

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

**İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN ASTM F-75 CoCrMo**  
**ALAŞIMININ YÜZEYİNİN ÇOKLU TABAKALI KAPLANMASININ**  
**MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**NEŞE ÇAKIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**TEMMUZ-2018**

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

**İMLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN ASTM F-75 CoCrMo**  
**ALAŞIMININ YÜZEYİNİN ÇOKLU TABAKALI KAPLANMASININ**  
**MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**NEŞE ÇAKIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**TEMMUZ-2018**

T.C  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**Tezin Başlığı:** İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan Astm F-75 CoCrMo Alaşımının Yüzeyinin Çoklu Tabakalı Kaplanması Mekanik Ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi.

**Tezi Hazırlayan:** NEŞE ÇAKIR

**Sınav Tarihi:** 17.07.2018

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans/Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jüri Üyeleri**

**Tez Danışmanı:**

Dr. Öğr. Üyesi Erkan BAHÇE

İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. Adı SOYADI:**

Prof. Dr. İbrahim GEZER

İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. Adı SOYADI:**

Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR

Fırat Üniversitesi

**Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL**

Enstitü Müdürü

## **ONUR SÖZÜ**

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan ASTM F-75 CoCrMo Alaşımının Yüzeyinin Çoklu Tabakalı Kaplanması Mekanik Ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

**NEŞE ÇAKIR**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan Astm F-75 CoCrMo Alaşımının Yüzeyinin Çoklu Tabakalı Kaplanması Mekanik Ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Neşe Çakır

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

86 + xii Sayfa

2018

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Erkan BAHÇE

Biomalzeme olarak kullanılan metal ve alaşımlarının değişken mekanik koşullar altında ve korozif ortamlarda çalışmaları nedeniyle yalnızca biouyumluluk sağlamaları ve/veya gerekli başlangıç mekanik özelliklerini sağlamaları yeterli olmamaktadır. Bu nedenle bu malzemelerin seçiminde biouyumluluğun yanısıra üstün korozyon dayanımı, aşınma dayanımına sahip olmaları beklenmektedir. Ayrıca eklem yerlerine kullanılan implant bileşeni olmaları halinde düşük sürtünme katsayısı yük taşıyıcı yataklama elemanı olarak kullanılmaları halinde ise rijitlik ve mukavemetlerinin yüksek olması beklenmektedir. Malzemelerin arzu edilen bu özelliklerin tümüne aynı anda sahip olmaları zor olduğundan yaygın olarak kullanılan bio malzemelere ilave alaşımlama veya yüzey işlemleri yapılmaktadır.

Bu çalışmada diz ve kalça implantlarında yaygın olarak kullanılan ASTM F-75 CoCrMo alaşımının tribokorozif, mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ve alaşımdan vücut içerisine metal iyon salınımlarının indirgenmesi için TaN/Cr, TaN/CrN/CrCN/Cr ve TaN/3(CrN/CrCN)/Cr kaplama düzenine sahip çok tabakalı ince film kaplamalar değişen tabaka sayıları ve bilayer kalınlıklarında kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak alaşım üzerine kaplanmıştır. Yapılan yüzey kaplamalarının mikroyapı incelemeleri için SEM, EDX ve XRD

kullanılmıştır. Çizik, pin-on-disk aşınma testi ve sertlik deneyleri ise tribolojik özelliklerin incelenilmesi için gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda kaplamaların adhezyon özelliklerinin çok iyi olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çoklu tabakalı kaplamalarla oldukça düşük sürtünme katsayıları elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyomalzeme, CoCrMo, İnce film kaplama, FBB, Aşınma, Triboloji.

## **ABSTRACT**

Master Thesis

Investigation of Mechanical and Tribological Properties of Multilayer Coating of  
Surface of Astm F-75 CoCrMo Alloy Used as Implant Material

Neşe Çakır

İnönü University  
Institute of Science and Technology  
Department of Mechanical Engineering

86 + xii Pages

2018

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Erkan BAHÇE

Being biocompatible and/or possessing essential initial mechanical properties aren't being sufficient for biomaterials due to their of variable mechanical conditions and tribocorrosive work environment. Therefore, when selection of biomaterials, excellent corrosion and wear properties are required, furthermore especially in case of using as a joint component requires low friction coefficients and in case of using as load-bearing material high stiffness and strength is required. Therewithal, metal ions which are released from biomaterials and their compounds that occur as a result of electrochemical reactions with the body fluid; cause to loosening of the prosthesis by harming tissues and their surrounding. Since it's difficult for biomaterials to have all these desired properties together, additional alloying and surface coating processes are applied to them.

In this study, in order to enhance the tribocorrosive and mechanical properties and also to decrease the metal ion release levels of the ASTM F-75 CoCrMo alloy used as knee implant material widely, multilayer thin film coating of its surface had been performed with a coating architecture of TaN/Cr, TaN/CrN/CrCN/Cr and TaN/3(CrN/CrCN)/Cr via Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering System. In order to examine the microstructure of the coatings SEM, EDX and XRD analysis were performed. Scratch, Pin-on-disk wear testing and hardness measurements were

performed to investigate the tribological properties of the coatings. Results showed that the coatings have excellent adhesion properties. Also, very low coefficient of friction values were obtained as a result of multilayer coating.

**Keywords:** Biomaterial, Thin Film Coating, Physical Vapour Deposition (PVD),  
Wear, Tribology



## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Erkan BAHÇE' ye;

Tez çalışmalarım boyunca büyük bir sabırla öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli zamanını ve fikirlerini benim ile paylaşarak tecrübelerini aktaran değerli hocam Ali Kemal ASLAN'a;

Kaplama düzeneğinin kurulmasında ve yapılmasında desteğini, yardımını, yönlendirmesini ve bilgisini esirgemeyen sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU ve ekibine, kaplama altlıklarının temin edilmesinde taleplerimizi geri çevirmeyen ve her daim yardım ve yönlendirmede bulunan OTTOMAN A.Ş.'ye (OTIMED), numunelerin kesiminde destek olan İDA Asansör firmasına, Makine Mühendisliği Bölümü laboratuvarı teknikeri değerli abim Ümit ATEŞ'e, çalışma boyunca çeşitli aşamalarında yardım ve destek olan çalışma ekibimde bulunan tüm yüksek lisans ve doktora arkadaşlarıma, iş ortamında bana tez konusunda destek olan değerli çalışma arkadaşım Suna KAYA'ya, çalışma boyunca ümit verdiği ve destek olduğu için abim Salman ÇAKIR ve değerli dostum Ayça Nilay AYDIN'a, tez kapsamında ID-975 nolu projenin yürütülmesinde destek olan İnönü Üniversitesi BAP birimine;

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi her türlü desteği vererek beni bu günlere getiren, sahip olduğum tek hazinem sevgili AİLEME sonsuz;

Teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ .....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	3
2.1. Biyomalzeme .....	3
2.2. Biyomedikal İmplant Malzemelerin Özellikleri .....	4
2.2.1. Biyouyumluluk .....	5
2.2.2. Biyoaktivite .....	6
2.2.3. Össeointegrasyon .....	7
2.2.4. Mekanik Özellikler .....	7
2.2.5. Korozyon Dayanımı .....	8
2.2.6. Aşınma Dayanımı .....	8
2.3. İmplant Malzemelerinin Sınıflandırılması .....	9
2.3.1. Seramik Biyomalzemeler .....	10
2.3.2. Kompozit Biyomalzemeler .....	11
2.3.3. Polimer Biyomalzemeler .....	11
2.3.4. Metalik Biyomalzemeler .....	12
2.4. Biyomalzemelerin İnce Film Yüzey Kaplamaları .....	16
2.4.1. Kimyasal Buhar Biriktirme .....	17
2.4.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) .....	19
2.4.3. Elektroforetik Yöntemle Film Biriktirme .....	25
2.4.4. Sol-Jel Metodu .....	26
2.4.5. Sprey Prosesleri .....	26
2.5. Biyomalzemelerin Sert Seramik Malzemelerle Kaplanması ve Literatür Çalışmaları .....	27
2.5.1. Çoklu Tabakalı Kaplamalar .....	28
2.6. CoCrMo Alaşımlarının Yüzey Özelliklerini Geliştirme Çalışmaları .....	30
2.7. Çalışmanın Literatürdeki Yeri ve Önemi .....	32

3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.2.	Materyal .....	38
3.3.	Yöntem .....	39
3.3.1.	Yüzey Kaplama İşlemleri.....	40
3.3.2.	Adhezyon (çizik) Testleri.....	42
3.3.3.	Mikrosertlik Testleri.....	43
3.3.4.	Aşınma Deneyleri.....	44
3.3.5.	Yüzey Pürüzlülüğü Deneyleri .....	45
3.3.6.	SEM İncelemeleri.....	46
3.3.7.	XRD İncelemeleri .....	47
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1.	Kaplamaların Morfolojisi ve Kalınlıkları.....	48
4.2.	Aşınma Deneyi Sonuçları.....	55
4.3.	Kaplamaların Sertlik Değerleri .....	63
4.4.	Adezyon Testi Sonuçları .....	63
4.5.	Yüzey Pürüzlülük Deney Sonuçları .....	69
4.6.	Deney sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması.....	70
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	72
6.	KAYNAKLAR .....	76
7.	ÖZGEÇMİŞ .....	85

## SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Amper, Akım Birimi
A <sup>0</sup>	Angström
ADL	Atomik tabaka biriktirme
AĞ.%	Ağırlıkça yüzde
Al 2O3	Alüminyum Oksit
CN	Karbonitrür
COCRMO	Kobaltkrommolibden
CRN	Kromnitür
CRCN	Kromkarbonitrür
CVD	Kimyasal Buhar Kaplama
CFUBMS	Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma
DLC	Dimond like carbon
EPD	Elektroforetik biriktirme
GPA	Gigapascal, Sertlik Birimi
HAP	Hidroksiapatit
MW	Mikro dalga
MPA	Megapascal
PE	Polietilen
PECVD	Plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel Buhar Kaplama
RA	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
RF	Radyo frekans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TAN	Tantalnitür
TORR	Torr, Basınç Birimi
UHMWPE	Ultra yüksek molekül ağırlığı polietilen
V	Volt, Gerilim Birimi
XRD	X Işını Kırınım Ölçer
θ	Kırınım Açısı
λ	Dalga boyu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Biyomedikal malzemelerin vücut içinde kullanım alanları [4].	4
Şekil 2. 2.	a) Diz implantının bileşenleri (b) kemik ile eklenmiş hali [5].	4
Şekil 2. 3.	İmplant malzemelerinin sınıflandırılması	9
Şekil 2. 4.	Atomik tabaka biriktirme (ALD) prosesinin şematik gösterimi.	18
Şekil 2. 5.	Sıçratma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi.	20
Şekil 2. 6.	Manyetik alanda kaplama modellemesi.	22
Şekil 2. 7.	Kapalı Alanda Dengesiz Manyetik Sıçratma	23
Şekil 2. 8.	Elektroforetik İnce Film Biriktirme Sisteminin Şematik Gösterimi.	25
Şekil 3. 1.	Deneilerin Akış Şeması.	37
Şekil 3. 2.	Numunelerin yüzey temizleme işleminden önceki hali.	38
Şekil 3. 3.	Numunelerin kaplama mimarisi. I. 2 tabakalı kaplama II.4 tabakalı kaplama III. 8 tabakalı kaplama.	39
Şekil 3. 4.	Kaplama Cihazının Şematik Gösterim(CFUBMS).	41
Şekil 3. 5.	Çizik testinin şematik gösterimi	43
Şekil 3. 6.	Buehler Micromet marka mikrosertlik cihazı.	44
Şekil 3. 7.	Tribolojik testlerin yapıldığı Aşınma Cihazı	45
Şekil 3. 8.	Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümlerinin Yapıldığı Cihaz.	46
Şekil 3. 9.	İncelemelerin yapıldığı Taramalı elektron mikroskobu.	46
Şekil 3. 10.	Faz analizlerinin yapıldığı XRD cihazı.	47
Şekil 4. 1.	Kaplamanın SEM görüntüsü.	48
Şekil 4. 2.	SEM görüntülerinde elde edilen tane boyutları.	49
Şekil 4. 3.	R1 için kaplama kalınlığı.	50
Şekil 4. 4.	R2 numunesinin SEM görüntüsü.	51
Şekil 4. 5.	R2 kaplamasının 20.000X büyütmede alınmışSEM görüntüsü.	51
Şekil 4. 6.	R3 toplam kaplama kalınlığının SEM görüntüsü.	52
Şekil 4. 7.	R3 kaplamasının 20.000X büyütmede alınmış SEM görüntüsü.	53
Şekil 4. 8.	R1 Numunesinin XRD faz analizi grafiği.	54
Şekil 4. 9.	R2 numunesinin XRD Faz Analizi Grafiği.	54
Şekil 4. 10.	R3 numunesinin XRD Faz Analizi Grafiği.	55
Şekil 4. 11.	TaN kaplamalı R1 numunesinin sürtünme katsayısı/zaman/mesafe grafiği	56
Şekil 4. 12.	R1 Numunesinin Aşınma İzi SEM Görüntüsü	57

Şekil 4. 13.	R1 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan edx analizi .....	58
Şekil 4. 14.	R2 numunesinin sürtünme katsayısı/zaman/mesafe grafiği.....	58
Şekil 4. 15.	R2 numunesinin aşınma izi SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4. 16.	R2 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDX analizi.....	60
Şekil 4. 17.	R3 Numunesinin Sürtünme Katsayısı/Mesafe/Zaman Grafiği .....	61
Şekil 4. 18.	R3 Numunesinin Aşınma İzi SEM Görüntüsü .....	61
Şekil 4. 19.	R3 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDX analizi.....	62
Şekil 4. 20.	R1 Numunesine ait Normal yük-sürtünme grafiği .....	64
Şekil 4. 21.	R2 Numunesine ait Normal yük-sürtünme grafiği .....	64
Şekil 4. 22.	R3 Numunesine ait Normal yük-sürtünme grafiği .....	65
Şekil 4. 23.	R3 Numunesinde meydana gelen kohezif ayrılma .....	66
Şekil 4. 24.	R1 Numunesinde meydana gelen adhezif ayrılma.....	66
Şekil 4. 25.	R1 Numunesinin artan yükleme-çizik görüntüleri.....	67
Şekil 4. 26.	R2 Numunesinin artan yükleme-çizik görüntüleri.....	68
Şekil 4. 27.	R3 Numunesinin artan yükleme-çizik görüntüleri.....	68

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Biyoaktif malzemeler ve kullanım alanları	6
Çizelge 2.2.	İmplant Malzemeleri Özellikleri ve Kullanım Alanları	10
Çizelge 2.3.	Metalik Biyomalzemelerin Özellikleri	13
Çizelge 2.4.	CoCr alaşımlarının bazı mekanik özellikleri	16
Çizelge 2.5.	ASTM F-75 alaşımının kimyasal bileşenleri	34
Çizelge 3.1.	Numunelerin kaplama mimarisi ve kalınlıkları.	40
Çizelge 3.2.	Kaplama Parametreleri	42
Çizelge 3.3.	Çizik testi parametreleri	42
Çizelge 3.4.	Aşınma deneylerinde kullanılan parametreler	45
Çizelge 4.1.	Aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı	55
Çizelge 4.2.	Kaplamaların sertlik değerleri	63
Çizelge 4.3.	Yüzey pürüzlülüğü değerleri	70
Çizelge 4.4.	Deney sonuçlarının literatür ile karşılaştırması.	71

## 1.GİRİŞ

İnsan vücudu içerisinde doku ve organların yerine kullanılan biyomalzemelerden çeşitli özellikleri bir arada barındırmaları beklenmektedir. Biyouyumlu olması, iyi mekanik özelliklere sahip olması, korozyon ve aşınma direncinin yüksek olması ve kemik gelişimine destek vermesi aranan özelliklerdendir. Fakat implante edilmiş bir biyomalzemenin tüm bu özellikleri bir arada bulundurması imkânsızdır. Bu durum biyomalzeme alanında yeni teknolojilerin ve uygulamaların geliştirilmesine yol açmıştır. Yapılan çalışmalar mühendislik alanında malzemelere üstün mekanik ve tribolojik özellikler kazandırmayı amaçlamışlardır. Özellikle aşınma ve korozyon özellikleri, yapılan yüzey işlemleri ile oldukça yüksek seviyelere getirilmiştir.

İnsan vücudu değişik proteinler, tuzlar, çeşitli iyonlar ve çözülmüş oksijen, klorür içerir ve bir metal için oldukça korozif ortamdır. Bu korozif ortamda kullanılan biyomalzemelerin özelliğini kaybetmeden uzun yıllar kullanılabilmesi için; çevresini saran doku ve organlar ile istenmeyen tepkimelere girmemesi, vücut sıvısı içerisine hastaya alerjik etki yapacak zehirli ürünler salmaması, toksik veya kanserojen etki oluşturmaması yani biyouyumlu olması gerekirken buna ek olarak yüksek korozyon direncine sahip olmaları da gerekmektedir.

Birbirleri ile temaslı hareket halinde bulunan implant malzemelerinden fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin çok iyi olması beklenir. Örneğin kalça protezinde bileşenler birbiriyle sürekli temaslı halde olduğu için aşınma ve korozyon dirençlerinin yüksek sürtünme kuvvetinin de düşük olması gerekir. Bir implant malzemesinin yüzeyinde kendisini dış yüzeylerden koruyan pasif film tabakası bulunmaktadır. Bu pasif film tabakası vücut sıvısı ile etkileşim sonucu veya birbirleri ile temastan kaynaklı oluşan sürtünme kuvvetinden dolayı hasara uğramaktadır. Bunun sonucunda pasif film tabakası özelliğini yitirir ve birbiriyle temas halinde bulunan implant bileşenleri aşınmaya başlar. Bu aşınma sonucunda oluşan metal iyonları vücut sıvısına salınarak doku ve organlarda birikirler. Bu durum insan sağlığına zarar vermekte ve implantın başarısızlığına neden olarak erken revizyonlara sebebiyet vermektedir. Son dönemlerde, implant malzemelerinin bu sorununu çözmek, malzemelerin mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirilerek metal iyonizasyonunu önlemek ve implant kullanım ömürlerini arttırmak için metal malzemelerin yüzeyleri sert seramik ince film ile kaplamaları geliştirilmiştir.



Kullanılacak kaplama mazemesinin dış ortama karşı inert olması, altlık malzemeye iyi yapışma özelliği olması ve korozyon direncinin yüksek olması gibi özellikleri sağlaması gerekir. Kaplama ile malzemelere yüksek sertlik, iyi sürtünme özelliği, yüksek aşınma ve korozyon direnci kazandırılmıştır. İlerleyen teknoloji ve malzeme bilimine paralel olarak kaplama ile malzemelerin iyileştirilen aşınma ve korozyon direncini daha üstün hale getirmek için çoklu tabakalı kaplamalar geliştirilmiştir. Çoklu tabakalarla kaplama uygulamalarının tek tabakalı kaplamaya göre oldukça belirgin üstünlükleri olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [1].

Bu çalışmada da yüksek elastite özellikleri, iyi korozyon ve aşınma dirençleri gibi üstün mekanik özelliklerinden dolayı diz implantlarında kullanılan CoCrMo alaşımlarının düşük sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çoklu tabaka kaplamaları yapılmıştır. Kaplama bileşenleri olarak, mükemmel biouyumluluğu, in vivo ortamdaki mükemmel kimyasal inertliği, soy metallerle kıyaslanabilecek derecede korozyon dayanımı gibi özelliklerinin yanında hücre adhezyonu, hücre çoğalması ve türleşmesi için uygunluğundan dolayı Tantal metalinin nitrürü üst tabaka seçilmiştir. Ara tabakalarda CrN/CrCN düşük sürtünme katsayıları, indirgenmiş aşınma ve aşınma debrisleri üretimi sağladıklarından dolayı seçilmiştir. Kaplama kalınlıkları ve sayısı ise yapılan benzer çalışmalar referans alınarak belirlenmiştir. Çoklu tabakalı kaplamalar ile CoCrMo alaşımının mekanik ve tribolojik özellikleri geliştirilmiş buna paralel olarak metal iyonizasyonu önlenmeye çalışılmıştır.

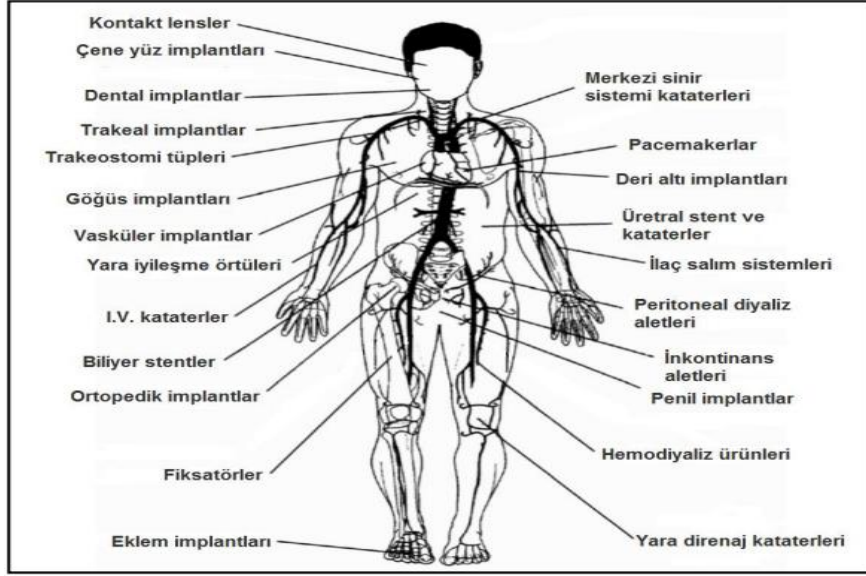
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Biyomalzeme

İnsan vücudunda ki canlı doku veya kemiklerde çeşitli sebeplerden dolayı meydana gelen işlev kayıplarını yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelere biyomalzemeler denilir. Geçmişte gerek ahşap, kauçuk gibi doğal malzemelerin, gerekse altın ve cam gibi yapay malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yoluyla yapılmıştır. Günümüzde ise bu amaca uygun yeni malzemeler üretebilmek için mevcut teknolojik imkânlardan yararlanılarak yoğun araştırmalar ve çalışmalar sürdürülmektedir [2].

Bilimsel anlamda yeni gelişmekte olan bir alan olmasına karşın, uygulama açısından biyomalzemelerin tarihi, insanlık tarihiyle yaşıttır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bu durumu açıklamaya yönelik ilk kanıt olarak gösterilebilir. Diş hekimliğinde kullanılan altının tarihçesi ise 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Vücut içi implantların kullanımı 19. yy ortasından itibaren hız kazanmıştır.1880’de fildişinden yapılmış protezler vücut içine yerleştirilmiştir. İlk metalik protez 1912’de Vanadyum çeliğinden üretmiştir. Bu elementin düşük doku uyumluluğuna rağmen 1930’lara kadar kullanımı devam etmiş, bu tarihlerden sonra ise östenitik paslanmaz çelikler kullanılmaya başlanmıştır. Bu anlamda ilk olarak 304 paslanmaz çeliği arkasından 316 L çeliği implant malzemesi olarak 1946 yılında kullanılmaya başlamıştır. 1950’lerde kan damarlarının değişimi, 1960’larda kalça protezleri, 1970’lerde ise sentetik ameliyat ipliği gibi birçok biyomalzeme kullanılmaya başlanmıştır. Son 30 yılda gelişen malzeme ve mühendislik teknolojileri sayesinde birçok metal, seramik ve polimer vücudun değişik parçalarını onarımı ve yenilenmesi için kullanılmaktadır [3].

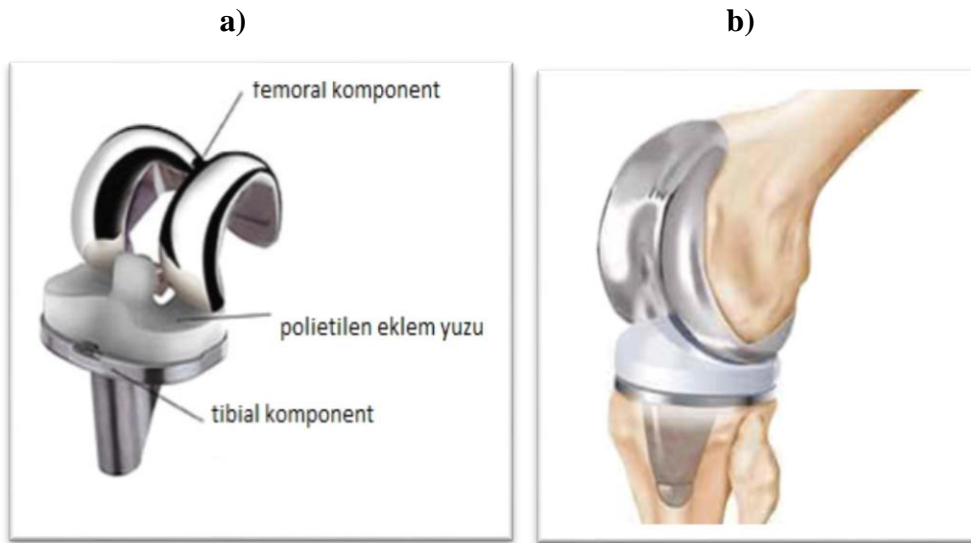
Biyomalzemelerin vücudun değişik bölgelerinde kullanım alanları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Biyomedikal malzemelerin vücut içerisinde kullanım alanları [4].

## 2.2. Biyomedikal İmplant Malzemelerin Özellikleri

Tedavi veya onarım gibi amaçlar ile insan vücudu içerisine geçici veya daimi dâhil edilen malzemelere implant malzemesi denilmektedir. İmplant malzemeleri insan vücudunun farklı bölgelerinde, yapay kalp kapakları, kan damarlarında stent, omuz, diz, kalça, bilek, kulak, dental protez olarak kullanılabilir [5]. Şekil 2.2’de total diz implantının bileşenleri ve vücut içerisinde eklemleşmiş hali verilmiştir.



Şekil 2.2. (a) Diz implantının bileşenleri (b) Kemik ile eklemleşmiş hali [5].

İmplant malzemelerinden biyouyumluluk, biyoaktivite, osseointegrasyon, mekanik özellikler, korozyon ve aşınma direnci gibi özellikler beklenmektedir. Bu özellikler sırası ile aşağıda başlıklar şeklinde açıklanmıştır [6].

### 2.2.1. Biyouyumluluk

PH değeri farklı dokulara göre 1 ile 9 arasında değişen insan vücudu; çözülmüş oksijen, klorür, hidroksit ve proteinler gibi çeşitli iyonlar içeren korozif bir ortam olduğu için, bazı implant malzemeleri vücut tarafından kabul edilmekte bazıları da reddedilmektedir. Bir biyomalzemenin vücut tarafından kabul edebilmesi için sırası ile aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır. Bunlar;

- Vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları,
- Toksik ve kanserojen özellikte olmaması,
- Yeterli mekanik özelliklere sahip olmaları,
- Üstün sürtünme ve aşınma dayanımı göstermesi,
- Vücutta meydana gelen reaksiyonların dışında reaksiyonlara sebep olmaması,
- Alerjik etkilere sebebiyet vermemesi,
- Zehirli ürünler salgılaması,
- Kolay şekillendirilebilir olması ve sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini kaybetmemesi [2]
- Operasyon sonunda kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayarak vücut ile yapısal ve yüzey uyumluluğu sağlamaları gerekir [3].

Biyomalzemenin bu özellikleri sağlaması vücuttaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesine yani biyouyumluluğuna bağlıdır. Bu nedenle tüm biyomalzemelerde aranan en önemli özellik biyouyumlu olmasıdır ve kısacası biyouyumluluk kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmaması metal ile vücut sıvısı arasında istenmeyen kimyasal reaksiyonlar vermemesi olarak tanımlanır. Bir biyomalzemenin yukarıda bahsedilen özellikleri sağlayabilirliği vücut dışı in vitro ve vücut içerisi in vivo testleri ile tespit edilir [7].

## 2.2.2. Biyoaktivite

Vücut içerisinde kullanılan biyomalzemelerin kemik ya da doku ile kimyasal bağ oluşturması, hücre çoğalmasını teşvik etmesi, doku yenilenmesi ve iyileşmesine yardımcı olması biyoaktivite olarak tanımlanır. Biyoaktif malzemelere örnek olarak günümüzde Hidroksiapatit (HAp), biyocamlar, biyoaktif cam-seramikler (Cerabone), A/W cam-seramik, işlenebilir cam-seramikler, yoğun hidroksiapatit (Durapatite, Calcitite), biyoaktif kompozitler (Polietilen-Hidroksiapatit, HAPEX) verilebilir [8]. Biyoaktif malzemeler ve kullanım alanları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyoaktif malzemeler ve kullanım alanları [6].

<b>Biyoaktif Malzemeler</b>	<b>Uygulama Alanı</b>	<b>Medikal uygulamaları</b>
*Hidroksiapatit(HAp) *Biyocam *Tri-kalsiyum fosfat (TCP) *Hap/TCP *Metal/polimer içerikli biyoaktif moleküller	Sert doku tamiri (ortopedi)	*Kemik problemi tamiri *Kemik nakli *Eklem değişimleri *Kemik değişimi *Dental uygulamalar
*Kalojen *Kitosan *Jelatin *Hap/kalojen/kitosan *N- Hap/kalojen	Yumuşak doku	*Estetik büyüme ameliyatları *Yaralı doku tamiri *Tendon ve bağların tamiri
*Deminerale kemik harcı-DBM *Biyobozunurpolimer+Hap+hücreler *Biyobozunur polimer +biyocam	Doku mühendisliği	*Kemik bağlantılarının tamiri

### 2.2.3. Össeointegrasyon

Össeointegrasyon canlı kemik ile yüklenmiş implant arasındaki yapısal ve fonksiyonel bağlantı olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle vücuda yerleştirilen implant malzemesinin canlı kemiğe entegre olabilmesi yani herhangi bir yapısal ya da fonksiyonel uyumsuzluk göstermeden kemikle bağlantı kurması olarak tanımlanır. Bu kavram ilk olarak ortaya atıldığında implant malzemesi ile canlı kemik doku arasında bir kimyasal bağın varlığında gözönünde bulunduruluyordu. Ancak sonraları yapılan ileri araştırmalarda össeointegrasyonda kimyasal bağlanma olmadığı görülmüştür. Bağlantının implant-kemik arasında fibröz doku olmaksızın direk sağlanmış olduğu gözlemlenmiştir.

Bir biomalzemenin vücut içerisinde kemiğe implante edilmesinin başarılı olabilmesi operasyonun başarı yüzdesine, biomalzeme ve kemik yapısına bağlıdır. Yani kullanılacak biyomalzemenin kemik iyileşme mekanizmasını engellemeyecek bir yüzey özelliğine sahip olması ve biyouyumlu olması gerekir. Ayrıca cerrahi operasyon sırasında kemiğin en az hasar göreceği şekilde kesilmesi implantasyon sonrası össeointegrasyonun başarısını belirleyecektir. Kısacası malzemenin yüzey yapısı, pürüzlülüğü ve topografisi össeointegrasyon da önemli bir rol oynar [9].

### 2.2.4. Mekanik Özellikler

Günlük aktiviteler sırasında kemikler değişik yüklemelere ve gerilmelere maruz kalmaktadır. Örneğin insan kemiği durağan halde iken yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde basınç ve gerilmeye maruz kalırken kalça eklemesindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katına çıkabilmektedir. Bu gerilmeler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Dolayısıyla vücut içerisinde organ ve uzuv yerine kullanılan biyomalzemedeki aynı yüklemeye maruz kalacaktır. Bu sebepten kullanılacak biyomalzemenin mekanik özellikleri hem biyomalzemenin ömrü hemde insan sağlığı açısından önem teşkil etmektedir [2]. Biyomedikal uygulamalarda, mekanik özellikleri uygulanacak dokuya yakın olan malzemeler tercih edilir. Örneğin diz ve kalça implantlarında kullanılan malzemelerden yüksek basma dayanımı, aşınma dayanımı beklenildiğinden bu malzemelerin düşük sürtünme katsayıları

sağlayabilmeleri dolayısıyla da yüksek elastikiyet modülüne ve sertlik değerlerine sahip olmaları beklenilmektedir.

### **2.2.5. Korozyon Dayanımı**

Korozyon, metal ve alaşımlarının içinde buldukları çevre ile elektro-kimyasal tepkimelere girerek çeşitli bileşikler oluşturması sonucu hasara uğramaları olarak tanımlanabilir. İnsan vücut sıvıları çeşitli proteinler, tuzlar, iyonlar ve inorganik bileşikler içeren oldukça agresif bir ortam olup, kullanılan biyomalzemeler bu korozif ortama maruz kalmaktadır ve zaman içerisinde korozyona uğramaktadır. Korozyon sonucu pasif film tabakasının zarar görmesiyle beraber aşınmalar meydana gelmektedir. Bununla beraber gerek korozyonla eş zamanlı gerekse de aşınmalar sonucunda oluşan debrislerden vücut sıvısına metal iyonları ve bileşikleri salınmaktadır. Salınan bu metal iyonları ve bileşikleri, doku ve çevrelerinde belirli seviyelerin üzerinde biriktiklerinde enfeksiyon, allerjik durumlara ve hastalıklara yol açmaktadırlar. Bu durum biyomalzemelerin korozyona karşı dayanımlarının oldukça yüksek olması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır [10].

### **2.2.6. Aşınma Dayanımı**

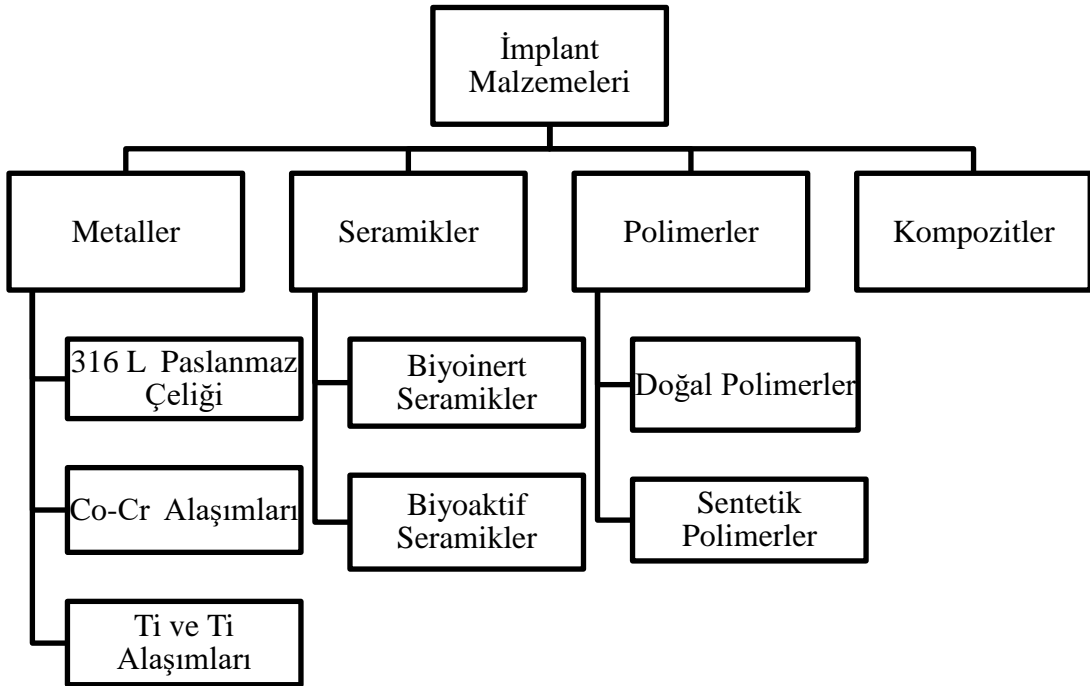
Aşınma, birbirlerine göre bağıl hareket halinde olan iki malzemenin yüzeylerinden istenilmeyen malzeme kaybı olarak tanımlanılmaktadır [11]. Malzemelerin aşınma ömrünü belirleyen faktörlerin başında elastikiyet modülü ve sertlik gelirken, tek başına bu faktörler yeterli olmamaktadır. Yani aşınma iki malzemenin teması ve birbirine göre bağıl hareketi sonucunda meydana geldiğinden yalnızca bir malzemenin mekanik özellikleri onun aşınma ömrünü belirleyen faktör olmamakta temasta olduğu malzemenin mekanik özellikleri de önemli olmaktadır. Ayrıca malzemelerin birbirine göre hareketlerinin mekaniği ve uygulanan yükler de aşınma ömründe belirleyici olan faktörlerdir.

Vücut içerisinde kullanılan biyomalzemelerde aşınma genellikle eklem yerlerinde kullanılan ortopedik implantlarda yoğun olarak görülmektedir. Yapay eklem implantlarında birbiriyle sürekli temasta olan implant bileşenleri gün içerisinde yerini aldığı eklem kemiğinin maruz kaldığı tüm yüklemelere maruz kalmaktadır. İmplant bileşenlerinden biri yataklama vazifesi görerek diğer bileşenin kendisi üzerinde hareketini sağlamakta ve üzerine gelen yükleri taşımaktadır.

Bileşenler arasında vücut sıvıları dolaşarak bir yandan yağlayıcı vazifesi görürken diğer yandan ise içerdiği agresif bileşenlerden ötürü malzemelerin yüzeylerine zarar verebilmektedir. Metal bileşenli implantlar söz konusu olduğunda temas halinde ki yüzeyler arasında metal bileşenin yüzeyinde meydana gelen koruyucu pasif film tabakası sayesinde aşınma direnci artırılmaktadır. Ancak yine de zamanla vücut sıvılarının yüksek korozif etkilerinden kaynaklı film tabakasında meydana gelen bozulmalar neticesinde malzeme yüzeylerinde aşınmalar meydana gelmektedir. Bu nedenle özellikle eklem yerlerinde implant olarak kullanılan biyomalzemelerde aşınma dayanımı oldukça büyük önem taşımaktadır [12].

### 2.3. İmplant Malzemelerinin Sınıflandırılması

Literatürde implant malzemesi olarak en yaygın metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler kullanılmıştır. Şekil 2.3.'de implant malzemelerinin sınıflandırılması verilmiştir. Kırıkların tedavisinde kullanılan plak, vida veya kanal içi çiviler ile eklem hastalıklarında uygulanan kalça protezleri, diz protezleri, yapay kemikler ve omurga protezleri biyomalzemelerden üretilen yoğun olarak kullanılan implant örneklerindedir [13].



Şekil 2. 3. İmplant malzemelerinin sınıflandırılması.



Her malzemenin uygulama alanları farklıdır ve uygulama alanına göre farklı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. İmplant malzemelerinin özellikleri ve uygulama alanları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. İmplant malzemeleri özellikleri ve kullanım alanları [4]

Malzeme	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım alanları
Metaller	Dayanıklı, sağlam Şekillendirilebilir	Korozyona elverişli Yoğunluğu yüksek	Eklem protezleri Kemik plakları, Vida Diş implantları
Polimerler	Elastik Üretimi kolay	Güçlü değil Zamanla deformasyona uğraması	Dikişler, kan damarları Kalça protezi soketi
Seramikler	Yüksek Biyouyumluluk İnert	Kırılgan, Elastik değil Üretimi zor	Diş, Kalça potezi kafası İmpant kaplaması
Kompozitler	Dayanıklı Özel tasarım	Üretimi zor	Eklem implantları Kalp kapakları

### 2.3.1. Seramik Biyomalzemeler

Üstün biyouyumlulukları, zehirleyici etki göstermemeleri, alerjik ve kanserojen olmamaları, vücudun pH değişimine, sıcaklığa, çözücülere ve mikroorganizmalara karşı dirençleri yüksek olmaları nedeni ile tıp alanında kullanımı yaygınlaşmış inorganik malzemelerdir. Özellikle kemik kaplama, kemik yapıştırma ve kemik dokusuna girme gibi özelliklerinden dolayı klinik uygulamalarda yoğun olarak tercih edilirler. Ayrıca insan kemik yoğunluğu, dayanımı, osteoblastların yeni kemik üretimi ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği yaşın ilerlemesi ile azaldığı için sert bağ doku yenilenmesi ve tamirine destek veren biyoseramiklerde çok fazla kullanılmaktadır.

Seramik malzemelerin biyoaktif, biyoinert, biyobozunur türleri mevcuttur. Yukarıda vurgulanan özelliklerinden dolayı biyomedikal alanda kullanımını oldukça uygun olan malzemelerdir. Uygulamada protez ana bileşeni olarak kullanılmasının yanında daha çok yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlı olarak kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu alanda en yaygın kullanılan seramikler HAp, nitrürlü seramikler (TiN, CrN, TaN vb.), cam seramikler (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>vb.), elmas benzeri karbon (DLC) örnek olarak gösterilebilir. Kırılganlıkları, düşük mekanik dayanımları, işlenmelerinin zor olması, esnek olmayışları ve yüksek yoğunlukları gibi özellikleri nedeniyle implant ana bileşeni olarak kullanımları kısıtlanmaktadır [14].

### **2.3.2. Kompozit Biyomalzemeler**

Farklı kimyasal yapıdaki iki veya daha fazla malzemenin, özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzemeye kompozit denilmektedir. Dolayısıyla kompozit malzemeler birinin tek başına sahip olmadığı bir özelliğe sahip olurlar. Bir biyomalzemede kemik ile implant malzemesinin sertlik derecelerinin birbirini tutması beklenir. Metaller ve seramikler bu konuda yetersiz kaldıkları için alternatif olarak kompozit biyomalzemeler geliştirilmiştir.

Kompozitler yüksek dayanıma, düşük elastisite, yüksek korozyon direnci, metal iyon salınımının görülmemesi ve kırılganlığının az olması gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca göze çarpan en önemli diğer bir özelliğide implantın vücut içerisinde kullanım alanına göre mekanik ve fizyolojik şartlara uyum sağlamasıdır. Bu özelliklerinden dolayı olduklarından özellikle ortopedi alanında, diş hekimliği ve yumuşak doku implantlarında kullanılmaktadırlar [15].

### **2.3.3. Polimer Biyomalzemeler**

Polimerler fiziksel yapısı bakımından vücuttaki yumuşak dokulara benzer özellik gösterdiğinden özellikle doğal polimerler biyo malzeme alanının vazgeçilmez yapılarıdır. Kullanıldıkları alanda alerjik ve toksik etki yapmamaları avantajları iken yüksek sıcaklıkta bozunmaları ve şekil değiştirmeleri dezavantajlarıdır. Polimer malzemeler genellikle cilt, kas, kıkırdak, damar veya lens gibiözeldoyuya sahip

bölgelerde protez malzemesi olarak kullanılır ve ayrıca diş hekimliği ve ilaç sektöründede oldukça fazla kullanım alanına sahiptirler [15].

İmplant malzemesi olarak yaygın kullanılan polimer çeşidi, etilenin polimerizasyonundan elde edilen yalnızca hidrojen ve karbon atomlarıiçeren polietilen malzemelerdir. Polietilen malzemelerin genel sınıflandırılması; düşük yoğunluklu PE, lineer düşük yoğunluklu PE, yüksek yoğunluklu PE ve ultra yüksek moleküler ağırlıklı PE olarak dört grupta yapılmıştır. Bunlar arasında implant malzemesi olarak; kimyasal inertliği, kayganlığı, yüksek darbe dayanımı, tokluğu ve abrazyon dayanımı gibi özelliklerinden dolayı UHMWPE özellikle yapay eklem replasmanlarında en yaygın kullanılan polietilendir [17].

#### **2.3.4. Metalik Biyomalzemeler**

Metaller ve alaşımları yüksek yük taşıma kapasitesine ve dayanıma sahip olan malzeme grubudurlar. Biyomedikal alanda metalik malzemeler üstün korozyon direnci ve güçlü mekanik özellikler elde edilebilmesi için alaşım şeklinde kullanılırlar. Bu üstün mekanik özellikleri, değişken ve ani yüklemelere karşın özelliklerini kaybetmeden uzun süre vücut içerisinde kalabilmeleri nedeni ile implant malzemesi olarak kullanım oranı yüksektir [9]. Özellikle kas- iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösterdiği için ortopedi alanında eklem protezi olarak, yüz, çene cerrahisinde ve damar cerrahisinde ayrıca sabitleme vidalarında, yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber cerrahi aletlerin imalatında da metalik biyomalzemeler kullanılmaktadırlar. İmplant malzemesi olarak kullanılan metal ve alaşımları ASTM standartlarıyla kategorize edilerek alaşımların kimyasal bileşimleri ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Günümüzde, biyomalzemeler olarak kullanılan metal ve alaşımları,

- Paslanmaz Çelikler (316L),
- Titanyum ve Titanyum Alaşımları,
- Kobalt-Krom Alaşımları,
- Kobalt-Nikel-Krom-Molibden Alaşımı,
- Tantal Alaşımları,
- Nikel-Titanyum Alaşımları,
- Amalgam ve Altındır.

Platin, tantal ve zirkon gibi elementlerin mekanik dayanımlarının düşük olması nedeniyle implant olarak kullanım alanları sınırlıdır. Yük taşıyıcı ve yapay eklem bileşenleri olarak en yaygın kullanılan metalik malzemeler, paslanmaz çelikler, Co-Cr-Mo alaşımları ile titanyum ve alaşımlarıdır [19]. Aşağıda Çizelge 2.3.'de yaygın kullanılan metalik biyomalzemelerin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Metalik biyomalzemelerin özellikleri [18].

Malzeme	ASTM no	İşlem	Elastisite Modülü (Gpa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Yorulma Limiti (MPa)
Paslanmaz Çelik	F745	Tavlama	190	221	483	221-280
	F55	Tavlama	190	331	586	241-276
	F56 F138 F139	Soğuk Dövme	190	1213	1351	820
	F75	Döküm Tavlama	210	448-517	655-889	207-310
Co-Cr Alaşımı	F799	Sıcak Dövme	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Tavlama	210	488-648	951-1220	-
	F562	Sıcak Dövme	232	965-1000	1206	500
Ti Alaşımı	F67	%30 Soğuk İşlem	110	485	760	300
	F136	Dövme Tavlama	116	896	965	620

Paslanmaz çelikler yorulma dayanımı açısından diğer implantlara göre üstündürlük ancak korozyona karşı duyarlıdırlar ve görece biyouyumluluğa sahiptirler. İlâveten çelik manyetik rezonans görüntüleme esnasında sorun çıkarır. Eklem replasmanlarında kullanılan çelikler ana bileşenler olarak %17-19 Cr, %14-16 Ni, %2,3-4,2 Mo içeren östenitik düşük karbon çelikleridir. Cr; çeliğin yüzeyinde pasif oksit film tabakası oluşturarak çeliği korozyona karşı korumaktadır. Mo ise alaşımın tane sınırlarının korozyon dayanımını artırmaktadır. Ni ise çeliğin östenitik yüzey merkezli kübik ( $\alpha$  demir) yapısını dengeleyerek korozyon dayanımını artırmaktadır.

AISI 316 L çeliği diğer çeliklere kıyasla iyi korozyon direncine sahiptir ancak CoCr alaşımları ve Ti alaşımlarıyla karşılaştırıldığında çatlak ve çukur korozyonuna duyarlıdır. Bu nedenle kemiğe bağlanmayı artırabilmek için poroz kaplamalar bu metal alaşımına uygulanamaz. Bu sorunun üstesinden paslanmaz çeliklerin poroz seramik kaplamalarla kaplanmasıyla kemiğe bağlanması artırılarak gelinebilir.

Normal AISI 316 L çeliğinin akma dayanımı yüksektir. Dövülmüş paslanmaz çelik diğer implant alaşımlarından daha düşük yorulma dayanımına sahiptir. Metal implantların kırılma nedeni çoğunlukla aşırı mekanik yüklemelerden ziyade yorulmadır. Paslanmaz çeliğin CoCr alaşımları ve Ti alaşımlarından üstünlüğü mükemmel sünekliği ve kolay işlenebilirliğidir. Paslanmaz çeliklerin erozyon ve yorulma dayanımı diğer metal alaşımı implantlardan daha zayıftır [20].

Titanyum alaşımları sahip oldukları biyouyumlulukları, diğer metal alaşımlarına göre daha düşük elastisite modülü yüksek korozyon ve yorulma dayanımları nedeniyle 1930 yılından bu yana biyomalzeme alanında en çok kullanılan metal alaşımlarındandırlar. Ti alaşımlarının biyomedikal alanında kullanılan ana tipleri saf titanyum (CPTi), Ti6Al4V ve TiAlNb alaşımlarıdır. Titanyumun aşınma dayanımı iyi değildir ancak eloksasyon, iyon implantasyonu, TiN gibi nitrürlü seramik kaplamalarla ve alaşımlamayla aşınma dayanımı artırılabilir.

Ti alaşımları yüzeylerinde kendiliğinden oluşan  $TiO_2$  film tabakası sayesinde Co esaslı alaşımlardan ve cerrahi paslanmaz çeliklerden daha yüksek korozyon dayanımına sahiptirler.  $TiO_2$  ilaveten Ti alaşımlarının yüzeyinde oluşan ince film tabakası içerisinde örneğin alüminyumoksit, niyobyum oksit gibi alaşımın diğer bileşenlerinin oksitlerini de içermektedir. Zr ve Nb içeren pasif film tabakaları diğer film tabakalarından daha yüksek korozyon direncine sahiptirler ve vücut sıvılarında daha yavaş çözünürler [19].

Ti alaşımlarının en büyük avantajlarından birisi cerrahi paslanmaz çeliklerin ya da CoCr alaşımlarının yarısı değerinde olan 110 Gpa elastikiyet modülüne sahip olmalarıdır. Bu sayede, implant çevresinde ki kemiğe gelen gerilimin daha fizyolojik dağılımı sağlanır. Co esaslı ve paslanmaz çelik implantlarda bu gerilimin dağılımının sağlanması için çimento kullanılmaktayken Ti alaşımlarında buna gerek yoktur. Titanyumun çimentosuz fiksasyonun kemiğin içine doğru gelişiminin garanti edilmesi ve mikromekaniksel kilitlemenin sağlanması için poroz kaplanmış

implantlar kullanılır. İmplant çevresi kemik etrafında çimento kullanılmayan, stemler çimentolu stemlere kıyasla osteolize ve mekanik başarısızlığa daha dayanıklıdır.

Son zamanlarda Zr ve Nb içeren örneğin Ti13Zr13Nb gibi yeni titanyum alaşımları geliştirilmiştir. Bu alaşımlar yüksek dayanıma ve 65-80 Gpa arasında düşük elastisite modülüne sahiptirler [21].

Kobalt esaslı alaşımlar dayanımları, yorulma gerilmesi dirençleri ve düşük sitem kırılma oranları nedeniyle artoplastik implantlarda en çok kullanılan malzemelerdir. Kobalt esaslı alaşımlar genellikle %60 'ın üzerinde kobalt ve %20-30 civarında Cr içeren alaşımlardır. CoCr alaşımlarının ana tipleri CoCrMo alaşımları ve CoNiCrMo alaşımlarıdır. Dökülebilir CoCrMo alaşımları son yıllardır kullanılmaktayken dövülmüş CoNiCrMo alaşımları bu alanda daha yenidirler. Bu alaşımlar düşük miktarlarda tungsten, demir, mangan, silikon içerebilirler. Kobalt alaşımlarında krom, korozyon ve oksidasyona karşı direnç kazandırırken, Mo ve tungsten ise tane boyutunu küçülterek alaşımın dayanım gibi özelliklerini geliştirmek için eklenmiştir. [22].

CoCr alaşımları yüksek miktarlarda alaşımlı, korozyon dirençleri yüksek olmasına rağmen, vücut ortamında galvanik korozyona duyarlıdır. Cerrahi çelik CoCr alaşımına temas etmemelidir, çünkü çeliğin göreceli düşük korozyon dayanımı hızlı galvanik korozyona yol açar. Ti alaşımları ve CoCr alaşımları beraber kullanılabilirler çünkü her iki alaşımda yüksek korozyon dayanımına sahiptirler [21].

Co esaslı alaşımlar 200-300 Gpa arasında değişen elastik modüle sahip olduklarından görece daha rijittirler. Çelikte olduğu gibi bu alaşımında elastik modülü ile kortikal kemiğin ki arasındaki uyumsuzluk nedeniyle CoCr alaşımı implantların sabitlenmesinde de çimento kullanılır. Yine de CoCr alaşımları da çeşitli tekniklerle çimentosuz uygulanabilmektedir [23].

CoCrMo ve CoNiCrMo alaşımlarının abrasif aşınma özellikleri birbirine yakın olmasına rağmen, CoNiCrMo alaşımının eklem protezlerinin yatak yüzeylerinde kullanılmaları kendisiyle ya da başka malzemelerle temasında kötü sürtünme özellikleri nedeniyle tavsiye edilmez. CoNiCrMo alaşımlarının üstün yorulma dayanımı ve maksimum çekme dayanımı özellikleri alaşımı, örneğin kalça eklem protezleri gibi kırılma ya da gerilme yorulması olmaksızın uzun kullanım ömrü beklenen uygulamalar için kullanımını uygun hale getirmektedir. Aşağıda Çizelge 2.4.'de yaygın kullanılan CoCr alaşımlarının bazı mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. CoCr alaşımlarının bazı mekanik özellikleri

Mekanik Özellik	CoCrMo (F75)	CoCrWNi (90)	CoNiCrMo(562) (Tavlanmış)	CoNiCrMo(562) (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	----	----	----

#### 2.4. Biyomalzemelerin İnce Film Yüzey Kaplamaları

Önceki bölümlerde biyomalzemelerden beklenen özellikler vurgulanılmıştır. Bir biyomalzemenin kullanım alanına göre arzu edilen özelliklerin tümünü bir arada bulundurmaları neredeyse imkânsızdır. Çoğu kez esas malzemenin mekanik dayanımı, yorulma dayanımı gibi özelliklerinden ödün verilmeden arzu edilen başka özelliklerin kazandırılması amacıyla yüzey kaplama işlemleri yapılmaktadır. Bu alanda yapılan kaplamaların yöntemleri, kaplamanın bileşenleri, kaplamanın amacına uygun olarak değişiklik ve çeşitlilik göstermektedir. Örneğin bir implantın yüzeyinin vücut sıvıları ile kimyasal reaksiyona girmemesinin istendiği durumda malzeme yüzeyi biyo inert bir malzeme ile kaplanmalıdır. Yüzeyden beklenen hücre oluşumuna ve çeşitliliğine imkân sunması ve teşvik etmesi ise biyoaktif bir bileşenle kaplama yapılması gerekmektedir. Ya da örneğin kimi uygulamalarda cerrahi operasyon sonrası iyileşmeyi hızlandırmak için kemik gelişimine olumlu katkılar sunan biyobozunur malzeme ile yüzeyin kaplanması yapılmaktadır [24].

Yüzey modifikasyonu ve mühendisliğinde ince film ya da kaplamaların biriktirilmesi tekniği yaygın kullanılan etkili bir yöntemdir. İnce film biriktirme yöntemleri, biriktirme prosesinin doğasına göre fiziksel ya da kimyasal olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir. Temel olarak kimyasal metotlar kimyasal buhar biriktirme (CVD), sol-jel gibi gaz fazı ya da sıvı fazı içeren kimyasal reaksiyonları içerirken; fiziksel metotlar (PVD) ise tipik olarak buharlaştırma, sıçratma ve sprey tekniklerinden biri veya birkaçını birlikte kullanarak uygulanılmaktadır [25,26].

### 2.4.1. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme, başlangıç malzemelerinin buhar fazlarının kimyasal reaksiyonlarını kullanarak ince film biriktirme metodudur. CVD prosesi genellikle enerji kaynağı olarak kullanılan ısıyla başlatılır ve kontrol edilir [27]. Kullanılabilecek olan altlık ve kaplama malzemelerini özellikle ısıya duyarlı olanları sınırlandıran bir biriktirme sıcaklığı gereklidir. Ancak plazma ve fotonların da yaygın olarak kullanıldığı KBB işlemlerinde sistemin tek enerji kaynağı termal enerji değildir. Plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ya da plazma destekli CVD tekniği termal enerji yerine plazmanın altlık malzeme üzerinde tabaka oluşumunu sağlayan kimyasal reaksiyonlardaki iyon ve radikalleri aktive ettiği biriktirme yöntemidir. Bu yöntemin geleneksel CVD yöntemlerine göre önemli bir avantajı, PECVD prosesinde yüksek sıcaklıklarda oluşturulamayan tabakaların düşük sıcaklıklarda biriktirilmesine olanak sağlamasıdır, bu sayede ısıya duyarlı altlıklar kullanılabilmektedir. İlaveten, PECVD metodunda film biriktirme hızları daha yüksektir ve plazma tarafından aktive edilen iyonlar daha reaktif olduğundan kontrolü daha kolaydır. Ayrıca biriktirme esnasında altlığa gelen iyonlar bias voltajıyla kontrol edilebilir. Bu kaplama metodunda genellikle radyo frekansı (RF), mikrodalga (MW) veya bu ikisinin kombinasyonu ile plazmanın oluşumu başlatılır ve sürdürülür [28].

PECVD filmler biyomedikal alanda, özellikle silikon esaslı amorf silikon, silikon karbür ve silikon nitrür gibi filmler oldukça dikkat çekmektedir. Elmas benzeri karbon (DLC) ve karbonitrür (CN) gibi karbon esaslı filmlerin biriktirilmesinde de yine bu yöntem kullanılmaktadır [25].

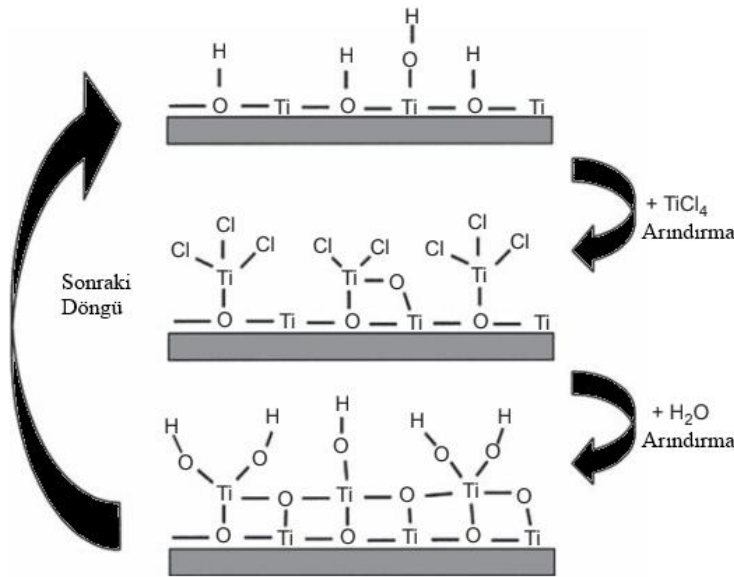
Plazma polimerizasyonu ya da parıltı boşaltma polimerizasyonu, organik ya da organometalik başlangıç malzemeleri kullanarak PECVD esaslı plazma polimerize ince film oluşturma prosesidir. Plazma polimerizasyonu önbaşlangıç malzemelerinin ya da monomerlerin önce parçalanması sonra biriktirilmesinden ibarettir. Altlık üzerinde film birikimini gerçekleştirmek için plazmayı oluşturan ve yeniden birleştiren organik monomer gaz, reaksiyon odasına tek ya da argon helyum gibi bir taşıyıcı gaz ile birlikte verilir [29].

Plazma polimerizasyonunun biyomedikal uygulamaları esas olarak yüzey kimyasını değiştirmeye dayalıdır ve yüzeyi ya reaktif yapmak ya da nonreaktif hale



getirmek için yapılır. Plazma polimerizasyon organik monomerlerden fonksiyonel grupların tutulmasıyla uygulanabilmektedir. Amin ya da karboksil grupları biyomoleküllerin bağlanmasını etkilemekve hücrelerin adhezyonu için bir biyoreaktif yüzey oluşturmada özel olarak ilgi çeken gruplardır. İnteraktif yüzeylere ilaveten, bazen proteinlerin, plakların ya da başka herhangi bir biyolojik varlıkların yapışmasını önlemek için bio-nonreaktif yüzeylere ihtiyaç duyulmaktadır. Polietilen glikol benzeri gruplar yada buna benzer yapılar olan eterce zengin fonksiyonel grupları, özel olarak protein dayanımı özelliklerine sahiptirler. Biyo-nonreaktif yüzeyler için plazma polimerize florlanmış kaplamalar uygun seçeneklerdir [30].

Atomik tabaka biriktirme tekniği ise çevrimlerle gerçekleştirilmektedir. Bir çevrimde, başlangıç maddeleri a ve b arasında inert bir gazla tahliye etme ile birbirini izleyen kimyasal reaksiyonlar oluşur. Başlangıçta altlık malzeme üzerinde kimyasal olarak soğrulmuş doygun a maddesi vardır. İntert gaz ile fazlalık a maddesinin uzaklaştırılmasıyla, b gazı altlık üzerindeki kimyasal soğrulmuş a başlangıç maddesi ile reaksiyona girererek elde edilmek istenilen kaplama tabakası oluşturuluyor. Daha sonra aynı işlem b maddesinin fazlalığının inert gaz ile uzaklaştırılmasıyla devam eder ve böylelikle istenilen film tabakası elde edilinceye kadar büyütme çevrimleri devam eder. Bu yöntemde film kalınlığı çevrim sayısına bağlıdır, böylece kalınlığın kontrolü hassaslıkla ve basitçe sağlanabilmektedir. Aşağıda Şekil 2.4' de atomik tabaka biriktirme (ALD) prosesinin şematik gösterimi verilmiştir [31].



Şekil 2. 4. Atomik tabaka biriktirme (ALD) prosesinin şematik gösterimi.

ALD prosesiyle hazırlanan ince filmler birçok biyomedikal uygulamalarda biyolojik açıdan uygun yüzey özellikleri sağlarlar. CrN kaplamaların yüzeyinin ALD yöntemiyle kaplanması korozyon dayanımını artırır. In vitro çalışmalarda, ALD prosesiyle kaplanmış HAp filmlerinin biyoyumluluk özelliklerinin artırıldığı tespit edilmiştir [32].

Geleneksel kimyasal buhar biriktirme yöntemlerine kıyasla, ALD prosesindeki doygunlaşma/reaksiyon/uzaklaştırma çevrimleri sayesinde başlangıç maddeleri moleküllerinin daha verimli kullanımı ve altlık malzeme üzerinde üç boyutta boşlukların doldurulması gerçekleştirilmektedir. Bunun sonucu olarak, ALD ile yapılan kaplamalarda geleneksel CVD yöntemlere kıyasla, kompleks altlıklarda daha iyi üniformite ve uygunluk beklenilmektedir. Bu nedenle, ALD kompleks yüzey morfolojisine sahip altlıklar için pratiktir [25].

#### **2.4.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)**

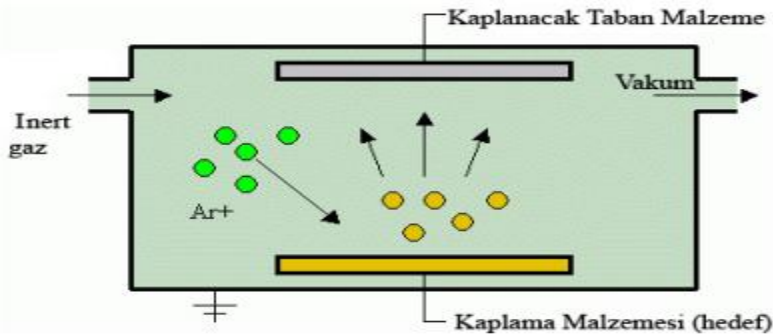
Buharlaştırma ya da vakum biriktirme, atom ya da moleküllerin kaynaktan termal olarak buharlaştırıldığı, biriktirme odasında artık gaz molekülleriyle çarpışmaksızın gezerek, altlık malzeme üzerinde yoğunlaşmasından ibaret olan basit bir fiziksel buhar biriktirme prosesidir. Buharlaştırmada iki ısıtma mekanizması yaygın olarak kullanılır: dirençli ısıtma ve elektron demeti ısıtma mekanizması olmak üzere. Dirençli ısıtmada, malzemeler bir pota içerisinde filamentin ısıtmasıyla buharlaştırılır. Dirençli ısıtma malzemeleri 1500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda buharlaştırmalarda kullanılan en yaygın tekniktir [33]. Refraktör malzemeler için yüksek enerjili elektron demetleri kullanılır. Elektron demeti bir elektron demeti tabancasından yüksek voltajlarla üretilir (10-20 kV), elektrostatik olarak ya da manyetik olarak paralelleştirilip ve odaklanılarak buharlaştırılacak olan malzemenin yüzeyine çarptırılır. Elektron demetiyle buharlaştırmanın dirençli ısıtmadan üstünlüğü, enerji ısı olarak tüm potayı değil yalnızca kaynağı lokal olarak eritecek şekilde transfer edilir ve böylelikle pota daha az kirlenir.

Buharlaştırma prosesinde, buharlaştırılan atomların yoğunlaşma öncesinde çarpışmasız yörüngelerde olması için bir vakum ortamına ihtiyaç duyulur. Buharlaştırma prosesi normalde 10<sup>-5</sup> Torr basınç değerinden daha yüksek değerlerde vakumla gerçekleştirilir. Filmi kirletebilecek artık gazları minimize ederek istenilen

saflıkta kaplamalar elde edebilmek için çok yüksek vakum değerlerine ihtiyaç duyulabilir.

Buharlaştırma ile kaplama metodu metaller, yarı iletkenler, intermetalik bileşikler, seramik malzemeler (oksitler, nitrürler, borürler vb.) de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle biyomedikal malzemelerin yüzeylerinin seramik bileşenlerle kaplanması uygulamaları yapılmaktadır [25].

Sıçratma ile film biriktirme yöntemi PVD yöntemleri arasında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Bu proseste vakum ortamında hedef malzemenin yüzeyi plazma veya iyon tabancası ile hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilir. Yüksek enerji ile bombardıman edilerek hedef malzemesinin yüzeyinden kopan iyonlar buhar fazına geçer ve altlık malzemesi üzerine birikerek kaplama işlemi gerçekleştirilir. Kaplama prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.5.'de verilmiştir.

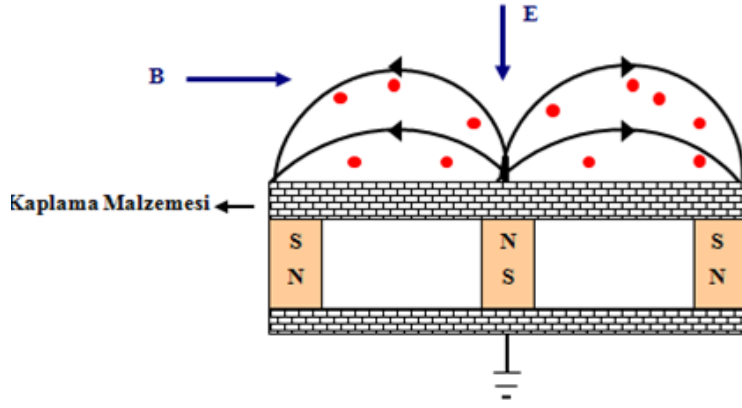


Şekil 2.5. Sıçratma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi.

Bu yöntemde kaplamayı oluşturacak ham madde akısının mekanik bir çarpışma ve moment transferi olması nedeniyle hemen hemen her malzeme bu işlem ile kaplanabilmektedir. Film biriktirme hızları benzer olmasına rağmen bu yöntemin diğer PVD yöntemlerine kıyasla bazı üstünlükleri vardır. Sıçratma ile film biriktirme tahmin edilebilir ve kararlıdır. Sıçratılan türlerin enerji dağılımı genellikle maksimum 4-7 eV arasındadır. Bu enerji seviyeleri buharlaştırma prosesinde elde edilen seviyelerden yüksektir ve böylece bu iyonların altlık malzeme yüzeyinin daha derinine nüfuz etmeleri sağlanır ve böylelikle daha yoğun yapıda, iyi yapışmış filmler elde edilir. En önemli avantajı, sıçratma esas olarak kimyasal ya da ısıl proseslerden değil, momentum transferini içeren bir kinetik proses olduğundan hemen hemen her katı malzemenin bu işlemde hedef malzeme olarak kullanılabilir olmasıdır.

Enerji yüklü iyonlar üretmenin plazma ve iyon demeti vasıtasıyla sıçratma teknikleri olmak üzere iki temel yolu vardır. Her iki sistemlerde ortak olarak kullanılan sıçratma sistemleri DC diyot, RF diyot, manyetik diyot ve iyon demeti sıçratmalarıdır [34-36]. DC diyot sıçratma sistemi iki düzlemsel elektrodun bir vakum odasında birbirinin karşısında konumlandığı en basit sıçratma sistemidir. Oda bir soygaz ile doludur ve bu gaz genellikle 1-5 Bar basınçlarında Argon gazıdır. Katod ve anod arasında 2000 Volt aralığında bir yüksek voltaj uygulandığında bir parlama boşalması ateşlenir. Parlama boşalması içindeki argon iyonları ivmelenir ve hedef malzeme yüzeyinden altlık malzeme üzerine birikim yapacak şekilde hedef malzeme üzerine sıçrarlar. Diyot plazma yalıtkan malzemelerde kullanılamaz çünkü sıçratma boşaltması yalıtkanların ön yüzünde anında yüzey-pozitif boşalmaları nedeniyle sürdürülemez. Bu nedenle yalıtkanların sıçratılmasında genellikle RF sıçratma kullanılır. Aralarındaki fark RF’de güç kaynağı genellikle 13,56 MHz seviyelerinde yüksek frekanslıdır. Yalıtkanları sıçratabilme yeteneğine ilaveten, RF deşarj odasında ikincil elektronlar ile gaz molekülleri arasında çarpışma olasılığını artırır, böylelikle DC prosesinden daha yüksek plazma yoğunluğu, daha büyük iyon akımları ve daha hızlı sıçratma üretir [25].

Manyetik alanda sıçratma metodu bu sıçratma yöntemleri içerisinde düşük çalışma basınçlarında kullanılan umut vaat edici bir tekniktir. Manyetik alanı oluşturan mıknatıslar katoda paralel yerleştirilmiştir ve elektronlar parlama boşalmasında elektriksel alandan manyetik alana karşı sürüklenirler. Bu kaplama yönteminin görsel hali Şekil 2.6.’da gösterilmiştir. Manyetik alanın uygun bir şekilde ayarlanmasıyla, sürüklenen ikincil elektronların yakın bir döngüsü oluşturulur. Bu elektron yakalama etkisi, elektronlar ve sıçratılan gazlar arasındaki çarpışma oranını artırır. Manyetik alanda sıçratma sisteminde çalışma basınçları  $10^{-5}$  ve  $10^{-4}$  Torr aralığındadır ve böylelikle sıçratılan partiküller deşarj boşluğunu çarpışmadan çaprazlayarak geçerek sonuçta yüksek biriktirme oranları verirler [37].



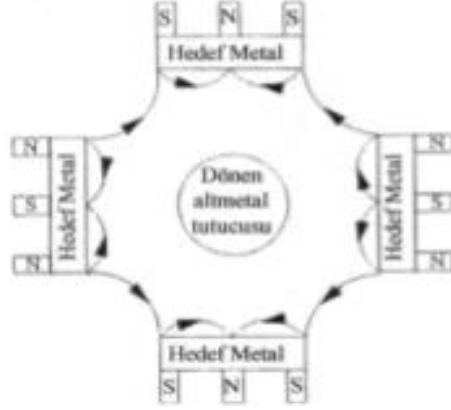
Şekil 2. 6. Manyetik alanda kaplama modellemesi.

Sistemde altlık malzemeye gönderilen iyonların akımının ve enerji seviyelerinin yüksekliği ve kontrolü sayesinde bu yöntemle çok yönlü kaplamalar yapılabilmektedir. Kaplama parametrelerinin kontrolü geniş bir aralıkta sağlanarak oldukça yüksek yüzey özelliklerine sahip kaliteli filmler biriktirebilmektedir. Bununla beraber reaktif sıçratma yöntemiyle yalıtkan altlıklar üzerine oksitli kaplamalarda yapılabilmektedir [37].

Geleneksel manyetik alan yöntemindeki manyetik alanın değiştirilmesine dayalı olan dengesiz manyetik alanda sıçratma yönteminde; plazmanın manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve alt metale kadar yayılması, dış kısımdaki mıknatısların, merkezde yer alan mıknatısdan daha kuvvetli seçilmesiyle mümkündür. Bu sayede manyetik alanın dengesi bozularak plazma altlık malzeme ile hedef malzemesi arasında manyetik alan vasıtasıyla kapanır. Böylece hedef malzemeden sıçratılan ikincil elektronların büyük bir kısmı manyetik alan çizgileri boyunca altlık malzeme üzerine gider. Artı yüklü iyonlar da elektrostatik çekim kuvvetinin sonucunda elektronları takip ederler. Bunun sonucunda altlık malzeme yakınında meydana gelen iyonizasyon sonucunda malzeme yüzeyindeki iyonizasyon artar. Dengesiz manyetik alanda sıçratma ile film biriktirme de biriken film iyon bombardımanını artırabilmek için manyetik alan sayısını artıran sistemlerde kullanılmıştır [38].

Kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma teknikle ince film biriktirme prosesinde, Şekil 2.7’de görüldüğü gibi manyetik alan sayısı iki veya daha fazladır. Zıt kutupların birbirine karşılıklı yerleştirilerek kapalı alanın elde edildiği bu sistemde iki tane dengesiz manyetik alan birbirine ters konumlandırılarak çiftli manyetik kapalı alan meydana getirilir. Böylece manyetik alan çizgileri kapalı bir alan oluşturarak plazmadaki elektronların dışarı çıkmasına mani olur. Bu sistemde

elektronların dışarı çıkma olasılığı çok düşüktür, bunun sonucunda altlık malzeme bölgesinde diğer sistemlere kıyasla daha yoğun bir plazma elde edilir ve böylelikle de iyon bombardımanı etkisi artar [39].



Şekil 2.7. Kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma.

Sıçratma proseslerinde altlık malzemeye uygulanan negatif potansiyel fark ile biriktirilen filmlerin kalitesini artırmak mümkündür. Geleneksel sistemlerle kıyaslandığında bu teknikte altlık malzemeye uygulanan potansiyel oldukça düşük değerlerdedir. Yüksek biriktirme hızlarıyla, gözeneksiz, kaplamaların yapılabildiği bu sistemde çok tabakalı kaplamalar da yapılabilmektedir. Oda içerisinde dönen altlık malzeme çevresinde dört adet dengesiz manyetik alan oluşturularak sistemde kaplamanın üniform eldesi sağlanılmaktadır. Bu sayede kapalı alanın sürekliliği de korunmaktadır [39].

Birden fazla eksenle dönebilen altlık malzeme taşıyıcı sistemle daha homojen ve kaliteli bir film kaplaması sağlanabilmektedir. İki bileşenden oluşan seramik kaplamalarda ya da tek metalin kaplamasında bir eksenle dönme yeterli olurken, kompleks şekilli yüzeyleri olan birden fazla bileşen içeren örneğin CrCN, TiZrN gibi nitrürlü seramiklerin kaplanmasında ve farklı bileşenlerden oluşan çok tabakalı kaplamalarda altlık malzemenin iki eksenle dönmesi daha üniform ve kaliteli bir kaplama için gereklidir.

Kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniği ile iletken olmayan malzemelerin kaplanması esnasında film biriktirme hızları oldukça düşük değerlere düşmektedir. Ayrıca sıçratma esnasında oluşabilen ark boşaltımları hedef malzemeden makro tanelerin çıkmasını sağlayarak üniform olmayan hatalı filmler oluşabilmektedir. Deşarj frekans değerleri 10-200 kHz aralığında tutularak ve

pozitif-negatif darbeleri dönüşümlü uygulayarak deşarj daha kararlı hale getirilir ve böylelikle yalıtkan malzemelerin hatasız film biriktirimi sağlanır [39].

Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirilmesi tekniği (PII-D) geleneksel plazma ve iyon demeti tekniklerinin avantajlarını bir arada sunan, iyon implantasyonu ve biriktirmeyi aynı anda ve ardışık olarak gerçekleştirebilen çok yönlü bir tekniktir. Geleneksel iyon implantasyonu, iyonların plazma içerisinde bir çıkartma sistemiyle alındığı, bir iyon demeti olarak yüksek enerjiyle ivmelendirildiği, ve sonrasında numune üzerine bombardıman edildiği bir prosestir. İyon demetinin küçük kesit alanı nedeniyle, geniş bir numune içine üniform bir implantasyon için, ya iyon demeti ya da numune döndürülmelidir. İyon implantasyonu yöntemi silikon levhalar gibi düzlemsel şekillere sahip altlıklar için uygundur, kompleks şekiller olması durumunda üniform implantasyon için numunenin döndürülmesi gereklidir [40].

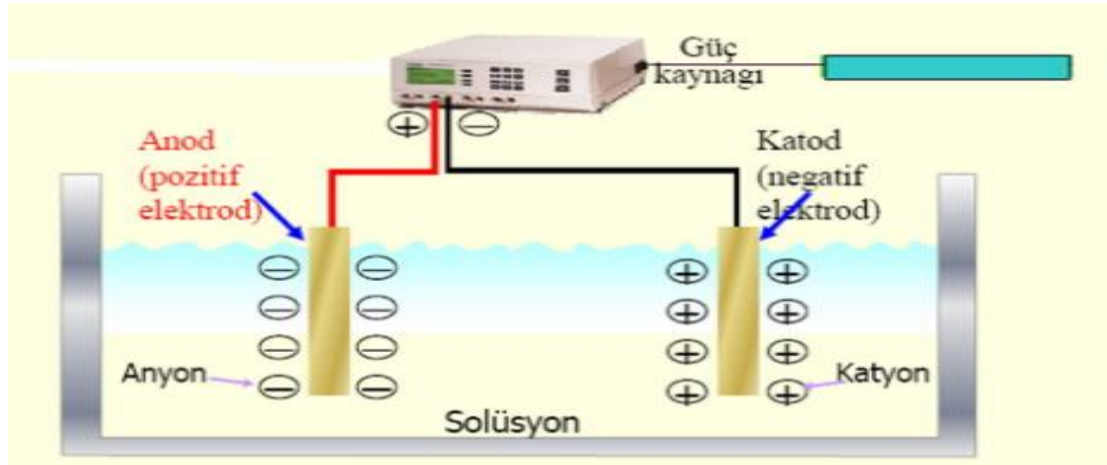
Bu sistemlerde geleneksel iyon çıkartımından ziyade numune, harici bir plazma kaynağından sağlanan plazma içerisine daldırılır. Altlık malzemeye negatif voltaj uygulanarak plazma içindeki elektronlar uzaklaştırılırken, plazmadaki pozitif yüklü iyonların ivmelendirilmesiyle numune yüzeyinin bombardımanı sağlanır. PIII-D prosesi geleneksel implantasyon yöntemlerine kıyasla birçok avantajlara sahiptir. Bu avantajlar yüksek iyon yoğunluğu, kısa işlem süreleri, yüksek biriktirme hızları, geniş enerji aralığı, geniş implantasyon alanları, ve kompleks şekilli aletlerin özel hedef manipülasyonu olmaksızın işlenebilmesi olarak sıralanabilir [41].

Bu metot biyomedikal mühendisliğiyle ilgili malzemelerin mekanik özelliklerini, biyoaktivitelerini, biyouyumluluklarını, antibakteriyel özelliklerini artırmak için yüzey modifikasyonu işlemlerinde de büyük ilgi çekmiştir [42]. Örneğin doğal biyobozunurluk gibi eşsiz özelliklere sahip Mg alaşımlarının vücut sıvısı içinde korozyonun çok hızlı olduğu bilinmektedir. Bu alaşımların korozyon dayanımları oksijen, krom, alüminyum, zirkonyum ve bunun gibi gaz ve metalik elementlerin bu yöntemle implantasyonu ile artırılabilir [43]. Sistem aynı zamanda Ti ve alaşımlarının biyouyumluluk ve biyoaktivitelerinin artırılması için de kullanılmışlardır. Bu yöntemle gerçekleştirilen biyomedikal ve biyobozunur polibütillen süksinat ve politetrafloretillen gibi polimerlerin yüzey biyoaktivitelerini ve biyouyumluluklarını artırmak amaçlı önemli çalışmalar vardır [44,45].

### 2.4.3. Elektroforetik Yöntemle Film Biriktirme

Gaz fazı esaslı CVD, buharlaştırma, sıçratma gibi prosesler basittir ve bu proseslerle yüksek saflığa ve yapısal özelliklere sahip filmler üretilebilmektedir. Ancak bu sistemlerin cihazları ve uygulanma maliyetlerinin yüksek olmasının yanında gaz atıklarının işlenmesi dezavantajlarıdır. Kimyasal ve elektrokimyasal çözelti metotları ise kıyasla daha ucuzdurlar ve atıkları çözelti içinde hapsederler [25].

Elektroforetik biriktirme (EPD) ince filmlerin biriktirilmesi için uygulanan ıslak elektrolit teknolojisidir. Elektriksel alan iki elektrot arasında uygulanır ve bir sıvı ortam içinde dağılmış ya da hapsolmuş yüklü parçacıklar zıt yüklenmiş elektrotlara doğru hareket ederler, parçacıklar biriktirme elektrotunun üzerinde düzenli bir şekilde birikirler, böylece kompakt ve homojen film birikimi sağlanır. Sistemin şematik gösterimi Şekil 2.8.'de verilmiştir. Süspansiyonun kararlılığı yüklü parçacıkların çözelti içindeki serbest hareketini sağladığından kaplama prosesinde kritik öneme sahiptir. Yüklü parçacıklar ince tozlar, kolloidler ya da makromoleküller olabilirler. Bu yöntem seramikler, metaller, polimerlerin bileşiklerini ve hatta organik/inorganik hibrid malzemelerin filmlerinin üretimi için kullanılabilen çok yönlü bir kaplama tekniğidir [46].



Şekil 2. 8. Elektroforetik ince film biriktirme sisteminin şematik gösterimi.

Biyomedikal malzemelerin kaplanmasında bu yöntemin birçok uygulamaları mevcuttur. Ti ve paslanmaz çelik altlık malzemeler üzerine HAp kaplanması, ayrıca diğer biyoseramik ya da metalik kaplamalar başarılı bir şekilde uygulanılmıştır [47]. Tekniğin biyomedikal uygulamaları fonksiyonel kompozit kaplamalar ve çok tabakalı filmlerin biriktirilmesine kadar yaygınlaşmıştır. Bu teknikle kitosan ve HAp



kompoziti malzemelerle kaplama uygulamaları yapılmış ve biyoaktivite, biyouyumluluk açısından oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir [48]. Elektroforetik biriktirme ayrıca; diğer malzemelerin birlikte biriktirilmesinde ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> tabakalı seramikler, nanotüpler ve oksit partikülleri içeren poliakrilik asit filmleri, hiyalüronik asit-sığır serum albümini filmleri gibi kompozit kaplamaların ileri düzey fonksiyonelleştirilmesinde kullanılırlar [25].

#### **2.4.4. Sol-Jel Metodu**

Sol-jel yöntemi oksit ince filmler ve oksitli kompozit filmlerin hazırlanılması için ortaya çıkmış çok yönlü bir metottur. Proses üç aşamadan oluşur; başlangıç çözeltisinin hazırlanması, solun altlık malzeme üzerine biriktirilmesi ve yoğunlaşma için ısı işlemin uygulanması aşaması. Başlangıç maddeleri genellikle moleküler başlangıç malzemelerinin doğasına dayanarak, organik çözeltiler içinde metal alkoksitler ya da sulu çözeltiler içerisinde ki metal tuzlarıdır. Sol biriktirme normalde spin ya da daldırma kaplama teknikleriyle gerçekleştirilir, film kalınlığı daldırma kaplama da geri çekme ile spin kaplama da ise spin hızını değiştirerek mikrometrenin altında seviyelerde kontrol edilebilir.

Bu teknik, kimyasal bileşimin ve mikroyapının daha iyi kontrolü için homojen filmlerin hazırlanılması, indirgenmiş yoğunluk sıcaklığı, basit ekipmanlar, düşük maliyet gibi avantajlar sunmaktadır. Biyomalzemelerin biyoaktiviteleri, biyouyumlulukları ve anti bakteriyel özelliklerinin artırılmasına yönelik sol-jel metoduyla ince film kaplama uygulamaları gerçekleştirilmektedir [25].

#### **2.4.5. Sprey Prosesleri**

Termal sprej prosesi, kaplama uygulamak için altlık malzeme üzerine yüksek hızda ergimiş ya da yarı ergimiş partiküllerin püskürtülmesiyle gerçekleştirilir. Partikülleri ısıtma kaynağına göre alev, elektrik ark, plazma ve patlama-tabanca sprej olarak sınıflandırılabilir. Plazma püskürtme atmosferik plazma püskürtme ve vakum plazma püskürtmeyi içine alan, en yaygın kullanılan metottur. Plazma püskürtme prosesinde, plazmayı oluşturan gazların yardımıyla anot ve katot arasında tutuşturulan yüksek frekanslı elektrik arkının yüksek enerjisi ile eritilir ve partiküller altlık malzeme üzerine yüksek hızda püskürtülür [49].

Biyoseramik kaplamalar biriktirilmesi için plazma püskürtme yöntemleri biyomalzemelerin yüzey modifikasyonları tekniği olarak oldukça uygun bir yöntemdir. Dişçilik ve ortopedi alanlarında kullanılan implant malzemeleri yüzeylerinin HAp kaplaması uygulamalarında plazma püskürtme metodu yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla beraber elektrostatik spray biriktirme (EPD) yöntemi biyoaktif kalsiyum fosfat kaplamaların uygulanmasında kullanılmıştır [25].

## **2.5. Biyomalzemelerin Sert Seramik Malzemelerle Kaplanması ve Literatür Çalışmaları**

İmplantlarda kullanılan metal ve alaşımlarının aşınma, korozyon, oksidasyon dirençlerinin arttırılabilmesi sürtünme katsayısının düşürülmesive metal iyonizasyonun engellenmesi amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda özellikle metal iyonizasyonunu önlemek, bununla beraber metal bileşenlerin korozyon direncini arttırmak ve implant bileşenlerinin temas halinde olan parçalarının aşınma dayanımını arttırmak için çok daha düşük sürtünme katsayıları veren ultra ince kaplamalar üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [25,50,51]. Kaplamalarda genellikle seramik malzemeler sahip oldukları üstün biyouyumlulukları, çok düşük sürtünme katsayıları, yüksek sertlik ve elastikiyet modülleri gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Yüzey kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılan seramikler alümina ( $Al_2O_3$ ) Zirkonya ( $ZrO_2$ ), Zirkonya güçlendirilmiş alümina, alümina güçlendirilmiş Zirkonya, Silikon nitrür ( $Si_3N_4$ ), hidroksi apatittir. Ultra ince seramik kaplamalar optik, manyetik, elektronik, korozyondan korunma ve triboloji uygulamalarında, yıllardan beri kullanılmaktadır. Aşınma ve sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesi husunda üstün mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı nitrür esaslı sert seramik kaplamalar ileri mühendislik uygulamalarında özellikle tribolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitrür esaslı seramik kaplamalar titanyum nitrür (TiN), Zirkonyum Nitrür (ZrN) , titanyum–niyobyum-nitrür (TiNbN), Cr-N, Mo-N, Nb-N ve W-N örnek verilebilir. Genellikle geçiş metalleri kullanılmış olup TiN, ZrN ve CrN gibi tekli ve çoklu kaplama uygulamaları literatürde oldukça fazladır. Fakat biyomedikal alanda kullanılan implantların çoklu kaplanmasına dair çalışmalar azdır, ancak bu yönlü çalışmalara olan bilimsel ilgi son yıllarda giderek artmaktadır [52] .

### 2.5.1. Çoklu Tabakalı Kaplamalar

Birden fazla kaplama tabakalarının altlık malzeme üzerine tekrar eden (bilayer) ya da etmeyen tabakalarla biriktirilmesiyle oluşturulan ince film kaplamalara çok tabakalı kaplamalar diye tanımlanabilir. Bununla beraber çoklu tabakalı kaplamalara süper latis yapılarda denilmektedir. Çoklu tabakalı kaplamalar yapılmasının amacı birbirinden farklı özelliklere sahip kaplama tabakalarının özelliklerini kullanarak altlık malzeme yüzeyine arzu edilen özellikleri kazandırmaktır. Farklı tabakalar yüzeye farklı özellikler kazandırmak için kullanılırken, aşınma direncinin artırılması, oksidasyon ve korozyon direncinin artırılması tribolojik uygulamalarda çoklu tabakalı kaplamaların temel uygulanma nedenleri olarak gösterilebilir. Bu kaplamalarda uygulanan yüzeye paralel olan ara yüzeylerin sayısının çokluğu, çatlak oluşumuna engel olurken uygulanan hareketin farklı yere kaymasını, kaplama dayanıklılığının artmasını ve kaplamanın kırılğan bir yapıya sahip olmasına karşı engellemeler sağlayabilmektedir [53-55].

Çoklu tabakalarla kaplama uygulamalarının tek tabakalı kaplamaya göre oldukça belirgin üstünlükleri olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [53-55]. Bu uygulamalarda ara tabaka kullanımıyla altlık malzeme ve kaplama arasında iyi adhezyon sağlanır ve kaplama özelliklerinden altlık özelliklerine geçişte dereceli bir geçiş elde edilir [56-57]. Ayrıca çok sayıda tekrar eden ara tabakalar kullanımıyla yüzeydeki gerilmeler önlenir ve içyapıda meydana gelen çatlakların ilerlemesi engellenir. Farklı özelliklere sahip kaplama tabakalarının kullanımıyla da yüzeyde birbirinden farklı türde mekanik özelliklerin geliştirilmesi sağlanabilmektedir [58].

Tabaka sayısının artmasının sürtünme katsayılarını belirgin oranlarda düşürdüğü literatür araştırmalarında görülmüştür [59-62]. Ancak bunun için de optimum değerler vardır. Optimum değerlerin belirlenmesinde kaplama bileşenleri ve kaplama kalınlıkları etkili olmaktadır [56,58,63]. Aynı şekilde tabaka kalınlıklarının da tabaka sayısı ve malzeme bileşenleriyle orantılı olarak optimum seçilen değerleri vardır [58]. CrCN/CrN bileşimleri için optimum tabaka sayısı değerlerinin 3-13 tabaka aralığında olduğu literatür araştırmalarında görülmüştür [64,65].

Kalça ve diz implantları gözönüne alındığında; femur başına çoklu tabakalı kaplamalar yapılması ile vücut sıvısının tribokorozif etkisine sürekli maruz kalan metal yüzeyinin korozyon direnci artırılmaktadır [66]. Ayrıca çoklu tabakalı

kaplamalar ile enerji dağılım bölgeleri oluşturarak femur-polietilen bileşen arasındaki basınç kuvvetlerini indirgemiş olacaktır ve böylelikle de polietilen aşındırmasını azaltmış olacaktır [67]. Yapılan ANSYS analizleri sonucunda basınç kuvvetlerinin ve kayma gerilmelerinin kaplamanın etkisiyle azaldığı tesbit edilmiştir [68]. Ayrıca ara tabakalar sayesinde kaplama esnasında meydana gelen çatlakların ilerlemesi ve femurun yüzeyinin bozulmasını engellemektedir. Çoklu tabakalı kaplamalardan beklenen en önemli diğer sonuç ise femurda meydana gelen metal iyonizasyonundan kaynaklı metal geçişlerini durdurmaaktır. İstenilen özelliklerde yapılan başarılı kaplamalar tribolojik uygulamalarda oksidasyon direncinde olduğu kadar yüksek sertlik ve aşınma dayanımı, düşük sürtünme katsayısı ile iyi yapışma özellikleri göstermektedir. Yapılan çalışmalarda metal implant malzemelerinin yüzeylerinin kaplanması korozyon direncini artırdığı, aşınma dayanımlarını artırdığı ve metal iyon salınım seviyelerinin indirgenmesine yardımcı olduğu görülmüştür [69,71].

İmplant yüzeylerinin kaplanmasıyla ilgili yapılan çalışmalar implant malzemelerinin yüzeylerinin kaplanması; biyoaktif malzemeler olan cam seramikler ve HAp ile biyo inert seramik malzemelerle kaplanması olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Biyoaktif bileşenlerle implant yüzeylerinin kaplanması çalışmalarında yüzeyde kullanılan kaplama malzemesinin vücut sıvısıyla etkileşime girerek doku-implant arasında ki uyumluluğun geliştirilmesi hedeflenilmiştir. Biyo inert malzemelerle kaplama uygulamalarında ise aşınma, sürtünme ve vücut sıvısı içinde korozyon etkisine maruz kalan implant yüzeyinin bu etkilere karşı dayanım özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunlara ilaveten implantların antibakteriyel özellikler kazandırmak yada geliştirmek için biyomimetik yöntemle kaplama uygulamalarında yapılmıştır [71].

Mc Entire ve arkadaşları ortopedide kullanılan seramikler ve seramik kaplamalarla ilgili kapsamlı bir inceleme çalışması yapmışlardır [68]. Huang ve arkadaşları katodik ark biriktirme yöntemiyle silisyum levha ve Titanyum karbürler üzerine 1:1 kalınlık oranına sahip olacak şekilde çoklu tabakalı CrN/ZrN kaplamışlardır. Mekanik ve tribolojik özelliklerini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre yüzeyin sertlik ve tribolojik özelliklerinin bilayer periyodundan belirgin biçimde etkilendiklerini gözlemlemişlerdir. Mekanik özellikler ve mükemmel tribolojik davranış kombinasyonunu 30 nm bilayer kalınlığında elde etmişlerdir [72].

Yi ve arkadaşları, Ti6Al4V alaşımına çoklu tabakalı TiAlN filmi, kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma tekniğiyle kaplamışlardır. Çalışmaları sonucunda çizik testlerinin sonuçlarına göre çoklu tabakalı kaplamanın altlık malzemesine adhezyonu artırmış olduğunu tespit etmişlerdir [73].

R. Hubler ve arkadaşları 316-L çeliği femur implantına Ti/TiN, ZrN ve Cr/V ince film kaplama yapmışlardır. Yaptıkları stokiometrik, mikroyapı, aşınma dayanımı sertlik ve korozyon direnci testlerinde TiN kaplamanın femur implantlarında koruyucu film olarak diğer kaplamalara kıyasla kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [53].

Mohd Abdullah ve arkadaşları paslanmaz çelik üzerine çoklu tabakalı kaplama yapılmış malzemelerde metal iyonlarının salınımını inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında iki tabakalı altlık/Cr, üç tabakalı altlık/Cr/CrN, dört tabakalı altlık/Cr/CrN/CrCN/, çoklu tabakalı altlık/Cr/CrN/CrCN/CrN/ZrN ve yedi tabakalı altlık/Cr/CrN/CrCN/CrN/CrCN/CrN/ZrN numunelerini fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle kaplamalar uygulamışlardır. Yaptıkları 7 gün süreli metal salınım testinde metal iyonizasyonun belirgin bir biçimde azaldığını tespit etmişlerdir [60].

## **2.6. CoCrMo Alaşımlarının Yüzey Özelliklerini Geliştirme Çalışmaları**

Diz ve kalça implantlarında; sahip oldukları yüksek elastikiyet modülü, yüksek çekme dayanımı, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı gibi iyi mekanik özellikleriyle beraber biouyumlulukları nedeniyle femur bileşenlerinde CoCrMo alaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır [74,75]. Bu alaşımda bulunan krom mekanik ve kimyasal kararlı oksit tabakaları sayesinde implant yüzeyini korumaktadır. Yüksek korozyon dayanımı ve biouyumluluğuna rağmen bu alaşımlar düşük sürtünme özelliklerine sahiptirler. Bu nedenle yük altında sürtünmeli ortamda düşük aşınma dayanımı özelliği göstermektedirler. Bununla beraber Cr elementinin insan sağlığına en zararlı element olduğu da yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [65]. CoCrMo alaşımı femur bileşeninin simüle edilmiş vücut sıvısı incelemelerinde Co<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Cr<sup>+6</sup> ve CrO iyonlarına yüksek miktarlarda rastlanılmıştır ve bu iyonların belirli seviyelerin üzerine çıktığında toksit etkilerinin olduğu bildirilmiştir [78]. Bu iyonların ya da bileşiklerin salınımı sonrasında implantı saran dokuların içinde ve çevresinde birikerek hem dokulara zarar vererek hasta sağlığı

için tehlike oluşturmakta hem de bir süre sonunda implantın gevşemesine yol açarak başarısızlığına neden olmaktadır.

CoCrMo alaşımının yüzeyinin kaplanarak korozyon, aşınma dayanımlarının artırılması ve metal iyonizasyonu seviyelerinin indirgenilmesi amaçlı yapılan dikkat çeken çalışmaların kısa bir literatür özeti aşağıdaki paragraflarda verilmiştir.

Jia Liu ve arkadaşları CoCrMo alaşımının yüzeyini elmas benzeri karbon (DLC) ile filtreli vakum katodik ark tekniğiyle kaplamışlardır. Kapladıkları alaşımın elektrokimyasal hücre entegreli lineer karşılıklı pin-on-plate tribometresinde dana serumu ortamı içinde ve %0,9 NaCl çözeltisi içinde tribokorozyon davranışını incelemişlerdir. DLC tabakası üzerinde absorbe edilen protein tabakasının aşınmayı ve metal iyonizasyonunu indirgediğini ve CoCrMo alaşımının tribokorozyon dayanımını artırdığını gözlemlemişlerdir [77]. CoCrMo alaşımının yüzeyinin DLC kaplanmasıyla ilgili bir başka çalışmayı T.F. Zhang ve arkadaşları Nitrülenmiş CoCrMo alaşımı yüzeyinde DLC film kaplamanın fosfat tamponlu çözelti içindeki kararlılığını inceleyerek bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. CoCrMo alaşımını öncelikle yüksek frekans düşük voltaj plazma daldırması yoluyla nitrülenmiş ardından manyetik filtreli vakum ark tekniğiyle DLC kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Nitrülenmiş ve DLC kaplanmış alaşımın yüzey sertliği ve aşınma dayanımının işlenmemiş CoCrMo alaşımından oldukça yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Bunun yanında fosfat tamponlu çözelti içinde 30 gün bekletilen yüzeyi nitrülenmiş kaplanmış ve nitrülenmeden kaplanmış alaşımın arasında bir fark görememişlerdir. Ancak nitrülenmiş alaşımın adezyon ve korozyon dayanımında nitrürün çözülmesi sonucunda azalma meydana gelmiştir [78]. Tan Di ve arkadaşları ise CoCrMo alaşımının aşınma dayanımını artırmak amaçlı alaşımın yüzeyini Ti katkılı DLC ve W katkılı DLC ile kaplamışlardır. Aşınma deneyleri sonucunda kaplanmamış, Ti katkılı DLC kaplanmış ve W katkılı DLC kaplanmış numuneler için sırasıyla  $15.25 \times 10^{-6}$ ,  $0.76 \times 10^{-6}$ ,  $0.19 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$  değerlerini elde etmişlerdir. Kaplama yapılmış numunelerin kaplanmamış alaşıma oranla oldukça düşük aşınma oranları ve sürtünme katsayıları verdiğini gözlemlemişlerdir [79].

C.E. Canto ve arkadaşları, CoCrMo altlık malzeme üzerine TiAlPtN/TiAlN/TiAl çoklu tabakaları reaktif manyetik sıçratma fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle kaplamışlardır ve aynı kalınlıkta kaplanmamış malzemenin, tek tabaka TiAlPtN ile kaplanmış numunenin tribokorozyon dayanımını

karşılaştırmalı çalışmışlardır. Tribokorozyon testlerini simüle edilmiş vücut sıvısı ortamlı pin-on-disk tribometresinde gerçekleştirmişlerdir. Ortalama 145 nm kalınlıkta TiAlPtN nano katmanlarına sahip 10 adet TiAlPtN/TiAlN periyotlu kaplamanın CoCrMo alaşımı ve diğer kaplanmış bileşimlere kıyasla en yüksek tribokorozyon dayanımına sahip olduğu sonucunu elde etmişlerdir [80].

B. Alemon ve arkadaşları CoCrMo altlık üzerine altlığa iyi adhezyon sağlaması için öncelikle TiAlV tabakasını ardından 9 periyot sayısında CN/TiAlCN ara tabakasını ve en üst yüzeye de CN tabakasını DC ve RF manyetik sıçratma tekniğiyle çoklu tabakalı olarak kaplamışlardır. Kaplamaların tribokorozyon etkilerini incelemek amacıyla simüle vücut sıvısı içeren sığır serumu ortamında gerçekleştirdikleri tribokorozyon testleri sonucunda açık devre potansiyolu ölçümleri sonucunda çok iyi değerler elde etmişlerdir. Aynı zamanda hem sürtünme katsayılarının hemde aşınma oranlarının belirgin biçimde düştüğü sonucuna varmışlardır. İndüktif çiftli plazma sonuçları, çoklu tabakalı kaplamanın metal iyon salınımlarını etkin biçimde engellediğini göstermiştir [61].

Chen ve arkadaşları CoCrMo altlık üzerine Ti ara tabakalı Ti-O kaplamışlardır. Çalışmalarında Ti ara tabakasının ve Ti-O üst yüzeyinin kaplama kalınlıklarını değiştirerek kalınlık değişiminin yüzeyin adhezyon ve korozyon özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Testler sonucunda Ti ara tabakasının kullanımının Ti-O adhezyonunu artırdığını ve kalınlığın artmasıyla da adhezyon etkisinin arttığını gözlemlemişlerdir. 10 nm kalınlığındaki Ti ara tabakaya sahip 30 nm kalınlığındaki Ti-O kaplamalı numunenin en iyi adhezyon sonuçları verdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca yüzeye Ti-O kaplamanın alaşımın korozyon direncini oldukça artırdığını tespit etmişlerdir. Böylelikle bu yöntemle ve bu bileşenle kaplanmış CoCrMo alaşımının kardiyovasküler stentlerin yüzey modifikasyonunda kullanılabileceğini önermişlerdir [81]. Dhong Xie ve arkadaşları ise CoCrMo altlık malzemesi üzerine HIPIMS (yüksek güçte manyetik sıçratma ) tekniğiyle 300 nm ve 45 nm kalınlıklarda TiO<sub>2</sub> filmleri kaplamışlardır. Levha numuneler üzerine çevrimli yükleme yapmak için bir konsol rezonans yöntemi geliştirmişler ve böylelikle TiO<sub>2</sub> filminin yorulma ömrünü belirlemeye çalışmışlardır. Aynı zamanda potansiyodinamik polarizasyon testleri de yaparak korozyon dayanımını da çalışmışlardır. Çevrimli yorulma testi sonuçlarında her iki kalınlıktaki numunelerde de 200 MPa maksimum gerilme değeriyle 1.08 x 10<sup>7</sup> çevrim sonrası hiçbir çatlak, delaminasyon ya da soyulma gözlemlenmemişlerdir. Ancak ince filmlerin kalın

filmlere kıyasla daha iyi yorulma dayanımı gösterdikleri gözlemlenmiştir. 45 nm kalınlığındaki filmlerin uygulanan yorulma testi sonrasında da bozunma göstermedikleri korozyon testlerinde belirlemişlerdir. [82].

C. Balagna ve arkadaşları CoCrMo biomalzemesinden metal salınımını indirmek ve polietilen aşınmasını azaltmak amacıyla alaşım yüzeyini düşük ve yüksek karbon içeriğine sahip tantal karbürlerle ayrı ayrı ve bir de saf tantal ile ergimiş tuzlar içinde ısıtma işlemiyle kaplamışlardır. Çalışmaları sonucunda uygulanan yüzey işleminin numunelerin sertliğini işlenmemişe oranla iki kat artırdığını ve aşınma dayanımını belirgin biçimde artırdığını tespit etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda düşük karbon içeriğine sahip çoklu tabakalı kaplamanın çoklu tabakalı yapısı sayesinde en yüksek dayanım değerlerine sahip oldukları sonucuna varmışlardır [83].

D. Dumitriu La Grange ve arkadaşları katodik ark yöntemiyle biriktirilmiş Nb-Ti-N kaplamaların tribolojik davranışlarına Nb etkisini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. CoCrMo altlık malzemeler üzerine ağırlıkça %70- %30 ve %50- %50 Ti:Nb oranları içeren iki ayrı TiNb kaplama yapmışlar ve kıyaslama için aynı alaşımı bir de TiN ile kaplamışlardır. Hem kalça simülatöründe ve hemde pin-on-disk cihazında aşınma testlerini karşı malzeme olarak UHMWPE kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaları sonucunda Nb makropartikülerinin uzun dönemli çevrimli yüklerde debris oluşumuna neden olan kaplamada süreksizlikler yarattığını belirlemişlerdir. Sökülmüş implantlardan yapılan çalışmalarda polietilenle eklemlenmiş TiN kaplanmış femur başlarının Nb damlacıklarıyla kontaminasyonun kaplamaların kohezyonunu olumsuz yönde etkilediği ve TiN kaplamaların in-vivo ortamda aşınmalarına neden olan faktör olduğu belirlenmiştir [84].

Jay R. Goldberg ve arkadaşları CoCrMo ve Ti6Al4V biomalzemelerinin yüzeyinde kırılma esnasında ve yeniden pasifleşme sırasında oksit filmleri oluşumu davranışının etkilerini bir nitrik asitle pasifleştirilmiş grupta ve bir de TiN/AlN kaplamalı grupta incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda TiN/AlN kaplamasının CoCrMo ve Ti6Al4V'dan yüksek sertliğe ve elastikiyet modülüne sahip olduğunu belirlemişlerdir. Kaplamanın kırılmaya çok daha az duyarlı olduğunu yüksek ara yüzey adezyon dayanımına sahip olduğunu ve iyonik difüzyona karşı alaşımların yüzey oksitlerinden çok daha iyi bir bariyer olduğu sonucuna ulaşmışlardır [85]. Türkan ve arkadaşları ise CoCrMo biomalzemesinin yüzeyini TiN ile fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle kaplamışlardır. Kaplamanın karakterizasyonu ile birlikte



simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde bekleterek kaplamanın metal iyonizasyonuna etkilerini gözlemlemişlerdir. Çalışmaları sonucunda yüzeyin TiN ile kaplanmasının metal iyonizasyonunu belirgin bir biçimde düşürdüğünü tespit etmişlerdir. [86].

CoCrMo altlık malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek için uygulanmış yöntemlerden birisi de iyon implantasyonudur. Bu yöntemde alaşımın yüzeyine Nitrojen, karbon ya da çeşitli oranlarda bu elementlerin bileşimini içeren bileşikler çeşitli yöntemlerle uygulanır. Bu alanda yapılan bazı çalışmalarla CoCrMo biomalzemesinin korozyon dayanımı artırılmış, metal iyonizasyonu seviyeleri indirgenmiştir [87-89].

## 2.7. Çalışmanın Literatürdeki Yeri ve Önemi

İlgili literatür taramalarında CoCrMo altlık bio malzemesinin yüzeyinin CrN/CrCN/TaN kaplama mimarisi ile kaplanması çalışmasının yapılmadığı ve yapılmasının olumlu sonuçlar vereceği düşünülmektedir. Seçilen kaplama bileşenlerinin seçim nedenleri aşağıda ki paragraflarda anlatılmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada implant metal malzemesi olarak diz ve kalça artroplastisi uygulamalarında yaygın kullanım alanı olan ve ülkemiz implant üreticilerinin de yaygın olarak kullandığı ASTM F-75 CoCrMo alaşımı, bu alaşımın özelliklerinin geliştirilmesinin yerli medikal sanayiine yapacağı katkılar düşünülerek seçilmiştir. Alaşımın kimyasal bileşimi ve sahip olduğu mekanik özellikler aşağıda Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. ASTM F-75 CoCrMo alaşımının kimyasal bileşenleri.

Element	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S	N	Al	Ti	B	Co
Ağ.%	27-30	5-7	<0.5	<0.75	<0.35	<1	<1	<0.2	<0.02	<0.01	<0.25	<0.1	<0.1	<0.01	balans

Alaşımın çoklu tabakalar halinde kaplanması prosesi için ara tabaka bileşenleri olarak literatür araştırmalarında sağladığı üstün özelliklerden dolayı CrN/CrCN periyodu seçilmiştir. Özellikle demir olmayan metal takımların yüzeylerinin CrN ile kaplanmasının takım aşınma özelliklerini geliştirdiği görülmüştür [90]. Ayrıca yapılan deneysel çalışmalarda CrN kaplamanın abrasif

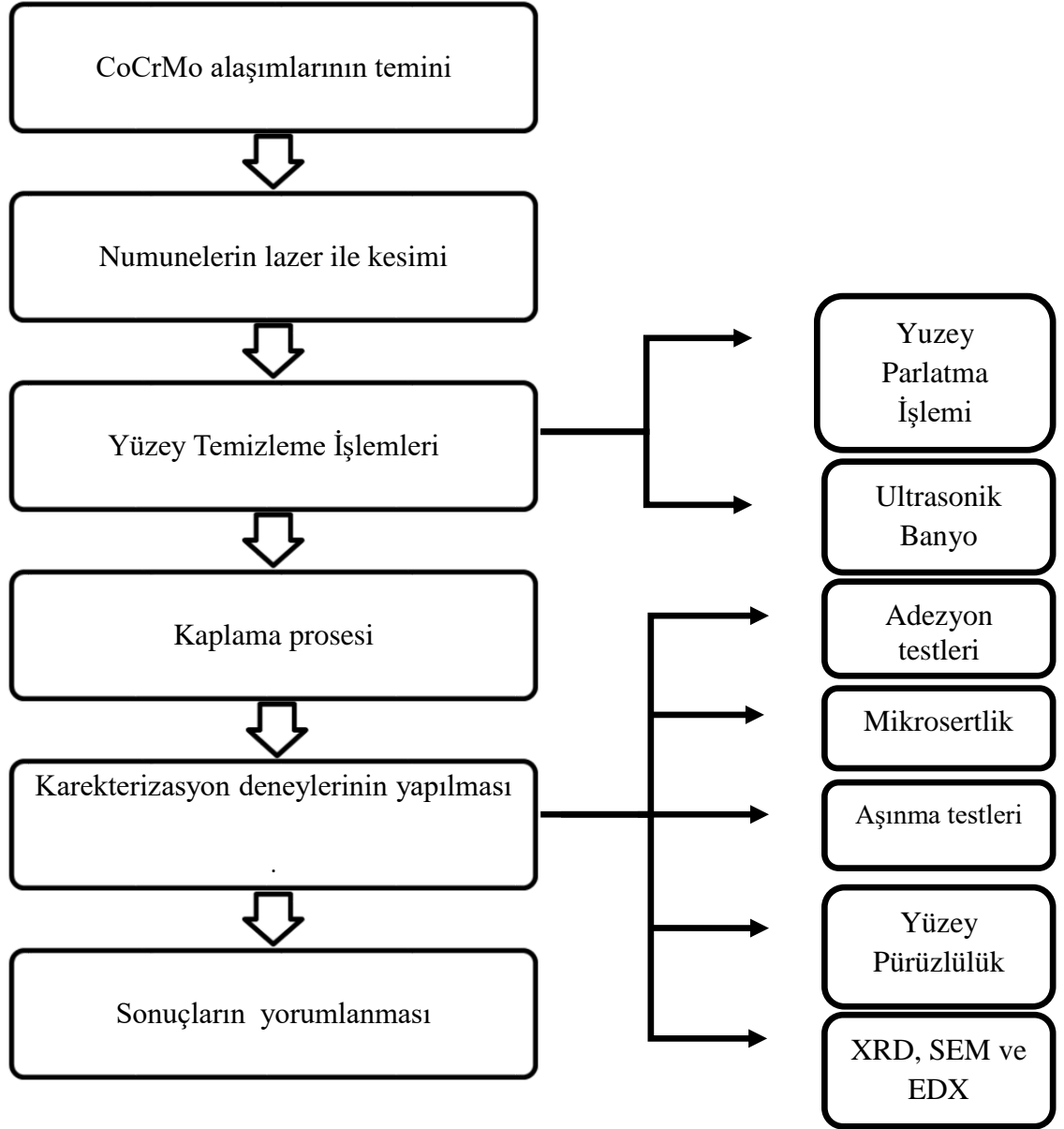
aşınma direncini artırdığı da belirlenilmiştir [91]. Michalczewski ve ark. yaptıkları deneysel çalışmalarda CrN kaplamanın yağlı kayma testinde aşınma dayanımını belirgin bir biçimde artırdığını görmüşlerdir [92]. Ayrıca CrN'ün yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu da bildirilmiştir [93]. CrN korozyon ve oksidasyona karşı sahip olduğu yüksek dayanımıyla muhteşem tribolojik özellikler sağladığından koruyucu kaplama olarak yaygın kullanım alanı vardır [94-95]. CrN'e belirli oranlarda C ilavesinin iç gerilmeleri düşürdüğü, sertliği artırdığı ve aşınma dayanımını artırdığı yapılan çalışmalarda görülmüştür [65,96]. CrN ve CrCN biomedikal uygulamalarda ara tabaka olarak kullanılmaları halinde CoCrMo altlıkla uyumlu olduğu, 1-100 mikronmetre arasında değişen tabaka kalınlıklarında, düşük sürtünme katsayıları, indirgenmiş aşınma ve aşınma debrisleri üretimi sağladıkları görülmüştür [58]. Bununla beraber bu kaplama periyodunun metal iyonizasyonunun indirgenmesine ciddi katkıları olduğu bildirilmiştir [61]. Bu periyoda sahip ara tabakalı kaplamalarda kalınlık oranları 1:1 için optimum sonuçlar elde edilmiştir [54].

Tantal metali sahip olduğu mükemmel biouyumluluğu, in vivo ortamdaki mükemmel kimyasal inertliği, soy metallerle kıyaslanabilecek derecede korozyon dayanımı gibi özelliklerinin yanında hücre adhezyonu, hücre çoğalması ve türleşmesi için uygunluğu onun biomalzeme olarak kullanımını oldukça cazip hale getirmektedir. Bununla beraber in vitro ortamda; subkondral kemiğine benzer yapıdadır, geleneksel implant malzemelerinden düşük elastik modülüne sahiptir, yorulma dayanımı ve malzeme ömrü ise süngerimsi kemikten, dondurulmuş kemikten, kompozit kalsiyum tuz pastalarından ya da seramik tanelerinden çok daha büyüktür. Sahip olduğu bütün bu üstün özellikleri nedeniyle bu metalin ve çeşitli oksitli, nitrürlü, karbürlü bileşenlerinin biomalzeme alanında kullanımı artmaktadır ve kullanımına yönelik bilimsel araştırmalar devam etmektedir. Tantal metalinin klinik uygulamalardaki kullanımı 1940'lı yıllara kadar dayanmaktadır. O dönemlerde radyopak kemik işaretleyici, kalp pili elektrodu olarak, kranioplasti plağı, dikiş telleri olarak kullanılmıştır. Sonraları spongenöz kemiğe benzer olarak poroz yapıda imal edilerek (Trabecular Metal ) çeşitli implantlarda kullanılmıştır [97]. Gelişen mühendislik ve malzeme işleme teknolojileri sayesinde bu metalin kullanımı daha da yaygınlaşmış ve gittikçe de yaygınlaşmaktadır. Günümüzde Ta ve çeşitli bileşenleri sahip oldukları hemouyumluluk nedeniyle kardiyak ve vasküler cihazlarda kullanılmaktadır [83,98]. Bununla beraber sahip oldukları düşük sürtünme

katsayıları, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı, yüksek sertlik gibi özellikleri nedeniyle biomalzemelerin yüzeyleri de dâhil olmak üzere çok yaygın bir alanda koruyucu film tabakası olarak kullanılmaktadırlar. TaN seramiği yüksek aşınma dayanımına, yüksek sertliğe ve en önemlisi de yüksek korozyon direncine sahip olması nedeniyle biomedikal uygulamaları için araştırılmış bu araştırmalar sonucunda iyi sonuçlar elde edilmiştir [99-103]. Tüm bu belirtilen özellikleri gözönünde bulundurularak TaN çalışmada yüzey kaplama bileşeni olarak seçilmiştir. Bu tez çalışmasında belirtilen amaçlara ulaşabilmek için yukarıda seçilme nedeni açıklanan CoCrMo altlık malzeme üzerine, yine yukarıda belirtilen CrN/CrCN periyoduna sahip ara tabakaları kullanılarak en üst yüzeyde 2,5 µm kalınlığında TaN kullanarak kaplama yapılması planlanmaktadır. Yapılan yüzey kaplaması prosesinden optimum sonuçlar elde edebilmek için tabaka sayısı ve tabaka kalınlıklarında değişiklikler yapılacaktır. Biomalzeme olarak yaygın kullanım alanına sahip olan ASTM F-75 CoCrMo alaşımının yüzeyine yapılan ultra ince çok tabakalı kaplamaların, alaşımın tribo-korozif dayanımına ve mekanik özelliklerine etkileri incelenecektir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

CoCrMo altlık üzerine farklı kaplama sayısı yapılarak kaplamanın, mekanik ve tribolojik özellikler üzerinde etkisini incelediğimiz bu tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmalar ve karakterizasyon deneyleri aşağıda Şekil 3.1’de verilen akış şemasına göre yapılmıştır.



Şekil 3. 1. Deneylerin akış şeması.

### 3.2. Materyal

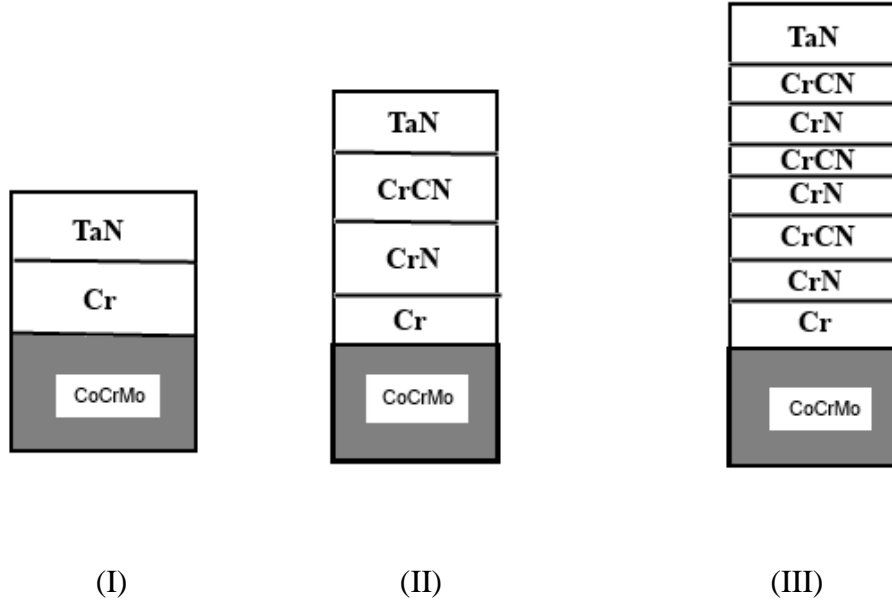
Deneyleerde altlık malzeme olarak kullanılan ASTM F-75 CoCrMo malzemesi implant üretimi yapan Ottoman Aş. Firmasından temin edilmiştir. Alınan altlık malzemesi kaplama cihazına uygun hale gelmesi için 20x20 mm boyutlarında lazer kesim ile 30 adet kesim yapılmıştır. Herbir altlık malzemesinin kalınlığı sabit ve 2,5 mm dir. Kesim yapılan tüm altlık malzemeler metalografik yüzey parlatma işlemine tabi tutulmuştur. CoCrMo kimyasal bileşiminden kaynaklı çok sert bir alaşımdır. Bu nedenle zımparalama işlemi 120 SiC zımparadan başlatılmıştır ve daha sonra sırasıyla 240, 400, 600, 1000 ve 1200 SiC ile zımparalanmıştır. Zımparalama işlemi tamamlandıktan sonra 0.3 ve 0.6 µm elmas süspansiyonlarda cuha ile parlatılmıştır. Metalografik işlemleri tamamlanan numuneler 15 dakika ultrasonik banyoda asetonda bekletilmiştir. Sonra bol su ile yıkanmış ve son olarak 10 dakika alkolde bekletilmiştir. Tüm yüzeyler temizlenerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Numunelerin yüzey temizleme işlemi tamamlandıktan sonraki hali Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Numunelerin yüzey temizleme işleminden önceki hali.

### 3.3. Yöntem

CoCrMo altlık numune üzerine çok tabakalı sert seramik kaplamalar yaparak kaplamanın mekanik ve tribolojik özellikler üzerindeki etkilerini incelediğimiz deneysel çalışmada tabaka sayısının değiştirilerek üç farklı deney yapılmıştır. İlk çalışma için CoCrMo altlık üzerine adezyon özelliği iyi olan Cr kaplama yapılmıştır. Cr kaplamadan sonra TaN kaplama yapılmış olup bu kaplamanın toplam tabaka sayısı ikidir ve R1 deneyi olarak adlandırılmıştır. İkinci deneyde ise aynı kalınlıkta Cr kaplama üzerine CrN/CrCN bilayerını ara tabaka olarak kullanılarak kaplama yapılmış ve en üst tabaka olarakta yine TaN tabakası kaplanarak toplam 4 tabaka sayısına sahip kaplama elde edilmiştir ve R2 deneyi olarak adlandırılmıştır. Son olarak üçüncü deneyde de Cr kaplama üzerine 3 adet CrN/CrCN bilayer kaplama yapılmış olup en üst tabaka yine TaN kaplamala olmak üzere toplam 8 tabakalı kaplama yapılmış olup R3 deneyi olarak adlandırılmıştır. Numunelerin kaplama mimarileri aşağıda Şekil 3.3.'de verilmiştir. Numunelerin kaplama mimarisi ve kalınlıklarıyla kodlaması Çizelge 3.1.'de verilmiştir.



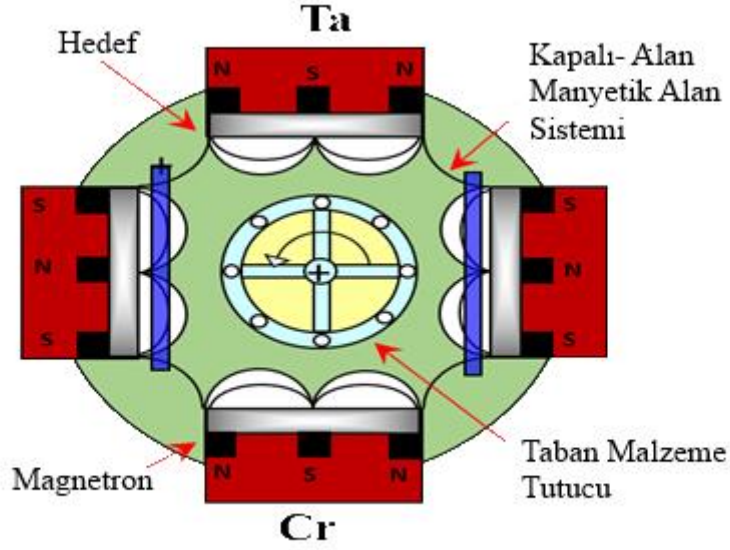
Şekil 3. 3. Numunelerin kaplama mimarisi. I) 2 tabakalı kaplama II) 4 tabakalı kaplama III) 8 tabakalı kaplama.

Çizelge 3.1. Numunelerin kaplama mimarisi ve kalınlıkları.

Tabaka	R1 Deneyi	R2 Deneyi	R3 Deneyi
1.Tabaka	Cr	Cr	Cr
2.Tabaka	TaN	CrN	CrN
3.Tabaka	-	CrCN	CrCN
4.Tabaka	-	TaN	CrN
5.Tabaka	-	-	CrCN
6.Tabaka	-	-	CrN
7.Tabaka	-	-	CrCN
8. Tabaka	-	-	TaN
Toplam kaplama kalınlığı	1,5 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	3,6 $\mu\text{m}$

### 3.3.1. Yüzey Kaplama İşlemleri

Kaplama işlemi Erzurum Atatürk Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma cihazında (Teer Coating Ltd.) gerçekleştirilmiştir. Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma (CFUBMS) sisteminde yapılacak olan kaplamanın özelliğine göre iki veya daha fazla manyetik alan vardır. CFUBMS sistemlerinin manyetik alan sayısının birden fazla olması çok tabakalı yapılara sahip kaplamaların hem kaplama/tabana malzeme ara yüzeyi, hem de kaplama yüzey özelliklerinin optimize edilebilmesinde imkân sağlamaktadır. Bu nedenle Atatürk Üniversitesinde bulunan dört adet manyetik alana sahip Şekil 3.4.'de şematik olarak gösterilmiş olan CFUBMS sistemi tercih edilmiştir. Kaplama proses parametreleri literatürden faydalanılarak belirlenmiş ve optimizasyonu ise Taguchi yöntemine kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3. 4. Kaplama cihazının şematik gösterimi (CFUBMS).

Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma (CFUBMS) yöntemi ile yapılan kaplamada iyonlaşma için argon gazı kullanılmıştır. İyonlaşma prosesi 800 Volt taban malzeme geriliminde, 0.33 Pa çalışma basıncında 25 dakika süre ile yapılmıştır. Cihazın dört hedefi olup yapılacak kaplama sırasına göre hedefler yerleştirilmiştir. Kaplamanın sağlıklı olması için tüm hedefler kaplama prosesi öncesinde argon gazı ile temizlenmiştir. İstenilen kaplama kalınlıklarının elde edilmesinde literatür taraması ve bir ön optimizasyon işlemi yapılmıştır. Daha sonra asıl kaplamalar yapılabilmesi için taban malzemesi olan CoCrMo altlık cihazın merkezine yerleştirilmiş hedeflere ise Ta ve Cr hedefler yerleştirilmiştir. Cihazın geri kalan hedefleri boş bırakılmıştır. Cr filminin kaplanması için taban malzemeye -150 V negatif gerilim uygulanılmış, 0.33 Pa basınç altında, Cr hedefe 4 A akım uygulanarak kaplamalar 3 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. CrCN filmlerinin biriktirilmesi için -150 V taban malzeme negatif gerilimi uygulanılmış 0.33 Pa kaplama basıncında ve 4 A Cr hedef akımında gerçekleştirilmiştir. Üç bileşenli CrCN filminin elde edilebilmesi için manyetik alan içerisine 14 sccm (standart dakika başına gaz akışı) miktarında N<sub>2</sub> gazı verilerek Azot 5 sccm miktarında C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gazı ilave edilerek C elementinin film tabakasına eklenmesi sağlanılmıştır. CrCN kaplaması 10 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. CrN filmlerinin biriktirilmesi için ise; taban malzeme negatif gerilimi -100V, Cr hedef akımı 4 A, kaplama basıncı 0.33 Pa olarak ayarlanılmış ve ortama 14 sccm miktarında N<sub>2</sub> gazı verilmiştir. CrN film



tabakası kaplaması 10 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Kaplama mimarisinin en üst bileşeni olan TaN kaplamalar için taban malzemeye -100 V gerilim uygulanmış olup, Ta hedef akımı 4 A ve ortama ilave edilen N<sub>2</sub> gazı miktarında 14 sccm olarak hesaplanıp toplam 800 dakika süreyle kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bütün kaplama kaplama prosesinde kullanılan parametreler Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kaplama parametreleri.

Yapılan İşlem	Uygulanan Gerilim (V)	Uygulanan Akım (A)	Süre (dk)	Kaplama Basıncı (P)
İyon Temizleme	-800	4	25	0.33
Cr Ara Tabaka Kaplama	-150	4	3	0.33
CrCN Tabaka Kaplama	-150	4	10	0.33
CrN Tabaka Kaplama	-100	4	10	0.33
TaN Tabaka Kaplama	-100	4	800	0.33

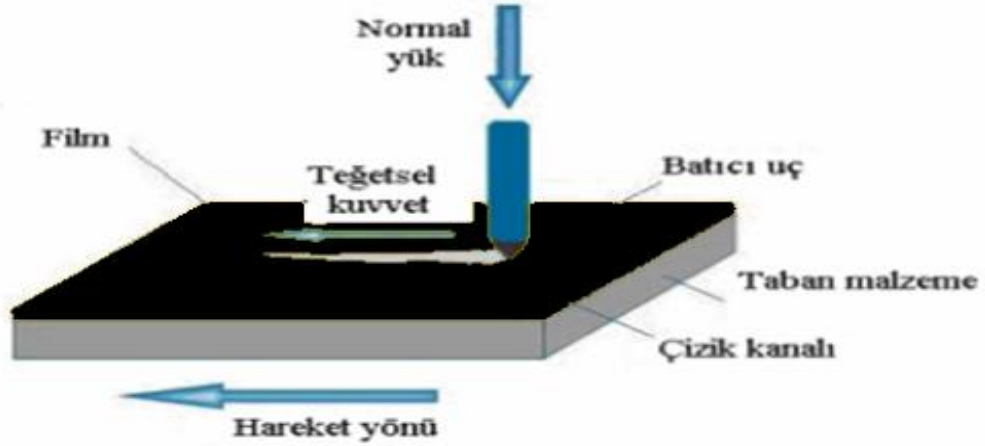
### 3.3.2. Adezyon (çizik) Testleri

Çizik testleri altlık malzemeler üzerine yapılan kaplamaların yüzey tutunurluluklarını yani altlık ile kaplama arasındaki bağın kuvvetini hesaplar. Aynı zamanda sürtünme katsayısını, kalınlığı ve hata türü gibi bilgileride vermektedir. Kaplamaların adezyon özelliklerinin belirlenebilmesi için Atatürk Üniversitesi laboratuvarında bulunan Revetestmicro scratch testi cihazı kullanılarak çizik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizik testinde kullanılan parametreler Çizelge 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.5'de ise çizik deneyinin uygulandığı şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.3.Çizik testi parametreleri.

Çizik Parametreleri			
Parametreler	Değer	Cihaz	
Başlama yükü (N)	0.2	Türü	Rockwell
İlerleme hızı (N/s)	10	Tip	Q-228
Çizme hızı (mm/dak)	10	Baticı uç	Elmas

Numune cihaz üzerine sabitlendikten sonra 228 µm çapında Rockwell-C elmas batıcı ucuna 0.2 N ile başlanıp 10 mm/dak. Kayma ilerleme hızında, 10 N/s artış oranında lineer olarak artan kuvvet uygulanmıştır. Çizik deformasyonu modlarının uygulanan kuvvetle ilişkilendirilebilmesi ve gözlemlenebilmesi cihaza monte edilen 20x ve 50x büyütme oranına sahip optik görüntüleme mikroskobu ile görüntüler alınmıştır.



Şekil 3. 5. Çizik testinin şematik gösterimi.

### 3.3.3. Mikrosertlik Testleri

Kaplamaların mikrosertliklerinin ölçümleri, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Şekil 3.6.'da görüntüsü verilmiş olan mikrosertlik cihazı (Buehler Micromet 2001) kullanılarak yapılmıştır. Cihaz 172°30' yüz açılı Knoop elmas piramit uca sahip olup, 25 gf'lık bir yükleme ile filme statik yük uygulamaktadır. Yükleme ile elmas piramit uc yüzey üzerinde deformasyon izi bırakmaktadır. Oluşan iz;

$HK=14,229 \cdot P/L^2$  formülünde yerine konularak sertlik knoop cinsinden hesaplanmıştır.

HK; Knoop Sertliği,

P; Yük,

L; Köşegen uzunluklarının ortalaması

Her numune için 5 ölçüm değeri alınmış ve bir numunenin sertlik değeri bu 5 ölçümün aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Alınan değerler Knoop sertlik

(HK) değeri olarak hesaplanıp bu değerler Vickers eşdeğeri alınarak son olarak GPa cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3. 6. Buehler micromet marka mikrosertlik cihazı.

### 3.3.4. Aşınma Deneyleri

Pin-on-disk testi kinetik sürtünme ve aşınmanın ölçülmesinde kolay ve hızlı bir yöntem olup sert kaplamaların malzeme karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılır. Test atmosfer ya da malzemenin çalışma ortamını simüle eden bir çözelti ortamında gerçekleştirilir. Sürtünme katsayısı ve malzemenin aşınma oranı disk üzerindeki pin testi ile incelenir. Sürtünme katsayısı uygulanan normal kuvvet ile teğetsel kuvvet arasındaki oran kadar izlenir ve kayma mesafesine karşı çizilir. Malzemenin aşınma oranı da aşınma hattında ki kalan kaplamanın ölçülmesi ile hesaplanır.

Çok tabakalı kaplamaların tribolojik özelliklerini incelemek için, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Laboratuvarında bulunan bilgisayar kontrollü Teer POD marka pin-on-disk cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.7’de deneylerin yapıldığı pin-on-disk tipi aşınma cihazı verilmiştir. Deneyler kayma kontakta bulunan 6.25 mm çapındaki alümina ( $Al_2O_3$ ) top ile 25 °C sıcaklıkta %45 nemlilikte atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Pinin kayma hızı 10cm/s olup 1N luk yük 60 Hertz

frekansla uygulanmıştır. Durdurma manuel olarak yapılmış olup aşınma mesafesi 30 metre olarak alınmıştır. Deneylede kullanılan parametreler aşağıda Çizelge 3.4. parametreler sabit tutulurken aşındırma yarıçapı değiştirilmiştir. Aşınma deneyleri sırasında hesaplanan sürtünme kuvvetleri, algılayıcı aracılığı ile bilgisayar ortamına atılmış ve elde edilen sürtünme katsayılarının grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 3. 7. Tribolojik testlerin yapıldığı aşınma cihazı.

Çizelge 3.4. Aşınma deneylerinde kullanılan parametreler.

Aşınma Cihazı		Pin	
Parametreler	Değer	Tip	
Doğrusal Hız (cm/s)	10	Top	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Normal Yük (N)	1	Cap (mm)	6.25
Durdurma Şartları (m)	30		
Frekans (Hz)	60		

### 3.3.5. Yüzey Pürüzlülüğü Deneyleri

Farklı tabaka sayısına ve kalınlıklarına sahip olan ve farklı parametrelerle biriktirilen ince filmelerin yüzey pürüzlülüklerinin incelenmesi için İnönü Üniversitesi Makine Mühendisliği Laboratuvarında bulunan 0.01-0.04  $\mu\text{m}$  ölçüm hassasiyetine sahip yüzey pürüzlülüğü test cihazı (TIME TR 200) kullanılmıştır. Şekil 3.8’de kullanılan yüzey pürüzlülüğü cihazının görüntüsü verilmiştir. Ölçümler yapılırken 0.8 mm uzunluğunda kısa adımlar seçilerek her bir numuneden 4 adet ölçüm yapılarak daha sonra bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3. 8. Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinin yapıldığı cihaz.

### 3.3.6. SEM İncelemeleri

CoCrMo altlık üzerine yapılan çok tabakalı kaplamaların mikro yapılarının, kalınlıklarının, çizik ve aşınma testleri sonucu ince seramik filmlerde meydana gelen aşınma izlerinin incelemeleri İnönü üniversitesinde bulunan Leo marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9’da kullanılan taramalı elektron mikroskobunun fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3. 9. İncelemelerin yapıldığı taramalı elektron mikroskobu.

Yapılan kaplamaların morfolojisinin incelenmesiyle değişen büyütme oranlarında tüm kaplamaların yüzeylerinden SEM görüntüleri alınmıştır. Biriktirilen filmlerin gerek yapısal büyüme şekillerinin incelenebilmesi, gerekse de kalınlıklarının analizi için numunelerden enine kesitte görüntüler alınmıştır. Yine film yüzeylerinde meydana gelen kristal yapı ve fazların analizi için de aynı cihaz da numuneler üzerinde belirli noktalardan EDX analizleri yapılmıştır.

### 3.3.7. XRD İncelemeleri

CoCrMo altlık üzerine yapılan çok tabakalı kaplama filmlerinin kristalografik yönlenmelerinin incelenmesi ve oluşan fazların analizi için Şekil 3.10'de gösterilen Malatya İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan XRD cihazı (Rigaku) kullanılmıştır. Analizler  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$  dalga boyunda  $2\theta= 3-80^\circ$  dönme açısı aralığında  $2.0^\circ \text{ dak}^{-1}$  derece tarama hızında gerçekleştirilmiştir ve elde edilen grafikler bilgisayara yüklenmiştir.



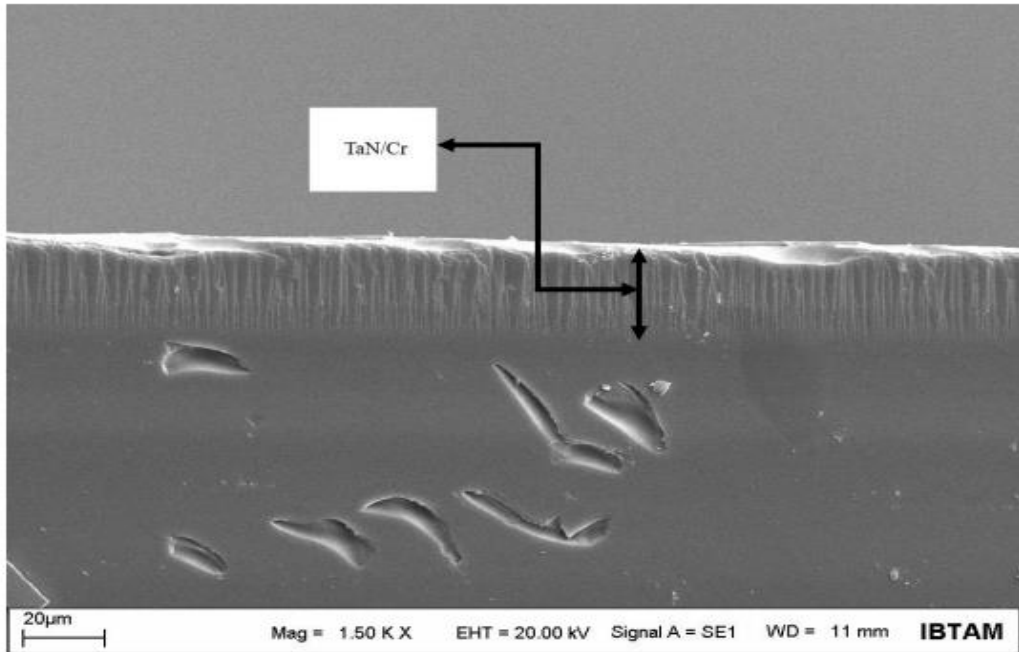
**Şekil 3. 10.** Faz analizlerinin yapıldığı XRD cihazı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Kaplamaların Morfolojisi ve Kalınlıkları

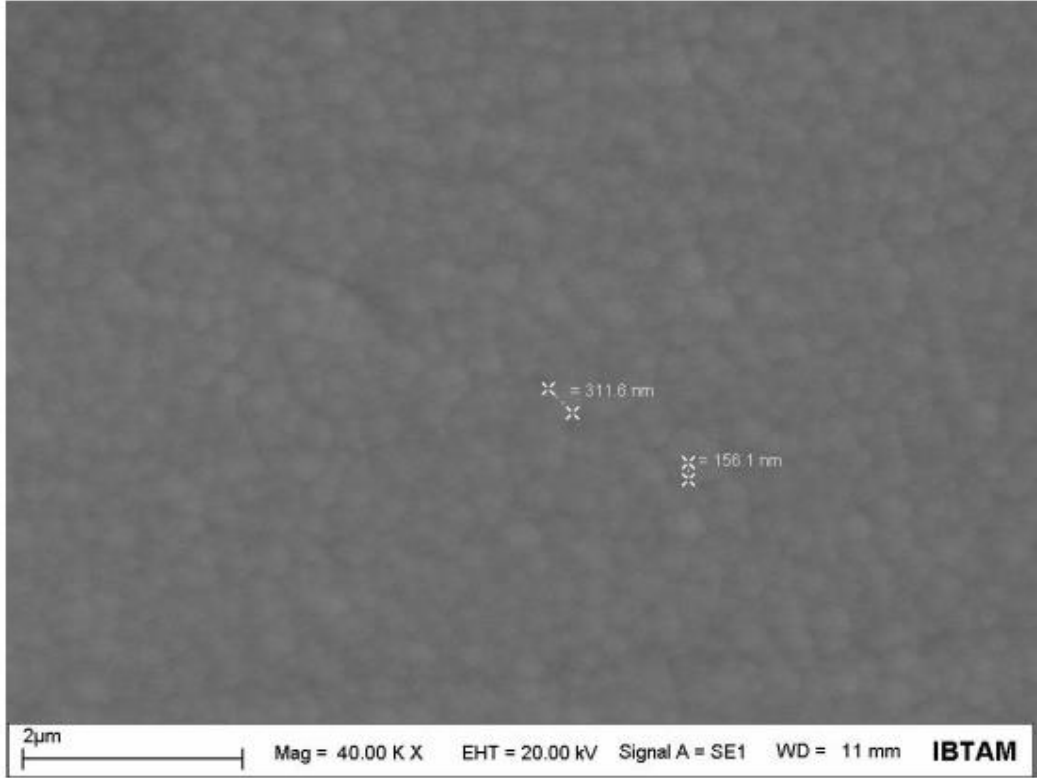
CoCrMo altlık üzerine manyetik alanda sıçratma yöntemi ile çok tabakalı kaplama yapmış olduğumuz çalışmada oluşturulan kaplamaların kalınlıklarının teyidi için SEM analizi yapılmıştır.

Çok tabakalı kaplama büyütülmeden önce, Cr ara tabakası büyütülmüştür. Bu ara tabaka taban malzeme ile CrN tabaka arasındaki adezyon (yapışma) gücünü artırmak için yapılmıştır. Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile elde edilen TaN/CrN/CrCN/CrN çok tabakalı kaplamaların bütün deneylerde Şekil 4.1.' de gösterildiği gibi yoğun sütunlu bir yapı sergilediği ve kaplama yüzeyinin pürüzsüz bir yapıda olduğu görülmüştür. Yoğun sütunlu bir film tabakası elde edilmesi, kapalı alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma yöntemi vasıtasıyla, taban malzemenin yüksek enerjili Cr ve Ta hedeflerden çıkan iyonlarıyla bombardımana tutulmuş olması ile açıklanabilir. Ayrıca taban malzemeye verilen gerilim, plazma bölgesi içerisindeki iyonların yoğun bir film tabakası oluşturacak şekilde taban malzeme üzerine düşürülmesini sağlamıştır.



Şekil 4. 1. Kaplamanın SEM görüntüsü.

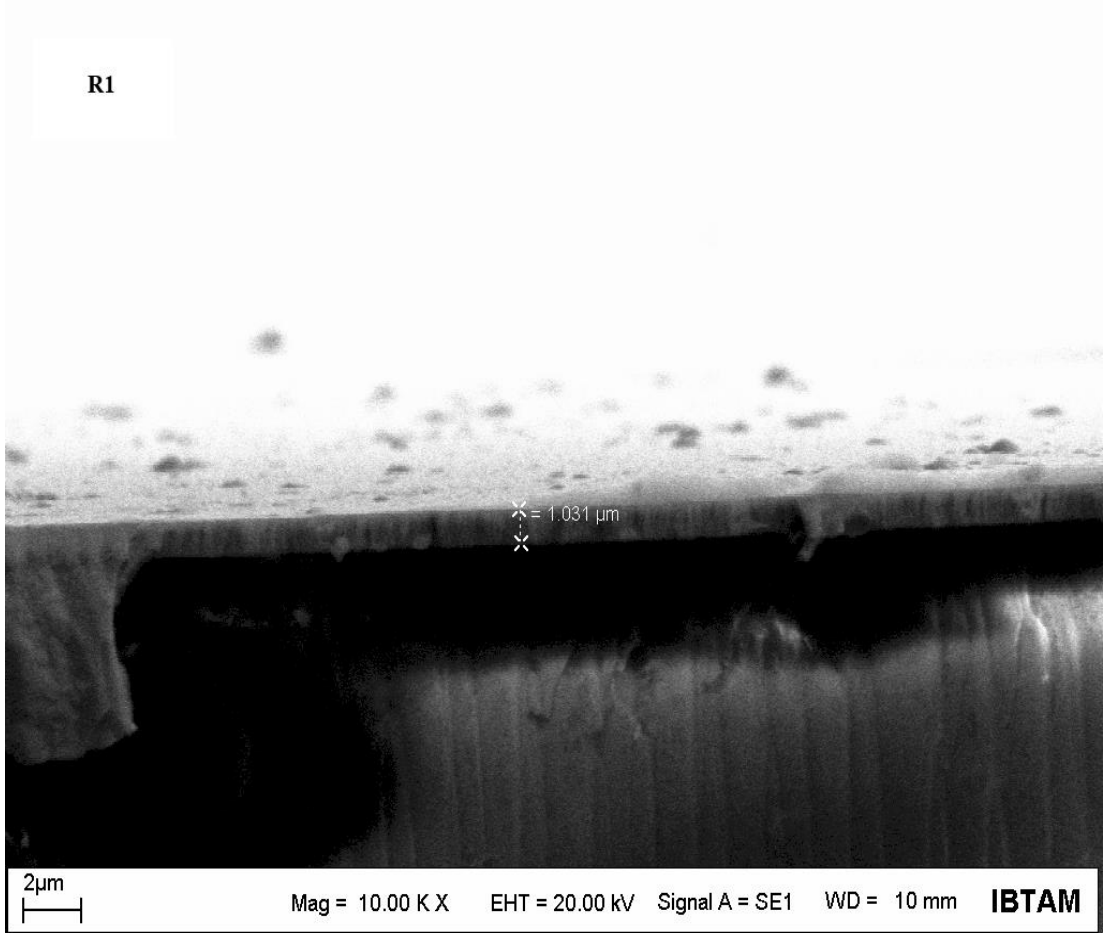
R1, R2 ve R3 deneylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde kaplamaların homojen bir yapı sergilediği ve kaplamanın yüzeyinde alınan görüntülerde oluşan tane çaplarının ortalama 230 nm çapında olduğu gözlemlenmiştir. Buda kaplama yüzeyinde mikro boşlukların sayısının azaldığını yapının gözenekli bir yapı sergilemediğini üniform olduğunu gösterir. Şekil 4.2’de en büyük tane çapı ile en küçük tane çapları verilmiştir.



Şekil 4. 2. SEM görüntülerinde elde edilen tane boyutları.

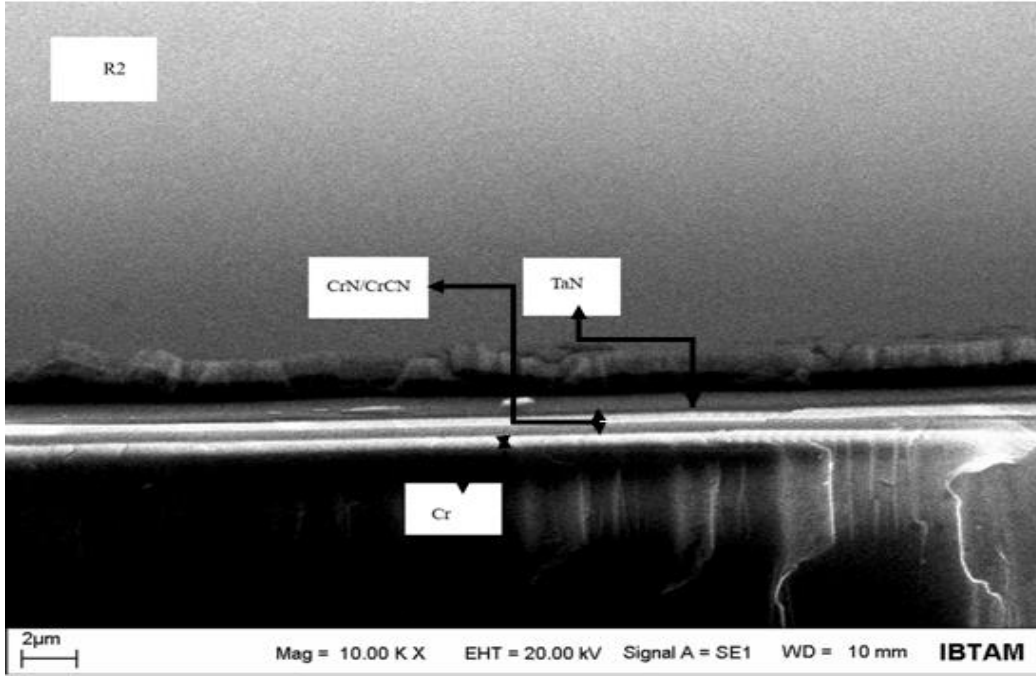
Yapılan SEM analizleri incelendiğinde her üç deney için de ortalama bir kaplama kalınlığı hesaplanmıştır. SEM cihazının yetersizliğinden kaynaklı her bir tabaka kalınlığı hesaplanamamış olup ortalama toplam kaplama kalınlıkları hesaplanmıştır. -150 V taban malzemesi gerilimi ve 3 dk kaplama süresi olan Cr kaplama ile -100 V taban malzemesi gerilimi ve 800 dk kaplama süresi olan TaN kaplama parametrelerine sahip R1 deneyi belirtilen parametrelerle kaplama yapıldığında kaplama kalınlığı ortalama 1.31 μm olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.3’de R1 numunesinin enine kesitinden alınan SEM görüntüsünde kaplama kalınlığı ölçümü verilmiştir.



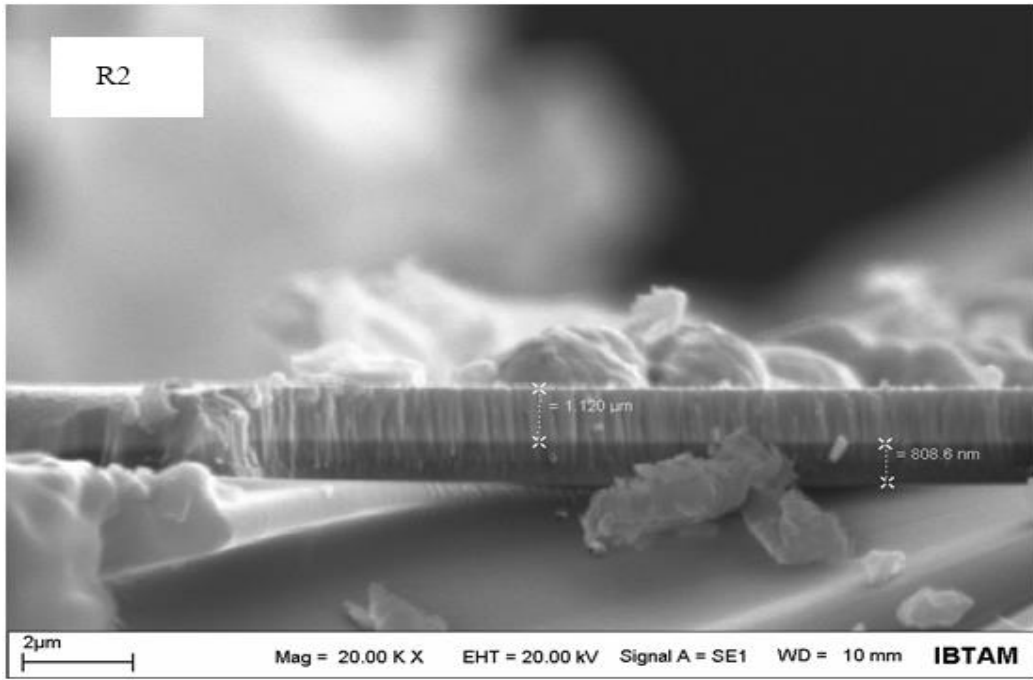


Şekil 4. 3. R1 için kaplama kalınlığı.

Dört tabakalı kaplamaya sahip R2 numuneleri için Cr tabaka ile TaN tabaka arasına CrN/CrCN kaplama büyütmesi yapılmış olup CrN tabakası için taban malzemesi gerilimini -100 V olarak ayarlanmış ve 10 dk süre ile kaplama yapılmıştır. CrCN tabakada taban malzemesi gerilimi -150 V olarak ayarlanmış ve yine 10 dk süre ile kaplama yapılmıştır. Bu durumda yapılan kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi tabaka ara yüzeylerinin daha belirgin olduğu, homojen yapıların sergilendiği ve tabaka geçişlerinde iyi adezyonun sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu kaplamada da yine toplam kaplama kalınlığı ölçüldüğünde ise yaklaşık 2 μm olduğu gözlemlenmiştir. R2 numunesi üzerinde yapılan kalınlık ölçümünün SEM görüntüsü Şekil 4.5' de verilmiştir.



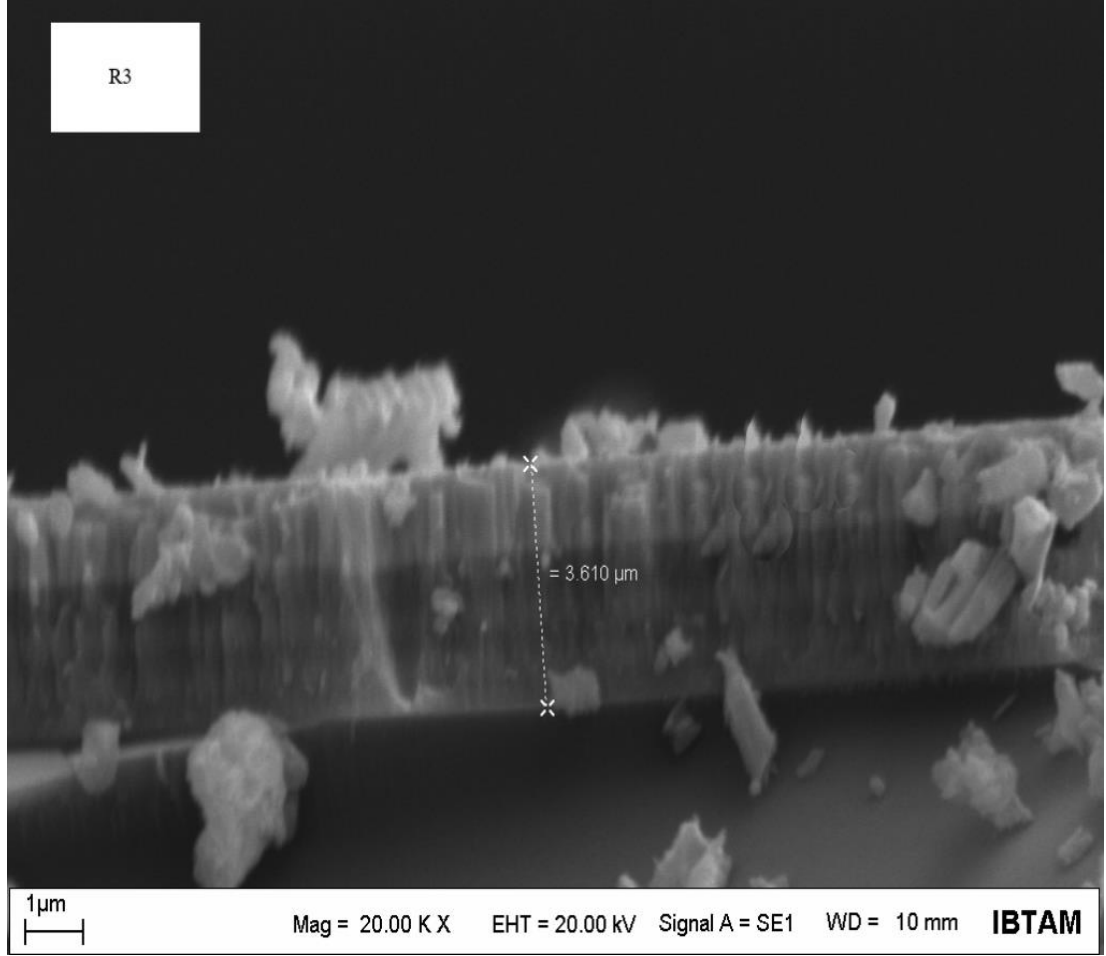
Şekil 4.4. R2 numunesinin SEM görüntüsü.



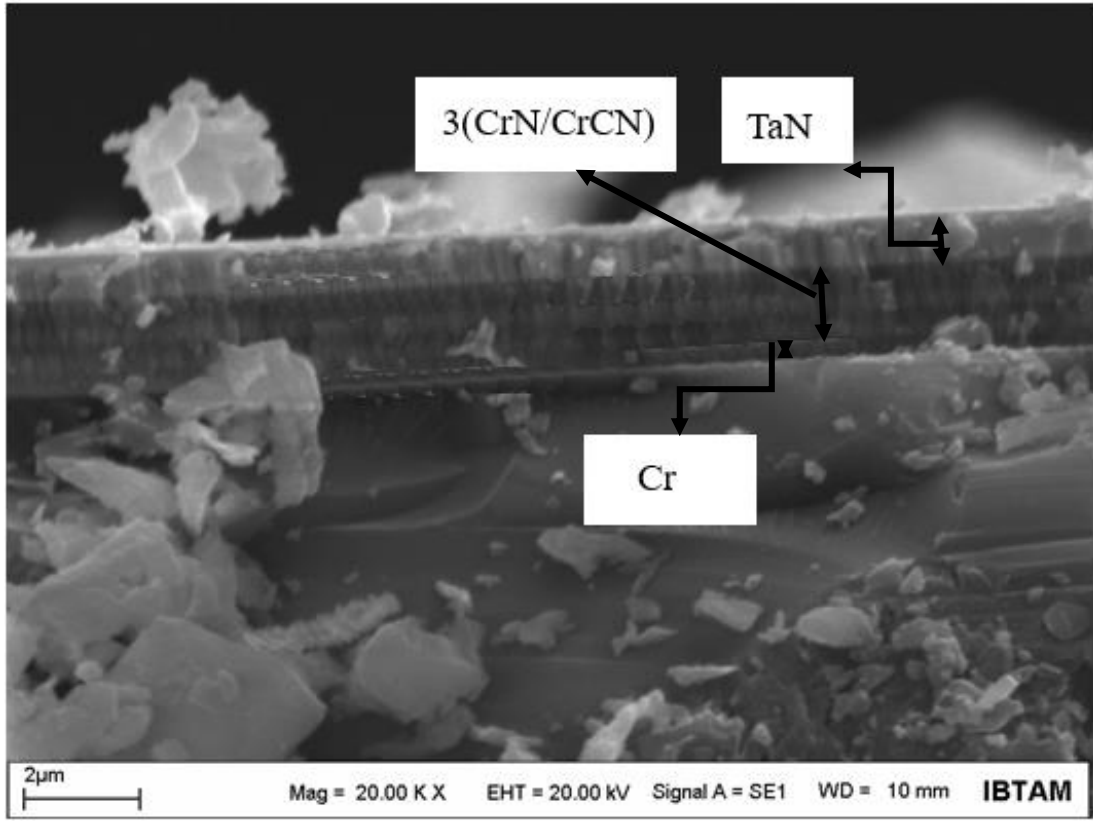
Şekil 4.5. R2 kaplamasının 20.000X büyütmede alınmış SEM görüntüsü.

Sekiz tabakalı kaplamaya sahip olan R3 serisi numunelerde, R2 deneylerinde kullanılan parametreler ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiş olup sadece ara tabakada bulunan CrN/CrCN bilayer kaplama çiftinin sayısı üç adet olarak artırılmıştır. Kaplama süresinin ve tabaka sayısının artması ile toplam kaplama kalınlığı artmıştır.

Toplam kaplama kalınlığı 3.610  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmış ve Şekil 4.6.' da gösterilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde R1 ve R2 serisi kaplamalara göre tabakalar arası ara yüzey sınırlarının daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.7' de R3 deneylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir.

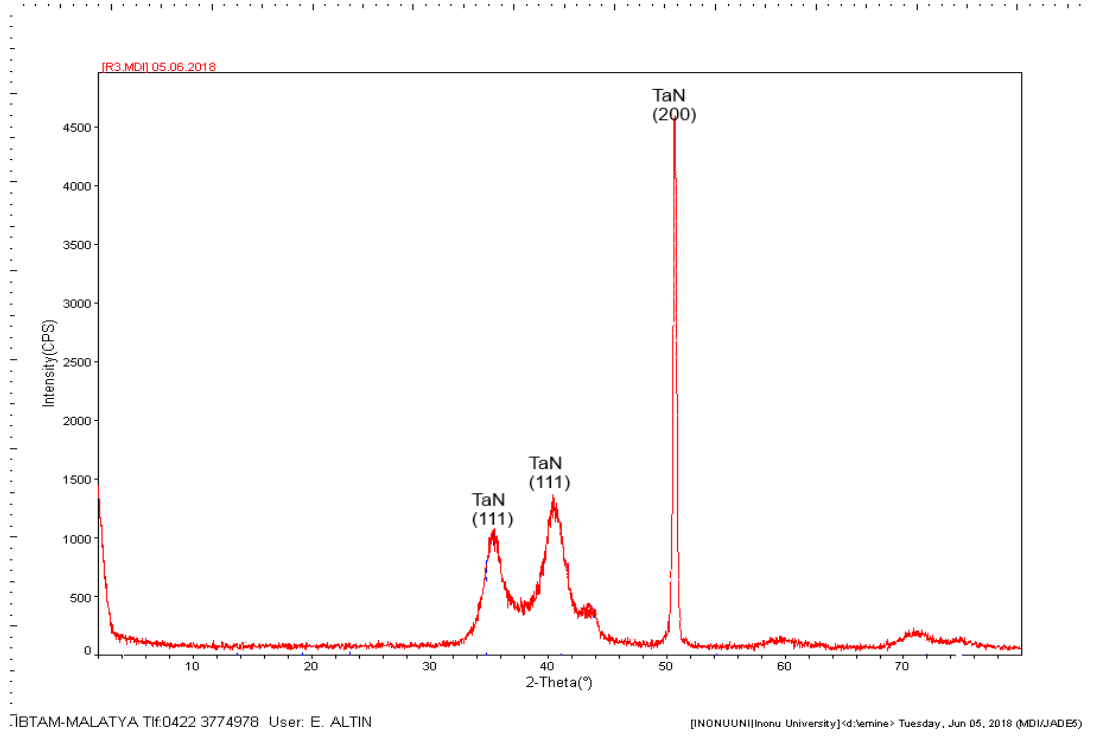


Şekil 4.6. R3 toplam kaplama kalınlığının SEM görüntüsü.



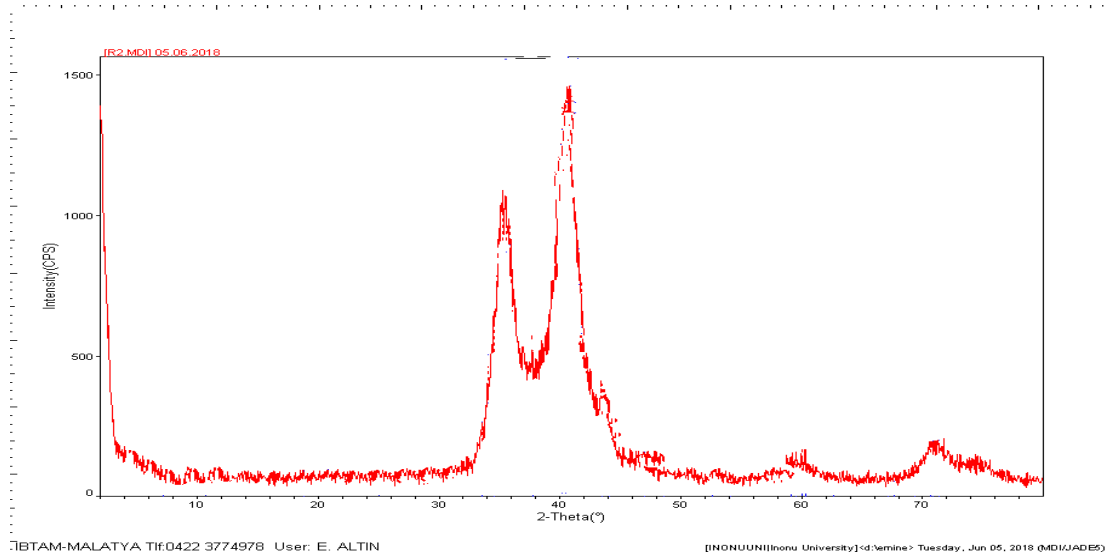
Şekil 4.7. R3 kaplamasının 20.000x büyütmede alınmış SEM görüntüsü.

Kaplamaların XRD analizleri sonucunda elde edilen grafikler aşağıda verilmektedir. Analiz sonucu elde edilen pik noktaları ve yarıçaplardan kafes parametreleri ve faz yapısı analizleri elde edilmiştir. Buna göre altlık malzeme üzerine Cr/TaN kaplama yapısına sahip R1 numunesinin yüzeyinde  $33^\circ$  de a (110) ve h(110) kafes parametrelerine sahip ortorombik yüzey merkezli  $Ta_4N$  fazı belirlenilmiştir.  $42^\circ$  derecede ise (200) yönelimine sahip yüzey merkezli kübik  $TaN_{1.13}$  fazının pik yaptığı tespit edilmiştir.  $52^\circ$ 'de pik yapan faz ise yine (200) yönelimine sahip yüzey merkezli kübik TaN fazı olduğu belirlenilmiştir. Numunenin XRD faz analizi sonuçları aşağıda şekil 4.8'de görülebilmektedir.



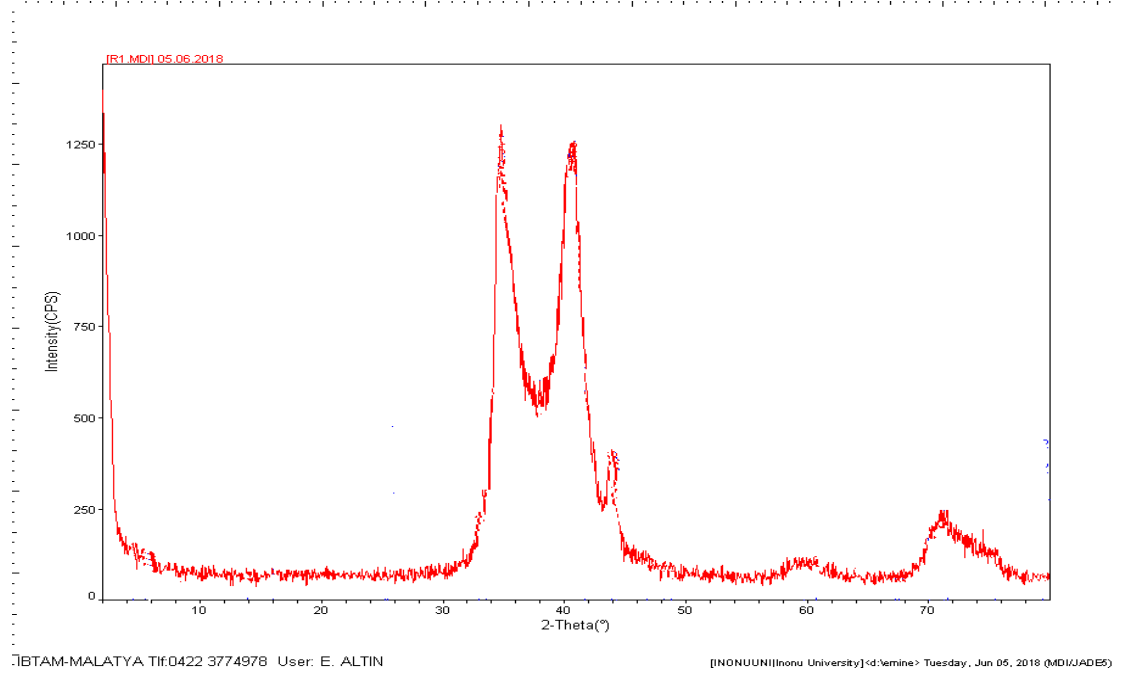
Şekil 4. 8. R1 numunesinin XRD faz analizi grafiği.

Altlık malzeme üzerine Cr/CrN/CrCN/TaN kaplanarak elde edilen R2 numunesinin XRD faz analizi sonuçları aşağıda Şekil 4.9’da verilmiştir. Bu numune yüzeyindeki fazlar analiz edildiğinde ise R1 numunesinde 33 ve 42 derecelerde pik yapan aynı fazlar bulunmakla beraber 52 derecede görülen yüzey merkezli kübik TaN fazının kaybolduğu görülmüştür. Bu durumun yüzeyin hemen altında ilk deneyde bulunan Cr tabakası yerine CrCN tabakası bulunmasının etkili olduğu düşünülebilir.



Şekil 4. 9. R2 numunesinin XRD faz analizi grafiği.

Aşağıda Şekil 4.10.'da ise R3 numunesinin XRD faz analizi sonuçları verilmiş olup, sonuçlar R2 numunesinin sonuçlarıyla hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 10. R3 numunesinin XRD faz analizi grafiği.

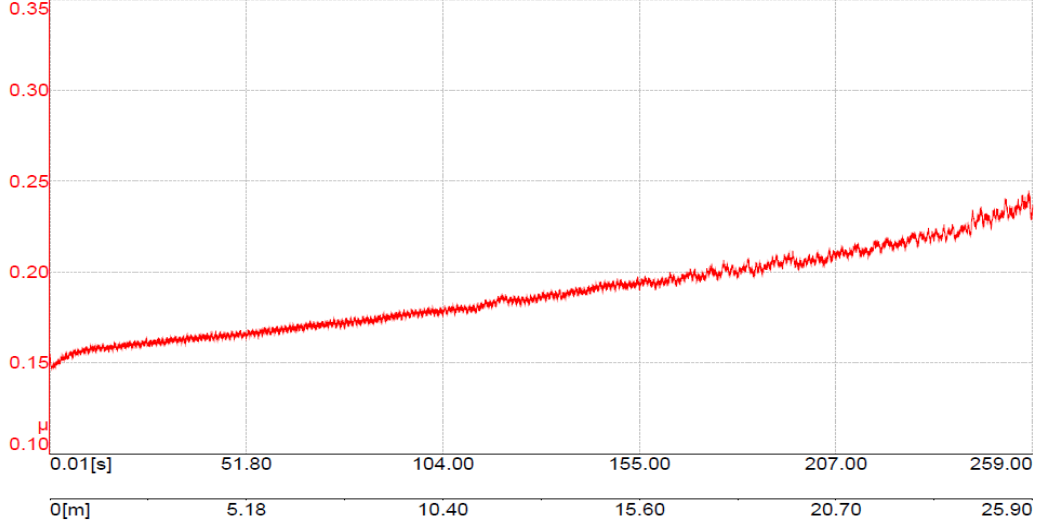
#### 4.2.Aşınma Deneyi Sonuçları

ASTM F-75 CoCrMo alaşımının tribolojik özelliklerini geliştirmek amaçlı yapılan çoklu tabakalı kaplamaların aşınma davranışlarının incelenmesi amacıyla yapılan pin on disk deneylerinin sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-zaman-mesafe grafikleri ve aşınma izlerinin morfolojik incelemeleri için alınan SEM görüntüleri aşağıda verilmektedir. Aşağıda Çizelge 4.1 ' de deneyler sonucunda elde edilen en düşük sürtünme katsayıları tablo halinde verilmektedir.

Çizelge 4.1. Aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayıları.

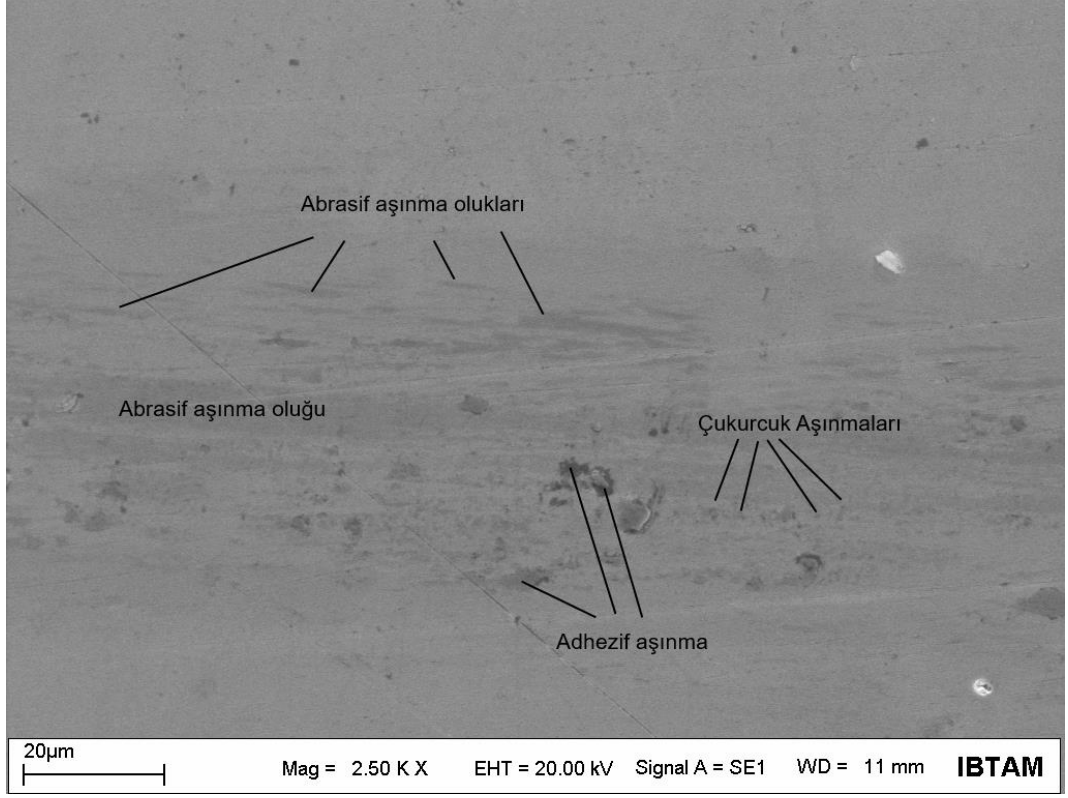
Numune	R1	R2	R3
Sürtünme Katsayısı	0.177	0.145	0.143

Cr/TaN kaplamasına sahip R1 numunesinin karşıt aşındırıcı alümina top ile yapılan pin on disk aşınma deneyi sonucunda sürtünme katsayısı 0,177 olarak elde edilmiştir. Ham CoCrMo alaşımının alümina top ile aşınma deneyinde elde edilen 0,30 değeriyle kıyaslanıldığında yapılan kaplamanın alaşımın sürtünme katsayısını belirgin oranda düşürdüğü tespit edilmiştir. Aşağıda Şekil 4.11’de R1 kaplamasının sürtünme katsayısı-zaman grafiği görülmektedir.



Şekil 4.11. TaN kaplamalı R1 numunesinin sürtünme katsayısı/zaman/mesafe grafiği.

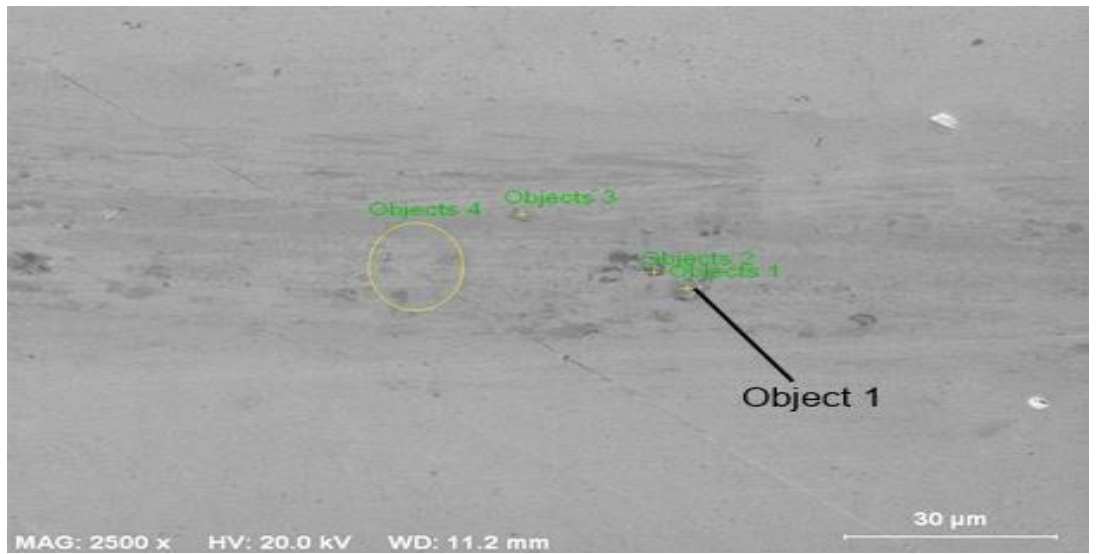
Aşağıda Şekil 4.12’ de R1 numunesinin aşınma deneyi sonrası aşınmış yüzeyinden 2500X büyütmede alınmış taramalı elektron mikroskopu görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde aşınma izlerinin genellikle oluklar içeren abrasif karakterde bir aşınma olduğu görülmektedir. Az miktarda ve süreklilik arz etmeyen biçimde adezif aşınmaların da mikroyapıda olduğu görülmektedir. Bununla beraber yer yer noktasal çukurcuk korozyonu aşınmalarında yapıda mevcut olduğu tespit edilmiştir. Numunenin aşınma deneyi sonuçlarında kohezif aşınma hemen hemen hiç meydana gelmediği söylenebilir.



Şekil 4. 12. R1 numunesinin aşınma izi SEM görüntüsü.

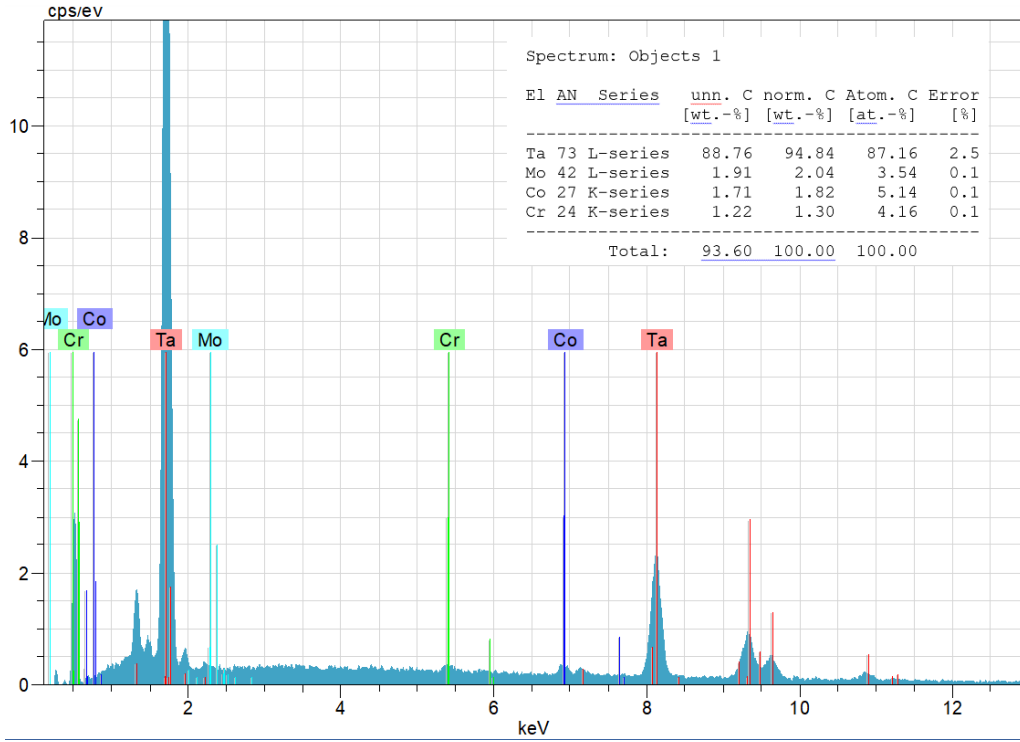
Aşağıda Şekil 4.13’de R1 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDX analizinin sonuçları verilmektedir. Analiz yapılan nokta adhezif aşınmanın meydana geldiği bir nokta olup burada taban malzemeye ulaşıldığı EDX sonuçlarından da anlaşılmaktadır. Sonuçlarda elde edilen elementler en büyük yüzde oranı üst tabaka kaplaması olan Ta elementiyle beraber altlık malzeme bileşenlerini içermektedir.

a)



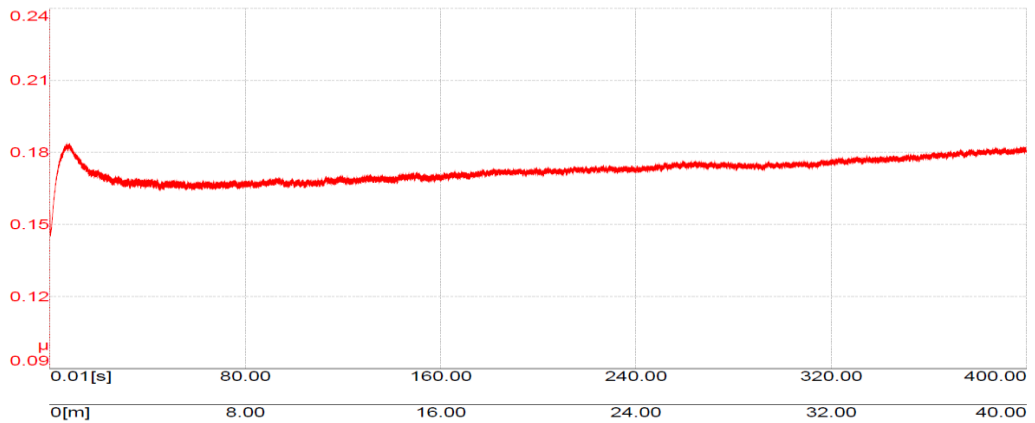


b)



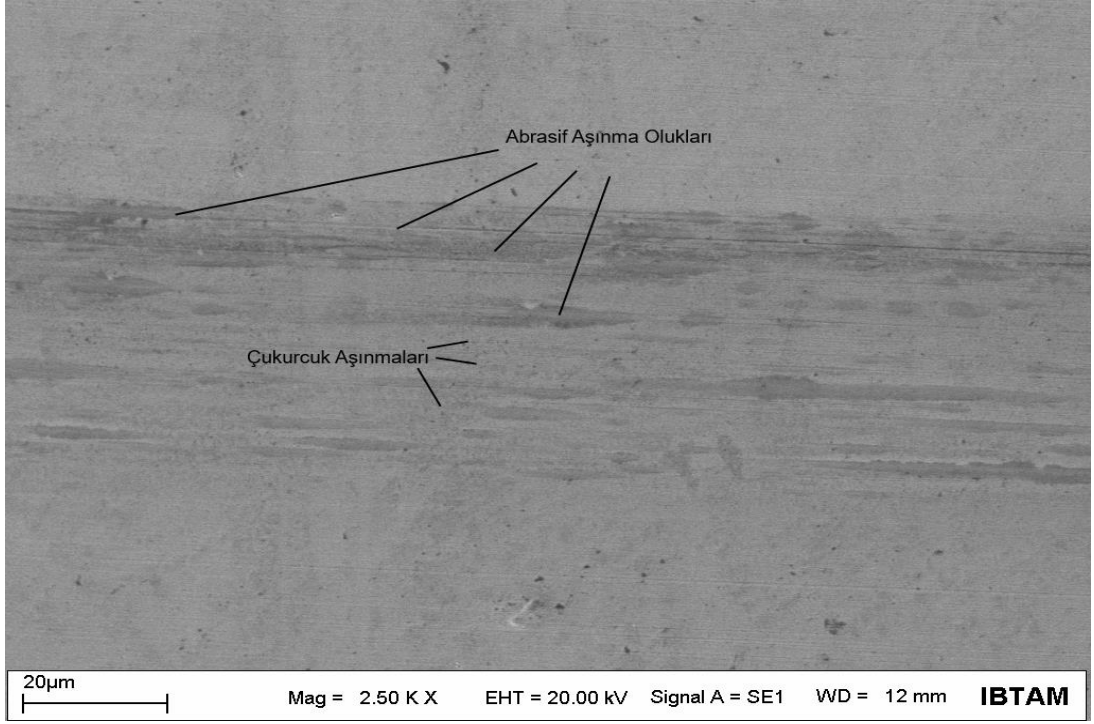
Şekil 4.13. R1 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDX analizi.

R2 numunesine yapılan aşınma deneyi sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.14 'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde TaN üst yüzey filmi Cr tabakası arasına CrN/CrCN kaplama tabakasının eklenmesinin sürtünme katsayısını belirgin biçimde düşürdüğü gözlemlenilmektedir. Deney sonucunda sürtünme katsayısı 0,145 olarak elde edilmiştir. Bu değer iki tabaka kaplamalı R1 numunesinin sürtünme katsayısı değerinden daha da düşüktür. TaN üst yüzey kaplaması ile Cr ara tabakası arasına CrN/CrCN ara tabakasının kaplanmasıyla alaşımın sürtünme katsayısı azaltılmıştır. Bunun sonucunda da aşınma oranı da belirgin biçimde düşmesi beklenilebilir.



Şekil 4. 14. R2 numunesinin sürtünme katsayısı/zaman/mesafe grafiği.

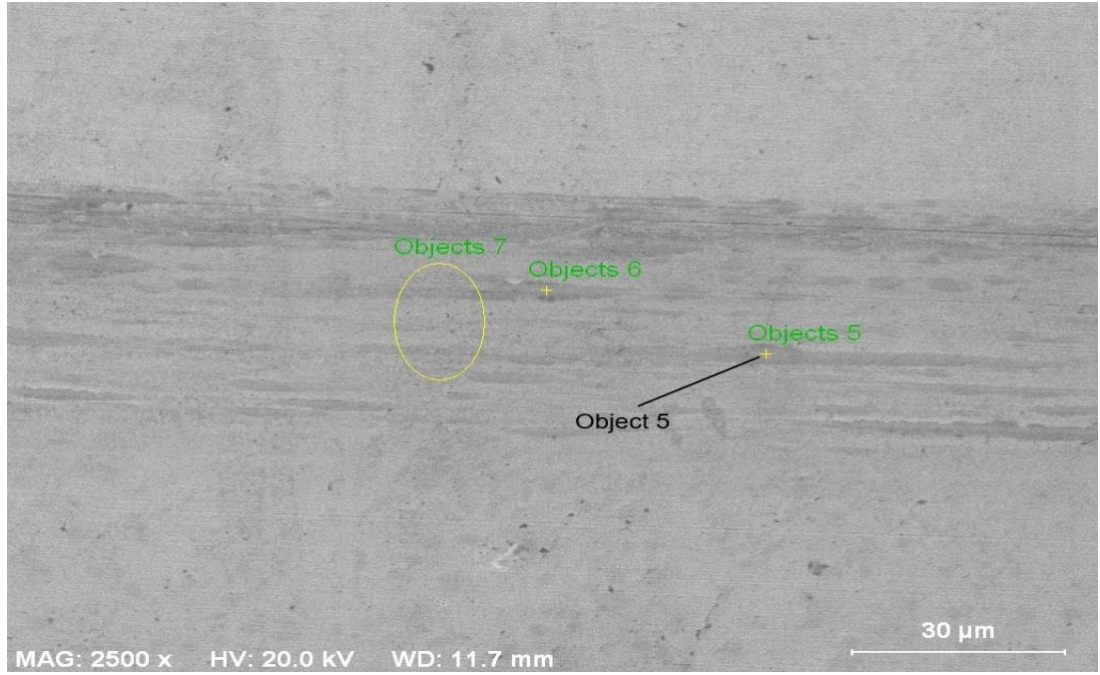
Aşağıda Şekil 4.15’de R2 numunesinin aşınma izinin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerden açıkça görülebileceği üzere aşınma izlerinin yönü hareket doğrultusundadır. Aşınmanın karakteri bu numunede artan sertlik ve azalan sürtünme katsayısının etkisiyle daha çok abrasif olduğu göze çarpmaktadır. Bununla beraber yer yer noktasal çukurcuk aşınmalarının da meydana geldiği de anlaşılmaktadır.



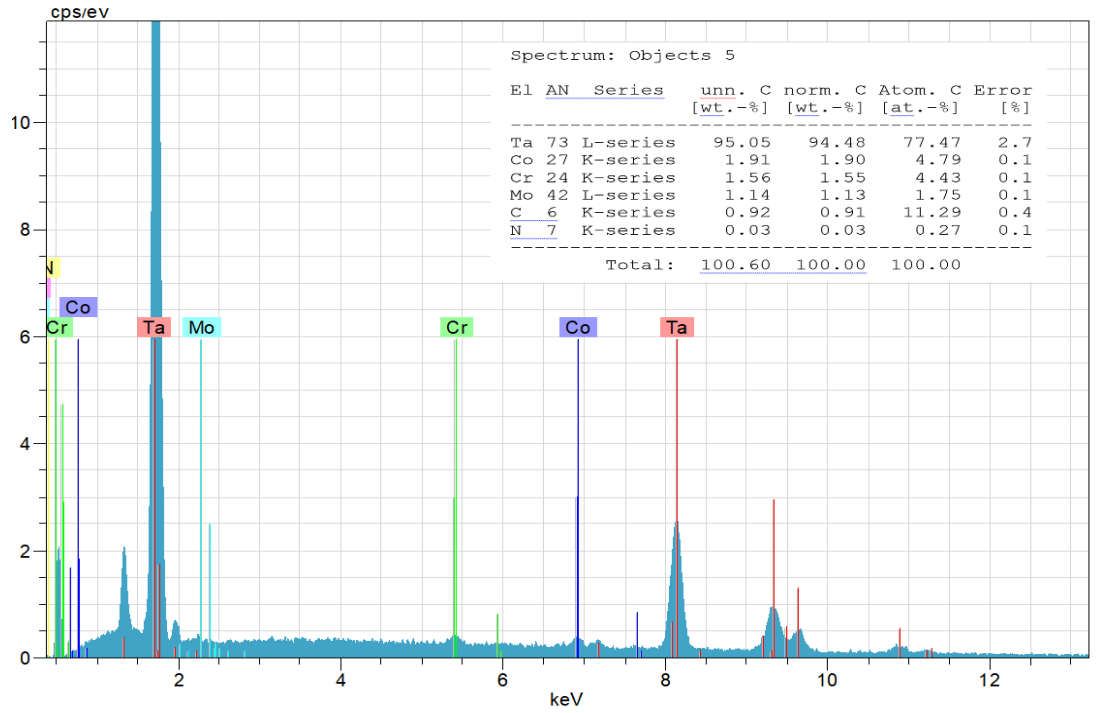
Şekil 4. 15. R2 numunesinin aşınma izi SEM görüntüsü.

Şekil 4.16.’da R2 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDX analizinin sonuçları görülmektedir. Analiz sonuçları 5 numaralı noktadan alınan elementer analizi içermekte olup burada da yine kaplama tabakasının en üst bileşeni olan Ta elementinin yüzdesi % 95,08 ile en yüksektir. Aşınma sonucunda altlık malzemeye ulaşılmış olduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Ancak söz konusu nokta da kaplama bileşenin yüksek yüzde oranı aşınmanın çok küçük bir noktada ve abrasif karakterde meydana geldiğini göstermektedir.

a)



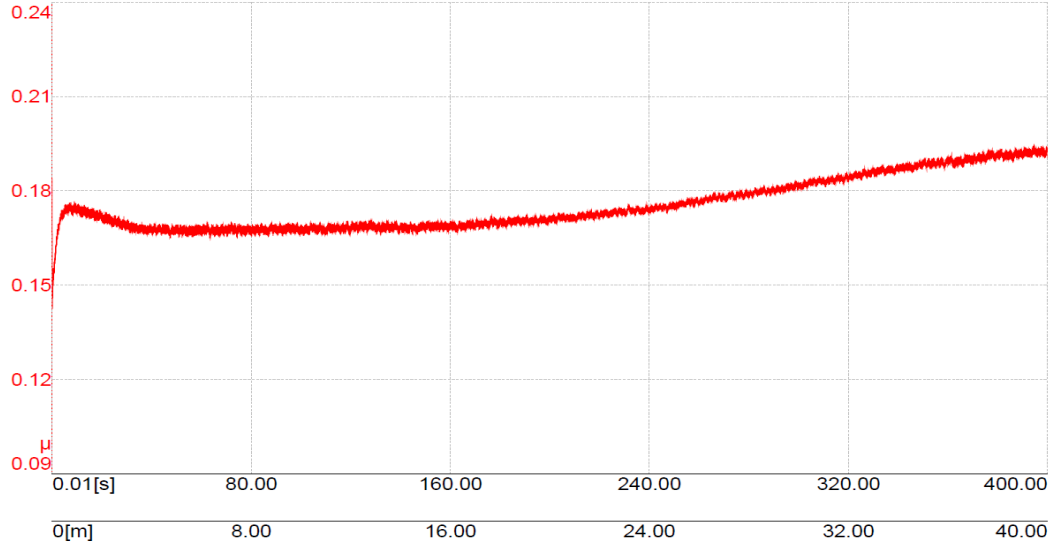
b)



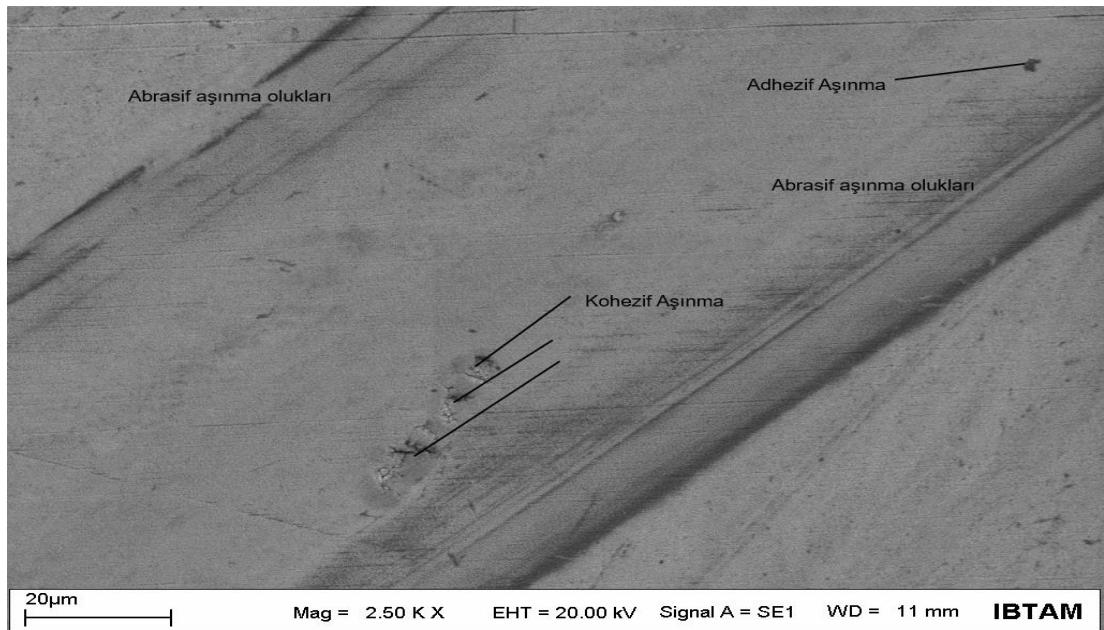
Şekil 4. 16. R2 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDX analizi.

Aşağıda Şekil 4.17' de R3 numunesinin aşınma deneyi sonucunda elde edilen grafik verilmiştir. Adezyon kaplama tabakası ve üst yüzey kaplaması R1 ve R2 ile aynı olan ancak ara tabaka olarak 3xCrN/CrCN tabakasına sahip toplam 8 tabakalı

kaplamalı R3 numunesinin aşınma deneyleri sonucunda sürtünme katsayısı 0,143 olarak ölçülmüştür. Artan tabaka sayısının etkisiyle R3 numunesinde en düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir.



Şekil 4. 17. R3 numunesinin sürtünme katsayısı/mesafe/zaman grafiği.



Şekil 4. 18. R3 numunesinin aşınma izi SEM görüntüsü.

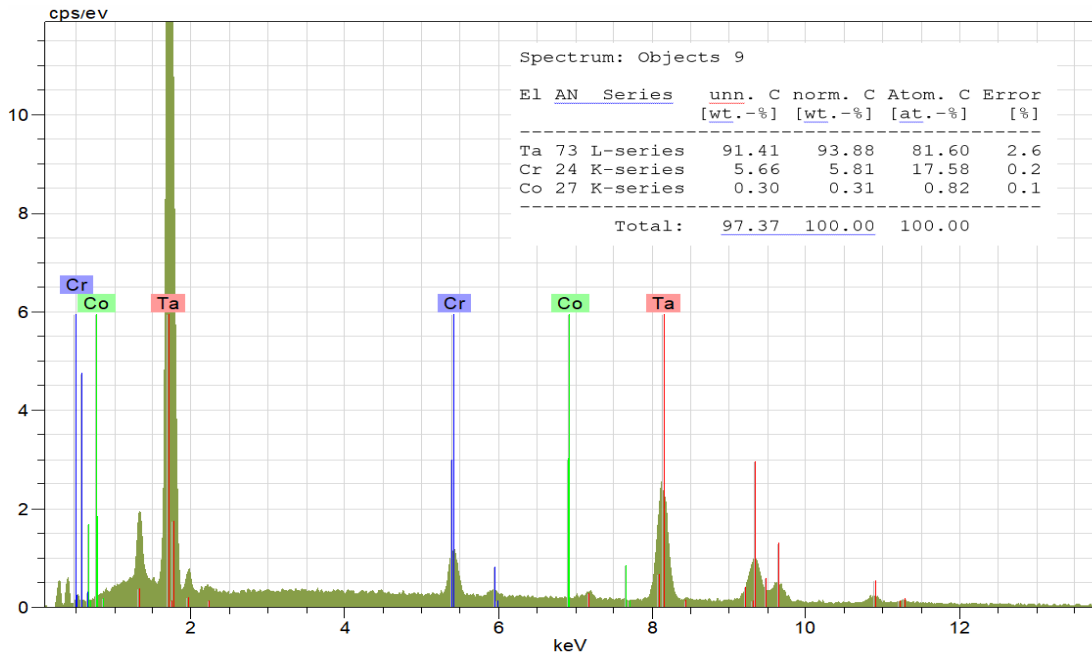
Yukarıda Şekil 4.18'de R3 numunesinin aşınma deneyi sonrasında elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüsü verilmiştir. R3 numunesinde de R2 numunesine benzer biçimde aşınmalar çoğunlukla abrasif karakterde gerçekleşmiştir. Yer yer

adhezif aşınma izleri de yapıda mevcut iken, bu numune de kohezif aşınma izleri de tespit edilmiştir.

a)



b)



Şekil 4. 19. R3 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDX analizi.

Yukarıda Şekil 4.19’da R3 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınmış EDX analizinin sonuçları verilmektedir. Bölgesel olarak alınan EDX analiz elementer sonuçları incelenildiğinde %91,41 Ta, %5,66 Cr ve %0,3 Co elementleri tespit edilmiştir. Bu da aşınma bölgesinde altlık malzeme yüzeyine tam olarak ulaşamadığını göstermektedir.

Aynı parametrelerle yapılan aşınma deneyleri sonucunda kaplanmamış numune yüzeyine göre kaplanmış numunelerin tümünde sürtünme katsayılarının belirgin biçimde düştüğü görülmüştür. Literatür de buna benzer sonuçlar elde edilmiştir [58-62].

### 4.3.Kaplamaların Sertlik Değerleri

Kaplama yapılmadan önce CoCrMo alaşımının sertlik değeri ölçülmüş ve bu değer 8.31 GPa olarak elde edilmiştir. CoCrMo alaşımının üzerine sırasıyla Cr ve TaN kaplanması ile bu sertlik değeri 24 GPa değerine yükselmiştir. İki tabakalı kaplama yapılmasının sertlik değerini ortalama üç kat arttırdığı belirlenmiştir. Aynı koşullar altında yapılan 4 tabakalı kaplamalarda ölçülen sertlik değeri ise 34 GPa olarak hesaplanmıştır. Kaplama tabaka sayısının artması ile sertlik değerinde de arttığı gözlemlenmiştir. Son olarak sekiz tabakalı kaplamada ise sertlik değeri ortalama yedi katına çıkmış olup 60 GPa olarak ölçülmüştür. CoCrMo alaşımına kaplama yapılması ile sertlik değerinin artırıldığı buna paralel olarak kaplama sayısının da artırılması ile de daha yüksek sertlik değerleri elde edildiği görülmüştür. Sertlik ölçümlerinden elde edilen veriler Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

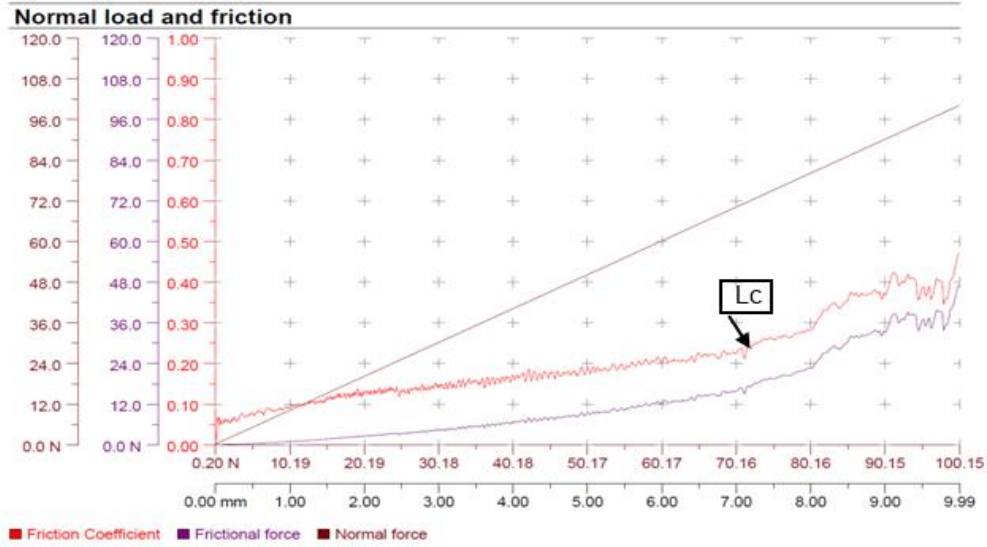
Çizelge 4.2. Kaplamaların sertlik değerleri.

Numune	Kaplanmamış CoCrMo	R1	R2	R3
Sertlik Değeri (GPa)	8.31	24	34	60

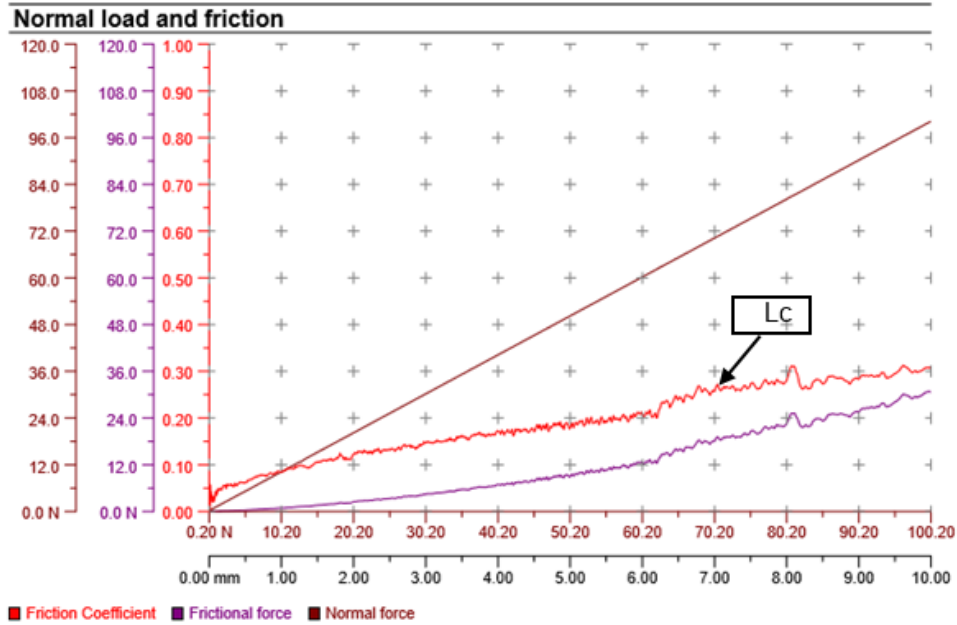
### 4.4. Adezyon Testi Sonuçları

Altlık malzeme üzerine yapılan ince film kaplamanın ömrü ve dayanıklılığı filmin adezyonuna bağlıdır. Film altlık üzerine ne kadar iyi adezyon sağlarsa hasara uğraması o kadar azalacak ve taban malzemesinin aşınmasında o kadar azalacaktır. Bu

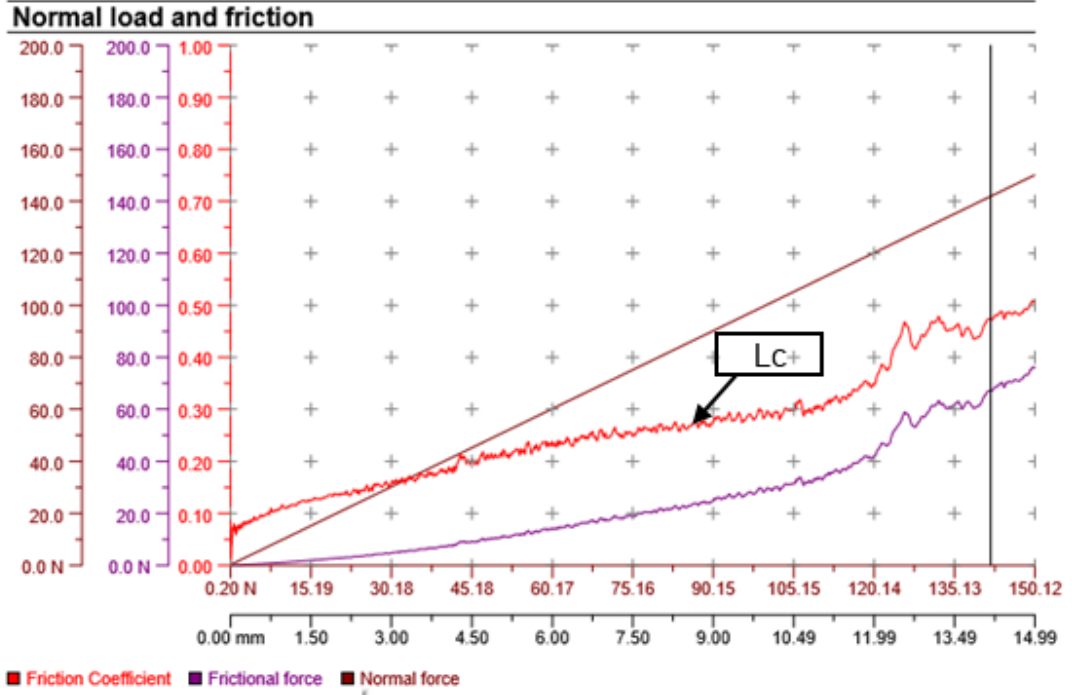
nedenle kaplamaların başarısının en önemli ölçütlerinden birisi olarak yorumlanabilir. Çizik testi için numunelere elmas uç ile artan yük doğrultusunda yüklemeler uygulanmıştır. İnce film tabakasının altlık malzeme ile ayrıldığı andaki yük Kritik yük ( $L_c$ ) olarak tanımlanmaktadır. Her numune için kritik yük değeri farklıdır ve numuneler için ayrı ayrı kritik yük grafikleri elde edilmiştir. Üç numuneye ait kritik yük belirlenmesinde kullanılan Normal yük- Sürtünme grafikleri şekil 4-20,21 ve 22’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 20. R1 numunesine ait normal yük-sürtünme grafiği.



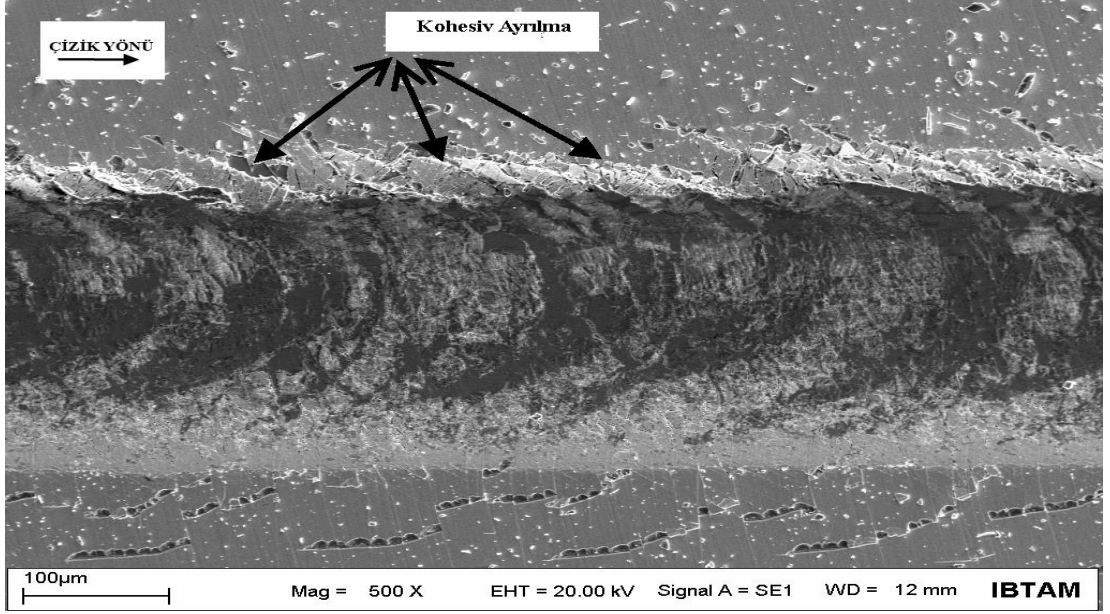
Şekil 4. 21. R2 numunesine ait normal yük-sürtünme grafiği.



Şekil 4. 22. R3 numunesine ait normal yük-sürtünme grafiği.

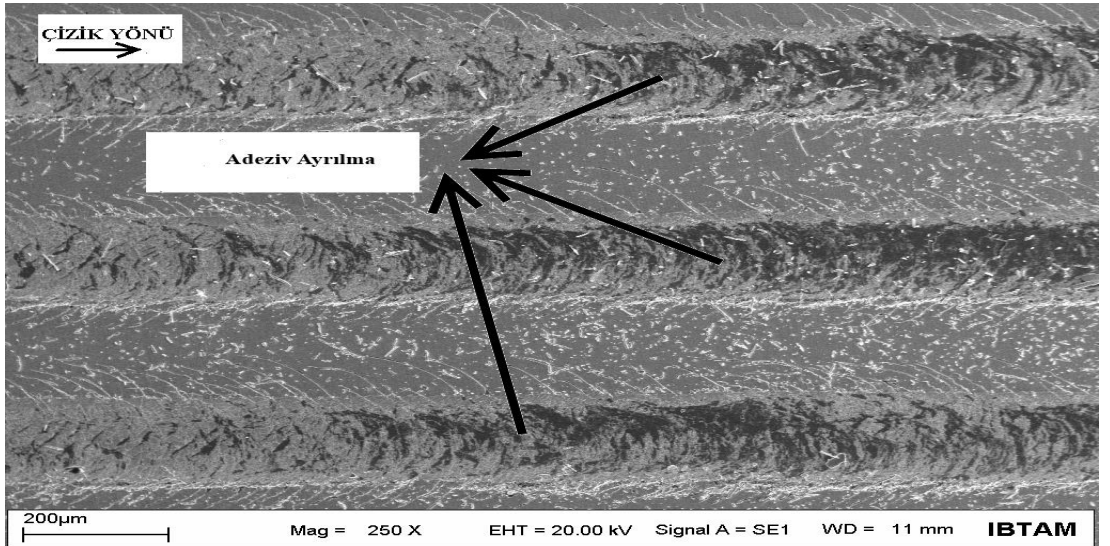
Çizik testi esnasında artan yük doğrultusunda taban malzemesi ile kaplama arasında çizik hataları oluşmaya başlar. Taban malzemesine ilk yük uygulandığında çizik kenarında çok küçük boyutlarda çatlamlar oluşur. Uygulanan kuvvet arttırıldığında çizik kenarlarında meydana gelen çatlamlar ilerler ve kopmalar meydana gelir. Bu tür ayrılmalara kohezif arılma denilmektedir ve genellikle kaplama içerisinde meydana gelir. Çizik testi sonucu SEM görüntülerinde elde edilen kohezif ayrılmalar Şekil 4.23’de gösterilmiştir.





Şekil 4. 23. R3 numunesinde meydana gelen kohezif ayrılma.

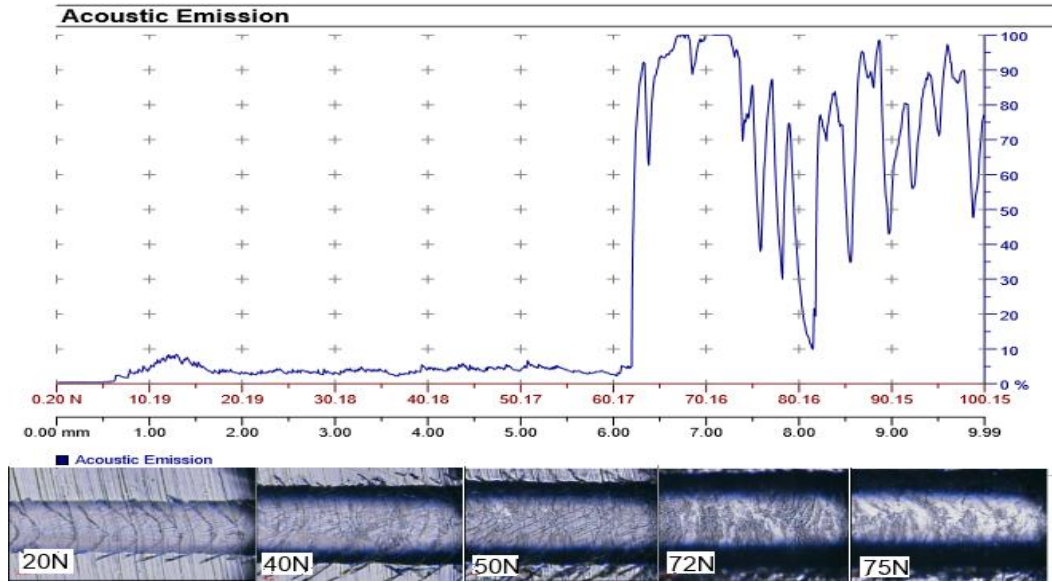
Taban malzemesi üzerine uygulanan yük devam ettiğinde ise çizik kaplama ara yüzlerini geçerek altlık içerisine geçmeye başlar ve artık film tabakası çizici uca yapışarak taban malzemesinden ayrılır. Bu tür taban malzemesi ile kaplamann birbirinden ayrılması sonucu oluşan hatalara ise adhezif ayrılma denilmektedir. Şekil 4.24’de çizik testi sonucu elde edilen adhezif ayrılma SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 24. R1 numunesinde meydana gelen adhezif ayrılma.

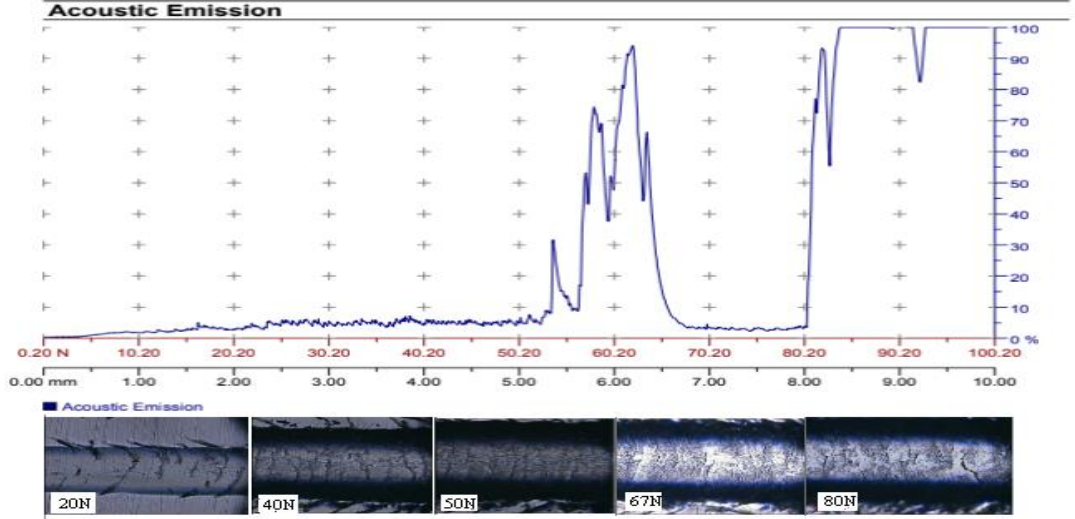
Her numune için 0.2 N yüklemekten başlayarak artan yüklemeler uygulanarak çizik testi yapılmıştır. R1 ve R2 için maksimum yüklemeye 100 N uygulanırken R3

için 140 N yüklemeye kadar çıkılmıştır. Kaplama sayısı iki olan R1 numunelerinde 0.2 N-70 N aralığındaki yüklemelerin görüntüleri incelendiğinde kaplamalarda oluşan hasarların sadece çizik kenarlarında oluşan küçük çatlamlar ve kopmalardan ibaret olduğu gözlemlenmiştir. Yükleme 72 N' a ulaştığında artık altlık malzeme ile taban malzemesinin ayrıldığı ve adezif aşınmaların başladığı görülmüştür. Altık ile taban malzemesinin ayrılmaya başladığı 72 N' luk yük R1 için belirlenen kritik yük olarak tanımlanır. Yükleme devam ettiğinde 75 N' dan sonra ise taban malzemeye tamamen ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu da malzeme üzerine kaplama yapılması ile adezyonunun arttırıldığı ve aşınmanın geciktirildiğini göstermektedir. R1 numunelerine ait çizik testinin artan yüklere oranla görüntüleri Şekil 4.25.'de verilmiştir



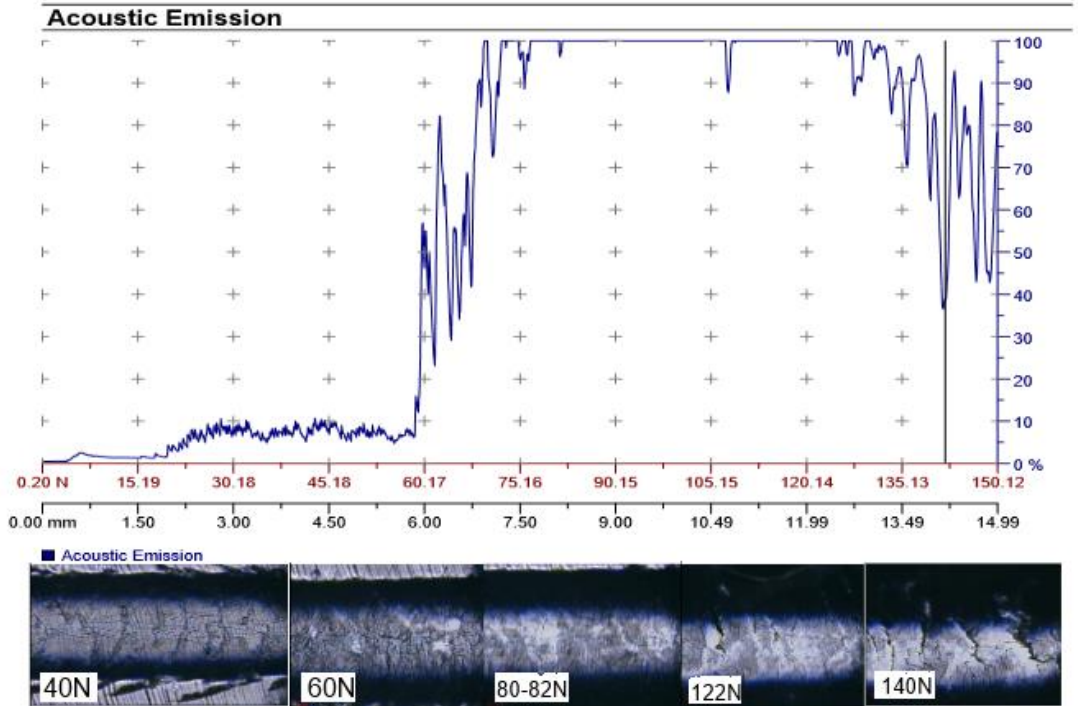
Şekil 4. 25. R1 numunesinin artan yükleme-çizik görüntüleri.

R2 deneylerinde 20 N- 65 N aralığında artan yüklemelerde numune film tabaka çizige karşı direnç gösterdiği ve aşınmaların sadece film üzerinde olduğu görülmüştür. Yükleme arttırıldığında 67 N-74 N aralığında arttırıldığında ise artık yavaş yavaş altlık numunenin gözüksüğü ve filmin taban malzemesi ile ayrıldığı tespit edilmiştir. 110 N yüklemede ise çizici uç tamamen altlık malzemeye ulaşmıştır ve bu numune için kritik yük olduğu tespit edilmiştir. R2 numunelerinin artan yüklemelere oranla oluşan çizik görüntüleri Şekil 4.26' da verilmiştir.



Şekil 4. 26. R2 numunesinin artan yükleme-çizik görüntüleri.

R3 numunesine uygulanan yüklemelere ait sonuçlar incelendiğinde 60 N yüklemeye kadar, numunelerde adezif aşınmaların görülmediği ve çiziklerin film içerisinde kaldığı görülmüştür. Yükleme 84 N değerine çıkarıldığında filmlerde adezif aşınmaların başladığı ve yüklemenin artırılması ile adezif aşınmanın arttığı görülmüştür. Numune üzerine 122 N' luk yükleme yapıldığında ise artık filmin tamamen kalktığı ve çizğin artık taban malzemesine geçtiği görülmüştür. 140 N' da ise kaplamaların ayrıldığı gözlemlenmiştir. R3 numuneleri için artan yüklemelere oranla oluşan çizik görüntüleri Şekil 4.27.'de verilmiştir.



Şekil 4. 27. R3 numunesinin artan yükleme-çizik görüntüleri.

Tüm numuneler için adezyon deney sonuçları incelenildiğinde, ortalama 60 N yüklemelere kadar adezyon hasarları sadece çizik kenarlarında ve üzerlerinde gerçekleşirken 60 N yüklemenin üzerindeki yüklemelerde kaplamanın sayısı ve kalınlığının artmasına bağlı olarak çizik hasarlarının daha üst yüklemelerde başladığı gözlemlenmiştir. Örneğin iki tabakalı kaplama mimarisine sahip olan R1 numunelerinde çizik hasarlarının oluşumu 70 N yüklemeden sonra başlamaktayken dört tabakalı kaplama mimarisinde 72 N yüklemeden yani kritik yüklemeden sonra çizik hasarları yani adhezif aşınmaların başladığı görülmüştür. Sekiz tabakalı mimariye sahip olan R3 numunelerinde ise bu hasar oluşumu 84 N'dan sonra başlamıştır. Sonuç olarak yapılan çizik testi sonuçları incelendiğinde bu parametrelerle yapılan kaplamaların altlık malzemeye iyi adezyon gösterdiği, kaplama sayısının artmasıyla adezyon özelliğinin de arttığı belirlenmiştir.

Literatürdeki çalışmalara bakıldığı zaman buradaki sonuçları destekler sonuçlar elde edildiği görülmüştür [56-58]. Kaplamaların adezyon özellikleri altlık malzemelerin sertliği, kaplama filmelerinin kalınlığı, kaplama ile altlık malzeme arasındaki arayüzey bağları ve kaplamaların morfolojik yapısı gibi bir çok özelliklere bağlıdır. Burada da kaplama sayısındaki ve kalınlığındaki artışa paralel olarak sertlik değerlerinin arttığı ve bunun sonucunda da kaplama deformasyon oranının düştüğü tespit edilmiştir. Böylece elde edilen kaplamaların delaminasyonu daha yüksek kritik yüklerde meydana gelmiştir.

#### **4.5. Yüzey Pürüzlülük Deney Sonuçları**

Yüzey pürüzlülük test cihazı ile 0.8 mm uzunluğunda kısa adımlar seçilerek herbir numuneden 4 adet ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır. R1 için yapılan dört adet testin ortalama Ra değeri 0.048  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüş olup, bu değer dört tabakalı kaplamalı R2 numunesi yüzeyi için ortalama Ra değeri 0.025  $\mu\text{m}$  hesaplanmıştır. Sekiz tabakalı kaplama yapılan R3 numunesi yüzeyinde ise bu değer 0.020  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Kaplama yapılan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri karşılaştırıldığında kaplama sayısının artırılması ile bu değer düşüğü ve yüzeyin daha pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama yapılan numune yüzeyleri ile kaplama yapılmamış numunenin yüzey pürüzlülüğü kıyası için yüzeyi aynı işlemlerden geçirilmiş bir adet kaplamasız numune üzerinde dört adet yüzey

pürüzlülük değeri ölçülmüştür. Kaplama yapılmayan numunenin farklı bölgelerinden alınan dört adet Ra değerinin ortalaması 0.065  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değere bakıldığı zaman kaplamasız yüzeylerin pürüzlülük oranı kaplama yapılan numunelere göre çok daha yüksek olduğu ve yüzeylerin istenilen pürüzlülük değerine sahip olmadığını göstermektedir. Aşağıda çizelge 4.3.'de yüzey pürüzlülüğü değerleri tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 4.3.Yüzey pürüzlülüğü değerleri.

Numune	CoCrMo	R1	R2	R3
Yüzey Pürüzlülüğü Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.065	0.048	0.025	0.020

#### 4.6. Deney sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında CoCrMo altlık üzerine FBB yöntemlerinden kapalı alanda dengesiz manyetik sıratma tekniği ile çok tabakalı ince film kaplamalar yapılmıştır. Literatürde çok tabakalı kaplama çalışmaları oldukça fazladır fakat bu çalışmada kaplama bileşenleri Cr/CrN/CrCN/TaN seçilerek ve kaplama sayısı 2, 4 ve 8 yapılarak çalışmaya özgünlük katılmıştır. Deney sonuçları ve literatürde yapılan bazı benzer çalışmaların sonuçları karşılaştırılmış ve çizelge 4.4 .'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Deney sonuçlarının literatür ile karşılaştırması.

Yazar/Yıl	Altlık Malzeme	Kaplama	Tabaka Kalınlıkları/ Sayısı	Karşıt Malzeme	Sertlik	Sürtünme Katsayısı	Adhezyon (Lc)
M Nordin vd./1998	Semente Karbür	TiN/TaN	11.1 nm/ Toplam yaklaşık 3 µm	Elmas	3560+ -240 kg/m <sup>2</sup>	-	38-50 N
G. Ma/2013	Cr12Mo V	Ta/TaN	958 nm/6	GCr15	10.92 GPa	0.1-0.25	20 N
C. Balagna /2014	CoCrMo	TaC ve Ta <sub>2</sub> C	500-600 nm	Polietilen	-	0.11	35 N
K.Y.Liu/2014	AISI 420	TaN	1 µm	-	16,7 Gpa	0,14	-
L. Mendizabal/2015	Titanyum	TaN	2.5 µm/66 tabaka	Alümina	15,27 GPa	-	-
Ö. Baran/2016	Mo ve W	TiN/TaN	15 µm/ 15 tabaka	-	35/44 GPa	-	32/42 N
Y.H. Yang/2016	AISI 420	TaN	1 µm/50 tabaka	-	15.1 Gpa	-	31 N (Lc2)
A. Jara/2017	Ti/SS316 LVM	Ta,TaN,Ta/TaN	300 nm	-	6.8 Gpa	-	316 çeliği üzerinde düşük adezyon
N.Çakır/2018	CoCrMo	TaN/Cr, Cr/CrN/TaN, Cr/CrN/CrCN/TaN	1.31µm/2,2 µm/4, 3.610µm/8 tabaka	Alümina	24/34/60GPa	0.177/0.145/0.143	72/75/84N

Çizelge 4.4.' da görüldüğü gibi elde edilen veriler literatür ile karşılaştırıldığında malzemenin mekanik ve tribolojik özelliklerini belirleyen sürtünme, adezyon ve sertlik gibi değerlerinde ciddi bir iyileştirme olduğu gözlemlenmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında implant malzemesi olarak kullanılan CoCrMo altlık malzeme üzerine fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden (FBB) kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniği ile Cr/CrN/TaN ince film kaplamaları farklı tabaka sayılarında çoklu tabakalı olarak başarıyla biriktirilmiştir. Yapılan kaplamaların karakterizasyon ve mekanik testleri sonucunda aşağıdaki sonuç ve öneriler elde edilmiştir.

- Kaplama yapılan numunelerin SEM görüntüleri incelendiği zaman yüzeyde gözenekli yapı oluşmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan kaplamaların yoğun ve kolonsal yapıda büyüdüğü ve yüzeyde homojen bir kaplama elde edildiği görülmüştür.
- Kaplamaların SEM incelemelerinde ortalama tane büyüklüğünün yaklaşık olarak 150-200 nm arasında olduğu görülmüştür. Oldukça küçük tane büyüklüğüne sahip kaplamalar elde edilmiştir. Tane boyutunun küçüklüğü yüksek sertlik ve elastikiyet modülü sağlamanın yanı sıra yüksek aşınma direnci sağlayacağı bilinmektedir. Bununla beraber küçük tane boyutunun taneler arası korozyonu engellediği de bilinmektedir.
- Kaplamaların kalınlık analizleri SEM aracılığıyla yapılmıştır. R1 numunesinin toplam kalınlığı 1.31  $\mu\text{m}$ , R2 numunesinin yaklaşık 2  $\mu\text{m}$  ve sekiz tabakalı R3 numunesinin ise 3.610  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Tüm kaplamaların aynı parametrelerle yapılmasına rağmen kaplama kalınlıklarının eşit olmadığı tespit edilmiştir. Her kaplama tabakası sonrası farklı bir altlık malzeme yapışma yüzeyi ve bu yüzeye ait kalınlık ve mikroyapı özellikleri nedeniyle bu sonucun elde edildiği düşünülmektedir. Eşit kalınlıklarda katmanlara sahip tabakaların biriktirilmesi için kaplama parametrelerinin her tabakaya uygun olarak deneysel yolla belirlenmesi gerekmektedir. Bu da bu tez çalışmasının bütçesini aşan bir maliyet gerektirmektedir.
- 0,2 N ile 100 N aralığında lineer yüklemeler uygulanarak yapılan çizik testleri incelendiğinde R1 numunesi için 60 N yüklemelere kadar oluşan çizik hataları kaplamanın içinde kalmıştır. Yükleme arttırıldığında kümelenme yığılması ve parçalanmalarının başladığı ve derinleştiği gözlemlenmiştir.

Numuneye uygulanan yük 72 N değerine ulaştığında kaplama ile taban malzemesi ayrılmaya başlamış ve adezif aşınmalar oluşmuştur. R1 için belirlenen kritik yük olan 72 N yüklemenin üzerine çıkıldığında ise artık çiziklerin altlık malzemeye ulaştığı ve numunenin hasara uğradığı gözlemlenmiştir. Aynı test R2 numunesi üzerinde uygulandığında ise kaplamalar yaklaşık 65 N yüklemeye kadar çizige karşı direnç göstermiş ve sadece çizik etrafında küçük kopmalar meydana gelmiştir. Yükleme 75 N ulaştığında ise kaplama ile taban malzemesi birbirinden ayrılmaya başlamış ve adezif aşınma başlangıcı olmuştur. R2 için kritik yük R1 e göre artmış olup 75 N luk yükleme olarak hesaplanmıştır. R2 numunesinin kaplama ile altlık malzemesinin tamamen ayrılarak taban malzemesine ulaştığı yükleme ise 110 N olarak gözlemlenmiştir. R3 numunelerinde ise kritik yük ortalama 80 N olarak hesaplanırken kaplama ile altlık malzemesinin birbirinden ayrılması 140 N da gerçekleşmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında kaplama sayısının ve kalınlığının artırılması ile kaplama ile taban malzemesi arasındaki adezyonun arttığı tespit edilmiştir.

- CoCrMo alaşımının sertlik değeri 8.61 GPa iken altlık üzerine yapılan iki tabakalı TaN/CrN kaplama ile bu değer 24 GPa'a yükseltilmiştir. Kaplama yapılması ile sertlik değeri ortalama 3 kat artırılmıştır. Tabaka sayısını arttırıp, TaN/CrN/CrCN/Cr mimarisine sahip dört tabakalı kaplama yapıldığında ise sertlik değeri 34 GPa 'a yükseltilmiştir. Tabaka sayısını sekiz olduğu kaplama mimarisinde ise bu değer 60 GPa 'a ulaşmıştır. Literatür çalışmalarından R. Chen ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları Ti-6Al-4V alaşımının üzerine yapılan tek tabaklı TaN kaplamasının sertlik değeri 20 GPa olarak elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise İ.Efeoğlu ve ekibi 2016 Mo ve W alaşımları üzerine TiN/ TaN çok tabakalı kaplama yapmıştır. Kapalı alan dengesiz manyetik sıratma yöntemi ile yapılan deney sonuçlarında sırası ile 35 GPa ve 44 GPa değerinde sertliksonuçları elde edilmiştir. Farklı altlık üzerine yapılan kaplamalar ile karşılaştırıldığında elde ettiğimiz sertlik değerlerinde ciddi bir artış sağlandığı, kaplama tabaka sayısının arttırılmasıyla da bu değerlerin daha üst seviyelere çıkarıldığı gözlemlenmiştir.
- Sertlik değerinin arttırılması ile malzemenin aşınma özelliği iyileştirilmiştir. Malzemenin aşınma mekanizması sertlik ve elastikiyet özelliklerine bağlıdır.



Bir malzemenin aşınmaya karşı dirençli olması yani dislokasyonlara karşı koyabilmesi, çatlak oluşumuna engel olabilmesi ve çatlakların ilerlemesine engel olabilmesi için yüksek sertlik ve elastikiyet özelliğine sahip olması istenmektedir. Bu tez çalışmasında da altlık malzeme üzeri çok tabakalı kaplanarak dislokasyonlar ve oluşan çatlaklar kaplamaların ara yüzeylerine geldiği zaman engellenmiş ve böylelikle malzemenin hasara uğraması yavaşlatılmıştır. Kaplanan CoCrMo alaşımının aşınma direnci artırılmıştır.

- Bir malzemenin sürtünme katsayısı o malzemenin plastik deformasyona karşı vermiş olduğu direnci ifade etmektedir. Sürtünme katsayısı ne kadar düşük ise numunenin plastik deformasyonuna karşı direnci o kadar yüksek olarak yorumlanabilir. Yapılan aşınma deneyleri incelendiğinde ise R1 için sürtünme katsayısı 0.177 olarak hesaplanmış ve sürtünme grafiklerinde süreklilikler gözlenmemiştir. Fakat R2 numunesinin sonuçlarına bakıldığı zaman sürtünme grafiklerinde daha kararlı bir duruş sergilediği ve sürekliliği olan grafikler elde edildiği gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak sürtünme katsayısı R1 e göre düşük bir değere sahip olup 0.145 olarak hesaplanmıştır. Kaplama sayısı sekiz tabakaya çıkardığımız R3 numunelerinde ise bu değer 0.143 olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışma koşulları altında O. Yıldız ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış olduğu YHÇ üzerine yapılan tek tabakalı TaN, dört tabakalı ve sekiz tabakalı TaN/ZrN kaplamaların sonuçlarını bakıldığı zaman tek tabakalı kaplamanın 0.18, dört tabakalı kaplamanın 0.63 ve sekiz tabakalı kaplamanın ise 0.65 değerinde sürtünme katsayıları elde edildiği görülmüştür. R. Chen ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları Ti-6Al-4V alaşımının üzerine yapılan tek tabakalı TaN kaplama çalışmasına bakıldığı zamanda 2 N yük altında sürtünme katsayısı 0.35 elde edilmiştir. Yapmış olduğumuz sürtünme katsayısı sonuçlarını benzer literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında daha düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Buda çok tabakalı kaplamalar yaparak malzemenin plastik deformasyona karşı direnç kazandırıldığını tribolojik özelliklerinin iyileştirildiğini göstermektedir.
- Yapılan yüzey pürüzlülüğü incelemeleri sonucunda, yüzeyi kaplanmış numunelerle aynı parlatma ve temizleme işlemlerinden geçirilmiş olan alaşımın Ra pürüzlülük değeri 0.065  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Bu değer sırasıyla R1, R2 ve R3 numunelerinin yüzeylerinde sırasıyla 0.048  $\mu\text{m}$ , 0.025

$\mu\text{m}$  ve  $0.020 \mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü incelemeleri sonucunda da malzeme yüzeyine yapılan kaplamaların yüzey kalitesini artırdığı tespit edilmiştir. Artan tabaka ve kalınlıkla beraber özellikle R1 ve R2 numunelerinin yüzey kaliteleri arasında belirgin bir farklılık tespit edilmiştir.

- Sertlik, aşınma, çizik deneylerinin sonuçları ve yüzey pürüzlülüğü incelemelerinin tümü yapılan kaplamalarla alaşımın sertlik ve elastikiyet modülünün arttığını, yüzey kalitesinin artırıldığını göstermiştir. Bunun sonucunda da malzemenin aşınma dayanımı oldukça artırıldığı anlaşılmaktadır.
- Biyomalzeme olarak yaygın kullanım alanına sahip ASTM F-75 CoCrMo alaşımının tribolojik özelliklerinin geliştirilmesinin hedeflendiği bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara ek olarak yapılan kaplamaların malzemenin tribokorozif ortamdaki aşınma ve korozyon dayanımının incelenilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu deneyler, proje bütçesinin kısıtlılığı nedeniyle gerçekleştirilememiştir.
- Ayrıca bu tez çalışmasında yüzeyi kaplanan alaşımın simüle edilmiş vücut sıvısı ortamında biyouyumluluğunun ve metal iyon salınım seviyelerinin incelenilmesi faydalı olacaktır.
- Aşınmanın söz konusu olduğu yerlerde kullanılan implant malzemelerinde hidrofilibite (ıslanabilirlik) özelliği önemli bir parametre olup çalışmada elde edilen kaplama yüzeylerinin simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde hidrofilibitelerinin de incelenilmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir.
- Tribokorozyon ve simüle vücut sıvısı içinde biyouyumluluk ve metal iyonizasyonu, kalınlık optimizasyonu çalışmaları sonrasında elde edilecek sonuçlarla, yüzeyi bu çalışmada belirlenen bileşenlerle kaplanmış mimariye sahip CoCrMo alaşımı implantların üretiminin ülke sanayisine olumlu katkıları olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] R. Hübler, A. Cozza, T.L. Marcondes, R.B. Souza, F.F. Fiori. *Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films*, **Surface and Coatings Technology**, 142:14 (2001) 1078-1083
- [2] Ş. Y. Güven, *Biyoyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi*, **Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi**, 2:3 (2014) 303-311
- [3] A.K. Gür ve M. Taşkın. *Metalik Biyomalzemeler ve Biyoyum*, **Fırat Üniversitesi Mühendislik Dergisi**, 45 (2004) 106-107
- [4] D. Kalelioğlu, *Kemik Doku İmplant Malzemeleri: Osseointegrasyon ve Antibakteriyel Etkinlik*, Ms Thesis, Hacettepe University Turkey, 2015
- [5] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials: an introduction*, Springer Science & Business Media, New York, 2007, 128-145
- [6] .M.ÜRGEN, *Katodik Ark Fbb Yöntemi İle Ti6al4v Altlık Malzemesi Üzerine Kaplanmış Magnezyumun Morfolojisine Bias Geriliminin Etkisi*, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, 2007
- [7] C. Pekşen ve A. Doğan, *İmplant dayanımı*, Anadolu Üniversitesi, 13 (2011) 124-125
- [8] M. Gümüşderelioğlu, *Biyomalzemeler*, **Bilim ve Teknik (Tübitak)**, Temmuz Özel Sayı, (2002) 1-4
- [9] F. Çayır, *Osseointegrasyon*, Ms. Thesis, Ege University Turkey, 2011
- [10] Y. Yan, *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*, Woodhead Publishing, London, 2013, 2-4
- [11] E. Koç, *Makina Elemanları*, Akademisyen Kitabevi, Ankara, 2017, 209-211
- [12] Y. Yan, *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*, Woodhead Publishing, London, 2013, 35-41
- [13] İ. Mutlu, *Biyomedikal İmplant Teknolojisi*, **İstanbul Üniversitesi Bilimsel Dergisi**, 23:2 (2015) 46-84
- [14] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials-An Introduction* , Springer, USA, 2007, 140-165

- [15] A. Özkan, N. Şişik, U. Öztürk. *Kompozit Malzemelerin Ağız, Yüz, Çene Cerrahisinde Kullanımı ve Malzeme Uygunluklarının Belirlenmesi*, **Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi** 4:1 (2016) 227-242
- [16] M. Feng, C. Qiuleng, C. Xun, L. Gang, M. Hongtao, , *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, **Surface & Coatings Technology**, 231 (2002) 62-66
- [17] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials-An Introduction* , Springer, USA, 2007, 174-197
- [18] P.K. Çağlar, *Co bazlı implant malzemeler üzerine HaP filmelerin üretilmesi ve fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi*, Ms Thesis, Dokuz Eylül University Turkey, 2009
- [19] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials-An Introduction* , Springer, USA, 2007, 100-119
- İ. Aydın, A. Pasinli. *Tİ6AL4V Malzeme Yüzeyine oluşturulan hidroksiapatit kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün incelenmesi*, **Mesleki Bilimler Dergisi** 1:2 (2012) 112-118
- [20] S. Affatato, *Wear of orthopaedic implants and artificial joints*, Woodhead Publishing, London, 2012, 188-189
- [21] S. Affatato, *Wear of orthopaedic implants and artificial joints*, Woodhead Publishing, London, 2012, 189-191
- [22] M. Aslan, *İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan Cocrmo Malzemesinin Plazma Oksidasyonu*, Ms Thesis, Atatürk University, Turkey, 2011
- [23] S. Affatato, *Wear of orthopaedic implants and artificial joints*, Woodhead Publishing, London, 2012, 191-194
- [24] E. Keleşoğlu, *Sert Kaplamalar Üretim Teknikleri ve Özellikleri*, Ege Basım, İstanbul, 2011
- [25] H.J.Griesser, 2016. *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, London, 2016, 4-5
- [26] C.Z. Jiang , J.Q. Zhu, J.C. Han, P. Lei, X.B. Yin. *Uniform film in large areas deposited by magnetron sputtering with a small target*, **Surface & Coatings Technology**, 229 (2013) 222–225
- [27] A.C. Jones, M.L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. **Royal Society of Chemistry**, 2009

- [28] P.K. Chu, *Recent developments and applications of plasma immersion ion implantation*. **J. Vac. Sci. Technol. B** 22 (2004) 289-296.
- [29] R. Förch, , Z. Zhang, W. Knoll. *Soft plasma treated surfaces: tailoring of structure and properties for biomaterial applications*. **Plasma Processes Polym.** 2 (2005) 351-372.
- [30] V. Kumar, J. Pulpytel, H. Rauscher, I. Mannelli, F. Rossi, F. Arefi-Khonsari, *Fluorocarbon coatings via plasma enhanced chemical vapor deposition of 1H,1H,2H,2H perfluorodecyl acrylate - 2, morphology, wettability and antifouling characterization*. **Plasma Processes Polym.** 7 (2010) 926-938.
- [31] E. Haarkönen, , I. Kolev, B. Diaz, J. Swiatowska, V. Maurice, A. Seyeux, P. Marcus, M. Fenker, L. Toth, G. Radnoczi, M. Vehkamäki, M. Ritala. *Sealing of hard CrN and DLC coatings with atomic layer deposition*. **ACS Appl. Mater. Interfaces** 6 (2014) 1893-1901.
- [32] M. Putkonen, T. Sajavaara, P. Rahkila, L. Xu, S. Cheng, L. Niinistö, H.J. Whitlow. *Atomic layer deposition and characterization of biocompatible hydroxyapatite thin films*. **Thin Solid Films** 517 (2009) 5819e5824.
- [33] H. Adachi, K. Wasa.. *Thin films and nanomaterials*. **Handbook of Sputtering Technology**, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, 3-39.
- [34] K. Seshan. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, Noyes Publications, New York, 2002
- [35] K. Wasa. *Sputtering phenomena*. In: Wasa, K., Kanno, I., Kotera, H. (Eds.), **Handbook of Sputtering Technology**, second ed. William Andrew Publishing, Oxford, 2012, 41-75.
- [36] K. Wasa. b. *Sputtering systems*. In: Wasa, K., Kanno, I., Kotera, H. (Eds.), **Handbook of Sputtering Technology**, second ed. William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 77e139.
- [37] P.J. Kelly, R.D. Arnell. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. **Vacuum** 56 (2000) 159-172
- [38] F. Ma, Q. Chen, X. Cai, G. Li, H. Ma; 2002, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, **Materials Transactions**, 43:6 (2002) 1398-1402
- [39] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films Deposition and Structure*, Elsevier Academic Press, USA, 2002, 156-160

- [40] X. Liu, R.K.Y. Fu, P.K. Chu. *Surface modification of biomaterials using plasma immersion ion implantation and deposition*. In: Chu, P.K., Liu, X. (Eds.), **Biomaterials Fabrication and Processing Handbook**. CRC Press, Boca Raton, (2008)
- [41] J. Pelletier, A. Anders. *Plasma-based ion implantation and deposition: a review of physics, technology, and applications*. **IEEE Trans. Plasma Sci.** 33 (2005) 1944-1959.
- [42] R. Xu, G. Wu, X. Yang, X. Zhang, Z. Wu, G. Sun, G. Li, P.K. Chu. *Corrosion behavior of chromium and oxygen plasma-modified magnesium in sulfate solution and simulated body fluid*. **Appl. Surf. Sci.** 258 (2012) 8273-8278.
- [43] Y. Zhao, M.I. Jamesh, W.K. Li, G. Wu, C. Wang, Y. Zheng, K.W.K. Yeung, P.K. Chu, 2014. *Enhanced antimicrobial properties, cytocompatibility, and corrosion resistance of plasma-modified biodegradable magnesium alloys*. **Acta Biomater.** 10 (2014) 544-556
- [44] H. Wang, D.T.K. Kwok, W. Wang, Z. Wu, L. Tong, Y. Zhang, P.K. Chu. *Osteoblast behavior on polytetrafluoroethylene modified by long pulse, high frequency oxygen plasma immersion ion implantation*. **Biomaterials** 31 (2010) 413-419.
- [45] H. Wang, D.T.K. Kwok, W. Wang, Z. Wu, L. Tong, Y. Zhang, P.K. Chu. *Tailoring of mesenchymal stem cells behavior on plasma-modified polytetrafluoroethylene*. **Adv. Mater.** 24 (2012) 3315-3324.
- [46] J.H. Dickerson, A. Boccaccini. *Electrophoretic Deposition of Nano Materials*. Springer, London, 2012, 7-35
- [47] A. Boccaccini, S. Keim, R. MaY. Li, I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of biomaterials*, **J. R. Soc. Interface** 7 (2010) 581-613.
- [48] T. Jiang, Z. Zhang, Y. Zhou, Y. Liu, Z. Wang, H. Tong, X. Shen, Y. Wang, *Surface functionalization of titanium with chitosan/gelatin via electrophoretic deposition: characterization and cell behavior*, **Biomacromolecules** 11 (2010) 1254-1260.
- [49] L. Pawlowski, "Thermal spraying techniques." In: Pawlowski, L. (Ed.), *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, second ed. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2008, 67-113.
- [50] C. Wien, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Woodhead Publishing, London, 2015

- [51] D. Glocker S. Ranade, 2016. *Medical Coatings and Deposition Technologies.*: Scrivener Publishing, Beverly, 2016, 235-335
- [52] Oğuz Yıldız. “*TaN, ZrN Ve TaN/ZrN Çok Katlı Kaplamaların Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi*”, Ms Thesis, İstanbul Technical University Turkey, 2010
- [53] R. Hübler, A. Cozza, T.L. Marcondes, R.B. Souza, F.F. Fiori. *Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films*, **Surface and Coatings Technology**, 142-144 (2014) 1078-1083
- [54] A. Glewicz, B. Warcholinski, *Tribological Properties of CrCN/CrN multilayer coatings*, **Tribology International**,80 (2014) 34-40
- [55] D. Yonekura, J. Fujita, K. Miki, *Fatigue and wear properties of Ti6Al4V alloy with Cr/CrN multilayer coating*, **Surface&Coatings Technology**, 275 (2015) 232-238
- [56] A. Inspektor, P.A. Salvador, *Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review*, **Surface&Coatings Technology**, 257 (2014) 138-153
- [57] Y. Niu, J. Wei, Z. Yu, *Microstructure and tribological behavior of multilayered CrN coating by arc ion plating*, **Surface&Coatings Technology**, 275 (2015) 332-340
- [58] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings Tribology Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier, London, 2009
- [59] W. Soe W. H., Yamamoto R. 1997.”Mechanical properties of ceramic multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN and TiN/TaN”, *Materials Chemistry and Physics*, (1997) 50,176-181
- [60] M.Z.B. Abdullah, M.A. Ahmad, A.N. Abdullah, M.H. Othman, P. Hussain, A. Zainuddin, *Metal Release of Multilayer Coatings by Physical Vapour Deposition (PVD)*, **Procedia Engineering**, 148 (2016) 254-260
- [61] B. Alemón, M. Flores, W. Ramírez, J.C. Huegel, E. Broitman, *Tribo corrosion behavior and ions release of CoCrMo alloy coated with a TiAlVCN/CNx multilayer in simulated body fluid plus bovine serum albumin*, **Tribology International**, 81 (2015) 159-168
- [62] G. Skordaris, K.D. Bouzakis, T. Kotsanis, P. Charalampous, E. Bouzakis, O. Lemmer, S. Bolz 2016. *Film thickness effect on mechanical properties and milling performance of nano structured multilayer PVD coated tools*, **Surface&Coatings Technology**, 307 (2016) 452-460

- [63] D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, 2006. *Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings*”, **Thin Solid Films**, 506 (2006) 202 – 206
- [64] B. Warcholinski, A. Glewicz, *The Properties of Multilayer CrCN/CrN Coatings Dependent on Their Architecture*, **Plasma Processes and Polymers**, 8 (2011) 333–339.
- [65] V.M.C.A Oliviera, A.M. Vazquez, C. Aguiar, A. Robin, M.J.R. Barboza, *Protective effect of plasma-assisted PVD deposited coatings on Ti-6Al-4V alloy in NaCl solutions*, **Materials & Design**, 88 (2015) 1334-1341
- [66] S. Affatato, *Wear of orthopaedic implants and artificial joints*, Uk: Woodhead Publishing, London, 2012, 5-17
- [67] A.K. Aslan, E. Bahçe, E. Emir, C.C. Turan, *Finite Element Modeling And Analysis Of Multilayer Ceramic Coated Femur-insert Component*, **Conference proceedings of International Conference On Advances And Innovations In Engineering**, (ICAIE 17), 2017, 1006-1011.
- [68] B.J. McEntire, B.S. Bal, M.N. Rahaman, J. Chevalier, G. Pezzotti 2015. “*Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics*”, **Journal of the European Ceramic Society**, 35 (2015) 4327-4369
- [69] J. Lützner, A. Hartmann, G. Dinnebier, P. Ragaller, C. Hamann, S. Kirschner, *Metal hypersensitivity and metal ion levels in patients with coated or uncoated total knee arthroplasty: a randomised controlled study*, **International Orthopaedics**, 37:10 (2013) 1925–1931.
- [70] B. Wang, L. Zhao, W. Zhu, L. Fang, F. Ren, *Mussel-inspired nano-multilayered coating on magnesium alloys forenhanced corrosion resistance and antibacterial property*, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 157 (2017) 432–439
- [71] G. Totea, D. Ionita, I. Demetrescu, *Influence of Doping Ions on the Antibacterial Activity of Biomimetic Coating on CoCrMo Alloy*, **Journal of Bionic Engineering**, 12 (2015) 583–591
- [72] S. Huang, S.F. Chen, Y.C. Kuo, C.J. Wang, J.W. Lee, Y.C. Chan, H.W. Chen, J.G. Duh, T.E. Hsieh, 2011. “*Mechanical and tribological properties evaluation of cathodic arc deposited CrN/ZrN multilayer coatings*”, **Surface & Coatings Technology**, 206 (2011) 1744–1752



- [73] P. Yi, L. Peng, J. Huang, “*Multilayered TiAlN films on Ti6Al4V alloy for biomedical applications by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating process*”, **Materials Science and Engineering C**, 59 (2016) 669–676
- [74] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*, **Progress in Materials Science**, 54 (2009) 397–425
- [75] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials-An Introduction* (3. Baskı). USA : Springer,USA,2007,
- [76] C. Balagna, M.G. Faga, S. Spriano, *Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement*, **Materials Science and Engineering C**, 32 (2012) 887–895
- [77] D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, *Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings*, **Thin Solid Films**, 506:507 (2006) 202 – 206
- [78] T.F. Zhang, B. Liu, B.J. Wu, J. Liu, H. Sun, Y.X. Leng, X. Huang, *The stability of DLC film on nitrided CoCrMo alloy in phosphate buffersolution*, **Applied Surface Science**, 308, (2014) 100–105
- [79] T. Di, D. Mingjiang, F. Wenbin, L Songsheng, W. Chunbei, Z. Mingchun, *Performance of CoCrMo Alloy with Me-Doped DLC Coatings Prepared by a Magnetron Sputtering Method*, **Rare Metal Materials and Engineering**, 44:12 (2015) 2982-2986.
- [80] C.E. Canto, E. Andrade, M.F. Rocha, B. Alemon, M. Flores, *Adhesive and tribocorrosive behavior of TiAlPtN/TiAlN/TiAl multilayers*, **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B**, 406 (2017) 32-37
- [81] S. Chen, B.H. Wu, D. Xie, F. Jiang, J. Liu, H.L. Sun, S. Zhu, B. Bai, Y.X. Leng, N. Huang, H. Sun, *The adhesion and corrosion resistance of Ti–O films on CoCrMo alloy fabricated by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS)*, **Surface & Coatings Technology**, 252 (2014) 8–14
- [82] D. Xie, H. Wang, R. Ganesan, Y. Leng, H. Sun, N. Huang, *Fatigue durability and corrosion resistance of TiO<sub>2</sub> films on CoCrMo alloy under cyclic deformation*”, **Surface & Coatings Technology**, 275 (2015) 252–259
- [83] C. Balagna, M.G. Faga, S. Spriano *Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement*”, **Materials Science and Engineering C**, 32 (2012) 887–895

- [84] D.D. LaGrange, N. Goebbels, A. Santana, R. Heuberger, T. Imwinkelried, L. Eschbach, A. Karimi *Effect of Niobium onto the tribological behavior of cathodic arc deposited Nb-Ti-N coatings*, **Wear**, 368-369 (2016) 60–69
- [85] J.R. Goldberg, J.L. Gilbert, *The electrochemical and mechanical behavior of passivated and TiN/AlN-coated CoCrMo and Ti6Al4V alloys*, **Biomaterials**, 25 (2004) 851–864
- [86] U. Türkan, O. Öztürk, A.E. Eroğlu, 2006. “*Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material*”, **Surface & Coatings Technology**, 200 (2006) 5020 – 5027
- [87] Z. Guo, X. Xiaolu Pang, Y. Yan, K. Gao, A.A. Volinsky, T.Y. Zhang, *CoCrMo alloy for orthopedic implant application enhanced corrosion and tribocorrosion properties by nitrogen ion implantation*, **Applied Surface Science**, 347 (2015) 23–34
- [88] X. Zhou, Y.X. Leng, H. Sun, N. Huang, *The structure and adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films synthesized on CoCrMo alloy by plasma immersion ion implantation and deposition at different flow ratios of acetylene to argon*, **Surface & Coatings Technology**, 206 (2011) 994–998
- [89] C. Liu, Z. Zhou, K.Y. Li, *Improved corrosion resistance of CoCrMo alloy with self-passivation ability facilitated by carbon ion implantation*, **Electrochimica Acta**, 241 (2017) 331–340
- [90] H. Freller, H.P. Lorenz, P. Schack, 1992. “*Deposition of ternary hard compounds with a graded composition by the use of a hybrid source ion-plating technique*”, **Surface and Coatings Technology**, 54/55 (1992) 148-153
- [91] W. Tuszynski, M. Szczerek, R. Michalczewski, *Investigation of Antiwear Coatings Deposited by the PVD Process*”, **Lubrication Science**, 10:1 (2003) 1–18
- [92] R. Michalczewski, W. Piekoszewski, M. Szczerek, T. Waldemar, *PVD coatings and environmentally friendly lubricants in highly-loaded contacts*, **Tribologia – Finnish J. Tribology**, 23 (2004) 3–12
- [93] F.R. Lamastra, F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, G. Gusmano, *X-ray residual stress analysis on CrN/Cr/CrN multilayer PVD coatings deposited on different steel substrates*, **Surface & Coatings Technology**, 200 (2006) 6172–6175
- [94] J. Lin, W.D. Sproul, J.J. Moore, S. Lee, S. Myers, *High rate deposition of thick CrN and Cr<sub>2</sub>N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering*”, **Surface & Coatings Technology**, 205 (2011) 3226–3234

- [95] T. Elangovan, P. Kuppusami, R. Thirumurugesan, V. Ganesan, E. Mohandas, D. Mangalaraj, *Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering*, **Materials Science and Engineering B**, 167 (2010) 17–25
- [96] T. Polcar, T. Kubart, R. Novak, L. Kopecky, P. Siroky, “*Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures*”, **Surface & Coatings Technology**, 193 (2005) 192–199
- [97] V.K. Balla, S. Bose, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, *Tantalum- A bioactive metal for implants*, **JOM**, 62:7 (2010) 61-64
- [98] Y.X. Leng, J.Y. Chen, P. Yang, H. Sun, J. Wang, N. Huang, “*The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition*”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 242 (2006) 30–32
- [99] S.K. Kim, B.C. Cha, “*Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering*”, **Thin Solid Films**, 475 (2005) 202–207
- [100] T. Schmitz, C. Hert, E. Werner, U. Gbureck, J. Groll, C. Moseke, *Oxygen diffusion hardening of tantalum coatings on cp-titanium for biomedical applications*, **Surface & Coatings Technology**, 216 (2013) 46–51
- [101] X. Liu, G.J. Ma, G. Sun, Y.P. Duan, S.H. Liu, “*Effect of deposition and annealing temperature on mechanical properties of TaN film*”, **Applied Surface Science**, 258 (2011) 1033–1037
- [102] M. Grosser, M. Münch, H. Seidel, C. Bienert, A. Roosen, U. Schmid, *The impact of substrate properties and thermal annealing on tantalum nitride thin films*, **Applied Surface Science**, 258 (2012) 2894–2900
- [103] A. Jara, B. Fraisse, V. Flaud, N. Fri'ety, G. Gonzalez, *Thin film deposition of Ta, TaN and Ta/TaN bi-layer on Ti and SS316-LVM substrates by RF sputtering*”, **Surface and Coatings Technology**, 309 (2016) 887-896

## ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Neşe Çakır

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA/ 10.10.1988

Adres: Turgut Temelli Cad. Fadıl Yaprak apartmanı No:18 Battalgazi/MALATYA

E-Posta: cakirnese88@gmail.com

Lisans: Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans :

Yayın Listesi:

1. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

BAHÇE ERKAN,ASLAN ALİ KEMAL,GÜLER MEHMET SAMİ, **ÇAKIR** NEŞE, EMİR ENDER (2017). Kalça Protezinin Aşınma Özellikleri Üzerinde Çoklu Tabakalı Kaplanması Etkilerinin Sonlu Elemanlar Metoduyla Nümerik Analizi. Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(2), 201-214.

2. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler:

ASLAN Ali Kemal, **ÇAKIR** Neşe, BAHÇE Erkan, ÖZDEMİR Niyazi, EMİR Ender (2017). ANSYS Analyze of the Effect of Coating of Ti6Al7Nb Femoral Head with TiN/CrN/TiB2 on the Wear Properties. 8th International Advanced Technologies Symposium (IATS 17), 2454-2459. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

ASLAN Ali Kemal, KARAMAN Derya, BAHÇE Erkan, **ÇAKIR** Neşe, TURAN Caner Cengiz (2017). Investigation of the Surface Roughness of the Retrieved Total Knee Implants. 8 th International Advanced Technologies Symposium, 3283-3289. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

BAHÇE Erkan, ASLAN Ali Kemal, EMİR Ender, **ÇAKIR** Neşe, TURAN Caner Cengiz (2017). Finite Element Modeling and Investigation of the Effects of the TaB2 Coating on Wear Properties of the Different Implant Materials. 9. International Conference on Tribology (BalkanTRib'17), 576-583. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

### 3. Projelerde yaptığı görevler

İmplant Malzemesi olarak Kullanılan ASTM F-75 CoCrMo alaşımının Yüzeyinin Çoklu Tabakalı Kaplanması Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi.

Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi,

Araştırmacı, 17.06.2015 - 17.06.2016 (ULUSAL)