

**İMPLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN
CoCrMo MALZEMESİNİN PLAZMA OKSİDASYONU**

Mevra ASLAN

Y. Lisans Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Yrd. Doç. Dr. Ali Fatih YETİM

2011

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

**İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN
CoCrMo MALZEMESİNİN PLAZMAOKSİDASYONU**

Mevra ASLAN

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2011

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN CoCrMo MALZEMESİNİN
PLAZMA OKSİDASYONU

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Mevra ASLAN tarafından hazırlanan bu çalışma 05.../08.../2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu (.../...)~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Akgün ALSARAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali Fatih YETİM

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARAKAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zafer EKİNCİ

İmza :

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 2009/266

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

ÖZET

Y. Lisans Tezi

İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN CoCrMo MALZEMESİNİN PLAZMA OKSİDASYONU

Mevra ASLAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali Fatih YETİM

İnsan vücudunda kullanılan implant malzemelerin etkin ve sağlıklı bir biçimde kullanımını sağlamak için yeterli mekanik özellikler ve biyouyumluluk, yüksek aşınma ve korozyon direncinin olması gerekir. Metalik biyomalzemelerden biri olan CoCrMo alaşımı üstün mekanik ve elektrokimyasal özellikleri sebebiyle özellikle yük taşıyan implantlarda kullanılır. Ancak bu alaşımın zayıf tribolojik özellikleri en önemli dezavantajıdır. Biyomalzemelerin vücutla etkileşimi sonucu istenmeyen tepkimelerin ortaya çıkması önlenmelidir. Bu nedenle, biyomalzemelere çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Son yıllarda gelişen teknolojiyle plazma ortamında yapılan yüzey işlemleri sahip olduğu avantajlar sebebiyle tercih edilir.

Bu çalışmada, biyomalzeme olarak kullanılan CoCrMo alaşımı, %100 O₂ gazı ortamında, 600°C ve 800°C’de, 1 ve 5 saat süre ile plazma oksitlenmiştir. Bu işlemde sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için mikro sertlik ölçümleri ve tribolojik özelliklerin belirlenmesi için pim-disk aşınma deneyleri yapılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi için potansiyostat/galvaniyostat cihazı, malzemenin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için ise XRD ve SEM kullanılmıştır. Elde edilen veriler sertlik, aşınma oranı, korozyon direnci ve oksit fazları yoğunluğu açısından en iyi sonuca 800°C’de 5 saatlik oksitleme işlemi ile ulaşıldığını göstermiştir.

2011, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Plazma oksitleme, CoCrMo, biyomalzeme, aşınma, sertlik, korozyon

ABSTRACT

Master Thesis

PLASMA OXIDATION OF CoCrMo MATERIAL USED AS IMPLANT MATERIAL

Mevra ASLAN

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ali Fatih YETİM

Implant materials using in human body of to ensure the use of effective and healthy manner must be enough biocompatibility, mechanical properties, high wear and corrosion resistance. CoCrMo alloy which is a metallic implant material, especially used in load bearing implants because it has superior mechanical and electrochemical properties. However this alloy's poor properties are the most important disadvantage. As a result of interaction with the body of biomaterials should prevent the occurrence of unwanted reaction. Because of the this reason, different surface process apply at the biomaterials. In recent years, surface treatment making at the plasma atmosphere with advancing technology preferred for its advantages.

In this study, CoCrMo alloys used as biomaterial was oxidized in 100%O₂ gas atmosphere, at 600°C and 800°C, for 1 and 5 hours. After these operations, micro-hardness measurements were done to determine the mechanical properties of the alloy and pin-on-disk wear experiments were done to determine the tribological properties of specimens. In addition, potentiostat/galvanostat device was used to determine of the electro-chemical properties, XRD and SEM were used to analyze of the structural properties. Obtained data reveals that specimen oxidet at 800°C for 5 hours shows the best results concerning the hardness, wear ratio, corrosion resistance and intensity of oxide phases.

2011, 62 pages

Keywords: Plasma oxidation, CoCrMo, biomaterial, wear, hardness, corrosion

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında yardımını, anlayışını, desteğini ve zamanını esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK ve hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Fatih YETİM'e gösterdikleri ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında katkı ve yardımları nedeniyle Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na, Sayın Prof. Dr. Akgün ALSARAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM'e, Sayın Arş. Gör. Özgü BAYRAK'a, Sayın Arş. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na, Sayın Arş. Gör. Halim KOVACI'ya, Sayın Arş. Gör. Eda Feyza AKYÜREK'e, Sayın Dr. S. Yenal VANGÖLÜ'ne, Sayın Öğr. Gör. Özlem BARAN'a, Sayın Öğr. Gör. Çiğdem ALBAYRAK'a ve tezin hazırlanmasında emeği geçen tüm arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Yapılan bu çalışmayı 2009/266 nolu proje kapsamında destekleyen Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda sürekli desteklerini hissettiğim, en zor zamanlarımda yanımda olan canım annem Figen ASLAN'a ve canım babam Bünyamin ASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Mevra ASLAN

Temmuz, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Biyomalzemeler	9
2.2. Metalik Biyomalzemeler	10
2.2.a. Titanyum ve alaşımları	11
2.2.b. Paslanmaz çelikler	11
2.2.c. Kobalt alaşımları	12
2.3. Plazma Hali	16
2.4. Plazmanın Elemanları ve Özellikleri	17
2.5. Plazma Elde Edilme Yöntemi	18
2.6. Yüzey Sertleştirme İşlemleri	20
2.7. Difüzyon	21
2.7.1. Difüzyona etki eden faktörler	22
2.8. Oksidasyon İşlemi	24
2.8.1. Plazma oksidasyon işlemi	24
2.8.1.a. Plazma oksidasyon işleminin mekanizması	25
2.8.2. Anodizasyon yöntemi	26
2.8.3. Termal oksidasyon işlemi	28
2.8.4. Mikro-ark oksidasyon işlemi	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	31
3.1. Materyal	31
3.2. Plazma Oksidasyon İşlemi	31
3.3. XRD ve SEM Analizi	35

3.4. Mikrosertlik Ölçümleri	35
3.5. Aşınma Deneyleri	36
3.6. Korozyon Deneyleri	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	40
4.1. XRD Analizleri	40
4.2. Mikroyapı Analizleri	41
4.3. Mikrosertlik İncelemeleri	43
4.4. Sürtünme ve Aşınma Analizleri	45
4.5. Korozyon Analizleri	51
5. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

E_i	İyonizasyon enerjisi
E_d	Disosyasyon enerjisi
ε	HSP yapılı kobalt fazı
σ	Kromca zengin CoCr ikili fazı
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
I_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
μm	Mikronmetre
HV	Vickers sertlik birimi
α	YMK yapılı kobalt fazı

Kısaltmalar

ASTM	Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu
HMK	Hacim merkezli kübik kafes sistemi
SPH	Sıkı paket hegzagonal kafes sistemi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
YMK	Yüzey merkezli kübik kafes sistemi
XRD	X ışını kırınım ölçer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Krom (III) oksit (Cr_2O_3) fazı.....	14
Şekil 2.2. Kobalt krom ikili faz diyagram	15
Şekil 2.3. Farklı boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği	19
Şekil 2.4. Plazma oksidasyon işleminin metalik malzemeler için mekanizması	26
Şekil 2.5. Anodizasyon sistemi.....	27
Şekil 2.6. Plazma elektrolitik oksitleme işleminde kullanılan donanım.....	29
Şekil 3.1. Plazma oksidasyon deney düzeneği.....	33
Şekil 3.2. Pim -disk aşınma cihazının şematik gösterimi	37
Şekil 3.3. Korozyon test düzeneği.....	38
Şekil 4.1. İşlemsiz ve farklı işlem şartlarında plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımına ait XRD grafiği	40
Şekil 4.2. CoCrMo alaşımının yüzey morfolojisi a) İşlemsiz b) 600°C-1saat oksitlenmiş c) 800°C-5saat oksitlenmiş	42
Şekil 4.3. Plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımının kesit resimleri a) 600°C-1 saat oksitlenmiş b) 600°C-5saat c) 800°C-1 saat d) 800°C-5 saat	43
Şekil 4.4. Farklı şartlarda plazma ile oksitlemiş CoCrMo alaşımının sertlik dağılımı ..	44
Şekil 4.5. 2N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri	47
Şekil 4.6. 10N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri	47
Şekil 4.7. Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak elde edilen aşınma oranı grafikleri	48
Şekil 4.8. WC aşındırıcı bilye kullanılarak elde edilen aşınma oranı grafikleri	49
Şekil 4.9. Al_2O_3 bilye kullanılarak elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri	50
Şekil 4.10. WC bilye kullanılarak elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri	51
Şekil 4.11. İşlemsiz ve farklı işlem süresi ve sıcaklıklarında plazma ortamında oksitlenmiş CoCrMo alaşımının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri	52
Şekil 4.12. İşlemsiz ve farklı işlem süresi ve sıcaklıklarında plazma ortamında oksitlenmiş CoCrMo alaşımının açık devre potansiyel (OCP) eğrileri	53
Şekil 4.13. Korozyona uğramış numunelerin SEM görüntüleri a) işlemsiz, b) 600°C-1s, c) 600°C-5s, d) 800°C-1s, e) 800°C-5s oksitlenmiş	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Doku implant uyumu için sağlanması gereken özellikler	2
Çizelge 2.1. Co-Cr alaşımlarının kimyasal bileşimi	13
Çizelge 2.2. Co-Cr alaşımlarının mekanik özellikleri	14
Çizelge 2.3. Yüzey modifikasyon işlemlerinin sınıflandırılması	21
Çizelge 2.4. Difüzyonun hız etkeninin bağlı olduğu şartlar	22
Çizelge 3.1. CoCrMo malzemesinin kimyasal kompozisyonu	31
Çizelge 3.2. Kullanılan malzemenin mekanik özellikleri	31
Çizelge 3.3. Pim-disk aşınma deney şartları	36
Çizelge 3.4. pH 7.25, 1L için SBF'nin hazırlanması	38
Çizelge 3.5. Tafel tekniği kurulum verileri.....	39
Çizelge 4.1. CoCrMo alaşımının farklı şartlarda plazma oksidasyon sonrası elde edilen yüzey sertliği, tabaka kalınlığı ve yüzey pürüzlülük değerleri.....	45
Çizelge 4.2. İşlemsiz ve plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımının farklı yüklerde ve farklı aşındırıcı bilye kullanılarak yapılan aşınma sonrası test sonuçları.....	46
Çizelge 4.3. Korozyon test sonuçları.....	53

1. GİRİŞ

Günümüz yaşam koşulları ve standartlarının iyileşmesi nedeniyle, özellikle gelişmiş ülkelerde kaliteli yaşam süresi uzamıştır. Yaşlılık, kaza, savaş ve benzeri durumlarda organların azalan veya kaybolan fonksiyonlarını yerine getirmek ve insanların bu yöndeki ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla, biyomalzemelerden implant adı verilen yapay organlar üretilmiştir. Biyomalzemelere gereksinim de, özellikle ilerleyen yaşlarda ortaya çıkmaktadır. Çünkü ileri yaşlarda kemik yoğunluğu ve dayanımı azalmakta ve osteoblast denen kemik üreten hücrelerin yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği düşmektedir. Ayrıca dünyanın değişik bölgelerindeki savaş ve şiddet olayları insanların sakat kalmalarına sebep olmaktadır. Biyomalzemeler; metalik, polimerik, seramik ve kompozit olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir. Bunlardan metalik implantlar sahip oldukları üstün mekanik özelliklerinden dolayı yük taşıyan sistemler yerine, özellikle ortopedide yaygın olarak kullanılmaktadır. İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, vanadyum çeliği olup, bu malzeme kemik kırıklarında plaka ve/veya vida olarak kullanılmıştır. Ancak vanadyum çeliğinden yapılan protezlerin korozyon ortamda insan sağlığı açısından çok ciddi tehlikeler ortaya çıkardığı gözlemlenmiştir. Malzeme bilimindeki ilerlemelere bağlı olarak, sırasıyla kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelikler, polimerler ve son yıllarda seramikler biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pasinli 2004).

Biyomalzemeler, yaşayan sistemlerin içerisinde veya onlarla ilişkide olan sistematik ve farmakolojik olarak reaksiyona girmeyen malzemelerdir. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup, vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir. Biyouyumluluk; yapısal uyumluluk açısından, biyomalzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumken, yüzey uyumluluğu açısından biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel ve biyolojik olarak uygunluğudur. İnsan vücudunda kullanılacak implant malzemelerin etkin bir biçimde kullanımını sağlamak için bazı özelliklerin o malzeme tarafından karşılanması gerekir. Bu özelliklerin, mekanik, biyouyumluluk, yüksek aşınma-korozyon direnci ve osseointegrasyon (kemikle bütünleşme) şeklinde sıralamak mümkündür (Yıldız 2009).

Çizelge 1.1. Doku implant uyumu için sağlanması gereken özellikler

Doku tarafı	İmplant tarafı
Doku tipi	İmplant bileşimi
Ara yüz hareketliliği	Yüzey gözenekliliği
Boyutlar arası uygunluk	Boyutlar arası uygunluk
Doku içi kan sirkülasyonu	Yüzey morfolojisi
Ara yüz kan sirkülasyonu	Kimyasal reaksiyon

Biyomalzemelerde aşılması gereken engeller vardır. Bunlar:

- Biyomalzemelerin insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılması,
- Vücut sıvılarının pH'ının farklı dokulara göre 1-9 arasında değişmesi,
- Kemiklerin yaklaşık 4 MPa, tendonların ise 40-80 MPa değerinde gerilmeye maruz kalmasıdır.

Metaller, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomalzeme olarak bazı uygulamalarda tercih edilirler. Metallerin olumsuz yanları ise, biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımıdır. Metalik implant malzemeler içerisinde CoCrMo alaşımı çok üstün korozyon ve yorulma dayanımına sahip olması ile ön plana çıkmaktadır. Ancak, CoCrMo alaşımının tribolojik özelliklerinin zayıf olması bu alaşımın kullanım alanını kısıtlamaktadır. Tribolojik özellikler daha çok yüzey ile ilgili olduğundan yapılacak yüzey işlemleri ile alaşımın aşınma ve sürtünme özelliklerinin iyileştirilebileceği düşünülmüştür. Bu işlemlerden en yaygın kullanılanlardan biri de termokimyasal yüzey işlemleridir.

Termokimyasal yüzey işlemleri, su verme ile (doğrudan) sertleştirilemeyen çeliklerin yüzey bölgelerini sertleştirme işlemleri, yüzey bölgesinin kompozisyonunu değiştirme esasına dayanan ve gerekirse ek ısı işlemleriyle yüzey bölgesine istenilen özellikleri

kazandırmaya yönelik çalışmaların tümüdür (Schulze *et al.* 1987). Termokimyasal yüzey işlemlerinde amaç, karbon, bor, oksijen veya azot gibi küçük atomik çapa sahip ara yer atomlarını parça yüzeyine göndermektir. Bu atomlar ve malzeme içerisinde bulunan element birleşerek aşınma, yorulma ve korozyona dayanıklı yapılar (karbürler, borürler, nitrürler, oksitler) oluşturur. Plazma ile termokimyasal yüzey işlemlerinin avantajları şunlardır; (Çelik vd. 2002)

- Plazma ile yapılan yüzey işlemleri tamamen çevre ile dosttur.
- İlk yatırım maliyetinin yüksek olmasına karşın, işlem maliyeti çok düşüktür.
- İşlem süresi kısadır.
- Yüzey işlemi uygulanan malzemenin aşınma ve korozyon direnci çok yüksektir.
- İş parçasında çarpılma düşüktür.
- İşlem sonrası oluşan içyapının kontrolü mümkündür.
- Yüzey sertleştirme işlemi istenmeyen yerleri maskeleme kolaylığı vardır.
- Normal yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilir.

CoCrMo implant malzemesi üzerine uygulanan yüzey işlemleri konusunda bilimsel literatürde çok fazla çalışma yoktur. Var olan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. Dong and Shen (2009), CoCrMo alaşımının borlama işlemini, sırasıyla 850°C, 900°C ve 950°C’de 8 saat süreyle katı ortamda borlama tozları kullanarak bir toz paket yöntemi vasıtasıyla yapmışlardır. XRD çalışmaları borür tabakasının, CrB ve Co₂B fazlarının 950°C’de 8 saat süreyle oluştuğunu göstermiştir. Borlama sıcaklığının sağlanmasıyla borür tabaka kalınlığının 2-11µm arasında değiştiğini saptamışlardır. Borür tabakasının periyodik oksidasyon davranışı havada toplamda 50 saatlik süreyle 950°C oksidasyon sıcaklığında araştırılmıştır. Periyodik oksitleme işlemi her bir numune için 5 saatlik süreyle tekrarlanarak elektrik direnç fırınında yapılmış, işlemten sonra oda sıcaklığında soğutulmuş ve ardından fırına oksitleme işlemi için koyulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda, borlanmış CoCrMo alaşımı borlanmamış CoCrMo alaşımıyla karşılaştırıldığında, borlanmış numunenin üstün oksidasyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir.

Metal ve alaşımlarına uygulanan çeşitli oksidasyon işlemleri vardır. Bunlardan bazıları; termal oksidasyon, anodik oksidasyon, mikroark oksidasyon ve plazma oksidasyondur. Diğer oksidasyon tekniklerine göre plazma oksidasyonun bazı avantajları şunlardır; hızlı oksitlenme, uniform biçimlendirme, yoğun tabaka oluşumudur. Tsai *et al.* (2007), oksidasyon işlemi boyunca plazma gücüyle birlikte oksidasyon sıcaklığı ve süresinin, Al filmlerin oksidasyon davranışı üzerinde etkilerini incelemişlerdir. Plazma oksidasyon işlemi, RF jeneratörle 13.56 MHz'lik frekansla 200-400W güçleri kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmada, plazma gücü sabit tutulup, işlem sıcaklığı iki katına çıkarıldığında oksit tabaka kalınlığının yaklaşık olarak iki kat arttığını, işlem sıcaklığı sabit tutulup, plazma gücü iki katına çıkıldığında ise oksit tabaka kalınlığı yaklaşık dört kat arttığını bulmuşlardır.

Plazma oksidasyon işlemi, atmosferik havanın ortamdan uzaklaştırılıp içeriye oksijence zengin gaz ya da gaz karışımı gönderilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Alsaran vd. (2008), Ti6Al4V alaşımına farklı oksidasyon yöntemleri (anodik oksidasyon, termal oksidasyon ve plazma oksidasyon) uyguladıkları çalışmada, Ti6Al4V numunelerinin plazma oksidasyon işlemi, plazma ortamında 600°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ortama %100 O₂ vererek, anodizasyon işlemini ise, 10°C sıcaklıktaki 1,5M H₂SO₄/0.3M H₃PO₄ çözeltisinde, sabit 200V potansiyelde, 900 saniye uygulamışlardır. Ayrıca diğer bir grup Ti6Al4V numunelere termal oksidasyon işlemi Protherm marka fırın kullanılarak 800°C sıcaklıkta ve 6 saat işlem süresinde yapmışlardır. Çalışma sonucunda anodizasyon işlemi sonucu anataz fazına sahip TiO₂, plazma ve termal oksidasyon işlemleri sonucunda ise anataz ve rutil fazları içeren TiO₂ yapısı elde etmişlerdir. Tüm oksidasyon işlemleri sonucu Ti6Al4V alaşımının sertliğinin ve aşınma direncinin işlemsiz titanyum alaşımına göre iyileştiğini tespit etmişlerdir.

Yüzey sertliği ve aşınma oranına plazma nitrüleme işleminin etkisinin incelendiği çalışmada, CoCrMo alaşımı 600 ve 800°C arasındaki sıcaklıklarda %75N₂-%25Ar gaz karışımında 1, 2 ve 4 saat süre ile nitrülenerek, nitrülenen numunelerin mekanik özellikleri mikrosertlik ölçümleriyle ve tribolojik özellikleri ise pim-disk aşınma testleri kullanarak araştırdıkları çalışmalarında, nitrülenen numunelerde aşınma

direncinin artan sıcaklık ve işlem süresiyle arttığını, ayrıca sertliği sağlayan fazların oluşumu sıcaklık ve zamanla ilgili olduğundan, sertlik değerinde artan işlem sıcaklığı ve sürelerinde arttığını tespit etmişlerdir (Çelik vd. 2008).

Katzer *et al.* (2003), yaptıkları in vitro çalışmada; CoCrMo ve Ti6Al4V'un aşınma parçacıklarında mutajenik ve/veya kanseronejik risk olup olmadığını araştırmışlardır. Aşınmayla üretilen karakteristik büyüklükteki parçacıklarla; zehirli madde ve mutajenite, salmonella/mikrozomal kullanılarak deneyler yapılmıştır. Tüm bileşenlerinin mümkün olan en yüksek elüsyonunu elde etmek için metalik aşınma parçacıklarının bileşenleri, dimetil sülfoksit ve su ile çıkarıldı ve sonuçta oluşan eluatlarla birlikte karıştırıldı. Ne bakteriyel çözünme ne de standart şartlar altında tekrarlanmış test sonuçlarından sonraki memeli hücre sistemi, çalışılan konsantrasyon aralığında, mutajenik veya zehirli bir etki üretmedi. Bu nedenle CoCrMo ve Ti6Al4V alaşımlarının vücutta kanserojen etki yapması beklenmemektedir.

Ti6Al4V alaşımına, difüzyon işlemlerinin farklı çeşitleri olan plazma nitrüleme, plazma oksitleme ve diğer ikisinin bileşimi olan plazma oksinitrüleme işlemleri, 1 ve 4 saat işlem süresinde, 650°C ve 750°C sıcaklıklarda yapılmış ve bu parametrelerin aşınma özellikleri üzerine etkileri değerlendirilmiştir. TiN Ve Ti₂N fazları plazma nitrülemeyle modifiye tabakada oluşurken, çoğu Ti₂O fazı plazma oksitleme işleminden sonra oluşmuştur. Plazma nitrüleme numuneleri adhesif aşınma göstermiştir. Plazma oksidasyon numuneleri düşük yüklerde adhesif aşınma gösteriyorken, yükün artmasıyla aşınma mekanizması abrasif aşınmaya dönmüştür sebebi ise yüzeyi kaplayan oksit filmi artan yüklerde kayma boyunca kırılmıştır. En yüksek sürtünme katsayısı değeri plazma oksitleme işlemi görmüş numunelerde sağlanırken, en düşük sürtünme katsayısı değeri de plazma oksinitrüleme işlemi görmüş numunelerde rastlanmıştır. Daha düşük sıcaklık ve daha kısa süreyle yapılan işlemler de daha yüksek aşınma oranının görülmesinin sebebi, bu şartlarda işlem görmüş numunelerin yüzey üzerindeki tabakasının zayıf olmasından dolayı çabuk kırılması ve abrasif etkiye neden olmasıdır (Yetim vd. 2009).

CoCrMo kalça implantlarında ortaya çıkan olası aşınma mekanizmalarından biri de abrasif aşınmadır. Abrasif aşınma; sert, keskin bir parçanın daha yumuşak bir parçadan talaş kaldırması işlemidir.

Sun *et al.* (2009), abrazyon hacim yoğunluğunun implant üzerinde etkilerini incelediği bir çalışmada, abrazyon boyut ve hacim yoğunluğunun azalması ile abrazyon-korozyon aşınma mekanizmasını ve malzemenin aşınmaya bağlı korozyon etkisini önemli ölçüde etkilediğini bulmuşlardır. CoCrMo kalça implantlarında abrasif aşınma sonucunda; *in vivo* üretilen daha küçük/daha yumuşak üçüncü cisim parçacıklarının ciddi bir aşınmaya bağlı korozyona ve hem hastanın sağlığına hem de implantların ömür süresine zararlı olan potansiyel metal iyon salınımına neden olduğunu göstermektedir

Kobalt alaşımlarında krom, korozyon ve oksidasyona karşı direnç kazandırır. Tungsten ve molibden, matrikse ek bir kuvvet kazandırır ve genel korozyon direncini artırır. Kobalt alaşımlarında %10 kadar krom ilavesinin anodik akım yoğunluğunu azaltmak için yeterli olduğu bilinmektedir. Kobalt alaşımlarında krom oranı %25'lere yükseldiğinde, daha soylu bir yapı ortaya çıkmaktadır. Kobalt alaşımlarının bölgesel korozyona (yani oyuklanma veya aralık korozyonuna) karşı dirençleri krom, molibden ve tungsten içerikleri tarafından belirlenir. Her metalde olduğu gibi kobalt alaşımlarında da korozyon direnci pasif film oluşumuna bağlıdır. Kobalt alaşımlarında Cr_2O_3 filmi oluşmaktadır.

Yüzey işlemleri uygulanırken dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta alaşımın korozyon özelliklerini kötüleştirmemesidir. Metallerin biyolojik ortama uygunluğu, vücut içerisinde korozyona uğramalarıyla ilgilidir. İnsan vücudundaki akışkan; su, çözülmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verirler.

Vidal and Munoz (2008), metalografik çalışmalar ve farklı potansiyelerde potansiyostatik deneyler, potansiyodinamik eğriler gibi elektrokimyasal teknikler ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniğini, CoCrMo alaşımında yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 3 farklı işlem sıcaklığında yapmışlar ve daha sonra CoCrMo alaşımının korozyon özelliklerini karakterize etmişlerdir. Metalik yüzeylerde gerçekleşen korozyon reaksiyonlarının hızı; uygulanan işlem sıcaklıklarına ve karbür içerme miktarına bağlı olduğunu gözlemlemişler ve ayrıca pasif potansiyeldeki çalışmalarında, pasif tabakanın özelliklerinin alaşımın mikroyapısına bağlı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. EIS sonuçlarına göre, yapay vücut sıvısı içindeki pasif tabaka direncinin, karbür çözünmesiyle birlikte arttığını belirtmişlerdir.

Co esaslı alaşımların pasifleşme davranışında elektrolitik ortamın bileşiminin önemli ölçüde etkisi vardır. Milosev and Strehblow (2003), proteinlerin, paslanmaz çeliğin pasifleşme davranışında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir. Proteinler; koruyucu oksit tabakası üzerinde çözünen metal iyonlarını önleyerek, biçimlenmesi için kompleks etkenler olarak hareket edebilir. Ancak, partiküler proteinlerin etkisi farklı metal ve alaşımlarda farklılık gösterir. Munoz and Mischler (2007), CoCrMo'nin pasif davranışında, model yapay vücut sıvılarındaki fosfat iyonları ve albümin (insan ve diğer memeli hayvanların kan plazmasında bulunan en yaygın proteindir) etkileşimlerini araştırmışlar ve sonuç olarak; fosfat iyonları ve albümin molekülleri CoCrMo implant alaşımı üzerinde emilme eğilimini gösterir ve bunlar elektrokimyasal davranışı etkiler (Yan *et al.* 2007).

Bu çalışmada, ortopedik implant malzeme olarak kullanılan düşük karbonlu dövme CoCrMo alaşımı (ISO 5832-12 – ASTM F1537COND A), zayıf olduğu düşünülen tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi için plazma ortamında oksitlenerek yapısal, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Plazma oksidasyon işlemi öncesinde numuneler zımparalanmış ve parlatılmıştır. CoCrMo alaşımı, %100 O₂ ortamında, 600°C ve 800°C'de, 1 ve 5 saat süre ile plazma oksitlenmiştir. Plazma oksidasyon işleminden sonra mekanik özelliklerin tespit edilmesi için mikrosertlik ölçümleri ve tribolojik özelliklerin belirlenmesi için aşınma deneyleri

yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar ise potansiyostat /galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yapısal özellikler XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir. Biyomalzemeler hem vücut içine yerleştirilen implantların üretiminde, hem de vücut dışında kullanılan (kol, bacak v.s) yapay organ üretiminde protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. İmplant olarak kullanılmaya elverişli malzemeler, fizyolojik ve mekanik yüklere karşı koyarken herhangi bir hasar veya toksik reaksiyon oluşturmamalıdır (Gökçek 2006).

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek, iskelet sistemini onarmak ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla temas ederler. Ayrıca kullanılacak malzemenin vücut koşulları içinde korozyona dayanıklı, biyouyumlu olması, dokularda alerjik reaksiyon oluşturmaması, vücut ağırlığı göz önüne alındığında fiziksel olarak basma ve çekme dayanımlarının, vücut tarafından iletilen yükleri taşıyacak düzeyde bulunması gerekmektedir (Sarsılmaz vd. 2003).

Dokular genel olarak sert ve yumuşak dokular olmak üzere iki gruba ayrılır. Sert dokulara örnek olarak kemik ve diş, yumuşak dokulara örnek olarak ise kan damarları, deri ve bağlar verilebilir. Metaller ya da seramikler sert doku uygulamaları için, polimerler ise yumuşak doku uygulamaları için seçilebilir. Metaller ve seramiklerin elastik modül ile tanımlanan sertlik dereceleri, insan vücudundaki sert dokulara oranla 10-20 kat daha fazladır. İmplantın sertlik derecesinin ayarlanması, temasta olduğu dokularla aynı olacak şekilde olmalıdır, bu da kemikte oluşacak deformasyonları engeller (Gümüşderelioğlu 2002).

Biyomalzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Her bir grup istenilen amaçlar doğrultusunda levha, tel halde veya kaplama

olarak kullanılabilir (Yetim 2009). Metal ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılması, kristal yapıları ve çok güçlü metalik bağları nedeniyle üstün mekanik özellikleri taşımalarından kaynaklanır. Biyomalzemenin dayanım mukavemeti, yorulması, yüzey korozyonu, dokulara karşı alerjik reaksiyon özellikleri ve biyolojik uyumluluğu üstünde en fazla durulan konulardır.

2.2. Metalik Biyomalzemeler

Metalik implant olarak biyomalzeme uygulamasının, 16. yüzyıl ortalarında çatlak damak tedavisi için, altın plaka kullanımı ile başladığı sanılmaktadır. Demir, altın, gümüş, kurşun, bronz, karbon, çelik ve platin gibi metaller 19. yüzyılın başlarında çatlak kemiklerin tedavisi için, çivi ve tel halinde kullanılmaya başlanmıştır. Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı çok büyüktür. Metalik biyomalzemeler kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelirler. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz ve çene cerrahisinde, örneğin diş implantı gibi, ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana, kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar. Metallerin biyomalzeme pazarındaki en büyük payını ise teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik aksamaları oluşturuyor. Metalik biyomalzemeler belirli sınırlarda, ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklemelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Metalik biyomalzemeler saf metal veya alaşım elemanlarına göre sınıflandırılırlar (Gür ve Taşkın 2004). Bunlar;

- Paslanmaz çelikler
- Kobalt alaşımları
- Titanyum ve alaşımlarıdır.

2.2.a. Titanyum ve alaşımları

Titanyumun biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930'lu yılların sonlarına doğru görülmeye başlanmıştır. Titanyum, paslanmaz çelik ve vitallyum'a (CoCrMo alaşımı) göre daha hafiftir. Titanyumun, biyomalzeme uygulamaları için mekanik ve kimyasal özellikleri yanı sıra, hafif oluşu da önemli özelliklerden biridir.

Titanyumun, inert özellikte olması, nontoksit yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilmesi, biyokompatibilitesinin yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri, titanyumun ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

Titanyum hafif olması, kimyasallar ve asitlerden etkilenmemesi, iyi korozyon direncinin olması, dokuda alerjik reaksiyon oluşturmaması, renk değiştirmemesi, tuzlu sudan etkilenmemesi, yüksek güç ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir. Titanyum işleme teknolojisi yüksek ve pahalı olsa da, bu üstün özelliklerinden dolayı; havacılık, uzay, uçak, tıp (kalça ve diz implantları, kalp valfi, diş dolgu maddesi v.s.), el aletleri ve hatta golf sopasına kadar pek çok kullanım alanına sahiptir (Terrier 1999). Ti-Ni alaşımları ise ısıtıldıklarında ilk şekillerine dönebilme yeteneğine sahiptirler. Bu özelliğe şekil hafıza özelliği denmektedir. Şekil hafıza etkisinden biyomalzeme uygulamalarında; diş köprülerinde, kafatası içerisindeki damar bağlantılarında, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezlerde faydalanılır. Ni-Ti şekil hafızalı alaşımlarında oluşturulan gözenekli yapı, insan vücuduyla olan biyouyumundan dolayı biyomedikal uygulamalarda önemli bir uygulama alanına sahip olmuşlardır. Ti-Ni alaşımı insan vücudunda yapay olarak, sert dokuların cerrahi aşılamaalarında kullanılır.

2.2.b. Paslanmaz çelikler

En yaygın olarak kullanılan paslanmaz çelik, 316L tip paslanmaz çeliktir. L karbon içeriğinin düşük olduğunu gösterir. 316L tip paslanmaz çelik, 316 paslanmaz çeliğin

karbon içeriği 0.08'den 0.03'e düşürülerek elde edilir ve içeriğinde korozyonu azaltmak için %60 demir ve (%17-19) krom, (%12-14) nikel, az miktarda nitrojen, mangan, molibden, fosfor, silikon ve sülfür vardır. Nikelin ferrit oluşturmama eğiliminden yararlanır. Paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını etkileyen ana alaşım elmanı Cr'dur ve Cr'un en az %11 olması gerekmektedir. Krom oranı %28'den fazla olması durumunda ise tane sınırlarında krom karbürler oluşur ve bu da çeliğin korozyon direncini düşürür. Krom aktif olmayan bir elementtir. Fakat krom ve krom alaşımlarının %30'luk nitrik asit çözeltisi, solüsyonlara karşı korozyon dayanımı mükemmeldir.

Ostenitik paslanmaz çelikler içerisinde 316 ve 316L, en yaygın kullanılan paslanmaz çelik türleridir. Bu alaşımlar sıcak sertleştirme işlemlerine tabi tutulmazlar, fakat bu malzemelere soğuk sertleştirme uygulanabilir. Bu grup paslanmaz çelikler nonmanyetikler ve diğer paslanmaz çeliklere göre in-vivo ortamda daha yüksek korozyon dayanımına sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı ASTM, biyomalzeme olarak kullanmak amacıyla, 316L tipi paslanmaz çeliği, 316 paslanmaz çeliğinden daha fazla tercih etmektedir.

2.2.c. Kobalt alaşımları

Biyomalzeme olarak kullanılan iki tip kobalt-krom alaşımı vardır. Bunlar; CoCrMo alaşımı ve CoNiCrMo alaşımıdır. CoCrMo alaşımları dişçilik ve yeni geliştirilen yapay eklemlerde kullanılmaktadır. CoNiCrMo alaşımı ise CoCrMo alaşımlarına nazaran daha ağır yükler taşıyan, kalça ve diz eklemlerinde protez sapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

ASTM, CoCr alaşımlarını cerrahideki uygulamalarına göre 4 çeşit gruba ayırmıştır. Bunlar;

- CoCrMo (F75)
- CoCrWNi (F90)

- CoNiCrMo (F562)
- CoNiCrMoWFe (F563), alaşımlarıdır.

CoCr alaşımlarına Mo ilavesiyle, malzemenin yapısındaki tanelerde küçülme olduğu dolayısıyla malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Cr miktarının artırılması alaşımın katı çözeltilere karşı olan korozyon dayanımını daha da artırır (Ayhan 2002). CoNiCrMo (F562) ASTM standartlarına göre yaklaşık olarak %35 Co ve %35 Ni içerir. Bu alaşımın, Cl iyonları bulunduran deniz suyuna karşı olan korozyon dayanımı oldukça yüksektir. CoNiCrMo alaşımı ile CoCrMo alaşımları abrasif aşınma testine tabi tutulmuş ve ortalama 0,14 mm/yıl'lık bir aşınma tespit edilmiştir. Bu nedenle eklem yerlerindeki karşılıklı çalışan mafsallarda aynı malzemedan yapılmış biyometallerin kullanılması tavsiye edilmiştir. CoCr alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Park and Bronzino 2000).

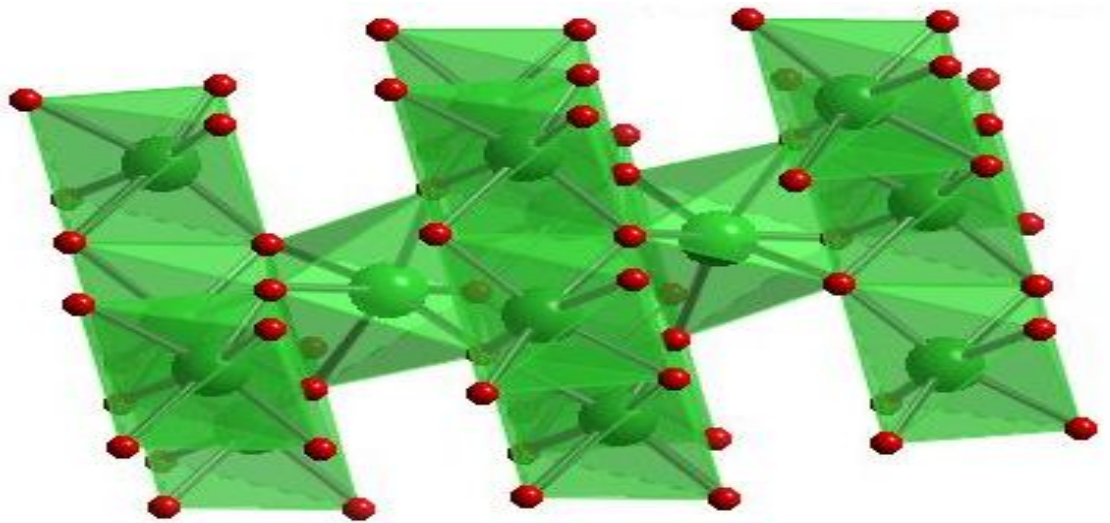
Çizelge 2.1. Co-Cr alaşımlarının kimyasal bileşimi (Park and Bronzino 2000)

İMPLANT	CoCrMo (F75)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)		CoNiCrMoWFe (F563)	
ELEMENT	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0	18,00	22,00
Mo	5,0	7,0	-	-	9,0	10,5	3,00	4,00
Ni	-	2,5	9,0	11,0	33,0	37,0	15,00	25,00
Fe	-	0,75	-	3,0	-	1,0	4,00	6,00
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025	-	0,05
Si	-	1,00	-	1,00	-	0,15	-	0,50
Mn	-	1,00	-	2,00	-	0,15	-	1,00
W	-	-	14,0	16,0	-	-	3,00	4,00
P	-	-	-	-	-	0,015	-	-
S	-	-	-	-	-	0,010	-	0,010
Ti	-	-	-	-	-	1,0	0,50	3,50
Co	KALAN							

Çizelge 2.2. Co-Cr alaşımlarının mekanik özellikleri (Park and Bronzino 2000)

İMLANT	CoCrMo (F75)	CoCrWNI (90)	CoNiCrMo (F562)	
MEKANİK ÖZELLİK			Tavlanmış	Soğuk Dövülmüş ve Yaşlandırılmış
Çekme Dayanımı (MPa)	655	860	793-1000	1793 (min)
Akma Dayanımı (MPa)	450	310	240-655	1585
Uzama (%)	8	10	50,0	8,0
Kesit Daralması (%)	8	-	65,0	35,0
Yorulma Dayanımı (MPa)	310	-	-	-

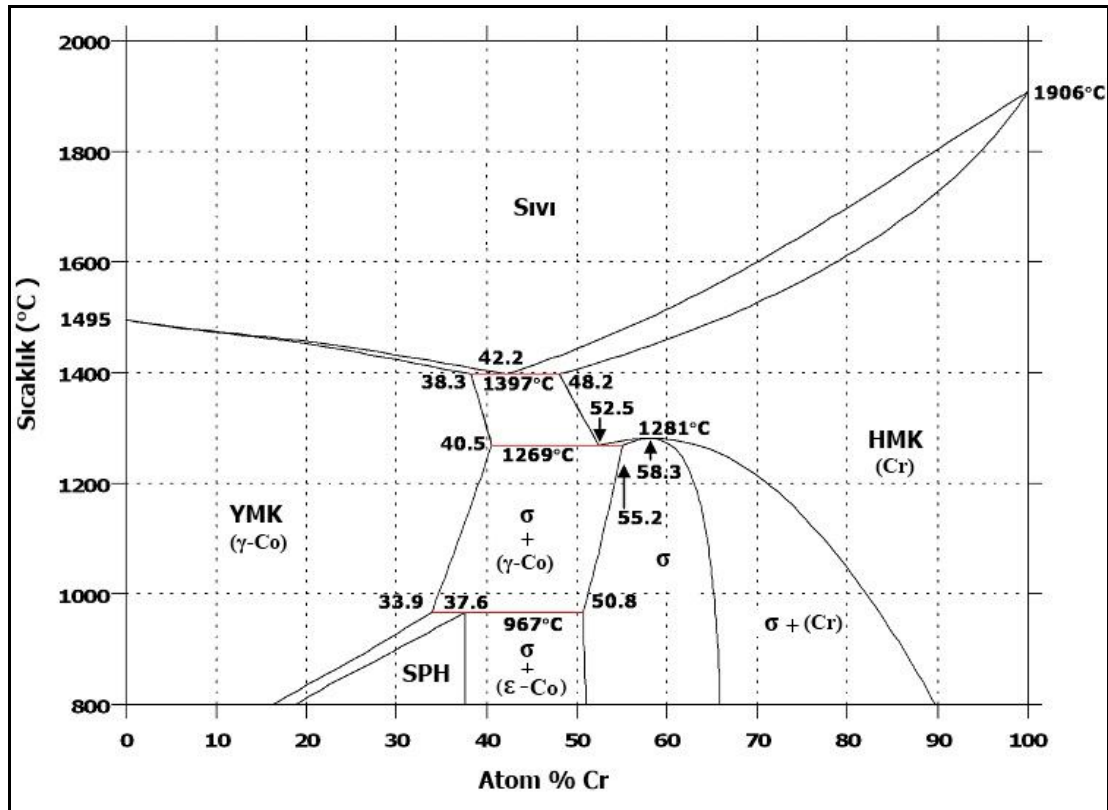
Üstün mekanik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle CoCrMo alaşımları genellikle yük taşıyan implantlarda kullanılır. Yüksek korozyon direnci temel olarak; Cr oksitleri, az miktarda Mo oksitleri ve Co oksitleri içeren metalik yüzey üzerindeki (1-4 nm kalınlığındaki) oksit filmler tarafından sağlanır (Julian and Munoz 2011). CoCrMo alaşımının oksitlenmesinin araştırılması sonucu, farklı işlem sıcaklıklarında yüzey üzerinde farklı faz yapılarının oluştuğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında genellikle yüzeyde oluşan faz Cr_2O_3 'dir (Munoz and Vidal 2010). Şekil 2.1'de verilen Cr_2O_3 fazının fiziksel özellikleri; rengi yeşil, erime noktası 2330°C - 2450°C , kaynama noktası 3000°C , yoğunluğu 5200 kg/m^3 'dür. Cr_2O_3 fazında %68.42 oranında Cr, %31.58 oranında ise O elementleri bulunur.

**Şekil 2.1.** Krom (III) oksit (Cr_2O_3) fazı (Albert *et al.* 1999)

Co-Cr ikili faz diyagramı verilen, kobalt krom esaslı alaşımlarda karşılaşılabilecek başlıca yapılar, YMK yapılı $\sigma(\text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})$, SPH yapılı σ , YMK yapılı kobalt fazı olan α (veya γ) ve SPH yapılı kobalt fazı olan ε 'dur. Bunlarla birlikte, diğer alaşım elemanlarına bağlı olarak farklı fazlar da bulunabilir (Bayrak 2007).

Şekil 2.2'de yer alan, Co-Cr ikili sisteminde 4 farklı reaksiyon vardır. Bunlar;

- Ötektik Reaksiyon; SIVI $\rightarrow$ YMK + HMK (1397 °C (2547 °F) ve 42,2 %Cr)
- Uyumlu Faz Dönüşümü; HMK $\rightarrow$ Sigma (1281 °C (2338 °F) ve 58,3 %Cr)
- Ötektoid Reaksiyon; HMK $\rightarrow$ YMK + Sigma (1269 °C (2316 °F) ve 52,5 %Cr)
- Peritektoid Reaksiyon; YMK + Sigma $\rightarrow$ SPH (967 °C (1773 °F) ve 37,6 %Cr)
- Sigma fazı, Co_2Cr_3 oranındaki bileşime karşılık gelen kırılğan, intermetalik bir bileşiktir.



Şekil 2.2. Kobalt krom ikili faz diyagramı *YMK: Yüzey merkezli kübik kafes sistemi, HMK: Hacim merkezli kübik kafes sistemi, SPH: Sıkı paket hegzagonal kafes sistemi

Bu alaşımların canlı dokudaki toksik etkisini incelemek, çok sayıda elementi içermesi nedeniyle kolay değildir. Kist-toksitler metal iyonların dokularda zamanla birikmesinden kaynaklanan bir problemdir. Genellikler Co, Cr, Ni, Mo için yapılır. Bunlardan kobalt aşırı bir toksit element değildir. Bunun dokuda tutulması veya atılması kolayca anlaşılamaz. Düşük kobalt seviyesinde kanda iki zıt etki tespit edilmiştir. Kobay farelere ve insanlara enjekte edilen solüsyon halindeki kobalt; farelerde anemiye sebep olduğu halde insanlarda bunun tam tersi olarak alyuvarların oluşumunu desteklemektedir. Bu anlaşıldıktan sonra kobalt anemi tedavisinde kullanılmaya başlamıştır. Fakat düşük seviyede değil de yüksek dozdaki kobalt ise kalp kaslarında yerleşip, bu kasların fonksiyonunu bozmasına rağmen ani zehirlenmeler nadirdir. Kobaylarda kullanılan saf kobalt protezin ise bir müddet sonra hayvanın kalp kaslarında kobalt elementinin birikmesine neden olduğu görülmüştür. Krom elementinin kanda düşük düzeyde yayıldığı durumlarda bir zararı olmadığı halde, miktar arttıkça toksik etkinin arttığı görülmüştür. Molibden elementinin hayvanlarda kesin toksik etkisi vardır. İnsan vücudunda yüksek dozda bulunması durumunda, kalp krizine neden olmaktadır. Nikel elementi ise insan vücudunda hipofiz bezi, dalak ve ciltte kanser oluşumuna sebep olur. Sonuç olarak, kobalt esaslı alaşımlar protez olarak vücuda takıldıktan sonra dokularda metal seviyesi artmaktadır. Fakat korozyonun düşük olmasından dolayı olumsuz etkinin alt seviyede olduğu tahmin edilmektedir (Gökçek 2006).

2.3. Plazma Hali

Maddenin katı, sıvı, gaz ve plazma olmak üzere 4 hali vardır. Bu haller arasındaki asıl fark sahip oldukları enerjidir. Yani maddenin konumunun değiştirilmesi, verilecek enerji ile ilgilidir. Örneğin; katı haldeki bir maddeye, enerji vererek sıvı, sıvı hale enerji vererek gaz ve gaz durumundaki maddeye de belirli bir enerji vererek plazma haline geçirmek mümkündür. Bu işlemin terside yapılarak yani verilen bu enerjileri geri alarak tekrar plazma halinden gaz, sıvı ve katı hale geçirmek mümkündür (Çelik vd. 2002).

Plazma; bütünüyle elektriksel olarak nötral olan ve rasgele doğrultularda hareket eden pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Plazma içindeki yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistem bütünüyle sanki yüksüzdür.

2.4. Plazmanın Elemanları ve Özellikleri

Plazmayı oluşturan elemanlar şöyle sıralanabilir:

- **Nötr atom ve nötr molekül:** İhtiva ettikleri pozitif yüklerin sayısının, negatif yüklerin sayısına eşit olan atom veya moleküllerdir. Nötr bir moleküle, o elemente özel bir ayrışma enerjisinden daha büyük bir enerji verilirse, bu molekül atomlarına ayrışır.
- **İyon:** İhtiva ettiği (+) yük sayısı, (-) yük sayısından büyük olan atomlardır ya da bunun tersi olabilir. Nötr bir atoma, o elementle özel bir iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerji verildiği zaman, bu atom en az bir elektronunu (negatif yükünü) kaybeder ve iyon haline geçer, yani iyonize olur.
- **Elektron:** Atomun negatif yükü olup, değeri $1,6 \times 10^{-19}$ kulombdur.
- **Foton:** Enerji yüklü ışın parçasıdır. Işın enerjisi taşıyıcısıdır.
- **Uyarılmış Atom:** Üzerine iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji almış, elektron kaybetmiş atomdur. Bu atoma o elementin iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji verilirse, bu atomun çevresindeki elektronlar atomu terk etmeyip, bunlardan bir veya bir kaç yörünge değiştirir. Yani bir üst enerji seviyesine geçer. Böylece uyarılmış atom olur.

Plazmanın özellikleri:

- Plazma dış ortama karşı elektriksel olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin (iyonların yükleri) sayısı, negatif yüklerin (elektronlar) sayısına eşittir.

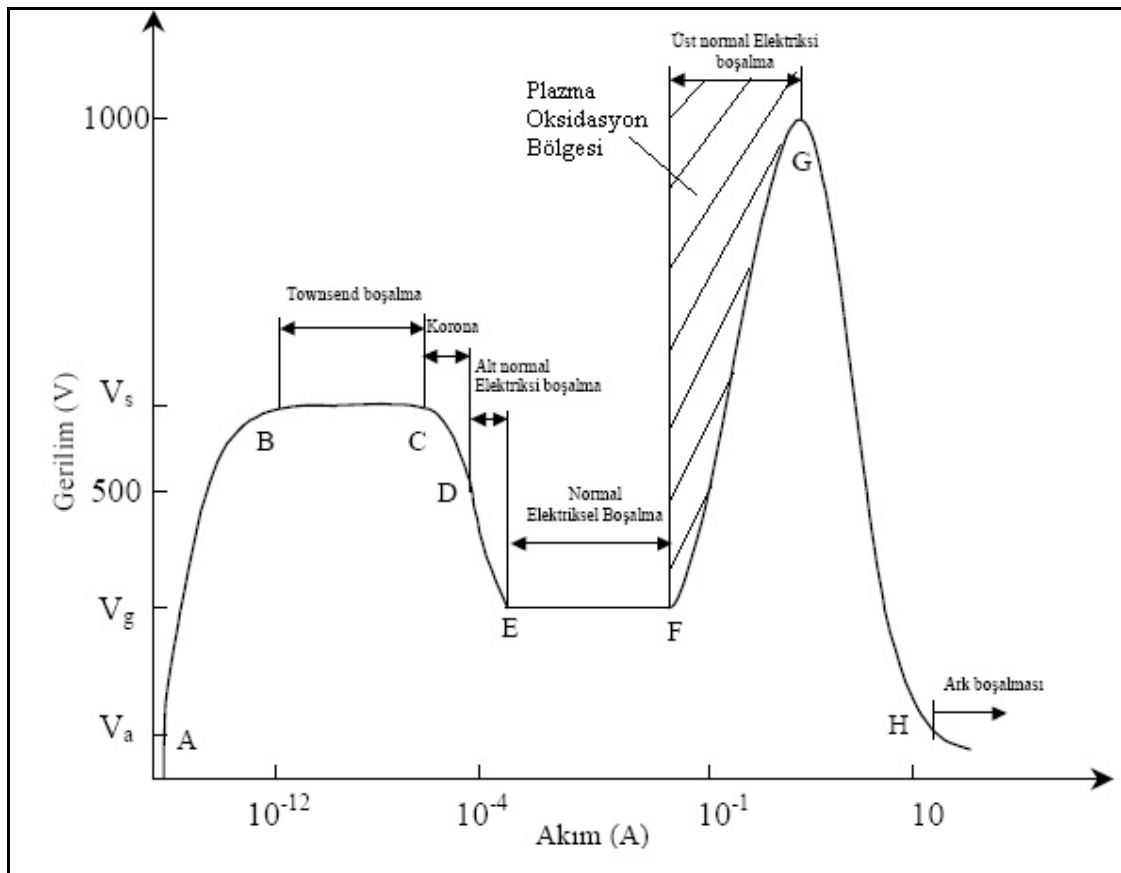
- Plazma içerisindeki ayrışma, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan yeniden yapılanma olayları sürekli meydana gelir. Adı geçen bu olaylar kendi aralarında plazma içerisinde bir dinamik denge halinde bulunurlar.
- Plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Plazma içerisindeki parçacıklar bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla elektrik ve ısı enerjisini de iletirler (taşınırlar). Plazma içerisindeki hızlarının yüksek oluşu nedeniyle özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar.
- Plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, iyonizasyon derecesi (iyonize olmuş atom sayısının toplam atom sayısına oranı) ve plazma çıkış hızı (elektron hızı) plazma ekseninde maksimumdur.

2.5. Plazma Elde Edilme Yöntemi

Plazma elde etme yöntemlerini; ısı enerjisi vererek, elektrik boşalmasıyla ve ışınla plazma elde etme olarak sıralayabiliriz. Bu yöntemler arasında en önemlisi ve en yaygın olanı elektrik boşalmasıyla elde edildir. Elektriksel boşalma, normalde elektrik iletkenliği olmayan bir malzeme boyunca elektrik akımının akışıdır. Bir elektriksel boşalmada akım, iyonize olmuş bir gaz veya buhar plazmasındaki elektronlar aracılığıyla iki elektrot arasında iletir. Elektronlar, hareketli atomlar ve iyonlarla çarpışmalardan dolayı sınırlanır. Azalışlar karşısında plazmanın devamı için önemli olan çarpışmaların bir kısmı atomları iyonize edebilir. Yüklü parçacıklar ve hareketlerinin ortaklaşa konsantrasyonu, sırasıyla konsantrasyonu veya plazma parçacıklarının hareketini ilave olarak etkileyebilen elektriksel ve manyetik alanlara neden olabilir. Sonuçta ortak etki, negatif ve pozitif yük yoğunluklarındaki dengesizliğin nötrallik yönündeki plazmayı devam ettirecek bir elektrik alan yaratabilmesi ve plazmanın nötr olmaya eğilimidir (Soylu 2006).

Elektriksel boşalmalarda, plazmanın elektrotlar ve odacık duvarlarıyla etkileşiminin önemli bir etkisi vardır. Sınır tabakaları veya kılıflar elektrotlarda akan akıma ve plazmada oluşandan çok daha büyük elektrik alan sağlamaya arabuluculuk eder. Nötr metal atomları saçılma veya buharlaşmayla elektrotlar veya odacık duvarlarından yayılabilir.

Bununla birlikte plazma termokimyasal işlemler yüksek güç ve anormal, instabil ve yoğun akımlı elektriksel boşalma bölgesinde olur (Edenhofer 1974a). Plazma ile oksidasyon işlemi abnormal elektrisel boşalma bölgesinde oluşur. Gazın molekül ve atomlarının iyonize olması, sisteme uygulanan potansiyel farkla gerçekleşir. Böylece elektriksel boşalma olayı gerçekleşir. Burada dikkat edilmesi gereken olay, uygulanan gücün G noktasını aşmayacak şekilde uygulanmasıdır. G noktası aşıldığı takdirde ark boşalması oluşur ve malzemede hasar meydana gelir.



Şekil 2.3. Farklı boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği (Edenhofer 1974a)

2.6. Yüzey Sertleştirme İşlemleri

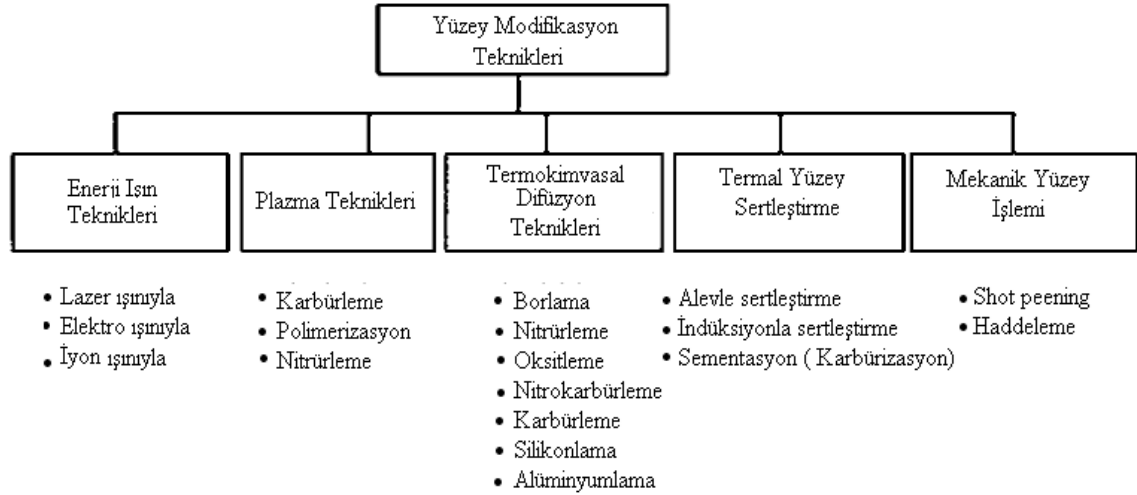
Bir malzemenin yüzeyinin özelliklerini değiştirmeye yönelik her türlü işleme yüzey işlemleri denir. Yüzey işlemleriyle malzemelerin yüzey görünümü, yüzey sertliği, yorulma dayanımı, aşınma ve korozyon direnci gibi estetik, mekanik ve tribolojik özelliklerin yanı sıra optik, elektriksel manyetik pasifleşme, difüzyon ve biyouyumluluk gibi özellikleri de iyileştirilebilir.

Kullanım amaçlarına bağlı olarak; yüzeyi sert ve aşınmaya dayanıklı, buna karşılık içyapılarının sünek olması arzu edilen malzemelerde yüzey sertleştirme yöntemi uygulanır. Bunun için, malzeme yüzeyinde istenilen derinliğe kadar sertleşme sağlayan, sünek, içyapıyı etkilemeyen değişik yüzey sertleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Yüzey sertleştirme yöntemleri incelendiğinde, sertleştirilen malzeme özellikleri, arzu edilen sertlik değeri ve derinliği, uygulanabilirlik, malzemenin kullanım şartları ve gelişen teknolojiye bağlı olarak çok değişik yüzey sertleştirme yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir.

Malzemelerde yüzey, çevreyle olan mekanik, termal, kimyasal ve elektrokimyasal davranışlarının etkileşiminden sorumludur. Bu etkileşim teknik yüzeyler tarafından yerine getirilmesi gereken temel fonksiyonların ortaya çıkmasını sağlar (Haefer *et al.* 1987). Bunlar;

- Korozyon direnci,
- Aşınma direnci,
- Tanımlanan tribolojik davranış,
- Optik davranış,
- Dekoratif davranış,
- Ara yüzle birleştirilen davranışdır.

Çizelge 2.3. Yüzey modifikasyon işlemlerinin sınıflandırılması (Tillmann *et al.* 2006).



2.7. Difüzyon

Difüzyon atomik bir işlem olup, yüksek konsantrasyonlu bölgeden daha düşük konsantrasyonlu bölgeye atomların hareket etmesiyle oluşur.

Difüzyon olayları, metallerin ısı işlemlerinde birçok durumda görülür. Hatta eğer ani soğutma işlemi istisna tutulursa, bütün ısı işlemler difüzyon olayı ile meydana gelmektedir. Kafes yapısı içerisinde her bir atom belirli bir yer işgal eder. Sıcaklığın artmasıyla atomların enerjileri artar ve kafesteki yerlerini değiştirebilirler. Çok sayıdaki atom sıçramalarına karşılık, her hacim birimi için kütle sabittir. Difüzyonun meydana gelme sebebi atomların sahip oldukları Gibbs serbest enerjilerini azaltma eğilimidir. Difüzyon denge durumuna vardığında serbest enerji en alt seviyeye ulaşır. En hızlı difüzyon gazlarda meydana gelir, sıvı ve katılarda bu olay daha yavaş meydana gelmektedir. Katılarda difüzyon atomların veya boşlukların titreşimleri ve etrafındaki boşluklara ya da kafes noktalarına sıçramaları ile meydana gelir.

Çizelge 2.4. Difüzyonun hız etkeninin bağlı olduğu şartlar (Akbulut 2006).

Difüzyonun hızlı olduğu şartlar	Difüzyonun yavaş olduğu şartlar
Düşük atom yoğunluklu yapılar	Sıkı paket yapılar
Ana bağların zayıf olduğu malzemeler (Van deer Waals)	Ana bağların yoğun olduğu malzemeler (Kovalent bağ)
Düşük ergime dereceli malzemeler	Yüksek ergime dereceli malzemeler
Difüze olan atom boyutunun küçüklüğü	Difüze atomların boyutunun büyüklüğü
Düşük yoğunluklu malzemeler	Düşük yoğunluklu malzemeler

2.7.1. Difüzyona etki eden faktörler

Difüzyon katsayısı (D), sıcaklık, yoğunluk ve kristal yapısı gibi birçok değişkenlerin fonksiyonudur. Örneğin, bütün bu değişkenlerin belirli değerlere sahip oldukları kabul edilirse yayınma katsayısı belirli bir sayı olarak alınabilir. Ancak bu değere varırken genellikle bir veya daha çok değişkenin teker teker etkilerinin incelenmesi gerekir (Aydin 2003).

- **Sıcaklık:** Sıcaklığın difüzyona etkisi oldukça büyüktür. Difüzyon sabitinin her 20°C'lik sıcaklık artışıyla iki kat büyüdüğü düşünüldüğünde, sıcaklığın difüzyon ile ne kadar etkili olduğu görülür. Yayınma katsayısı ile mutlak sıcaklık arasındaki ilişki şu denkleme bağlıdır:

$$D = A * e^{\frac{-Q}{R \cdot T}}$$

Bu denklemde A, Q ve R sıcaklığa bağlı değildir. Q, aktivasyon enerjisi; A, frekans faktörü; R ise gaz sabitidir. Ancak denklemdeki 'T' değişkeni sıcaklık olup yayınma (difüzyon) katsayısını doğrudan etkilemektedir.

Yüksek sıcaklıklarda atomların difüzyonu için sağlanan enerji, atomların aktivasyon enerjisi engelini aşmasını ve daha kolaylıkla yeni kafes yerlerine hareket etmesini sağlar.

- **Konsantrasyon:** Konsantrasyon, malzeme kompozisyonunun mesafeye bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. Yayınma katsayısının konsantrasyon ile değişimi üzerinde pek az bilgi vardır. Genel olarak konsantrasyonun değişmesiyle yayınma katsayısında büyük değişimler görülür.

- **Kristal yapısı:** Kristal yapısının difüzyona etkisi bir örnek ile kolayca anlatılabilir. Demir'in yüksek sıcaklıklarda hacim merkezli kübikten yüzey merkezli kübiğe allotropik bir dönüşümle geçmesi ile demir atomlarının öz yayınması yaklaşık yüz kat daha çabuk gerçekleşir. Bir kristal yapı elastik zorlanmalara veya büyük ölçüde plastik şekil değiştirme ile distorsiyona (şekil değişimine) uğratılırsa yayınmanın hızı artar.

- **Alaşımların etkisi:** Metallerde alaşım elementleri ya da empüriteler, difüzyon katsayısını çok fazla etkiler. Difüze edilen elementler, eğer Q aktivasyon enerji değerini arttırsalarsa, difüzyonu yavaşlatırlar. Her bir elementin difüzyon üzerinde etkisi farklıdır. Örneğin, kuvvetli karbür teşekkül ettiren elementler, Q aktivasyon enerjisi değerini önemli ölçüde arttırlar ve bundan dolayı, karbonun ostenit içerisinde difüzyonunu yavaşlatırlar.

- **Tane boyutu:** Tane sınırı difüzyonu, tane içi difüzyonundan daha hızlı olduğundan küçük tane yapısına sahip malzemelerde, difüzyon hızının artması beklenir. Difüzyon hesaplamaları yapılırken tane boyutu hesaba katılmamaktadır. Tane sınırı çevrelerinde, metal kafesi, belirli bir boş hacim içerir ve difüzyon için ayrıca bir enerjiye ihtiyaç yoktur. Tane sınırı boşlukları daha büyük olduğu için, aktifleştirme enerjisi hacim difüzyonuna nazaran yaklaşık yarı değerdedir. Tane sınırı difüzyonunun etkin olabildiği durumlarda, düşük sıcaklıklarda difüzyon hızlı olabilir. Tane sınırı için belirtilen esaslar, benzer şekilde dislokasyonlar içinde geçerlidir. Dislokasyonlarda da tane sınırlarına benzer olarak etkinliğin artmasıyla, gerekli aktifleştirme enerjisi yarı

değerine düşer. Bu nedenle, dislokasyonların da özellikle düşük sıcaklıklarda, difüzyon reaksiyonları için önemi fazladır. Ayrıca plastik deformasyon sonrası dislokasyon yoğunluğunun artması difüzyonu kolaylaştırır.

2.8. Oksidasyon Yöntemleri

2.8.1. Plazma oksidasyon işlemi

Oksidasyon işlemi difüzyon esasına dayanan termokimyasal bir işlemdir. Malzeme yüzeyinin değişikliğine yol açan ısı destekli difüzyon ile atom taşınmasında katı hal işlemlerinin iki oluşumu ortaya çıkmaktadır. Bunlar termokimyasal işlemler olarak adlandırılırlar. Birincisinde, yüzeye gönderilen küçük çaplı atomların difüzyonu ile ana malzeme de arayer katı çözelti oluşumu ortaya çıkar ve bu durumda bazen çok ince çökeltiiler şeklinde kimyasal bileşiklerin oluşumu meydana gelir. Karbürizasyon ve karbonitrürleme buna örnek olarak gösterilebilir. İkincisinde ise, ana malzemenin atomları ile difüzyona uğrayan atomlar arasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ki bu da yüzeyde farklı bir tabakanın ortaya çıkışına neden olur. Bu işleme örnek olarak nitrürleme, nitrokarbürleme, borlama ve oksidasyon verilebilir.

Plazma oksidasyon işlemi, atmosferik havanın ortamdaki uzaklaştırılıp içeriye oksijence zengin gaz ya da gaz karışımı gönderilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bir oksijen plazması; hem pozitif hem de negatif iyonlar, ozon, yarı kararlı atomlar, atomik ve moleküler oksijen içerdiği bilinmektedir. Elektron-molekül reaksiyonları, elektrik boşalmasıyla birlikte iyonizasyon ve ayrışma durumlarıyla ilişkilidir (Knight et al. 1992).

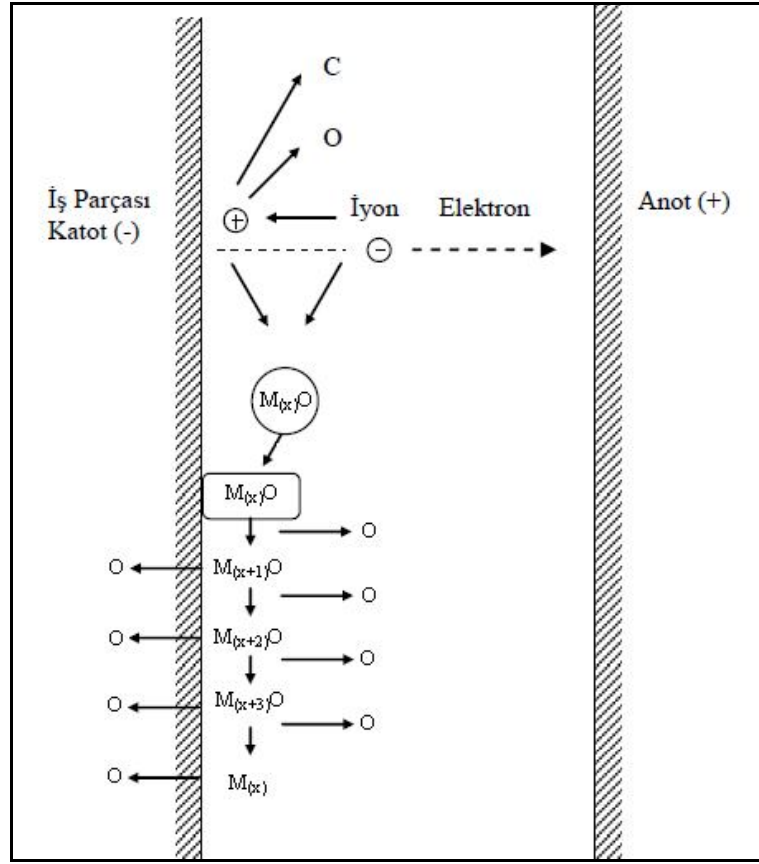
Oksit filminin yüzeye tutunması oksidasyon sıcaklığına bağlıdır. Oksidasyon sıcaklığı oluşan oksit filminin morfolojisi üzerinde baskın bir etkiye sahiptir. Yoğun ve yapışkan bir oksit filmi üretmek için oksidasyon işlem sıcaklığı kritik bir seviyenin altında olmalıdır. Oksidasyon sıcaklığının artışıyla oksit filmi gözenekli bir hal almaya başlar. Yoğun ve bağlanması iyi olan bir oksit filmi nispeten düşük sıcaklıklarda

oluşturulabilir. Taban malzemedeki alaşım elementleri, morfoloji ve oksit filminin kalınlığında önemli bir etkiye sahiptir. Malzemedeki alaşım elementi miktarının artmasıyla oksit filminin büyüme oranı azalmaktadır. Alaşımlı çeliklerde oluşturulan oksit filmleri daha incedir ve sade karbonlu çeliklerde oluşturulan oksit filminden daha gözenekli bir yapıya sahiptir (Denktaş 2009).

Genel olarak, plazma oksidasyon tabaka kalınlığı plazmanın gücüne ve akımına bağlıdır. Plazma oksidasyon işleminde uygulanan akım ve voltaj arttıkça, oksit tabaka kalınlığı artar, fakat oksidasyon hızı arttıkça, tabaka kalınlığı azalır. Yüksek oksidasyon hızlarında oksit tabaka kalınlığı azdır. Oksit tabaka kalınlığı 1nm' ye ulaştıktan sonra oksidasyon hızı ve oksit tabaka kalınlığı değerleri çok düşüktür. Bu yüzden, 1 nm'ye kadar olan bölge geçiş bölgesi olarak adlandırılır (Knechten 2005).

2.8.1.a. Plazma oksidasyon işleminin mekanizması

Elektriksel boşalma şartları altında oksijen gazı iyonize olur. Oksijen iyonları elektrostatik alana doğru ivmelenir ve katoda bağlı iş parçasını bombardımana uğratır. Yüzeye çarpan iyonlar, yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açar. Bunun sonucu olarak iş parçasının yüzeyindeki alaşım elemanları, metalik olmayan element atomları (karbon, oksijen, azot) ile elektronlar yüzeyden uzaklaşır. Bu olaya saçılma adı verilir. Yüzeye çarpan iyonların ancak çok az bir kısmı iş parçasına yayınır (doğrudan implantasyon). Bu iyonların büyük bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan metal atomları ile yüksek enerjili oksijen atomları, yüzey dolayında metal oksitleri oluşturacak şekilde birleşip metal yüzeyinde birikir (yoğunlaşma). Bu oksitler sıcak metal yüzeyinde kararsız ise, kararlı diğer oksitlere dönüşür. Dönüşme sırasında serbest kalan oksijen atomları ya metale yayınır ya da plazmaya döner (kimyasal absorpsiyon). Saçılma ve yoğunlaşma işlemleri büyük ölçüde kullanılan gaza bağlıdır. Ayrıca basınç ve gerilim gibi diğer parametrelerin değiştirilmesiyle de etkilenir (Edenhofer 1974a). Şekil 2.4'de plazma oksidasyon işleminin metalik malzemeler için mekanizması şekilde verilmiştir.



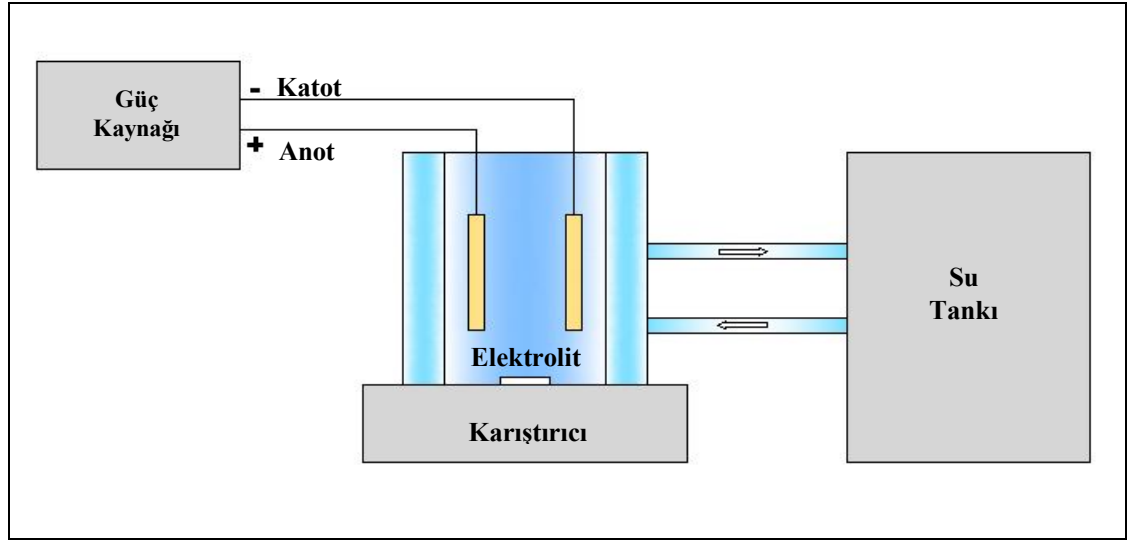
Şekil 2.4. Plazma oksidasyon işleminin metalik malzemeler için mekanizması

2.8.2. Anodizasyon işlemi

Anodizasyon, doğal veya özel bir ortamın koşulları ile karşı karşıya bırakıldığında, bir metal yüzeyi üzerindeki ileri aşamada oksidasyonu yavaşlatabilecek veya önleyebilecek bir koruyucu oksit filmi veya katmanının bir metal yüzeyi üzerinde oluşturulması için gerçekleştirilen kontrollü bir oksidasyondur. Anodizasyon prosesi genellikle, alüminyum, magnezyum ve titanyum gibi hafif metaller üzerinde gerçekleştirilir (Gedik 2008).

Anodik oksidasyon işlemi temelde 3 değişik biçimde uygulanır. Sabit akım uygulanarak (galvanostatik), sabit potansiyel uygulayarak (potansiyostatik) ve bir de anodik filmin kombine yöntemle (potansiyodinamik) olarak büyümesi şeklinde sıralayabiliriz. Anodizasyon potansiyelinin artışı ile oksit tabakası kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün

arttığı tespit edilmiştir. Elektrolit tipinin yüzey yapısını doğrudan etkidiği görülmüştür. Elektrolit içerisinde fosforik asit miktarının artışı yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Ayrıca, anodizasyon sıcaklığı oksit tabakasının yapısını etkilemiş, düşük sıcaklıklarda iki tabakalı yapı elde edilmiştir (Albayrak 2008).



Şekil 2.5. Anodizasyon sistemi (Albayrak 2008)

Aşağıdaki parametreler anodik oksidasyon şartlarının nasıl değiştiğini açıklamaktadır:

- Belirli bir anodik oksidasyon voltajında sıcaklık artışıyla akım yoğunluğu ve kaplama porozitesi, çözülmeye yardım eden sıcaklık artışı sebebiyle artmaktadır.
- Belirli bir anodik oksidasyon voltajında sülfürik asit konsantrasyonu artışıyla daha yüksek oksit film çözünürlüğünden dolayı akım yoğunluğu artmaktadır.
- Belirli bir sıcaklıkta anodik oksidasyon voltajının artışıyla akım yoğunluğu baraj tabaka kalınlığı ve porozitelerin çapı artmaktadır (Kaplanoglou *et al.* 2006).

Anodizasyon potansiyelinin artışı ile oksit tabaka kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü artar. Elektrolit tipinin yüzey yapısını doğrudan etkiler.

Elektrolit içerisinde fosforik asit miktarının artışı yüzey pürüzlülüğünü artırır. Ayrıca, anodizasyon sıcaklığı oksit tabakasının yapısını etkileyerek, düşük sıcaklıklarda iki tabakalı yapı elde edilir.

2.8.3. Termal oksidasyon işlemi

Termal oksidasyon; titanyum, alüminyum, magnezyum ve alaşımları gibi hafif metallerin yüzeyinde oksijence zengin katı eriyik bölgesi ve kalın oksit tabakası oluşturan yüksek sıcaklık oksidasyon işlemidir. Yöntemin kolaylığı ve maliyetinin düşük olması nedeniyle hafif metallerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmakta olan bir yöntemdir.

Termal oksidasyon işlemi üç adımda ilerler. Bunlar;

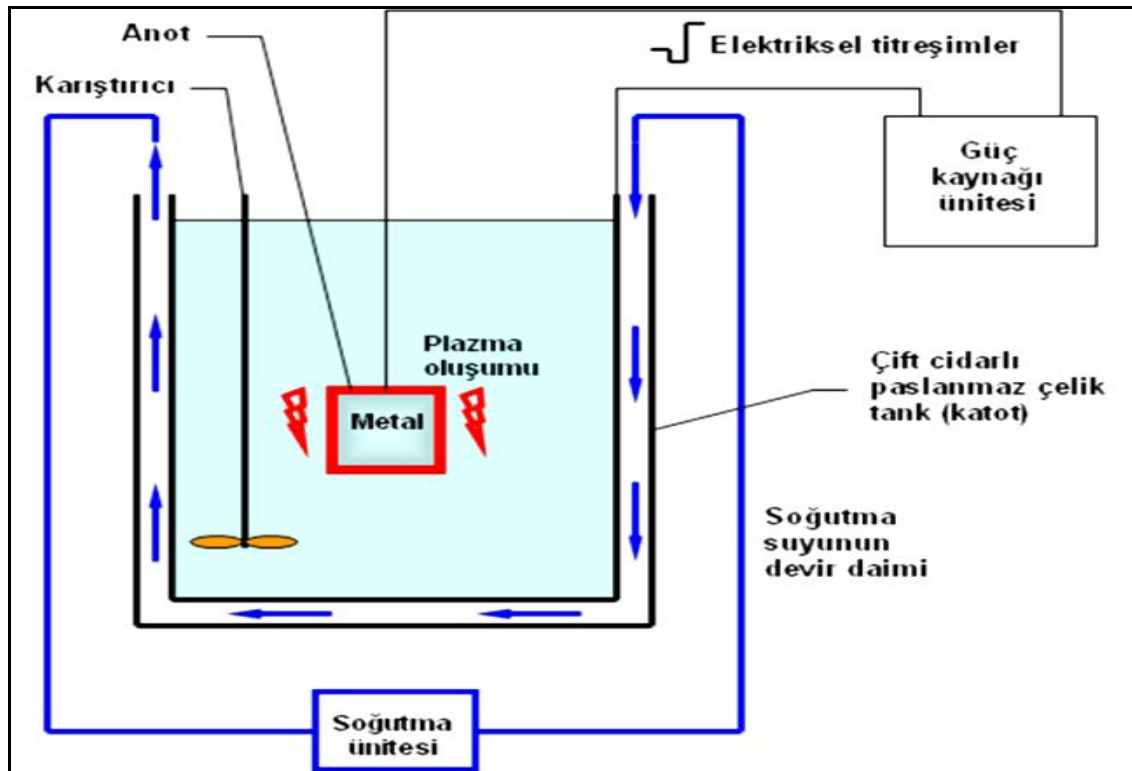
- Yüzeyde oksitlenen türlerin gaz-faz geçişi,
- Metal-metal oksit arayüzeyinde oluşan oksit boyunca oksitlenen türlerin difüzyonu,
- Metal-metal oksit arayüzeyindeki oksidasyon reaksiyonu olarak sıralanabilir (Koç vd. 2011).

Termal oksidasyon sonrası elde edilen oksijen difüzyon tabakalarının, malzeme için alternatif bir yüzey modifikasyon tekniği olduğu ve oksijen difüzyon sertleşme prosesini keşfetmek amacıyla yapılan araştırmalar sonucunda; oksitlenme sıcaklığı veya zamanın artmasıyla birlikte oksit tabakasının ve oksijen içeren difüzyon tabakasının kalınlığı artar ve bundan dolayı sertlik değerleri de artmaktadır (Yan and Wang 2004).

Termal oksidasyon işlemi, hava kirliliği kontrol teknolojisinde, ince film üretiminde, yarı iletken parça üretiminde, jet yakıt analizinde, silikon kuantum teli üretiminde vs. kullanılmaktadır.

2.8.4. Mikro-ark oksidasyon işlemi (MAO)

Anodik oksidasyonda uygulanan voltaj belirli bir değerin üzerine çıkarsa oksit tabakasının direnci kırılır ve sistemden yeniden akım geçmeye başlar. Yüksek voltaj değerlerinde çalışıldığında sistemden gaz çıkışı hızlanmaktadır ve anot yüzeyinde kıvılcımlar görülmektedir. Bu tip anodik oksidasyon, mikro-ark oksidasyon (MAO) olarak adlandırılmaktadır ve gözenekli, düzgün olmayan bir oksit tabakası oluşturur. Bu teknik ile metal yüzeyine Al, Ti, Mg, Ta ve Zr metallerinin alaşımlarını ve bileşiklerini içeren seramik tabakalar biriktirmek mümkündür (Sun *et al.* 2004; Wei *et al.* 2005; Nie *et al.* 1999).



Şekil 2.6. Plazma elektrolitik oksitleme işleminde kullanılan donanım (Çakmak vd. 2008)

Plazma elektrolitik oksidasyon işleminin avantajları; (Çakmak vd. 2008)

- Geleneksel anotlama yöntemleriyle anotlanamayan alaşımların anotlanmasına imkân tanır. Örneğin basınçlı döküm ile imal edilmiş yüksek silisyum içerikli veya yüksek bakır içerikli alüminyum alaşımlarının 300 µm kalınlığına kadar kaplanmasına imkân tanır.
- Ön veya son yüzey işlemleri gerekli değildir.
- Çevreye karşı duyarlı ve pahalı olmayan elektrolitler kullanılır.
- Kaplama rengi değiştirilerek dekoratif amaçlı kullanılabilir.
- Yüksek sertliğe sahip (alüminyum için 2000 HV) kaplamalar elde edilmektedir.
- Düşük sürtünme katsayılı yüzeyler (0,005-0,01) elde edilebilmektedir.
- Yüksek aşınma direnci elde edilmektedir.
- Yüksek sıcaklık dayanımı özelliğinden dolayı termal bariyer kaplama olarak kullanılmaktadır.
- Dielektrik dayanımı 10-20 V/mikron'dur.
- Çeşitli ortamlarda korozyona karşı dayanıklıdır.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’de verilen dövme CoCrMo alaşımı kullanılmıştır. Kullanılan CoCrMo alaşımının sertliği 400-440 HV_{0,1} aralığındadır. CoCrMo alaşımının mekanik özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. CoCrMo malzemesinin kimyasal kompozisyonu (%ağırlık)

	Cr	Mo	C	Fe	Mn	Si	Ni	Co
Kullanılan	27,30	5,96	0,057	0,37	0,62	0,67	0,22	Kalan
Standart ISO 5832-12	26-30	5-7	0,35 en çok	0,75 en çok	1 en çok	1 en çok	1 en çok	Kalan

Çizelge 3.2. Kullanılan malzemenin mekanik özellikleri (Bayrak 2007)

Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Kırılma Birim Uzaması (%)	Young Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Sertlik HV_{0,1}
950-1050	1300-1400	32-38	210-230	0,3-0,4	400-440

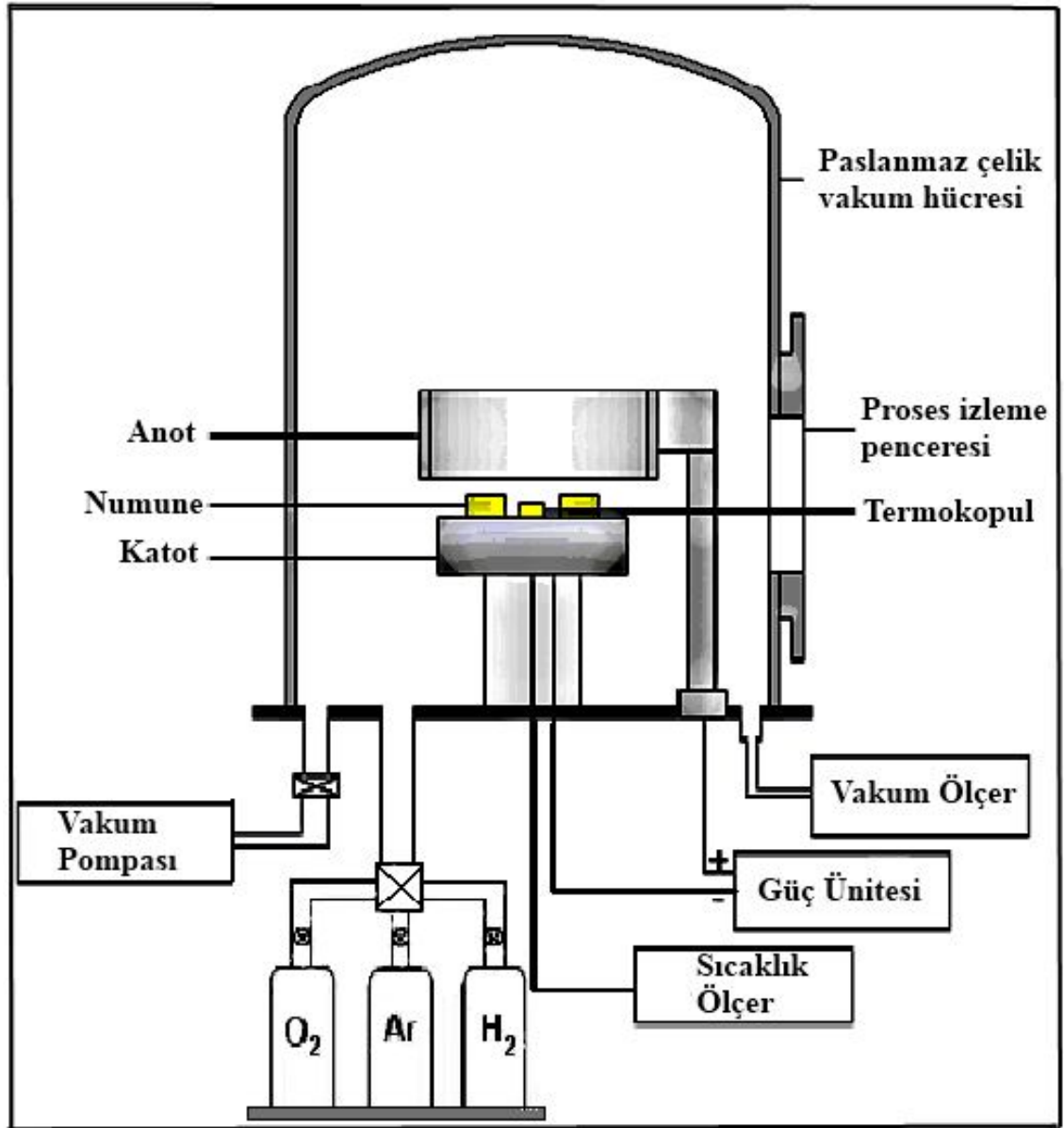
3.2. Plazma Oksidasyon İşlemi

Plazma oksidasyon işlemi Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde imal edilen ve Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen laboratuvar tipi deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Vakum ünitesi, gaz dağıtım tertibatı, güç ünitesi ve paslanmaz çelik vakum odası plazma oksidasyon ünitesinin temel elemanlarını oluşturmaktadır. Vakum odası içerisine, anot ve katot yerleştirilmiş olup, tam orta noktaya yerleştirilen katot numune tutucu olarak kullanılmaktadır. Katoda, izoleli bir şekilde negatif kutup ve termokupul bağlanmıştır. Sıcaklık ölçümleri katot üzerinde bulunan numunelerin

altından açılan delikten geçirilen 0.5mm çapındaki termokupuldan alınmıştır. Numuneler silindirik bir anotla çevrilidir. Bu silindirik anot vasıtası ile numuneler, plazma içerisinde homojen bir şekilde bombardıman edilmektedir.

Deney düzeneğinde kullanılan başlıca elemanlar ve özellikleri şunlardır;

- Vakum odası: Isıya dayanıklı, çan şeklinde ve gözlem pencereci olup, paslanmaz çelikten imal edilmiştir.
- Vakum pompası: Edwards RV12, 1×10^{-1} Pa basınca inebilen pompa, gerekli vakumun sağlanması için kullanılır
- Güç ünitesi: Sistem için gerekli olan gerilimin sağlandığı 1500 V gerilim kapasiteli doğru akım (DC) elektrik güç ünitesidir.
- Vakum ölçer: Vakum odasındaki vakum seviyesinin sürekli kontrolünü sağlar. 1×10^{-3} Pa basınca kadar ölçüm skalasına sahiptir.
- İğne vanalar: İstenen oranda gaz karışımının oluşturulmasını sağlar.
- Sıcaklık ölçer: Numuneye temas halinde olan Ni-Cr-Ni termokopul vasıtasıyla sıcaklık ölçümünü sağlar.



Şekil 3.1. Plazma oksidasyon deney düzeneği

Plazma oksidasyon işlemi aşağıdaki adımlarla gerçekleştirilmiştir:

- 16 mm çapındaki numuneler, 5 mm kalınlığında kesildikten sonra sırasıyla 80, 220, 400, 800 ve 1200 numaralı zımparalarla ıslak olarak zımparalandıktan sonra $1\mu m$ 'lik alümina tozu ile ince parlatma işlemi yapılmıştır.

- Hazırlanan numuneler alkol ile temizlenip kurutulduktan sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve ortam vakum pompası vasıtası ile 3×10^{-2} mbar (3Pa) basınca kadar vakumlanmıştır.
- Plazma oksidasyon işlemine başlamadan önce numuneler üzerinde bulunabilecek kirlilikleri gidermek amacıyla, 500V gerilim altında, 15 dakika süre ile ortama 5 mbar basınç altında H_2 gazı verilerek bir ön saçılma işlemi yapılmıştır.
- Vakumlanan ortama plazma oksidasyon işlemi için %100 O_2 gazı verilmiştir.
- Ortam basıncı iğne vanalar yardımı ile 4mbar'a (4×10^2 Pa) sabitlenmiştir.
- Elektriksel boşalma, güç ünitesinin açılmasıyla başlamıştır.
- Numunelerin belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılması, uygulanan gerilimin arttırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Numune tutucu üzerine yerleştirilen numuneler arasındaki simetri nedeniyle ortadaki bir numuneden alınan sıcaklık değeri bütün numuneler için aynı kabul edilmiştir.
- Belirlenen sıcaklığa ulaşır ulaşmaz, oksidasyon işlem süresi başlatılmıştır.
- Numuneler, 600°C ve 800°C sıcaklıkların her birinde 1 ve 5 saat süre ile plazma oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur.
- Vakum ortamındaki numuneler, deney sona erdikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

3.3. XRD ve SEM Analizi

Plazma ile oksitlenmiş, CoCrMo alaşımı yüzeyinde oluşan fazlar $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α katot kullanılarak Rigaku-2200D/Max XRD cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

Numunelerin içyapısı, yüzey görünümü, aşınma izleri ve korozyon sonrası yüzey görüntüsü Jeol 6400 SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir.

Metalografik incelemeler için dağlama işlemi, 150 ml su, 10 ml HCl ve 20 ml H₂O₂ çözeltisinde 3 V'luk doğru akım ile elektrolitik olarak yapılmıştır.

3.4. Mikrosertlik Ölçümleri

Plazma oksidasyon işleminden sonra, 16 mm çapındaki 5 mm yüksekliğindeki numuneler bakalite alındıktan yüzeyleri sırasıyla 220, 400, 600, 800, 1200 numaralı zımparalarda ıslak zımparalandıktan sonra 5 μm ve 3 μm 'lik alümina tozu ile parlatılmıştır. Bu işlemin amacı numunelerin kesitlerinin elde edilmesidir.

Mikrosertlik ölçümleri 100 gr yük altında ve 15 sn yükleme süresinde Buehler mikrosertlik cihazı ile yapılmıştır. Sertlik dağılımını belirlemek için, her bir numune kesitinden birbirini etkilemeyen her mesafede en az üç ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Yüzeye yakın ölçülen ilk sertlik değeri yüzey sertliği kabul edilirken, merkeze doğru çekirdek malzeme sertliğine ulaşılan kadar gidilen mesafe difüzyon derinliği olarak alınmıştır.

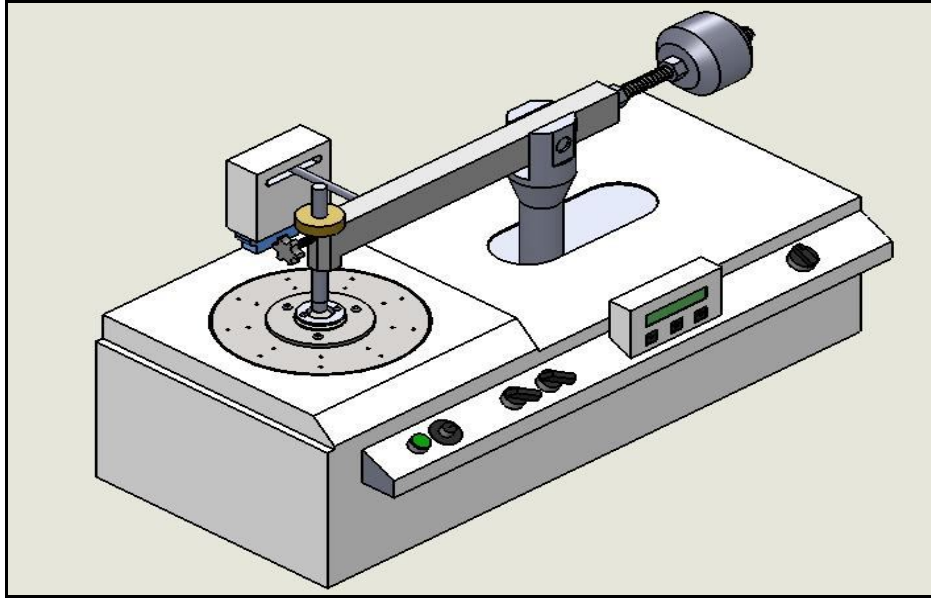
3.5. Aşınma Deneyleri

Aşınma, katı yüzeylerden olan malzeme azalması, malzeme kaybı ya da bu yüzeylerin kullanılmaz hale gelmesidir. Aşınma, genel olarak abrazyon, erozyon, adezyon ve yüzey yorulması olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, aşınan yüzeye gelen yük, aşındırıcı parçacığın boyutu ve türü, temas şekli ve temas geometrisi gibi etkenler dikkate alınarak yapılmıştır. En fazla aşınma kaybı, genellikle abrazyon aşınması türlerinde görülmektedir. Plazma oksidasyon işlemi uygulanan dövme CoCrMo alaşımının tribolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Şekil 3.2’de gösterilen Turkeyus PODTW&RWT pim-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Numuneler, 6 mm çapındaki tungsten karbür ve alümina esaslı iki farklı türdeki bilyeye karşı kuru sürtünme şartlarında aşındırılmıştır. Uygulanan pim-disk aşınma deney şartları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Pim-disk aşınma deney şartları

Uygulanan yükler	2N ve 10N
Aşınma izi çapı	10 mm
Sıcaklık	20±2°C
Nem	%50±5
Aşındırma hızı	2.35 mdak ⁻¹
Aşındırma süresi	3600 s
Aşındırma mesafesi	141 m

Yapılan deneyler esnasında sürtünme katsayısı, cihaz tarafından otomatik olarak verilmektedir. Deney öncesinde ve sonrasında yüzey pürüzlülüğü, Mahr marka yüzey profilometre vasıtasıyla belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Pim-disk aşınma cihazının şematik gösterimi

Hacimsel aşınma oranını bulmak için aşağıdaki eşitliklerden faydalanılmıştır.

$$\text{Aşınma mesafesi} = \text{Aşınma izinin çevresi} \times \text{Dönme devri} \times \text{Aşınma Zamanı}$$

$$\text{Aşınma Oranı} = \frac{\text{Aşınan hacim}}{\text{Uygulanan yük} \times \text{Aşınma mesafesi}}$$

3.6. Korozyon Deneyleri

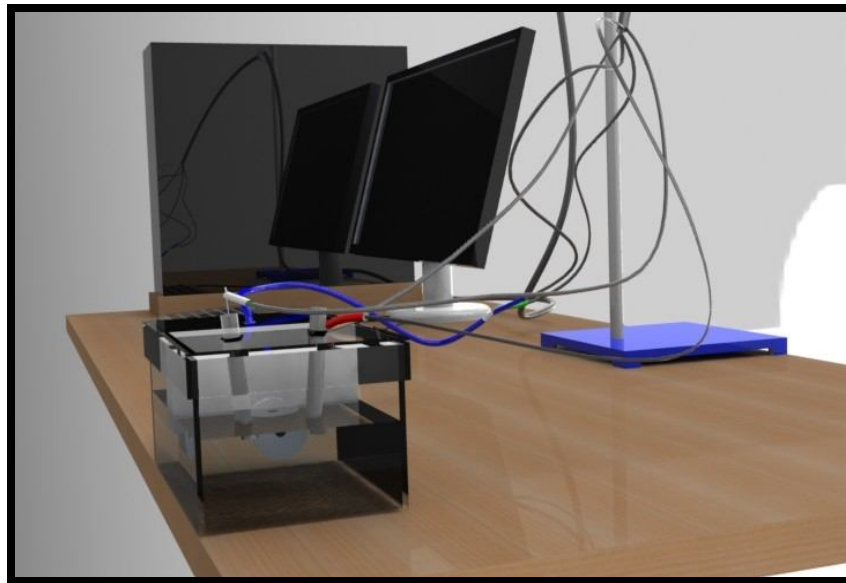
Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Korozyon testleri plazma oksidasyon işlemi görmüş CoCrMo alaşımının korozyon karakteristiklerinin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Korozyon deneyleri için, pH değeri 7.4 ve solüsyon sıcaklığı 37°C olacak şekilde SBF (vücut yapay sıvısı) hazırlandı. Hazırlanan SBF içeriği Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. pH 7.25, 1L için SBF'nin hazırlanması (Kokubo *et al.* 1991)

Sıra	Reaktif	Miktar
1	NaCl	7.996 g
2	NaHCO ₃	0.350 g
3	KCl	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	0.228 g
5	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0.278 g
8	Na ₂ SO ₄	0.071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7.4 için yeteri kadar

Korozyon deneyleri GAMRY firmasının Series G750TM Potansiyostat /Galvanostat/ ZRA cihazında, Tafel Tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) Tekniği kullanılarak yapıldı. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) olarak grafit çubuk ve çalışma elektrotu (WE) deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır (Yıldız 2009). Korozyon test düzeneği Şekil 3.3'de verilmiştir.

**Şekil 3.3.** Korozyon test düzeneği

Numunelerin önce açık devre potansiyel değişimleri ölçülmüş (OCP, potansiyel-zaman eğrileri) ve numune ile elektrolitin denge haline ulaşması için, SBF ortamındaki her bir numunenin deney süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır. Açık devre potansiyeli; bir korozyon hücresinde akım geçmesine izin vermeyecek mertebede yüksek direnç bulunuyorsa, devre açıktır ve potansiyel farkı en yüksek değerdedir. Bu potansiyele açık devre potansiyeli denir. Direnç küçültülünce akım geçmeye başlar, anot ve katot potansiyellerinde sapmalar olur. Bu durumda, her iki kutup polarize olmuştur. Korozyonun başlaması için polarizasyonun yeterli mertebede gerçekleşmesi gerekir. Bu sebeple tafel tekniği öncesinde farklı işlem parametrelerinde plazma oksitleme işlemine uğrayan numuneler üzerinde OCP (açık devre potansiyeli) tekniği yapılmıştır.

Tafel eğrileri, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileridir. Tafel eğrileri korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Yaptığımız tafel tekniğinde kullanılan veriler Çizelge 3.5’de verilmiştir. Yapılan potansiyel taramasında başlangıç ve bitiş potansiyel değerleri, açık devre potansiyeline veya referans elektroduna göre ölçülebilir. Yapılan deneylerde, potansiyel değerleri Eoc (açık devre potansiyeli)’ye göre yapılmıştır.

Çizelge 3.5. Tafel tekniği kurulum verileri

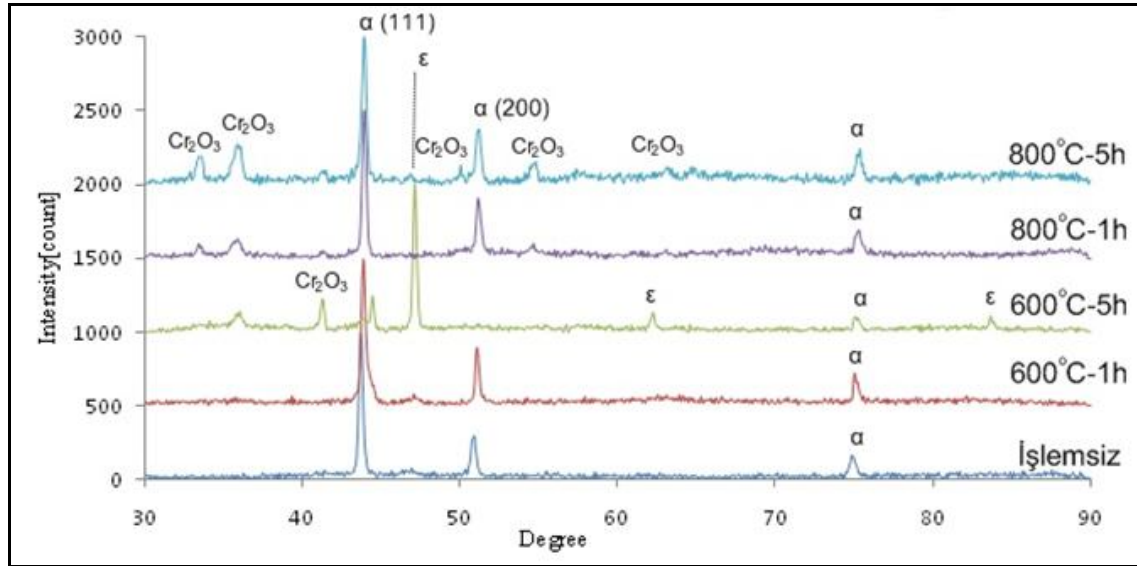
Kurulum Parametreleri	Değerler
Başlangıç Potansiyeli (V)	-0,5 vs Eoc
Bitiş Potansiyeli (V)	1 vs Eoc
Tarama Hızı (mV/sn)	1
Numune Veri Alım Peryodu (sn)	1
Numune Alanı (cm ²)	0,38
Numune Yoğunluğu (gr/cm ³)	7,89
Eşdeğer Ağırlık	25,11

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

CoCrMo implant malzemesinin plazma ortamında farklı işlem şartlarında oksidasyonu yapılmış ve büyütülen oksit filmin alaşımın mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerine olan etkileri aşağıda verilmiştir.

4.1. XRD Analizleri

Şekil 4.1’de işlem görmemiş ve farklı işlem şartlarında plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımına ait XRD analizleri verilmiştir. Şekil 4.1 hem oksidasyon süresinin hem de sıcaklığının etkisini göstermektedir. İşlemsiz CoCrMo alaşımında bir kobalt fazı olan YMK kristal kafese sahip α fazının baskın olduğu, ayrıca az miktarda da SPH yapılı kobalt fazı olan ϵ fazını içerdiği görülmektedir.



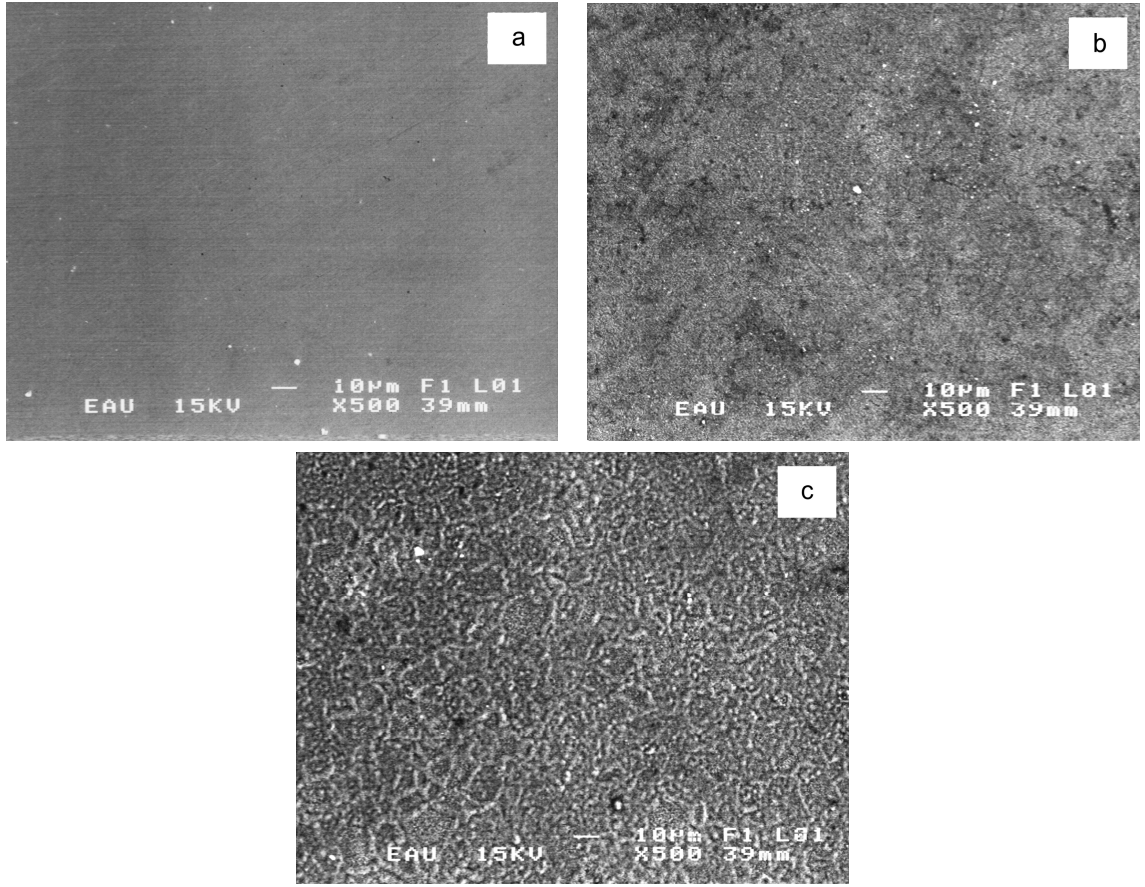
Şekil 4.1. İşlemsiz ve farklı işlem şartlarında plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımına ait XRD grafiği

CoCrMo alaşımının plazma ile oksitlenmesi sonucu işlem sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak yapıda taban malzemeden gelen α ve ϵ fazlarının yanında Cr_2O_3 fazının oluştuğu

gözlemlenmiştir. Oksidasyon işlemi ile taban malzemeden gelen α fazı piklerinin sağa doğru kaydığı görülmektedir. Bu durum oksidasyon sonucunda oksijen atomlarının bir kısmının YMK α yapısı içerisinde arayer atomu olarak kaldığı düşüncesini ortaya çıkarmaktadır. Oksidasyon ile yapıda krom oksitlerin baskın olduğu görülmektedir. Bu durumun, krom atomlarının oksijene ilgisinin kobalt atomlarından daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük işlem sıcaklıklarında (600°C) atomların oksit oluşturma için gerekli aktivasyon enerjisi yüksek sıcaklıklara (800°C) göre daha az olduğundan, 800°C 'de işlem görmüş numunelerde oksit fazlarının daha fazla olduğu ve şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Dikkat çeken diğer önemli bir nokta ise, düşük işlem sıcaklıklarında ϵ fazının şiddetinin işlem süresinin artışı ile arttığı, yüksek işlem sıcaklıklarında ise tamamen kaybolduğu görülmüştür.

4.2. Mikroyapı Analizleri

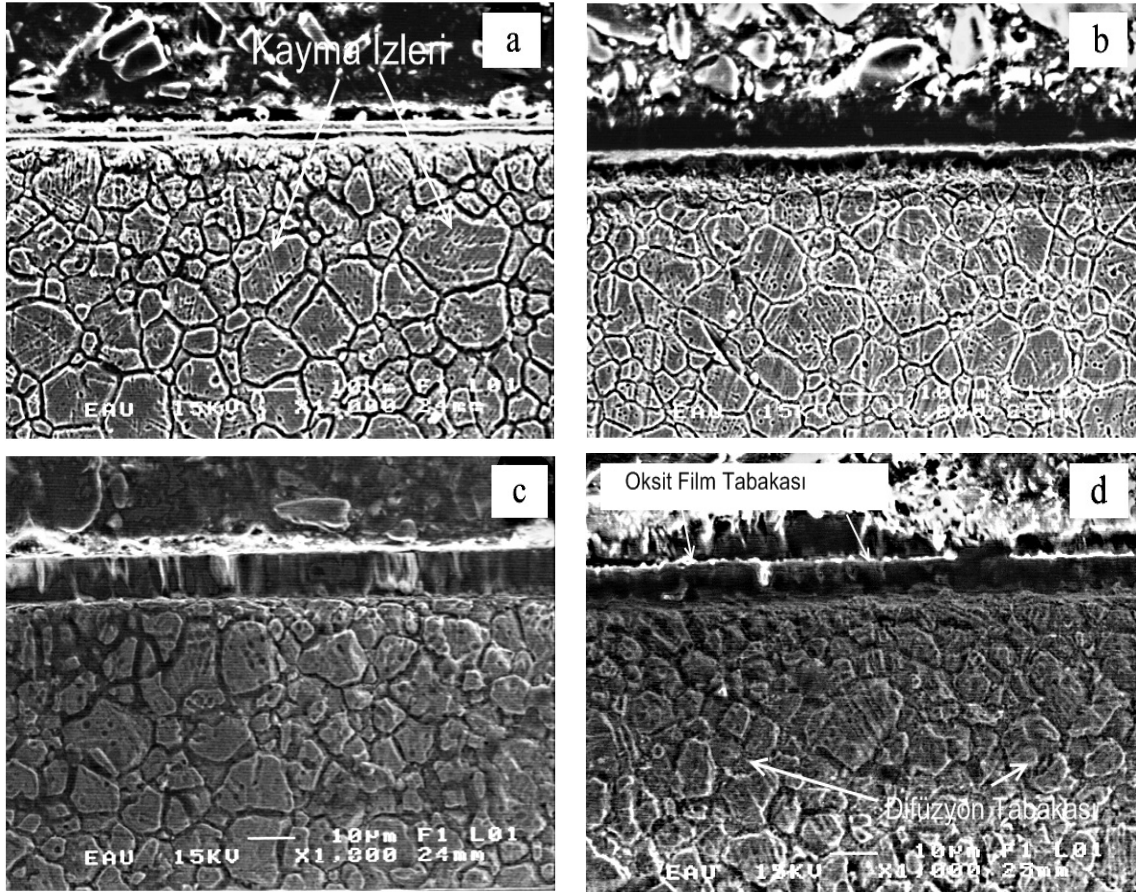
Şekil 4.2'de işlemsiz, 600°C 'de 1 saat ve 800°C 'de 5 saat plazma ortamında oksitlenmiş CoCrMo alaşımına ait yüzey topografyasının SEM resimleri görülmektedir. Görüldüğü gibi, oksidasyon işlemi sonucu numunelerin yüzey morfolojisi değişmiş ve yüzey pürüzlülük değerleri artmıştır. Çizelge 4.1'de verilen yüzey pürüzlülüğü değerleri, oksidasyon süresi ve sıcaklığının artışı ile yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermiştir. En düşük yüzey pürüzlülüğü 600°C 'de 1 saat işlem görmüş numunelerde ölçülmüşken, en yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri 800°C 'de 5 saat işlem görmüş numunelerden elde edilmiştir. Plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımının yüzeyi incelendiğinde, kolonsal büyüyen Cr_2O_3 fazının öbeklerinin yüzeyde yer aldığı görülür.



Şekil 4.2. CoCrMo alaşımasının yüzey morfolojisi a) İşlemsiz b) 600°C-1saat oksitlenmiş c) 800°C-5saat oksitlenmiş

Plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımına ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Kesit resimleri incelendiğinde sürekli ve belirgin bir oksit tabakasının (bileşik tabaka) yüzeyde olduğu görülmektedir. Bileşik tabakanın altında difüzyon tabakası görülmektedir. Difüzyon bölgesinin mikro yapısının ana malzemeden farklı olduğu oldukça belirgindir. Plazma oksidasyon sonucunda en düşük tabaka kalınlığı 600°C'de 1 saatlik işlem görmüş numunelerde ölçülürken, en yüksek tabaka kalınlığı 800°C'de 5 saat işlem görmüş numunelerde elde edilmiştir. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça, artan difüzyon ile birlikte bileşik ve difüzyon tabakası kalınlıkları da artmaktadır (Çizelge 4.1). Plazma ile oksidasyon sonucu yüzeyde oluşan oksit filminin oldukça yoğun olduğu ve kolonsal olarak büyüdüğü ve difüzyon tabakasından belirgin bir hat ile ayrıldığı görülmektedir (Şekil 4.3c). Yüzeydeki oksit filmine yakın bölgelerdeki (difüzyon tabakası içerisindeki) tanelerin ana alaşım yapısına göre küçük

olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon tabakasında daha aşağıdaki bölgelerde ise CoCrMo alaşımına ait klasik bir mikroyapı görüntüsü görülmektedir. Tercih edilen CoCrMo alaşımı dövülmüş olduğundan, tanelerin içerisinde plastik deformasyon sonucu oluşan kayma izlerine de rastlanmıştır.

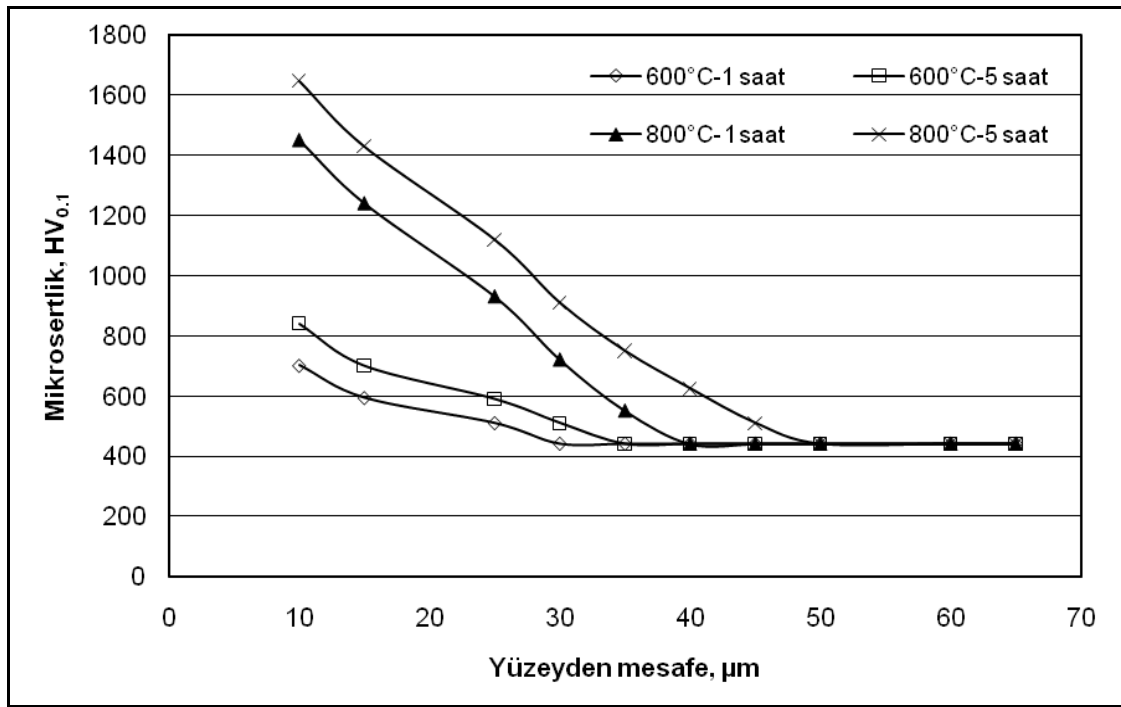


Şekil 4.3. Plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımının kesit resimleri a) 600°C-1saat

4.3. Mikrosertlik İncelemeleri

İşlem görmemiş, farklı işlem şartlarında plazma ile oksitlenmiş, CoCrMo alaşımından numunelere ait sertlik ölçümleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.4’de verilmiştir. İşlem görmemiş CoCrMo alaşımının sertliği yaklaşık 440 HV_{0,1} iken, oksidasyon sonucu işlem zamanı ve sıcaklığına bağlı olarak sertlik 1650 HV_{0,1} değerine kadar çıkmıştır. Yüzey

sertliğindeki artış nedeni yüzeyde oluşan Cr_2O_3 fazı ve difüzyon tabakasıdır. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça sertlik değeri de artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesinin sebebi hem yüzeydeki oksit tabakasının hem de difüzyon tabakasının daha kalın olmasından dolayıdır. Ayrıca yüksek sıcaklık ve sürelerde yapılan oksidasyon işlemi ile yapıda oluşan oksit fazlarının yoğunluğu XRD sonuçlarından görüldüğü gibi artmış ve bu durum yine sertliğin artışına katkıda bulunmuştur. Yüzeydeki oksit filmin kalınlıkları SEM vasıtasıyla ölçülürken, difüzyon tabakası kalınlıkları numunelerin kenarından başlayarak çekirdeğe doğru alınan sertlik değerlerinin taban malzeme sertliğinin %10 fazlasına ulaştığı mesafe olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı şartlarda plazma ile oksitlemiş CoCrMo alaşımının sertlik dağılımı

Difüzyon sonucunda YMK α -Co yapısı içerisine giren arayer oksijen atomları α -Co fazının kristal kafesini çarpıtır ve bir gerilme alanı ortaya çıkartarak o bölgedeki mukavemetini artırır. Difüzyon tabakası içerisinde oksijenin YMK kristal yapı içerisine girerek kafesi çarpıtması sonucu oluşturduğu gerilme alanı dislokasyonların gerilme alanları ile etkileşerek dislokasyon hareketini engeller ve sertlikte artış olur (Yılbaş *et*

al. 2001). İşlem difüzyonal olduğu için sıcaklık ve süre arttıkça oksijenin difüzyon kabiliyeti de artar ve sonuçta daha derinlere kadar ulaşır. Bu nedenle, Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, difüzyon tabakasının oluşumu sertliğin kademeli olarak taban malzeme sertliğine kadar inmesine sebep olmuştur.

Çizelge 4.1. CoCrMo alaşımının farklı şartlarda plazma oksidasyon sonrası elde edilen yüzey sertliği, tabaka kalınlığı ve yüzey pürüzlülük değerleri

Oksidasyon Parametreleri	Sertlik (HV _{0,1})	Bileşik Tabaka Kalınlığı (μm)	Difüzyon Tabakası Kalınlığı (μm)	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (μm)
600°C – 1s	625-650	2-3	25	0,32-0,35
600°C – 5s	800-825	5-6	30	0,36-0,40
800°C – 1s	1425-1450	8-10	35	0,50-0,55
800°C – 5s	1600-1650	12-15	50	0,75-0,80
İşlemsiz	400-440	-	-	0,1-0,12

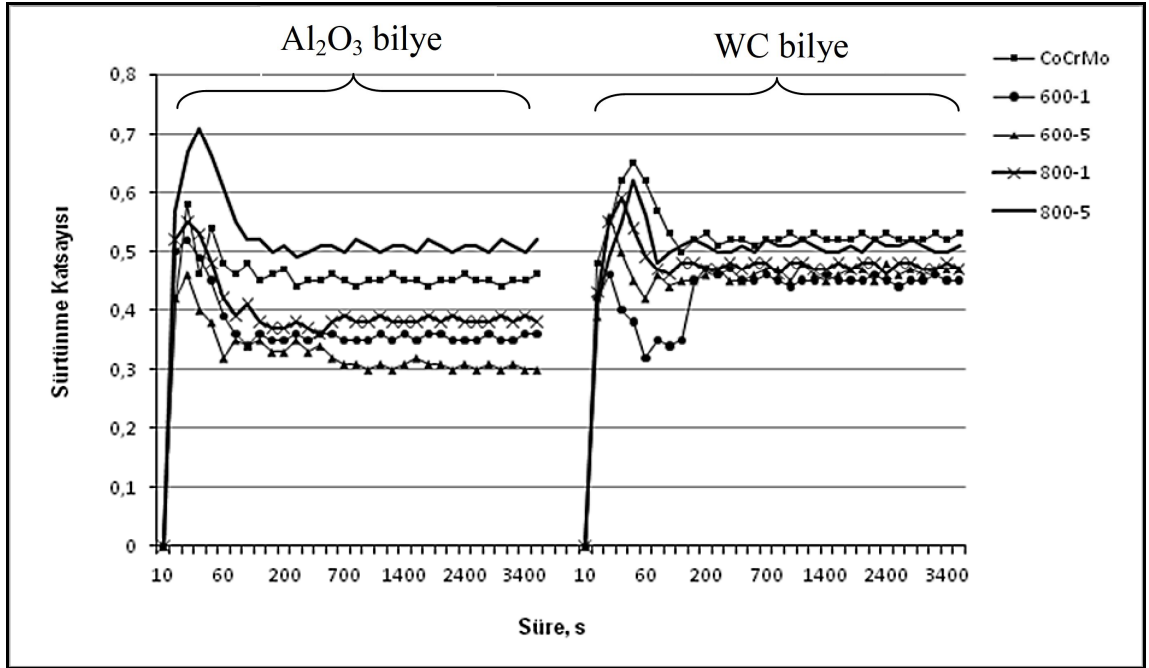
4.4. Sürtünme ve Aşınma Analizleri

İşlemsiz ve plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımına uygulanan aşınma testi sonrası test sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. 2N’luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.5’te, 10N’luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri ise Şekil 4.6’da görülmektedir. Şekil 4.5 incelendiğinde, düşük aşınma yükleri altında işlemsiz numunenin ortalama sürtünme katsayısı 0,45 iken, oksitleme sonucu işlem parametrelerine bağlı olarak farklı sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Tabaka kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün ölçülen sürtünme katsayısı değerlerinde en etkin faktörler olduğu düşünülmektedir. En düşük sürtünme katsayısı 600°C’de 5 saat oksitlenen numunelerde, en yüksek sürtünme katsayısı değerleri ise 800°C’de 5 saat oksitlenen numunelerde elde edilmiştir. Düşük işlem süresi ve sıcaklıklarında yüzey pürüzlülüğü yüksek işlem süresi ve sıcaklıklarına göre daha düşük olmasına rağmen, oksit tabakası kalınlığının yeterince kalın olmaması oksit filminin kırılarak sürtünme katsayısının artmasına neden olmuştur. Genel olarak işlem sıcaklığının artmasıyla

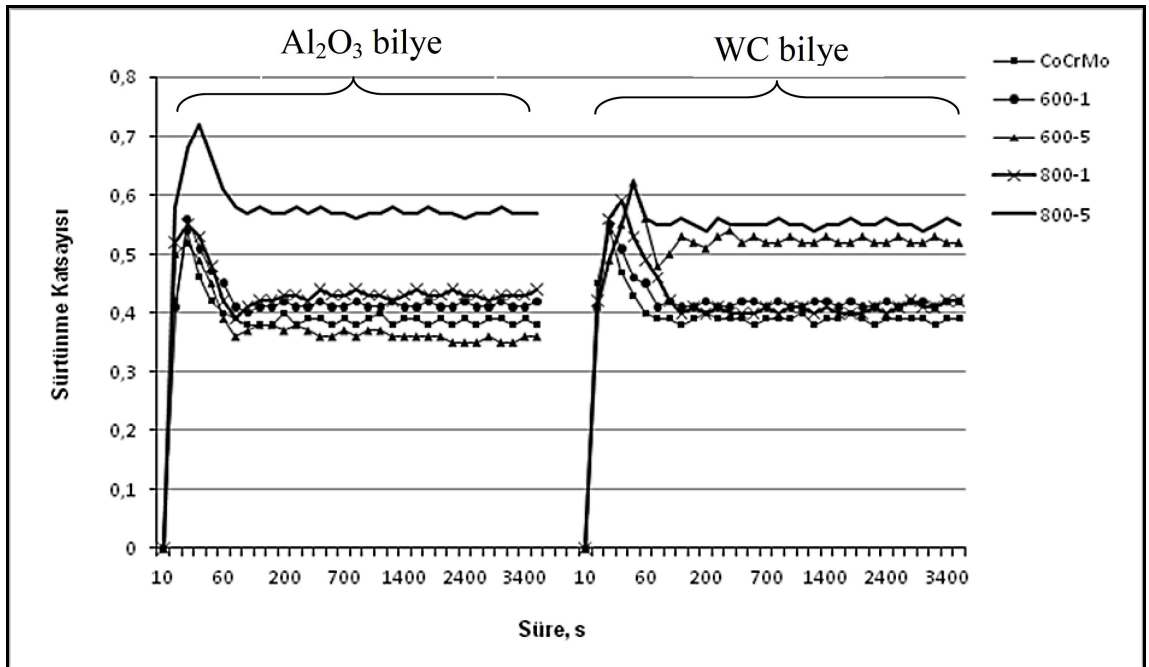
sürtünme katsayısında bir miktar artış olduğu görülmüştür. 10N'luk aşınma yükü altında yapılan testlerde de en düşük sürtünme katsayısı alümina bilye kullanıldığında yine 600°C'de 5 saat oksitlenen numunelerde, en yüksek sürtünme katsayısı değerleri ise 800°C'de 5 saat oksitlenen numunelerde elde edilmiştir. WC bilye kullanıldığında ise en düşük sürtünme katsayısı işlemsiz numunelerde en yüksek sürtünme katsayısı ise 800°C'de 5 saat oksitlenen numunelerde elde edilmiştir. 10N aşınma yükü altında sürtünme katsayısı eğrilerinin daha az dalgalandığı görülmektedir. Bu durumun düşük yük altında aşındırıcı bilyenin küçük partiküllerden daha fazla etkilenmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Ancak oksit filmin nispeten ince olduğu numunelerde (600°C-1 saat) uygulanan yükün artışı ile yüzeydeki tabakanın yer yer kırılmasının abrazif etki göstermesi nedeniyle sürtünme katsayısı değerinin aniden arttığı görülmektedir. Aşındırıcı olarak alümina bilyenin kullanılması ile sürtünme katsayısının daha kararlı olduğu tespit edilen diğer önemli noktadır. Oksit filmin oksit bir aşındırıcı ile aşındırılması sırasında bilye ile yüzey arasında adezyon ihtimali azalacak ve daha düşük sürtünme katsayıları elde edilecektir (Sun and Bell 1998). Test süresince sürtünme katsayılarında önemli bir değişiklik olmaması yüzeydeki tabakanın kararlı olup, aşınma esnasında taban malzemeye ulaşılmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.2. İşlemsiz ve plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımının farklı yüklerde ve farklı aşındırıcı bilye kullanılarak yapılan aşınma sonrası test sonuçları

Oksidasyon Parametreleri	Ortalama sürtünme katsayısı				Aşınma oranı ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)			
	Al ₂ O ₃		WC		Al ₂ O ₃		WC	
	2N	10N	2N	10N	2N	10N	2N	10N
600°C – 1s	0,35	0,41	0,45	0,41	1,65	3,71	2,00	4,61
600°C – 5s	0,31	0,36	0,47	0,53	1,13	2,92	1,79	4,02
800°C – 1s	0,38	0,43	0,48	0,41	1,16	2,85	1,52	3,76
800°C – 5s	0,51	0,57	0,52	0,55	0,62	2,41	0,92	2,98
İşlemsiz	0,45	0,39	0,52	0,39	1,75	3,96	2,25	4,75

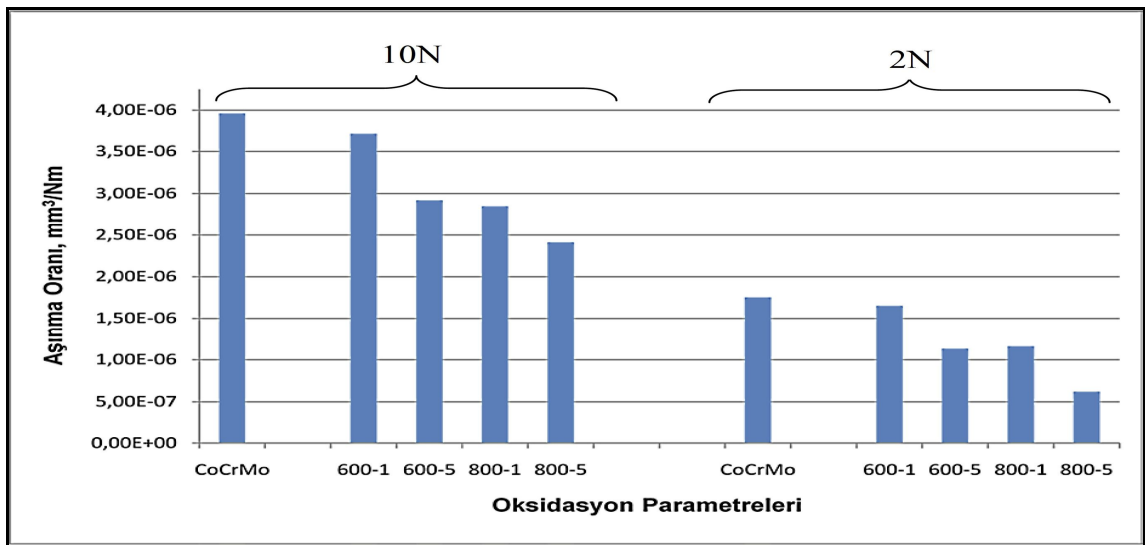


Şekil 4.5. 2N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri

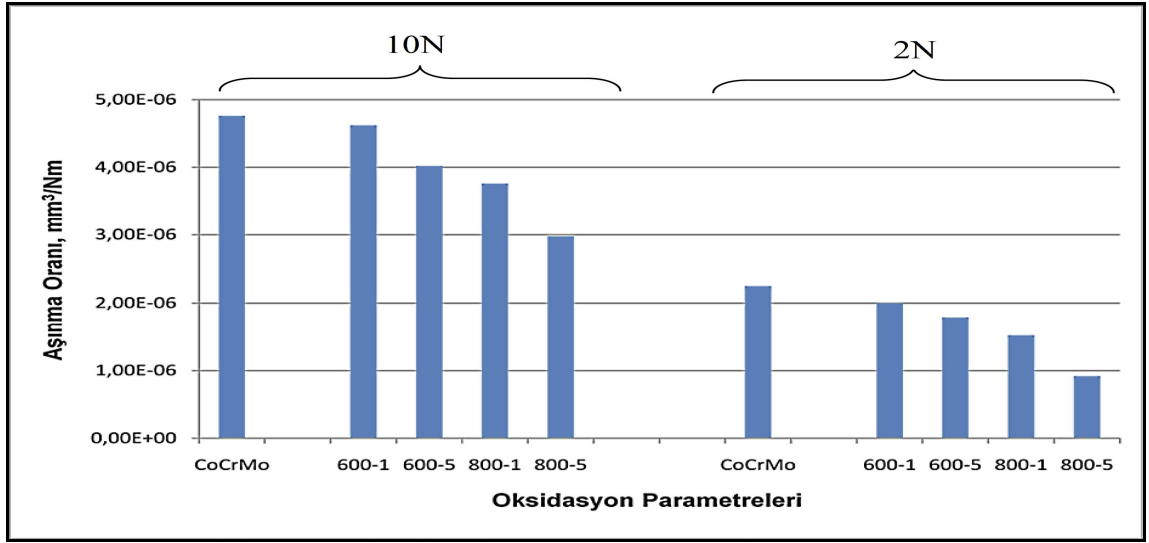


Şekil 4.6. 10N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri

Şekil 4.7 ve 4.8’de işlemsiz ve farklı şartlar altında plazma ile oksitlenmiş numunelerin farklı aşınma yüklerinde ve farklı aşındırıcı bilye kullanılarak yapılan aşınma testleri sonrası aşınma oranları verilmiştir. Görüldüğü gibi, aşınma oranları işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça azalmış ve oksitlenmiş numuneler içerisinde en düşük aşınma oranı 800°C’de 5 saat oksitlenmiş numunelerde alümina aşındırıcı kullanıldığında elde edilmiştir. Oksitleme işlemi sonrası yüzeyde oluşan bileşik tabaka içerisindeki sert Cr_2O_3 fazı ve tabakaların (bileşik ve difüzyon tabakası) kalınlığının artışı ile yüzey sertliğinin artışı, alaşımın aşınma direncinin artmasındaki en önemli sebeplerdir. İşlem süresi ve sıcaklığı arttıkça, Cr_2O_3 fazının yoğunluğu ve buna bağlı olarak yüzey sertliği artmış aynı zamanda aşınma oranı da azalmıştır. Bileşik tabakada oluşan sert Cr_2O_3 yoğunluğu işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça arttığı XRD sonuçlarından da görülmektedir. Aşındırıcı olarak alümina bilyenin kullanılması ile oksit-oksit aşınması, bilye ile yüzey arasında adezyon ihtimalini azaltmış ve aşınma direncinin aşındırıcı bilye olarak WC kullanılan numunelere göre daha yüksek elde edilmesine neden olmuştur. Diğer taraftan aşınma yükünün artırılması aşınma oranlarını artırmıştır. Yükün artışı ile birlikte yüzeydeki oksit filmin kırılma ihtimali artmaktadır. Düşük işlem süresi ve sıcaklıklarında oksitlenen numunelerde artan aşınma yükü yüzeydeki sert fakat nispeten ince filmin kırılmasına ve abrazyon etkiye neden olmuştur.

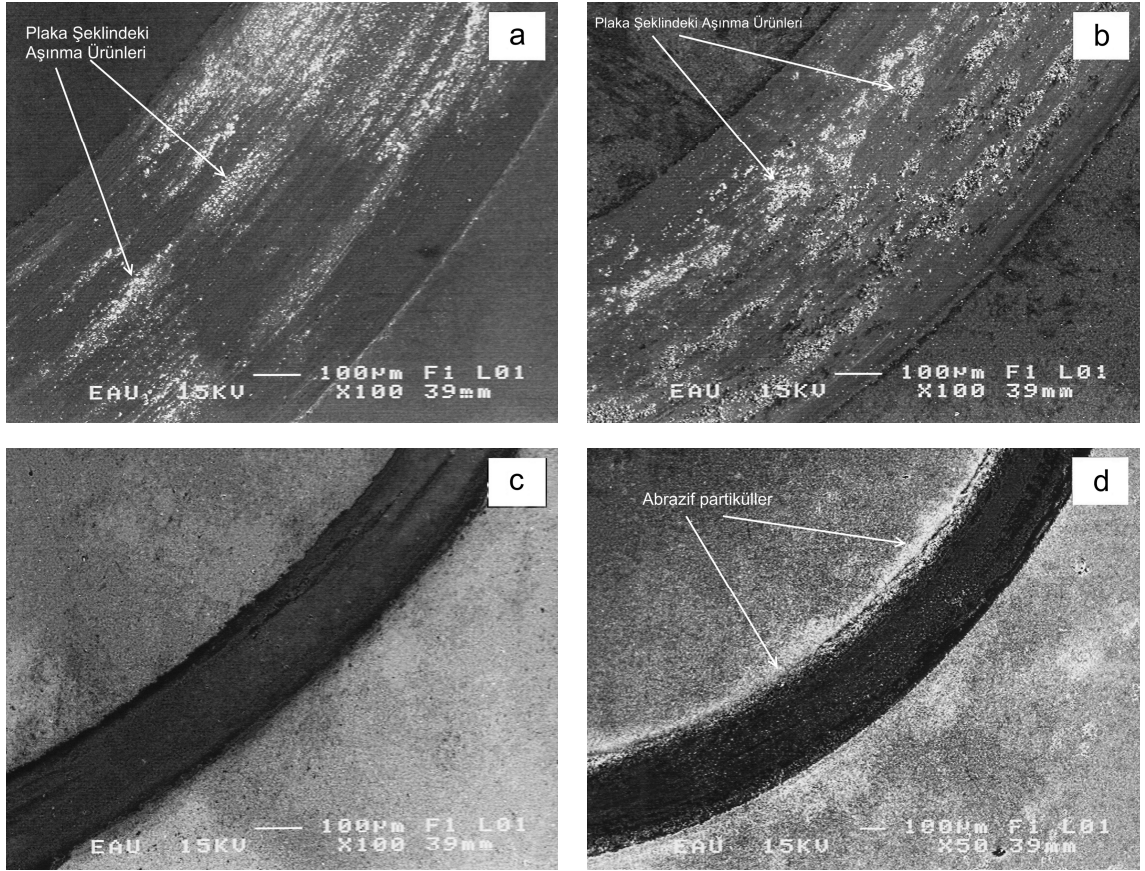


Şekil 4.7. Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak elde edilen aşınma oranı grafikleri



Şekil 4.8. WC aşındırıcı bilye kullanılarak elde edilen aşınma oranı grafikleri

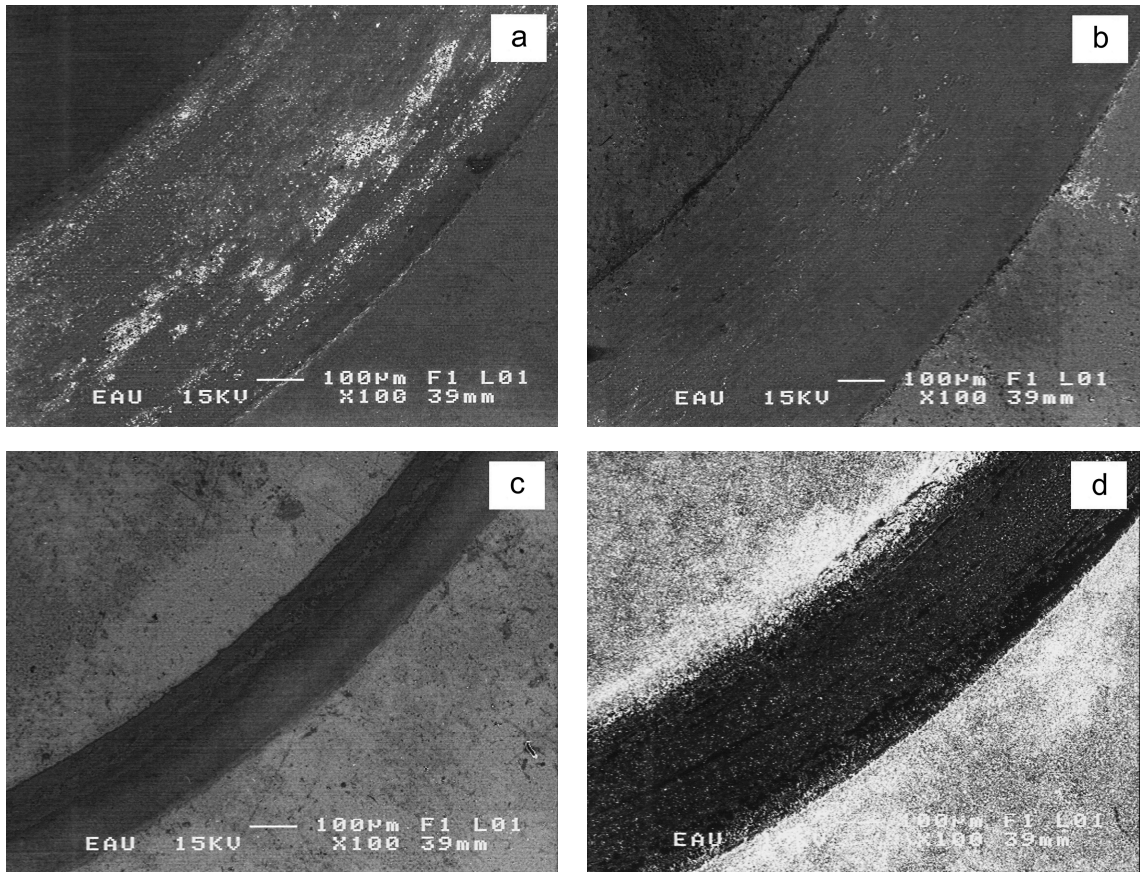
Şekil 4.9’da alümina bilye ile Şekil 4.10’da ise WC bilye ile aşındırılmış işlemsiz ve plazma ile oksitlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. İşlemsiz CoCrMo alaşımının adezif aşınmaya maruz kaldığı Şekil 4.9a ve Şekil 4.10a’da verilen aşınma izinden açıkça görülmektedir. İz içerisinde oluşan plaka benzeri aşınma ürünleri adezif bir aşınma olduğunun göstergesidir. İşlemsiz ve oksitlenmiş numunelerin aşınma izleri karşılaştırıldığında, oksitleme sonucu aşınma iz genişliğinin azaldığı, işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça bu azalmanın devam ettiği görülmüştür. En dar aşınma izi 800°C’de 5 saat oksitlenmiş numunelerde elde edilmiştir (Şekil 4.9d ve Şekil 4.10d). Bu sonuç, oksitlenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan sert Cr_2O_3 tabakasının ve bu oksit tabakasının altındaki difüzyon tabakasının plastik deformasyon miktarını azalttığını ve böylece düşük bir temas alanına sebep olduğunu göstermektedir. Böylece, aşındırıcı bilye ile oksitlenmiş numune yüzeyinin temas noktalarında adezif aşınmaya sebep olan mikro kaynak oluşumu da engellenmiş olmaktadır.



Şekil 4.9. Al_2O_3 bilye kullanılarak elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri *a) İşlemsiz (10N) b) 600°C’de 1 saat oksitlenmiş (10N) c) 600°C’de 1 saat oksitlenmiş (2N) d) 800°C’de 5 saat oksitlenmiş (10N)

Bileşik ve difüzyon tabakası kalınlıkları alaşımın aşınma davranışının belirlenmesinde çok önemli bir etkiye sahiptir. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça bileşik ve difüzyon tabakası kalınlığı artmış, buna karşın aşınma oranı önemli ölçüde azalmıştır. Çünkü yeterince kalın bir bileşik tabaka, aşınmanın sert bileşik tabaka içerisinde gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Böylece, adezyon ve yüzeyin plastik deformasyona uğrama ihtimali azaltılmıştır. Bununla birlikte, difüzyon tabakası kalınlığı bileşik tabakaya destek olması açısından önemlidir. Bileşik tabaka kalınlığı arttıkça bileşik tabakanın yük taşıma kapasitesi de artmaktadır. Buna karşın, ince bir bileşik tabakanın aşınma sırasında kırılarak abrasif etki yapması ve aşınma oranını artırması kaçınılmazdır. Şekil 4.9b ve Şekil 4.10b’de görüldüğü gibi, 600°C’de 1 saat oksitlenmiş numuneler 10N’luk aşınma yükü ile aşındırıldığında yüzeydeki ince oksit film kırılmış ve işlemsiz numunenin aşınma izine benzer bir iz karakteristiğinin ortaya çıktığı

görülmüştür. Diğer taraftan, 2N'luk aşınma iz genişliğinin 10N'luk yük ile aşındırılmış numunelerin iz genişliğine göre oldukça dar ve batma derinliğinin yüzeysel olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.9c ve Şekil 4.10c). Şekil 4.9 ve 4.10 karşılaştırıldığında aşındırıcı olarak alümina bilyenin kullanıldığı numunelerde iz genişliğinin WC kullanılan numunelere göre daha dar olduğu görülmektedir.

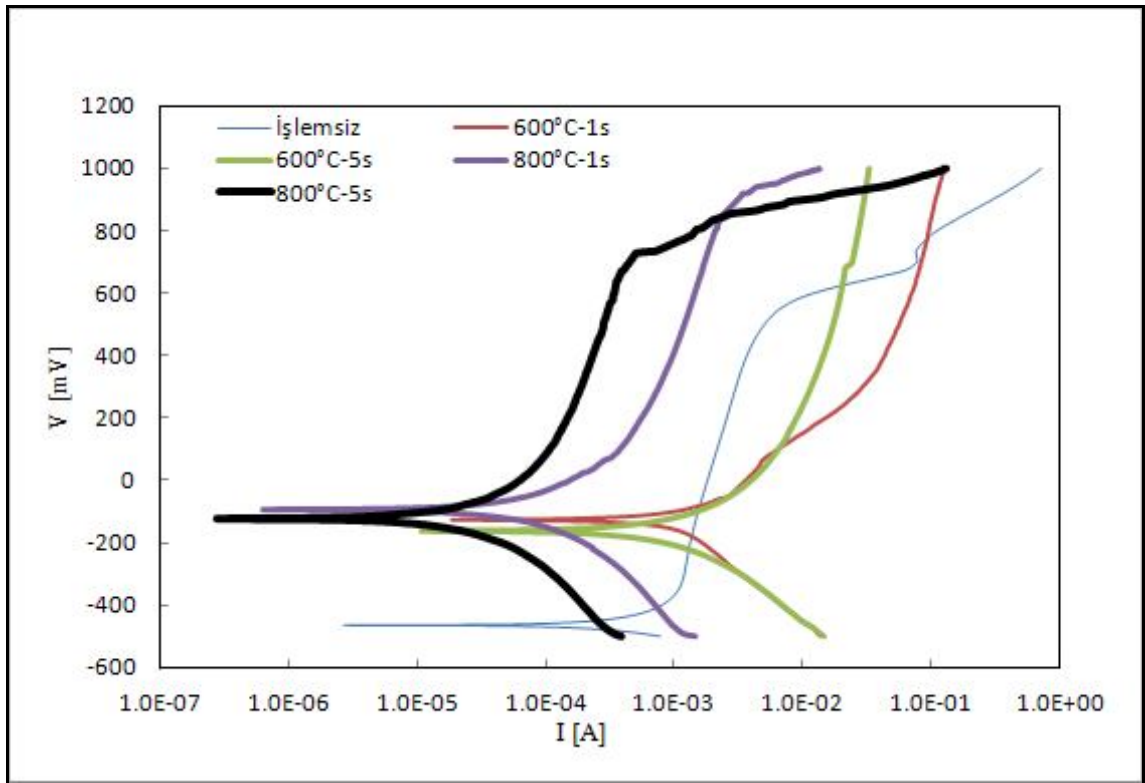


Şekil 4.10. WC bilye kullanılarak elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri *a) İşlemsiz (10N) b) 600°C'de 1 saat oksitlenmiş (10N) c) 600°C'de 1 saat oksitlenmiş (2N) d) 800°C'de 5 saat oksitlenmiş (10N)

4.5. Korozyon Analizleri

İşlemsiz ve farklı işlem süresi ve sıcaklıklarında plazma ortamında oksitlenmiş CoCrMo alaşımının korozyon test sonuçları Çizelge 4.3'te, akım yoğunluğu-gerilim eğrileri ise Şekil 4.11'de verilmiştir. Elde edilen korozyon test sonuçlarından plazma ile

oksidasyon işleminin alaşımanın korozyon direncini olumlu yönde etkilediği, ancak işlem parametrelerinin uygun seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.11 birlikte incelendiğinde oksit tabakasının yeterince kalın olduğu 800°C’de oksitlenmiş numunelerin korozyon dirençlerinin arttığı, buna karşılık tabaka kalınlığının ince olduğu 600°C’de işlem görmüş numunelerde ise oksidasyonun çok fazla etkili olmadığı tespit edilmiştir. 800°C’de oksitlenmiş numunelerin korozyon akımı (I_{corr}) değerlerinin azaldığı, 600°C’de oksitlenmiş numunelerin ise işlemsiz numuneye kıyasla bir miktar arttığı tespit edilmiştir. Aslında 800°C’de oksitlenmiş numunelerin korozyon dirençlerindeki artış yüzeydeki elektron iletkenliğinin azalması ile ilgilidir. Yeterince kalın büyütülen oksit filmin düşük yapının yalıtkanlığını artırması elektron iletimini azaltır ve yüzeyin korozyon direnci artırır.

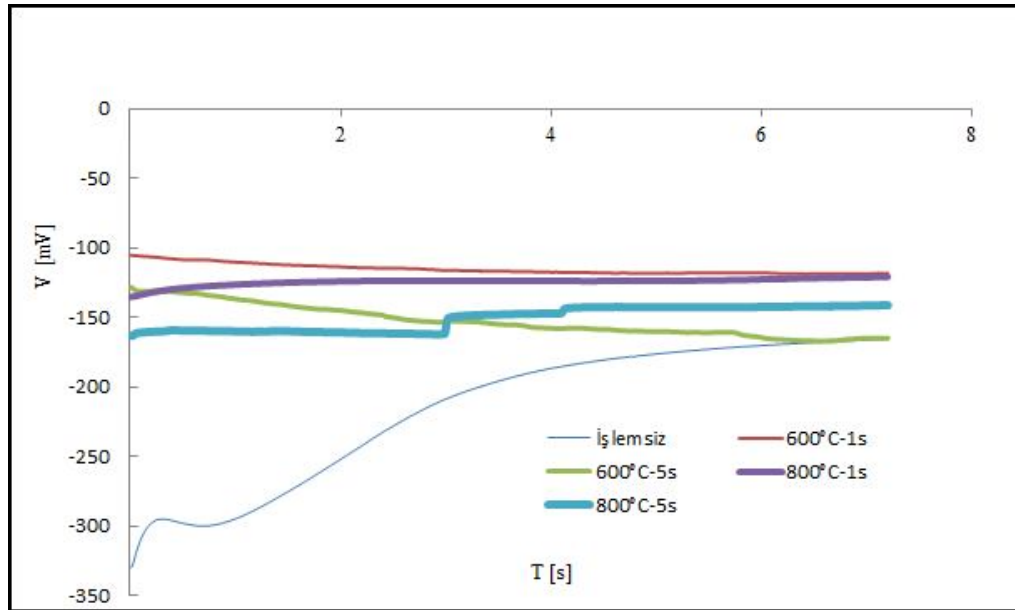


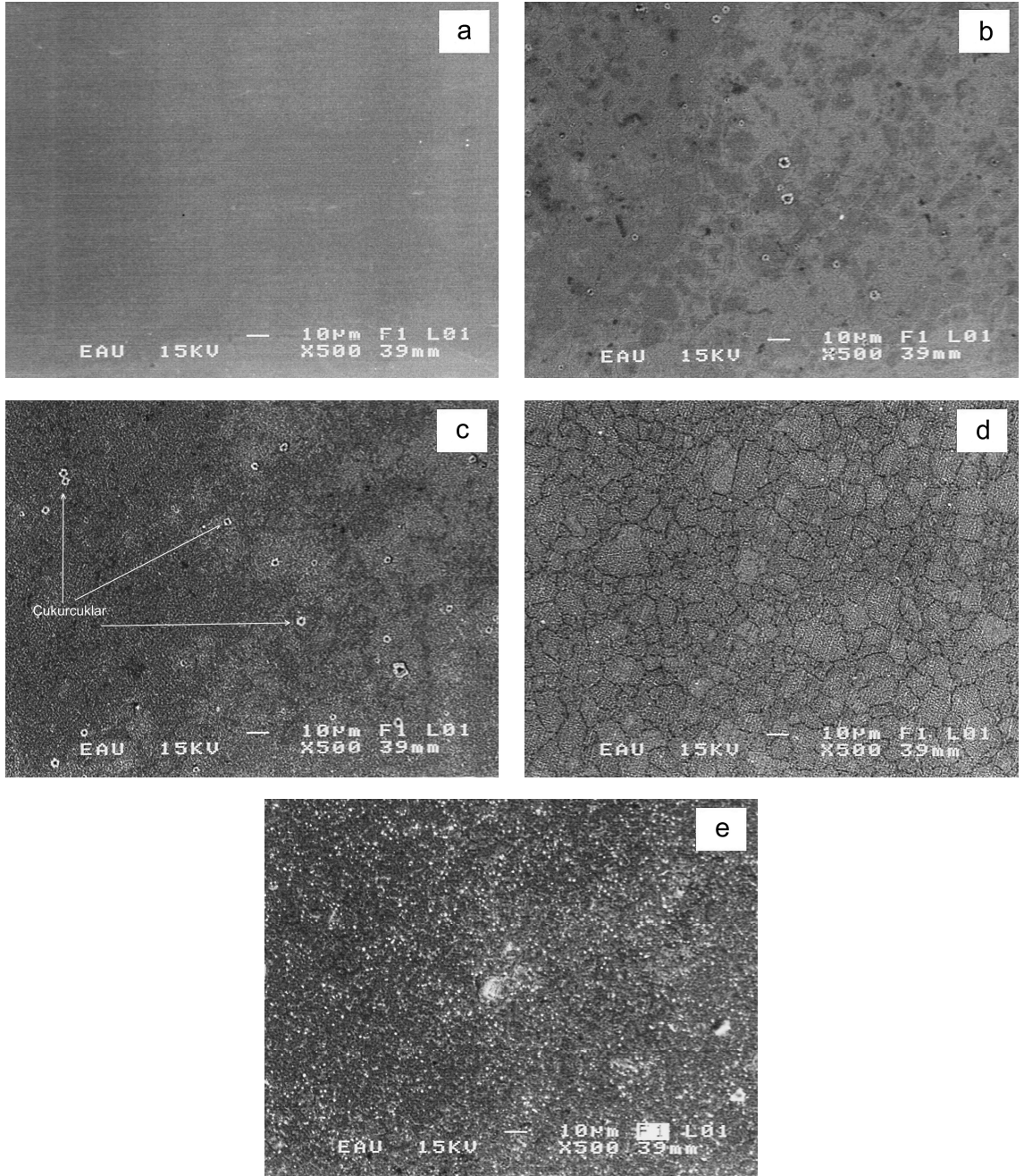
Şekil 4.11. İşlemsiz ve farklı işlem süresi ve sıcaklıklarında plazma ortamında oksitlenmiş CoCrMo alaşımasının akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Çizelge 4.3. Korozyon test sonuçları

İşlem Parametreleri	E _{corr}	I _{corr}
İşlemsiz	-465,0 mV	1,550 uA
600°C – 1s	-126,0 mV	6,530 uA
600°C – 5s	-162,0 mV	6,290 uA
800°C – 1s	-94,20 mV	519,0 nA
800°C – 5s	-122,0 mV	131,0 nA

Şekil 4.12 işlemsiz ve plazma ile oksitlenmiş numunelerin açık devre potansiyel (OCP) eğrilerinin göstermektedir. OCP verilerine göre, düşük sıcaklıkta (600°C’de) oksitlenmiş numunelerin soy durumdan uzaklaştığı görülmektedir. Ayrıca söz konusu işlem sıcaklığında, OCP eğrilerinin negatif potansiyel eğilimli olduğu görülmektedir. Bu durum, 600°C’de yapılan plazma oksidasyon işlemi sonucu elde edilen tabakaların süreksiz olduğunu, elektrolitin tabakayı hasara uğrattığı göstermektedir. 800°C’de işlem görmüş numunelerde ise OCP eğrilerinin yukarı doğru kayması bu şartlar altında elde edilen oksit filminin koruyucu bir tabaka oluşturabildiğini göstermektedir.

**Şekil 4.12.** İşlemsiz ve farklı işlem süresi ve sıcaklıklarında plazma ortamında oksitlenmiş CoCrMo alaşımının açık devre potansiyel (OCP) eğrileri



Şekil 4.13. Korozyona uğramış numunelerin SEM görüntüleri a) işlemsiz, b) 600°C-1s, c) 600°C-5s, d) 800°C-1s, e) 800°C-5s oksitlenmiş

Şekil 4.13'te korozyona uğramış işlemsiz ve farklı şartlarda plazma ortamında oksitlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.13, korozyona uğramamış numunelerin yüzey görüntülerini gösteren Şekil 4.2 ile birlikte değerlendirilecek olursa, işlemsiz ve 800°C'de oksitlenmiş numunelerin (Şekil 4.13a, d,

e) korozyon sonrası yüzeylerinin korozyon testi öncesi yüzeylerine benzediği, neredeyse hiç korozyon hasarını oluşturmadığı görülmektedir. Diğer taraftan 600°C’de işlem görmüş numunelerde ise yüzeyin hasara uğradığı tespit edilmiştir (Şekil 4.13b ve c). Bu numunelerin yüzeyde oluşan korozyon hasarının çukurcuk tipi olduğu görülmektedir. Bu durumun, düşük işlem sıcaklığında yapılan oksidasyon sonucunda elde edilen oksit filminin ince olması nedeniyle elektrolitin bölgesel olarak pürüzlü film ara yüzeyine sızması sonucu olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan oksidasyonda daha yüksek pürüzlülük değerleri ölçülmesine rağmen, filmin yeterince kalın olması daha sürekli bir film yapısının oluştuğunu ve bu sürekli yapının da korozyon hasarına karşı daha koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR

Biyomalzeme olarak kullanılan CoCrMo alaşımasının zayıf tribolojik özelliklerini korozyon direncini düşürmeden iyileştirmek için farklı şartlarda plazma ile oksidasyon işlemi uygulanmış ve oksidasyon sonrası yapısal, mekanik, tribolojik ve korozyon özellikleri incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Plazma ile oksidasyon işlemi sonrası malzeme yüzeyinde yapısındaki faz yoğunluğuna bağlı olarak işlem parametrelerine göre değişen bir oksit film tabakası elde edilmiştir. CoCrMo alaşımasının plazma ile oksitlenmesi sonucu işlem sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak yapıda taban malzemeden gelen α ve ϵ fazlarının yanında Cr_2O_3 fazının olduğu gözlemlenmiştir.
- İşlemsiz CoCrMo alaşımında bir kobalt fazı olan YMK kristal kafes yapısına sahip α fazının baskın olduğu, ayrıca az miktarda da SPH yapıli kobalt fazı olan ϵ fazını içerdığı görülmektedir. Düşük işlem sıcaklıklarında ϵ fazının şiddetinin işlem süresinin artışı ile arttığı, yüksek işlem sıcaklıklarında ise tamamen kaybolduğu görülmüştür.
- Uygulanan oksidasyon işlemi ile CoCrMo alaşımasının yüzey sertliği artmıştır. İşlem görmemiş CoCrMo alaşımasının sertliği yaklaşık 440 HV_{0,1} iken, oksidasyon sonucu işlem zamanı ve sıcaklığına bağlı olarak sertlik 1650 HV_{0,1} değerine kadar çıkmıştır.
- Plazma oksidasyon sonucunda yüzeyde bileşik ve difüzyon tabakaları oluşmuş, en düşük tabaka kalınlığı 600°C’de 1 saatlik işlem görmüş numunelerde yaklaşık 28 μm ölçülürken, en yüksek tabaka kalınlığı 800°C’de 5 saat işlem görmüş numunelerde yaklaşık 65 μm olarak ölçülmüştür.
- İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça, artan difüzyon ile birlikte bileşik ve difüzyon tabakası kalınlıklarının da arttığı gözlemlenmiştir.

- Oksidasyon sonucunda yüzeyde oluşan bileşik tabakanın belirgin bir hat ile difüzyon bölgesinden ayrıldığı görülmüştür.
- Plazma ile oksidasyon işleminin yüzey pürüzlülüğünü artırdığı ve pürüzlülük değerlerinin işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir.
- CoCrMo alaşımının yetersiz olarak düşünülen aşınma direncinin uygulanan plazma oksidasyon işlemi ile arttığı tespit edilmiştir. En düşük aşınma oranı 800°C’de 5 saat oksitlenmiş numunelerde elde edilmiştir.
- Aşınma deneylerinde kullanılan aşındırıcı bilyenin de aşınma özellikleri üzerine etkisinin önemli olduğu görülmüş ve oksit esaslı karşıt yüzeylerde oksitlenmiş CoCrMo alaşımının aşınma direncinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Aşınma testinde kullanılan normal yükün artışı hem işlemsiz hem de oksitlenmiş numunelerin aşınma oranlarını artırmıştır.
- Sürtünme özellikleri dikkate alındığında, en düşük sürtünme katsayısı 600°C’de 5 saat oksitlenmiş numunelerde elde edilmiş, bu durum yüzey pürüzlülüğünün ve tabaka kalınlığının sürtünme özelliklerinde en etkin faktörler olduğunu göstermiştir.
- Elde edilen korozyon test sonuçlarından plazma ile oksidasyon işleminin alaşımın korozyon direncini olumlu yönde etkilediği, ancak işlem parametrelerinin uygun seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir
- Oksitleme sıcaklığı ve süresinin artışı ile CoCrMo alaşımının korozyon direncinde iyileşmeler tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan oksidasyon işlemi sonucunda ise alaşımın çukurcuk tipi korozyona maruz kaldığı ve korozyon direncinde bir miktar düşüş olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda, CoCrMo alaşımının yeterli görülmeyen aşınma direnci plazma ile oksidasyon işlemi uygulanarak iyileştirilmiştir. Ancak yapılan incelemeler sonucunda, biyomalzeme olarak kullanılan bu alaşımın oksitlenmesinde bazı sakıncalar ortaya çıktığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda yapılan oksitlemenin, CoCrMo alaşımını üstün kılan korozyon direncini azalttığı, ancak yüksek sıcaklıklarda yapılan oksitlemenin ise korozyon direncini düşürmeden alaşımın aşınma özelliklerini iyileştirdiğı tespit edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada, sadece SBF c z ltisi içerisinde korozyon testleri yapılarak uygulanan yüzey işlemlerinin korozyon davranışları araştırılmıştır. CoCrMo alaşımı bir implant malzeme olması nedeniyle, çalışmanın devamı olarak plazma ile oksitlenmiş CoCrMo alaşımının hem in vitro hem de in vivo ortamlarda biyouyumluluk özelliklerinin araştırılabileceğı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akbulut, H., 2006. Metalurji ve malzeme mühendisliği. Sakarya Üniversitesi, <http://web.sakarya.edu.tr/akbulut/diffusion.pdf> (30.10.2006).
- Albayrak, Ç., 2008. CP Titanyumun Anodizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alsaran, A., Çelik, A., Efeoğlu, İ., Baran, Ö., Albayrak, Ç., 2010. Çeşitli Oksidasyon İşlemleriyle Oksit Kaplanan Ti6Al4V' un Yapay Vücut Sıvısı İçinde (SBF) Sürtünme ve Aşınma Özellikleri. 5. Ulusal Biyomekanik Kongresi, İzmir.
- Asıladağ, M., 2006. Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Aydın, M., 2003. SiC Parçacık Takviyeli 7075 Alüminyum Alaşım Matrisli Kompozit Malzemelerin Difüzyon Kaynağı. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bayrak, Ö., 2007. Plazma İle Nitrülenmiş CoCrMo İmplant Malzemenin Yapısal ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bülbül, F., 2008. Aşınma Türleri, <http://www.muhendisforum.net> (19.10.2008).
- Cotton, A.F., Wilkinson, G., Murillo, C.A., and Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry. 6th edition. Interscience publishers, 1136 p, New York.
- Çakmak, E., Tekin, K., Malayoğlu, U., 2008. Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle Hafif Metallerin Kaplanması. Mühendis ve Makine, 49(582).
- Çelik, A., Alsaran, A., ve Karakan, M., 2002. Plazma ile Termokimyasal Yüzey İşlemleri. Mühendis ve Makine, 43/510, 17-21.
- Çelik, A., Bayrak, Ö., Alsaran, A., Kaymaz, İ., Yetim, F. A., 2008. Effects of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of CoCrMo alloy, Surface and Coating Technology, 202, 2433-2438.
- Çimenoglu, H., Kayalı, S., Şener, C., Göller, G., Candan, Ş., Baydoğan, M., Değirmenci, S., Güler, H., Çelik, Ö., 2008. İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan Titanyum ve Alaşımlarının Yüzey Özelliklerinin İleri Tekniklerle Geliştirilmesi ve Ülke Koşullarında Ekonomik ve Kalite Üretim Parametrelerinin İncelenmesi. Tübitak 105M062 nolu Projesi.
- Denktaş, Ö., 2009. Plazma Nitrokarbürlenen AISI 4140 Çeliğinin Tribolojik ve Korozyon Davranışı Üzerine Post-Oksidasyon İşleminin Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dong, M., Shen, B., 2009. Oxidation Resistance of Boronized CoCrMo Alloy. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.
- Edenhofer, B., 1974a, Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding. Heat Treatment of Metals, 2, 23-28.
- Gedik, D., 2008. Alüminyum Yüzeyindeki Oksit Tabakasının Sodyum Dikromat ve Sülfürik Asit Anodizing Yöntemiyle Geliştirilmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Gökçek, E.G., 2006. Ortopedik İmplant ve Protez Tasarımı için Biyomalzemelerin Mekanik Özelliklerin Araştırılması. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.

- Gümüşderelioğlu, M., 2002. Biyomalzemeler, Bilim Teknik, Temmuz.
- Gür, A.K., Taşkın, M., 2004. Metalik Biyomalzemeler ve Biouyum. Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Bölümü, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, Elazığ.
- Haefer, R., 1987. Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo.
- Julian, L.C., and Munoz, A.I., 2011. Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids, 44, 318-329.
- Kaplanoglou, I.T., Theohari, S., Dimogerontakis, T., Wang, Y., Kuo, H., and Kia, S., 2006. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum, 200, 2634-2641.
- Karamış, M., 1988. Abrasiv aşınma miktarının hesap yoluyla tespitine yeni bir yaklaşım. Ülkemizin kalkınmasında mühendisliğin rolü sempozyumu, 29-39, İstanbul.
- Katzer, A., Hockertz, S., Buchhorn, G., H., Loehr, J., F., 2003. In vitro toxicity and Mutagenicity Of CoCrMo and Ti6Al Wear Particles. Toxicology, 190 (3), 145-154.
- Knechten, C.A.M., 2005. Plasma Oxidation for Magnetic Tunnel Junctions. Doctorate Thesis, Cip-Data Library Eindhoven University Of Technology, Netherland.
- Knight, J. M., Wells, R. K., and Badyal, J. P. S., 1992. Plasma oxidation of copper-silver alloy surfaces. Chemical Materials, 4 (3), 640-641.
- Koç, M., Özel, T., 2011. Micro-Manufacturing: Design and Manufacturing of Micro-Products. Published by John Wiley and Sons, 404 p, New Jersey.
- Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., and Yamamuro, T., 1990. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, J. Biomed. Mater. Res., 24, 721-734.
- Mahboubi, F., and Fattah, M., 2005. Dublex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. Vacuum, 79, 1-6.
- Milosev, I., Strehlow, H., 2003. The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution, 48, 2767-2774.
- Munoz, A.I., and Mischler, S., 2007. Interactive Effects of Albumin and Phosphate Ions on the Corrosion of CoCrMo Implant Alloy. Journal of The Electrochemical Society, 154 (10), 562-570.
- Munoz, A.I., and Vidal, C.V., 2010. Influence of Electrochemical Conditions on CoCrMo Behavior in Simulated Body Fluid by Step Polarization Technique, Vancouver, Canada
- Nie, X., Leyland, A., Song, H.W., Yerokhin, A.L., Dowey, S.J., Matthews, A., 1999. Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys. Surface and Coatings Technology, 116-119, 1055-1060
- Ohtsuki, C., Kokubo, T., Neo, M., Kotani S., Yamamuro T., Nakamura T., and Bando Y., 1991. Bone-Bonding Mechanism of Sintered b-3CaOP₂O₅, Phosphorus Research Bulletin, 1, 191-196.
- Park, J.B., Bronzino, J.D., 2000. Biomaterials, principles and applications, 3-5.
- Park, J. B., and Lakes, R. S., 2007. Biomaterials, third edition, Springer.

- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, Teknolojik Araştırmalar, 4, 25-34.
- Sarsılmaz, F., 2003. Polimer hidroksiapatit kompozitlerinin ortopedik biyomalzeme olarak kullanılmasının araştırılması, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri, Elazığ.
- Schulze, G., Bargel, H.J., 1979. Source book on maraging steels, American Society for Metals
- Soylu, M., 2006. Atmalı Katodik Vakum Ark Depolama Sistemiyle Üretilen ZnO'nun Elektrik İletenliği ve Isıl İşleme Değişimi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Sun, Y., Bell, T., 1998. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. Wear, 218 (1), 34-42.
- Sun, X., Jiang, Z., Xin, S., Yao, Z., 2004. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V, Thin Solid Films, 471, 194-199
- Sun, D., Wharton, J.A., and Wood, R.J., 2009. Abrasive size and concentration effects on the tribo corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids. Tribology International, 42, 1595-1604.
- Takada, J., Kuwahara, H., Manabe, Y., Kimura, M., and Yanagihara, K., 1991. Plasma oxidation of Cu-Al alloy. Journal of Materials Science, 26, 6288-6292.
- Terrier A., 1999. Adaptation of Bone to Mechanical Stress, Theoretical Model, Experimental Identification and Orthopedic Applications, Doctoral Thesis, Swiss Federal Institute of Technology.
- Tillmann, W., Vogli, E., 2006. Selecting surface treatment Technologies. Modern Surface Technology, Friedrich- Wilhelm Bach, Andreas Laarmann, Thomas Wenz. University of Dortmund, Germany, 1-10.
- Tsai, H., Lu, F., Chieh, Y., 2007. Plasma oxidation of Al thin films on Si substrates. Thin Solid Films, 516 (8), 1871-1876.
- Uysal, T., 2005. İmplantlar ve ortodonti. Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 8 (2), 146- 155.
- Vidal, C.V., Munoz, A.I., 2008. Effect of thermal and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy. Electrochimica Acta, 54 (6), 1798-1809.
- Wei, T., Yan, F., Tian, J., 2005. Characterization and wear-and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, Journal of Alloys and Compounds, 389, 1-2, 169-176.
- Yan, W., Wang, X. X., 2004. Surface hardening of titanium by thermal oxidation. Journal of Materials Science, 39, 5583-5585.
- Yan, Y., Neville, A., and Dowson, D., 2007. Tribo-corrosion properties of cobalt- based medical implant alloys in simulated biological environments. Wear, 263, 1105-1111.
- Yetim, A.F., Yıldız, F., Vangölü, Y., Alsaran, A., Çelik, A., 2009 Several plasma diffusion processes for improving wear properties of Ti6Al4V alloy. Wear, 267 (12), 2179-2185.
- Yılbaş, B.S., Şahin, Al- Garni, A.Z., Said, S.A.M., Ahmed, Z., Abdulalem, B.J., Sami, M., 1996. Plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties, Surface and Coating Technology, 80, 287-292.

Yıldız, F., 2009. Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğrenimini Erzurum Atatürk İlköğretim Okulu’nda, orta ve lise öğrenimini Erzurum Özel Aziziye Lisesi’nde tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.