



**BETA-TİPİ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ALAŞIMLARININ
PVD TEKNİĞİ ile KONVANSİYONEL 316L METALİK
İMLANT MALZEMELER ÜZERİNE KAPLANMASI
ve İN-VİTRO KOROZYON DİRENÇLERİNİN
BELİRLENMESİ**

İlyas ATMACA

Danışman: Prof. Dr. Burak DİKİCİ

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2022

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**BETA-TİPİ Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ALAŞIMLARININ PVD TEKNİĞİ ile
KONVANSİYONEL 316L METALİK İMPLANT MALZEMELER ÜZERİNE
KAPLANMASI ve İN-VİTRO KOROZYON DİRENÇLERİNİN BELİRLENMESİ**
(Coating of beta-type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloys on Conventional 316L Metallic Implant
Materials with PVD Technique and Determination of in-vitro Corrosion Resistance)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlyas ATMACA

Danışman: Prof. Dr. Burak DİKİCİ

Erzurum
Ağustos, 2022

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

İlyas ATMACA tarafından hazırlanan “Beta-Tipi Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr Alaşımlarının P Tekniği İle Konvansiyonel 316L Metalik İmplant Malzemeler Üzerine Kaplanması ve İn-Vitro Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi” başlıklı çalışması 25 / 08 / 2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Metalurji ve Malzeme Ana Bilim Dalı, Malzeme Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof.Dr.Vefa EZİRMİK <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Danışman:	Prof. Dr. Burak DİKİCİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Jüri Üyesi:	Doç.Dr. Aslı GÜNAY BULUTSUZ <i>Yıldız Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

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

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır.

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Burak DİKİCİ danışmanlığında sunulan “Beta-Tipi Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr Alaşımlarının PVD Tekniği İle Konvansiyonel 316L Metalik İmplant Malzemeler Üzerine Kaplanması Ve İn-Vitro Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	7	30
Kuramsal Temeller	10	30
Materyal ve Metot	20	35
Araştırma Bulgular ve Tartışma	6	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	9	25

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

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

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
İlyas ATMACA	Prof. Dr. Burak DİKİCİ
25.8.2022	25.8.2022
İmza: Aslı Islak İmzalıdır.	İmza: Aslı Islak İmzalıdır.

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

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

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olup her türlü bilgi ve yardımını esirgemeyen ve her koşulda beni çalışmaya teşvik eden değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Burak DİKİCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın çeşitli kısımlarında yardımlarını esirgemeyen; Atatürk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden Sayın Prof. Dr. Vefa EZİRMİK'e, teşekkür ederim.

Çalışmalarım sürecinde desteği ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Selcan ATMACA 'ya, kızlarım Fatıma Zehra ve Beyzanur ATMACA'ya teşekkür ederim.

İlyas ATMACA



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BETA-TİPİ Tİ-29NB-13TA-4.6ZR ALAŞIMLARININ PVD TEKNİĞİ İLE KONVANSİYONEL 316L METALİK İMPLANT MALZEMELER ÜZERİNE KAPLANMASI VE İN-VİTRO KOROZYON DİRENÇLERİNİN BELİRLENMESİ

İlyas ATMACA

Danışman: Prof. Dr. Burak DİKİCİ

Amaç: Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik üzerine Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)-Cr/Mo katkılı alaşımların PVD tekniği ile kaplanmaları ve in-vitro korozyon dirençlerinin elektrokimyasal tekniklerle araştırılması amaçlanmıştır.

Yöntem: 316L paslanmaz çeliği TNTZ-Cr/Mo ile PVD tekniği kullanılarak başarılı şekilde kaplanmıştır. Kaplamaların in-vitro korozyon dirençleri potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Kaplamaların karakterizasyon çalışmaları taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), X-ışını kırınım (XRD) ve mikrosertlik ölçümü (Knoop) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, kaplamaların hidrofilik durumlarını karşılaştırmak için kontak açısı ölçümleri de yapılmıştır.

Bulgular: SEM ve XRD analizleri yapılan kaplamaların kristal yapıda ve homojen olduğunu göstermiştir. TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kaplamalar yüzeyin ıslanabilirliğini artırmıştır. Kaplamalar iyi korozyon direnci gösterip yüzeylerin sertlik değerlerini artırmıştır. En yüksek korozyon direncini TNTZ-Mo kaplaması göstermiştir.

Sonuç: Mekanik ve korozyon sonuçları birlikte değerlendirildiğinde TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kaplamaların biyomedikal implantların doku/implant arayüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: 316L, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), PVD, korozyon

Haziran 2022, 67 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

COATING OF BETA-TYPE Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ALLOYS ON CONVENTIONAL 316L METALLIC IMPLANT MATERIALS WITH PVD TECHNIQUE AND DETERMINATION OF IN-VITRO CORROSION RESISTANCE

İlyas ATMACA

Supervisor: Prof. Dr. Burak DİKİCİ

Purpose: In this study, the coating of the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)-Cr/Mo alloys on 316L stainless steel by the PVD technique was aimed.

Method: TNTZ-Cr/Mo alloy has been successfully coated on 316L stainless steel by using the PVD technique. The in-vitro corrosion resistance of the coatings was measured by the potentiodynamic polarization technique. The characterization studies of the coatings were carried out by using a scanning electron microscope (SEM), an energy dispersion spectroscopy (EDS), an X-ray diffraction (XRD), and microhardness measurement (Knoop). In addition, contact angle measurements were performed on the coated surfaces to compare their hydrophilic behaviours.

Findings: The SEM and XRD analyzes showed that the coatings have a crystalline structure and a homogeneous distribution. TNTZ-Cr and TNTZ-Mo coatings increased the wettability of the surface. All coatings showed good corrosion resistance to uncoated surfaces and increased the hardness values of the 316L stainless steel. TNTZ-Mo coating showed the highest corrosion resistance.

Results: It was concluded from corrosion and mechanical tests that TNTZ-Cr and TNTZ-Mo coatings can be used to progress the tissue/implant interface properties of biomedical implants.

Keywords: 316L, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), PVD, corrosion

June 2022, 67 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	8
Biyomalzemeler	8
Biyomalzemenin Tarihçesi ve Önemi	8
Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	9
Seramik biyomalzemeler.....	10
Polimerik biyomalzemeler	10
Kompozit biyomalzemeler	10
Metalik biyomalzemeler.....	11
Biyouyumluluk.....	15
Metalik Biyomalzemelerin Yüzeyindeki Biyolojik Etkileşimler.....	16
Aşınma davranışı.....	17
Biyomedikal Malzemelerin Kullanım Alanları.....	19
Biyomedikal Malzemelerin Yüzey Kaplama Teknikleri	20
Yüzey Kaplama Tekniklerinin Sınıflandırılması	20
Buhar faz kaplamaları	21
Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	21
Buharlaştırma yönetimi ile PVD	23
Manyetik Sıçratma Yöntemi İle PVD	24
MATERYAL ve YÖNTEM	26
Taban Malzemeler.....	26
PVD Kaplama İşlemi	27
Karakterizasyon İncelemeleri.....	29
SEM yüzey incelemeleri	29

XRD analizleri	29
Taramalı profilometre ölçümleri	30
Yüzey kontak açısı ölçümleri.....	31
Knoop mikrosertlik analizi.....	31
İn-Vitro Korozyon Testleri	32
Yapay Vücut Sıvısı (SBF) hazırlama	33
Aşınma Testi	35
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	36
Kaplamaların Kalınlık Ölçümü	36
Kaplamaların Yüzey Karakterizasyonu	36
Sem analizi	36
EDS analizi.....	37
Profilmetre incelemeleri.....	39
İslanabilirlik (Temas Açısı) Analizi	40
Mikro sertlik testi (Knoop).....	41
XRD analizleri	41
İn Vitro Korozyon Test Sonuçları.....	42
Kaplamaların Korozyon Sonrası Yüzey Morfolojileri.....	43
Aşınma Testi	45
SONUÇLAR.....	48
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	54

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Biyomedikal Malzemelerin Sınıflandırılması ve Karşılaştırılması	9
Tablo 2. Metalik İmplant Malzemeler ve Kortikal Kemik Mekanik Özellikleri.....	11
Tablo 3. 316L Çeliğinin Kimyasal Bileşim Oranı.	12
Tablo 4. Titanyum ve Alaşımlarının Başlıca Avantajları ve Dezavantajları	13
Tablo 5. Titanyum Alaşımlarının Türleri ve Özellikleri.....	14
Tablo 6. β Tipi Titanyum Alaşımlarının Farklı Avantaj ve Dezavantajları.....	15
Tablo 7. Tıbbi ve Dental Materyal Örnekleri ve Uygulamaları	19
Tablo 8. Çalışmada için Kullanılan 316L'nin Kimyasal Bileşim Oranı	26
Tablo 9. Çalışmada Kullanılan 316L'nin Mekanik Özellikleri.....	26
Tablo 10. TNTZ Alaşımının Kimyasal Bileşimi	26
Tablo 11. Çalışmada Kullanılacak SBF İçin Kullanılan Reaktifler ve Miktarları.....	34
Tablo 12. Aşınma Deneyi Parametreleri.....	35
Tablo 13. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerine Ait Korozyon Parametreleri.	43
Tablo 14. Numunelerin aşınma testi sonrası sürtünme katsayıları ve aşınma iz genişlikleri ..	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. (a) Bir silikon wafer üzerinde biriktirilen filminin kesitsel SEM mikrografı ve (b) 316L, c) CoCrMo ve (d) Ti6Al4V altlıklar üzerinde biriktirilen filmlerin yüzey morfolojileri.....	3
Şekil 2. (a) %3,5 NaCl solüsyonunda polarizasyon eğrisi; (b) Nyquist numune grafiği	4
Şekil 3. (a) TiNbMoMnFe ince filmin harita analizi, (b) TiNbMoMnFe ince filmin EDS analizi	4
Şekil 4. (a) Kaplamalı 316L üzerindeki çukurların optik görüntüsü, (b) Kaplamalı 316L üzerindeki çukurların SEM görüntüsü, (c) Kaplamasız 316L üzerindeki çukurların optik görüntüsü, (d) Döngüsel potansiyodinamik testten sonra 316L üzerindeki çukurların SEM görüntüsü	5
Şekil 5. Biyomalzemelerin sınıflandırılması.....	9
Şekil 6. 316L Paslanmaz çelik kemik kırığı sabitleme plakası ve vidası.....	12
Şekil 7. Titanyumun kristal yapıları.....	14
Şekil 8. Polarizasyon direnci ile saf metallerin biyoyumluluğu arasındaki ilişki	15
Şekil 9. Doku biyometaryal etkileşimleri: değişen zaman ve uzunluk ölçeğinde biyolojik sistemler ve biyometaryal yüzeyi arasındaki ara yüzde meydana gelen olayların gösterimi.....	17
Şekil 10. Kalça protezinde oluşan aşınma örneği.....	17
Şekil 11. Korozyona uğramış bir kalça protezi	18
Şekil 12. Yüzey kaplama teknikleri (Advanced Surface Coating Book)	21
Şekil 13. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniklerinin sınıflandırılması.....	22
Şekil 15. İyon-katı etkileşimlerindeki sıçratma mekanizması.....	24
Şekil 16. Manyetik sıçratma yöntemi.....	25
Şekil 17. Çalışmada kullanmak üzere hazır alınmış 316L rod ve kesilerek hazırlanmış numune örneği ve boyutu.....	27
Şekil 18. PVD kaplama cihazı.....	28
Şekil 19. Numunelerin zımparalama sonrası, parlatma sonrası ve kaplama sonrası görüntüleri	29
Şekil 20. SEM ve EDS cihazları	29
Şekil 21. XRD cihazı.....	30
Şekil 22. Çalışmada kullanılan profilmetre cihazı görüntüsü	31
Şekil 23. Temas açısı ölçüm cihazı	31
Şekil 24. Mikrosertlik test cihazının görüntüsü.....	32

Şekil 25. Numunelerin bakalit kalıba alınması ve korozyon testi öncesi hazırlanmış numuneler.....	32
Şekil 28. SBF hazırlanmasında kullanılan maddeler	34
Şekil 29. SBF hazırlanması için kullanılan hassas terazi (a), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (b), pH ölçer (c).....	34
Şekil 30. Pin-on-Disk deney düzeneği görseli	35
Şekil 31. 316L üzerine yapılan kaplamaların kesit görüntüleri (a) TNTZ -Cr (b) TNTZ-Mo	36
Şekil 32. Farklı büyütme ölçeklerinde kaplanan numunelerin SEM görüntüleri (a) ve (b) TNTZ-Cr, (c) ve (d) TNTZ-Mo.	36
Şekil 33. TNTZ-Cr kaplamanın EDS analizi	37
Şekil 34. TNTZ-Mo kaplamanın EDS analizi.....	38
Şekil 35. 316L altlık üzerindeki TNTZ-Cr kaplamanın yüzey EDS haritaları	39
Şekil 36. 316L altlık üzerindeki TNTZ-Mo kaplamanın yüzey EDS haritaları.....	39
Şekil 37. TNTZ-Cr kaplaması yüzey topografya görüntüsünün 3D görüntülenmesi	40
Şekil 38. TNTZ-Mo kaplaması yüzey topografya görüntüsünün 3D görüntülenmesi.....	40
Şekil 39. (a)Kaplamasız 316L, (b)-TNTZ-Cr (c)-TNTZ-Mo kaplamalı numunelerin ıslanabilirlik analizi.....	40
Şekil 40. 316L ve kaplamalara uygulanan sertlik sonuçları (kullanılan yük 500mN).	41
Şekil 41. 316L ve Kaplamaların XRD sonuçları.....	42
Şekil 42. 316L, TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo serilerine ait karşılaştırmalı PDS eğrisi.	43
Şekil 43. TNTZ-Cr kaplamanın farklı büyütmede korozyon sonrası SEM yüzey morfolojisi	44
Şekil 44. TNTZ-Mo kaplamanın korozyon sonrası SEM yüzey morfolojisi	44
Şekil 46. Numunelerin karşılaştırmalı olarak kayma mesafesi/Sürtünme katsayısı ilişkisi.....	46
Şekil 47. Numunelerin aşınma izlerinin 3D profilmetre görüntüleri	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Celsius derece
µm	: Micrometre
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
Ca	: Kalsiyum
Co	: Cobalt
Co-Cr	: Kobalt-Krom
CP-Ti	: Saf titanyum
Cr	: Krom
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru Akım
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
HA	: Hidroksiapatit
K	: Kelvin
ml	: Millilitre
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
PDS	: Potansiyodinamik Polarizasyon
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
RF	: Radyo Frekans
SBF	: Yapay vücut sıvısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO₂	: Silikon dioksit
Ta	: Tantalyum
Ti	: Titanyum
TiO₂	: Titanyum dioksit
TNTZ	: Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr
V	: Vanadyum
XRD	: X-Işını Kırınım Cihazı
Zr	: Zirkonyum
α	: Alfa
β	: Beta
P	: Yoğunluk (g/cm ³)

GİRİŞ

İlaçlar dışında tıbbi bir amaç için tasarlanmış bütün malzemeler biyomalzeme olarak isimlendirilmektedir. Daha detaylı bir tanım yapılacak olursak yapay veya doğal yollarla elde edilebilen materyallerin, canlı sistemlerde bulunduğu yerde sistemin tamamı veya bir bölümünde iyileştirici ve/veya destekleyici rol oynayan malzemelerdir. Ayrıca, organ, doku ve sistemin bir elemanının görevini üstlenen, toksik ve alerjik etki oluşturmeyen malzemelere de biyomalzeme denilmektedir.

Günümüzde yaşam standartlarının iyileşmesi, yaşlı nüfusun artması, insanlarda kaliteli yaşam beklentisinin oluşması biyomalzemelere olan talebi gün geçtikçe artırmaktadır. Bu talep konu üzerine yapılan çalışmalarında artmasına sebep olmuştur.

Biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit olmak üzere başlıca dört grupta incelenebilir. Metal esaslı biyomalzemeler sahip oldukları yüksek süreklilik, iyi mukavemet, kolay şekillendirilebilirlik özellikleri nedeniyle implantasyon işlemlerinde sıklıkla tercih edilmektedirler. Biyomalzeme olarak en çok tercih edilen metal ve alaşımları ise 316L paslanmaz çelikler, CoCr alaşımları, Ti ve alaşımları ile NiTi alaşımlarıdır (Dikici et al., 2015). Bununla birlikte metalik biyomalzemeler vücut içinde zamanla iyon salınımında bulunmaları, dokulara göre sert olmaları, korozyona uğramaları, kemiğe göre yoğunluklarının yüksek olması gibi dezavantajlara sahiptirler. Vücut içinde kullanılacak bir biyomalzemedan istenilen en önemli özellik biyoyumluluktur. Vücut sıvısı ile temas halinde olan bir malzeme toksik ve alerjik etki oluşturmamasının yanı sıra yeterli mekanik özellikler, yüksek korozyon direnci ve düşük maliyet özelliklerine de sahip olmalıdır (Güven, 2014).

Metalik biyomalzemeler güçlü mekanik dayanç gerektiren kas/iskelet sisteminde kullanıma daha çok uygundur ve genellikle kemik plakalar, vida, kalp pilleri, kalça kemiği, diz protezleri, diş implantları, yüz çene cerrahisi, kalp kapakçıkları gibi birçok uygulamada rahatlıkla kullanım alanı bulabilmektedirler. Östenitik paslanmaz çeliğinin ağırlıkça karbon azaltılarak 316L paslanmaz çeliği üretilmiştir ve bu çelik biyomalzeme olarak yaygın kullanıma sahiptir. Günümüzde üstün kütleli (yığın) özelliklere sahip bu çeliğe farklı katkılar ve yüzey işlemleri uygulayarak biyoyumluluğunu iyileştirilmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu malzemelerin CoCr ve Ti alaşımlarına oranla en önemli avantajı düşük maliyetleridir, en büyük dezavantajları ise vücut ortamına uzun süre maruz kaldıklarında korozyona uğrayarak hasara uğramalarıdır. 316L paslanmaz çelikler özellikle çukurlaşma korozyonuna karşı duyarlıdır ve bu duyarlılıklarının ortadan kaldırılıp, biyoyumluluklarının ve aşınma

dirençlerinin artırılması için çok farklı bileşimlerden oluşan yapılar ile kaplanmaktadır (Q. Chen & Thouas, 2015).

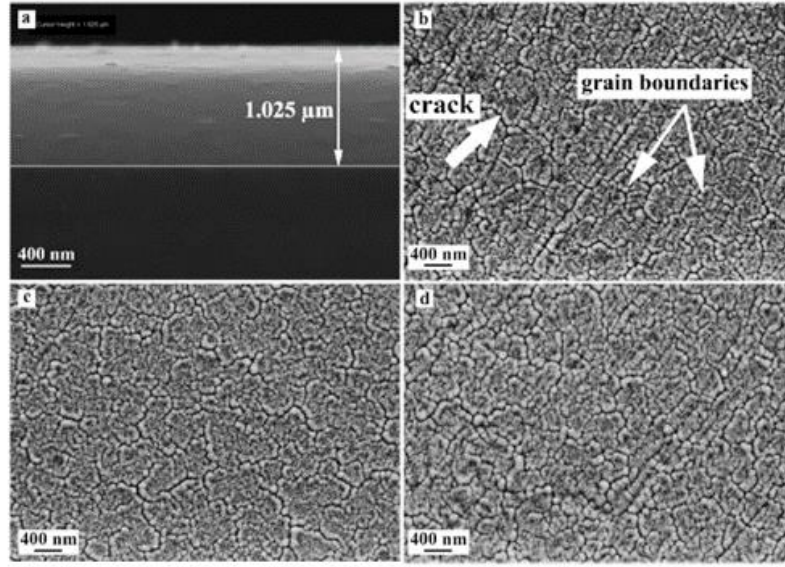
Bu amaçla çok sayıda yüzey kaplama tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği; nispeten düşük üretim maliyeti, yüksek korozyon ve aşınma direnci, kaplama tabakası ile altlık arasında iyi adhezyon direnci sağlaması nedeniyle yaygın kullanılan bir ince film kaplama tekniğidir (Elmkhah et al., 2020).

Son yıllarda çok sayıda toksik ve alerjik olamayan elementin bir araya getirilerek alaşım yüzeylerine kaplanması işlemi PVD teknikleri ile yapılmaktadır. Yüksek entropili alaşım (YEA) adı verilen bu alaşımlar üstün performans özellikleri nedeniyle ilgi çekicidirler (Peighambardoust et al., 2021; Razazzadeh et al., 2021; Tsau & Chang, 2013).

Aşağıdaki bölümde metal esaslı biyomalzemeler üzerine PVD tekniği ile yapılan kaplamaların deneysel bulguları özetlenmiştir.

Tsau ve Chang (Tsau & Chang, 2013) TiCrZrNb alaşımını önce ark ergitme yöntemi ile üretmişler sonra, Si wafer ve SiO₂/Si altlıklar üzerine DC PVD tekniği ile kaplamışlardır. Çalışmada kaplama tabakasına değişik oranlarda azot (N) ilavesinin mikro yapısal ve mekanik özellikler üzerine etkisini araştırmışlardır. Kaplamaların SEM görüntülerinde her ne kadar granüller tane yapısına rastlanmış olsa da, kaplama tabakasının amorf yapıda olduğu hem XRD hem de TEM analizleri ile doğrulanmıştır. Mekanik test ölçümlerine göre ise TiCrZrNb kaplama tabakasına N girişi ile birlikte sertlik ve Young modül değerlerinin azaldığını bildirmişlerdir.

Peighambardoust ve diğerleri (Peighambardoust et al., 2021) yaptıkları çalışmada Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Nb_{0.5}Hf_{0.5} yüksek entropili alaşım hedeflerini ark ergitme yöntemiyle üretmişler ve RF PVD yöntemi ile 316L, CoCrMo ve Ti6Al4V altlıklar üzerine kaplamışlardır. Kaplama filminin mikro yapısı, mekanik özellikleri ve elektrokimyasal davranışı araştırılmış ve kaplanmamış taban malzemelerle karşılaştırılmışlardır. Yapılan XRD analizlerinde biriktirilen filmlerin amorf bir yapıya sahip olduğu ve bu durumun, alaşım elementlerinin sahip olduğu yüksek karıştırma entropisi, düşük entalpi ve atomik boyut farklılıkları nedeniyle oluşan uzun süreli difüzyona bağlanmıştır (Ren et al., 2013). Ayrıca PVD biriktirme esnasında kaplama bileşenleriyle taban malzeme arasındaki büyük sıcaklık değişiminin bu amorf yapı üzerinde etkili olduğunu ve kaplamaların kristalizasyon seviyesini azalttığını belirtmişlerdir. Benzer bir yaklaşım başka araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (T. K. Chen et al., 2005; Y. Y. Chen et al., 2005). Yapılan morfolojik analizlerde kaplama kalınlığının yaklaşık 1 µm civarında olduğu, tüm altlıklar için filmin sürekli ve karnabahar benzeri bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 1).

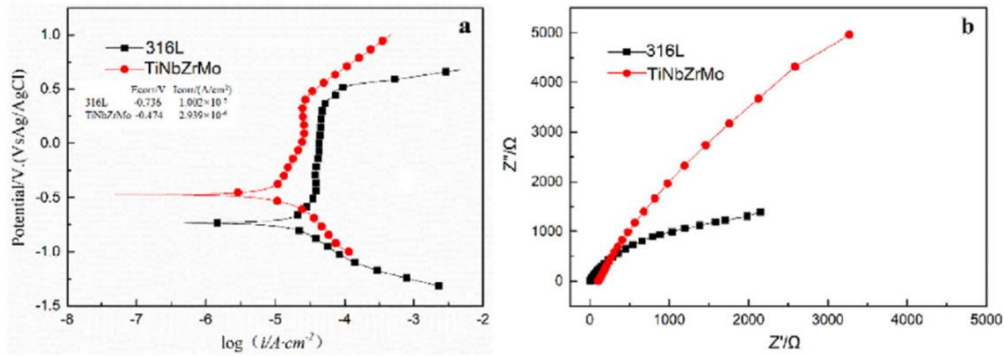


Şekil 1. (a) Bir silikon wafer üzerinde biriktirilen filminin kesitsel SEM mikrografi ve (b) 316L, c) CoCrMo ve (d) Ti6Al4V altlıklar üzerinde biriktirilen filmlerin yüzey morfolojileri (Peighambardoust et al., 2021).

Şekil 1'de görüldüğü gibi, tane sınırları boyunca kaplamalarda bazı çatlaklar gözlemlenmiştir. Yazarlar bu durumu biriktirme işlemi sırasında ortaya çıkan iç gerilmelere bağlamışlardır (Tsau et al., 2015). EDS analizleri ise filmi oluşturan bileşenlerin yapıya homojen olarak dağıldığını ortaya koymuştur. AFM görüntüleri incelenmiş ve kaplanmamış malzemelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin (R_a), 316L, CoCrMo ve Ti6Al4V için sırasıyla 1.63, 1.71 ve 1.92 nm olarak ölçülmüştür. Kaplanmış filmlerde ise bu değerler 316L, CoCrMo ve Ti6Al4V altlıkları için sırasıyla 2.05, 2.11 ve 2.27 nm olarak belirlenmiştir. Kaplama sonrası artan yüzey pürüzlülüğünün ise karnabahar yapısından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Çalışmada ayrıca kaplamaların korozyon davranışı in-vitro şartlar altında potansiyodinamik polarizasyon (PDS) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri ile araştırılmıştır. Sonuçlar 316L ve CoCrMo altlıklar üzerindeki kaplamaların çukurcuk korozyonuna karşı duyarlı olduğunu ortaya koyarken Ti6Al4V numunesi üzerindeki kaplamanın ise pasifleştiğini ortaya çıkarmıştır. Buna paralel olarak Ti6Al4V üzerindeki kaplamanın polarizasyon direnci (R_p) ise 316L ve CoCrMo numuneleri üzerindeki kaplamaların R_p değerinden daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu durum Ti6Al4V üzerindeki kaplamanın adezyon direncinin 316L ve CoCrMo alaşım üzerindeki kaplamadan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu çalışma sonuçları Ti1.5ZrTa0.5Nb0.5Hf0.5 alaşım yapısının biyomedikal uygulamalar için potansiyel bir aday olabileceğini ortaya koyması yönü ile dikkate değerdir.

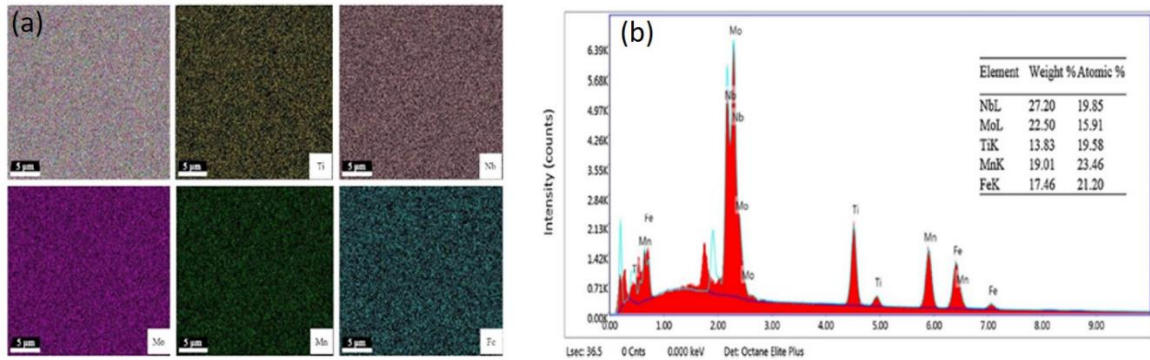
Huang ve ark. (Huang et al., 2021) 316L paslanmaz çelik üzerine TiNbZrMo alaşımlarını sentezlemişler. Kaplamaların sertliği Vickers yöntemiyle, korozyon dirençleri ise elektrokimyasal polarizasyon ve empedans yöntemleri ile belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca

kaplamaların aşınma dirençleri de karşılaştırılmıştır. Yapılan analiz sonucunda kaplamanın mikro sertlik değerinin (410HV), kaplanmamış 316L taban malzemeye oranla (190 HV) yaklaşık iki kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Aşınma testleri ise sürtünme katsayısının kaplamadan sonra düştüğünü ve değerinin kaplanmamış ve kaplanmış yapılar için sırasıyla 0.66 ve 0.45 olduğunu göstermiştir. %3.5 NaCl çözeltisinde yapılan elektrokimyasal testler ise kaplamanın polarizasyon direncinin (4960 ohm) taban malzemedan (1390 ohm) yaklaşık 3,6 kat daha yüksek olduğunu ve kaplamanın kapasitansı ile toplam direncinin düşük frekanslarda arttığını ortaya koymuştur (Şekil 2). Çalışma TiNbZrMo kaplamasının 316L alaşımının korozyon direncini fark edilir derecede iyileştirdiğini ortaya koymuştur.



Şekil 2. (a) %3,5 NaCl solüsyonunda polarizasyon eğrisi; (b) Nyquist numune grafiği

Razazzadeh ve ark (Razazzadeh et al., 2021) TiNbMoMnFe alaşımlarını DC PVD sistemi ile 316L üzerine biriktirilmişlerdir. Sentezlenen filmlerin XRD analizleri kaplamanın 76nm tane boyutunda kristalin katı çöz ve amorf faz bileşiminde olduğunu EDS analizleri ise kaplanan alaşım elementlerinin yapıya üniform bir dağılım yaptığını ortaya koymuştur (Şekil 3). Ringer solüsyonunda 1 saat boyunca 316L altlık ve TiNbMoMnFe ince filmin OCP davranışı incelendiğinde TiNbMoMnFe ince filmin OCP değerlerinin kaplanmamış 316L alaşımına göre daha soy potansiyelde olduğu göstermiştir.

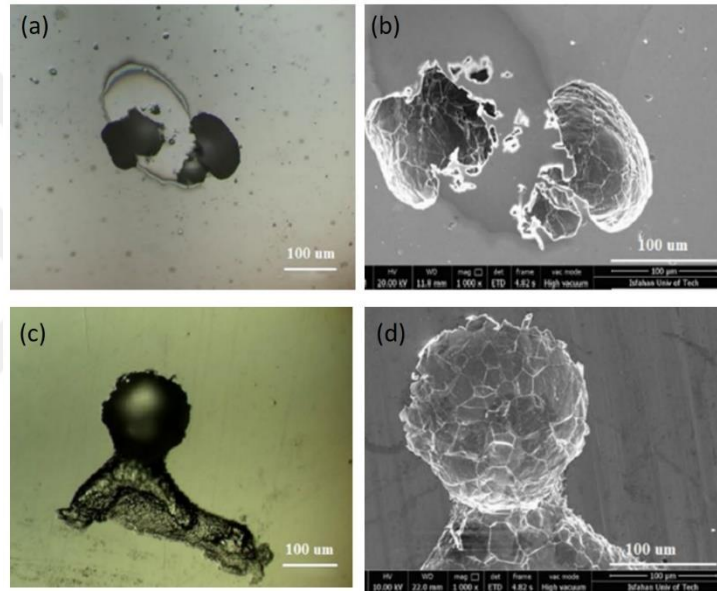


Şekil 3. (a) TiNbMoMnFe ince filmin harita analizi, (b) TiNbMoMnFe ince filmin EDS analizi

Kesitsel SEM görüntüleri incelenmesinde biriken filmin kalınlığının yaklaşık 670 nm olduğu ölçülmüştür. Kaplamanın korozyon akım yoğunluğunun kaplanmamış 316L ye oranla

%30 daha düşük olduğu ayrıca çukurcuk korozyon direncinin ve pasif film kararlılığının daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Çalışma aynı zamanda ince filmlerin ıslanabilirlik açısının daha yüksek olduğunu ortaya koymasına rağmen tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde TiNbMoMnFe esaslı kaplamaların biyomalzeme uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermesi açısından dikkate değerdir.

Kaplanmış ve altlık örneklerinin polarizasyon direnci (R_p) incelendiğinde TiNbMoMnFe'nin 316L alt tabakadan daha büyük bir R_p değerine sahip olduğu görülmüş. Bu sonuçlar, polarizasyon testlerinden sonra korozyona uğramış yüzlerden alınan optik ve SEM görüntüleri dayanılarak doğrulanmıştır. Sonuçlar kaplanmış yüzeylerin kaplanmamış 316L yüzeylerine oranla çukurcuk korozyonuna karşı daha dirençli olduğunu göstermiştir (Şekil 4).



Şekil 4. (a) Kaplamalı 316L üzerindeki çukurların optik görüntüsü, (b) Kaplamalı 316L üzerindeki çukurların SEM görüntüsü, (c) Kaplamasız 316L üzerindeki çukurların optik görüntüsü, (d) Döngüsel potansiyodinamik testten sonra 316L üzerindeki çukurların SEM görüntüsü

Jarlöv (Jarlöv, 2020) yaptığı çalışmada 316L paslanmaz çelik üzerine PVD sistemi kullanarak biriktirilen TiZrNbTa ince filmlerinin elektrokimyasal özelliklerini polarizasyon ve empedans testleri ile değerlendirmiştir. Kaplanan numuneler, kaplama parametrelerine bağlı olarak ya kristalli ya da amorf yapılar oluşturmuştur. Kristal filmler, iki farklı katmana sahip düşük yoğunluklu uzun nano sütunlardan oluşurken, amorf filmlerin yine nano sütunlu olmak üzere daha yüksek gözenekliliğe sahip oldukları görülmüştür. Buradan yola çıkarak kaplama parametrelerinin farklı kristal yapı ve yüzey morfolojisine sahip filmler verebileceği bildirilmiştir. 316L üzerine yapılan TiZrNbTa kaplamaların H_2SO_4 ve HCl çözeltileri içerisinde elde edilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde kaplamaların $8 \times 10^{-6} A/cm^2$ 'lik akım yoğunluğu değerinde pasifleştiği görülmüştür. Ancak HCl çözeltisine maruz kalan kaplamaların daha

düşük potansiyelerde (1,3V) transpasiv bölgeye geçtiğinin bu değerin H_2SO_4 çözeltisinde yaklaşık 1,6 V civarında olduğu görülmüştür. Bu durum oluşan koruyucu oksit tabakasının elektrolitin doğasına bağlı olarak HCl çözeltisi içerisindeyken daha düşük potansiyelerde çözünmeye başladığını göstermektedir. Bu durumun Si üzerine yapılan kaplamalarda görülmemesi diğer bir ifadeyle kaplamaların 3V'a kadar polarize edilmesine rağmen pasif davranışın devam etmesi 316L üzerine yapılan filmlerde çizikler, çatlaklar ve delikler gibi çeşitli kusurların varlığından kaynaklandığını akla getirmektedir. Çünkü çözelti çatlak ve yarıklara sızarak korozyonun daha erken başlamasına ve pasif filmin kırılmasına neden olmaktadır. TiZrNbTa kaplamalar, bir PEMFC'(proton değişim zarı yakıt hücresi)' de kullanım için gerekli olandan daha yüksek potansiyelerde umut verici korozyon özellikleri göstermiş ve yüksek korozif ortamlarda zorlu uygulamalar için uygun olabileceği desteklenmiştir.

Fonseca ve arkadaşları (Fonseca et al., 2019) yaptıkları çalışmada 316L paslanmaz çelik üzerine DC PVD sistemiyle yaptıkları NbAlN ince filmlerin korozyon dirençlerinin %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde potansiyodinamik ve empedans testleri ile araştırmışlardır. Kaplama yüzeylerinde oluşan Nb_2O_5 ve $Al(OH)_3$ oksit tabakaların kaplamanın korozyon direncinin artırıp porozitesini azalttığını ifade etmişlerdir.

Tüten ve arkadaşları (Tüten et al., 2019) yaptıkları çalışmada PVD yöntemiyle Ti6Al4V altlıklar üzerine TiTaHfNbZr biriktirmişler.

TiTaHfNbZr alaşım filmleri için yüzey incelemeleri sonucunda, küçük tane boyutu ve homojen amorf yapı rapor edilmiştir. Ti6Al4V altlık ve TiTaHfNbZr alaşım filmlerinin Vickers sertlik değerleri ve elastik modülleri belirlenmiştir. Buna göre, Ti6Al4V altlık Vickers sertlik ve elastik modülünün ortalama değerleri sırasıyla 3.46 ± 0.17 GPa ve 115 ± 1.4 GPa iken, TiTaHfNbZr filmleri daha yüksek sertlik ve elastik modül değerleri, yani 12.51 ± 0.34 GPa ve 181.3 ± 2.4 GPa sergilemişlerdir. TiTaHfNbZr filmleri, oda sıcaklığında sertlik ve elastik modül açısından mekanik özelliklerde etkileyici bir gelişme gösterdiği belirtilmiştir. Ti6Al4V altlığın ve TiTaHfNbZr filminin AFM yüzey pürüzlülüğü, incelenmiş Ti6Al4V altlığın yüzeyinin 0.85 nm'lik bir pürüzlülük ile oldukça pürüzsüz olmasına rağmen TiTaHfNbZr kaplama karnabahar benzeri yapılar sergilediği için pürüzlülüğü 2.78 nm olarak ölçülmüştür. Yüzey kaplamasının sertlik ve elastik modülündeki önemli artış, kaplamaların biyomedikal uygulamalar için uygunluğunu belirleyen aşınma direnci ve sürtünme katsayısı gibi tribolojik özelliklerin gelişmesine yol açmıştır. Elde edilen bulgular, TiTaHfNbZr kaplamanın özellikle uzun süreli ortopedik implantlar için aşınma ve çatlama karşı etkili bir koruma olarak hizmet edebileceği belirtilmiştir.

Bedir (Bedir, 2019) yaptığı çalışmada RF PVD yöntemi kullanarak 316L paslanmaz çelik altlık üzerine TiTaHfNbZr alaşımı kaplamış. Kaplanan malzemelerin yüzey morfolojilerini incelemiştir. Yaptığı incelmeler sonucunda kaplanan alaşımların 316L paslanmaz çelik numunelerin mekanik özelliklerini iyileştirerek aşınma dayanımlarını artırdığı görülmüştür. Kaplamaların, 316L paslanmaz çelik yüzeylerine kıyasla hidroksiapatit partiküllerinin oluşması için çok daha uygun olduğu görülmüştür. TiTaHfNbZr alaşım kaplamalarının kaplandıkları yüzeyin biyoaktifliğini artırdığı dile getirilmiştir. Herhangi bir yüzey kusuruna sahip olmayan kaplamaların, termal oksidasyon ile oksitlendiklerinde iyon salınımını yüksek oranda engellediği görülmüş. Ancak, kaplama yüzeyindeki herhangi bir çizik, kopuk ya da deliğin, kaplama yapılmamış bir 316L paslanmaz çeliğinden çok daha fazla miktarda Ni iyonu salınımına sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Çalışmada yapılan analizler, TiTaHfNbZr alaşım kaplamalarının metalik implant malzemelerinin biyomalzeme olarak performanslarını iyileştirmede yüksek oranda etkili olduğu görülmüştür. 316L paslanmaz üzerine kaplanan TiTaHfNbZr alaşımın toksik iyon salınımını engellediği ve çevre doku ile iyi iletişim kurduğu için umut verici bir kaplama malzemesi olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik üzerine PVD yüzey kaplama yöntemiyle Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)-Cr/Mo alaşımları biriktirilmiştir. Kaplamaların in-vitro korozyon dirençleri elektrokimyasal tekniklerle araştırılmış ve kaplamaların korozyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Biyomalzemeler

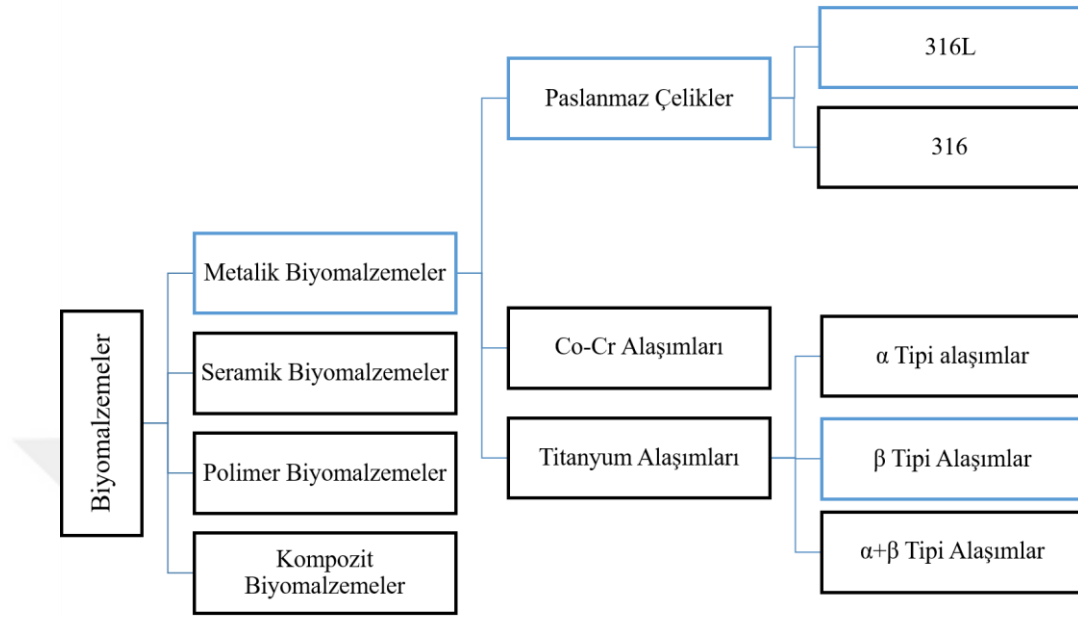
Canlı sistemlerde bozulan, kırılan, hasar gören doku ya da organların yerine kullanılan yapay veya doğal yollarla elde edilebilen, konumlandığı yerde sistemin tamamı veya bir bölümünde iyileştirici ve/veya destekleyici rol oynayan materyallere biyomalzeme denir. Biyomalzemelerin ayrıca toksik ve alerjik etki oluşturmaması da istenmektedir (Niinomi & Boehlert, 2015a). Biyomalzemelerin içinde bulunduğu sistemi benimsemesi ve konak durumunda bulunduğu ortama uygun fiziksel ve mekanik özellikler taşıması gerekmektedir. Biyomalzemelerin implante edildiği sisteme uygun olarak tasarlanması, kolay şekillenebilir ve işlenebilir bir yapıya sahip olması ise diğer bir zorunluluktur. İmplantasyon sonrası ise fonksiyonelliğini yitirmemeli, vücut ortamında korozyona uğramamalı ve biyouyumlu olmalıdır (Dikici et al., 2015).

Biyomalzemenin Tarihçesi ve Önemi

İnsanoğlunun milattan öncesinden bugüne kadar gelen gelişiminin tüm aşamalarında biyomalzeme örnekleri görülmektedir. Mısır mumyalarında yapılan gözlemlerde görülen dişler ve burunlar gösterilebilecek en iyi örnekleridir. Altın metalinin diş hekimliği uygulamalarında kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzamaktadır. 1891'de kalça protezi ameliyatı yapan Alman cerrah Theodore Gluck tarafından insan vücuduna yerleştirilen ilk olası implanttır (Ratner et al., 2006). 1900'lü yıllarda kemik plaklar kemik kırılmalarını tedavi etmek için kullanılmıştır. 1938 yılında metal biyomalzemenin ilk üretimi "Vanadyum Çeliği" dir. Üretilen bu çelikler kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Fakat bunların birçoğunda mekanik özelliklerin yeterli olmaması ve korozyon dirençlerinin düşük olması nedeniyle kırılmalar meydana gelmiş ciddi tehlikeler oluşturmuşlardır (Joon B. Park & Joseph D. Bronzino, 2003). 1950'lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanaları geliştirilmiş, 1960'larda da kalça implantları üretilmiştir. 1960 yıllarına kadar kullanılan malzemeler korozyona uğradıkları için biyomalzeme kullanımında ciddi tehlikeler meydana getirmiştir. Bu çalışmaları 1970'lerde sentetik ameliyat ipliği üretimi izlemiştir. 1972'de alümina ve zirkonya, implant yapımında kullanılmış biyolojik olarak olumsuz etkisi olmadığı görülmüş ancak bu malzemelerinde inert yapısı doku ile bağlanmaları yeterli olmadığından bir takım problemlerle karşılaşmıştır (Hench, 1991). Bugün geçmiş yıllara nazaran metallere kompozitlere ticari polimerlerden seramik esaslı malzemelere kadar çok farklı ölçekte, özelliklerde malzemeler kullanılarak yeni biyomalzemeler üretilir hale gelmiştir (Peters & Leyens, 2003).

Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler sentetik ve biyolojik olmak üzere iki ana grupta incelenirler. Şekil 5’de biyomalzemelerin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 5. Biyomalzemelerin sınıflandırılması

Tablo 1’de ise yapılan sınıflandırmaya göre biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları özetlenirken bu malzeme gurubuna ait örnekler verilmiştir.

Tablo 1. Biyomedikal Malzemelerin Sınıflandırılması ve Karşılaştırılması

Biyomalzemeler	Örnek	Avantajlar	Dezavantajlar
Seramik	Zirkonya	Biyouyumludurlar	Düşük mekanik özellikler
	Alümina	Biyoaktifirler	Düşük elastik modül
	Kalsiyum fosfat	Yüksek mukavemetlidir.	
Polimer	Silikon	Biyobozunurdurlar	Düşük mekanik özellikler
	Polyester	Üretimi Kolay	Biyoinert olmaları
	PTFE	Düşük yoğunluk	Zamana bağlı deformasyon
	PMMA		
Kompozit	Metal-karbon	Yüksek mekanik özellikler	Üretimi zorluğu
	Karbon-karbon	Yüksek biyoyumluluk	Yüksek Üretim maliyeti
	Metal PMMA		
Metal	Paslanmaz çelikler	Yüksek çekme mukavemeti	Düşük korozyon direnci
	Ti alaşımları	Yüksek aşınma direnci	Yüksek yoğunluk
	Co-Cr alaşımları	Yüksek darbe direnci	Yüksek elastik modül

Seramik biyomalzemeler

İnsan tarihin en eski doğal temelli sentetik malzemelerden olan tıpta kullanım alanı olarak yer alması mısırlara kadar uzanan biyomalzeme gurubudur. Vücudun zarar gören, işlevini yitiren bölgelerinde tamir veya yeniden yapılabilmesi için özel olarak tasarlanabilen bu malzemeler kullanıldığı bölgenin direncini artırmak ve estetik olarak güzel görünüm sağlamada etkili olmuşlardır. Seramik biyomalzemelerin en belirgin özellikleri kırılğan, gözenekli, sert, vücut sıvılarına dirençli, korozyona dayanıklı yüksek mukavemetli ve biyouyumlu olmalarıdır (Park, 2004). Günümüzde sık kullanılan seramik biyomalzemeler kalsiyum fosfat, Alümina, zirkonya, trikalsiyum fosfat, hidroksiapatit, cam/cam seramikler ve karbonlardır. Seramik biyomalzemelerin kullanımında hastalık geçişinin olmaması, daha az gerilim korunması, toksik olmaması, alerjik olmaması, biyolojik olarak uyumlu ve aktif olması gibi avantajları bulunmaktadır. Bunun yanında yük gerektiren yerlerde kullanılamaması ve gevrek olmaları gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Bulut, 2014).

Polimerik biyomalzemeler

Polimerik biyomalzemeler prostetik, dental, optik, ilaç salınımı, gibi uygulamalarda oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bu uygulamalara yapay kalpler, kontak lensler, yapay kalp kapakçıkları örnek verilebilir. Polimer malzemelerin fiziksel özellikleri, kimyasal yapısına ve zincirlerin dizilimine bağlıdır. En büyük avantajları karmaşık şekilde üretilebilmeleri, üretim kolaylıkları ve düşük maliyetleridir (Oztuna et al., 2005). Polimer malzemeler, metal ve seramiklerle karşılaştırıldığında mekanik dayanımları çok daha düşüktür. Yüke maruz kalınan bölgelerde genellikle tercih edilmezler (Dee et al., 2002).

Kompozit biyomalzemeler

Kompozit biyomalzemeler iki veya daha fazla malzemenin fiziksel ve kimyasal olarak üstün özelliklerinden faydalanmak üzere bir araya gelerek, birleşimi oluşturan malzemelerden daha üstün özellikler sergileyen yeni malzemeler olarak tanımlanır. Bu birleşimin sonucu olarak bu malzemeler saf malzemeler göre farklı mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Kompozit malzeme biyomedikal uygulamalarda kullanılacaksa yapıyı oluşturan bütün bileşenler biyomalzeme özelliklerini taşımalıdır. Kompozit biyomalzemeler yapısal uyumluluğun sağlanması bakımından avantajlıdır. Bunun yanında metal yorgunluğuna ve metal iyon salınımına sahip olmamaları, kırılğanlıklarının az olması diğer avantajlarıdır (Ratner et al., 2006) Kompozit biyomalzeme olarak metalik biyomalzemeler seramik ile yüzeyleri kaplanarak aynı zamanda üstün mekanik özelliklerin yanında biyoaktiflik ile uyumlu implant-doku ara yüzeyi ve yüksek korozyon direnci özellikleri sağlanmaktadır. Üretim maliyeti ve

zorluğu bu malzemeler için dezavantaj olarak görülmektedir. Kalp kapakçığı ve kalça protezlerinde kullanılan metal esaslı polimer kompozitler bu malzeme gurubuna örnek verilebilir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Metalik biyomalzemeler

Metaller ve metal alaşımları biyomalzeme olarak genellikle mukavemet ve korozyon direnci gibi özellikleri geliştirmek için kullanılmaktadır. Bu nedenle metalik biyomalzemelerin seçiminde dikkat edilmesi gerekenler özellikler; yeterli düzeyde mekanik davranışlar, biyoyumluluk, yüksek korozyon direnci ve uygun maliyetlerdir (Dee et al., 2002). Kullanım alanları geniş olan metalik biyomalzemeler ortopedik uygulamalarda, eklem yenileme malzemesi ve eklem protezi olarak kullanılırken yüz ve çene cerrahisinde de kullanılmaktadır. Metalik biyomalzemeler üstün mekanik özelliklerinden dolayı diğer biyomalzemelere göre daha fazla tercih edilmektedirler. Kullanılan metalik biyomalzemeler çoğu zaman iyileştirilebilir biyoyumluluğa sahiptirler. Dokulara göre çok sert olmaları, alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı yapmaları ve korozyon dirençlerinin düşük olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Paslanmaz çelikler, Co-Cr alaşımları, Titanyum alaşımları, nikel-titanyum alaşımları en çok tercih edilen metalik biyomalzemelerdir (Gümüşderelioğlu, 2002; Nouri & Wen, 2015) Metalik implant malzemelerinin mekanik özelliklerinin insan kemiği ile karşılaştırmalı gösterimi Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2. Metalik İmplant Malzemeler ve Kortikal Kemiğin Mekanik Özellikleri (Hansen, 2008)

Malzeme	Yorulma Limiti (GN/m) ²	Elastiklik Modülü (GN/m) ²	Çekme Mukavemeti (MN/m) ²	Akma Mukavemeti (MN/m) ²	Vickers Sertliği (Hv)	Yoğunluk (g/cm ³)
Kortikal kemik	-	30	137,3	-	26,3	1,9-2,1
Dökme Co-Cr Alaşımı	0,30	241	690	490	300	8,5
316L Paslanmaz Çelik	0,28	211	650	280	190	8,0
Ti6Al4V	-	121	1000	970	320	4,4

Paslanmaz çelikler

Paslanmaz çelikler sahip oldukları güçlü mekanik özellikler, düşük maliyetli olmaları ve manyetik olmamaları nedeniyle sıklıkla tercih edilmişlerdir (Frosch & Stürmer, 2006; Zheng & Ramalingam, 1995) Paslanmaz çeliklerden biyomalzeme olarak en yaygın olarak kullanılan içerisinde az miktarda Mo bulunan 316L paslanmaz çeliğidir. 316L paslanmaz çeliğindeki "L", düşük karbon içeriğini belirtir. Daha iyi korozyon direnci elde etmek için karbon oranı %0,08 den %0,03 e düşürülmüştür (Ayhan, 2002). 316L paslanmaz çeliğin tasarım amacı, çukurlaşma

korozyon direncini en ileri düzeye çıkarmak ve ferrit içermeyen bir mikro yapı sağlamaktır. 316L paslanmaz çeliği kimyasal bileşimi Tablo 3.'te verilmiştir.

Tablo 3. 316L Çeliğinin Kimyasal Bileşim Oranı (American Society for Testing and Materials, 2004).

Element	Alaşım Oranı (%)
Molibden (Mo)	2,00-4,00
Mangan (Mn)	< 2,00
Nikel (Ni)	12,00 - 14,00
Krom (Cr)	17,00 - 19,00
Silisyum (Si)	< 0,75
Sülfür (N)	< 0,03
Fosfor (P)	< 0,03
Karbon (C)	< 0,03

316L paslanmaz çeliği biyomalzeme olarak genellikle eklem protezlerinde, kemik ve vidaları ve plakalarında kullanılır. Mekanik özelliklerinin iyi olması genellikle yük taşıyıcı bölgelerde tercih edilmesine sebep olmuştur. Ancak vücut ortamında korozyon direncinin düşük olması kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu problem giderebilmek ve biyoyumluluğunu arttırmak adına yüzey uyumlu malzemelerle kaplama çalışmaları yapılmaktadır. Kaplama malzemesi olarak özellikleri kemiğe daha yakın ve 316'ye göre korozyon direnci ve biyoyumluluğu yüksek malzemeler kullanılmaktadır. Kaplama sonrasında korozyon direncinin artırdığı, biyoyumluluğu iyileştirdiği gözlemlenmiştir (Kannan et al., 2004). Şekil 6.' te 316L Paslanmaz çelik kemik kırığı sabitleme plakası ve vidası görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6. 316L Paslanmaz çelik kemik kırığı sabitleme plakası ve vidası. (Hansen, 2008)

Titanyum ve alaşımları

Titanyum alaşımları, denizcilik, uzay ve havacılık, spor gereçleri, boya, cila, savunma sanayisi gibi alanlarda uzun yıllardır kullanılmaktadır. Son yıllarda yeni yöntemlerin geliştirilmesi ile titanyum alaşımları biyomedikal ürünler olarak kullanılmaya başlanmıştır. Titanyum alaşımları yüksek biyouyumluluk, kemiğe yakın elastisite modülüne sahip olmaları, düşük yoğunlukta olmaları, korozyon dirençlerinin yüksek olması ve spesifik mukavemetlerinin yüksek olmasından dolayı metalik biyomalzemeler arasında önemli bir konuma sahiptirler (Oshida, 2012). Düşük elastik modülü hayati önem taşır. Eğer kullanılan biyometaryal, kemik modülünden daha yüksek bir modüle sahipse stres tabakası oluşur, bu da kemik dokusunun azalacağı ve kendini kolayca yenileyemeyeceği anlamına gelir, kemik daha sonra implant uygulandığında yüke dayanamaz hasar oluşur (Niinomi & Boehlert, 2015b). Titanyum ve alaşımlarının başlıca avantajları ve dezavantajları Tablo 4'te özetlenmiştir.

Tablo 4. Titanyum ve Alaşımlarının Başlıca Avantajları ve Dezavantajları (Frosch & Stürmer, 2006)

Avantaj	Dezavantaj
Düşük yoğunluklu (4.51 g/cm ³)	Yüksek fiyat
Yüksek mukavemet (280-1380 MPa)	Üretim zorluğu
Düşük elastik modül (105-120 GPa)	Kemik dokuları ile etkileşime girememe
İmplantların kimyasal stabilitesi	Kemiğe göre yüksek elastik modül
İyi korozyon direnci	
Yüksek biyouyumluluk	

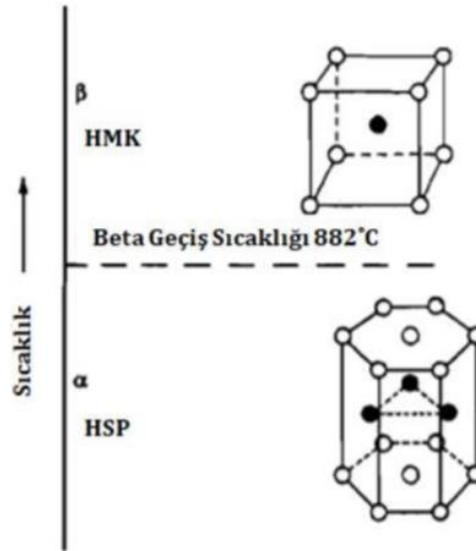
Titanyum allotropik yapıya sahip bir elementtir bu nedenden farklı kristal yapıda bulunabilmektedir. Titanyum oda sıcaklığında Hegzagonal Kübik (HCP) kristal yapısındadır. Bu yapı alfa (α) fazı olarak isimlendirilir. Sıcaklık 882 ± 2 °C üstüne çıkıldığında zaman hacim merkez kübik (HMK) kristal yapısına dönüşmektedir. Bu kristal yapıda beta (β) fazı olarak isimlendirilmektedir. Bu iki farklı faz nedeniyle titanyum alaşımları α , $\alpha+\beta$ veya β fazına sahip olabilmektedirler. Titanyum havada yükseltilmiş sıcaklıkta pasif ve koruyucu bir tabaka oluştururken oda sıcaklığında ise kararmaya direnç göstermektedir (Brunette et al., 2001). Tablo 5'te titanyum alaşımlarının türleri ile ilgili bazı özellikler verilmiştir.

Tablo 5. Titanyum Alaşımlarının Türleri ve Özellikleri (Obbard et al., 2010).

Alaşım	Kristal yapı	Özellikler	Malzeme örnekleri
α	Hegzagonal kübik (HCP)	Sürtünmeye karşı yüksek direnç	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo
		Plastik deformasyona ve süneklığe karşı iyi direnç	CP-Ti
		Yüksek ve düşük sıcaklıklar için uygunluk	Ti-5Al-2.5Sn
			Ti-8Al-1Mo-1V
$\alpha+\beta$		α ve β fazlarının karışımı	Ti-6Al-4V
		Oda sıcaklığında %10-50 Aralığında β faz bileşimi,	Ti-5Al-2.5Fe
		İyi mekanik güç	Ti-6Al-7Nb
		Düşük yoğunluk	Ti-5Al-3Mo-4Zr
β	Hacim merkezli kübik (HMK)	Düşük elastik modül	Ti-42Nb
		Mükemmel gerinim sertleştirme ve ısıt işlem kapasitesi	Ti-30Ta
		İyi mekanik güç	Ti-13Nb-13Zr
		İyi yorulma direnci	Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr

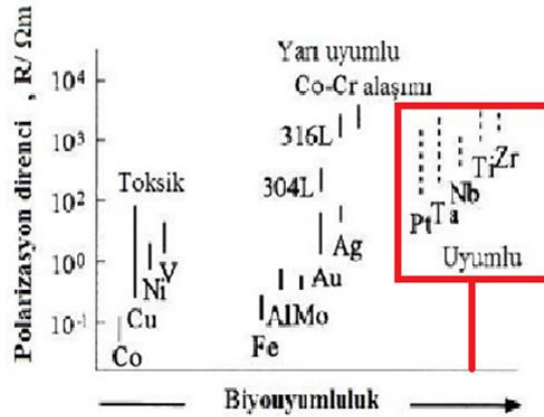
 β -tipi titanyum alaşımları

Tıbbi uygulama araştırmalarında, β alaşımları, düşük Young modülü, kırılman olmadan büyük oksijen muhafazaları elde etme yeteneği, yorulma altında daha yüksek çentik dayanıklılığı, yüksek biyouyumlulukları ve gösterdikleri korozyon dirençleri nedeniyle oldukça popülerdir. β tipi alaşımlarının Şekil 7’de Titanyum alaşımlarının kristal yapısı verilmiştir.

**Şekil 7.** Titanyumun kristal yapıları (Peters & Leyens, 2003).

β alaşımları, kristal yapısı (HMK) nedeniyle olağanüstü süneklik, ısıt işlem, daha yüksek sertleşebilirlik ve mükemmel soğuk haddeleme ve özelliklerine, daha fazla yorulma ömrüne sahiptirler. $\alpha+\beta$ alaşımından daha yüksek korozyon direncine sahiptir (Peters &

Leyens, 2003). Alaşımlar yüksek biyoyoumlu Ti, Nb, Ta ve Zr gibi elementler içerirken ve toksik etkisi olmayan Ta, Nb, Mo, Sn ve Zr gibi elementlerden oluşmaktadır.



Şekil 8. Polarizasyon direnci ile saf metallerin biyoyoumluluğu arasındaki ilişki (Niinomi, 2002)

Şekil 8'de Ti–Nb–Ta–Zr titanyumun β fazını stabilize eden ve Ti–Nb–Ta–Zr'nin kemik elastik modülüne daha yakın bir elastik modüle sahip olmasını sağlayan daha düşük bir elastik modül (48–55 GPa) sergileyen yüksek oranda biyoyoumlu elementlerden zengin bir alaşımdır. Yapılan çalışmalarda Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, (TNTZ), Ti-8Mo-8V-2Fe-3Sn, Ti-35V-15Cr, Ti-42Nb ve Ti-13Nb-13Zr gibi farklı oran ve bileşenlerden alaşımlar geliştirilmiştir (Talling et al., 2009). Tablo 6'da titanyum alaşımlarının farklı avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 6. β Tipi Titanyum Alaşımlarının Farklı Avantaj ve Dezavantajları (Bania, 1994)

Avantajlar	Dezavantajlar
• Yüksek özgül mukavemet • Düşük elastik modül • Yüksek mukavemet/tokluk oranı • Yüksek sürtünme direnci • İyi sertleşme • Düşük dövme sıcaklığı • Soğuk şekillendirilebilirlik • Isıl işlem kolaylığı	• Yüksek yoğunluklu • Sıcaklığa duyarlılık • Zor ve pahalı üretim • Mikro yapıyı stabilize edememe

Biyoyoumluluk

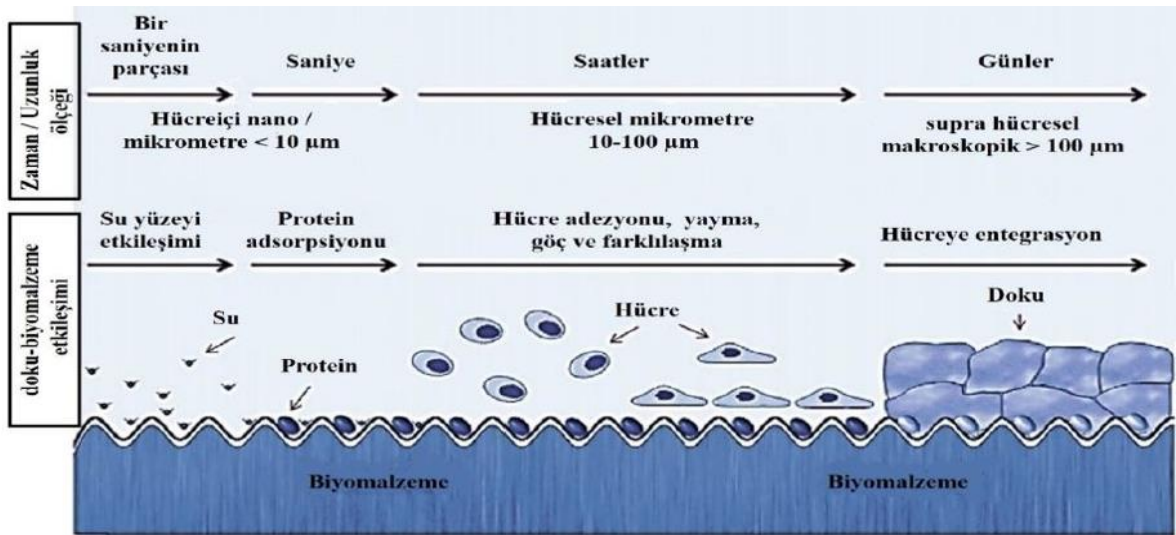
Biyoyoumluluk; Biyomalzemelerin kullanım süresi boyunca malzemenin vücuda yapısal olarak uygun olması, vücut özelliklerine uyum sağlayabilmesi, malzemeyi kaplayan dokuların normal şartlardaki fonksiyonlarına herhangi bir engel oluşturmaması, dokuda istenmeyen tepkilerin ve iltihaplanmanın oluşturmaması olarak tanımlanmaktadır.

Biyouyumluluk bir biyomalzemedan aranan en önemli özelliktir (Gümüşderelioğlu, 2002; Rosen, 2011). Biyomalzeme ve vücut sıvılarının etkileşimi ve etkileşim sonuçlarının vücutta meydana getirdiği olumlu/olumsuz sonuçlar biyomalzeme alanı için önemli husustur. Bu bakımdan kullanılan biyomalzemelerin kullanılacağı sisteme göre biyouyumluluğuna özenle dikkat edilmeli ve biyolojik sisteme istenilen cevabı verip vermemesi incelenmelidir (Taş, 2007). Biyouyumluluk kavramı geniş bir açıdan incelendiği zaman yüzey uyumluluğu ve yapısal uyumluluk ana başlıklarıyla incelenmektedir. Yapısal biyouyumluluk; implant yapısının yüzeyini kaplayan dokuların mekanik özelliğine bağlı olarak değerlendirilen uyumdur. Yüzey biyouyumluluk ise biyomalzemenin yüzeyini kaplayan dokularla fiziksel, kimyasal, biyolojik ve morfolojik olarak uyumlu yüzey özellikleri göstermesi olarak belirtilir (Ayhan, 2002).

Metalik Biyomalzemelerin Yüzeyindeki Biyolojik Etkileşimler

Biyomalzemenin temel zorunluluklarından biri de malzemenin ve çevresindeki fizyolojik ortamın birbirleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmada bir arada var olmalarıdır. Yüzey, biyomalzemenin biyolojik ortamla (kan, kemik, yumuşak doku) karşılaştığı arayüz olduğundan biyomalzemenin yüzey özellikleri biyomalzemenin vücutta kabul edilmesini veya reddedilmesini belirleyen temel unsurdur. Biyomalzemenin mekanik özelliklerinin uygun olmasına rağmen doku-biyomalzeme ilişkisini malzemenin yüzey özellikleri belirler. Bu etkileşim 1nm'den daha küçük bir dar bölgede meydana geldiği varsayılmıştır (Ong & Lucas, 1998)

Bir biyomalzeme vücut içerisine implant edildikten sonra vücut sıvısı ile direkt etkileşime geçer. Vücut sıvısı enzimler, proteinler, polisakkaritler gibi farklı iyon ve moleküller yanı sıra farklı hücre türlerini barındıran aşındırıcı, sulu, korozyon ortamıdır (Altankov et al., 2010). Farklı zaman ve boyutlarda meydana gelen doku ile biyometaryal etkileşimi Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Doku biyometaryal etkileşimleri: değişen zaman ve uzunluk ölçeğinde biyolojik sistemler ve biyometaryal yüzeyi arasındaki ara yüzde meydana gelen olayların gösterimi (Nouri & Wen, 2015).

Aşınma davranışı

Farklı malzemelerin çalışma esnasında birbirlerine temas etmeleri sonucunda oluşan sürtünme kuvvetinin etkisiyle malzeme yüzeylerinden parçacıkların kopması olayına aşınma denir. Uygulamalarda kullanılan biyomalzemelerde temas sonucu aşınma durumuna rastlanılır. Bu duruma örnek olarak kalça implantlarında hareket esnasında metal-seramik ara yüzü zamanla aşınması örnek verilebilir. Aşınma sonucunda implantta gevşeme oluşur. Bu da biyomalzemenin konak için uygunluğunu kaybettirir. Diz protezi kullanan hastaların karşılaştığı sorunların başında protezin aşınmaya uğraması ve aşınma ile kopan parçacıkların vücut sıvısı ile kimyasal etkileşime girip enfeksiyon oluşturmalarıdır. Malzemenin aşınmasında etkili faktörler; implant tasarımı, hasta ağırlığı, hasta aktivite hareket şekilleri ve malzeme seçimi olarak sıralanır (Affatato et al., 2013). Aşınmanın önüne geçmek için yapıları çalışmamalarda uygun malzeme seçimi ile birlikte aşınma direnci yüksek kaplamalar yapılmaktadır (Hussein et al., 2015). Şekil 10’da bir kalça protezinde meydana gelen aşınma görüntüsü verilmiştir.



Şekil 10. Kalça protezinde oluşan aşınma örneği (Chen & Thouas, 2015).

Korozyon

Metalik özellikte olan malzemelerin bulundukları ortam ile girdikleri kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu malzemenin yapısında istenmeyen bozulmalar meydana gelir. Meydana gelen bu etkileşim korozyon olarak tanımlanmaktadır. Bunun yanında malzemenin mekanik yollar dışında bozunması olarak da tanımlanabilir. Korozyon mekanizması elektrokimyasal reaksiyonlar içerdiğinden kimya biliminin ilgi alanı olması yanında malzeme ve makine bilim dallarının da ortak ilgi alanıdır. Korozyon olayı gerçekleşmesi esnasında meydana gelen reaksiyonlar metal ile elektrolitin ara yüzeyinde gerçekleşir. Elektrolit olarak iyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton korozyona neden olabilmektedirler (Çakır 1990; Uyar, 1995). Korozyon gelişi güzel ve yavaş ilerleyen bir süreçtir. Korozyonun gerçekleşme süreci çevresel etkilere, metalin kompozisyonuna, kimyasına ve elektrokimyasal özelliğine göre değişkenlik gösterir (Popova 2015). Şekil 11’de korozyona uğramış bir kalça protezi görüntüsü verilmiştir.



Şekil 11. Korozyona uğramış bir kalça protezi (Walczak et al., 1998).

Korozyon gerçekleştiği süreçte metaller; oksitler, hidroksitler, tuzlar veya karbonatlar gibi termodinamik olarak daha kararlı bileşiklere dönüşme eğilimi gösterirler. Serbest enerjinin azalması nedeniyle kendiliğinden oluşan korozyon, metalin cevher haline dönme isteğidir. Bundan dolayı cevher veya alaşımdan metal kazanma esnasında azalan enerji, korozyon reaksiyonları sırasında yayılır (Fontana, 1986; Veronika 2008).

Ti ve alaşımlarının korozyonu

Titanyum ve alaşımlarının korozyon direnci diğer metalik malzemelere göre daha yüksektir. Titanyum ve alaşımlarının malzeme özelliklerine bağlı olarak gerçekleşecek korozyon hızlı veya yavaş bir şekilde oluşabilmektedir (Dikici et al., 2015). Titanyum ve alaşımları yüzeylerinde inert oksit film tabakası oluştururlar. Yüzeyde oluşan TiO_2 film tabakası titanyum ve alaşımlarına yüksek korozyon direnci sağlar (Schmuki, 2002; Schultze &

Lohrengel, 2000). Titanyum yüzeyinde oluşan oksit film amorf ve tetragonal yapıdadır. Film kalınlığı ise genellikle 3-7 nm kalınlığındadır. TiO_2 yapısındaki oksijen titanyum yoğunlaşma oranı 2 ile 1 arasında değişkenlik göstermektedir (Dikici et al., 2015; Liu et al., 2004). Titanyum sahip olduğu bu reaktiflik özelliğinin etkisiyle metali; su, oksijen, organik asitler, seyreltilmiş mineral asitleri gibi birçok kimyasal etkiye karşı koruma altına alır. Bunun yanında yüksek reaktiflik ve pasif okside oluşan mekanik hasarların kendisini hızlı bir şekilde onarımını sağlar. Hızlı bir şekilde ince oksit tabaka ile kaplanan Titanyum, gaz fazı oksidasyonuna ve sulu korozyona karşı yüksek direnç gösterir. Titanyumun sahip olduğu bu özellik kimyasal reaksiyonlara karşı yüksek direnç beklenen birçok çalışma alanında kullanılmasına olanak sağlar. Örneğin gemilerde, hava araçlarında ve biyolojik implantlarda kullanılması mekanik özelliklerinin yanında çok iyi korozyon direnci göstermesindendir (Niinomi et al. 2015; Noël Ebrahimi and Shoesmith, 2018).

Biyomedikal Malzemelerin Kullanım Alanları

İmplantlar için kullanılan çoğu sentetik biyometaryal ve kullanım alanları Tablo 7'de listelenmiştir.

Tablo 7. Tıbbi ve Dental Materyal Örnekleri ve Uygulamaları (Biomaterial, 2003).

Malzeme	Uygulama Alanları
Metal ve alaşımları	
Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo	Diş onarım, kemik ve eklem yapıları, kalp kapakçıkları, diş implantları
Ni-Ti	Kemik plakaları, ortodontik teller, stentler
316L paslanmaz çelik	Kırık onarımı, sabitleme vidaları, cerrahi aletler, stentler
Altın alaşımları	Diş restorasyonları
Seramikler	
Porselen	Diş restorasyonları
Alümina	Eklem değiştirme, diş implantları
Kalsiyum fosfatlar	Metallerde kemik onarımı ve yüzey kaplamaları
Karbonlar	Kalp kapakçıkları, diş implantları
Polimerler	
Silikonlar	Yumuşak Doku Replasmanı
Hidrojel	İlaç Dağıtım Sistemleri
Polyesterler	Damar Protezleri, İlaç Taşıma Sistemleri
Polietilen	Diş Restorasyonları

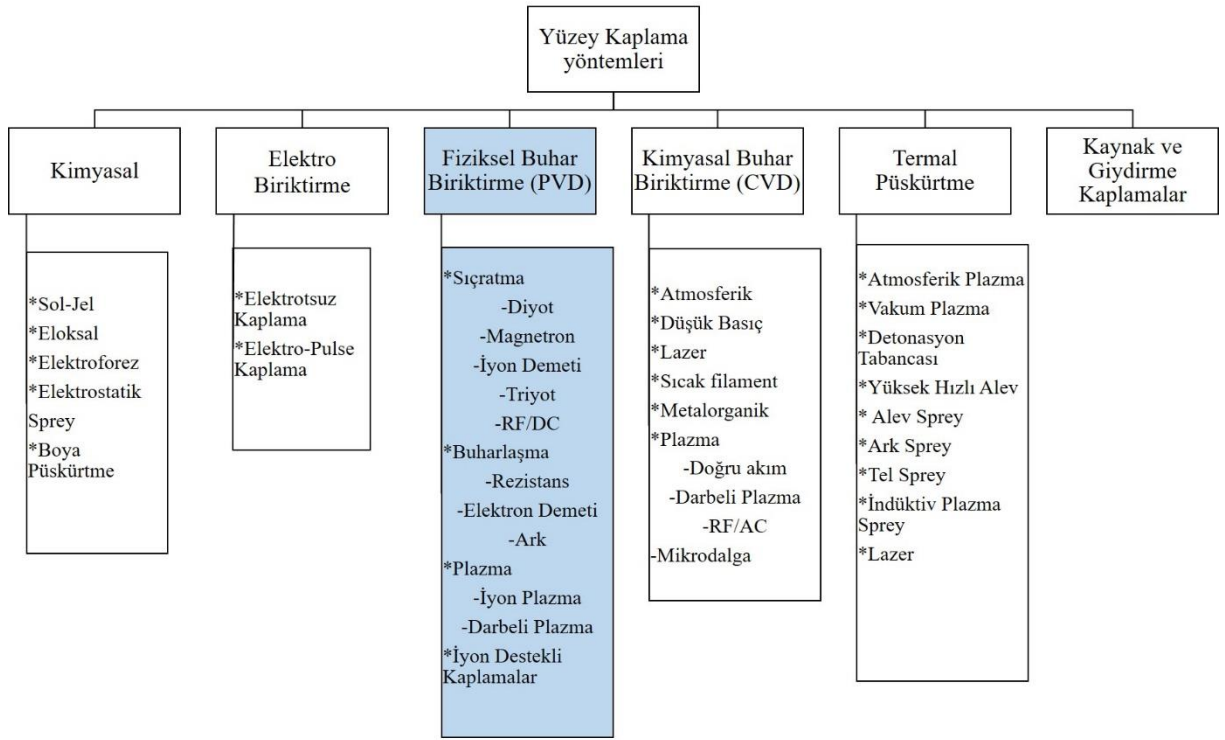
Biyomedikal Malzemelerin Yüzey Kaplama Teknikleri

Genel manada yüzey maddenin çevreyle olan etkileşim sınırı olarak tanımlanabilir. Malzemenin dış ortam ile olan ilişkisinin çoğunu belirleyen özellikler yüzey tarafından belirlenir. Örneğin korozyon davranışları, sürtünme ve aşınma özellikleri, yüzeye bağlı mekanik özellikler, difüzyon, yapışma özellikleri gibi özellikler malzemenin davranışı yüzey davranışı tarafından belirlenir. Bu nedenle biyomalzemelerin yüzey özellikleri beklenen düzeyde olmalıdır. Yüzey özelliklerin iyi olmaması biyomalzemenin performansını olumsuz etkilemektedir. Kemik ve malzeme arasındaki kimyasal ve fiziksel etkileşimi uygun değere sahip noktaya taşımak için malzeme yüzeylerine kaplama işlemleri yapılmaktadır. Kaplama malzemesinin korozyon direnci ve biyoyumluluğu yüzey kaplamada en önemli kriterlerdendir (Mohseni et al., 2014).

Yüzey modifikasyon teknikleri biyomalzeme alanında önemli bir değere sahiptir. Paslanmaz çeliklerin (316L) biyoyumlulukları ve korozyon direnci yüzey modifikasyonu ile artırılmaktadır. Biyomalzeme alanında yüksek biyoyumluluğundan dolayı en çok tercih edilen malzemelerin başında titanyum ve alaşımları gelmektedir. Ancak biyoinert olmaları neticesinde kemik ile bütünleşme sağlayamamakta ve yerleştirildiği konumda bulunan fibröz dokular malzeme ile kemik arasına girerek malzemenin gevşemesine neden olmaktadır (LeGeros, 2008). Bu nedenlerden dolayı 316L çeliği ve titanyum alaşımlarına tribolojik ve yüzeysel iyileştirmeler adına çeşitli yüzey kaplama yöntemleri uygulanmaktadır.

Yüzey Kaplama Tekniklerinin Sınıflandırılması

Günümüz teknolojisinde bir tek malzemedan elde edilemeyen çeşitli özelliklere sahip malzemelere gereksinim duyulmaktadır. Bu amaç için kullanılan yöntemlerden biri de yüzey kaplama teknikleridir. Malzemelerin yüzeylerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesine olanak sağlamaktadır. Rickerby ve Maetthew bu yöntemleri yüzeye kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel duruma göre: çözeltiden, sıvı ya da yarı sıvı halden ve gaz halinden yapılan kaplamalar adı altında gruplandırılmışlardır. Bu yöntemlerde içerisinde farklı alt gruplara ayrılmaktadır. Şekil 12’de verilmiştir (Advanced Surface Coating).



Şekil 12. Yüzey kaplama teknikleri (Advanced Surface Coating Book) (Değiştirilerek alınmıştır.)

Buhar faz kaplamaları

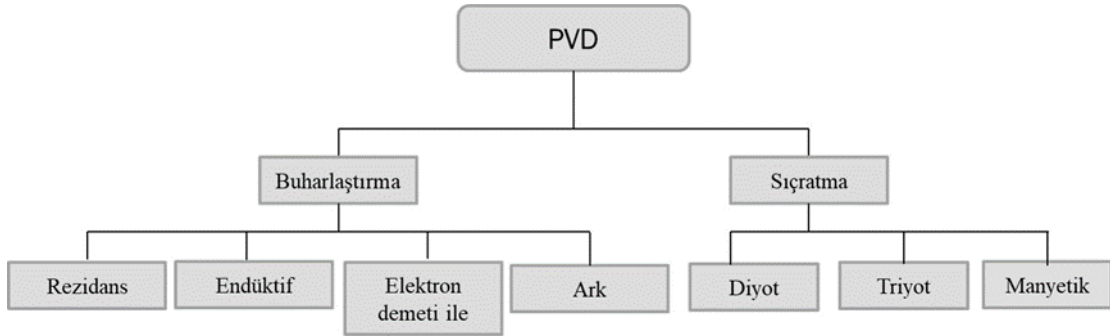
Buhar faz kaplamaları genel olarak yüksek vakumlu ve gazlı ortamda gerçekleştirilir. Bu yöntemde kaplama ve altlık malzemeye herhangi bir sınırlama getirilmeden yüksek kalitede kaplamalar elde edilir. Buhar faz kaplamaları buhar kaynağına göre üç grupta toplanır. Bunlar: fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve İyon ışını destekli biriktirme (IBAD)'dir

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

PVD ilk kez 1960'lı yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak PVD süreci çok daha ileri tarihlere dayanmaktadır. 1960'larda vakumlu sistemler için ilk çalışmalar başlanmıştır. Yarı iletken malzeme teknolojisinin gelişimi ile endüstride geniş yer edinmeye başlamıştır. Günümüzde başta oksidasyon ve korozyon direnci gerektiren uygulamalar ile birlikte tıp, mikro elektronik, optik, dekoratif amaçlı birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Sankara Narayanan et al., 2015).

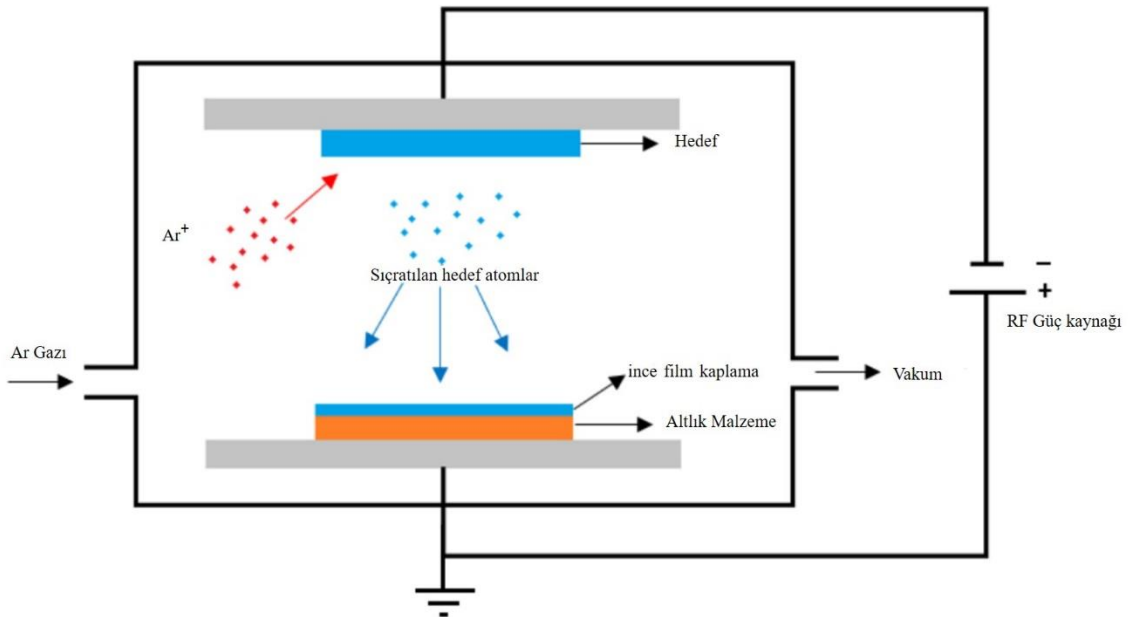
PVD yöntemi mekanizması genellikle yüksek vakum ortamında sıvı veya katı fazda bulunan malzemenin buharlaştırılarak ya da sıçratarak atomlarının malzeme yüzeyinden koparılması ve kaplanacak olan taban malzemenin yüzeyine atomik ya da iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır. PVD kaplama yöntemi iki grupta incelenmektedir bunlar

“Buharlaştırma” ve “Sıçratma” yöntemleridir. PVD yöntemleri Şekil 13’de görülmektedir (John, 2000; Gerhard, 2009).



Şekil 13. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniklerinin sınıflandırılması (Şafak,2008).

Vakum Altında çalışma sıcaklıklarında kararlı olan metaller, seramikler, polimerler, kompozitler gibi tüm malzemeler üzerine PVD yöntemiyle kaplama yapıla bilinmektedir. Taban malzemesinin PVD yöntemi için aranan özellik sadece birikim sıcaklığında ve elektriksel iletkenlikteki stabilitesi ile sınırlıdır. PVD yöntemi ile yapılan kaplamalar 50-500°C aralığında yapılabilir. Düşük sıcaklıkta kaplama yapılması taban malzemenin mikro yapısı ve mekanik özelliklerinin korunmasını sağlamaktadır. PVD yöntemi ile kaplamalarda karmaşık şekilli, çok büyük, çok küçük parçalara kaplama yapıla bilinmekte ve kaplama kalınlığı çok küçük ve çok büyük nanometrelerde olabilmektedir (Alsaran et al., 2003; Fortunato et al., 2012). Şekil 14’de PVD Kaplamanın şematik gösterimi verilmiştir (Pampuri et al., 2014).



Şekil 14. PVD kaplamanın şematik gösterimi (Pampuri et al., 2014)

PVD tekniğinin avantajları

- ✓ Yapılan kaplamaların çoğunluğunda yüksek sıcaklıklarda iyi darbe dayanımına ve yüksek seviyede aşınma direncine sahiptirler.
- ✓ Kaplamalar ileri seviyede yapışma özelliğine sahiptirler.
- ✓ Yapılan kaplama işlemi sonucunda kaplama yüzeyi pürüzlülüğü taban malzeme yüzeyi ile neredeyse aynıdır. Bu nedenle kaplama sonrası yüzey işlemlere gerek duyulmaz.
- ✓ PVD kaplama doğaya zarar verecek atıklar üretmez.
- ✓ PVD ile yüksek saflıkta kaplamalar elde edilir.

PVD tekniğinin dezavantajları

- Teknolojik kısıtlamalar gereğince kaplama işleminin gözlenememesi
- Bazı PVD teknolojilerinin yüksek vakum ve sıcaklıkta çalışmaları
- Elde edilen yüksek sıcaklıkların soğutulması için soğutma suyu sistemi gerekliliği

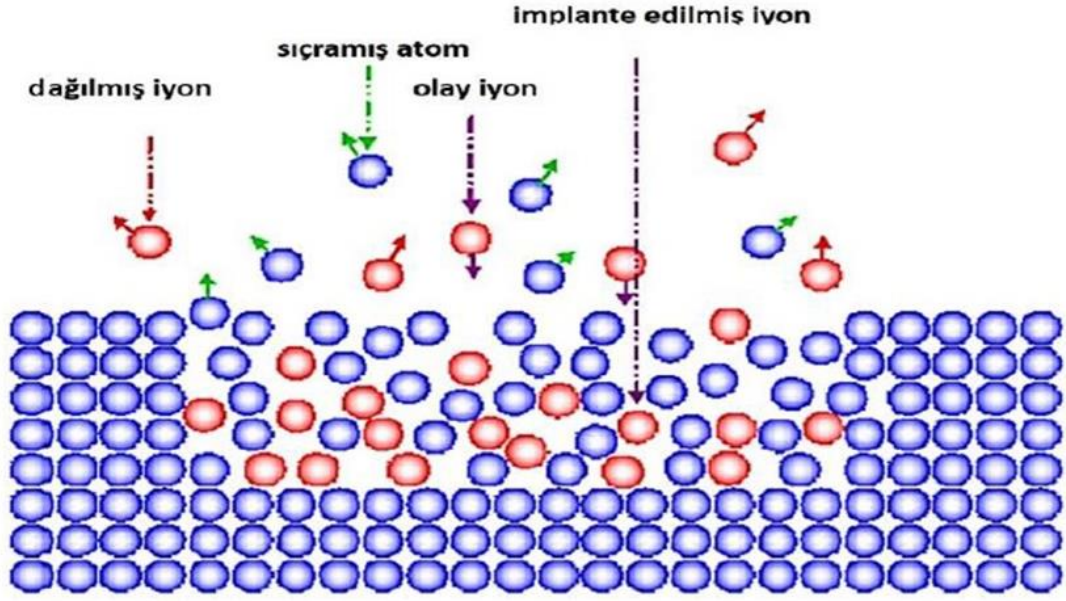
PVD kaplama yöntemlerinde; kaplama malzemesinin türü, taban malzemenin türü, kaplama sıcaklığı, kaplama malzemesinin atomlarının kinetik enerjisi, kaplama kalınlığı ve kaplama hızı yöntemlerde ki etkin faktörlerdendir. Bu faktörlerden en önemli olan kaplama kalınlığıdır. Kaplama kalınlığının fazla olması ile kohezif bozulmalar ortaya çıkar ve altlık malzemeye yapışma azalır (Alsaran et al., 2003).

Buharlaştırma yönetimi ile PVD

Buharlaştırma yöntemi ile kaplama en çok tercih edilen ve en eski kullanıma sahip vakum biriktirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde ince bir film şeklinde kaplama yapacağımız malzeme buharlaşması için gerekli olan sıcaklığa getirilir. Yüksek vakum ortamında veya asal gaz ortamında buharlaşan malzeme daha düşük sıcaklık bölgesinde olan altlıklar üzerinde taşınarak yoğunlaşır ve yüzeyi kaplar. Buharlaştırma yönteminde buharlaştırmayı sağlayan kaynak türüne göre rezidans ile buharlaştırma, termal buharlaştırma ve elektron demeti ile buharlaştırma olarak gruplandırılır (Sönmezoğlu et al., 2012).

Sıçratma yönetimi ile PVD

Sıçratma yöntemi, yüksek enerjili iyonlarla yapılan bombardıman sonucunda atomların bir hedeften koparılıp bu atomların buhar fazına geçirilerek taban malzeme yüzeyinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıçratılan elementlerin yüksek enerjileri, elementlerin taban malzeme içine daha derinlemesine inmesini sağlar ve yoğun, iyi bağlanmış filmler oluşturmak için yüzey hareketliliğini artırır (Sönmezoğlu et al., 2012)



Şekil 15. İyon-katı etkileşimlerindeki sıçratma mekanizması (Rautray et al., 2011)

Sıçratma yönteminde Sıçratma gazı olarak argon gazı genel olarak kullanılmaktadır. Sıçratma kaynağı ise herhangi bir element, alaşım, karışım veya bileşik tercih edilebilir. Elde edilen filmler kaynak malzemeye yakın bir kompozisyona sahip olurlar (Rashidian Vaziri et al., 2011). Sıçratma yöntemi ile biriktirim, bileşik halindeki malzemelerin ince filmlerini biriktirmek için kullanılabilir. Sıçratma yöntemi; Yüzey temizlemede, yüzey aşındırmada, mimari cam kaplamalarda, manyetik filmlerde ve dekoratif kaplamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıçratma yönteminin en önemli avantajları çok yüksek ergime noktalarına sahip malzemeler kolayca biriktirilebilir olmasıdır. Ayrıca bu yöntemde üretilen filmler, taban malzeme üzerinde buharlaştırılmış filmlerden daha iyi bir adhezyon sahiptir, aynı zamanda kaplama hızı buharlaştırma hızından daha küçüktür ve elde edilen filimler kararlı yapıdadır.

Sıçratma güç kaynakları

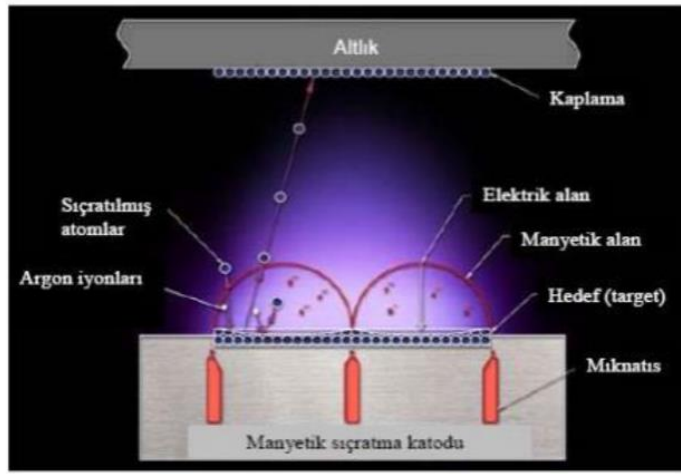
Sıçratma yönteminde atomları sıçratmak ve altlık malzeme üzerinde birikmesini sağlamak için kullanılan farklı güç kaynakları vardır bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz. (Cuthrell et al., 1988; Speight & Bill, 1973; Zheng & Ramalingam, 1995)

- DC ve RF (Radyo Frekansı) Sıçratma
- Darbeli DC, MF (Orta Frekans AC),
- AC ve yeni gelişen HIPIMS sıçratma kaynaklarıdır.

Manyetik Sıçratma Yöntemi İle PVD

Fiziksel buhar biriktirme işlemlerinin bir türü olan manyetik alanda sıçratma yöntemi en etkili sıçratma tekniklerinden biridir. Bunun sebebi kaplamanın püskürtülme sıcaklığının

düşük olması ve geniş yüzeylerde yüksek kalitede homojen filmler elde edilebilmesi ve yüksek saflıkta kaplamaların elde edilebilir olmasıdır (Pflumm et al. 2015). Bu yöntemde elektrik enerjisi ve kalıcı mıknatıslar yardımıyla hedef malzeme önünde bir plazma alanı oluşturulur. Oluşan manyetik alan, hedef malzemeye yakın elektronların toplanmasını sağlar. Böylece sıçratma ve iyonlaşma hızında artış sağlanmaktadır. Plazma içinde hızı arttırılan iyonlar, kaplama malzemesi yüzeyinden atom ve moleküllerin sıçratılmasını ve daha sonra altlık malzeme üzerine kaplanmasını sağlamaktadır. Manyetik sıçratma yöntemi ile çok katmanlı kaplamalar yapılabilir, ekonomik ve çevre dostu bir PVD yöntemidir. Manyetik alanda sıçratma yöntemi paslanmaz çeliklerin, Ti ve alaşımlarının kaplanması için uygun bir yöntemdir (Zhu et al., 2017).



Şekil 16. Manyetik sıçratma yöntemi (Anonim)

MATERYAL ve YÖNTEM

Taban Malzemeler

Bu tez çalışmasında taban malzeme olarak 316L paslanmaz çeliği kullanılmıştır. 316L çeliği ticari olarak rod şeklinde temin edilmiştir. Kullanılan malzemelerin kimyasal bileşim ve temel mekanik özellikleri sırasıyla Tablo 8 ve 9 sunulmuştur.

Tablo 8. Çalışmada Kullanılan 316L'nin Kimyasal Bileşim Oranı

Element	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	S	P	N
Kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)	0.014	0.395	1.356	10.073	16.569	2.030	0.605	0.025	0.030	0.037

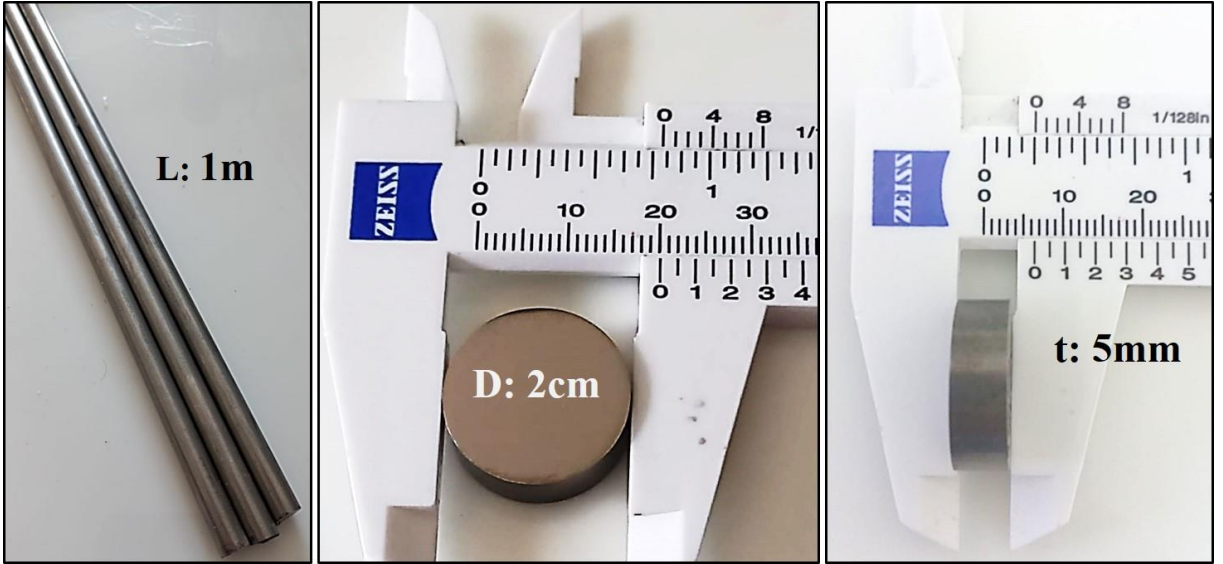
Tablo 9. Çalışmada Kullanılan 316L'nin Mekanik Özellikleri (Ölçümler 20°C de yapılmış ve değerler sertifikadan alınmıştır).

Akma mukavemeti (MPa)	595
Çekme Mukavemeti (MPa)	732
Uzama %	34

Taban malzemeleri çalışmalarda kullanım amacına uygun boyutlara getirebilmek için kesme diski ile kesilerek uygun ölçülere getirilmiştir (Şekil 16). Hazırlanan taban malzemeleri kaplamak için Tablo 10'da kimyasal bileşimi sunulan ve β tipi titanyum alaşım grubunda yer alan TiNbTaZr (TNTZ) esaslı alaşım Cr ve Mo hedefler ile birlikte kullanılmıştır.

Tablo 10. TNTZ Alaşımının Kimyasal Bileşimi

Element	Nb	Ta	Zr	C	N	O	H	Fe	Ti
Kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)	28.60	12.30	4.75	0.02	0.01	0.09	0.04	0.22	Kalan



Şekil 17. Çalışmada kullanmak üzere hazır alınmış 316L rod ve kesilerek hazırlanmış numune örneği ve boyutu

PVD Kaplama İşlemi

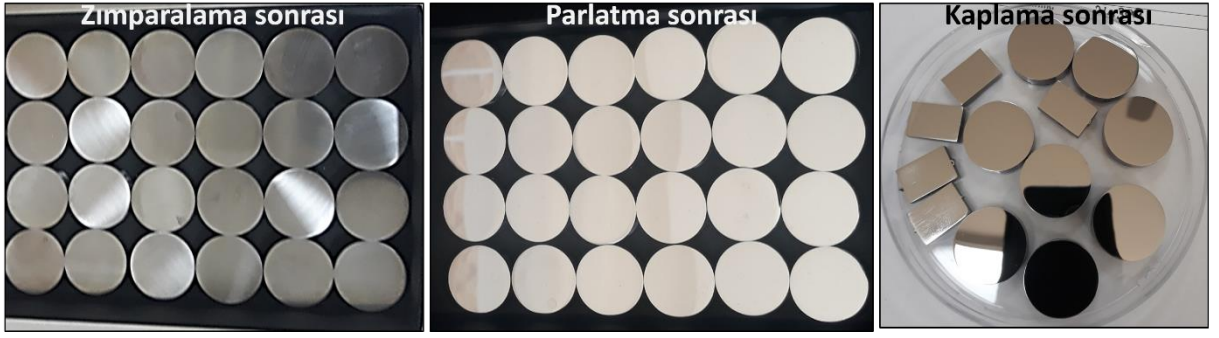
Kaplama işlemi öncesi taban malzeme yüzeyleri sırasıyla 180-1200 arası su bazlı SiC zımpara kâğıtları ile aşındırılmıştır. Daha sonra sırasıyla 6, 3, 1 μm elmas süspansiyonlar ile parlatılmıştır. Ardından etil alkol içerisinde 5dk boyunca ultrasonik olarak temizlenip kurutulduktan sonra kaplanmaya hazır hale getirilmiştir.

PVD kaplama işlemi Üniversitemiz Mühendislik Fakültesinde, Metalurji ve Malzeme Bölümü laboratuvarında bulunan VAKSİS marka Manyetik alanda sıçratmalı PVD-RF cihazı ile yapılmıştır (Şekil 18).



Şekil 18. PVD kaplama cihazı

Numunelere kaplamaya yapmadan önce PVD cihazı kaplama bölgesi (chamber) yüzeyleri hassas bir şekilde temizlendi. Cihaz kapağı güvenli bir şekilde kapatıldı. Numuneleri kaplamaya başlamadan önce kaplama bölgesinin basıncı 5×10^{-6} torr'a indirilene kadar cihaz vakuma alındı. İstenilen vakuma gelince kaplama bölgesine Ar gazı verildi ve kaplama bölgesinin basıncı 5×10^{-2} Torr 'a sıcaklık 100°C ' ye, dönme hızı 10 rpm ye ayarlandı. Cr hedef malzemeye 32W güç verilerek plazma oluşturuldu 5 dk boyunca taban malzemeler Cr ile kaplandı. Daha sonra TNTZ hedef malzemeye verilen güç 5'er dk arayla sırasıyla 50W, 100W 150W, 200W güç olacak şekilde artırıldıktan sonra taban malzemeler 40 dk boyunca kaplandılar. TNTZ ve Mo kaplama işleminde Taban malzemeler Molibdene 50W güç verilerek 5dk süre boyunca Mo kaplandı. Sonrasında aynı işlemler sırası ile uygulanarak kaplamalar yapıldı. Şekil 19'da numunelerin zımparalama sonrası, parlatma sonrası ve kaplama sonrası görüntüleri verilmiştir.



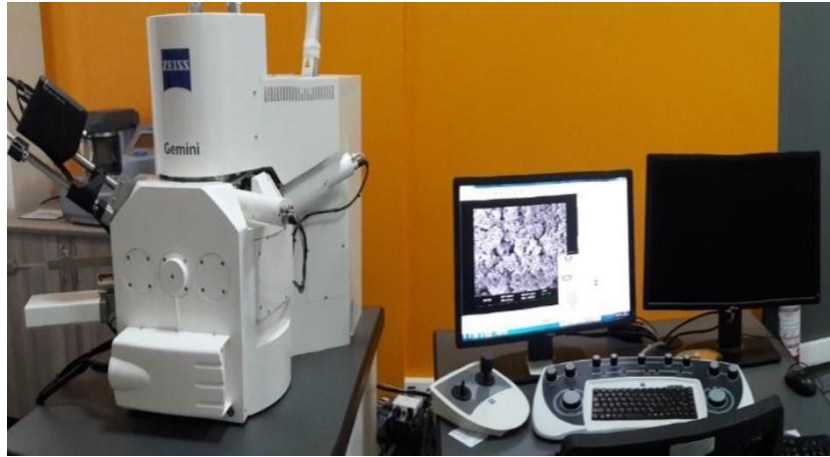
Şekil 19. Numunelerin zımparalama sonrası, parlatma sonrası ve kaplama sonrası görüntüleri

Karakterizasyon İncelemeleri

Kaplama sonrası numunelerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile analiz edilmiştir.

SEM yüzey incelemeleri

Işıktan gelen elektronlar malzemenin yüzeyi boyunca taranır ve malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi vermek üzere malzemenin yüzeyinden yansıtılan ve yayılan ikincil elektronlar saptanır. Parçacık büyüklüğü, manyetik alanlar, kristal morfolojisi ve yüzey kusurlarını incelemek için yaygın bir yöntemdir. Geniş bir büyütme aralığı kullanılabilir, elde edilebilecek en iyi olan 2 nm civarındadır. Örneklerin bazen yüzeyde biriken yükü durdurmak için altın veya grafit ile kaplanması gerekir (Ece, 2012). Bu çalışmada SEM yüzey incelemeleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss-Sigma 300) ve enerji dağılımı spektrometresi (EDS) cihazları kullanılarak yapılmıştır (Şekil 20).



Şekil 20. SEM ve EDS cihazları

XRD analizleri

XRD sisteminde, hızlandırılmış, elektron demetinin bakır levhaya çarptırılması sonucunda elde edilen X-ışını demeti, numuneler üzerine gönderilerek yansıyan veya kırınımına uğrayan ışınlar detektör yardımı ile kaydedilmiş, incelemeler sonucu numunelerdeki fazlar, faz

miktarı, yapıdaki değişimler hakkında bilgi alınmıştır. Yapılan XRD analizlerinde $\lambda=1,5404$ 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 21).



Şekil 21. XRD cihazı

Taramalı profilometre ölçümleri

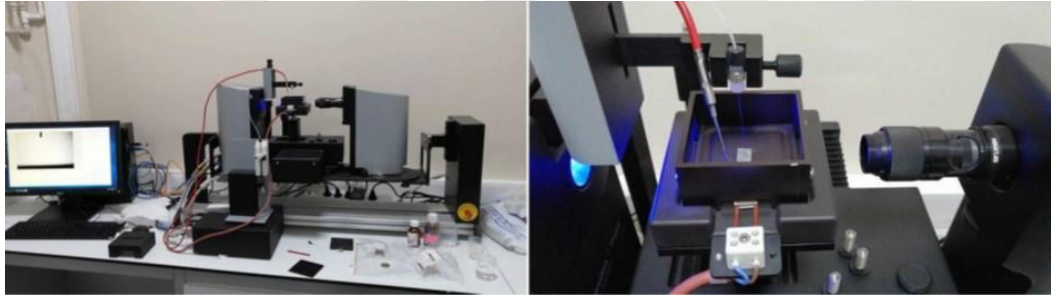
Taramalı profilometre cihazı, malzemelerin kalınlığını, basamak yüksekliğini, yüzey pürüzlülüğünü ve yüzey profilini, yüzeye dokunarak tarama metodu ile ölçebilen çok amaçlı bir cihazdır. Numune yüzeyinde belirlenen alan doğrusal olarak ileri geri hareket ederek, yüzey pürüzlülüğünü angstrom mertebesi hassasiyetle ölçebilmektedir. Kullanılan yazılım aracılığı ile numunenin yüzey profil parametrelerini grafik olarak veya 3 boyutlu topografyasını çıkarıp, z eksenine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünü ve kalınlığı belirlenir. Yapılan ölçümlerde Sa (aritmetik ortalama yükseklik) mutlak bir değer olarak, yüzeyin aritmetik ortalamasına kıyasla her noktanın yüksekliğindeki farkı ifade ederken Sq (kök ortalama kare yüksekliği) tanım alanı içindeki ordinat değerlerinin ortalama karekök değerini temsil etmektedir. Yüksekliklerin standart sapmasına eşdeğerdir. Çalışmada P-7 Stylus Profiler profilometre cihazı kullanılmıştır. Cihaz görüntüsü Şekil 22’de verilmiştir.



Şekil 22. Çalışmada kullanılan profilmetre cihazı görüntüsü

Yüzey kontak açısı ölçümleri

Temas açısı, bir katının bir sıvıyla ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Temas açısı ölçümü (ATM) için kullanılan cihaz (Biolin Scientific Attension Theta Flex), $\pm 0,1^\circ$ ölçüm hassasiyetine sahip optik tansiyometredir. Çeşitli kompozisyonlarda üretilen numunelerin ıslanabilirlik özelliklerinin incelendiği sistem Şekil 23’de verilmiştir.



Şekil 23. Temas açısı ölçüm cihazı

Knoop mikrosertlik analizi

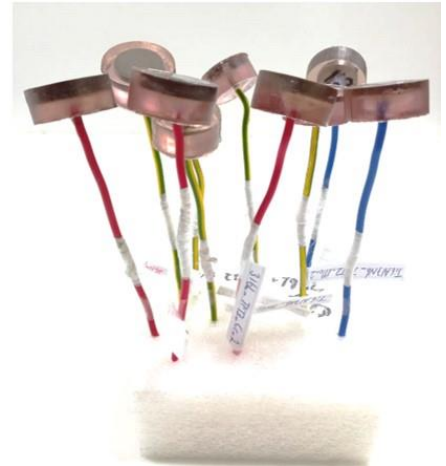
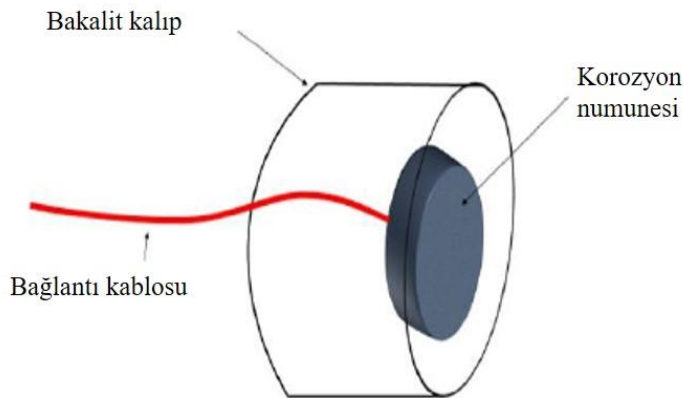
Knoop mikrosertlik testi, numunenin yüzeyinde bir uygulama oluşturmak için yüklü bir elmas girinti kullanarak bir numunenin sertliğini ölçen bir testtir. Girinti derinliği sertliğin değerini gösterir. Knoop testi tüm metaller için kullanılabilir ve sertlik testleri arasında en geniş ölçeğe sahip yöntemlerden biridir. Test tarafından verilen sertlik birimi, Knoop Piramit Numarası (HK) veya Elmas Piramit Sertliği (DPH) olarak bilinir. Bu çalışmada yüzey sertlikleri, Shimadzu HMV-G mikro sertlik sistemi ile ölçülmüştür. Numuneye 15sn boyunca 0.5N kuvvet uygulanmıştır. Uygulanan kuvvet sonucu oluşan ölçümler ekrandan okunmuştur. Knoop sertlik testinde kullanılan cihaz Şekil 24’de verilmiştir



Şekil 24. Mikrosertlik test cihazının görüntüsü

İn-Vitro Korozyon Testleri

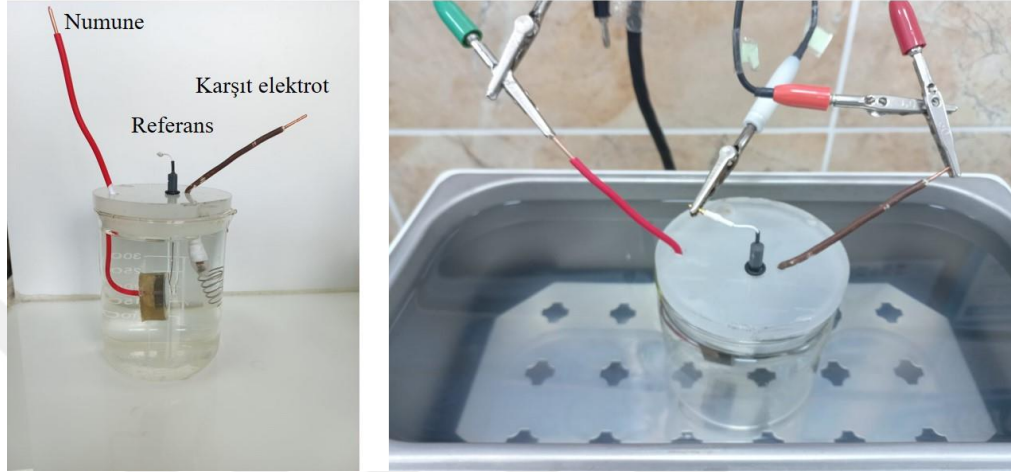
Numunelere korozyon testleri yapılmadan önce testler için numuneler uygun olacak şekilde hazırlandı. Her bir parça arka yüzeylerinden yaklaşık 1mm delindi ve iletken bakır tel ile temas olacak şekilde bakır tel yerleştirildi. Yüzeyler testler için uygun yüzey alanı açıkta kalacak şekilde bakalit içine alındı. (Şekil 25) Korozyon testi için çözelti olarak simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) kullanılmıştır. Testlerde SBF çözeltisi 1000ml behere konulup saf su ile dolu su banyosunda sıcaklığı 37°C vücut sıcaklığında sabitlenmiştir. Korozyon testleri Potansiyostat/galvanostat GAMRY PCII4/750 (USA) cihazı kullanılarak yapılmıştır.



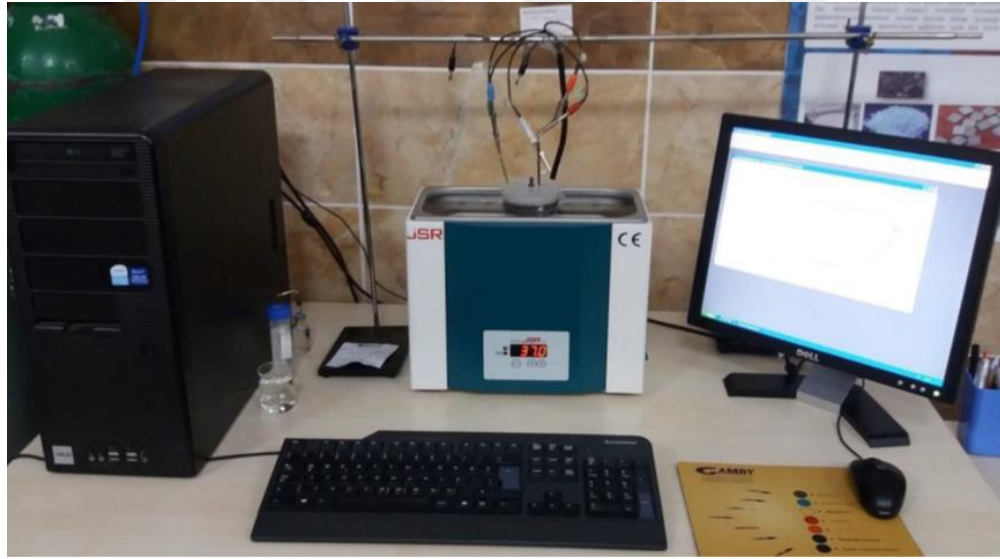
Şekil 25. Numunelerin bakalit kalıba alınması ve korozyon testi öncesi hazırlanmış numuneler

Çalışmada yapılan korozyon testi analizinde referans elektrot (RE) olarak Ag/AgCl karşıt elektrot olarak (CE) Platin tel (Pt) kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak ise PVD yöntemiyle kaplanmış TNTZ /Cr kaplı 316L çeliği, TNTZ / Mo kaplı 316L çeliği numuneleri olmak üzere üç elektrot kullanılarak yapılmıştır. Yapılan korozyon analizinde çözelti

potansiyelini stabil hale getirmek için uygulanan açık devre potansiyel testi (OCP) olup potansiyelin zamana göre değişimi incelenmiştir. Bu test tamamlandıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon testi (PDS) yapılmıştır. Şekil 26’da Numunelerin korozyon testi öncesi bağlanması gösterilmiştir. Şekil 27’de yapılan korozyon testi için kullanılan cihaz ve ünite verilmiştir. Yapılan korozyon testleri etil alkol ile ultrasonik temizleme ile 2dk boyunca numunelerin yüzeyleri temizlendi.



Şekil 26. Numunelerin korozyon testi öncesi bağlanması



Şekil 27. Çalışmada korozyon testi için kullanılan cihaz ve ünite

Yapay Vücut Sıvısı (SBF) hazırlama

Çalışmada yapılacak korozyon testleri için elektrolit olarak yapay vücut sıvısı çözeltileri kullanılacaktır. SBF hazırlanırken sırasıyla, beherin içine 700 ml saf su eklendi beher sıcaklığı 50-60° C sıcaklığa ayarlandı sonrasında hassas terazi ile SBF çözeltisi için gerekli olan reaktifler (Tablo 11) sırası ile beher içindeki saf su içerisine eklendi. Bu esnada beher içindeki suyun balık yardımıyla karıştırılması sağlandı. Eklenen reaktiflerin çözünmesi sağlandı. pH

ölçer yardımıyla pH kontrol edildi ve pH değeri 7.17 ölçüldü (Şekil 28,29.) Çözelti içerisine bütün reaktifler eklendikten sonra çözelti 1000 ml olana kadar saf su ilave edildi ve çözeltinin karıştırılması bir müddet daha devam ettirildikten sonra çözeltinin hazırlanması tamamlanmış oldu.



Şekil 28. SBF hazırlanmasında kullanılan maddeler



Şekil 29. SBF hazırlanması için kullanılan hassas terazi (a), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (b), pH ölçer (c)

Tablo 11. Çalışmada Kullanılacak SBF İçin Kullanılan Reaktifler ve Miktarları (Shanmugam, Sankara Narayanan, Mohan Sathyaraj, Ravichandran, & Lee, 2014)

Sıralama	Reaktifler	SBF Çözeltisi (g/L)
1	NaCl	8
2	KCl	0.40
3	CaCl ₂	0.14
4	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.10
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.10
6	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0.06
7	KH ₂ PO ₄	0.06
8	Glikoz	1
9	NaHCO ₃	0.35

Aşınma Testi

Çalışmada yapılan aşınma testleri Pin-on-Disk test düzeneği ile yapılmıştır. Pin-on-Disk testi aşınan pin ve aşındırıcı disk olacak şekilde malzemeye uygulanan standart bir testtir. Aşınma testleri her bir numuneye kuru ve SBF içerisinde uygulanmıştır. Uygulama esnasında uygulanan parametreler Tablo 12’de Aşınma deneyinin yapıldığı cihaz görüntüsü ise Şekil 28’de verilmiştir.

Tablo 12. Aşınma Deneyi Parametreleri

Aşınma Deneyi Parametreleri	
Yük	1N
Kayma hızı	20mm/sn.
Yarıçap	2mm
Kayma uzunluğu	20m
Aşındırıcı top	Al ₂ O ₃

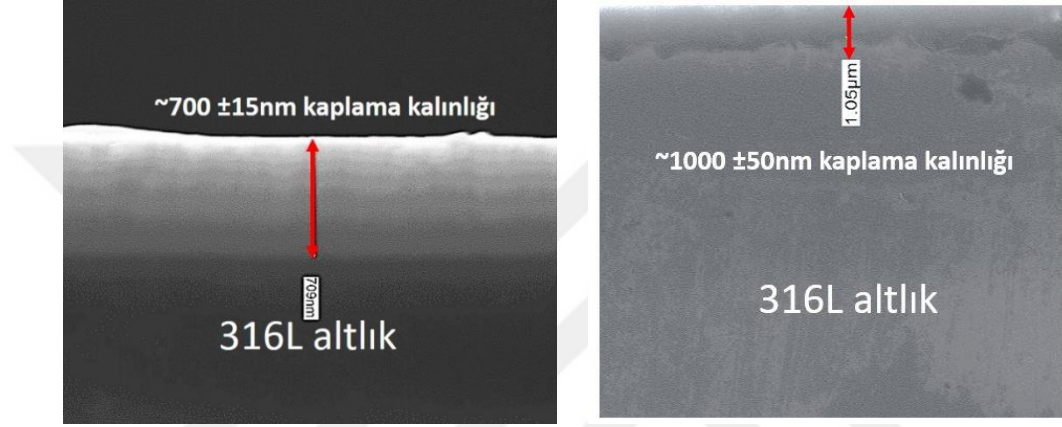


Şekil 30. Pin-on-Disk deney düzeneği görseli

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Kaplamaların Kalınlık Ölçümü

Kaplama kalınlıklarının belirlemek ve kaplamanın büyüme morfolojisinin belirlenmesi için silisyum wafer kullanılmıştır. Şekil 31’de TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo biriktirilmiş silisyum wafer numunelerin elektron mikroskobu kesit görüntüsü verilmiştir. Yüzeye kaplanan kaplamaların kalınlıklarının yaklaşık sırasıyla 0.709 μm ve 1.05 μm olduğu ölçülmüştür. Şekil 31’de kaplama kalınlığının üniform olduğunu ve kaplamanın sürekli olduğu görülmektedir.

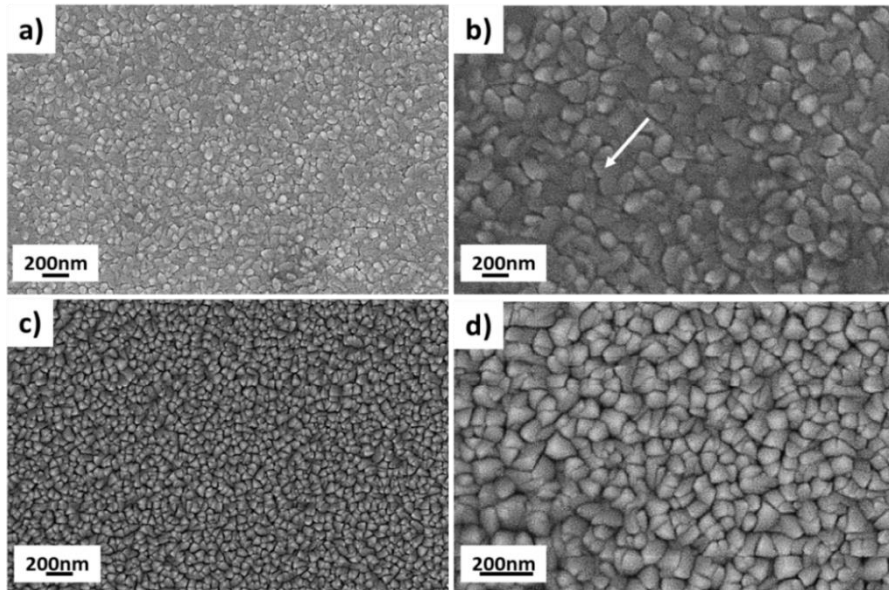


Şekil 31. 316L üzerine yapılan kaplamaların kesit görüntüleri (a) TNTZ -Cr (b) TNTZ-Mo

Kaplamaların Yüzey Karakterizasyonu

Sem analizi

Şekil 32’de TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kaplamaların, farklı büyütmelerdeki SEM yüzey morfolojileri sunulmuştur.



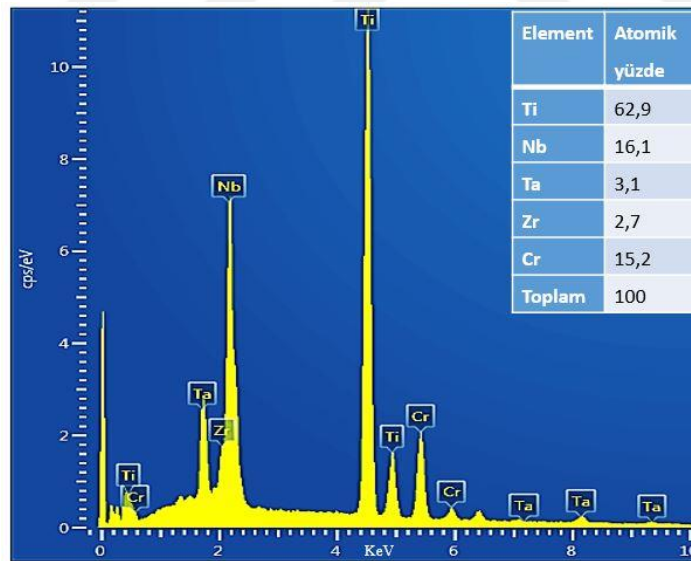
Şekil 32. Farklı büyütmelerde kaplanan numunelerin SEM görüntüleri (a) ve (b) TNTZ-Cr, (c) ve (d) TNTZ-Mo.

Şekil 32’de sunulan SEM yüzey morfolojileri incelendiğinde, kaplamaların yüzey morfolojileri birbirlerine çok benzer olup, SEM görüntüleri ve XRD sonuçları (Şekil 41) birlikte değerlendirildiğinde yüzeylerin kristal bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Şekil 32 (b)’de görüldüğü gibi istenmeyen çatlak oluşumu olmuştur. Çatlaklar genellikle alaşım elementleri arasındaki iç gerilim ve atomik boyut farklılıklarından dolayı oluşurlar (Tsau, Hwang, and Chen 2015). Benzer yüzey SEM görüntüleri farklı çalışmalarda görülmüştür (Chen et al. 2020).

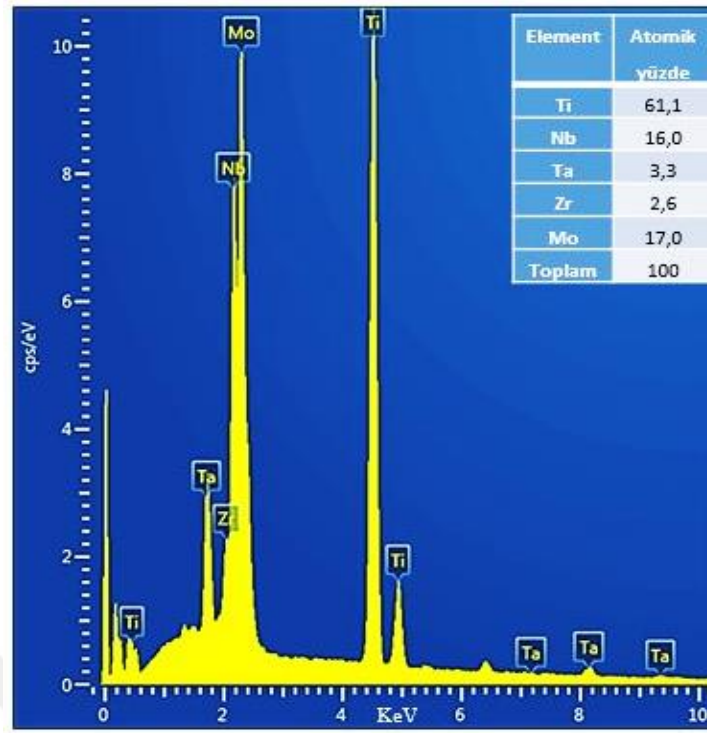
Literatürde yapılan benzer kaplamaların kristal yapılar oluşturdukları bilinmekle birlikte, belirli koşullar uygulandığında amorf yapıya sahip olabilecekleri de belirtilmiştir (Bedir 2019). Ayrıca Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) biriktirme esnasında kaplama bileşenleriyle taban malzeme arasındaki büyük sıcaklık farkının olmaması bu kristal yapı oluşumunda etkili olmuştur bu durum kaplamaların kristalizasyon seviyesini artırmıştır. Benzer bir yaklaşım başka araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Y. Y. Chen et al. 2005).

EDS analizi

Şekil 33 ile Şekil 34’de 316L altlık malzeme üzerine üretilen kaplamaların EDS analizleri sonuçları verilmiştir.

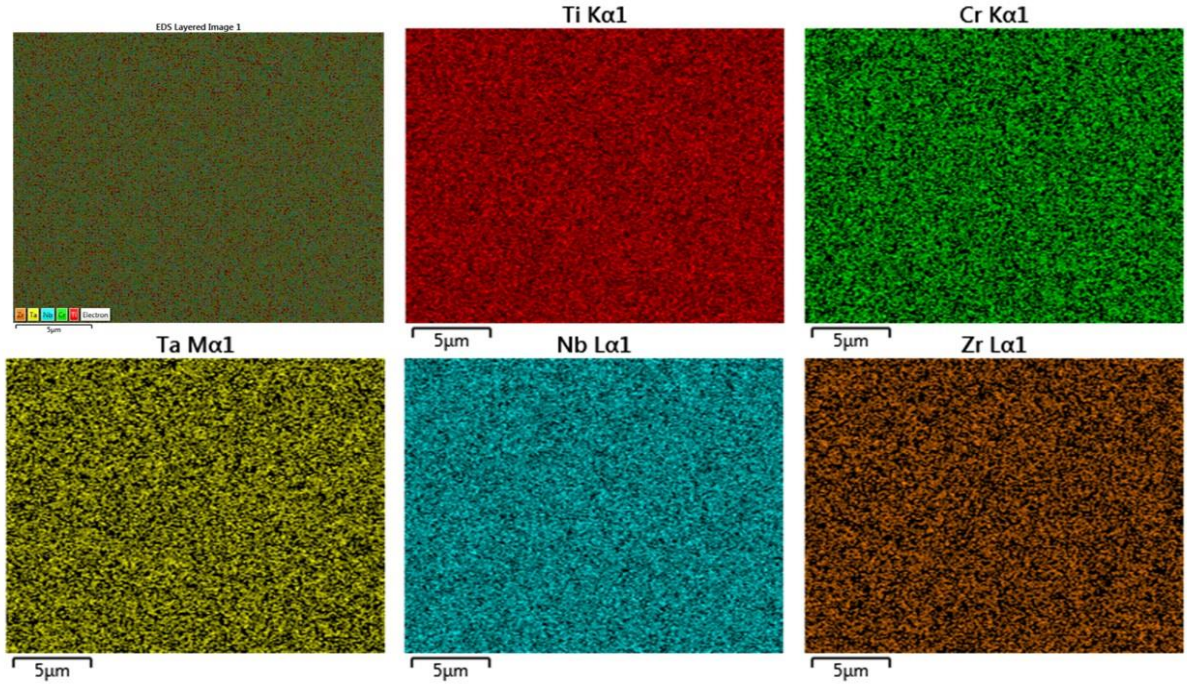


Şekil 33. TNTZ-Cr kaplamanın EDS analizi

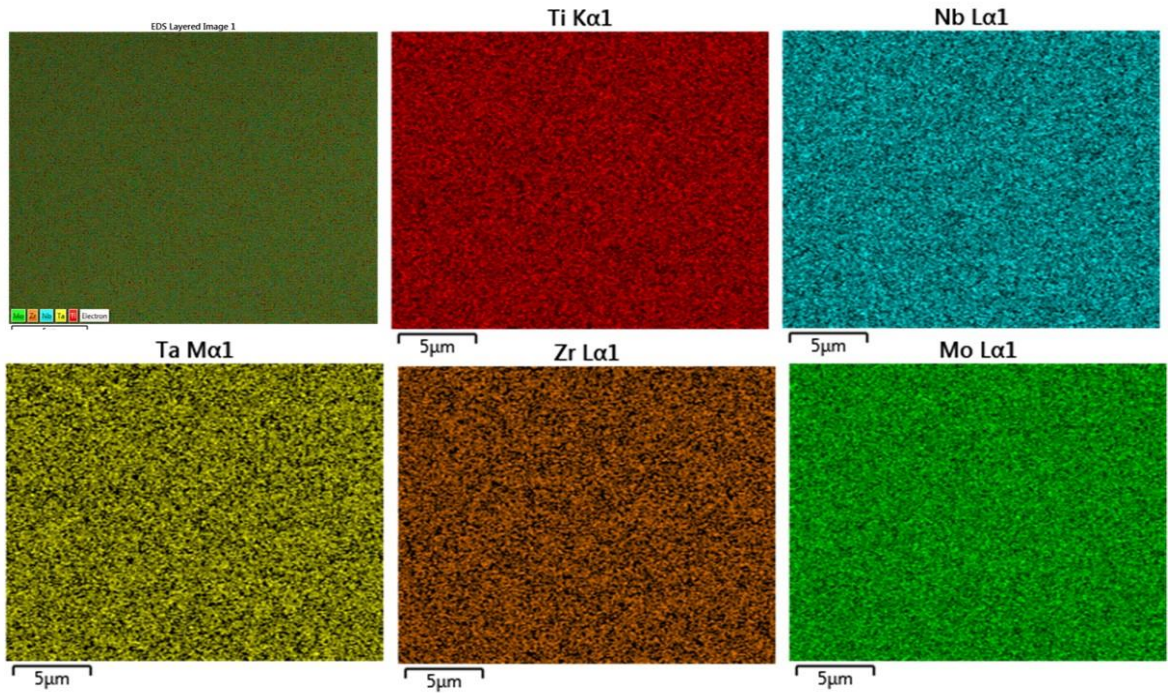


Şekil 34. TNTZ-Mo kaplamanın EDS analizi

Yapılan çalışmada TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo alaşımlarının taban malzemeler üzerine Tablo 10'da verilen oranlara yakın değerlerde kaplandığı görülmüştür. Kaplama sonrası bu değerlerin 316L üzerine kaplanan TNTZ-Cr kaplamada %16,1 oranında Nb, %3 Ta, %2,7 Zr ve %15,2 Cr olduğu görülmektedir. TNTZ-Mo kaplamada ise %16 oranında Nb, %3,3 Ta, %2,6 Zr ve %17 Mo olduğu görülmüştür. Bu durumda oluşan farklılıkların sebebi hedef malzemeye uygulanan sabit bir enerjiden dolayı her alaşım elementlerinin (TNTZ- Cr/Mo) birbirinden farklı uyarılma enerjilerine sahip olduklarından bu farklılık oluşmuş olabilir. Alaşım elementlerin sıçratma oranları farklılığından kaplama tabakasındaki oranlarda farklılık gösterebilecektir. EDS element haritası, biriktirilen kaplamaların mikro yapıdaki elementlerin dağılımını incelemek için kullanılmıştır. Sonuç olarak bu analizler 316 L altlıklar üzerinde PVD tekniği kullanılarak tek tip kaplamaların geliştirilebildiğini ve mikro yapıdaki bileşen elementlerin homojen olarak dağıldığını ortaya koymuştur. Şekil 35. ve Şekil 36. da ise sırası ile TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kaplamaların EDS haritaları verilmiştir.



Şekil 35. 316L altlık üzerindeki TNTZ-Cr kaplamanın yüzey EDS haritaları

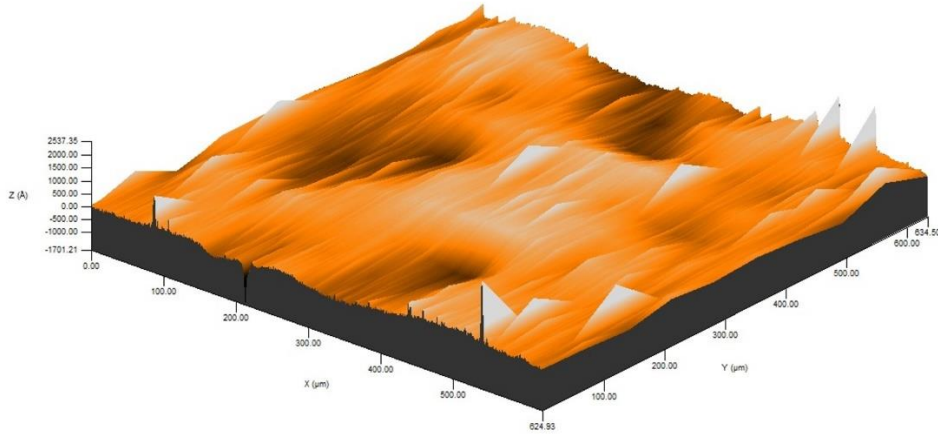


Şekil 36. 316L altlık üzerindeki TNTZ-Mo kaplamanın yüzey EDS haritaları

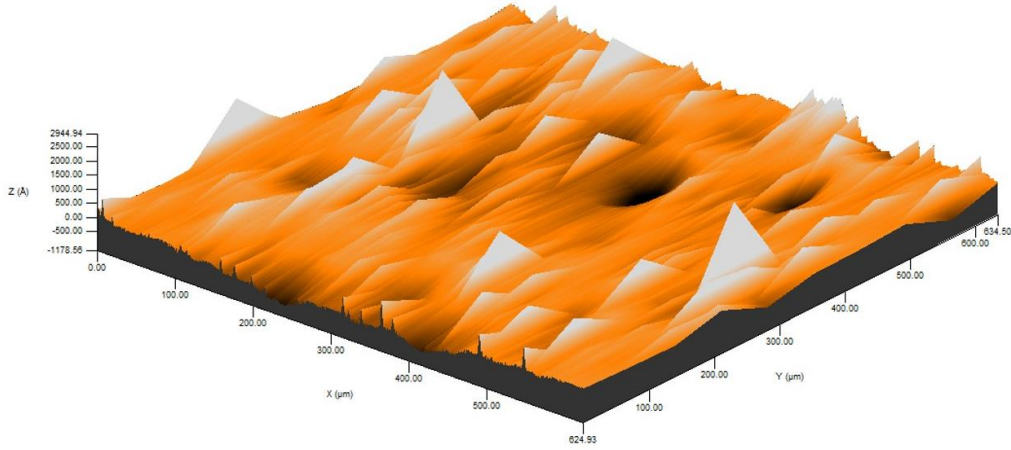
Profilmetre incelemeleri

Yapılan kaplamaların 3D topografik yüzeylerini incelemek için profilmetre kullanılmıştır. Şekil 37’de TNTZ-Cr, Şekil 38’de ise TNTZ-Mo kaplamaya ait profilmetre görüntüleri verilmiştir. Yapılan incelemede TNTZ/Cr kaplamanın Ra (Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü) ve Rq (Profil pürüzlüğünün geometrik ortalaması) değerleri sırasıyla 187,6-247,8A ölçülmüşken TNTZ-Mo kaplamaların Ra ve Rq değerleri sırasıyla 189-275,3 A ölçüldü. Ölçüm sonuçlarının birbirine yakın olması kaplamaların yüzey pürüzlülüklerin benzer

olduğunu gösterdi. Değerler arasında oluşan küçük fark, Cr'nin yüzeyde oksit tabaka oluşumuna katkısı olabileceği gibi altlık malzeme yüzeyinde temizleme esnasında oluşan çiziklerden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 37. TNTZ-Cr kaplaması yüzey topografya görüntüsünün 3D görüntülenmesi



Şekil 38. TNTZ-Mo kaplaması yüzey topografya görüntüsünün 3D görüntülenmesi

Islanabilirlik (Temas Açısı) Analizi

Şekil 39'da 316L, TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo numunelerine ait uygulanan ıslanabilirlik testi verilmiştir.

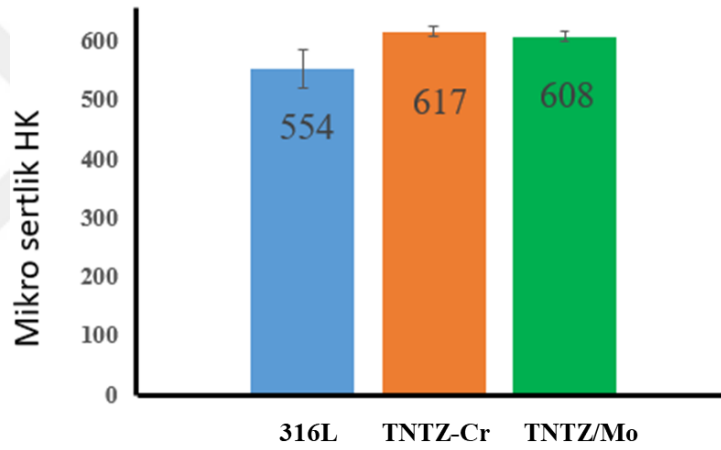


Şekil 39. (a)Kaplamasız 316L, (b)-TNTZ-Cr (c)-TNTZ-Mo kaplamalı numunelerin ıslanabilirlik analizi

Kaplamasız 316L'ye ait resimde temas açısı $80\pm3^\circ$ iken TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kaplamalarına ait temas açıları sırasıyla $68\pm2^\circ$ ve $70\pm3^\circ$ olarak ölçülmüştür. Düşük su temas açısı, yüzeyin hidrofolik karakterini gösterir. Bu da malzeme yüzeyinin ıslanabilirliğinin yüksek olduğunu belirtir. Sonuçlara bakıldığında TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo hidrofilik özellik gösterirler. 316L üzerine biriktirilen Cr katkılı TNTZ ve Mo katkılı TNTZ kaplamalar 316L'nin ıslanabilirliğini artırmıştır. Biyomalzemelerin yüzey ıslanabilirliği, biyomateriyal/konak ara yüzündeki olayların biyolojik dizisini belirler (Rupp et al. 2014) TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kaplamaların ıslanabilirliklerinin iyi olması implant-doku, implant-kemik yüzey etkileşimini artırır.

Mikro sertlik testi (Knoop)

Şekil 39'da 316L, TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo numunelerinin Knoop sertlik analizleri verilmiştir.

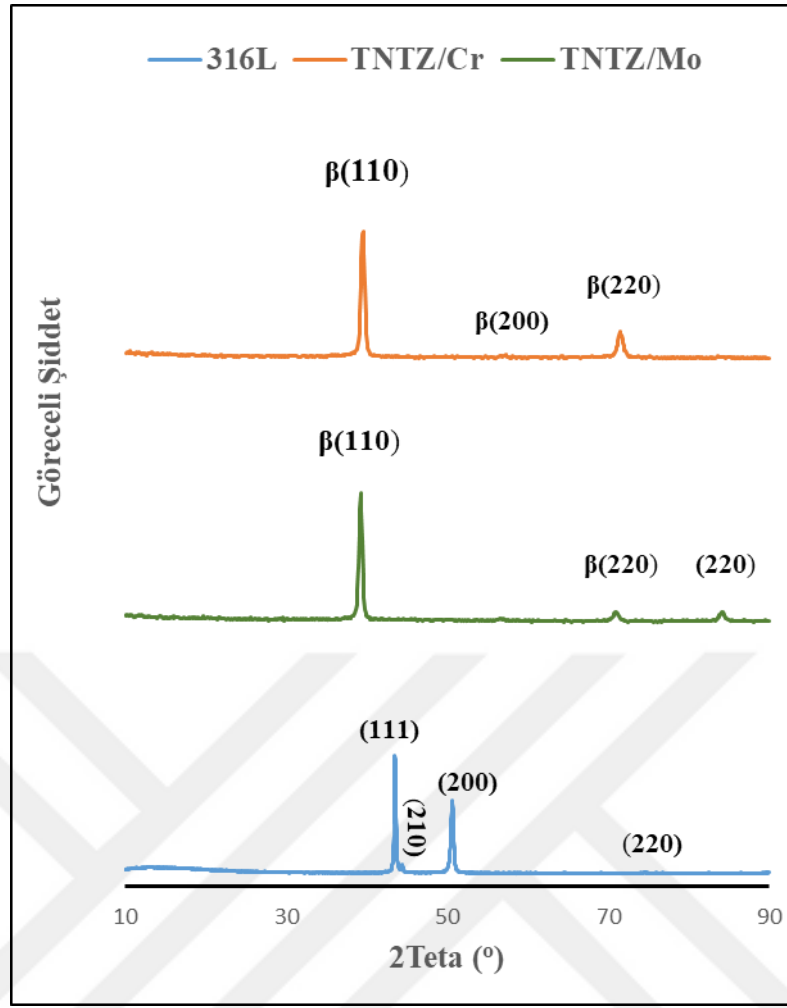


Şekil 40. 316L ve kaplamalara uygulanan sertlik sonuçları (kullanılan yük 500mN).

Şekil 37'den Cr katkılı TNTZ kaplamanın nin en yüksek dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Kaplanmış numunelerin 15sn boyunca uygulanan 500mN yük için 316L paslanmaz çeliğe göre daha yüksek sertliğe sahip olduğu görüldü. Özellikle ortapedik uygulamalarda implant yüzeyleri vücut içerisinde yüksek yüklere maruz kaldıklarından istenilen seviyede yüksek sertliğe sahip olmalıdırlar.

XRD analizleri

XRD analizleri altlık 316L'den, kaplama malzemeleri TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo'dan alındı. Şekil 41'de XRD analiz sonuçları verilmiştir.

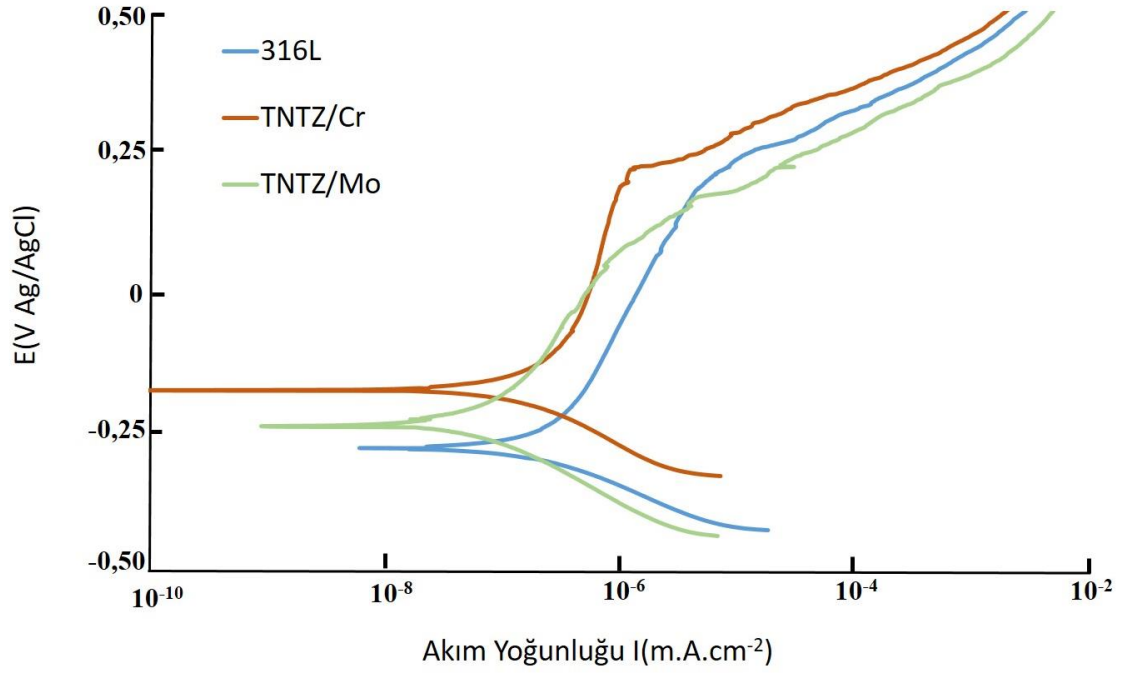


Şekil 41. 316L ve Kaplamaların XRD sonuçları

XRD analiz sonucunda β tipi TNTZ alaşımının majör pikleri (110, 200, 220 düzlemlerinde) tespit edilmiştir. XRD sonuçlarından da anlaşılaacağı üzere belirli açılara tekabül eden karakteristik TNTZ piklerine rastlanılmıştır 39.55°, 71.55° gibi derecelerde yoğun şiddete sahip pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca takviye elemanı olarak kullanılan Cr pikine 39.35° ve 70.969° derecesinde rastlanırken 40.606° ve 73.97° de Mo pikine rastlanmaktadır. Bunun yanında 87.88 °de Mo piki de oluşmuştur. Düşük miktarda Cr ve Mo takviyesinden dolayı TNTZ piklerinin şiddetinde düşüş gözlemlenmemiştir.

İn Vitro Korozyon Test Sonuçları

Korozyon test çalışmaları, 37 °C'de SBF 'Hanks' çözeltisinde yapıldı. Şekil 42'de 316L altlık üzerine biriktirilen TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (PDS) eğrileri verilmiştir.



Şekil 42. 316L, TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo serilerine ait karşılaştırmalı PDS eğrisi.

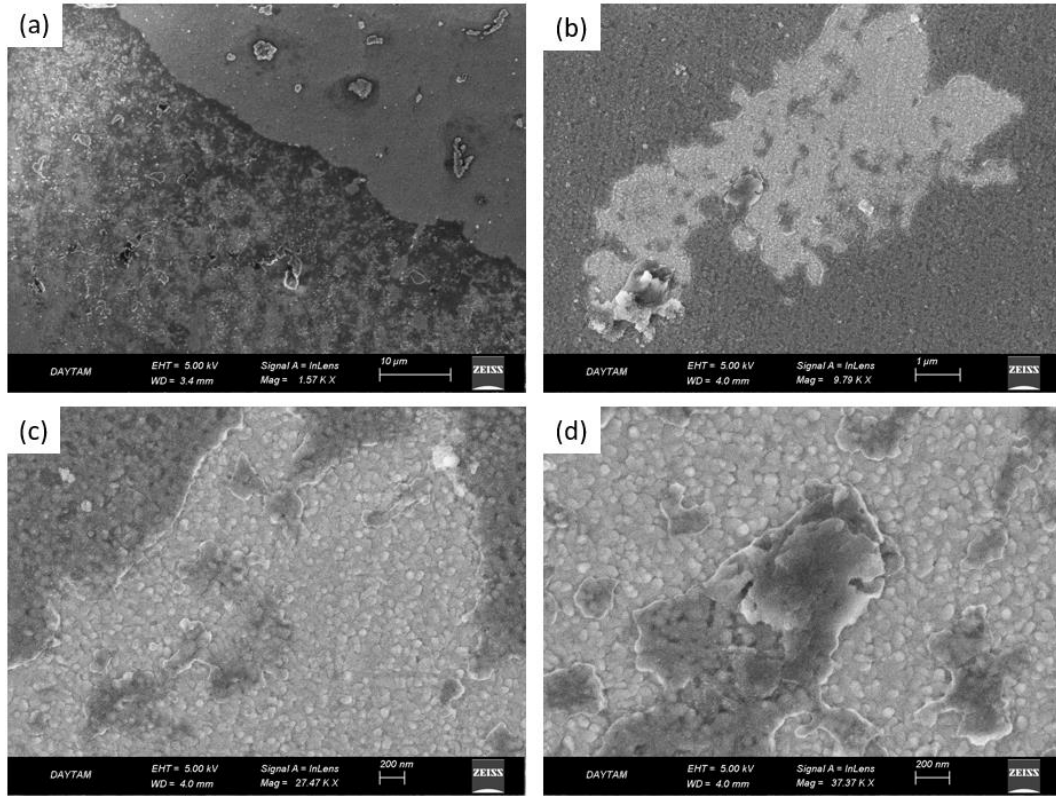
Tablo 13. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerine Ait Korozyon Parametreleri.

Numune	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)	E_{pit} (mV)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	R_p (ohm*cm ²)	Corr. Rate (mpy)
316L	-281	303	202	414	108	125200	0,137
TNTZ-Cr	-177	317	215	654	168	187600	0,142
TNTZ-Mo	-241	95	139	321	133	439900	0,042

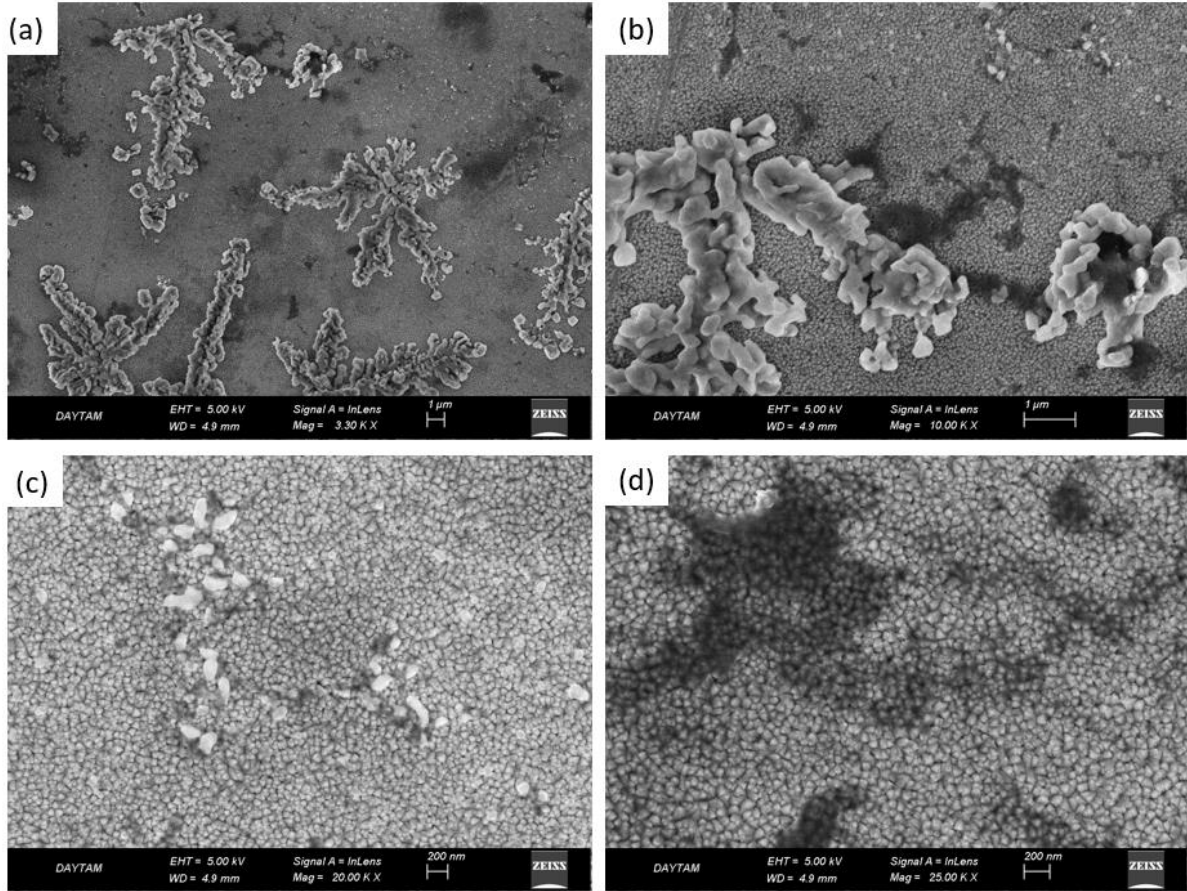
PDS eğrileri incelendiğinde tüm numunelerde katodik bölgede potansiyelin artmasıyla akımın azaldığı görülmüştür. Bu durumun tüm kaplamalar için aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir. 316L, TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo numunelerine bakıldığında I_{corr} değerleri sırasıyla 303, 317 ve 95 nA.cm² olarak hesaplanmıştır. Kaplamalara ait korozyon potansiyelleri (E_{corr}) 316L, TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo numuneleri için sırasıyla -281, -177 ve -241 mV olarak hesaplanmıştır. Kaplamalar karşılaştırıldığında TNTZ-Mo numunesi diğerlerine göre yüksek E_{corr} değerine sahip olup daha soy olduğu gözlemlenmiştir. R_p değerleri sıralandığında en yüksek değere TNTZ-Mo'nun sahip olduğu görüldü ondan sonra TNTZ-Cr ve 316L geldiği görüldü. Korozyon hızı sıralaması TNTZ-Cr, 316L ve TNTZ-Mo şeklinde olmuştur.

Kaplamaların Korozyon Sonrası Yüzey Morfolojileri

Şekil 43 ile Şekil 44'te 316L altlık malzeme üzerine TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo kullanılarak yapılan kaplamaların korozyon sonrası SEM analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 43. TNTZ-Cr kaplamanın farklı büyütmelerde korozyon sonrası SEM yüzey morfolojisi

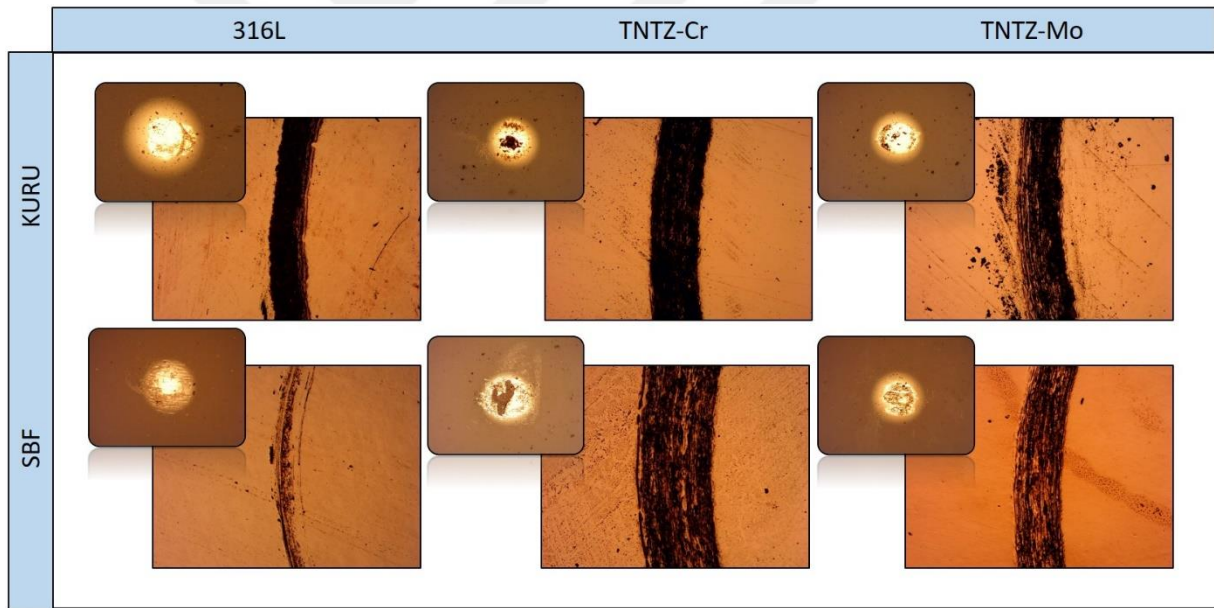


Şekil 44. TNTZ-Mo kaplamanın korozyon sonrası SEM yüzey morfolojisi

Yüzeye uygulanan kaplama korozyona uğradıktan sonra altlık malzeme SEM görüntülerinde görüldü. (Şekil 40. (a)) Taban malzeme ile direkt temas eden SBF korozyonu hızlandırır (Bakhsheshi-Rad et al. 2016). Kapsama yüzeylerinde oksit tabakası (beyaz renkli) oluşumu görülmüştür. Cr'nin koruyucu oksit filmi ile birlikte TNTZ alaşımının oluşturduğu karma oksit yapısı 316L üzerine yapılan kaplamalarda kapsama bütünlüğünün korunmasında yardımcı olmuştur. SEM görüntülerinde korozyon izlerinin yüzeyde düzensiz dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni korozyon mekanizmasının kaplamada ki yüzeyel dalgalanma sonucu elektrolitin durağan olduğu bölgede baskın olarak çukurlaşma eğiliminde olmasına bağlanmaktadır (Say, 2014).

Aşınma Testi

Kuru şartlarda ve SBF ortamında aşınma testine tabi tutulan numunelerde ve karşıt malzeme olarak kullanılan alümina toplarda meydana gelen aşınma izlerinin optik görüntüleri Şekil 45'te verilmiştir.



Şekil 45. Aşınmaya uğrayan Alümina topların ve numunelerin yüzey görüntüleri

Kuru şartlarda yapılan aşınma testleri sonucunda, kaplamasız 316L numuneye karşı kullanılan alümina bilya üzerinde aşınma partikülleri gözlemlenmemiştir. Kaplanmış numunelerde ise aşınma deneyi sürecinde oluşan parçacıkların bilye yüzeyinde biriktiği tespit edilmiştir. Aşınma testi süresince sert kaplamalardan kopan aşınma ürünleri abrazif etkiye neden olarak disklerde meydana gelen aşınmayı artırmıştır. Bu durumun aşınma ürünlerinin bilye ile malzeme arasındaki sürtünme hareketinden kaynaklı plastik deformasyona uğramasından oluştuğu söylenebilir. Aşınma izlerine bakıldığında bu çalışmada abradif

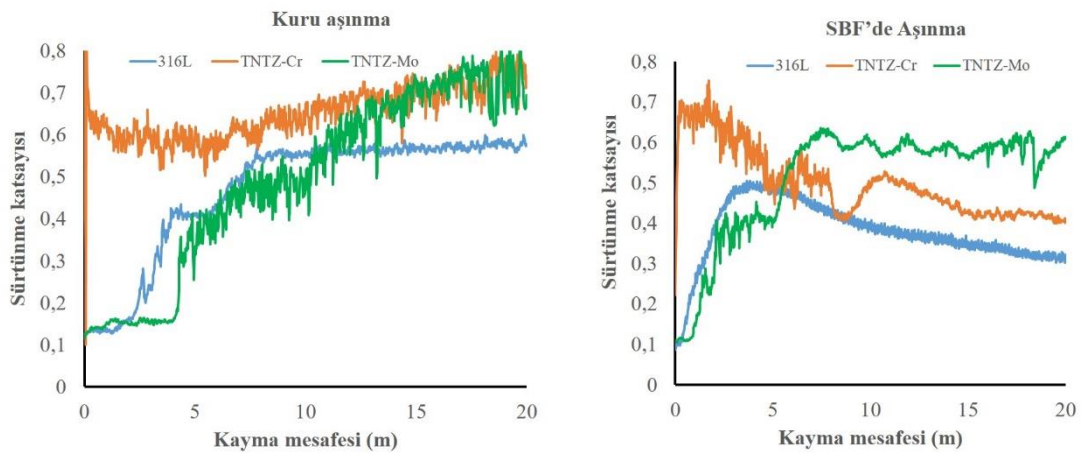
aşınmanın etkin olduğu görülmektedir. Tablo 14’te Numunelerin aşınma testi sonrası sürtünme katsayıları ve iz genişlikleri verilmiştir.

Tablo 14. Numunelerin aşınma testi sonrası sürtünme katsayıları ve aşınma iz genişlikleri

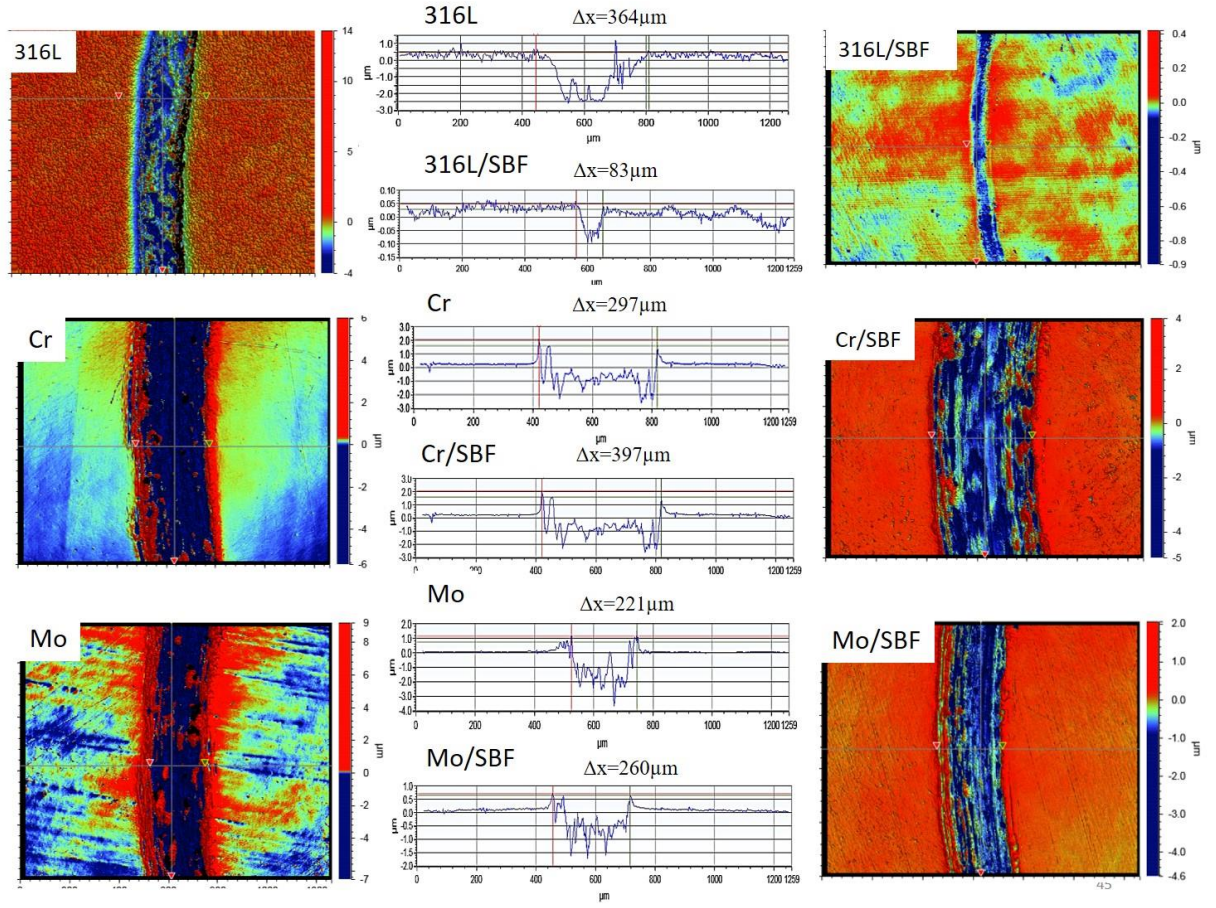
Numune	Sürtünme Katsayısı				Aşınma iz genişliği (mm)	
	Kuru	Standart sapma	SBF	Standart sapma	Kuru	SBF
316L kaplanmamış	0,352	0,147	0,202	0,078	0,21	0,15
316L TNTZ-Cr	0,655	0,064	0,316	0,084	0,28	0,34
316L TNTZ-Mo	0,390	0,214	0,359	0,137	0,26	0,28

Aşınma deneyleri sonucunda, kaplamasız 316L paslanmaz çeliğinin sürtünme katsayısı değeri yaklaşık 0.352, TNTZ-Cr kaplı numunenin sürtünme katsayısı değeri yaklaşık 0.65 iken TNTZ-Mo kaplı numunenin sürtünme katsayısı yaklaşık 0,39 (Tablo 14.) olduğu tespit edilmiştir. Kaplamalı numunelerdeki yüksek sürtünme katsayısının sebebi, aşınma sırasında alümina bilye ile malzeme yüzeyi arasındaki aşınma partüküllerinin abrasif etki yapmış olması olabilir. Aşınma deneyleri sırasında temas eden yüzeyler arasındaki malzeme transferi kaplamalı numunelerin kuru ve SBF’de aşınma şartlarındaki davranışını etkileyebilmektedir. Bunun yanında titanyumun yüzeyinde düşük sıcaklıkta bile oluşan oksit tabakanın bu duruma katkı sağladığı söylenebilir (Çelik, Alsaran, and Purcek 2014). Molibden katkılı kaplamanın Cr katkılı numuneye göre düşük sürtünme katsayısı göstermesinin sebebi kromun yüzeyinde oluşan oksit tabaka olabilir.

Şekil 46’da numunelerin karşılaştırmalı olarak kayma mesafesi/Sürtünme katsayısı ilişkisini gösteren grafikler, Şekil 47’ de ise numunelerin aşınma izlerinin 3D profilmetre görüntüleri verilmiştir.



Şekil 46. Numunelerin karşılaştırmalı olarak kayma mesafesi/Sürtünme katsayısı ilişkisi



Şekil 47. Numunelerin aşınma izlerinin 3D profilmetre görüntüleri

TNTZ-Cr kaplamalar haricindeki numunelerde başlangıçta sürtünme katsayısı değerleri oldukça düşük değerlerde başlamış, daha sonra artarak kararlı duruma ulaşmıştır. SBF ortamında yapılan testlerde de benzer bir davranış görülmektedir. Cr ilave edilen kaplamalarda kaplamadan kopan parçacıkların karşıt malzeme olarak kullanılan top üzerinde birikmesi sonucunda daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri gözlenmiştir. Gerek kuru şartlarda gerekse SBF ortamında yapılan aşınma testlerinde en düşük sürtünme katsayısı değerleri kaplamasız 316L numuneler üzerinde tespit edilmiştir. Özellikle TNTZ-Mo kaplamalarda aşınma testi başlangıcında düşük olan sürtünme katsayısı değeri, taban malzemeye göre daha yüksek sertlik değerine sahip olan kaplama materyalinin, yüzeyden kopması ve ufalanması sonucunda baskın aşınma tipini abrazif aşınmaya dönüştürmesi sonucunda sürtünme katsayısı artmıştır. Yüzeyden kopan kaplama parçacıklarının bu abrazif etkisi nedeniyle kuru ortamda ve SBF ortamında yapılan aşınma testlerinde disklerde daha belirgin aşınma izleri olmuştur. Kaplanmış numuneler kendi aralarında kıyaslandığında, molibden ilavesinin korozyonu inhibe etmesi nedeniyle SBF ortamında TNTZ-Mo kaplamaların TNTZ-Cr kaplamalardan daha az aşınma sergilediği tespit edilmiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, 316L paslanmaz çeliğinin doku etkileşimini iyileştirmek ve biyoyumluluğunu artırmak amacıyla PVD yöntemi kullanılarak Cr katkılı TNTZ ve Mo katkılı TNTZ kaplamalar üretilmiş, mekanik ve tribolojik karakterizasyon özellikleri ve in vitro korozyonu ve biyomedikal alanda uygulanabilirliğini artırmak amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan test sonuçları aşağıda verilmiştir.

SEM analizi sonuçlarından elde edilen verilerde, tüm kaplamaların yüzey üzerinde homojen ve üniform olarak kaplanmıştır. Yüzey dağılımları, kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır. TNTZ-Cr kaplamada mikro çatlaklar gözlemlenmiştir. Bu mekanik olarak olumsuz etkisi olsa da doku implant ara yüzeyinde osteointegrasyonu kabiliyetine olumlu etkisi olmaktadır.

Kaplamaların EDS analizinde kaplama malzemeleri bileşenleri (Ti, Nb, Ta, Zr, Cr ve Mo) belirlendi. XRD analizlerinde tüm kaplamaların pikleri bulunmuştur.

Islanabilirlik (temas açısı) analizlerinde en düşük temas açısı ($68\pm2^\circ$) TNTZ-Cr kaplama olurken, en yüksek temas açısı kaplamasız 316L paslanmaz çeliğine ait olan $80\pm3^\circ$ 'dir. Düşük temas açısı, bu durumda TNTZ-Cr'ye ait olan yüzey morfolojilerinin bir sonucudur.

Etkin kaplama kalınlık ölçümlerinde en yüksek kalınlık değeri TNTZ-Mo kaplamasına aittir. $1.05\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. TNTZ-Cr kaplamanın kalınlığı $0.709\ \mu\text{m}$ ölçülmüştür.

Potansiyodinamik test sonuçları dikkate alındığında, Icorr değeri en düşük olan kaplama $95\ \text{nA/cm}^2$ değeri ile TNTZ-Mo iken, TNTZ-Cr kaplamanın Icorr değeri ise $317\ \text{nA/cm}^2$ 'dir. Kaplamalar genel olarak iyi korozyon direnci göstermişlerdir.

Kaplamaların korozyon sonrası yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde kaplamaların Hanks çözeltisi içerisinde çözündüğünü görülmüş ve korozyon izlerinin düzenli olarak ilerlemediği tespit edilmiştir.

Aşınma deneyleri sonucunda, kaplamasız 316L paslanmaz çeliğinin sürtünme katsayısı değeri yaklaşık 0.352, TNTZ-Cr kaplı numunenin sürtünme katsayısı değeri yaklaşık 0.65 iken TNTZ-Mo kaplı numunenin sürtünme katsayısı yaklaşık 0,39 olduğu tespit edildi. SBF içerisinde ise 316L, TNTZ-Cr ve TNTZ-Mo sürtünme katsayıları sırasıyla 0.202, 0.316 ve 0.359 olduğu belirlendi. İnceleme sonucunda numunelerin SBF içerisinde sürtünme katsayılarının düştüğü gözlemlenmiş. Aşınma izlerine bakıldığında bu çalışmada abrasif aşınmanın etkin aşınma

mekanizması olduğu gör÷lmüştür. Kaplanmış numuneler kendi aralarında kıyaslandığında, molibden ilavesinin korozyonu inhibe etmesi nedeniyle SBF ortamında TNTZ-Mo kaplamaların TNTZ-Cr kaplamalardan daha az aşınma sergilediğı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada yapılan gözlemler ve değerlendirmeler sonucunda kaplamaların olumlu sonuçlar verdiği tespit edilirken Mo katkılı kaplamanın Cr katkılı kaplamaya göre ön plana çıktığı gözlemlenmiştir. Biyomalzeme olarak kullanılması amaçlanan malzemelerin yüzeyleri biyoyumlu malzemeler ile kaplanıp malzemenin vücut içinde kullanılması durumunda mekanik ve korozyif olarak iyileştireceğı öngörülmektedir. Bu sebeple daha sonra yapılacak çalışmalarda malzemelerin biyoyumluluk ve korozyif dirençleri dikkate alınarak katkı maddelerinin geliştirilmesi ve yeni katkı maddelerinin dahil edilmesi ile implant-doku etkileşiminin iyileştirilemesi hedeflenmektedir.

- Bedir, E. (2019). *TiTaNbHfZr High Entropy Alloy as a Biomedical Coating on Metallic Implant Materials*. *TiTaNbHfZr High Entropy Alloy as a Biomedical Coating on Metallic Implant Materials*.
- Chen, Q., & Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87(2), 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
- Chen, T. K., Wong, M. S., Shun, T. T., & Yeh, J. W. (2005). Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200(5–6), 1361–1365. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.081>
- Chen, Y. Y., Duval, T., Hung, U. D., Yeh, J. W., & Shih, H. C. (2005). Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys-a comparison with type-304 stainless steel. *Corrosion Science*, 47(9), 2257–2279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
- Dikici, B., Esen, Z., Duygulu, O., & Gungor, S. (2015). *Corrosion of Metallic Biomaterials* (M. Niinomi, T. Narushima, & M. Nakai (eds.); Vol. 3, pp. 275–303). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_12
- Elmkhah, H., Fattah-alhosseini, A., Babaei, K., Abdollah-Zadeh, A., & Mahboubi, F. (2020). Correlation between the Al content and corrosion resistance of TiAlN coatings applied using a PACVD technique. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(1), 72–80. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1709274>
- Fonseca, R. M., Soares, R. B., Carvalho, R. G., Tentardini, E. K., Lins, V. F. C., & Castro, M. M. R. (2019). Corrosion behavior of magnetron sputtered NbN and Nb_{1-x}Al_xN coatings on AISI 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 378(April), 124987. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124987>
- Güven, Ş. Y. (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303–311–311.
- Peighambaroust, N. S., Alamdari, A. A., Unal, U., & Motallebzadeh, A. (2021). In vitro biocompatibility evaluation of Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Nb_{0.5}Hf_{0.5} refractory high-entropy alloy film for orthopedic implants: Microstructural, mechanical properties and corrosion behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, 883, 160786. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160786>
- Razazzadeh, A., Atapour, M., & Enayati, M. H. (2021). Corrosion Characteristics of TiNbMoMnFe High Entropy Thin Film Deposited on AISI316L for Biomedical Applications. *Metals and Materials International*, 27(7), 2341–2352. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00908-1>
- Tsau, C.-H., & Chang, Y.-H. (2013). Microstructures and Mechanical Properties of TiCrZrNbN_x Alloy Nitride Thin Films. *Entropy*, 15(12), 5012–5021. <https://doi.org/10.3390/e15115012>
- Tüten, N., Canadinc, D., Motallebzadeh, A., & Bal, B. (2019). Microstructure and tribological properties of TiTaHfNbZr high entropy alloy coatings deposited on Ti 6Al 4V substrates. *Intermetallics*, 105(August 2018), 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.015>
- Alsaran, A. (2003). YüzMühendisliğindeYeniBir Yaklaşım; Dupleks Yüzeİşlemi. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 1–7.

- Altankov, G., Groth, T., Engel, E., Gustavsson, J., Pegueroles, M., Aparicio, C., Gil, F. J., Ginebra, M. P., & Planell, J. A. (2010). Advances in Regenerative Medicine: Role of Nanotechnology, and Engineering Principles. *Media*, 19–43. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8790-4>
- Ayhan, H. (2002). Biyomalzemeler, Hacettepe Üniversitesi. *Bilim Teknik Dergisi*.
- Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., & Thomsen, P. (2001). Titanium in Medicine. In *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* (Vol. 216, Issue 3). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4>
- Bulut, B. (2014). *Ticari inert cam katkılı hidroksiapatit-alümina ve hidroksiapatit-zirkonya kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu*.
- Cuthrell, R. E., Mattox, D. M., Peeples, C. R., Dreike, P. L., & Lamppa, K. P. (1988). 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), 2914–2920. <https://doi.org/10.1116/1.575451>
- Dee, K. C., Puleo, D. A., & Bizios, R. (2002). An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions Protein-Surface Interactions. *Blood Cells*.
- Dikici, B., Esen, Z., Duygulu, O., & Gungor, S. (2015). *Corrosion of Metallic Biomaterials* (M. Niinomi, T. Narushima, & M. Nakai (eds.); Vol. 3, pp. 275–303). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_12
- Ece, Ö. (2012). Hydrothermal Synthesis And Structural Characterization Of Open- Framework Metal Phosphates Templated With Organic Diamines. July, 71.
- Fortunato, E., Barquinha, P., & Martins, R. (2012). Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *Advanced Materials*, 24(22), 2945–2986. <https://doi.org/10.1002/adma.201103228>
- Frosch, K. H., & Stürmer, K. M. (2006). Metallic biomaterials in skeletal repair. *European Journal of Trauma*, 32(2), 149–159. <https://doi.org/10.1007/s00068-006-6041-1>
- Gümüşderelioğlu, M. (2002). Tıbbın geleceği biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2–4.
- Hansen, D. C. (2008). Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario. *Electrochemical Society Interface*, 17(2), 31–34. <https://doi.org/10.1149/2.f04082if>
- Joon B. Park, & Joseph D. Bronzino. (2003). *[Ref6 cambio 11] Biomaterials principles and apliations*.
- Kannan, S., Balamurugan, A., & Rajeswari, S. (2004). H₂SO₄ as a passivating medium on the localised corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.003>
- LeGeros, R. Z. (2008). Calcium phosphate-based osteoinductive materials. *Chemical Reviews*, 108(11), 4742–4753. <https://doi.org/10.1021/cr800427g>
- Liu, X., Chu, P. K., & Ding, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 47(3–4), 49–121. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
- Marrese, M., Guarino, V., & Ambrosio, L. (2017). Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool to Address Scaffold Design in Tissue Engineering. *Journal of Functional Biomaterials*, 8(1), 7. <https://doi.org/10.3390/jfb8010007>
- Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa, A. R. (2014). Comparative investigation on the

- adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238–257. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>
- Niinomi, M. (2003). Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. *Biomaterials*, 24(16), 2673–2683. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00069-3)
- Niinomi, M., & Boehlert, C. J. (2015). *Advances in Metallic Biomaterials* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4>
- Nouri, A., & Wen, C. (2015). Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials. In *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-303-4.00001-6>
- Obbard, E. G., Hao, Y. L., Akahori, T., Talling, R. J., Niinomi, M., Dye, D., & Yang, R. (2010). Mechanics of superelasticity in Ti–30Nb–(8–10)Ta–5Zr alloy. *Acta Materialia*, 58(10), 3557–3567. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.010>
- Ong, J. L., & Lucas, L. C. (1998). Auger electron spectroscopy and its use for the characterization of titanium and hydroxyapatite surfaces. *Biomaterials*, 19(4–5), 455–464. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00224-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00224-X)
- Oztuna, V., Yilmaz, A., Yilmaz, C., Eskandari, M. M., Ayan, I., Milcan, A., & Kuyurtar, F. (2005). The use of N-butyl-2-cyanoacrylate (Histoacryl) in primary tendon repair: a biomechanical study with sheep flexor tendons. *Acta Orthopaedica et Traumatologica Turcica*, 39(3), 258–262.
- Park, L. (2004). Biomaterials. In *Key Topics In Orthopaedic Surgery* (Vol. 66, Issue 4, pp. 56–59). Taylor & Francis. https://doi.org/10.4324/9780203381564_BIOMATERIALS
- Peters, & Leyens. (2003a). *Leyens, Peters - 2003 - Titanium and titanium alloys.pdf*.
- Peters, M., & Leyens, C. (2003b). Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. In *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH.
- Rashidian Vaziri, M. R., Hajiesmaeilbaigi, F., & Maleki, M. H. (2011). Monte Carlo simulation of the subsurface growth mode during pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 110(4). <https://doi.org/10.1063/1.3624768>
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., & Lemons, J. E. (2006). *Biomaterials Science : An Introduction to Materials in Volume I: Basic Concepts 3 rd Annual Microscopy Workshop in MICROSCOPY for MATERIALS These topics will be covered : 31*(January), 25–27.
- Rautray, T. R., Narayanan, R., & Kim, K. H. (2011). Ion implantation of titanium based biomaterials. *Progress in Materials Science*, 56(8), 1137–1177. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.002>
- Sankara Narayanan, T. S. N., Park, I. S., & Lee, M. H. (2015). Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications: Opportunities and challenges. In *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications* (Vol. 1, Issue 2013). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-077-4.00002-4>
- Schmuki, P. (2002). From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(3), 145–164. <https://doi.org/10.1007/s100080100219>
- Schultze, J. W., & Lohrengel, M. M. (2000). Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2499–2513. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00347-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00347-9)

- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akin, S., Üniversitesi, K. M., Özdağ, K., Fakültesi, F., & Bölümü, F. (2012). *İnce film üretim teknikleri Thin film production techniques Key Words : 28*, 389–401.
- Speight, J. D., & Bill, M. J. (1973). Observations on the aging of Ti-based metallizations in air/HCl environments. *Thin Solid Films*, 15(3), 325–353. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(73\)90188-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(73)90188-0)
- Talling, R. J., Dashwood, R. J., Jackson, M., & Dye, D. (2009). On the mechanism of superelasticity in Gum metal. In *Acta Materialia* (Vol. 57, Issue 4). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.013>
- Walczak, J., Shahgaldi, F., & Heatley, F. (1998). In vivo corrosion of 316L stainless-steel hip implants: Morphology and elemental compositions of corrosion products. *Biomaterials*, 19(1–3), 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00208-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00208-1)
- Zheng, L., & Ramalingam, S. (1995). Stresses in a coated solid due to shear and normal boundary tractions. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(5), 2390–2398. <https://doi.org/10.1116/1.579479>
- Ece, Ö. (2012). Hydrothermal Synthesis And Structural Characterization Of Open- Framework Metal Phosphates Templated With Organic Diamines. July, 71.
- Marrese, M., Guarino, V., & Ambrosio, L. (2017). Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool to Address Scaffold Design in Tissue Engineering. *Journal of Functional Biomaterials*, 8(1), 7. <https://doi.org/10.3390/jfb8010007>
- Obata, Akiko, Eri Miura-Fujiwara, Akimitsu Shimizu, Hirotaka Maeda, Masaaki Nakai, Yoshimi Watanabe, Mitsuo Niinomi, and Toshihiro Kasuga. 2013. “White-Ceramic Conversion on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Surface for Dental Applications.” *Advances in Materials Science and Engineering* 2013. doi: 10.1155/2013/501621.
- Say, Yakup. 2014. “REX-734 ve Ni-Ti Alaşımlarına Farklı Biyoseramik Kaplamalar Uygulanarak Yüzey Karakterizasyonu, Korozyon Ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması.” Fırat Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	İlyas ATMACA
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Horasan Lisesi (2004)
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, İlköğretim Matematik Öğretmenliği (2008) Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği (2015)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Anabilim Dalı (2022)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Orta
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1-	
2-	