



**TiO₂-SiO₂ ÇOK TABAKALI KOMPOZİT İNCE
FİLMLEİN Ti45Nb ALAŞIMI ÜZERİNE
SENTEZLENMESİ: YAPISAL, MEKANİK VE
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI**

Merve DEMİR

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI**

**2023
Her hakkı saklıdır.**



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TiO₂-SiO₂ ÇOK TABAKALI KOMPOZİT İNCE
FİLMLEİN Ti₄₅Nb ALAŞIMI ÜZERİNE
SENTEZLENMESİ: YAPISAL, MEKANİK VE
TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI**

Merve DEMİR

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI

Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği

Erzurum

2023

Her hakkı saklıdır

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

10 / 02 / 2023

Merve DEMİR

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TiO₂-SiO₂ ÇOK TABAKALI KOMPOZİT İNCE FİLMLEİN Ti45Nb ALAŞIMI ÜZERİNE SENTEZLENMESİ: YAPISAL, MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI

Merve DEMİR

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI

Titanyum ve alaşımları yüksek dayanımlı, düşük yoğunluklu olup iyi korozyon özelliği ile beraber biyouyumluluk açısından da avantaj sağladığı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda Zr, Nb ve Ta içeren titanyum alaşımları hem iyi korozyon özelliklerine sahip hem de toksik etki göstermemesi sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum alaşımlarından biri olan β tipi Ti45Nb yüksek biyouyumluluk, yüksek korozyon direnci, toksik etki göstermemekte ve düşük elastisite modülü özelliği göstermektedir. Ti45Nb'nin diğer titanyum alaşımlarında olduğu gibi aşınma özellikleri kötüdür. Bu alaşımın özelliklerini iyileştirmek için çeşitli alaşımlar ile katmanlar halinde yüzey biriktirme işlemi uygulanmaktadır. En yaygın kullanılan yüzey işlemlerinden biri fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu çalışmada, Ti45Nb taban malzemesi üzerine PVD yöntemi kullanılarak TiO₂ ve SiO₂ filmleri çoklu tabakalar halinde kaplandı ve XPS, AFM, SEM ile yapısal, mekanik, tribolojik özelliklerdeki değişimler incelendi. Çalışma sonucunda yüzeyde kaplama sayısı arttıkça aşınma direncin arttığı gözlemlenmiştir.

2023, 41 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ti45Nb, Titanyum, Fiziksel Buhar Biriktirme

ABSTRACT

MS. Thesis

SYNTHESIS OF TiO₂-SiO₂ MULTILAYER COMPOSITE THIN FILMS ON Ti45Nb ALLOY: INVESTIGATION OF STRUCTURAL, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Merve DEMİR

Erzurum Technical University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Onur ÇOMAKLI

Titanium and its alloys are widely used because of their high strength, low density and good corrosion properties as well as providing advantages in terms of biocompatibility. Recently, titanium alloys containing Zr, Nb and Ta have been widely used because they have good corrosion properties and do not show toxic effects. One of the titanium alloys, β -type Ti45Nb, has high biocompatibility, high corrosion resistance, no toxic effect and low modulus of elasticity. Like other titanium alloys, Ti45Nb has poor wear properties. In order to improve the properties of this alloy, surface deposition process is applied in layers with various alloys. One of the most widely used surface treatments is the physical vapor deposition (PVD) method. In this study, TiO₂ and SiO₂ films were coated in multiple layers on Ti45Nb substrate using PVD method and the changes in structural, mechanical and tribological properties were examined with XPS, AFM, SEM. As a result of the study, it was observed that the wear resistance increased as the number of coatings on the surface increased.

2023, 41 page

Keywords: Ti45Nb, Titanium, Physical Vapor Deposition

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın tamamlanmasında yardımını, anlayışını, desteğini ve zamanını esirgemeyen değerli tez danıőmanım Sayın Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI' ya gösterdiği ilgi, sabır ve anlayıőtan dolayı en içten saygılarımı ve teőekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıőmalarım esnasında katkı ve yardımları nedeniyle Sayın Prof. Dr. Ali Fatih YETİM, Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK, Sayın Öğr. Gör. Mustafa YAZICI, Sayın Öğr. Gör. Kamer Özge ARSLAN ve tezin hazırlanmasında emeği geçen tüm arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Çalıőmalarım süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama, kardeşlerime ve bana tezimin hazırlanma aşamasında hem akademik hem de manevi anlamda destek olan eőim Mesut DEMİR' e teőekkürlerimi sunarım.

Merve DEMİR

Mart 2023

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Biyomalzemeler.....	7
2.1.1. Metalik biyomalzemeler.....	9
2.1.2. Seramik biyomalzemeler.....	16
2.1.2.1. Oksit seramikleri.....	16
2.1.2.2. Kalsiyum-fosfat seramikleri.....	17
2.1.2.3. Cam ve cam-seramikler.....	17
2.1.3. Polimer biyomalzemeler.....	17
2.1.4. Kompozit biyomalzemeler.....	18
2.2. Yüzey İşlemleri.....	19
2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD).....	19
2.2.1.1. Buharlaştırma teknikleri.....	20
2.2.1.2. Sıçratma tekniği.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM	23
3.1. Materyal.....	23
3.2. Kaplama.....	23
3.3. X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri.....	25
3.4. XPS Analizleri.....	26
3.5. AFM Analizleri.....	26
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	27
3.7. Mikrosertlik Analizleri.....	27
3.8. Çizme Testi.....	28
3.9. Aşınma Deneyleri.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	31
4.1. Mikroyapı Analizleri.....	31

4.2. Mikro Sertlik ve Çizilme Testi Sonuçları	34
4.3. Sürtünme ve Aşınma Analizleri	36
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	39
KAYNAKLAR	40



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

C	Çevrim zamanı (dakika)
EB_{ij}	İşlemin en erken başlama zamanı
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
g	Yerçekimi ivmesi
GPa	Giga Paskal
K	Kelvin
m	Metre
MPa	Mega Paskal
nm	Nanometre
N	Newton
P	Basınç
Pa	Paskal
$Torr$	Tor
W	Güç birimi
α	Alfa
Å	Atomik Mesafe
β	Beta
$^{\circ}$	Derece
λ	Dalga Boyu
ϵ	Dielektrik Sabiti
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATF	(Attension Theta Flex) Temas Açısı Ölçer
BBC	Hacim Merkezli Kübik Kristal Yapı
CA	Islanabilirliğin Sıklıkla Temas Açısı
COF	Coefficient of Friction (Sürtünme Katsayısı)

CP-Ti	Commercially Pure Titanium (Ticari Saf Titanyum)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
HCP	Hegzagonal Sıkı Paket Kristal Yapı
PVD	Physical Vapour Deposition (Fiziksel Buhar Biriktirme)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SBF	Simulated Body Fluid (Yapay Vücut Sıvısı)
SFE	Yüksek Yüzey Serbest Enerjisi
SiO ₂	Silisyum Dioksit
SS	Paslanmaz Çelik
TiO ₂	Titanyum Dioksit
Ti45Nb	Titanyum-45 Niyobyum
XRD	X-Ray Diffraction (X Işını Saçılması)
ZrO ₂	Zirkonya

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alfa ve beta faz yapılarının kafes parametreleri.....	10
Şekil 2.2. Alfa ,beta ve nötral elementlerin faz sıcaklığına etkisi	10
Şekil 2.3. Titanyumun anodik oksidasyon sonucunda oluşturduğu rutil ve anataz fazlarının kafes yapıları.....	14
Şekil 3.1. Vakum odası	24
Şekil 3.2. İşlem öncesi numune	24
Şekil 3.3. İşlem sonrası numune	25
Şekil 3.4. GNR-Explorer X ışını difraksiyon cihazı.....	25
Şekil 3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Specs-Flex).....	26
Şekil 3.6. FEI- QUANTA FEG 250 taramalı elektron mikroskobu cihazı.....	27
Şekil 3.7. SHİMADZU mikrosertlik ölçüm cihazı	28
Şekil 3.8. Bruker-UMT Tribolab aşınma test cihazı.....	29
Şekil 3.9. Bruker-Contour GT aşınma test cihazı görseli	30
Şekil 4.1. Farklı sayıda katmana sahip β -tipi Ti45Nb substrat üzerine kaplanmış çok katmanlı TiO ₂ -SiO ₂ filmlerinin mikro karakterizasyonu.....	31
Şekil 4.2. TiO ₂ ve SiO ₂ (XPS) uygulaması.....	32
Şekil 4.3. (a, b ve c), sırasıyla 2, 4 ve 8 çift katmanlı TiO ₂ -SiO ₂ çok katmanlı kaplamaların AFM ile yüzey morfolojisi.	33
Şekil 4.4. Katmanlı film, TiO ₂ ve SiO ₂ katmanlarının mikroyapısı	33
Şekil 4.5. Katman sayısı-sertlik grafiği	34
Şekil 4.6. TiO ₂ -SiO ₂ çok katmanlı filmlerin farklı katmanlı olarak, optik çizik fotoğrafları ve kaplamaların sürtünme yükü	35
Şekil 4.7. TiO ₂ -SiO ₂ için çok katmanlı filmler ve oda sıcaklığında test edilen Ti45Nb malzemenin COF değerleri.....	36
Şekil 4.8. TiO ₂ -SiO ₂ için çok katmanlı filmler ve oda sıcaklığında test edilen Ti45Nb malzemenin COF değeri.....	36
Şekil 4.9. Kaplanmamış ve çok katmanlı kaplanmış numuneler üzerindeki aşınmış yüzeyin SEM görüntüsü	37
Şekil 4.10. Kaplanmamış ve çok katmanlı kaplanmış numuneler üzerindeki aşınmış yüzeyin 3D fotoğrafları.	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 2.1. İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler	7
Tablo 2.2. Fizyolojik çevrenin biyomalzeme üzerine etkileri	8
Tablo 2.3. Titanyum alaşımlarında alaşım elementlerinin etkisi	11
Tablo 2.4. TiO ₂ modifikasyonların fiziksel özellikleri ve kimyasal yapısı.....	13
Tablo 2.5. İmplant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşenleri	15
Tablo 2.6. Titanyum ve titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri	15
Tablo 2.7. Silisyum dioksitin genel özellikleri.....	19
Tablo 2.8. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri.....	20
Tablo 3.1. Kaplama parametreleri	23

1. GİRİŞ

Biyomalzeme bilimi bilimsel açıdan yeni olmasına rağmen uygulama tarihi bakımından çok eski zamana dayanır. Mısır mumyalarındaki yapay burun, diş ve gözler bu bilimi yansıtan delillerden bazılarıdır (Ceyhan 2011). 1938’de üretilen ilk metal protez vitalyum, ciddi derecede metal korozyonuna uğrayarak canlı organizmalar için tehlikeye neden olmuştur. 1958’de yapay kalp ve akrilik kemik malzemesi, 1960’larda kalça protezleri, kalp kapakçığı, sentetik ameliyat ipliği ve kalp protezi ise 1970’lerde kullanılmaya başlanmıştır.

Biyolojik ortamda çalışmayan dokuları, hasar görmüş organları tedavi etmek amacıyla vücutta kullanılan malzemelerin tümüne “Biyomalzeme” denilmektedir. Biyomalzemeler insan vücudunda farklı etkilere maruz kalacağı ortam ve koşullarda kullanılmaktadır. Bununla beraber günlük yaşantımızda vücut içerisindeki biyomalzemeler birçok yüklemeye çevrimine maruz kaldıklarından dolayı mekanik ve yorulma dayanımları açısından da incelenmelidir. Biyomalzemeler, hastalıklı veya hasarlı organ yerine (dializ, protez) kullanımı dışında, fonksiyonellik açısından artış sağlamak (omurga fiksatorleri), estetik açıdan problemleri düzeltmek (silikon, diş teli), teşhis sırasında yardımcı olmak(endoskopi) vb amaçlarla kullanılmaktadır (Ceyhan 2011).

Biyouyumluluk, kullanılacak biyomalzemenin vücuttaki dokulara fiziksel, biyolojik uyumu ve vücudun mekanik davranışına göstermiş olduğu uyumdur. Bu malzemeler, kullanıldığı vücutta en iyi uyumluluğu göstermesi ve dayanıklı olması açısından önem arz eder. Bu malzemeler kullanıldığı bölgeye bakıldığında korozyon, doku hasarı, iltihap, alerjik etken, zehir etkisi oluşturmamalı ve bu bölge ile uyum içerisinde olup sürtünmelere, aşınmalara karşı dayanıklı olmalı, devamlılığını koruyabilmeli, kullanılacak bölge için istenilen şekli alabilmeli ve istenilen mekanik özellikleri alabilecek bir yapı oluşturmalıdır. Biyoyumlu malzemeler vücut tarafından kabul edilmelidir. Biyomalzeme vücutta yerleştirilmeden önce kontrol edilmeli ve kontrol sonrası uygulanacağı bölgenin incelenmesi gerekmektedir. Biyoyumlu malzemeler vücudun her alanında kullanılmakta ve insan sağlığı için önem arz etmektedir. Bu yüzden kullanılacak olan malzemelerin yapısı iyi araştırılmalı çeşitli deneyler yapıp testlere tabi tutulmalıdır. Bu testler sonrasında kullanım açısından uygun olan biyoyumlu

1. GİRİŞ

malzemelerin kullanıldığı vücut yapısındaki temas halinde bulunduğu dokulardan örnekler alınmalı ve morfolojik incelenmesi yapılmalı. Morfolojik incelemeler biyomalzemenin biyouyumluluğu hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar (Sarsılmaz 2003).

Biyomalzemeler metalik, seramik, polimerik ve kompozit malzemeler olmak üzere dört başlık altında gruplandırılabilir. Seramik, polimerik ve kompozit biyomalzemelere karşın daha iyi özelliklere sahip bir diğer biyomalzeme grubu olan metalik malzemelere ise titanyum, paslanmaz çelik, CoV-Cr alaşımları ve altın örnek verilebilir. Metalik biyomalzemeler sert ve güçlü olması yanı sıra eğilebilme özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı metalik biyomalzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomalzeme alanında metal ve oluşturmuş oldukları alaşımları oldukça önemlidir. Kristal yapısı ve güçlü metalik bağ yapıları ile yüksek mekanik özellikler taşıyan bu malzemeler implant materyali olarak birçok alanda kullanıma uygunluk sağlamaktadır. Bunların yanı sıra kemiklerin yenilenmesi için kullanımı dışında eklem protezi kalp damar cerrahisi, yapay kalp parçaları ve kalp kapakçıkları gibi birçok alanda kullanım sağlamaktadır. Metaller sadece implant malzemesi olarak kullanılmayıp tedavi amaçlı aletlerdeki metalik aksanları da oluşturmaktadır. İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal Sherman-Vanadyum çeliğidir. Biyomalzeme üretimi için kullanılan demir, bakır, krom, nikel, titanyum, tantal, molibden ve vanadyum gibi çoğu metalik malzeme uygunluk göstermesi açısından az miktarda kullanılmalıdır. Bu metallerin kullanım miktarının artırılması zararlıdır. Metallerin biyolojik ortama uyumluluğu korozyon ile ilişkilidir. İnsan vücudunda; protein, oksijen ve tuz çözeltileri bulunmaktadır. Bu çözeltiler vücut içerisine girerse vücudun şişmesine neden olur. Bu gibi durumlardan kaçınılması kısacası hücrelere zarar verilmemesi beklenmektedir. İnsan; bahsedilmiş olan çözeltiler dışında su, klorür ve hidrokisit gibi çeşitli akışkanlar içermektedir. Bu da biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır ve metallerle oluşturdukları bileşikler nedeni ile metal dayanımı azalmakta çevresinde barındırdığı hücrelere zarar vermektedir. Malzemenin korozyon sonucu dayanımı azalır. Metalik implantların kullanım ömrünü uzatmak için çeşitli uygulamalar yapılmıştır. Metalik implantların yüzeyde oluşturduğu pasif filmler, yüzeydeki oksitlenme reaksiyonlarını yavaşlatmakta, vücut sıvısı içinde metalin minimum

1. GİRİŞ

çözünmesini sağlamak ta ve vücut içinde kullanım ömrünü uzatmış olmaktadır (Gür 2004).

Titanyum ve alaşımları yüksek dayanım, korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleri açısından tıp, mühendislik, havacılık endüstrisi ve biyomedikal alanlarda da kullanılmaktadır. Titanyum ve oluşturmuş olduğu alaşımlar α , β ve $\alpha+\beta$ olarak üç ana gruba ayrılmaktadır. Bu alaşımlar kullanım alanlarına göre tercih edilmektedir. Alfa fazı iyi akma dayanımı, deformasyon direnci özelliklerini göstermektedir. Bu özellikleri dışında zayıf şekillenme özelliği de göstermektedir. Tokluk ve süneklik özelliklerini düşük sıcaklıklarda bile korumaktadır. Beta fazı ise diğer fazlara nazaran soğuk şekillendirilebilirlik, yüksek sertleşme ve dövülebilme özelliklerine sahiptir. Soğuk ve sıcak koşullarda dayanım özelliği iyidir. Titanyum röntgen ışınlarının geçmesine izin vermektedir. Alfa ve beta fazı ise tavlama işlemi sonrası iyi süneklik özelliğe, homojenliğe ve dayanıma sahip olmaktadır. İyi şekil verilebilir ve yüksek ısılarda da kullanılabilir. Elastiklik özelliği kemik dokusunun elastikliğine en yakın olan yapıya sahiptir. Titanyum ve alaşımları iyi yorulma dayanımı, işlenebilme özelliği korozyona karşı gösterdiği direnç, düşük elastisite modülü ve iyi biyouyumluluk göstermesi sebebiyle biyomalzeme olarak çoğunlukla tercih edilmektedir. Titanyumun tribolojik özellikleri bakımından zayıflığı iki nedene bağlıdır. İlk nedeni düşük pekleşme özelliğine sahip olması ve bu nedenle adeziv abrazyon aşınma oluşması sonucunda da titanyumun aşınma dayanımının azalmasıdır. İkinci neden ise yüzeyde oksit tabakasının oluşması sonucu oksidatif aşınmaya yol açmasıdır. Ti45Nb (Grade 36) alaşımı β faz yapısına sahip olup hacim merkezli kübik kafes yapıdadır. Beta titanyum alaşımları içerisinde Ti-Nb' lu alaşımlar çok düşük elastisite modülüne sahiptir (Godley et al. 2006). Titanyum ve alaşımlarının aşınma direncini daha iyi seviyeye çıkarmak için bazı yüzey işlemlerinden yararlanılmıştır. Yüzey işlemlerine; fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, plazma sprey, plazma nitrasyon, lazer nitrasyon, iyon implantasyon, anodizasyon vb. örnek verilebilir. Titanyum ve alaşımlarını iyileştirmek için birçok yüzey işlemi kullanılmıştır. Literatürde yer alan çalışmalardan bazılarında termal oksidasyon, anodizasyon, sol jel kaplama mikro ark anodizasyon örnek olarak verilebilir (Taşdemir 2014). Titanyumun dezavantajlarını gidermek için kullanılan en yaygın yöntem ise yukarıda bahsedilmiş olan işlemlerden biri olan fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir.

1. GİRİŞ

PVD kaplamada vakumlu ortamda bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzemenin kaplanacak olan malzeme üzerine ince bir film katmanı olarak biriktirilmesi. Bu işleme “Fiziksel Buhar Biriktirme” denir. Uzay, havacılık gibi bazı sektörlerde teknolojinin gelişimi ile birlikte yeni tasarım malzemelerde yüksek mekanik özellikler aranmaktadır. Makine ve imalat sanayisinde ve farklı sektörlerde tercih edilen ürün özelliklerinin artırılması ekonomik halde sadece kaplama işlemi ile sağlanmaktadır. Kaplama yöntemleri, kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar; gaz halden, çözültiden, sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalardır. Yüzeyde oluşturulan kaplamanın kalınlığına göre ikiye ayrılır. Bunlar; ince film kaplamalar ve kalın film kaplamalardır. İnce film kaplama kalınlıkları 1-10 µm arasındadır. Bu kaplamanın birikmesi yüzeyde atomik boyuttadır. Kalın film kaplamalarda ise birikme büyük kütlelerin biriktirilmesi ile gerçekleşir. Sertlik, aşınma ve korozyon direncinin artırılması amacıyla kullanılmakta olan PVD kaplamalar, yüksek maliyeti, kaplama alanının sınırlı oluşu ve düşük kaplama hızı gibi nedenlerle dezavantaj oluşturmaktadır. Kaplama yöntemlerinde uygulama alanı belirlenirken kaplama kalınlığı ve uygulama sıcaklığı parametrelerine dikkat edilmektedir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda ürünlerde istenen özellikleri sağlayabilmek için farklı türde kaplamalar yapılabileceği fakat kaplamalar yapıldığında ürünün işlem performansının attığı gözlemlenmiş olsa da maliyetinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu gözlemler sonucunda düşük maliyetli ve yüksek performanslı farklı buhar biriktirme yöntemleri araştırılmaya başlanmıştır. Yaygın olarak kullanılan iki tür buhar biriktirme yöntemi vardır. Bunlardan birincisi Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ve Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu kaplamalar, sert ve tok yapısıyla sürtünme ve aşınma özellikleri gelişmiş malzeme üretimini desteklediği gibi malzemeye dekoratif özelliklerde kazandırmaktadır. İki kaplama yönteminde de taban malzeme üzerine 0,01-10µ aralığında atomik boyutta kaplama yapılmasını sağlamakla birlikte, PVD yöntemi, CVD yönteminde ki işlem sıcaklığına bağlı olarak (850-1.250 °C) taban malzemenin yapısında oluşturduğu olumsuz etkileri yok etmiştir.

Yüzey kaplama teknolojileri, optik, dekoratif ve tribolojik amaçlı kullanımı yanı sıra elektrik-elektronik sanayinde de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada TİN ve ON esaslı seramik kaplamaların statik hava şartlarındaki oksitlenme davranışları incelenmiştir. PVD katodik ark yöntemi kullanılarak alümina plakalar kaplanmış, yatay

1. GİRİŞ

tüp fırında oksitlenme işlemine maruz bırakmıştır. Oksitlenen (on sekiz adet numune) numunelerin yapılarını x-ışını analiz yöntemiyle incelemiştir. Yaptığı X-ışınları analizi sonucunda TiN ve CrN kaplamaların belirlenen deney sıcaklık ve sürelerinde oksitlendikleri fakat, tam anlamıyla kararlı oksit yapısına ulaşamadıklarını gözlemlemiştir. Yalçın ve Yılmaz (2000), PVD yöntemi ile matkap takımlarını TiN kaplayarak yaptıkları çalışmalarında kapladıkları takımların yüzey sertliklerini incelemiş ve kaplamasız takımlara göre iki kat daha sert olduğunu gözlemlemişler ve böylelikle takım yüzeyinde çatlak ve dökülmeler olmadığını belirtmişlerdir. Çomaklı (2014), yapmış olduğu çalışmada Ti (Grade 2) yüzeyine sol-gel yöntemini kullanarak TiO₂ filmi oluşturmuş ve farklı sıcaklıklarda da kalsinasyon işlemi uygulamıştır. İşlem sonrası mikro sertlik ölçümleri ve pim-disk aşınma deneyleri yapmıştır. Araştırmaları sonucunda 500°C ve 600°C de uyguladığı kalsinasyon işlemi sonucu yüzeyde anataz fazı içeren oksit tabakası oluşmuştur. 700°C'den sonra oksit tabakada anataz fazı rutil faza, 900°C'de ise anataz fazın büyük kısmı rutil faza dönüştüğü gözlemlenmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile TiO₂ film kalınlığı sonucuna ulaşmıştır. Mekanik ve tribolojik özelliklerin, yapıda oluşmuş rutil faz sonucu iyileştiğini gözlemlemiştir. Elde ettiği sonuçlar doğrultusunda sertlik, korozyon direnci ve aşınma direnci bakımından en iyi sonuca 900°C de ulaşmıştır. Janoss (2003), kaplama yöntemi ve kaplama malzemesinin uygulanan işlem sonrası yüzdeki mekanik ve fiziksel özelliklerine, korozyon dayanımı sertlik, sürtünme katsayısı özellikleri vb. üzerine çalışmalar yapmıştır. En yüksek değerdeki sertlik değerine PVD ile TiAlN kaplanmış numunede (4.500HV) en iyi korozyon direncine ise CrN ile kaplanmış numunede ulaşmıştır. Titanyum yüzeyindeki oksit film kimyasal açıdan soy karaktere sahip olduğundan dolayı metale yüksek korozyon ve iyi biyouyumluluk özelliği kazandırır. Böylece oluşan oksit yapısı “pasif film” ve titanyum da “pasif olan metal” olarak tanımlanır. Pasifleşme, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için ortak özelliklerdendir. TiO₂, kimyasal olarak oldukça dirençli ve elektriksel olarak da yalıtkan olduğu bilinse de oksit tabakasında elektron tünellemesi olduğu da bilinmektedir.

Yüzey kaplamada sıklıkla kullanılan SiO₂ korozyona dirençli yapı kazandırmasının yanı sıra kendi kendini temizleme etkisi, çizilme önleyici etkisi ile malzemeye kazandırdığı özellikler ile malzeme üzerinde dayanıklılığı sağlamaktadır. Nanopartikül bazlı SiO₂ antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu bilinmekte ve bu yapı ile

1. GİRİŞ

oluşturulmuş ince filmler süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması ve potansiyel uygulamaları çalışmaları kanıtlanmıştır (Boylu 2021).

Yüzey kaplama işlemleri; Tek tabakalı kaplama, çift tabakalı kaplama, gradyan kaplama, çok tabakalı kaplama ve kompozit kaplama olmak üzere beş gruba ayrılmaktadır (Bülbül 2014). Uygulama şartı ve amaca uygunluk bakımından dolayı farklı yüzey kaplama işlemleri uygulansa da avantajları bakımından genellikle çok tabakalı kaplama kullanımı tercih edilmektedir. Çok tabakalı kaplamaların kimyasal ve mekanik özellikleri tek tabakalı kaplamalara kıyasla daha kolay iyileştirilebilmektedir. Çok tabakalı yani süper kafes kaplamalar belirli süre zarfında farklı malzemelerin nanometre boyutundaki taban malzeme üzerine sırası ile büyütülmesi sonucu oluşmaktadır. Yüzeye paralel olan ara yüzey sayısı arttıkça çatlak oluşumu engellenir. Uygulanmakta olan hareketin farklı yöne kayması sonucu kaplamanın dayanıklılığı artarak kırılma yapıya sahip olması engellenir. Kaplama sayısı ne kadar artarsa kırılma tokluğu ve aşınma direncinde de o kadar iyileşme meydana gelmektedir (Bull and Jones 1996).

Bu çalışmada, Ti45Nb taban malzemesinin zayıf özelliklerinin iyileştirilmesi için PVD yöntemi kullanılarak malzeme yüzeyine TiO₂ ve SiO₂ filmleri çoklu tabakalar halinde kaplanmış ve bu kaplamalar sonucunda malzemenin yüzeyinde oluşan yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyomalzemeler

Canlı vücudunda herhangi organ veya dokunun yerine kullanılan doğal ya da sentetik malzemedan yapılmış malzemelerdir. Bu malzemeler vücuttaki doku veya organlarla uyumlu haldedir ve canlı vücuduna zarar vermemektedir. Oluşturulmuş olan bu yapılar kullanıma başlanınca ilk olarak tehdit olarak algılanmaktadır. Bu tehdidi ortadan kaldırmak için malzemenin biyoyumluluğu incelenmelidir.

Biyomalzemelerin amaçları;

- Vücuttaki hastalıklı veya hasarlı doku veya organların yerine kullanılır (Diyaliz ve protezler).
- Vücuttaki hasarlı organın fonksiyonunu arttırmak için kullanılır (Lens, kalp pili, işitme cihazı).
- Kozmetik sıkıntıları gidermek için kullanılabilir (Diş teli ve silikon yaptırma).
- Fonksiyonel sıkıntıları gidermek için kullanılabilir (Omurgadaki bozukluklar).
- Hasarlı yapının iyileşmesini sağlar. (Ameliyat iplikleri, cerrahi vida ve teller)
- Teşhis için kullanılabilir. (Endoskopi makinesi ve enjektör) vb.

Tablo 2.1. İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler (Güven 2014)

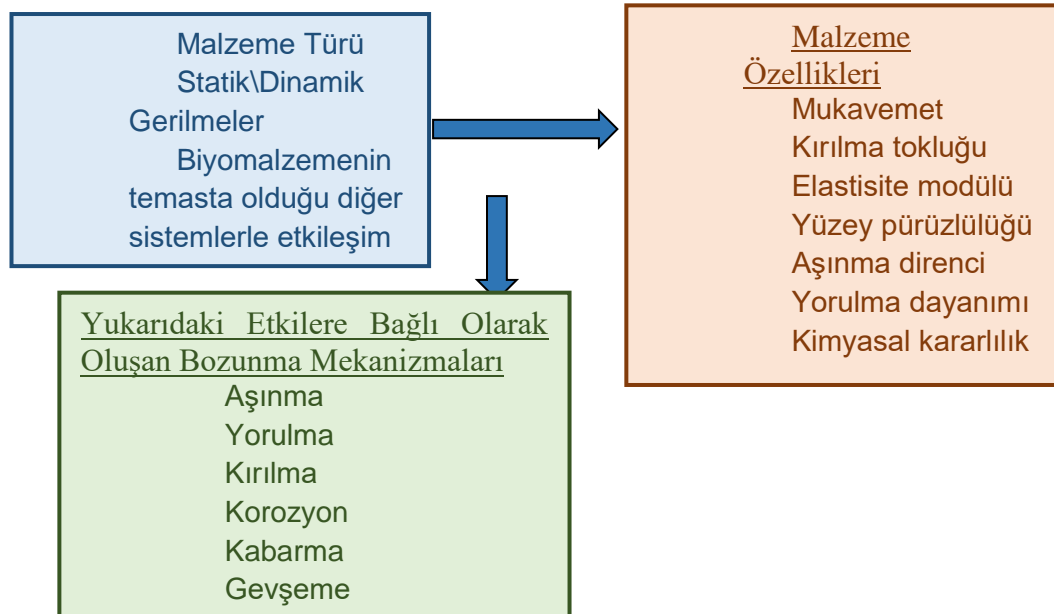
Sistem	Kullanılan Biyomalzemeler
Oküler Mercekler	Akrilik, Silikon
Kulak	HA, Al ₂ O ₃ , Ti, Silikon
Diş	Akrilik, altın, 316LSS, Co-Cr-Mo, Ti, Ti-Al-V, Al ₂ O ₃ , HA, Biyocam
Parçalanabilir Dikişler	PLA, PGA, PCL, PTMC, PDO
Ortopedik Yüklü Yataklarda	Al ₂ O ₃ Zirkonyum, 316LSS, Ti, Ti-Al-V, Co-Cr-Mo, UHMWPE

Tablo 2.1. (devam)

Protez Eklemlerde	316LSS, Co-Cr-Mo, Ti, Ti-Al-V, UHMWPE, Silikon, Akrilik
Kranial Kafatası	316LSS, Ti, Akrilik, HA, TCP
Maksillofasiyal Yeniden Yapılanma	Al ₂ O ₃ , HA, TCP, Biyocam, HA/PLA, Ti, Ti-Al-V
Kalp	Ti-Al-V, Co-Cr-Mo, Pirolitik C, ePTFE, PET, PUR
Kalp Pili	316LSS, Pt, PUR, Silikon, PET
Bel kemiği	Co-Cr-Mo, UHMWPE, Ti, HA
Kan Damarları	ePTFE, PET
Kas-Kemik Bağı	PLA\C, Fiber, ePTFE, PET, UHMWPE
Kemik Tespitleri	316LSS, PGA, Co-Cr-Mo, Ti, Ti-Al-V, PLA\HA

*(PLA: Polilaktik, PGA: Poliglikolid, PTMC: Politrimetilkarbonat, PDO: p-dioxanone, PUR: Poliüretan, e PTFE: Expanded, UHMWPE: Yüksek yoğunluklu polietilen, PET: Polietilen tereftalat, HA: Hidroksiapatit, SS: Paslanmaz çelik)

Tablo 2.2. Fizyolojik çevrenin biyomalzeme üzerine etkileri (Çomaklı 2013)



Canlı vücudunda kullanmış olduğumuz bu biyomalzemeler avantaj ve dezavantajlar oluşturmaktadır. Birden fazla malzeme çeşidi olmasına rağmen tam anlamıyla ihtiyaçlara cevap verememektedir. İyi bir tasarım sağlamak için malzeme üzerine ihtiyaçlarımızı karşılayabilecek doğrultuda yüzey işlemleri uygulanarak uygun yüzey özellikleri kazandırılmalıdır. Biyomalzemeler, metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olmak üzere 4 temel başlıkta incelenebilir. Uygulama alanı olarak, biyomalzemeleri, sert doku (ortopedik protezler ve diş protezleri) ve yumuşak doku yerine (plastik cerrahi ve kalp-damar sistemi) kullanılacak biyomalzemeler üzere ikiye ayırabiliriz.

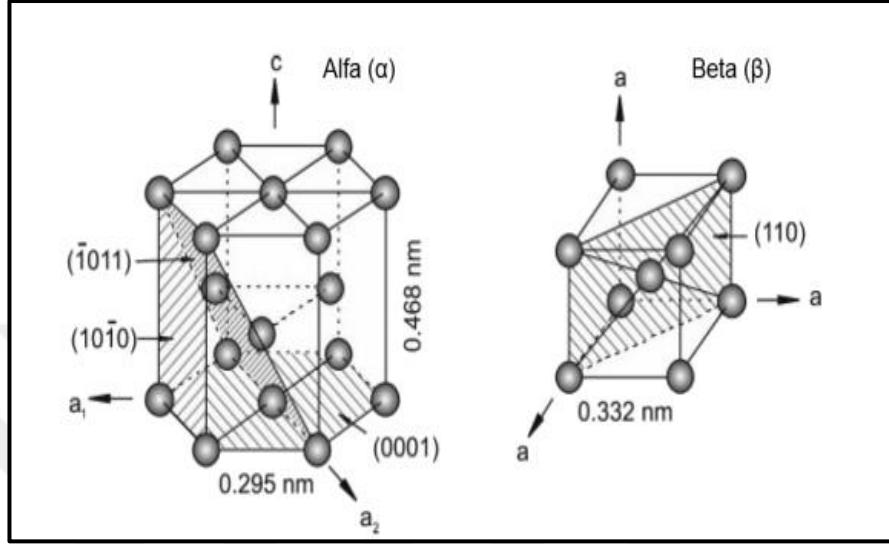
2.1.1. Metalik biyomalzemeler

Mekanik ve kimyasal yapıları bakımından uygunluk gösteren metal ve alaşımları biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. İlk defa metalik biyomalzeme olarak Sherman-vanadyum çeliği kullanılmıştır. Kas ve iskelet sistemlerinde, diş protezlerinde genellikle metal ve alaşımları kullanılmaktadır. Günümüzde, metalik biyomalzeme olarak paslanmaz çelikler, titanyum ve alaşımları, kobalt ve alaşımları sıklıkla kullanılır. Yapılan araştırmalara göre dokularla reaksiyona az girmesi, hafiflik açısından avantaj sağlaması ve biyouyumluluk bakımından gösterdiği performans nedeni ile titanyum kullanımı artmıştır. Bu biyomalzemeler güçlü metalik yapıları ve kristal yapıları açısından üstün mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen biyouyumlulukları düşük, dokulara göre fazlasıyla sert, yüksek yoğunluklu olup, korozyona uğramaları ve alerjik doku reaksiyonlarına sebep olan metal iyon salınımı sebebiyle birçok dezavantaja da sahiptir. Canlı vücudunda su, çözülmüş oksijen vb. iyonlar barındırmasından dolayı metalik biyomalzemeler yapıda korozif ortam oluşturur. Korozyona maruz kalan biyomalzeme zayıflar ve malzeme ile temas halinde olan doku veya organ zarar görür (Gümüşdereli 2002).

Titanyum elementinin yeryüzünde en fazla bulunan elementler arasındaki sırası 9 ve metaller arasındaki bulunuş sırası ise 4'tür (Leyens and Peters 2003). İlmenit (FeTiO_3) ve rutil (TiO_2) en önemli mineral kaynaklarıdır. Titanyumun yapısı allotropik yapıda olup alaşımlama ve deformasyon prosesi ile dayanımı artmaktadır. Bu element iyi ısı transfer özelliklerine, düşük yoğunluğa ve manyetik olmayan özelliğe sahiptir (Donachie 2000).

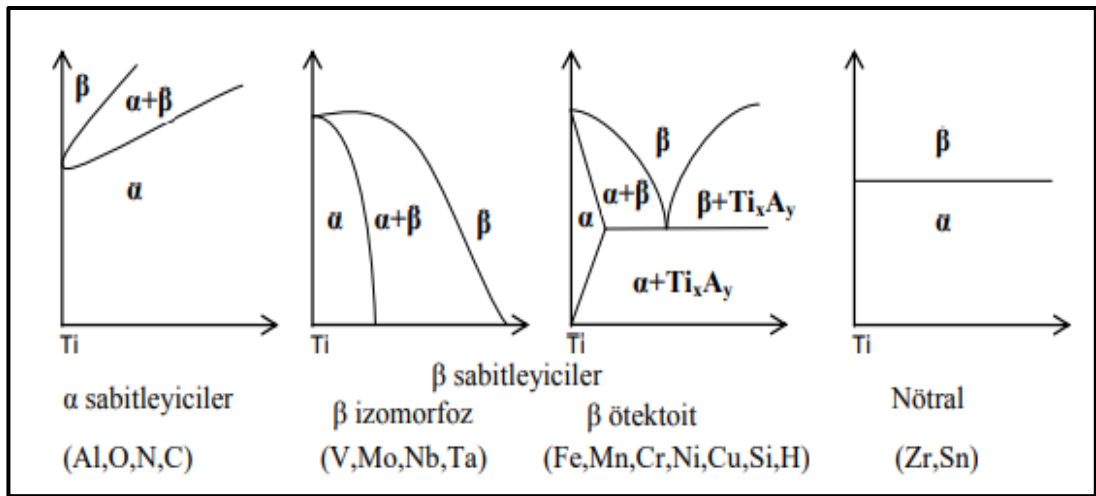
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Titanyum elementi allotropik yapıda olduğundan farklı kafes yapılarına sahiptir. Oda sıcaklığında alfa faz yapısına ve hekzagonal sıkı paket (HCP) kristal yapıya sahiptir. Dönüşüm sıcaklığı 883°C'nin üzerine çıkartılınca yapısı hacim merkezli kübik (BBC) yapıya dönüşmektedir (Brunette et al. 2001).



Şekil 2.1. Alfa ve beta faz yapılarının kafes parametreleri (Lütjering and Williams 2007).

Titanyum alaşım elementleri beta dönüşüm sıcaklığı etkisi altında nötral elementler, alfa ve beta sabitleyici olmak üzere üçe ayrılır. Alfa sabitleyiciler alfa faz alanını yüksek sıcaklıklara çıkarırken beta sabitleyici elementler ise beta faz alan sıcaklığını ise düşürmektedir. (Leyens and Peters 2003).



Şekil 2.2. Alfa, beta ve nötral elementlerin faz sıcaklığına etkisi (Lütjering and Williams 2007).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Titanyum alaşımları, alaşımsız titanyum ve alfa faz sabitleyicilerle oda sıcaklığında hekzagonal sıkı paket (HCP) kristalografik yapıdadır. Yüksek sıcaklıklarda alaşımsız ve alfa alaşımlı malzemeler kaynaklanabilme, sürünme özellikleri iyi, sünek-gevrek dönüşümü göstermemekte ve bu sebeple düşük sıcaklıklardaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Alüminyum, oksijen ve kalay alfa faz sabitleyici elementlerindedir. (Brunette et al. 2001). Oksijen ve demir miktarlarının farklı olmasından dolayı alaşımsız titanyum alaşımları içinde birçok çeşit bulunur (Donachie 2000). Kristalografik yapısından ötürü mekanik dayanımı ideal seviyede olup elastisite modülü yüksek, kırılma tokluğu iyi ve dövülebilirlik özelliği ise düşüktür.

İstenilen özelliklerin elde edilmesi için metalurjik olarak bu alaşımlar alfa ve beta sabitleyici elementlerle kullanılır (Brunette et al. 2001). Bu alaşımlar için ideal işlemler uygulanır ise alfa ve beta faz yapısından ötürü dayanımı ve sünekliği artar. Alfa veya beta titanyum alaşımlarından daha dayanıklıdır. Çözeltiye alma ve yaşlandırma işlemi ile alfa-beta alaşımlarının dayanımı artırılmaktadır (Donachie 2000).

Beta titanyum alaşımları hacim merkezli kübik (BCC) yapıda olup sünek özellik gösterdiği için bu alaşımlar kolayca deformasyona uğrar. Bu fazın yaygın olarak kullanılan sabitleyici elementleri ise niyobyum, molibdenum, tantal, krom, demir ve vanadyumdur (Brunette et al. 2001). Bu alaşımlar yüksek tokluk, yorulma dayanımı, ısıtılma işlem kolaylığı gibi özellikleri ile avantaj sağlarken diğer titanyum alaşımları ile kıyaslandığında düşük ve yüksek sıcaklıklarda özelliklerinin zayıf olması, yüksek yoğunluklu olması ve maliyetinin yüksek oluşu, segregasyon özellikleri sebebiyle dezavantaj oluşturmaktadır (Leyens and Peters 2003). Bu alaşımlar düşük sıcaklıkta gevrek olup yüksek sıcaklıkta ise sürünme dayanımı düşüktür. Alaşım elementlerinin çok miktarda bulunmasından dolayı beta titanyum alaşımlarının yoğunlukları yüksek olup üretim maliyeti de yüksektir (Donachie 2000).

Tablo 2.3. Titanyum alaşımlarında alaşım elementlerinin etkisi (Brunette et al. 2001)

Alfa sabitleyici elementler
Alüminyum, Oksijen, Azot

Beta sabitleyici elementler

Molibden, Krom, Vanadyum,
Mangan, Demir

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tablo 2.3. (devam)

Alfa sabitleyici miktarının artmasıyla alfa fazını artırır.



Beta sabitleyici miktarının artmasıyla beta fazını artırır.



Alfa Yapısı	Yakın Alfa	Alfa+ Beta	Yakın Beta	Beta Yapısı
Saf Titanyum Ti-5Al- 2.5Sn	Ti-6Al-2Sn- 4Zr-2Mo Ti-8Al-1Mo- 1V	Ti-6Al-4V Ti-6Al-6V-2Sn	Ti-8Mn	11.5Mo- 6Zr-4.5Sn Ti- 13V11Cr- 3Al Ti-8Mo- 8Fe-2Fe- 3Al

Daha fazla yoğunluk



Isıl işlem cevabının artması



Şekil değişim oranı hassasiyetinin artması



İşlenme kabiliyetinin geliştirilmesi



Daha yüksek sürünme dayanımı



Kaynak kabiliyetinin artması



Titanyum reaktif bir metaldir. Oksijene olan ilgisi yüksektir ve atmosfere maruz bırakılınca kolaylıkla oksit film tabakası oluşturabilir. Bu tabaka titanyuma yüksek korozyon dayanımı sağlar. Titanyum oksijen ile birden çok oksit bileşiği oluşturabilir. Bu bileşiklerden yaygın olarak bilineni titanyum dioksittir ve bu bileşen anataz, rutil ve brokit kristal yapılarına sahiptir (Oshida 2013). Anataz az kısıtlanmış yapısından dolayı rutile göre TiO_2 'in sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Termal işlem parametrelerine ve malzemeye bağlı olarak sıcaklık kademeli bir şekilde değişmektedir. Rutil fazına

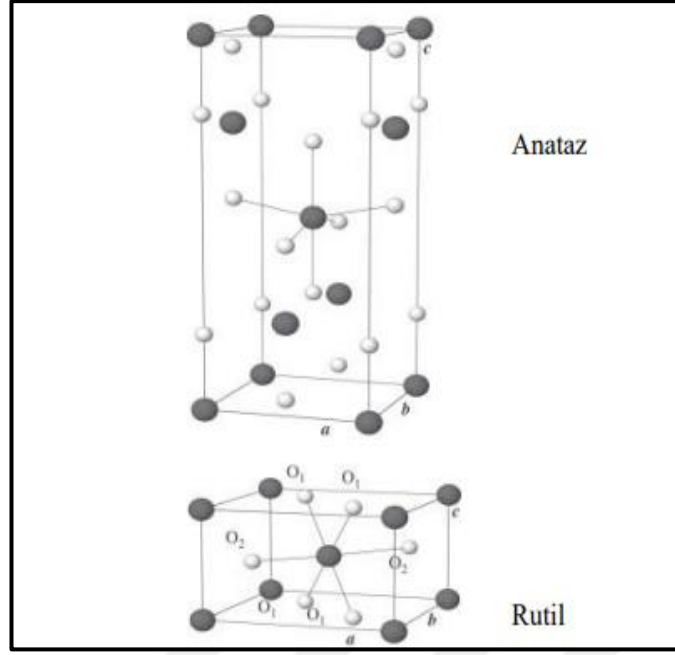
2. KAYNAK ÖZETLERİ

dönüşüm artan sıcaklık ile logaritmik olarak artmaktadır. Anataz fazının rutil fazına dönüşüm kinetiği ise oksijenin seviyesi ile bağlantılı şekilde değişmektedir. Oksijen seviyesi ise kirlilik katkı maddesi varlığı atmosferik şartlar ve oksidasyon reaksiyonları ile değişkenlik sağlar. Rutil 206 GPa hacim modülüne sahipken anataz ise 183 GPa 'dır (Hanaor and Sorrell 2011).

Tablo 2.4. TiO₂ modifikasyonların fiziksel özellikleri ve kimyasal yapısı (Velten et. al. 2002).

	Rutil	Brokit	Anataz
Elemental Yapı	Tetragonal	Ortorhombic	Tetragonal
Atomik Mesafe[Å]	a=4,5937 c=2,9619	a=9,185 b=5,447 c=5,43	a=3,785 c=9,514
Yoğunluk(g/cm ³)	4,245	4,119	3,893
Molar Hacim(cm ³ /mol)	18,817	19,393	20,519
Isı Oluşumu(kJ/mol)	945	942	939
Dielektrik Sabiti ϵ	110	78	48

Anataz fazı genellikle düşük sıcaklıklarda, rutil fazı ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Anataz fazındaki TiO₂'ye ısı verilince rutil faza dönüşmektedir. Genellikle bu dönüşüm 600-700°C sıcaklık üzerinde gerçekleşmektedir ve tek yönlüdür (Murugesan et al. 2007; Paola et al. 2013).



Şekil 2.3. Titanyumun anodik oksidasyon sonucunda oluşturduğu rutil ve anataz fazlarının kafes yapıları.

1930'lu yılların sonlarında titanyum biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Titanyumun düşük özgül ağırlığı $4,51 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Yüksek korozyon dayanımı, kuvvet/kütle oranı yanı sıra hafifliği, toksit yapıda olmaması, elastisite modülünün kemiğe yakın olması ve kolaylıkla küçük yapıdaki numunelerin üretilebilmesi gibi özelliklere sahip olması, medikal uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Elastisite modülü (110 MPa) Co alaşımlarının yaklaşık olarak yarısı kadardır. Titanyuma birçok özellik kazandırılmak için çeşitli alaşım elementleri katılmıştır. Tekrarlı yüklemeye maruz kalan paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımları korozyonlu yorulma hasarına karşı duyarlı hale gelirler. Böylece biyoyumluluk sorunları ortaya çıkar. Titanyum, korozyon direnci bakımından en büyük avantaja sahiptir ve biyoyumluluğu da diğer metalik malzemelere göre yüksektir. Ancak, bu malzemeler zayıf tribolojik özellikler düşük aşınma direnci göstermesinin yanı sıra sıcaklık yükseldikçe çok reaktif ve oksijen varlığında patlamaya hazır bir elementtir. Bu dezavantajlardan kurtulmak için yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen uygulamalarda inert atmosfere ihtiyaç duyulur. Ortamdaki oksijen ile metal kırılma geçirir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tablo 2.5. İmplant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşenleri (Çomaklı 2013).

İMPLANT	1.Kalite	2.Kalite	3.Kalite	4.Kalite	Ti6Al4V
Nitrojen	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Karbon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrojen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,012 5
Demir	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
Oksijen	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
Titanyum	SABİT				

Tablo 2.6. Titanyum ve titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri (Çomaklı 2013)

MEKANİK ÖZELLİK	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (σ_y)	Uzama %	Young Modülü (GPa)	Alaşı m Tipi
İMPLANT					
Cp-Ti Grade 1	240	170	24	102,7	α
Cp-Ti Grade 2	345	275	20	102,7	α
Cp-Ti Grade 3	450	380	18	103,4	α
Cp-Ti Grade 4	550	485	15	104,1	α
Ti-6Al-4V(Tav)	896-930	825-869	6-10	110-114	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI(Tav)	860-965	795-875	10-15	101-110	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7N(Tav)	900-1.050	880-950	8,1-15	114	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1.020	895	15	112	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-1,5B	925-1.080	820-930	15-17	110	$\alpha + \beta$
Ti-13Nb-13Zr (Yaş)	973-1.037	836-908	10-16	79-84	β
Ti-15Mo (Tav)	874-851	544-736	21-10	78-81	β

Tablo 2.6. (devam)

Ti-12Mo-6Zr- 2Fe (Tav)	1.060- 1.100	700-1.060	18-22	74-85	β
Ti-15Mo- 2,8Nb-0,2Si	979-999	945-987	16-18	83	β
Ti-15Su-4Nb- 2Ta-0,2Pb (Yaş)	860	790	21	89	
(Tav)	1.109	1.020	10	103	
Ti-15Mo-5Zr- 3Al (ST)	852	838	25		
(Yaş)	1.060-110	1.000-1.060	18-22	80	β

*(Tav=Tavlanmış, Yaş=Yaşlandırılmış)

2.1.2. Seramik biyomalzemeler

Diğer bir biyomalzeme türü de biyoseramiklerdir. Canlı vücudunda işlevini yitirmiş veya zarar görmüş olan uzvun yerine kullanılır. Kalsiyum eksikliği sonucu meydana gelen kemik erimesinde de kullanılmaktadır. Seramik biyomalzemeler inorganik malzemelerin önemli kısmını oluşturmasından dolayı sağlık sektöründeki çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Biyomalzemelerin yüksek basınçlara karşı dirençleri bakımından avantaj sağlamaktadır. Yapısal işlevlerine göre cam ve cam seramikleri, oksit seramikleri ve kalsiyum-fosfat seramikleri olarak üçe ayrılır (Çomaklı 2013). Bunlar;

2.1.2.1. Oksit seramikleri

Oksit seramikleri oksijen iyonlarının oluşturmuş olduğu düzlemde metal iyonlarının dağılması ile oluşan polikristalin seramiklerdir. Bu seramikler inert yapıdadır. Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) adında iki önemli türe sahiptir. Alümina yüksek saflığa (>%99,5) ve yoğunluk özelliklerine sahiptir. Alümina seramiklere göre yüksek çatlama ve bükülme direncine sahiptir. Korozyon direnci ve dayanımı yüksek olması yanı

sıra biyouyumluluk bakımından da iyi özelliklere sahip olması diş implantlarında, ortopedide ve kalça protezlerinde kullanılmasını sağlar. Alüminanın yanı sıra zirkonya da inerttir. Uyluk kemiği protezlerinde kullanılmaktadır (Çomaklı 2013).

2.1.2.2. Kalsiyum-fosfat seramikleri

Bu seramiklerin yapısı fosfat ve kalsiyum atomlarının çoklu oksit halidir. Bu biyoseramikler 20 yıldır tıpta ve dişçilikte kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kulak yüz ve kalça kemikleri olmakla birlikte ortopedik kaplamalarda ve diş protezlerinde “kemik tozu” olmak üzere kullanılmaktadır. Gözenekli sentetik haldeki kalsiyum fosfat seramikleri kırılan kemikleri doldurmak için kullanılırken, gözenekli hidroksiapatit malzeme ise diş implantlarında kaplama olarak kullanılmaktadır (Çomaklı 2013).

2.1.2.3. Cam ve cam-seramikler

Cam seramiklerinin temelinde silika (SiO_2) vardır. Biyomumda kalsiyum, fosfor veya sodyum (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5) ile silika gruplarının bazıları yer değiştirmiştir. Böylece implant ile doku arasında kimyasal bağlanma gerçekleşmektedir. Biyouyumluluk açısından üstün özelliklere sahiptirler. Kimyasal bağlanmayı sağlamak için doku ve implant arasında kullanılırlar. Mekanik özellik açısından zayıf oluşu nedeni ile yük taşıyan mekanizmalarda kullanılmazlar (Ratner et al.1996; Yıldız 2009).

2.1.3. Polimer biyomalzemeler

Polimer biyomalzemeler fiziksel olarak dokulara benzerler. En çok kullanılan türü ise polietilen (PE), polimetilmetakrilat (PMMA) ve molekül ağırlığı bakımından yüksek olan polietilen ise (UHMWPE)'dir. Tıbbi uygulamalarda yüksek yoğunluğa sahip PE'nin kullanılmasının nedeni alçak yoğunluklu PE sterilizasyon sıcaklığına dayanamamasıdır. Bu biyomalzeme sertlik bakımından iyi, yağlara karşı dirençlidir ve maliyeti düşüktür. Polimetil metakrilat doğrusal yapıya sahip zincir polimeridir. Işığı geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı sebebi ile kontak lenslerde kullanılır. Ortopedik implantlarda ise UHMWPE kullanılır. Kolay şekil verilebilirliği nedeni ile kalça protezinin baş kısmında da kullanılmaktadır. Bu polimer, uzun zincir yapısına sahip olması sebebiyle diğer polimer

tiplerine kıyasla daha iyi mekanik özelliklere ve oksidasyon direncine sahiptir. Polimerler farklı bileşimlerde ve şekillerde kullanılabilmesi açısından önemlidir. Buna rağmen polimerler ortopedik b uygulamalarda zehirli ürün salgılaması ve mekanik dayanımlarının zayıf olması ile polimer özelliklerini sterilizasyon işlemlerinin etkilemesi nedeniyle kullanım alanları kısıtlıdır (Gümüşdereli 2002; Yıldız. 2009).

2.1.4. Kompozit biyomalzemeler

Kimyasal yapı bakımından farklı özelliklere sahip iki ya da daha fazla malzemenin sınırlarını koruyarak çok fazlı şekilde oluşturdukları malzemelere kompozit malzemeler adı verilmektedir. Malzemeyi oluşturan bileşenler sebebiyle birçok özelliğe sahiptirler. Kompozit malzeme, “matris(polimerler)” adı verilen malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin (cam, karbon ya da polimer lifler, mika, toz seramikler) katılmasıyla hazırlanır. Bu tür biyomalzemeler yüksek dayanım, düşük elastisite modül özelliklerine sahiptir ve bu sayede ortopedik uygulamalarda tercih edilirler. Kompozit malzemeye farklı özellikler kazandırılarak, implantın kullanım alanlarına göre fizyolojik ve mekanik şartlara uyumu kolaylaştırılabilir. Bu malzemeler, manyetik özellik taşımadıkları için tomografi ve manyetik rezonans gibi tanı sistemleri ile uyumlu olması dışında homojen malzemelere nazaran yapısal uyumluluğu sebebiyle de avantajlıdır (Ratner et al. 1996; Yetim 2009).

Silisyum dioksit doğada kum veya kuartz halinde yaygın olarak bulunur. Çimento ve camın birçok çeşidinin temel bileşenidir. Silisyum dioksit; cam, jel, porselen, arojel gibi çeşitli şekilde üretilebilir. SiO_2 'nin termal genleşme katsayısı düşüktür. Silisyum dioksit yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu için ısıya karşı dayanıklıdır. Silisyum dioksit jel adı verilen katı bileşik giyimde ve deri ürünlerinde nemlenmeyi önlemek için kurutucu madde olarak kullanılmaktadır. SiO_2 in sentetik amorf hali saydam ve renksiz camı oluşturur. SiO_2 in sulu çözeltisi silisik asit ise diş plaklarını aşındırmak için diş macunu olarak kullanılır. SiO_2 nano parçacıklarının boyutu 5-100 nm boyutunda olup gram başına yüzey alanı ise $25-50m^2$ dir. Bu nanoparçacıklar dağılmış formda ve yüksek saflıkta kaplanmış halde bulunmaktadır. Bu parçacıklar nano sıvı halinde de elde edilebilmekte ve genelde yüzey aktif maddesi veya yüzey yükü teknolojisinde kullanıla çözeltinin içerisindeki asılı halde kalmış nano parçacıklarda oluşmaktadır.

Tablo 2.7. Silisyum dioksitin genel özellikleri

Özellik	Değer
Moleküler formülü	SiO ₂
Molar kütlesi	60,1
Yoğunluğu	2,2 kg/m ³
Erime sıcaklığı	1.650(±75) °C
Kaynama sıcaklığı	2.230 °C

2.2. Yüzey İşlemleri

Bir cismin uzaydan ayrılan dış kısmı olarak tanımlanmaktadır. Malzemenin dış ortam ile etkileşimi öncelikle yüzeyi ile başlar.

Bazen malzemenin tümünü iyileştirmek yerine yüzeyini iyileştirmekte yeterli olabilmektedir. Örneğin; korozyondan korumak amacı ile malzeme yüzeyinin boyanması, yüzeylerin elektrokimyasal yöntemlerle kaplanması vb. Malzemenin aşınmaya karşı dayanıklı olabilmesi için yüzeye sert malzemeler ile biriktirme yapılması gerekmektedir. Bu işlemde elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmamaktadır. Uygulanabilecek yüzey işlemleri şunlardır;

2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

PVD yöntemi vakum altındaki malzemenin yüzeyden buharlaştırılarak ya da sıçratılarak atomların koparılması ve kaplanmak istenen alt malzeme yüzeyine biriktirilmesi işlemidir. PVD yöntemi, dekoratif, optik, elektrik, tribolojik, kimyasal vb. uygulama alanlarına sahiptir. Bu yöntemi ile tüm alaşım, metal, seramik ve polimer kaplamalar elde edilebilir.

Genellikle her kaplama ve her taban malzeme üzerine biriktirme işlemi gerçekleştirilebilir. Boru, sac ve folyo gibi parçaların üzerine de işlem yapılabilir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Uygulanmış olan kaplamalar iyi seviyede yapışma özelliği gösterir. Biriktirme işleminde hız aralığı geniş olduğu için yüksek hızda da üretim yapılabilmekte ve kaplama sonrasında da kaplama ve taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü yaklaşık olarak aynı olduğundan işlem sonrası parlatma, zımparalama vb. yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmamaktadır. PVD işlemi sırasında proseslerde zehirli atıklar oluşmaz. Kontrollü vakum ortamında saf kaynak malzemeleri kullanıldığı için saflık oranı yüksek birikimler gerçekleştirilir.

PVD yönteminde iki çeşit proses bulunmaktadır. Bunlardan biri sıçratma yöntemi diğeri ise buharlaştırma yöntemi olarak bilinir.

Tablo 2.8. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ (PVD)	
<u>Buharlaştırma Teknikleri</u> <ul style="list-style-type: none">• Rezistansla Buh.• Elektronla Bomb.Buh.• İndüksiyonla Buh.• Katodik Arkla Buh.• Lazerle Buh.	<u>Sıçratma Teknikleri</u> <ul style="list-style-type: none">• Diyot Sıçratma• Triyot Sıçratma• Manyetik Sıçratma• İyon Demetiyle Sıçratma

2.2.1.1. Buharlaştırma teknikleri

Fiziksel buhar biriktirme işlemi buharlaştırma yöntemiyle yapılırken gerekli olan buhar fazı; rezistans ile, indüksiyon ile, elektron bombardımanı ile katodik arkla ve lazerle buharlaştırma olmak üzere farklı şekillerde gerçekleştirilebilir. Proseste genel olarak 10^{-5} , 10^{-6} torr vakum altında çalışılır. Bu sayede buharlaştırılan atomlar tek bir hat boyunca çarpışmadan taşınır ve taban malzemesi üzerinde yoğunlaşır. Genellikle taban malzemeye bias voltajı uygulanmamaktadır.

Rezistans ile buharlaştırmada buhar fazı elde edilecek kaplama malzemesi yüksek sıcaklığa dayanıklı olan refrakter potaların içerisine yerleştirilir ve pota etrafına sarılmış

2. KAYNAK ÖZETLERİ

rezistanslı teller ile sistem ısıtılır. Bu sistemde molibden (Mo) veya tungsten(W) gibi refrakter malzemeler pota malzemesi olarak kullanılmakta veya TiB₂-BN gibi metaller arası bileşik kullanılmaktadır. Al, Cu, Ag ve Pb gibi düşük ergime sıcaklığına sahip olan malzemelerin buharlaştırılması işleminde bu yöntem kullanılmaktadır.

Elektron bombardımanı ile buharlaştırma yönteminde, Elektron kaynağı ile oluşturulan elektronlar, buhar fazı elde edeceğimiz malzeme üzerine yönlendirilir ve ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Böylelikle yüksek güç yoğunluğu elde edilmiş ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler vakum ortamında rahatlıkla buharlaştırılır. Buharlaştırma işlemi gerçekleştirilen malzemenin ergime sıcaklığı açısından kısıtlama olmaması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Elektron bombardımanı ile buharlaştırma yönteminde oluşturulan elektronlar oyuk katot yöntemiyle ya da elektron tabancasıyla üretilir. Uygulanan oyuk katot yönteminde, oyuk bir silindir içerisinde inert gazlar kullanılarak oluşturulan plazma ile elektron üretilir. Diğer bir yöntem olan elektron tabancasında ise flaman bir tel üzerinden akım geçirilen tel ısıtılır ve elektron yayması sağlanır. Yayılan elektronlar manyetik alan yardımıyla 6-10kV civarında bir potansiyel kullanılarak hızlandırılır ve yönlendirilir.

İndüksiyon ile buharlaştırma yöntemin, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan kaplama malzemesi refrakter potalar içerisine yerleştirilir ve pota etrafına sarılmış olan su soğutmalı bakır tellere RF akımı uygulaması sonucu ile üretilen ısı sayesinde buharlaştırma işlemi meydana gelmiş olmaktadır.

Katodik ark buharlaştırma yönteminde anot (vakum odası), katot (kaplama malzemesi) olarak düşük gerilim ve yüksek akım sağlamakta olan bir DC güç kaynağına bağlanır. Katot üzerine gönderilmiş olan elektrik arkı küçük noktada odaklanır ve bu bölgede metal buharlaştırılmış bu sayede de iyonize edilmiş olmaktadır. Taban malzemeye hızlandırma voltaj uygulaması ile üniform kaplama yapılabilir. Sisteme reaktif gazların verilmesiyle bileşik kaplamalar da yapılabilir. İletkenlik şartını sağladığı sürece alaşım katot malzemeleri ile çok bileşenli kaplamalar yapılabilmektedir. Bu yöntemde biriktirme hızı sıçratma yöntemine göre yüksek olup yatırım maliyeti de düşüktür. İletken malzemelerdeki buharlaştırma işleminin verimi yüksektir. Büyük hacimlerde kaplama yapma şansı yüksektir.

2.2.1.2. Sıçratma tekniği

Bu yöntem, iyon tabancası ya da plazma tabancası ile hedef malzeme yüzeyine atomik boyuttaki hızlandırılmış gaz iyonlarının bombardıman edilmesi ve bu atomların yüzeyden sıçratılarak hedefteki malzeme yüzeyinden koparılan atomlarında buhar fazına geçmesi ile altlık malzeme üzerine biriktirilmesidir. Bu teknikte pozitif yüklü olan argon gazı kullanılabilir. Sıçratma yönteminde kaplama yüzeyini bozan dropletler oluşmamakta, hedef malzemeyle aynı özellikte kaplamalar elde edilmekte ve sisteme sıçratma işlemi gerçekleşmesi için verilen soy gazların dışında reaktif gazların verilmesiyle bileşik kaplamalar elde edilebilmektedir.

Sıçratma yöntemi; diyot, triyot, iyon demeti ve manyetik alanda sıçratma olarak gruplara ayrılır. Sıçratma prosesi 1970'li yılların ortalarına kadar plazma içerisinde iyonlaşma etkisi, biriktirme hızının düşüklüğü ve işlem sırasında altlık malzemenin sıcaklık değerlerinin yükselmesi nedeniyle sınırlı bir şekilde kullanılmaktaydı. Manyetik alanda sıçratma yönteminde, kalıcı mıknatıslar ve elektrik enerji etkisiyle hedef malzemenin önünde plazma oluşturulmuş ve mıknatıslar ile oluşturulan manyetik alan ile hedefteki malzeme yüzeyine yakındaki elektronlar toplanır. Böylelikle iyonlaşma ve sıçratma hızında artış gerçekleşir. Hızlanan iyonlar hedefteki malzeme yüzeyine atom ve moleküllerin sıçratılıp altlık malzeme üzerine birikmesini sağlar.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, beta tipli Ti45Nb kullanılmıştır. Alaşımly yüzeyler 600-1.200 gözenekli SiC zımpara ve ardından 0,3 ve 0,5'lik alümina tozu ile patlatılmıştır. Bu işlem sonrasında 5 dakika süre ile etanol içerisinde bekletilerek ultrasonik temizleme işlemi de gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kaplama

Numuneler argon püskürtme işlemi gerçekleştirilmiş sonrasında PVD işlemi için vakum odasına monte edilerek vakumlanmıştır. 45 dakika boyunca 800 V'luk voltaj ile kirlenmeye karşı argon püskürtme işlemi ile temizlenmiştir. Ti45Nb üzerine TiO₂- SiO₂ katmanlı filmler biriktirilmiştir. Her iki tabaka önce TiO₂ sonra SiO₂ filmi olacak şekilde 2, 4, 8 katmanlı olarak TiO₂- SiO₂ yapıly seramik filmler Ti45Nb üzerine biriktirilmiştir.

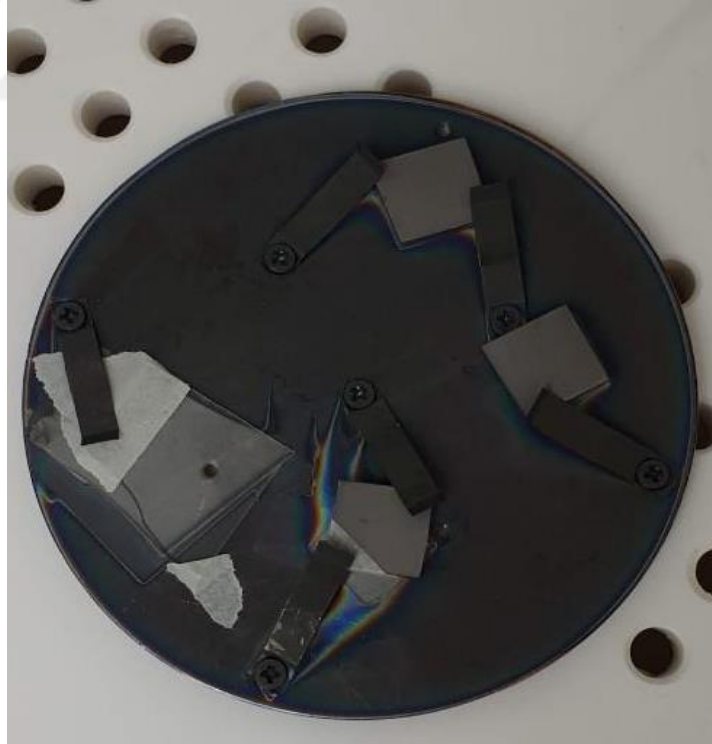
Tablo 3.1. Kaplama parametreleri

Parametreler	Sonuçlar		
Biriktirme basıncı (m Torr)	5		
Biriktirme sıcaklığı (°C)	50		
RF gücü (W)	TiO ₂ 120	SiO ₂ 125	
Biriktirme hızları(A°/s)	TiO ₂ 0,5	SiO ₂ 0,15	
Çift katmanlı sayısı	2 katmanlı 4 katmanlı 8 katmanlı		
Katmanlı TiO ₂ hedeflerinin biriktirme süresi (dk.)	180	90	45
SiO ₂ hedeflerinin biriktirme süresi (dk.)	600	300	150
Toplam biriktirme süresi (dk.)	1.560	1.560	1.560

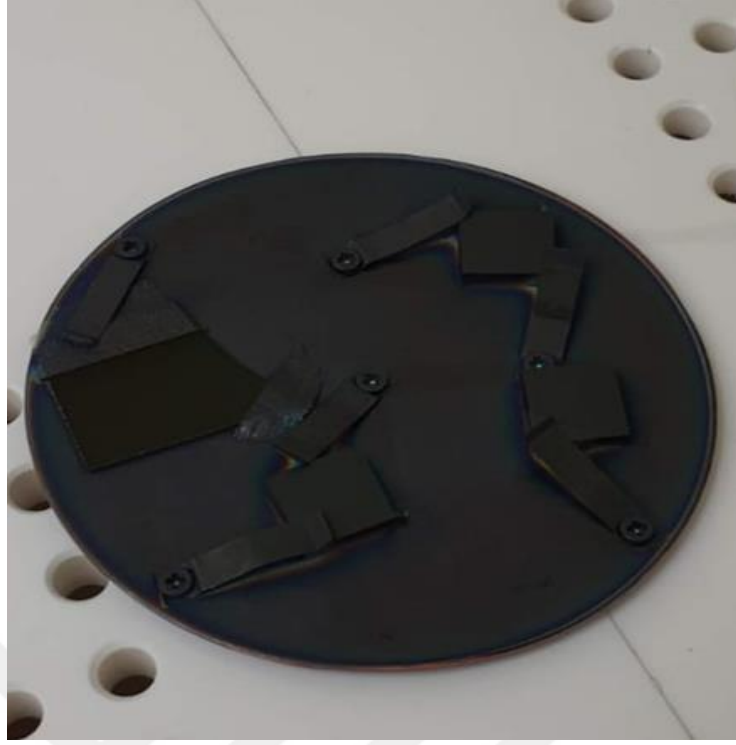
3. MATERYAL ve YÖNTEM



Şekil 3.1. Vakum odası

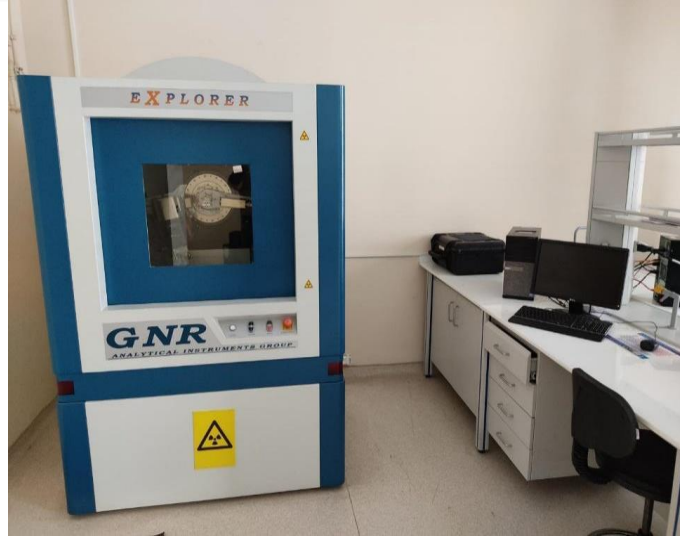


Şekil 3.2. İşlem öncesi numune



Şekil 3.3. İşlem sonrası numune

3.3. X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri



Şekil 3.4. GNR-Explorer X ışını difraksiyon cihazı

Çok katmanlı filmler 550°C de 120 dakika süreyle ısıtılmıştır. Tüp fırın içerisinde kuvars kristal yapı elde edilmiştir. Kristal yapıyı incelemek için radyasyon kaynağı olarak Cu-Ka ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) içeren Şekil 3.4.'deki ETÜ YÜTAM bünyesinde bulunan GNR-Explorer X ışını difraksiyon cihazı (XRD) kullanılmıştır.

3.4. XPS Analizleri

Katmanlı filmin kimyasal bileşenleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. 1.487 eV (XPS, Specs-Flex) radyasyon enerjisine sahip dönen bir anot Al elektrot ile donatılmıştır. Diğer spektral çizgilerin konumları, iç referans olarak 284,5eV bağlanma enerjisi ile karbon fotoelektron tepe noktası kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler spektrometrenin hazırlama odasında 10^{-5} Pa basınç, 8 kV hızlandırıcı voltaj ve 20 mA akım ile Ar⁺ iyon aşındırma, ayrı ayrı katmanları ve ara yüzlerini ortaya çıkaran bir açılı levha imal etmek için de kullanılmıştır. Bu sırada iyon demeti ile numune arasındaki açı 15° dir.



Şekil 3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Specs-Flex)

3.5. AFM Analizleri

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 2,4,8 katmanlı kaplanmış numunelerin kaplama yüzeyindeki tane boyutlarının yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsünü incelemek amacıyla kullanılmıştır. Değişik amaçlar için farklı tipleri de kullanılmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bunlar; tipin yüzeye temas ettirilmesi ile oluşturulmuş temas yöntemi ve iğnenin yüzeye vurularak uygulanmasıdır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzeylerin görüntülenmesinin yanı sıra faz, elektrik iletkenliği ve manyetik farklılıklarda saptanabilmektedir.

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Kaplamaların kesit görüntüleri ve aşınma testleri sonrası aşınma izleri görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 3.6' da ETÜ YÜTAM bünyesinde bulunan FEI markasına ait QUANTA FEG 250 modeli SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.6. FEI- QUANTA FEG 250 taramalı elektron mikroskobu cihazı

3.7. Mikrosertlik Analizleri

Kaplamasız ve çok katmanlı kaplamalı titanyum alaşımlarının yüzey sertliği, 10 mN' ye kadar yükleme ve 250 nm girinti derinliği ile IBİS Nano girinti Test cihazı kullanılarak gözlemlenmiştir. Ortalama değerler için altı girinti testi yapılmıştır. Numunelerin mikro sertlik değerleri Şekil 3.7.'de görseli verilen ETÜ

Makine Mühendisliği Bölüm laboratuvarı bünyesindeki SHİMADZU markasına ait mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.7. SHİMADZU mikrosertlik ölçüm cihazı

3.8. Çizme Testi

Çizilme testi, Rockwell-C elmas kesicili bir çizik test cihazı (Bruker 's Universal Mechanical Tester-UMT) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve çizilme aşınması 3D lazer tarama mikroskobu ile incelenmiştir. Bu testlerde Rockwell C elmas kalemi (120° koni, 200 mikron yarıçaplı küresel uç) kullanılmıştır. Ayrıca, çizik ölçümleri sırasında 0 N' dan 80 N' a artan kademeli yükleme ile 10 mm/dk hızlarda ve 50 N/dk yükleme hızında çizik testleri yapılmıştır.

3.9. Aşınma Deneyleri

Yüzeylerin birbirleri ile teması sonucunda uygulanan kuvvetler sebebiyle temas halindeki yüzeylerde şekil değişimi oluşabilmektedir. Genel olarak aşınmalar; adezif, abrazif, korozif, yorulma, fretting veya kavitasyon sonucunda erozyon şeklinde oluşmaktadır. Tribolojik testler, Al203 bilyesi (6 mm çap) kullanılarak kuru koşullarda

3. MATERYAL ve YÖNTEM

oda sıcaklığında ileri geri hareket eden bir tribo-test cihazı (Bruker Universal Mechanical Tester-UMT-2) ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz görseli Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Bruker-UMT Tribolab aşınma test cihazı

Aşınma testi parametreleri ayrıca 3 N sabit yük, 8 mm strok uzunluğu ve toplam mesafe 141 m'dir. Aşınma hacmini ölçmek için Şekil 3.9.'da görseli verilen ETÜ YÜTAM bünyesindeki 3D Optik Yüzey Profilcisi (Bruker Contour GT-I Optik Mikroskop) kullanılmıştır.

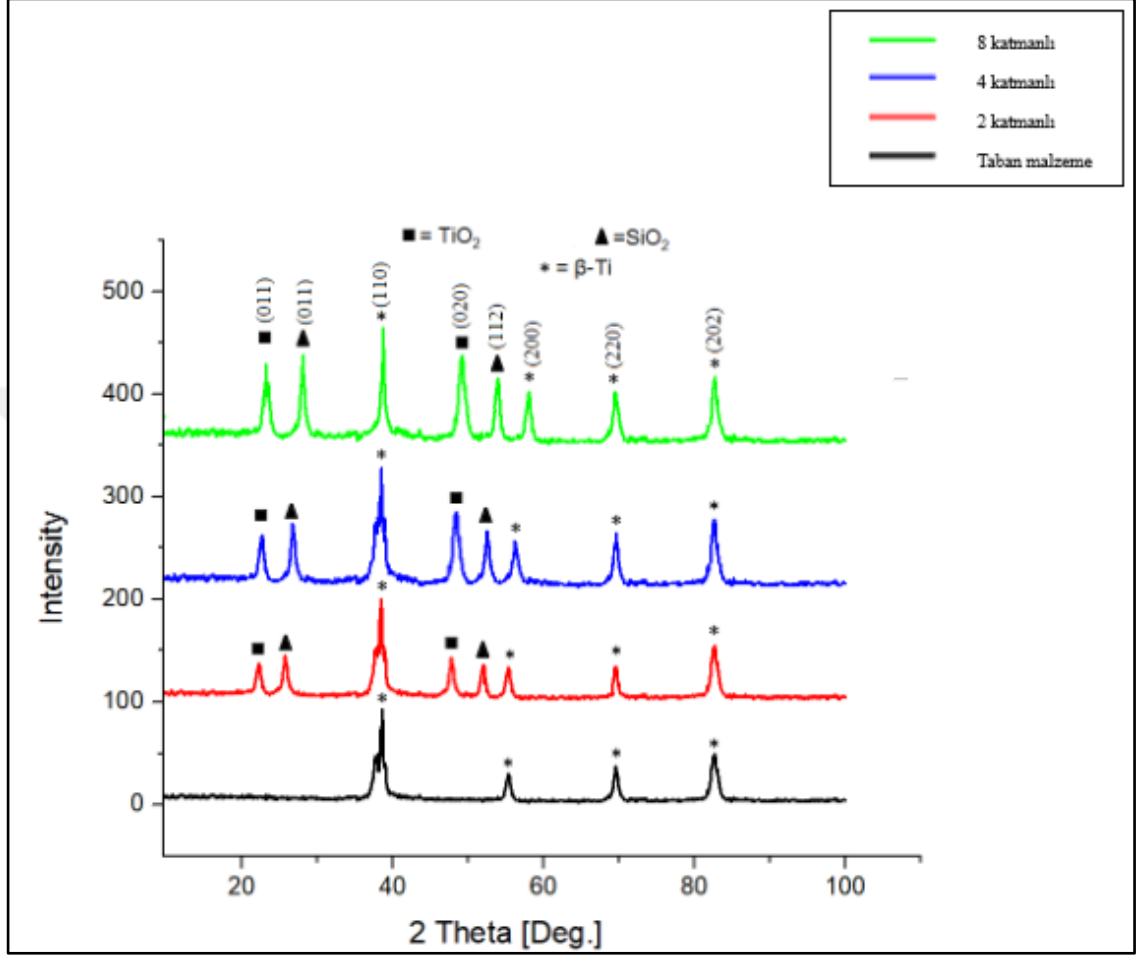


Şekil 3.9. Bruker-Contour GT aşınma test cihazı görseli

Aşınma oranlarını belirlemek için $W = v/nd$ denklemi kullanılmıştır. W , v , n ve d sırasıyla aşınma oranı, aşınmış hacim, normal yük ve toplam aşınma mesafesidir. Aşınma izleri, SEM ve optik üç boyutlu yüzey profil oluşturucu ile de analiz edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

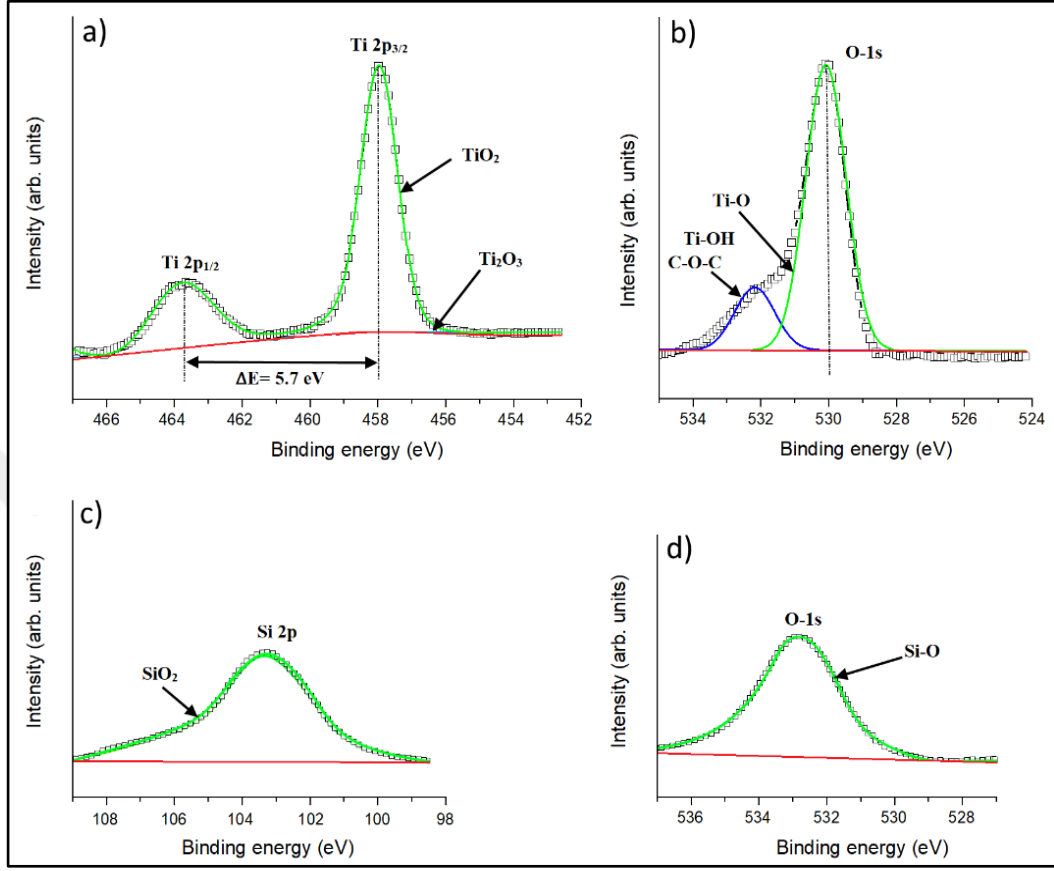
4.1. Mikroyapı Analizleri



Şekil 4.1. Farklı sayıda katmana sahip β -tipi Ti45Nb substrat üzerine kaplanmış çok katmanlı TiO₂-SiO₂ filmlerinin mikro karakterizasyonu.

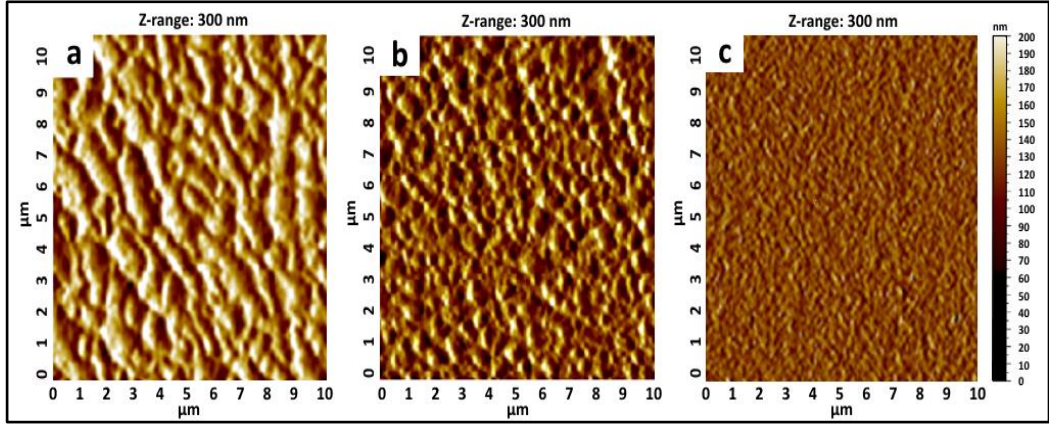
Katmanlı (011) ve (020) düzlemlerine karşılık gelen 25,05° ve 48,29°'de TiO₂ anataz pikleri, (011) ve (211) düzlemlerine karşılık gelen 27,45° ve 51,53°'de SiO₂ kuvars pikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca, TiO₂-(011), TiO₂-(020), SiO₂-(011) ve SiO₂-(122) piklerinin yoğunluğu, tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak giderek artmıştır. Öte yandan, kırınım desenlerinin yüksek açılara doğru kayması, bu çok katmanlı sistemler için sıkıştırıcı artık gerilme özellikleri ile ilişkilidir. Daha yüksek çift tabakalı çok tabakalı filmlerin, diğer çok tabakalı filmlere kıyasla bu zirvenin daha yüksek açılara doğru hareketinden dolayı bir gerilme giderme sunduğu bilinmektedir. Çift katmanlı sayı n, n = 2'den 8'e yükseltildiğinde arayüz sayılarının artması nedeniyle gerilme azalmaları

görülebilmektedir. Daha düşük kalınlığa sahip bireysel katmanlar düşük artık gerilme göstermektedir.



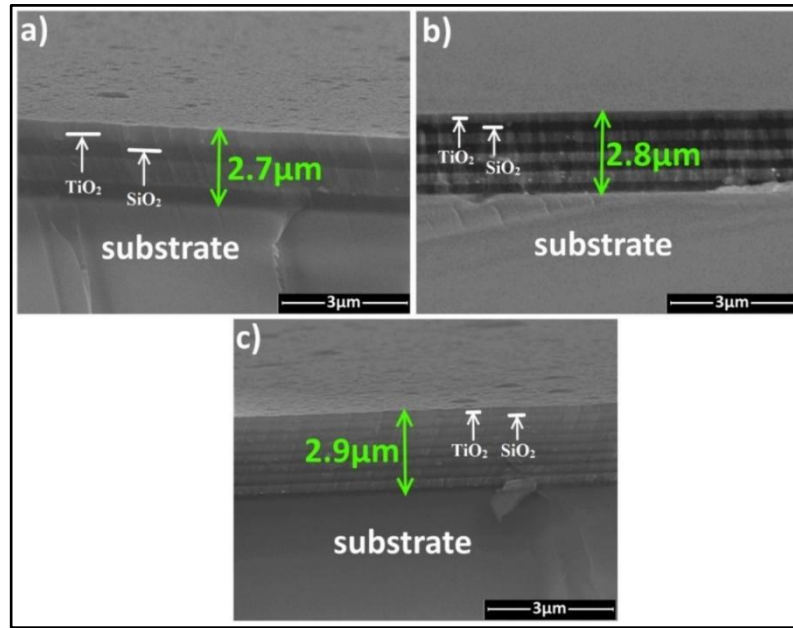
Şekil 4.2. TiO₂ ve SiO₂ (XPS) uygulaması

Kimyasal durumlarını belirlemek için TiO₂ ve SiO₂ (XPS) uygulanmıştır. XPS spektrumu, 2p'nin Gaussian- Lorentzian fonksiyonları aracılığıyla incelenebilir. İki baskın tepede (Ti2p_{3/2} (458 eV) ve Ti2p_{1/2} (463,7 eV)), Şekil 4.2.(a)'ya göre 5,7 eV'luk bir sapma gözlemlenmiştir. Pik uyumu, Ti' un ağırlıklı olarak Ti +4 durumunda (%99) olduğunu, oysa Ti+3'ün yalnızca %1'inin Şekil 4.2.(b)'de gösterilen spektrum, 530 eV O-1s tepe noktasının Ti-O bağlarının varlığını gösterdiğini kanıtlayarak tabakasının büyümesini doğrular.



Şekil 4.3. (a, b ve c), sırasıyla 2, 4 ve 8 çift katmanlı $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ çok katmanlı kaplamaların AFM ile yüzey morfolojisi.

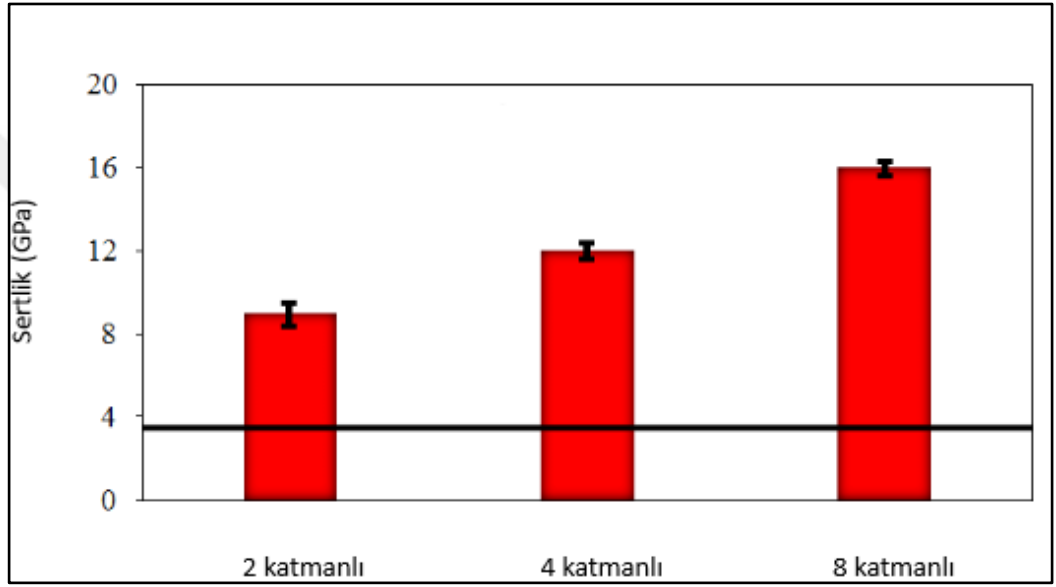
Görüntülerde $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ arasında boşluklar bulunan büyük mikro parçacıklar görülmektedir. (Şekil 4.3.a) da parçacık sayısı çok olmasına rağmen (Şekil 4.3.b-c)de, mikro partiküller düzleşmiş ve boşluklar olmaksızın birbirine bağlı görüntülenmiştir. 2 tabakalı $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kaplamalarda, çok tabakalı kaplamalara kıyasla yüzey daha pürüzsüz görüntülenmiştir. Şekil 4.3.b ve c'deki 4 ve 8 tabakalı kaplama, diğer kaplamalardan daha yoğun görüntülenmiştir. Her bir tabakanın kalınlığı azaldıkça artan sayıda tabakanın biriktirilmesi sırasında sütunlu yapının oluşumunun kesintiye uğramasından dolayı daha yoğun ve pürüzsüz yüzey gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. Çeşitli çift katmanlarda $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ çok katmanlı filmlerin enine kesit mikro yapısı a) 2, b) 4, c) 8.

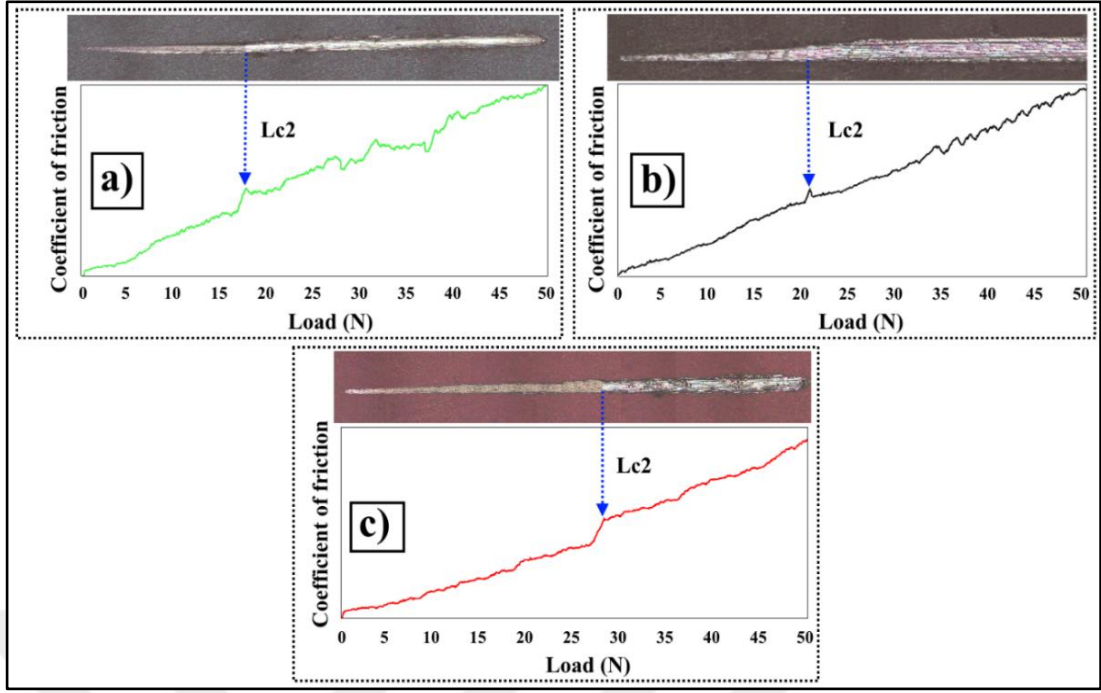
Şekil 4.4.a'daki 2 katmanlı film, TiO_2 ve SiO_2 katmanlarının mikroyapısı birbirinden farklı olarak görülmüştür. Daha fazla sayıda çift katmana sahip olan Şekil 4.4.b ve c, TiO_2 katmanları ve SiO_2 arasındaki enine kesitte morfolojinin daha düzgün olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni, kaplamaların ince ve yoğun mikro yapıya sahip olmasına neden olan SiO_2 birikimi sırasında sütunsal büyümenin engellenmesi olarak gözlemlenmiştir. SiO_2 kalınlığı sırasıyla 2,7 μm , 2,8 μm ve 2,9 μm ' dir.

4.2. Mikro Sertlik ve Çizilme Testi Sonuçları



Şekil 4.5. Katman sayısı-sertlik grafiği

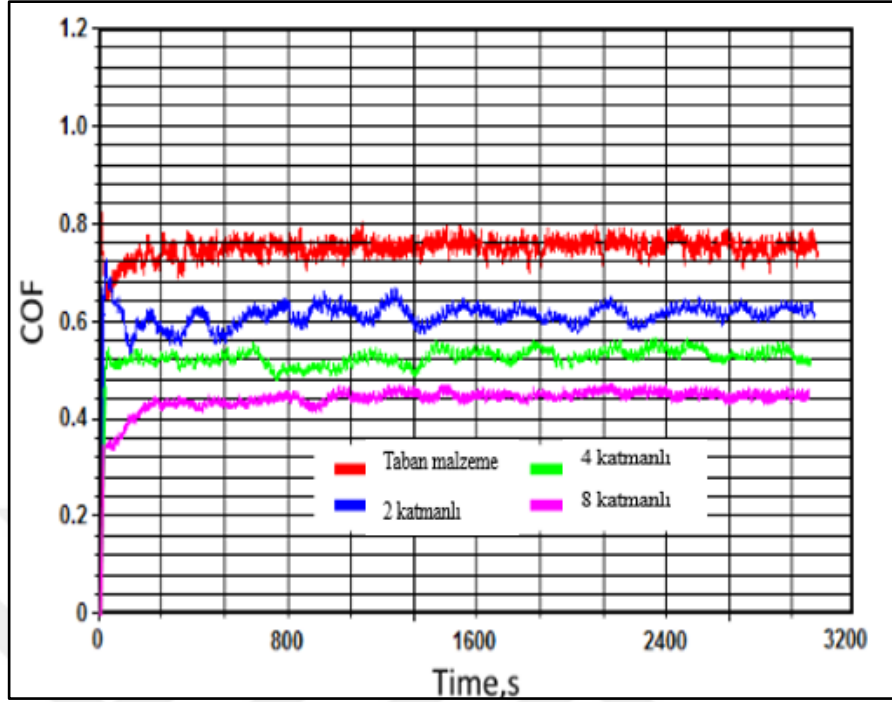
TiO_2/SiO_2 nano indentasyon yoluyla ölçülmüş ve bu değerler, Şekil 4.5.'de katman sayısının bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Bu çok katmanlı filmlerin sertliği 9 ila 16 GPa arasında değişmektedir. Katmanlı filmin en yüksek sertlik değeri (16 GPa), en ince katmanlı periyotta ise (TiO_2-SiO_2 katman sayısı = 8) elde edilmiştir. Sertlikteki iyileşme, Hall-Patch etkisine göre seramik filmlerdeki tane boyutunun küçülmesine bağlı olabilmektedir. Katmanlı filmdeki tane sınırı, azalan tane boyutuyla artmakta, bu da dislokasyon birikmesine ve katmanlar arasında blok haldeki dislokasyon hareketlerine neden olmaktadır. Ayrıca keskin arayüzler dislokasyon kaymasını engellemekte ve sertlik artışını desteklemektedir. Filmin yüzeyden çıkarılması, malzemelerin tribolojik davranışında aşınma ve sürtünme artışlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle, kaplamaların yapışma direncini gözlemlemek önemlidir.



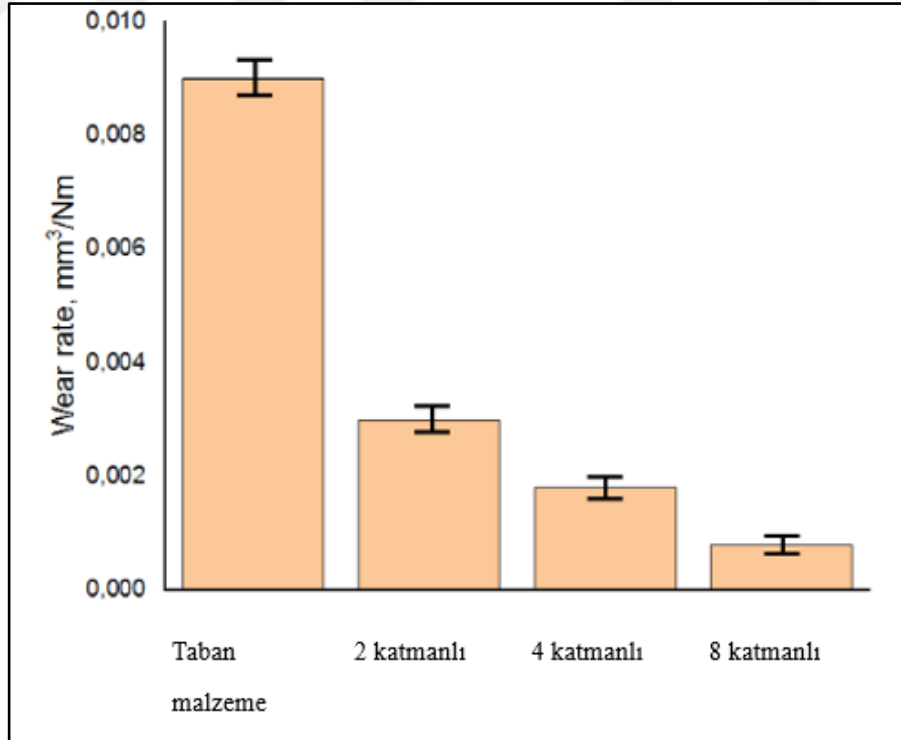
Şekil 4.6. TiO₂-SiO₂ çok katmanlı filmlerin farklı katmanlı olarak, optik çizik fotoğrafları ve kaplamaların sürtünme yükü.

Şekil 4.6.'da TiO₂/SiO₂ çok katmanlı filmlerin farklı katmanlı olarak, optik çizik fotoğrafları ile kaplamaların sürtünme yükü eğrileri gösterilmiştir. Lc2 değerleri kolay yapışma direnci (soyulma başladığında yüksek kritik yük) olarak tanımlanmaktadır. Ek olarak, filmlerin kritik yükü (Lc2) çift tabaka sayısı ile ilişkilendirilmiştir. Filmlerin, Şekil 4.6.'ya göre 2 ve 4 katmanlı filmlere kıyasla daha yüksek kritik yüke sahip olduğu belirlenmiştir. Bu etki, TiO₂-SiO₂ çift katmanının daha düşük kalınlığından kaynaklanmaktadır. Filmdeki tabakaların kalınlığının azalması, tabakaların kırılmasına kıyasla bir kuvvet altında elastik deformasyonuna neden olabilmektedir. Daha fazla sayıda katmana sahip kaplama, daha düşük plastik deformasyon sergilemekte ve katmanda enerji yaymakta dolayısıyla çatlakların ilerlemesini engellemektedir. Böylece daha az sayıda katmanlı kaplama ile karşılaştırıldığında daha yüksek aşınma direnci göstermektedir.

4.3. Sürtünme ve Aşınma Analizleri

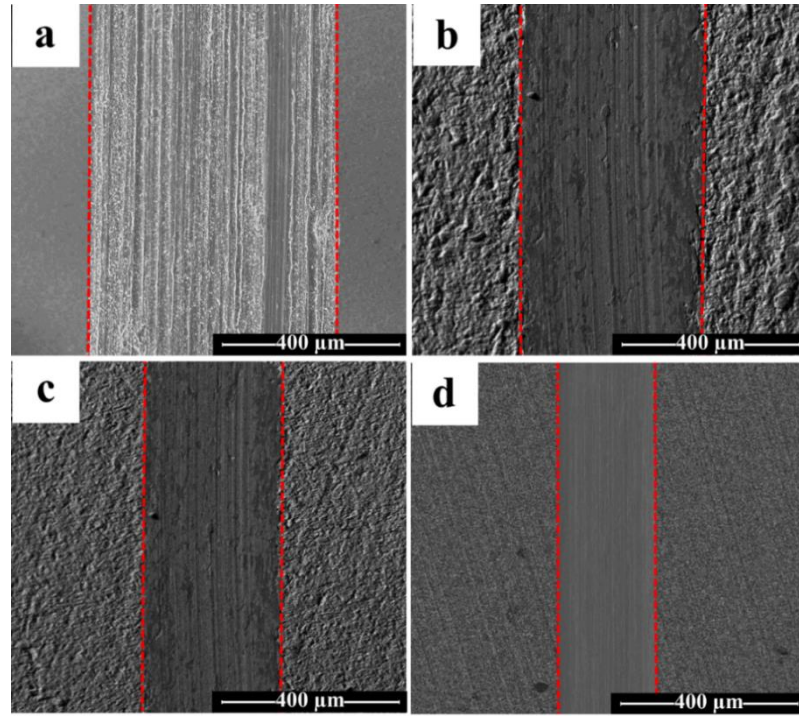


Şekil 4.7. TiO₂-SiO₂ için çok katmanlı filmler ve oda sıcaklığında test edilen Ti45Nb malzemenin COF değerleri.

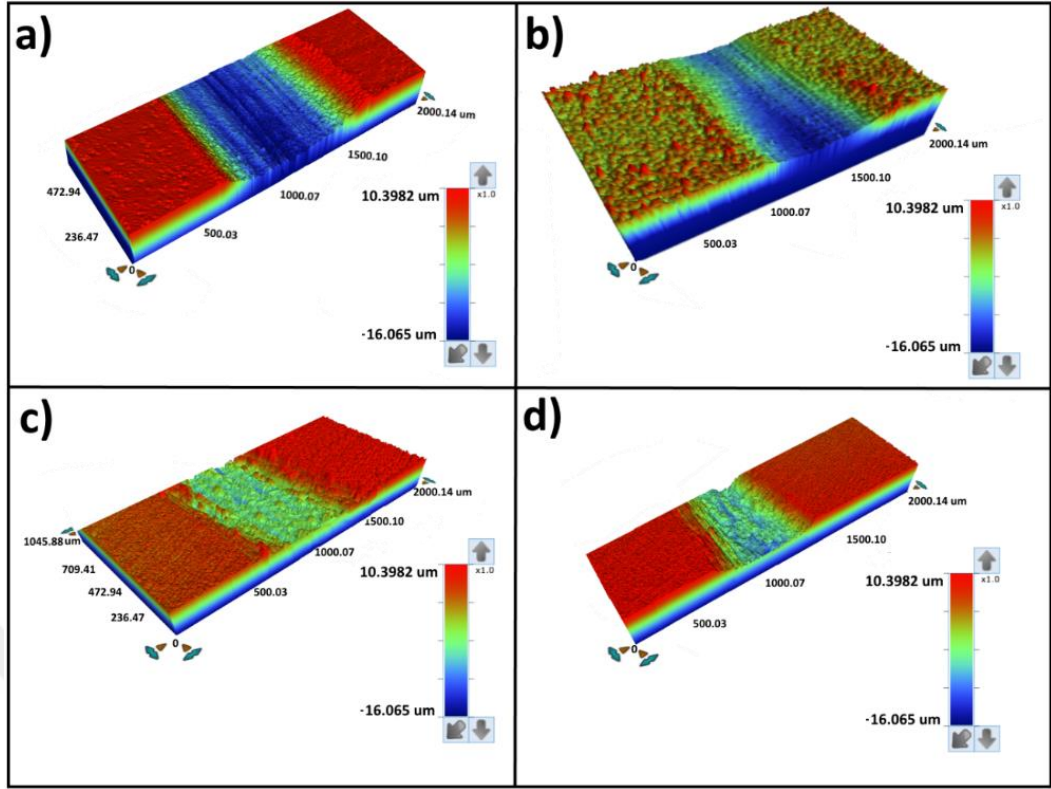


Şekil 4.8. TiO₂-SiO₂ için çok katmanlı filmler ve oda sıcaklığında test edilen Ti45Nb malzemenin COF değeri.

TiO₂-SiO₂ için çok katmanlı filmler ve oda sıcaklığında test edilen Ti45Nb malzemenin COF değerleri Şekil 4.7. ve Şekil 4.8 da gösterilmektedir. Alıştırma durumundan 250 saniye sonra kaplanmamış numunenin COF değeri yaklaşık 0,86 dır. Bu değer, kayma süresindeki artışla birlikte artmıştır. Kayma işlemi sırasında, TiO₂-SiO₂ çok katmanlı film kaplı numuneler, kaplanmamış numuneye kıyasla daha kısa alıştırma durumu ve daha düşük COF değerleri göstermiştir. Ayrıca, bu kaplanmış numunelerin COF eğrileri alıştırma durumunda 200 s içinde artmış ve ardından testin sonuna kadar 0,7 ~ 0,8 civarındaki COF değerlerine yükselmiştir. 8 tabaka ile kaplanmış çok tabakalı numune, aşınma testleri sırasında tüm kaplanmış numuneler arasında en düşük 0,44 COF değerine sahiptir. Şekil 7'de kaplanmamış altlık ile çeşitli sayıda çift katmanlı TiO₂-SiO₂ çok katmanlı filmlerle kaplanmış altlıkların aşınma oranlarının karşılaştırılmıştır. Çok katmanlı film kaplı alt tabakaların aşınma oranları, kaplanmamış alt tabakadan daha düşüktür. TiO₂-SiO₂ çok katmanlı filmler, düşük sürtünmeli Ti45Nb alaşımlarının aşınma direncini önemli ölçüde arttırmıştır. Tabaka sayısı TiO₂-SiO₂ çok tabakalı kaplamaların tribolojik davranışı üzerinde etkili olmuştur. Sertlik, COF ve aşınma direnci ile ilgili önemli bir özelliktir, çünkü daha yüksek sertlik, yük taşıma kapasitesinde bir artışa ve muadili ile daha küçük bir gerçek temas alanına neden olmaktadır.



Şekil 4.9. Kaplanmamış ve çok katmanlı kaplanmış numuneler üzerindeki aşınmış yüzeyin SEM görüntüsü.



Şekil 4.10. Kaplanmamış ve çok katmanlı kaplanmış numuneler üzerindeki aşınmış yüzeyin 3D fotoğrafları.

Şekil 4.9. ve 4.10., kaplanmamış ve çok katmanlı kaplanmış numuneler üzerindeki aşınmış yüzeyin SEM ve 3D fotoğraflarını göstermektedir. 2, 4 ve 8 katmanlı kaplamalı kaplanmamış ve katmanlı numunelerdeki aşınma profilinin genişliği sırasıyla 600 µm, 440 µm, 360 µm ve 220 µm ve derinliği sırasıyla 10,12 µm, 3,51 µm, 2,44 µm ve 2,05 µm dir. Katmanlı filmlerin yüzey sertliğindeki artış, pimin alt tabakaya nüfuz etme derinliğini azaltmış ve böylece plastik deformasyon miktarı azalmıştır. Daha düşük deformasyonun bir sonucu olarak, çok katmanlı filmler, kaplanmamış alt tabakaya kıyasla daha dar aşınma izlerine sahip olduğu görülmüştür. Kaplanmamış numuneler, kaplanmış numunelere göre daha ciddi aşınmaya maruz kalsada, 2 ve 4 tabaka ile kaplanmış numuneler, 8 tabaka ile kaplanmış numunelere göre çok daha derin bir aşınma izi derinliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 8 katmanla kaplanmış numunedeki aşınma izlerinin daha dar ve daha az olduğu gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Ti45Nb alaşımı üzerine TiO₂-SiO₂ çok tabakalı kompozit ince filmleri sentezlenme işlemi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar genel hatları ile aşağıda verilmiştir;

Ti45Nb, farklı sayıda TiO₂-SiO₂ katmanlı film ile kaplanmıştır. RF. Magnetron püskürtme kullanılarak Ti45Nb substratları üzerinde TiO₂-anataz ve SiO₂-kuvars kübik fazları tespit edilmiştir.

Yapılan araştırmalar sonucunda TiO₂ ve SiO₂ piklerinin yoğunluğu, katman sayısındaki artışla kademeli olarak arttığı gözlemlenmiştir.

SiO₂-TiO₂ çıkarılmış kaplama için ortalama yüzey sertliği değerleri sırasıyla ortalama 3,8 GPa ve 9 GPa olarak gözlemlenmiştir. 4 ve 8 katmanlı kaplamalar için aynı değerler sırasıyla ortalama 12 GPa ve 16 GPa olarak gözlemlenmiştir.

En yüksek yapışma mukavemeti, diğer tabaka sayılarına kıyasla 8 tabaka ile kaplanmış çok tabakalı numuneden elde edilmiştir.

Tüm çok katmanlı film kaplı titanyum alaşımlarının aşınma direnci, kaplanmamış Ti45Nb malzemesinden neredeyse bir kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca, 8 katmanlı kaplama en iyi aşınma performansı görülmüştür. Bunun nedeni daha ince tane boyutu, iyi yüzey sertliği ve yapışma direnci ve düşük sürtünme katsayısı değerleri olabilmektedir.

KAYNAKLAR

- Boylu, B. 2021. SiO₂ nanopartikül üretimi ve SiO₂ nanopartikül katkılı yüzey kaplamaları. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 167, İstanbul.
- Bull, S.J. and Jones, A.M. 1996. Multilayer coatings for improved performance. *Surface and Coatings Technology*, 78(1-3), 173-184.
- Bülbül, F. 2014. Sert ve yumuşak kaplamalar. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(2), 32-41.
- Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P. 2001. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. Springer, 1019, Berlin.
- Ceyhan, T., Köse, N., 2011. Ortopedide biyomalzeme kullanımı: Genel bilgiler ve tanımlar, *TOTBİD Dergisi*, 10(2), 79-82.
- Çomaklı, O. 2013. TiO₂ kaplanmış numunelerin CP-Ti biyomalzemesinin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 60, Erzurum.
- Çomaklı, O., Yetim, T., Çelik, A. 2014. The effect of calcination temperatures on wear properties of TiO₂ coated CP-Ti. *Surface and Coatings Technology*, 246, 34-39.
- Donachie, M. J. 2000. Titanium- a technical guide. ASM International, 388.
- Godley, R., Starosvetsky, D., Gotman, I. 2006. Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17, 63-67.
- Gümüşdereli, M. 2002. Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 7, 1-23.
- Gür, A.K., Taşkın, M. 2004. Metalik biyomalzemeler ve biyoyum. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 2(2), 106-113.
- Güven, Ş.Y. 2014. Biyoyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- Hanaor, D. A. H., And Sorrell, C. C. 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855-874.
- Janoss, B., 2003. PVD/CVD coatings enhance stamping and forming of stainless steels. *Multi-Arc Scientific Coatings*, NJ, 42, 1-9.
- Lütjering, G. and Williams, J. C. 2007. Titanium. Springer, 442, London.

- Leyens, C. and Peters, M., 2003. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. Wiley Online Library, 449, Köln.
- Murugesan, S., Kuppusami, P., Narvathavarthini, N., Mohandas, E. 2007. Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO₂ thin films. Surface & Coatings Technology, 201(18), 7713-7719.
- Oshida, Y. 2013. Bioscience and bioengineering of titanium materials. Elsevier, 500, Amsterdam.
- Paola, A. D., Bellardita, M. and Palmisano, L. 2013. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. Catalysts, 3(1), 36-73.
- Ratner, B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J., Lemons J. E. 2004. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Elsevier, 831, California.
- Sarsılmaz, F. 2003. Polimer hidroksiapatit kompozitlerinin ortopedik biyomalzeme olarak kullanılmasının araştırılması, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri, Metalürji Eğitimi Ana Bilim Dalı, 72, Elâzığ.
- Taşdemir, M. 2014. Anodizasyon işlemi sonrası Ti45Nb alaşımı üzerinde oluşan anataz ve rutil yapılarının tribokorozyon davranışına etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 60, Erzurum.
- Velten, D., Biehl, V., Aubertin, F., Valeska, B., Possart, W., Breme, J. 2002. Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. Journal of Biomedical Materials Research, 59(1), 18-28.
- Yalçın, B., Yılmaz, N. 2000. Ark PVD yüzey kaplama metoduyla titanyum nitrür (TiN) kaplanmış matkap takımlarında takım aşınmasının deneysel olarak incelenmesi. Yüzey İşlemler Dergisi, 300-304.
- Yetim, A. F. 2009. Biyomalzeme olarak kullanılan AISI316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrüleme davranışı, Ti-DLC ince film kaplama ile karşılaştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 137, Erzurum.
- Yıldız, F. 2009. Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 201, Erzurum.