KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYASAL YÖNTEMLERLE GÜMÜŞ TOZU ÜRETİMİ VE TİTANYUMUN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

SÜMEYYE ERKAN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYASAL YÖNTEMLERLE GÜMÜŞ TOZU ÜRETİMİ VE TİTANYUMUN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

SÜMEYYE ERKAN

Doç. Dr. Rıdvan YAMANOĞLU
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Doç. Dr. Mustafa TÜRKMEN
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 17.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Gelişen teknoloji ile birlikte insanoğlunun beklentilerinin karşılanması amacıyla yeni nesil malzemelerin üretilmesi veya mevcut malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların sayısında her geçen gün artış olmaktadır. Özellikle sağlık sektörü açısından bakıldığında biyomalzemelerin özelliklerinin farklı element ilaveleri ile geliştirilmesi insan sağlığı açısından önem arz etmektedir. Gümüş bu alanda öne çıkan metallerden birisidir. Gümüşün sahip olduğu antibakteriyel özellikler metalik biyomalzemelerden en fazla kullanım alanına sahip olan titanyum ve alaşımları için en önemli tercih sebebidir. Bu tez çalışması kapsamında bu amaca yönelik olarak öncelikle kimyasal tekniklerle gümüş tozunun üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen gümüşün saf titanyumun özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Bu yüksek lisans tezi Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No:2019/002) tarafından desteklenmiştir.

Bu süreçte, üniversite eğitimim süresince ve tez çalışmam sırasında yapmış olduğum çalışmalarımda hiçbir desteğini esirgemeyen kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve her türlü yardımıyla yanımda olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Rıdvan Yamanoğlu'na teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmalarının bir kısmı Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında, bir kısmı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuvarlarında, bir kısmı da Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji laboratuvarlarında gerçekleşmiştir. Kimyasal deneylerim süresince desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Seda Karayünlü Bozbaş'a teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmamın sitotoksisite ve antibakteriyel özelliklerin belirlenmesi kısmında desteklerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Fetiye Kolaylı ve Araştırma Görevlisi Sayın Hüseyin Uzuner'e teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tez süresince çalışmalarım sırasında her zaman yardımcı olan çalışma arkadaşım Onur Muratal'a teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca başta sağlık ve eğitimim olmak üzere her konuda maddi manevi desteklerini asla esirgemeyen beni büyüten ve her zaman yanımda olan annem, babam, abim ve kardeşime en içten duygularımla teşekkürlerimi, sevgilerimi sunarım.

Haziran – 2019 Sümeyye ERKAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GÜMÜŞ VE ÖZELLİKLERİ 3
1.1. Gümüşün Tarihçesi 3
1.2. Gümüşün Temel Özellikleri 4
1.3. Gümüşün Kullanım Alanları 5
1.4. Gümüşün Antibakteriyel Özelliği 7
2. GÜMÜŞ TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ 10
2.1. Kimyasal Yöntemler 11
2.2. Elektroliz ile Üretim 17
2.3. Atomizasyon ile Üretim 18
3. GÜMÜŞÜN TİTANYUMUN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ 21
3.1. Titanyumun Genel Özellikleri 21
3.2. Titanyuma Alaşım Elementlerinin Etkisi 25
3.3. Titanyum Alaşımları ve Sınıflandırılması 27
3.4. Ti-Ag Alaşımları 30
4. MALZEME VE YÖNTEM 33
4.1. Toz Üretim Süreçleri 34
4.2. Tozların Karakterizasyonu 44
4.3. Ti-Ag Alaşımının Hazırlanması 45
4.4. Ti-Ag Alaşımının Sıcak Pres ile Üretimi 45
4.5. Sinterlenen Numunelerin Metalografik Olarak Hazırlanması 47
4.6. Yoğunluk Ölçümü 47
4.7. Sertlik ve Aşınma Testleri 48
4.8. Optik Mikroskop ile Karakterizasyon 50
4.9. Biyolojik Testler 50
4.9.1. Antibakteriyel aktivite özelliklerinin belirlenmesi 50
4.9.2. Sitotoksisite özelliklerinin belirlenmesi 51
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 56
5.1. Tozların Karakterizasyonu 56
5.2. Yoğunluk Sonuçları 67
5.3. Sertlik Sonuçları 69
5.4. Aşınma Sonuçları 69
5.5. Optik Mikroskop ile Görüntü Analizi 70
5.6. Biyolojik Test Sonuçları 71
5.6.1. Antibakteriyel aktivite sonuçları 71
5.6.2. Sitotoksisite testi sonuçları 72

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 75
KAYNAKLAR 76
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 82
ÖZGEÇMİŞ 83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Gümüş iyonlarının bakteri hücreleri üzerindeki antibakteriyel etkisinin mekanizması 6
Şekil 1.2. Gümüşün bakteri hücrelerini öldürme mekanizması 8
Şekil 2.1. Gümüş tozlarının hazırlanmasında Ag dispersiyon mekanizması 13
Şekil 2.2. Farklı pH değerlerinde hazırlanan gümüş tozlarının SEM görüntüleri: (a) pH=2,73; (b) pH=4,24; (c) pH=6,13; (d) pH=9,20; (e) pH=9,46 14
Şekil 2.3. 10,2 mA / cm^2'de A ve B örneklerinden çeşitli sıcaklıklarda elektro indirgenmiş Ag tozlarının SEM görüntüleri. Numune A, (a) 25 °C, (b) 60 °C; Örnek B, (c) 25 °C, (d) 6 15
Şekil 2.4. 15 °C'de elde edilen Ag tozlarının SEM görüntüleri 16
Şekil 2.5. Elektroliz devresinin şematik görünümü 17
Şekil 2.6. Su atomizasyonu işleminin şematik görünümü 18
Şekil 2.7. Yüksek basınçlı su atomizasyonu ile hazırlanan gümüş tozunun SEM görüntüsü 20
Şekil 3.1. HSP α ile HMK β'nın kristal yapıları 26
Şekil 3.2. Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi 26
Şekil 3.3. İkili titanyum alaşımları 27
Şekil 3.4. Titanyum alaşımının tavlanması (a), Hızlı soğutma sonrası iğnemsi yapı (b), yavaş soğutma sonrası plakalı içyapı (c) 28
Şekil 3.5. β alaşımlarının ısıl işlem uygulanma grafiği ve oluşan mikroyapılar 29
Şekil 3.6. Widmanstatten yapısının oluşumu 29
Şekil 4.1. Tez sürecinin şematik gösterimi 33
Şekil 4.2. Multi-Rotator isimli karıştırma cihazı 35
Şekil 4.3. Orbital Shaker isimli karıştırma cihazı 35
Şekil 4.4. Labart marka karıştırma cihazı 36
Şekil 4.5. Santrifüj cihazı 36
Şekil 4.6. 250 mL'lik balon joje 37
Şekil 4.7. Hassas Terazi 38
Şekil 4.8. İşlem sonrası gümüş tozu eldesi için çözeltinin süzülme görüntüsü 39
Şekil 4.9. a) Saf Titanyum tozu, b) Saf Gümüş tozu 44
Şekil 4.10. MSE-TEC marka bilyeli değirmen 45
Şekil 4.11. DIEX sıcak pres cihazı 46
Şekil 4.12. Üretim esnasında kullanılan grafit kalıp 47
Şekil 4.13. AND GR-200 marka hassas terazi 48
Şekil 4.14. Future Tech marka sertlik ölçüm cihazı 49
Şekil 4.15. Aşınma cihazı 49
Şekil 4.16. Olympus marka optik mikroskop 50
Şekil 4.17. İnkübasyon sonrası petrilerin görünümü 55

Şekil 5.1. a) -5 °C'de Santrifüj cihazı ile üretim, b) -5 °C'de Multi-Rotator ile üretim 56
Şekil 5.2. TIAN vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 57
Şekil 5.3. Sun vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 57
Şekil 5.4. Lı vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 58
Şekil 5.5. a) 30 dakikada Orbital Shaker ile saf Ag tozu eldesi,b) 60 dakikada Orbital Shaker ile saf Ag tozu eldesi,c) Buz banyosunda Multi-Rotator cihazı ile saf Ag tozu eldesi 58
Şekil 5.6. Labart isimli cihazda elde edilen saf Ag tozu 59
Şekil 5.7. Multi-Rotator cihazında farklı sıcaklıklar ile elde edilen saf Ag tozları 60
Şekil 5.8. Multi-Rotator ile oda sıcaklığında 1saat süre ile elde edilen saf Ag tozu 60
Şekil 5.9. 15 °C'de elde edilen saf Ag tozlarının SEM görüntüleri 61
Şekil 5.10. Ahn vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 61
Şekil 5.11. Sanchez vd. elde ettikleri Ag tozu 62
Şekil 5.12. Khan vd.çalışmalarındaki saf Ag tozu 62
Şekil 5.13. Suber vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 63
Şekil 5.14. Halaciuga vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 63
Şekil 5.15. EBIN vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 64
Şekil 5.16. Liu vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 64
Şekil 5.17. Yakutik vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 65
Şekil 5.18. Widoniak vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 65
Şekil 5.19. Velikov vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu 66
Şekil 5.20. Yang vd. elde etmiş oldukları Ag tozları 66
Şekil 5.21. Çalışmamızla üretilen saf Ag tozlarının SEM görüntüsü ve EDX analizi 67
Şekil 5.22. Yoğunluk ölçümü sonucunda elde edilen değerler a) saf Ti, Ti5Ag, Ti6Al4V ve Ti5Al2,5Fe b) saf titanyumun yoğunluğuna Ag etkisi 68
Şekil 5.23. Ti ve bazı alaşımlarının sertlik sonuçları 69
Şekil 5.24. Toz metalurjisi laboratuvarında üretilen farklı titanyum esaslı malzemelerin aşınma oranlarının karşılaştırılması 70
Şekil 5.25. Ti-Ag alaşımı içindeki gümüş partikülü görüntüleri 70
Şekil 5.26. Ti-Ag alaşımından oluşan numune içerisindeki Ag partikülünün dağlama işlemi sonrasındaki görüntüleri 71
Şekil 5.27. Üretilen numunelerin sitotoksisite sonuçları 72

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Saf gümüşün özellikleri 4
Tablo 2.1. Elektroliz işleminde kullanılan malzeme ve özellikleri..... 18
Tablo 3.1. Saf Titanyumun özellikleri 22
Tablo 4.1. Kullanılan $AgNO_3$ ve $Fe(II)SO_4.7H_2O$ oranları 37
Tablo 4.2. Hazırlanan $AgNO_3$ ve $Fe(II)SO_4.7H_2O$ çözeltilerinin karışım oranları 38
Tablo 4.3. İlk aşamada kullanılan cihazlar..... 39
Tablo 4.4. Zaman farklarının etkisi için üretilen malzeme ve parametreleri 40
Tablo 4.5. Sıcaklık farklarının etkisi için üretilen numune parametreleri 41
Tablo 4.6. Multi Rotator cihazında kullanılacak malzemeler ve parametreleri 41
Tablo 4.7. Hazırlanan AgNO3 ve Fe(II)SO4.7H2O çözeltilerin karışım oranları 42
Tablo 4.8. Multi-Rotator cihazında kullanılan malzemeler ve parametreleri 43
Tablo 4.9. Aşınma esnasında kullanılan parametreler 50
Tablo 5.1. EDX analiz tablosu 67
Tablo 5.2. Saf Ti ve Ti-5Ag bileşimine ait yoğunluk sonuçları..... 68
Tablo 5.3. Saf Ti ve Ti-5Ag'nin aşınma oranları..... 69
Tablo 5.4. E. coli ve S. aureus baktrilerinden oluşan koloni sayılarındaki değişim..... 72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angström
β	: Hacim merkezli kübik yapısındaki titanyum alaşımı
α	: Hegzagonal sıkı paket yapısındaki titanyum alaşımı
µm	: Mikrometre
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
HV	: Vickers Ölçeğinde Sertlik Değeri
W	: Watt
kW	: Kilowatt
L	: Litre
mL	: Mililitre
MPa	: Megapascal

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Au	: Altın
ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
ATM	: Adenozin Trifosfat
B	: Bor
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Cl	: Klor
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
CVD	: Kimyasal Buhar Çöktürme
PVD	: Fiziksel Buhar Çöktürme
Dak	: Dakika
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
DMEM	: Dulbecco’s Modified Eagle Medium
E. coli	: Escherichia Coli
EDX	: Energy Dispersive X-Ray (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)
ER	: Elektrokimyasal Rafinasyon
CPCR	: Kimyasal İndirgeme
Fe	: Demir
FBS	: Fetal Bovine Serum (Fetal Dana Serumu)
HMK	: Hacim Merkezli Kübik

HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
MHA	: Mualler Hinton Agar
Mg	: Magnezyum
Mo	: Molibden
MÖ	: Milattan Önce
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
P	: Paladyum
pH	: Hidrojen gücü
Pt	: Platin
Rpm	: Revolution Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
S	: Sülfür
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elekton Mikrokobu)
S. aureus	: Staphylococcus Aureus
s	: Saniye
Ti	: Titanyum
TM	: Toz Metalurjisi
V	: Vanadyum
W	: Tungsten
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
yy	: Yüzyıl

KİMYASAL YÖNTEMLERLE GÜMÜŞ TOZU ÜRETİMİ VE TİTANYUMUN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Endüstriyel uygulamalarda gümüş tozlarının birçok kullanım alanı vardır. Son zamanlarda biyomalzemelerin antibakteriyel özelliklerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmaların sayısında artış gözlenmektedir. Tez kapsamında yüksek saflıkta gümüş tozlarının kimyasal yöntemler ile üretimi ve ardından metalik biyomalzemeler içerisinde oldukça fazla kullanılan titanyumun özelliklerine etkisi incelenmiştir. Tüm üretim süreçleri toz metalürjik prosesler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde saf gümüş tozları kimyasal tekniklerle üretilmiştir. İkinci bölümde ise elde edilen saf gümüş tozları saf titanyuma ağırlıkça % 5 olacak şekilde ilave edilmiştir. Elde edilen karışımlar tek eksenli sıcak pres cihazı ile sinterlenerek numuneler üretilmiştir. Titanyumun yüksek oksijen afinitesinden dolayı sinterleme işlemleri vakum altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunlukları ölçülmüş ardından mekanik dayanımlarının belirlenmesi amacı ile sertlik ve aşınma testleri yapılmıştır. Son olarak üretilen malzemelerin biyomedikal alanda kullanımlarının uygunluğunu belirlemek amacı ile antibakteriyel aktivite ve sitotoksisite özellikleri ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel Özellik, Gümüş Tozu, Kimyasal Yöntem, Sıcak Pres, Toz Metalurjisi.

SILVER POWDER PRODUCTION BY CHEMICAL METHODS AND INSPECTION OF THE EFFECT ON TITANIUM PROPERTIES

ABSTRACT

Silver powders are used in many industrial applications. Recently, there is an increasing demand on the development of antibacterial properties of biomaterials. In this thesis, the production of high purity silver powders by chemical methods and their effects on the titanium which is widely used in metallic biomaterials were investigated. All production processes were carried out using powder metallurgical processes. In the first part of the study, pure silver powders were produced by chemical techniques. In the second part, the obtained pure silver powders were added to the pure titanium as wt. 5%. The obtained mixtures were sintered with uniaxial hot press device and samples were produced. Due to the high oxygen affinity of titanium, sintering was carried out under a vacuum atmosphere. The density of the obtained samples were measured, hardness and wear tests were performed to determine their mechanical behavior. Finally, antibacterial activity and cytotoxicity properties were investigated to determine the suitability of the materials to be used in biomedical applications.

Keywords: Antibacterial Properties, Silver Powder, Chemical Method, Hot Press, Powder Metallurgy.

GİRİŞ

İnsanoğlunun hayat kalitesinin arttırılmasına yönelik araştırmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Hayat kalitesinin geliştirilmesinin söz konusu olduğu en önemli sektörlerden birisi biyomedikal alandır. Biyomedikal malzemelerin seçimi ve tasarımında birçok kriter bulunmaktadır. Bu kriterlerin birçoğu sağlansa da tercih edilen biyomalzemenin insan vücudunda oluşturduğu tepki operasyon sonrasında hasta için olumsuz sonuçlara sebep olabilmektedir. Bu tepki kendisini enfeksiyon oluşumu şeklinde göstermektedir. Enfeksiyonların önlenmesi amacıyla özellikle metalik biyomalzemelerin antibakteriyel özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Antibakteriyel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla gümüşün kullanımı tarihsel olarak çok eskilere dayanmaktadır. Bu çalışmanın temeli de gümüşün antibakteriyel özelliklerinden yola çıkarak toz formunda üretimi ve üretim sonrasında bir biyomalzeme olarak titanyumun hem mekanik hem de biyolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi üzerine kurgulanmıştır.

Gümüş tozu üretimi söz konusu olduğunda genellikle kimyasal ve atomizasyon yöntemleri tercih edilmektedir. Bu yöntemleri birbirinden ayıran en önemli unsurlar elde edilen ürünlerin saflıkları, boyut ve şekillerindeki farklılıklardır. Atomizasyon yöntemlerinde genellikle bir potada ergitme söz konusu olduğundan potadan gelen kirlilikler elde edilen tozun bileşimini dolayısıyla nihai özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca enerji açısından bakıldığında da yüksek sıcaklıklara çıkılma zorunluluğu söz konusudur. Bunlara rağmen, atomizasyon teknikleri şekil ve boyut açısından homojen bir yapı ortaya koyması açısından avantajlı sayılır. Saflığın önemli bir etken olduğu ve boyut ve şekil açısından özellikleri negatif etkilemeyecek uygulamalar söz konusu olduğunda kimyasal teknikler oldukça avantajlıdır. Gümüş tozu üretimi için kimyasal yöntemler tercih edilmiştir. Elde edilen tozların şekil ve boyut karakteristikleri üretim yöntemlerinin parametreleri üzerinden kontrol edilmeye çalışılmıştır.

İstenen bileşime sahip gümüş içeren titanyum alaşımlarının üretimi için ise basınç destekli sinterleme yöntemi tercih edilmiştir. Üretim süresince sıcaklıkla birlikte

basıncın uygulanması sayesinde geleneksel yöntemlere nazaran daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde malzemelerin üretimi söz konusu olmaktadır. Bu sayede daha az enerji tüketimi ve daha yüksek dayanıma sahip malzemelerin üretimi söz konusu olabilmektedir. Bu tez kapsamında tüm gümüş tozu ve Ti-5Ag alaşımı üretim süreçleri ortaya konmuştur. Elde edilen numuneler metalografik olarak hazırlanmış mikroyapısal, mekanik ve biyolojik karakteristikleri incelenmiştir.

1. GÜMÜŞ VE ÖZELLİKLERİ

1.1. Gümüşün Tarihçesi

Gümüş eski çağlardan beri bilinmektedir. Altın ve bakırdan sonra keşfi gerçekleşmiştir. Altın gümüşe nazaran daha az bulunmasına rağmen dünyanın her yerine yayılmasından dolayı gümüşten önce kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanında saf halde gümüş çok derinlerde bulunabilmektedir. Gümüşün M.Ö. 3100 yıllarında Mısırlılar ve M.Ö. 2500 yıllarında Çinliler ve Persler tarafından kullanıldığı yapılan çalışmalarla bulunmuştur. En çok bulunan gümüş filizleri, argentit (Ag_2S) ve gümüş klorür (AgCl) bileşikleridir [1].

Gümüş değerli metaller arasında yer almaktadır. Mücevherat, madeni paralar, fotografik malzemeler veya patlayıcılar gibi farklı birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Gümüşün tıbbi malzemelerin kullanımında hijyen oluşturması için dezenfektan olarak tercih edilmesi, en önemli kullanım alanlarından biri olarak gösterilmektedir. Gümüş eski çağlardan beri su ve şarap muhafaza etmek için tercih edilmektedir. İnsan için faydalı özellikleri olmasından esinlenerek Hipokrat yaptığı çalışmalar ile yaraları iyileştirerek ve ülser tedavisinde kullanarak gümüş tozu kullanımının faydalı olduğunu ispatlamıştır. 17. ve 18. yüzyıllarda ülser tedavisi için saf gümüş yerine gümüş nitrat kullanılmış ancak 19. yüzyılda gümüşün aktimikrobiyel aktivitesi kesin olarak sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, 1940 yılında antibiyotiklerin kullanılmasından sonra gümüş kullanımı azalmıştır. Gümüş bileşikleri özellikle yanık tedavisinde ve farklı birçok biyomedikal alanda kullanılmıştır. Günümüzde gümüş nanoparçacıkları ile ilgili en aktif çalışma alanları optik ve biyomedikal özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışma yapılan alanlardır [2].

Gümüşün biyolojik olarak inert olmasından dolayı günlük yaşamda kullanılan gümüş paralar, tabaklar, çatal ve bıçaklar sağlık açısından güvenlidir. Yutulsa dahi dokular tarafından absorblanmadan vücudu terk eder. Ayrıca belirli miktarlarda bazı zararlı etkileri de vardır. Gümüş insanlarda Argyria adı verilen, derinin mavi-gri renge

dönüşmesi şeklinde kendini gösteren hastalığa neden olmaktadır. Nadiren nörolojik rahatsızlıklara, böbreklerde hasara, şiddetli baş ağrılarına, yorgunluğa, midenin bozulmasına da etki etmektedir [3].

1.2. Gümüşün Temel Özellikleri

Gümüş simgesi Ag olan elementtir. Ag sembolü latince argentum kelimesinden gelmektedir. Beyaz, parlak ve metalik görünüme sahiptir. Atom numarası 47, atom ağırlığı ise 107,87 gramdır. Ergime noktası 968 °C, kaynama noktası 2212 °C ve özgül ağırlığı 10,5 g/cm³'tür. Gümüş; ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, sünek bir malzemedir. Bir gram kadar gümüş tozundan iki kilometre uzunluğunda ince tel çekebilmek mümkündür. Kristallenmesi elektrik sistemlerine bakıldığında küp ve altıgen şeklinde gerçekleşmektedir. Saf gümüş diğer metallerle kıyaslandığında elektrik ve ısıl iletkenliği en iyi olan element özelliğine sahiptir. Ayrıca yine tüm metaller ile kıyaslandığında temas direnci en düşük olan element olarak bilinmektedir. Gümüşün havada ve suda oksitlenmeye karşı direncine baktığımız zaman yüksek direnç göstermektedir. Bakıra göre daha zor, altına göre ise daha kolay oksitlenme gerçekleşmektedir. Standart elektrot potansiyeli 0,7978 volt (V) olarak bilinmektedir. Nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asit içerisinde rahat bir şekilde ergitilmesinin yanında aslında asit ve birçok organik maddeye karşı dayanıklı bir elementtir. Gümüş kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiş bazı malzemelerin yüzeylerinde koyulaşmaların olmasının sebebi havadaki hidrojen sülfür ve yumurta gibi bazı yiyeceklerin içerisinde mevcut olan sülfürdür. Saf gümüş basit bir şekilde paslanmamaktadır. Ayrıca elektrik ve ısıyı iyi ileten bir malzeme olması ile birlikte yumuşak bir malzemedir. Gümüşün kullanım alanı birçok elementle yaptığı alaşımların kullanım alanlarına göre daha azdır. Bunun sebebi ise gümüşün maliyetinin çok yüksek olması olarak belirlenmiştir [2]. Tablo 1.1'de saf gümüşün özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.1. Saf gümüşün özellikleri [3]

Element	Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Atom numarası	Atom Ağırlığı ($g.mol^{-1}$)	Ergime sıcaklığı (°C)	Kaynama noktası (°C)
Ag	10,5	47	107,87	968	2212

Gümüş parlak, yumuşak ve beyaz bir metaldir. Diğer elementlerle birlikte sülfür, klorür ve nitratları oluşturur. Saf gümüş parlak metalik beyaz-gri renkte, gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve gümüş klorür (AgCl) toz olarak beyaz renkte bulunurken, gümüş oksit (Ag_2O) ve gümüş sülfat (Ag_2SO_4) gri siyah gibi renklere sahip olabilmektedir [3].

1.3. Gümüşün Kullanım Alanları

Hava ve su ortamlarında iyonlaşan Ag^+ iyonu bakteri hücrelerinin yapısındaki tiyol, karboksil, indol, hidroksil grupları ile etkileşerek hücre yapısını bozup aktivitesini yitirmesiyle gümüşün antibakteriyel etkisi meydana gelmektedir. Gümüş ve bileşikleri antibakteriyel etkisinin güçlü olmasının yanında aynı zamanda toksik olmamaları sebebiyle günlük yaşamımızda kullanılan ve içerisinde birçok zararlı mikroorganizmaların mevcut olduğu malzemelerin üretimi esnasında tercih edilmektedir. Üretim esnasında yapının içerisine veya kaplama şeklinde üretim sonrası yüzeylere uygulanarak kullanılmaktadır. Bu malzemelere tekstil, metal, seramik, plastik, cam, fayans, kâğıt, boya ve farklı birçok alan örnek olarak gösterilmektedir [4].

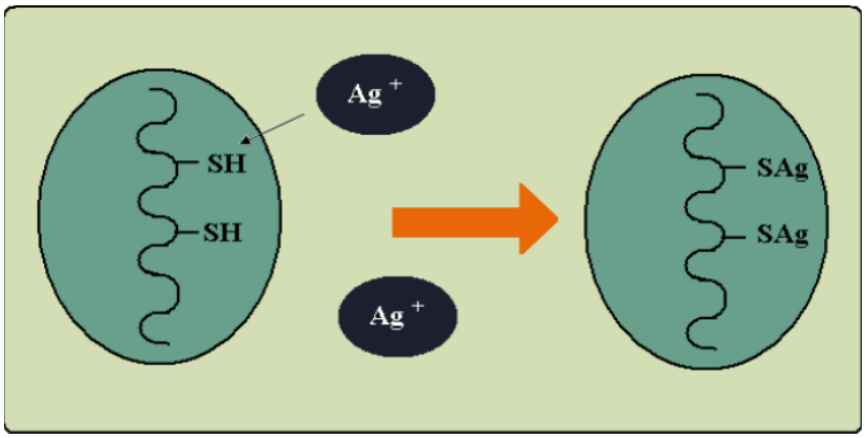
Gümüş tozu özellikle elektronik endüstrisi, kimya endüstrisi, kataliz ve fotografik işlem için birçok uygulamada kullanılmıştır. Gümüş katkılı malzemeler kimyasal olarak mukavemetlidirler. Gümüş nanopartikülleri biyosensör uygulamalarında da çok sık tercih edilmektedir. Gümüş nanopatikülleri biyosensörlerin özelliklerini artırmada çok fazla etki göstermektedir [5].

Yüksek iletkenlik gösteren gümüş nanopartiküller, biyosensörlerin hassasiyetini biyosensörler içerisindeki elektron transferini hızlandırarak sağladığı gözlemlenmiştir. Su filtrelerinde kullanılan gümüş nanopartikülleri Hindistan üzerinde yaklaşık % 80 oranında içme sularında bulunan bakterilerin yok olması için önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Bu sebeple su filtrelerinde tercih edilmesi kullanım alanı açısından önemli bir kısmı kapsamaktadır [6].

Gümüş tozları medikal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alanlarda tercih edilmesinin en büyük nedenleri yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, oksidasyona karşı yüksek direnç gibi özelliklere sahip olmalarıdır. Elektronik endüstrisi büyük miktarlarda gümüş tozu tüketmekte ve bu da üretim aşamasında önemli miktarda

gümüş atığı oluşmasına sebep olmaktadır. Son yıllarda gümüş nanopartikülleri mükemmel optik, elektriksel, katalitik ve termal özelliklerinden dolayı optik cihazlarda, katalizörlerde, biyolojik sensörlerde tercih edilmektedir [7].

Gümüşün insan sağlığına ve çevreye birçok etkisi vardır. Yararlı ve zararlı olarak sınıflandırabileceğimiz etkileri hayatımızı büyük ölçüde etkilemektedir. Yaşadığımız dünya hızla kirlenmekte ve bununla birlikte formaldehit ve dioksin gibi zararlı kimyasallar artmaktadır. Formaldehit ve dioksin gibi zararlı kimyasalların artması insan sağlığını, doğayı olumsuz şekilde etkilemekte ve büyük riskler oluşturmaktadır. Ilıman iklimin ve sıcak iklim kuşağının yaşandığı bölgelerde daha çok zararlı maddelerin bulunması insan sağlığını ve doğanın varlığının riskini artırmaktadır. Havada mevcut olan virüs ve bakteriler kızamık, suçiçeği, grip gibi bulaşıcı hastalıklara sebep olmaktadır. Bu zararlı etkenler en çok bebekler olmak üzere, çocuklar ve yaşlıların yaşamlarını tehdit edip ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Nano boyutta gümüş ve gümüş oksit partikülleri insan vücudunda olup birçok bulaşıcı rahatsızlıklara sebep olan tıbbi olarak 650 civarında organizmaları yok ettiği bilimsel çalışmalarla gözlenmiştir. Şekil 1.1'de gümüşün antibakteriyel özelliğinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.1. Gümüş iyonlarının bakteri hücreleri üzerindeki antibakteriyel etkisinin mekanizması [8]

Şekil 1.1'e baktığımız zaman gümüş iyonlarının bakteri içerisine difuze olduğu görülmektedir. Difuzyon esnasında gümüş ve bakteri enzimi tepkimeye girerek bağlanma gerçekleşmektedir. Bağlanma sonucunda bakterilerin büyümesi ve sayılarının artması engellenmektedir. Gümüşün nano teknoloji alanında uygulama alanı oldukça fazladır. Tercih edildiği alan konusunda zamanla giderek artış

göstermektedir. Antibakteriyel alanda tercih edilen nano gümüşün olumlu etkilerine karşı olumsuzda birçok etkisi vardır. Doğaya ve canlılara karşı bazı zararlı etkileri gözlenmiştir. Bitkilerin bazıları için tehdit oluşturmaktadır. Memeli hayvanların da bazı organlarında büyük hasarlara yol açmaktadır [8].

1.4. Gümüşün Antibakteriyel Özelliği

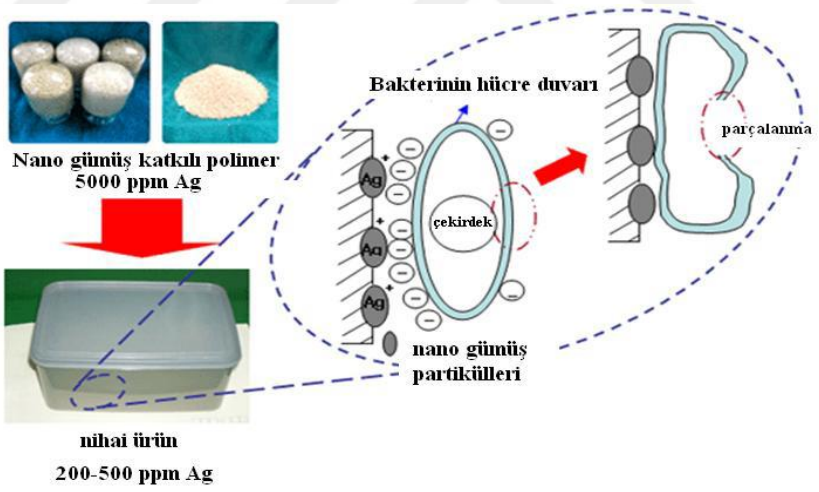
Gümüş antibakteriyel özelliklere sahip olmasından dolayı çok eski yıllardan beri yiyecek ve içeceklerimizin depolanmasında tercih edilmektedir. Su ve şarap eski zamanlarda bu şekilde depolanmıştır. Gezginler su ve süt gibi içecekleri korumak için şişenin dibine bozuk para ve gümüş kaşık yerleştirmişlerdir. Gümüş nitrat 2000'li yılların başından beri antimikrobiyel tedaviler için tercih edilen gümüş bileşiklerinden biri olan malzemedir. Virüsler, bakteriler ve ökaryotik mikroorganizmalar dahil çok sayıda patojene gümüş ve birçok bileşiğinin etkisi bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır. Örnek olarak 1947 yılında bakteri ve mantarlara karşı inhibitör etkisi, gümüş bileşiklerinden olan gümüş sülfadiazin bileşiğinde görülmüştür. Yapılan araştırmalarla gümüş iyonlarının patojenik aktivitesini elektron taşıma sistemi, hücre membranları ve DNA bağlanma bölgeleri ile etkileşime geçerek gerçekleştiği gözlenmiştir [9].

Antimikrobiyel malzemelerden gümüş içerenlerinin renksiz ve kimyasal olarak dayanıklı olması beklenmektedir. Gümüş iyonlarının salınımını yavaş yavaş ve uzun sürecek şekilde gerçekleştirebilmesi gerekmektedir. Bu etki genellikle antimikrobiyel malzemenin organik polimerler ile karıştırılmasıyla elde edilmektedir [10].

Gümüşün, antibakteriyel etkisi çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. 16. yy'dan sonra birçok hastalığın tedavisinde gümüş tercih edilmiş ve bu tedaviler başarılı bir şekilde sonuçlanmıştır. 19. yy.'da gümüşün bu özelliği klinik olarak tespit edilmiştir. Gümüşün, antibakteriyel madde olarak çok önemli iki avantajı bulunmaktadır. Birincisi çok geniş spektrumu olan bir antibiyotik olması; ikincisi ise, bakterinin gümüşe karşı direncinin neredeyse hiç bulunmamasıdır. E.coli bakterilerinin faaliyetlerine gümüşün etkisi üzerine yapılan bir çalışmada; gümüş iyonlarının bakterinin içerisine nüfuz ettiği, daha sonra bakteri ribozomuyla etkileşime girdiği ve böylece enerji üretimi için gerekli proteinlerin sentezini engelleyerek bakterinin yaşam faaliyetlerini durdurduğu görülmüştür. Antibakteriyel özelliklerinden dolayı

gümüşün, gümüş nitrat formunda dezenfektan olarak kullanılması bilinen bir yöntemdir [11].

Antibakteriyel malzemelere zamanla ilginin artmasının sebebi, birçok antibakteriyel yapı içerisindeki halojen bileşikleri ve aromatik gruplarının önemli sağlık problemlerine yol açmalarıdır. Bunların yanı sıra inorganik antibakteriyel malzemelere baktığımız zaman insanlara en zararsız ve en uygun malzeme gümüştür. Yapılan çalışmalarla gümüşün antibakteriyelliğini gösteren 2 farklı mekanizma bulunmuştur. Birinci mekanizma; zayıf asidik özellik gösteren gümüş, protein moleküllerindeki tiyol, amin, sülfür ve fosfor gruplarla bağlanır. Hücrenin içerisine sızar ve protein sentezini gerçekleştirmekle görevli olan ribozom işlevini gerçekleştiremez. ATP sentezi için gerekli olan protein ve enzimler aktivasyonunu yitirmekte ve hücrenin metabolizması engellenmektedir. Şekil 1.2'de mikroorganizmanın oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Gümüşün bakteri hücrelerini öldürme mekanizması [4]

İkinci mekanizma Ag^+ iyonuna maruz kalan hücrelerde sentezlenen proteinler bir araya gelmekte ve DNA'yı korumak için etrafını sarmaktadır. DNA sarmalı gevşek olmadığı için replikasyon yeteneğini kaybeder ve bakteri hücresinin oluşumu gerçekleşmiş olur. Gümüşün anti bakteriyel özelliğine etki eden parametreler boyut, şekil ve yoğunluktur. Boyut azaldığında yüzey alanı artacağı için bakterilerle temas alanını da artırmış olur [4].Gümüşün başta antibakteriyel özelliği olmak üzere birçok

özelliğinin yanında etki edeceği duruma göre şekil ve boyutlarının da önemi vardır. Şekil ve boyutları gümüş tozlarının üretim yöntemlerine göre değişmektedir.

2. GÜMÜŞ TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Toz üretiminde amaç genel olarak malzemenin küçük parçacıklar şeklinde elde edilerek yüzey alanının arttırılmasıdır. Toz üretim yöntemlerinin ortaya çıkmasında metalik malzemelerin ergime derecelerinin, reaksiyon ve soğuma sürelerinin, özgül ağırlıklarının, ısıl iletkenliklerinin farklılığı etkili olmuştur. Metalik toz üretimi teknikleri kendi içerisinde mekanik yöntemlerle toz üretimi, elektrolitik yöntemlerle toz üretimi ve kimyasal yöntemlerle toz üretimi olmak üzere 3 ana başlık altında toplanmaktadır. Kimyasal yöntemlerle toz üretimi de indirgeme, hidrojen indirgemesi, hidro-kimyasal indirgeme, karbon indirgemesi, metalle indirgeme, karbonil süreci olmak üzere farklı alt dallara ayrılmaktadır. Gümüş tozu hazırlamak için de birçok yöntem geliştirilmiştir.

Gümüş tozu eldesi için atomizasyon veya öğütme gibi mekanik yöntemler, kimyasal yöntemler ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Sulu bir çözelti içinde gümüş iyonlarının kimyasal olarak indirgenmesi yöntemi, düzenli şekilli ince gümüş tozunun ticari üretimi için kullanılmıştır. Bu yöntemde, sadece yüksek derişimli kimyasallar kullanıldığında yüksek saflıkta gümüş tozu eldesi sağlanmaktadır. Ayrıca çeşitli metalik bileşenler içeren elektronik parçaların süzdürme çözeltisi gibi gümüş kaynaklarında bulunan gümüş, bir elektrokimyasal rafinasyon (ER) veya kimyasal bir çökeltme ve ardından kimyasal indirgeme (CPCR) yoluyla yüksek saflıkta gümüş tozu olarak geri kazanılabilir. Elde edilen gümüş tozunun saflığı çok yüksek olsa da, elektrokimyasal rafinasyon uygulamasında işlem basamakları sınırlıdır. Çünkü toz parçacıklarının şeklini kontrol etmek zordur. CPCR sürecinde çeşitli safsızlıklar içeren gümüş çözeltilerinden, istenilen şekillerde gümüş tozu üretilebilir. Kimyasal reaktif gümüşü ayırır. Gümüş klorür ve gümüş fosfat gibi bileşikler elde edilir. Daha sonra kimyasal indirgeme ile gümüş toz haline dönüştürülür [12].

2.1. Kimyasal Yöntemler

Metal gümüş partiküllerinin eldesi için metal katyonunun indirgenmesine dayanan basit bir yöntemdir. İndirgenme reaksiyonları çözelti içerisinde gerçekleştirilir ve ürün kolloidal özelliklere sahiptir. Bu sistem metalin çökeltilmesi, azaltılması, nükleasyon, büyüme, kabalaşma ve aglomerasyondur. Tüm sürecin meydana geldiği yol sentez mekanizmasıdır. Herhangi bir redoks reaksiyonunda olduğu gibi, standart indirgeme potansiyelinin (E_0) değerleri, başarılı kimyasal dönüşüm için gerekli olan reaktif çiftlerini belirler. Bu, reaksiyondaki serbest enerji değişiminin ΔG_0, negatif olması gerektiği anlamına gelmektedir [13].

Yapılan çalışmalara baktığımızda; bir çalışmada küresel gümüş tozlarının kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezi araştırılmıştır. Yapışma, stabilite ve iletkenlikte iyi özelliklere sahip iletken metal pastalar çoktur. Metal parçacıkların saflığını, boyutunu ve şeklini kontrol etmek önemlidir. Bu çalışmada, iletken macunlar için mikrometre büyüklüğündeki metal tozların özelliklerini kontrol etmek için uygun yöntemler araştırılmıştır. Sulu çözeltide kimyasal indirgeme yöntemi, gümüş tozu üretmek üzere uyarlanmıştır. Reaksiyon süresi, indirgeyici ve katkı maddelerinin konsantrasyonu ve karıştırma hızı etkileri deneysel olarak araştırılmıştır. 0,5 ila 3 mikrometreden ince küresel gümüş tozu, sıvı nitrojen ile bir indirgeme katkısı olarak hidrokinon ile gümüş nitrat çözeltisinden sentezlenmiş ve partikül morfolojisi ve boyutu ile bağlantılı olarak bazı değişkenler ve reaksiyon mekanizması incelenmiştir [14,15].

Kimyasal çökelme veya kimyasal çöktürme isimleri ile de bilinen hidro-kimyasal yöntemle Ag tozu üretimi çalışmaları yapılmaktadır. Bu yöntem genelde demir tozlarının üretiminde çok kullanılmaktadır. Bu yöntemde seçilen malzeme öğütülmekte, kokla karıştırılmakta, karışım indirgemenin oluştuğu sürekli fırından geçirilmektedir. İşlem sonunda kek şeklinde sünger demir elde edilmektedir. Sünger demir daha sonra öğütülüp, metalik olmayan malzemelerden ayrıştırılıp elenmektedir. Ham malzemeler tozların saf olup olmadığı belirlemektedir. Düzensiz süngerimsi tanecikler yumuşaktır. Yumuşak olmalarından dolayı kolayca preslenebilir ve böylece ham mukavemeti iyi olan ürünler oluşmaktadır. Refrakter metallerde oksitlerinin hidrojenle indirgenmesi ile üretilmektedir. Bazı metaller

doğrudan sıvı formdan indirgeyici bir gaz (genellikle H_2) kullanılarak indirgenir ve toz olarak üretilmektedir. Bu süreç içerisinde Cu, Ni, Co, Fe ve S bulunan maden cevherlerinden daha çok nikel ve kobalt tozlarının üretimine yönelik olarak Kanada`da faaliyet gösteren Sherrit Gordon Mines Ltd şirketi tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde madenlerin bakırca zengin ve $Ni^+$ Co`ca zengin bölümleri yüzdürme yöntemi ile ayrıştırılır ve devamında otoklav içerisinde amonyum hidroksid (NH_4OH) kullanılarak 7-9 bar`lık hava basıncı altında liç işlemine tabi tutulmaktadır. Ni, Co (ve kalıntı Cu) kolayca çözünebilen amonyum oluşturmaktadır. Fe ise çözünmeyen $Fe(OH)_3$`ü oluşturur ve kükürt ise kükürt sülfat`a dönüşmektedir. Maden içerisinde kalan diğer unsurların tümü amonyum içerisinde çözünmez ve $Fe(OH)_3$`le birlikte katı faz oluşturur. Bununla birlikte Sn ve Cd gibi diğer bazı metaller de çözelti içerisine geçebilmektedir. Temiz çözelti daha sonra hidrojen gazı ile 28-35 bar basınç altında ve 180-220 °C sıcaklıklarda otoklav içerisinde işleme tabi tutulur ve bunun sonucunda (kompleks iyonlar ihmal edilmek suretiyle) aşağıdaki reaksiyon oluşmaktadır.

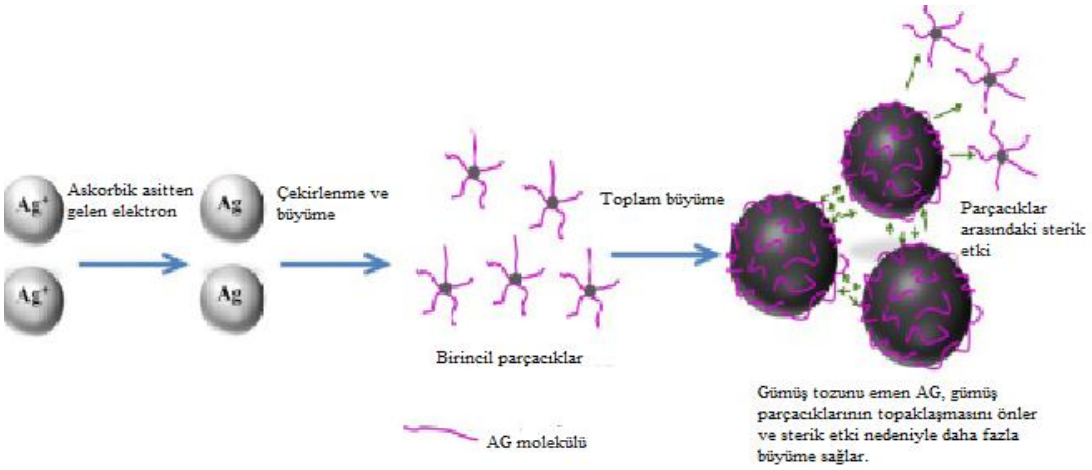
$$Me^{++} + H_2 \Leftrightarrow Me + 2H^+ \qquad (2.1)$$

Düşük $[H^+]$ ve yüksek PH_2 dengeyi eşitliğin sağ tarafına kaydırmakta ve metal çökelmesini kolaylaştırmaktadır. Bu yöntem sonucunda elde edilen tozların saflık oranı % 99,8'e kadar yükseltmektedir. Ni tozları içerisinde Co, Co tozları içerisinde Ni mevcut olabilir. Reaksiyon sürecine bağlı olarak kaba veya ince toz boyutları elde edilebilmektedir. Bu yöntemin önemli kullanım alanlarından birisi kompozit tozların üretiminin sağlanabilmesidir. İkinci fazı oluşturacak metal tozlar solüsyon içerisinde homojen ve hareketli olacak şekilde dağıtılmaktadır. Kompozit tozların kullanılma sebebi, segregasyonun önlenmesi, ikinci fazın ana yapı içerisinde homojen olarak dağılması ergiyiğin ıslatma kabiliyetinin arttırılması ve benzeri nedenlerdir. Kompozit tozlar kimyasal buhar çöktürme (CVD), fiziksel buhar çöktürme (PVD), sol-jel süreçleri gibi diğer bazı yöntemlerle de üretilebilmektedir. Ag, Au, Pd ve Pt gibi değerli metaller de toz olarak sıvı formdan üretilebilirler. Bununla birlikte bu tozlardan birçoğu ilgili metal-tuz solüsyonlarından kimyasal çökeltme yolu ile elde edilir. Altın ve platin grubu metallerin çözücüye alınması ve arıtma yöntemi ile solüsyonların rafine edilmesi yöntemi geliştirilmiştir. Au ve Ag değerli metal tozları içerisinde yer aldığı için elektronik endüstrisindeki çok katmanlı seramik

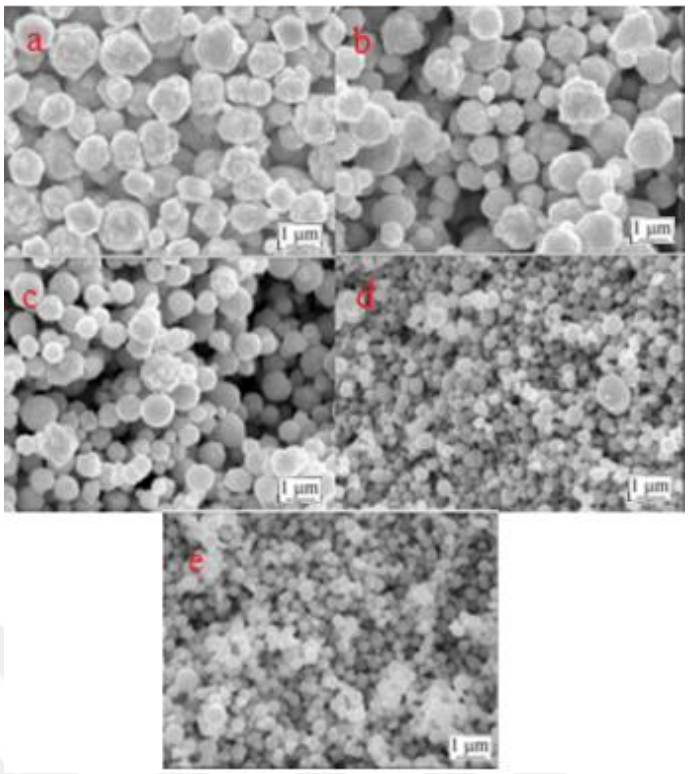
kondansatör üretiminde, kalın film uygulamalarında iletken pasta olarak, cam ve seramikler üzerindeki iletken bantlarda tercih edilmektedir [16].

Nitrik asit değerli bir asit olup metallerle reaksiyona girdiğinde hidrojen açığa çıkarmaz. Buna karşılık standart oksidasyon potansiyelleri cetvelinden de görüldüğü gibi hidrojen iyonundan daha kuvvetli bir oksitleyici olan nitrat iyonunu verir. Bu sebepten, redüksiyon ürünü olarak hidrojen yerine daima bir azot bileşiği veya sadece serbest azot meydana getirir [17].

Tian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya baktığımızda mikron boyuttaki gümüş tozlarının hazırlanmasında dağılma ve büyüme mekanizmaları incelenmiştir. Böylece, kontrol edilebilir büyüklük ve morfoloji ile mikron boyutlu gümüş tozlarının üretilmesi ve oluşumlarının incelenmesi hala umut verici bir konu olduğu düşünülmüştür. Tipik bir deneyde 25 g $AgN0_3$ içeren 200 mL sulu çözelti, 25 g askorbik asit ve 3 g Ag içeren 1250 mL sulu solüsyona ($AgNO_3$ kütlesine göre % 12 dispersant dozajı) eklenmiştir. 50 °C sabit sıcaklıkta 300 rpm/dak. askorbik asit çözeltisinin pH değeri sulu amonyak ile ayarlanmıştır. Hazırlanan gümüş tozları, santrifüjleme ile çözeltiden ayrılmıştır ve sırasıyla üç kez deiyonize su ve susuz etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra, 10 saat boyunca bir vakum fırınında 50 °C'de kurutulmuştur [18]. Şekil 2.1'de gümüş dispersiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.1.Gümüş tozlarının hazırlanmasında Ag dispersiyon mekanizması [18]



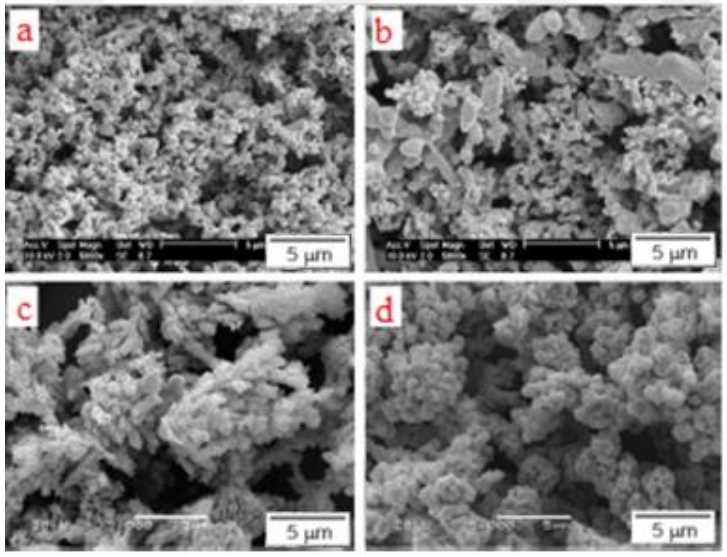
Şekil 2.2. Farklı pH değerlerinde hazırlanan gümüş tozlarının SEM görüntüleri: (a) pH=2,73; (b) pH=4,24; (c) pH=6,13; (d) pH=9,20; (e) pH=9,46 [18]

Yukarıda bahsedilen Tian vd. çalışmasında dispersiyonun, sıcaklığın ve pH değerinin toz üretimine etkisi incelenmiştir. Şekil 2.2'de gümüş tozlarının çapının artan pH değeri ile hızla azaldığı gözlenmiştir. Gümüş tozunun, pH değeri 2,73 olduğunda pürüzlü yüzeye ve yarı küresel şekle sahip olduğu görülmüştür. pH değeri arttıkça, gümüş tozlarının şekli daha düzenli hale gelir ve yüzeyleri daha pürüzsüz olmaktadır.

1) Yüksek yoğunluğa (> 4 g / cm^3) iyi dağılıma sahip mikron boyutlu Ag tozları hazırlanmıştır.
2) PEG-10000 ve PVA-124 ile hazırlanan gümüş tozları dispersanlar olarak ağaç benzeri bir yapı sergilemişlerdir. TW-80 ve PVP-K30 ile hazırlanan gümüş tozlarında çiçek benzeri yapı oluşmuştur. Moleküller, gümüş partiküllerinin yüzeyinde kimyasal adsorpsiyon yoluyla adsorbe edilebilir, böylece gümüş partiküllerinin iyi dağılması sağlanmaktadır.
3) pH değeri 2,73'ten 9,46'ya çıktıkça gümüş parçacık boyutu 4,09'dan 0,34 μm'ye kadar hassas bir şekilde ayarlanabilir. Kristalin boyutu, yoğunluğu ve gümüş

tozlarının yüzey morfolojisi ayrıca pH değeri ve sıcaklığı değiştirilerek ayarlanabilmektedir [18].

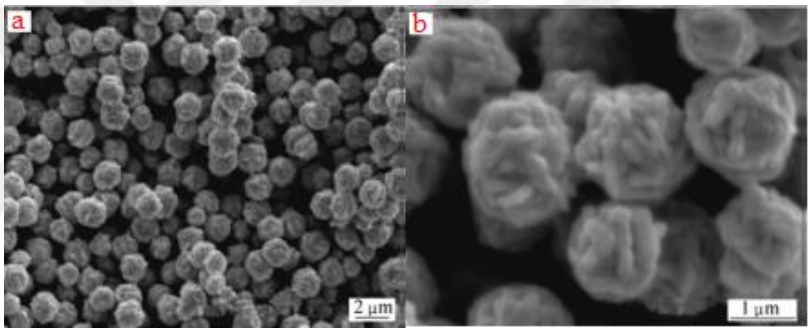
Kim vd. yaptığı çalışmada; deiyonize suda gümüşnitrat($AgN0_3$) çözülerek hazırlanmıştır. pH 6,5'in 0,1 mol/L trisodyumfosfat (Na_3P0_4) çözeltisini hazırlamak için az miktarda fosforik asit Na_3P0_4 çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra Ag_3PO_4 tozu, 25 °C'de 0,2 mol/L $AgN0_3$ ve 0,1 mol/L Na_3P0_4 çözeltilerinin stokiyometrik miktarının karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. 30 dakikalık bir çalkalamadan sonra çökelti süzülmüş, yıkanmış ve 80 °C'de kurutulmuştur. Ag ile Cu karıştırılmış bir karışık çözelti 9:1 oranının 0,2 mol/L $AgN0_3$ ve 0,2 mol/L $Cu(N0_3)_2$'den sentezi yapılmış ve Ag_3PO_4 toz içeren bakırın hazırlanması için kullanılmıştır. Şekil 2.3'te (a) ve (c), elektro-indirgenmiş gümüşün şekillerini gösterilmiştir. Sırasıyla A ve B örneklerinden alınan toz partikülleri verilmiştir. Örnek A'dan elektro-indirgenmiş Ag tozunun şekli, orijinal fosfat tozunun şeklinden çok farklı değildir. Şekil 2.3. (c) 'deki Ag tozu ise üzüm demetine benzer şekle sahiptir. Tozun inceliği elektro-indirgeme ile geliştirilmiştir [14].



Şekil 2.3. 10,2 mA / cm^2'de A ve B örneklerinden çeşitli sıcaklıklarda elektro indirgenmiş Ag tozlarının SEM görüntüleri. Numune A, (a) 25 °C, (b) 60 °C; Örnek B, (c) 25 °C, (d) 6 [14]

Bing vd. yapmış olduğu çalışmaya baktığımızda gümüş nitrat ve demir (II) sülfat heptahidratın çözeltileri sırasıyla su içinde çözülerek hazırlanmıştır. Her iki solüsyon oda sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra demir (II) sülfat heptahidrat çözeltisi,

yüksek hızlı karıştırma ile gümüş nitrat çözeltisine ilave edilmiştir. Reaksiyondan sonra, çökeltiler solüsyondan ayrılmış, yıkanmış ve vakumlu kuru bir ortamda kurutulmuştur. Çalışma sonucunda; pürüzlü yüzeye sahip tekdüze mikro boyutlu küresel Ag tozlarının, demir (II) sülfat heptahidrat çözeltisi ve gümüş nitrat çözeltisinin doğrudan oda sıcaklığında karıştırıldığı tek adımlı bir yöntemle hazırlanabileceği gözlenmiştir. Ayrıca reaktanların kütle oranının partikül şeklinde önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Fe^{+2} 'nin Ag^{+} 'ya olan kütle oranı nispeten düşükse, küresel mikro boyutlu gümüş tozları elde edilemeyeceği ve reaksiyon sıcaklığı parçacık büyüklüğünü aynı kütle oranında belirlediği sonucuna ulaşılmıştır. Demir (II) sülfat heptahidrat ve $S0_4$'ın sırasıyla mikro boyutlu küresel Ag partiküllerinin hazırlanması için uygun bir indirgeyici ve stabilizatör olduğu sonucuna varılmıştır [19].

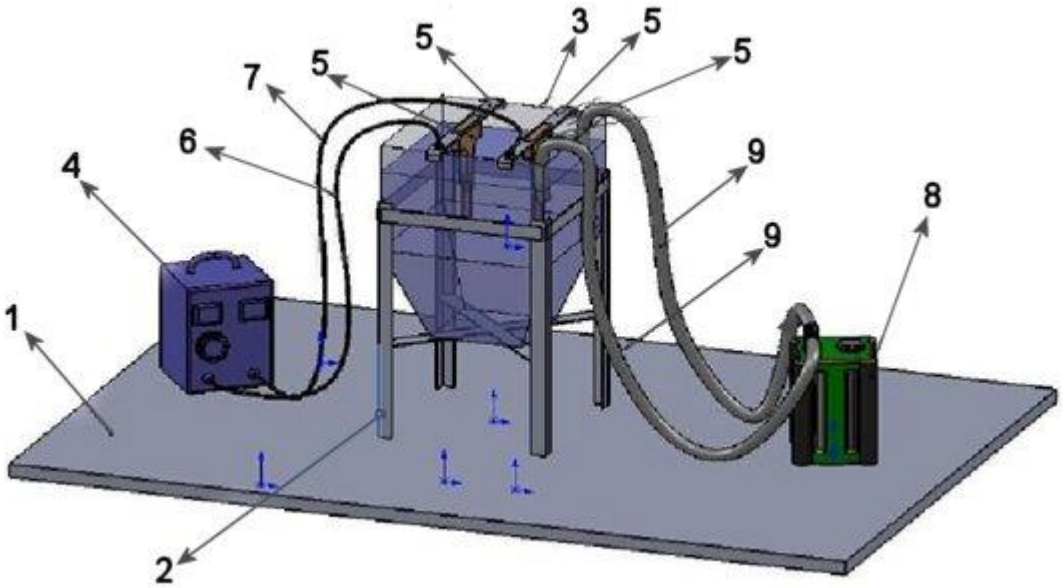


Şekil 2.4. 15 °C'de elde edilen Ag tozlarının SEM görüntüleri [19]

Ag^{+} ila Fe^{+2} kütle oranı, 8 °C'lik bir reaksiyon sıcaklığındakine kıyasla 1,395 olduğundan, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, tek boyutlu ebat ve şaft ile beklenen Ag parçacıkları 15 °C'de elde edilir. Parçacıkların ayrıca iyi ayrılmış tekdüze mikro küreler olduğu açıktır (Şekil 2.4 (a)). Parçacıkların ortalama çapı 1,6 µm'dir (Şekil 2.4 (b)), bu da daha yüksek reaksiyon sıcaklığının daha küçük parçacıklar ürettiğini gösterir. Bunun nedeni, daha yüksek reaksiyon sıcaklığının reaksiyonu hızlandırması ve elektriksel çift katmanı daha ince hale getirmesidir. Ayrıca daha yüksek reaksiyon hızı, başlangıç reaksiyon aşamasında daha fazla gümüş partiküllerinin çekilmesine neden olur ve daha ince olan elektriksel çift tabaka, nano partiküllerin daha kolay toplanmasına yol açar. Sonuç olarak, daha fazla parçacık sentezlenir. Fakat boyutları daha küçük olur, bu da Ag mikro kürelerin boyutunun reaksiyon sıcaklığını değiştirerek ayarlanabileceğini göstermektedir [19].

2.2. Elektroliz ile Üretim

Bu yöntemde sulu çözeltiden veya sıvı tuz banyosundan metallerin elektrolizi ile toz üretimi sağlanır. Metal tozlarının partikül boyutu ve şekli fiziksel özelliklerine bağlı olarak üretim tekniklerine göre değişkenlik göstermektedir. Bakır tozu toz metalurjisinde önemli bir yer kaplamaktadır. Bakır tozu iyi bir yağlayıcı olmasının yanında elektrik ve termal iletkenliği de yüksek olan bir metaldir. Bakır tozu üretim yöntemlerinden olan elektrolitik toz üretim metodu genellikle iyi sinterlenebilen yüksek saflıktaki tozların üretiminde de tercih edilmektedir. Elektroliz çevre kirliliğine karşı duyarlı ve kapalı devre sistemi ile çalışılan bir yöntemdir. Düşük maliyetle yüksek saflıkta metal üretimine imkân tanır. Diğer yöntemlere göre daha yüksek mukavemetle daha az oksijen içeren toz üretimi için avantajlıdır. Yoğunluğu geniş aralığa sahip toz üretimi mümkündür. Uzun ve Boz'un yapmış oldukları çalışmada elektroliz ile bakır tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 30 litre elektrolit kapasiteli tabana doğru huni şeklinde daralan cam bir elektroliz hücresi kullanılmıştır [20]. Şekil 2.5'te elektroliz devresinin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.5. Elektroliz devresinin şematik görünümü [20]

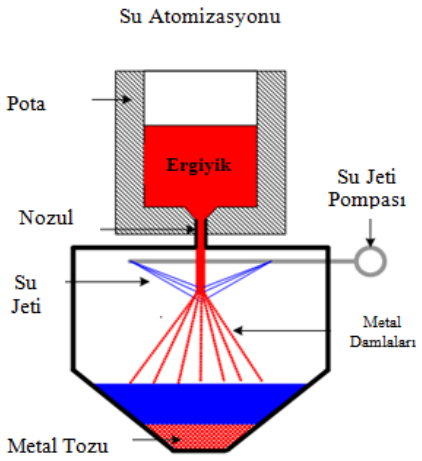
Deney sonucunda farklı şekil ve boyutlarda tozlar üretilmiştir. Anot yüzey alanı arttıkça toz boyutu küçülmüştür ve dendritik tozların küresel dendritik şekil aldığı gözlenmiştir [20]. Tablo 2.1'de elektroliz devresinde kullanılan malzemeler ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Elektroliz işleminde kullanılan malzeme ve özellikleri

	Kullanılan Malzemeler	Özellikleri
1	Alt Tabla	Yüzeyi Plastik Kaplı
2	Elektroliz Kabı Altlığı	Demir Malzemeden Yapılı
3	Elektroliz Kabı	Cam(300*300*450mm)
4	Güç Kaynağı	1,5kW
5	Bakır Elektrotlar(Anot ve Katot)	Φ20*200mm
6	(+) Kutup	
7	(-) Kutup	
8	Filtre	200W
9	Filtre Hortumları	

2.3. Atomizasyon ile Üretim

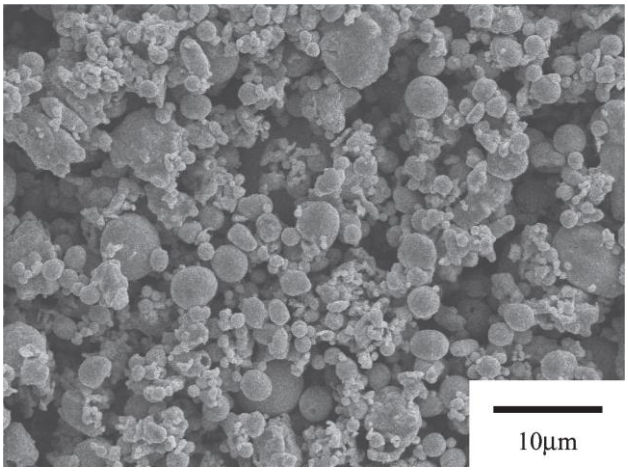
Atomizasyon ile üretimde gaz yerine su kullanılması da metal tozu üretiminde yaygın bir yöntemdir. 1600 °C'den düşük sıcaklıklarda ergiyen az reaktif malzemeler için su atomizasyonu kullanılabilmektedir. Yüksek basınçlı su jetleri ergiyik demetine yönlendirilerek onun parçalanarak hızla katılaşmasını sağlar. Su genellikle birkaç jetten yönlendirilir. Bu yöntem gaz atomizasyonuna benzer ancak parçacıklar daha hızlı soğur ve atomizasyon sıvısı çok daha yüksek verimle hızı küçük tozlara aktarır. Şekil 2.6'da su atomizasyonunun şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.6. Su atomizasyonu işleminin şematik görünümü [17]

Su atomizasyonu işleminde ana kontrol değişkeni su basıncıdır. Daha yüksek su basıncı, daha yüksek su hızı ve daha küçük tane boyutu meydana getirir. Su gaza göre çok az sıkıştırılabilirliğe ve daha yüksek yoğunluğa sahip olduğundan ergiyik demeti ile su nozulu arasındaki mesafe çok önemli bir etken değildir. Su jeti geometrileri tozun şekil ve boyutunda etkilidir. Bu yöntemle elde edilen toz malzemelerin ortalama tane boyutu ve dağılımına, suyun basıncı ve hızı, sıvı metal akış açısı, viskozitesi, yoğunluğu, yüzey gerilimi, sıvı metal akış hızının soğutma suyu akış hızına oranı gibi parametreler etki etmektedir. Tozların genelde ortalama tane boyutu 30-1000 μm arasında olmaktadır. Proses parametrelerinin değiştirilmesi suretiyle toz sekli farklılık gösterebilir. Tipik toz sekli düzensiz olup bu tozların sıkıştırma sonrası ham dayanımları yüksektir ve yapısal parçaların imalinde kullanılır. Atomize edilen metal ve kullanılan suyun reaksiyonu ise sistemin dezavantajlarındandır. Su atomizasyonu ile üretilen tozlar gaz atomizasyonuna göre daha yüksek oksijen içerirler [17].

Ogihara vd. yapmış olduğu çalışmada, 80 MPa su basıncı ve 220 L/ dak su debisi ile su atomizasyonu yoluyla 2 kg/dak oranında bir gümüş tozu üretilmiştir. Gümüş tozlarının, silikon güneş pilleri ve düşük sıcaklıkta birlikte çalışan seramiklerin üretimi için önemli olduğu göz önünde bulundurulmuştur. Taramalı elektron mikroskobu analizi, üretilen gümüş parçacıklarının kümelenmiş olduğunu ve küresel, eliptik ve düzensiz gibi çeşitli morfolojilere sahip olduğunu göstermiştir. Hacim ortalama parçacık büyüklüğü ve standart sapması sırasıyla 8 ve 4,1 μm'dur. Tozun X-ışını kırınımı, hazırlanan gümüş tozunun yüksek kristalliliğe sahip bir tek faza sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Elektron prob mikro analizi ile ölçülen gümüş tozu içindeki oksijen içeriği 50 ppm'dir. Gümüş tozu 2,5 μm büyüklüğünde sınıflandırılmıştır ve gümüş macunun büzülmesi, kimyasal indirgemeyle elde edilen tozun büzülmesi ile karşılaştırıldığında 900 °C'de % 25,5 büzülme gözlenmiştir. Elektriksel ölçümler, 60 dakika boyunca 900 °C'de sinterlenen gümüş macunun özgül direncinin 2,11 x 10^{-8} Ωm olduğunu göstermiştir. Gümüş macun, sinterleme sıcaklığı yüksek olduğunda ve sinterleme süresi uzun olduğunda daha düşük bir özgül direnç sergilemiştir [21]. Şekil 2.7'de su atomizasyonu ile elde edilen gümüş tozunun taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.7. Yüksek basınçlı su atomizasyonu ile hazırlanan gümüş tozunun SEM görüntüsü [21]

Çalışma sonucunda su atomizasyonu yöntemi kullanılarak yüksek su basıncı ve akış oranı ile gümüş tozu üretilmiştir. Hacim ortalama partikül boyutu 8 µm olan hazır gümüş partiküller toplanmış ve küresel, eliptik ve düzensiz gibi çeşitli morfolojilere sahip olmuştur. Hazırlanmış gümüş tozunun, yüksek kristallikli bir tek fazı ve 50 ppm'lik çok düşük bir oksijen içeriği hesaplanmıştır. Gümüş hamurun, 60 dakika boyunca 900 °C'de sinterlenen özgül direnci 2.11 x 10^{-8} Ωm olduğu sonucuna varılmıştır [21].

3. GÜMÜŞÜN TİTANYUMUN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

3.1. Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyum ilk olarak mineralog ve kimyager olan William Gregor tarafından 1791 yılında keşfedilmiştir. Gregor İngiltere'de bir nehir kenarında ilmenit adı verilen kara kumdan manyetik etki ile ayrıştırılmış ve ardından HCl asiti ile dağlama işlemi görmüş yeni bir elementin oksidini üretmiştir. 1795 yılında Berlinli kimyager Martin Heinrich Klaproth yaptığı çalışmasında "rutil" ismi ile bilinen macar mineralinden titanyum oksiti ayrıştırmış ve bu elemente "Titanyum" adını vermiştir. Titanyum doğada oldukça fazla bulunmaktadır. Yeryüzünde alüminyum, demir ve magnezyum elementlerinden sonra bulunabilirlik açısında dördüncü sırada yer alır [22].

Saf olmadığından dolayı titanyum işlenmesi oldukça zordur. Bu durum titanyumun pahalı olmasının başlıca sebepleri arasında gösterilmektedir. Titanyumun iki ana minerali vardır. Bu minerallerden bir tanesi Rusya'nın ilmen dağlarında bulunan ilmenit ($FeTiO_3$), diğer ise Avustralya, Hindistan ve Meksika'nın sahil kısmında bulunan rutil (TiO_2) mineralidir. Rutil pigmenti kâğıt, boya ve plastik gibi birçok alanda kullanılmak üzere tercih edilmektedir [23].

Rensselaer Politeknik Enstitüsündeki Matthew Albert Hunter 1910 yılında yaklaşık 100 yıl sonra çelik içerisinde titanyum tetra kloridi ($TiCl_4$) ile sodyum (Na) elementini tepkimeye sokarak saf titanyum elde etme çalışması yapmıştır. Son olarak, Wilhelm Justin Kroll 1931 yılında titanyum tetra kloridi ($TiCl_4$) ile kalsiyumu birleştirerek saf titanyum elde edilmesi çalışması yapmış ve önemli miktarda titanyum üretmiştir. Kroll Aynı zamanda titanyumun babası olarak anılmaktadır. İkinci Dünya Savaşı başlangıcında Amerika Birleşik Devletlerine kaçmıştır. Amerika'da maden bürosunda indirgeyici madde olarak kullanılmış olan kalsiyum yerine magnezyum kullanarak $TiCl_4$ bileşiğinin indirgenerek ticari saflıkta titanyum elde edilebileceğini kesin olarak kanıtlamıştır. Ayrıca magnezyumun daha doğru tercih olduğunu bulmuştur. Günümüzde hâlâ en yaygın yöntem olarak kullanılan bu

yöntemin ismi “Kroll Prosesi” olarak bilinmektedir. İkinci Dünya Savaşından sonra titanyum esaslı alaşımlar uçak motorları için temel malzemeler olarak kabul edilmiştir. 1948 yılında DuPont Şirketi ilk olarak ticari titanyum üretimi yapmıştır. Günümüzde havacılık sektörü hala titanyum ve alaşımlarının ana tüketicisi olmaya devam etmektedir. Ayrıca mimari, kimyasal işleme, ilaç, elektrik üretimi, denize, spor, eğlence ve ulaşım gibi diğer sektörlerde artan bir kabul görmektedir [24].

Titanyumun genel özelliklerine bakıldığında yoğunluğunun 4,5 g/cm^3 ve çeliğe göre % 56 oranında daha düşük bir yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Düşük yoğunluğa sahip olmasına rağmen spesifik mukavemeti yüksek olan bir malzemedir. Titanyumun korozyon dayanımı ve biyouyumluluğu yüksek ancak manyetik özelliğe sahip olmayan bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Tüm özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanı mevcuttur. Biyomedikal alan ve havacılık sektörü bunların başında gelmektedir. Özelliklerinden dolayı kullanım alanı geniş olmasının yanında maliyetinin yüksek olmasından dolayı kullanım alanı sınırlanmaktadır [25]. Tablo 3.1’de saf titanyumun özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Saf Titanyumun özellikleri [25]

Element	**Yoğunluk (g.cm^{-3})**	**Atom numarası**	**Atom ağırlığı (g.mol^{-1})**	**Ergime sıcaklığı (°C)**	**Allotropik dönüşüm sıcaklığı (°C)**
Ti	4,506	22	47,867	1668	882

Titanyum düşük yoğunluklu bir malzeme olmasının yanında iyi mekanik özellik ve yüksek korozyon direncinden dolayı havacılık başta olmak üzere birçok kullanım alanına sahiptir. Günümüzde sıcaklık dayanımının yüksek olması gereken alanlarda titanyum alüminid alaşımlarının kullanımı artmıştır. Titanyum alüminid alaşımının kullanım için tercihi arttığında yüksek sıcaklık alaşımlı malzemelerde rastladığımız segregasyon daha büyük problem olmaya başlamıştır. Ancak titanyumun üretim yöntemlerinden olan toz metalurjisi ile üretim prosesi bu problemin ortadan kalkması adına önemli sonuçlar sunmuş ve segregasyon sorunu için toz metalurjisi ile üretim yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Toz metalurjisi ile üretim yönteminde döküm yöntemine göre bazı avantajları gözlenmiştir. Döküm yönteminde rastlanılan kalıp bozulması, dövme işlemi sonrası işlem basamakları gerekmemektedir. Üretim maliyeti daha düşük olmaktadır. Örneğin; titanyum alüminid alaşımları gibi yüksek alaşımlanmış malzemelerde döküm yöntemi ile üretim tercih edildiğinde yüksek ısı

ve sıcaklık gerekmektedir. Toz metalurjik yöntemle üretiminde ise ekstra bir proses gerekmemektedir. Toz metalurjisi ile üretim yönteminde döküm yöntemi ile üretimi mümkün olmayan alaşım ve yapıların üretimini mümkün kılmaktadır. Titanyum tozlarının üretimi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Kimyasal redüksiyon, hidrit/dehidrit, gaz atomizasyonu, plazma destekli döner elektrot ve mekanik alaşımlama gibi çeşitli proseslerden oluşmaktadır [26].

Kimyasal redüksiyon yöntemi titanyum tozlarının üretiminde kullanılan yöntemlerden biridir. Ttitanyum tozunun ilk çıkış kaynağı sünger titanyum adı verilen yapıdır. Titanyum tetrakloridi ($TiCl_4$) bileşiğinden sünger titanyum üretimi, saf titanyum üretimi süresince oluşan küçük düzensiz partiküllerdir. Titanyumun ticari ürünü karbon varlığında doğal ve sentetik üretilmiş rutil, titanyum dioksit (TiO_2) bileşiğinin klorlanmasını içermektedir. Titanyum tetraklorid bileşiğinin sodyum (Na) kullanılarak Hunter prosesi ile, magnezyum kullanılarak Kroll prosesi ile indirgenmesi titanyumun elde edilişini bize açıklayan proseslerdir. Kalıntı kloridin büyük bir kısmı liç veya vakum distilasyonu yöntemleri ile alınmaktadır. Son halde sünger titanyum % 0,12-0,15 oranında klor içermektedir [27].

Hidrit/Dehidrit prosesi titanyum ve hidrojenin tersinir etkileşimi ile titanyum tozunun üretimini ele almaktadır. Titanyum hidrojen ilgisi çok yüksek olan bir elementtir. Titanyumun hidrojen atmosferi içinde ısıtılması ile birlikte hidrürlenme işlemi gerçekleşmektedir. Hidrürlenmiş titanyum elementi aşırı gevrektir. Çok rahat ince toz haline ezilebilmektedir. Hidrojen basit bir şekilde dinamik vakum içindeki tozun ısıtılması ile çıkarılabilmektedir. Ticari olarak saf titanyumun minimum hidrojenlenme sıcaklığı yaklaşık olarak 0,007MPa (psi) pozitif hidrojen basıncında ise 400 °C (750 °F) değerindedir. Genellikle makine talaşındaki hidrojenlenme 4 saat sürebilmektedir. Başlangıç stoğu makine talaşı veya hurda; bilet, ingot gibi ön alaşımlı veya saf titanyum olabilmektedir. Başlangıç malzemesinin temiz olması veya temizliğinin sağlanması önemlidir. Çünkü elde edilen tozun içine yabancı malzemeler taşınabilmektedir. Elde edilen toz sinterleme veya izostatik baskı işleminden sonraki yoğunlaşma ve soğuk sıkıştırmadan etkilenmektedir. Hidrit/Dehidrit prosesi ile üretilmiş ticari saflıktaki titanyum tozlarının; alaşımlama, soğuk izostatik presleme, sinterleme ve sıcak izostatik presleme yöntemleri kullanılarak Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-2Sn elde edilmektedir [28].

Toz üretim yöntemlerinden olan gaz atomizasyonu yöntemi boyutları 1mikron ve 1mm arasında küresel tozlar üretmek için tercih edilmektedir. Hava, azot, argon ve helyum gazları nozuldan akan sıvı metali parçalamak için kullanılmaktadır. Ergimiş metalin yüksek gaz basıncı ile parçalanması esasına dayanan bir yöntemdir. Metalin parçalanması gazın genleşmesi ile gerçekleşmektedir. Atomizasyondaki nozul kısmının geometrisi değiştirilerek göre toz boyutu ve dağılımı ayarlanabilmektedir. Gaz atomizasyonu ergimiş metal demetinin yüksek hızlı gaz ile parçalanıp ardından katılaşmanın gerçekleştiği bir prosestir. Bu yöntemde kullanılan gazın türü, atmosfer, sıvı metalin sıcaklığı, alaşımın türü, gaz basıncı ve hızı, nozul geometrisi ve gaz sıcaklığı tozun özellikleri belirleyen etkenlerdir [29].

Titanyum gaz atomizasyonu prosesi Crucible Materials Corporation şirketi tarafından geliştirilmiştir. Su ile soğutulmuş bir bakırın, potanın baş kısmındaki vakum-indüksiyon ergitmesi ünitesinden ve fırının altındaki ağız bölgesinden geçirilip, metal ağızlığın indüksiyon ile ısıtılması esasına dayanır. Elde edilen ergiyik akışkan metal soygazlarla atomize edilmektedir. Atomizasyon için stok işlenmemiş hammaddelerle veya ingot çubuklar gibi ön-alaşımlı malzemelerle olabilmektedir. Titanyum gaz atomizasyonu sürecinde döküm prosesini başlatmak için, merkezinde ergiyik hâlde metal bulunan ikinci indüksiyon bobinine güç sağlanmaktadır. Ardından sıvı metal alt taraftaki ağızlıktan yüksek basınçlı püskürtücüler içeren atomizasyon kalıp içerisinden geçirilmektedir. Atomizasyon gazı ile toz parçacıkları bir siklon toplayıcısına taşınmakta ve sonunda soğutulmuş teneke kutuda toplanmaktadır. Titanyum gaz atomizasyonu prosesiyle küresel ve serbest akan tozlar üretilmektedir. Akış hızı, alaşım çeşidine ve ASTM B 213 standartına göre saniyede 25 ve 35 arasında ölçülmektedir [30].

Titanyum alaşımlarını işlemek için birçok yöntem belirlenmiştir. Toz metalurjisi daha kısa sürede daha kaliteli ürün ortaya koyma avantajına sahiptir. Plazma destekli dönen elektrot işlemi (PREP) ile safsızlığı düşük hemen katılaşma gözlenen küresel Ti tozları üretmek mümkündür [31].

PREP Starmet tarafından geliştirilmiş titanyum ön alaşımlı toz santrifüj atomizasyon prosesidir. Bu proseste, helyum atmosferinde sürekli dönen bir çubuğun ergitilmesi ve hazne içerisinde katılaşan ergimiş damlaların kopması ile toz elde edilmektedir.

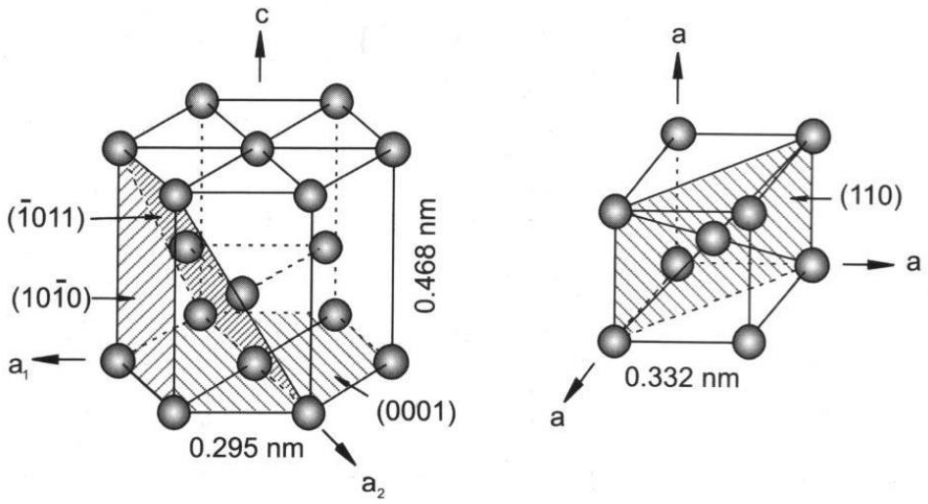
Ergitme işlemi ve atomizasyon pozitif helyum basıncında 2440 mm çapındaki korunmuş dairesel paslanmaz çelik tankta yürütülmektedir. Elektrotlar 15.000rpm'e kadar hızlandırılarak döndürülmekte ve nominal olarak 60 mm'den 65 mm çapa kadar ön-alaşımlı çubuklardan oluşmaktadır. PREP tozu, teorik yoğunluğun % 65'i sıkıştırılmış yoğunluğa ve iyi akış karakteristiğine sahip olup küresel formda elde edilmektedir. Toz partiküllerin boyutu atomizasyon zamanındaki dönüş hızına, elektrot çapına ve alaşıma bağlı değişim göstermektedir. Gaz püskürtme tozuyla karşılaştırıldığında PREP tozu nispeten kaba forma sahiptir. Çubuk elektrot yerine büyük çaplı disk elektrotu kullanmak, işlem görecek malzeme miktarını azaltmakta ve kaba tanelerin boyutlarını % 40 azaltmaktadır [32].

Mekanik alaşımlama öğütme işlemleri arasında en başarılı yöntemlerden birisidir. Bilyeler ile atritör etkisi yaparak alaşımlanmış bir kompozit üretme tekniğidir [33].

3.2. Titanyuma Alaşım Elementlerinin Etkisi

Bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşümün tamamen gerçekleşmesi allotropik dönüşüm olarak adlandırılmaktadır. Dönüşümlerin gerçekleştiği sıcaklıklara ise geçiş sıcaklığı denilmektedir. Titanyum elementinde sıcaklık ve alaşım elemanlarına göre iki allotropik dönüşüm meydana gelmektedir. Oda sıcaklığından 882 °C'ye kadar hegzagonal sıkı paket (HSP) α yapısına, 882 °C'den sonra ise hacim merkezli kübik (HMK) β yapısına sahip olmaktadır. Dönüşüm esnasında eklenen alaşım miktarına göre bu sıcaklıkta artma veya azalma meydana gelebilir. Dönüşüm sıcaklığı meydana gelebilecek değişim doğrudan mikroyapıyı da etkiler ve kontrolü sağlanabilmektedir [34].

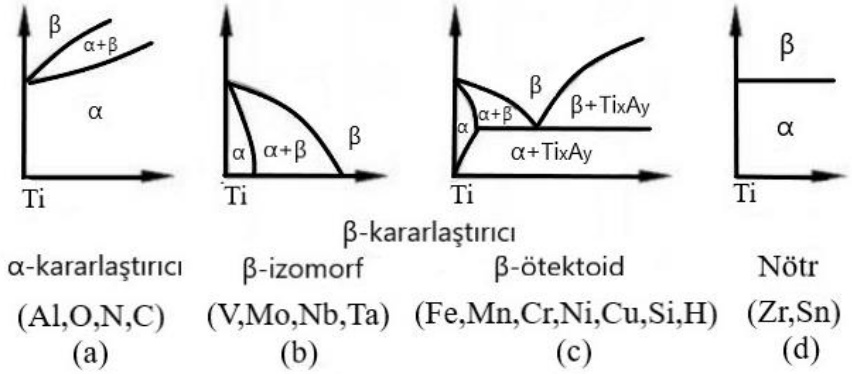
Ti alaşımları α, β, α+β, α'ya yakın veya β yarı kararlı şeklinde sınıflandırılmaktadır. Saf Ti içerisine Al, Sn, C gibi alaşım elementleri eklenmesi ile α alaşımları meydana gelmektedir. α'ya yakın alaşımlar az β kararlaştırıcı element içermektedirler. V, Nb, Fe, Ni bunlardan bazılarıdır. α+β alaşımları, yeterli miktarda β kararlaştırıcı elementlerin α fazına eklenmesi ile elde edilmektedir. β kararlaştırıcı elementlerin miktarının artması ile de yarı kararlı β alaşımı oluşmaktadır. β faz dönüşümü β kararlaştırıcı elementlerin ilave edilmesiyle sağlanabildiği gibi, sıcaklığın dönüşüm sıcaklığına yükseltilip oradan soğutma işlemi ile de gerçekleşmektedir [35]. Şekil 3.1'de titanyumun iki farklı kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. HSP α ile HMK β'nın kristal yapıları [36]

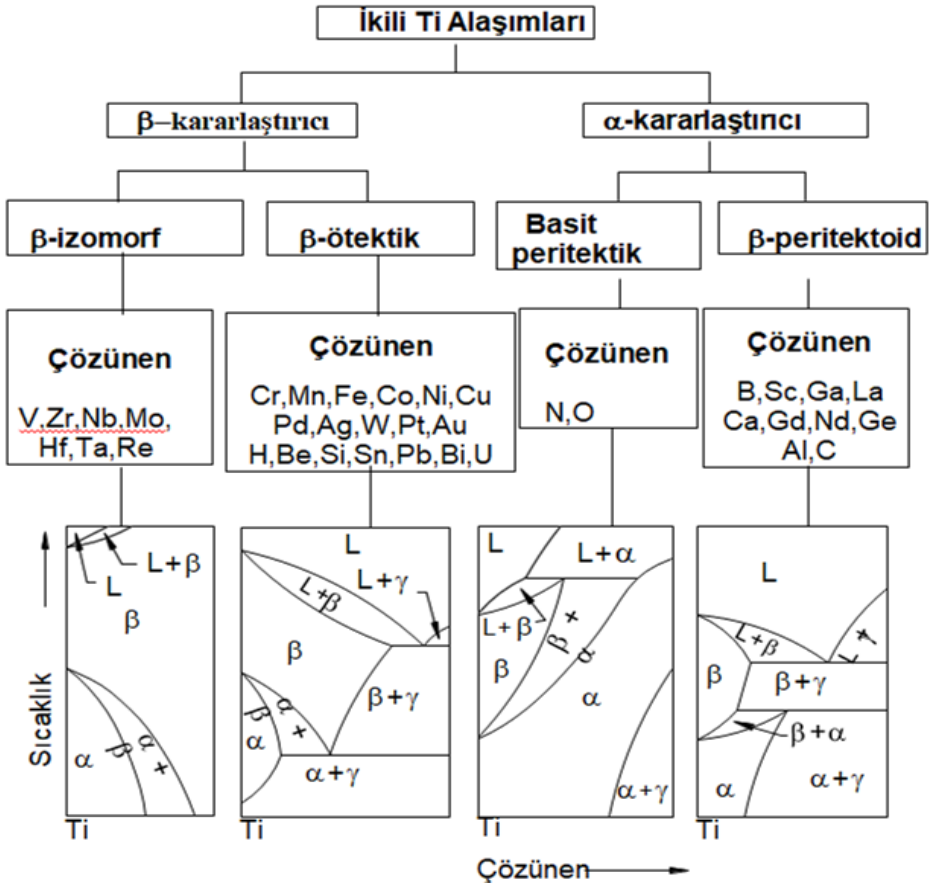
Plastik deformasyon ve difüzyon özellikleri, malzemenin sahip olduğu kristal yapısına göre belirlenmektedir [36].

β dönüşüm sıcaklığına alaşım elementlerinin ilave edilmesine göre nötral, α kararlaştırıcı veya β kararlaştırıcı olarak sınıflandırılmaktadır. β karaRlaştırıcı elementler de β izomorf ve β ötektoid olarak ayrılırlar. α kararlaştırıcı elementler dönüşüm sıcaklığını artırırken, β kararlaştırıcı elementler ise dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir. Nötral elementler dönüşüm sıcaklığına herhangi bir etki göstermezler [37]. Şekil 3.2'de alaşım elementlerinin Ti faz diyagramına etkisini gösteren grafik verilmiştir.



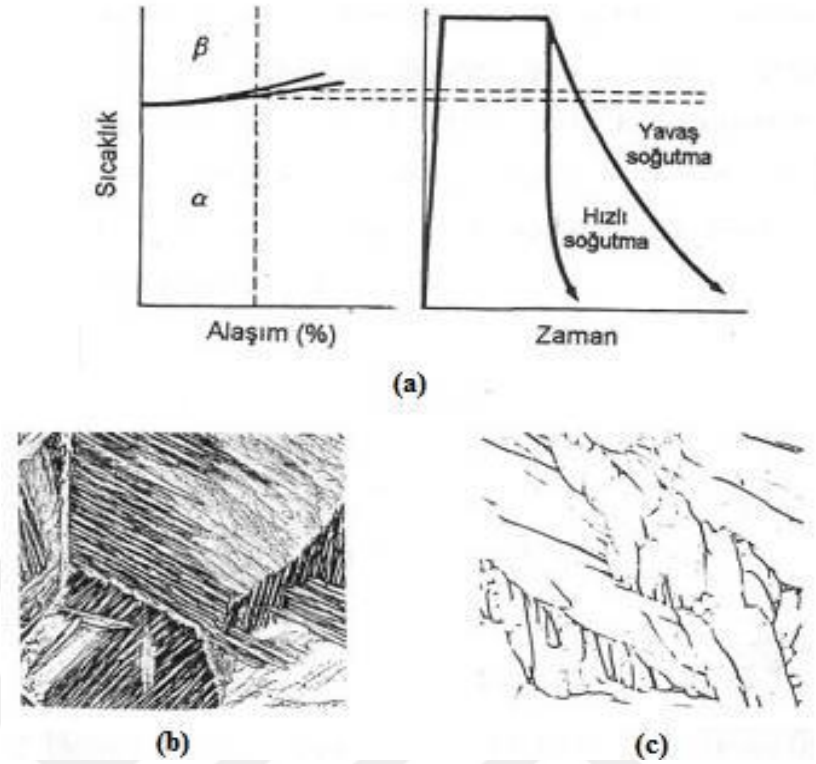
Şekil 3.2. Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi [37]

3.3. Titanyum Alaşımları ve Sınıflandırılması



Şekil 3.3. İkili titanyum alaşımları [38]

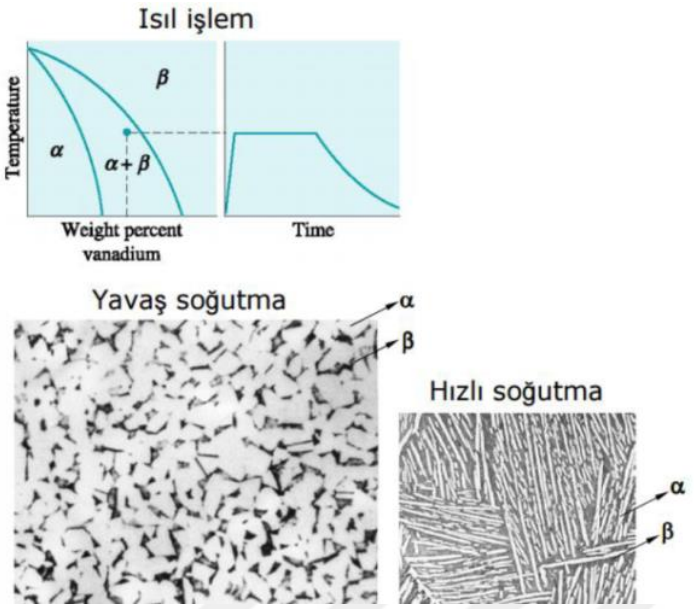
Şekil 3.3'te ikili titanyum alaşımları verilmiştir. Titanyum alaşımları α alaşımları, β alaşımları, α yakın alaşımlar, yarı kararlı β alaşımları, α+ β alaşımları olmak üzere beş başlık altında toplanmaktadır.α alaşımları; saf Ti ve α kararlaştırıcı elementlerin Ti ile oluşturdukları alaşımlardır. En bilinen α alaşımı Ti-5Al-2,5Sn'dır. Elementlerin değişimine göre α kararlaştırıcı element miktarı α+β→α dönüşüm sıcaklığını düşürmekte ve ardından yapıda α fazı kararlı olmaktadır. α alaşımlarının korozyon dayanımı ve deformasyon kabiliyetine yüksektir. Hidrojen depoları ve basınçlı araçlarda tercih edilmektedir [39]. Şekil 3.4'te titanyum alaşımının tavlanmanın meydana geldiği grafiği ve sonrasında oluşan mikroyapılar verilmiştir.



Şekil 3.4. Titanyum alaşımının tavlanması (a), Hızlı soğutma sonrası iğnemsi yapı (b), yavaş soğutma sonrası plakalı içyapı (c) [39]

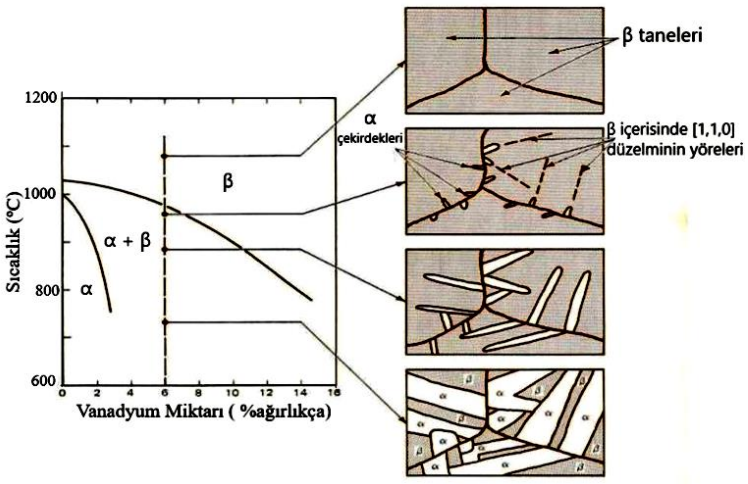
β alaşımları; bileşiminde yüksek miktarda β fazını kararlı hale getiren alaşım elementlerinden oluşur. Tamamen bir β yapısından oluşmaz. Bunun sebebi ise her koşulda az miktarda da olsa α fazı meydana gelmektedir. β alaşımları yüksek sertleştirilebilme kabiliyetine, dövülebilirliğe ve yüksek yoğunluğa sahiptir. Bu özellikleri ile diğer alaşımlardan farklılık göstermektedir. β alaşımları α fazının β matrisi içinde çökeltilmesi ile sertleşebilen kararsız alaşımlardır. En bilinen β alaşımı örneği Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr'dur [40]. B alaşımlarının ısıl işlem grafiği ve elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 3.5'te verilmiştir.

α yakın alaşımlar; mikroyapılarında yüksek kararlılığa sahip α fazı bulunan bu alaşımlar az miktarda β fazını kararlı hale getiren element bulundurmaktadırlar. Süper α alaşımları ya da α yakın alaşımlar olarak adlandırılmaktadırlar. İçerisinde β fazı % 5-10 oranlarından bulunmaktadır. Bu alaşımlar yüksek sürünme direncine aynı zamanda yüksek dayanıma sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmektedirler. Bu alaşımlarla 500-550 °C sıcaklık arasında çalışılmaktadır [41].



Şekil 3.5. β alaşımlarının ısıl işlem uygulanma grafiği ve oluşan mikroyapılar [40]

Yarı kararlı β alaşımları; yüksek mukavemete sahiptirler. 1400 MPa gibi değerlere kadar çıkabilmektedirler. Günümüzde yarı kararlı β alaşımların kıymeti her geçen gün artış göstermektedir. Bu alaşımlar yüksek dayanım ve tokluk özelliklerine sahiptirler. Ancak bazı olumsuz özellikleri de vardır. Bunlara yüksek yoğunluk, düşük kaynaklanabilirlik ve karmaşık mikro yapı örnek olarak gösterilmektedir [42]. α+ β alaşımları α ve β faz karışımından oluşmaktadır. Oda sıcaklığında yaklaşık olarak % 10 ila 50 β faz içerebilir. En çok bilinen α + β alaşımı Ti-6Al-4V'dir. α + β alaşımları iyi şekillendirilebilme özelliklerine sahiptir. Bu alaşımların özellikleri kontrolü ısıl işlemle sağlanabilmektedir [43].



Şekil 3.6. Widmanstatten yapısının oluşumu [44]

En çok kullanılanları α+β alaşımları Ti-6Al-4V ile Ti-4Al-2Sn-4Mo-0,5Si alaşımlarıdır. Ti-6Al-4V alaşımı bilinen toplam titanyum üretiminin % 45'inden fazlasını oluşturmaktadır. Bu alaşımların yüksek mukavemet değerlerine ulaşması için ısıl işlem uygulanmaktadır. Alaşımın dayanımını artırmak için alaşım önce yarı kararlı aşırı doymuş hale getirilmek üzere çözeltiye alma sıcaklığından hızla soğutulmakta ve daha sonra yaklaşık 500 °C' de yaşlandırılmaktadır. Bu işlem esnasında aşırı doymuş α ve β fazları çözünerek düzgün bir şekilde yapı içerisine dağılmakta ve dayanım artışı sağlanmaktadır. Sonrasında oluşan widmanstatten ismi ile bilinen yapı Şekil 3.6'da verilmiştir. Bu özelliğinden dolayı mukavemet beklenen uygulamalarda tercih edilmektedir [44].

3.4. Ti-Ag Alaşımları

M.K. Kang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmasında, SLA (asitle dağlama, büyük hazneli öğütme taşı ve kumlama) işlemi görmüş Ti-Ag alaşımlarının antibakteriyel etkilerinin incelenmesi amaç edinilmiştir. 3 farklı alaşım içeren Ag (Ti-1Ag, Ti-2Ag ve Ti-4Ag), kum püskürtme ile 250 μm boyutundaki alümina ve % 7 HCL + % 27 H_2SO_4 çözeltisi içinde 110 ^oC'de 5 dakika asitle dağlama ile işlem görmesi planlanmıştır. Mikro gözenekli yapılar, Ti-2Ag ve Ti-4Ag üzerinde tanımlanan Ag partikülleri ve kumlama, asitle dağlama ve büyük hazneli öğütme taşı (SLA) işlemi tarafından oluşmuştur. Gümüşün yüksek konsantrasyonu yedi gün süresince sürekli Ti-4Ag'e göre azalma göstermiştir. İşlem görmüş Ti-Ag alaşımları ile ticari saf titanyum Staphylococcus Aureus (S. aureus) kullanılarak antibakteriyel testte karşılaştırırken, pil canlılığı açısından SLA (asitle dağlama, büyük hazneli öğütme taşı ve kumlama) işlemi görmüş Ti-Ag alaşımları ve saf titanyumun arasında önemli bir fark olmadığı gözlenmiştir. Bundan dolayı, SLA işlemi gören Ti-Ag'ün antibakteriyel etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır [45].

B.B.Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın amacı, yapay tükürük çözeltisi içinde Ti-Ag alaşımlarının korozyon davranışların incelemektir. Yöntemler, deneyde kullanılan Ti-Ag alaşımlarının korozyon davranışını yapay tükürükte potansiyodinamik kutuplaşma ölçümleri ile incelenmiştir. Oluşan pasif film yüzeyi, XRD VE XPS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, alaşımlar $1{,}8x10^3$ saniyede daldırma sonrası pasif film yüzeyinin geliştiğini bulmuştur. Saf ticari Ti ile karşılaştırılması ile

Ti-Ag alaşımlarının daha iyi korozyon direncine, daha düşük anodik akım yoğunluğuna, daha yüksek kutuplaşma direncine ve daha yüksek açık devre potansiyeline sahip olduğu tespit edildi. Oluşan pasif film çoğunlukla TiO_2'nin oluşumundan ve XPS'nin saptamalarından ortaya çıkmıştır. Çözeltideki florür iyonları, TiO_2 pasif filmi yok etmiştir ve Na_2TiF_6'yı ortaya çıkarmıştır [46].

H.M. Shim ve arkadaşlarının 'Yapay Ti-Ag alaşımlarının florür iyonlarını içeren tükürük salgısına olan direnci' çalışmasında; diş macunlarında ve çürük önleyicilerde % 0,1 ile 1 arasında değişen konsantrasyonlarda florür içermektedir. Buna ek olarak, florürü serbest bırakan malzemeler, çok çeşitli diş uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı yapay tükürük içine florür eklenmesi ile titanyum ve saf titanyum alaşımlarının korozyon direnci etkisi araştırmaktır. Titanyum ve Ti-Ag alaşımları arkta ergitilmiştir. 950 °C'de 72 saat homojenizasyon işlemi yapılmıştır. Sıcak haddelenmiştir. Sıcak çözeltiden geçirilmiş ve su verme işlemi yapılmıştır. Florür iyonlarına karşı korozyon direncini ölçmek için potansiyodinamik polarizasyon testi, potansiyostatik testi ve açık devre potansiyeli ölçümlerini araştırmak amacıyla düz yapay tükürük yapılmıştır ve % 0,1-1 yapay tükürüğe NaF (sodyumflorür) eklenmiştir. Titanyum ve Ti-Ag alaşımları pozitif akım yoğunlukları florür iyon konsantrasyonu ile birlikte artmaktadır. Ti-2,0Ag ve Ti-3,0Ag nispeten düşük akım yoğunluğu sergilemiştir ve titanyuma göre kararlı davranış göstermiştir. Titanyum ve titanyum alaşımlarının hafifliği yüksek biyobozulma direnci, biyolojik uyumluluk ve düşük elastisite modülü dahil iyi mekanik özelliklerden dolayı cazip biyometaller haline gelmiştir. Bir vücut implant sisteminde, implant metalleri aşağıdaki reaksiyonlar nedeniyle hasar ve yaralanma oluşturabilir.

a) Doku proteinleri ile implant veya primer korozyon ürünlerinin doğrudan organik reaksiyon enflomasyonu gibi yer alır.
b) Farklı organların vücut sıvısına metal iyonlarının aktarılması ile implant veya primer korozyon ürünlerinin dolaylı reaksiyonu görülür.
c) Fizyolojik iyon hareketinde sorun, korozyon çevreleyen dokuda implant metali ve bir elektron akışı ile sinir hücreleri nedeniyle iyon akışı sürecinde sorun olur [47].

M. Kikuchi ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, titanyumun; altın, gümüş ve bakır kombinasyonlarının elastik özelliklerini incelemişlerdir. Her ikili titanyum

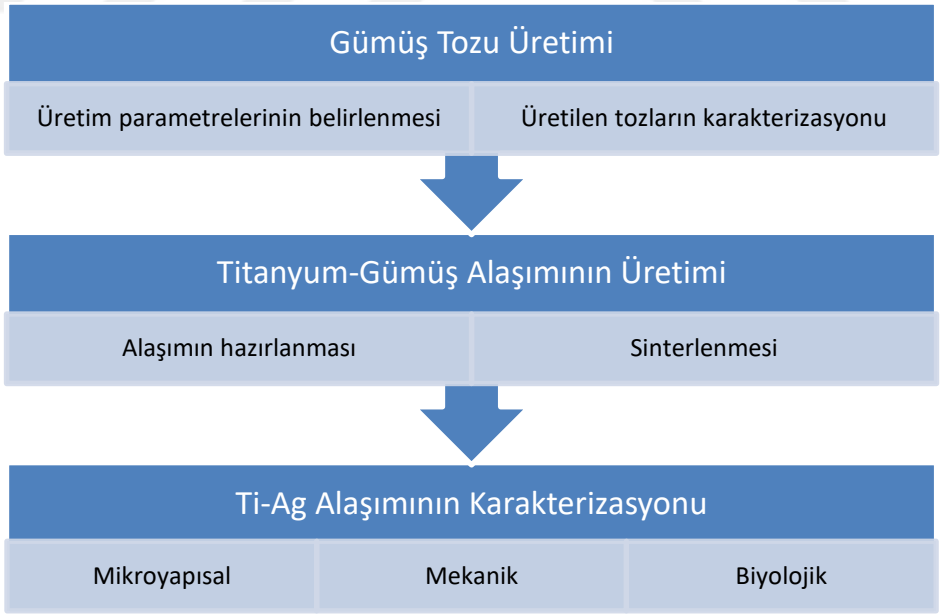
alaşımları, dört ayrı oranda argon içeren ortamındaki ark ocağında hazırlamışlardır(% 5,10,20,30 oranlarında). Bu alaşımların poisson oranları ve young modülleri ultrasonik titreşimler uygulanarak belirlenmiştir. Her alaşımın yoğunluğu önceden arşimet prensibi ile ölçülmüştür. Sonuçlar ise tek yönlü ANOVA ve SCHEFFE testi uygulanarak analiz edilmiştir. Ti-Au, Ti-Ag ve Ti-Cu alaşımları; % 15,3 Au, % 15,6 Ag ve % 7,0 Cu için ayrı ayrı ötektoid noktalarıyla sınıflandırılmıştır. Sonucunda Ti-Cu, Ti-Ag ve Ti-Cu alaşımlarının yoğunlukları, artan alaşım elementlerinin konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Au ve Ag konsantrasyonu % 20'ye yükseldiğinde young modülü önemli ölçüde azalmıştır. Cu konsantrasyonu arttıkça young modülü artmaya devam etmiştir**.** Tüm Ti-Cu alaşımlarının young modülünün titanyuma göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür [48].

Farklı Ag içerikleri olan Ti-Ag alaşımlı külçeleri hazırlamak için, yüksek saflıkta titanyum tozu (% 99,99; 50 μm) ve ağırlıkça % 0, 1, 3 ve % 5 yüksek saflıkta Ag tozu (% 99,99; 10) öğütülmüş 3 saat sonra PLC sistemi kullanılarak 100 °C min^{-1} sabit bir ısıtma hızında 900 °C'ye kadar sinterlenmiştir ve 10 dakika tutulmuştur. Ağırlıkça % 0, 1, 3 ve 5 Ag içeriğine sahip olan örnekler sırasıyla Ti, Ti-1Ag, Ti-3Ag ve Ti-5Ag olarak adlandırılmıştır. Sinterleme işlemi boyunca PLC odasındaki vakum yaklaşık 7 Pa'da tutulmuş ve basınç 50MPa olarak belirlenmiştir. Alaşım külçeleri daha sonraki deneyler için ince plakalar (15 mm çap ve 1 mm kalınlık) şeklinde kesilmiştir. Tüm numuneler, 2000 gritli SiC kâğıdı ile zımparalanmış, 10 dakika boyunca aseton, alkol ve deiyonize suda ultrasonik olarak temizlenmiş ve havada kurutulmuştur. Ti-Ag numuneleri SPS sistemi ile üretilmiş, Ti-Ag numunelerinin antibakteriyel oranları asitle aşındırma ve yetersiz olarak elde edilmiştir. Asitle işlemden sonra Ti-Ag (AE) yüzeylerinde mikropitler ve yüksek Ag içerikli partiküller oluşmuştur.

Numuneler ve Ti-3Ag (AE) ve Ti-5Ag (AE) numuneleri mükemmel antibakteriyel aktiviteler göstermiştir. 30 gün daldırma işleminden sonra, Ti-3Ag (AE) ve Ti-5Ag (AE) numuneleri hala % 96'dan daha yüksek antibakteriyel oranlar göstererek uzun vadeli ve etkili antibakteriyel faaliyetlere sahip olduklarını gösterir. Ayrıca, Ti-3Ag (AE) ve Ti-5Ag (AE) numuneleri de uzun süreli klinik kullanım için faydalı olan iyi biyouyumluluk sergilemişlerdir [49].

4. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında ilk olarak kimyasal yöntemlerle gümüş tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim parametrelerinin toz şekil ve boyutuna etkileri incelenmiştir. Ardından gümüşün titanyumun özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla Ti-5Ag alaşımının üretimine karar verilmiştir. Bu bileşimin belirlenmesinde literatür çalışmaları ve daha önce yapılan kendi çalışmalarımız etkili olmuştur. Ti-5Ag alaşımının oluşturulması sürecinde toz metalürjik karıştırma süreçleri hazırlanmış ardından elde edilen karışımlar basınç destekli sinterleme yöntemi ile yoğunlaştırılmıştır. Numunelerin yoğunlukları belirlenmiş ve metalografik olarak hazırlanmıştır. Yapılan mikroyapısal incelemelerin ardından sertlik, aşınma, eğme testleri gerçekleştirilerek nihai olarak antibakteriyel ve toksik özellikler incelenmiştir. Şekil 4.1'de tez süreci şematik olarak ortaya konmuştur. Bu doğrultuda malzeme metot ve sonuçlar kısmı detaylı bir şekilde aşağıda sunulacaktır.



Şekil 4.1. Tez sürecinin şematik gösterimi

Tez kapsamında gümüş tozlarının üretimi için farklı bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarından faydalanarak kimyasal çöktürme üzerinden gerçekleştirilmiştir. Gümüş tozlarının üretimi için farklı birçok kimyasal yöntem

bulunmaktadır. Tüm kimyasal proseslerde ortak dezavantaj yöntemlerin ortaya koyduğu partikül şekli ve boyutunun tam olarak kontrol edilememesidir. Tez kapsamında topaklanma karakteristiği azaltılmış, büyük ölçüde küresel şekilli birkaç mikrometre boyutuna sahip kontrollü bir şekilde gümüş partiküllerinin üretimi ilk hedef olarak ortaya konmuştur. Kimyasal çöktürme yöntemi iki solüsyonun birbirleri ile reaksiyona girmesi ve ardından tercih edilen malzemenin çöktürülmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Bu işlem esnasında oluşan katı malzeme çökelti ismi ile adlandırılmaktadır. Çöktürmenin gerçekleşmesini sağlayacak çözelti yavaş bir şekilde ilave edilmektedir. Çözelti sürekli karıştırılarak reaksiyonun homojen kalması sağlanmaktadır. Karıştırma işlemi daha fazla çökelti oluşmasını sağlarken, prosesin yüksek ısıda gerçekleşmesi de büyük boyutlu kristallerin oluşmasına neden olmaktadır [50].

Kristallerin büyümesi, tepkime difüzyonu, aşırı doymuşluk seviyesi, yüzey enerjileri, kristallerin yapısı kimyasal indirgeme işlemini etkileyen faktörlerdir. Literatüre bakıldığında yapılan çalışmalarda oluşan kristalin şekli ve boyutunu etkileyen en önemli üç parametre gözlenmiştir. Yüzey aktif madde katkısı, pH ve sıcaklık kritik üç parametre olarak belirlenmiştir [51].

4.1. Toz Üretim Süreçleri

Çalışmamızın ilk aşamasında kimyasal çöktürme metodu uygulayarak gümüş tozu elde etmek hedeflenmiştir. Kimyasal çöktürme yöntemi ile gümüş tozu üretimi için iki farklı bileşik kullanılmıştır. Bunlardan biri gümüş nitrat ($AgNO_3$), diğeri demir(II)sülfat heptahidrat ($Fe(II)SO_4.7H_2O$) bileşiğidir. Çalışmamızdaki kimyasal çöktürme işlemi bu iki bileşiğin reaksiyona girerek tepkime sonunda gümüşün indirgenmesi ve demirin yükseltgenmesi esasına dayanmaktadır. Gümüş tozu üretiminde gümüş nitrat çözeltisi önce solüsyon hale getirilmiştir. Demir2sülfat heptahidrat çözeltisi ile belirlenen oranlarda karışım yapılarak karışım içerisinden gümüş tozu çökelmesi sağlanmıştır. Bir beher içerisine koyulan gümüş nitrat ve demir(II)sülfat heptahidrat karışımı karıştırılmıştır. Bu iki bileşik karışımında farklı oran, farklı sıcaklık ve farklı süre gibi parametreler kullanılarak optimum sıcaklık, süre ve miktarlar belirlenmiştir. Tozların üretiminde her bir aşamada taramalı

elektron mikroskobu (SEM) ile gümüş tozları incelenmiş boyut ve şekil karakteristikleri tanımlanmıştır.

Çalışma esnasında gümüş tozu üretimi için tercih edilen kimyasal çöktürme metodu farklı 4 cihaz içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri Multi-Rotator ismi ile bilinen titreşim yapabilen ve aynı zamanda 360 derece dönerek karıştırma özelliği olan cihazdır. Şekil 4.2'de multi-rotator isimli karıştırma cihazının görüntüsü verilmiştir. Bir diğeri orbital shaker ismi ile bilinen sadece taban bölgesinin dairesel hareket yaptığı aynı zamanda dönme hızının ve sıcaklığın da ayarlanabildiği cihazdır. Şekil 4.3'de orbital shaker isimli karıştırma cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 4.2. Multi-Rotator isimli karıştırma cihazı



Şekil 4.3. Orbital Shaker isimli karıştırma cihazı

Kullanılan diğer cihaz Labart marka sağa sola sallanarak karışım ve sonrasında çöktürme işleminin gerçekleştiği bir cihazdır. Labart marka karıştırma cihazının görseli Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Labart marka karıştırma cihazı

Son olarak kullanmış olduğumuz karıştırma cihazı Auto Door Lock isimli santrifüj cihazıdır. Şekil 4.5'te santrifüj cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 4.5. Santrifüj cihazı

Parametrelerin optimizasyonu ile birlikte küresel şekle ve eş boyuta yakın toz eldesi için birçok deneme yapılmıştır. Aynı yöntemlerle gümüş üretimi yapılan çalışmalara baktığımızda nano boyutta gümüş tozları elde edilmiştir. Bu nano boyut ortaya koyan yöntemler kontrollü bir şekilde birkaç mikrometre boyutta toz oluşturacak şekilde

çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmanın her aşamasında Şekil 4.6'da gösterildiği gibi 250 mL'lik balon jojeler kullanılmıştır. Tozların miktarını hesaplamak için Şekil 4.7'de gösterilmiş olan hassas terazi cihazı kullanılmıştır. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi 22g tartılan $Fe(II)SO_4.7H_2O$ üzerine yavaş yavaş deiyonize su ilave edilerek çözündürülmüştür.

Tablo 4.1. Kullanılan $AgNO_3$ ve $Fe(II)SO_4.7H_2O$ oranları

Malzemeler	**Miktar**
Gümüş nitrat ($AgNO_3$)	5g/250mL
Demir2sülfat Heptahidrat ($Fe(II)SO_4.7H_2O$)	22g/250mL

Çözünen malzeme balon jojeye alınmıştır. 250 mL'lik balon jojeye göre hesaplama işlemi yapıldığı için balon joje üzerindeki sınır aşılmamasına dikkat edilmiştir. Bu yüzden sınıra yaklaşınca, pasteur damlalık yardımı ile çözünmüş malzeme sınıra kadar ilave edilmiştir. 5g/250mL oranında hesaplanan $AgNO_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. Aynı şekilde deiyonize su ilavesi ile çözündürme işlemi sağlanıp balon joje içerisine çözeltiler hazırlanmıştır.



Şekil 4.6. 250 mL'lik balon joje



Şekil 4.7. Hassas Terazi

İlk aşamada hazırlanmış olan iki çözelti de buzdolabında -18 °C'de 90 dakika bekletilmiştir. Buz tutmuş malzemeler oda sıcaklığında erimeye bırakılmıştır. Termometre yardımı ile $AgNO_3$ çözeltisi 5 °C, $Fe(II)SO_4.7H_2O$ çözeltisi 5 °C ölçüldüğünde; iki çözelti dört farklı plastik kapta karıştırılmıştır. Karışım işlemlerinde her bir malzeme için Tablo 4.2'de gösterildiği gibi $AgNO_3$ çözeltisinden 15,77 mL alınırken $Fe(II)SO_4.7H_2O$ çözeltisinden 5mL alınmıştır.

Tablo 4.2. Hazırlanan $AgNO_3$ ve $Fe(II)SO_4.7H_2O$ çözeltilerinin karışım oranları

Karıştırılan malzemeler	**Karıştırılan oran (mL)**
$AgNO_3$	15,77
$Fe(II)SO_4.7H_2O$	5

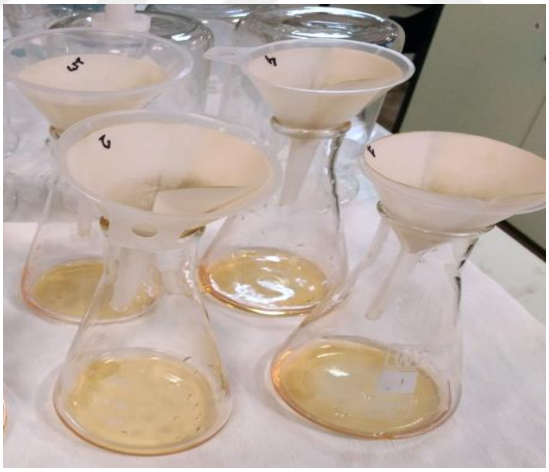
Her bir malzeme için aynı oranlarda karışım yapıldıktan sonra malzemeler 4 farklı kaba doldurulmuştur. Tablo 4.3'te görüldüğü gibi 2 malzeme santrifüj cihazı ile karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işlemi 3000 rpm hızda, -5 °C sıcaklıkta, 3 dakikada gerçekleştirilmiştir. Bunlardan numune 1 su ile yıkanmamış, numune 2 ise işlemden sonra su ile yıkanmıştır. Numune 3 ve numune 4 malzemeleri

multi-rotator cihazı ile yarım saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bunlardan biri su ile temas ettirilmemiş, diğeri işlem sonrası su ile yıkanmıştır.

Tablo 4.3. İlk aşamada kullanılan cihazlar

Numuneler	**Yapılan İşlem**	**İlave İşlem**
1	Santrifüj ile karıştırma	Su ile yıkanmamıştır
2	Santrifüj ile karıştırma	Su ile yıkanmıştır
3	Normal karıştırma	Su ile yıkanmamıştır
4	Normal karıştırma	Su ile yıkanmıştır

Karışım işlemleri bittikten sonra malzemeler huni içerisine süzgeç kâğıdı konularak dört farklı erlen üzerine yerleştirilmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi damlalar erlen kaplar içinde birikirken, süzgeç kağıdında kalan tozlar bir gün kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 4.8. İşlem sonrası gümüş tozu eldesi için çözeltinin süzülme görüntüsü

Bir gün sonunda süzgeç kâğıdındaki tozların alınarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri incelenmiştir. İkinci aşamada her bir malzeme için aynı oranlarda karışım yapıldıktan sonra malzemeler 6 farklı kaba doldurulmuştur. Tablo 4.4'te görüldüğü gibi multi-rotator cihazında numune t1 30 dak., numune t2 40 dak., numune t3 50 dak., numune t4 60dak., numune t5 90 dak., numune t6 ise 120 dak. titreşime maruz bırakılmıştır. Başlangıçta gümüş-nitrat çözeltisi su rengine sahipken

demir(II)sülfat heptahidrat çözeltisi rengi sarı renklidir. İlk karışımdan sonra karışım gri renge dönüşürken süre geçtikçe titreşime maruz kaldıkça turuncu renge dönüşmüştür.

Tablo 4.4. Zaman farklarının etkisi için üretilen malzeme ve parametreleri

Numuneler	**Başlangıç sıcaklıkları (°C)**	**Karışım sıcaklığı (°C)**	**Cihazda bekletilen süre (dak.)**
t1	7	16	30
t2	7	15	40
t3	8	15	50
t4	7	15	60
t5	8	16	90
t6	8	16	120

Karışım işlemleri bittikten sonra malzemeler huni içerisine süzgeç kâğıdı konularak altı farklı erlen üzerine yerleştirilmiştir. Damlalar erlen kaplar içinde birikirken, süzgeç kâğıdında kalan tozlar bir gün kurumaya bırakılmıştır. Bir günün sonunda tozların mikroyapılarına taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile bakılmıştır.

Bir sonraki aşamada süre farklılığı ele alınarak üretim yapılmıştır. Bundan sonra sıcaklık farklılıklarının etkisini gözlemlemek için yine aynı çözeltiler aynı miktarlarda kullanılarak 7 farklı numune üretilmiştir. Her bir malzeme için aynı oranlarda karışım yapıldıktan sonra malzemeler 7 farklı kaba doldurulmuştur. Multi-rotator cihazında numune T1 5 °C sıcaklıkta 1saat, T2 10 °C sıcaklıkta 1saat, T3 15 °C sıcaklıkta 1 saat, T4 oda sıcaklığında 1 saat karışıma maruz bırakılmıştır. T5 ise yine oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmış ancak farklı olarak miktar 2 kat daha fazla alınmıştır. Yine T6 ve T7 de 2 kat daha fazla miktarda işleme alınırken T6 oda sıcaklığında T7 ise 5 °C sıcaklıkta 1saat karıştırılmıştır. 7 numune ve parametreleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Sıcaklık farklarının etkisi için üretilen numune parametreleri

Numuneler	**Başlangıç sıcaklıkları (°C)**	**Karışım sıcaklığı (°C)**	**Gümüş nitrat miktarı (mL)**	**Demir(II)sülfat heptahidrat miktarı (mL)**	**Cihazda bekletilen süre (dak.)**
T1	5	10	15,77	5	60
T2	10	15	15,77	5	60
T3	15	18	15,77	5	60
T4	22	22	15,77	5	60
T5	22	22	31,54	10	60
T6	22	22	31,54	10	60
T7	5	10	31,54	10	60

Bir diğer aşamada her bir malzeme için aynı oranlarda karışım yapıldıktan sonra malzemeler oda sıcaklığında (laboratuvar sıcaklığına eşdeğer=23 °C) 6 farklı kaba doldurulmuştur. Multi-rotator cihazında numune t1(y) 30 dak., numune t2(y) 40 dak., numune t3(y) 50 dak., numune t4(y) 60dak., numune t5(y) 90 dak., numune t6(y) ise 120 dak. titreşime maruz bırakılmıştır. Parametreler Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Multi Rotator cihazında kullanılacak malzemeler ve parametreleri

Numuneler	**Karışım sıcaklığı (°C)**	**Cihazda bekletilen süre (dak.)**
t1(y)	23	30
t2(y)	23	40

Tablo 4.6. (Devam) Multi Rotator cihazında kullanılacak malzemeler ve parametreleri

Numuneler	**Karışım sıcaklığı (°C)**	**Cihazda bekletilen süre(dak.)**
t3(y)	23	50
t4(y)	23	60
t5(y)	23	90
t6(y)	23	120

Karışım işlemleri bittikten sonra malzemeler huni içerisine süzgeç kağıdı konularak altı farklı erlen üzerine yerleştirilmiştir. Damlalar erlen kaplar içinde birikirken, süzgeç kâğıdında kalan tozlar 1gün kurumaya bırakılmıştır. Yine kurutma işlemi sonrasında gümüş tozlarının yapılarına SEM ile bakılmıştır.

Çalışmanın devamında yeni 3 karışım hazırlanmıştır. Bu karışımlar için 2 kat daha fazla çözeltiler kullanılmıştır. $AgNO_3$ çözeltisinden 31,54 mL, $Fe(II)SO_4.7H_2O$ çözeltisinden ise 10mL eklenmiştir. Tablo 4.7'de yeni çözeltilerin karışım oranları verilmiştir. 1.çözelti s1 adı altında 30 dakika 2.çözelti ise s2 adı altında 60 dakika orbital shaker cihazında dairesel dönme hareketine maruz bırakılmıştır. 3.çözelti ise buz banyosu içerinde 5-8 °C arasında tutularak multi-rotator cihazında titreşime maruz bırakılmıştır.

Tablo 4.7. Hazırlanan AgNO3 ve Fe(II)SO4.7H2O çözeltilerin karışım oranları

Karıştırılan malzemeler	**Karıştırılan oran (mL)**
$AgNO_3$	31,54
$Fe(II)SO_4.7H_2O$	10

Her bir malzeme için yeniden aynı oranlarda karışım yapıldıktan sonra malzemeler oda sıcaklığında (laboratuvar sıcaklığına eşdeğer=23 °C) 6 farklı kaba

doldurulmuştur. Multi-rotator cihazında 60 dakika titreşim işlemi uygulanmıştır. Parametreler Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Multi-Rotator cihazında kullanılan malzemeler ve parametreleri

Numuneler	**Karışım sıcaklığı (°C)**	**Cihazda bekletilen süre (dak.)**
1	23	60
2	23	60
3	23	60
4	23	60
5	23	60

Diğer cihaz denemesi için aynı oranlarda 4 farklı karışım hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında dört kaba konulmuştur. Dört karışımın iki tanesi Labart ismi ile bilinen karıştırma cihazında biri yarım saat diğeri bir saat karıştırma işlemi ile çöktürmeye maruz bırakılmıştır. Diğer ikisi multi-rotator ile biri yarım saat diğeri bir saat olacak şekilde çöktürme işlemi yapılmıştır.

İlk aşamalardan birinde denemiş olduğumuz santrifüj cihazı ile tekrar üretim yapılmıştır. Önceki deneme işleminde -5 °C sıcaklıkta santrifüj işlemi gerçekleşmiştir. Bu aşamada santrifüj cihazında oda sıcaklığında 3000 rpm hızda 5 dakika, 10 dakika, 15 dakika ve 20 dakika olmak üzere ikişer kat oranlarında 4 farklı karışım hazırlanmış ve çöktürme işlemi yapılmıştır. Santrifüj cihazının çalışma prensibi belirlenen sıcaklık, süre ve hızda dairesel harekete maruz kalan karışımın bir sonra indirgenme yükseltgenme reaksiyonları ile çöktürme işleminin gerçekleşmesidir. Santrifüj cihazı kullanımında kritik olan nokta cihaz içerisine konulan her karışım kabının tam karşısına yani aralarında 180 derece açı olacak şekilde aynı ağırlıkta bir kap daha konulmasıdır. Eğer denge sağlanamazsa doğru sonuç alınamamaktadır.

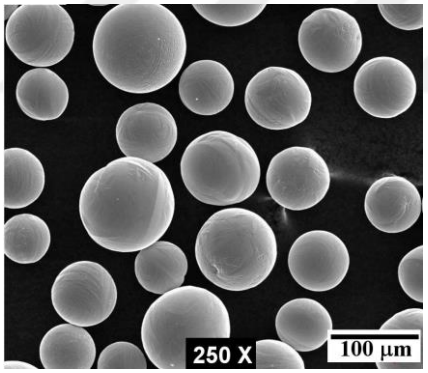
Tüm çalışmalar yapıldıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri değerlendirilerek en iyi sonucun multi-rotator cihazı ile elde edilen saf gümüş

tozlarında olduğu gözlemlenmiştir. Farklı parametreler denenerek multi-rotator cihazında oda sıcaklığında 2 kat malzeme kullanılarak 1saat titreşime maruz bırakılarak yapılan çöktürme işleminde küresel yapılı ve yaklaşık 5-15 µm boyutunda saf gümüş tozu eldesi sağlanmıştır. EDX analizi ile üretilen gümüş tozlarının saflığının % 99,8 oranında olduğu belirlenmiştir.

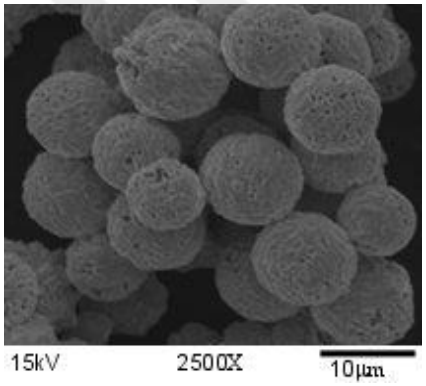
Son aşamada artık en ideal cihaz belirlendiği için uygun parametrelerde aynı işlemler tekrarlanarak sıcak pres yöntemi kullanılarak titanyum tozları ile sinterlenmek üzere çok miktarda gümüş tozu eldesi sağlanmıştır.

4.2. Tozların Karakterizasyonu

Bu çalışmada 45-75 µm boyutlarında saf titanyum ve elde etmiş olduğumuz 5-15 µm boyutlarında saf gümüş tozları kullanılmıştır. Kullanılmış olan bu tozların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilmiş görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



a) Titanyum tozu



b) Saf Gümüş tozu

Şekil 4.9. a) Saf Titanyum tozu, b) Saf Gümüş tozu

Şekillerden de anlaşılacağı gibi kullanılan tozlar farklı boyut ve şekil karakteristiriği sergilemektedirler. Saf titanyum tozları gaz atomizasyon tekniklerinin getirdiği küresel morfolojiye ve boyutlara sahipken, gümüş tozları ise kimyasal yöntemlerle üretilen tozların şekil ve boyut karakteristiğini taşımaktadır.

4.3. Ti-Ag Alaşımının Hazırlanması

Ti5Ag alaşımının üretimi için elementel tozların karıştırılması işlemi bilyeli değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ti5Ag alaşımın elde edilmesi amacı ile saf titanyum tozları ve saf gümüş tozları bir kavanoz içerisinde ağırlıkça % 5 gümüş olacak şekilde karıştırılmıştır. Karıştırma süresi 45 dakika 300 rpm hızda yapılmıştır. Mekanik karıştırma için kullanılan MSE-TEC markalı bilyeli değirmen Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. MSE-TEC marka bilyeli değirmen

4.4. Ti-Ag Alaşımının Sıcak Pres ile Üretimi

Karıştırma işleminin ardından numunelerin üretimi için basınç destekli sinterleme proseslerinden sıcak pres tekniği kullanılmıştır. Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Toz Metalurjisi laboratuarında bulunan DIEX marka VS50 tam otomatik sıcak pres cihazının görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir.



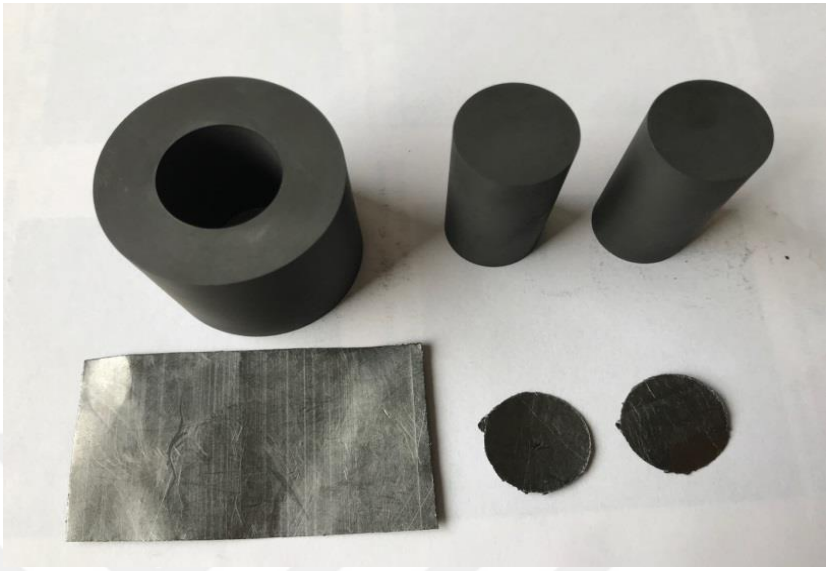
Şekil 4.11. DIEX sıcak pres cihazı

Geleneksel sinterleme proseslerine göre sıcaklık ile basıncın aynı anda uygulanmasına izin veren sıcak pres yöntemi, tozların daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede yoğunlaşmalarını sağlamaktadır. Bu sayede yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek tane kabalaşmasının önüne geçilebilmekte ve mekanik özelliklerin üretim yönteminden gelen düşüşleri önemli derecede azaltılmaktadır.

Sıcak pres tekniğinde tozların yoğunlaştırılması için genellikle grafit kalıplar tercih edilmektedir. Grafit kalıpların iki önemli özelliği sıklıkla tercih edilmelerinin ana sebepleri arasında yer almaktadır. Bunlar; grafitin yüksek ısıl iletkenlik katsayısı ve kendisinin iyi yağlayıcılık özelliği göstermesidir. Fakat grafitin sahip olduğu düşük mekanik özellikler sıcak pres tekniğinde uygulanan basınç değerlerini sınırlamaktadır.

Üretim esnasında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar kalıba zarar vermektedir. Bu yüzden kalıp ömrünü artırmak ve numuneler ile kalıbın etkileşimini minimuma indirmek amacı ile kalıp içerisine yağlayıcı özelliği olan grafit kağıtlar kullanılmıştır. Kalıp içerisine tozu tam saracak şekilde dairesel grafit kağıtla birlikte alt ve üst zımba yüzeylerine de grafit kağıt yerleştirilmiştir. Grafit kalıp ana gövde ile

birlikte alt ve üst zımbadan oluşmaktadır. Şekil 4.12'de grafit kalıbın ana gövdesi ve alt-üst zımbaları gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Üretim esnasında kullanılan grafit kalıp

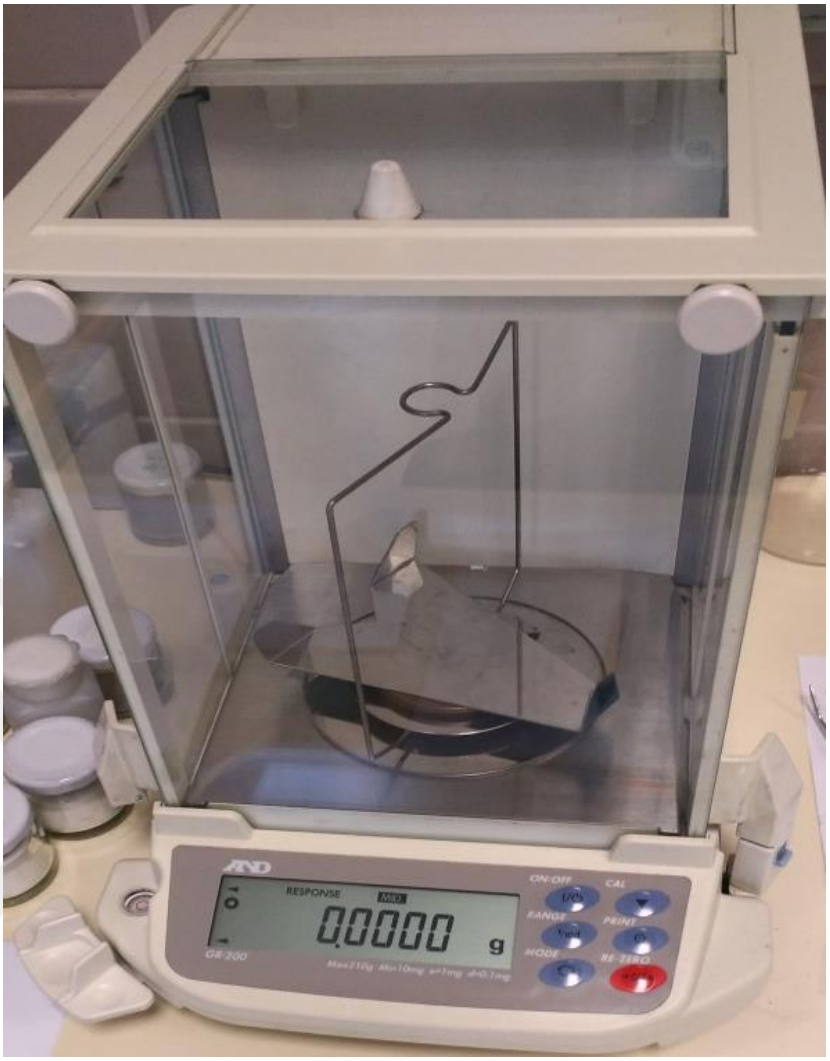
Mekanik karıştırma sonrası elde edilen karışımlar miktarı, nihai numune boyutları 20 mm çapında 4 mm kalınlığında üretilecek şekilde grafit kalıp içerisinde dökülmüştür. Alt ve üst zımbaları sabitlenen grafit kalıp sinterleme cihazına yerleştirilmiştir. Karışım tozlarının yoğunlaştırılması 950 ºC'de eş zamanlı olarak 50 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Tüm proses oksitlenmenin önlenmesi amacı ile 10^{-4} mbar vakum altında gerçekleştirilmiştir.

4.5. Sinterlenen Numunelerin Metalografik Olarak Hazırlanması

Üretilen numuneler mekanik testlerinin ve mikroyapısal karakterizasyonlarının yapılabilmesi amacı ile zımpara ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Zımpara işleminde 320, 600, 1000 ve 2000 gridlik SiC zımparalar kullanılmıştır. Ardından parlatma işlemi için sırasıyla 9, 6 ve 1 μm'lik çuhalar kullanılmıştır. Mikroyapısal görüntüleme amacı ile tüm numuneler Kroll çözeltisi kullanılarak (3 mL HF, 6 mL HNO_3, 100 mL H_2O) dağlanmıştır.

4.6. Yoğunluk Ölçümü

Üretilen malzemelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibiyle alkol içerisinde ölçülmüştür. Bu işlem için Şekil 4.13'deki AND GR-200 marka hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 4.13. AND GR-200 marka hassas terazi

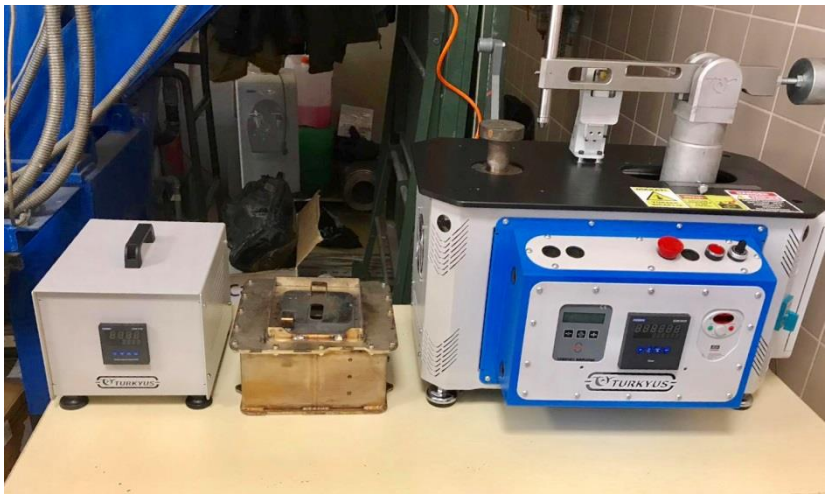
4.7. Sertlik ve Aşınma Testleri

Üretilen malzemelerin sertlik ölçümleri Future Tech markalı cihaz ile yapılmıştır. Sertlik ölçümünde 20 kgf yük altında 10 s. süre ile işlem gerçekleşmiştir. Numune kesitinde 5 farklı bölgeden alınan ölçümlerin ortalaması alınıp standart sapma hesabı ile diyagramlar çizilmiştir. Sertlik testlerinin yapıldığı cihazı Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Future Tech marka sertlik ölçüm cihazı

Üretilen malzemelerin tribolojik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği toz metalurjisi laboratuvarında bulunan TURKYUS marka ball on disk tipi aşınma cihazı ile kuru sürtünme aşınma testleri yapılmıştır. Aşınma testinin yapıldığı cihaz Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15.Aşınma cihazı

Aşınma testleri 250 metre mesafede 20N yük altında 150 rpm devir sayısı olacak şekilde yapılmıştır. Karşıt yüzey olarak sertleştirilmiş AISI 52100 çelik bilyeler (çap 6 mm) kullanılmıştır. Aşınma parametreleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Aşınma esnasında kullanılan parametreler

Yük (N)	Mesafe (m)	Hız (rpm)	İz Çapı (mm)	Bilya Çeşidi	Bilya Çapı (mm)
20	250	150	12	100Cr6	6mm

4.8. Optik Mikroskop ile Karakterizasyon

Parlatılmış ve dağlanmış malzemelerin optik mikroskop görüntüleri Olympus BX41M-LED marka optik mikroskop ile çekilmiştir.



Şekil 4.16. Olympus marka optik mikroskop

4.9. Biyolojik Testler

4.9.1. Antibakteriyel aktivite özelliklerinin belirlenmesi

Üretilen numunelerin antibakteriyel özellikleri ve sitotoksisite davranışları Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Ana Bilim Dalı'nda gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel aktivite özelliklerinin belirlenmesi amacı ile Staphylococus aureus (ATCC 29213) ve Escherichia coli (ATCC 25922) bakterileri kullanılmıştır. Bakteriler Meuller-Hinton Agar (MHA) (Merck, Almanya.) bünyesinde üretilmiştir. Escherichia coli ve Staphylococcus aureus bakterileri MHA besiyerine tek koloni şeklinde ekilmiştir. Ekilen koloniler petriler içerisinde 37 ºC'lik etüvde 18-24 saat

inkübe edilmiştir. Üreyen kolonilerden yeni bir MHA besiyerine tekrar ekim elde edilen malzemelerin E. coli ve S. aureus üzerine olan antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi için aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir.

Bir miktar steril fosfat tamponu içerisinde birkaç E. coli ve S.aureus kolonisi süspanse edilerek spektrofotometrede 600 nm'de 0,08-0,1 arası absorban değerine eş değer bulanıklık elde edilmiştir (10^8 CFU/mL),

Elde edilen süspansiyonlara fosfat tampon çözeltisi ile 10'ar kat sulandırma yapılarak 10^4 CFU/mL bakteri içeren süspansiyonlar hazırlanmıştır,

Elde edilen son süspansiyonlardan 0,4 mL alınarak, alaşımlar üzerine uygulanmıştır,

Üzerine ekim yapılan malzemeler, % 90 nemli bir ortamda 37ºC'lik optimum İnkübasyon sonrasında alaşımların üzerindeki sıvılar alınarak 3.6 mL fosfat tampon çözeltisi içeren tüp içerisine konulmuştur. Aynı şekilde alaşımlarda aynı tüp içerisine alınarak vortekslenmiştir,

Vorteksleme işleminin ardından, tüplerden S.aureus bakterileri için 100 µL, E.coli bakterileri içinse 20 µL sıvı çekilerek MHA besiyerine cam baget ile ekim yapılmıştır,

Ekimler 37 ºC'de 18-24 saat inkübasyon işlemine tabi tutulmuştur. İnkübasyon sonrasında üreyen koloniler sayılmıştır.

4.9.2. Sitotoksisite özelliklerinin belirlenmesi

HeLa (ATCC, CCL-2) hücrelerinin çoğaltılması, stoklanması ve sitotoksisite çalışması esnasında kullanılan besiyerleri;

Hücre çözme besiyeri;

Fötal Dana Serumu (Fetal Bovine Serum-FBS) kullanılmadan önce +56 ºC'de 30 dakika bekletilerek inaktive edilmiştir. Fötal dana serumunun eklendiği tüm solüsyonlarda inaktive edilen FBS'ler kullanılmıştır. Sıvı azotta saklanan hücrelerin çözülmesi esnasında kullanılmak üzere % 80 DMEM (Dulbecco's Modifield Eagle's Medium) + % 20 FBS içeren besiyerler hazırlanmıştır. Toplam 20 mL hacimce hücre

çözme besiyeri hazırlamak için 50 mL'lik tüp içerisine 16 mL DMEM ve 4mL FBS koyulmuştur.

Üreyen hücrelerin pasajlanması için % 90 DMEM + % 10 FBS + % 1,4 L-Glutamin (200mM) + % 1 Penisilin/Streptomisin (100x) içeren besiyer hazırlanmıştır. Toplam 20 mL hacimde hücreleri pasajlamak amacıyla 50 mL'lik tüp içerisine 18 mL DMEM, 2 mL FBS, 0,28 mL L-Glutamin ve 0,2 mL Penisilin/Streptomisin koyularak besiyer hazırlanmıştır.

HeLa (CCL-2; American Type Culture Collection, ATCC), sıvı azottan çıkarılarak önceden +37 ºC'ye ayarlanmış su banyosunda çözülmüştür. Çözülen hücreler +37 ºC'de ısıtılmış 10 mL çözme besiyeri içeren tüp içerisine damla damla bırakılmıştır. Tüp, soğutmalı santrifüjde +4 ºC'de 1800 x g'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Tüpün dibinde kalan hücreler üzerindeki üst faz uzaklaştırılmıştır. Hücreler üzerine tekrar 10 mL çözme besiyeri ilave edilmiştir. Süspanse edilen hücreler bir kez daha 1800 x g'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası oluşan üst faz uzaklaştırılmıştır. Pasaj besiyerinden 2 mL alınıp hücreler üzerine bırakıldı ve pipetaj yapılarak hücreler süspanse edilmiştir.

Hücre pasaj besiyerinden 5'er mL alınarak 25 cm^2'lik hücre kültür flasklarına bırakılmıştır. Süspanse edilen hücrelerden 1'er mL alınıp içerisinde 5 mL besiyeri bulunan flasklara damla damla ilave edilmiştir. Flasklar % 5 CO_2 içeren +37 ºC'lik etüvde inkübasyon işlemine bırakılmıştır.

Saklamadan çıkartılıp canlandırma için inkübasyona bırakılan hücreler 24 saat sonra etüvden çıkartılıp inverted mikroskopta 10x büyütmede incelenmiştir. Hücreler flask yüzeyini tam olarak kaplayana kadar (tam tabaka görünüm) inkübasyon işlemine devam edilmiştir. İstenilen görüntü elde edildikten sonra hücre pasaj işlemine geçilmiştir.

Flasklar % 70'lik etil alkol (EtOH) ile silindikten sonra kabin içerisine alınmıştır. Flask içindeki besiyeri hücrelerin yapışık olmadığı dağınık taraftan dökülmüştür. Hücreler bir miktar fosfat tamponu (Phosfate Buffered Saline-PBS) ile yıkandıktan sonra, flask yüzeyinden kaldırılması için üzerlerine 1 mL tripsin solüsyonu eklenerek +37 ºC'lik etüvde 5 dakika bekletilmiştir. Sonra üzerlerine FBS içeren pasaj

besiyerinden 2 mL eklenerek pipetleme yapılarak hücrelerin flask yüzeyinden iyice ayrılması sağlanmıştır. Pipet yardımıyla toplanan hücreler tüp içerisine alınarak 1800 x g'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Üst faz atıldıktan sonra dipteki hücreler üzerine 5 mL PBS eklenerek süspanse edilmiştir. Tekrar 1800 x g'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Üst faz tekrar atıldıktan sonra hücreler 1 mL pasaj besiyeri ile süspanse edilmiştir.

Elde edilen hücre sayısının belirlenmesi için Thoma lamı ile sayım yapılmıştır. Hücreleri sayılabilecek miktara seyreltmek için 1 mL'lik hücre süspansiyonundan 50 µl alınıp üzerine 450 µL PBS eklenerek 10 kat seyreltme yapılmıştır. Bu karışımdan 50 µl alınıp üzerine 50 µL % 0,4'lük trypan mavisi boyası eklenerek karıştırılmıştır. Bu karışımdan bir miktar alınıp Thoma lamı ile lamel arasına kenardan bırakılmıştır. Kapiller kuvvet ile yeteri miktar sıvının lam-lamel arasına girmesi sağlandıktan sonra 10x'lik objektifte iki farklı $1mm^2$'lik alanın sayımı yapılmıştır. Çıkan sayılar toplanıp ikiye bölünerek ortalama hücre sayısı hesaplanmıştır. Toplam canlı hücre sayısı aşağıda verilen formüller kullanılarak belirlenmiştir.

n: Bir mililitredeki hücre sayısı

$$n = (\text{Ortalama Hücre Sayısı}) \times (\text{Seyreltme Katsayısı}) (20) \times 10^4 \quad (4.1)$$

Ortamda bulunan toplam hücre sayısının belirlenmesinin ardından $2 \times 10^3 - 1 \times 10^4$ canlı hücre/cm^2 olacak şekilde seyreltilen hücreler, içerisinde 20 mL pasaj besiyeri bulunan 75 cm^2'lik flakslara eklenmiştir. Flakslar % 5 CO_2 içeren +37 ºC'lik etüvde inkübasyon işlemine bırakılmıştır. Hücreler flaks yüzeyini % 80 oranında kaplayana kadar inkübe edilmiştir. Ardından bu hücrelere de pasajlama protokolü uygulanarak elde edilecek hücre miktarı arttırılmıştır.

Eldeki hücreler yeteri kadar üretildikten sonra, sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere saklamaya alınmıştır. Hücrelerin 75 cm^2'lik flask yüzeyini kapladığı gözlendikten sonra kabin içine alınmıştır. Hücre kültür sıvısı boşaltıldıktan sonra hücreler PBS ile yıkanmıştır. 2 mL tripsin eklendikten sonra 2-3 dak. etüvde bekletilmiş, etüvden çıkarılan flaskın kenarına hafifçe vurularak hücrelerin yüzeyden iyice kalkması sağlanmıştır. Hücre pasaj besiyerinden 4 mL eklendikten sonra pipetaj yapılarak hücreler duvardan iyice çözülmüştür. Tüm sıvı toplanarak 15 mL tüp

içerisine bırakılmış ve 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Üst sıvı uzaklaştırıldıktan sonra 5 mL PBS eklenerek hücreler resüspanse edilmiş ve tekrar 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Üst sıvı atıldıktan sonra hücreler üzerine bir miktar PBS ilave edilerek resüspanse edilmiştir. Bu sıvıdan bir miktar alınıp hücre sayım işlemi gerçekleştirilmiştir. Mililitrede 5-6 x 10^6 hücre olacak şekilde seyreltilen hücreler, 15 mL'lik tüplere alınıp 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edillmiştir. Dipteki hücreler üzerine 1 mL hücre saklama besiyeri ilave edilerek hücreler süspanse edilmiştir. Tüm sıvı, dondurma işlemine dayanıklı tüp (cryotüp) içerisine alınıp etiketleme yapılmıştır. Dakikada 1 ºC ısı düşüşü sağlayarak hücrelerin hasar görmeden saklanmasını sağlayan hücre soğutma kabı içerisinde -80 ºC'lik soğutucuda bir gün bekletilen tüpler bir gün sonra sıvı azot tankına kaldırılmıştır.

MTT, üreticinin önerisi doğrultusunda 5 mg/mL son konsantrasyon olacak şekilde DMEM ile seyreltilmiştir. Oluşan süspansiyon 2'şer mL'lik tüplere porsiyonlanarak -20 ºC'de stoklanmıştır. Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Toz Metalurjisi Laboratuarı'nda hazırlanan alaşımların her iki yüzeyleri UV ışığı altında 1'er saat bekletilerek steril edilmiştir. Hazırlanan alaşımların sitotoksik özelliklerin araştırılması amacıyla ISO 10993-5 yönergesi (1) ve M. Koike ve arkadaşlarının çalışması (2) temel alınarak toksisite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm işlemler, farklı günlerde 3 kere tekrar edilmiştir.

Önceden steril edilmiş olan alaşımlar steril penset yardımıyla 35 mm çaplı hücre kültür petrilerine, bir alaşım bir petri içerisinde olacak şekilde bırakılmıştır. T-75 flask içerisinde üretilen HeLa hücreleri yüzeyden kaldırıldı ve hücre sayım işlemi gerçekleştirilmiştir. Hücreler 131.500 hücre/mL olacak şekilde besiyeri ile sulandırılmıştır. Oluşan hücre süspansiyonundan her bir petri içerisine 1,5 mL ilave edildi. Petrilerdeki hücre yoğunluğu 22.000 hücre/cm^2 olarak hesaplanmıştır. İçerisinde üretilen alaşım ve hücre bulunan petriler, % 5 CO_2 içeren +37 ºC'lik etüvde inkübasyon işlemine bırakılmıştır. 72 saat sonra petriler etüvden çıkarılarak kabin içerisine alınmıştır. Alaşımlar steril penset yardımıyla dikkatlice petrilerin içinden çıkarılmıştır (Şekil 4.17).



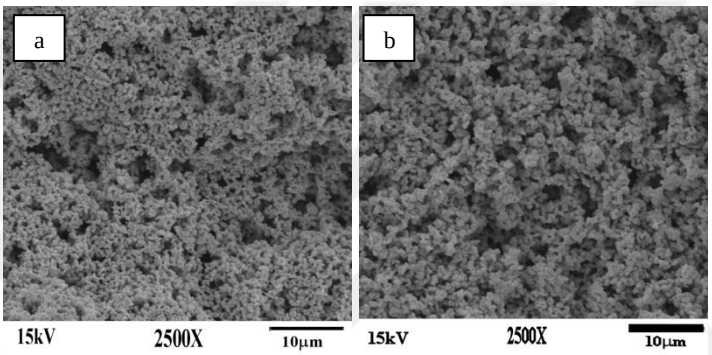
Şekil 4.17. İnkübasyon sonrası petrilerin görünümü

Üretilen alaşımlar steril penset yardım ile etüvden çıkarılarak steril bir kaba alınmıştır. Hücrelerin üzerindeki besiyeri dökülerek hücreler ikişer kez steril PBS ile temizlenmiştir. MTT (5 mg/mL) PBS ile seyreltilerek 1 mg/mL'lik konsantrasyonlar elde edilmiştir. Oluşan bu solüsyonlardan tüm petrilere 2'şer mL ilave edilmiştir. Petriler % CO_2 içeren +37 ºC'lik etüvde 3 saat inkübasyon işlemine tabi tutulmuştur. Hücreler üzerindeki MMT solüsyonu dökülmüştür. Tüm petrilerin üzerine 1 mL DMSO eklenerek homojen bir solüsyon elde edilene kadar pipetaj işlemi yapılmıştır. Her bir petriden 200 µL'lik 3 örnek alınarak kuyulu bir mikroplate'lere bırakılmıştır. Plate içerisindeki örnekler ELISA cihazında 560 nm dalga boyunda sayıma bırakılmıştır. Canlı ve cansız hücreler mikroskop yardımıyla görüntülenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Tozların Karakterizasyonu

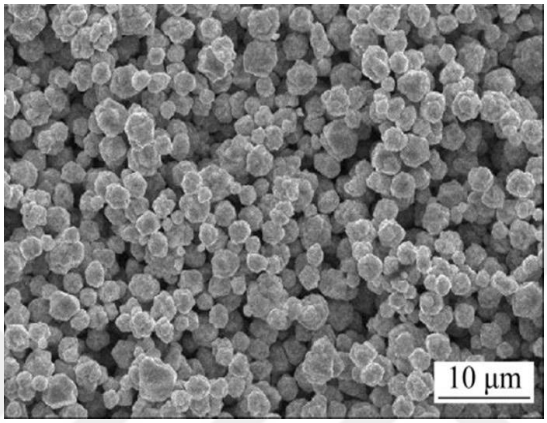
Deneysel çalışmada birkaç farklı aşamada üretim işlemleri yapılarak hedeflenen mikron boyutlu saf Ag tozu eldesi başarılı şekilde sağlanmıştır. İlk aşamada yapılan çalışmaların 2500x büyütme ile çekilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. a) -5 °C'de Santrifüj cihazı ile üretim, b) -5 °C'de Multi-Rotator ile üretim

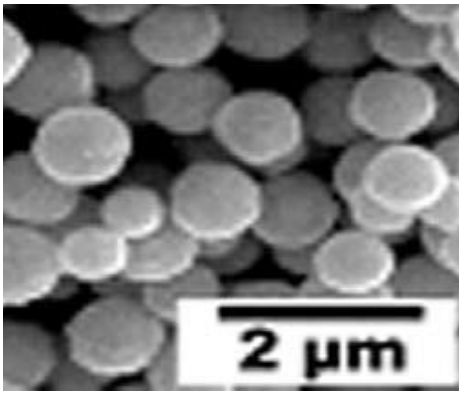
Şekil 5.1.a'daki malzeme için santrifüj cihazında ile 5 °C sıcaklıkta indirgeme işlemi yapılmıştır. Şekil 5.1.b'de multi-rotator cihazı ile 360 derece döndürerek indirgeme işlemi yapılarak saf gümüş tozu eldesi sağlanmıştır. Ancak görüntülere bakıldığında boyutları çok küçük genelde nano boyutlu tozlar elde edilmiştir. Santrifüj ile üretimde üretim yönteminin yeterli olup olmadığını anlamak için daha sonra dört yeni toz eldesi daha sağlanmıştır. Bu karışımlar 3000 rpm hızda, oda sıcaklığında farklı sürelerde indirgeme işlemine tabi tutulmuşlardır. Sırasıyla 5 dakika, 10 dakika, 15 dakika ve 20 dakika süreler uygulanmıştır. Bu denemeler sonucunda da benzer özellikler elde edilmiştir. Karmaşık şekilli ve nano boyutlu elde edilen tozlarda yoğun bir şekilde topaklanma meydana gelmiştir. İstediğimiz boyut ve şekillerde gümüş tozu eldesi için santrifüj ile üretimin yetersiz bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

TIAN vd. yaptıkları çalışmada gümüş nitrat çözeltisi ile indirgeyici olarak arap zamkı denilen malzeme kullanılmış, 50 °C sıcaklıkta 300 rpm hızda santrifüj ile kimyasal indirgeme işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada da 0,3-3 µm boyutlarda gümüş tozu elde edilmiştir [52]. Şekil 5.2'de TIAN vd. çalışmasında elde edilen gümüş tozunun görüntüsü verilmiştir. Mikroyapıya baktığımızda küresel diyebileceğimiz ancak daha çok nano boyutlarda gümüş tozu elde edilmiştir.



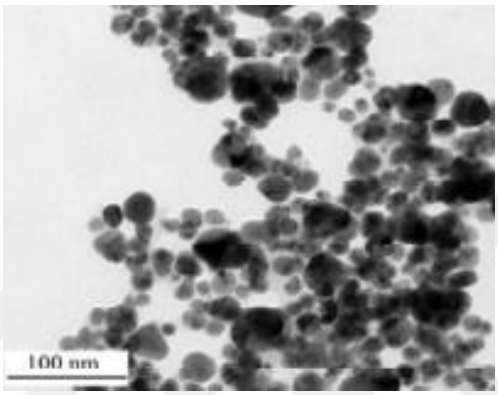
Şekil 5.2. TIAN vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [52]

Sun vd. yaptıkları çalışmada gümüş nitrat çözeltisi ve indirgeyici olarak N-metil-2-prolidon çözeltisini tercih edilmiştir. Oda sıcaklığında santrifüj ile yapılan indirgeme işlemi sonucunda küresel ancak en fazla 750 nm boyutlarda saf gümüş tozu elde etmişlerdir [53]. Şekil 5.3'te Sun vd. çalışmasında elde edilmiş gümüş tozu görüntüsü verilmiştir.



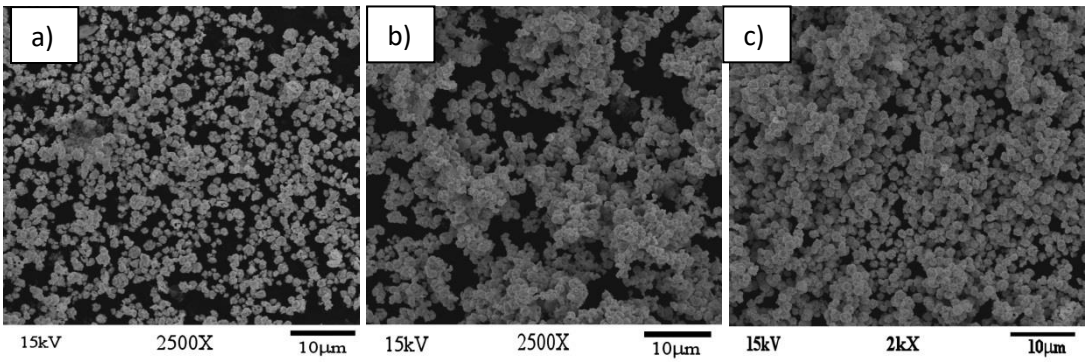
Şekil 5.3. Sun vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [53]

Li vd. yaptıkları çalışmada saf gümüş tozu eldesi için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak arap zamkı tercih etmişlerdir. Arap zamkı hem indirgeyici hem sterik stabilizatör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada santrifüj ile hidrotermal indirgeme gerçekleşmiştir. Çok küçük boyutlarda saf gümüş elde edilmiştir [54]. Şekil 5.4'te Li vd. çalışmasında elde edilen saf gümüş tozu görüntüsü verilmiştir. Lı vd. çalışmasındaki gümüş tozu mikroyapısına baktığımız zaman düzensiz şekilli nanoboyutlarda saf gümüş eldesi sağlandığı gözlenmektedir.



Şekil 5.4. Lı vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [54]

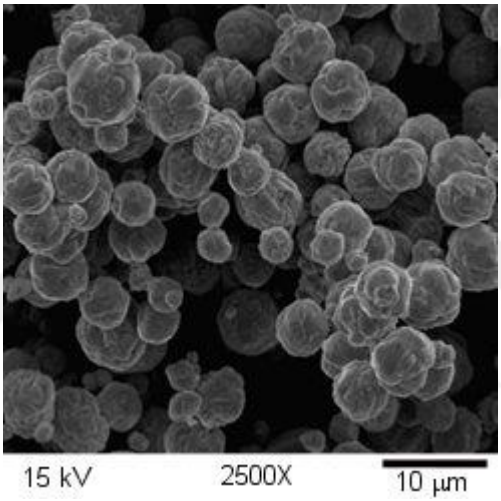
Bir sonraki aşamada oda sıcaklığında 30 dakika ve 60 dakika sürecek şekilde $AgNO_3$ çözeltisi ve $Fe(II)SO_4.7H_2O$ çözeltisinden oluşan karışımlar orbital shaker cihazında dairesel dönme hareketine maruz bırakılmıştır. Üçüncü karışım ise 5 °C ile 8 °C arasında tutularak buz banyosu içerisinde multi-rotator isimli karıştırma cihazında 1 saat titreşim işlemine maruz bırakılmıştır. Şekil 5.5'te bu üç malzemeden indirgeme sonrasında elde edilen saf gümüş tozlarının görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.5. a) 30 dakikada Orbital Shaker ile saf Ag tozu eldesi,b) 60 dakikada Orbital Shaker ile saf Ag tozu eldesi,c) Buz banyosunda Multi-Rotator cihazı ile saf Ag tozu eldesi

Şekil 5.5.a ve Şekil 5.5.b'deki görüntülere baktığımız zaman mikroyapıların karmaşık ve çok küçük boyutlarda olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar sonunda orbital shaker isimli cihazın da çalışmamız için yetersiz bir cihaz olduğuna karar verilmiştir. Şekil 5.5.c'deki görüntüye baktığımız zaman multi-rotator isimli cihaz ile buz banyosu içerisinde yapılan indirgeme işleminin de yetersiz olduğu belirlenmiştir.

Bir sonraki çalışmada indirgeme için diğer çalışmalarda belirlenen oranlarda karışım yapılmış ve sadece sağa sola sallayarak çöktürme işlemini yapabildiğimiz Labart isimli cihaz tercih edilmiştir. 1 saat süre sallayarak çöktürme işlemine maruz bırakılan karışımdan elde edilen saf Ag tozunun görüntüsü Şekil 5.6'da verilmiştir.

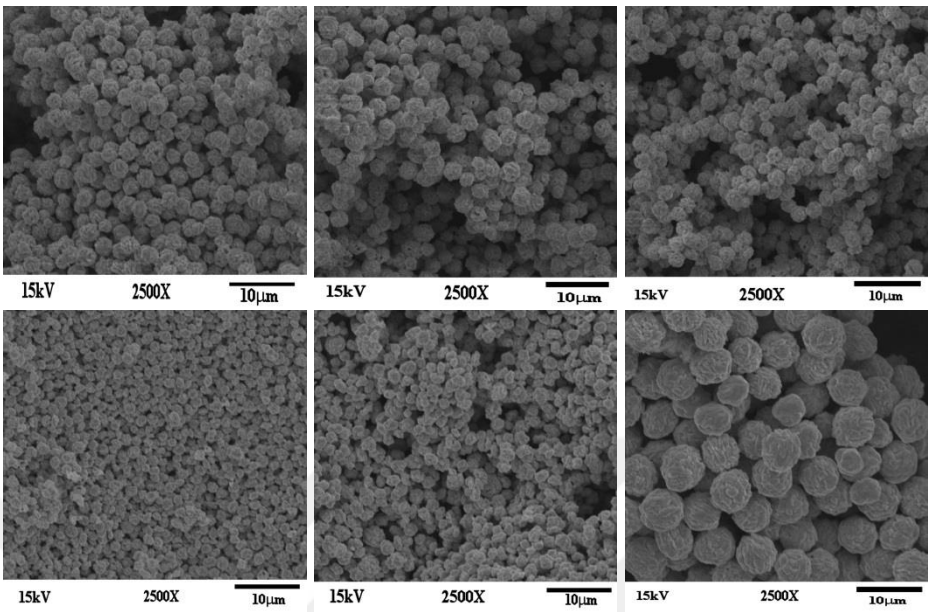


Şekil 5.6. Labart isimli cihazda elde edilen saf Ag tozu

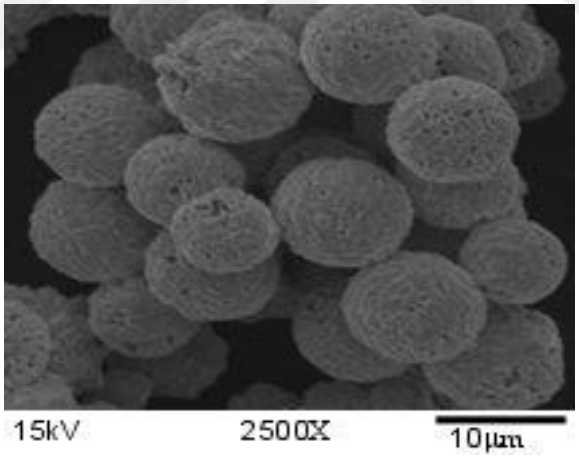
Şekil 5.6'daki mikroyapıda küresel diyebileceğimiz boyutları 1-5µm arasında değişen partiküller gözlenmektedir. Üretilen saf Ag tozu şekilleri yeterli fakat işlem parametrelerine baktığımız zaman 40 °C ve uzun süreli bir proses olduğu için zaman ve sıcaklık açısından daha avantajlı denemeler yapılmak üzere devam edilmemiştir. Bir sonraki aşamada sürenin etkisini gözlemlemek için yapılan üretimlerde tozların nano boyutlu ve topaklanmış olduğu gözlenmiştir.

Bir sonraki çalışmada sıcaklık farkının etkisini görebilmek için karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlar multi-rotator cihazında titreşime maruz bırakılarak indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karışımların her birinin başlangıç sıcaklıkları farklı olarak belirlenmiştir. Tüm karışımlardan indirgeme sonrası elde edilen saf Ag

tozlarının taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş görüntüleri Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Multi-Rotator cihazında farklı sıcaklıklar ile elde edilen saf Ag tozları

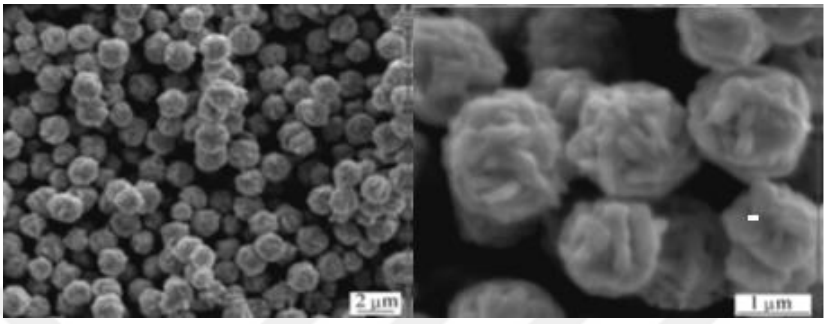


Şekil 5.8. Multi-Rotator ile oda sıcaklığında 1saat süre ile elde edilen saf Ag tozu

Şekil 5.8'de görüntüsü verilen saf Ag tozu multi-rotator cihazı ile oda sıcaklığında bir saat süren indirgeme sonucunda elde edilmiştir. Bu görüntüye baktığımız zaman çalışmamızın ilk başında hedeflemiş olduğumuz beş mikron üstü küresel şekilli saf Ag tozunun elde edilmiş olduğu gözlenmiştir.

Bing vd. yaptıkları çalışmada saf Ag tozu eldesi için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak demir(II)sülfat heptahidrat tercih etmişlerdir. Çalışmamızda benzer bir

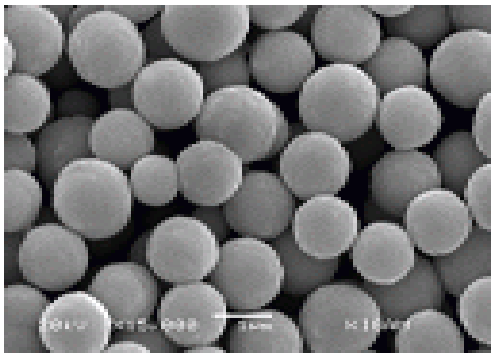
yöntemdir. Çalışmada karışım elde edildikten sonra 8 °C'ye soğutulmuştur. Tüm çalışma 8-15 °C aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda 1,6µm boyutlarında pürüzlü yüzeye sahip gümüş tozu elde edilmiştir [55]. Şekil 5.9'da Bing vd. çalışmalarında elde ettikleri saf Ag tozu görüntüler verilmiştir.



Şekil 5.9. 15 °C'de elde edilen saf Ag tozlarının SEM görüntüleri [55]

Şekil 5.9'daki SEM görüntülerine baktığımız zaman Bing vd. üretmiş oldukları saf Ag tozları küresel şekilli ancak boyutları en büyük 2 µm büyüklüğünde oldukları görülmektedir.

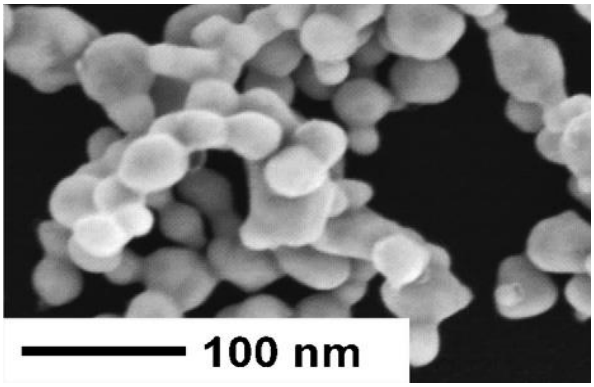
Ahn vd. yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme işlemi için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak hidrokinon kullanmışlardır. Çalışma sonucunda küresel iyi bir şekilde dağılmış 1µm boyutlarında metalik saf Ag tozu elde edilmiştir [14]. Şekil 5.10'da Ahn vd. elde etmiş oldukları saf Ag tozlarının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.10. Ahn vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [14]

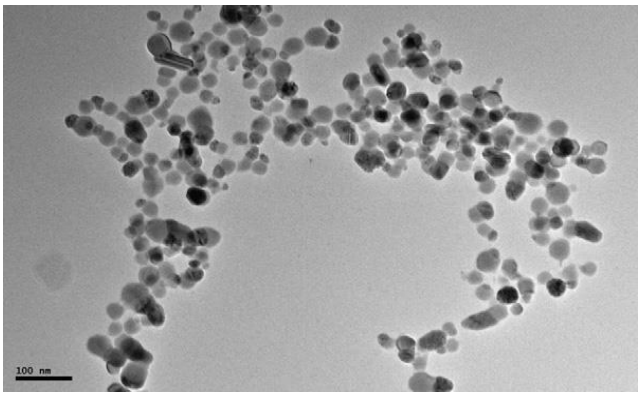
Sanchez vd. yaptıkları çalışmada mekanik öğütme işlemi ile gümüş tozu elde etmişlerdir. Bu yöntemle 10-100nm boyutlarında saf Ag elde edilmiştir [56]. Şekil

5.11’de Sanchez vd. elde etmiş oldukları gümüş tozlarının SEM görüntüleri verilmiştir.



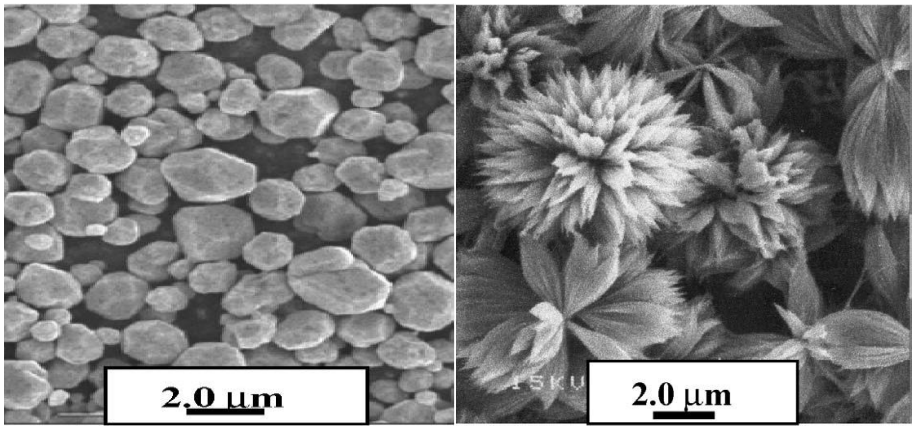
Şekil 5.11. Sanchez vd. elde ettikleri Ag tozu [56]

Khan vd.yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme ile gümüş tozu üretimi için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak anilin tercih etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda küresel şekilli 10-30 nm arası boyutları değişen saf Ag eldesi sağlamışlardır [57]. Şekil 5.12’de Khan vd. elde etmiş oldukları saf Ag tozlarının SEM görüntüleri verilmiştir.



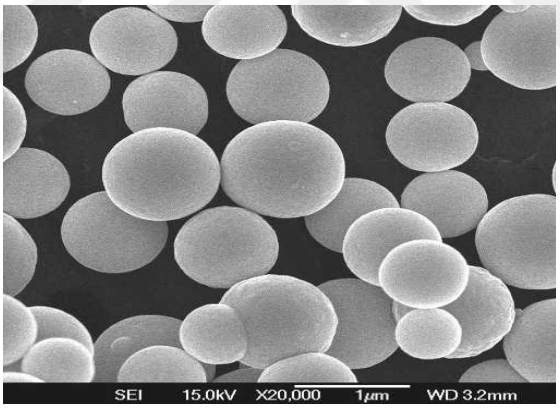
Şekil 5.12. Khan vd.çalışmalarındaki saf Ag tozu [57]

Suber vd. yaptıkları çalışmada gümüş nitrat ve indirgeyici olarak nitrik asit (HNO_3) tercih etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda 0,5µm boyutlarında saf gümüş (Ag) eldesi sağlanmıştır [58]. Şekil 5.13’te Suber vd. elde etmiş oldukları saf Ag tozunun SEM görüntüsü verilmiştir.



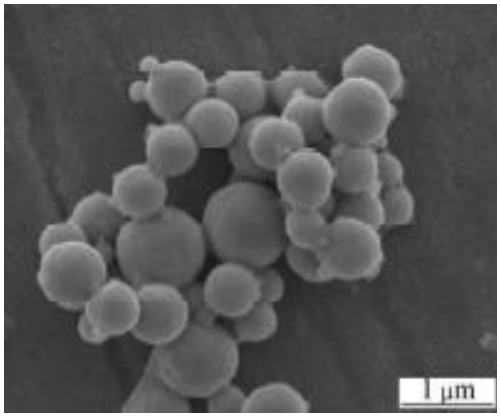
Şekil 5.13. Suber vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [58]

Halaciuga vd. çalışmalarında kimyasal indirgeme işlemi için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak poliamin tercih etmişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda yaptıkları karıştırma işlemi sonucunda elde edilen saf Ag tozları küresel ve 1µm boyutlarındadır [59]. Şekil 5.14'de Halaciuga vd. elde etmiş oldukları saf gümüş (Ag) tozlarının SEM görüntüleri verilmiştir.



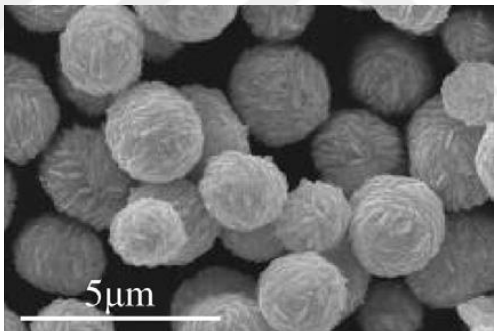
Şekil 5.14. Halaciuga vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [59]

EBIN vd. yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme ile gümüş tozu elde etmek için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak hidrojen tercih etmişlerdir. 100-800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen işlem sonucunda 29-47 nm boyutları arasında gümüş tozları eldesi sağlanmıştır [60]. Şekil 5.15'te EBIN vd. elde etmiş oldukları saf Ag tozlarının görüntüleri verilmiştir.



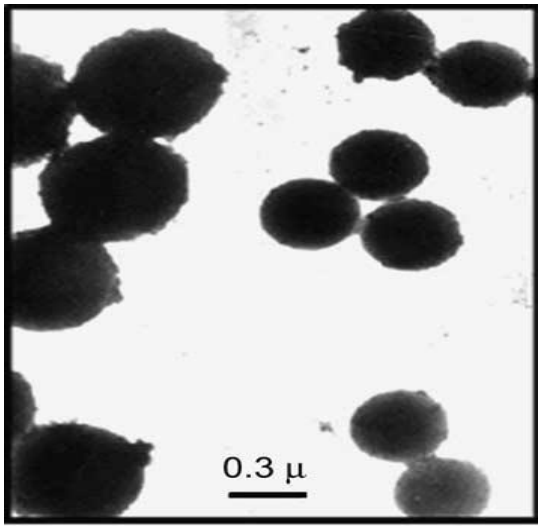
Şekil 5.15. EBIN vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [60]

Liu vd. yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme ile saf gümüş eldesi için gümüşnitrat ve indirgeyici olarak arap zamkı ve askorbik asit ($C_6H_8O_6$) tercih etmişlerdir. Çalışma sonucunda küresel ve 1-2 µm arası boyutlarda saf gümüş eldesi sağlanmıştır [61]. Şekil 5.16'da Liu vd. elde etmiş oldukları saf gümüş tozlarının görüntüleri verilmiştir.



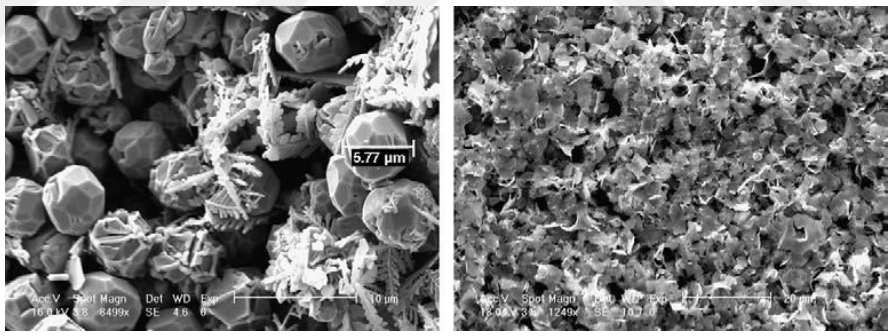
Şekil 5.16. Liu vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [61]

Yakutik vd. yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme ile gümüş eldesi için gümüşnitrat ve indirgeyici olarak K-Na-tartrat tercih etmişlerdir. Manyetik karıştırıcı ile indirgeme işlemi gerçekleştikten sonra çalışma sonucunda küresel şekilli 10-15nm arasında boyutlara sahip saf Ag elde edilmiştir [62]. Yakutik vd. elde ettikleri saf Ag tozlarının görüntüsü Şekil 5.17'de verilmiştir.



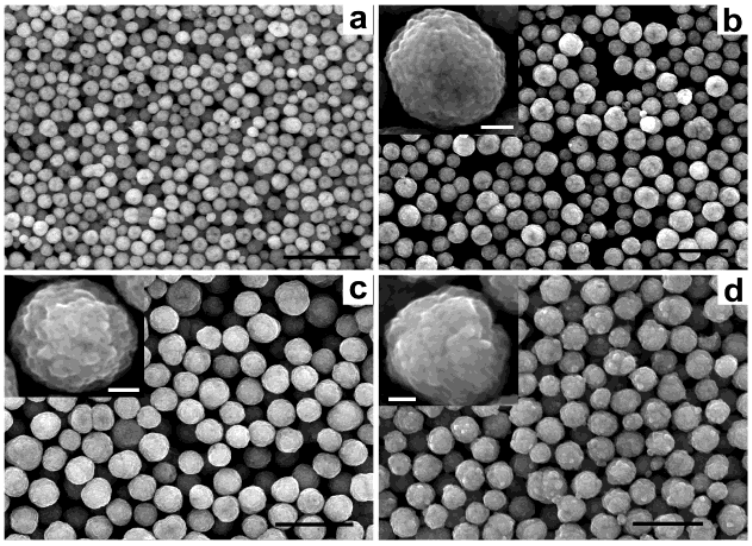
Şekil 5.17. Yakutik vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [62]

Widoniak vd. yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme ile saf gümüş elde etmek için gümüşnitrat ve indirgeyici olarak polimer çözeltisi tercih etmişlerdir. Çalışma sonucunda 10nm boyutlarında saf Ag eldesi sağlanmıştır [63]. Şekil 5.18'de Widoniak vd. elde etmiiş oldukları saf Ag tozlarının görüntüleri verilmiştir.



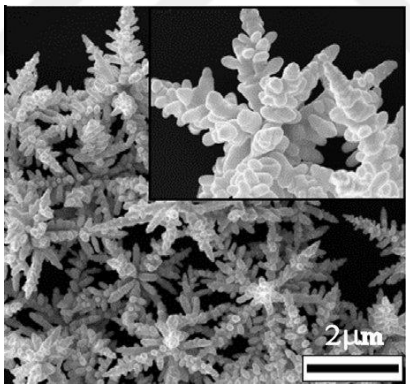
Şekil 5.18. Widoniak vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [63]

Şekil 5.18'e baktığımız zaman karmaşık şekillerde topaklanma meydana gelmiş yapılar görülmektedir. Velikov vd. yaptıkları çalışmada kimyasal indirgeme ile gümüş tozu elde etmek için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak NaOH tercih etmişlerdir. Çok hızlı ve uzun süreli karışım sonrasında indirgeme ile 10 nm boyutlarında saf Ag eldesi sağlanmıştır [64]. Şekil 5.19'da Velikov vd. elde etmiş oldukları saf Ag tozlarının görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.19. Velikov vd. çalışmalarındaki saf Ag tozu [64]

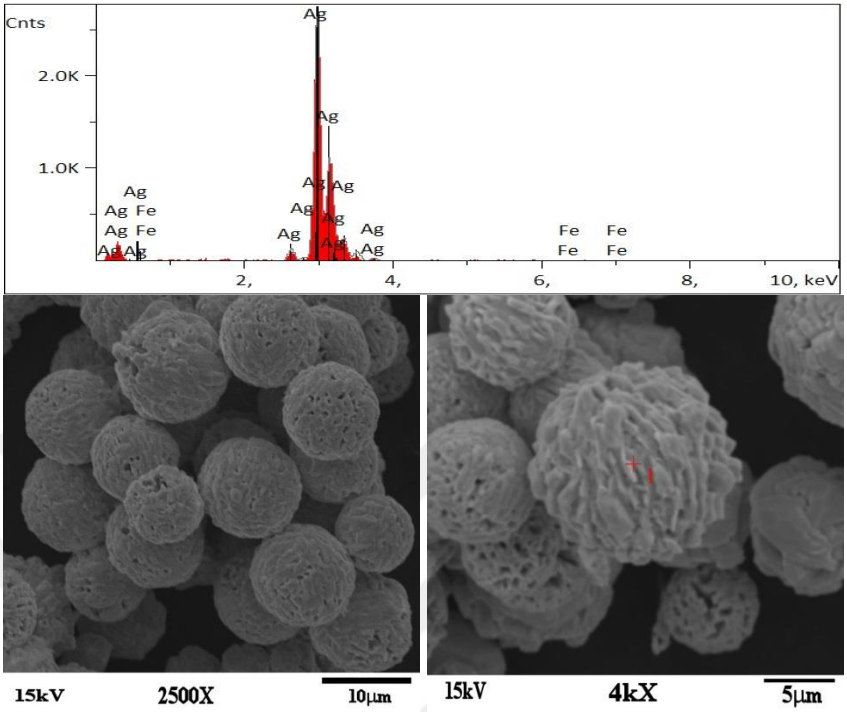
Yang vd. çalışmalarında kimyasal indirgeme ile gümüş eldesi için gümüş nitrat ve indirgeyici olarak hidroksilamin (NH_2OH) tercih etmişlerdir. Çalışma sonucunda küresel olmayan dendritik yapıda gümüş tozları elde edilmiştir [65]. Şekil 5.20'de Yang vd. elde etmiş oldukları gümüş tozlarının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.20. Yang vd. elde etmiş oldukları Ag tozları [65]

Tüm çalışmalar sonucunda toz metalurjik yöntemlerden olan sıcak pres ile üretimde kullanılmak üzere yüksek oranda saf Ag tozu elde edilmiştir. Kimyasal yöntemler tercih edilerek yapılan çalışmada düşük maliyetler harcanarak yüksek saflıkta gümüş tozu eldesi başarılı şekilde sağlanmıştır. Ayrıca üretmiş olduğumuz gümüş tozları hedeflendiği gibi 5-15μm boyutları arasındadır. Küresel diyebileceğimiz şekillerde elde edilen tozlar Ti içerisine eklenerek sıcak pres ile üretim gerçekleştirilmiş,

mekanik ve biyolojik test sonuçlarına bakılmıştır. Çalışmamızda üretmiş olduğumuz tozların SEM görüntüleri Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.21. Çalışmamızla üretilen saf Ag tozlarının SEM görüntüsü ve EDX analizi

Tablo 5.1. EDX analiz tablosu

Element	**Konsantrasyon (% Ağırlık)**
Ag	0,15
Fe	99,85
	100,000

Son olarak şekil 5.21'e baktığımızda elde etmiş olduğumuz tozların küreselliği, tek düze dizilimleri, boyutlarının 5 µm üzerinde oluşları net bir şekilde gözlenmiştir.

5.2. Yoğunluk Sonuçları

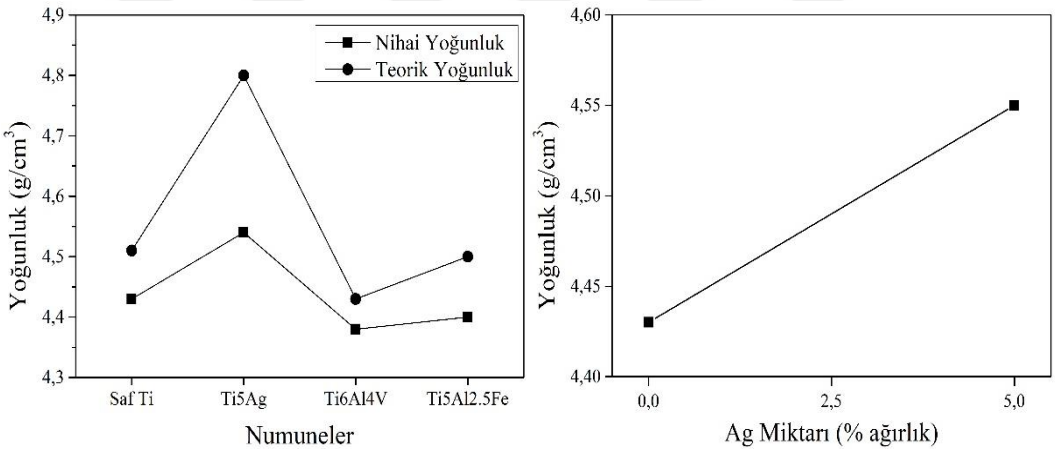
Arşimet prensibiyle yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda saf titanyuma eklenen gümüş miktarıyla birlikte, gümüşünde yoğunluğu göz önüne alındığında nihai yoğunluklarda artış gözlemlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerde % 94'ün üzerinde relatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Böylece sinterleme sonrası mekanik ve

biyolojik özelliklerin yoğunluk farkından dolayı etkilenmesinin önüne geçilmiştir. Numunelerin Arşimet prensibi ile elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Saf Ti ve Ti-5Ag bileşimine ait yoğunluk sonuçları

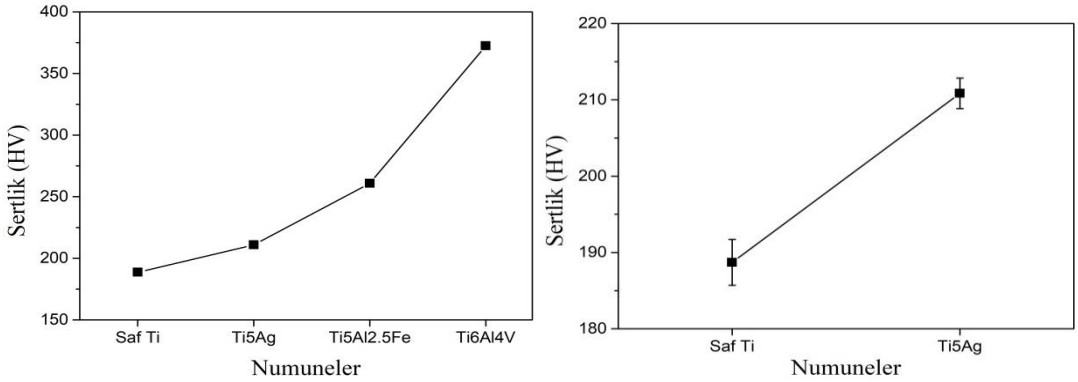
Malzeme	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Relatif yoğunluk (%)**
Saf Ti	4,43	98,23
Ti-5Ag	4,55	94,80

Barbara vd. yaptıkları çalışmada saf titanyum içerisinde 0, 3, 5, 10 ve 20 oranlarında (% ağırlıkça) Ag ilave etmişler ve vakum altında sinterlemişlerdir. Artan Ag ilavesi ile beraber alaşımların yoğunluğunun arttığını gözlemlemişlerdir [66]. Şekil 5.22'de Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Toz Metalurji Laboratuarı bünyesinde üretilen çeşitli titanyum biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri verilmiştir.



Şekil 5.22. Yoğunluk ölçümü sonucunda elde edilen değerler a) saf Ti, Ti5Ag, Ti6Al4V ve Ti5Al2,5Fe b) saf titanyumun yoğunluğuna Ag etkisi

5.3. Sertlik Sonuçları



Şekil 5.23. Ti ve bazı alaşımlarının sertlik sonuçları

Elde edilen sertlik sonuçları Şekil 5.23'de gösterilmiştir. Saf titanyum için elde edilen sertlik değeri ortalama 187 HV iken, Ti-5Ag alaşımı için elde edilen sertlik değeri 211 HV olarak bulunmuştur. Ag takviyesi ile saf titanyumun sertliğinde artış meydana gelmiştir. Chen vd. yaptıkları çalışmada saf titanyum içerisine ağırlıkça % 5'e kadar Ag ilave etmişlerdir. Ag ilavesi ile beraber matriste meydana gelen katı ergiyik sertleşmesi sonucu sertlikte artış meydana geldiğini bildirmişlerdir [66].

5.4. Aşınma Sonuçları

Tez kapsamında hem saf titanyumun hem de ağırlıkça % 5 Ag içeren titanyumun aşınma özellikleri incelenmiştir. Aşınma testleri sırasında kuru sürtünme koşulları uygulanmıştır. Parlatılmış numuneler aşınma testleri öncesinde ve sonrasında hassas terazi kullanılarak tartılmıştır. Böyle aşınma sırasında gerçekleşen ağırlık kaybı değerleri elde edilmiştir. Bu değerler üzerinden aşınma oranı hesaplanmıştır. Tablo 5.2'de numunelere ait aşınma oranları verilmiştir.

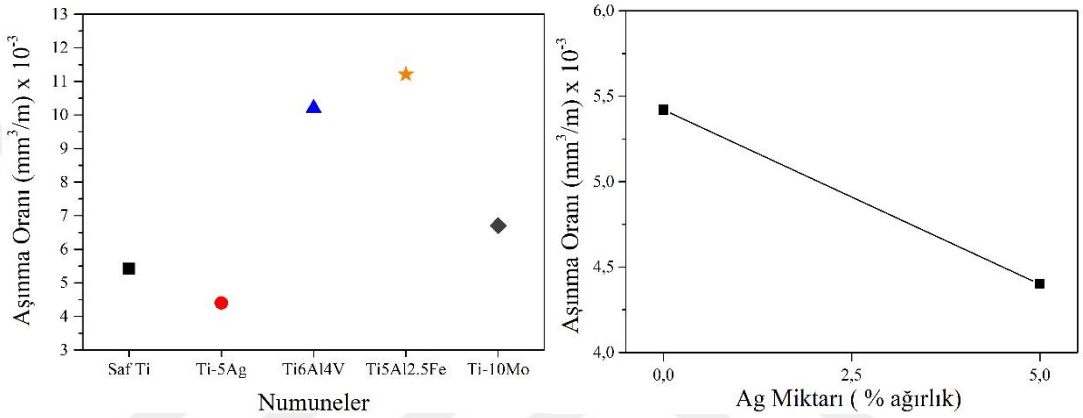
Tablo 5.3. Saf Ti ve Ti-5Ag'nin aşınma oranları

Malzeme	**Aşınma Oranı (mm^3/m) x 10^{-3}**
Saf Ti	5,42
Ti-5Ag	4,40

Saf titanyum aşınma özellikleri zayıf olan bir malzemedir. Bunun sebeplerinden birisi saf titanyumun düşük sertliği ve kayma aşınmasına karşı gösterdiği zayıf dirençtir. Bir diğer sebep olarak yüzeyde oluşan kırılgan tribooksit yapılarıdır.

Kayma aşınması sırasında oksit tabakası yüzeyden kolayca uzaklaşmaktadır. Kayma koşulları altında yüzeyde oluşan ısı ile beraber oksit tabaka sürekli oluşma eğilimi gösterir. Bundan dolayı oluşan yeni oksit tabaka sürekli yüzeyden uzaklaşarak malzeme kaybını artırmaktadır [67].

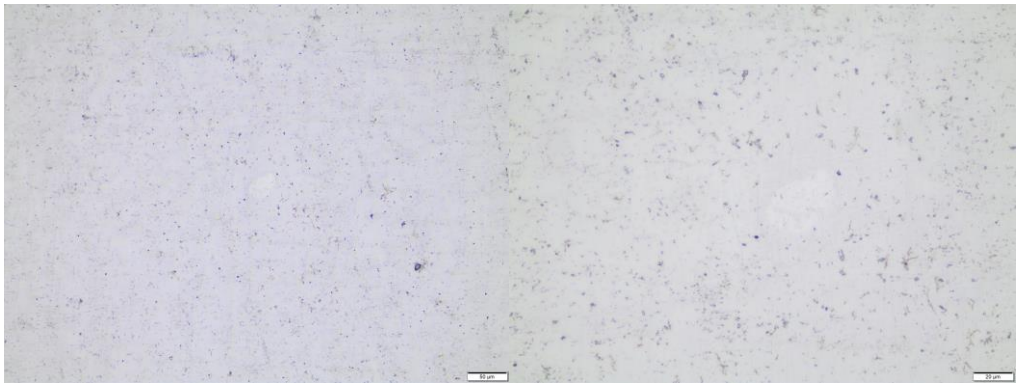
Şekil 5.24'de Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Toz Metalurjisi Laboratuarı bünyesinde üretilen titanyum esaslı biyomedikal alaşımların aşınma oranları karşılaştırma amacıyla verilmiştir.



Şekil 5.24.Toz metalurjisi laboratuvarında üretilen farklı titanyum esaslı malzemelerin aşınma oranlarının karşılaştırılması

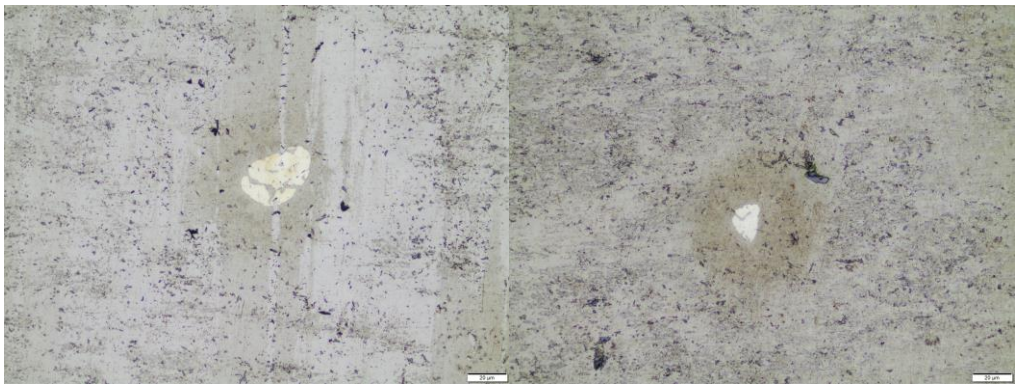
5.5. Optik Mikroskop ile Görüntü Analizi

Şekil 5.25'te Ti-Ag alaşımından oluşan numunenin parlatma işleminden sonraki optik mikroskopla çekilmiş mikroyapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.25. Ti-Ag alaşımı içindeki gümüş partikülü görüntüleri

Şekil 5.25'te Ti matris içerisindeki beyaz küçük bölge Ag partikülünü göstermektedir. Şekildeki gümüş partikülü yaklaşık 20µm boyuttadır.



Şekil 5.26. Ti-Ag alaşımından oluşan numune içerisindeki Ag partikülünün dağlama işlemi sonrasındaki görüntüleri

Şekil 5.26'da dağlanmış yapıda Ag partikülü daha net görülmektedir. Ag partikülleri etrafındaki koyu kontrastlar titanyumun iğnesel olarak büyümesini göstermektedir. Ag β yapıcı element olduğu için β fazları görülmektedir. Dağlanmış konumda numunede reaksiyon bölgesi oluşmuştur. Bu bize partiküllerin çözüldüğünü göstermektedir.

5.6. Biyolojik Test Sonuçları

5.6.1. Antibakteriyel aktivite sonuçları

Antibakteriyel test sonuçları Tablo 5.3' de verilmiştir. Ag ilavesi ile beraber E.coli ve S.aureus bakteri sayılarında önemli değişiklikler gözlenmiştir. Ag ilavesi ile beraber E. coli bakterileri ile yapılan deneylerde, numuneler üzerine ekilen 3.720 (CFU/mL) koloniden saf Ti yüzeyinde 4.100 koloniye, Ti-5Ag numunesinin yüzeyinde 200 (CFU/mL) koloniye rastlanmıştır. Yapılan gümüş ilavesiyle E. coli bakterisine karşı önemli derecede antibakteriyel etki göstermiştir. Chen vd. yaptıkları çalışmada Ti-Ag alaşımlarının sinterlenmesi sırasında oluşan Ti_2Ag fazının güçlü antimikrobiyal özellik gösterdiğini gözlemlemişlerdir [66].

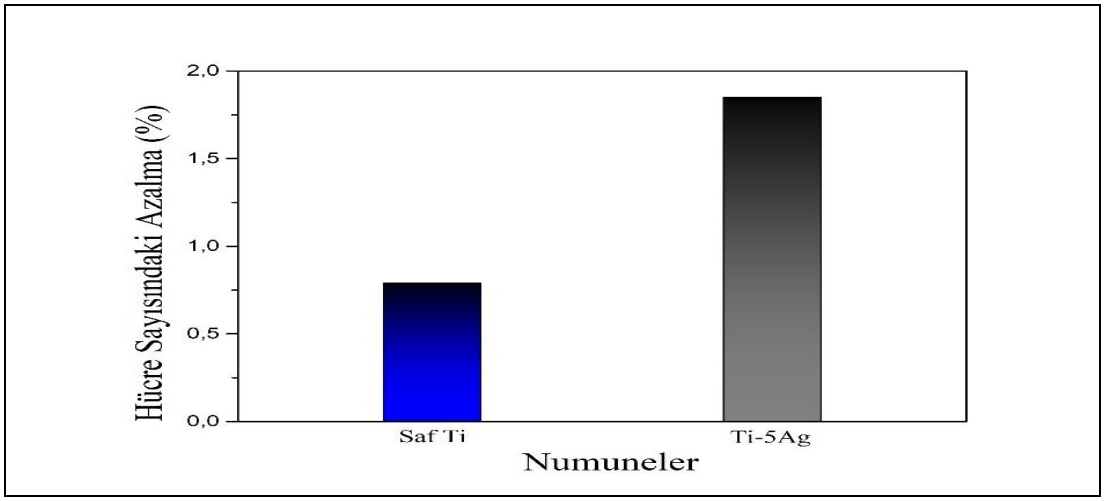
S. aureus bakterileri ile yapılan deneylerde ise numuneler üzerine ekilen 12.100 (CFU/mL) koloniden saf Ti yüzeyinde 20 (CFU/mL) koloniye, Ti-5Ag numunesinin yüzeyinde 40 (CFU/mL) koloniye rastlanmıştır. Zeming vd. yaptıkları çalışmada saf titanyum içerisine % 1, 3, ve 5 Ag ilave ederek kıvılcım plazma sinterleme tekniği ile üretmişlerdir. S. aureus bakterileriyle yaptıkları antibakteriyel testler sonucunda artan Ag ilavesiyle beraber S. aureus kolonilerinde gözle görülür bir azalma olduğunu

ortaya koymuşlardır [69]. Çin Endüstri Standardına göre SN/T, antibakteriyel aktivite oranı % 90'nın üzerinde olan malzemelerin antibakteriyel etkiye sahip olduğu ve yine % 99'un üzerinde antibakteriyel etkiye sahip malzemelerin güçlü antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu kabul edilmiştir [68].

Tablo 5.4. E. coli ve S. aureus baktrilerinden oluşan koloni sayılarındaki değişim

	Escherichia coli		**Staphylococcus aureus**	
Alaşım adı	**Koloni Sayısı (20 µL)**	**Koloni Sayısı (CFU/mL)**	**Koloni Sayısı (100 µL)**	**Koloni Sayısı (CFU/mL)**
Saf Ti	82	4.100	2	20
Ti5Ag	4	200	4	40
Kontrol ekimi*	186	9.300	242**	12.100
Metal üzerine eklenen bakteri (10^4'ten 0,4 mL ekim)	3.720 (9.300 x 0,4 mL)		4.840 (12.100 x 0,4 mL)	

5.6.2. Sitotoksisite testi sonuçları



Şekil 5.27. Üretilen numunelerin sitotoksisite sonuçları

Şekil 5.24'de üretilen numunelerin sitotoksisite sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre numunelerin hiçbirinde standartlar tarafından belirlenen hücre

canlılığındaki azalma % 30 değerinin üzerine çıkmamıştır [70]. Ag ilavesi ile beraber her ne kadar canlı hücre oranında azalma olsa dahi kritik değerlere yaklaşmaması, üretilen alaşımın toksik etki göstermediğini göstermektedir. Zadorozhnyy vd. yaptıkları çalışmada titanyum içerisinde yapılan farklı oranlarda Ag ilavesinin sitotoksisiteyi arttırdığını göstermişlerdir. Ag antiseptik bir element olarak titanyum içerisine ağırlıkça % 21 oranında katılana kadar canlı hücre sayısını kritik % 30 değerinin altında tuttuğu gözlemlenmiştir [71].

Çalışmamızda üretmiş olduğumuz Ti-Ag alaşımının görüntülerine ve test sonuçlarına baktığımızda esas U yakın bir değer seçilmiştir. Ergime sıcaklığına yaklaştıkça iyi difüzyon hızı elde edilmektedir. Bundan dolayı bu işlemde Ag çok hızlı bir şekilde titanyum kafese doğru difüzyona uğramıştır. Kristal yapılarda metallerin sahip olduğu düzenli bir yapı bulunmaktadır. Bu yapılar bazı yabancı atomlar barındırabilmektedir. Yabancı atom miktarı çözünme miktarına göre değişmektedir. Sinterleme işlemi esnasında titanyum kristal kafes içerisinde gümüş atomları çözünen atom olarak boş yerlere oturmaktadır. Bu Ag partikülleri orada sertleştirme mekanizmasına yol açmışlardır. Çökelme sertleşmesi olarak isimlendirilmektedir. Çözünen atomlar arayer veya yeralan olarak yerleşmektedir. Ag partiküllerinin çapları titanyum partiküllerinin çapları ile yaklaşık aynı olduğu için arayer olarak çökelememiş ve yeralan olarak çökelmiştir. Çözünen Ag atoları Ti kafes içerisinde dislokasyon hareketleri ile etkileşime girerek dislokasyon hareketlerini engellemiş ve dislokasyon yoğunluğunu artırmıştır. Dislokasyonlar matriste ilerlerken empürite atomlar ile karşılaşınca hareketlleri zorlaşmaktadır. Bunun sonucunda kayma düzlemlerini değiştirmiştir. Dislokasyon hareketlerini engellediği için plastik şekil değişiminin başladığı gerilimin artmasına neden olmaktadır. Dislokasyon yoğunluğunun artması ile malzemenin sertliği aynı zamanda dayanımı artmaktadır. Malzemede hem çözünen atomlar hem de çözünmeyen atomlar ayrı ayrı sertlik meydana getirmektedir. Bu yüzden Ag takviyesi ile malzemenin sertliğinde artma meydana gelmiştir. Malzemenin sertlik değerleri sonucunda standart sağmanın yüksek olmaması homojen bir sertlik olduğunu göstermektedir. Ag partiküllerinin yapıda homojen dağıldığını ilk olarak bu şekilde yorumlayabiliriz. Antibakteriyel testlerde numunenin yüzeyine bakteriler damlatılmıştır. E.coli ve S.aeurus bakterilerinin ikisinde de % 5Ag takviyesinde yok olma meydana gelmiştir. Eğer Ag

partikülleri homojen dağılmamış olsaydı yüzeyde sadece Ag partiküllerinin bulunduğu yerlerde antibakteriyel sonuçlarda iyileşme görülecektir. Sadece Ag partiküllerinin bulunduğu bölgedeki kolonilerde azalma olacaktır. Çalışmamızdaki numunenin bütün yüzeyinde antibakteriyel sonuçlarda iyileşme olmuştur. Tüm yüzeyde E.coli kolonilerinin çoğu ölmüştür. Partiküllerin homojen dağılmasının önemi budur.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada öncelikle kimyasal yöntemlerle düşük maliyetlerle hedeflenen yüksek saflıkta 5-15 μm boyutlarında küresel gümüş tozu eldesi sağlanmıştır. Elde edilen tozlar titanyum içerisine ağırlıkça % 5 oranında eklenerek üretim yapılmıştır. Titanyuma gümüş ilâvesi ile meydana gelen mekanik, antibakteriyel ve sitotoksit özellikler incelenmiştir.

Yoğunluk sonuçlarında % 94'ün üzerinde relatif yoğunluk elde edilmiştir. Sinterleme sonrası yoğunluk farkından dolayı mekanik ve biyolojik özelliklerin etkilenmesi engellenmiştir.

Sertlik sonuçlarında Ag ilavesiyle saf titanyumun sertliğinin arttığı gözlenmiştir.

Aşınma sonuçlarında saf titanyumun ve ağırlıkça % 5 Ag içeren titanyumun aşınma özellikleri incelenmiştir. Daha sonra diğer titanyum alaşımlarının aşınma sonuçları ile kıyaslanmıştır. % 5 Ag ilave edilmiş titanyumun, saf titanyum ve Ti-10Mo, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe alaşımlarına oranla en düşük aşınma oranına sahip olduğu belirlenmiştir.

Antibakteriyel özellik testleri sonucunda, E.coli bakterileriyle yapılan testlerde artan gümüş ilavesiyle beraber E.coli kolonilerinde gözle görülür bir azalma meydana gelmiştir.

Sitotoksisite testlerinden elde edilen sonuçlara göre numunelerin hiçbirinde standartlar tarafından belirlenen hücre canlılığındaki azalma % 30 değerinin üzerine çıkmamıştır. Ag ilâvesiyle beraber her ne kadar canlı hücre oranında azalma olsa dahi kritik değerlere yaklaşmaması ile üretilen alaşımın toksit etki göstermediği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Demirsoy N., Development of Silver Nitrate Loaded Polyacrylonitrile Composite Nanofibers, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstisüsü, İstanbul, 2015, 384795.

[2] Keskin A.S., Nano Boyutta Gümüş Sentezi ve Tetra Pirollerle Etkileşimlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 402789.

[3] Yer M., Gümüş Nanopartiküllerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2012, 302489.

[4] Yumakgil H.K., Yüksek Enerjili Öğütme Sistemlerinin İnce Gümüş Tozlarının Üretimi ve Enfeksiyon Kalıplama Yöntemiyle Gümüş Takviyeli Polimer Kompozit Yapıların Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 251577.

[5] Sangsuk S., Preparation of High Surface Area Silver Powder Via Tollens Process Under Sonication, *Material Letters*, 2010, **64**, 775-777.

[6] Sondi I., Salopek S. B., Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E. Coli as a Model for Gram-Negative Bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **275**(1), 177-182.

[7] Zhang P., Jiang X., Yuan P., Yan H., Yang D., Silver Nanopaste: Synthesis, Reinforcements and Application, *Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, **127**, 1048-1069.

[8] Yazıcı E., Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nano-Partiküllerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 251045.

[9] Rezaei S., Landarani I. A., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Mohammadpoor B. I., Development of a Novel Bi-Enzymatic Silver Dendritic Hierarchical Nanostructure Cascade Catalytic System for Efficient Conversion of Starch into Gluconic Acid, *Chemical Engineering Journal*, 2019, **356**, 423-435.

[10] Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Antimicrobial Effect of Silver Nanoparticles, Nanomedicine: Nanotecnology, *Biology and Medicine*, 2007, **3**, 95-101.

[11] Bozoğlu A., Ag-Klinoptilolit Hazırlanması ve Çocuk Bezlerinde Antimikrobiyel Madde Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009, 291958.

[12] Kim M., Suh Y., Jeong j., Lee J., Preparation of Fine Silver Powder From Silver Phosphate by Direct Electro-Reduction, *Hydrometallurgy*, 2009, **98**, 45-51.

[13] Wu M., Ma B., Pan T., Chen S., Sun J., Silver-Nanoparticle-Colored Cotton Fabrics with Tunable Colors and Durable Antibacterial and Self-Healing Superhydrophobic Properties, *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**, 569-576.

[14] Ahn J-G., Kim D-J., Lee J-R., Jung H-S., Kim B-G., Synthesis of Mono-Dispersed Fine Spherical Silver Powders by Chemical Reduction Method, In *Materials Science Forum*, DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.2782.

[15] Natalia L. P., Claudio D. B., Valentina R. and Alicia V. V., Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles, *Engineering Materials*, DOI:10.1007/978-3-319-11262-6_2.

[16] Li B. Q., Yan F., Lu X., Effect of Microstructure on the Tensile Property of Porous Ti Produced by Powder Metallurgy Technique, *Materials Science and Engineering*, 2012, **534**, 43-52.

[17] Saeedipour M., Scneiderbauer S., Plohl G., Brenn G., Multiscale Simulate and Experimental on Water Jet Atomization, *International Journal of Multiphase Flow*, 2017, **95**, 71-83.

[18] Tian Q., Deng D., Li Y., Guo X., Preparation of Ultrafine Silver Powders with Controllable Size and Morphology, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, **28**, 524-533.

[19] Ving A., Xiong-hui C., Feng-sun W., Yi-ping W., Preparation of Micro-sized and Uniform Spherical Ag Powders by Novel Wet-Chemical Method, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, **20**, 1550-1554.

[20] Sarı D., Elektroliz Yöntemi ile Toz Üretiminde Anot Yüzey Alanı ve Bakırsülfat Oranının Toz Boyutu ve Şekline Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük Üniversitesi, Karabük, 2010, 266024.

[21] Ogihara T., Kubo T., Arita S., Aoyagi N., Ueyama R., Harada M., Harada A., Production and Characterization of Silver Powder Created Using High-Pressure Water Atomization., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2017, **125**(1), 19-22.

[22] Lütjering G., Williams J. C., *Titanium*, 2nd ed, Springer, Berlin, 2003.

[23] Breme J., Eisenbarth E., Biehl V., Titanium and Its Alloys for Medical Applications, Editors: Leyens C., Peters M., Titanium and Titanium Alloys, *Fundamentals and Applications*, 3rd ed., WILEY-VCH, Weinheim, 423-451, 2003.

[24] Froes, F. H., ed. *Titanium, Physical Metallurgy Processing and Applications*, 1st ed., ASM International, 2015.

[25] Yalçın B., Varol R., Ti-6Al-V Ve Ti-5Al-2.5Fe Alaşımlarının Toz Metalurji Yöntemiyle İmalatı ve Bazı Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, *Journal of Polytecnic,* 2008, **11**, 235-241.

[26] Sanderow H. I., Powder Metallurgy Methods and Design, Editors: Lee P. W., Trudel Y., Iacocca R., German R. M., Ferguson B. L., Eisen W., Moyer K., Madan D., Sanderow H., *ASM Handbook*, 7th ed., ASM International, Ohio, 9-15, 1998.

[27] Pacioni N.l., Borsarelli C.D., Syntetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles, *A Mechanistic Perspective*, DOI:10.1007/978-3-319-11262-6_2.

[28] Alev E., Otomobil Endüstrisinde Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Parça Kullanımı ve Performansının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstisüsü, Isparta, 2011, 283802.

[29] Yamanoğlu R., Atomizasyon Teknikleri ile Toz Üretimi, Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 290440.

[30] Söyler M., Toz Metalurjisi Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojileri Enstisüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, 237006.

[31] Yamanoglu, R., German, R. M., Karagöz, S., Bradbury, W. L., Zeren, M., Li, W., Olevsky, E. A., Microstructural Investigation of as Cast and PREP Atomised Ti–6Al–4V Alloy, *Powder Metallurgy*, 2011, **54**(5), 604-607.

[32] Akpınar İ.Ş., Atomizasyon Yöntemiyle Toz Metal Üretimi ve Tozların Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2011, 283554.

[33] Eskandarany M.S., Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, 1st ed., Noyes Publications, New York, 2001.

[34] Özyürek D., Tekeli S., Wear Properties of Titanium and Ti6Al4V Titanium Alloy by Mechanical Milling, *High Temperature Material Processes*, 2011, **30**, 175-180.

[35] Yalçın B., Toz Metalurjisi Yöntemiyle İmal Edilen Titanyum Alaşımı İmplantların Temel Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2007, 200076.

[36] Akdaş Y.F., Termal Oksidasyon Yöntemi ile Cp-Ti Ve Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 172142.

[37] Motyka M., Kubiak K., Sieniawski J., Ziaja W., Hot Plasticity of Alpha Beta Alloys, Editors: Amin N., *Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*, 1st ed., InTech, Rijeka, 87-116, 2012.

[38] Saunders N., Miodownik A.P., The Application of CALPHAD Methods, Cahn R.W., *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, 3rd ed., Pergamon Materials Series, United Kingdom 1-479, 1998.

[39] Pederson R., Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V, Doctoral Disserttation, Lulea University of Technology, *Department of Applied Physics and Mechanical Engineering Division of Engineering Materials*, 2002, **30**, 1402-1757.

[40] Sıcakyüz Ö., Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Anodik Oksidasyon Davranışı ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, 252461.

[41] Motyka M., Kubiak K., Sieniawsi J., Ziaja W., Hot Plasticity of Alpha Beta Alloys, Editors: Amin N., *Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*, 1st ed., InTech, Rijeka, 87-116, 2012.

[42] Sibum H., Titanium and Titanium Alloys from Raw Material to Semifinished Products, Editors: Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys*, 3rd ed., WILEY-VCH, Weinheim, 231-244, 2003.

[43] Sanderow H. I., Powder Metallurgy Methods and Design, Editors: Lee P. W., Trudel Y., Iacocca R., German R. M., Ferguson B. L., Eisen W., Moyer K., Madan D., Sanderow H., *ASM Handbook*, 2th ed., ASM International, Ohio, 9-15, 1998.

[44] Akyol S., Ti6Al4V Titanyum Alaşımının İşlenebilirliğinin Isıl İşlem Yardımıyla Arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, 223609.

[45] Kang M-K., Moon S-K., Kwon J-S., Kim K-M., Kim K-N., Antibacterial Effect of Sand Blasted, Large-Grit Acid-Etched Treated Ti-Ag Alloys, *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**, 2952-2955.

[46] Zang B.B., Zheng Y.F., Liu Y., Effect of Ag on the Corrosion Behaviour of Ti-Ag in Artificial Saliva Solutions, *Dental Materials*, 2009, **25**, 672-677.

[47] Shim H. M., Oh K. T., Woo J. Y., Hwang C. J., Kim K. N., Corrosion Resistance of Titanium-Silver Alloys in an Artificial Saliva Containing Fluoride Lons, *Journal of Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2005, **73**(2), 252-259.

[48] Kikuchi M., Takahashi M., Okuno O., Elastic Moduli of Cast Ti-Au, Ti-Ag, And Ti-Cu Alloys, *Dental Materials*, 2006, **22**, 641-646.

[49] Lei Z., Zhang H., Zang E., You J., Ma X., Bai X., Antibacterial Activities and Biocompatilities of Ti-Ag Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering and Acid Etching, *Materials Science and Engineering C,* 2018, **92**, 121-131.

[50] Akkaş R., Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle $Zn_4(OH)_6SO_4$ Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Bozunması ile Elde Edilen ZnO'in Karakterizasyonu ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2018, 529866.

[51] Sertaç B., İnsan İdrarındaki Azot ve Fosforun Kimyasal Çöktürme ile Giderimi ve Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012, 310599.

[52] Tian Q., Deng D., Li Y., Guo X., Preparation of Ultrafine Silver Powders with Controllable Size and Morphology, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China,* 2018, **28**, 524-533.

[53] Sun X., Dong S., Wang E., Rapid Preparation and Chacterization of Uniform Large Spherical Ag Particles Throug A Simple Wet-Chemical Route, *Journal of Colloid and Interface Science,* 2005, **290**, 130-133.

[54] Li Y., Zhou J., Lu Z., Yang C., Ge T., Hydrothermal Synthesis of Silver Nanoparticles in Arabic Gum Aqueous Solutions, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 2015, **25**, 2081-2086.

[55] Bing A., Xiong-hui C., Feng-shunW., Yi-ping W., Preparation of Micro-Sized and Spherical Ag Powders by Novel Wet-Chemical Method, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 2010, **20**, 1550-1554.

[56] Martinez-Sanchez R., Reyes-Gasga J., Caudillo R., Garcia-Gutierrez D.J., Marquez-Lucero A., Estrada-Guel I., Mendoza-Ruiz D.C., Jose Yamacan M., Mechanical and Microstructural Characterization of Aluminum Reinforced with Carbon-Coated Silver Nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds,* 2007, **438**, 195-201.

[57] Khan Z., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Al-Youbi A.O., Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* 2011, **82**, 513-517.

[58] Suber L., Sondi I., Matijevic E.,Goia D.V., Preparation and the Mechanisms of Formation of Silver Particles of Different Morphologies, In Homogeneous Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science,* 2005, **288**. 489-495.

[59] Halaciuga I., Goia D.V., Preparation of Silver Spheres by Aggregation of Nanosize Subunits, *Journal of Materials Research,* 2008, **23**(6), 1776-1784.

[60] Ebin B., Yazıcı E., Gürman S., Production of Nanocrystalline Silver Particles by Hydrogen Reduction of Silver Nitrate Aerosol Droplets, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* 2013, **23**, 841-848.

[61] Liu Z., Oi X., Wang H., Synthesis and Characterization of Spherical and Mono-Disperse Micro-Silver Powder Used for Silicon Solar Cell Electronic Paste, *Advanced Powder Technology*, 2012, **23**(2), 250-255.

[62] Yakutik I.M., Shevchenko G.P., Self-Organization of Silver Nanoparticles Forming Chemical Reduction to Give Monodisperse Spheres, *Surface Science*, 2004, **566**, 414-418.

[63] Widoniaks J., Eiden-Assmann S., Maret G., Silver Particle Tailoring of Shapes and Sizes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **270**, 340-344.

[64] Velikov K.P., Zegers G.E., Blaaderen A., Syntesis and Characterization of Large Colloidal Silver Particles, *Langmuir*, 2003,**19**(4),1384-1389.

[65] Yang T., Segets D., Thajudeen T., Han Y., Peukert W., The Effect of Mixing on Silver Particle Morphology in Flow Synthesis, 2018, **192**, 254-263.

[66] Szaraniec B., Goryczka T., Structure and Properties of Ti-Ag Alloys Produced by Powder Metallurgy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **709**, 464-472.

[67] Hussein M., Mohammed A., Al-Aqeeli N., Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review, *Materials*, 2015, **8**(5), 2749-2768.

[68] Chen M., Zhang E., Zhang L., Microstructure, Mechanical Properties, Bio-Corrosion Properties and Antibacterial Properties of Ti–Ag Sintered Alloys, *Materials Science and Engineering: C*, 2016, **62**, 350-360.

[69] Lei Z., Zhang H., Zhang E., You J., Ma X., & Bai, Antibacterial Activities and Biocompatibilities of Ti-Ag Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering and Acid Etching, *Materials Science and Engineering: C*, 2018, **92**, 121-131.

[70] ISO, PNEN 10993-5, Biological Evaluation of Medical Devices-Part 5:Tests for in Vitro Cytotoxicity, *ISO: Geneva*, Switzerland, 2009.

[71] Zadorozhnyy V. Y., Shi X., Gorshenkov M. V., Kozak D. S., Wada T., Louzguine-Luzgin D. V., Inoue A., Kato H., Ti–Ag–Pd Alloy with Good Mechanical Properties and High Potential for Biological Applications, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 25142.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Erkan S.**, Yamanoğlu R., Titanyum Alaşımlarının Mikroyapısal Karakterizasyonu, *Engineers of Future International Student Symposium (EFIS)*, Zonguldak, Turkey, 7 - 9 June 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Balıkesir'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Balıkesir'de tamamladı. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2017 yılının Eylül ayında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2019 yılı Haziran ayında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.