



**Cp-Ti ÜZERİNE KİTİN, TiO₂, SiC ve h-BN İNCE
FİLMLER KAPLANARAK BİYOMİMETİK
YÜZEYLER ELDE EDİLMESİ**

Burak ATİK

Yüksek Lisans Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

2020

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Cp-Ti ÜZERİNE KİTİN, TiO₂, SiC ve h-BN İNCE FİMLER KAPLANARAK
BİYOMİMETİK YÜZEYLER ELDE EDİLMESİ**

(Obtaining Biomimetic Surfaces on Cp-Ti by Coating Chitin, TiO₂, SiC and h-BN Thin Films)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak ATİK

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Erzurum
Haziran, 2020

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Burak ATİK tarafından hazırlanan “Cp-Ti ÜZERİNE KİTİN, TiO₂, SiC ve h-BN İNCE FİLMLER KAPLANARAK BİYOMİMETİK YÜZEYLER ELDE EDİLMESİ” başlıklı çalışması 14 / 07 / 2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Ali Fatih YETİM
Erzurum Teknik Üniversitesi

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Halim KOVACI
Atatürk Üniversitesi

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:8378

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında sunulan “**Cp-Ti ÜZERİNE KİTİN, TiO₂, SiC ve h-BN İNCE FİLMER KAPLANARAK BİYOMİMETİK YÜZEYLER ELDE EDİLMESİ**” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	10	30
Kuramsal Temeller	11	30
Materyal ve Yöntem	7	35
Bulgular	1	20
Tartışma	1	20
Tezin Geneli	8	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Burak ATİK	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
14.7.2020	14.7.2020
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

- ☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.
- ☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca benden yardımlarını, desteklerini ve bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda yol gösteren çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca bana daima yol gösterici olan bilgilerini ve ilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ali Fatih YETİM'e, Sayın Doç. Dr. Halim KOVACI'ya ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN'a,

Tez çalışmalarım boyunca bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, deneyimlerini paylaşan Sayın Arş. Gör. Yusuf Burak BOZKURT'a, Arş. Gör. Yeşim SEÇER'e, Arş. Gör. Dr. Ayşenur KELEŞ'e, yapılan analizlerde yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Hasan Feyzi BUDAK'a ve Sayın Öğr. Gör. Kerem TURALIOĞLU'na, Sayın Öğr. Gör. Mustafa YAZICI'ya ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan hocalarıma ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürü borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında bana manevi olarak desteklerini esirgemeyen Makine Mühendisi Yusuf ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Yapılan bu çalışmayı YLT 8378 nolu proje kapsamında destekleyen Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP)'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem, babam, ablam ve kız kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Burak ATİK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cp-Ti ÜZERİNE KİTİN, TiO₂, SiC ve h-BN İNCE FİLMLER KAPLANARAK BİYOMİMETİK YÜZEYLER ELDE EDİLMESİ

Burak ATİK

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Amaç: Yapılan bu çalışmada taklit unsuru olarak böcek kütikülası seçilmiş olup hem biyomedikal alanda hem de savunma sanayisinde sıkça kullanılan Cp-Ti alaşımının yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda mücevher böceği kütiküla yapısı morfolojik olarak incelenmiş özellikle de aşınma performansının ve korozyon direncinin Cp-Ti üzerine polimerik ve seramik yapıların damla döküm yöntemiyle kaplanıp iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Bu çalışma üç temel aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama taban malzeme yüzeylerinin uygun hale getirilmesi ve kaplama solüsyonlarının hazırlanmasıdır. İkinci aşamada hazırlanan solüsyonlarının damla döküm yöntemiyle yüzeylere kaplanmasından oluşmaktadır. Üçüncü aşamada ise elde edilen biyomimetik yüzeylerin korozyon, triboloji ve tribokorozyon testlerinin yapılarak XRD, SEM, EDS, Temas Açık Ölçümleri, 3D Profilometre FTIR spektrofotometresi cihazları ile karakterizasyonlarının yapılmasıdır.

Bulgular: Elde edilen biyomimetik yüzeylerin, işlemsiz numuneye göre korozyon, triboloji ve tribokorozyon dirençlerinin arttığı tespit edilmiştir. Kaplama kalınlığının böcek kütiküla kalınlıkları aralığında olması ve temas açı ölçümlerinde kütiküla için ölçülen değer aralığında çıktığı tespit edilmiştir.

Sonuç: Böcek kütikülasının morfolojik yapısı incelenerek elde edilen dubleks kaplamaların aşınma, korozyon ve tribokorozyon test sonuçlarına göre: Bu kaplamaların belirtilen özelliklerinin yüksek olması sebebiyle biyomimetik kaplamalar ve yüzeyler özellikle de aşınma ve korozyon direnci gerektiren ortam koşullarında kullanılabilecek niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Kitin, korozyon, triboloji, tribokorozyon, TiO₂, SiC, h-BN

Haziran 2020, 109 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

OBTAINING BIOMIMETIC SURFACES ON Cp-Ti BY COATING CHITIN, TiO₂, SiC AND h-BN THIN FILMS

Burak ATİK

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Purpose: In this study, insect cuticle was chosen as an imitation element and it was aimed to improve the surface properties of the Cp-Ti alloy, which is frequently used in both the biomedical field and the defense industry. In this context, the cuticle of jewel beetle structure is examined morphologically, and it is aimed to cover and improve the wear performance and corrosion resistance of polymeric and ceramic structures on the Cp-Ti by using Drop Casting method.

Method: This study consists of three basic stages. The first step is to optimize the substrate surfaces and to prepare coating solutions. It consists of coating the solutions prepared in the second stage on the surfaces by drop casting method. In the third stage, corrosion, tribology and tribocorrosion tests of the biomimetic surfaces obtained are performed and their characterization is made with XRD, SEM, EDS, Contact Angle Measurement, 3D Profilometer FT-IR and UV spectroscopy devices.

Findings: It has been determined that the obtained biomimetic surfaces have increased corrosion, tribology and tribocorrosion resistance compared to the untreated sample. The thickness of the coating was in the range of insect cuticle thicknesses, and contact angle measurements, it was found in the measured value range for the cuticle.

Results: According to the wear, corrosion and tribocorrosion test results of duplex coatings obtained by examining the morphological structure of insect cuticle: Due to the high specification of these coatings, biomimetic coatings and surfaces can be used especially in environmental conditions requiring abrasion and corrosion resistance.

Keywords: Chitin, corrosion, tribology, tribocorrosion, TiO₂, SiC, h-BN

June 2020, 109 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	7
Biyomimetik.....	7
Biyomimetik bilim ve örnekleri	8
Biyomimetik Uygulamalar için Kaplama Yöntemleri	14
Damla döküm (Drop casting).....	15
Kaplama Tozları.....	17
Kitin	17
Titanyumdioksit	19
Silisyum karbür	20
Hegzagonal bor nitrür	21
Titanyum ve Titanyum Alaşımları	23
Titanyum alaşımlarının yapılarına göre sınıflandırılması	24
Saf Titanyumun genel özellikleri (Cp-Ti).....	26
Korozyon.....	28
Korozyon hücresi	29
Elektrokimyasal reaksiyonlar	29
Elektrokimyasal Polarizasyon	30
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	32
Triboloji	35
Sürtünme	36
Aşınma	38
Tribokorozyon.....	40
MATERYAL ve YÖNTEM	43

Malzeme.....	43
Solüsyon Hazırlama	44
İnce Filmlerin Kaplanması.....	45
Korozyon, Triboloji ve Tribokorozyon Analizleri.....	47
Korozyon testleri.....	48
Aşınma testleri	49
Tribokorozyon testleri.....	50
Kaplama Karakterizasyonları.....	51
SEM ile görüntü alınması	51
XRD analizi.....	51
FTIR Analizi	52
Dokunarak Taramalı Profilometre analiz.....	52
Temas Açılı Ölçüm analizi.....	52
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	53
XRD Analizleri	53
FTIR Analizi	54
Mikroyapı Analizleri.....	54
Temas Açısı Ölçümleri	56
Elektrokimyasal Korozyon Analizleri.....	59
Aşınma Analizleri	69
Tribokorozyon Analizleri.....	78
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKÇA	87
ÖZGEÇMİŞ.....	94

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Ticari saf titanyum alaşımlarının bileşimi ve mekanik özellikleri	26
Tablo 2. Cp-Ti'nin kimyasal kompozisyonu	44
Tablo 3. Cp-Ti'nin mekanik özellikleri	44
Tablo 4. Solüsyonların içeriği, karıştırma süreleri ve sıcaklıkları	45
Tablo 5. pH 7.25, 1L için SBF içeriği	48
Tablo 6. Aşınma testi için belirlenen deney parametreleri	49
Tablo 7. %3,5 NaCl çözeltisi içinde korozyon test sonuçları	61
Tablo 8. SBF çözeltisi içerisinde korozyon test sonuçları	61
Tablo 9. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri	65
Tablo 10. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin SBF çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri	66
Tablo 11. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerine ait aşınma test sonuçları.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Leonardo Da Vinci'nin kaplumbağadan yola çıkarak tasarladığı tank tasarımı (Solda), Leonardo Da Vinci'nin ejderha sineğinden yola çıkarak tasarladığı mekanik kanat mekanizmaları (Sağda)	2
Şekil 2. Biyomimetik genel kullanım alanları	7
Şekil 3. Biyo-ilham ve bağlantılı terimlerin birbirleri ile ilişkilerinin gösterimi	8
Şekil 4. Skorsky "H5 Dragonfly" helikopteri ve ilham alınan yusufçuk böceği	9
Şekil 5. "Shinkansen" adıyla bilinen Japon treni, baykuş ve yalıçapkını kuşlarının yapısı	9
Şekil 6. Cırt kumaşı (velcro) ve esinlenilen bitki	10
Şekil 7. Yüzücü mayosu ve köpek balığı derisi	10
Şekil 8. Deniz kabuğu, kuş gagası ve ıstakozun tabakalı yapılarının gösterimi	11
Şekil 9. Bukalemundan esinlenilerek üretilen aktüatörler	11
Şekil 10. Bazı biyomimetik uygulamaları	11
Şekil 11. Böcek kütikülasının katmanları	14
Şekil 12. Mücevher böceği ve kütikülası	14
Şekil 13. Damla döküm tekniğinin aşamaları	15
Şekil 14. Kitinin yapısal zinciri	17
Şekil 15. Kitinin α , β ve γ kristal formları	18
Şekil 16. Kitinin elde edilme aşamaları	18
Şekil 17. Kitinin kitosana dönüşümünün şematik olarak gösterimi	19
Şekil 18. TiO_2 Kristal yapı formları; anataz (a), rutil (b) ve brokitin (c) kristal yapıları	20
Şekil 19. TiO_2 kullanım oranları	20
Şekil 20. SiC 'ün kübik kristal kafes yapısı	21
Şekil 21. BN'nin kristal yapıları; (a) altıgen BN (h-BN), (b) kübik BN (c-BN) ve (c) wurtzit BN (w-BN)	22
Şekil 22. (a) h-BN ve (b) grafitin kristal yapıları	22
Şekil 23. Titanyum alaşımlarının genel özellikleri ve tipik uygulamaları	24
Şekil 24. Korozyon mekanizmaları	28
Şekil 25. Metalin çözünmesinde elektrokimyasal reaksiyonun şematik olarak gösterimi	30
Şekil 26. Örnek Tafel eğrisinin şematik olarak gösterimi	31
Şekil 27. Oksit yüzey filminden dolayı pasifleşen malzemenin polarizasyon eğrisi	32
Şekil 28. Sinüzoidal potansiyel uyarı ve cevabı	33
Şekil 29. (a) Nyquist eğrisi ve (b) Randle devresi için Bode eğrisi	34
Şekil 30. Tribolojik bir sistemi oluşturan bileşenler	36
Şekil 31. Sürtünme kuvvetini oluşturan kuvvetler	37

Şekil 32. Aşınma mekanizmalarının şematik olarak gösterimi	39
Şekil 33. Tribokorozyon sisteminin genel sınıflandırılması	41
Şekil 34. Tribokorozyonun genel deney düzeneği	42
Şekil 35. Biyomimetik yüzeylerin elde edilmesi için işlem sırası	43
Şekil 36. Cp-Ti üzerine damla döküm yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalar	46
Şekil 37. Cp-Ti üzerine yapılan kitin kaplama.....	46
Şekil 38. Cp-Ti üzerine yapılan kitin+TiO ₂ çift katmanlı kaplama	46
Şekil 39. Cp-Ti üzerine yapılan kitin+h-BN çift katmanlı kaplama	47
Şekil 40. Cp-Ti üzerine yapılan kitin+SiC çift katmanlı kaplama	47
Şekil 41. Korozyon deney düzeneği.....	49
Şekil 42. Aşınma düzeneğinin şematik olarak gösterimi	50
Şekil 43. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi	50
Şekil 44. SEM analiz cihazı.	51
Şekil 45. XRD analiz cihazı	52
Şekil 46. İşlemsiz Cp-Ti ve Cp-Ti üzerine yapılan kitin, kitin+TiO ₂ , kitin+SiC ve kitin+h-BN çift katmanlı kaplamaların XRD grafiği.....	53
Şekil 47. Cp-Ti üzerine yapılan kitin kaplamanın FTIR grafiği	54
Şekil 48. Kitin kaplı ve dubleks kaplı biyomimetik yüzeylerin kaplama kalınlıkları.....	55
Şekil 49. (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (c) kitin+SiC ve (d) kitin+h-BN kaplı numunelerin yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	56
Şekil 50. (a) İşlemsiz Cp-Ti, (b) kitin (c) Kitin+TiO ₂ (d) Kitin+SiC ve (e) Kitin+h-BN dubleks kaplı biyomimetik yüzeylerin temas açısı ölçümleri.....	57
Şekil 51. (a) İşlemsiz Cp-Ti ,(b) kitin, (c) Kitin+TiO ₂ (d) Kitin+SiC ve (e) Kitin+h-BN dubleks kaplı biyomimetik yüzeylerin temas açısı ölçüm değerleri.....	59
Şekil 52. İşlemsiz Cp-Ti, kitin, kitin+TiO ₂ , kitin+SiC ve kitin+h-BN dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl (a) ve SBF (b) çözeltileri içerisindeki OCP eğrileri.....	59
Şekil 53. %3,5 NaCl çözeltisi içinde, işlemsiz, kitin, kitin+TiO ₂ , kitin+SiC ve kitin+h-BN kaplanan Cp-Ti'nin gerilim- akım yoğunluğu eğrileri.....	60
Şekil 54. SBF çözeltisi içinde işlemsiz, kitin, kitin+TiO ₂ , kitin+SiC ve kitin+h-BN kaplanan Cp-Ti'nin gerilim- akım yoğunluğu eğrileri.....	61
Şekil 55. İşlemsiz, kitin, kitin+TiO ₂ , kitin+SiC ve kitin+h-BN %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Bode eğrileri	62
Şekil 56. İşlemsiz, kitin, kitin+TiO ₂ , kitin+SiC ve kitin+h-BN SBF çözeltisi içerisindeki Bode eğrileri.....	62

Şekil 57. %3,5 NaCl çözeltisinde işlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin Bode eğrileri	63
Şekil 58. SBF çözeltisinde işlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin Bode eğrileri.....	63
Şekil 59. İşlemsiz Cp-Ti, kitin ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri	63
Şekil 60. İşlemsiz Cp-Ti, kitin ve dubleks kaplı numunelerin SBF çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri	64
Şekil 61. İşlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin EIS analizlerinde kullanılan devreler (a) basit Randle devre, (b) kitin kaplama ve (c) ekstra çift katman sığası ve bariyer tabaka sığası	65
Şekil 62. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon görüntüleri; (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN	67
Şekil 63. SBF çözeltisi içerisinde korozyon görüntüleri; (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN.....	68
Şekil 64. Kuru aşınma durumunda işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi 3D profilometre ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN.....	70
Şekil 65. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi 3D profilometre ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN	71
Şekil 66. SBF çözeltisi içerisindeki işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi 3D profilometre ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN.....	72
Şekil 67. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin kuru aşınma durumunda sürtünme katsayısı grafikleri.....	74
Şekil 68. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde sürtünme katsayısı grafikleri.....	76
Şekil 69. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin SBF çözeltisi içerisinde sürtünme katsayısı grafikleri.....	77
Şekil 70. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin aşınma oranları.....	78
Şekil 71. %3,5 NaCl çözeltisinde tribokorozyon sonrasında işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN	80

Şekil 72. SBF çözeltisinde tribokorozyon sonrasında işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO ₂ , (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN	81
Şekil 73. İşlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları	83
Şekil 74. İşlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin SBF çözeltisi içerisindeki aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları	84



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Semboller

Å	Angstrom
cm	Santimetre
dk	Dakika
eV	Elektron Volt
Fe	Demir
H	Hidrojen
M	Molar
N	Azot
nm	Nanometre
O	Oksijen

Kısaltmalar

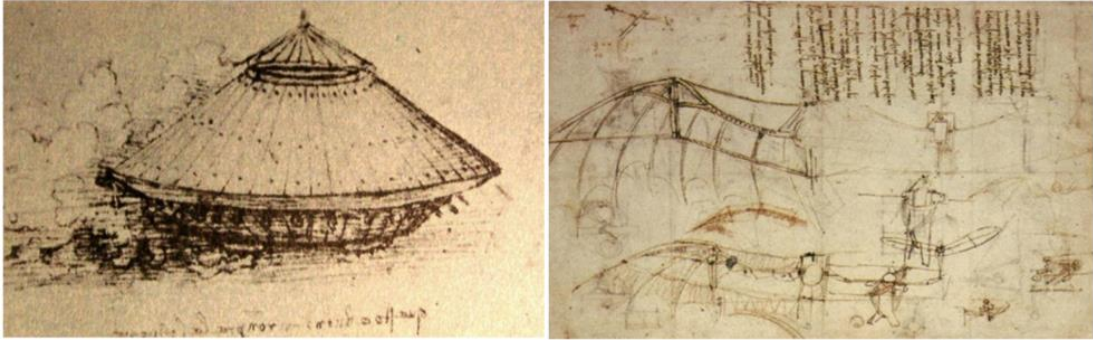
AFM	Atomic Force Microscopy
GPa	Gigapascal
HA	Hidroksi Apatit
HV	Vicker Sertlik Değeri
MAO	Mikroark Oksidasyon
MPa	Megapascal
NaCl	Sodyum Klorür
PbO ₂	Kurşun Dioksit
SBF	Simulated Body Fluid
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
WS ₂	Tungsten Disülfür
XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometer
XRD	X-ray Diffraction
ZrO ₂	Zirkonyum Dioksit

GİRİŞ

Geçmişten beri insanlar doğayı bir tasarım modeli veya ilham kaynağı olarak görmüşlerdir ve doğada bulunan nesneleri bir amaç doğrultusunda kullanmışlardır. Doğa ile bir uyum içerisinde yaşayan insanoğlu doğayı gözlemlemiş ve doğadan öğrendiklerini günlük hayatta yaşamlarını kolaylaştırabilmek için kullanabilecekleri nesneler ortaya çıkartmışlardır. Nüfus artışı ile paralel olarak insanoğlunun gereksinimleri de artmıştır ve bu gereksinimlerini karşılayabilmek adına doğada var olan canlıları incelemişlerdir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ilham aldıkları canlılardan elde ettikleri ürünleri farklı bakış açılarında geliştirerek yeni ürünler ortaya koymuşlardır.

Doğayı taklit etme anlamına gelen biyomimetik terimi, Yunanca "bio" (yaşam) ve "mimesis" (taklit etme) kelimelerinin birleşmesiyle meydana gelmiştir. Biyomimetik kavramının tanımı iki kelime kadar basit değildir. Daha belirgin olarak biyomimetik, insan yaşamını geliştirmek için doğayı kullanan veya taklit eden geliştirici bir teknoloji şekli olarak tanımlanabilir. İnsanlık tarihinin başından beri, yaşamlarını devam ettirebilmeleri için doğadan esinlenmişlerdir. Yani uzun zamandan beri doğayı ilham kaynağı olarak görme fikri uygulamalı olarak kullanılmıştır. Son dönemlerde bilim insanları ve mühendisler tarafından biyomimetik kavramı, bir bilim dalı olarak kabul edilmiştir (Hwang *et al.* 2015).

İnsanoğlu Neolitik Çağ'dan itibaren günlük ihtiyaçlarını karşılamak ve üretim yapmak amacıyla pek çok malzemeyi işlemeye çalışmıştır. En ilkel işleme tekniği, kesme ihtiyacını gidermek amacıyla taşların sivri hale getirilmesi olarak bilinir. Malzeme geliştirme ve işleme tekniği temelinde doğadan ilham kaynağı olarak alınması, geçmiş dönemde de rastlanılan bir olgu olmuştur. Bu bağlamda çeşitli mutfak gereçleri, savaş aletleri, tarım makineleri gibi pek çok basit prensiple çalışan araç bu temelde üretilmiştir. Doğadaki varlıkların yapıları, geometrik şekilleri ve yaşayış şekilleri insanoğlunun gözlem kaynağı olmuştur. Mezopotamya uygarlıklarında, Eski Mısırlılarda ve Yunan toplumunda rastlanılan çizimlerde doğadan esintilerin olduğu görülmüştür. Leonardo da Vinci, Şekil 1'de gösterildiği gibi kaplumbağadan esinlenerek yaptığı tank tasarımı veya ejderha sineğinden yola çıkarak tasarladığı kanat mekanizmaları ilk yapılan çalışmalara örnek verilebilir (Genç 2013).



Şekil 1. Leonardo Da Vinci'nin kaplumbağadan yola çıkarak tasarladığı tank tasarımı (Solda), Leonardo Da Vinci'nin ejderha sineğinden yola çıkarak tasarladığı mekanik kanat mekanizmaları (Sağda) (Genç 2013)

Son zamanlarda böceklerin yapısı, kütikülası, kanatları ve geometrik yapılarından ilham alınarak çeşitli ürünler geliştirilmektedir. Ayrıca böcek kütiküla ve kanatlarının yapıları incelenip çeşitli kaplama teknikleri kullanılarak malzemelerin kullanım ömürlerinin artırılması ve ışığın kırınımının sağlanması ile ilgili çalışmalar ve darbe soğurucu özelliklerinin artırılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Böceklerin kütikülası, böcekleri her türlü zorlu ortam şartlarından izole etmektedir. Yani kütiküla böceğin dış yüzeyini kaplayarak darbelere, saldırılara ve zorlu iklim şartlarına karşı koruma sağlamaktadır. Bu durum ise kütiküla yapısının dayanıklı olduğunu göstermektedir. Böcek kütikülasının katmanlı yapısı incelenerek ışığın kırınımı gözlemlenmiştir. Her katmanda farklı kırılma indisine sahiptir ve her ara yüzeye gelen ışığın geliş açısı arttıkça yansıma artmaktadır. Bu da böceklerin kütikülasında bulunan ince filmlerden kaynaklanmaktadır. Yansıtıcılığı artırmak için her ara yüzeydeki yansıtıcılığı da artırmak gerekir. Bu olayı gerçekleştirmek için TiO_2 gibi yüksek kırılma indisine sahip bir malzeme kullanılmalıdır (Kinoshita *et al.* 2008).

Kütikülanın yapısı mikro boyutta incelendiği zaman katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. En genel şekilde epikütiküla, ekzokütiküla ve endokütiküla olmak üzere üç katmandan oluştuğu görülmektedir. En dış ve koruyucu tabaka epikütiküla, en sert tabaka ekzokütiküla, en kalın ve esnekliği sağlayan tabaka ise endokütiküladır. Ayrıca kütikülanın çoğunluğu kitinden oluşur ve epikütiküla hariç diğer tabakalarda belirli oranlarda kitin bulunur (Özparlak 2003). Kitin, böcek kütikülası için dış etkiyi azaltmak ve yapının kırılmasını önlemek için bir tabaka ve/veya yapışkan tabaka olarak işlev görmektedir. Kitinin yüksek biyoyoumluluğundan dolayı biyomalzeme olarak da kullanım alanı bulmaktadır (Meng *et al.* 2016).

Kitin, doğada selülozdan sonra en çok bulunan ikinci polisakkarittir. Ayrıca kitin kabuklu deniz canlılarında, eklem bacaklılarda, böceklerin kütikülasında ve mantarların hücre duvarlarında bulunmaktadır. Kitinin α , β ve γ olmak üzere üç farklı kristal formu vardır. En

yaygın olanı, mantarların hücre duvarlarında, yengeç ve karides kabuklarında ayrıca böcek kütikülasında bulunan α kristal formudur. Kitin kabuklu deniz canlıları, mantarlar ve böcek kütiküllerinden kolay bir şekilde elde edilmektedir (El Knidri *et al.* 2018a).

Yukarıda bahsedilen bu taklit yeteneği farklı metal implantların kaplanması ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde sıkça kullanılmaktadır. İnsan metabolizmasında en uygun metalik, seramik, polimer ve kompozit malzeme grupları bu perspektifte geliştirilmektedir. Özellikle AISI 316L paslanmaz çelik, Cp-Ti, Ti-6Al-4V, Ti-45Nb gibi implant malzemesi olarak kullanılan metallerin eksik yönleri biyobenzeşim yaklaşımıyla giderilmektedir. Ayrıca mühendislik uygulamalarında kullanılan metallerin yüzey özelliklerini iyileştirmek ve kullanım ömürlerini artırmak için kullanımı giderek artmaktadır. Biyobenzeşim taklit yeteneği kullanılarak, taklit edilmesi istenilen canlının yapısal veya fiziksel özelliklerinin metallere aktarılması istenilmektedir.

Literatüre bakıldığı zaman lotus ve kırmızı gül yapraklarının süper hidrofobik yüzeyleri, böceklerin hem kütikula hem de kanatları, balıkların derileri, eklem bacaklılar, deniz kabukluları, kuşların gagaları biyomimetik perspektifinde gözlemlenmiştir (Zhang *et al.* 2012, Liu *et al.* 2013, Zhang *et al.* 2016, Ivanona *et al.* 2017, Li *et al.* 2019). Bu canlıların herbirinin kendine has özelliklerinden ilham alınarak hem biyomalzeme hem de mühendislik alanında kullanılan metallerin yüzey özellikleri geliştirilerek kullanım ömürleri artırılmıştır.

Canlı organizmaya implante edilen tüm biyomalzeme grupları için en önemli malzeme özelliği biyoyumluluktur. Biyoyumlu olmayan metal implantların hem mekanik hem de tribolojik özellikleri ne kadar iyi olursa olsun biyomalzeme olarak kullanılması mümkün değildir. Metal implantların biyoyumluluğu vücut içerisinde (in vitro) korozyona ve aşınmaya uğramalarıyla ilgilidir. İnsan vücudu içerisindeki ortam, fiziksel ve kimyasal olarak farklılık göstermektedir. Açık ortamda iyi bir korozyon direnci gösteren bir metal, vücut içerisinde bulunan akışkan, çözünmüş oksijen, hidroksit ve klorür gibi çeşitli iyonlar bulunduğu ve vücudun farklı kısımlarında pH değerleri ile birlikte oksijen konsantrasyonları farklılık gösterdiğinden dolayı metal implantlar için korozif bir ortam oluşturur. Ayrıca vücudun her bölgesindeki asidik erozyon ve oksidasyon nedeniyle, herhangi bir bölgesinde iyi performans gösteren bir metal implant, başka bir bölgesinde farklı oranlarda veya yüksek oranda korozyona maruz kalabilir. Ayrıca insan vücudunda kullanılan kalça, diz gibi yük taşıyan eklem parçaları için gerekli implantlar ve diş implantlarının özellikle sert ve aşınmaya dayanıklı olması istenmektedir (Yetim 2009, Çomaklı 2013).

Aşınma ve korozyon sadece implant malzemeleri için değil, diğer alanlarda kullanılan mühendislik malzemeleri içinde önemli problemdir. Bu problemi tamamen ortadan kaldırmak

mümkün değildir. Ancak, yapılan yüzey modifikasyon teknikleri ile bu hasar mekanizmalarının hızı yavaşlatılmaktadır. Bu nedenle hem biyomalzeme olarak hem de endüstride yaygın olarak kullanılan titanyumun eksik yönlerinin giderilmesi istenilmektedir (Yetim 2009).

Titanyum, ilk olarak 1971 yılında keşfedilmiş olup günümüze kadar başta uzay, havacılık, ilaç, gıda, kimya, taşımacılık, spor ve sağlık sektörleri olmak üzere insan hayatında önemli bir yere sahiptir. Titanyum, yüksek korozyon direnci, düşük ağırlıklı, yüksek mukavemet, yüksek sıcaklıklarda çalışabilirliği, kolay şekillendirebilirliği, yorulma direnci ve mikro yapısal kararlılığı gibi başlıca önemli özelliklere sahiptir. Uzay ve uçak endüstrisi ile başlayan kullanımı, üstün özelliklerinin keşfi ile birlikte kullanım alanı da artmaya başlamıştır. Düşük ağırlıkta olması ve yüksek mukavemetinden dolayı uçak sanayisinde kullanılırken, korozyona karşı gösterdiği yüksek direnç ile kimya endüstrisi ve denizcilik uygulamalarında vazgeçilmez malzeme haline gelmiştir. Üstün özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarında da kabul görmüş bir metaldir. Uzay mekiği ve uçak gövde yapıları, gaz ve buhar türbinleri, deniz altı gövdeleri, tüketim malları ve mücevherler, vanalar, borular, kemik ve eklem implantları, diş implantları, roket motor parçaları, yakıt depoları gibi günlük hayatta sıkça kullanılan ürünlerde kullanılmaktadır (Joshi 2006).

Ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti) 1950'den beri mevcut olarak kullanılmaktadır. Alüminyumdan daha fazla ısıya dayanıklılığı, çelikten daha hafif olması ve havacılık sektörlerindeki kullanımı arttığından dolayı rağbet görmeye başlamıştır. Ayrıca kullanımı alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sırayı almıştır. Titanyum, düşük ağırlıklı olmasının yanı sıra yüksek mukavemet ve korozyon direnci özelliklerine sahip olması nedeniyle mühendislik uygulamalarında çok sık kullanılan malzeme haline gelmiştir (Yılmaz 2012).

Titanyum çoğu biyometalik malzemeye kıyasla korozyon direnci noktasında yüksek performans göstermektedir. Oksijen afinitisinden dolayı yüzeyinde 1,5-10 nm kalınlığında pasif oksit tabakası meydana gelir. Oluşan bu oksit tabakası sayesinde mükemmel korozyon direncine sahiptir. Ancak titanyumun korozyon davranışını değiştirmeye yönelik farklı pH çözeltilerinde ve florür konsantrasyonuna sahip çözelti şartlarında düşük korozyon özelliği sergilemektedir. Cp-Ti'nin sergiledikleri bu üstün özelliklerinin yanında, kullanım alanında büyük sorunlara yol açan zayıf karakteristik özellikleri de bulunmaktadır. Düşük aşınma direnci ve yüksek sürtünme katsayısı gibi zayıf yüzey özellikleri nedeniyle hareketli temasın gerçekleştiği mühendislik uygulamalarında yetersiz kalmaktadır. Yapışmaya varan sürtünmeler sonucunda meydana gelen aşınma alanlarının korozyon direncini sağlayan ince oksit tabakası bozulmakta ve kullanımını zorlaştırarak sınırlandırmaktadır (Alsaran and Albayrak 2013).

Tribolojik özellikler yüzey ile ilgili olduğundan dolayı yüzey özelliklerini geliştirmek gereklidir. Bunun yanında tribolojik özelliklerinin iyi olmaması nedeniyle yüzey sertliği de düşüktür. Bu malzemelerin, yüzey işlemleriyle korozyon ve aşınma direnci ile sürtünme özellikleri iyileştirilebilmektedir. Bu yüzey işlemlerinden en kolay ve hızlı uygulanabilen bir yöntem olan damla döküm (Drop Casting) tekniği ile kaplamadır. Damla döküm yöntemi ile yapılan koruyucu kaplamalar, metaller için yüksek korozyon direnci, kimyasal kararlılık ve oksidasyon kontrolü sağlamaktadır. Ayrıca metal yüzeyine ince film tabakası oluşturarak yüzey özelliklerini iyileştirmek (korozyon ve aşınma direncinin artırılması gibi), kimyasal ve mekanik gibi özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Bu yöntem ile cam, seramik, polimer, elektronik, biyosensör, elektrokimyasal sensörler ve grafen gibi malzemelerinde yüzey kaplama işlemleri gerçekleştirilir. Elde edilen ince film kaplamalar, suya, neme, baza, aside ve mekanik aşınmalara karşı koruyucu tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Damla döküm tekniği ince bir film üretmenin en kolay yoludur. Bu kaplama tekniği için yatay bir yüzey gereklidir. Bu teknik, damlatma (dipping), buharlaştırma ve film oluşumu olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Kaplanacak miktardaki solüsyonun bir pipet, nozul veya enjektör ile taban malzeme yüzeyine damlatılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Hazırlanan kaplama solüsyonu içerisine kıvamlaştırıcı madde eklenerek adezyonu ve sertliği artırılmaktadır. Yüzeye damlatılan solüsyon içerisindeki çözücünün buharlaşmasıyla film oluşmaktadır. Buharlaşma işlemi oda sıcaklığında, bir fırın içerisinde veya gaz ortamına bırakılarak gerçekleştirilmektedir. Bu teknikte film oluşumu taban malzemenin pürüzlülüğüne ve çözücünün özelliklerine bağlıdır. Hızlı buharlaşan çözücü ile hazırlanan kaplama solüsyonu yüzeye damlatma sırasında veya solüsyonun yüzeye yayılımı sırasında buharlaşacaktır. Bu da homojen bir film oluşumunu ya da yüzeyde bir kaplama filmi oluşumunu engelleyecektir. Pürüzlü bir yüzeye sahip taban malzeme, yüzeye damlatılan solüsyonun yayılımını önleyerek bütün yüzeye homojen dağılımını önlemektedir. Taban malzeme yüzeyinde pürüzlülüğü gidermek için mekanik veya kimyasal işlemlerden geçmesi gerekmektedir (Wang *et al.* 2017).

Bu çalışmada böcek kütikülasının katmanlı yapısından ilham alınıp Cp-Ti üzerine damla döküm tekniği kullanılarak kitin, TiO₂, SiC ve h-BN seramik tozları ile hem kitin hem de çift katmanlı kaplamalar yapılarak biyomimetik yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen biyomimetik yüzeylerin kütikülaya benzer özellikte olması hedeflenmiştir.

Taban malzeme üzerine toplam dört farklı kaplama varyasyonu gerçekleştirilmiştir. Bütün varyasyonlarda en alt tabakada kitin bulunmaktadır. Sırasıyla ilk varyasyonda kitin üzerine TiO₂, ikinci varyasyonda SiC ve üçüncü varyasyonda h-BN kaplama işlemi

gerçekleştirilmiştir. Yani sırasıyla kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC, kitin+h-BN olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemleri bir enjektör yardımıyla solüsyondan çekilerek taban malzeme yüzeyine damlatılmasıyla (biriktirilmesiyle) gerçekleştirilmiştir. Yapılan tabakalı kaplama, en genel anlamda üç bölümden oluşan böcek kütikülasına benzetilmiştir. Böcek kütikülasının endokütiküla, ekzokütiküla ve epikütiküla olmak üzere sırasıyla esnek, sert ve koruyucu tabaka yapılarından ilham alınarak biyomimetik yüzeyler elde edilmiştir. Endokütiküla ve ekzokütiküla çoğunlukla kitinden meydana gelmektedir. Bu nedenle ilk katmanlar kitinden yapılmıştır. Ayrıca kitinin esnekliği ve yapıştırıcılığı özelliğinden dolayı da ilk katman olarak tercih edilmiştir. Elde edilen biyomimetik yüzeylerin, taban malzemeyi tıpkı böcek kütikülası gibi hem dış ortamdan ayırarak kullanım ömrünü artırması hem de taban malzemeyi korozyona ve aşınmaya karşı koruması hedeflenmiştir.

Cp-Ti üzerine yapılan kitin kaplama, böceklerde olduğu gibi esnekliği ve yapıştırıcılığı sağlamaktadır. Kitin üzerine yapılan TiO₂, SiC, h-BN kaplamalar sırasıyla ışığın kırınımı, koruyucu sert katman ve yağ tabakası oluşturarak böcek kütikülası katmanlarının özelliklerinden esinlenilerek gerçekleştirilmiştir. Taban malzeme üzerine yapılan her katmandan sonra oda sıcaklığında kapalı bir ortamda 24 saat kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminden sonra bir üst tabakaya geçilmiştir. Bu işlem bütün varyasyonlardaki son katmanın kaplanmasına kadar devam etmiştir. Elde edilen biyomimetik yüzeylerin yapısal, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kaplamanın yapısal karakterizasyonu XRD, SEM, EDS, 3D Profilometre ve temas açılçer cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kitin katmanının FTIR spektrofotometresi ile karakterizasyonu yapılmıştır.

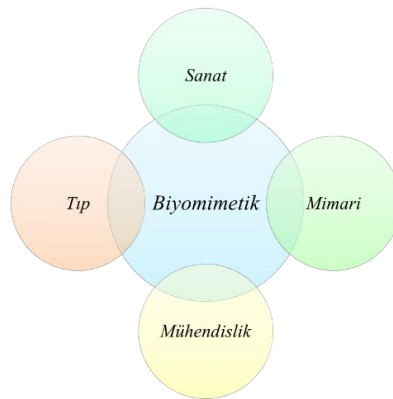
KURAMSAL TEMELLER

Biyomimetik

İnsanlar her zaman doğaya, özelliklede canlılara bir tasarım modeli ve ilham kaynağı olarak bakmıştır. Yani doğayı giderek bir model ve bir ölçüt olarak görmeye başlamışlardır ve doğanın ilham kaynağı olabilecek birçok özelliği vardır. Dünyamızda, gelişen teknoloji ile birlikte gelen bazı dezavantajlar yeni sorunlara yol açmaktadır. Dünya nüfusunda meydana gelen artış ve tüketim toplumunun bilinçsizce doğal kaynakları kullanmaları sonucu her alanda var olan birikim gün geçtikçe tehlikeye girmektedir. Günümüzde bilim insanları ve mühendislerin mevcut sorunları çözmek için geliştirdikleri yeni yöntem ve teknolojiler, çoğu zaman var olan problemlerin giderilmesi hususunda yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla her yeni çözüm ve teknolojik hamle toplumların faydası için önem arz etmektedir. İlerleyen teknoloji ile birlikte sunulan yeni imkânlar her alandaki insanlığa ait gündelik problemlerin çözümüne katkı verse de, dünya üzerindeki doğal nizamda tahribat oluşturmaktadır (Hwang *et al.* 2015).

Bilim insanları daha verimli ve efektif ürünler ortaya koyabilmek için doğada gözlemledikleri canlıların özelliklerini, hareketlerini ve vücut yapılarını inceleyerek doğayı taklit etme adına bir bilim dalı olan "Biyomimetik" alanına yönelmeye başlamışlardır. Biyomimetik, Yunanca bir kelime kökenli olup yaşam anlamına gelen "bios" ve taklit etme anlamına gelen "mimesis" kelimelerden oluşmaktadır. Biyomimetikğin Türkçe karşılığı "biyotaklit" yani "doğayı taklit etme" olarak geçmektedir. (Hwang *et al.* 2015).

Biyomimetik kavramı, doğadan esinlenilerek yeni teknolojiler geliştirip problem çözümünde kullanılan alanı ifade etmektedir ve genel kullanım alanları Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Biyomimetik genel kullanım alanları (Hwang *et al.* 2015)

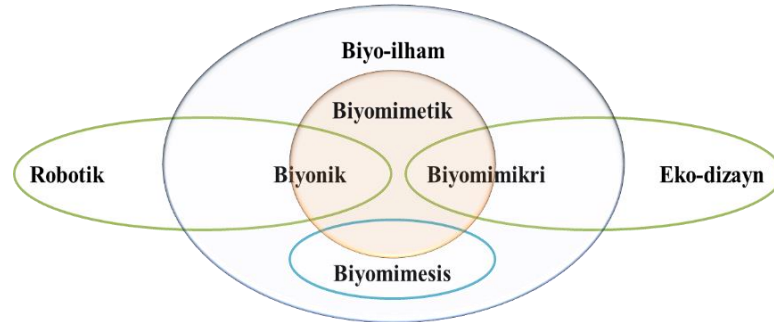
Farklı disiplinlerde kullanılmak üzere geliştirilen ürünlerin üretim prosesleri esnasında temel uygulama esası olarak canlı organizmalardan bilgi ve ilham almak biyomimetik, biyonik ve biyomimesis (biyo-replikasyon) gibi farklı terimlerle ifade edilebilir. Bu terimler genellikle birbirlerinin yerine kullanılabilir. Ancak kelime kökeni itibari ile farklı tanımlanabilirler. (Lakhtakia *et al.* 2018).

Biyomimetik: Biyolojik sistemlerin fonksiyon analizi, modellere soyutlanması, bu modellere aktarılması ve çözümde bu modellere uygulanması yoluyla sorunların çözülmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda biyoloji, teknoloji ve diğer inovasyon alanlarında disiplinler arası işbirliği olarak tanımlanmaktadır. Temelde biyoloji ile alakalı olup aynı zamanda kimya, botanik ve zoolojiden de yararlanır (Lakhtakia *et al.* 2018).

Biyomimikri: Sosyal, çevresel ve ekonomik ölçekte sürdürülebilir gelişimin dezavantajlarını gidermek için bir model olarak doğayı ele alan felsefe ve disiplinler arası tasarım yaklaşımlarını ifade eder. Doğadaki bitki, hayvan ve birçok canlı/cansız bütün varlıklara ait sistemlerin çalışma prensiplerini inceleyerek ortaya çıkardıkları bilgiler bilim insanlarına yeni fikirler sunmaktadır (Lakhtakia *et al.* 2018).

Biyonik: Bu çalışma alanı elektronik ve/veya mekanik eşdeğerleri ile biyolojik fonksiyonları çoğaltmayı ve yenilemeyi (değiştirmeyi) amaçlayan teknik disiplini oluşturur (Lakhtakia *et al.* 2018).

Biyomimesis veya Biyo-replikasyon: En az bir özel işlevselliği gerçekleştirmek için biyolojik bir yapının doğrudan çoğaltılmasıdır (Lakhtakia *et al.* 2018). Bu terimlerin birbirleri ile ilişkisi Şekil 3'teki diyagramda gösterilmiştir.



Şekil 3. Biyo-ilham ve bağlantılı terimlerin birbirleri ile ilişkilerinin gösterimi (Lakhtakia *et al.* 2018)

Biyomimetik bilim ve örnekleri

Doğadaki birçok canlının zorlu ortam şartlarına ve hatta atom bombasına bile dayanıklı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bu canlılardan ilham alınarak hem öğrenilmesi hem de

geliştirilmesi gereken birçok bilinmeyen olduğu açıktır. Elde edilen verilere göre son yıllarda biyomimetik bilimde yapılan çalışmaların arttığı görülmektedir. Biyomimetik bilim ile doğadan esinlenilerek yapılmış örneklerden bazılarını inceleyerek konu hakkında yeterince bilgi edinilebilir.

Skorsky firmasının "H5 Dragonfly" adlı helikopteri yusufçuk böceğinin uçuş mekanizması ilham alınarak tasarlanıp üretilmiştir. Şekil 4'te hem yusufçuk böceği hem de ilham alınarak tasarlanmış helikopter gösterilmiştir (Genç 2013).



Şekil 4. Skorsky "H5 Dragonfly" helikopteri ve ilham alınan yusufçuk böceği (Genç 2013)

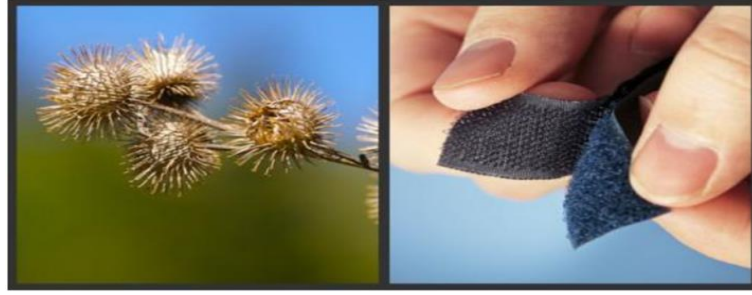
Baykuşlar sessiz ve hızlı uçabilen bir canlıdır. Ayrıca vücutları ince, yumuşak ve tırtıklı tüyler ile kaplıdır. Baykuşların bu tüyler sayesinde hızlı ve sessiz uçabildiğini keşfeden Japon mühendisler Şekil 5'te gösterilen "Shinkansen" adıyla bilinen treni baykuşın uçuş mekanizmalarından esinlenerek üretmişlerdir. Ancak tren, tünele girdiği zaman meydana gelen sonik patlamaları gidermek için ise trenin ön tarafı yalıçapkını kuşunun gagası şeklinde tasarlanarak giderilmiştir (Akköse 2010, Genç 2013).



Şekil 5. "Shinkansen" adıyla bilinen Japon treni, baykuş ve yalıçapkını kuşlarının yapısı (Akköse 2010, Genç 2013)

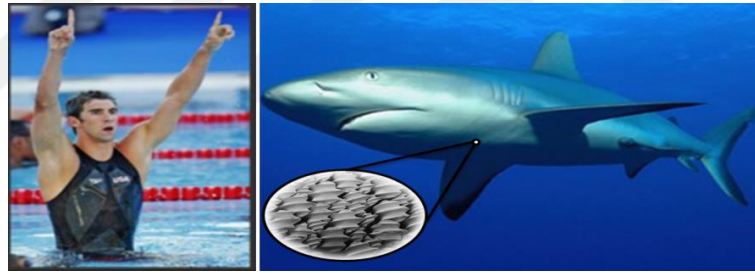
Günlük hayatta sıkça kullandığımız asıl adı "velcro" olan "cırtcırt" hemen her yerde hatta NASA'nın uzay kıyafetlerinde bile karşımıza çıkmaktadır. Şekil 6'da gösterilen cırt kumaşlarını, 1941 yılında İsveçli mühendis George Mestral köpeğinin gezdirirken hem çoraplarına hem de köpeğinin tüyelerine yapışan dikenleri fark etmiştir. Daha sonra bu dikenleri mikroskop altında inceledikten sonra cırt kumaşlarını tasarlamıştır. Bu kumaşın iki tarafını

birbirinden ayırma esnasında oluşan cırt sesinden dolayı cırt kumaşı tabiri ortaya çıkmıştır (Genç 2013).



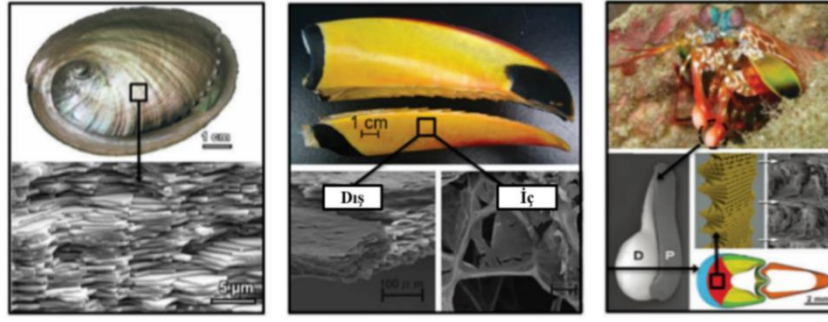
Şekil 6. Cırt kumaşı (velcro) ve esinlenilen bitki (Genç 2013)

Köpek balıklarının derisindeki pullar incelendiği zaman V biçimindeki kanalların var olduğu görülmüştür. Bu kanallar köpek balığının sudaki direncini en aza indiren mekanizmadır. Bu nedenle hızlı hareket ederler. Bu yapı ilham alınarak yüzücüler için mayolara uyarlanmıştır. NASA’da mühendis olarak çalışan Stephen Wilkinson’ın yardımıyla Speedo tarafından geliştirilen "LZR Racer" adlı mayodur ve Şekil 7’de gösterilmiştir. Bu mayoda, köpek balıklarının derisinde bulunan binlerce küçük diş benzeri yapı ile suyun yüzeyden en iyi şekilde akması sağlanmıştır (Akköse 2010).



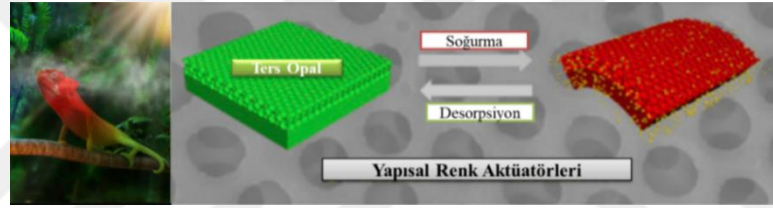
Şekil 7. Yüzücü mayosu ve köpek balığı derisi (Akköse 2010)

Biyomimetik alanda eklem bacaklılardan, böceklerden, deniz kabuklularından ve kuşların gagalarından da ilham alınmaktadır. Örneğin yüzey sertliği fazla olması istenilen bir yapı için deniz kabukluları veya kuşların gagalarının yapısı incelendikten sonra, tabakalı sert yapıları ilham alınarak benzer özellikte bir malzeme veya zırh tasarlanmıştır (Meng *et al.* 2016). Ayrıca böceklerin sert ve tabakalı bir yapıya sahip olan kütikülasının üstün optik ve mekanik özelliklerinden esinlenilerek malzemeler (endüstri, biyotıp, askeri/savunma alanda vb.) üretilmektedir (Zhang *et al.* 2016). Şekil 8’de deniz kabuğu, kuş gagası ve eklem bacaklı olan ıstakozun dış kabuklarının katmanlı içyapıları gösterilmiştir.



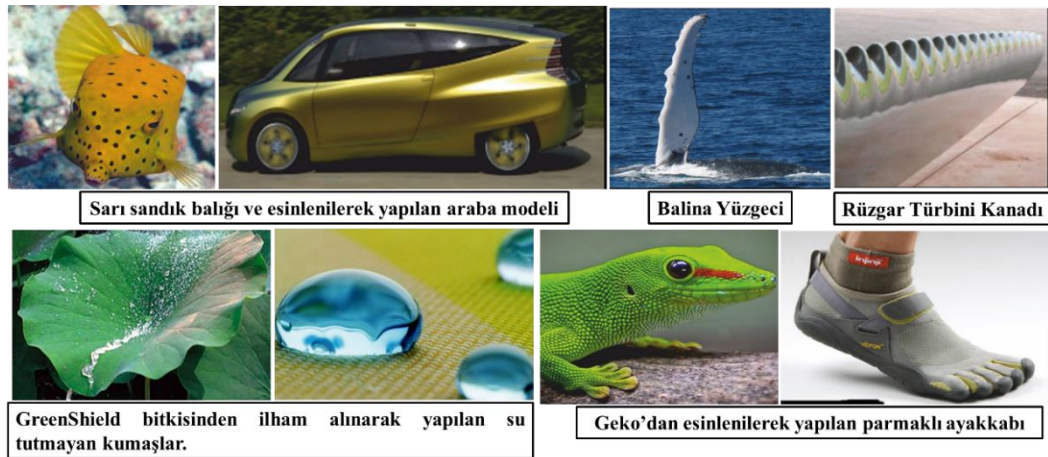
Şekil 8. Deniz kabuğu, kuş gagası ve ıstakozun tabakalı yapılarının gösterimi (Meng *et al.* 2016)

Şekil 9’da de görüldüğü üzere bukalemunlar, periyodik olarak etki eden ışığa karşı derisinde bulundurduğu nanoyapılarla fiziksel etkileşimi sonucu renk değişimine uğrarlar ve bu sayede bulundukları ortama uyum sağlamak için kamufüle olurlar. Bu özelliklerinden esinlenilerek esnek aktüatörler üretilmiştir. Üretilen bu aktüatörler enerji jeneretörleri, yapay kaslar, doku mühendisliği, kızılötesi kamuflaj, yumuşak-esnek manipulatörler ve robotik uygulamalarında kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2019).



Şekil 9. Bukalemundan esinlenilerek üretilen aktüatörler (Wang *et al.* 2019)

Biyomimetik uygulamalarından bazı örnek uygulamalar Şekil 10’da verilmiştir.



Şekil 10. Bazı biyomimetik uygulamaları (V.Ryan 2014)

Geçmişten günümüze insan ve çevresi arasındaki etkileşim başta mühendislik olmak üzere pek çok uygulamalı bilimde ilham kaynağı olmuştur. Bu bakış açısıyla doğadaki canlıların kendilerine özgü yapısal ve geometrik özellikleri ilham alınarak malzeme bilimi alanında farklı çalışmaların literatürde yer aldığı görülmektedir.

Doğadaki canlılar yaşadıkları ortama uyum sağlamak için çok sayıda farklı yüzey yapısı oluşturmaktadır. Bu kapsamda böcekler ortam şartlarına göre kendilerini dış etkenlere karşı koruyan hem kütikula hem de kanatlara sahiptir. Zang ve arkadaşları, çekirgenin dış kanatlarından ilham alarak anizotropik mikro/nano yüzeyler elde etmiştir. Bu yüzeylerin, süper hidrofobiklik ve ışık yansıması sergilediğini göstermiştir (Zhang *et al.* 2011).

Islanabilirlik, bir sıvının katı bir yüzey boyunca yayılma kolaylığını veya sıvının katı bir yüzeyeye nasıl yapıştığını ifade eder. Katı bir malzemenin ıslanabilirliği katının yüzey gerilimi, sıvının yüzey gerilimi ve ara yüzey gerilimi olmak üzere üç kuvvetten etkilenir. Islanabilirlik ile yüzey enerjisi arasında bir ilişki olup çoğu zaman biyolojik etkilere direnç gösterir. Yüksek bir temas açısı yani $\theta > 90^\circ$ ise hidrofobik bir yüzey, $\theta < 90^\circ$ ise hidrofilik bir yüzeyi gösterir (Menzies and Jones 2010).

Doğal yüzeylerde ıslanabilirlik, kendini temizleme, hidrodinamik akışta sürtünme azaltma, bozulmayı önleme, enerji dönüşümü ve koruması, yüksek, düşük veya tersinir yapışma, kirlenme ve yapısal renklenme gibi etkilerden dolayı önemlidir (Hensel *et al.* 2016).

Böcek kütikülalarının ıslanabilirliği yani hidrofobik-hidrofilik özellikte olması hem yaşadığı ortamı gösterir hem de renk değişimleriyle doğrudan ilişkilidir. Böcek kütikulası yüzeyi yüksek pürüzlülüğe (nano-mikro boyutta) sahipse hidrofobik bir yüzeye sahiptir ve yaşadığı ortamdan dolayı kütikulasının doğal olarak temizlenmesini sağlamaktadır. Eğer kütikula, renk değişimi gerçekleştiriyorsa hidrofilik bir yüzeye sahiptir denilmektedir. Ayrıca kütikula üzerinde bulunan renkli şeritler de hidrofilik yapıdadır. Bu nedenle mücevher böcekleri kütikulası renk değişimi gerçekleştirdiğinden dolayı hidrofilik bir yapı gösterir (Sun and Bhushan 2012).

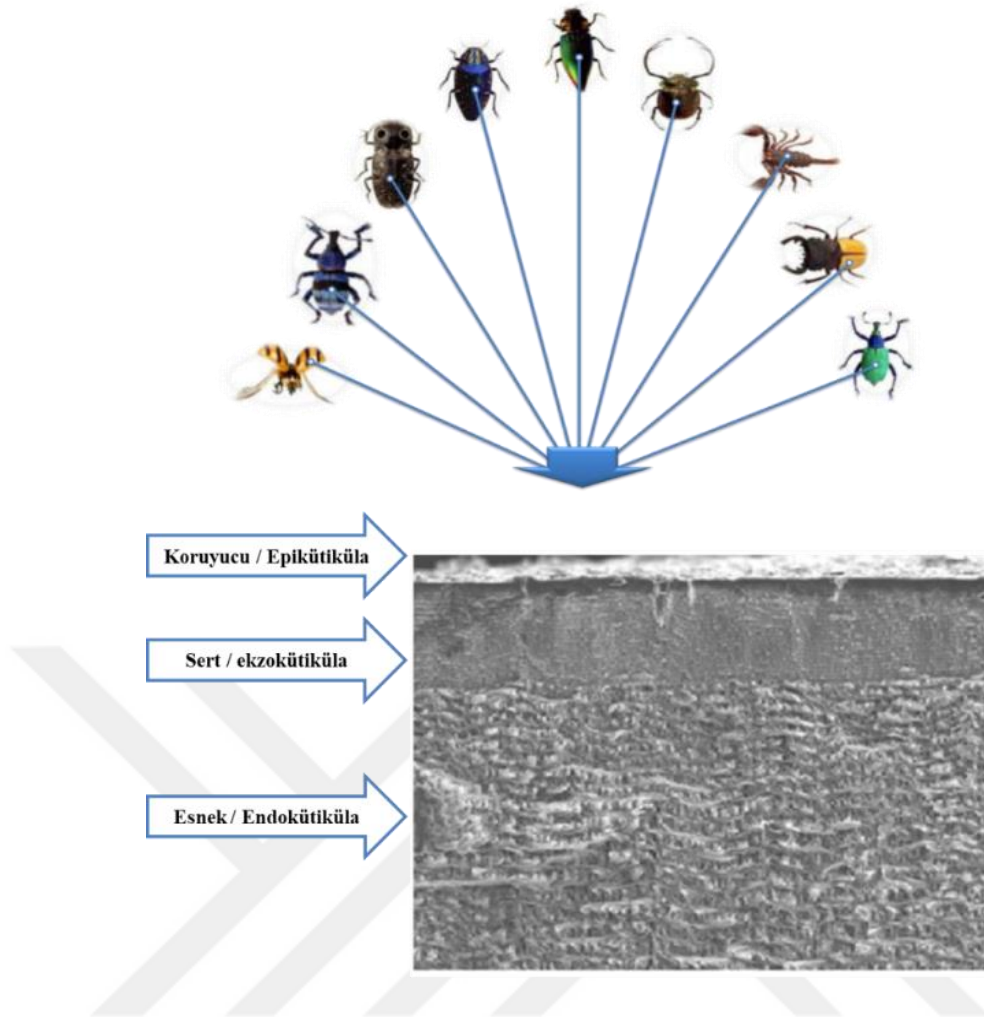
Lotus ve kırmızı gül gibi bitki yaprakları incelendiği zaman süper hidrofobik yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. Bu bitkilerden esinlenilerek Liu ve arkadaşları, AZ91D magnezyum alaşımı üzerine süper hidrofobik kaplama yapmışlardır. Lazer ile üretilen taban malzeme, farklı mol ağırlıklarında ve sürelerde AgNO_3 çözeltisi ile dağlama işlemini gerçekleştirdikten sonra numunelerin DTS içerisine daldırılmasıyla süper hidrofobik yüzeyler elde ederek korozyon direncini arttırmışlardır (Liu *et al.* 2013).

Yusufçuk böceğinin kanadı incelendiği zaman anti bakteriyel bir özellikte olduğu görülmüştür. Bu özellikten yola çıkarak Ivanova ve arkadaşları, HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) üzerine sıvı kaplama tekniği ile palmitik ve stearik asitleri mikro kristallerini biriktirerek anti bakteriyel bir yüzey elde etmiştir (Ivanova *et al.* 2017).

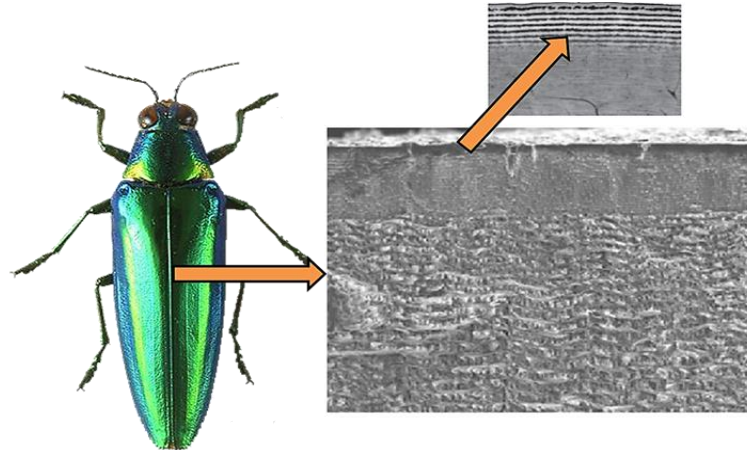
Balıkların derisi salgıladığı mukus salgısının aşınmayı azaltmak için yağlayıcı bir katman olduğu görülmektedir. Ayrıca balıkların derisi incelendiği zaman pulların ve yüzeyde bulunan mikro boyuttaki tekstürlerin varlığı dikkat çekmektedir. Bu kapsamda, köpek balığı derisi detaylı bir şekilde incelenmiş ve yüzeyinde belirli bir düzen içerisinde mikroyapıda tekstürlerin olduğu görülmüştür. Aşınma dayanımı artırılmış malzemeler endüstri, biyotıp ve askeri alandaki geniş uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte bu malzemelerin hafif ve esnek olması servis koşulları açısından büyük önem arz etmektedir. Kimyasal yapısı nedeniyle doğal olarak aşınma direnci yüksek malzemeler bu alanlarda sıkça tercih edilmektedir. (Meng *et al.* 2016, Li *et al.* 2019). Li ve arkadaşları, bu tekstürlerden ilham alarak AISI 316L paslanmaz çeliği üzerine sol-jel daldırma tekniğini kullanarak ZrO_2/WS_2 seramik kaplama yapmıştır. Kaplama yüzeyine lazer yardımıyla tekstür oluşturmuş ve bu oluşturulan tekstürlerin sürtünme ve aşınmayı azalttığını göstermişlerdir. Yapılan çift katmanlı ve tekstürlü kaplama yüzeye tek katman halinde kaplanan ZrO_2 ile kıyaslama yaparak sonuçları vermişlerdir (Li *et al.* 2019).

Böcek kütikülaları böcekleri her türlü ortam şartlarından izole eder yani oldukça dayanıklı bir yapıya sahip olduğu için böceğin kendi ağırlığının kat ve kat fazla darbelere karşı korumaktadır. Kısacası kütikula böcekler için hem iskelet hem de korunma aracıdır (Özparlak 2003). Fernandez ve Ingber, böcek kütikulasından esinlenilerek aşınmaya karşı dirençli ve "Shrink" diye adlandırdıkları polisakkarit tabakası (kitosan) ve bir protein tabakasından oluşan bir katmanlı kompozit bir film elde etmişlerdir. Katmanlı yapının kendi içerisindeki orana göre değişimine bağlı olarak mukavemet ve sertlik değerlerini incelemişlerdir (Fernandez and Ingber 2012).

Böcek kütikulasına mikro boyutta bakıldığında zaman katmanlı bir yapı görünür. Şekil 11'de gösterildiği gibi en genel şekilde epikütikula, ekzokütikula ve endokütikula olmak üzere üç tabakadan oluşur (Romano *et al.* 2007). Ayrıca mücevher böceğinin resmi ve kütikulası Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 11. Böcek kütikulasının katmanları (Romano *et al.* 2007)



Şekil 12. Mücevher böceği ve kütikulası (Romano *et al.* 2007)

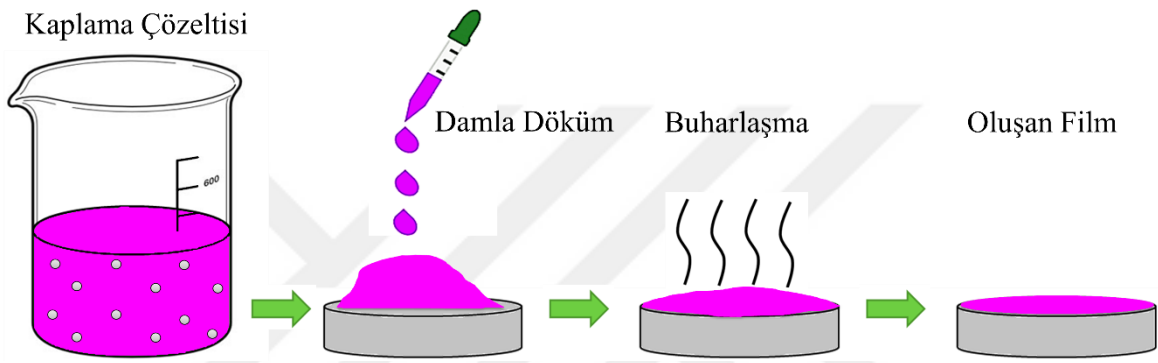
Biyomimetik Uygulamalar için Kaplama Yöntemleri

Biyomimetik yüzeyler elde etmek için çeşitli kaplama yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Bunlar temel olarak; Mikroark oksidasyon, DBD (Dielectric barrier discharge), dondurarak kurutma (freeze-drying), impregnation, spread casting, drop casting, spin coating, electrospinning, electrospray deposition, layer-by-layer, electrolytic deposition,

EPD (electrophoretic deposition), dip coating ve gelcasting gibi kaplama teknikleridir (Avilez *et al.* 2017).

Damla döküm (Drop casting)

Damla döküm tekniği, ince film üretmek amacıyla sıkça tercih edilen bir metottur. Bu kaplama tekniği için yatay bir yüzey gereklidir. Kaplama işlemi damlatma (dopping), buharlaştırma ve film oluşumu olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu teknikte kaplanacak miktardaki solüsyonun taban malzeme yüzeyine damlatılmasıyla kaplama yapılır. Şekil 13'te damla döküm tekniği ve aşamaları görsel olarak verilmiştir (Wang *et al.* 2017).



Şekil 13. Damla döküm tekniğinin aşamaları (Bormashenko *et al.* 2019)

Hazırlanan kaplama solüsyonun özelliklerine bağlı olarak bir pipet, nozul veya enjektör gibi uygun araçlar kullanılarak damlatılmaktadır. Taban malzeme yüzeyine damlatılan kaplama solüsyonu, yüzeyi kaplamak için kendiliğinden yayılmaktadır. Yüzeye damlatılan solüsyon içerisindeki çözücü buharlaştıkça, katı bir film tabakası oluşmaktadır. Buharlaşma işlemi, oda sıcaklığında, bir fırın içerisinde veya gaz ortamına bırakılarak gerçekleştirilmektedir (Wang *et al.* 2017).

Film oluşumu, taban malzemenin pürüzlülüğü ve çözeltinin (kaplama solüsyonu) özellikleri olmak üzere iki temel parametre ile belirlenir. Damla döküm tekniğinde her zaman homojenlik sağlanmadığı göz önüne alındığı zaman homojenliği, akışkan viskozitesi ve çözücü uçuculuğu gibi çözeltinin özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır (Wang *et al.* 2017).

Taban malzeme yüzeyine damlatılan kaplama solüsyonunun yayılımını sağlamak için hazırlanan çözeltini ısıtılmaması gerekir ve ortam şartlarında düşük sıvı viskozitesi gereklidir. Bu nedenle çözücü, düşük viskoziteyi sağlamak ve aynı zamanda daha yumuşak bir morfoloji elde etmek için hızlı buharlaşmamasına dikkat edilerek seçilmelidir. Hızlı buharlaşma ise çözücünün kaynama noktası, buhar basıncı ve yüzey gerilimi ile belirlenmektedir. Damla

döküm tekniği için düşük buharlaşma oranlarına sahip yüksek kaynama noktalı organik çözücülerden kaçınılmalıdır (Wang *et al.* 2017).

Hızlı buharlaşan organik çözücüler ise taban malzemenin yüzeyine yayılmadan önce damlacıkların kurumasında yol açabilir. Hızlı buharlaşmanın üstesinden gelmek ve toplam buharlaşmayı kolaylaştırmak için çözücü karışımı kullanılabilir veya taban malzeme ısıtılarak buharlaşma işleminin istenilen bir şekilde olması sağlanılabilir (Wang *et al.* 2017).

Damla döküm işlemini etkileyen bir diğer önemli faktör, taban malzeme yüzeyinin pürüzlülüğüdür. Damla döküm işlemi sırasında pürüzlü bir yüzey, kaplama solüsyonunun yüzeye eşit dağılımını önleyerek film kalınlığının bütün yüzeyde homojen bir şekilde dağılmamasına yol açmaktadır. Bu nedenle taban malzeme yüzeyine, kaplama solüsyonunun homojen ve kendiliğinden yayılması için taban malzemenin iyi bir yüzey yapısına sahip olması gerekmektedir. Pürüzsüz bir yüzey elde etmek için malzemenin mekanik veya kimyasal işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir (Wang *et al.* 2017).

Damla döküm tekniğinin en büyük dezavantajı, küçük kaplama alanı ile sınırlı olmasıdır. Elde edilen film kalınlığı, yüzeye tatbik edilen çözeltinin konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu tekniğin en büyük avantajı ise kolay ve ekonomik açıdan düşük maliyette olmasıdır (Wang *et al.* 2017).

Damla döküm yöntemi, uygulanabilirlik ve düşük maliyet gibi önemli avantajlara sahip olduğundan farklı kullanım alanlarında sıkça tercih edilmektedir. Optik uygulamaları, elektronikte, biyosensörler, elektrokimyasal sensörler ve grafen oksit filmler oluşturarak iletkenliğinin artırılması gibi alanlar örnek olarak verilebilir (Park *et al.* 2006, Farag and Yahia 2010, Zhao *et al.* 2014, Hong *et al.* 2017, Ahmad *et al.* 2018, El-Wakil *et al.* 2018). Damla döküm tekniği, kolay ve hızlı uygulanması nedeniyle polimer veya seramikler için üretilen biyoyumlu kaplamalarda yüksek adezyon sağlamaktadır (Avilez *et al.* 2017). Mishra ve Kannan, bu tekniği kullanarak Cp-Ti üzerine kitosan/polivinil alkol (PVA) kaplamışlardır. Yapılan bu çalışmada, damla döküm tekniği uygulanmasıyla titanyum üzerine biyoyumlu, biyolojik olarak parçalanabilen ve mekanik olarak kararlı bir kitosan/PVA kompozit kaplama geliştirilmiştir. Dört farklı oranda kitosan konsantrasyonuna sahip kaplamalar gerçekleştirilmiştir. İncelenen dört farklı konsantrasyonla Cp-Ti üzerine kaplanan kitosan/PVA polimer kompozit filmin taban malzemenin mekanik özelliklerinde iyileşmelerin ve yapılan polimer kompozit kaplamanın elastisite modülünde azalmanın meydana geldiği tespit edilmiştir (Mishra and Kannan 2014)

Diğer bir çalışmada Trujillo ve arkadaşları tarafından damla döküm tekniği ile gözenekli bir yapıya sahip olan Cp-Ti üzerine biyoaktif cam uygulanmıştır. Kaplı numuneler SBF

içerisinde in vitro testlerine tabi tutulmuştur. Taban malzeme üzerine yapılan üç katmanlı biyoaktif cam (BG) kaplamanın SBF ile temas halinde daha fazla HA (Hydroxyapatite) büyümesini ve osseointegrasyonu iyileştirdiği belirlenmiştir (Domínguez-Trujillo *et al.* 2018).

Bu kaplama tekniği korozyon direncinin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır. Hong ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, damla döküm tekniği ile 316L SS yüzeyine MoS₂ (Molibden disülfür) kaplanmıştır. Yüzeyi kaplı numuneleri %3,5 NaCl ortam şartında korozyon testine tabi tutulmuştur. Yapılan korozyon testleri sonucunda kaplı numunelerin bölgesel ve çukurcuk korozyonuna karşı dayanım sağladığı görülmüştür (Hong *et al.* 2019).

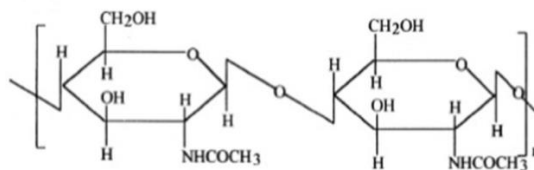
Yapılan bu çalışmada kaplamanın yüzeye adezyonunun artırılması için bir bağlayıcı kullanıldığı görülmektedir. Bu da daldırmalı kaplama tekniğinde solüsyonun hazırlanmasında kullanılabilen kıvamlaştırıcı maddelerin damla döküm tekniğinde de kullanılabileceğini göstermektedir. Daldırmalı kaplamada hazırlanan solüsyon içerisine tabana malzemenin belirli bir hızla daldırılıp geri çekilmesi, damla döküm tekniğinde ise hazırlanan solüsyonun bir enjektör gibi yardımcı eleman ile taban malzeme yüzeyine biriktirilmesiyle kaplama işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Kaplama Tozları

Kitin

Doğada en yaygın ve bol miktarda bulunan organik bileşen selülozdan sonra gelen ikinci biyopolimer kitindir. Kitin doğal olarak oluşan, yenilenebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polisakkarittir. Mekanik olarak düzenli, toksik olmayan ve fizyolojik olarak etkisiz yapıdaki bir polimerdir. Biyopolimer zinciri boyunca rastgele veya blok halde dağılmış bir N-asetil-glukozamin ve N-glukozamin birimlerinin bir kopolimeridir. Kitin yapısal olarak β- (1 → 4) bağlı 2-asetamido-2-deoksi-β-D-glikopiranoz birimlerinden ve kısmen β- (1 → 4) bağlı 2-amino-2' den oluşan bir lineer amino-polisakarittir (El Knidri *et al.* 2018a) .

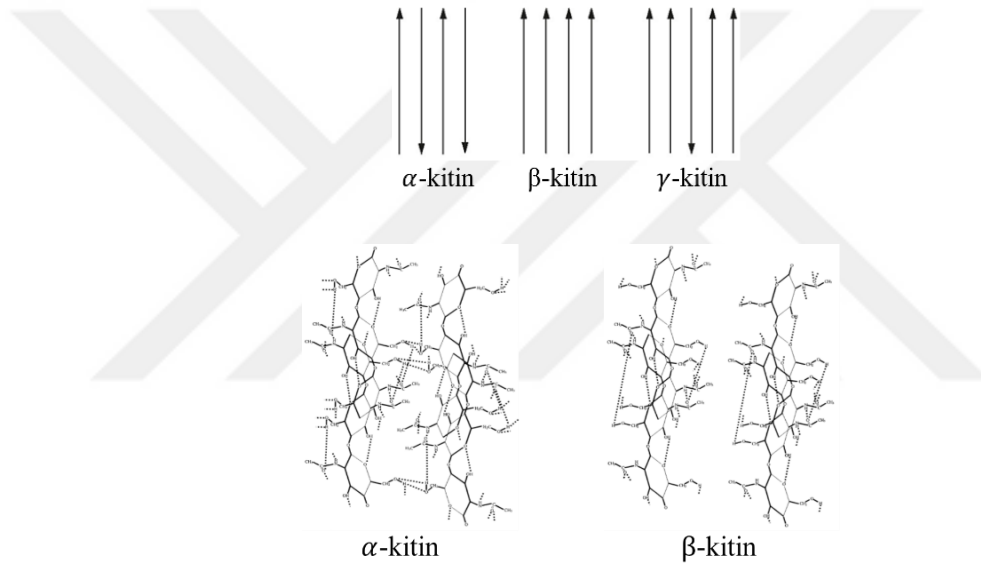
Kitinin yapısal zinciri Şekil 14'de gösterilmiştir. Kitin yapısında azot bulunduran proteinli tek polisakkarittir ve moleküler yapısı (C₆H₁₃O₅N)_n şeklindedir. Kitin saf haldeyken yumuşak olmasına rağmen canlılarda, yapısına kalsiyum karbonat tuzlarının katılması sonucunda sert bir yapı kazanır (El Knidri *et al.* 2018a).



Şekil 14. Kitinin yapısal zinciri (El Knidri *et al.* 2018a)

Kitin kabuklu deniz canlılarında, eklem bacaklılarında, böceklerin kütikülasında ve mantarların hücre duvarlarında bulunmaktadır. Kitinin α , β ve γ olmak üzere üç farklı kristal formu vardır. En yaygını, mantarların hücre duvarlarında, böcek kütikülasında, yengeç ve karides kabuklarında bulunan α kristal formudur. Şekil 15'te kitinin kristal formları gösterilmiştir. α kristal formunda ters paralel zincirler, β kristal formunda paralel zincirler ve γ kristal formunda ise ardışık çift paralel ve tek paralel zincirler bulunur (El Knidri *et al.* 2018a).

Kitin, polimerlerin organik ve inorganik birçok ortak çözücülerinde güçlü iç ve moleküller arası hidrojen bağlanması ağına sahip olduğu için çözünmez. Ayrıca kitin su içerisinde de çözünmez bir yapıya sahiptir. Ancak hidroflorik asit, sülfürik asit ve fosforik asit gibi yüksek konsantrasyona sahip inorganik asitlerde çözünür. Bu da kitinin endüstriyel uygulamalarda kullanım alanını kısıtlamaktadır (El Knidri *et al.* 2018a).



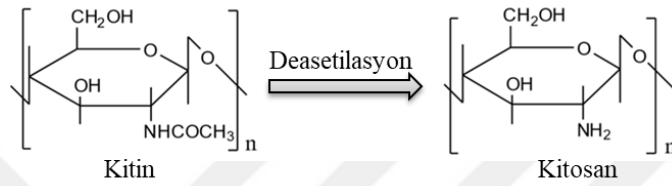
Şekil 15. Kitinin α , β ve γ kristal formları (El Knidri *et al.* 2018b, Singh 2019)

Kitinin kabuklu deniz canlıları, mantarlar ve böcek kütiküllerinden üretimi Şekil 16'da sırasıyla elde edilme aşamaları gösterilmiştir.

Kabuklu Deniz Canlısı	Yıkama ve Öğütme	HCl ile Demineralizasyon	NaOH ile deproteinizasyon	Ham Kitin	
1.Adım	2.Adım	3.Adım	4.Adım	5.Adım	
Mantar	Elde etme, yıkama ve kurutma	Öğütürerek toz haline getirme ve NaOH ile işlem	LCI/ DMAc ile ekstraksiyon	Suda çökelterek kitinin sudan ayrıştırılması	Ham Kitin
1.Adım	2.Adım	3.Adım	4.Adım	5.Adım	6.Adım
Kurutulmuş Kütiküla	NaClO İle renk giderimi	HCl ile demineralizasyon	NaOH ile deproteinizasyon	Saf su ile yıkama, kurutma ve öğütme	Ham Kitin
1.Adım	2.Adım	3.Adım	4.Adım	5.Adım	6.Adım

Şekil 16. Kitinin elde edilme aşamaları (Chandran *et al.* 2016, Üçgül *et al.* 2016)

Kitinin en önemli türevi, alkali şartlar altında kitinin kısmen deasetilasyonu ile elde edilen, N-asetil-D-glukozamin ve D-glukozamin birimlerinden oluşan kitosandır. Deasetilasyon işleminde, kitinden asetil grubunun uzaklaştırılması yoluyla kitosana dönüşümünün sağlanmasıdır. Dönüşüm genellikle yüksek sıcaklıkta yoğunlaştırılmış sodyum ve potasyum hidroksit çözeltisi ile işleme tabi tutularak elde edilir. Kitosan ($C_6H_{11}O_4$)_n molekül yapısına sahiptir. Şekil 17’de kitinin kitosana dönüşümü şematik olarak gösterilmiştir. Kitin ile kitosan arasındaki en belirgin ve en önemli farklılık çözünürlük özelliğidir. Kitin hidrofobik olduğundan dolayı suda ve birçok organik asitlerde çözünmez. Ancak kitosan su içerisinde az miktarda ve organik çözücülerde çözünmektedir (El Knidri *et al.* 2018a).



Şekil 17. Kitinin kitosana dönüşümünün şematik olarak gösterimi (Pokhrel *et al.* 2015)

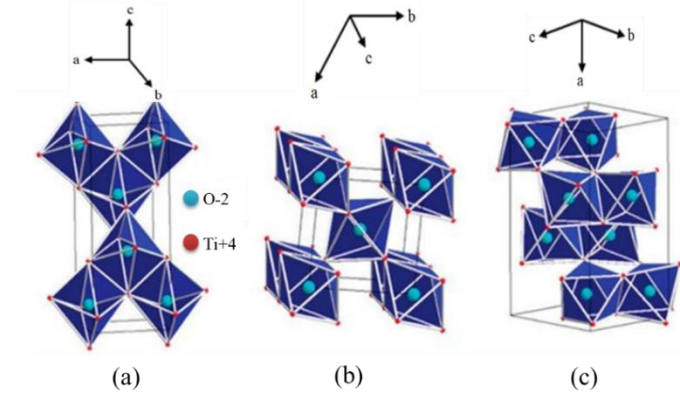
Kitin ve kitosan, makyaj malzemeleri, tarım, yemek ve beslenme, su mühendisliği-atık su arıtma, kromatografi, kâğıt endüstrisi, tekstil endüstrisi, piller/bataryalar, doku mühendisliği, yara iyileşmesi, kanın pıhtılaşması, aftamoloji, aşı ve gen endüstrisi gibi uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca kitin/kitosan metal ve seramik biyomalzemelerde yüzey modifikasyonları için kullanım alanlarına sahiptir. Biyoyumluluk, kimyasal kararlılık, mekanik dayanım, antimikrobiyal özellikler ve termal kararlılıklarından dolayı kitin/kitosan biyoteknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar (Avilez *et al.* 2017).

Titanyumdioksit

Titanyumdioksit (TiO_2), geçiş metal oksitleri ailesine aittir ve yapısındaki oksijen boşluklarından dolayı n tipi bir yarı iletkenidir. Endüstriyel üretimi, yirminci yüzyılın başlarında beyaz boya için pigment olarak kullanılan toksik kurşun oksitlerini değiştirmesiyle başlamıştır. Kimyasal kararlılığı, toksik olmayışı, düşük maliyeti ve diğer avantajlı özellikleri nedeni ile büyük ilgi görmektedir. TiO_2 genellikle brokit, anataz ve rutil olmak üzere üç kristal formda bulunur. Bu kristal formların yanı sıra yüksek basınç etkisi altında potasyum dioksit (PbO_2) yapısı ve Hollandit yapıya sahip $TiO_2(H)$ olmak üzere iki yapıda da sentezlenebilmektedir. Rutil kristal formu en yaygın bulunan fazdır (Carp *et al.* 2004).

Rutil, anataz ve brokit yapıları oktahedral olarak ele alınabilir. Üç kristal yapı her bir oktahedral distorsiyona ve oktahedral zincirlerin modellerine göre farklılık göstermektedir. Anataz köşeleri birbirine bağlı, rutil kenarları birbirine bağlı ve brokitde ise hem köşeleri hem de kenarları birbirine bağlı oktahedrallerden oluşmaktadır. Anataz, rutil ve brokit kristal

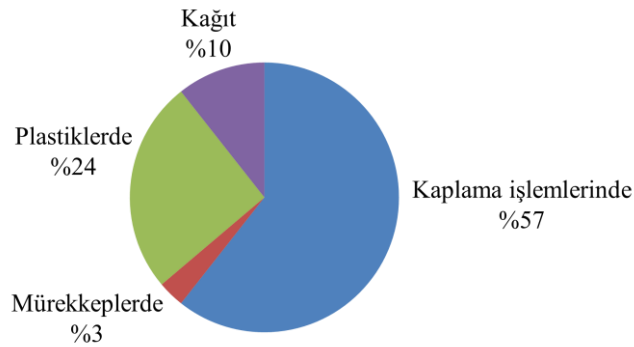
yapıları Şekil 18’de gösterilmiştir. Bu üç formda oluşum, kristal yapı, bant aralığı ve fotoaktivite etkisinin tamamı birbirinden farklıdır. Ayrıca her bir kristal formda enerji seviyeleri farklılık göstermektedir. Enerji aralığı, rutil kristal formu için 3 eV iken anataz kristal formu için 3,2 eV dur (Carp *et al.* 2004).



Şekil 18. TiO₂ Kristal yapı formları; anataz (a), rutil (b) ve brokitin (c) kristal yapıları (Quang 2016)

Kristal yapılar içerisinde bulunan atom sayıları ile atomlar arası mesafeler farklıdır. Rutil ve anataz formunun kristal kafes içerisinde 12 atom, brokit formu kristal kafes içerisinde ise 6 atom bulunmaktadır. Titanyum atomları arasındaki mesafe rutil yapıda anataz yapıya göre daha kısa iken, titanyum-oksijen atomları arasındaki mesafe anataz yapıda daha fazladır (Demirhan 2014).

TiO₂’nin kullanım oranları yani genel olarak tercih edildikleri alanların yüzdeleri Şekil 19’da gösterilmiştir.



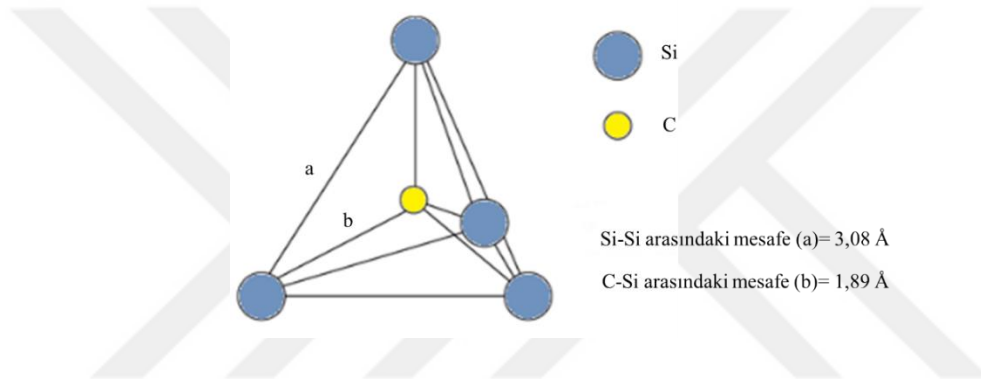
Şekil 19. TiO₂ kullanım oranları (Demirhan 2014)

Silisyum karbür

Silisyum karbür 1824 yılında İsveçli bilim adamı Jon Jacob Berzelius tarafından elmas sentezlemeye çalışırken keşfedilmiştir. Temel yapısı merkezinde bir karbon (C) atomuna sahip dört silisyum (Si) atomunun tetrahedronu (dört yüzlü) şeklindedir. Ayrıca bulunduğu yapıya göre 180⁰ döndürülmüş ikinci yapıya da sahiptir. C–Si atomları arasındaki uzaklık 1,89 Å ve

C-C atomları arasındaki uzaklık 3,08 Å' dur (Guichelaar 1997). SiC politipli ve geniş bant aralığına sahip bir bileşik yarıiletkenidir. Si ve C atomlarının oluşturduğu çift katmanlı tabaka düzlemine taban düzlemi denilir. Ayrıca istif yönü olarak bilinen kristalografik C-ekseni yönü, hegzagonal yapı ve kübik yapı için yönü SiC çift katmanlı düzlemin normali olarak tanımlanır. Çift katmanlılar belirli bir tekrarlanan sırada düzenlenerek A, B ve C olası konumlarında birbirlerinin üzerine dizilirler (Majid *et al.* 2019).

SiC' in birincil yapı bloğu Si ve C atomları arasında elektron paylaşımının olduğu bir yapıdır. Genellikle her atom % 88 kovalent olarak bağlanırken en yakın 4 atom ile % 12 iyonik olarak bağlanır. En temel yapıyı bir C atomu ve tetrahedron (dört yüzlü) şeklinde kovalent bağlı Si atomu meydana getirmektedir (Cambaz 2007). Şekil 20' de kübik kristal kafes yapısına sahip SiC kristal kafes yapısı gösterilmiştir.



Şekil 20. SiC 'ün kübik kristal kafes yapısı (Goel *et al.* 2011)

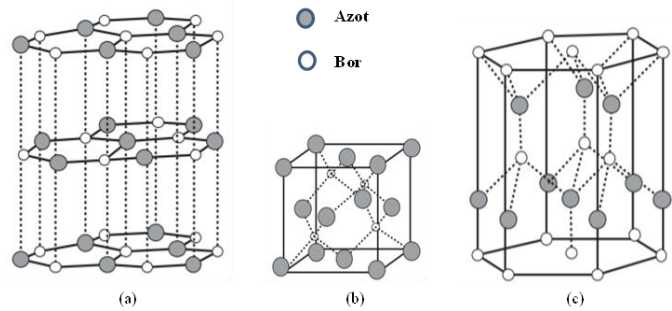
SiC yaklaşık 200'den fazla yapıya sahiptir. Sadece bu yapıların bir kaçı ile teknolojik olarak ilgilenilmektedir. 2H, 4H, 6H ve 15R α -SiC kategorisinde yer alan en yaygın yapılar olup 3C ise β -SiC kategorisinin en temel yapısıdır (Majid *et al.* 2019).

SiC yüksek frekans, sıcaklık, güç, radyasyon gibi zorlu ortam şartlarında çalışan cihazlarda kullanılan uygun bileşik olarak kabul edilir. Günümüzde havacılık, ulaştırma, endüstriyel uygulamalar (aşındırıcı malzeme olarak, çelik üretimi sırasında oksijen giderici, radyasyon sensörleri, rezistörlerde vb.) yüzey modifikasyon işlemleri, iletişim ve yenilenebilir enerji kaynakları gibi uygulamalarda kritik rol almaktadır (Majid *et al.* 2019).

Hegzagonal bor nitrür

Bor nitrür sentetik bir malzemedir ve doğada cevher olarak bulunmaz. Bor nitrürün ilk sentezi 1842 yılında Balmain tarafından borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak gerçekleştirildi. Ancak sentezinden yaklaşık 100 yıl sonra endüstride kullanılabilir hale gelmiştir. Bor (B) ve azot (N) atomlarının eşit kompozisyonla izoelektronik ve eşit yapıdaki karbonun kimyasal bir birleşimidir. Karbona benzer bir şekilde, bor nitrür amorf ve kristal formlarda üretilir. Kristal formları Şekil 21'de görülmektedir. Kristal formda grafit benzeyen

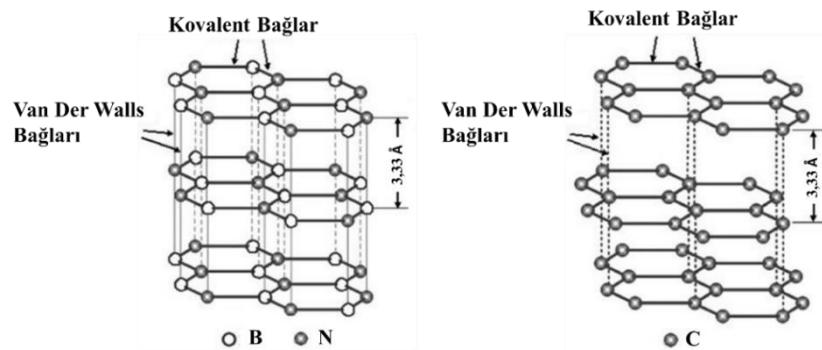
hegzagonal bor nitrür (h-BN / α -BN), kübik elmasa benzeyen sfalerit bor nitrür (β -BN / c-BN) ve altıgen elmas şeklinde wurtiz bor nitrür (w-BN) olmak üzere 3 önemli alotropisi mevcuttur (Ooi *et al.* 2006).



Şekil 21. BN'nin kristal yapıları; (a) altıgen BN (h-BN), (b) kübik BN (c-BN) ve (c) wurtzit BN (w-BN) (Yasuyuki *et al.* 2013)

Hegzagonal bor nitrür, hegzagonal katmanları arasında zayıf van der Walls bağlarından dolayı birbiri üzerinde kolaylıkla kayabilmektedir. Bu kayan yapısı nedeniyle katı yağlayıcı özelliğine de sahiptir. Ayrıca h-BN artan sıcaklıkta bile sürtünme katsayısında bir artış gözlenmez. Mükemmel korozyon direncine sahiptir ve organik çözücülere karşı inert özellik gösterir. Grafite benzediği için beyaz grafit olarak adlandırılmaktadır. Kafes sabitleri $a_0=b_0=2,50 - 2,51 \text{ Å}$ ve $c_0= 2,66 - 2,67 \text{ Å}$ ile grafite çok benzerlik göstermektedir (Ooi *et al.* 2006).

h-BN, Şekil 22'de görüldüğü üzere altıgen halkaların oluşturduğu grafite benzer bağa ve yapıya sahiptir. Grafite benzediğinden dolayı düşük yoğunluklu, yüksek sıcaklık kararlılığı, kimyasal kararlılığı, 1000°C 'ye kadar ortamda kararlılığı, termal şoka karşı kararlılığı, çok yüksek ısı iletkenliliğinin yanı sıra mükemmel elektriksel yalıtım özelliklerini içerdiğinden ve kendine has özelliği nedeni ile kullanımı gitgide artmaktadır (Lipp *et al.* 1988).



Şekil 22. (a) h-BN ve (b) grafitin kristal yapıları (Lipp *et al.* 1988)

Hegzagonal bor nitrür yapısı içerisinde halkalar birbirlerine çok güçlü kovalent bağ ile bağlanmış atomlardan meydana gelirken, atom düzlemleri arasında van der Walls bağları (π

bağları) bulunmaktadır. Yüksek elektronegativeye sahip olan azotta π elektronları konumlanmaktadır. Bunun sonucunda h-BN yalıtkandır ve beyaz renklidir (Öztürk *et al.* 2013).

Literatüre bakıldığında elektrokimyasal depozisyon yöntemleri kullanılarak yapılan kaplama işlemleri üzerine son dönemde pek çok çalışmanın var olduğu görülmektedir. Bu çalışmalar kaplama türünü tayin eden kimyasalların hazırlanması ve kaplamaya uygun hale getirilmesi özelinde yoğunlaşmıştır. Kaplama işlemini için hazırlanan solüsyonlarda kullanılan seramik tozlarını çözen asitler veya alkoller hakkında yeterince bilgi bulunmaktadır (Foissy 1999, Simchi *et al.* 2009, Zhang *et al.* 2012, Mahmoodi *et al.* 2013, Raddaha *et al.* 2014, Chandra 2014, Jugowiec *et al.* 2016, Tammam and Fekry 2017).

Titanyum ve Titanyum Alaşımları

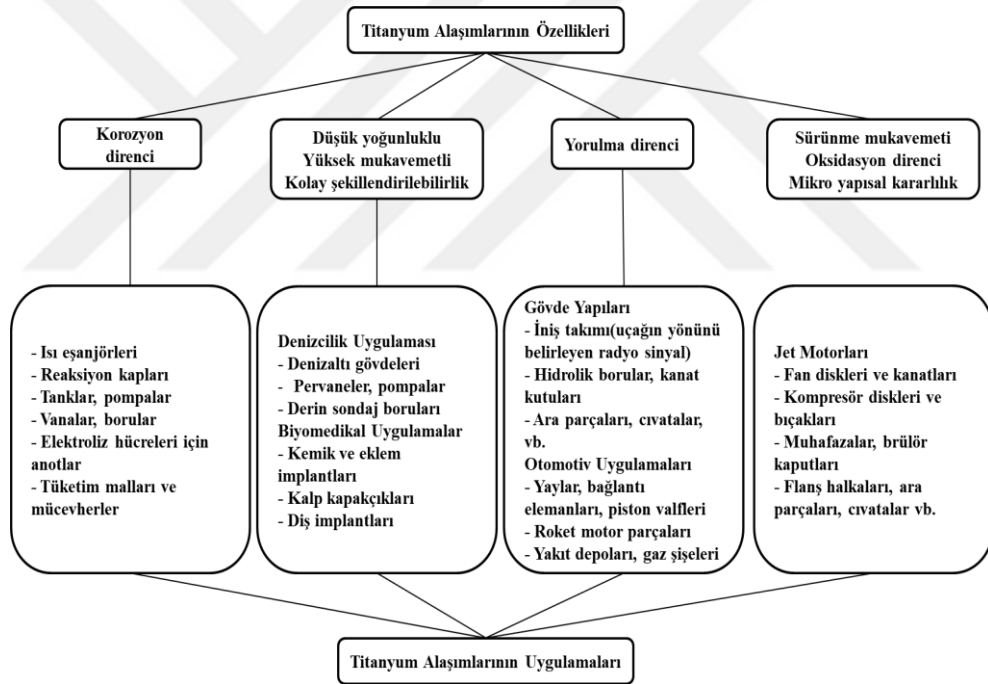
Titanyum yeryüzünde bulunan alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra gelen dördüncü metaldir. Yer kürenin yaklaşık %0,63'ünü oluşturan ve en bol bulunan dokuzuncu elementtir. Titanyum elementi çeşitli volkanik kayalar ve tortullarda bulunan diğer elementlere bağlanmamış bir şekilde bulunur. Başlıca cevherleri rutil (TiO_2), ilmenit (FeTiO_3) ve demir cevherleridir (Sienko *et al.* 1976).

Titanyum alaşımlarının akma dayanımı, kırılma tokluğu ve sürünme özellikleri muazzam bir şekilde artırılabilir. Ayrıca alaşımlama ve işleme parametreleri değiştirilerek istenilen özellikler elde edilebilir. Alaşım kompozisyonundaki ve işlemedeki bir değişiklik mikro yapısını da değiştirir. Bu değişiklik, alaşım sisteminde mevcut olan çeşitli denge dışı fazların dönüşümüne bağlıdır (Joshi 2006). Değişiklik sonucunda elde edilen mekanik özellikler deformasyonun türüne, mikro yapısal bileşenlerin kırılmasına ve bileşenler arasındaki etkileşime bağlıdır. Kikuchi ve arkadaşları, titanyum içerisine bakır katarak, yapı içerisinde farklı faz yapısının oluşumundan dolayı titanyumun mekanik özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir (Kikuchia *et al.* 2003).

Titanyumun, fiziksel ve elektronik özellikleri, periyodik tabloda konumu nedeniyle çok sayıda alaşım üretmek için diğer elementler ile alaşımlamaya uygun hale gelir. Titanyum allotropik faz dönüşümüne sahiptir. Yüksek sıcaklıkta (885°C) hacim merkezli kübik yapıya sahip β fazından, oda sıcaklığında sıkı paket hegzagonal yapıya sahip α fazına dönüşür. Saf titanyumda 885°C sıcaklık " β dönüşüm sıcaklığı" adını alır (Joshi 2006). Nasiri ve arkadaşları, titanyum ve alaşımlarının düşük yoğunluk, mukavemet oranı, yüksek biyoyumluluk ve korozyon direnci nedeniyle havacılık, elektronik, biyomedikal ve enerji uygulamalarında yaygın olarak kullanıldığını ve bu uygulamalarda parçaların imalatı sırasında genellikle malzemelerin çeşitli sıcaklıklarda deformasyonu ve ısıtım işlemlerini etkilediğini

belirtmişlerdir. Bu da titanyum ve alaşımlarında hem yeniden kristalleşme hem de faz dönüşümü gerçekleştirdiğini de belirtmişlerdir. (Nasiri-Abarbekoh *et al.* 2012). Şekil 23'te titanyum ve alaşımlarının genel özellikleri ve tipik uygulama alanları verilmiştir.

Titanyum ile katı çözelti oluşturan elementler α ve β fazlarının çözünürlüğü üzerine dayanılarak sınıflandırılır. Titanyumun kristal fazında, α fazını alüminyum (Al), galyum (Ga), germanyum (Ge), karbon (C), oksijen (O) ve azot (N) gibi alaşım elementleri daha kararlı hale getirir ve bu elementler α - β dönüşüm sıcaklığını düşürür. β fazını vanadyum (V), molibden (Mo), niyobyum, demir (Fe), krom (Ivanova *et al.*) ve nikel (Ni) gibi elementler kararlı hale dönüştürür. Kalay (Sn) ve zirkonyum (Zr) gibi elementler α ve β fazlarını kararlı hale getiremediklerinden dolayı titanyum ile katı çözeltiye girmelerine rağmen nötrdür. β sabitleştirici elementler olan molibden (Mo), vanadyum (V), niyobyum ve tantal (Ta) (titanyum ile izomorf) genellikle ticari titanyum alaşımlarında tercih edilen alaşım katkılarıdır (Joshi 2006).



Şekil 23. Titanyum alaşımlarının genel özellikleri ve tipik uygulamaları (Joshi 2006)

Titanyum alaşımlarının yapılarına göre sınıflandırılması

Titanyum alaşımları alfa (α), beta (β) ve alfa+beta ($\alpha+\beta$) alaşımları olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Yapısında sadece α fazı bulunuyorsa α alaşımı, mikro yapısında büyük ölçüde β fazı bulunuyorsa β alaşımı ve oda sıcaklığında her iki fazda yapısında bulunuyorsa $\alpha+\beta$ alaşımıdır. Eğer yapısında β fazında α fazı bulunduruyorsa bu tür alaşımlara "near alpha" denilmektedir.

Alfa alaşımları yapılarında alüminyum, zirkonyum ve kalay bulundurdıkları için çok yüksek sıcaklık ya da çok düşük sıcaklık uygulamalarında tercih edilmektedir. Alfa fazının fazla olduğu alaşımlar, yapısında β fazını bulunduran alaşımlara göre yüksek sıcaklıklarda sürünmeye karşı dayanımları daha fazladır. Ayrıca α alaşımları yapısında çok az miktarda ara yer atomları bulundursalar bile çok düşük sıcaklıklarda dahi sünekliğini ve tokluğunu muhafaza etmektedir (Sıcakyüz 2007).

Alfa alaşımları β ve $\alpha+\beta$ alaşımlarının aksine kararlı olduklarından dolayı ısıtılma işlemi ile sertleştirilemezler. Ancak soğuk deformasyondan dolayı yapısında oluşan kalıntı gerilmeleri gidermek için ya yeniden kristalleşme tavlama ya da sadece tavlama işlemine tabi tutulurlar. Alfa alaşımlarının dövülme kabiliyetlerinin çok düşük olmasından dolayı dövme işlemi sırasında dövülen malzemenin yüzeyinde veya iç kısmında çatlaklar meydana gelmektedir. Bu nedenle alfa alaşımlarının dövme sıcaklığı β alaşımları veya $\alpha+\beta$ alaşımlarından daha dar bir aralığa sahiptir. Dövme işleminin sırasında malzemenin hem deformasyon miktarının daha düşük oranlarda seçilmesi hem de sık sık tavlama işlemine tabi tutulması gerekmektedir (Sıcakyüz 2007).

Beta alaşımları yapılarında önemli oranda beta fazını daha kararlı hale getiren alaşım elementlerini içermektedir. Beta alaşımlarının dövülebilirliği, soğuk şekil değiştirme kabiliyetleri, yüksek sertleştirme kabiliyetleri ve yüksek yoğunluklarından dolayı diğer titanyum alaşımlarına göre farklılık göstermektedirler. Beta alaşımlarının yapısında molibden bulunduğu için yüksek kırılma tokluğu ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Kararsız bir alaşımdır ve beta (β) matrisi içerisinde alfa (α) fazının çökeltme sertleştirilmesi ile çöktürülmesi sonucunda bu alaşımlara sertleştirme işlemi uygulanır (Sıcakyüz 2007).

Çok fazla beta dengeleyicilerinin ilavesi (%30) oda sıcaklığında kararlı bir faz olarak betanın tutulmasına neden olmaktadır. Ayrıca beta alaşımları yüksek yoğunlukları ve zayıf sünekliklerinden dolayı refrakter malzemesi olarak yüksek derecelerde yanma dayanımı ve korozyon direnci uygulamalarında kullanılır (Joshi 2006).

Mikroyapılarında α ve β fazlarını bulunduran ve genellikle oda sıcaklığında kararlılığını sağlayan ya da kararlı (sabitleyici) hale getiren alaşım elementleri mevcuttur. Tavlama işlemi sonrasında yapısındaki alaşım elementleri yüksek sünekliğini, yüksek mukavemetliliğini ve homojenliğini korumaktadır. $\alpha+\beta$ (alfa+beta) fazlarının özellikleri ısıtılma işlemi ile kontrol edilebilmektedir (Sıcakyüz 2007). Bu tür alaşımların en basiti ve üzerinde en fazla durulanı Ti-6Al-4V'dir ve bu alaşımların üretimi toplam titanyum üretiminin %50' sinden fazlasını oluşturur. Isıl işleme tabi tutulmaları sonucunda mukavemet değerlerinde yüksek artış gözlemlenmektedir. Bu nedenle $\alpha+\beta$ (alfa+beta) alaşımları yaklaşık 350-400 °C aralığındaki

sıcaklıklarda ve özellikle de yüksek mukavemet dayanımının ihtiyaç duyulduğu uygulamalarda kullanılabilir. Oda sıcaklığında %10-50 arasında β (beta) fazı içerebilirler. Ancak %20 ‘den fazla β (beta) fazını içerdiği anda malzemenin kaynak edilebilme kabiliyeti yok olmaktadır. (Boyer *et al.* 1994, Sıcaklık 2007).

Saf Titanyumun genel özellikleri (Cp-Ti)

Ticari saflıktaki titanyum (commercially pure titanium/Cp-Ti) 1950’den beri fabrika ürünleri olarak kullanımı mevcuttur. Üstün şekillendirilebilirlik ve korozyon direnci ile birlikte orta mukavemet özellikleri gösterir. Çelikten daha hafif olması ve alüminyum alaşımlarından daha fazla ısıya dayanım göstermesi sebebi ile üretimine karşı oluşan talep gittikçe artmaktadır. Bununla birlikte, ticari saflıktaki titanyum, yüksek korozyon direnci ve iyi kaynaklanabilirlik açısından ihtiyaç duyulduğu zaman çok yararlı bir metaldir (Donachie 1988).

Ticari saflıktaki titanyum, karbon, hidrojen, demir, azot ve oksijen miktarlarına göre farklı kalitede sınıflandırılırlar. Genel olarak ticari saflıktaki titanyum 1000 ppm ‘den fazla oksijen, demir, azot, karbon ve silisyum empürileri içermektedir. Çünkü çok az miktardaki ara yer empürileri bile saf titanyum özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedirler (Donachie 1988). Tablo 1’de ticari saflıktaki titanyumun dört ASTM derecesine göre kompozisyonu ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Ticari saf titanyum alaşımlarının bileşimi ve mekanik özellikleri (Mouritz 2012)

Tür	Maksimum empürite sınırları (% ağırlık)					Elastisite Modülü (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama (%)
	N	C	H	Fe	O				
ASTM Grade 1	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	103	170	240	25
ASTM Grade 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	103	280	280	20
ASTM Grade 3	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	103	380	380	18
ASTM Grade 4	0,05	0,10	0,015	0,35	0,40	103	480	480	15

Tablo 1’de görüldüğü üzere ticari saflıktaki titanyumun akma mukavemeti 170-480 MPa ve çekme mukavemetinin ise 240-480 MPa arasında olduğu görülmektedir. Ayrıca farklı sınıflarının olduğu da görülmektedir. Yapı içerisinde bulunan oksijen ve demir en önemli katkı elementleridir. Bu elementlerin artmasıyla Cp-Ti’nin akma ve çekme dayanımları da artmaktadır. Hidrojen yapı içerisinde gevrekleşmeyi tetiklediğinden dolayı mümkün olduğu kadar düşük tutulmalıdır (Donachie 1988).

Daha yüksek saflık türleri (daha az katkı içerikli) daha düşük katkı içeriğinden mukavemeti, sertliği ve sıcaklık dönüşümü daha düşüktür. Oksijen ve azot ara yer

elementlerinin yüksek çözünürlüğü titanyumun diğer metaller arasında benzersiz olmasını sağlar. Ayrıca diğer elementlerin çoğu ile bağ yapmama problemini oluşturur. Örneğin yüksek sıcaklıktaki havada ısınan titanyum sadece oksitlenmez, aynı zamanda oksijen ve azotun içe doğru difüzyonunun bir sonucu olarak katı çözelti sertliğide oluşur. Cp-Ti genellikle yüksek korozyon direnci özellikle yüksek sıcaklık gerektirmeyen uygulamalar için tercih edilmektedir (Donachie 1988, Sıcakyüz 2007).

Ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti), düşük yoğunluklu, yüksek mukavemet ve korozyon direnci, uygun elastik modülüne sahip olması nedeniyle mühendislik alanında geniş kullanım alanına sahiptir. Titanyum ve alaşımları, zorlu ortam şartlarında düşük korozyon direnci sergileyebilmektedir. Bu nedenle yüksek mekanik performansının yanında korozyon direncinin istenilen seviyede artırılması istenilmektedir. Bloyce ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Cp-Ti'nin hem aşınma direncini hem de korozyon direncini artmışlardır. Taban malzeme olarak kullanılan Cp-Ti plazma nitrürleme, termal oksidasyon ve paladyum ile işlem görmüş termal oksidasyon işlemlerine tabi tutmuşlardır. Korozyon testlerini %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Plazma nitrürlenmiş malzemenin hem aşınma hem de korozyon direncinin diğer işlemlere göre yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca paladyum ile işlem görmüş malzeme termal oksidasyon ile işlem görmüş numuneden daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu belirtmişlerdir (Bloyce *et al.* 1998).

Titanyum ve alaşımları, statik veya dinamik yükleme altında farklı metaller ve ortamlarla temas edebilmektedir. Bu durumda, Ti ve Ti alaşımları, yüzeyi pasifleştiren ince doğal oksit filmi hasar gördüğü için zayıf aşınma direnci gösterir ve kullanımları tribolojik olmayan uygulamalarla sınırlıdır. Son zamanlarda otomotiv, havacılık, tıp ve savunma sektörlerinde kullanımları artmaktadır. Bu nedenle tribolojik özelliklerini istenilen ölçüde arttırmak gerekmektedir. Bu amaçla, Cui ve arkadaşları, Cp-Ti üzerine Ti/TiN metal matris kompozit kaplama işlemini sürekli dalga 2KW'lık lazer kullanarak gerçekleştirmiştir. Kuru aşınma şartları altında aşınma direncinin ve sertliğinin arttığını belirtmişlerdir (Cui *et al.* 2005).

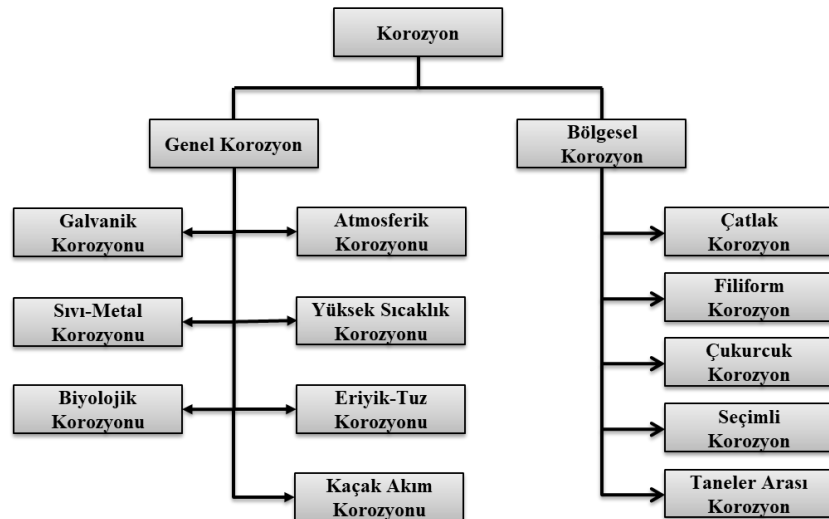
Titanyumun yüzey özelliklerini iyileştirmek için farklı kaplama teknikleri kullanılarak istenilen özellikte yüzeyler elde edilmektedir. Ayrıca biyomalzeme olarak kullanıldığından dolayı vücut içerisinde antibakteriyel özellik göstermesi istenilmektedir. Bu nedenle, Venkateswarlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, Cp-Ti üzerine PEO (Plazma Elektrolitik Oksidasyon) ve EPD (Elektroforetik Depozisyon) tekniklerinin birleşimi olan plazma elektrolitik kaplama işlemi olarak adlandırılan yöntem ile AgHA/TiO₂ nano kompozit kaplama yapmışlardır. Kaplanmamış numuneye kıyasla, korozyon direncinin arttığını ayrıca antibakteriyel etki gösterdiğini tespit etmişlerdir. (Venkateswarlu *et al.* 2012).

Titanyum ve alaşımlarının geniş kullanım alanından dolayı literatürde farklı çalışmalarda yer aldığı görülmektedir. Tao ve arkadaşları, Cp-Ti üzerine MAO yöntemi ile TiO_2 /grafit kaplama gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kaplamayı azot gazı atmosferinde 50 Pa basınç altında 450 V ve 400 ° C’de 3 saat boyunca plazma nitrüleme işlemine tabi tutulmuştur. Nitrürlenmiş TiO_2 /grafit kaplamanın nitrülenmemiş TiO_2 /grafit kaplamaya kıyasla daha fazla korozyon, aşınma direnci ve yüksek elde etmişlerdir. (Tao *et al.* 2017).

Korozyon

Metallerin ortamla etkileşimi sonucunda metal-ara yüzey-ortam üçlüsünün kimyasal ve elektrokimyasal etkileşimi ile meydana gelen bozunmalara korozyon denir. Korozyonun ana nedeni, sistemin Gibbs serbest enerjisinin azalmasıdır. Metaller doğada kimyasal olarak kararlı bir cevher formunda bulunurlar. Cevherlerinden ayrılarak çıkarıldıkları zaman kararsız hale gelirler ve bulundukları ilk hale dönme eğilimindedirler. Başka bir ifade ile korozyon, oksit hallerinden arıtılmış metallerin asıl aktif formuna yani ilk bulundukları kararlı oksit formuna (oksit, sülfat veya hidroksit) dönüşmesi olayıdır. Korozyon kaçınılmaz olmasına rağmen kayda değer önlemler, kararlılığa karşı dönme eğilimini engellemede yararlı olabilir. Genellikle korozyon tanımlanırken metallere atıfta bulunulur. Ancak seramik, plastik, kauçuk vb. metal olmayan maddelerde çeşitli ortamlara maruz kaldıkları zaman korozyona uğrarlar (Nazeer and Madkour 2018).

Korozyon mekanizması, genel korozyon ve bölgesel korozyon olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir. Şekil 24’de bu ana başlıklar altında bulunan korozyon çeşitleri de gösterilmiştir (Perez 2007). Ayrıca bunların dışında; erozyon korozyonu, alaşımsızlaştırma, kaviteasyon, sürtünme korozyonu, pul pul dökülme, gerilme korozyon çatlakları, korozyon yorulması ve korozyon kırılması gibi özel korozyon çeşitleri de bulunmaktadır (Davis 2000).



Şekil 24. Korozyon mekanizmaları (Perez 2007)

Korozyon hücresi

Korozyon olayı, korozyon hücresi yardımıyla açıklanabilir. Korozyon olayının kesintisiz bir şekilde meydana gelebilmesi için korozyon hücresi çevriminin kesintisiz olarak çalışması gerekmektedir. Anotta kimyasal değişim sonucunda oluşan metal iyonlarının çözeltiye geçmesiyle oluşan elektronlar, iletkenlik sayesinde katoda doğru taşınırlar. Böylece hücre çevrimi tamamlanmış olur. Negatif yüklü iyonlar anoda, pozitif yüklü iyonlar ise katoda giderler. Genellikle korozyon olayı anotta meydana gelir. Sulu ortam şartlarında, oksidasyon (elektron verme) ve redüksiyon (elektron alma) şeklinde gerçekleşen reaksiyonlara ‘elektrokimyasal reaksiyonlar’ denir. Korozyon hücresi için dört temel bileşen gerekir. Bunlar; anot, katot, elektrolit (çözelti) ve elektron yoludur. Burada metal yüzey üzerinde bir anot ve bir katot çözeltiyle temas halindedir. Anot ve katot çözeltiden iyonik bir akım yolu ile bağlanır ve metal boyunca bir elektronik yolla bağlanırlar.

Elektrokimyasal reaksiyonlar

Elektrolit, katyon ve anyon adı verilen pozitif ve negatif iyonlarla dolu iletken bir çözeltidir. Korozyon işleminin bir sistem üzerinden bir akım akışına sebep olan, anodik ve katodik olarak adlandırılan en az iki reaksiyon gereklidir. Metal elektronları elektrolite aktarır ve sıfırdan pozitif bir z değerine kadar değerlik değişikliğine uğratır (Perez 2007).



Öte yandan, serbest kalan elektronlar, elektrolite bağlı olarak aşağıdaki indirgeme reaksiyonları ile kullanılabilir.

1. Havalandırılmış çözeltide çözünmüş oksijen azaltılması:



2. Havalandırılmış çözeltide H_2 ’nin değişimi;

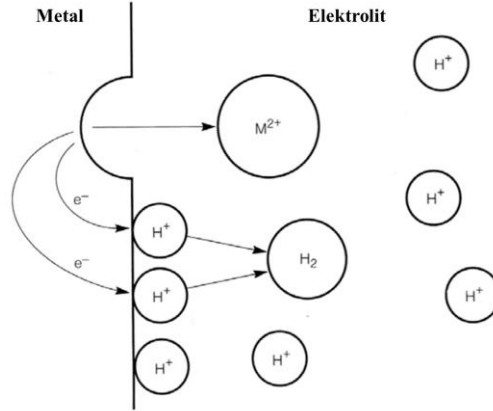


3. Çözünmüş bir oksitleyicinin indirgenmesi;



Katodik reaksiyon serbest bırakılan elektronları tüketerek indirgenme reaksiyonu iken, anodik reaksiyon bir yükseltgenme reaksiyonudur. Korozyon işleminde Şekil 25’te şematik olarak gösterildiği gibi hem anodik hem de katodik reaksiyonlar dâhil olduğu için ortaya çıkan

reaksiyona da REDOKS (RED=REDÜKSİYON ve OKS=OKSİDASYON)'dur. Serbest elektronlar, metalin çözünmesi ile elektrolit içerisinde metal iyonları olarak serbest bırakılır. Daha sonra iyonlar yüzeye doğru hareket ederler ve H_2 oluşturmak için H^+ iyonu ile reaksiyona girerler (Davis 2000).



Şekil 25. Metalin çözünmesinde elektrokimyasal reaksiyonun şematik olarak gösterimi (Jones 1991)

Elektrokimyasal Polarizasyon

Elektrokimyasal reaksiyonlar, açık devre potansiyeli (OCP) veya korozyon potansiyelinde (E_{kor}) gerçekleşir. Elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle bir çalışma elektrotu (ÇE), karşıt elektrot (KE) ve referans elektrot (RE) olmak üzere üç elektrot düzeneği ile gerçekleşir. Elektrokimyasal korozyon özelliklerinin incelendiği parça çalışma elektrotu (ÇE), hem katot görevini gören hem de devreyi tamamlayan karşıt elektrot (KE) ve elektrokimyasal ölçümlerinin yapılmasını gerçekleştiren ise referans elektrottur (RE). Polarizasyon testlerinde çalışma elektrotu (ÇE) görevini gören metale voltaj uygulanmaz. Katodik bölge ve çalışma elektrotunun anodik bölge arasında korozyon akımı (I_0 veya I_{kor}) dışında hiçbir akım geçmemektedir (Duanjie 2010).

Potansiyodinamik polarizasyon testi, anodik ve katodik potansiyel altındaki korozif bir ortamda korozyon mekanizmalarını, korozyon oranını, çukurcuklanma hassasiyeti ve belirli malzemelerin pasifliğinin araştırmak için kullanılır. Polarizasyon (η), çalışma elektrotu (ÇE) ve açık devre potansiyeli (OCP) arasındaki potansiyel farka denir. Katodik polarizasyonda (η_c), elektronlar çalışma elektrotu (ÇE) yüzeyinde birikir ve çalışma elektrotu yüzey potansiyelinin açık devre potansiyeline (OCP) göre negatif bir değere düşmesine neden olur. Anodik polarizasyon için elektronlar çalışma elektrotundan uzaklaşır ve buda akım yoğunluğu (i_a veya i_c) ile ifade edilirler. Anodik ve katodik polarizasyon için denklem 7 ve 8 ile ifade edilmektedir (Duanjie 2010).

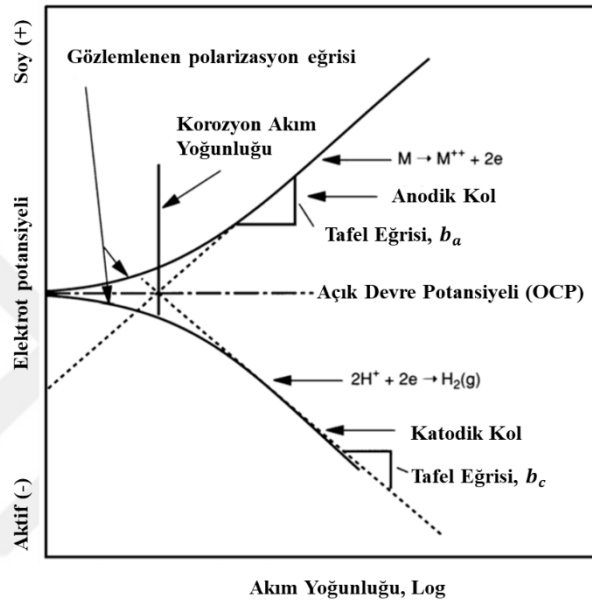
Anodik polarizasyon için:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (7)$$

Katodik polarizasyon için:

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_o} \quad (8)$$

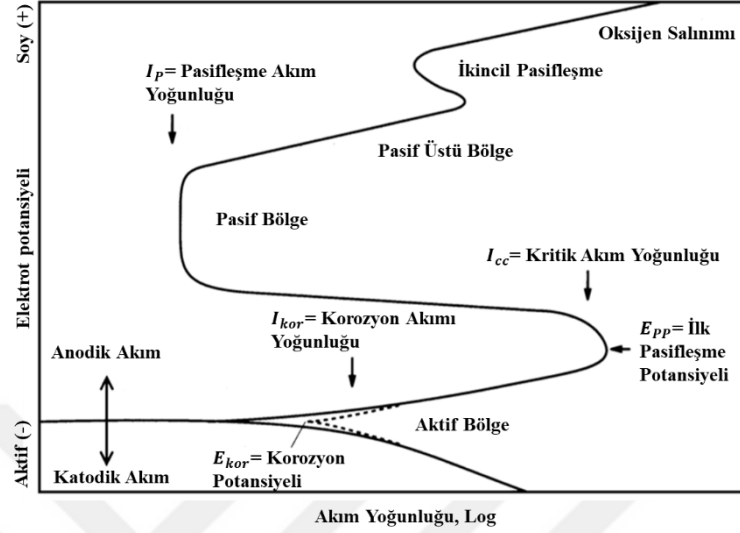
Denklem 7 ve 8’de bulunan b_a ve b_c , çalışma elektrotu fonksiyonu için Tafel sabitleridir. Çalışma elektrotu potansiyeli olan E ’ye karşılık gelen akım yoğunluğunun (i) logaritmik olarak grafiğinin çizdirilip, çözeltiye daldırılan bir metalin b_a ve b_c değerleri ise bu doğrunun eğimini oluşturmaktadır. Şekil 26’da örnek bir Tafel eğrisi verilmiştir.



Şekil 26. Örnek Tafel eğrisinin şematik olarak gösterimi (Baboian and Treseder 2002)

Tafel eğrisinde bulunan düz çizgi gözlemlenen polarizasyon eğrisidir. OCP’den daha yüksek bir $E \sim 100\text{mV}$ ’da katodik reaksiyon ihmal edilebilir hale gelir ve böylece E ’ye karşı $\log i$ arasındaki lineer ilişkinin eğiminden elde edilebilir, b_c ’i de katodik koldan alınabilir. Katodik eğrinin lineer kısımlarını ve polarizasyon eğrisinin anodik kollarını OCP ile kesişimini ekstrapole ederek, OCP’ye tabi tutulan malzemenin korozyon oranını temsil eden korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) elde edilir. Demir, nikel, titanyum gibi birçok metal potansiyel olarak Şekil 25’te gösterildiği gibi Tafel bölgesinin ötesinde potansiyel olarak daha fazla arttığından bazı kritik potansiyelin (E_k) üstünde daha küçük korozyon oranı gösterir. Bu olaya aktif-pasif davranış denir. Potansiyel (E), OCP’den (veya E_{kor} ’dan) daha fazla arttıkça başlangıçta korozyon hızı artar. Bununla birlikte birinci pasivasyon bölgesi olan E_p ‘ye ulaştığı zaman korozyon akımı (i) birkaç büyüklük derecesinde hızla artar ve pasif bölge üzerinde nispeten sabit kalır. Buda, anodik çözünme reaksiyonuna bir engel görevini gören ince bir koruyucu oksit yüzey filmi oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte pasif bölge üzerinde daha yüksek bir E ’de, pasif film bozulur ve akım tekrar hızlı bir şekilde artar. Bu son bölgeye geçiş

bölgesi denir. Paslanmaz çelikler, titanyum alaşımları gibi birçok metal için korozyon direnci oksit yüzey filminden kaynaklanan pasifliğe sahiptir (Duanjie 2010). Şekil 27’de oksit tabakasından dolayı pasifleşen bir malzemenin örnek polarizasyon eğrisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 27. Oksit yüzey filminden dolayı pasifleşen malzemenin polarizasyon eğrisi (Baboian and Treseder 2002, Duanjie 2010)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi bir malzemenin korozyon davranışını karakterize etmek ve korozyon oranını belirlemek için kullanılan, geniş kullanım alanına sahip bir tekniktir. Ara yüzeydeki elektrokimyasal özellikleri uygun bir model ile yorumlayan, korozyon oranı ile ters orantılı olan polarizasyon direnci hesaplanabilir. Korozyon açısından önemi ise herhangi malzemenin korozyon ortamında davranışını, polarizasyon direncini (R_p) ve korozyon oranının hesaplanmasında kullanılmasıdır. Ayrıca EIS’de çok küçük genlik sinyalleri kullanılır ve bu da incelenen malzemenin elektrokimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirmez. EIS’in diğer korozyon testleri ile kıyaslandığı zaman önemli iki avantajının olduğunu göstermektedir. Bu yöntemin kullanışlılığı, bir elektrik devresi tarafından korozyon işlemi modellenmesine dayanan alternatif akım (AC) empedans veri analizine olanak sağlamaktadır (Perez 2007, Duanjie 2010).

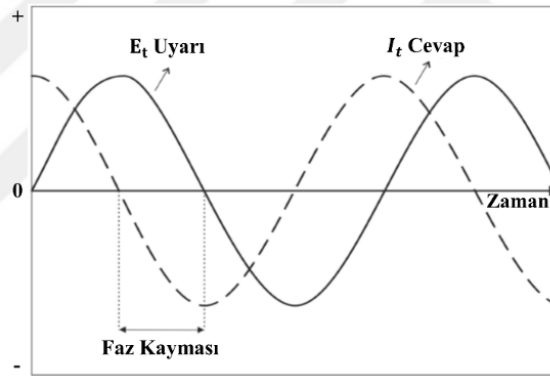
EIS tekniği bir elektrot/çözelti ara yüzü için bir eşdeğer devrenin geçici tepkisi üzerine dayanır. Karşılık, değişken sinyallerde veya tarama hızlarında uygulanan küçük genlikli bir potansiyel uyarım nedeniyle transfer fonksiyonları ile analiz edilebilir. Dolayısıyla fonksiyonel uyarım anlık olarak karşılığını ve tersini verir. Empedans yöntemlerinde, korozyon mekanizmasını ve polarizasyon direncini belirlemek için eşdeğer bir devre olarak modellenen

korozyon sistemi üzerinde küçük genlikte bir sinüs dalgası kullanılır (Perez 2007, Duanjie 2010).

EIS tekniğinde, empedans yanıtının gerçek (direnc) ve sanal (kapasitans) bileşenleri olduğu gibi kaydedilirken, yüzeye küçük genlikli sinüzoidal gerilim (genellikle 5-50 mV) ve farklı frekanslarda (0,001-100.000 Hz) uyarılar gönderilir. Bu uyarılara karşı EIS verilerine uygun kaplama/tabana malzeme sisteminin elektrokimyasal özelliklerini temsil eden cevabı eş zamanlı olarak göstermektedir. Uyarı ile cevap arasında Şekil 28’de gösterildiği gibi faz kayması meydana gelmektedir. Böylece karmaşık transfer fonksiyonu denklem 9’da ki halini alır.

$$T = \frac{\text{Çıktı}}{\text{Girdi}} \quad (9)$$

Transfer fonksiyonları açısal frekansa bağlıdır. $Z(\omega)$ empedans ve $Y(\omega)$ empedans evrik değeri olarak kabul edilir. $Z(\omega)$ ’nin potansiyel uyarma ve akım çıktısı arasındaki transfer fonksiyonunun frekansa bağlı orantı faktörüdür.



Şekil 28. Sinüzoidal potansiyel uyarı ve cevabı (Perez 2007)

Bir sinüzoidal potansiyel uyarı uygulandığı zaman karşılık gelen akım aynı frekansa sahiptir. Ancak θ kadar gecikmiş fazlıdır. Uyarı ve doğrusal bir sistemde cevap sinyalinin zamana bağlı olarak bir fonksiyonu denklem 10 ve 11’de verilmiştir.

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (10)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t - \theta) \quad (11)$$

E_t , I_t potansiyel ve t ise zamandır. E_0 , I_0 potansiyel ve akım genliğidir, ω ise radyal frekanstır ($\omega = 2\pi f$).

Böylece sistem empedansının hesaplanması denklem 12’deki şeklinin almasına olanak sağlar.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \theta)} \quad (12)$$

Voltaj ve akımı denklem 13 ve 14'deki gibi ifade edebiliriz;

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (13)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - j\theta) \quad (14)$$

Euler Bağıntısına göre;

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \quad (15)$$

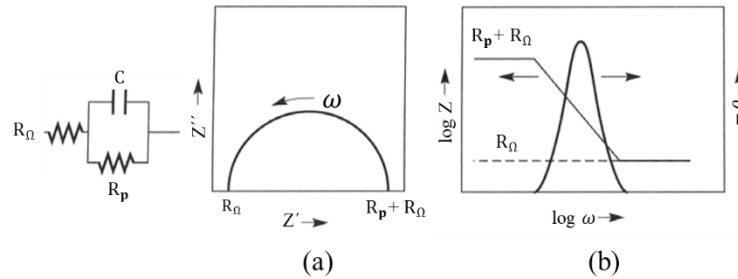
Empedans denklem 16'daki şekilde ifade edilebilir.

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z_0(\cos\theta + j\sin\theta) \quad (16)$$

veya

$$Z = Z' + Z'' \quad (17)$$

Denklem 17'deki Z' ve Z'' , empedansın (Z) gerçek ve sanal bileşenleridir. Sanal bileşenin (Z'') bir fonksiyonu olan Z'' , Nyquist eğrilerinde elektronun empedans davranışını ifade eder veya frekansa (f) karşılık gelen $\log |Z|$ ve $-\text{Arg}(Z)$ Bode eğrilerini ifade eder. Basit bir paralel bağlı direnç-kapasitans (Randle devresi olarak da adlandırılır) için bu grafikler Şekil 29'da gösterilmiştir. Bu devre, bir kapasitör (C) ve bir polarizasyon direnç (R_p) paralel kombinasyonu ile seri şekilde çözelti direncini (R_Ω) meydana getirir. Genellikle çözelti içerisinde korozyona maruz kalan basit bir yüzeyin uygun bir açıklamasıdır. Hem Nyquist hem de Bode eğrilerinde R_Ω yüksek frekansın sonu ve $R_\Omega + R_p$ ise düşük frekansın sonu olarak verilir (Jones 1991).



Şekil 29. (a) Nyquist eğrisi ve (b) Randle devresi için Bode eğrisi (Jones 1991)

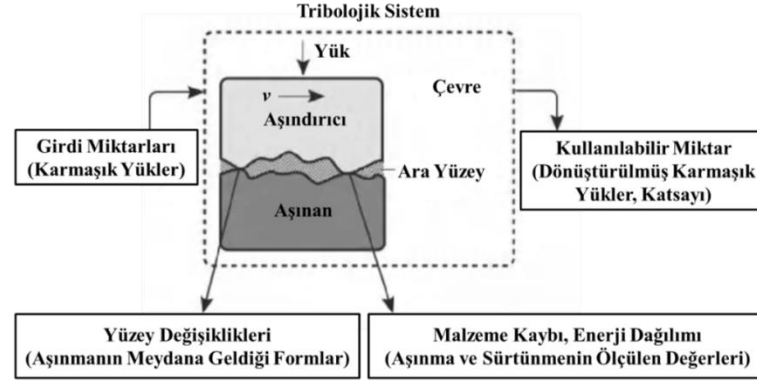
Ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti) ve alaşımları, mükemmel biyouyumluluk, korozyon direnci ve yüksek mekanik dayanım göstererek en çok kullanılan biyomateryal haline gelmiştir. Cp-Ti'nin biyouyumluluğu, malzeme yüzeyinde yüksek korozyon direncine yol açan geçirimsiz bir TiO_2 pasif filminin kendiliğinden oluşarak yapı içerisinde kimyasal kararlılığı sayesinde. Mariano ve arkadaşları, Cp-Ti'nin hem kaplanmamış hem de yüzeyine HA kaplı numuneleri yapay tükürük ve SBF ile korozyon testine tabi tutmuşlardır. Yüzeyde oluşan pasif

koruyucu filmin düşük akım yoğunluğuna sahip olduğunu göstermişlerdir (Mariano *et al.* 2008). Plazma elektrolitik oksidasyon kaplama tekniğini kullanarak Hariprasad ve arkadaşları, Cp-Ti üzerine sodyum sülfat, Tris, di-amonyum hidrojen fosfat ve amonyum asetat gibi çeşitli katkı maddelerini kullanarak kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Kaplamaları SBF içerisinde potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ölçümlerinin gerçekleştirmişlerdir. Tris kullanarak elde edilen kaplama en yüksek korozyon direncine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Hariprasad *et al.* 2016).

Son zamanlarda Cp-Ti'nin uzay, savunma ve denizcilik uygulamalarında kullanımı arttığından zorlu ortam şartlarında korozyon direncinin yüksek olması istenilmektedir. Bu nedenle Ren ve arkadaşları farklı florür iyonlarında sahip yapay deniz suyunda Cp-Ti'nin korozyon davranışını incelemişlerdir. Yüzeyde oluşan koruyucu ince oksit filminin artan florür iyonlarının oranına göre korozyona karşı direncinin azaldığını ve gözenekli bir yapıya dönüştüğünü gözlemlermişlerdir. Ayrıca florür iyonlarını kritik değeri aşmadığı sürece yüzeydeki oksit filmi korozyon olmadan pasifleşme durumunu koruyacaktır ve kritik değer 0,001 M ila 0,005 M arasında değiştiğini tespit etmişlerdir (Ren *et al.* 2020).

Triboloji

Triboloji kelimesi, Yunanca sürtünme anlamına gelen "tribos" kelimesinden türemiştir. İlk olarak 1967 yılında Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) tarafından karşılıklı etkileşim ve bağıl hareket sonucunda birbirleri ile etkileşen yüzeylerde aşınma, sürtünme ve yağlama ilişkileri" şeklinde tanımlanmış olup bu ilişkileri inceleyen bilim dalı olarak da kullanılmaktadır. Tribolojinin, ekonomik, bilimsel ve multidisiplinler yönleri açısından önemi dikkat çekmektedir. Aşınma, malzeme sarfiyatı ve mekanik performans kaybının ana nedenidir. Sürtünme ise aşınmanın ve enerji kaybının başlıca nedenidir. Dünya genelinde yıllık üretilen enerjinin yaklaşık %30'u sürtünme sonucunda tüketilmektedir. Sürtünme ve aşınmanın azaltılmasıyla önemli ölçüde ekonomik olarak tasarruf sağlanabilir (Stachowiak and Batchelor 2005, Mang *et al.* 2011). Tribolojik bir sistemi aşınan, aşındırıcı, ara yüzey, yük ve çevre etkenleri oluşturur. Şekil 30'da tribolojik bir sistemi oluşturan bileşenler gösterilmiştir.



Şekil 30. Tribolojik bir sistemi oluşturan bileşenler (Mang *et al.* 2011)

Tribolojik bir sistem bütün sistemin sadece bir bölümünü tanımlar. Bu nedenle tribolojik analiz için bütün sistemin tanımlanması gereklidir. Tribolojik bir sistem açık ve kapalı tribosistemler olmak üzere ayırım yapılarak incelenir:

Kapalı tribosistem, sistem unsurlarının yükleme sırası dışında sistem içerisinde kalıcı parçaların olduğunu ve sürekli olarak tribolojik sistemlere girdiğini ifade eder. Dolayısıyla sisteme giren bütün sistem unsurlarının aşınma süreçleri, çalışabilirlik açısından dikkate alınmalıdır.

Açık tribosistem, sistem içerisinde hareket eden ve sürekli olarak tribolojik temas halinde olmayan bir veya birden fazla tribolojik parametreye sahip olan sistem olarak nitelendirilmektedir (Mang *et al.* 2011).

Triboloji bilimi, kendi içerisinde "*sürtünme*", "*aşınma*" ve "*yağlama*" olmak üzere 3 ana başlık altında tanımlanır.

Sürtünme

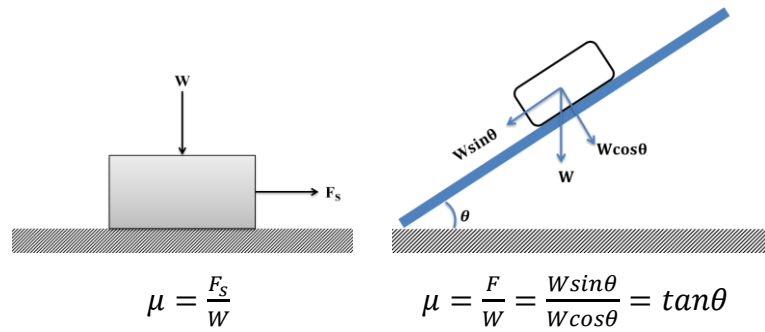
Sürtünme, birbiri ile hareket halinde olan ve birbirine göre bağıl hareket yapan malzemeler arasında harekete karşı oluşan direnç şeklinde tanımlanmaktadır. Bağıl hareket yapan yüzeyler arasında kuvvet alanının olmaması ve aralarında sadece mutlak vakum ortamının bulunması durumunda sürtünmenin olmadığı söylenebilir. Aksi durumunda sürtünme karşımıza çıkan bir olaydır (Balyalı 2015).

Birbirine göre bağıl olarak hareket halinde olan malzemeler arasında meydana gelen sürtünme; enerji, zaman ve maddi kayıplara sebebiyet verdiğinden dolayı insanoğlunu eskiden beri bu konu hakkında ilgili hale getirmiştir. Tren tekerleklerinin raylar ve fren pabuçları arasında meydana gelen sürtünme ile bu durumun iki farklı etkisi gözlemlenebilir. Tekerlekler ve raylar arasındaki sürtünme, enerji kaybına ve sistem veriminin azalmasında yol açtığından dolayı sürtünmenin olmaması istenirken, tekerlek ile pabuçlar arasındaki sürtünme hareket kontrolünde önem taşıdığı için istenen bir durumdur. Aynı şekilde araç frenleri ve debriyajlarda

sürtünme, gücün iletilmesi için yüksek sürtünmeye ihtiyaç duyulur. Rulman ve conta gibi diğer birçok kayar ve yuvarlanma bileşenlerinde sürtünme istenmeyen bir durumdur. Bu örneklerden de görüldüğü gibi çeşitli durumlarda düşük veya yüksek sürtünme arzu edilebilir (Menezes *et al.* 2013, Balyalı 2015).

Sürtünme konusunda bilinen ilk sistematik araştırmayı (1452-1519) Leonardo da Vinci yapmış olup, sürtünme katsayısı ve kuvvetinin normal yüke oranı olduğunu görmüştür. Ünlü fizikçi Amontons (1699) ve Coulomb (1785) sürtünmeyi, yüzeylerdeki pürüz tepelerinin birbirine teması sonucunda oluşan direnç olarak tanımlamışlardır. Ancak bu teori sürtünmede meydana gelen enerji kaybını ve iyi işlenmiş yüzeylerdeki sürtünme artışını açıklayamamaktadır. Bowden ve Tabor "Kaynama, Kesme ve Sürme" adlı teorileriyle, sürtünmenin oluşmasındaki en büyük etkenin yüzeydeki tepeciklerin birbirine değerek adheziv ve koheziv bağları oluşturduğu ve tepeciklerde meydana gelen deformasyonlarda direnç artırıcı etki geliştiğini ifade etmişlerdir (Balyalı 2015).

Sürtünme, genellikle sürtünme katsayısı μ olarak adlandırılan nicel bir parametre ile tanımlanır. İki katı cisim birbiri üzerine temas edecek şekilde yerleştirildiğinde, birbiri üzerinde kaymanın gerçekleşmesi için uygulanan kuvvete (W) dik yönde bir sürtünme kuvveti (F_s) oluşur. Şekil 31'de sürtünme kuvvetini oluşturan bileşenler şematik olarak gösterilmiştir (Menezes *et al.* 2013).



Şekil 31. Sürtünme kuvvetini oluşturan kuvvetler (Menezes *et al.* 2013)

Temas halinde bulunan iki yüzey her ne kadar hassas bir şekilde işlenmiş olsa dahi gerçek temas alanı, görünür temas alanının 0,01 ila 0,1'i kadardır. Gerçek temas sadece küçük pürüz tepeciklerinde meydana gelirken birbiri ile temas eden parçalar arasındaki bağıl hareket kayma, yuvarlanma, kayma-yuvarlanma, dönme veya çarpma şeklinde meydana gelmektedir (Şahin 2012).

Statik sürtünme kuvveti hareketin başlamadığı durumda meydana gelir. Statik sürtünme kuvveti cisme uygulanan normal kuvvet ile aşılır. Uygulanan bu normal kuvvet sonucunda kayma hareketi meydana gelir. Kaymanın meydana geldiği anda statik sürtünme kuvveti

ortadan kalkarak yerine dinamik sürtünme kuvveti oluşur. Dinamik sürtünme kuvveti sistemde hareketin mevcut olduğu durumda meydana gelir. Aynı malzemede kinetik sürtünme katsayısı statik sürtünme katsayısından daha düşüktür (Menezes *et al.* 2013).

Aşınma

Temas halinde bulunan ve birbirine göre bağıl olarak hareket eden malzemelerin teması sonucunda malzeme yüzeylerinde meydana gelen kayıp aşınma olarak adlandırılmaktadır. Bağıl olarak hareket eden malzemelerde temas ilk olarak pürüz tepelerinde meydana gelmektedir. Pürüz tepelerinde temas alanının küçük olmasından dolayı yüksek gerilmeler oluşmaktadır. Bu nedenle temas sonucunda, sürtünme katsayısı grafiğinin ilk kısmında ani artış gözlemlenmektedir. Aşınma mekanizmasının sadece kütle kaybı olarak düşünülmesi doğru değildir. Çünkü sürtünme olayı sonucunda malzemeden kopan parçacıklar malzemenin farklı bir bölgesine de taşınarak hasar meydana getirebilir. Bu nedenle aşınma olayını kütle kaybı, hacimdeki değişim ve lineer boyut değişimi şeklinde ölçüm yaparak hesaplamak mümkündür (Tpu 2017).

Aşınma olayı malzemeye ait bir özellik olmamakla birlikte malzemenin temas durumuna, kayma hızına, temas şekline, çevre şartlarına ve yağlama durumuna bağıl olarak değişkenlik göstermektedir. Bu parametrelere bağıl olarak değişik aşınma mekanizmaları meydana gelmektedir. Aşınma mekanizmaları; adeziv aşınma, abraziv aşınma, koroziv aşınma, eroziv aşınma, yorulma aşınması şeklinde sınıflandırılabilir (Frank 2005).

Adeziv aşınma, aşınma mekanizmasının temelini oluşturan ve engellenmesi mümkün olmayan bir aşınma türüdür. Adeziv aşınma mekanizması adezyon teorisine göre açıklanmaktadır. Adezyon teorisine göre, temas halinde bulunan malzemeler arasındaki pürüzlerde meydana gelen ilk temas sonucunda soğuk kaynak denilen bir tür bağ oluşur. Hareketin sağlanabilmesi için bu bağın yenilmesi/koparılması gerekmektedir. Aşınma miktarı, bu bağın koparılması sonucunda meydana gelen aşınma partiküllerinin miktarına bağıl olarak değişmektedir. Malzeme yüzeyinden kopan bu partiküller bir diğer yüzeye transfer olarak malzemenin yüzeyine yapışır. Bu taşınma olayı genellikle sert malzemeden yumuşak malzeme yüzeyine doğru olarak değişmektedir fakat tersi durumda gerçekleşebilmektedir (Bowden and Tabor 1966).

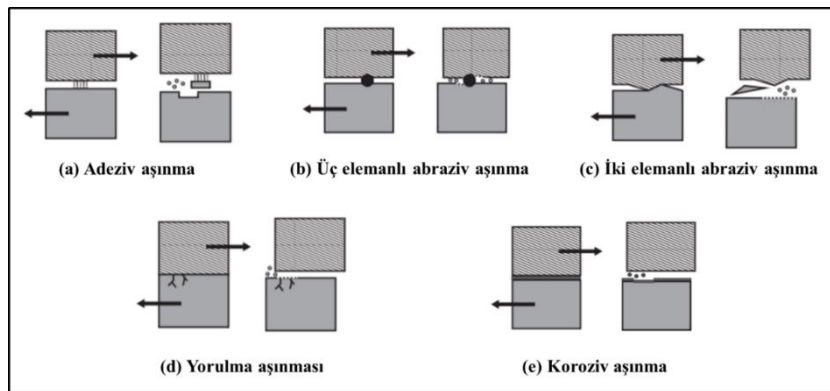
Abraziv aşınma mekanizması, iki elemanlı ve üç elemanlı olmak üzere iki durumda gerçekleşmektedir. İki boyutlu abraziv aşınma, sert olan malzemeye ait olan pürüz tepeciklerinin, yumuşak olan malzemenin yüzeyini kazınması ya da çizmesi sonucunda kütle kaybına sebep olması şeklinde tanımlanmaktadır. Üç boyutlu abraziv aşınma mekanizması

durumunda ise üçüncü bir partikül etkisi mevcuttur. Sistemde adeziv aşınma mekanizması sonucunda oluşan ya da sisteme dışarıdan giren partiküllerin, temas halinde bulunan malzemelerin yüzeylerini kazıması sonucunda kütle kaybı meydana getirmesi şeklinde tanımlanabilir (Bowden and Tabor 1966, Hutchings 1992).

Yorulma aşınması, malzeme üzerine uygulanan tekrarlı yükler sonucunda meydana gelen çatlağın ilerlemesi sonucunda malzeme yüzeyinde ya da yüzeye yakın bölgelerde meydana gelen aşınma şeklidir. Adeziv ve abraziv gibi aşınma mekanizmalarının meydana gelmesi için sürekli bir yükleme şartı varken yorulma aşınma mekanizmasının oluşması için çevrimsel bir yükleme gereklidir. Genellikle rulmanlarda ve dişli çarklarda meydana gelmektedir (Sarıkaya 2007, Seçer 2019).

Eroziv aşınma, üç elemanlı abraziv aşınma ile oldukça benzer bir mekanizmaya sahiptir. Fakat abraziv aşınmada partikülün yüzeyi kazıması sonucunda malzeme kaybı meydana gelirken; eroziv aşınma mekanizmasında ise partikülün yüzeye çarpması sonucunda malzeme kaybı meydana gelir. Eroziv aşınma mekanizması, aşındırıcı partiküllerin taşındığı veya aşındırıcı partiküllerin olduğu ortama bağlı olarak sınıflandırılmaktadır (Budinski 1988, Seçer 2019)

Koroziv aşınma, özellikle metalik malzemelerde etkili olan, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan istenmeyen malzeme kaybıdır. Koroziv aşınma mekanizması için en önemli parametrelerden biri bulunduğu ortam olmakla birlikte sıvı ve gaz ortamlarda meydana gelmektedir (Bhushan 2000, Seçer 2019). Şekil 32’de aşınma mekanizmaları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 32. Aşınma mekanizmalarının şematik olarak gösterimi (Yao *et al.* 2017)

Literatürde cp-Ti için farklı teknikler kullanılarak tribolojik özelliklerini artırmak amacıyla pek çok farklı çalışma mevcuttur. Ayrıca farklı titanyum alaşımları ile tribolojik özellikleri açısından karşılaştırmalarında bulunduğu görülmektedir. Dearnly ve arkadaşları ile yapmış oldukları çalışmada termal olarak oksitlenmiş Cp-Ti ve işlemsiz Ti-6Al-4V alaışımının

korozyon-aşınma davranışını incelemişlerdir. Her iki malzeme 36 saat kadar 625⁰ C’de oksidasyonu sonucunda yaklaşık 1000 HV sertliğinde TiO₂ (Rutil) tabakası oluşturmuşlardır. Korozyon-aşınma testlerini oda sıcaklığında fizyolojik tuzlu su (%0,89 NaCl) içerisinde ve α -Al₂O₃ aşındırıcı top ile yapmışlardır. Oksitlenmiş malzemelerin korozyon-aşınması daha yavaş olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca Ti-6Al-4V alaşımının üzerinde oluşan TiO₂ tabakası, Cp-Ti üzerinde oluşan TiO₂ tabakasında göre daha az koruma sağladığını belirtmişlerdir (Dearnley *et al.* 2004).

Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oluşan oksit tabakasının kalınlığını artırmak için Masmoudi ve arkadaşları nitrik asit pasivasyonu sonrası Cp-Ti ve Ti-6Al-4V’nin sürtünme ve aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Triboloji testlerini %3,5 NaCl ve Ringer çözeltileri içerisinde ve alüminyum oksit (Al₂O₃) aşındırıcı top ile gerçekleştirmişlerdir. Pasifleştirilmiş Cp-Ti ve Ti-6Al-4V, pasifleştirilmemiş Cp-Ti ve Ti-6Al-4V’ye göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir(Masmoudi *et al.* 2006).

Titanyum ve alaşımları, diğer metalik malzemelere ile kıyaslandığı zaman zayıf tribolojik özellikleri göstermektedir. Bu da işletme şartlarında sorunlara yol açarak, kullanım ömrünü sınırlandırmaktadır. Aşınma özellikleri yüzey ile ilgili bir özellik olduğundan dolayı bu malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek gereklidir. Yetim, yapmış olduğu çalışmada, Cp-Ti üzerine anodik oksidasyon ile elde edilen TiO₂ filmlerinin vakum şartlarındaki aşınma performanslarını araştırmıştır. Aşınma testlerini açık ortam şartlarında, 10⁻³ mbar ve 10⁻⁶ mbar basınçlarında gerçekleştirmiştir. Düşük sıcaklıklarda anodik oksidasyonun daha yüksek oksit filmi ürettiğini belirtmiştir. En iyi aşınma direncini, hem açık ortam şartlarında hem de vakum altında sert eloksal numunelerinden elde ettiğini ifade etmiştir (Yetim 2010).

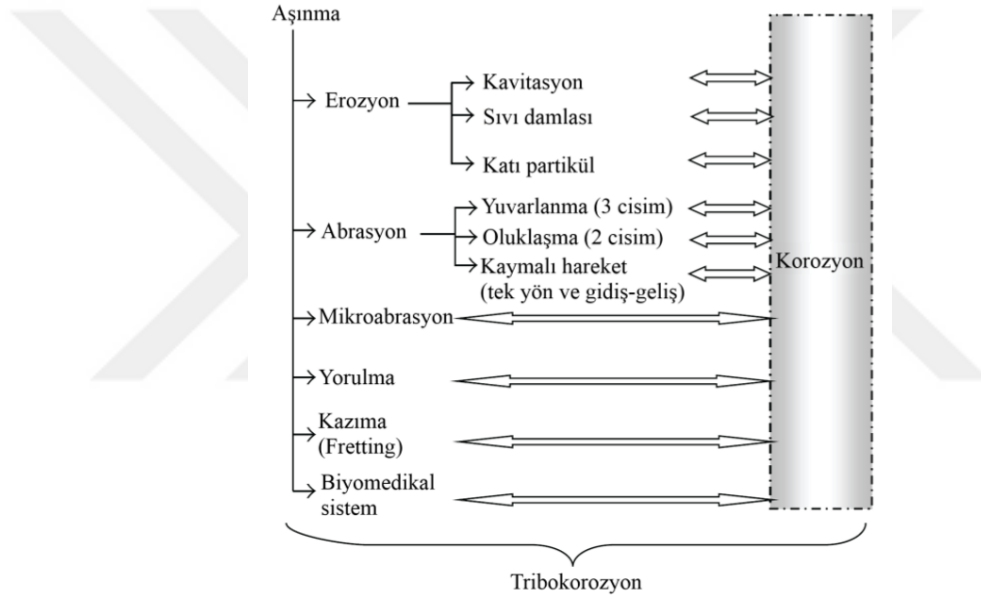
Çomaklı ve arkadaşları, Cp-Ti üzerine sol-jel daldırma tekniğinin kullanarak TiO₂ filmi kaplamışlardır. Kaplanmış numuneleri 500-900⁰ C sıcaklık aralığında fırında 2 saat boyunca 5⁰ C/dk sıcaklık artış adımlarıyla kalsine etmişlerdir. Aşınma testlerini 1 N yük altında Al₂O₃ topu kullanılarak gerçekleştirilmişlerdir. Aşınma testlerinde Cp-Ti’nin aşınma direncinin iyileştiğini gözlemlemişlerdir. Aşınma direnci kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla arttığını ayrıca en yüksek aşınma direnci ve en dar aşınma izleri 900⁰ C’de elde edildiğini belirtmişlerdir (Çomaklı *et al.* 2016).

Tribokorozyon

Tribokorozyon, korozif bir ortama daldırılmış kayan veya yuvarlanan temaslardaki malzemelerin bozulmasına yol açan kimyasal-elektrokimyasal mekanik işlem olarak tanımlanır. Bu bozulma veya aşınma, korozyon ve mekanik yüklemenin bileşik etkisinden

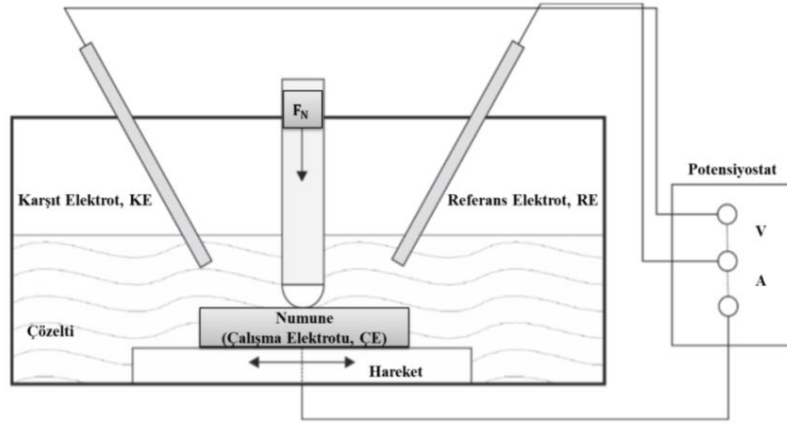
kaynaklanır. Tribokorozyon malzemenin bozulmasına neden olabilir ve test edilen malzemelerin sürtünme, aşınma ve yağlama davranışlarını etkiler. Temel olarak tribokorozyon, izafi hareket halindeki yüzeyler arasında eş zamanlı mekanik ve kimyasal/elektrokimyasal etkileşiminin bir sonucu olarak malzemelerin veya işlevlerinin tek yönlü bir dönüşümü yani geri dönüşü bulunmayan bir olay olarak ifade edilebilir (Mathew *et al.* 2009).

Tribokorozyon olayı literatürde ‘sinerjistik, mekanistik, üçüncü cisim ve nanokimyasal aşınma’ olmak üzere dört farklı yaklaşım ile ele alınmaktadır. Belirli koşullar altında bu yaklaşımların hemen hepsi başarılı sonuçlar sunsalar bile, tribokorozyon olayında çok fazla sayıda rol oynayan değişken olduğundan dolayı bu olgunun mekanizma ve modellerinin kurulması bir hayli zordur (Mathew *et al.* 2009). Tribokorozyon sisteminin, eş zamanlı kimyasal ve mekanik etkilere bağlı olarak genel tipleri Şekil 33’de verilmiştir.



Şekil 33. Tribokorozyon sisteminin genel sınıflandırılması (Mathew *et al.* 2009, Bayrak 2013)

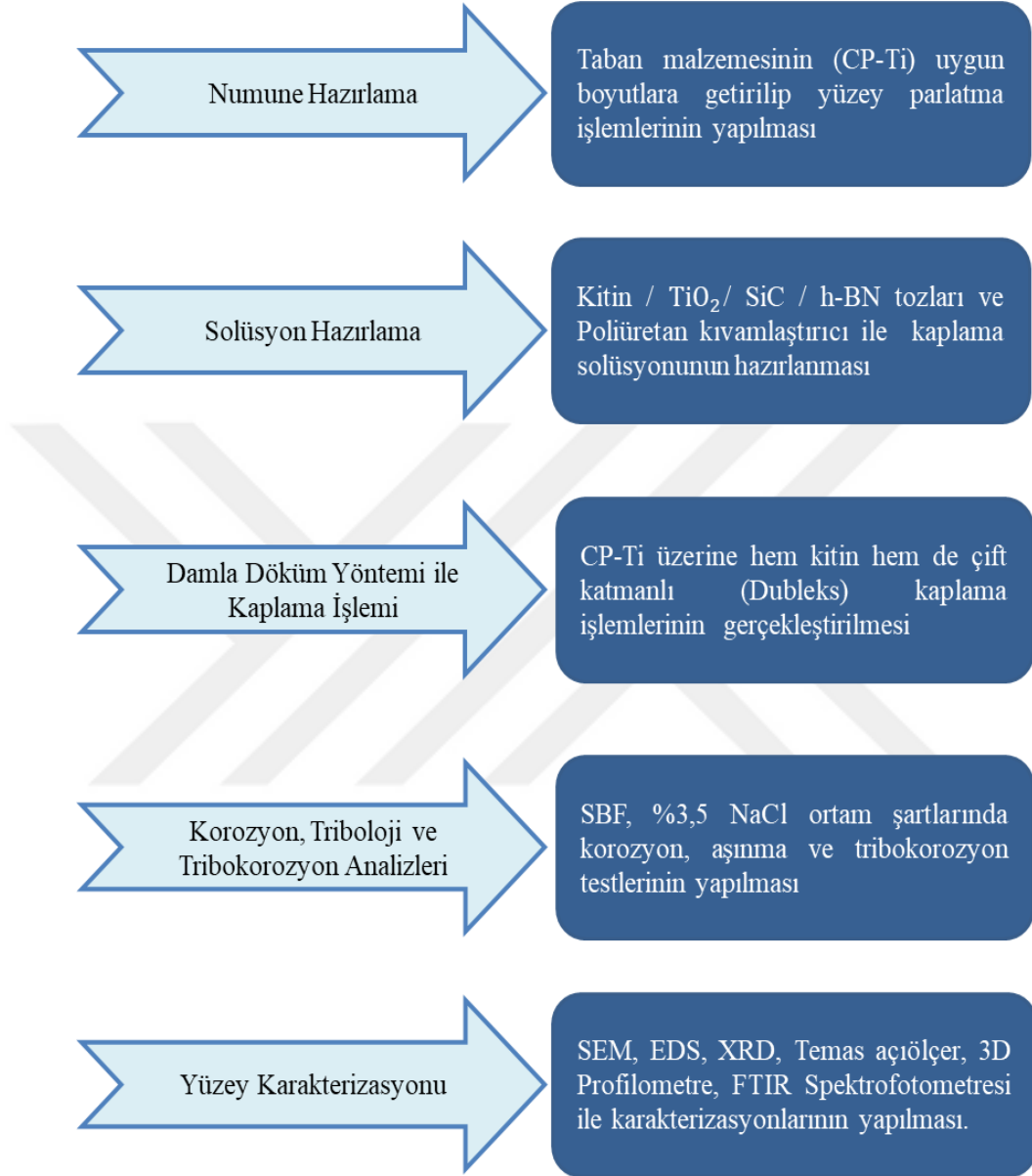
Tribokorozyon deneyleri, Şekil 34’de gösterildiği gibi bir korozyon ve bir aşınma test cihazının birleştirilmesi ya da aynı anda kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Test için bir çözelti içerisinde incelenecek malzeme çalışma elektrotu, bir karşıt ve bir referans elektrotu olmak üzere üç elektrot sistemi vardır. Ayrıca numuneye aşınma olayı için bir F_N ağırlığında ve ucunda bir aşındırıcı top bulunan mekanizma temas etmektedir. Çözelti içerisinde numune ve karşıt elektrottan başka çözelti ile temas eden iletken yoktur. Çözelti ile temas halinde olan iletkenler numune ile temas halinde oldukları zaman sonuçları değiştirecektir (Bayrak 2013).



Şekil 34. Tribokorozyonun genel deney düzeneği (Bayrak 2013)

MATERYAL ve YÖNTEM

Şekil 35’te biyomimetik yüzeylerin elde edilmesi için işlem sırası gösterilmiştir.



Şekil 35. Biyomimetik yüzeylerin elde edilmesi için işlem sırası

Malzeme

Bu çalışmada; taban malzeme olarak 20 mm çapında ve 4 mm kalınlığında ticari saflıkta titanyum (Cp-Ti) kullanılmıştır. Taban malzeme ile kaplama arasındaki adezyonu iyileştirmek için kaplama öncesi taban malzeme yüzeylerine parlatma işlemleri uygulanmıştır. Taban malzemeler kesildikten sonra yüzeyindeki talaş, kesme izleri ve oksit tabakasını kaldırmak için sırasıyla 80, 220, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh’lik SiC zımparalarla yüzey temizliği yapılmıştır. Ardından, 3 mikron çaplı alümina tozlarla ince parlatma işlemini yapılmıştır. Son parlatma işleminden sonra aseton ile yıkanıp kurutulmuştur.

Kullanılan taban malzemenin kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de ve taban malzemeye ait mekanik özellikler ise Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Cp-Ti’nin kimyasal kompozisyonu

Ti	C	Fe	H	N	O
99,2	0,1	0,3	0,01	0,03	0,25

Tablo 3. Cp-Ti’nin mekanik özellikleri

Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Kırılma Birim Uzaması (%)	Sertlik HV_{0,1}
275	345	103	0,37	20	140

Solüsyon Hazırlama

Damla döküm tekniğinde kullanılmak üzere dört farklı varyasyon için kaplama solüsyonları hazırlanmıştır. Bu çalışmada, solüsyon için; kitin, titanyum dioksit (TiO₂), silisyum karbür (SiC), hegzagonal bor nitrür (h-BN) tozları ve bu tozlar için çözücü olarak etil alkol, jelleştirici/kıvamlaştırıcı olarak ise poliüretan (PU) ve çözücü olarak ise tetrahidrofuran kullanılmıştır. Solüsyonlar beher içerisinde sırasıyla (ayrı ayrı) hazırlanıp manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Poliüretan ayrı solüsyon olarak hazırlanıp her bir solüsyon içerisine damla damla dökülerek, manyetik karıştırıcı ile karışım tamamen jelleşinceye/kıvamlaşınca kadar karıştırma gerçekleştirilmiştir. Bu işlem her bir tabaka solüsyonu için ayrı ayrı yapılmıştır. Hazırlanan dört farklı varyasyon için solüsyonların içeriği, miktarları, karıştırma süreleri ve sıcaklıkları Tablo 4’de verilmiştir. Hazırlanan solüsyonlar 30 dk kadar açık ortamda bekletilerek içerisindeki hava boşlukları giderilmiştir. Çünkü kaplama sırasında oluşan hava boşlukları, taban malzeme ile adezyonunu azaltmaktadır.

Tablo 4. Solüsyonların içeriği, karıştırma süreleri ve sıcaklıkları

1.Varyasyon	Polimer/seramik toz ve ağırlık (gram)	Çözücü ve miktarı (ml)	Karıştırma süresi	Sıcaklık
1.solüsyon	Kitin – 0,1 g	Etanol-10 ml	1 saat	25°C
2.solüsyon	Poliüretan - 1 g	Tetrahidrofuran-10 ml	6 saat	25°C
2.Varyasyon	Polimer/seramik toz ve ağırlık (gram)	Çözücü ve miktarı (ml)	Karıştırma süresi	Sıcaklık
1.solüsyon	Kitin – 0,1 g	Etanol-10 ml	1 saat	25°C
2.solüsyon	TiO ₂ – 0,1 g	Etanol-10 ml	1 saat	25°C
3.solüsyon	Poliüretan - 1 g	Tetrahidrofuran-10 ml	6 saat	25°C
3.Varyasyon	Polimer/seramik toz ve ağırlık (gram)	Çözücü ve miktarı (ml)	Karıştırma süresi	Sıcaklık
1.solüsyon	Kitin – 0,1 g	Etanol-10 ml	1 saat	25°C
2.solüsyon	SiC – 0,1 g	Etanol-10 ml	1 saat	25°C
3.solüsyon	Poliüretan - 1 g	Tetrahidrofuran-10 ml	6 saat	25°C
4.Varyasyon	Polimer/seramik toz ve ağırlık (gram)	Çözücü ve miktarı (ml)	Karıştırma süresi	Sıcaklık
1.solüsyon	Kitin – 0,1 g	Etanol-10 ml	1 saat	25°C
2.solüsyon	h-BN – 0,1 g	Etanol-10 ml	1 saat	25°C
3.solüsyon	Poliüretan - 1 g	Tetrahidrofuran-10 ml	6 saat	25°C

İnce Filmlerin Kaplanması

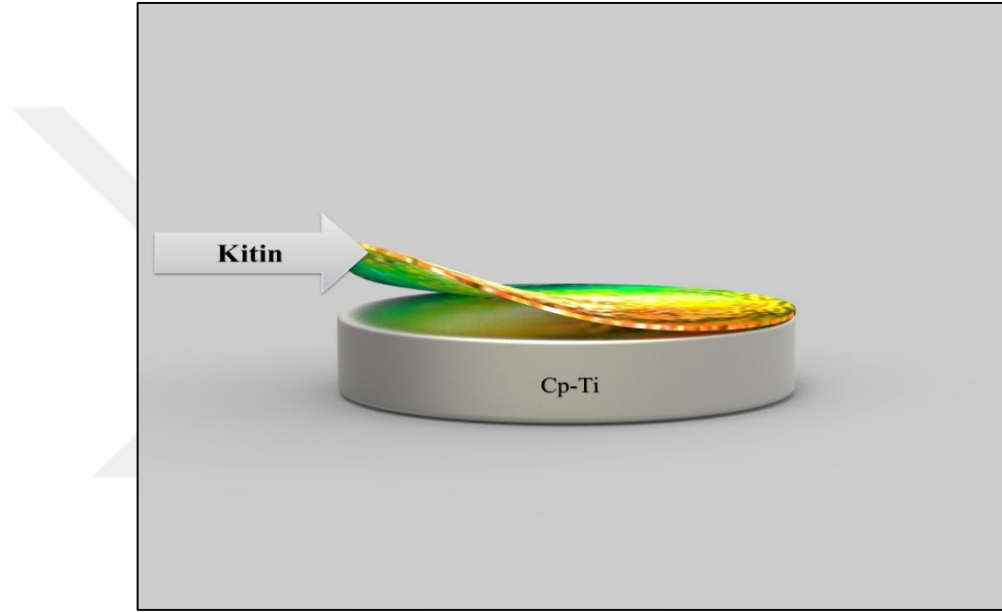
Bu çalışmada ince filmlerin kaplanması için damla döküm (Drop Casting) yöntemi kullanılmıştır. Kaplama işlemi, hazırlanan solüsyon bir enjektör yardımıyla çekilerek yüzeyi temizlenen Cp-Ti üzerine damlatılmasıyla (biriktirilmesiyle) gerçekleştirilmiştir.

Dört farklı varyasyon için hazırlanan solüsyonlar taban malzeme yüzeyine sırasına göre biriktirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Birinci varyasyonda taban malzeme üzerine kitin, ikinci varyasyonda kitin+TiO₂, üçüncü varyasyonda kitin+SiC ve dördüncü varyasyonda kitin+h-BN olmak üzere tek ve çift katmanlı (dubleks) kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. İlk katman için hazırlanan kitin çözeltisinin bir şırınga ile çekilerek taban malzeme yüzeyine damlatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzeye damlatılan solüsyonun yayılması ve buharlaşması için yaklaşık 8-10 dk bekletildikten sonra ıslak film elde edilmiştir. Elde edilen ıslak filmler 24 saat boyunca kapalı bir kap içerisinde kurutulmuştur. Kapalı bir kap içerisinde kurutma işlemi sırasıyla hem kitin üzerine TiO₂,SiC ve h-BN ince filmleri için için aynı şekilde yapılarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonunca Cp-Ti üzerine kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC, kitin+h-BN dubleks filmleri kaplanarak biyomimetik yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen yüzeyler Şekil 36’da gösterilmiştir.

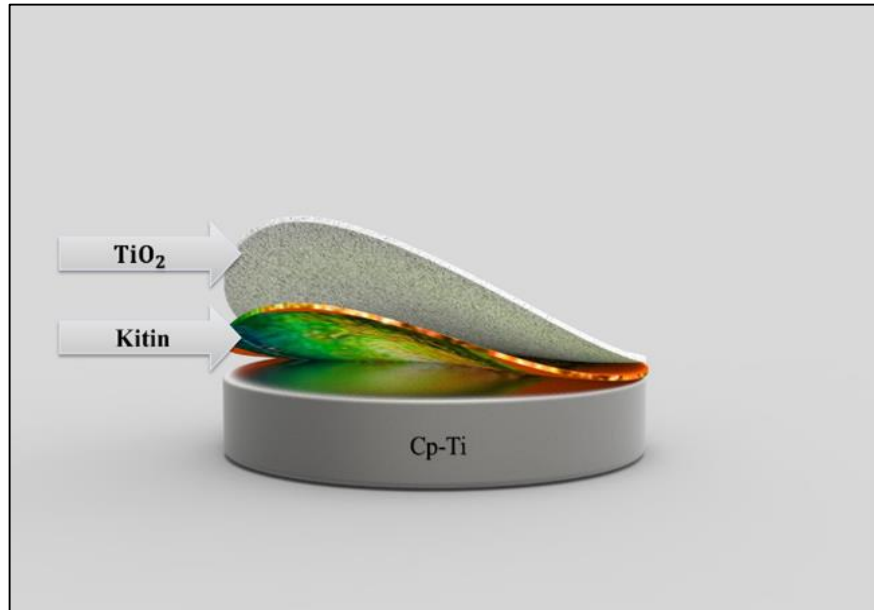


Şekil 36. Cp-Ti üzerine damla döküm yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalar

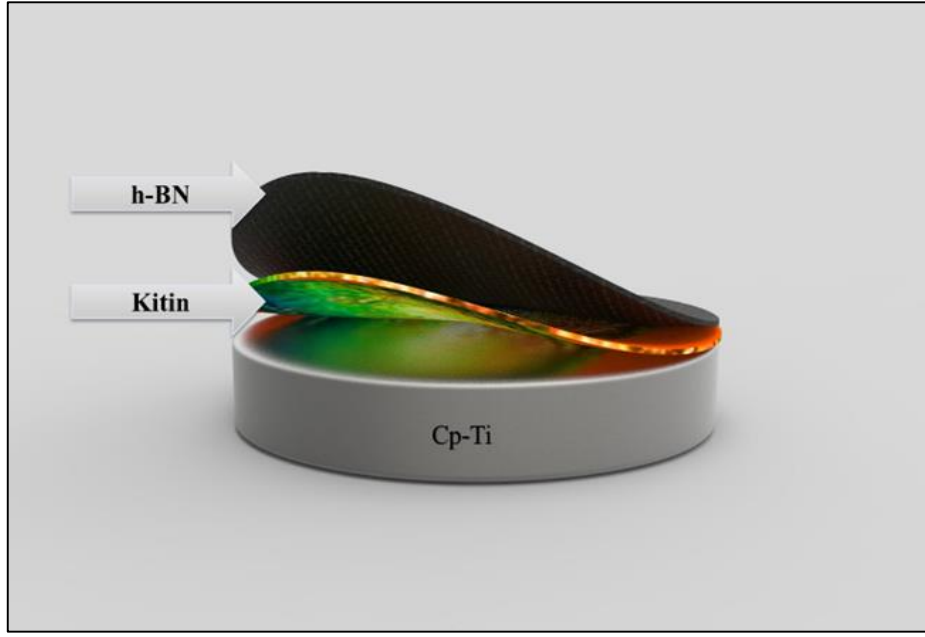
Cp-Ti üzerine yapılan kitin ve dubleks kaplı kaplamalar Şekil 37-40’da görsel olarak verilmiştir.



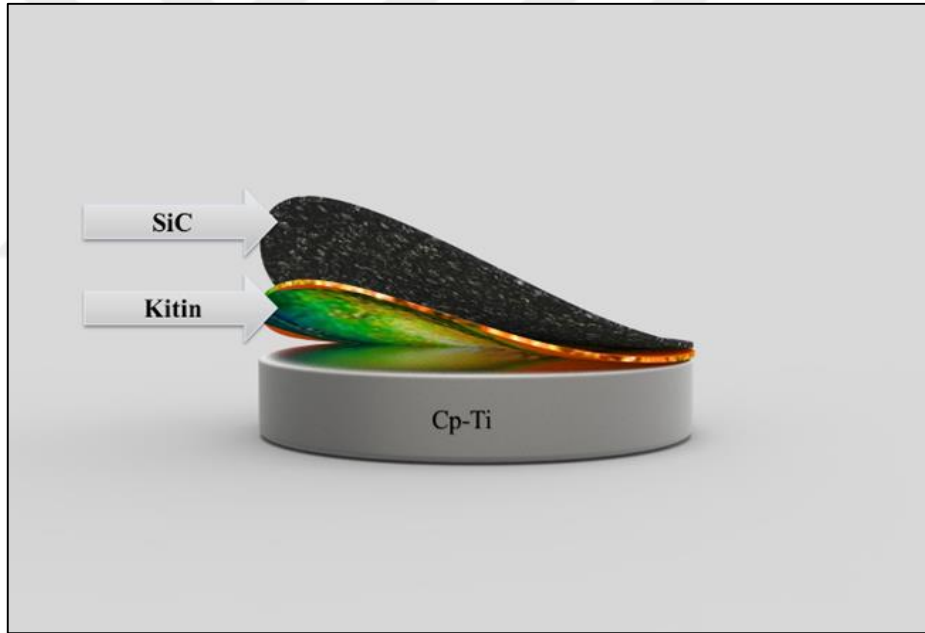
Şekil 37. Cp-Ti üzerine yapılan kitin kaplama



Şekil 38. Cp-Ti üzerine yapılan kitin+TiO₂ çift katmanlı kaplama



Şekil 39. Cp-Ti üzerine yapılan kitin+h-BN çift katmanlı kaplama



Şekil 40. Cp-Ti üzerine yapılan kitin+SiC çift katmanlı kaplama

Korozyon, Triboloji ve Tribokorozyon Analizleri

Yapılan analizler, hem SBF ortamında hem de %3,5 NaCl ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın biyomalzeme karakteristiğindeki analiz gücünü arttırmak amacıyla SBF çözeltisi tercih edilmiştir. Ayrıca %3,5 NaCl çözeltisinin farklı iyon agrasyonu korozyon ve tribokorozyon testlerine ilişkin parametre sayısını arttırarak, diğer ortam ölçümleriyle karşılaştırmalı analiz imkânı sunmaktadır.

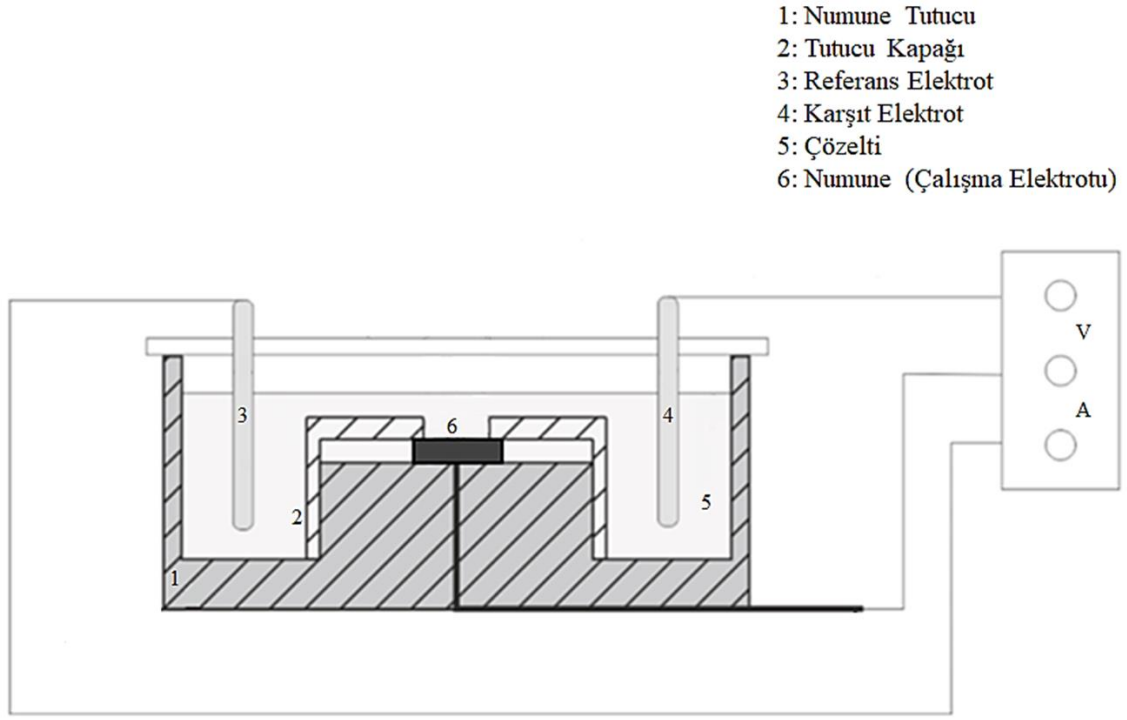
Korozyon testleri

Korozyon testleri damla döküm yöntemi ile elde edilmiş kitin, TiO₂, SiC ve h-BN ince film kaplı Cp-Ti'nin korozyon karakterizasyonunu belirlemek amacıyla yapılmıştır. Korozyon deneyleri için, pH değeri 7.4 ve sıcaklığı 37°C olacak şekilde hazırlanan SBF (yapay vücut sıvısı) ve %3,5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan SBF içeriği Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. pH 7.25, 1L için SBF içeriği (Kokubo *et al.* 1991)

Sıra	Reaktif	Miktar
1	NaCl	7,996 (gr)
2	NaHCO ₃	0,350 (gr)
3	KCl	0,224 (gr)
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,228 (gr)
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305 (gr)
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278 (gr)
8	Na ₂ SO ₄	0,071 (gr)
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 (gr)
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7,4 için yeteri kadar

Korozyon deneyleri GAMRY firmasının Series G750TM Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazında, açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri alınarak yapılmıştır. Polarizasyon ölçümleri, korozyon hücresi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot (RE) Ag/AgCl, karşıt elektrot (KE) grafit çubuk ve çalışma elektrotu (ÇE) deney numunesi kullanılarak yapılmıştır. Özel numune tutucusu içerisinde ölçümü yapılan numunelerin çözelti ile temas eden yüzey alanları 2,26 cm²'dir. Numunelerin denge potansiyellerinin belirlenmesi için açık devre potansiyeli (OCP) 5000 s boyunca ölçülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri gerçekleştirilmeden önce ve gerçekleştirildikten sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri alınmış olup, başlangıç frekansı 100kHz ve bitiş frekansı 0,01Hz olacak şekilde yapılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri için başlangıç ve bitiş voltajları sırasıyla -0,5 mV ve +3 mV, tarama hızı ise 0,5 mV.s⁻¹ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan düzenek Şekil 41'de gösterilmiştir.



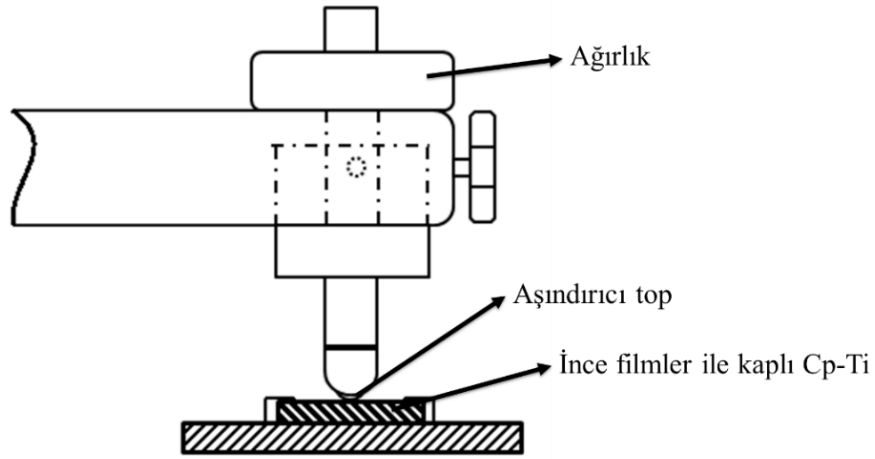
Şekil 41. Korozyon deney düzeneği (Bayrak 2013)

Aşınma testleri

Cp-Ti üzerine kaplanan hem çift katmanlı kaplamalar hem de çok katmanlı kaplama filmlerinin tribolojik özelliklerini belirlemek için Turkeyus PODTU&RWT doğrusal aşınma cihazı kullanılmıştır. Aşınma, 6 mm çapında alümina esaslı bilye ile kuru ve sulu ortam şartlarında sürtünme gerçekleştirilmiştir. Sulu ortam şartları için %3,5 NaCl ve SBF çözeltileri kullanılmıştır. Deney için belirlenen parametreler Tablo 6’da verilmiştir. Deney için belirlenen parametrelere göre cihaz ayarlanarak aşınma deneyi yapılmıştır. Deney sonuçları cihazdan alınarak sürtünme katsayısı hesaplanmıştır. Aşınma düzeneği şematik olarak Şekil 42’de gösterilmiştir.

Tablo 6. Aşınma testi için belirlenen deney parametreleri

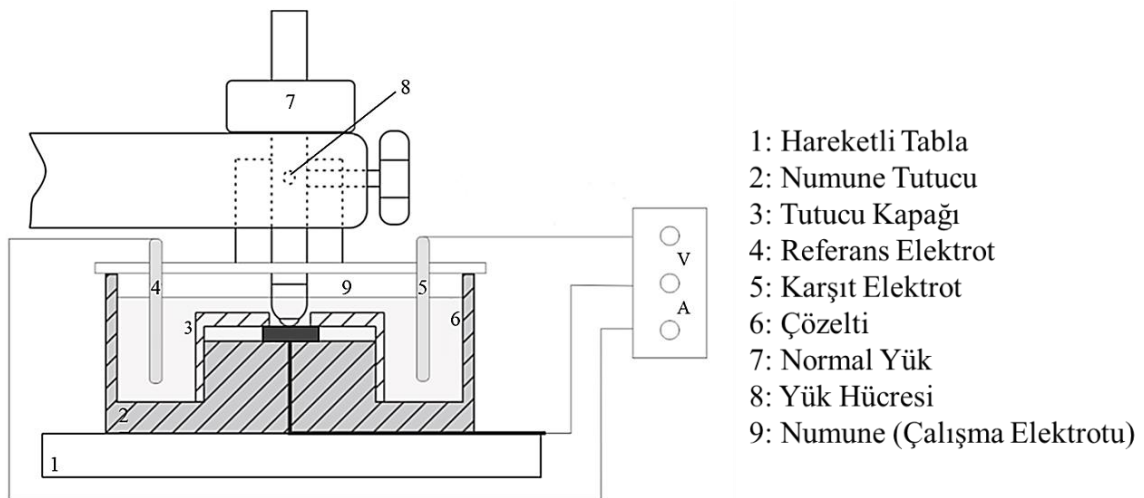
Uygulanan Yük	5 N
Aşınma izi boyu	8 mm
Aşınma hızı	1 Hz
Aşınma süresi	146 dk
Aşınma mesafesi	141 m



Şekil 42. Aşınma düzeneğinin şematik olarak gösterimi

Tribokorozyon testleri

İnce film kaplı Cp-Ti'nin tribokorozyon şartlarının belirlenmesi için korozyon ve aşınma şartları ile ilgili cihazların eş zamanlı olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelere 5N'luk yük uygulanmış, SBF ve %3,5 NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Tribokorozyon testlerinde, özel olarak kestamitten tasarlanan numune tutucusu kullanılmıştır. Bu tutucuya yerleştirilen numunelerin çözelti ile temas eden yüzey alanları 2 cm²'dir. Numuneler yüksüz olarak 5000 sn süre boyunca OCP ölçümleri yapılarak denge potansiyelleri belirlendikten sonra 5N yük altında ve ardından potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri 5N yük altında, başlangıç voltajı -0,5 mV ve bitiş voltajı +3 mV, tarama hızı ise 0,5 mV.s⁻¹ olacak şekilde testler gerçekleştirilmiştir. Aşınma için 6 mm çapında alümina esaslı bilye kullanılmıştır. Aşınma frekansı 1Hz ve aşınma izi uzunluğu 8 mm'dir. Tribokorozyon deney düzeneği Şekil 43'te şematik olarak gösterilmiştir



Şekil 43. Tribokorozyon deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi (Bayrak 2013).

Kaplama Karakterizasyonları

SEM ile görüntü alınması

SEM cihazı olarak Atatürk Üniversitesine bağlı Doğu Anadolu İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'da bulunan Zeiss marka Sigma 300 modeli kullanılmıştır. Cp-Ti üzerine kaplanan biyomimetik yüzey kaplamaların kesit görüntüsünü, yüzey görünümünü, korozyon sonrası yüzey görüntüsünü, kaplama kalınlığını ve aşınma görüntüleri incelenmiştir. Ayrıca hem işlemsiz numune yüzeyinden hem de kaplama yüzeylerinden EDS dedektörü ile elementel analiz yapılmıştır. Kullanılan SEM cihazı Şekil 44'de gösterilmiştir.



Şekil 44. SEM analiz cihazı.

XRD analizi

Cp-Ti üzerine damla döküm tekniği kullanılarak kaplanan kitin, TiO_2 , SiC ve h-BN ince filmlerin kimyasal oryantasyonu için kullanılmıştır. X-ışını kırınım ölçer Atatürk Üniversitesine bağlı DAYTAM bünyesinde bulunan Malvern PANalytical EMPYEAN markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. X-ray tüpü gücü 4 KW (max 60 kV, max 100 mA), tüp voltajı 15-60 kV, ölçüm aralığı $-111 < 2\theta < 168^\circ$, $0,4 \times 12$ mm çizgisel odaklı ve 2×12 mm nokta odaklama boyutlu cihaz Şekil 45'te gösterilmiştir.



Şekil 45. XRD analiz cihazı

FTIR Analizi

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ile organik yapıdaki kitin kaplamanın fonksiyonel grup analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz, Atatürk Üniversitesi bünyesindeki DAYTAM’da bulunan Bruker VERTEX 70v markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz, 6000 cm^{-1} - 50 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlüğüne sahiptir.

Dokunarak Taramalı Profilometre analiz

Kaplanan ince film(ler) üzerine yapılan aşınma deneyi sonucunda aşınma hacmi hesabı ve aşınma görüntüsünün alınması için Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesinde bulunan Kla Tencor Stylus Profiler P7 markalı profilometre cihazı kullanılmıştır. Aşınma hacmi programdan direkt çıktı olarak verilmektedir.

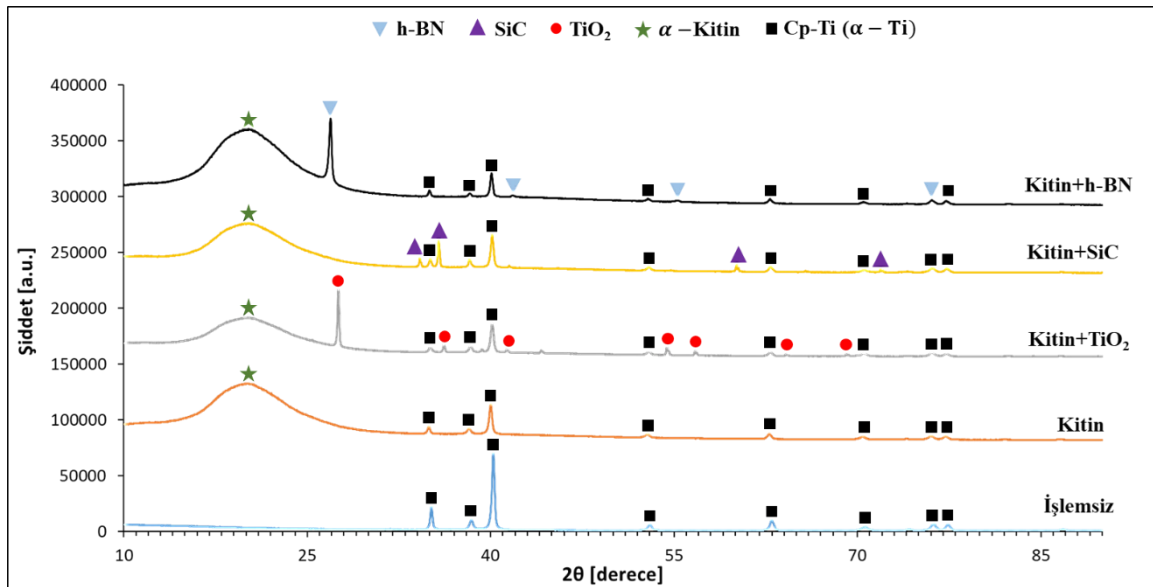
Temas Açı Ölçüm analizi

Bu çalışmada elde edilen ince film kaplama yüzeylerinin temas açısı ölçümü Atatürk Üniversitesi bünyesindeki DAYTAM’da bulunan Attention Theta Flex markalı temas açılçer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeydeki damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damlanın şeklini otomatik analiz etmektedir.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

XRD Analizleri

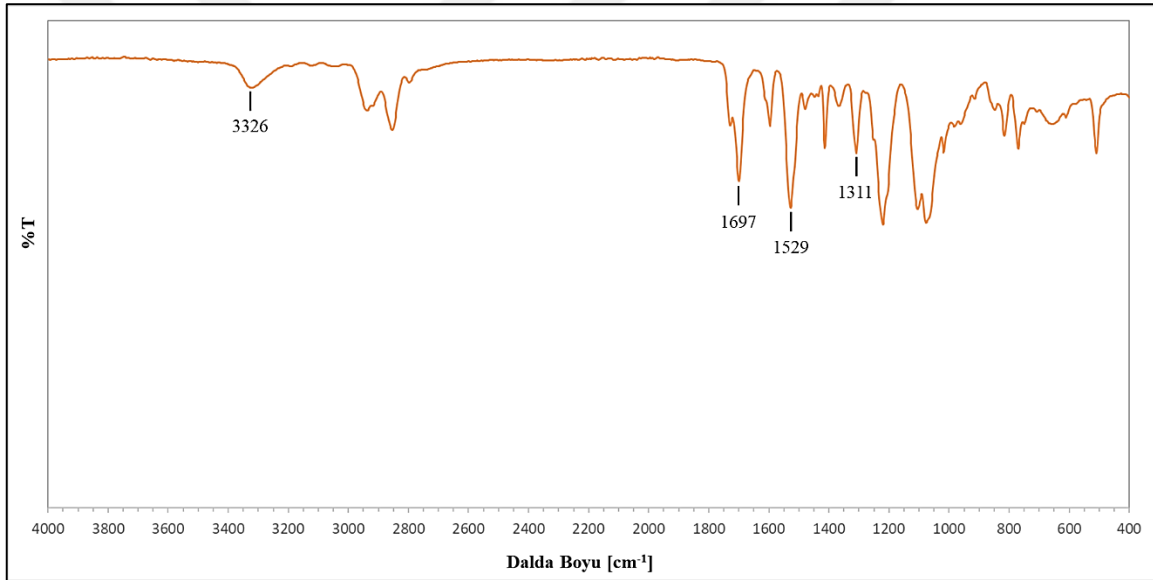
Şekil 46’da işlemsiz ve damla döküm (Drop Casting) yöntemi ile kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN dubleks kaplanmış numunelerin XRD analizleri verilmiştir. İşlemsiz Cp-Ti’de yapının tamamen α -Ti fazından oluştuğu ve sadece bu yapıya ait piklerin varlığı tespit edilmiştir. Cp-Ti üzerine dubleks kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş olup ilk tabakayı kitin katmanının oluşturduğunu ve elde edilen piklerden α -kitin kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir. Kitin katmanının üzerine TiO₂, SiC ve h-BN katmanlarının kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kaplamalar Şekil 43’te verilen XRD grafiğinde gösterilmiştir. Yapılan bu ikinci katman kaplamalarda TiO₂’nin rutil fazında, SiC’in beta fazında ve BN’nin ise hegzagonal yapıya sahip oldukları piklerde görülmektedir. Taban malzeme yani Cp-Ti üzerine kaplanan kitin katmanının kalınlığına göre taban malzemedan elde edilen piklerin şiddetinin ve kitin katmanının üzerine kaplanan ikinci katman kaplama pik şiddetinin kitin katmanının kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Yapılan her bir dubleks kaplamalardan alınan XRD piklerinde hem ikinci katmanlarının (TiO₂, SiC ve h-BN) pikleri hem de Cp-Ti ve kitin katmanı piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen piklerin literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Nhut et al. 2004, Çakmakçı et al. 2014, Çomaklı et al. 2014, Kumari et al. 2015, Kaya et al. 2017, Scarpelli et al. 2018).



Şekil 46. İşlemsiz Cp-Ti ve Cp-Ti üzerine yapılan kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN çift katmanlı kaplamaların XRD grafiği

FTIR Analizi

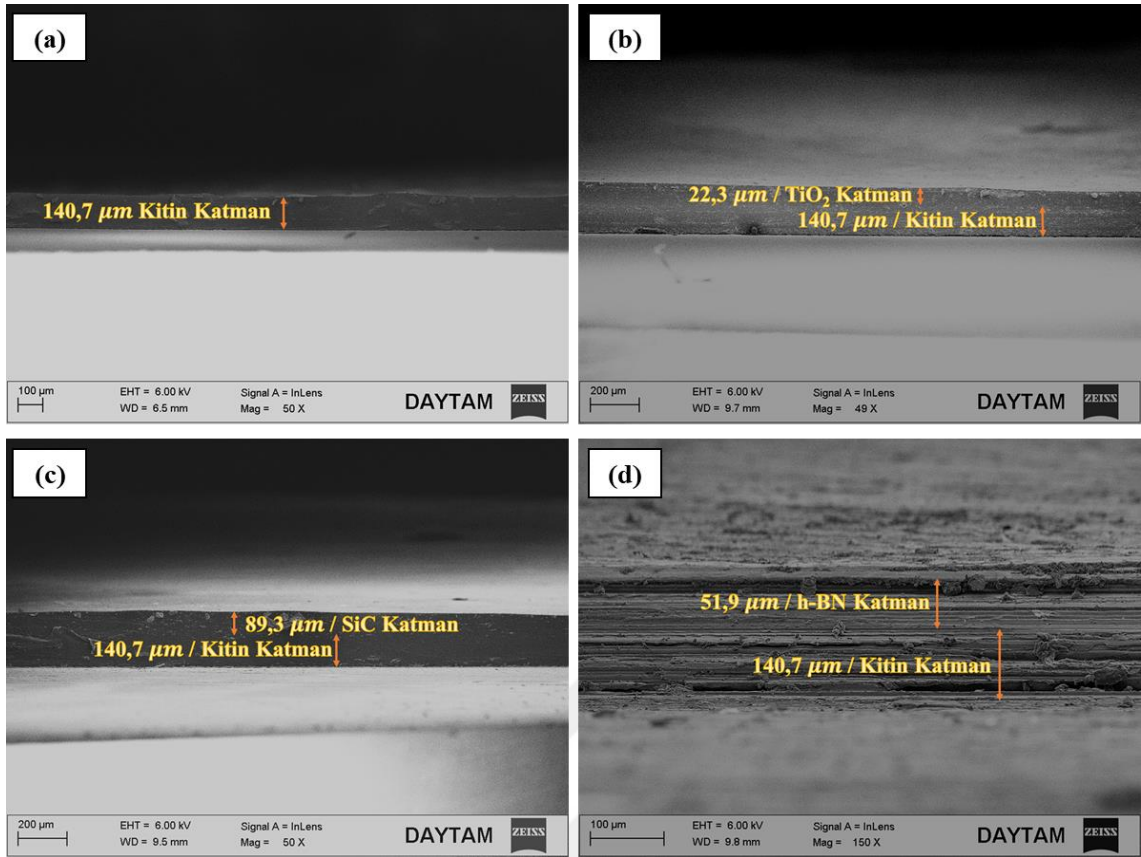
Cp-Ti üzerine damla döküm yöntemiyle kitin kaplanmış yüzeyin FTIR analiz sonucu Şekil 47’de gösterilmiştir. Elde edilen FTIR grafiğine göre yaklaşık 3326 cm^{-1} ’deki pik, gerilme titreşimi ve moleküller arası hidrojen bağı içeren $-\text{NH}_2$ ve $-\text{OH}$ gruplarına ait olduğu görülmektedir. Kitin spektrumlarında 1697 cm^{-1} ’deki bant amid I’in gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu bant ise komşu tabaka içi zincirinin N-H bağına bağlı C=O gerilme titreşimini gösterir. Elde edilen spektrumlarda 1529 ve 1311 cm^{-1} ’de bulunan absorpsiyon bantları sırasıyla amid II (N-H bükme) ve amid III (C-N germe)’e karşılık gelmektedir. Elde edilen FTIR sonuçları literatür ile kıyaslandığı zaman benzer amid gruplarının olduğu ve yapı içerisindeki molekül hidrojen bağlarının olduğu görülmektedir (Zia *et al.* 2008, Dahmane *et al.* 2014, Rissouli *et al.* 2016).



Şekil 47. Cp-Ti üzerine yapılan kitin kaplamanın FTIR grafiği

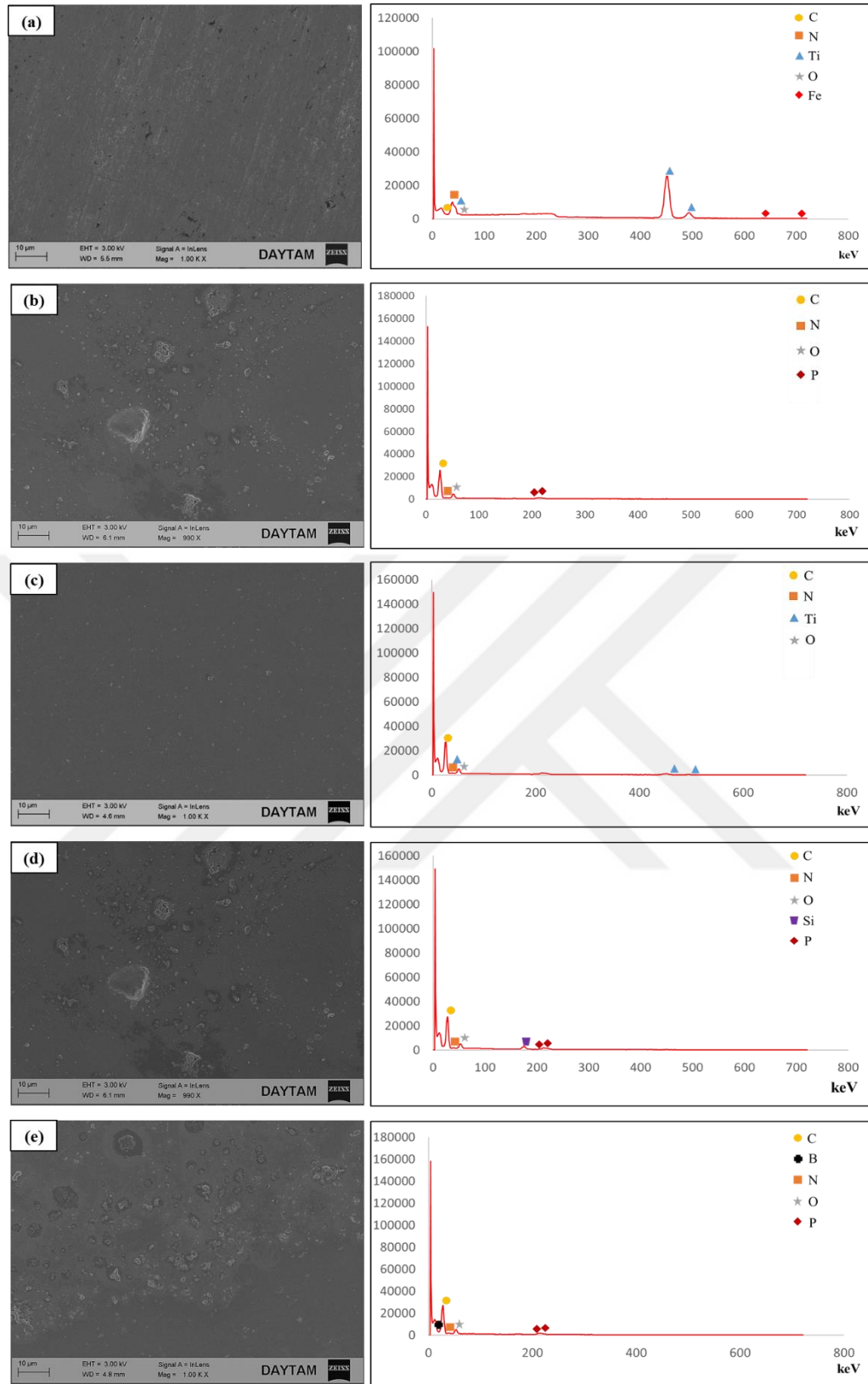
Mikroyapı Analizleri

Cp-Ti taban malzeme üzerine uygulanan kaplamaların ardından, numunelerde kesit görüntüsü alınarak kaplama kalınlığının tayini için ıslak zımpara uygulanmış ve farklı içyapıların kontrastının sağlanabilmesi amacıyla kimyasal dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalınlıkları difüzyonel kaplamalara (plazma destekli kaplamalar gibi) kıyasla çok daha büyüktür. Böcek kütikulasının katmanlı yapısının mekanik açıdan benzeşimi esas alındığından kaplama kalınlıkları $100\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$ arasında büyütülmüştür. Tüm deney şartlarına ait film kalınlıkları Şekil 48’de verilmiştir. Genel olarak böcek kütikula kalınlığı $100\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$ arasındadır (Andersen 2009). Buradan, tez kapsamında elde edilen film kalınlıklarının böcek kütikulası kalınlığı ile uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 48. Kitin kaplı ve dubleks kaplı biyomimetik yüzeylerin kaplama kalınlıkları

Numunelere ait yüzey SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 49’da verilmiştir. Kaplanmış Cp-Ti numunelerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, organik yapıdaki molekül zincirlerinin oluşturduğu tuzların, çoğu bölgede homojen olarak yüzeylere yayıldığı görülmektedir. EDS analizlerine göre C ve H esaslı molekül gruplarına, kaplama türüne göre N, P, Si ve B elementi katılmıştır. Her numunede ara katman vazifesi gören kitin yapısının varlığı C ve H elementlerinin tespiti ile ortaya konmuştur. Farklı üst katmanlarda ise her kaplamanın karakteristik elementleri tespit edilmiştir (Ti, Si ve B). Diğer şartlar ile kıyaslandığında kitin kaplanmış numune yüzeyinde askıda kalan toz oluşumunun minimum seviyede olduğu görülmüştür.

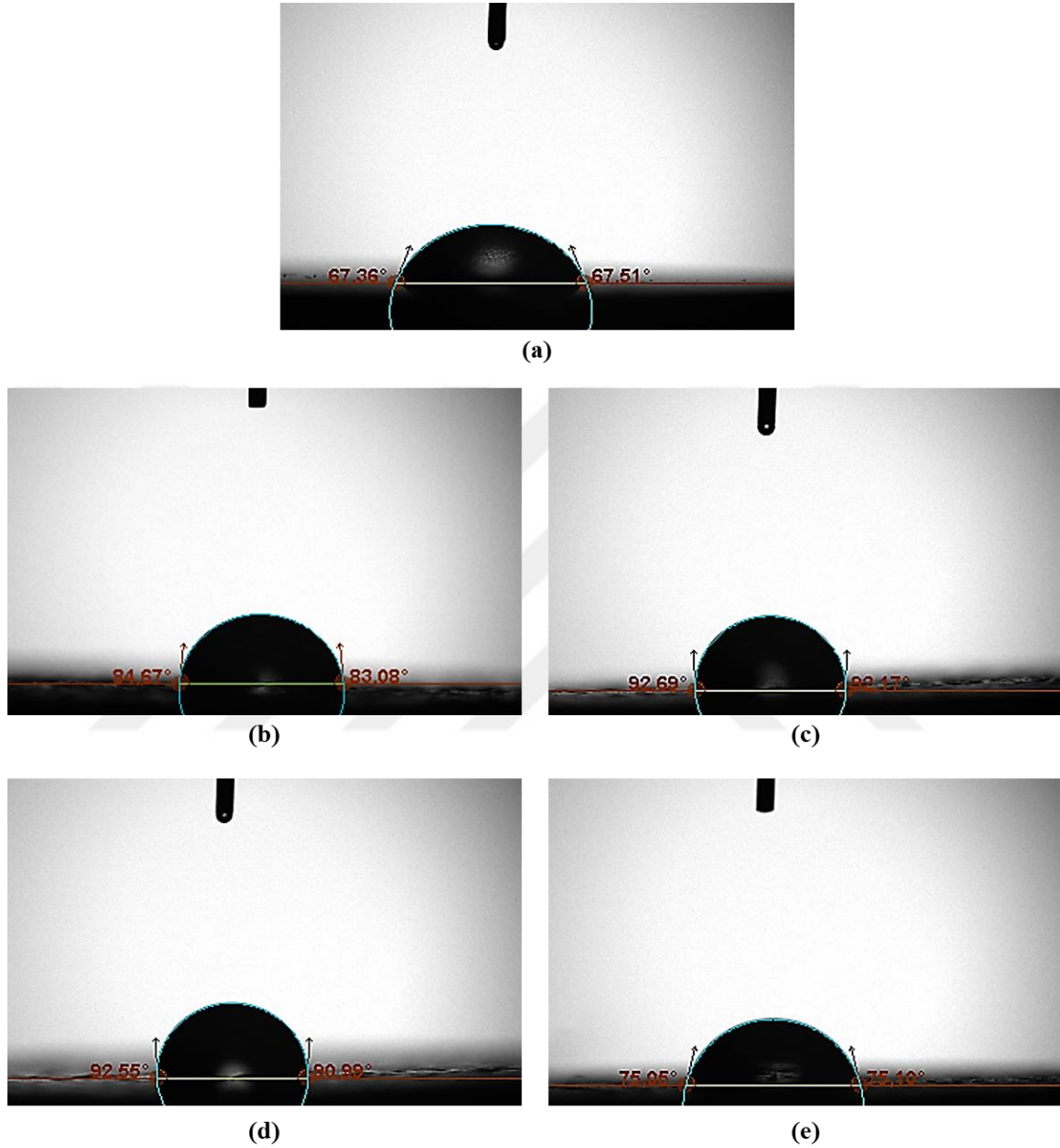


Şekil 49. (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (c) kitin+SiC ve (d) kitin+h-BN kaplı numunelerin yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizleri

Temas Açısı Ölçümleri

İşlemsiz Cp-Ti ve damla döküm (drop casting) yöntemi ile kitin ve kitin+TiO₂, kitin+SiC ile kitin+h-BN olmak üzere elde edilen dubleks kaplama biyomimetik yüzeylerin

temas açi ölçümleri Şekil 50’de verilmiştir. Taban malzeme yüzeyine yapılan kaplamalar sonucunda; farklı element içeriğine sahip numunelerde, farklı yüzey enerjilerinin oluşumu neticesinde, farklı temas açıları ölçülmüştür. Bu durum yüzeylerin hidrofiliklik derecesini etkilemiştir.



Şekil 50. (a) İşlemsiz Cp-Ti, (b) kitin (c) Kitin+TiO₂ (d) Kitin+SiC ve (e) Kitin+h-BN dubleks kaplı biyomimetik yüzeylerin temas açısı ölçümleri

Dubleks kaplı yüzeylerdeki temas açi değerleri işlemsiz numuneye göre daha yüksek çıkmıştır. İşlemsiz numuneye göre daha hidrofobiklik derecesi yüksektir. Kitin ve dubleks kaplı numunelere bakıldığında zaman kitin+TiO₂ ve kitin+SiC kaplı yüzeylerin temas açıları birbirine oldukça yakındır. Ancak kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeyin diğer kaplı yüzeylere göre düşüktür.

Kaplama işlemi sırasında kıvamlaştırıcı madde olarak poliüretan (PU) kullanıldığından kaplı yüzeylerin temas açıları işlemsiz numuneye göre yüksek çıkmıştır. Literatüre bakıldığında

zaman saf poliüretanın temas açısı ortalama 127.4° 'dır (Anancharoenwang *et al.* 2020). Hazırlanan kaplama solüsyonlarında PU miktarına ve kitin, TiO_2 , SiC ve h-BN miktarlarına göre hidrofiliklik-hidrofobiklik değişkenlik göstermektedir. Elde edilen biyomimetik yüzeyler arasında en düşük temas açısına sahip yani diğerlerine göre hidrofilik bir yüzeyde olan kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeydir. İçerisinde bulunan h-BN partiküllerinin polar gruplarını (OH veya NH_2 gibi) bulundurması ve bor (B), azot (N) atomlarını barındırması hidrofilikliğini artırıcı etki sağlamıştır. Çakmakçı ve arkadaşları kıvamlaştırıcı olarak PU kullanarak h-BN kaplı yüzeylerde temas açısı ölçümlerinde en düşük temas açısına sahip oldukları sonucunu elde etmişlerdir. Elde edilen biyomimetik yüzeyde benzer nitelikte sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca h-BN yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu için hidrofilik özelliğe sahiptir (Boinovich *et al.* 2012, Çakmakçı *et al.* 2014).

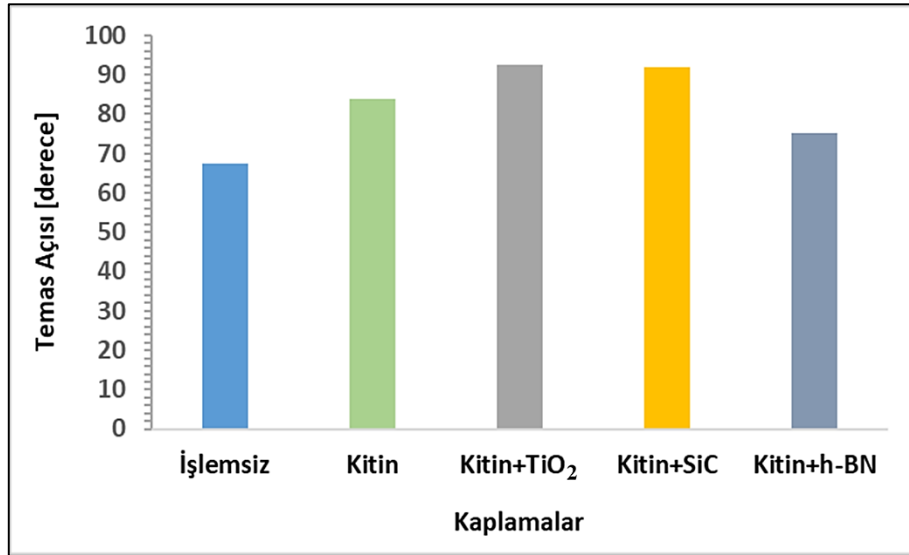
Kitin, TiO_2 ve SiC partikülleri, PU'nun hidrofobiklik derecesini düşürmüştür. TiO_2 , yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu ve yüzeyinde kirlenme hızlı bir şekilde gerçekleştiğinden dolayı hidrofilik özellik gösterir. Anancharoenwong ve arkadaşları PU/ TiO_2 ile yapmış oldukları temas açısı ölçümleri sonucunda elde edilen biyomimetik yüzey ile benzer şekilde hidrofobik özellikte yüzeyler elde etmişlerdir (Anancharoenwong *et al.* 2020).

SiC, birden fazla politipe sahiptir ve en genel olarak 3C ile β -SiC kullanılmaktadır. Yapısındaki Si ve C'un kutuplama etkisinden dolayı politipleri farklı temas açılara sahiptir. Ancak genel olarak hidrofilik bir yapıya sahiptir. Bu nedenle PU içerisinde homojen olarak dağılan SiC partikülleri temas açısını düşürücü etki oluşturmuştur. Bakıldığı zaman elde edilen biyomimetik yüzey hidrofobik özelliktedir. Literatürde SiC ile yapılan temas açısı ölçümleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir (Coletti *et al.* 2007, Zhong *et al.* 2016).

Kitin, yapısında azot (N) bulunduran tek polisakkarittir. Hem polisakkarit olması hem de yapısında azot bulundurması nedeniyle su ile anfinitesi (çekim gücü) yüksek olduğundan dolayı PU'nun temas açısını düşürerek hidrofilik yapıda çıkmıştır (Zia *et al.* 2008).

Islanabilirlik, düz yüzeye kıyasla pürüzlü bir yüzeyde (nano-mikro yapı veya hem nano hem de mikro yapıya sahip hiyerarşik sistem) temas açısı artmakta ve ıslanabilirlik kötüleşmektedir. Yani görüntülenebilen tüm pürüzlü yüzeyler, damlacıkları itebilmektedir. Pürüzlülük arttıkça genellikle hidrofobiklik artar (Hensel *et al.* 2016).

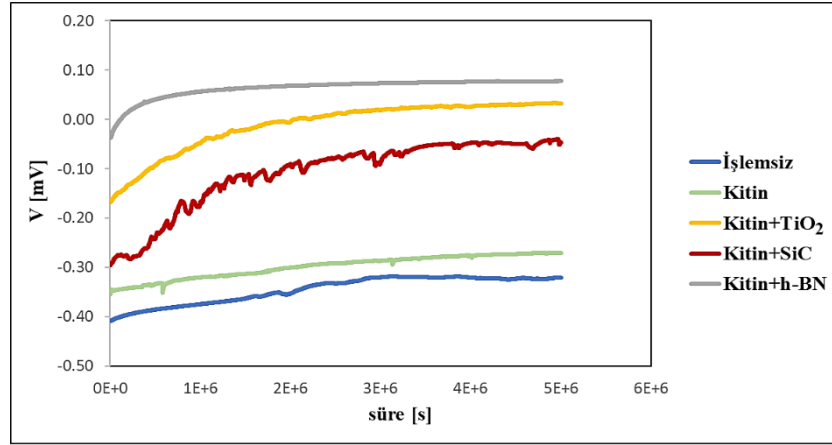
Dubleks kaplı yüzeylerin hidrofobikliği, işlemsiz numuneye göre önemli ölçüde artmıştır. Genel anlamda karada yaşayan böceklerin kütikülalarına bakıldığı zaman temas açısı ölçümleri sonucu, yaklaşık olarak $29,2-159^{\circ}$ aralığında değer çıkmaktadır (Sun and Bhushan 2012). Şekil 51'de temas açısı ölçümlerinin değerleri grafik halinde gösterilmiştir. Buradan elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 51. (a) İşlemsiz Cp-Ti, (b) kitin, (c) Kitin+TiO₂ (d) Kitin+SiC ve (e) Kitin+h-BN dubleks kaplı biyomimetik yüzeylerin temas açısı ölçüm değerleri

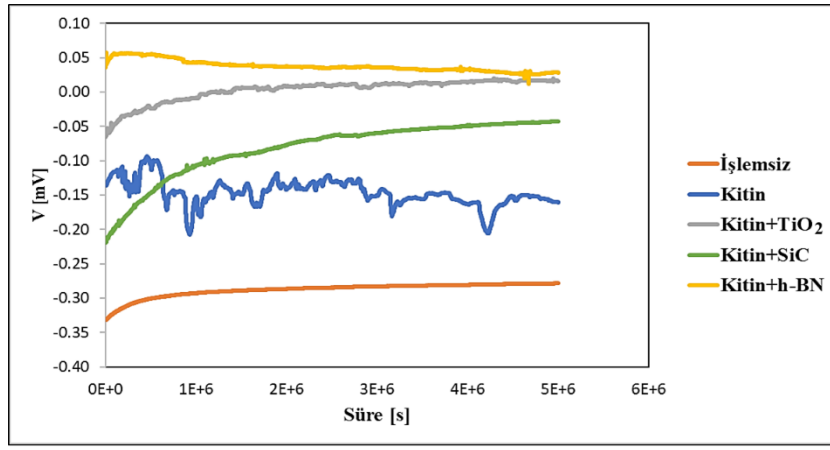
Elektrokimyasal Korozyon Analizleri

Elde edilen biyomimetik yüzeylerin hem %3,5'lik NaCl hem de SBF çözeltisi içerisinde 5000sn boyunca açık devre potansiyeli (OCP) şartlarında tutulmuş, ardından elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ve potansiyodinamik polarizasyon taramaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 52'de işlemsiz ve kaplı numunelerin iki farklı çözelti içerisindeki OCP eğrileri gösterilmektedir. Elde edilen OCP verilerinde, işlemsiz numuneye göre dubleks kaplı numunelerin daha pozitif potansiyel eğiliminde oldukları görülmektedir.



(a)

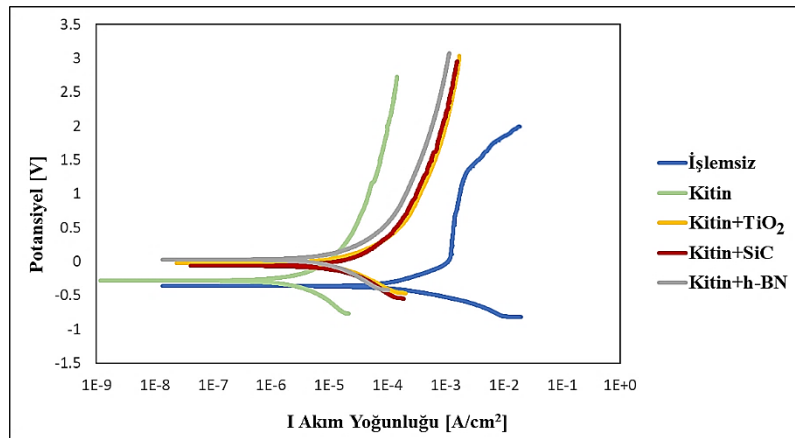
Şekil 52. İşlemsiz Cp-Ti, kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl (a) ve SBF (b) çözeltileri içerisindeki OCP eğrileri



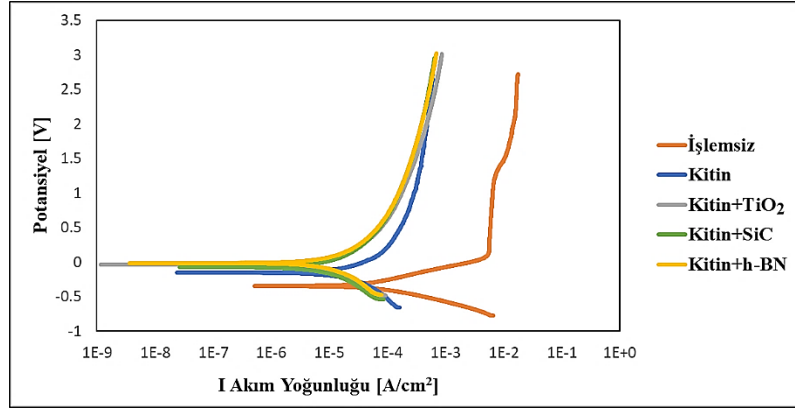
(b)

Şekil 52. İşlemsiz Cp-Ti, kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl (a) ve SBF (b) çözeltileri içerisindeki OCP eğrileri (devamı)

Potansiyodinamik polarizasyon tarama testi hem %3,5 NaCl hem de SBF çözeltisi içerisinde 0,5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bu test ile elde edilen sonuçlar Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisi için Şekil 53'te SBF çözeltisi için ise Şekil 54'te gösterilmiştir. Elde edilen biyomimetik yüzeylerin %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen verilere göre mutlak olarak kitin+h-BN kaplı numunede, SBF çözeltisinde de kitin+h-BN kaplı numunede gözlemlenmiştir. İşlemsiz numuneden sırasıyla dubleks kaplı numunelere bakıldığı zaman korozyon hızlarındaki azalmanın görüldüğü ve bu azalma sonucu olarak da korozyon direncinin de arttığı sonucuna da varılmaktadır. En düşük korozyon hızı hem %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde hem de SBF çözeltisi içerisinde kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeyde görülmektedir. Tablo 7 ve 8'de görüldüğü gibi dubleks kaplı, biyomimetik yüzeylere sahip olan numunelerin taban malzemeye göre akım yoğunlukları (I_{corr}) değeri daha düşük ve korozyon potansiyelleri (E_{corr}) değerleri daha yüksektir.



Şekil 53. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde, işlemsiz, kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN kaplanan Cp-Ti'nin gerilim- akım yoğunluğu eğrileri



Şekil 54. SBF çözeltisi içerisinde işlemsiz, kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN kaplanan Cp-Ti'nin gerilim- akım yoğunluğu eğrileri

Elde edilen bu yüzeylerin zamana bağlı olarak potansiyellerindeki değişimler ölçülerek iki farklı korozif ortamına göre sonuçları Tablo 7 ve Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 7. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon test sonuçları

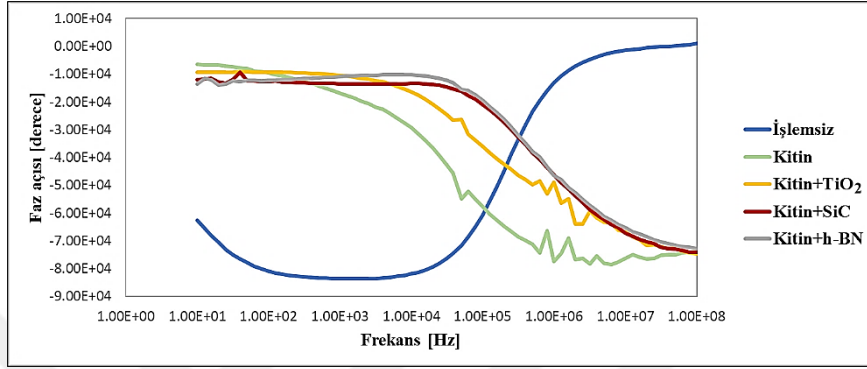
Numuneler	Beta A (V/decade)	Beta C (V/decade)	I _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (mV)	Korozyon Hızı (mpy)
İşlemsiz	46,10.10 ⁻³	63,30.10 ⁻³	12,90.10 ⁻⁹	-364	625,2.10 ⁻⁶
Kitin	2,597	2,952	19,30	-284	467,7.10 ⁻⁶
Kitin+TiO ₂	556,6.10 ⁻³	575,9.10 ⁻³	8,710.10 ⁻⁹	-24,70	545.10 ⁻⁶
Kitin+SiC	261,3.10 ⁻³	336.10 ⁻³	6,360.10 ⁻⁹	-64,30	422,6.10 ⁻⁶
Kitin+h-BN	613,7.10 ⁻³	741.10 ⁻³	11,20.10 ⁻⁹	27,00	308,7.10 ⁻⁶

Tablo 8. SBF çözeltisi içerisinde korozyon test sonuçları

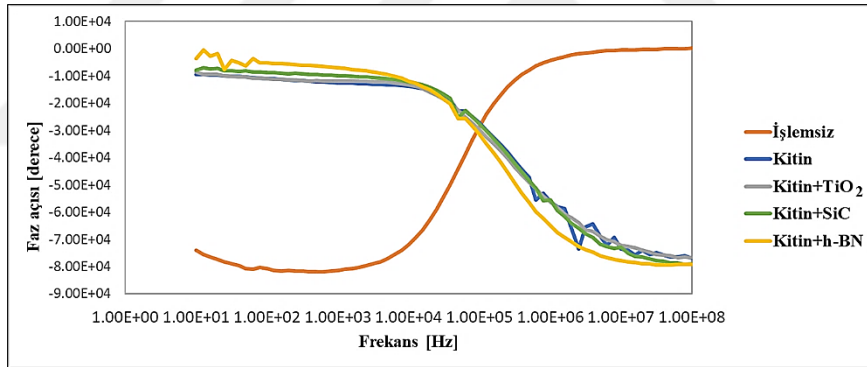
Numuneler	Beta A (V/decade)	Beta C (V/decade)	I _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (mV)	Korozyon Hızı (mpy)
İşlemsiz	238,8.10 ⁻³	148,3.10 ⁻³	24,50.10 ⁻⁹	-347	1,187.10 ⁻³
Kitin	1,304	1,390	73,20.10 ⁻⁹	-154	1,777.10 ⁻³
Kitin+TiO ₂	951,4.10 ⁻³	900.10 ⁻³	11,70.10 ⁻⁹	-35,30	568,1.10 ⁻⁴
Kitin+SiC	1,184	1,186	13,70.10 ⁻⁹	-74,60	768,5. 10 ⁻⁶
Kitin+h-BN	1,056	1,465	15,80.10 ⁻⁹	-14,10	665,1.10 ⁻⁶

Taban malzeme olarak kullanılan Cp-Ti'nin işlemsiz, yüzeyine kitin ve dubleks kaplamalar yapılmış numunelerin yüzey şartları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi %3,5 NaCl ve SBF çözeltileri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 55'te %3,5 NaCl ve Şekil 56'da SBF çözeltileri içerisinde Cp-Ti'nin işlemsiz, kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN kaplı numunelerin

durumlarına ait elde edilen polarizasyon öncesi Bode eğrileri verilmiştir. Bode eğrileri incelendiği zaman %3,5 NaCl çözeltisinde kitin+h-BN, SBF çözeltisi içerisinde ise kitin+h-BN kaplı numunelerde korozyon direncinin en yüksek olduğu söylenebilir. İki farklı çözelti içerisinde elde edilen Bode eğrilerinin kapasitif lopunun eğrilik yarıçapı diğer kaplı numunelerden büyük olduğu görünmektedir. Dubleks kaplı diğer numunelere bakıldığında zaman iki farklı çözelti ortamında işlemsiz numuneye göre korozyon direncinde artışın olduğu söylenebilir.



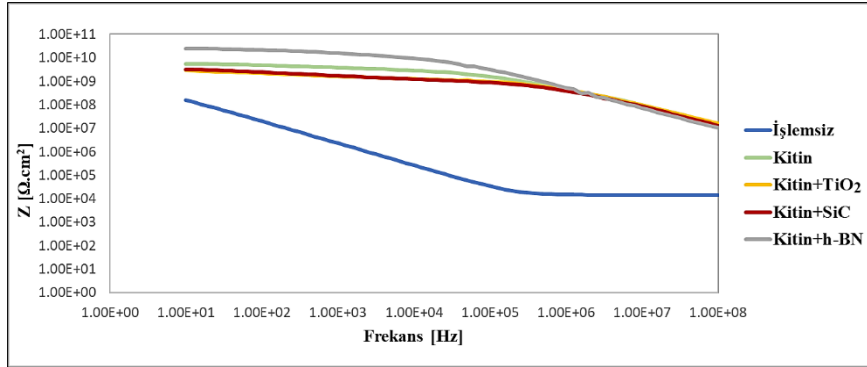
Şekil 55. İşlemsiz, kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Bode eğrileri



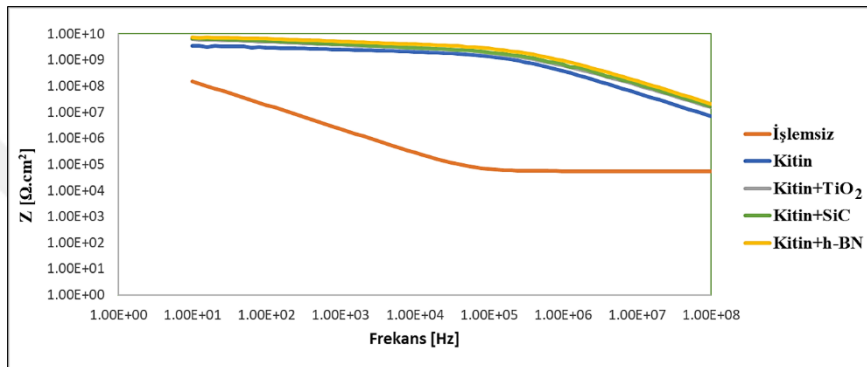
Şekil 56. İşlemsiz, kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN SBF çözeltisi içerisindeki Bode eğrileri

Cp-Ti'nin işlemsiz ve damla döküm tekniği ile yüzeyine kitin ve dubleks kaplamalar yapılmış numunelerin iki farklı çözelti ortamındaki durumlarına ait polarizasyon öncesi Bode eğrileri %3,5 NaCl çözeltisi için Şekil 57, SBF çözeltisi için Şekil 58'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi faz açıları kitin ve dubleks kaplı numunelerde belirli bir frekans değerine kadar sabit bir şekilde ilerlemiş ve bu değerden sonra bir düşüş görülmüştür. İki farklı çözelti içerisinde frekans ve faz açısı ölçümleri sonucunda %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde kitin+h-BN, SBF çözeltisi içerisinde ise kitin+h-BN kaplı numunelerinde en büyük faz açısına sahiptirler. Faz açısı, korozyon ile doğru orantılıdır. İşlemsiz Cp-Ti ve dubleks kaplı yüzeylerin %3,5 NaCl ve SBF çözeltilerinde yüzey durumları ve reaksiyonları çevrimsel polarizasyon analizleri öncesi ve sonrasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Tuzlu

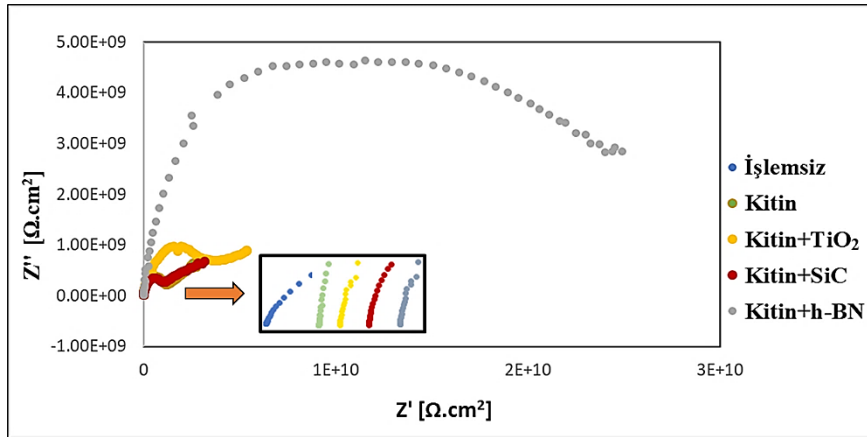
su için Şekil 59'da ve SBF çözeltisi için Şekil 60'da işlemsiz, kitin ve dubleks kaplı yüzeylere ait polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir.



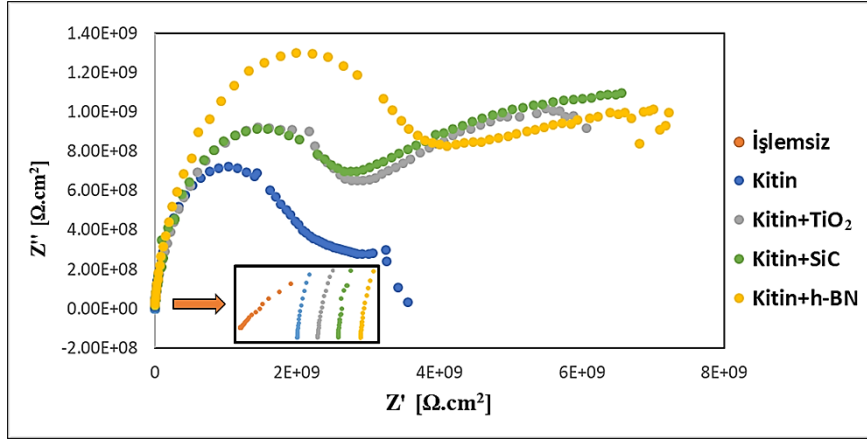
Şekil 57. %3,5 NaCl çözeltisinde işlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin Bode eğrileri



Şekil 58. SBF çözeltisinde işlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin Bode eğrileri



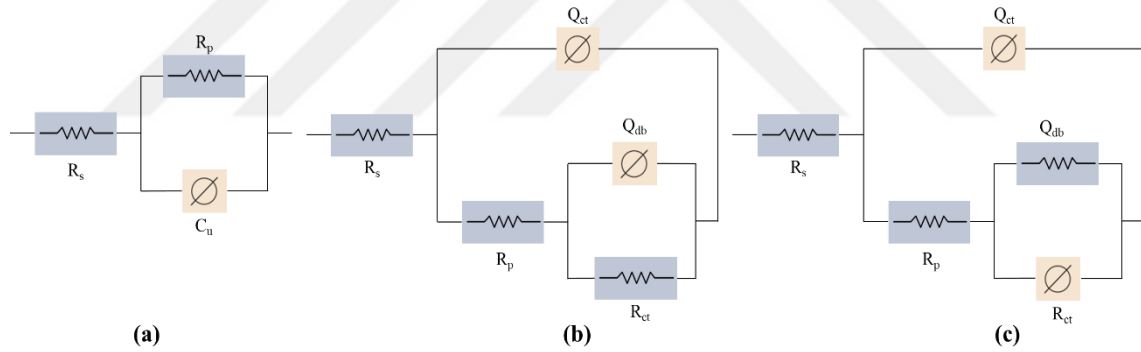
Şekil 59. İşlemsiz Cp-Ti, kitin ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 60. İşlemsiz Cp-Ti, kitin ve dubleks kaplı numunelerin SBF çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi elde edilen Nyquist eğrileri

%3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde işlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numuneler kıyaslandığı zaman en düşükten yüksek korozyon direncine sırasıyla işlemsiz numune, kitin, kitin+SiC, kitin+TiO₂ ve kitin+h-BN şeklinde bir sıralamanın olduğu Tablo 7'de verilen Icor ve Ecor değerlerinden de görülmektedir. Aynı şekilde %3,5 NaCl çözeltisine göre daha fazla derişik ve daha fazla çeşitte iyon barındıran, daha az agresif bir ortam olan SBF çözeltisi içerisinde de Tablo 8'de yer alan Icor ve Ecor değerlerine bakıldığı zaman işlemsiz, kitin, kitin+SiC, kitin+TiO₂ ve kitin+h-BN olmak üzere bir sıralama vardır. Cp-Ti yüzeyine kaplanan seramik tozlarının iyonlaşma enerjilerine bakıldığı zaman, kitin, TiO₂, SiC ve h-BN için sırasıyla 0,507-7,96-3,023-13 eV'dur. Literatüre bakıldığında iyonlaşma enerjisinin artmasıyla korozyona uğrama hızlarının da azaldığı görülmektedir (Scanlon *et al.* 2013, Bechstedt and Belabbe 2013, Liu *et al.* 2013, El Knidri *et al.* 2018a). Kullanılan seramik tozlarının tamamı bileşik halde olduğundan dolayı bu tozlar, korozif bir ortama maruz bırakıldıkları zaman korozyona uğramaları için bileşik yapısının bozulması yani iyolaşma enerji seviyelerinin aşılması gerekir. Başka bir ifade ile korozyona uğramaları için yüzeyden elektronların koparılması gereklidir. Bu nedenle yapılan korozyon testlerinde hem %3,5'luk NaCl hem de SBF çözeltisi içerisinde kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeyin en yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca hem kitin ve hem de dubleks kaplı yüzeylerin de her iki ortamda korozyon sıralaması aynı olduğu verilen grafiklerden görülmektedir. Yapılan çalışmalara bakıldığı zaman benzer sonuçların olduğu ve farklı korozif ortamlarda h-BN'nin yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir (Liu *et al.* 2013, Husain *et al.* 2013). Cp-Ti yüzeyine yapılan kitin kaplamanın, ikinci katman olarak kaplanan TiO₂, SiC ve h-BN seramik tozlarına göre korozyon direncinin düşük olduğu Şekil 59-60'da verilen Nyquist eğrilerinde kaplı yüzeyler arasında en küçük eğri yarıçapına sahip olduğu görülmektedir. Belirtildiği üzere yüzeye kaplanan seramik tozları arasında en düşük iyonlaşma enerjisine sahip olduğundan dolayı korozyon hızıda yüksektir. (El Knidri *et al.* 2018a).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyinden elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri dikkate alınarak çizilen eşdeğer devreler Şekil 61’de gösterilmiştir. İşlemsiz numune için devre basit Randle (Şekil 61a) iken, diğer kaplı numuneler için ise sadece kitin kaplı numune için (Şekil 61b), ekstra çift katman sığası ve bariyer tabaka sığasını içeren (Şekil 61c) devre ile temsil edilmektedir. Randle devresi; çözelti direnci (R_s), porozite direnci (R_p) ve sabit faz elemanından (C_f) oluşmaktadır. İşlem görmüş numunelerde ise önceki devre elemanlarına ek olarak, çift katman empedansı (Q_{db}), yük transfer direnci (R_{ct}), kaplamanın sağlam kısımlarını temsil eden empedans (Q_{ct}) kullanılmıştır. İşlemsiz numunelerde yer almayan ek empedans değerleri, yüzey ile elektrolit arasında koruyucu tabaka vazifesi gören kaplamaların elektriksel direnç anlamında izahıdır. Dolayısıyla bu elemanların nicel anlamda taşıdıkları değerlerin yanı sıra, eş değer devrede var olmaları başlı başına korozyon direncinin geliştiğine işarettir. Tüm devre elemanlarına ait değerler Tablo 9-10’ da verilmiştir. Aynı elektrolitlere ait çözelti direnç değerleri birbirine oldukça yakındır. Kaplama uygulanmış numunelerde aynı devre elemanlarının mertebeleri eşit olmakla beraber, empedans değerlerinde belirgin farklılıklar tespit edilmiştir. Kitin+h-BN kaplanmış numunede direnç seviyesinin diğer şartlara göre en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 61. İşlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin EIS analizlerinde kullanılan devreler (a) basit Randle devre, (b) kitin kaplama ve (c) ekstra çift katman sığası ve bariyer tabaka sığası

Tablo 9. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri

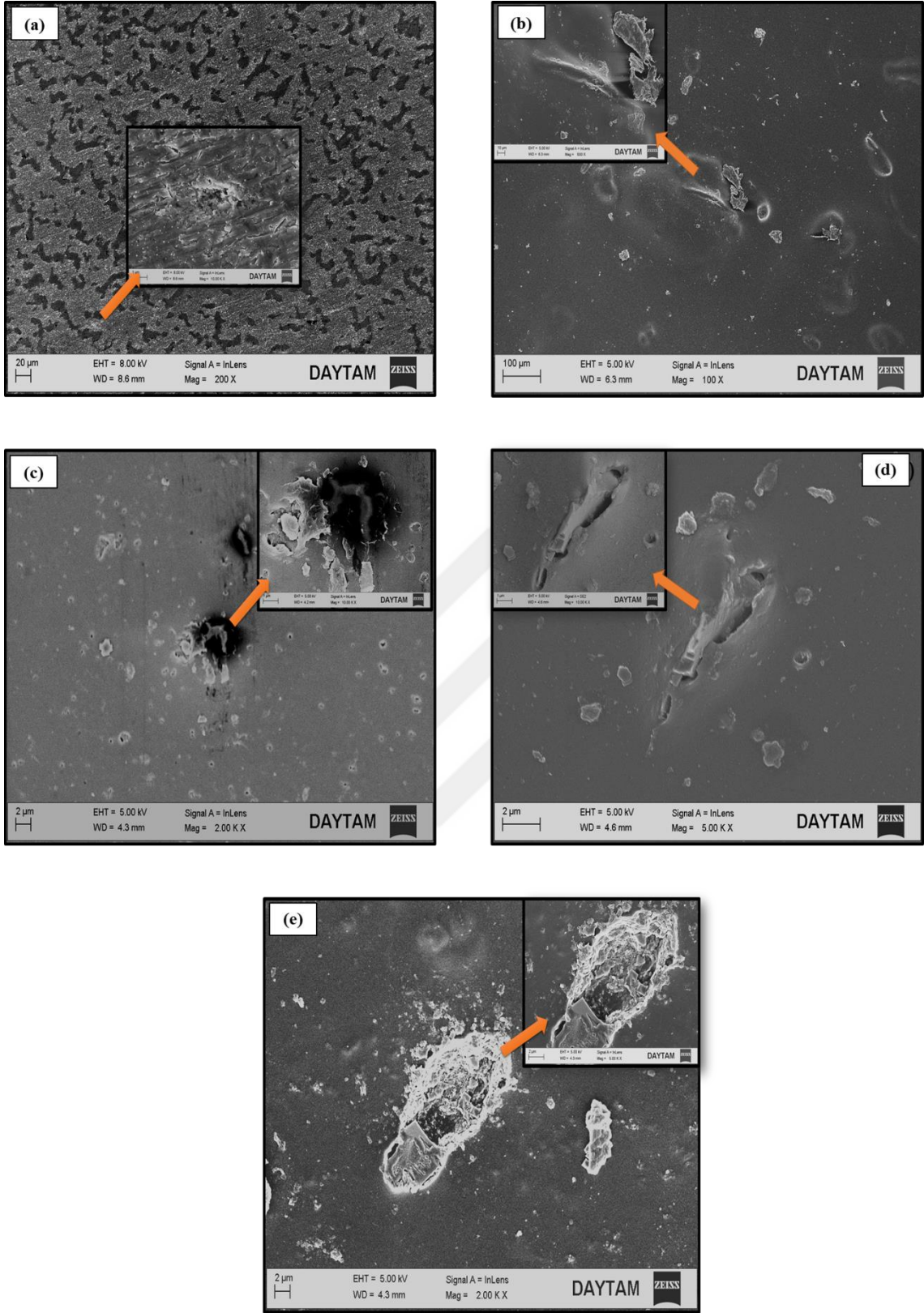
	İşlemsiz	Kitin	Kitin+TiO ₂	Kitin+SiC	Kitin+h-BN
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	29,07	20,8	21	23	25
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$509,6 \cdot 10^3$	$14,64 \cdot 10^3$	$2,447 \cdot 10^3$	$1,045 \cdot 10^6$	$119,8 \cdot 10^6$
C_f (F/cm^2)	$35,27 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-
Q_{ct} ($\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2$)	-	$16,07 \cdot 10^{-9}$	$66,8 \cdot 10^{-9}$	$230,2 \cdot 10^{-9}$	$311,6 \cdot 10^{-9}$
n	-	$409,9 \cdot 10^{-3}$	$152,6 \cdot 10^{-3}$	$232,1 \cdot 10^{-3}$	$568,8 \cdot 10^{-3}$
R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	-	$3,293 \cdot 10^6$	$22,68 \cdot 10^6$	$16,23 \cdot 10^6$	$42,84 \cdot 10^6$
Q_{db} ($\text{S} \cdot \text{s}^a/\text{cm}^2$)	-	$541,210^{-12}$	$1,821 \cdot 10^{-9}$	$666,1 \cdot 10^{-12}$	$986,5 \cdot 10^{-9}$
m	-	$855,410^{-3}$	$721,5 \cdot 10^{-3}$	$820,4 \cdot 10^{-3}$	$777,1 \cdot 10^{-3}$

Tablo 10. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin SBF çözeltisi içerisinde polarizasyon öncesi eşdeğer devre elemanı değerleri

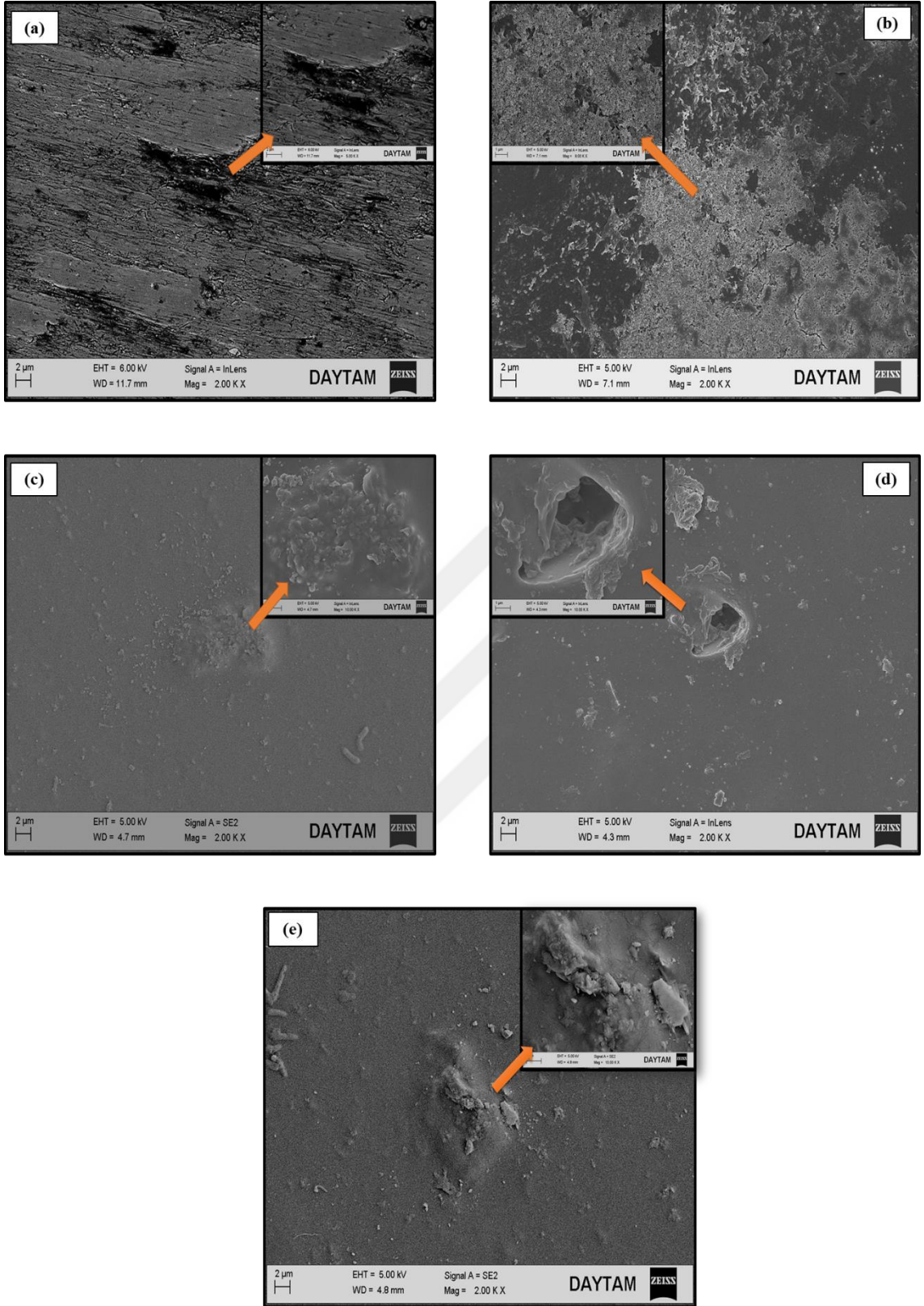
	İşlemsiz	Kitin	Kitin+TiO ₂	Kitin+SiC	Kitin+h-BN
$R_s (\Omega.cm^2)$	117	200,9	128	148	116
$R_p (\Omega.cm^2)$	$733,2.10^3$	$1,974.10^3$	$2,336.10^6$	$51,58.10^{-3}$	$6,678.10^6$
$C_f (F/cm^2)$	$38,42.10^{-6}$	-	-	-	-
$Q_{ct} (S.s^a/cm^2)$	-	$113,2.10^{-9}$	$262,3.10^{-9}$	$45,79.10^{-9}$	$86,94.10^{-9}$
n	-	$275,3.10^{-3}$	$429,3.10^{-3}$	$152,8.10^{-3}$	$206,7.10^{-3}$
$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	-	$5,606.10^6$	$27,43.10^6$	$2,103.10^6$	$27,49.10^6$
$Q_{db} (S.s^a/cm^2)$	-	$525,5.10^{-12}$	$340,3.10^{-12}$	$194,6.10^{-12}$	$1,094.10^{-9}$
m	-	$885,4.10^{-3}$	$851,2.10^{-3}$	$876,4.10^{-3}$	$758,1.10^{-3}$

Biyomimetik yüzeylerin korozyon direncine karşı etkisi incelenmiştir. Korozyon sonucu elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri %3,5'luk NaCl çözeltisi için Şekil 62 ve SBF çözeltisi için Şekil 63'te gösterilmiştir. Numunelerin %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı niteliksel olarak SEM görüntüleri üzerinden incelendiğinde; meydana gelen korozyon tipi hakkında yorum yapılabilir. İşlemsiz numunede üniform korozyon oluşumu gerçekleşirken, diğer şartlarda bölgesel manada çukurcuk korozyonlarının oluşumundan söz edilebilir. İşlemsiz numunedeki çok daha etkin pürüzlü yüzey üniform korozyon oluşumunu tetiklemiştir.

İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin sırasıyla pürüzlülükleri, 0,345-26.016-3,572-1,984-1,168 μm olarak ölçülmüştür. Kaplamalarda elde edilen düşük porozite üniform korozyonun bölgesel çukurcuklara (pitlere) dönüşümüne sebep olmuştur. Çukurcuk korozyonları oluşumundan önce kaplamalarda çatlak gelişimi agresif iyonların varlığı ile (NaCl) hız kazanmış neticesinde pitlerin oluşumu ile kaplamalarda korozyon hasarı meydana gelmiştir. SBF içerisinde gerçekleştirilen testler neticesinde meydana gelen korozyon türleri, NaCl çözeltisi ile aynı olsa da etki derecesi nitelik açısından farklılık göstermiştir. Çünkü SBF çözeltisi içerisinde tuzlu suda da var olan yüksek oranda Na ve Cl elementlerinin oranı daha azdır. SBF içinde yapılan testlere ait numune görüntüleri incelendiğinde, korozyon bölgelerinin daha az belirgin yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum çukur derinliklerinin daha düşük mertebelerde kaldığına işaret etmektedir.



Şekil 62. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon görüntüleri; (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN



Şekil 63. SBF çözeltisi içerisinde korozyon görüntüleri; (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN

Aşınma Analizleri

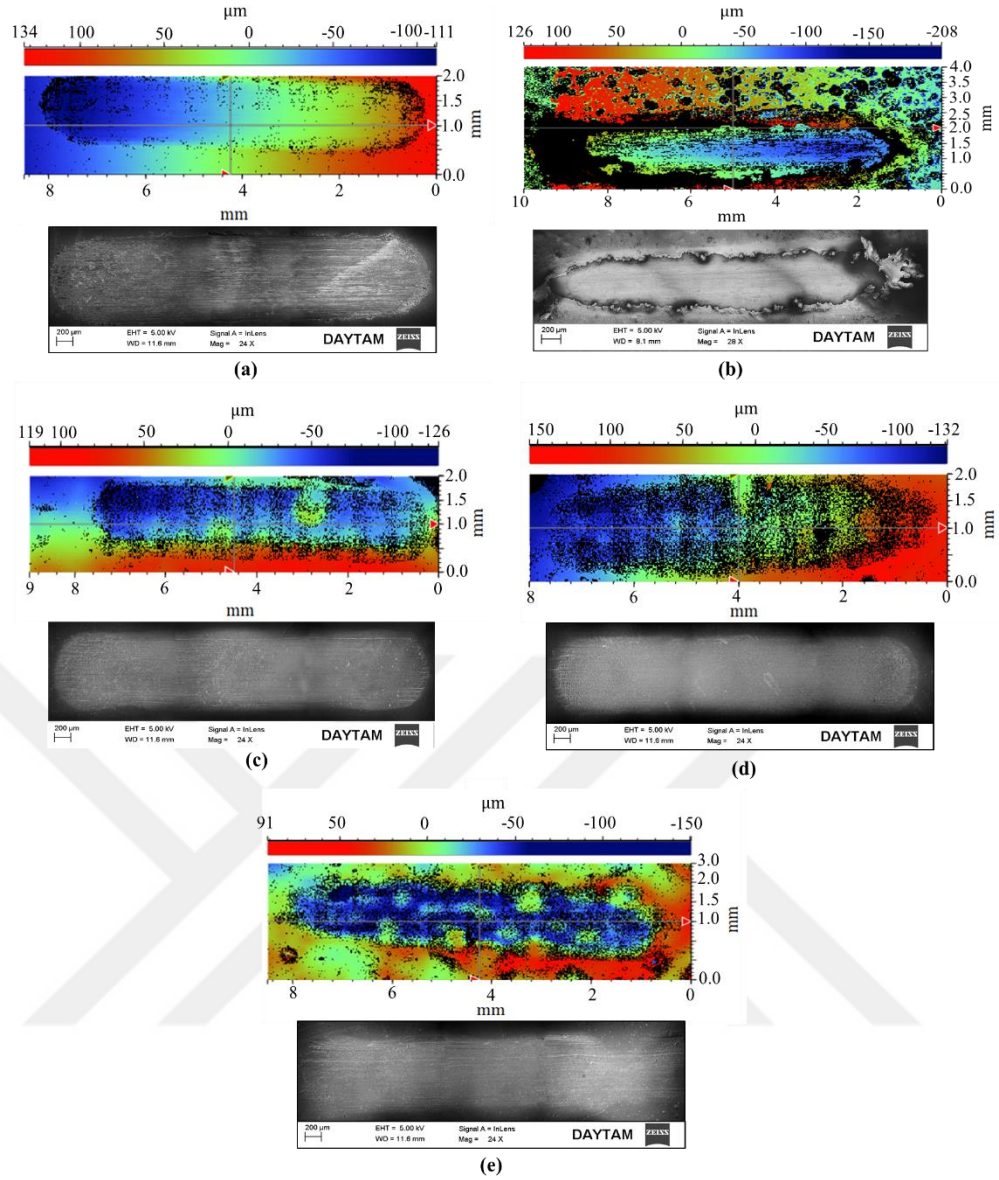
İşlemsiz Cp-Ti ve damla döküm yöntemi ile kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC, kitin+h-BN çift katmanlı (dubleks) kaplı biyomimetik yüzeylere alümina top ile aşınma testleri yapılmıştır. Aşınma testleri kuru, %3,5'luk NaCl ve SBF çözeltileri içerisinde olmak üzere üç farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı biyomimetik yüzeylere uygulanan üç farklı ortam için aşınma testi sonuçları Tablo 11'de gösterilmiştir.

İşlemsiz ve kaplı numunelerin aşınmasına ait SEM görüntüleri incelendiğinde farklı türde aşınma mekanizmalarının etkili olduğu görülmektedir. İşlemsiz numunede, malzeme kenara doğru sıvanmış ve yüzeyi ezilmiş bir şekilde olduğundan dolayı adezif aşınmanın oluşumu tespit edilmiştir. Şekil 64a'da işlemsiz numunenin aşınma yüzeyi verilmiştir. Bununla birlikte işlemsiz numunede, yüzeylerde çizikler olduğundan dolayı abrazif aşınmada etkindir.

Kitin kaplı numunelerde aşınma, kaplamanın kısa sürede içerisinde aşınıp taban malzemeyi aşındırdığı ve aşınma yüzeyi işlemsiz numunedeki gibi kenarlara doğru sıvanmış ve yüzeyin ezilmesinden dolayı adezif aşınmanın gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 64b'de kitin kaplı yüzeyin aşınma izi gösterilmiştir.

Diğer kaplı numunelerde adezif aşınmayla beraber abrazif aşınmada etkin olduğu görülmektedir. Çünkü kaplama içerisindeki seramik tozlarının etkisiyle yüzeyde mikro çizikler meydana gelmiştir. Özellikle sıvı ortam aşınmalarında kaplı numuneler için partikül kaybı azalmış, aşınma topunun tekil olarak oluşturduğu sürtünmenin baskın rol oynadığı belirlenmiştir. Ayrıca kaplama türüne bakılmaksızın aşınma izlerinin, işlemsiz numuneye göre azaldığı görülmektedir. Bu da yapılan kaplamaların aşınma direncini artırdığı anlamına gelmektedir.

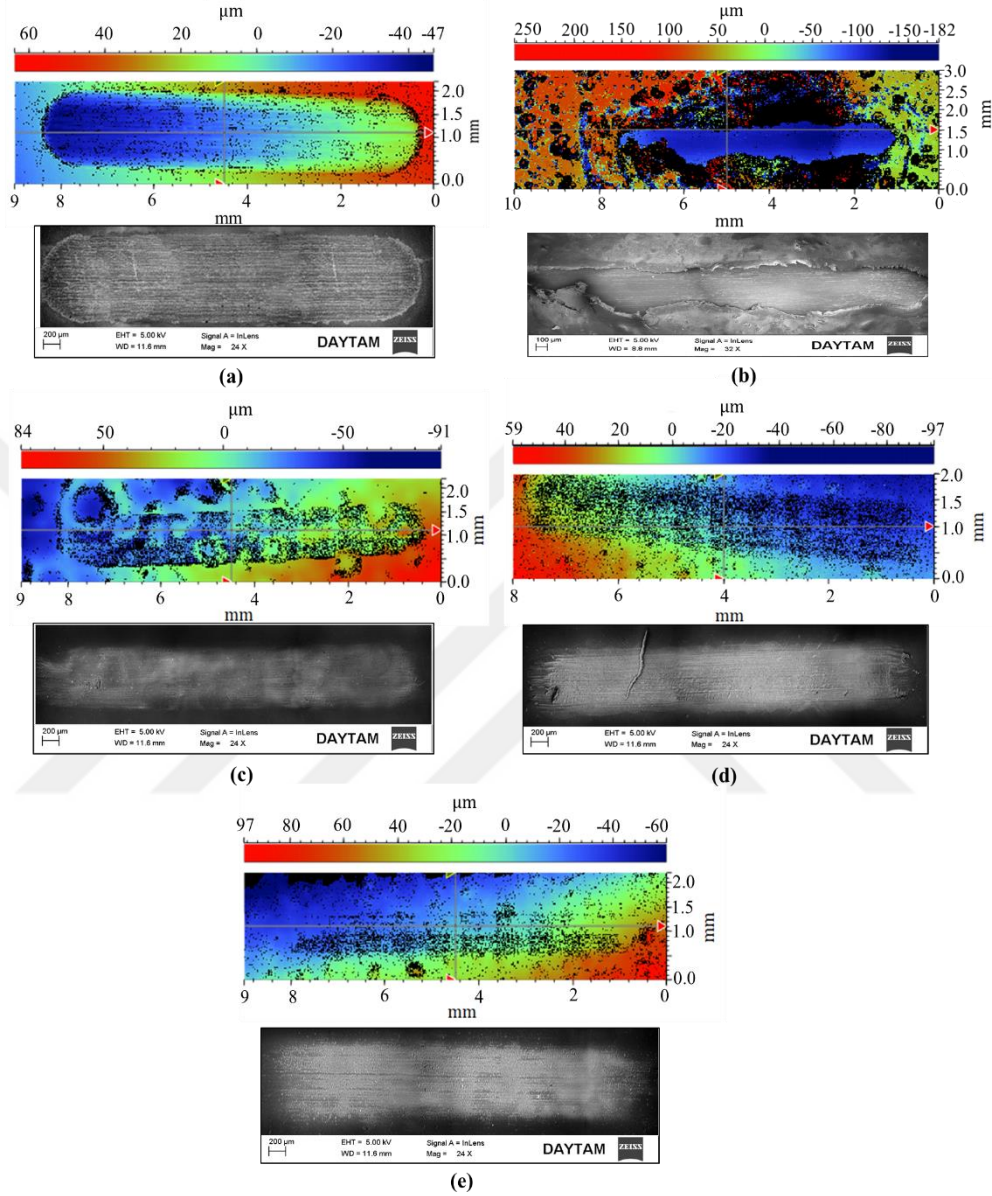
Seramik-polimer teması ile gerçekleşen mekanizmada, polimerik esaslı kaplı yüzeylerde herhangi bir topaklanma söz konusu değildir. TiO₂, SiC ve h-BN tozların kaplamanın aşınma dayanımına katkısı bu noktada etkili olmuştur. Çözücü ve jelleştiricinin polimer esaslı olmasına karşın, tozların seramik tabanlı yapısı aşınma mekanizmasının ilerlemesini sağlamıştır. Genel anlamda dubleks kaplı yüzeylerde adezif ve abrazif aşınmanın etkin olduğu söylenebilir. Dubleks kaplı yüzeylerdeki aşınma izleri Şekil 64c-64d-64e'de gösterilmiştir.



Şekil 64. Kuru aşınma durumunda işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi 3D profilometre ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN

%3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen aşınma işleminde, kuru aşınmaya göre aşınma izlerinin daha belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca dubleks kaplı yüzeylerde, seramik tozlarının yüzeyden koparak polimerik esaslı olan kaplamayı aşındırmıştır. Şekil 65'te verilen SEM görüntülerinde aşınma izlerindeki üçüncü partiküllerin oluşturduğu çizikler görülmektedir. Sürtünme katsayılarına bakıldığı zamana kitin+TiO₂ dubleks kaplı yüzeyde en yüksek sürtünme katsayısına, aşınma oranlarında da en düşük olduğu Tablo 11'de görülmektedir. Dubleks kaplı yüzeylerde aşınma oranlarının birbirine yakınlığı tekrarlanan deneyler sonucunda görülmektedir. Ayrıca Şekil 65'te verilen SEM görüntülerinden aşınma izlerine bakıldığı zaman TiO₂ kaplı yüzeyde meydana gelen aşınma diğerlerine göre daha az olduğu görülmektedir. Aşınma izlerinde kuru aşınmada olduğu gibi işlemsiz numuneye göre genişliğinin azaldığı Şekil 65'te verilen SEM görüntülerinden de görülmektedir. Genel anlamda

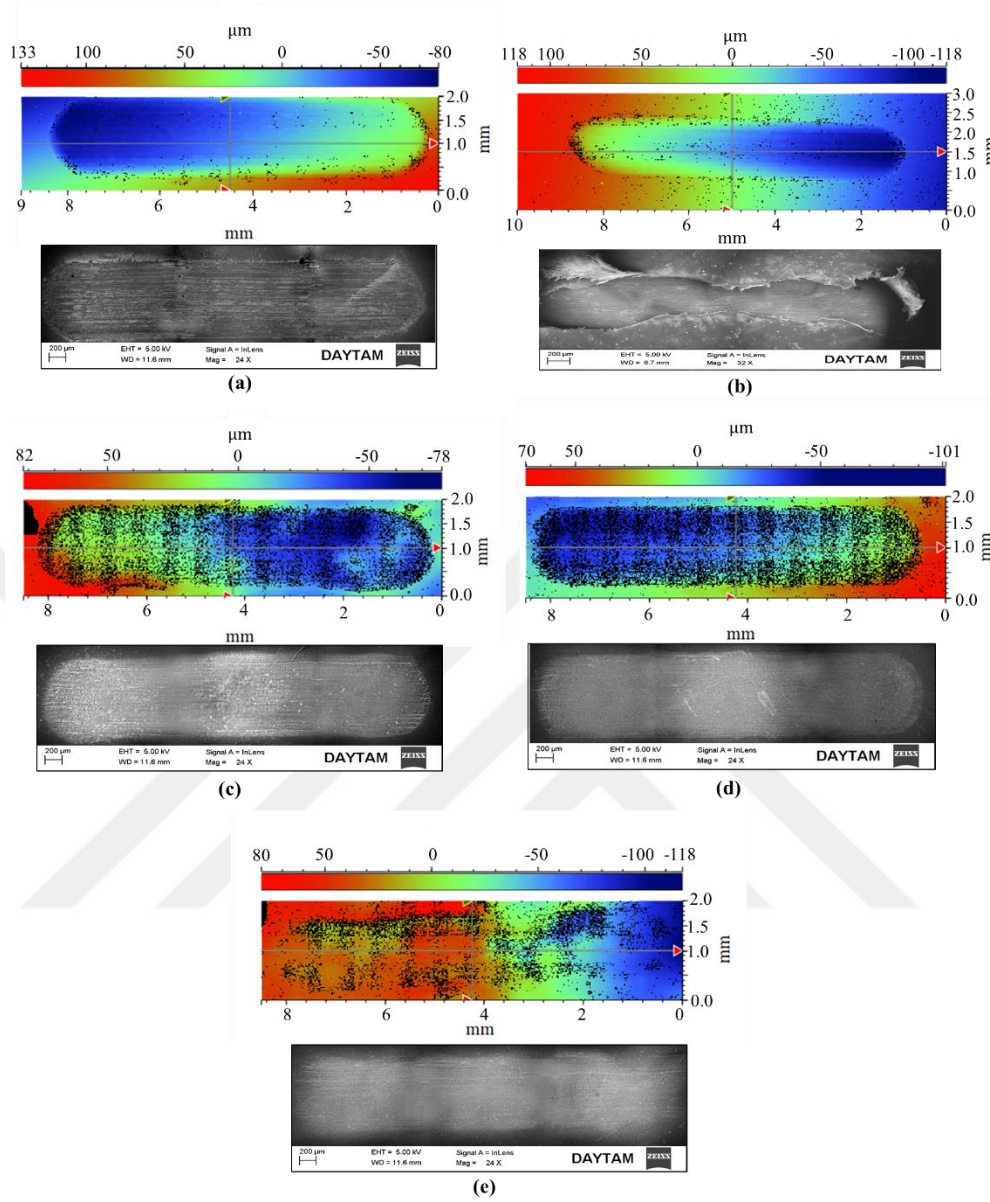
işlemsiz numunede adezif aşınma etkin, ancak abrazif aşınmada yüzeyde bulunan çiziklerden dolayı belirgindir. Dupleks kaplı yüzeylerde de kuru aşınmaya göre aşınma izlerinin daha az genişliktedir. Bu da sıvı ortamın kayganlaştırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Kaplı yüzeylerde Adezif ve abrazif aşınma mekanizmaları etkindir.



Şekil 65. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde işlemsiz ve dupleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi 3D profilometre ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN

SBF çözeltisinde gerçekleştirilen aşınma SEM ve 3D profilometre görüntüleri Şekil 66'da verilmiştir. Kitin kaplı yüzeydeki aşınma izine bakıldığında, kaplamanın kısa süre içerisinde aşınarak taban malzeme yüzeyine indiği ve adezif aşınma ile beraber kitin partiküllerinden dolayı abrazif aşınma meydana gelmiştir. Dupleks kaplı yüzeylerde, yüzeyden kopan seramik tozları ile birlikte aşınması sonucu abrazif aşınma oluşmuş ve bu da Şekil 66'da verilen SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi aşınma yüzeylerinde mikro çiziklerin

varloğundan anlaşılmaktadır. SBF de gerçekleştirilen aşınmada da işlemsiz numuneye göre aşınma izlerinin genişliklerinde azalmanın olduğu görülmektedir.



Şekil 66. SBF çözeltisi içindeki işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi 3D profilometre ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN

İşlemsiz Cp-Ti ve dubleks kaplı yüzeylerden, 3D profilometre ile yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda işlemsiz numunenin 0,345 μm , kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeylerin sırasıyla 26,016-3,572-1,984 ve 1,168 μm olarak ölçülmüştür. Genel olarak yüzey pürüzlülüğü arttıkça aşınma oranları da artmaktadır. Ancak yapılan dubleks kaplamalarda jelleştirici olarak kullanılan PU'nun hem kolojen ve kaygan yapısından dolayı hem de yapı içeirisindeki seramik tozlarından dolayı işlemsiz numuneye göre aşınma oranları düşük çıkmıştır. İşlemsiz numuneye göre artan pürüzlülüklerinden dolayı temas açısı ölçümlerinde işlemsiz<kitin+h-BN<kitin+SiC<kitin+TiO₂ şeklinde bir sonuç elde

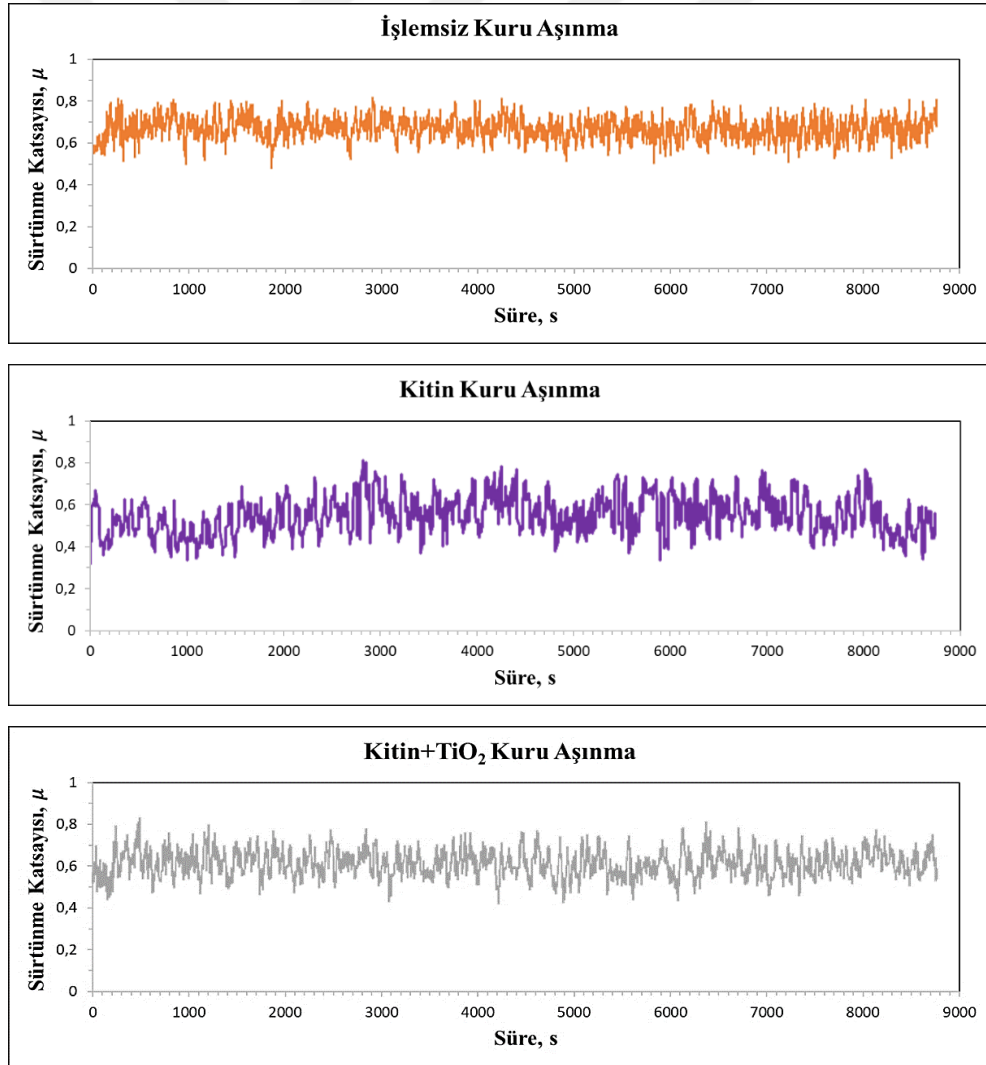
edilmiştir. Bu etkiden dolayı sıvının yüzeyde işlemsize göre daha fazla yağlayıcı bir etki gösterdiği sonucuna varılabilir.

Kitinin yüzey pürüzlülüğü en yüksek olmasına rağmen en yüksek aşınma oranı ve işlemsiz numunden yüksek sürtünme katsayısının olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü kitinin sertliği tek başına oldukça düşüktür. Ancak kitin kalsiyum karbonat ile bileşik oluşturduğu zaman sertliği artmaktadır. Bu nedenle kitin, yapılan kaplamalarda ara katman olarak yani hem esnekliği hem de adezyonu artırması için kullanılmıştır. Yapılan çalışmayı destekler nitelikte, literatüre bakıldığı zaman kitin ara katman olarak yani esneklik ve adezyonu artırmak için kullanıldığı görülmektedir (Meng *et al.* 2016, Fooladi and Kiahosseini 2017). Kaplama işleminde üst katman olarak kullanılan seramik tozları mineral olarak bulunduklarından dolayı sertlikleri, 1812 yılında Avusturalyalı mineralog Friedrich Mohs tarafından minerallerin çizilmesi temeline dayanan Mohs sertlik değeri olarak verilmektedir. Mohs sertlik değerleri; TiO_2 (Rutil) için 6-6,5, SiC için 9-9,5 ve h-BN için 1,65-1,78'dir. Sertlik değerlerine ve literatüre bakıldığı zaman SiC'ün en yüksek sertliğe sahip olduğu ve en yüksek aşınma direncine de sahip olması beklenilmektedir (Pawlak *et al.* 2009, Goel *et al.* 2011, Gazquez *et al.* 2014). Ancak yapılan aşınma deneyleri sonucunda sertliği SiC'den düşük olan TiO_2 (Rutil)'in daha iyi çıktığı görülmüştür. Ayrıca h-BN'nin kayganlaştırıcı yani yağlayıcı bir etkisi vardır ve yapılan çalışmalarda bu özelliğinden dolayı düşük aşınma oranlarına sahip olduğu görülmektedir (Pawlak *et al.* 2009). Ancak yapılan çalışmada hem SiC hem de h-BN seramik tozlarının polimer içerisinde homojen bir dağılım gerçekleştirmediğinden ve yüzeye uzak olarak onumlandığından dolayı etkilerinin tam olarak gösterememişlerdir. Şekil 64c-65c-66c' deki SEM görüntülerine bakıldığı zaman TiO_2 partiküllerinin varlığı belirgindir. SiC için Şekil 64d-65d-66d ve h-BN için Şekil 64e-65e-66e'de verilen aşınma izleri SEM görüntülerinden de partiküllerin yüzeyde olmadığı gözlemlenmektedir. Sadece TiO_2 partiküllerinin olduğu görülmektedir. Bu da yüzeyde bulunan partiküller sürtünme katsayısının yüksek ve aşınma oranının düşük olmasına neden olmuştur.

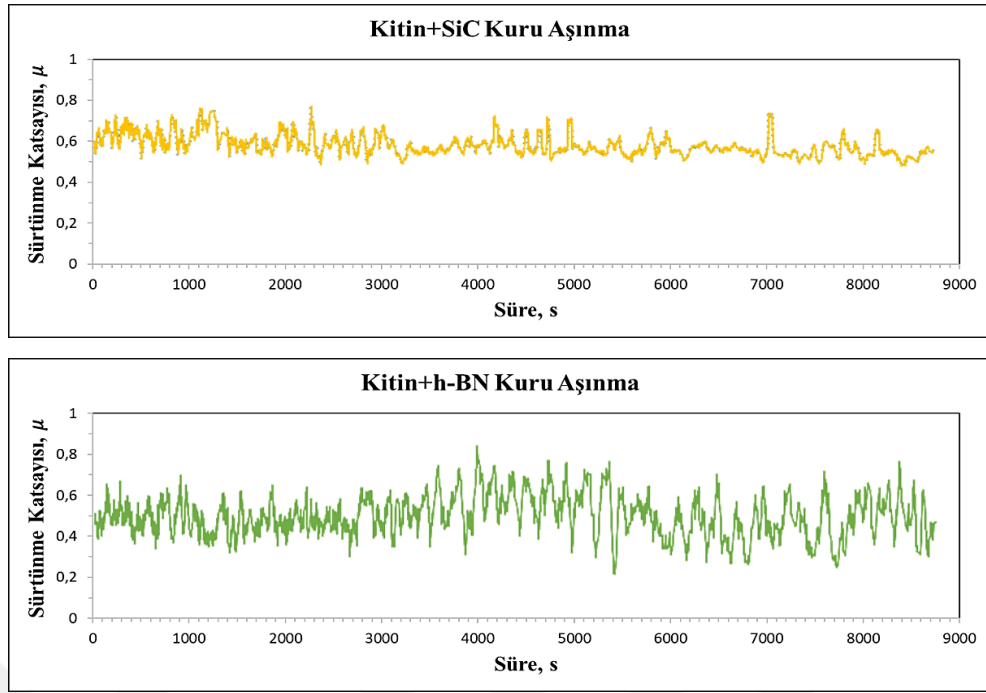
İşlemsiz numune için sürtünme katsayısı-zaman grafiği incelendiği zaman testin başlangıcından sürtünme katsayısının arttığı ve daha sonra sabit olarak devam ettiği görülmektedir. Sürtünme katsayısının başlangıçta artmasının nedeni, yüzeydeki pürüzlülüklerin en üst noktasına temas eden yükün ilk başta yüksek olması ve temas alanının çok düşük olmasıdır. Yüzeye ilk temasta oluşan Hertzian basıncı nedeniyle sürtünme katsayısı artmakta, daha sonra sürtünme yüzeylerin birbiri ile alışması ve yüzey pürüzlülüğünün azalmasıyla kararlı hale gelmektedir.

5N yük altında alümina bilye ile üç farklı ortam için sürtünme katsayısı-zaman grafikleri kuru ortam için Şekil 67, %3,5'luk NaCl çözeltisinde Şekil 68 ve SBF çözeltisinde Şekil 69'da gösterilmiştir.

Kuru aşınmada işlemsiz numunede ortalama sürtünme katsayısı 0,66 iken kitin kaplı yüzeyde işlemsiz numuneye göre yüksek, dubleks kaplı yüzeylerde de sürtünme katsayısının düşük ve farklı değerlerde olduğu görülmektedir. En yüksek sürtünme katsayısına kitin, en düşük sürtünme katsayısı ise kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeyde görülmektedir. Kitin+TiO₂ kaplamada aşınma sırasında yüzeydeki TiO₂ partiküllerinin varlığından dolayı yüksek sürtünme katsayısı ve düşük aşınma oranına sahiptir. Ayrıca h-BN partikülleri ise yağlayıcı yani kaygan bir yapıya sahip olduğundan ve kaplama sırasında kıvamlaştırıcı olarak kullanılan poliüretanın kolojen davranışı sebebiyle en düşük sürtünme katsayısının bu numunede tespit edilmiştir. Kuru aşınma test sonuçlarına bakıldığında dubleks kaplı yüzeylerde işlemsiz numuneye göre sürtünme katsayılarının azaldığı görülmüştür.

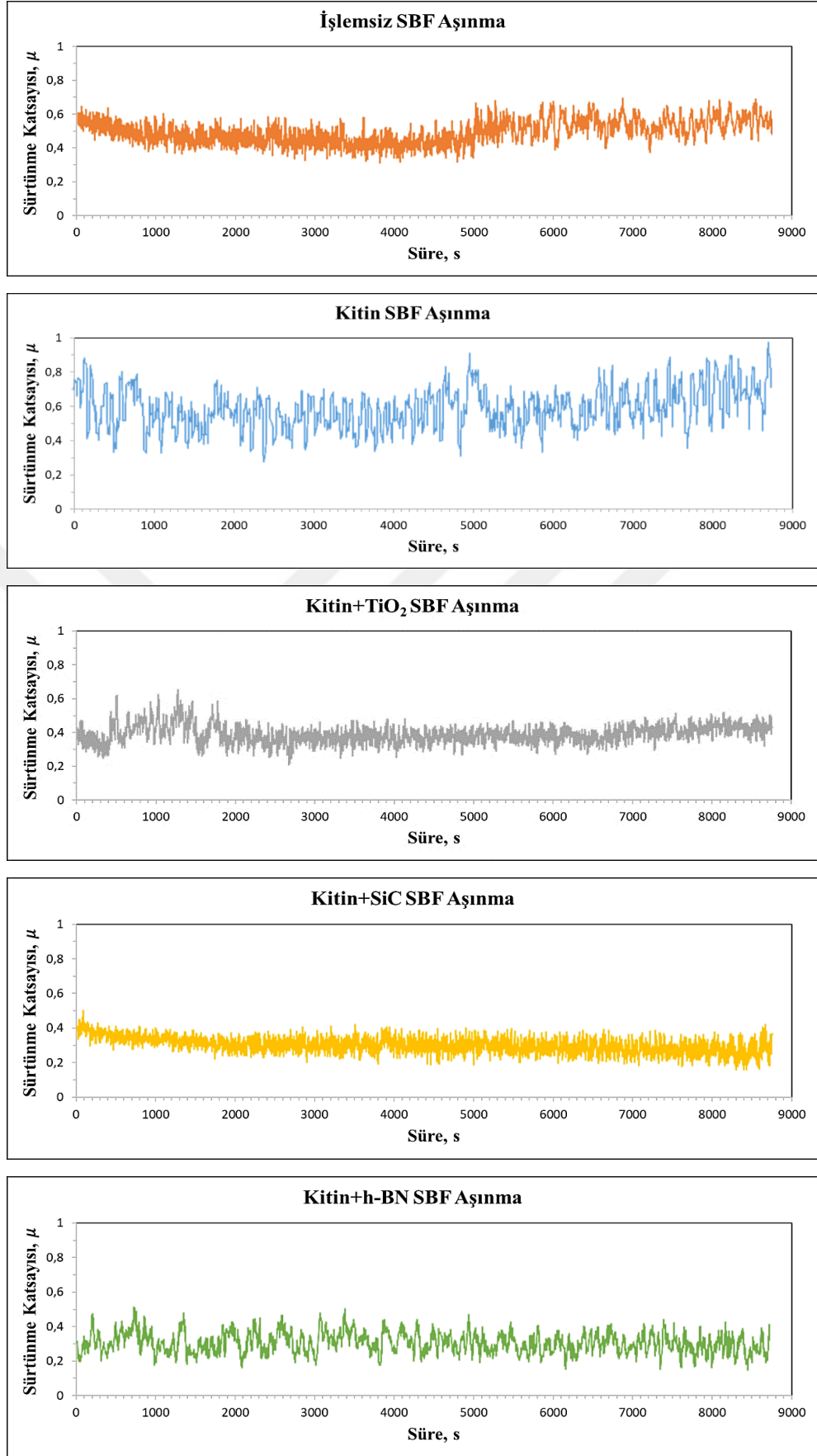


Şekil 67. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin kuru aşınma durumunda sürtünme katsayısı grafikleri

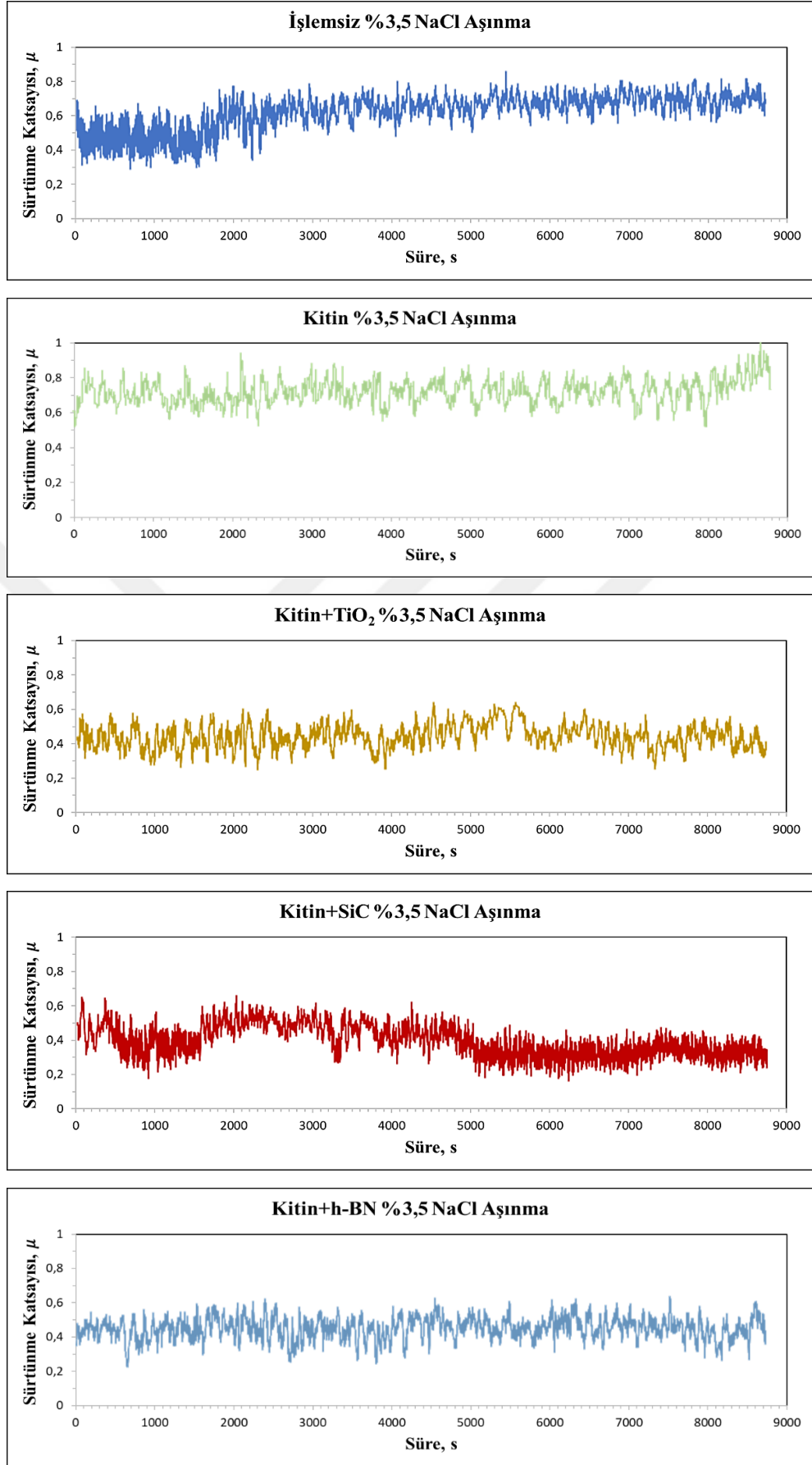


Şekil 67. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin kuru aşınma durumunda sürtünme katsayısı grafikleri (devamı).

%3,5 NaCl çözeltisinde yapılan aşınma testlerinde işlemsiz numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0,57'dir. Kuru aşınmaya göre sürtünme katsayısının düşük olduğu görülmektedir. Tuzlu su çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen aşınmada, sıvı yağlayıcı olarak etki gösterdiğinden dolayı kuru aşınmaya göre ortalama sürtünme katsayısı düşük çıkmıştır. Ancak kitinin yüzey pürüzlülüğünün fazla olması sebebiyle ortalama sürtünme katsayısı işlemsizden yüksek çıkmıştır. En yüksek ortalama sürtünme katsayısı dubleks kaplamalarda katsayısı kitin+TiO₂'de en düşük ise kitin+SiC'de olduğu görülmektedir. TiO₂ partikülleri kıvamlaştırıcıdan dolayı yüzeye yakın olarak yığıldığından, yüzeyden kopan TiO₂ partikülleri sürtünme katsayısı yüksek ve aşınma oranı düşüktür. SiC ve h-BN ise yüzeyden daha derinde biriktiğinden dolayı yüzeye temas eden aşındırıcı topun ilk olarak katılaştıran kıvamlaştırıcıyı aşındırdığı ve kıvamlaştırıcının da hem kendinden hem de ortamda bulunan sıvının yağlayıcı etkisiyle sürtünme katsayısını düşürdüğü tespit edilmiştir. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda ortalama sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 68'de verilmiştir.



Şekil 68. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl özeltisi içerisinde sürtünme katsayısı grafikleri

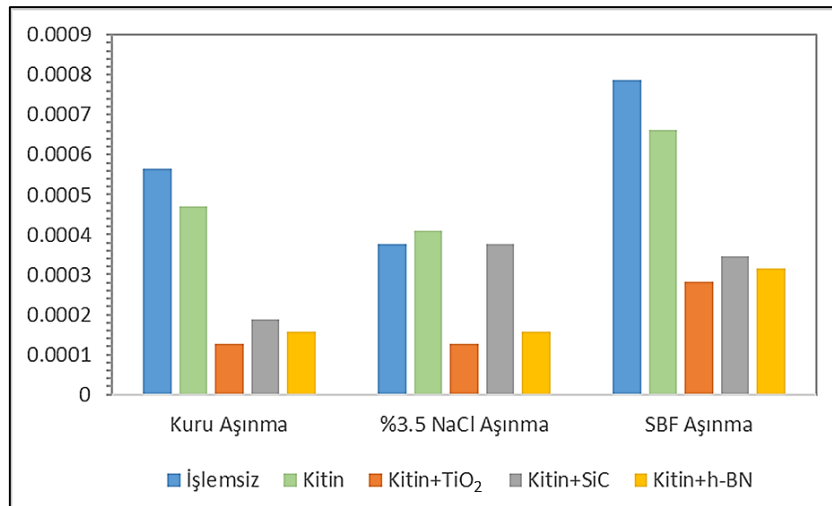


Şekil 69. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin SBF özeltisi içinde sürtünme katsayısı grafikleri

SBF çözeltisi içerisinde işlemsiz numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0,55 olduğu görülmektedir. Kuru ve tuzlu su çözeltisinde yapılan aşınma testleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayılarından düşük çıkmıştır. Bu çözelti içerisinde en yüksek değerde kitin, en düşük değerde ise kitin+h-BN çıkmıştır. Kitin+TiO₂'de kuru ve tuzlu su çözeltisi için yapılan yorumla aynı şekilde açıklanabilir. Kitin+h-BN için diğer ortam şartlarına göre sürtünme katsayısının daha düşük elde edilmesi yüzeyden daha derinde biriken partiküller, kıvamlaştırıcı ve SBF çözeltisinin yağlayıcı etkisiyle ilişkilendirilebilir. Şekil 70'de işlemsiz ve dubleks kaplı yüzeylerin aşınma oranları verilmiştir.

Tablo 11. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerine ait aşınma test sonuçları

Numuneler	Ortalama Sürtünme Katsayısı			Aşınma Oranı ($\times 10^{-3}$ mm ³ /Nm)		
	Kuru	%3,5 NaCl	SBF	Kuru	%3,5 NaCl	SBF
İşlemsiz	0,66	0,57	0,55	0,56	0,38	0,78
Kitin	0,77	0,57	0,64	0,47	0,41	0,66
Kitin+TiO ₂	0,64	0,46	0,40	0,12	0,12	0,28
Kitin+SiC	0,63	0,40	0,36	0,19	0,37	0,34
Kitin+h-BN	0,57	0,43	0,34	0,16	0,15	0,31



Şekil 70. İşlemsiz, kitin ve dubleks kaplı numunelerin aşınma oranları

Tribokorozyon Analizleri

Cp-Ti'nin işlemsiz ve damla döküm (drop casting) yöntemi ile kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC, kitin+h-BN dubleks kaplamalar yapılarak elde edilen biyomimetik yüzeylerin tribokorozyon davranışları hem %3,5 NaCl hem de SBF çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

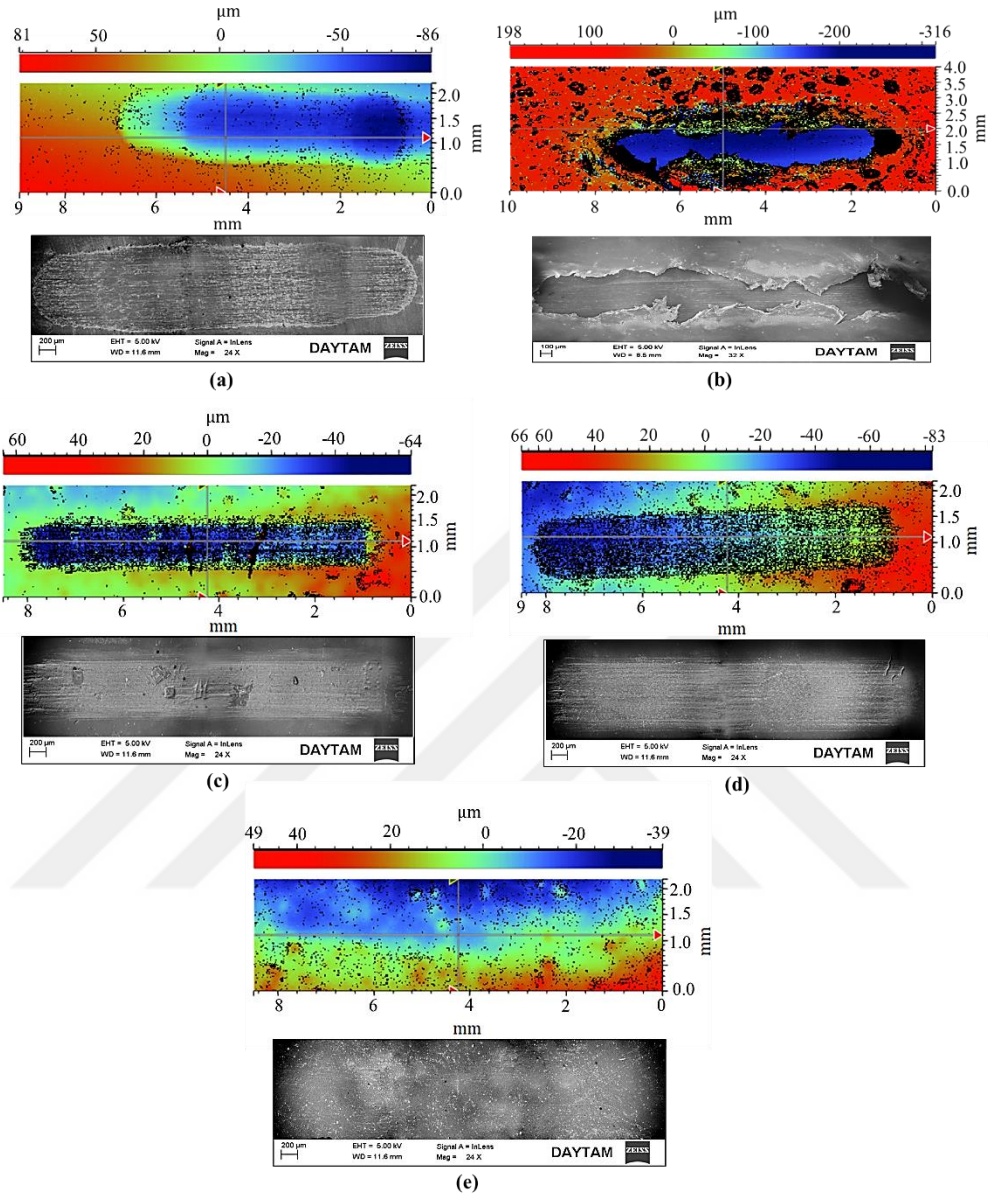
Her iki ortam şartlarında da 5000sn açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri yapılarak okuma gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri başlatılmadan önce 1500sn OCP ölçümleri alındıktan sonra 1500. sn’de aşınma işlemi 8760sn boyunca gerçekleştirilmiştir. Aşınma bittikten hemen sonra 1500 sn aşınmasız olarak OCP ölçümleri ile deney tamamlanmıştır

Tribokorozyon veya korozyon aşınması, tribolojik ve korozyon süreçleri arasındaki etkileşimlerin gerçekleştiği sistemlerde malzeme davranışını tanımlar. Bu, tribokorozyon sistemlerinde malzemeler mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal yüklemelere maruz kalmaktadır (Lamire and Le Calvar 2001, Benea *et al.* 2001). Ayrıca tribokorozyon; kimyasal, elektrokimyasal, fiziksel ve mekanik işlemlerinden dolayı belirsizlik taşımaktadır. Tribokorozyon testlerinde, aşınma hacmi elektrik yükü transferi arasında bir bağlantının olduğunu ve yüksek aşınmanın olması için test sırasında daha yüksek elektrik transferine bağlıdır (Zhang *et al.* 2020). Kaplamada kullanılan kitin, TiO₂ (Rutil), SiC ve h-BN seramik tozlarının hem sertlikleri hem de elektrik yük transferleri yani iyonlaşma enerjileri farklıdır. Sertlik ve iyonlaşma enerjilerine bakıldığı zaman aralarındaki fark yüzde olarak birbirine yakın olduğundan dolayı sertlik ve iyonlaşma enerjisi belirleyici bir etkidir.

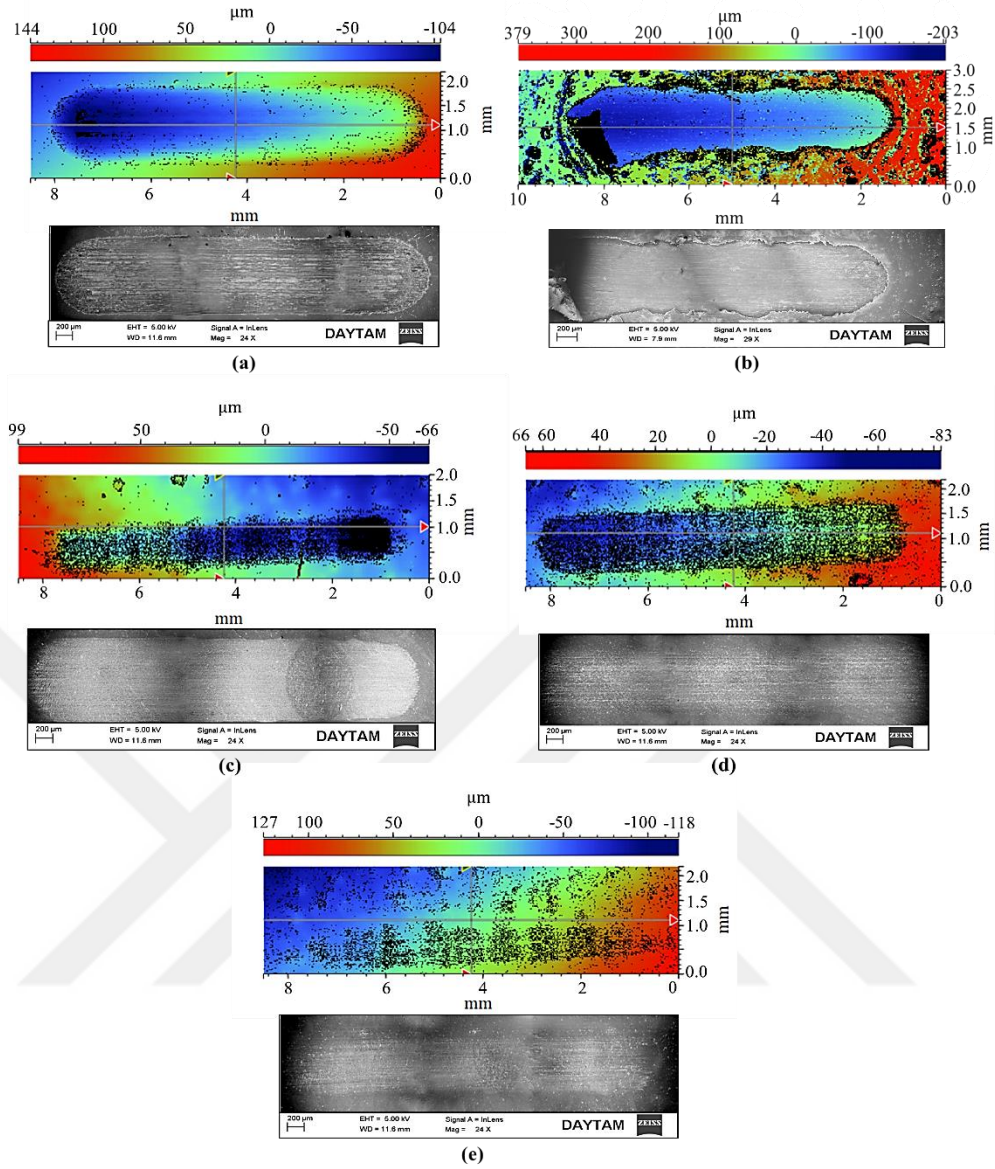
Aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri ve 3D profilometre görüntüleri, %3,5 NaCl çözeltisi içinde Şekil 71 ve SBF çözeltisi içinde ise Şekil 72’de gösterilmiştir. İşlemsiz numunede başlangıçta etkin olan mekanizma adeziv aşınmadır. Daha sonra ikincil partiküllerin etkisi ile abrazif aşınma etkili olmuştur. Aşınma yönünde çiziklerin oluşumu görülmektedir. Kaplı numunelerde adeziv aşınma oluşumu ile yüzeylerde kalıcı deformasyonlar gelişmiştir. Bu nedenle dubleks kaplı yüzeylerde adeziv ve seramik partikülleri etkisi ile de abrazif aşınma mekanizması etkindir. İşlemsiz numuneye kıyasla kaplı yüzeylerde aşınma izlerinin genişliklerinde azalmaların olduğu ve bu azalmada kaplama türü belirtmeksizin işlemsiz numuneye göre aşınma dirençlerini artmıştır.

Şekil 71b-72b’de verilen SEM görüntülerine bakıldığı zaman her iki çözelti içinde gerçekleştirilen tribokorozyon deneyleri sonucunda kitin kaplama dayanımının az olduğu görülmektedir. Bu da kitinin hem sertliğinin hem de iyonlaşma enerji seviyesinin düşük olması sonucunda kaplama, aşınmanın başlamasıyla kısa süre içerisinde aşınarak hızlıca tabana inmiştir. Elektrokimyasal etki sonucunda ve aşınmanın da başlamasıyla potansiyelinde de düşüş meydana gelmiştir. Kitin kaplama, %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde bulunan ve daha agresif bir ortam olmasından dolayı kaplama Şekil 71b’de görüldüğü üzere parçalanmış şekilde bir görünüm sergilemektedir. Daha fazla iyon çeşitliliğine sahip olan ve daha az agresif bir ortam olan SBF çözeltisi içerisinde Şekil 72b’de görüldüğü üzere aşındırıcı top etkisiyle

parçalanmadan düzgün bir şekilde aşındığı ve daha sonra taban malzemeye indiği görülmektedir.



Şekil 71. %3,5 NaCl çözeltisinde tribokorozyon sonrasında işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN



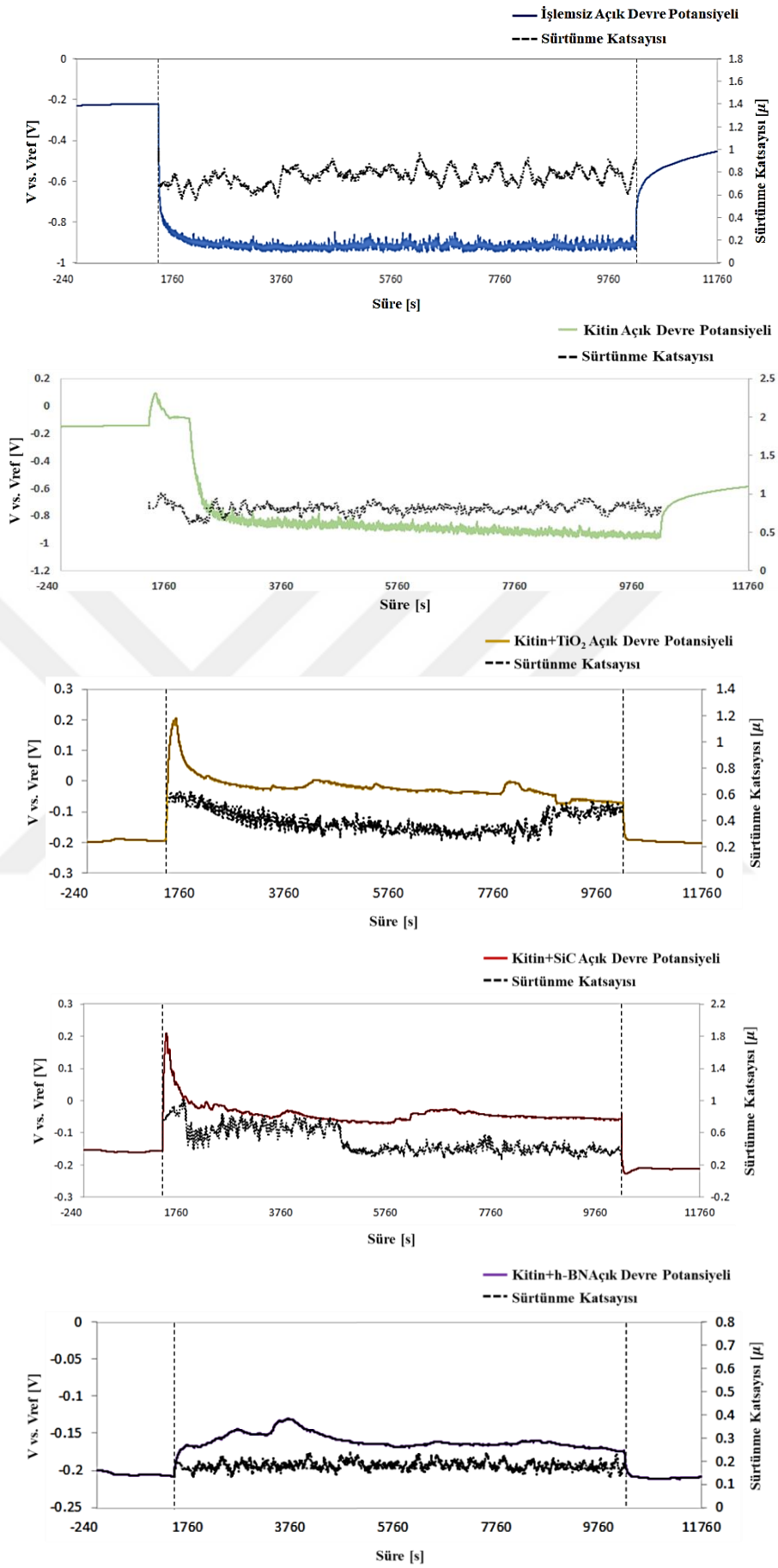
Şekil 72. SBF çözeltisinde tribokorozyon sonrasında işlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin aşınma yüzeyi ve SEM görüntüleri, (a) işlemsiz, (b) kitin, (c) kitin+TiO₂, (d) kitin+SiC ve (e) kitin+h-BN

İşlemsiz numune, %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde potansiyelindeki azalma 728 mV kadardır. Aşınmanın başlatılmasıyla eş zamanlı düşüşler söz konusudur. Şekil 73'te verilen grafikte görüleceği üzere aşınma başlatıldıktan 1000sn kadar fazla salınımın olmadığı görülmektedir. Bu zamandan sonra salınımlı bir eğrinin var olduğu dikkat çekmektedir. Aşınma süresi boyunca salınımlı eğrilerin oluşmasının nedeni, sürekli hareket halinde olan aşındırıcı topun, yüzeyi aşındırmasıyla yüzeyin aktif hale gelmesi ve topun geçmesiyle pasifleşen davranışından kaynaklanmaktadır. Aşınma testinin sonlandırılmasıyla, potansiyel ilk haline doru geri dönüşe başladığı grafiklerden de görülmektedir. Bu testin sürtünme katsayısı, yüzeyde sürekli bir şekilde meydana gelen aktif-pasif geçişi ve tutunma-kayma hareketlerinden dolayı test süresi boyunca arttığından dolayı yüksektir. Şekil 73'te verilen açık devre potansiyeli ve

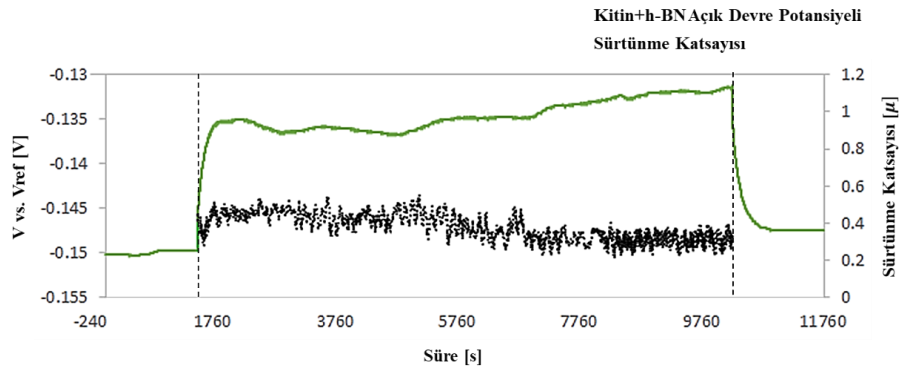
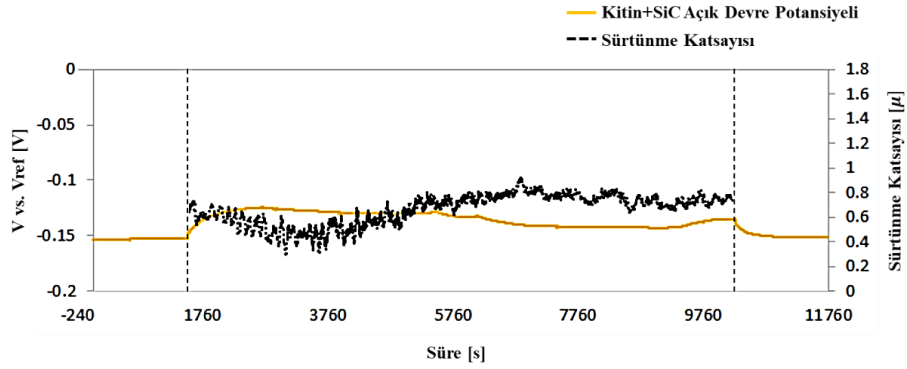
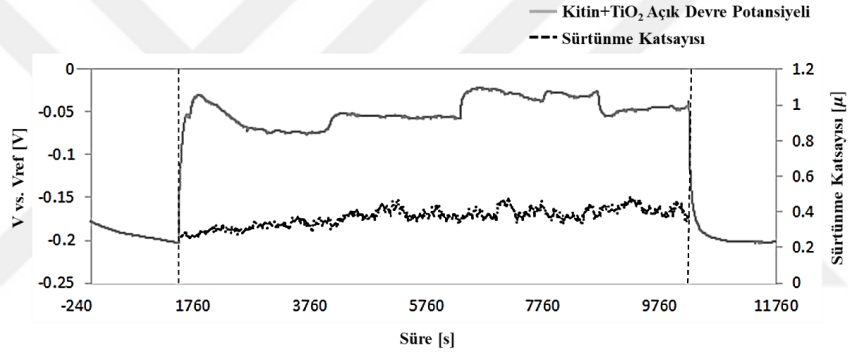
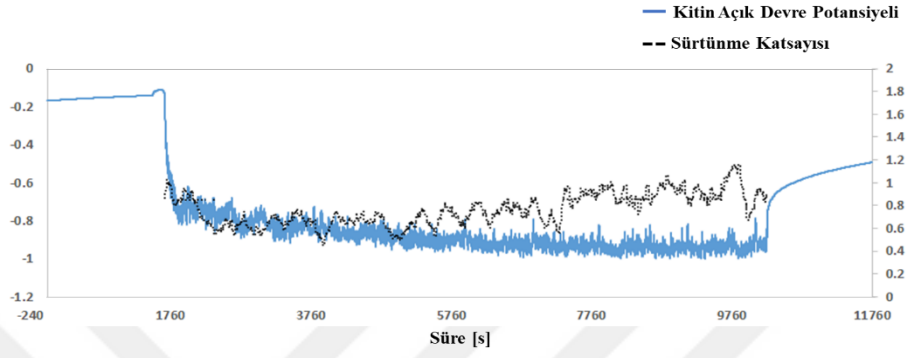
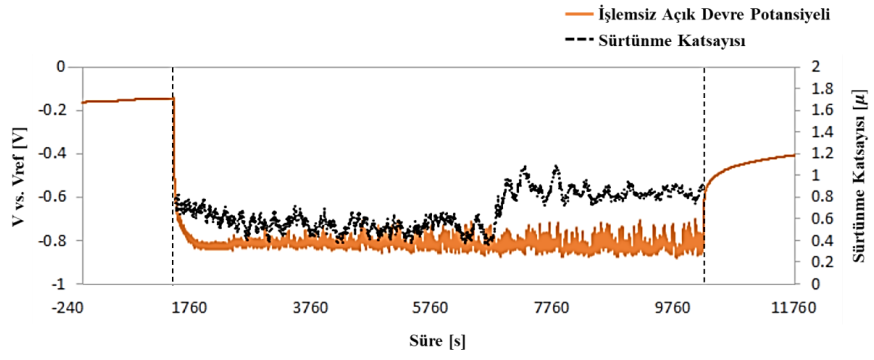
sürtünme katsayıları grafiğinde kitin, kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN dubleks kaplı numunelerde aşınmanın başladığı anda hızlıca potansiyellerinde yükselmenin olduğu görülmektedir. Ancak kitin kaplı yüzeyin kısa süre içerisinde aşınıp taban malzeme yüzeyine inmesiyle potansiyelinde ani bir düşüş söz konusudur. Dubleks kaplı yüzeylerin potansiyellerindeki bu yükselme aşınma süresi boyunca giderek azalmıştır. Ayrıca kaplama içerisinde jelleştirici olarak kullanılan polimerin etkisi görülmektedir. Kitin+h-BN kaplamanın potansiyelinde aşınmanın başlangıcından 2000sn kadar artış gözlenmiş ve daha sonra azalma eğilimi göstermiştir. Aşınma bittikten sonra potansiyellerinde azalmalar olarak geriye doğru bir dönüş elde edilmiştir. Genel olarak bir kıyaslama yapılacağı zaman Kitin+TiO₂>kitin+SiC>kitin+h-BN>kitin>işlemsiz şeklinde bir sıralama yapılmaktadır.

SBF çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen tribokorozyon için açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları Şekil 74'te gösterilmiştir. SBF çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen tribokorozyon testinde, tuzlu suda olduğu gibi aşınmanın başlamasıyla işlemsiz numune potansiyelinde ani düşüş görülmektedir. Kitin kaplı yüzeyde aşınmanın başlamasıyla potansiyelinde artış söz konusudur. Ancak kısa süre içerisinde kaplama aşınarak taban malzemeye inmiştir. Dubleks kaplı yüzeylerde tam tersi bir durum söz konusudur. Aşınmanın başlamasıyla potansiyellerinde ani bir artış gözlemlenir. Ancak kitin+SiC dubleks kaplı numunede diğerlerine göre az bir artış vardır. Bu da SiC partiküllerinin PU içerisinde homojen bir dağılım göstermemesinden kaynaklanmaktadır. Kitin+TiO₂ ve kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeylerde aşınma boyunca artışlar ve azalmalar görülmektedir. Özellikle kitin+h-BN kaplı yüzeyde aşınma boyunca potansiyelinde artış görülmektedir. Aşınmanın bitmesiyle hem işlemsiz hem de dubleks kaplı numuneler tekrar eski potansiyellerine dönme eğilimi gösterirler. SBF çözeltisi içerisinde de tribokorozyon testleri sonucunda bir kıyaslama yapılacak olunursa kitin+TiO₂>kitin+SiC>kitin+h-BN>kitin>işlemsiz şeklinde yapılmaktadır.

Belirtildiği üzere tribokorozyon testlerinde hem sertlik hem de elektrokimyasal bir etki olduğundan dolayı iyonlaşma enerjisi ve sertlik belirleyici bir etkidir. İyonlaşma enerjisi en yüksek olan h-BN olmasına rağmen sertliğinin düşük olması ve kaplama içerisinde homojen bir dağılım göstermediğinden dolayı düşük çıkmıştır. Aynı şekilde SiC'nin sertliği yüksek ancak iyonlaşma enerjisi düşüktür. TiO₂'nin hem sertliği hem de iyonlaşma enerjisi kıyaslandığı zaman birbirlerine yakındır ve bu nedenle tribokorozyon testi sonucunda istenilen şekilde bir sonuç elde edilmiştir. Kitinin sertliği ve iyonlaşma enerjisi oldukça düşüktür. Bu nedenden dolayı kitin ara katman olarak kullanılmış ve esneklik, adezyonu sağlaması için ara katman olarak da kullanımı tercih edilmiştir (Meng *et al.* 2016, Fooladi and Kiahosseini 2017).



Şekil 73. İşlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları



Şekil 74. İşlemsiz ve dubleks kaplı numunelerin SBF çözeltisi içerisindeki aşınma esnasındaki açık devre potansiyeli ve sürtünme katsayıları

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Cp-Ti'nin yüzeyine damla döküm (Drop Casting) yöntemiyle kitin+TiO₂, kitin+SiC ve kitin+h-BN dubleks kaplamalar yapılarak biyomemetik yüzeyler elde edilmiştir. Dubleks kaplama işlemi, mücevher bözeğinin kütikula yapısı incelenerek katmanlı yapısı ilham alınarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan dubleks kaplama ile Cp-Ti'nin elektrokimyasal ve tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Elde edilen XRD sonuçlarına göre damla döküm yöntemi ile Cp-Ti üzerine yapılan dubleks kaplamalarda, Cp-Ti (α -Ti), kitin, TiO₂, SiC ve h-BN pikleri elde edilmiştir. Ayrıca yapılan dubleks kaplamalarda ilk katman olarak kitin kaplama yapılmış ve XRD sonuçlarında da kitinin varlığı elde edilen piklerde görülmüş olup, kitin üzerine yapılan ikinci katmanın kalınlığına göre şiddetinin de azaldığı görülmüştür. Yapılan dubleks kaplama işlemlerinde taban malzemenin piklerinin kaplama kalınlığına göre şiddetinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca sadece kitin katman için alınan FTIR analizi sonucunda, gerilme titreşimi ve moleküller arası hidrojen bağı içeren -NH₂ ve -OH gruplarına ait olduğu, amid I'in gerilmesine karşılık gelen bant ise komşu tabaka içi zincirinin N-H bağına bağlı C=O gerilme titreşimini, amid II (N-H bükme) ve amid III (C-N germe)'e karşılık geldiği sonucuna varılmıştır.

Cp-Ti yüzeyine damla döküm yöntemiyle yapılan kitin ve dubleks kaplamalarda, böceğin kütikulası esas alınarak gerçekleştirildiğinden dolayı kaplama kalınlıklarının 140,7-230 μ m arasında çıkmıştır. EDS analizlerinden ise ara katman vazifesini görem kitin yapısının varlığı ve üst katmanlarda ise her kaplamanın karakteristik özelliği testpit edilmiştir.

Temas açısı ölçümleri alınarak kıyaslama yapıldığı zaman kitin+TiO₂>kitin+SiC>kitin+h-BN>işlemsiz şeklinde çıkmıştır. Kaplama sırasında jelleştirici olarak kullanılan poliüretandan dolayı işlemsiz numuneye göre temas açıları yüksek çıkmıştır. Kitin+TiO₂ ve kitin+SiC dubleks kaplı yüzeylerde hidrofobik, kitin ve kitin+h-BN dubleks kaplı yüzeyde ise hidrofilik çıkmıştır. Böcek kütikulası esas alınarak yapılan kaplama işleminde, genel olarak böcek kütikülalarının temas açısı değerleri arasında çıkmıştır.

Yapılan elektrokimyasal analizleri sonucunda, uygulanan yüzey işlemleri %3,5 NaCl ve SBF çözeltilerinde işlemsiz numuneye göre korozyon dayanımları artmıştır. Cp-Ti üzerine yapılan dubleks kapamlardan %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde kitin+h-BN, SBF çözeltisi içerisinde de kitin+h-BN'de en yüksek korozyon dayanımı gözlemlenmiştir.

Açık devre potansiyeli altında gerçekleştirilen ölçümler eşliğinde yapılan aşınma deneyleri sonrasında %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde kitin+TiO₂, SBF çözeltisi içerisinde ise kitin+TiO₂ dubleks kaplı yüzeylere ait potansiyel değerleri mutlak olarak en küçüktür. Dolayısıyla bu yüzeylerin tribokorozyon direnci (OCP altında) diğer şartlara göre yüksektir.

Kuru, %3,5 NaCl ve SBF çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda işlemsiz numuneye göre dubleks kaplı yüzeylerde iyileşmeler görülmüştür. Kuru aşınmada kitin+TiO₂, %3,5 NaCl çözeltisinde kitin+TiO₂ ve SBF çözeltisinde ise kitin+TiO₂ dubleks kaplı yüzeylerde en yüksek aşınma direnci gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülü ile aşınma oranları doğru orantılı olduğunda dolayı kuru aşınmada en az aşınma oranına kitin+TiO₂ sahiptir. Kitin kaplamanın sürtünme katsayısı en yüksek ve aşınma oranında en yüksek çıkmıştır. Bu nedenle kitin katman, ara tabaka olarak kullanılmıştır.

Bu çalışma, böcek kütikulası incelenerek katmanlı yapısından ilham alınmıştır. Kütikula yapısında bulunan kitinin hem esnekliği hem de yapışkanlık özelliğinden dolayı ilk katman olarak kullanılmıştır. Kitin katman üzerine kütikula benzer şekilde koruyucu üst katman olarak TiO₂, SiC ve h-BN kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Taban malzeme olarak kullanılan saf titanyumun üstün mekanik özelliklerinden dolayı hem biyo malzeme alanında hem de günlük hayatta yaygın kullanım alanına sahip olduğundan dolayı yüzeyine kütikula yapısında benzer bir kaplama (dubleks kaplama) işlemi damla döküm yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kaplamalar elektrokimyasal ve tribolojik özellikleri açısından incelenmiş olup, hem elektrokimyasal hem de tribolojik özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca böcek kütikulası kalınlığı ile de kaplamalarda elde edilmiştir. Elde edilen temas açısı ölçümlerinde istenilen değer aralığında çıkmıştır.

Elektrokimyasal ölçümleri %3,5 NaCl ve SBF çözeltisi içerisinde, tribolojik ölçümler ise kuru, %3,5 NaCl ve SBF olmak üzere üç farklı ortam da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamanın katmanlı yapısından dolayı radar soğurucu sistemler için elektromanyetik dalga teslerine tabi tutulabilir. Kaplamada bulunan PU'nun esnek ve darbeyi soğurucu etkisinden dolayı darbe testlerine tabi tutulabilir. Ayrıca kaplamalar, ultraviyole ışınlarına maruz bırakılarak hidrofobiklik-hidrofiliklik özellikleri değiştirilebilir. Yüzeye kaplanan seramik tozlarına lazer yardımıyla desen oluşturularak hem sürtünme katsayısını azaltmak hem de Lotus bitkisi gibi hidrofobik yüzeyler elde edilebilir. Kaplamada kullanılan polimer ve seramik tozlar biyoyumlu olduklarından dolayı, biyoyumluluk testlerine tabi tutularak bu alanlardaki özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- Akköse, K.Ş., 2010. Biomimetik Fan Tasarımı, (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Alsaran, A., Albayrak, Ç., 2013. Effect of single and duplex surface treatments on wear properties of cp-ti. *Surface Engineering* 27 (3), 205-210.
- Ananchaoenwong, E., Chueangchayaphan, W., Rakkapao, N., Marthosa, S., & Chaisrihwun, B. (2020). Thermo-mechanical and antimicrobial properties of natural rubber-based polyurethane nanocomposites for biomedical applications. *Polymer Bulletin*, 1-16.
- Andersen, S. O. (2009). Cuticle. In *Encyclopedia of insects* (pp. 245-246). Academic Press.
- Avilez, H.R., Casadiego, D.C., Avila, A.V., Perez, O.P., Almodovar, J., 2017. Production of chitosan coatings on metal and ceramic biomaterials. *Chitosan based biomaterials volume 1*. Elsevier, pp. 255-293.
- Baboian, R., Treseder, R.S., 2002. Nace corrosion engineer's reference book NACE International.
- Balyalı, H.A., 2015. Metalik Malzemelerin Bilyalı Dövme Uygulaması Sonrası Tribolojik Davranışının Deneysel Olarak İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bayrak, Ö., 2013. Plazma Oksitleme İşleminin Ti6Al7Nb Ve Ti45Nb Alaşımlarının Tribolojik, Elektrokimyasal Ve Biyouyumluluk Özelliklerine Etkisi, (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bechstedt, F., & Belabbes, A. (2013). Structure, energetics, and electronic states of III–V compound polytypes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(27), 273201.
- Benea, L., Bonora, P. L., Borello, A., & Martelli, S. (2001). Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating. *Wear*, 249(10-11), 995-1003
- Bhushan, B., 2000. Modern tribology handbook, two volume set CRC Press.
- Bloyce, A., -Y. Qi, H.P., Bell.Dong, T., 1998. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology* 107, 125–132.
- Boinovich, L. B., Emelyanenko, A. M., Pashinin, A. S., Lee, C. H., Drelich, J., & Yap, Y. K. (2012). Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings. *Langmuir*, 28(2), 1206-1216.
- Bormashenko, E., Bormashenko, Y., Frenkel, M.J.M., 2019. Formation of hierarchical porous films with breath-figures self-assembly performed on oil-lubricated substrates. 12 (18), 3051.
- Bowden, F.P., Tabor, D., 1966. Friction, lubrication and wear: A survey of work during the last decade *British Journal of Applied Physics* 17, 1521.
- Boyer, R., Welsch, G., Codings, E.W., 1994. Materials properties handbook: Titanium alloys Budinski, K.G., 1988. Surface engineering for wear resistance Prentice Hall.
- Cambaz, Z.G., 2007. Formation of carbide derived carbon coatings on sic. Drexel University.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (1-2), 33-177.
- Chandra, P., 2014 Development of chitosan and sodium alginate composite coating on 316L stainless steel by electrochemical method. Master of Technology In Biomedical Engineering. National Institute of Technology
- Chandran, R., Williams, L., Hung, A., Nowlin, K., Lajeunesse, D.J.M., 2016. Sem characterization of anatomical variation in chitin organization in insect and arthropod cuticles. 82, 74-85.

- Cui, Z.D., Zhu, S.L., Man, H.C., Yang, X.J., 2005. Microstructure and wear performance of gradient ti/tin metal matrix composite coating synthesized using a gas nitriding technology. *Surface and Coatings Technology* 190 (2-3), 309-313.
- Coletti, C., Jaroszeski, M. J., Pallaoro, A., Hoff, A. M., Iannotta, S., & Sadow, S. E. (2007, August). Biocompatibility and wettability of crystalline SiC and Si surfaces. In 2007 29th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (pp. 5849-5852). IEEE.
- Çakmakçı, E., Koçyiğit, Ç., Çakır, S., Durmus, A., & Kahraman, M. V. (2014). Preparation and characterization of thermally conductive thermoplastic polyurethane/h- BN nanocomposites. *Polymer composites*, 35(3), 530-538.
- Çomaklı, O., 2013. Tio2 Kaplanmış Cp-Ti Biyomalzemesinin Yapısal Ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çomaklı, O., Yazıcı, M., Yetim, T., Yetim, A.F., Çelik, A., 2016. The effect of calcination temperatures on structural and electrochemical properties of tio2 film deposited on commercial pure titanium. *Surface and Coatings Technology* 285, 298-303.
- Davis, J.R., 2000. Corrosion: Understanding the basics ASM International.
- Dearnley, P.A., Dahm, K.L., Çimenoglu, H., 2004. The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised cp-ti and ti–6al–4v. *Wear* 256 (5), 469-479.
- Dahmane, E. M., Taourirte, M., Eladlani, N., & Rhazi, M. (2014). Extraction and characterization of chitin and chitosan from *Parapenaeus longirostris* from Moroccan local sources. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(4), 342-351.
- Demirhan, E., 2014. Alüminyum yüzey üzerindeki emaye kaplamalara titanyum dioksit katkısı ile fotokatalitik özellik kazandırılması, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Domínguez-Trujillo, C., Ternero, F., Rodríguez-Ortiz, J.A., Heise, S., Boccaccini, A.R., Lebrato, J., Torres, Y.J.S., Technology, C., 2018. Bioactive coatings on porous titanium for biomedical applications. 349, 584-592.
- Donachie, M.J., 1988. Titanium: A technical guide ASM International.
- Duanjie, L., 2010. Microstructure and corrosion and tribocorrosion behaviors of sibase and tibase aerospace coatings produced by pecvd. PDuanjie Li,hd Thesis. McGill University.
- El-Wakil, M.M., Mahmoud, A.M., Alkahtani, S.A., Marzouk, A.A., Ali, R.J.B., Bioelectronics, 2018. A facile synthesis of 3d nife2o4 nanospheres anchored on a novel ionic liquid modified reduced graphene oxide for electrochemical sensing of ledipasvir: Application to human pharmacokinetic study. 109, 164-170.
- El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., Lahsini, A., 2018a. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. *Int J Biol Macromol* 120 (Pt A), 1181-1189.
- El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., Lahsini, A.J.I.J.O.B.M., 2018b. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. 120, 1181-1189.
- Farag, A., Yahia, I.J.O.C., 2010. Structural, absorption and optical dispersion characteristics of rhodamine b thin films prepared by drop casting technique. 283 (21), 4310-4317.
- Fernandez, J.G., Ingber, D.E., 2012. Unexpected strength and toughness in chitosan-fibroin laminates inspired by insect cuticle. *Adv Mater* 24 (4), 480-4.
- Foissy, F.D.R.B.a.A., 1999. Electrophoretic deposition of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society—Bouyer and Foissy*.
- Fooladi, S., & Kiahosseini, S. R. (2017). Creation and investigation of chitin/HA double-layer coatings on AZ91 magnesium alloy by dipping method. *Journal of Materials Research*, 32(13), 2532.

- Frank K, D. Yogi G., Bela I. S., 2005. The CRC Handbook of Mechanical Engineering, CRC Press LLC (pdf form), 3.10, 129-137, 2005.
- Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., & Vaca, F. (2014). A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Materials Sciences and Applications*, 2014.
- Genç , M., 2013. Doğa, Sanat ve Biyomimetik Bilim, (Sanatta Yeterlilik Eseri Çalışma Raporu), Hacettepe Üniversitesi, Güzel Sanatlar Enstitüsü Seramik Anasanat Dalı ,Ankara.
- Goel, S., Luo, X., Reuben, R. L., & Rashid, W. B. (2011). Atomistic aspects of ductile responses of cubic silicon carbide during nanometric cutting. *Nanoscale research letters*, 6(1), 589.
- Guichelaar, P.J., 1997. Acheson process. In: Weimer, W. ed. Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing. Chapman & Hall.
- Hariprasad, S., Ashfaq, M., Arunnellaiappan, T., Harilal, M., Rameshbabu, N., 2016. Role of electrolyte additives on in-vitro corrosion behavior of dc plasma electrolytic oxidization coatings formed on cp-ti. *Surface and Coatings Technology* 292, 20-29.
- Hensel, R., Neinhuis, C., & Werner, C. (2016). The springtail cuticle as a blueprint for omniphobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 45(2), 323-341.
- Hong, M.-S., Park, Y., Kim, J.G., Kim, K.J.C., 2019. Effect of incorporating mos2 in organic coatings on the corrosion resistance of 316l stainless steel in a 3.5% nacl solution. 9 (1), 45.
- Hong, S., Yoo, G., Kim, D.H., Song, W.G., Le, O.K., Hong, Y.K., Takahashi, K., Omkaram, I., Son, D.N., Kim, S.J.P.S.S.C., 2017. The doping mechanism and electrical performance of polyethylenimine- doped mos2 transistor. 14 (3-4), 1600262.
- Husain, E., Narayanan, T. N., Taha-Tijerina, J. J., Vinod, S., Vajtai, R., & Ajayan, P. M. (2013). Marine corrosion protective coatings of hexagonal boron nitride thin films on stainless steel. *ACS applied materials & interfaces*, 5(10), 4129-4135.
- Hutchings, I.M., 1992. Tribology: Friction and wear of engineering materials Edward Arnold.
- Hwang, J., Jeong, Y., Park, J.M., Lee, K.H., Hong, J.W., Choi, J., 2015. Biomimetics: Forecasting the future of science, engineering, and medicine. *Int J Nanomedicine* 10, 5701-13.
- Ivanova, E.P., Nguyen, S.H., Guo, Y., Baulin, V.A., Webb, H.K., Truong, V.K., Wandiyanto, J.V., Garvey, C.J., Mahon, P.J., Mainwaring, D.E., Crawford, R.J., 2017. Bactericidal activity of self-assembled palmitic and stearic fatty acid crystals on highly ordered pyrolytic graphite. *Acta Biomater* 59, 148-157.
- Jones, D.A., 1991. Principles and prevention of corrosion Macmillan Publishing Company.
- Joshi, V. A. (2006). *Titanium alloys: an atlas of structures and fracture features*. Crc Press.
- Jugowiec, D., Kot, M., Moskalewicz, T., 2016. Electrophoretic deposition and characterisation of chitosan coatings on near-β titanium alloy. *Archives of Metallurgy and Materials* 61 (2), 657-664.
- Kaya, M., Mujtaba, M., Ehrlich, H., Salaberria, A. M., Baran, T., Amemiya, C. T., ... & Labidi, J. (2017). On chemistry of γ-chitin. *Carbohydrate polymers*, 176, 177-186.
- Kikuchia, M., Takadaa , Y., Kiyosueb , S., Yodac , M., Woldud , M., Caid , Z., Okunoa , O., Okabed , T., 2003. Mechanical properties and microstructures of cast ti±cu alloys. dental materials
- Kinoshita, S., Yoshioka, S., & Miyazaki, J. (2008). Physics of structural colors. *Reports on Progress in Physics*, 71(7), 076401.
- Kokubo, T. and Takadama, H., 2006. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27 (15), 2907-2915.
- Kumari, S., Rath, P., Kumar, A. S. H., & Tiwari, T. N. (2015). Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method. *Environmental Technology & Innovation*, 3, 77-85.

- Lakhtakia, A., Hesselberg, T., Metze, A.-L., Lenau, T.A., 2018. Paradigms for biologically inspired design. *Bioinspiration, Biomimetics, and Bioreplication VIII*.
- Lemaire, E., & Le Calvar, M. (2001). Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors. *Wear*, 249(5-6), 338-344.
- Li, X., Deng, J., Lu, Y., Zhang, L., Sun, J., Wu, F., 2019. Tribological behavior of zro2/ws2 coating surfaces with biomimetic shark-skin structure. *Ceramics International* 45 (17), 21759-21767.
- Lipp, A., Schwetz, K.A., Hunold, K., 1988. Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society* 5, 3-9.
- Liu, Y., Yin, X., Zhang, J., Wang, Y., Han, Z., Ren, L., 2013. Biomimetic hydrophobic surface fabricated by chemical etching method from hierarchically structured magnesium alloy substrate. *Applied Surface Science* 280, 845-849.
- Mahmoodi, S., Sorkhi, L., Farrokhi-Rad, M., Shahrabi, T., 2013. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite–chitosan nanocomposite coatings in different alcohols. *Surface and Coatings Technology* 216, 106-114.
- Majid, A., Rani, N., Malik, M.F., Ahmad, N., Najam Al, H., Hussain, F., Shakoar, A., 2019. A review on transition metal doped silicon carbide. *Ceramics International* 45 (7), 8069-8080.
- Mang, T., Bobzin, K., Bartels, T., 2011. *Industrial tribology: Tribosystems, friction, wear and surface engineering, lubrication* Wiley.
- Mariano, N.A., Oliveira, R.G., Braga, E.I., Rigo, E.C.S., 2008. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques in artificial saliva and sbf solution. *Key Engineering Materials* 396-398, 315-318.
- Masmoudi, M., Assoul, M., Wery, M., Abdelhedi, R., El Halouani, F., Monteil, G., 2006. Friction and wear behaviour of cp ti and ti6al4v following nitric acid passivation. *Applied Surface Science* 253 (4), 2237-2243.
- Mathew, M.T., Srinivasa Pai, P., Pourzal, R., Fischer, A., Wimmer, M.A., 2009. Significance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and current status. *Advances in Tribology* 2009, 1-12.
- Menezes, P.L., Ingole, S.P., Nosonovsky, M., V., S.K., Lovell, M.R., 2013. *Tribology for scientists and engineers* Springer, New York Heidelberg Dordrecht London.
- Meng, J., Zhang, P., Wang, S., 2016. Recent progress of abrasion-resistant materials: Learning from nature. *Chem Soc Rev* 45 (2), 237-51.
- Menzies, K. L., & Jones, L. (2010). The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials. *Optometry and Vision Science*, 87(6), 387-399.
- Mishra, S.K., Kannan, S.J.J.O.T.M.B.O.B.M., 2014. Development, mechanical evaluation and surface characteristics of chitosan/polyvinyl alcohol based polymer composite coatings on titanium metal. 40, 314-324.
- Mouritz, A.P., 2012. *Introduction to aerospace materials* Elsevier Science.
- Nasiri-Abarbekoh, H., Ekrami, A., Ziaei-Moayyed, A.A., 2012. Impact of phase transformation on mechanical properties anisotropy of commercially pure titanium. *Materials & Design* 37, 223-227.
- Nazeer, A.A., Madkour, M., 2018. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids* 253, 11-22.
- Nhut, J. M., Pesant, L., Keller, N., Pham-Huu, C., & Ledoux, M. J. (2004). Pd/SiC exhaust gas catalyst for heavy-duty engines: improvement of catalytic performances by controlling the location of the active phase on the support. *Topics in catalysis*, 30(1-4), 353-358
- Ooi, N., Rajan, V., Gottlieb, J., Catherine, Y., Adams, J.B., 2006. Structural properties of hexagonal boron nitride. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 14 (3), 515-535.
- Özparlak, H., 2003. Böceklerde Kütikulanın Yapısı, Deri Değişirme Ve Diflubenzuron'un (Dfb) Etkileri. *S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 7-20.

- Öztürk, B., Öztürk, S., Adigüzel, A.A., 2013. Effect of type and relative amount of solid lubricants and abrasives on the tribological properties of brake friction materials. *Tribology Transactions* 56 (3), 428-441.
- Park, J., Lee, S., Lee, H.H.J.O.E., 2006. High-mobility polymer thin-film transistors fabricated by solvent-assisted drop-casting. 7 (5), 256-260.
- Pawlak, Z., Kaldonski, T., Pai, R., Bayraktar, E., & Oloyede, A. (2009). A comparative study on the tribological behaviour of hexagonal boron nitride (h-BN) as lubricating micro-particles—An additive in porous sliding bearings for a car clutch. *Wear*, 267(5-8), 1198-1202.
- Perez, N., 2007. *Electrochemistry and corrosion science* Springer US.
- Pokhrel, S., Yadav, P.N., Adhikari, R.J.N.J.O.S., Technology, 2015. Applications of chitin and chitosan in industry and medical science: A review. 16 (1), 99-104.
- Quang, L.L., 2016. $\text{TiO}_2/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ based hybrid nanomaterials associated with $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ or $[\text{Mn}(\text{tpy})(\text{co})_3\text{Br}]$ or pyrrole moiety: Synthesis, spectroscopic studies and applications in solar energy conversion.
- Raddaha, N.S., Cordero-Arias, L., Cabanas-Polo, S., Virtanen, S., Roether, J.A., Boccaccini, A.R., 2014. Electrophoretic deposition of chitosan/h-bn and chitosan/h-bn/tio(2) composite coatings on stainless steel (316L) substrates. *Materials (Basel)* 7 (3), 1814-1829.
- Ren, S., Du, C., Liu, Z., Li, X., Xiong, J., Li, S., 2020. Effect of fluoride ions on corrosion behaviour of commercial pure titanium in artificial seawater environment. *Applied Surface Science* 506, 144759.
- Rissouli, L., Benicha, M., & Chabbi, M. (2016). Contribution to the elimination of Linuron by the adsorption process using Chitin and Chitosan biopolymers. *J. Mater. Environ. Sci*, 7, 531-540.
- Romano, P., Fabritius, H., Raabe, D., 2007. The exoskeleton of the lobster homarus americanus as an example of a smart anisotropic biological material. *Acta Biomater* 3 (3), 301-9.
- Sarıkaya, Ö. (2007). Aşınmaya Karşı Yüzey Mühendisliği Yöntemleri, Sakarya, 280s.
- Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., ... & Watson, G. W. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO_2 . *Nature materials*, 12(9), 798-801.
- Seçer, Y., 2019. Seçici Lazer Ergitme Yöntemi İle Oluşturulan Farklı Yüzey Tekstürlerinin ve Plazma Nitrileme İşleminin AISI 316L Paslanmaz Çeliğinin Yapısal, mekanik ve tribolojik Özelliklerine Etkileri, (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Sıcakyüz, Ö., 2007. Titanyum ve titanyum alaşımlarının anodik oksidasyon davranışı ve karakterizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sienko, M.,J., Plane, A.,R., 1976. *Chemistry: Principles and Properties*. 363-364p
- Simchi, A., Pishbin, F., Boccaccini, A.R., 2009. Electrophoretic deposition of chitosan. *Materials Letters* 63 (26), 2253-2256.
- Singh, S.K.J.I.J.O.B.M., 2019. Solubility of lignin and chitin in ionic liquids and their biomedical applications.
- Scarpelli, F., Mastropietro, T., Poerio, T., & Godbert, N. (2018). Mesoporous TiO_2 thin films: State of the art. *Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment*, 57-80
- Stachowiak, G., Batchelor, A.W., 2005. *Engineering tribology* Elsevier Science.
- Sun, J., & Bhushan, B. (2012). Structure and mechanical properties of beetle wings: a review. *Rsc Advances*, 2(33), 12606-12623.
- Şahin, F.Y., 2012. Titanyum-Nikel Alaşımlı Malzeme Üretimi Ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Tammam, R.H., Fekry, A.M., 2017. Corrosion behavior of 316l stainless steel coated by chitosan/gold/nickel nanoparticles in mixed acid mixture containing inorganic anions. *International Journal of Electrochemical Science*, 8991-9006.
- Tao, X., Yao, Z., Luo, X., 2017. Comparison of tribological and corrosion behaviors of cp ti coated with the tio₂/graphite coating and nitrided tio₂/graphite coating. *Journal of Alloys and Compounds* 718, 126-133.
- TPU Corporate Portal (Tomsk Polytechnic University), "Wear", <http://portal.tpu.ru:7777/SHARED/t/TARASOVSYU/eng/tribology/Tab/Lecture%208%20Wear.pdf> (Erisim tarihi: 11 Haziran 2017)
- Üçgül, İ., Sultan, A., Küçükçapraz, D.Ö.J.E.Ü.F.B.E.D., 2016. Farklı hammadde kaynaklarından kitinin saflaştırılması ve tekstil uygulamaları. 9 (1), 46-56.
- V.Ryan, 2014. Biomimetic design (biomimicry), Technology Students, <https://technologystudent.com/prddes1/biomimetic1.html> (Erisim tarihi: 03.12.2019).
- Venkateswarlu, K., Rameshbabu, N., Bose, A.C., Muthupandi, V., Subramanian, S., Mubarakali, D., Thajuddin, N., 2012. Fabrication of corrosion resistant, bioactive and antibacterial silver substituted hydroxyapatite/titania composite coating on cp ti. *Ceramics International* 38 (1), 731-740.
- Wang, Y., Cui, H., Zhao, Q., Du, X., 2019. Chameleon-inspired structural-color actuators. *Matter* 1 (3), 626-638.
- Wang, Z., Wille, U., Juaristi, E., 2017. *Encyclopedia of physical organic chemistry*, 6 volume set Wiley.
- Yao, J.J., Lewallen, E.A., Trousdale, W.H., Xu, W., Thaler, R., Salib, C.G., Reina, N., Abdel, M.P., Lewallen, D.G., Van Wijnen, A.J., 2017. Local cellular responses to titanium dioxide from orthopedic implants. *Biores Open Access* 6 (1), 94-103.
- Yasuyuki, K., Kazuhide, K., Tetsuya, A., Hideki, Y., Toshiki, M., 2013. Mechanical transfer of gan-based devices using layered boron nitride as a release layer. NTT Technical.
- Yetim, A.F., 2009. *Biyomalzeme Olarak Kullanılan Aisi 316 L Paslanmaz Çelik Ve Ti6al4v Alaşımlarının Plazma İle Nitrürleme Davranışı, Ti-Dlc İnce Film Kaplama İle Karşılaştırılması*, (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yetim, A.F., 2010. Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology* 205 (6), 1757-1763.
- Yılmaz, M.S., 2012. *Saf Titanyum Malzeme Yüzeyinde Titanyum Alüminyum İntermetalik Tabakasının Oluşturulması (Yüksek Lisans Tezi)*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhang, J., Dai, C.-S., Wei, J., Wen, Z.-H., 2012. Study on the bonding strength between calcium phosphate/chitosan composite coatings and a mg alloy substrate. *Applied Surface Science* 261, 276-286.
- Zhang, T., Li, M., Su, B., Ye, C., Li, K., Shen, W., Chen, L., Xue, Z., Wang, S., Jiang, L., 2011. Bio-inspired anisotropic micro/nano-surface from a natural stamp: Grasshopper wings. *Soft Matter* 7 (18).
- Zhang, Y., Paris, O., Terrill, N.J., Gupta, H.S., 2016. Uncovering three-dimensional gradients in fibrillar orientation in an impact-resistant biological armour. *Sci Rep* 6, 26249.
- Zhao, C., Xing, L., Xiang, J., Cui, L., Jiao, J., Sai, H., Li, Z., Li, F.J.P., 2014. Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified pet substrates using drop-casting method. 17, 66-73.
- Zhong, W. W., Huang, Y. F., Gan, D., Xu, J. Y., Li, H., Wang, G., ... & Chen, X. L. (2016). Wetting behavior of water on silicon carbide polar surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(40), 28033-28039.

Zia, K. M., Barikani, M., Zuber, M., Bhatti, I. A., & Sheikh, M. A. (2008). Molecular engineering of chitin based polyurethane elastomers. *Carbohydrate Polymers*, 74(2), 149-158.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Burak ATİK
Doğum tarihi:	21 Mayıs 1994
Doğum Yeri:	ERZURUM
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Tel:	05513903925
E-mail:	burak.atik@atauni.edu.tr
Eğitim	
Lise:	Kazım Karabekir Endüstri Meslek Lisesi
Lisans:	Bayburt Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Makine Mühendisliği (2016)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Makine Mühendisliği Anabilim Dalı/Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Makine Mühendisleri Odası (MMO)	