil ve anataz yapılarının atomlar arası bağ uzaklıkları değişiklik göstermektedir. Bu fazların atomlar arası bağ uzaklıkları Tablo 5'de verilmiştir (Kaya, 2002).

Tablo 5. Anataz ile rutil fazlarda atomlar arası bağ uzaklıkları (Kaya, 2002)

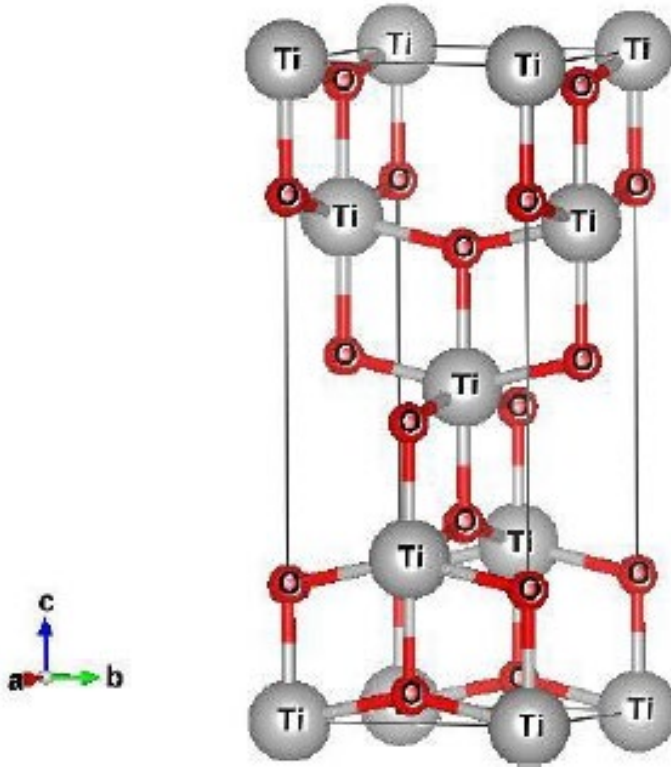
	Anataz (Å)	Rutil (Å)
Ti-Ti	3,04	2,96
Ti-Ti	3,79	3,57
Ti-O	1,91	1,94
Ti-O	1,95	1,99
O-O	2,45	2,52
O-O	2,80	2,78
O-O	3,04	2,96

Tablo 5’den de anlaşılabacağı gibi; anataz yapısında Ti-Ti atomları arasındaki bağ uzaklığı rutil yapısındakinden daha büyüktür ama Ti-O atomları arasındaki bağ uzaklığına bakıldığında daha küçük olduğu görülmektedir. Titanyum dioksit fazlarına ait bazı karakteristik özellikler Tablo 6’de verilmiştir (Arıer ve Tepehan, 2011; Karvinen vd., 2003).

Tablo 6. Titanyum dioksit fazlarına ait bazı karakteristik özellikler (Arıer ve Tepehan, 2011; Karvinen vd., 2003)

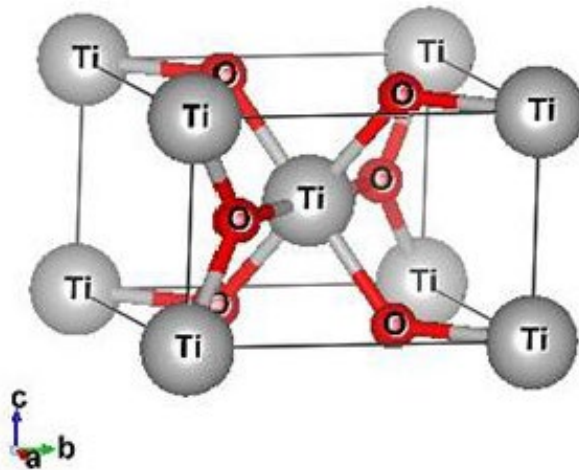
Karakteristik Özellik	Anataz	Rutil	Brokit
Kristal yapısı	Tertagonal	Tertagonal	Ortorombik
Örgü sabitleri (Å)	a=3,784 b=3,78 c=9,515	a=4,5936 b=4,5936 c=2,9587	a=5,536 b=9,166 c=5,145
Özgül ağırlık (g-ağırlık/cm ³)	3,8-4	4,2-4,4	4,14
Sertlik (mohs)	5,5-6	6-6,5	5,5-6
Yoğunluk (g/cm ³)	3,79	4,13	3,99
Yasak enerji aralığı (eV)	3,2	3,0	3,4-3,55
Kırılma indisi	2-2,4	2,7	2-2,4

Titanyum dioksit fotoiletkenliği, elektron-boşluk çifti üretiminin kolay olması ve homojen yük dağılımını sağlayabilmesi özelliklerinden dolayı öne çıkmaktadır. Titanyum dioksit yapısında bu özellikleri en iyi şekilde gösteren anataz fazıdır (Hu ve Yuan, 2005). Tertagonal yapıda olan bu faz, birim hücresinde 12 atom ve 4 molekül bulundurmaktadır. Anataz titanyum dioksit kristal yapısı Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Anataz titanyum dioksit kristal yapısı (Buldu, 2019)

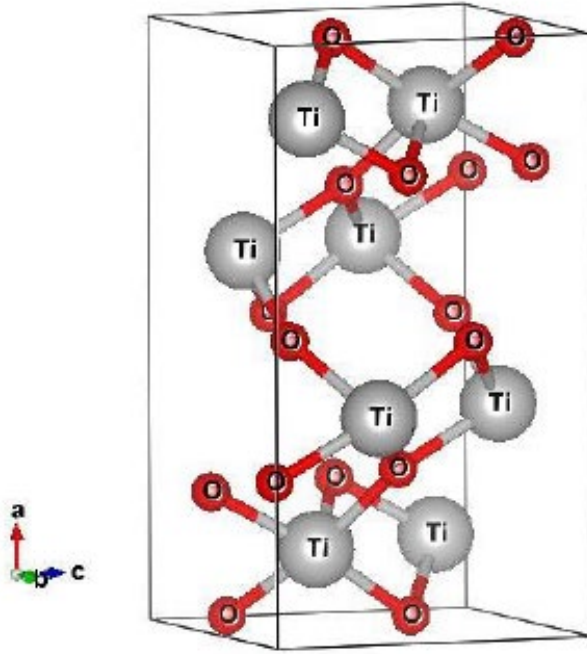
Rutil faz kimyasal ve termal dengesi en yüksek olan TiO_2 fazıdır. Birim hücrelerinde 6 atom ve 2 molekül bulundurmaktadır. Rutil faz da anataz fazı gibi tertagonal bir yapıya sahiptir. Şekil 2’de Rutil titanyum dioksit yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2. Rutil titanyum dioksit kristal yapısı (Buldu, 2019)

TiO_2 ’in en düşük aktivasyon enerjisi (E_a)’ne sahip olan fazı brokit fazıdır. Genellikle güneş hücrelerinde kullanılan brokit fazının üretimi diğer fazlara nazaran

daha zordur. Çoğunlukla doğada minerallerin yapısında bulunmaktadır. Şekil 3’de brokit titanyum dioksit yapısı gösterilmiştir (Buldu, 2019).



Şekil 3. Brokit titanyum dioksit kristal yapısı (Buldu, 2019)

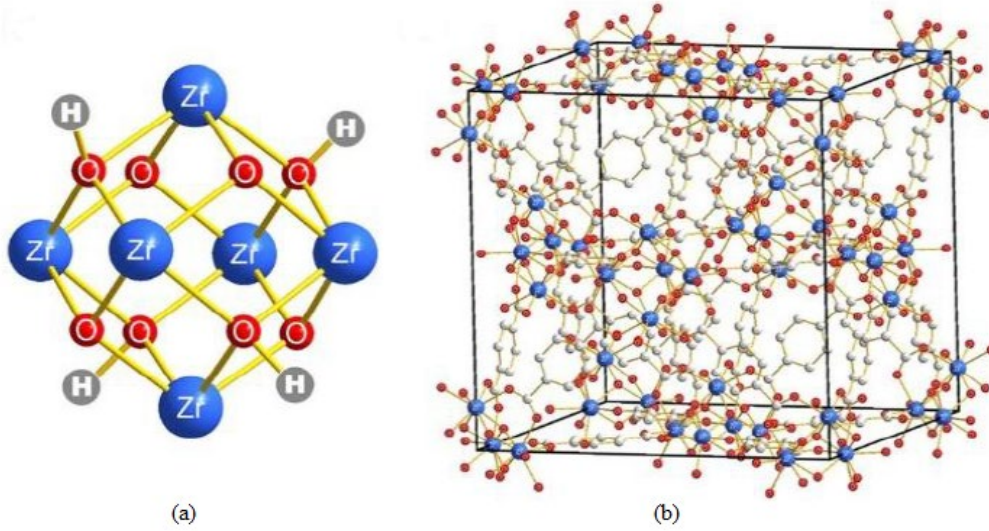
1.3.4. Metal-Organik Kafes (MOF) Yapısı

Metal-organik kafes yapı (metal-organic frameworks, MOF), ilk olarak 1990’lı yılların sonuna doğru Prof. Omar Yaghi ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Metal-organik kafes yapılar üç boyutlu, mikro gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip kristal yapılardır ve son yıllarda üzerinde birçok çalışma yapılan yeni bir malzeme sınıfıdır (Furukawa vd., 2013; Li vd., 1998; Zhou vd., 2012).

MOF yapıları düğüm noktalarında bulunan metal iyonlarının veya metal kümelerinin uygun organik moleküllerle üç boyuta taşınması ile meydana gelirler. Aynı metal iyonları veya metal kümeleri kullanılarak ve organik bağlayıcıların sistemli olarak büyütülmesi ile kafes yapılarının gözenek açıklıkları değiştirilebilir ve farklı fonksiyonel gruplarla kafes yapısına farklı özellikler kazandırılabilir.

Metal-organik kafes yapılarının sahip oldukları gözeneklerin farklı amaçlar için kullanılabilmesi, kararlı yapıları sebebiyle çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlere karşı dayanıklı olmaları, organik bağlayıcılara farklı fonksiyonel grupların eklenmesi ile kullanım alanlarının planlanabilmesi bu malzemelerde kristal mühendisliğine imkân

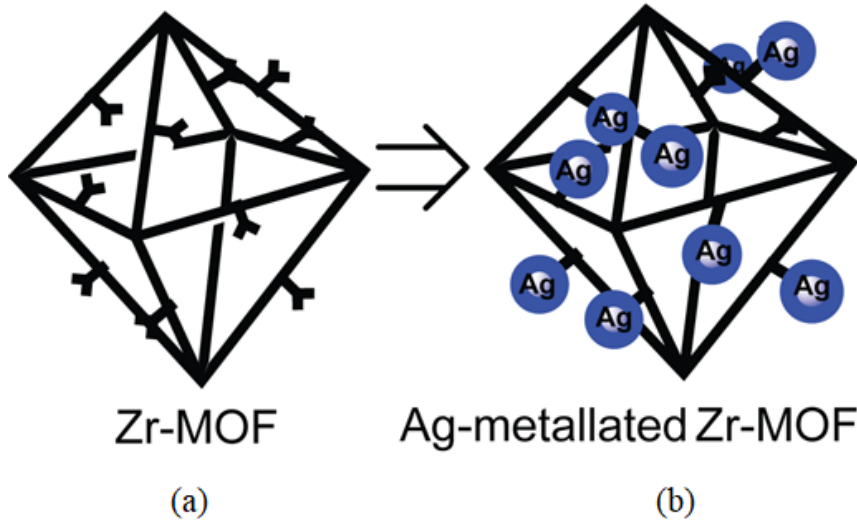
sağlamaktadır ve Alman kimya şirketi BASF bazı metal-organik kafes yapıları ticari olarak üretilip satışına başlamıştır (BASF, 2014; Müller vd., 2005). Şekil 4’de UiO66 (Zr bazlı MOF) metal-organik kafes yapısı verilmiştir.



Şekil 4. a) UiO66 (Zr bazlı MOF) metal-organik kafes birim yapısı b) UiO66 metal-organik kafes yapısının çoğaltılmış gösterimi (Kadhom vd., 2017)

Son zamanlarda, metal-organik kafes yapıların çeşitli nano parçacıkların depolanması için uygun olduğu anlaşılmıştır. MOF yapılar sahip olduğu ayarlanabilir gözenekler ve kimyasal uyarlamalara yatkınlığı ile nano parçacıkların depolamasında umut verici bir şablon sınıfı haline gelmiştir. Cu, Ru, Pd, Au, Ag ve Pt gibi metallerin MOF gözeneklerine depolanmasına ilişkin örnekler bildirilmiştir (Meilikhov vd., 2010).

Yapılan bir çalışmada Mortada ve arkadaşları, gümüş katyonlarla metalle edilmiş zirkonyum bazlı MOF sentezi gerçekleştirmişlerdir. Şekil 5’de Ag ile metallendirilmiş Zr bazlı MOF’un şematik gösterimi verilmiştir (Mortada vd., 2020).



Şekil 5. a) Zr bazlı MOF ve b) Ag ile metallendirilmiş Zr bazlı MOF (Mortada vd., 2020)

Literatürde Titanyumla hazırlanmış okso-metal kümeleri (Hong vd., 2014) veya kafes yapılar da bulunmaktadır (Dan-hardi ve Serre, 2009; Shen vd., 2014). Bu sonuçlar kafes yapıların implant metal iyonları (Ti, Al, V) ile etkileşebileceğini ve kafes yapılarda depolanabileceğini göstermektedir.

1.4. Korozyon Oluşum Mekanizması

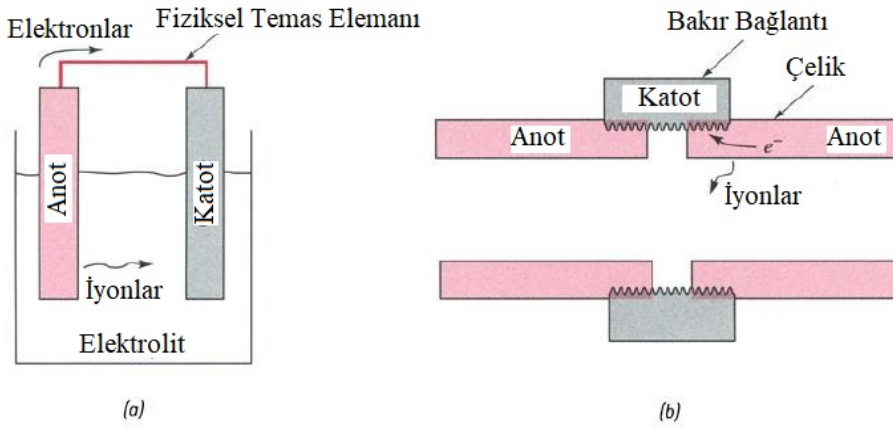
1.4.1. Elektrokimyasal Korozyon

Gündelik hayatta sık kullanılan metaller atmosfer şartlarında kararsız yapıdadır. Bu kararsız metaller, cevherlerin yapay olarak indirgenmesiyle üretilir ve bu nedenle atmosfer şartlarına maruz kaldıklarında orijinal hallerine veya benzer metalik bileşiklere dönme eğilimindedirler.

Korozyon, en basit tanımıyla bir metalin malzemenin termodinamik açıdan kararlı duruma geri dönme sürecidir. Çoğu malzeme için bu faydalı mühendislik malzemelerine dönüştürülmeden önceki başlangıçta olan oksitlerin veya sülfidlerin oluşumu anlamına gelir. Bu değişiklikler termodinamik yasalarını takip eden elektrokimyasal reaksiyonlardır. Malzemelerin çevreleriyle olan etkileşimlerini anlamak kimya ve elektriği anlamaktan geçer. Bu kavramlar korozyon işlemlerinin neden zamana ve sıcaklığa bağlı olduğunu açıklamaya yardımcı olur.

Sulu çözeltilerde korozyon, tüm korozyon süreçlerinin en yaygın olanıdır. Suyun içinde tuzlar ve gazlar çözünmüş halde kalır. Bu durum suyu daha iletken bir hale getirir ve oluşan çözelti elektrolit görevi görür. Bu elektrolitin kimyasal yapısı asidik, alkali veya nötr olabilir (Schweitzer, 2010).

Sıvı çözeltide meydana gelen korozyonda, korozyona uğrayan metal bir elektrot gibi davranır ve bir elektrolitle temas durumundadır (Adler vd., 2003). Bu durumda birbirleriyle teması bulunan iki metal elektrolit çözeltisi içindeyken elektrokimyasal bir hücre meydana gelir. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi Şekil 6'da verilmiştir (Askeland, 1996).



Şekil 6. Elektrokimyasal bir hücredeki bileşenler: a) basit bir elektrokimyasal hücre, b) çelik ile bakır bağlantı parçası arasında bir korozyon hücresi

Elektrokimyasal bir hücrenin temel elemanları anot, katot, fiziksel temas elemanı ve elektrolittir. Anot, elektronları devreye verir ve korozyona uğrar. Katot, kimyasal veya katot reaksiyonu ile devreden elektron alır. Elektronla birleşen iyonlar katotta bir yan ürün üretir. Fiziksel temas elemanı, Elektronların anottan katoda akmasına ve reaksiyonun devam etmesini sağlar. Elektrolit, iletken bir çözeltilidir ve devrenin tamamlanmasını sağlar. Metalik iyonların anot yüzeyinden koparak katoda aktarılmasını sağlar.

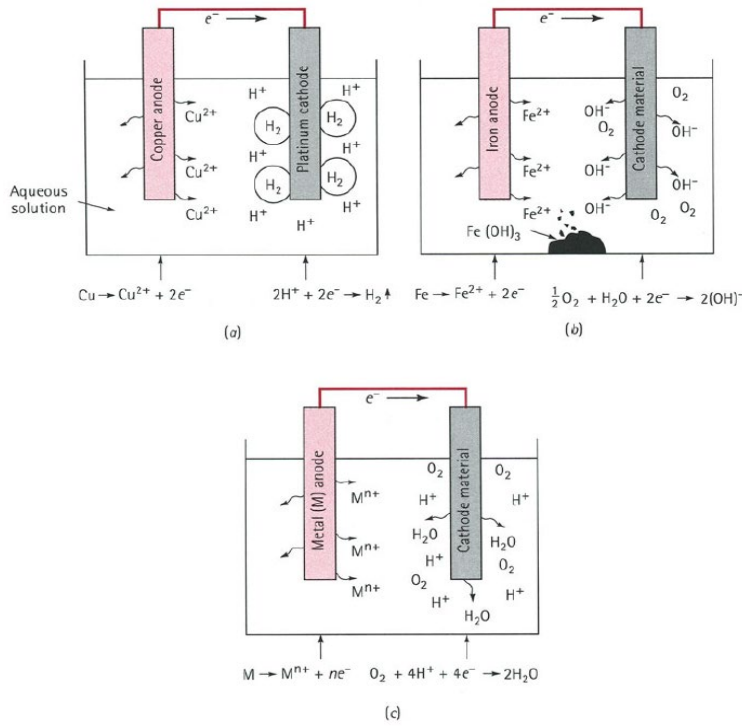
Anot reaksiyonunda; bir metal olan anot, metal atomlarının iyonize olduğu bir yükseltgenme reaksiyonuna girer. Metal iyonları elektrolitik çözeltiye girerken, elektronlar fiziksel temas elemanı yoluyla anodu terk eder. Metal iyonları anodu terk ettiği için anot korozyona uğramış olur. Gerçekleşen reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Katot reaksiyonunda; katotta anot reaksiyonunun tersi olan bir indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Elektrolitte anot reaksiyonu ile oluşan metal iyonları katottaki elektronlarla birleşir ve katot yüzeyini kaplar. Gerçekleşen reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Korozyonda katot reaksiyonları; olağandışı durumlar haricinde, elektrokimyasal korozyon sırasında bir metalin kaplanması gerçekleşmez. Bunun yerine, indirgenme reaksiyonu katotta bir gaz, sıvı veya katı bir yan ürün oluşturur. Bu reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Elektrolitik korozyon hücrelerindeki anot ve katot reaksiyonları: a) hidrojen elektrodu, b) oksijen elektrodu ve c) su elektrodu (Askeland, 1996)

Hidrojen elektrodu, hidroklorik asit (HCl) veya durgun su gibi oksijensiz sıvı ortamlarda oluşur ve katotta hidrojen (H) gazı oluşturabilir. Gerçekleşen reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Oksijen elektrodu, hava içeren suda oluşur. Katotta oksijen bulunur ve hidroksil veya $(OH)^-$ iyonları oluşur. Gerçekleşen reaksiyon denklemi şu şekildedir:



Su elektrodu, oksitleyici asitlerde oluşur ve katot reaksiyonu bir yan ürün olarak su üretir. Gerçekleşen reaksiyon denklemi şu şekildedir (Askeland, 1996):

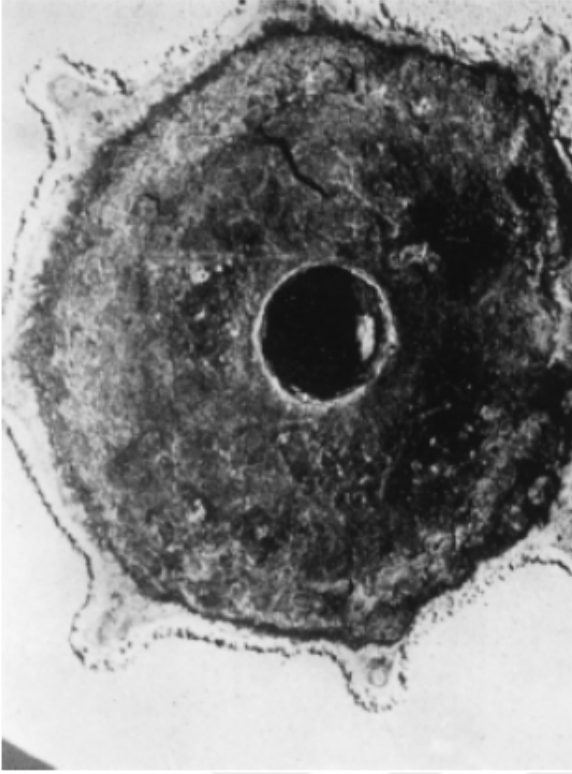


1.4.2. Korozyon Türleri

Korozyonu ortaya çıkma türlerine göre sınıflandırmak mümkündür. Metalik korozyon türleri arasında tek-tip, galvanik, çatlak, çukurlaşma ve gerilme korozyonu sayılabilir.

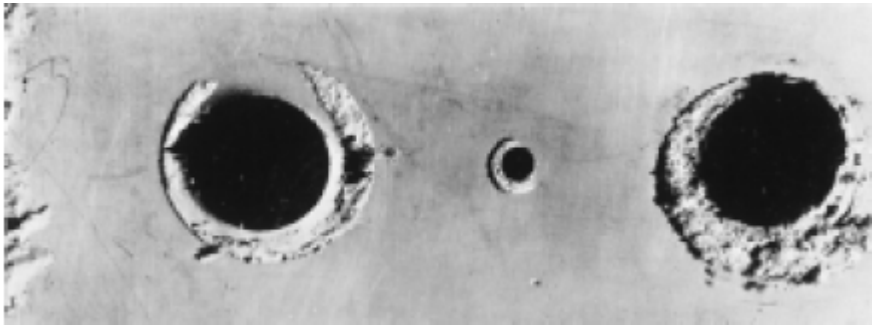
Tek-tip korozyon, maruz kalan tüm yüzey üzerinde eşdeğer yoğunlukta meydana gelen ve genellikle ardında tortu bırakan bir elektrokimyasal korozyon şeklidir. Mikroskobik anlamda, oksidasyon ve indirgenme tepkimeleri yüzey üzerinde rastgele meydana gelir. En temel örnekler gümüş eşyaların kararması, çelik ve demirin paslanmasıdır. En sık görülen korozyon şeklidir.

Galvanik korozyon, farklı bileşimlere sahip iki metal veya alaşımların bir elektrolite maruz bırakılıp elektriksel olarak bağlandığında meydana gelen korozyon şeklidir. Örneğin çelik vidalar deniz ortamında pirinç alaşımıyla temas ettiğinde paslanır. Çözeltinin yapısına bağlı olarak bir veya daha fazla indirgenme tepkimesi katot malzemesinin yüzeyinde meydana gelecektir. Şekil 8'de galvanik korozyona uğrayan magnezyum gösterilmiştir.



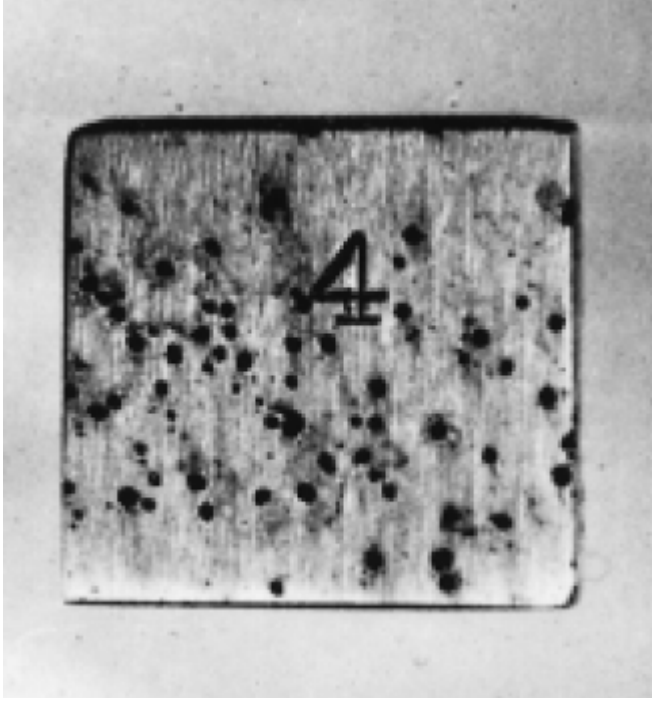
Şekil 8. Bir çelik çekirdek etrafında magnezyumun galvanik korozyonu (William D. Callister, 2001)

Elektrokimyasal korozyon, elektrolit çözeltisindeki iyonların veya çözünmüş gazların konsantrasyon farklılıklarının bir sonucu olarak ve aynı metal parçanın iki bölgesi arasında da meydana gelebilir. Bu tip korozyonun iyi bir örneği, çözelti durgunlaştığı ve çözünmüş oksijenin bölgesel olarak tükendiği çatlaklarda, girintilerde, kir veya korozyon ürünlerinin birikintilerinin altında meydana gelir. Çatlak, çözeltinin nüfuz etmesi için yeterince geniş fakat durgunluk için yeterince dar olmalıdır. Genellikle bu genişlik 1 inch uzunluğunun birkaç binde bir katıdır. Plaka üzerinde oluşan çatlak korozyonu Şekil 9’da gösterilmiştir.



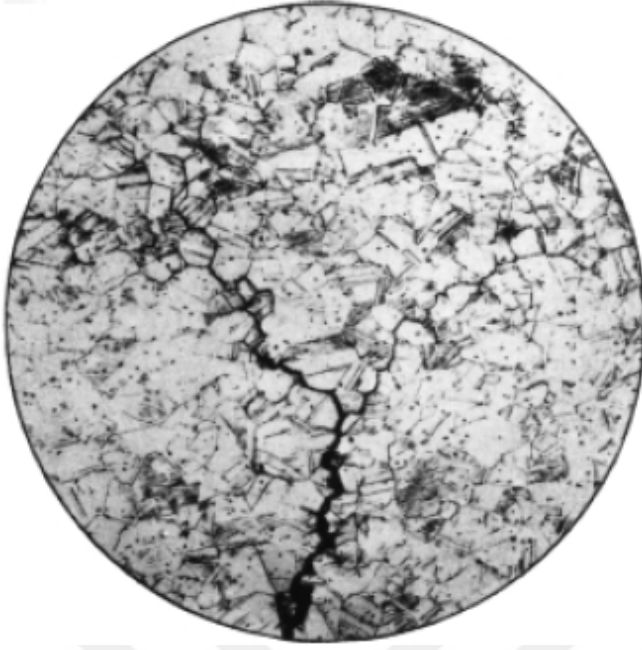
Şekil 9. Deniz suyuna batırılan plakada pullarla kapatılan bölgelerde çatlak korozyonu oluşumu (William D. Callister, 2001)

Çukurlaşma, küçük çukurların veya deliklerin oluştuğu bölgesel korozyonun başka bir şeklidir. Normalde yatay bir yüzeyin tepesinden aşağıya doğru dikey bir yönde nüfuz eder. Son derece sıkıntılı bir korozyon türüdür. Genellikle fark edilmez veya arıza meydana gelene kadar çok az malzeme kaybı olur. Çukurlaşma korozyonuna ait bir örnek Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. 304 paslanmaz çelik bir plakanın asit-klorür çözeltisiyle çukurlaşma korozyonuna uğraması (William D. Callister, 2001)

Bazen gerilmeli korozyon çatlaması olarak da adlandırılan gerilme korozyonu, uygulanan baskı gerilimi ve aşındırıcı ortamın birlikte olan etkisinden kaynaklanır. Aslında belirli bir aşındırıcı ortamda neredeyse inert olan bazı malzemeler, bir baskı uygulandığında bu korozyon biçimine duyarlı hale gelir. Küçük çatlaklar oluşur ve sonra gerilmeye dik bir yönde yayılır. Alaşımların çoğu, özellikle orta gerilim seviyelerinde ve belirli ortamlarda gerilme korozyonuna karşı hassastır. Şekil 11 pirinç alaşımında taneler arası gerilmeli korozyon çatlamasını göstermektedir (William D. Callister, 2001).

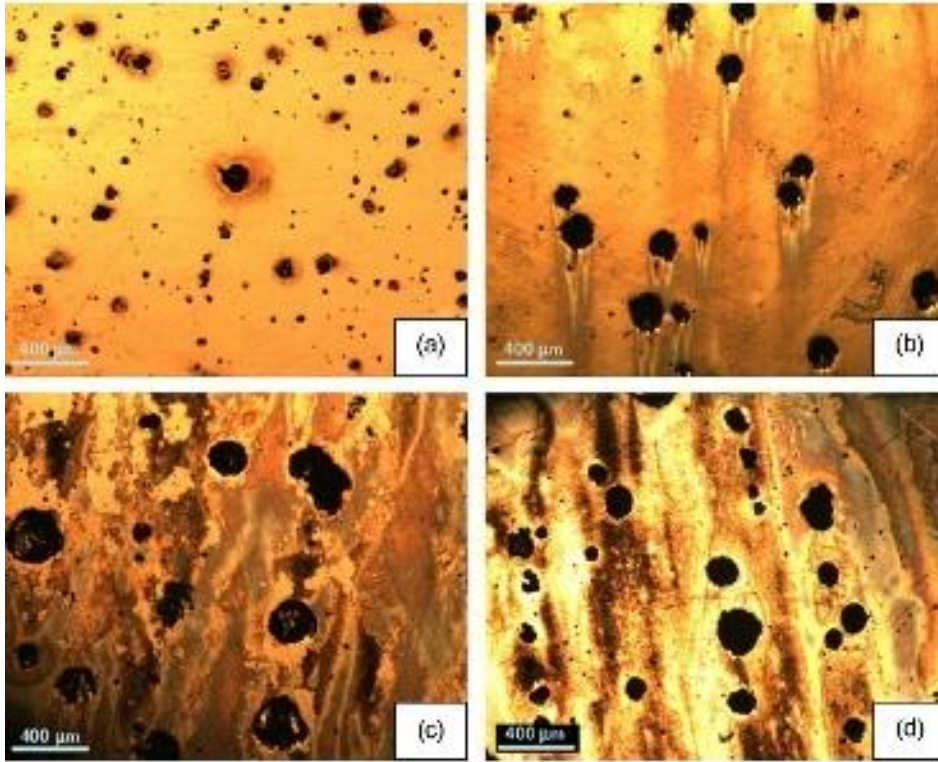


Şekil 11. Pirinç alaşımında gerilmeli korozyon çatlaması (William D. Callister, 2001)

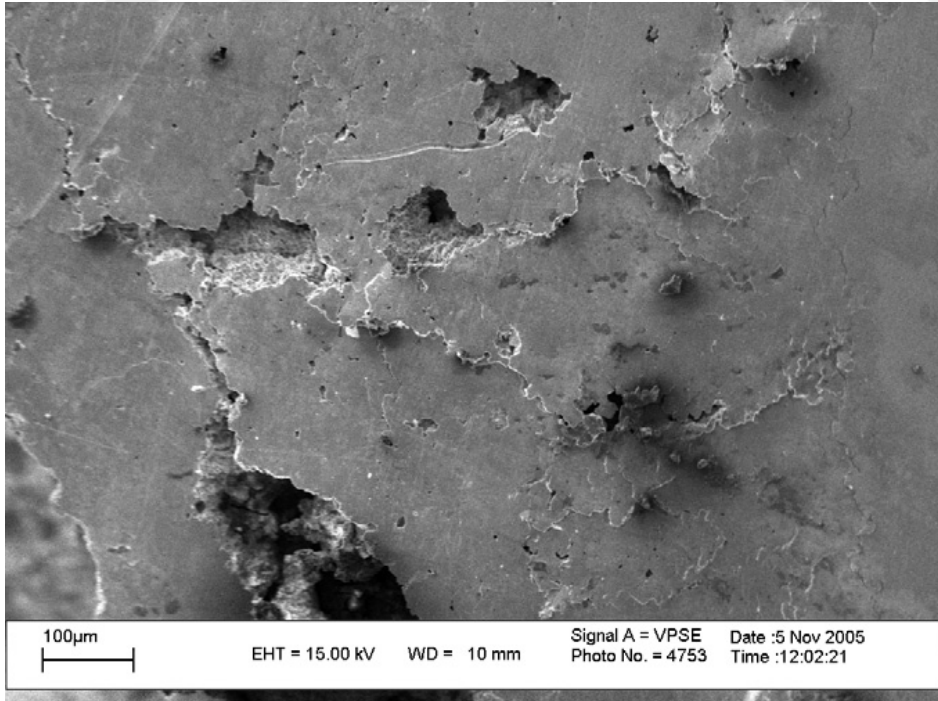
İmplantlarda ise vücut sıvıları içinde çözülmüş anyonlar (Cl^- , HCO_3^- , HPO_3^{2-}), katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ve oksijen bulunduğundan metal implantlarla doku arasında meydana gelen elektrokimyasal süreçler, gerilmeli korozyon çatlamasına, korozyon yorulmasına ve çukurlaşma korozyonuna neden olarak biyo malzemeyi yapısal değişime uğratmaktadır.

Şekil 12’de zamanla doku içerisinde korozyona uğramış ve sağlık açısından zararlı bir duruma gelmiş metalik implantın yüzey morfolojisi görülmektedir (Paital ve Dahotre, 2009).

Şekil 13’de ise paslanmaz çelik implantta yüzey çatlakları ve korozyon çukurlarının görünümü (Amel-Farзад vd., 2007).



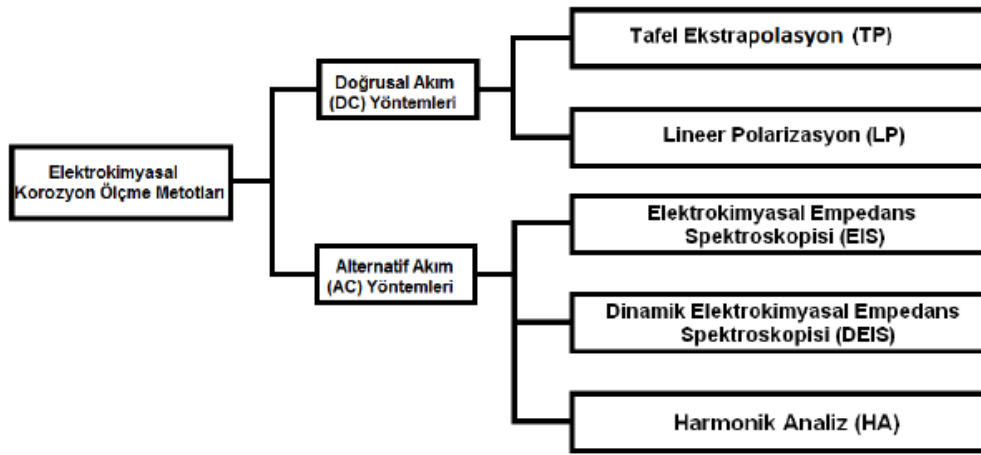
Şekil 12. 316 kalite paslanmaz çelik implantta görülen çukurlaşma korozyon hasarı (a) NaCl, (b) NaCl+albümin, (c) fosfat çözeltisi, (d) fosfat+albümin (Paital ve Dahotre, 2009)



Şekil 13. Paslanmaz çelik implantta yüzey çatlakları ve korozyon çukurlarının görünümü (Amel-Farzad vd., 2007)

1.5. Elektrokimyasal Korozyon Ölçüm Yöntemleri

Metal ve metal alaşımların korozyona karşı dayanımlarını kendi aralarında kıyaslayabilmek için her birinin korozyon hızı verileriyle ifade edilebilmelidir. Literatürde korozyon hızının çok farklı yollardan ifade edilmesi mümkündür. Sulu çözeltilerde gerçekleşen korozyon elektrokimyasal nitelikte olduğu için elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri çok önemlidir (Gerengi, 2008). Elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri Şekil 14’de verilmiştir (Bereket ve Gerengi, 2015).

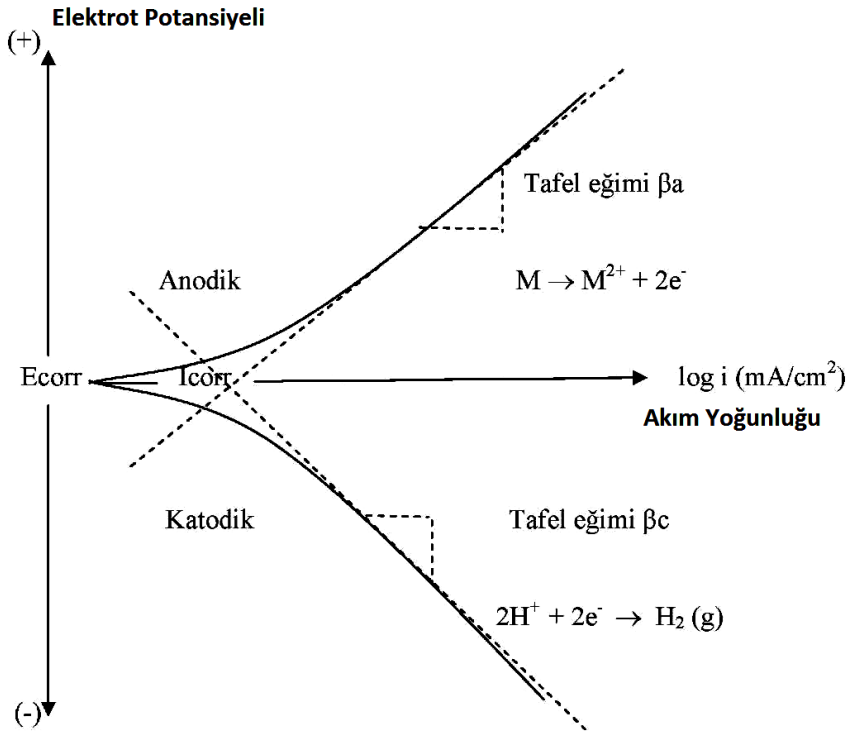


Şekil 14. Elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri (Bereket & Gerengi, 2015)

1.5.1. Tafel Ekstrapolasyon (TP) Yöntemi

Korozyon süreci metal ile çözelti arasında anodik ve katodik tepkimelerin oluşması ve denge durumuna gelmesi ile oluşur. Anodik tepkimelerde oluşan elektron katodik tepkimede indirgenmede kullanılır. Bu şekilde metalin korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ile katot yüzeyinde akım ölçümü yapılarak belirlenir. Korozyon durumunda anot ve katot yüzeyler birbirlerinden ayrılmadığından, anot ve katot arasındaki akım dolaylı yoldan ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak bilinir. Tafel ekstrapolasyonunda da akım-potansiyel ölçümü yapılır. Potansiyel veya akımdan biri kontrollü olarak uygulanır ve diğer parametrenin değişimi kaydedilir. Potansiyostatik yöntemde sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçümü yapılır. Potansiyodinamik yöntemde ise değişken potansiyellere karşılık gelen akım değerlerinin ölçümü yapılır.

Bu yöntemde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak elde edilir. Bu eğrileri elde edebilmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının tayin edileceği yöntemle seçilir. Şekil 15’de anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin görünümü verilmiştir.



Şekil 15. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (Kamer, 2014)

Şekil 15’den de görüldüğü üzere uygulanan dış akım belli bir değere geldikten sonra polarizasyon eğrisinde lineer bir bölge oluşmaya başlar. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştiği bu bölgelere “Tafel Bölgesi” adı verilir. Tafel eğimleri, korozyon potansiyelinden itibaren katodik veya anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileridir. Bu eğrilere ekstrapolasyon uygulandığında kesişen noktadaki potansiyele korozyon potansiyeli ve buna karşılık gelen akıma ise korozyon akımı denir.

Deneysel olarak Tafel doğrusunun eğimi belirlenir ve korozyon hızı elde edilir. Yani Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyon hızı ile korozyon potansiyeli, anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel olan bölümlerinin azaltılıp kesim noktalarının belirlenmesiyle bulunur. Anodik ve katodik tepkimeler elektrot yüzeyinde birlikte gerçekleştiğinden E_{corr} değerine yani karma bir potansiyel değere ulaşmış olur. Buna karşılık gelen akım ise I_{corr} değerini verir (Kamer, 2014).

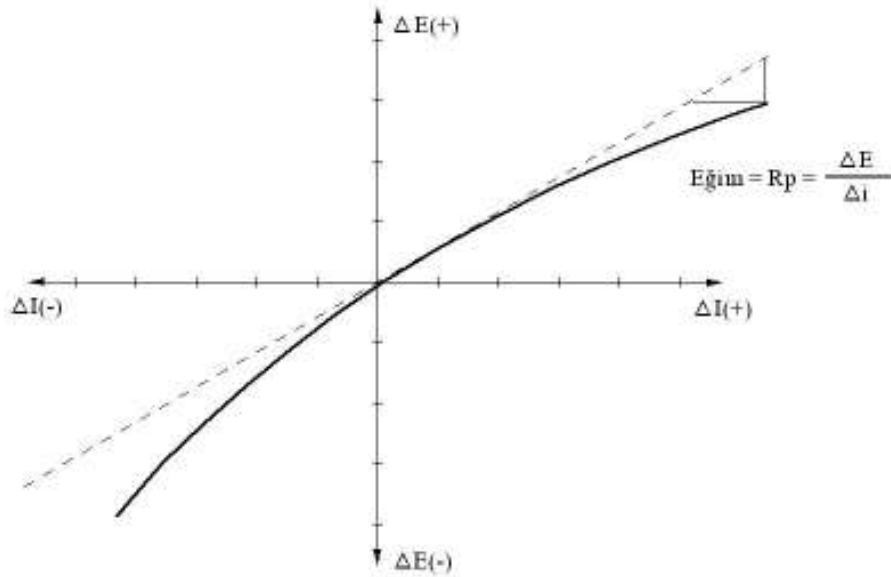
Alaşımların korozyon hızları, Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon akımı değeri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$KH = (3272 \times I_{corr} \times EW)/(d \times A) \quad (6)$$

Bu formülde; KH korozyon hızını, I_{corr} korozyon akımını, EW malzemeye özgün eşdeğer kütle, d malzemenin yoğunluğunu, A korozyon test numunesinin yüzey alanını ifade etmektedir (Hekimoğlu ve Çalış, 2020).

1.5.2. Lineer Polarizasyon (LP) Yöntemi

Polarizasyon direncinin zıttı korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel E-logi polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Çoğunlukla potansiyel değiştirilip akım değerleri okunarak veya akım değiştirilip potansiyel değerleri okunarak $\Delta E/\Delta i$ ölçülebilir. Elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta E/\Delta i$ bulunarak korozyon akımı tespit edilebilir. Şekil 16'da lineer polarizasyon yöntemiyle R_p 'nin bulunması gösterilmiştir (Üneri, 1998).



Şekil 16. Lineer polarizasyon yöntemiyle R_p 'nin bulunması (Üneri, 1998)

1.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi

EIS yöntemi sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında detaylı bilgi verdiği için birçok sektörde kullanılmaktadır. Doğru akım kullanılarak yapılan ölçümlere kıyasla elektrot üzerinde çok daha az etkide bulunur. Bundan dolayı daha güvenilir bilgiler vermektedir (Cogger ve Evans, 1999).

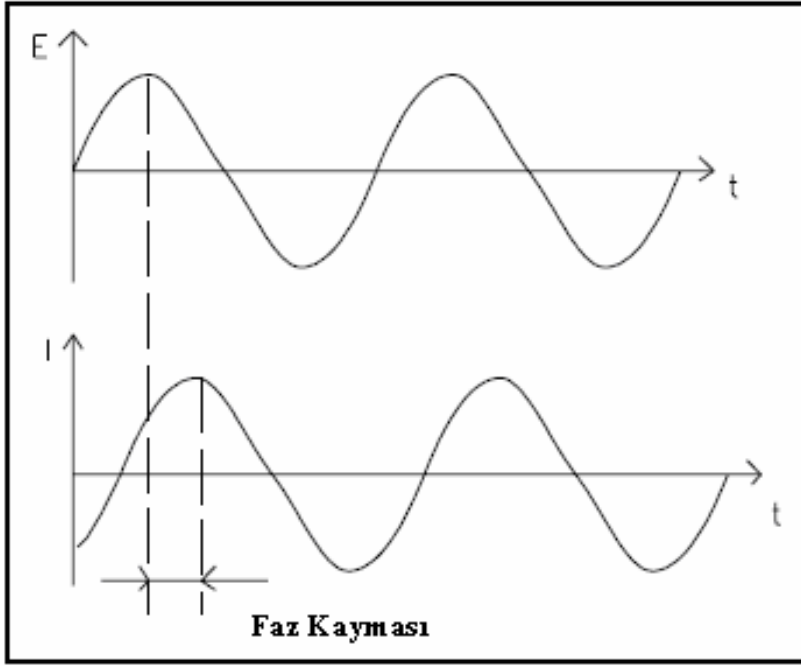
Bu yöntem, Ohm yasası incelenerek daha iyi anlaşılır. Ohm yasası, direnç değerinin, voltaj ile akım arasındaki oran olduğunu belirtmektedir.

$$R = \frac{E}{I} \quad (7)$$

Ancak bu ideal koşullar için böyledir. Alternatif akım kullanıldığında, frekansın sifıra eşit olmadığı durumlarda veya sistemlerde başka tür bir devre elemanının olmasında ortaya empedans kavramı çıkmaktadır.

$$Z = \frac{E}{I} \quad (8)$$

Elektrokimyasal empedans ve AC empedans yöntemi genelde 0,0001 Hz-100000 Hz frekans, 5-50 mV voltaj aralığında hücreye küçük bir sinüzoidal dalga gönderilmesi ile ölçülür. Sistem bu etkiye aynı frekansta ama biraz geri kalarak cevap verir. Bu etkileşim Şekil 17’de gösterilmiştir.



Şekil 17. Sinüzoid AC voltaj ve akım sinyallerinde faz kayması (Gerengi, 2008)

Frekansa bağlı olarak elde edilen sinüzoidal incelendiğinde apsis ve ordinat eksenlerinin karşılık geldiği noktaları bulmak kolay bir hale gelecektir (Gerengi, 2008).

1.5.4. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi

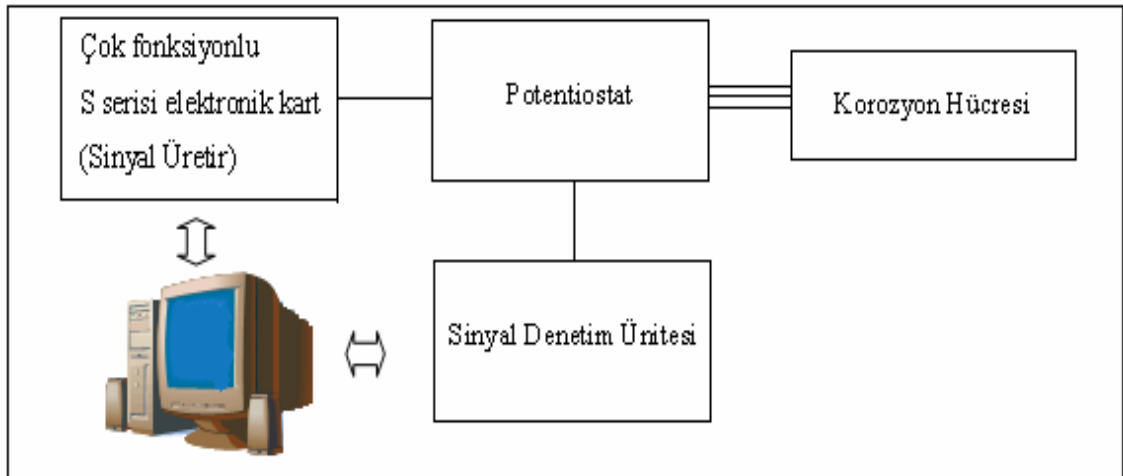
Çalışma prensibi EIS yöntemi ile aynıdır. Alternatif akım (AC) ile çalışan bu yöntem, gönderilen sinüzoidal sinyale karşılık okunan akım değeri elektronik bir kart tarafından okunmaktadır. DEIS yönteminin en büyük özelliği elektronik bir programda çizilen bir devre ile ölçümlerin çok hızlı bir şekilde yapılmasına olanak vermesidir (Darowicki vd., 2005).

Verilerin hızlı elde edilmesiyle belirlenen zaman aralıklarında empedans eğrileri çizilir. EIS yönteminde yaklaşık 30-40 dakika arasında bir spektrum elde edilirken, DEIS yönteminde bu zaman aralığında 100 adet spektrum elde edilmektedir. Buradaki amaç bir sinyalden daha fazla bilgi toplamaktır. Bunun için matematiksel dönüşüm formülleri kullanılmaktadır. Bu formüller kullanılarak, hazırlanan labWiev elektronik programı yardımıyla veriler analiz edilmektedir (Gerengi, 2008).

1.5.5. Harmonik Analiz (HA) Yöntemi

Saha çalışması sırasında korozyon hızının bulunması epey zordur. Korozyon hızı hesaplamasında, Tafel sabitlerine ihtiyaç olmadan direkt sonuç veren bir yöntem olarak HA yöntemi karşımıza çıkmaktadır. EIS yöntemine benzer olarak, gönderilen sinüzoidal sinyale karşılık, okunan akım değeri esas alınan bir yöntemdir. Elde edilen akım değerleri kullanılarak matematiksel bağlantılar yardımıyla korozyon hızı değeri elde edilmiş olur.

Şekil 18’de harmonik analiz yönteminin çalışma şekli verilmiştir. EIS ve DEIS yöntemlerinde kullanılan ünitelere ek olarak sinyal denetleme adı verilen bir elektronik kar kullanılmaktadır (Gerengi, 2008).



Şekil 18. Harmonik analiz yönteminin çalışma şekli (Gerengi, 2008)

1.6. Ti-6Al-4V Alaşımı Yüzey İşlemleri

Zamanla korozyona uğramış metal implantların bozulmuş yüzeylerinden dokuya iyon salınımı hızlanmaktadır. Bu süreçte implant alaşımlarında bulunan titanyum, vanadyum, krom, alüminyum ve nikel gibi metal iyonlarının dokuya geçmesi canlı organizmalar için zehirli bir etki göstermektedir. Çevredeki dokuya geçen iyonlar enfeksiyonlara, yaraların oluşmasına ve implant çevresinde ipliksi bir yapının üremesi gibi birçok probleme neden olmaktadır (Cheng ve Roscoe, 2005).

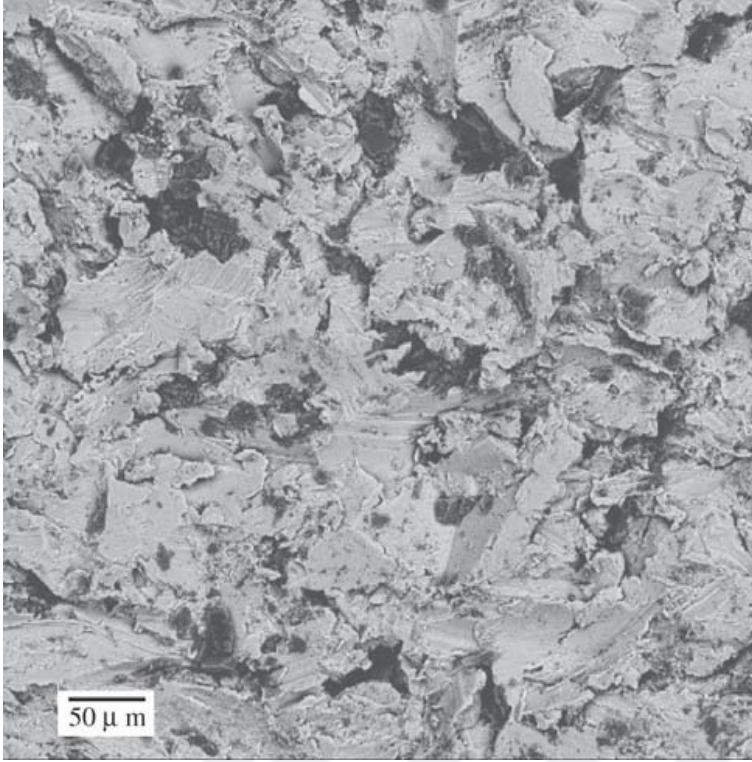
Yukarıda verilen bilgilerden anlaşılmaktadır ki, metal biyomalzemelerin uzun süre kararlı yapıya sahip olabilmeleri için en önemli hususlardan bir tanesi anyon ve katyon

özellikli iyonların doku-implant ve implant-doku hareketliliğinin yani korozyon mekanizmasının azaltılmasıdır. Bu problemi ortadan kaldırmak için implant yüzeylerinin pürüzlülüğünün arttırılması, yüzeyde TiO tabakalarının oluşturulması, yüzeyin katkılandırılması ve yüzeyin biyoyumlu malzemeler ile kaplanması gibi farklı işlemler uygulanmaktadır (Coelho vd., 2009; De Jonge vd., 2008).

1.6.1. Kumlama İşlemi

Kumlama işlemi, kum püskürtme veya aşındırıcı püskürtme olarak da adlandırılır. Bu işlemde malzeme yüzeyine yüksek hızda sert parçacıkların bombardımanı ile gerçekleştirilir. Parçacıklar kuru halde ya da sıvı çözelti içerisinde olabilirler. Parçacıkların yüzeye çarpmaları, yüzeyde bölgesel bir plastik deformasyonuna ve yüzeyden malzeme taşınmasına sebep olur. Uygulama alanlarına bakıldığında biyomedikal uygulamalarda, implantların yüzey sertleştirilmesinde ve yüzey temizlemesinde sıkça kullanılmaktadır (Yıldız, 2010).

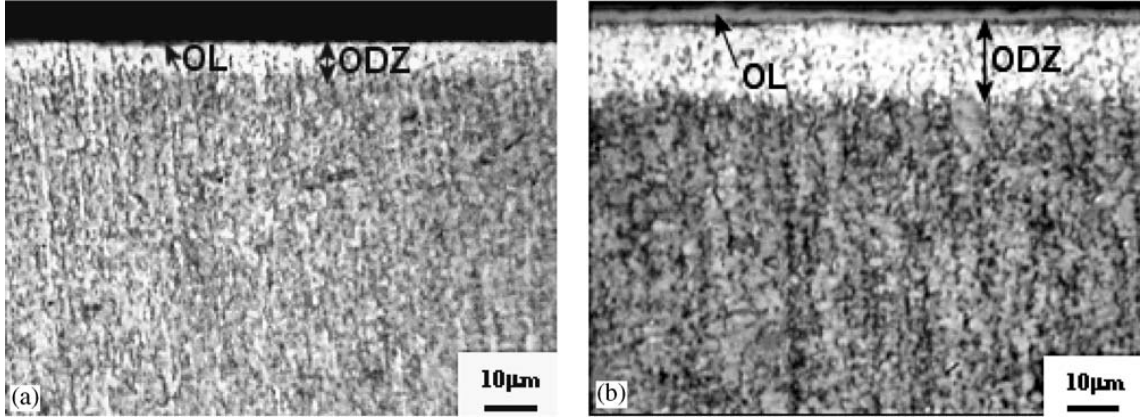
Alüminyum oksit (Al_2O_3) parçacıklarının kullanıldığı kumlama işlemlerinde, kumlama esnasında parçacıklar yüzey üzerine gömülür gibi olabilirler. Bu sebeple kumlama işlemine tabi tutulan yüzeylerin daha sonra kimyasal temizleme işlemi yapılarak bu parçacıkların sebep olabileceği kirliliklerin azaltılması önerilmektedir (Yıldız, 2010). Şekil 19'da Al_2O_3 parçacıkları ile kumlama işlemi yapılmış titanyum levhanın SEM görüntüsü verilmiştir (Vanzillotta vd., 2004).



Şekil 19. Al₂O₃ (koyu alanlar) ile kumlama yapılmış titanyum levhanın (daha parlak alanlar) SEM görüntüsü (Vanzillotta vd., 2004)

1.6.2. Oksitleme İşlemi

Titanyum yüksek sıcaklıklarda havaya maruz kaldığında hızla oksitlenir ve böylece ara atomların (Oksijen, Nitrojen) katı bir çözeltisinden oluşan iç difüzyon tabakası üzerinde kalın bir yüzey oksit tabakası oluşur. Bu oksit tabaka malzemeyi önemli ölçüde sertleştirir ve titanyum alaşımlı bileşenlerin aşınma direncini arttırabilir. Bununla birlikte yeterli sertlikte bir oksit tabakası üretmek için işlem parametrelerinin dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekir (Borgioli vd., 2004). Termal oksidasyon, özellikle 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksit filmin oluşmasını sağlar. Artan sıcaklıkla beraber oksijenin çözünmesini sağlayarak daha kalın bir oksit tabakasının oluşumuna olanak verir. Şekil 20'de 600 °C ve 650 °C'de 60 saat boyunca oksitlenen Ti-6Al-4V alaşımlarının kesitsel optik görüntüleri verilmiştir (Güleryüz ve Çimenoglu, 2004).

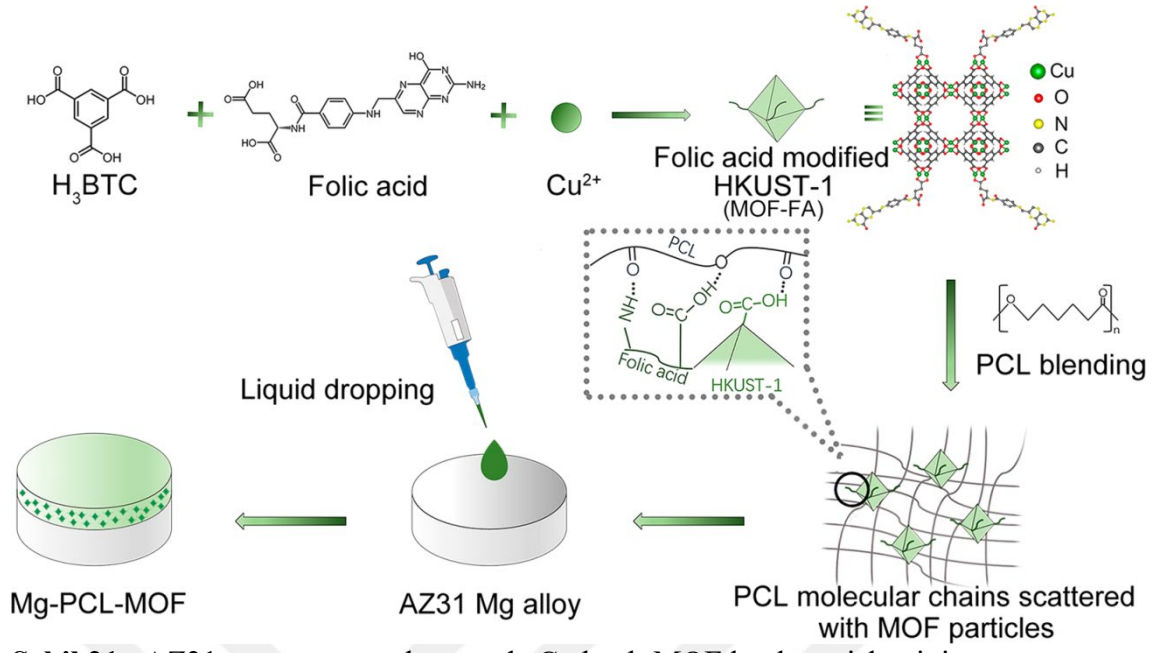


Şekil 20. Oksitlenen Ti-6Al-4V alaşımlarının kesitsel optik görüntüleri (a) 600 °C 60 saat ve (b) 650 °C 60 saat (OL: oksit tabakası, ODZ: oksijen difüzyon bölgesi) (Güleryüz ve Çimenoglu, 2004)

1.6.3. Kaplama İşlemi

Titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek için kaplama işlemleri yapılmaktadır. Birçok farklı kaplama yöntemi ile titanyum alaşımlarının yüzeyleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Plazma püskürtme, PVD, anodizasyon, mikro ark oksidasyon ve termal oksidasyon bu yöntemler arasında sayılabilir (Ayday, 2020). Bu yöntemler arasında genellikle plazma püskürtme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem ile yapılan kaplama işleminin başarı oranı oldukça yüksek fakat yüksek plazma enerjisi (5000-20000 °C) implant yüzeyinde istemeyen fazların oluşumuna yol açmaktadır (Wang vd., 2006).

Son yıllarda MOF yapıları kullanılarak hazırlanan çözeltilerle implant malzemelerinin kaplaması da yapılmaya başlanmıştır. MOF kaplamanın alaşıma daha iyi bir korozyon direnci ve biyouyumluluk kazandırdığı yapılan çalışmalarla desteklenmiştir. Magnezyum alaşımı kullanılarak yüzeyi damlatma yöntemiyle MOF kaplanan örneğin hazırlanma süreci Şekil 21’de gösterilmiştir (Zheng vd., 2019).



Şekil 21. AZ31 magnezyum alaşımında Cu bazlı MOF kaplama işleminin süreç şeması (Zheng vd., 2019)

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Ti-6Al-4V Örneklerinin Hazırlanması

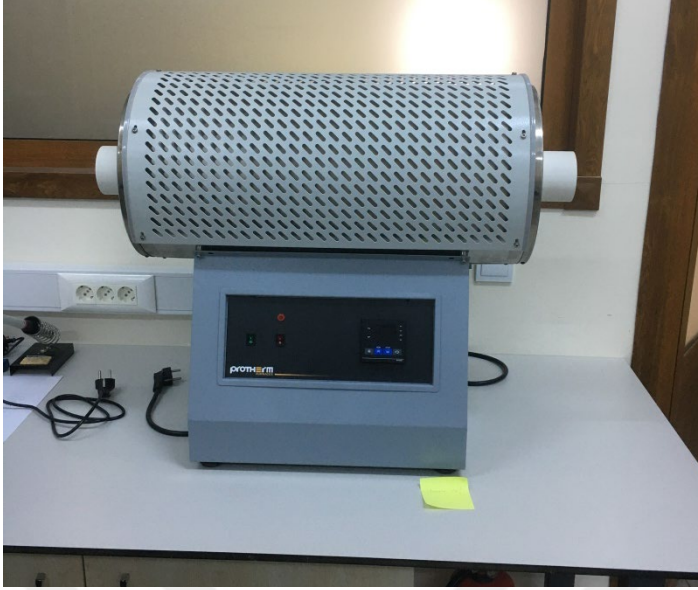
Çalışmalarda kullanılan Ti-6Al-4V alaşımı diskler ticari olarak dışarıdan temin edildi (çap: 12 mm ve yüzey alanı: 1,13 cm²). Daha sonra sırasıyla pürüzlendirme, oksidasyon ve MOF+Ag kaplanması gibi yüzey işlemleri uygulandı.

2.1.1. Ti-6Al-4V Örneklerin Pürüzlendirilmesi

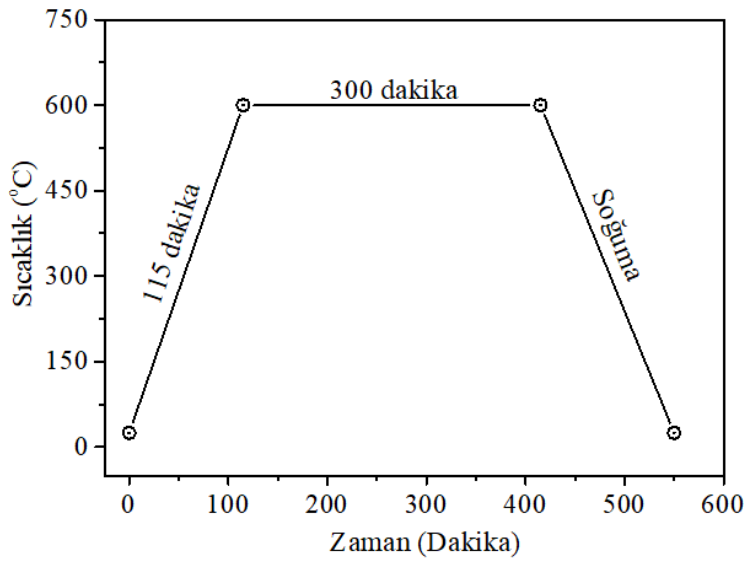
İlk aşamada Ti-6Al-4V alaşımı disklerinin yüzeyi pürüzlendirildi. Bu işlem için örnekler 300-425 µm büyüklüğündeki alüminyum oksit (Al₂O₃) parçacıkları kullanılarak 4 bar basınçta 50 saniye süreyle kumlandı. Kumlama işlemi sonrası numunelerin pürüzlülük değeri 1-1,5 µm olarak ölçüldü.

2.1.2. Ti-6Al-4V Örneklerinin Oksitlenerek TiO₂ Katmanının Oluşturulması

Yüzeyi pürüzlendirilmiş Ti-6Al-4V örnekler oksitleme işleminden önce kimyasal olarak temizlendi. Daha sonra Şekil 22’de gösterilen tüp fırın kullanılarak oksitleme işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemden önce tüp fırının sıcaklık kalibrasyonu yapıldı. Kalibrasyon yapılırken termokupl (ısıl çift) kullanılarak fırın içi sıcaklığın değişimine bakıldı ve fırının merkezinde yaklaşık 6 cm’lik bir alanda eşit sıcaklık sağlandığı görüldü. Kalibrasyon sonrası fırın kontrolcüsünün hedef sıcaklığının 600 °C olmasına karar verildi. Daha sonra numuneler fırın merkezinde 6 cm’lik bir alana yerleştirildi ve fırının her iki çıkışı da kapatılıp oksitleme işlemi gerçekleştirildi. Oksitleme işlemi için kullanılan ısıl işlem süreci Şekil 23’de verilmiştir.



Şekil 22. Oksitleme işlemi için kullanılan tüp fırın



Şekil 23. Örneklerin oksitlenmesi için kullanılan ısıtıcı süreç

Buna göre oda sıcaklığından 600 °C sıcaklığına 115 dakikada çıkıldı ve bu sıcaklıkta 300 dakika beklendi. Bu süre sonunda numuneler fırında kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Oksitleme sonrası örnek renginin parlak griden sarıya doğru değiştiği görüldü (Şekil 24).



Şekil 24. Ti-6Al-4V örneklerinin oksitleme işleminden önceki ve sonraki fotoğrafları

2.1.3. Ti-6Al-4V Örneklerinin MOF+Ag Kaplanması

Bu aşamada oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin yüzeyi hangi yöntemin daha iyi sonuç vereceğini belirlemek için daldırma ve damlatma yöntemleri kullanılarak MOF+Ag ile kaplandı. Bunun için önceden hazırlanan MOF+Ag 10 mL alkol içine konuldu ve ultrasonik banyo yardımı ile süspansiyon haline getirildi. Elde edilen çözeltinin tamamı bitinceye kadar yüzey kaplama işlemi sürdürüldü. Her bir damlatma veya daldırma sürecinden sonra örnekler 150 °C’de kurutuldu. Her iki yöntemle elde edilen örneklerin XRD kırınım desenleri, SEM görüntüleri ve EDS analizleri yapıldı.

2.2. TiO₂ Katmanının Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi

Yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve oksitlenen örneklerin X-ışını kırınımı (XRD) incelemeleri yapılarak kristal yapıları ve kaliteleri belirlendi. X-ışınları kırınım desenlerinin eldesinde Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi (Şekil 25) kullanılarak, bakır hedefe 36 keV gerilim ve 28 mA akım uygulanarak elde edilen CuK α ($\lambda=1,54059$ Å) C-ışınları kullanıldı. Elde edilen veriler Origin 8.5 programı kullanılarak X-ışını kırınım desenleri çizdirildi.



Şekil 25. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi

Oksitlenen örneklerin yüzey özelliklerini değerlendirmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri çekildi. Taramalı elektron mikroskobu analizi için JEOL marka JSM-6610 cihazı (Şekil 26) kullanıldı.



Şekil 26. JEOL marka JSM-6610 model taramalı elektron mikroskobu

Bileşim oranını belirlemek için SEM cihazında bulunan Istruments Inca X-act marka enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanıldı.

2.3. MOF+Ag Yapısının Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi

Kafes yapılarının IR Spektrometresi ile organik grupların temel titreşim frekansları belirlendi. IR spektrumları Perkin-Elmer 100 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak, 4000-650 cm^{-1} bölgesinde ATR ile kaydedildi. XRD analizi ile kafes yapısındaki bileşiklere ait kırınım desenleri belirlendi. BET analizi ile kafes yapılarının yüzey alanları belirlendi ve metal-organik kafes yapısının varlığı teyit edildi. Kafes yapıların yüzey alanlarının belirlenmesinde Quantochrome NOVA 4200e otomatik yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü kullanıldı.

2.4. Korozyon Ölçümlerinin Yapılması

Korozyon testi uygulanacak numunelerden tavlınmamış Ti-6Al-4V tablet örnekler 3 kez etil alkolle ve 3 kez de saf suyla ultrasonik banyoda 10'ar dakika süreyle temizlendi. Tavlınmış numune hazırlamak için tavlınmamış numuneye temizleme adımları uygulandıktan sonra tüp fırında 5 saat boyunca 600 °C sıcaklıkta tavlama işlemi uygulandı. MOF+Ag kaplı numune için de temizleme ve tavlama adımları uygulandıktan sonra numune yüzeyinin MOF+Ag ile kaplanmasına geçildi.

MOF+Ag kaplamak için 10 mL etanol içerisine 8 mg MOF+Ag ilave edildi, 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutularak mümkün olduğunca homojen bir karışım hazırlandı. Daha sonra hazırlanan tavlınmış numuneler çözelti içerisine daldırılıp 2-3 saniye bekletildi ve çıkartılıp 150 °C sıcaklıktaki manyetik ısıtıcı üzerinde kurutuldu. Numunelerin çözelti içerisine daldırılıp kurutulması işlemi çözelti bitinceye kadar tekrarlandı ve numunelerin yüzeyi MOF+Ag ile kaplandı.

3 numune de hazırlandıktan sonra epoksiye alınmasına geçildi. İlk önce bakır tel ile numunelerin arka yüzeyinde iletkenliği sağlaması için bakır levhayla lehim yapıldı. Daha sonra numuneler kalıba alınıp hazırlanan epoksi karışımı numunelerin sadece üst yüzeyi açıkta kalacak şekilde döküldü ve 1 gün boyunca kurumaya bırakıldı. 1 gün bekletilen numuneler korozyon ölçümlerine hazır hale getirildi.

Korozyon testleri üç farklı ortam şartlarında yapıldı. Bunlardan ilki üç numunenin de bekletme yapılmadan oda sıcaklığında NaCl çözeltisi içerisinde korozyon testlerinin yapılması, ikincisi 37 °C'de 24 saat NaCl çözeltisi içerisinde bekletilip korozyon testlerinin yapılması ve üçüncüsü 37°'de 24 saat PBS (1X pH: 7,4) çözeltisi içerisinde

bekletilip korozyon testlerinin yapılması olarak sıralandı.

Korozyon deney seti (Şekil 27) deneye hazır hale getirilirken aşağıdaki adımlar takip edildi;

- 300 mL saf su içerisine %3,5 NaCl eklendi, elektrolit çözeltisi hazırlandı ve korozyon hücresine dolduruldu.
- Tuz köprüsü içerisine hazırlanan elektrolit çözeltisi dolduruldu ve korozyon hücresine daldırıldı.
- Platin elektrot korozyon hücresine daldırıldı.
- Hazırlanan numune korozyon hücresi içerisindeki çözeltiliye daldırıldı, numunenin yüzeyi tuz köprüsüyle karşılıklı gelecek ve aralarında 1 cm mesafe olacak şekilde konumlandırıldı.
- Deneylerin yapılacağı elektrokimyasal ölçüm cihazı ile korozyon hücresi arasındaki bağlantılar yapıldı.
- Korozyon deneyi için elektrokimyasal ölçüm cihazı bilgisayara bağlandı, -0,4-0,1 V potansiyel aralığı, 1 mV/s adım aralığı ve 5 mV/s tarama hızı değerleri girildi.



Şekil 27. Korozyon deney seti

Bütün korozyon testleri %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde, Ivium marka Compact Stat h10800 Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir numune için 3 kez korozyon testi uygulandı ve bu testlerin ortalaması alınarak veriler elde edildi. Deneyler sonucunda I_{corr} (korozyon

akımı), R_p (polarizasyon direnci) ve C_{rate} (korozyon oranı) değerleri bulunarak tavanmamış, tavanmış ve MOF+Ag kaplı numunelerin korozyon davranışları incelendi. Numunelerin korozyon testleri sonucunda oluşan Tafel eğrileri, Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} , R_p , C_{rate} değerleri ve elde edilen korozyon oranı değerleri grafik ve tabloya dönüştürüldü.

2.5. Salınım Testlerinin Yapılması

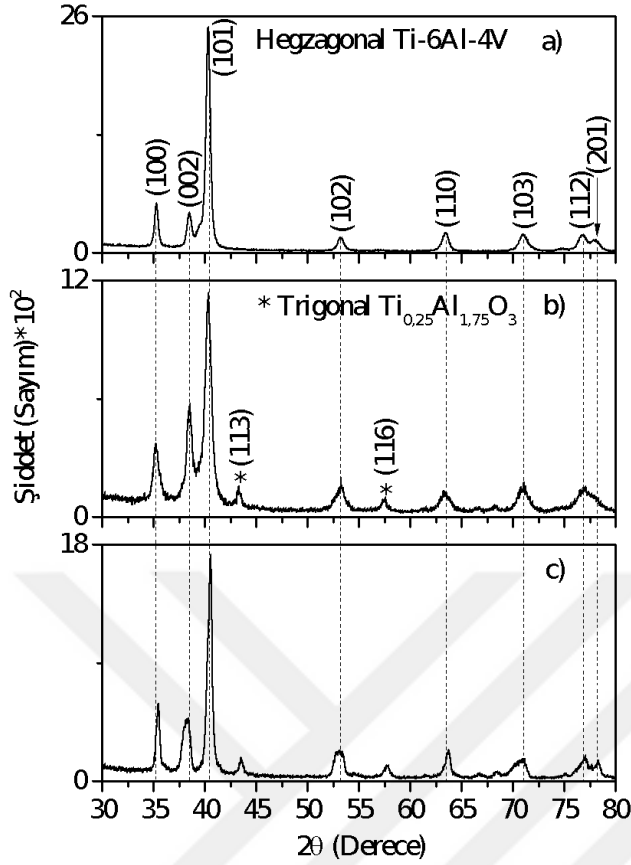
Salınımın farklı zaman aralıklarında ne kadar süre devam ettiğini belirlemek için her gün çözeltiler yenilenerek 9 gün boyunca numuneler toplandı. Bu işlem için kontrol ve MOF+Ag kaplı diskler birer cam şişe içerisine yerleştirilerek üzerlerine 2 mL % 1,0 PBS çözeltisi eklendi ve cam şişeler 36,5 °C’de etüvde bekletildi. 24’er saat sonra çözeltiler 0,45 µm şırınga filtreden süzüldü ve çözelti hacmi 15 mL’ye tamamlandı. 1., 3., 5. ve 9. gün toplanan çözeltiler ICP/MS analizinde kullanıldı. PBS çözeltisi içerisinde bekletilen numunenin bileşim oranını belirlemek için de EDS analizi yapıldı.

3. BULGULAR

3.1. Örneklerin MOF+Ag Kaplama Öncesi Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

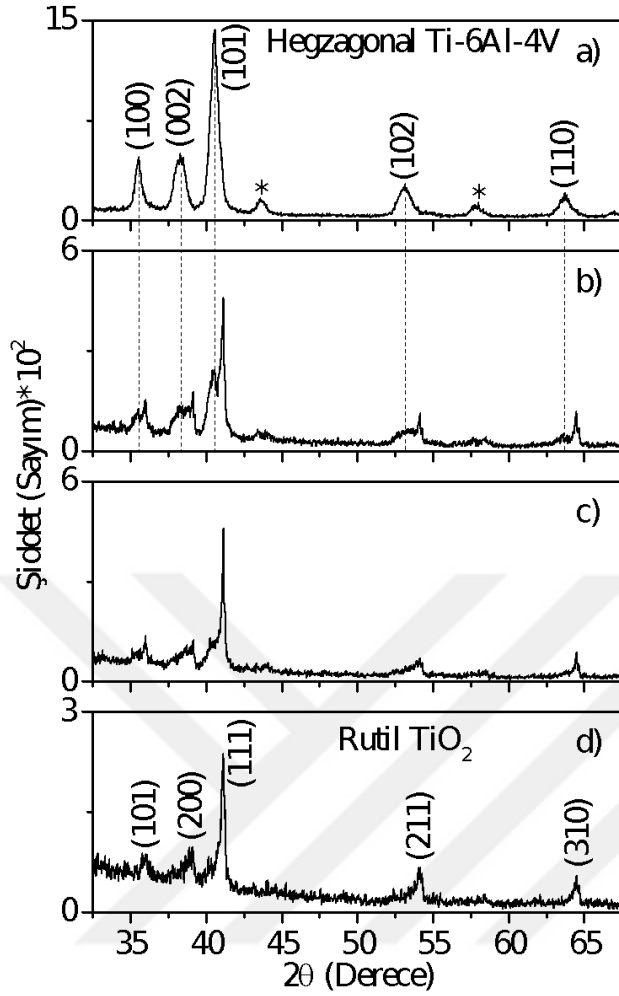
İşlem görmemiş (kontrol) Ti-6Al-4V, yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve yüzeyi oksitlenen örneklerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 28’de gösterilmektedir. Tüm Ti-6Al-4V örnekleri için kristal yapılarının hekzagonal olduğu (PDF Card No: 04-002-8708) ve en şiddetli pikin (101) düzlemine ait olduğu belirlendi. Diğer düşük şiddetli piklerin (100), (002), (102), (110), (103), (112) ve (201) düzlemlerine ait olduğu tespit edildi.

Yüzeyi pürüzlü hale getirilen örneklerde yaklaşık olarak 43,3° ve 57,4° (*) civarlarında yeni piklerin oluştuğu görüldü. Bu piklerin trigonal $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ yapısının (PDF Card No: 04-002-8136) (113) ve (116) düzlemlerine veya trigonal Al_2O_3 yapısının (PDF Card No: 00-001-1296) (202) ve (122) düzlemlerine ait olabileceği belirlendi. Bu piklerin mekanik pürüzlendirme işleminden sonra meydana gelmesi, Al_2O_3 parçacıklarının örnek yüzeyini hava ortamında yüksek hızlarda bombardıman yapmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır.



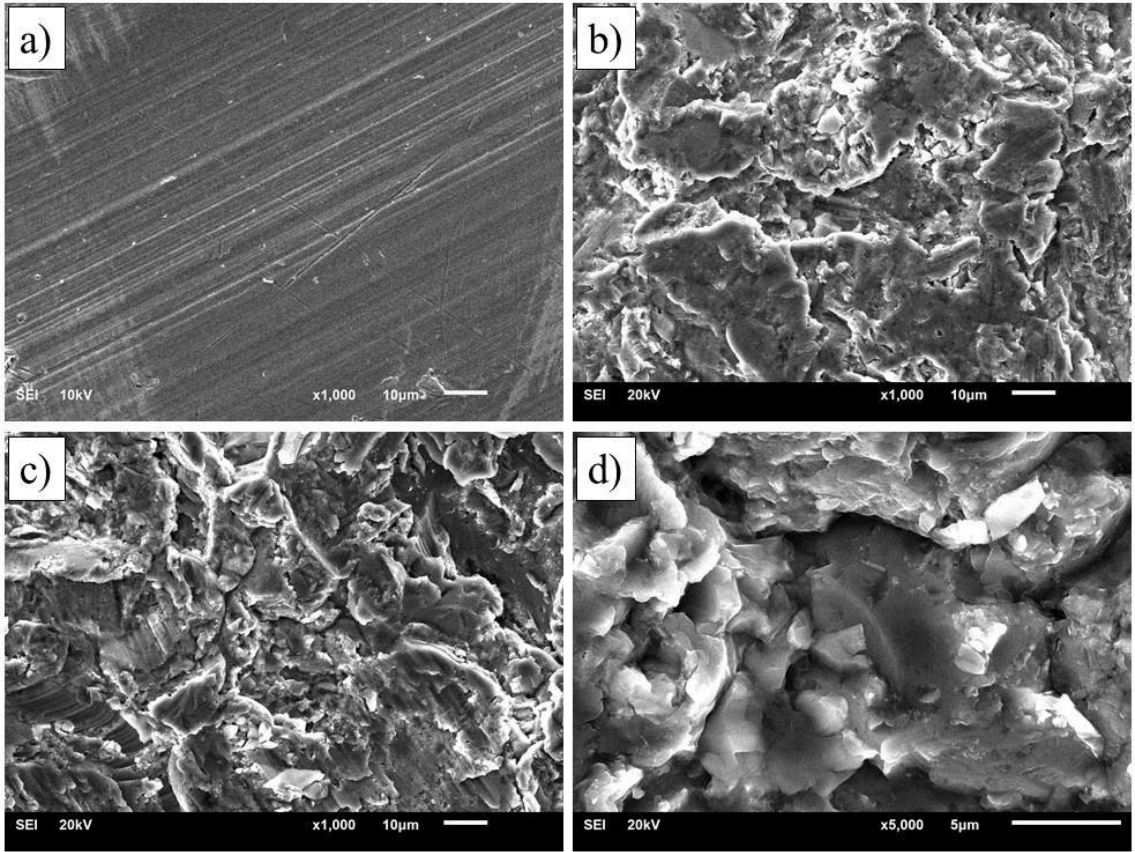
Şekil 28. a) Kontrol, b) Yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin X-ışını kırınım desenleri

Isıl işlem sonrasında oluştuğu düşünülen Ti-O yapısının belirlenmesi için farklı X-ışını düşme açıları (0,5°; 0,7°; 1°; 3°) ölçümler yapıldı. Elde edilen XRD desenleri Şekil 29'da verildi 3° ile ölçülen örnekte baskın olarak hekzagonal Ti-6Al-4V fazı görülürken X-ışını düşme açısı 1°'ye küçüldüğünde yüzeyde oluşan Ti-O fazına ait pikler görülmeye başlandı. Bu oksit piklerinin rutil TiO₂ (PD Card No: 00-001-1292) pikleri ile iyi örtüştüğü tespit edildiğinden yüzeyde (111) tercihli yönelime sahip rutil TiO₂ fazının baskın olduğu söylenebilir. Bu faza ait diğer pikler (101), (200), (211) ve (310) olarak indislendi.



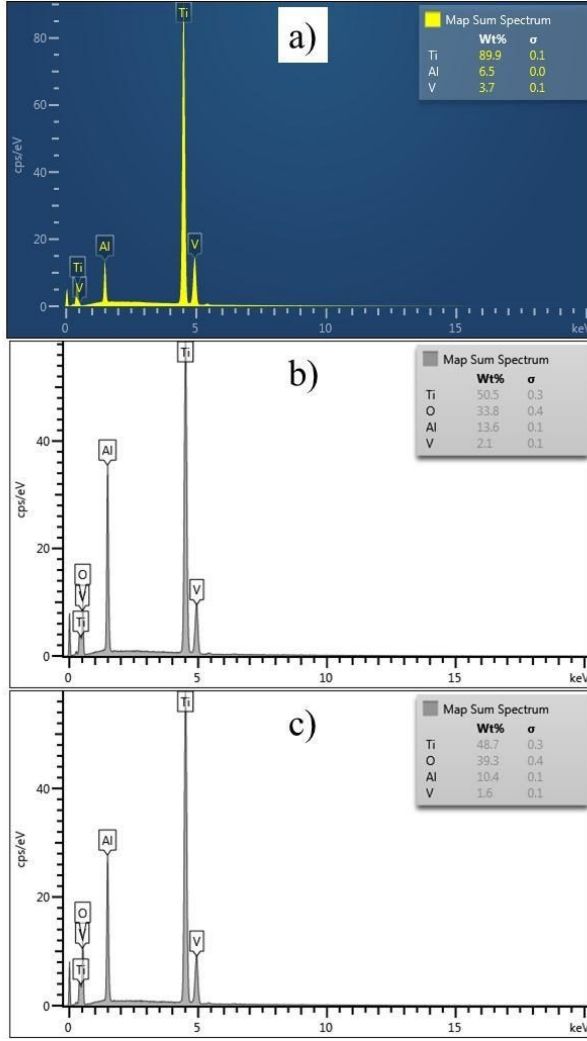
Şekil 29. Yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneğinin farklı X-ışını düşme açılarında ölçülen X-ışını kırınım desenleri: a) 3° , b) 1° , c) 0,7° ve d) 0,5°

Yüzey pürüzlendirme ve oksitleme işlemi uygulanan örneklerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alındı. Şekil 30, Kontrol Ti-6Al-4V, yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve yüzeyi oksitlenen örneklerin SEM görüntülerini göstermektedir. Bu şekilde işleme tabi tutulmamış örneğin düzgün bir çizgisel yüzeye diğerlerinin ise pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu net olarak görülmektedir. Bununla birlikte yüzeyi pürüzlü hale getirilen örnek ile yüzeyi oksitlenen örneğin yüzey özelliklerinde önemli bir değişim olmadığı belirlendi.



Şekil 30. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen, c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin ve d) 5000 büyütme için yüzeyi oksitlenen örneğin SEM görüntüleri

Örneklerin bileşim oranını belirlemek için enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi (EDS) incelendi. Elde edilen spektrumlar Şekil 31’de verildi. Bu spektrum verilerinden kontrol örneğinin, ağırlıkça (%wt) beklenen sitokiyometrik oranı (%90 Ti, %6 Al, %4 V) yaklaşık olarak sağladığı tespit edildi. Yüzeyi pürüzlü hale getirilen örneğin yapısına fazladan % 33,8 oranında oksijen girdiği görüldü. Bu sonuç XRD ölçümleri ile uyumlu olup mekanik pürüzlendirme sürecinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksitleme sonrası yapıdaki oksijen miktarı % 39,3’e çıkmaktadır.

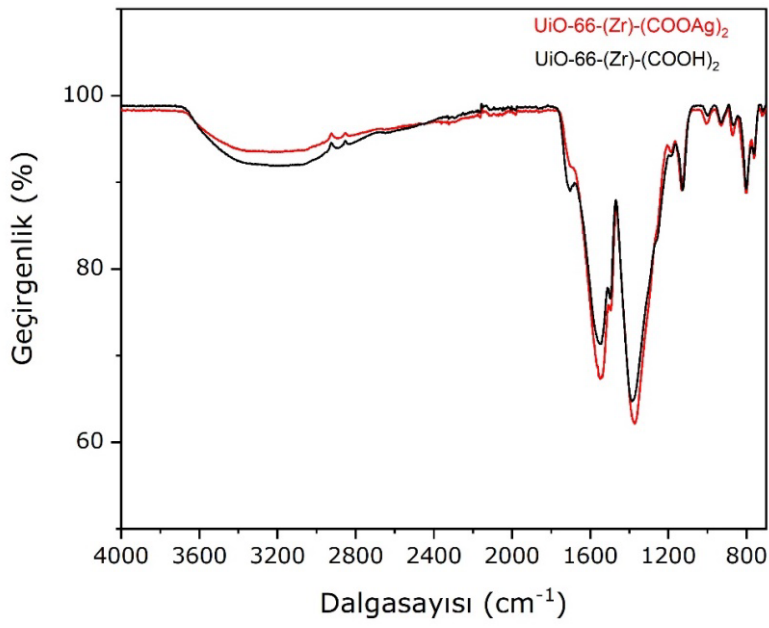


Şekil 31. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin EDS sonuçları

3.2. MOF+Ag Kafes Yapısının Karakterizasyonu

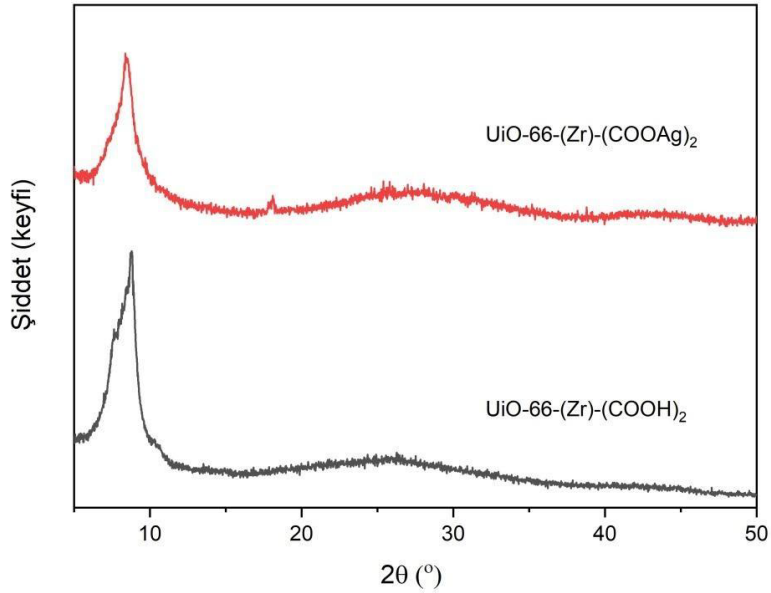
Kafes yapılarının IR Spektrometresi ile organik grupların temel titreşim frekansları belirlenerek metal atomuna bağlı olup olmadığı ve bağlanma şekli kontrol edildi. XRD ile toz halindeki bileşiklere ait kırınım desenlerinin, fazların saflığına karar verilebilmesi için kullanıldı.

Kafes yapılarının karakterizasyonu FT-IR spektrumları ile doğrulandı (Şekil 32). UiO-66-(Zr)-(COOH)₂ kafes yapısının FT-IR spektrumu ile kullanılan UiO-66-(Zr)-(COOAg)₂ kafes yapısının FT-IR spektrumu birbiriyle benzer olup kafes yapı temel sisteminin korunduğunu teyit etmektedir.



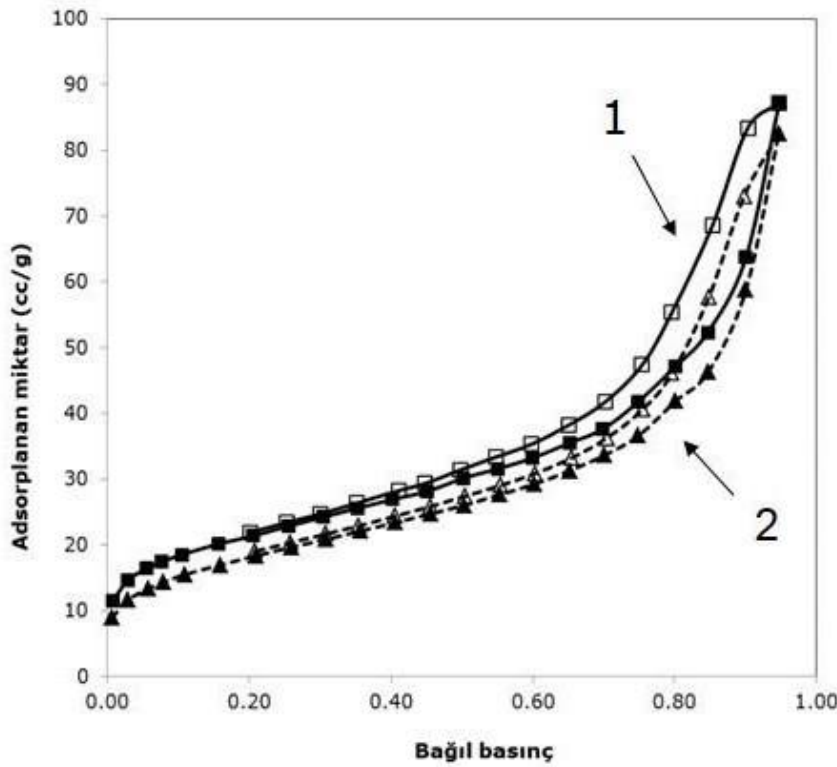
Şekil 32. Kafes Yapılarının FT-IR spektrumları

Kafes yapılarının X-ışınları toz kırınım (PXRD) desenlerindeki (Şekil 33) benzerlik, malzemelerin kristal yapılarının da benzer olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 33. Kafes yapılarının X-ışınları toz kırınım (PXRD) desenleri

UiO-66-(Zr)-(COOH)₂ kafes yapısının BET yüzey alanı 78 m²/g iken gümüş katkılı UiO-66-(Zr)-(COOAg)₂ kafes yapısının yüzey alanı 65,8 m²/g'a düşmektedir (Şekil 34). Gümüş katkısız UiO-66-(Zr)-(COOH)₂ kafes yapısının benzer yapılara göre daha düşük yüzey alanlı çıkmasının sebebi serbest karboksil gruplarının gözenekleri doldurmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PXRD desenlerinde değişiklik olmadığından gümüş katkılı UiO-66-(Zr)-(COOAg)₂ kafes yapısının yüzey alanındaki düşüş kafes yapıya gümüş iyonlarının dâhil olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen deneysel sonuçlar MOF+Ag yapısının varlığını doğrulamaktadır.

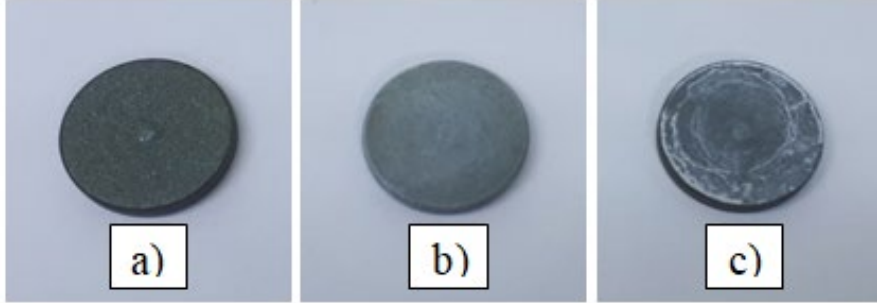


Şekil 34. UiO-66-(Zr)-(COOH)₂ (1) ve UiO-66-(Zr)-(COOAg)₂ (2) kafes yapılarının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

3.3. Örneklerin MOF+Ag Kaplama Sonrası Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

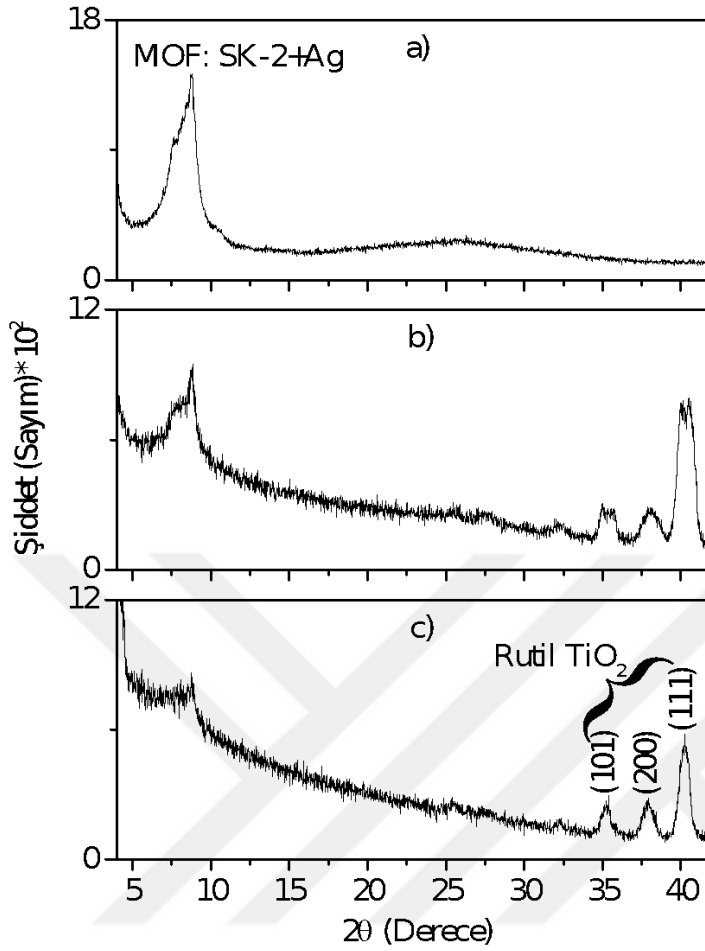
Deneylere başlandığında daha az numuneyle kaliteli bir film hazırlayabilmek için daldırma ve damlatma yöntemlerinin denenmesinin daha uygun olacağı değerlendirilmiştir. Oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin MOF+Ag kaplanmadan önceki ve sonraki yüzey fotoğrafları Şekil 35'de gösterilmektedir. Şekil 35 b) daldırma ile kaplama ve Şekil 35 c) damlatma ile kaplama süreçleri sonrası çekilen fotoğraflardır.

Şekil 35’den daldırma yönteminin Ti-6Al-4V yüzeyinin daha homojen bir şekilde MOF+Ag ile kaplanmasını sağladığı görülmektedir.



Şekil 35. a) Kontrol örneğinin yüzeyi, b) daldırma ve c) damlatma yöntemi ile MOF+Ag kaplanan Ti-6Al-4V örneklerinin fotoğrafları

Şekil 36 MOF+Ag örneğinin ve yüzeyi MOF+Ag ile kaplanan Ti-6Al-4V örneklerinin X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. MOF+Ag örneği toz halinde olduğu için kırınım desenleri Bragg-Brentano yöntemi ile diğer örneklerin kırınım desenleri ise Parallel-Beam metodu ile ve 1°'lik gelme açısı ile alındı. Şekil 36’da görüldüğü gibi daldırma ile kaplanan örnekte MOF+Ag yapısına ait pik daha şiddetlidir. Bu sonuç Şekil 35’deki görüntülerle uyumludur. Yüksek açılarda görülen üç pik rutil TiO_2 yapısına aittir. Daldırma ile kaplanan örnekte damlatma ile kaplanan örnekten farklı olarak rutil TiO_2 yapısının yanında hekzagonal Ti-6Al-4V yapısının da pikleri görülmektedir.



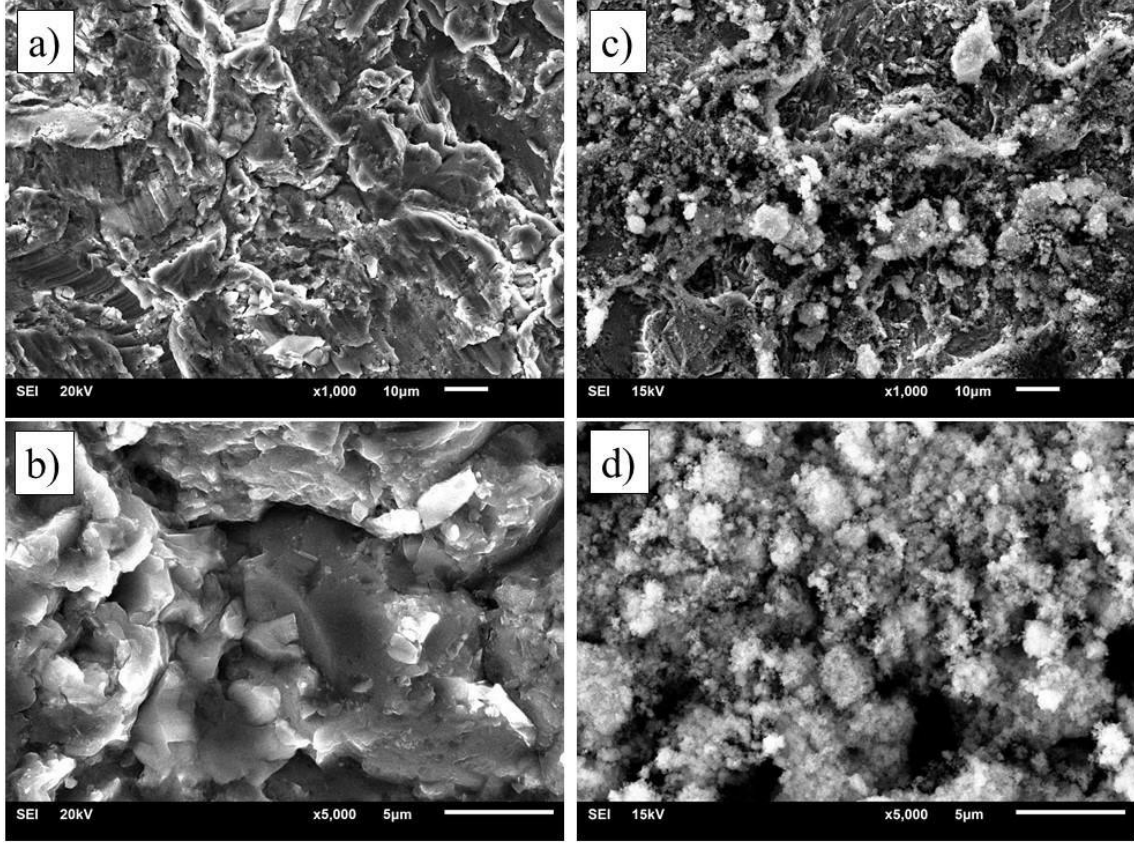
Şekil 36. a) MOF+Ag örneğinin, b) yüzeyi daldırma ve c) damlatma ile MOF+Ag kaplanan Ti-6Al-4V örneklerinin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 37, oksitlenen Ti-6Al-4V örneğinin yüzeyinin MOF+Ag ile kaplanmadan önce ve daldırma yöntemiyle MOF+Ag kaplandıktan sonraki SEM görüntülerini göstermektedir. 5000 büyütme ile alınan SEM görüntülerinden MOF+Ag kaplama işleminin gerçekleştiği açık şekilde görülmektedir.

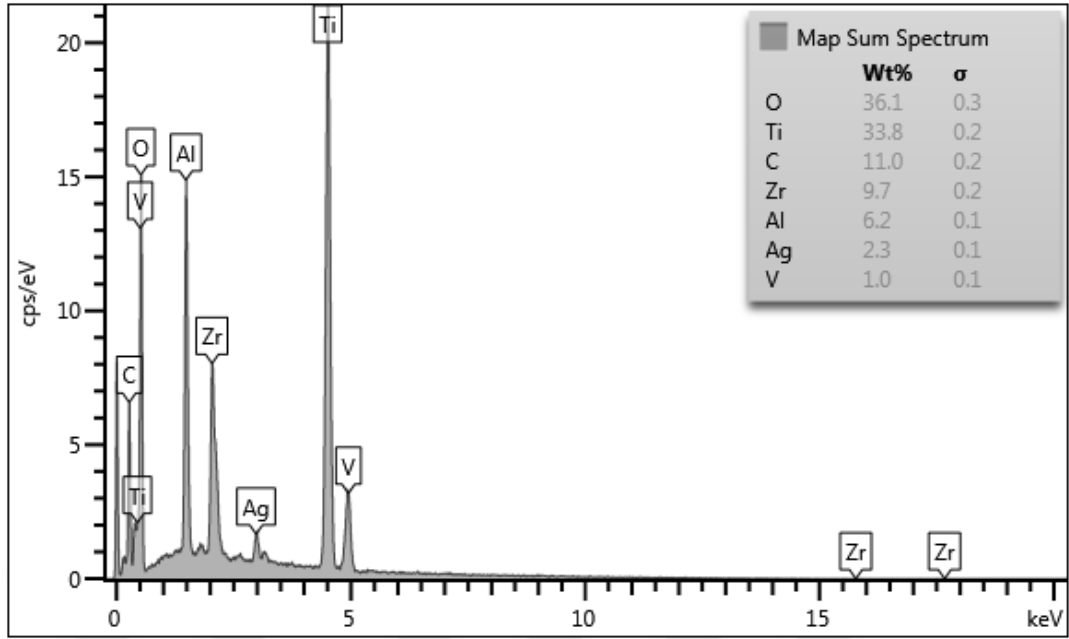
MOF+Ag kaplı örneklerin 15 kV’da yapılan EDS analiz sonucu Şekil 38’de verilmiştir. Yapılan genel tarama sonucunda Ti, Al, V ve O’nin yanında MOF+Ag’de bulunan C, Zr ve Ag atomları tespit edildi.

Şekil 39, örneklerin MOF+Ag kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra 60° açı ile alınan kesit görüntülerini göstermektedir. Örneklerin yüzeyi pürüzlü olduğundan kalınlık belirlenemedi ancak MOF+Ag kaplamasının gerçekleştiği açıkça görüldü. Bu nedenle aynı yöntemle cam altlıklar üzerine MOF+Ag kaplanarak kalınlık testi yapılmaya çalışıldı. Elde edilen kesit görüntüsü Şekil 39 c)’de verildi. Bu şekilde kalınlık değeri yaklaşık olarak 1,6 µm olarak belirlendi. Deneylerin hareket noktası

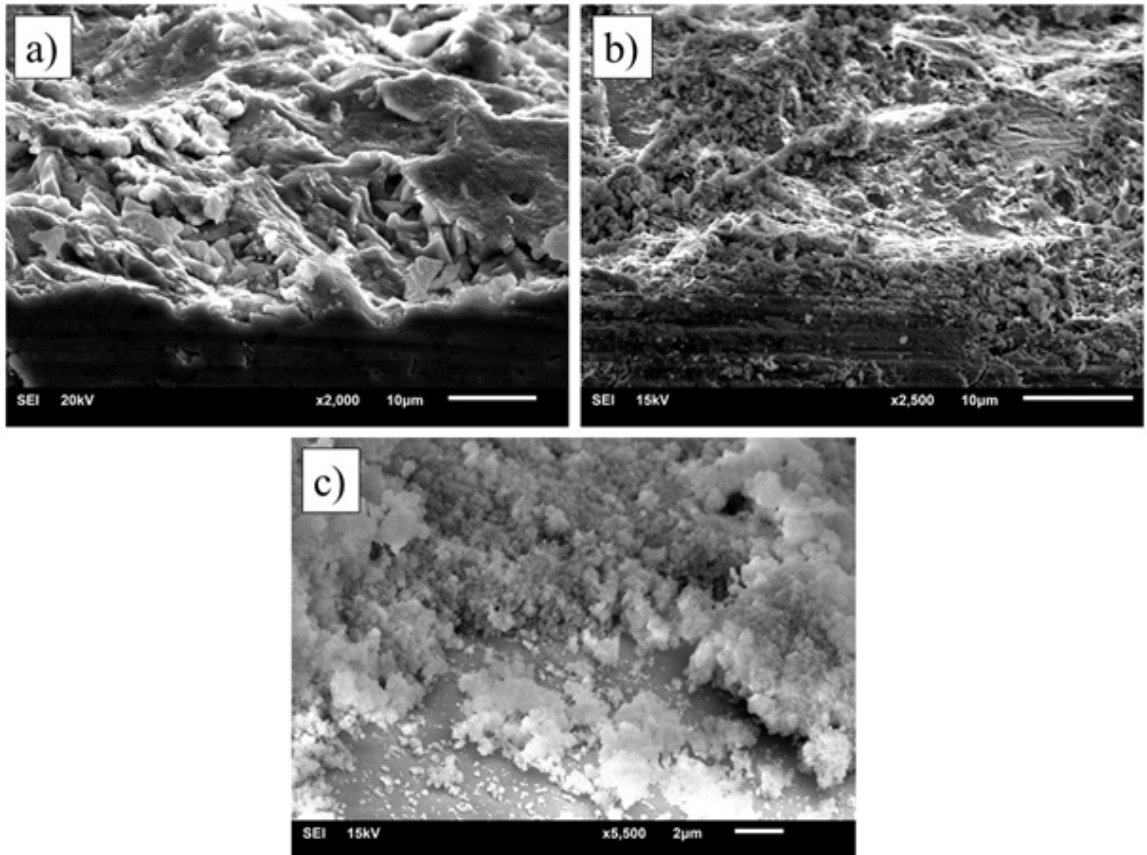
olarak ilk hazırlanan MOF+Ag içerikli implant sisteminin (film kalınlığı 1,6 μm ve MOF+Ag içeriği %8,4) performansı belirlendi.



Şekil 37. Ti-6Al-4V örneklerinin MOF+Ag kaplanmadan önce a) x1000 ve b) x5000, daldırma ile MOF+Ag kaplandıktan sonra c) x1000 ve d) x5000 büyütmede alınan SEM görüntüleri



Şekil 38. MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneğinin 15 kV'da alınan EDS grafiği

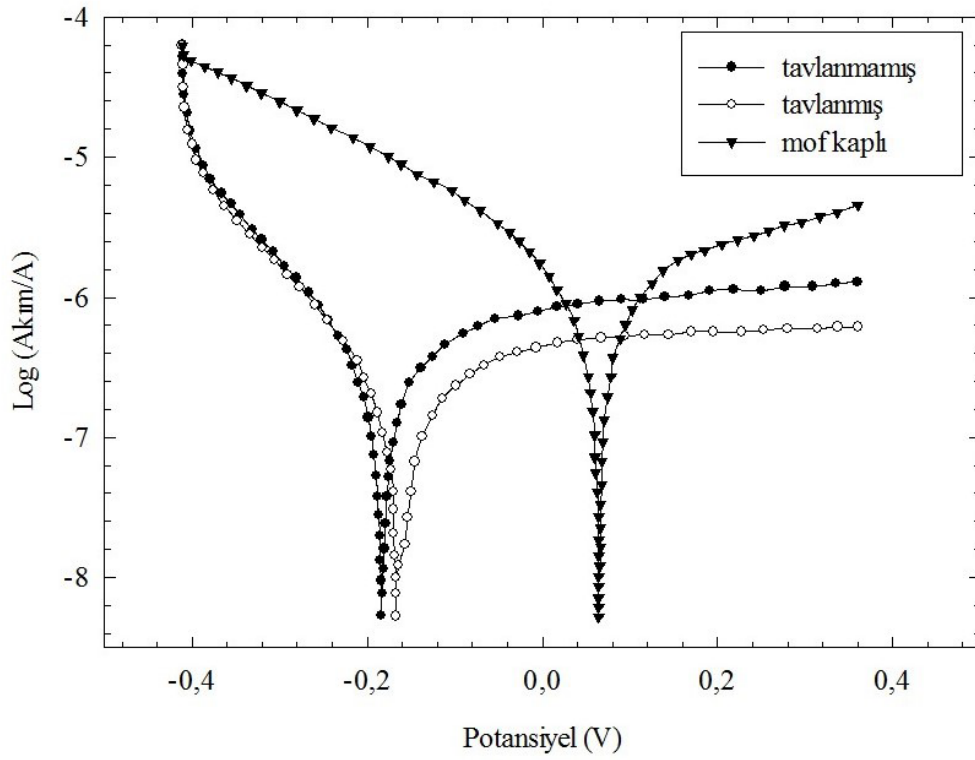


Şekil 39. Örneklerin 60° açı ile alınan kesit görüntüleri a) kaplanmadan önce b) kaplandıktan sonra c) cam altlık üzerine MOF+Ag kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü

3.4. Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri

3.4.1. Oda Sıcaklığı NaCl Deneyleri

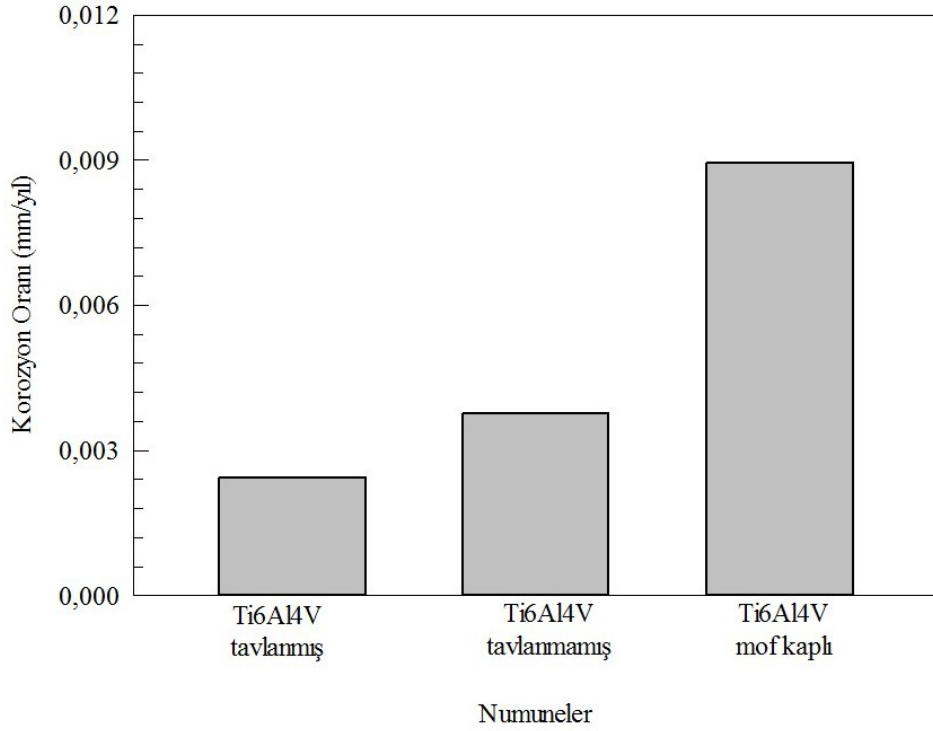
Tavlanmamış, tavlanmış ve MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneklerine oda sıcaklığında korozyon testi uygulandı. Testler sonucunda oluşan Tafel eğrileri Şekil 40'da, elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri Tablo 7'de ve elde edilen korozyon oranı grafiği Şekil 41'de verilmiştir.



Şekil 40. Tavlanmamış, tavlanmış ve MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneklerinin oda sıcaklığı denetlerindeki Tafel eğrileri

Tablo 7. Oda sıcaklığı deneylerindeki Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri

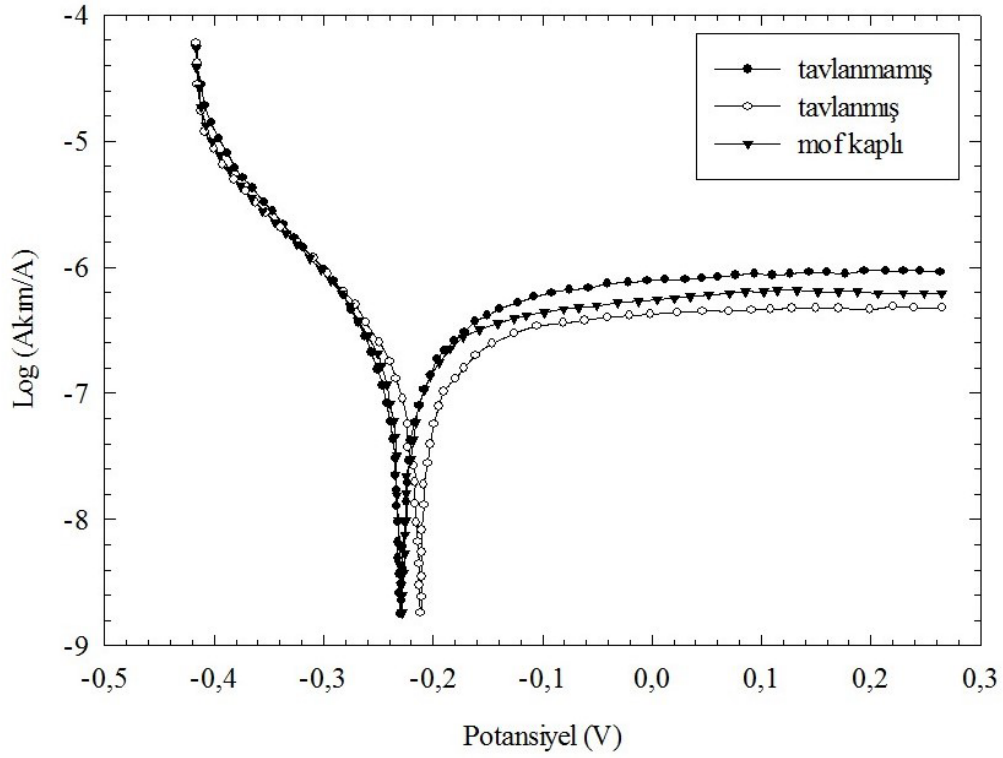
	I_{corr} (A)	R_p (ohm)	C_{rate} (mm/y)
Tavlanmamış Ti-6Al-4V	$0,512 \times 10^{-3}$	$9,255 \times 10^7$	$3,772 \times 10^{-3}$
Tavlanmış Ti-6Al-4V	$0,331 \times 10^{-3}$	$15,57 \times 10^7$	$2,440 \times 10^{-3}$
MOF+Ag Kaplı Ti-6Al-4V	$1,215 \times 10^{-3}$	$6,889 \times 10^7$	$8,942 \times 10^{-3}$



Şekil 41. Numunelerin oda sıcaklığı deneylerindeki korozyon oranı grafiği

3.4.2. 37°C NaCl Deneyleri

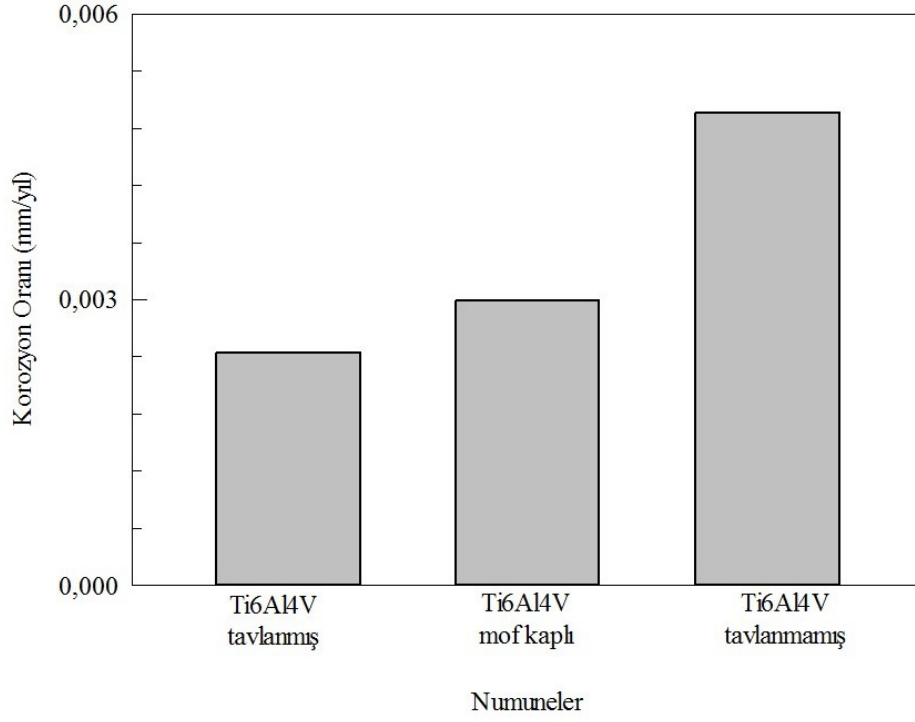
Tavlannmamış, tavlannmış ve MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örnekleri 37°C sıcaklıkta %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildi ve korozyon testi uygulandı. Testler sonucunda oluşan Tafel eğrileri Şekil 42’de, elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri Tablo 8’de ve elde edilen korozyon oranı grafiği Şekil 43’de verilmiştir.



Şekil 42. Tavlanmamış, tavlanmış ve MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneklerinin Tafel eğrileri (37°C; NaCl)

Tablo 8. 37°C NaCl deneylerindeki Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri

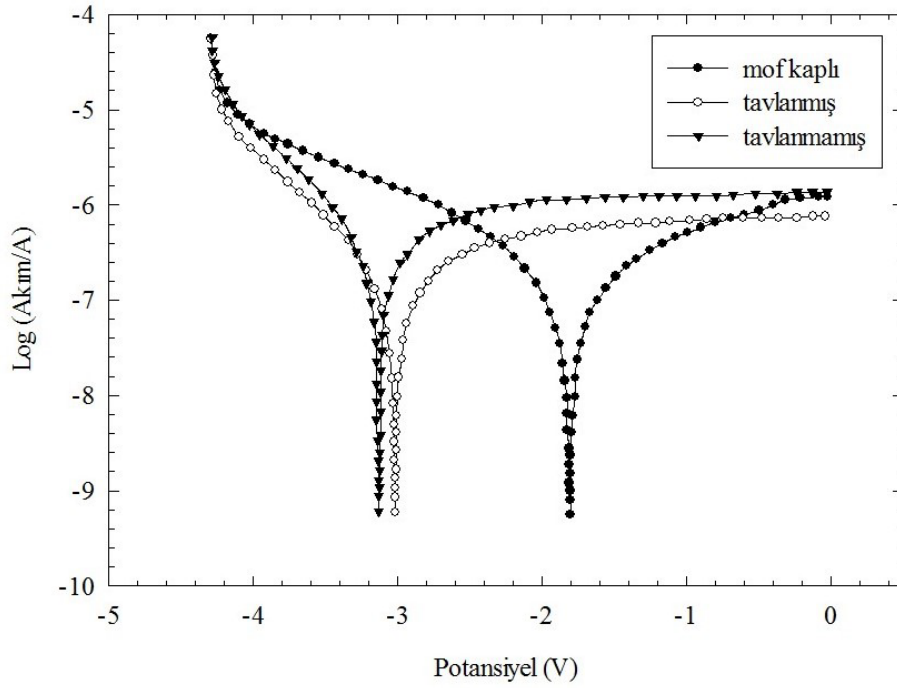
	I_{corr} (A)	R_p (ohm)	C_{rate} (mm/y)
Tavlanmamış Ti-6Al-4V	$0,673 \times 10^{-3}$	$5,214 \times 10^7$	$4,961 \times 10^{-3}$
Tavlanmış Ti-6Al-4V	$0,332 \times 10^{-3}$	$14,69 \times 10^7$	$2,444 \times 10^{-3}$
MOF+Ag Kaplı Ti-6Al-4V	$0,405 \times 10^{-3}$	$11,36 \times 10^7$	$2,985 \times 10^{-3}$



Şekil 43. Numunelerin korozyon oranı grafiği (37°C; NaCl)

3.4.3. 37°C PBS Deneyleri

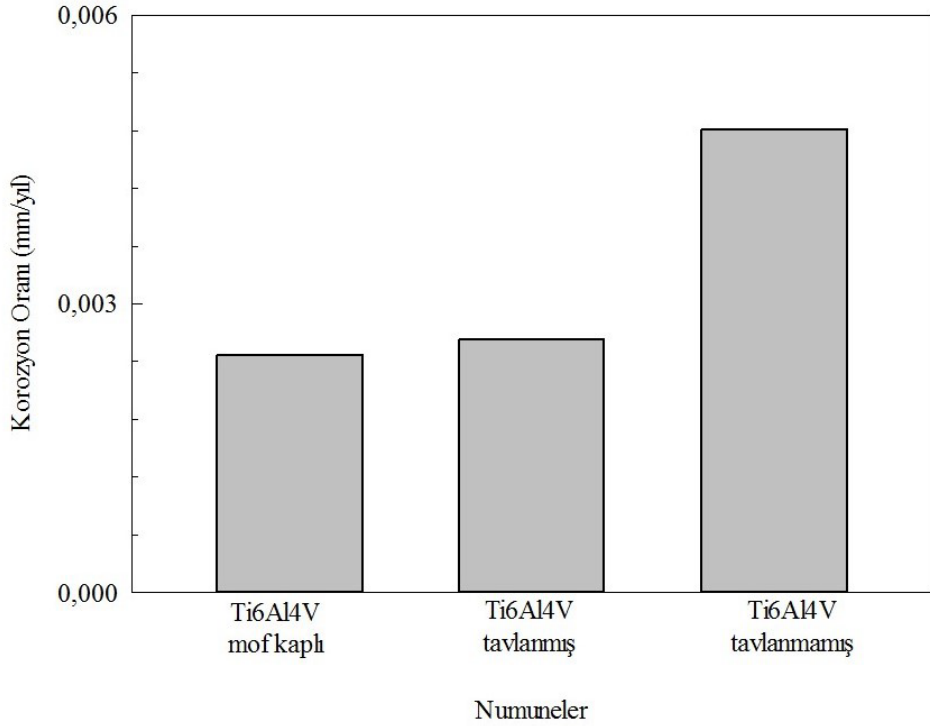
Tavlınmamış, tavlınmış ve MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örnekleri 37°C sıcaklıkta PBS çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildi ve korozyon testi uygulandı. Testler sonucunda oluşan Tafel eğrileri Şekil 44’de, elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri Tablo 9’de ve elde edilen korozyon oranı grafiği Şekil 45’de verilmiştir.



Şekil 44. Tavlanmamış, tavlanmış ve MOF/Ag kaplı Ti-6Al-4V örneklerinin Tafel eğrileri (37°C; PBS)

Tablo 9. 37°C PBS deneylerindeki Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} , R_p ve C_{rate} değerleri

	I_{corr} (A)	R_p (ohm)	C_{rate} (mm/y)
Tavlanmamış Ti-6Al-4V	$0,6532 \times 10^{-3}$	$5,866 \times 10^7$	$4,808 \times 10^{-3}$
Tavlanmış Ti-6Al-4V	$0,3568 \times 10^{-3}$	$11,25 \times 10^7$	$2,626 \times 10^{-3}$
MOF+Ag Kaplı Ti-6Al-4V	$0,3344 \times 10^{-3}$	$18,29 \times 10^7$	$2,461 \times 10^{-3}$



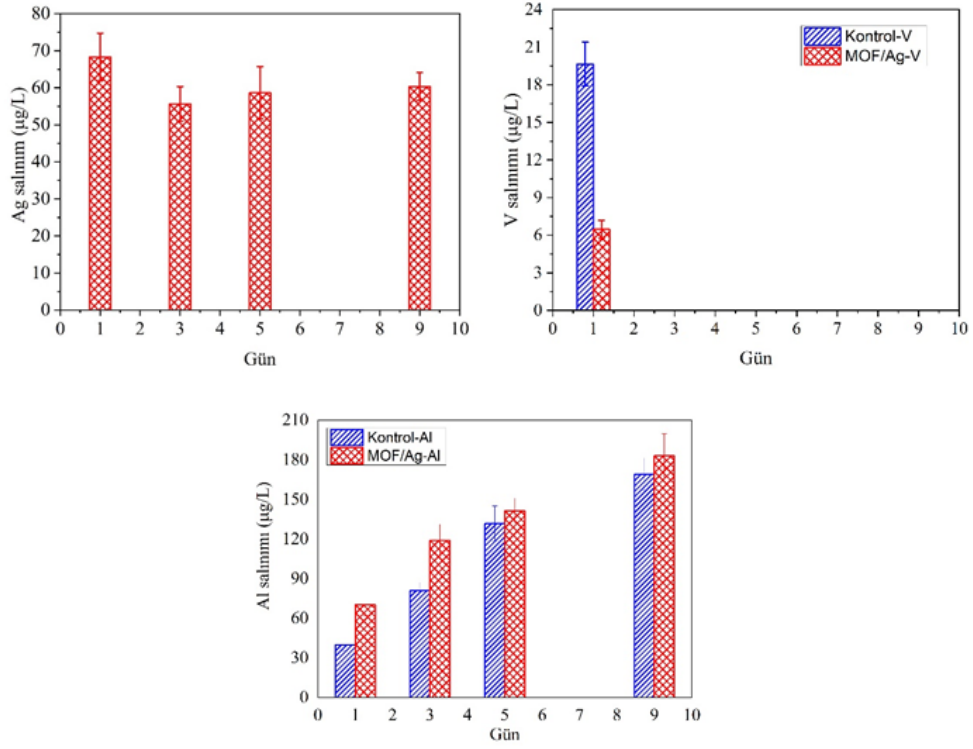
Şekil 45. Numunelerin korozyon grafiği (37°C; PBS)

Korozyon eğrilerinden hem taban malzemelerde yapılan işlemlerin (tavlama, MOF+Ag kaplama) hem de korozyon çözeltisi türünün korozyon davranışlarını önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Vücut dokuları içerisinde kullanılacak implant malzemelerinin yüksek korozyon direncine sahip olmaları gerekmektedir.

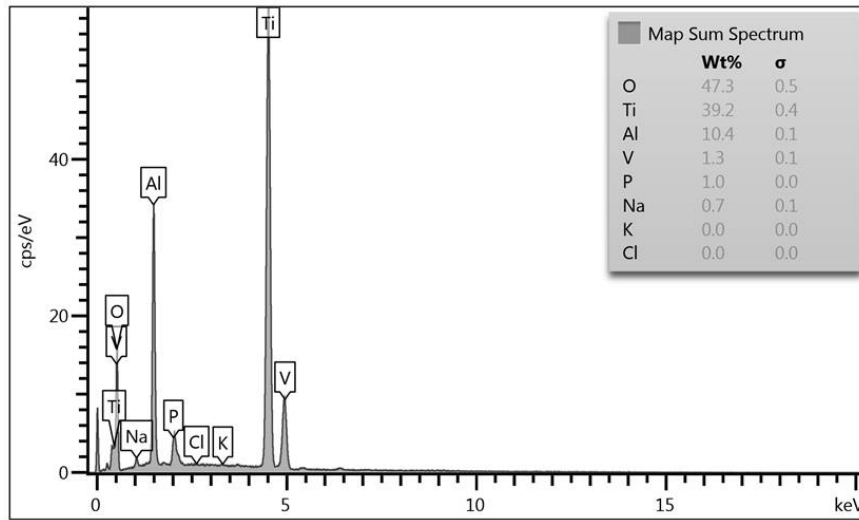
Oda sıcaklığında NaCl ortamında MOF+Ag kaplı örneğin korozyon oranı daha fazla iken 37°C’de tavlannmamış Ti-6Al-4V örneğinin korozyon oranının daha fazla olduğu görülmektedir. 37°C’de PBS içinde bekletilen örnekler arasında korozyon oranı en düşük olan örneğin MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V örneği olduğu bununla birlikte tavlannmamış Ti-6Al-4V örneği ile arasında önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

3.5. Salınım Testleri

Salınımın farklı zaman aralıklarında ne kadar süre devam ettiğini belirlemek için 1., 3., 5. ve 9. gün sonunda toplanan çözeltiler ICP/MS analizinde kullanıldı. Çözeltilerde Al, V ve Ag miktarları belirlenebilmiştir. Zamana karşı salınım miktarları Şekil 46’da verilmiştir. Şekil 47’de ise PBS içerisinde bekletilmiş örneğin EDS analizi verilmiştir.



Şekil 46. Zamana karşı Ag, V ve Al salınım miktarlarının değişimi



Şekil 47. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş MOF+Ag kaplı numunenin EDS analizi

Şekil 46’da toksik bir madde olan V’un MOF+Ag kaplı numuneden salınımı önemli ölçüde azaldı. Bu durum Şekil 47’den de görüldüğü üzere MOF+Ag kaplı numunenin yapısına fosfat gruplarının dâhil olmasıyla açıklanabilir.

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu tez ile implantoloji sektöründe sık kullanılan malzemelerinden biri olan Ti-6Al-4V alaşımının tavlanmamış, tavlanmış ve tavlandıktan sonra MOF+Ag kaplanan örneklerinin hazırlanması, karakteristik özelliklerinin ve korozyon davranışlarının incelenmesi amaçlandı.

Bu doğrultuda, öncelikle 300-425 μm büyüklüğüne sahip Al_2O_3 parçacıkları kullanılarak 4 bar basınçta 50 saniye süreyle Ti-6Al-4V alaşım örnekleri kumlandı ve yüzeyleri pürüzlendirildi. Kumlanan örneklerin pürüzlülük değeri 1-1,5 μm olarak ölçüldü ve bu değer literatürde istenen ortalama pürüzlülük değeri ile uyumludur (Hayran vd., 2016). Yüzeyi pürüzlü hale getirilen örneklerin XRD analizlerinde yaklaşık $43,3^\circ$ ve $57,4^\circ$ civarında yeni piklerin oluştuğu görüldü. Bu yeni piklerin pürüzlendirme işleminden sonra ortaya çıkması, Al_2O_3 parçacıklarının örnek yüzeyini hava ortamında yüksek hızlarda bombardıman etmesinden kaynaklandığı anlaşıldı.

Yüzeyi pürüzlendirilen örneklerle 600°C 'de oksidasyon işlemi uygulanarak TiO_2 katmanı oluşturuldu. Yapılan analizler sonucunda örnek yüzeylerinin uygun şekilde pürüzlendirildiğini ve yüzeyde (111) tercihli yönelime sahip daha inert bir rutil TiO_2 fazının oluşturulduğunu doğruladı. Bu sonuçlar Güteryüz ve Çimenoglu, (2004)'nın Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde yaptıkları oksidasyon çalışmasıyla da uyumlu olduğunu gösterdi.

İmplantların kaplanması aşamasında oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin yüzeyi daldırma ve damlatma yöntemleriyle kaplandı. Yapılan XRD testinde daldırma yöntemiyle kaplanan örnekte MOF+Ag yapısına ait pikin daha şiddetli olduğu görüldü. Bu yüzden örnekler daldırma yöntemi kullanılarak MOF+Ag kafes yapı ile kaplandı. XRD, SEM ve EDS sonuçları MOF+Ag kafes yapısının Ti-6Al-4V örnekler üzerine başarılı bir şekilde kaplanıp film oluşturulduğunu ve MOF+Ag/ TiO_2 /Ti-6Al-4V malzemesinin hazırlandığını doğruladı (film kalınlığı 1,6 μm).

Tez çalışmasındaki örneklerinin korozyon ölçümleri Ivium marka Compact Stat h10800 model Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile yapıldı. Tafel ekstrapolasyon eğrilerinden elde edilen akım değerleri, Hekimoğlu ve Çalış, (2020)'ın yaptıkları çalışmada kullandıkları korozyon hızı formülünde yerine yazıldığında da deney sonuçlarının doğru olduğu görüldü.

Korozyon deneyleri öncesi örneklerin ortamdan etkilenmemesi için özel olarak

modellendi ve farklı ortam şartlarında deneyler yapıldı. Oda sıcaklığı deneylerinde elde edilen tablodan I_{corr} ve C_{rate} değerleri karşılaştırıldığında en iyi korozyon önleme performansı tavlansız olarak TiO_2 katmanı oluşturulmuş Ti-6Al-4V örneklerde görüldü.

37°C NaCl deneylerinde elde edilen tablodan I_{corr} ve C_{rate} değerleri karşılaştırıldığında en iyi korozyon önleme performansı sırasıyla tavlansız Ti-6Al-4V, MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V ve tavlansız Ti-6Al-4V örneklerinde olduğu görüldü. Oda sıcaklığı deneylerindeki sonuçlara göre tavlansız numune benzer bir davranış gösterdi, MOF+Ag kaplı numunenin korozyon oranı kayda değer şekilde düştü ve korozyon önleme performansı gelişti.

37°C PBS deneylerinde elde edilen tablodan I_{corr} ve C_{rate} değerleri karşılaştırıldığında en iyi korozyon önleme performansına sırasıyla MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V, tavlansız Ti-6Al-4V ve tavlansız Ti-6Al-4V örneklerinde olduğu görüldü. Bununla birlikte MOF+Ag kaplı örnek ile tavlansız örnek arasındaki korozyon performansında önemli bir fark olmadığı görüldü.

Korozyon testlerinde PBS içindeki MOF+Ag kaplı örneğin korozyon oranındaki iyileşmenin nedeni yapıya fosfat gruplarının dâhil olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca salınım testleri için PBS (2 mL % 1,0) içerisinde bekletilen MOF+Ag örneğinde Al salınımı kontrol örneğine kıyasla kısmen yüksek (1. gün için 1,76 kat yüksek) olmasına rağmen MOF+Ag kaplı örnekte V salınımının kontrol örneğine kıyasla önemli ölçüde düşük (yaklaşık 3 kat düşük) olduğu ve bu sonucun da korozyon hızına olumlu yönde katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Salınım testlerinden elde edilen çözeltideki Ag değeri toksik etki olarak bilinen 10 ppm değerinden daha düşük olduğu görüldü (Monteiro vd., 2009).

Sonuç olarak bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar dental implantoloji sektöründe kullanılan Ti-6Al-4V alaşımının yüzey pürüzlendirme ve tavlama işlemlerinden sonra MOF+Ag ile kaplanmasının yararlı olduğu sonucuna varıldı.

5. ÖNERİLER

Elde edilen veriler bizlere istediğimiz sonuçları vermekle birlikte çalışmanın daha da geliştirilebilir olduğunu göstermektedir. Yapılan korozyon testleri farklı ortam ve koşullarda uygulanarak MOF+Ag kaplı Ti-6Al-4V alaşımının özelliklerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabilir.

Korozyon performansının artırılmasında ölçüm sırasında deney hücresinin stabilizasyonu ve titreşim gibi dış etkilerin azaltılması daha düzgün sonuçlar alınmasını sağlayabilir.

Ayrıca alaşım üzerine kaplanan MOF'un yapısal içeriği, miktarı ve katkılandırılan Ag miktarı değiştirilerek korozyon direncinin araştırılması yapılabilir.

Bununla birlikte yapılan salınım testlerinde MOF+Ag'nin V salınımını engellediği ve salınım miktarının toksik etki olarak bilinen 10 ppm değerinden küçük olduğu görülmüştür. İleride yapılacak çalışmalarla V salınımının korozyon direncine etkisi daha detaylı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Adler, T. A., Flitton, A. M. K., Agarwala, V. S., & Arps, P. J. (2003). ASM Handbook Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM International, ISBN: 978-0-87170-705-5, 1135s.
- Amel-Farzad, H., Peivandi, M. T., & Yusof-Sani, S. M. R. (2007). In-body corrosion fatigue failure of a stainless steel orthopaedic implant with a rare collection of different damage mechanisms. *Engineering Failure Analysis*, 14(7), 1205–1217. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2006.11.037>
- Arer, Ü. Ö. A., & Tepehan, F. Z. (2011). Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology*, 206(1), 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.039>
- Askeland, D. R. (1996). The Science and Engineering of Materials (Third S.I.). Chapman & Hall, ISBN: 978-0-412-53910-7, 854s.
- Ayday, A. (2020). Oxidation kinetics of Ti6Al4V alloy and pure titanium (Cp-Ti). *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 7(2), 402–409. <https://doi.org/10.31202/ecjse.648678>
- BASF. (2014). Metal organic frameworks (mofs): innovative fuel systems for natural gas vehicles (NGVs). *Chem. Soc. Rev.*, 43(16). <https://doi.org/10.1039/c4cs90070g>
- Bereket, G., & Gerengi, H. (2015). Korozyon araştırmalarında elektrokimyasal ölçümler ne derece doğru değerlendiriliyor? *Korozyon Dergisi*, 21, 33–44.
- Berg, E., Wagner, W. C., Davik, G., & Dootz, E. R. (1995). Mechanical properties of laser-welded cast and wrought titanium. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 74(3), 250–257. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(05\)80131-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(05)80131-3)
- Boduroğlu, N. (2009). Metal doplanmış tio₂ sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 74s.
- Borgioli, F., Galvanetto, E., Fossati, A., & Pradelli, G. (2004). Glow-discharge and furnace treatments of Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, 184(2–3), 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.004>
- Bressan, E., Sbricoli, L., Guazzo, R., Tocco, I., Roman, M., Vindigni, V., Stellini, E., Gardin, C., Ferroni, L., Sivoletta, S., & Zavan, B. (2013). Nanostructured surfaces of dental implants. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(1), 1918–1931. <https://doi.org/10.3390/ijms14011918>
- Buldu, İ. (2019). Soęuk altlık tekniğiyle tio₂ üzerinde nano boyutlu ag yapılarının üretilmesi ve incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 80s.

- Cheng, X., & Roscoe, S. G. (2005). Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. *Biomaterials*, 26(35), 7350–7356. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.047>
- Chiu, T. M., Mahmoudi, M., Dai, W., Elwany, A., Liang, H., & Castaneda, H. (2018). Corrosion assessment of Ti-6Al-4V fabricated using laser powder-bed fusion additive manufacturing. *Electrochimica Acta*, 279, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.189>
- Coelho, P. G., Granjeiro, J. M., Romanos, G. E., Suzuki, M., Silva, N. R. F., Cardaropoli, G., Van Thompson, P., & Lemons, J. E. (2009). Basic research methods and current trends of dental implant surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 88(2), 579–596. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31264>
- Cogger, N. D., & Evans, N. J. (1999). An introduction to electrochemical impedance measurement. *Solartron Instrument*, No:6.
- Dai, N., Zhang, L. C., Zhang, J., Chen, Q., & Wu, M. (2016). Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4 V alloy in NaCl solution. *Corrosion Science*, 102, 484–489. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.041>
- Dan-hardi, M., & Serre, C. (2009). A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium (IV) Dicarboxylate. *Iv*, 10857–10859.
- Darowicki, K., Slepiski, P., & Szoci, M. (2005). Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 52, 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.06.007>
- De Jonge, L. T., Leeuwenburgh, S. C. G., Wolke, J. G. C., & Jansen, J. A. (2008). Organic-inorganic surface modifications for titanium implant surfaces. *Pharmaceutical Research*, 25(10), 2357–2369. <https://doi.org/10.1007/s11095-008-9617-0>
- Demir, S., Usta, S., Tamar, H., & Ulusoy, M. (2016). Solvent free utilization and selective coupling of epichlorohydrin with carbon dioxide over zirconium metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.043>
- Dinh, T. M. T., Nguyen, T. T., Pham, T. N., Nguyen, T. P., Nguyen, T. T. T., Hoang, T., Grossin, D., Bertrand, G., & Drouet, C. (2016). Electrodeposition of HAp coatings on Ti6Al4V alloy and its electrochemical behavior in simulated body fluid solution. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(2), 1–8. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/2/025008>
- Finet, B., Weber, G., & Cloots, R. (2000). Titanium release from dental implants: An in vivo study on sheep. *Materials Letters*, 43(4), 159–165. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00251-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00251-7)

- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Galvanetto, E., Galliano, F. P., Fossati, A., & Borgioli, F. (2002). Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 44(7), 1593–1606. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00157-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00157-3)
- Gerengi, H. (2008). Tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinç-MM55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışı. Doktora Tezi. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 176s.
- Goldberg, J. R., & Gilbert, J. L. (2004). The electrochemical and mechanical behavior of passivated and TiN/AlN-coated CoCrMo and Ti6Al4V alloys. *Biomaterials*, 25(5), 851–864. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00606-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00606-9)
- Greish, Y. E., Al Shamsi, A. S., Polychronopoulou, K., & Ayes, A. I. (2016). Structural evaluation, preliminary in vitro stability and electrochemical behavior of apatite coatings on Ti6Al4V substrates. *Ceramics International*, 42(16), 18204–18214. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.141>
- Gülyüz, H., & Çimenoglu, H. (2004). Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials*, 25(16), 3325–3333. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.009>
- Hayran, Y., Akbulut, N., Soylu, E., & Tümer, M. K. (2016). İmplant Yüzey Şekillendirme Teknolojileri. *Türkiye Klinikleri J Oral Maxillofac Surg-Special Topics*, 2(2):98-105.
- Hekimoğlu, A. P., & Çalış, M. (2020). Effect of grain refinement with titanium on the microstructure, mechanical and corrosion properties of Al-25Zn alloy. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(1), 311–322. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.464676>
- Hong, K., Bak, W., & Chun, H. (2014). Robust molecular crystals of titanium(IV)-oxo-carboxylate clusters showing water stability and CO₂ sorption capability. *Inorganic Chemistry*, 53(14), 7288–7293. <https://doi.org/10.1021/ic500629y>
- Hu, Y., & Yuan, C. (2005). Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols. *Journal of Crystal Growth*, 274(3–4), 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.146>
- Huang, H., Zhao, Y., Liu, Z., Zhang, H., & Fu, T. (2003). Enhanced Osteoblast Functions on RGD Immobilized Surface. *Journal of Oral Implantology*, 73–79.
- Kadhon, M., Hu, W., & Deng, B. (2017). Thin film nanocomposite membrane filled with metal-organic frameworks UiO-66 and MIL-125 nanoparticles for water desalination. *Membranes*, 7(2). <https://doi.org/10.3390/membranes7020031>

- Kamer, L. (2014). Polipirol ve N-metil pirolün TiO₂ ile nanokompozit film oluşumu ve korozyon önleme etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, Türkiye, 120s.
- Karpagavalli, R., Zhou, A., Chellamuthu, P., & Nguyen, K. (2007). Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film on Ti6Al4V. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 1088–1095. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31447>
- Karvinen, S., Hirva, P., & Pakkanen, T. A. (2003). Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 626(1–3), 271–277. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00108-8)
- Kaya, Ö. (2002). Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 97s.
- Kazemi, M., Ahangarani, S., Esmailian, M., & Shanaghi, A. (2020). Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications. *Surface and Coatings Technology*, 397(June), 126044. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126044>
- Knabe, C., Howlett, C. R., Klar, F., & Zreiqat, H. (2004). The effect of different titanium and hydroxyapatite-coated dental implant surfaces on phenotypic expression of human bone-derived cells. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 71(1), 98–107. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30130>
- Könönen, M., Rintanen, J., Waltimo, A., & Kempainen, P. (1995). Titanium framework removable partial denture used for patient allergic to other metals: A clinical report and literature review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 73(1), 4–7. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(05\)80264-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(05)80264-1)
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., & Yaghi, O. M. (1998). Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) [28]. *Journal of the American Chemical Society*, 120(33), 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>
- Long, M., & Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials*, 19, 1621–1639.
- López, M. M. M., Fauré, J., Cabrera, M. I. E., & García, M. E. C. (2016). Structural characterization and electrochemical behavior of 45S5 bioglass coating on Ti6Al4V alloy for dental applications. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 206, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.09.003>
- Meilikhov, M., Yussenko, K., Esken, D., Turner, S., Tendeloo, G. Van, & Fischer, R. A. (2010). Metals @ MOFs – loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 3701–3714. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000473>

- Monteiro, D. R., Gorup, L. F., Takamiya, A. S., Ruvollo-Filho, A. C., Camargo, E. R. de, & Barbosa, D. B. (2009). The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 34(2), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2009.01.017>
- Mortada, B., Matar, T. A., Sakaya, A., Atallah, H., Ali, Z. K., & Karam, P. (2020). Postmetalated zirconium metal organic frameworks as a highly potent bactericide. *American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00429>
- Müller, U., Harth, K., Hölzle, M., Hesse, M., Lobree, L., Harder, W., Yaghi, O. ., & Eddaoudi, M. (2005). Method of storing, uptaking, releasing of gases by novel framework materials. *United States Patent*.
- Nevruzoglu, V., Demir, S., Karaca, G., Tomakin, M., Bilgin, N., & Yilmaz, F. (2016). Improving the stability of solar cells using metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(20), 7930–7935. <https://doi.org/10.1039/c6ta02609e>
- Paital, S. R., & Dahotre, N. B. (2009). Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 66(1–3), 1–70. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.05.001>
- Parr, G. R., Gardner, L. K., & Toth, R. W. (1985). Titanium: The mystery metal of implant dentistry. Dental materials aspects. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 54(3), 410–414.
- Razavi, R. S., Salehi, M., Ramazani, M., & Man, H. C. (2009). Corrosion behaviour of laser gas nitrided Ti-6Al-4V in HCl solution. *Corrosion Science*, 51(10), 2324–2329. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.016>
- Ruiz Contreras, E. F., Pessanha Henriques, G. E., Ruiz Giolo, S., & Arruda Nobilo, M. A. (2002). Fit of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy crowns before and after marginal refinement by electrical discharge machining. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 88(5), 467–472. <https://doi.org/10.1067/mpr.2002.128954>
- Savonov, G. S., Ueda, M., Oliveira, R. M., & Otani, C. (2011). Electrochemical behavior of the Ti6Al4V alloy implanted by nitrogen PIII. *Surface and Coatings Technology*, 206(7), 2017–2020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.007>
- Schweitzer, P. A. (2010). Fundamentals of corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods (Third Edit). CRC Press. ISBN: 978-1-4200-6770-5, 403s
- Shen, L., Luo, M., Huang, L., Feng, P., & Wu, L. (2014). A clean and general strategy to decorate a titanium metal – organic framework with noble-metal nanoparticles for versatile photocatalytic applications. *American Chemical Society*. 10–12. <https://doi.org/10.1021/ic502609a>
- Shi, C., Gao, J., Wang, M., Fu, J., Wang, D., & Zhu, Y. (2015). Ultra-trace silver-doped hydroxyapatite with non-cytotoxicity and effective antibacterial activity. *Materials Science and Engineering C*, 55, 497–505.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.078>

Szewczenko, J., Walke, W., Nowinska, K., & Marciniak, J. (2010). Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy after diverse surface treatments. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 41(5), 360–371. <https://doi.org/10.1002/mawe.201000610>

Tamilselvi, S., Raman, V., & Rajendran, N. (2006). Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 52(3), 839–846. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.018>

Tan, G., Zhong, Y., Yang, L., Jiang, Y., Liu, J., & Ren, F. (2020). A multifunctional MOF-based nanohybrid as injectable implant platform for drug synergistic oral cancer therapy. *Chemical Engineering Journal*, 390(November 2019), 124446. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124446>

Üneri, S. (1998). Korozyonun temel ilkeleri. SAGEM. 462s.

URL-1. (2021). <https://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum>. (15 Şubat 2021)

URL-2. (2021). <https://en.wikipedia.org/wiki/Ti-6Al-4V>. (29 Ocak 2021)

URL-3. (2021). http://www.medinfo.dist.unige.it/adhestop/cp_titanium.htm. (09 Aralık 2004)

Vanzillotta, P. S., Soares, G. A., Bastos, I. N., Simão, R. A., & Kuromoto, N. K. (2004). Potentialities of some surface characterization techniques for the development of titanium biomedical alloys. *Materials Research*, 7(3), 437–444. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392004000300011>

Wang, H., Eliaz, N., Xiang, Z., Hsu, H. P., Spector, M., & Hobbs, L. W. (2006). Early bone apposition in vivo on plasma-sprayed and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on titanium alloy. *Biomaterials*, 27(23), 4192–4203. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.03.034>

William D. Callister, D. G. R. (2001). Fundamentals of Materials Science and Engineering. Von Hoffmann Press, 5. Baskı, ISBN: 0-471-39551-X.

Yao, Z., Jiang, Z., Wu, X., Sun, X., & Wu, Z. (2005). Effects of ceramic coating by micro-plasma oxidation on the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 200(7), 2445–2450. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.188>

Yeşil Duymuş, Z., & Güngör, H. (2013). Dental İmplant Materyalleri. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 145–152.

Yıldız, H. (2010). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti6Al4V alaşımının yüzey modifikasyonu ve in vitro biyoaktivitesinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 122s.

Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S., & Long, A. (2005). Enhancing the microstructure

and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology*, 200(7), 2192–2207.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.115>

Zheng, Q., Li, J., Yuan, W., Liu, X., Tan, L., Zheng, Y., Yeung, K. W. K., & Wu, S. (2019). Metal-organic frameworks incorporated polycaprolactone film for enhanced corrosion resistance and biocompatibility of Mg alloy. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(21), 18114–18124.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05196>

Zhou, H. C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012). Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 673–674.
<https://doi.org/10.1021/cr300014x>



ÖZGEÇMİŞ

Mustafa CULFA, [REDACTED] doğdu. İlköğretimi Karamanlı İlköğretim Okulu'nda, Ortaöğretimi Yunus Emre Ortaokulu'nda ve liseyi Şehir İdari Ataşe Galip Özmen Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2013 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. Lisans eğitimi sırasında Erasmus programıyla Almanya Fraunhofer-Umsicht Enstitüsü'nde staj yaptı. 2018 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2019 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nde Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir. Ayrıca 2020 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı'nda diğer yüksek lisans eğitimini tamamladı. Birçok sosyal sorumluluk projelerinde yer almış ve aktif olarak TEGV bünyesinde Algo Digital Eğitmeni olarak bulunmaktadır. İyi seviyede İngilizce bilmektedir.