



**Zr ve Mg ESASLI İNCE FİLM METALİK CAM
BİYOMALZEMELERİN ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Murat AKBULUT

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2022

(Her hakkı saklıdır.)

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

**Zr ve Mg ESASLI İNCE FİLM METALİK CAM BİYOMALZEMELERİN
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Investigation of Properties of Zr and Mg Based Thin Film Metallic Glass
Biomaterials)

DOKTORA TEZİ

Murat AKBULUT

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Erzurum
Temmuz, 2022

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN danışmanlığında, Murat AKBULUT tarafından hazırlanan “Zr ve Mg ESASLI İNCE FİLM METALİK CAM BİYOMALZEMELERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı çalışma, 28/07/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak **oybirliği (5/5)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Fatih YILDIZ <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Mehmet KARAKAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Halim KOVACI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

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

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

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

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

Proje No: FDK-2020-8550

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. Mehmet KARAKAN danışmanlığında sunulan “**Zr ve Mg ESASLI İNCE FİLM METALİK CAM BİYOMALZEMELERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**” 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	19	30
Materyal ve Yöntem	4	35
Bulgular ve Tartışma	0	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	7	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
Murat AKBULUT	Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
29.8.2022	29.8.2022
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

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

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

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

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması süresince benden yardımını, anlayışını, desteğini ve zamanını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Prof. Dr. Mehmet KARAKAN’a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Yaptığım çalışmada bana daima yol gösteren ve benden bilgilerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK’e, Sayın Doç. Dr. Halim KOVACI’ya,

Yapılan bu çalışmayı FDK-2020-8550 nolu proje kapsamında destekleyen Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne (BAP) teşekkür ederim.

Murat AKBULUT



ÖZET

DOKTORA TEZİ

Zr ve Mg ESASLI İNCE FİLM METALİK CAM BİYOMALZEMELERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat AKBULUT

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Amaç: Ticari saf Ti taban malzeme üzerinde üretilen tek ve çok katlı ince filmlerin performanslarının araştırılması.

Yöntem: Ticari saf Ti taban üzerine magnetron sıçratma yöntemiyle Zr ve Mg esaslı tek ve çok katlı filmler kaplanmış, numunelerin mikroyapı, pürüzlülük, ıslanabilirlik, mikrosertlik, adezyon, PBS ortamında aşınma ve korozyon davranışları araştırılmıştır. Mikroyapısal karakterizasyonlar; XRD, XPS, SEM, AFM, 3D profilometreyle, ıslanabilirlik; su ve PBS kullanılarak durağan damla yöntemiyle, adezyon; çizik testiyle, sertlik; vickers mikrosertlik yöntemiyle, aşınma; PBS ortamında ileri-geri aşınma yöntemiyle ve korozyon; PBS ortamında açık devre potansiyeli, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Ticari saf Ti üzerine yapılan filmler genelde pürüzlülüğü düşürmüş ve temas açısını yükselterek hidrofobikliği geliştirmiştir. Mg-Al(M) haricindeki çok katlı yapıların mikro sertliği tabandan daha yüksek ve tek katlıların hepsi tabandan daha düşüktür. Mg esaslı olanların film adezyonlarının, Zr esaslı olanlara göre üstün oldukları gözlenmiştir. Aşınma verileri, en düşük aşınma miktarının Ti'a ve sürtünme katsayısının ise Mg-Al(M)'a ait olduğunu göstermiştir. Korozyon davranışına göre Ti'un kaplamalardan daha üstün olduğu tespit edilmiştir. Ancak kaplamalar arasında, çok katlıların akım yoğunluğu üzerinde, tek katlıların ise potansiyel üzerinde olumlu etkisi görülmüştür. Korozyon özellikleri üzerinde pürüzlülük ve Mg ilavesinin olumsuz, Zr, Al ve Zn elementlerinin ilavesinin ise olumlu etkiye sahip olduğu saptanmıştır.

Sonuç: Ticari saf Ti taban malzemenin mikrosertliği ve hidrofobikliği, üretilen ince film kaplamalarla artırılmıştır. Aşınma miktarında filmler taban malzemenin gerisinde kalmıştır, ancak en düşük sürtünme katsayısının Mg-Al(M)'a ait olduğu tespit edilmiştir. Korozyonda taban malzemenin filmlere göre üstün olduğu görülmüştür. Film adezyonunda ise Mg esaslıların Zr esaslılara göre daha iyi olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: ince film metalik cam, magnetron sıçratma, triboloji, adezyon, korozyon, hidrofobiklik, mikrosertlik

Temmuz 2022, 129 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF Zr and Mg BASED THIN FILM METALLIC GLASS BIOMATERIALS

Murat AKBULUT

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Purpose: Investigation of performances of mono and multilayered thin films manufactured on cp-Ti substrate.

Method: Zr and Mg based mono and multilayered films were coated on cp-Ti substrate via magnetron sputtering, the microstructure, roughness, wettability, microhardness, adhesion, wear and corrosion in PBS of samples were investigated. The microstructural characterizations by XRD, XPS, SEM, AFM, 3D profilometer, wettability by sessile drop method using water and PBS, adhesion by scratch test, hardness by vickers microhardness method, wear by reciprocating method in PBS and corrosion by open circuit potential, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy methods in PBS were carried out.

Findings: The films coated on cp-Ti generally dropped roughness and developed hydrophobicity by increasing contact angle. The microhardnesses of multilayered structures except Mg-Al(M) are higher and the monolayereds are lower than substrate. Film adhesions of Mg based ones were observed to be higher than Zr based. Wear datas showed that the lowest amount of wear belonged to Ti and the lowest friction coefficient to Mg-Al(M). It was found that Ti was superior to coatings according to its corrosion behavior. But among the coatings, it was observed that multilayereds were good at on current density and monolayereds on potential. It was determined that the roughness and Mg addition had a negative effect on the corrosion parameters, while the addition of Zr, Al and Zn elements had positive effect.

Results: Microhardness and hydrophobicity of cp-Ti substrate were increased by thin films produced. The films were worse than substrate on wear rate, but it was determined that the lowest friction coefficient belonged to Mg-Al(M). Cp-Ti was observed to be superior than films on corrosion. In film adhesion, Mg-based ones were found to be better than Zr-based ones.

Keywords: thin film metallic glass, magnetron sputtering, tribology, adhesion, corrosion, hydrophobicity, microhardness

July 2022, 129 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	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	3
Biyomalzemeler	3
Biyomalzeme türleri.....	4
Metalik biyomalzemeler.....	6
Metalik olmayan biyomalzemeler.....	9
Metalik Camlar.....	10
Zr esaslı ince film metalik camlar	13
Mg esaslı ince film metalik camlar	14
İnce Film Kaplamalar.....	15
Fiziksel buhar biriktirme	16
Buharlaştırma	17
Sıçratma.....	17
Triboloji	21
Korozyon.....	23
MATERYAL ve YÖNTEM	28
Numunelerin Hazırlanması ve Magnetron Sıçratma İşlemi.....	28
Mikroyapısal Karakterizasyonlar; XRD, SEM ve XPS Deneyleri	31
Yüzey Görüntüleri ve Islanabilirlik Deneyleri.....	33
Mikrosertlik, Aşınma, Pürüzlülük ve Çizik (Scratch) Deneyleri.....	34
Elektrokimyasal (Korozyon) Deneyleri	36
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	38
SEM Bulguları ve Tartışma	38
XRD Bulguları ve Tartışma	42

XPS Bulguları ve Tartışma	47
Pürüzlülük, Islanabilirlik, Sertlik ve Kalınlık Bulguları ve Tartışma	52
Aşınma Bulguları ve Tartışma	63
Çizik (Scratch) Bulguları ve Tartışma	74
Elektrokimyasal (Korozyon) Bulguları ve Tartışma	79
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
KAYNAKÇA	101
ÖZGEÇMİŞ.....	111



TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1. Klasik Biyomalzemeler ve Kortikal Kemik Ait Bazı Özellikler.	8
Tablo 2. Ticari Saf Titanyumun Kimyasal Kompozisyonu (% ağırlık).....	28
Tablo 3. Ticari Saf Titanyuma Ait Fiziksel ve Mekanik Özellikler	28
Tablo 4. Zr esaslı kaplamalarda magnetron sıçratma işleminin deneysel detayları.	31
Tablo 5. Mg esaslı kaplamalarda magnetron sıçratma işleminin deneysel detayları.....	31
Tablo 6. Film kompozisyonlarındaki elementlerin birbirlerine göre karışım entalpisi (ΔH) ve yarıçapları arasındaki % büyüklük farkı değerleri	44
Tablo 7. Numunelerin ıslanabilirlik, pürüzlülük, sertlik ve kalınlık değerleri.	54
Tablo 8. İleri-Geri Aşınma (Q,COF) ve Çizik Testi (L_{c1}, L_{c2}) Sonuçları.....	65
Tablo 9. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi İle Elde Edilen Veriler (OCP'ye karşı ± 125 mV).....	83
Tablo 10. EEC Modeli İle Elde Edilen EIS Verileri.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması.....	5
Şekil 2. Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım yerleri.	6
Şekil 3. İnce film üretim yöntemleri	16
Şekil 4. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri.....	17
Şekil 5. Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.	17
Şekil 6. Sıçratma mekanizması	18
Şekil 7. Manyetik sıçratma mekanizması.....	19
Şekil 8. Movchan-Demchishin Zon Modeli	19
Şekil 9. DC ve RF Diyot sıçratma yöntemleri.	20
Şekil 10. Triyot sıçratma yöntemi	20
Şekil 11. İyon demeti ile sıçratma yöntemi.....	21
Şekil 12. Tribolojik sistemin şematik gösterimi.....	21
Şekil 13. Adezif aşınmanın evreleri; a) çıkıntıların bağ oluşturması, b) bağın kopması ve bir yüzeye malzeme transferi, c) kırıntı oluşması.	22
Şekil 14. a) Abrasif aşınma, b) iki elemanlı abrasif aşınma, c) üç elemanlı abrasif aşınma ...	23
Şekil 15. Genel korozyon.	24
Şekil 16. Aralık korozyonu örneği.	25
Şekil 17. Galvanik korozyon şeması ve elementlerin aktif-pasif durumu.	25
Şekil 18. Çukurcuk korozyonu mekanizması.....	26
Şekil 19. Taneler arası korozyon hasarı.	26
Şekil 20. Kazımalı korozyon-vibrasyon ile aşınma.....	27
Şekil 21. Isı değiştiricisinde yüksek sıcaklık korozyonu.	27
Şekil 22. Boru ek yerlerinde erozyon korozyonu.....	27
Şekil 23. Ticari saf titanyum ve cama ait X ışını kırınım desenleri.	28
Şekil 24. Ticari saf Ti üzerine kaplanmış a) tek ve b) çok katlı filmlere ait tabakaların şematik gösterimi.	29
Şekil 25. Sağ tabanca DC ve sol tabanca RF olmak üzere; a) Zr-Al çok katlı, b) Zr-Zn tek katlı, c) Mg-Al tek katlı ve d) Mg-Zn tek katlı filmlerin sıçratma işlemleri esnasında alınmış görüntüleri.....	30
Şekil 26. Vaksis PVD Magnetron Sıçratma Cihazı.....	30
Şekil 27. PANalytical Empyrean X-ışını Kırınımı (XRD) Cihazı.	32
Şekil 28. Zeiss Crossbeam 540 FIB-SEM Cihazı.	32
Şekil 29. Quanta FEG 250 SEM Cihazı.	33

Şekil 30. Specs Flex-XPS Cihazı.	33
Şekil 31. Hitachi 5100N AFM Cihazı.	34
Şekil 32. Attension Theta Flex Optik Tansiyometre Cihazı.	34
Şekil 33. SHIMADZU HVM-G20 Cihazı.	35
Şekil 34. Bruker UMT Tribometre Cihazı.	35
Şekil 35. Bruker-Contour GT 3D Optik Profilometre Cihazı.	36
Şekil 36. Interface 1010 Potentiostat/Galvanostat/ZRA-Gamry Instruments Cihazı.	37
Şekil 37. Zr-Al(M) (a,b) ve Zr-Al (c,d) filmlerinin kesit (300 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.	39
Şekil 38. Zr-Zn(M) (a,b) ve Zr-Zn (c,d) filmlerinin kesit (300 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.	40
Şekil 39. Mg-Al(M) (a,b) ve Mg-Al (c,d) filmlerinin kesit (300 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.	41
Şekil 40. Mg-Zn(M) (a,b) ve Mg-Zn (c,d) filmlerinin kesit (300,400 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.	42
Şekil 41. Zr-Al tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (100-55) Watt ve b) (100-25) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.	43
Şekil 42. Zr-Zn tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (100-65) Watt ve b) (80-20) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.	45
Şekil 43. Mg-Al tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (60-40) Watt ve b) (20-80) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.	46
Şekil 44. Mg-Zn tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (70-45) Watt ve b) (90-20) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.	47
Şekil 45. Zr-Al esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (100-55) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel, b) Zr3d, c) Al2p kısmi spektrumları.	49
Şekil 46. Zr-Zn esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (100-65) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel, b) Zr3d, c) Zn2p kısmi spektrumları.	50
Şekil 47. Mg-Al esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (60-40) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel, b) Mg2p, c) Al2p kısmi spektrumları.	51
Şekil 48. Mg-Zn esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (70-45) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel ve b) Mg2p, c) Zn2p kısmi spektrumları.	52

Şekil 49. Ticari saf Ti ve film kaplamalara ait Vickers mikrosertlik değerleri.....	57
Şekil 50. a) Zr-Al(M), b) Zr-Al, c) Zr-Zn(M), d) Zr-Zn, e) Mg-Al(M), f) Mg-Al, g) Mg-Zn(M), h) Mg-Zn ve i) ticari saf Ti numunelere ait yüzeylerin sırayla; 3 boyutlu AFM görüntüleri ve 3 D profilometre ile elde edilmiş yüzey pürüzlülük değerleri	58
Şekil 51. a) Zr-Al(M), b) Zr-Al, c) Zr-Zn(M), d) Zr-Zn,e) Mg-Al(M), f) Mg-Al, g) Mg-Zn(M), h) Mg-Zn ve i) ticari saf Ti numunelere ait damıtılmış sudaki temas açısı görüntü ve değerleri.	59
Şekil 52. a) Zr-Al(M), b) Zr-Al, c) Zr-Zn(M), d) Zr-Zn, e) Mg-Al(M), f) Mg-Al, g) Mg-Zn(M), h) Mg-Zn ve i) ticari saf Ti numunelere ait PBS'deki temas açısı görüntü ve değerleri.	60
Şekil 53. Aynı tür kaplamalarda film kalınlıklarının a) pürüzlülük ile b) su ve c) PBS damlacıklarıyla elde edilen temas açısı değerlerine göre değişimleri.....	61
Şekil 54. Aynı tür kaplamalardaki yüzey pürüzlülüklerinin a) su ve b) PBS damlacıklarıyla elde edilen temas açısı değerlerine göre değişimleri.	62
Şekil 55. Ticari saf Ti'un değerlerine kıyasla, film pürüzlülüklerinin temas açısı (a;su ve b;PBS) değerlerine göre değişimleri.	63
Şekil 56. Ticari saf Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.	65
Şekil 57. Ticari saf Ti (a,b), Zr-Al(M) (c,d,g) ve Zr-Al (e,f,h)'a ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.	66
Şekil 58. Ticari saf Ti, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.	68
Şekil 59. Zr-Zn(M) (a,b,e) ve Zr-Zn (c,d,f)'ya ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.	68
Şekil 60. Ticari saf Ti, Mg-Al(M) ve Mg-Al numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.	70
Şekil 61. Mg-Al(M) (a,b,e) ve Mg-Al (c,d,f)'a ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.	71
Şekil 62. Ticari saf Ti, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.	73
Şekil 63. Bütün numunelerin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.	73
Şekil 64. Mg-Zn(M) (a,b,e) ve Mg-Zn (c,d,f)'ya ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.	74

Şekil 65. Çizik testlerinin a) Zr-Al(M) ve b) Zr-Al'a ait 10-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.	76
Şekil 66. Çizik testlerinin a) Zr-Zn(M) ve b) Zr-Zn'ya ait 10-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.	77
Şekil 67. Çizik testlerinin a) Mg-Al(M) ve b) Mg-Al'a ait 10/12-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.	78
Şekil 68. Çizik testlerinin a) Mg-Zn(M) ve b) Mg-Zn'ya ait 20/32-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.	79
Şekil 69. Ticari saf Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al'un korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.	82
Şekil 70. Ticari saf Ti, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn'nun korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.	85
Şekil 71. Ticari saf Ti, Mg-Al(M) ve Mg-Al'un korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.	87
Şekil 72. Ticari saf Ti, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn'un korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.	91
Şekil 73. OCP ve Potansiyodinamik polarizasyon (PP) grafiklerinde bütün numunelere ait eğrilerin birlikte gösterimi.	92
Şekil 74. Ticari saf Ti'un değerlerine kıyasla, film pürüzlülüklerinin a) E_{corr} ve b) R_{ct} değerlerine göre değişimleri.	93
Şekil 75. Ticari saf Ti'un değerlerine kıyasla, film pürüzlülüklerinin I_{corr} değerlerine göre değişimleri.	94
Şekil 76. Çok-tekkatli kaplama geçişlerine göre a) E_{corr} , b) R_{ct} ve c) I_{corr} değerlerinin değişimi.	95
Şekil 77. a) Tek (Randless) ve b) iki zaman sabitine sahip eş elektrik devre modelleri.	96

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

AC	: Alternatif akım
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
ASTM	: Amerikan test ve materyalleri topluluğu
CA	: Temas açısı
COF	: Sürtünme katsayısı
CPE _{dl,ox}	: Çift katlı/oksit sabit faz elementi
DC	: Doğru akım
EEC	: Eş elektrik devresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
GSMH	: Gayri safi milli hasıla
HV	: Vickers sertlik
MEMs	: Mikro-elektro mekanikler
MR	: Manyetik rezonans
OCP	: Açık devre potansiyeli
PBS	: Fosfat tamponlu tuz çözeltisi
PH	: Potansiyel hidrojen
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PP	: Potansiyodinamik polarizasyon
PVD	: Fiziksel Buhar Kaplama (Physical Vapor Deposition)
RF	: Radyo frekansı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SFE	: Yüzey serbest enerjisi
XRD	: X ışını difraksiyonu
XPS	: X ışını fotoelektron spektroskopu

Simgeler

A	: Amper
Å	: Angstrom
Ag	: Gümüş
AgCl ₂	: Gümüş (2) klorür
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alümina

Ar	: Argon
Au	: Altın
Be	: Berilyum
CaO	: Kalsiyum oksit
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	: Hidroksiapatit
Ca ₃ (PO ₄) ₂	: Kalsiyum fosfat
CaH(PO ₄) ₃ .2OH	: Kalsiyum hidrojenfosfat di hidrat
Co	: Kobalt
Cp-Ti	: Ticari saf titanyum
Cu	: Bakır
dak.	: Dakika
D _w	: Güç yoğunluğu
E	: Elastisite modülü
E, E _{bd}	: Potansiyel, potansiyel (kırılma)
E _{corr}	: Korozyon potansiyeli
E _{pp}	: Birincil pasifleşme potansiyeli
E _{sp}	: İkincil pasifleşme potansiyeli
eV	: Elektron volt
F	: Uygulanan kuvvet
Fe	: Demir
ρ	: Yoğunluk
GPa	: Gigapascal
gr. cm ⁻³	: gram santimetre küp
Hz	: Hertz
I _{cc}	: Korozyon kritik akım yoğunluğu
I _{corr}	: Korozyon akım yoğunluğu
I _p	: Korozyon pasif bölge akım yoğunluğu
K	: Kelvin sıcaklık
kJ/mol	: Kilo joul/mol
L _c	: Kritik yük
Mg	: Magnezyum
Mg(OH) ₂	: Magnezyum hidroksit
MgO	: Magnezyum oksit
μm	: mikrometre
μl	: mikrolitre

mm	: Milimetre
Mn	: Manganez
MPa	: Megapascal
N	: Newton
Na ₂ O	: Sodyum oksit
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
P	: Gaz basıncı
P ₂ O ₅	: Fosfor pentoksit
Pa	: Pascal
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
Q	: Aşınma oranı/hızı
R _{ct}	: Şarj transfer direnci
R _{ox}	: Oksit tabaka direnci
R _p	: Polarizasyon direnci
R _s	: Çözelti direnci
Ra	: Aritmetik ortalama pürüzlülük (3D profilometre ile alınmış)
rpm	: Dakikadaki dönme sayısı
S	: Toplam kayma mesafesi
sccm	: Standart santimetre küp/dakika
SiC	: Silisyum karbür
SiO ₂	: Silika
Sn	: Saniye
Sr	: Stronsiyum
T	: Sıcaklık (Kelvin)
T _g	: Geçiş sıcaklığı
Ti	: Titanyum
Ti6Al4V	: Titanyum, 6 Alüminyum, 4 Vanadyum
TiAlNb	: Titanyum, Alüminyum, Niyobiyum
TiCl ₆	: Titanyum (6) klorür
T _m	: Ergime sıcaklığı (Kelvin)
T _x	: Kristalleşme sıcaklığı
U _k	: İyon kinetik enerjisi

V	: Volt
V	: Aşınma hacmi
V _b	: Negatif bias voltaj
W	: Watt
W	: Sonsuz warburg
Y	: İttriyum
Y ₀	: Sığa değeri
Z	: Empedans
ZK60	: Magnezyum alaşımı
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonya
3D	: Üç boyutlu
Ω	: Ohm (direnç)
θ	: Açı
β _a , β _c	: Anodik ve katodik slooplar

GİRİŞ

Günümüzde mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemeler, artan ihtiyaçlara cevap verebilmeleri açısından çeşitli işlemlere tabi tutulmaktadırlar. Yüzey durumu malzemenin servis ömrünü etkilediği için, çeşitli yüzey mühendisliği tekniği sayesinde; yüzeyin fiziksel, kimyasal, mekanik v.b. özellikleri değiştirilerek çok daha fonksiyonel özellikler elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu uygulamalar arasında, malzeme yüzeyinde çeşitli işlemlerle oluşturulan ince film kaplamalar, teknolojik cihazlarla birlikte gittikçe ilgi çekmektedir. Bu kaplamalar nano ve mikro düzeydeki uygulamalar olarak biyomalzemelerden elektrik, optik ve enerji alanındaki uygulamalara kadar çok geniş bir çalışma sahasına sahiptirler. Dolayısıyla ince filmlerle malzemelerin yüzeyinde arzu edilen optik, elektriksel iletkenlik, tribolojik, fiziksel, kimyasal, mekanik gibi özellikler büyük oranda elde edilebilmektedirler.

İnce filmler fiziksel ve kimyasal yöntemlerle elde edilmektedirler. Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition-PVD) yöntemi ise buharlaştırma ve sıçratma olarak iki grupta incelenirler. Sıçratma tekniğinde, kapalı vakum sisteminde plazma ortamındaki hedef malzeme üzerine yapılan soy gaz (argon gibi) bombardımanı ile hedef malzemeden koparılan atom/iyonların taban malzeme üzerine kaplanması gerçekleştirilir. Deneysel parametrelerin varyasyonları ile çok çeşitli mikroyapısal özellikler elde edilmekte ve nitelikli ince film metalik camlar da üretilmektedir.

Metalik camlar amorf yapılı malzemelerdir. Bu malzemeler, bulk (yığın) ve ince film olarak üretilmektedirler. Bulk metalik camlar, geniş bileşen aralığına sahip olmasından dolayı toksik olmayan, hücre gelişimi ve doku fonksiyonuyla uyumlu özellikte üretilebilirler. Ayrıca pek çok metalik biyomalzemelere göre korozyon direnci de yüksektir. Dislokasyon ve kayma düzlemi olmayışı, teorik limitlere yakın yüksek dayanım ve elastiklikle sonuçlanır. Dayanımı zayıflatan taneler arası korozyon ve gerilmeli korozyona sebep olan tane sınırı ve kristal kusurların olmayışı, biyolojik ortamlarda avantaj sunmaktadır (Schroers *et al.* 2009). Bulk metalik camlarda amorf yapı elde etmek için gereken yüksek soğutma hızı ihtiyacı, üretim için büyük bir dezavantajdır. İnce film metalik camlar, magnetron sıçratma tekniği ile bazı avantajlar sağladığından dolayı son yıllarda büyük ilgi uyandırmaktadırlar. Özellikle bulk olanlara kıyasla, buhar fazdan film elde etmek için yüksek soğuma hızına ihtiyaç duyulmaması ve geniş yelpazede element türü kullanılabilmesi çok büyük avantajlarıdır. Bu çalışmada ince

film metalik cam kullanılmasının sebebi, amorf yapılarda yukarıda sayılan kristal yapılardaki malzeme kusurlarının olmamasıdır (Chen 2011). Ayrıca biyoyumlu olmaları sebebiyle, Zr ve Mg esaslı elementler kullanılmıştır. Zr elementi biyoyumlu oluşu, dayanım, termal kararlılık gibi olumlu özellikleri sayesinde biyomalzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mg elementi özellikle kemikte doğal olarak bulunan bir elementtir. Biyoyumlu oluşu ve özellikle Mg esaslı ince film metalik camlar hakkında literatürde çok fazla çalışmanın olmayışı, araştırılmasını değerli kılmaktadır.

Çalışma kapsamında, ticari saf Ti üzerinde Zr, Mg, Al ve Zn elementlerinden oluşturulan çok ve tek katlı Zr-Al, Zr-Zn, Mg-Al, Mg-Zn film kaplamaların mikroyapı, pürüzlülük, ıslanabilirlik, adezyon, mikrosertlik ve PBS ortamındaki aşınma ve korozyon özelliklerinin nasıl değiştiğinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Literatür verilerine göre, ikili ZrAl, ZrZn ve MgZn amorf yapıları içeren sadece birkaç çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalarda; mikroyapı, hücre canlılığı, hücre zehirlenmesi, korozyon, termal oksidasyon ve adezyon gibi özellikler araştırılmış olup (Weller *et al.* 2015; Annonay *et al.* 2018; La *et al.* 2018; Khan *et al.* 2020), bu çalışmadaki gibi her bir kaplama için konular geniş bir şekilde araştırılmamış ve özellikle tribolojik özellikler incelenmemiştir. Biyomalzemeler sadece biyoyumluluk, hücre canlılığı, hücre zehirlenmesi gibi konularla sınırlı değildir. Vücudun çeşitli bölgelerinde malzemenin sürtünme-aşınmaya maruz kalması, bu özelliklere paralel olarak, tribolojik özelliklerin de irdelenmesini gerektirmektedir.

KURAMSAL TEMELLER

Biyomalzemeler

Teknolojik ilerlemelere paralel olarak mühendislik malzemeleri ve malzeme üretim yöntemlerinde artan hızda gelişim ve çeşitlilik gözlenmektedir. Bu ilerleme ve dönüşüm, biyolojik ortamlarda kullanılan biyomalzemelerin geliştirilmesi yönünde önemli katkılar sağlamaktadır. Biyomalzemeler; biyolojik ortamlarda hasarlı doku veya organların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal veya sentetik malzemeler olup, sürekli olarak vücut sıvısı, kan gibi vücut akışkanlarına maruz kalmaktadırlar. Dolayısıyla biyolojik ortamların maruz bıraktığı belli mekanik, kimyasal etkilere maruz kalmakla birlikte, kemikle bütünleşme (osseointegrasyon), minimum gerilme kalkanı (stress shielding), biyolojik ortamda herhangi bir etkileşime girmeme (biyoinertlik), biyolojik aktivite gerçekleştirme (biyoaktiflik) ve genel manada biyouyumluluk (biyocompatibility) denilen vücut ortamına mekanik, biyolojik, kimyasal adaptasyon gibi çok çeşitli durum ve ihtiyaçlara cevap verebilecek nitelikleri barındırması gerekmektedir.

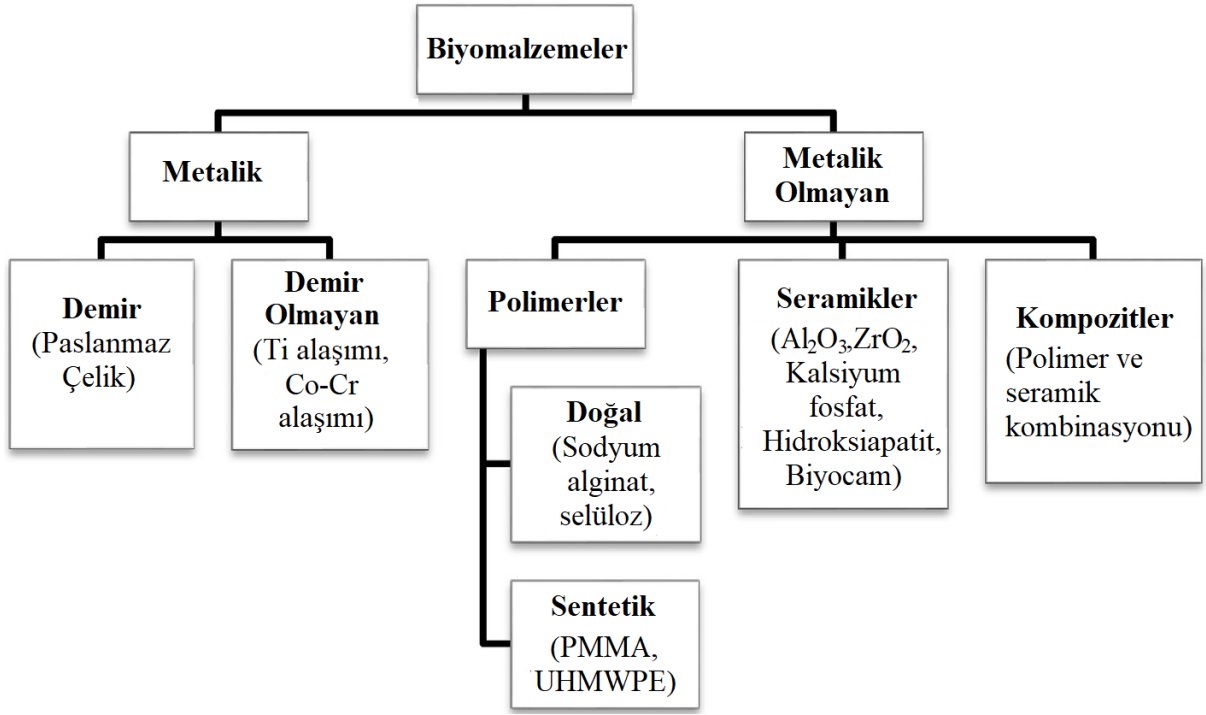
Biyomalzemeler, bilimsel çalışmalar itibarıyla çok eski bir geçmişe sahip olmamasına rağmen, kullanım tarihi açısından çok eskiye dayanmaktadırlar. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmakta, bronz ve bakırın kemik implant olarak kullanımı ise milattan öncesine kadar gitmektedir. Bakır iyonunun zehirleyici etkisine rağmen 19. yüzyıl ortalarına kadar implant olarak kullanımına devam edilmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren biyomalzeme olarak malzeme kullanımı ilerlemeler kaydetmiş, 1880’de fildişi protezler vücutta kullanılmıştır. İlk metal protez vitalyum alaşımından 1938’de üretilmiş, 1960’lara kadar kullanılan bu protez korozyon probleminden dolayı tehlike arz etmiştir. 1972’lerde alümina ve zirkonya seramik yapıları biyolojik olumsuzluğa maruz kalmadan kullanılmış ancak biyoinert olmalarından dolayı zayıf kalmışlardır. Ancak sonradan geliştirilen biyoaktif seramiklerle (biyocam, hidroksiapatit v.b.) bu problem çözülmüştür. İlk sentetik implantlar, iskelet kırıkları tedavisinde kullanılan kemik plakları olmuştur. Bunu 1950’lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp valflerinin geliştirilmesi, 1960’larda da kalça protezleri izlemiştir. Kalple ilgili poliüretan malzeme kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik ön plandaydı. Bununla birlikte ilk olarak diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan poli(metilmetakrilat, diş akriliği olarak da bilinir) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır.

II. Dünya Savaşı'ndan sonra paraşüt bezi (Vinyon N adıyla bilinen poliamid) damar protezlerinde kullanılmış, 1970'lerde ilk sentetik, bozunur ameliyat ipliği, poli(glikolikasit)'den üretilmiştir. Yani son yarım yüzyılda 40'ı aşkın metal, seramik ve polimer malzemeler vücudun çeşitli yerlerinde kullanılmış ve ilaveten biyomalzemeler sadece implant olarak değil vücut dışına yerleştirilen ve vücutla etkileşimde olan cihazlar, eczacılık ve teşhis kiti olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ayrıca hücre teknolojisi, biyosensörler, enzim, doku gibi yerlerde de biyo teknolojik açıdan uygulama sahasına sahiptirler. Günümüzde çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. Ancak biyomalzemelerin çözölememiş problemleri de vardır.

Biyouyumluluk; biyomalzemenin, bulunduğu ortamda dokuların olağan değişimlerine engel olmaması ve dokuda iltihaplanma, pıhtılaşma gibi istenmeyen durumlara yol açmaması durumunu ifade eder. Yani vücut dokularına fiziksel, kimyasal, biyolojik uyumluluk olarak yüzey uyumluluğu ve vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyum olarak yapısal uyumluluk olarak iki başlıkta ifade edilmiştir. Örneğin insan vücudundaki dokuların farklı PH değerleri, farklı malzeme uyumluluğu gerektirir. Günlük aktiviteler sırasında vücuttaki kemikler statik ve dinamik yüklemeler sonucunda vücut ağırlığının 3-10 katı kadar fazla yüklere maruz kalabilir. Dolayısıyla biyomalzemelerin kullanım yerlerine göre bu değişken durum ve ortamlara ayak uydurabilmesi ve vücut tarafından reddedilmemesi gerekir (Gümüşderelioğlu 2002).

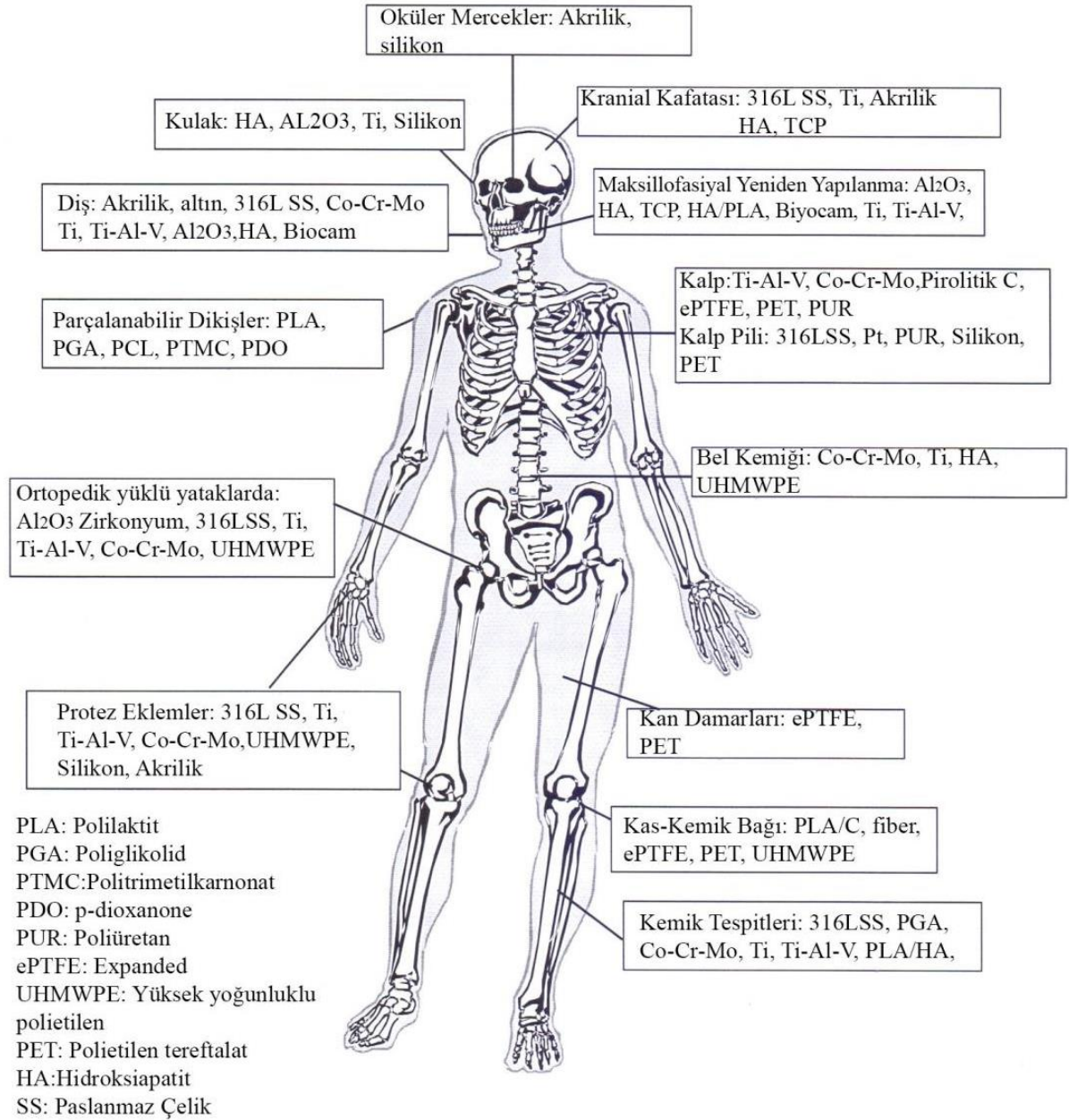
Biyomalzeme türleri

Biyomalzemeler; metalik ve metalik olmayan şeklinde gruplandırılırlar. Metalik olanlar demir ve demir dışı, metalik olmayanlar ise seramik, polimer ve kompozit olarak ayrılırlar (Roy 2020).



Şekil 1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması (Roy 2020)

Uygulama alanına göre; ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak, yüz-çene cerrahisi, diş implantı, yapay kalp elemanı, kalp kapakçığı, fiksator ve fiksator telleri, bel kemiği aparatları, vidalar, vida pulları, çiviler, kalça plakları, anatomik plaklar, açılı plaklar ve vücuda yerleştirilebilir cihazlar v.b. olmak üzere çok çeşitli biyomalzeme türleri, Şekil 2’de gösterildiği gibi pek çok yerde kullanılmaktadırlar (Güven 2014).



Şekil 2. Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım yerleri (Güven 2014).

Metalik biyomalzemeler

Metal ve alaşımları, sahip oldukları metalik bağlar sayesinde iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Metalik biyomalzemeler; eklem protezi, kemik yenileme malzemesi olarak kullanıldığı gibi, yüz ve çene cerrahisinde (diş implantı gibi), kalp-damar cerrahisinde kalp parçaları, katater, vana, kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadırlar. Demir, bakır, krom, kobalt, nikel, titanyum gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla vücuda uygunluk gösterirler. Fazla miktarda bulunmaları halinde zararlı etkileri mevcuttur. Dolayısıyla biyolojik ortamda korozyona uğramaları, zararlı salınımına sebep olabilmektedir. Çelik, kobalt alaşımları, titanyum ve alaşımları, dental amalgam, altın, nikel-titanyum alaşımları ve diğer bazı metaller metalik biyomalzemelere örnek gösterilebilirler (Gümüşderelioğlu 2002). Çelikler, Paslanmaz

elik türü olarak biyomalzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. En yaygın olarak 316L paslanmaz çeliği tercih edilmektedir. “L” harfi, karbon içeriğinin düşüklüğünü ifade etmek için eklenmiştir. 316 paslanmaz çeliği yapısında yaklaşık olarak %60-65 demir, %17-19 krom ve %12-14 nikel içermekte, az miktarda azot, mangan, silisyum fosfor ve molibden de bulundurmaktadır (Pasinli 2004).

Kobalt alaşımları, kobalt ve kromdan oluşan alaşımlardır. Kobalt-krom-molibden ve kobalt-nikel-krom-molibden alaşımları olarak iki tür d r. Kobalt-krom-molibden alaşımı, uzun zamandır dişçilik ve son yıllarda ise yapay eklem üretiminde, kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı ise daha yeni olup diz ve kalça gibi fazla yük altındaki eklemlerde kullanılmaktadır. Bileşen içeriği temel olarak %65 kobalt ve gerisi kromdan oluşur. Kobalt içeren alaşımların elastiklik modülü, paslanmaz çelikten büyüktür (Gümüşderelioğlu 2002).

Titanyum, adını Yuna Mitolojisi’ndeki gücü temsil eden Titan’dan alan bir element olarak biyomalzeme alanında 1930’lu yılların sonlarında kullanılmaya başlanmıştır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri itibariyle üstünlük gösteren titanyum, 316 paslanmaz elik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafiftir. Oda sıcaklığında sıkı düzen hegzagonal kafes yapısında olan titanyum, 4,5 gr/cm³ özgül ağırlığa ve 1680  C ergime sıcaklığına sahiptir. Kolay bir şekilde oksitlenme yeteneğinden dolayı korozyon direnci yüksektir.

Titanyumun avantajları:

- Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) en iyi biyouyumluluk,
- Enjekte edilen maddelerle kimyasal reaksiyona girme olasılığı az,
- Manyetik  zellik göstermediği için, MR (manyetik rezonans) için uyumlu,
- Yoğunluğu düşük olduğu için hafif,
- Alerjik özelliği az olan bir elementtir.

Medikal ve dental uygulamalarda titanyum ve alaşımlarının kullanımı yaygındır. Bununla birlikte uzay, uçak ve deniz sanayinde de geniş kullanım alanı mevcuttur. Bahsi geçen olumlu özelliklerinden dolayı özel alanlarda da ilgi çekmiştir. Günümüzde titanyum ve alaşımları protez eklem, cerrahi splint, damar stentleri ve bağlayıcıları, dental implant, kron köprü ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadırlar. Saf metalin özelliklerini geliştirmek için alüminyum, vanadyum ve demir gibi elementlerle alaşım oluşturulmaktadır. Uluslararası ASTM, ticari saf titanyum ve üç titanyum alaşımını (Ti6Al4V, az boşluklu Ti6Al4V, TiAlNb) standart olarak tanımlamaktadır. Element olarak reaksiyona meyilli olması, titanyumun arzu edilen özelliklerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Kısa sürede yüzeyinde 10 nm kalınlığında stabil ve dirençli bir oksit tabakası oluşur. Bu ise biyouygulamalarda korozyon direnci getirerek

uyumluluk sağlar. Ayrıca bu oksit tabakası porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkı sağlar. Titanyum uzun zamandır kemik içi implantı olarak kullanılmaktadır. Bu implantlar çubuk, post ve blade şeklinde saf veya alaşımlı titanyumdan yapılmaktadırlar. Yüzeyde oluşan oksit tabakasının inert etkisi, fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlar (Pasinli 2004). Klasik biyomalzemelerden cp titanyum, Ti6Al4V, 316L paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımı ve kortikal kemiğe ait yoğunluk ve elastisite modülü değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Klasik Biyomalzemeler ve Kortikal Kemiğe Ait Bazı Özellikler (Güven 2014).

Malzeme	Yoğunluk (ρ)	Elastisite modülü (E) (Gpa)	Özgül kriter: E/ ρ
Kortikal kemik	$\sim 2,0 \text{ gr.cm}^{-3}$	7-30	$\sim 3,5-15$
Kobalt-krom alaşımı	$\sim 8,5 \text{ gr.cm}^{-3}$	230	~ 27
316L Paslanmaz ç.	$8,0 \text{ gr.cm}^{-3}$	200	25
CP Titanyum	$4,5 \text{ gr.cm}^{-3}$	110	24,5
Ti6Al4V	$4,4 \text{ gr.cm}^{-3}$	106	24

Amalgam, bileşenlerinden birinin civa olduğu alaşımlardır. Civa oda sıcaklığında sıvı haldedir ve gümüş, kalay gibi diğer metallerle reaksiyona girebilir. Bu reaksiyon sonucunda, bir potaya doldurulabilecek plastik bir kütle elde edilir ve dolayısıyla diş dolgu maddesi olarak kullanılır (Gümüşderelioğlu 2002).

Altın ve alaşımları kararlılık, korozyon direnci ve uzun ömürlülüğünden dolayı diş tedavisinde yararlı metallerdir. Altın alaşımları saf altına göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından dolayı dökme işlemine tabi tutulabilirler. Alaşımların %75 veya daha fazlası altın, diğer kısmı ise soy metaldir. Bakır ve platin dayanımı artırıcı etki gösterir ancak %4’ten fazla eklenmesi alaşımların ergime sıcaklığını artırarak işleme kabiliyetini zorlaştırır. Bununla birlikte biraz çinko ilavesi ergime sıcaklığını düşürür. %83’den fazla altın içeren alaşımlar fazla yük altında kalmayacak şekilde dolgu malzemesi olarak kullanılır. Altın miktarı azaldığında sertlik artar ve yüke karşı dayanım daha yüksek olur. Bu vesileyle kaplama malzemesi olarak kullanılır (Pasinli 2004).

Nikel-titanyum alaşımları, şekil hafıza yeteneğine sahip olan, deforme edildikten sonra ısıtıldıklarında tekrar eski şekline dönebilen özellikte malzemelerdir. Şekil hafıza yeteneğine sahip malzemelerin gerekli olduğu biyoyuğulama alanları; diş köprüleri, kafatası içindeki damar bağlantıları, yapay kalp kasları ve ortopedik protezler olarak bahsedilebilir. Bahsi geçen elementlere ilave olarak, tantal mekanik dayanımının zayıflığından ve yüksek yoğunluğundan

dolayı yaygın bir kullanım alanına sahip değildir. Bununla birlikte plastik cerrahide ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır. Platin ve soy metaller iyi korozyon direncine sahip olmakla birlikte mekanik özellikleri zayıftır. Ayrıca bu metaller kalpte atınımların başlamasını uyaran otonom merkezde elektrot olarak kullanılırlar (Gümüşderelioğlu 2002).

Metalik olmayan biyomalzemeler

Kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi ile göçebe hayattan tarımsal yerleşik hayata geçilmiştir. Yaklaşık geçtiğimiz yarım yüzyıl içinde vücudun çeşitli yerlerinde çeşitli fonksiyonları yerine getirmek amacıyla kullanılan seramiklere biyoseramikler denilmiştir. Biyoseramikler polikristalin yapıli alümina ve hidroksiapatit seramik, biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif polietilen-hidroksiapatit kompozitler şeklinde oluşturulur. Bu seramikler sağlık sektöründe, gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları, endoskopide kullanılan fiber optikler, çözünmez gözenekli camlar, enzim, antikor ve antijen taşıyıcı olarak da kullanılmaktadırlar. Seramikler, diş seramikleri olarak dişçilikte dolgu malzemesi, altın-porselen kaplama ve protez parçaları olarak ve ayrıca diş tedavisi dışında sert doku implantı olarak da kullanılmaktadırlar. Yapısal işlevlerine göre oksit seramikler (zirkonya, alümina), kalsiyum-fosfat seramikleri, cam ve cam seramikler olarak üç gruba ayrılırlar (Gümüşderelioğlu 2002).

Zirkonya bulunduğu ortamda inert özellik gösterir. Çok daha yüksek çatlama ve bükülme direncine sahip zirkonya uyluk kemiği protezlerinde başarıyla kullanılmaktadır. Ancak uygulamalarda fizyolojik sıvı ortamda gerilme direncinde azalma, toryum ve uranyum gibi potansiyel radyoaktif elementler içermektedir. Bu elementleri yapıdan elimine etmek zor ve pahalıdır (Pasinli 2004). Kalsiyum-fosfat seramikleri, kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklinde yapılardır. Bunlara hidroksiapatit; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, tri kalsiyum fosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve okta kalsiyum fosfat $\text{CaH}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{OH}$ örnekleri verilebilir. Kalsiyum-fosfat bazlı biyoseramikler tıp ve dişçilikte 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Ortopedik kaplamalar, diş implantları, yüz ve kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde kemik tozu olarak kullanılmaktadırlar. Kalsiyum-fosfat seramiklerinin gözenekli yapıda da hazırlanabilmesi, kemiğin seramik yapı içine doğru büyüyerek mekanik açıdan olumlu katkı sağlamasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla gözenekli yapı, kemik oluşumu için yapı iskelesi işlevi sağlar. Cam ve cam-seramikler, silika (SiO_2) esaslı seramiklerdir ve lityum/alüminyum veya magnezyum/alüminyum kristalleri içeren camlardır. Biyocamda ise silika gruplarının bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer değiştirmiştir (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5). Bu durumda doku ve implant arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir. Biyoseramikler, iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılırlar. İlerleyen yaşlarda kemiklerdeki yoğunluk

azalması ve kırılabilirliğin artması ile bu malzemelere gereksinim artmaktadır. Biyoseramiklerin kullanımını sınırlandıran en önemli nedenler, bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, yorulma ve bazı değişik darbe ve basınçlara dayanımlarının tam olarak bilinmemesidir. Bu olumsuzlukları giderecek şey bir; biyoaktif kompozitler ve diğeri ise; biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır.

Alümina, yüksek yoğunluk ve saflığa (>%95) sahip, korozyon direnci ve dayanımı yüksek, iyi biyouyumluluk gösteren bir biyoseramik olarak kalça protezleri ve diş implantlarında yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu uygulamalarda, iri taneli polikristalin alfa- Al_2O_3 'ün 1600-1700 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edileni kullanılır. Alümina, 20 yılı aşkın bir süredir ortopedik uygulamalarda kullanılmakta olan biyoinert bir malzemedir.

Polimer, “mer” adı verilen küçük ve tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllere denir. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlere ise “monomer” adı verilir. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterir. Nişasta, selüloz, doğal kauçuk ve DNA (genetik materyal, deoksirübo nükleik asit) doğal polimerler grubuna girer.

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki veya daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturdukları yapılar olup, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin sahip olmadığı çok çeşitli özelliklere sahiptirler (Gümüşderelioğlu 2002).

Metalik Camlar

Amorf yapıya sahip olan metalik camlar, 1959 yılında Prof. Pol Duwez'in keşfi sonrası en aktif çalışılan metaller arasında yer almıştır (Greer 2009). Metalik camlar veya amorf metalik alaşımlar, erimiş halden yüksek hızlı soğutma sayesinde kristal olmayan yapıya sahiptirler. Düzensiz atom yapılı olduklarından dolayı tane sınırı bulunmaması; manyetik, mekanik, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerde iyi olmalarına sebep olur ve bu durum araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Chu *et al.* 2012). Bulk (yığın) olarak üretilen metalik camlar, son yıllarda teknolojik gelişmelere paralel olarak ince film olarak da elde edilmektedirler.

Bulk metalik camlar; bilimsel olarak, termodinamik ve fiziksel özelliklerin değiştiği geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptirler (Chen 2011). Bu sıcaklığın üzerinde yumuşarlar. T_g ve T_x (kristalleşme sıcaklığı) arasındaki aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde (supercooled liquid region) viskoz olan yapı, düşük yüklerde polimer proses teknikleri sayesinde plastik olarak şekillendirilebilir (Meager *et al.* 2016). Amorf yapı elde edebilmek için belli bir kritik soğuma hızı gerekir. Bu ise üretimde bazı kısıtlamalar getirmektedir. Zr, Fe, Ti ve Cu gibi geçiş

elementleri iyi cam oluşturma kabiliyetine sahip elementlerdir (Chen 2011). Geçen yirmi yıl esnasında; Zr, Fe, Ti, Cu, Ni, Mg, Pd, Au ve Pt esaslı bulk metalik cam oluşturan alaşımlar geliştirilmiştir (Schroers *et al.* 2009). Atomların rastgele paketlenildiği çok bileşenli sistemlerdeki cam oluşturma kabiliyeti; atomik paketleme yoğunluğu (atomic packing density) ve düzensizlik prensibine (confusion principle) atfedilir. Atom çapı doğru seçilen çok bileşenli sistemlerde, çapı küçük olanlar yapıda boşlukları doldurarak daha yoğun bir yapı elde edilmesine sebep olurlar. Bu ise yönsüz atomik bağlanmadan dolayı daha düşük enerji durumu ve daha kararlı amorf yapı demektir. Ayrıca daha fazla element kullanımı, alaşımların kristal yapıyı seçme şansını azaltacağından dolayı cam oluşma kabiliyeti artacaktır. Bu vesileyle, A. Inoue çok bileşenli bulk metalik cam oluşması için temel olarak; üçten fazla elementin olması, atomlar arasındaki büyüklük oranlarının %12'den büyük olması ve ana bileşen elementlerinin negatif karışma entalpisine sahip olmaları gerektiğini söylemiştir. Ancak bulk metalik cam oluşumu için fiziksel mekanizma hala net değildir. Kristal metal ve alaşımlarda mekanik özellikleri kontrol eden faktörler dislokasyon ve elektronik teorileriyken, metalik camlar gibi yapılarda bu ilişkiler tam olarak kanıtlanmamış, ancak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğundan bahsedilmiştir (Chen 2011). Dislokasyon ve kayma düzlemi olmayışı, teorik limitlere yakın yüksek dayanım ve elastiklikle sonuçlanır (Schroers *et al.* 2009). Metalik camlarda oda sıcaklığındaki plastik deformasyon, büyük oranda lokal kayma bantlarıyla oluşmaktadır. Serbest hacim (free volume) ve kayma dönüşüm zonu (shear transformation zone) modelleri, metalik camların deformasyon yumuşaması (strain softening) ve böylece heterojen deformasyonunu açıklar ve niteliksel olarak çeşitli mekanik davranışlarını izah eder. Ayrıca kayma dönüşüm zonu (shear transformation zone) hacimleri, metalik camların sünekliğiyle (ductility) ilişkilidir. Yani sünek bulk metalik camlar geniş kayma dönüşüm zonlarına sahiptirler. Bununla birlikte bulk metalik camlar kristal karıştırlarına göre yüksek dayanıma sahip olmalarına rağmen, oda sıcaklığında düşük sünekliğe sahiptirler (Chen 2011). Bulk metalik camlar, en iyi yumuşak manyetik malzemeler olarak elektronik aletlerden otomobillere ve uzun mesafeli elektrik gücü nakledicilerine kadar geniş kullanım alanlarına sahiptir. Yüksek dayanım ve düşük yoğunluk özelliklerinden dolayı hafiflik ve dayanım istenilen yerlerde kullanıma uygundurlar. Bulk metalik camlar, geleneksel kristal metal ve alaşımlarına göre üstün dayanım, yüksek elastiklik, mükemmel aşınma ve korozyon direncine sahiptirler. Yani dayanımı zayıflatan taneler arası korozyon ve gerilmeli korozyona sebep olan tane sınırı ve kristal kusurların olmayışı, biyolojik ortamlarda avantaj sunmaktadır. Malzeme kimyası, atomik yapı ve yüzey topografyası biyoyumluluğu etkiler (Schroers *et al.* 2009). Son zamanlarda yapılan in vitro ve in vivo çalışmalarda, geniş bir bileşen aralığına sahip olması avantajından dolayı seçilen elementlerin özellikleri sayesinde bulk metalik camların, hücreler

için toksik olmayan, hücre gelişimi ve doku fonksiyonuyla uyumlu olduğu anlaşılmıştır. İlaveten diğer pek çok metalik biyomalzemelere göre korozyon direnci de yüksektir. En önemlisi, kristal metallere göre, kortikal kemik körelmesine sebep olan gerilme kalkanının (stress shielding) etkisini düşürerek kemikle uyumlu olmaya izin veren çok daha düşük elastiklik modülüne sahiptir. Ayrıca; yüksek esneklik, kan damarı biyomekanikleriyle büyük uyum sağlaması ve böylece minimum damar hasarına sebep olmasından dolayı yumuşak doku stenti olarak da önerilmektedirler (Chen 2011). Yeni bulk metalik camlarda, Be ve Ni elementlerinin toksik etkisi olduğu saptanmıştır (Schroers *et al.* 2009). Bulk metalik camlar, oda sıcaklığından ısıtıldıklarında geniş bir aşırı soğutulmuş sıvı aralığına (supercooled liquid range) sahiptirler. Bu durumda, önemli bir yumuşamayla, viskoz özellikli aşırı soğutulmuş sıvıya dönüşürler ve böylece uygulanmış çok küçük yükler altında newton viskoz akış ile şekillendirilebilirler. Bu ise pencere camı ve polimerlere kıyasla sıra dışı şekillendirilebilirlik ve süper plastisite demektir. Bulk metalik camlar, aşırı soğuma durumunda oldukça kararlıdır ve termal proses sonrası, ihmal edilebilir hacim çekmesi ile birlikte güçlü cam durumuna doğru yavaş bir şekilde soğutulabilirler. Bu üstün termal şekillendirilebilme durumundan dolayı son zamanlarda nanoteknoloji ve mikro-elektro mekanikler (MEMs) için faydalanılmaktadırlar (Chen 2011). Üretim yöntemi olarak direk döküm ve termoplastik şekillendirme biçiminde yapılmaktadır (Schroers *et al.* 2010).

Sıçratma ve buharlaştırma içeren PVD yöntemi, ince film metalik camların en genel üretim prosedürlerinden biridir (Chu *et al.* 2010). İnce film metalik camlar; bulk olanlara kıyasla üstün özelliklere sahip kaplama malzemeleridirler. Kompozisyonları değiştirilerek fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilebilir. Buharlaştırma, sıçratma ve elektrokaplama gibi pek çok yöntemle kaplama yapılabilirler. Bunların arasında PVD yöntemlerinden olan magnetron sıçratma, yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bulk olanlara göre magnetron sıçratmayla elde edilen ince film metalik camlar iki avantaja sahiptir. Birincisi; gaz yoğunlaştırması sayesinde hızlı soğutma artık problem değildir ve malzemede ucuz elementler kullanılabilir, ikincisi; sıçratma parametreleri istenildiği gibi düzenlenebildiğinden dolayı malzeme maliyetleri farklı tipteki metalik camlar geliştirilebilecek şekilde ayarlanabilir. Ayrıca magnetron sıçratma yöntemi sayesinde bulk olanlara göre elementlerin çözünabilir kompozisyon aralığı çok daha yüksektir (Korkmaz and Kariper 2020). Düz yüzeye sahip oluşu, tane sınırlarının olmayışı, iki dereceli cam geçişi, tavlamalı amorflaştırma, yumuşak manyetik özellikler ve yüksek termal kararlılık özelliklerine sahiptirler. Bundan dolayı yapısal ve biyomedikalden elektriksel bileşenlere kadar pek çok alanda gelecek vadetmektedirler. Amorf oldukları için kristal kusurlarından tane sınırı ve dislokasyonlara sahip değildirler. Bulk metalik camların sahip oldukları yüksek dayanım, geniş elastik limit, mükemmel aşınma ve korozyon

direncinden harici özelliklere sahiptirler; daha az elektron saçılması ve minimal sızıntı problemi gibi ayır edici özellikleri vardır. Kusurların homojen dağılmış olmasından dolayı (amorfs oksit) dikkat çekmektedirler. Kristal yapıli karşıtlarına kıyasla amorf yapıli oluşlarından dolayı boyut etkisinin olumsuzlukları gözlenmez. İlaveten aşırı soğutulmuş bölgede viskoz akışa sahip olmaları, minyatürizasyon ve karmaşık şekilli malzeme üretimine uygundur. Biyo (Chu *et al.* 2012), optoelektronik, manyetik, elektronik cihaz hafızaları, saha emisyon katotları, elektronik paketlemelerde termal difüzyon gibi alanlarda ince film metalik camlarla ilgili çalışmalar vardır (Diyatmika *et al.* 2015). Bulk metalik camların oda sıcaklığında gevrek davranış göstermesi ve proses zorluklarına rağmen, ince film metalik camlar avantajlara sahiptir. Hatta bulk malzeme üzerine yapılan ince filmlerle bu dezavantaj minimize edilmeye çalışılmıştır (Chu *et al.* 2012).

Zr esaslı ince film metalik camlar

Zr esaslı ince film metalik camlar, iyi mekanik ve yorulma özellikleri, korozyon direnci ve termal kararlılıklarından dolayı ilgi çekmektedirler (Korkmaz ve Kariper 2020). Zr esaslı metalik camlarla ilgili literatürdeki bazı çalışmalar şöyledir:

Biyoimplantlarda potansiyeli olan fosfat tamponlu tuz (Phosphate Buffered Saline-PBS) çözeltilisinde yapılan korozyon deneyleri sonucunda, taban malzeme cp-Ti'a kıyasla Zr esaslı ince film metalik cam kaplamanın, çukurcuk (pitting) korozyona karşı daha dirençli olduğu görölmüştür (Khan *et al.* 2019a). Yine cp-Ti ve 316L paslanmaz çelik üzerine yapılan Zr esaslı kaplamanın, fosfat tamponlu tuz ve Na₂SO₄ farklı elektrolitlerinde yapılan potansiyodinamik polarizasyon deneyleri sonucunda, tane sınırı olmayışından dolayı, kullanılan taban malzemelere kıyasla düşük korozyon ve pasivasyon akım yoğunluğuna sahip olduğu, ayrıca malzeme yüzeyinde oluşan oksitlerin de çukurcuk korozyonuna karşı direnci artırdığu görölmüştür. Aşınma direncinde artış, mikrobiyal adezyonu düşürücü nitelikteki hidrofobik yüzey oluşumu, ayrıca antibakteriyel deneyler sonucunda Ag elementinin bu özelliğe olumlu katkısı fark edilmiştir (Jabed *et al.* 2019). Kuartz kristal mikrobals ve cam taban malzemeler üzerine yapılan Zr esaslı metalik camların üzerinde, kuartz kristal mikrobals ve floresan yöntemleriyle kanda bulunan fibrinojen ve albumin proteinlerinin oransal olarak absorbsiyon deneyleri yapılmış, ince filmin hemo kompatibilitesinin (kan uyumu), Ti kaplanmış ve hiç kaplama yapılmamış taban malzemelere göre mükemmel üstünlük sağladığu görölmüştür. Ayrıca düşük yüzey pürüzlülüğu ve daha hidrofobik özellikte olduğu anlaşılmıştır (Diyatmika *et al.* 2019). Ni ilavesiz Zr esaslı ince film metalik cam kaplama Ti6Al4V taban malzeme üzerine kaplanmış, kuru ve ıslak tribolojik testler sonucunda fretting aşınma direncinin taban malzemeye göre daha az olduğu, elastiklik modölünün neredeyse ana malzemeyle aynı ve sertlik değerinin arttığu görölmüştür. Ayrıca yapay tükürük (artificial saliva) içinde yapılan biyo

korozyon testleri sonucunda, yüzeyde oluşan pasif film sayesinde taban malzemeye göre korozyon oranının düştüğü ve yüksek oranda çukur korozyonu direnci olduğu anlaşılmıştır. İnce filmin, taban malzeme kadar hücre zehirlenmesine karşı dirençli ve hücre adezyonu açısından da iyi düzeyde olduğu görülmüş ve biyouyumlu diş uygulamaları için elverişli olduğu saptanmıştır (Cai *et al.* 2017). Ti taban üzerine yapılan Zr esaslı metalik cam, simüle edilmiş vücut sıvısına (simulated body fluid) daldırılarak kristal hidroksiapatit büyütülmüş ve bu yapının Ti'a göre daha üstün bir korozyon direncine sahip olduğu anlaşılmıştır. Apatit yüzeyin hidrofilik olduğu ıslanabilirlik testlerinde görülmüştür. İlaveten, aşınma direnci yüksek, elastiklik modülü düşük yapı elde edilmiştir (Rajan *et al.* 2016). Dermatome (deri keser) üzerine yapılan Zr ve Cu esaslı ince film metalik cam kaplamalardan Zr esaslı olanın %27 bıçak keskinliğini artırdığı ve yüzey pürüzlülüğünü %66 düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca temas açısı testi sonucunda her ikisinin de hidrofobik ve dolayısıyla bakteriyel adezyonu engellediği sonucuna varılmıştır (Chu *et al.* 2014).

Mg esaslı ince film metalik camlar

Humphrey Davy'nin 1808'de Mg elementini keşfetmesinden kısa bir süre sonra, 19. yüzyılın sonlarında Mg implant malzemesi olarak denendi (Tan *et al.* 2013). Mg Lambotte tarafından belirtildiğine göre, ilk olarak 1907'de alt bacak kemik kırığını tutturucu bir malzemede kullanıldı. Bu zamandan sonra yapılan çalışmalar neticesinde Mg esaslı malzemelerin zehirleyici etkisinin olmadığı ve kemik dokunun iyileşmesini uyandırıcı etkisinin olabileceği anlaşıldı (Staiger *et al.* 2006). Mg, insan vücudu için temel bir elementtir ve kemikte depolanan Mg^{+2} , vücutta bolca bulunan dördüncü katyondur, fazlası üre ile atılır. Ti (110 GPa), paslanmaz çelik (200 GPa) ve Co (230 GPa) esaslı alaşımlara kıyasla elastik modülü (45 GPa) çok daha düşük ve doğal kemiklerin değerine yakındır. Yani bu ise gerilme kalkması etkisinin azaltılması demektir. Mg'un yoğunluğu ($1,7-2,0 \text{ g/cm}^3$); Ti6Al4V ($4,4 \text{ g/cm}^3$), paslanmaz çelik ($8,0 \text{ g/cm}^3$), biyoçözünabilir polimerler ($1,0 \text{ g/cm}^3$) ve hidroksiapatite ($3,156 \text{ g/cm}^3$) göre kemik yoğunluğuna ($1,8-2,1 \text{ g/cm}^3$) yakındır (Tan *et al.* 2013; Güven 2014). Mg'un kırılma tokluğu hidroksiapatit gibi seramik biyomalzemelerden daha büyük, basma dayanımı ise diğer genel olarak kullanılan metalik implantlara göre doğal kemik değerine daha yakındır. Dahası vücut için esas olan elementtir ve kemik dokuda doğal olarak bulunur. Pekçok enzim için ko-faktördür ve DNA ile RNA'yı stabilize eder (Staiger *et al.* 2006). Mg esaslı metalik camlarla ilgili literatürdeki bazı çalışmalar şöyledir:

Elektro-çekilmiş nano lif iskele üzerine yapılan Mg esaslı ince film kaplamanın çözünmesi ve kan uyumu için yapılan çalışmada, Mg metalik cam kaplamanın, kaplamasız iskelenin ne yapısını veya Mg çözünmesini, ne de ağırlık kaybını değiştirmedini göstermiştir.

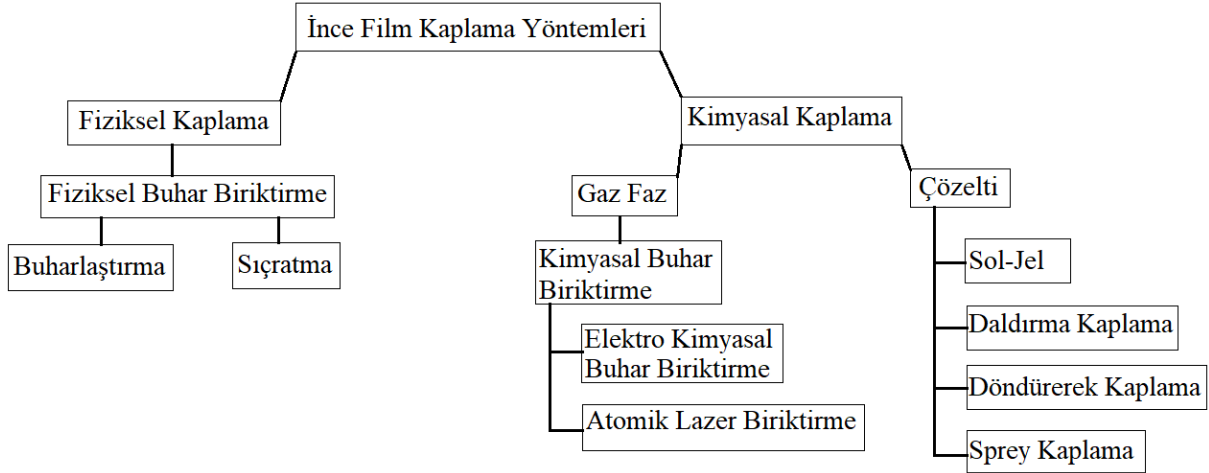
Kaplama içindeki krsitalleşme, ıslanabilirlik ve oksijen içeriğinin sadece adezyon dayanımını değil, kontrollü çözünmeli biyolojik cevabı da artırdığı görülmüştür. Dahası, ıslanabilirlik durumunun değişmesinden dolayı kan uyumluluğu durumu da gözlenmiştir (Abisegapriyan *et al.* 2018). Değişik oranlarda oluşturulan Mg esaslı bulk metalik camların termal kararlılık durumları incelenmesi sonucunda aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi (T_g-T_x) 22 °C olarak elde edilmiştir. 120 °C’de 30 dakika yapılan bekletme işleminde kristalleşme görülmemesi, sonucun medikal alandaki sterilizasyon için uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Baulin *et al.* 2018). Sr ilaveli Mg esaslı bulk metalik camların özellikleri araştırıldığında; cam oluşturma kabiliyetinin iyileştiği, daha iyi mekanik özelliklerin oluştuğu, korozyon performansının geliştiği, hidrojen dönüşümünün azaldığı ve hücre uyumunun iyileştiği saptandı (Li *et al.* 2015a). Mg esaslı bulk metalik cama Y elementi ilavesinin, cam oluşturma kabiliyetini düşürdüğü, basma dayanımını oldukça yükselttiği, plastik şekil değişimini iyileştirdiği, simüle edilmiş vücut sıvısında iyi biyo korozyon özelliğine sahip olduğu, hücre zehirlenmesi testleri sonucunda hücre yaşayaabilirliğinin yüksek olduğu yani biyo uyumlu olduğu sonucuna varıldı (Wang *et al.* 2014). Mn ilavesinin Mg esaslı bulk metalik camın, cam oluşturma kabiliyetini düşürdüğü, simüle edilmiş vücut sıvısındaki korozyonun geleneksel ZK60 ve saf Mg’dan daha iyi olduğu, hücre zehirlenmesi testleri sonucunda hücre yaşayabilirliğinin saf Mg’dan daha iyi olduğu ve mekanik özellikleri geliştirdiği sonucuna varıldı (Wang *et al.* 2013). In vitro olarak yapılan çalışmada, Mg esaslı bulk metalik cam malzemeye Ag ilavesiyle, ilaveli olmayana göre korozyon direncinin arttığı ve hidrojen dönüşümünün baskılandığı, mikrosertlikte önemsiz etkiye sebep olup, cam oluşturma kabiliyetini düşürdüğü, hücre yaşayabilirliğini geliştirdiği ve böylece biyo çözünebilir malzemelere bir alternatif oluşturduğu anlaşıldı (Li *et al.* 2015b).

İnce Film Kaplamalar

İnce filmler, çeşitli üretim yöntemleri vasıtasıyla kaplanacak malzemenin atom veya moleküllerinin bir taban malzeme üzerine dizilerek bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları 1 µm’nin altında olan malzemelerdir (Bilgin 2003). Günümüzde teknolojik gelişmelere altyapı niteliğinde olan ince film teknolojisi, bilgisayar ve donanımlardan haberleşme sahasına kadar birçok elektronik araçta kullanılmaktadır. Yarı iletken/süper iletken, yalıtım/iletim, optik, yansıtıcı/yansıtıcı olmayan, sensör ve manyetik alanlardan kimyasal özelliklerinden dolayı korozyona karşı korumaya kadar pek çok uygulama sahasına sahiptirler (Eckertova 1986; Horzum 2005). Farklı yöntemlerle istenilen özellikte kaliteli ince filmler elde edilebilmektedir.

İnce filmlerin 5000 yıldan fazla tarihi vardır. Elektrik gücü (1600’ler) ve vakum pompası (1700’ler) gerektiren sıçratma biriktirme çok daha sonraların olayıdır. Sıçratma ilk

olarak optik piyasada 1880’lerde tanıtıldı. Magnetron sıçratma deneyleri 1930’ların sonlarına doğru, gazsız sıçratma ilk 1970’lerde sergilendi. Paralel plaka magnetron patent olarak 1962’de, döner magnetronlar 1980’lerde ve dengesiz magnetron sıçratma ise 1992’de geliştirildi. RF akkor boşalma ilk olarak 1891’de duyuruldu, modern sistemler 1960’larda keşfedildi, darbeleri-dc ve orta-frekans ac’ye ulaştıran patent 1975’de yapıldı (Greene 2017).

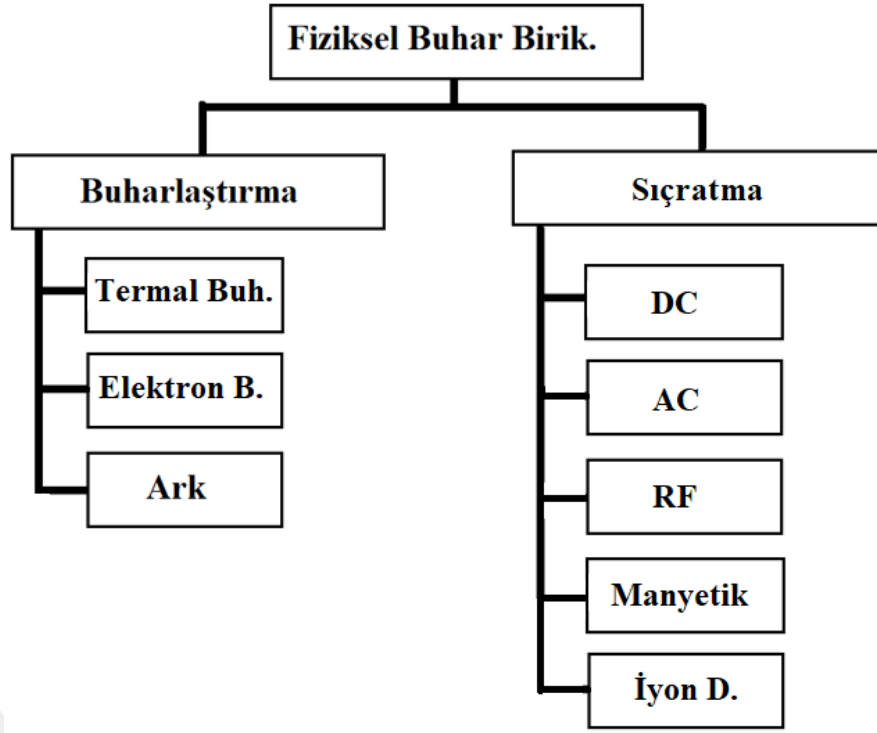


Şekil 3. İnce film üretim yöntemleri (Bacela *et al.* 2020).

İnce film kaplamalar fiziksel ve kimyasal kaplama yöntemleri olarak ikiye ayrılır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ise buhar elde etme yöntemlerine göre buharlaştırma ve sıçratma yöntemleri şeklinde yapılmaktadır.

Fiziksel buhar biriktirme

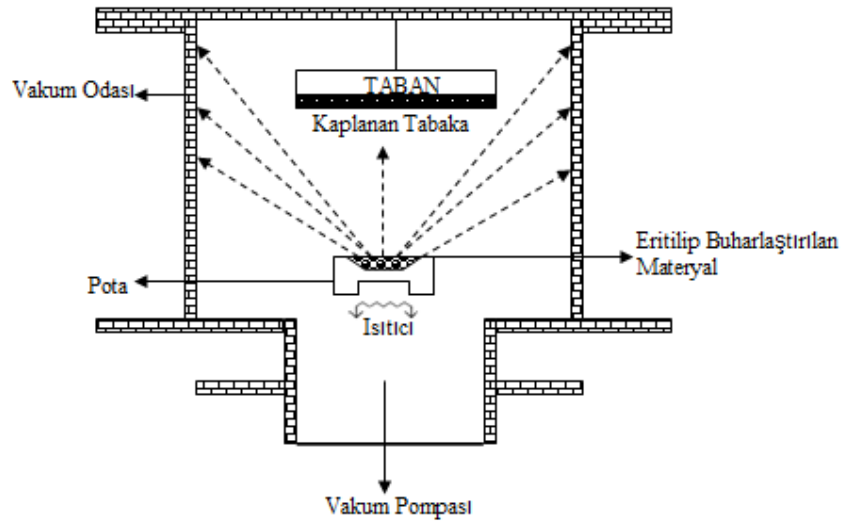
PVD tekniği 19. Yüzyıldan beri var olmasına rağmen son yıllara doğru ilgi uyandırmıştır. Bu yöntem iki şekilde yapılmaktadır; vakumlu ortamda bir ısıtıcı vasıtasıyla buharlaştırılan kaplayıcı malzemenin kaplanacak olan malzemeye ince film şeklinde kaplanması ve katı maddenin plazma haline getirilerek kaplanmasıdır. Bu yöntem günümüzde elektronik, tıp ve dekoratif amaçlı olanlardan korozyondan korunma amaçlı olanlara kadar pek çok alanda uygulanmaktadır (Holmberg and Matthews 1994; Smith 1995; Ohring 2001; Dobkin and Zuraw 2003; Gulizia 2009; Mattox 2010). Vakum ortamda katı, sıvı veya sıçratılarak yapılan işlemler buharlaştırma ve sıçratma olarak Şekil 4’de gösterildiği üzere iki farklı yöntemle yapılmaktadırlar (Holmberg and Matthews 1994; Mahan 2000; Freund and Suresh 2003; Wilde 2009).



Şekil 4. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Panchal 2014).

Buharlaştırma

Vakum yada asal gaz ortamında yapılan işlemde kaplama malzemesi buharlaşma sıcaklığına kadar ısıtılır ve taban malzeme üzerine yoğunlaştırılarak kaplama işlemi gerçekleştirilir.

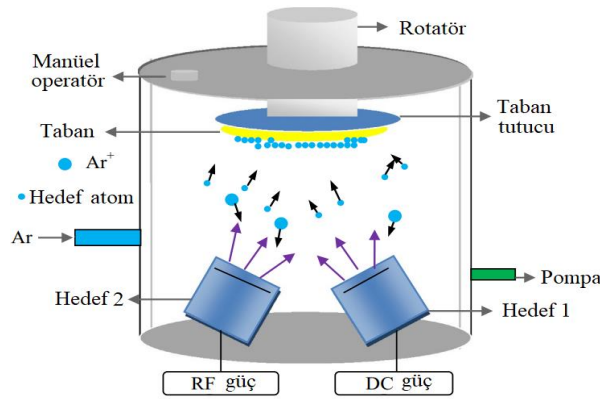


Şekil 5. Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi (Mahan 2000; Smallman and Ngan 2011).

Sıçratma

Bu yöntemde Şekil 6'da gösterildiği gibi hedef malzeme yüzeyinden koparılabacak atomların iyon tabancası veya plazma aracılığıyla elde edilen yüksek enerjili iyonlar ile yüzeyden sıçratılması ve taban üzerine biriktirilmesi prensibine dayanır. İlk olarak 1852 yılında

Grove tarafından gözlenmiştir. Yöntem yaygın olarak yüzey temizleme ve aşındırma, ince film biriktirme ve yüzey analiz etmede kullanılmaktadır (Wasa and Hayakawa 1992).

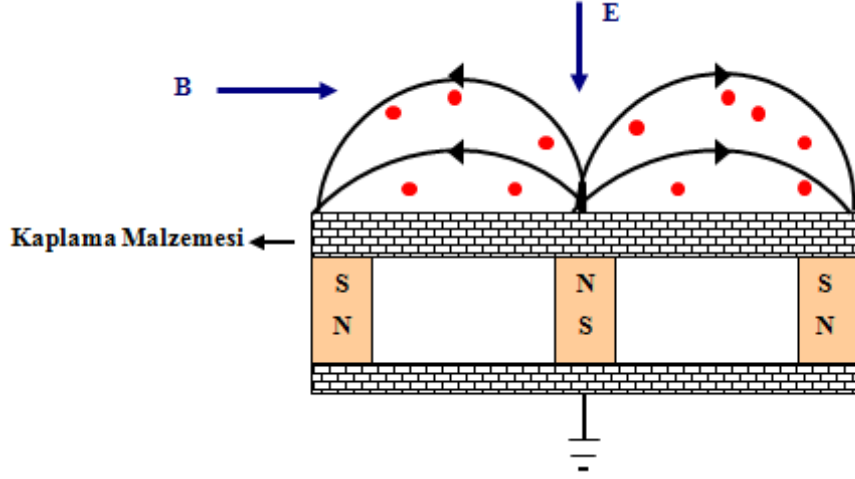


Şekil 6. Sıçratma mekanizması (Liu *et al.* 2018).

Sıçratma ile başarılı kaplamalar yapılmasına rağmen biriktirme hızı, plazmadaki iyonlaşma etkisi ve taban malzemedeki sıcaklık yükselmesi gibi dezavantajlar vardır. Bunun yanı sıra manyetik alanda sıçratma işleminde gelişmeler kaydedilmiş ve mikro elektronik, optik ve optik diskler, manyetik, kesici takımlar için kullanımlar söz konusudur (Anonymous 1992; Smallman and Ngan 2011). Sıçratma yönteminin en önemli avantajı ise farklı buhar basıncı ve hızına sahip elementlerin birleşme oranları değişmeden biriktirilmesidir. Ayrıca sıçratma öncesi temizlikle birlikte film adezyonu oldukça iyidir, yani film kalitesi yüksektir. Ancak kaplama kalınlığı sınırlıdır ve yüksek maliyete sahiptir (Kartal 2021).

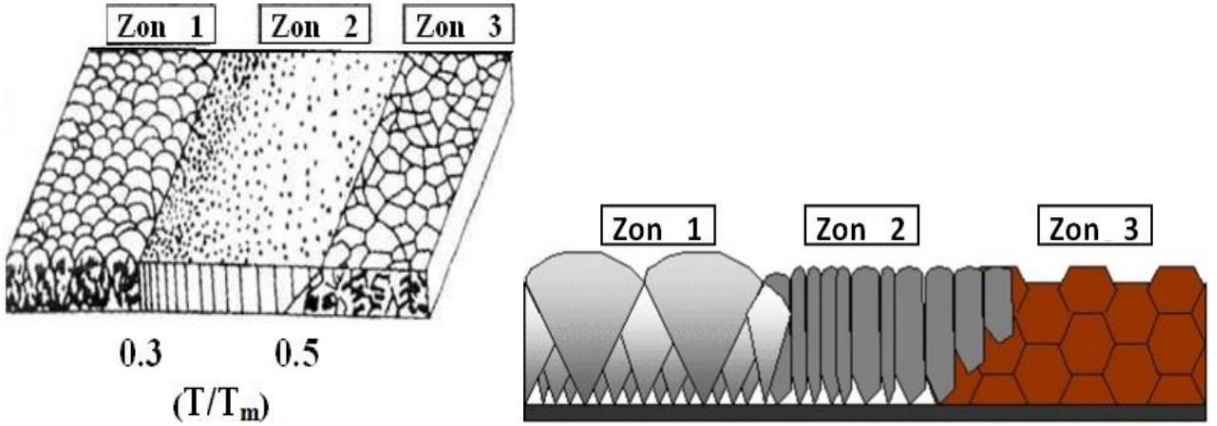
Manyetik alan sıçratma yönteminde hedef malzeme su soğutmalı mıknatıs tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Mıknatısların bir kutbu kaplama malzemesinin merkezine, ikincisi ise kenarlarına yerleştirilerek elektrik (E) ve manyetik (B) alanların hedef malzeme üzerinde birbirine dik olması sağlanmıştır. Plazmadaki elektronlar elektrik ve manyetik alana dik hareket ederler. Dolayısıyla Şekil 7'deki bu hareket yolu hedef malzeme yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur (Cansever 2001). Hedef üzerindeki aşınma, manyetik alan çizgileri boyunca gerçekleşir. Bu yöntemle elektronlar yönlendirilerek çarpışmaların daha çok katot yüzeyi bölgesinde olması sağlanır. Bu vesileyle iyonizasyon etkisi artırılarak ana sıçratma sistemlerinden farklı olarak daha düşük çalışma basınçlarında plazma oluşturabilen manyetik alanlar meydana gelir. Çalışma basıncının düşük tutulması, hedeften koparılan atomların saçılmasını azaltır ve taban üzerine ulaşan film miktarı artar (Sönmezoğlu vd 2012).

Sıçratma işleminde uygulanan voltajın güç kaynağı cinsine göre DC veya RF sıçratma olarak isimlendirilir. Yöntem, kullanılan mıknatıslardan dolayı magnetron sıçratma olarak adlandırılır (Satılmış 2014).



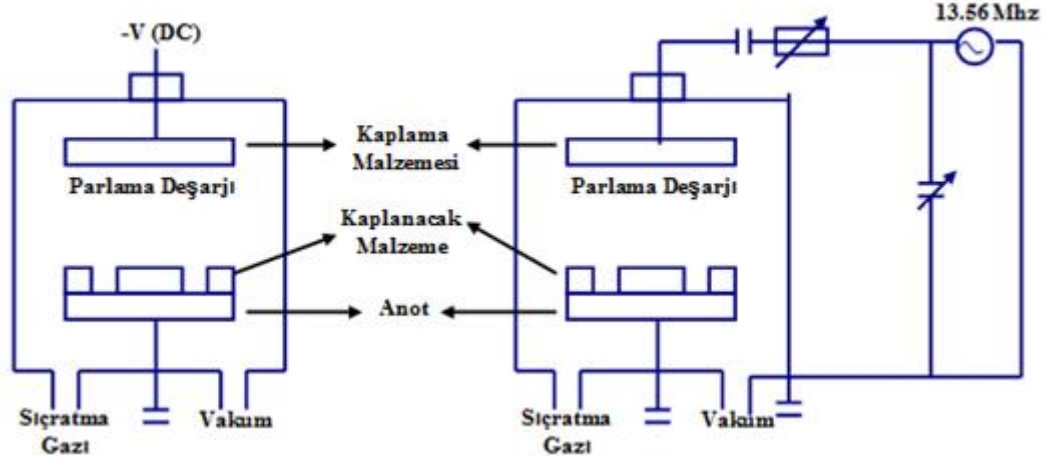
Şekil 7. Manyetik sıçratma mekanizması (Cansever 2001).

Movchan-Demchishin Zon Modelinde film kaplamaların T/T_m 'nin fonksiyonu olarak üç bölge şeklinde oldukları izah edilmiştir. $T/T_m < 0.3$ bölgesindeki yapı, boşluklarla ayrılan üst bölgesi kubbeli konik kristalli bölgedir. $0.3 < T/T_m < 0.5$ bölgesindeki yapı; yoğun, kristaller arası sınırlarla ayrılmış kolonsal taneler içerir. $0.5 < T/T_m < 1$ bölgesindeki yapı ise; eş eksenli taneler içerir (Thornton 1977).



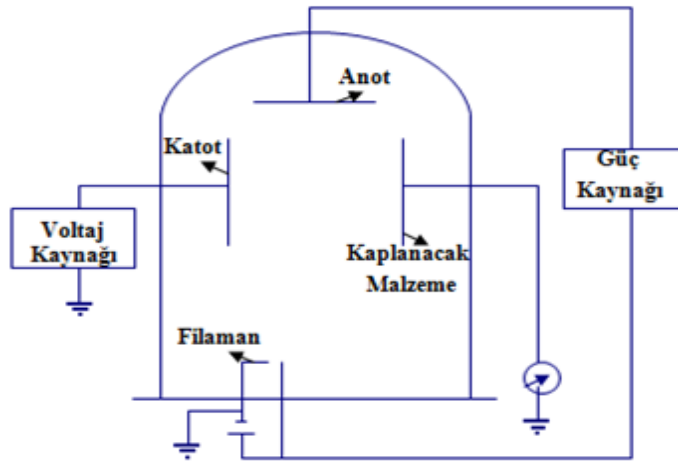
Şekil 8. Movchan-Demchishin Zon Modeli (Kameneva 2015).

İlave bilgi olarak diyot ve triyot sıçratma yöntemlerinden diyot sıçratma; anot ve katot olarak yerleştirilmiş düzlemsel elektrot çiftinden oluşur. Katot plazma ile temas ettiğinde üstte kaplama malzemesi, altında ise su soğutucu hazne bulunur. Vakum işleminden sonra 1.33 Pa basınç altında ortama soy gaz verilir ve elektrotlar arasına birkaç kV'lık gerilim ve 1-10 k Ω 'luk direnç uygulanarak parlama deşarjı (glow discharge) oluşturulur. Deşarjdaki pozitif iyonlar katoda çarparak hedeften sıçratma yapıp anottaki taban üzerinde film oluşturulur (George 1992; Wasa and Hayakawa 1992). İletken hedef için DC (DC diyot sıçratma), yalıtkan için ise RF voltaj (RF diyot sıçratma) uygulanmaktadır. Bu yöntem kolay olduğu için yaygındır ancak ikincil elektronların kullanılamaması, biriktirme hızının düşük olması, taban malzemenin ısınması ve sınırlı orandaki biriktirme alanı gibi dezavantajları vardır (Kartal 2021).



Şekil 9. DC ve RF Diyot sıçratma yöntemleri (George 1992; Wasa and Hayakawa 1992).

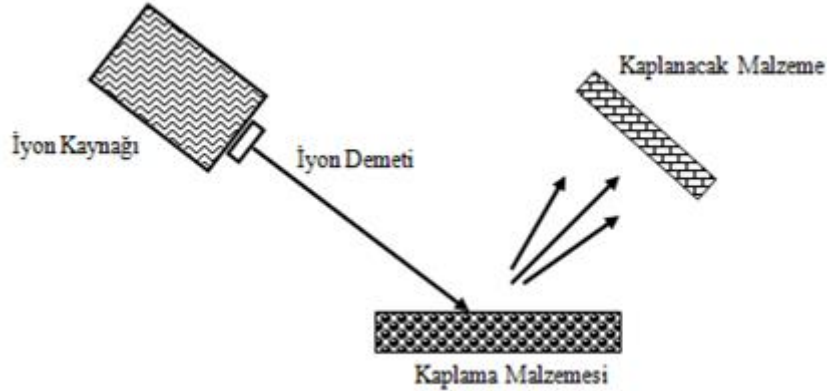
Triyot sıçratmada düşük basınçlarda iyonlaşmayı artırıp parlama deşarjını sürdürmek için diyot sisteme ısıtıcı ve pozitif potansiyele sahip elektrot ilave edilmiştir. Böylece iyonizasyon artırılarak verim yükseltilmiştir (Kartal 2021). Şekil 10’da gösterilen sıcak katot triyot sistemi en çok kullanılanlar arasındadır. Termo iyonik yayınımlı boyunca elektron yayılmakta ve plazma deşarjı içine ilave edilmektedirler ve böylece iyonizasyon etkinliği artırılmaktadır. Bu durumda parlama deşarjı, düşük basınç (6.6-0.13 Pa) ve voltajlarda (50-100 V) oluşmaktadır. Diyot yöntemine göre daha yüksek kaplama hızına sahiptir ancak reaktif gaz varlığında flama ömrü de kısadır (Vossen and Kerner 1991; George 1992).



Şekil 10. Triyot sıçratma yöntemi (George 1992).

İyon demeti ile sıçratma Şekil 11’de gösterildiği gibi yüksek basınçta çalışma imkânı vardır ve iyon kaynağı kullanılarak gerçekleştirilir. Kaufman ve Duoplasmatron iyon kaynakları yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin dezavantajları; yüksek gaz basınçlarında çalışma gereksinimi, iyon demetinin çapının küçüklüğü ve büyük yüzey alanında homojen

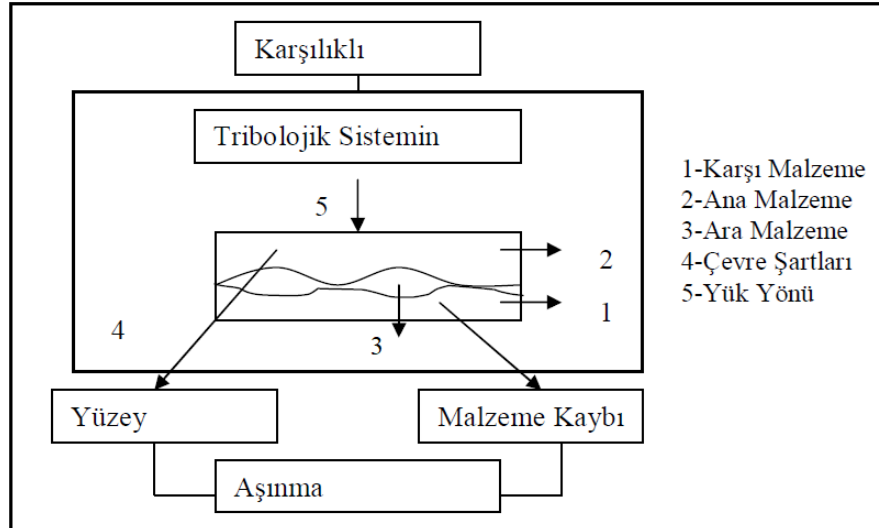
kalınlıkta film oluşturulamamasıdır. Ancak düşük sıcaklıklarda iyi yapışma sağlaması da bir avantajdır (Sönmezoğlu vd 2012).



Şekil 11. İyon demeti ile sıçratma yöntemi (Wasa and Hayakawa 1992).

Triboloji

Triboloji, birbirlerine izafi bir hareket içinde etki eden yüzeyler ve bunlara ait olayların bilimi olarak izah edilir (Güleryüz 2011). Tribolojik sistemler içinde aşınma ve sürtünmeyi barındırmaktadırlar. Malzemelerin aşınma davranışının araştırıldığı sistemler tribolojik sistemlerdir (Ulusoy 1981; Odabaş ve Topal 1995). Şekil 12’de tribolojik sistemi oluşturan ana malzeme (aşınan), karşı malzeme (aşındırıcı), ara malzeme, yük, hareket ve çevre unsurları gösterilmiştir (Güleryüz 2011).

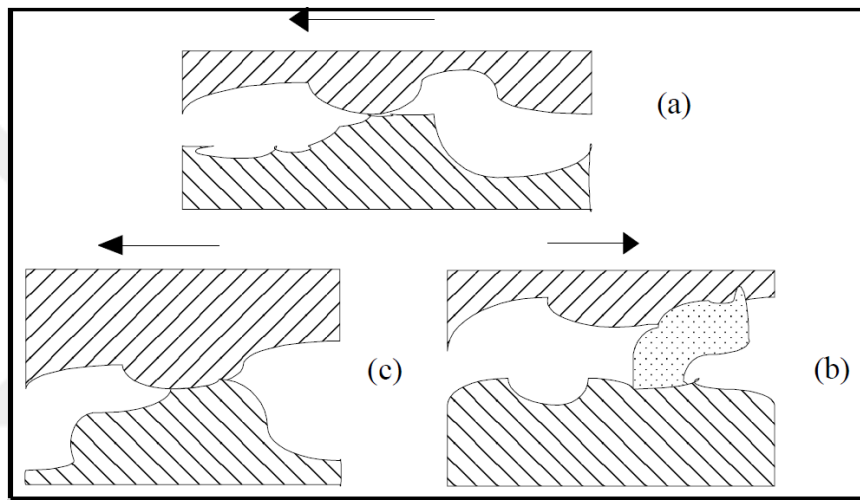


Şekil 12. Tribolojik sistemin şematik gösterimi (Kaya 1961).

Aşınma, sürtünme halinde bulunan yüzeylerde mekanik etkenlere bağlı olarak meydana gelen malzeme kaybıdır. Bu durumda malzemelerin ilk şekilleri bozulur, boşluklar oluşur ve malzeme işlevini kaybeder (Akkurt 1992). Tribolojik sistemdeki aşınma olayı adezif, abrazif,

yorulma ve korozyon aşınmaları gibi mekanizmalarla tanımlanan ve genelde tek bir tür içermeyen bir durumdur.

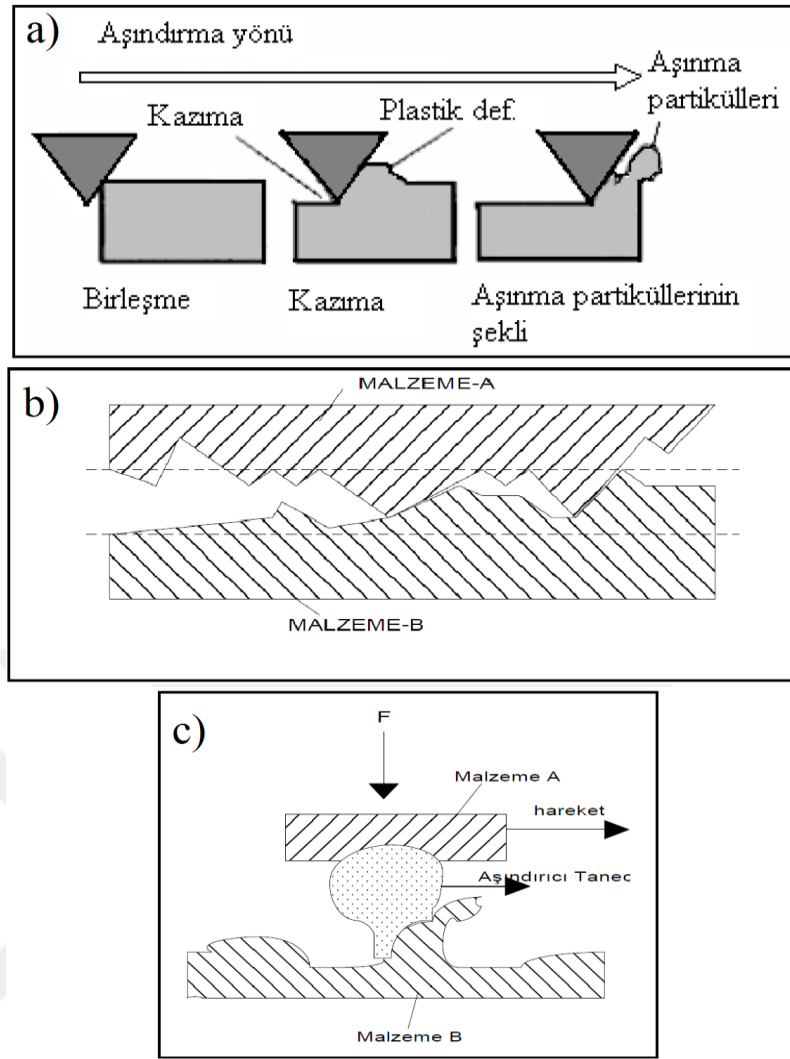
Adezif aşınma mekanizması, metalografik yapıları birbirine benzeyen iki metalin yüzeyleri arasındaki çekim kuvvetinin etkisiyle oluşur. Temas halindeki yüzeylere uygulanan kuvvetin etkisiyle yüzeylerin pürüzleri birbiriyle etkileşirler ve bu bölgelerde yüksek basınç etkir. Bu basınç sayesinde bu noktalardaki gerilme, pürüzlerin akma dayanımı sınırını aşarak pürüzlerin birbirini çizme, yarma ve sıvanıp kaynama şeklinde plastik deformasyona sebep olur. Ayrıca yüzeylerde bulunan sıvı veya gaz molekülleri ve oksit tabakaları parçalanarak soğuk kaynak oluştururlar. Kayma devam ettikçe bu noktalar koparak yenme ve aşınmaya sebep olurlar (Onaran 1985; Gürleyik 1986a; Gürleyik 1986b; İpek 1992).



Şekil 13. Adezif aşınmanın evreleri; a) çıkıntıların bağ oluşturması, b) bağın kopması ve bir yüzeye malzeme transferi, c) kırıntı oluşması (Gürleyik 1978; Cöcen vd 1997).

Abrazif aşınma, Şekil 14.a'daki gibi uygulanan yük ve hareket etkisiyle sürtünen iki cisimden sert olanın diğerini çizerek talaş kaldırması durumudur (Güleryüz 2011). Sürtünen iki cisim arasındaki tür “iki cisimli abrazif aşınma” (Şekil 14.b), eğer iki cisim arasında sert partikül v.b. varsa “üç cisimli abrazif aşınma” (Şekil 14.c) meydana gelir. Bu partikül veya cisimler, malzemelerden kopan parçacıklar olabileceği gibi dışarıdan da dahil olabilirler (Karamış 1986; Güleryüz 2011). Abrazif aşınma; kesilme, kazıma ve tekrarlı deformasyon gibi mekanizmalarla oluşur. Bu aşınma türünün en önemli şartı ise aşındıran malzeme sertliğinin aşınan malzemeden daha fazla olmasıdır (Weissbach 1984).

Korozyon aşınması ise kimyasal bir olaydır. Birbiri üzerinde kayan yüzeyler arasındaki küçük temas bölgelerinde daima plastik deformasyonlar meydana gelir. Kristal kafes bu deformasyonlar sonucunda bozulur ve kimyasal olarak aktifleşerek ortamdaki oksijenle okside olur. İlerleyen safhalarda oksit tabakası kırılır ve oksit parçacıkları ayrılarak aşınmayı oluştururlar (İyibilgin vd 2020).



Şekil 14. a) Abrasif aşınma (Weissbach 1984), b) iki elemanlı abrasif aşınma (Armatlı 1999), c) üç elemanlı abrasif aşınma (Karagöz ve Zeren 1997).

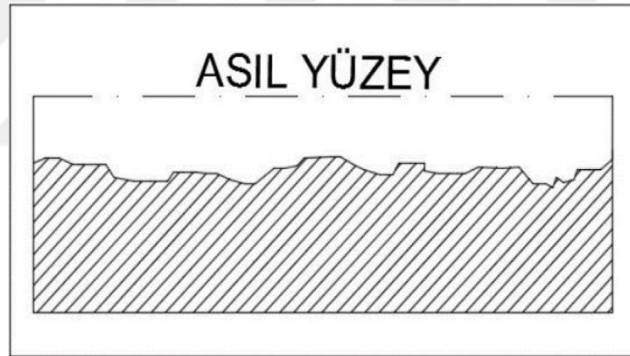
Yorulma, mühendislik malzemelerinde belli bir süre tekrarlanan yükler altında meydana gelir. Sürtünen malzeme yüzeyleri tekrarlı yüklere maruz kaldıklarında yüzeyde mikro çatlaklar oluşur ve bu çatlaklar yorulma aşınması dediğimiz pulcuklar şeklinde ayrılmalara sebep olurlar. Olay esnasında içyapıda parçalanma ve yırtılmalar oluşarak yüzeyden kısmi çözülmeler gerçekleşir (Gürleyik 1986c).

Korozyon

Korozyon, metallerin bulundukları ortamda kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda bozulmasıdır. Bu bağlamda malzemenin fiziksel, kimyasal veya elektriksel özelliklerinde değişimler meydana gelir ve önemli maddi kayıplar oluşur. Araştırmalar sonucu Türkiye’de korozyon kaybının yıllık GSMH’nın %4.36’sı olduğu tespit edilmiştir (Çakır 1994). Ekonomik öneminin yanı sıra korozyonun malzemenin kullanıldığı yere bağlı olarak sağlık ve güvenlik açısından da önemi büyüktür (Dikmen 2022). Korozyon ve harekete geçiren mekanizmasının iyi bilinmesi korozyondan korunmak için büyük önem arz etmektedir. (Doruk

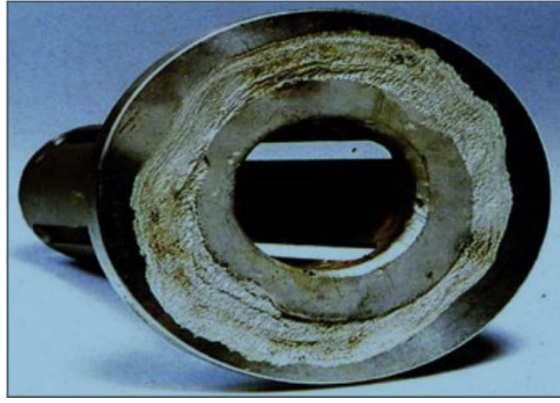
1982). Metal ve alaşımların, gazlarla doğrudan reaksiyona girmesiyle oluşan korozyona “kimyasal korozyon” denir. Kimyasal korozyonun en belirgin özelliği oksitlenme durumudur. Oksitlenme olayı yüksek sıcaklıklarda daha etkilidir. Metal ve alaşımların, elektrik iletkenliği olan sulu bir ortamda maruz kaldıkları korozyona “elektrokimyasal korozyon” denir. Korozyon hücrelerinde bir anot bir de katot olmak üzere iki elektrot ve içinde bulundukları elektriğin iletileceği elektrolit sıvısı vardır. Elektrolit içindeki elektrokimyasal olayda elektron alışverişi gerçekleşir. Yani metal elektrolit içine daldırıldığında atomların son yörüngesindeki elektronlar serbest kalır ve yüklü metal iyonu oluşur. Metal üzerindeki anot bölgesi elektron kaybeder ve çözünür (Taze 2003; Konuş 2005; Doğan 2006). Malzemelerin korozyondan etkilenme şartlarına göre korozyon türleri vardır. Bunlar üniform, aralık, galvanik, çukurcuk, tane sınırı, stres (gerilmeli), kazımalı, yüksek sıcaklık ve erozyon korozyonlarıdır (Dikmen 2022).

Üniform (genel) korozyon, metal yüzeyinde oluşan korozyon ve korozyonun sebep olduğu yüzey durumundaki üniform bozulma durumudur. Örnek olarak çelik ve dökme demirlerin atmosferde, su veya toprakla temasında karşılaşılan korozyondur ve bu en yaygın korozyon çeşididir (Roberge 2000).



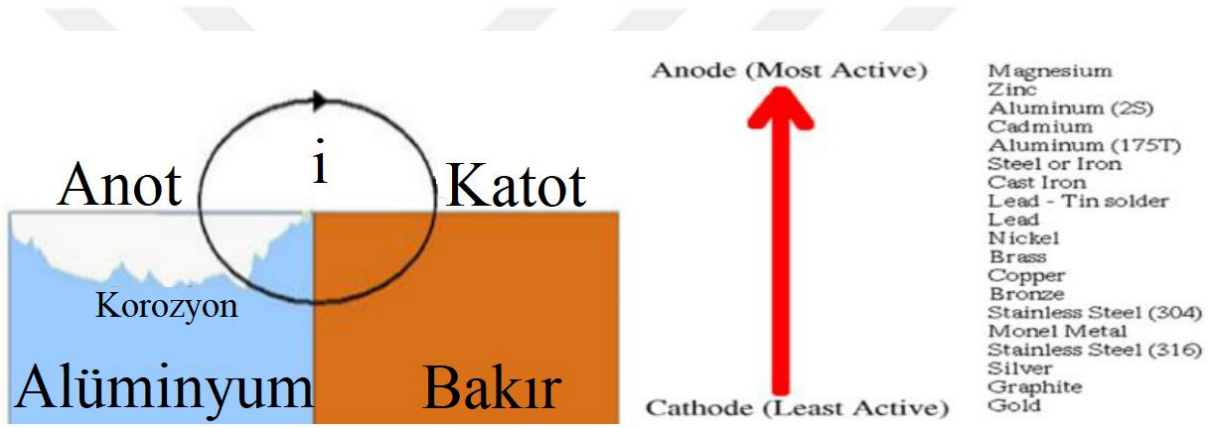
Şekil 15. Genel korozyon (Kaya 2019).

Aralık korozyonu, iki metal arasındaki dar bölgelere birçok nedenle oksijen difüzyonu gerçekleşmez ve bu bölgeler metallerin diğer bölgelerine göre anot davranış gösterir ve korozyona uğrar (Yüksel 2005). Genelde cıvata-somun, boru-flanş gibi bağlantılarda görülür. Buna karşı yapılacak en iyi önlem konstrüksiyon sırasında aralıkların en aza indirgenmesi ve yalıtım yapılmasıdır (Oğuz 1990).



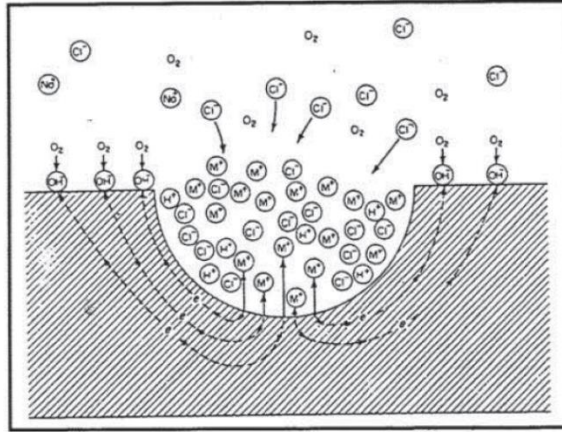
Şekil 16. Aralık korozyonu örneği (Dikmen 2022).

Galvanik korozyon, iki farklı metalin temas halindeyken birisi daha pasif diğeri daha aktif hareket eder ve bu durumda daha aktif olan anot davranış sergileyerek korozyona uğrar (Özbaş 1997).



Şekil 17. Galvanik korozyon şeması ve elementlerin aktif-pasif durumu (Dikmen 2022).

Çukurcuk korozyonu, katodik bölgede bulunan anodik bir alanda oluşur ve bunlar lokal çukurlar şeklindedir. Malzeme kaybı az olmasına rağmen delinme ve kopmalara sebep olur ve petrol hatları gibi yerlerde tehlikeli olabilecek yönünün olmasının yanı sıra sık karşılaşılan bir korozyon türüdür. Malzeme bileşimi, çevresel etkiler, potansiyel ve sıcaklık gibi korozyonu etkileyen önemli faktörler vardır (Frankel 1998).



Şekil 18. Çukurcuk korozyonu mekanizması (Yalçın ve Koç 1997).

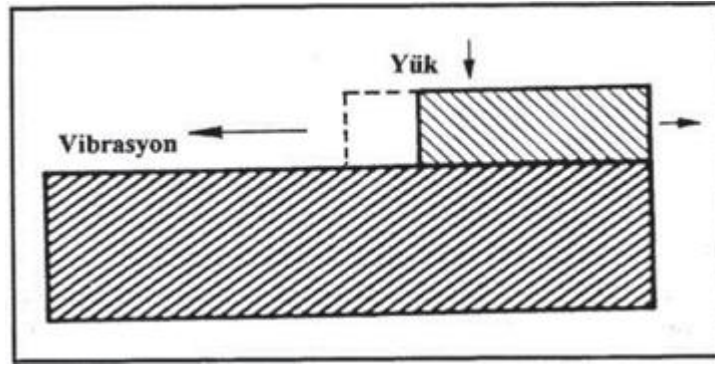
Tane sınırı korozyonu, metallerin kristal yapılarındaki tane sınırlarında meydana gelir. Yaygın olarak ısıtıl işleme maruz kalan paslanmaz çelikler ve demir içeren alüminyum alaşımlarında oluşur (Dikmen 2022).



Şekil 19. Taneler arası korozyon hasarı (Alamri 2020).

Stres (gerilmeli) korozyon mekanik gerilmeler etkisine maruz kalan malzemelerde oluşur. Yüzey hataları, inklüzyonlar çatlakların başlangıç noktası için elverişli ortamlardır. Gerilmeli korozyon çatlaması gerilme ve aşındırıcının ortak etkisi altında mekanik özelliklerin bozulması olarak tanımlanır (Doruk 1982; Rao *et al.* 2016).

Kazımalı korozyon, birbiriyle temas halinde ve yük altında çalışan iki metal arasında gerçekleşir. Sürtünme esnasında araya giren oksijen, metalle etkileşerek oksit oluşturur ve korozyon oluşumuna sebep olur (Dikmen 2022).



Şekil 20. Kazımalı korozyon-vibrasyon ile aşınma (Yalçın ve Koç 1997).

Yüksek sıcaklık korozyonunda; karbürizasyon, metal tozlaşması, oksidasyon ve sürünme gibi mekanizmalarla malzeme bozunarak özelliklerini kaybeder.



Şekil 21. Isı değıştiricisinde yüksek sıcaklık korozyonu (Anonim 2007).

Erozyon korozyonu, malzemenin korozif özellikteki sıvı içinde hareketli durumda aşınmaya maruz kalmasıdır. Yani malzeme hem kimyasal hem de mekanik olarak bozunur (Korkmaz ve Çakır 2017).



Şekil 22. Boru ek yerlerinde erozyon korozyonu (Anonim 2007).

MATERYAL ve YÖNTEM

Numunelerin Hazırlanması ve Magnetron Sıçratma İşlemi

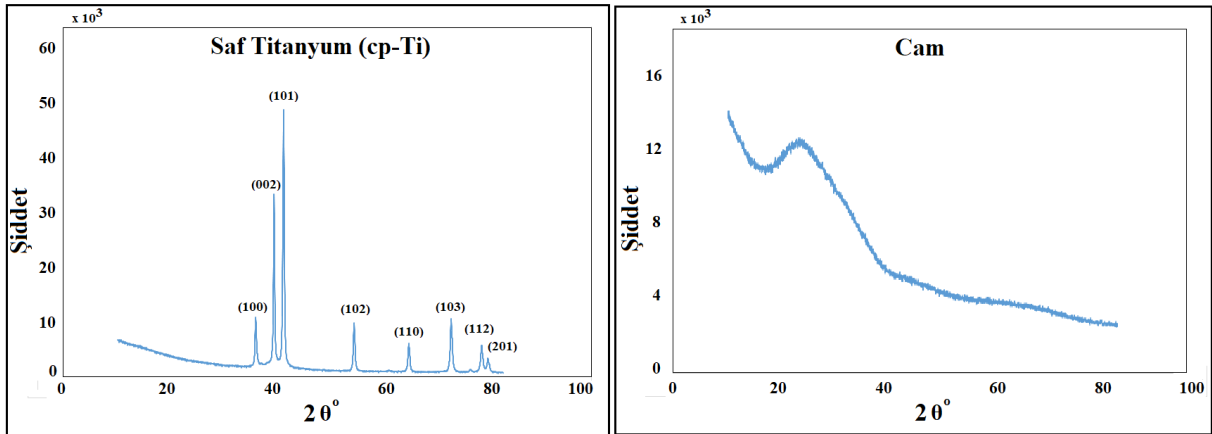
Tez çalışmasında; taban malzeme olarak ticari saf titanyum (Grade 2) ve mikroyapı analizleri için cam numuneler kullanılmıştır. Ticari saf titanyumun ağırlık cinsinden yüzde kimyasal bileşimi Tablo 2’de, mekanik özellikleri ise Tablo 3’de verilmiştir. Şekil 23’de ise Ti ve cam numunelerden elde edilen X ışını kırınım desenleri verilmiştir. Sıçratma işleminde %99 saflık, 5.08 mm çap ve 0.635 mm kalınlığındaki Zr, Mg, Al ve Zn hedef malzemeler kullanılmıştır.

Tablo 2. Ticari Saf Titanyumun Kimyasal Kompozisyonu (% ağırlık).

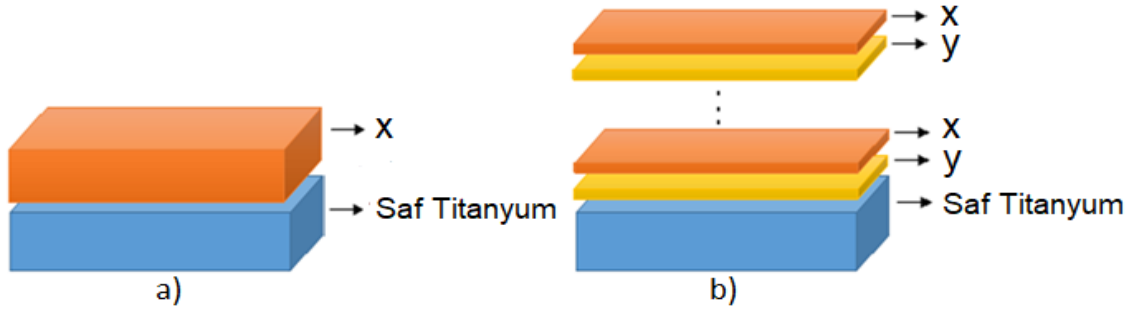
Ti	Fe	C	O	N	H
99,816	0,091	0,008	0,057	0,026	0,0017

Tablo 3. Ticari Saf Titanyuma Ait Fiziksel ve Mekanik Özellikler (Güven 2014; Anonymus 2022a).

Akma Gerilmesi (MPa)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Kırılma Birim Uzaması (%)
275-410	4,51	344	110	0,37	20



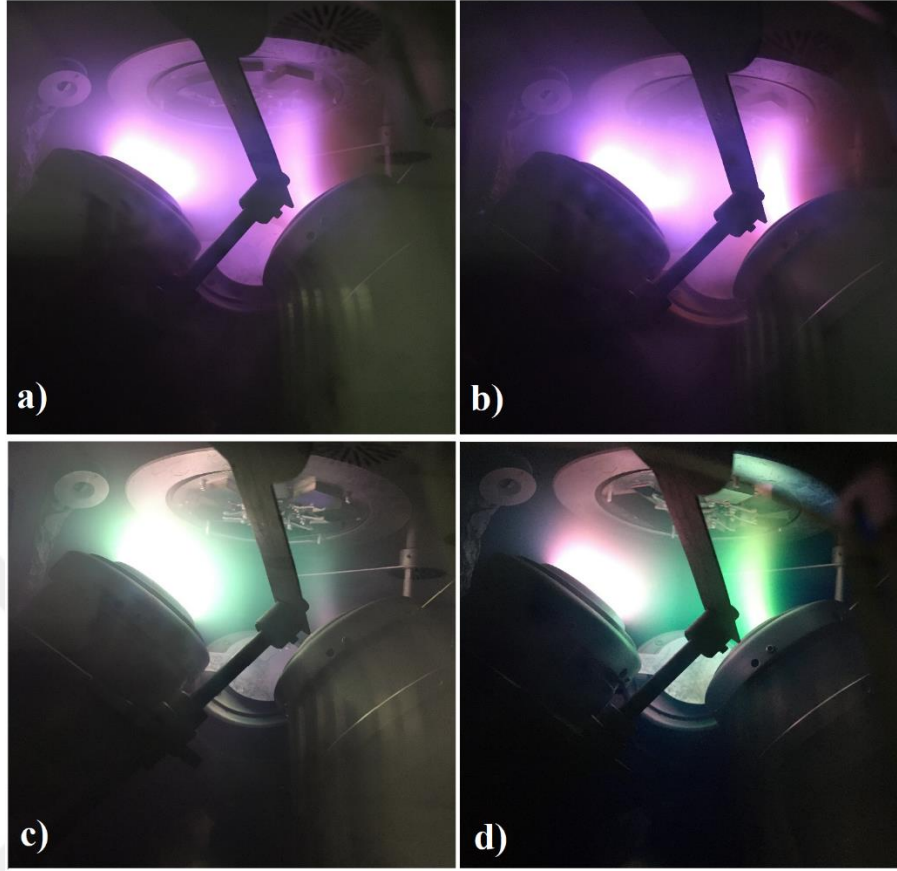
Şekil 23. Ticari saf titanyum ve cama ait X ışını kırınım desenleri.



Şekil 24. Ticari saf Ti üzerine kaplanmış a) tek ve b) çok katlı filmlere ait tabakaların şematik gösterimi.

Magnetron sıçratma işlemlerinde Şekil 26'da gösterilen Vaksis sıçratma cihazı kullanılmıştır. Kaplama taban malzemesi olarak titanyum ($20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$) ve 0.1 mm kalınlığındaki cam malzemeler kullanılmıştır. Titanyum malzemeler 80,220, 400,600,800,1200,1500 ve 2000 (mesh) SiC kum zımparalarla zımparalanmış ve etil alkolle temizlenmiştir. Zr-Al kaplamalarında; Zr doğru akım (DC), Al radyo frekansı (RF) olarak, Zr-Zn kaplamalarında; Zr (DC), Zn (RF) olarak, Mg-Al kaplamalarında; Mg (RF), Al (DC) olarak, Mg-Zn kaplamalarında; Mg (DC), Zn (RF) olarak güç kaynaklarına bağlanmıştır. Hedef malzemeler kontaminasyon ve oksit tabakalarından temizlenme adına, sıçratma işlemi öncesinde vakum ortamında 40 W güçte en az 5 dakika süreyle argon gazı ortamında sıçratma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bütün kaplamalar için deneysel parametreler Tablo 4 ve Tablo 5'de verilmiştir. Çalışma basıncının ayarlanması ve sıçratma işlemi öncesinde, verilen değerlerde vakuma alma işlemi yapılmıştır. Vakum işlemleri bittikten sonra tablodaki çalışma basıncı ve sıcaklığı değerlerinde sıçratma işlemleri devam etmiştir. Her bir kompozisyondaki kaplama türü için tek ve çok katlı olarak Şekil 24'de gösterildiği gibi iki farklı kaplama yapılmıştır. Çok katlı tabakalarda, tek katlı filmlerde kullanılan güç değerlerinden oluşturulan tabakaya ilave olarak ikinci bir tabaka da kullanılmış ve çok katlı yapılar iki farklı tür tabakayla elde edilmiştir. Tek katlı Zr-Al kaplamasında; Zr 100 W, Al 55 W güçleri kullanılmış, çok katlı Zr-Al(M) kaplamasında; x tabakası için Zr 100 W, Al 55 W güçleri, y tabakası için ise Zr 100 W, Al 25 W güçleri kullanılmıştır. Tek katlı Zr-Zn kaplamasında; Zr 100 W, Zn 65 W güçleri kullanılmış, çok katlı Zr-Zn(M) kaplamasında; x tabakası için Zr 100 W, Zn 65 W güçleri, y tabakası için ise Zr 80 W, Zn 20 W güçleri kullanılmıştır. Tek katlı Mg-Al kaplamasında; Mg 60 W, Al 40 W güçleri kullanılmış, çok katlı Mg-Al(M) kaplamasında; x tabakası için Mg 60 W, Al 40 W güçleri, y tabakası için ise Mg 20 W, Al 80 W güçleri kullanılmıştır. Tek katlı Mg-Zn kaplamasında; Mg 70 W, Zn 45 W güçleri kullanılmış, çok katlı Mg-Zn(M) kaplamasında; x tabakası için Mg 70 W, Zn 45 W güçleri, y tabakası için ise Mg 90 W, Zn 20 W güçleri kullanılmıştır. Mevcut tabloda her bir tabakanın süresi ve kalınlıkları belirtilmiştir. Bazı

kaplamaların sıçratma işlemi sırasında alınan görüntüleri Şekil 25’de, Vaksis sıçratma cihazının görüntüsü ise Şekil 26’da gösterilmiştir.



Şekil 25. Sağ tabanca DC ve sol tabanca RF olmak üzere; a) Zr-Al çok katlı, b) Zr-Zn tek katlı, c) Mg-Al tek katlı ve d) Mg-Zn tek katlı filmlerin sıçratma işlemleri esnasında alınmış görüntüleri.



Şekil 26. Vaksis PVD Magnetron Sıçratma Cihazı.

Tablo 4. Zr esaslı kaplamalarda magnetron sıçratma işleminin deneysel detayları.

Numune	Zr-Al(M)	Zr-Al	Zr-Zn(M)	Zr-Zn
Taban basıncı (Pa)	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
Çalışma (Ar) basıncı (Pa)	0.97	0.97	1.15	1.15
Kaplama süresi (dak.)	120	110	140	135
Ar gazı (sccm)	60	60	60	60
Hedef gücü (Zr,Al/Zn) (W)	100,55/100,25	100,55	100,65/80,20	100,65
Tabaka kalınlığı (nm)	213/74	-	195/44	-
Tabaka süreleri (dak.)	15/5	-	15/5	-
Taban dönme hızı (rpm)	3	3	3	3
Taban sıcaklığı (°C)	18-25	18-25	18-25	18-25
Taban bias (V)	-	-	-	-
Tabaka sayısı	12 (6+6)	1	14 (7+7)	1

Tablo 5. Mg esaslı kaplamalarda magnetron sıçratma işleminin deneysel detayları.

Numune	Mg-Al(M)	Mg-Al	Mg-Zn(M)	Mg-Zn
Taban basıncı (Pa)	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
Çalışma (Ar) basıncı (Pa)	0.93	0.93	0.95	0.95
Kaplama süresi (dak.)	125	180	140	140
Ar gazı (sccm)	60	60	60	60
Hedef gücü (Mg,Al/Zn) (W)	60,40/20,80	60,40	70,45/90,20	70,45
Tabaka kalınlığı (nm)	121/32	-	153/187	-
Tabaka süreleri (dak.)	20/5	-	10/10	-
Taban dönme hızı (rpm)	3	3	3	3
Taban sıcaklığı (°C)	18-25	18-25	18-25	18-25
Taban bias (V)	-	-	-	-
Tabaka sayısı	10 (5+5)	1	14 (7+7)	1

Mikroyapısal Karakterizasyonlar; XRD, SEM ve XPS Deneyleri

X-ışını kırınımı ölçümleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezindeki (DAYTAM) bünyesindeki PANalytical Empyrean difraktometre ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, Cu K- α 1.5406 Å dalga boyu ile 45 kV, 40 mA şartlarında çalıştırılmıştır. Numuneler için, $2\theta=20-90$ tarama aralığı, 0.05° adım büyüklüğü ve her adım için 2.46 saniyede işlem yapılmıştır.

Filmlerin kalınlığı, yüzey görüntüleri, kesit morfolojileri ve aşınma izlerine ait SEM görüntüleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki bünyesindeki Zeiss Crossbeam 540 FIB-SEM ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çizik testine ait izlerin görüntüleri ise Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji

Uygulama ve Araştırma Merkezi (YÜTAM) bünyesinde bulunan Quanta FEG 250 SEM ile elde edilmiştir.



Şekil 27. PANalytical Empyrean X-ışını Kırınımı (XRD) Cihazı.



Şekil 28. Zeiss Crossbeam 540 FIB-SEM Cihazı.

Numunelere ait XPS ölçümleri Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesindeki Specs Flex-XPS ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, Al veya Ag kaynaklarından elde edilen X-ışınlarının monokromatizmi için tek quartz kristalli bir sistem içerir. Sinyaller, küresel 150 mm yarı küresel enerji analizörü PHOIBOS 150'nin sonuna eklenmiş 2D CCD dedektör kullanılarak elde edilmiştir. Monokromatize edilmiş Al anot $K\alpha$ X-ışınları, 1486.71 eV uyarma enerjisine sahiptirler. Spektrum ölçümleri şöyledir; genel spektrum için 100 eV geçiş enerjisi ve kısmi spektrum için 40 eV geçiş enerjisi, 1387 eV genel ve 78 (Al2p), 186 (Zr3d) kısmi bağ enerjileri.

Her bir numunenin XPS ölçümleri 600 saniye olarak yapılmıştır ve üretici firma verilerine göre yaklaşık olarak yüzeyden 20-30 nm derinlikten veri alındığı düşünülmektedir.



Şekil 29. Quanta FEG 250 SEM Cihazı.



Şekil 30. Specs Flex-XPS Cihazı.

Yüzey Görüntüleri ve İslanabilirlik Deneyleri

Yüzeyin üç boyutlu (3D) topografya görüntüleri, Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesindeki Hitachi 5100N AFM ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda yapılmıştır.

Yüzey ıslanabilirlik ve yüzey serbest enerjisi testleri Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesindeki Attension Theta Flex optik tansiyometre ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin

hidrofiliklik ve hidrofobiklik özellikleri sessile drop yöntemiyle temas açısı hesaplanarak tespit edilmiştir. Ölçümler damıtılmış su ve fosfat tamponlu tuz (PBS, pH:7,2) sıvıları kullanılarak yaklaşık $5.5 \pm 0.5 \mu\text{l}$ hacmindeki damlacıkla, 20°C 'de, 10 saniye süreyle gerçekleştirilmiştir. Her bir test için 10 saniye süre boyunca sağ ve sol taraf ölçümlerinin her biri için 135 temas açısı ölçümü yapıp ortalamaları alınmıştır.



Şekil 31. Hitachi 5100N AFM Cihazı.



Şekil 32. Attension Theta Flex Optik Tansiyometre Cihazı.

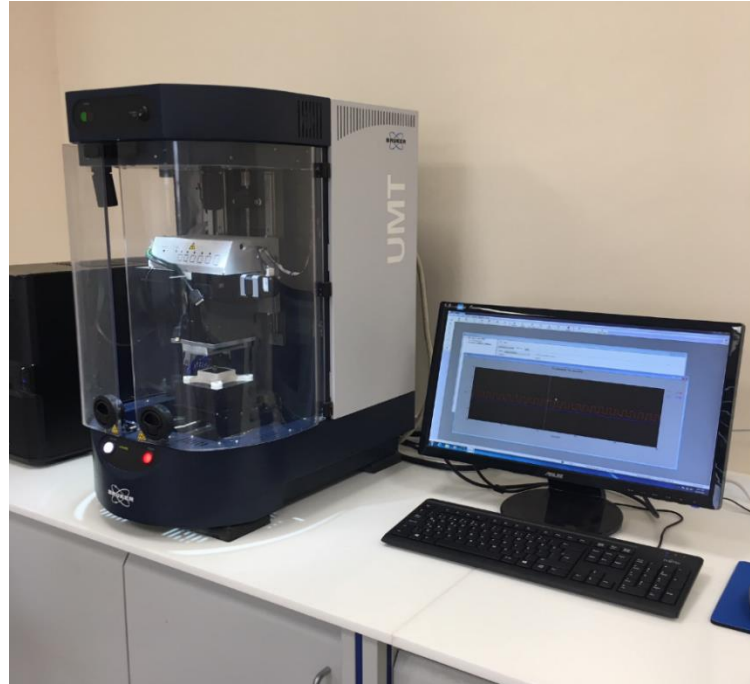
Mikrosertlik, Aşınma, Pürüzlülük ve Çizik (Scratch) Deneyleri

Vickers mikrosertlik ölçümleri Erzurum Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'ndeki SHIMADZU HMV-G20 cihazıyla yapılmıştır. Her bir ölçüm için 10 saniye süreyle 25 grf yük uygulanmış ve bir numunenin sonucu, rasgele tespit edilen bölgelerden en az 5 ölçümün ortalaması olarak hesaplanmıştır.

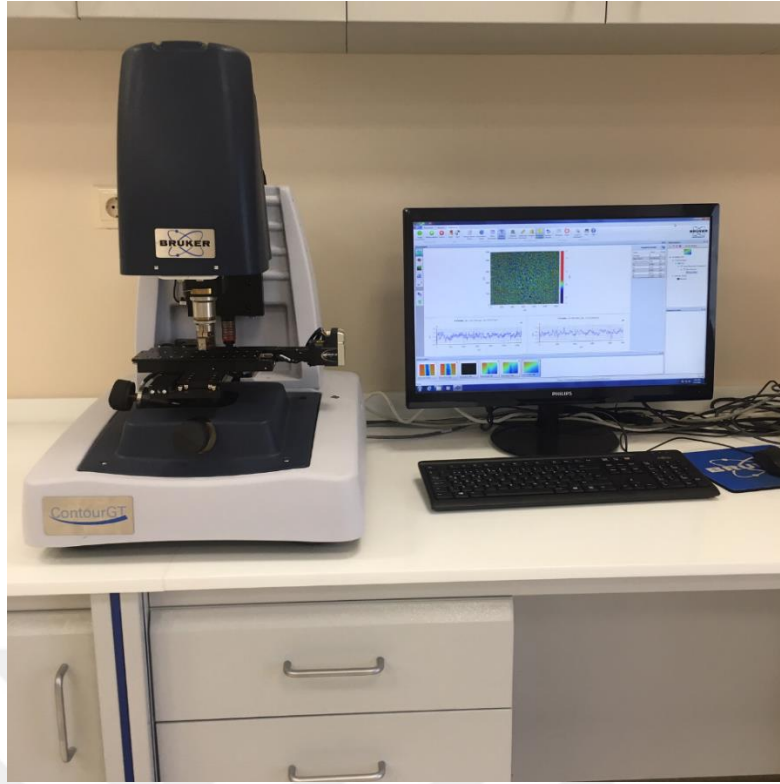
İleri-geri (reciprocating) aşınma testleri, Erzurum Teknik Üniversitesi YÜTAM bünyesinde bulunan Bruker UMT Tribometre ile elde edilmiştir. Testler atmosfer koşullarında, PBS ortamında, 5 mm çapındaki Al_2O_3 batıcı uç ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle numuneler, 10 saniye 0.1 N sabit yük altında hareketsiz olarak tutulmuş ve sonra bu yükte 10 mm strokta, 48 metre mesafede, 20 mm/sn batıcı uç hızında, 40 dakikalık toplam süreyle aşındırılmıştır. 3 boyutlu aşınma izi görüntüleri ve $900 \times 1200 \mu m^2$ pürüzlülük değerleri (R_a) de yine Erzurum Teknik Üniversitesi YÜTAM bünyesinde bulunan Bruker-Contour GT 3D Optik Profilometre ile elde edilmiştir.



Şekil 33. SHIMADZU HMV-G20 Cihazı.



Şekil 34. Bruker UMT Tribometre Cihazı.



Şekil 35. Bruker-Contour GT 3D Optik Profilometre Cihazı.

Filmlerin adezyon karakteristiklerini belirlemek için yapılan mikro çizik testleri yine aynı cihaz olan Bruker UMT Tribometre ile gerçekleştirilmiştir. Testlerden önce, Rockwell C türündeki batıcı uç, 0.05 N sabit yük altında 5 saniye hareketsiz olarak uygulanmıştır. Sonra düzenli olarak artan yük 60 N'a kadar; 5 mm çizik izi uzunluğu boyunca, 1 N/sn yük hızında, 60 saniye süreyle uygulanmıştır.

Elektrokimyasal (Korozyon) Deneyleri

Korozyon özelliklerini tespit için, Erzurum Teknik Üniversitesi YÜTAM bünyesinde bulunan üç elektrotlu hücreye sahip olan Interface 1010 Potentiostat/Galvanostat/ZRA-Gamry Instruments kullanılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan testlerde numuneler çalışma elektrotu, grafit ve Ag/AgCl₂ ise karşı ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Deneyler vücut sıvısını temsil için PBS 7.2 ortamında yapılmıştır. OCP deneyleri, sistemin kararlı hale gelmesi için 1 saat sürmüştür. PP (scan) eğrileri, OCP'ye göre -300 mV ile +2000 mV aralığında 1 mV/sn tarama hızında oluşturulmuştur. EIS deneyleri, 100 kHz-10 mHz frekans aralığında, 10 mV (OCP'ye göre DC 0 V) sinüsoidal AC voltaj kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 36. Interface 1010 Potentiostat/Galvanostat/ZRA-Gamry Instruments Cihazı.

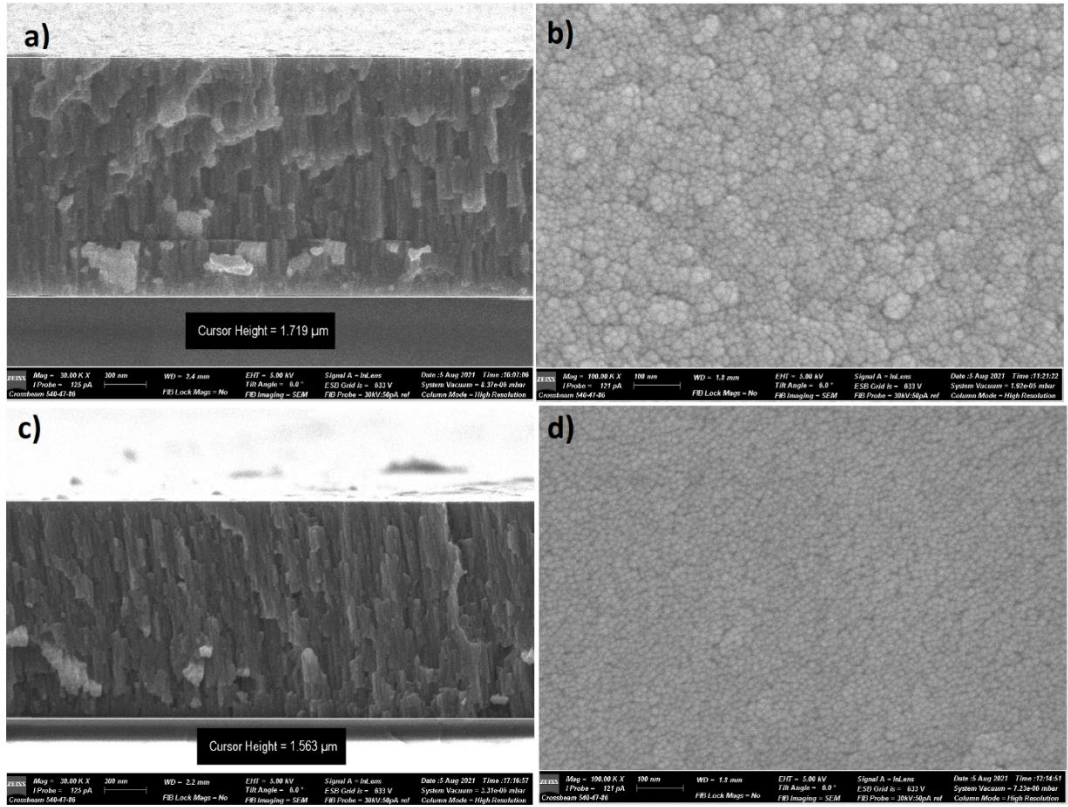
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

SEM Bulguları ve Tartışma

Zr-Al kaplamalar

Zr-Al(M) ve Zr-Al ince filmlerle kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitlerini gösteren SEM görüntüleri Şekil 37’de verilmiştir. Her iki kaplama da Thornton’un (1977) açıkladığı üzere Movchan-Demchishin Zon 1 modeline uygun olarak boşlukları olan, üst tarafı kubbeli, konik kolonsal bir yapıdadırlar. Küçük sıcaklık oranı (T/T_m), sıçratılan atomların film yüzeyinde yayınmasını azaltıcı etki yapar ve kubbeli kolonsal büyümeye sebep olur (Thornton 1977). Bu durum, ortalama serbest yolun düşürülmesine (Mohri *et al.* 2017) sebep olan yüksek çalışma basıncıyla da paralel olarak desteklenmiştir. Çünkü çalışma basıncının artmasıyla atom/iyonların çarpışma (collision) olasılığı artmakta ve yüzeye ulaşan atom/iyonların yüzeyde difüze olabilecek veya hareket edebilecek kinetik enerjisi kalmamaktadır (Thornton 1973; Ketov *et al.* 2016; Bönninghoff *et al.* 2021). Dolayısıyla difüze olamayan atom/iyonlar, bulundukları bölgede kubbeli ve kolonsal büyümeye sebep olmaktadır. Zr-Al kaplamaların 0.97 bar olan çalışma basıncı değeri, sıçratma esnasında iyon çarpışması için yeterince yüksek bir değerdir (Mohri *et al.* 2017). Ayrıca bu durum, verilen eşitlik (1) ile de doğrulandığı üzere, kubbeli kolonsal büyümeye sebep olan yüksek çalışma basıncının (P), iyonların kinetik enerjileriyle (U_k) ters orantılı bir ilişkisi söz konusudur (Wang *et al.* 2012; Wang *et al.* 2020a).

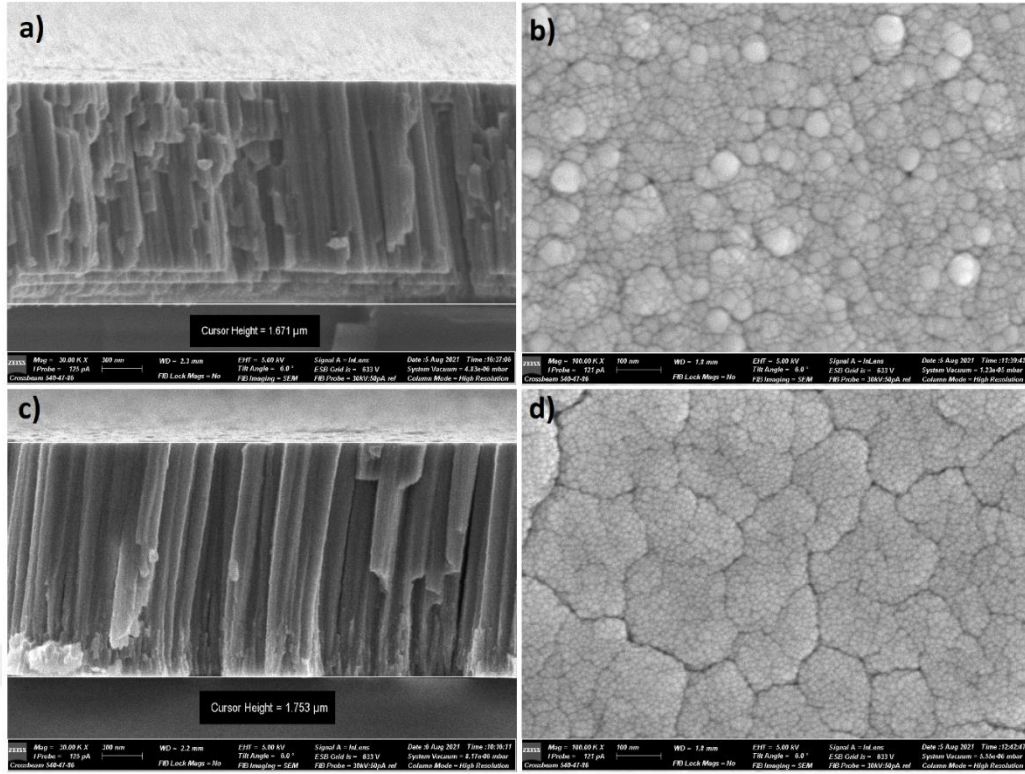
$$U_k \propto \frac{D_w V_b}{p^{1/2}} \quad (1)$$



Şekil 37. Zr-Al(M) (a,b) ve Zr-Al (c,d) filmlerinin kesit (300 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.

Zr-Zn kaplamalar

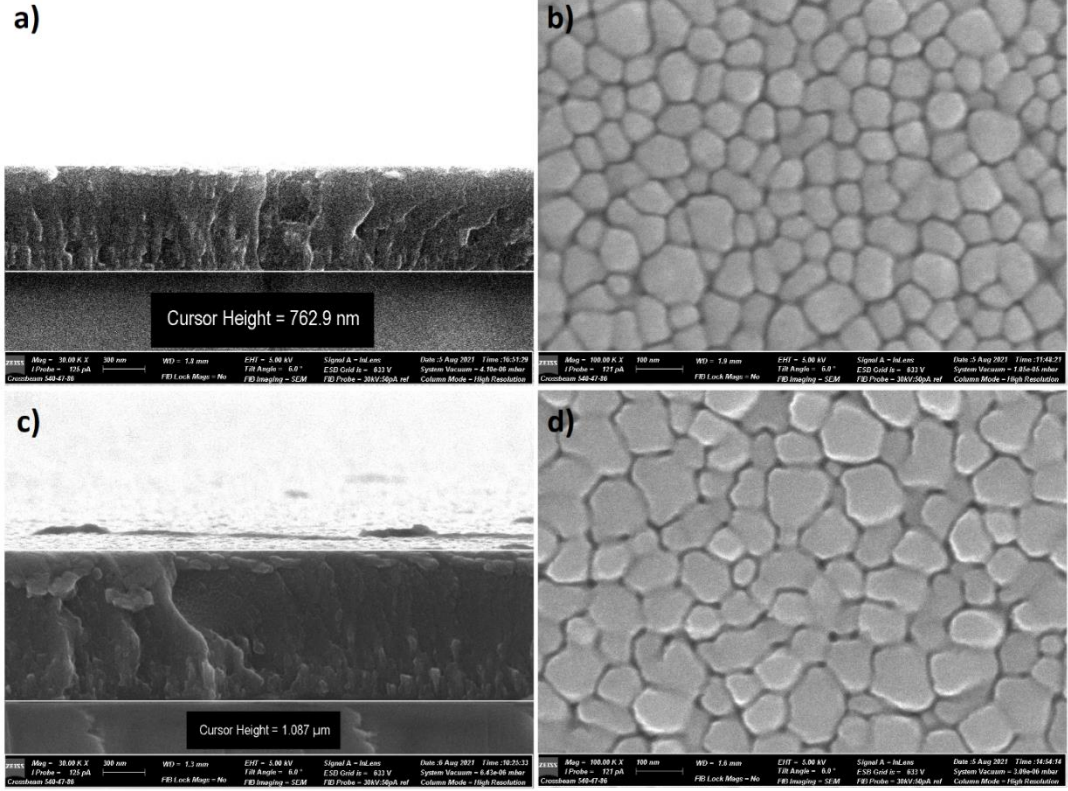
Şekil 38'deki Zr-Zn(M) ve Zr-Zn ince filmlerle kaplanmış numunelerin yüzey ve kesitlerini gösteren SEM görüntüleri, kaplamaların Movchan-Demchishin'in Zon 1 modeline uygun olarak kolonlu ve kubbeli yapıda olduklarını göstermektedir. Zr-Zn(M)'ye ait kesitin alt kısımda çok katlı yapının tabaka izleri görülmektedir. Ayrıca Zr-Zn'nin yüzey görüntüsü karnabakar görüntüsündedir.



Şekil 38. Zr-Zn(M) (a,b) ve Zr-Zn (c,d) filmlerinin kesit (300 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.

Mg-Al kaplamalar

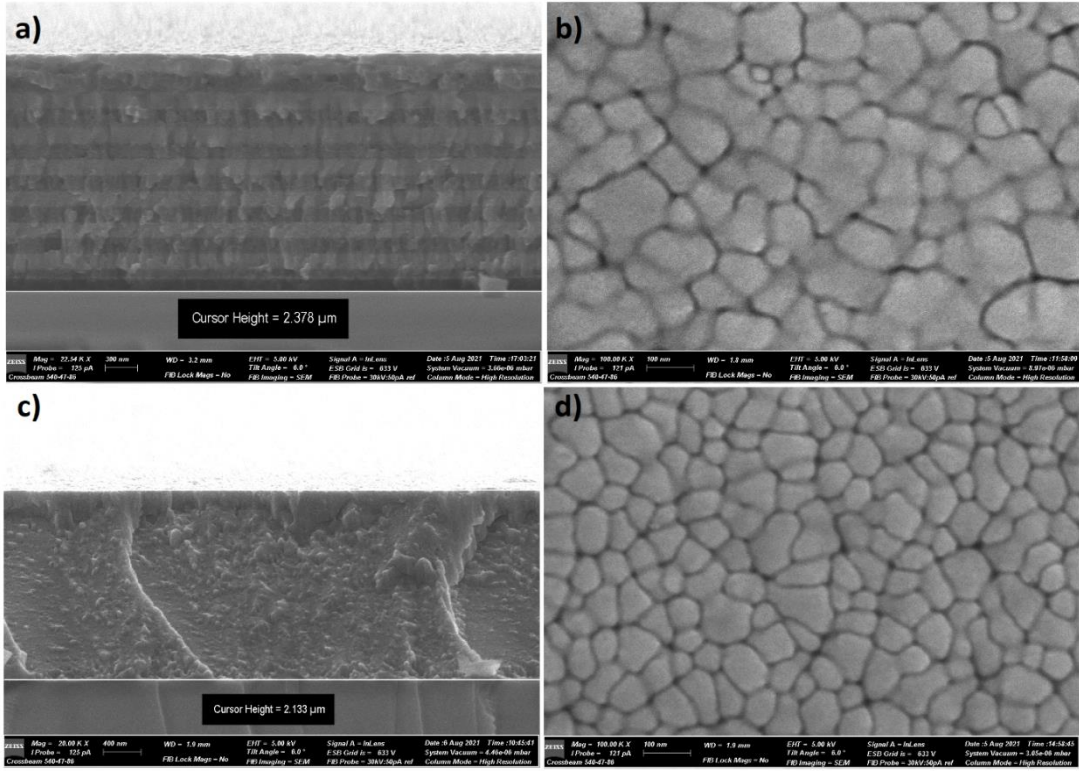
Mg-Al(M) ve Mg-Al ince filmlerle kaplanmış numunelerin film yüzeylerini ve kesit görüntülerini gösteren Şekil 39'daki SEM görüntüleri, kaplamaların Movchan-Demchishin'in Zon 2 modeline uygun olarak kolonlu bir yapıda olduklarını göstermiştir. Tek tabakalı yapının kesit görüntüsünde yapı daha kompakt, kolonlarının daha az belirgin ve ince olduğu görülmektedir. Ayrıca yüzey görüntüleri taneli yapıya dönüşmüştür. Bu durum yapının Zon 3 modeline ait sınıra yakınlığının göstergesidir.



Şekil 39. Mg-Al(M) (a,b) ve Mg-Al (c,d) filmlerinin kesit (300 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.

Mg-Zn kaplamalar

Mg-Zn(M) ve Mg-Zn ince filmlerle kaplanmış numunelerin film yüzeylerini ve kesit görüntülerini gösteren Şekil 40'daki SEM görüntülerinden, kaplamalar, Movchan-Demchishin'in Zon 3 modeline uygun olarak yoğun taneli bir yapıdadırlar. Yapıların kesit görüntülerinden kompakt oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca Mg-Zn(M)'ye ait kesit görüntüsünde çok tabakalı yapı diğerlerine göre net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 40. Mg-Zn(M) (a,b) ve Mg-Zn (c,d) filmlerinin kesit (300,400 nm) ve yüzeylerine (100 nm) ait SEM görüntüleri.

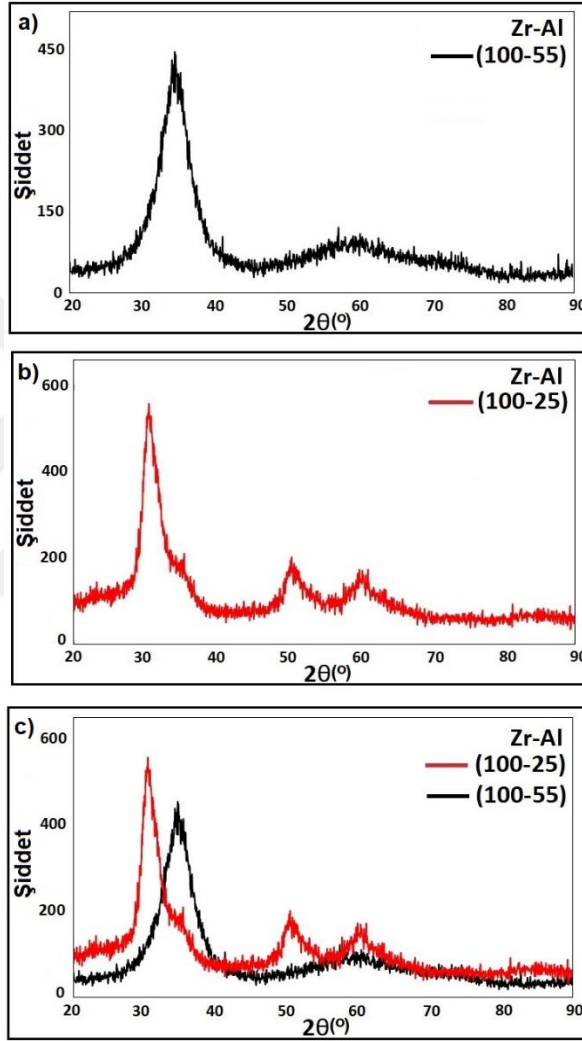
XRD Bulguları ve Tartışma

Zr-Al kaplamalar

Magnetron sıçratma işlemi, amorf yapıyı elde etmek için buhar fazdan hızlıca katı faza geçmeyi sağlayan 10^6 K/sn'den daha yüksek soğuma hızı avantajına sahiptir (Gersten and Smith 2001; Zeman *et al.* 2017). Inoue (2000)'ye göre, cam oluşma kabiliyeti için üç şart gereklidir: a) çok bileşenli sistemde üç elementten daha fazla element, b) üç ana bileşen element arasındaki atomik büyüklük farkının %12'den daha yüksek olması, c) üç ana bileşen element arasındaki karışma entalpilerinin negatif olması. Bu çalışmadaki yapı, Inoue'ye denk olmayacak şekilde atomların büyüklük farkının %10.7 (Zr;1.603 Å, Al;1.432 Å yarıçap) (Guo and Liu 2011) olduğu ve yalnızca iki elementten oluşmuş olmasına rağmen sadece karışma entalpisinin -44 kJ/mol olması ile Inoue ile uyumludur (Takeuchi and Inoue 2005). Elementlerin birbirlerine göre % büyüklük farkları ve karışma entalpi değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

Zr-Al(M) ve Zr-Al filmlerini oluşturan ve cam taban üzerine kaplanmış (100-55) ve (100-25) tabakalarına ait XRD görüntüleri Şekil 41'de gösterilmiştir. Inoue'nin konseptine göre bir element eksik olmasına rağmen, keskin bragg kristal piki olmaksızın, amorf yapılara ait geniş yaygın pikler elde edilmiştir. Grafikler, amorf yapı içindeki kristallerden dolayı gürültülü (noisy) bir görünümündedirler (Kumar and Avasthi 2020). XRD desenlerinin pik noktaları, (100-25) ve (100-55) sıçratma şartları için $28-35^\circ$ ve $29-40^\circ$ aralıklarında 30.4° ve 34.5° olarak tespit

edilmişlerdir. Cu ilavesinde olduğu gibi (Weller *et al.* 2016; Braeckman and Depla 2016; Zeman *et al.* 2017; Houska *et al.* 2020), burada da Al oranının artması (25 W'den 55 W'a), piki artan 2θ derecesine doğru kaydırmıştır ve pik daha yaygın hale gelmiştir (şiddet: 550'den 440'a). Ayrıca (100-25) tabakasında bulunan iki küçük pik de (100-55) tabakasında tek bir yaygın pik haline dönüşmüştür. Daha amorf durumu ifade eden yarı maksimum genişliğinin (full width at half maximum), (100-55) tabakasında daha büyük olduğu çıplak gözle de görülmüştür.



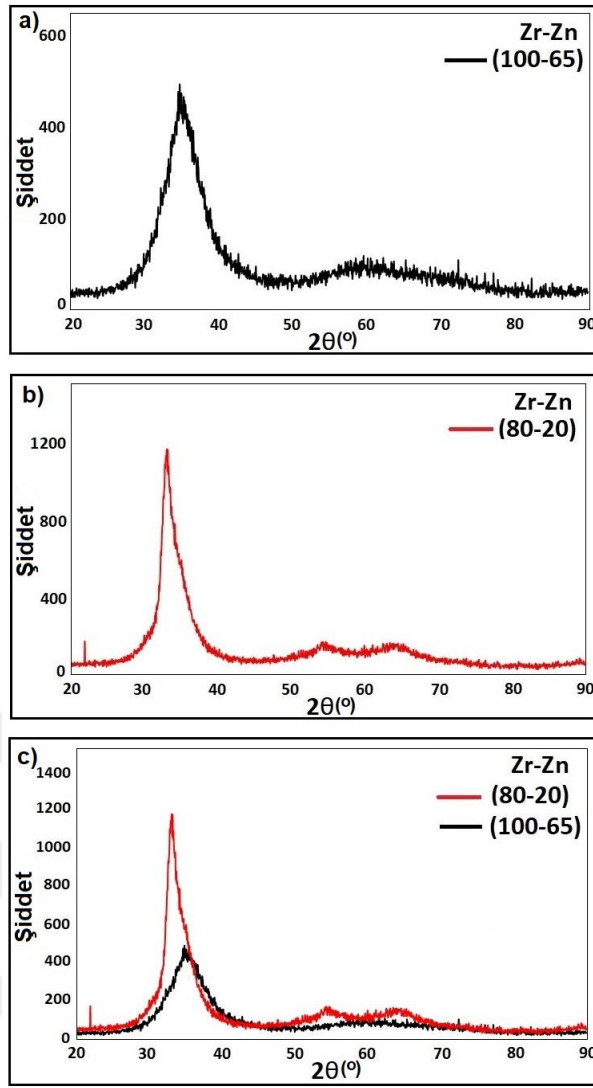
Şekil 41. Zr-Al tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (100-55) Watt ve b) (100-25) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.

Tablo 6. Film kompozisyonlarındaki elementlerin birbirlerine göre karışım entalpisi (ΔH) ve yarıçapları arasındaki % büyüklük farkı değerleri

ΔH	Zr	Mg	Al	Zn	Y.çap b. farkı (%)	Zr	Mg	Al	Zn
Zr	X	6	-44	-29	Zr	X	0.13	10.67	12.98
Mg		X	-2	-4	Mg		X	10.56	12.87
Al			X	1	Al			X	2.58
Zn				X	Zn				X

Zr-Zn kaplamalar

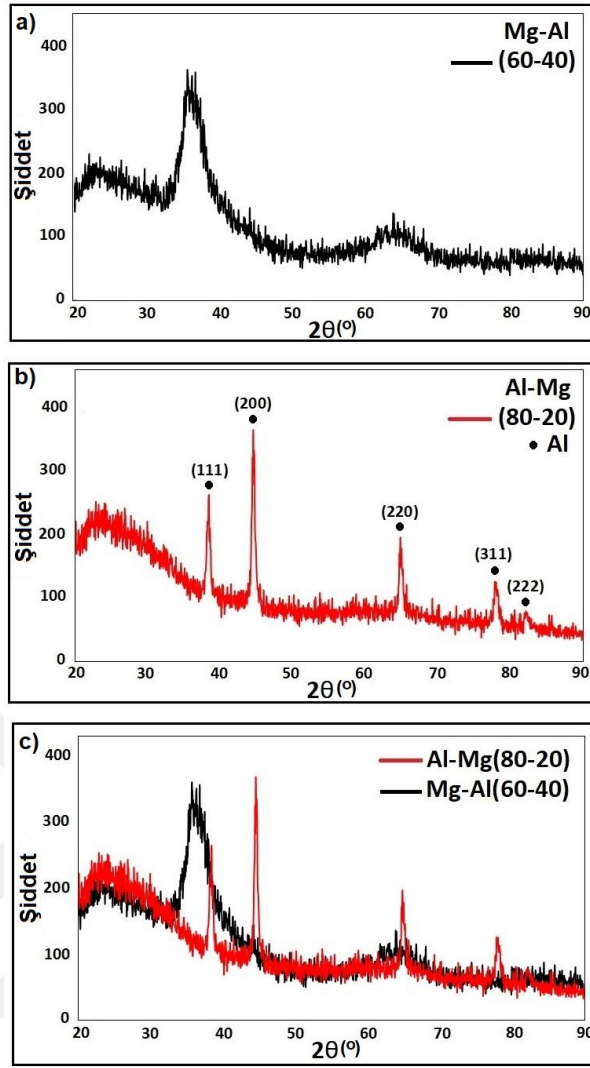
Cam üzerine kaplanmış Zr-Zn(M) ve Zr-Zn filmlerini oluşturan (100-65) ve (80-20) tabakalarına ait XRD görüntüleri Şekil 42’de gösterilmiştir. Bu çalışmada yapı Inoue’ye uygun olmayacak şekilde sadece iki elementten oluşmuş olmasına rağmen atomların büyüklük farkının %13 (Zr;1.603 Å, Zn;1.395 Å yarıçap) olması ve karışma entalpisinin -29 kJ/mol olması ile Inoue’nin iki şartını sağlamıştır. Inoue’nin konseptine göre eksiklik olmasına rağmen, keskin bragg kristal piki olmaksızın, amorf yapılara ait geniş yaygın pikler elde edilmiştir. Grafikler, Zr-Al kaplamalardaki gibi amorf yapı içindeki kristallerden dolayı gürültülü bir görünümde dirler. XRD desenlerinin pik noktaları, (80-20) ve (100-65) sıçratma şartları için 31-37° ve 30-40° aralıklarında 33.2° ve 35.1° olarak tespit edilmişlerdir. Yapıda Zn’nin oransal olarak artması, piki artan 2 θ derecesine doğru kaydırmıştır ve pik daha yaygın hale gelmiştir (şiddet: 1178’den 492’ye). Ayrıca (80-20) tabakasında bulunan iki küçük yaygın pik de (100-65) tabakasında tek bir yaygın pik haline dönüşmüştür. Daha amorf durumu ifade eden yarı maksimum genişliğinin (full width at half maximum), (100-65) tabakasında daha büyük olduğu çıplak gözle de görülmüştür.



Şekil 42. Zr-Zn tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (100-65) Watt ve b) (80-20) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.

Mg-Al kaplamalar

Mg-Al(M) ve Mg-Al filmlerini oluşturan (60-40) ve (80-20) tabakalarına ait XRD görüntüleri Şekil 43’de gösterilmiştir. (60-40) tabakası Inoue’ye uygun olmayacak şekilde sadece iki elementten oluşmuş olmasına ve atomların büyüklük farkının %10.6 (Mg;1.601 Å, Al;1.432 Å yarıçap) olmasına rağmen, karışma entalpisinin -2 kJ/mol olması ile Inoue’nin sadece bir şartını sağlamıştır. Inoue’nin konseptine göre eksiklikler olmasına rağmen, (60-40) tabakasında keskin bragg kristal piki olmaksızın, amorf yapılara ait geniş yaygın pik elde edilmiştir. Grafik, amorf yapı içindeki kristallerden dolayı gürültülü bir görünümündedir. (60-40) tabakasının XRD deseninin pik noktası, 33-40° aralığında 36.1° olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Al esaslı (80-20) tabakasına ait grafikte ise 38.47° , 44.62° , 64.87° , 78.02° , 82.62° noktalarında saf Al’a ait (111), (200), (220), (311), (222) pikleri elde edilmiştir. Her ne kadar bazı pikler belirgin olarak görünmüş olsa da yapı tam kristal veya tam amorf değil, yarı kristal görünümündedir.

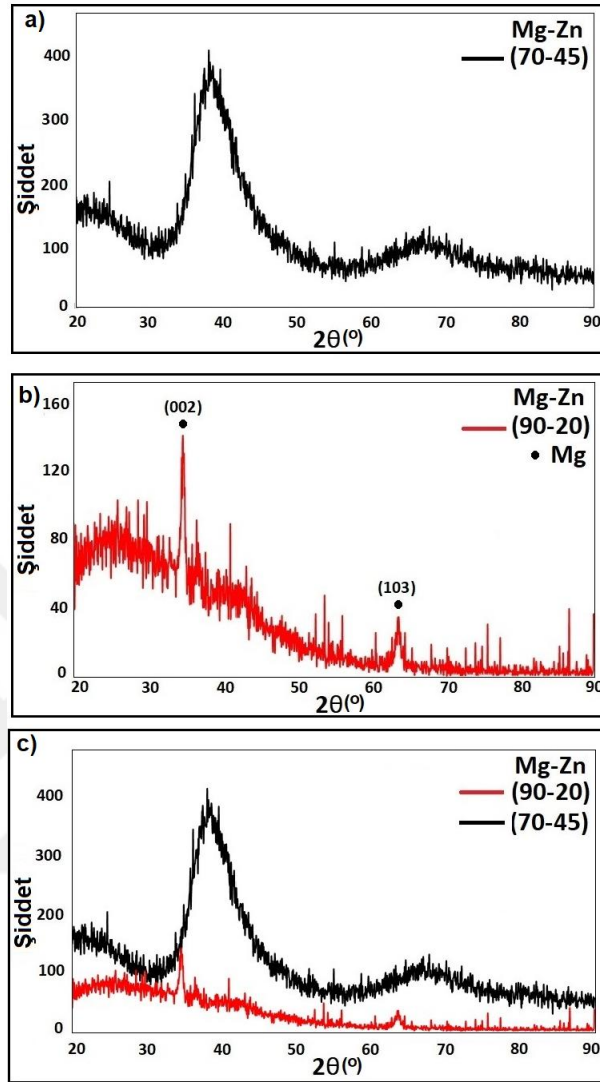


Şekil 43. Mg-Al tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (60-40) Watt ve b) (20-80) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.

Mg-Zn kaplamalar

Mg-Zn(M) ve Mg-Zn filmlerini oluşturan (70-45) ve (90-20) tabakalarına ait XRD görüntüleri Şekil 44’de gösterilmiştir. (70-45) tabakası Inoue’ye uygun olmayacak şekilde sadece iki elementten oluşmuş olmasına rağmen atomların büyüklük farkının %12.87 (Mg;1.601 Å, Zn;1.395 Å yarıçap) ve karışma entalpisinin -4 kJ/mol olması ile Inoue’nin iki şartını sağlamıştır. Inoue’nin konseptine göre eksiklik olmasına rağmen, (70-45) tabakasında keskin bragg kristal piki olmaksızın, amorf yapılar için geniş yaygın pik elde edilmiştir. Grafik, amorf yapı içindeki kristallerden dolayı gürültülü bir görünümde. (70-45) tabakasının XRD deseninin pik noktası, 33-46° aralığında 38.62° olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Mg esaslı (90-20) tabakasına ait grafikte ise 34.62°, 63.72° noktalarında saf Mg’ye ait zayıf (002), (103) pikleri elde edilmiştir. Bazı pikler belirgin olarak görülmüş olsa da yapı tam kristal veya tam amorf değil, amorfa yakın olacak şekilde bir miktar belirgin derecede kristal içeren yapı

görünümündedir. Bu durum Şekil 44.c’de daha belirgindir. Çünkü bu pikler, (70-45) eğrisine ait gürültü durumundan dolayı oluşan küçük piklerin boyutlarına yakındırlar.



Şekil 44. Mg-Zn tek ve çok katlı kaplamalarda kullanılan a) (70-45) Watt ve b) (90-20) Watt tabakalarına ait XRD grafikleri ve c) birlikte gösterimleri.

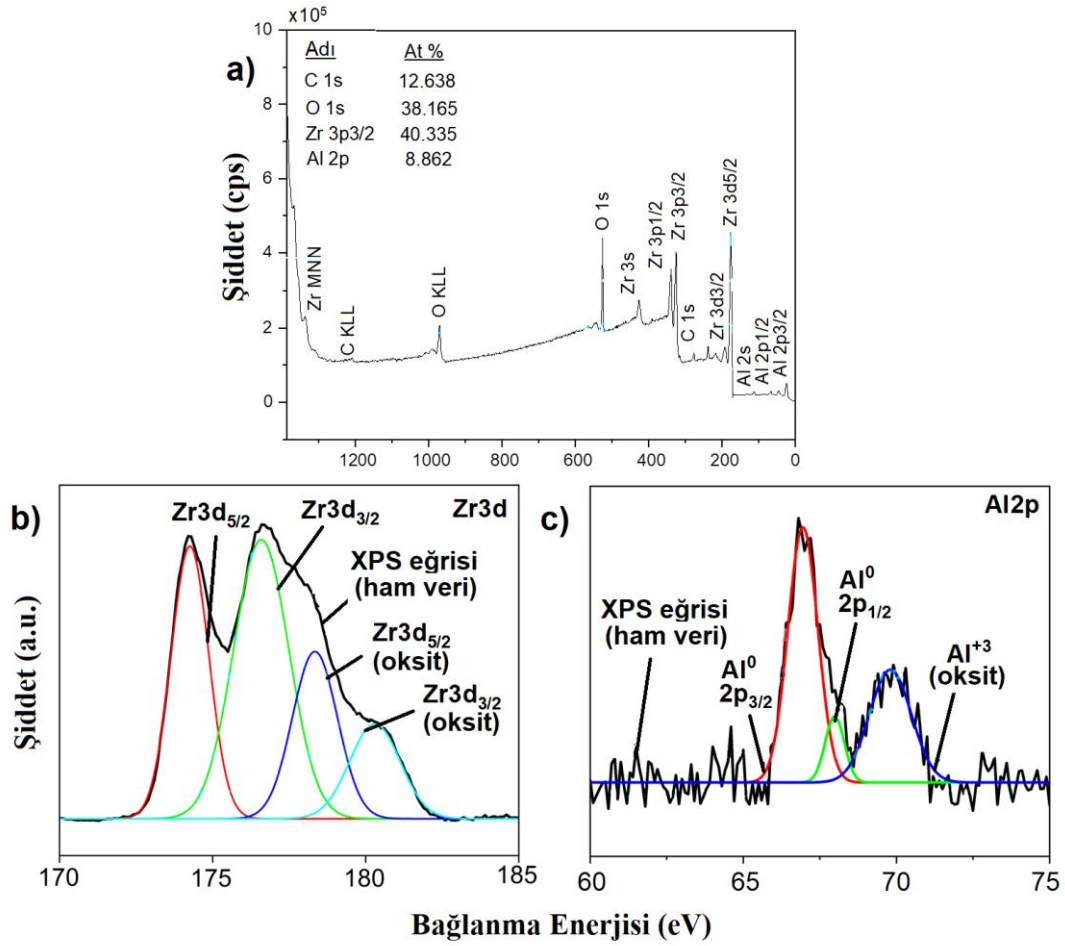
XPS Bulguları ve Tartışma

Zr-Al kaplamalar

XPS testleri film yüzeyine ait kimyasal yapı analizleri için kullanılmıştır. Bunun için yüzey ve yüzeye yakın bölgelerdeki elementlerin atomik yüzdeleri ile genel/kısmi spektrumlar tespit edilmiştir. Analizlerde karşılaşılan karbon ve oksijen bulaşmaları (contamination) sıçratma haznesinden veya XPS ortamından kaynaklanmıştır. Normalde elementlerin atomik yüzdeleri bu bulaşmalardan dolayı film yüzeyinden içeriye doğru değişir ve belli bir seviyeden sonra sabit kalır. Yani sıçratma yapılan ana elementler, yüzeyden derinliğe doğru giderek artarken oksijen ve karbon gibi bulaşma elementleri giderek azalır (Oleksak *et al.* 2015; Khan *et al.* 2019a; Khan *et al.* 2019b), hatta karbon kaybolur. Bu eğilim, yapılan bu çalışmada da

görülmüştür. 600 sn'lik (etching) derinlikteki XPS analizlerine ilaveten yüzeyden de analizler yapılarak yüzde oranları tespit edilmiş ve bu durum desteklenmiştir. Elde edilen verilerde genelde metalik pikler ve oksitlerinin bağlanma enerji değerleri, muhtemelen cihaz kalibrasyonundan dolayı literatür değerlerinden yaklaşık olarak 4-6 eV daha düşük bulunmuştur. Ancak aynı elementlerin iki ayrılmış pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkı, literatür değerlerine uygundur ($Zr3d_{5/2}$ ve $Zr3d_{3/2}$ arasındaki farkın 2.4 eV olması gibi) (Khan *et al.* 2019b).

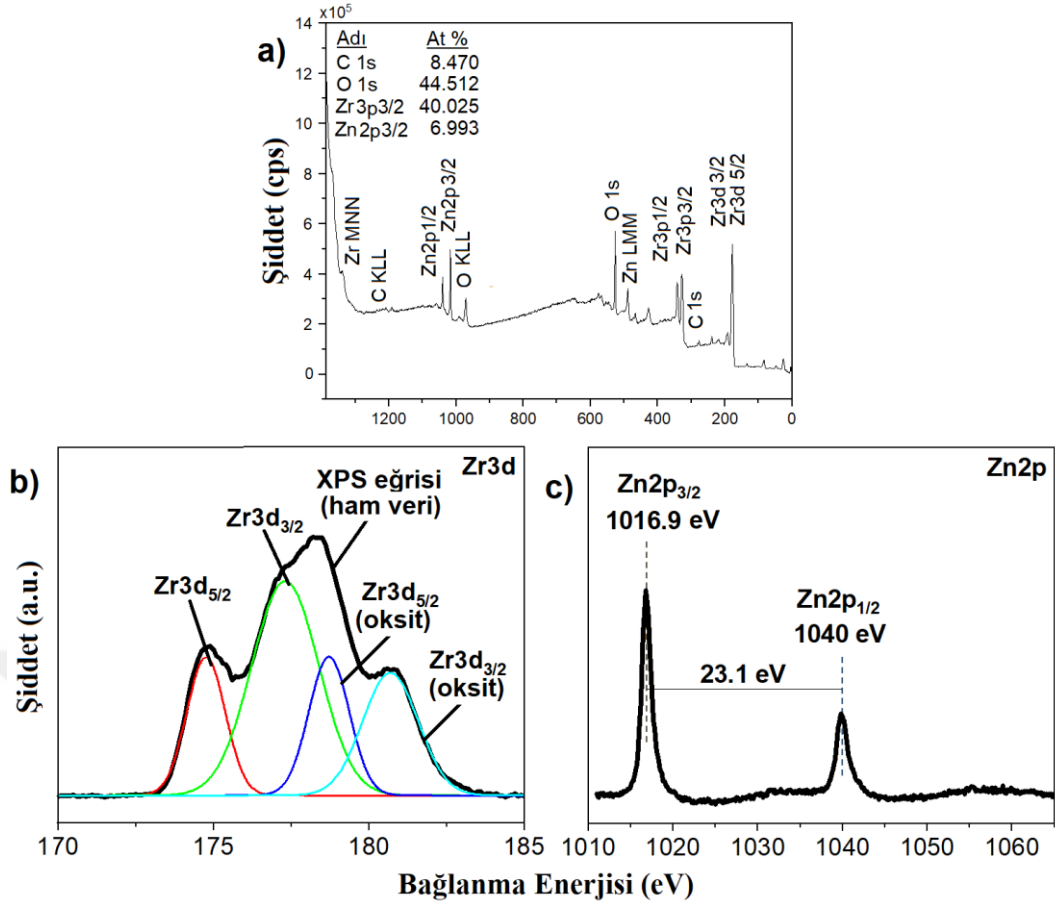
Zr-Al(M) ve Zr-Al kaplamalarının yüzeylerini oluşturan (100-55) tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS genel ve kısmi spektrumları Şekil 45'de gösterilmiştir. Ayrıca film yüzey analizi sonucunda C1s, O1s, $Zr3p_{3/2}$ ve $Al2p$ elementleri tespit edilmiş ve elementlerin yüzde oranları sırayla %35.183, %42.573, %16.923 ve %5.321 olarak bulunmuştur. Şekil 45.b'deki kısmi spektrumda, $Zr3d$ (Zr^0) ana metalik pikin $Zr3d_{5/2}$ ve $Zr3d_{3/2}$ şeklinde ikili pike ve oksitlerinin (Zr^{4+}) de $Zr3d_{5/2}$ (oksit) ve $Zr3d_{3/2}$ (oksit) şeklinde ikili oksit pike ayrıldığı, bunlara ait bağlanma enerjilerinin de sırayla 174.3 ve 176.7 eV (Moulder *et al.* 1992), 178.1 ve 180.5 eV (Kawashima *et al.* 2011; Chuang *et al.* 2017) olduğu tespit edilmiştir. Şekil 45.c'deki kısmi spektrumda ise, $Al2p$ (Al^0) ana metalik pikin $Al2p_{3/2}$ ve $Al2p_{1/2}$ ikili pike ayrıldığı ve oksitin ise (Al^{3+}) olarak tek pik şeklinde olduğu ve bunlara ait bağlanma enerjilerinin de sırayla 67, 68.1 ve 70 eV olduğu tespit edilmiştir (Moulder *et al.* 1992; Kumar and Biswas 2017).



Şekil 45. Zr-Al esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (100-55) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel, b) Zr3d, c) Al2p kısmi spektrumları.

Zr-Zn kaplamalar

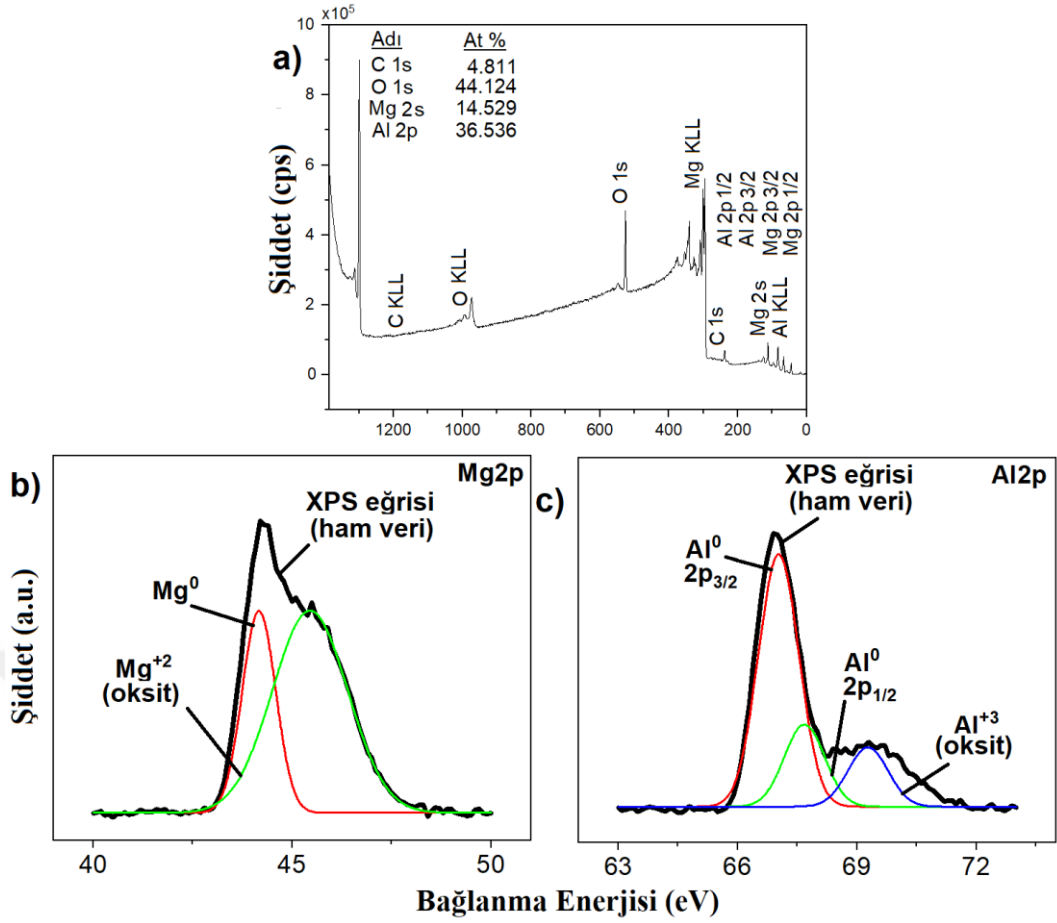
Zr-Zn(M) ve Zr-Zn kaplamalarının yüzeylerini oluşturan (100-65) tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS genel ve kısmi spektrumları Şekil 46'da gösterilmiştir. İlave olarak film yüzey analizi sonucunda C1s, O1s, Zr3p_{3/2} ve Zn2p_{3/2} elementleri tespit edilmiş ve elementlerin yüzde oranları sırayla %31.549, %46.308, %21.635 ve %0.508 olarak bulunmuştur. Şekil 46.b'deki kısmi spektrumda, Zr3d (Zr⁰) ana metalik pikin Zr3d_{5/2} ve Zr3d_{3/2} şeklinde ikili pike ve oksitlerinin (Zr⁴⁺) de Zr3d_{5/2}(oksit) ve Zr3d_{3/2}(oksit) şeklinde ikili oksit pike ayrıldığı, bunlara ait bağlanma enerjilerinin de sırayla 174.8 ve 177.2 eV, 178.5 ve 180.9 eV olduğu tespit edilmiştir. Şekil 46.c'deki kısmi spektrumda ise, Zn2p metalik pik, Zn2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2} şeklinde iki ayrı pik görüntüsündedir ve bunlara ait bağlanma enerjileri de sırayla 1016.9 ve 1040.0 eV olarak tespit edilmiştir. Bu durum Zn atomunun ZnO kafes bölgesinde olduğunu belirtir. İki pik arasındaki bağlanma enerjisi farkı 23.1 eV'dur ve bu ZnO'nin bir karakteristiğidir (Sahai and Goswami 2014).



Şekil 46. Zr-Zn esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (100-65) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel, b) Zr3d, c) Zn2p kısmi spektrumları.

Mg-Al kaplamalar

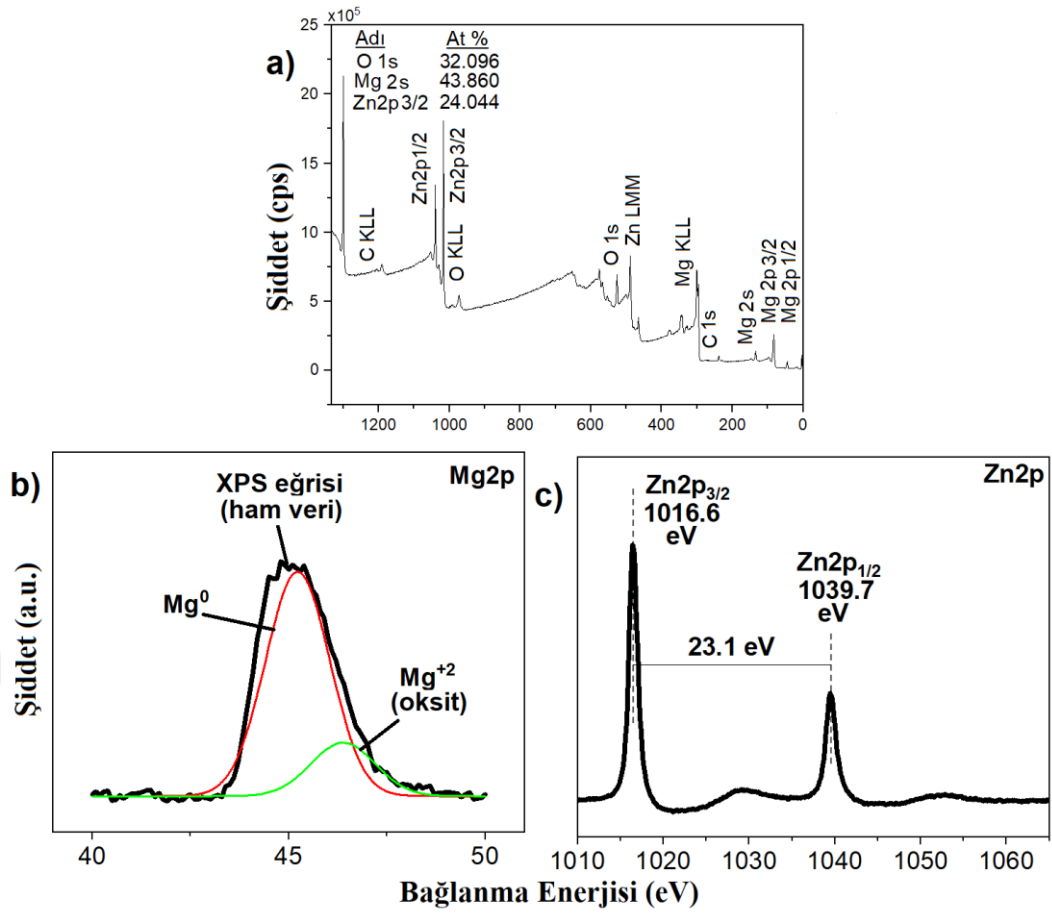
Mg-Al(M) ve Mg-Al kaplamalarının yüzeylerini oluşturan (60-40) tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS genel ve kısmi spektrumları Şekil 47'de gösterilmiştir. Ayrıca film yüzey analizi sonucunda C1s, O1s, Mg2s ve Al2p elementleri tespit edilmiş ve elementlerin yüzde oranları sırayla %40.864, %32.527, %21.259 ve %5.350 olarak bulunmuştur. Şekil 47.b'deki kısmi spektrumda, Mg2p (Mg^0) ana metalik pik ve oksitin (Mg^{2+}) bağlanma enerjilerinin sırayla 44.4 ve 45.6 eV (Zhang *et al.* 2021) olduğu tespit edilmiştir. Şekil 47.c'deki kısmi spektrumda ise, Al2p (Al^0) ana metalik pikin Al2p_{3/2} ve Al2p_{1/2} şeklinde ikili pike ayrıldığı ve oksitin ise (Al^{3+}) tek pik şeklinde olduğu ve bunlara ait bağlanma enerjilerinin de sırayla 67.1, 67.8 ve 69.9 eV olduğu tespit edilmiştir (Fernandez *et al.* 2021).



Şekil 47. Mg-Al esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (60-40) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel, b) Mg2p, c) Al2p kısmi spektrumları.

Mg-Zn kaplamalar

Mg-Zn(M) ve Mg-Zn kaplamalarının yüzeylerini oluşturan (70-45) tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS genel ve kısmi spektrumları Şekil 48'de gösterilmiştir. Ayrıca film yüzey analizi sonucunda C1s, O1s, Mg2s ve Zn2p_{3/2} elementleri tespit edilmiş ve elementlerin yüzde oranları sırayla %38.102, %27.204, %33.949 ve %0.745 olarak bulunmuştur. Şekil 48.b'deki kısmi spektrumda, Mg2p (Mg⁰) ana metalik pik ve oksitinin (Mg²⁺) bağlanma enerjilerinin sırayla 45.1 ve 46.3 eV (Zhang *et al.* 2021) olduğu tespit edilmiştir. Şekil 48.c'deki kısmi spektrumda ise, Zn2p metalik pik, Zn2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2} şeklinde iki ayrı pik görüntüsündedir ve bunlara ait bağlanma enerjileri de sırayla 1016.6 ve 1039.7 eV olarak tespit edilmişlerdir. Bu durum Zn atomunun ZnO kafes bölgesinde olduğunu belirtir. İki pik arasındaki bağlanma enerjisi farkı 23.1 eV'dur ve bu ZnO'nin bir karakteristiğidir (Sahai and Goswami 2014).



Şekil 48. Mg-Zn esaslı çok ve tek katlı kaplamaların yüzeylerini oluşturan (70-45) Watt tabakasına ait 600 sn'lik derinlikteki XPS a) genel ve b) Mg2p, c) Zn2p kısmi spektrumları.

Pürüzlülük, İslanabilirlik, Sertlik ve Kalınlık Bulguları ve Tartışma

Zr-Al kaplamalar

Bütün numunelerin üç boyutlu AFM yüzey görüntüleri ve pürüzlülük (3D profilometre) değerleri Şekil 50'de ve Tablo 7'de gösterilmiştir. R_a verilerinden Ti tabanın pürüzlülük değerinin Zr-Al(M)'dan düşük ve Zr-Al'dan daha yüksek olduğu, Zr-Al(M)'un ise bütün numuneler arasında en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir.

Katı yüzeyinde bulunan sıvı damlası genelde yüzeye tam yayılmaz ve kubbemsi bir şekil alır. Kubbenin katı yüzeye temas eden sınır kısmında, kubbe yüzeyine çizilen teğet ile katı yüzeyin sıvıyla temas ettiği yatay arasındaki açıya temas açısı denir. Temas açısı yüzeyin ıslanabilirliğinin ölçüsünü belirtir (Mcguire and Kirtley 1988; Tusek *et al.* 2001; Extrand 2002; Gancarz *et al.* 2002; Kaminska *et al.* 2002). Yüzey özellikleri temas açısını etkiler. Temas açısı arttıkça ıslanabilirlik azalır veya tersi söz konusudur (Decker *et al.* 1999). Su ile olan temas açısı 90°'den küçük olan malzemelere hidrofilik, 90°'den büyük olanlara ise hidrofobik malzeme denir (Özden *et al.* 1995). 0°'de sıvı yüzeye tamamen yayılır ve yüzeyi ıslatır. Yüzey enerjisi, birim alan başına düşen iş olarak ifade edilebilir ve yüzey ile biyolojik etkileşimler

arasında kuvvetli bir ilişki sağlayan parametredir (Ferreiros *et al.* 1989; Ratner 1996; Oh and Luner 1999; Chen *et al.* 2001; Kaminska *et al.* 2002). Temas açısı bilgisi, yüzey serbest enerjisi ve yüzey ıslanabilirliği hakkında bilgi veren kolay bir yöntemdir (Dhadwar *et al.* 2003).

Bütün numunelerin su ve PBS'deki temas açısı ölçümlerine ait görüntüler Şekil 51 ve Şekil 52'de, bunlara ve yüzey serbest enerjisine ait veriler de Tablo 7'de verilmiştir. Yüzey serbest enerjisi ve temas açısı değerleri doğal olarak ters orantılıdır. Damıtılmış su ile yapılan ölçümlerde en düşük temas açısı Ti'a, PBS ile yapılanda ise Zr-Al'a aittir. Zr-Al su ile Zr-Al(M) ise PBS ile en yüksek temas açısına sahiptirler. Her iki sıvının verilerinden, üç numunenin de hidrofobik olduğu (temas açısı > 90°), ancak her iki kaplamanın da Ti'un yüzey serbest enerjisini düşürüp temas açısını yükselterek hidrofobikliğini artırıcı etki yaptığı görülmüştür. Düşük yüzey serbest enerjisinin, pıhtılaşmaya yol açan pıhtı yuvarların (platelet) ve kanser hücrelerinin yüzeye tutunmasını önleyici etkisinden dolayı biyo uygulamalar için olumlu katkısından söz edilmiştir (Chang *et al.* 2018). Lee *et al.* (2017) ise anti mikrobiyel/bakteriyel etkinin kaplamadaki Cu/Ag elementlerinin yanı sıra ultra düz yüzey pürüzlülüğünden de kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Subramanian (2015) ve Javed *et al.* (2019), antibakteriyel özelliklerin düşük yüzey serbest enerjisinden dolayı hidrofobik yüzeylerde gelişebileceğini göstermişlerdir. Chu *et al.* (2014a) oldukça düz yüzeyin ve hidrofobik özelliğin tek başına antibakteriyel gelişim üzerinde yeterli olmadığı ve iyon salınımının da önemli bir rol oynadığından bahsetmişlerdir. Chiang *et al.* (2010) ve Chu *et al.* (2014b) ise antibakteriyel özelliklerin gelişimini amorf pürüzlü yüzeye, hidrofobikliğe ve Cu iyon salınımına atfetmişlerdir. Lee *et al.* (2017), Chang *et al.* (2018) ve Bih-Show *et al.* (2019) yaptıkları çalışmalarda, temas açısının pürüzlülükle ters orantılı bir eğilime sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra, Wenzel (1936), pürüzlü yüzeyin geometrik (düz) yüzeyden daha büyük ebatta olduğundan yola çıkarak temas açısının pürüzlü yüzeyde daha büyük olacağını teorik olarak ifade etmiştir. Meiron *et al.* (2004) ise yaptığı çalışmasında Wenzel'e paralel olarak temas açısının pürüzlülükle arttığını iddia etmiştir. Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al numunelerinin PBS ile ölçülen temas açıları, pürüzlülük değerleriyle paralellik göstermiştir. Ancak damıtılmış su için bu durum aynı sonuçları vermemiştir. Dolayısıyla pürüzlülükle temas açısı arasında doğrudan bir ilişki olmadığı ve pürüzlülüğün temas açısı üzerindeki etkin parametrelerden sadece biri olabileceği anlaşılmıştır.

Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al numunelere ait mikrosertlik verileri Şekil 49 ve Tablo 7'de verilmiştir. Amorf yapılarda plastik deformasyon mekanizması oda sıcaklığında esasen kayma bantlarından ileri gelmektedir. Çok katlı yapılarda, tabakalar arasındaki ara yüzeyler engel işlevi görerek kayma bantlarının hareketini ve ilerlemesini önlerler ve böylece sertlik artışına

sebepe olurlar (Zhou *et al.* 2019). Ayrıca çok katlı yapıdaki (100-25) tabakasının amorf matrisinde daha fazla oranda kristal yapılar bulunmaktadır. Bu lokal kristaller amorf matris içinde kayma bantlarının hareketini engelleyerek sertlik artışına sebep olurlar. Bundan dolayı, Zr-Al(M) kaplamalı numune en yüksek mikrosertliğe sahiptir. Ti ile Zr-Al kaplanmış numunenin sertlik değerleri ise hemen hemen aynıdır. Bütün filmlere ait kalınlık değerleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Numunelerin ıslanabilirlik, pürüzlülük, sertlik ve kalınlık değerleri.

Parametre	CA _{SU} (°)	SFE _{SU} mN/m	CA _{PBS} (°)	SFE _{PBS} mN/m	Ra (μm)	Sertlik (HV)	Kalınlık (μm)
Ti	97.1	24.8	98.9	23.8	0.380	188±25	-
Zr-Al(M)	98.2	24.2	104.4	20.4	0.388	244±35	1.719
Zr-Al	103.3	21.0	97.4	24.7	0.367	186±20	1.563
Zr-Zn(M)	98.6	24.0	97.6	24.6	0.357	229±8	1.671
Zr-Zn	93.9	26.8	102.8	21.3	0.365	181±8	1.753
Mg-Al(M)	108.9	17.7	114.3	14.6	0.361	160±5	0.763
Mg-Al	119.1	12.1	107.2	18.7	0.374	156±11	1.087
Mg-Zn(M)	111.3	16.3	99.4	23.4	0.334	209±25	2.378
Mg-Zn	114.6	14.5	108.9	17.7	0.323	173±15	2.133

Zr-Zn kaplamalar

R_a verilerinden taban Ti’un pürüzlülük değerinin Zr-Zn(M) ve Zr-Zn’dan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. En düşük değer ise Zr-Zn(M)’ya aittir.

Damıtılmış su ile yapılan ölçümlerde en büyük temas açısının Zr-Zn(M)’ye, PBS ile yapılan ölçümler de ise en büyük değer Zr-Zn’ye ait olduğu görülmüştür. Her iki sıvı damlacığının verileri, üç numunenin de hidrofobik olduğunu belirtmiştir. Zr-Zn(M) su ile Zr-Zn ise PBS ile Ti’un temas açısını artırıp yüzey enerjisini düşürerek hidrofobikliğini artırmıştır. Ancak su ile yapılan testte Ti’un hidrofobikliğini Zr-Zn’nun düşürdüğü, PBS ile yapılanda ise Zr-Zn(M)’nin düşürdüğü görülmüştür. Ti, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn numunelerinin damıtılmış su ve PBS ile ölçülen temas açılarının pürüzlülük değerleriyle paralel bir değişim göstermemesinden dolayı, pürüzlülükle temas açısı arasında doğrudan bir ilişki olmadığı anlaşılmıştır.

Zr-Zn(M) kaplamalı numune, çok katlı yapısı ve lokal kristalleri fazla olan (80-20) tabakasına sahip olmasından dolayı mikrosertliği en yüksek numunedir. Ti’un mikrosertliği ise Zr-Zn ile kaplanmış numunenin sertliğinden bir miktar yüksektir.

Mg-Al kaplamalar

Mg-Al(M)'un R_a pürüzlülük değeri Ti ve Mg-Al'dan daha düşük, Ti'un değeri ise en büyük olarak elde edilmiştir.

Damıtılmış su ile yapılan ölçümlerde en büyük temas açısının Mg-Al'a, PBS ile yapılan ölçümler de ise en büyük değerin Mg-Al(M)'a ait olduğu görülmüştür. Her iki sıvıdaki verilerden, üç numunenin de hidrofobik olduğu belirlenmiştir. Her iki film kaplama da hem su hem de PBS ile yapılanlarda Ti'un temas açısını artırıp yüzey enerjisini düşürerek hidrofobikliğini artırmıştır. Su ile en fazla artıran Mg-Al, PBS ile en fazla artıran ise Mg-Al(M) olmuştur. Ti, Mg-Al(M) ve Mg-Al numunelerinin damıtılmış su ve PBS ile olan temas açıları, R_a pürüzlülük değerleriyle bir paralellik göstermemiş ve aralarında doğrudan bir ilişki saptanmamıştır.

Mg-Al(M) kaplamalı numunenin mikrosertliği, çok katlı yapıya ve lokal kristalleri fazla olan (80-20) tabakasına sahip olmasından dolayı Mg-Al'den biraz daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca Mg-Al(M)'un sertliği Zr esaslı çok katlılardan daha düşüktür. Ti'un mikrosertliği ise her iki kaplamadan daha yüksek elde edilmiştir. Mg-Al(M) ve Mg-Al arasındaki sertlik farkının diğer çok ve tek katlılar arasındaki farktan daha küçük çıkmasının sebepleri; film kalınlığının diğerlerinden daha düşük olması ve dolayısıyla çok katlı Mg-Al(M)'un tabaka sayısının diğer çok katlıların tabaka sayısından daha az olması, daha fazla kristal içeren Al esaslı (80-20) tabakasının kalınlığının, (60-40) tabakasından oransal olarak (Zr-Zn(M) hariç) öteki çok katlılara göre daha az olması ve Mg ile Al elementlerinin sertlik değerlerinin birbirine yakın olması (Anonymous, 2022b) gösterilebilir.

Mg-Zn kaplamalar

Ti'a ait R_a pürüzlülük değeri Mg-Zn(M) ve Mg-Zn'dan daha yüksektir. Bütün kaplamalar içinde en düşük değer ise Mg-Zn'ya aittir.

Damıtılmış su ve PBS ile olan ölçümlerde en büyük temas açısının Mg-Zn'ya ait olduğu görülmüştür. Her iki sıvı ile olan verilerden, üç numunenin de hidrofobik olduğu belirlenmiştir. Her iki film kaplama da hem su hem de PBS ile Ti'un temas açısını artırıp yüzey enerjisini düşürerek hidrofobikliğini artırmıştır. Su ve PBS ile en fazla artıran Mg-Zn olmuştur. Ti, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn numunelerinin damıtılmış su ve PBS ile olan temas açıları sırayla artarken, pürüzlülük değerleri azalmış, yani tezat bir ilişki göstermişlerdir.

Mg-Zn(M) kaplamalı numunenin, çok katlı yapısından ve lokal kristalleri fazla olan (90-20) tabakasına sahip olmasından dolayı mikrosertliği en yüksek numunedir. (90-20) ikincil

tabakasının kalınlığının birincil (70-45) tabakasına göre daha yüksek oluşu, sertliği artırıcı etki yapmıştır. Ti'un mikrosertliği ise Mg-Zn ile kaplanmış numunenin sertliğinden daha yüksektir.

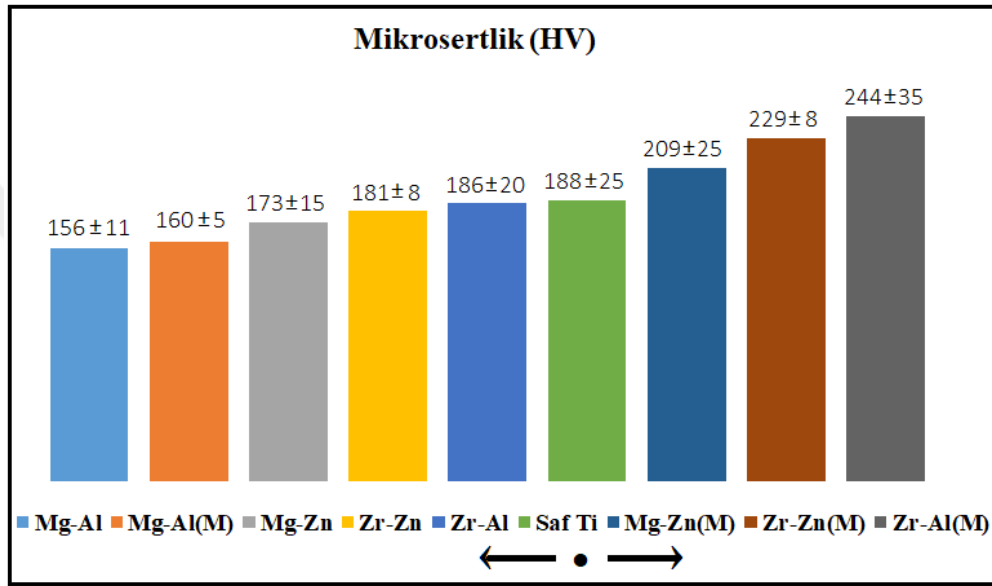
Zr esaslı kaplamalarda Al ilaveli olanlar, Zn ilaveli olanlara göre daha serttir. Ancak Mg esaslı kaplamalarda bu durum tam tersinedir.

Şekil 53.a'da film kalınlığının pürüzlülükle değişimi verilmiştir. Çok ve tek katlı aynı tür filmlerden Mg ve Zr esaslı olan kaplamaların kalınlıklarının pürüzlülükle paralel arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla kalınlıkla pürüzlülük arasında doğrudan bir ilişki söz konusu olduğundan dolayı, kalınlık artışının pürüzlülüğü artırdığı söylenebilir. Şekil 53.b'de film kalınlığının su ile yapılan temas açısına göre değişimi verilmiştir. Sadece Mg-Al esaslı olan numunelerde film kalınlığı artarken temas açısı da paralel olarak artmıştır. Diğer kaplamalarda bunun tersi söz konusudur. Bu yüzden, kalınlıkla pürüzlülük genelde azalmış olmasına rağmen film kalınlığının temas açısını hangi yönde etkileyeceği ve aralarında kesin bir ilişkinin varlığı tespit edilememiştir. Şekil 53.c'de film kalınlığının PBS ile yapılan temas açısına göre değişimi verilmiştir. Mg esaslı filmlerde kalınlık artarken temas açısı düşmüş, Zr esaslı olanların kalınlık ile temas açısı değerleri paralel olarak artış göstermiştir. Bu yüzden, kalınlığın temas açısını tamamen artırıcı veya azaltıcı bir etkisinden söz edilememesine rağmen Mg esaslı kaplamalarda kalınlık artışının temas açısını düşürdüğü, Zr esaslı olanlarda ise artırdığı söylenebilir.

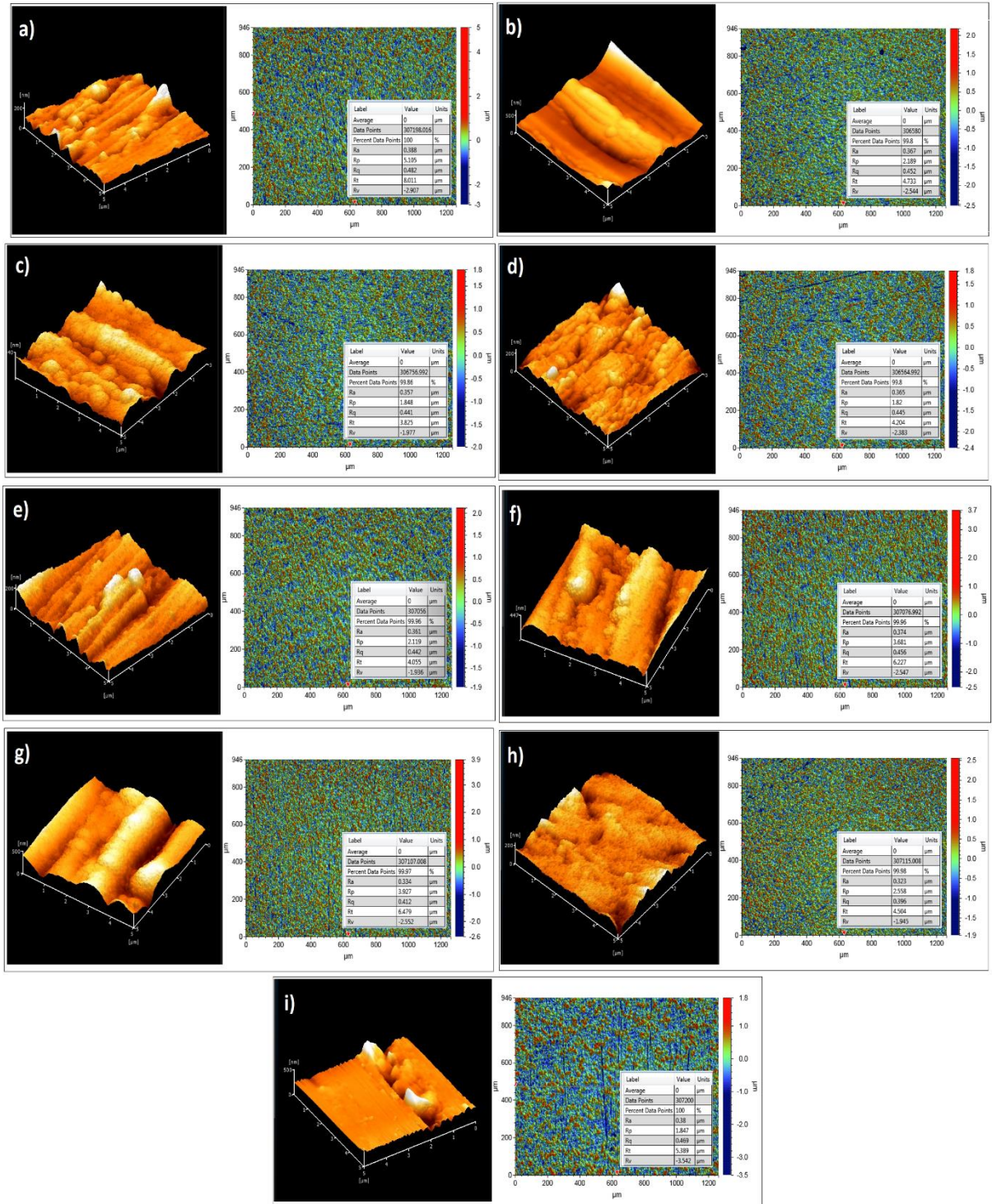
Şekil 54.a'da film pürüzlülüğü ve su ile elde edilen temas açısı değerleri arasındaki ilişki verilmiştir. Mg-Al esaslı kaplamalarda pürüzlülük artışı ile temas açısı artmış, diğer bütün kaplamalarda ise temas açısı azalmıştır. Dolayısıyla pürüzlülük artışının temas açısını tek bir yönde etkilediği söylenemez. Ancak genelde paralel azalış vardır denebilir. Şekil 54.b'de ise film pürüzlülüğü ve PBS ile elde edilen temas açısı değerleri arasındaki ilişki verilmiştir. Mg esaslı kaplamalarda pürüzlülük artarken temas açısı değerleri düşmüş, Zr esaslı kaplamalarda ise tam tersi olmuştur. Bu durumda, pürüzlülük ve PBS ile elde edilen temas açısı arasındaki ilişki Mg veya Zr esaslı olma durumuna göre değişkenlik göstermiş ve doğrudan bir ilişkinin varlığı tespit edilememiştir.

Şekil 55.a ve Şekil 55.b'de bütün numunelere ait pürüzlülük değerlerinin su ve PBS'deki temas açılarıyla olan ilişkisi, Ti referans veri kabul edilerek oluşturulmuştur. Kaplamaların Ti'a göre pürüzlülük ve temas açısı değişimleri gözlenmiştir. Şekil 55.a'da Ti'a göre Zr-Al(M)'un pürüzlülük değeri artarken temas açısı da artmıştır. Zr-Zn kaplamasının ise pürüzlülüğü azalırken temas açısı da azaltmıştır. Bu iki kaplama haricindekilerde pürüzlülük azalışı temas açısını artırıcı etki yapmıştır. Yine bu grafikten de pürüzlülüğün temas açısını kesin olarak artırdığı veya azalttığı şeklinde bir durumda bahsedilemez. Ancak sekiz filmden altısında pürüzlülük azalışının temas açısı artışına karşılık geldiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla

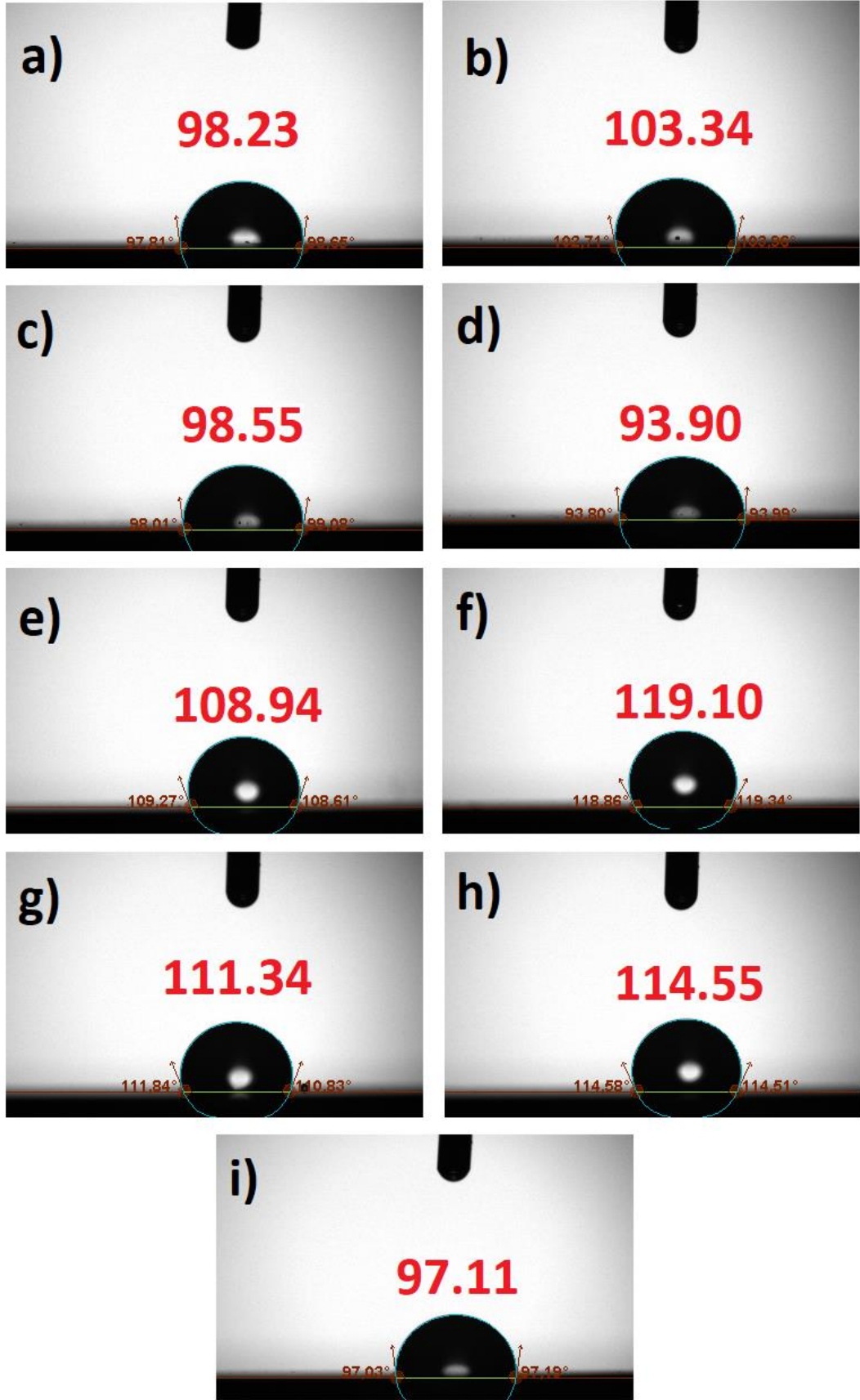
Ti'a göre pürüzlülük azalışı temas açısını genellikle artırmıştır denebilir. Şekil 55.b'de Ti'a göre Zr-Al(M)'un pürüzlülük değeri ile birlikte temas açısı yine artmıştır. Zr-Zn(M) ve Zr-Al kaplamaları ise Ti'un pürüzlülüğünü ve temas açısını azaltmışlardır. Bu iki kaplama haricindekiler pürüzlülük azalışıyla birlikte temas açısını artırıcı etki yapmışlardır. Bu grafikten de pürüzlülüğün temas açısını kesin olarak artırdığı veya azalttığı şeklinde bir durumda bahsedilemez. Ancak sekiz filminden beşinde pürüzlülük azalışının temas açısını artırıcı bir davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu vesileyle burada da Ti'a göre pürüzlülük azalışı temas açısını genellikle artırmıştır denebilir.



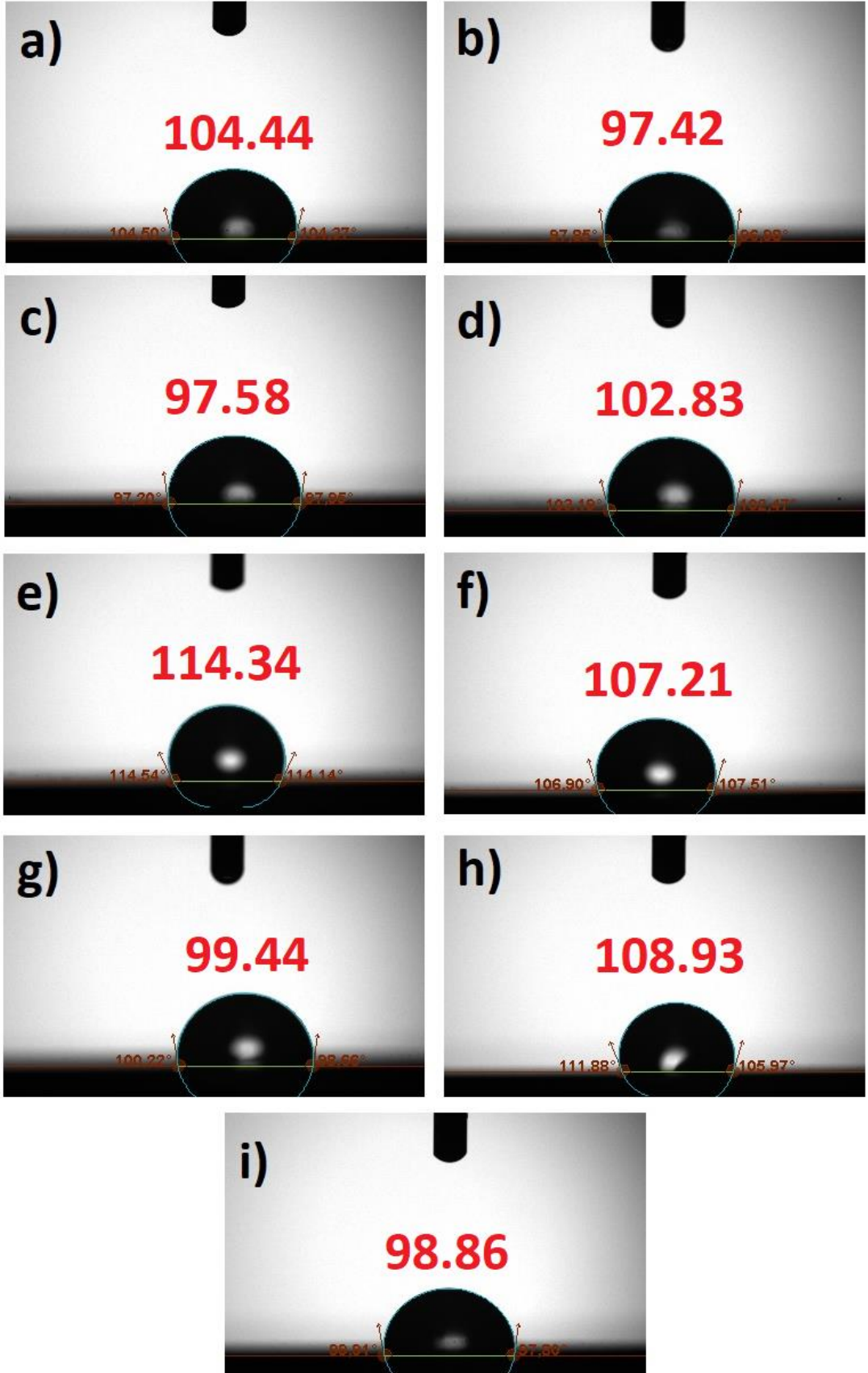
Şekil 49. Ticari saf Ti ve film kaplamalara ait Vickers mikrosertlik değerleri.



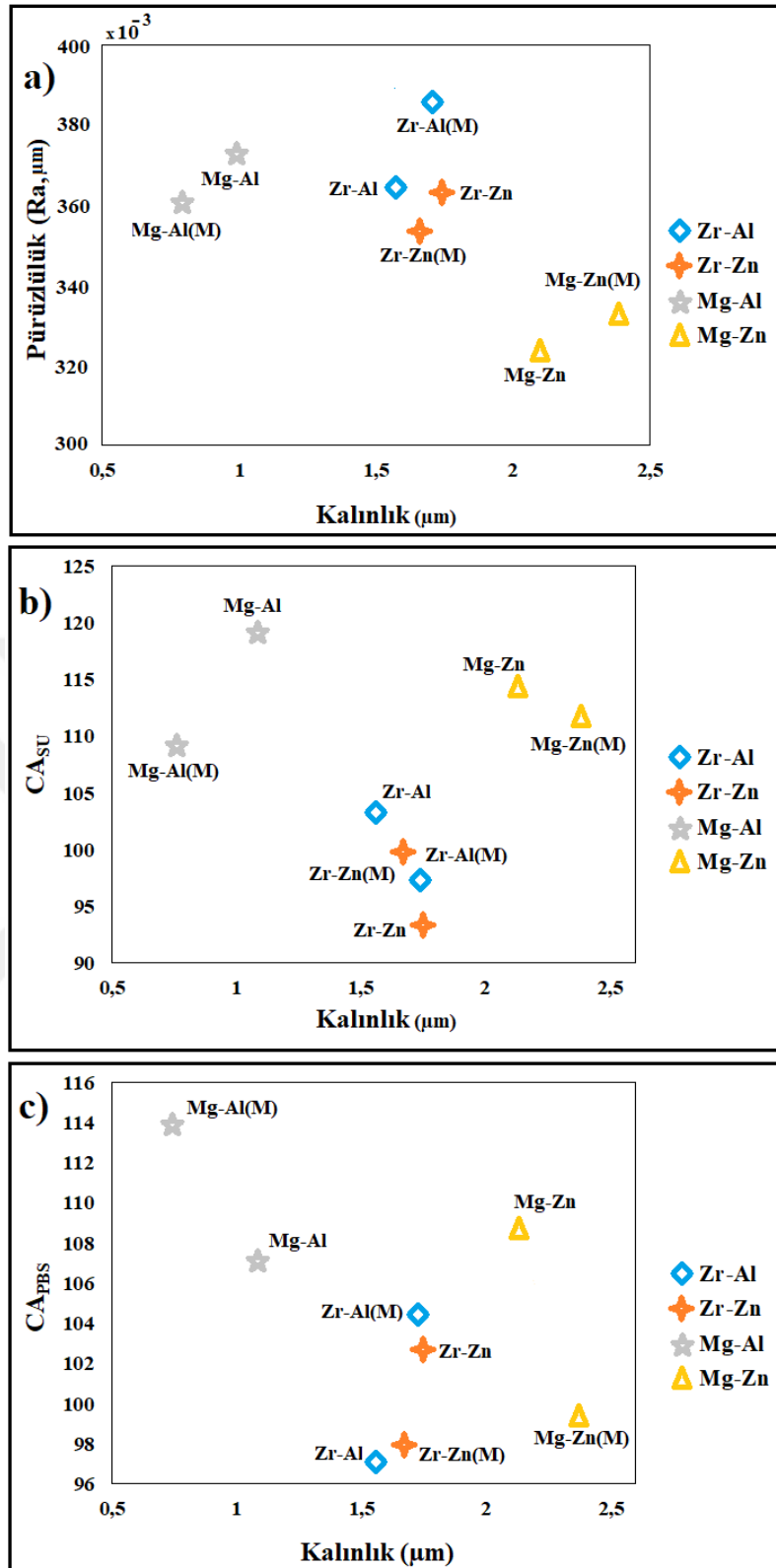
Şekil 50. a) Zr-Al(M), b) Zr-Al, c) Zr-Zn(M), d) Zr-Zn, e) Mg-Al(M), f) Mg-Al, g) Mg-Zn(M), h) Mg-Zn ve i) ticari saf Ti numunelere ait yüzeylerin sırayla; 3 boyutlu AFM görüntüleri ve 3 D profilometre ile elde edilmiş yüzey pürzlülük değerleri.



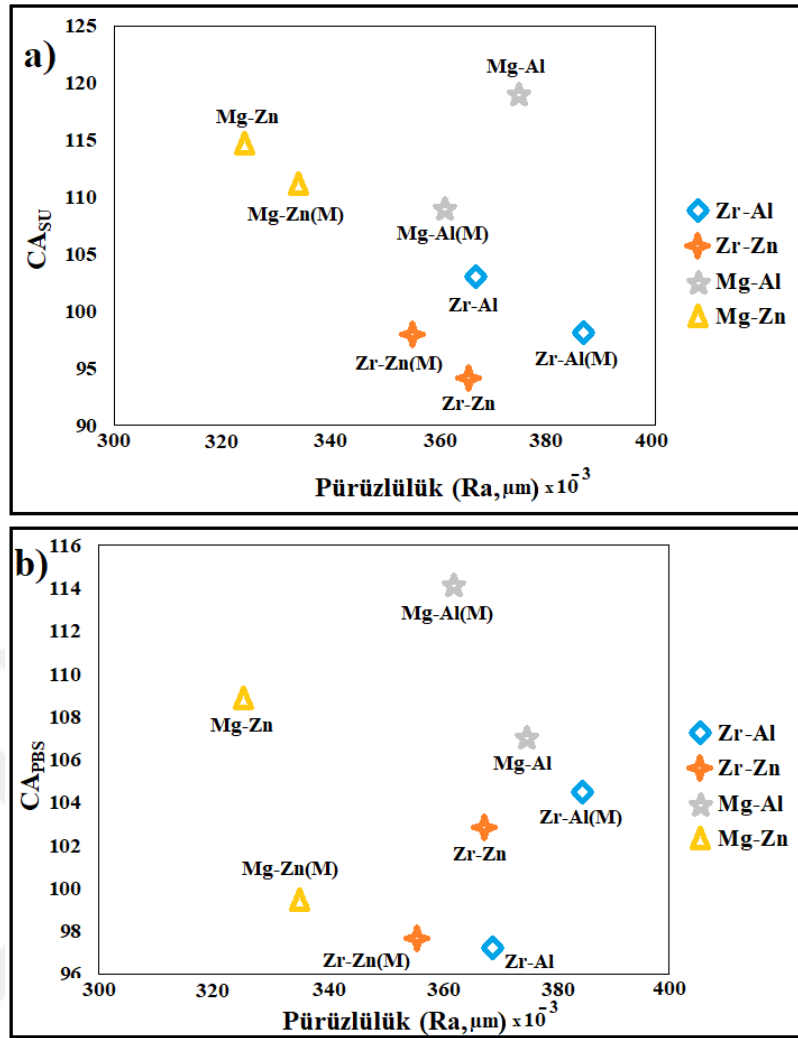
Şekil 51. a) Zr-Al(M), b) Zr-Al, c) Zr-Zn(M), d) Zr-Zn, e) Mg-Al(M), f) Mg-Al, g) Mg-Zn(M), h) Mg-Zn ve i) ticari saf Ti numunelere ait damıtılmış sudaki temas açısı görüntü ve değerleri.



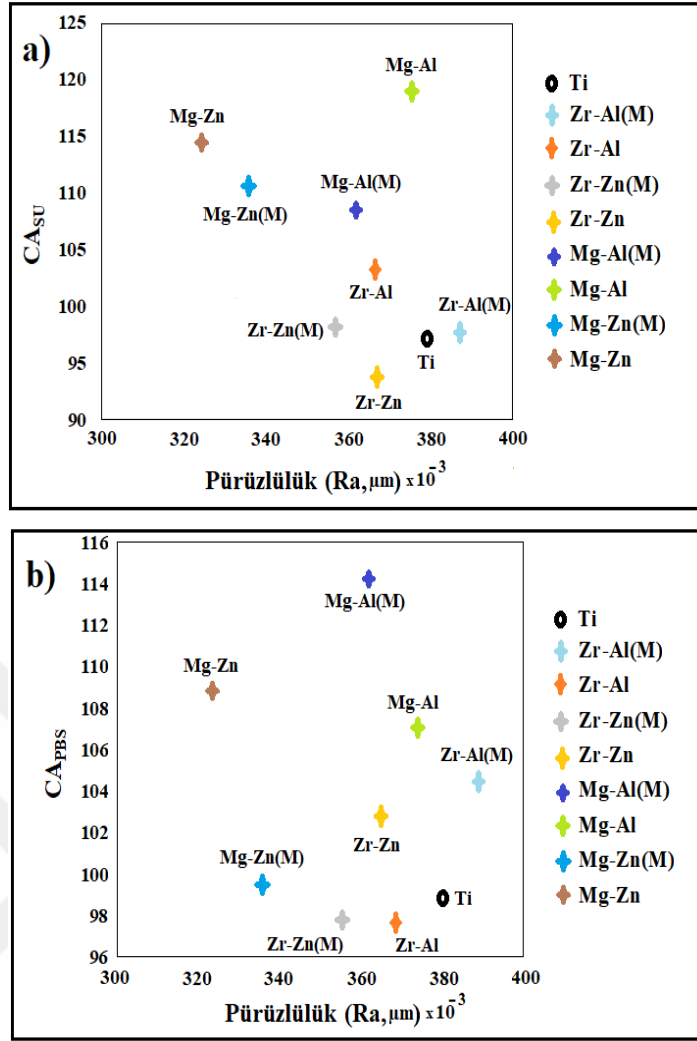
Şekil 52. a) Zr-Al(M), b) Zr-Al, c) Zr-Zn(M), d) Zr-Zn, e) Mg-Al(M), f) Mg-Al, g) Mg-Zn(M), h) Mg-Zn ve i) ticari saf Ti numunelere ait PBS'deki temas açısı görüntü ve değerleri.



Şekil 53. Aynı tür kaplamalarda film kalınlıklarının a) pürüzlülük ile b) su ve c) PBS damlacıklarıyla elde edilen temas açısı değerlerine göre değişimleri.



Şekil 54. Aynı tür kaplamalardaki yüzey pürüzlülüklerinin a) su ve b) PBS damlacıklarıyla elde edilen temas açısı değerlerine göre değişimleri.



Şekil 55. Ticari saf Ti'un değerlerine kıyasla, film pürüzlülüklerinin temas açısı (a;su ve b;PBS) değerlerine göre değişimleri.

Aşınma Bulguları ve Tartışma

Zr-Al kaplamalar

Tribolojik özellikler, PBS ortamında ileri-geri (reciprocating) aşınma metodu kullanılarak elde edilmiştir. Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al'a ait sürtünme katsayısı-zaman grafiği Şekil 56'da gösterilmiştir. Başlangıçta kısa bir değişkenlikten sonra, sürtünme katsayısı değerleri kararlı bir durumda devam etmiştir. Fakat Ti haricinde, PP diyagramından da gözlendiği gibi, yüzeyde oluşan oksit tabakasının düzenli olarak pasifleşme/kırılma durumundan dolayı Zr-Al(M) ve Zr-Al eğrileri dalgalanma göstermiştir. Bu durum, pasifleşme/kırılma esnasında yanal kuvvetin değişmesinden dolayıdır (Zhou *et al.* 2019). Ayrıca çok katlı Zr-Al(M)'daki dalgalanmaya, aşınma sırasında batıcı ucun farklı tabakalar arasındaki geçişinin de katkısı olmuştur. İlaveten, film yapısındaki boşluk ve düzensizlikler de dalgalanma üzerinde etkiye sahiptir. Korozyon ortamında, Tablo 8'deki aşınma oranlarından da (wear rate) görüldüğü üzere, aşınma testi sırasında film yüzeyleri korozyon ve aşınmaya beraber maruz kalmışlardır. I_{corr} ve

korozyon hızı (corrosion rate) değerleri de aşınma oranı sonuçlarını desteklemektedirler, yani korozyon aktivitesi yavaşsa, aşınma oranı daha düşüktür. Aşınma oranı hesabı (2) formülünde gösterilmiştir;

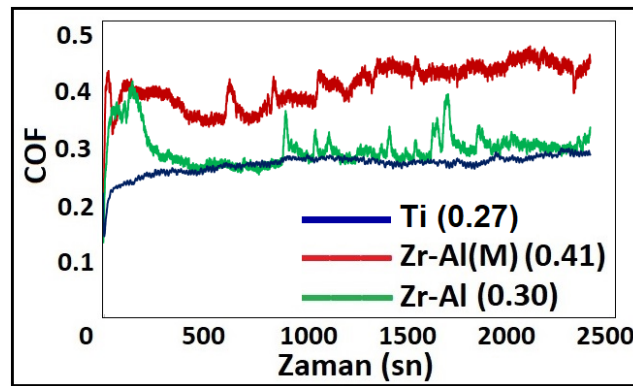
$$Q = \frac{V}{F.S} (\text{mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}) \quad (2)$$

Archard teorisine göre (Archard 1953; Zhou *et al.* 2019; Wang *et al.* 2020b), daha sert malzeme daha yüksek aşınma direncine sahiptir (Lai *et al.* 2018). Çözelti ortamında bile Ti haricinde, filmlerde bu gözlenmiştir. PP grafiğinde, Ti sağlam bir şekilde pasifleşmiştir, yani kırılma olmamıştır ve bu durum daha düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranına sebep olmuştur. Atmosferik şartlarda genelde daha düşük temas alanından dolayı daha sert yüzey daha düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranı sağlar. Normalde sıvı ortam, ıslak sürtünmeden dolayı yağlayıcı gibi davranarak malzemenin sürtünme katsayısını düşürür. Ancak elde edilen verilerden, en sert olan Zr-Al(M)'nin, PBS ortamında en düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranına sahip olmadığı anlaşılmıştır. Aksine Ti en düşük değerlere ve en dar aşınma izine sahiptir. Bu durum, aşınma mekanizması üzerinde mekanik ve kimyasal etkinin birlikteliğiyle izah edilebilir. Bu şart altında, PBS ortamında atmosferik şartlardaki gibi sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasında tamamen birbirlerine bağlı doğrudan bir ilişki görünmemektedir. Zr-Al(M) en yüksek sürtünme katsayısına sahip olmasına rağmen, aşınma oranı en yüksek olan değildir (Cai *et al.* 2017), aksine Zr-Al'den daha düşüktür ve Zr-Al'nin sürtünme katsayısı Ti'a yakındır. Dahası, sürtünme katsayısı yanal kuvvetin normal kuvvete oranı şeklinde izah edilir (Cai *et al.* 2017; Sahu *et al.* 2018) ve yanal kuvvetin oldukça düşük yükler altındaki değişimi ıslak ortamda önemlidir. Bu durumda, Rs ve pasifleşme/kırılma mekanizması, sürtünme katsayısının artışına sebep olan batıcı ucun yanal hareketine direnir (Cai *et al.* 2017). Zr-Al(M) daha sert olduğu için PBS de bile Zr-Al'dan daha az aşınma oranına sahiptir, yani sertlik, korozif çözelti ortamının etkisine rağmen baskın bir karakter olarak kalabilmiştir. Aşınma mekanizmasını daha ileri düzeyde araştırmak için SEM analizleri de yapılmıştır. SEM ve üç boyutlu görüntülerde (Şekil 57.a ve b), Ti'un aşınma izi neredeyse yok denecek düzeydedir. PP, Nyquist ve Bode sonuçlarından, pasif tabakadan dolayı Ti'un aşınma mekanizmasının abrazif ve korozif (oksidatif) olduğu söylenebilir. SEM'de gösterildiği üzere, zayıf iki-cisimli (two body) ana aşınma oluşunda, üç-cisimli (third body) abrazif aşınma izi ve hafif plastik deformasyon oluşmuştur ve bu, üç boyutlu görüntülerde de mevcuttur. Daha soy Ti ve sağlam Ti-oksit pasif tabakası, daha iyi aşınma ve korozyon özelliklerine sebep olmuştur, hatta sürtünme katsayısındaki dalgalanmayı da önlemiştir. Plastik deformasyon, Zr-Al(M) ve Zr-Al'un her ikisinde korozif (oksidatif) ve abrazif aşınma mekanizmalarıyla oluşmuştur. Plastik deformasyon sonucunda, bazı Zr ve Al esaslı metal ve metalik oksit kalıntılar her iki

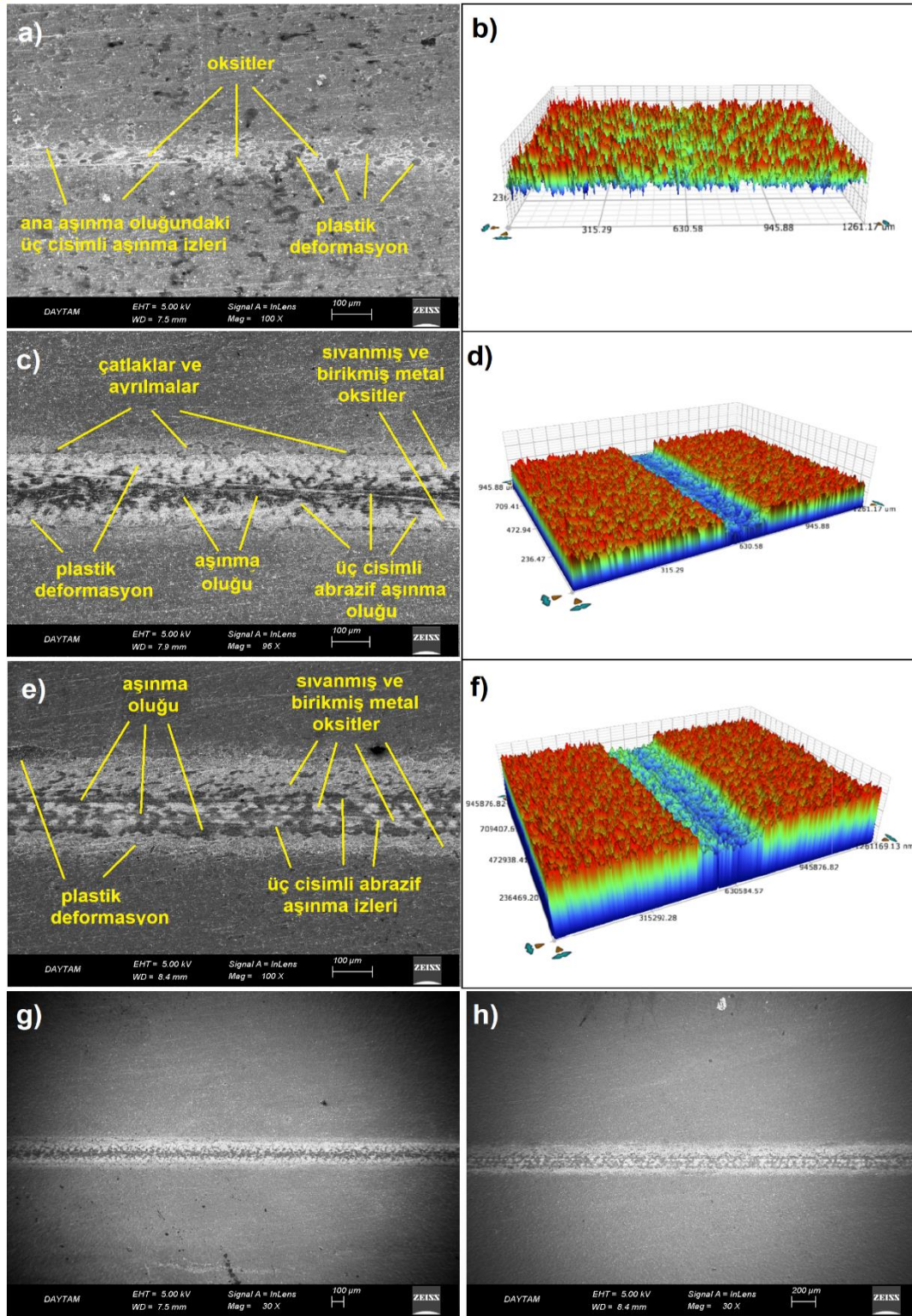
numunenin de ana aşınma oluşunun her iki yanında birikmiş ve sıvanmıştır ve bu durum sünek (ductile) malzemelerin aşınma mekanizmasının belirtisidir (Zhou *et al.* 2019). Her iki filmin SEM görüntüsünde, iki-cisimli ana aşınma oluşunda, Zr-Al(M)'de daha belirgin olmak üzere, üç-cisimli abrasif aşınma izleri görülmüştür. Zr-Al(M)'a ait görüntüde ana aşınma oluşunun her iki yanında bazı çatlaklar ve ayrılmalar görülmüştür, bunlar Zr-Al(M)'un Zr-Al'dan daha sert ve dolayısıyla daha kırılkan film olmasından kaynaklanmıştır. Daha sert film oluşu, aşınma izinin Zr-Al'den daha dar olmasına sebep olmuştur (Sahu *et al.* 2018). Zr-Al'un Zr-Al(M)'den daha sünek olması ve gevrek kırılma durumunun olmaması nedeniyle, ana aşınma oluşunda düşük sürtünme katsayısına sebep olan, tamamen kopmamış veya sıvanmış bazı kalıntı metal-oksit kısımlar görülmüştür. Ayrıca, Zr-Al(M)'daki gibi yapısında farklı tabakalar arası geçişin olmaması ve ana aşınma oluşunda (Şekil 57.g ve h) Zr-Al(M)'a göre metal-oksit bölgelerinin çok olması, Zr-Al'un daha düşük sürtünme katsayısına sebep olmuştur. E_{corr} değerleri de Ti'dan sonra Zr-Al'un, Zr-Al(M)'dan daha soy olduğunu göstermiştir. Ayrıca, aşınma oranıyla paralel olan korozyon hızı ve I_{corr} değerleri (Tablo 9), korozyon ortamının aşınma mekanizmasını nasıl etkilediğini gayet açık bir şekilde belirtmiştir.

Tablo 8. İleri-Geri Aşınma (Q,COF) ve Çizik Testi (L_{c1}, L_{c2}) Sonuçları

Parametre	Q ($\times 10^{-4}$) ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$)	COF	L_{c1} (N)	L_{c2} (N)
Ti	1.17	0.27	-	-
Zr-Al(M)	5.96	0.41	0.29	3.84
Zr-Al	7.88	0.30	0.21	6.00
Zr-Zn(M)	8.13	0.34	0.43	4.56
Zr-Zn	11.86	0.30	0.29	6.00
Mg-Al(M)	4.62	0.26	0.36	-
Mg-Al	5.17	0.32	0.40	10.7
Mg-Zn(M)	41.25	0.28	0.14	21.4
Mg-Zn	8.22	0.39	0.36	33.4



Şekil 56. Ticari saf Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.

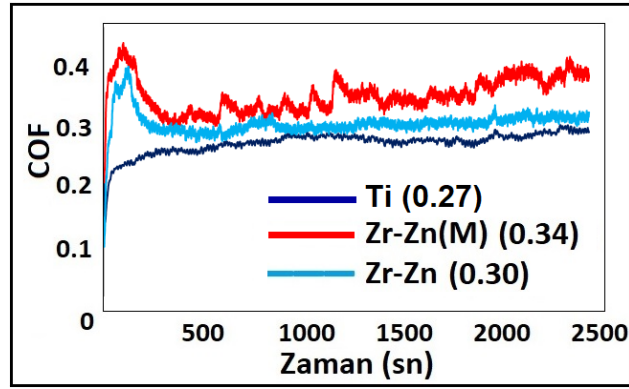


Şekil 57. Ticari saf Ti (a,b), Zr-Al(M) (c,d,g) ve Zr-Al (e,f,h)'a ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.

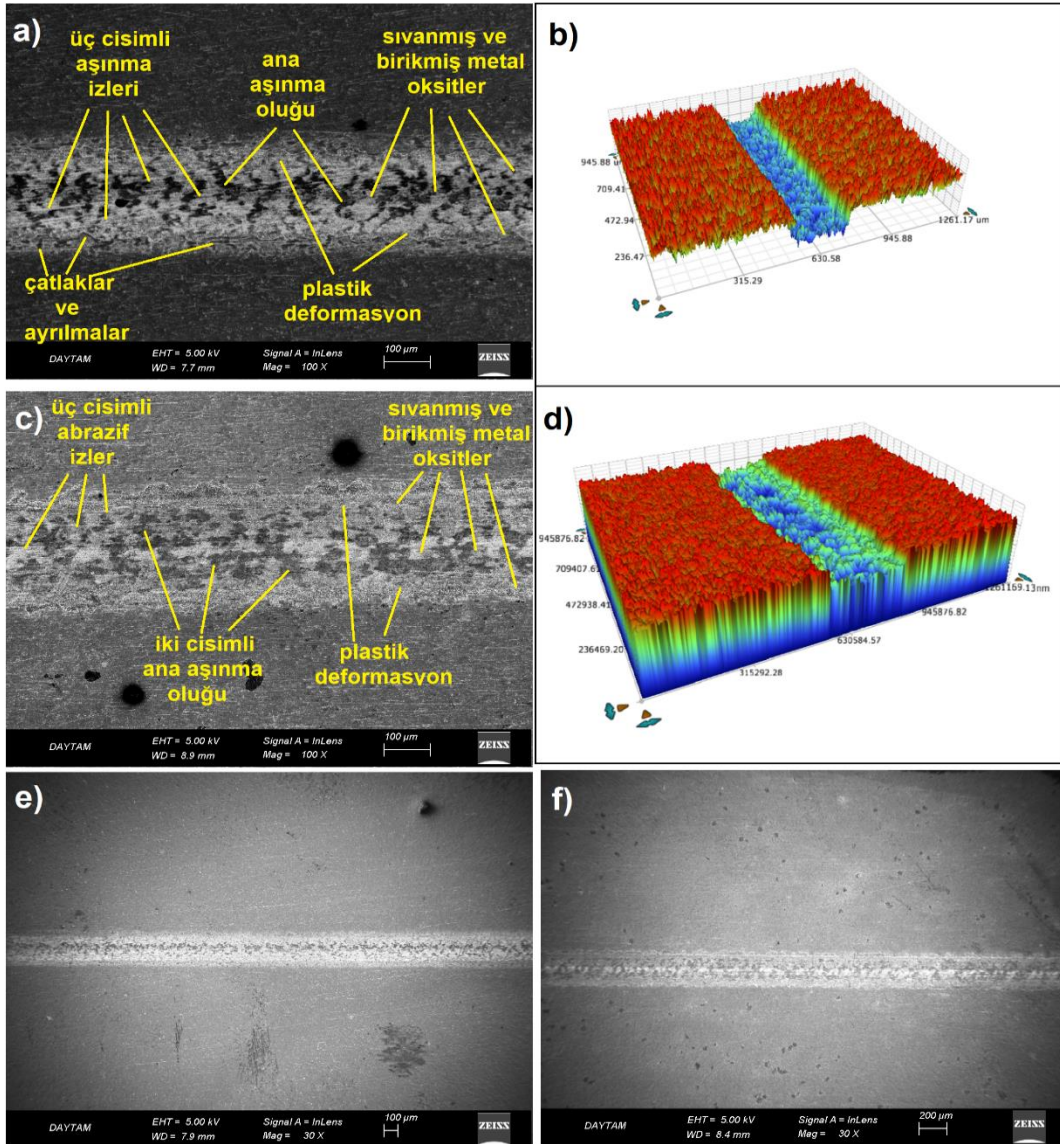
Zr-Zn kaplamalar

Ti, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn'a ait sürtünme katsayısı-zaman grafiği Şekil 58'de gösterilmiştir. Başlangıçta kısa bir değişkenlikten sonra, sürtünme katsayısı değerleri kararlı bir durumda devam etmiştir. Fakat Ti haricinde, PP diyagramından gözlendiği üzere, yüzeyde oluşan oksit tabakasının Zr-Zn(M) için birincil pasifleşme bölgesinde nispeten geniş bir aralıkta kararsız bir

eğilim izlemesi (pasifleşme/kırılma durumu) ve ayrıca çok katlı yapıda aşınma sırasında batıcı ucun farklı tabakalar arasındaki geçişi, Zr-Zn(M)'nin dalgalı bir karakterde olmasına sebep olmuştur. Ayrıca, kolonsal film yapısındaki boşluk ve düzensizlikler de dalgalanma üzerinde etkiye sahiptir. Zr-Zn eğrisi ise, tek katlı yapısından ve pasifleşme/kırılma durumunun dar bir bölgedeki nispeten az etkisinden yani yanal kuvvet değişiminin daha az olmasından dolayı neredeyse dalgalanma göstermemiş, daha kararlı bir karakterde kalmıştır. Çözelti ortamında bile (Ti haricinde), Zr-Zn(M) daha sert olduğu için, Zr-Zn'dan daha az aşınma oranına sahiptir. Zr-Al kaplamalarında olduğu gibi burada da en sert olan Zr-Zn(M)'nun, PBS ortamında en düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranına sahip olmadığı anlaşılmıştır. Yani PBS ortamında atmosferik şartlardaki gibi sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasında tamamen birbirlerine bağlı doğrudan bir ilişki görünmemektedir. Zr-Zn(M), en yüksek sürtünme katsayısına sahip olmasına rağmen, aşınma oranı en yüksek değildir, aksine Zr-Zn'dan daha düşüktür ve Zr-Zn'nun sürtünme katsayısı Ti'a daha yakındır. SEM ve PP'de görüldüğü gibi, Zr-Zn(M) üzerindeki pasif tabakanın Ti ve Zr-Zn'nun sahip olduğundan daha savunmasız ve kırılğan olması ve geniş pasif bölgede kararsız olması yanal kuvvetteki artışa vesile olarak sürtünme katsayısının yükselmesine sebep olmuştur. Ancak Zr-Zn(M) daha sert olduğu için PBS de bile Zr-Zn'dan daha az aşınma oranına sahiptir, yani sertlik, korozyon çözelti ortamının etkisine rağmen baskın bir karakter olarak kalabilmiştir. Şekil 59'daki SEM görüntüleri, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn'un her ikisinde de plastik deformasyonun korozyon (oksidatif) ve abrazyon aşınma mekanizmalarıyla olduğu görülmüştür. Her iki filmin SEM görüntüsünde, iki-cisimli ana aşınma oluşunda, hafif üç-cisimli abrazyon aşınma izleri görülmüştür. Plastik deformasyon sonucunda, bazı Zr ve Zn esaslı metal ve metalik oksit kalıntıları her iki numunenin de ana oluşunun her iki yanında sünek malzeme aşınma mekanizmasının belirtisi olarak birikmiş ve sıvanmıştır. Zr-Zn(M)'ya ait görüntüde ana aşınma oluşunun her iki yanında hafif çatlaklar ve ayrılmalar görülmüştür, bunlar Zr-Zn(M)'nin Zr-Zn'dan daha sert ve dolayısıyla daha kırılğan film olmasından kaynaklanmıştır. Daha sert film oluşu, ana aşınma oluşu izinin Zr-Zn'dan daha dar olmasına sebep olmuştur. Zr-Zn, Zr-Zn(M)'dan daha sünektir ama her iki kaplamanın da ana aşınma oluşunda tamamen kopmamış veya sıvanmış kalıntı metal-oksit kısımları mevcuttur. Zr-Zn'nun Zr-Zn(M)'den daha düşük sürtünme katsayısına sahip olması, Zr-Zn(M)'daki gibi yapısında farklı tabakalar arası geçişin olmamasından ve ana aşınma oluşunda (Şekil 59.e ve f) Zr-Zn(M)'ya göre metal-oksit bölgelerinin çok olmasından kaynaklanmıştır. E_{corr} değerleri de Ti'dan sonra Zr-Zn'nun, Zr-Zn(M)'dan daha soy olduğunu göstermiştir. İlave olarak, aşınma oranıyla paralel olan korozyon hızı ve I_{corr} değerleri (Tablo 9), korozyon ortamının aşınma mekanizmasını doğrudan etkilediğini göstermiştir.



Şekil 58. Ticari saf Ti, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.

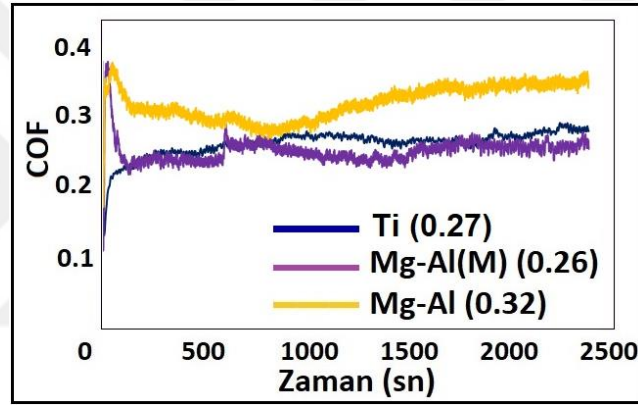


Şekil 59. Zr-Zn(M) (a,b,e) ve Zr-Zn (c,d,f)'ya ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.

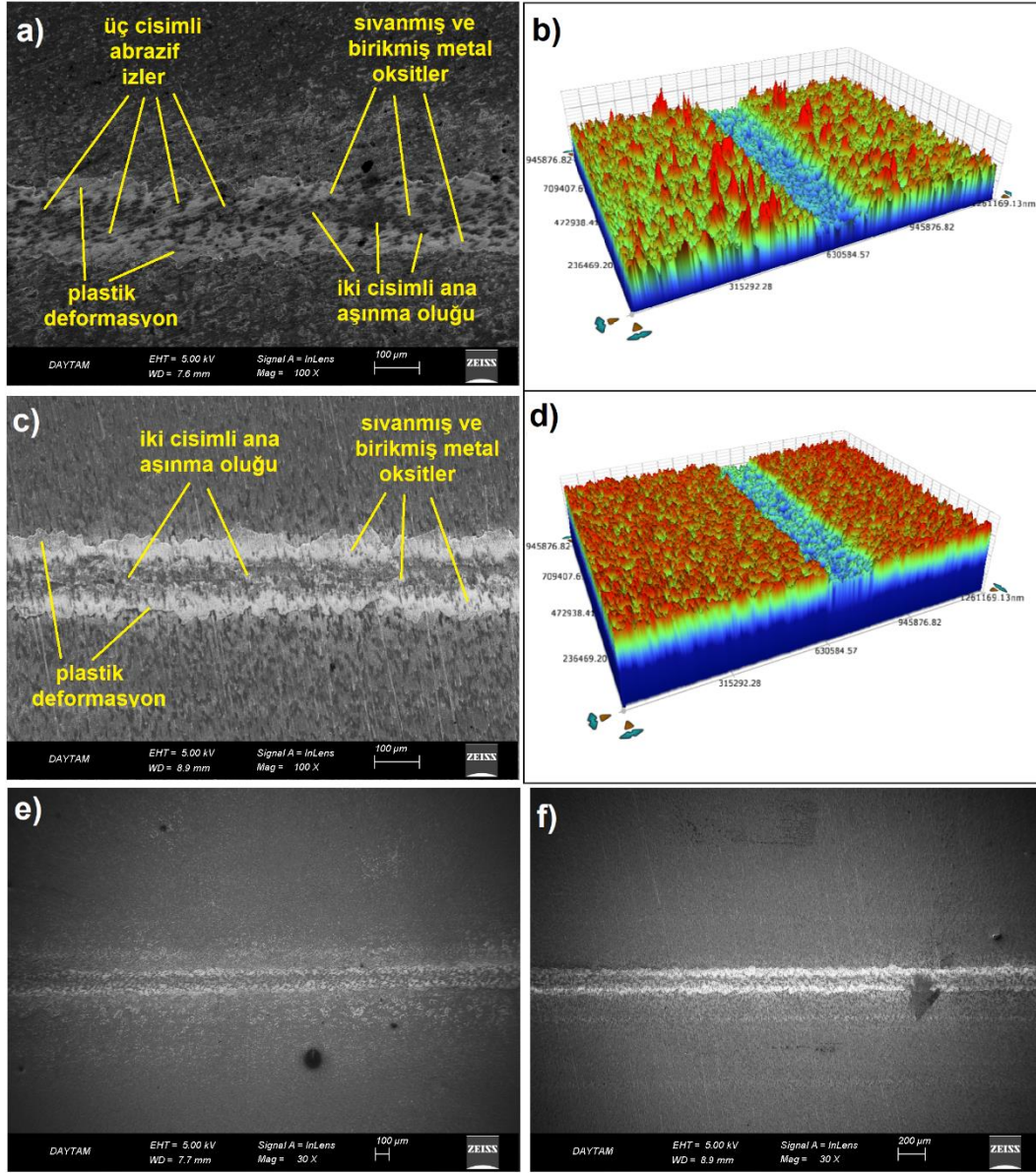
Mg-Al kaplamalar

Şekil 60'da Ti, Mg-Al(M) ve Mg-Al'a ait sürtünme katsayısı-zaman grafiği verilmiştir. Başlangıçta kısa bir değişkenlikten sonra, Mg-Al'da bir miktar daha değişim sürmüştür ve sonra sürtünme katsayısı değerleri kararlı bir durumda devam etmiştir. Her iki kaplamada da, Zr esaslı çok katlılardaki gibi çok fazla anlık dalgalanmalar gözlenmemiştir. Bunun sebebi, PP diyagramından da anlaşıldığı üzere, Zr esaslı olanlardakine kıyasla, Mg-Al(M)'da 1 bölgesinde çok dar olan birincil pasifleşme bölgesinin dalgalanmaya etkisinin fazla olmaması ve Mg-Al'da ise E_{bd} noktasında birincil pasifleşme eğiliminin sonuçsuz kalması yani birincil pasifleşme bölgesinin olmayışı, dolayısıyla pasifleşme/kırılma eğilimlerinin gözlenmemesidir. Ayrıca, SEM kesit görüntülerinden de anlaşılabileceği gibi Zr esaslı olanlara göre nispeten kolonsal boşluklu yapının az olması anlık dalgalanmayı minimize etmiştir. Şekil 71'deki OCP grafiğinde, Mg-Al(M) ve Mg-Al esaslı tek ve çok katlılar arasında çok fazla potansiyel fark gözlenmemiştir. Al esaslı (80-20) tabakasından dolayı Mg-Al(M)'un Mg-Al'a göre daha fazla oranda Al içermesi ve Al-oksitlerin baskın olarak iyi bir pasif tabaka oluşturması, Zr esaslı çok katlılarda görülen düşük potansiyel dezavantajını gidermiştir. Ayrıca Al, element olarak Zn ve Mg'dan daha soy davranışlıdır (Acid 1998). Dolayısıyla Al'un fazla olması hem pasif tabaka oluşumunu olumlu etkilemiş ve hem de E_{corr} üzerinde olumlu etki yapmıştır. Bahsi geçen durumlar, Mg-Al(M)'un sürtünme katsayısının Ti ve Mg-Al'a göre düşük olmasında etkin rol oynamıştır. Çok katlı yapı, Mg-Al(M)'un sertliği üzerinde Zr esaslı olanlara göre çok büyük etki yapmamıştır ve bunun sebebi Mg'un mekanik özelliklerinin Zr'a göre düşük olmasındandır (Anonymous 2022b). Dolayısıyla çok katlı yapı sertlik yönünden sürtünme katsayısını etkilememiş, sürtünme katsayısı üzerinde Al'un element olarak varlığı ve oksit oluşturması daha fazla etkili olmuştur. Ayrıca çizik testinde de görüldüğü üzere L_{c2} kritik yük elde edilememiş, yani Mg-Al(M)'da korozyon aşınma ürünü metal/metal-oksitler Ti taban malzeme üzerine sıvanmış ve hatta gömülmüş olduğundan, Ti ve Mg-Al'den daha düşük sürtünme katsayısına sahip olmuştur. Yanal kuvvete etkisinden dolayı sürtünme katsayısını artıran pasifleşme/kırılma mekanizmasının etkisiz oluşu, çok katlı Zr esaslılarda olduğu gibi, Mg-Al(M)'un sürtünme katsayısını artıracak etki yapamamıştır. Mg-Al(M)'un biraz daha sert oluşu ve sürtünme katsayısının düşük oluşu, Mg-Al'a göre aşınma oranının düşmesine az da olsa katkıda bulunmuştur. Zr esaslı kaplamaların aksine, en sert olan Ti, PBS ortamında en düşük aşınma oranına ve ikinci küçük sürtünme katsayısına sahiptir. Bu durumda Zr esaslı olanların aksine, PBS ortamında atmosferik şartlardaki gibi sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasında birbirlerine bağlı doğrudan bir ilişkinin var olduğu anlaşılmaktadır. Yani sertlik farkı az da olsa, korozyon çözelti ortamının etkisine rağmen etkili bir parametre olarak kalabilmiştir. Şekil 61'deki SEM görüntülerinde, Mg-Al(M)'da korozyon (oksidatif) ve abrazyon aşınma

mekanizmalarıyla plastik deformasyon oluşmuşken, Mg-Al'da sadece korozif aşınma gerçekleşmiş ve abrazif izlere rastlanmamıştır. Her iki filmin iki-cisimli ana aşınma oluşunda, sadece Mg-Al(M)'da hafif üç-cisimli abrazif aşınma izlerine rastlanmıştır. Plastik deformasyon sonucunda, Mg ve Al esaslı metal ve metalik oksit kalıntıları her iki numunenin de ana oluşunun her iki yanında sünek malzeme aşınma mekanizmasının belirtisi olarak birikmiş ve sıvanmıştır. Mg-Al(M)'un ana aşınma oluşunda, Mg-Al'a göre düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranına sebep olan tamamen kopmamış veya koparak sıvanmış kalıntı metal-oksit kısımlar daha çoktur ve bu kalıntılardan dolayı Mg-Al'un oluşundaki gibi iz sürekliliği yoktur. E_{corr} değerleri, Ti'dan sonra, oransal olarak daha soy olan Al içeriğinin fazla olmasından dolayı Mg-Al(M)'un, Mg-Al'dan daha soy olduğunu göstermiştir. Ayrıca, aşınma oranıyla paralel olan korozyon hızı ve I_{corr} değerleri (Tablo 9), korozyon ortamının aşınma mekanizmasını doğrudan etkilediğini göstermiştir.



Şekil 60. Ticari saf Ti, Mg-Al(M) ve Mg-Al numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.



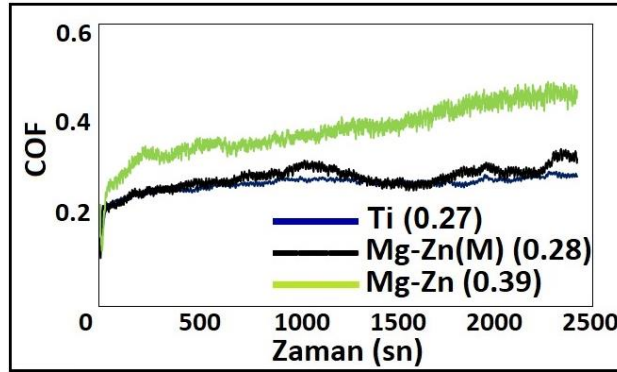
Şekil 61. Mg-Al(M) (a,b,e) ve Mg-Al (c,d,f)'a ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.

Mg-Zn kaplamalar

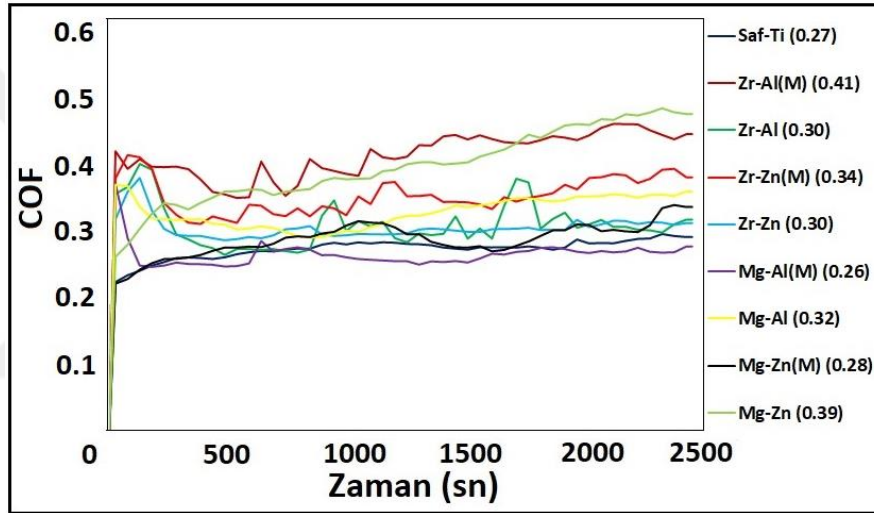
Şekil 62'de Ti, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn'ya ait sürtünme katsayısı-zaman grafiği verilmiştir. Sürtünme katsayıları, başlangıçta ani ve kısa bir artıştan sonra, Ti ve Mg-Zn(M) küçük değişimler yaparak kararlı durumda devam ederken Mg-Zn düşük bir eğimle artmaya ve pasifleşmeye devam etmiştir. Her iki kaplamada da, Zr esaslı çok katlıların aksine çok fazla anlık dalgalanmalar gözlenmemiştir. Bunun sebebi, PP diyagramından da anlaşıldığı üzere, Zr esaslı olanlara kıyasla, 1 bölgesinde Mg-Zn(M)'da küçük birincil pasifleşme bölgesinin dalgalanmaya etkisinin fazla olmaması ve Mg-Zn'da ise E_{bd} noktasında birincil pasifleşme eğiliminin sonuçsuz kalmasıyla birincil pasifleşme bölgesinin olmayışı, dolayısıyla pasifleşme/kırılma eğilimlerinin gözlenmemesidir. Ayrıca, SEM kesit görüntülerinden de anlaşılabileceği gibi Zr esaslı olanlara kıyasla kolonsal boşluklu yapının olmaması anlık

dalgalanmayı minimize etmiştir. Mg-Zn'daki Zn oranının fazla olması ve Zn'nun Mg'dan daha soy davranması (Acid 1998), korozyona karşı direncini artırmış, Mg-Zn(M)'ya göre daha düşük I_{corr} ve korozyon hızını ve daha yüksek E_{corr} değerlerine sebep olmuş ve daha iyi korozyon özelliklerinden dolayı aşınma oranını düşürmüştür. Mg-Zn(M), içerdiği Mg esaslı (90-20) tabakasından dolayı Mg-Zn'ya göre daha yüksek oranda Mg içermiştir. Mg-Zn(M)'nun içeriğindeki yüksek orandaki Mg'un korozif ortamda biyoçözünür (Heimann 2021) özelliğinden dolayı hızlı çözünmesi de aşınma oranı üzerinde büyük etki yapmıştır. Ancak büyük orandaki Mg, tribolojik özellikleri yüksek olan MgO'ler oluşturarak, aşınma oranının fazla olmasına rağmen, düşük sürtünme katsayısı elde edilmesinde etkin rol oynamıştır (Trabelsi *et al.* 2019). Mg-Zn(M)'nun Mg-Zn'ya göre daha sert olmasının, sürtünme katsayısının daha düşük olması üzerindeki etkisinin çok az olduğu düşünülmektedir. Çünkü Mg'un çözelti ortamındaki hızlı ve yüksek orandaki çözünme özelliğinden dolayı sertliğin etkinliğinin belirleyici olmadığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla sürtünme katsayısının Mg-Zn'ya göre daha düşük olmasının en büyük sebebinin sertliğin yüksek olması değil, numune yüzeyine sıvanmış olan MgO seramik parçacıklarının varlığıdır. Bu durumda, biyoçözünür özellikteki Mg'un, çözelti ortamındaki tribolojik özellikler üzerinde aşınma miktarı yönüyle olumsuz, sürtünme katsayısı yönüyle olumlu katkısının olduğu anlaşılmıştır. Zr esaslı kaplamalarda olduğu gibi, en sert olan Mg-Zn(M) en düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranına sahip değildir. Ti, en düşük aşınma oranına ve sürtünme katsayısına sahiptir. Bu durumda PBS ortamında, atmosferik şartlardaki gibi sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasında birbirlerine bağlı doğrudan bir ilişkiye rastlanılmamıştır. Sertlik, korozif çözeltide Mg'un dayanımının düşük olmasından dolayı, baskın bir karakter olamamıştır. Şekil 64'deki SEM görüntülerinde, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn'da korozif aşınma mekanizmalarıyla ve çok az da abrazif izlerin olduğu plastik deformasyon gerçekleşmiştir. Her iki filmin iki-cisimli ana aşınma oluşunda, çok hafif üç-cisimli abrazif aşınma izlerine rastlanmıştır. Plastik deformasyon sonucunda, Mg ve Zn esaslı metal ve metalik oksit kalıntıları her iki numunenin de ana oluşunun her iki yanında sünek malzeme aşınma mekanizmasının belirtisi olarak birikmiş ve sıvanmıştır. Mg-Zn(M) sert olmasına rağmen iz kenarlarında kırılma ve çatlama gözlenmemiştir ve bunun sebebi korozyonun çok etkin ve hızlı olmasından dolayı atmosfer koşullarındaki gibi çatlak ve kırıklar aynen kalmamış, o bölgelerde de aşınmalar gerçekleşmiştir. Her iki filme ait toplam oluk genişliği Zr ve Mg esaslı diğer kaplamalara göre oldukça fazladır ve aşınma oranlarından da belli olduğu üzere daha sert olmasına rağmen Mg-Zn(M)'un oluk genişliği, Mg-Zn'un genişliğinden fazladır. Çünkü PBS'de sertlik, Mg'un çözünmesinden daha etkili bir parametre olamamıştır. E_{corr} değerleri, Ti'dan sonra oransal olarak daha soy olan Zn içeriğinin fazla olmasından dolayı, Mg-Zn'nun, Mg-Zn(M)'dan daha soy olduğunu göstermiştir. Ayrıca,

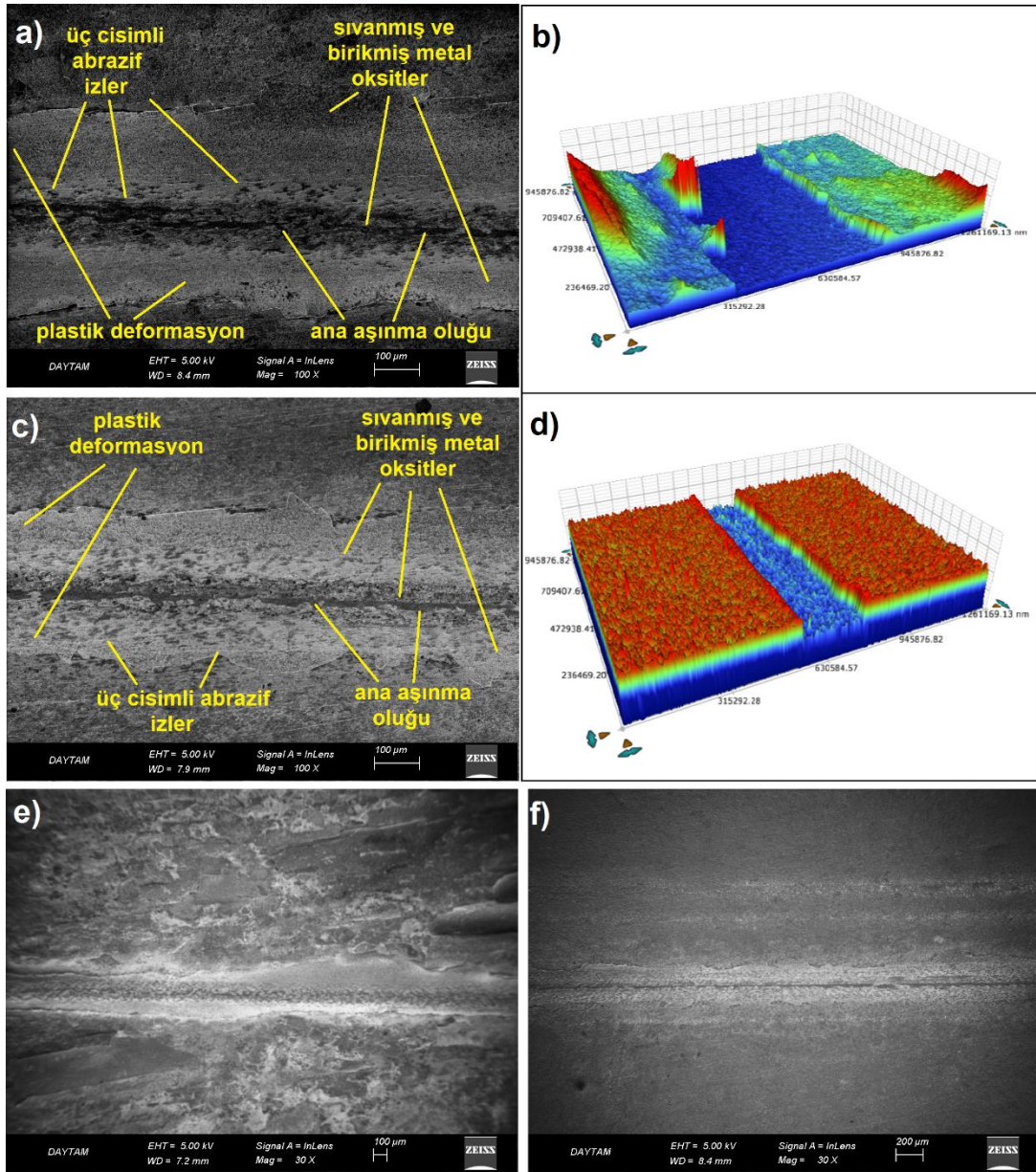
aşınma oranıyla paralel olan korozyon hızı ve I_{corr} değerleri (Tablo 9), korozyon ortamının aşınma mekanizmasını doğrudan etkilediğini göstermiştir.



Şekil 62. Ticari saf Ti, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn numunelerinin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.



Şekil 63. Bütün numunelerin aşınma testlerine ait Zaman-COF grafiği.



Şekil 64. Mg-Zn(M) (a,b,e) ve Mg-Zn (c,d,f)'ya ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri.

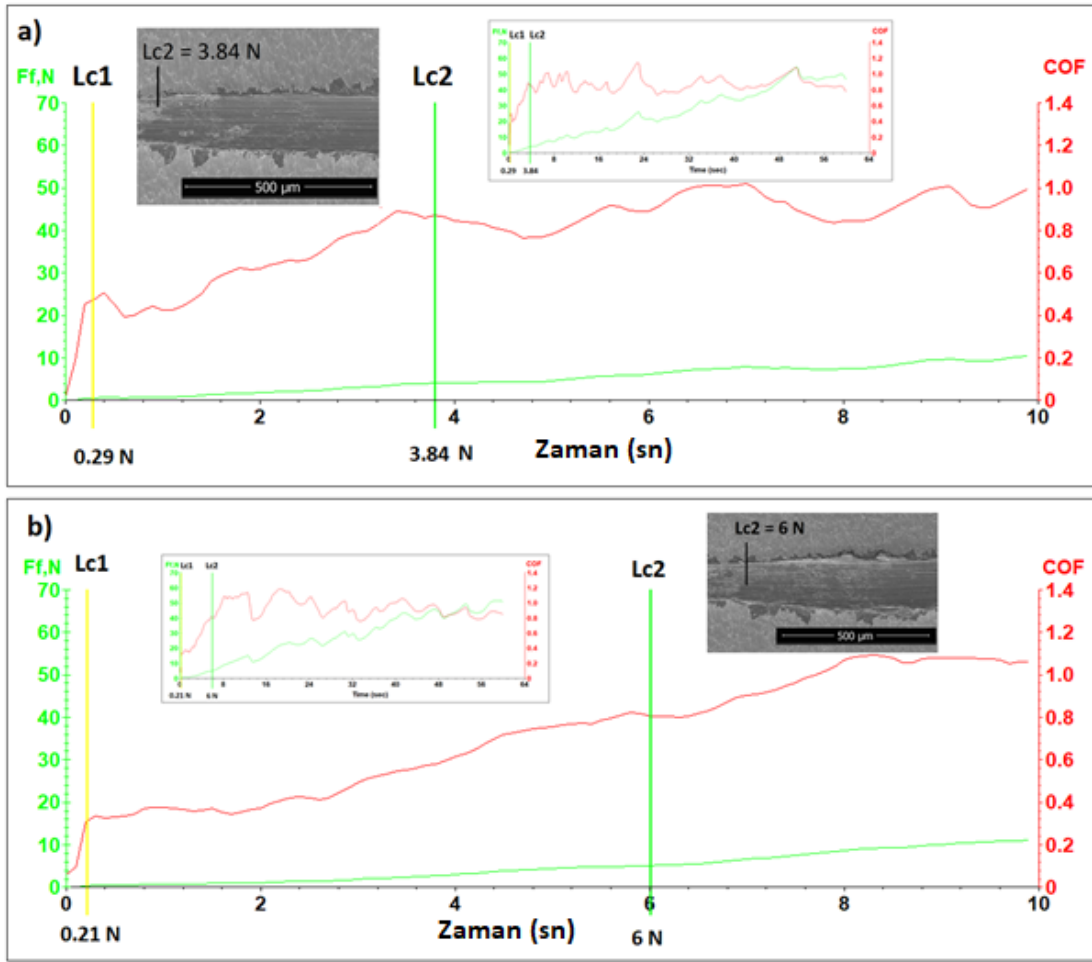
Çizik (Scratch) Bulguları ve Tartışma

Zr-Al kaplamalar

Çizik testi esnasında, sert veya yumuşak yüzeylere yapılan yumuşak kaplamalar (sertlik<5 Gpa) plastik deformasyonla deforme olurlar ve batıcı uç ile taban arasında biraz ekstrüzyon olabilir. Yük arttıkça, kritik yükte taban malzeme ortaya çıkana kadar yumuşak film kaplama gittikçe plastik deformasyona uğrar ve kritik yükte renk farklılığı ortaya çıkar (Bull and Berasetegui 2006). Sert kaplamalarda (sertlik>5 Gpa) bozulma modu dört kategoriye ayrılır, birincisi; kaplama kalınlığı boyunca çatlaklar (tensile, conformal, hertzian) oluşur (Burnett and Rickerby 1987; Bull 1991). Bu çatlaklar eğer yeterince gevrekse taban içine doğru da yayılabilir ancak genelde daha yumuşak taban malzeme üzerine yapılan sert kaplamalarda

ara yüzeyde kesilir. İkincisi; kaplama ayrılması (compressive/buckling/elastic recovery spallation) (Burnett and Rickerby 1987; Arnell 1990; Bull 1991). Üçüncüsü; genelde daha yumuşak taban üzerine yapılan kalın kaplamalardaki yontma. Dördüncüsü; gevrek taban üzerine yapılan gevrek kaplamada tabandaki yontma (Bull and Berasetegui 2006).

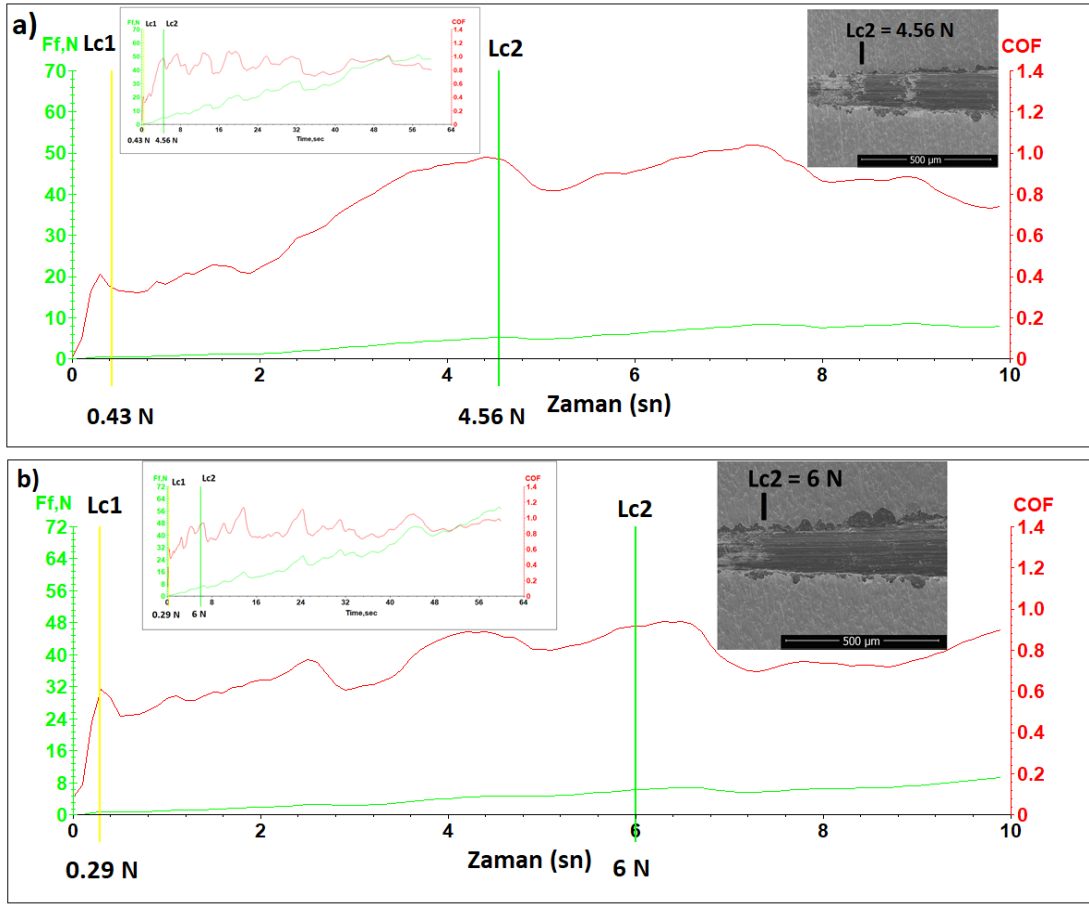
Çizik testleri, film ve taban malzeme arasındaki adezyon dayanımını tespit etmek için yapılmış ve sonuçlar Tablo 8 ve Şekil 65’de verilmiştir. Kritik yük- L_c , filmlerin çizik direncinin belirtisidir. Sürtünme katsayısının ani artışına yol açan kritik yük (Cai *et al.* 2017), filmde bozulmanın olduğu normal yükün ifadesidir. Sürtünme katsayısındaki ani değişimler çatlak ve ayrılmaların başlamasını ifade eder (Rajan *et al.* 2016). İlk çatlak ve ayrılmayı (L_{c1}) ve toplam ayrılmayı (L_{c2}) ifade eden kritik yükler SEM ve çizik grafiğinin birlikte incelenmesi sonucu elde edilmiştir. Filmlerin çizik testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetinin zamana karşı grafikleri Şekil 65’de verilmiştir. 60-saniyelik grafikler ve L_{c2} SEM görüntüleri 10-saniyelik grafikler içine yerleştirilmiştir. L_{c1} ve L_{c2} değerleri (Tablo 8), SEM görüntülerinden mesafeler ölçülerek tespit edilmiş ve sonra grafiklerle karşılaştırılmıştır. Bütün sonuçlar birbirleriyle uyumludur. Batıcı uç taban malzemeye değdiğinde, yani L_{c2} ’ye ulaştıktan sonra, sürtünme katsayısı değerleri (0.8-1.2) aralığında dalgalı bir karakterde kararlı hale gelmiştir. Süre ilerledikçe dalgalanma azalarak devam etmiştir. Bu dalgalanmalar SEM’de görüldüğü üzere çizik izinde ve kenarlarda sıvanmış olan film kalıntılarından ve taban malzemedeki boşluklar, hatalar ve lokal düzensizliklerden kaynaklanmıştır (Rajan *et al.* 2016). Daha sert filmlerin çizik testine daha dayanıklı olduğu bilinir. Fakat film ve taban malzeme arasındaki sertlik farkı yeterince büyükse, bu ani sertlik değişimi filmin bozulmasına sebep olur. Kritik yükler sertlik ve artık gerilmelerden etkilenebilir, çünkü eğer kaplama taban malzemenin plastik deformasyonunu kısıtlarsa, bu durum, ara yüzeyde ayrılmaya sebep olan kayma gerilmesi üretir (Gonzalez *et al.* 2020; Gonzalez *et al.* 2021). Bu durumlara paralel olarak, Zr-Al(M)’un sertliğinin (Tablo 7) Zr-Al’dan yüksek olması ve taban ile sertlik farkının fazla olmasından dolayı L_{c2} değeri daha düşüktür ve ayrılma daha kolay olmuştur. Bununla birlikte, Zr-Al ve Ti’un sertlik değerleri birbirlerine yakındır ve aralarında ani sertlik değişimi olmadığı için daha uyumludurlar ve L_{c2} değeri daha büyüktür. SEM görüntülerinde tamamen ayrılmaların olduğu L_{c2} bölgeleri gösterilmiştir, kenar ve iz bölgelerinde bazı film kalıntıları ve kırık ayrılmaları mevcuttur.



Şekil 65. Çizik testlerinin a) Zr-Al(M) ve b) Zr-Al'a ait 10-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.

Zr-Zn kaplamalar

Filmlerin çizik testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetinin zamana karşı grafikleri Şekil 66'da verilmiştir. Batıcı uç taban malzemeye değdiğinde, yani L_{c2} 'ye ulaştıktan sonra, sürtünme katsayısı değerleri (0.8-1.2) aralığında dalgalı bir karakterde kararlı hale gelmiştir. Süre ilerledikçe dalgalanma azalarak devam etmiştir. Zr-Zn(M)'nun sertliğinin (Tablo 7) Zr-Zn'dan daha yüksek olması ve taban ile sertlik farkından dolayı L_{c2} değeri daha düşüktür ve ayrılma daha kolay olmuştur. Ancak Zr-Zn(M)'nun sertliğinin Zr-Al(M)'un sertliğinden daha düşük olduğu için L_{c2} değeri daha büyüktür. Bununla birlikte, Zr-Zn ve Ti'un sertlik değerleri birbirlerine yakındır ve aralarında ani sertlik değişimi olmadığı için daha uyumludurlar ve L_{c2} değeri daha büyüktür. SEM görüntülerinde, kenar ve iz bölgelerinde bazı film kalıntıları ve kırık ayrılmaları gözlenmiştir.

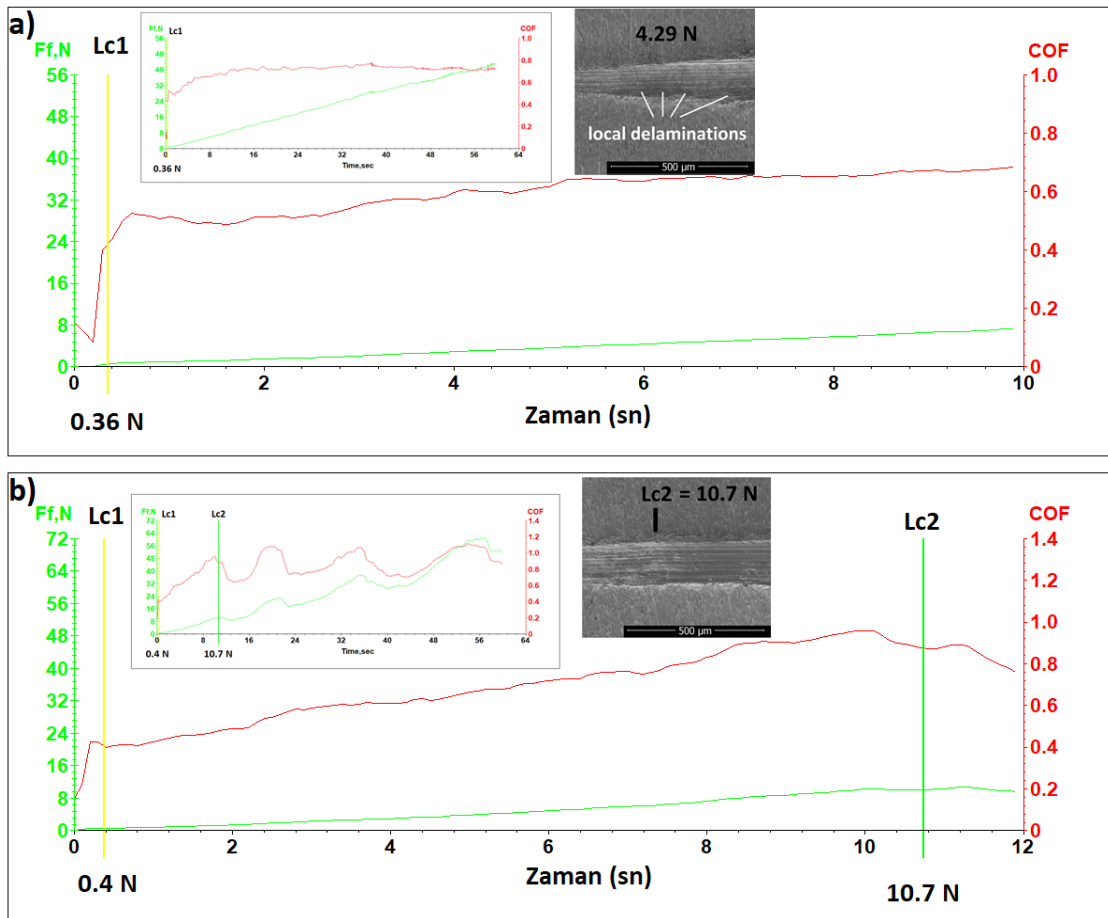


Şekil 66. Çizik testlerinin a) Zr-Zn(M) ve b) Zr-Zn'ya ait 10-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.

Mg-Al kaplamalar

Çizik testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetinin zamana karşı grafikleri Şekil 67'de verilmiştir. Mg-Al'de batıcı uç taban malzemeye temas edip, L_{c2} 'ye ulaşıldıktan sonra, sürtünme katsayısı değerleri (0.8-1.2) aralığında dalgalı bir karakterde kararlı hale gelmiştir. Süre ilerledikçe dalgalanma azalarak devam etmiştir. Ancak Mg-Al(M)'da, SEM görüntüsündeki kısmi ayrılmalara (local delaminations) olduğu 4.29 N'luk kuvvet bölgesinden sonra film boyunca tamamen ayrılmalara rastlanılmamıştır. Kuvvet arttıkça film ve içeriğindeki Al ve Mg oksitler taban malzeme üzerine sıvanmış, hatta gömülmüştür ve dolayısıyla L_{c2} değerinden bahsedilememiştir. Yani tamamen ayrılma olmamıştır. Taban malzemeden çok daha sert filmlerde, filmde aşınma kolay olmayıp taban malzemeye ulaşılmadığı zaman ayrılma gözlenmez ve L_{c2} değerinden bahsedilemez. Mg-Al(M)'un sertliğinin taban malzemeden daha düşük olması göz önünde bulundurulduğunda, sert filmlerdeki gibi sertlikten dolayı bozulmanın olmaması söz konusu değildir. Ancak filmin yüzeye sıvanması ve hatta gömülmesiyle taban malzeme ile bütünleşerek farklı bir karakter ortaya çıkmıştır. Böylece bahsi geçen filmler arasında en iyi adezyona sahip olduğu söylenebilir. Her iki kaplama arasında neredeyse sertlik farkının olmamasına rağmen, bir miktar Mg-Al(M)'un çok katlı yapısı ve daha baskın olarak

Al oranının daha fazla olması bu duruma sebep olmuş olabilir. Aşınma bölümünde de izah edildiği gibi, PBS ortamında Mg oranının yüksek olmasından dolayı yüksek miktardaki MgO'lerin varlığı, sürtünme katsayısının bütün numuneler arasında en düşük olmasına sebep olmuştur. Bu bölümde ise sürtünme katsayısı nispeten diğerlerine göre daha düşük olan (0.6-0.8) aralığında dalgalanma olmadan kararlı durumda kalmıştır. Bu arada Mg-Al'un L_{c2} değeri Zr esaslı tek katlılara göre daha yüksektir. Bu durumda Mg'un adezyona olumlu etki yaptığı söylenebilir. Her iki filmin de sertlik değerleri taban malzemeden düşüktür ve taban malzeme ile aralarında bir miktar sertlik farkı olmasına rağmen, film sertliğinin yüksek olmasından kaynaklanan kolay ayrılmalar söz konusu olmamıştır. SEM görüntülerinde, kenar ve iz bölgelerinde bazı film kalıntıları gözlenmiştir.

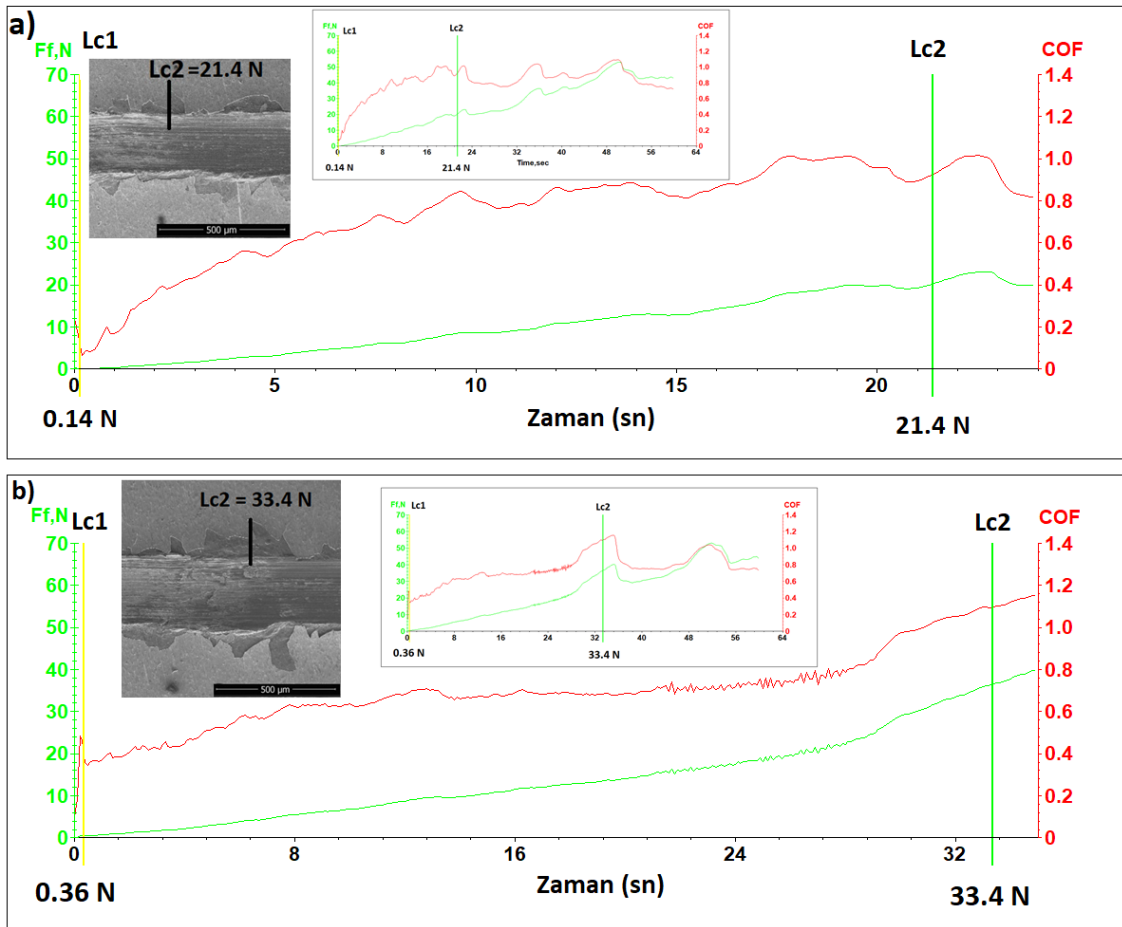


Şekil 67. Çizik testlerinin a) Mg-Al(M) ve b) Mg-Al'a ait 10/12-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.

Mg-Zn kaplamalar

Çizik testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetinin zamana karşı grafikleri Şekil 68'de verilmiştir. Batıcı uç taban malzemeye değdiğinde, yani L_{c2} 'ye ulaştıktan sonra, sürtünme katsayısı değerleri (0.8-1.2) aralığında dalgalı bir karakterde kararlı hale gelmiştir. Mg-Al(M)'un taban malzemeden ayrılmayıp gömülme durumu haricinde diğer bütün

kaplamaların aynı aralıkta (0.8-1.2) kararlı hale gelmesi, grafiklerin bu bölgelerinde Ti taban malzemeye ulaşıldığının belirtisidir. Süre ilerledikçe iki numunedeki dalgalanma azalarak devam etmiştir. Mg-Zn(M)'nun sertliğinin (Tablo 7) Mg-Zn'dan daha yüksek olması ve taban ile sertlik farkından dolayı L_{c2} değeri daha düşüktür ve ayrılma daha kolay olmuştur. Ancak Mg-Zn(M)'nun sertliğinin, Zr-Al(M) ve Zr-Zn(M)'nun sertliğinden daha düşük olduğu ve taban malzemeye fark azaldığı ve Mg esaslı olduğu için L_{c2} değeri daha büyüktür. Bununla birlikte, Mg-Zn ve Ti'un sertlik değerleri birbirine daha yakındır ve aralarında Mg-Zn(M)'ya göre daha az ani sertlik değişimi olduğu için daha uyumludurlar ve L_{c2} değeri daha büyüktür. SEM görüntülerinde, yine kenar ve iz bölgelerinde bazı film kalıntıları ve kırık ayrılmaları gözlenmiştir.



Şekil 68. Çizik testlerinin a) Mg-Zn(M) ve b) Mg-Zn'ya ait 20/32-saniyelik ve yerleştirilmiş 60-saniyelik Zaman-COF/Ff grafikleri ile SEM çizik izi görüntüleri.

Elektrokimyasal (Korozyon) Bulguları ve Tartışma

Zr-Al kaplamalar

Numunelerin korozyon özelliklerini belirlemek için yapılan elektrokimyasal karakterizasyonlar OCP, PP ve EIS ölçümleri vasıtasıyla yapılmıştır. Şekil 69.a'daki OCP ölçümleri, PBS ortamında Ti ve Zr-Al'un potansiyellerinin artma eğiliminde olduklarını

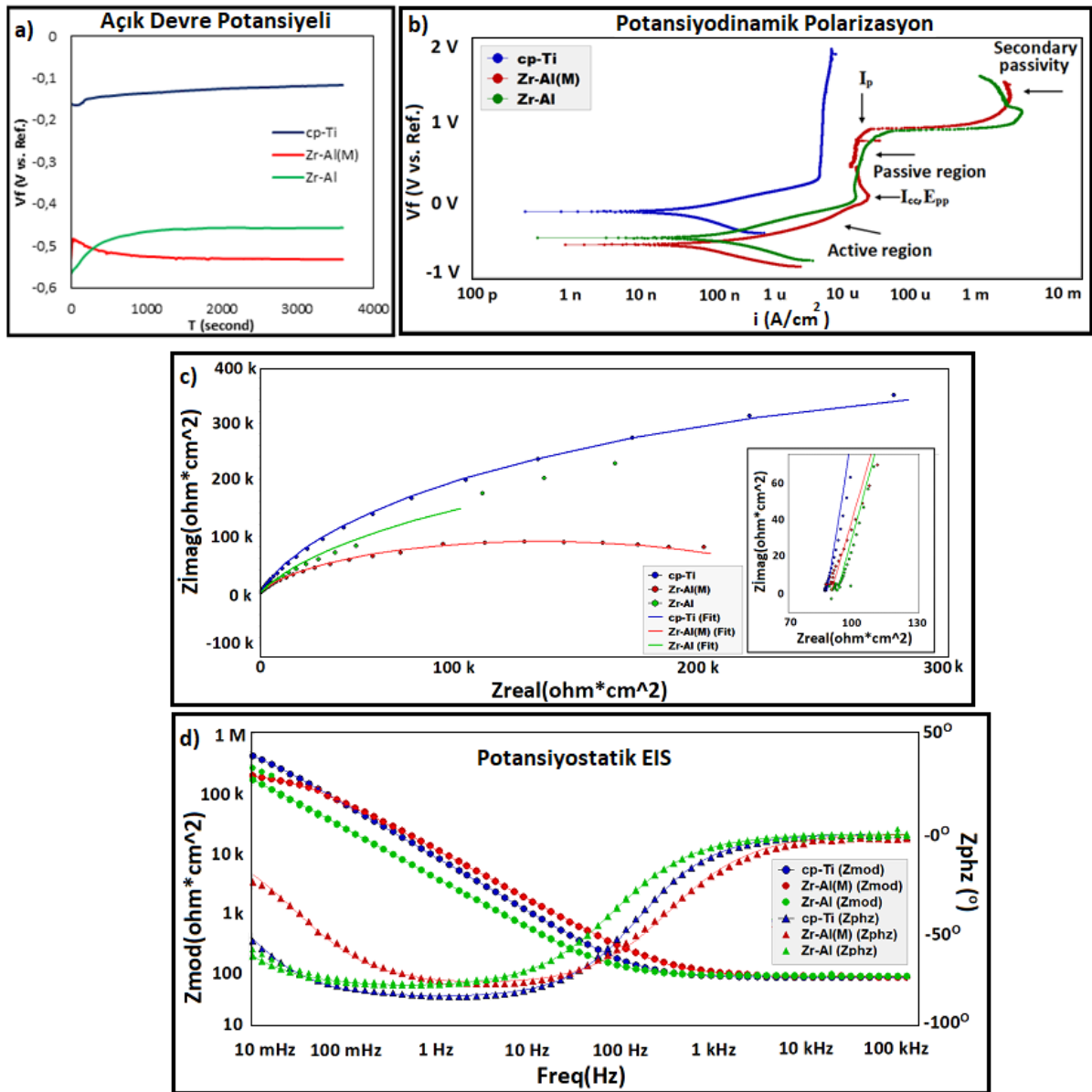
göstermiştir (Mareci *et al.* 2009; Khan *et al.* 2019b). Bunun aksine, Zr-Al(M) 40 sn içinde aniden artmış, fakat hızlıca ilk değerine düşmüştür ve bu değerde tekrar kararlı hale gelmiştir. Zr ve Al, XPS ölçümlerinde de görüldüğü üzere atmosfer koşullarında kolayca oksitlenirler, dolayısıyla PBS ortamında ise daha kolay oksitlenmişlerdir.

PP grafiğinde, E_{corr} değerlerinin her biri OCP değerlerinden düşüktür. Bunun sebebi, geride aktif bir yüzey bırakarak pasif oksit tabakanın katodik polarizasyon vasıtasıyla azalması ve çözülmesinden dolayı olması muhtemeldir (Mareci *et al.* 2009; Khan *et al.* 2019b). Zr ve Mg esaslı bütün kaplamalara ait PP verilerini elde etmek için Tafel Ekstrapolasyonu kullanılmıştır. R_p değerleri, PP'nin 0 A/cm² ve ± 10 mV değerlerinde eğri uydurularak elde edilmiştir. OCP değerlerine göre ± 125 mV aralığında elde edilen I_{corr} , E_{corr} , I_{cc} , E_{pp} ve E_{sp} verileri Tablo 9'da verilmiştir. Filmler kararsız I_p değerlerine sahiptir, fakat Ti neredeyse kararlıdır. Aktif bölge (active region) sonrası ulaşılan pasif bölgede (passive region) daha düşük değerdeki I_p , oksit tabakasının sınırlı korozyon hızı demektir (Khan *et al.* 2019b). Korozyon hızını ifade eden kinetik bir parametre olan I_{corr} eğer daha düşükse, bu daha düşük korozyon hızı veya korozyon reaksiyon aktivitesi demektir ve daha yüksek E_{corr} , korozyon reaksiyonunu başlatmak için daha fazla enerji gereksinimi, yani sürücü kuvvet (driving force) demektir (Lai *et al.* 2018) veya daha soy davranış demektir. Verilere göre, Ti en düşük I_{corr} ve I_{cc} 'ye ve en yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Ayrıca Ti, Zr ve Al'dan daha soydur (Acid 1998) ve oksiti korozyona karşı koruyucudur, Zr ise Al'dan daha soydur. PBS'de Cl⁻ iyonlarının bulunması, Ti üzerinde Ti matrisin pasif performansına yarayan (TiCl₆)₂-kompleksine sebep olabilir (Khamseh *et al.* 2020). Zr esaslı metalik camlar korozyona karşı mükemmel direnç göstermelerine rağmen, klorür içeren çözeltilerde çukurcuk (pitting) korozyonuna karşı savunmasızlardır (Khan *et al.* 2019a). Zr-Al(M) daha düşük I_{corr} 'a sahipken, Zr-Al daha yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Yani daha yüksek E_{corr} 'dan dolayı Zr-Al'un korozyonunu başlatmak için gerekli enerji Zr-Al(M) için gerekli olandan daha büyüktür. Ancak korozyona maruz kalındıktan sonra, daha düşük I_{corr} 'a sahip Zr-Al(M), 12 katlı yapısının etkisiyle, Zr-Al'dan daha yavaş ve daha az korozyona uğramıştır. Zr-Al'un Zr-Al(M)'dan daha soy olması, çok katlı olandan daha iyi korozyon direncine sahip olan homojen tek ve daha amorf yapısından dolayıdır. Zr-Al(M)'daki daha soy olan Zr oranının Zr-Al'dan daha fazla olması, Zr-Al(M)'un daha soy davranmasına etki yapamamış, E_{corr} üzerinde az kristal içeren tek katlı amorf yapı daha baskın parametre olmuştur. Aktivasyon bölgesinden sonra, Ti korozyona uğramadan filmlerden daha iyi pasifleşmiştir. Yüzeyin oksit tabakasıyla pasifleşmesi korozyona karşı koruyucu karakter sağlar. I_p , pasif tabakanın korozyona karşı yüzeyde yoğun bir yapı oluşturup oluşturmadığını ima eder (Lai *et al.* 2018). Böylece, daha düşük I_p ve daha geniş pasif bölge, oksit tabakasının sınırlı çözünme hızı ve böylece korozyona karşı iyi bir bariyer demektir (Subramanian 2015; Khan *et al.* 2019b).

Bu bağlamda Ti, daha düşük I_p ve daha geniş pasif bölgeden dolayı filmlerden daha iyidir. Her iki film, birincil pasifleşme olarak adlandırılan pasif bölge başlangıcı öncesi çıkıntılara sahiptirler (Makuch 2020), burada Zr-Al, Zr-Al(M)'den daha iyi pasifleşme davranışını ifade eden daha küçük I_{cc} 'ye sahiptir. Zr-Al, pasif bölgede çok küçük akım yoğunluğu artışıyla korozyona maruz kalmıştır. Agresif klorür iyonları, çukurcuk korozyonuyla sonuçlanan pasif tabakanın kırılmasına sebep olur (Bouala *et al.* 2018). Pasif bölge sonunda, Zr-Al(M), Zr-Al'den daha düşük akım yoğunluğunda korozyona uğramıştır. Sonra, korozyon bölgesinde, akım yoğunlukları aniden artmış ve pasif oksit tabakaları kırılmıştır. Neticede pasif oksit tabakaları tekrar oluşmuştur. Zr-Al(M), ikincil pasifleşmeye (secondary passivity) Zr-Al'den daha düşük akım yoğunluğunda ulaşmıştır. Aslında, bir amorf yapıda, faz farkı, tane sınırları, dislokasyonlar, yüzey kusurları (boşluk, gözenek) yoktur, kimyasal ve yapısal homojenlik, daha yoğun yapı, daha düşük serbest hacim, özelliksiz kesit vardır ve bu özellikler korozyon ve çukurcuk korozyonu direnci sağlar (Cai *et al.* 2017; Lee *et al.* 2017; Khan *et al.* 2019b; Obeydavi *et al.* 2020). Bu özelliklerin her biri korozyon özelliklerini tek veya toplu olarak etkileyebilir. XPS sonuçlarında bahsedildiği gibi, çukurcuk korozyonuna karşı dirençsizliğe sebep olan amorf matrise gömülmüş kristal oksitler vardır (Apreutesei *et al.* 2015). İnce filmlerin taneli-kolonsal yapısı, kolonlar arasındaki boşluklardan dolayı saldırgan korozyon ortamında daha zayıf olabilirler (Wang *et al.* 2016) ve tabii ki daha yoğun yapı korozyon direncini olumlu olarak destekler (Li *et al.* 2017; Bachani *et al.* 2021). İlave olarak, daha pürüzlü yüzey (Tablo 7) korozyon ortamında daha savunmasızdır ve bu daha zayıf korozyon direncine sebep olabilir (Cai *et al.* 2017).

EIS, bir EEC modeline göre analiz edilmiş ve Şekil 69'da gösterildiği gibi, Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al üzerinde Bode ve Nyquist grafikleri vasıtasıyla uygulanmıştır. EEC modelleri; R_{ct} , R_s ve CPE_{dl} değerleri (Y_0 ve n) gibi EIS'daki bazı kantitatif parametrelerin bilgilerini hesaplamak ve tanımlamak için kullanılmıştır. Bode ve Nyquist grafiklerine göre üç numune için de sadece bir zaman sabiti vardır. Uygulanan Randles hücre modeli (Şekil 77.a), gerçek değerlerle örtüşmüş ve deneysel eğrilerle iyi uyum göstermiştir. Yüksek ve düşük frekanslarda, R_s (ohmik) ve R_{ct} büyüklükleri, Bode grafikte gözlenmektedirler. En düşük frekanstaki (Hz) empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 0.01}$), Ti'un Zr-Al(M) ve Zr-Al'dan daha yüksek değere sahip olduğunu göstermiştir (Tablo 10). Zr-Al, Zr-Al(M)'den daha iyidir ve bu önce Ti'un ikinci olarak da Zr-Al'un oksit filminin en iyi bariyer karakteristiğine sahip olduklarını belirtir (Khan *et al.* 2019b). En yüksek frekanstaki empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 10^5}$) değerleri ise, sırayla en küçük Ti, sonra Zr-Al(M) ve en büyük de Zr-Al'ye aittir. En düşük frekans değerleri R_{ct} ile paralel davranışa sahipken, en yüksek frekans değerleri de R_s değerleriyle paraleldir (Tablo 10). Bode grafikte daha negatif açı, daha iyi korozyon koruması demektir (Khamseh *et al.* 2020). En negatif değerler sırayla

Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al'a aittir. PP grafiğinde görüldüğü üzere, Ti'un korozyon potansiyeli filmlerin sahip olduklarından daha yüksek ve daha geniştir ve filmler küçük farklarla korozyona karşı hemen hemen aynı davranışa sahiptirler. Nyquist grafiğinde yarım daire, Z_{real} eksenini sırayla R_s ve R_{ct} değerlerinin tespit edildiği düşük ve yüksek noktalarda kesmiştir. Daha yüksek R_{ct} 'yi ifade eden yarım dairenin çapının daha büyük olması, daha yüksek korozyon veya şarj transfer direncini ifade eder, yani bariyer karakteristiklerinin gelişmesini, pasif oksit filmin dirençliliğini belirtir (Cai *et al.* 2017; Khan *et al.* 2019b). Ti en büyük yarım daire çapına sahiptir, ikinci olan ise Zr-Al'ye aittir. EEC modelde daha iyi veriler elde etmek için kapasitör yerine CPE_{dl} kullanılmıştır.



Şekil 69. Ticari saf Ti, Zr-Al(M) ve Zr-Al'un korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.

Tablo 9. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi İle Elde Edilen Veriler (OCP'ye karşı ± 125 mV).

Parametre	β_a (e-3) V/decade	β_c (e-3) V/decade	I_{corr} (e-9) A/cm ²	E_{corr} mV	I_{cc} (e-6) A/cm ²	E_{pp} mV	E_{sp} mV	Kor.hızı (e-3) mpy	Ki kare
Ti	213.9	321.7	49.2	-148	4.52	313	-	16.80	0.014
Zr-Al(M)	114.4	320.3	76.8	-559	24.38	60.1	1308	26.25	0.824
Zr-Al	275.3	222.8	152.0	-476	15.98	34.8	1101	52.11	0.160
Zr-Zn(M)	335.9	296.2	87.1	-542	10.08	117	1000	29.76	0.149
Zr-Zn	366.9	248.0	98.1	-485	20.41	279	1394	33.53	0.578
Mg-Al(M)	49.8	368.7	525.0	-1170	1822	-812	-621	179.4	4.578
Mg-Al	250.2	428.0	794.0	-1190	3650	-576	-	271.4	0.024
Mg-Zn(M)	130.6	117.3	8800	-1340	2446	-901	-553	3006	5.179
Mg-Zn	272.9	146.8	3300	-1250	4671	-436	-	1129	7.697

Tablo 10. EEC Modeli İle Elde Edilen EIS Verileri

Parametre	R_s (Ω .cm ²)	R_{ct} (e3) (Ω .cm ²)	R_p (e3) (Ω .cm ²)	$\frac{CPE_{dl}}{Y_0}$ (e-6) ($\Omega^{-1}.s^n/cm^2$)	n	$ Z_{mod} _{f \rightarrow 0.01}$ (e3) (Ω .cm ²)	$ Z_{mod} _{f \rightarrow 10^5}$ (Ω .cm ²)	Uyum derecesi (e-3)
Ti	87.42	855.0	1131	23.21	0.91	434	86.7	0.215
Zr-Al(M)	89.37	229.4	488.8	19.12	0.85	197	88.1	0.950
Zr-Al	92.15	601.7	347.1	56.75	0.86	270	91.3	7.490
Zr-Zn(M)	97.45	718.5	776.8	55.02	0.86	187	90.9	7.714
Zr-Zn	102.9	605.1	609.7	85.55	0.87	141	96.7	2.735
Mg-Al(M)	92.37	30.85	33.32	17.05	0.83	22	89.7	20.87
Mg-Al	92.64	69.35	86.42	51.06	0.70	58	96.2	2.509
Mg-Zn(M)	86.95	0.582	2.777	86.47	0.50	1.3	100	2.415
Mg-Zn	89.45	5.498	11.37	27.99	0.63	7.2	95.1	0.293

Tablo 10. EEC modeli ile elde edilen EIS verileri (devamı)

Parametre	W (e-3) ($\Omega^{-1}.s^{1/2}/cm^2$)	R_{ox} (e3) (Ω .cm ²)	$\frac{CPE_{ox}}{Y_{02}}$ (e-6) ($\Omega^{-1}.s^n/cm^2$)	n_2
Mg-Zn(M)	14.73	0.178	417.7	0.61
Mg-Zn	1.654	0.143	120.5	0.56

Zr-Zn kaplamalar

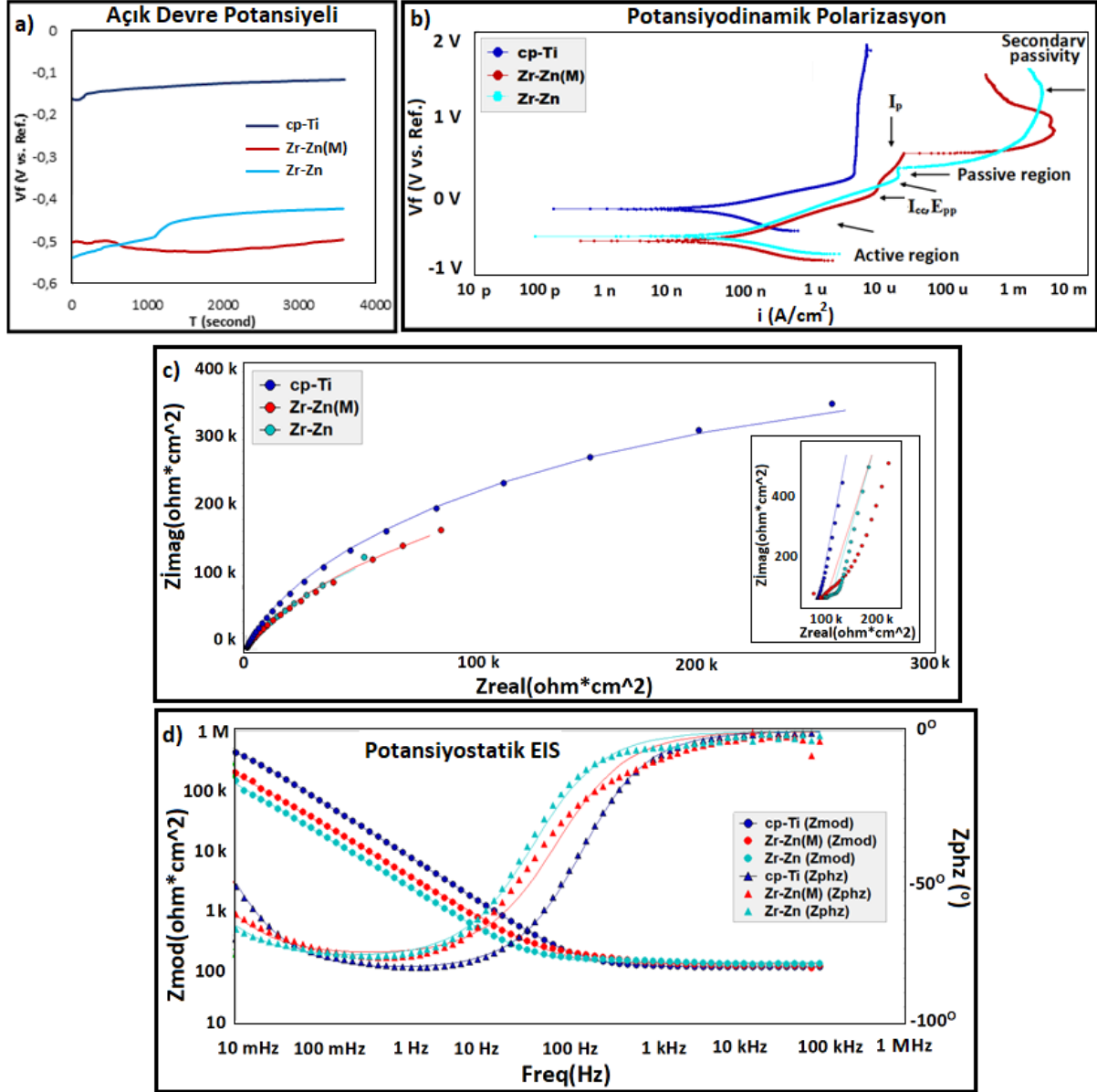
Şekil 70'deki OCP ölçümleri, Ti ve Zr-Zn'un potansiyellerinin artma eğiliminde olduklarını göstermiştir. Ayrıca Zr-Zn, yaklaşık 1000 sn sonra potansiyelde anlık artış

göstermiştir. Zr-Zn(M) ise yaklaşık 500 sn civarına kadar sabit kalmış, sonra potansiyel hızlıca düşmüş ve tekrar artma eğiliminde bulunmuştur. Şekillerdeki bütün OCP verilerinde, tek katlı olanların potansiyelleri çok katlılardan büyüktür. Zr ve Zn, XPS ölçümlerinde de görüldüğü üzere atmosfer koşullarında kolayca oksitlendikleri gibi PBS ortamında daha kolay oksitlenmişlerdir.

PP grafiğinde, Ti'un pasif tabakası çözülerek azaldığından E_{corr} değeri OCP değerinden düşüktür. Filmler kararsız I_p değerlerine sahiptir, fakat Ti neredeyse kararlıdır. Verilere göre, Ti en düşük I_{corr} ve I_{cc} 'ye ve en yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Ayrıca Ti, Zr ve Zn'dan daha soydur, Zr ise Zn'dan daha soydur (Acid 1998). Zr-Zn(M) daha düşük I_{corr} 'a sahipken, Zr-Zn daha yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Bunun muhtemel sebebi, Zr-Zn'nun, Zr-Al için bahsedildiği gibi daha az oranda kristal içeren ve daha homojen tek katlı amorf yapısıdır. Zr-Zn(M)'nun daha düşük I_{corr} 'a sahip olması ise yine Zr-Al(M) için bahsedildiği gibi çok katlı yapının bariyer gibi davranmasındandır. Dolayısıyla Zr-Zn'un korozyonunu başlatmak için gerekli enerji Zr-Zn(M) için gerekli olandan daha büyüktür. Zr-Zn(M)'daki Zr oranının Zr-Zn'dan daha fazla olması, Zr-Zn(M)'nun daha soy davranmasına etki yapamamış, E_{corr} üzerinde, kristal az içeren tek katlı amorf yapı daha baskın parametre olmuştur. Ancak korozyon esnasında daha düşük I_{corr} 'a sahip olan Zr-Zn(M), Zr-Zn'dan daha yavaş ve daha az korozyona uğramıştır. Ti, daha düşük I_p ve daha geniş pasif bölgeden dolayı her iki filmde daha iyidir. Zr-Zn(M), Zr-Zn'dan daha iyi pasifleşme davranışını ifade eden daha küçük I_{cc} 'ye sahiptir. Zr-Zn(M) pasif bölgede belirgin bir akım yoğunluğu artışıyla korozyona maruz kalarak pasifleşme eğiliminde bulunmuş, ancak Zr-Zn kısa pasif bölgede sabit bir I_p değerinde korozyona uğramadan pasif olarak kalmıştır. Pasif bölge sonunda, Zr-Zn, Zr-Zn(M)'dan daha düşük akım yoğunluğunda korozyonuna uğramıştır. Korozyon bölgesinde akım yoğunlukları aniden artmış ve pasif oksit tabakaları kırılmıştır. Sonuçta ikincil pasifleşmede pasif oksit tabakaları tekrar oluşmuştur. Zr-Zn, ikincil pasifleşmeye Zr-Zn(M)'dan daha düşük akım yoğunluğunda ama daha yüksek potansiyel değerinde ulaşmıştır.

Bode ve Nyquist grafiklerine göre üç numune için de sadece bir zaman sabiti vardır. Randles hücre modeli, gerçek değerlerle örtüşmüş ve deneysel eğrilerle iyi uyum göstermiştir. Bode grafikte R_{ct} ile paralel davranışa sahip en düşük frekanstaki (Hz) empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 0.01}$) değerleri, Ti'un Zr-Zn(M) ve Zr-Zn'dan daha yüksek değere sahip olduğunu göstermiştir (Tablo 10). Zr-Zn(M), Zr-Zn'dan daha iyidir ve bu önce Ti'un ikinci olarak da Zr-Zn(M)'nun oksit filminin en iyi bariyer karakteristiğine sahip olduklarını belirtir. R_s değerleriyle paralel olan en yüksek frekanstaki empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 10^5}$) değerleri ise sırayla en küçük Ti'a, sonra Zr-Zn(M)'ya ve en büyük de Zr-Zn'ya aittir. Bode grafikte, daha iyi korozyon koruması demek

olan en negatif açt değerleri sırayla Ti, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn'ya aittir. PP grafiğinde görüldüğü üzere, Ti'da korozyon gözlenmemiştir ve filmlerden Zr-Zn(M)'un korozyon potansiyeli Zr-Zn'dan daha yüksektir. Nyquist grafiğinde, Ti en büyük yarım daire çapına sahiptir, ikincisi ise Zr-Zn(M)'ya aittir.



Şekil 70. Ticari saf Ti, Zr-Zn(M) ve Zr-Zn'nun korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.

Mg-Al kaplamalar

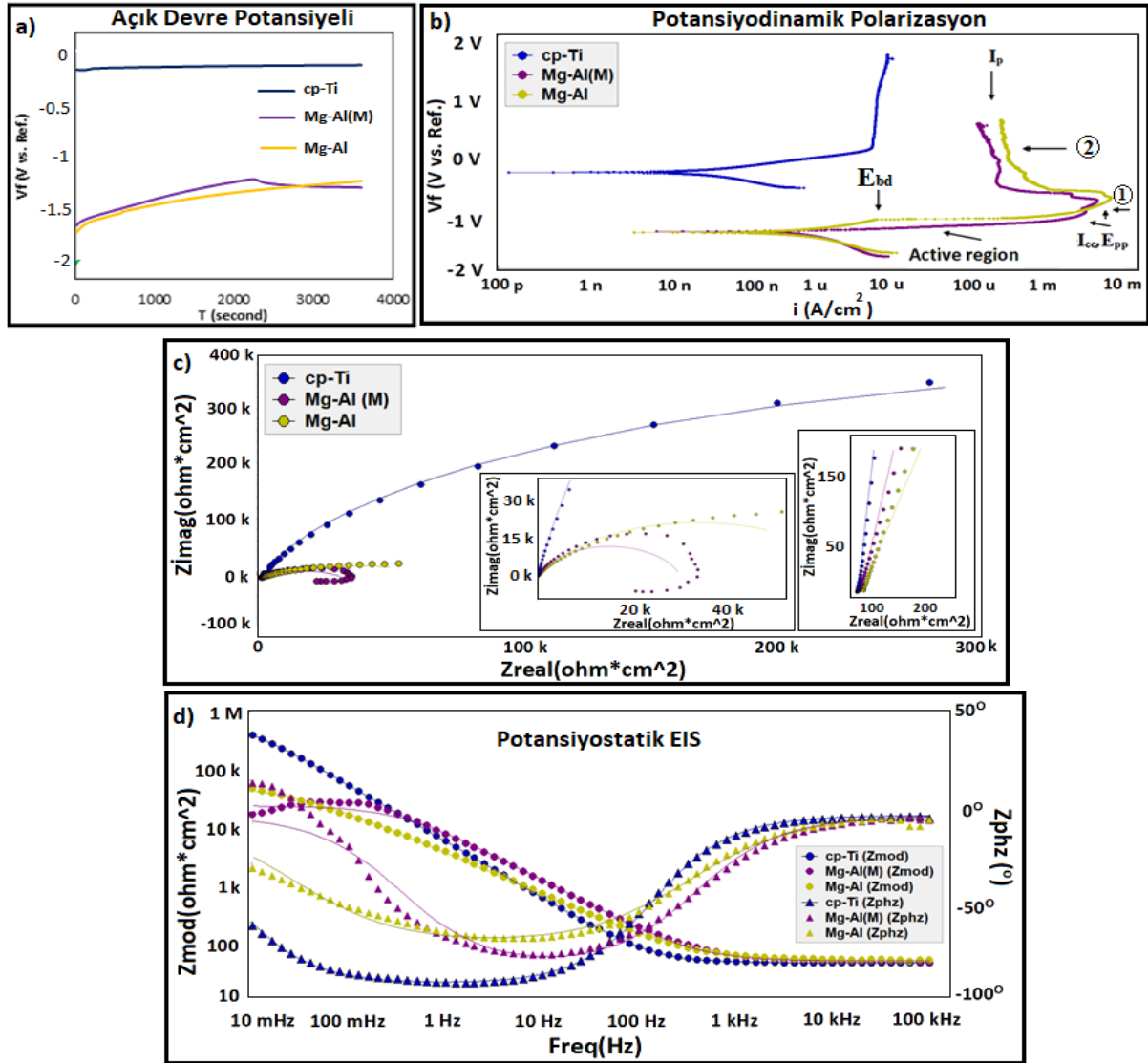
Şekil 71'de, OCP ölçümleri, Ti ve Mg-Al'un potansiyellerinin artma eğiliminde olduklarını göstermiştir. Mg-Al(M)'un potansiyeli ise yaklaşık 2000 sn civarına kadar artmış, sonra bir miktar düşmüş ve tekrar düşüş eğilimi yerini sabit değerde devam etme eğilimine bırakmıştır. Şekillerdeki bütün OCP verilerinde görüldüğü üzere Mg'dan dolayı Mg-Al ve Mg-Al(M), Zr esaslı olan bütün filmlerden daha düşük potansiyele sahiptir. Mg ve Al, XPS

ölçümlerinden de görüldüğü üzere atmosfer koşullarında kolayca oksitlendikleri gibi PBS ortamında daha kolay oksitlenmişlerdir.

PP grafiğinde, Ti'un pasif tabakası çözülerek azaldığından E_{corr} değeri OCP değerinden düşüktür. Ancak filmler E_{corr} değerleri yükselerek aksi davranış göstermiş ve dolayısıyla Zr esaslı olanlardaki gibi katodik polarizasyon vasıtasıyla pasif tabakada çözülme ve azalmanın olmadığı anlaşılmıştır. Ti neredeyse kararlıyken, filmlerden Mg-Al, E_{bd} noktasında pasifleşme eğiliminde bulunmuş ancak kırılma yaşanarak (breaking down) başarılı olamamış ve korozyona maruz kalmaya devam etmiştir. Mg-Al(M) ise 1 bölgesinde çok dar bir pasif bölge genişliği ile bir miktar pasifleşme gösterse de kararlı olmamış ve tekrar korozyonuna uğramıştır. En sonunda her iki film de 2 bölgesinde kararlı I_p ile kararlı pasifleşme göstermişlerdir. Verilere göre, Ti en düşük I_{corr} ve I_{cc} 'ye ve en yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Ayrıca Ti, Mg ve Al'dan daha soydur (Acid 1998). Mg-Al(M), Mg-Al'dan daha düşük I_{corr} 'a ve daha yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Ancak her ikisinin de E_{corr} değerleri birbirlerine çok yakındır. Dolayısıyla Mg-Al(M)'un korozyonunu başlatmak için gerekli enerji, Mg-Al için gerekli olandan bir miktar daha büyüktür. Korozyon esnasında ise daha düşük I_{corr} 'a sahip olan Mg-Al(M), Mg-Al'dan daha yavaş ve daha az korozyona uğramıştır. Bu durumda Zr esaslı çok katlıların aksine Mg-Al(M), Mg-Al'dan daha yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Al'un sırayla Zn ve Mg'dan daha soy (Acid 1998) olduğu düşünüldüğünde, daha önce de izah edildiği gibi Mg-Al(M)'un (80-20) ara tabakasının Al esaslı olmasıyla Mg-Al'dan daha fazla Al içermesi ve Al-oksitlerin iyi pasif tabaka oluşturması, Mg-Al(M)'un E_{corr} değerini yükseltmiştir. Ayrıca, çok katlı yapısı da Zr esaslı olanlarda olduğu gibi I_{corr} 'un Mg-Al'un sahip olduğundan daha düşük olmasına sebep olmuştur. Ancak çok katlı yapıdaki kristal yapıların fazla olması, Zr esaslı olanların aksine E_{corr} 'u düşürücü etkin bir parametre olamamıştır. Dolayısıyla burada her iki film için element oranları baskın parametre olarak gözlenmiştir. Yani Mg-Al'un I_{corr} ve E_{corr} değerlerinin daha olumsuz olmasında Mg oranının fazla olması, Mg-Al(M)'un I_{corr} ve E_{corr} değerlerinin daha olumlu olmasında ise Al oranının fazla olması etkin olmuştur. Ti, daha düşük I_p ve daha geniş pasif bölgeden dolayı her iki filmde daha iyidir. 2 bölgesindeki pasifleşme öncesinde her iki film de 1 bölgesinde çıkıntı yapmıştır. Burada, Mg-Al(M) daha önce küçük bir pasifleşme eğiliminde bulunmuş ve bu bölgeden sonra ikinci pasifleşmeye geçmiş, Mg-Al daha önce birincil pasifleşme için E_{bd} noktasında başarılı olamamıştır. Dolayısıyla 1 bölgesi; Mg-Al(M) için birincil pasifleşme bölgesi ve ikinci pasifleşme öncesi bölge, Mg-Al için ise birinci pasifleşme öncesi bir bölgedir. Bu bölgede Mg-Al(M)'un birincil ve ikincil pasifleşmesi için gerekli olan I_{cc} , Mg-Al'un birincil pasifleşmesi için gerekli olan I_{cc} 'den daha düşüktür ve bu daha iyi pasifleşme davranışını ifade eder ve E_{pp} 'i ise daha düşüktür. 2 bölgesinde Mg-Al(M) ikincil pasifleşmeye, Mg-Al'de birincil pasifleşmeye ulaşmıştır. Burada iki filmin de pasif

bölge genişlikleri neredeyse aynıdır, ancak Mg-Al(M)'un I_p değeri daha düşüktür. Sonuçta 2 bölgesindeki pasifleşme ile pasif oksit tabakaları tekrar oluşmuştur.

Bode ve Nyquist grafiklerine göre üç numune için de sadece bir zaman sabiti vardır. Randles hücre modeli, gerçek değerlerle örtüşmüş ve deneysel eğrilerle iyi uyum göstermiştir. Bode grafikte R_{ct} ile paralel davranışa sahip en düşük frekanstaki (Hz) empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 0.01}$) değerleri, Ti'un Mg-Al(M) ve Mg-Al'dan daha yüksek değere sahip olduğunu göstermiştir (Tablo 10). Mg-Al ise Mg-Al(M)'dan daha iyidir ve bu önce Ti'un ikinci olarak da Mg-Al'un oksit filminin en iyi bariyer karakteristiğine sahip olduğunu belirtir. R_s değerleriyle paralel olan en yüksek frekanstaki empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 10^5}$) değerleri ise sırayla en küçük Ti, sonra Mg-Al(M) ve en büyük de Mg-Al'a aittir. Bode grafikte, daha iyi korozyon koruması demek olan en negatif açı değerleri sırayla Ti, Mg-Al(M) ve Mg-Al'a aittir. Nyquist grafiğinde, Ti en büyük yarım daire çapına sahiptir, ikincisi ise Mg-Al'a aittir.



Şekil 71. Ticari saf Ti, Mg-Al(M) ve Mg-Al'un korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.

Mg-Zn kaplamalar

Şekil 72'deki OCP ölçümleri, Ti ve Mg-Zn'nun potansiyellerinin artma eğiliminde olduklarını göstermiştir. Mg-Zn(M)'nin potansiyeli ise yaklaşık 250 sn civarına kadar artmış, bir miktar düşmüş ve bu sabit değerde kararlı haline devam etmiştir. Şekildeki bütün OCP verilerinde görüldüğü üzere Mg-Zn ve Mg-Zn(M), Zr esaslı olan bütün filmlerden daha düşük OCP'ye sahiptirler. Mg-Al ve Mg-Zn neredeyse aynı değere ulaşmış, Mg-Zn(M) ise Mg-Al(M)'den daha düşük potansiyel göstermiştir. Mg ve Zn, XPS ölçümlerinde de görüldüğü üzere atmosfer koşullarında kolayca oksitlendikleri gibi PBS ortamında daha kolay oksitlenmişlerdir.

PP grafiğinde, önceden de belirtildiği gibi Ti ve Mg-Zn'nun pasif tabakaları çözülerek azaldığından E_{corr} değerleri OCP değerlerinden düşüktür. Ancak Mg-Zn(M)'nin E_{corr} değeri yükselerek aksi davranış göstermiş ve dolayısıyla Zr esaslı olanlardaki gibi katodik polarizasyon vasıtasıyla pasif tabakada çözülme ve azalmanın olmadığı anlaşılmıştır. Bununla birlikte, her iki filme ait OCP ve E_{corr} değerleri kendi türleri içinde birbirlerine çok yakındır. Ti neredeyse kararlıyken, filmlerden Mg-Zn, E_{bd} noktasında pasifleşme eğiliminde bulunmuş ancak kırılma yaşanarak başarılı olamamış ve korozyona maruz kalmaya devam etmiştir. Mg-Zn(M) ise 1 bölgesinde dar bir pasif bölge genişliği ile bir miktar pasifleşme gösterse de kararlı olamamış ve tekrar korozyona uğramıştır. En sonunda her iki film de 2 bölgesinde kararlı I_p ile pasifleşme göstermişlerdir. Verilere göre, Ti en düşük I_{corr} ve I_{cc} 'ye ve en yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Ayrıca Ti, Mg ve Zn'dan daha soydur (Acid 1998). Mg-Zn, Mg-Zn(M)'den daha düşük I_{corr} 'a ve daha yüksek E_{corr} 'a sahiptir. Dolayısıyla Mg-Zn'nun korozyonunu başlatmak için gerekli enerji, Mg-Zn(M) için gerekli olandan daha büyüktür. Korozyon esnasında ise daha düşük I_{corr} 'a sahip olan Mg-Zn, Mg-Zn(M)'den daha yavaş ve daha az korozyona uğramıştır. Bu durumda Zr esaslılara paralel olarak Mg-Zn, Mg-Zn(M)'den daha yüksek E_{corr} 'a sahiptir, ancak Zr esaslı tek katlıların aksine I_{corr} değeri çok katlı Mg-Zn(M)'den daha düşüktür. Dolayısıyla Zr esaslı olanlardaki gibi çok katlı yapının I_{corr} 'u düşürücü etkisi, burada baskın bir parametre olamamıştır. Zn'nun, Mg'dan daha soy (Acid 1998) olduğu düşünüldüğünde, daha önce de bahsedildiği gibi, Mg-Zn(M)'nin (90-20) ara tabakasının Mg esaslı olmasıyla Mg-Zn'dan daha fazla Mg içermesi ve Mg'un kolay çözünür olmasından dolayı daha az Mg içeren Mg-Zn'un E_{corr} değeri daha yüksek ve I_{corr} değeri daha düşüktür. Ayrıca Mg-Zn(M)'nin daha fazla kristal içermesi de E_{corr} değerini düşüren bir başka etkin parametredir. Ti, daha düşük I_p ve daha geniş pasif bölgeden dolayı her iki filmde daha iyidir. 2 bölgesindeki pasifleşmeden önce her iki film de 1 bölgesinde çıkıntı yapmıştır. Mg-Zn(M) daha önce küçük bir pasifleşme eğiliminde bulunmuş ve bu bölgeden sonra ikinci pasifleşmeye geçerken, Mg-Zn daha önce birincil

pasifleşme için E_{bd} noktasında başarılı olamamıştır. Dolayısıyla 1 bölgesi, Mg-Zn(M) için birincil pasifleşme bölgesi ve ikincil pasifleşme öncesi bölge, Mg-Zn için ise birincil pasifleşme öncesi bir bölgedir. Bu bölgede Mg-Zn(M)'nun birincil ve ikincil pasifleşmesi için gerekli olan I_{cc} , Mg-Zn'nun birincil pasifleşmesi için gerekli olan I_{cc} 'den daha düşüktür ve bu daha iyi pasifleşme davranışını ifade eder ve E_{pp} 'i ise daha düşüktür. 2 bölgesinde Mg-Zn(M) ikincil pasifleşmeye, Mg-Zn'da birincil pasifleşmeye ulaşmıştır. Burada iki filmde pasif bölge genişlikleri neredeyse aynıdır, ancak Mg-Zn'nun I_p değeri sabit kalmayıp düşme eğilimi göstermiştir. Sonuçta 2 bölgesindeki pasifleşme ile pasif oksit tabakaları tekrar oluşmuştur.

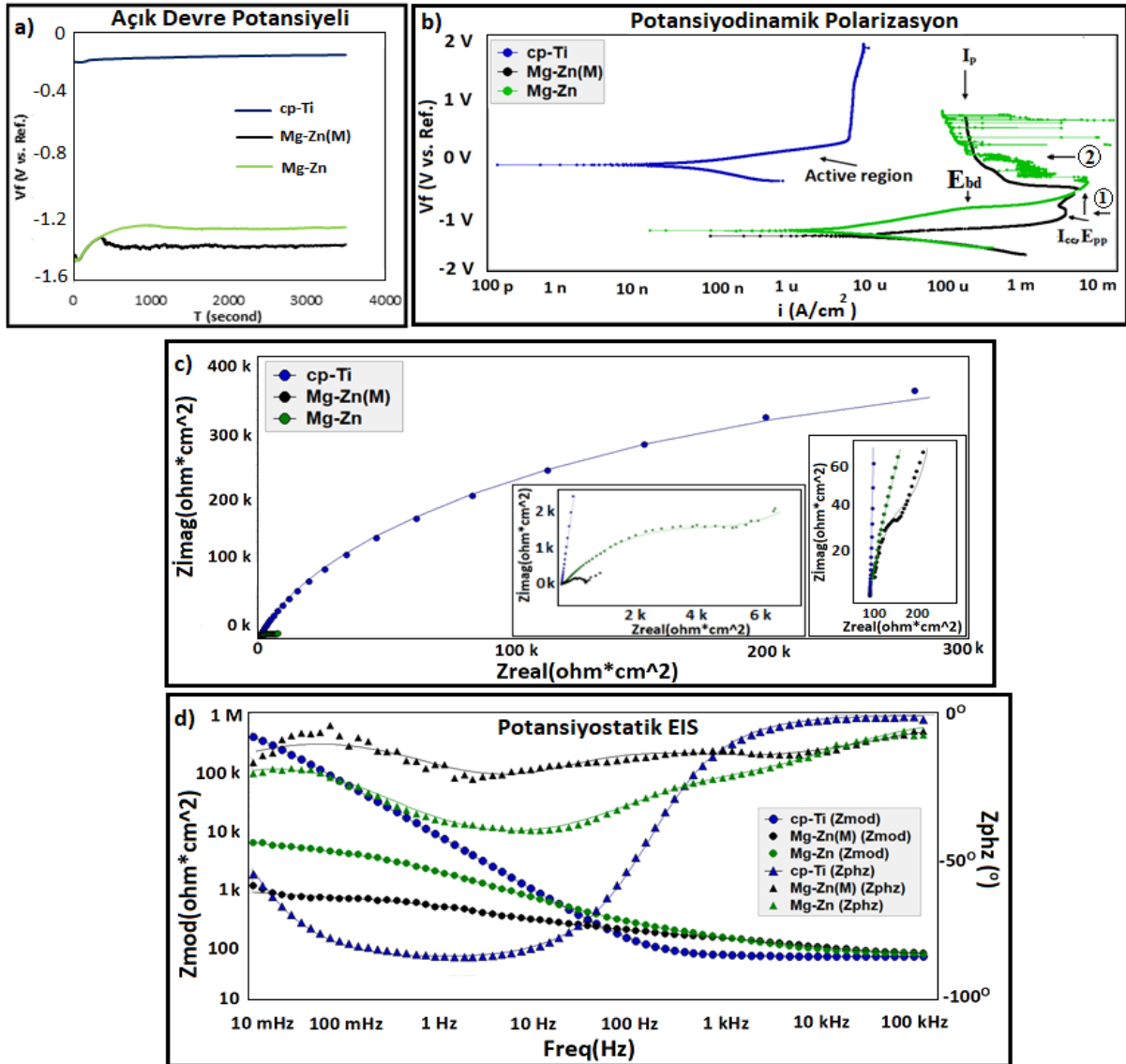
Bode ve Nyquist grafiklerine göre Ti için sadece bir zaman sabiti, yani Randles hücre modeli geçerli olmuş, filmlerde ise iki zaman sabiti söz konusu olmuş (Şekil 77.a ve b) ve bu elektriksel devreler, gerçek değerlerle örtüşmüş ve deneysel eğrilerle iyi uyum göstermişlerdir. Bode grafikte R_{ct} ile paralel davranışa sahip en düşük frekanstaki (Hz) empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 0.01}$) değerleri, Ti'un, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn'dan daha yüksek değere sahip olduğunu göstermiştir (Tablo 10). Mg-Zn ise Mg-Zn(M)'dan daha iyidir ve bu önce Ti'un ikinci olarak da Mg-Zn'un oksit filminin en iyi bariyer karakteristiğine sahip olduklarını belirtir. Normalde R_s değerleriyle paralel olan en yüksek frekanstaki empedans ($|Z_{mod}|_{f \rightarrow 10^5}$) değerleri, filmlerde aynı paralellikte elde edilmemiştir. Sırayla en küçük Ti, sonra Mg-Zn ve en büyük de Mg-Zn(M)'ya aittir. Bode grafikte daha iyi korozyon koruması demek olan en negatif açılardan değerleri, sırayla Ti, Mg-Zn ve Mg-Zn(M)'ya aittir. Nyquist grafiğinde, Ti en büyük yarım daire çapına sahiptir, ikincisi ise Mg-Zn'ya aittir.

Zr'un oransal olarak yüksek olduğu Zr-Al(M) kaplamasında I_{corr} düşük, Zr-Al(M)'a kıyasla Al'un oransal olarak biraz artış gösterdiği Zr-Al kaplamasında E_{corr} yüksek, yine Zr'un oransal olarak yüksek olduğu Zr-Zn(M) kaplamasında I_{corr} düşük, Zr-Zn(M)'a kıyasla Zn'nun oransal olarak biraz artış gösterdiği Zr-Zn kaplamasında E_{corr} yüksek, Mg'un oransal olarak yüksek olduğu Mg-Al kaplamasında I_{corr} yüksek ve E_{corr} düşük, Mg-Al'a kıyasla Al'un oransal olarak biraz artış gösterdiği Mg-Al(M) kaplamasında ise I_{corr} düşük ve E_{corr} yüksek, Mg'un yine oransal olarak yüksek olduğu Mg-Zn(M) kaplamasında I_{corr} yüksek ve E_{corr} düşük, Mg-Zn(M)'ya kıyasla Zn'nun oransal olarak biraz artış gösterdiği Mg-Zn kaplamasında ise I_{corr} düşük ve E_{corr} yüksek çıkmıştır. Dolayısıyla Zr'un yüksek oranda bulunduğu kaplamalarda I_{corr} üzerinde, Al ve Zn'nun oransal artış gösterdiği kaplamalarda I_{corr} ve E_{corr} üzerinde olumlu sonuçlar elde edilmiş, Mg'un yüksek oranda olduğu kaplamalarda ise I_{corr} ve E_{corr} üzerinde olumsuz sonuçlar elde edilmiştir. Zr esaslı kaplamalarda Al ve Zn E_{corr} üzerinde olumlu etki yapmış, Mg esaslı kaplamalarda ise Al ve Zn hem E_{corr} hem de I_{corr} üzerinde olumlu etki yapmıştır. Zaten Al ve Zn, Mg'dan biraz daha soy elementlerdir.

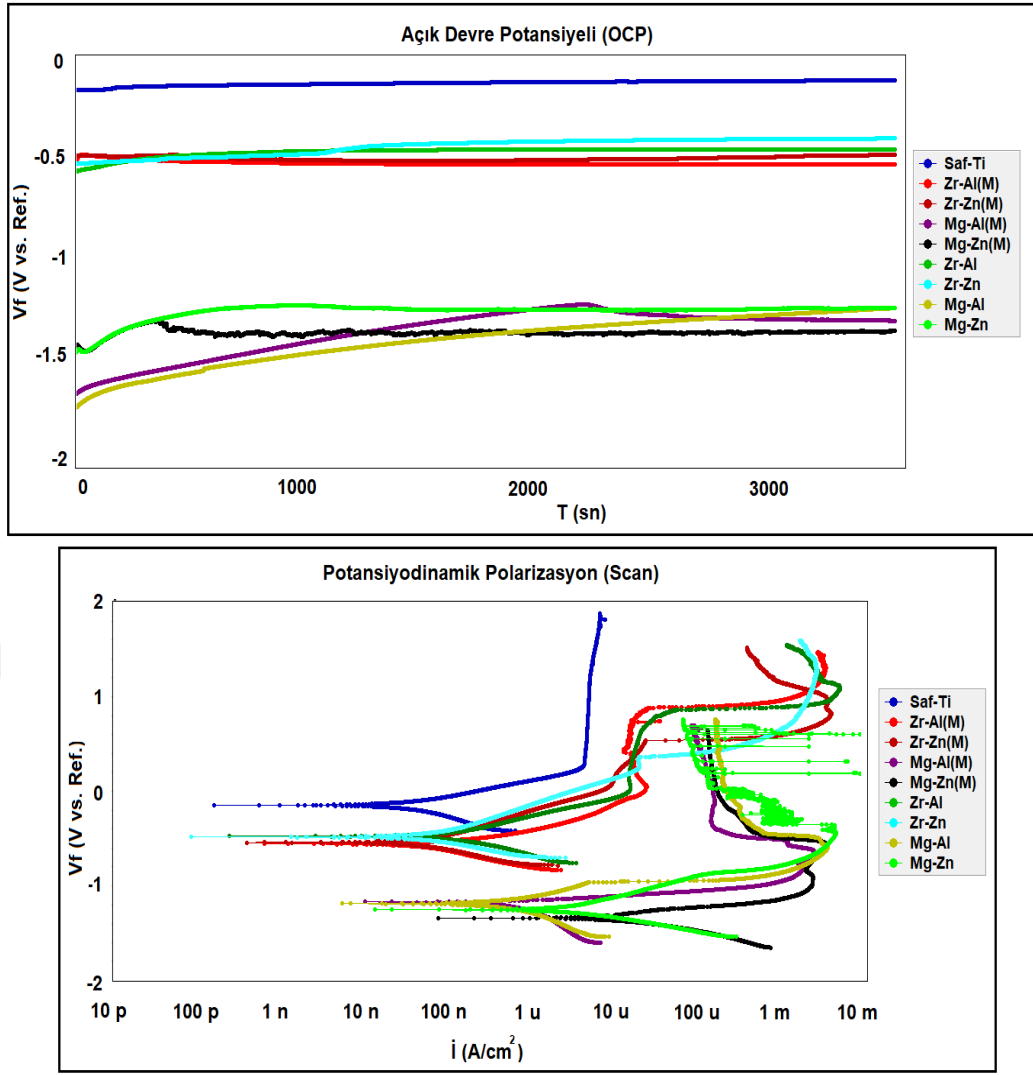
Şekil 74.a'da Ti referans kabul edilerek, elde edilen bütün kaplamaların pürüzlülük- E_{corr} ilişkisi grafiksel olarak verilmiştir. Ti'a göre Zr-Al(M)'un pürüzlülüğü artarken E_{corr} 'u azalmış, ancak diğer bütün kaplamalarda pürüzlülük azalırken E_{corr} değerleri de azalmıştır. Dolayısıyla Zr-Al(M) haricinde, genel itibariyle, pürüzlülük azalışının kaplamaların potansiyellerini düşürerek korozyon davranışlarını olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Şekil 74.b'de Ti referans kabul edilerek, elde edilen bütün kaplamaların pürüzlülük- R_{ct} ilişkisi grafiksel olarak verilmiştir. Ti'a göre Zr-Al(M)'un pürüzlülüğü artarken R_{ct} değeri azalmış ancak diğer bütün kaplamalarda pürüzlülük azalırken R_{ct} değerleri de azalmıştır. Dolayısıyla Zr-Al(M) haricinde, genel itibariyle, pürüzlülük azalışının kaplamaların şarj transfer direncini azaltarak korozyon davranışlarını olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Şekil 75.a ve b'de Ti referans kabul edilerek, elde edilen bütün kaplamaların pürüzlülük- I_{corr} ilişkisi grafiksel olarak verilmiştir. Ti'a göre Zr-Al(M)'un pürüzlülüğü artarken I_{corr} değeri artmış ancak diğer bütün kaplamalarda pürüzlülük azalırken I_{corr} değerleri artmıştır. Dolayısıyla Zr-Al(M) haricinde, genel itibariyle, pürüzlülük azalışının kaplamaların akım yoğunluğunu artırarak korozyon davranışlarını olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Özetle, kaplamaların Ti'a göre pürüzlülüklerinin azalışı, genelde R_{ct} ve E_{corr} değerlerini düşürüp, I_{corr} değerlerini artırarak korozyonu olumsuz etkilemiştir. Bu durum Ti'un diğer elementlerden daha soy ve oksit tabakasının daha iyi olmasından ve dolayısıyla bu element için pürüzlülüğün etkisinin minimize olmasından kaynaklanmıştır. Ancak grafiklerde, aynı tür kaplamaların kendi aralarındaki pürüzlülük artışının korozyon parametrelerini genellikle olumsuz etkilediği görülmüştür.

Şekil 76.a'da sırayla aynı tür kaplamaların çok ve tek katlı geçişlerinin E_{corr} ile olan ilişkilerini gösteren grafik verilmiştir. Mg-Al esaslı olan çok ve tek katlı yapıların haricinde diğer kaplamaların çok katlı olanlarından tek katlı olanlarına geçişlerde E_{corr} değerleri artarak daha soy davranış sergilemiş ve korozyona katkı da bulunmuşlardır. Aslında Mg-Al esaslı çok ve tek katlı olan filmlerin arasında zaten potansiyel fark yok denecek kadar azdır ve tek katlı olanlarla ilgili bu genel bulguyu etkilememiştir. Yani genelde tek katlı yapıların E_{corr} değerleri daha yüksektir. Daha önce de bahsedildiği gibi, tek katlı yapının tek tabaka içermesinden dolayı daha homojen amorf olmasının bu duruma katkı sunmasının yanı sıra, çok katlılarda amorf tabakalar içine gömülmüş daha fazla oranda kristal bulunması da çok katlılar aleyhine korozyonu olumsuz etkilemiştir. Şekil 76.b'de sırayla aynı tür kaplamaların çok ve tek katlı geçişlerinin R_{ct} ile olan ilişkilerini gösteren grafik verilmiştir. Zr-Zn esaslı olan çok ve tek katlı yapıların haricinde diğer kaplamaların çok katlı olanlarından tek katlı olanlarına geçişlerde R_{ct} değerleri artarak şarj transfer direnci sağlamış ve korozyona katkı sunmuşlardır. Yine Zr-Zn esaslı olan çok ve tek katlı yapıların değerleri arasında çok büyük fark olmaması, elde edilen bulguyu olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde desteklemiştir. Yani genelde tek katlı yapıların

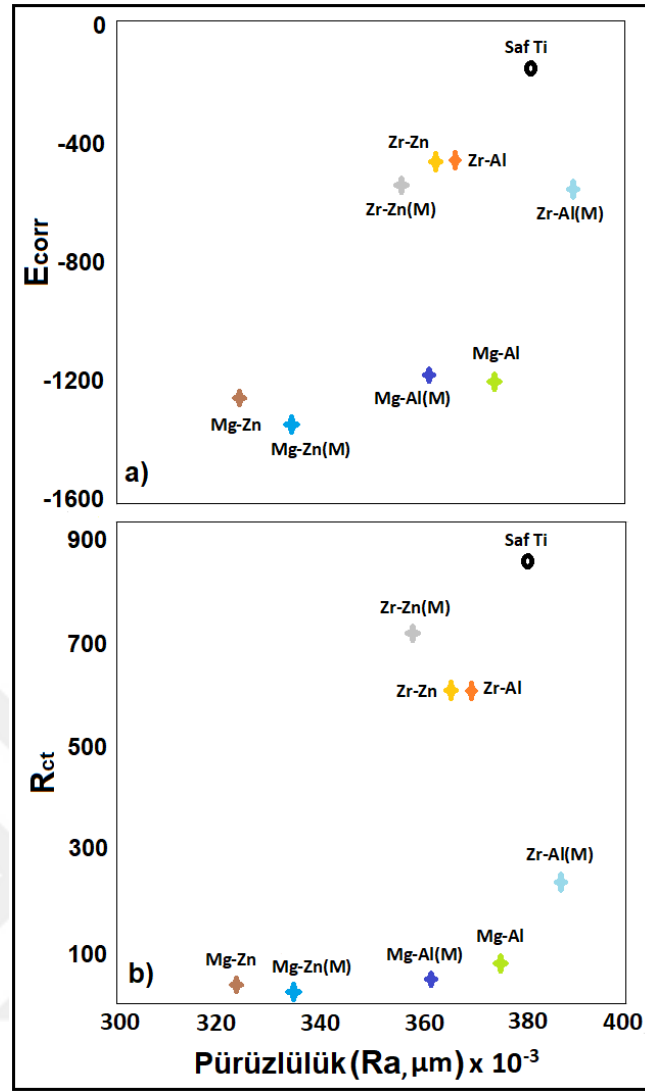
R_{ct} değerleri daha yüksektir. Şekil 76.c’de sırayla aynı tür kaplamaların çok ve tek katlı geçişlerinin I_{corr} ile olan ilişkilerini gösteren grafik verilmiştir. Mg-Zn esaslı olan çok ve tek katlı yapıların haricinde diğer kaplamaların tek katlı olanlarından çok katlı olanlarına geçişlerde I_{corr} değerleri azalarak daha düşük korozyon hızı veya aktivitesi sağlamış ve korozyona olumlu katkı sunmuşlardır. Aslında Mg-Zn esaslı filmlerin I_{corr} davranışının farklı olması, I_{corr} üzerinde çok ve tek katlı yapıların etkisinin etkisiz parametre olarak kalması ve Mg oranının etkisinin bariz bir şekilde baskın olmasından kaynaklanmıştır. Dolayısıyla Mg-Zn esaslı olanların çok ve tek katlı olmasının I_{corr} üzerindeki etkisi tespit edilememiştir. Sonuçta filmlerin çok katlı yapılarının, korozyon hızını veya akım yoğunluğunu düşürücü bariyer etkisi gibi bir etki yaptığı anlaşılmaktadır. Yani genelde çok katlı yapıların I_{corr} değerleri daha düşük olup korozyona olumlu katkı yapmışlardır.



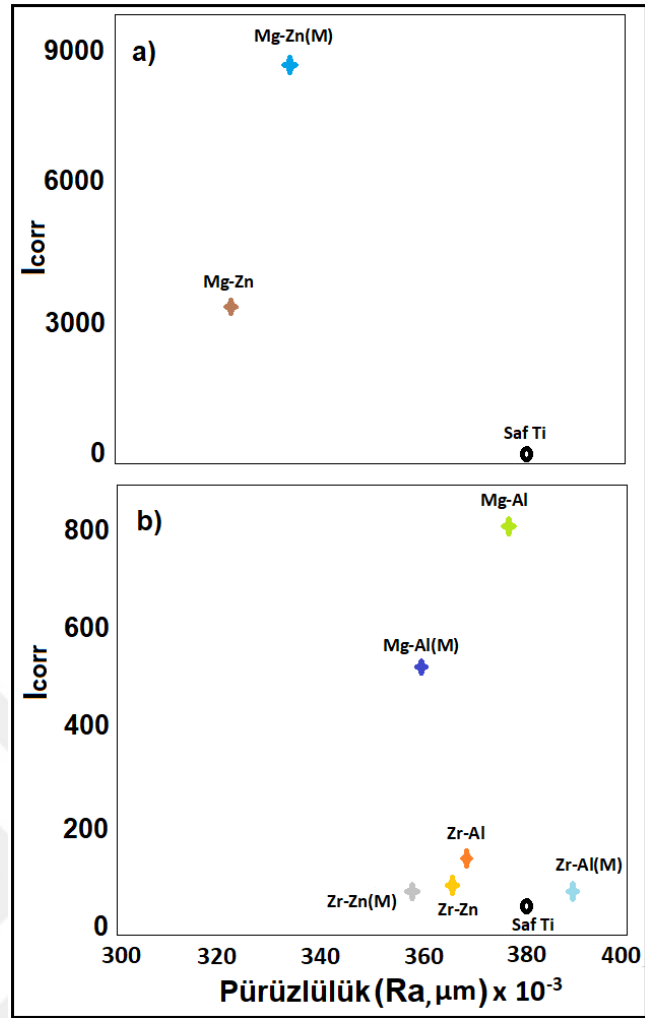
Şekil 72. Ticari saf Ti, Mg-Zn(M) ve Mg-Zn’un korozyon testlerine ait a) OCP, b) PP, c) Nyquist ve d) Bode grafikleri.



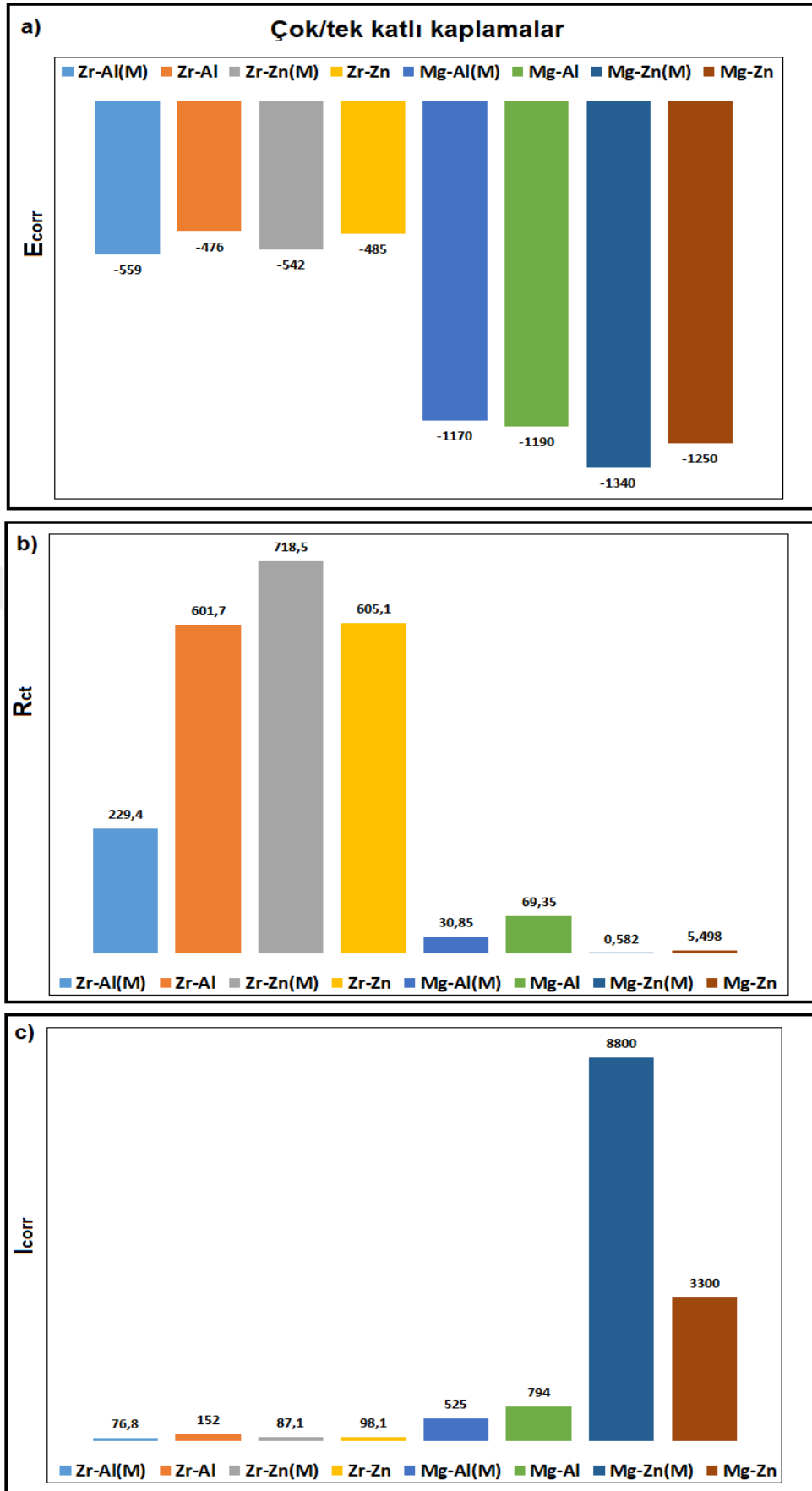
Şekil 73. OCP ve Potansiyodinamik polarizasyon (PP) grafiklerinde bütün numanelere ait eğrilerin birlikte gösterimi.



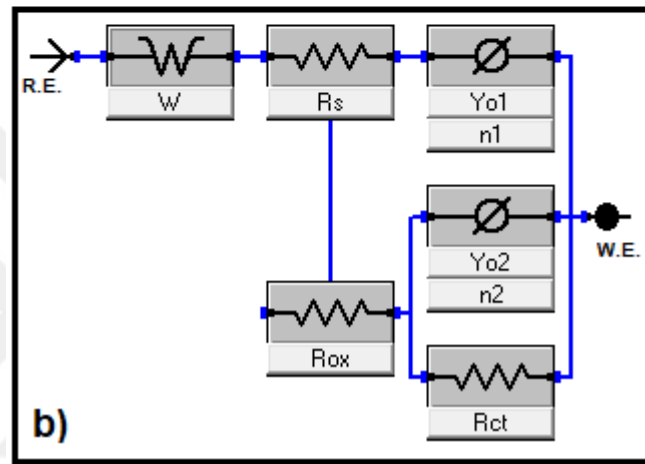
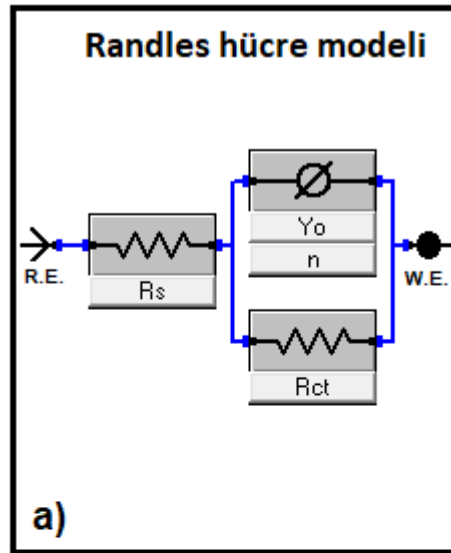
Şekil 74. Ticari saf Ti'un değerlerine kıyasla, film pürüzlülüklerinin a) E_{corr} ve b) R_{ct} değerlerine göre değişimleri.



Şekil 75. Ticari saf Ti'un değerlerine kıyasla, film pürüzlülüklerinin I_{corr} değerlerine göre değişimleri.



Şekil 76. Çok-tek katlı kaplama geçişlerine göre a) E_{corr} , b) R_{ct} ve c) I_{corr} değerlerinin değişimi.



Şekil 77. a) Tek (Randless) ve b) iki zaman sabitine sahip eş elektrik devre modelleri.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Zr ve Mg esaslı ince film metalik camlara ait özelliklerin incelenmesi neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Mikroyapılarda Zr esaslı kaplamalar Zon1, Mg-Al; Zon2, Mg-Zn; Zon3 modeline uygun bulunmuştur. XRD ve XPS sonuçlarından yapılarda amorf matrisler içinde oksitlerin olduğu görülmüştür.

R_a pürüzlülük değerlerinde en düşük pürüzlülük Mg-Zn'ya aittir. Bununla birlikte, Zr-Al(M) haricindeki kaplamaların pürüzlülükleri taban malzemedan daha düşük bulunmuştur. Mg ve Zr esaslı kaplamalarda kalınlık artışı ile R_a değerleri artmıştır. Mg-Al esaslılar haricindeki diğer kaplamalarda kalınlık artışı ile CA_{SU} değerleri azalmıştır. Zr esaslılarda kalınlık artışı ile CA_{PBS} değerleri artarken, Mg esaslılarda ise azalmıştır. Bu durumda kalınlıkla- CA_{SU}/CA_{PBS} ilişkilerinde doğrudan bir ilişki gözlenmemiş olsa da kalınlıkla- R_a arasında dorudan bir ilişki saptanmıştır. Ancak kalınlık artışıyla genelde CA_{SU} azalmış ve kalınlık- CA_{PBS} ilişkisinde ise Mg veya Zr esaslı olma durumuna göre değişim gözlenmiştir. Mg-Al esaslılar haricindeki kaplamalarda R_a artarken CA_{SU} azalmış, Mg esaslı kaplamalarda R_a artışı ile CA_{PBS} değerleri azalmış, Zr esaslı kaplamalarda ise R_a artışı ile CA_{PBS} değerleri artmıştır. Dolayısıyla R_a artışıyla CA_{SU} genelde azalmış, ama CA_{PBS} 'de ise Mg ve Zr esaslı olma durumuna göre değişkenlik gözlenmiştir. Ayrıca Ti'a ait R_a ve CA_{SU} değerleri referans nokta kabul edildiğinde, Zr-Al(M) ve Zr-Zn haricindeki altı kaplamada, Ti'a göre R_a azalırken CA_{SU} değerleri artmıştır. Aynı şekilde yine Zr-Al(M), Zr-Zn(M) ve Zr-Al haricindeki beş kaplamada, Ti'a göre R_a azalırken CA_{PBS} değerleri artmıştır. Dolayısıyla Ti'a kıyasla genelde Ti üzerine yapılan kaplamaların pürüzlülükleri azalırken CA_{SU} ve CA_{PBS} değerleri artmıştır. Çok katlı yapılar, tek katlı yapılara göre daha serttirler ve tabakalardaki amorf matrise gömülmüş olan oksitlerin varlığı da sertliği artırıcı etki yapmıştır. Mg-Zn(M)'nun haricindeki diğer çok katlıların sertliği taban malzemedan daha yüksektir. Zr esaslı kaplamalarda Al ilave edilmiş olanlar, Zn ilave edilmiş olanlara göre daha serttir ve bu durum Mg esaslı olanlarda tam tersinedir. Su ve PBS ile yapılan temas açısı ölçümlerinde taban malzeme dahil hepsi hidrofobik çıkmıştır. Suda Zr-Zn haricindeki, PBS'de ise Zr-Al ve Zr-Zn(M) haricindeki bütün kaplamalar taban malzemedan daha yüksek temas açısına sahip, yani daha hidrofobiktirler. Suda en yüksek temas açısı Mg-Al'a, PBS'de ise Mg-Al(M)'a aittir. Dolayısıyla Mg-Al esaslı olanların hidrofobiklikleri çok iyidir ve Ti'un hidrofobikliğini çok olumlu etkilemişlerdir.

PBS ortamındaki aşınma testi verilerine göre en düşük aşınma oranı Ti'a ve sürtünme katsayısı ise Mg-Al(M)'a aittir. Korozyon sonuçlarından da anlaşıldığına göre, diğer elementlere göre en soy element olan Ti üzerinde oluşan pasif oksit tabakası, COF ve Q üzerinde son derece olumlu etki yapmıştır. Sürtünme katsayıları Zr esaslı çok katlılarda tek katlılara göre daha yüksek, Mg esaslı olanlarda ise tam tersinedir. Aşınma ortamının koroziv olması sertliğin aşınma üzerindeki etkisini azaltmıştır. En sert numune olan Zr-Al(M), en düşük aşınma oranına sahip değildir. Dolayısıyla korozyonun sürtünme ve aşınma üzerindeki etkisi çok belirgin olmuştur. PP grafiklerinde görüldüğü üzere Zr esaslı olanlarda pasifleşme/kırılma mekanizması daha belirgindir. Filmlerdeki bu pasifleşme/kırılma eğilimi, hem COF üzerinde dalgalanmalar oluşturmuş hem de batıcı ucun yanal hareketine direnerek sürtünme katsayısı üzerinde olumsuz etki yapmıştır. Plastik deformasyonlar ise koroziv ve abrazif aşınma mekanizmalarıyla oluşmuştur. Mg-Al(M)'daki Al oranının tek katlı olana göre daha fazla olması, daha etkin pasif tabakadan dolayı Zr esaslı olanların aksine daha düşük COF'a sebep olmuştur. Zaten bu durum çizik testinde de görülmüştür. Mg-Al(M)'daki pasif tabakanın sıvanması ve tabana gömülmesiyle L_{c2} kritik yük tespit edilememiştir. Dolayısıyla bu durum Mg-Al(M)'un sürtünme katsayısının en düşük ve en iyi olmasını sağlamıştır. Mg-Zn(M), Mg-Zn'ya göre daha yüksek oranda Mg içermiştir. Yüksek orandaki Mg'un koroziv ortamda hızlı çözünmesi de aşınma oranı üzerinde büyük etki yapmış ve Mg-Zn'dan çok daha fazla aşınmıştır. Ancak yapısındaki büyük orandaki Mg, MgO'ler oluşturarak düşük sürtünme katsayısı elde edilmesinde etkin rol oynamıştır.

Çizik testi verilerinde, Zr esaslı çok katlı filmlerde taban malzeme ile filmler arasındaki sertlik farkının fazla olması nedeniyle L_{c2} kritik yükleri tek katlı olanlara kıyasla düşüktür. Buna karşın tek katlıların sertlikleri tabandan daha düşüktür ve sertlik farkı çok azdır, L_{c2} değerleri daha yüksektir. Ayrıca Zr-Zn(M)'nun sertliği Zr-Al(M)'un sertliğinden daha düşük olduğu için L_{c2} değeri daha büyüktür. Mg-Al(M)'un test esnasında içerdiği Mg ve Al oksitlerle birlikte taban malzemeye sıvanması ve gömülmesinden dolayı L_{c2} değeri tespit edilememiştir. Bu durum SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi, sürtünme katsayısının kararlı hale geldiği değerden de anlaşılabilir. Bütün kaplamalarda L_{c2} değerine ulaşıldığında COF taban malzemenin karakteristiği olan (0.8-1.2) aralığında kararlı hale gelmiş, ancak bu durum Mg-Al(M)'da farklı olarak (0.6-0.8) aralığında kalmıştır. Dolayısıyla batıcı uç taban malzemeye ulaşamamış, kaplamanın yüzeye ve tabanın içine gömülmesini sağlamıştır. Çok katlı bu yapının Zr esaslılardaki gibi parçalanmamasının sebebi, sertliğinin taban malzemedan düşük olmasıdır. Ancak Mg-Al'a kıyaslandığında sertlik farklarının fazla olmamasına rağmen, Mg-Al'dan farklı olarak yüksek oranda Al içermesi, ikisi arasındaki çizik testi davranışı farkını oluşturmuştur. Mg-Zn(M)'nun sertliğinin taban malzemedan yüksek olması yine Zr esaslılardaki gibi davranış

göstermesine sebep olmuş ve L_{c2} değeri tek katlıdan düşük çıkmıştır. Ancak Mg-Zn(M)'nin sertliği, taban malzemeye daha yakın ve Zr-Al(M) ve Zr-Zn(M)'nin sertliğinden daha düşük olduğu için L_{c2} değeri daha büyüktür. Ayrıca elde edilen L_{c2} verilerinden, ister sertliği tabandan yüksek olsun isterse düşük olsun, Mg içeren kaplamaların adezyonlarının daha iyi, yani L_{c2} değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüş, ayrıca Mg içinde Al ilavesinin de adezyona olumlu katkı yaptığı tespit edilmiştir. Ancak bu kaplamaların çizik testi davranışı, genelde çok yüksek sertliğe sahip kaplamaların davranışından farklılık göstermiştir. Yüksek sertlikteki kaplamalarda L_{c2} değeri yüksek aşınma direncinden dolayı tespit edilemezken, yani tabana inilemezken, bu kaplamalarda film kaplamanın taban malzemeye sıvanıp hatta gömülmesinden dolayı tabana ulaşılammış ve L_{c2} tespit edilememiştir. Çizik testi sonuçlarından, taban ile kaplamanın sertlik farkının adezyon üzerinde en etkin parametre olduğu anlaşılmıştır.

OCP grafiklerinde Ti'un korozi ortamda en iyi veriye sahip olduğu anlaşılmıştır. En düşük I_{corr} ve en yüksek E_{corr} ve R_{ct} değerleri Ti'a aittir. Dolayısıyla filmlerden daha iyi korozyon özelliklerine sahiptir. Çok katlı filmlerin I_{corr} değerleri, Mg-Zn(M) haricinde tek katlılara göre düşüktür. I_{corr} 'un Mg-Zn(M)'da çok yüksek çıkmasının sebebi yüksek oranda Mg içermesi, yani çözünmeyi hızlandırmasıdır. Dolayısıyla çok katlı yapının bariyer etkisi yaparak I_{corr} 'u düşürdüğü yani korozyon hızını azalttığı anlaşılmıştır. Ancak Mg-Al haricindeki tek katlı yapıların ise E_{corr} değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Yani daha homojen ve katlı olmayan ve daha az oksit kristalleri içeren bu yapılar daha soy davranış göstermişlerdir. Aslında Mg-Al esaslı çok ve tek katlı olan filmlerin arasında zaten potansiyel fark yok denecek kadar azdır ve tek katlı olanlarla ilgili bu genel bulguyu etkilememiştir. Zr-Zn hariç, tek katlı filmlerin R_{ct} değerleri çok katlılardan daha yüksektir ve bu durum daha iyi pasif tabaka oluşumu ve şarj transfer direnci demektir. Yine Zr-Zn esaslı olan çok ve tek katlı yapıların değerleri arasında çok büyük fark olmaması, elde edilen bulguyu olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde desteklemiştir. Zr'un yüksek oranda bulunduğu kaplamalarda I_{corr} üzerinde, Al ve Zn'nun oransal artış gösterdiği kaplamalarda I_{corr} ve E_{corr} üzerinde olumlu sonuçlar elde edilmiş, Mg'un yüksek oranda olduğu kaplamalarda ise I_{corr} ve E_{corr} üzerinde olumsuz sonuçlar elde edilmiştir. Zr esaslı kaplamalarda Al ve Zn E_{corr} üzerinde olumlu etki yapmış, Mg esaslı kaplamalarda ise Al ve Zn hem E_{corr} hem de I_{corr} üzerinde olumlu etki yapmıştır. Zaten Al ve Zn, Mg'dan biraz daha soy elementlerdir. Ayrıca, genel itibariyle, kaplamaların kendi aralarındaki pürüzlülük artışının E_{corr} ve R_{ct} değerlerini düşürerek ve I_{corr} değerlerini artırarak korozyon davranışlarını olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Korozyon kısmında özetle; I_{corr} üzerinde çok katlıların, E_{corr} ve R_{ct} üzerinde tek katlıların olumlu etki yaptığı, pürüzlülüğün olumsuz etki yaptığı, elementlerden ise başta Ti olmak üzere Zr, Al ve Zn'nun olumlu, Mg ise olumsuz davranış gösterdiği anlaşılmıştır. Filmler arasında E_{corr} üzerinde en iyi olan ilk dört film sırayla; Zr-Al,

Zr-Zn, Zr-Zn(M), Zr-Al(M), I_{corr} üzerinde en iyi olan ilk dört film sırayla; Zr-Al(M), Zr-Zn(M), Zr-Zn, Zr-Al, R_{ct} üzerinde en iyi olan ilk dört film sırayla; Zr-Zn(M), Zr-Zn, Zr-Al, Zr-Al(M)'dur. Dolayısıyla E_{corr} ve I_{corr} üzerinde en iyi filmler Zr-Al esaslı tek ve çok katlılara aittir.

Öneri olarak;

Mikroyapıda, kolonsal yapının giderildiği, özellikle korozyon direncini artırmak maksadıyla daha kompakt ve özelliksiz yapı elde etmek için T/T_m homolog sıcaklığının artırılması gerekir. Bunun için mevcut ikili yapılara T_m sıcaklığı daha düşük elementler ilave edilebilir. Ayrıca homolog sıcaklığını artırabilmek için sıçratma çalışma sıcaklığını amorf yapıyı bozmayacak şekilde oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara (100-300°C gibi) çıkararak veya çalışma basıncını cihazın izin verdiği ölçüde düşürüp atom/iyonların taban malzemeye vardıklarındaki kinetik enerjilerini yüksek tutarak optimizasyon çalışmaları yapılabilir. Daha amorf yapılar elde etmek için vakum basıncı imkanlar ölçüsünde düşürülebilir. Amorf yapıdaki bu oksitler, sertliği artırıcı etki yapmakla birlikte korozyon direncini olumsuz etkilemektedirler. Ayrıca ikili yapılara daha fazla element ilavesiyle de yapılardaki oksijen oranı azaltılabilir.

Sertlik hususunda, aynı tür elementlerle oluşturulan amorf yapılarda sertliği istenilen oranda artırmak için çok katlı yapıların tabaka sayısı ve kalınlıkları üzerinde optimizasyon çalışmaları yapılabilir.

Aşınma direncini geliştirmek için, ikili kaplamalara üçüncü bir element olarak korozyon direnci yüksek Ti ilavesi olumlu etki yapacaktır. Ayrıca Ti'a ilave olarak Al eklenmesi ve Mg'un korozyon hassasiyetinden dolayı optimum seviyede ilave edilmesi de COF üzerinde olumlu katkı yapacaktır.

Adezyonunu artırmak için sertlik geçişleri kademeli olacak şekilde kaplama optimizasyonu yapıp ve Mg ilavesiyle iyileştirme sağlanabilir.

Korozyon direnci için I_{corr} değeri düşük olan çok katlı yapılarda daha amorf ara tabakalar oluşturularak, Ti gibi elementler ilave edilerek, pürüzlülük durumu makul seviyelere çekilerek ve daha kompakt ve boşluksuz/kolonsuz/özelliksiz film yapılar elde edilerek potansiyel artırılıp, korozyon direnci daha yüksek yapılar elde edilebilir.

KAYNAKÇA

- Abisegapriyan, K.S., Rajeshwari, A., Kundu, S. and Subramanian, B., 2018. Magnesium glassy alloy laminated nanofibrous polymer as biodegradable scaffolds. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 502, 210-2017.
- Acid, H., 1998. Corrosion resistance of zircadyne alloys in specific media hydrochloric acid. *Materials Science*, 34, 1-15.
- Akkurt, M., 1992. Makine elemanları. İstanbul Teknik Üniversitesi, (2), 55-75 s, İstanbul.
- Alamri, A.H., 2020. Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – An overview. *Engineering Failure Analysis* 116 (104735), 1-17.
- Annonay, N., Challali, F., Labour, M-N., Bockelee, V., Garcia-Sanchez, A., Tetard, F., Besland, M-P., Djemia, P. and Chaubet, F., 2018. Thin films of binary amorphous Zn-Zr alloys developed by magnetron co-sputtering for the production of degradable coronary stents: A preliminary study. *Bioactive Materials*, 3, 385-388.
- Anonim, 2007. Kimya Teknolojisi-Yüksek Sıcaklık ve Erozyon Korozyonu. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 45 s, Ankara.
- Anonymous, 1992. Friction, Lubrication, Coatings and Wear Technology-PVD and CVD Coatings. ASM International, 840-849(18) p, USA.
- Anonymous, 2022a. Titanium grade 2. ASM Aerospace Specification Metals Inc., <https://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTU020> (30.02.2022).
- Anonymous, 2022b. Hardnesses of elements (data page). Wikipedia: The Free Encyclopedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Hardnesses_of_the_elements_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Hardnesses_of_the_elements_(data_page)) 02.06.2022.
- Apreutesei, M., Boissy, C., Mary, N., Yazdi, M.A.P., Billard, A. and Steyer, P., 2015. Binary Zr-Ni/Co metallic glass films: Role of the structural state on their durability. *Acta Materialia*, 89, 305-314.
- Archard, J.F., 1953. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24(8), 981-988.
- Armatlı, M.K., 1999. Havacılık Kompozitleri ve Mukavemet-Maliyet Analizleri. T.C. Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık Yüksek Okulu Yayınları, 103 s, Ankara.
- Arnell, R.D., 1990. The mechanics of the tribology of thin film systems. *Surface and Coating Technology*, 43-44, 674-687.
- Bacela, J., Labowska, M.B., Detyna, J., Ziety, A. and Michalak, I., 2020. Functional Coatings for Orthodontic Archwires—A Review. *Materials*, 13(3257), 1-26.
- Bachani, S.K., Wang, C-J., Lou, B-S., Chang, L-C. and Lee, J-W., 2021. Fabrication of TiZrNbTaFeN high-entropy alloys coatings by HiPIMS: Effect of nitrogen flow rate on the microstructural development, mechanical and tribological performance, electrical properties and corrosion characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, 873(159605), 1-15.
- Baulin, O., Fabregue, D., Kato, H., Liens, A., Wada, T. and Pelletier, J.M., 2018. A new, toxic element-free mg-based metallic glass for biomedical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481, 397-402.

- Bih-Show, L., Tzu-Yao, L., Wei-Ting, C. and Jyh-Wei, L., 2019. Corrosion property and biocompatibility evaluation of Fe–Zr–Nb thin film metallic glasses. *Thin Solid Films*, 691(137615), 1-7.
- Bilgin, V., 2003. ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bouala, G.I.N., Etiemble, A., Loughian, C.D., Langlois, C., Pierson, J-F. and Steyer, P., 2018. Silver influence on the antibacterial activity of multi-functional Zr-Cu based thin film metallic glasses. *Surface & Coatings Technology*, 343, 108-114.
- Bönninghoff, N., Diyatmika, W., Chu, J.P., Mraz, S., Schneider, J.M., Lin, C-L., Eriksson, F. and Greczynski, G., 2021. ZrCuAlNi thin film metallic glass grown by high power impulse and direct current magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 412(127029), 1-9.
- Braeckman, B.R. and Depla, D., 2016. On the amorphous nature of sputtered thin film alloys. *Acta Materialia*, 109, 323-329.
- Bull, S.J., 1991. Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface and Coating Technology*, 50, 25–32.
- Bull, S.J. and Berasetegui, E.G., 2006. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 39, 99-114.
- Burnett, P.J. and Rickerby, D.S., 1987. The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films*, 154, 403–16.
- Cai, C-N., Zhang, C., Sun, Y-S, Huang, H-H., Yang, C. and Liu, L., 2017. ZrCuFeAlAg thin film metallic glass for potential dental applications. *Intermetallics*, 86, 80-87.
- Cansever, N., 2001. Manyetik Alanda Parçacık Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler. *Mühendis ve Makine*, 496, 1-13.
- Chang, C-H., Lib, C-L., Yu, C-C., Chen, Y-L., Chyntara, S., Chu, J.P., Chen, M-J. and Chang, S-H., 2018. Beneficial effects of thin film metallic glass coating in reducing adhesion of platelet and cancer cells: Clinical testing. *Surface & Coatings Technology*, 344, 312-321.
- Chen, J.S., Lau, S.P., Sun, Z., Chen, G.Y., Li, Y.J., Tay, B.K. and Chai, J.W., 2001. Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application. *Thin Solid Films*, 398-399, 110-115.
- Chen, M., 2011. A brief overview of bulk metallic glasses. *NPG Asia Materials*, 3, 82-90.
- Chiang, P-T., Chen, G-J., Jian, S-R., Shih, Y-H., Jang, J.S-C. and Lai, C-H., 2010. Surface antimicrobial effects of Zr₆₁Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}Si₄ thin film metallic glasses on escherichia coli, staphylococcus aureus, pseudomonas aeruginosa, acinetobacter baumannii and candida albicans. *Joyn Journal of Health Sciences*, 2(1), 12-20.
- Chuang, M-H., Wang, C., Chao, B-K., Kao, W-L., Shyue, J-J. and Hsueh, C-H., 2017. Mechanical properties and microstructure of Zr-Ti-Ni thin film metallic glasses modified with minor SF₆. *Composites Part B*, 129, 243-250.
- Chu, J.P., Huang, J.C., Jang, J.S.C., Wang, Y.C. and Liaw, P.K., 2010. Thin film metallic glasses: preparations, properties, and applications. *JOM*, 62 (4), 19-24.

- Chu, J.P., Jang, J.S.C., Huang, J.C., Chou, H.S., Yang, Y., Ye, J.C., Wang, Y.C., Lee, J.W., Liu, F.X., Liaw, P.K., Chen, Y.C., Lee, C.M., Li, C.L. and Rullyani, C., 2012. Thin film metallic glasses: unique properties and potential applications. *Thin Solid Film*, 520, 5097-5122.
- Chu, Y.Y., Lin, Y.S., Chang, C.M., Liu, J-K., Chen, C.H. and Huang, J.C., 2014a. Promising antimicrobial capability of thin film metallic glasses. *Materials Science and Engineering C*, 36, 221-225.
- Chu, J-H., Lee, J., Chang, J-J., Chan, Y-C., Liou, M-L., Lee, J-W., Jang, J.S-C. and Duh, J-G., 2014b. Antimicrobial characteristics in Cu-containing Zr-based thin film metallic glass. *Surface & Coatings Technology*, 259, 87-93.
- Chu, J.P., Liu, T.Y., Li, C.L., Wang, C.H., Jang, J.S.C., Chen, M.J., Chang, S.H. and Huang, W.C., 2014. Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses: antibacterial property and durability study for medical application. *Thin Solid Films*, 561, 102-107.
- Cöcen, Ü., Belevi, M. ve Önel, K., 1997. Tane silisyum karbür katkılı alüminyum alaşımı bazlı kompozitlerin aşınma davranışı. 7. Denizli malzeme Sempozyumu, Denizli.
- Çakır, A. F., 1994. Türkiye'nin Metalik Korozyon Kaybı. IV.Korozyon Sempozyumu, İstanbul.
- Decker, E.L., Frank, B., Suo, Y. and Garoff, S., 1999. Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 177-189.
- Dhadwar, S.S., Bemman, T., Anderson, W.A. and Chen, P., 2003. Yeast cell adhesion on oligopeptide modified surfaces. *Biotechnology Advances*, 21(5), 395-406.
- Dikmen, K., 2022. Korozyona Uğramış Çelik Kutu Profillerin Farklı FRP Malzemelerle Güçlendirilerek Eğilme ve Basınç Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Diyatmika, W., Chu, J. P., Kacha, B.T., Yu, C.C. and Lee, C.M., 2015. Thin film metallic glasses in optoelectronic, magnetic and electronic applications: a recent update. *Current Opinion In Solid State and Materials Science*, 19, 95-106.
- Diyatmika, W., Yu, C.C., Tanatsugu, Y., Yasuzawa, M. and Chu, J.P., 2019. Fibrinogen and albumin adsorption profiles on Ni-free Zr-based thin film metallic glass. *Thin Solid Films*, 688 (137382), 1-6.
- Dobkin, D.M. and Zuraw, M.K., 2003. Principles of Chemical Vapor Deposition-What' Going On Inside The Reactor. Kluwer Academic Publishers, 284 p, Netherlands.
- Doğan, G., 2006. Atmosferik Korozyonun Metal Yapı Malzemelerine Etkisi Üzerine Deneysel Çalışma ve Yapay Sinir Ağı İle Korozyon Hızı Tahmini. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Doruk, M., 1982. Korozyon ve Önlenmesi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Yayını, 239 s, Ankara.
- Eckertova, L., 1986. Pysics of Thin Films. Plenum Press New York and London, 340 p, USA.
- Extrand, C.W., 2002. Water contact angles and hysteresis of polyamide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248(1), 136-142.
- Fernandez, H.M., Zangrando, M., Sauthier, G., Goni, A.R., Carlino, V. and Pellegrin, E., 2018. Towards chemically neutral carbon cleaning processes: plasma cleaning of Ni, Rh and Al reflective optical coatings and thin Al filters for free-electron lasers and synchrotron beamline applications. *Journal of Synchrotron Radiation*, 25(2018), 1-8.

- Ferreiros, C.M., Carballo, Y., Criado, M.T., Sainz, V. and del Rio, M.C., 1989. Surface free energy and interaction of staphylococcus epidermidis with biomaterials. FEMS Microbiology Letters, 60, 89-94.
- Frankel, G.S., 1998. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors. Journal of The Electrochemical Society, 145(6), 2186-2198.
- Freund, L.B. and Suresh, S., 2003. Thin film materials: Stress, Defect Formation, and Surface Evolution. Cambridge University Press, 750 p, United Kingdom.
- Gancarz, I., Pozniak, G., Bryjak, M. and Tylus, W., 2002. Modification of polysulfone membranes 5. Effect of n-butylamine and allylamine plasma. European Polymer Journal, 38(10), 1937-1946.
- George, J., 1992. Preparation of Thin Films. Marcel Dekker, Inc., 374 p, New York, USA.
- Gersten, J.I. and Smith, F.W., 2001. The Physics and Chemistry of Materials. A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons Inc., 545 p, USA.
- Gonzalez, E.D., Fukumasu, N.F., Gobbi, A.L., Afonso, C.R.M. and Nascente, P.A.P., 2020. Effects of Mg addition on the phase formation, morphology, and mechanical and tribological properties of Ti-Nb-Mg immiscible alloy coatings produced by magnetron co-sputtering. Surface & Coatings Technology, 400(126070), 1-11.
- Gonzalez, E.D., Fukumasu, N.K., Afonso, C.R.M. and Nascente, P.A.P., 2021. Impact of Zr content on the nanostructure, mechanical, and tribological behaviors of β -Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings. Thin Solid Films, 721(138565), 1-10.
- Greene, J.E., 2017. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 35, 1-60.
- Greer, A.L., 2009. Metallic glasses... on the threshold. Materials Today, 12 (1-2), 14-22.
- Gulizia, S., 2009. Surface Engineering of Die Surfaces: Performance Evaluation And Characterization Of Physical Vapour Deposition (Pvd) Coatings. LAP Lambert Academic Publishing, 120 p, Moldova.
- Guo, S. and Liu, C.T., 2011. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase. Progress in Natural Science: Materials International, 21, 433-446.
- Gülyüz, K., 2011. Deformasyon Yaşlanması AA7075 Alaşımının Mekanik Özelliklerine ve Aşınma Davranışına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- Gürleyik, M.Y., 1978. Aşınmanın Azaltılabilmesi İçin Soğuk Deformasyondan Yararlanma. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gürleyik, M.Y., 1986a. Soğuk deformasyonla aşınma direnci artırılabilir. 2. Ulusal Makine Tasarım ve İmalat Kongresi, Ankara.
- Gürleyik, M.Y., 1986b. Makine mühendisliğinde aşınma olayları. Mühendis ve Makine, 27(14), 3-14.
- Gürleyik, M.Y., 1986c. Yıkama aşındırması. Mühendis ve Makine, 26 (11), 5-16 s.
- Gümüşderelioğlu, M., 2002. Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik (Yeni Ufuklara Doğru), 416, 1-11.
- Güven, Ş.Y., 2014. Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 2(3), 303-311.

- Heimann, R.B., 2021. Magnesium alloys for biomedical applications: Advanced corrosion control through surface coating. *Surface & Coating Technology*, 405(126521), 1-15.
- Holmberg, K. and Matthews, A., 1994. *Coatings Tribology-Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Tribology Series (28), 442 s, Netherlands.
- Horzum, Ş., 2005. Kimyasal Olarak Kaplanmış CuO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Houska, J., Machanova, P., Zitek, M. and Zeman, P., 2020. Molecular dynamics and experimental study of the growth, structure and properties of Zr-Cu films. *Journal of Alloys and Compounds*, 828(154433), 1-10.
- Inoue, A., 2000. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48, 279-306.
- İpek, R., 1992. AISI 1020 Çeliğinin, Yüzey Sertleştirme İşlemleri Uygulanarak AISI 5155 Çeliğinin Yerine Kullanılabilirliğinin Deneysel Araştırılması. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- İyibilgin, O., Akça, H. ve Gepek, E., 2020. Biyomalzemeler ile implant üretimi sürecinin biyotriboloji yönünden değerlendirilmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 667-692.
- Jabed, A., Khan, M.M., Camiller, J., Greenlee-Wacker, M., Haider, W. and Shabib, I., 2019. Property optimization of Zr-Ti-X (X=Ag, Al) metallic glass via combinatorial development aimed at prospective biomedical application. *Surface & Coatings Technology*, 372, 278-287.
- Kameneva, A.L., 2015. Evolution of the film structure in the various evaporation processes. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6(5), 951-960.
- Kaminska, A., Kaczmarek, H. and Kowalonek, J., 2002. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *European Polymer Journal*, 38(9), 1915-1919.
- Karagöz, Ş. ve Zeren, M., 1997. Sürekli disk tipi elmaslı kesici takımlarda hata karakterizasyonu. *Uluslar Arası Metalürji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul.
- Karamış, M.B., 1986. Traktör hızı ve pulluk çalışma derinliğinin uç demiri aşınma hızına etkileri ve optimizasyonu. 2. Ulusal Makine Teorisi Sempozyumu, Gaziantep.
- Kartal, U., 2021. Ultraviyole koruma ve kızılötesi gizlilik uygulamaları için fiziksel buhar biriktirme yoluyla çok fonksiyonlu kaplamaların üretimi, karakterizasyonu ve geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kawashima, A., Ohmura, K., Yokoyama, Y. and Inoue, A., 2011. The corrosion behaviour of Zr-based bulk metallic glasses in 0.5 M NaCl solution. *Corrosion Science*, 53, 2778-2784.
- Kaya, H., 1961. Malzeme. *Ankara Erkek Teknik Öğretmen Okulu Yayınları*, 12 (8), 30-40 s.
- Kaya, M.T., 2019. Hafif Çelik Yapıların Bulon, Vida ve Perçinli Birleşimlerinde Farklı Seviyelerdeki Korozyonun Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ketov, V.S., Joksimovic, R., Xie, G., Trifonov, A., Kurihara, K. and Louzguine-Luzgin, D.V., 2016. Formation of nanostructured metallic glass thin films upon sputtering. *Heliyon*, 3(e00228), 1-16.

- Khamseh, S., Alibakhshi, E., Ramezanzadeh, B., Lecomte, J-S., Laheurte, P., Noirefalized, X., Laoutid, F. and Vahabi, H., 2020. Tailoring hardness and electrochemical performance of TC4 coated Cu/a-C thin coating with introducing second metal Zr. *Corrosion Science*, 172(108713), 1-12.
- Khan, M.M., Shabib, I. and Haider, W., 2019a. A combinatorially developed Zr-Ti-Fe-Al metallic glass with outstanding corrosion resistance for implantable medical devices. *Scripta Materialia*, 162, 223-229.
- Khan, M.M., Deen, K.M. and Haider, W., 2019b. Combinatorial development and assessment of a Zr-based metallic glass for prospective biomedical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 523(119544), 1-15.
- Khan, M.M., Rahman, Z.U., Deen, K.M., Shabib, I. and Haider, W., 2020. Sputtered $Mg_{100-x}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 100$) systems as anode materials for a biodegradable battery aimed for transient bioelectronics. *Electrochimica Acta*, 329(135129), 1-9.
- Konuş, M.T., 2005. *Aluminyum-Bakır-Silisyum Alaşımlarının Sulu Ortamlardaki Korozyonuna Lantanitlerin Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Korkmaz, K. ve Çakır, A., 2017. Mikro-ark oksidasyon yöntemi ile oksitlenen 2017A alüminyumun erozyon-korozyon direncinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(8), 979-983.
- Korkmaz, S. and Kariper, İ.A., 2020. Glass formation, production and superior properties of Zr-based thin film metallic glasses (TFMGs): a status review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 527 (119753), 1-10.
- Kumar, N. and Biswas, K., 2017. Cryomilling: An environment friendly approach of preparation large quantity ultra refined pure aluminium nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 63-74.
- Kumar, P. and Avasthi, S., 2020. Diffusion barrier with 30-fold improved performance using AlCrTaTiZrN high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 814(151755), 1-5.
- La, J.H., Song, M.G., Kim, H.K., Lee, S.Y. and Jung, W.S., 2018. Effect of deposition temperature on microstructure, corrosion behavior and adhesion strength of Zn-Mg coatings on mild steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 1097-1103.
- Lai, J.J., Lin, Y.S., Chang, C.H., Wei, T.Y., Huang, J.C., Liao, Z.X., Lin, C.H. and Chen, C.H., 2018. Promising Ta-Ti-Zr-Si metallic glass coating without cytotoxic elements for bio-implant applications. *Applied Surface Science*, 427, 485-495.
- Lee, J., Liou, M-L. and Duh, J-G., 2017. The development of a Zr-Cu-Al-Ag-N thin film metallic glass coating in pursuit of improved mechanical, corrosion, and antimicrobial property for bio-medical application. *Surface & Coatings Technology*, 310, 214-222.
- Li, H., Pang, S., Liu, Y., Sun, L., Liaw, P.K. and Zhang, T., 2015a. Biodegradable Mg-Zn-Ca-Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical applications. *Materials and Design*, 67, 9-19.
- Li, H., Pang, S., Liu, Y., Liaw, K.P. and Zhang, T., 2015b. In vitro investigation of Mg-Zn-Ca-Ag bulk metallic glasses for biomedical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 427, 134-138.
- Li, C-L., Chung, C-Y., Lou, B-S., Lee, J-W. and Chu, J.P., 2017. Effect of nitrogen content on the corrosion resistance of Zr-Ni-Al-Si thin film metallic glass. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 12074-12083.

- Liu, C., Xu, J., Liu, Z., Ning, X., Jiang, S. and Miao, D., 2018. Fabrication of highly electrically conductive Ti/Ag/Ti tri-layer and Ti–Ag alloy thin films on PET fabrics by multi-target magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 19578–19587.
- Mahan, J.E., 2000. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, 336 p, Hoboken, NJ, USA.
- Makuch, N., 2020. The importance of phase composition for corrosion resistance of borided layers produced on nickel alloys. *Materials*, 13(5131), 1-16.
- Mareci, D., Chelariu, R., Gordin, D-M., Ungureanu, G. and Gloriant, T., 2009. Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications. *Acta Biomaterialia*, 5, 3625-3639.
- Mattox, D.M., 2010. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. William Andrew, 792 p, Norwich, New York.
- McGuire, J. and Kirtley, S.A., 1988. Surface characterization for prediction of food particle behavior at interfaces: Theoretical considerations and limitations. *Journal of Food Engineering*, 8(4), 273-286.
- Meager, P., O’Cearbhaill, E.D., Byrne, J.H. and Browne, D.J., 2016. Bulk metallic glasses for implantable medical devices and surgical tools. *Advanced Materials*, 28, 5755-5762.
- Meiron, T.S., Marmur, A. and Saguy, I.S., 2004. Contact angle measurement on rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 637-644.
- Mohri, M., Wang, D., Ivanisenko, J., Gleiter, H. and Hahn, H., 2017. Investigation of the deposition conditions on the microstructure of TiZrCuPd nano-glass thin films. *Materials Characterization*, 131, 140-147.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D., 1992. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 261 p, Minnesota, USA.
- Obeydavi, A., Shafyei, A., Rezaeian, A., Kameli, P. and Lee, J-W., 2020. Microstructure, mechanical properties and corrosion performance of Fe₄₄Cr₁₅Mo₁₄Co₇C₁₀B₅Si₅ thin film metallic glass deposited by DC magnetron sputtering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 527(119718), 1-17.
- Odabaş, D. ve Topal, E. S., 1995. 100Cr6 çeliğinin iki cisimli abrasif aşınma davranışının kuru veya sıvı sürtünme şartlarında deneysel araştırılması. 6. Denizli Malzeme Sempozyumu, Denizli.
- Oğuz, B., 1990. *Demirdışı Metallerin Kaynağı-Metalurji Uygulama*. Oerlikon Yayınları, 864 s, İstanbul.
- Oh, E. and Luner, P.E., 1999. Surface free energy of ethylcellulose films and the influence of plasticizers. *International Journal of Pharmaceutics*, 188(2), 203-219.
- Ohring, M., 2001. *Materials Science of Thin Films-Deposition and Structure*. Academic Press, 794 p, San Diego, USA.
- Oleksak, R.P., Hostetler, E.B., Flynn, B.T., McGlone, J.M., Landau, N.P., Wager, J.F., Stickle, W.F. and Herman, G.S., 2015. Thermal oxidation of Zr–Cu–Al–Ni amorphous metal thin films. *Thin Solid Films*, 595, 209-213.
- Onaran, K., 1985. *Malzeme Bilimi*. Çağlayan Basımevi, 167 s, İstanbul.

- Özbaş, M., 1997. Uygun Tasarım ve Metal Seçimi İle Korozyondan Korunma. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özden, A.N., İmirzalıoğlu, P. And Mutlu, M., 1995. Wettability of Elastomeric Impression Materials. *Journal of Medical Sciences*, 23, 43-47.
- Panchal, J.N., 2014. Fabrication and applications of indium tin oxide ITO thin film vapour sensors. Ph.D thesis, Electronic Department, Sardar Patel University.
- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Teknolojik Araştırmalar*, 4, 25-34.
- Rajan, S.T., Karthika, M., Bendavid, A. and Subramanian, B., 2016. Apatite layer growth on glassy $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ sputtered titanium for potential biomedical applications. *Applied Surface Science*, 369, 501-509.
- Rao, A.C.U., Vasu, V., Govindaraju, M. and Srinadh, K.V.S., 2016. Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(6), 1447-1471.
- Ratner, B.D., 1996. Surface Diagnostics of Plazma-Treated Materials. *Plasma Processing of Polymers*, Ed: D'Agostino, R., Favia, P. and Fracassi, F. Kluwer Academic Publishers, Netherland, 211-220.
- Roberge, P.R., 2000. *Handbook of Corosion Engineering*. The McGraw-Hill Companies Publishing, 1129 p, New York.
- Roy, S., 2020. Functionally graded coatings on biomaterials: a critical review. *Materials Today Chemistry*, 18 (100375), 1-16.
- Sahai, A. and Goswami, N., 2014. Probing the dominance of interstitial oxygen defects in ZnO nanoparticles through structural and optical characterizations. *Ceramics International*, 40, 14569–14578.
- Sahu, B.P., Sarangi, C.K. and Mitra, R., 2018. Effect of Zr content on structure property relations of Ni-Zr alloy thin films with mixed nanocrystalline and amorphous structure. *Thin Solid Films*, 660, 31-45.
- Satılmış, H., 2014. AlN Katmanlarının Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Schroers, J., Kumar, G., Hodges, M.T., Chan, S. and Kyriakides, T.R., 2009. Bulk metallic glasses for biomedical applications. *Biomedical Materials and Devices*, 61 (9), 21-29.
- Smallman, R.E. and Ngan, A.H.W., 2011. *Physical Metallurgy and Advanced Materials*. Butterworth-Heinemann;7th Edition, 672 p, United Kingdom.
- Smith, D.L., 1995. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill Professional, 616 p, New York, USA.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., 2012. İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J. and Dias, G., 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 27, 1728-1734.
- Subramanian, B., 2015. In vitro corrosion and biocompatibility screening of sputtered $Ti_{40}Cu_{36}Pd_{14}Zr_{10}$ thin film metallic glasses on steels. *Materials Science and Engineering C*, 47, 48-56.

- Takeuchi, A. and Inoue, A., 2005. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and Its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions*, 46(12), 2817-2829.
- Tan, L., Yu, X., Wan, P. and Yang, K., 2013. Biodegradable materials for bone repairs: a review. *Journal of Materials Science and Technology*, 29 (6), 503-513.
- Taze, N., 2003. Şehir ve Endüstri Atmosferinde Bulunan Kükürtdioksitin Çeşitli Yapı Malzemelerine Korozif Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Thornton, J.A., 1973. Sputter coating-its principles and potential. *SAE International*, 82(3), 1787-1805.
- Thornton, J.A., 1977. High rate thick film growth. *Annual Review of Material Science*, 7, 239-260.
- Trabelsi, M., AlShahrani, I., Algarni, H., Ayed, F.B. and Yousef, E.S., 2019. Mechanical and tribological properties of the tricalcium phosphate-magnesium oxide composites. *Materials Science & Engineering C*, 96, 716-729.
- Tusek, L., Nitschke, M., Werner, C., Stana-Kleinschek, K. and Ribitsch, V., 2001. Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 195(1-3), 81-95.
- Ulusoy, E., 1981. Bazı toprak işleme alet ve makinelerinde iş organlarının aşınması üzerinde araştırmalar. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 11, 390 s.
- Vossen, J.V. and Kerner, W., 1991. *Thin Film Processes II*. Academic Press, 888 p, Boston, USA.
- Wang, Y.X., Zhang, S., Lee, J-W., Lew, W.S. and Li, B., 2012. Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 206, 5103-5107.
- Wang, J., Huang, S., Li, Y., Wei, Y., Xi, X. and Cai, K., 2013. Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mn-doped Mg-Zn-Ca bulk metallic glass composites. *Materials Science and Engineering C*, 33, 3832-3838.
- Wang, J., Li, Y., Huang, S., Wei, Y., Xi, X., Cai, K. and Pan, F., 2014. Effects of Y on the microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mg-Zn-Ca bulk metallic glass. *Journal of Materials Science and Technology*, 30 (12), 1255-1261.
- Wang, P-C., Lee, J-W., Yang, Y-C. and Lou, B-S., 2016. Effects of silicon contents on the characteristics of Zr-Ti-Si-W thin film metallic glasses. *Thin Solid Films*, 618, 28-35.
- Wang, M., Zhang, K., Zhang, Y., Qi, J., Huang, H., Zhang, S., Wang, M., Wang, X. and Wen, M., 2020a. Self-assembly of nanocrystalline@amorphous core-shell nanostructure in the TA19 alloy film to achieve high strength. *Journal of Alloys and Compounds*, 819(153039), 1-10.
- Wang, W., Mraied, H., Diyatmika, W., Chu, J.P., Li, L. and Cai, W., 2020b. Effects of nanoscale chemical heterogeneity on the wear, corrosion, and tribocorrosion resistance of Zr-based thin film metallic glasses. *Surface & Coatings Technology*, 402(126324), 1-9.
- Wasa, K. and Hayakawa, S., 1992. *Handbook of Sputter Deposition Technology-Principle, Technology and Applications*. Noyes Publications, 316 p, New Jersey, USA.
- Weissbach, W., 1984. *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*. Birsen Yayınevi, 336 s, İstanbul.

- Weller, K., Jeurgens, L.P.H., Wang, Z. and Mittemeijer, E.J., 2015. Thermal oxidation of amorphous $\text{Al}_{0.44}\text{Zr}_{0.56}$ alloys. *Acta Materialia*, 87, 187-200.
- Weller, K., Suter, T., Wang, Z.M., Jeurgens, L.P.H. and Mittemeijer, E.J., 2016. The effect of pre-oxidation treatment on the corrosion behavior of amorphous $\text{Al}_{1-x}\text{Zr}_x$ solid-solution alloys. *Electrochimica Acta*, 188, 31-39.
- Wenzel, R.N., 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.
- Wilde, G., 2009. *Nanostructured Materials*. Elsevier Science, 384 p, Netherlands.
- Yalçın, H. ve Koç, T., 1997. *Mühendisler İçin Korozyon*. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, 321 s, Ankara.
- Yüksel, E., 2005. *Çelik Malzemelerin Aşınma ve Korozyon Dayanımı Arttırmak İçin Çeşitli Kimyasal Kaplamaların İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zeman, P., Zítek, M., Zuzjakov, S. and Cerstvý, R., 2017. Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 1298-1306.
- Zhang, T., Wang, C., Wang, Y., Qian, L. and Han, Z., 2021. Enhanced flame retardancy in ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/polycarbosilane blends. *Polimers*, 14(36), 1-16.
- Zhou, Q., Du, Y., Ren, Y., Kuang, W., Han, W., Wang, H., Huang, P., Wang, F. and Wang, J., 2019. Investigation into nanoscratching mechanical performance of metallic glass multilayers with improved nano-tribological properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 776, 447-459.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Murat AKBULUT
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzurum Mehmet Akif Ersoy Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
TMMOB Makine Mühendisleri Odası	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
-	