



**Ti VE Ti6Al4V ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUK VE KOROZYONU
ÜZERİNE YÜZEY MODİFİKASYONUNUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hafize CANTÜRK

Danışman

Prof. Dr. Atilla EVCİN

BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ocak 2021

Bu tez çalışması 20.FEN.BİL.04 numaralı proje ile AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ti VE Ti6Al4V ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUK VE
KOROZYONU ÜZERİNE YÜZEY MODİFİKASYONUNUN ETKİSİ**

Hafize CANTÜRK

Danışman

Prof. Dr. Atilla EVCİN

BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ocak 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ti VE Ti6Al4V ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUK VE KOROZYONU ÜZERİNE YÜZEY MODİFİKASYONUNUN ETKİSİ

Hafize CANTÜRK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Atilla EVCİN

Biyomalzemelerin geliştirilmesi için ince film kaplama yöntemleri kullanılarak malzeme yüzeyinde koruyucu katmanlar oluşturulmaktadır. Sol-jel yöntemi, ince film kaplama yöntemlerinden biridir. Organik-inorganik hibrit kaplama malzemelerinin hazırlanması için sol-jel yaygın şekilde kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada, saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımının yüzey özelliklerinin, sol-jel daldırma kaplama yöntemi ile geliştirilmesi amaçlanmıştır. Saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde TMSPM (3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate) ve GLYMO (3-(Glycidoxypropyl)trimethoxysilane) silan bağlayıcı ajan kullanılarak saf, titanyum alkoksit katkılı, zirkonyum alkoksit katkılı ve bor alkoksit katkılı ince filmler oluşturulmuş ve oluşturulan kaplamaların yüzey özellikleri incelenmiştir. TMSPM silan ajan kullanılarak elde edilen filmlere UV kürleme, GLYMO silan ajan kullanılarak elde edilen filmlere ise termal kürleme yapılmıştır. Hazırlanan filmlerin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüzey pürüzlülük ölçümü, temas açısı ölçümü (CA), biyoaktivite ve korozyon testleri yapılmıştır.

2021, x + 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ti, metalik implant, korozyon, biyoyumluluk, kaplama

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

EFFECT OF SURFACE MODIFICATION ON CORROSION AND BIOCOMPATIBILITY OF Ti AND Ti6Al4V ALLOY

Hafize CANTÜRK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biomedical Engineering

Supervisor: Prof. Atilla EVCİN

For the development of biomaterials, protective layers are formed on the material surface using thin film coating methods. Sol-gel method is one of the thin film coating methods. Sol-gel is a widely used method for preparing organic-inorganic hybrid coating materials. In this study, it is aimed to improve the surface properties of pure titanium and Ti6Al4V alloy by sol-gel dip coating method. On the surface of pure titanium and Ti6Al4V alloy, thin films with TMSPM (3- (Trimethoxysilyl) propyl methacrylate) and GLYMO (3- (Glycidoxypropyl) trimethoxysilane) silane binding agent were formed with pure, titanium alkoxide and zirconium alkoxide and boron alkoxide and the surface properties of the formed coatings were examined. Films obtained using TMSPM silane agent were UV cured and films obtained using GLYMO silane agent were thermally cured. Scanning Electron Microscope (SEM), surface roughness measurement, contact angle measurement (CA), bioactivity and corrosion tests were performed for the characterization of the prepared films.

2021, x + 61 pages

Keywords: Ti, metallic implant, corrosion, biocompatibility, coating

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Atilla EVCİN'e ve araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Ayşegül ÖZBEK'e teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 20.FEN.BİL.04 numaralı proje ile AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiş olup desteklerinden dolayı AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Hafize CANTÜRK
Afyonkarahisar 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
RESİMLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Biyomalzemeler	3
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	4
2.2.1 Metalik Biyomalzemeler.....	4
2.3 Titanyum ve Alaşımları	6
2.3.1 Titanyum ve Alaşımlarının Biyomedikal Alanda Kullanımı	8
2.3.2 Titanyum ve Alaşımlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri	9
2.4 Sol-Jel Yöntemi	11
2.4.1 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşikler	14
2.4.1.1 Metal Alkoksitler.....	14
2.4.1.2 Alkoller.....	14
2.4.1.3 Katalizörler.....	14
2.4.2 Sol-Jel Oluşumu	15
2.4.2.1 Hidroliz ve Yoğunlaşma Tepkimeleri	15
2.4.2.2 Jelleşme	16
2.4.3 Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri	16
2.4.3.1 Daldırma Kaplama Yöntemi	17
3. MATERYAL ve METOT	19
3.1 Altlık Malzemelerinin Hazırlanması	19
3.2 Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması	20
3.2.1 TMSPM Silan Ajan Kullanılarak Hazırlanan Çözeltiler	21

3.2.2 GLYMO Silan Ajan Kullanılarak Hazırlanan Çözeltiler.....	23
3.3 Filmlerin Kaplanması	26
3.4 Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları	27
3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	27
3.4.2 Biyoaktivite Testleri.....	28
3.4.3 Yüzey Pürüzlülük Ölçümü	30
3.4.4 Temas Açısı Ölçümü (CA).....	30
3.4.5 Korozyon Testi.....	31
4. BULGULAR	33
4.1 SEM Analizinin Sonuçları	33
4.1.1 TMSPM Kullanılarak Hazırlanan Çözeltilerle Yapılan Kaplamaların SEM Görüntüleri	33
4.1.2 GLYMO Kullanılarak Hazırlanan Çözeltilerle Yapılan Kaplamaların SEM Görüntüleri	35
4.2 Biyoaktivite Test Sonuçları	37
4.3 Yüzey Pürüzlülük Ölçümü Sonuçları	42
4.4 Temas Açısı Ölçümü Sonuçları	44
4.5 Korozyon Testi Sonuçları	50
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	55
6. KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

B	Bor
Ca	Kalsiyum
cm ³	Santimetre Küp
dk	Dakika
g	Gram
NaCl	Sodyum Klorür
nm	Nanometre
M	Molarite
m	Metre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
P	Fosfor
Ra	Yüzey Pürüzlülüğü
Si	Silisyum
sn	Saniye
Ti	Titanyum
Ti6Al4V	Titanyum 6 - Alüminyum 4 - Vanadyum
Zr	Zirkonyum

Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
CA	Temas Açısı
GLYMO	(3-Glycidoxypopyl)trimethoxysilane
EDX	Enerji yayımlımlı X-Işını Analizi
HEMA	2- Hidroksietil metakrilat
IPA	İzopropil alkol
MTES	Methyltriethoxysilane
SBF	Yapay vücut sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TMSPM	3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 (a)Diş implantı (b)Yapay kalp kapakçığı (c)Kalça Protezi (d)Diz Protezi (e)Ortopedik alanda kullanılan implantlar (f) Kalp –damar stent	9
Şekil 2.2 Sol-jel teknolojileri ve bu teknolojiler ile üretilen malzemeler	12
Şekil 2.3 Sol-jel yönteminde kullanılan asit ve baz katalizörleri	15
Şekil 2.4 Sol-jel ince film kaplama yöntemleri	17
Şekil 2.5 Daldırma kaplama yönteminin aşamaları.....	18
Şekil 3.1 TMSPM silan ajan kullanılarak çözelti hazırlama işlemleri	21
Şekil 3.2 GLYMO silan ajan kullanılarak çözelti hazırlama işlemleri	24
Şekil 4.1 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış saf hibrit sol jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	33
Şekil 4.2 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış titanyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	34
Şekil 4.3 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış zirkonyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	34
Şekil 4.4 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış bor alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	35
Şekil 4.5 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış saf hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	35
Şekil 4.6 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış titanyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	36
Şekil 4.7 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış zirkonyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	36
Şekil 4.8 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış bor alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri	37
Şekil 4.9 TMSPM ile kaplanmış numunelerin % ağırlık artış miktarı	37
Şekil 4.10 GLYMO ile kaplanmış numunelerin % ağırlık artış miktarı	38
Şekil 4.11 SBF’de bekletilmiş, Saf Titanyum üzerine TMSPM kullanılarak hazırlanan titanyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi.....	39
Şekil 4.12 SBF’de bekletilmiş, Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM kullanılarak hazırlanan titanyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi	40

Şekil 4.13 SBF’de bekletilmiş, Saf Titanyum üzerine GLYMO kullanılarak hazırlanan zirkonyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi.....	41
Şekil 4.14 SBF’de bekletilmiş, Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO kullanılarak hazırlanan zirkonyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi	42
Şekil 4.15 TMSPM ile hazırlanmış çözeltiler ile kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.	43
Şekil 4.16 GLYMO ile hazırlanmış çözeltiler ile kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.	44
Şekil 4.17 TMSPM ile kaplanmış numunelerin temas açısı değerlerinin grafiği	49
Şekil 4.18 GLYMO ile kaplanmış numunelerin temas açısı değerlerinin grafiği.....	49
Şekil 4.19 TMSPM ile kaplanmış numunelerin korozyon hızları.....	50
Şekil 4.20 GLYMO ile kaplanmış numunelerin korozyon hızları	51



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Metalik malzemelerin fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri	7
Çizelge 2.3 Saf titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık)	8
Çizelge 2.4 Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri.....	10
Çizelge 3.1 Yapay vücut sıvısı elde etmek için kullanılan kimyasallar ve miktarları ...	28
Çizelge 4.1 TMSPM ile kaplanmış saf titanyum numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları	45
Çizelge 4.2 TMSPM ile kaplanmış Ti6Al4V alaşım numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları	46
Çizelge 4.3 GLYMO ile kaplanmış saf titanyum numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları	47
Çizelge 4.4 GLYMO ile kaplanmış Ti6Al4V alaşım numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları	48
Çizelge 4.5 TMSPM ile kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri	51
Çizelge 4.6 GLYMO ile kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri	53

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Altlık malzemelerinin temizlenmesi	20
Resim 3.2 Çözeltiler için kullanılan KERN EW 420-3NM model hassas terazi ve TEST MS 600 model manyetik karıştırıcı	20
Resim 3.3 TMSPM kullanılarak hazırlanan hibrit soller	23
Resim 3.4 GLYMO kullanılarak hazırlanan hibrit soller.....	25
Resim 3.5 Kaplamada kullanılan daldırma kaplama cihazı	26
Resim 3.6 UV kürlemede kullanılan UV kurutma cihazı ve termal kürlemede kullanılan Nüve EV018 vakumlu etüv	26
Resim 3.7 Taramalı elektron mikroskobu analizi için hazırlanan numuneler	27
Resim 3.8 LEO 1430 VP markalı taramalı elektron mikroskobu	28
Resim 3.9 SBF çözeltisinde bekletilen numuneler	29
Resim 3.10 Numune ağırlıklarının ölçülmesinde kullanılan Ohaus PR224 Model Analitik Terazî	29
Resim 3.11 Phynix Manuel TR200 yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı	30
Resim 3.12 KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometre temas açısı ölçüm cihazı.	31
Resim 3.13 Inskam 315 Dijital Mikroskop	32

1. GİRİŞ

Biyomedikal uygulamaların kullanımının yaygınlaşması ile birlikte biyomalzemelerin de önemi artmıştır. Biyomalzeme insan vücudundaki organların, dokuların ya da diğer yapıların işlevselliğini kaybetmesiyle bu yapıların görevini üstlenen veya destek olan doğal veya sentetik malzemelerdir. Biyomalzemelerin insan vücuduyla sürekli veya belirli aralıklarla etkileşim halinde olmasından dolayı malzemenin biyouyumlu olması gerekmektedir. Günümüzde bu amaçla yeni malzemelerin geliştirilmesi için araştırmalar yapılmaktadır (Garcia vd. 2006).

Biyomalzemeler metalik, seramik, polimerik veya kompozit olabilir. Metaller ve alaşımlarının biyomalzeme alanında kullanım payı oldukça büyüktür çünkü bu malzemeler kristal yapıları ve metalik bağlarından dolayı üstün mekanik özelliklere sahiptir. Biyomalzeme uygulamalarında yüksek mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle titanyum ve titanyum alaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır.

Titanyumun, hafif olması, inert olması, toksit olmayan yapısı, antimagnetik özelliği, iyi mekanik özellikleri, küçük boyutlu numunelerin rahatlıkla üretilebilmesi, biyouyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastiklik modülünün kemiğinkine oldukça yakın olması gibi özelliklerinden dolayı biyomalzeme olarak kullanımı yaygındır. Titanyum ve alaşımları yüksek dayanıklılık, şekillendirebilirlik, işlenebilirlik, biyouyumluluk ve korozyon direnci gibi istenen özellikleri taşıdığı için biyomedikal cihaz ve bileşenlerinde özellikle sert doku olarak yaygın şekilde kullanılır (Brunette vd. 2012, Rahman 2014).

Malzemelerin yüzey özellikleri, kullanıldığı alanlara yönelik istenilen performansı göstermekte tek başlarına yetersiz kalabilmektedirler. Bu nedenle malzemelerin uygulamalarda daha işlevsel hale getirilmesi ve bazı özellikleri kazanması adına diğer fonksiyonel malzemelerle kaplama gibi işlemlere tabi tutulması ve yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gerekebilmektedir. İstenilen yüzey kalitesini elde etmek için malzemelerin hem morfolojik özellikleri hem de kimyasal yapısı bileşiminin değiştirilmesi gerekebilmektedir.

Hibrit malzemeler nanometre veya moleküler seviyede iki bileşenden oluşan kompozitlerdir. Genellikle bu bileşiklerden biri inorganik, diğeri organik yapıdadır. Organik polimer veya inorganik malzemelerin moleküler boyutlarda bir araya gelmesini sağlamak, organik ve inorganik yapıların farklı oluşum reaksiyonlarına bağılı olarak çok büyük uğraşlar gerektirmektedir. Ancak son zamanlarda bu katılımı mümkün kılan ve çözeltide gerçekleşen kimyasal prosesler geliştirilmiş ve bunun sonucunda da birçok hibrit malzeme oluşumları elde edilmiştir.

Hibrid malzemelerin birçok avantajı vardır. Bunlar; cam, metal, polimer gibi yüzeylere iyi yapışabilmesi, klasik kaplama yöntemleriyle kolay şekilde uygulanabilmesi, sertleşmenin düşük sıcaklıklarda meydana gelmesi, neme dayanıklı olması, ekonomik olması, toksik madde içermemesi, yüksek elektriksel direnci, homojen olması, istenilen özelliklerin ilave bileşenlerle elde edilebilmesi, dolgu, pigment ve boyar maddelerin ilave edilebilmesi, aşınma ve yırtılmaya karşı direnç göstermesi. Hibrit malzemeler, bu avantajlarından dolayı cam, metal veya polimer gibi çeşitli yüzeylere koruma amaçlı kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Kahraman vd. 2006).

Hibrit kaplamaların hazırlanmasında ise en yaygın yöntem sol-jel yöntemidir. Sol-jel, çok çeşitli organik, inorganik, hibrit ve nanokompozit malzemelerden oluşan ince filmler elde etmek için kullanılan en yaygın ileri teknoloji kaplama tekniklerindendir. Bu yöntemle hazırlanan kaplamalar organik ve inorganik polimerlerin özelliklerini bir arada bulundurmaktadır. Yapı içinde organik kısım darbe direnci, esneklik ve hafiflik, inorganik kısım ise yapışmanın yanında kimyasal direnç, termal stabilite ve mekanik mukavemet sağlamaktadır (Amerio vd. 2005, Zheng ve Li 2010).

Silan bağlayıcı ajanlar, birbirinden farklı mekanik ve kimyasal özellikler gösteren malzemelerin birbirine bağlanabilmesi için yüzeyi kimyasal olarak uygun hale getiren ve yüzeye bağlanan malzemelerdir. Silan bağlayıcı ajanlar kaplamalarda kullanılmaktadır (İnt.Kyn.7).

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek, desteklemek veya iyileşmesini sağlamak amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir.

Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına rağmen, biyomalzemelerin kullanımı aslında çok eski tarihlere kadar dayanmaktadır. Altın, fildişi ve tahta 3000 yıldan fazla süredir diş ve protez yapımında kullanılmaktadır. Bakır ve bronz yapıdaki kemik protezlerinin kullanımı, millattan önceki zamanlara kadar gitmektedir. Diş kayıplarında titanyumdan yapılmış olan implantlar yerine, özel taşlar, deniz kabuğu, hayvan dişleri (özellikle fil dişi), ölü insan dişleri kullanılmıştır. 19. yüzyıl ortasından beri yabancı malzemelerin vücut içinde kullanılması konusunda önemli gelişmeler olmuştur. 1880 yılında fil dişinden yapılmış olan protezler vücuda yerleştirilmiştir. 1938'de üretilmiş olan, insan vücudunda kullanılmak için geliştirilen ilk metal protez Vanadyum Çeliği'dir. Kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılan Vanadyum Çeliği sonrasında ciddi manada metal korozyonuna uğramıştır. Bu da canlılar için büyük tehlike haline gelmiştir. 1950'lerde damarların değişimi, 1960'larda kalça protezleri, 1970'lerde de sentetik ameliyat ipliği gibi biyomalzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Son kırk yılda pek çok biyomalzeme vücudun farklı parçalarının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmaktadır (Gür ve Taşkın 2004).

Biyomalzemeler, insan vücudunun değişken şartlarına sahip olan ortamında kullanılmaktadır. Günlük aktivitelerde kemikler, farklı gerilmelere maruz kalmaktadır ve hareket sırasında ortopedik malzemeler milyonlarca yüklemeye maruz kalmaktadırlar. Bu sebeple biyomalzemelerin mekanik ve yorulma dayanımları iyi olmalıdır. İnsan vücudu protein ve oksijenli tuzlu çözeltiler içerdiği için bu malzemelerden, vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, korozyona uğramamaları ve bozulmamaları beklenmektedir. Bu koşullarda bazı implant malzemeleri, vücut tarafından kabul edilmekte bazıları ise reddedilmektedir. Biyomalzemelerin, kanserojen

ve toksik olmaması, mukavemetlerinin yeterli olması, vücutta meydana gelen reaksiyonlar dışında başka reaksiyonlara neden olmaması ve korozyona dirençli olması gerekmektedir (Güven 2014). Ayrıca biyomalzemenin uygun bir şekilde tasarlanması da çok önemlidir. Çünkü sayılan tüm bu kriterleri sağlayan kusursuz bir malzeme bile doğru tasarlanmadığında beklenmedik hasarlara sebep olabilmektedir.

2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemeler; seramik, polimerik, metalik ve kompozit biyomalzemeler olmak üzere 4 ana grupta sınıflandırılabilir.

2.2.1 Metalik Biyomalzemeler

Metalik malzemeler eklem protezleri, kemik yenileme malzemeleri, ortopedik ve diş implantlarında, yüz çene cerrahisinde, kalp cerrahisinde yapay kalp parçaları, kalp kapakçığı, vana, katater olarak, vida ve çivilerde, vida pullarında, anatomik plaklarda, kalça plaklarında, fiksator tellerinde ve biyomedikal alanın en büyük payını oluşturan biyomedikal cihazların metal aksamalarında kullanılmaktadır (Güven 2006, Niinomi vd. 2012). İnsan vücudunda kullanılmak için geliştirilmiş olan ilk metal Vanadyum Çeliği, kemik kırıklarında vida ve plaka olarak kullanılmıştır. Biyomedikal uygulamalarda bakır, demir, titanyum, nikel, kobalt, platin, tantalyum, molibden, kalay, niyobyum, altın gibi metaller kullanılmaktadır.

Metalik malzemeler seramik ve polimer malzemelere göre yüksek mekanik özellikleri ile ön plana çıkmaktadırlar. Kas-iskelet sistemine aktarılan kuvvetli yükler ve bu sistemin biyomekanik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda en uyumlu biyomalzemeler yüksek elastisite modülleri, kırılma tokluğu, çekme dayanımı, yorulma direnci, mukavemet gibi özellikleri barındıran metalik biyomalzemelerdir (Biehl ve Breme 2001). Ayrıca sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve aşınmaya dayanıklı olmalarından dolayı tercih edilmektedirler.

Metalik implantlar 20.yüzyıl öncesinden beri ortopedide kullanılmaktaydı. Yük taşıma

özelliği istenilen yerlerde titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları kullanılıyordu. Paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarının elastisite modülleri doğal kemikten on kat büyüktür. Bugün titanyum ve alaşımları büyük oranda yük taşıyıcı ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır. Çizelge 2.1’de metalik malzemelerin mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Metalik malzemelerin fiziksel özellikleri (Ergün 2010).

Biyomalzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Elastisite Modülü (GPa)	Sertlik (Kg/mm ²)	Kırılma Mukavemeti (MPa)	Basma Mukavemeti (MPa)	Yorulma Mukavemeti (MPa)
Ti	4,5	110	120-200	300-740	550	240
Ti6Al4V	4,8	120	310	860-1140	860	280-600
316 Paslanmaz Çelik	7,9	190	130-180	500-950	600	260-280
Co-Cr Alaşımları	8,3	210	300-400	665-1277	655	200-300

Metal biyomalzemelerin vücut içinde bulunmalarının bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- Aşınmaya uğramaları
- Dokulara oranla oldukça sert olmaları
- Yüksek yoğunlukları
- Metalik iyon salımı yapabilmeleri allerjik doku reaksiyonlarını ortaya çıkarabilirler.
- Biyouyumluluklarının düşük olması

Metaller bu dezavantajlarına rağmen sahip oldukları üstün mekanik özellikleri ve kristal yapıları sebebiyle tercih edilmektedir.

Titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları, biyomedikal alanda

kullanılan başlıca metal malzemelerdir.

2.3 Titanyum ve Alaşımları

Titanyum 1791 yılında İngiltere'nin Cornwall bölgesinde Wiliam Gregor tarafından bulunmuştur. Bu element Yunan mitolojisinde yer alan, üstün güçleri ve dayanıklılıkları ile anılan Titan'lardan esinlenerek titanyum adı verilmiştir (Balaban 2007).

Titanyum yeryüzünde neredeyse %0,6 oranla demir, magnezyum ve alüminyumdan sonra en fazla bulunan metaldir. Önemli titanyum mineral kaynakları rutil (TiO_2) ve ilmenit ($FeTiO_3$) dir. Diğer titanyum mineralleri ise brukit, sfen, perovskit, titanomanyetittir (Balaban 2007). Titanyum içeren önemli ilmenit birikimleri Avustralya, Kanada, Norveç, Yeni Zelanda, Hindistan ve Çin'de bulunmaktadır. Büyük miktarlarda rutil Kuzey ve Güney Amerika'da çıkarılmaktadır ve yılda 90 bin ton titanyum metali üretimine katkıda bulunmaktadır. Dünyada bilinen toplam titanyum rezervi ise neredeyse 600 milyon tondur. Ayrıca titanyum kömür küllerinde, bitkilerde ve insan vücudunda bulunmaktadır (Yıldız 2010).

Titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) kullanarak titanyum madeninden saf titanyumu ayırmak için çalışmalar yapılmıştır. Titanyumun oksijen ve azotla reaksiyona girme eğilimi sebebiyle yüksek saflıkta, sünek titanyum üretiminin zor olduğu anlaşılmıştır. $TiCl_4$ bileşiğinin sodyum (Na) ya da magnezyum (Mg) ile indirgenmesinin ilk uygulamaları sonucunda az miktarda gevrek titanyum metali üretilebilmiştir. 1940 yılında Dr. Wihelm Kroll kendi ismini verdiği "Kroll işlemi" ile bu sorunu çözmeyi başarmıştır. Kroll işleminde titanyum tetraklorür bileşiği ($TiCl_4$) atmosfer ortamında magnezyum ile indirgenmiştir. Bu işlem sonucunda titanyum sünger veya sünger metali olarak isimlendirilen sünger gibi gözenekli titanyum elde edilmiştir. Kroll işlemi titanyumun üretilmesi için günümüzde de hala en etkili işlemdir. (Balaban 2007).

Titanyumun biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930'lu yılların sonlarında başlamıştır. Fiziksel ve kimyasal özellikler açısından üstünlük gösteren titanyum, 316 paslanmaz

elik ve kobalt alaşımlarına oranla daha hafif bir malzemedir. Yoğunluğu 4,5 g/cm³, ergime noktası 1680  C ve oda sıcaklığında hekzagonal kafes yapısında olan bir metaldir (Pasinli 2004).

Çizelge 2.2 Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri (G r ve Taşkın 2004).

Malzeme	Yoğunluk (g/cm³)
Ti ve alaşımları	4,5
316 paslanmaz elik	7,9
CoCrMo	8,3
CoNiCrMo	9,2
NiTİ	6,7

Titanyum ve alaşımları reaktif metallerdir ve havayla etkileşime girdiklerinde yüzeyinde kendiliğinden 2-10 nm kalınlığında, kararlı bir oksit tabaka oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka titanyumun korozyona karşı olan direncini arttırmaktadır. Titanyum yüzeyinde farklı sitokiyometriye sahip TiO, Ti₂O₃ ve TiO₂ gibi birkaç çeşit oksit tabakası oluşmaktadır. Anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıda ve amorf olarak bulunan TiO₂ aralarında en kararlı olanıdır. Titanyum, yüzeyinde oluşan TiO₂ oksit tabakası nedeniyle korozyona en dayanıklı metallerden biridir. TiO₂ oksit tabakası kimyasal etkilere karşı oldukça kararlı, kendini anında yenileyebilen ve substrata oldukça güçlü yapışan bir tabakadır (Yeniyol 2006).

Ticari kalitedeki titanyum (ASTM F67) ve Ti6Al4V (ASTM F136) titanyum alaşımı implant malzeme üretiminde en çok tercih edilen titanyum esaslı malzemelerdir. Ticari kalitedeki titanyum %98,9-99,6 oranında titanyum içermektedir. Ticari kalitedeki titanyum içerdiği oksijen miktarı ve minimal seviyede diğer alaşım elementleri miktarına göre kalite 1 ile 4 arasında tanımlanmaktadır. Yapıda bulunan oksijen miktarı ticari kalitedeki titanyumun akma ve yorulma mukavemetini etkilemektedir.  rnek vermek gerekirse yapıda %0,18 (kalite 1) lik oksijen bulunduğu durumda akma mukavemeti yaklaşık 170 MPa iken %0,4 (kalite 4) oksijen bulunduğu durumlarda akma mukavemeti 475 MPa olmaktadır. Çizelge 2.3’de saf ticari titanyumun kimyasal bileşimi gösterilmektedir. Ti6Al4V alaşımının ise ana bileşenleri alüminyum (%5,5-6,5)

ve vanadyum (%3,5- 4,5) ‘dur. Üretilen titanyum ve alaşımları göz önünde alındığında Ti6Al4V alaşımının toplam üretimin %45’i gibi bir orana sahip olduğu görülmektedir (Çetiner 2015).

Çizelge 2.3 Saf titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık) (Kalelioğlu 2015).

Element (Max.)	Grade1	Grade2	Grade3	Grade4
Azot	0,013	0,030	0,050	0,050
Karbon	0,100	0,100	0,100	0,100
Hidrojen	0,010	0,010	0,010	0,010
Demir	0,200	0,300	0,300	0,500
Oksijen	0,180	0,250	0,350	0,400
Titanyum	99,480	99,310	99,190	98,940

Titanyum ve alaşımlarının çok geniş bir kullanım alanı vardır ve rezerv olarak dünyada birçok yerde bulunmaktadır. Fakat mevcut teknoloji ile işlenmesi ve rezerv yatakların dağınık olması sebebiyle pahalı bir metal konumundadır. Titanyum metali mineral olarak kağıt, plastik ve boya sektöründe kullanılmaktadır. Sağlam bir metal olarak uzay, uçak ve silah sanayileri, kimya ve elektrokimya endüstrilerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Biyomedikal alanda da kullanımı yaygındır. Ayrıca mutfak eşyaları, mücevher ve takılar, kozmetik ürünleri, araçların motor parçaları, saatler, gözlük, cep telefonları ve fotoğraf makineleri gibi sayısız kullanım alanına sahiptir (İnt.Kyn.1).

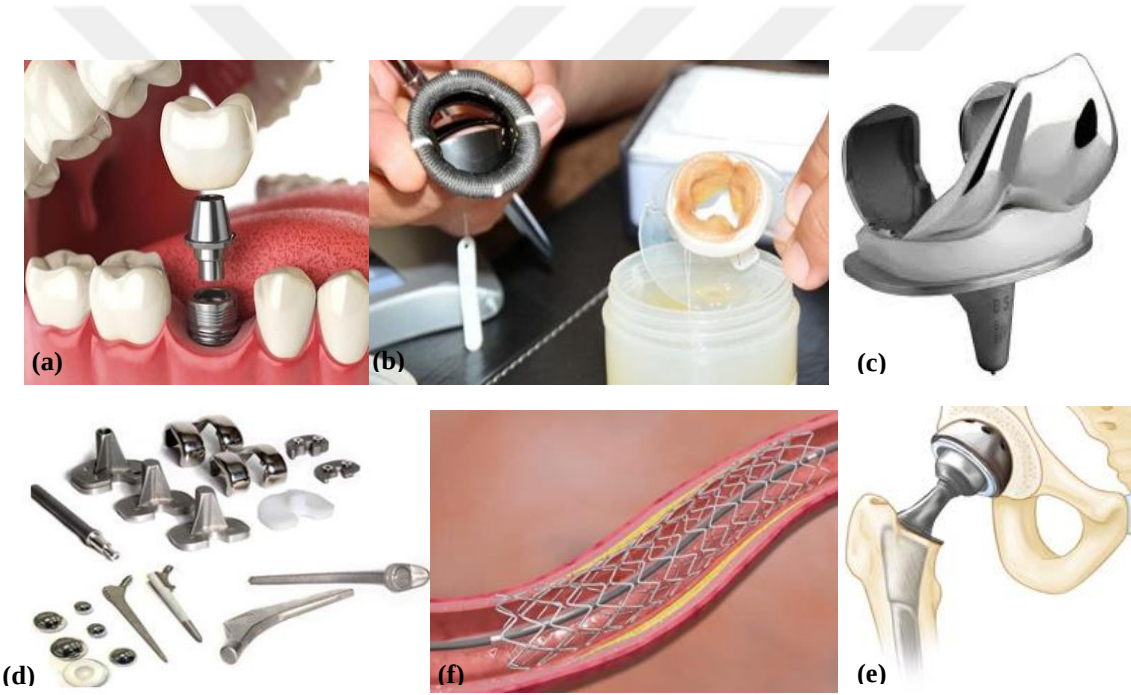
2.3.1 Titanyum ve Alaşımlarının Biyomedikal Alanda Kullanımı

Titanyum ve alaşımları, ortopedik ve dental alanda metalik implant ve protez olarak ve diğer medikal uygulamalarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmasındaki avantajlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Mierzejewska vd. 2019).

- İyi mekanik özelliklere sahip olması
- Yüksek korozyon direnci
- Elastisite modülünün kemiğinkine oldukça yakın olması
- Uzun süreli implantasyonda biyoyumluluğunun iyi olması

- Enjekte edilen maddeler ile kimyasal tepkimeye girme ihtimalinin az oluşu
- Antimanyetik olması
- Düşük yoğunluk
- Hipoalerjik yani alerjik özelliğinin az olması
- Küçük boyutlu numunelerin rahat bir şekilde üretilmesi,

Günümüzde titanyum ve alaşımları protez yapımında, damar stentleri ve bağlayıcılarında, diş ve ortopedik implantlarda, vida ve bağlantı elemanlarında kullanılmaktadır. Şekil 2.1’de titanyum ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımına örnekler verilmektedir.



Şekil 2.1 (a)Diş implantı (İnt.Kyn.2) (b)Yapay kalp kapakçığı (İnt.Kyn.4) (c) Diz protezi (İnt.Kyn.5) (d) Ortopedik alanda kullanılan implantlar (Caner 2019) (e) Kalp-damar stent (İnt.Kyn.3) (f) Kalça protezi (İnt.Kyn.5).

2.3.2 Titanyum ve Alaşımlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri

Vücuda yerleştirilen biyomalzeme ile vücut sıvıları ve vücuttaki organlar arasında çeşitli etkileşimler meydana gelmektedir Bu sebeple biyomalzemelerin yüzey özellikleri büyük önem taşımaktadır ve bu özelliklerin değiştirilmesi ve geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Yüzey işlemleri, malzeme yüzeyinin bileşimini, yapısını ve

morfolojisini değiştirme işlemleridir. Yüzey işlemleriyle malzemenin kimyasal ve fiziksel sağlamlığı artırılabilir ve yüzey tabakasının doku ile uyumluluğu geliştirilebilir.

Biyomalzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılan titanyum ve alaşımları için de yüzey işlemleri söz konusudur. Bu amaçla titanyum ve alaşımlarına uygulanan bazı yüzey geliştirme işlemleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri (Liu vd. 2004, Kalelioğlu 2015).

Yüzey Modifikasyon Metotları	Amaç
<u>Mekanik Metotlar</u>	
İşleme	Spesifik yüzey topografyaları üretmek
Parlatma	Yüzeyi pürüzlendirip yapışmayı artırmak
Tornalama	
Kumlama	
Kesme	
<u>Kimyasal Metotlar</u>	
Asidik İşlem	Yüzeyde farklı topografiler oluşturmak
Alkali İşlem	Yüzeyindeki titanyum oksit tabakasının kalınlığını arttırmak
Sol-Jel	Biyouyumluluğu ve biyoaktiviteyi geliştirmek
Anodik Oksidasyon	Korozyon dayanımını, biyouyumluluğu ve yapışma özelliğini geliştirmek.
Kimyasal Buhar Biriktirme	Aşınma dayanımı, korozyon dayanımı ve kan uyumluluğunu geliştirmek.
<u>Fiziksel Metotlar</u>	
Termal ve Plazma Püskürtme	Aşınma dayanımı, korozyon dayanımı ve biyolojik özellikleri geliştirmek.
Fiziksel Buhar Biriktirme	
İyon İmplantasyonu	

Çizelge 2.4 (Devam) Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri (Liu vd. 2004, Kalelioğlu 2015)

Yüzey Modifikasyon Metotları	Amaç
<u>Biyokimyasal Metotlar</u>	
Protein Adsorbsiyonu	
Biyomoleküllerin İmmobilizasyon İşlemi (enzimler, ilaçlar)	Osseointegrasyonu arttırmak ve enfeksiyon oluşumunu engellemek
Flor ve Hidroksiapatit ile Modifiye Edilmesi	

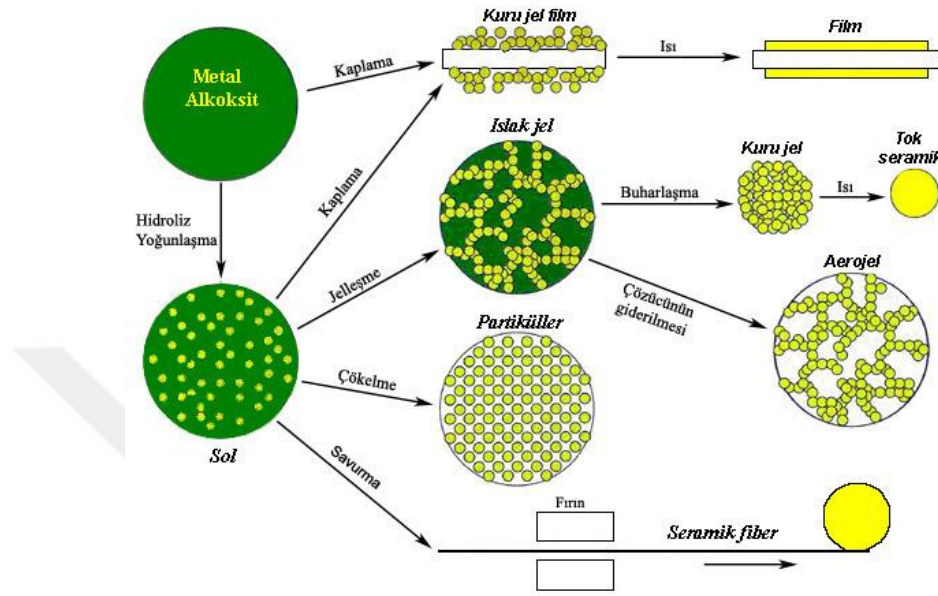
2.4 Sol-Jel Yöntemi

Sol; sıvı içerisindeki koloidal katı parçacıkların kararlı bir süspansiyonudur. Katı maddeler, sıvı içerisinde dağılmış halde dururlarsa bu sisteme sol denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre fazla olduğundan dolayı solü oluşturan malzemeler dibe çökmez. Kolloid; 500 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklere denir. Bu taneciklerin maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopla görülemezler. Jel; katı ile sıvı arasında bir ara fazda bulunan, koloidal taneciklerin çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeklere denir.

Sol-jel yöntemi 1846 yılında rastlantı sonucunda kimyager Jean-Jacques Ebelmen'in hazırladığı SiCl_4 ve alkol karışımının havayla temas ettiğinde jelleşmesi ile bulunmuştur. Ebelmen'in hazırladığı bu karışım o dönemin fizikçileri tarafından yeterli ilgi görmemiştir. Geffcken, 1939 yılında SiO_2 ile film hazırlanabileceğini ortaya çıkararak önemli bir adım atmıştır. Sol-jel yöntemi 1953 yılından sonra yaygın hale gelmiştir (Özler 2007).

Sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş sistemini içeren sol-jel yöntemiyle çok farklı özelliklere sahip malzemeler üretilabilmektedir. Bu yöntemle oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar,

çok gözenekli arojel malzemeler gibi seramik ve cam malzemeler üretilebilmektedir. Sol-jel teknolojileri ve bu teknolojiler ile üretilen malzemeler Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Sol-jel teknolojileri ve bu teknolojiler ile üretilen malzemeler (İnt.Kyn.6).

Sol bir kalıba döküldüğünde ıslak bir jel oluşur. Kurutma ve ısıl işlem ile üstün özelliklere sahip yoğun seramik ya da cam taneleri elde edilmektedir. Islak jel içerisindeki sıvı faz kritik şartlar altında yok edilirse yüksek gözenekliliğe ve epey düşük yoğunluğa sahip bir malzeme olan arojel elde edilmektedir. Jelin düşük sıcaklıklarda kurutulması (25–100 °C) ile gözenekli, katı matrise sahip olan kuru jeller elde edilmektedir.

Farklı kaplama yöntemleriyle altlık üzerinde kuru jel film elde edilebilmektedir. Jele uygulanan ısıl işlemle kristalleşme sağlanmakta ve ince filmler oluşturulmaktadır.

Solun viskozitesi uygun aralıkta tutulabilirse fiber optik sensörler ve termal yalıtım için kullanılan optik ve ısıya dayanıklı seramik fiberler elde edilmektedir.

Çökelmeyle aşırı ince ve düzgün seramik tozlar üretilmektedir ve bu tozlar biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır.

Sol-jel yöntemi, teknolojide önemli bir yeri vardır ve mevcut kaplama yöntemlerine kıyasla pek çok avantajının bulunması sebebi ile bu yerini korumaktadır. Avantajları şu şekilde sıralanabilir (Özbey 2004, Kartal 2009) ;

- Sol-jel yönteminin en önemli özelliği çok fazla kimyasal ve karışık işlem ihtiyacı olmamasıdır.
- Oluşturulan filmler homojendir.
- Düşük sıcaklıklarda çalışılabilmekte böylece enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- Çalışma süreci için basit kaplar ve atmosferik koşullar yeterli olmaktadır.
- Kaplama üretebilmek için kolay, ekonomik ve etkin bir yöntemdir.
- Filmin mikroyapısı basit bir şekilde kontrol edilebilmektedir.
- Kaplanan filmin kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- Gözenekli bir yapı oluşmaktadır.
- Farklı şekillere sahip malzemelere uygulanabilmektedir ve farklı şekilli malzemelerde özellikler aynı olmaktadır.
- Kullanılmış olan kimyasallar zararlı olmadığı sürece yöntem tehlikeli değildir.
- Organik-inorganik esaslı malzemelerin karıştırılmasıyla hibrid malzemelerin üretimi mümkündür.
- Diğer kaplama yöntemlerine kıyasla daha basit uygulanmaktadır.

Sol-jel yönteminin dezavantajları da vardır (Özbey 2004, Kartal 2009). Bunlar;

- Kurutma ve ısı gerektiren işlemler esnasında elde edilen jelin tamamıyla büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro boyuttaki çatlaklar oluşabilmektedir.
- Kaplama işlemi esnasında fazla malzeme kaybının olması.
- Kullanılan kimyasal malzemenin bulunması zor ve pahalı ise maliyeti yüksek olmaktadır.
- Oluşturulan filmlerde karbon çözeltisi kalmaktadır.
- Zararlı kimyasallar kullanılıyorsa sağlığa açısından zararlı olabilmektedir.
- Zaman alan ve çok aşaması olan bir yöntemdir

2.4.1 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşikler

Sol-jel yönteminde; metal alkoksitler (başlangıç bileşiği), alkol (çözücü) ve katalizörlerle çözelti hazırlanmaktadır.

2.4.1.1 Metal Alkoksitler

Metal alkoksitler genelde $M(OR)_x$ formülüyle gösterilmektedir. Bu formülde;

O; oksijen,

M; kaplanan metal malzeme,

R; alkil grubu (CH_3 -metil, C_2H_5 -etil vb.),

x; metal değerine göre değişen valans durumu anlamına gelmektedir.

Metal alkoksitlerin bulundurdıkları yüksek elektro negatif OR grubu tepkimeye katılımlarını yükseltmektedir. Metal alkoksitler, suyla kolay şekilde tepkimeye girdikleri için en çok kullanılan başlangıç malzemeleridir.

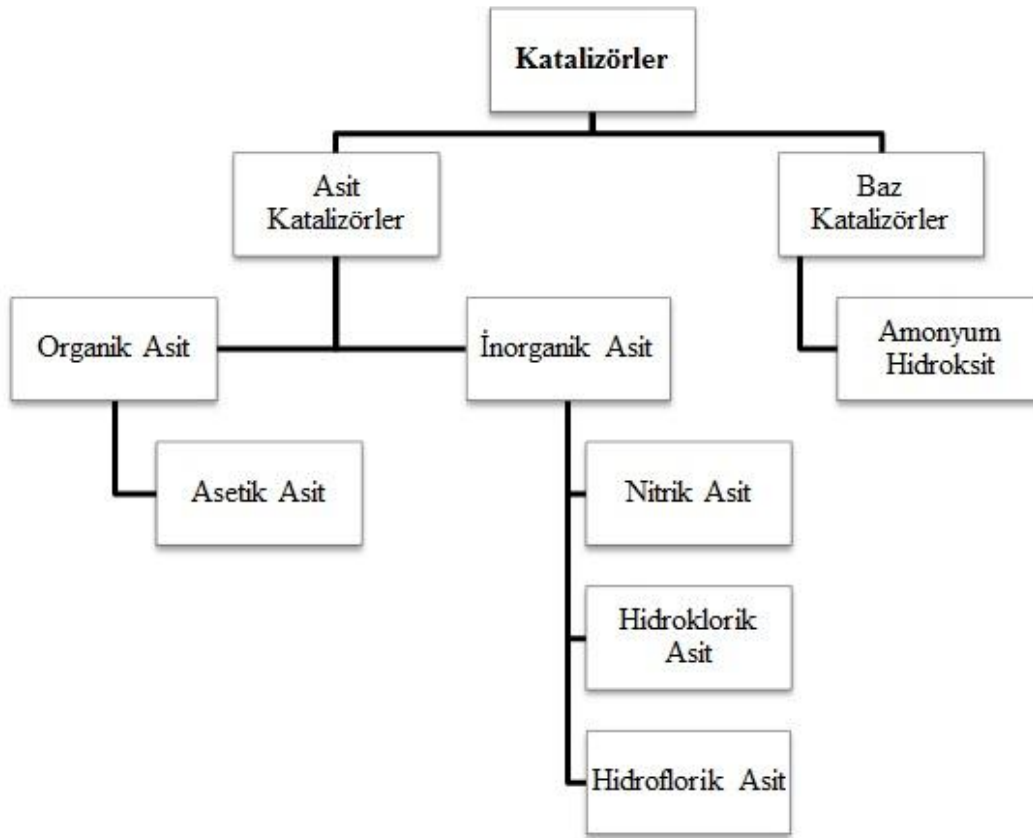
2.4.1.2 Alkoller

Alkil ya da başka bir moleküle OH grubunun eklenmesiyle oluşan moleküllere alkol adı verilmektedir. Alkoller çözücü olarak kullanılmakta ve metal alkoksitlerle tepkimeye girmektedirler.

$C_nH_{2n+1}OH$ alkollerin genel yapısı olup 'n' sayısı değiştirilerek farklı alkoller oluşturulmaktadır. n;1 değerinde CH_3OH metil alkol, 2 değerinde C_2H_5OH etil alkol ve 3 değerinde ise C_3H_7OH propil alkol ismini almaktadır.

2.4.1.3 Katalizörler

Tepkimelere katılmayıp sadece reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör adı verilir. Asitler ya da bazlar bu yöntemde katalizör olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.3'de katalizörlerin sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Sol-jel yönteminde kullanılan asit ve baz katalizörleri.

2.4.2 Sol-Jel Oluşumu

Solün hazırlanması esnasında hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri oluşmaktadır. Jel oluşumunun kimyasal temelini metal alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleri meydana getirir. Jelleşme aşamasındaki farklı polimer yapılar, hidroliz ve yoğunlaşma hızlarındaki farklar sebebiyle oluşmaktadır. Hidroliz ve yoğunlaşma tepkimelerinin hızını etkileyen en önemli faktörler arasında pH, su oranı, sıcaklık, katalizörün cinsi ve konsantrasyonu yer alır.

2.4.2.1. Hidroliz ve Yoğunlaşma Tepkimeleri

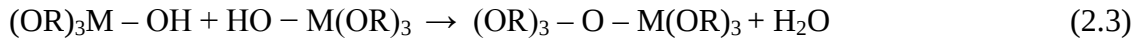
Hidroliz tepkimesiyle hidroksil iyonu metal atomuna bağlanmaktadır (2.1).



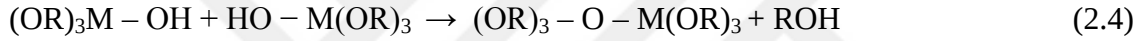
Buradaki ROH alkol grubu bileşimidir. Hidroliz tepkimeleri su ve alkol oranına bağlı olarak bütün OR grupları OH olana kadar devam edebilmektedir. Ya da metal kısmen hidrolize olduğunda bitmektedir. Yeterli alkol ve su var ise (2.2);



Yoğunlaşma tepkimesiyle hidroliz olan iki molekül, oksijen köprüsüyle bağlanmaktadır (2.3).



Bileşenlerden herhangi birisi hidrolize uğramamışsa tepkime (2.4);



Kısacası, yoğunlaşma tepkimesinde su ya da alkol gibi küçük molekül serbest bırakılmaktadır. Yoğunlaşma tepkimesiyle büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilmektedir. Gerçekleşen bu olaya polimerizasyon denir. Polimer, monomerlerden oluşan ve genellikle büyük çapa sahip olan moleküldür.

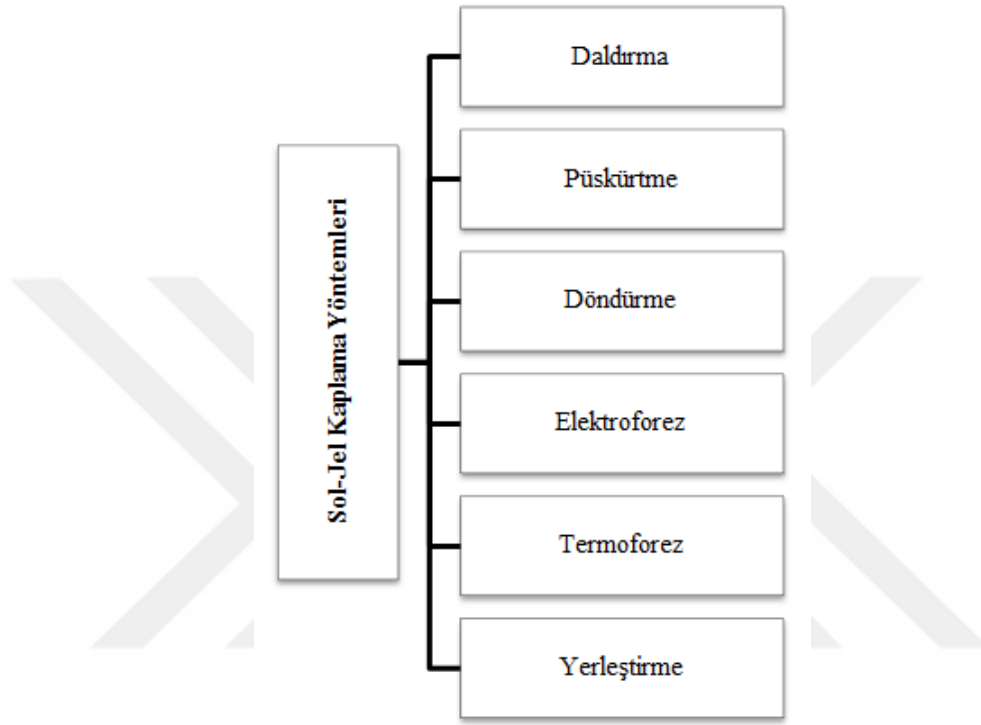
2.4.2.2 Jelleşme

Jelleşme basit bir tanımla kümeler çarpışınca kadar parçacıkların topaklaşması veya polimerlerin kondenzasyonu ile kümelerin büyümesi ve sonrasında büyük tek bir kümeyi meydana getirmek için kümeler arasında bağların oluşumu olarak açıklanabilmektedir. Bu olay sonucunda oluşan yapıya ise “jel” denir. Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluşan, mikron boyutunda birbirine bağlı gözeneklere sahip elastik maddelerdir.

2.4.3 Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri

Çok çeşitli uygulamaları olan sol-jel yönteminin en yaygın ve önemli uygulama alanı

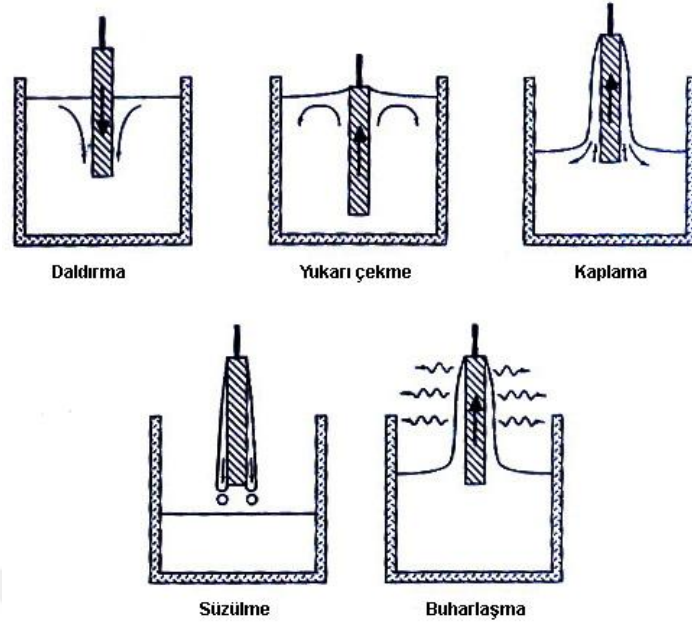
ince film kaplamalarıdır. Sol-jel işleminde, jelleşme öncesi akışkan sol ya da çözelti herhangi bir yüzey üzerine ince film biçiminde kaplanabilmektedir. Sol-jel yöntemiyle pek çok kaplama yöntemi vardır. Şekil 2.4’de sol-jel ince film kaplama yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Sol-jel ince film kaplama yöntemleri.

2.4.3.1 Daldırma Kaplama Yöntemi

Sol-jel kaplamanın, en önemli yöntemlerinden birisi daldırma kaplama yöntemidir. Bu yöntem hazırlanan sole altlığının belli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanmaktadır. Daldırma ile kaplama yöntemi; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma olmak üzere beş aşamada gerçekleşmektedir ve bu aşamalar Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Daldırma kaplama yönteminin aşamaları (Brunette vd. 2012).

Daldırma aşamasında, altlık sabit hızla sole daldırılır ve solün içerisinde kısa bir süre bekletilir. Daha sonra altlık daldırıldığı hızla geri çekilir. Böylece kaplama aşamasında, altlığın solden çıkan kısımları solle kaplanmış olur. Süzülme aşamasında, altlığa kaplanan sol damla damla olacak şekilde süzülür. Buharlaşma aşamasında ise; taşıyıcıdan süzülemeyen fazla sol buharlaşır ve sonuçta altlık üzerinde kuru jel elde edilir. Altlık üzerinde oluşan kuru jel fırınlama işlemi sonrasında film olur.

3. MATERYAL ve METOT

Çalışmada altlık malzemesi olarak dikdörtgen ve yivli-yivsiz silindirik, saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Altlıklar hazırlandıktan sonra, yüzeyleri üstünde sol-jel daldırma kaplama yöntemiyle ince filmler oluşturulmuştur. Hazırlanan filmlere, kullanılan silan ajana bağlı olarak UV kürleme ve termal kürleme yapılmıştır. Hazırlanan filmlerin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüzey pürüzlülüğü ölçümü, temas açısı ölçümü (CA), biyouyumluluk ve korozyon testleri yapılmıştır.

3.1 Altlık Malzemelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Araştırma boyunca üç farklı şekil ve boyutlarda altlık kullanılmıştır. İlk altlık 15 mm yüksekliğinde 7 mm çapında yivli ve yivsiz silindir şeklinde saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımıdır. İkinci olarak kullanılan altlık 1 mm kalınlığında 40 mm x 30 mm boyutlarında plaka şeklinde saf titanyum, üçüncü altlık ise 2 mm kalınlığında 40 mm x 26 mm boyutlarında plaka şeklinde Ti6Al4V alaşımıdır.

Altlıkların temizliği, hazırlanan ince filmlerin özelliklerini etkilediği için çok önemlidir. Kullanılacak olan titanyum altlıklar; yağdan ve kirden arındırılması için temizlenmiştir. Temizleme işleminde altlıklar, sırasıyla beherlerde bulunan izopropil alkol (IPA), su, aseton ve suda beşer dakika bekletilmiştir. Daha sonra altlıklar, kuruması için 400 °C’de fırınlanmıştır. Kullanıma hazır hale getirilen altlıklar hemen kullanılmayacak ise nemden etkilenmemeleri için desikatörde muhafaza edilmiştir.



Resim 3.1 Altlık malzemelerinin temizlenmesi.

3.2 Sol-Jel Çözeltilerinin Hazırlanması

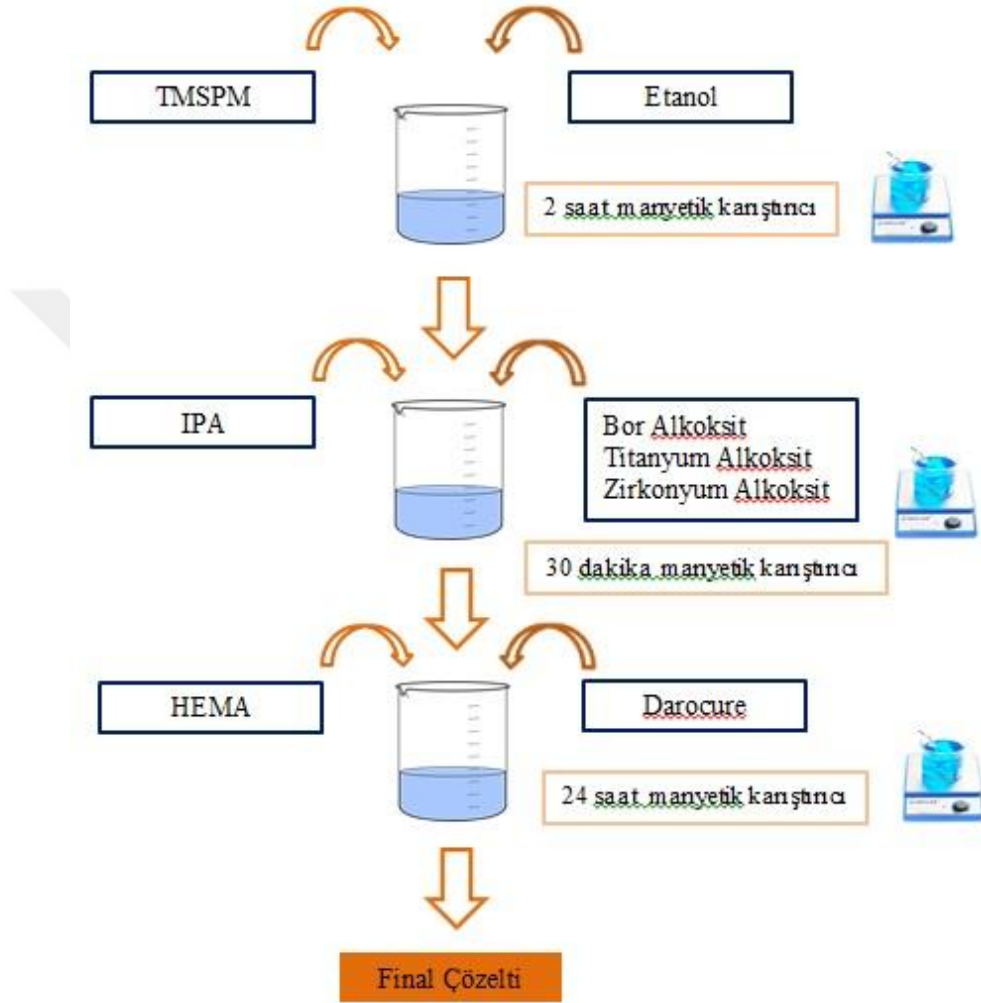
Deneyisel çalışmalarda farklı özellikte modifiye yüzey kaplamaları oluşturmak için 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) ve (3-Glycidoxypopyl) trimethoxysilane (GLYMO) silan ajan kullanılarak sekiz farklı hibrit sol jel çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlanırken Resim 3.2’de gösterilen KERN EW 420-3NM model hassas terazi ve TEST MS 600 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Resim 3.2 Çözeltiler için kullanılan KERN EW 420-3NM model hassas terazi ve TEST MS 600 model manyetik karıştırıcı.

3.2.1 TMSPM Silan Ajan Kullanılarak Hazırlanan Çözeltiler

TMSPM silan ajan kullanılarak; saf ve titanyum alkoksit, zirkonyum alkoksit, bor alkoksit katkılı dört farklı hibrit sol hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 TMSPM silan ajan kullanılarak çözelti hazırlama işlemleri.

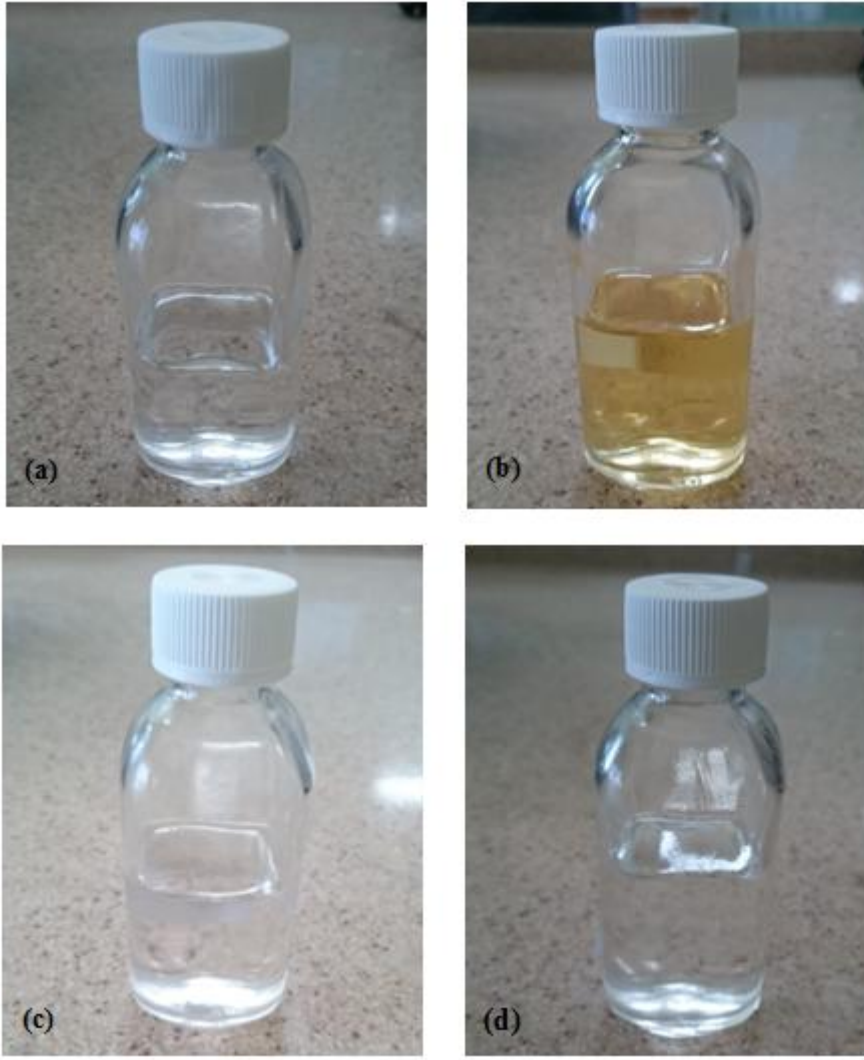
Saf hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk önce 6 g 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) içerisine 15 g etanol eklenmiş ve iki saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye 25 g izopropil alkol (IPA) eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır. Son olarak çözeltiye 2 g 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA) ve 0,5 g 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur) eklenmiş ve yirmi dört saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

Titanyum Alkoksit katkılı hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk önce 6 g 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate içerisine 15 g etanol eklenmiş ve iki saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye 25 g izopropil alkol ve 2 g Ti alkoksit eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır. Son olarak çözeltiye 2 g 2-Hydroxyethyl methacrylate ve 0,5 g 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone eklenmiş ve yirmi dört saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

Zirkonyum Alkoksit katkılı hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk önce 6 g 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate içerisine 15 g etanol eklenmiş ve iki saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye 25 g izopropil alkol ve 2 g Zr alkoksit eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır. Son olarak çözeltiye 2 g 2-Hydroxyethyl methacrylate ve 0,5 g 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone eklenmiş ve yirmi dört saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

Bor Alkoksit katkılı hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk önce 6 g 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate içerisine 15 g etanol eklenmiş ve iki saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye 25 g izopropil alkol ve 2 g B alkoksit eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır. Son olarak çözeltiye 2 g 2-Hydroxyethyl methacrylate ve 0,5 g 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone eklenmiş ve yirmi dört saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

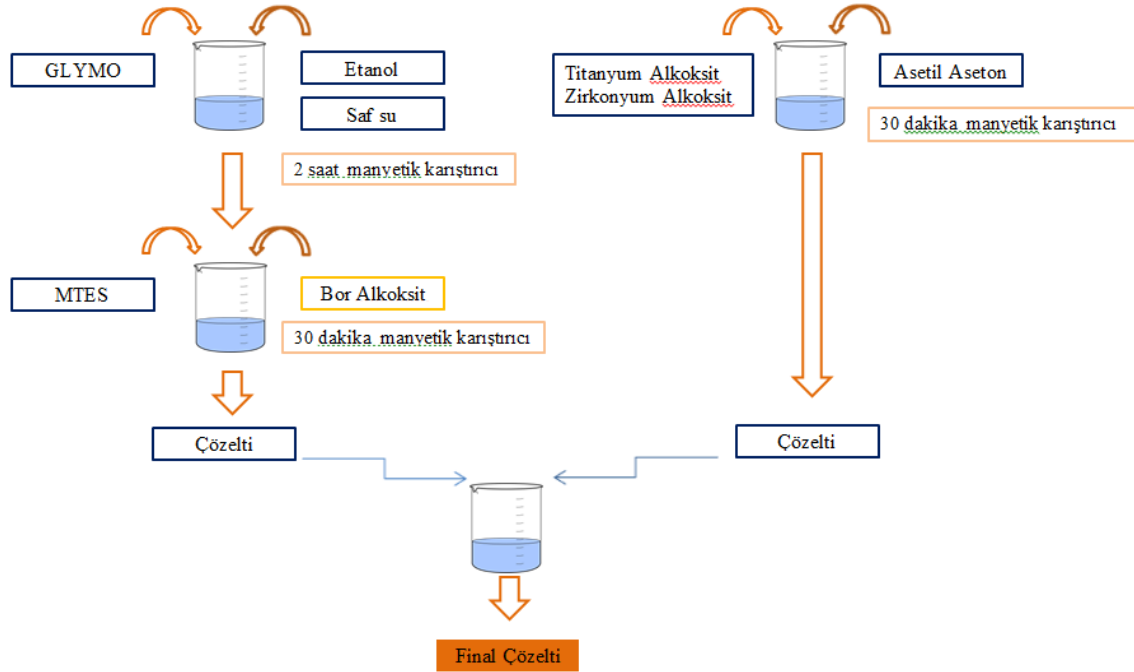
Resim 3.3’de TMSPM silan ajan kullanılarak hazırlanmış olan saf ve titanyum alkoksit, zirkonyum alkoksit, bor alkoksit katkılı hibrit sollar gösterilmektedir.



Resim 3.3 TMSPM kullanılarak hazırlanan (a)saf (b)titanyum alkoksit (c)zirkonyum alkoksit ve (d)bor alkoksit katkılı hibrit soler.

3.2.2 GLYMO Silan Ajan Kullanılarak Hazırlanan Çözeltiler

GLYMO silan ajan kullanılarak; saf ve titanyum alkoksit, zirkonyum alkoksit, bor alkoksit katkılı dört farklı hibrit sol hazırlanmıştır.



Şekil 3.2 GLYMO silan ajan kullanılarak çözelti hazırlama işlemleri.

Saf hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk önce 8 g (3-Glycidoxypopyl)trimethoxysilane (GLYMO) içerisine 6 g etanol ve 2,4 g saf su eklenmiştir ve iki saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye 2 g Methyltriethoxysilane (MTES) eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır.

Titanyum Alkoksit katkılı hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk iki farklı çözelti hazırlanmıştır. İlk çözelti için 8 g (3-Glycidoxypopyl)trimethoxysilane içerisine 6 g etanol ve 2,4 g saf su eklenmiştir ve iki saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye 2 g Methyltriethoxysilane eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır. İkinci çözelti için ise 4,74 g Ti alkoksit içerisine 6,68 g Asetil Aseton eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan bu iki çözelti birleştirilmiş ve bir saat manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır.

Zirkonyum Alkoksit katkılı hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk iki farklı çözelti hazırlanmıştır. İlk çözelti için 8 g (3-Glycidoxypopyl)trimethoxysilane içerisine 6 g etanol ve 2,4 g saf su eklenmiş ve iki saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye 2 g Methyltriethoxysilane eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz

dakika karıştırılmıştır. İkinci çözelti için ise 4,74 g Zr alkoksit içerisine 6,68 g Asetil Aseton eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan bu iki çözelti birleştirilmiş ve bir saat manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır.

Bor Alkoksit katkılı hibrit sol jel solüsyonu elde etmek için ilk önce 8 g (3-Glycidoxypopyl)trimethoxysilane içerisine 6 g etanol ve 2,4 g saf su eklenmiş ve iki saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye 2 g Methyltriethoxysilane ve 2 g Bor alkoksit eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda otuz dakika karıştırılmıştır.

Resim 3.4’de GLYMO silan ajan kullanılarak hazırlanmış olan saf ve titanyum alkoksit, zirkonyum alkoksit, bor alkoksit katkılı hibrit soler gösterilmektedir.



Resim 3.4 GLYMO kullanılarak hazırlanan (a)saf (b)titanyum alkoksit (c)zirkonyum alkoksit ve (d)bor alkoksit katkılı hibrit soler.

3.4 Filmlerin Kaplanması

Temizlenmiş titanyum altlıklar, oda koşullarında kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama prosesinde Resim 3.5’de gösterilen daldırmalı kaplama cihazı kullanılmıştır. Numunelere oda sıcaklığında, 2000 $\mu\text{m}/\text{sn}$ hızda her bir dalışta bekleme süresi beş dakika olacak şekilde üç tekrarlı daldırma uygulanmış ve her daldırma sonrası numune üst kısımda bulunan resistanslı ısıtıcıda otuz dakika bekletilmiştir.



Resim 3.5 Kaplamada kullanılan daldırma kaplama cihazı.

TMSPM kullanılarak hazırlanan sollarle kaplanan numuneler 40 dk UV kürleme işlemine, GLYMO kullanılarak hazırlanan sollarle kaplanan numuneler ise 100 °C’de 1 saat termal kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra kaplanan numuneler desikatöre konularak nem ve rutubetten etkilenmeleri engellenmiştir.



Resim 3.6 UV kürlemede kullanılan UV kurutma cihazı ve termal kürlemede kullanılan nüve EV018 vakumlu etüv.

3.4 Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Sol-jel yöntemiyle numunelerin yüzeyinde oluşturulan filmlerin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüzey pürüzlülüğü ölçümü, temas açısı ölçümü(CA), biyouyumluluk ve korozyon testleri ile yapılmıştır.

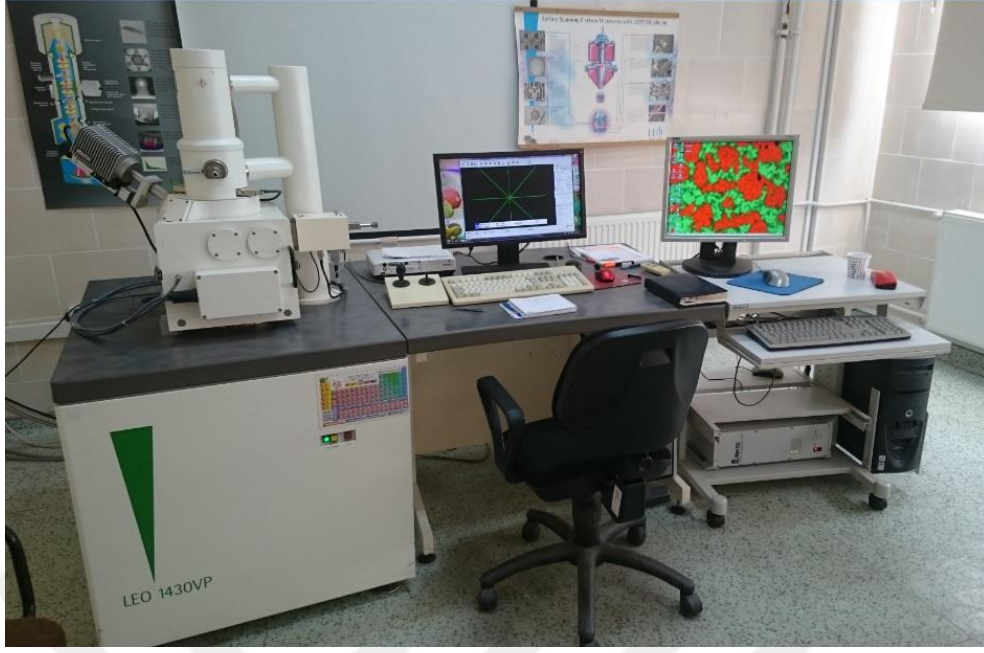
3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

İnce film kaplanan numunelerin mikro yapısını araştırmak ve kaplama kalınlığını saptamak amacıyla numunelere taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) yapılmıştır. Kesit analizi için numune kesitlerinin zımparalanması ve parlatılması gerekmektedir. Zımparalama işlemi için numunelerin elle tutulabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle numuneler reçineyle kalıplanmıştır. Kalıplama yapıldıktan sonra; 400, 800, 1200 gritlik zımparalama kâğıtları kullanılarak numune yüzeyleri zımparalanmıştır. Resim 3.7’de kalıplanıp zımparalanarak taramalı elektron mikroskobu analizine uygun duruma getirilen numuneler gösterilmiştir.



Resim 3.7 Taramalı elektron mikroskobu analizi için hazırlanan numuneler.

Taramalı elektron mikroskobu analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde yer alan LEO 1430 VP markalı taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır (Resim 3.8).



Resim 3.8 LEO 1430 VP markalı taramalı elektron mikroskobu.

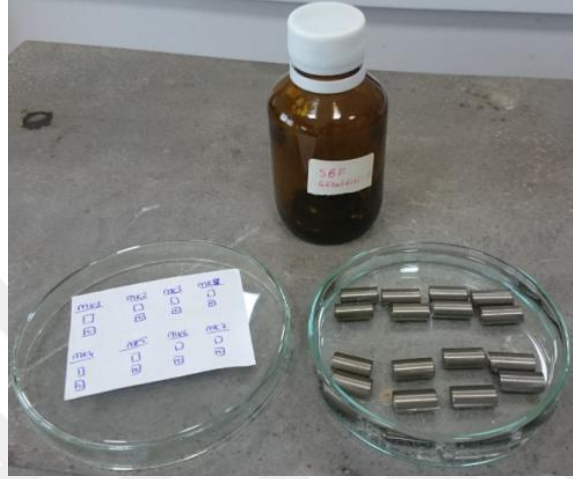
3.4.2 Biyoaktivite Testleri

Saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde hazırlanan kaplamaların biyouyumluluğunu belirlemek için biyoaktivite testi yapılmıştır. Numunelerin in vitro koşullarda yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde biyoaktivite özellikleri araştırılmıştır. Biyoaktivite testi için kullanılmış olan yapay vücut sıvısı literatürde tavsiye edilen kimyasal maddelerin, 750 mL saf su içinde karıştırılıp çözünmesiyle elde edilmiştir ve daha sonra 1M HCl eklenmesiyle çözelti pH değeri 7,4 olarak ayarlanmıştır. Çizelge 3.1’de yapay vücut sıvısı elde etmek için kullanılan kimyasallar ve miktarları gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Yapay vücut sıvısı elde etmek için kullanılan kimyasallar ve miktarları (Kokubo vd. 1990).

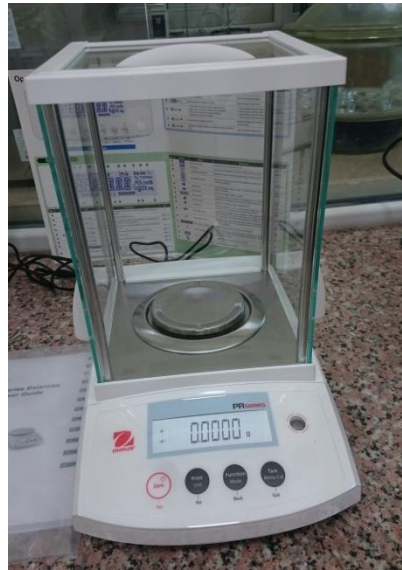
Kimyasal Madde	Miktarı, g
NaCl	7,996
NaHCO ₃	0,35
KCl	0,224
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,228
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305
CaCl ₂	0,278
Na ₂ SO ₄	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057

Numuneler otuz beş gün boyunca, hazırlanmış olan yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde oda sıcaklığında tutulmuştur. SBF içerisinde tutulma süresine bağlı olarak yüzeylerindeki apatit oluşum miktarı hassas teraziyle ölçülmüştür. Numuneler SBF sıvısına bırakılmadan önce kuru ağırlıkları kaydedilmiştir. SBF sıvısında tutulan numuneler kurutulmuştur ardından son ağırlıkları ölçülmüştür.



Resim 3.9 SBF çözeltisinde bekletilen numuneler.

Numunelerin ağırlıklarının ölçülmesinde Resim 3.10'da gösterilen Ohaus PR224 model Analitik Terazi kullanılmıştır.



Resim 3.10 Numune ağırlıklarının ölçülmesinde kullanılan Ohaus PR224 Model Analitik Terazi.

Numunelerin CA ölçümü KSV Attension marka ve ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer cihazı kullanılarak (Resim 3.12) Damla Yayınımı (Sessile Drop) metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm için hazırlanan numuneler ortam neminden etkilenmemesi için ölçüm zamanına kadar desikatörde bekletilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Cihazın çalışma prensibi; katı yüzeyine Hamilton mikro şırınga aracılığıyla yüzey gerilimi belli sıvının damlatılması sonucu oluşan, damlanın katı yüzeyinde meydana getirdiği açının optik kamera kullanılarak hassas bir şekilde görüntüsünün alınmasıyla ve görüntü üzerinde dijital goniometre ile temas açısının ölçülmesine dayanmaktadır. Sıvı yüzeye damlatıldıktan hemen sonra milisaniye gibi kısa zaman aralıklarında on farklı görüntüsü alınıp kaydedilir.



Resim 3.12 KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometre temas açısı ölçüm cihazı.

3.4.5 Korozyon Testi

Kaplamaların korozyon testi için $\text{NaCl}_{(k)}$ kimyasalı ile destile su kullanılarak hazırlanan % 5'lik $\text{NaCl}_{(aq)}$ koroziv çözeltisi kullanılmıştır. Numuneler koroziv çözeltiye daldırılarak 24 saat bekletilmiş ve numunelerin korozyon dayanımları ölçülmüştür.

Metal ve alaşımlarının korozyona karşı dirençlerinin belirlenebilmesi için metalin birim zamanda çözünme miktarı olarak tanımlanan korozyon hızının belirlenmesi önemlidir. Numunelerin ilk ve son ağırlıkları tartılmıştır ve uğradıkları kütle kaybından korozyon hızı hesaplanmıştır. Numunelerin ağırlık ölçümü için Ohaus PR224 model Analitik

Terazi kullanılmıştır (Resim 3.10). Ayrıca numunelerin optik mikroskopla test öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri incelenmiştir (Resim 3.13).



Resim 3.13 Inskam 315 Dijital Mikroskop.

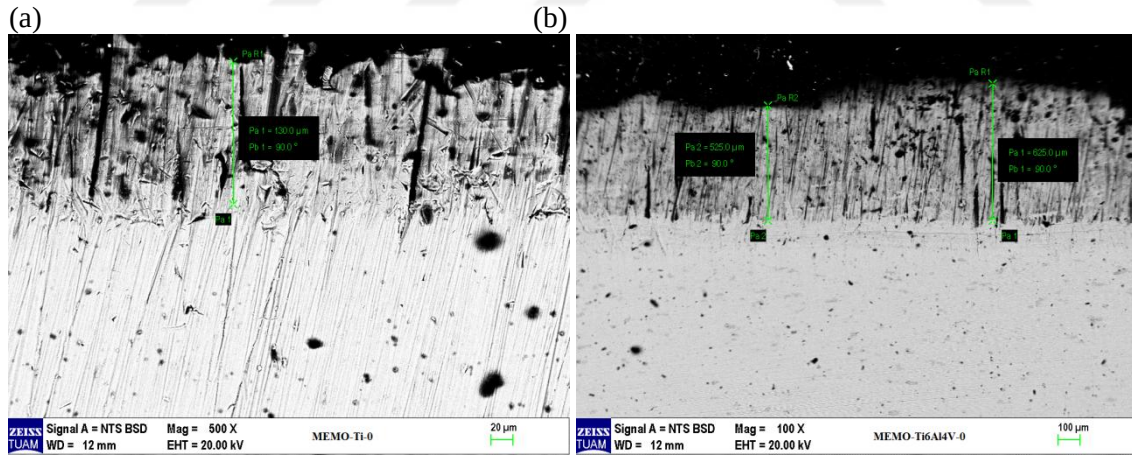
4. BULGULAR

4.1 SEM Analizinin Sonuçları

Yapılan SEM analizlerinin sonucunda sekiz farklı çözeltiyle saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı üzerine yapılan on altı adet kaplamaya ait kesitten alınan SEM görüntülerinde; kaplama tabakasının belirgin olarak ortaya çıktığı ve kaplama için kullanılan farklı katkılı çözeltiye göre ise kaplama kalınlıklarının farklılık gösterebildiği görülmektedir.

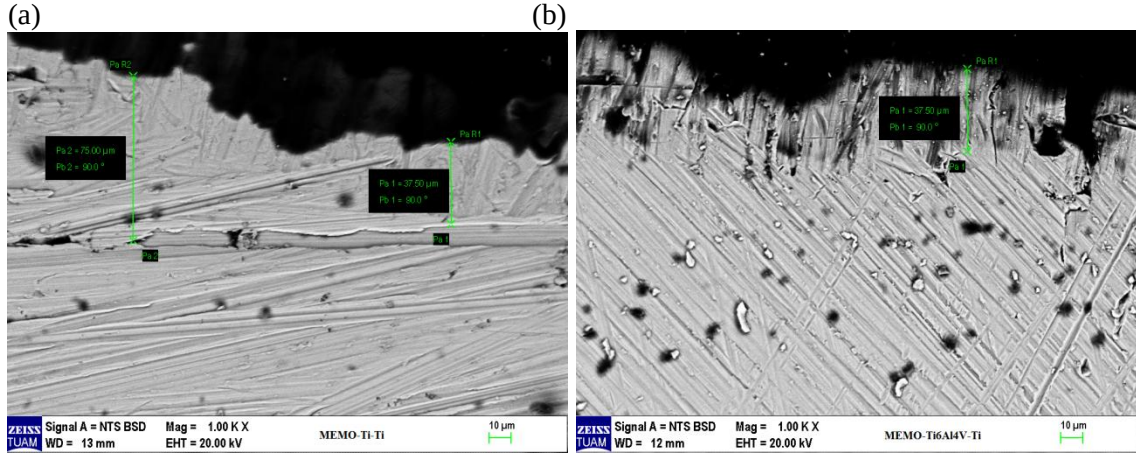
4.1.1 TMSPM Kullanılarak Hazırlanan Çözeltilerle Yapılan Kaplamaların SEM Görüntüleri

Saf hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 500X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 130 μm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımının ise 100X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 525 μm ve 625 μm olarak ölçülmüştür.



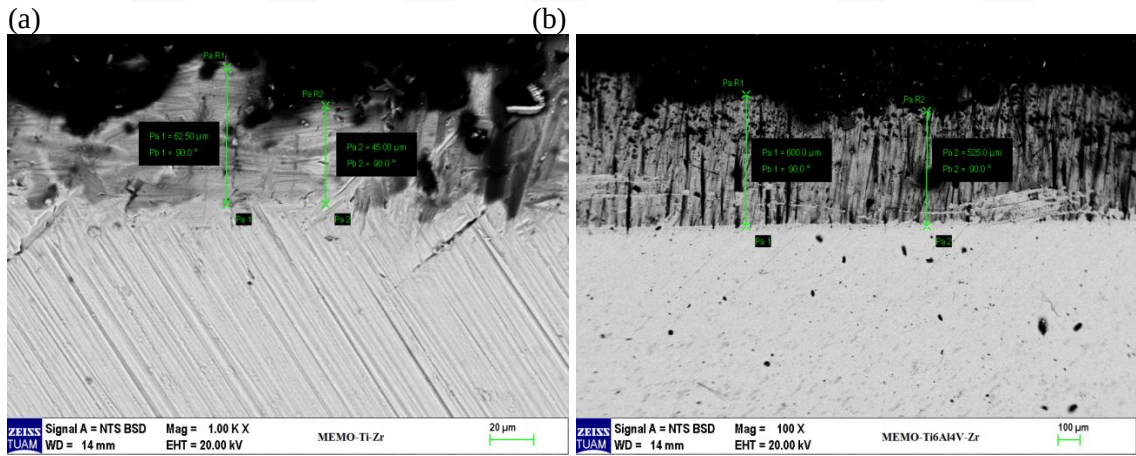
Şekil 4.1 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış saf hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

Ti Alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 1000X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 75 μm ve 37,50 μm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımının ise 1000X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 37,50 μm olarak ölçülmüştür.



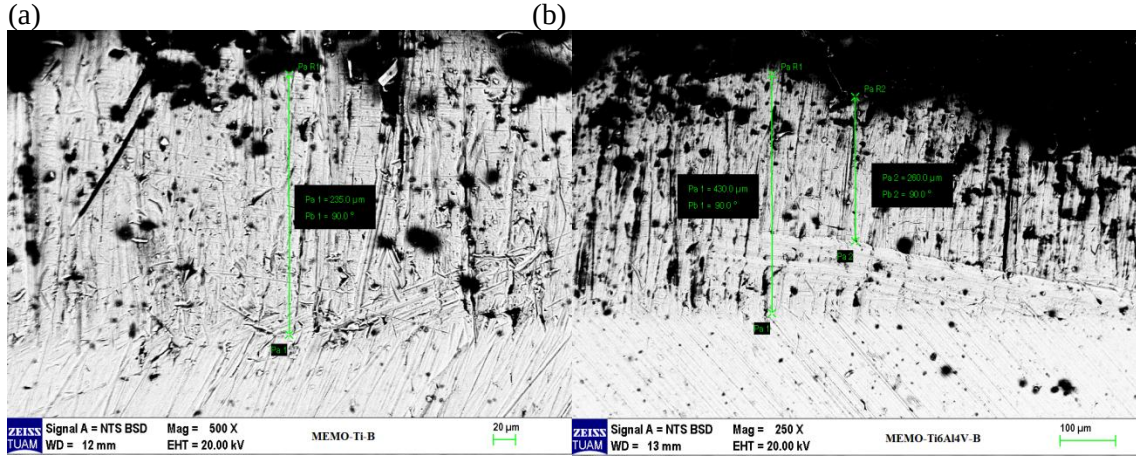
Şekil 4.2 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış titanyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

Zr Alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 1000X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 62,50 µm ve 45 µm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımının ise 100X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 600 µm ve 525 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış zirkonyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

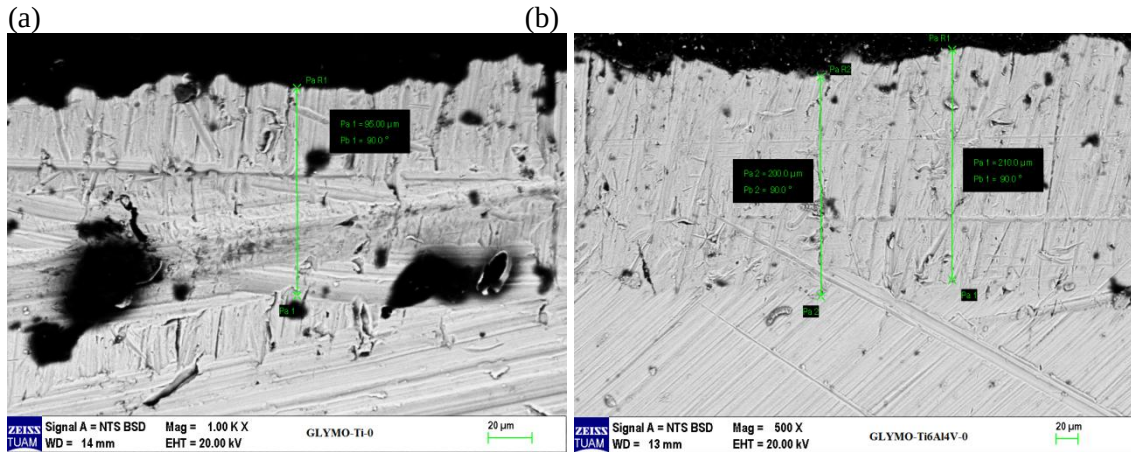
Bor Alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 500X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 235 µm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımının ise 250X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 430 µm ve 260 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.4 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM ile hazırlanmış bor alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

4.1.2 GLYMO Kullanılarak Hazırlanan Çözeltilerle Yapılan Kaplamaların SEM Görüntüleri

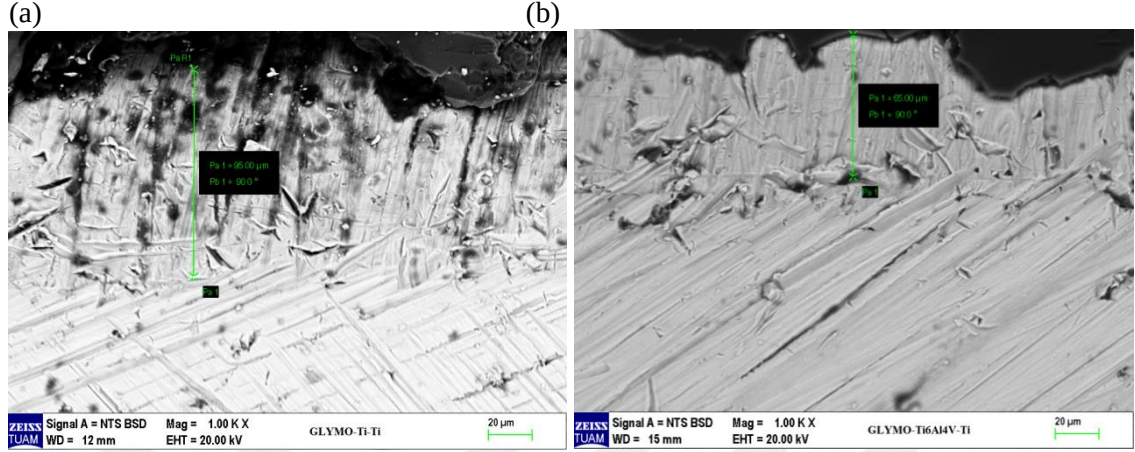
Saf hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 1000X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 95 µm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımının ise 500X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 200 µm ve 210 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.5 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış saf hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

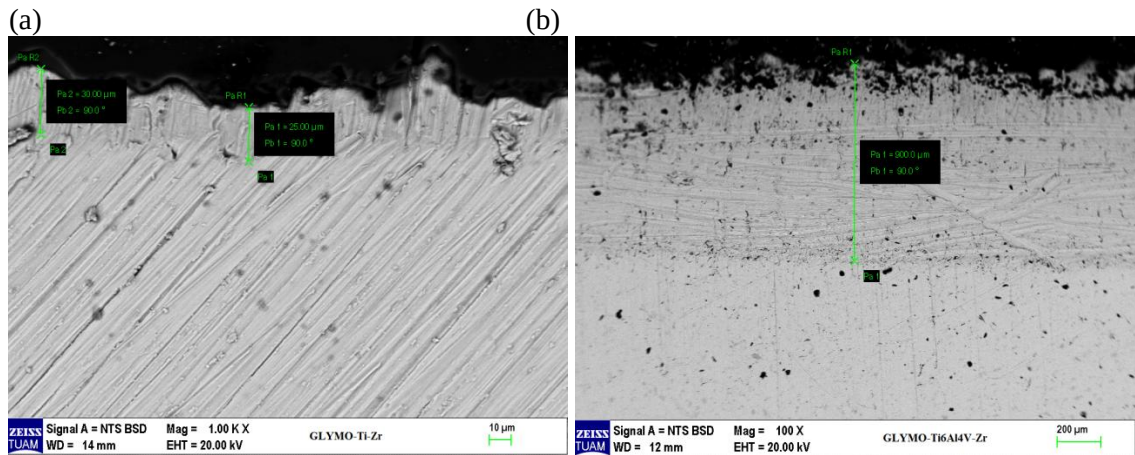
Ti Alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 1000X büyütmede

kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 95 μm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımlarının ise 1000X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 65 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış titanyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

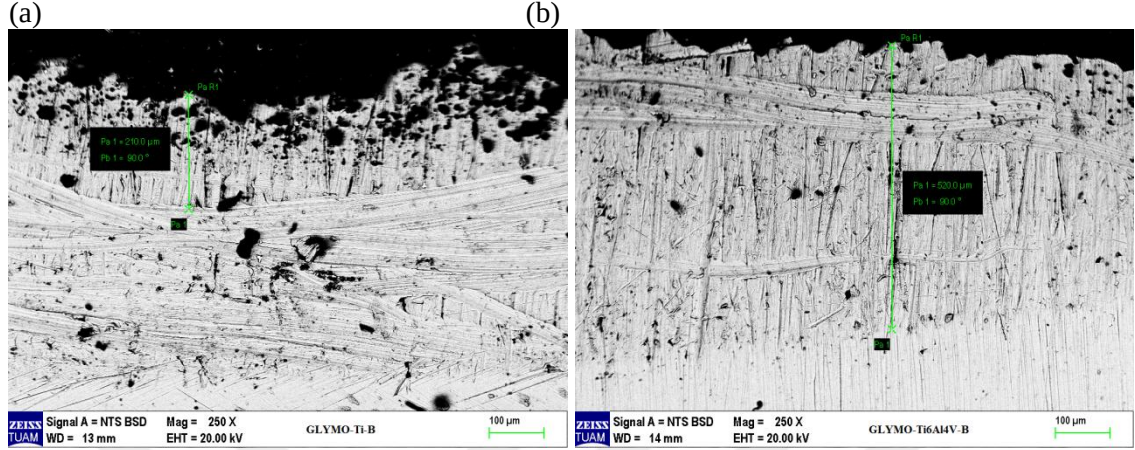
Zr Alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 1000X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 30 μm ve 25 μm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımlarının ise 100X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 900 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış zirkonyum alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

Bor Alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Bu görüntülere göre saf titanyumun 250X büyütmede

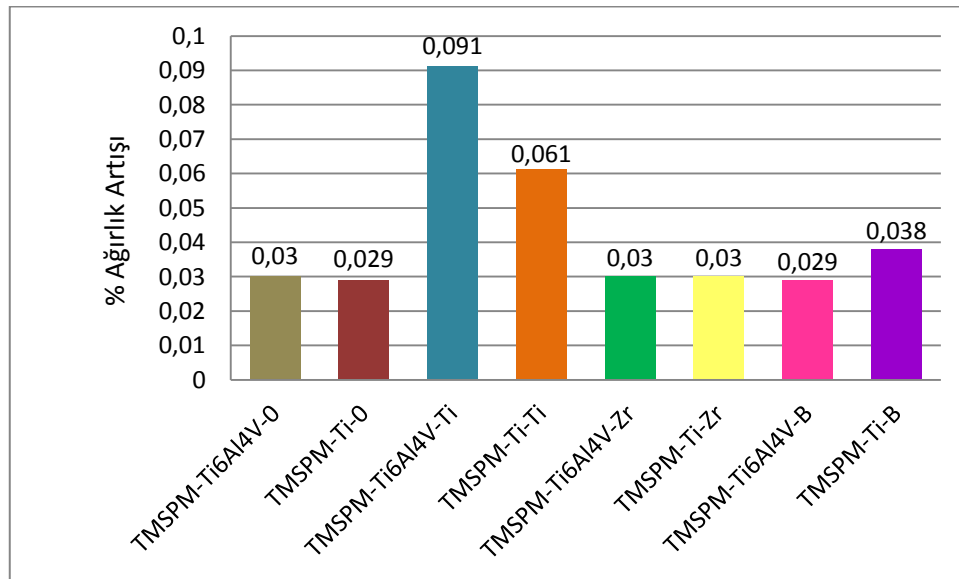
kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 210 μm ölçülmüştür. Ti6Al4V alaşımının ise 250X büyütmede kaplama kalınlığı ilgili kesitlerde 520 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.8 (a) Saf Titanyum (b) Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO ile hazırlanmış bor alkoksit katkılı hibrit sol-jel solüsyonu ile yapılan kaplamaya ait SEM görüntüleri.

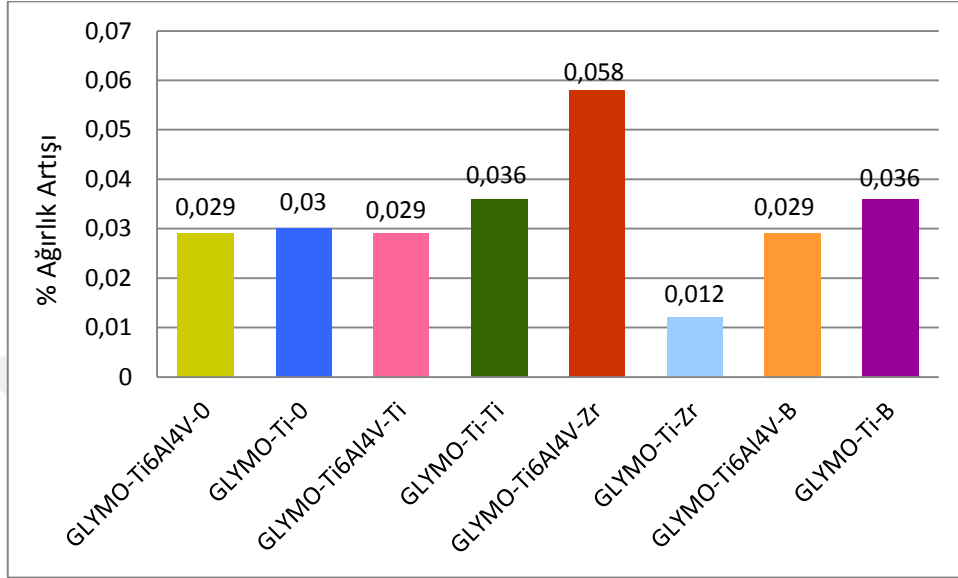
4.2 Biyoaktivite Test Sonuçları

Şekil 4.9’da SBF içerisinde bekletilen TMSPM ile hazırlanmış çözeltilerle kaplanmış numunelerin % ağırlık artış miktar grafiği verilmiştir. En fazla % ağırlık artışı TMSPM -Ti6Al4V-Ti kodlu numunede görülmüştür.



Şekil 4.9 TMSPM ile kaplanmış numunelerin % ağırlık artış miktarı.

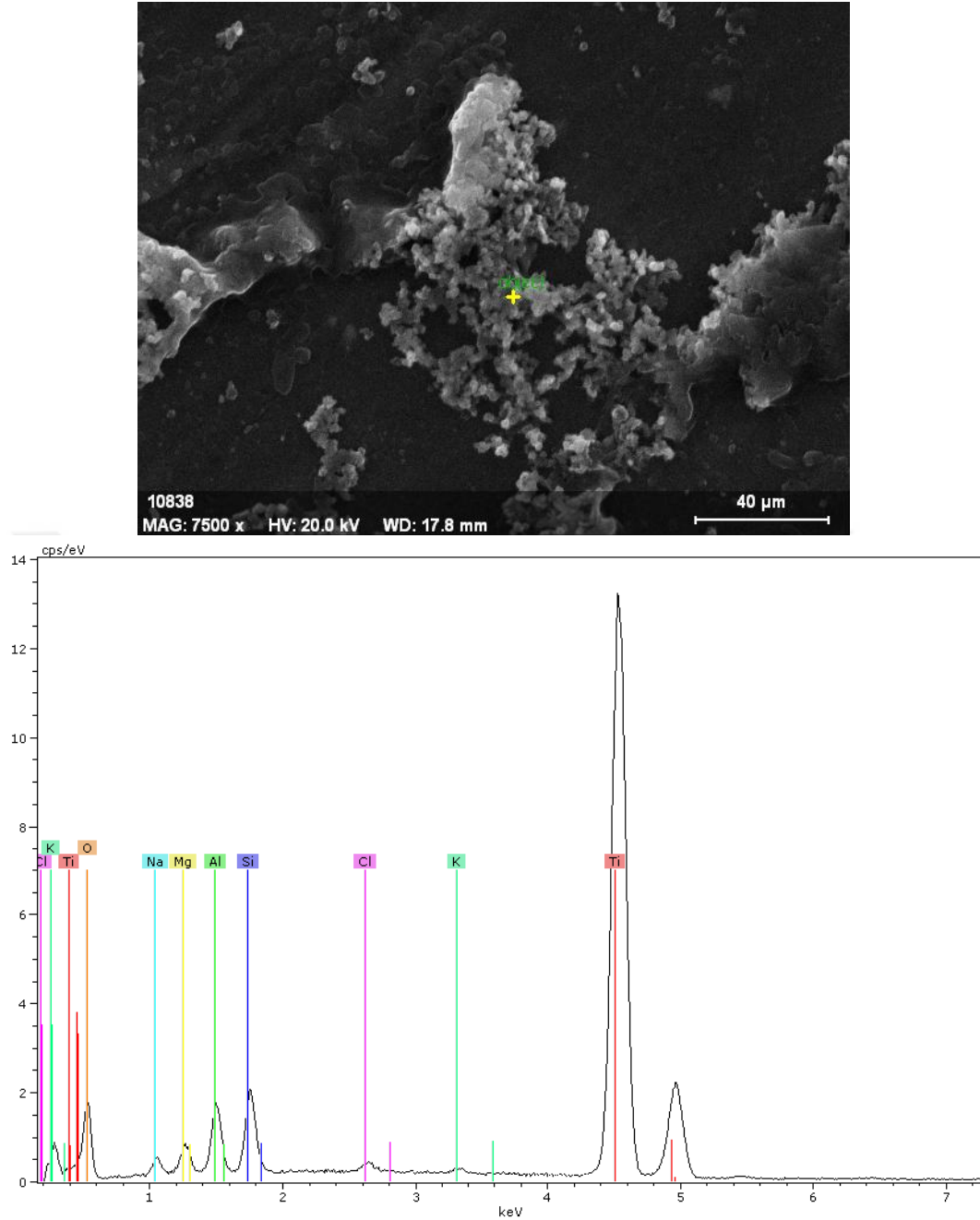
Şekil 4.10’da SBF içerisinde bekletilen GLYMO ile hazırlanmış çözeltilerle kaplanmış numunelerin % ağırlık artış miktar grafiği verilmiştir. En fazla % ağırlık artışı GLYMO-Ti6Al4V-Zr kodlu numunede görülmüştür.



Şekil 4.10 GLYMO ile kaplanmış numunelerin % ağırlık artış miktarı.

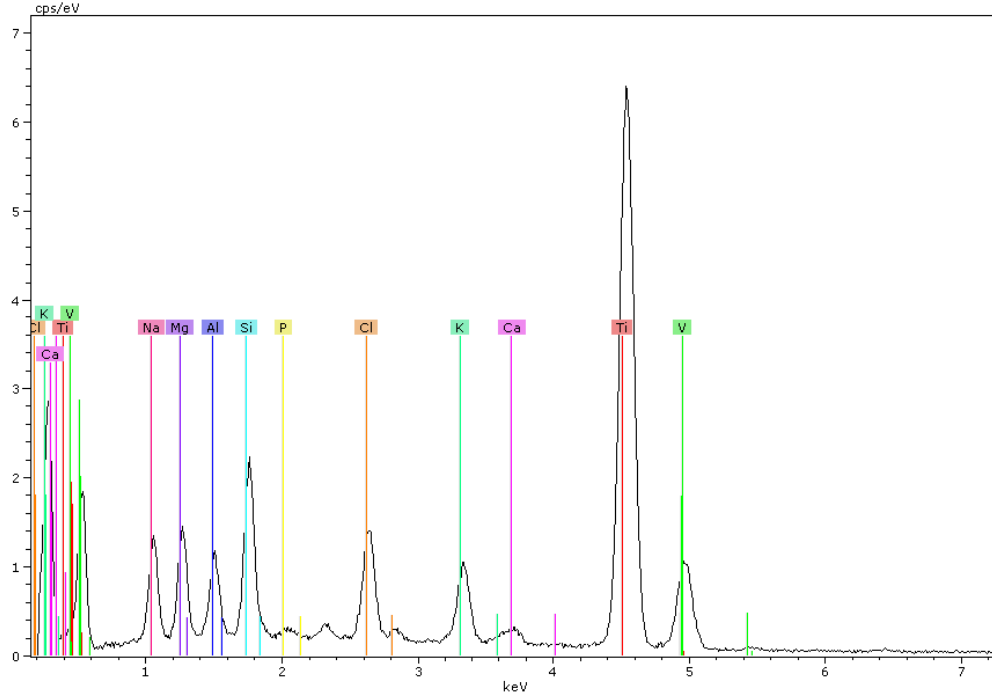
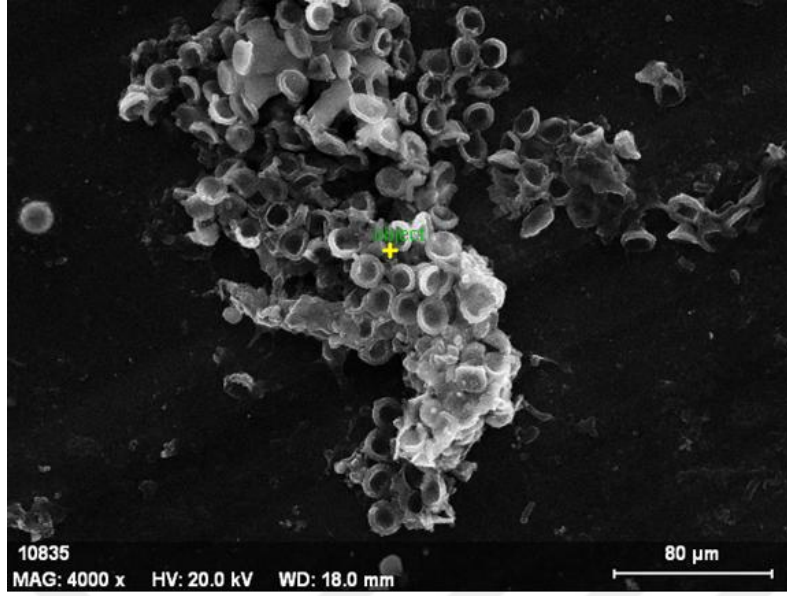
Yapay vücut sıvısında bekletilen numunelerden TMSPM-Ti-Ti, TMSPM-Ti6Al4V-Ti, GLYMO-Ti-Zr, GLYMO-Ti6Al4V-Zr kodlu numunelerin SEM-EDX incelemeleri yapılmıştır.

Şekil 4.11’de TMSPM-Ti-Ti’nin biyoaktivite deneyi sonrası yüzey SEM fotoğrafları verilmiştir. EDX analizinde rastlanan Si elementi kaplamada kullanılan silan ajandan kaynaklanmaktadır. Diğer elementler ise yapay vücut sıvısının hazırlanmasında kullanılan tuzları oluşturan elementlerdir. Yüzeyde oluşmuş apatit varlığını ispatlayan Ca ve P elementlerine rastlanmamıştır. Bu cihazların belli konsantrasyon altındaki miktarları tespit edememiş olmasına bağlı olabilir.



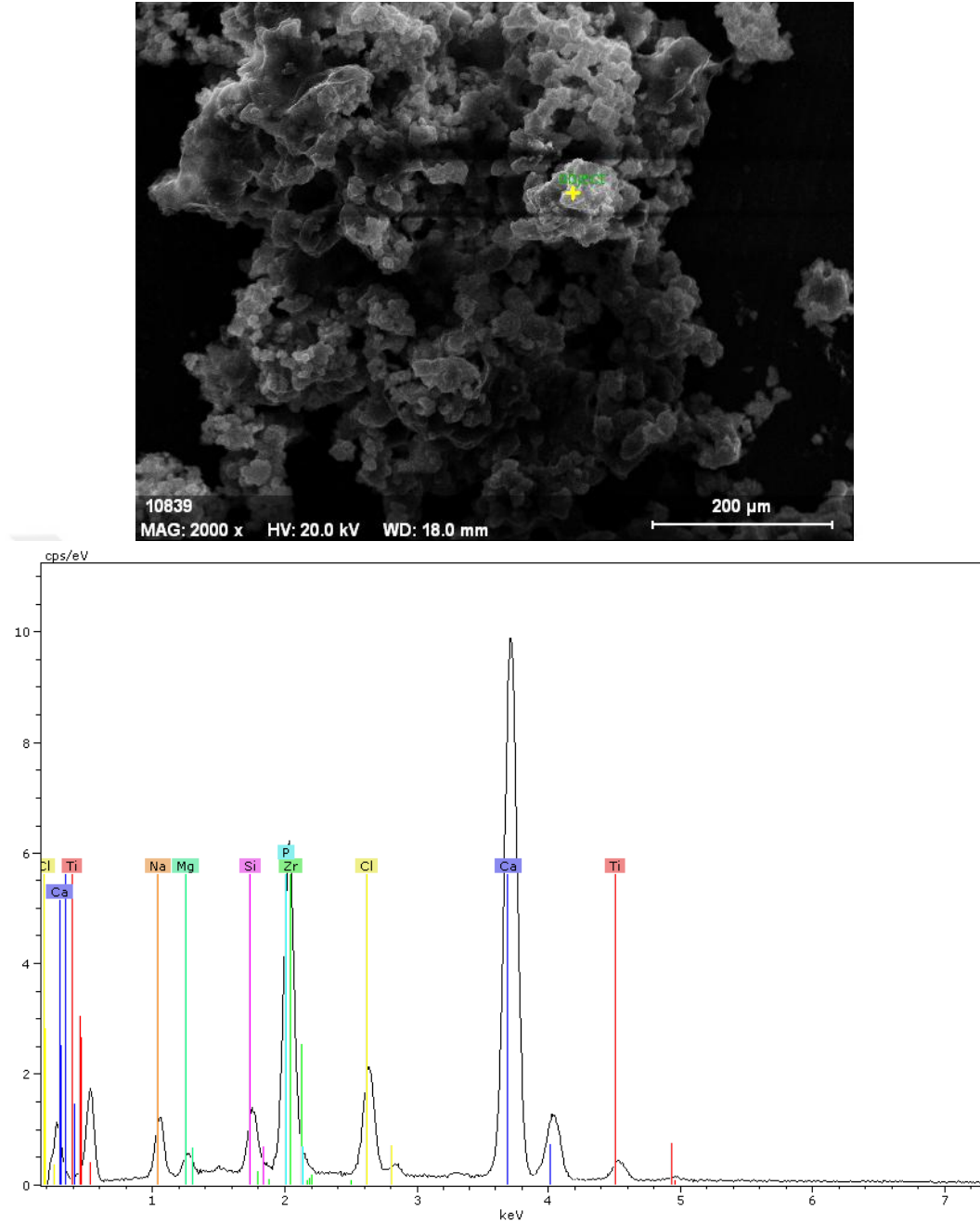
Şekil 4.11 SBF’de bekletilmiş, Saf Titanyum üzerine TMSPM kullanılarak hazırlanan titanyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi.

Şekil 4.12’de TMSPM-Ti6Al4V-Ti’in biyoaktivite deneyi sonrası yüzey SEM fotoğrafları verilmiştir. EDX analizinde rastlanan Ti, Al, V içerikleri altlık malzemesi olan Ti6Al4V’dan, Si elementi ise kaplamada kullanılan silan ajandan kaynaklanmaktadır. Diğerleri yapay vücut sıvısının hazırlanmasında kullanılan tuzları oluşturan elementlerdir. TMSPM-Ti6Al4V-Ti kodlu numuneye ait EDX analizinde apatiti oluşturan elementlerin varlığı görülmektedir.



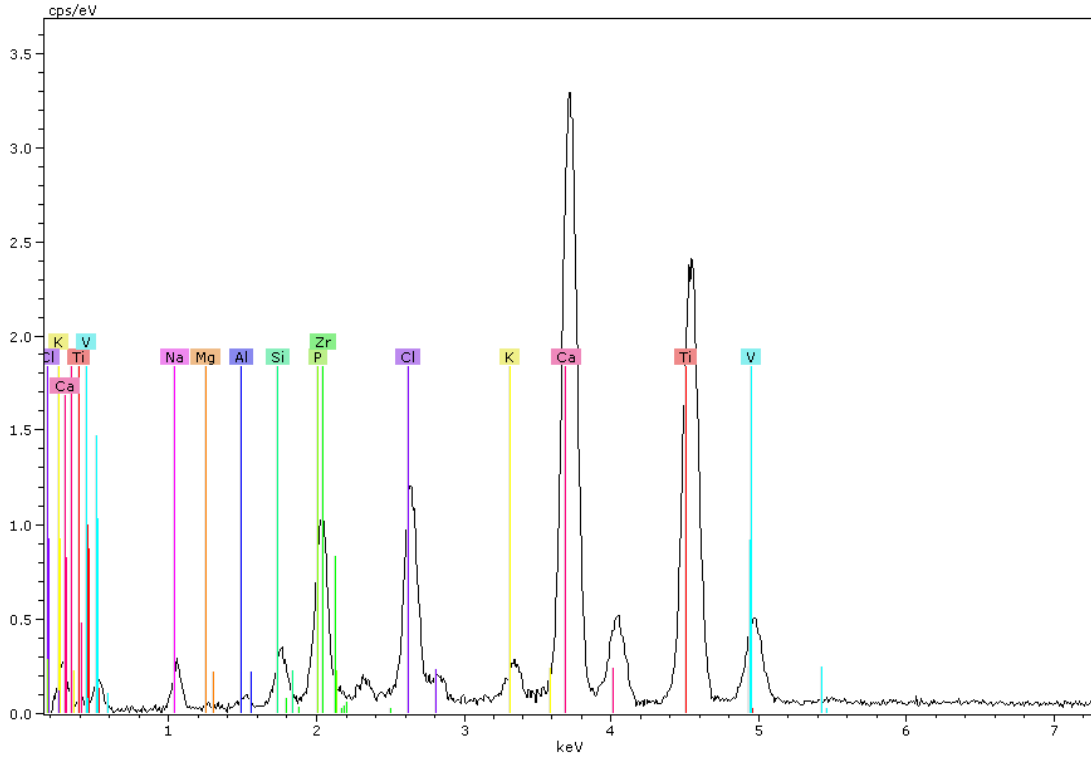
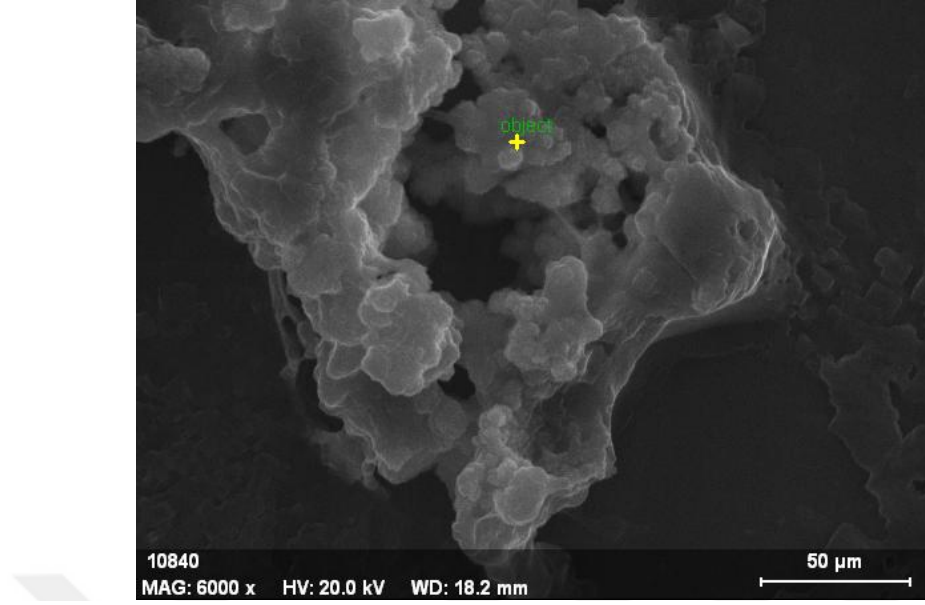
Şekil 4.12 SBF’de bekletilmiş, Ti6Al4V alaşımı üzerine TMSPM kullanılarak hazırlanan titanyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi.

Şekil 4.13’de GLYMO-Ti-Zr’in biyoaktivite deneyi sonrası yüzey SEM fotoğrafları verilmiştir. EDX analizinde rastlanan Si elementi kaplamada kullanılan silan ajandan Zr elementi ise kaplamada kullanılan Zr alkoksit katkısından kaynaklanmaktadır. Diğer elementler yapay vücut sıvısının hazırlanmasında kullanılan tuzları oluşturan elementlerdir. GLYMO-Ti-Zr kodlu numuneye ait EDX analizinde apatiti oluşturan elementlerin varlığı görülmektedir.



Şekil 4.13 SBF’de bekletilmiş, Saf Titanyum üzerine GLYMO kullanılarak hazırlanan zirkonyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi.

Şekil 4.14’de GLYMO-Ti6Al4V-Zr’in biyoaktivite deneyi sonrası yüzey SEM fotoğrafları verilmiştir. EDX analizinde rastlanan Ti, Al, V içerikleri altlık malzemesi olan Ti6Al4V’dan, Si elementi kaplamada kullanılan silan ajandan, Zr elementi ise Zr alkoksit katkısından kaynaklanmaktadır. Diğerleri yapay vücut sıvısının hazırlanmasında kullanılan tuzları oluşturan elementlerdir. GLYMO-Ti6Al4V-Zr kodlu numuneye ait EDX analizinde apatiti oluşturan elementlerin varlığı görülmektedir.



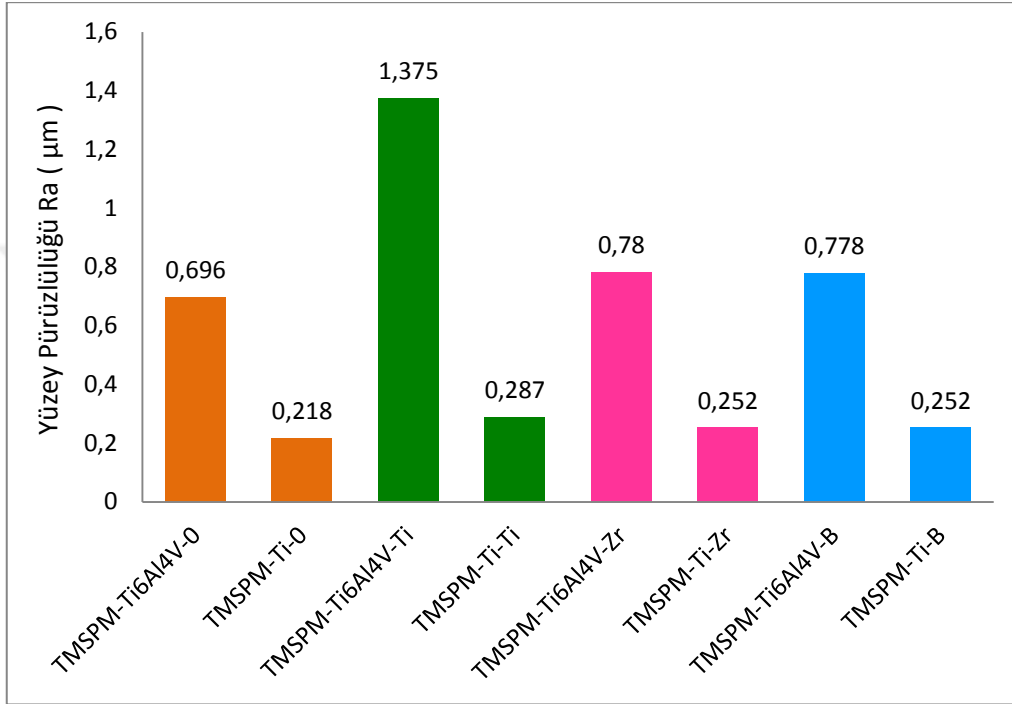
Şekil 4.14 SBF’de bekletilmiş, Ti6Al4V alaşımı üzerine GLYMO kullanılarak hazırlanan zirkonyum alkoksit katkılı kaplama SEM-EDX Analizi.

4.3 Yüzey Pürüzlülük Ölçümü Sonuçları

Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri μm biriminden ölçülmüştür. Her bir numune yüzeyine beş kez ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

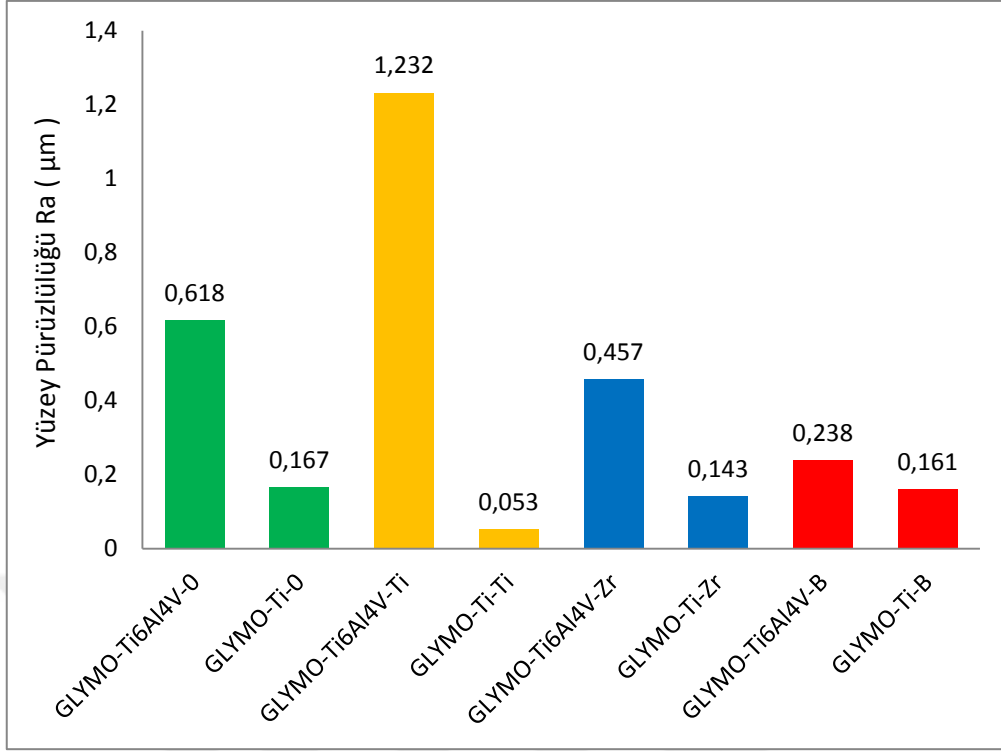
Biyomalzemelerin yüzeyindeki pürüzlülük yüzey alanını arttırdığından dolayı hücre adhezyonunu arttırmaktadır. Bu durumda malzemenin, yerleştirildiği bölgeye daha iyi tutunmasını sağlar.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 'da yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarının grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.15 TMSPM ile hazırlanmış çözeltiler ile kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.

Şekil 4.15'e bakıldığında TMSPM ile hazırlanmış çözeltilerle kaplanan numunelerden saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımında yüzey pürüzlülük değerinin en fazla Ti Alkoksit katkılı numunelerde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.16 GLYMO ile hazırlanmış çözeltiler ile kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.

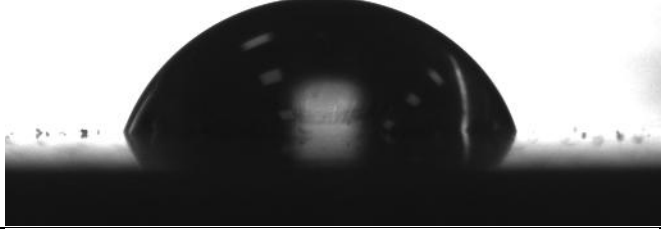
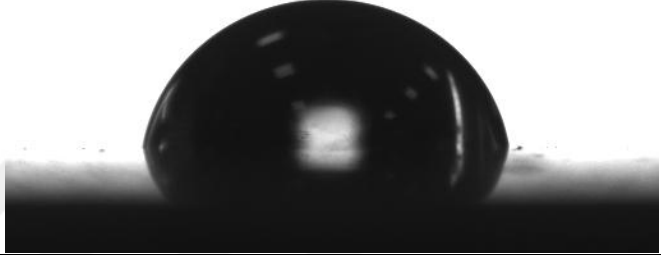
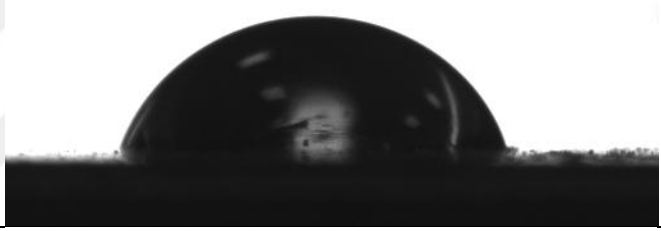
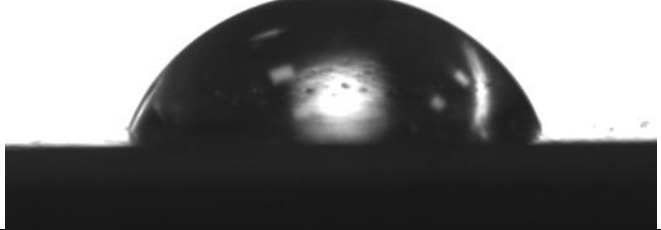
Şekil 4.16'ya bakıldığında GLYMO ile hazırlanmış çözeltilerle kaplanan numunelerden en fazla yüzey pürüzlülük değeri saf titanyumda katkılı olmayan numunede, Ti6Al4V alaşımında ise Ti Alkoksit katkılı numunede olduğu görülmektedir.

4.4 Temas Açısı Ölçümü Sonuçları

Damlanın sağ tarafı ile yapılan açı olan CA(R), sol tarafı ile yapılan açı CA(L) ve bu iki değerlerin ortalaması CA(M) hesaplanmıştır.

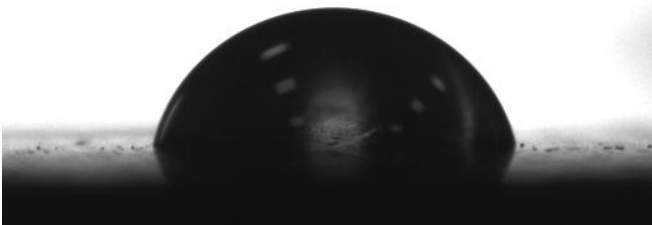
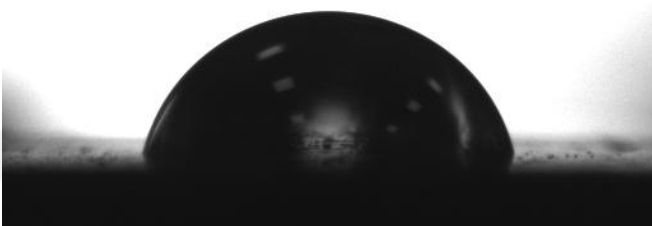
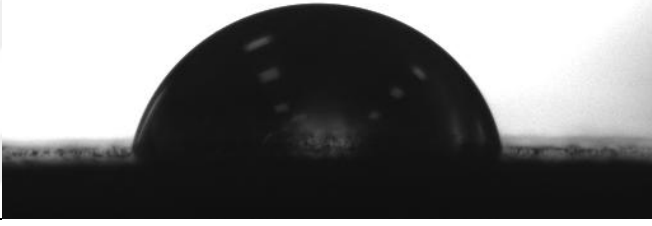
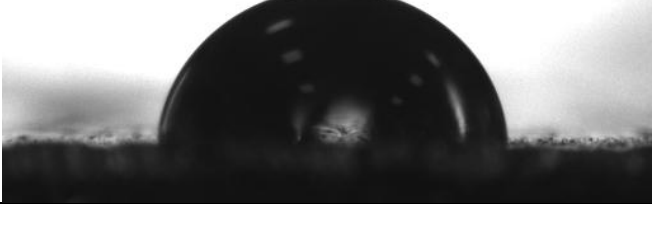
TMSPM ile kaplanmış saf titanyum numunelerinin temas açısı değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen verilerde, katkısız TMSPM ile kaplanmış saf titanyumun temas açısı 71,56 iken formülasyona eklenen Ti, Zr ve B katkı içeriğine bağlı olarak temas açılarında bir artış olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak numune yüzeylerinin hidrofobiklik özelliği artmıştır. En yüksek temas açısı (80,13) Ti katkılı TMSPM ile kaplanmış numunede görülmüştür. Ayrıca B ve Zr katkısının temas açısı üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.1 TMSPM ile kaplanmış saf titanyum numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları.

Numune Adı	CA (L)	CA (R)	CA (M)	Resim
TMSPM Ti-0	70,86	72,26	71,56	
TMSPM Ti-Ti	79,82	80,44	80,13	
TMSPM Ti-Zr	72,32	74,91	73,61	
TMSPM Ti-B	71,36	71,95	71,66	

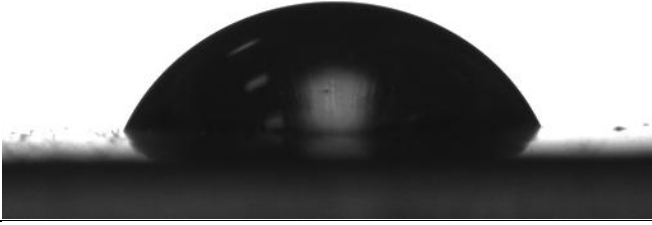
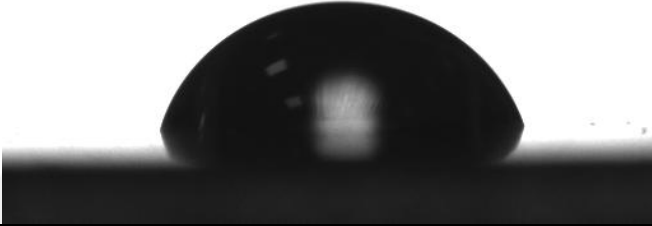
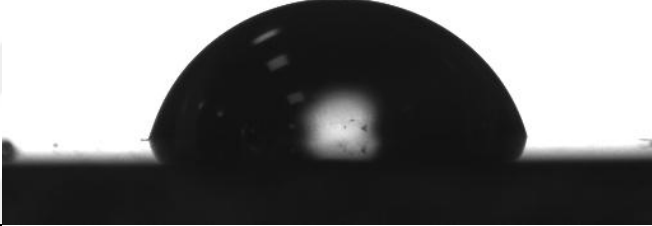
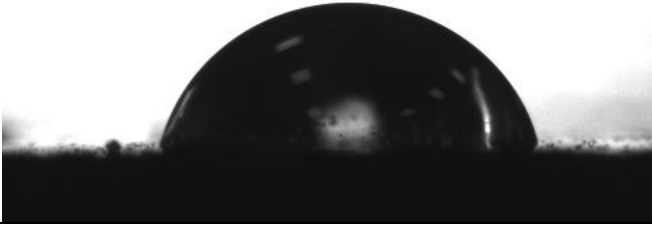
TMSPM ile kaplanmış Ti6Al4V alaşım numunelerinin temas açısı değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen verilerde, katkısız TMSPM ile kaplanmış Ti6Al4V alaşımının temas açısı 77,00 iken formülasyona eklenen Ti, Zr ve B katkı içeriğine bağlı olarak temas açılarında bir artış olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak numune yüzeylerinin hidrofobiklik özelliği artmıştır. En yüksek temas açısı (85,90) B katkılı TMSPM ile kaplanmış numunede görülmüştür.

Çizelge 4.2 TMSPM ile kaplanmış Ti6Al4V alaşım numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları.

Numune Adı	CA (L)	CA (R)	CA (M)	Resim
TMSPM Ti6Al4V-0	77,17	76,82	77,00	
TMSPM Ti6Al4V-Ti	81,50	80,81	81,16	
TMSPM Ti6Al4V-Zr	78,00	79,27	78,63	
TMSPM Ti6Al4V-B	85,31	86,49	85,90	

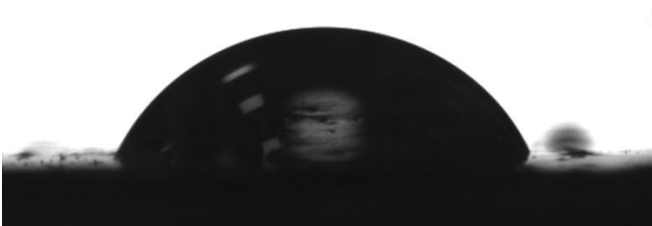
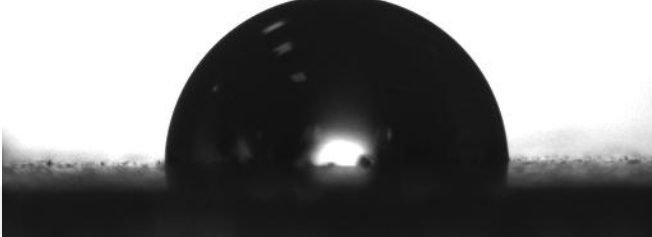
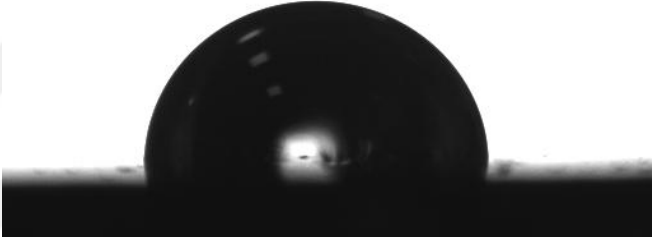
GLYMO ile kaplanmış saf titanyum numunelerinin temas açısı değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen verilerde, katkısız GLYMO ile kaplanmış saf titanyumun temas açısı 65,50 iken formülasyona eklenen Ti, Zr ve B katkı içeriğine bağlı olarak temas açılarında bir artış olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak numune yüzeylerinin hidrofobiklik özelliği artmıştır. En yüksek temas açısı (75,85) Zr katkılı GLYMO ile kaplanmış numunede görülmüştür.

Çizelge 4.3 GLYMO ile kaplanmış saf titanyum numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları.

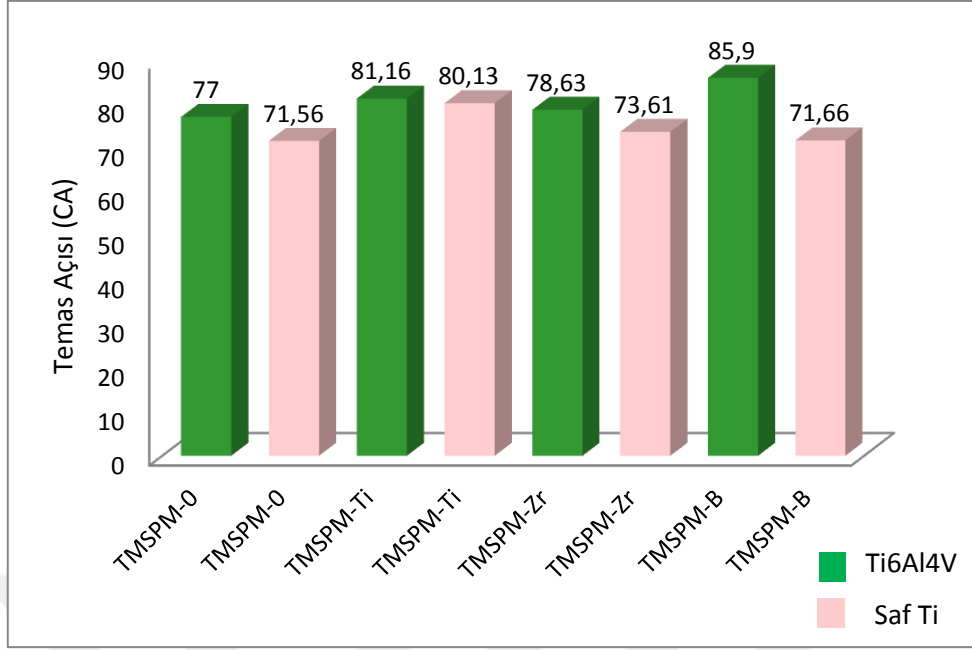
Numune Adı	CA (L)	CA (R)	CA (M)	Resim
GLYMO Ti-0	65,04	65,96	65,50	
GLYMO Ti-Ti	74,59	73,73	74,16	
GLYMO Ti-Zr	76,34	75,37	75,85	
GLYMO Ti-B	74,74	74,32	74,53	

GLYMO ile kaplanmış Ti6Al4V alaşım numunelerinin temas açısı değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen verilerde, katkısız GLYMO ile kaplanmış Ti6Al4V alaşımının temas açısı 66,92 iken formülasyona eklenen Ti, Zr ve B katkı içeriğine bağlı olarak temas açılarında bir artış olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak numune yüzeylerinin hidrofobiklik özelliği artmıştır. Saf titanyumda olduğu gibi en yüksek temas açısı (92,48) Zr katkılı GLYMO ile kaplanmış numunede görülmüştür.

Çizelge 4.4 GLYMO ile kaplanmış Ti6Al4V alaşım numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları.

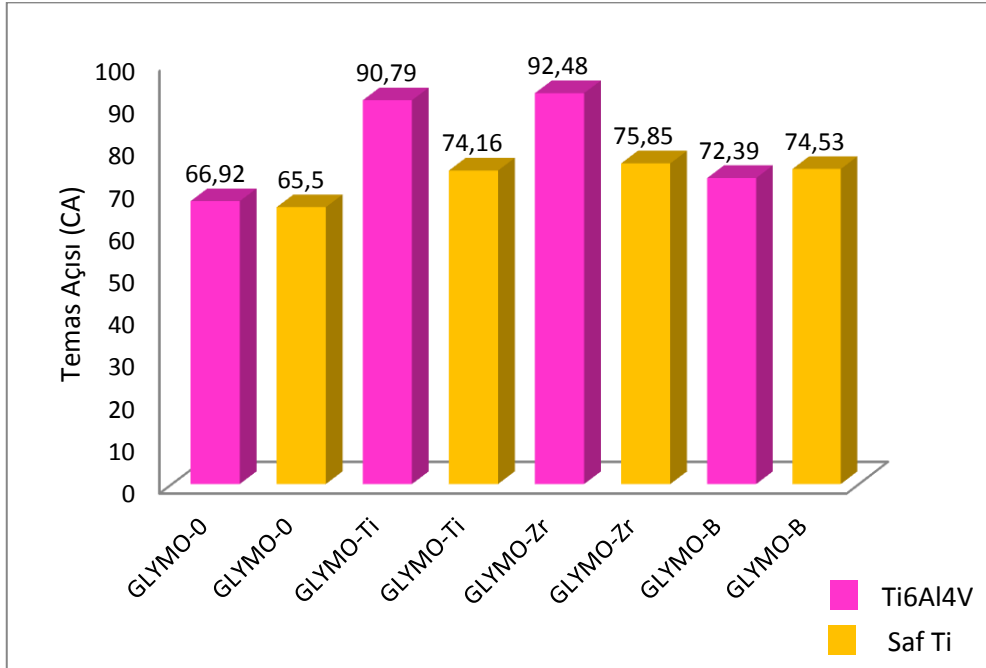
Numune Adı	CA (L)	CA (R)	CA (M)	Resim
GLYMO Ti6Al4V-0	66,19	67,65	66,92	
GLYMO Ti6Al4V-Ti	90,23	91,35	90,79	
GLYMO Ti6Al4V-Zr	93,51	91,46	92,48	
GLYMO Ti6Al4V-B	72,21	72,57	72,39	

TMSPM ile kaplanmış numunelere ait temas açısı değerleri Şekil 4.17’de verilen grafikte gösterilmiştir. En yüksek ve en düşük temas açısı değerleri sırasıyla B katkılı Ti6Al4V alaşımı ve katkısız saf titanyumda görülmektedir.



Şekil 4.17 TMSPM ile kaplanmış numunelerin temas açısı değerlerinin grafiği.

GLYMO ile kaplanmış numunelere ait temas açısı değerleri Şekil 4.18’de verilen grafikte gösterilmiştir. En yüksek ve en düşük temas açısı değerleri sırasıyla Zr katkılı Ti6Al4V alaşımı ve katkısız saf titanyumda görülmektedir.

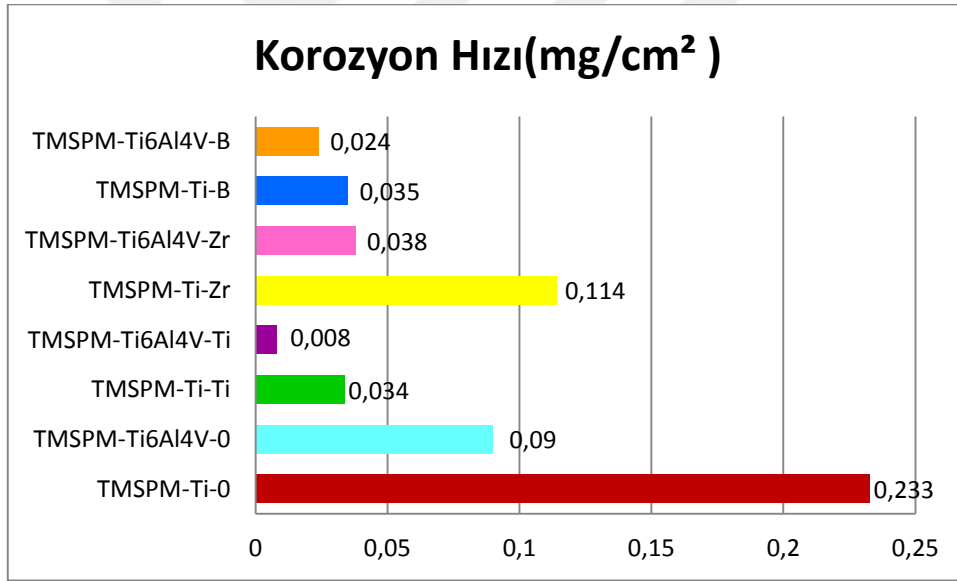


Şekil 4.18 GLYMO ile kaplanmış numunelerin temas açısı değerlerinin grafiği.

4.5 Korozyon Testi Sonuçları

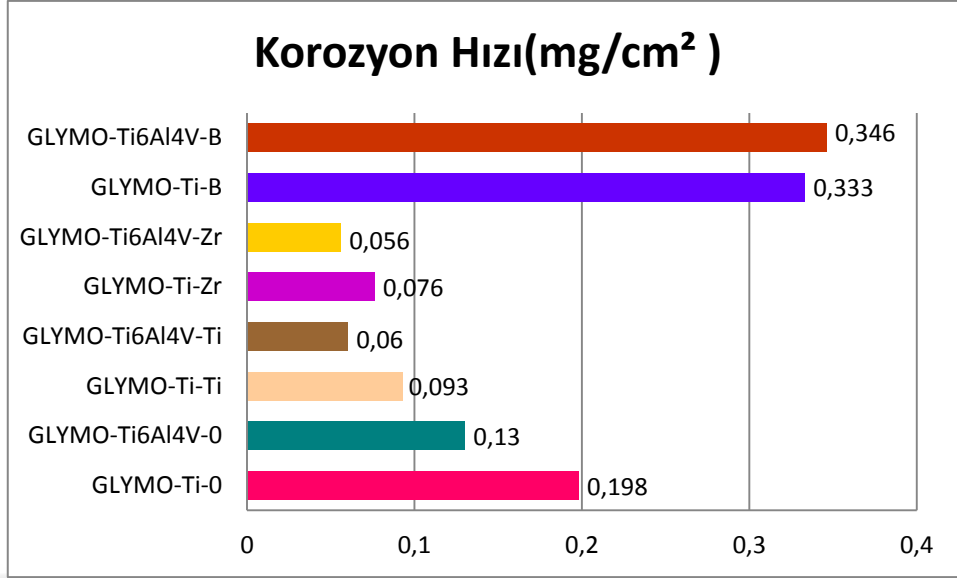
Korozyon testi sonrası numunelerin kütle kaybı ve yüzey morfolojisi incelenerek korozyon hızı ve korozyon davranışları belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.19 ve 4.20 yirmi dört saat, % 5'lik NaCl_(aq) korozif çözeltisine daldırılmış numunelerin korozyon hızlarını göstermektedir.

Şekil 4.19'a göre saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki kaplama türleri kıyaslandığında en fazla korozyon hızı katkısız saf titanyumda görülmüştür. Hem saf titanyum hem Ti6Al4V alaşım numunelerinde Ti, Zr ve B katkı içeriğine bağlı olarak korozyon hızlarında bir azalma olduğu görülmektedir. Korozyon hızının az olması korozyon dayanımının daha fazla olacağı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.19 TMSPM ile kaplanmış numunelerin korozyon hızları.

Şekil 4.20'e göre saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki kaplama türleri kıyaslandığında en fazla korozyon hızı bor katkılı Ti6Al4V alaşımında görülmüştür. Ayrıca bor katkısının hem saf titanyum hem de Ti6Al4V alaşım yüzeyinde korozyon hızını arttırdığı görülmektedir. Korozyon hızındaki artış korozyon dayanımını azaltmaktadır.



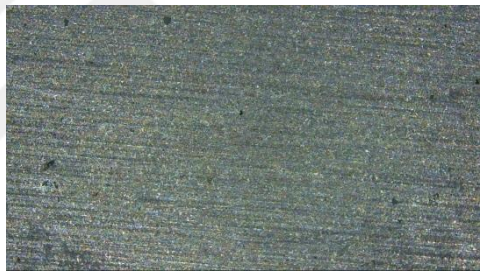
Şekil 4.20 GLYMO ile kaplanmış numunelerin korozyon hızları.

TMSPM ile kaplanmış numunelere ait optik mikroskop görüntüleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 TMSPM ile kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

Numune Adı	Test Öncesi	Test Sonrası
TMSPM Ti-0		
TMSPM Ti6Al4V-0		

Çizelge 4.5 (Devam) TMSPM ile kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

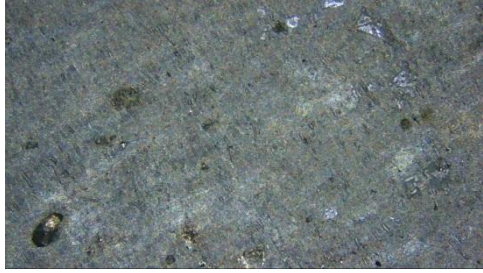
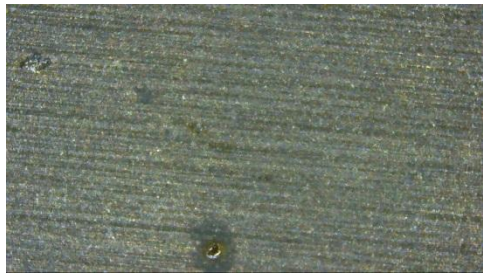
Numune Adı	Test Öncesi	Test Sonrası
TMSPM Ti-Ti		
TMSPM Ti6Al4V-Ti		
TMSPM Ti-Zr		
TMSPM Ti6Al4V-Zr		
TMSPM Ti-B		

Çizelge 4.5 (Devam) TMSPM ile kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

Numune Adı	Test Öncesi	Test Sonrası
TMSPM Ti6Al4V-B		

GLYMO ile kaplanmış numunelere ait optik mikroskop görüntüleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 GLYMO ile kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

Numune Adı	Test Öncesi	Test Sonrası
GLYMO Ti-0		
GLYMO Ti6Al4V-0		
GLYMO Ti-Ti		

Çizelge 4.6 (Devam) GLYMO ile kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

Numune Adı	Test Öncesi	Test Sonrası
GLYMO Ti6Al4V-Ti		
GLYMO Ti-Zr		
GLYMO Ti6Al4V-Zr		
GLYMO Ti-B		
GLYMO Ti6Al4V-B		

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

TMSPM ve GLYMO silan ajan kullanılarak hazırlanan katkısız ve Ti alkoksit, Zr alkoksit ve B alkoksit katkılı hibrit çözeltilerin sol-jel daldırma ile kaplama yöntemiyle saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı üzerine kaplanması başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Yapılan kaplamalar mikro boyutta olduğundan dolayı kesitlerden elde edilen SEM görüntülerinde kaplama kalınlığı belirgin olarak gözlemlenmiştir. TMSPM silan ajan ile yapılan kaplama kalınlıkları 37,50 ile 625 µm arasında, GLYMO silan ajan ile yapılan kaplama kalınlıkları ise 25 ile 900 µm arasında değişmektedir.

Numuneler 35 günlük in vitro biyoaktivite testlerine tabii tutulmuş ve tüm numunelerde ağırlık artışı gerçekleştiği görülmüştür. Numune ağırlıklarındaki bu artışlar, yapılan kaplamaların üzerindeki apatit birikiminden kaynaklanmaktadır. Numunelerin üzerindeki apatit birikimi de kaplamaların biyouyumlu olduğu sonucuna işaret eder. İn vitro çalışmaların daha da ilerletilebilmesi için hücre kültürü çalışmaları yapılmalıdır.

SEM analizi ile kaplamalar üzerindeki apatit oluşumunun yüzey morfolojileri, EDX analizi ile de apatit oluşumunu destekleyen elementlerin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca SEM mikroyapı analiz sonuçlarına göre apatit birikimi homojen bir dağılım göstermemiştir.

SBF içinde bekletme işleminden sonra numunelerin kaplama kalınlıkları ölçülerek değişiklikler belirlenebilir.

Yüzey pürüzlülüğü sonuçlarına bakıldığında; TMSPM silan ajan kullanılarak yapılan kaplamaların Ra yüzey pürüzlülük değerlerinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bir biyomalzeme pürüzlü olduğunda yüzey alanı arttığından, implant malzeme yerleştirildiği bölgeye daha iyi tutunmakta ve kemik oluşumunu da daha iyi etkilemektedir. Saf Titanyum ve Ti6Al4V alaşımında en büyük pürüzlülük değeri TMSPM-Ti kodlu numunelerde, en küçük pürüzlülük ise saf titanyum için GLYMO-Ti kodlu numunede Ti6Al4V alaşımı için GLYMO-B kodlu numunede ölçülmüştür.

TMSPM silan ajan kullanılarak yapılan kaplamalarda Ti, Zr ve B alkoksit katkılarının yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı görülmüştür. Bu bilgiler göz önüne alındığında TMSPM silan ajanının kullanılmasıyla elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalarla (Acar 2018, Lee vd. 2014, Nikoomanzari vd. 2019, Evcin ve Buyukleblebici 2019) uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

Temas açısı ölçüm sonuçları incelendiğinde hazırlanan hibrit çözeltilerin Ti6Al4V alaşımının temas açısı üzerinde daha etkili olduğu görülmektedir. TMSPM ve GLYMO silan ajanlarını içeren katkılı çözeltilerle kaplanan saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımının temas açısı değerleri yükselmiş, yayılmaları azalmıştır. Ayrıca sonuçlar GLYMO-Ti6Al4V-Ti ve GLYMO-Ti6Al4V-Zr kodlu numunelerin hidrofobik diğer tüm numunelerin ise hidrofilik özellikte olduğunu göstermiştir.

Temas açısı ölçüm sonuçlarının literatürle uyumlu olduğunu görülmüştür. Sonuçlara göre Ti ve Zr alkoksit katkısı literatürdeki gibi (Acar 2018, Nikoomanzari vd 2020) kaplamaların temas açılarını arttırmıştır. B alkoksit katkısına bağlı olarak, numunelerin temas açısının artarak hidrofilik özelliğinin azaldığı tespit edilmiştir. Literatürde de (Zeytuncu 2010) bor miktarı arttıkça su ile yapılan temas açısı ölçümlerinde artış gözlenmiştir.

Korozyon test sonuçları incelendiğinde; TMSPM ile kaplanmış numunelerin korozyon hızları GLYMO ile kaplanmış numunelere kıyasla daha düşüktür. Bu durumda TMSPM ile kaplanmış numunelerin korozyon direncinin daha fazla olduğu sonucuna varılmaktadır. TMSPM ile kaplanmış numunelerde Ti alkoksit katkısı, GLYMO ile kaplanmış numunelerde ise Zr alkoksit katkısı korozyon direnci üzerinde çok etkili olmuştur.

Bu çalışmanın, metallerde yüzey modifikasyonun etkisi üzerine yapılacak olan çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. Ayrıca oluşturulan kaplamaların dayanıklılığını ve biyouyumluluğunu tam olarak anlamak için daha fazla test ve çalışmaya ihtiyaç vardır.

6. KAYNAKLAR

- Acar M T, 2018, Sol-Jel Yöntemi ile Bor Katkılı TiO₂ Kaplanmış Ti6Al4V Alaşımının Yapısal Tribolojik ve Elektrokimyalsal Özelliklerinin İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, Erzurum.
- Amerio E, Sangermano M, Malucelli G, Priola A, Voit B, 2005, Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite Coatings by Photopolymerization and Sol–Gel Process, *Polymer*, 46, 11241-11246.
- Balaban N, 2007, Titanyum ve Alaşımlarının Biyouyumluluk İncelemesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, İstanbul.
- Biehl V, Breme J, 2001, Metallic biomaterials, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 32, 137-141.
- Brunette D M, Tengvall P, Textor M, Thomsen P (Ed), 2012, Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications, Springer Science Business Media, 1029p, New York.
- Caner M, 2019, Biyomedikal Uygulamalar için Ti-5Nb-5Sn Alaşımının Üretimi ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, Afyon.
- Çetiner D, 2015, Biyomedikal Uygulamalar İçin ASTM F75 Kobalt-Krom Alaşımının Yüzey Modifikasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 109s, İstanbul.
- Ergün Y, 2010, Titanyum Yüzeyine Sol-Jel ve Biyomimetik Yöntemleriyle İnce Film Şeklinde Hidroksiapatitin Kaplanması ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 204s, Afyon.
- Evcin A, Buyukleblebici B, 2019, Ti6Al4V coating with B₂O₃ and Al₂O₃ containing hydroxyapatite by HVOF technique, *Scientia Iranica*, 26(3), 1980-1989.
- Garcia C, Ceré S, Duran A, 2006, Bioactive coatings deposited on titanium alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3488-3495.

- Gür A K, Taşkın M 2004, Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 2, 106-113.
- Güven Ş Y, Delikanlı K, 2006, Metalik Biyomalzemelerde Son Gelişmeler, Timak Tasarım İmalat Analiz Kongresi, 26-28 Nisan, Balıkesir, 362-369.
- Güven Ş, 2014, Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 2, 303-311.
- Kahraman M V, Kuğu M, Menceloğlu Y, Kayaman-Apohan N, Güngör A, 2006, The Novel Use of Organo Alkoxy Silane for the Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Coatings, Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 2143-2151.
- Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T, 1990, Solutions Able to Reproduce In Vivo Surface-Structure Changes In Bioactive Glass-Ceramic, A-W. Journal of Biomedical Materials Research, 24, 721-734.
- Kalelioğlu D, 2015, Kemik Doku İmplant Malzemeleri: Osseointegrasyon ve Antibakteriyel Etkinlik, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 131s, Ankara.
- Kartal İ, 2009, UV Işınlarıyla Sertleşebilen Çizilmeye, Aşınmaya ve Kirlenmeye Dayanıklı Kaplama Malzemeleri ve Uygulamaları, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 155s, İstanbul.
- Lee B A, Kim H J, Xuan Y Z, Park Y J, Chung H J, Kim Y J, 2014, Osteoblastic Behavior to Zirconium Coating on Ti-6Al-4V Alloy, The journal of advanced prosthodontics, 6, 512-520.
- Liu X, Chu P K, Ding C, 2004, Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials for Biomedical Applications, Materials Science and Engineering R, 47, 49-121.
- Mierzejewska Ż A, Hudák R, Sidun J, 2019, Mechanical Properties and Microstructure of DMLS Ti6Al4V Alloy Dedicated to Biomedical Applications, Materials, 12, 176.
- Nikoomanzari E, Fattah-alhosseini A, Alamoti M R P, Keshavarz M K, 2020, Effect of ZrO₂ Nanoparticles Addition to PEO Coatings on Ti-6Al-4V Substrate:

- Microstructural Analysis, Corrosion Behavior and Antibacterial Effect of Coatings in Hank's Physiological Solution, *Ceramics International*, 46, 13114–13124.
- Niinomi M, Nakai M, Hieda J, 2012, Development of New Metallic Alloys for Biomedical Applications, *Acta Biomaterialia*, 8, 3888-3903.
- Pasinli A, 2004, Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.
- Rahman Z U, 2014, Influnce of Surface Modification on Corrosion and Biocompatibility of Titanium Alloys, University of Texas-Pan American, M.Sc. Thesis, 113p, Texas.
- Özbey E P, 2004, Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan SiO₂-TiO₂ Esaslı Yansıtmacı Kaplamalar, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, İstanbul.
- Özler F B, 2007, Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, İstanbul.
- Yeniyol S, 2006, Saf Titanyum İmplant Yüzeylerinin Değişik Yöntemlerle Modifikasyonu ve Karakterizasyonu - İn Vitro Çalışma, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, İstanbul.
- Yıldız H, 2010, Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu ve İn Vitro Biyoaktivitesinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 136s, İstanbul.
- Zeytuncu B, 2010, UV Işınlarıyla Sertleşebilen Bor/Flor/Silisyum İçeren Hibrit Kaplamaların Hazırlanması ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 139s, İstanbul.
- Zheng S, Li J, 2010, Inorganic–Organic Sol Gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54, 174-187.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://www.enerjiportali.com/titanyum-nedir-kullanim-alanlari-nelerdir/>, 30.05.2020
- 2- <http://halideakinci.com/implant-tedavisi/>, 01.06.2020
- 3- <http://drserdarakgun.com/blog/damar-tikanikligi-stent-ile-acmak>, 01.06.2020
- 4- <https://www.iha.com.tr/haber-metal-kalp-kapakciklari-insan-vucuduna-uyumlu-hale-getirilmeye-calisiyor-372058/>, 01.06.2020
- 5- <https://www.medilife.com.tr/saglik-rehberi-detail/ortopedi-ve-travmatoloji/total-diz-protezi-ve-total-kalca-protezi/75>, 01.06.2020
- 6- <http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>, 04.07.2020
- 7- <https://www.turkiyeklinikleri.com/article/tr-adeziv-dis-hekimliginde-silanlar-82497.html>, 14.08.2020