



**BETA TİPİ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ALAŞIMLARININ
PVD TEKNİĞİ İLE HAFİF METALLER
ÜZERİNE KAPLANMASI**

Muhammad ZARKA

**Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Bilim Dalı
Prof. Dr. Burak DİKİCİ
2019**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BETA TİPİ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ALAŞIMLARININ PVD TEKNİĞİ İLE HAFİF
METALLER ÜZERİNE KAPLANMASI**

Muhamamd ZARKA

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Malzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**BETA TİPİ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ALAŞIMLARININ PVD TEKNİĞİ İLE HAFİF
METALLER ÜZERİNE KAPLANMASI**

Prof. Dr. Burak DİKİCİ danışmanlığında, Muhammad ZARKA tarafından hazırlanan bu çalışma 21/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı – Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Murat Demir AYDIN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Burak DİKİCİ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 05.../09.../2019 tarih ve 35.../.../65..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BETA TİPİ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ALAŞIMLARININ PVD TEKNİĞİ İLE HAFİF METALLER ÜZERİNE KAPLANMASI

Muhamamd ZARKA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Malzeme Bilimi Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Burak DİKİCİ

Bu çalışmada; saf Mg, saf Al, AZ31, A383 ve AA7075 hafif metalleri üzerine PVD tekniği kullanılarak Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) alaşımı başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Ayrıca, Al esaslı bazı taban altlıklara eloksal işlemi uygulanarak kaplama yapılmış ve kaplamaların SBF ortamındaki in-vitro dirençleri karşılaştırılmıştır. Kaplamaların karakterizasyonu, SEM-EDS, XRD ve AFM ile yapılmış, adhezyon dirençleri ise çizme (*scratch*) testleri ile ölçülmüştür. Karakterizasyon çalışmaları, kaplama kalınlığının yaklaşık 0.5 µm, tane yapılarının düzenli, kaplama katmanlarının homojen, tane boyutlarının 20-40 nm arasında değiştiği, porozite oranlarının ise %1'den az olduğu belirlenmiştir. Kaplama işleminin yüzey temas açısını düşürdüğü, kaplama adhezyon direncinin biyomalzemelerden istenen değerleri karşılayabildiği görülmüştür. Ayrıca, kaplama öncesi yapılan eloksal işleminin SBF ortamında korozyona karşı bir bariyer olarak hareket ettiği görülmüştür.

2019, 75 sayfa

Anahtar Kelimeler: TNTZ, PVD, Elokсал, Korozyon, Hafif metaller

ABSTRACT

Master Thesis

PVD COATINGS OF β TYPE (Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr) ALLOY ON LIGHT METALS

Muhammad ZARKA

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Metallurgy and Materials Engineering
Department of Material

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Burak DİKİCİ

In this study, The Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) coating alloy was successfully applied on the pure Mg, pure Al, AZ31, A383 and AA7075 light metals using PVD technique. In addition, some Al-based substrates were coated by anodizing process. The in-vitro corrosion resistance of these coatings were tested using SBF solution. The coatings were characterized by using SEM-EDS, XRD and AFM. The adhesion resistance was measured too by scratch test. Characterization studies presented that the coating thickness was approximately of 0.5 μm , the grain structures were regular, the coating layers were homogeneous, the grain sizes varied between 20-40 nm, with porosity rates less than 1%. It has been found that the coating process decreases the surface contact angle and that the coating adhesion resistance could meet the needed values from the biomaterials. Furthermore, anodizing prior to coating was found to act as a barrier against corrosion in the SBF environment.

2019, 75 pages

Keywords: TNTZ, PVD, Anodizing, Corrosion, Light metals.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmasının ortaya çıkmasını sağlayan, bilimsel desteklerini, kıymetli vaktini, bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli hocam Pro. Dr. Burak DİKİCİ'ye, göstermiş olduğu ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın oluşmasında gösterdikleri yardımlardan dolayı Sayın Prof. Dr. Ersin ARSLAN'a, Sayın Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK'e, laboratuvar çalışmalarındaki destek ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. Fatma SONGUR'a ve Fadime AKPINAR teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem ve canım babama sonsuz şükranlarım, minnetlerim ve dualarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca her sıkıntı ve mutluluğumda manevi desteğini hissettiğim unutamayacağım kardeşlerim, arkadaşlarım ve akrabalarım sevgilerimi ve muhabbetlerimi sunarım.

Muhammad ZARKA

August, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZETİ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	15
2.1. Biyomalzemelerin Yüzey Modifikasyon Teknikleri.....	15
2.2. Yüzey Modifikasyon Tekniklerinin Sınıflandırması	15
2.2.1. Termal Sprey Kaplamalar	16
2.2.2. Eloksal (Anodizasyon) Yöntemi	17
2.2.3. Sol-Gel Kaplama.....	17
2.2.4. Elektroforetik Biriktirme Yöntemi.....	18
2.2.5. Mikro Ark Oksidasyonu (MAO).....	18
2.3. Buhar-Faz Kaplamalar	19
2.3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	19
2.3.1.1. Termal Buharlaştırma.....	20
2.3.1.2. Elektron Demetiyle Fiziksel Buhar Kaplama (EB-PVD)	21
2.3.1.3. Sıçratma.....	21
2.3.1.4. Sıçratma güç kaynakları	22
2.3.1.5. Manyetik Alanda Sıçratma.....	23
2.3.1.6. Katodik ark biriktirme.....	24
2.3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	24
2.3.2.1. Plazma-Destekli CVD (PECVD)	24
2.4. Biyomalzemelere Genel Bakış	25
2.5. Metalik Biyomalzemeler	26
2.5.1. Paslanmaz çelik alaşımları	27

2.5.2. Co-Cr Alaşımları.....	27
2.5.3. Titanyum ve Alaşımları.....	28
2.5.3.1. α -Ti alaşımları	29
2.5.3.2. $\alpha + \beta$ Ti alaşımları	29
2.5.3.3. β -Titanyum alaşımları	29
2.6. Biyomalzeme olarak hafif metallerin kullanımı.....	30
2.6.1. Magnezyum ve Alaşımları	30
2.6.2. Alüminyum ve Alaşımları:.....	32
2.7. Kemik-İmplantına Genel Bakış, Metalik Biyomalzemelerin Yüzeyindeki Biyolojik Etkileşimler	32
2.8. Korozyon.....	33
2.8.1. Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni	34
2.8.2. Ti ve alaşımlarının korozyonu	36
2.8.3. Magnezyum ve alaşımlarının korozyonu	36
2.8.4. Alüminyum ve alaşımlarının korozyonu.....	37
3. MATERİYAL ve YÖNTEM.....	39
3.1. Taban Malzemeler	39
3.2. Numune Yüzeylerinin Hazırlanması.....	40
3.3. Eloksal İşlemi.....	41
3.4. PVD Kaplam İşlemi	42
3.5. Adezyon Çizme (Scratch) Testleri	42
3.6. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri.....	43
3.7. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizleri	43
3.8. Atomik Kuvvet Mikroskopi İncelenmesi (AFM)	44
3.9. Temas Açısı Ölçümü.....	45
3.10. Korozyon Testi.....	45
3.10.1. Yapay Vücut Sıvısının (SBF) Hazırlanması	45
3.10.2. Korozyon deneyleri.....	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	48

4.1. Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri.....	48
4.2. Kaplamaların Karakterizasyonu.....	48
4.3. EDS Analiz Sonuçları	51
4.4. AFM İncelemeleri	53
4.5. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri	54
4.6. Temas Açısı Ölçümü.....	54
4.7. Adezyon Çizme (<i>Scratch</i>) Sonuçları.....	56
4.8. In-Vitro Korozyon Testi Sonuçları	60
4.9. Korozyon Testi Sonrası SEM ile Yüzey İncelemeleri	64
5. SONUÇLAR	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
LPCVD	: Düşük Basıncılı CVD
PECVD	: Plazma Geliştirilmiş CVD
PA	: Plazma Anodizasyon
ALD	: Atomik Katman Biriktirme
EPD	: Elektroforetik Çökeltme
LPD	: Sıvı Faz Biriktirme
EB-PVD	: Elektron Işını Fiziksel Buhar Biriktirme
MAO	: Mikroark Oksidasyon
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
EDS	: Elektrostatik Sprey Biriktirme
Mg	: Magnezyum
Al	: Alüminyum
Ti	: Titanyum
Ca	: Kalsiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Nb	: Niyobyum
Ta	: Tantal
Zr	: Zirkonyum
Mo	: Molibden
V	: Vanadyum
Sn	: Kalay
Ni	: Nikel
Li	: Lityum

EW10X04	: Magnezyum Alaşımı
TiO₂	: Titanyum Dioksit
HA	: Hidroksiapatit
DLC	: Elmas-gibi Karbon Kaplama
SBF	: Yapay vücut sıvısı
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
PDS	: Potansiyodinamik taraması
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınım Cihazı
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
I_{korr}	: Korozyon akımı
P	: Yoğunluk (g/cm ³)
GO	: Grafen Oksit
CP	: Saf Titanyum
CR	: Korozyon Oranı
DC	: Dirk Akım?
RF	: Radyo Frekansı
MWCNT	: Çoklu-duvarlı karbon nanotüp kaplama

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. SBF’de korozyon deneyinden sonra AZ31 alaşımının SEM yüzey görüntüleri (a, b ve c sırasıyla 3 gün, 10 gün ve 15 gün korozyonuna karşılık gelir)	3
Şekil 1.2. Kaplamaların mikrosertlik değerleri.....	4
Şekil 1.3. (a) Kaplanmamış Mg alaşımı, Si-kaplanmış ve Si/TiO ₂ -kaplanmış numunelerin Kokubo çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (b) Kokubo çözeltisine batırılmış kaplanmamış Mg alaşımları, Si-kaplanmış ve Si/TiO ₂ -kaplanmış numunelerin hidrojen çıkışı, 168 saat süre ile	5
Şekil 1.4. MgCa ₂ Zn ₁ Gd ₃ ana alaşım üzerindeki ZnO yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü.....	6
Şekil 1.5. SBF çözeltisine daldırılmadan önce ve sonra kaplanmamış numune, ZnO ve ZnO MWCNT kaplanmış Mg alaşımlı numunelerin basınç gerilme-gerinim eğrileri	8
Şekil 1.6. SBF çözeltisinde kaplanmamış Mg alaşımı, ZnO ve ZnO/MWCNT kaplanmış Mg alaşımlı numuneler için pH değeri(a) ve korozyon oranı (b)...	9
Şekil 1.7. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	9
Şekil 1.8. (a) Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, (b) Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, SBF çözeltisinde kaplanmamış Mg alaşımı, tek-katmanlı SiO ₂ ve iki-katmanlı SiO ₂ / GO kaplanmış Mg alaşımı numunelerini ölçmeleri.....	13
Şekil 1.9. Farklı oksidasyon sürelerinde üretilen MAO kaplanmış numunelerin yüzey morfolojileri (a) 1 dakikalık; (b) 5 dakikalık.....	13
Şekil 2.1. Çökeltilmiş kaplamalar için uygun teknoloji çeşitlerini gösteren şematik diyagram.....	16
Şekil 2.2. Elektroforetik çökeltme için iki elektrotlu hücre, süspansiyonda pozitif yüklü parçacıkları negatif elektroda doğru göç etmesini temsil etmektedir ...	18
Şekil 2.3. İyon-katı etkileşimlerindeki çeşitli işlemlerin tanımı	22
Şekil 2.4. Farklı magnetron püskürtme düzenleniş (a) Dengeli magnetron; (b) Dengesiz magnetron (c) Kapalı alan düzenleniş	23

Şekil 2.5. Saf metallerin sitotoksitesisi “hücre zehirlenmesi”	30
Şekil 2.6. Çeşitli alaşımların ve paslanmaz çeliklerin özgül mukavemetlerinin karşılaştırılması	31
Şekil 2.7. Doku biyomalzeme etkileşimleri: Biyolojik sistemler ve biyomalzeme yüzey arasındaki arayüzde değişen zaman ve uzunluk ölçeğinde meydana gelen olayların gösterimi	33
Şekil 2.8. Metal yüzeyinde farklı bölgelerin anodik veya katodik özellikler sergilemeleri	34
Şekil 2.9. Yarı hücre	34
Şekil 3.1. Kaplama ve analiz işlemlerinde kullanılan kesilmiş numune örnekleri	40
Şekil 3.2. Zımparalama ve parlatma ve ultrasonik temizleme cihazları	40
Şekil 3.3. Anotlama işlemi ve anotlanmış numunelerin	41
Şekil 3.4. PVD Kaplama cihazı (Püskürtme Yöntemi), numunelerin PVD kaplama işleminden sonraki görüntüsü	42
Şekil 3.5. Testlerde kullanılan çizik test makinasının bir resmi ve test sonrası numune yüzeyinin örnek görüntüsü	43
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışınları görüme spektroskopisi (EDS) inceleme cihazı	43
Şekil 3.7. X-Işını difraktometre cihazı (XRD).....	44
Şekil 3.8. Kaplama yüzeylerin topoğrafik yapısını incelemek kullanılan AFM cihazının bir görüntüsü.....	44
Şekil 3.9. Korozyon numuneyi örneği ve gerçek korozyon numunelerin	45
Şekil 3.10. SBF hazırlanışında kullanılan reaktif maddeler	46
Şekil 3.11. SBF hazırlanışında kullanılan cihazlar, (a) hassas terazi, (b) ısıtıcı manyetik karıştırıcı ve (c) pH metre	46
Şekil 3.12. Korozyon testlerinde kullanılan cihaz ve ekipmanlar	47
Şekil 4.1. TNTZ ile kaplanmış silisyum yaprak numunelerin taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri	48
Şekil 4.2. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un yüzey morfolojik yapısı.....	49
Şekil 4.3. TNTZ ile kaplanmış AZ31 alaşımının yüzey morfolojik yapısı	49
Şekil 4.4. TNTZ ile kaplanmış A383 alaşımının yüzey morfolojik yapısı.....	49
Şekil 4.5. TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının yüzey morfolojik yapısı	50

Şekil 4.6. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış saf Al'un yüzey morfolojik yapısı	50
Şekil 4.7. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımlının yüzey morfolojik yapısı	50
Şekil 4.8. TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımlının EDS analiz sonucu.....	52
Şekil 4.9. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımlının EDS analiz sonucu	52
Şekil 4.10. TNTZ ile kaplanmış A383 alaşımlının EDS analiz sonucu.....	52
Şekil 4.11. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un EDS analiz sonucu.....	53
Şekil 4.12. TNTZ kaplamanın yüzey topografyasının AFM görüntüsü: (a) 2D yüzey topografya görüntüsü (b) Yüzey topografya görüntüsünün 3D görüntülenmesi.	53
Şekil 4.13. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un XRD analizi	54
Şekil 4.14. a) Kaplanmamış ve b) eloksal sonrası TNTZ kaplanmış AA7075 alaşımlının ıslanabilirlik açılarının karşılaştırılması	55
Şekil 4.15. a) Kaplanmamış, b)TNTZ kaplanmış ve c) eloksal sonrası TNTZ kaplanmış saf Al'un ıslanabilirlik açılarının karşılaştırılması	55
Şekil 4.16. a) Kaplanmamış saf Mg b) kaplanmamış AZ31 ve c) TNTZ kaplanmış AZ31 Mg alaşımlının ıslanabilirlik açılarının karşılaştırılması	55
Şekil 4.17. Sırası ile (a) 'Lateral Cracks', (b) 'Conformal Cracks' ve (c) 'Buckling Spallation' yüzey morfolojileri.	56
Şekil 4.18. AA7075 altlık üzerindeki Eloksal/TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları.	57
Şekil 4.19. AA7075 altlık üzerindeki TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları.....	57
Şekil 4.20. Saf Al altlık üzerindeki eloksal sonrası TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları	58
Şekil 4.21. Saf Mg altlık üzerindeki TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları.....	58
Şekil 4.22. Saf Al altlık üzerindeki TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları	59
Şekil 4.23. Kaplanmamış, TNTZ kaplanmış ve eloksal sonrası TNTZ kaplanmış saf Al numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması	60
Şekil 4.24. Kaplanmamış, TNTZ kaplanmış ve eloksal sonrası TNTZ kaplanmış AA7075 alaşımlının numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.25. Kaplanmamış ve TNTZ kaplanmış A383 alaşımlının numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması.....	62

Şekil 4.26. Kaplanmamış ve TNTZ kaplanmış AZ31 alaşımının numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.27. Kaplanmamış ve TNTZ kaplanmış saf Mg'nin numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.28. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri	64
Şekil 4.29. TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri	65
Şekil 4.30. Kaplanmamış AA7075 alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri ..	65
Şekil 4.31. Eloksal ve TNTZ ile kaplanmış saf Al'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri	65
Şekil 4.32. TNTZ ile kaplanmış saf Al'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri	66
Şekil 4.33. Kaplanmamış saf Al'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri.....	66
Şekil 4.34. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri.....	66
Şekil 4.35. TNTZ ile kaplanmış AZ31 magnezyum alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Bu çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimi.....	39
Çizelge 3.2. AA7075'in kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri.....	39
Çizelge 3.3. Dövme TNTZ alaşımının kimyasal kompozisyonu.....	39
Çizelge 3.4. SBF hazırlamasında kullanılan reaktiflerinin sıraları ve miktarı.....	47



1. GİRİŞ

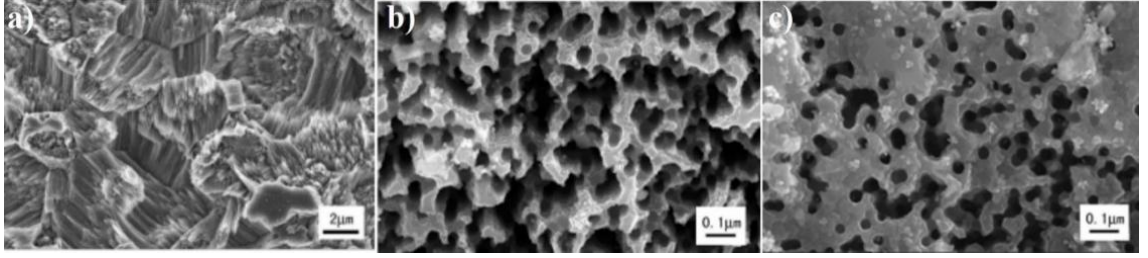
Biyomalzeme endüstrisindeki implant maliyetleri dünya çapında yıllık 2,3 milyar doların üzerindedir. Yıllık yaklaşık yarım milyon kalça protezinin kullanıldığı ve bunun her yıl 100.000 arttığı belirtilmekte olup, bundan dolayı implantların istenen özellikleri sağlaması çok önemli hale gelmektedir (He, Mai, and Chen, 2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemelerin performansı ve biyouyumluluğu çok önemlidir, özellikle korozyon direnci. Mg ve benzeri alaşımlar için korozyon önleyici özellikleri, Al ve alaşımları için antibakteriyel özellikleri geliştirmek için yüzey modifikasyon yöntemleri ile farklı araştırmalar yapılmaktadır. Güncel çalışmalar, Ti ve paslanmaz çelik gibi diğer implantlara kıyasla, biyolojik çözünübilirliği, biyolojik aktifliği, emilebilirliği ve doğal kemiğe benzeyen mekanik özellikleri nedeniyle, magnezyum üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ancak, Mg ve alaşımları fizyolojik ortamlarda korozyona karşı oldukça hassas olduklarından dolayı implant kullanımları görece sınırlı olup halen yeni geliştirmeler üzerinde çalışılmaktadır (Taha et al., 2010). Mg'nin sahip olduğu dezavantajı engellemek, sito-uyumluluğunu ve korozyon direncini arttırmak için özellikle fiziksel buhar biriktirme (PVD: Physical Vapor Deposition) gibi çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmaktadır (Hernández-Montes, Betancur-Henao, and Santa-Marín 2017). Korozyon hızı, yüzey kimyası, yapışma (adezyon) ve kaplama morfolojisi gibi özelliklerin kaplama performansını belirleyen kritik faktörler olduğu düşünülmektedir (Hornberger, Virtanen, and Boccaccini, 2012). Diğer taraftan, literatür incelemesi, çoğu kaplama sistemlerinin bozulma sürecini geciktirebileceğini ve implantın ömrünü artırdığını ortaya koymaktadır. Dahası, çoğu çalışma, çift tabakalı kaplamaların, simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) çözeltisi içerisinde korozyon direnci üzerine önemli katkı sağladığı gösterilmiştir. Konu üzerine literatürde yapılmış olan bazı çalışmalardan öne çıkanlar aşağıda özetlenmiştir:

Gradyent (çok-katmanlı) kaplamalar (Ti/TiCN/CrN, Ti/TiCN/TiAlN, Ti/DLC/DLC), katodik ark buharlaşma yöntemi ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile magnezyum alaşımlı (Mg-Al-Zn) taban üzerine biriktirilmiştir. Adhezyon dayanımını arttırmak için gradyent kaplamaların biriktirmesinden önce ince bir metalik

tabaka (Ti) biriktirilmiştir. SEM incelemeleri, biriktirilmiş kaplamaların herhangi bir delaminasyon olmadan ve sıkı bir yapıda olduğunu göstermiştir. Ek olarak, DLC kaplamaları en yüksek aşınma direncini göstermiştir. Kaplamaların taban malzemeye adhezyon testleri, CSEM REVETEST cihazında çizik testi kullanılarak, elmas dişleyici numune yüzeyi boyunca kademeli olarak artan yük ile hareket ettirilerek yapılmıştır (Tański 2013).

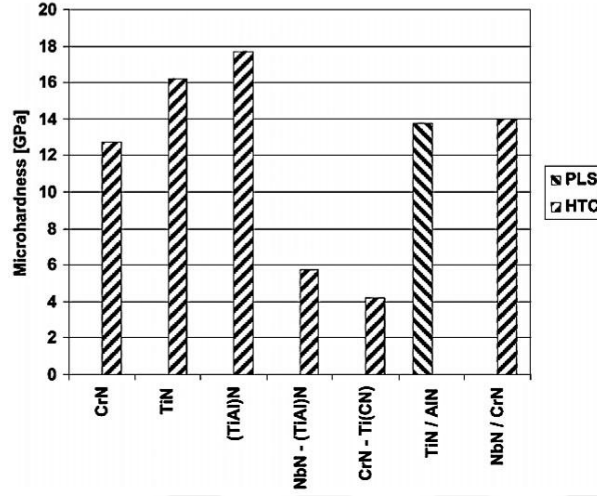
Magnezyum alaşımı (EW10X04) üzerine difüzyon kaplama prosesi ile kimyasal bileşim $1.2\%Nd-0.5\%Y-0.5\%Zr-0.4\%Ca$ olan bir kaplama tabakası üretilmiştir. Difüzyon ile kaplanmış alaşımın korozyon direnci, kaplanmamış malzemeye karşılaştırıldığında önemli bir ölçüde gelişme elde edildiği vurgulanmıştır. Bu sonuç şunlarla ilgilidir: (i) dış ölçekte Nd_2O_3 oluşumu, (ii) Nd'nin MgO oksit tabakasına entegrasyonu ve (iii) α -Mg'nin tanecik sınırları boyunca ikincil faz $Mg_{41}iNd_5$ 'in oluşumu. Mikro yapı özellikleri SEM, XRD ve XPS ile karakterize edilmiştir. Korozyon direnci potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi ile incelenmiştir (Wuhdwhg *et al.* 2015).

Al ve TiO_2 filmleri, AZ31 magnezyum alaşımlı tabanları üzerine magnetron püskürtme yöntemi ile kaplanmış, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birlikte Al ve TiO_2 filmlerinin yüzeysel özellikleri karakterize edilmiştir. Nano-indentasyon ölçüm sonuçları, Al filminin TiO_2 filminden biraz daha sert olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Al filmi, SBF içerisinde TiO_2 filminden korozyona karşı daha duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, Al filminin TiO_2 filminden daha düşük korozyon oranı sunduğu anlamına gelmektedir. Bu sonuçlar korozyon mekanizmasıyla ilgili olmalıdır. Şekil 1.1'de, 3 gün sonunda SBF daldırma sonuçlarında, magnezyum alaşımlarının kristal yapısı SBF'nin etkisi altında tahrip olduğu, artan korozyon süresiyle yüzeyin tamamen gözenekli hale geldiği tespit edilmiştir (Chen *et al.* 2017).



Şekil 1.1. SBF’de korozyon deneyinden sonra AZ31 alaşımının SEM yüzey görüntüleri (a, b ve c sırasıyla 3 gün, 10 gün ve 15 gün korozyonuna karşılık gelir) (Chen *et al.* 2017).

Yüksek saflıkta AZ31 magnezyum alaşımlı numuneler üzerine PVD kaplama işlemi uygulanmıştır. Endüstriyel olarak önem arz eden kaplama sitemleri, TiN, CrN, TiAlN, NbN- (TiAl) N, CrN-TiCN ve çok tabakalı kompozit AlN_yTiN’dir. Bu kaplamaların tümü, D.C. magnetron ile gerçekleştirilmiştir. GDOES sonuçları farklı elementlerin kaplama kalınlığı boyunca sabit bir dağılımını göstermiştir. Tüm tek tabakalı kaplamaların, çift tabakalı kaplamalara göre çok daha yüksek bir sertliğe sahip olması beklenmiyordu (Şekil 1.2). Monolitik CrN ve kalın TiN katmanları ile birlikte yapının çok düşük gözeneklilik ve dolayısıyla mükemmel bir korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada adhezyon dayanımlarının belirlenmesinde çizme testi yapılmış olup, kaplama ile taban malzeme arasındaki mekanik yapışmanın ölçülmesi için geliştirilmiştir. HTC-TiN’in ince kaplama kalınlığı nedeniyle birlikte kaplamaların çukurcuk korozyonuna ve düşük adhezyon dayanımına sahip olduğu ortaya koyulmuştur. (TiAl)N ve Ti(CN) içeren kaplamalar, yaklaşık %10’luk bir düşük gözeneklilik göstermektedir. Kaplamaların çoğu gelişmiş bir adhezyon dayanımı ve sertlik sergilemiştir. Çalışma kapsamında korozyon direnci, adhezyon dayanımı ve sertlikte en iyi sonuçları CrN ve (TiAl)N kaplamalar göstermiştir. Bu kaplamaların endüstriyel boyutta kullanılması için yaklaşık 4 μm veya daha fazla kalınlığa sahip olmaları gerektiği vurgulanmıştır (Hollstein, Wiedemann and Scholz 2003).

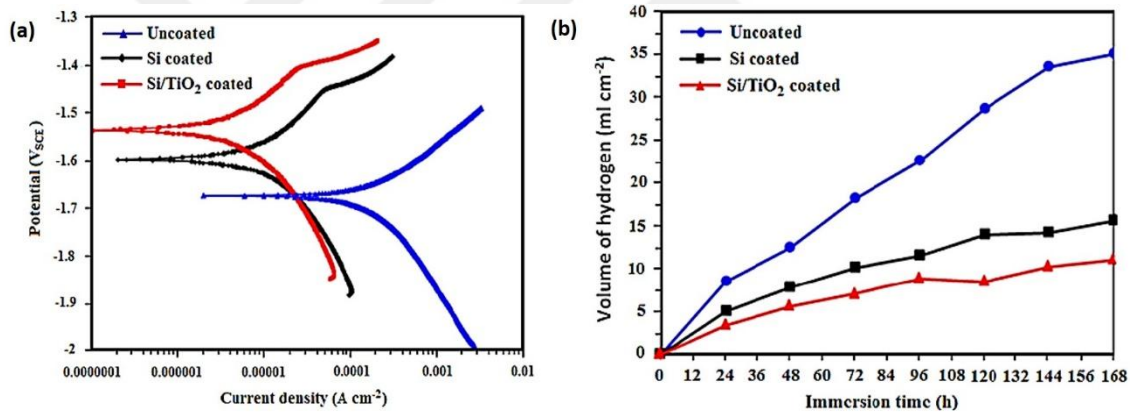


Şekil 1.2. Kaplamaların mikrosertlik değerleri (Hollstein, Wiedemann and Scholz 2003).

PVD kaplamasıyla AZ31 üzerine ince, yüksek saflıkta alüminyum (Al) ve Al-%12,6 Si tabakası kaplanmıştır. Kaplanmamış numunede, yüzeyde belirlenen, yüksek yoğunluklu çukurcuklar tarafından gözlemlendiği üzere aşırı derecede korozyona hasarına maruz kalmıştır. Altlık malzeme (AZ31) ile kaplamalar arasında gelişmiş adhezyon dayanımı elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen kaplamaların kalınlıkları ise Al, Si ve Mg gibi elementlerin teorik yoğunluklarından yola çıkılarak kaplama öncesi ve sonrası ağırlık ölçümleri ile belirlenmiştir (Taha *et al.* 2010).

Ağırlıkça %Mg-1Ca alaşımının yüzeyine nano-Si ve nano-Si/TiO₂ kompozit kaplamalar PVD metodu ile sentezlendiği çalışmada sonuçlar şu şekilde bulunmuştur. Nano-Si ve nano-Si/TiO₂ filmleri homojen ve kompakt bir yapıya sahip aynı zamanda da nano boyuttaki küresel parçacıklardan oluşmuştur. Ancak, her iki kaplamada da farklı derecelerde bazı mikro gözenekler ve mikro çatlaklar bulunmaktadır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden de Şekil 1.3(a)'de görüleceği üzere kaplamaların korozyon potansiyelinin daha soy olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluk değerleri (I_{corr}), kaplanmamış Mg-1Ca alaşımına (6.21 mm/yıl) göre nano-Si (korozyon oranı 0.91 mm/yıl) ve nano-Si/TiO₂ kompozit kaplamaları (0.57 mm/yıl) için önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir.

Buna neden olarak ise, Si/TiO₂ kaplamasının Si kaplamaya göre daha düşük korozyon hızı, daha düzgün ve kompakt bir koruyucu film özelliği sergilediğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Hidrojen çıkışı testi Şekil 1.3(b)'de görüleceği üzere, nano-Si/TiO₂ kaplamanın, SBF'deki Mg alaşımının bozunma hızını önemli ölçüde yavaşlattığını göstermiştir. Basma testleri, nano-Si/TiO₂ kompozit kaplamanın, Mg-1Ca alaşımının basınç dayanımı arttıracaklarını göstermiştir. Başka bir çalışmada ise korozyon oranının ölçümünde (Pi) denklemi kullanılmış olup, " $Pi = \frac{1}{4} 22:85 icorr$ " şekli ile ifade edilmiştir. Daldırma testi, TiO₂ filmlerinin ince yapısının SBF'deki hem Si-kaplanmış hem de kaplanmamış alaşımlara kıyasla daha fazla HA oluşumunu indüklediğini göstermiş ve daha iyi biyouyumluluk olduğunu belirtmiştir (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2014).

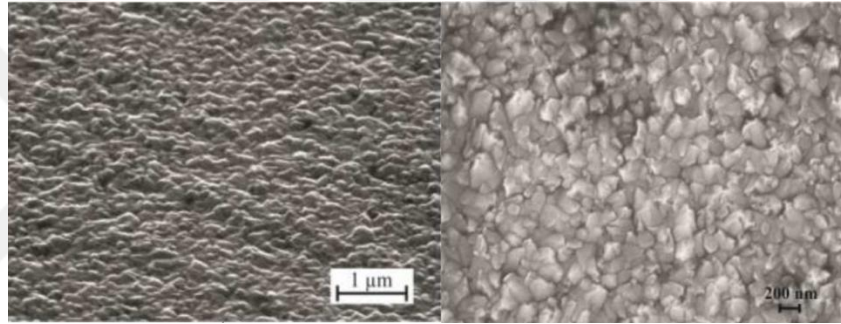


Şekil 1.3. (a) Kaplanmamış Mg alaşımı, Si-kaplanmış ve Si/TiO₂-kaplanmış numunelerin Kokubo çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. (b) Kokubo çözeltisine batırılmış kaplanmamış Mg alaşımları, Si-kaplanmış ve Si/TiO₂-kaplanmış numunelerin hidrojen çıkışı, 168 saat süre ile (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2014).

Li *et al.* (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, AZ31 alaşımı üzerine DC/RF magnetron püskürtme ile biriktirilen kompozit titanyum karbon-nitrür (TiCN) ince filmlerin tavlama ve korozyon direnci üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Tavlanmış filmlerin, kaplanmamış malzemelere göre daha yoğun bir yapıya, daha az artık gerilmeye ve arttırılmış korozyon direncine sahip olduğu belirtilmiştir. Elde edilen bulgular neticesinde TiCN ince filmlerin gelişmiş korozyon direnci, arttırılmış aşınma

dayanımı, termodinamik kararlılık, yüksek sertlik ve iyi kimyasal inertlik sunduğu belirtilmiştir (Li *et al.* 2016).

MgCa₂Zn₁Gd₃ alaşımı üzerine ince tek katmanlı ZnO kaplaması, magnetron püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. Sunulan sonuçlarda alaşımların korozyonda direncinde hafif bir iyileşme olduğunu, ince taneli bir yapıya sahip olduğu ve gözenek veya çatlak gibi yüzey süreksizliklerine rastlanmamıştır (Şekil 1.4). Ek olarak, kaplamaların alaşıma göre sertlik değerlerinin yüksek olduğu vurgulanmıştır (Kania, Pilarczyk and Babilas 2018).



Şekil 1.4. MgCa₂Zn₁Gd₃ ana alaşım üzerindeki ZnO yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü (Kania, Pilarczyk and Babilas 2018).

Magnezyum döküm alaşım AZ91 numunelerinin yüzeylerine farklı tiplerde PVD kaplamalar ve plazma işlemleri uygulanmıştır. Kaplama sistemleri: 9 µm CrN sert kaplama, 3 µm TiN kaplama, 0.5 µm plazma anodizasyon katmanı ve 3 µm Al₂O₃ kaplama olarak belirtilmiştir. İncelenen kaplamaların hiçbirisi galvanik korozyon koşulları altında yeterli koruma sağlayamadığı bulunmuştur. Ticari plazma elektrolitik anodizasyonları yeterli galvanik korozyon koruması için uygun olmadığı ortaya konmuştur.

PA-Al₂O₃ kaplamanın genel mükemmel korozyon performansına bakıldığında, galvanik korozyon koşulları altında kullanılacaksa, sızdırmaz bir üst kaplama dikkate alınmasının gerektiği ve TiN ve CrN gibi kaplamaların korozyon açısından alternatif görünmediği bahsedilmiştir (Hoche *et al.* 2005).

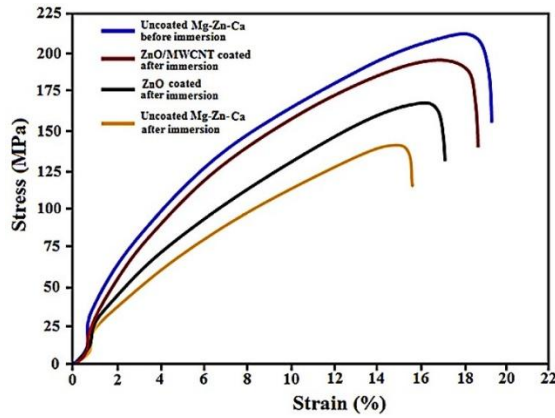
Gu ve arkadaşları, Mg-Ca alaşımı üzerine bir mikroark-oksidadasyon MAO kaplama yöntemini kullanarak farklı voltajların yüzey morfolojisi, faz bileşenleri, hidrojen oluşumu ve bir çözelti içindeki pH değişimi ile MAO filminin in-vitro biyouyumluluğu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. MAO kaplamanın kalınlığının ve gözenek boyutunun, uygulanan voltajların artmasıyla arttığı bulunmuştur. Hank çözeltisine 50 gün daldırma testleri ile birlikte 360 V MAO kaplamanın en iyi uzun süreli korozyon direncine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Azaltılmış Mg iyon salınımı ve kültür ortamındaki pH değerindeki değişiklikler nedeniyle, MG63 hücrelerinin yapışma, çoğalma ve farklılaşma sayılarının arttığı MAO kaplamaları ile desteklenmiştir (Gu *et al.* 2011).

Ryu ve Hong, Ag₃1₃ içeren bir elektrolit kullanarak AZ31 magnezyum alaşımı üzerine MAO kaplamaları üretmişlerdir. Ag-içeren MAO kaplamaları, Ag içermeyen MAO kaplamalarından daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu ve ayrıca mükemmel anti-bakteriyel aktivite sergilediği tespit edilmiştir (Ryu and Hong 2010).

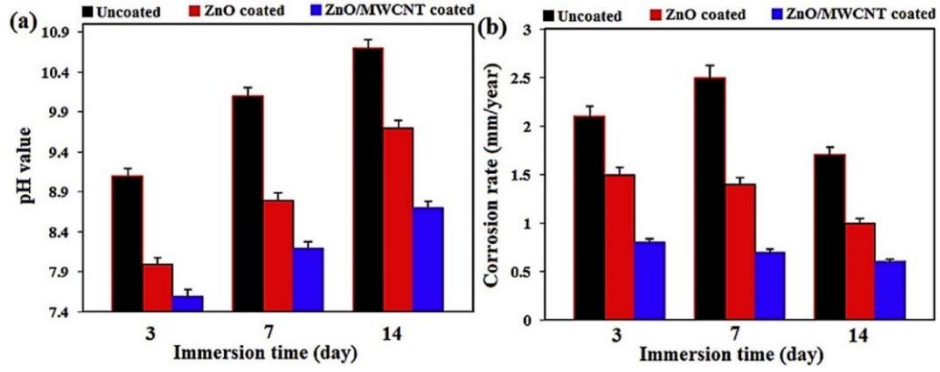
Ağırlıkça Mg-1.4.% Ca alaşımı, 24 saat boyunca üç alkalın çözeltisi (Na₂HPO₄, Na₂CO₃ ve NaHCO₃) içinde bekletildiği ve daha sonra 12 saat 773 K'de tavlандığı çalışmada, farklı alkali ve ısı işlemlerden sonra Mg-Ca alaşımı yüzeylerinde yaklaşık 13, 9 ve 26 µm kalınlığında magnezyum oksit tabakaları oluştuğu gözlemlenmiştir. SBF'de yapılan in vitro korozyon testleri, Mg-Ca alaşımının korozyon oranlarında gerçekleştirilen işlemten sonra etkili bir şekilde azalma olduğunu göstermiştir (Gu *et al.* 2009).

Magnezyum alaşımlı yüzeylerde MgO kaplama hazırlamak için anodik bir elektro-depozisyon işlemi uygulandığı diğer bir çalışmada ise, MgO kaplamalar, 2 saat boyunca 1.0 V (SCE) sabit potansiyelde 10m KOH alkalın çözeltisi içinde anodik elektro-çökeltme ile üretilmiştir. Ardından havada 6 saat boyunca 450 °C'de tavlannmıştır. MgO kaplaması, üstün stabilize özellik sergilerken Hanks çözeltisinde Mg alaşımının korozyon direncinin arttığı görülmüştür (Lei *et al.* 2010).

Çinko oksit (ZnO)/çoklu-duvarlı bir karbon nanotüp (MWCNT) dubleks kaplama, daldırma kaplama ve PVD birleşigiyle Mg-0.8Ca-3Zn alaşımı üzerine kaplanmıştır. ZnO iç tabakası 1.1 µm kalınlığında ve küresel nano-parçacıklardan oluşmuştur. MWCNT'lerin dış katmanı 10.2 µm kalınlığında elde edilmiştir. Sonuçlar, elde edilen dubleks kaplamaların 11 µm kalınlığında kompakt ve homojen olduğunu, oysa gözeneklerin ve kusurların tek katmanlı kaplamada bulunduğunu göstermiştir. İlâveten, Mg alaşımının basma dayanımı, SBF çözeltisine 10 gün daldırıldıktan sonra artan kaplama katmanı ile birlikte iyileştirilmiştir (Şekil 1.5). Daldırma testinde, ZnO/MWCNT dubleks kaplama (dış katman olarak MWCNT'ler ve iç katman olarak ZnO) yüksek korozyon direnci ve düşük korozyon akımı sergilemiştir (Şekil 1.6). Buna karşılık, ZnO tek katmanlı kaplamada, aşındırıcı çözeltinin daha fazla nüfus etmesine neden olan mikro gözenekler ve mikro çatlakların varlığı nedeniyle korozyon direnci yeterince artmamıştır. İn vitro korozyon oranları (CR) şu formülasyon ile tespit edilmiştir: $CR = W/A.t.d$ (mm/yıl); W: ağırlık kaybı, A: çözeltiye maruz kalan numune alanı, t: Maruz kalma süresi, d: Yoğunluk (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Dias, *et al.* 2017).

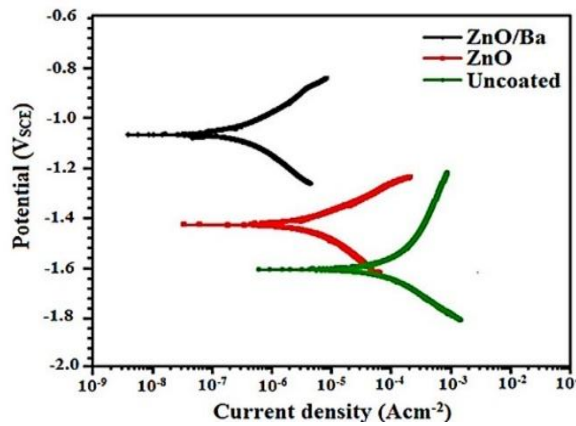


Şekil 1.5. SBF çözeltisine daldırılmadan önce ve sonra kaplanmamış numune, ZnO ve ZnO MWCNT kaplanmış Mg alaşımlı numunelerin basınç gerilme-gerinim eğrileri (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Dias, *et al.* 2017).



Şekil 1.6. SBF çözeltisinde kaplanmamış Mg alaşımı, ZnO ve ZnO/MWCNT kaplanmış Mg alaşımlı numuneler için pH değeri (a) ve korozyon oranı (b) (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Dias, *et al.* 2017).

Bu araştırmada, EPD ve PVD birleşimiyle kullanılarak Mg alaşımı yüzeyinde çinko oksit (ZnO) ve çinko oksit/ baghdadite ($\text{ZnO}/\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$) çift-katmanlı kaplamalar hazırlanmıştır. Nano-yapılı ZnO, 900nm kalınlıkta ve 64nm kristalit boyutlarında alt tabaka olarak hazırlanırken, 10 μm kalınlığında nano-yapılı baghdadite, Mg alaşımı üzerine bir dış-katman olarak halinde çökeltildi. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda, $\text{ZnO}/\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ kaplanmış numunenin, ZnO kaplanmış ve kaplanmamış Mg alaşımı numunelere kıyasla SBF çözeltisinde daha yüksek korozyon direnci ve üstün stabilize özelliklerine sahip olduğunu vurgulanmıştır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Ismail, *et al.* 2017).

Çalışmada ZnO kaplama ile korozyon akımı yoğunluğunun azaltabilmesine rağmen, gözeneklerin ve çatlakların varlığı gibi kaplama kusurları ile birlikte malzeme yüzeyine nüfus eden elektrolit ile birlikte korozyon sürecinin başladığı ve malzeme hasarı gözlemlenebileceği vurgulanmıştır. Tersine üst katman olarak $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ ilavesiyle korozyon akımı önemli ölçüde azalır, çünkü SBF çözeltisindeki baghdadite katmanının yüksek kimyasal kararlılığından ötürü daha fazla korozyonu önler. Daldırma testi, ZnO/ $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ kaplamanın, ZnO kaplaması ve kaplamasız Mg alaşımlı numunelerden daha yüksek bir biyoaktiviteye ve apatit oluşumuna sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, ZnO/ $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ kaplama, korozyon direncini ve antibakteriyel aktivitelerini geliştirebildiği için Mg alaşımları için alternatif kaplama konumunu edinmektedir. ZnO ve ZnO/ $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ kaplı numunelerin basma dayanımları, inkübasyondan önce 190.4 MPa'dan, 10 günlük inkübasyondan sonra sırasıyla 148.2 ve 170.6 MPa'ya düşmüştür. Karşılaştırıldığında, kaplamasız alaşımın basma testi sonuç değeri 130,1 MPa olarak elde edilmiştir (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Ismail, *et al.* 2017).

Titanyum dioksit tabakalar, biyomalzemenin bozulma oranını düzenlemeye yardımcı olmak ve magnezyum veya alaşımlarının insan vücuduna yerleştirildiğinde bazı sorunların üstesinden gelmek için magnezyum üzerine kaplama olarak kullanılabilir (Marin *et al.* 2012). Dört farklı kaplama için atomik katman biriktirme (ALD) tekniği kullanılmıştır. Magnezyum AZ31 altlığına TiO_2/Al tek ve çok katmanlı kaplamalar üretilmiştir. Sonuçlar, ALD'nin, AZ31 alaşımını, düşük NaCl konsantrasyonlu sulu çözeltilerde korozyondan korumak için başarıyla kullanılabileceğini gösterdi. Çoklu katman yapılarının korozyona karşı en etkili korumayı sağladığı belirtilmiş fakat uzun kaplama süreleri bu ve benzer tekniklerin ana sınırlayıcı özelliği olduğundan bahsedilmektedir (Cordero-Arias, Boccaccini, and Virtanen 2015).

Titanyum dioksit nano-parçacıkları ve aljinat (alginate) gibi organik bileşikler içeren seramik kaplamalar, elektroforetik biriktirme (EPD) ile AZ91D alaşımını magnezyum alaşımı üzerine kaplanmış, böylece kaplanmamış magnezyum ile karşılaştırıldığında korozyon direncini 3 ila 7 kat arttırdığı görülmüştür (Hernández-montes, Betancur-henao, and Santa-marín 2017).

Titanyum dioksit kaplamalar, sıvı faz biriktirme (LPD) ve ardından bir tavlama işlemi kullanılarak AZ31 alaşımları üzerine kaplanmışlardır. TiO_2 kaplamaları, tavlama işlemiyle veya tavlama olmadan, elektrokimyasal testlerde kaplanmamış magnezyum ile karşılaştırıldığında magnezyum alaşımının bozunma oranını düşürdüğü tespit edilmiştir (Hu *et al.* 2009).

Başka bir çalışmada ise, TiO_2 ticari filmler, LPD ile Mg üzerinde üretildi, çözeltinin pH'sini asidikten yüksek alkali'ye değiştirerek sakarozun ilave edilmesiyle, saf magnezyum üzerinde herhangi bir ısıtılma işlemi tabi tutulmadan yüksek düzeyde adheziv ve ince bir TiO_2 filmi oluşturulduğu rapor edilmiştir (Fujita *et al.* 2011).

Mg alaşımları üzerinde hardistonit ve titanya/hardistonit içeren nano-yapılı kaplamalar üretilen çalışmadaki sonuçlar, kaplanmamış Mg alaşımına kıyasla, magnezyum alaşımlarının kaplama ile birlikte bozunma direncinin arttığını göstermektedir (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Kasiri-Asgarani, Jabbarzare, *et al.* 2016).

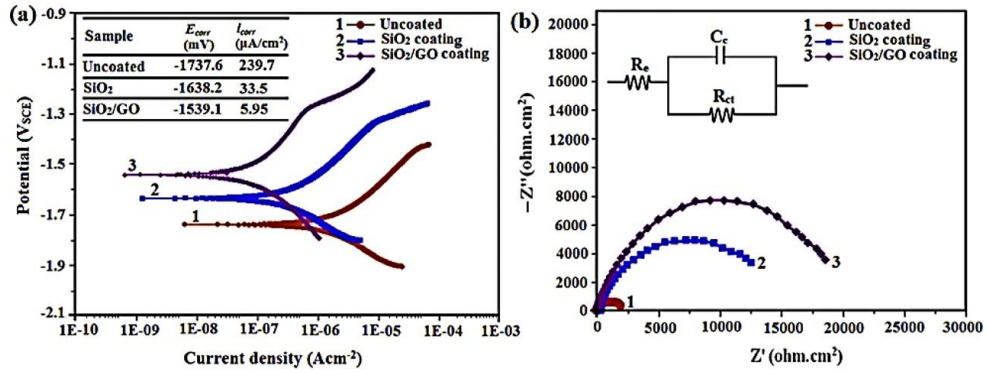
Abdal-hay ve arkadaşları tarafından da benzer veriler bildirilmiş olup, biyomedikal uygulamalar için magnezyum üzerindeki titanyum dioksit/poli (laktik asit) kaplamalar kullanılmıştır. Bu kaplamalar elektron ışını fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) ile üretilmiştir. Ayrıca, magnezyum altlığının biyolojik bozuma oranında ve hidrojen oluşumunda önemli bir azalma gösterdiği sunulmuştur (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2014).

Shi *et al.* tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, magnezyumun gözenekli yüzeylerini elde etmek için mikro ark oksidasyon, ardından gözenekleri kapamak için sol-jel yöntemiyle TiO_2 kaplaması uygulanmıştır. Kaplamaların Hank çözeltisindeki biyo-bozunmaya karşı direncinin, kaplanmamış magnezyum ile karşılaştırıldığında yaklaşık 30 kat arttığı sonucuna varmışlardır. Korozyon parametreleri, Hank çözeltisine 12 saat daldırıldıktan sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve polarizasyon deneyi ile belirlenmiştir. Yazarlar ayrıca kaplamanın zaman içinde daha kararlı (stabil) bir yüzey sağladığını da göstermiştir (Shi *et al.* 2009).

Benzer şekilde diğ er araştırmacılar tarafından, Mg-Ca alaşımı üzerine nano silika-titanyum dioksit ile kaplamaların PVD aracılığıyla incelenmesi araştırılmıştır. Sadece nano silika esaslı kaplamalar da kontrol amacı ile incelemeye alınmıştır. SBF'deki elektrokimyasal çalışmalarda, nano Si/TiO₂ yüzeyinin (0.57 mm/yıl), sadece nano silika ile kaplanmış (0.91 mm/yıl) veya kaplanmamış numuneyle (6.21 mm/yıl) kıyaslandığında korozyon hızlarında önemli bir azalma olduğunu göstermiştir. Aynı şekilde, elektrolit barındıran hücrelerde hidrojen oluşumunun da azaldığı gözlemlenmiştir (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2014).

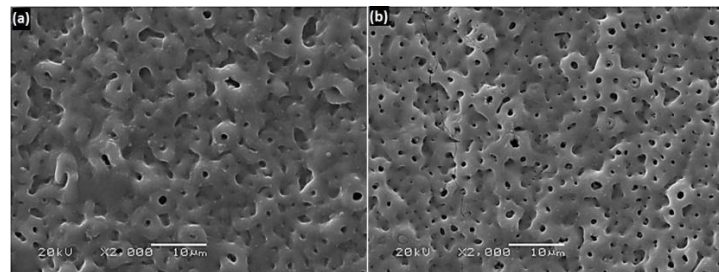
Yenilikçi bir yaklaşımla tasarlanan nano-silika (SiO₂) /grafen oksit (GO) kaplamalar, daldırma kaplama ile birleştirilen PVD yoluyla Mg alaşımı üzerine biriktirilmıştir. Öncelikli olarak Mg  zerine biriktirilen nano-SiO₂ alt tabakası, 1  m kalınlığında yoğun sütunlu bir mikro-yapıya sahipken, GO  st tabakası, yaklaşık 30  m kalınlığında kalın tabaka benzeri morfoloji olarak biriktirilmıştir. In-vitro bozunma hızı, hem nano-SiO₂ hem de nano-SiO₂/GO kaplamaların Mg alaşımının korozyon direncini arttırdığını ortaya koymuştur.

Bununla birlikte, GO'nun nano-SiO₂ tabakası üzerinde bir üst katman olarak bulunması, Mg alaşımının korozyon oranını önemli ölçüde azaltmıştır (şekil 1.8). Sonuçlar, nano-SiO₂/GO kaplamanın etkili antibakteriyel aktiviteye ve in vitro olarak yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle implant uygulamaları için umut verici bir materyal olarak düşünülebileceği  n görülmüştür (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Kasiri-Asgarani, Saud, *et al.* 2016).



Şekil 1.8. (a) Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, (b) Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, SBF çözeltisinde kaplanmamış Mg alaşımı, tek-katmanlı SiO₂ ve iki-katmanlı SiO₂ / GO kaplanmış Mg alaşımı numunelerini ölçmeleri (Bakhsheshi-Rad, Hamzah, Kasiri-Asgarani, Saud, *et al.* 2016).

Liu *et al.* tarafından yürütülen diğer bir çalışmada ise, AZ31 magnezyum alaşımları, mikro oksidasyon (MAO) işlemi kullanılarak kaplanmıştır. Sırasıyla 1 dakika ve 5 dakika olmak üzere iki oksidasyon süresi kullanılmıştır. Daldırmadan önce SEM görüntüsünden Şekil 1.9'de görüleceği üzere kaplamaların özgül MAO gözenekli mikro yapılarına sahip olduğu görülmüştür. Artan oksidasyon süresi ile birlikte gözeneklerin sayısının arttığı fakat boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir. Yedi güne kadar daldırma işleminden sonra, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS sonuçları, 5 dakikalık MAO kaplanmış numunenin daha yüksek korozyon akım yoğunluğuna sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sonuçlar ayrıca, SBF çözeltisinde 7 gün bekletildikten sonraki yüzey yapıları ile de doğrulanmıştır (Liu *et al.* 2014).



Şekil 1.9. Farklı oksidasyon sürelerinde üretilen MAO kaplanmış numunelerin yüzey morfolojileri (a) 1 dakikalık; (b) 5 dakikalık (Liu *et al.* 2014).

Bu çalışmada; saf Al, saf Mg, A383, AA7075 ve AZ31 alaşımları zerine PVD teknik kullanarak Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) alaşımları ince film şeklinde kaplanmış ve kaplamaların Karakterizasyonu SEM, EDS, XRD, AFM, Temas açısı ölçümü, çizme ve in-vitro korozyon testleriyle yapılmıştır. Ayrıca, albmmm alaşımlarına kaplama öncesi uygulanan eloksal işleminin kaplamanın çözünme hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.



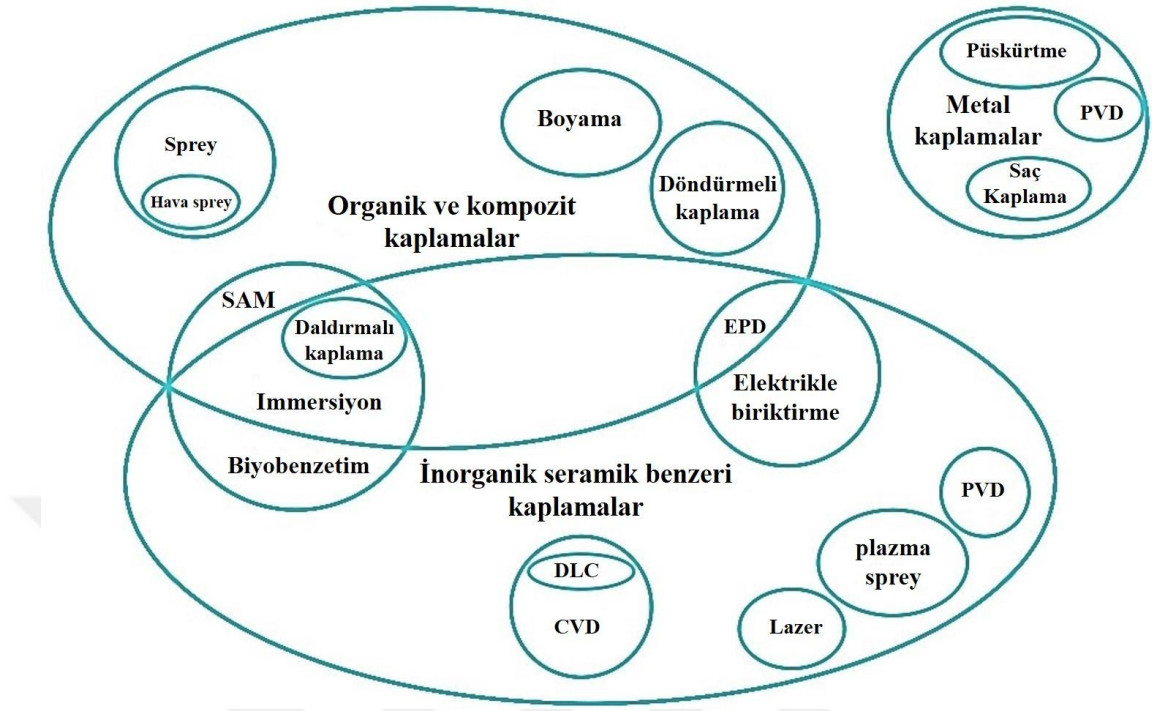
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemelerin Yüzey Modifikasyon Teknikleri

Yüzey modifikasyon teknikleri biyomalzeme araştırmalarında ve biyomedikal mühendisliğinde önemli bir alandır. Magnezyum ve alaşımlarının biyoyumlulukları yüzey modifikasyonu ile artırılabilen ve bulk (kütlesel) özellikleri korunurken magnezyumun çözünmesi (degradasyon) ile ilgili sorunların üstesinden gelinebilir. Bu nedenle, güncel araştırmalar biyomalzemelerin korozyon direncini ve osteokondüktivite gibi yüzey özelliklerini geliştirmek amacı ile yüzey modifikasyonlarına odaklanmıştır. İnce filmlerin veya kaplamaların malzeme yüzeyine kaplanması (biriktirilmesi), yüzey modifikasyon tekniklerinde ve mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan etkili bir tekniktir.

2.2. Yüzey Modifikasyon Tekniklerinin Sınıflandırması

İnce film biriktirme yöntemleri sol-jel ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi kimyasal olarak veya püskürtme ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) gibi fiziksel olarak iki gruba ayrılır (Hernández-montes, Betancur-henao, and Santa-marín 2017). Kaplamalar ayrıca metal, inorganik ve organik esaslı kaplamalar olarak 3 alt grupta toplanabilir. Magnezyum alaşımları üzerine metallerin biriktirilmesi metalik kaplamalara örnek verilebilirken, plazma kaplamalar ise inorganik kaplamalara örnek verilebilir. Bununla birlikte, organik-esaslı bir çözeltiye daldırma ile elde edilen organik-esaslı kaplamalar, korozyona ve diğer fonksiyonlara karşı koruma sağladıkları için biyomedikal uygulamalar için oldukça ilgi uyandırıcıdır (Şekil 2.1) (Hornberger, Virtanen and Boccaccini 2012).



Şekil 2.1. Çökeltilmiş kaplamalar için uygun teknoloji çeşitlerini gösteren şematik diyagram (Hornberger *et al.* 2012).

2.2.1. Termal Sprey Kaplamalar

Termal sprej, genel anlamda ergimiş veya yarı ergimiş partiküllerin bir altlık malzemeye yüksek hızda püskürtülmesini ifade etmektedir. Termal sprej, alev, elektrik indüksiyon, plazma ve patlama tabancası gibi farklı ısıtma kaynaklarına göre sınıflandırılabilir (Pawlowski 2008).

Plazma sprej yöntemi genel olarak, atmosferik plazma sprej ve vakumlu plazma sprej işleminden oluşan en yaygın yöntemdir. Plazma sprej, biyoseramik kaplamaların üretimi için cazip bir yöntemdir. Hidroksiapatit kaplamalar, doğal sert dokulara benzerliği sayesinde ortopedik implantlara destek sağlar ve biyoaktivite ile osteoblast oluşumunu destekler. Biyoaktif kalsiyum fosfat kaplamaların hazırlanması için elektrostatik sprej biriktirme (ESD) yöntemi geliştirilmiştir (Leeuwenburgh *et al.* 2003).

2.2.2. Eloksal (Anodizasyon) Yöntemi

Eloksal, alüminyum, titanyum ve magnezyum ile bu metallerin alaşımlarının yüzeylerine koruma sağlamak için yaygın olarak kullanılan etkili bir tekniktir (Blawert *et al.* 2006). Eloksal özetle, metal parçaların anot yüzeyinde bir oksit filmi oluşturmak için, yüzeye elektrik akım uygulayan bir elektrokimyasal biriktirme veya elektrolitik pasivasyon işlemidir (Rani, Giri and Group 1997). Eloksal, altlık gereksinimi olan bir kaplama prosesidir. Aynı sınıftaki diğer prosesler oksidasyon ve fosfat dönüşümüdür (Wu, Ibrahim and Chu 2013). Eloksal, yüzeyin mikroskobik yapısını ve metalin yüzeye yakın kristal yapısını değiştirir. Anodik filmler genellikle boya ve metal kaplama türlerinden çok daha adeziv özellik sergilerler, fakat aynı zamanda daha kırılgandırlar. Bunlar ayrıca doğal olarak gözenekli ve aşındırıcı ortamlara maruz kalmaya uygun olmayan filmler olup, bu nedenle yeterli korozyon direnci için genellikle sızdırma engelleyici malzemeler (sealants) gerekmektedir (Stephen 2011). Elektrokimyasal olarak homojen olmayan yüzey nedeniyle, magnezyum alaşımları için, anodik kaplamaların kullanımı kısıtlanmaktadır (Ross *et al.* 2010). Ancak, anodik oksidasyon genellikle çevre dostu, basit ve düşük maliyetli bir tekniktir (Chaijaruwanich 2011).

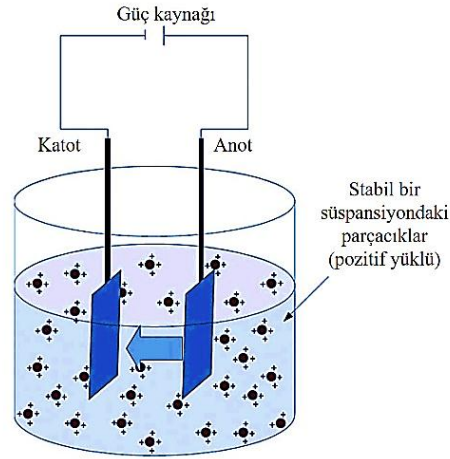
2.2.3. Sol-Gel Kaplama

Sol-gel tekniği, farklı türden malzemeler üzerine kaplamalar elde etmek için etkili ve çok yönlü bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır (Harle *et al.* 2006). Ayrıca metal oksitler ve oksit-içeren kompozit filmler üretmek için de kullanılabilir (Livage and Ganguli 2001). Sol-gel yöntemi, iyi adhezyon dayanımına sahip homojen filmlerin hazırlanması da dâhil olmak üzere, diğer ince film işlemlerine göre biyomalzemelerin bozunma oranını azaltır. Ayrıca düşük sinterleme sıcaklığı, basit donanım ve düşük maliyet gibi farklı avantajlar sunar. Nano ölçekteki filmlerin, kimyasal bileşimlerinin ve mikro yapılarının daha iyi kontrolünün gerektiği uygulamalarda sıklıkla kullanılır (Livage and Ganguli 2001). Sol-jel yöntemi, başlangıç elementlerinin (precursors) koloidal

süspansiyonunun oluşturulması ve düşük sıcaklıklarda sentezlenmesi ile başlar (Guglielmi and Martucci 2018).

2.2.4. Elektroforetik Biriktirme Yöntemi

Elektroforetik biriktirme (EPD), ince filmlerin üretimi için elektrolit ortamında gerçekleşen bir biriktirme teknolojisidir. Seramik, metal, polimer ve hatta organik/inorganik hibrit (karışık) malzemelerden oluşan filmlerin üretimi için karmaşık sistem gereksinimi olmayan ve düşük maliyetli bir yöntemdir (Boccaccini *et al.* 2010). Şekil 2.2 'de gösterildiği gibi iki elektrot arasına elektrik alan uygulanır ve yüklü parçacıklar karşıt yüklü elektrot (elektroforez) yönünde hareket eder, ardından biriktirme elektrotunda partiküllerin düzenli bir şekilde toplandığı gözlemlenir. EPD ile nispeten yoğun (kompakt) ve homojen bir film üretilmesi sistemin avantajlarından bir tanesidir (Corni, Ryan and Boccaccini 2008). EPD'nin biyomedikal uygulamaları, fonksiyonel kompozit kaplamalar ve çok katmanlı filmlerin biriktirilmesi ile gelişmiştir.



Şekil 2.2. Elektroforetik çökeltme için iki elektrotlu hücre, süspansiyonda pozitif yüklü parçacıkları negatif elektroda doğru göç etmesini temsil etmektedir (Boccaccini *et al.* 2010)

2.2.5. Mikro Ark Oksidasyonu (MAO)

Mikro ark oksidasyonu (MAO) veya plazma elektrolitik oksidasyonu (PEO), metal malzemeler üzerine oksit kaplamalar üretmek için elektrokimyasal bir yüzey modifikasyon prosedir.

Eloksala benzer, ancak daha yüksek potansiyel-akım değerlerine ihtiyaç vardır. Mg-esaslı malzemeler üzerinde gözenekli ve yüksek adhezyon dayanımına sahip kaplamalar üretmenin basit yollarından biri olup, biyomalzemelerin kaplama proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Wu *et al.* 2013).

2.3. Buhar-Faz Kaplamalar

Buhar biriktirme tipik olarak vakumlu veya düşük basınçlı ve gazlı bir ortamda gerçekleştirilir. Buhar kaynağına dayalı iki buhar biriktirme kategorisi olup bunlar, sıvı veya katı bir kaynak kullanan fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal bir buhar kaynağı kullanan kimyasal buhar biriktirmedir (CVD) (Colligon 1999; Selvakumar and Barshilia 2012).

2.3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

"Fiziksel buhar biriktirme (PVD)" terimi ilk kez C.F. Powell, J.H. Oxley ve J.M. Blocher Jr., tarafından 1966 yılında '*Vapour Deposition*' isimli kitapta yer almış. Ancak, PVD süreci çok daha eskiye dayanmaktadır (T S N S Narayanan, I S Park 2015). PVD, çeşitli vakum biriktirme yöntemlerini tarif etmekte olup, esasen bir katı veya sıvı kaynaktan buharlaşmış atomların veya moleküllerin bir vakum veya düşük basınçlı gaz ortamında bir malzeme yüzeyine aktarıldığı ve yoğunlaştırıldığı bir yüzey modifikasyon tekniğidir (Colligon 1999). PVD, kontrollü kaplama yapısı, güçlü yapışma ve fonksiyonel özelliklere sahip bileşik katmanlar elde edilebilmesi gibi çeşitli avantajlara sahiptir. En önemli özelliği ise, biriktirmenin düşük sıcaklıklarında yapılmasıdır (Mattox 1998). Normal olarak PVD işlemleri, birkaç nanometre ila

binlerce nanometre kalınlıktaki filmleri biriktirmek için kullanılabilirler. Taban malzemelerin, boyutsal özellikleri çok değişkenlik gösterirken (çok küçük veya çok büyük) şekilsel olarak ise karmaşık geometrilere sahip malzemeler kaplanabilmektedir. PVD kaplamalar genellikle malzemenin sahip olduğu sertliği, aşınma direncini ve oksidasyon direncini geliştirmek için kullanılırlar (Mattox 1998; Fortunato, Barquinha and Martins 2012).

Avantajları:

- Kaplamaların çoğu yüksek sıcaklıkta iyi darbe dayanımına ve mükemmel aşınma direncine sahiptir.
- Hemen hemen her türlü inorganik ve bazı organik kaplama malzemelerinin kaplanabilmesine olanak sağlar.
- Adezif koruyucu kaplamaların üretimi için, malzemedeki tane sınırlarının ayrılmasının önler ve yüzey oksit oluşumunu engeller.

Dezavantajları:

- Teknolojik sınırlamalar getirebilir; örneğin, PVD kaplama tekniklerin çoğunda tipik olarak bulunan, kaplama esnasındaki gözlem yetersizliği,
- Bazı PVD teknolojileri çok yüksek sıcaklıklarda ve vakumlarda çalışması,
- Prosesten kaynaklanan artan büyük ısıların soğutulması için soğutma suyu sistemi gerektirir.

Genel olarak, PVD umut verici bir yüzey işlemi olup, magnezyum alaşımları için çevre dostu bir kaplama işlemi olarak öne çıkmaktadır (Liu 2017a). PVD'nin ana kategorileri vakum buharlaştırma, elektron ışını PVD (EB-PVD), katodik ark buharlaştırma ve sıçratma (*Sputtering*) biriktirmedir (Mattox 1998).

2.3.1.1. Termal Buharlaştırma

Termal buharlaştırma yöntemi esasen atomların veya moleküllerin kaynaktan termal olarak buharlaştırıldığı, altlık malzemeye çok az adhezyon ile veya hiç çarpışma olmadan ulaşım ardından altlık üzerinde yoğunlaştığı basit bir PVD işlemidir.

Buharlaştırma, metaller ve refrakter bileşikler (oksitler, karbürler, nitritler, boritler, vb.) dâhil olmak üzere çeşitli malzemeler için yaygın olarak kullanılır. Buharlaştırmada yaygın olarak kullanılan ısıtma sistemleri, dirençli ‘rezistif’ ve elektron ışını ısıtmasıdır. Buharlaştırma işlemi, bir veya daha fazla amaca hizmet eden nispeten güçlü bir vakum sistemi gerektirmektedir. Buhar bileşimi ve işlem odasındaki akışı kontrol etmek için gaz kullanılmaktadır. Vakumlu kaplamalar, aşınmaya ve korozyona dayanıklı kaplamalar, ayna kaplamalar, dekoratif kaplamalar, elektrik ileten filmler gibi farklı alanlarda sıklıkla kullanılırlar (Mattox 1998; Li and Chu 2016).

2.3.1.2. Elektron Demetiyle Fiziksel Buhar Kaplama (EB-PVD)

EB-PVD, hedef maddeyi buharlaştırmak için odaklanmış yüksek enerjili bir elektron ışınının çalıştırıldığı işlemi ifade eder. Yöntemde, hedeften buharlaştıran malzeme daha sonra kaplanacak malzeme yüzeyine biriktirilir (J.R. Pierce 1954; Liu 2017a).

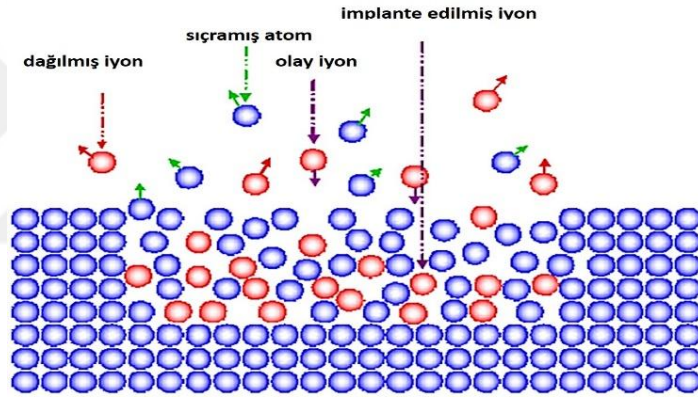
2.3.1.3. Sıçratma

Püskürtme, atomların, Şekil 2.3 'de gösterildiği gibi, yüksek enerjili iyonlarla (termal olmayan buharlaştırma işlemi) bombardımandan sonra bir hedeften kopardığı süreçtir (Rautray, Narayanan and Kim 2011). Sıçratma kaynağı bir element, alaşım, karışım veya bir bileşik olabilir. Sıçratma gazı tipik olarak argon gibi inert (soygaz) bir gazdır. Filmler kaynak malzemeye yakın bir kompozisyona sahiptir (Rashidian Vaziri, Hajiesmaeilbaigi, and Maleki 2010, 2011). Sıçratmalı biriktirim, bileşik malzemelerin filmlerini biriktirmek için kullanılabilir. Bu yöntem, yarı iletkenlerde ince film metalizasyonu, mimari cam kaplamalar, kompakt diskler üzerine yansıtıcı kaplamalar, manyetik filmler, katı yağlayıcılar ve dekoratif kaplamalar için yaygın olarak kullanılır. Sıçratma kaplamalar diğer PVD yöntemlerine göre çeşitli avantajlara sahiptir, Sıçratma sisteminde:

- Çok yüksek erime noktalarına sahip malzemelerin bile kolayca biriktirilebilmesi önemli bir avantajdır.

- Sıçratma ile üretilen filmler, altlık üzerinde buharlaştırılmış filmlerden daha iyi bir adhezyona sahiptir. Ancak, kaplama hızı buharlaştırma hızından daha küçüktür.
- Sıçratılan yapı genellikle hedef malzemelerin sadece küçük bir iyon fraksiyonu ile nötrlerinden oluşur.
- Filmlerin biriktirilmesi sıçratma yoluyla elde edilir ve kararlı yapıdadırlar.

Sıçratılan elementlerin enerjileri, elementlerin altlık içine daha derinlemesine nüfuz etmelerini sağlar ve yoğun, iyi bağlanmış filmler oluşturmak için yüzey hareketliliğini artırır (Mattox 1998). Sıçratma kaplamalarında birkaç farklı PVD yöntemi kullanılmaktadır, bunlar: iyon demeti ve iyon destekli püskürtme, oksijen gaz ortamında reaktif sıçratma ve magnetron sıçratma olarak belirtilebilir.



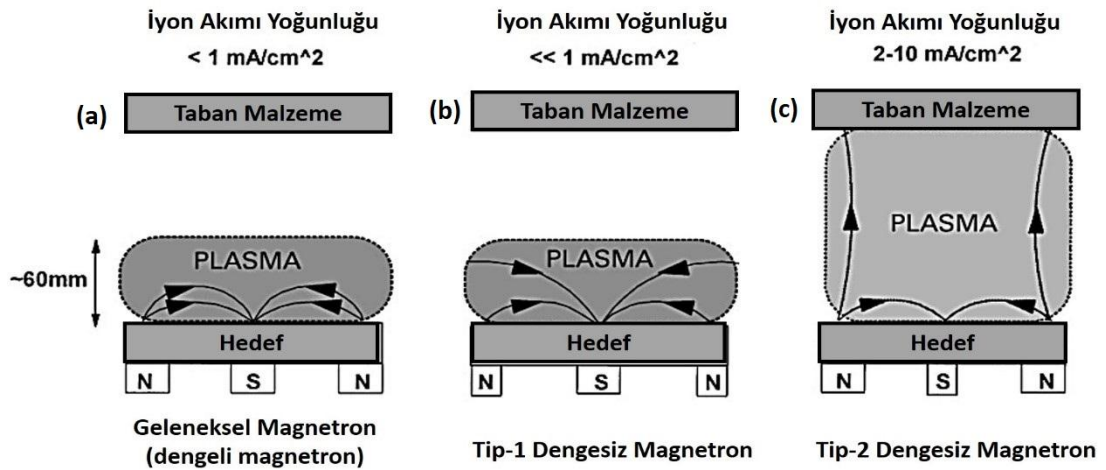
Şekil 2.3. İyon-katı etkileşimlerindeki çeşitli işlemlerin tanımı (Rautray *et al.* 2011).

2.3.1.4. Sıçratma güç kaynakları

Atomları sıçratmak ve hedef malzeme üzerine biriktirmek için kullanılan çeşitli güç kaynakları vardır. Bunlar, DC ve RF (Radyo Frekansı) Sıçratma, Darbeli DC, MF (Orta Frekans AC), AC ve yeni gelişen HIPIMS sıçratma kaynaklarıdır. DC sıçratma elektriksel olarak iletken malzemeler, MF sıçratma iletken olmayan ince film kaplamalar için, HIPIMS ise pek çok metalik oksit ve nitrür yapıların kaplanması için uygundur (Speight and Bill 1973; Jankowski, Bionta and Gabriele 2002; Peeples *et al.* 2002; Zheng and Ramalingam 2002).

2.3.1.5. Manyetik Alanda Sıçratma

Manyetik alanda sıçratma, fiziksel buhar biriktirme işlemlerinden bir türüdür ve en etkili sıçratma tekniklerinden biri olarak bilinmektedir. Çünkü kaplamanın püskürtülme sıcaklığı düşüktür ve geniş yüzeylerde oldukça yüksek kaliteli homojen filmler elde edilebilmektedir. Bu yöntemin bir diğer avantajı, yüksek saflıkta kaplamaların elde edilebilir olmasıdır (Pflumm, Friedle and Schütze 2014). Ayrıca, gradyan bileşimi ve çok katmanlı kaplamalar üretilebilir (Tokunaga, Ohno and Matsuura 2018). Dahası, uygun, ekonomik ve daha az çevre kirliliği avantajları arasındadır (Zhu *et al.* 2017). Manyetik alanda sıçratma, magnezyum alaşımı için uygun bir teknolojidir. Manyetik alanda sıçratma için iki çalışma modu vardır, DC modu her zaman metalik filmlerin biriktirilmesi için kullanılırken, RF modu oksit filmlerin oluşturulmasında kullanılmaktadır (Hatito Li 2016). Şekil 2.4 'de gösterildiği gibi, magnetron düzeni, düşük iyonlaşma verimliliği, düşük biriktirme oranları ve aşırı ısı üretimi gibi bazı temel değerler azaltıldığında ikincil elektronların kontrolünü etkin bir şekilde iyileştirir (Ascheron and Skolaut 2007).



Şekil 2.4. Farklı magnetron püskürtme düzenleniş (a) Dengeli magnetron; (b) Dengesiz magnetron (c) Kapalı alan düzenleniş (P.J. Kelly* and Centre 2017)

2.3.1.6. Katodik ark biriktirme

Katodik ark biriktirme veya Ark-PVD fiziksel bir buhar biriktirme tekniğidir. Bir vakum atmosferinde yüksek akımlı, düşük voltajlı bir elektrik arkının, malzemeyi bir katot hedeften buharlaştırmak için kullanılması prensibine dayanmaktadır. Ardından buharlaştırılan malzeme ince bir film oluşturarak altlık üzerine yoğunlaşır ve biriktirilir (Davy 1996). Bu teknik metalik, seramik ve kompozit filmlerin biriktirilmesi için kullanılabilir. Katodik ark biriktirme, kesici takımların yüzeyini korumak ve ömrünü önemli ölçüde uzatmak için aşırı sert filmlerin sentezlenmesi için etkin olarak kullanılır. TiN, TiAlN, CrN, ZrN, AlCrTiN ve TiAlSiN yapılarını içeren çok çeşitli ince sert film, süper sert kaplamalar ve nano-kompozit kaplamalar bu teknik ile sentezlenebilir (Anders 2009).

2.3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

CVD, yüksek sıcaklık indirgeme veya ayrışma yoluyla atom veya moleküllerden oluşan ince bir film biriktirme yöntemi olup biriktirilecek malzemeyi içeren buhar fazının kimyasal reaksiyonlarını kullanma prensibine dayanmaktadır (Anders 2009). Geleneksel olarak CVD süreçleri enerji kaynağı olarak, ısı ile başlatılmış ve kontrol edilmiştir. Yöntemde, yüksek bir biriktirme sıcaklığı gerekmekte olup, bu yüzden kullanılabilecek altlık türleri kısıtlıdır (Jones 2009).

2.3.2.1. Plazma-Destekli CVD (PECVD)

Termal enerji yerine iyon aktive etmek için plazmanın kullanıldığı bir kimyasal biriktirme tekniğidir. PECVD'nin geleneksel termal CVD'ye göre en büyük avantajlarından biri, PECVD'deki düşük sıcaklığın, yüksek bir sıcaklığa dayanamayan katmanların biriktirmesine izin vermesi ve sıcaklığa duyarlı altlık malzemelerin kullanılabilmesidir. Dahası, biriktirme hızı çoğunlukla daha yüksektir ve daha kolay kontrol edilebilir (Liu, Chu and Ding 2004).

Plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme, polimer filmleri biriktirmek için de kullanılabilir (Mattox 1998; D'Agostino 1990), PECVD yöntemiyle üretilen filmler biyomedikal alanında, özellikle de amorf silikon gibi silikon esaslı filmlerde büyük ilgi görmüştür (Persheyev *et al.* 2011).

2.4. Biyomalzemelere Genel Bakış

Biyomalzeme, bir vücut dokusundaki işlevi değiştirmek veya eski haline getirmek için kullanılan ve sürekli veya aralıklı olarak vücut sıvılarıyla temas halinde olan herhangi bir sentetik malzemedir (Agrawal 1998). Diğer bir ifade ile belirli bir biyolojik ortamda, belirli bir süre boyunca amaçlanan bir işlevi mümkün olan en iyi şekilde yerine getirmesi gereken bir malzemedir.

Tarihsel olarak biyomalzemeler dört farklı nesilde geliştirilmiştir ve bunlar klinik gereksinimlere göre gruplanmıştır (Hernández-Montes *et al.* 2017). 1950'den beri inert biyomalzemeleri “birinci nesildir”, onarım süreçlerini veya konak dokusunun değiştirilmesini geliştirmek için geliştirilmiştirler. İkinci nesil ise, doku ile karmaşık bağlar oluşturabilen biyoaktif yüzeylerin malzemeleriyle başlamıştır (Hernández-Montes *et al.* 2017). Biyoaktivite ve biyolojik bozunma özelliklerine sahip olanlar üçüncü nesil biyomalzeme olarak adlandırılmaktadırlar (Chen and Thouas 2015). Doku mühendisliği için biyo-benzetim ve nano kompozitleri içeren malzemeler ise dördüncü ve en yeni nesil biyomalzemelerdir (Murugan and Ramakrishna 2005). Biyomedikal mühendisliğinde güvenli ve etkili olan malzemelere talep büyük ölçüde artmaktadır. Uygun bulk özelliklere sahip bir biyomalzemenin, aynı zamanda klinik uygulamalar için uygun yüzey özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Örneğin, bazı düşük korozyon direncine sahip olan malzemelerin biyomedikal kullanımları sınırlıdır. Bu durumlarda, uygun aşınma ve korozyon direncine sahip biyoyumlu ve modifiye edilmiş yüzey katmanı ile yukarıdaki problemlerin önüne geçilebilmektedir.

Yukarıda da ifade edildiği gibi; biyomalzemeler, bir organ veya dokuyu değiştirmek veya yardımcı olmak için kullanılan doğal veya sentetik malzemelerdir. Bunlar biyolojik sistemlerde doğrudan temas halindedirler (Chen and Thouas 2015). Buna göre, bir biyomalzeme, biyouyumluluk, biyofonksiyon, biyoaktivite ve fiziksel-kimyasal özellikler gibi kritik biyolojik özelliklere sahip olmalıdır. **Biyoyumluluk** şu şekilde tanımlanabilir: bir malzemenin belirli bir medikal uygulamada, temas halinde bulunduğu dokular ile başarılı bir etkileşim gerçekleştirme kabiliyetidir (Williams 1987). Malzemenin zehirli olması esasen, immunojenesite, kanser üretkenliği ve trombojenisite yokluğuna ilişkin hususları ifade eder (Hernández-Montes *et al.* 2017). Biyoyumlu malzeme inert olabilir, etkileşime girebilir ve doku ile reaksiyona girebilir veya zamanla bozunabilir. **Biyofonksiyonellik**: malzeme fonksiyonunu fizyolojik malzemelere mümkün olduğunca iyi benzetmek. **Biyoaktivite**: doku ve malzeme arasında bir bağ oluşumu ile sonuçlanan, malzemenin ara yüzünde spesifik bir biyolojik tepki ortaya çıkaran bir özelliktir (Of *et al.* 2014).

Biyomalzemeler genel olarak metaller, seramikler, polimerler ve kompozit biyomalzemeler olarak sınıflandırılabilir. Polimerik biyomalzemeler cerrahi, prostetik sistemler ve kontrollü ilaç dağıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu günlerde hem sentetik hem de doğal polimerler, biyolojik olarak çözünebilen polimerik biyomalzemeler olarak kapsamlı şekilde incelenmektedirler. Hidroksiapatit gibi seramik biyomalzemeler metalik implantların kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5. Metalik Biyomalzemeler

İnsan kullanımı için geliştirilen ilk metal alaşımı kemik kırılma plakaları (Sherman levhaları) ve vidalar “vanadyum çeliği” idi (Park, Joon B. 2000). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan başlıca metaller arasında paslanmaz çelikler (316L), Co-Cr esaslı alaşımlar ve ticari olarak saf titanyum ve alaşımları bulunur (Chaijaruwanich 2011).

Biyomedikal uygulamalar için metaller ve alaşımların seçiminde göz önünde bulundurulması gereken başlıca hususlar, biyouyumluluk, uygun mekanik özellikler, korozyon/aşınma direnci ve uygun maliyettir (Dee *et al.* 2002). Metaller genellikle kalça eklemi protezleri gibi yük taşıyıcı implantların imalatında, üstün mekanik özelliklerinden dolayı diz eklemi protezlerinde, diş implantlarında, kardiyovasküler aletlerde ve cerrahi aletlerde kendilerine uygulama alanı bulmuşlardır (Nouri and Wen 2015).

2.5.1. Paslanmaz çelik alaşımları

Paslanmaz çelikler, 1926 yılında ortopedide kullanılan ilk metal, iç tespit cihazları için ve ortopedide en sık kullanılan biyomalzemelerdir. Paslanmaz çelikler, sahip oldukları mekanik özellikler, korozyon direnci, manyetik olmaması ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı diğer metalik implant malzemelerine kıyasla sıklıkla tercih edilmektedirler (Zheng and Ramalingam 2002; Frosch and Stürmer 2006).

İmplant imalatı için kullanılan ilk paslanmaz çelik, az miktarda Mo içeren ve 316 olarak bilinen 18-8'dir. Daha iyi korozyon direnci için karbon içeriği ağırlıkça %0.08'den %0.03'e düşürülerek 316L paslanmaz çelik geliştirilmiştir (Park and Kon Kim 2000).

Paslanmaz çeliğin yüksek elastik modül değeri (Ganesh *et al.* 2005), yüksek nikel içeriği ile ilgili alerjik problemler (10-14%) (Kanerva and Förström 2001), ve kemik bağlanmasını önleyen ve implantların ömrünü sınırlayan biyoaktivite eksikliği bu alaşımların kullanılmasının sakıncalarıdır (Adawy and Abdel-Fattah 2013).

2.5.2. Co-Cr Alaşımları

Co-Cr alaşımları biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılabilen metallerdir. İki tip şekilde kullanılırlar: Co-Cr-Mo dökülebilir alaşımlar ve Co-Ni-Cr-Mo, Co-Cr-W-Ni dövme alaşımları. Co-Ni-Cr-Mo dövme alaşımları, yorulma ve çekme dayanımı gibi

çok iyi mekanik özelliklere sahip olup, kalça eklemi protezlerinin gövdeleri gibi eklem artroplastisi uygulamaları için kullanımı uygundur (Park and Kon Kim 2000).

Ayrıca, bu alaşımlar paslanmaz çelik ve titanyum göre aşınma direnci bakımından üstün özellik sergilemektedirler (Marti 2000; Thomé *et al.* 2006). Ancak, biyouyumlulukları ticari saf titanyumdan (CP Ti) daha düşüktür (Peterson, Hillberry and Heck, 1988). Ek olarak, yüksek maliyetlerinin yanı sıra üretim olanakları sınırlıdır (Marti 2000).

Kobalt-krom alaşımları diş hekimliğinde, çene-yüz cerrahisinde, kırık fiksasyon plakaları ve kalça-diz protezleri gibi ortopedi ameliyatlarında yaygın olarak kullanılırlar (Nouri and Wen 2015).

2.5.3. Titanyum ve Alaşımları

Titanyum iki ana mikro yapıda (HCP (α -Ti) ve BCC (β -Ti)) şeklinde bulunan allotropik bir malzemedir. Bu özellik Ti alaşımlarına, termomekanik işleme tekniklerine ek olarak kimyasal bileşimin değiştirilmesi ile çok çeşitli tiplerde ve mekanik özelliklere sahip farklı alaşımların elde edilmesi avantajını sağlar. Temel titanyum mikro yapı tipleri, alaşım elementlerinin miktar ve türlerine göre α tipi, $\alpha+\beta$ tipi ve β tipi titanyum ve alaşımlarını kapsamaktadır (Zheng and Ramalingam 2002; Nouri and Wen 2015).

Ti ve alaşımları, biyomedikal alanda sahip oldukları yüksek biyouyumluluk özelliklerinden dolayı ümit verici malzemelerdir. Bu özelliklerine ek olarak ti ve alaşımları, üstün korozyon direncine, düşük yoğunluğa (4.5 g/cm^3), yüksek özgül mukavemete ve mükemmel mekanik özelliklere sahiptirler. Ayrıca, düşük Young modülüne sahip olduklarından ortopedik uygulamalar için büyük bir avantaja sahiptirler. Young modülü değerleri paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarının yaklaşık yarısı kadardır (Frosch and Stürmer 2006).

Bu avantajlara rağmen, Ti ve alaşımlarının düşük aşınma direnci ve süneklik özellikleri rakibi paslanmaz çeliklerle karşılaştırıldığında serklaj telleri gibi bazı uygulamalarda dezavantajlı duruma düşmektedirler (Frosch *and* Stürmer 2006).

2.5.3.1. α -Ti alaşımları

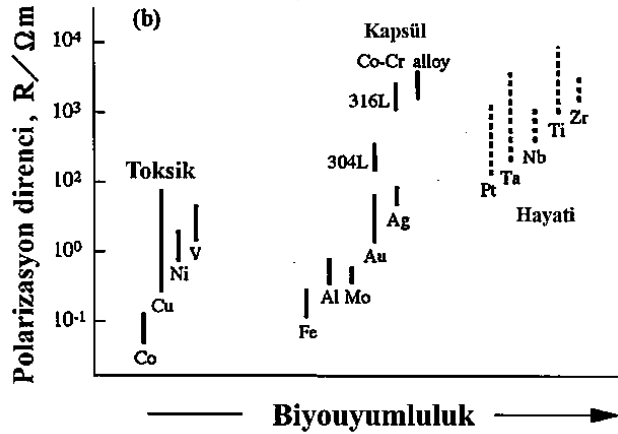
1965 yılında, ticari olarak saf titanyum (CP-Ti), biyomedikal alana ilk olarak kemik plakaları ve vidalardaki kullanımıyla girmiştir. Yüksek korozyon direnci ve gelişmiş biyouyumluluğa sahip olduğundan biyomalzeme alanında kullanımı da gün geçtikçe artmaktadır (Pohler 2000; Frosch *and* Stürmer 2006). Bu alaşımlar tek fazlı bir mikro yapıya sahiptir. Bundan dolayı, termal olarak işlenmezler. α -Ti alaşımlarının kaynak kabiliyetleri yüksektir.

2.5.3.2. $\alpha + \beta$ Ti alaşımları

$\alpha + \beta$ Ti alaşımların sistemi çift-fazlı bir sistemdir. En yaygın alaşım Ti-6Al-4V alaşım olup, iyi yorulma direncine ve biyolojik pasifliğe sahiptir (Guillemot 2005). Yalnızca, Al ve V gibi toksik iyonlarının varlığı, biyomedikal alanda kullanımı için engel teşkil edebilmektedir (Nouri *and* Wen 2015).

2.5.3.3. β -Titanyum alaşımları

Bu alaşımlar biyomedikal uygulamalar için olumlu ve avantajlı bir alaşımdır. Çünkü alaşım sistemleri Ti, Nb, Ta ve Zr gibi biyouyumlu elementlerden ve toksik olmayan Nb, Ta, Zr, Mo ve Sn gibi elementlerden oluşurlar (Şekil 2.5). β tipi titanyum alaşımları daha düşük elastik modüle, kortikal kemiğe (10-25 GPa) daha yakın, daha fazla dayanıklılığa ve uzun yorulma ömrüne sahiptirler. β tipi titanyum alaşımları ısı ile birlikte işlenerek güçlendirilebilir (Kuroda *et al.* 1998). Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ), β tipinden yeni geliştirilen alaşımdır (Li *et al.* 2004). Ancak, β tipi titanyum alaşımları yeni geliştirilmiş bir alaşımlama sistemi olduğundan, hala araştırmalar devam etmektedir ve klinik uygulama için yeterli seviyeye ulaşılmamıştır.



Şekil 2.5. Saf metallerin sitotoksitesisi “hücre zehirlenmesi” (Kuroda *et al.* 1998).

2.6. Biyomalzeme olarak hafif metallerin kullanımı

Biyomedikal alanlardaki uygulamalar için yüksek mukavemet, ultra-hafif, süneklik ve korozyon direncine sahip alaşımlar tercih edilir. Süneklik ve korozyon direnci genellikle güçle ters olarak orantılı olduğundan dolayı üçü eşzamanlı olarak optimize etmek zordur. Hafiflik, biyomedikal malzemelerden beklenen en önemli özellik olup, esasen insan vücuduna ek ağırlık yapılmamasıdır. Mg esaslı alaşımlardan daha güçlü, sünek ve daha fazla korozyona dirençli Mg-Li esaslı, ultra düşük yoğunluklu (1.4 g/cm^3) yeni geliştirilmiş alaşımlar mevcuttur (Xu *et al.* 2015). Hafif metal kullanmaya yönelik araştırmalar halen araştırılmaktadır. Klinik uygulamaların gerçekleştirilmesi için on yıllara ihtiyaç vardır.

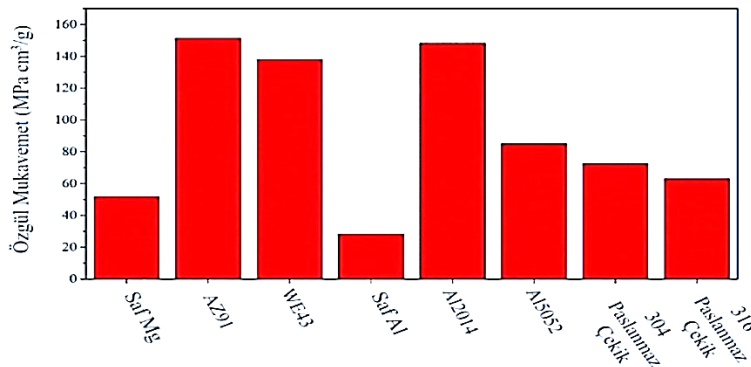
2.6.1. Magnezyum ve Alaşımları

Magnezyum implantlar 1878'de ilk kez kullanılmış olup, ancak ortopedik uygulamalarda tekrar kullanılması 1990 yılında gerçekleşmiştir (Hernández-Montes *et al.* 2017). Mg, kemik matrisinde apatit oluşumuna katıldığından insan vücudundaki temel mineral bileşenlerden biridir (Hernández-Montes *et al.* 2017). Magnezyum alaşımları, üçüncü nesil biyomalzemelerin bir parçası olarak kabul edilir.

Biyolojik olarak bozunabilen bir malzemedir, implantları çıkarmak için ikinci bir ameliyat ihtiyacını ortadan kaldırdığından dolayı büyük ilgi görmüştür. Ancak, aşındırıcı atmosferlerde Mg alaşımlarının hızlı bozunma oranı, implantların vaktinden önce mekanik dayanımını azaltır. Bu alaşımlar genellikle biyobozunabilen stentlerin imalatında kullanılırlar (Hernández-Montes *et al.* 2017).

Avantaj ve dezavantajları:

Magnezyum ve alaşımları kemik uygulamaları için ilgi çekici metallere, çünkü tüm yapısal metallere en hafif olanlardır ($\rho \sim 1.74 \text{ g/cm}^3$), iyi spesifik mukavemete sahip olduğu (Şekil 3.6) ve young modülünün 45 GPa'lık kemik dokusuna çok benzer (40-57 GPa) olmasından dolayı stres kalkını etkisinin “*Stress-Shielding*” riskini hafifletir (Xu *et al.* 2015), (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2017), (Hernández-Montes *et al.* 2017). Diğer avantajları ise, iyi süneklik, mükemmel dökülebilirlik, yüksek boyut değişim stabilitesi, düşük büzülme ve geri kazanılabilirlik gibi özellikler gösterilebilir (Tański 2012). Yalnızca, kullanımlarını engelleyen kritik faktörler vardır, fizyolojik ortamlarda korozyona karşı yüksek duyarlılık biyomedikal implantlardaki uygulamalarını da sınırlandırmaktadır (Gu and Zheng 2010; Eddy Jai Poinern, Brundavanam and Fawcett 2013). Sınırlı soğuk işlenebilirlik özelliğine sahiptirler (oda sıcaklığına yakın) (Xu *et al.* 2015).



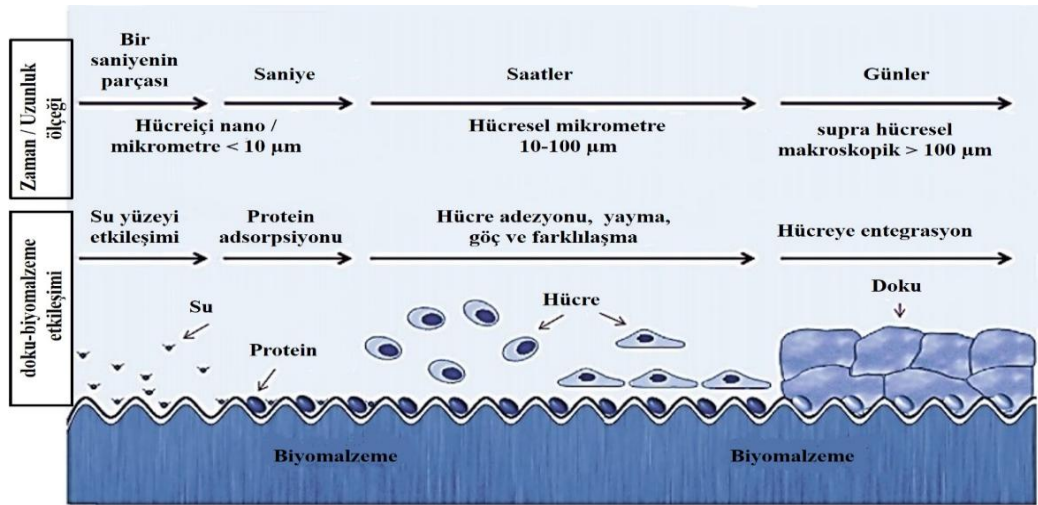
Şekil 2.6. Çeşitli alaşımların ve paslanmaz çeliklerin özgül mukavemetlerinin karşılaştırılması (Liu 2017)

2.6.2. Alüminyum ve Alaşımları:

Alüminyum alaşımları yüksek korozyon direncine, yüksek mukavemet-ağırlık oranı ve iyi şekillendirilebilirliğe sahiptir. Ancak, düşük mukavemete sahip olduklarından uygulamalarının çoğu, düşük sertlik ve düşük aşınma direnci gibi zayıf yüzey mekanik özellikleri sebebiyle sınırlıdır. Yüzey modifikasyonu, yüzey mekanik özelliklerini geliştirmek için yapılmaktadır. En popüler yüzey işlemleri nitrürleme ve PEO'dur (Wu *et al.* 2013). Medikal cihazlarda geleneksel alüminyumun kullanımı sürekli genişlemektedir. Ayrıca, alüminyum magnezyum alaşımlarında önemli bir alaşım elementidir. Mg sistemine Al'nin dâhil edilmesi, sadece mekanik özellikleri arttırmaz, aynı zamanda korozyon direnci üzerinde büyük etki oluşturur.

2.7. Kemik-İmplantına Genel Bakış, Metalik Biyomalzemelerin Yüzeyindeki Biyolojik Etkileşimler

Biyomalzemenin fizyolojik bir ortamda kullanılabilirliğine ilişkin bir kriter, yüzeyin fiziko-kimyasal reaktivitesidir. Bir biyomalzeme, in-vivo olarak implante edildiğinde, vücut sıvısı ile doğrudan temas halinde gelir. Vücut sıvısı, farklı tipte iyon ve moleküller (proteinler, polisakaritler ve enzimler gibi farklı hücre tipleri) içeren aşındırıcı sulu bir ortamdır (Planell *et al.* 2010). İmplantasyon işlemi ile birlikte biyomalzeme yüzeyinde meydana gelen ilk dinamik olaylar, implantın ömrünü şiddetle bir şekilde etkileyecektir. Bir metalik biyomalzemenin yüzey özellikleri, biyomalzemenin yüzeyinde meydana gelen inisiyal "ilkel" olaylar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Farklı zaman ve boyut ölçeklerinde meydana gelen doku biyomalzeme etkileşimi olayları Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

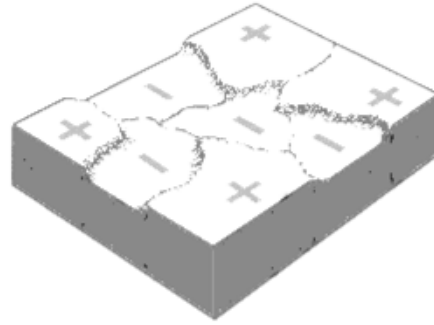


Şekil 2.7. Doku biyomalzeme etkileşimleri: Biyolojik sistemler ve biyomalzeme yüzey arasındaki arayüzde değişen zaman ve uzunluk ölçeğinde meydana gelen olayların gösterimi (Nouri and Wen 2015).

2.8. Korozyon

Korozyonu genel anlamda, malzemelerin içinde bulundukları ortamlar ile kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar geçirerek bozunması olarak tanımlayabiliriz. Bununla birlikte malzemelerin mekanik yollar dışındaki bozunumları olarak ta nitelendirmek mümkündür. Korozyon mekanizması elektrokimyasal işlem ve reaksiyonlarla ilgili olması itibari ile kimya, imalat ve metalürjik uygulamalarda karşılaşılan en önemli problemlerden olması nedeniyle de makine bilim dallarının ortak ilgi alanında bulunmaktadır. Korozyon esnasında oluşan reaksiyonlar metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton elektrolit olarak korozyona neden olabilir (Çakır 1990; Uyar 1995).

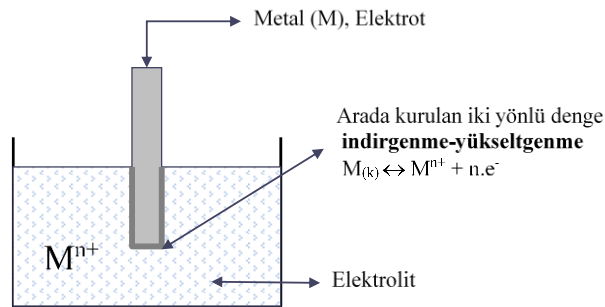
Korozyona uğrayan bir metal üzerinde anot ve katot bölgeleri oluşur. Bu bölgeler birbirinden kesin olarak ayrıldıkları gibi, bazı durumlarda bütün metal yüzeyi devamlı olarak yer değiştiren anodik ve katodik bölgelerden oluşabilir. Aşağıdaki şekilde bu durum şematik olarak gösterilmektedir. Anotta oksitlenme (korozyon), katot da ise redüksiyon işlemi olur (korunur) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Metal yüzeyinde farklı bölgelerin anodik veya katodik özellikler sergilemeleri

2.8.1. Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni

Volta pillerinde(hücrelerinde) oluşan tepkimeler önemli elektrik kaynaklarıdır, bunlara benzer tepkimeler korozyon işleminin temelini oluşturur. Fakat korozyon tepkimeleri istenmeyen tepkimelerdir. Korozyon işlemi bu temel doğrultusunda Şekil 2.9' ile açıklanabilir. Şekildeki gibi, bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırılırsa, çözeltiyle metal arasında hemen bir denge kurulur ve bu denge iki yönlüdür (Şekil 2.9).



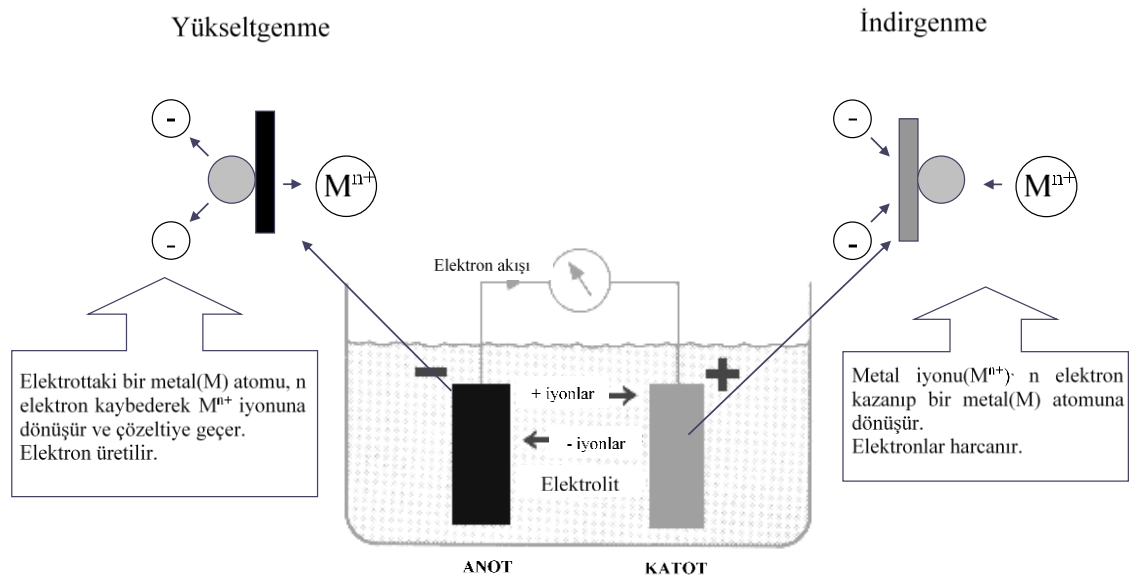
Şekil 2.9. Yarı hücre (Uyar 1995)

İki farklı elektrodu bir tel ile birleştirirsek, tam bir hücre elde etmiş oluruz (Şekil 2.10.) böylece elektronlar; negatif yükü fazla olan elektrottan diğerine (daha az olana) doğru akarlar (bu durum suyun yüksek bir yerden daha alçak bir yere akmasına benzer). Sonuçta anotta; oksidasyon sonucunda oluşan elektronlar, metalik tel üzerinden akarak katoda gider ve orada eş zamanlı olarak yürümekte olan katot reaksiyonunda (redüksiyon) harcanır.

Elektrotlardaki bu reaksiyonları yürütücü kuvvet elektrotların potansiyelleri arasındaki farktır. Bu gerilim farkı; elektronlar için sürükleyici güç olduğundan genellikle hücrenin elektro motor kuvveti(emk) veya hücre gerilimi olarak adlandırılır. Birimi V veya mV'dur (Yalçın 1997-1999; Uyar 1995; Çakır 1990).

Belirli bir yarı hücrede yapılan ölçümde bulunan değerin aynı yarı hücrenin yer aldığı her elektrokimyasal hücrede kullanılmasının yararı düşünüldüğünde çok önemlidir. Böylece; birçok durumda hücre voltajının hesaplanması mümkün olacaktır. Bunu yapmak için; keyfi olarak seçtiğimiz bir yarı hücrenin gerilimini sıfır kabul ederiz (bu durum; standart oluşum entalpileri'nin veya standart oluşum serbest enerjilerinin keyfi olarak sıfır kabul edilmesine benzer). Daha sonra diğer yarı-hücreleri bu referansla karşılaştırırız. Herkesçe kabul edilen referans elektrot hidrojen elektrottur. E^0 ile gösterilir (Uyar 1995).

Standart hücre gerilimi ise; E^0_{pil} ile gösterilir. $E^0_{pil} = E_{anot} + E_{katot}$ şeklinde hesaplanır. Korozyon hücreleri pil hücrelerine benzer (istenmeyen volta hücreleri), bir pilin kendiliğinden akım üretmesi için E_{pil} 'in işaretinin (+) olması gerekir. Yani emk (+) olmalıdır. Şekil 2.10'da elektrokimyasal bir hücrenin şematik şekli görülmektedir



Şekil 2.10. Elektrokimyasal hücre (galvanik hücre, volta hücresi, iki yarı hücrenin birleşimi)

Bir metal ne derece aktif ise, yani iyon haline geçme isteği ne derece yüksek ise o metalin korozyona uğraması da o derece kolay olur. Standart elektrolit potansiyelleri metallerin aktiflik durumu hakkında bir fikir verebilir. Bu amaçla elektrokimyasal gerilim dizisinden yararlanılır, bu gerilim dizisi korozyon eğilimini saptamak için kullanılır (korozyon hücresinin elektromotor kuvvetini ölçmek için kullanılır), dizinin yukarıdaki metaller aşağıdakilere göre örneğin çinko, bakır'a veya demir, hidrojen'e göre anodik tutum kazanırlar, başka bir deyişle standart elektrolit potansiyeli daha pozitif olan metaller daha aktif sayılır (Uhlih 1963; Uyar 1995; oruk 1982; Yalçın ve Koç 1999).

2.8.2. Ti ve alaşımlarının korozyonu

Titanyum son derece reaktif bir elementtir. Yalın metalik Ti, tipik olarak 3-7 nm kalınlığında, kompakt, kuvvetlice yapışkan ve çözünmeyen ve tetragonal yapıya sahip amorf veya kristalin anataz veya rutilden (TiO_2) oluşan bir oksit tabakası oluşturmak için su ve hidrojen ile kuvvetli reaksiyona girer. Birçok yaygın durumda, bu yüksek reaktivite aslında metali su, oksijen, nemli klor, klorür iyonları, organik asitler ve seyreltik mineral asitleri de dâhil olmak üzere daha fazla kimyasal saldırıya karşı koruma işlevi görür. Yüksek reaktivite, pasif okside herhangi bir mekanik hasarın kendisini hızlı bir şekilde tamir etmesini sağlar. Dolayısıyla, ince oksit ile kaplanan Ti, gaz faz oksidasyonuna ve sulu korozyona karşı oldukça dirençlidir, bu, kimyasal reaksiyona karşı yüksek bir direnç seviyesinin istendiği birçok uygulama sağlar. Örneğin, gemilerde ve özellikle biyolojik implantlarda olduğu gibi yüzeyinde bir inert oksit tabakasının anında oluşması nedeniyle iyi korozyon direnci sayesinde (Niinomi *et al.* 2015; Noël, Ebrahimi and Shoesmith 2018)

2.8.3. Magnezyum ve alaşımlarının korozyonu

Magnezyum, tıbbi uygulamalar için uygun bir malzemedir. Bununla birlikte, magnezyum ve alaşımlarının korozyonu hala tutarlı bir sorundur. Düşük standart elektrot potansiyeli nedeniyle, magnezyum en reaktif metaldir.

Kolayca başka bir metalle galvanik korozyon sistemi ve hatta bazı ikincil fazları (α -fazı ve / veya β -fazı gibi) ve safsızlık taneciklerini içeren bir mikrogalvanik korozyon sistemini oluşturacaktır. Magnezyum alaşımları esas olarak Al, Mn, Si, Cu, Zn, Ni ve Fe elementlerinden oluşur. Her bir alaşım elementi türü, magnezyum ortamında hala bir mikrogalvanik hücre oluşturabilir (Kainer *et al.* 2010).

Magnezyum (Mg) alaşımları saldırgan ortamlarda, özellikle düşük korozyon potansiyeli nedeniyle bozulmalarda korozyona karşı hassastır. Mg alaşımlarının korozyonu, bileşimlerine ve mikro yapılarına (tane büyüklüğü, ikinci fazların büyüklüğü, şekli ve dağılımı), işlem sonrası ve ortamlarına bağlıdır. Çoğu durumda, çukur aşınması korozyonu ve filiform korozyon gibi yerel korozyon, genellikle metallerarası bileşikler ve bunların komşu α -Mg matrisi arasındaki mikrogalvanik korozyondan kaynaklanır. Diğer metaller gibi, Mg alaşımlarının korozyon modları, makroölçek üzerindeki elektrokimyasal, bileşim ve mikroyapısal perspektiflerden fenomene dayanarak üniforma veya genel korozyona ve lokal korozyona ayrılabilir.

Bu nedenle, magnezyum ve alaşımlarının sulu ortamda herhangi bir uygulaması, magnezyum ile bir başka metal arasındaki galvanik korozyon reaksiyonu, magnezyum ile ikincil fazlar veya safsızlık taneleri arasındaki mikrogalvanik korozyon reaksiyonu gibi korozyon yönlerine karşı yaralanabilirliğini göz önünde bulundurmalıdır (Zeng *et al.* 2018).

2.8.4. Alüminyum ve alaşımlarının korozyonu

Alüminyum çok reaktif bir metaldir, fakat aynı zamanda pasif bir metaldir. Bu çelişkili yapı açıklanabilir, çünkü alüminyum yüzeyler atmosfere, oksijene veya suya maruz kaldığında, derhal metali oksidasyondan koruyan ve engelleyen ince bir uyumlu

görünmez oksit derisi oluşur. Bu kendi kendini koruyan özellik, alüminyuma korozyona karşı yüksek direnç sağlar.

Bu koruyucu oksit kaplamayı tahrip eden bir maddeye veya duruma maruz bırakılmadığı sürece, metal korozyona karşı tamamen korunmuş halde kalır. Alüminyum, genellikle diğer metalleri aşındıran endüstriyel ortamlarda bile, hava koşullarına karşı oldukça dirençlidir. Aynı zamanda birçok aside korozyona dayanıklıdır.

Alüminyum korozyonun elektrokimyası, sadece kimyasal bir reaksiyon değil, elektrokimyasal bir reaksiyondur. Elektrokimyasal, reaksiyonun elektronların bir bölgeden, anot, alüminyumun elektronları çözdüğü ve serbest bıraktığı bölge, ikinci bir bölgeye, katot, elektronların tüketildiği bölge, aktarılmasına bağlı olduğu anlamına gelir. En yaygın Alüminyum korozyon tipleri üniform, galvanik, çukurcuklaşma, tanelerarası, filiform ve mikrobiyolojik kaynaklı (MIC) korozyondur (Davis 1999; Scamans, Birbilis and Buchheit 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Taban Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan malzemeler saf Mg ve AZ31 magnezyum alaşımı, saf Al, A383 ve AA7075 Alüminyum alaşımlarıdır. Alaşımların kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1 ve 3.2 'de verilmiştir. Bulk malzemeler rod ve levha şekline sahiptiler, bu yüzden tel erozyon cihazı ile kesilerek istenilen boyutlara getirildiler (Şekil 3.1). Kaplama materyali olarak Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşımın kimyasal bileşimi Çizelge 3.3 'de görülebilir.

Çizelge 3.1. Bu çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimi.

Malzeme	Kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)
Al	Saflık 99.0 %
Mg	Saflık 99.9 %
A383	Al-11.2Si-2.74Cu
AZ31	Mg-2.7Al-1.03Zn

Çizelge 3.2. AA7075'in kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb	Ti+Zr
AA7075	0.11 0.12	0.23 0.24	1.58 1.64	0.094 0.095	2.63 2.70	0.20 0.20	-	5.69 5.85	0.077 0.083	-	0.078 0.084
Kopma dayanımı (MPa)	601-626										
Akma mukavemeti (MPa)	513-538										
Uzama (%)	8.6-9.2										

Çizelge 3.3. Dövme TNTZ alaşımının kimyasal kompozisyonu

Element	Nb	Ta	Zr	Fe	Cu	C	N	H	O	Ti
Bileşimi (ağırlıkla %)	29	13	4.6	0.25	0.10	0.10	0.05	0.012	0.10	Kalan



Şekil 3.1. Kaplama ve analiz işlemlerinde kullanılan kesilmiş numune örnekleri

3.2. Numune Yüzeylerinin Hazırlanması

Numuneler iki gruba ayrılmıştır, ilk gruba doğrudan PVD tekniği ile TNTZ alışımlı kaplanmıştır. Diğer gruba ise önce anodizasyon işlemi ardından TNTZ kaplama işlemi uygulanmıştır. Pek çok deneme yapılmasına karşın Mg ve alaşımlarının anodizasyonunda mevcut uygulama ile başarılı olunamadığından bu grup numunelere anodizasyon işlemi yapılmamıştır. Sadece Al ve alaşımlarına ara katman olarak anodizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Numune yüzleri sırasıyla 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı su bazlı SiC zımpara kağıtları ile aşınmaya tabi tutulmuştur. Numunelere daha sonra $Ra \sim 1 \mu m$ pürüzlülüğe ulaşana kadar elmas süspansiyonu kullanılarak parlatma işlemi yapılmıştır. Parlatma işleminden sonra 5 dakika boyunca ultrasonik olarak etil alkol içinde temizlenip, kuru hava ile kurutulduktan sonra kaplama işlemlerine hazır hale getirilmişlerdir (Şekil 3.2).

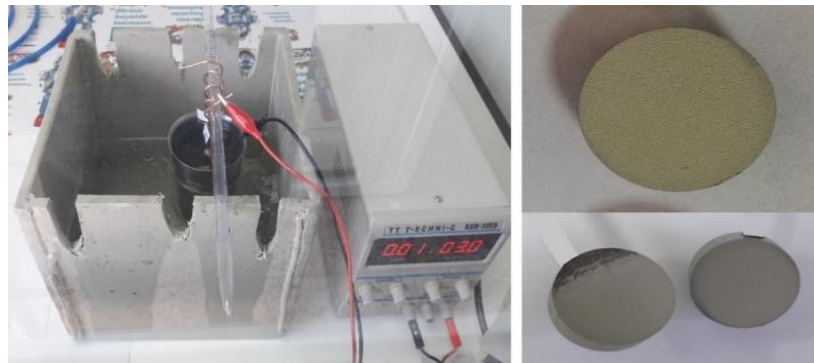


Şekil 3.2. Zımparalama ve parlatma ve ultrasonik temizleme cihazları

3.3. Eloksal İşlemi

Eloksallanacak numuneler Al ve Al7075 alaşım numuneleridir. Hazırlanan eloksal çözeltileri, sülfürik asit eloksal çözeltisi %24, tuz çözeltisi 45 gr/litre konsantrasyonda hem sodyum karbonat hem de sodyum fosfattan eşit olarak yapıldı. Son olarak, %25 konsantrasyonla nitrik asit çözeltisi hazırlandı. Daha sonra, eloksal işlemi aşağıdaki adımlar takip edilerek gerçekleştirildi:

- İlk olarak, temizleme aşaması, Alkolle temizleme, amonyum hidroksit ile yağdan arındırma (4 dakika) ve sonra saf suyla durulama,
- İkinci olarak, dağlama, önceden hazırlanmış tuz çözeltisinde (65° C'de 10 dakika). Distile su içinde yıkama ve ardından 25° C'de nitrik asit çözeltisine (HNO₃) daldırarak deoksidasyon işlemi yapılması,
- Daha sonra numuneler, anotlama için elektrolitik hücrenin (sülfürik çözelti) içine konuldu (10 dakika boyunca). Soğutma için soğuk su kar kullanıp karıştırma işlemi manuel olarak yapıldı.
- Son olarak numuneler 10-20 (dak.) boyunca 100 °C'de saf suda bekletilip, etil alkol ile yıkanıp kurutuldu. Şekil 3.3'de gösterdiği gibi eloksal işleminde anot paslanmaz çelik ve katot anotlanmış numunelerdir. Uygulanan voltaj 19 V civarında ve akım yaklaşık 4.12 A olarak ölçülmüştür. Kullanılan elektrolitik çözelti sodyum hidroksittir.



Şekil 3.3. Anotlama işlemi ve anotlanmış numunelerin

3.4. PVD Kaplam İşlemi

PVD kaplama işlemi Üniversitemiz Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (DAYTAM) bulunan temiz odada yapılmıştır. PVD cihazının (VAKSIS Magnetron Sputtering) bir resmi ve kaplanan numunelere örnekler Şekil 3.4’de sunulmuştur. PVD’ye ait teknik özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Temel Basıncı: $< 5 \times 10^{-8}$ Tor
- Taban Boyutu: 4" çap
- Taban ısıtma: 350 °C
- Taban Dönme: 3-30 rpm
- Bırakım Yöntemi: Püskürtme
- Bırakım Modu: yandan (tüm kaynakları)
- Kaynak sayısı: 3 Magnetron



Şekil 3.4. PVD Kaplama cihazı (Püskürtme Yöntemi), numunelerin PVD kaplama işleminden sonraki görüntüsü

3.5. Adezyon Çizme (Scratch) Testleri

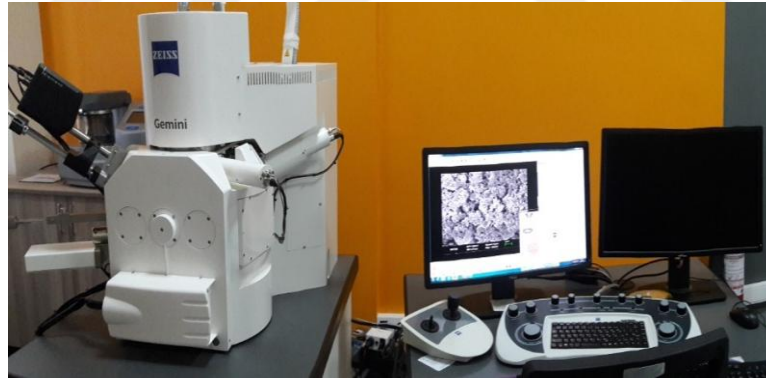
Yüzey çizilme dayanımı testleri Rockwell Q-227 uç ve 30 N·dak.⁻¹’lık hızla, 5 mm çizik boyu olacak şekilde “CSM Mikro Scratch Tester” cihazı ile yapılmıştır. Rockwell C standardında (TS EN ISO 3738-1) 200 µm radyüslü elmas piramit uç ile yüzeye kuvvet uygulanarak yüzeyi aşındırılmış ve oluşan çizik izi optik mikroskop (SEM) ile incelenmiştir. Çizik test uygulama cihazının bir resmi Şekil 3.5’de sunulmuştur.



Şekil 3.5. Testlerde kullanılan çizik test makinasının bir resmi ve test sonrası numune yüzeyinin örnek görüntüsü

3.6. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri

Kaplanan yüzeylerin morfolojik ve elementsel yapılarının açığa çıkarılmasında taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss-Sigma 300) ve enerji dağılımı spektrometresi (EDS) cihazları kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışınları görüngen spektroskopisi (EDS) inceleme cihazı

3.7. X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizleri

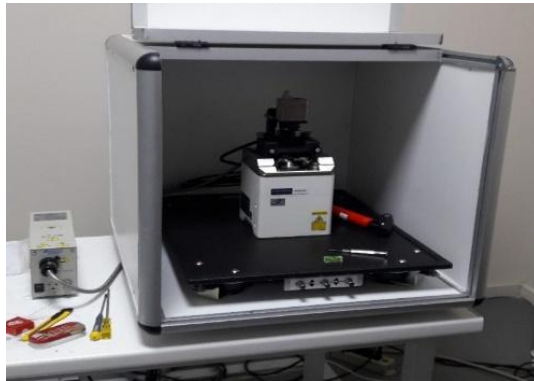
X-Işını difraksiyon (XRD) analizleri kaplamaların kristalizasyon seviyesi belirlemek için yapılmıştır. Bu testlerde $\lambda=1.5404$ dalga boyuna sahip Cu-K α tüp kullanılmıştır. XRD analizleri; 20-90°'lik 2 θ aralığında 0.02° rad·s⁻¹ hızıyla Rigaku marka 2200D/Max model cihaz kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. X-Işını difraktometre cihazı (XRD)

3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu İncelenmesi (AFM)

Yüzeylerin topoğrafik yapısını incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Bu testler, atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir nano çentikleyici (indenter) yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini yapmak için kullanılmıştır. Ancak kaplama öncesi taban malzemelere uygulanan yüzey hazırlama işlemi esnasında giderilemeyen çizikler numunelerden görüntü alımını sınırlamıştır. Pek çok deneme yapılmasına karşın ancak bir-iki numuneden sağlıklı sonuçlar alınabilmektedir. Bu analizler HITACHI-AFM5100N AFM cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Kaplama yüzeylerin topoğrafik yapısını incelemek kullanılan AFM cihazının bir görüntüsü

3.9. Temas Açısı Ölçümü

Attension Theta Flex cihazını kullanarak, tüm kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin ıslanabilirliği test edildi. Bu test yüzey ıslanabilirliğini özelliğini, belirli sıvı için hidrofobik veya hidrofilik olarak tanımlamayı sağlar. Test, 37 ° C'de (vücut sıcaklığı) SBF kullanılarak yapıldı.

3.10. Korozyon Testi

Şekil 3.9'de sunulduğu üzere, korozyon testlerinde numunelerin teste hazırlık işlemi, bağlantı kablosunun numuneler ile temasının sağlanması ve soğuk kalıplamaya dayanmaktadır. Testlerde numune yüzeylerinin zarar görmemesi için orta kısmı elektrolit ile direkt temas edecek şekilde yalıtılmıştır.

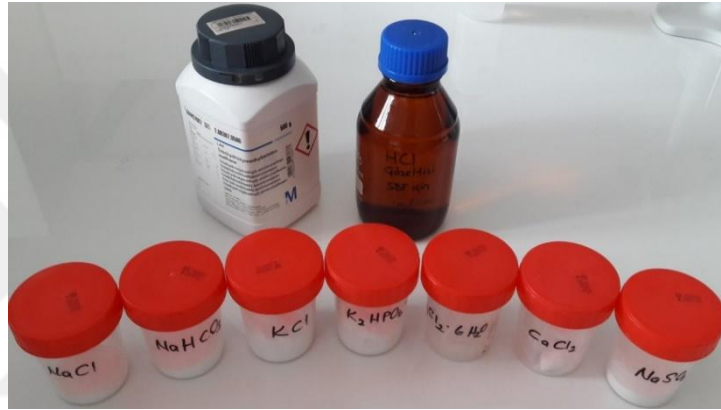


Şekil 3.9. Korozyon numuneyi örneği ve gerçek korozyon numunelerin

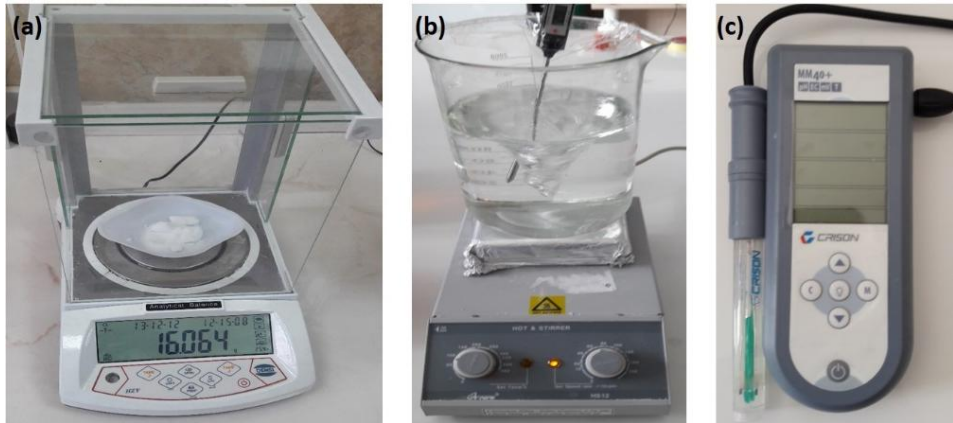
3.10.1. Yapay Vücut Sıvısının (SBF) Hazırlanması

Korozyon testlerinde elektrolit olarak SBF çözeltileri kullanılacak olup, SBF hazırlamada aşamalarında ise sırasıyla, 700 ml saf su içeren beher 36.5°C ± 1'ye kadar ısıtıldıktan sonra gerekli reaktifler (Çizelge 3.4) sırayla saf su içerisine ilave edilir. Öncelikle TRIS'i eklemenden önce çözeltinin pH değerinin ölçülmesi ve 2.0 ± 1.0 civarında olması gerekmektedir.

Hazırlanacak çözelti miktarı 900 ml'den küçük ise eğer 900 ml olana kadar saf su eklendikten sonra TRIS çözelti içerisinde az az çözünmeye başlanıp pH değişikliği dikkatle incelenmelidir. pH dengeleyici olarak çözelti içerisine HCl ve TRIS ekleyerek pH'nın 7.40 ile 7.45 arasında tutulması gerekmektedir. Burada dikkat edilecek nokta ise, TRIS'in tamamen çözünene kadar beklenmesi ve sonrasında pH değerinin ölçülmesidir. Bütün TRIS miktarı çözündürüldükten sonra, pH ölçülmeli ve 7.40'a ayarlanmalıdır. Daha sonra çözelti kabın içerisine doldurulur ve oda sıcaklığında düşük bir hızda soğumaya bırakıldıktan sonra, toplam 1000 ml hacme kadar saf su ilavesi yapılır.



Şekil 3.10. SBF hazırlanışında kullanılan reaktif maddeler



Şekil 3.11. SBF hazırlanışında kullanılan cihazlar, (a) hassas terazi, (b) ısıtıcıli manyetik karıştırıcı ve (c) pH metre

Çizelge 3.4. SBF hazırlamasında kullanılan reaktiflerinin sıraları ve miktarı (Addition et al., 2015)

Sıralama	Reaktifler	Miktar
1	NaCl	7.996 g
2	NaHCO ₃	0.350 g
3	KCl	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 ml
7	CaCl ₂	0.278 g
8	Na ₂ SO ₄	0.071 g
9	TRIS	6.057 g
10	1kmol/m ³ HCl	pH ayarlanması, 0-5 ml şırınga

3.10.2. Korozyon deneyleri

Kaplama yapılan numunelere uygulanan korozyon testlerinde potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile korozyon dirençleri ortaya konmuştur. Testlerde SBF çözeltisini içeren beher 37°C'ye (vücut sıcaklığına) kadar ısıtılmış ve deney boyunca çözelti sıcaklığının sabit kalması için sıcaklık kontrollü banyo içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.12).

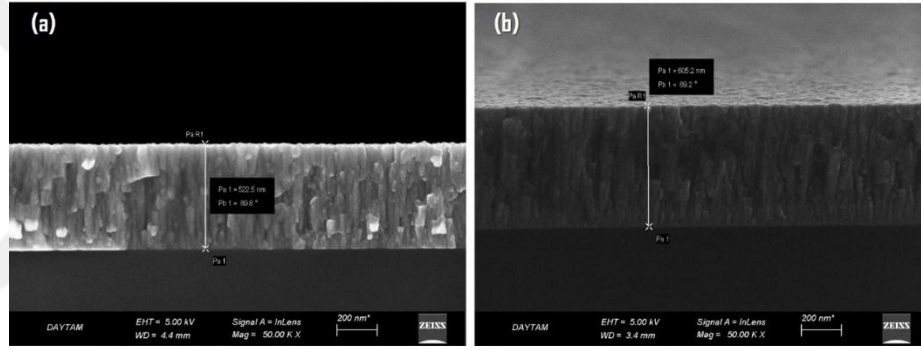


Şekil 3.12. Korozyon testlerinde kullanılan cihaz ve ekipmanlar

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri

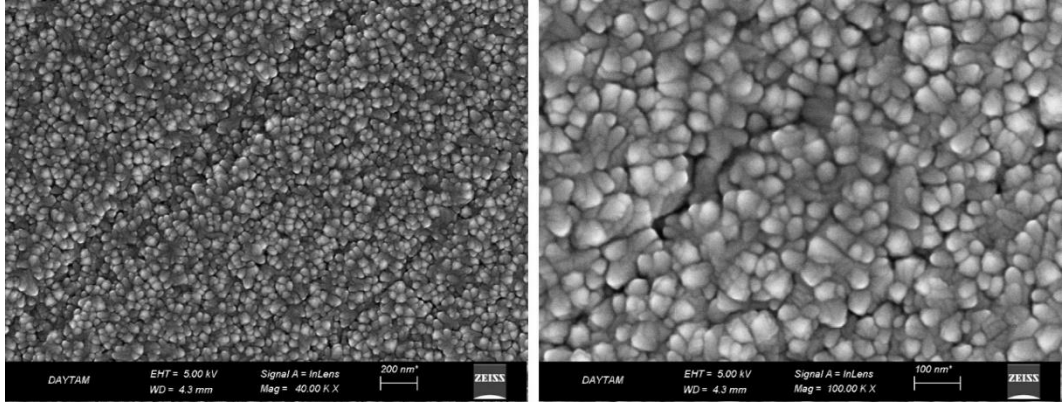
Kaplama büyüme morfolojisini ve kalınlıklarının belirlenmesi amacıyla silisyum wafer kullanılmıştır. Şekil 4.1’de TNTZ ile kaplanmış silisyum wafer numunelerin taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri sunulmuştur. Elde edilen kaplamaların kalınlıklarının yaklaşık 0.5 μm kalınlıkta, yüzey pürüzlülüklerinin oldukça düşük, tane yapılarının kalınlık boyunca kolonsal ve nano boyutta oldukları dikkat çekmektedir.



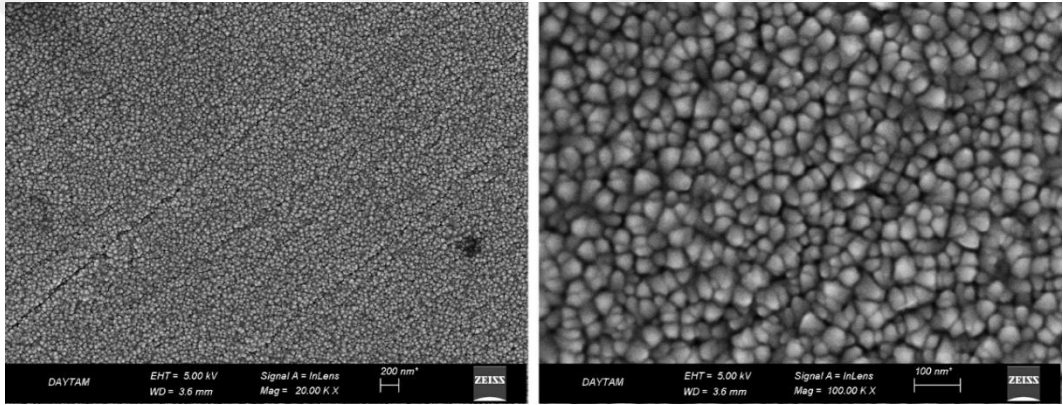
Şekil 4.1. TNTZ ile kaplanmış silisyum yaprak numunelerin taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri

4.2. Kaplamaların Karakterizasyonu

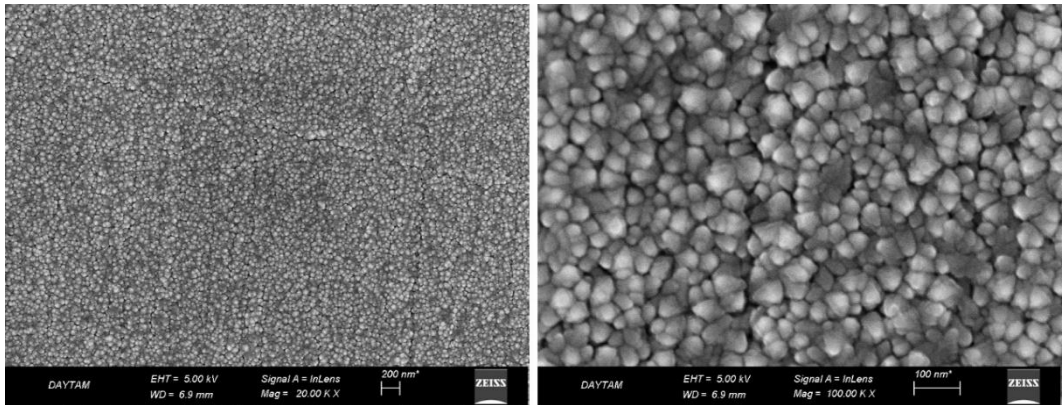
TNTZ kaplanmış numunelerin SEM ile yapılan morfolojik incelemelerinde yüzey yapılarının benzer oldukları görülmüştür. Şekil 4.2-4.5’de saf Mg ile AZ31, A383 ve AA7075 alaşımları üzerine yapılan TNTZ kaplamalar, Şekil 4.6 ve 4.7’de ise eloksal işlemi sonrası TNTZ kaplanmış saf Al ve AA7075 alaşımına ait yüzey morfolojileri sunulmuştur. Mg ve alaşımlarına eloksal işlemi başarılı bir şekilde uygulanamadığından bu alaşımların eloksal işlemi sonrası kaplamaları yapılamamıştır. Kaplama sonrası ortalama tane boyutları ve kaplamaların porozite içerikleri *ImageJ* programı yardımıyla hesaplanmıştır.



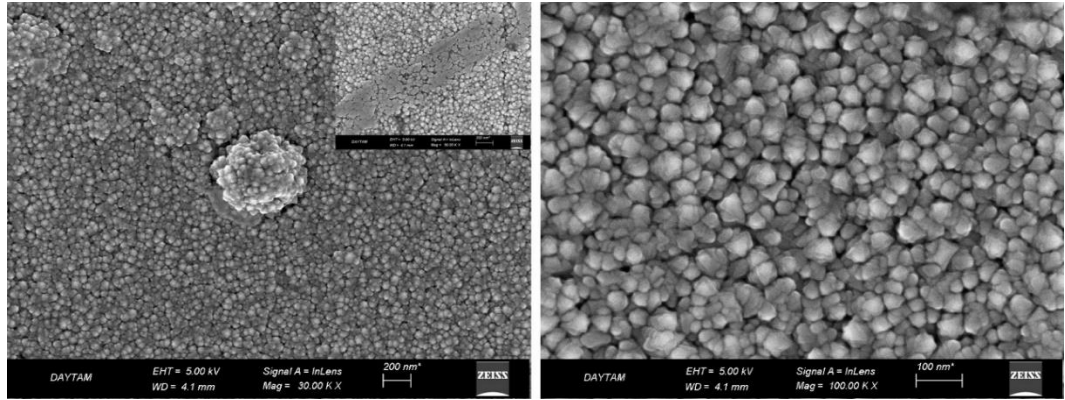
Şekil 4.2. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un yüzey morfolojik yapısı



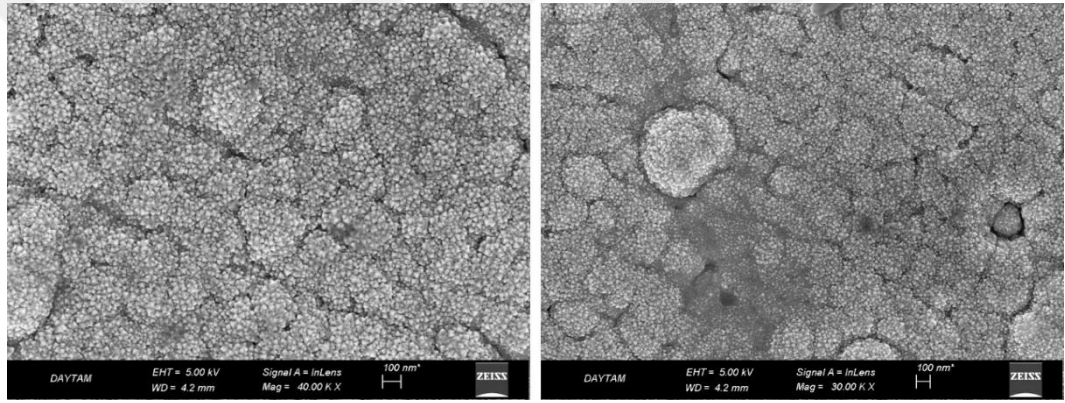
Şekil 4.3. TNTZ ile kaplanmış AZ31 alaşımının yüzey morfolojik yapısı



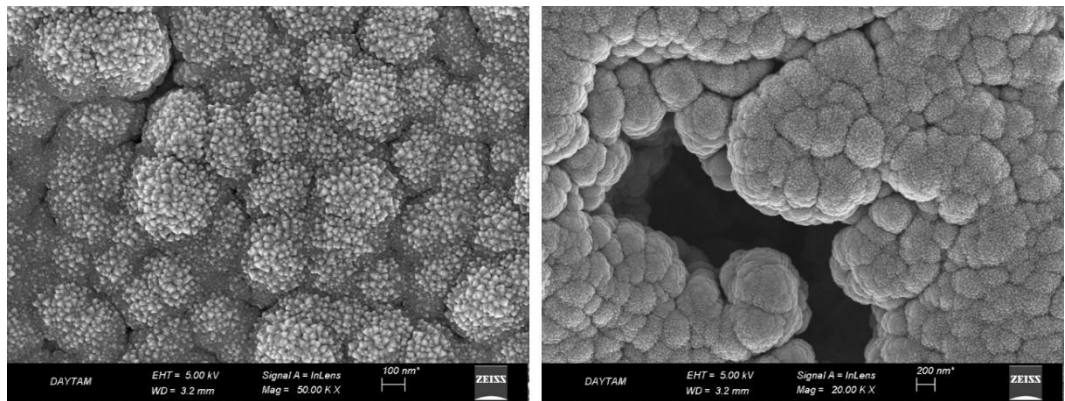
Şekil 4.4. TNTZ ile kaplanmış A383 alaşımının yüzey morfolojik yapısı



Şekil 4.5. TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının yüzey morfolojik yapısı



Şekil 4.6. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış saf Al'un yüzey morfolojik yapısı

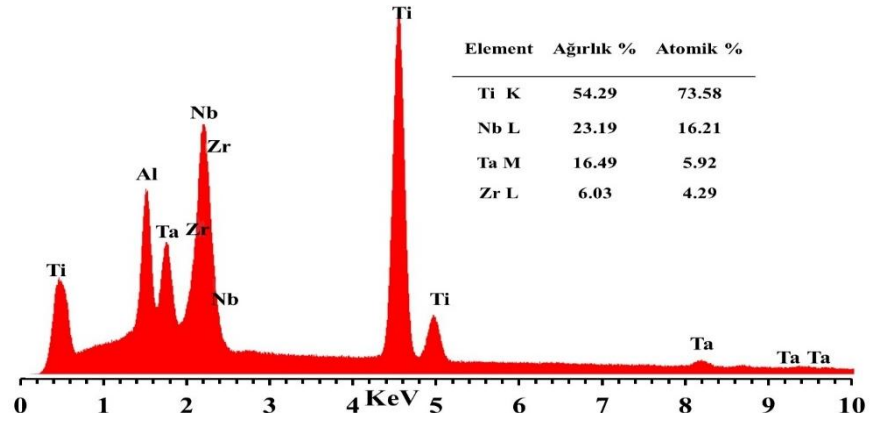


Şekil 4.7. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının yüzey morfolojik yapısı

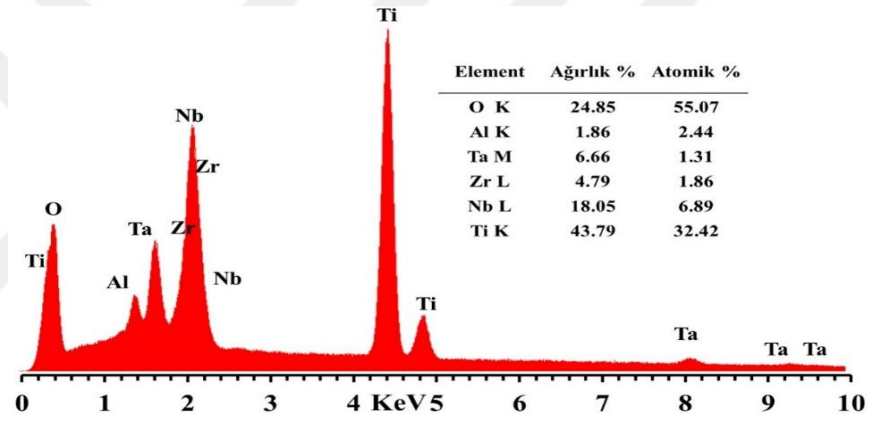
SEM incelemeleri sonrası eloksal işlemi yapılmadan kaplanan numunelerin tane yapılarının düzenli, kaplama katmanlarının homojen ve tane boyutlarının nano seviyede olduğu görülmektedir. Tüm kaplamaların yüzey morfolojilerinin benzer olduğunu not etmek gerekir. Elokmal işleminden sonra ise yüzeyde mikron boyutlu bazı granül yapıların varlığı dikkat çekmektedir. Ayrıca bazı bölgelerin TNTZ alaşımı ile tamamen kaplanmadığı ve mikro/nano boşluklar (poroziteler) oluşturduğu görülmektedir. Bu eksik kaplanmaların yüzey hazırlama esnasında oluşan kusurlarından olduğu tahmin edilmektedir. *ImageJ* programı ile yapılan hesaplamalarda tüm numunelerde tane boyutlarının ortalama olarak 20-40 nm arasında değiştiği, porozite oranlarının ise %1'den az olduğu belirlenmiştir. Benzer morfolojik yapıların oluşumu ve PVD ile yapılan kaplamalarda çeşitli boyutlarda gözenekliliğin oluşabildiği çeşitli araştırmacılar tarafından da dile getirilmiştir (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2016, (Chen *et al.* 2017).

4.3. EDS Analiz Sonuçları

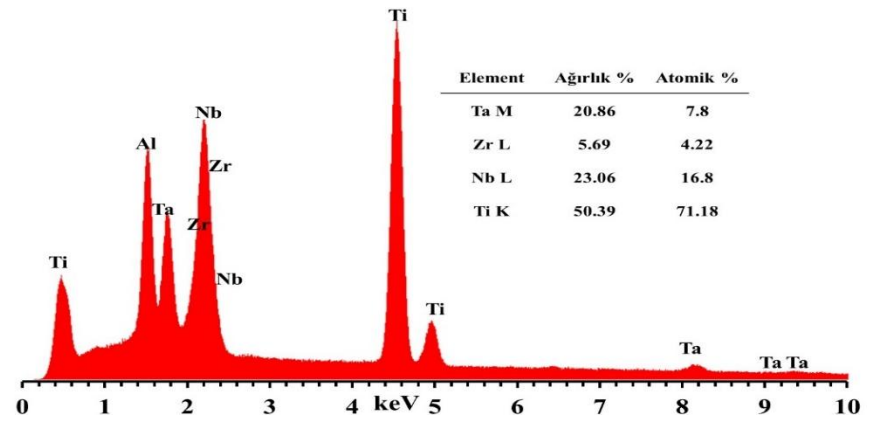
Kaplanmış numunelerin bazıları üzerinde yapılan EDS analizlerinde (Şekil 4.8-4.11) TNTZ alaşımının taban malzemeler üzerinde Çizelge 3.3'te verilen oranlarda sentezlenebildiği görülmüştür. Örneğin majör elementlerden hedef malzemede %29 oranında Nb, %13 oranında Ta ve %4.6 oranında ise Zr olduğu bildirilmiştir. Kaplama sonrası ise bu değerlerin örneğin AA7075 alaşımı üzerinde %23 oranında Nb, %16 Ta, %6 ise Zr olduğu görülmektedir. Oluşan farklılıkların sebebi, kaplama esnasında hedef malzemeye sabit bir enerji uygulanması buna mukabil hedefi oluşturan her bir alaşım elementinin (Ti, Nb, Ta, Zr) farklı uyarılma enerji seviyesine sahip olmasından kaynaklanmış olabilir. Bu durumda her bir elementin sıçratma oranları farklılaşacağından kaplama tabakasındaki alaşım elementi oranları da farklılık gösterebilecektir. Farklılaşmanın diğer bir sebebi de oranların hesaplanmasında spektrumdan seçilen element sayısıdır, örneğin Şekil 4.9'da taban malzemeye ait ana bileşenler de seçildiğinde alaşım elementi oranlarında beklendiği üzere düşme olduğu görülmektedir.



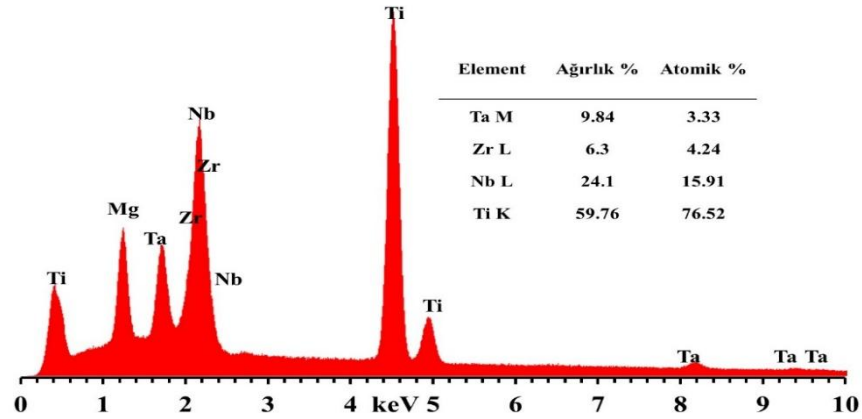
Şekil 4.8. TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının EDS analiz sonucu



Şekil 4.9. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının EDS analiz sonucu



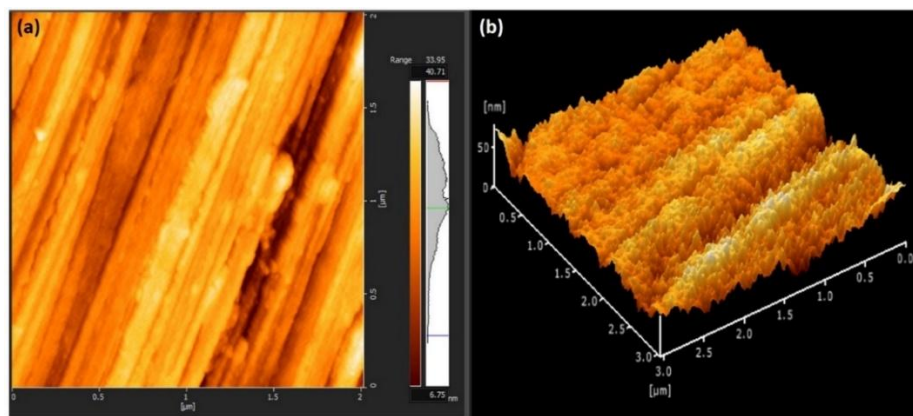
Şekil 4.10. TNTZ ile kaplanmış A383 alaşımının EDS analiz sonucu



Şekil 4.11. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un EDS analiz sonucu

4.4. AFM İncelemeleri

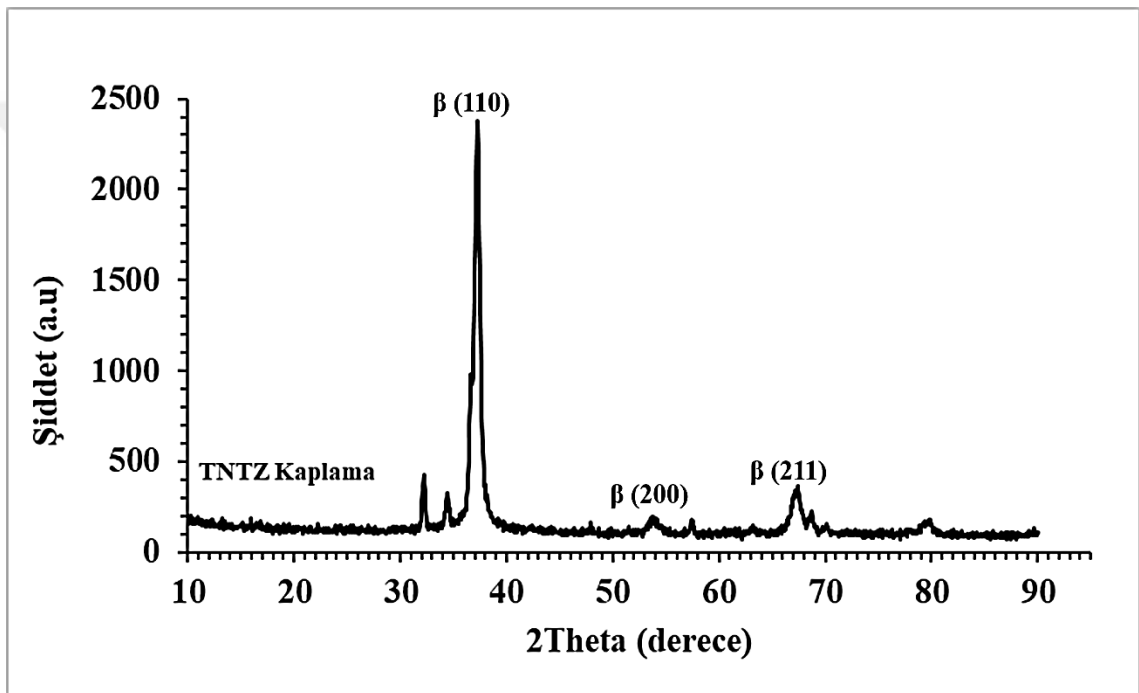
Kaplamaların yüzey morfolojilerinin benzer yapıda olduğu SEM incelemeleri esnasında görülmüştü. Yapılan kaplamaların 3D topografik yapılarını incelemek üzere AFM cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.12'de TNTZ kaplamaya ait AFM görüntüsü verilmiştir. TNTZ kaplamanın homojen ve piramit benzeri bir morfolojiye sahip olduğu söylenebilir. Literatürde de, bu çalışmada elde edilen morfolojik yapılara benzer tespitler yer almaktadır (Wu 2007; Kania *et al.* 2018).



Şekil 4.12. TNTZ kaplamanın yüzey topografyasının AFM görüntüsü: (a) 2D yüzey topografya görüntüsü (b) Yüzey topografya görüntüsünün 3D görüntülenmesi.

4.5. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri

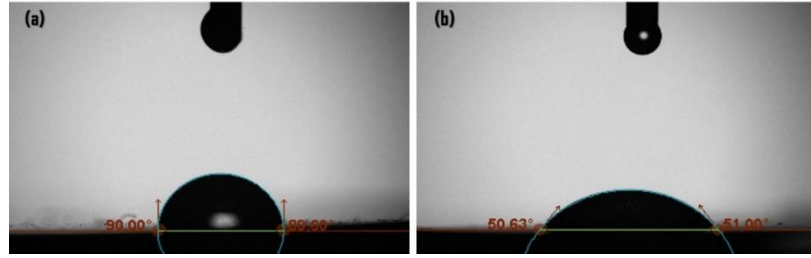
XRD analizleri taban malzemeden olabilecek pikleri ayırt edebilmek amacıyla sadece saf Mg üzerine yapılan kaplamalardan alınmıştır (Şekil 4.13). Analiz sonucunda beta tipi TNTZ alaşımının majör pikleri (110, 200, 211 düzlemlerinden yansıyan) kaplama tabakasında tespit edilmiştir.



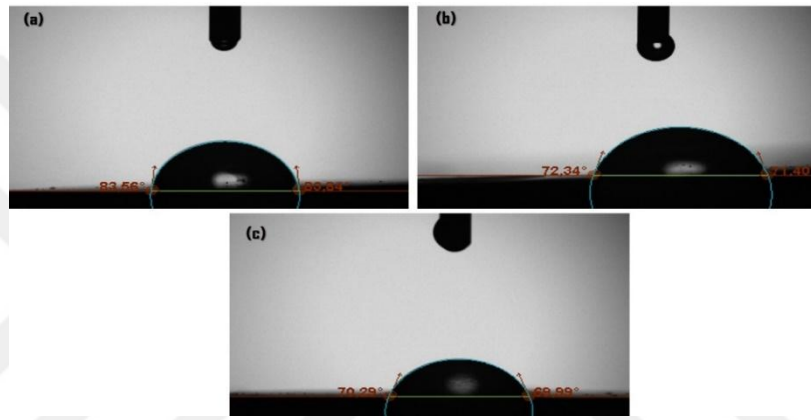
Şekil 4.13. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un XRD analizi

4.6. Temas Açısı Ölçümü

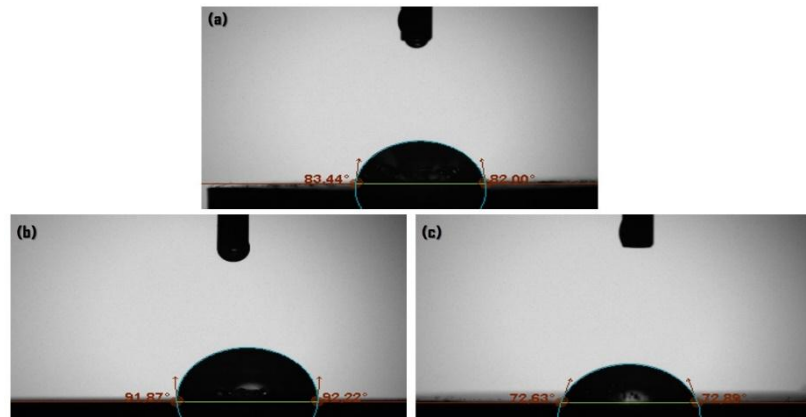
Yapay vücut sıvısının 37°C'de kaplama yüzeyindeki adhezyonunu belirlemek için kaplanmış ve kaplanmamış yüzeyler üzerinde temas açısı ölçümü yapılmıştır. Islanabilirlik testi sonucunda kaplamaların yaklaşık olarak 50-70° arasında bir temas açısına sahip olduğu görülürken, kaplanmamış malzemelerde bu değer yaklaşık olarak 85-90° civarındaydı.



Şekil 4.14. a) Kaplanmamış ve b) eloksal sonrası TNTZ kaplanmış AA7075 alaşımının ıslanabilirlik açılarının karşılaştırılması



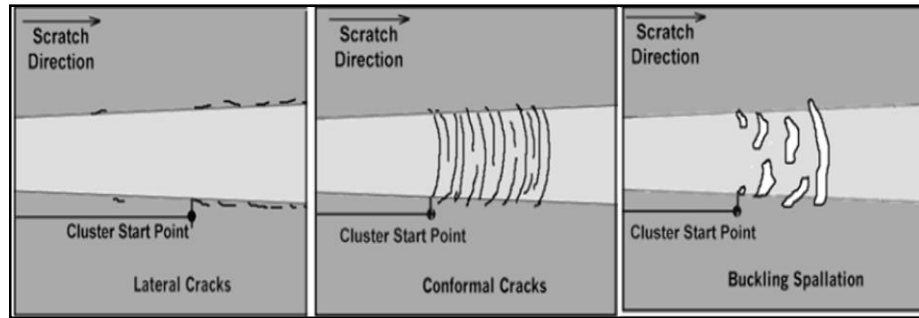
Şekil 4.15. a) Kaplanmamış, b) TNTZ kaplanmış ve c) eloksal sonrası TNTZ kaplanmış saf Al'un ıslanabilirlik açılarının karşılaştırılması



Şekil 4.16. a) Kaplanmamış saf Mg b) kaplanmamış AZ31 ve c) TNTZ kaplanmış AZ31 Mg alaşımının ıslanabilirlik açılarının karşılaştırılması

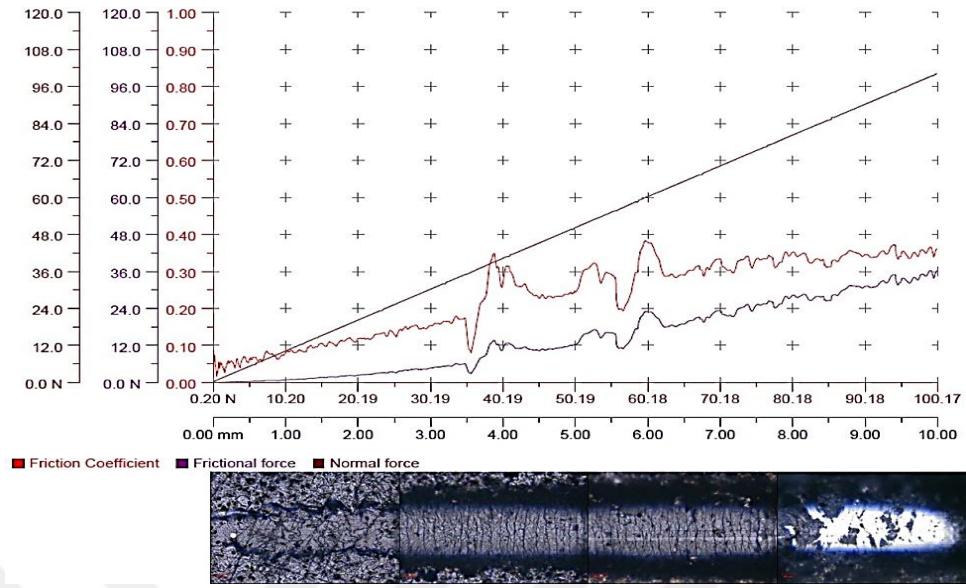
4.7. Adezyon Çizme (Scratch) Sonuçları

Kaplamaların çizme test sonuçları aşağıda (Şekil 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22) sunulmuştur. Kaplamaların adhezyon sonuçlarının değerlendirilmesinde ASTM C1624 – 05 standardı göz önünde bulundurulmuştur. Kaplamalardaki adhezyon testlerinde Lc (kritik yük) değerlerinin önemi büyüktür. Buradaki Lc değerleri kaplamanın altlık malzemelerden tamamen ayrılmaya başladığı ve deformasyonun geri dönülmez aşamaya geldiğini göstermektedir. Genel olarak kaplamaların adhezyon çizme sonuçlarına bakılacak olduğunda kaplama kalınlıkları da (0.5 μ m) düşünülecek olursa nispeten düşük olduğu fakat altlık malzemelerin (sünek malzemeler) adhezyon dayanımlarını arttırdığı görülmüştür. Şekil 4.18 ve 4.19’de verilen AA7075 altlık üzerindeki Eloksal/TNTZ ve sade TNTZ kaplamanın çizme test sonucunda ASTM standardında görülen ‘‘Conformal Cracks’’ yapılarının görülmüştür (Şekil 4.17). Bunun nedeni olarak ise altlık malzemenin ve kaplamanın (metalik kaplama) sünek yapılı olmasından kaynaklanabileceği ASTM standardında belirtilmiştir. Dahası testin ilerleyen kısımlarında şekillerden de görüleceği üzere ‘‘Lateral Cracks’’ yapılarının da gözlemlendiği görülmüştür.

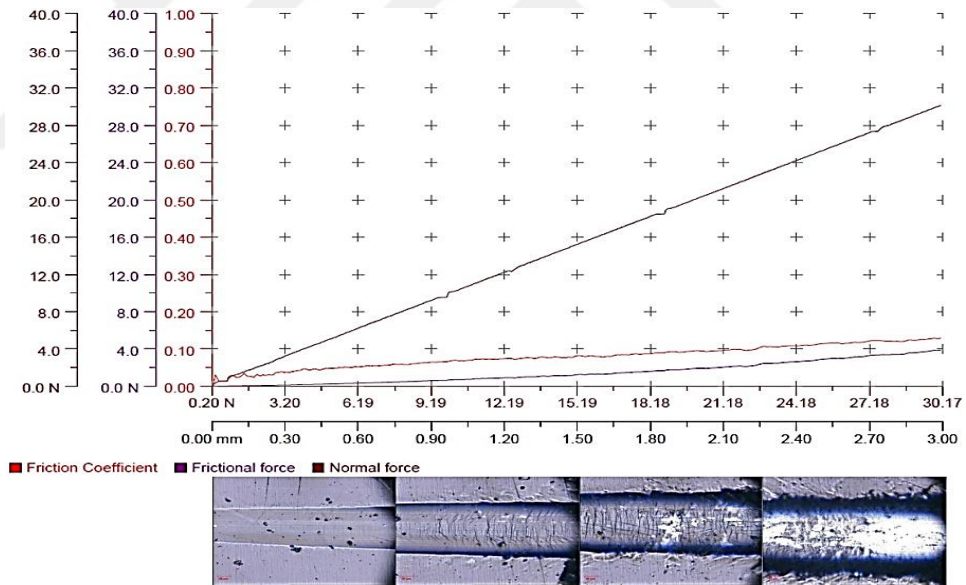


Şekil 4.17. Sırası ile (a) ‘Lateral Cracks’, (b) ‘Conformal Cracks’ ve (c) ‘Buckling Spallation’ yüzey morfolojileri (ASTM 2010)

Adhezyon test sonuçlarında kaplamaların ya aralarındaki kohezyon ya da altlık malzeme ile aralarındaki adhezyon dayanımları ile yakın ilişkili olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Yine Şekil 4.18 ve 4.19 irdelendiğinde kaplamalarda biriktirilerek ayrışan bir yapıda olmadıkları görülmektedir.



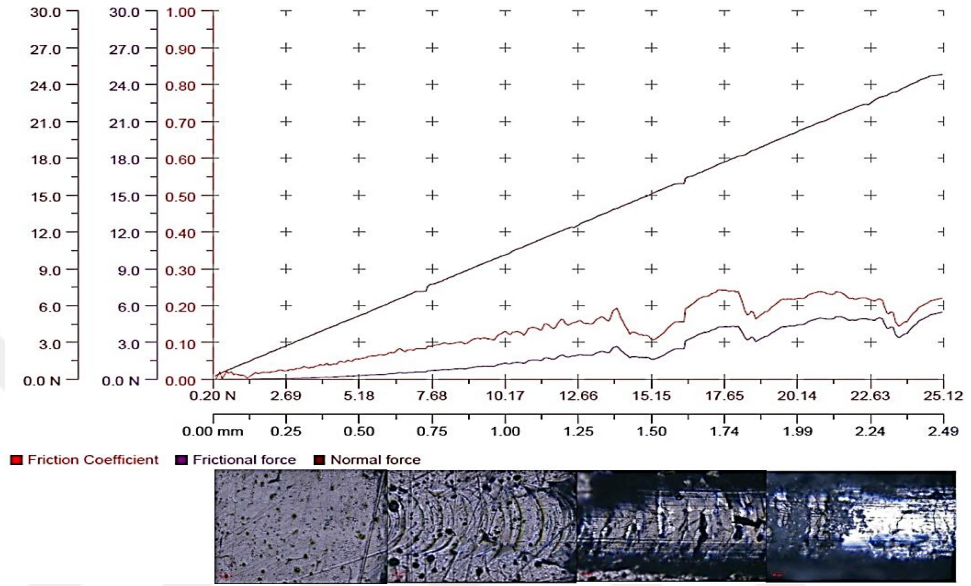
Şekil 4.18. AA7075 altlık üzerindeki Eloksal/TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları



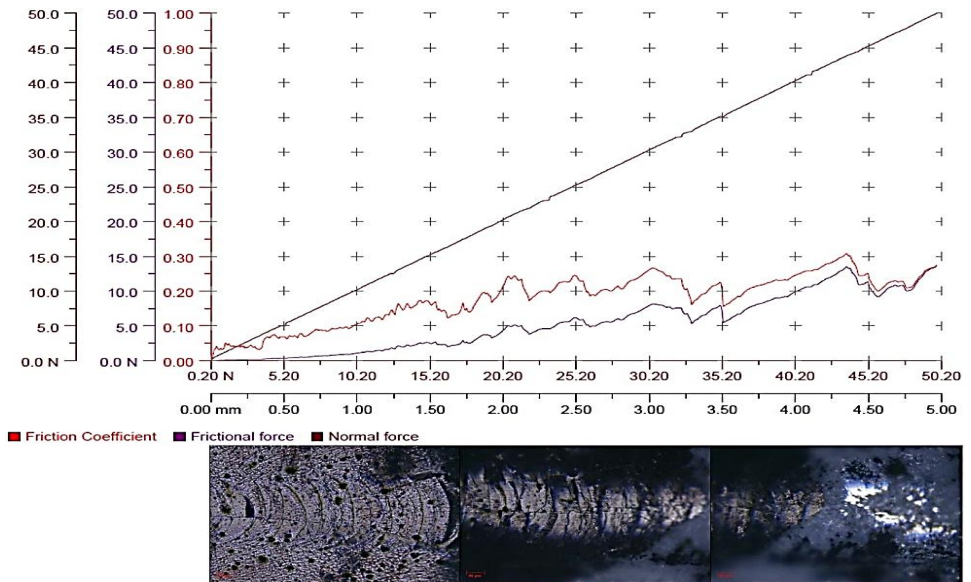
Şekil 4.19. AA7075 altlık üzerindeki TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları

Şekil 4.20’da sunulan saf Al altlık malzeme üzerine yapılan Eloksal/TNTZ kaplamanın adhezyon test sonucunda ise ASTM standardında belirtildiği üzere ‘‘Hertz Tensile Cracks’’ tipi ayrışmaların oluşmaya başladığı görülmektedir.

Artan yük ile birlikte kaplamanın yaklaşık 21N'da tamamen ayrıştığı görülmektedir. Yine bu tip ayrışmaların PVD işleminden kaynaklı olabileceği standart içerisinde belirtilmiştir.



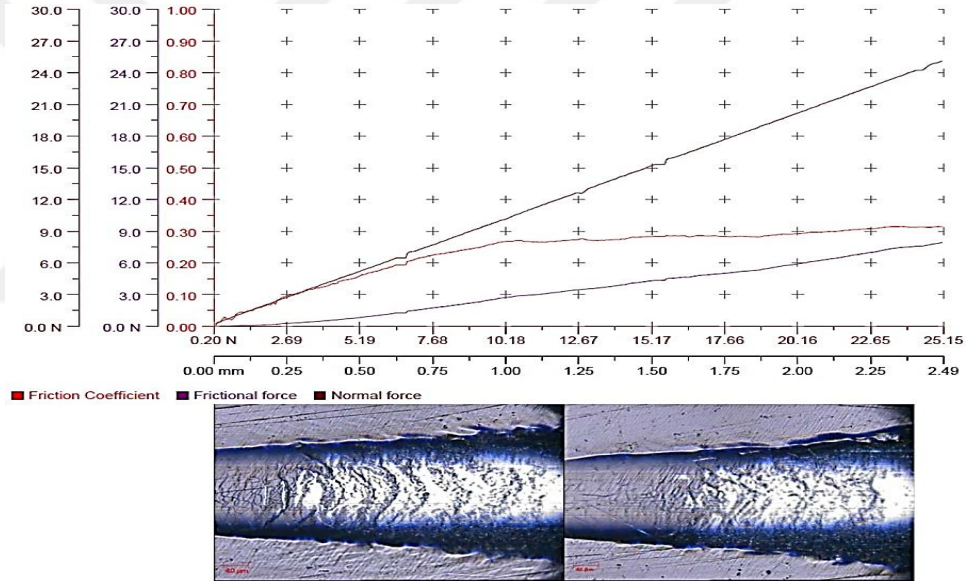
Şekil 4.20. Saf Al altlık üzerindeki eloksal sonrası TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları



Şekil 4.21. Saf Mg altlık üzerindeki TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları

Şekil 4.21’da sunulan saf Mg üzerine gerçekleştirilen TNTZ kaplamaların ise yine aynı mekanizma (Hertz Tensile Cracks) ile deforme olduğu görülmüş olup sadece daha düşük Lc değerinde ($\sim 17N$) bu ayrışmanın meydana geldiği belirlenmiştir.

Şekil 4.22’de ise sunulan saf Al üzerine gerçekleştirilen TNTZ kaplamanın adhezyon test sonucu sunulmuş olup ASTM standardında yer alan ‘‘Gross Spallation’’ tipi ayrışmanın görülmüştür. Buradaki ayrışmanın nedeni olarak ise Al ile TNTZ arasında kimyasal bir birleşmeden ziyade mekanik bir birleşme olabileceği ve bundan dolayı geniş alana yayılmış bir ayrışmanın gözlemlendiği belirlenmiştir.



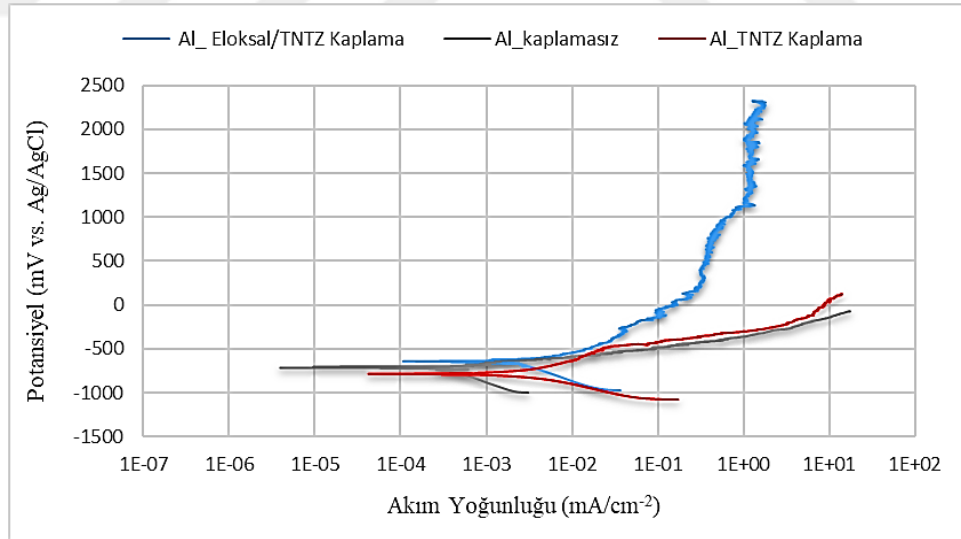
Şekil 4.22. Saf Al altlık üzerindeki TNTZ kaplamanın çizme test sonuçları

Yapılan bütün adhezyon testlerinde, resimlerin görülebilmesi için büyütüldüğü ve bundan dolayı Lc değerlerinin eksen ile kıyaslanmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. Yukarıda sunulan ve elde edilen bütün bu adhezyon sonuçlarından, testlerdeki farklılıkların altlık malzemelerden, kaplama bileşiminden, test ortamı, yüzey temizliği gibi birçok farklı parametreden etkilenebileceği yönünde bir çıkarım yapılabilir. Hatta aynı test ekipmanı ile yapılan daha önceki testlerin tip’e (uç) etki edebileceği ve bunun sonraki testlerde sapmalara yol açabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Kaplamaların adhezyon testlerinde kaplama yapılarının bulk olarak herhangi bir deformasyona uğramadıkları, kendi içerisinde sürüklenmemeleri, görülmüştür.

4.8. In-Vitro Korozyon Testi Sonuçları

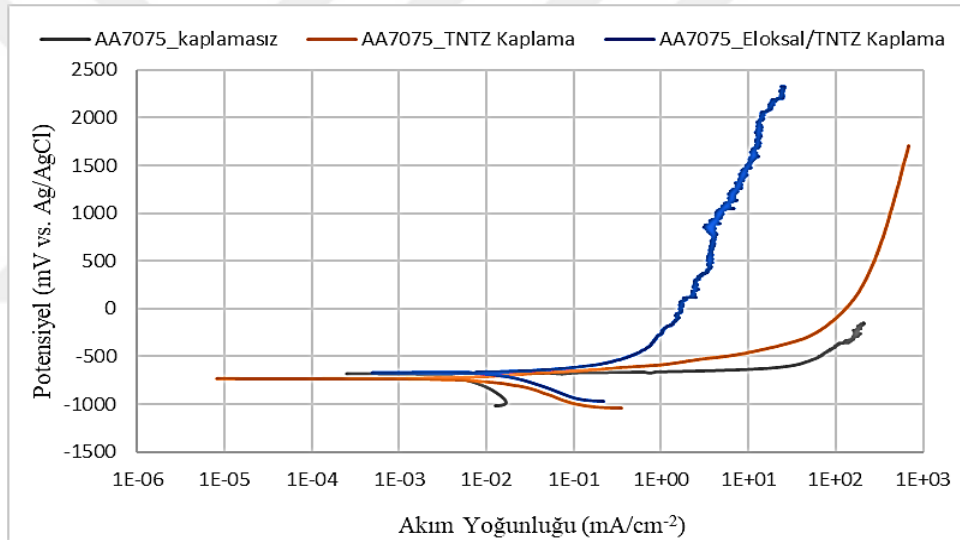
Elektrokimyasal korozyon testleri, 37 °C'de yapay vücut sıvısı içinde yapılmıştır. Şekil 4.23'de TNTZ kaplanmış, eloksal sonrası TNTZ kaplanmış ve kaplanmamış saf Al'a ait PDS eğrileri sunulmuştur. Eğriler incelendiğinde, eloksal sonrası yapılan kaplamanın aşırı polarizasyon sonrası pasifleştiği buna mukabil hem sadece TNTZ kaplı hem de kaplanmamış numunelerin hızlı bir şekilde anodik bölgede korozyona uğradıkları görülmektedir. Bunun başlıca sebebi, yapılan kaplamanın çok ince olması, kaplama tabakasındaki poroziteler nedeniyle SBF'nin taban malzemeye nüfuziyeti olabilir. Ancak eloksal kaplamanın korozyona karşı bir bariyer olarak hareket ettiği açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.23. Kaplanmamış, TNTZ kaplanmış ve eloksal sonrası TNTZ kaplanmış saf Al numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.24’de kaplanmamış AA7075 alaşımının PDS eğrisi, yalnız TNTZ ve eloksal sonrası TNTZ kaplı alaşımları ile karşılaştırılmıştır. Bu numunelerin E_{korr} değerleri sırasıyla 683, -739 ve -658 mV olarak ölçülmüştür.

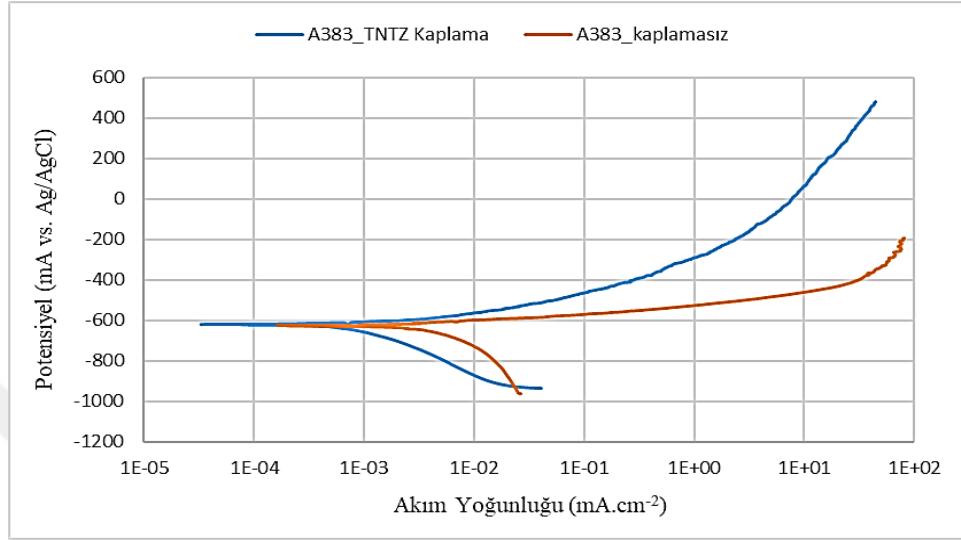
Yine benzer şekilde eloksal sonrası kaplamanın daha dirençli olduğu ve daha soy E_{korr} değerine sahip olduğu söylenebilir. Ancak AA7075 alaşım yapısı nedeniyle hem eloksal uygulanmış hem de yalnız TNTZ kaplı numunelerde pasifleşme olduğu görülmektedir. Pasif davranış bu kaplamaların SBF ortamında korozyona karşı koyabildiklerinin göstergesidir (Wu 2007).



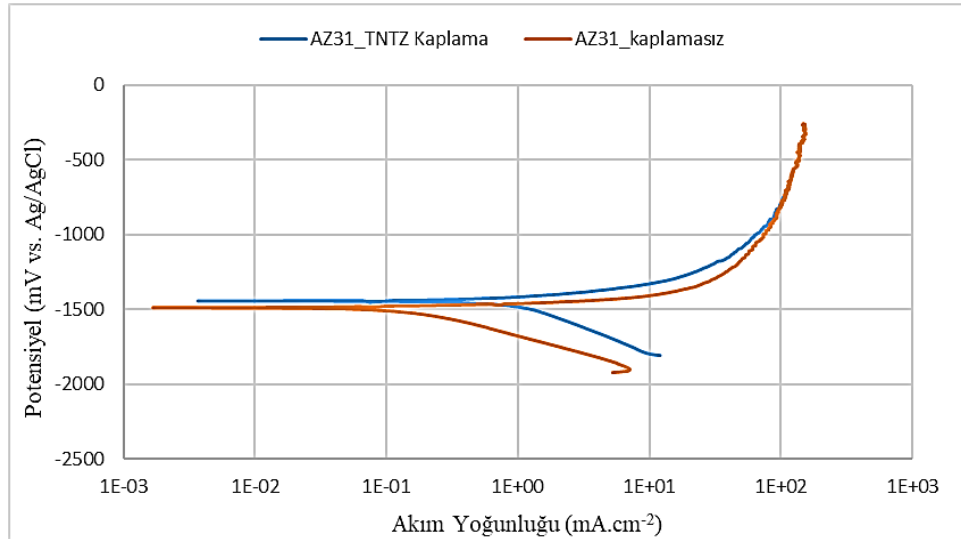
Şekil 4.24. Kaplanmamış, TNTZ kaplanmış ve eloksal sonrası TNTZ kaplanmış AA7075 alaşımının numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması

TNTZ kaplı A383 ve kaplanmamış A383 alaşımının PDS eğrisi, Şekil 4.25’de sunulmaktadır. İki alaşım benzer korozyon potansiyeline sahiptir (sırasıyla E_{korr} -619 ve -625 mV), ancak TNTZ kaplı alaşımın korozyon akım yoğunluğu değeri kaplanmamış numuneden çok daha düşüktür. Bu durum kaplamanın alaşımın çözünme hızını azalttığını göstermektedir. AZ31 alaşımı ve TNTZ ile kaplama sonrası PDS eğrileri Şekil 4.26’da karşılaştırılmıştır. TNTZ kaplamanın alaşımın korozyon potansiyelini soylastırmakla birlikte (-1473 mV’den -1445 mV’ye) akım yoğunluğunu artırarak

çözünmesini hızlandırdığı görülmektedir. Bu durum Ti esaslı kaplama ile Mg alaşımı arasındaki galvanik çiftleşmeden kaynaklanmış olabilir.

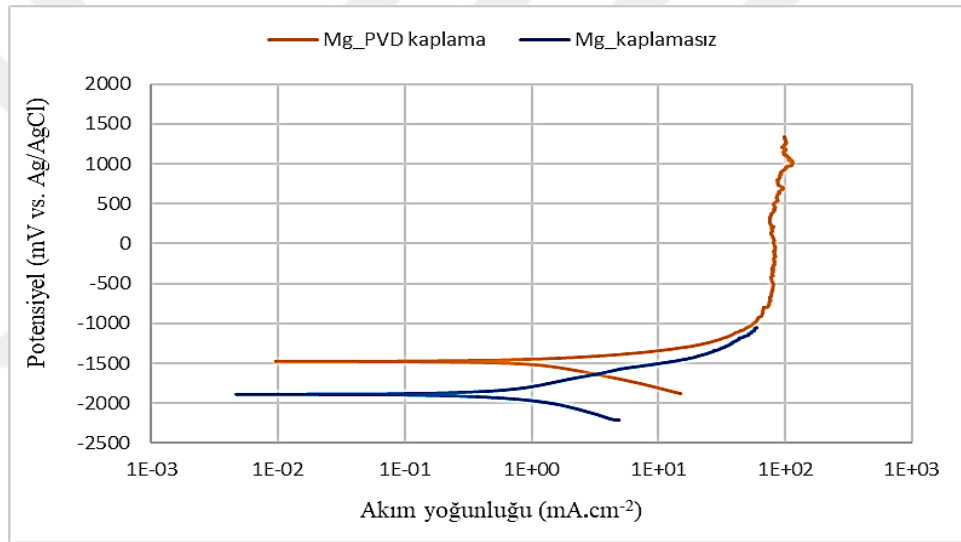


Şekil 4.25. Kaplanmamış ve TNTZ kaplanmış A383 alaşımının numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.26. Kaplanmamış ve TNTZ kaplanmış AZ31 alaşımının numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması

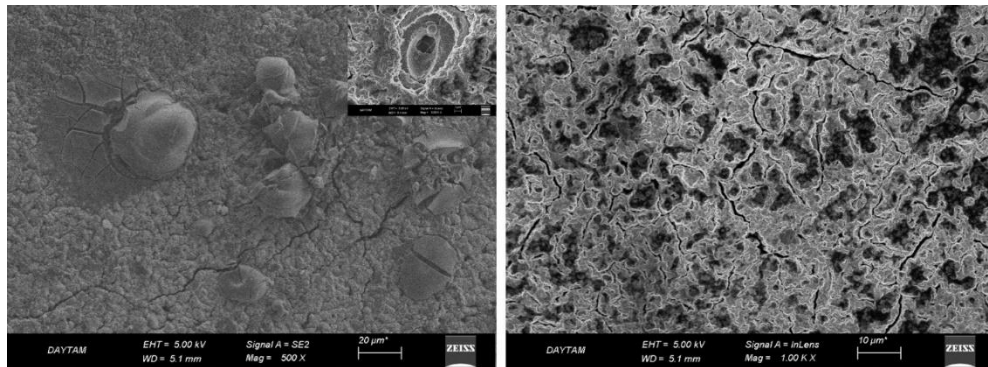
TNTZ kaplamanın kaplanmamış saf Mg alaşımı ile karşılaştırılması ise Şekil 4.27’de yapılmıştır. Kapanmamış Mg alaşımının (-1889 mV) korozyon potansiyelinin (E_{korr}) TNTZ kaplamanın biriktirdikten sonra daha soy bir yöne kaydığını açıkça göstermektedir (-1437 mV). Ayrıca kaplamanın kararlı bir pasif alana sahip olduğu da dikkat çekmektedir. Bu durum kaplamanın Mg çözünme hızını azalttığı şeklinde yorumlanabilir. Biriktirme filminde gözeneklerin ve çatlakların varlığı ve büyük katod yüzeyi (biriktirme filmi) ile küçük anot yüzeyi (gözeneklerin dibi) arasındaki fark, biriktirme filminin koruyuculuk özelliklerini azaltmıştır (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2017).



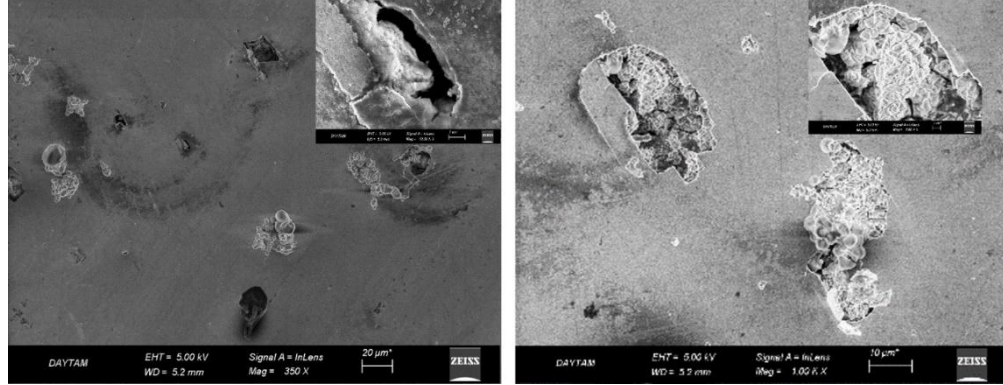
Şekil 4.27. Kapanmamış ve TNTZ kaplanmış saf Mg'nin numunelerin PDS eğrilerinin karşılaştırılması

4.9. Korozyon Testi Sonrası SEM ile Yüzey İncelemeleri

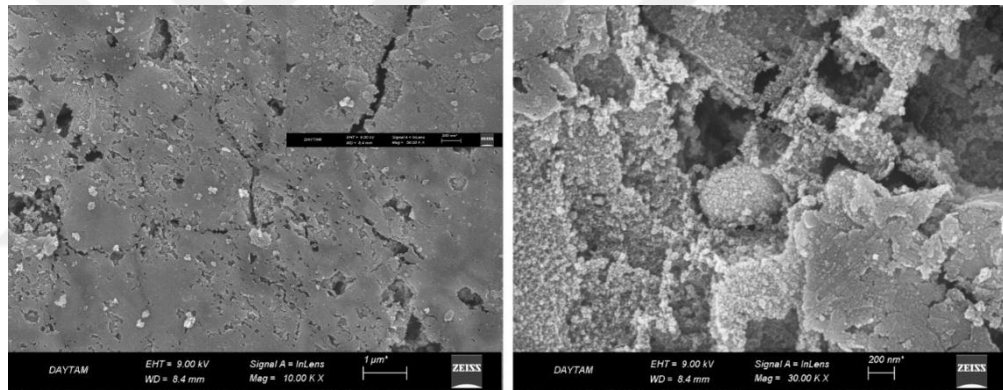
Korozyon numunelerin SBF çözeltisinde test edildikten sonra yüzey morfolojileri Şekil 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35'de sunulmaktadır. Özellikle TNTZ öncesi eloksalları yapılan kaplamaların bütünlüğünü korumakla birlikte kaplama tabakasında derin çatlakların varlığı dikkat çekmektedir. Bu çatlaklar başka çalışmalarda da tespit edilmiştir (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2017). Ayrıca kaplama yüzeylerinde oksit tabakasının (beyaz renkli) varlığı dikkat çekmektedir. Bu çatlaklar içine nüfuz eden SBF taban malzeme ile direkt temas ederek korozyon işleminin hızlanmasına yol açar (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2016). Al'un koruyucu oksit filmi ile birlikte TNTZ alaşımının oluşturduğu karma oksit yapısı Al üzerine yapılan kaplamalarda kaplama bütünlüğünün korunmasında yardımcı olmuştur. Ancak bu durum Mg alaşımlarında aynı değildir, muhtemelen Mg'un üzerinde oluşturduğu gevrek ve kırılgan (koruyucu olmayan) oksit yapısı ile kaplama tabakası arasındaki termal genişleme farklılıkları kaplamanın hızlı bir şekilde deformasyona uğrayarak dökülmesine neden olmuştur. Kaplama bütünlüğünün korunduğu yapılarda temel korozyon mekanizması lokalize korozyonun bir tipi olan çukurcuk şeklinde olduğu görülmüştür. Bununla birlikte Mg esaslı yapılarda kabuk altı korozyon ilerlemesi ve buna bağlı kaplama tabakasının döküldüğü dikkat çekmektedir (Bakhsheshi-Rad *et al.* 2014).



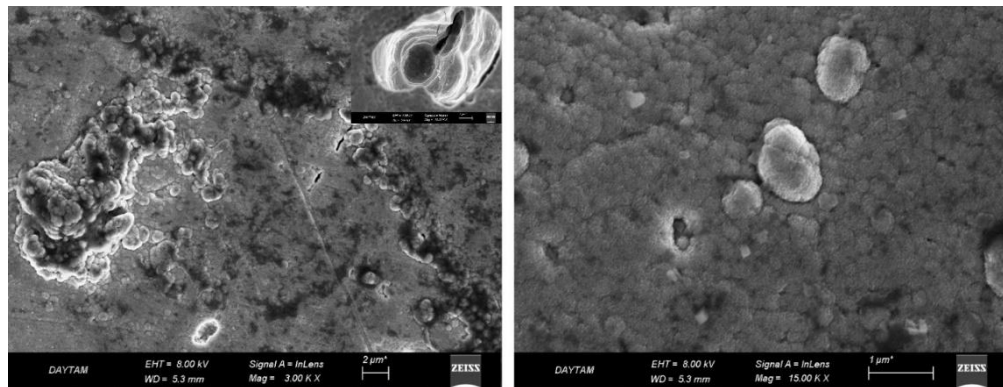
Şekil 4.28. Eloksal sonrası TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri



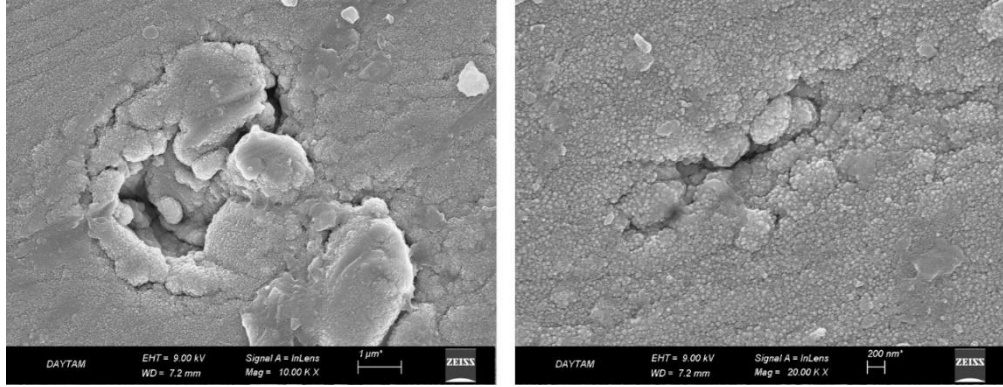
Şekil 4.29. TNTZ ile kaplanmış AA7075 alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri



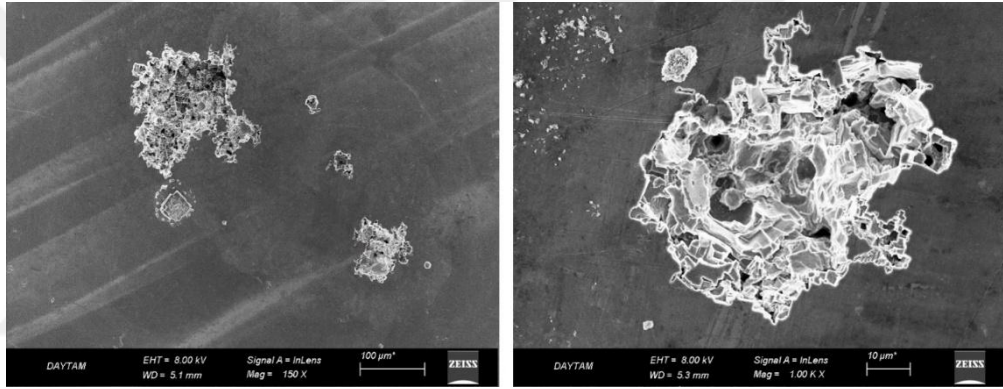
Şekil 4.30. Kaplanmamış AA7075 alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri



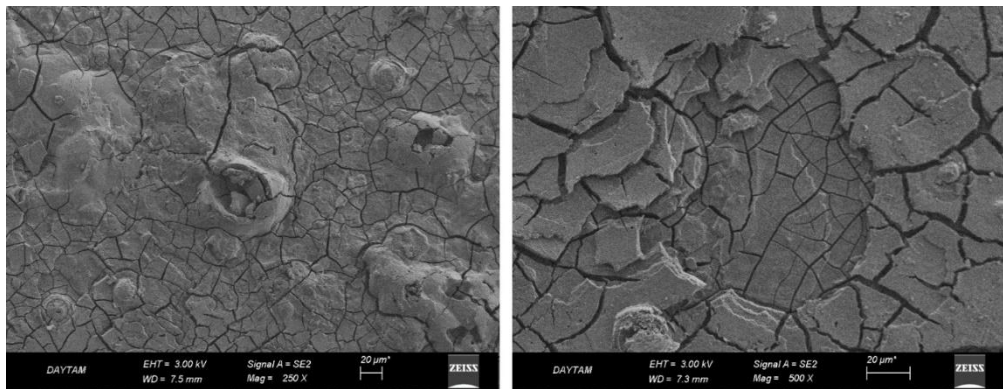
Şekil 4.31. Eloksal ve TNTZ ile kaplanmış saf Al'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri



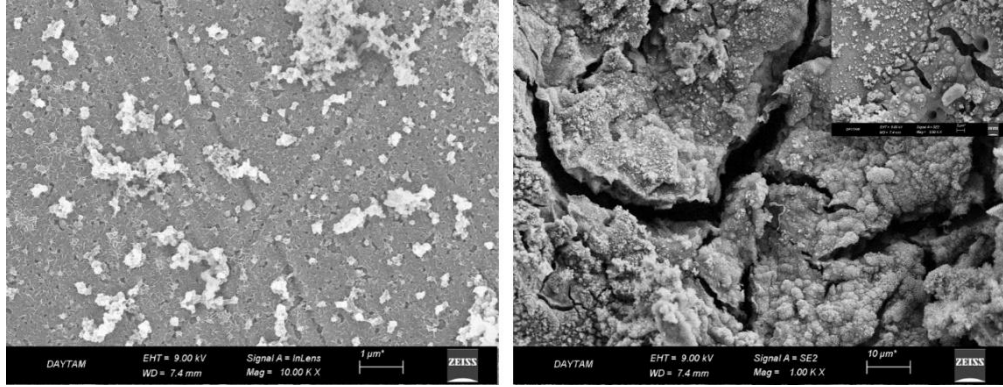
Şekil 4.32. TNTZ ile kaplanmış saf Al'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri



Şekil 4.33. Kaplanmamış saf Al'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri



Şekil 4.34. TNTZ ile kaplanmış saf Mg'un korozyon sonrası yüzey morfolojileri



Şekil 4.35. TNTZ ile kaplanmış AZ31 magnezyum alaşımının korozyon sonrası yüzey morfolojileri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Ti-Nb-Ta-Zr alaşımı hafif metaller üzerine (saf Mg, saf Al, Az31, A383 ve AA7075) başarılı bir şekilde PVD tekniği kullanılarak ince film şeklinde kaplanmıştır. Ayrıca Al esaslı taban altlıklara eloksal işlemi uygulanarak kaplama yapılmış ve kaplamaların SBF ortamındaki in-vitro dirençleri karşılaştırılmıştır. Kaplamaların karakterizasyonu, SEM-EDS, XRD ve AFM ile adhezyon dirençleri ise çizme (*scratch*) testleri ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. TNTZ ile kaplanan numunelerin kaplama kalınlıklarının yaklaşık 0.5 μm kalınlıkta, yüzey pürüzlülüğü çok düşük, tane yapılarının kalınlık boyunca kolonsal ve nano boyutta oldukları görülmüştür,
2. SEM incelemeleri sonrası eloksal işlemi yapılmadan kaplanan numunelerin tane yapılarının düzenli, kaplama katmanlarının homojen ve tane boyutlarının nano seviyede olduğu anlaşılmıştır, eloksal işleminden sonra ise yüzeyde mikron boyutlu bazı granül yapıların varlığı dikkat çekmektedir.
3. *ImageJ* programı ile yapılan hesaplamalarda tüm numunelerde tane boyutlarının ortalama olarak 20-40 nm arasında değiştiği, porozite oranlarının ise %1'den az olduğu belirlenmiştir,
4. Kaplama sonrası ince film içindeki Ti, Nb, Ta, Zr atomik oranının nominal TNTZ'ye oranla bir miktar düşük olduğu bu farklılıkların sebebinin, hedef malzemeye uygulanan sabit enerji içeriğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü hedefi oluşturan her bir alaşım elementinin (Ti, Nb, Ta, Zr) farklı uyarılma enerjilerine sahip olması bunların kaplama tabakasındaki oranlarını değiştirmektedir.
5. AFM analizlerinde TNTZ kaplamanın 3D morfolojileri üzerine yapılan incelemelerde kaplama tabakasının homojen ve piramit benzeri bir topografya sahip olduğu açığa çıkarılmıştır,
6. XRD analizleri ile taban altlıklar üzerinde sentezlenen beta tipi TNTZ alaşımının kristalin yapıda olduğu görülmüştür,

7. Islanabilirlik testi sonucunda kaplamaların yaklaşık olarak 50-70° arasında bir temas açısına sahip olduğu ve bu değerlerin kaplanmamış malzemelere kıyasla yaklaşık 20-30° daha düşük olduğu, diğer bir ifade ile kaplama işlemi ile yüzeyin hidrofilik özelliğinin arttığı görülmüştür,
8. Çizme testlerinde kaplama tabakasının adhezyonun biyomalzemelerden istenen yapışma mukavemetini karşıladığı ancak taban malzemeye bağlı olarak kırılma şeklinin değiştiği tespit edilmiştir. Kaplamanın kırılma şeklinin ASTM standartlarına göre yapılan karşılaştırmalarında; Al alaşımları üzerine yapılan TNTZ kaplamalarda '*Conformal*' ve '*Hertz Tensile*' tip, Mg alaşımları üzerine yapılan kaplamanın ise '*Gross Spallation*' tip kırılmaya maruz kaldıkları anlaşılmıştır,
9. SBF içinde yapılan polarizasyon testlerinde Al üzerine eloksal işlemi sonrası yapılan TNTZ kaplamaların aşırı polarizasyon sonrası pasifleştiği buna mukabil hem sadece TNTZ kaplı hem de kaplanmamış numunelerin hızlı bir şekilde anodik bölgede korozyona uğradıkları görülmektedir. Dolayısı ile eloksal kaplamanın korozyona karşı bir bariyer olarak hareket ettiği görülmüştür. Buna mukabil, Mg alaşımları üzerine yapılan TNTZ kaplamaların alaşımın korozyon potansiyelini soyaştırmakla birlikte akım yoğunluğunu artırarak çözünmesini hızlandırdığı görülmüştür,
10. Korozyon sonrası yapılan SEM incelemelerinde Al'un koruyucu oksit filmi ile birlikte TNTZ alaşımının oluşturduğu karma oksit yapısı Al üzerine yapılan kaplamalarda kaplama bütünlüğünün korunmasında yardımcı olduğunu, ancak Mg'un üzerinde oluşturduğu gevrek ve kırılgan (koruyucu olmayan) oksit yapısı nedeni ile kaplama tabakası arasındaki termal genleşme farklılıkları oluşturduğu ve bu durumun kaplamanın hızlı bir şekilde deformasyona sebep olarak, kaplamanın yüzeyden ayrılmasına yardımcı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adawy, Alaa and Wafa I. Abdel-Fattah. 2013. "An Efficient Biomimetic Coating Methodology for a Prosthetic Alloy." *Materials Science and Engineering C* 33(3):1813–18.
- Agrawal, C. Mauli. 1998. "Reconstructing the Human Body Using Biomaterials." *Jom* 50(1):31–35.
- Anders, Andre'. 2009. *Cathodic Arcs From Fractal Spots to Energetic Condensation*. Vol. 19. 1st ed. Springer-Verlag New York.
- Ascheron, Claus E. and Werner Skolaut. 2007. "Topics in Applied Physics Sputtering by Particle Bombardment." 1–526.
- Bakhsheshi-Rad, H. R., E. Hamzah, M. Daroonparvar, M. Kasiri-Asgarani, and M. Medraj. 2014a. "Synthesis and Biodegradation Evaluation of Nano-Si and Nano-Si/TiO₂ Coatings on Biodegradable Mg-Ca Alloy in Simulated Body Fluid." *Ceramics International* 40(9 PART A):14009–18.
- Bakhsheshi-Rad, H. R., E. Hamzah, M. Daroonparvar, M. Kasiri-Asgarani, and M. Medraj. 2014b. "Synthesis and Biodegradation Evaluation of Nano-Si and Nano-Si/TiO₂ coatings on Biodegradable Mg-Ca Alloy in Simulated Body Fluid." *Ceramics International* 40(9 PART A):14009–18.
- Bakhsheshi-Rad, H. R., E. Hamzah, George J. Dias, Safaa N. Saud, F. Yaghoubidoust, and Z. Hadisi. 2017. "Fabrication and Characterisation of Novel ZnO/MWCNT Duplex Coating Deposited on Mg Alloy by PVD Coupled with Dip-Coating Techniques." *Journal of Alloys and Compounds* 728:159–68.
- Bakhsheshi-Rad, H. R., E. Hamzah, A. F. Ismail, M. Aziz, M. Kasiri-Asgarani, E. Akbari, S. Jabbarzare, A. Najafinezhad, and Z. Hadisi. 2017. "Synthesis of a Novel Nanostructured Zinc Oxide/Baghdadite Coating on Mg Alloy for Biomedical Application: In-Vitro Degradation Behavior and Antibacterial Activities." *Ceramics International* 43(17):14842–50.
- Bakhsheshi-Rad, H. R., E. Hamzah, M. Kasiri-Asgarani, S. Jabbarzare, M. Daroonparvar, and A. Najafinezhad. 2016. "Fabrication, Degradation Behavior and Cytotoxicity of Nanostructured Hardystonite and Titania/Hardystonite Coatings on Mg Alloys." *Vacuum* 129:9–12.
- Bakhsheshi-Rad, H. R., E. Hamzah, M. Kasiri-Asgarani, Safaa N. Saud, F. Yaghoubidoust, and E. Akbari. 2016. "Structure, Corrosion Behavior, and Antibacterial Properties of Nano-Silica/Graphene Oxide Coating on Biodegradable Magnesium Alloy for Biomedical Applications." *Vacuum* 131:106–10.
- Blawert, Carsten, Wolfgang Dietzel, Edward Ghali, and Guangling Song. 2006. "Anodizing Treatments for Magnesium Alloys and Their Effect on Corrosion Resistance in Various Environments." *Advanced Engineering Materials* 8(6):511–33.
- Boccaccini, A. R., S. Keim, R. Ma, Y. Li, and I. Zhitomirsky. 2010. "Electrophoretic Deposition of Biomaterials." *Journal of the Royal Society Interface* 7(SUPPL. 5).
- Chaijaruwanich, Anirut. 2011. "Coating Techniques for Biomaterials: A Review." *Chiang Mai University Journal of Natural Sciences* 10(SPECIALISSUE.1):39–50.
- Chen, Qiurong, Zhigang Zhu, Naici Bing, Cheng Chen, Zhongping Xu, Yang Li, and Xiangrong Zhu. 2017. "Surface Properties Contrast between Al Films and TiO₂

- Films Coated on Magnesium Alloys by Magnetron Sputtering.” *Materials Research* 20(2):481–86.
- Chen, Qizhi and George A. Thouas. 2015. “Metallic Implant Biomaterials.” *Materials Science and Engineering R: Reports* 87:1–57.
- Colligon, John S. 1999. *Chapter 9 Physical Vapor Deposition*. Vol. 2.
- Cordero-Arias, Luis, Aldo R. Boccaccini, and Sannakaisa Virtanen. 2015. “Electrochemical Behavior of Nanostructured TiO₂/Alginate Composite Coating on Magnesium Alloy AZ91D via Electrophoretic Deposition.” *Surface and Coatings Technology* 265:212–17.
- Corni, Ilaria, Mary P. Ryan, and Aldo R. Boccaccini. 2008. “Electrophoretic Deposition: From Traditional Ceramics to Nanotechnology.” *Journal of the European Ceramic Society* 28(7):1353–67.
- D’Agostino, Riccardo. 1990. *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*.
- Davis, J. R. 1999. “Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys.”
- Davy, Sir Humphrey. 1996. “Handbook of Vacuum Arc Science and Technology.” *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology* 709–36.
- Dee, Kay C., David A. Puleo, and Rena Bizios. 2002. *An Introduction To TissueBiomaterial Interactions*.
- Disegi, J. A. and L. Eschbach. 2000. “Stainless Steel in Bone Surgery.” *Injury* 31(SUPPL. 4).
- Eddy Jai Poinern, G  rard, Sridevi Brundavanam, and Derek Fawcett. 2013. “Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant.” *American Journal of Biomedical Engineering* 2(6):218–40.
- F  rstr  m, Kanerva and. 2001. “Allergic Contact Dermatitis at the Application Site of an Electrosurgical Earthing Plate Occurring in a Windscreen Repairer.” *Contact Dermatitis* 44(2):97.
- Fortunato, E., P. Barquinha, and R. Martins. 2012. “Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances.” *Advanced Materials* 24(22):2945–86.
- Frosch, Karl Heinz and Klaus Michael St  rmer. 2006. “Metallic Biomaterials in Skeletal Repair.” *European Journal of Trauma* 32(2):149–59.
- Fujita, R., M. Sakairi, T. Kikuchi, and S. Nagata. 2011. “Corrosion Resistant TiO₂ Film Formed on Magnesium by Liquid Phase Deposition Treatment.” *Electrochimica Acta* 56(20):7180–88.
- Gu, X. N., N. Li, W. R. Zhou, Y. F. Zheng, X. Zhao, Q. Z. Cai, and Lihuan Ruan. 2011. “Corrosion Resistance and Surface Biocompatibility of a Microarc Oxidation Coating on a Mg-Ca Alloy.” *Acta Biomaterialia* 7(4):1880–89.
- Gu, X. N., W. Zheng, Y. Cheng, and Y. F. Zheng. 2009. “A Study on Alkaline Heat Treated Mg-Ca Alloy for the Control of the Biocorrosion Rate.” *Acta Biomaterialia* 5(7):2790–99.
- Gu, Xue Nan and Yu Feng Zheng. 2010. “A Review on Magnesium Alloys as Biodegradable Materials.” *Frontiers of Materials Science in China* 4(2):111–15.
- Guglielmi, Massimo and Alessandro Martucci. 2018. *Sol-Gel Nanocomposites*.
- Guillemot, Fabien. 2005. “Recent Advances in the Design of Titanium Alloys for Orthopedic Applications.” *Expert Review of Medical Devices* 2(6):741–48.
- Harle, Jamie, Hae Won Kim, Nicky Mordan, Jonathan C. Knowles, and Vehid Salih. 2006. “Initial Responses of Human Osteoblasts to Sol-Gel Modified Titanium with

- Hydroxyapatite and Titania Composition.” *Acta Biomaterialia* 2(5):547–56.
- Hernández-montes, Vanessa, Claudia Patricia Betancur-henao, and Juan Felipe Santamarín. 2017. “Titanium Dioxide Coatings on Magnesium Alloys for Biomaterials : A Review Recubrimientos de Dioxido de Titanio Sobre Aleaciones de Magnesio Para Biomateriales : Una Revisión.” 84(200):261–70.
- Hernández-Montes, Vanessa, Claudia Patricia Betancur-Henao, and Juan Felipe Santamarín. 2017. “Titanium Dioxide Coatings on Magnesium Alloys for Biomaterials: A Review TT - Recubrimientos de Dioxido de Titanio Sobre Aleaciones de Magnesio Para Biomateriales: Una Revisión.” *Dyna* 84(200):261–70.
- Hoche, H., C. Blawert, E. Broszeit, and C. Berger. 2005. “Galvanic Corrosion Properties of Differently PVD-Treated Magnesium Die Cast Alloy AZ91.” *Surface and Coatings Technology* 193(1-3 SPEC. ISS.):223–29.
- Hollstein, Frank, Renate Wiedemann, and Jana Scholz. 2003. “Characteristics of PVD-Coatings on AZ31hp Magnesium Alloys.” *Surface and Coatings Technology* 162(2–3):261–68.
- Hornberger, H., S. Virtanen, and A. R. Boccaccini. 2012. “Biomedical Coatings on Magnesium Alloys – A Review.” *Acta Biomaterialia* 8(7):2442–55.
- Hu, Junhua, Guan Shaokang, Caili Zhang, Chenxing Ren, Cuilian Wen, Zhaoqin Zeng, and Li Peng. 2009. “Corrosion Protection of AZ31 Magnesium Alloy by a TiO₂ Coating Prepared by LPD Method.” *Surface and Coatings Technology* 203(14):2017–20.
- Jankowski, A. F., R. M. Bionta, and P. C. Gabriele. 2002. “Internal Stress Minimization in the Fabrication of Transmissive Multilayer X- ray Optics.” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 7(2):210–13.
- Jones, Anthony C. and Michael L. Hitchman, ed. 2009. *Chemical Vapour Deposition Precursors, Processes and Applications*. Royal Society of Chemistry, www.rsc.org.
- Kainer, K. U., P. Bala Srinivasan, C. Blawert, and W. Dietzel. 2010. “Corrosion of Magnesium and Its Alloys.” *Shreir’s Corrosion* 51(8):2011–41.
- Kania, A., W. Pilarczyk, and R. Babilas. 2018. “Selected Properties of ZnO Coating on Mg-Based Alloy for Biomedical Application.” *Acta Physica Polonica A* 133(2):222–24.
- Kuroda, Daisuke, Mitsuo Niinomi, Masahiko Morinaga, Yoshihisa Kato, and Toshiaki Yashiro. 1998. “Design and Mechanical Properties of New β Type Titanium Alloys for Implant Materials.” *Materials Science and Engineering: A* 243(1–2):244–49.
- Leeuwenburgh, S., J. Wolke, J. Schoonman, and J. Jansen. 2003. “Electrostatic Spray Deposition (ESD) of Calcium Phosphate Coatings.” *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 66(2):330–34.
- Lei, Ting, Chun Ouyang, Wei Tang, Lian Feng Li, and Le Shan Zhou. 2010. “Enhanced Corrosion Protection of MgO Coatings on Magnesium Alloy Deposited by an Anodic Electrodeposition Process.” *Corrosion Science* 52(10):3504–8.
- Li, Haitao, Shoufan Rong, Pengfei Sun, and Qiang Wang. 2016. “Microstructure, Residual Stress, Corrosion and Wear Resistance of Vacuum Annealed TiCN/TiN/Ti Films Deposited on AZ31.” *Metals* 7(1):5.
- Li, P. H. and P. K. Chu. 2016. “Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications.” Pp. 3–28 in *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical*

Applications.

- Li, S. J., M. Niinomi, T. Akahori, T. Kasuga, R. Yang, and Y. L. Hao. 2004. "Fatigue Characteristics of Bioactive Glass-Ceramic-Coated Ti – 29Nb – 13Ta – 4 . 6Zr for Biomedical Application." 25:3369–78.
- Liu, Jiayang, Weijie Zhang, Hanying Zhang, Xinyao Hu, and Jing Zhang. 2014. "Effect of Microarc Oxidation Time on Electrochemical Behaviors of Coated Bio-Compatible Magnesium Alloy." *Materials Today: Proceedings* 1(1):70–81.
- Liu, Lian. 2017a. "Development of Novel Nanocomposite PVD Coatings to Improve Wear and Corrosion Resistance of Magnesium Alloys." (March).
- Liu, Lian. 2017b. *Development of Novel Nanocomposite PVD Coatings to Improve Wear and Corrosion Resistance of Magnesium Alloys*.
- Liu, Xuanyong, Paul K. Chu, and Chuanxian Ding. 2004. "Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials for Biomedical Applications." *Materials Science and Engineering R: Reports* 47(3–4):49–121.
- Livage, J. and D. Ganguli. 2001. "Sol-Gel Electrochromic Coatings and Devices: A Review." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 68(3–4):365–81.
- Marin, E., A. Lanzutti, L. Guzman, and L. Fedrizzi. 2012. "Chemical and Electrochemical Characterization of TiO₂/Al₂O₃ atomic Layer Depositions on AZ-31 Magnesium Alloy." *Journal of Coatings Technology and Research* 9(3):347–55.
- Marti, A. 2000. "Cobalt-Base Alloys Used in Surgery." *Injury* 31(SUPPL. 4):0–3.
- Mattox, Donald M. 1998. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*.
- Murugan, R. and S. Ramakrishna. 2005. "Development of Nanocomposites for Bone Grafting." *Composites Science and Technology* 65(15-16 SPEC. ISS.):2385–2406.
- Niinomi, Mitsuo, Takayuki Narushima, Masaaki Nakai, and Biological Reactions. 2015. *Advances in Metallic Biomaterials*. Vol. 4.
- Noël, J. J., N. Ebrahimi, and D. W. Shoesmith. 2018. "Corrosion of Titanium and Titanium Alloys." *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (June 2018):192–200.
- Nouri, A. and C. Wen. 2015. "Introduction to Surface Coating and Modification for Metallic Biomaterials." Pp. 3–60 in *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. Elsevier Ltd.
- Of, Recipients, This Draft, A. R. E. Invited, With Their Comments, O. F. Any, Relevant Patent, Rights Of, They A. R. E. Aware, I. N. Addition, T. O. Their, Evaluation As, Being Acceptable, F. O. R. Industrial, User Purposes, Draft International, Standards May, Occasion Have, T. O. Be, Considered In, Dards To, Which Reference, M. A. Y. Be, and Made In. 2014. "DRAFT INTERNATIONAL STANDARD ISO / FDIS Cobalt-Chromium-Molybdenum." 2013.
- P.J. Kelly*, R. D. Arnell and Centre. 2017. "Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications." *Aquaculture Research* 48(7):3450–63.
- Park, Joon B., Young Kon Kim. 2000. "Metallic Biomaterials." *CRC Press LLC*.
- Pawlowski, Lech. 2008. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Second Edi. Wiley.
- Peeples, C. R., K. P. Lamppa, P. L. Dreike, D. M. Mattox, and R. E. Cuthrell. 2002. "Residual Stress Anisotropy, Stress Control, and Resistivity in Post Cathode Magnetron Sputter Deposited Molybdenum Films." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6(5):2914–20.

- Persheyev, Saydulla, Yongchang Fan, Andrew Irving, and Mervyn J. Rose. 2011. "BV-2 Microglial Cells Sense Micro-Nanotextured Silicon Surface Topology." *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 99 A(1):135–40.
- Peterson, C. D., B. M. Hillberry, and D. A. Heck. 1988. "Component Wear of Total Knee Prostheses Using Ti-6Al-4V, Titanium Nitride Coated." *Journal of Biomedical Materials Research* 22(10):887–903.
- Pflumm, Raluca, Simone Friedle, and Michael Schütze. 2014. "Oxidation Protection of γ -TiAl-Based Alloys - A Review." *Intermetallics* 56:1–14.
- Planell, Josep A., Melba Navarro, George Altankov, Conrado Aparicio, Elisabeth Engel, Javier Gil, Maria Pau Ginebra, and Damien Lacroix. 2010. "Materials Surface Effects on Biological Interactions." Pp. 233–52 in *Advances in Regenerative Medicine: Role of Nanotechnology, and Engineering Principles*, edited by V. P. Shastri, G. Altankov, and A. Lendlein. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Pohler, Ortrun E. M. 2000. "Unalloyed Titanium for Implants in Bone Surgery." *Injury* 31(SUPPL. 4).
- Rani, R. Uma, K. Giri, and Thermal Systems Group. 1997. "Thermal Control Applications." (March).
- Rashidian Vaziri, M. R., F. Hajiesmaeilbaigi, and M. H. Maleki. 2010. "Microscopic Description of the Thermalization Process during Pulsed Laser Deposition of Aluminium in the Presence of Argon Background Gas." *Journal of Physics D: Applied Physics* 43(42).
- Rashidian Vaziri, M. R., F. Hajiesmaeilbaigi, and M. H. Maleki. 2011. "Monte Carlo Simulation of the Subsurface Growth Mode during Pulsed Laser Deposition." *Journal of Applied Physics* 110(4).
- Rautray, Tapash R., R. Narayanan, and Kyo-han Kim. 2011. "Progress in Materials Science Ion Implantation of Titanium Based Biomaterials." *Progress in Materials Science* 56(8):1137–77.
- Ross, P., J. MacCulloch, C. Clapp, and R. Esdaile. 2010. "The Mechanical Properties of Anodized Magnesium Die Castings." *SAE Technical Paper Series* 1(1999):769–74.
- Ryu, Hyun Sam and Seong-Hyeon Hong. 2010. "Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Ag-Containing MAO Coatings on AZ31 Magnesium Alloy Formed by Microarc Oxidation." *Journal of The Electrochemical Society* 157(4):C131.
- Scamans, G. M., N. Birbilis, and R. G. Buchheit. 2010. "Corrosion of Aluminum and Its Alloys." *Shreir's Corrosion* (April 2003):1974–2010.
- Selvakumar, N. and Harish C. Barshilia. 2012. "Review of Physical Vapor Deposited (PVD) Spectrally Selective Coatings for Mid- and High-Temperature Solar Thermal Applications." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98:1–23.
- Series, Pergamon Materials. n.d. *Non-Equilibrium Processing of Materials*.
- Shi, P., W. F. Ng, M. H. Wong, and F. T. Cheng. 2009. "Improvement of Corrosion Resistance of Pure Magnesium in Hanks' Solution by Microarc Oxidation with Sol-Gel TiO₂sealing." *Journal of Alloys and Compounds* 469(1–2):286–92.
- Speight, J. D. and M. J. Bill. 1973. "Observations on the Aging of Ti-Based Metallizations in Air/HCl Environments." *Thin Solid Films* 15(3):325–53.
- Stephen. 2011. "Protective Coatings for Magnesium Alloys." *Magnesium Alloys -*

- Corrosion and Surface Treatments* (December 1999).
- T S N S Narayanan, I S Park, M. H. Lee. 2015. *Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications*. 1st ed. Woodhead Publishing.
- Taha, Mohamed A., Nahed A. El-Mahallawy, Rawia M. Hammouda, and Sherif I. Nassef. 2010. "PVD Coating of Mg-AZ31 by Thin Layer of Al and Al-Si." *Journal of Coatings Technology and Research* 7(6):793–800.
- Tański, Tomasz. 2012. "Characteristics of Hard Coatings on AZ61 Magnesium Alloys." *Strojnicki Vestnik – Journal of Mechanical Engineering* 59(3):165–74.
- Tański, Tomasz. 2013. "Characteristics of Hard Coatings on AZ61 Magnesium Alloys." *Strojnicki Vestnik – Journal of Mechanical Engineering* 59(3):165–74.
- Thomé, L., P. Aubert, A. Turos, J. Jagielski, A. Abdul Kader, and A. Piatkowska. 2006. "Ion Implantation for Surface Modification of Biomaterials." *Surface and Coatings Technology* 200(22–23):6355–61.
- Tokunaga, Toko, Munekazu Ohno, and Kiyotaka Matsuura. 2018. "Coatings on Mg Alloys and Their Mechanical Properties: A Review." *Journal of Materials Science and Technology* 34(7):1119–26.
- VK Ganesh, K. Ramakrishna and Dhanjoo N. Ghista. 2005. "Biomechanics of Bone-Fracture Fixation by Stiffness-Graded Plates in Comparison with Stainless-Steel Plates." 15:1–15.
- Wu, Guosong. 2007. "Fabrication of Al and Al/Ti Coatings on Magnesium Alloy by Sputtering." *Materials Letters* 61(18):3815–17.
- Wu, Guosong, Jamesh Mohammed Ibrahim, and Paul K. Chu. 2013. "Surface & Coatings Technology Surface Design of Biodegradable Magnesium Alloys — A Review." *Surface & Coatings Technology* 233:2–12.
- Wuhdwhg, Khdw, I. R. U. Krxuv, L. Q. D. Surwhfwlyh, Dwprvskhuh Ri, Irupdwlrq Ri, L. Q. Wkh, Rxwhu Vfdo, L. L. Lqwhjudwlrq, and R. I. Lq. 2015. "Improving the Corrosion Resistance of Biodegradable Magnesium Alloys By." 403–6.
- Xu, Wanqiang, Nick Birbilis, Gang Sha, Yu Wang, John E. Daniels, Yang Xiao, and Michael Ferry. 2015. "A High-Specific-Strength and Corrosion-Resistant Magnesium Alloy." *Nature Materials* 14(12):1229–35.
- ASTM. (2010). Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of. ASTM International, C1624-05(Reapproved 2010), 1–29. <https://doi.org/10.1520/C1624-05R10.Scope>
- Zeng, Rong-Chang, Zheng-Zheng Yin, Xiao-Bo Chen, and Dao-Kui Xu. 2018. "Corrosion Types of Magnesium Alloys." *Magnesium Alloys - Selected Issue*.
- Zheng, Lanshi and S. Ramalingam. 2002. "Stresses in a Coated Solid Due to Shear and Normal Boundary Traction." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 13(5):2390–98.
- Zhu, Xiangrong, Zhigang Zhu, Cheng Chen, Naici Bing, Zhongping Xu, Yang Li, Qiurong Chen, Xiangrong Zhu, Zhigang Zhu, Cheng Chen, Naici Bing, Zhongping Xu, Yang Li, and Qiurong Chen. 2017. "Surface Properties Contrast between Al Films and TiO₂ Films Coated on Magnesium Alloys by Magnetron Sputtering." *Materials Research* 20(2):481–86.

ÖZGEÇMİŞ

Muhammad ZARKA, 2 Ekim 1991 yılında Halep'te doğdu. İlk ve orta lise eğitimi Halep'te tamamladı. 2010 yılında Halep Üniversitesinde, Malzeme Bilimi Mühendisliği bölümünden lisans derecesi başladı ve 2015'te birinci olarak mezun oldu. Halep'ten 2015'te İstanbul'a geldi ve bu sırada kendisi İngilizce öğrenimi başladı

2017 yılında, Atatürk Üniversitesinde, Yabancı Diller Merkezinde Türkçe eğitimi başladı ve 2018 Atatürk Üniversitesinde, Metalurji ve Malzeme mühendisliği, Malzeme bilim dalında Yüksek lisans programı başladı.