



**SERAMİK KAPLANMIŞ AZ31 ALAŞIMININ
TRİBOLOJİK, KOROZYON, TRİBOKOROZYON
PERFORMANSI VE BİYUYUMLULUK
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Yusuf Burak BOZKURT

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2021

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**SERAMİK KAPLANMIŞ AZ31 ALAŞIMININ TRİBOLOJİK, KOROZYON,
TRİBOKOROZYON PERFORMANSI VE BİYUYUMLULUK DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

(Investigation of Tribological, Corrosion, Tribocorrosion Performance and
Biocompatibility Behavior for Ceramic Coated AZ31 Alloy)

DOKTORA TEZİ

Yusuf Burak BOZKURT

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Erzurum
Ağustos, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Yusuf Burak BOZKURT tarafından hazırlanan “SERAMİK KAPLANMIŞ AZ31 ALAŞIMININ TRİBOLOJİK, KOROZYON, TRİBOKOROZYON PERFORMANSI VE BİYOUYUMLULUK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ” başlıklı çalışması 20 / 08 / 2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ali Fatih YETİM Erzurum Teknik Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Mehmet KARAKAN Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Burak DİKİCİ Atatürk Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Fatih YILDIZ Erzurum Teknik Üniversitesi	Aslı Islak İmzalıdır

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

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: FDK-2020-8577

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

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında sunulan “**SERAMİK KAPLANMIŞ AZ31 ALAŞIMININ TRİBOLOJİK, KOROZYON, TRİBOKOROZYON PERFORMANSI VE BİYOUYUMLULUK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**” 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	2	30
Kuramsal Temeller	1	30
Materyal ve Yöntem	15	35
Bulgular	1	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	4	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
Yusuf Burak BOZKURT	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
30.8.2021	30.8.2021
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

Bu tezin hazırlanması süresince benden yardımını, anlayışını, desteğini ve zamanını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Yaptığım çalışmada bana daima yol gösteren ve benden bilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ali Fatih YETİM'e, Sayın Doç. Dr. Halim KOVACI'ya, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Özgü BAYRAK'a

Tez çalışmalarım boyunca bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, deneyimlerini paylaştan Sayın Dr. Öğr. Üyesi. Onur ÇOMAKLI'ya, Sayın Öğr. Gör. Mustafa YAZICI'ya

Bilimsel çalışma ortamına sağladıkları katkılarından dolayı Sayın Arş. Gör. Burak ATİK'e, Sayın Arş. Gör. Yeşim SEÇER KAVASOĞLU'na, Sayın Arş. Gör. Muhammet Taha ACAR'a, Sayın Arş. Gör. Muharrem TAŞDEMİR'e, Sayın Arş. Gör. Fatih ŞENASLAN'a ve Sayın Öğr. Gör. Kerem TURALIOĞLU'na

Yapılan bu çalışmayı FDK-2020-8577 nolu proje kapsamında destekleyen Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP)'ne

Desteğini hiçbir konuda esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Yusuf Burak BOZKURT

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SERAMİK KAPLANMIŞ AZ31 ALAŞIMININ TRIBOLOJİK, KOROZYON, TRIBOKOROZYON PERFORMANSI VE BİYOUYUMLULUK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Yusuf Burak BOZKURT

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Amaç: AZ31 biyobozunur metalik malzemenin bozunma hızının seramik kaplamalar kullanarak azaltılması ve bozunmanın daha kontrollü bir hale getirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: AZ31 alaşımı, katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak AlTiN ve Ag doplu TiN olmak üzere seramik türde malzemeler ile kaplanmıştır. Üç grup numune için kuru ve sıvı ortamda aşınma, daldırmalı korozyon, elektrokimyasal korozyon ve tribokorozyon testleri uygulanmış, numuneler birbirleri ile kıyas edilmiştir. Test çözeltisi olarak PBS (Phosphate Buffered Saline), DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) ve SBF (Simulated Body Fluid) kullanılmıştır. Tribolojik testler iki farklı yük altında tekrarlanmıştır. Numunelerin yapısal ve morfolojik analizleri XRD, SEM, EDS, mikrosertlik ve üç boyutlu profilometre ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçüm cihazı ile numune yüzeylerinden statik temas açıları alınmıştır. Taban malzeme ve kaplama arasındaki adezyonun tespiti için çizme testi uygulanmıştır. Tribolojik analizlerin elde edilebilmesi için oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma düzeninde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneyleri için potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Tribokorozyon testleri kapsamında tribolojik ve elektrokimyasal korozyon test düzeneği eş zamanlı çalışır hale getirilmiştir. Biyobozunurluk testleri için daldırmalı korozyon testi uygulanmıştır. Çözeltilerin element içeriklerinin niceliksel analizi ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: AZ31 taban malzemeye göre AlTiN ve Ag doplu TiN filmlerin yüzey sertlikleri daha fazladır. Kaplanmış numunelerde sürtünme katsayılarında artış gözlemlenmiş, aşınma oranları AZ31 alaşımına göre azalmıştır. Elektrokimyasal ve daldırmalı korozyon testlerine göre maksimum korozyon direnci Ag doplu TiN filmde görülmüştür. Tribokorozyon testlerinde arttırıcı ve sinerjik etkinin ayrı ayrı veya birlikte denge halinde etki gösterdiği tespit edilmiştir. Uzun süreli test periyotları için SBF çözeltisinin korozyon hasarında daha etkin olduğu söylenebilir.

Sonuç: AlTiN ve Ag doplu TiN ile ayrı ayrı kaplanmış AZ31 alaşımının, biyobozunur implant malzemesi olarak yüzey özellikleri iyileştirilmiş ve bozunma hızı daha kontrollü bir hale getirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: AZ31, elektrokimyasal korozyon, aşınma, tribokorozyon, TiN, biyobozunurluk.

Ağustos 2021, 175 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL THESIS

INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL, CORROSION, TRIBOCORROSION PERFORMANCE AND BIOCOMPATIBILITY BEHAVIOR FOR CERAMIC COATED AZ31 ALLOY

Yusuf Burak BOZKURT

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Purpose: It is aimed to reduce the degradation rate of AZ31 biodegradable metallic material and to make the degradation more controlled by using ceramic coatings.

Method: AZ31 alloy is coated with ceramic type materials, AlTiN and Ag-filled TiN, using cathodic arc physical vapor deposition method. For three groups of specimens, wear, immersion corrosion, electrochemical corrosion and tribocorrosion tests were applied in dry and liquid medias, and the samples were compared with each other. PBS (Phosphate Buffered Saline), DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) and SBF (Simulated Body Fluid) were used as test solution. Tribological tests were repeated under two different loads. Structural and morphological analyzes of the specimens were performed with XRD, SEM, EDS, microhardness and three-dimensional profilometry of the samples were used. Static contact angles were taken from the sample surfaces with the contact angle measuring device. The scratch test was applied to determine the adhesion between the base material and the coating. In order to obtain tribological analyzes, the experiments were carried out reciprocating ball-on-flat system at room conditions. For electrochemical corrosion experiments, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods were used. For biodegradability tests, immersion corrosion test was applied. Within the scope of tribocorrosion tests, the tribological and electrochemical corrosion test setup was used simultaneously. Quantitative determination of the elemental contents of the solutions was carried out by ICP-MS.

Findings: The surface hardness of AlTiN and Ag-filled TiN films is higher than the AZ31 base material. An increase was observed in the coefficients of friction in the coated samples, and the wear rates decreased compared to the AZ31 alloy. According to the electrochemical and immersion corrosion tests, the maximum corrosion resistance was observed in the Ag doped TiN film. In tribocorrosion tests, it has been determined that the additive and synergistic effects act separately or together in balance. It can be said that SBF solution is more effective in corrosion damage for long-term test periods.

Results: As a biodegradable implant material, the surface properties of AZ31 alloy coated separately with AlTiN and Ag doped TiN have been improved and the degradation rate has been made more controlled.

Keywords: AZ31, electrochemical corrosion, wear, tribocorrosion, TiN, biodegradability.

August 2021, 175 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
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xvi
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	8
Biyomalzemeler	8
Biyomalzeme olarak magnezyum ve alaşımları	11
AZ31 alaşımı	13
Biyobozunurluk.....	14
İslanabilirlik	16
Magnezyum ve Alaşımlarında Biyobozunurluğun Kontrol Altına Alınması	17
Fizisel buhar biriktirme yöntemi (PVD)	18
Biyouyumluluk.....	22
Elektrokimyasal Korozyon.....	23
Elektrokimyasal korozyon termodinamiği	24
Elektrokimyasal korozyon kinetiği	26
Polarizasyon hücresi ve polarizasyon eğrileri.....	27
Elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri	28
Elektrokimyasal Olmayan Yöntemlerle Korozyon Hızının Ölçümü	34
Magnezyum ve Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Mekanizması	34
Triboloji	36
Pürüzlülük	37
Sürtünme	38
Aşınma	40
Yağlama	44
Tribokorozyon.....	45
Sinerjik etki	46

MATERYAL ve YÖNTEM	48
Kullanılan Malzeme	48
Numunelerin Hazırlanması	48
PVD Yöntemi ile AlTiN ve TiN – Ag kaplanması	48
Yapısal ve Mekanik Karakterizasyon	49
Test Çözeltilerinin Hazırlanması.....	50
Tribolojik Deneyler	51
Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri.....	52
Tribokorozyon Deneyleri	53
Biyobozunurluk Deneyleri	54
Sitotoksikite Testleri.....	54
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	56
XRD Analizleri	56
Morfolojik Analizler, Sertlik ve Pürüzlülük Ölçümü	57
Çizme Testi	60
Statik Temas Açısı Ölçümü	63
Elektrokimyasal Korozyon Analizleri.....	66
Tafel analizleri	66
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri	72
Tribolojik analizler.....	76
Tribokorozyon analizleri.....	89
Biyobozunurluk Deneyleri	124
Test Çözeltileri İçin Elementel Analizler.....	136
Sitotoksikite Testleri.....	141
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	143
KAYNAKÇA	146
ÖZGEÇMİŞ.....	155

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bazı Biyomalzemelere Ait Mekanik Özellikler	13
Tablo 2. 25°C’de Normal Hidrojen Elektrotu Göre Bazı Elementlerin Oksidasyon (Redoks) Potansiyelleri.....	24
Tablo 3. Daldırılmalı Korozyon Testi İçin K Sabiti Değerleri	34
Tablo 4. Yüzey Pürüzlülüğünde Kullanılan Farklı Pürüz Değerleri.....	37
Tablo 5. AZ31 Alaşımını Kimyasal Kompozisyonu (% ağırlık)	48
Tablo 6. Kullanılan Malzemeye Ait Kimyasal ve Mekanik Özellikler Mekanik Özellikler ...	48
Tablo 7. Kaplama İşlemi İçin Kullanılan Parametreler	49
Tablo 8. PBS, SBF ve DMEM Çözeltilerine Ait İyon Derişimleri	51
Tablo 9. Triboloji Deneyi İçin Seçilen Parametreler	52
Tablo 10. Statik Temas Açıları ve Pürüzlülük Değerleri.....	64
Tablo 11. 1N Yük Altındaki Deneyler İçin Tribokorozyon Parametreleri	123
Tablo 12. 3N Yük Altındaki Deneyler İçin Tribokorozyon Parametreleri	123

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Magnezyum ve alaşımlandırılması.	2
Şekil 2. Alaşım elementlerinin magnezyumun korozyon davranışı üzerine etkisi.	3
Şekil 3. Farklı disiplinler ve biyomalzeme ilişkisi	9
Şekil 4. Vücutta kullanılan metalik biyomalzemeler.	11
Şekil 5. Magnezyum elementi için birim hücre, ana düzlemler ve yönler.	12
Şekil 6. Mg-Al faz diyagramı.....	14
Şekil 7. Herhangi bir Mg alaşımı ile biyolojik bir ortam arasındaki olası etkileşimler	16
Şekil 8. Statik temas açısı (a), dinamik temas açısı (b)	16
Şekil 9. Biyomalzeme olarak kullanılan Mg ve alaşımlarına uygulanabilen kaplama türleri..	18
Şekil 10. Fiziksel buhar biriktirme yöntemine ait ince film oluşturma teknikleri.	19
Şekil 11. Katodik (Vakum) ark biriktirme yöntemi.	20
Şekil 12. Korozyon türleri.	23
Şekil 13. Elektrokimyasal korozyon için devre şeması ve reaksiyon kinetiği.	26
Şekil 14. Teorik olarak polarizasyon eğrileri.	28
Şekil 15. Pasif metallerde potansiyodinamik polarizasyon.	29
Şekil 16. Sinüzoidal olarak gönderilen voltaj değerine karşılık elde edilen akım formu.	30
Şekil 17. Karmaşık bir düzlemde vektör olarak empedans grafiği.	31
Şekil 18. Empedans spektrumu ve eş değer devreler. Tek direnç durumu (a), tek kondansatör durumu (b), seri bağlı direnç ve kondansatör (c), paralel bağlı direnç ve kondansatör (d).....	32
Şekil 19. Basit Randles devresi (a) Nyquist eğrisi (b), Bode eğrileri (c).	33
Şekil 20. Saf Mg elementine ait Pourbaix diyagramı.....	35
Şekil 21. Magnezyum elementi için anodik ve katodik reaksiyonların şematik gösterimi	36
Şekil 22. Yüzey deseni ve pürüzler.	37
Şekil 23. Yüzeyden pürüzlülük ölçümü	38
Şekil 24. Sürtünme katsayısı – zaman eğrileri, (a) teorik (b) deneysel.....	39
Şekil 25. Aşınma türleri	41
Şekil 26. Abrasif aşınmaya ait mekanizmalar, (a) Kesme, (b) Çatlak, (c) Tekrarlı oyuklaşma ile yorulma, (d) Tane çıkarma.....	41
Şekil 27. İyi yağlanmış iki yüzey arasında sürtünme (a), Zayıf yağlama durumunda daha zayıf pürüzün kopması ve malzeme kaybı (b)	42
Şekil 28. Sünnek ve gevrek malzemeler için erozif aşınma - partikül etkisi.	43
Şekil 29. Yüzey yorulması sonucu aşınma partikülünün oluşumu.	44

Şekil 30. Stribeck eğrisi.	45
Şekil 31. Tribokorozyon mekanizmasını etkileyen dört temel parametre.....	46
Şekil 32. X ışını kırınım ölçer.	49
Şekil 33. SEM cihazı.	49
Şekil 34. Temas açısı ölçüm cihazı.	50
Şekil 35. İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) cihazı.....	51
Şekil 36. Aşınma test düzeneği.	52
Şekil 37. Korozyon ve tribokorozyon test düzeneği.	53
Şekil 38. Tüm numunelere ait XRD grafikleri, (a) işlemsiz, (b) AlTiN, (c) TiN – Ag.....	56
Şekil 39. AZ31 alaşımına ait bazı analiz sonuçları, (a-b) yüzey SEM görüntüleri, (c) EDS (d) pürüzlülük.....	57
Şekil 40. AlTiN kaplanmış numuneye ait bazı analiz sonuçları, (a-b) yüzey ve (c) kesit SEM görüntüleri, (d) EDS (e) pürüzlülük.....	59
Şekil 41. Ag doplu TiN kaplanmış numuneye ait bazı analiz sonuçları, (a-b) yüzey ve (c) kesit SEM görüntüleri (d) EDS (e) pürüzlülük.....	60
Şekil 42. AlTiN kaplanmış numune için çizme test sonuçları	62
Şekil 43. Ag doplu TiN kaplanmış numune için çizme test sonuçları	63
Şekil 44. İşlemsiz numuneye ait statik temas açıları, Saf su (a), PBS (b), SBF (c), DMEM (d).....	65
Şekil 45. AlTiN kaplı numuneye ait statik temas açıları, Saf su (a), PBS (b), SBF (c), DMEM (d).....	65
Şekil 46. Ag doplu TiN kaplı numuneye ait statik temas açıları, Saf su (a), PBS (b), SBF (c), DMEM (d)	66
Şekil 47. SBF çözeltisi için Tafel sonuçları, Potansiyodinamik tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c)	67
Şekil 48. DMEM çözeltisi için Tafel sonuçları, Potansiyodinamik tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c)	68
Şekil 49. PBS çözeltisi için Tafel sonuçları, Potansiyodinamik tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c)	68
Şekil 50. SBF çözeltisi için Tafel analizlerine ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 2000 X (a), İşlemsiz 4000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 2000 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 2000 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i),	70
Şekil 51. DMEM çözeltisi için Tafel analizlerine ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 2000 X (a), İşlemsiz 4000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN	

2000 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 2000 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i),	71
Şekil 52. PBS çözeltisi için Tafel analizlerine ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 2000 X (a), İşlemsiz 4000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 2000 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 2000 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i),	72
Şekil 53. SBF çözeltisi için EIS analizlerine ilişkin sonuçlar, bode eğrileri (a ve b), nyquist eğrileri (c), eş değer devreler (d ve e), sonuç tablosu (f)	74
Şekil 54. DMEM çözeltisi için EIS analizlerine ilişkin sonuçlar, bode eğrileri (a ve b), nyquist eğrileri (c), eş değer devreler (d ve e), sonuç tablosu (f)	75
Şekil 55. PBS çözeltisi için EIS analizlerine ilişkin sonuçlar, bode eğrileri (a ve b), nyquist eğrileri (c), eş değer devreler (d ve e), sonuç tablosu (f)	76
Şekil 56. 1N'lik yük altında kuru ortamda elde edilen veriler, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	78
Şekil 57. 3N'lik yük altında kuru ortamda elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	80
Şekil 58. 1N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	81
Şekil 59. 1N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).	83
Şekil 60. 1N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	84
Şekil 61. 3N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	85
Şekil 62. 3N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).	87
Şekil 63. 3N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).	88
Şekil 64. 3N'lik yük için tüm şartlara ait aşınma oranları (a), 1N'lik yük için tüm şartlara ait aşınma oranları (b).	89
Şekil 65. SBF çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait test sonuçları, tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).	90
Şekil 66. DMEM çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait test sonuçları, tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).	90

Şekil 67. PBS çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait test sonuçları, tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).	91
Şekil 68. SBF çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 150 X (a), İşlemsiz 1000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 150 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 150 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).	93
Şekil 69. DMEM çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 150 X (a), İşlemsiz 1000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 150 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 150 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).	94
Şekil 70. PBS çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 150 X (a), İşlemsiz 1000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 150 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 150 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).	95
Şekil 71. Açık devre potansiyeli altında 1N yük ile elde edilen potansiyel – zaman grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).....	96
Şekil 72. Açık devre potansiyeli altında 3N yük ile elde edilen potansiyel – zaman grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).....	97
Şekil 73. 1N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	99
Şekil 74. 1N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	100
Şekil 75. 1N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	101
Şekil 76. 3N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	103
Şekil 77. 3N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	104
Şekil 78. 3N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	105
Şekil 79. Potansiyodinamik polarizasyon ve 1N yük ile elde edilen potansiyel – akım yoğunluğu grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).	106
Şekil 80. Potansiyodinamik polarizasyon ve 3N yük ile elde edilen potansiyel – akım yoğunluğu grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).	107

Şekil 81. 1N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	108
Şekil 82. 1N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	109
Şekil 83. 1N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	110
Şekil 84. 3N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	111
Şekil 85. 3N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	112
Şekil 86. 3N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	113
Şekil 87. SBF çözeltisi için katodik koruma altında 1N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).....	114
Şekil 88. DMEM çözeltisi için katodik koruma altında 1N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).....	114
Şekil 89. PBS çözeltisi için katodik koruma altında 1N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).....	114
Şekil 90. SBF çözeltisi için katodik koruma altında 3N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).....	115
Şekil 91. DMEM çözeltisi için katodik koruma altında 3N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).....	115
Şekil 92. PBS çözeltisi için katodik koruma altında 3N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).....	115
Şekil 93. 1N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	116
Şekil 94. 1N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	117
Şekil 95. 1N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	118
Şekil 96. 3N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	119
Şekil 97. 3N'lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	120

Şekil 98. 3N'lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).....	121
Şekil 99. Daldırılmalı korozyon sonrası numune yüzeyleri ve korozyon hızları.	125
Şekil 100. SBF çözeltisi içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	128
Şekil 101. DMEM çözeltisi içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	129
Şekil 102. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	130
Şekil 103. SBF çözeltisi içerisinde bekletilmiş AlTiN kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	131
Şekil 104. DMEM çözeltisi içerisinde bekletilmiş AlTiN kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	132
Şekil 105. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş AlTiN kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	133
Şekil 106. SBF çözeltisi içerisinde bekletilmiş TiN- Ag kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	134
Şekil 107. DMEM çözeltisi içerisinde bekletilmiş TiN- Ag kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	135
Şekil 108. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş TiN- Ag kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	136
Şekil 109. Daldırılmalı korozyon sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.	138
Şekil 110. Pontansiyodinamik polarizasyon eşliğinde gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.....	139
Şekil 111. Açık devre potansiyeli altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.	139
Şekil 112. Sıvı ortamda gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.	140
Şekil 113. Katodik koruma altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.	140
Şekil 114. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri (-0,8 V – 1 V) sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.	141
Şekil 115. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri (-0,25 V – 0,25 V) sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.	141
Şekil 116. 24 ve 48 test süreleri için MTT analiz sonuçları.....	141



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

ANSI	: Amerikan Standartlar Enstitüsü (American National Standards Institute)
ASTM	: Uluslararası Amerikan Test Ve Materyalleri Topluluğu (American Society For Testing And Materials)
ATM	: Temas Açısı Ölçümü
BSA	: Bovin Serum Albümin
DIN	: Alman Standardizasyon Enstitüsü (Deutsches Institut Für Normung)
DLC	: Elmas Benzeri Karbon (Diamond Like Carbon)
DMEM	: Dulbecco Hücre Kültürü (Dulbecco's Modified Eagle's Medium)
EBSS	: Earle Tuz Çözeltisi (Earle's Balanced Salt Solution)
EDS	: Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EK	: Eş Değer Kütle
ICP-MS	: İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ISO	: Uluslararası Standartlaştırma Organizasyonu (International Organization For Standardization)
MEM	: Eagle Hücre Kültürü (Minimum Essential Medium)
MMK	: Metal Matrisli Kompozit
NE	: Nadir Element
PBS	: Fosfat Tampon Solüsyonu (Phosphate Buffered Saline)
PVD	: Fiziksel Buhar Kaplama (Physical Vapor Deposition)
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı (Simulated Body Fluid)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işını Difraktometresi

Simgeler

a	: Aktivite
A_a	: Anodik alan
A_k	: Katodik alan
Al	: Alüminyum
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
AlN	: Alüminyum nitrür
Ca	: Kalsiyum

C_{dl}	: Çift tabaka sığası
CoCr	: Kobalt krom
E	: Potansiyel
F	: Bir mol elektronun taşıdığı yük, Faraday
GPa	: Gigapascal
HCl	: Hidroklorik asit
HV	: Vicker Sertlik Değeri
I (t)	: Anlık Akım
I_{kor}	: Korozyon akımı
i_a	: Anodik akım yoğunluğu
i_k	: Katodik akım yoğunluğu
mbar	: Milibar
Mg	: Magnezyum
$Mg(OH)_2$	: Magnezyum hidroksit
MgO	: Magnezyum oksit
MPa	: Megapascal
η	: Polarize olma durumu
NaCl	: Sodyum klorür
Nb	: Niyobyum
O	: Oksijen
P	: Fosfor
R	: İdeal gaz sabiti
R_p	: Polarizasyon direnci
R_Ω	: Omik direnç
T	: Sıcaklık
Ta	: Tantal
Ti	: Titanyum
TiAl	: Titanyum alüminyum
TiAlN	: Titanyum alüminyum nitrür
TiMg	: Titanyum magnezyum
TiMgGdN	: Titanyum magnezyum gadolinyum nitrür
TiN	: Titanyum nitrür
V	: Volt
Y_0	: Sığa değeri
Zr	: Zirkonyum

β	: Tafel sabiti
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
μm	: Mikrometre
ω	: Açısal Frekans
θ	: Faz Açısı
m	: Molarite
γ	: Aktivite katsayısı



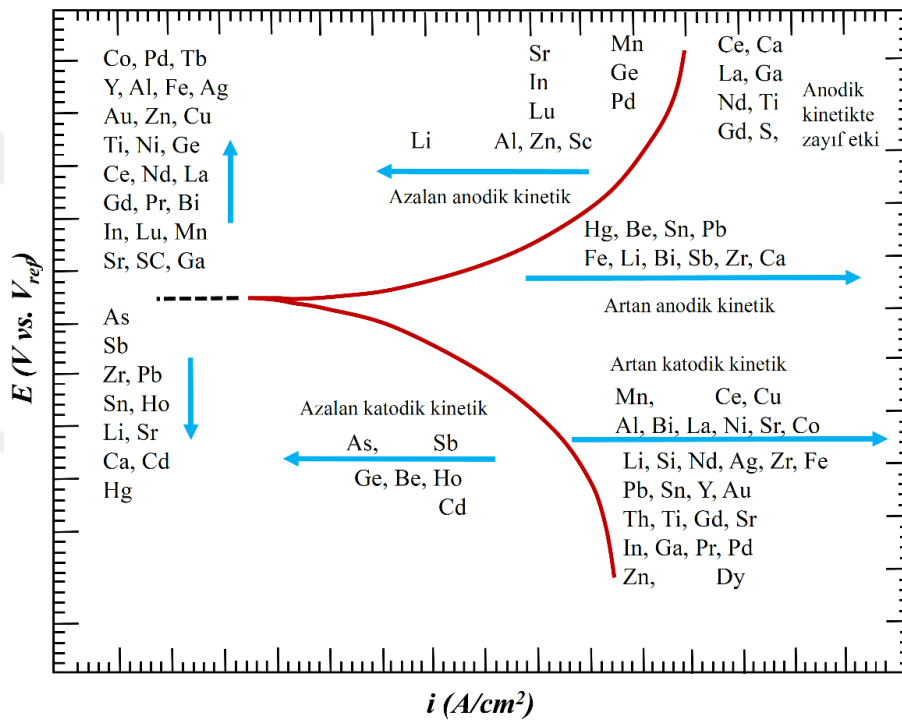
GİRİŞ

Canlı metabolizmasının biyomekanik olarak işlevi, kemik ve kas sisteminin uyumlu bir biçimde çalışmasına bağlıdır. Kemik ve kas dokusunun genetik ya da sonradan meydana gelen hasar/hastalıklar neticesinde zayıflaması/dejenerasyonu bu biyomekanik düzeni bozar. Biyomekanik işlevin tekrar geri kazandırılması için cerrahi müdahalelerin zorunlu olduğu vakalarda, implantasyon süreci ve tıbbi enstrümanların türü büyük önem taşır. Bu bağlamda hasta konforunu arttıracak, implantasyon sonrası iyileşme süresini hızlandıracak ve cerrahi müdahale ihtiyacını minimum seviyelere indirecek yenilikçi hamleler literatürde pek çok çalışmanın konusu olmuştur (Hu *et al.* 2019). Son dönemde biyomalzeme alanında yaygın kullanıma sahip Magnezyum (Mg) alaşımları üzerine yapılan çalışmalar da bu araştırma alanı dâhilindedir.

Cerrahi müdahale gerektiren ortopedik sorunların ortadan kaldırılmasında kullanılan metalik implant grubu çok önemli işlevlere sahiptir ve hastada hasar gören ya da kayba uğrayan kemik yapısının, direkt olarak yerine kullanılabilir veya takviye elemanı olarak da implante edilebilirler. Kemik çivileri, kemik plakları, spinal sistemler, ve mini plaklar gibi farklı pek çok anatomik bölgede yaygın olarak kullanılmak üzere farklı tasarım ve türde üretilmektedirler. Gelişen teknoloji ile birlikte çok çeşitli metaller birbirinden farklı yüzey modifikasyon teknikleri ile biyomedikal alanda kullanılabilir hale getirilmektedir. Metalik implantlar, bu imkânlar doğrultusunda en genel anlamda biyo-inert ve biyobozunur olmak üzere iki tür altında sınıflandırılabilir.

Ortopedik açıdan travma yaşamış bir kemiğin implantasyonunda genellikle biyo-inert özellik taşıyan malzeme grupları tercih edilmektedir (İbrahim *et al.* 2017). Bu tür uygulamalarda Titanyum (Ti) ve alaşımları ile Kobalt Krom (CoCr) içeren metalik malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır (Solanke *et al.* 2020). Bu malzemelerin kemik stabilizasyonundaki yüksek başarısı, uzun periyottaki iyileşme süresine duyulan ihtiyaç ve kemik yerine bazı durumlarda kullanılabilir oluşları en önemli tercih sebeplerindendir (Hamdaoui *et al.* 2020). Ancak biyo-inert gruptaki malzemelerin tercih sebeplerinin yanında bir takım dezavantajları sonucu bazı müdahalelerde implantasyon başarısı düşer (Staiger *et al.* 2006). Bu noktada Mg ve alaşımları gibi biyobozunur türlerin tercih edilmesi implant ve iyileşme performansına önemli katkı sunar. Çoğu zaman alaşım elementlerinin takviyesi ile modifiye edilen türleri kullanılmaktadır (Şekil 1).

2005). Canlı metabolizma içerisinde biyolojik sıvılara maruz Mg biyobozunur özellik gösterir, gerekli süre içerisinde tamamen çözünebilir. Magnezyumun insan metabolizmasında en çok bulunan dördüncü katyondur ve kemikte bulunan doğal bir mineraldir. Dolayısıyla Mg esaslı implantların bozunma sonrasında ortaya çıkan ürünler idrarla zararsız bir şekilde atılabilir (Okuma, 2001). Ancak bu bozunma genellikle hızlı ve kontrolsüz bir biçimde ilerlediği için çoğu mühendislik uygulamasında büyük problem teşkil etmektedir. Bozunma hızı kontrol altına alınarak kemiğin iyileşme periyodu dâhilinde implantın işlevselliği korunabilir. Bozunma halinin bir korozyon mekanizması olarak ilerlediği düşüncesiyle, malzeme yüzeyinde korozyon direncini artıracak tüm modifikasyonlar bu noktadaki problemleri azaltır. Şekil 2’de korozyon hızına etki eden alaşım elementleri verilmiştir (Yin *et al.* 2020).



Şekil 2. Alaşım elementlerinin magnezyumun korozyon davranışı üzerine etkisi (Liu 2018).

Hızlı ve kontrolsüz bozunma canlı metabolizmasında pek çok zararlı etki oluşturabilir (Yin *et al.* 2020). Bu etkiler genellikle Mg iyonlarının çok hızlı bir biçimde canlı doku ve vücut sıvılarına karışması neticesinde meydana gelir. Mg iyon salınım hızı yüzeyin korozyona uğrama hızı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla literatürde Mg ve alaşımlarının korozyon direncinin artırılması üzerine pek çok çalışma yer almaktadır (Hu *et al.* 2012, Ali *et al.* 2019, Xu *et al.* 2020). Canlı dokudaki çok farklı sayıda ve miktarda iyon çeşitliliği ve derişimi implant üzerinde korozyon etkileri artırır. Bu durum implant malzemesi olarak tercih edilen metalin korozyon davranışının geniş bir yelpazede analiz edilmesi ihtiyacını doğurur. Bu bağlamda literatürdeki çalışmalara bakıldığında; metal-oksit, metal-nitrür türevi seramik kaplamalar ve

organik kaplamalar uygulanarak Mg alaşımlarının korozyon direnci üzerine etkisinin incelendiği görülmektedir (Hornberger *et al.* 2012).

Wu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada AZ31 magnezyum alaşımı üzerine magnetron sıçratma tekniği kullanarak Ti-Al-N/Ti-Al dubleks kaplama biriktirmiş, tuzlu su çözeltisi içerisinde korozyon davranışını incelemiştir. Dubleks kaplı numunede korozyon direncinin iyileştiği bununla birlikte korozyonun etkisi ile kaplama yüzeyinde mikroporların oluştuğu sonucuna varılmıştır (Wu *et al.* 2009). Başka bir çalışmada Hoche ve arkadaşları AZ31 taban malzeme üzerine farklı kaplama parametreleri kullanarak TiMg esaslı kaplamalar biriktirmiştir. Bu kaplamaların korozyon testleri sonrası TiMgGdN kaplı şart için en iyi korozyon direncinin elde edildiği sonucuna varılmıştır. Kaplamadaki Gd' nin yüzey ile kaplama arasındaki galvanik korozyonu azalttığı tespit edilmiş, yoğun ve stabil bir oksit film oluşumuna rastlandığı rapor edilmiştir (Hoche *et al.* 2014). Bazı çalışmalarda elektrokimyasal korozyon ve daldırmalı korozyon teknikleri birlikte kullanılmış in vitro test ortamında zengin veri havuzu oluşturularak, uygulanan kaplamanın korozyon davranışına ilişkin detaylı incelenmesi sağlanmıştır (Mena-Morcillo *et al.* 2021, Pokharel *et al.* 2021).

Geniş kapsamlı biyobozunma tahlili içeren çalışmalarda elektrokimyasal korozyon ölçümleri için potansiyodinamik polarizasyon tekniğine ek olarak empedans spektroskopisi analizlerine yer verilmiştir. Böylelikle korozyon perspektifinde kaplama ile taban malzeme yüzeyi arasındaki elektriksel iletme dayalı analizler gerçekleştirilmiştir (Esmaily *et al.* 2017).

Biyobozunur bir implant malzemenin bozunma hızına etki edecek diğer bir mekanizma ise aşınmadır. Koroziif etkilerle birlikte (tribokorozyon) ya da ayrı olarak meydana gelebilecek küçük çaplı izafi hareketler, implant yüzeyinden partiküllerin kopmasına sebebiyet verir. Özellikle biyobozunma hızı oldukça yüksek magnezyum ve alaşımlarında aşınma olayı toplam malzeme kaybını oldukça artırır. Dolayısıyla malzeme yüzeyinde biriktirilen kaplamaların daha soy ve daha sert olmaları istenir. Böylelikle biyomalzeme olarak incelenen malzemelere ait çalışmalarda çoğu zaman aşınma ve korozyon testleri birlikte yer alır (Oliver *et al.* 2019).

Wu ve arkadaşları AZ31 alaşımının aşınma ve korozyon direncini DLC/AlN/Al kaplamalar uygulayarak artırmış, kaplamalar sonrası çukurcuk korozyonunun gelişiminin azaldığını tespit etmiştir. Kaplama sonrası azalan sürtünme katsayısı ile birlikte aşınma oranlarında da düşüş gözlemlenmiştir (Wu *et al.* 2010). Diğer bir makalede Li ve arkadaşları Zr takviyeli kaplamanın vücut sıvısı içerisindeki korozyon davranışını incelemiş, aynı ortamda koroziif aşınma deneylerini gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre korozyon direnci kaplama sonrası yaklaşık dört kat artış göstermiş, düşük sürtünme katsayısına sahip Zr takviyeli yüzey koroziif aşınma direncini artırmıştır (Li *et al.* 2018). Tang'ın arkadaşları ile birlikte

yürüttüğü çalışmada, AZ31 magnezyum alaşımı üzerine mikro ark oksidasyon tekniği kullanılarak hidroksiapatit esaslı filmler büyütülmüş, aşınma ve elektrokimyasal korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonrası yapılan incelemelerde, Ca, P ve O elementlerini içeren filmlerin işlemsiz numuneye göre abrazif aşınmada düşüş sağladığı tespit edilmiştir. 400 V luk potansiyel uygulanarak yapılan kaplamada maksimum korozyon direnci elde edilmiştir (Tang *et al.* 2017). Literatüre bakıldığında magnezyum ve alaşımları için aşınma ve korozyon mekanizmalarının kümülatif etkisinin incelendiği tribokorozyon testlerini ihtiva eden çalışmaların çok daha az yer aldığı görülmektedir. Ancak son dönemde yapılan çalışmalarda magnezyum ve alaşımları için de bu test yöntemi kullanılmaya başlanmıştır (Mraied 2017, Hua *et al.* 2018, Pezzato *et al.* 2018, Siddaiah *et al.*, 2020).

In vitro ortam perspektifinde; aşınma, korozyon ve tribokorozyon mekanizmaları göz önünde bulundurularak yapılan testler, biyobozunur bir malzeme hakkında oldukça geniş bir veri havuzu sağlar. In vitro çalışmaların temelini oluşturan canlı metabolizmasını taklit düşüncesinde bu üç temel mekanizmanın uygulanması ile birlikte test ortamının (sıvısının) çeşitliliği de büyük önem arz etmektedir (Mei *et al.* 2020). Test çözeltilerinin element içeriği ve dengesi, magnezyum gibi zayıf korozyon direnci gösteren metallerde etkisini daha çok hissettirmektedir. Agresyon eşiği yüksek ve inorganik tuz içeriği canlı organizmaya benzer elektrolitlerle yapılan testler, kısa sürede hızlı bozunma verileri sağladığından literatürdeki çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır. Dolayısıyla literatürdeki bazı çalışmalar vücut sıvısının in vitro ortamda taklit edilmesi düşüncesiyle hazırlanmış ve ortamın etkisi üzerine yoğunlaşmıştır. Dong ve arkadaşları Mg, Zn ve Fe elementlerinin SBF (Simulated body fluid) ve DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) çözeltisi içerisindeki biyobozunurluk davranışını incelemiştir. Test sonuçlarına göre SBF çözeltisinin uzun dönem test periyodunda DMEM' den daha agresif bir etki oluşturarak bozunma hızı üzerinde daha fazla etki oluşturduğu tespit edilmiştir (Dong *et al.* 2021). Başka bir çalışmada Xin ve arkadaşları AZ91 alaşımının biyobozunurluk testlerini farklı ortamlar kullanarak gerçekleştirmiştir. c-SBF, PBS (Phosphate buffered saline) %0,9 NaCl ve Hank çözeltisinde gerçekleştirilen testler sonrasında, c-SBF ve DMEM çözeltileri ile gerçekleştirilen ölçümlerde Mg^{2+} oluşum hızının çok daha yüksek olduğu saptanmıştır (Yunchang Xin *et al.* 2010). Saf magnezyum üzerinde yapılan bir çalışmada (Kirkland *et al.* 2012); SBF, Hank çözeltisi, EBSS (Earle's balanced salt solution) çözeltisi, MEM (Eagle's hücre kültürü) ve MEM+BSA (Bovine serum albumin) çözeltisi kullanılmış iyon türlerinin ve miktarlarının bozunma hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda elde edilen sonuçlara göre, in vivo davranış ile karbonat içerikli tamponlama sistemlerinin daha fazla benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Genel anlamda güncel literatür incelendiğinde, Mg ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar artmış, biyo-inert malzemelere alternatif olabilecek şekilde belirli yüzey modifikasyonları ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda yapılan işlemler Mg ve alaşımlarına uygulanan uygun kaplama yöntemlerini kapsamaktadır. Biyobozunur malzeme grubu ile çalışıldığından, biyo-inert malzemeye uygun karakterizasyon testleri uygulanmaktadır. Ancak spesifik malzemeler üzerine yapılan araştırmalar Mg alaşımları için hala oldukça sınırlıdır. Mg elementinin termokimyasal özellikleri nedeniyle kaplama işlemleri hususundaki kısıtlar bu durumun önemli sebeplerindendir. Ayrıca Mg ve alaşımlarının mekanik özelliklerinin Ti ve alaşımlarına göre oldukça düşük olması, alternatif olma hususunda ciddi derecede sorun teşkil etmektedir. Ancak Mg ve alaşımlarının ortopedi alanında kullanımı hususunda özellikle zaman parametresi göz önüne alındığında geçici implant veya biyobozunur implant kategorisinde olduğu unutulmamalıdır. Çalışmalarda bu ayrımın net bir biçimde nadiren ortaya koyulduğu görülmektedir. Dolayısıyla seçilen test yöntemleri biyo-inert malzemelerden ayrı olmalıdır. Bu derin farkın literatürde belirgin bir biçimde uygulanmadığı görülmüştür. Ayrıca Mg alaşımları için seramik ve türevi kaplamaların, biyomedikal alandaki uygulamalara kaydırılması şarttır. Bu tür modifikasyonların daha çok otomotiv ve uzay sanayi alanında kullanımına yönelik geliştirildiği görülmektedir. Literatürde aşınma ve korozyon deneylerini içeren çalışmaların varlığı hissedilir derecede olmasına karşın, tribokorozyon alanındaki çalışmalar oldukça azdır. Özellikle AZ31 gibi biyomedikal alanda kullanıma oldukça uygun olan bir alaşım üzerine yapılan incelemelerin sayısı şaşırtıcı derecede düşük kalmıştır. Saf Mg alaşımında olduğu gibi özellikle aşınma direnci yüksek seramik kaplamaların zor olması ve kaplamanın adezyon problemi bu durumun temel sebeplerinden olabilir. Benzer şekilde biyobozunurluk araştırmalarında etkin üç temel parametreyi farklı ortamlar ile birlikte değerlendiren bilimsel yayınlar bu alandaki çalışmalar içerisinde oldukça küçük bir gruptadır. İnsan sağlığının söz konusu olduğu bir yerde öncül in vitro çalışmaların kalitesinin ve doğruluğunun geniş veri havuzuna sahip kıyas gücü yüksek bilimsel yaklaşımlar ile artacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmanın amacı biyobozunur karakterdeki bir malzemenin bozunma hızının daha kontrollü ve kemiğin iyileşme hızı düşünüldüğünde daha yavaş olarak ilerlemesini sağlamaktır. Bu amaç doğrultusunda biyobozunur AZ31 alaşımı, katodik ark fiziksel buhar biriktirme kullanılarak Ag doplu TiN ve AlTiN olmak üzere seramik türde malzemeler ile kaplanmıştır. İşlemsiz numune ile birlikte bu üç grup numune için kuru ve sıvı ortamda aşınma, daldırılmalı korozyon, elektrokimyasal korozyon ve tribokorozyon testleri uygulanmış, numuneler birbirleri ile kıyaslanmıştır. Sıvı ortama ihtiyaç duyulan tüm testler PBS, SBF ve DMEM çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Tribolojik testler iki farklı yük altında tekrarlanmıştır. Kaplama

işlemlerinde fiziksel buhar kaplama tekniği (PVD) uygulanmıştır. Numunelerin yapısal ve morfolojik analizleri için X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), mikrosertlik ve üç boyutlu profilometre kullanılmıştır. Temas açısı ölçüm (ATM) cihazı ile numune yüzeylerinden statik temas açıları alınmıştır. Taban malzeme ve kaplama arasındaki adezyonun tespiti için çizme testi uygulanmıştır. Tribolojik analizlerin elde edilebilmesi için oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma (reciprocating ball-on-flat) düzeninde aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneyleri için potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Biyobozunurluk testleri için daldırılmalı korozyon testi uygulanmıştır. Tribokorozyon testleri kapsamında tribolojik ve elektrokimyasal korozyon test düzeneği eş zamanlı çalışır hale getirilmiştir. Çözeltilerin element içeriklerinin niceliksel tespiti indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile yapılmıştır. Aşınma oranları, korozyon hızları ve diğer tribokorozyon büyüklükleri kullanılarak yapılan analizler sonucunda yüzey işlemleri sonrasında AZ31 alaşımının biyobozunurluk hızının azaldığı tespit edilmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

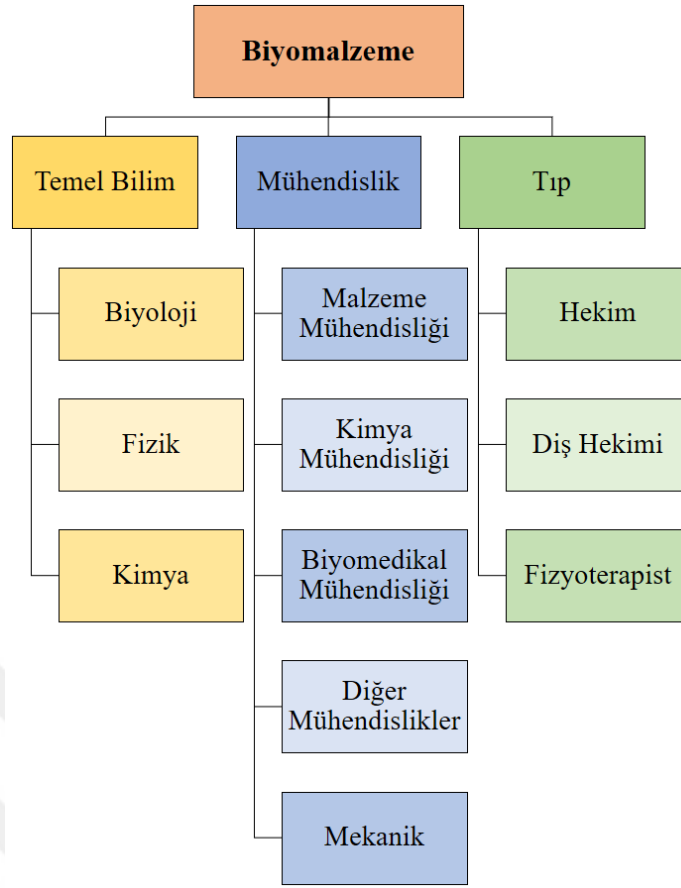
Biyomalzemeler

Biyomalzemeler ve medikal cihazlar daha çok kardiyovasküler, ortopedi, dental, göz, rekonstrüktif cerrahi ve diğer cerrahi dikişler, biyoyapıştırıcılar alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Geçmişten günümüze bu cihazların gelişimi sayesinde milyonlarca canlının hayatı kurtarılmış, yaşam kalitesi arttırılmıştır. Bilimsel anlamda tıbbi alanda kabul görmüş ve insan sağlığı açısından kullanılabilir olan ilk medikal cihazlar 1940 lı yılların sonunda ortaya çıkmıştır. Gelişmekte olan ülkelerde artan yaşam standardı, yaşlanan popülasyon ve teknolojik gelişmeler bu alandaki büyümenin kalıcı olmasını sağlamıştır. Hasta tanısı ve tedaviye yönelik çalışmalar biyomalzeme bilimini yönlendirici rol oynamaktadır. Üretilen implantın ya da cihazın klinik olarak anlamlı hale gelebilmesi için;

- In vitro ve in vivo testler
- Klinik denemeler
- Ticari ve çevreyle ilgili izinlerin alınması gerekmektedir (Ratner *et al.* 2004)

Biyomalzeme bilimi tek başına bir araştırma modeline destek veremez. Biyoinformatik, sentetik biyoloji, bilgisayarlı biyoloji, nanobiyoloji, sistem biyolojisi ve diğer öne çıkan alanlar medikal cihaz ve implant üretme prosesinde biyomalzeme disiplinine katkı sağlar.

Biyomalzemelere ait çalışmalar hücre biyolojisi, kimya, malzeme bilimi ve mühendislik gibi temel bilimlerinin birlikte kullanılmasıyla yürütülmektedir (Şekil 3). Dolayısıyla bu grup malzemelerin tanımı, üretimi ve sınıflandırılmasında yukarıda bahsedilen disiplinlere ait bilgi ve deneysel faaliyetler kullanılmaktadır. Ayrıca implantasyonu gerçekleştiren ekibin tecrübe ve önerisi (doktor, fizyoterapist gibi) biyomalzemelerin gelişimine katkı sağlamaktadır.



Şekil 3. Farklı disiplinler ve biyomalzeme ilişkisi (Dos Santos *et al.* 2017).

Biyomalzemeler en genel anlamda; canlı sağlığına hizmet eden, biyouyumlu, ihtiyaca göre biyobozunur, gerekli kimyasal ve mekanik özellikleri taşıyan uygun yüzey morfolojisine sahip malzeme grubudur. Üretilen medikal cihazda ve/veya implantta kullanılan malzeme, vücuttaki yerine ve çalışma amacına göre değişir. İdeal biyomalzeme vücut içindeki ya da dışındaki mekanik ve kimyasal etkilere en dayanıklı olmalıdır. İnflamasyon, toksik reaksiyon, alerjik semptomlar gibi tıbbi sorunlar biyomalzemelerin kimyasal karakteristiğini tayin eder.

Bir biyomalzemenin fiziksel özelliği hücre etkileşimi ile değerlendirilebilir. Malzeme üzerinde hücrenin yapışıp çoğalması ancak bazı yüzey özelliklerinin sağlanması ile olur. Islanabilirlik, pürüzlülük, sertlik ve kimyasal bileşim tutunmayı etkiler (Sumita *et al.*, 2003). Yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik yapısı katı implant yüzeyi ile sıvı doku arasındaki etkileşimin türünü tayin eder. Hücre ve bakteri adezyonu, protein adsorpsiyonu ve trombosit adezyonunun etkisi önemli parametrelerdir. Hidrofobik yüzeylerin protein adsorpsiyonu hidrofilik yüzeylerden daha azdır. Hidrofobik yüzeylerin su iticiliği yüzeyde oluşabilecek çözünme kuvvetlerini engeller. Dolayısıyla adsorpsiyon düşer.

Diğer önemli bir yüzey özelliği de pürüzlülüktür. Biyomalzeme yüzeyinde hücre tutunması ve davranışı açısından pürüzlülük önemli bir rol oynar. Daha düz yüzeyler farklı temas açıları oluşturacağından yüzeydeki hücre veya moleküllerin bağlantılarının etkiler.

Böylece yapı ve fonksiyon farklılıkları doğar. Düşük sürtünmeli yüzeylerin istendiği implantlar için aynaya benzer pürüzsüzlükte yüzeyler aranır. Bununla birlikte doku implant etkileşiminin güçlü olmasının istendiği yerde ise çok daha pürüzlü yüzeyler istenir.

Biyomalzeme yüzeyinin fiziksel özelliklerinin yanı sıra kimyasal özelliklerinin ve kompozisyonun bilinmesi; yüzeyde hangi tip hücresel bağlanmanın oluşacağını, kimyasal stabilizasyonu ve reaktiviteyi tayin eder. Ortam koşullarının biyomalzeme üzerine en büyük etkisi korozyondur. Malzemenin kimyasal stabilitesi korozyon direncini ve dolayısıyla biyouyumluluğunu etkiler. Korozyon sonrası meydana gelen partiküller implant yüzeyine ve çevresine zarar verebilecek nitelikte olabilir. Bu partiküller normal dengesinde olan vücut sıvılarının fizyolojik doğasını bozar, vücudu zehirler. Korozyona uğramış implantın çevresinde şişlik oluşur ve ağrılar gelişebilir. Korozyon yalnızca kimyasal stabiliteyi değil aynı zamanda malzemenin mekanik bütünlüğünü bozar ve erkenden yorulma hasarına uğramasına sebep olur (Brooks *et al.* 2017). Sonuç olarak biyomalzemenin biyolojik bozunma süresi de kısalmır. Yüzey fonksiyonelliği bozulur.

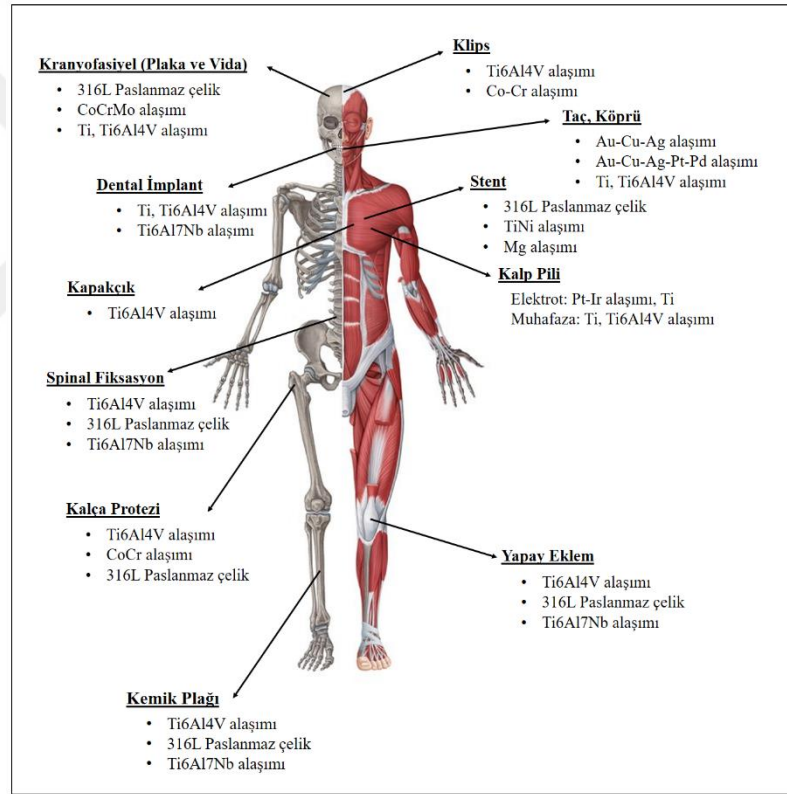
Biyomalzemeler için fiziksel ve kimyasal özelliklerin yanı sıra bazı özel malzeme bilgilerinin de tespit edilmesi gerekebilir. Bu bilgiler yoluyla biyomalzemenin spesifik davranışları karakterize edilir. Elastisite modülü, çekme mukavemeti, akma dayanımı, yorulma ve aşınma özellikleri gibi değerler kullanılarak özel bir biyomekanik uygulama için malzeme tercihi yapılır. Kemikğin Elastisite modülüne yakın biyomalzemeler mekanik açıdan her zaman birincil tercih sebebidir. Yüksek değerdeki akma ve basma mukavemet değerlerine sahip implant fonksiyonel stabiliteyi sağlar. Bu değerlerin optimum da tutulması gerekir. Aksi durumda gevrek malzemeler tercih edilmiş olur. Gevrek malzemelerde de ani hasar meydana gelme riski çok yüksektir. Ayrıca belirli mukavemet değerine sahip kompleks geometrilerdeki implantların üretimi için sünek malzeme şarttır.

Bir implant her zaman statik yüklere maruz kalmaz. Hatta çoğu zaman dinamik yükler malzemeyi zorlar. Çevrimsel yük altında çatlaklar oluşur akabinde yorulma hasarı meydana gelir. Bu tip hasarlar genellikle ortopedik implantlarda görülür. Poliüretan, polyester ve metal grubundan malzemeler seçilerek daha uzun ömre sahip sistemler tasarlanmaktadır.

Aşınma ise temas halindeki iki yüzeyin birbirleri üzerindeki bağıl hareketi neticesinde meydana gelir ve malzeme yüzeyinde kayıplara sebep olur. Bazı durumlarda hasar aşınma ve yorulma sonucu meydana gelebilir. Örneğin; kalça protezlerinde kullanılan biyomalzemelerin temas altındaki hareketli yüzeylerinde bu tip hasarlar sıklıkla meydana gelir. Ayrıca fizyolojik diğer etkenler bu hasarın oluşma riskini arttırabilir (Marques *et al.* 2002).

Biyomalzemeler genel olarak üretildikleri malzeme türüne göre, metalik, seramik, polimerik ve kompozit biyomalzemeler olmak üzere dört farklı grup altında incelenebilir. Bu grupların içerisinde metalik biyomalzemeler, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler açısından en çok tercih edilen gruptur (Şekil 4). Ayrıca kolay üretim ve düşük maliyet diğer tercih sebeplerindendir (Katti *et al.* 2002). İstenilen süre boyunca özelliklerini kaybetmeden işlevini yerine getirebilecek bir metalik biyomalzemenin özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Dos Santos *et al.* 2017):

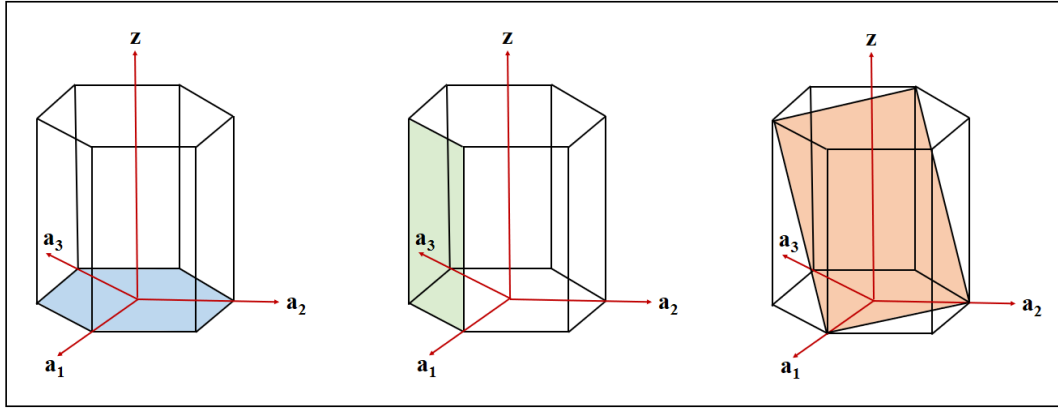
- Mükemmel biyouyumluluk
- Uygun mekanik özellikler
- Yüksek korozyon direnci
- Yüksek aşınma direnci
- Kemik entegrasyonu



Şekil 4. Vücutta kullanılan metalik biyomalzemeler (Proiakakis *et al.* 2006).

Biyomalzeme olarak magnezyum ve alaşımları

Magnezyum elementi 1808’de Sir Humphrey tarafından keşfedilmiştir. Alkali bir metal olup periyodik tabloda 2A grubunda yer alır. Oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal (Şekil 5) yapıdadır (Friedrich and Mordike 2006).



Şekil 5. Magnezyum elementi için birim hücre, ana düzlemler ve yönler (Friedrich & Mordike, 2006).

Magnezyum ve alaşımları (ilk olarak Mg teller) 1878 tarihinden itibaren biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır (Witte 2010).Ortopedik implantlar ve stentler en yaygın kullanım türleridir (Staiger *et al.* 2006). Biyobozunma ve mekanik ilişki çerçevesinde ortopedik implant grubu için oldukça uygundur. Uzun dönem kalıcı bağlantı istenen bölgelerde kemik doku ile mekanik anlamda uyumsuz metaller yerine alternatif olabilir (Seal *et al.* 2009).

Bir implant malzemesi biyolojik ve mekanik performansının ölçümü için pek çok teste tabi tutulmaktadır. Bu testler *in vivo* ve *in vitro* olarak gerçekleştirilmektedir. *In vivo* ölçümler gerçek kullanımdaki performansa oldukça yakın sonuçlar vermesine karşın *in vitro* testlere göre oldukça maliyetli ve zaman alan bir dizi prosedürden oluşur. Dolayısıyla doğru optimize edilmiş deney şartları altında gerçekleştirilen *in vitro* testler, Mg ve alaşımlarının biyomalzeme olarak karakterizasyonunda oldukça büyük rol oynar. *In vitro* karakterizasyonu iki temel başlık (biyo-korozyon/biyobozunma, toksisite/biyouyumluluk) altında incelenir (Kirkland *et al.* 2012).

Mg ve alaşımları insan kemiğine fiziksel ve mekanik benzerlik açısından diğer biyomalzemelerden ayrılır (Tablo 1). Magnezyumun yoğunluğunun ve elastisite modülünün kemiğe oldukça yakın olması implant/kemik arası elastik uyumsuzluğu gidermektedir (Chen *et al.* 2014). Ayrıca kemiğin doğal yapısında Mg vardır ve metabolizma için gerekli metallerden biridir. Mg ve alaşımları vücut tarafından yüksek seviyelerde çözünebilir yapıdadır. Vücutta doğal olarak bulunan ana metallerden olması, kemik ile uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilirliği, yeterli derecedeki mekanik özellikleri nedeniyle son dönemde biyomalzeme olarak kullanılmasına imkân sağlamıştır.

Tablo 1. Bazı Biyomalzemelere Ait Mekanik Özellikler (Agarwal *et al.* 2016)

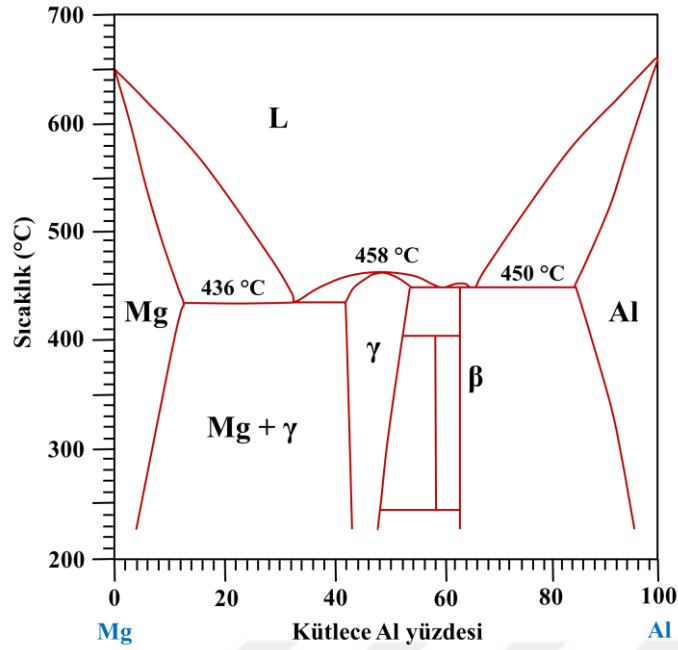
		Yoğunluk	Akma	Çekme	Elastisite
	Sembol	(g/cm ³)	Mukavemeti (MPa)	Mukavemeti (MPa)	Modülü (GPa)
Kemik		1,8 – 2,1	104 – 121	110 – 130	15 - 25
Mg ve alaşımları	Saf Mg	1,74 – 2	65 – 100	90 – 190	41 – 45
	AZ31	1,78	185	263	45
	AZ91	1,81	160	150	45
	WE43	1,84	170	220	44,2
Fe ve Mn alaşımları	Fe20Mn	7,73	420	700	207
	Fe35Mn	-	230	430	-
Zn tabanlı alaşımlar	Zn-Al-Cu	5,79	171	210	90
Paslanmaz çelik	SS316L	7,9	190	490	200
Titanyum alaşımları	Ti6Al4V	4,43	880	950	113,8
	Ti6Al7Nb	4,52	800	900	105
Kobalt-krom	CoCr20Ni15Mo7	7,8	240 - 250	450 - 960	195 - 230
alaşımları					
Biyoseramikler	Alümina				
	seramikler	4	-	400 – 580	260 – 410
	Sentetik				
Doğal ve sentetik	Kolajen	-	-	2,6 – 605	5 – 11,5
polyesterler	PLGA	1,30 – 1,34	3,8 – 26,6	13,9 – 16,7	1,69
	PCL	1,145	8,37 – 14,66	68,45 – 102,7	281 - 686

Magnezyum esaslı biyobozunur alaşımlar genel olarak dört gruptan oluşmaktadır. Bunlar; saf Mg, Al içerikli alaşımlar (AZ31, AZ91, LAE422, AM60), nadir toprak elementi içerenler (AE21, WE 43 gibi) ve Al içermeyen alaşımlardır (WE43, MgCa0,8, MgZn6 gibi). Bu alaşımların ortopedik alanda kullanımı için gerekli fiziksel ve mekanik özelliklerin kazandırılması amacıyla;

- Tane büyüklüğü optimize edilir,
- Korozyon direnci artırılır,
- İntermetalik oluşumlar ile mukavemet artırılır,
- Kaplama işlemi uygulanır (Poinern *et al.* 2012).

AZ31 alaşımı

Alüminyum elementi magnezyumu alaşımlandırmada sıkça kullanılır. Kütlece maksimum % 12,7 kadar çözünürlükle alaşımlandırma yapılabilir ve farklı elementlerin katkısı ile AZ, AE, AM ve AS serileri elde edilir. Al katkısı ile Saf Mg'ye göre optimum şartlar altında yaklaşık olarak % 6 mukavemet artışı elde edilebilir. Mg-Al ikili alaşımlarına ait faz diyagramı şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Mg-Al faz diyagramı.

Al katkılı Mg alaşımları düşük yoğunlukları ve kemik dokuya oldukça yakın mekanik özellikleri nedeniyle özellikle ortopedi alanında sıkça tercih edilen bir malzeme grubudur. AZ31 ve AZ91 Mg-Al ikili sistemi içerisinde en çok tercih edilen türleridir (Peron *et al.* 2020). Kemiğe yakın mekanik özelliklerinin yanı sıra yapıdaki Al varlığı sebebi ile korozyon direnci saf Mg' ye oranla oldukça yüksektir. Korozyon esnasında Al₂O₃ oluşumu ile yüzeyde pasif oksit tabaka meydana gelir ve böylelikle oksidatif direnç artar. Bu durum biyouyumluluk performansına katkı sağlar. Ancak Al' nin toksik etkisi sebebiyle uzun dönem implantasyona uygun değildirler (Gong *et al.* 2012).

Biyobozunurluk

Biyolojik bir ortamda içerisindeki biyomalzemenin belirli reaksiyonlar neticesinde fiziksel, kimyasal özelliklerindeki değişim ve malzeme kaybı biyobozunurluk olarak tanımlanabilir. Biyobozunur bir malzemenin muhatap olduğu dokudaki iyileşme süresini olumsuz etkilememesi açısından, bozunmanın kademeli bir biçimde ve belirli bir periyotta olması beklenir. Bu bağlamda magnezyum ve demir esaslı tamamen biyobozunur alaşımların, metabolik faaliyetlerin etkisi ile uygun bir bozunma hızında etkileşime girmesi istenir (Schinhammer *et al.* 2010, Chen *et al.* 2014).

Biyobozunur metallerin ortopedi alanında kırık fiksasyonu için kullanılması halinde (vida ve pim gibi) çeşitli avantajlar elde edilir. Kemiğe yakın elastisite modülü ve mekanik özellikleri sebebiyle bu tip uygulamalarda Mg ve alaşımları daha başarılı bir performans gösterir. Ayrıca Mg günlük 250 – 300 mg aralığında tüketimi gereken bir metabolittir ve doğal

yollar ile kemikte depolanır (Walker *et al.* 2014). Dolayısıyla geçici olarak kullanılan ortopedik implant tercihinde Mg alaşımları önemli bir konuma sahiptir.

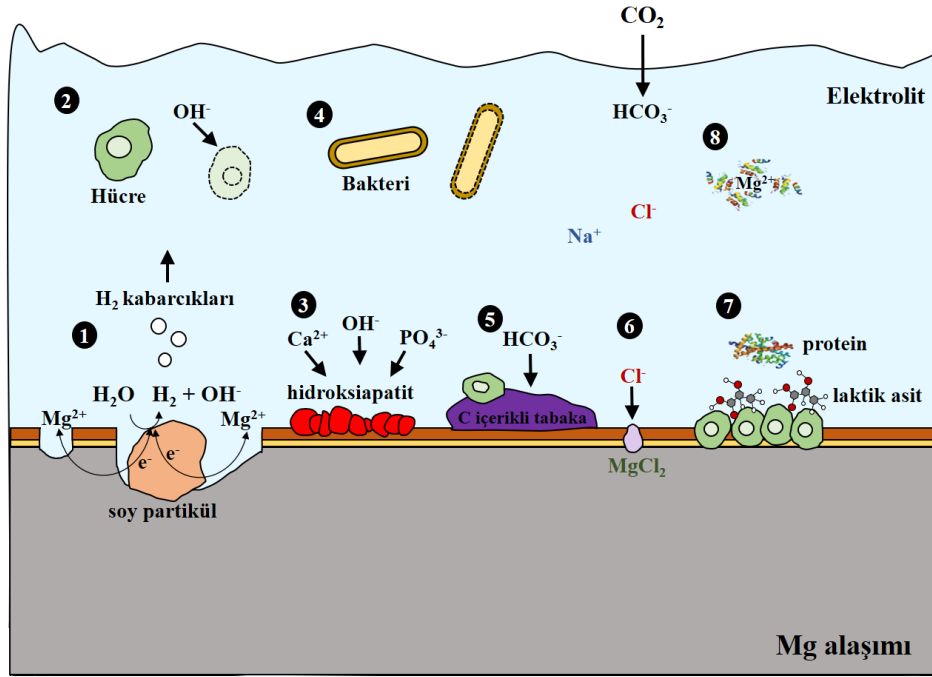
Kalıcı olmayan ortopedik implantlar için kullanılan bir metalik malzemenin kendiliğinden bozunma süreci oldukça karmaşık korozyon mekanizmalarını ihtiva eder. Magnezyum alaşımları için de aynı durum geçerlidir. Mg iyonları toksik olmamasına rağmen bozunma esnasında ortaya çıkan H_2 gazı ve alkalizasyon bu süreci etkiler (Cecchinato *et al.* 2015). Ayrıca çoğu Mg alaşımının biyolojik ortamda çok yüksek korozyon hızları ile bozunması da önemli bir dezavantajdır. Mg alaşımlarının üç aylık biyobozunma periyodunda mekanik özellikleri oldukça zayıflar (Abidin *et al.* 2011). Bu nedenle yeni alaşımların yanı sıra biyoyumlu yüzey modifikasyonların kullanımı önemli bir alternatiftir (Esmaily *et al.* 2017).

Mg alaşımlarının biyobozunma mekanizmasına ait yöntem malzeme ve yüzey karakteri ile *in vitro* olarak ortam parametreleri belirlenerek hazırlanabilir. Bu bakış açısıyla biyobozunurluk çalışmaları farklı alaşım, farklı yüzey işlemi ve farklı vücut sıvıları kullanılarak üretilir. Bu parametreler kullanılarak yapılan elektrokimyasal ölçümler ile reaksiyon kinetiği hakkında bilgiler elde edilir. Korozyon ürünlerinin malzeme yüzeyinde birikerek oluşturduğu film bu ölçümler vasıtasıyla elde edilen veriler sayesinde kanıtlanır. Farklı türde deneysel yaklaşımlar (korozyon, aşınma tribokorozyon testleri gibi) biyobozunma davranışının detaylı olarak incelenmesine fırsat tanır. Bunun yanı sıra çözelti analizleri ile metal katyonların konsantrasyonu hakkında bilgi elde edilebilir (Esmaily *et al.* 2017).

Biyobozunma için *in vitro* deneyler gerçekleştirilirken temel hedef canlı metabolizmasına en yakın fiziksel ve kimyasal koşulları sağlamaktır. Bu hedef kapsamında test ortamı (çözelti) önemli bir parametredir. Metabolik faaliyetlerin gerçekleşmesinde hayati rol oynayan vücut sıvıları taklit edilmesi oldukça zor pek çok elementi içinde barındıran karmaşık yapıdadırlar. Ancak sürekli güncellenen ve simülasyon başarısı yüksek farklı türde yapay çözeltiler ile bu karmaşık yapıların benzetimi gerçekleştirilmektedir. Çok çeşitli çözeltiler arasında farklı bozunma karakteri gösteren bir biyomalzeme için biyobozunma mekanizmasını en uygun simüle eden çözeltinin seçilmesi test kalitesini artırır.

Magnezyum ve alaşımları iyon derişimi açısından agresif çözeltilere karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle farklı etkin madde içeren tampon çözeltiler ile elde edilen deney sonuçları Mg ve alaşımları için korozyon mekanizmasına ilişkin oldukça güçlü yorum kabiliyeti sağlar. HCl içeren tampon sistemler içerisindeki Cl^- iyonu magnezyum yüzeyinde korozif ataklar üretir (Polmear 2005). Fosfat bazlı tamponlar içerdikleri fosfat iyonları nedeniyle korozyon tabakasının kimyasal özelliklerinin değiştirir, yüzeyde çökelti oluştururlar (Kainer and Mordike 2000). Protein içerikli çözelti kullanımında ise daha karmaşık Mg^{+2} katyonları

görülür. Şekil 7’de farklı biyolojik ortamların Mg alaşımında oluşturabileceği etkileşimler şematik olarak gösterilmiştir (Esmaily *et al.* 2017).

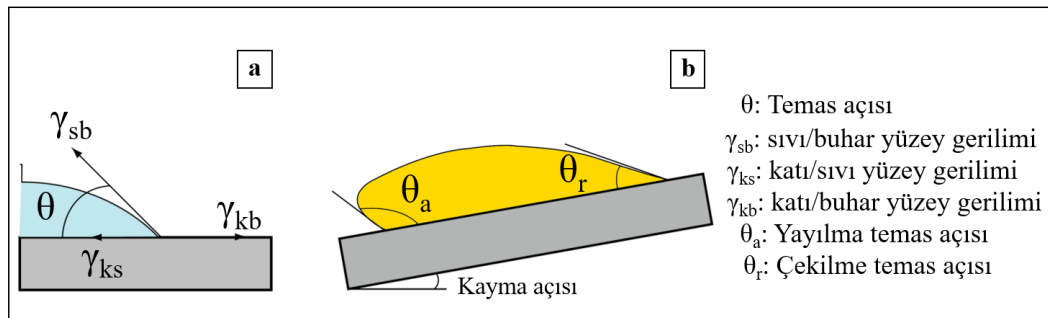


- 1 Mg 'nin korozyona uğraması sonucu Mg^{2+} , $H_2(g)$ oluşumu ve alkalizasyon.
- 2 Canlı hücreye zarar veren Mg çözünmesi ile ilgili katodik reaksiyonun ürettiği OH^- iyonu.
- 3 pH artışı alaşım yüzeyinde kalsiyum fosfat oluşumunu tetikler.
- 4 Artan alkalizasyon sebebi ile bakteri ölür.
- 5 Karbonatlar yüzeyde tabaka oluşturur.
- 6 Yüzeye klor iyonu saldırısı gerçekleşir, $MgCl_2$ oluşur.
- 7 Yüzeye protein ve hücreler yapışır ve laktik asit üretir.
- 8 Çözeltideki proteinler Mg^{2+} katyonlarını kompleks hale getirir.

Şekil 7. Herhangi bir Mg alaşımını ile biyolojik bir ortam arasındaki olası etkileşimler (Esmaily *et al.* 2017)

Islanabilirlik

Katı bir yüzeye ilişkin ıslanabilirlik ifadesi suya ait temas açısı ve kayma açısı ile tanımlanır. Termodinamik denge içinde katı bir yüzey içindeki su damlasının katı yüzey ile olan temas durumu temas açısını (γ) belirler. Şekil 8’de iki farklı temas açısı şematize edilmiştir.



Şekil 8. Statik temas açısı (a), dinamik temas açısı (b) (Hu and Ma 2019).

Young denklemine göre üç farklı yüzey gerilimi ile temas açısı arasındaki korelasyon aşağıdaki gibidir:

$$\gamma_{kb} = \gamma_{ks} + \gamma \cdot \cos \theta \quad (1)$$

$\gamma_{kb} = \gamma_{ks} + \gamma$ durumunda temas açısı sıfırdır. Katı yüzeyi uniform bir sıvı tabaka ile kaplıdır. Temas açısı 90°'den küçük ise yüzey hidrofilik, 90°'den büyük durumda da hidrofobik davranış gösterir (Hu and Ma 2019).

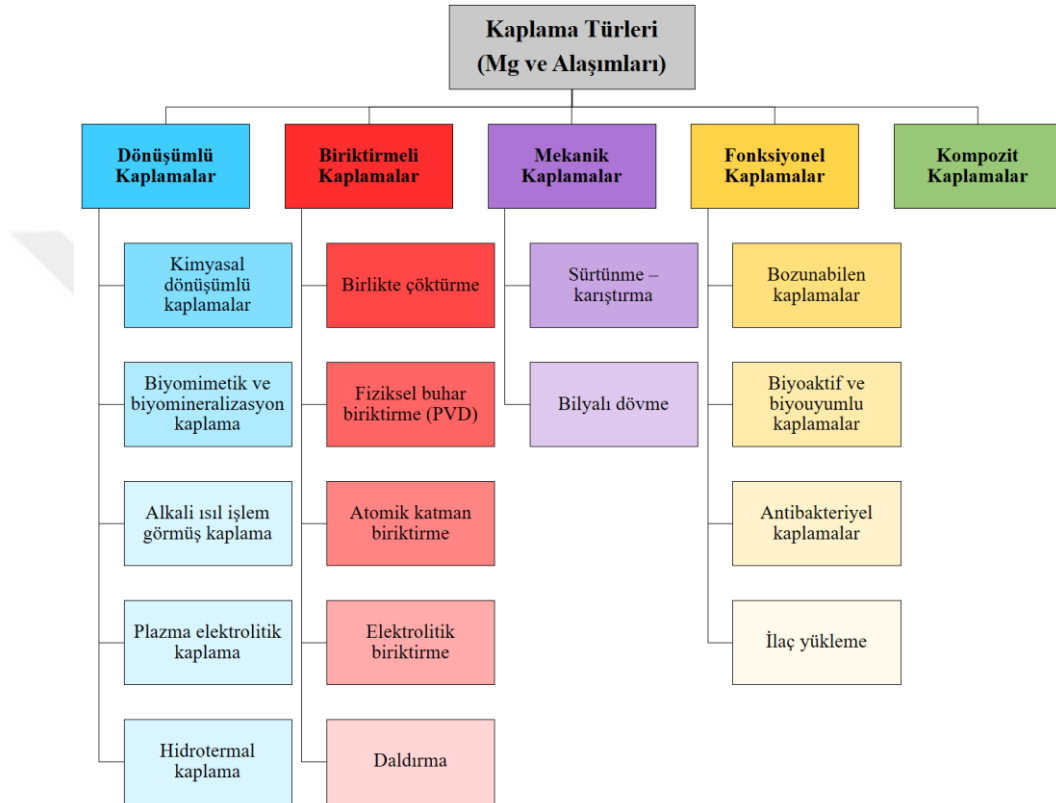
Ortopedi alanında kullanılan biyobozunur implantların yüzey fonksiyonelliğini önemli ölçüde etkileyen önemli hususlardan biri de ıslanabilirlik derecesidir. Yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik karakteristiği implant ile kemik arasındaki hücrelerin yapışma miktarını etkilemektedir (Rakesh *et al.* 2019). Hidrofilik yüzeylerde hücre tutunması ve osseointegrasyon ihtimali daha fazla iken, hidrofobik yüzeylerde ise tam tersi bir durum söz konusudur (Wang *et al.* 2021). Hidrofilik yüzeylerin elde edilmesi için literatürde pek çok modifikasyon tekniği mevcuttur (Schwarz *et al.* 2007, Ma *et al.* 2014, Boyan *et al.* 2017, W. Liu *et al.* 2018). Bu çalışmalar incelendiğinde temel parametrenin yüzey pürüzlülüğü olduğu görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün hidrofilik davranış ile ters orantılı olduğu tespit edilmiştir (Bharathidasan *et al.* 2014). Bu noktada PVD yöntemi gibi yüzeyde bombardıman etkisi oluşturan kaplama prosesleri kullanılarak yüzey pürüzlülüğü ile birlikte ıslanabilirlik karakteri değiştirilebilir. Ölçüm metodunda kullanılan sıvıların değiştirilmesi ile farklı iyon derişimlerine sahip damlacıkların temas yüzeylerindeki gerilimleri hesaplanabilir (Kozbial *et al.* 2014). Böylelikle yüzey enerjisi ve statik temas açısı hakkında geniş bir veri havuzu oluşturularak analiz yapılır. Bu bakış açısıyla gerçekleştirilen testler, insan vücudu gibi oldukça farklı katyon ve anyonları bir arada bulunduran karmaşık bir yapının in vitro olarak karakterize edilmesine imkân sağlar.

Magnezyum ve Alaşımlarında Biyobozunurluğun Kontrol Altına Alınması

Magnezyum ve alaşımlarının düşük yoğunluğu, özgül mukavemeti ve üstün biyouyumluluk karakteri biyomedikal ekipmanı olarak yaygın kullanımına imkân sağlamaktadır (Staiger *et al.* 2006). Ancak düşük korozyon direnci ve yüksek bozunma hızı bu alaşımların en büyük dezavantajlarıdır (Yin *et al.* 2020). Özellikle vücut sıvılarına muhatap ortamda Mg ve alaşımlarının çözünme hızı daha da artar ve implant performansını etkileyen problemler meydana gelir. İmplantasyon sonrasında aşırı hidrojen salınımı gerçekleşir ve kemik dokuda iyileşme hızı azalır. Hızlı bozunma neticesinde lokal alkalizasyon pH değerini maksimum değere çıkarır bu değer canlı organizmaya zarar verir. Mg^{2+} iyonunun salınımı ile vücut sıvısında osmotik basınç artar, iyonik konsantrasyon sınır değeri aşılar. Bunların yanı sıra

Mg alaşımlarının uzun süreli tedavi için kullanımı esnasında yapısal kusurlar nedeniyle mukavemette azalmalar sonucu mekanik hasar gelişir (Yin *et al.* 2020).

Mg ve alaşımlarına ilişkin bu problemler malzeme yüzeyi ile ortamın ara yüzey etkileşimi sonucu başlar. Dolayısıyla Mg esaslı bir biyomalzemenin yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyonlar bu tür problemlerin giderilmesinde etkili olur. Bu modifikasyonların en önemlilerinden biri yüzey kaplamalarıdır. Bu kaplamalar temel olarak 4 farklı başlık altında toplanabilir. Şekil 9’da Mg ve alaşımlarına uygulanabilen kaplama türleri verilmiştir.



Şekil 9. Biyomalzeme olarak kullanılan Mg ve alaşımlarına uygulanabilen kaplama türleri (Yin *et al.* 2020).

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)

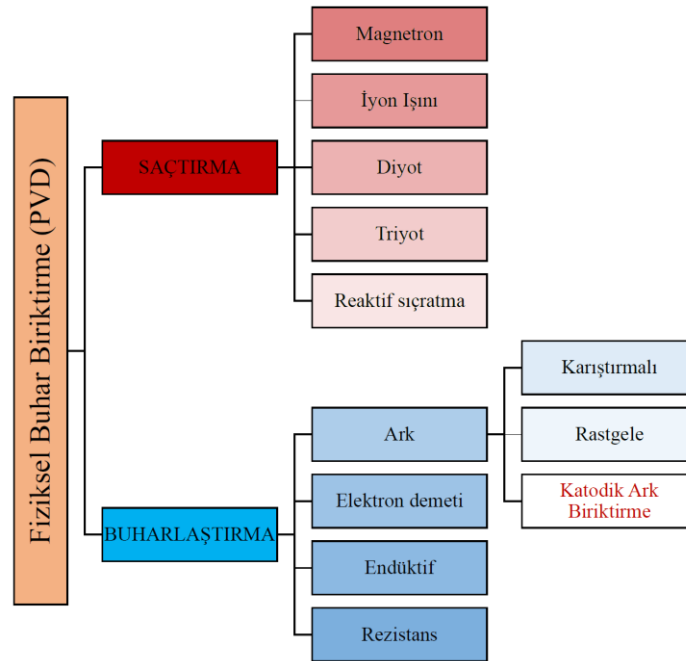
Günümüzde kullanılan teorisiyle PVD yöntemi ilk kez 1966 yılında Powell ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır (Powell *et al.* 1966). Ancak bu yöntemin tarihçesi daha eskidir. Thomas Alva Edison’un kullandığı ampullerdeki tungsten filamanların düşük sıcaklıkta buharlaşarak ampul camını daha opak hale getirmesi bu yöntemin ilk uygulaması kabul edilir. Depozisyon halinin kaplamanın ergime sıcaklığından daha düşük seviyelerde oluşu, PVD işleminin en önemli özelliklerinden biridir. Bu durum kaplama esnasında termodinamik etkileri minimize eder. Bu sayede Mg ve alaşımları gibi diğer metallere kıyasla düşük ergime derecesine sahip artan sıcaklıkla oksidatif direnci oldukça zayıflayan malzeme gruplarının kaplanması mümkün hale gelir (Narayanan *et al.* 2015). Magnezyumun düşük ergime derecesi

yüzey modifikasyon teknikleri için önemli bir sınır parametredir. Çoğu işlemde optimum kaplama sıcaklığı Mg esaslı taban malzemelerin katı hal reaksiyon sıcaklığının altında tutulur (Asl 2011).

PVD yöntemi farklı vakum şartlarında kullanılan bir depozisyon yöntemidir. Sıçratma ya da buharlaştırma esasına bağlı olarak kaplama malzemesinden koparılan atomlar, moleküller veya iyonlar bir hedefe (taban malzemeye) doğru biriktirilir. Bu yöntem temelde dört aşamadan oluşur. Bu aşamalar;

- Kaplama malzemesinin elektron ışınları veya iyonlar gibi yüksek enerjiye sahip bir kaynak yoluyla buharlaştırılması,
- Oluşturulan buharın taban malzemeye taşınması,
- Biriktirme aşamasında önce buharlaştırılan metale uygun bir reaktif gaz ile reaksiyon sağlaması,
- Son aşamada buharın taban malzemedeki biriktirilmesinden ibarettir (Makhlouf 2011).

PVD yöntemi tek veya çok katmanlı ince filmlerin taban malzeme yüzeyinde biriktirilmesine imkân tanır. Homojen filmler elde edilerek çok farklı sektörler için ihtiyaca uygun malzemelerin yüzey modifikasyonları gerçekleştirilir. Şekil 10 da bu yönteme ait farklı düzende hizmet veren türler tasnif edilmiştir (Baptista *et al.* 2018). Bu sınıflandırmaya göre PVD yönteminde temel ayrım, kaplanacak malzemenin taban malzemeye ulaştırılmasındaki fiziksel fark göz önüne alınarak yapılmıştır. Buna göre saçtırma ve buharlaştırma olmak üzere iki temel mekanizma ile biriktirme gerçekleştirilebilir.

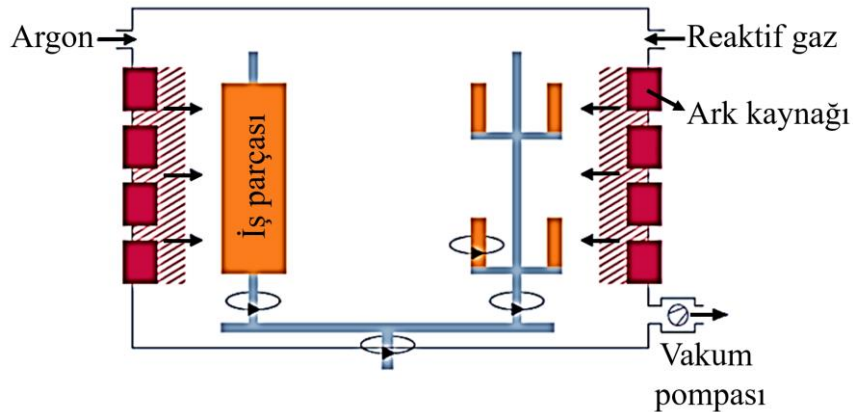


Şekil 10. Fiziksel buhar biriktirme yöntemine ait ince film oluşturma teknikleri (Baptista *et al.* 2018).

Saştırma prensibinde, hareket halindeki atom ya da iyonların kinetik kontrolü esastır. İnert bir gaza ait iyonlar ile taban malzeme (anot), kaplama malzemesi (katot) ile bombardıman edilir. Böylelikle yüzeyde film biriktirilir. Buharlaştırma prosesinde ise daha soğuk taban malzemenin üzerinde kaplama malzemesinin yoğunlaşması söz konusudur. Buharlaşma hızı kaplanacak malzemenin buharlaşma sıcaklığındaki buhar basıncı ile kontrol edilir. Su buharından kaynaklı kontaminasyonlara duyarlı bir taban malzeme ile çalışılıyor ise (Mg ve alaşımları gibi) vakum basıncında 10^{-9} mbar değerlerine kadar inilmesi gerekir. Molekülün ortalama serbest yolu basınçla ters orantılıdır (Koskinen 2014). Buharlaştırma prensibine ait sınıflandırmada ısı kaynağının türü önemli rol oynar. Kullanılan kaynak yüksek elektriksel dirençli bir tel ya da çubuk olabilir. İndüksiyon ile ısıtma gerçekleştirilebilir ya da elektron demeti yardımıyla buharlaştırma sağlanır. Son dönemde katodik ark yardımıyla yapılan buharlaştırma işlemleriyle daha homojen ve yüksek adezyona sahip filmler biriktirilebilir hale gelmiştir (Sanders and Anders 2000).

Katodik (Vakum) ark biriktirme yöntemi

Bu yöntem, belirli vakum şartları altında anot ve katot olarak eşleşebilen iki metal arasındaki elektriksel boşalma sonucu oluşan ark vasıtasıyla gerçekleştirilen bir buharlaştırma prosesidir. Buharlaşan yüksek enerjili malzeme katottan ayrılır ve hızlı bir biçimde iyonize olur. İyonize olmuş atom ya da moleküller varsa reaktif bir gazla istenilen kaplama formuna uygun olarak anotta biriktirilir. 1- 10 μm kalınlığında ince filmler oluşturulabilir. Şekil 11’de yöntem şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 11. Katodik (Vakum) ark biriktirme yöntemi.

Katodik ark yönteminde filmin tamamına yakınının iyonize halden türemesi ve onlarca eV kinetik enerjiye sahip olması nedeniyle diğer buharlaştırma türlerinden ayrılır. Çok çeşitli depozisyon koşullarında yüksek adezyon sağlayarak, farklı reaktif gaz basınçları ve buharlaşma oranları sayesinde değişken film kalınlıkları elde edilebilir. Metalik esaslı taban malzemeler için yüksek homojenlikte, üstün morfolojik yapı üretilir. Taban malzeme sıcaklığı artırılmadan

işlem imkânı sunar. Filmi oluşturacak yapı basit kimyasal reaksiyonlar ile elde edilir. Yüksek derecede iyonizasyon ve iyonizasyon enerjisi elde edilmesine karşın, makro partikül seviyesindeki küçük sıvı damlacıkların kaplama esnasında ortaya çıkması en önemli dezavantajdır. Bu durumdan kaçınabilmek için son yıllarda farklı filtreleme yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Metalik filmler, nitrit, karbit, oksit ve elmas benzeri karbon (DLC) kaplamalar katodik ark kullanılarak elde edilebilir (Setsuhara 2014).

TiN kaplamalar

Titanyum nitrür esaslı kaplamalar kaplamalar yüksek sertlik (~19,6 GPa) ve ergime derecesine sahip seramik karakterli bir türdür. Plazma nitrüleme, PVD, azot iyon implantasyonu gibi yöntemler ile TiN esaslı filmler büyütülebilir. TiN biyouyumlu karakteri ve yüksek aşınma-korozyon direnci sebebiyle pek çok farklı disiplinde sıkça kullanılmaktadır. Ortopedi alanında kullanılan implantlar da bunlardan biridir. Steinemenan patent çalışmasında (Steinemenan 1972) nitrür tabakasının, implant olarak kullanılan Ti ve alaşımlarının yüzey modifikasyonundaki etkisini incelemiştir. Benzer şekilde inert karakterli protezlerin aşınma direncinin artırılmasında TiN filmlerin etkin rol oynadığı bilinmektedir. Özellikle yatak elemanı gibi davranış gösteren ve bu düzendeki yüklere maruz kalan implantlar için yaklaşık 8 – 10 µm kalınlıktaki filmler ile yüzeyden iyon salınımının önüne geçilmektedir (Pappas and Buechel 1993, van Hove *et al.* 2015).

Katodik ark, TiN esaslı filmlerin üretilmesinde yaygın olarak tercih edilen bir metottur (Santecchia *et al.* 2015). Özellikle yüksek depozisyon hızları için diğer PVD yöntemlerine kıyasla 1 kW dan daha düşük güç değerlerinde filmler biriktirilebilir (Sanders and Anders 2000). İhtiyaca göre yüzeyde bası artık gerilmelerinin artırılması amacıyla uygun filtrelemeler kullanılabilir (Anders 2002). Literatüre bakıldığında çoğu çalışmada TiN esaslı filmlerin, takım tezgâhında kullanılan taban malzemelerin sertlik ve aşınma özelliklerinin artırılmasında kullanıldığı görülmektedir (Chinchankar and Choudhury 2016, Libório *et al.* 2020, Movassagh-Alanagh and Mahdavi 2020, Vinokurov *et al.* 2021). Biyomalzeme perspektifinde; aşınma direnci, korozyon, ıslanabilirlik, biyobozunurluk ve tribokorozyon temelli çalışmalar oldukça azdır (Datta *et al.* 2018). Bu noktada ortopedik implantlar için biyomekanik işleyişin gereği süregelen metabolik aktiviteler dâhilindeki doku-implant yüzeyindeki etkileşimlerin zararlı etkisi, TiN esaslı farklı takviyeler ile güçlendirilmiş modifikasyonlar ile giderilmektedir. Özellikle Ca, Ag, Au ve Si gibi oksidasyon direncini bir miktar daha artıran elementlerin takviyesi ile biyolojik etkilerin ürettiği korozyon problemine daha güçlü çözümler üretilebilmektedir (Ji *et al.* 2020, Lenis *et al.* 2020, Rjoub *et al.* 2021). Bunun yanı sıra direkt

olarak özel bir implant grubuna ait sadece o türde görülen eksikliklerin giderilmesi adına TiN esaslı kompozit filmler geliştirilmektedir (Jeje *et al.* 2021, Liu *et al.* 2021, Xu *et al.* 2021).

Biyouyumluluk

Biyouyumluluk canlı organizma için yabancı bir malzemenin vücut tarafından ne kadar kabul edilip edilmeyeceğinin bir ölçüsüdür (Freitas 1999). Biyobozunma sonrasını ifade eden bir prosedir. In vivo ortamda biyolojik sıvılar metalik malzemeler üzerinde korozyon etkisi oluşturur. Bu durumda malzeme kaybı başlar, aseptik gevşeme ile çevre dokularda tehlikeli derecede kontaminasyon görülür. Bu bağlamda metalik biyomalzemelerin biyouyumluluğunun korozyon direnci ile doğru orantılı olduğu söylenebilir. Biyolojik ortamda metalik implantın korozyon direnci bazı etkenler ile değişir. Korozyon direnci, çoğu yüzey mühendisliği disiplini içinde olmak üzere yapılan müdahaleler ile iyileştirilebilir. Ayrıca bazı soy elementlerin (Au, Ag, Pt) alaşımlandırma ile implant malzemesinde kullanılması halinde biyouyumluluk performansı artar (Munoz *et al.* 2020).

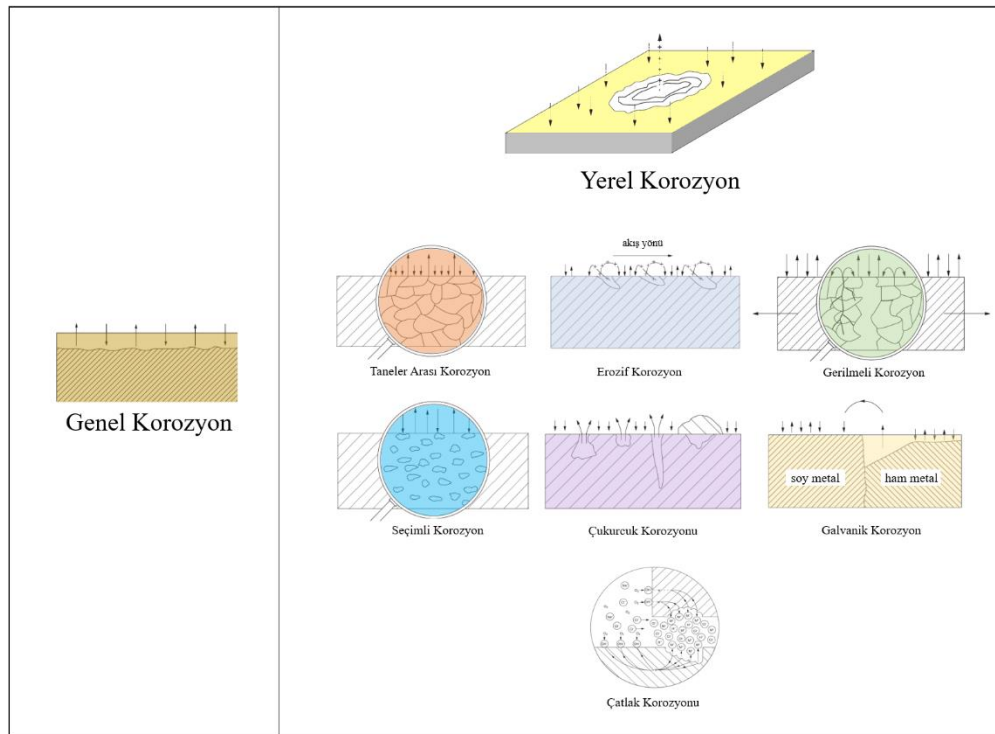
Co-Cr, Ti, Zr, Nb, Ta gibi pasif metallere seçilmiş implantlar için pasif oksit film oluşturma kabiliyeti, malzeme yüzeyinde bariyer tabaka teşkil ederek biyouyumlu implant performansı oluşturur. Bu oksitler yüzeyin önceki elektrokimyasal geçmişine karşı duyarlı yapıdadır. Farklı çözeltilere ve voltaj koşullarına maruz kaldıklarında yapı ve özelliklerini değiştirirler. Bunun yanı sıra anodik potansiyelle beraber mekanik etki (tribokorozyon etkisi) neticesinde aşınmaya uğramış oksit film tüm bölgelerde eşit derecede korozyon direnci göstermez (Eliaz 2012).

Korozyon direnci oldukça zayıf olmasına karşın biyouyumlu özellik gösteren elementler de mevcuttur ve bu türler biyobozunur olarak tercih edilen grupta yer alır. Bu elementlerin en önemlilerinden biri magnezyumdur. Normal insan metabolizmasında yaklaşık yirmi dört gram Mg bulunur. Protein sentezi, kas ve sinir aktivitesi, kandaki şeker kontrolü ve kan basıncının ayarlanması gibi hayati önem taşıyan metabolik faaliyetlerde görev alır (Health 2014). Pasif metaller ile kıyaslandığında, metabolizmanın doğal yapısında var olması sebebi ile magnezyumun biyouyumluluk derecesinin çok üstün olduğu söylenebilir (Carboneras *et al.* 2011). Bunun yanı sıra biyobozunur magnezyum implantların kemik ile bağlandığı bölgede yüksek miktarda yeni kemik oluşumuna katkı sağladığı tespit edilmiştir (Witte *et al.* 2005). Biyobozunur implanttan salınan yüksek konsantrasyondaki magnezyum iyonları kemik hücrelerinin aktivasyonunu sağlar. Tüm bu avantajlarının yanı sıra biyobozunma esnasında meydana gelen bazı fiziksel ve kimyasal etkileşimler bir takım dezavantajları beraberinde getirmektedir.

Elektrokimyasal Korozyon

ISO (International Organization for Standardization) 8044 standardına göre korozyon, metalik malzemenin yüzey özelliklerinde ve fonksiyonel yapısında önemli değişimlere sebebiyet veren, metalin bulunduğu çevresi ile arasında gerçekleşen fiziksel-kimyasal etkileşimler olarak tanımlanır (ISO 8044 2020). Bu etkileşimler çoğu zaman malzeme kayıplarına sebebiyet verir. Korozyon mekanizmasının oluşum şekli ve ilerlemesi malzeme türü, bu malzemenin yüzey durumu ve ortam ile direk ilişkilidir. Bu üç parametre göz önünde bulundurulduğunda korozyon mekanizmasının tam olarak açıklanabilmesi hususunda disiplinler arası ortak çalışmalar ile inceleme yapılması gerekir. Fizik, kimya biyoloji, malzeme bilimi gibi temel bilimlerden faydalanılarak farklı prosesler içinde gerçekleşen korozyon türlerini açıklamak mümkündür (Stansbury and Buchanan 2000).

Korozyon olayının sınıflandırılması genellikle oluşum mekanizmaları göz önünde bulundurularak elde edilir. Bu bağlamda korozyon genel ve yerel olmak üzere iki temel türde incelenebilir. Genel ve yerel korozyona ait diğer türler Şekil 12 'de verilmiştir.



Şekil 12. Korozyon türleri (During 2018).

Oluşum mekanizmasının temeli tüm gruplar için aynıdır. Elektrokimyasal bir doğa içerisinde ilerleyen bozunma sürecinin anlaşılabilmesi için elektrokimyasal korozyon termodinamiği ve elektrokimyasal korozyon kinetiğinin anlaşılması gerekmektedir. Elektrokimyasal korozyon temelinde yürütülen deneyler bu iki başlık özelinde değerlendirilmektedir.

Elektrokimyasal korozyon termodinamiği

Dışarıdan herhangi bir enerji girişi olmaksızın kendiliğinden gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyon için termodinamik disiplini çerçevesinde yorum yapmak mümkündür. Bu düşünceyle, korozyon esnasında meydana gelen reaksiyonların enerji dengesi yorumlanmalıdır. Doğada kendiliğinden meydana gelen tüm reaksiyonlar, negatif değer taşıyan Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) adı verilen bir değere sahiptir. Elektrokimyasal olarak hücredeki metal-çözelti ara yüzeyindeki tersinir potansiyel fark E_h olmak üzere n sayıdaki elektronun transferi ile gerçekleşen reaksiyonda serbest enerji değişimi,

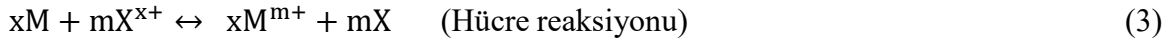
$$\Delta G = -nFE_h \quad (2)$$

denklemi ile ifade edilebilir. Burada F değeri bir mol elektronun taşıdığı yük olan bir faradayı temsil etmektedir. Bu denklem ile bir nF miktarınca yükün E_h potansiyel kadarı ile hareketi durumunda gerekli olan enerji hesaplanır. Enerji miktarının negatif işaretli olması dışarıdan herhangi bir enerji olmaksızın prosesin ilerlemesini göstermektedir. Tablo 2’de bazı elementlere ait standart elektrokimyasal potansiyelleri verilmiştir (Kelly *et al.* 2002).

Tablo 2. 25°C’de Normal Hidrojen Elektrota Göre Bazı Elementlerin Oksidasyon (Redoks) Potansiyelleri (During 2018)

Element	Reaksiyon	Standart Potansiyel (V vs V_{ref})
Au	$Au^{3+} + 3e$	+1,498
$O_2 + 4H^+ + 4e$	$2H_2O$	+1,229
Pt	$Pt^{2+} + 2e$	+1,2
Pd	$Pt^{2+} + 2e$	+0,987
Ag	$Ag^+ + e$	+0,799
Hg	$Hg^{2+} + 2e$	+0,788
$Fe^{3+} + e$	Fe^{2+}	+0,771
$O_2 + 2H_2O + 4e$	$4OH^-$	+0,401
Cu	$Cu^{2+} + 2e$	+0,337
$Sn^{4+} + 2e$	Sn^{2+}	+0,150
$2H^+ + 2e$	H_2	0
Pb	$Pb^{2+} + 2e$	-0,126
Sn	$Sn^{2+} + 2e$	-0,136
Ni	$Ni^{2+} + 2e$	-0,250
Co	$Co^{2+} + 2e$	-0,277
Cd	$Cd^{2+} + 2e$	-0,403
Fe	$Fe^{2+} + 2e$	-0,440
Cr	$Cr^{3+} + 3e$	-0,744
Zn	$Zn^{2+} + 2e$	-0,763
Ti	$Ti^{2+} + 2e$	-1,630
Al	$Al^{3+} + 3e$	-1,662
Mg	$Mg^{2+} + 2e$	-2,363
Na	$Na^+ + e$	-2,714
K	$K^+ + e$	-2,925

Tablo 2’de yer verilen standart potansiyellerin hesabına ilişkin bir takım matematiksel dönüşümler gerekir. Bu dönüşümler genel itibariyle redoks (yükseltgenme+indirgenme) tepkimelerinin enerji dengesi ile yorumlanır. Elektrokimyasal reaksiyonlar en az iki yarıda gerçekleşir. Valans değişimi olarak adlandırılan elektron kaybı (yükseltgenme) veya kazancı (indirgenme) ilk aşamadır. İkinci aşamada metal yüzeyinde değişim gerçekleşir. Metal iyonlarının akışı başlar ve/veya çözeltide depolanır. Genel olarak bir hücre reaksiyonunda metalik bir element için gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki sırayla ilerler (Stansbury and Buchanan 2000):



ya da



Denklem 3 için tepkimeye girenlerin ve ürünlerin Gibb’s serbest enerjilerindeki (GSE) değişim toplam sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_x^m \cdot a_{M^{m+}}^x}{a_x^m \cdot a_{M^{x+}}^x} \quad a = \gamma m \quad (8)$$

Denklem 8’deki ΔG° değeri tepkimeye girenlerin standart halleri için Gibb’s serbest enerjisindeki değişimi ifade eder. ΔG ve ΔG° ifadeleri için Denklem 2 kullanılarak Denklem 8 tekrar yazılırsa;

$$E_h = -E_h^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{m+}}^x}{a_{M^{x+}}^x} \quad (9)$$

eşitliği (Nerst denklemi) elde edilir. Bu denklem ile elektrokimyasal korozyon esnasında meydana gelen toplam tepkimenin, anodik (yükseltgenme) ve katodik (indirgenme) reaksiyonlarının potansiyelleri ile nasıl değiştiği nicel olarak hesaplanabilir.

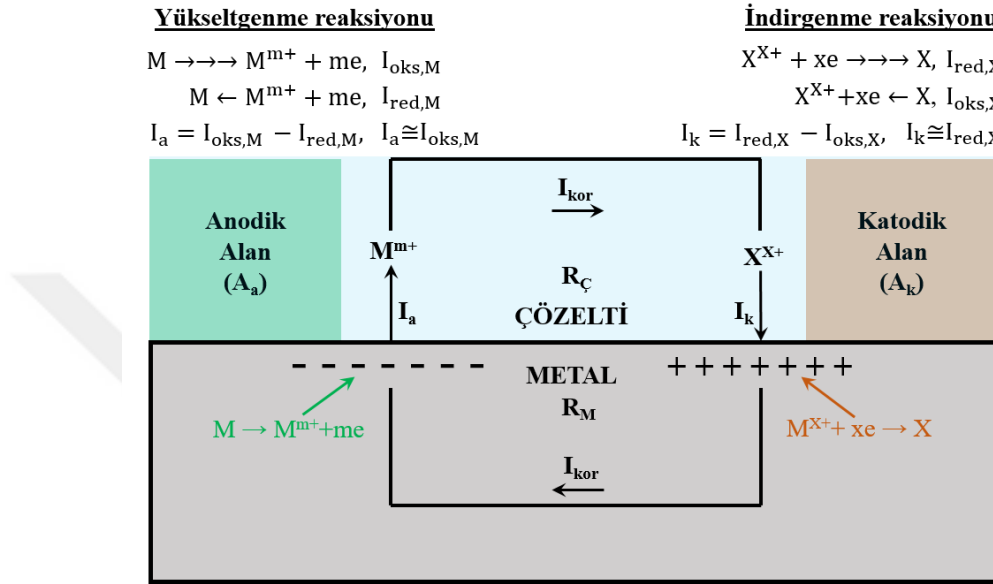
$$E_h = E_{X,X^+} - E_{M,M^{m+}} \text{ olmak üzere,} \quad (10)$$

$$E_{X,X^+} = E_{X,X^+}^\circ + \frac{RT}{xF} \ln a_{X^{x+}} \text{ (indirgenme potansiyeli)} \quad (11)$$

$$E_{M,M^{m+}} = E_{M,M^{m+}}^\circ + \frac{RT}{mF} \ln a_{M^{m+}} \text{ (yükseltgenme potansiyeli)} \quad (12)$$

Elektrokimyasal korozyon kinetiği

Elektrokimyasal korozyon kinetiği, korozyon esnasında oluşan elektriksel devre ve polarizasyon davranışını inceler. Bu prensip ile temel olarak yükseltgenme (anodik bölgede) ve indirgenme reaksiyonunda (katodik bölgede) gerçekleşen mekanizmalar karakterize edilir. Bu iki reaksiyon sonucu bir elektriksel akımın devrede varlığından söz edilebilir. Bu akım anodik ve katodik bölge arasında akar (Şekil 13).



Şekil 13. Elektrokimyasal korozyon için devre şeması ve reaksiyon kinetiği.

Anodik tarafta metal-iyon indirgenmesi, metal-atom oksidasyon akımına kıyasla oldukça küçüktür. Benzer şekilde, katodik tarafta oksidasyon akımı indirgenmeye göre daha düşüktür. Bu ihmallerin ardından iyon ve elektron transferi neticesinde, sırasıyla anodik ve katodik bölgeler için metal ve çözelti ara yüzeyinde gelişen potansiyel fark (Stansbury and Buchanan 2000)

$$\Delta E_a = E_{M,a} - E_{\zeta,a} \quad (\text{anodik}) \quad (13)$$

$$\Delta E_k = E_{M,k} - E_{\zeta,k} \quad (\text{katodik}) \quad (14)$$

ile ifade edilir. Metalik malzemenin yüksek elektriksel iletkenliği sebebiyle $\phi_{M,a}$ değerinin $\phi_{M,k}$ değerine yaklaşık olarak eşit olduğu kabulü ile Denklem 13 ve Denklem 14 tekrar yazılırsa, çözeltiye ait potansiyel fark;

$$\Delta E_s = \Delta E_k - \Delta E_a \quad (15)$$

Ara yüzey direnci R_{ay} , çözelti direnci R_s ve metal tabanın direnci R_M olmak üzere;

$$R_{top} = R_s + R_M + R_{ay} \quad (16)$$

ile sistemin toplam direnci elde edilir. Ohm kanuna göre korozyon akımı (I_{kor});

$$I_{kor} = (\Delta E_k - \Delta E_a / R_{top}) \quad (17)$$

olur.

Korozyon hızının belirlenmesinde önemli bir parametre olan I_{kor} değerinin yanı sıra bölgesel olarak anodik ve katodik alan büyüklüğü de önemlidir. Anodik alan A_a , katodik alan A_k olmak üzere

$$i_a = \frac{I_a}{A_a} \text{ (anodik akım yoğunluğu) ve } i_k = \frac{I_k}{A_k} \text{ (katodik akım yoğunluğu)} \quad (18)$$

hesaplanır. Faraday Kanuna göre akım yoğunluğunun, birim alan ya da süre başına kütleli olarak korozyon kaybı ile orantılı olduğu düşünülürse, elektrokimyasal korozyon deneylerinde nicel işlemler için Denklem 18' in önemi ortaya çıkmaktadır. Ayrıca herhangi bir ara yüzey potansiyeli akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak yazılabilir. β ve i_o değerleri Tafel sabitleri olup akım yoğunluğu ile orantılıdır. E' değeri denge potansiyelini ifade etmektedir.

$$E_M = E'_M + \beta_{,M} \log \frac{i_a}{i_{o,M}} \quad (19)$$

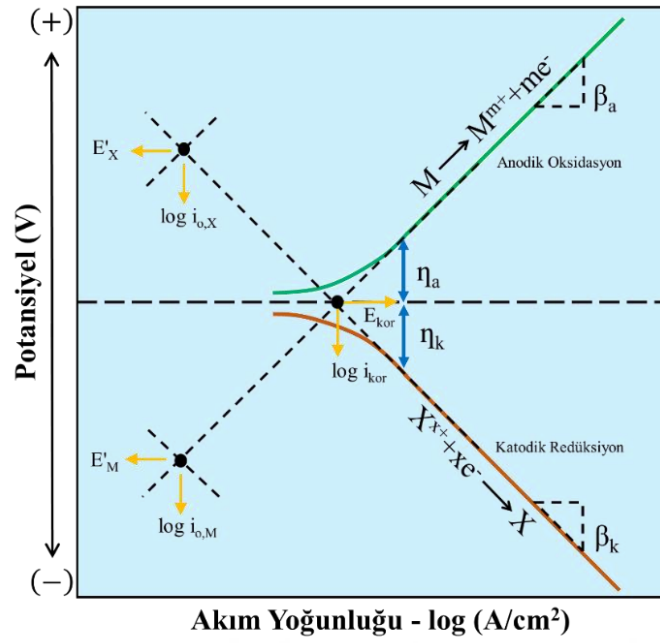
$$E_K = E'_K + \beta_K \log \frac{i_k}{i_{o,K}} \quad (20)$$

Son olarak korozyon akımı aşağıdaki haliyle ifade edilebilir.

$$I_{kor} = \frac{(E'_K + \beta_K \log \frac{i_k}{i_{o,K}} - E'_M + \beta_{,M} \log \frac{i_a}{i_{o,M}})}{R_{top}} \quad (21)$$

Polarizasyon hücresi ve polarizasyon eğrileri

Elektrokimyasal korozyon deneyi gerçekleştirilerek polarizasyon eğrilerinin (anodik ve katodik kollar) elde edilebilmesi için bir polarizasyon hücresinin (üç elektrot düzeni) oluşturulması gerekir. Bu sistem çalışma elektrotu/anot (ÇE), karşıt elektrot (KE) ve tamamlanan elektriksel devreye ait ölçümlerin yapılması için kullanılan referans elektrottan oluşur. Metalik bir malzemenin korozyon reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel E_{kor} , akım ise i_{kor} olarak adlandırılmaktadır (Şeki 14). Bu noktada sisteme herhangi bir cebri akım verilmemektedir. Sisteme dışarıdan akım müdahalesi ile polarizasyon durumu gerçekleşir.



Şekil 14. Teorik olarak polarizasyon eğrileri.

Polarize olma durumu (η), sistemin son halde sahip olduğu potansiyel ile cebri olarak akımın verilmediği haldeki potansiyel (açık devre potansiyeli) arasındaki farkı ifade eder. Bir elektrokimyasal korozyon test hücresi uygun bir potansiyostat vasıtası ile anodik veya katodik yönde polarize edilebilir. Anodik yöndeki polarizasyon (η_a) durumunda anot bölgesinden uzaklaşan elektronlar açık devre potansiyeline (ADP) göre pozitif yönde kaymaya sebep olur. Negatif yöndeki tarama ise katodik bölgede elektron birikmesi ile gerçekleşir. Bu ifadeler doğrultusunda anodik ve katodik akım yoğunluğuna bağlı olarak polarizasyon değerleri;

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (22)$$

$$\eta_k = \beta_k \log \frac{i_k}{i_o} \quad (23)$$

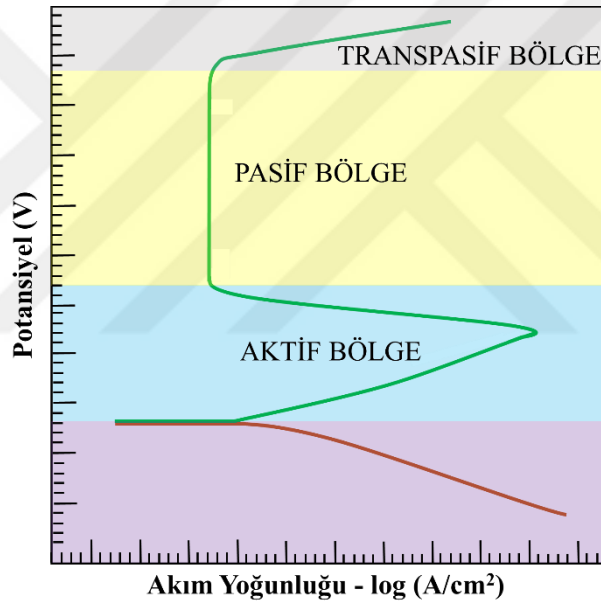
şeklinde yazılabilir. Şekil 14 'te polarizasyon denklemlerine ait logaritmik eğriler gösterilmiştir. β_a ve β_k değerleri anodik ve katodik polarizasyon eğrilerine ait doğru parçalarının eğimidir.

Elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri

Elektrokimyasal korozyon ölçüm metotları olarak potansiyodinamik tarama (PT) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmaktadır. Bu iki yöntem birbirinden farklı prensipler ile ölçüm sonucu sunmalarına rağmen, her ikisi de korozyon direnci noktasında yorum imkânı sağlar.

Potansiyodinamik tarama

Açık devre potansiyeline ulaşmış bir sistem için kullanılan bu yöntemde, potansiyostat vasıtasıyla dinamik potansiyel kontrolü yapılarak anodik yüzeyin korozyon performansı test edilir. Belirli bir tarama hızı ile açık devre potansiyeli üzerinden başlangıç ve bitiş potansiyelleri uygulanması sonucu Şekil 15 'te gösterilen pasif metaller için polarizasyon diyagramı elde edilir. Ti, Al ve paslanmaz çelik gibi pasif metallerde artan potansiyel ile birlikte pasivasyon potansiyeline (E_p) erişilir. Bu potansiyele erişildikten sonra pozitif yönde polarizasyona devam edilirse sabit akım değeri alınmaya devam eder. Taban malzemeye göre korozyon direnci oldukça yüksek test esnasında kendiliğinden oluşan oksit ya da hidroksit film sabit akım değerine sebep olan fiziksel etkidir. Transpasif bölge içinde bu filmlerde bir miktar kırılma meydana gelir, aktif bölgeye kıyasla daha düşük korozyon hızına sahip olan bir korozyon mekanizması ilerler.



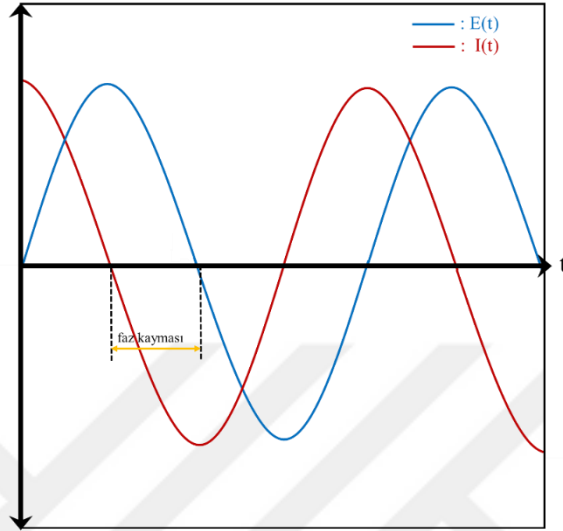
Şekil 15. Pasif metallerde potansiyodinamik polarizasyon.

Deneysel olarak elde edilen anodik ve katodik eğri geçişleri doğrusal bir davranışa sahip değildir. Dolayısıyla deneysel olarak elde edilen eğrilerin matematiksel bir denklem ile izah edilebilmesi için anodik ve katodik kollara teğet olan doğrular çizilmelidir. Bu doğruların çizilmesi ile korozyon akım yoğunluğu ve korozyona uğrama hızı tespit edilir. Bu eğri uydurma işlemi Tafel Ekstrapolasyonu olarak da adlandırılır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

EIS yöntemi elektrokimyasal korozyon testlerine ilişkin bir diğer ölçüm yöntemidir. Bu yöntem polarizasyon direnci (R_p), ara yüzey kapasitans değerleri, dielektrik özellikler, korozyon hızı gibi parametrelerin yorumu hakkında bilgi verir. Özellikle kararlı hal içinde

korozyonun ilerleyebilmesi, testin en önemli avantajlarından. Yöntem elektriksel direnç bileşeni üzerinden deneysel veriler sunar. Bu amaçla farklı frekans aralıklarında (0,001 ila 100000 Hz) küçük genlikli sinüzoidal gerilim (5 ila 50 mV) kullanılarak, korozyona muhatap yüzeyin bu gerilime karşılık eş zamanlı verdiği cevap takip edilir. Gönderilen gerilim ile alınan cevap arasındaki fark faz kayması olarak tanımlanır (Şekil 16).



Şekil 16. Sinüzoidal olarak gönderilen voltaj değerine karşılık elde edilen akım formu.

Bir korozyon hücresinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu elektrot ara yüzeyindeki elektriksel boşalma, kapasitör ve direnç elemanlarından oluşan bir EIS devresi ile ifade edilebilir. Ohm yasası gereğince;

$$E = IZ \quad (24)$$

alternatif akım üreten sistemin voltaj değeri bir kapasitör veya indüktör vasıtasıyla ayarlanabilir.

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (25)$$

Alınan cevap niteliğindeki akım ve gönderilen gerilim zamana bağlı bir fonksiyon cinsinden yazılırsa frekansa bağlı empedans değeri;

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (26)$$

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (27)$$

olmak üzere Ohm kanunu kullanılarak sistem empedansı Denklem 26 ile ifade edilebilir.

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (28)$$

Euler bağıntısı (Denklem 27) kullanılarak empedans değeri gerçek ($Z'(\omega)$) ve sanal ($Z''(\omega)$) kısımlardan oluşan bir karmaşık fonksiyon olarak yazılabilir. Bu amaçla akım ve

gerilim değerleri Denklem 28 ve 28 formunda kullanılırsa empedans değeri Denklem 30'da gösterildiği hali alır. j ifadesi $\sqrt{-1}$ değerindedir. $\omega = 2\pi f$ dairesel frekans olarak tanımlanır.

$$\exp(j\theta) = \cos \theta + j\sin \theta \quad 29$$

$$I = I_0 \exp(j\omega t - \theta) = I' + I''j \quad (29)$$

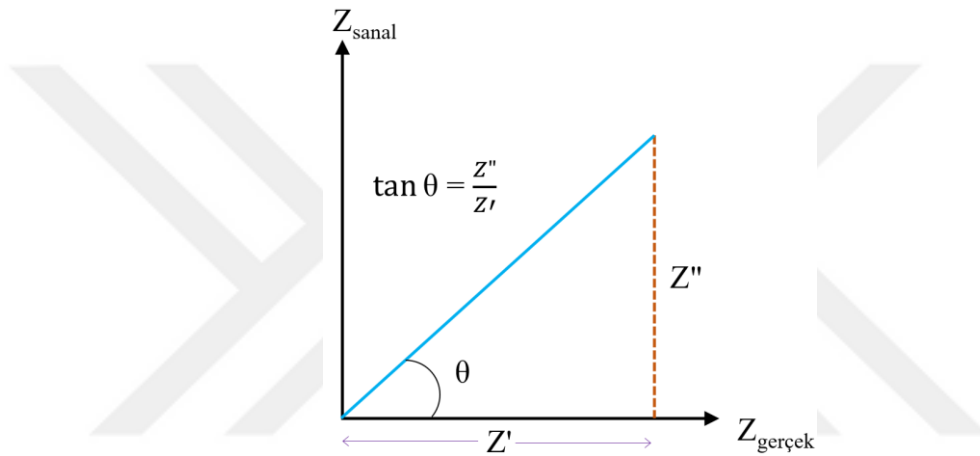
$$E = E_0 \exp(j\omega t) = E' + E''j \quad (30)$$

$$Z = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} = Z' + Z''j \quad (31)$$

Denklem 30 da verilen empedans değerinin mutlak değerce vektörel büyüklüğü

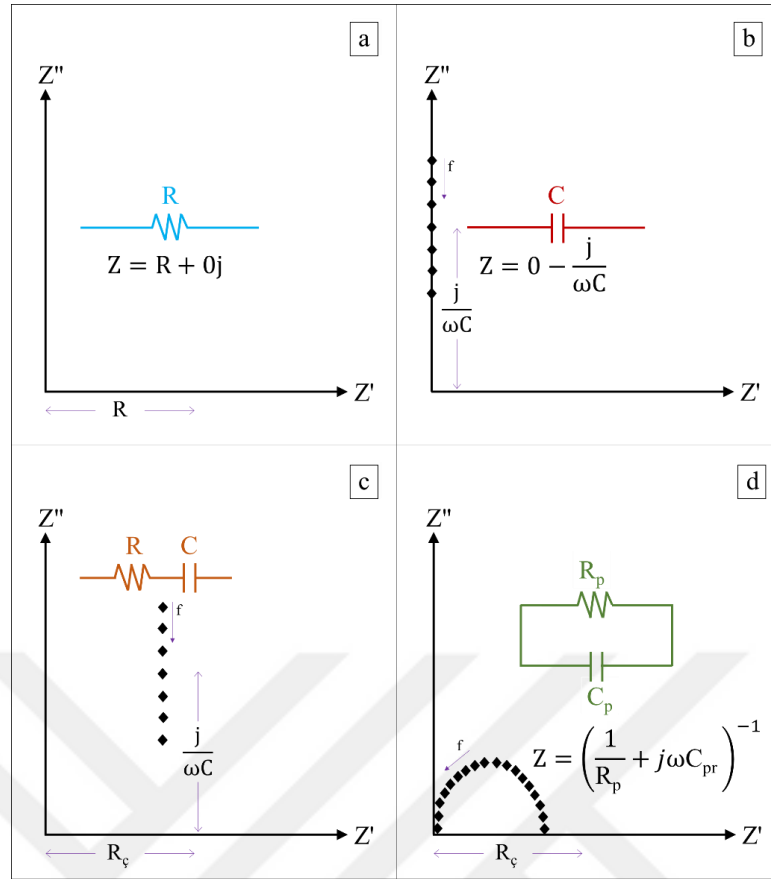
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (32)$$

ile ifade edilir (Şekil 17).



Şekil 17. Karmaşık bir düzlemde vektör olarak empedans grafiği.

Metal elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen korozyon mekanizmasına ait empedans ölçümleri için oluşturulan elektriksel devrenin, korozyon sistemini ne derecede doğru ifade ettiğinin ölçüsü karmaşık bir sayı halini alan empedansın grafiksel yorumu ile ilişkilidir. Bu grafikler Nyquist ve Bode olarak adlandırılan iki farklı eksen takımı ile çizilen eğrilerden ibarettir. Faz açısının 0 ile 90 derece arasındaki değişimine bağlı olarak bazı eş değer devre durumları Z' x eksen, Z'' y eksen olmak üzere Şekil 18' de verilmiştir.

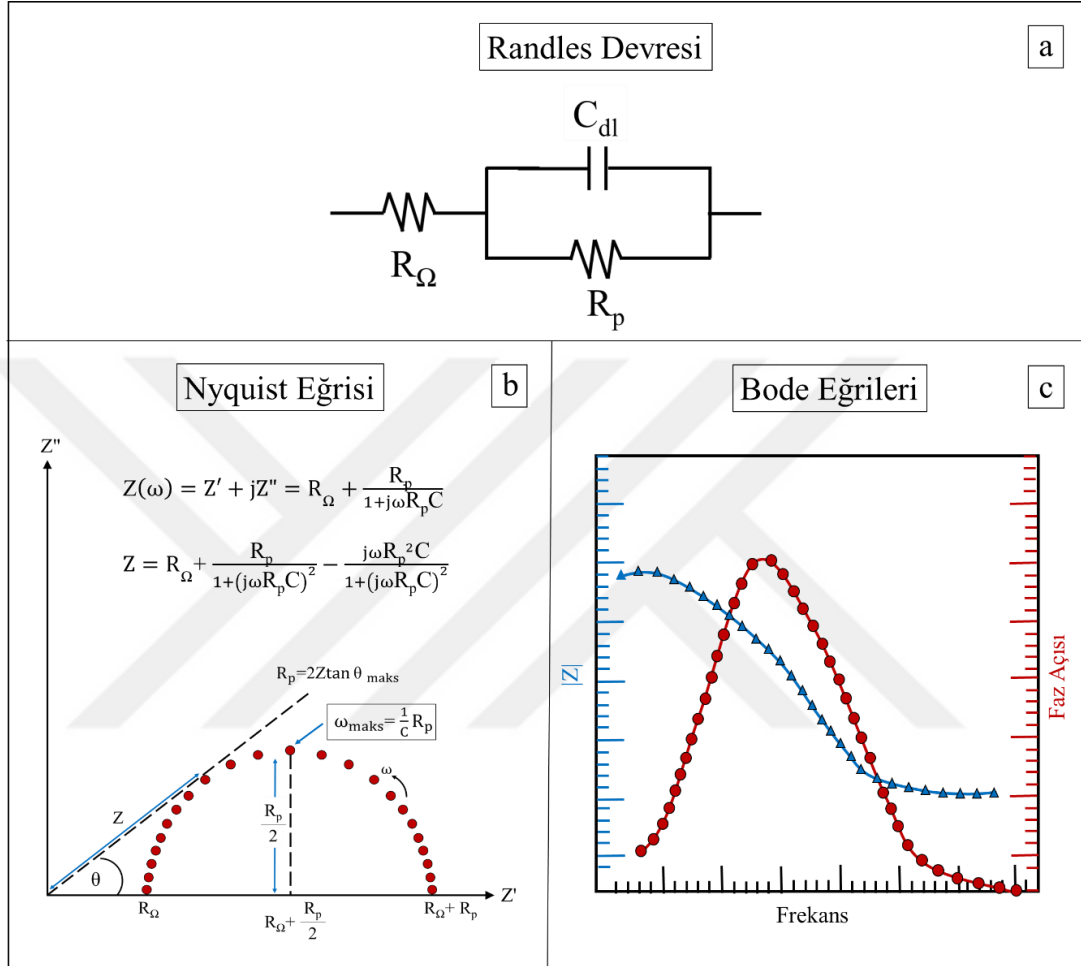


Şekil 18. Empedans spektrumu ve eş değer devreler. Tek direnç durumu (a), tek kondansatör durumu (b), seri bağlı direnç ve kondansatör (c), paralel bağlı direnç ve kondansatör (d).

Şekil 18a’ da gösterildiği gibi tek direnç durumunda empedans değeri x ekseninde bir nokta olup, frekans fonksiyonudur. Şekil 18b’de tek kondansatör içeren bir devrede faz açısı 90 derecede empedans Z değerindedir. Diğer durumlarda empedans değeri sanal kısmın frekans değeri ile değişir. Seri bağlı direnç ve kondansatör durumunda (şekil 18c) empedansın gerçek değeri $R_{\text{ç}}$ iken, sanal kısmı ait değer $-j/\omega C$ olur. İki devre elemanın paralel bağlı olması durumunda ise empedans değeri şekil 18d’ de gösterilmiştir.

Omik direnç (R_{Ω}), polarizasyon direnci (R_p) ve çözelti metal ara yüzeyindeki çift tabaka sığasından (C_{dl}) oluşan temel devre elemanı Randles devresi olarak adlandırılır (Şekil 19a). Burada omik direnç, çözelti ve sistem ait tüm dirençlerin (kablo ve bağlantılar) toplamını ifade etmektedir. Nyquist eğrileri gerçek empedans bileşenin, sanal empedans bileşenine karşı çizilmesi ile elde edilir (Şekil 19b). Çok yüksek frekans değerlerinde sanal bileşen sıfır değerini alır. Yarım dairenin x eksenini kestiği noktada empedans değeri omik dirence eşit olur. Çok düşük frekanslarda ise empedans değerinin gerçek kısmı sıfır olur. Sanal kısım omik ve polarizasyon direncinin toplamına eşittir. Yarım daire şeklindeki Nyquist eğrisi zaman sabitini ifade eder. Deneysel ölçümlerle elde edilen empedans eğrilerinde genellikle yarım dairenin belirli bir kısmı oluşur. Bazı durumlarda ise birden fazla yarım daire gözlemlenebilir. Omik direnç tüm frekans aralığında sabittir. Polarizasyon direnci ise korozyon hızının tespiti için ölçülmelidir. Nyquist

eğrilerinde akım frekansı belirgin değildir. Dolayısıyla frekansa bağlı olarak empedans ve faz açılarının değişimi ifade edilmek istendiğinde, Bode eğrileri adı verilen eğriler kullanılır (Şekil 19c). Bu eğrilerde x eksenini logaritmik tabanda frekansı ifade eder. İki farklı y eksenini kullanılır. Bunların biri logaritmik tabanda mutlak değerce empedans değeri iken, diğer eksen ise doğrusal tabanda faz açılarıdır.



Şekil 19. Basit Randles devresi (a) Nyquist eğrisi (b), Bode eğrileri (c).

Günümüzde çoğu empedans ölçümleri katı elektrotlar ile gerçekleştirilmektedir. İdeal olarak civa, amalgam, indiyum-galyum gibi sıvı elektrotların empedansı R-C devresi ile modellenebilir. Ancak katı elektrotlarda C_{dl} tamamen kapasitif davranış göstermez ve genellikle bir frekans dağılımı ile çalışır. Dolayısıyla basit bir R-C devresi bu durumu modelleyemez. Bu nedenle sabit faz elemanı (CPE) olarak adlandırılan bileşen kullanılır.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha} Y_0} \quad (33)$$

Denklem 33'te Y_0 sığa değeri olup, α üsteli ile faz elemanın sığa davranışı belirlenir. α nın 1 e eşit olduğu durumda tam sığa davranışı elde edilir. 0 değerini aldığı anda ise tam direnç elemanı olarak görev yapar.

Elektrokimyasal Olmayan Yöntemlerle Korozyon Hızının Ölçümü

Magnezyum ve alaşımları için elektrokimyasal yöntemler dışında daldırmalı korozyon ve hidrojen salınımının tespiti ile korozyon hızının tayini mümkündür. Daldırmalı korozyon ile ölçüm çoğu metalik malzemenin korozyonun da oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Jia *et al.* 2020). Bu yöntemde bozunmaya maruz numunenin deney öncesi ve sonrası ağırlığı ölçülür. Korozyon hızının tespitinde doğru sonuç alınabilmesi için numune yüzeylerinin temizliği oldukça önemlidir. Korozyona uğramış yüzeyin temizliği esnasında yeni korozif etkilerin oluşturulmaması adına uygun solüsyon ve doğru temizlik süresinin seçilmesi gerekir (Zhang *et al.* 2007). Aynı zamanda net bir kütle kaybının tayini için hassas terazi ile tekrarlı ölçümler yapılmalıdır (Liu 2018). Daldırmalı korozyon testi yapılarak korozyon hızı aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir. Bu denklemde K sabit, W kütle kaybı, A korozyona maruz yüzey alanı, T toplam süre ve D malzemenin yoğunluğunu temsil etmektedir. K sabiti korozyon hızının birimine bağlı olarak aşağıdaki tablo 3' den seçilebilir.

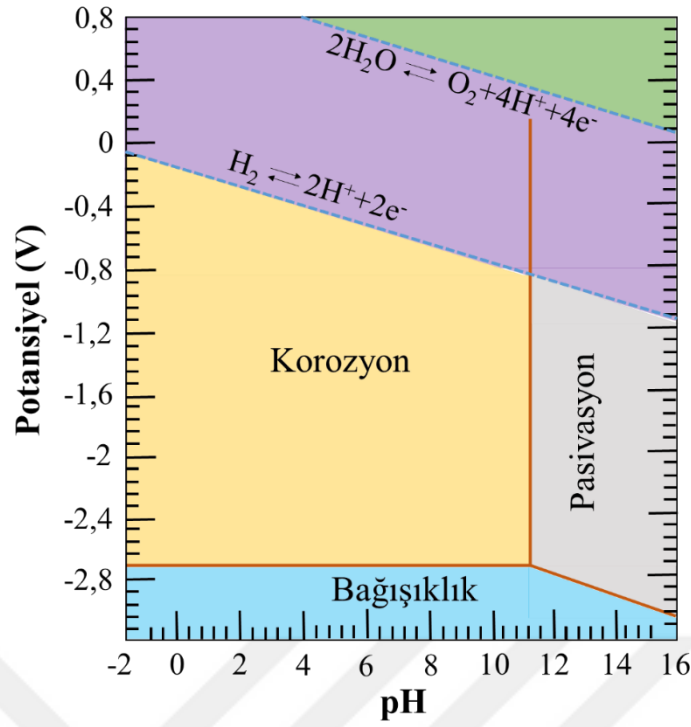
$$\text{Korozyon hızı} = (K \times W)/(A \times T \times D) \quad (34)$$

Tablo 3. Daldırmalı Korozyon Testi İçin K Sabiti Değerleri (ASTM G31 2004)

Korozyon hız birimi	K sabiti
milimetre/yıl (mm/y)	$8,76 \times 10^4$
mikrometre/yıl ($\mu\text{m}/\text{y}$)	$8,76 \times 10^7$
pikometre/saniye (pm/sn)	$2,78 \times 10^6$

Magnezyum ve Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Mekanizması

Sulu çözelti içindeki bir elementin denge elektrokimyası, denge hücre potansiyeli ve pH değişimi kullanılarak grafiksel olarak gösterilebilir. Marcel Pourbaix tarafından literatüre kazandırılan ve Pourbaix diyagramları olarak bilinen bu grafikler esasen, tek bir sulu fazın termodinamik stabilitesi için koşulların veya bu fazın bir veya daha fazla katı faz ile dengesinin belirlenebildiği faz diyagramlarıdır. Sulu bir çözelti içerisindeki magnezyum elementine ait Pourbaix diyagramı Şekil 20'de verilmiştir.



Şekil 20. Saf Mg elementine ait Pourbaix diyagramı (Song 2011).

Şekil 20 ‘de gösterilen bağısıklık bölgesinde hidrojen salınımı ile birlikte su molekülü indirgenir. Mg, Mg^{2+} olarak çözünür. Su içerisinde pasivasyon hali elektrolitin pH değerinin 11,5’ten büyük olduğu noktada gerçekleşir. Magnezyumun oksidasyonu iki şekilde yorumlanabilir. İlk durum Denklem 35’te verilen oksidasyon tepkimesi ile ifade edilebilir. Termodinamik yaklaşımla Pourbaix diyagramı ile yorumlanır.

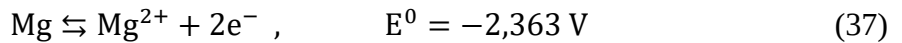


Oksidasyon süresi devam ettirildiğinde magnezyum üzerindeki oksit film kalınlığı artar. Pourbaix diyagramına göre sulu ortamda $Mg(OH)_2$ oluşumu gerçekleşir (Denklem 36).

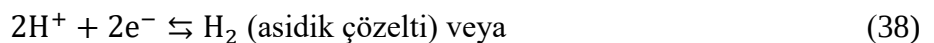


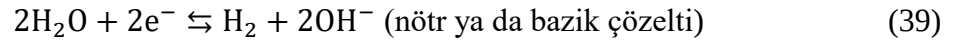
Hidroksit film suda çözünürlüğü oldukça düşüktür. Numune yüzeyinde dış kabukta yer alır. Magnezyum oksit filme göre korozyon direnci daha zayıftır (Baril et al., 2006; Brady et al., 2015). Bu iki film sadece saf Mg elementinin korozyonu esnasında değil aynı zamanda Mg alaşımlarının korozyonu süresince de oluşur (Nordlien et al., 1996).

İkinci durumda ise çözeltiye bağlı parametrelerin etkisi daha baskındır. İki değerliğe sahip Mg’nin çözünmesi bir anodik reaksiyon olmak üzere;

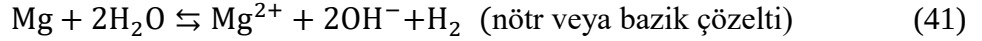
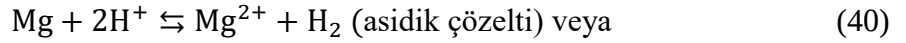


Anodik reaksiyonla eş zamanlı gerçekleşen katodik reaksiyon,





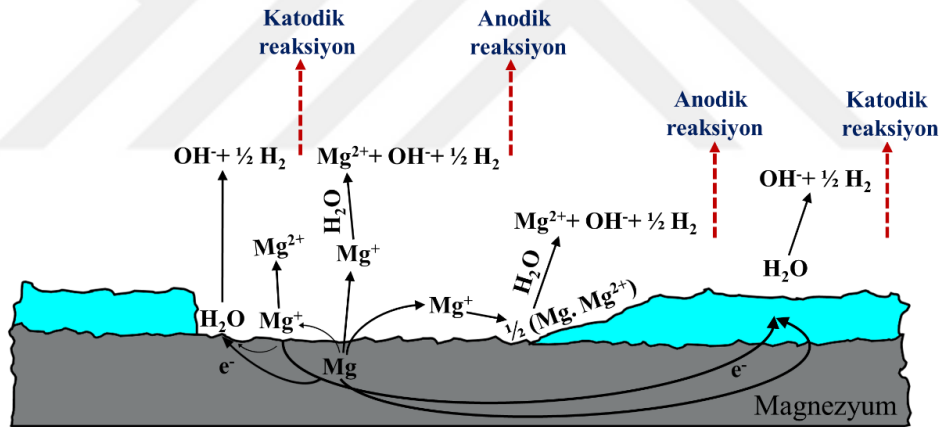
olur. Toplam reaksiyon Denklem 40 ve 41' de gösterildiği gibi yazılabilir:



+2 değerlik elektronlu Mg iyonu negatif değerlikli hidroksit iyonu ile tepkime vererek nihai olarak metal hidroksit formu oluşturur.



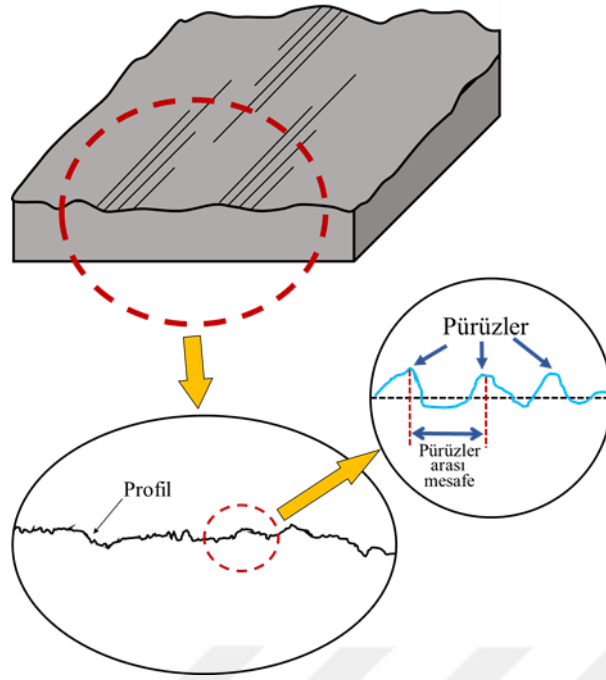
Mg ve alaşımları için genel korozyon zayıf elektrolit iletkenliği olduğu yerde, küçük anodik bölgeye karşın büyük katodun kullanıldığı alanlarda görülür. Yerel korozyon türleri ise çukurcuk, filiform ve çatlak korozyonu olarak oluşur. Elektrolite daldırılan magnezyum veya magnezyum alaşımına korozyon atağı genellikle düzensiz bir formda gerçekleşir (Şekil 21). Numune yüzeyinde anodik karakterin baskın olduğu belirli bölgelerde pitting (çukurcuk) korozyonu daha da derinleşir. Klor iyonu içeren çözeltilerde saldırı genellikle çukurcuk korozyonu şeklinde sonuçlanır. Mg-Al alaşım sistemlerinde korozyon genellikle pitting oluşumu ile ilerler filiform olarak devam eder (Lunder *et al.* 1987).



Şekil 21. Magnezyum elementi için anodik ve katodik reaksiyonların şematik gösterimi (Song 2011).

Triboloji

Tribolojik açıdan iki yüzey arasındaki etkileşim temas şekli ve yüzey morfolojisi ile ilişkilidir. Malzemenin yüzey morfolojisi doğal yapısı ve üretim prosesinden etkilenir. Bu iki parametre yüzey pürüzlülüğünü değiştirir. Yüzey pürüzlülüğü malzeme yüzeyindeki ortalama yükseklikteki pürüzler (çıkıntılar) arasındaki boşluk miktarı ile karakterize edilebilir (Şekil 22). Tribolojik davranışın incelenmesi noktasında yüzeyde yer alan nano-mikro pürüzler, makro pürüzler, kusurlar ve zımpara izleri gibi bileşenler etkin rol oynar. Dolayısıyla bu bileşenlerin parametre değeri olarak modellenmesi triboloji deneylerinin sonuçlarını anlamlı kılar (Bhushan 1996).



Şekil 22. Yüzey deseni ve pürüzler (Davim 2011).

Pürüzlülük

Yüzey pürüzlülüğü genel olarak referans bir düzleme göre yüzeyin tepe çukur dağılımını ifade eder. Bir yüzeyin pürüzlülük kompozisyonu genlik, aralık ve hibrit olmak üzere üç tür parametre ile karakterize edilebilir. Genlik parametresi ile bir referans hattına göre yüzeyden dikey yönde sapmaların yüksekliği tespit edilir (Tablo 4). Aralık parametresi, yüzeydeki sapmaların yatay yöndeki karakteristiklerinin ölçümüdür. Hibrit ölçümde ise yatay ve dikey sapmaların kombinasyonu ele alınır. Bu bağlamda pürüzlülük karakterize edilirken istatistiksel olarak iki tanımlayıcı yükseklik kullanılmaktadır. Birincisi ISO (International Standardization Organization) tarafından belirlenen merkez ortalama çizgisi, R_a 'dır. İkincisi ise ANSI (American National Standards Institute)'nın türettiği R_q değeridir.

Tablo 4. Yüzey Pürüzlülüğünde Kullanılan Farklı Pürüz Değerleri (Davim 2011)

Sembol	Pürüz Şekli	Tanım
R_t	Tepeden çukura yükseklik	En yüksek nokta ile en düşük nokta arasındaki farktır.
R_p	Ortalama tepe yüksekliği	Merkez ortalama çizgisine göre maksimum tepe yüksekliğidir.
R_v	Ortalama çukur yüksekliği	Merkez ortalama çizgisine göre maksimum çukur derinliğidir.
R_z (DIN)	Ortalama çukur yüksekliği	Ardışık beş aralıktaki maksimum yüksekliklerin ortalamasıdır.
R_z (ISO)	On nokta yüksekliği	Ardışık beş tepe ve çukurun arasındaki farkın ortalamasıdır.

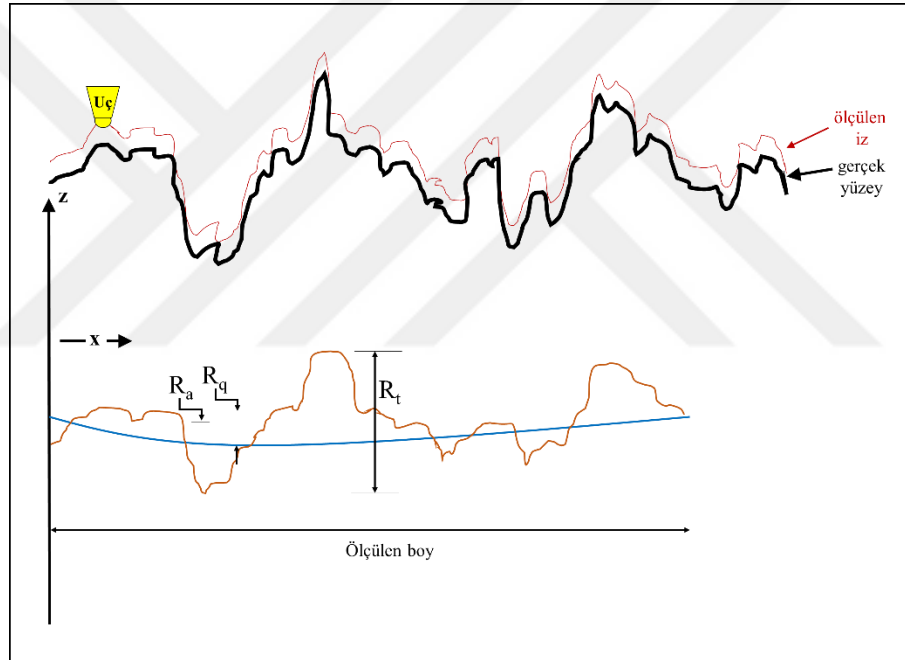
Merkez ortalama çizgisi referans alınarak türetilen tepe ve çukurların oluşturduğu profil için hesaplanana ortalama pürüzlülük değeri R_a (Şekil 23) ile gösterilir ve Denklem 43 ile hesaplanır.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |R(x)| dx \quad (43)$$

$R(x)$, merkezden x mesafede ortalama çizgi üzerindeki yüksekliğin konumudur. L ölçüm alınan tüm uzunluktur.

ANSI'ya ait karekök ortalama pürüzlülüğü değeri ise yüzeydeki yükseltelerin standart sapma dağılımını ifade eder. Bu nedenle aritmetik ortalama olan R_a değerine göre daha hassas sonuçlar vermektedir. R_q sembolü ile gösterilir. Denklem 41 ile ifade edilir

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L [R(x)]^2 dx} \quad (44)$$



Şekil 23. Yüzeyden pürüzlülük ölçümü (Ludema and Ajayi 2018).

Sürtünme

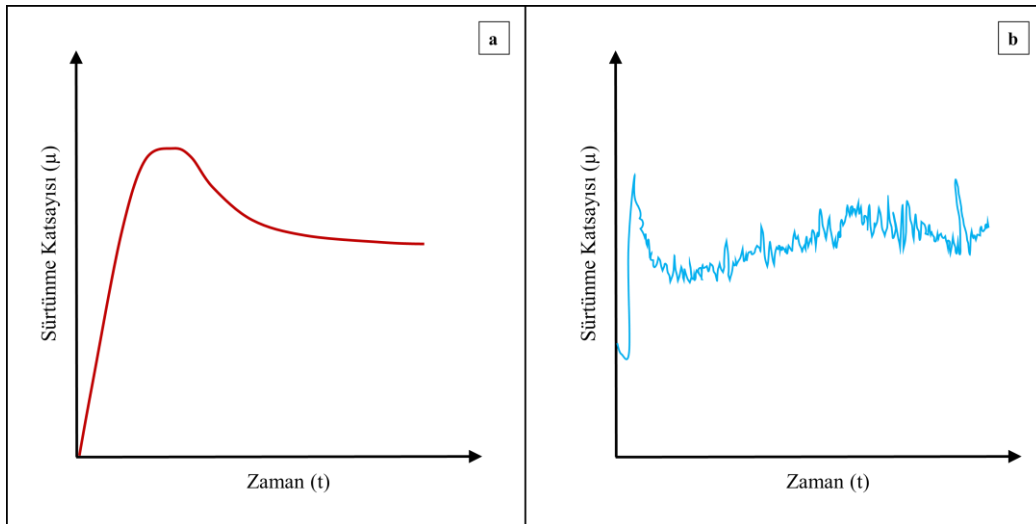
Temas eden cisimler arasındaki sürtünme, sistemde hareketi başlatmak ya da bitirmek için yenilmesi gereken kuvvet ve bağıl hareket esnasında harcanan enerji hali ile ortaya çıkar (Bogdanovich & Tkachuk, 2009). Mühendislik açısından ısı cinsinden atık enerjinin başlıca nedenidir ve sistem bileşenlerinde hasar oluşturur (Bayer, 2002). Sürtünme olayı üç temel yasa ile açıklanabilir. Birinci yasa, belirli ağırlığa sahip bir parçayı yüzey boyunca hareket ettirebilmek için gerekli teğetsel kuvvetin, aynı ağırlıkla orantılı olduğunu kabul eder (Archard, 1957). Kuvvet ile ağırlık arasındaki orantı sabiti, sürtünme katsayısı olarak adlandırılır ve μ ile gösterilir (Denklem 45).

$$F = \mu \times W \quad (45)$$

İkinci yasaya göre sürtünme kuvveti temas alanından bağımsızdır (Archard 1957). Kayma durduktan sonra tekrar başlatmak için gerekli kuvvet (statik sürtünme), kaymayı sürdürmek için gerekli kuvvetten daha büyüktür (kinetik sürtünme). Sürtünme kuvvetinin kayma hızı ile değişimi oldukça düşük mertebelerdedir.

Üçüncü yasa kinetik sürtünme ile alakalıdır. Bu yasaya göre, kinetik sürtünme kayma hızından bağımsızdır (Drucker 1953). Tüm bu yasaların hangi koşullarda uygulanabilirliğinin tespiti için deney ortamını fiziksel anlamda kökeninin analizi şarttır (Santner *et al.* 2006). Sürtünmeye ilişkin veriler genellikle sürtünme katsayısı - zaman grafikleri ile verilir. Elde edilen eğriler doğrusal, logaritmik ya da polinom formunda değildir. Bu duruma kayma yüzeyinde kay-dur (stick-slip) hareketinin varlığı sebebiyet vermektedir (Berman *et al.* 1996).

Şekil 24a’ da teorik olarak sürtünme katsayısının zamanın fonksiyonu olarak değişimi gösterilmiştir. Maksimum sürtünme katsayısı belirli bir aşınma mesafesinden sonra elde edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen eğride ise (Şekil 24b), alıştırma süresi sırasında maksimum sürtünme katsayısına erişildikten sonra kararlı hale geçilir. Stick – slip etkisine bağlı olarak belirli bir salınım fonksiyonu dâhilinde değerler oluşmaya başlar. Bu etki esnasında sistemin statik (katı hal) durum ve kinetik (sıvı hal) durum arasında geçişler yaptığı düşünülmektedir (Yoshizawa *et al.* 1993).



Şekil 24. Sürtünme katsayısı – zaman eğrileri, (a) teorik (b) deneysel.

Oldukça pürüzsüz olduğu düşünülen yüzeylerde bile farklı boyutlarda çok sayıda tepecik, çukurcuk ve çizikler mevcuttur. Bu durumdaki iki yüzeyin birbiri üzerinde izafi olarak hareket etmesi için gerekli kuvvet, yüzeylerdeki düzensizlikleri kıracak ya da birbiri üzerinden kaydıracak kadar büyük olmalıdır. Aksi durumda bu düzensizlikler birbirlerini kilitler. Kritik kayma gerilmesi oluşmadan bağıl hareket gerçekleşmez. Tam olarak bu anda statik sürtünme

kuvveti kayma esnasındaki sürtünme kuvvetinden daha büyük ise ara yüzeyler oluşan gerilmeyi azaltmak için birbirleri üzerinden kaymaya başlar. Stick – slip durumu yüzey morfolojisine, malzemelerin elastik ve plastik özelliklerine bağlıdır (Davim 2011).

Aşınma

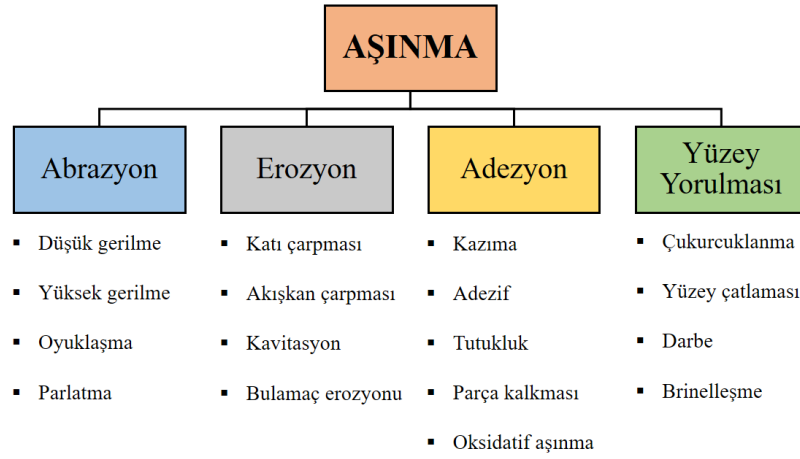
Aşınma, birbirine temas eden iyi yüzey arasında bağıl hareket sonucu kademeli olarak gerçekleşen malzeme kaybı olarak ifade edilebilir (Zum and Eldis 1980). Sürtünme katsayısı ve aşınma tribo-sistemde oluşan iki tür tepkidir. Belirli derecede çoğu zaman iki parametre arasında ilişki mevcuttur. Yüzey pürüzlülüğü, sertlik, süneklilik ve yüzeydeki kaplamalar aşınma miktarını etkiler. Yağlamanın olmadığı bir aşınma yüzeyinde; tabakalarda kırılmalar, plastik deformasyonlar, mikro yapısal değişimler, oksit tabakalarının büyümesi ve nem adsorpsiyonu görülebilir.

Sürtünme ve aşınma birbiriyle ilişkili olmasına karşın farklı iki olaydır. Aşınma mekanizmaları için gerekli kuvvet veya enerji sürtünmeye katkı sağlar. Bununla birlikte sürtünmeye sebebiyet veren kesme kuvveti ve açığa çıkan ısıdan kaynaklı sıcaklık artışı aşınma davranışını etkileyebilir. Aşınma sonrası değişen yüzey morfolojisi aynı yüzey için sürtünme karakterini etkiler. Sürtünme katsayısı ile aşınma oranı arasında direk ilişkili bir korelasyon yoktur. Ancak zamana ve aşınma mesafesine bağlı sürtünme katsayısındaki değişim, aşınma mekanizmasındaki değişim ile açıklanabilir. Kayma koşulları altında sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasındaki ilişki, kinetik enerji dönüşümünü ve kaybını içeren mekanizmanın bir fonksiyonudur (Davim 2011).

Aşınma mekanizmasının matematiksel olarak modellenmesi oldukça zordur. En basit şekli ile aşınma oranı ve normal yük arasındaki ilişki “Archard Aşınma Eşitliği” olarak bilinen denklem ile ifade edilebilir (Denklem 46). Bu denklemde Q birim kayma mesafesi için kayıp malzeme hacmi, W; uygulanan normal yük, H; malzemenin sertlik değeri ve K; aşınma katsayısını sembolize etmektedir.

$$Q = \frac{KW}{H} \quad (46).$$

Aralarında sürtünme gerçekleşen bir çift malzemede aşınma mekanizması, yük, kayma hızı, aşınma yüzeyinin sertliği, pürüzlülük ve yağlama durumu gibi etkenlere bağlıdır. Kopan aşınma partiküllerinin özellikleri ve aşınma tipi mekanizmayı karakterize eder. Bu bağlamda aşınma mekanizması Şekil 25’te gösterildiği gibi dört temel türe ayrılabilir (Davis, 2001).

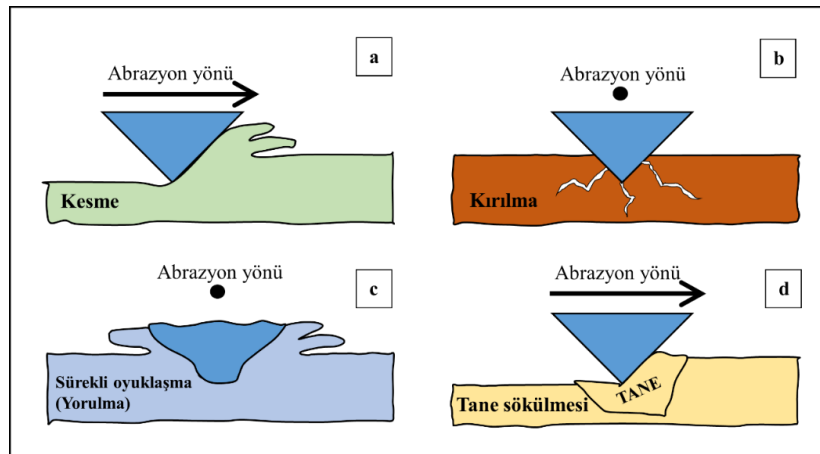


Şekil 25. Aşınma türleri (Davis 2001).

Abrazif aşınma

Abrazif aşınma, aralarında sertlik açısından fark olan iki malzeme arasında gerçekleşir. Bir malzeme oldukça yumuşak bir yapıda olsa bile temas halinde sert partiküllerin varlığı söz konusu ise abrazif aşınma mekanizmaları etkin rol oynar. Malzeme yüzeyinde aşınma mekanizmasını başlatan ve ilerleten en keskin partiküller hasar şekli açısından yüzeyde farklı deformasyonlara sebebiyet verebilir (Şekil 26).

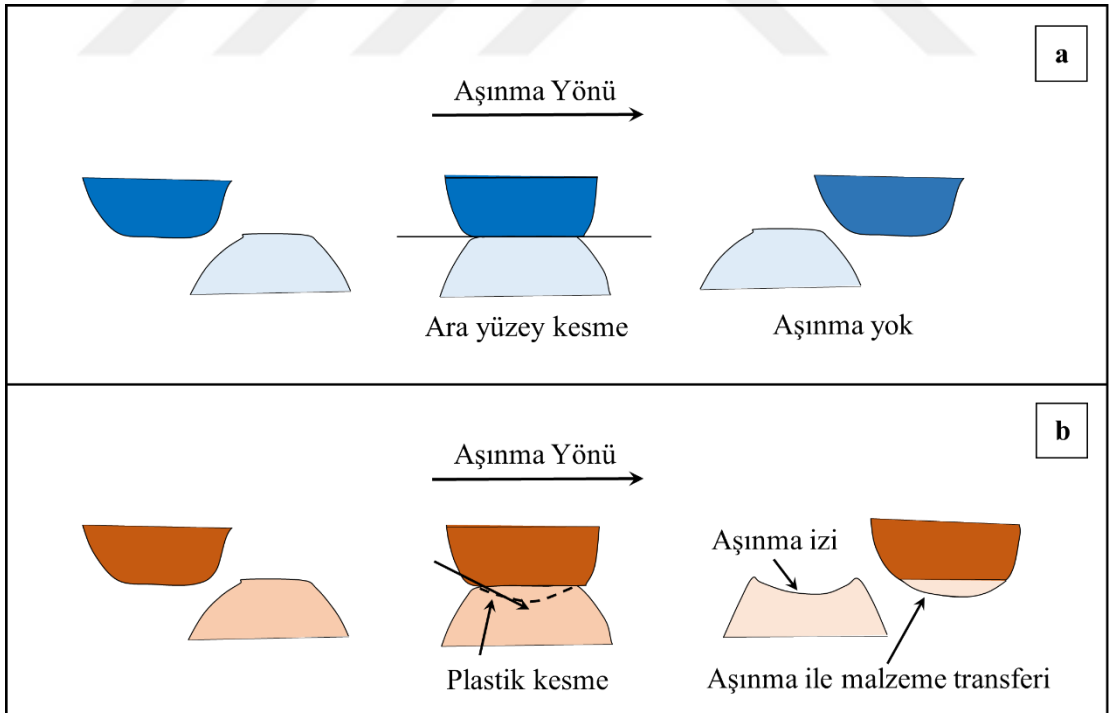
Kesme mekanizması (Şekil 26a) en temel abrazif aşınma sistemini temsil eder. Taban malzemeye göre oldukça sert pürüz yumuşak yüzeyi keser. Aşındırılan malzeme seramik türevi ise kesme durumu kırılmaya dönüşür (Şekil 26b). Oluşan çatlağın kapanması aşınma kalıntısının varlığı olarak düşünülebilir. Sünek bir malzeme üzerinde kör uçlu sert bir cisim hareketi mevcutsa kesme mekanizması yerine oyuklaşma oluşur (Şekil 26c). Bu durumda tekrarlı hareket yorulma hasarına neden olur. Şekil 26d’ de gösterilen mekanizmada ise tanenin sert partikül vasıtasıyla yüzeyden sökülmesi şematize edilmiştir. Bu durum taneler arası bağın zayıf ve tane boyutunun büyük olduğu seramik grubundaki malzemelerde oldukça hızlı hale gelir.



Şekil 26. Abrazif aşınmaya ait mekanizmalar, (a) Kesme, (b) Çatlak, (c) Tekrarlı oyuklaşma ile yorulma, (d) Tane çıkarma (Stachowiak and Batchelor 2013).

Adezif aşınma

Adezif aşınma kayma sırasında yakın temas halindeki eşleşmiş yüzeylerin pürüzleri arasındaki yapışma nedeniyle gerçekleşir. Adezyon hali temas eden yüzeylerdeki atomlar arası çekimin sonucudur. Yüzeyler inklüzyonlardan ne kadar iyi temizlenmiş ise adezyon kuvveti o derece artar. Bunun yanı sıra yük ve sıcaklık arttıkça adezif bağların sayısı çoğalır. Bu yeni bağlar kayma esnasında kırılır. Kırılmayı sağlayacak olan kuvvet sürtünme kuvvetine katkı sağlar. Kimyasal ve fiziksel etkileşim sonucu oluşan bağ kuvvetleri yüzey pürüzleri arası adezyon sağlar. Adezyon olayı temas eden yüzeyler arasında malzeme transferine sebep olur. Adezif aşınmanın önüne geçilebilmesi için yağlama, uygun yük miktarı, termal dirençli malzeme kullanımı gibi işlemler yapılabilir (Şekil 27a). Bunun yanı sıra ara yüzeyler arasındaki bağ mukavemeti iki çukurdan birinin kohezif mukavemetini aşarsa temas ara yüzeyinin altında kesme oluşur. Bu durumda bir yüzeyden kopan partikül diğer yüzeye transfer olur. Adezif aşınma sonucu parça kopmasının sadece yüzey pürüzlerinde değil ana metalde de olması halinde parça kalkması olarak adlandırılan malzeme hasarı gerçekleşir (Şekil 27b). Aşınma izi kenarlarında plastik şekil değişimine uğramış malzeme birikmesi ve bununla birlikte iz çevresinde hareket yönüne dik çatlak oluşumu adezif aşınma sonrası görülen morfolojik değişimlerdir (Zum and Eldis1980).

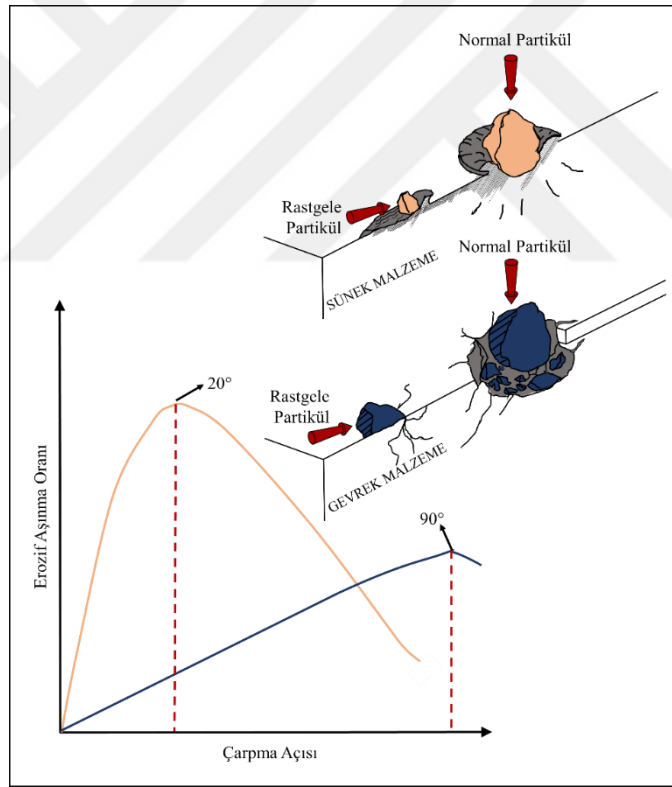


Şekil 27. İyi yağlanmış iki yüzey arasında sürtünme (a), Zayıf yağlama durumunda daha zayıf pürüzün kopması ve malzeme kaybı (b) (Bruce 2012).

Erozif aşınma

Erozif aşınma katı veya sıvı fazdaki partikülün malzeme yüzeyine çarpması ile meydana gelir. Aşınan malzemenin yüzey özellikleri aşınma miktarını etkileyen önemli bir parametredir. Bunun yanı sıra çarpan partikülün materyali, çarpma açısı, çarpma hızı ve partikül boyutu diğer etkili bileşenlerdir. Çarpan partikül katı fazda ve daha sert ise abrazif aşınmaya benzer bir mekanizma gelişir. Sıvının çarpması durumunda ise abrazyon oluşmaz. Aşınma durumu çarpmanın olduğu yüzeydeki tekrarlı gerilmeler ile meydana gelir (Stachowiak and Batchelor 2013).

Şekil 28’ de sünek ve gevrek malzemeler için çarpma açısının erozif aşınma oranı ile değişimi gösterilmiştir. Sünek malzemelerde maksimum erozif aşınma oranı 20° deki çarpma açısı ile elde edilmektedir. Kırılgan malzemelerdeki direnç ise daha düşük açılar için geçerlidir. Sünek malzemelerde çarpma noktasının etrafında plastik akış mevcutken, sert malzeme yüzeyine çarpan sert partikül çatlak oluşumuna neden olur (Şekil 28).

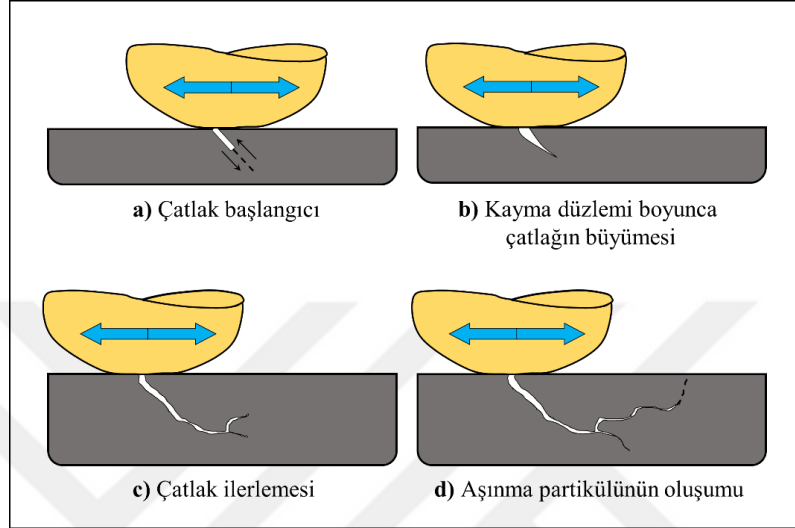


Şekil 28. Sünek ve gevrek malzemeler için erozif aşınma - partikül etkisi (Wang and Yang 2008).

Yüzey yorulması

Yağlama işlemi yapılmış iki yüzey arasındaki aşınma mekanizmasında adezyonun etkisi oldukça azalır. Bu durumda aşınmaya karşıt yüzeylerin birbiri ile temas ettiği pürüzler ve yüzey katmanlarında oluşan deformasyonlara sebep olur. Bölgesel olarak yüksek şiddetteki gerilmeler üreten pürüzlerin aralarındaki temas kayma veya yuvarlanma esnasında çoğu kez tekrarlanır.

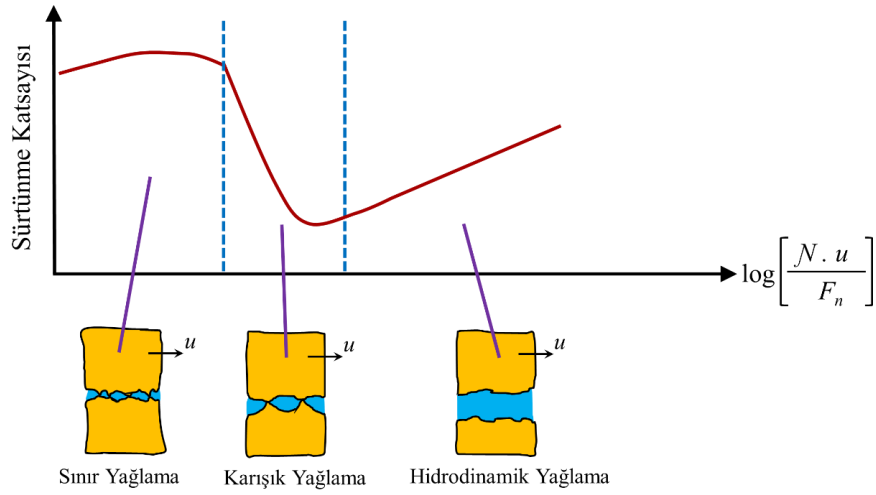
Aşınma kalıntıları yorulma çatlak başlangıcı oluşturur (yorulma aşınması). Bu türde aşınma mekanizması, çatlak başlangıcı, çatlak büyümesi ve kırılma olmak üzere üçe ayrılır. Yüzey çatlağı kayma düzlemleri ya da tane sınırı dislokasyonlarının olduğu zayıf düzlemler boyunca iç bölgeye doğru yayılır. İlk çatlaktan farklı bir çatlak daha gelişebilir veya mevcut çatlak yüzey altındaki başka bir çatlaka bağlanabilir. Büyüyen çatlak tekrar yüzeye döndüğünde aşınma partikülü oluşur (Şekil 29) (Stachowiak and Batchelor 2013).



Şekil 29. Yüzey yorulması sonucu aşınma partikülünün oluşumu (Stachowiak and Batchelor 2013).

Yağlama

Birbirine göre izafi olarak hareket eden iki yüzey arasında katı, sıvı veya gaz fazındaki bir tabakanın kayma mukavemetini düşürmesi yağlama durumu olarak adlandırılır. Bu durum sürtünmeyi ve dolayısıyla aşınma oranını azaltır. Hız ve temas durumuna bağlı olarak sınır, karma (elastohidrodinamik) ve hidronamik yağlama olmak üzere üç farklı türde görülür. Stribeck eğrisi olarak adlandırılan grafikte bu üç yağlama durumu ifade edilebilir (Stribeck 1902). Bu eğri yağlayıcının viskozitesi (N), kayma hızı (u), ve normak yük (F_n) e bağlı olarak sürtünme katsayısının değişimini gösterir (Şekil 30).



Şekil 30. Stribeck eğrisi (Munoz et al. 2020).

Lambda (λ) oranına (Denklem 47) göre yağlama rejimi hakkında yorum yapılabilir.

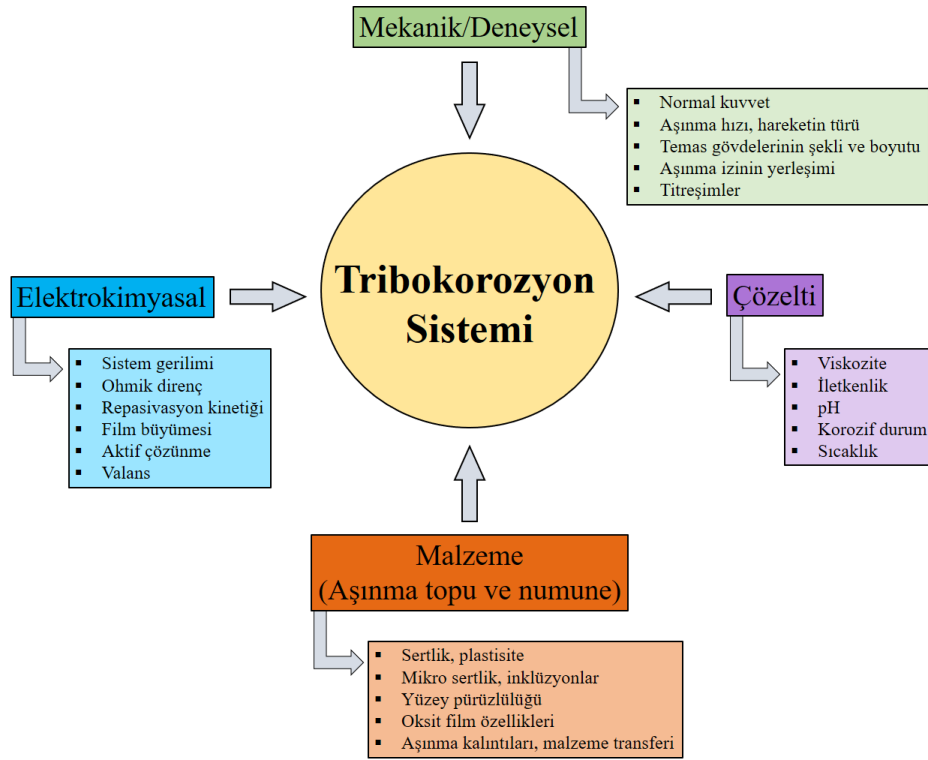
$$\lambda = \frac{h_0}{\sqrt{(R_{qA}^2 + R_{qB}^2)}} \quad (47)$$

Bu denklemde h_0 minimum yağlayıcı film kalınlığını, R_{qA} ve R_{qB} karekök ortalama pürüzlülük değerlerini temsil etmektedir. Lamda değeri 1'den küçük ise sınır yağlama, 1 ile 3 arasında ise karışık yağlama ve 3'ten büyük olması durumunda hidrodinamik yağlama söz konusudur.

Tribokorozyon durumunda genellikle düşük viskoziteli çözelti içinde sınır yağlama durumu geçerlidir. Ancak pürüzlülüğü oldukça düşürülmüş numune yüzeylerinde hidrodinamik yağlama durumu da görülebilir (Munoz et al. 2020).

Tribokorozyon

Tribokorozyon yüzeye ait mekanik ve elektrokimyasal özellikleri aynı anda değiştirebilecek etkilerin sonucu meydana gelen hasardır. Bu tür malzeme hasarları hem güvenlik hem de insan sağlığı açısından ciddi boyutlara ulaşabilir. Dolayısıyla üretim prosesleri kademelendirilirken tribokorozyon sebebi ile meydana gelebilecek kayıpları minimize edecek önlemler alınmalıdır. Bu önlemler için gerekli analizler sinerjik ve antagonistik mekanizmaların karakterize edilmesi ile gerçekleştirilir. Bu mekanizmaları karakterize eden dört farklı yaklaşım literatürde yer almaktadır. Genel anlamda tribokorozyon mekanizmasını etkileyen tüm parametreler Şekil 31'de verilmiştir (Landolt 2001).



Şekil 31. Tribokorozyon mekanizmasını etkileyen dört temel parametre (Landolt *et al.* 2001).

Şekil 31’ de yer alan parametreler göz önünde bulundurularak, tribokorozyon mekanizmasının modellenmesi için farklı pek çok metot geliştirilmiştir. Oldukça karmaşık bir düzen içerisinde çalışan bu mekanizma içerisindeki ara kademelerin anlaşılabilmesi için elektrokimyasal korozyon ve aşınma esaslı deneyler gerçekleştirilerek ayrı ayrı ve kümülatif değerlendirilme yapılması şarttır. Bu durum yoğun bir biçimde ölçüm ve analiz ihtiyacı meydana getirir. Literatüre bakıldığında deneylerin akabinde gerçekleştirilen analiz işlemleri için çok farklı modellemelerin kullanıldığı görülmektedir (Cao and Mischler 2018).

Tribokorozyon çok farklı disiplinlerde etkisi görülebilen ve önemli malzeme hasarlarına sebep olan tehlikeli bir süreçtir. Bu disiplinlerden biri olan biyomühendislik için tribokorozyon çok karmaşık bir düzen içerisinde ele alınması gereken bir mekanizmasıdır. Biyolojik bir sistem içerisindeki tribokorozyon hali biyo-tribokorozyon olarak adlandırılır. Aşınma eşliğinde ilerleyen korozif etki, biyolojik sıvının iyon derişiminden büyük oranda etkilenir. Bunun yanı sıra protein adsorpsiyonu sistemin elektrokimyasal dengesini değiştirerek, biyo-tribokorozyon açısından biyomedikal alanda kullanılan materyalin korozyona uğrama hızını artırır (Yan 2013).

Sinerjik etki

Biyo-tribokorozyon için aşınma-korozyon dengesi sinerjik etki olarak literatürde yer alan modelleme ile analiz edilmektedir (Kajdas and Hiratsuka 2018). Sinerjik etki yaklaşımı

1995 yılında Watson ve arkadaşları tarafından modellenmiştir (Watson *et al.* 1995). Bu modele göre tribokorozyon, aşınma ve korozyon mekanizmalarının kümülatif etkisinin bir sonucudur. Bu etki implant hasarını hızlandıran bozunma süreçlerini tetikler. İmplantın ömrü azalır. Bu nedenle implant tasarımı ve malzeme seçiminden önce sinerjik etki ile meydana gelebilecek bozunma mekanizmalarının tespit edilmesi gerekir (Yan 2013).

Tribolojik etkiler ve elektrokimyasal reaksiyonların sinerjik etkisi ilk olarak implant yüzeyindeki kayıplar ile başlar. Metalik implantlar için uygun aşınma oranı ve sürtünme katsayısına sahip yüzeyler seramik karakterli kaplamaların yüzeye tatbik edilmesi ile elde edilir. Ancak bu durum zaten karmaşık bir mekanizma ile ilerleyen biyo-tribokorozyon sürecini daha karmaşık hale getirir. Kaplama işlemi ile yüzey morfolojisi oldukça değişen malzemenin, tribokorozyon esnasında aşınmamış bölgesi katodik karakter sergilerken aşınan yüzey anodik hal alır. Böylelikle yüzeyde yeni galvanik çiftler oluşur. Ayrıca aşınma ve korozyon ürünlerinin varlığı prosesi etkiler (Landolt *et al.* 2001, Bayrak 2013).

MATERYAL ve YÖNTEM

Kullanılan Malzeme

Tez çalışmasında; taban malzeme olarak AZ31 magnezyum alaşımı kullanılmıştır. Alaşımların ağırlıkça yüzde cinsinden kimyasal bileşimi Tablo 5’te, mekanik özellikleri ise Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 5. AZ31 Alaşımının Kimyasal Kompozisyonu (% ağırlık)

Mg	Al	Zn	Mn	Si
97	2,50	0,60	0,20	0,10

Tablo 6. Kullanılan Malzemeye Ait Kimyasal ve Mekanik Özellikler

Akma Gerilmesi (MPa)	Yoğunluk(gr/cm ³)	Eş değer kütle	Çekme Gerilmesi (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Kırılma Birim Uzaması (%)
200	1,77	12,15	260	44,8	0,35	50

Numunelerin Hazırlanması

AZ31 magnezyum alaşımı malzeme 20 mm çapında 5 mm kalınlığında kesilmiştir. Kesme işlemi Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği bünyesinde kullanılan Metkon Metacut 302 ıslak kesme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kesme işleminin ardından numuneler 15 dk süresince metanol içerisinde ultrasonik temizleyici vasıtasıyla yüzeylerde inklüzyonlardan arındırılmıştır. Daha sonra numuneler 800 ve 1200 numaralı SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Numuneler 3 mikron çaplı alümina (Al₂O₃) tozu ile ince parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Son temizlik olarak tekrar 15 dk süresince metanol ile işlem yapılmıştır. Triboloji, korozyon ve tribokorozyon testlerinin ardında da numuneler 15 dk süresince metanol ile ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Yüzey karakterizasyonu için 95 ml etanol, 10 ml asetik asit ve 5 gr pikrik asitten oluşan çözelti ile dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kesit görüntüleri ve sertlik ölçümleri için soğuk bakalite alma işlemi Metkon DMT 35 kiti ile gerçekleştirilmiştir.

PVD Yöntemi ile AlTiN ve TiN – Ag kaplanması

Kaplama işlemi için kullanılan parametrelere aşağıdaki tabloda yer verilmiştir. Kaplama işlemi Oerlikon Balzers Kaplama Sanayi bünyesinde yer alan Innova marka katodik ark fiziksel buhar biriktirme cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7. Kaplama İşlemi İçin Kullanılan Parametreler

Azot Basıncı(mbar)	Argon Miktarı (sccm)	Hidrojen Miktarı(sccm)	İşlem Sıcaklığı (°C)	ArkAkımı(A)	BiasVoltajı (V)	Kaplama Süresi(saat)
0,1 mbar	65 - 400	300	250	100 - 250	0 - 250	8

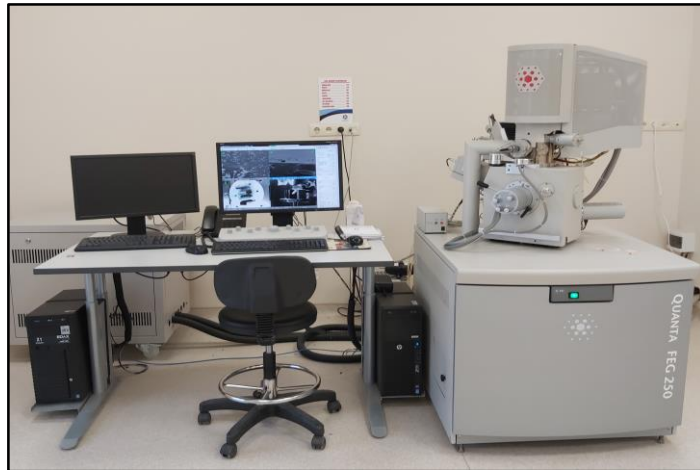
Yapısal ve Mekanik Karakterizasyon

İşlemsiz ve kaplanmış tüm grupların faz analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde yer alan Malvern PANalytical EMPYEAN X- ışını kırınım ölçer (XRD) ile Cu – K α ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 32).



Şekil 32. X ışını kırınım ölçer.

Kaplama öncesi-sonrası yüzey morfolojisi, kesit görüntüleri, korozyon, aşınma ve tribokorozyon testleri sonrası yüzey görüntüleri ve EDS analizleri için Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YUTAM) bünyesinde bulunan FEI marka Quanta FEG 250 modeli cihaz kullanılmıştır (Şekil 33).



Şekil 33. SEM cihazı.

İşlem öncesinde ve sonrasındaki yüzey pürüzlülüğü değişimleri Mahr Perthometer M1 ve Qualitest TR1900 yüzey pürüzlülük cihazları ile 5,6 mm toplam tarama boyu 0,8 mm cut-off ve çift Gauss filtresi (4 mm aktif tarama boyu) şartlarında ölçülmüştür.

Statik temas açısı ölçümleri için Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesinde bulunan Biolin Scientific marka Attension Theta Flex modeli temas açısı ölçüm (ATM) cihazı kullanılmıştır (Şekil 34). Ölçümler oda sıcaklığında 10 saniyelik süre zarfında 5 µl saf su, PBS, DMEM ve SBF damlacığı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 34. Temas açısı ölçüm cihazı.

Çizme deneyleri için CSM marka Revetester test cihazı kullanılmıştır. Kaplamanın hasar görmeye başladığı normal yük değeri kritik yük (L_c), Rockwell-C elmas uç kullanılarak 10 mm/dk ilerleme hızı ve 100 N/dk'lık artan yükleme ile elde edilmiştir.

Numunelerin yüzey sertlikleri Bruker UMT Universal Mechanical Tester-UMT cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Vickers sertlik ölçüm yöntemine göre, 100 gram yük altında ve 15 saniye bekleme süresinde 10 tekrar ile gerçekleştirilmiştir.

Test Çözeltilerinin Hazırlanması

Aşınma, korozyon, tribokorozyon ve biyobozunurluk testleri için kullanılan PBS ve SBF sıvıları aşağıdaki tabloda verilen kimyasal kompozisyona göre hazırlanmıştır. DMEM çözeltisi için Biowest markalı DMEM High Glucose W/Stable Glutamine W/Sodium Pyruvate ürünü temin edilmiştir (Tablo 8). Çözeltilerin deney sonrası element içeriklerinin niceliksel tespiti için indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), Agilent 7800 Quadrupole modeli kullanılmıştır (Şekil 35).



Şekil 35. İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) cihazı.

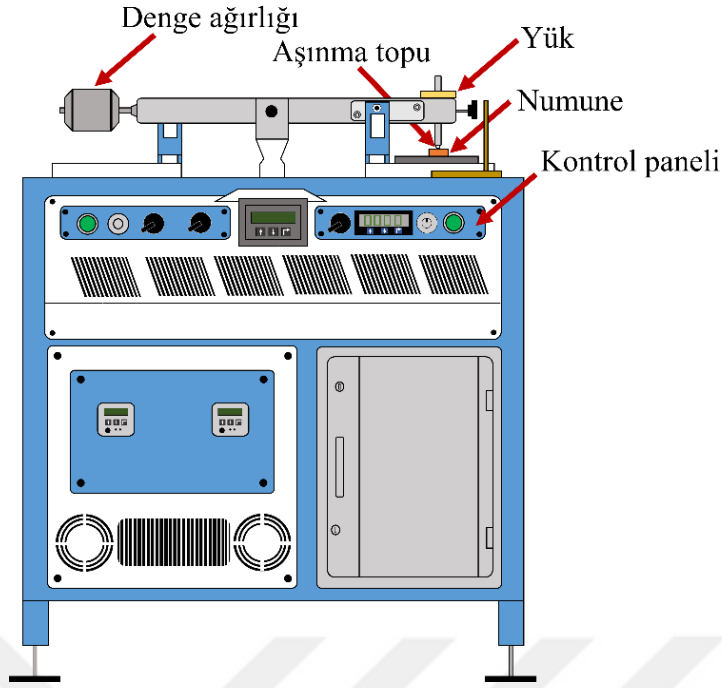
Tablo 8. PBS, SBF ve DMEM Çözeltilerine Ait İyon Derişimleri (Xin *et al.* 2011)

İyon derişimi	PBS	SBF	DMEM
Na ⁺ (mmol L ⁻¹)	157	142	127,3
K ⁺ (mmol L ⁻¹)	4,1	5,0	5,3
Ca ²⁺ (mmol L ⁻¹)	-	2,5	1,8
Mg ²⁺ (mmol L ⁻¹)	-	1,5	0,8
HCO ₃ ⁻ (mmol L ⁻¹)	-	4,2	44,1
Cl ⁻ (mmol L ⁻¹)	140	147	90,8
HPO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	11,5	1	0,9
SO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	-	0,5	0,8
Tris (g L ⁻¹)	-	6,069	-
Protein (g L ⁻¹)	-	-	-
Amino asit (g L ⁻¹)	-	-	1,6
Glikoz (mmol L ⁻¹)	-	-	4,5
Hepes (g L ⁻¹)	-	-	5,96

Tribolojik Deneyler

Tüm grupların numunelerin aşınma deneylerinin gerçekleştirilmesi amacıyla Turkeyus PODWT&RWT aşınma test cihazı kullanılmıştır (Şekil 36). Doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma metodu ile işlem gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı top olarak 6 mm çaplı Al₂O₃ (alümina) kullanılmıştır. Sürtünme kuvvetleri yük hücresi vasıtası ile test süresince bilgisayarda kaydedilmiştir. Aşınma oranlarının hesaplanmasında Archard eşitliği (Denklem 48) kullanılmıştır. Tüm işlem parametreleri Tablo 9’da verilmiştir.

$$k = Q/W.L \quad (48)$$



Şekil 36. Aşınma test düzeneği.

Tablo 9. Triboloji Deneyi İçin Seçilen Parametreler

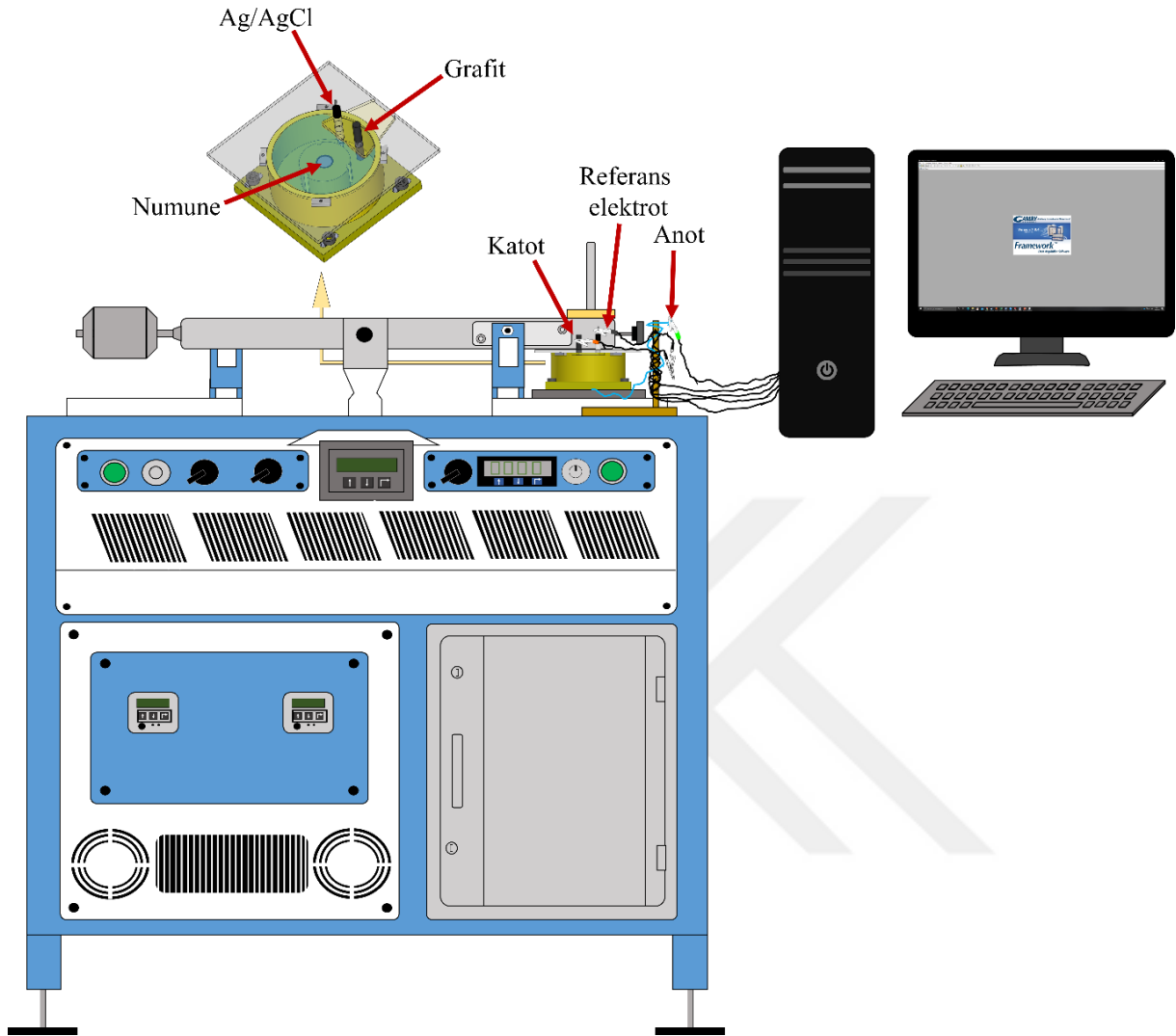
Parametre	Miktar
Normal Yük	1 ; 3 (N)
Aşınma iz boyu	8 (mm)
Çalışma Frekansı	2 (Hz)
Toplam süre	3600 (sn)
Toplam mesafe	115,2 (m)
Sıcaklık	22 ± 2 (°C)

Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri

Tüm numunelerin elektrokimyasal korozyon davranışının tespiti için açık devre potansiyeli okuma, potansiyodinamik polarizasyon taraması ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler için Gamry G750 Potensiyostat/Galvanostat sistemi kullanılmıştır.

Elektrokimyasal korozyon testlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla üçlü elektrot sistemi oluşturulmuştur. Bu amaçla işlemsiz ve kaplanmış numuneler çalışma elektrotu, grafit çubuk karşıt elektrot, Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanılmıştır (Şekil 37). Tribokorozyon deneylerinin de gerçekleştirildiği test aparatı içerisinde, korozyon yüzey alanı 2,54 cm² olarak belirlenmiştir. Açık devre potansiyeli ölçümü için gerekli süre 600 sn olarak tayin edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri numunelere başlangıç frekansı 100 kHz ve bitiş frekansı 0,01 Hz olacak şekilde uygulanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri

için OCP değeri 0,25 V ötesinde 0,5 mV/sn'lik tarama gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler PBS, SBF ve DMEM çözeltileri kullanılarak üç farklı numune için tekrarlanmıştır.



Şekil 37. Korozyon ve tribokorozyon test düzeneği.

Tribokorozyon Deneyleri

Bu deneylerde aşınma ve korozyon deney parametreleri aynı kalmak şartıyla ASTM (American Society for Testing and Materials) G119-09 standardı gereğince sinerjik yaklaşım kullanılarak testler gerçekleştirilmiştir (ASTM G119-09 2021). Bu testler dört safhadan oluşmaktadır.

İlk aşamada; aşınma deneyi dâhil edilmeden korozyon deneyi yapılmış, 600 sn lik OCP okumasının ardından elde edilen potansiyelin -0,8 V altından başlamak suretiyle 1 V a kadar 0,5 mV/sn ile tarama gerçekleştirilmiştir. Böylelikle aşınmanın etkisi olmadan sadece korozyon nedeniyle oluşan malzeme kaybı tespit edilmiştir (C_0).

İkinci aşamada; teste başlamadan önce 600 sn lik okuma gerçekleştirilmiş akabinde 3600 sn lik aşınma ile birlikte okumanın öncesi ve sonrası 1000'er sn aşınmasız okuma

alınmıştır. Böylece açık devre şartları altında aşınma testi uygulanmış, doğal korozyon süreci ile birlikte aşınma esnasında meydana gelen toplam malzeme kaybı (T) bulunmuştur.

Üçüncü aşamada; potansiyodinamik tarama ile aşınma testi eş zamanlı olarak devam ettirilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ile birlikte aşınma deneyinin birlikte yürütüldüğü testler sonrası elde edilen kayıp ise C_w ile gösterilmiştir.

Dördüncü aşamada; malzemenin açık devre potansiyelinden -1 V altında (katodik potansiyelde) korozyon etkilerinin minimize edildiği sadece aşınma nedeniyle oluşan malzeme kaybının hesaplanması sağlanmıştır (W_0). Sonuç olarak aşağıdaki denklem takımına göre;

$$T = W_0 + C_0 + S \quad (49)$$

$$S = \Delta C_w + \Delta W_c \quad (50)$$

$$T = W_0 + C_0 + \Delta C_w + \Delta W_c \quad (51)$$

$$W_c = W_0 + \Delta W_c \quad (52)$$

$$C_w = C_0 + \Delta C_w \quad (53)$$

Bu hesaplarda elde edilen $\Delta C_w/\Delta W_c$ oranı 0,1'den küçük ise sinerjik etinin baskın olduğundan söz edilebilir. 0,1 ile 1 arasında olduğu durumda sinerjik ve artırıcı etinin eşitliği söz konusudur. Oran 1 den büyük ise de artırıcı etki baskındır. Tüm deneyler üç farklı numune, iki farklı yük ve üç farklı çözelti kombinasyonu dâhilinde gerçekleştirilmiştir.

Biyobozunurluk Deneyleri

Bu deneyler SBF, PBS ve DMEM ortamlarında ASTM F3268-18 standardına göre gerçekleştirilmiştir (ASTM F3268-18a 2021). Deney süreleri 1, 7, 14 ve 21 gün olarak belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan çözelti miktarı 200 ml dir. Deney sonrası kütle kaybına göre korozyon hızları hesaplanmıştır.

$$A = \pi/2(D^2 - d^2) + \pi D + \pi d \quad (54)$$

$$\text{Korozyon hızı} = (K \times W)/(A \times T \times D) \quad (55)$$

Sitotoksikite Testleri

Numunelerin sitotoksikite testine ilişkin test yöntemi olarak, direkt temas test metodu kullanılmış 3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-Difeniltetrazilyum bromid içeren MTT maddesi ile (Sigma Aldrich inc, St.Louis, USA) ölçümler gerçekleştirilmiştir. 1 ml PBS içinde 5 mg MTT tozu olacak şekilde karışım elde edildikten sonra 0.20 µm'lik steril filtreden (Corning, Wiessbaden, Almanya) geçirilmiş ve yüzeyler alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Çözelti +4 °C'de muhafaza edilmiştir. İnkübe edilmiş hücrelerin ortam sıvılarının alınmasının ardından, tüm test numuneleri her kuyucuk için 24 ve 48 saat süreyle 37 °C'de %5 CO₂ içeren test

ortamında tekrar inkübasyon işlemine tabi tutulmuştur. Böylece taban malzeme ve kaplamaların 24 ve 48 saat sonundaki sitotoksik etkileri analiz edilmiştir.

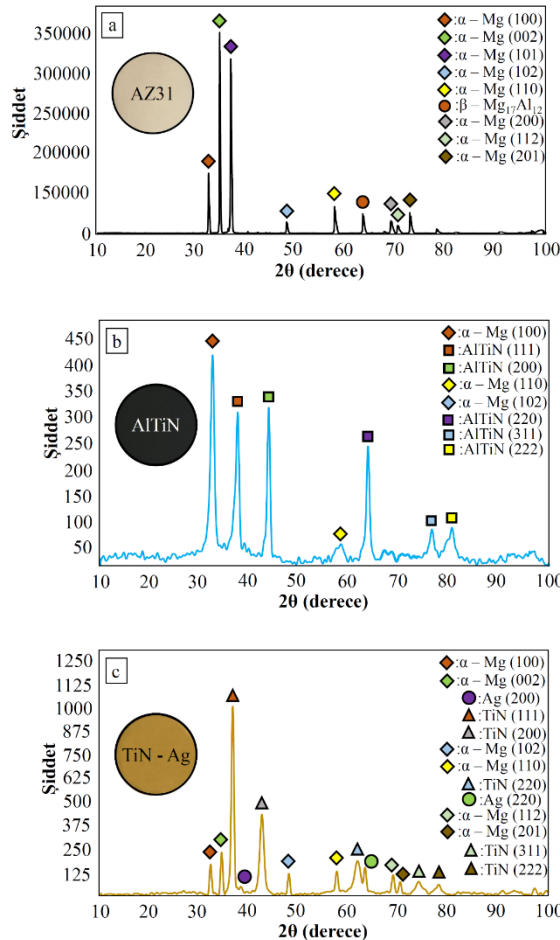
MTT kimyasalının etkisi ile meydana gelen formazan kristallerini çözünür hale getirmek için 99.4 ml dimetilsülfoksit (DMSO), 0.6 ml (HCl) ve 10 g sodyumlaürilsülfat (SDS) içeren karışımdan 100 µl / kuyucuk olacak şekilde eklenmiştir. Ardından 4 saatlik periyot ile tekrar inkübasyona bırakılmıştır. Asorbans miktarı (optik yoğunluk) spektrofometre (µQuant, Bad Friedrichshall, Biotek) ile 570 nm dalga boyu kullanılarak ölçülmüştür. SPSS analizi sonrası tüm veriler grafiksel şekilde verilmiştir.

Laktat dehidrojenaz (LDH) aktivitelerinin ölçümü için hazır eliza, kit olarak alınmıştır. Kullanılan kitler yardımıyla liz edilmek üzere hücreler test talimatlarına uygun olarak hazırlanmıştır. Sonuçlar spektrofotometrik yöntem kullanılarak elde edilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

XRD Analizleri

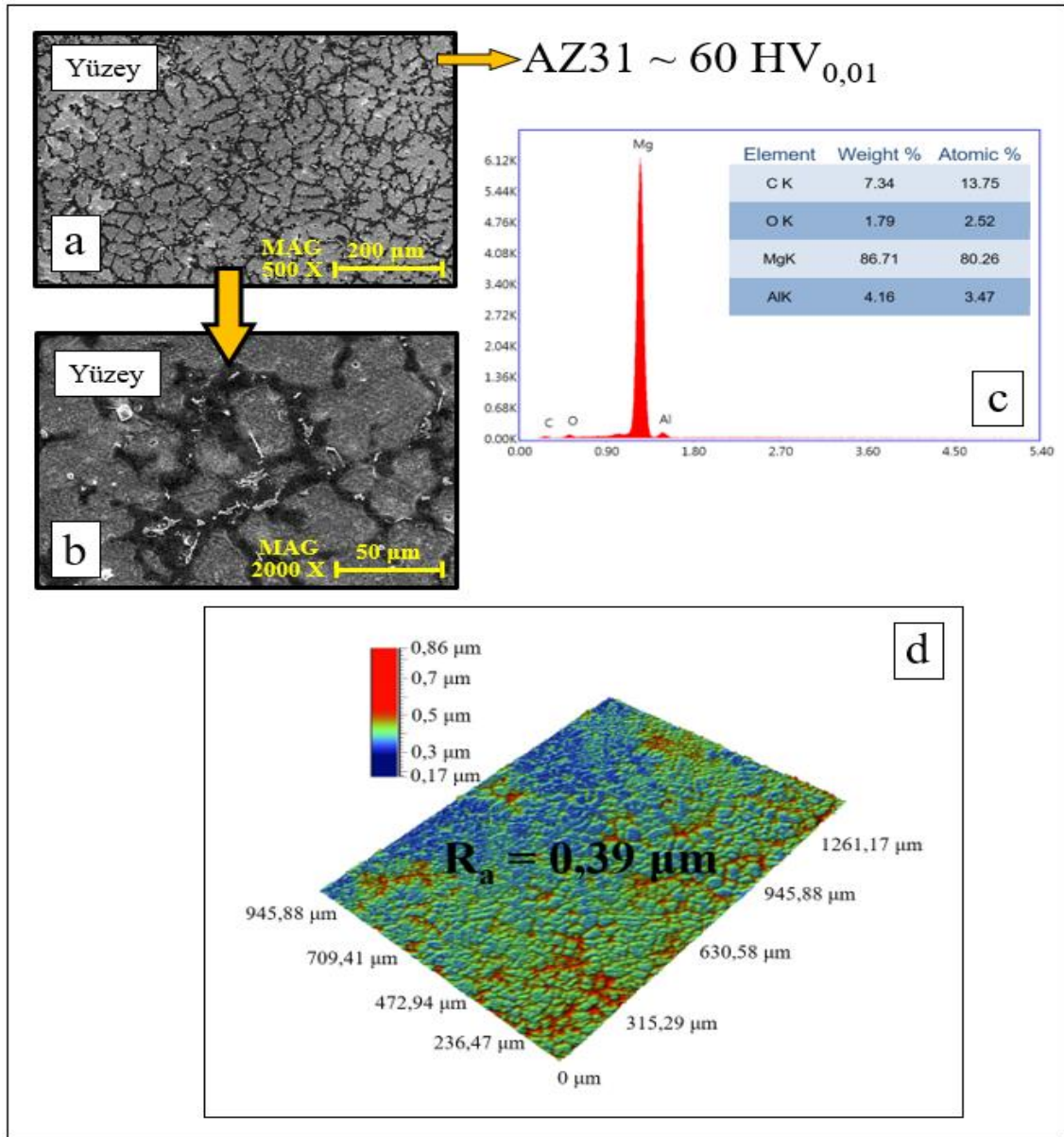
XRD analizleri ile işlemsiz ve modifiye edilmiş yüzeylerin faz karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. AZ31 alaşımı ve kaplanmış numunelere ait XRD grafikleri Şekil 38’de verilmiştir. İşlemsiz numuneye ait XRD grafiğinde α - Mg fazı farklı kafes parametrelerinde farklı şiddetlerde elde edilmiştir. Bunun yanı sıra aynı numunede Mg – Al ikili alaşım sisteminin yapısında bulunan β – $Mg_{17}Al_{12}$ fazı saptanmıştır (Sunil *et al.* 2016). AlTiN kaplı numunede α - Mg’ye ait (100), (110) ve (102) kafes parametrelerine sahip yansımalar mevcuttur Ancak yüzeydeki ince film bu yansımaların şiddetini oldukça zayıflatmıştır. AlTiN’ye ait (111), (200), (220), (311) ve (222) parametrelili fazların şiddeti tabandan gelen yansımalara göre oldukça yüksektir (He *et al.* 2021). Ag doplu TiN kaplı numunede de benzer durum söz konusudur. İşlemsiz numunede var olan α - Mg içeren güçlü yansımaların şiddetleri, TiN film ile kaplı yüzeyin etkisi ile zayıflamıştır (Deng *et al.* 2012). TiN filme doplanmış Ag elementinin varlığı (200) ve (220) kafes parametrelerine sahip iki yansıma ile tespit edilmiştir (Şekil 38c).



Şekil 38. Tüm numunelere ait XRD grafikleri, (a) işlemsiz, (b) AlTiN, (c) TiN – Ag.

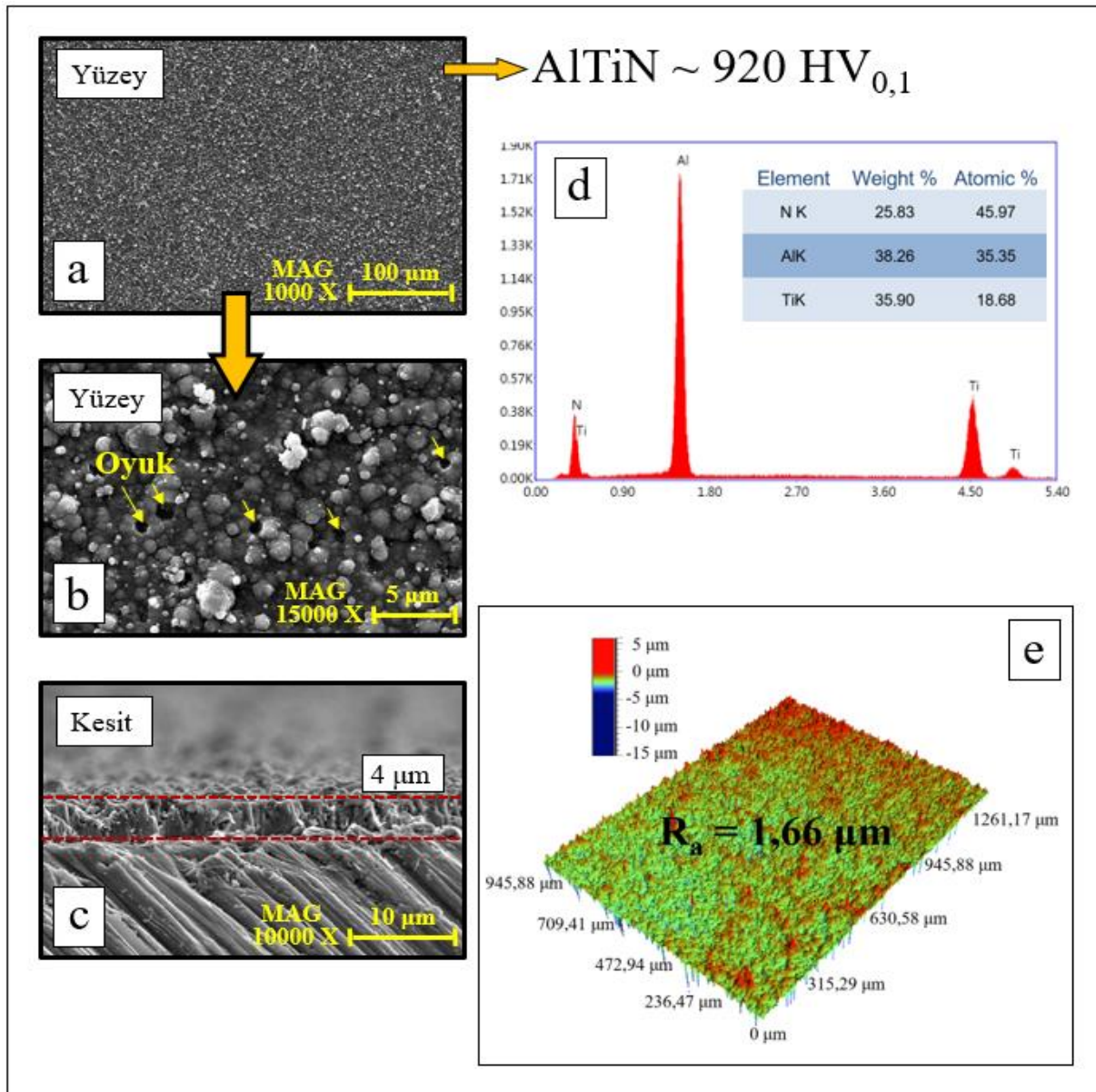
Morfolojik Analizler, Sertlik ve Pürüzlülük Ölçümü

İşlemsiz numuneye ait SEM görüntüleri, EDS, sertlik ve pürüzlülük ölçüm sonuçları Şekil 39’da verilmiştir. Numune yüzeyine ait görüntülerde (Şekil 39a ve 39b) AZ31’ e özgü tane yapısı dağlama işleminin etkisi ile belirgin bir biçimde elde edilmiştir. Alınan EDS ölçümlerine göre Mg elementi kütlece % 86,71 oranı ile en baskın durumdadır. Alaşım elementi olarak Al % 4,16 ile Mg-Al ikili sisteminde varlığını göstermiştir. İnküzyonların etkisi ile yüzeyde C ve O piklerine rastlanmıştır (Şekil 39c). On tekrar ile alınan sertlik ölçüm sonuçlarının ortalaması olarak yüzey mikro sertliği 60 HV_{0,01} mertebesindedir. Yüzey pürüzlülüğü R_a, 0,39 µm’dir.



Şekil 39. AZ31 alaşımına ait bazı analiz sonuçları, (a-b) yüzey SEM görüntüleri, (c) EDS (d) pürüzlülük.

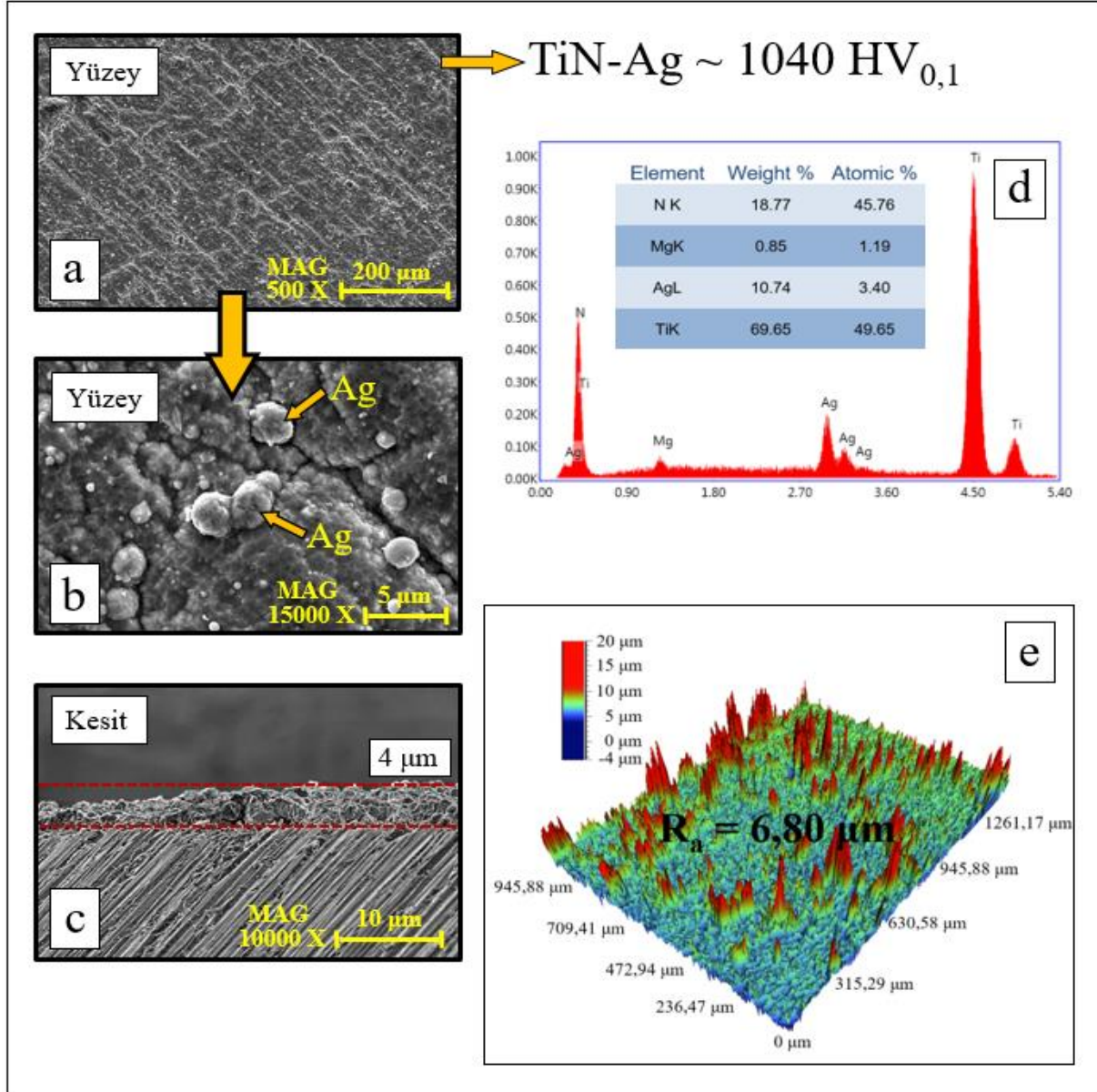
AlTiN kaplanmış alaşım için SEM görüntülerine bakıldığında, filmin yüzeyde oldukça homojen ve düz bir biçimde büyüdüğü görülmektedir (Şekil 40a ve 40b). Ancak detay görüntüsü incelendiğinde kürecikler şeklinde oluşan taneli yapıların çapları arasında farkların olduğu belirgin bir biçimde göze çarpmaktadır. Ortalama çapların 2-3 μm olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra bazı bölgelerde çok nadirde olsa kaplama üzerindeki partikül bombardımanının etkisiyle küçük oyukların geliştiği tespit edilmiştir (Li *et al.* 2015). Kesit görüntü incelendiğinde, filmin yüzey hattı boyunca bir sütun şeklinde yüzeyde yaklaşık 4-6 μm kadar kaplandığı görülmektedir. Yüzeyden alınan EDS sonucuna göre, taban malzeme pikleri kaybolmuştur. Kaplamayı oluşturan elementlerin tamamının varlığına rastlanılmıştır (Şekil 40d). Ağırlık oranına göre büyüklük sırasıyla Al, Ti ve N elde edilmiştir. Yüzeyden alınan mikrosertlik sonucuna göre işlemsiz numune ile kıyasla sertlikte yaklaşık 15 katlık bir artış söz konusudur (920 HV_{0,1}). Burada sertlik artışını TiN ihtiva eden seramik yapının sağladığı açıktır (Hoche *et al.* 2014). Homojen olan film yüzeyi elde edilmesine karşın pürüzlülük değeri işlemsiz numuneye göre 4 kat artmıştır (1,66 μm). Burada yüzeye hızla çarpan partiküllerin birbirinden ayrı ayrı kürecikler (makro damlacıklar) şeklinde yüzeyde birikmesi pürüz miktarında artışa neden olmuştur (Ali *et al.* 2010).



Şekil 40. AlTiN kaplanmış numuneyle ilgili bazı analiz sonuçları, (a-b) yüzey ve (c) kesit SEM görüntüleri, (d) EDS (e) pürüzlülük.

Ag doplu TiN film incelendiğinde ise gerek biriktirme mekanizmasının aynı oluşu gerek sertlik değerinin AlTiN ile nispeten yakınlığı sebebi ile benzer yorumlar yapmak mümkündür. Bunun yanı sıra tez çalışması dâhilindeki kaplama koşullarında yakın değerlerde film kalınlıkları elde edilmiştir (Şekil 41c). Üçlü kaplama sistemi oluşturmak amacıyla sisteme dâhil edilen Al elementi kafes çarpılmasını artırarak AlTiN yapısının, ikili TiN sisteme göre daha yüksek yüzey sertliği elde edilmesini sağlar (Adesina *et al.* 2019). Ancak burada daha büyük çaplarla yüzeye bombardıman edilen Ag elementi kafes çarpılmasına sebebiyet vererek TiN ikili sistemi için de benzer mekanik etkinin oluşmasını sağlamıştır. Dolayısıyla birbirine yakın olmasına rağmen Ag doplu TiN filmin yüzey sertliği bir miktar daha fazladır (1040 HV_{0,1}). AlTiN filmlerin literatürde benzer pürüzlülük değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir (Aihua *et al.* 2012). Ancak bu çalışmada TiN kaplama karakterinin temel bileşenlerinden olan Ag doplar

(Şekil 41b) yüzey pürüzlülüğünü oldukça etkilemiştir (Popović *et al.* 2020). Pürüzlülük değerinde AlTiN'ye göre yaklaşık 4 katlık bir artış tespit edilmiştir (Şekil 41e). EDS analizinde kaplama içeriğindeki elementlerin tamamı görülmüştür (Şekil 41d). Baskın element titanyumdur (ağırlıkça % 69,65).



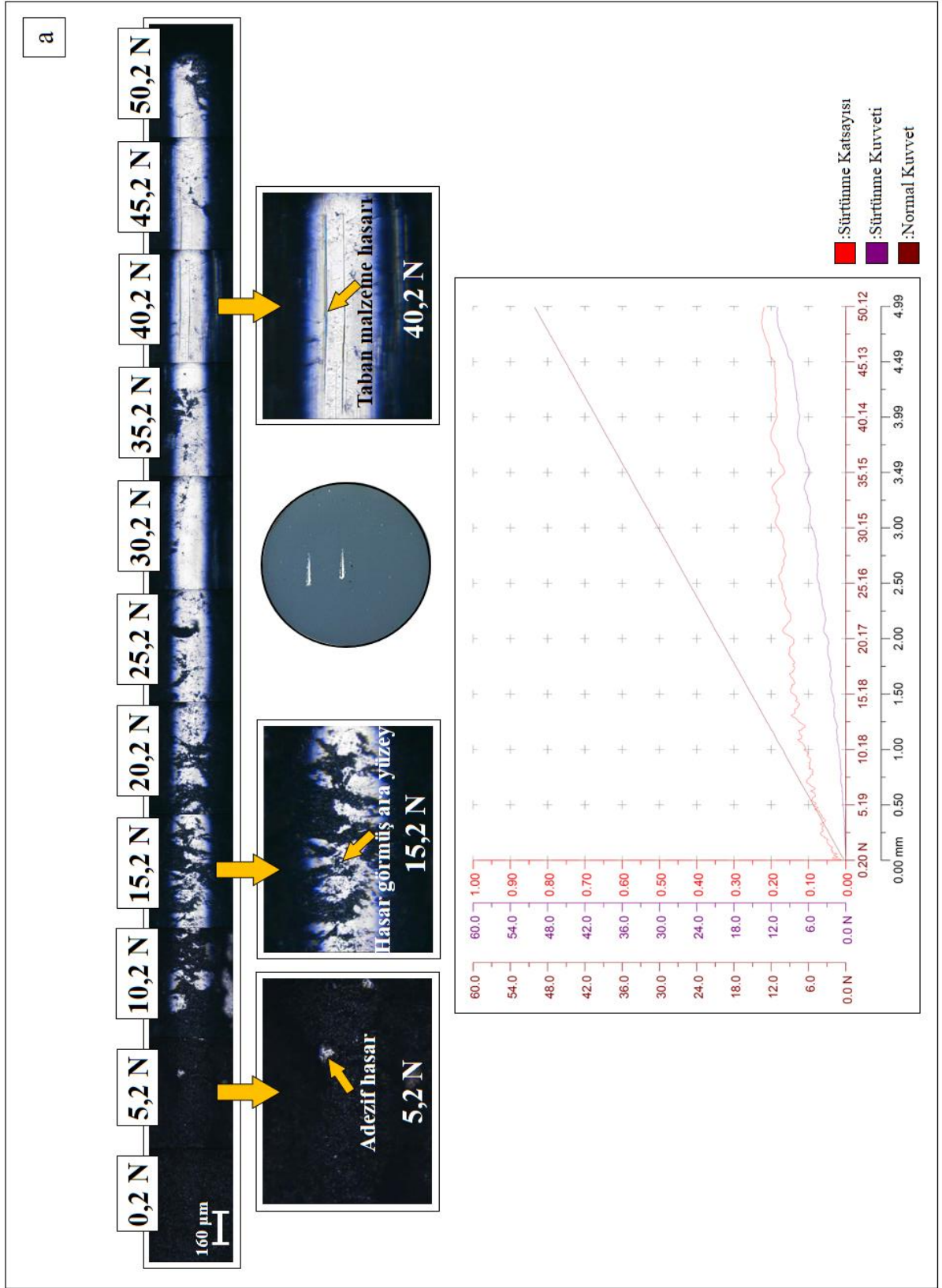
Şekil 41. Ag doplu TiN kaplanmış numuneye ait bazı analiz sonuçları, (a-b) yüzey ve (c) kesit SEM görüntüleri, (d) EDS (e) pürüzlülük.

Çizme Testi

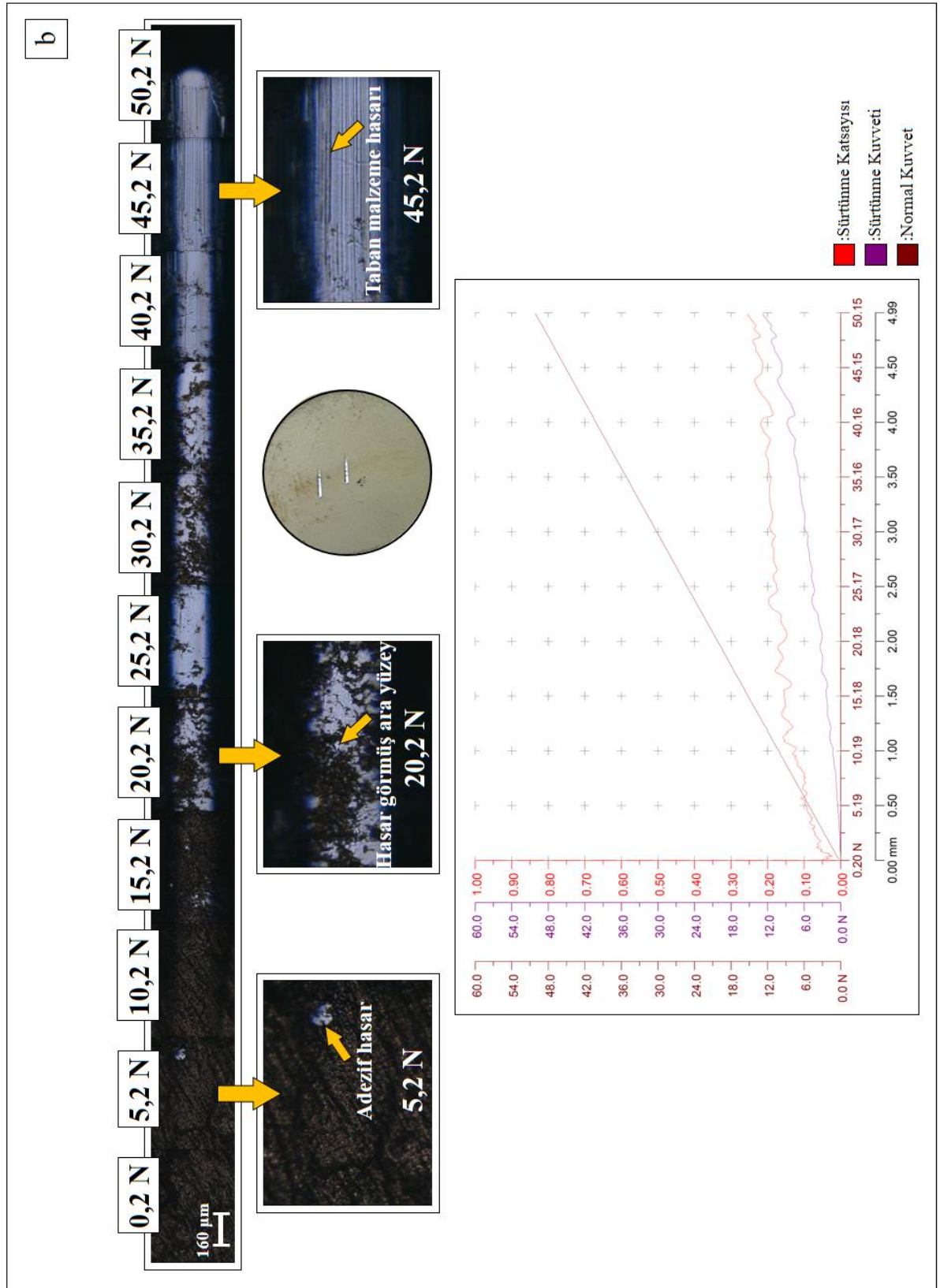
Şekil 42 ve 43'te kaplanmış numunelere ait çizme testi sonuçlarına yer verilmiştir. Mikroskop görüntülerine göre işlem esnasında numune yüzeylerinde çatlama, kalkma ve çizme gibi hasarlar meydana gelmiştir. AlTiN ve Ag doplu TiN kaplamaların her ikisinde de 5,2 N yük değerinde adezif hasara rastlanmıştır. Artan yüklerle birlikte adezif hasarlara ara yüzey parçalanmalarının (spallation) eşlik ettiği görülmektedir. AlTiN kaplı numunede 15,2 N yük

değerinde parçalanmalar oldukça belirgin hale gelmiştir. Bu durum Ag doplu TiN kaplı numunede 20,2 N değerinde gerçekleşmiştir. Taban malzemede kalıcı plastik deformasyona neden olan aşamada, Ag doplu TiN kaplı numunenin daha büyük bir kritik yük taşıdığı görülmektedir (45,2 N). Bu değer AlTiN kaplı numunede 40,2 N seviyelerinde kalmıştır. Dolayısıyla Ag doplu TiN filmin tabana daha yüksek adezyonla bağlandığı söylenebilir. Yumuşak taban malzeme üzerine kaplanan sert filmlerde film sertliği arttıkça hasar türü kalınlık boyunca ilerleyen çatlaklar ve çarpılmalar şeklinde görülür (Bull and Berasetegui 2006). TiN esaslı kaplamada daha yüksek kritik yük elde edilmesi ikili element kombinasyonunun varlığı ile açıklanabilir. AlTiN 'de olduğu gibi üçlü bir sistemde çatlama miktarı artar, delaminasyonlar gerçekleşmeden iz içerisinde plastik deformasyonlar gelişir. Dolayısıyla taşınabilen maksimum yük miktarı düşer (Adesina *et al.* 2019).





Şekil 42. AlTiN kaplanmış numune için çizme test sonuçları.



Şekil 43. Ag doplu TiN kaplanmış numune için çizme test sonuçları.

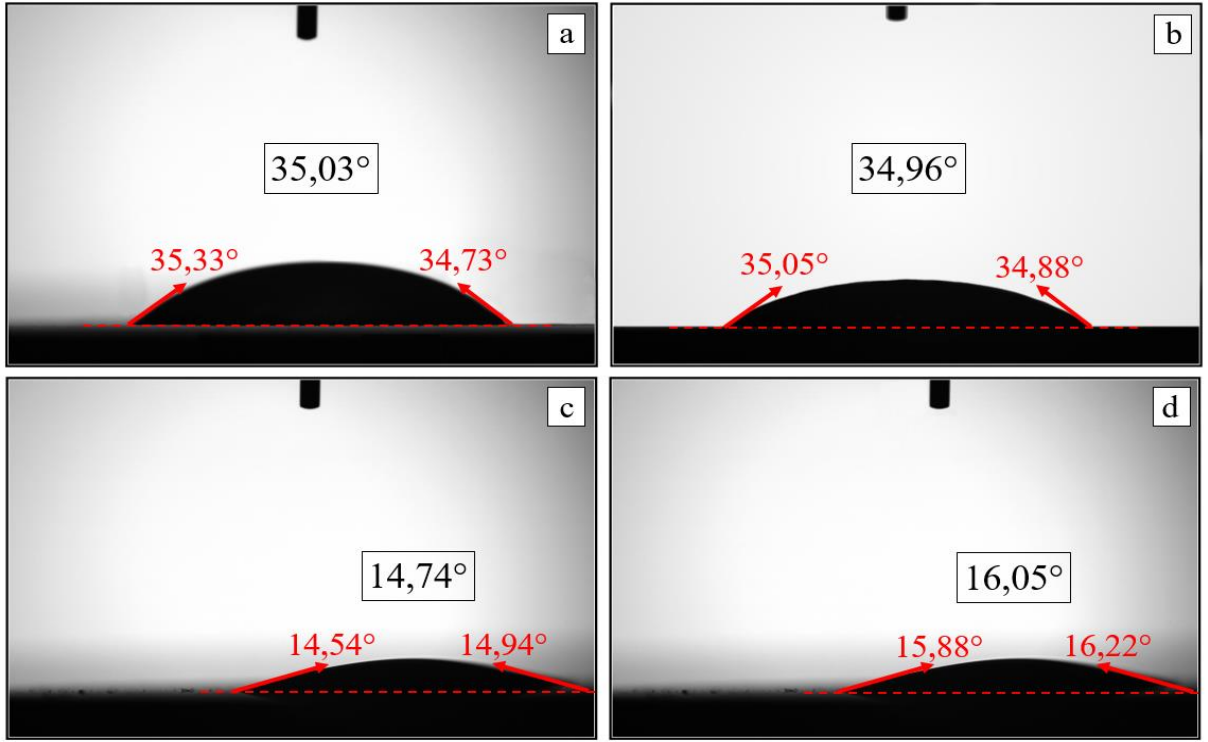
Statik Temas Açısı Ölçümü

Statik temas ölçümleri dört farklı sıvı damlacığı (5 μ l) temas yüzeylerinde oda sıcaklığında 10 sn süresince bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 44 'te işlemsiz numuneye

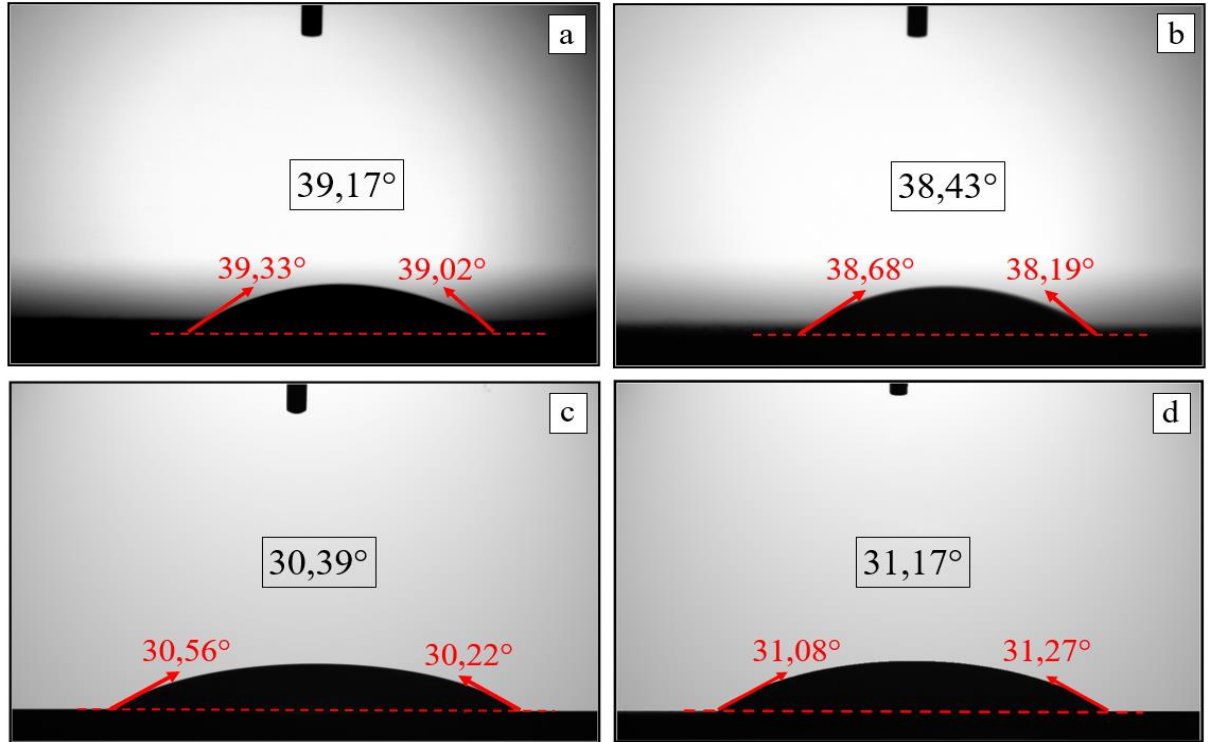
ait dört farklı sıvıdan alından temas açısı ölçümlerine yer verilmiştir. Aynı yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeylerden alınan ölçümlerde belirli oranlarda değişen birbirinden farklı statik temas açıları elde edilmiştir. Sırasıyla saf su, PBS, SBF ve DMEM çözeltileri kullanılarak alınan ölçümlerde hidrofiliklik derecesinin arttığı görülmüştür. Özellikle SBF ve DMEM çözeltilerinin kullanıldığı ölçümde maksimum hidrofiliklik ($14,74^\circ$ ve $16,05^\circ$) elde edilmiştir. Bu durum literatürde, çözeltilerin içerisindeki polar bileşen muhteviyatı ile açıklanmıştır. Polar çözünebilen bileşen sayısı arttıkça ıslanabilirlik kapasitesinin arttığı bilinmektedir (Y. He et al., 2019). Benzer durum işlem görmüş numuneler için de geçerlidir. Açı değerlerin de artış meydana gelse de çözelti özelinde inceleme yapıldığında aynı davranışın söz konusu olduğu tespit edilmiştir. Ancak işlemsiz numuneye göre AlTiN kaplı numune yüzeyindeki pürüzlülük artışı hidrofiliklik karakterinde bir miktar düşüşe neden olmuştur (Şekil 45). Saf su için yapılan ölçümlerde işlemsiz numune için $35,03^\circ$ olarak elde edilen değer, AlTiN kaplı numunede $39,17^\circ$ olarak tespit edilmiş; Ag doplu TiN filmde ise bu miktar yaklaşık 1.5 katlık bir artış göstermiş $64,97^\circ$ ye ulaşmıştır (Şekil 46). Diğer çözeltiler kullanılarak yapılan ölçümlerde de Ag doplu TiN kaplı yüzey için yaklaşık olarak aynı dramatik artıştan söz edilebilir (Tablo 10). Numuneler arasındaki bu ciddi fark yüzey pürüzlülüğü artışı ile açıklanabilir. Yüzey pürüzleri ile artan yüzey enerjisi ıslanabilirlik kapasitesini düşürür, hidrofobik karakteri baskın hale getirir (Nakae *et al.* 1998).

Tablo 10. Statik Temas Açıları ve Pürüzlülük Değerleri

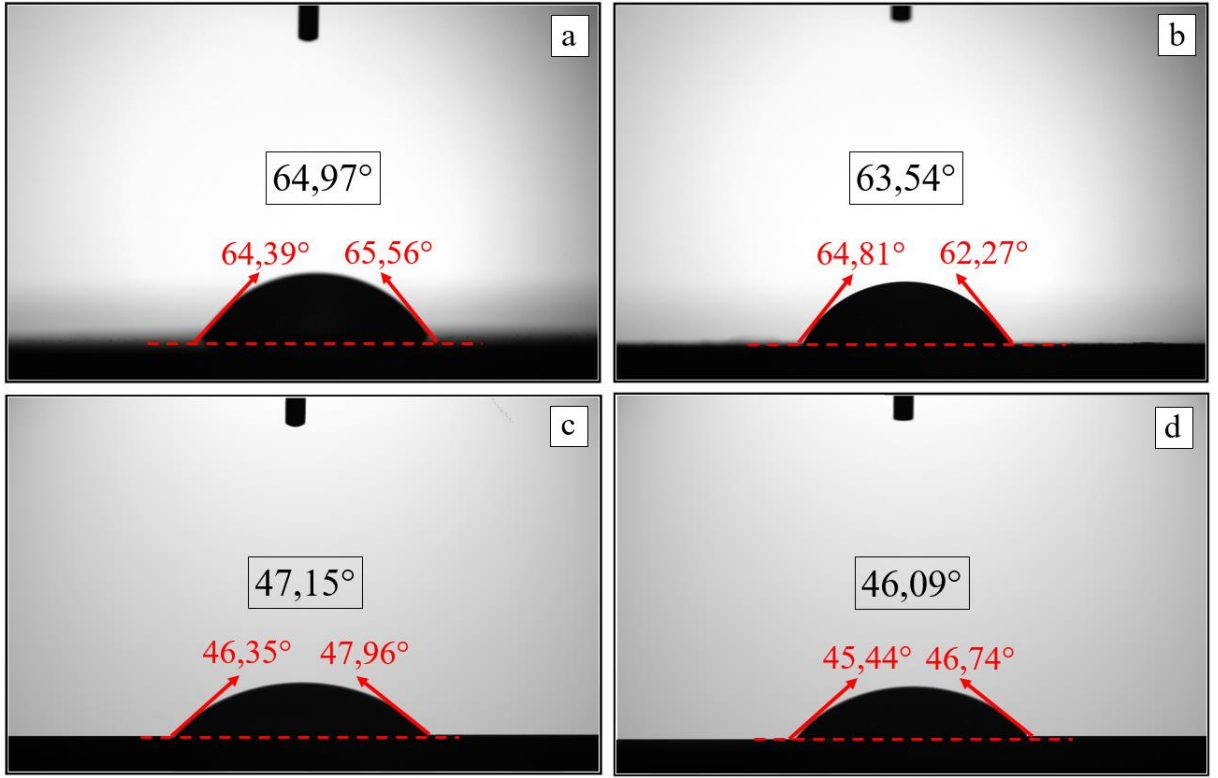
Numune	Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	Statik Temas Açısı Değerleri ($^\circ$)			
		Saf Su	PBS	SBF	DMEM
İşlemsiz	0,39	35,03	34,96	14,74	16,05
AlTiN	1,66	39,17	38,43	30,39	31,17
TiN - Ag	6,80	64,97	63,54	47,15	46,09



Şekil 44. İşlemsiz numuneye ait statik temas açıları, Saf su (a), PBS (b), SBF (c), DMEM (d)



Şekil 45. AlTiN kaplı numuneye ait statik temas açıları, Saf su (a), PBS (b), SBF (c), DMEM (d)



Şekil 46. Ag doplu TiN kaplı numuneye ait statik temas açıları, Saf su (a), PBS (b), SBF (c), DMEM (d).

Elektrokimyasal Korozyon Analizleri

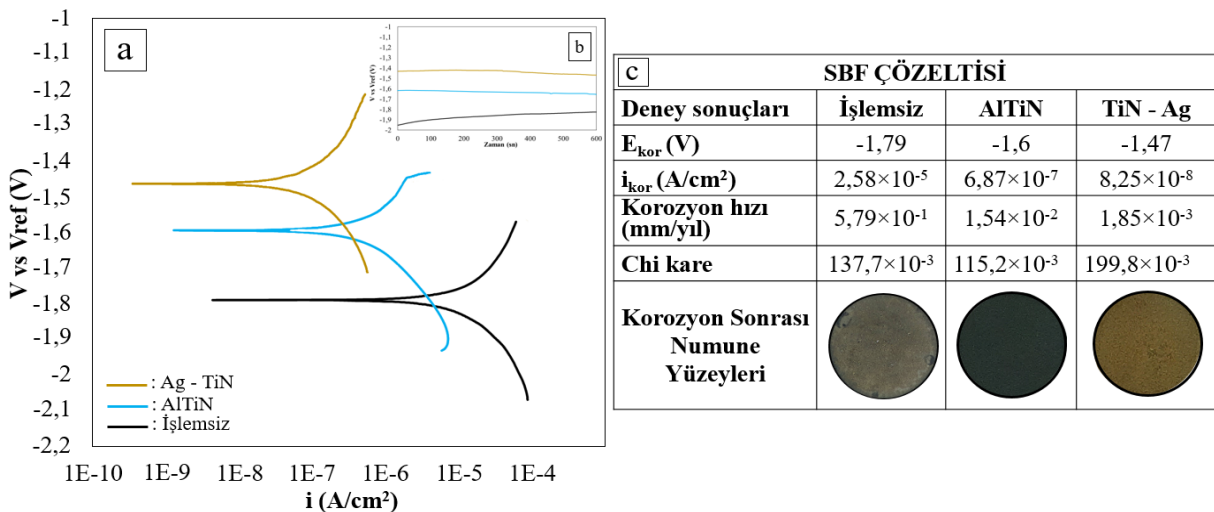
Elektrokimyasal korozyon analizleri kapsamında tüm deney şartları için 3 farklı çözelti ortamında (PBS, DMEM ve SBF); açık devre potansiyeli ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon testleri ve akabinde Tafel analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yine tüm deney grupları için elektrokimyasal empedans spektroskopisi alınmış ve yüzey durumlarını elektriksel anlamda temsil eden eşdeğer devreler çizilmiştir.

Tafel analizleri

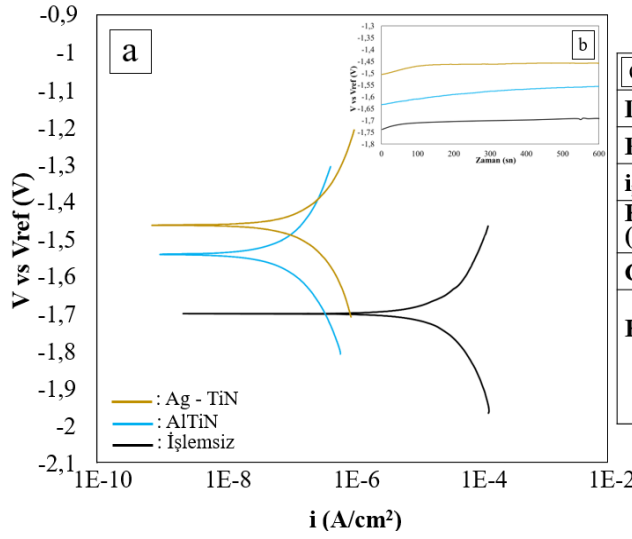
Tafel eğri uydurma yönteminin kullanılması amacıyla tüm deney şartları için açık devre potansiyellerinin $\pm 0,25$ V tarama aralığında tarama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 47-49' da verilmiştir. İlk etapta numuneler arasında çözelti farkı gözetilerek bir sıralama yapıldığında; SBF 'deki ölçümlerin nispeten DMEM çözeltisine yakın sonuçlar vermesine karşın daha belirgin fark PBS çözeltisi ile oluşmuştur. Özellikle korozyon hızları PBS çözeltisinde çok daha düşük seviyelerdedir. Bu durum korozyon mekanizmasında çok önemli bir rol oynayan iyon derişimi ile ilgilidir. SBF çözeltisindeki inorganik iyon türü (Cl^- , karbonat, fosfat grupları, sülfat ve Ca^{2+}) ve miktarının özellikle PBS' ye göre fazla oluşu daha agresif bir korozyon ortamı sağlar. Benzer bir karşılaştırma DMEM çözeltisi için de yapılabilir.

SBF çözeltisi için üç ayrı numune grubunun korozyon davranışları incelendiğinde (Şekil 47); işlemsiz numune -1,79 V luk korozyon potansiyel ile korozyona en önce uğrayan numune olmuştur. Korozyon kinetiğinin niceliği ile direkt orantılı olan akım yoğunluğu işlemsiz numunede maksimum değerdedir. Buna bağlı olarak $5,79 \times 10^{-1}$ mm/yıl değerindeki korozyon miktarı, korozyon sebebi ile malzemede meydana gelen toplam kayıp noktasında işlemsiz numunenin oldukça zayıf bir performansa sahip olduğunu göstermektedir. Zira bu değerler sırasıyla AlTiN için $1,54 \times 10^{-2}$ mm/yıl iken Ag doplu TiN kaplı numunede $1,85 \times 10^{-3}$ mm/yıl mertebelerine kadar inmiştir. İşlemsiz numune ile oluşan bu ciddi farkın temel nedeni Mg gibi oksidatif direnci oldukça düşük bir element ile çözelti yüzeyi arasında oluşturulan 4-6 μm 'lik bariyer tabakadır. Ayrıca korozyon potansiyelleri arasında tespit edilen fark da temel korozyon ürünleri olan magnezyum oksit ve magnezyum hidroksit oluşumunu geciktirdiğinin diğer bir kanıtıdır. Kaplı numuneler arasında Ag doplu TiN filmin daha yüksek korozyon direnci göstermesinin temel nedeninin ise Al elementinin filmde kullanılmamasının yanı sıra Ag takviyesi gösterilebilir. Ayrıca aynı çözelti için açık devre potansiyellerine ait sıralamalara bakıldığında Ag doplu TiN kaplı numune en soy davranış gösteren şart olmuştur.

DMEM çözeltisi için deney sonuçları incelendiğinde (Şekil 48) deney şartları arasındaki sıralama SBF ile aynıdır. İşlemsiz numunenin korozyon direnci kaplama filmleri ile büyük oranda iyileştirilmiştir. Bunun yanı sıra SBF çözeltisi ile numune eksenli bir kıyas yapıldığında; korozyona uğrama potansiyellerinde bir miktar düşüş olduğu tespit edilmiştir. Bu kıyas neticesinde SBF çözeltisindeki numunelerin korozyona daha erken uğramaya başladığı sonucu çıkarılabilir. PBS çözeltisindeki sonuçlarda (Şekil 49) korozyon potansiyelleri arasındaki fark daha da belirginleşmiştir. Mutlak değerce daha küçük potansiyeller okunmuştur. Ancak PBS çözeltisindeki işlemsiz numunenin korozyon performansı diğer tüm çözeltilerdeki kaplanmış numunelerden daha düşüktür.

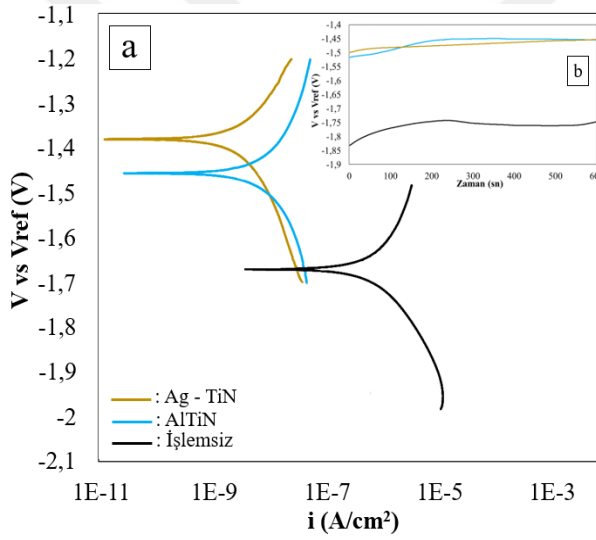


Şekil 47. SBF çözeltisi için Tafel sonuçları, potansiyodinamik tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).



DMEM ÇÖZELTİSİ			
Deney sonuçları	İşlemsiz	AlTiN	TiN - Ag
E_{kor} (V)	-1,7	-1,54	-1,46
i_{kor} (A/cm²)	$2,71 \times 10^{-5}$	$9,09 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-7}$
Korozyon hızı (mm/yıl)	$6,08 \times 10^{-1}$	$2,04 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-3}$
Chi kare	$329,5 \times 10^{-3}$	$8,776 \times 10^{-3}$	$101,3 \times 10^{-3}$
Korozyon Sonrası Numune Yüzeyleri			

Şekil 48. DMEM çözeltisi için Tafel sonuçları, potansiyodinamik tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).



PBS ÇÖZELTİSİ			
Deney sonuçları	İşlemsiz	AlTiN	TiN - Ag
E_{kor} (V)	-1,67	-1,46	-1,38
i_{kor} (A/cm²)	$7,5 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-9}$	$4,1 \times 10^{-9}$
Korozyon hızı (mm/yıl)	$1,68 \times 10^{-2}$	$1,73 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-5}$
Chi kare	$23,45 \times 10^{-3}$	$63,48 \times 10^{-3}$	$52,83 \times 10^{-3}$
Korozyon Sonrası Numune Yüzeyleri			

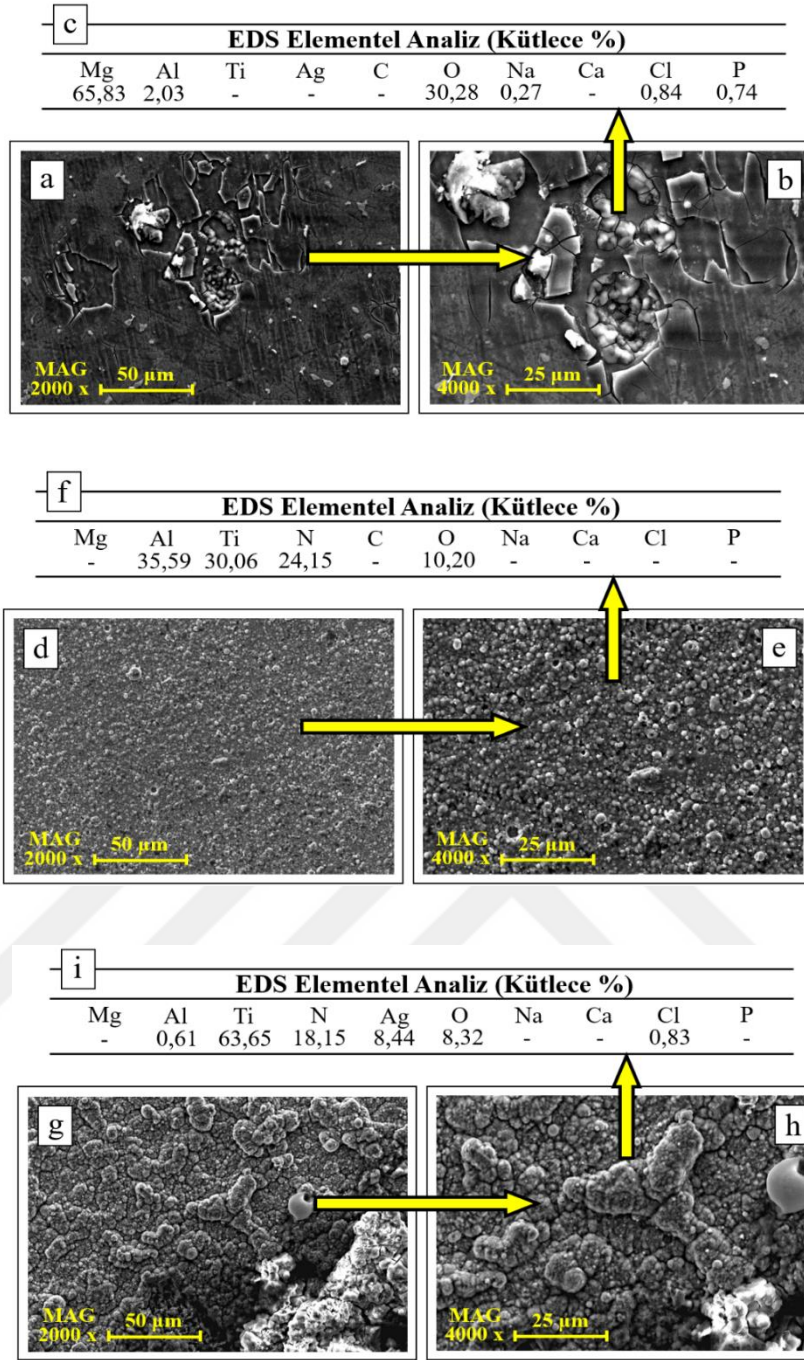
Şekil 49. PBS çözeltisi için Tafel sonuçları, potansiyodinamik tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).

Deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS ölçümleri çözelti çeşidine göre tasnif edilmiştir. Bu sıralamaya göre ilk olarak SBF çözeltisi için analizler Şekil 50’de verilmiştir. İşlemsiz numunede yüzeyde yoğun bir biçimde çukurcuk korozyonu şeklinde varlığını gösteren korozyon hasarı gözlenmiştir (Şekil 50b). Çukurcuk çevresinde oksit film kırıkları mevcuttur. EDS ölçümüne göre yoğun miktarda oksijen elementi tespit edilmiştir. Ölçüm sonrasında numunelerde yüzey temizliği gerçekleştirilmiş olmasına rağmen çukurcuk bölgelerine yerleşen tuzlar nedeniyle, Na, Cl ve P gibi elementlere rastlanılmıştır. Yine SBF çözeltisi için kaplı numunelerin yüzey SEM görüntülerinde belirgin bir korozyon hasarı tespit edilememiştir. Ancak EDS ölçümlerinde kaplamaların doğal element muhteviyatının dışında oksijen elementinin varlığı elektrokimyasal korozyonun geliştiğine işaret etmektedir. Ancak bu gelişim

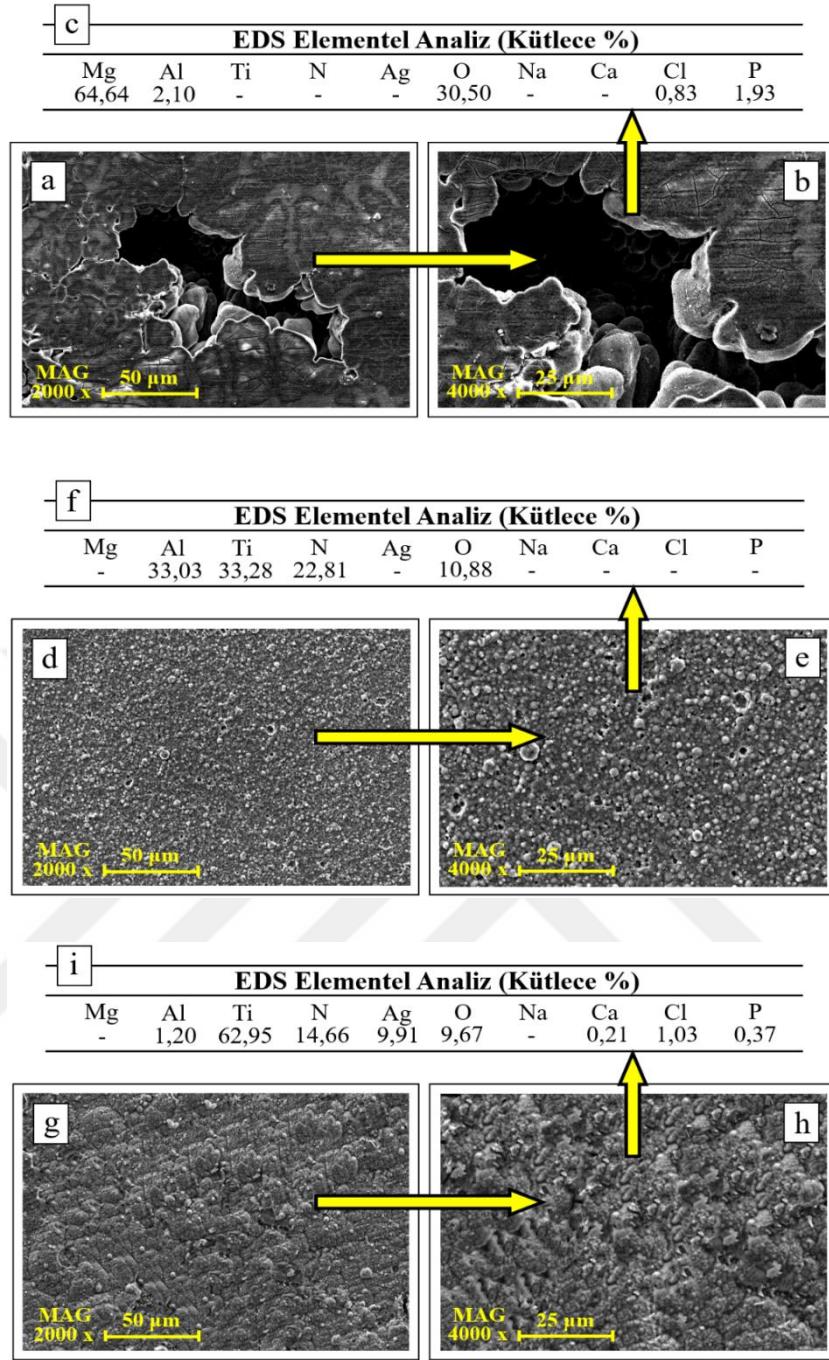
işlemsiz numune de olduğu gibi nihai olarak büyük bir korozyon hasarına sebebiyet vermemiştir. Kaplamalar büyük oranda üniform yapılarını korumuştur.

DMEM çözeltisindeki deneyler sonucu alınan yüzey görüntüleri (Şekil 51) için de benzer yorumu yapmak mümkündür. Yine oldukça büyük hasar gören işlemsiz numuneye göre (Şekil 51b), aynı büyütmeye kaplanmış numune yüzeylerinin film yapıları morfolojik açıdan korunmuştur (Şekil 51e ve Şekil 51f). İşlemsiz numunedeki çukurcuğun derinliği oldukça artmıştır. Hasardaki bu artış, SBF çözeltisindeki korozyon miktarına kıyasla daha büyük olduğunun diğer bir kanıtıdır. Korozyon bölgelerinden alınan EDS ölçümlerinde kütlece oksijen ve yer yer tuz derişimleri tespit edilmiştir.

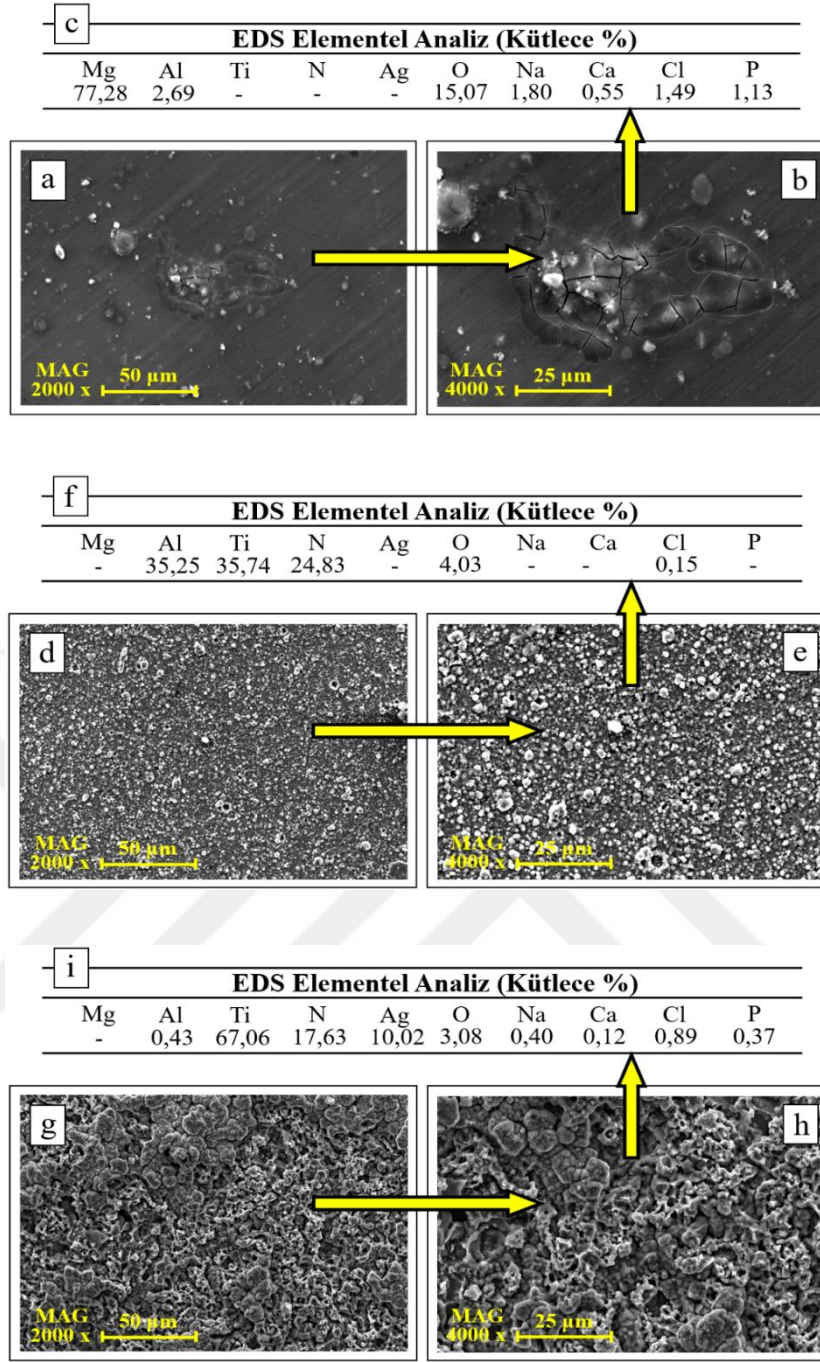
PBS çözeltisindeki deneyde işlemsiz numune yüzeyinde çukurcuk oluşumunda önce meydana gelen kabuklanma ve çatlak korozyonu tespit edilmiştir (Şekil 52b). Deney süresinin kısa oluşu ve PBS çözeltisindeki nispi olarak düşük iyon konsantrasyonu, korozyon hasarının büyüklüğünü ve türünü değiştirmiştir. SBF ve DMEM çözeltilerinde olduğu gibi PBS çözeltisi içerisindeki AlTiN ve Ag doplu TiN filmlerde elektrolitin yol açtığı sızıntılar film bütünlüğünü bozmamıştır. Bu yorum 2000 ve 4000 büyütmeye alınan SEM görüntüleri için geçerlidir. Daha büyük büyütmeye alınacak görüntülerde işlemsize göre oldukça küçük çaplı korozyon hasarlarına rastlanabilir. PBS çözeltisi için alınan EDS ölçümleri, önceki ölçümlerle aynı karakterdedir. Ancak korozyon miktarındaki düşüşle birlikte oksijen muhteviyatı da azalma eğilimine girmiştir.



Şekil 50. SBF çözeltisi için Tafel analizlerine ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 2000 X (a), İşlemsiz 4000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 2000 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 2000 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).



Şekil 51. DMEM çözeltisi için Tafel analizlerine ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 2000 X (a), İşlemsiz 4000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 2000 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 2000 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).



Şekil 52. PBS çözeltisi için Tafel analizlerine ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 2000 X (a), İşlemsiz 4000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 2000 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 2000 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri

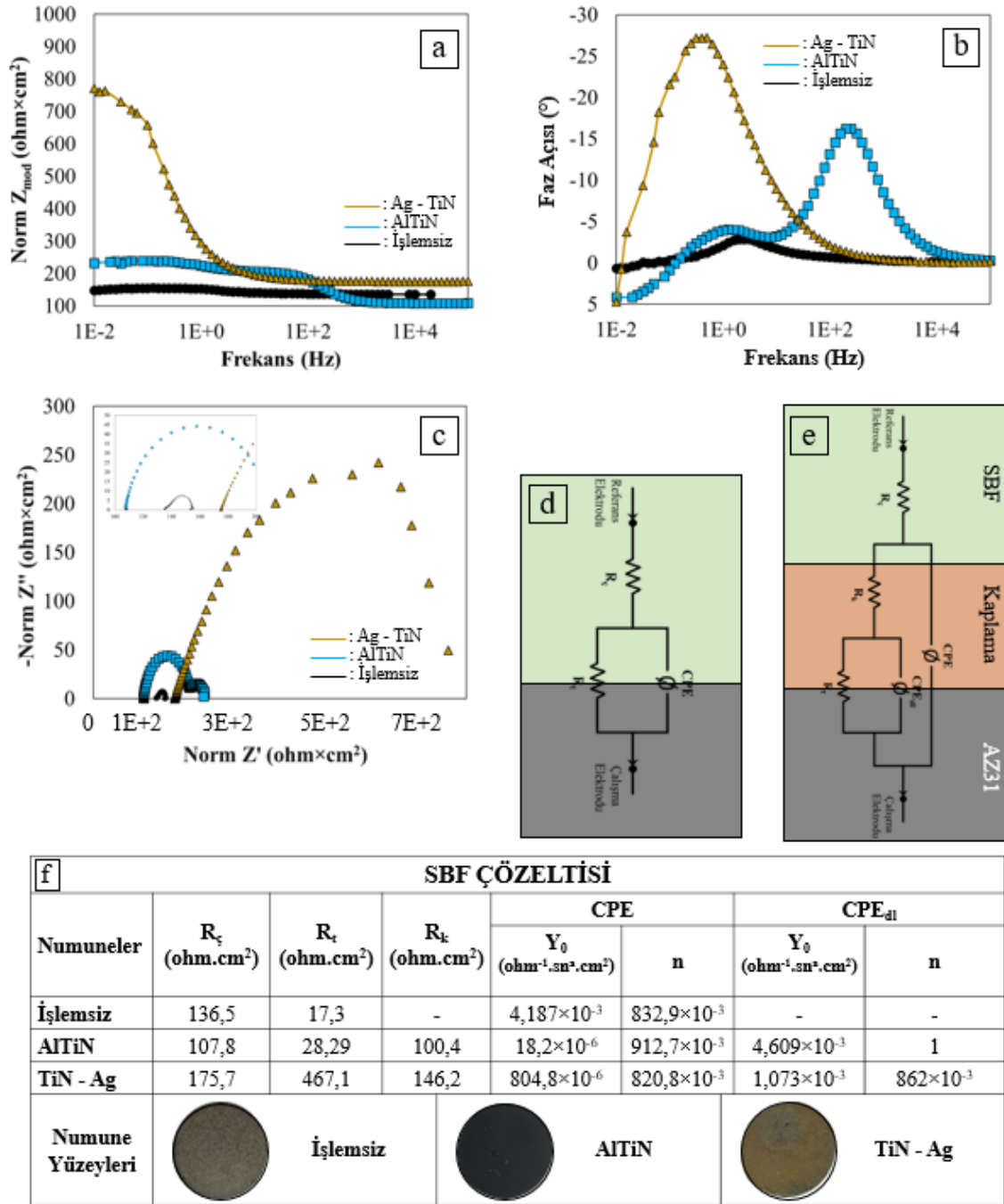
Tüm deney şartları için 600 sn lik açık devre potansiyeli okumasının ardından EIS deneyleri gerçekleştirilmiştir. Analizlere ait tüm grafik ve sonuçlar Şekil 53-55'te gösterilmiştir. Tüm deney şartlarında tek zaman sabitinin varlığından söz edilebilir. SBF çözeltisi için yapılan deneylerle ilişkin Bode eğrileri incelendiğinde (Şekil53a ve Şekil53b); tüm şartlara ait eğrilerin frekansı sıfır değerini geçtikten sonra sabitleşmeye başladığı görülmektedir. Ag doplu TiN kaplı numunede en yüksek faz açısı ve empedans değeri elde

edilmiştir. Tüm numunelerde düşük frekanslarda empedans değeri yüksek iken yüksek frekanslarda empedans değerleri düşmektedir. Faz açısı yaklaşık olarak -27° ile en yüksek değere Ag doplu TiN numunede görülmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde (Şekil 53c) en küçük kapasitif eğri çapı işlemsiz numuneye aittir. Dolayısıyla en düşük korozyon direnci işlemsiz numuneye aittir. Eş değer devreler incelendiğinde R_c çözelti direncini, R_t yük transfer direncini, R_k kaplamaya ait direnci, CPE taban malzeme sığasını ve CPE_{dl} çift tabaka sığasını temsil etmektedir. Çözelti direncine ait değerler birbirlerine yakın değerdedir. Korozyon direnci en yüksek şart olan numunede (Ag doplu TiN) R_t ve R_k değerleri en büyüktür. Artan yük transfer direnci çözeltiye geçen metal iyon konsantrasyonunun azaldığına işaret etmektedir. Benzer bir yorum kaplama direnci için de yapılabilir. Kaplamayı kırarak taban malzemeye ulaşmaya çalışan elektrolit sızıntılarının yoğunluğu, R_k değeri ile ters orantılıdır. Yani R_k değeri düşük olan bir yüzeyde elektrolitin sızıntılar oluşturma ihtimali artmaktadır. Sabit faz elemanlarına ait n üsteli 1'e yakın ya da 1' eşit değerler aldığından tam sığa durumun söz konusu olduğu söylenebilir.

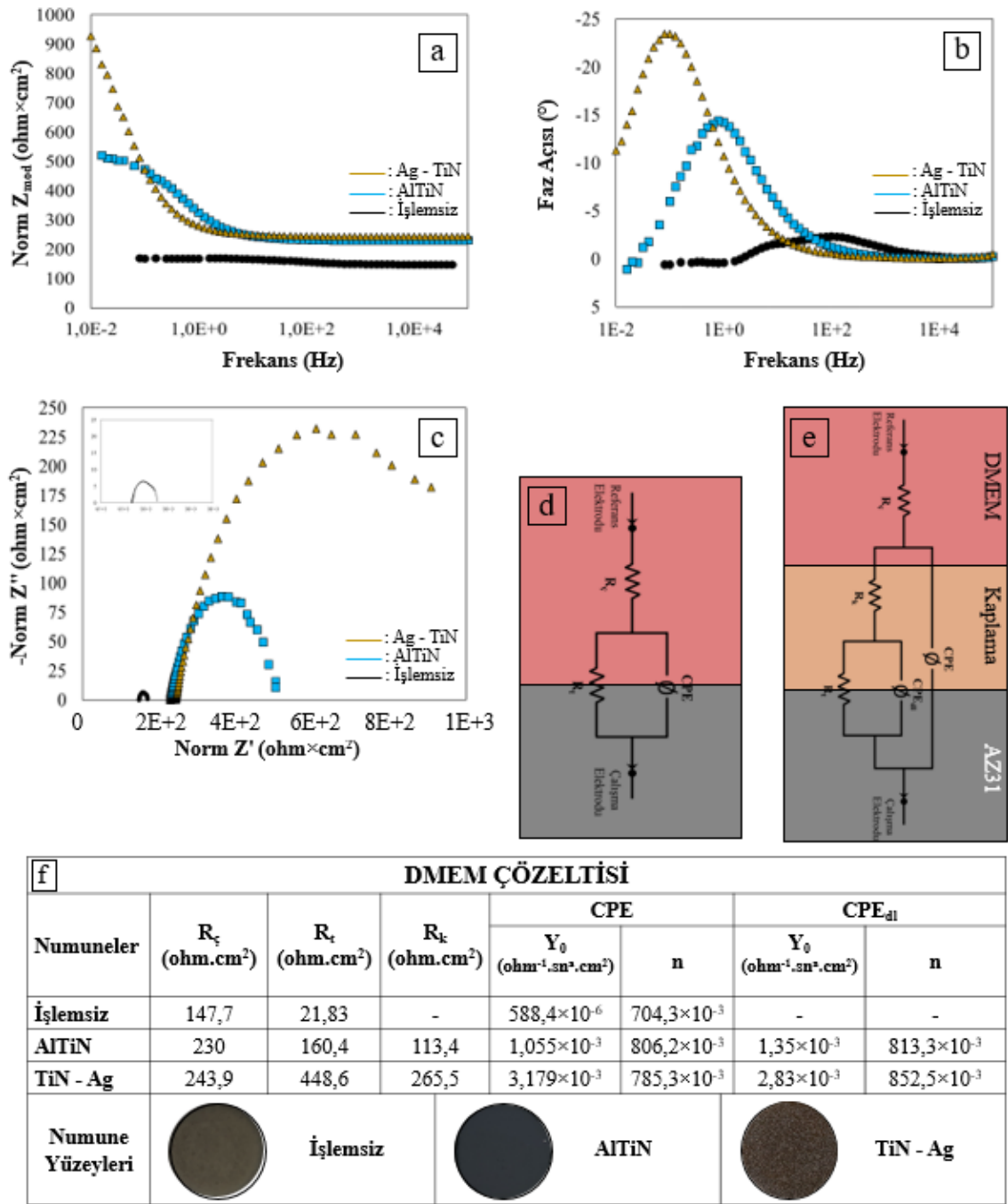
DMEM çözeltisi içerisinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular incelendiğinde; SBF çözeltisi ile benzer şekilde korozyon direnci sıralaması büyükten küçüğe doğru Ag doplu TiN > AlTiN > İşlemsiz şeklindedir (Şekil 54f). Çözelti esaslı sıralamaya bakıldığında en iyi korozyon direncine sahip şartta SBF ile DMEM arasında yakın sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle R_t ve R_k arasındaki artış – azalış dengesi bu iki çözeltinin birbirine alternatif olabileceğine işaret etmektedir. Kısa süreli deney şartlarında elektrokimyasal korozyon açısından SBF ile DMEM arasındaki benzer etki bu ölçüm metodu ile de ortaya konmuştur. Sabit faz elemanları için tam sığa hali bu grup deney için de geçerlidir. DMEM çözeltisinde maksimum faz açısı yaklaşık 25° dir. Bode eğrilerinin salınımı SBF 'den elde edilen eğrilerle oldukça benzerdir. Nyquist eğrilerinin yarıçapında SBF deneylerine göre bir miktar azalma olsa da maksimum eğri genişliği benzer şekilde Ag dolu TiN filmde gözlemlenmiştir. SBF çözeltisinde kaplı numuneler arasındaki fark DMEM çözeltisi için bir miktar azalma eğilimine girmiştir.

PBS çözeltisi için elde edilen deney sonuçlarına (Şekil 55) göre önceki çözeltilerde görülen agresif iyon yoğunluğu kaybolduğundan temel direnç değerlerinde büyük sıçramalar görülmüştür. Özellikle R_k değerlerinde görülen bu ciddi tırmanma PBS çözeltisindeki korozif sızıntıların önemli ölçüde azaldığına işaret etmektedir. Bode ve Nyquist eğrilerindeki (Şekil 55a-c) nicel değişimler de bu yönde gelişmiştir. Tüm bu ciddi artışlara rağmen işlemsiz numunenin R_t değeri ($32,15 \text{ ohm.cm}^2$) agresif ortamdaki kaplamalara ait R_t değerlerine yakın

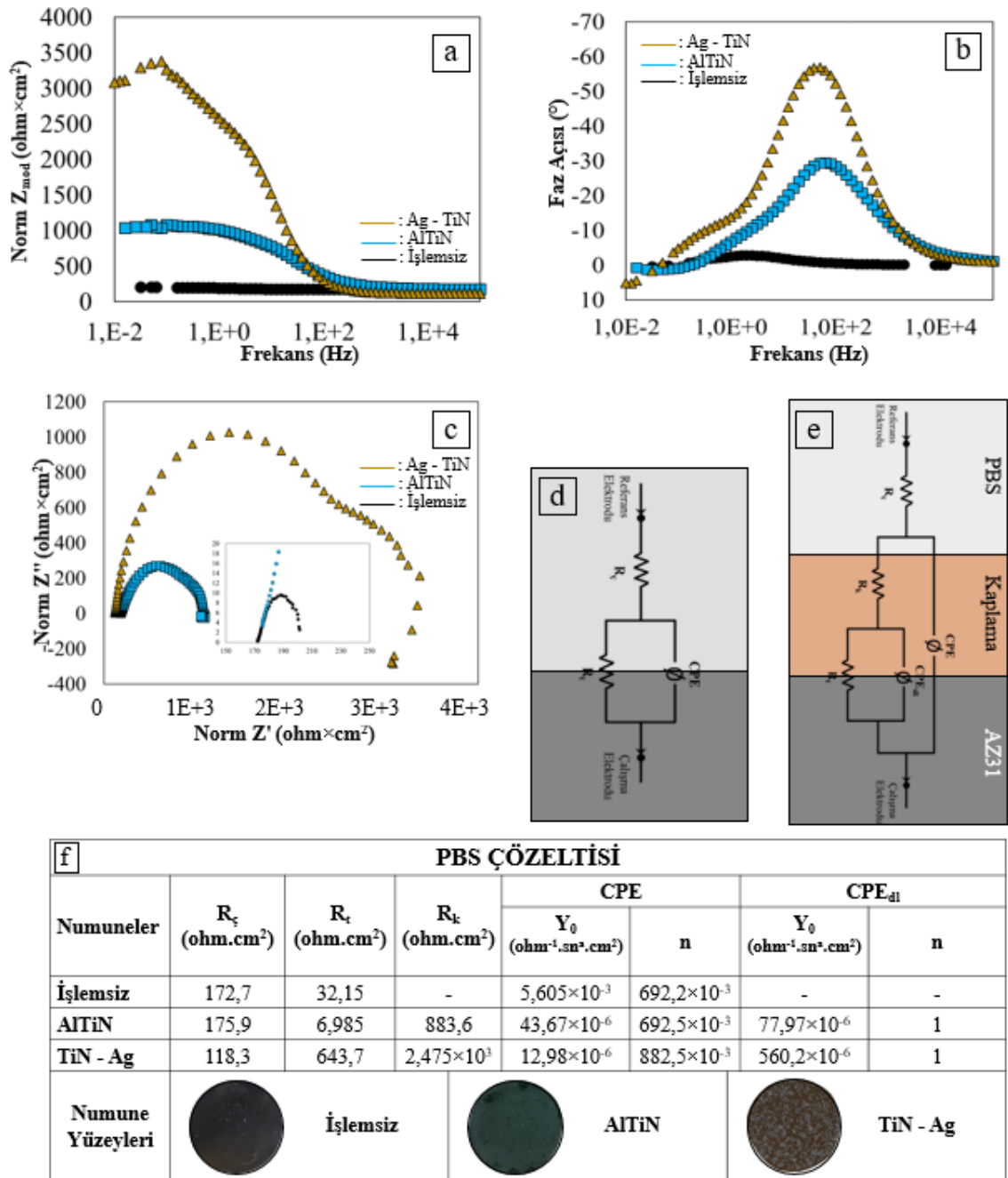
meritedir. Öyle ki nispeten çok daha zayıf PBS ortamının işlemsiz numune üzerindeki etkisi güçlü çözeltilerin kaplamalara etkisine nitelik bakımından eşdeğerdir.



Şekil 53. SBF çözeltisi için EIS analizlerine ilişkin sonuçlar, bode eğrileri (a ve b), nyquist eğrileri (c), eş değer devreler (d ve e), sonuç tablosu (f).



Şekil 54. DMEM çözeltisi için EIS analizlerine ilişkin sonuçlar, bode eğrileri (a ve b), nyquist eğrileri (c), eş değer devreler (d ve e), sonuç tablosu (f).



Şekil 55. PBS çözeltisi için EIS analizlerine ilişkin sonuçlar, bode eğrileri (a ve b), nyquist eğrileri (c), eş değer devreler (d ve e), sonuç tablosu (f).

Tribolojik analizler

Bu deneyler kapsamında üç farklı deney numunesi 2 farklı normal yük altında (1 N – 3 N) oda şartlarında kuru ve üç farklı (PBS, SBF ve DMEM) sıvı ortamda teste tabi tutulmuştur. Doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma düzeninde 6 mm çapında alümina top ile işlemler gerçekleştirilmiştir. Aşınma izinden SEM görüntüleri ve EDS ölçümleri alınmıştır. Ayrıca kütle kaybı farkından faydalanılarak aşınma oranı hesaplanmıştır. Sürtünme katsayısı grafiği eklenmiştir. Son olarak aşınma izi 3D profilometre ile taranmış iz derinliği bu tarama ile elde

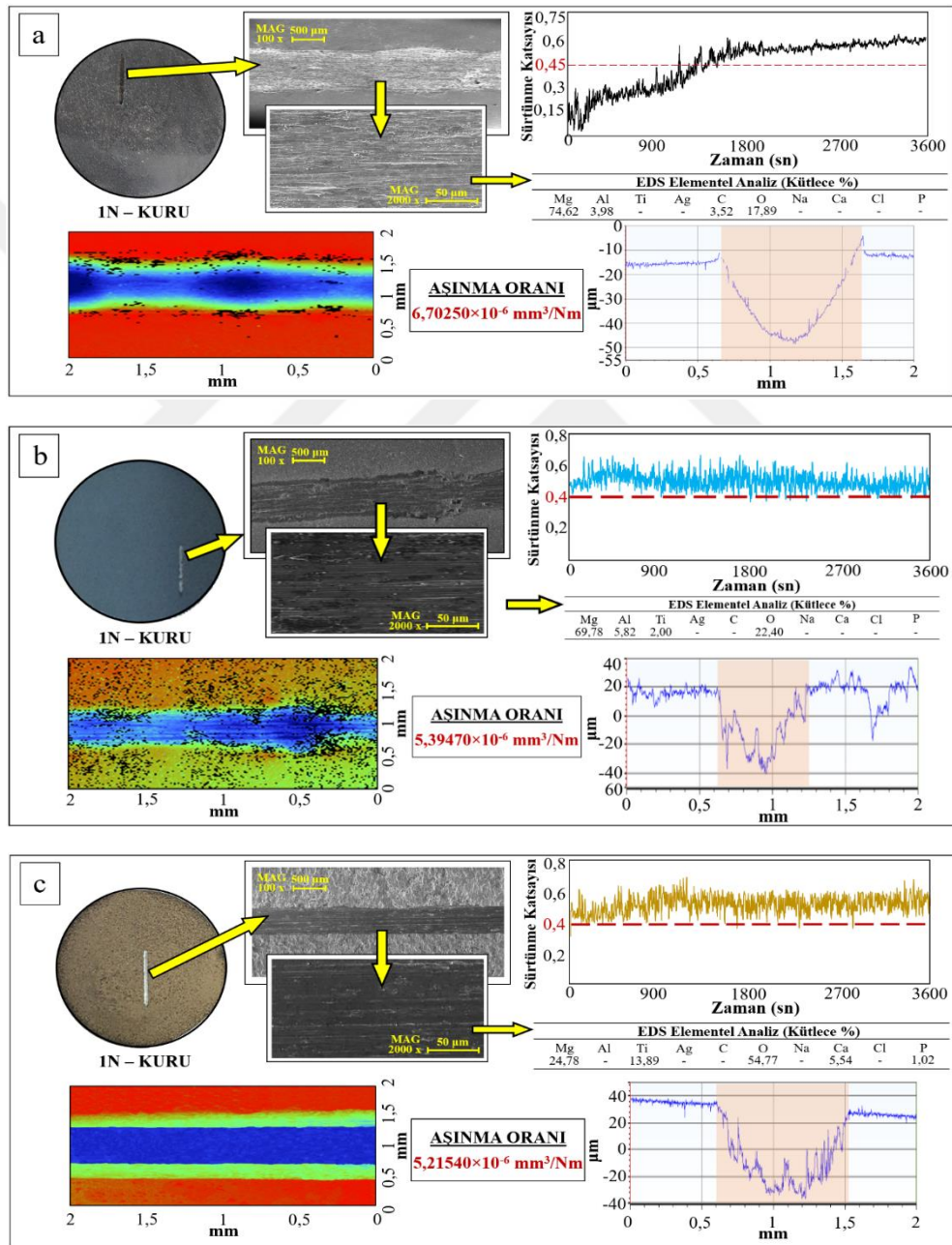
edilen görüntü üzerinden çıkarılmış, grafik olarak eklenmiştir. Bu düzen içerisinde her deney için ayrı ayrı grafik kartları oluşturulmuştur.

Şekil 56'da 3 farklı deney grubu için 1N'luk yük altında kuru ortamdaki deneyler için grafik kartları verilmiştir. Öncelikle izlerin morfolojik yapıları SEM görüntüleri kullanılarak incelendiğinde iz genişliklerinin işlemsiz numuneye göre kaplı numunelerde daraldığı görülmektedir. İşlemsiz numunede temel aşınma mekanizmasının adezif aşınma mekanizması olduğu söylenebilir. SEM görüntüleri incelendiğinde hareket yönünde ve birbirine paralel kanalların varlığı adezif aşınmanın gerçekleştiğinin en büyük kanıtıdır. Bunun yanı sıra devam eden aşınma süresince kopan mikro partüküllerin, aşınma izi içerisinde ince çizikler oluşturduğu görülmektedir. Literatürde mikro-abrazif aşınma olarak nitelendirilen bu durum 2000X büyütmedeki SEM görüntüsüne çok belirgin paralel çizik olarak kendini göstermiştir (Şekil 56a). AlTiN kaplanmış numune incelendiğinde özellikle yüksek büyütmedeki SEM görüntüsünde (Şekil56b) kaplamanın kırılarak tabakalar halinde biriktiği söylenebilir. Parça kalkması şeklinde iz çevresinde özellikle kenarlarında görülen bu plakalar çekme gerilmelerinin bir neticesi olarak orta çıkmıştır. Benzer durum Ag doplu TiN filmdeki kırılmalarda da mevcuttur (Şekil 56c).

Kuru ortamda 1 N 'luk deney için elde edilen sürtünme katsayıları incelendiğinde yüzey pürüzlülüğü ile orantılı bir biçimde kaplamalar ile artış elde edildiği söylenebilir. İşlemsiz numunede daha kararsız bir formda salınımına sahip grafik, kaplı numunelerde daha kontrollü bir salınımla ilerlemiştir. Bu durum işlemsiz numunede deneyin başından itibaren hızlı ve kontrolsüz bir biçimde oluşup kırılan oksit tabakanın varlığı ile açıklanabilir. Bu film kaplı numunelerde etkinliğini yitirmiş ve salınım azalmıştır. Maksimum sürtünme katsayısı Ag doplu TiN film yüzeyinden alınmıştır (~0,53). Bu değer AlTiN kaplı numunede ortalama 0,48 iken işlemsiz numunede 0,45' e kadar düşmüştür.

3D profilometreden alınan aşınma izi analizlerine göre iz derinliği işlemsiz numunede maksimuma ulaşmıştır. İşlemsiz numunede ölçüm alınan maksimum iz derinliği yaklaşık 64 μm ' ye ulaşmıştır. AlTiN ve Ag doplu yüzeylerde bu değer ortalama 58-60 μm değerindedir. İşlemsiz numuneye kıyasla kaplı numunelerde bu derece yakın değerlerin elde edilmesi lokalize bölgelerdeki oyuk ya da çukurların kıyaslanması sonucu ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla asıl belirgin fark kütle kaybı hesabı neticesinde elde edilmiştir. Kütle kaybı farkından hesaplanan aşınma oranlarında AlTiN kaplı numunede işlemsiz numuneye kıyasla % 20 lik bir düşüş söz konusudur. Ag doplu TiN ise bu oran % 23 mertebesinde. Daha sert yüzey sertliğine sahip Ag doplu TiN kaplı numuneden minimum aşınma oranı elde edilmiştir.

Her üç numune için iz bölgelerinden alınan EDS ölçümlerine bakıldığında, kütlece değişimin Mg elementi üzerinde çok daha belirgin olduğu görülmektedir. Kaplı numunelerdeki Mg miktarının işlemsize kıyasla daha düşük oluşu koruyucu filmlerin toplam aşınma süresi sonunda taban malzemeye erişimi geciktirdiği ve dolayısıyla aşınma oranlarına olumlu katkı sağladığının kanıtıdır. Bununla birlikte özellikle Ag doplu TiN filmde iz bölgesinde belirgin bir biçimde meydana gelen oksijen elementindeki artışın, oda şartlarının ve aşınma esnasında artan sıcaklığın bir sonucudur. Diğer şartlara kıyasla sürtünmenin etkisi ile artan sıcaklık sonucu iz bölgesinde oksitlenme baskın hale gelmiştir.

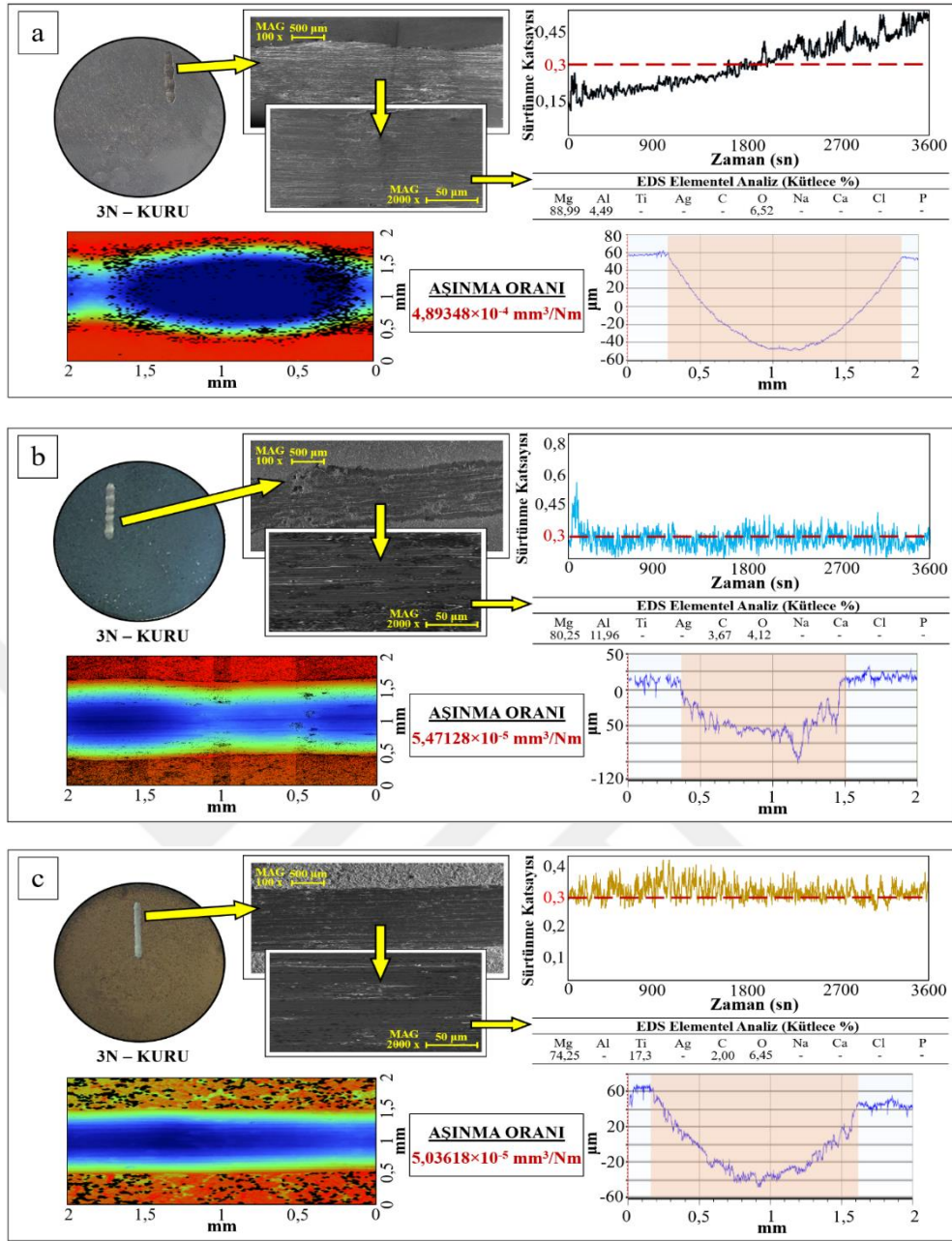


Şekil 56. 1N'lik yük altında kuru ortamda elde edilen veriler, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

Şekil 57’de 3 N ’luk yük altında kuru ortamda yapılan testler için elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Şekil 57a ’daki SEM görüntülerine göre adeziv olarak başlayan aşınma mekanizması artan yükün etkisi ile deneyin devamın da abrazif aşınmanın etkisini daha güçlü hale getirmiştir. İz bölgesinden ayrılan daha büyük partiküller üçüncü cisim etkisi ile hareket yönünde plastik deformasyonun (akışın) artmasına sebebiyet vermiştir. Ayrıca bu parçacıklar tarafından açılan çizikler oluklaşmaya başlamıştır. Artan nominal yüklerle beraber iz genişliği de büyümüştür. Kaplı numuneler için filmlerden ayrılan plakalar iz kenarlarında daha fazla birikerek izin derin bölgelerinde kaybolmuştur. Böylelikle filmlerin aşınma direncine olan katkısı zayıflamıştır. Daha fazla miktarda kopan ya da ayrılan film kalıntıları abrazif aşınmaya katkı vermeye başlamış izlerin bazı bölgelerinde oluklaşmalara kadar giden hasarlar oluşturmuştur. Ancak taban malzemeye göre oldukça sert olan bu partiküller taban malzemenin açığa çıktığı bölgelerde kesmeler meydana getirmiştir.

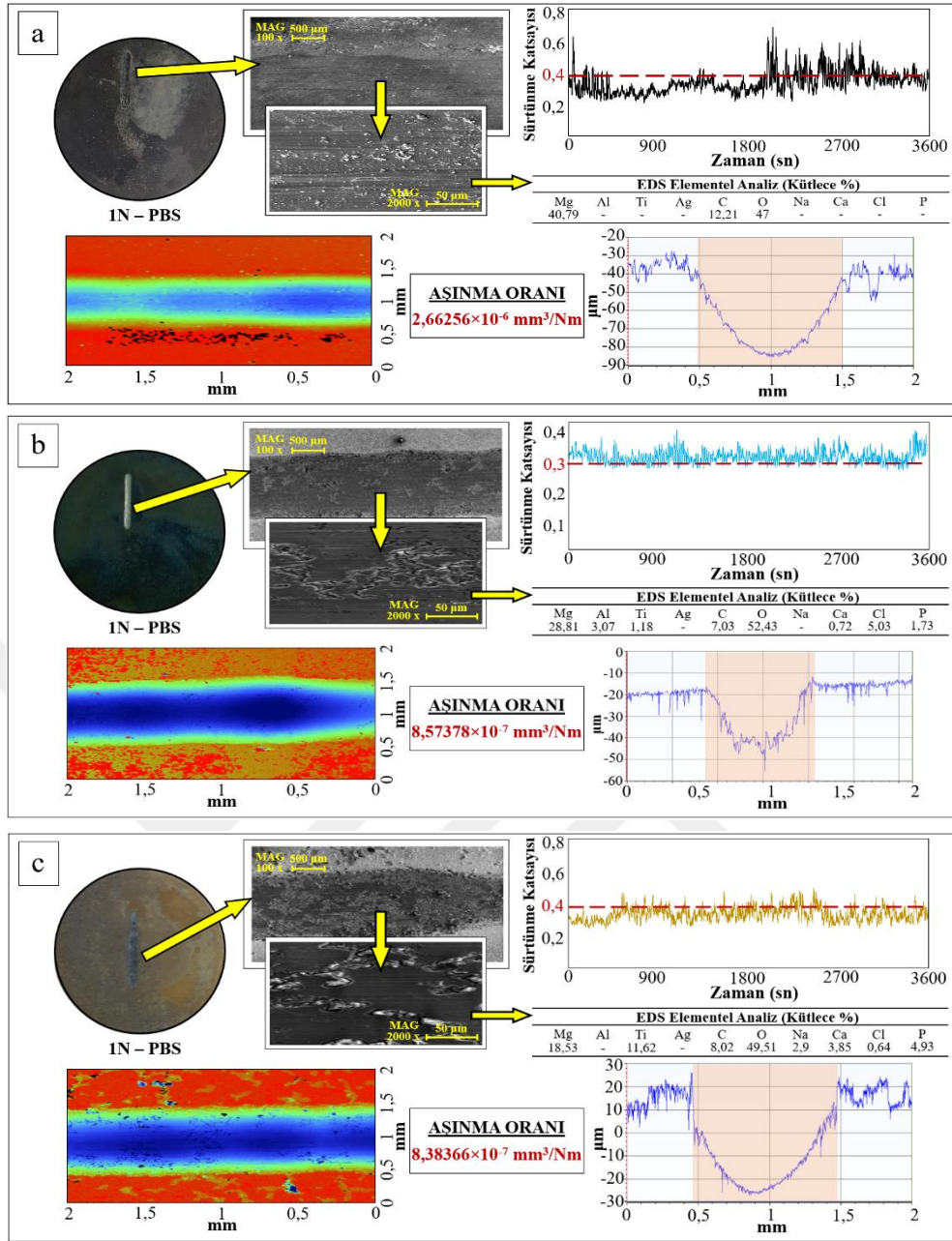
Sürtünme katsayıları incelendiğinde 1N’luk deneylere kıyasla düşüşler meydana gelse de maksimum sürtünme katsayısı yine Ag doplu TiN film yüzeyinden elde edilmiştir. Yüzey pürüzlerinin yüksek yük altında daha erken kırılması sonucu yüzey pürüzlülüğü birbirine daha yakın olan işlemsiz ve AlTiN numuneye ait sürtünme katsayıları arasındaki fark kaybolmuştur, yeni değer 0,32 mertebelerindedir. Ag doplu TiN filmde okunan yeni değer yaklaşık 0,35 tir.

İz derinliklerine bakıldığında işlemsiz numune için 1N yük altındaki değere kıyasla yaklaşık % 90’ lık bir artış gerçekleşmiştir. Benzer durum kaplı numuneler için de geçerlidir. Artan sürtünme kuvveti sebebi ile erken dönemde hasar alan koruyucu filmler çok büyük oranda plastik deformasyon etkisi ile fiziksel bütünlüklerini kaybetmişlerdir. AlTiN kaplı filmde iz derinliği % 95 e yakın bir değerde artmıştır. Bir miktar daha yüksek adezyon ile yüzeye kaplı bulunan Ag doplu TiN filmde ise bu artış % 90 seviyelerindedir. Aşınma oranlarındaki artış iz derinlikleri ile paralel seyirde olup, numuneler arasındaki sıralama değişmemiştir. Aşınma izlerinden alınan EDS analizlerine göre Mg elementinin kütlece yüzdeleri her üç şart için birbirine yaklaşmıştır. Bu durum aşınma direncini artıran filmlerin 3N’luk yük altında mekanik anlamda etkilerini büyük ölçüde yitirdiklerinin bir kanıtıdır. Bunun yanı sıra deney şartları nedeniyle 1 N yük altındaki ölçümlerden alınan sonuçlardaki oksijen miktarı 3N’luk ölçümlerde yapılan deneylerde benzer olarak artmamıştır. Bu durum zayıf adezyon ile yüzeye bağlı oksit filmin yüksek yüklerde varlığını koruyamayarak iz bölgesinde etkinliğini yitirdiğine işaret etmektedir.



Şekil 57. 3N’lik yük altında kuru ortamda elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

1N’ lik yük altında üç farklı PBS ortamında gerçekleştirilen aşınma deneylerine ilişkin sonuçlar Şekil 58’de gösterilmiştir. Aşınma iz görüntüleri incelendiğinde 1N yük altında kuru ortamda yapılan deneylere göre iz genişliklerinde bir miktar artma saptanmıştır. Bu artışın temel nedeni oksidatif aşınma şartlarına bağlanabilir. Yağlama şartları altında aşınma gerçekleşmiş olmasına rağmen çözeltinin oluşturduğu güçlü etki üç deney şartında da morfolojik açıdan olumsuz etki oluşturmuştur. Aşınma izleri daha detaylı olarak morfolojik açıdan incelendiğinde özellikle izlerde yerel korozyon bölgelerinin geliştiği saptanmıştır. Sıvı ortam etkisi ile üçüncül partiküllerin yüzeyde oluşturduğu çizik şeklindeki izler azalmış, genel



Şekil 58. 1N'lık yük altında PBS sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

manada da aşındırıcı mekanik etkilerle gelişen plastik deformasyona bağlı hasar tipleri yerini daha çok korozif hasarlara bırakmıştır. AZ31 alaşımının zayıf korozyon direnci nedeniyle cebri bir potansiyel yüklemesi olmaksızın dahi yerel korozyon bölgeleri gelişebilmiştir.

Yağlamanın etkisi ile üç şart için de sürtünme katsayıları kuru ortama göre düşüş göstermiştir. İşlemsiz numunede oksidatif aşınma miktarındaki artış sürtünme katsayısı ölçümlerine de yansımıştır. Doğal korozyonla yüzey pürüzlülüğünde daha fazla artış gerçekleşmiş ve daha kararsız bir salınımın ardından işlemsiz numune için sürtünme katsayısı 0,36 mertebesinde ölçülmüştür (Şekil 58a). Kaplı numunelerde doğal korozyon direnci daha yüksek olduğundan kuru ortamdaki deneye göre sürtünme katsayılarındaki düşüş oranı daha

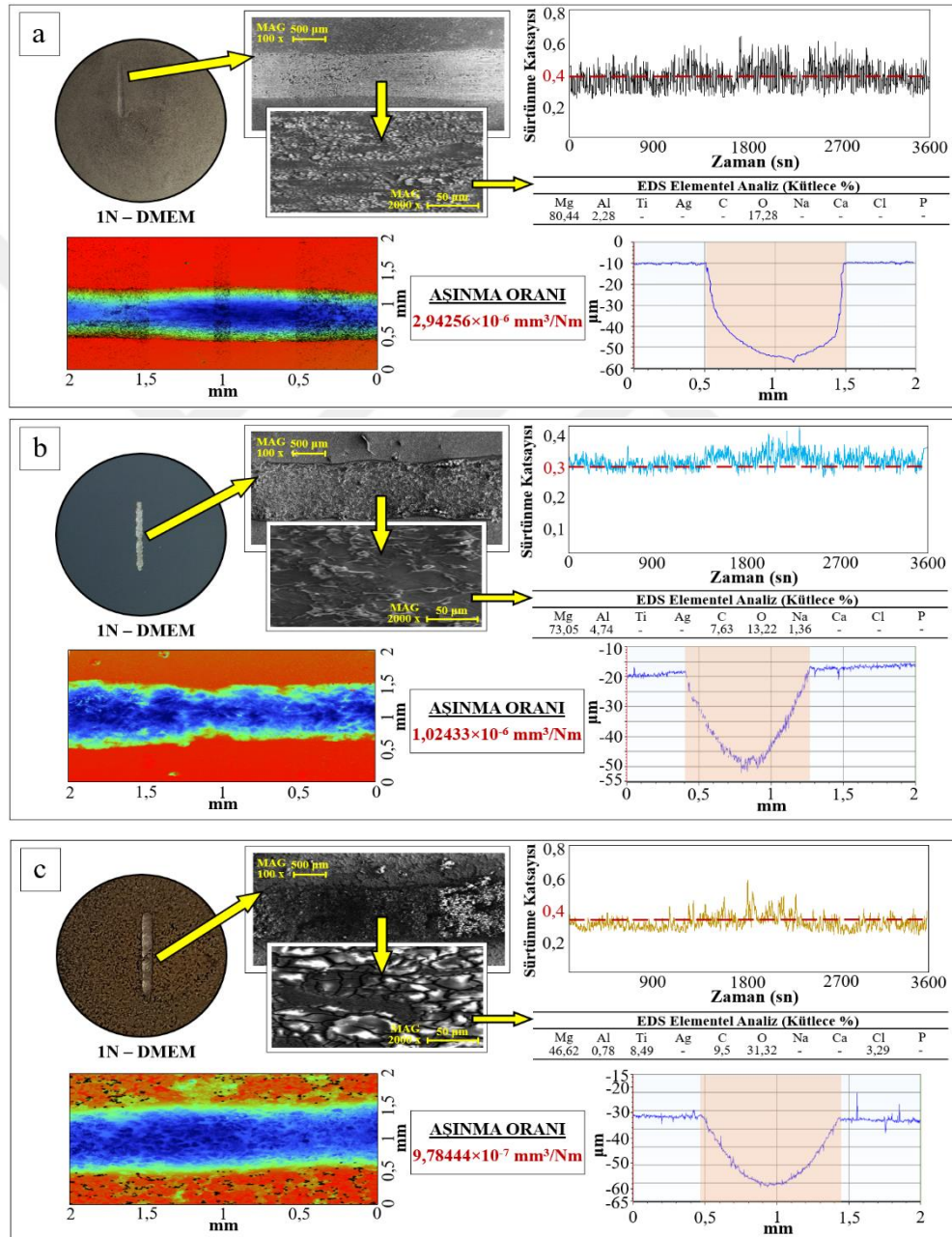
belirgindir. İz derinlikleri incelendiğinde kuru ortamdaki deneylere göre aynı numunelerin kendi aralarında bir miktar azalmadan bahsedilebilir. Korozi etkilerle malzeme kaybı gerçekleşmiş olsa bile sınır yağlama durumunun getirdiği avantaj iz derinliklerini düşürmüştür. Benzer bakış açısı aşınma oranları için de kullanılabilir. Bu grup için ölçülen aşınma oranları zayıf sürtünmenin etkisi ile bir miktar düşüş sergilemiştir. 1N luk yük altında PBS çözeltisi içerisinde yapılan deneyler için AlTiN kaplı numunede aşınma oranı işlemsiz numuneye göre % 68 daha düşük iken bu oran Ag doplu-TiN kaplı numunede yaklaşık %70 'e ulaşmıştır. Aşınma sonrası izlerden alınan EDS ölçümlerinde baskın miktar oksijen elementine aittir. Bunun yanı sıra yüzeyde çözeltiden gelen tuzların varlığından da söz edilebilir. AlTiN kaplı numunede (Şekil 58b) Mg elementi miktarı Ag doplu TiN' ye göre (Şekil 58c) daha yüksektir. Bu ölçüm de PBS ortamında Ag doplu filmin aşınma direncinin bir miktar daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

Şekil 59 ve Şekil 60' da sırasıyla DMEM ve SBF çözeltileri için 1N yük altında aşınma deney sonuçlarına yer verilmiştir. PBS çözeltisinden farklı olarak daha yoğun inorganik ve organik element içeriği nedeniyle bu iki çözelti altında yapılan aşınma testlerinde oksidatif aşınma karakterinin biraz daha baskın olduğu söylenebilir. Bu bağlamda işlemsiz numuneye ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 59a ve Şekil 60a), PBS çözeltisinde yerel korozyon şeklinde iz gövdesinde varlık gösteren korozi hasarın, bu iki çözelti ile yapılan deneyler dâhilinde uniform korozyon karakterine dönüşerek izin büyük bir bölümüne yayıldığı görülmektedir. Bu durum özellikle aşınma deneyinin son evresinde dahi doğal korozyon mekanizmasının etkin rol oynadığına işaret etmektedir.

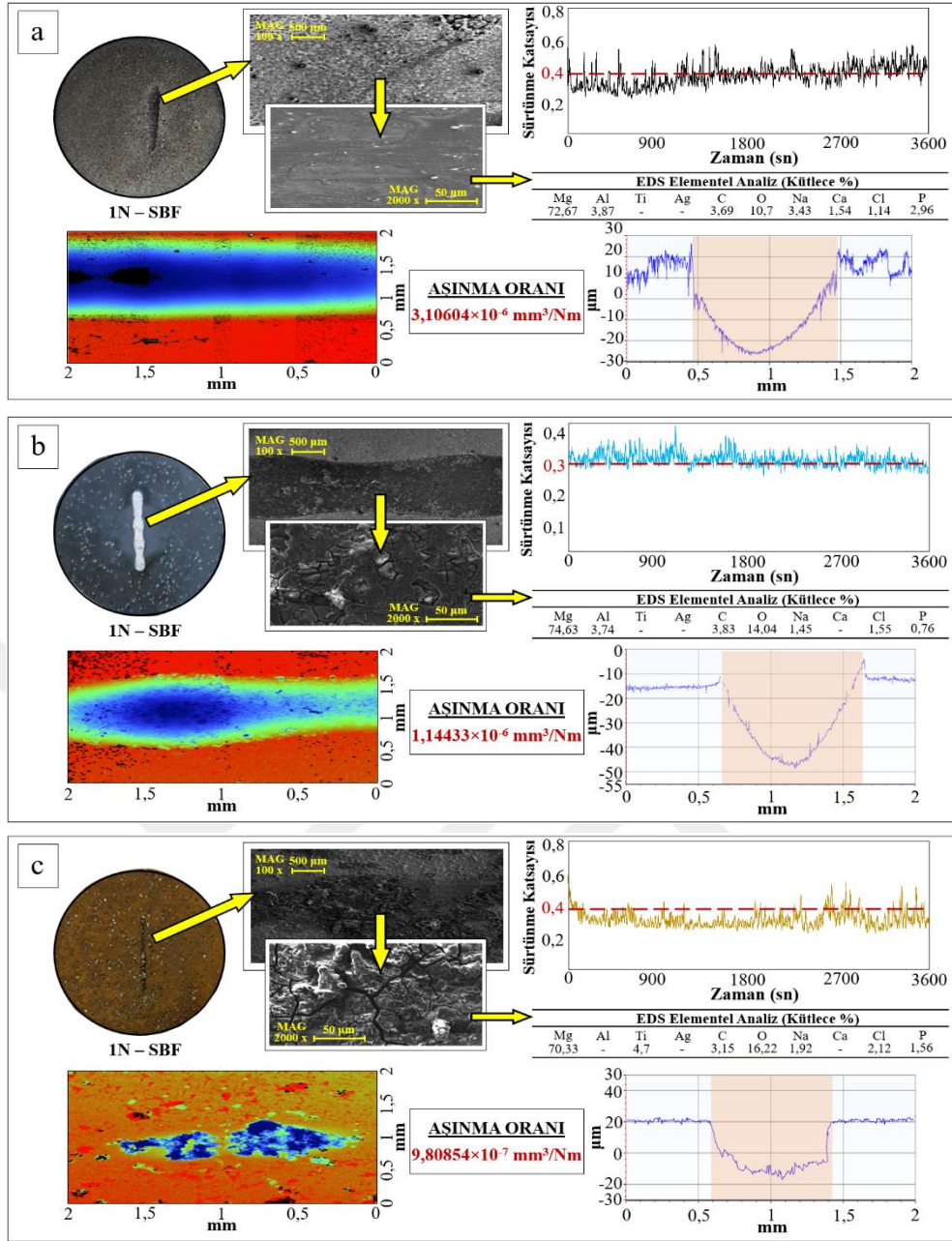
Her pim hareketinin akabinde izin yoğun bir korozyon atağına maruz kaldığı EDS sonuçlarından da görülebilir. Korozi ve aşınma direnci en yüksek kaplama şartında bile (Ag doplu TiN) Mg elementi kütleye 1 N'luk kuru ve PBS şartlarında nispi olarak ciddi bir artış göstermiş bu durum aşınma oranlarına da yansımıştır. Doğrusal zıt yönlü aşınma hareketi ile akabinde hızlıca oluşan oksit filmler tekrarlı pim hareketi ile kırılarak tekrar tekrar deney süresince oluşmuştur. Böylelikle aşınma ve korozyon mekanizması bir senkron etki oluşturarak toplam malzeme kaybını önemli ölçüde artırmıştır. Öyle ki iz derinlikleri PBS şartına kıyasla özellikle kaplı numunelerde artmış, kuru ortamda yapılan deney ölçümlerine yaklaşmıştır. Bu durum kaplamanın agresif çözeltiler ile deney başlangıcından itibaren daha erken hasara uğradığının bir kanıtıdır (Şekil 59 ve Şekil 60). Benzer yorum aşınma oranları için de yapılabilir. PBS çözeltisi ile yapılan deneylerle elde edilen aşınma oranlarındaki düşüş yüzdesi DMEM ve SBF çözeltilerinde önemli ölçüde artmıştır. İşlemsiz numunede PBS çözeltisindeki azalma oranı % 60 seviyesinde iken DMEM için % 56'ya SBF çözeltisi için ise %54' e kadar

düşmüştür. Benzer şekilde AlTiN için % 84 seviyesindeki azalma DMEM çözeltisinde % 81'e SBF için ise % 83'e kadar gerilmiştir. Ag doplu TiN filmlerde PBS çözeltisi kullanıldığında aşınma oranında % 84'lük düşüş, DMEM'de önce % 80'e SBF için ise % 81'e gerilemiştir.

Sürtünme katsayılarındaki homojen salınım tekrarlı aşınma hareketine deney süresince nispi olarak dengeli bir biçimde eşlik eden korozyon mekanizması ile açıklanabilir. İşlemsiz numune için DMEM ve SBF çözeltilerinde yaklaşık olarak 0,39 iken AlTiN için 0,33 Ag doplu TiN filmde ise 0,36 değerindedir.



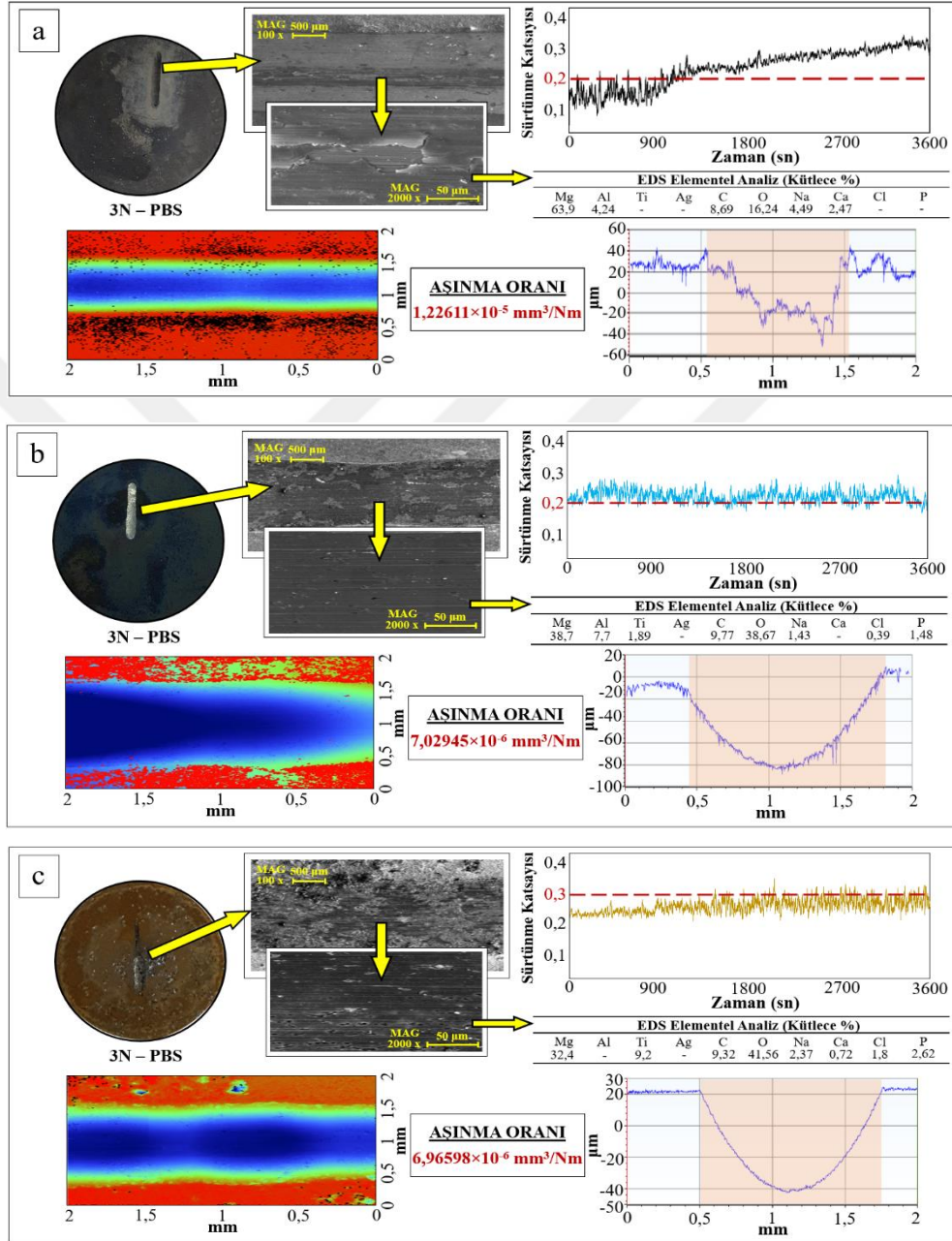
Şekil 59. 1N'lık yük altında DMEM sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



Şekil 60. 1N’lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

PBS çözeltisi kullanılarak 3 N’luk yük altında sıvı aşınmaya ait deney sonuçları Şekil 61’ de gösterilmiştir. Sıvı aşınma koşulları geçerli olsa bile iz genişlikleri, üç kat artan aşınma yükü neticesinde 1N’luk kuru ortamda yapılan deneylerden daha büyüktür (Şekil 61). PBS çözeltisi kullanılarak 1N altında elde edilen SEM görüntülerine kıyaslandığında bölgesel korozyon ataklarının daha az olduğu deney esnasında oluşsa bile 3N’luk baskın yükün oksit tabanlı bu filmleri kolaylıkla kırdığı görülmektedir. Özellikle AlTiN ve Ag doplu TiN filmlerin daha soy yapılarının katkısı ile doğal korozyon mekanizması etki gücünü yitirmiştir. Bununla birlikte filmlerin adeziv aşınmanın etkisi ile sıyrıldığı bölgelerde PBS çözeltisinin etkisi bir derece artmış magnezyum oksit oluşumu gerçekleşmiştir. Oksit filmler 3N’luk çok daha ağır

yükün tesiri kolayca kırıldığından ve yağlama etkisi ile iz çevresine rahatlıkla taşınmıştır. Dolayısıyla kuru ortamda baskın karakterde ilerleyen abrazyif aşınmanın tesiri azalmıştır. İşlemsiz numunede kabuklanmaya yol açan oksit filme bazı iz bölgelerinde rastlanmıştır. Bu durum işlemsiz numunede düşük korozyon direnci sebebiyle yoğun adeziv aşınmaya oksidatif aşınmanın eşlik ettiğini göstermektedir.



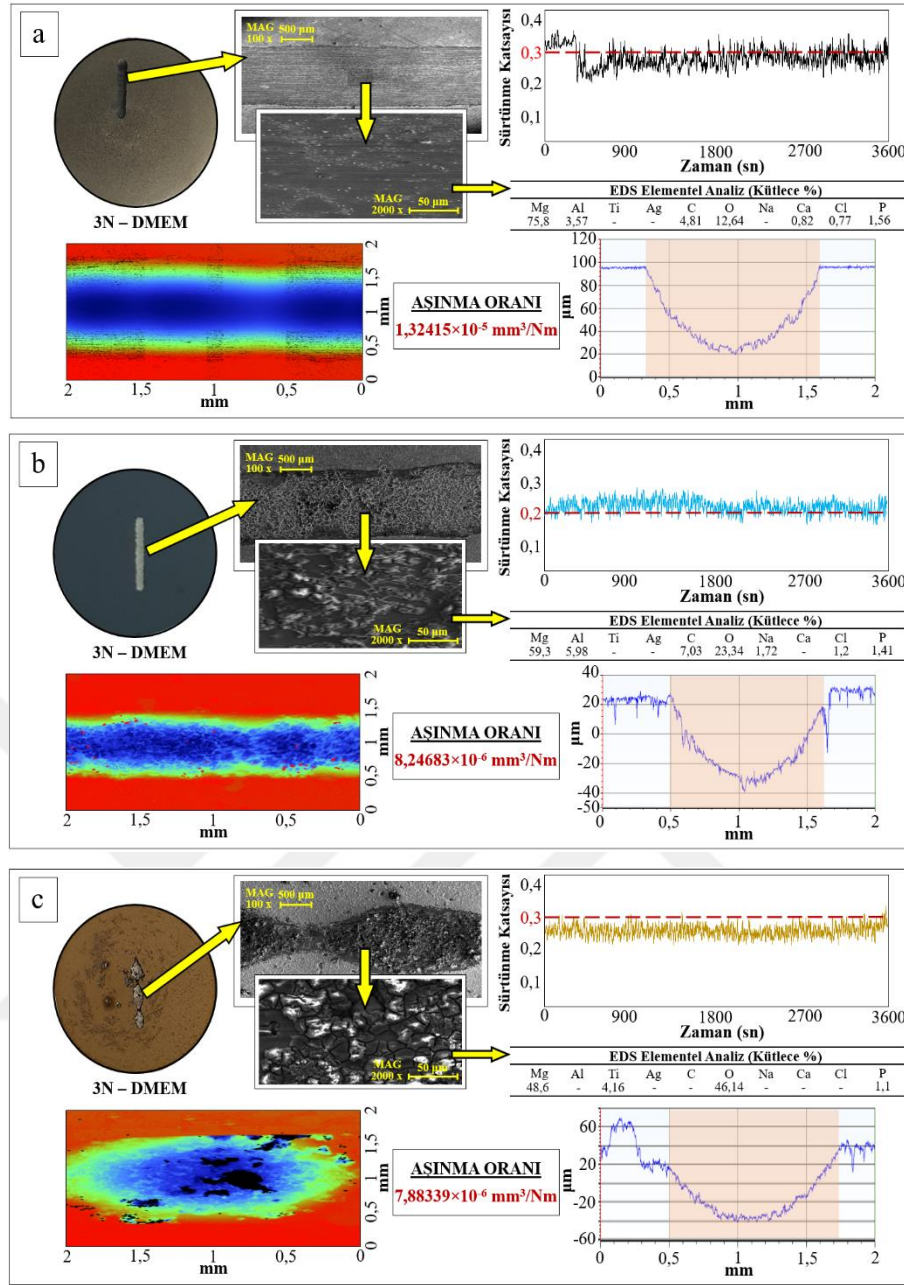
Şekil 61. 3N’lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

Sürtünme katsayıları incelendiğinde işlemsiz numune için artan karakterdeki bir sürtünme katsayısı zaman grafiğinden söz etmek mümkündür. Bu durum hidrodinamik yağlamanın varlığına işaret kabul edilebilir. Düşük yüzey pürüzlülüğü ve artan yük bu salınımı tetiklemiştir. Kaplı numunelerde ise daha sert ve pürüzlü yapı çoğu deneyde olduğu gibi kararlı

bir seyre sebep olmuştur. Bu şartlarda işlemsiz numune için sürtünme katsayısı 0,25, AlTiN için 0,23 Ag doplu TiN' de ise 0,26 mertebesinde. 3N'luk kuru ortamda gerçekleştirilen deneylere kıyasla iz derinlikleri yağlamanın etkisi ile düşmüştür. İşlemsiz numunede iz derinliğinin maksimum olduğu bölgede yer alan lokal kabuklanmalar bu bölgede ölçümün homojen yapısını etkilemiştir.

Aşınma oranları büyükten küçüğe sırasıyla işlemsiz, AlTiN ve Ag doplu TiN şeklinde sıralanmaktadır. 1N'luk sıvı ortam şartları ile aynı sıralama elde edilmiştir. 3N'de çok büyük miktarda kaplamaların hasar almalarına karşın deney başlangıcındaki adeziv aşınma direncinin katkısı toplam aşınma direncine yansımıştır. Ayrıca bir miktar daha yüksek yüzey sertliği gösteren Ag doplu TiN filmde en düşük aşınma direncinin elde edilmesi beklenen bir sonuçtur. Bunun yanı sıra yine iz bölgesinden alınan EDS ölçümleri de aşınma oran hesabındaki sıralamayı destekler niteliktedir. Tuz ve oksijen konsantrasyonun yüksek çıkmasına rağmen kütlece Mg miktarının en düşük olduğu ölçüm Ag doplu TiN filme sahip yüzeyinden alınmıştır (Şekil 61c).

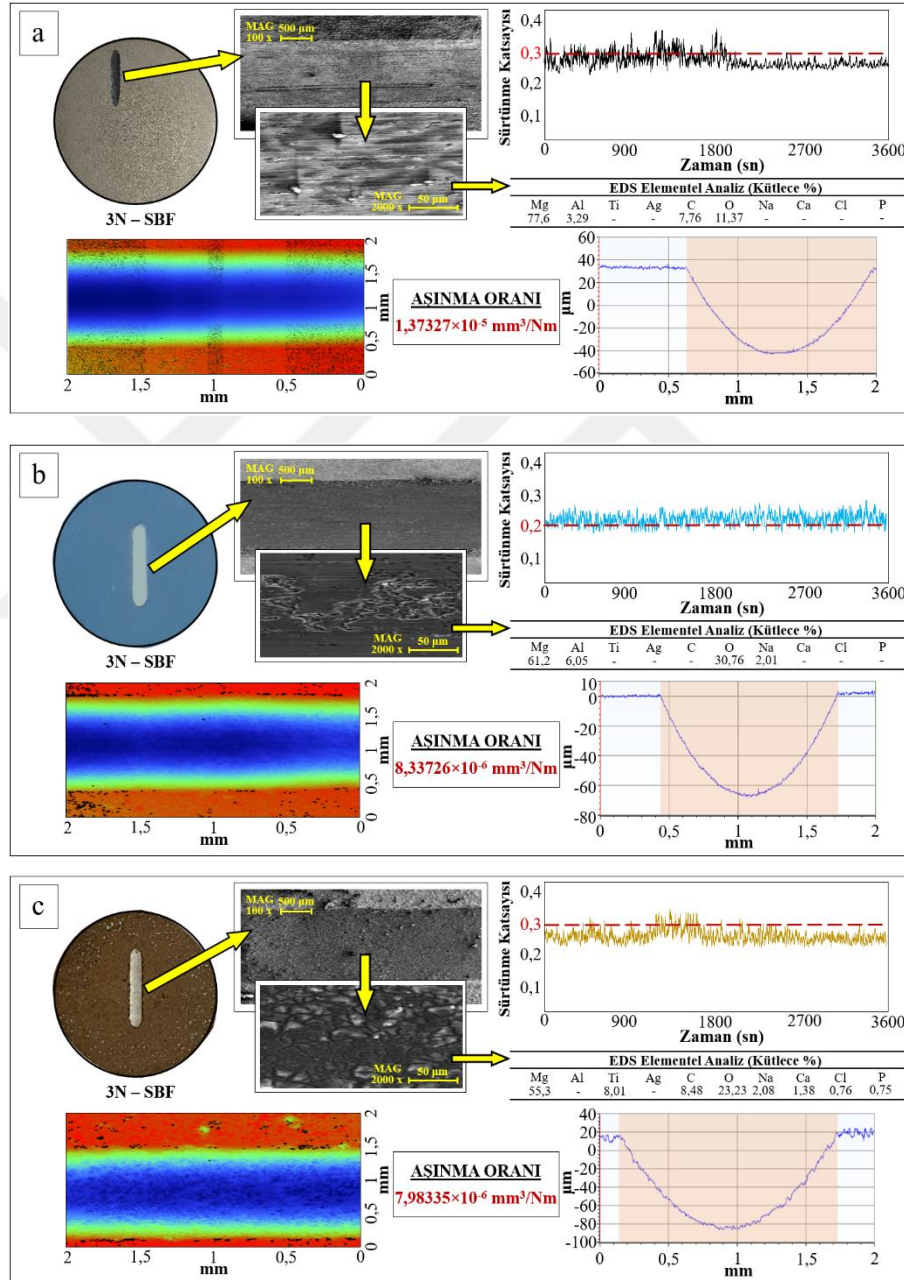
DMEM ve SBF çözeltileri kullanılarak 3N yük eşliğinde gerçekleştirilen deneyler sonucu ortamda var olan yüksek iyon derişimleri nedeniyle aşınma izi yüzeylerinde yoğun korozyon ataklarına rastlanmıştır (Şekil 62 ve Şekil 63). İz genişlikleri 1N kuru deney şartlarından daha büyük olmakla birlikte PBS çözeltisinde 3N'lik yük altında gerçekleştirilen deneylerle oldukça yakındır. İşlemsiz numune yüzeylerinde aynı çözeltilerin kullanıldığı şartlar ile kıyasla 1N luk yük altındaki deneylere göre korozif oluşumlar yüzeylerde daha zayıftır. 3 kat artan aşınma yükü neticesinde aşınma topunun oksit tabanlı kararsız yapıları kırması daha kolay hale geldiği için yüzeylerde daha belirgin aşınma izleri görülebilmektedir (Şekil 62 ve Şekil 63). Kaplı numuneler için hasar daha farklı bir proses ile ilerlemiştir. Nitrür esaslı filmler aşınma direncini nispi olarak artırdığından, çözeltilerden gelen korozif ataklar taban malzemeye ulaşmadan önce kaplama filmlerinde etkili olmuştur. İnce filmlerin elementel içeriğine bağlı olarak ortaya çıkan korozyon ürünleri (titanyum oksit ve alüminyum oksit) işlemsiz numuneye kıyasla 3N yüke karşı daha güçlü bir adezyon sağlamış ve yüzeyde tutunabilmiştir. Dolayısıyla toplam aşınma miktarında kaplanmış numuneler daha yüksek performans gösterse bile iz yüzeylerinde daha yoğun korozif oluşumlar gözlemlenmiştir. Tüm deney şartları için aşınma oranlarına ait değerler Şekil 64a ve Şekil 64b' de verilmiştir.



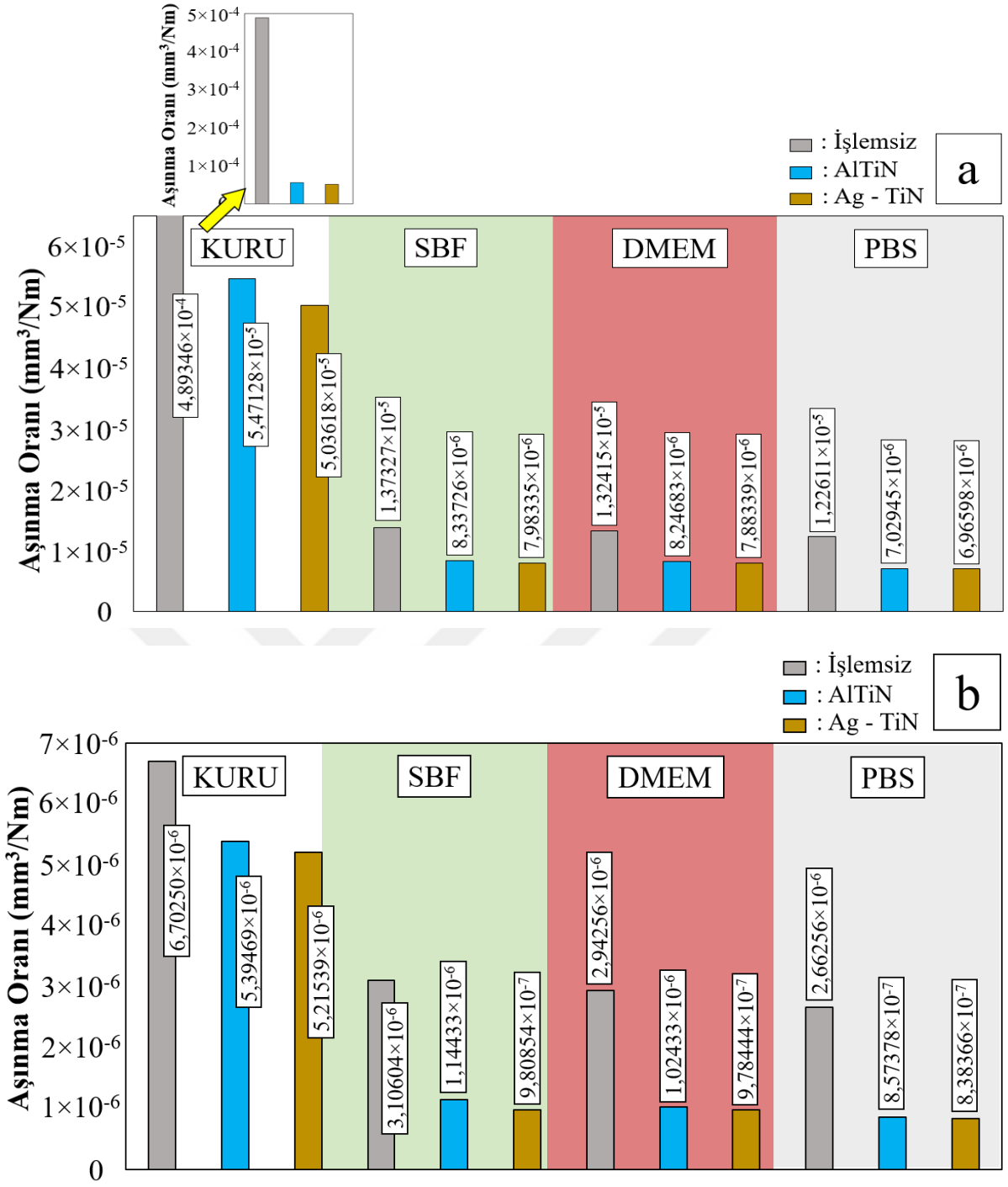
Şekil 62. 3N’lik yük altında DMEM sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

Sürtünme katsayılarındaki salınım diğer tüm şartlarda olduğu gibi işlemsiz numunelerde daha dengesiz bir seyir göstermiştir. Kaplı numunelerde ise korozyon mekanizmasının daha az ya da fazla etki göstermesinden bağımsız olarak işlemsiz numunelere göre daha kontrollü bir oksidatif etki göstermesi nedeniyle sürtünme katsayılarındaki salınım oldukça azdır. İz derinliklerine bakıldığında işlemsiz numunede yaklaşık 80 µm değerinde ölçümler alınmıştır. Bu değer kaplı numunelerde 60 µm ye kadar gerilemiştir. Hem aşınma direncindeki artış hem de izlerin az da olsa korozyon ürünleri ile dolması bu düşüşün nedenlerindendir. Aşınma oranları incelendiğinde; işlemsiz numunede 3N kuru ortam ile kıyasla tüm sıvı ortamdaki oranlar daha düşüktür. En yoğun oksidatif aşınmanın görüldüğü DMEM VE SBF ile yapılan

çözeltilerden alınan ölçümlerde dahi kuru ortamla kıyasla aşınma oranlarında yaklaşık olarak % 97 kadar azalma görülmektedir. İşlem görmüş numunelerde bu oran % 85' e kadar gerilemiştir. İz bölgelerinden alınan EDS ölçümlerine göre DMEM ve SBF çözeltilerinin her ikisinde de toplam aşınma miktarının arttığını gösteren kimyasal kompozisyon değişimleri elde edilmiştir. Özellikle taban malzemeden gelen Mg elementine ait kütlece miktarlarda önemli derecede artış görülmektedir. Bunun yanı sıra ortam kaynaklı tuz muhteviyatı kütlece değerlere de yansımıştır (Şekil 62b-c ve Şekil 63b-c).



Şekil 63. 3N’lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen aşınma deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



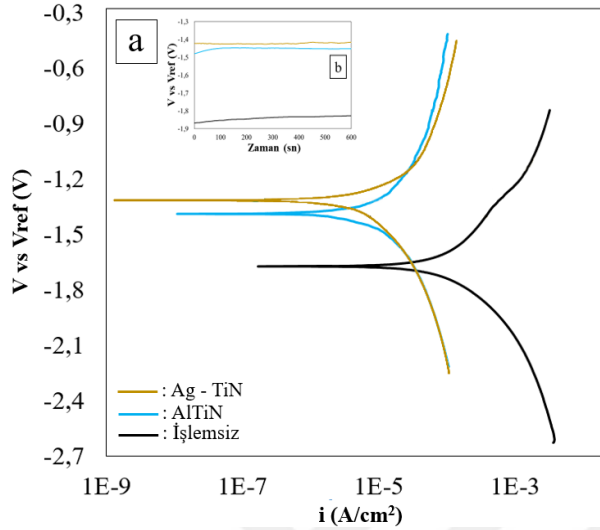
Şekil 64. 3N'lik yük için tüm şartlara ait aşınma oranları (a), 1N'lik yük için tüm şartlara ait aşınma oranları (b).

Tribokorozyon analizleri

Üç farklı deney şartı için tribokorozyon parametrelerinin belirlenmesi adına aşınma tatbik edilmeden sadece potansiyodinamik polarizasyon, açık devre potansiyeli altında aşınma, katodik koruma altında aşınma ve potansiyodinamik polarizasyon ile birlikte aşınma testleri uygulanmıştır. Çözelti ve yük varyasyonları ile deneyler sıralı biçimde gerçekleştirilmiştir.

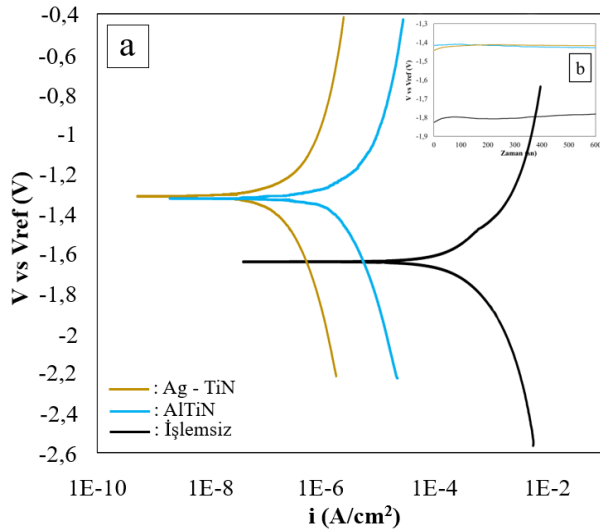
Potansiyodinamik polarizasyon

Korozyon mekanizmasının etkisi ile malzemede meydana gelecek kütle kaybının hesaplanması için üç farklı sıvı ortamında deneyler gerçekleştirilmiştir. -0,8 V ile 1 V potansiyel aralığında 0,5 mV/sn tarama hızı kullanılmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrileri ve sonuçlar Şekil 65, Şekil 66 ve Şekil 67’de gösterilmiştir.



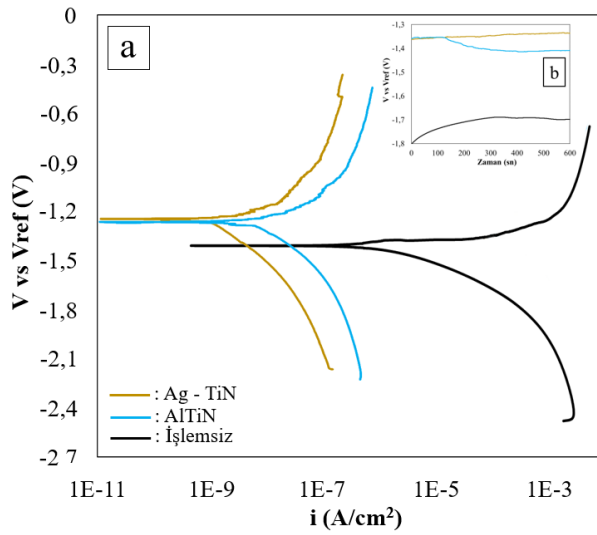
SBF ÇÖZELTİSİ			
Deney sonuçları	İşlemsiz	AlTiN	TiN - Ag
E_{kor} (V)	-1,67	-1,39	-1,3
i_{kor} (A/cm ²)	525×10^{-6}	$2,34 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-6}$
Korozyon hızı (mm/yıl)	11,78	$5,25 \times 10^{-2}$	$4,78 \times 10^{-2}$
Chi kare	$42,52 \times 10^{-3}$	$4,659 \times 10^{-3}$	$42,03 \times 10^{-3}$
Korozyon Sonrası Numune Yüzeyleri			

Şekil 65. SBF çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait test sonuçları, tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).



DMEM ÇÖZELTİSİ			
Deney sonuçları	İşlemsiz	AlTiN	TiN - Ag
E_{kor} (V)	-1,64	-1,32	-1,31
i_{kor} (A/cm ²)	227×10^{-6}	$8,98 \times 10^{-7}$	$9,02 \times 10^{-8}$
Korozyon hızı (mm/yıl)	5,095	2×10^{-2}	2×10^{-3}
Chi kare	$42,52 \times 10^{-3}$	$18,78 \times 10^{-3}$	$1,203 \times 10^{-3}$
Korozyon Sonrası Numune Yüzeyleri			

Şekil 66. DMEM çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait test sonuçları, tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).



PBS ÇÖZELTİSİ			
Deney sonuçları	İşlemsiz	AlTiN	TiN - Ag
E_{kor} (V)	-1,41	-1,24	-1,23
i_{kor} (A/cm²)	$1,13 \times 10^{-6}$	$8,22 \times 10^{-8}$	$7,61 \times 10^{-9}$
Korozyon hızı (mm/yıl)	$0,253 \times 10^{-3}$	184×10^{-5}	17×10^{-4}
Chi kare	$263,4 \times 10^{-3}$	$23,15 \times 10^{-3}$	$16,54 \times 10^{-3}$
Korozyon Sonrası Numune Yüzeyleri			

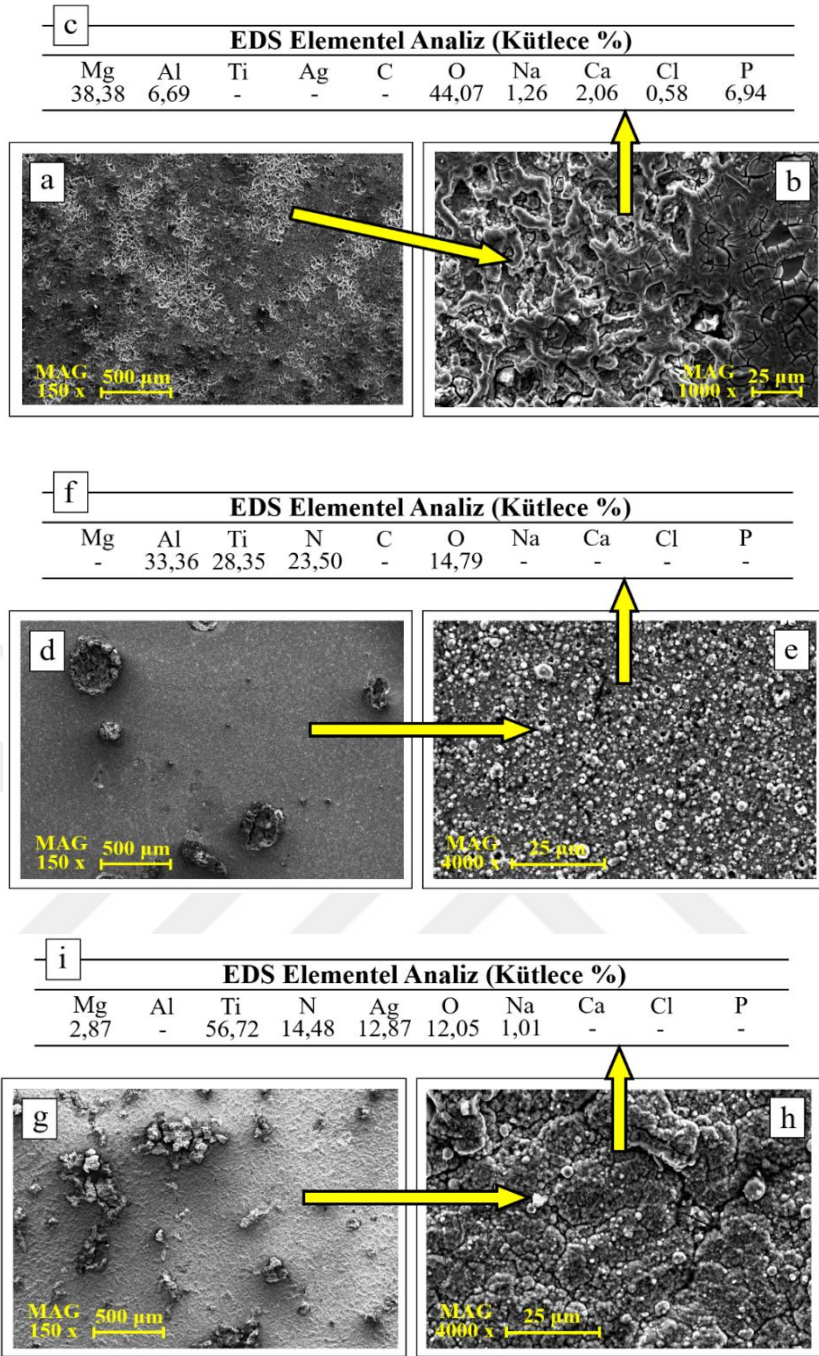
Şekil 67. PBS çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait test sonuçları, tarama (a), açık devre potansiyelleri (b), sonuç tablosu (c).

İlk olarak SBF çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen deneylere ilişkin sonuçlara bakıldığında işlemsiz numuneye göre kaplı her iki numunenin de oldukça soy karakterde davranış gösterdiği açıktır. OCP eğrileri 100 sn sonrasında daha kararlı bir seyir yakalamıştır (Şekil 65b). İşlemsiz numuneye ait açık devre potansiyeli negatif bölgede en alt sırada kalmıştır (-1,83 V). Ag doplu TiN mutlak değerce en küçük potansiyele sahiptir (-1,42 V), AlTiN' nin ise kararlı hale geçtiği değer -1,45 V olarak ölçülmüştür. Açık devre potansiyellerinin okunmasının ardından elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine göre (Şekil 65a), işlemsiz numune en düşük E_{kor} değerine sahiptir (-1,67 V) ve dolayısıyla en ilk korozyona uğrayan gruptur. AlTiN e ait E_{kor} değeri (-1,39 V) Ag doplu TiN filmin E_{kor} değerine oldukça yakındır (-1,3 V). Akım yoğunluklarına ilişkin değerlendirmelerin korozyon potansiyelleri ile paralel olduğu söylenebilir. İşlemsiz numunenin akım yoğunluğu, üzerinde film barındıran numunelere göre oldukça fazladır. Bu fark korozyon hızlarına yansımıştır. Dolayısıyla numunelerin korozyona uğradıkları ilk andan itibaren toplam korozyon miktarlarına bakıldığında minimum korozyon hasarı Ag doplu TiN filmidir. Bu durum sızıntı halinde ilerleyen elektrolitin kaplı numunelerde taban malzemeye daha geç ulaştığının bir kanıtıdır. Üçlü film yapısındaki AlTiN ' nin sızıntıyı engelleme kabiliyetinin Ag doplu TiN ' ye bir miktar daha düşük olduğu, aktif çözünmenin daha hızlı gerçekleştiği yorumu yapılabilir.

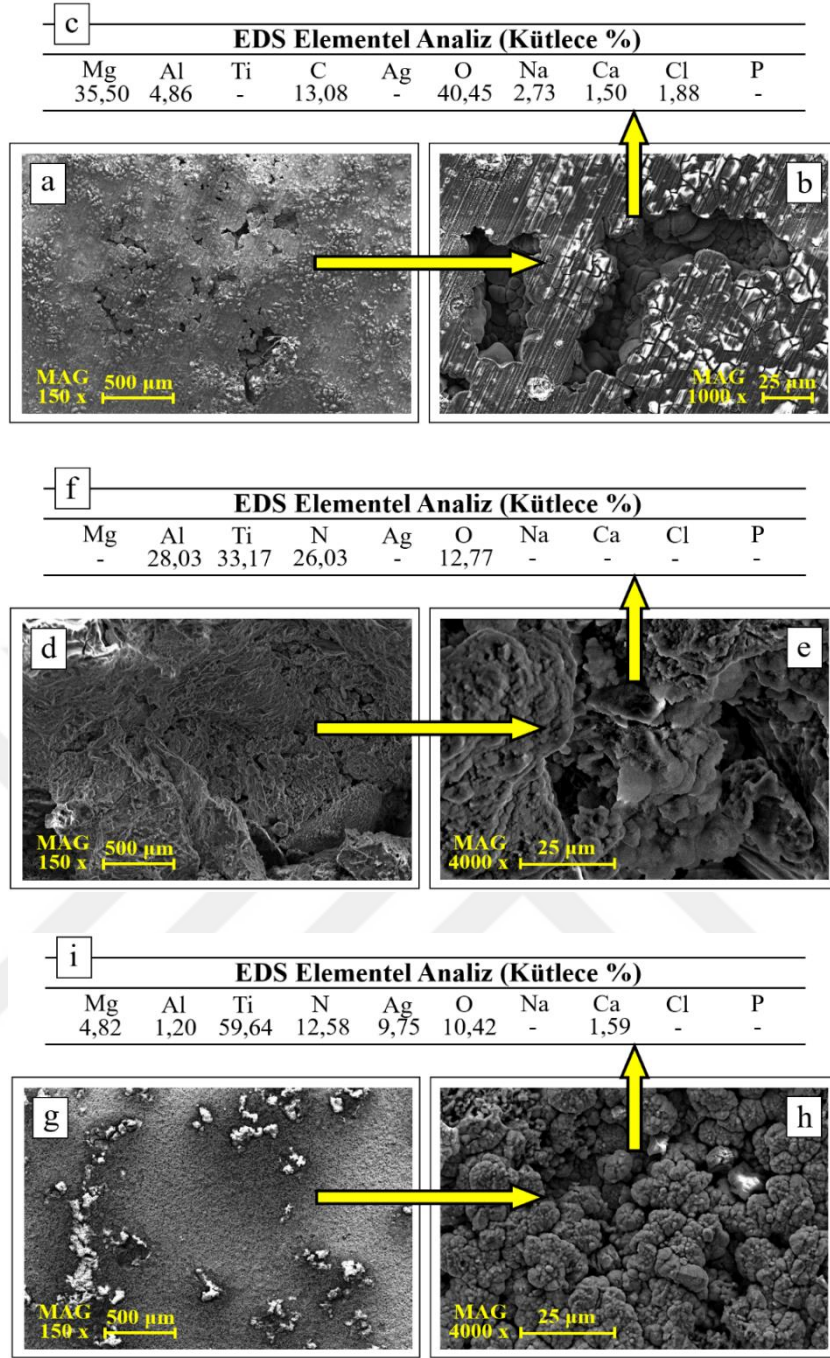
İşlemsiz numune ve kaplamalar arasındaki performans farkına ait gerekçeler DMEM ve PBS çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen deneyler için de geçerlidir. Ancak nicel değerler arasında yapılan kıyasa göre; PBS çözeltisindeki E_{kor} ve i_{kor} için korozyon direnci açısından olumlu yöndeki artış, anodik reaksiyonların bu ortamda bir miktar daha yavaşladığına işaret etmektedir. Şekil 66c ve Şekil 67c de polarizasyon sonrası elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. SBF ve DMEM çözeltilerinin yakın performanslarına bakıldığında, kısa süre içerisinde

gerçekleştirilen korozyon deneyleri açısından bu iki sıvının birbirine muadil olabileceği görülmektedir. Bu noktada PBS çözeltisi korozif olarak daha zayıf karakterdedir. Ayrıca PBS çözeltisindeki sonuçlara göre kaplı numunelerin korozyon performansları birbirine daha yakındır.

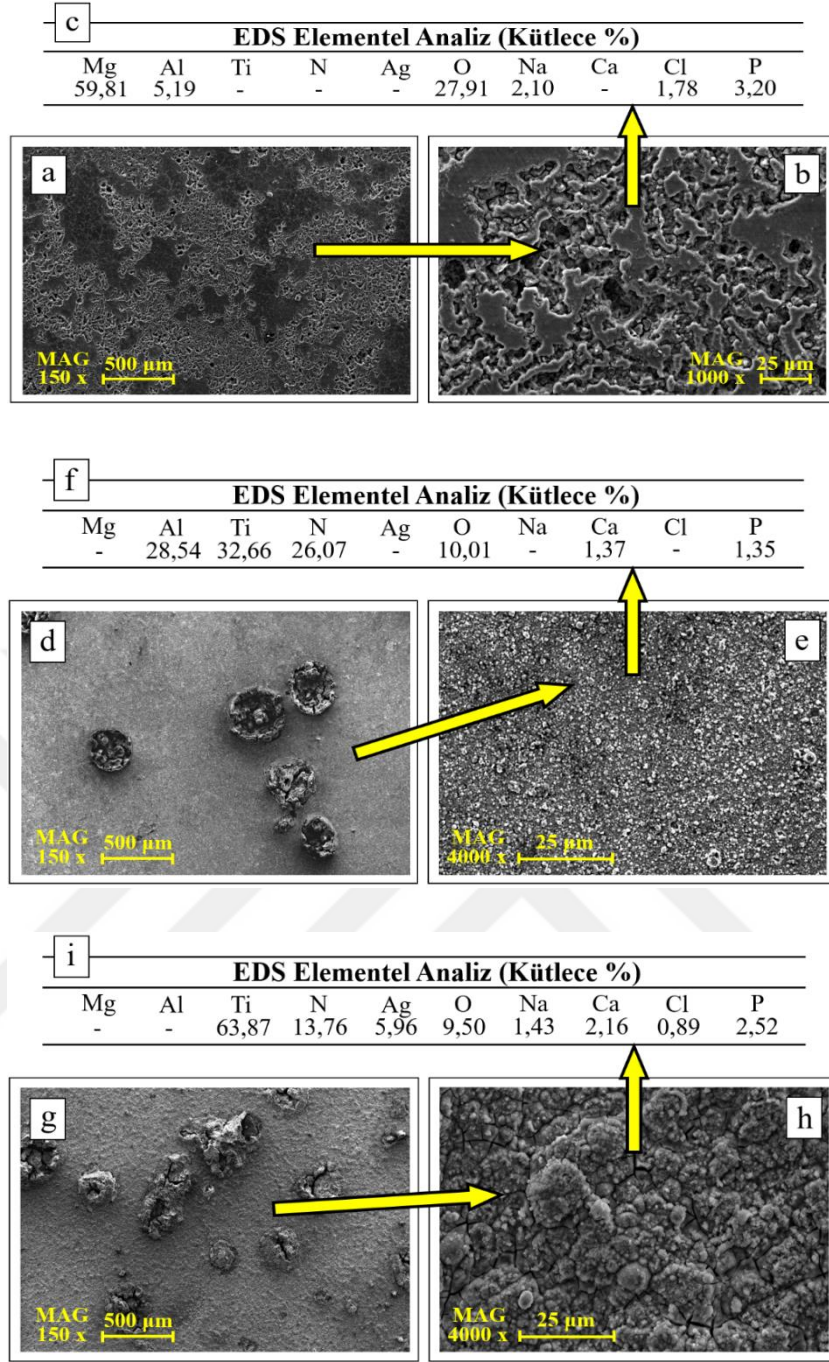
Deneyler sonrasında korozyona uğramış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde hasar türlerinin benzerliği dikkat çekmektedir. Her üç çözelti için de işlemsiz numune de yoğun bir üniform korozyon oluşumu gözlemlenmektedir (Şekil 68a, Şekil 69a ve.. Şekil 70a). Detay yakınlaştırmalarda yer yer oldukça derine inen çukurların varlığı söz konusudur. Bu bölgelerde yerleşen tuzlar hasarın tabana doğru ilerlemesine sebebiyet vermektedir. Kaplanmış yüzeylerin hasarları incelendiğinde hasarların lokalize olduğu, genel manada kaplamaların korunduğu söylenebilir. Kritik boyuta ulaşmış çukurcukların kaplı numunelerde benzer türde hasarlar (çukurcuk korozyonu) oluşturduğu gözlemlenmektedir. Korunmuş kaplama yüzeylerinden alınan EDS sonuçlarına göre; mevcut element muhteviyatı belli oranda değişmemesine rağmen gelişen oksijen varlığı dikkat çekmektedir (Şekil 68c, Şekil 69c ve.. Şekil 70c). Sıvı teması olan tüm yüzeyde oksitlenmenin varlığı, ilerleyen periyotta, hasarın yayılabileceğini göstermiştir. Korunmuş bölgeler erken dönem biyobozunurluk için geciktirici bir etkinin oluşturulduğuna işaret etmektedir.



Şekil 68. SBF çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 150 X (a), İşlemsiz 1000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 150 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 150 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).



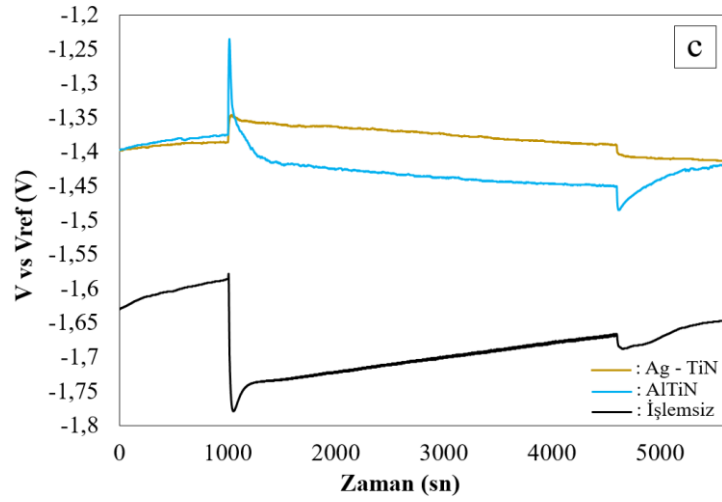
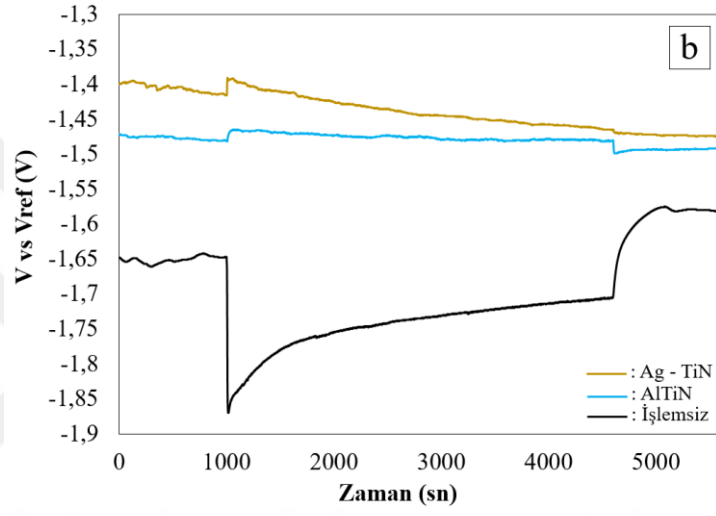
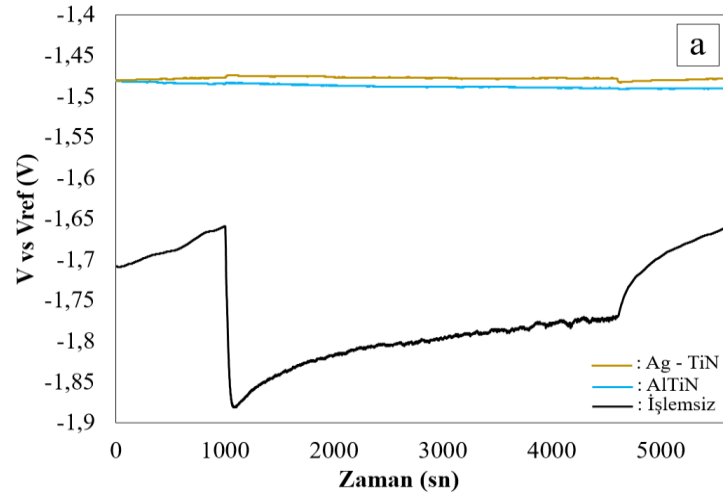
Şekil 69. DMEM çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 150 X (a), İşlemsiz 1000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 150 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 150 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).



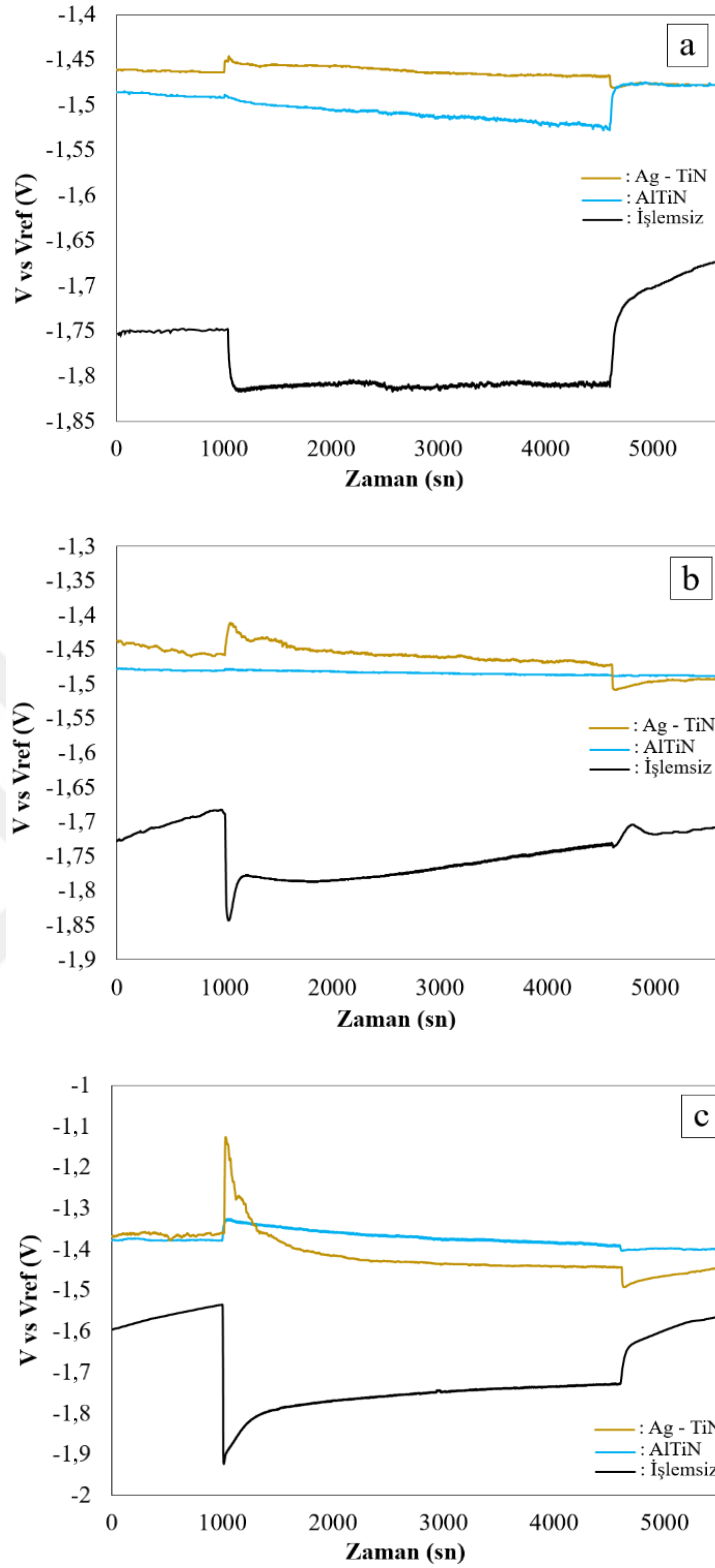
Şekil 70. PBS çözeltisi için potansiyodinamik polarizasyona ait SEM görüntüleri ve EDS ölçüm sonuçları, İşlemsiz 150 X (a), İşlemsiz 1000 X (b), İşlemsiz EDS (c), AlTiN 150 X (d), AlTiN 4000 X (e), AlTiN EDS (f), TiN - Ag 150 X (g), TiN - Ag 4000 X (h), TiN - Ag EDS (i).

Açık devre potansiyeli altında aşınma

Tribokorozyon deneyine ait işlem parametrelerinden biri olan T değerinin elde edilebilmesi için ikinci aşama olarak açık devre potansiyeli altında aşınma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu deneye ait grafikler Şekil 71 ve Şekil 72’ de verilmiştir.



Şekil 71. Açık devre potansiyeli altında 1N yük ile elde edilen potansiyel – zaman grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).



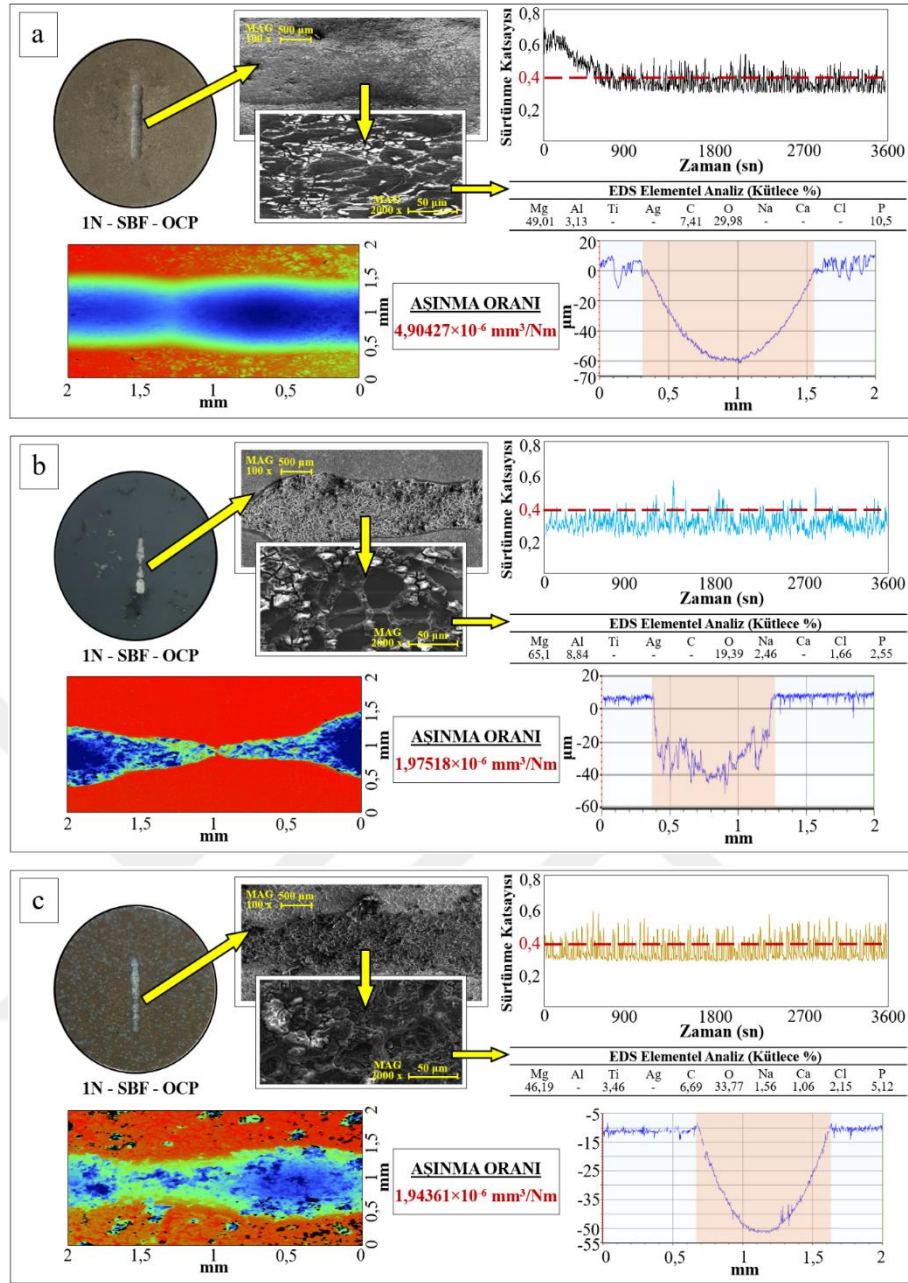
Şekil 72. Açık devre potansiyeli altında 3N yük ile elde edilen potansiyel – zaman grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).

Aşınmanın başlaması ile tüm şartlarda işlemsiz numunelerin sergiledikleri davranış aynıdır. Yükün miktarı ve çözeltinin türünden bağımsız olarak aşınma başladığı anda potansiyel değerleri bulundukları noktadan ciddi bir biçimde düşüşe geçmiştir. Aşınmanın etkisiyle yüzeyin aktif hale geçmesi bu durum ile ilişkilendirilebilir. Söz konusu bu anlık düşüşlerden

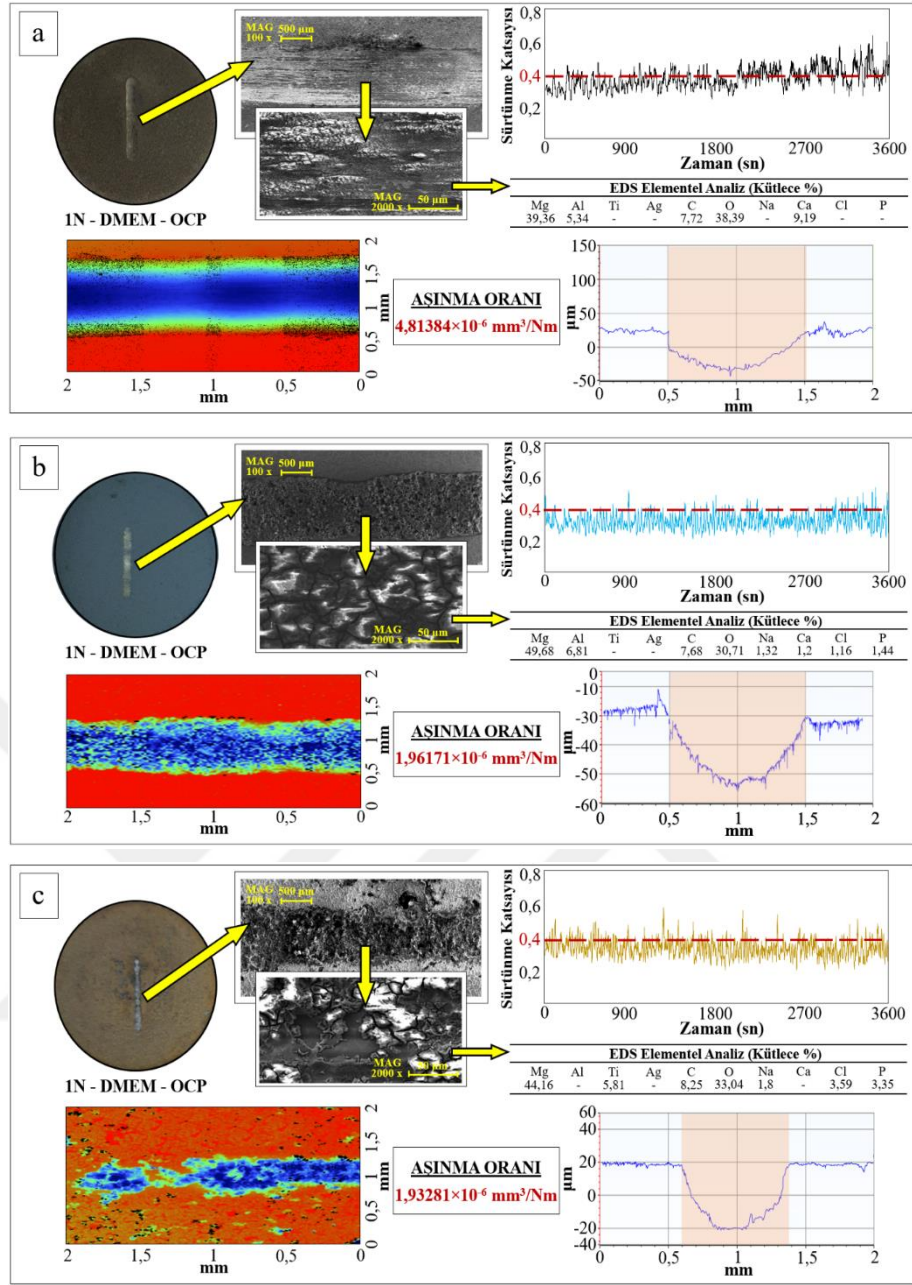
sonra bir yandan aşınma devam ederken bir yandan doğal korozyon sürecinin ilerlemesi grafiğin devamında salınımın karakteristiğini tayin etmiştir. Öyle ki işlemsiz numunelerde anlık düşüşün ardından potansiyellerdeki dengeli bir biçimde meydana gelen artış oksit tabakasının gelişerek etkin bir rol oynadığını göstermektedir. Aşınma topunun her tekrarlı hareketi ile daha aktif bir seyirle düşüşe geçmesi beklenen potansiyellerdeki bu artış, magnezyumun oldukça zayıf korozyon direnci ile açıklanabilir. Çok yüksek korozyon hızı sebebiyle anlık oksit tabaka oluşmakta her defasında aşındırılsa bile filmin doğal oksit film tabakası gelişmektedir. Yük 3N değerinde iken bile bu seyir değişmemiştir. Ancak daha güçlü inorganik tuz içeriğine sahip SBF çözeltisinde başlangıç potansiyel değerleri daha düşük değerde kalmıştır. DMEM çözeltisi için de benzer bir yorumda bulunmak mümkündür. PBS için ise eğriler bir miktar daha pozitif yönde seyretmiştir.

Kaplanmış numunelerin daha soy karakteri bu deneylerde de belirgin bir biçimde ön plana çıkmıştır. Daha pozitif değerlerde sıralanan eğrilerin salınımları da işlemsiz numuneden oldukça farklıdır. Aşınma mekanizmasının etkisi ile zayıflayan kaplamalar korozyon direnci açısından daha aktif hale gelmiş ve potansiyellerde düşüşler meydana gelmiştir. Genel olarak salınım miktarları kaplamalar için oldukça yakındır. Bu durum kaplamaların sertliklerinin yakın değerlerde olması ile açıklanabilir. Farkı meydana getiren etki korozyondur. Farklı çözeltiler arasındaki davranışlar karşılaştırıldığında; aynı kaplamaya sahip numuneler için çözelti etkisinin işlemsiz numuneler kadar olmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra aşınma topunun hareketi ile yüzeyde birikebilecek kalıntıların süpürülmesi sonucu kaplı filmin bir süre daha etkisini koruyarak korozyon direncine katkı sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca grafiklerin eğimlerine göre, 3N' lik yükün potansiyellerdeki düşüşü bir miktar hızlandırdığı görülmektedir. Bu noktada normal yükteki artışın, korozyon ve aşınma mekanizmalarının kümülatif etkisini artırdığı söylenebilir.

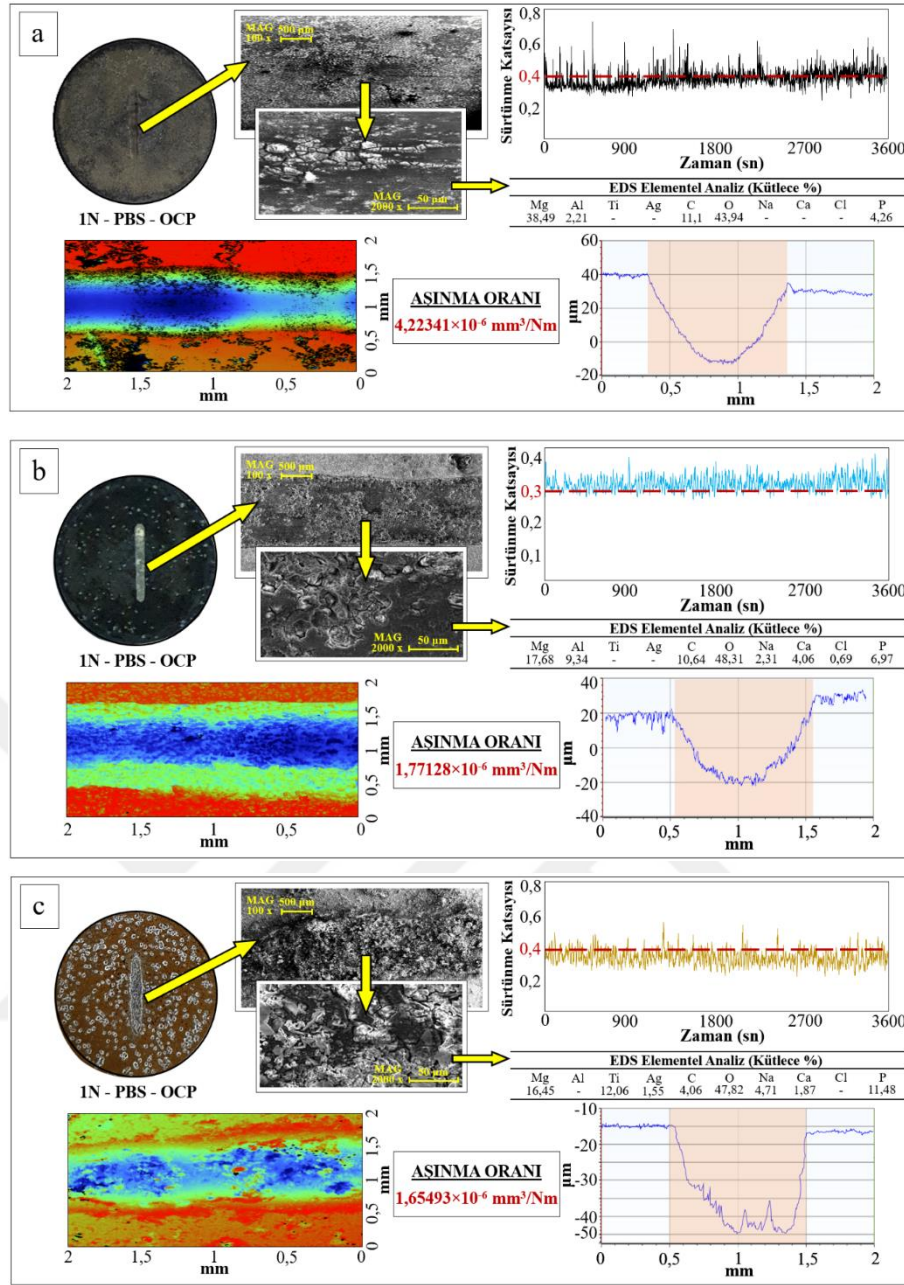
Şekil 73-78'de OCP altında aşınma deneyi sonucu elde edilen izlere ait SEM görüntüleri, 3D profilleri, iz derinlikleri ve sürtünme katsayılarına yer verilmiştir. İzlerin SEM görüntüleri incelendiğinde sıvı ortamda yapılan aşınma testlerine benzer morfolojik yapıların geliştiği görülmektedir. Ancak test prosedürü gereği uzayan deney süresi sebebi ile izlerde korozyon hasarlarının daha fazla geliştiğinden söz edilebilir. Buna bağlı olarak aşınma oranları da sıvı ortamdaki aşınma testlerine göre bir miktar artmasına rağmen (aynı çözelti, yük ve numune kıyaslandığında) kuru ortamdaki testlerden daha düşük çıkmıştır. Bu kıyasa göre, OCP altındaki deneylerde korozyon oluşumu gözlemlenmesine karşın kuru ortamdaki malzeme kaybı daha fazla olmuştur. Dolayısıyla OCP altındaki ölçümlerde de yağlamanın aşınma oranına olumlu katkı verdiği söylenebilir.



Şekil 73. 1N'lık yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



Şekil 74. 1N'lık yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

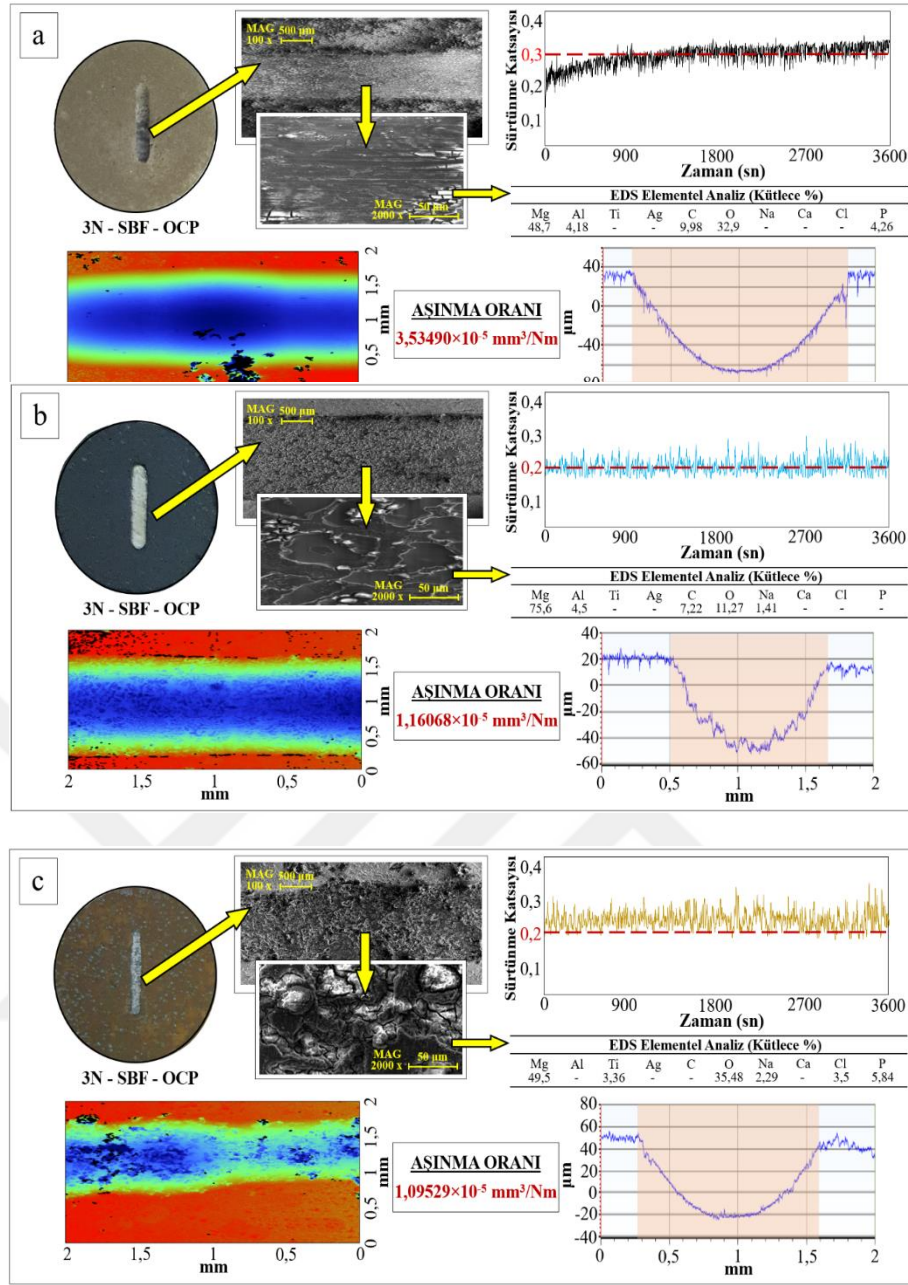


Şekil 75. 1N'lık yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

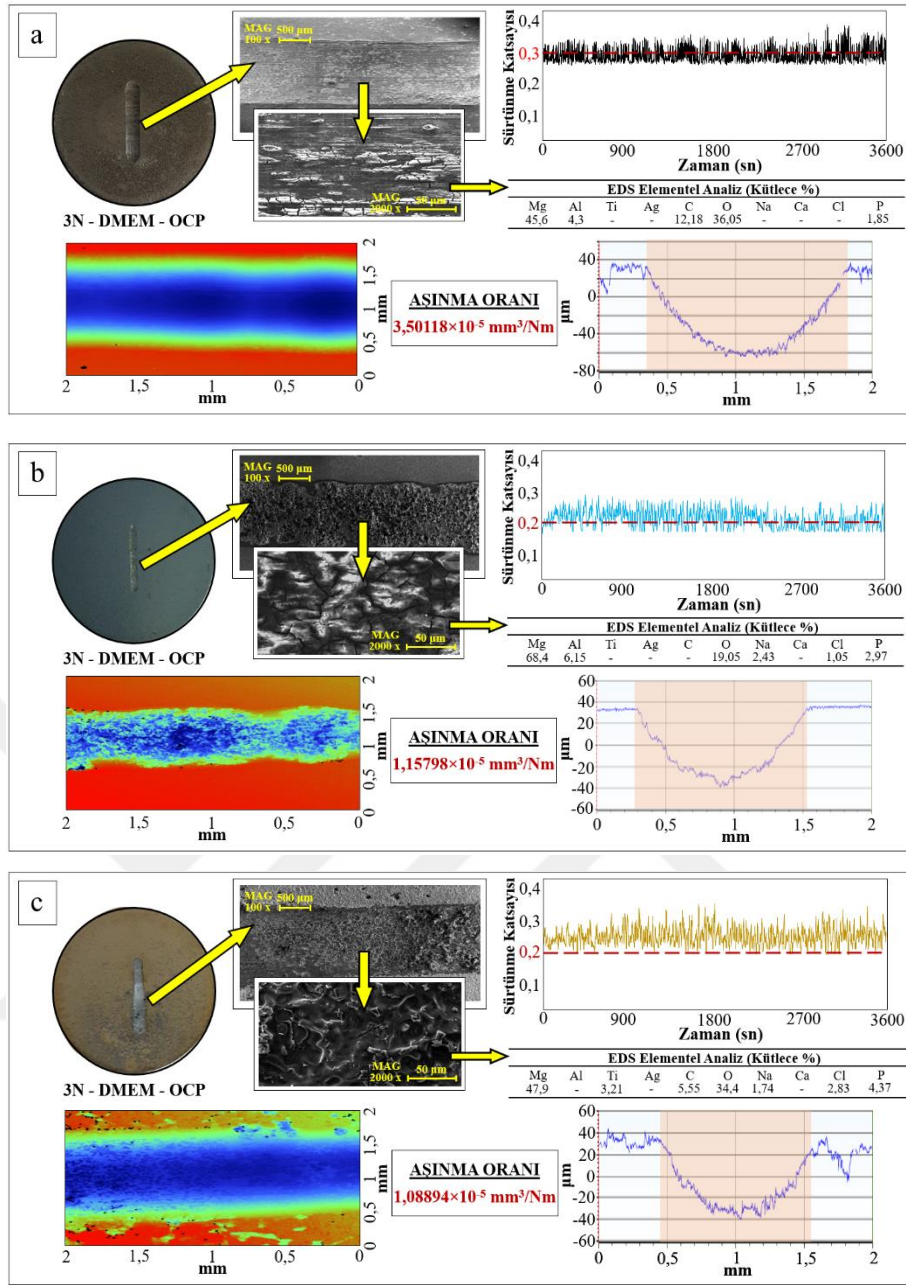
SBF çözeltisindeki deneylerde iz içerisinde daha yoğun korozif oluşumların varlığı söz konusudur. 3N lük yükte izler daha belirgin ve adeziv aşınmanın karakteri daha baskın niteliktedir. Ancak bu yükte dahi yer yer korozif birikintiler mevcuttur. Ölçülen iz derinlikleri aşınma oranlarına genel anlamda paraleldir. Ancak korozyonun daha baskın olduğu yerlerde izlerin derinlik düşmüştür. Sürtünme katsayıları incelendiğinde genel olarak sıvı aşınmaya yakın sonuçlar elde edilse de, bazı korozif ataklar iz pürüzlülüğünü etkilemiştir. Bu düzensiz dağılımdaki tepelik ya da çukurcuklar sürtünme katsayılarında bir miktar sapmaya sebebiyet vermiştir. Aşınma oranları, çözeltiye ait iyon derişimi ve yük arttıkça artmıştır. Ag doplu TiN kaplı numunede en düşük aşınma oranları elde edilmiştir. İşlemsiz numuneye kıyasla kaplı

numunelerin aşınma oranları birbirine daha yakındır. Aşınma izlerinde korozyon oluşumunu güçlendirecek parametreler (süre, potansiyel farkı gibi) arttıkça, işlemsiz numuneden ölçülen aşınma oranları ile kaplı numunelerden elde edilen oranlar arasındaki fark daha da artmıştır.

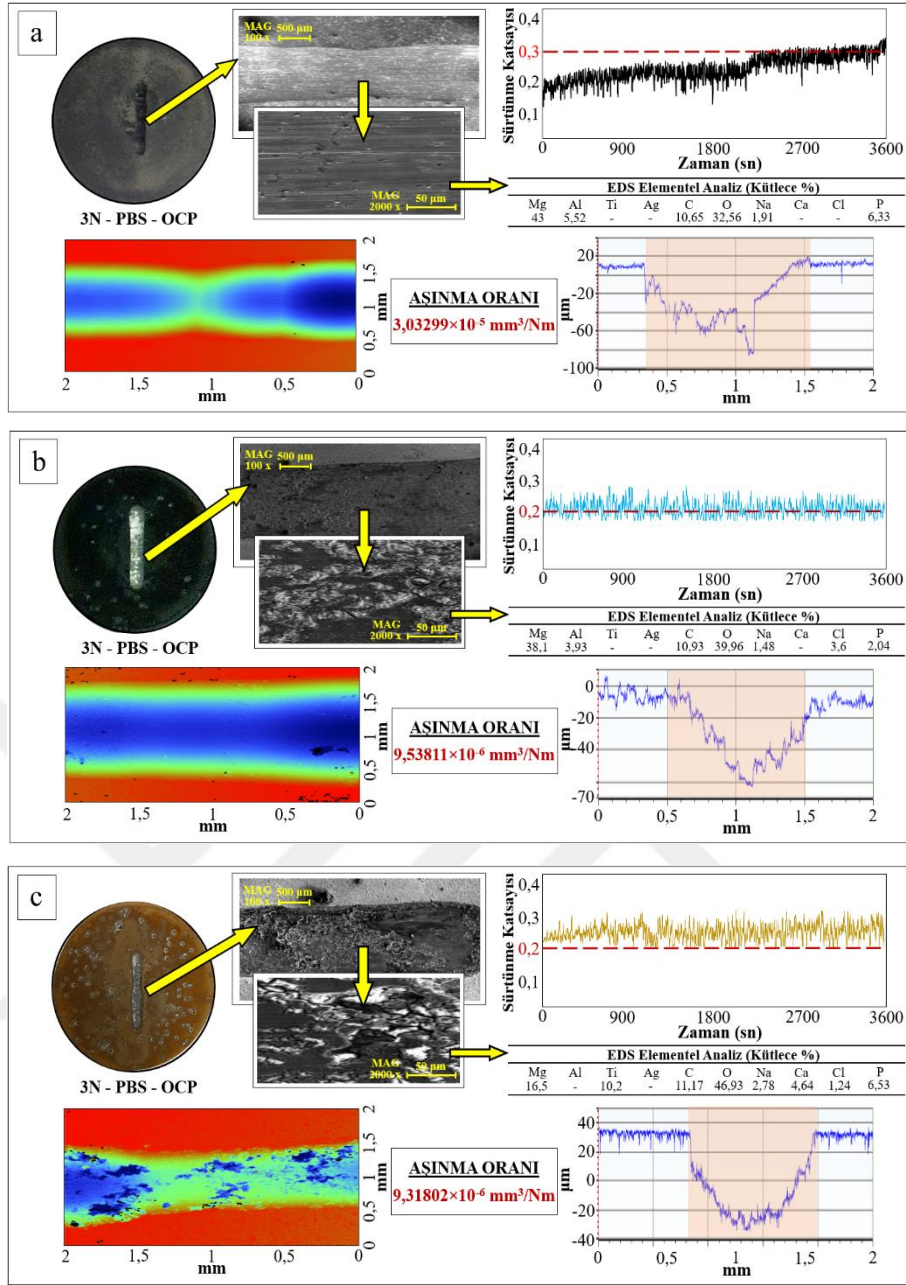
Aşınma iz bölgelerinden alınan EDS ölçümlerinde kaplı numunelerde dâhil olmak üzere oksit muhteviyatının yanı sıra magnezyum elementinden de yüzdece kütle tespit edilmiştir. İzin derin bölgelerinde taban malzemeye ulaşıldığı görülmektedir. İşlemsiz numunelere ait bazı ölçümlerde magnezyumun daha az kütlece yüzdeye sahip olduğu görülmüştür. Bu numunelerde oksijen yüzdesi de oldukça fazladır. Bu durum izin o bölgesinde oksit film yoğunluğunun fazla oluşuna işaret etmektedir. Sürtünme katsayılarındaki salınım sebebiyet veren yer yer oksit oluşumu EDS ölçümlerinden elde edilen kütlece dağılım ile kanıtlanmıştır. Bu değişken durumun izlerin tamamında görülmesi söz konusu değildir. Oldukça karmaşık ve değişken bu morfolojik karakterin tahlili oldukça güçtür. Aşınma izinin tüm uzunluğunda; kaplamanın lokal olarak korunduğu bölge, tabana yaklaşılmış veya açığa çıkmış bir bölge, zayıflamış filmin korozyona uğradığı bölge ya da tabanın korozyona uğradığı bir bölgeye rastlanılabilmektedir.



Şekil 76. 3N'lık yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



Şekil 77. 3N'lık yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



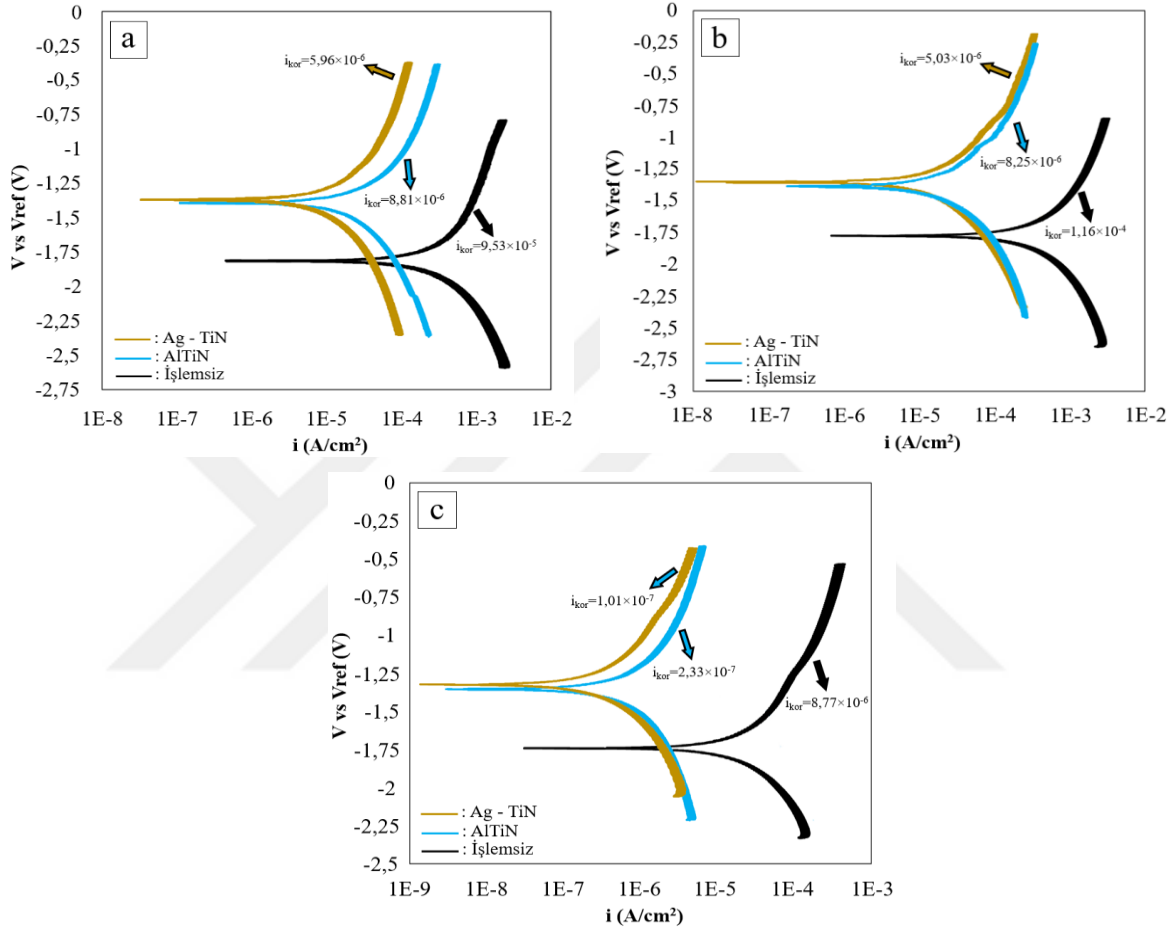
Şekil 78. 3N’lık yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

Potansiyodinamik polarizasyon ile aşınma

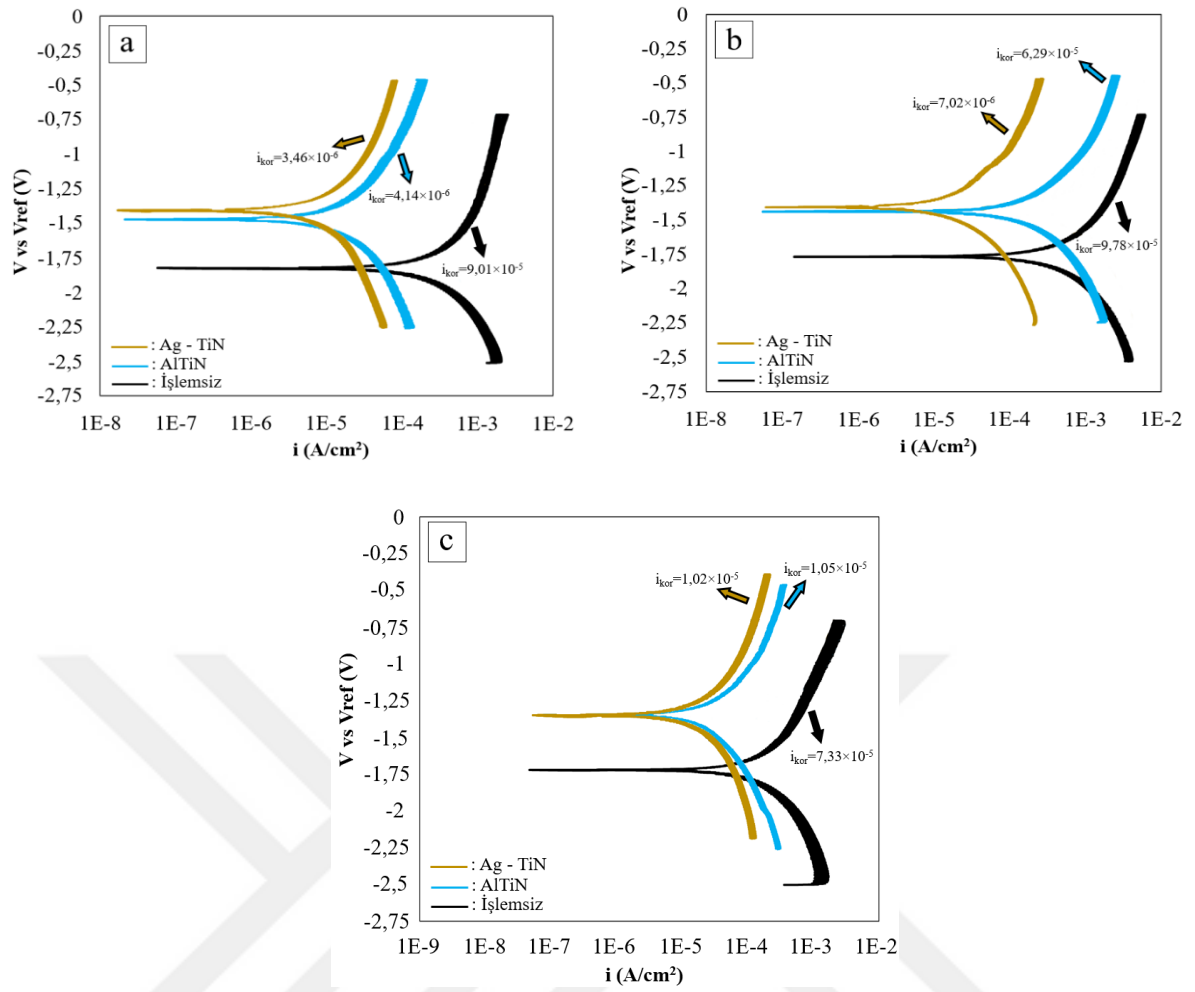
Tribokorozyon deneyine ait işlem parametrelerinden bir diğeri olan C_w değerinin elde edilebilmesi için üçüncü aşama olarak potansiyodinamik polarizasyon ile aşınma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu deneye ait grafikler Şekil 79 ve Şekil 80’ de verilmiştir.

Tüm deneylerde, aşınmasız gerçekleştirilen tarama eğrilerine göre hem anodik hem de katodik kollarda önemli ölçüde salınımların gerçekleştiği görülmektedir. İşlemsiz numunelerde bu salınım daha belirgin bir biçimde ortaya çıkmıştır. Bu durum aşınma frekansına ve korozyona uğrama hızına bağlı olarak taban malzemedeki oksit tabakanın sürekli hızlı bir biçimde oluşup bozulmasının bir sonucudur. İşlemsiz numunenin akım yoğunluğu her üç sıvı

içerisinde de en yüksek değerdedir. PBS çözeltisinde daha soy karakterde bir davranış sergileyen numuneler, SBF içerisinde daha az dirençli bir eğilim göstermiştir. Kaplı numunelere bakıldığında korozyon potansiyelleri arasındaki fark oldukça azalmıştır. Aşınmanın da etkisi ile kaplamalardaki hasarın artması sonucu, korozyon direnci noktasında filmlerin arasındaki performans farkı azalmıştır. Buna rağmen tüm çözeltilerde Ag doplu TiN filmin en soy seviyede kaldığı görülmektedir.

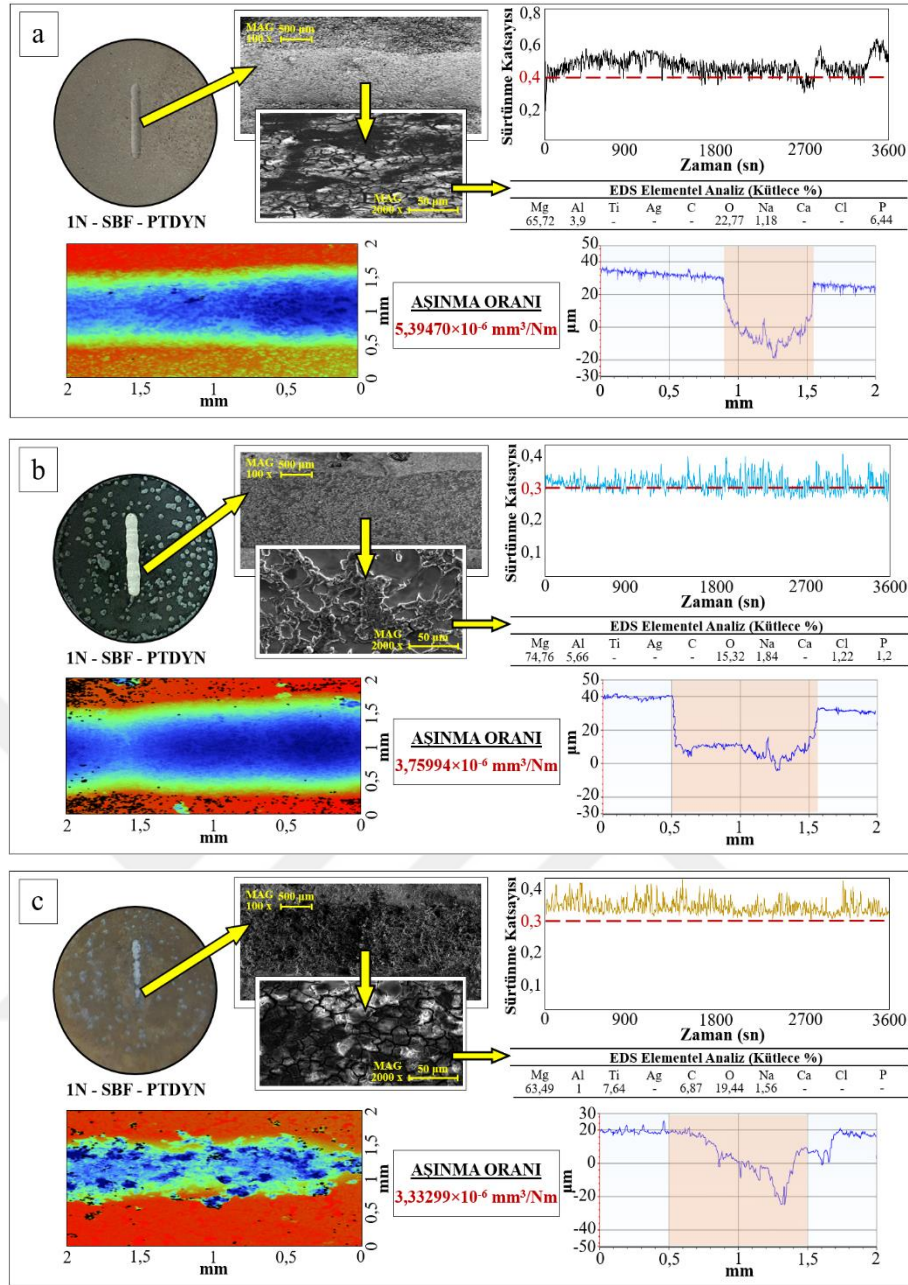


Şekil 79. Potansiyodinamik polarizasyon ve 1N yük ile elde edilen potansiyel – akım yoğunluğu grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).

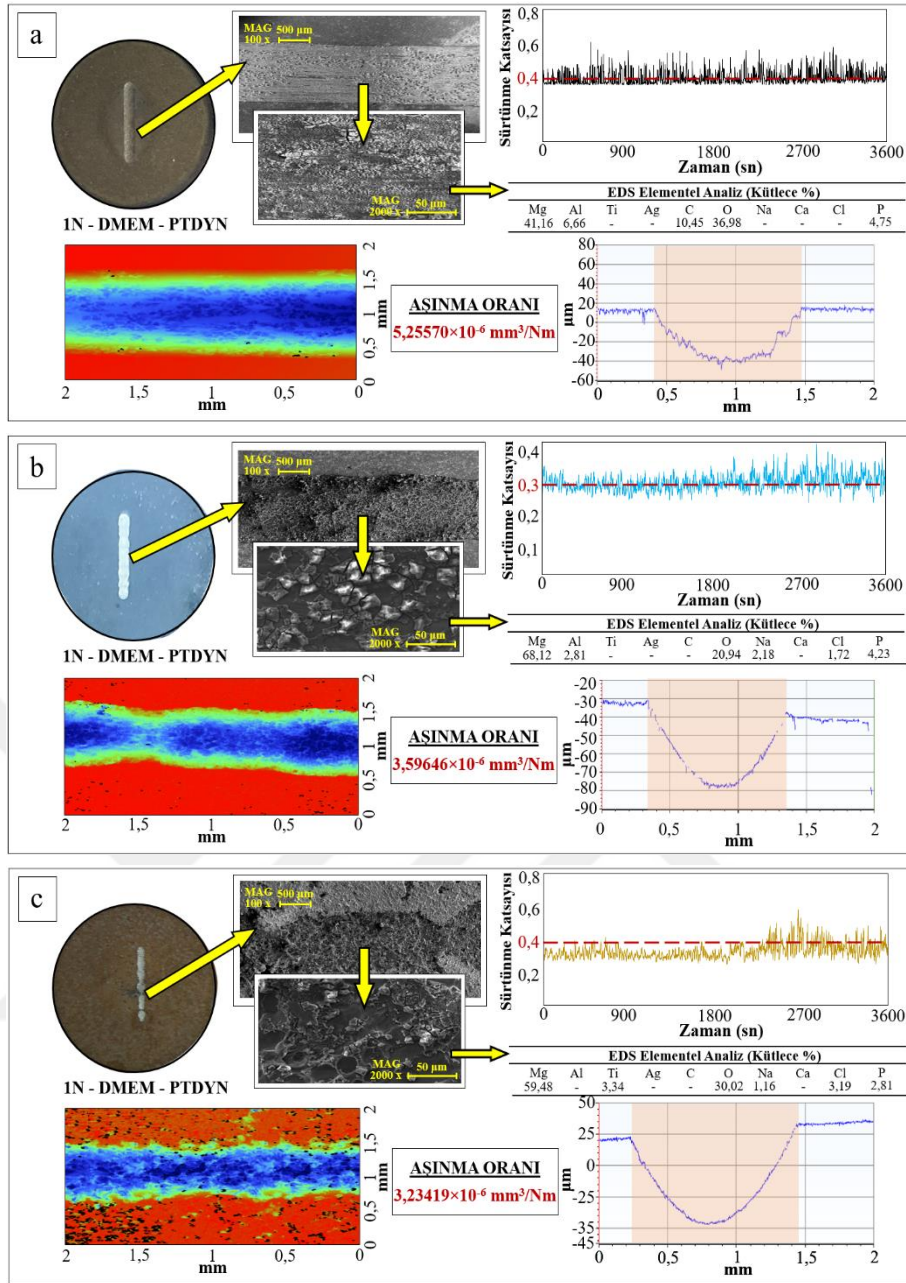


Şekil 80. Potansiyodinamik polarizasyon ve 3N yük ile elde edilen potansiyel – akım yoğunluğu grafikleri, SBF (a), DMEM (b), PBS (c).

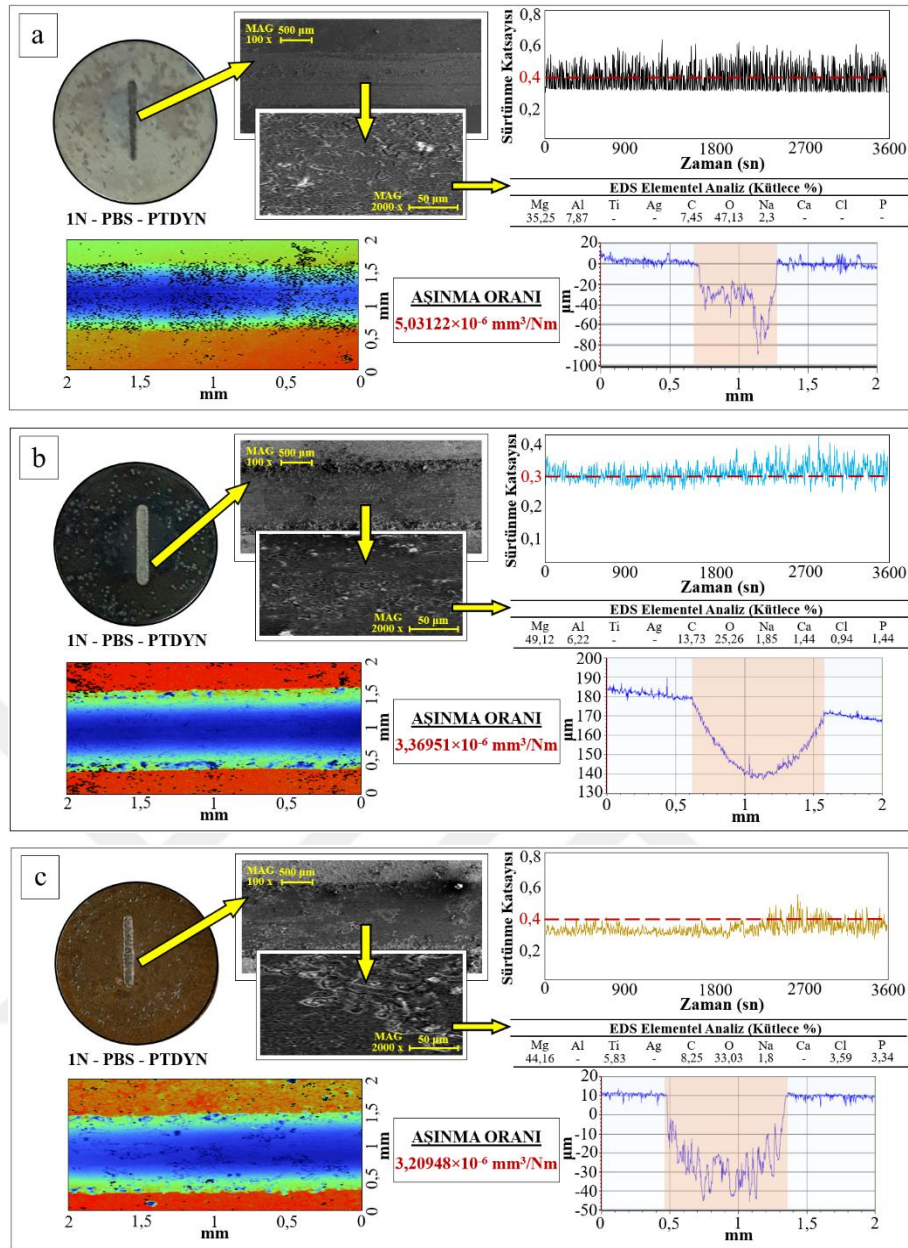
Aşınma izlerinin morfolojik yapısı incelendiğinde (Şekil 81-86) anodik voltajın etkisi ile izlerde özellikle kaplamanın zayıfladığı bölgelerde aşınma izlerinin büyük oranda kaybolduğu görülmektedir. İz bölgelerinde oksidatif hasarların varlığı dikkat çekmektedir. Özellikle 3N yükü gerçekleştirilen deneylerde kaplı numunelerde dahi yoğunlaşan korozif ataklar aşınma oranlarını büyük ölçüde etkilemiştir. Aşınma oranları kuru ortamda ve 3N’ de yapılan aşınma deneylerinin ardından, en büyük değerlere bu gruptaki numunelerde ulaşmıştır. OCP altında yapılan deneylerde çözeltilerin nispeten yağlayıcı özellikteki takviyesi, bu grup deneylerde anodik akım artışı ile zayıflamıştır. Yağlama gerçekleşse bile yüzeylerdeki oksidatif aşınma daha da gelişmiş ve bu durum aşınma oranlarına da yansımıştır.



Şekil 81. 1N'lık yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



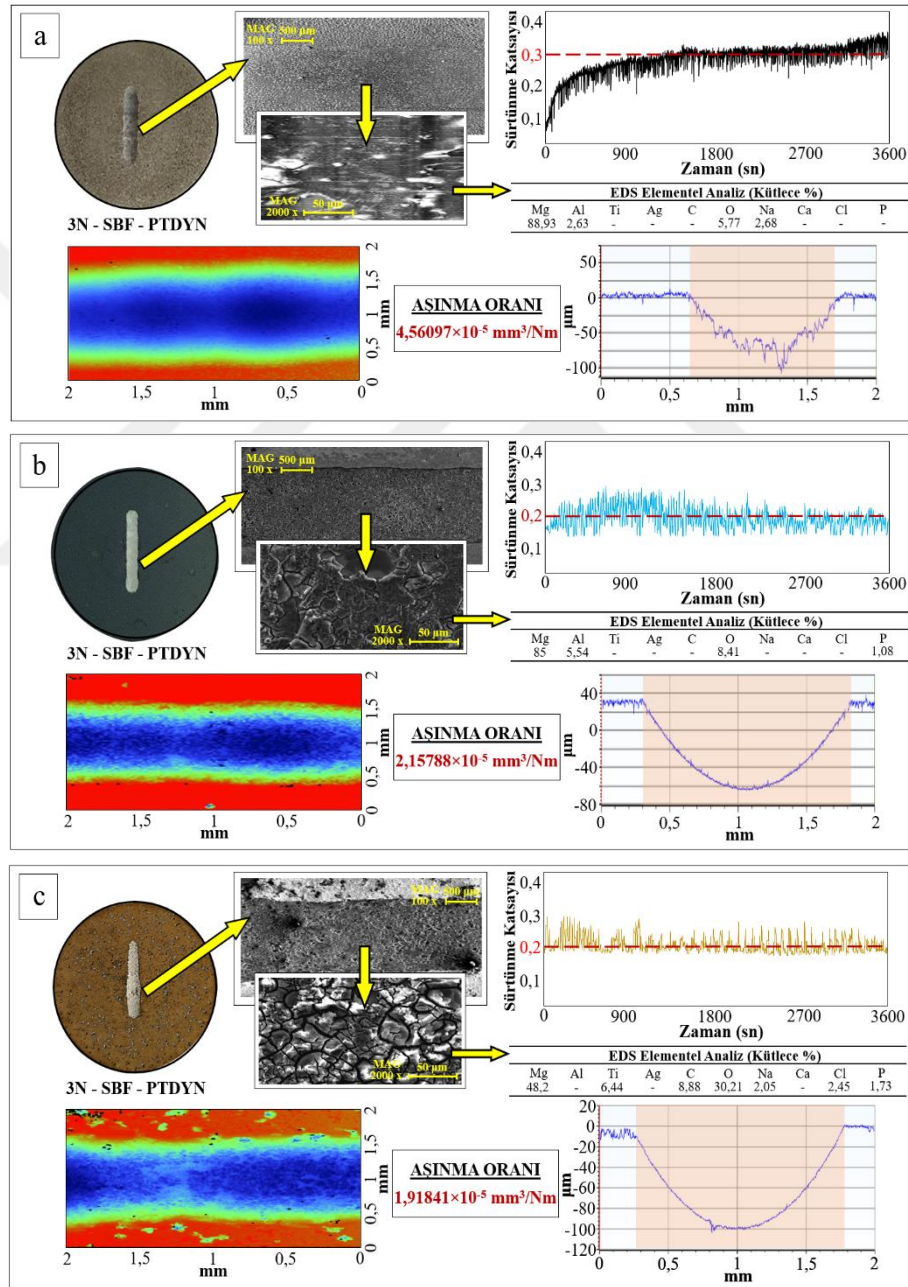
Şekil 82. 1N'lık yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



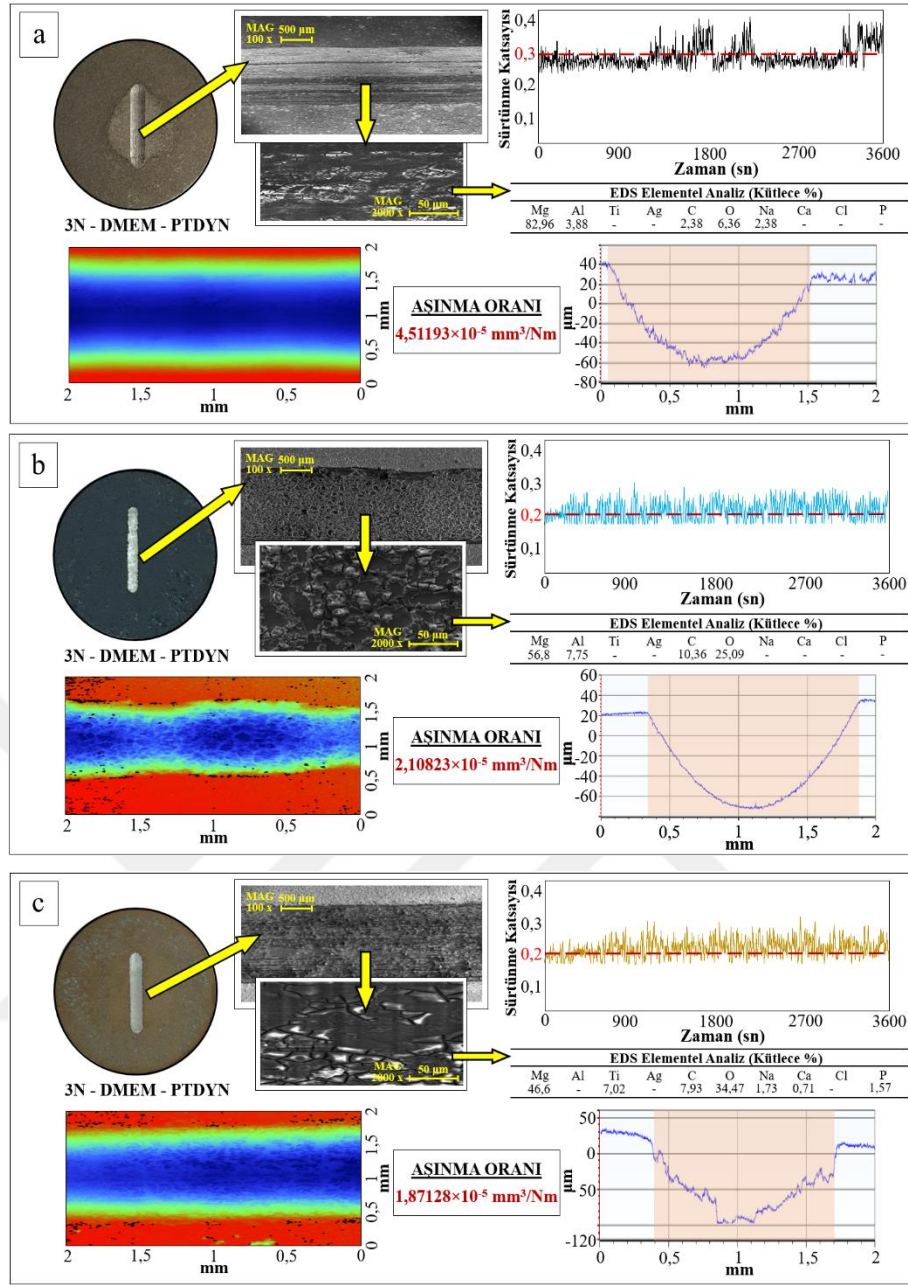
Şekil 83. 1N’lik yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

Özellikle işlemsiz numunelerdeki yoğun oksidatif bölgeler sürtünme katsayılarında çok belirgin dalgalanmalara sebebiyet vermiştir. Kaplı numunelerde de yer yer bu durum gözlemlenmektedir. 3N uygulanmış deneylerde daha erken hasar alan izler daha yoğun korozyona maruz kalmış ve salınımlar belirginleşmiştir. Yoğun korozif atakların aşınma oranını artırıcı etkisi iz derinliklerinden alınan değerler ile örtüşmektedir. Belirli bir periyot sonrası izlerdeki oksidatif yapılar aşınmanın etkisi ile kırılmış parça ayrılmaları iz derinliklerinde artışlara sebebiyet vermiştir. Tekrarlı bir dönüşümle iz genelinde aşınma ve korozyon mekanizmalarından ileri gelen hasarlar, deney sonunda iz genelinde çok düzensiz formların oluşumuna neden olmuştur. 3D profilometre ile alınan ölçümlerde oldukça bozuk iz geometrilerinin varlığından söz etmek mümkündür. Aşınma oranlarının hesaplanmasında kütle kaybı metodunun tercih edilmesinin temel nedeni de budur.

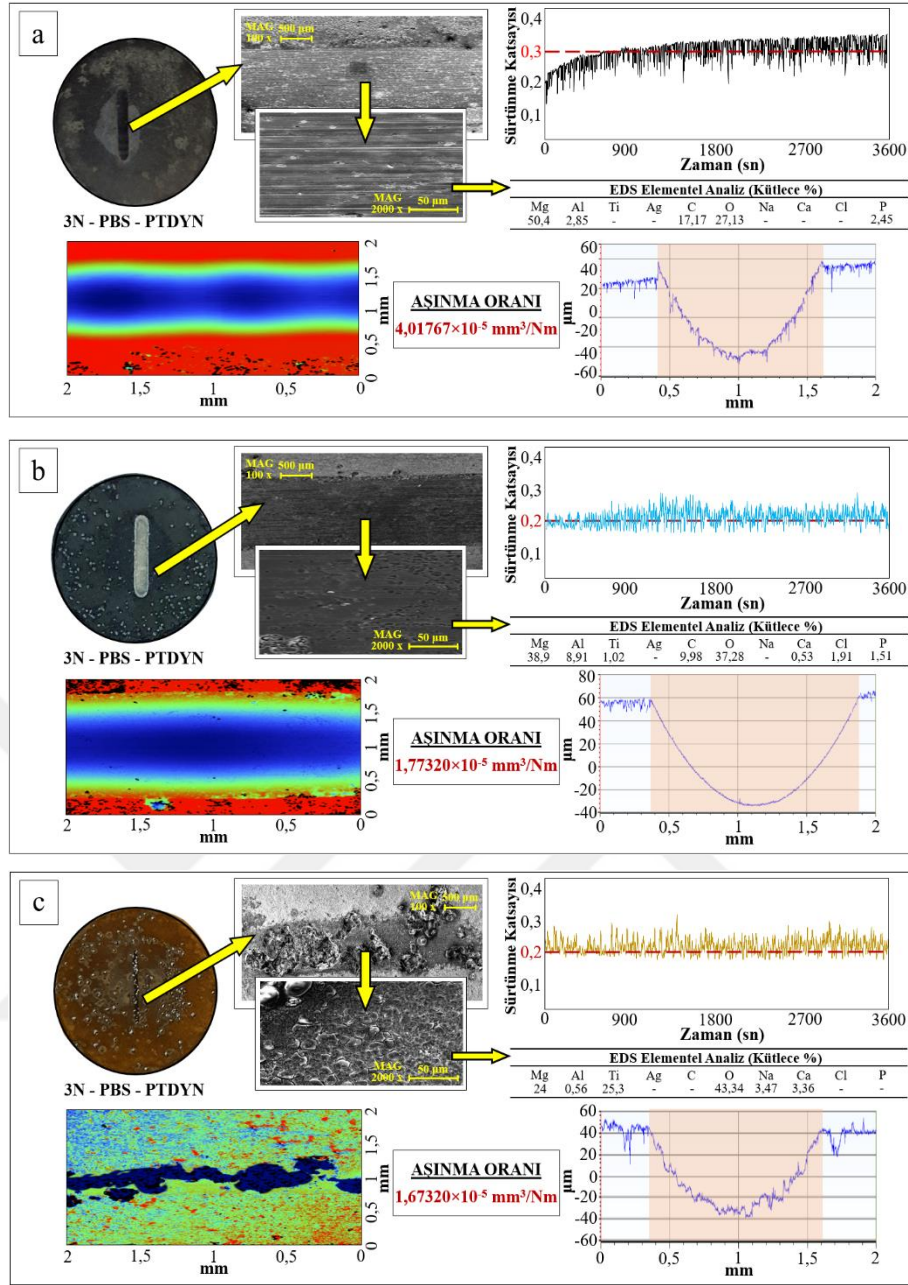
Aynı numunelerin aynı yükteki farklı çözeltiler içindeki aşınma oranları incelendiğinde işlemsiz numunelerdeki kaybın bu grup deneylerde çok daha belirgin bir biçimde ortaya çıktığı görülmektedir. Sıvı ortamda ve OCP altında yapılan deneylere kıyasla farkın daha da artmasına sebep; deney süresinden bağımsız olarak +1V 'luk nihai tarama potansiyelinin varlığı gösterilebilir. Özellikle OCP altında yapılan deneylerde toplam sürenin daha fazla olmasına karşın doğal korozyon şartları nedeniyle izlerdeki oksidatif aşınma mekanizması, polarize edilmiş deney şartları kadar baskın hale geçememiştir. Dışarıdan sisteme entegre edilen pozitif yöndeki voltaj, aşınma mekanizmasının kaplama filmleri üzerindeki yıkıcı etkisini artırmıştır.



Şekil 84. 3N'lık yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



Şekil 85. 3N'lık yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



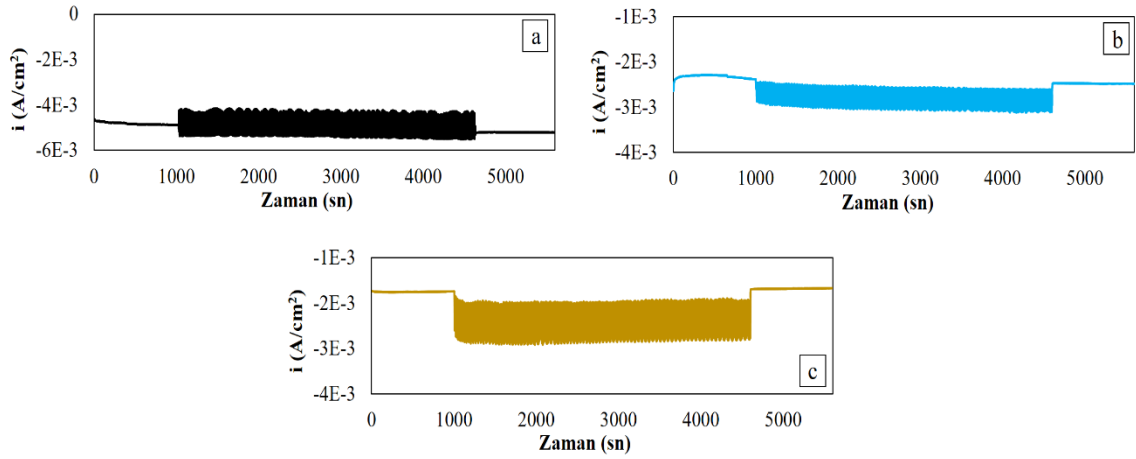
Şekil 86. 3N'lık yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

Katodik korumalı aşınma

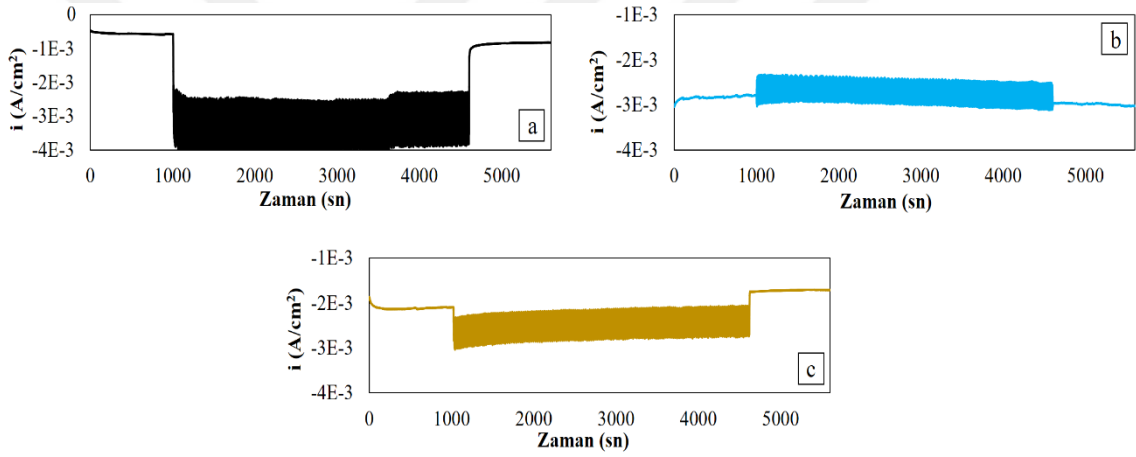
W_0 değerinin elde edilebilmesi için dördüncü aşama olarak katodik koruma altında aşınma işlemi gerçekleştirilmiştir. Korozif etkilerin sisteme dahli olmaması için açık devre potansiyelleri -1V sabit potansiyel ile ötelenmiştir. Bu deneye ait grafikler Şekil 87-92'de verilmiştir.

Sabit potansiyel altında alınan ölçümlerde, akım yoğunluklarındaki salınımların oldukça belirgin bir seviyede gerçekleştiğinden söz edilebilir. Özellikle işlemsiz numunedeki aktif yüzey pasif yüzey geçişleri sebebiyle, aynı şartlar altındaki kaplı numunelere oranla salınımlar daha geniş aralıkta görülmektedir. Akım yoğunluğundaki artış işlemsiz numunelerde

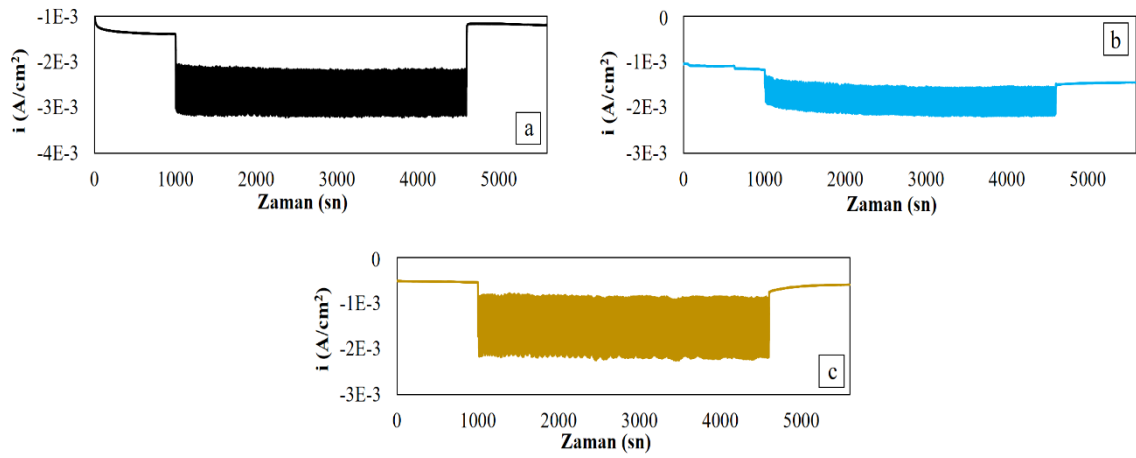
daha fazla gerçekleşmiştir. Akım yoğunluklarındaki artış iyon derişimi ve aşınma yükünden büyük oranda etkilenmiştir.



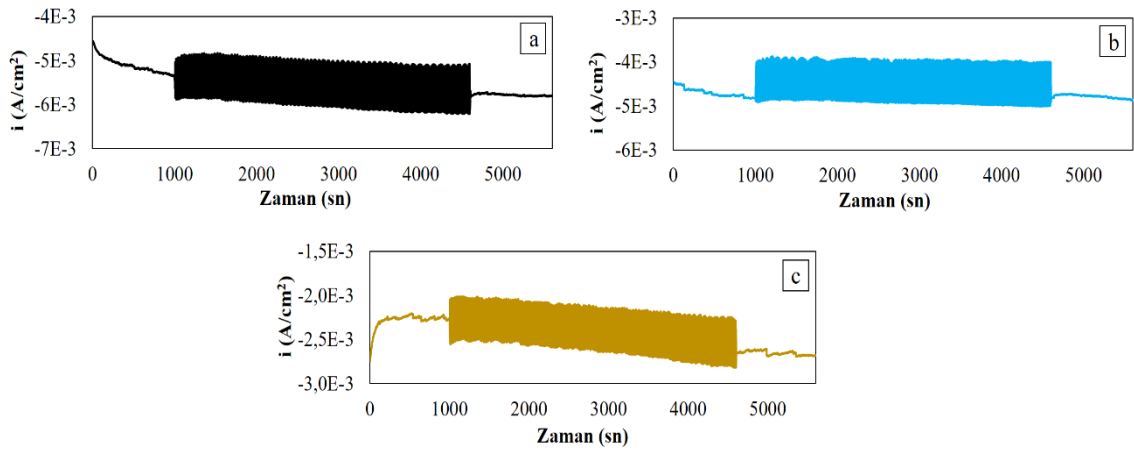
Şekil 87. SBF çözeltisi için katodik koruma altında 1N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).



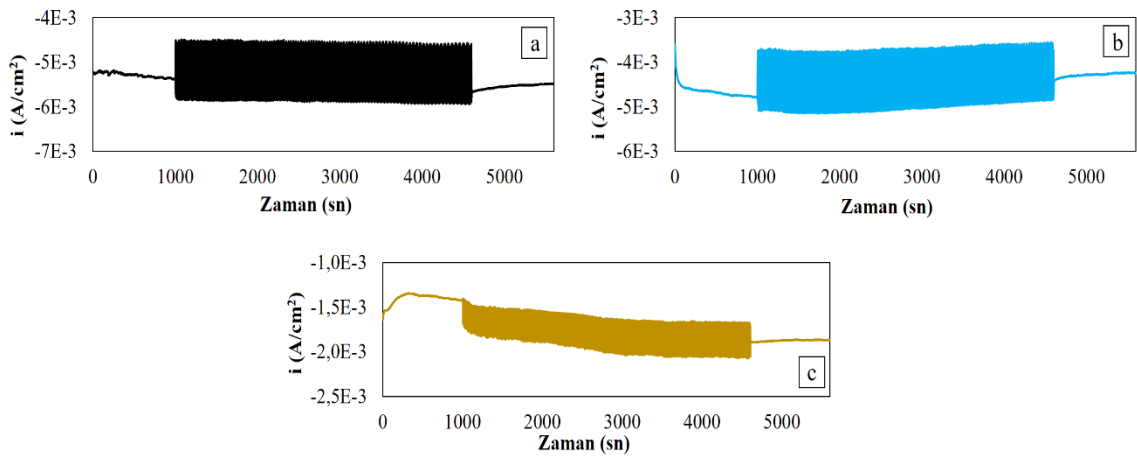
Şekil 88. DMEM çözeltisi için katodik koruma altında 1N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).



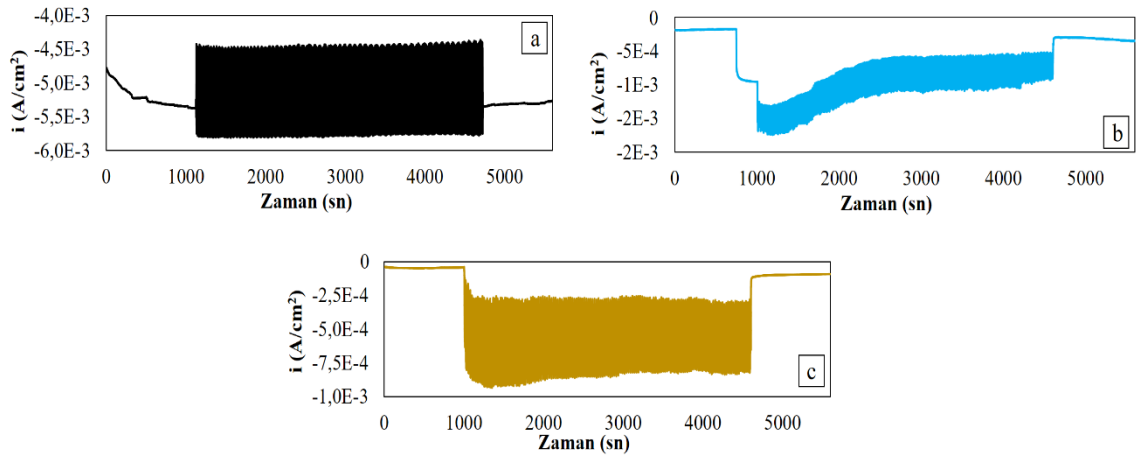
Şekil 89. PBS çözeltisi için katodik koruma altında 1N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).



Şekil 90. SBF çözeltisi için katodik koruma altında 3N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).



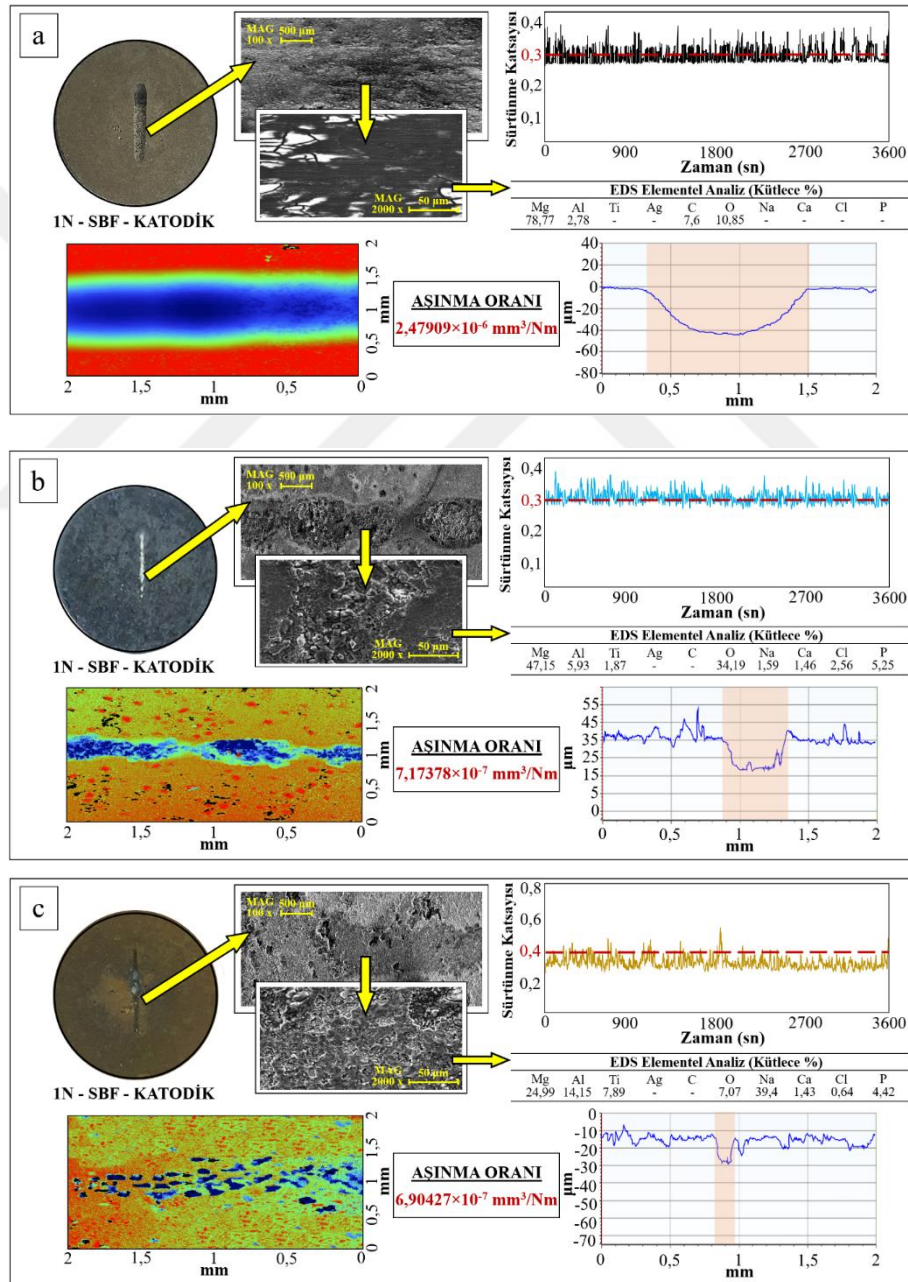
Şekil 91. DMEM çözeltisi için katodik koruma altında 3N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).



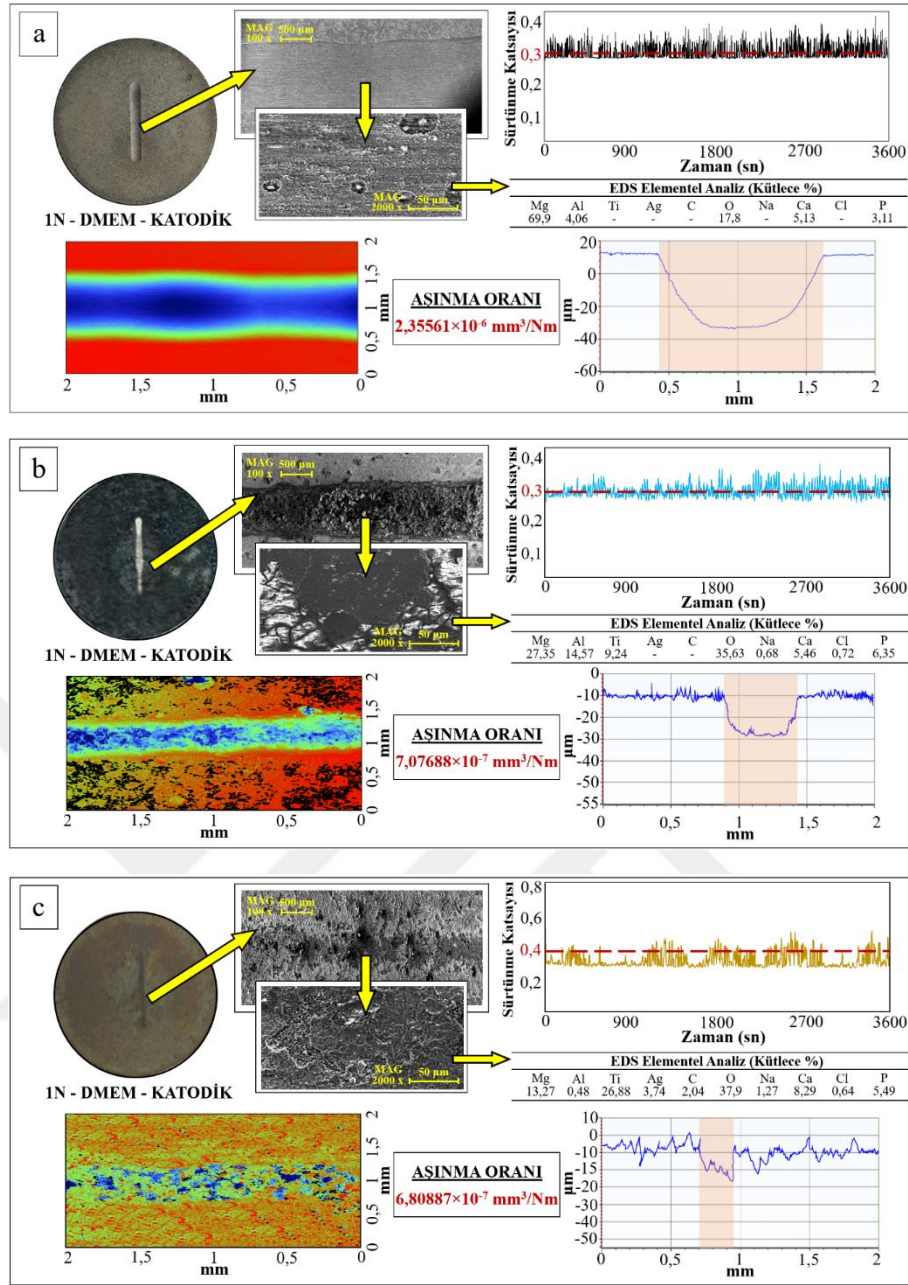
Şekil 92. PBS çözeltisi için katodik koruma altında 3N yük ile elde edilen akım yoğunluğu – zaman grafikleri, işlemsiz (a), AlTiN (b), TiN – Ag (c).

Aynı yük, çözelti ve yüzey şartlarındaki numuneler ile kıyas yapıldığında aşınma oranlarının oldukça azaldığı görülmektedir. Sıvı aşınma koşullarının geçerli olmasına karşın katodik potansiyelin oksidatif aşınma üzerindeki pozitif etkisi toplam aşınma oranlarına yansımıştır. 1N yük altındaki deneylerde Ag doplu TiN kaplama için aşınma izleri oldukça

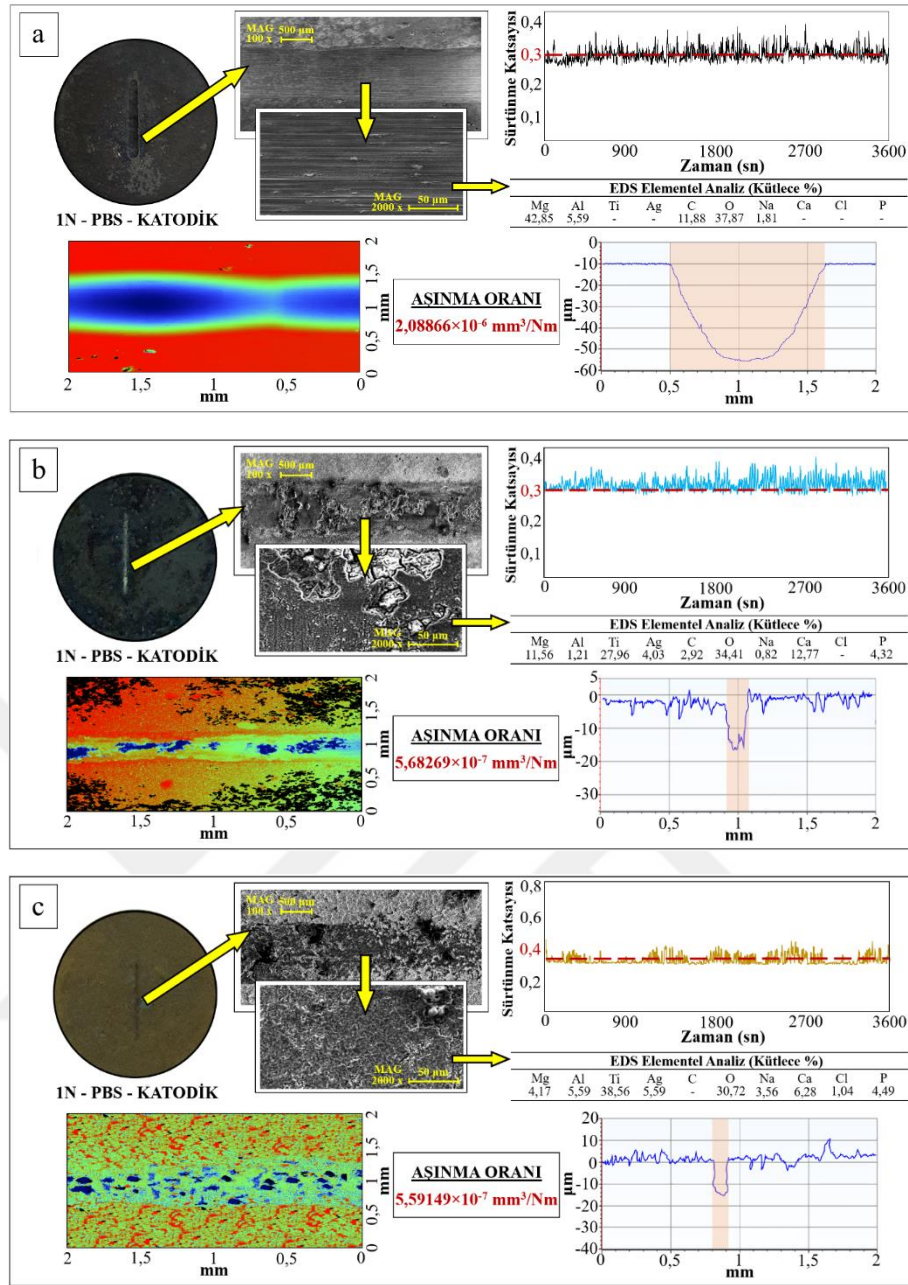
düşük derinlikte oluşmuştur. Belli belirsiz iz profilleri 3D profilometreden alınan ölçümlere de yansımıştır. Bu durum kaplamanın iz bölgesinde de büyük oranda korunduğunu göstermektedir. Çoğu izdeki kararsız profil sebebiyle iz derinlikleri hakkında net bir yorum yapmak zordur. Bazı bölgelerde çökelen tuz birikintileri de profil ölçümlerini etkilemiştir. Tuz konsantrasyonu EDS ile alınan kimyasal kompozisyon analizlerinde de varlığını göstermiştir. 3N yük altında gerçekleştirilen deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, iz yüzeylerinde özellikle SBF ve DMEM çözeltilerinde yapılan deneyler için; negatif potansiyelin etkisi ile korozyon sonrası oluşan hasarların yerine tuz birikintilerine ve adeziv aşınmaya bağlı hasar bölgelerine rastlanmaktadır (Şekil 93-98).



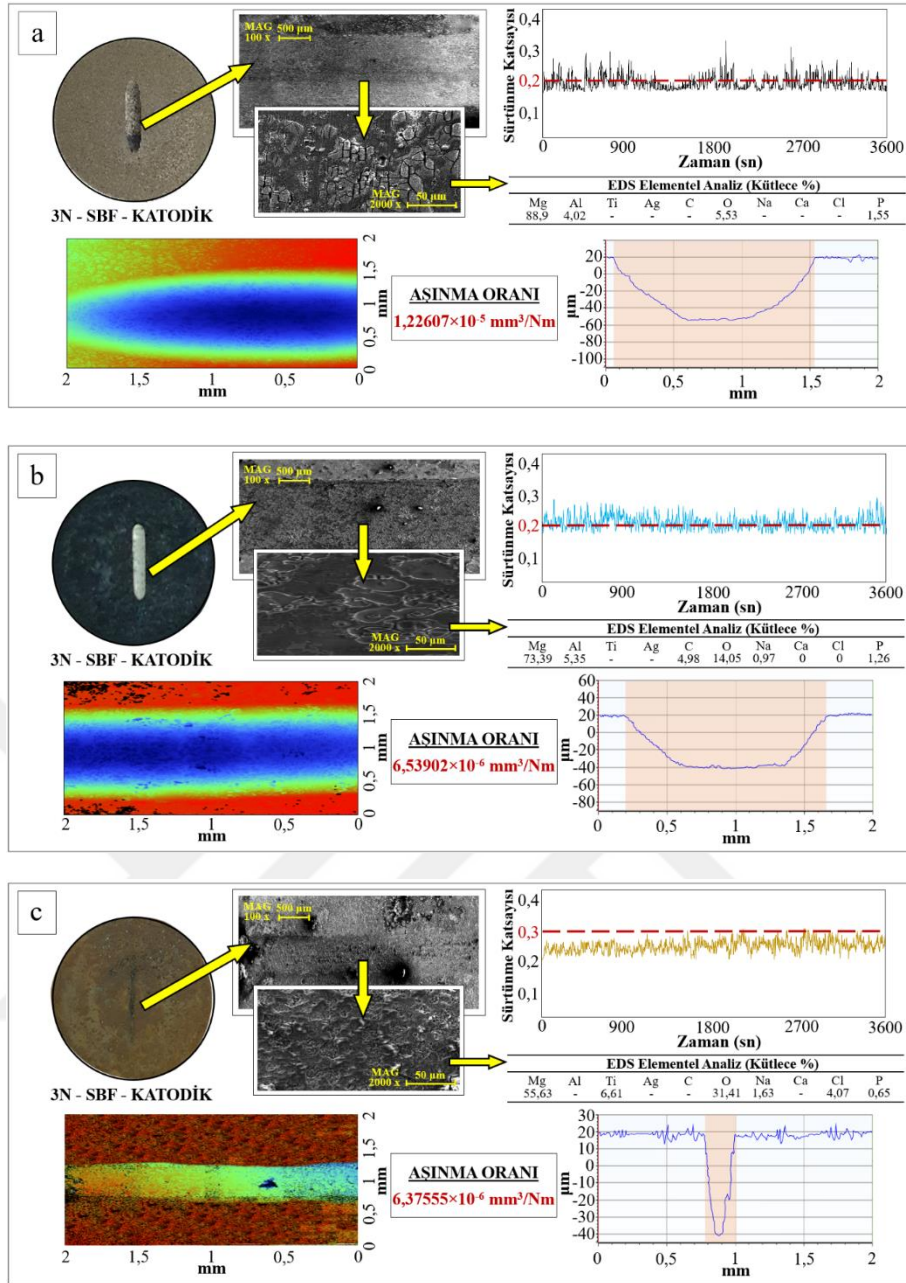
Şekil 93. 1N'lik yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



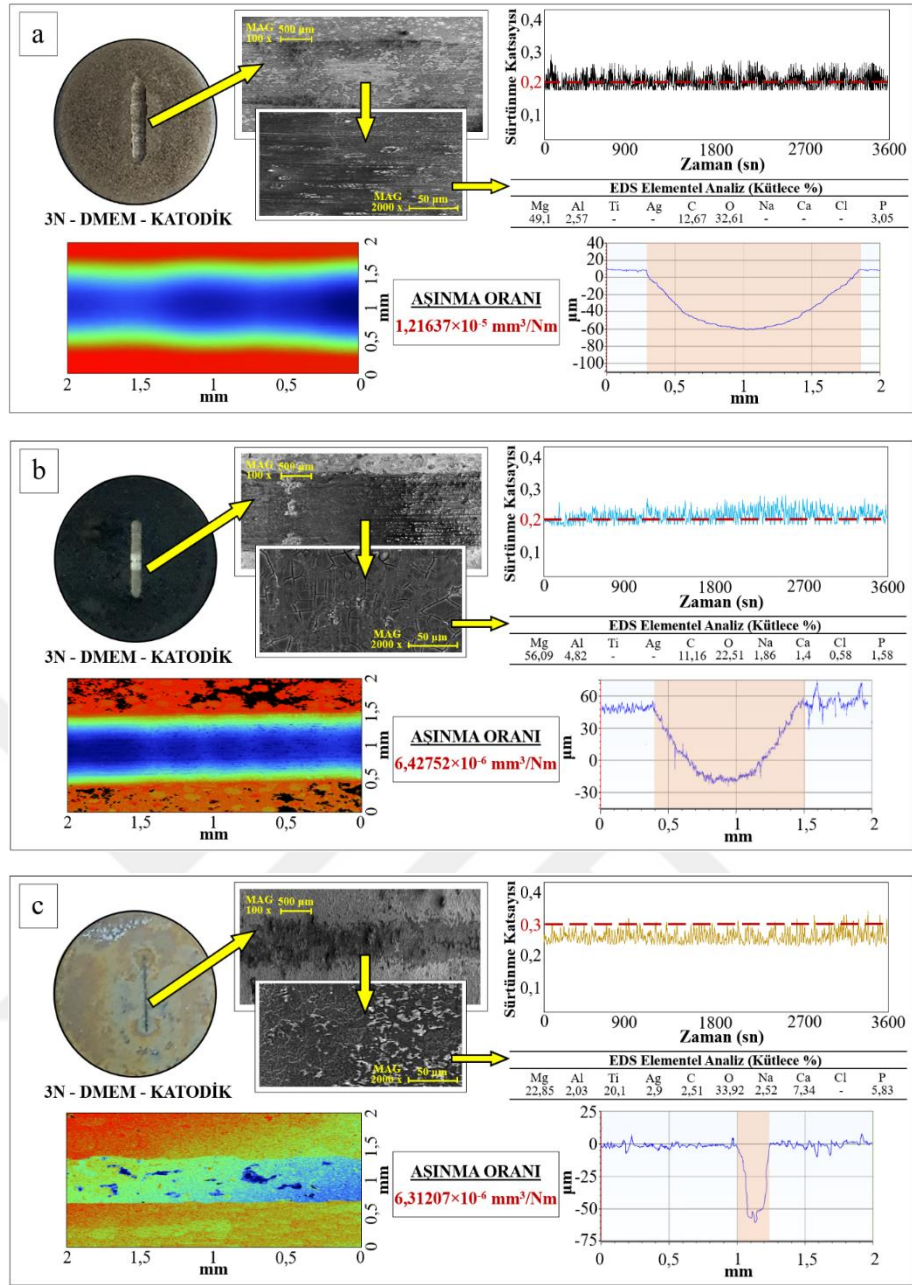
Şekil 94. 1N'lık yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



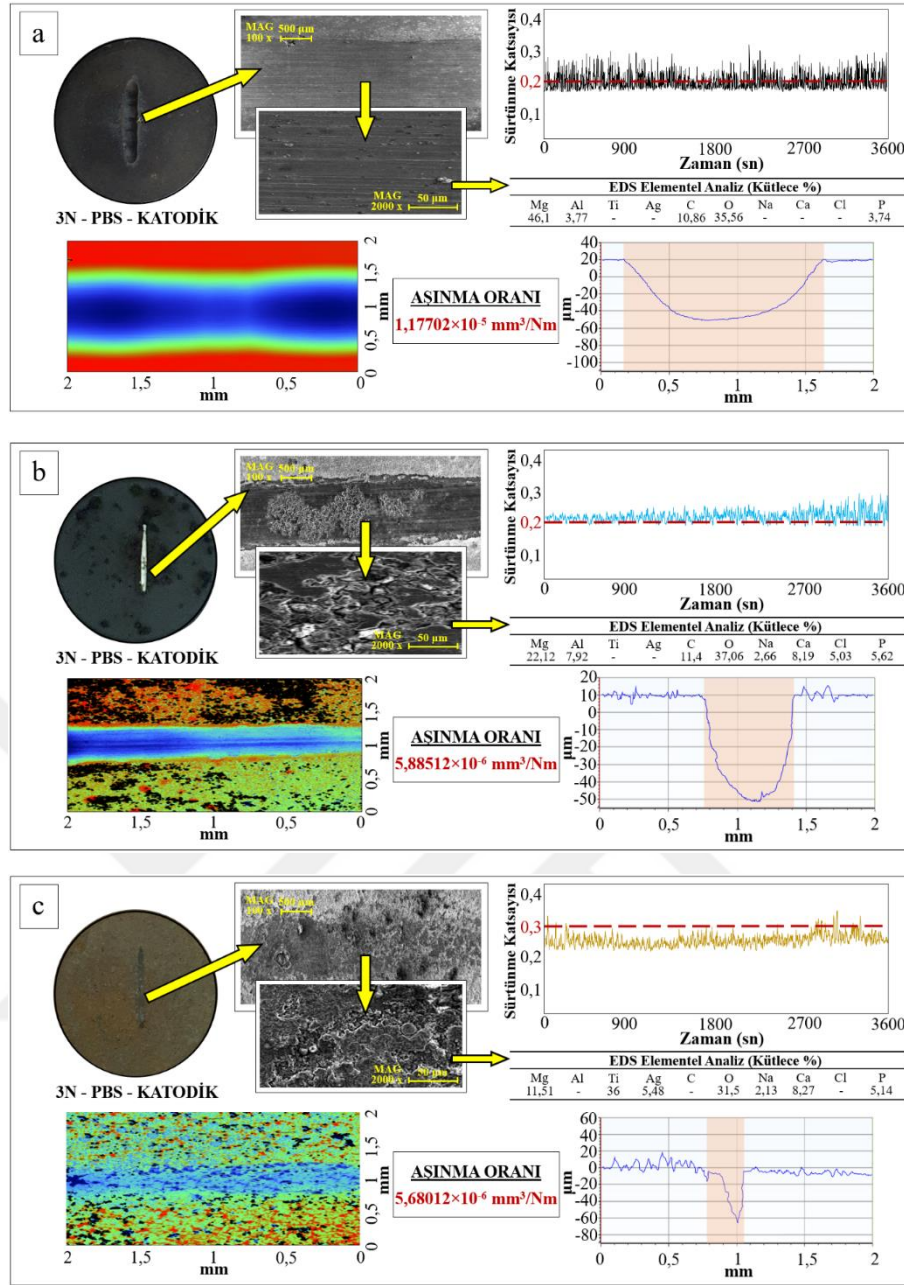
Şekil 95. 1N'lık yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



Şekil 96. 3N'lık yük altında SBF sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



Şekil 97. 3N'lık yük altında DMEM sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).



Şekil 98. 3N’lık yük altında PBS sıvısı için elde edilen deney sonuçları, işlemsiz (a), AlTiN (b), Ag doplu TiN (c).

Tribokorozyon parametrelerinin belirlenmesi

Tribokorozyon deneyleri sonrası ASTM G119-09 standardına göre; aşınma hacimlerine bağlı olarak T ve W_0 büyüklükleri Denklem 56, C_w ve C_0 değerleri ise korozyon hızları göz önünde bulundurularak Denklem 57 nin kullanılması ile hesaplanmıştır. Birim analizleri, malzeme kaybını mm/yıl cinsinden verecek şekilde düzenlenmiştir.

$$\text{Malzeme kaybı (T, } W_0) = \frac{V}{A \times T} \times 24 \times 365 \quad (56)$$

$$\text{Malzeme kaybı (} C_w, C_0) = \frac{3,27 \times 10^{-3} \times i_{\text{kor}} \times \text{EK}}{\rho} \quad (57)$$

Hesaplamalar sonucu elde edilen tüm parametreler 1N ve 3N için sırasıyla Tablo 11 ve Tablo 12’ de verilmiştir. Sinerjik bileşen (S) olarak adlandırılan büyüklük, ΔC_w ve ΔW_c değerlerinin toplamıdır. Bu değer kullanılarak korozyon veya aşınma mekanizmasının toplam sistem üzerindeki ağırlıklı etkisi hakkında yorum yapmak mümkün hale gelir. Aşınmanın etkisi ile korozyon hızındaki değişimi ΔC_w ifade eder. Benzer şekilde korozyon sebebi ile aşınma oranındaki değişimi ise ΔW_c temsil etmektedir. Nihai olarak $\Delta C_w/\Delta W_c$ oranı tribokorozyona maruz bir numunede baskın etkiyi karakterize eder.

Tablolardaki parametreler incelendiğinde; $\Delta C_w/\Delta W_c$ oranının numune yüzeyi, test ortamı ve uygulanan yüke bağlı olarak negatif ve pozitif değerler aldığı görülmektedir. ASTM G119-09 standardına göre negatif değerdeki oranlar için sinerjik etkinin hâkim olduğu söylenebilir. Bu durumda korozyonun aşınma üzerindeki etkisi, aşınmanın korozyon üzerindeki etkisinden daha baskındır. Bu oranın 0,1 ile 1 arasındaki bir değerde olması durumunda ise arttırıcı etki ile sinerjik etki eşit etki oluşturmaktadır. Arttırıcı etki, korozyon ürünlerinin aşınma oranına negatif etki ederek, aşınma hasarını azaltıcı etki oluşturduğu ortamda baskın hale gelir. Dolayısıyla arttırıcı etki ile sinerjik etkinin dengede olduğu durumda, aşınma ve korozyon mekanizmaları bir denge halinde hasar oluşturmuştur. $\Delta C_w/\Delta W_c$ ’nin 1’ den büyük olduğu düzende ise artık arttırıcı etki baskın hale geçmiştir. Aşınmanın korozyona olan etkisi korozyonun aşınmaya olan etkisinden daha fazladır.

Tablo 11 incelendiğinde işlem görmüş numunelerde SBF ve DMEM çözeltileri için negatif oran elde edilmiş ve korozyon mekanizmasının daha baskın bir karakter sergilediği tespit edilmiştir. Aynı çözeltilerde işlemsiz numunelerde oran 1’den büyüktür ve aşınma mekanizması daha baskındır. PBS çözeltisinde kaplı numunelerde aşınma ve korozyon mekanizmalarının oluşturdıkları hasar miktarları arasında bir denge söz konusudur. İşlemsiz numunede ise korozyon daha baskın hale gelmiştir. İşlemsiz numunelerde daha agresif ortamlarda korozyon mekanizmasının niceliksel açıdan zayıf kalması beklenen bir sonuçtur. Korozyon ürünlerinin koruyucu bir özellik göstermeyip, aşınmanın etkisi ile yüzeyden daha kolay bir şekilde uzaklaşması arttırıcı etkiyi baskın hale getirmiştir.

Tablo 12’de işlem görmüş numunelerde negatif oranlar elde edilmiştir. Üç kat artan normal yük neticesinde daha hızlı hasar gören tabakada korozyon mekanizması hızlı ilerleyebilmiş, 1 N yük altındaki deneylerden farklı olarak PBS çözeltisinde de sinerjik etki görülmüştür. İşlemsiz numunelerde taban malzemenin düşük sertliği neticesinde hâkim mekanizmanın aşınma olduğu görülmektedir. Ancak PBS çözeltisindeki deney için negatif oran elde edilmiştir. Hem 1N luk deneyde hem 3N’ da PBS çözeltisindeki sinerjik etkinin baskın zayıf tuz konsantrasyonunun sonucudur. Bozunma şeklinde ilerlememiş oksidatif hasarlar yüzeyi

nispeten daha sert hale getirmiş, aşınma direnci artmış böylelikle korozyon hasarı aşınma üzerinde daha baskın hale gelmiştir (sinerjik etki).

Tablo 11. 1N Yük Altındaki Deneyler İçin Tribokorozyon Parametreleri

1N ~ SBF								
Numune	T	W _o	C _w	C _o	S	ΔW _c	ΔC _w	ΔC _w
İşlemsiz	0,1205	0,0467	2,1391	11,784	-11,711	-2,0653	-9,6453	4,670169
AlTiN	0,0435	0,0253	0,1977	0,0525	-0,0343	-0,1795	0,1452	-0,80891
Ag - TiN	0,0378	0,0233	0,1337	0,0478	-0,0333	-0,1192	0,0859	-0,72064
1N ~ DMEM								
Numune	T	W _o	C _w	C _o	S	ΔW _c	ΔC _w	ΔC _w
İşlemsiz	0,0461	0,0259	0,1129	5,0953	-5,0752	-0,0928	-4,9824	53,70123
AlTiN	0,0432	0,0250	0,1851	0,0201	-0,0019	-0,1669	0,165	-0,98862
Ag - TiN	0,0370	0,0225	0,1129	0,0020	0,0125	-0,0984	0,1109	-1,12703
1N ~ PBS								
Numune	T	W _o	C _w	C _o	S	ΔW _c	ΔC _w	ΔC _w
İşlemsiz	0,0460	0,0255	0,1968	0,0253	-0,0048	-0,1763	0,1715	-0,97277
AlTiN	0,0194	0,0098	0,0052	0,0018	0,0078	0,0044	0,0034	0,772727
Ag - TiN	0,0191	0,0093	0,0022	0,0001	0,0097	0,0076	0,0021	0,276316

Tablo 12. 3N Yük Altındaki Deneyler İçin Tribokorozyon Parametreleri

3N ~ SBF								
Numune	T	W _o	C _w	C _o	S	ΔW _c	ΔC _w	ΔC _w /ΔW _c
İşlemsiz	0,4213	0,1461	2,0224	11,7844	-11,5092	-1,7472	-9,762	5,5872
AlTiN	0,1383	0,1449	0,0929	0,0525	-0,0591	-0,0995	0,0404	-0,40603
Ag - TiN	0,1305	0,0779	0,0776	0,0478	0,0048	-0,025	0,0298	-1,192
3N ~ DMEM								
Numune	T	W _o	C _w	C _o	S	ΔW _c	ΔC _w	ΔC _w /ΔW _c
İşlemsiz	0,4173	0,1449	2,1952	5,0953	-4,8229	-1,9228	-2,9001	1,5082
AlTiN	0,1380	0,1402	1,4118	0,0201	-0,0223	-1,414	1,3917	-0,98423
Ag - TiN	0,1297	0,0766	0,1575	0,0020	0,0511	-0,1044	0,1555	-1,48946
3N ~ PBS								
Numune	T	W _o	C _w	C _o	S	ΔW _c	ΔC _w	ΔC _w /ΔW _c
İşlemsiz	0,3615	0,1402	1,6453	0,0253	0,196	-1,424	1,62	-1,1376
AlTiN	0,1136	0,0759	0,2356	0,0018	0,0359	-0,1979	0,2338	-1,1814
Ag - TiN	0,1110	0,0752	0,2289	0,0001	0,0357	-0,1931	0,2288	-1,18488

Biyobozunurluk Deneyleri

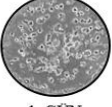
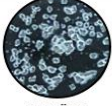
Bu deneyler kapsamında numuneler; SBF, DMEM ve PBS çözeltileri içerisinde 1,7,14 ve 21 gün süre ile daldırmalı korozyon işlemi gerçekleştirilmiş ve kütle kaybından faydalanılarak korozyon hızları tespit edilmiştir.

Şekil 99’da tüm numunelere ait korozyon hızları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, işlemsiz numunenin 21 gün sonundaki toplam malzeme kaybı en büyüktür. SBF çözeltisindeki 21 gün sonunda elde edilen kayba göre hesaplanan korozyon hızı DMEM ve PBS çözeltilerinden oldukça büyüktür. AZ31 taban malzemenin bozunurluğu açısından SBF çözeltisinin çok daha etkin bir performans sergilediği gözlemlenmiştir. DMEM çözeltisindeki protein muhteviyatının fonksiyon kaybı düşünülerek 21 günlük test periyodu aşılmamıştır. Çözelti etkinliği elektrokimyasal korozyon testlerinde elde edilen sonuçlarla paralellik göstermiştir.

21 gün SBF ve DMEM çözelti içerisinde bekletilmiş kaplı numunelerin korozyon hızları, 7 günlük PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunenin korozyon hızına oldukça yakındır. İşlem görmüş numunelerde aynı tür kaplamalara sahip numuneler için aynı süre dâhilinde SBF ve DMEM çözeltileri benzer performans sergilerken, PBS çözeltisinde bozunma hızı daha düşük mertebede kalmıştır. ALTiN ve Ag doplu TiN kaplı numuneler kıyaslandığında; ALTiN tüm şartlarda daha hızlı bozunduğu görülmüştür. Üçlü kaplama sisteminin içerisinde yer alan Al elementinin TiN kıyasla soyluluk derecesini düşürmesi ve buna ilaveten Ag dopların ikili sisitemde TiN ’nin korozyon performansını arttırması, bu iki yüzey arasındaki bozunma hızına ilişkin farkın sebeplerindendir.

En düşük bozunma hızları PBS içerisinde 1 gün bekletilmiş kaplı numunelerde görülmüştür. Aynı süre için ALTiN kaplı numunelerin PBS çözeltisi içerisindeki bozunma hızları, SBF ve DMEM içerisindeki TiN – Ag kaplı numunelerden daha düşüktür. Dolayısıyla çözeltilerdeki iyon derişimi farkı daha soy olan kaplamanın etkisini önemli ölçüde zayıflatmıştır. İlk günden itibaren tüm çözeltiler için kaplamaların işlemsiz AZ31 alaşımının bozunma hızını önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir.

Bir numunenin başlangıç kütesine kıyasla, deneyler sonrası ortaya çıkan kütle kayıplarındaki değişimler SBF ve DMEM çözeltileri için oldukça yakındır. Bu nedenle canlı metabolizmasını protein muhteviyatından ötürü daha başarılı bir şekilde simüle eden DMEM çözeltisinin, SBF çözeltisine önemli bir alternatif olduğu söylenebilir.

İŞLEMSİZ			AITIN		
SBF	DMEM	PBS	SBF	DMEM	PBS
 1. GÜN 0,0118 mm/yıl	 1. GÜN 0,007295 mm/yıl	 1. GÜN 0,006198 mm/yıl	 1. GÜN 0,006189 mm/yıl	 1. GÜN 0,005175 mm/yıl	 1. GÜN 0,000369 mm/yıl
 7. GÜN 0,2678 mm/yıl	 7. GÜN 0,2298 mm/yıl	 7. GÜN 0,1986 mm/yıl	 7. GÜN 0,02838 mm/yıl	 7. GÜN 0,02299 mm/yıl	 7. GÜN 0,01361 mm/yıl
 14. GÜN 0,5683 mm/yıl	 14. GÜN 0,3642 mm/yıl	 14. GÜN 0,2867 mm/yıl	 14. GÜN 0,1062 mm/yıl	 14. GÜN 0,1008 mm/yıl	 14. GÜN 0,0532 mm/yıl
 21. GÜN 1,1669 mm/yıl	 21. GÜN 0,9810 mm/yıl	 21. GÜN 0,9770 mm/yıl	 21. GÜN 0,1860 mm/yıl	 21. GÜN 0,1856 mm/yıl	 21. GÜN 0,1462 mm/yıl

TiN - Ag		
SBF	DMEM	PBS
 1. GÜN 0,00092 mm/yıl	 1. GÜN 0,00061 mm/yıl	 1. GÜN 0,00034 mm/yıl
 7. GÜN 0,02065 mm/yıl	 7. GÜN 0,01908 mm/yıl	 7. GÜN 0,01326 mm/yıl
 14. GÜN 0,07448 mm/yıl	 14. GÜN 0,05657 mm/yıl	 14. GÜN 0,03042 mm/yıl
 21. GÜN 0,1751 mm/yıl	 21. GÜN 0,1526 mm/yıl	 21. GÜN 0,1093 mm/yıl

Şekil 99. Daldırılmalı korozyon sonrası numune yüzeyleri ve korozyon hızları.

Şekil 100-108’de tüm deney şartları için bozunmuş yüzeylere ait SEM görüntüleri ve bu bölgelerden alınmış EDS analizlerine yer verilmiştir. Bozunma hızının yüzey oksidasyonu ile doğru orantılı olduğu EDS ölçümlerinde net bir biçimde görülmektedir. Hasarın en yoğun olduğu bölgelerden alınan ölçümlere göre maksimum oksijen konsantrasyonu, 21 gün SBF

içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunede tespit edilmiştir. 14 ve 7 günlük numunelerle devam eden sıralamada, minimum oksijen miktarı TiN – Ag kaplanmış 1 günlük PBS çözeltisine maruz yüzeyden alınmıştır.

Oksijen miktarının yanı sıra bölge bölge tuz birikintilerinden kaynaklı, Na, Ca, Cl ve P elementlerinin varlığından söz edilebilir. Ayrıca işlemsiz numunelerin dışında artan deney süresinin etkisiyle kaplamaların büyük oranda deforme olması sonucu taban malzemeden gelen Mg derişimi büyük oranda baskın hale gelmiştir. Dolayısıyla elektrokimyasal korozyon deneylerinin aksine kaplamaların çok büyük oranda bozunması sonucu EDS analizlerinden elde edilen pikler Mg ve O elementlerine aittir. Kaplamalardan gelen pikler büyük oranda etkisini yitirmiştir. Dolayısıyla bozunma hızı ile EDS analizi arasındaki korelasyon bu iki element ile sınırlı kalmıştır. Numuneler arasındaki oksijen konsantrasyonuna ilişkin sıralama korozyon hızları ile paralellik göstermesine rağmen, nicel olarak birbirine oldukça yakındır. Hasarın çok yoğun olduğu bölgelerden ölçümlerin alınması bu durumu açıklayabilir. Toplam yüzeyde alınacak tekrarlı ölçümlerle deneyler arasındaki oksijen konsantrasyonu farkı artacaktır.

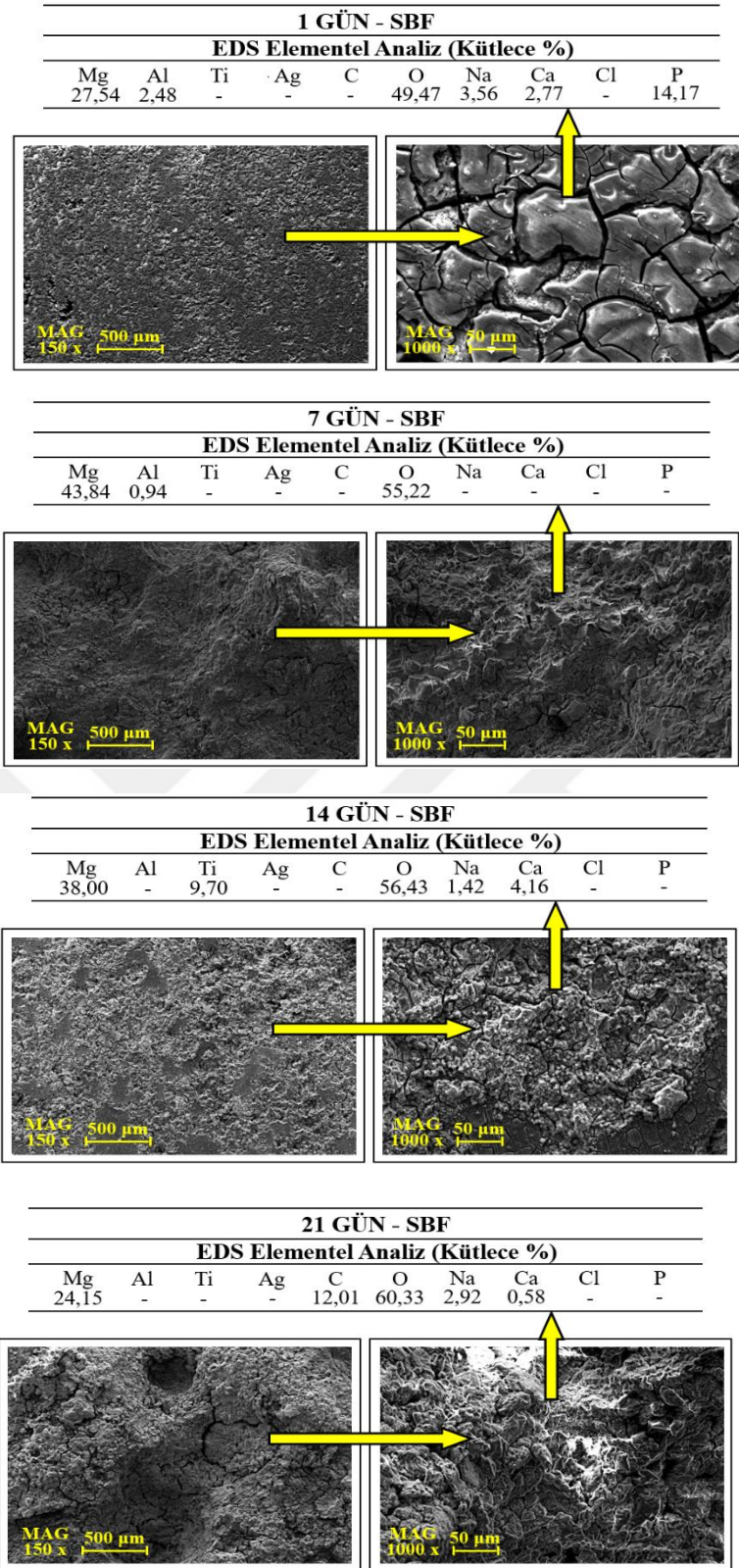
Ölçülen Mg ile O arasında direk bir orantı tespit edilememiştir. Bozunmuş yüzeylerde derinlik farklarının oluşması, derin çukurcuklardaki birikintiler varlığı neticesinde yüzey morfolojisindeki düzensiz fiziksel ve kimyasal kompozisyon bu orantının kurulmasını engellemiştir. Ancak bazı kaplı numunelerin korunmuş yüzey morfolojileri sayesinde gün sayısı arttıkça oksijen miktarında da artma ve magnezyum miktarında azalma şeklinde bir denge görülmüştür. Kaplama türü, çözelti ve deney süresinden bağımsız olarak bazı EDS ölçümlerinde karbon elementine rastlanılmıştır. Karbonun deney esnasında ve sonrasında çevresel koşulların etkisi ile yapıya katıldığı düşünülmektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 100-108) işlemsiz numuneler için 1.gün sonunda bozunmanın yüzeyden derine henüz inemediği genellikle yüzeyde çatlaklar ve pullanmalar şeklinde korozyon hasarının geliştiği görülmektedir. 7. günde SBF ve DMEM çözeltilerinde lokal çukurcukların yerini almış, çok daha geniş alana yayılmış derin oyukların ve oksit birikintilerin varlığı söz konusudur. 7. gün PBS çözeltisinde yüzey genelinde olmasa bile 1 günlük yüzeylere nazaran daha büyük çukurcukların gelişimi söz konusudur. 14 ve 21 gün sonrası yüzeylerde SEM görüntülerinde ciddi kontrast farkı oluşturacak şekilde derin oyuk ve çukurların gelişimi mevcuttur. Numune yüzeylerinde ve derin bölgelerde korozif ürünlerin taban malzeme kompozisyonundan çok daha baskın hale geldiği, mikron boyutun çok daha üstünde geometrik çarpımların oluştuğu görülmektedir.

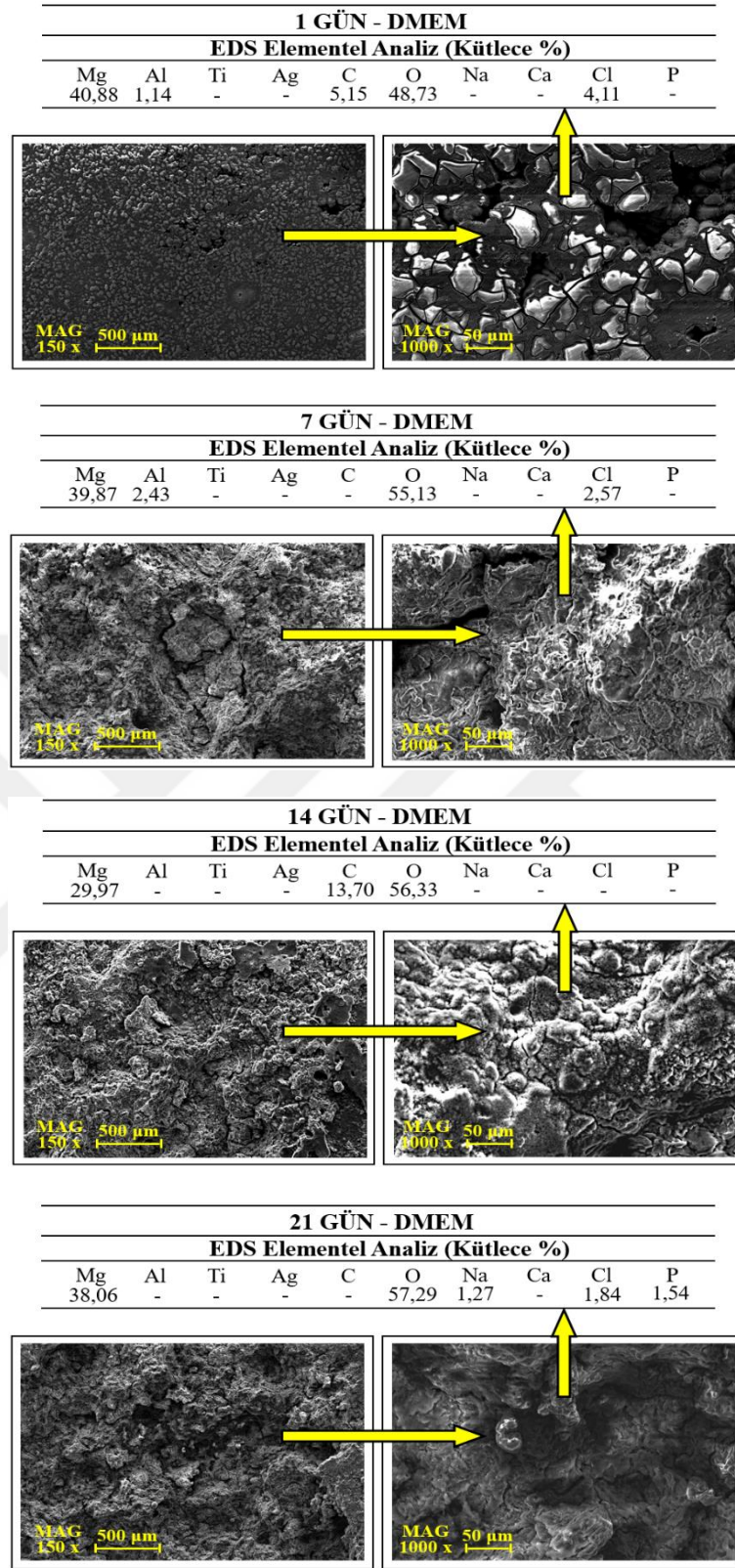
AlTiN kaplı numunelerde 1 günlük bekleme süresi sonrası kaplama üzerinden tabana ulaşan derin çukurların geliştiği görülmektedir. Ancak 1 günlük PBS çözeltisine maruz

yüzeydeki kaplama büyük oranda korunmuştur. 7 gün sonrası alınan görüntülerde özellikle SBF çözeltisi için kaplama deformasyonu oldukça artmış homojen film yapısı bozulmuştur. Tabandan gelen Mg değeri oldukça artmıştır. 7 günlük DMEM çözeltisinde daha lokal çukucukların gelişimi söz konusudur ve tuz birikimi azdır. 7 gün sonunda PBS çözeltisi etkinliğini oldukça artırmış ve filmi büyük oranda hasara uğratmıştır. 14 ve 21 günlük süreler sonunda oldukça düzensiz oluşumlar yüzeyde krater şeklinde gelişmiş ve işlemsiz numunede olduğu gibi derin çukur ve tepe farkından doğan yansımalar görüntülerde etkisini göstermiştir. Kırılgan magnezyum oksit yapılar karasız bir formdadır ve kaplamalar tamamen bozunmaya maruz kalmıştır.

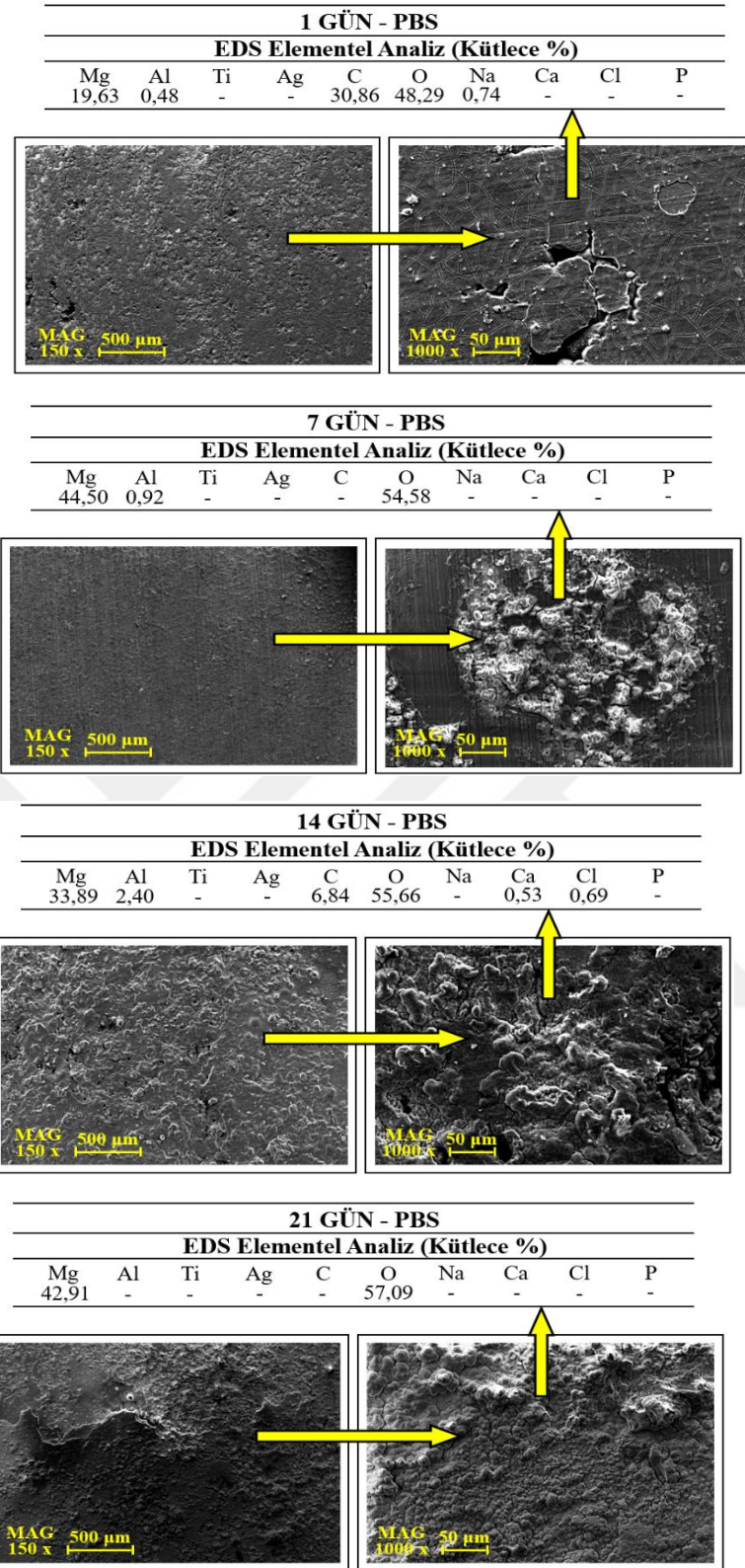
TiN – Ag filmlerin bozunma AlTiN 'den az olsa bile 21 günlük süreçte morfolojik değişimi oldukça benzerdir. 1 günün sonunda büyük oyuklar tabana ulaşmış kısmi olarak kaplamalarda deformasyonlar gelişmiştir. Tabandan Mg ölçümü alınmıştır. 7. günde DMEM çözeltisinde bozunmamış kaplı bölgelerin varlığından söz edilebilir. 14 ve 21 günlük periyotların ardından kaplama bozunmuş taban malzemede ciddi kayıplar gelişmiştir. Kaplamanın koruyucu etkisi tamamen kaybolmuştur.



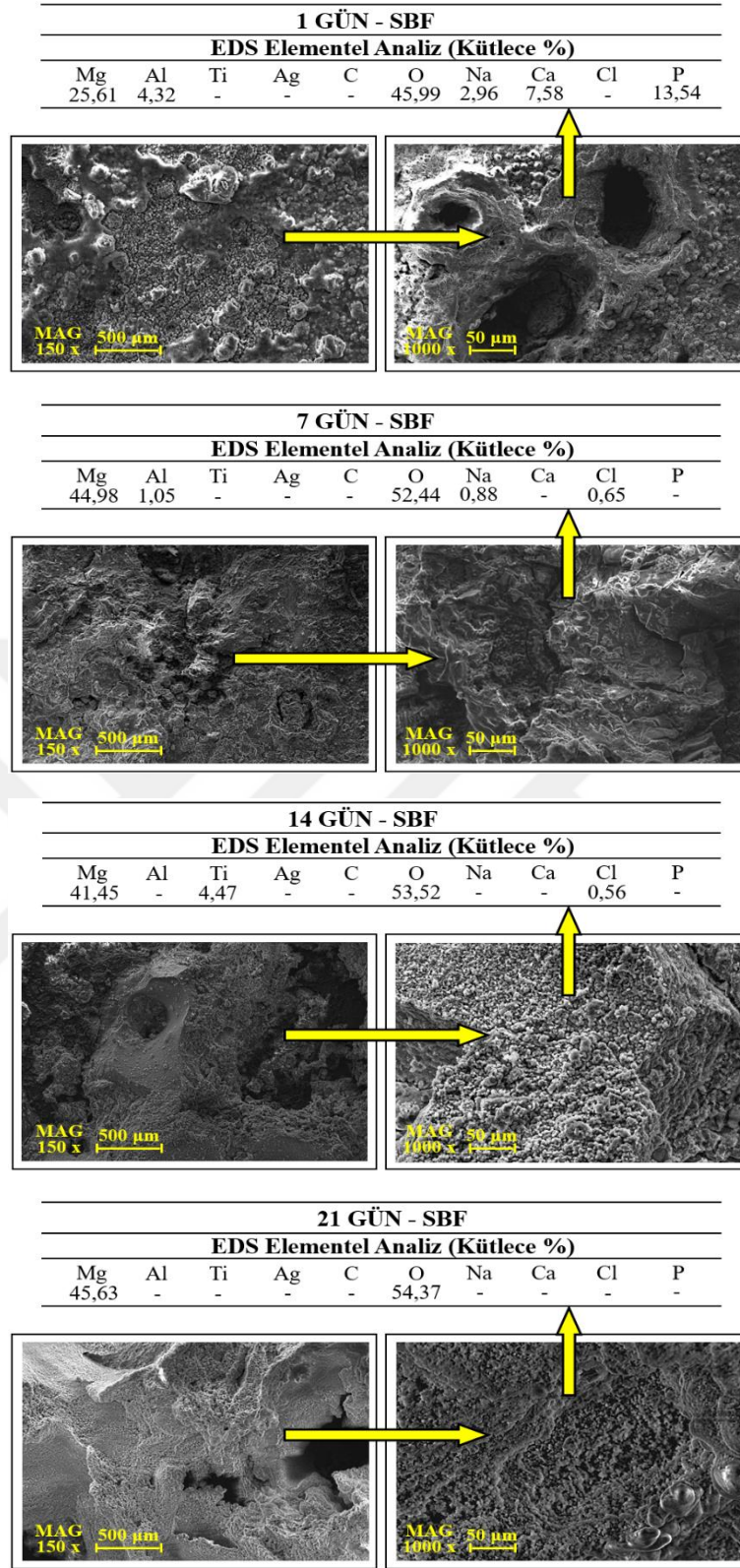
Şekil 100. SBF çözeltisi içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



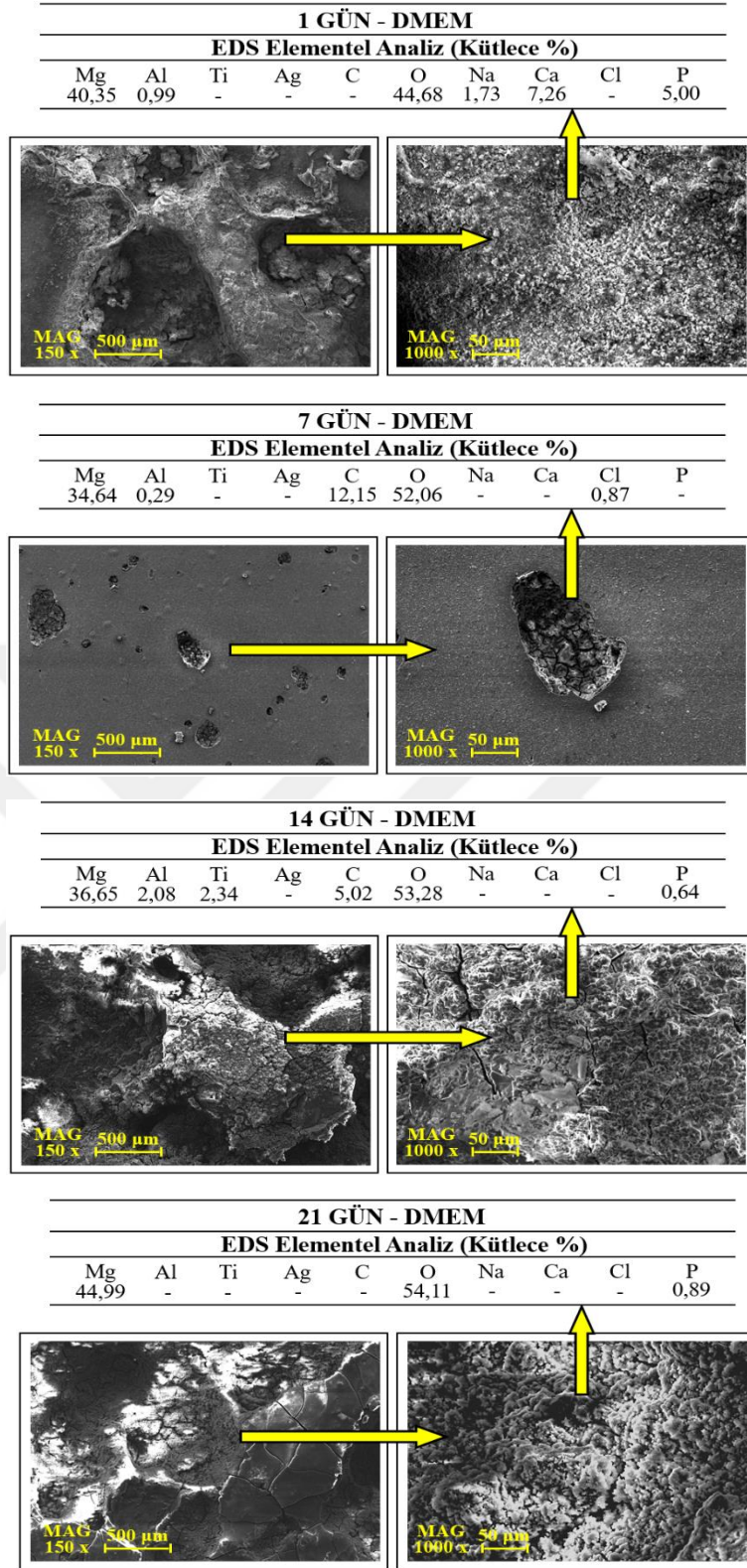
Şekil 101. DMEM çözeltisi içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



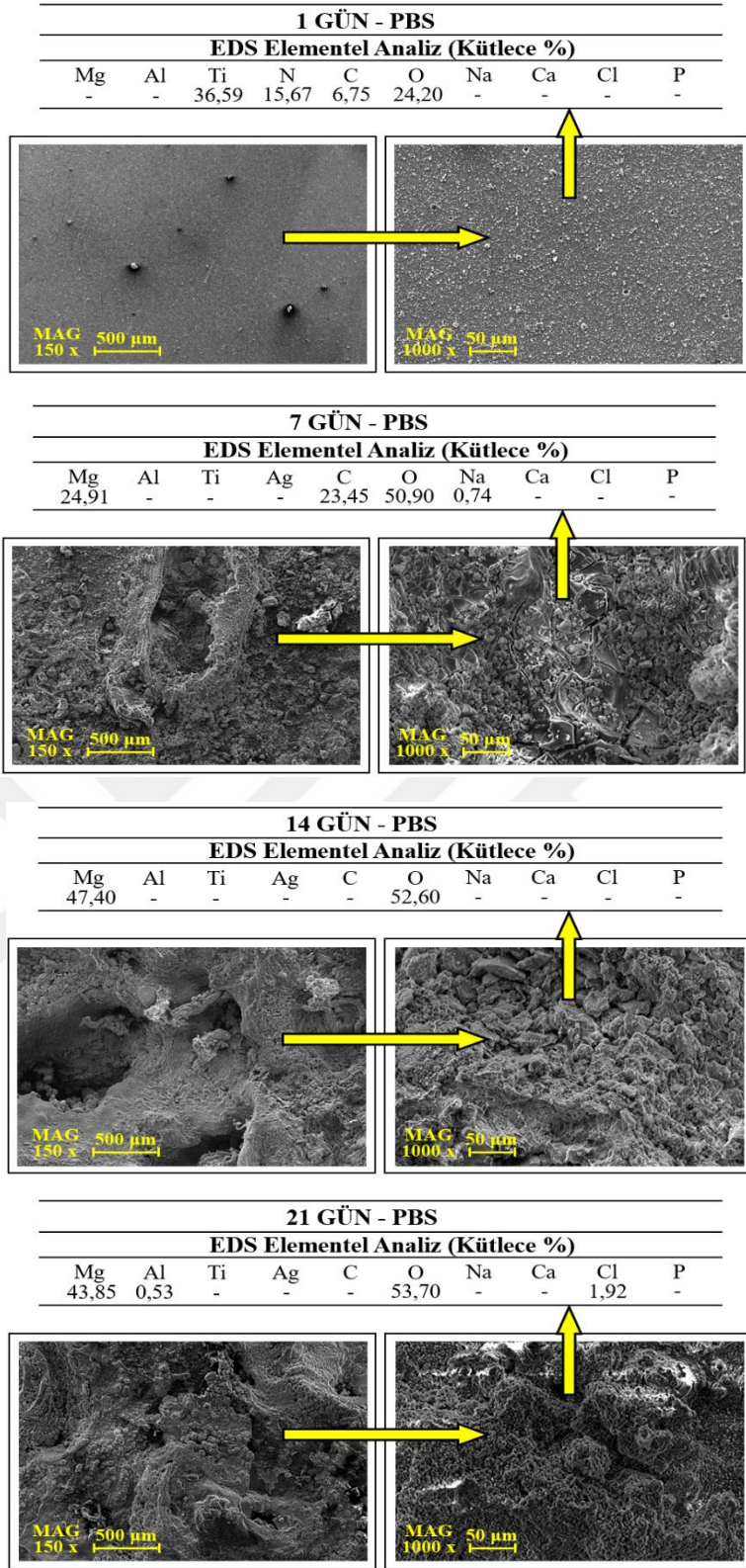
Şekil 102. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş işlemsiz numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



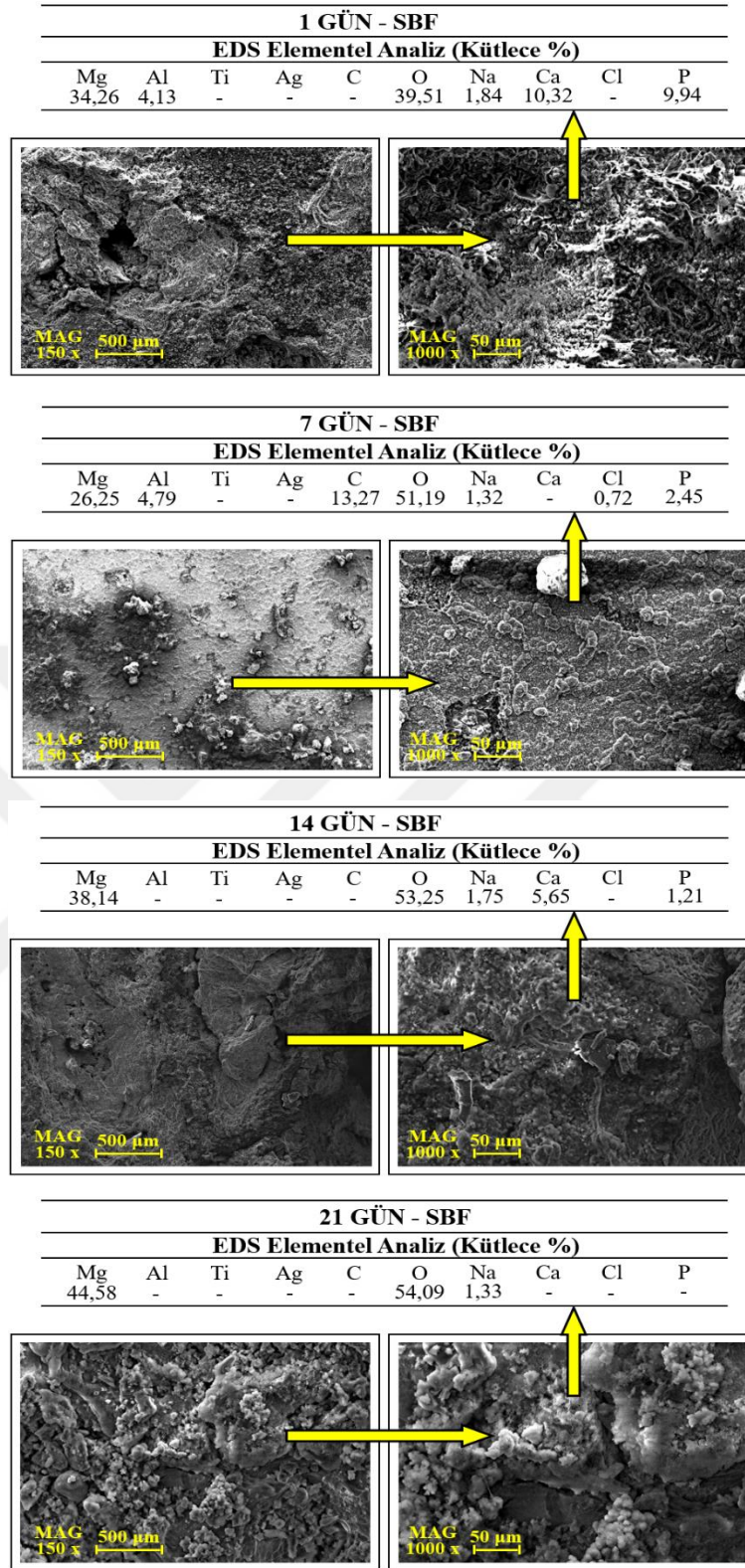
Şekil 103. SBF çözeltisi içerisinde bekletilmiş AlTiN kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



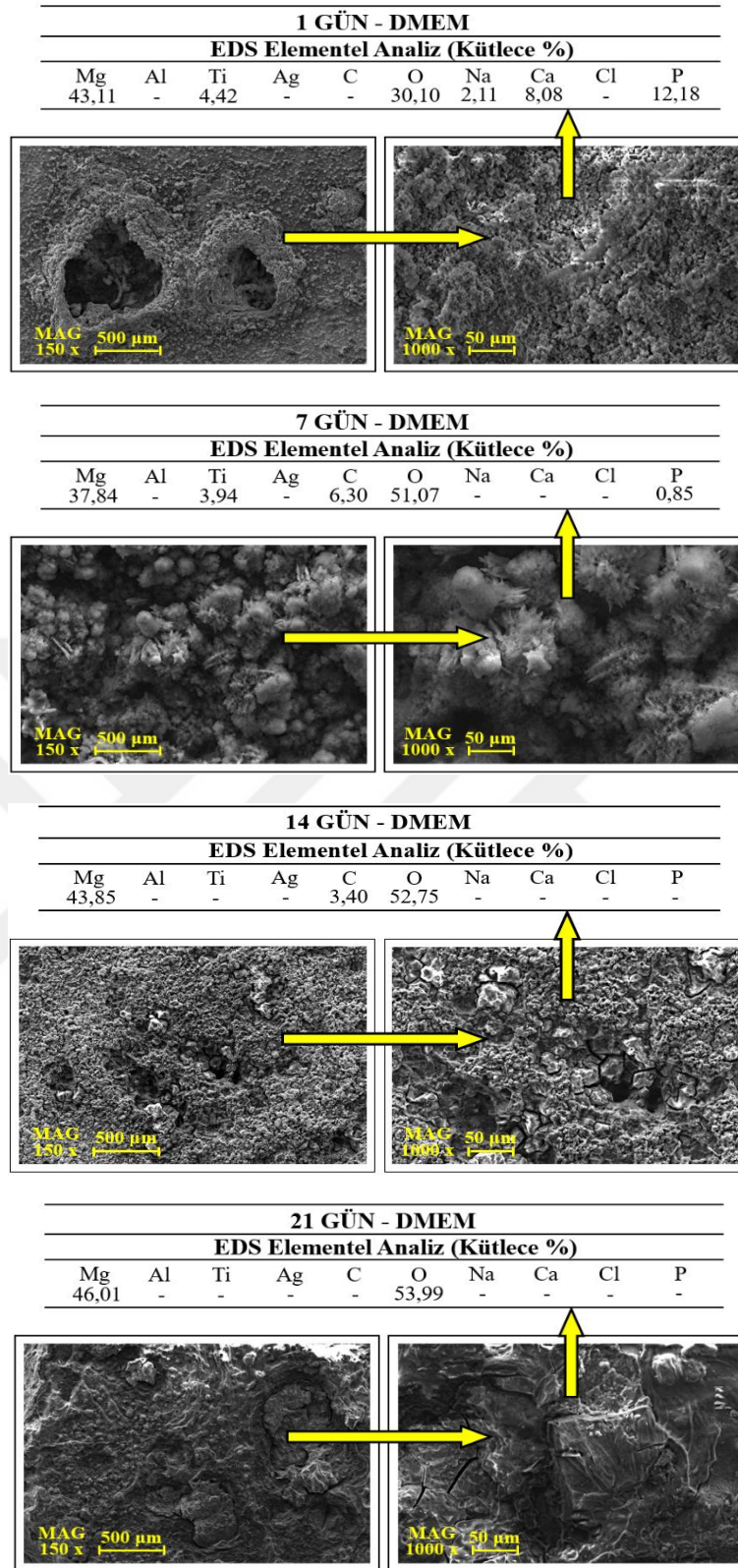
Şekil 104. DMEM çözeltisi içerisinde bekletilmiş AlTiN kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



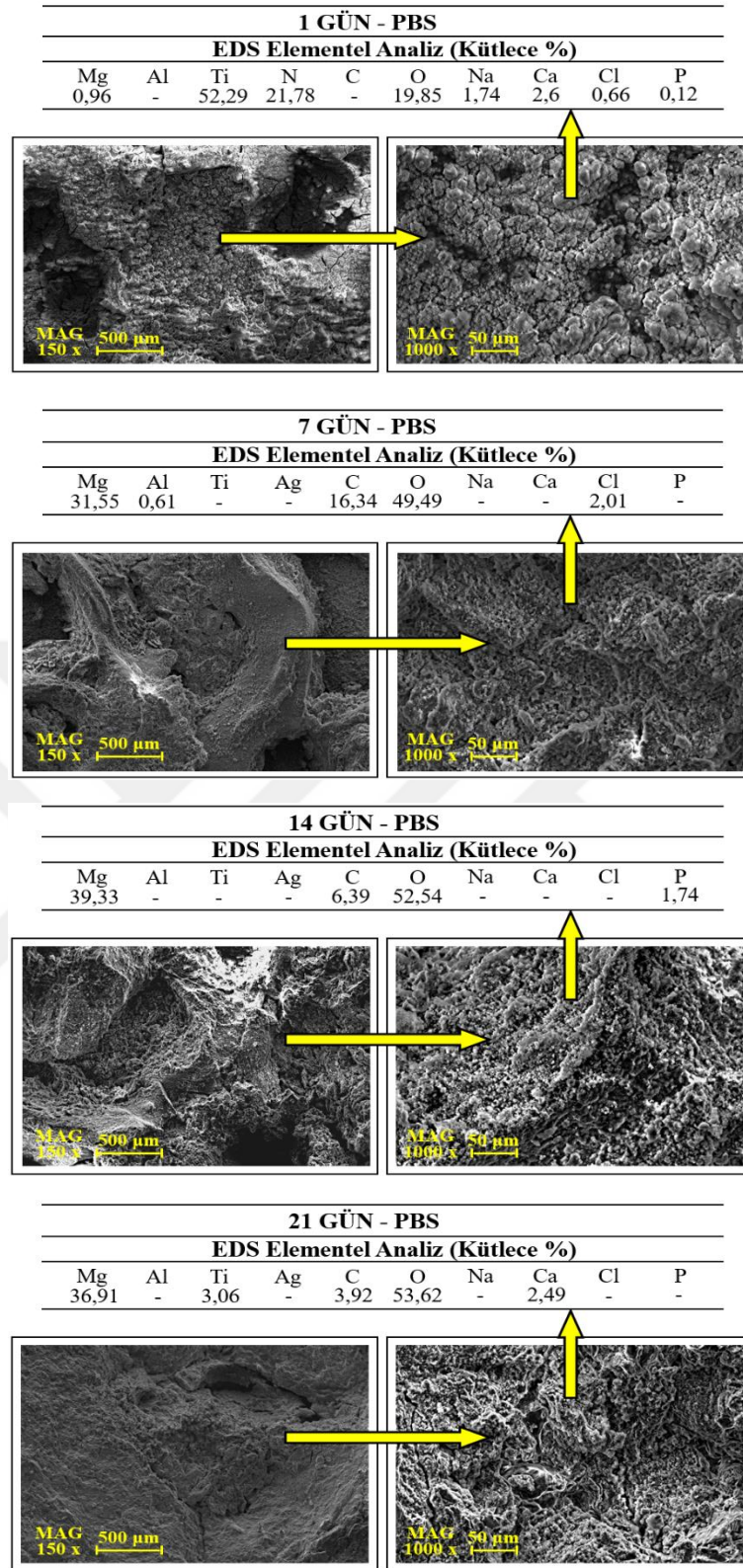
Şekil 105. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş AlTiN kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 106. SBF çözeltisi içerisinde bekletilmiş TiN- Ag kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 107. DMEM çözeltisi içerisinde bekletilmiş TiN- Ag kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 108. PBS çözeltisi içerisinde bekletilmiş TiN- Ag kaplı numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

Test Çözeltileri İçin Elementel Analizler

Korozyon, tribokorozyon ve daldırılmalı korozyon testlerinin yapıldığı çözeltilerden alınan ICP – MS ölçümleri ile ortama karışan elementlerin hacimce miktarlarının tespiti

yapılmıştır. Bu kapsamda çözeltilerdeki Mg, Al ve Ti elementlerinin konsantrasyonu araştırılmıştır.

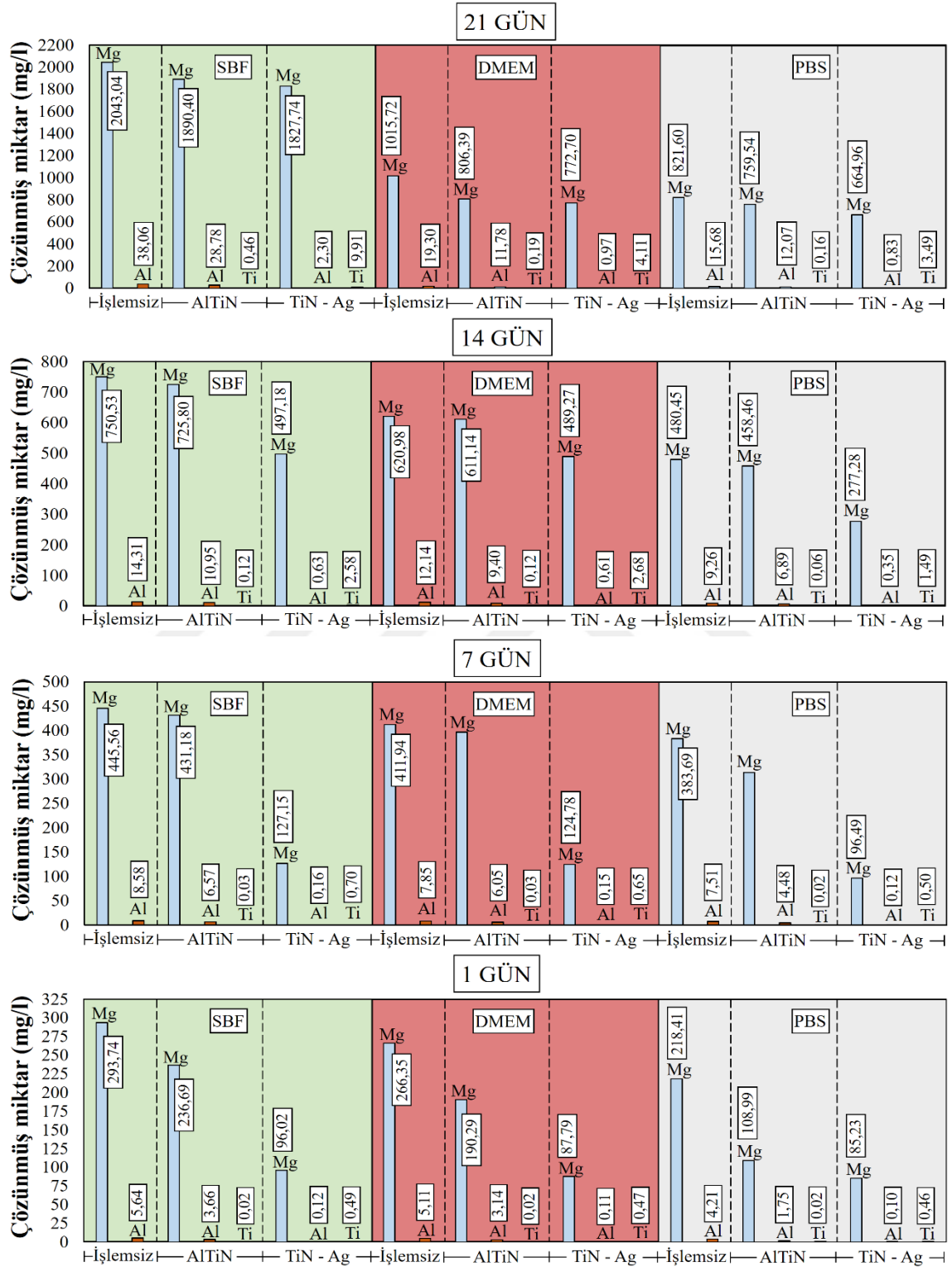
Hacimce konsantrasyonların yer aldığı grafikler Şekil 109–115’te verilmiştir. Daldırmalı korozyon için kullanılan test çözeltilerinden alınan ölçümlerde Mg içeriğinin oldukça yüksek olduğu ve gün sayısı ile ters orantılı bir biçimde azaldığı görülmektedir. Ayrıca SBF çözeltisinin etkisi gün sayısı arttıkça artmış, 21 gün sonunda maksimum fark oluşmuştur. Uzun süreli test periyotlarının kullanıldığı in vitro testlerde SBF ve DMEM çözeltilerinin numune üzerinde oluşturduğu koroziif etkinin nicel olarak farklılaştığı görülmektedir. PBS çözeltisinin ise tüm periyotlarda çok daha zayıf kaldığı görülmektedir. Kaplamaların etkisi açısından sonuçlar analiz edildiğinde ise, sıvı ortama geçen Mg miktarının önemli ölçüde koruyucu filmlerin etkisi ile azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla aktif bozunmanın önemli ölçüde azaldığı söylenebilir. Bunun yanı sıra kaplama muhteviyatına bağlı olarak çözeltilerde, filmlerin bozunması ile Al ve Ti konsantrasyonuna rastlanmaktadır. İşlemsiz numuneden gelen Al içeriğinin fazla oluşu hızlı çözünmenin bir sonucudur. AlTiN ve TiN - Ag filmler belirli bir süre zarfında bozunmuş olsa bile işlemsiz numunenin erken dönemde bozunmaya başlaması toplam Al salınımının artmasına sebebiyet vermiştir. 1 günlük test periyodunun ardından elde edilen Mg miktarları, ciddi miktarda bozunmanın geliştiğine işaret etmektedir.

Tribokorozyon kapsamında gerçekleştirilen testler için kullanılan çözeltilerin derişimleri Şekil 110-113’te verilmiştir. Daldırmalı korozyonda ölçülen konsantrasyon miktarlarına göre oldukça düşük değerler elde edilmiştir. En yoğun tribokorozyon etkisinin gözlemlendiği 3N yük altındaki polarize şartlarda bile, 1. Gün sonunda elde edilen konsantrasyon değerlerine ulaşılammıştır. Tribokorozyon test sürelerinin daldırmalı korozyona göre çok daha kısa olması sebebi ile SBF ve DMEM çözeltilerinin etki dereceleri birbirine daha yakındır. Polarize edilmiş ortamda gelişen daha güçlü koroziif ataklar neticesinde aynı yük ve çözeltideki açık devre potansiyelindeki derişimlere kıyasla daha fazla Mg kayıpları görülmüştür.

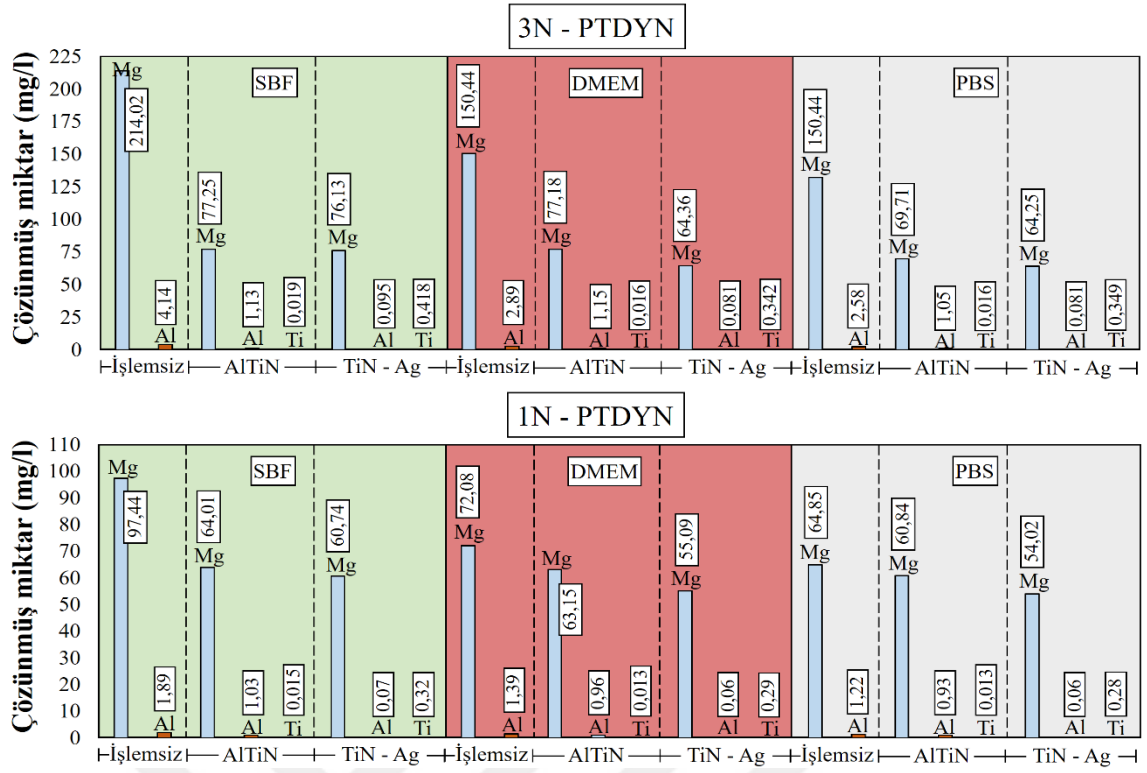
Sıvı ortamda aşınmanın gerçekleştirildiği deneyler için elde edilen veriler, OCP ölçümü alınanlar ile kıyasla bir miktar düşüş mevcuttur. Bu durum test süresi ile açıklanabilir. OCP ölçümünde test numunesinin çözelti içinde 2600 sn daha fazla beklemesi neticesinde korozyona uğrama miktarı artmıştır.

Aşınmasız korozyon testleri arasındaki pozitif potansiyel fark, çözeltiye karışan Mg miktarlarını önemli ölçüde etkilemiştir (Şekil 114 ve 115). AZ31 gibi korozyon direnci düşük bir taban malzemenin yüksek korozyon kinetiği, potansiyel fark değişiminden büyük oranda etkilenmiştir. Magnezyum oksit ve magnezyum hidroksit oluşum hızının artması ile çözeltiye

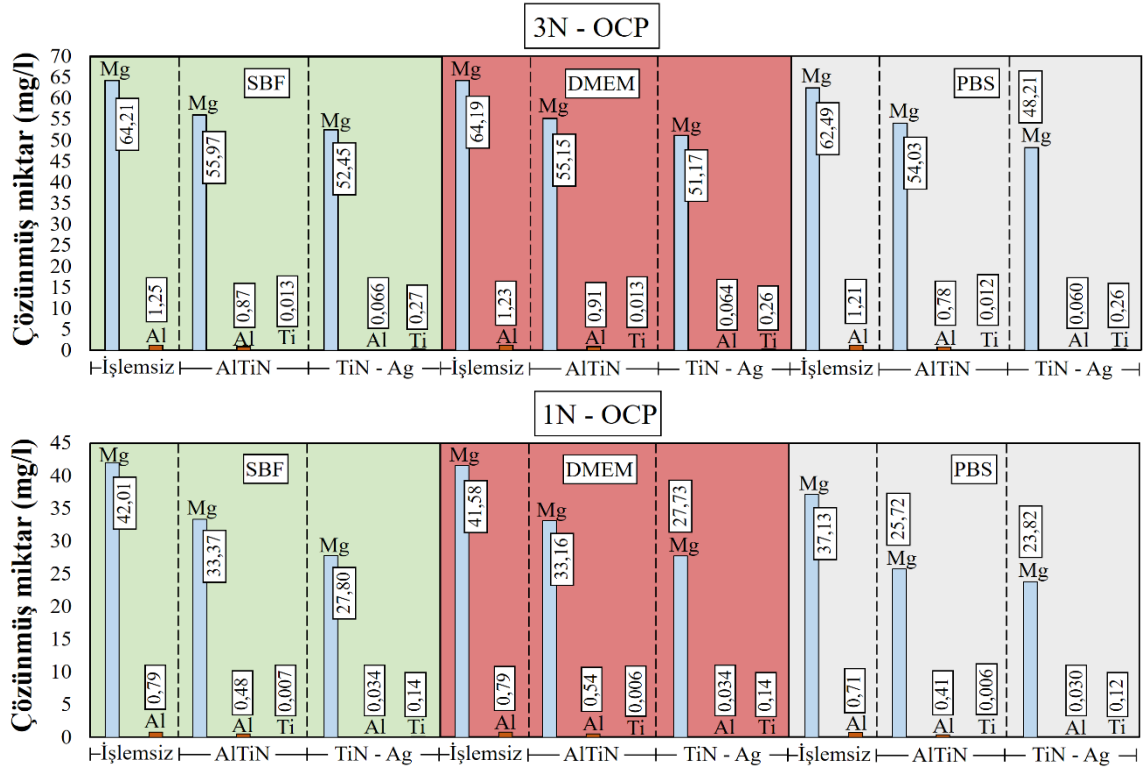
karşın Mg miktarı da artmıştır. Ancak tribokorozyon neticesinde elde edilen verilere göre hem işlemsiz hem de kaplı numunelerin çözeltilerinden alınan konsantrasyon değerleri çok daha düşük mertebededir.



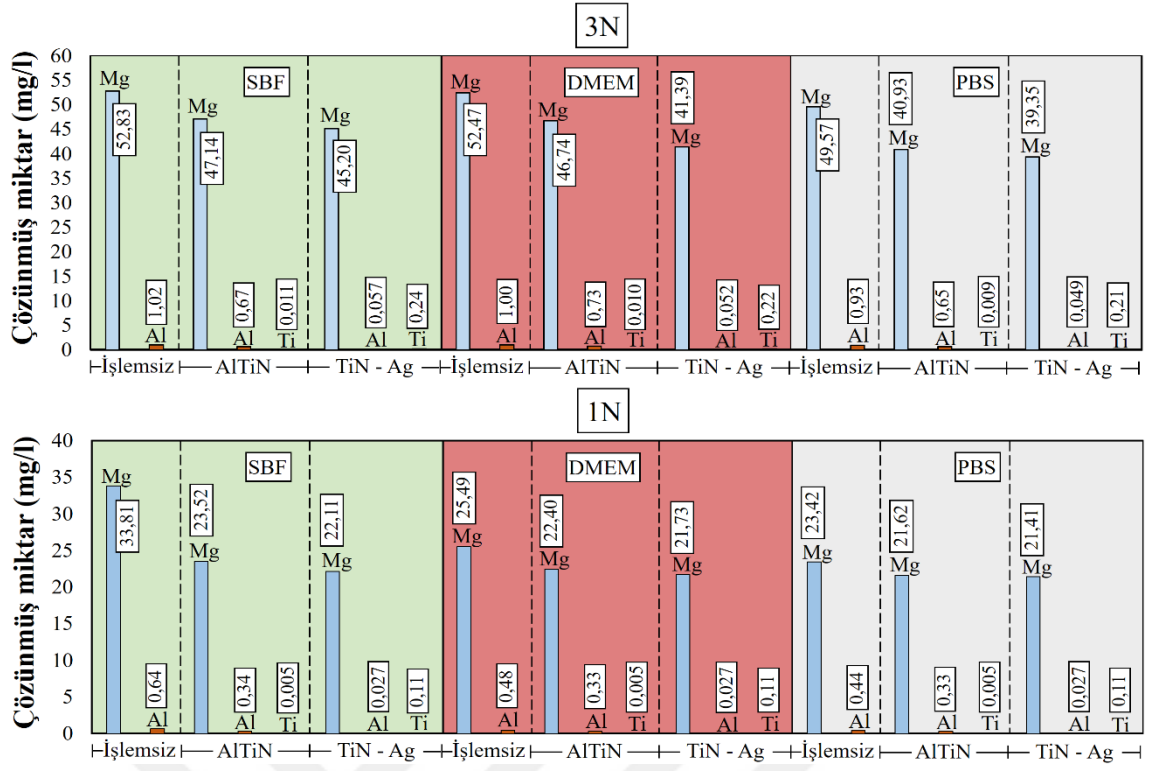
Şekil 109. Daldırılmalı korozyon sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.



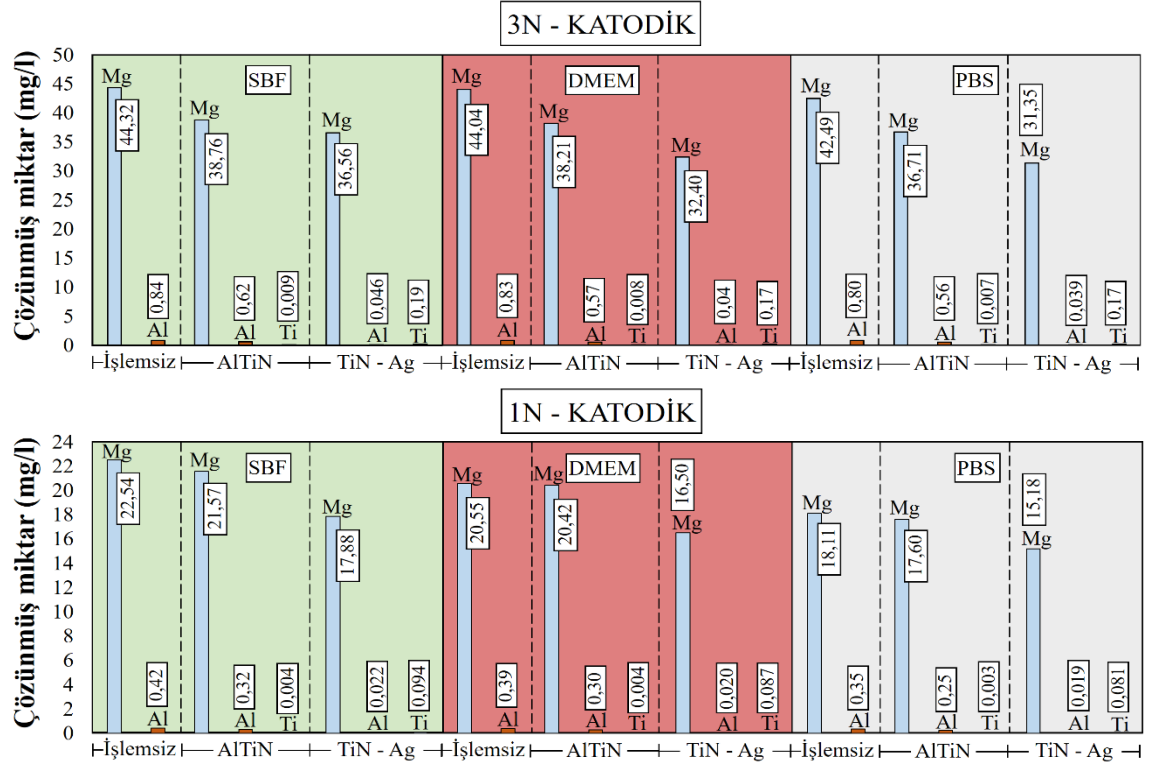
Şekil 110. Pontansiyodinamik polarizasyon eşliğinde gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar



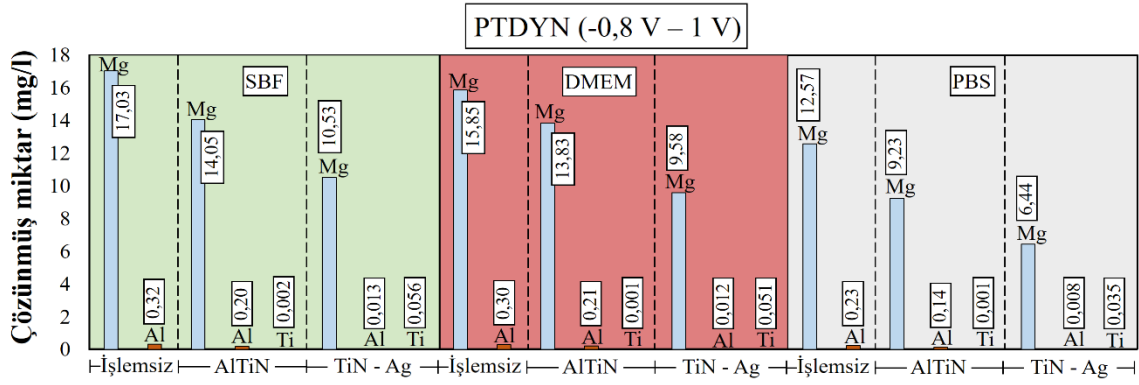
Şekil 111. Açık devre potansiyeli altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.



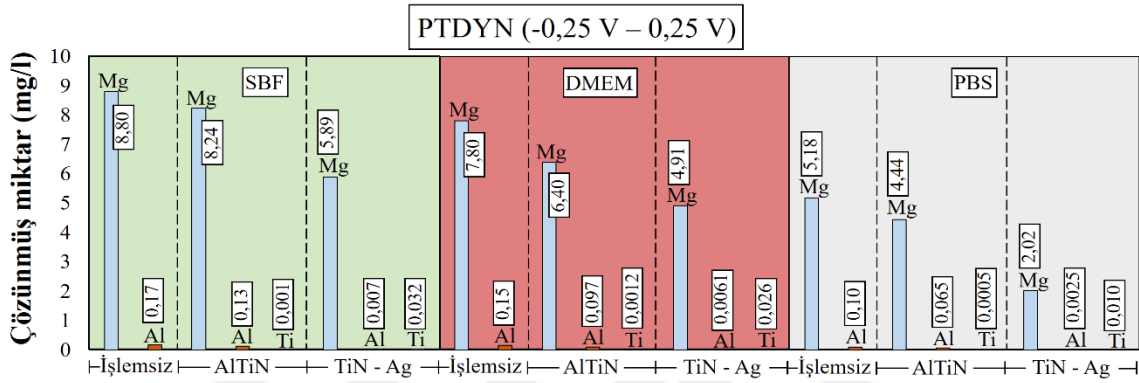
Şekil 112. Sıvı ortamda gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.



Şekil 113. Katodik koruma altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.



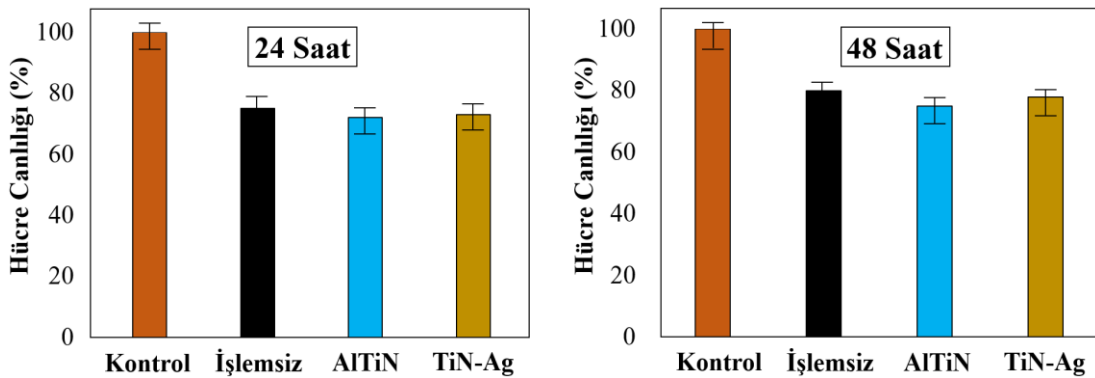
Şekil 114. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri (-0,8 V – 1 V) sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.



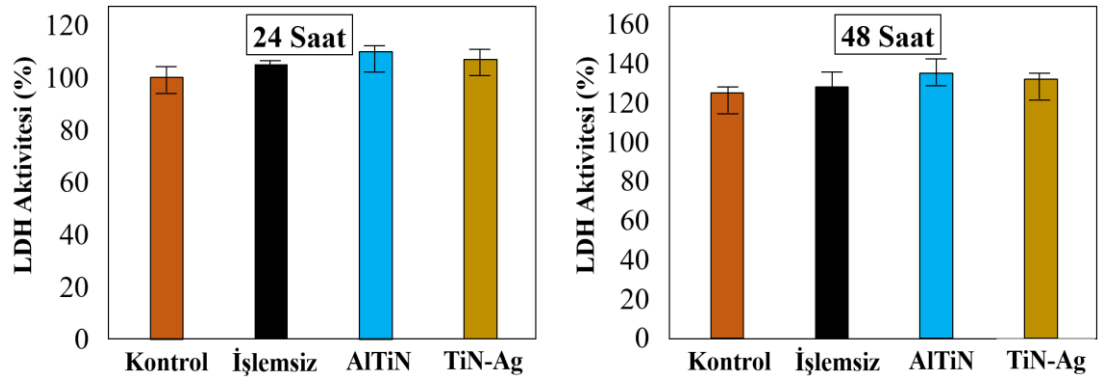
Şekil 115. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri (-0,25 V – 0,25 V) sonrası ICP ölçümlerinden alınan sonuçlar.

Sitotoksite Testleri

Tüm deney şartlarına ait numuneler için MTT ve LDH testlerine ilişkin sonuçlar Şekil 116 ve Şekil 117’ de verilmiştir. MTT testleri kullanılarak elde edilen sonuçlarına göre tekrarlı ölçümler sonucunda hücre canlılığı açısından işlemsiz ve kaplı numuneler arasında belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. LDH analizleri incelendiğinde; 24 saatte kontrol grubuna göre LDH enziminde artış mevcuttur. 48 saat içerisinde ise toksik etki oluşturabilecek seviyede enzim artışı söz konusudur.



Şekil 116. 24 ve 48 test süreleri için MTT analiz sonuçları.



Şekil 117. 24 ve 48 test süreleri için LDH analiz sonuçları.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyomalzeme olarak kullanılan AZ31 alaşımının fiziksel ve kimyasal bozunma hızının düşürülebilmesi için PVD yöntemi kullanılarak AlTiN ve Ag doplu TiN kaplama işlemi gerçekleştirilmiş, morfolojik, tribolojik, elektrokimyasal, korozyif ve tribokorozyif özellikleri incelenmesi neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- AZ31 alaşımının PVD yöntemi ile kaplanması sonucu α - Mg fazının yanı sıra AlTiN'ye Ag doplu TiN' te ait farklı parametrelere sahip fazların olduğu gözlemlenmiştir. Ag dopların varlığı (200) ve (220) parametrelili yansımalar ile kanıtlanmıştır.
- Her iki kaplama için film kalınlığı 4 μ m seviyesindedir. AlTiN filmin yüzey sertliği 920 HV_{0,1} iken TiN – Ag kaplı numunede 1040 HV_{0,1} dir.
- AlTiN tabaka daha kolonsal bir yapıya sahiptir ve yüzey pürüzlülüğü 1,66 μ m mertebelerindedir. Ag dopların etkisi ile TiN film pürüzlülük değeri artmış ve 6,80 μ m seviyelerine ulaşmıştır.
- Çizme testi ile kaplanmış numune yüzeylerinde adeziv hasarlar gelişmiş, çatlama kalkma ve ara yüzey parçalanmaları görülmüştür. AlTiN kaplı numunede 15,2 N yükte parçalanmalar belirgin hale gelmiştir. Ag doplu TiN filmde ise bu değer 20,2 N seviyelerinde ölçülmüştür.
- İşlemsiz ve kaplı numunelerin yüzeyleri hidrofilik karakterdedir. TiN – Ag kaplı yüzeyde maksimum statik temas açıları ölçülmüştür.
- Tafel analizlerine göre SBF, DMEM ve PBS çözeltilerinin üçü için de maksimum korozyon direnci görülen film yüzeyi TiN – Ag' dir. Ag dopların varlığı soyluluk derecesini önemli ölçüde arttırmıştır.
- PBS çözeltisinde daha düşük korozyon hızları elde edilmiştir. İşlemsiz numunede çukurcuk korozyon hasarı oldukça yoğun iken, kaplı numunelerde film bütünlükleri büyük oranda korunmuştur.
- EIS ölçümleri Tafel analizleri paralelinde sonuçlar vermiştir. Kaplamalar çözeltilerin sızıntı şeklinde tabana geç erişmesini sağlamıştır. Her bir tabaka elektriksel olarak direnç görevi üstlenerek korozyona uğrama süresini arttırmıştır.

- 1N yük altında kuru ortamda maksimum sürtünme katsayısı 0,53 değerinde TiN – Ag film yüzeyinde ölçülmüştür. 3N yükte ise 0,35 mertebesindedir. Yüzey pürüzlülüğü ile sürtünme katsayısının doğru orantılı bir biçimde arttığı görülmüştür.
- 3N luk yük altında kuru ortamda işlemsiz numuneye ait aşınma oranı diğer şartlara göre maksimum değere ulaşmıştır. Sıvı ortamların korozyon etki kapasiteleri sınırlı olarak kalmıştır. Özellikle işlemsiz numunede önemli ölçüde oksidatif aşınmaya sebep olsalar bile, 3N'luk kuru ortama ait aşınma oranından oldukça düşük seviyelerde aşınma oranları hesaplanmıştır.
- 1N yük altında gerçekleştirilen tribokorozyon testlerine göre işlemsiz numunelerde SBF ve DMEM çözeltileri için arttırıcı etkin baskın haldedir. Kaplı numunelerde PBS çözeltisi için sinerjik ve arttırıcı etki dengededir. PBS çözeltisi için işlemsiz numunede kaplı numuneler için ise DMEM ve SBF çözeltilerinde sinerjik etki hakimdir.
- 3N yük altında gerçekleştirilen tribokorozyon testlerinde PBS çözeltisi için tüm numunelerde sinerjik etki hakimdir. Kaplı numunelerde SBF ve DMEM çözeltileri için de sinerjik etkinin baskın olduğu tespit edilmiştir. İşlemsiz numunede SBF ve DMEM çözeltileri için arttırıcı etki ön plandadır.
- Biyobozunurluk testleri kapsamında gerçekleştirilen daldırmalı korozyon testleri sonuçlarına göre; 21 günlük test periyodu sonunda SBF çözeltisi içerisinde işlemsiz numunede maksimum bozunma hızı görülmüştür. Özellikle 14 ve 21 günlük periyotlar sonunda tüm çözeltiler için kaplamaların koruyucu özellikleri tamamen kaybolmuştur.
- ICP-MS yöntemi kullanılarak tüm deneyler için test çözeltilerindeki Mg, Al ve Ti elementi konsantrasyonu incelenmiştir. Daldırmalı korozyon sonrası çözeltilere geçen element konsantrasyonları diğer tüm deneylerden fazladır. SBF çözeltisi ve DMEM çözeltisi kısa süreli deneylerde birbirine alternatif olabilecek şekilde benzer performanslar sergilemiştir. Ancak 21 günlük daldırmalı korozyon deneyinde olduğu üzere uzun test periyotlarında biyobozunma noktasında SBF'nin tesir gücü daha fazladır.
- Sitotoksikite analizleri kapsamında MTT testleri için işlemsiz numuneye kıyasla kaplı numunelerde önemli bir değişim görülmemiştir. Ancak LDH enzim değerleri kıyaslandığında 24 ve 48 saatte toksik etkilerin geliştiği gözlemlenmiştir.

Genel olarak AlTiN ve TiN – Ag filmlerin korozyon ve tribokorozyon özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Bu bağlamda biyobozunmanın tribolojik ve korozyon etkiler neticesinde

oluştugu düşünülürse; AZ31 alaşımının bozunma hızının bu kaplamalar ile daha kontrollü bir hale geldiği sonucu doğmaktadır. AZ31 alaşımının ortopedik hasar türüne uygun implant geometrisinde üretilerek biyouyumlu ve biyobozunur kaplamalar uygulanmış yüzeye sahip halde; in vivo test ortamında tam biyomekanik düzende test edilmesi, oldukça kompleks bir mekanizma olan biyobozunma prosesi açısından gerçek kimyasal ve fiziksel etkilerin incelenmesi noktasında faydalı olacaktır.



KAYNAKÇA

- Abidin, N. I. Z., Atrens, A. D., Martin, D., and Atrens, A., 2011. Corrosion of high purity Mg, Mg₂Zn0. 2Mn, ZE41 and AZ91 in Hank's solution at 37° C. *Corrosion Science*, 53(11), 3542–3556.
- Adesina, A. Y., Gasem, Z. M., and Mohammed, A. S., 2019. Comparative investigation and characterization of the scratch and wear resistance behavior of TiN, CrN, AlTiN and AlCrN cathodic Arc PVD coatings. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(12), 10355–10371.
- Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., and Jaiswal, S., 2016. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 948–963.
- Aihua, L., Jianxin, D., Haibing, C., Yangyang, C. and Jun, Z., 2012. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31, 82–88.
- AL-Rjoub, A., Cavaleiro, A., Rajput, S. S. and Fernandes, F., 2021. High Si multilayered TiSiN/TiN (Ag) films with superior oxidation resistance. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 2340–2347.
- Ali, M., Hussein, M. A. and Al-Aqeeli, N., 2019. Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 1162–1190.
- Ali, M., Hamzah, E., Qazi, I. A. and Toff, M. R. M., 2010. Effect of cathodic arc PVD parameters on roughness of TiN coating on steel substrate. *Current Applied Physics*, 10(2), 471–474.
- Anders, A., 2002. Energetic deposition using filtered cathodic arc plasmas. *Vacuum*, 67(3–4), 673–686.
- Archard, J. F., 1957. Elastic deformation and the laws of friction. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 243(1233), 190–205.
- Asl, K. M., 2011. Improving the properties of magnesium alloys for high temperature applications. *Magnesium Alloys-Design, Processing and Properties*, 265.
- ASTM F3268 - 18a, 2021. ASTM F3268 - 18a: Standard guide for in vitro degradation testing of absorbable metals.
- ASTM G31 – 72, 2004. ASTM G31 – 72: Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.
- ASTM G119 - 09, 2021. ASTM G119 - 09: Standard guide for determining synergism between wear and corrosion.
- Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J. and Pinto, G., 2018. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*, 8(11), 402.
- Baril, G., Galicia, G., Deslouis, C., Pébère, N., Tribollet, B. and Vivier, V., 2006. An impedance investigation of the mechanism of pure magnesium corrosion in sodium sulfate solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2), C108.
- Bayer, R. G., 2002. *Wear analysis for engineers*. Hnb Pub., 360.

- Bayrak, Ö., 2013. Plazma Oksitleme İşleminin Ti6Al7Nb ve Ti45Nb Alaşımlarının Tribolojik, Elektrokimyasal ve Biyouyumluluk Özelliklerine Etkisi. (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Berman, A. D., Ducker, W. A. and Israelachvili, J. N., 1996. Origin and characterization of different stick–slip friction mechanisms. *Langmuir*, 12(19), 4559–4563.
- Bharathidasan, T., Kumar, S. V., Bobji, M. S., Chakradhar, R. P. S. and Basu, B. J., 2014. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 314, 241–250.
- Bhushan, B., 1996. Contact mechanics of rough surfaces in tribology: single asperity contact., *Appl. Mech. Rev.*, 49 (5), 275–298.
- Bogdanovich, P. N. and Tkachuk, D. V., 2009. Thermal and thermomechanical phenomena in sliding contact. *Journal of Friction and Wear*, 30(3), 153–163.
- Boyan, B. D., Lotz, E. M. and Schwartz, Z., 2017. Roughness and hydrophilicity as osteogenic biomimetic surface properties. *Tissue Engineering Part A*, 23(23–24), 1479–1489.
- Brady, M. P., Rother, G., Anovitz, L. M., Littrell, K. C., Unocic, K. A., Elsentriecy, H. H., Song, G.-L., Thomson, J. K., Gallego, N. C. and Davis, B., 2015. Film breakdown and nano-porous Mg (OH)₂ formation from corrosion of magnesium alloys in salt solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(4), C140.
- Brooks, E. K., Brooks, R. P. and Ehrensberger, M. T., 2017. Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: C*, 71, 200–205.
- Bruce, R. W., 2012. Handbook of lubrication and tribology, volume II: Theory and design (Vol. 2). CRC press.
- Bull, S. J. and Berasetegui, E. G., 2006. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 39(2), 99–114.
- Cao, S. and Mischler, S., 2018. Modeling tribocorrosion of passive metals – A review. In *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (Vol. 22, Issue 4, pp. 127–141).
- Carboneras, M., García-Alonso, M. C. and Escudero, M. L., 2011. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corrosion Science*, 53(4), 1433–1439.
- Cecchinato, F., Agha, N. A., Martinez-Sanchez, A. H., Luthringer, B. J. C., Feyerabend, F., Jimbo, R., Willumeit-Römer, R. and Wennerberg, A., 2015. Influence of magnesium alloy degradation on undifferentiated human cells. *PloS One*, 10(11),.
- Chen, Y., Xu, Z., Smith, C., and Sankar, J., 2014. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia*, 10(11), 4561–4573.
- Chinchani, S., and Choudhury, S. K., 2016. Cutting force modeling considering tool wear effect during turning of hardened AISI 4340 alloy steel using multi-layer TiCN/Al₂O₃/TiN-coated carbide tools. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83(9–12), 1749–1762.
- Datta, S., Das, M., Balla, V. K., Bodhak, S., and Murugesan, V. K., 2018. Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 344, 214–222.
- Davim, J. P., 2011. Tribology for engineers: A practical guide. Elsevier., 1, 33,

- Davis, J. R., 2001. Surface engineering for corrosion and wear resistance. ASM international., 279.
- Deng, J., Wu, F., Lian, Y., Xing, Y., and Li, S., 2012. Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 35, 10–16.
- Dong, H., Lin, F., Boccaccini, A. R., and Virtanen, S., 2021. Corrosion behavior of biodegradable metals in two different simulated physiological solutions: Comparison of Mg, Zn and Fe. *Corrosion Science*, 182, 109278.
- Dos Santos, V., Brandalise, R. N., & Savaris, M., 2017. Engineering of biomaterials. Springer., 3, 17-28.
- Drucker, D. C., 1953. Coulomb friction, plasticity, and limit loads. Brown Univ Providence R1 Div Of Applied Mathematics.
- During, E. D. D., 2018. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories. Elsevier.
- Eliaz, N., 2012. Degradation of implant materials. Springer Science & Business Media.1, 1-28.
- Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S., & Johansson, L. G., 2017. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 89, 92–193.
- Freitas, R. A., 1999. Nanomedicine, volume I: basic capabilities (Vol. 1). Landes Bioscience Georgetown, TX.
- Friedrich, H. E. and Mordike, B. L., 2006. Magnesium technology (Vol. 212). Springer.
- Gong, H., Kontsos, A., Kim, Y., Lelkes, P. I., Zhang, Q., Yao, D., Hazeli, K. and Zhou, J. G., 2012. Micro characterization of Mg and Mg alloy for biodegradable orthopedic implants application. *International Manufacturing Science and Engineering Conference*, 54990, 891–895.
- Hamdaoui, S., Lambert, A., Khireddine, H., Agniel, R., Cousture, A., Coulon, R., Gallet, O., Alfonsi, S. and Hindié, M., 2020. An efficient and inexpensive method for functionalizing metallic biomaterials used in orthopedic applications. *Colloid and Interface Science Communications*, 37, 100282.
- He, Q., DePaiva, J. M., Kohlscheen, J., Beake, B. D. and Veldhuis, S. C., 2021. Study of wear performance and tribological characterization of AlTiN PVD coatings with different Al/Ti ratios during ultra-high speed turning of stainless steel 304. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 96, 105488.
- He, Y., Xiao, S., Wu, J., and Fang, H., 2019. Influence of multiple factors on the wettability and surface free energy of leaf surface. *Applied Sciences*, 9(3), 593.
- Health, N. I., 2014. Vitamin D fact sheet for health professionals. National Institutes of Health Office of Dietary Supplements Web Site, <https://ods.od.nih.gov/Factsheets/VitaminAHealthProfessional>, (21.03.2021).
- Hoche, H., Groß, S. and Oechsner, M., 2014. Development of new PVD coatings for magnesium alloys with improved corrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, 259, 102–108.
- Hornberger, H., Virtanen, S., and Boccaccini, A. R., 2012. Biomedical coatings on magnesium alloys—a review. *Acta Biomaterialia*, 8(7), 2442–2455.
- Hu, C., Ashok, D., Nisbet, D. R., and Gautam, V., 2019. Bioinspired surface modification of orthopedic implants for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 219, 119366.

- Hu, R. G., Zhang, S., Bu, J. F., Lin, C. J., and Song, G. L., 2012. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 73(2–3), 129–141.
- Hu, Y.-Z., and Ma, T.-B., 2019. Tribology of nanostructured surfaces., *Science and Materials Engineering*, 1, 405–406.
- Hua, N., Chen, W., Wang, Q., Guo, Q., Huang, Y., and Zhang, T., 2018. Tribocorrosion behaviors of a biodegradable Mg₆₅Zn₃₀Ca₅ bulk metallic glass for potential biomedical implant applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 111–120.
- Ibrahim, M. Z., Sarhan, A. A. D., Yusuf, F., and Hamdi, M., 2017. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants—A review article. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 636–667.
- ISO 8044, 2020. ISO 8044: Corrosion of metals and alloys - Vocabulary.
- Jeje, S. O., Shongwe, M. B., Maledi, N., Rominiyi, A. L., Adesina, O. S., and Olubambi, P. A., 2021. Synthesis and characterization of TiN nanoceramic reinforced Ti–7Al–1Mo composite produced by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 807, 140904.
- Ji, X., Zhao, M., Dong, L., Han, X., and Li, D., 2020. Influence of Ag/Ca ratio on the osteoblast growth and antibacterial activity of TiN coatings on Ti-6Al-4V by Ag and Ca ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 403, 126415.
- Jia, B., Yang, H., Han, Y., Zhang, Z., Qu, X., Zhuang, Y., Wu, Q., Zheng, Y., and Dai, K., 2020. In vitro and in vivo studies of Zn-Mn biodegradable metals designed for orthopedic applications. *Acta Biomaterialia*, 108, 358–372.
- Kainer, K. U., and Mordike, B. L., 2000. Magnesium alloys and their applications. Wiley-VCH Weinheim., 119-124.
- Kajdas, C., and Hiratsuka, K., 2018. Tribocatalysis, Tribochemistry, and Tribocorrosion. CRC Press., 257, 287.
- Katti, D. S., Lakshmi, S., Langer, R., and Laurencin, C. T., 2002. Toxicity, biodegradation and elimination of polyanhydrides. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(7), 933–961.
- Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., and Buchheit, R. G., 2002. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. CRC Press., 440.
- Kirkland, N T, Birbilis, N., and Staiger, M. P., 2012. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, 8(3), 925–936.
- Kirkland, Nicholas T, Waterman, J., Birbilis, N., Dias, G., Woodfield, T. B. F., Hartshorn, R. M., and Staiger, M. P., 2012. Buffer-regulated biocorrosion of pure magnesium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(2), 283–291.
- Koskinen, J., 2014. Cathodic-arc and thermal-evaporation deposition., Elsevier., Aalto University, 4, 3-53.
- Kozbial, A., Li, Z., Conaway, C., McGinley, R., Dhingra, S., Vahdat, V., Zhou, F., D’Urso, B., Liu, H., and Li, L., 2014. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements. *Langmuir*, 30(28), 8598–8606.
- Landolt, D., Mischler, S., and Stemp, M., 2001. Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal. *Electrochimica Acta*, 46(24–25), 3913–3929.
- Lenis, J. A., Rico, P., Ribelles, J. L. G., Pacha-Olivenza, M. A., González-Martín, M. L., and Bolívar, F. J., 2020. Structure, morphology, adhesion and in vitro biological evaluation of

- antibacterial multi-layer HA-Ag/SiO₂/TiN/Ti coatings obtained by RF magnetron sputtering for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 116, 111268.
- Li, H., Wang, Q., Zhuang, M., and Wu, J., 2015. Characterization and residual stress analysis of TiN/TiCN films on AZ31 magnesium alloy by PVD. *Vacuum*, 112, 66–69.
- Li, Q., Zhang, Q., and An, M., 2018. Enhanced corrosion and wear resistance of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid via electrodeposition of nanocrystalline zinc. *Materialia*, 4, 282–286.
- Libório, M. S., Praxedes, G. B., Lima, L. L. F., Nascimento, I. G., Sousa, R. R. M., Naeem, M., Costa, T. H., Alves, S. M., and Iqbal, J., 2020. Surface modification of M2 steel by combination of cathodic cage plasma deposition and magnetron sputtered MoS₂-TiN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 384, 125327.
- Liu, H., Wang, H., Yu, W., He, Y., Xia, F., Ma, C., and Shakoor, A., 2021. Effect of TiN concentration on microstructure and properties of Ni/W-TiN composites obtained by pulse current electrodeposition. *Ceramics International*, 47, 24331–24339.
- Liu, W., Yan, Z., Ma, X., Geng, T., Wu, H., and Li, Z., 2018. Mg-MOF-74/MgF₂ composite coating for improving the properties of magnesium alloy implants: hydrophilicity and corrosion resistance. *Materials*, 11(3), 396.
- Liu, Y., 2018. Corrosion Behaviour of Biodegradable Mg-1Ca Alloy in Simulated Body Fluid. The University of Manchester, United Kingdom., 10997284, 27-82.
- Ludema, K. C., and Ajayi, L., 2018. Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology. CRC press., 2, 294.
- Lunder, O., Aune, T. K., and Nisancioglu, K., 1987. Effect of Mn additions on the corrosion behavior of mould-cast magnesium ASTM AZ91. *Corrosion*, 43(5), 291–295.
- Ma, R., Tang, S., Tan, H., Lin, W., Wang, Y., Wei, J., Zhao, L., and Tang, T., 2014. Preparation, characterization, and in vitro osteoblast functions of a nano-hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposite as orthopedic implant material. *International Journal of Nanomedicine*, 9, 3949.
- Makhlouf, A. S. H., 2011. Current and advanced coating technologies for industrial applications. In *Nanocoatings and ultra-thin films*, 3–23.
- Marques, A. P., Reis, R. L., and Hunt, J. A., 2002. The biocompatibility of novel starch-based polymers and composites: in vitro studies. *Biomaterials*, 23(6), 1471–1478.
- Matykina, E., Garcia, I., Arrabal, R., Mohedano, M., Mingo, B., Sancho, J., Merino, M. C., and Pardo, A., 2016. Role of PEO coatings in long-term biodegradation of a Mg alloy. *Applied Surface Science*, 389, 810–823.
- Mei, D., Lamaka, S. V., Lu, X., and Zheludkevich, M. L., 2020. Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review. *Corrosion Science*, 171, 108722.
- Mena-Morcillo, E., Veleza, L., Cerda-Zorrilla, M., Soria-Castro, M., Castro-Alcántara, J. C., and Canul-Puc, R. C., 2021. Development and assessment of a multifunctional chitosan-based coating applied on AZ31 magnesium alloy: Corrosion resistance and antibacterial performance against *Klebsiella Pneumoniae*. *Journal of Magnesium and Alloys*.
- Movassagh-Alanagh, F., and Mahdavi, M., 2020. Improving wear and corrosion resistance of AISI 304 stainless steel by a multilayered nanocomposite Ti/TiN/TiSiN coating. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100428.

- Mraied, H. Y. S., 2017. Effects of Microstructure and Alloy Concentration on the Corrosion and Tribocorrosion Resistance of Al-Mn and WE43 Mg Alloys., 10262667, 5-18.
- Munoz, A. I., Espallargas, N., and Mischler, S., 2020. Tribocorrosion. Springer., 6, 53-64.
- Nakae, H., Inui, R., Hirata, Y., and Saito, H., 1998. Effects of surface roughness on wettability. *Acta Materialia*, 46(7), 2313–2318.
- Narayanan, T. S. N. S., Park, I.-S., and Lee, M.-H., 2015. Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications: opportunities and challenges. *Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications*, 29–87.
- Nordlien, J. H., Nişancioğlu, K., Ono, S., and Masuko, N., 1996. Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(8), 2564.
- Okuma, T., 2001. Magnesium and bone strength. *Nutrition (Burbank, Los Angeles County, Calif.)*, 17(7–8), 679–680.
- Oliver, J. anne N., Su, Y., Lu, X., Kuo, P. H., Du, J., and Zhu, D., 2019. Bioactive glass coatings on metallic implants for biomedical applications. *Bioactive Materials*, 4.
- Pappas, M. J., and Buechel, F. F., 1993. Prosthesis with biologically inert wear resistant surface. Patent Number 0573694.
- Peron, M., Berto, F., and Torgersen, J., 2020. Magnesium and Its Alloys as Implant Materials: Corrosion, Mechanical and Biological Performances. CRC Press.
- Pezzato, L., Vranescu, D., Sinico, M., Gennari, C., Settini, A. G., Pranovi, P., Brunelli, K., and Dabalà, M., 2018. Tribocorrosion properties of PEO coatings produced on AZ91 magnesium alloy with silicate-or phosphate-based electrolytes. *Coatings*, 8(6), 202.
- Poinern, G. E. J., Brundavanam, S., and Fawcett, D., 2012. Biomedical magnesium alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant. *American Journal of Biomedical Engineering*, 2(6), 218–240.
- Pokharel, D. B., Wu, L., Dong, J., Yadav, A. P., Subedi, D. B., Dhakal, M., Zha, L., Mu, X., Umoh, A. J., and Ke, W., 2021. Effect of glycine addition on the in-vitro corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. *Journal of Materials Science & Technology*, 81, 97–107.
- Polmear, I., 2005. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. Elsevier.
- Popović, M., Novaković, M., Noga, P., Vaňa, D., and Rakočević, Z., 2020. Ion beam synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles in TiN thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 475, 20–27.
- Powell, C. F., Oxley, J. H., Blocher Jr, J. M., and Klerer, J., 1966. Vapor deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(10), 266C.
- Proiakakis, C. S., Mamouzelos, N. J., Tarantili, P. A., and Andreopoulos, A. G., 2006. Swelling and hydrolytic degradation of poly (D, L-lactic acid) in aqueous solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 614–619.
- Rakesh, K. R., Bontha, S., Ramesh, M. R., Das, M., and Balla, V. K., 2019. Laser surface melting of Mg-Zn-Dy alloy for better wettability and corrosion resistance for biodegradable implant applications. *Applied Surface Science*, 480, 70–82.
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., and Lemons, J. E., 2004. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Elsevier., 31, 58-60.
- Sanders, D. M., and Anders, A., 2000. Review of cathodic arc deposition technology at the start

- of the new millennium. *Surface and Coatings Technology*, 133, 78–90.
- Santecchia, E., Hamouda, A. M. S., Musharavati, F., Zalnezhad, E., Cabibbo, M., and Spigarelli, S., 2015. Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics International*, 41(9), 10349–10379.
- Santner, E., Klaffke, D., Meine, K., Polaczyk, C., and Spaltmann, D., 2006. Effects of friction on topography and vice versa. *Wear*, 261(1), 101–106.
- Sasada, T., Oike, M., & Emori, N., 1984. The effect of abrasive grain size on the transition between abrasive and adhesive wear. *Wear*, 97(3), 291–302.
- Schinhammer, M., Hänzli, A. C., Löffler, J. F., and Uggowitzer, P. J., 2010. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1705–1713.
- Schwarz, F., Ferrari, D., Herten, M., Mihatovic, I., Wieland, M., Sager, M., and Becker, J., 2007. Effects of surface hydrophilicity and microtopography on early stages of soft and hard tissue integration at non-submerged titanium implants: an immunohistochemical study in dogs. *Journal of Periodontology*, 78(11), 2171–2184.
- Seal, C. K., Vince, K. and Hodgson, M. A., 2009. Biodegradable surgical implants based on magnesium alloys—A review of current research. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 4(1), 12011.
- Setsuhara, Y., 2014. *Plasma Sources in Thin Film Deposition.*, 307-324.
- Siddaiah, A., Mao, B., Kasar, A. K., Liao, Y. and Menezes, P. L., 2020. Influence of laser shock peening on the surface energy and tribocorrosion properties of an AZ31B Mg alloy. *Wear*, 462, 203490.
- Solanke, S., Gaval, V., and Sanghavi, S., 2020. In vitro tribological investigation and osseointegration assessment for metallic orthopedic bioimplant materials. *Materials Today: Proceedings*.
- Song, G.-L., 2011. *Corrosion of magnesium alloys*. Elsevier., 117-161.
- Song, M.-S., Zeng, R.-C., Ding, Y.-F., Li, R. W., Easton, M., Cole, I., Birbilis, N. and Chen, X.-B., 2019. Recent advances in biodegradation controls over Mg alloys for bone fracture management: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(4), 535–544.
- Stachowiak, G. and Batchelor, A. W., 2013. *Engineering tribology*. Butterworth-Heinemann., 84-100.
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., & Dias, G., 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734.
- Stansbury, E. E. and Buchanan, R. A., 2000. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM international., 1-10.
- Steinemenan, S., 1972. Implants of titanium or a titanium alloy for the surgical treatment of bones. Google Patents.
- Stribeck, R., 1902. The basic properties of sliding and rolling bearings. *VDI, Journal of German Mechanical Engineers*, 46, 1341–1348.
- Sumita, M., Hanawa, T., Ohnishi, I., & Yoneyama, T., 2003. Failure processes in biometallic materials., 131-167.

- Sunil, B. R., Ganesh, K. V, Pavan, P., Vadapalli, G., Swarnalatha, C., Swapna, P., Bindukumar, P., & Reddy, G. P. K., 2016. Effect of aluminum content on machining characteristics of AZ31 and AZ91 magnesium alloys during drilling. *Journal of Magnesium and Alloys*, 4(1), 15–21.
- Tang, H., Han, Y., Wu, T., Tao, W., Jian, X., Wu, Y., & Xu, F., 2017. Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 400, 391–404.
- van Hove, R. P., Sierevelt, I. N., van Royen, B. J., & Nolte, P. A., 2015. Titanium-nitride coating of orthopaedic implants: a review of the literature. *BioMed Research International*, 2015.
- Vinokurov, E. G., Kuznetsov, V. V, Filatova, E. A., Grafushin, R. V, Zheleznov, E. V, & Kruglikov, S. S., 2021. Improvements of commercial chromium coatings wear resistance by means of electro-co-deposition with Graphite, TiN, and w-BN. *Materials Letters*, 291, 129543.
- Walker, J., Shadanbaz, S., Woodfield, T. B. F., Staiger, M. P., & Dias, G. J., 2014. Magnesium biomaterials for orthopedic application: a review from a biological perspective. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 102(6), 1316–1331.
- Wang, H., Liu, J., Wang, C., Shen, S. G., Wang, X., & Lin, K., 2021. The synergistic effect of 3D-printed microscale roughness surface and nanoscale feature on enhancing osteogenic differentiation and rapid osseointegration. *Journal of Materials Science & Technology*, 63, 18–26.
- Wang, Y.-F. and Yang, Z.-G., 2008. Finite element model of erosive wear on ductile and brittle materials. *Wear*, 265(5–6), 871–878.
- Watson, S. W., Friedersdorf, F. J., Madsen, B. W., & Cramer, S. D., 1995. Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear*, 181, 476–484.
- Witte, F., 2010. The history of biodegradable magnesium implants: a review. *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1680–1692.
- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C. J., & Windhagen, H., 2005. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, 26(17), 3557–3563.
- Wu, G., Dai, W., Zheng, H., and Wang, A., 2010. Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating. *Surface and Coatings Technology*, 205(7), 2067–2073.
- Wu, G., Wang, X., Ding, K., Zhou, Y., & Zeng, X., 2009. Corrosion behavior of Ti–Al–N/Ti–Al duplex coating on AZ31 magnesium alloy in NaCl aqueous solution. *Materials Characterization*, 60(8), 803–807.
- Xin, Y, Hu, T., and Chu, P. K., 2011. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review. *Acta Biomaterialia*, 7(4), 1452–1459.
- Xin, Yunchang, Hu, T., & Chu, P. K., 2010. Influence of test solutions on in vitro studies of biomedical magnesium alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(7), C238.
- Xu, F., Luo, L., Xiong, L., & Liu, Y., 2020. Microstructure and corrosion behavior of ALD Al₂O₃ film on AZ31 magnesium alloy with different surface roughness. *Journal of Magnesium and Alloys*.
- Xu, Z., Zhang, Q., Luo, L., Liu, Y., & Wan, J., 2021. Microstructure and corrosion resistance of TiN/TiO₂ nano-composite film on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 406, 126681.

- Yan, Y., 2013. Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants. Elsevier., 1-19.
- Yin, Z.-Z., Qi, W.-C., Zeng, R.-C., Chen, X.-B., Gu, C.-D., Guan, S.-K., & Zheng, Y.-F., 2020. Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(1), 42–65.
- Yoshizawa, H., McGuiggan, P., & Israelachvili, J., 1993. Identification of a second dynamic state during stick-slip motion. *Science*, 259(5099), 1305–1308.
- Zhang, X. P., Zhao, Z. P., Wu, F. M., Wang, Y. L., & Wu, J., 2007. Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution. *Journal of Materials Science*, 42(20), 8523–8528.
- Zum Gahr, K.-H. and Eldis, G. T., 1980. Abrasive wear of white cast irons. *Wear*, 64(1), 175–194.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Yusuf Burak BOZKURT
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzurum Anadolu Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
TMMMOB Makine Mühendisleri Odası	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
-	