

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

**SERBEST ŞEKİLLİ Ti13Nb13Zr ALAŞIMI YÜZEYİNE MANYETİK
SIÇRATMA (CFUBMS) TEKNİĞİYLE ÜRETİLEN İNCE FİMLERİN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ali Kemal ASLAN

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Erkan BAHÇE

OCAK 2022

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

**SERBEST ŞEKİLLİ Tİ13NB13ZR ALAŞIMI YÜZEYİNE MANYETİK
SIÇRATMA (CFUBMS) TEKNİĞİYLE ÜRETİLEN İNCE FİMLERİN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Ali Kemal ASLAN
(23616180001)**

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Erkan BAHÇE

OCAK 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr Erkan BAHÇE'ye,

İnce film kaplamaların üretilmesi çalışmalarında laboratuvarını açan, bilgi, tecrübelerini her daim sunan değerli hocam Prof. Dr. İhsan Efeoğlu'na,

Tezin uygulama aşamasında; FDK 2020-2089 numaralı ve FKP 2020-2092 numaralı projelerle vermiő oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.



ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “SERBEST ŞEKİLLİ Ti13Nb13Zr ALAŞIMI YÜZEYİNE MANYETİK SIÇRATMA (CFUBMS) TEKNİĞİYLE ÜRETİLEN İNCE FİMLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluŐtuđunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ali Kemal ASLAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Biyomalzemelerin Özellikleri	5
1.2 İmplant Uygulamalarında Kullanılan Biyomalzemeler.....	7
1.3 Titanyum ve Titanyum Alaşımı Biyomalzemeler	13
1.3.1 Ticari saf titanyum.....	15
1.3.2 Ti6Al4V alaşımı	16
1.3.3 Ti6Al7Nb alaşımı	17
1.3.4 Ti-Ni alaşımları	18
1.3.5 Ti13Nb13Zr alaşımı	19
1.3.6 Diğer Titanyum alaşımları.....	20
1.4 Ortopedik Eklem İmplantları.....	20
1.5 Biyomedikal Alanda Kullanılan Malzemelerin Yüzey Kaplama Yöntemleri.....	27
1.5.1 Sol-Jel yöntemi	27
1.5.2 Elektroforetik yöntem.....	29
1.5.3 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) Yöntemi.....	30
1.5.4 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi	32
1.5.5 Püskürtme ile kaplama	38
1.6 Serbest Şekilli Yüzeyler	39
1.6.1 Eğri enterpolasyonu.....	42
1.6.2 Eğri Uydurma	44
1.6.3 Eğrilerin temsil edilmesi.....	45
1.6.4 Eğrilerin tasarımı	47
1.6.4.1 Ferguson veya Hermite kübik eğrileri	49
1.6.4.2 Bézier eğrileri	51
1.6.4.3 B-spline eğrileri	53
1.6.4.4 NURBS eğrileri	55
1.7 Literatür İncelemeleri	55
1.7.1 Yüzeyi kaplanmış ortopedik eklem implantlarının klinik değerlendirmeleri.....	56
1.7.2. Ti13Nb13Zr Alaşımının yüzey özelliklerini geliştirme çalışmaları.....	59
1.7.3 Serbest şekilli yüzeylerde kaplama özelliklerinin incelenmesi	61
1.8 Tezin Amacı	63
2. MALZEME VE YÖNTEM	68
2.1 Malzeme	69
2.2 Yöntem	71
2.2.1 Serbest Şekilli Numunelerin Modellenmesi	72
2.2.2 Yüzey kaplama işlemleri	74
2.2.3 Aşınma deneyleri.....	76
2.2.4 Çizik Deneyleri.....	77
2.2.5 Mikrosertlik deneyleri	78

2.2.6 Simüle vücut sıvısı incelemeleri.....	79
2.2.7 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) incelemeleri.....	80
2.2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri.....	81
2.2.9 X ışını kırınımı (XRD) incelemeleri.....	81
2.2.10 Serbest şekilli numunelerin yüzey kaplama işlemleri	82
2.2.11 Sonlu elemanlar yöntemiyle serbest şekilli yüzeye sahip numunelerin aşınma simülasyonu.....	82
2.2.12 Serbest şekilli numunelerin aşınma deneyleri	83
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	86
3.1 Kaplamaların Mikroyapısı.....	86
3.2 Mikrosertlik ve Yüzey Pürüzlülüğü	95
3.3 Aşınma Deneyleri Sonuçları.....	97
3.4 Adezyon Deneyi Sonuçları.....	106
3.5 Simüle Vücut Sıvısı İçerisinde Metal İyon Salınımı Sonuçları.....	116
3.6 Serbest Şekilli Numunelerin Aşınma Deneyi Sonuçları.....	123
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	140
4.1 Düz Yüzeyli Numunelerin Sonuçları	140
4.2 Serbest Şekilli Numunelerin Sonuçları.....	144
4.3 Genel Sonuçlar	146
KAYNAKLAR.....	148
ÖZGEÇMİŞ	165

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: Bazı polimer biyomalzemelerin mekanik özellikleri.....	9
Çizelge 1.2: Biyokompozitlerin Uygulama Alanları.	11
Çizelge 1.3: Sık Kullanılan Metalik İmplant Malzemelerinin Mekanik Özellikleri.....	13
Çizelge 1.4: Ticari Saf Titanyum derecelerinin ASTM standartlarında kimyasal bileşimleri.....	15
Çizelge 1.5: Ticari Saf Titanyum Türlerinin Mekanik Özellikleri.	16
Çizelge 1.6: Ti6Al7Nb alaşımının mekanik özellikleri.	18
Çizelge 1.7: Yeni geliştirilmiş Titanyum Alaşımları ve Biyomedikal Kullanım Alanları.....	20
Çizelge 2.1: Ti13Nb13Zr alaşımı malzemenin ve ASTM F-1713 Standartında istenen kimyasal bileşim yüzdeleri.....	69
Çizelge 2.2: Deneylerde kullanılan Ti13Nb13Zr alaşımının mekanik özellikleri.	69
Çizelge 2.3: B-spline eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan knot değerleri	72
Çizelge 2.4: B-spline eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan kontrol noktaları.....	73
Çizelge 2.5: Kaplama Parametreleri.	75
Çizelge 2.6: Çizik deneyinde kullanılan parametreler.	77
Çizelge 3.1: Kaplamaların yaklaşık toplam kalınlık değerleri.....	91
Çizelge 3.2: Kaplamaların mikrosertlik değerleri.....	95
Çizelge 3.3: Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.....	97
Çizelge 3.4: Numunelerin sürtünme katsayıları ve aşınma oranları.	97
Çizelge 3.5: Kaplamaların kritik yük (Lc) değerleri.....	116
Çizelge 3.6: Simüle vücut sıvısı ve gerçek vücut sıvısı içerisindeki iyon konsantrasyonları.	118
Çizelge 3.7: Simüle edilmiş vücut sıvısına Tantal iyon salınımı konsantrasyonları.....	123
Çizelge 3.8: UHMWPE aşınma miktarları.....	123
Çizelge 3.9: Polietilen bileşende meydana gelen eşdeğer elastik gerinme oranları.....	138

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Sol-Jel prosesinin aşamaları.....	28
Şekil 1.2: Elektroforetik yöntemle kaplama.	29
Şekil 1.3: Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminin Şematik gösterimi.	31
Şekil 1.4: Elektrik direnç teliyle termal buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.....	33
Şekil 1.5: Elektron demetiyle termal buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.	34
Şekil 1.6: Sıçratma ile buharlaştırma prosesinin şematik gösterimi.	35
Şekil 1.7: Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma yönteminin şematik gösterimi.	38
Şekil 1.8: Kaplamaların şematik gösterimi	66
Şekil 2.1: Tez çalışmasının deneysel planı.	68
Şekil 2.2: Serbest şekilli numunelerin üretiminde kullanılan (a) Kalıbın üretildiği CNC tezgahı (b) Kalıp	70
Şekil 2.3: Ultrasonik yıkama cihazı (a) ve kaplamaya hazır hale getirilmiş numuneler (b).	71
Şekil 2.4: Kaplamaların mimari yapıları ve kodlamaları.	72
Şekil 2.5: R14 numunesinin eğrisi	73
Şekil 2.6: R14 numunesinin katı modeli	73
Şekil 2.7: İnce Film Kaplamaların yapıldığı CFUBMS cihazı	74
Şekil 2.8: CFUBMS sisteminde a) ilk altı yüklemde b) son yüklemde hedeflerin yerleşimi.	76
Şekil 2.9: Aşınma deneylerinin yapıldığı ball-on-disk aşınma cihazı.....	77
Şekil 2.10: Çizik deneylerinin yapıldığı cihaz.	78
Şekil 2.11: Mikrosertlik ölçümlerinin yapıldığı cihaz	79
Şekil 2.12: İncelemelerin yapıldığı yapıldığı atomik kuvvet mikroskobu.	80
Şekil 2.13: Mikroyapı incelemelerinin yapıldığı taramalı elektron mikroskobu.	81
Şekil 2.14: Faz analizlerinin yapıldığı XRD cihazı.	82
Şekil 2.15: Modelin kuvvet uygulanmış (a) ve meshlenmiş ekran görüntüsü (b).	83
Şekil 2.16: Aşınma deneyi için tasarlanmış UHMWPE bileşen ve serbest şekilli numune.	84
Şekil 2.17: Aşınma deneyi sistemi.	85
Şekil 3.1: K1 kaplamasının SEM görüntüsü.	86
Şekil 3.2: Kaplamaların 20.000 X büyütmede alınan SEM görüntüleri.	87
Şekil 3.3: Biriktirilen ince filmlerin AFM görüntüleri.....	89
Şekil 3.4: K6 kaplamasının SEM kesit görüntüsü.	90
Şekil 3.5: K1 numunesi yüzeyinden alınan EDX analizi spektrumu.	92
Şekil 3.6: Yüzeyi kaplanmamış K0 numunesinin XRD analizi sonuçları.	93
Şekil 3.7: Yüzeyi kaplanmış numunelerin XRD analizi sonuçları.	94
Şekil 3.8: Yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	98
Şekil 3.9: K1 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	99
Şekil 3.10: K2 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	100
Şekil 3.11: K3 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	101
Şekil 3.12: K4 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	102
Şekil 3.13: K5 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	103
Şekil 3.14: K6 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	104
Şekil 3.15: K1 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.....	108

Şekil 3.16: K2 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.....	109
Şekil 3.17: K3 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.....	110
Şekil 3.18: K4 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.....	112
Şekil 3.19: K5 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.....	113
Şekil 3.20: K6 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.....	114
Şekil 3.21: Titanyum iyon salınımı konsantrasyonları.	118
Şekil 3.22: Simüle vücut sıvısı içerisinde; (a) yüzeyi kaplanmamış numuneden metal iyon salınımı, (b) Yüzeyi çok tabakalı kaplanmış numuneden metal iyon salınımı mekanizması.	122
Şekil 3.23: K6-R14 numunesinin aşınma deneyi sonrası görüntüsü.....	126
Şekil 3.24: K6-R14 numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası SEM görüntüsü.....	127
Şekil 3.25: K6-R18 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzey görüntüsü.....	128
Şekil 3.26: K6-R18 numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası SEM görüntüsü.....	129
Şekil 3.27: K6-R22 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzey görüntüsü.....	130
Şekil 3.28: K6-R22 numunesi aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.....	131
Şekil 3.29: K6-R14 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan EDS elementel dağılım haritası.....	132
Şekil 3.30: K6-R18 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan EDS elementel dağılım haritası.....	132
Şekil 3.31: K6-R22 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan EDS elementel dağılım haritası.....	133
Şekil 3.32: K0-R14 numunesinin ANSYS analizi sonuçları.	136
Şekil 3.33: Numunelerin toplam deformasyon miktarları, (a) K6-R14, (b) K6-R18 ve (c) K6-R22.....	137
Şekil 3.34: Numunelerin maksimum eşdeğer gerilme analizi sonuçları, (a) K6-R14, (b) K6-R18 ve (c) K6-R22.....	138

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
UHMWPE	: Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen
HAp	: Hidroksiapatit
TiN	: Titanyum Nitrür
TiC	: Titanyum Karbür
TiCN	: Titanyum Karbonitrür
TaN	: Tantal Nitrür
CFUBMS	: Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering
MHz	: Mega Hertz
kHz	: Kilo Hertz
eV	: Elektron Volt
CVD	: Chemical Vapour Deposition
DLC	: Diamond Like Carbon
kV	: Kilo Volt
A	: Amper
RF	: Radio Frequency
DC	: Direct Current
OWF	: Oxy Wire Fuel
OFP	: Oxy Fuel Powder
PAP	: Plasma Arc Powder
HVOF	: High Velocity Oxy Fuel
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
PVD	: Physical Vapor Deposition
ASTM	: American Society for Testing and Materials
GPa	: Giga Pascal
MPa	: Mega Pascal
Lc	: Kritik Yük
N	: Newton
Nm	: Newton-metre
nm	: Nano-metre
µm	: Mikron-metre
µg	: Mikro-gram

L	: Litre
mg	: Miligram
mç	: Milyon Çevrim
Ra	: Aritmetik Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
MoM	: Metal on Metal
MoC	: Metal on Ceramic
MoP	: Metal on Polymer
NiTi	: Nikel-Titanyum alaşımı
M	: Mol



ÖZET

Doktora Tezi

SERBEST ŞEKİLLİ Ti13Nb13Zr ALAŞIMI YÜZEYİNE MANYETİK SIÇRATMA (CFUBMS) TEKNİĞİYLE ÜRETİLEN İNCE FİLMLEİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ali Kemal ASLAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

167+XI sayfa

2022

Danışman: Doç. Dr. Erkan Bahçe

Ti6Al4V alaşımına alternatif olarak geliştirilen biyomedikal Ti13Nb13Zr alaşımının, düşük elastikiyet modülü, yüksek mekanik özellikleri, yüksek korozyon dayanımı, yüksek biyouyumluluk ve düşük elastikiyet modülüne sahip olmasının yanında hiçbir sitotoksik element içermemesi ortopedik eklem implantı uygulamaları için favori bir aday olmasını sağlamaktadır. Ancak alaşımın düşük tribolojik özellikleri bu alanda kullanımını kısıtlamaktadır. Alaşımın kütlesel özelliklerinden ödün verilmeden, yüzeylerine çeşitli yöntemlerle yapılan ince seramik filmlerle tribolojik özellikleri geliştirilebilmektedir. Bu tez çalışmasında ASTM F-1713 Ti13Nb13Zr alaşımının tribolojik ve mekanik özelliklerinin geliştirilebilmesi amacıyla yüzeyi kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle farklı bileşenlerden oluşan çok tabakalı ince filmlerle kaplanılmıştır. Tüm kaplamalarda alaşımın yüzeyine önce ince bir Titanyum adhezyon tabakası biriktirilmiş, en üst yüzeye ise TaN ince film biriktirilmişdir. Tekrar eden ara tabakalarda ise TiN/TiCN, TiC/TiCN ve TiN/TiC/TiCN şeklinde üç farklı kaplama modeli kullanılarak ara tabaka sayısı da değiştirilerek toplam altı farklı kaplama mimarisinde ince filmler 20 mm çapında 2mm kalınlığında düz yüzeye sahip Ti13Nb13Zr numuneler üzerine biriktirilmişdir.

Kaplamalara yapılan karakterizasyon deneyleri sonucunda; altlık malzemeye adhezyon, mekanik ve tribolojik özellikler açısından en iyi sonuçlar; toplamda 20 tabaka sayısına sahip Ti/ 6x(TiN/TiC/TiCN) /TaN kaplamasından elde edilmiştir. Bu kaplama mimarisiyle, R14, R18 ve R22 eğrilik yarıçaplarına sahip serbest şekilli Ti13Nb13Zr alaşımı numunelerin yüzeyi aynı kaplama yöntemiyle aynı parametrelerle kaplanılmıştır. Kaplamaların tribolojik özellikleri, karşıt malzeme olarak ortopedik eklem implantı uygulamalarında kullanılan UHMWPE kullanılarak, özel olarak geliştirilen aşınma deneyi düzeneğinde incelenmiştir. Toplam 5 milyon çevrimde gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda artan eğrilik yarıçapına bağlı olarak ince film yüzey sürekliliklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanında kaplamaların numune kenarına yakın bölgelerde, gerilme yığılmaları ve zayıf adhezyondan kaynaklı adhezif delaminasyonlara uğradığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ti13Nb13Zr, Biyomalzeme, Çok tabakalı kaplama, Aşınma, Serbest Şekli Yüzey

ABSTRACT

Phd. Thesis

INVESTIGATION OF THE SURFACE PROPERTIES OF THE THIN FILMS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE ON FREE-FORM SHAPED Ti13Nb13Zr ALLOY SURFACE

Ali Kemal ASLAN

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

167+XI pages

2022

Supervisor: Doç. Dr. Erkan BAHÇE

The biomedical Ti13Nb13Zr alloy, developed as an alternative to Ti6Al4V alloy, has a low modulus of elasticity, high mechanical properties, high corrosion resistance, high biocompatibility, and low modulus of elasticity, as well as containing no cytotoxic elements, making it a favorite candidate for orthopedic joint implant applications. However, the low tribological properties of the alloy limit its use in this field. Tribological properties can be improved with thin ceramic films made on the surfaces of the alloys by various methods without compromising the bulk properties of the alloys. In this thesis, in order to improve the tribological and mechanical properties of ASTM F-1713 Ti13Nb13Zr alloy, its surface is coated with multilayer thin films consisting of different components by unbalanced magnetic sputtering technique in a closed area. In all coatings, a thin Titanium adhesion layer was deposited on the surface of the alloy, and a TaN thin film was deposited on the top surface. In the repeating interlayers, using three different coating models as TiN/TiCN, TiC/TiCN, and TiN/TiC/TiCN, the number of interlayers was changed, and thin films in six different coating architectures were deposited on Ti13Nb13Zr samples with a flat surface of 20 mm in diameter and 2 mm in thickness. As a result of the characterization experiments, 20 layered Ti/ 6x(TiN/TiC/TiCN) /TaN coating showed the best results in terms of adhesion to substrate, mechanical and tribological properties. Freeform-shaped Ti13Nb13Zr alloys with a radius of curvature R14, R18, and R22 were coated with this coating architecture by using the same coating parameters via the same method. The tribological properties of the coatings were investigated in a specially developed abrasion test setup and UHMWPE which is used in orthopedic joint implant applications, was used as the counter material. As a result of the wear tests performed in a total of 5 million cycles, it was determined that the thin film surface continuity decreased due to the increasing radius of curvature. In addition, it was observed that the coatings were subjected to adhesive delaminations due to stress concentrations and poor adhesion near the sample edge.

Keywords: Ti13Nb13Zr, Biomaterial, Multilayer Coating, Wear, Free Form Surface

1. GİRİŞ

İnsan vücudu içerisinde işlevini yitirmiş doku ve organların yerine onların fonksiyonlarını yerine getirmek ve/veya desteklemek amacıyla yerleştirilen nesnelere implant adı verilmektedir. İmplantlardan ilk beklenen olmazsa olmaz özelliği vücut içerisinde herhangi bir toksik-alerjik etkiye neden olmaması ve, yerine kullanılacağı doku/organın işlevini yerine getirebilmesi ayrıca uzun süreli kullanımı da diğer temel beklentilerdir [1]. Tıp ve mühendislik alanındaki gelişen teknolojiler sayesinde günümüzde insanların yaşam süreleri artmıştır. Ayrıca günden güne trafik kazaları, spor kazaları gibi nedenlerle genç insanların implant ihtiyaçları artmıştır [2,3]. Buna paralel olarak da implantlardan revizyon ameliyatları gerektirmeyen uzun kullanım süreleri beklenmektedir. Geçmiş dönemlere kıyaslandığında bugün implantların kullanım süreleri artırılmış olmasına rağmen bu süreler yine de yeterli olamamaktadır. Bu nedenle implant malzemelerinin geliştirmesi çalışmaları devam etmektedir.

İmplantların imalatında malzeme olarak seramikler, polimerler, kompozitler ve metal gibi biyouyumlu malzemeler kullanılmaktadır [4]. Bu malzeme grupları içerisinde metal malzemeler sahip oldukları yüksek mukavemet, korozyon direnci ve yorulma dayanımı gibi üstün özellikleri nedeniyle, üretilen implantların yaklaşık olarak %70-80' ini oluşturmaktadırlar [5]. Biyomalzeme alanındaki katedilen teknolojik gelişmeler sayesinde, özellikle doğal doku ve organın mekanik, fizyolojik özelliklerine en yakın implant malzemeleri geliştirmek üzerine yapılan çalışmalar artmıştır ve bu alanda her geçen gün yeni malzemeler literatüre kazandırılmaktadır [6-15]. Ancak henüz metal malzemelerin bir bütün olarak sunabildiği mekanik özellikleri sağlayabilen, hem yüksek biyouyumluluğa sahip hem de yüksek mekanik özelliklere sahip malzemeler geliştirilebilmiş değildir. Bu nedenle halihazırda kullanılan metal alaşımı implant malzemelerinin kullanımının bir süre daha devam edeceği, bunun sonucunda da günümüzde implantlardan beklenen ihtiyaçlara cevap verebilecek daha uzun kullanım ömrüne, insan doku ve organlarının mekanik özelliklerine daha yakın özelliklere sahip implant malzemelerinin geliştirilmesi çalışmalarına ihtiyaç vardır.

Metal malzemelerin cerrahi operasyonlarda kullanımını 100 yılı aşkın bir tariheye sahip iken günümüzde implantların üretiminde kullanılan metal malzemeler 316 L paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları, titanyum ve alaşımlarıdır [16,17]. Bu üç metal malzemelerin birbirine göre farklı avantaj ve dezavantajları varken titanyum alaşımları vücut sıvısı içerisindeki yüksek korozyon dayanımı, düşük elastikiyet modülü ve yüksek osteointegrasyon özellikleri nedeniyle daha ön plana çıkmaktadırlar. Çok çeşitli titanyum alaşımları implant uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktayken bunların içerisinde en yaygın kullanılanı Ti6Al4V alaşımıdır. Bu alaşım ortopedik eklem implantlarında, kalça ve diz eklem replasmanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [18]. Ancak klinik çalışmalardan elde edilen sonuçlar göstermiştir ki alaşımın bileşiminde bulunan hem Al hem de V elementlerinin uzun dönemde hasta sağlığını olumsuz yönde etkileyen toksik ve alerjenik etkileri vardır [19-22]. Bu durum Al ve V elementlerini ihtiva etmeyen titanyum alaşımlarının geliştirilmesine yol açmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen Ti-Nb alaşımları düşük elastisite modülleri, yüksek elastikiyet özellikleri ve yüksek plastik şekillendirilebilirlik gibi özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalarda gelecek vaadeden alaşımlar olarak ön plana çıkmaktadır. Bu alaşım grubu içerisinde Ti13Nb13Zr alaşımı son zamanlarda implant malzemesi olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Ti13Nb13Zr alaşımı 69-80 GPa arasında değişen düşük elastikiyet modülü, halihazırda kullanılmakta olan titanyum alaşımlarına kıyasla yüksek korozyon dayanımı gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktayken görece düşük aşınma dayanımı özelliğinden dolayı ortopedik eklem implantlarında yük-yataklama elemanı olarak kullanımını sınırlandırmaktadır [23-27].

İnsan vücudunda eklem replasmanlarında kullanılan biyomalzemelerin yalnızca yüksek biyouyumluluğa ve korozyon dayanımına sahip olması tek başına yeterli olmamaktadır. Bununla beraber yüksek aşınma dayanımı, osteointegrasyonu artıracak kemik resorpsiyonunu indirgeyecek şekilde kemiğinkine yakın mekanik özellikler, darbe dayanımı, yorulma dayanımı gibi mekanik özelliklerde gerekmektedir [1,28,29]. Eklem replasmanı implant bileşenlerinde vücut sıvılarının aşırı korozif etkilerine ek olarak, eklem yerlerinde hareketten kaynaklı var olan sürtünmeler korozyon sonucu anlık kaybolan film tabakasının eksikliğinden mekanik aşınmalar da meydana gelmektedir. Eklem kemiği bileşeni ve kemiğin yatakladığı malzemelerin türüne göre bu tür implantlar metal-metal (MoM), metal-seramik (MoC), ve metal-polietilen (MoP) şeklinde olmak üzere üç tür bileşenli yapıdan oluşmaktadırlar. Metal-metal bileşeni eklem implantları yüksek mekanik

özellikler göstermelerine karşın, iki metal arasındaki yüksek sürtünme katsayıları nedeniyle erken aşınmalara, bununla eş zamanlı olarak erken korozyona uğramaları, bu tribokorozyon etkilerinin sonuçları olan metal debrislerinin kemik implant birleşim bölgelerinde dokuların çevresinde ve içlerinde birikmesi sonucunda ve ayrıca bazı metal alaşımı implant malzemelerinin yapısında bulunan Cr, Al, V, Ni gibi sitotoksik etkileri bulunan elementlerin vücut sıvılarına iyonizasyonu sonucunda implant işlevini yitirmekte ve erken revizyon ameliyatları gerekmektedir [30]. Metal-seramik implantlarında seramik bileşenler yüksek korozyon dayanımı, yüksek aşınma dayanımı gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Fakat seramiklerin ani yüklemeler karşısındaki düşük darbe dayanımı özelliği kullanımını kısıtlamaktadır [31]. Metal-polietilen (MoP) implant bileşenleri söz konusu olduğunda polietilen bileşen daha düşük sertlikte olduğundan aşınma polietilen (PE) bileşen üzerinde meydana gelmektedir. Metal bileşenlerdeki aşınma miktarı polietilen bileşene göre oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. Ancak, gerek polietilen bileşende meydana gelen aşınma gereksede korozyon sonucu metal iyonizasyonu ile meydana gelen nano partiküller, ve polietilen bileşenin aşınması sonucu ortaya çıkan debrisler eklem hareketleri esnasında polietilen bileşenle metal alaşımı implant arasında üçüncü gövde olarak işlev görerek, metal yüzeyinin aşınmasına neden olmaktadır. Burada ek olarak kazıma aşınması, çukur aşınması da aşınma mekanizmalarına dahil olmaktadır. Bu nano boyuttaki aşınmalar zaman içerisinde malzemenin sürtünme katsayısının artışına neden olarak polietilen bileşenin kullanım ömründen erken aşınmasına neden olmaktadır. Bu aşınma mekanizmalarının sonucunda meydana gelen metal ve polietilen debrisleri implant kemik birleşim bölgesinde dokulara zarar vermekte bunun sonucunda da doku implant arasındaki bağlanma zayıflamakta ve nihayetinde implantın tespit edildiği yerde stabilitesi bozulmaktadır [32].

İmplantların erken başarısızlığına yol açan revizyon ameliyatlarının %60-70 oranına denk düşen bir diğer neden ise aseptik gevşemedir. Aseptik gevşeme yukarıda sıraladığımız tribokorozyon mekanizmalarının etkisi dışında gelişen, mikrobik ya da enfektif olmayan gevşeme durumudur. Bu durumun kaynağı ise biyomekanik uyumsuzluktur. Biyomekanik uyumsuzluk bir implantın üzerine gelen yükleri karşılayacak yeterli mekanik dayanıma sahip olamaması ya da implant malzemesi ve kemiğin rijitlikleri arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır [33]. İnsan kortikal kemiğinin elastikiyet modülü değeri yaş, cinsiyet gibi faktörlere bağlı olarak 10-30 GPa arasında değişmektedir [34]. Bu kemiğe implante edilen metal alaşımı implant malzemelerinin elastikiyet modülleri ise 316

L çeliği için 200 GPa, CoCrMo alaşımı için 240 GPa ve Ti alaşımları için 105-125 GPa değerindedir [35]. Kemik ve implant malzemesinin elastikiyet modülleri arasındaki bu uyumsuzluk gerilme kalkanı etkisine neden olmaktadır. Gerilme kalkanı etkisi, metal implant bileşeninin uygulanan yüklerin büyük çoğununu taşıdığı, daha uyumlu dokudan etkili biçimde gerilmeden ayrıldığı durumlarda meydana gelmektedir. Bu durumda gerilme kemik içerisine doğru “kullanılmamış atrofi” denilen bir işlemle resorbe edilmektedir. İlaveten, rijitlik uyumsuzluğu sonucunda, metal implant bileşeni ile kemik arasında ölçüsüz (aşırı) bir bağıl hareket meydana gelmektedir. Bu ise implant malzemesinden kemiğe gerilme aktarımını engellemektedir. Daha sonra implant ile kemik arasındaki temas bölgesi gevşeyecek ve yeni kemik oluşumunu engelleyerek implantı çevresinden izole edecek nihayetinde osteointegrasyonu önlemektedir [36].

Metal implant bileşenlerinde bir diğer güncel sorun ise metal iyonizasyonudur. Metal iyonizasyonu vücut sıvılarıyla sürekli etkileşimde olan implantın yüzeyinden çeşitli elektrokimyasal tepkimeler sonucu metal iyonlarının yalnız başına veya bileşikler oluşturularak salınması olayıdır. Bu salınımlar kimi eser elementleri için kabul edilebilir seviyeler içerisinde olduğunda insan sağlığı açısından bir tehdit oluşturmazken yüksek metal iyon seviyelerine ulaşılması durumunda çok çeşitli toksik ve alerjik tepkimelere neden olabilmektedir [37]. Ayrıca yine bazı implant alaşımlarında bulunan krom (Cr), vanadyum (V), nikel (Ni), alüminyum (Al) gibi elementlerin artan seviyelerinin insan vücuduna zararlı etkileri olduğu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır [38-41]. Metal ve alaşımı implantlardan salınan metal iyonları doku içerisine girerek dokuya zarar vermekte ve bunun sonucunda hasar gören dokular işlevini yitirebilmektedir. Bu ise yalnızca implantın gevşemesine değil daha ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Biyomalzeme olarak kullanılan metal ve alaşımlarının, yukarıda belirtilen husular gözönüne alındığında; biouyumluluğun yanısıra üstün korozyon, aşınma dayanımına sahip olmaları, ve özellikle eklem yerlerine kullanılan implant bileşeni olmaları halinde düşük sürtünme katsayıları, yük taşıyıcı yataklama elemanı olarak kullanılmaları halinde rijitlik ve mukavemetlerinin yüksek olması, 10 milyon çevrime kadar yorulma dayanımına sahip olmaları beklenmektedir [42].

Bu çalışmada; ortopedik eklem implantlarının başarısızlığında önemli bir neden olan kemik elastikiyet modülü ile kullanılan implant malzemesinin elastikiyet modülü uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilme kalkanı etkisinin minimize edilebilmesi için düşük elastikiyet modülüne sahip olan Ti13Nb13Zr alaşımı malzeme seçilmiştir. Ayrıca alaşımın

sitotoksik element içermemesi sayesinde uzun dönem kullanımda herhangi bir septik gevşemeye neden olmayacağı düşünüldüğünden, alaşımın sahip olduğu düşük aşınma ve yorulma dayanımı özelliklerinin geliştirilebilmesi ve aynı zamanda tribokorozif ortamda erken aşınmalar sonucu meydana gelen implant deformasyonunun önlenebilmesi amacıyla alaşımın yüzeyi kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma (CFUBMS) yöntemiyle, alaşım yüzeyinde ilk kaplamaların adhezyonunu sağlamak için öncelikle Ti adhezyon tabakası, en üst tabaka da tantal nitrür (TaN) olacak şekilde titanyum nitrür/ titanyum karbo nitrür (TiN/TiCN), titanyum karbür/titanyum karbo nitrür (TiC/TiCN) ve titanyum nitrür/titanyum karbür/titanyum karbo nitrür (TiN/TiC/TiCN) ara tabakalarının ayrı ayrı kullanımıyla farklı kaplama mimarilerinde ve tabaka sayılarında altı farklı kaplama mimarisiyle çok tabakalı kaplanılmıştır.

1.1 Biyomalzemelerin Özellikleri

İnsan vücudu içerisinde canlı doku veya sistemlerle yakın temasta çalışacak şekilde yada belirli bir organın yerini almak üzere insan vücuduna geçici yada kalıcı olarak yerleştirilen, alet veya cihazların yapıldığı malzemeler biyomalzemeler olarak tanımlanabilir [1,43]. Biyomalzemelerden kullanım alanlarına göre çeşitli özellikler beklenilmekteyken bir malzemenin biyomalzeme olarak nitelendirilebilmesi için beklenen temel özellik biyoyumlu olmasıdır. Bir malzeme vücut sıvısı ortamına konulduğunda, vücut yabancı bir nesne olarak algılar ve reaksiyon geliştirir. Bu durumda malzeme bu reaksiyonlara karşı herhangi bir bozunmaya uğramadan, vücut sıvısının içeriğindeki bileşenlerle kimyasal tepkimelere girerek zararlı bileşikler oluşturmadan, temasta olduğu canlı dokunun gelişimine zarar vermeden işlevini yerine getirmesi beklenir. Bu davranış bir malzemenin biyoyumluluğu olarak tanımlanabilir. Daha öz bir tanımla biyoyumluluk, canlı bir biyolojik ortama yerleştirilen bir malzemenin o ortama herhangi bir toksik alerjenik etkiye neden olmadan uyum sağlayabilme yeteneği olarak açıklanabilir. Bir malzemenin biyoyumluluğunu belirleyen iki temel faktör yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak söylenebilir. Yapısal biyoyumluluk, kullanılan biyomalzemenin canlı dokunun özelliklerine mekanik uyumluluğu olarak tanımlanırken, yüzeysel biyoyumluluk ise biyomalzeme yüzeyinin canlı dokuya ve vücut sıvısına herhangi bir olumsuz etkiye neden olmayacak bozunmayacak kararlılığa sahip kimyasal uyumluluk, canlı dokunun gelişimine imkan tanıyacak bir morfolojik ve fiziksel uyumluluğa sahip olmasıdır [44]. Bununla beraber biyomalzemenin yerleştirildiği vücut sıvısı ortamının ve malzeme özelliklerinin zamana bağlı olarak değişkenliğinden kaynaklı olarak

biyoyumluluk zamanla değişebilen dinamik bir özelliktir. Uzun kullanım sürelerinde vücut sıvısının aşırı korozif ortamında biyomalzemenin korozyona uğraması ve/veya ortopedik eklem implantı olarak kullanımının sözkonusu olduğu durumlarda zamanla meydana gelen tribo-korozif aşınmalar sonucunda malzemenin biyoyumluluğu düşmektedir. Bu nedenle biyoyumlulukta kullanılacak olan biyomalzemenin kullanım süreleri biyoyumluluğu etkileyen bir diğer önemli faktördür [45].

Biyomalzemelerden biyoyumluluğun yanısıra kullanım amacı ve yerine bağlı olarak istenilen temel özellikler aşağıdaki gibi listenebilir, bunlar

1-Biyoaktivite

2- Östeointegrasyon

3- Korozyon dayanımı

4- Mekanik özelliklerdir.

Biyoaktivite, bir biyomalzemenin temasta olduğu canlı doku ile kimyasal bağ geliştirmesi, yüzeyinde hücre gelişimine olanak tanınması olarak tanımlanabilir [17]. Kemiklerle bağlanması gereken implant uygulamalarında implantasyon işleminin sonrasında kemiğe bağlanmanın sağlanabilmesi ve implantın insan vücuduna adaptasyonu için implant malzemesinin biyoaktivitesinin yüksek olması gerekmektedir. Kemik ile implant yüzeyi arasında zayıf bir bağlanma implantın gevşek olmasına ilerleyen süreçte ise başarısızlığına neden olacaktır [17,46]. Hidroksiapatit (HAp), tri kalsiyum fosfat (TCP), Kalojen, Kitosan, biyoaktif cam seramikler, biyobozunur polimerler ve bunların kompozit uygulamaları çeşitli sert ve yumuşak doku uygulamalarında ve doku mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [47].

Östeointegrasyon, yük taşıyan implant ile kemik arasındaki yapısal ve fonksiyonel bağ olarak tanımlanabilir [48]. Bu bağlantı yumuşak fibröz dokular olmadan direk olarak implant malzemesi ile olgun mineralize lamelar kemik arasında meydana gelmektedir ve implantasyon işleminin başarısını belirlemektedir [49]. İmplant ve sert doku arasındaki bağlanma yüzeyinde fibröz dokuların yer alması, yapısal süreksizliğe neden olmasının yanı sıra implanttan çevre dokulara yük transferini bozarak zamanla implantın gevşemesine neden olarak başarısızlığına neden olmaktadır [50].

Vücut sıvısı içerdiği çeşitli tuzlar, iyonlar, proteinler ve inorganik bileşikler nedeniyle oldukça korozif bir yapıya sahiptir. Kullanım alanı ve amacına bakılmaksızın

tüm biyomalzemeler vücut sıvısının sahip olduğu bu yapı nedeniyle yüksek korozyon dayanımına sahip olmalıdırlar. Korozyon, bir malzemenin içerisinde bulunduğu ortam ile elektrokimyasal tepkimelere girerek bozunması süreci olduğundan biyomalzemelerin vücut sıvısı ortamına karşı kimyasal inertliğe sahip olması beklenmektedir [42].

Ortopedik eklem implantı uygulamalarında kullanılacak olan biyomalzemelerin mekanik özellikleri yerine kullanılacağı organ yada dokunun özelliklerini karşılayabilecek nitelikte olmalıdır. Bir biyomalzemenin rijitliği, sertliği, elastikiyet modülü gibi mekanik özellikleri özellikle ortopedik eklem implantı uygulamalarında büyük önem arz etmektedir. İnsan vücudunun günlük hareketleri esnasında kemikler 4MPa ile 80 MPa arasında değişen çevrimli gerilmelere maruz kalmaktadır [51]. Bu nedenle ortopedik eklem implantlarında yük-yataklama elemanı olarak kullanılacak biyomalzemelerin hem bu gerilmeleri karşılayabilecek akma, basma dayanımına hem de değişken çevrimli yüklemeler dolayısıyla yüksek yorulma dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Bununla beraber, kemikten implanta ve implanttan kemiğe yük aktarımı sırasında gerilme kalkanı etkisi oluşmaması için kullanılan biyomalzemenin elastikiyet modülünün kemiğinkine yakın olması gerekmektedir [17]. Bugün açısından ortopedik eklem implantı uygulamalarında kullanılan biyomalzemeler bu özelliği karşılayamamaktadırlar. Bu konu ayrıca ilerleyen bölümlerde daha detaylı olarak irdelenecektir. Yine ortopedik eklem implantı uygulamalarında kullanılacak olan biyomalzemelerden beklenen diğer bir özellik ise yüksek aşınma dayanımıdır. Eklemlerde, temas halinde olan implant bileşenleri birbirlerine göre bağıl hareketi esnasında temas yüzeyleri arasında vücut sıvısı yağlayıcı işlevi görmektedir. Burada iki bileşenin birbiriyle temaslı hareketi sonucu aşınma meydana geldiğinden her iki malzemenin aşınma dayanımlarının yüksek olması beklenmektedir [30].

1.2 İmplant Uygulamalarında Kullanılan Biyomalzemeler

İmplant uygulamalarında yaygın kullanılan malzemeler metaller, seramikler, polimerler, bitki ve hayvanlardan elde edilen doğal malzemeler olarak dört ana grupta sınıflandırılır. Bu malzeme gruplandırından bir tanesinin gerekli ihtiyaçları tek başına sağlayamadığı uygulamalarda ise bunların iki ya da daha fazlasının bir araya getirilmesiyle elde edilen kompozit malzemelerde beşinci bir grup olarak nitelendirilmektedir [43].

Polimer malzemeler sert, yumuşak, lifli, kumaş, çubuk, gözenekli, jel gibi çok farklı yapılarda üretilebildiklerinden biyomedikal alanda ortopedik eklem implantları, kardiyovasküler implantlar, kontak ve oküler lens uygulamaları, eklem kıkırdağı uygulamaları gibi bir çok farklı uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadırlar [51-53]. Polimer malzemeler doğal kaynaklardan ya da sentetik olarak üretilerek elde edilebilirler. Doğal polimerlere örnek olarak bitkilerden elde edilen selüloz, sodyum aljinat ve doğal kauçuk örnek verilebilirken, hayvanlardan elde edilen doğal polimerlere ise doku bazlı kalp kapakçıkları ve sütürler, kollajen, glikozaminoglikanlar (GAG'ler), heparin ve hiyalüronik asit ve tüm canlı varlıkların genetik materyali olan deoksiribonükleik asit örnek olarak verilebilir. Doğal polimerler doğal enzimler tarafından kolaylıkla parçalanabilir olduklarından, biyoaktivitelerinden ve mükemmel biyoyumluluğa sahip olduklarından biyomedikal uygulamalarda doku yenilenme tedavileri, ilaç taşıma sistemlerinde ve görüntüleme ajanları olarak yaygın biçimde kullanılmaktadırlar [55-57]. Polimer malzemelerin sahip olduğu özelliklerinin geniş bir skalada değiştirilebilirliği, hafifliği, yüksek biyoyumluluğu nedeniyle biyomedikal alanda kullanım için geliştirilen sentetik olarak üretilen birçok türleri mevcuttur. Biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlere silikon kauçuk (SR), polietilen (PE), polipropilen (PP), politetrafloroetilen (PTFE) ve polimetilmetakrilat (PMMA) gibi hidrofobik malzemeler, poli vinil klorür (PVC), kopoli laktik-glikolik asit (PLGA) ve naylonlar, poli hidroksietil metakrilat (PHEMA) gibi suda şişen malzemeler ve polietilen glikol (PEG veya PEO) örnek olarak verilebilirler. Bu polimerlerden polimetilmetakrilat (PMMA) yüksek tokluğa ve kararlılığa, aynı zamanda kemiğin mekanik özelliklerine yakın mekanik özelliklere sahip olduğundan ortopedik eklem implantı uygulamalarında implantın kemiğe emniyetli bir şekilde fiksasyonu için kemik çimentosu olarak kullanılırlar. Aynı zamanda yüksek ışık geçirgenliğine sahip olan bu polimer göz içi lens ve kontak lens uygulamalarında da kullanılmaktadır. Poliprolien polimerler cerrahi dikiş uygulamalarında ve fitik tedavisinde kullanılırken, PVC polimerler medikal boru ve kan saklama torbası olarak kullanılmaktadır. Mükemmel esnekliğe sahip olan silikon kauçuk polimerler, parmak eklemi implantlarında, kalp kapakçığı, göğüs implantı uygulamalarında ve rekonstrüktif kulak, burun, çene operasyonlarında kullanılmaktadırlar. Cerrahi dikişlerde naylon olarak bilinen poliamidler ve biyobozunur PLGA kullanılırken, ilaç sektöründe immünojenik veya kararsız proteinli ilaçların konjugatoru olarak polietilen glikol kullanılmaktadır. Poliüretanlar ise kalp pili kablo yalıtımı, kateterler, vasküler greftler, kalp desteği balon pompaları, yapay kalp mesaneleri, yara pansumanı uygulamalarında kullanılırlar. [55,58-

60]. Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) polimerler ise ortopedik eklem implantlarında yük-yataklama uygulamalarında özellikle kalça ve diz protezi olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. UHMWPE diğer polimerlere kıyasla yüksek aşınma dayanımına, yüksek korozyon dayanımına ve sürünme dayanımına sahiptirler [55,60]. Aşağıda Çizelge 1.1’de biyomedikal alanda kullanılan bazı polimerlerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1: Bazı polimer biyomalzemelerin mekanik özellikleri

Polimer	Elastik Modülü (GPa)	Çekme Gerilimi (MPa)	Kopmada % Uzama	Tg (K)	Tm (K)
Polietilen	0,8-2,2	30-40	130-500	160-170	398-408
Ultra Yüksek Yoğunluklu Polietilen	1-2	60	350-500	160	100-150
Polipropilen	1,6-2,5	21-40	100-300	243-270	433-453
Polidimetil-siloksan	-	3-10	50-800	148	233
Poliüretan	1,5-2	28-40	600-720	200-250	453-523
Politetrafloro-etilen	1-2	15-40	250-550	293-295	595-600
Polivinil Klorür	3-4	10-75	10-400	250-363	423
Poliamidler	2,4-3,3	44-90	40-250	293-365	493-540
Polimetil-metakrilat	3-4,8	38-80	2,5-6	379-388	443
Polikarbonat	2,8-4,6	56-75	8-130	418	498-523

Seramik malzemeler yüksek biyoyumluluk, yüksek korozyon direnci, yüksek aşınma ve basma dayanımı, düşük elektriksel ve ısıl iletkenlik özellikleri ile biyomedikal alanda geniş bir kullanım alanı bulmasına rağmen gevrek yapıda olmaları, düşük darbe dayanımı, zor işlenebilirlik ve yüksek yoğunluk gibi bazı dezavantajları nedeniyle kimi uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır [61]. Biyomedikal alanda kullanılan seramik malzemelerin bioinert, bioaktif ve biyobozunur türleri mevcuttur. Bioinertlik terimi insan

vücudu içerisine yerleştirilen bir malzemenin vücut sıvısına ve kendisini çevreleyen dokularla minimum etkileşimde bulunması anlamını taşımaktadır [62]. Bioinert seramik malzemelere örnek olarak uzun yıllardır kalça ve diz eklem replasmanı uygulamalarında kullanılan Alümina (Al_2O_3) ve Zirkonya (ZrO_2) verilebilir. Bunlara ek olarak son zamanlarda implant ana malzemesi üzerine implantın yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan TiN, ZrN ve elmas benzeri karbon (DLC) kaplamalarda biyoinert seramik uygulamalara örnek verilebilir. Biyoinert seramikler mükemmel korozyon direnci, yüksek aşınma dayanımı ve oldukça yüksek biyouyumluluğa sahip malzemelerdir. Biyoaktif seramikler, hasar görmüş doku ve organların tedavisinde implantın kemik ile doğrudan bağ kurarak işlevini yerine getiren malzemeler olup biyoaktif camlar, cam seramikler ve hidroksiapatit bu gruba giren seramik biyomalzemelerdir. SiO_2 , P_2O_5 , CaO , CaF , Na_2O , MgO biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyoaktif seramiklere örnek olarak verilebilir. Özellikle hidroksiapatit insan kemiğinin doğal yapısında bulunan kemik apatit yapısına benzerliğinden, sentetik olarak üretilen HAp implant canlı doku arayüzeyinde reaksiyonlara girerek HAp kristallerinin oluşumuna imkan tanıyarak implant-doku ara yüzeyinde yüksek osteointegrasyon sağlamaktadır. Bu nedenle HAp uzun yıllardır, kemik dolgularında, kemik doku skafoldlarında, biyoaktif kaplamalarda, yumuşak doku tedavilerinde, ilaç, protein-gen yükleme ve dağıtım sistemlerinde, dental uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyobozunur seramik malzemeler hasar görmüş doku ve organlarla bağ kurarak dokunun gelişimine imkan tanıyan, daha sonra zamanla bozunarak yerini yenilenmiş doğal dokuya bırakan biyoseramiklerdir. Bu açıdan bakıldığında biyobozunur seramikler bozunma sürecinde canlı doku ve vücut sıvısı ortamıyla reaksiyona girdiklerinden aynı zamanda biyoaktif seramiklerdir. Bu gruba örnek olarak, implantın yerinin kemik dokunun almasının istendiği uygulamalarda ve hasar görmüş sert dokuların onarımında yaygın olarak kullanılan Trikalsiyumfosfat (TCP) verilebilir [61-63].

Biyomalzemelerin klinik alanda uygulamada ihtiyaç duyulan tüm özellikleri birarada bulunduramamaları nedeniyle biyouyumlu kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Biyokompozit malzemelerin büyük çoğunluğu sert dokunun fizyolojik ve mekanik özelliklerine en yakın implant malzemesi geliştirilebilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Polimer-karbon fiber, polimer-polimer lifler, polimer-seramikler, seramik-seramik gibi bileşenlerden oluşan biyokompozitler biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [63]. Çizelge 1.2’de bu biyokompozitlerin bileşenleri ve kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 1.2: Biyokompozitlerin Uygulama Alanları.

Uygulama Alanı	Kompozit (Matris/Güçlendirici)
Harici fiksator	Epoksi reçine/Karbon Fiber
Kemik kırığı fiksasyon vida, plak, iğneleri	Epoksi reçine/Karbon Fiber PMMA/CF, PSU/CF , PP/CF ,PE/CF, PBT/CF, PEEK/CF, PLLA/HAp, PLLA/PLLA Fiber,
Omurga cerrahisi	PU/Biocam, PSU/Biocam, PEEK/CF, Hidrojel/PET Fiber
Kemik Çimentosu	PMMA/HAp partikülü, PMMA/Cam boncuk, PMMA/UHMWPE, Kalsiyum Fosfat/ Aramid Fiberler
Diş çimentosu ve diğer dental uygulamaları	Bis-GMA/İnorganik Partiküller, PMMA/KF
Asetabular kap	PEEK/CF
Kalça Protezi Stemi	PEI/CF-GF, PEEK/CF
Kemik replasmanı	PE/HAp partiküller
Kemik dolgu, rejenerasyon	Poly/TCP, PEG-PBT/HAp, PLGA/HAp fiber, Starch/HAp partiküller
Tendonlar ve bağlar	Hidrojel/PET, Polieolefin/UHMWPE fiber
Vasküler Greft	PELA/ Poliüretan fiber
Protez kolu	Epoksi reçine/ CF-GF-KF

Metalik biyomalzemeler sahip oldukları üstün mekanik özellikleri nedeniyle özellikle sert doku uygulamalarında biyomalzemeler arasında en çok kullanılan malzeme grubudur. Biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler paslanmaz çelikler (316 L), CoCrMo alaşımları ve Ticari saf titanyum ve alaşımlarıdır [1]. Bununla beraber dental uygulamalarında civa alaşımları, altın, NiTi alaşımları kullanılmaktadır. Farklı implantasyon işlemleri için geliştirilmiş başka metal implant malzemelerine örnek olarak; mükemmel biyouyumluluk ve korozyon dayanımına sahip tantal, manyetik özelliklerinden dolayı kanser tedavisinde kullanılan NiCu ve CoPd alaşımları, yüksek

korozyon dayanımı nedeniyle kalp pili uçlarında kullanılan Platinyum ve ve periyodik tabloda aynı gruptaki Pd, Rh ve Ir metalleri gösterilebilir [17].

316 L paslanmaz çelik alaşımı içerdiği krom sayesinde diğer çeliklere kıyasla yüksek korozyon dayanımı sağlamaktadır. Korozyon dayanımı, darbe dayanımı, uzun ömürlülüğü, ısı ve sıcaklık dayanımı, kolay temizlenebilmesi, kolay imalatı gibi özelliklere sahiptirler. Bununla beraber mukavemeti ve biyouyumluluğu yeterli seviyedeysen osseointegrasyonu, sertliği ve aşınma direnci diğer metal implant malzemelerine göre düşüktür. Ayrıca Ti ve Co alaşımı implantlara göre daha düşük korozyon direncine sahiptirler [1,17,43].

CoCrMo alaşımları diz ve kalça implantlarında; sahip oldukları yüksek elastikiyet modülü, yüksek çekme dayanımı, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı gibi iyi mekanik özellikleriyle beraber biouyumlulukları nedeniyle femoral bileşenlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1,17,29]. 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. Ancak bunun yanında Cr elementinin insan sağlığına en zararlı element olduğu da bildirilmiştir [64]. CoCrMo alaşımı femur bileşeninin simüle edilmiş vücut sıvısı incelemelerinde Co^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} ve CrO iyonlarına yüksek miktarlarda rastlanılmıştır ve bu iyonların belirli seviyelerin üzerine çıktığında toksit etkilerinin olduğu bildirilmiştir [64-67].

Saf titanyum ve titanyum alaşımları, vücut sıvılarına karşı sahip oldukları yüksek dayanım ve toleranslılıkları nedeniyle metal ve alaşımları içinde en uyumlu biyometal olarak bilinmektedir [68]. Titanyum ve onun Al ve Nb ile alaşımları; yüksek derecede korozyon dayanımı, osteointegrasyon ve aşınma dayanımlarına sahip olmalarına karşın düşük mukavemet, yorulma dayanımına sahiptirler. Paslanmaz çeliğe ve CoCr alaşımlarına göre düşük elastik modülüne sahip olması kemik resorbsiyonunu azaltan pozitif bir etken özelliği olmaktadır [1,17]. Bununla beraber biyomedikal alanda yaygın kullanıma sahip olan Ti6Al4V gibi titanyum alaşımlarının metal iyonizasyonu sonucunda açığa çıkan bileşenlerinin çeşitli doku iltihaplanmalarına neden olduğu bilinmektedir [69-71]. Bu alanda kullanılan titanyum ve alaşımları tezin konusu kapsamında olduğundan bir sonraki bölümde daha detaylı ele alınmıştır. Çizelge 1.3'de metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.3: Sık Kullanılan Metalik İmplant Malzemelerinin Mekanik Özellikleri.

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Elastik Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	%0.2 Akma Dayanımı (MPa)	Kopmada % Uzama
316L Paslanmaz Çelik	7,95	193	515-620	205-310	10-50
CoCrMo Alaşımı (ASTM F-75)	7,8	220	655-1275	455	17-23
Ti6Al4V	4,43	114	900-1172	795	10

1.3 Titanyum ve Titanyum Alaşımı Biyomalzemeler

Saf titanyum ve titanyum alaşımları, hafif ve dayanıklı yapıya imkan tanıyan dayanım/ağırlık oranları nedeniyle ilk zamanlar özellikle havacılık ve uzay endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanılmıştır [72]. Biyomedikal uygulamalarda ise mükemmel biyoyoumluluğunun yanısıra geleneksel biyometaller olan paslanmaz çelik ve CoCr alaşımlarına kıyasla sahip olduğu yüksek korozyon dayanımı, düşük elastikiyet modülü ve düşük yoğunluğu nedeniyle yaygın bir kullanım alanına sahiptir [73]. Bu yüksek mekanik özelliklerine ek olarak titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde kendiliğinden oluşturduğu oksit tabakasının diğer metal biyomalzemelere kıyasla yüksek osteointegrasyon özelliği biyomalzeme olarak kullanımında ön plana çıkmasını sağlamaktadır [74]. CoCr alaşımları ve 316L paslanmaz çelik alaşımları da vücut sıvısı içerisinde yüzeyinde koruyucu pasif film tabakası oluşturmaktadır, ancak bu pasif film tabakasının anlık kaybolması sonrasında yeniden pasifleşme süresi titanyum ve alaşımlarında diğerlerine kıyasla daha hızlı meydana gelmektedir. Bu nedenle sahip olduğu mükemmel korozyon dayanımı sayesinde kalıcı implant uygulamalarında diğer metallere göre oldukça üstün özellikte olmaktadır [73]. titanyum ve alaşımlarının düşük elastik modülüne sahip olmaları implant uygulamalarında gerilme kalkanı etkisini azaltan bir faktör olmaktadır [75]. Tüm bu özellikleri sayesinde titanyum alaşımları kalça protezi, diz protezi, kemik plakları, fiksatorler gibi sert doku uygulamalarında, yapay kalp kapakçıkları, kalp ve yapay kalp gibi uygulamalarda ve dental uygulamalarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler [68,73,75,76].

Günümüzde ticari saf titanyum ve Ti6Al4V ekstra düşük seviyelerde intermetalik faz (ELI) içeren Ti6Al4V ELI alaşımı, yapay kalça yada diz implantlarında, dental, sert

doku replasmanı uygulamalarında mükemmel mukavemet ve korozyon dayanımı özellikleri ve biyometaller içinde biyouyumluluk açısından en iyi özellikleri gösterdiklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ticari saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı bugün açısından diğer tüm titanyum alaşımlarından çok kullanılmaktadırlar. Ancak, gerek bu alaşımların klinik uygulamalardaki başarısızlıkları, yetersizlikleri ve gereksede biyomedikal açıdan daha üstün özelliklere sahip implant malzemelerinin geliştirilebilmesi amacıyla yeni titanyum alaşımları literatüre girmiştir ve bu alanda çalışmalar devam etmektedir [77-81].

Oda sıcaklığında α fazında hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapıda olan titanyum, 885 °C sıcaklığın üzerine çıkıldığında allotropik dönüşüme uğrar ve ergime sıcaklığı olan 1678 °C'ye kadar kararlı hacim merkezli kübik (HMK) yapıda β fazındadır [72]. Saf titanyuma eklenen alaşımlama elementleri ile titanyum alaşımları HSP yapıda alfa tipi, alfa+beta tipi ve hacim merkezli kübik yapıda beta tipi alaşımlar olmak üzere sınıflandırılır. Alfa + beta alaşımlarında hangi fazın oranı fazla ise ona yakın olarak örneğin alfa fazı fazla ise alfaya yakın olarak isimlendirilir. Buna göre titanyuma eklenen alaşımlama elementleride alfa stabilizörler, beta stabilizörler ve nötr stabilizörler olarak sınıflandırılır [72,75]. Malzemelerin mekanik özellikleri faz yapılarından doğrudan etkilendiğinden titanyum alaşımlarının mekanik özellikleride bu faz yapılarıyla belirlenmektedir.

Alfa stabilizörler, titanyum matrisi içerisinde çözünen Al,Sn,Ga, Zr, C, O, N elementleridir. Alfa titanyum alaşımları, oldukça yüksek sürünme dayanımına sahip olduklarından genellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılırlar [72,77].

Alfa+beta tipi titanyum alaşımları, saf titanyuma alfa ve beta stabilizörlerinin beraber eklenmesiyle elde edilen ve oda sıcaklığında %10-50 arasında beta fazı içeren alaşımlardır. Biyomedikal alanda yaygın kullanıma sahip olan Ti6Al4V alaşımı alfa+beta fazındadır. Bu alaşım tipinden daha fazla mukavemet için beta dönüşüm sıcaklığı üzerinde alfa + beta bölgesinden su verme işlemiyle hızla soğutulma yapılarak martenzitik yapı elde edilir. Daha sonra yaşlandırma işlemi yapılarak alfa ve dönüşmüş beta mikroyapı elde edilir [72,82].

Beta stabilizör elementleri ise alfa-beta dönüşüm sıcaklığını düşüren, daha fazla gevreklik sağlayan V, Mo, Nb, Ta, Cr geçiş elementleridir [82]. Bu elementlerin saf titanyuma ilavesiyle alfa-beta dönüşüm sıcaklığı düşer. Beta tipi alaşımlar mükemmel

dövülebilirlik, işlenebilirlik, sertleştirme ve ısı işlem görebilme yeteneğine sahiptirler. Bu alaşımlar titanyum alaşımları içerisinde en yüksek mukavemet, korozyon ve yorulma dayanımına sahiptirler. Diğer Titanyum alaşımlarına kıyasla sahip oldukları düşük elastikiyet modülü (69-76 GPa) sayesinde biyomedikal eklem implantı uygulamalarında kullanımı açısından gelecek vaat etmektedir. Beta tipi titanyum alaşımları yüksek mukavemet ve düşük elastikiyet modülü özelliklerine birarada sahip olup; alfa ve alfa+beta tipi titanyum alaşımlarına kıyasla daha yüksek plastik şekillendirilebilirlik özelliklerine sahiptirler [77,82]. Yapılan deneysel çalışmalarda; kemik iyileşmesi ve yenilenmesinde düşük elastisite modülüne sahip beta tipi titanyum alaşımlarının kullanımının kemik ve implant arasındaki gerilme dağılımı aktarımını daha iyi bir şekilde gerçekleştirebildiğini kanıtlamışlardır [83].

1.3.1 Ticari saf titanyum

Ticari saf titanyum, saflık oranına göre ASTM standartlarında dört gruba ayrılmıştır. Bu sınıflandırma ve kimyasal bileşimleri Çizelge 1.4' de verilmiştir [1].

Çizelge 1.4: Ticari Saf Titanyum derecelerinin ASTM standartlarında kimyasal bileşimleri.

Titanyum Derecesi	Element (% ağırlıkça)					
	O	C	Fe	H	N	Ti
Sınıf 1	0,18	0,10	0,02	0,015	0,03	99,65
Sınıf 2	0,25	0,10	0,03	0,015	0,03	99,57
Sınıf 3	0,35	0,10	0,03	0,015	0,03	99,47
Sınıf 4	0,40	0,10	0,05	0,015	0,03	99,40

Saf titanyumun kimyasal bileşiminde bulunan çok düşük miktarlardaki oksijen demir gibi kalıntı elementlerinin varlığı ve miktarı, mekanik özelliklerini ve işlenebilirliklerini doğrudan etkileyen faktörlerdir. Oksijen elementi sıkı düzen hegzagonal paket yapıda arayer atomu olarak yer alarak mukavemeti artırırken, demir ise ikincil hacim merkezli kübik beta fazı tane inceltici işlevi görerek dayanıklılığı artırır. Bu nedenle ticari

saf titanyum türleri içerisinde sınıf 1 grubu yüksek saflığı ve en az miktardaki oksijen içeriğiyle, en düşük mukavemete sahiptir. Bununla beraber mükemmel soğuk plastik şekillendirilebilme yeteneğine ve yüksek sünekliğe sahiptir. Endüstriyel alanda en yaygın kullanılan ticari saf titanyum derecesi, yüksek mukavemeti, iyi plastik şekillendirilebilirlik özellikleriyle beraber temininde kolay olması nedeniyle sınıf 2 titanyumdur. Sınıf 3 ve Sınıf 4 saf titanyum derecelerinde ise artan kalıntı element içeriğine bağlı olarak süneklik özelliği azalmakta ve mukavemet değeri artmaktadır. Sınıf 4 titanyum en yüksek kalıntı element içeriği sayesinde en yüksek mukavemet değerlerine sahiptir ve esasen uzay ve havacılık uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari saf titanyumun biyomedikal alandaki uygulama alanlarının büyük çoğunluğunu dental uygulamaları oluşturmaktadır ve bu alanda da en yaygın kullanılan türü sınıf 2'dir [77]. ASTM standartlarıyla sınıflandırılmış olan titanyum derecelerinin mekanik özellikleri Çizelge 1.5 'de verilmiştir [1,84].

Çizelge 1.5: Ticari Saf Titanyum Türlerinin Mekanik Özellikleri.

Mekanik Özellik	ASTM Derecesi			
	Sınıf 1	Sınıf 2	Sınıf 3	Sınıf 4
Akma Dayanımı (MPa)	170	275	380	483
Maksimum Çekme Gerilmi (MPa)	240	345	450	550
Yüzde Uzama	24	20	18	15
Elastik Modülü (GPa)	103-107	103-107	103-107	103-107

1.3.2 Ti6Al4V alaşımı

Alfa+beta fazı titanyum alaşımları grubuna dahil olan bu alaşım başlangıçta havacılık uygulamaları için geliştirilmiştir. Daha sonra sahip olduğu mükemmel korozyon dayanımı, yüksek biyouyumluluk ve osteointegrasyon gibi özellikleri nedeniyle biyomedikal alanda kullanılmaya başlanılmıştır [28]. Alaşımın içerdiği alüminyum alfa stabilizörü olarak, vanadyum ise beta stabilizörü olarak işlev görmektedir. Alfa stabilizörün varlığı alaşımın iyi dayanıma ve oksidasyon direncine sahip olmasını sağlarken, beta fazı ise daha iyi süneklik sağlamaktadır. Öte yandan daha sert ve daha az

sünek alfa fazı elastik modülünü yükseltmektedir [18]. Ti6Al4V alaşımı; CoCr ve paslanmaz çelik alaşımlarına kıyasla daha düşük elastikiyet modülüne ve mekanik özelliklere sahip olması, yüzeyinde oluşan pasif titanyum dioksit (TiO₂) tabakası varlığıyla çok yüksek korozyon dayanımı, mükemmel doku uyumluluğu gibi özellikleri sayesinde biyomedikal alanda en yaygın kullanılan titanyum alaşımıdır [35]. Özellikle ortopedik eklem implantlarında yaygın kullanımı olan Ti6Al4V alaşımı dental uygulamalarında da kullanılmaktadır [76]. Ti6Al4V alaşımı C, O, N ve H gibi arayer impüritelerinin içeriği düşürülerek geliştirilen Ti6Al4V ELI grubu ASTM standartlarında 5. sınıf olarak sınıflandırılmıştır ve kemik sabitleme plaklarında yapay kalça implantlarının stem bileşeni olarak kullanılmaktadır [84,83]. Bir biyomalzeme olarak bu kadar üstün özellikleri olması ve yaygın kullanımına rağmen bu alaşımın bileşiminde bulunan vanadyum elementlerinin elektrokimyasal korozyon ve aşınma sonucunda vücut ortamına salınmasının çeşitli doku iltihaplanmalarına neden olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [20-22,65]. Ayrıca alüminyum elementi salınımlarının eser seviyeleri aştığında östeomalazi gibi ciddi kemik rahatsızlıklarına neden olduğu ve Alzheimer gibi nörolojik rahatsızlıkları tetiklediği bildirilmiştir [64,85].

1.3.3 Ti6Al7Nb alaşımı

Ti6Al4V alaşımından salınan V elementinin sitotoksik etkilerinin giderilmesi amacıyla yapılan araştırmalar neticesinde, bu alaşıma alternatif olarak Ti6Al7Nb alaşımı geliştirilmiştir [77,82]. Bu alaşımda alfa+beta fazındadır ve Ti6Al4V alaşımı ile yakın mekanik özellikler göstermektedir. Çizelge 1.6' da iki alaşımın mekanik özellikleri birlikte verilmiştir. Sodyum klorür (NaCl) çözeltisi içerisinde yapılan elektrokimyasal korozyon deneylerinde, yüzeyinde oluşturduğu kararlı pasif tabaka sayesinde ticari saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımına eşdeğer korozyon dayanımı gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, doku ortamında niyobyum oksidin (NbO₂) zayıf çözünürlüğü sayesinde, kemik hücrelerinde düşük toksisite ile sonuçlanan veya hiç toksisiteye neden olmaması sayesinde, biyomedikal alanda kullanımı ön plana çıkmaktadır [86]. Sıcak dövülerek şekillendirilmiş Ti6Al7Nb alaşımından imal edilen kalça, diz, omuz eklemleri gibi ortopedik eklem implantlarının yüksek gerilmeler altında çalışan stemleri klinik uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [82]. Bu alaşımın sahip olduğu düşük aşınma dayanımı ortopedik eklem protezlerinde birbirine temaslı hareket eden elemanlar olarak kullanımını sınırlandırmaktadır [87].

Çizelge 1.6: Ti6Al7Nb alaşımının mekanik özellikleri.

Alaşım	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Elasitikiyet Modülü (GPa)	ASTM Standartı
Ti6Al7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	114	F-1295
Ti6Al4V	895-930	825-869	6-10	110-114	F-1472

1.3.4 Ti-Ni alaşımları

Nitinol olarak da adlandırılan titanyum-nikel alaşımları yaklaşık olarak aynı atomik yüzdeler içeren, şekil hafızalı ve süperelastik alaşımlardır [82]. Şekil hafızası özelliği, alaşımın dönüşüm sıcaklığının altında bir sıcaklıkta deformasyona uğraması sonrasında, dönüşüm sıcaklığının üzerine ısıtılmasıyla tekrar deforme olmamış orjinal şeklini alabilme yeteneğidir. Süperelastisite özelliği ise alaşımın dönüşüm sıcaklığının üzerinde sahip olduğu bir özellik olup, dar bir sıcaklık aralığında meydana gelir. Süper elastisite sıcaklık aralığında malzemenin ilk şeklini alması için ısıtmaya gerek yoktur ve malzeme sıradan bir metalden 20-30 kat daha fazla muazzam bir elastisite gösterir. Nitinol'un sahip olduğu bu eşsiz özellikleri, martenzitik dönüşüm olarak bilinen tersinir katı hal faz dönüşümünden elde edilir. Yüksek sıcaklıklarda nitinol, östenit olarak adlandırılan, iç içe geçen, basit, kübik bir yapı sergilerken; düşük sıcaklıklarda, nitinol kendiliğinden martenzit olarak bilinen daha karmaşık, hacim merkezli, tetragonal bir kristal yapıya dönüşür. Ostenitin martenzite dönüştüğü sıcaklık genellikle dönüşüm sıcaklığı olarak adlandırılır. Düşük sıcaklıklı martenzitten yüksek sıcaklıklı ostenite dönüşümü içeren şekil hafızası etkisinin mekanizması, orijinal şeklin geri kazanılmasına sağlar [1,28,82].

Nitinol şekil hafızası ve süperelastiklik özelliklerine ilaveten yüksek biyouyumluluğa sahip olduğundan biyomedikal uygulamalar için uygun bir alaşımdır. Kateter, stent, süperelastik iğnelerde Nitinol tüpler oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Dental uygulamalarda da yaygın kullanım alanı olan bu alaşım, ortodontide dişleri birbirine bağlayan braketler ve tellerde kullanılır. Ağıza yerleştirilen teller vücut sıcaklığına eriştiğinde Nitinolün şekil hafızası özelliği sayesinde orjinal şekline döner ve bu sayede paslanmaz çelik tellerde olduğu gibi yeniden sıkma işlemine gerek duyulmadan dişlerin hareketiyle beraber kasılabilirler [28,82,88].

1.3.5 Ti13Nb13Zr alaşımı

Biyomedikal alanda kullanılan ticari saf titanyum derecelerinin kemiğe kıyasla sahip oldukları yüksek elastikiyet modülü ve düşük aşınma dayanımları; titanyum alaşımları içerisinde özellikle ortopedik eklem implantlarında en yaygın kullanılan Ti6Al4V alaşımının ise hem yüksek elastikiyet modülü hem de uzun dönem kullanımda V ve Al elementlerinin salınımından kaynaklanan sitotoksik özellikleri nedeniyle daha düşük elastikiyet modülüne sahip, sitotoksik bileşenler içermeyen titanyum alaşımları geliştirilmiştir. Alfa ve alfa + beta titanyum alaşımlarına kıyasla beta ve betaya yakın fazda titanyum alaşımları daha düşük elastikiyet modülüne sahip olduklarından sert doku uygulamalarında biyomekanik uyumlulukları daha fazla olduğundan, daha yüksek korozyon ve aşınma dayanımlarına sahip olduklarından ve ayrıca birçok beta tipi titanyum alaşımı oda sıcaklığında süperelastiklik özelliklerine sahip olduklarından yeni titanyum alaşımları geliştirme çalışmalarının büyük çoğunluğu beta tipi titanyum alaşımları üzerine yoğunlaşmıştır [18,77,82].

Ti elementiyle beraber Nb, Zr, Ta ve Pt elementlerinin in-vitro ve in-vivo incelemelerde dokulara hiçbir olumsuz etkide bulunmayan elementler olduğu değerlendirilmektedir [89,90]. Bu nedenle bu elementlerin titanyum alaşımlarında kullanılmasıyla alfa ve alfa+beta titanyum alaşımlarının uzun dönem kullanımındaki sitotoksik etkiler bertaraf edilebilir. Titanyuma alaşımlama elementi olarak ilave edilen Nb bir beta stabilizördür ve alaşımın dayanıklılığını artırırken biyomekanik uyumluluğunu artıracak biçimde elastikiyet modülünü düşürmektedir. Titanyumla periyodik tabloda aynı grupta yer alan Zr elementi, titanyuma benzer biçimde sahip olduğu yüksek mekanik dayanımı, korozyon dayanımının yanısıra in-vivo kullanımda yüzeyinde kendine özgü kemik benzeri bir apatit tabakasının oluşmasıyla yüksek osteointegrasyon özelliği ve düşük manyetiklik özelliği sayesinde total kalça ve diz implantı artroplastilerinde kullanılmaktadır [91-93].

Titanyuma Nb ve Zr elementlerinin eklenmesiyle geliştirilen Ti13Nb13Zr alaşımı düşük elastikiyet modülü, yüksek korozyon dayanımı ve mukavemetinin yanı sıra, bileşimindeki elementlerin sitotoksik etkileri olmaması ve yüksek osteointerasyon özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalarda yerini almış ve yaşılandırılmış Ti13Nb13Zr alaşımı ASTM standartlarında F-1713 standartıyla temsil edilmektedir [82]. Ti13Nb13Zr alaşımı, yüzeyinde kendi kendine oluşturduğu 1-4 nm kalınlığındaki kararlı TiO₂ tabakası sayesinde yüksek korozyon dayanımına sahiptir [94].

1.3.6 Diğer Titanyum alaşımları

Biyomedikal alanda kullanım için, sitotoksik bileşenler içermeyen, düşük elastisite modülüne, yüksek mekanik özelliklere, yüksek osteointegrasyona sahip titanyum alaşımları geliştirme çalışmaları sonucunda $Ti_{29}Nb_{13}Ta_{4.6}Zr$, $Ti_{10}Nb_{10}Zr$, $Ti_{18}Nb_5Mo_5Sn$, $Ti_{29}Nb_{13}Ta_{3.6}Zr$, $Ti_{(23,27,31,35)}Nb_3Zr_2Ta$, ve $Ti_{45}Nb$ gibi TiNb sistemi alaşımlar; TiZr sistemi, TiTa, TiAg, TiMo alaşımları geliştirilmiştir [28,77,82]. Biyomedikal alanda kullanılan bu alaşımların ikili, üçlü ve dörtlü sistemleri ve kullanım alanları Çizelge 1.7’de verilmiştir.

Çizelge 1.7: Yeni geliştirilmiş Titanyum Alaşımları ve Biyomedikal Kullanım Alanları.

Uygulama Alanı	Alaşım
Biyomedikal uygulamalar	TiTa, TiMn, TiNbZr, TiMoNb, TiTaNb, TiSiCu, TiNbMoSn
Biyomedikal Şekil Hafızalı alaşımlar	TiNb, TiNbZrSn
Biyomedikal Şekil Hafızalı ve süperelastik alaşımlar	TiTaZr, TiTaSn
Dental Uygulamaları	TiZr, TiSi, TiAgCu, TiNbSn,
Biyomedikal ve Dental uygulamaları	TiMo
Ortopedik Eklem İmplantları	TiNbTaZr, TiNbMoZr
İmplant Malzemeleri	TiNbTaSn, TiNbTaMo

1.4 Ortopedik Eklem İmplantları

Yetişkin bir insan vücudunda 206 kemik ve 300’ün üzerinde eklem olduğu bilinmektedir. İnsan vücudunda, kalça, diz, omuz, dirsek, topuk ve bilek olmak üzere altı adet sinovyal eklem bulunmaktadır [95]. Bu eklemlerin yaşlılık sonucu ileri seviyede osteoartrit, osteoporoz gibi kemik hastalıkları veya genç insanlarda kazalar sonucu işlevini yerine getiremez durumda olduklarında, kaybolan fonksiyonlarının yerine getirilmesi amacıyla kullanılan yapay malzemelere ortopedik eklem implantları adı verilmektedir [96-97]. Eklem mekanizmasında birbirine temas eden ve bağıl hareket halinde olan iki kemik bileşeni söz konusudur. Bu kemiklerin arasında dolaşan sinovyal sıvı ise yağlayıcı işlevi

görerek kemiklerin bu bağıl hareketinden kaynaklı meydana gelecek aşınmaları önlemektedir [98]. Ortopedik eklem implantları, genellikle bir kısmı direk kemikle temas halinde olan diğer kısmı ise birbirine temas edecek olan yerlerde kullanılmak üzere birden fazla bileşenden meydana gelirler. Kemikle direk temas halinde olan bileşeni örneğin total diz protezinde femur başı, femoral stem gibi kemiğin adıyla adlandırılır. Bir total diz protezi femur başı, tibial insert ve tibial stem ve bazı uygulamalarda patela olmak üzere üç veya dört bileşenden meydana gelir. Bu bileşenlerden femur başı ile tibial insert birbiriyle temaslı çalışacak bileşenler olup tibial stem ise üst yüzeyiyle tibial insert bileşene yataklama görevi yaparken alt kısmı ise kemiğe yerleştirilerek kemik ile implant bağıını sağlamaktadır. Femur başı bileşeni hem kemik doku ile osteointegrasyonu hem de tibial insert ile temaslı çalışma görevine sahiptir. Bu nedenle uygulamanın çimentolu veya çimentosuz olmasına göre değişmekle beraber genellikle femurun kemiğe bağlanan kısmı poroz yapıda imal edilmektedir [98]. Tibial insert ile temas eden yüzeyi ise daha düşük aşınma elde edilebilmesi için ISO 7206–2 standartına uygun olacak biçimde $Ra < 0.05 \mu m$ olacak şekilde yüzey pürüzlülüğüne sahiptir [99]. Total diz artroplastisine benzer şekilde total kalça implantları da femoral stem, femoral baş, asetabular yuva ve asetabular kap olmak üzere dört bileşenden meydana gelmektedir. Burada femoral stem ve asetabular kap kemik ile bağlanma görevinin yanında birbirine temaslı çalışacak parçaları taşıma görevinide üstlenmişlerdir [100].

Ortopedik eklem replasmanı operasyonlarının büyük çoğunluğunu kalça ve diz eklemi replasmanları oluşturmaktadır. Kalça ve diz eklemleri birbirine bağlı kemiklerin bağıl hareketine izin veren diartrodiyal eklemlerdir. İnsan vücudundaki eklemler günlük aktiviteler sırasında eklem yerine göre değişken çevrimli yüklemelere maruz kalırlar [101]. Dolayısıyla ortopedik eklem implantı olarak kullanılacak olan bir biyomalzemenin bu çevrimli yükleri taşıyabilecek yeterli derecede mukavemete, yorulma dayanımına sahip olması, aynı zamanda yüksek aşınma dayanımına sahip olması gerekmektedir. Ortopedik eklem uygulamalarında kullanılacak olan biyomalzemelerde; kullanılacağı yerde eklem doğal biyomekaniğine izin verecek derecede yeterli serbestlik derecesine sahip olması, günlük aktiviteler sırasında meydana gelecek olan yüklemelere dayanıklı, 10 milyon çevrime kadar yorulma dayanımına sahip, yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip, kısa ve uzun dönem kullanımda mekanik kararlılığa sahip, olası gerilme kalkını etkisini önleyebilecek derecede kemiğinkine yakın elastikiyet modülüne sahip olması, üstün osteointegrasyon özelliklerine sahip olması beklenir [99]. Günümüzde gelişen mühendislik

teknolojilerine paralel olarak geliştirilmiş farklı özelliklere sahip çok sayıda yeni biyomalzemeler olmasına rağmen, ortopedik eklem implantı uygulamalarında metal alaşımı biyomalzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun esas nedeni, polimerler, seramikler ve kompozitler gibi geleneksel biyomalzemelerin ve yeni geliştirilmiş olan bu sınıflara dahil edilebilen malzemelerin, metal alaşımı biyomalzemelerin sahip olduğu mekanik özellikleri uzun dönemde sağlayabilecek rijitliğe, kimyasal inertliğe sahip olmamalarıdır. Bugün ortopedik eklem implantlarında kullanılan biyomalzemelerin yaklaşık olarak %70-80 'i metal alaşımlarından yapılmaktayken, özellikle yük-yataklama uygulamalarında eklem bileşeni olarak kullanılan malzemelerin ise büyük çoğunluğunu UHMWPE oluşturmaktadır [102].

Ortopedik eklem uygulamalarının başarısı ilk olarak operasyonel cerrahi ekibinin yeteneklerine bağlıyken, burada kullanılan implant malzemesinin yukarıda sayılan özelliklere sahip olma oranı da etkili olmaktadır. Bununla beraber in-vitro deneylerde ortopedik eklem implantından beklenen özellikleri sağlayabilen malzemeler in-vivo kullanımlarda öngörülen kullanım sürelerinden önce işlevini yitirebildikleri görülmüştür [103,104]. İmplantların başarısızlıkları hastadan kaynaklı, implanttan kaynaklı veya çoğu durumda ikisinin birleşiminden kaynaklı meydana gelebilmektedir. Hastadan kaynaklı durumlar, istenmeyen kemik nekrozu, lokal kemik erimesi, enfeksiyon gibi etkenler iken implanttan kaynaklanan nedenler implantın fiziksel ve/veya kimyasal bozunmaya uğraması, implant-kemik arasındaki bağlanmanın gevşemesi sonucunda implantın başarısızlığa uğraması olarak sıralanabilir. Enfeksiyon dışında hastadan kaynaklanan durumlar tek başına gelişmeyip, yapay eklem bileşenlerinde tribokorozyon mekanizmaları sonucunda meydana gelen yapısal bozunmalar ve aşınma debrizlerinin implant-kemik birleşim bölgelerinde ve/veya dokular içerisinde birikmesi sonucunda meydana gelen durumlardır. Bu türden sorunların sonucunda implant- kemik arasındaki bağlanmanın gevşemesiyle ortopedik eklem implantlarının başarısızlığının ana nedeni olan implantın stabilitesini kaybederek kemik-implant bağının gevşemesi meydana gelmekte ve implant başarısızlığa uğramaktadır [105]. Total eklem replasmanlarının gevşemeleri genel olarak septik ve aseptik gevşeme olarak ikiye ayrılmaktadır. Septik gevşeme, implantla ilgili oluşmuş canlı bakterilerden kaynaklanan infektif bir gevşeme türü iken, aseptik gevşeme, implantın herhangi bir infektif etki olmaksızın başka faktörler sonucunda gevşemesi olarak tanımlanabilir. Klinik çalışmalardan elde edilen veriler ortopedik eklem implantı başarısızlıklarının %60-70 'inin aseptik gevşemeden kaynaklı olduğunu göstermiştir [75] .

Aseptik gevşemeye neden olan mekanizmalar ise; çimentosuz uygulamalarda kemik-implant, çimentolu uygulamalarda kemik-çimento veya çimento-implant bağında meydana gelen çözülme, tribokorozyon prosesi sonucunda meydana gelen aşınma debrislerinden kaynaklı kemiğin bölgesel olarak erimesi (östeoliz), mikro kırılmalar, yorulma kırılması ve gerilme kalkanı etkisi mekanizmaları ve bunların birleşimi olarak sıralanabilir [105]. Burada ortopedik eklem implantlarının tribolojik ve mekanik yapısını incelemek bu mekanizmaların daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

Ortopedik eklem implantlarında birbiriyle temas halinde olan eklem bileşenlerinin birbiri üzerinde kayma-yuvarlanma hareketi söz konusudur. Bu hareket esnasında sinovyal sıvı eklem bileşenleri arasında dolaşarak yağlayıcı görevi görerek iki bileşen arasındaki sürtünmeyi azaltırken, diğer taraftan bu sıvının vücut sıvısının içerdiği çeşitli iyonlar, çözünmemiş oksijenler, proteinler, klorür ve hidrosillere ek olarak yüksek orandaki hyalüronik asit nedeniyle korozyon açısından oldukça etkili bir ortam yaratmaktadır. Bu ortamda implant malzemesinin korozyon dayanımı ve implantın alaşım bileşenlerinin çok çeşitli vücut sıvılarıyla tepkimeye girme afinitelerine bağlı olarak korozyona uğramaktadır. Metalik malzemelerden imal edilmiş eklem implantlarının yüzeyinde vücut içerisine yerleştirildiklerinde kendiliğinden genellikle oksitli bir koruyucu film tabakası oluşur. Bu film tabakası gerek vücut sıvısının aşırı korozif etkilerinden kaynaklı olarak elektrokimyasal tepkimelere girerek ve gereksede eklemlerin birbiri üzerindeki hareketlerinden kaynaklı anlık kaybolan film tabakasının eksikliğinden mekanik aşınmalar da meydana gelmektedir. Burada söz konusu olan metal-polietilen (MoP) implant bileşenleri olduğunda polietilen bileşen daha düşük sertlikte olduğundan aşınma onun üzerinde meydana gelmektedir. Metal bileşenlerdeki aşınma miktarı polietilen bileşene göre oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. Ancak, hem polietilen bileşende meydana gelen aşınma hem de korozyon sonucu, gerek metal iyonizasyonu ile meydana gelen nano partiküller gereksede polietilen bileşenin aşınması sonucu ortaya çıkan debrisler eklem hareketleri esnasında polietilen bileşenle metal alaşımı implant arasında üçüncü gövde olarak işlev görerek, metal yüzeyinin aşınmasına neden olmaktadır. Burada ek olarak kazıma aşınması, çukur aşınması da aşınma mekanizmalarına dahil olmaktadır. Bu nano boyuttaki aşınmalar zaman içerisinde malzemenin sürtünme katsayısının artışına neden olarak polietilen bileşenin kullanım ömründen erken aşınmasına neden olmaktadır. Bu aşınma mekanizmalarının sonucunda meydana gelen metal ve polietilen debrisleri implant kemik birleşim bölgesinde dokulara zarar vermekte bunun sonucunda da doku implant

arasındaki bağlanma zayıflamakta ve nihayetinde implantın tespit edildiği yerde stabilitesi bozulmaktadır [101,105].

Ortopedik eklem implantlarının aseptik gevşemesinde en önemli faktörlerden bir diğeri ise gerilme kalkanı etkisidir. Gerilme kalkanı etkisi bir tür biyomekanik uyumsuzluk olup, ortopedik eklem implantı olarak kullanılan malzemenin rijitliğiyle implante edildiği kemiğin rijitliğinin uyuşmamasından kaynaklanmaktadır [5,73]. İnsan vücudundaki kortikal kemiğinin elastikiyet modülü değeri yaş, cinsiyet gibi faktörlere bağlı olarak 4-28 GPa arasında değişmektedir. Ortopedik eklem implantlarında yük yataklama elemanı olarak kullanılan metalik malzemelerin elastikiyet modülleri ise 316 L paslanmaz çelik alaşımı için 220 GPa, CoCrMo alaşımı için 210 GPa ve Ti alaşımları için 110 GPa değerindedir. Gerilme kalkanı etkisi metal implant bileşenin üzerine gelen yüklerden doğan gerilimi tamamıyla kemiğe iletmez, yükün büyük bir bölümünü taşır. Bu durumda kemiğe gelen gerilim çok düşük düzeylerde kalmaktadır. Kemik doku canlı bir doku olduğundan çevresindeki mekanik ve kimyasal ortama göre kendini adapte edebilmektedir. Bu durumda, kemik doku üzerine yeterli miktarda etkin gerilim dağılımı olmadığında, kullanılmamış atrofi denilen bir süreç ile kemik vücuda doğru emilir. Kemik yeniden bir şekil alma sürecine girer ve bu durumda implant çevresinde kemik erimesi meydana gelir. Kemik ile implant malzemesinin elastikiyet modüllerinin uyuşmamasının bir başka sonucu olarak da implant ve kemik arasında aşırı bağıl hareket söz konusu olacaktır. Bu durumda implant malzemesinden kemik dokuya gerilme transferi gerçekleşmemekte bunun sonucunda implant ile kemik arasındaki temas bölgesi gevşeyecek, ve yeni kemik oluşumu ve büyümesini engelleyecek, implantın kendisini çevreleyen dokulardan yalıtılacak ve arzu edilen osteointegrasyon özelliklerini önleyecektir [5,106]. Gerilme kalkanı etkisi yüksek elastikiyet modülüne sahip implant malzemelerinin kullanıldığı uygulamalarda ve çimentosuz fiksasyon uygulamalarında daha yaygın görülmüştür. Gerilme kalkanını etkileyen diğer faktörler, implantın oturması ve pozisyonu, kesitinin şekili, çevredeki kemiğe bağlanması ve konak dokunun (kemiğin) kalitesi olarak sayılabilir. Gerilme kalkanı sonucunda meydana gelen aseptik gevşemeye bağlı implant başarısızlıkları genellikle 10-15 yıllık kullanımlar sonrasında görülmektedir [107-111]. Gerilme kalkanı etkisinin minimize edildiği bir ortopedik eklem implantı tasarımı için implant malzemesinin elastikiyet modülünün kemiğe olabildiğince yakın olması gerekmektedir.

Uzun kullanım ömrüne sahip, revizyon ameliyatlarına gerek duyulmayan başarılı ortopedik eklem implantları tasarımı için yukarıda açıklanan sorunların üstesinden gelinmesi gerekmektedir. Bu alanda bugün kullanılmakta olan malzemeler CoCrMo alaşımı, 316 L paslanmaz çeliği, Ti6Al4V alaşımı metalik biyomalzemeler ve yük yataklama destekleme elemanı olarak ise ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen malzemelerdir. Ortopedik eklem implantlarında tribokorozyon kaynaklı sorunların çözümü için yüksek korozyon ve aşınma dayanımına sahip malzeme kullanımı veya kullanılan malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi çalışmalarına yoğunlaşmıştır [112]. Son yıllarda ana malzemesi CoCrMo veya Ti6Al4V alaşımı olan ortopedik eklem implantlarının yüzeyleri TiN, Elmas benzeri karbon (DLC), Alümina (Al_2O_3), Zirkonya, Zirkonya güçlendirilmiş alümina, alümina güçlendirilmiş Zirkonya, Silisyum nitrür (Si_3N_4) gibi yüksek kimyasal inertliğe sahip pasif yüzeyler elde edilerek biotribokorozyon uygulamalarındaki aşınma ve korozyon dayanımlarının artırılarak daha uzun ömürlü ortopedik eklem replasmanı uygulamaları gerçekleştirilmiştir [113]. Bu uygulamalarla ortopedik eklem implantlarının kullanım süreleri belirli oranlarda artırılmış olmasına rağmen klinik bulgular hala %20- 25 civarında aseptik gevşemeden kaynaklanan başarısızlıklar olduğunu göstermiştir. Bu başarısızlıklarda geliştirilen yüzey özelliklerinin kısmi yetersizliğiyle beraber, kullanılan metal alaşımı implant malzemelerinin içerdiği sitotoksik elementlerin vücuda salınımıyla gelişen infektif doku tepkimeleri, ve ayrıca implant malzemesi ile kemiğin elastik modülü uyumsuzluğundan kaynaklan gerilme kalkanı etkisinin olduğu bildirilmiştir [114-118].

İmplant malzemelerinin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan kaplamalar osteointegrasyonu ve hücre çoğalmasını artırmak amaçlı HAp, biyoaktif cam seramikler ile yapılan kaplamalar, tribokorozif özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan biyoinert sert seramik ince filmlerle yapılan kaplamalar olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Biyoaktif bileşenlerle implant yüzeylerinin kaplanması çalışmalarında yüzeyde kullanılan kaplama malzemesinin vücut sıvısıyla etkileşime girerek doku-implant arasındaki uyumluluğun geliştirilmesi, osteointegrasyonunun artırılması hedeflenilmiştir. Biyoinert malzemelerle kaplama uygulamalarında ise aşınma, sürtünme ve vücut sıvısı içinde korozyon etkisine maruz kalan implant yüzeyinin bu etkilere karşı dayanımının geliştirilmesi amaçlanmıştır [112,119]. Bunlara ilaveten implantlara antibakteriyel özellikler kazandırmak yada geliştirmek için biyomimetik yöntemle kaplama uygulamalarında yapılmıştır [120].

Ortopedik eklem implantlarının tribokorozif özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan kaplamaların büyük çoğunluğunu yüzeyin ince sert seramik tabakalarla kaplanması çalışmaları oluşturmaktadır [121-124]. Bir metal ve ametalin bileşiminden oluşan seramik malzemeler; doğası gereği sahip olduğu yüksek sertlik ve aşınma dayanımı, yüksek kimyasal inertlik özelliklerine ek olarak biyouyumluluğu yüksek bileşenlerin kullanımıyla ortopedik eklem implant yüzeylerinin kaplanılmasında tercih edilmektedirler [123]. Sahip oldukları oldukça düşük yüzey pürüzlülükleri, yüksek sertlikleri sayesinde ana implant malzemesinin aşınma dayanımının oldukça üzerinde aşınma dayanımına sahip yüzey özellikleri sağlamaktadırlar [125,126]. Ayrıca metal alaşımı implant malzemelerine göre yüksek ıslanabilirlik özellikleri sayesinde ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen bileşenle eklemlendiklerinde oldukça düşük sürtünme katsayıları vermektedirler. Bu nedenle, yüzeyleri ultra ince sert seramik tabakalarla kaplanmış metal alaşımı ortopedik eklem implantı bileşenleri kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılan kaplamalar 5-30 µm kalınlığında genellikle tek tabakalı kaplamalar olup son zamanlarda çok tabakalı kaplamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Bunun nedeni gerek tek tabakalı kaplamalara sahip implantların klinik çalışmalardan elde edilen tabakanın delaminasyonu, korozyona uğraması gibi nedenlerden kaynaklanan sonuçlardaki kısmi başarısızlıklarıken, gereksede yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen verilere dayanarak çok tabakalı kaplamaların tek tabakalı kaplama kıyasla sahip olduğu belirgin üstünlüklerdir [121,127-129]. Bu uygulamalarda ara tabaka kullanımıyla altlık malzeme ve kaplama arasında iyi adhezyon sağlanması için ilk tabaka, altlık malzemeye iyi tutunum sağlayacak genellikle sertlik ve elastikiyet modülü düşük olan bir bileşenden seçilir. Bu tabakaya genellikle adhezyon tabakası denilir ve kaplama özelliklerinden altlık özelliklerine geçişte dereceli bir geçiş elde edilir [119]. Ayrıca çok sayıda tekrar eden ara tabakaların kullanımıyla yüzeydeki gerilmeler önlenir ve iç yapıda meydana gelen çatlakların ilerlemesi engellenir. Farklı özelliklere sahip kaplama tabakalarının kullanımıyla da yüzeyde birbirinden farklı türde mekanik özelliklerin geliştirilmesi sağlanabilmektedir [131]. Çok sayıda tekrar eden seramik tabakalar metal esaslı implant malzemesinin vücut sıvısıyla elektrokimyasal tepkimelere girme eğilimini azaltmakla beraber bunun sonucunda alaşımdan vücut sıvısı içerisine çözünmemiş metal iyonlarının salınımı seviyelerinide düşürmektedir. Tabaka sayısının artmasının sürtünme katsayılarını belirgin oranlarda düşürdüğü literatür araştırmalarında görülmüştür. Ancak bunun için de optimum değerler vardır. Optimum değerlerin belirlenmesinde kaplama bileşenleri ve kaplama kalınlıklarıyla beraber yüklenme şekli etkili olmaktadır. Aynı şekilde tabaka kalınlıklarının da tabaka sayısı ve

malzeme bileşenleriyle orantılı olarak optimum seçilen değerleri vardır [125,130,131]. Burada gözönünde bulundurulması gereken önemli bir husus kaplama tabakasının kalınlığının ana malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz etkilemeyecek nitelikte olmasıdır. Örneğin kalın bir seramik kaplama tabakası düşünüldüğünde implant yüzeyine sertlik, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı gibi özellikler kazandırırken öte yandan ana malzemenin darbe dayanımını düşürecektir. Hastanın günlük aktiviteleri sırasında meydana gelebilecek bir ani yüklenme durumunda seramik tabakanın doğası gereği kırılması mümkün olacaktır. Böylesi bir durumda ise tribokorozif aşınma ürünlerinden daha hızlı bir şekilde hasta sağlığını tehdit edebilecek büyük partiküller üretilmektedir.

1.5 Biyomedikal Alanda Kullanılan Malzemelerin Yüzey Kaplama Yöntemleri

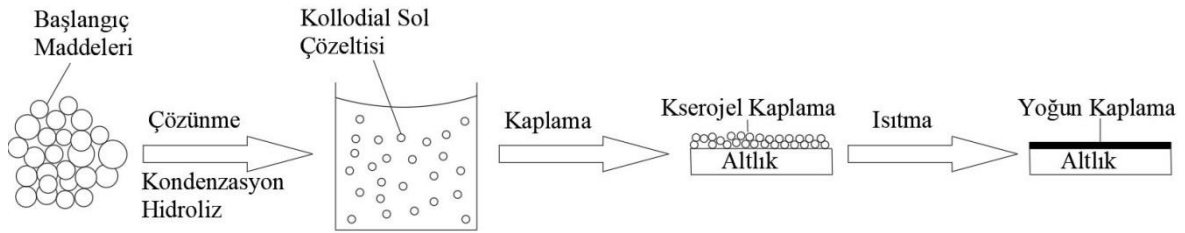
Biyomedikal implant malzemelerinin yüzey özelliklerini geliştirmek için biyoaktif, biyo inert ve biyotolere bileşenlerle kaplanması çok sayıda farklı kaplama teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu teknikler kimyasal ve fiziksel kaplama teknikleri olarak sınıflandırılabilirken burada uygulamalara göre bir sınıflandırma gerçekleştirilmiştir.

1.5.1 Sol-Jel yöntemi

Sol-jel metodu, oda sıcaklığında işlemeye uygun özellikte sıvı fazda seramik imalatında kullanılan; üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturmak için inorganik bir koloidal süspansiyon (sol) oluşumunu ve solun sürekli bir sıvı fazda (jel) jelleşmesini içeren ıslak kimyasal bir işlemdir. Bu yöntemde hidrolizasyon ve kondenzasyon prosesleri sonrasında elde edilen, katı nanoparçacıklar içeren sıvı süspansiyonu sol olarak adlandırılır, bu sıvının bir katı yüzeye temasıyla sıvı jel halini alır. Bu nedenle sol-jel olarak isimlendirilmektedir. Daha sonra bu jel ısıtılarak katı faza geçirilir [132].

Sol-jel yöntemi, malzemenin kimyasal özelliklerini, dokusunu ve yapısını ve morfolojisini kontrol etmemize, nano boyutlarda seramik malzemelerin üretimine olanak sağlayan bir prosestir. Proseste sıvı çözelti içerisinde bulunan katı partiküllerinin çöktürülerek sıvı içerisinde üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı oluşturulması esasına dayanır. Kollodial adı verilen katı parçacıklar içeren bu süspansiyon başlangıç maddelerinin hidrolizi ile elde edilir ve sonrasında elde edilmek istenen malzeme özelliklerine bağlı olarak yaşlandırma işlemine tabi tutulur. Bu aşamada, kullanılan

çözücünün türü, yoğunluğu, asit veya baz ilavesinin miktarı, sıcaklık gibi parametreler elde edilecek malzemenin özelliklerini doğrudan etkiler. Hidroliz ve kondenzasyon işlemleri sonrası elde edilen jel süper kritik kurutmayla aerogel veya buharlaştırma yoluyla kurutmaya kserojel yapıda elde edilir. Oluşan jel yapı içerisinde çözücü fazı içerir, bu faz buharlaşmanın etkisiyle yok olarak gözeneklerin sıkılaşmasına neden olur. Jelin kuruma oranının artmasıyla beraber çözücünün yapıdan uzaklaşması artar ve bunun sonucunda jeli oluşturan ağ yapı güçlenir. İnce filmlerdeki çözücü buharlaştırma işlemi ortam koşullarında ve kendiliğinden gerçekleşir. Ağdan çözücünün salınmasıyla gözenekler daha da küçülerek malzemenin kalınlığının azalmasına ve sertliğinin artmasına neden olur. Malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek için yapılan ince film kaplamalarda, daha kompakt bir kaplama oluşturmak ve kaplamanın dayanımını artırmak için yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapılır [132]. Şekil 1.1’ de sol-jel prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



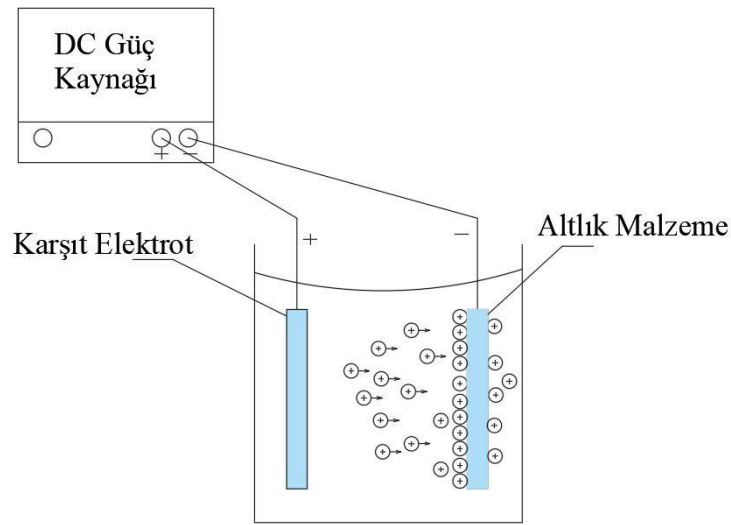
Şekil 1.1: Sol-Jel prosesinin aşamaları.

Sol-jel yöntemle düşük işlem sıcaklıklarında bile, 1 μm 'den daha az kalınlıkta ince filmler, düz veya karmaşık şekillere sahip implantlara kaplanabilmektedir [133]. Sol-jel kaplamaların biyomedikal alandaki öncelikli kullanımı, implantların ve tıbbi aletlerin korozyon dayanımlarının artırılması amacıyla yüzeyin pasifleştirilmesi uygulamalarında olmuştur. Uygulamalarda yüzey koruması için silika bazlı kaplamalar kullanılırken, titanya (TiO_2) kaplamaların biyoaktivite sergilediği ve apatit ve kemik dokusu oluşumu için büyüme ortamı sağlayan biyoaktif titanya kaplamalar kullanılmıştır [135]. Bununla beraber Ti6Al4V altlık üzerine alaşımın biyoyuymuluğunun geliştirilmesi amacıyla karbon nano tüp/hidroksi apatit kompoziti kaplamalar, bir başka uygulamada aynı alaşım yüzeyine kontrollü vankomisin salınımı için silika kaplamalar yapılmıştır. Ticari saf titanyumun osteoblast yanıtı özelliğinin geliştirilmesi amacıyla yüzeyine TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ kaplamalar sol-jel yöntemiyle uygulanmıştır [119,134]. Sol-jel yöntemi oda şartlarında dahi kolaylıkla uygulanabilir olması, basit ekipmanlar gerektirmesi ve oldukça ucuz bir

yöntem olmasına rağmen biriktirilen filmlerin mikroyapı ve fiziksel özelliklerinin çevre şartlarından yüksek oranda etkilenmesi, proses parametrelerinin hassas kontrolünün güç olması gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca bu yöntemler biriktirilen filmlerin altlık malzemeye adhezyonu görece düşük olmaktadır.

1.5.2 Elektroforetik yöntem

Bu yöntemde sıvı bir süspansiyon içerisinde ince film olarak biriktirilecek malzeme; kolloid, nanoboyutlu tozlar ya da makro moleküller şeklinde yüklü parçacıklar olarak hareket halindedir. Sıvı süspansiyonun elektroliz ortamı gördüğü bu yöntemde, sıvı içerisine yüzeyi kaplanacak olan malzemenin bir elektrotu oluştururken karşıt elektrot ise elektromanyetik alan yaratmak için kullanılır. Elektrotların birisi artı, diğeri eksi kutuba bağlanarak uygulanan doğru akımla elektrotlar arasında bir potansiyel fark oluşur. Oluşan potansiyelin farkın etkisiyle elektroliz işlevi gören sıvı içerisindeki yüklü partiküller zıt yüklenmiş elektrot yüzeyine yani kaplanacak olan malzeme yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde birikirler [119]. Şekil 1.2 'de elektroforetik yöntemle kaplamanın şematik gösterimi verilmiştir.



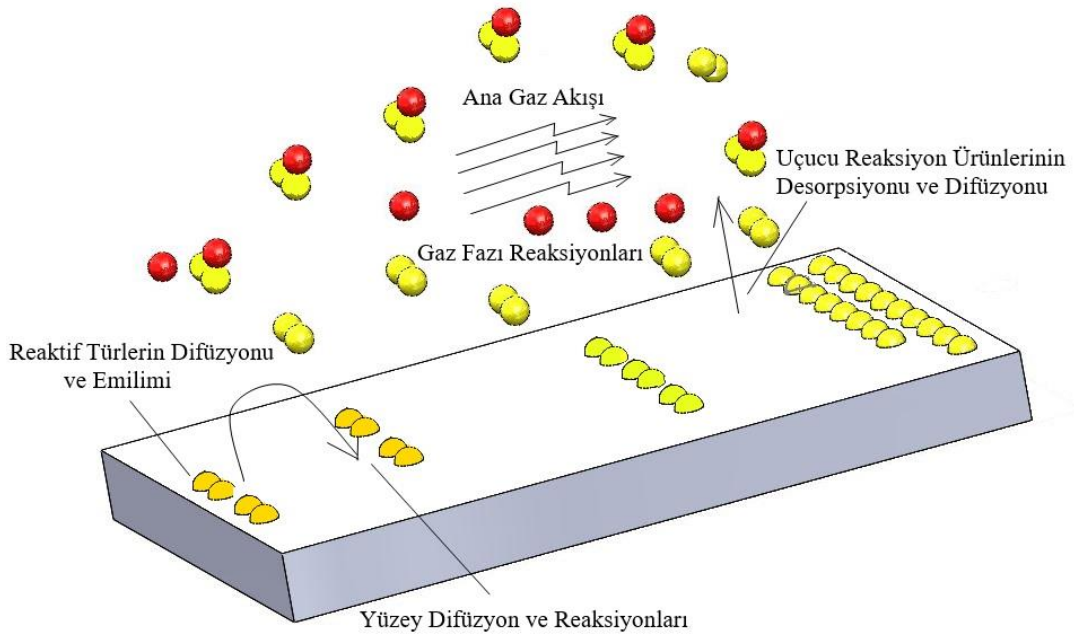
Şekil 1.2: Elektroforetik yöntemle kaplama.

Elektroforetik yöntemle biyomalzemelerin yüzeylerinin kaplanması uygulamalarının büyük çoğunluğunu çeşitli metalik altlık malzemeler üzerine hidroksiapatit kaplamalar oluştururken, biyoaktif cam ve cam seramik kaplamalar, biyoseramik kaplamalar, karbon nano tüp (CNT)/TiO₂ , CNT/SiO₂ HAp/CNT gibi kompozit kaplamalar ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalar da yapılmıştır [135].

1.5.3 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme ile kaplama yöntemi; yüzey kaplama bileşeninin, gaz fazındaki bileşenlerin çeşitli kimyasal reaksiyonları sonucunda elde edilerek, ısıtılmış vakum altında bulunan altlık malzeme üzerine biriktirilmesi yoluyla gerçekleşir. Yüzeyde biriktirilecek kaplamanın metal bileşenleri ortama gaz fazında verilmesi gerektiğinden, metallerin Flor, Klor veya Brom ile elementleri bileşikleri halinde kullanılırlar. H_2 ve CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 gibi bileşikler gaz fazında elde edilmek istenen kaplamanın türüne göre seçilerek gerekli kimyasal reaksiyonlar için gaz karışımı hazırlanır. Daha sonra bu gaz karışımı ve oda şartlarında sıvı veya gaz fazda olan florür, klorür ya da bromürlü metal bileşiği vakuma alınmış altlık malzemenin ısıtıldığı reaktör içerisine gönderilir. Reaktör içerisinde metal bileşiği ve gazlar arasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelerek, altlık malzeme yüzeyinde basınç ve sıcaklığın etkisiyle metal kaplama meydana gelirken açığa çıkan atık gaz sistemin dışına atılır [119]. Kimyasal buhar biriktirme prosesinin şematik gösterimi Şekil 1.3' de verilmiş olup, prosesin aşamaları ise şu şekilde sıralanabilir [136]:

1. Tepkimeye giren gaz türlerinin altlık malzeme yüzeyine taşınması
2. Gazların yüzeye emilimi
3. Yüzey tarafından katalize edilen heterojen yüzey reaksiyonları
4. Gaz türlerinin büyüme alanlarına yüzeysel difüzyonu
5. Çekirdeklenmenin başlaması
6. Filmlerin büyümeye başlaması
7. Gaz fazındaki reaksiyon ürünlerinin yüzeyden uzağa taşınması



Şekil 1.3: Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminin Şematik gösterimi.

Geleneksel kimyasal buhar biriktirme yönteminde altlık malzemeye uygulanan yüksek işlem sıcaklığı yöntemin düşük ergime sıcaklığına sahip altlık malzemeler için kullanılabilirliğini kısıtlayan bir etken olması nedeniyle kimyasal buhar biriktirme işlemlerinin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi bu yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde, elektronların sıcaklıklarının iyonların sıcaklıklarının çok üzerinde olduğu düşük basınçta elde edilen denge dışı plazma ortamına reaksiyon gazı gönderilir. Plazma, genellikle frekansları 100 kHz ile 40 MHz arasında değişen bir radyo frekans kaynağı tarafından uyarılarak, 50 mili tor ile 5 tor arasında gaz basıncı değerlerinde, 1-10 eV arasında enerjiye sahip elektronları içerir [137]. Elektron sıcaklıklarının iyonlara kıyasla çok yüksek olduğu bu türden denge dışı plazma içerisine reaksiyon gazı gönderilir. Plazmanın sahip olduğu enerji içerisine salınan gaz moleküllerinin iyonlar, atomlar ve moleküller, moleküler parçalara ayırır. Böylece normal şartlarda çok yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek kimyasal reaksiyonlar çok daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir.

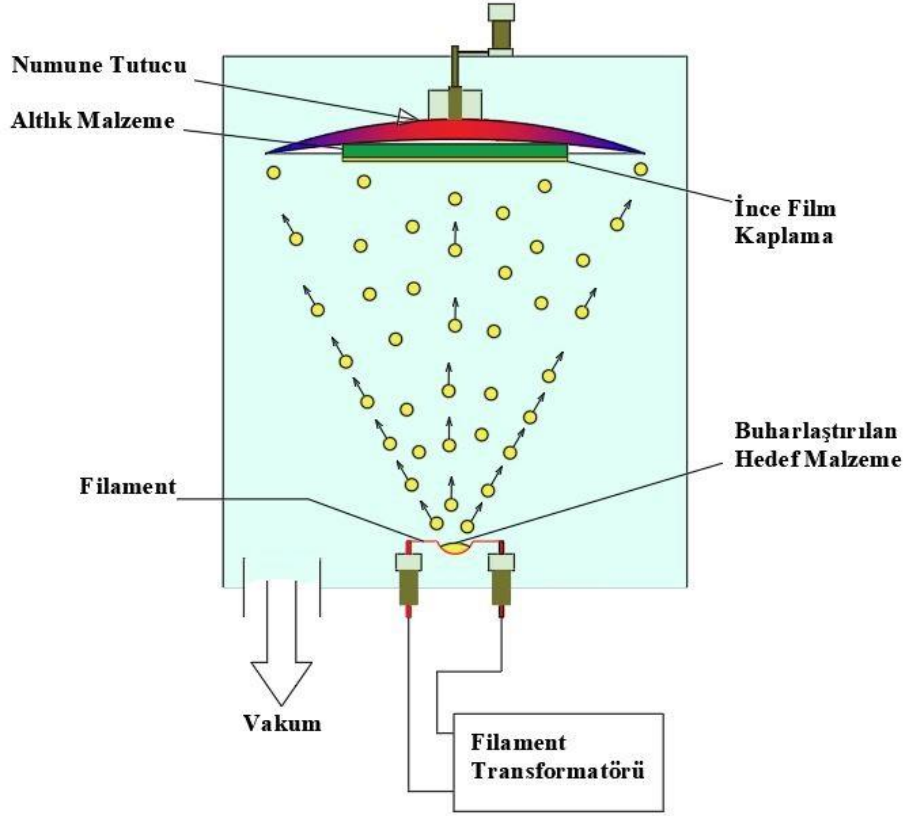
Kimyasal buhar biriktirme teknikleriyle üniform yapıda, altlık malzemeye yüksek adhezyon sağlayan kaplamaların biriktirilmesi mümkündür. Sol-Jel ve elektroforetik kaplamalara kıyasla üretilen ince filmelerin morfolojisini, bileşimini ve mekanik özelliklerinin kontrolü, proses parametrelerinin kontrolü sayesinde çok daha hassas

sağlanabilmektedir. Biyomedikal alanda kullanılan Ti6Al4V alaşımı üzerine hassas kalınlık ve mikroyapı özellikleriyle homojen Titanyum nitür (TiN), elmas benzeri karbon (DLC) kaplamaları uygulanmaktadır [73,130,138,139]. Ayrıca biyosensör uygulamalarında kullanılan malzemelerin yüzeylerinin karbon nano tüplerle kaplanması, kalp pili ve implant uygulamalarında kullanılan ticari saf titanyum türleri üzerine DLC ince filmler üretimi, polimer implant malzemeleri üzerine anti mikrobik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla gümüş nano partiküller ile kaplama uygulamaları CVD yönteminin biyomedikal alandaki uygulamalarına örnek olarak verilebilir. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ince film üretimi uygulamaları da biyomedikala alanda yaygın olarak kullanılmakta olup; politetraflorür etilenin protein adsorbsiyonunu engellemek ve bakterilerin hücreye yapışmasını önlemek amacıyla yüzeyine floro polimer ile kaplanması, diş implantı uygulamalarında protezler üzerine SiO_x ve TiO₂ ince filmler üretimi uygulamaları örnek olarak verilebilir [134,140].

1.5.4 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi

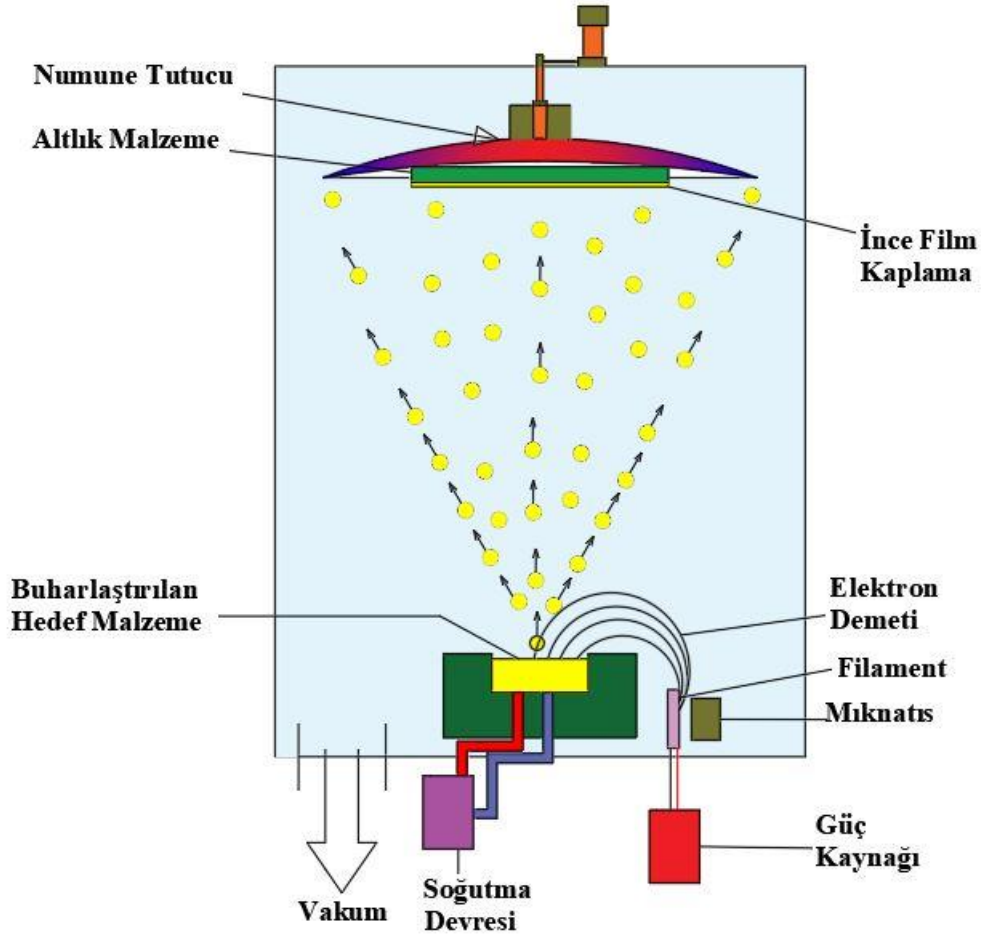
Bu yöntemde, altlık malzeme yüzeyine biriktirilecek kaplama malzemesi ya ısıtılarak ya da yüksek enerjili iyonlarla bombardımana tabi tutulup sıçratılarak buhar haline getirilerek altlık malzeme yüzeyine biriktirilir. Kaplama prosesinde meydana gelen olaylar faz dönüşümlerini ve kütle transferini içeren fiziksel olaylar olduğundan bu yöntem fiziksel buhar biriktirme adı verilmektedir [141]. Yöntem kaplama malzemesinin buharlaştırılma işlemine göre termal ya da sıçratma fiziksel buhar biriktirme yöntemi olarak iki ana başlık altında incelenebilir.

Termal buharlaştırma prosesinde, kaplama bileşenlerinin atom yada molekülleri vakum altında çeşitli tekniklerle buharlaştırılarak altlık malzeme yüzeyine biriktirilerek kaplamalar üretilir. Buharlaştırma işleminde kullanılan teknikler elektrik direnç teliyle buharlaştırma ve elektron huzmesi kullanılarak buharlaştırma olarak iki gruba ayrılır. Elektrik direnç teliyle buharlaştırma da hedef malzeme direnç teliyle ya direk temas ettirilerek ya da bir pota içinde dışarıdan bir elektrik direnci uygulanarak veya indüksiyonla ısıtılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemle buharlaştırma işlemlerinde ergime sıcaklığı 1500 °C'nin altında olan ve buhar doyma basıncı yüksek olan malzemelerin buharlaştırılması mümkündür. Şekil 1.4 'te yöntemin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.4: Elektrik direnç teliyle termal buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.

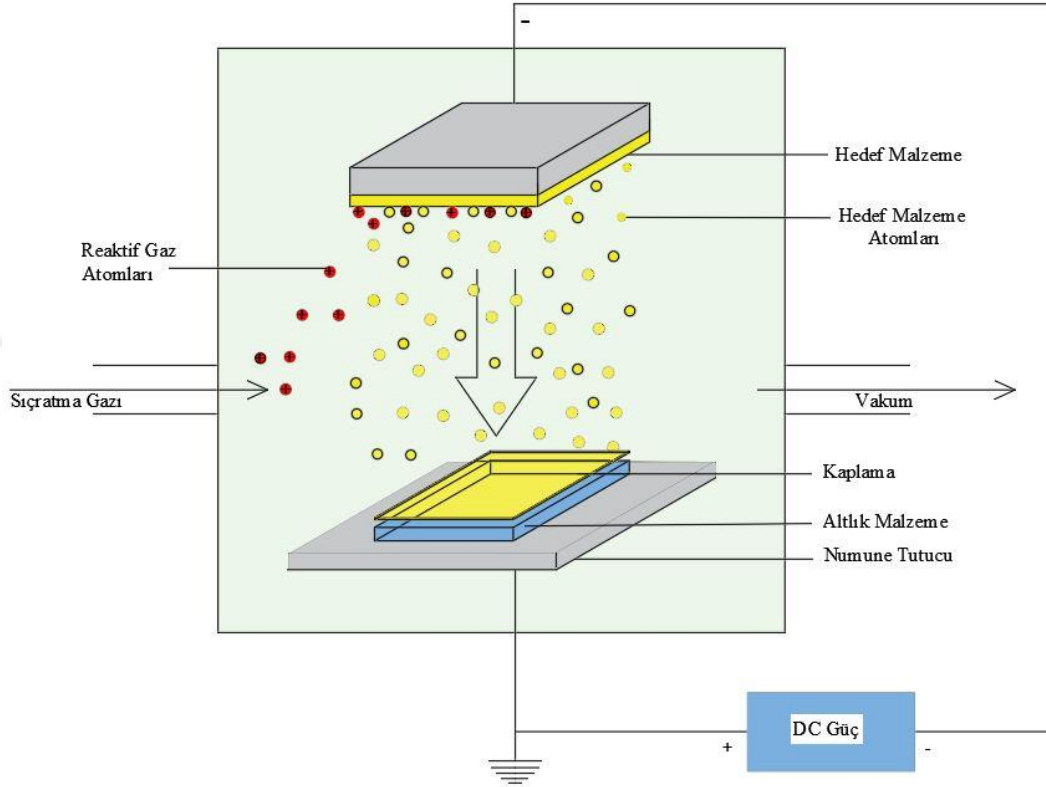
Şekil 1.5 'de elektron demetiyle buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi verilmiş olup, bu yöntemde 0,15-15 A akım aralığında 10-30 kV aralığında gerilime sahip yüksek hızlı bir elektron demeti bir manyetik alan vasıtasıyla hedef malzeme üzerine yönlendirilerek buharlaştırma sağlanmaktadır. Bu teknikle ergime sıcaklığı 3500 °C'ye kadar olan metallerin buharlaştırılabilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca yalnızca belirli bir bölgeye odaklanarak buharlaştırma sağlandığından biriktirilen filmlerin saflığı direnç teliyle ısıtma yöntemlerine nazaran daha yüksektir. Buharlaştırma ile kaplama yöntemleri reaktif gazların kullanımına göre; altlık malzeme yüzeyinde faz oluşumuna imkan veren reaktif kaplamalar ve reaktif gaz kullanılmayan kaplamalar olarak iki ayrı başlıkta incelenebilirken uygulama teknikleri açısından Aktive Edilmiş Buharlaştırma (ARE), İyon Kaplama, Termiyonik Ark, Sıcak namlulu katot arkı, Katodik ark tekniği olarak sınıflandırılırlar [141-143].



Şekil 1.5: Elektron demetiyle termal buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.

Sıçratma ile kaplama, yüksek enerjili iyonların hedef malzeme yüzeyine bombardımanı ile, hedef malzeme atomlarının yüzeyden bu bombardımanın sonucunda momentum transferiyle sıçratılarak ayrılması ve daha sonra kaplanılacak olan altlık malzeme yüzeyine vakum altında biriktirilmesi esasına dayanan bir tekniktir [144]. Yüzeyin bombardımanı bir iyon demeti ya da ısıtılı boşalma plazması kaynağından üretilen genellikle ağır bir asal gazın iyonları kullanılarak gerçekleştirilir. Plazma kaynağı ile iyon üretiminde, hedef malzemeye negatif bir gerilim uygulanarak bir vakum odasına yerleştirilip, plazma oluşturmaya yeterli basınca sahip çalışma gazının pozitif yüklü iyonlarıyla bombardımanı sağlanmaktadır. Genellikle 0,5-5 kV aralığında gerilime sahip plazmanın gerilimi ile ivmelendirilen pozitif iyonlar, hedef malzeme yüzeyine çarparak enerjilerini hedef malzeme atomlarının kristal kafesinden ayrılmalarını sağlayacak derecede yeterli enerji transferini momentumla sağladıklarında hedef yüzeyinden atomlar saçılabilir. Bu çarpışma esnasında hedef malzemedeki atomların saçılmasıyla

beraber, kafes genliklerinin artmasıyla buna bağlı olarak yüzeydeki atomların hareketliliği artarak yüzeyde yayınmaktadır. Yüzeyde yayınan bu atomların birbirine çarpmasıyla da atomların sıçratılması mümkün olmaktadır [141,144]. Şekil 1.6'da sıçratma ile buharlaştırma prosesinin şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.6: Sıçratma ile buharlaştırma prosesinin şematik gösterimi.

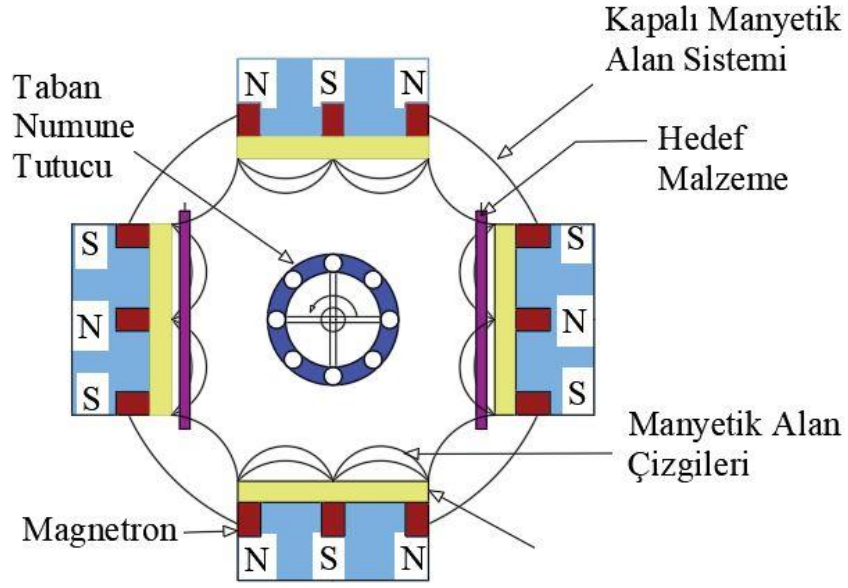
Sıçratma ile kaplama yöntemleri kullanılan güç kaynağına göre doğru akım (DC) yada radyo frekans (RF) sıçratma teknikleri olarak sınıflandırılır. DC diyot sıçratma tekniğinde, aralarında 10-30 cm mesafe bulunan birisi anot diğeri katot işlevi gören iki elektrot mevcut olup, vakum altında 1-5 Bar aralığında basınca sahip Argon gazı içeren plazma bu iki elektrot arasında parıltılı boşalmayla oluşturulur. Bu şekilde oluşturulan plazmanın kaplama hızı kaplama parametreleriyle hassas bir şekilde kontrolü zordur. Bu teknikle iletken tüm malzemelerin kaplanması mümkünken yalıtkanların kaplanması mümkün değildir. Bu nedenle çalışma prensibi olarak DC diyot sistemiyle benzer olan radyo frekans (RF) sıçratma tekniği geliştirilmiştir. RF sıçratma tekniğinde, elektriksel alan doğru akımla değil yüksek frekanslı bir elektriksel alanla oluşturulur. Yüksek frekanslı gerilim kaynağı, DC bileşenini ayırmaya ve plazmayı elektriksel olarak nötr tutmaya yarayan bir kapasitör ve plazma ile seri olarak bağlanır. Değişen alan, iyonları ve

elektronları her iki yönde dönüşümlü olarak hızlandırır. Elektronların plazma içerisinde salınma hareketi yapmasıyla argon atomlarıyla daha fazla çarpışarak gaz molekülünü iyonlaştıracak enerji seviyesine sahip olurlar. Bu yöntemle yüksek frekanslı şarj sayesinde elektrik akımının akmasını sağlayan tüm elektronlarla iyonlaşma sağlandığından DC diyot yönteme kıyasla daha yüksek iyonlaşma seviyeleri sağlanır. 100 kHz'den yüksek frekansların uygulanmasıyla hem plazmanın hem de iyonların ısıtılı boşalmayı devam ettirebilmesi sağlanarak yalıtkan malzemelerinde sıçratılması sağlanabilmektedir [141,144-146].

DC triyot sıçratma tekniğinde, DC diyot tekniğindeki sistemden farklı olarak iyonlaşma veriminin artırılabilmesi için bir elektron kaynağı ve karşısına bu kaynaktan çıkan elektronları çekecek olan bir anot yerleştirilmiştir. Katot olarak görev yapan elektron kaynağı ile anot arasında elektronların hızını artıracak yeterli seviyede gerilim uygulanmasıyla, elektronlar anoda doğru çekilirken ortamdaki gaz molekülleriyle çarpışarak iyonizasyona sebep olmaktadır. Sistemde hedef malzemeye uygulanan akım ya da gaz basıncı değiştirilmeden, akkor katot ve anodun arasındaki gerilim farkının değiştirilmesiyle iyon aktivasyonu kontrol edilebildiğinden plazma parametrelerinin kontrolü DC diyot sisteme kıyasla daha hassas sağlanabilmektedir [141,146,148]. DC diyot, RF ve DC triyot sistemlerinde iyonlaşma veriminin artırılabilmesi, daha yüksek sıçratma hızlarına ulaşılabilmesi için sisteme dışarıdan bir manyetik alan da uygulanmaktadır.

Manyetik alanda sıçratma diğer adıyla magnetron sıçratma sistemlerinde, hedef malzemenin arkasına yerleştirilen mıknatıslar vasıtasıyla hedef yüzeyine paralel elektriksel alana dik yönde bir manyetik alan oluşturulur. Böylece hedef önünde düz değilde spiral şeklinde bir elektriksel alan meydana gelir. Yüzeyden saçılan ikincil elektronların hareketi manyetik alan çizgilerine ve elektriksel alan çizgilerine dik konumda olduğundan elektronların hedef önündeki katettiği yol artar ve gazlarla çarpışma oranı artarak iyonlaşma verimi oldukça yükselir. İyonlaşma veriminin artması hedef malzemeden atom sıçratılmasını artırarak plazmanın yoğunlaşmasını sağlar ve böylece 200-800 V gibi görece düşük gerilimlerde de sürekli bir ısıtılı boşalma sağlanabilir. Bu yöntemde elektronların efektif kullanımıyla artırılmış iyonlaşma verimiyle, düşük basınçlarda ve düşük gerilimlerde diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek film biriktirme hızları elde edilebilmektedir. Bu yöntemle yüksek adhezyona sahip, homojen yapıda ince filmler diğer sıçratma yöntemlerine kıyasla çok daha düşük basınç ve gerilim değerlerinde, kontrol

parametrelerinin hassas kontrolüyle biriktirilebilmektedir. Yöntemin dezavantajları ise hedef malzemesindeki iyonlaşmanın üniform olmaması ve plazmanın manyetik alanında etkisiyle hedef malzeme önünde yoğunlaşmasından kaynaklı olarak altlık malzeme üzerine kaplamanın birikmesi esnasında plazmadan faydalanılmasının azalmasıdır. Bu durumun üstesinden gelebilmek için bir çözüm yöntemi hedef ile altlık malzeme arasındaki mesafenin kısaltılmasıdır. Diğer bir çözüm yöntemi ise hedefin arkasındaki manyetik alan çizgilerinin dışarıdan uygulanacak bir başka manyetik alanla hedeften uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Bu yöntemle yapılan sıçratma tekniğine manyetik alanda dengesiz sıçratma adı verilir ve dengesiz manyetik alan sayesinde iyonlaşma sadece hedefin önünde değil daha uzağında da meydana gelerek altlık malzeme üzerine film birikiminde plazmadan daha etkin bir şekilde faydalanılmasını sağlar. Dengesiz manyetik alanda sıçratma sisteminde birden fazla mıknatıs kullanılarak, mıknatısların zıt kutupları karşılıklı olacak şekilde yerleştirilerek kapalı bir manyetik alan meydana getirilen sistemlerle kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma sistemi oluşturulmuştur. Oluşturulan bu sistemle, zıt kutuplar arasında meydana gelen manyetik alan sayesinde plazmadaki elektronların dışarı çıkması önlenerek altlık malzemenin plazmadan faydalanma veriminde daha da artırılmış olur. Altlık malzemeye uygulanan negatif potansiyel fark (bias voltajı) ile oldukça kaliteli filmler biriktirebilmek mümkündür. Kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma yönteminde birden fazla hedef kullanımı ve kapalı alanın sunduğu avantajlarla, altlık malzemeye yüksek adhezyona sahip, homojen metal alaşımı, metal alaşımı nitrür veya oksitli bileşikler, birbirinden farklı bileşenlere sahip çok tabakalı kaplamaları daha kısa sürelerde daha ekonomik yöntemlerle gerçekleştirmek mümkündür [141,143-149]. Yöntemin şematik gösterimi Şekil 1.7' de verilmiştir.



Şekil 1.7: Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma yönteminin şematik gösterimi.

Sıçratma yöntemleriyle ince filmlerin biyomedikal alanda uygulamaları, bu yöntemle üretilen filmlerin diğer kaplama yöntemlerine kıyasla daha yüksek adhezyona, homojenliğe ve daha iyi morfolojik özelliklere sahip olduklarından yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal alanda, sert doku implantlarının aşınma ve korozyon dayanımlarının artırılması amacıyla kaplanması uygulamalarında Ti6Al4V alaşımı kalça ve diz implantlarının TiN ile kaplanması [28,150,151], CoCrMo alaşımı kalça ve diz implantı bileşenlerinin TiN ile [66,112, 117], DLC ile [153-156], Al₂O₃ ile ve son dönemlerde ara tabakalarda CrN/CrCN tabakası en üstte ise ZrN tabakalı çok tabakalı kaplamalarla kaplanması fiziksel buhar biriktirme metoduyla gerçekleştirilmektedir [156,157]. Bununla beraber implantların osteointegrasyonunu ve biyoaktivitesini artırmak amaçlı TiO₂ kaplama, CaP esaslı kaplamalarda bu yöntemle başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [28,112,157].

1.5.5 Püskürtme ile kaplama

Bu yöntem, kaplama bileşenlerinin eritilerek yüksek hızda altlık malzeme yüzeyine biriktirilmesi prosesine dayanır. Yöntem saf metallere alaşımlara, karbürler, seramikler ve hatta kompozitlerin bile kullanılmasına olanak sağlayan çok yönlü bir kaplama tekniğidir. Bu tekniğin oksijen yakıt teli (OWF), oksijen yakıt tozu (OFP), plazma ark tozu (PAP), yüksek hızda oksijen yakıt püskürtme (HVOF) gibi çeşitleri vardır. Kaplama

malzemesi ergimiş halde ya da katı bir halde altlık malzeme üzerine parçacıkların itilmesi veya çarptırılması yoluyla kaplamalar yapılmaktadır. Biyomedikal implant malzemeleri ve dental malzemelerinin yüzeylerinin HAp ile kaplanılmasında bu yöntem kullanılmaktadır [134, 156].

Biyomalzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilerek biyoaktivitelerinin, osteointegrasyon özelliklerinin, biyoyumluluklarının geliştirilmesi amacıyla, yüzey kaplama işlemleri dışında çeşitli yüzey modifikasyon işlemlerinde uygulanmaktadır. Bu uygulamalar içerisinde elektrokimyasal bir yüzey işlemi olan plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi kullanılarak genellikle metalik implant malzemelerinin osteointegrasyonu ve hücre çoğalma özelliklerini geliştirmek için yüzeyleri gözenekli yapıda oksit tabakalarıyla kaplanmaktadır. Plazma elektrolitik oksidasyon prosesinde, gaz ve plazma emisyonu sayesinde, hücre yapışmasına ve hücre büyümesine imkan sağlayan, gözenekli yüzey morfolojileri ve yüksek derecede yüzeye bağlı gözenekliliğe sahip kaplamalar elde edilir. Ortopedi ve dental alanında kullanılan Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla PEO yöntemiyle geliştirilen yüzeylerin biyoyumluluğunun ve osteointegrasyonunun arttığı geçmiş çalışmalarda bildirilmiştir [158-160].

1.6 Serbest Şekilli Yüzeyler

Serbest şekilli yüzeyler gerek işlevsel gerekse estetik nedenlerle gelişmiş endüstriyel ürünlerin hemen hepsinde kullanılmaya başlanmıştır. Serbest şekilli yüzeyler optik, astronomi, havacılık, otomotiv, yarı iletkenler, telekomünikasyon ve tıbbi cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok yüksek katma değerli ürün, işlev, maliyet, boyut veya estetik nedenlerle önceki geleneksel olarak belirtilen geometrilere çok daha karmaşık geometrilere, yani serbest biçimli bir şekle sahip olabilir. Üretim tekniklerindeki gelişmeler, modern yapılarda serbest form üretiminin ortaya çıkmasına olanak sağladı. Serbest şekilli ürünler otomotiv, denizcilikte, havacılıkta ve biyomedikal mühendisliğinde geniş kullanımlarla yavaş yavaş olgunlaşmaktadır [161-163].

Geleneksel ürünlerle karşılaştırıldığında, serbest şekilli yapılar, tasarımcılara daha fazla esneklik ve yenilik sağlar, sistemin performansını maksimum ölçüde artırır ve daha fazla üretilebilir yüzey yelpazesine sahiptir. Örneğin, serbest şekilli optikler, aynı anda sapmaları düzeltme, alan derinliğini artırma ve görüş alanını genişletme gibi optik performansı mümkün kılar. Ayrıca daha az yüzey, daha düşük kütle, daha düşük maliyet,

daha küçük şekil boyutu ve azaltılmış kaçak ışık ile sistem yapısını basitleştirerek, kolay sistem entegrasyonuna izin verir ve montajdaki zorlukları azaltır [162,164,165].

Tasarım, teknolojinin toplumun ihtiyaç ve isteklerini karşıladığı yeni ürün ve süreçlerin gerçekleştirilmesini kolaylaştıran bir faaliyettir. Bir ürünün mühendislik tasarımı dört adımda tasarlanabilir ve geliştirilebilir:

1. Problem tanımı: Bir mühendislik bölümünün ihtiyacına veya işlevine ilişkin bir değerlendirmeyi, başlangıçtaki tasarlanmış bir problemden yararlanarak sorunları çıkarmaktır. Bunun için veri toplama, gözlem ve/veya ayrıntılı bir anket yoluyla bu işlem yapılabilmektedir.
2. Yaratıcı süreç: Sentezleme formu, ihtiyacı karşılayacak bir tasarım çözümü oluşturmak. Yaratıcı düşünce sürecine tasarımcılarınengin deneyimi ve bilgi tabanı yardımcı olduğu için birden fazla çözüm ortaya çıkabilir (ve aranır). Beyin fırtınası genellikle gruplar halinde yapılır ve daha sonra değerlendirilen ve birkaç uygulanabilir çözümden oluşan bir set halinde seçilen çeşitli biçimlere varılır.
3. Analitik süreç: Tasarlanan formların bileşenlerinin boyutlandırılması. Gerekli işlevsellik, dayanıklılık ve güvenilirlik analizi, uygulanabilir üretim, maliyet belirleme ve çevresel etki, bileşenlerin boyutlarını ve/veya malzemesini değiştirerek en iyi şekilde geliştirilebilecek bazı tasarım hedefleri olabilir. Bu, analizin yetersizlik göstermesi durumunda tasarım değişiklikleri gerektiren yinelemeli bir süreç gereklidir. Çoklu çözümler aynı anda veya ayrı ayrı değerlendirilebilir ve fonksiyonel ihtiyaçların çoğunu veya tamamını karşılayan en iyi tasarım seçilebilir.
4. Prototip geliştirme ve test etme: Tasarım üretime geçmeden önce gerçek bir yükleme koşulu altında fiziksel değerlendirme yoluyla nihai kontrolün sağlanması. Prototipin 1. adımda bir dizi ihtiyacı karşılayamaması durumunda, yukarıdaki adımda tasarım değişikliklerine ihtiyaç duyulur. Bu aşama, tasarım ve üretim arasında bir arayüz oluşturur. [162,164,166].

Nesnelerin formu genellikle noktalar, eğriler, yüzeyler ve katılar kullanılarak temsil edilir. Bir form elle çizilebilir olsa da, ayrıntılı bir açıklama için bir matematiksel model veya bilgisayar modeli oluşturmak tasarımların geliştirmesi açısından önemlidir. Mühendislik tasarımında, bir nesnenin kesin çizimlerle temsil edilmesi, muhtemelen formu optimize etmek için gerekli analizlerin yapılması ve son olarak onun üretilmesini sağlar. Eğrilerin geometrik modellemesi, yüzeylerin ve katıların ve dolayısıyla nesnelere

temsili için temel sağlayarak herhangi bir makine parçasının temsili veya görselleştirilmesi, analizi ve üretimi için paha biçilmez bir araç sağlar. Eğri tasarımı, bilgisayar destekli tasarımda temel olarak önemlidir. Amacı anlamak ve düzenlemek, kullanıcıya mutlak şekil kontrolü sağlayacak şekilde bir eğrinin genel bir matematiksel temsili sağlanmalıdır. Başka bir deyişle, eğri tanımı, olası herhangi bir şekli kapsayacak şekilde genel olmalıdır ve ayrıca, kullanıcı, eğriyi genel olarak değiştirmeden bir eğrinin şeklini yerel olarak değiştirebilmelidir. Bu nedenle, (a) temsil ve (b) şekil kontrolü olmak üzere eğri tasarımında ele alınması gereken iki konu vardır [166,167]

Konikler (iki boyutlu düz çizgiler, daireler, elipsler, parabol ve hiperboller çifti) ve helis, helis spiral ve daha birçok üç boyutlu analitik eğrilerin tümü iyi tanımlanmış ve çalışılmıştır. Bununla birlikte, analitik eğriler kullanılarak elde edilen şekiller ve formlar mühendislik uygulamalarında sınırlıdır ve gerçek durumlarda eğri tasarımına kısıtlamalar getirmektedir. Ayrıca, bu eğrilerle yerel şekil kontrolü genellikle mümkün değildir [161].

Türbin kanatları, araba ön camları, uçak gövdesi, tapınak minareleri, mutfak eşyaları, klima kanalları, arabalar, skuter veya bisikletler için koltuklar, uçaklar için gösterge panelleri bazı ev ve endüstriyel ürünler serbest biçimli bir yüzeyin istendiği yerlere birçok örnek sunmaktadır. Bu yüzeyler, bir eğri ağından oluşabilir ve bir tasarımcı, istenen bir eğri şekline ulaşmak için aktif bir şekilde kontrol edebilir [163,166].

Eğrinin şekli üzerinde aktif kontrolün aranabileceği yol, bir dizi veri noktası seçmek ve onun içinden bir eğriyi enterpolasyon veya en iyi şekilde uydurulması işlemini içermektedir. Eğri enterpolasyonu ve eğri uydurma yöntemleri, eğri tasarımında mevcut olan en eski yöntemlerden ikisidir. Belirlenen n veri noktası (x_i, y_i) , $i = 0, \dots, n - 1$ için enterpolasyon, $n - 1$ dereceli bir $g(x)$ polinomu seçerek ve bilinmeyen katsayıları belirleyerek eğriyi tüm noktalardan geçecek şekilde oluşturulur. Alternatif olarak, eğri uydurmada, eğrinin veri noktalarının olası en iyi eğilimini veya dağılımını göstermesi için daha küçük dereceli ($< n - 1$) bir polinom seçilerek oluşturulur. Her iki yöntemde de, bir kullanıcı, eğrinin şeklinin veri noktalarının yerleşimi tarafından yönetilmesinde belirgin bir avantaj elde eder, yani, kullanıcı, enterpolasyonlu veya en uygun eğrinin şeklindeki değişikliği etkilemek için veri noktalarının konumunu aktif olarak kontrol edebilir. Eğri enterpolasyonu ve uydurma, eğri tasarımının temelini oluşturur [161,164].

Bunun yanında, bir serbest biçimli eleman üzerinde birden fazla yüzey yapılabilmektedir. Serbest biçimli yüzeylerin birçok avantajı olmasına rağmen, bir

dezavantajı, toleransları genellikle küçük olma eğiliminde olması nedeni ile üretim sırasında üretim hatalarını düzeltmek oldukça zor veya maliyetlidir. İmalattan geometrik sapmalar, estetiği bozarak verimsizliklere ve büyük miktarlarda enerji israfına neden olabilir. Tasarım, mühendislik ve fonksiyonel yüzeyler için parçaların serbest biçimli geometrilere sahip olarak üretilmesi daha iyi performansa sahip ürünler geliştirmede temel faaliyetler arasındadır [161,163].

1.6.1 Eğri enterpolasyonu

Bir dizi n sıralı veri noktası (x_i, y_i) verildiğinde, $i = 0, \dots, n - 1$,

$y = p(x)$, x cinsinden $(n - 1)$ dereceli bir polinom olsun, bilinmeyenler a_0, a_1, \dots, a_{n-1} .

$p(x)$ 'in yukarıdaki veri noktalarından geçmesi şu anlama gelir [168]:

$$\begin{aligned}
 y_0 &= p(x_0) = a_0 + a_1x_0 + a_2x_0^2 + a_3x_0^3 + \dots + a_{n-1}x_0^{n-1} \\
 y_1 &= p(x_1) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + a_3x_1^3 + \dots + a_{n-1}x_1^{n-1} \\
 y_2 &= p(x_2) = a_0 + a_1x_2 + a_2x_2^2 + a_3x_2^3 + \dots + a_{n-1}x_2^{n-1} \\
 &\dots \\
 y_{n-1} &= p(x_{n-1}) = a_0 + a_1x_{n-1} + a_2x_{n-1}^2 + \dots + a_{n-1}x_{n-1}^{n-1}
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

a_i , $i = 0, \dots, n - 1$ 'de n lineer denklemden oluşan bir sistemdir ve bir $n \times n$ matrisinin tersinin alınması ile çözülebilir. Veri noktalarının sayısı büyük olduğunda, matrisin tersinin alınması zorlaşmaktadır. Enterpolasyonlu polinomu farklı bir şekilde konumlandırarak, hesaplamalarda zorluğu azaltmak mümkündür. Örneğin, Newton'un bölünmüş farklar yaklaşımında, polinom aşağıdaki şekilde sunulur [168]:

$$y = p(x) = \alpha_0 + \alpha_1(x - x_0) + \alpha_2(x - x_0)(x - x_1) + \dots + \alpha_{n-1}(x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{n-2})
 \tag{1.2}$$

Böylece veri noktalarında, α_i bilinmeyenli denklemler aşağıdaki şekli alır:

$$\begin{aligned}
 y_0 &= \alpha_0 \\
 y_1 &= \alpha_0 + \alpha_1(x - x_0) \\
 y_2 &= \alpha_0 + \alpha_1(x - x_0) + \alpha_2(x - x_0)(x - x_1) \\
 y_{n-1} &= \alpha_0 + \alpha_1(x_{n-1} - x_0) + \dots + \alpha_{n-1}(x_{n-1} - x_0)(x_{n-1} - x_1) \dots (x_{n-1} - x_{n-2})
 \end{aligned}
 \tag{1.3}$$

Bilinmeyenler α_i , bir dizi işlemler ile hesaplanabilir. α_0 'ın yalnızca y_0 'a bağlı benzer şekilde α_1 , y_0 ve y_1 'e bağlıdır ve α_2 , y_0 , y_1 ve y_2 'ye bağlıdır, vb. Ek olarak yeni bir veri noktası (x_n, y_n) eklenirse, denkleme sadece bir bilinmeyen α_n eklenir yani, yeni bir veri noktasının eklenmesi, önceden hesaplanmış katsayıları değiştirmez [168].

Bu, (1.1) 'deki denklem sisteminin tersidir, bir veri noktasının eklenmesi, $(n + 1) \times (n + 1)$ matrisinin tersinin yeniden hesaplanmasını gerektirir. Lagrange nedeniyle eğri enterpolasyonundaki üçüncü olasılık, katsayıların hesaplanmasını gerektirmez ve aşağıdaki örnek kullanılarak açıklanabilir. Üç veri noktası (x_0, y_0) , (x_1, y_1) ve (x_2, y_2) için ifade göz önüne alınır ise,

$$L_0^2(x) = \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)} \quad (1.4)$$

$x = x_0$ yapılarak, $L_0^2(x)$ birim değerdir, bunun yanında $x = x_1$ ya da $x = x_2$ için

$L_0^2(x) = 0$ olur. Benzer şekilde;

$L_1^2(x) = \frac{(x - x_0)(x - x_2)}{(x_1 - x_0)(x_1 - x_2)}$ ifadesi $x = x_1$ için 1, $x = x_0$ ve $x = x_2$ için sıfırdır,

$L_2^2(x) = \frac{(x - x_0)(x - x_1)}{(x_2 - x_0)(x_2 - x_1)}$ ifadesi $x = x_2$ için 1, $x = x_0$ ve $x = x_1$ için sıfırdır.

$L_0^2(x)$, $L_1^2(x)$, $L_2^2(x)$, fonksiyonlarını kullanarak; üç data noktasından geçen ikinci dereceden bir fonksiyon oluşturulabilir.

$$P_L^2(x) = L_0^2(x) y_0 + L_1^2(x) y_1 + L_2^2(x) y_2 \quad (1.5)$$

Eğri burada üç kontrol noktasından geçmektedir. Genelleştirilirse, L_i , Lagrange interpolasyon katsayıları olarak adlandırılır. Denklemdeki i alt simgesi, L 'nin Denklem 1.7 'deki y_i 'nin ağırlığını belirtir. Üst simge $n-1$, interpolasyonlu polinomun derecesini gösterir. Denklem 1.4' ün yeniden düzenlenmesiyle $L_i^{n-1}(x)$ aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$L_i^{n-1}(x) = \frac{(x - x_0) \dots (x - x_{i-1})(x - x_{i+1}) \dots (x - x_{n-1})}{(x_i - x_0) \dots (x_i - x_{i-1})(x_i - x_{i+1}) \dots (x_i - x_{n-1})} = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{n-1} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \quad (1.6)$$

Enterpolasyonlu polinom genelleştirilerek,

$$P_L^{n-1}(x) = \sum_{i=0}^{n-1} L_i^{n-1}(x) y_i \quad (1.7)$$

denklemi elde edilir [168].

1.6.2 Eğri Uydurma

Bir dizi n veri noktası (x_i, y_i) verilirse, $i = 0, \dots, n - 1$, ve ikinci dereceden bir polinom tarafından en iyi şekilde uydurulacak polinom, $p(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$ şeklinde ifade edilir. Burada a_0 , a_1 ve a_2 bilinmeyen katsayılarıdır.

$x = x_i$ için denklem'deki ordinat değeri. (3.9)' a göre, $p(x_i)$ ' dir ve bu nedenle ordinat değerlerindeki hata $\delta_i = y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2)$ 'dir. Tüm veri noktaları için hata değerlerinin karesini alıp ekleyerek aşağıdaki denklemi elde ederiz:

$$\Delta = \sum_{i=0}^{n-1} \delta_i^2 = \sum_{i=0}^{n-1} [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2)]^2 \quad (1.8)$$

Bilinmeyen katsayıları hesaplamak için, denklem 1.8' in türevini alarak Δ 'yi en aza indirerek belirlenir, ($a_r, r = 0, 1$ ve 2)

$$\frac{\partial \Delta}{\partial a_r} = -2 \sum_{i=0}^{n-1} x_i^r [y_i - (a_0 + a_1x_i + a_2x_i^2)] = 0 \quad (1.9)$$

Denklem yeniden düzenlenirse simetrik bir 3×3 lineer denklem sistemine dönüşür [168]:

$$\begin{aligned} a_0 \sum_{i=0}^{n-1} 1 + a_1 \sum_{i=0}^{n-1} x_i + a_2 \sum_{i=0}^{n-1} x_i^2 &= \sum_{i=0}^{n-1} y_i \\ a_0 \sum_{i=0}^{n-1} x_i + a_1 \sum_{i=0}^{n-1} x_i^2 + a_2 \sum_{i=0}^{n-1} x_i^3 &= \sum_{i=0}^{n-1} x_i y_i \\ a_0 \sum_{i=0}^{n-1} x_i^2 + a_1 \sum_{i=0}^{n-1} x_i^3 + a_2 \sum_{i=0}^{n-1} x_i^4 &= \sum_{i=0}^{n-1} x_i^2 y_i \end{aligned} \quad (1.10)$$

Bu yöntem en küçük karelere aydırma yöntemi olarak da bilinir. Bu yöntemde her zaman bir polinom kullanmak zorunlu değildir. Bunun yerine, verilen verilere en iyi uyacak şekilde herhangi bir polinom olmayan (trigonometrik veya üstel) fonksiyon seçilebilir. Eğri uydurma olmasına rağmen, seçilen derece ile polinomlarla eğri enterpolasyonunda olduğu gibi istenmeyen dalgalanmaları çözebilir, yine de tasarımcıya yerel şekil kontrolü vermez ve bir veri noktasını değiştirmek tüm eğrinin yeniden hesaplanmasını gerektirir. Eğri enterpolasyonu ve uydurma yöntemlerinin her ikisi de eğri tasarımıyla ilgili bazı sınırlamalara sahiptir. Alternatif yöntemler keşfedilmeden önce, üç boyutlu tasarımlara özellikle uyacak şekilde eğriler için mümkün olan en iyi matematiksel temsili anlamak ve seçmek öncelikle zorunludur. Bu durumda, istenmeyen dalgalanmalardan kaçınmak için düşük dereceli polinomların (genellikle kübik) kullanımının yüksek dereceli polinomlara tercih edilmesi gerekir. Ayrıca, eğri şekli üzerinde yerel kontrole ve veri noktalarına yakınlığa izin vermek için, ardışık veri noktaları alt kümelerinin parça parça yerleştirilmesi düşünülebilir [161,168].

1.6.3 Eğrilerin temsil edilmesi

Eğriler, açık, kapalı veya parametrik olmak üzere üç formdan biri kullanılarak matematiksel olarak ifade edilebilir [168].

İki boyutta, açık denklemler $y = f(x)$ şeklinde ifade edilir. Burada (x, y) noktasındaki eğim $\frac{\partial y}{\partial x}$ veya $\frac{\partial f}{\partial x}$ şeklinde elde edilir.

Örneğin, iki noktanın elde edilen düz bir çizginin denklemini ele alırsak,

$$y - y_1 = \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)}(x - x_1) \text{ şeklinde yazılır.}$$

Bu denklemde x_1 ve x_2 eşit olmadığı sürece, her x için bir y değeri vardır. Ancak x_2, x_1 'e yaklaştıkça eğim sonsuza yaklaşır.

$x_1 = x_2$ için, çizgi dikey olsa bile, y değerinin değişken olup olmadığı belirsizdir yani açık temsiller kendi başlarına dikey çizgileri veya teğetleri barındıramazlar.

Kapalı form denklem; $g(x,y) = 0$ şeklindedir. Örnek olarak $ax + by + c = 0$ doğru denklemi, veya, veya çemberin $x^2 + y^2 - r^2 = 0$ denklemleri gösterilebilir. Bu çizgi ve dairenin kesişimini belirlemek için, kapalı formların önce ilgili açık versiyonlara dönüştürülmesi gerekir. Kökler için iki olasılık olacaktır; köklerin gerçek ve eşit olması durumunda, doğru çembere teğet olacaktır. Eşit olmayan ve gerçek kökler için doğru, çemberi iki noktada kesecektir. Genel olarak, herhangi iki eğri için kesişme noktalarını

belirlemek için ek işlem gereklidir. Ayrıca, hem açık hem de kapalı form temsil biçimleriyle ilgili bir sorun, tasarımcıların genellikle ilgilendiği şey olan bir eğri parçasını kendi başlarına temsil edememeleridir. Örneğin, dairede birinci çeyrek kısmı temsil etmek çok zordur. Burada, temsilin parametrik biçimi kullanışlı hale gelmektedir [168].

İki boyutlu eğriler için parametrik denklemler; $x = f(u)$, $y = g(u)$ (u parametre) şeklinde yazılır.

Böylece dikey teğetler sorunu $f(u) = x_0 = \text{sabit}$ ve $g(u) = u$, $u = -\infty$ ile ∞ aralığında kolayca çözülebilir.

$[f_1(u_1), g_1(u_1)]$ ve $[f_2(u_2), g_2(u_2)]$ eğrilerinin kesişmesi için, denklemler;

$f_1(u_1) = f_2(u_2)$ ve $g_1(u_1) = g_2(u_2)$ şeklinde birbirine eşitlenerek u_1 ve u_2 için çözülebilir.

Son olarak, eğri segmentleri, parametrelere sınırlar getirilerek temsil edilebilir. Böylece (x_1, y_1) ve (x_2, y_2) arasındaki düz bir doğru parçası için

$$x = (1 - u)x_1 + ux_2 \quad y = (1 - u)y_1 + uy_2, \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (1.11)$$

θ_1 ve θ_2 arasında r yarıçaplı dairesel bir yay için, $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$, $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$

Parametrik olarak üç boyutlu bir eğrinin denklemi kompakt vektör formunda;

$r(u) = x(u)\mathbf{i} + y(u)\mathbf{j} + z(u)\mathbf{k}$ şeklinde yazılır.

Bu denklemde $x(u)$, $y(u)$ ve $z(u)$, u 'nun skaler fonksiyonlarıdır. Birçok analitik eğri, parametrik biçimde temsil edilebilir. Örneğin, a yarıçaplı bir dairenin $u = \omega t$ parametresi cinsinden denklemi $r(t) = a \cos(\omega t)\mathbf{i} + a \sin(\omega t)\mathbf{j}$ şeklinde verilir.

Burada bir parçacığın çevreyi t zamanında ω açısal hızıyla kat ettiği düşünülebilir. Benzer şekilde, bir elips, parabol, hiperbol ve silindirik helis için parametrik denklemler sırasıyla

$$\begin{aligned} r(u) &= a \cos(u)\mathbf{i} + b \sin(u)\mathbf{j} \\ r(u) &= u^2\mathbf{i} + 2a\frac{1}{2}u\mathbf{j} \\ r(u) &= a \sec(u)\mathbf{i} + b \tan(u)\mathbf{j} = r(u) = a \cos(u)\mathbf{i} + a \sin(u)\mathbf{j} + bu\mathbf{k} \end{aligned} \quad (1.12)$$

şeklinde ifade edilir.

1.6.4 Eğrilerin tasarımı

Bir arabanın şekli, bir uçağın gövdesi veya bir geminin gövdesi gibi bir yüzeyin şekilleri, uzaydaki eğrilerin belirli bir şekilde hareketi ile oluşturulur. Bu hareket, uzatma, dönme, deformasyon, eğilme veya genişleme ve diğer eğrilerle eklem oluşturmayı içerebilir. Ancak tasarımda bir mühendis bu aşamada eğrinin denklemini bilmeden önce hayal gücünü kullanarak bir şekil oluşturur. Bilgisayar, tasarımcının eğri şeklini analiz etmesine yardımcı olmalıdır, böylece:

(a) Hayal edilen şekil için eğrinin denklemlerini sorun oluşturmadan çözebilir,

(b) Teknik, imalat, estetik ve diğer gerekliliklere uyacak şekilde şekli değiştirmek veya ince ayar yapılabilir.

Eğri tasarımının ilkeleri aşağıdakileri içermektedir,

1. Eğrinin şekli, yalnızca birkaç veri noktası yerleştirilerek kontrol edilmelidir. Bu şekilde oluşturulan eğri, bir tasarımcının istenen şekli vermek için manipüle edebileceği elastik bir ip gibi davranmalıdır.
2. Eğri, gereksiz salınımları önlemek ve hesaplama süresini ve karmaşıklığı en aza indirmek için daha düşük derecede polinom parçalarından oluşmalıdır.
3. Eğri modeli, koordinat referans çerçevesinden şekil bağımsızlığını sağlayan “afin” özelliklere sahip olmalıdır.
4. Gerçek tasarımda karmaşık şekiller oluşturulması gerektiğinden, eklemlerdeki konum, eğim ve/veya eğrilik sürekliliklerini yerine getiren birkaç eğri parçasını birleştirmek daha uygundur. Bir arabanın veya bir uçağın profiline herhangi bir kesitte bakarsak, çeşitli eğri parçalarının bir araya getirilmesinin düzgünlüğünü anlayabiliriz. Böylece, istenen şekli oluşturmak için bunları bir araya getirmek için basit yapı taşları oluşturan eğri modelleri geliştirilmiştir.
5. Üç boyutlu eğri bölümlerinin açık bir temsilini sağladığı için, kapalı veya açık biçimler yerine parametrik açıklama tercih edilir. Ek olarak, kırpma benzeri işlemler nispeten kolaylıkla gerçekleştirilebilir [161,164,168].

Sentetik eğriler, analitik eğriler tarafından temsil edilemeyen genel formlar tasarlamak için uygundur. Hem sentetik hem de analitik eğriler polinom temsilleri olsa da,

matematiksel olarak, interpolasyon veya eğri uydurma yoluyla belirli bir dizi veri noktasından ve/veya eğimden türetilbildikleri için daha fazla kontrol sağlar. Amaç düşük dereceli parametrik segmentleri kullanmak olduğundan, bu bölümde iki kübik segment modeli ayrıntılı olarak tartışılmıştır [168].

(a) Ferguson veya Hermite kübik segmentler

(b) Bézier segmentleri.

Kübik segmentler genellikle çoğu mühendislik uygulamasında form temsili için iyi bir seçenektir. Teğetler, normaller ve eğrilikler gibi diferansiyel özelliklerin hesaplanması kolaydır. Segmentin kübik formu, ikinci dereceye kadar bileşik eğrinin sürekliliğini sağlar. Daha yüksek dereceli polinomlardan hesaplama açısından daha verimlidir. Bunun yanında, doğrusal veya ikinci dereceden eğri parçaların biçimleri, eğrideki bükülmeleri modelleyemez [168].

Üç boyutlu bir $r(u)$ eğrisinin parametrik temsili ile ifade edersek;

$r(u) = x(u)\mathbf{i} + y(u)\mathbf{j} + z(u)\mathbf{k} \equiv [x(u), y(u), z(u)]$ şeklinde yazılır.

$r(u)$ ' nun u 'da kübik olması için, $x(u)$, $y(u)$ ve $z(u)$ skaler polinomları şu şekilde genişletilebilir:

$$x(u) = a_{0x} + a_{1x}u + a_{2x}u^2 + a_{3x}u^3$$

$$y(u) = a_{0y} + a_{1y}u + a_{2y}u^2 + a_{3y}u^3$$

$$z(u) = a_{0z} + a_{1z}u + a_{2z}u^2 + a_{3z}u^3$$

(1.13)

Burada a_{0x} , a_{1x} , a_{2x} , a_{3x} tümü $x(u)$ 'da bilinmeyenlerdir. Aynı şekilde $y(u)$ ve $z(u)$ için de bilinmeyenler vardır. Alternatif olarak $r(u)$, $[x(u), y(u), z(u)]$ matris formunda aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$r(u) \equiv [x(u), y(u), z(u)] = [u^3 \quad u^2 \quad u \quad 1] \begin{bmatrix} a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{0x} & a_{0y} & a_{0z} \end{bmatrix} = \mathbf{UA} \quad (1.14)$$

Bu ifade de U , güç temel vektörüdür ve A istenilen şekli elde etmek için eğri parçasına uygulanan koşullar tarafından belirlenen cebirsel katsayı matrisidir [168].

1.6.4.1 Ferguson veya Hermite kübik eğrileri

Kübik bir Ferguson eğrileri, iki uç noktası ve bilinen iki eğimi olan bir yay gibi tasarlanmıştır. Bitiş noktaları $u = 0$ 'da $P_i(x_i, y_i, z_i)$ ve $u = 1$ 'de $P_{i+1}(x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1})$ olsun. Ayrıca ilgili eğimler $T_i(p_i, q_i, r_i)$ ve $T_{i+1}(p_{i+1}, q_{i+1}, r_{i+1})$ olsun. T_i ve T_{i+1} birim büyüklükte olmak zorunda değildir ve ilgili birim vektörler cinsinden yazılırsa, t_i ve t_{i+1} 'lerin c_i ve c_{i+1} skalerleri için $T_i = c_i t_i$ ve $T_{i+1} = c_{i+1} t_{i+1}$ şeklinde ifade edilir. Parametrik varyasyonu yalnızca x koordinatı boyunca,

$$x(u) = a_{0x} + a_{1x}u + a_{2x}u^2 + a_{3x}u^3 \quad (1.15)$$

$x(0) = x_i, x(1) = x_{i+1}$; ayrıca $\frac{dx(0)}{dt} = p_i$ ve $\frac{dx(1)}{dt} = p_{i+1}$ ile;

$$x_i = a_{0x}$$

$$x_{i+1} = a_{0x} + a_{1x} + a_{2x} + a_{3x}$$

(1.16)

$$p_i = a_{1x}$$

$$p_{i+1} = a_{1x} + 2a_{2x} + 3a_{3x}$$

(1.17)

elde edilir. Bu denklem çözülürse;

$$a_{0x} = x_i$$

(1.18)

$$a_{1x} = p_i$$

(1.19)

$$a_{2x} = 3\Delta x_i - 3p_i - \Delta p_i$$

(1.20)

$$a_{3x} = \Delta p_i - 2\Delta x_i + 2p_i$$

(1.21)

$\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$, ve $\Delta p_i = p_{i+1} - p_i$ 'dir. Bunlar polinomial 1.15 eşitliğinde yerine konulursa;

$$\begin{aligned}
x(u) &= x_i + p_i u + (3\Delta x_i - 3p_i - \Delta p_i)u^2 + (\Delta p_i - 2\Delta x_i + 2p_i)u^3 \\
&= (1 - 3u^2 + 2u^3)x_i + (3u^2 - 2u^3)x_{i+1} + (u - 2u^2 + u^3)p_i + (-u^2 + u^3)p_{i+1} \\
&= H_0^3(u)x_i + H_1^3(u)x_{i+1} + H_2^3(u)p_i + H_3^3(u)p_{i+1}
\end{aligned} \tag{1.22}$$

$H_i^3(u)$, $i = 0, \dots, 3$ u parametresinin fonksiyonlarıdır ve Hermite polinomları olarak adlandırılır. Şekli oluşturmak için bitiş noktası ve eğim bilgilerini birleştirmek için ağırlıklar, dönüşüm fonksiyonları veya temel fonksiyonlar kullanılır. $u=(0$ ve $1)$ de, $H_1^3(u) = (0$ ve $1)$ ve $H_2^3(u)$ ve $H_3^3(u)$ her ikisi de sıfırdır. Bu, uç noktalarda eğim bilgisinin kullanılmadığı anlamına gelir. Her ikisinin de bulunması için Hermite tabanlı fonksiyonların ilk türevleri alınır. $u = 0$ ve 1 'de $\frac{dH_0^3(u)}{du} = \frac{dH_3^3(u)}{du} = 0$ olarak bulunur. Bu sonuç veri noktalarını eğimlerle ayırır ve kübik segmentin şeklini değiştirmek için gerekli değişikliklere olanak sağlar [168]. Denklem matris formda ifade edilirse;

$$x(u) = [u^3 \quad u^2 \quad u \quad 1] \begin{bmatrix} 2 & -2 & 1 & 1 \\ -3 & 3 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_i \\ x_{i+1} \\ p_i \\ p_{i+1} \end{bmatrix} \tag{1.23}$$

Benzer matrisler $y(u)$ ve $z(u)$ içinde yazılabilir, ve $r(u) \equiv [x(u), y(u), z(u)]$ için birleşik sonuç aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}(u) &= [x(u) \quad y(u) \quad z(u)] \\
&= [u^3 \quad u^2 \quad u \quad 1] \begin{bmatrix} 2 & -2 & 1 & 1 \\ -3 & 3 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_i & y_i & z_i \\ x_{i+1} & y_{i+1} & z_{i+1} \\ p_i & q_i & r_i \\ p_{i+1} & q_{i+1} & r_{i+1} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.24}$$

ya da;

$$\mathbf{r}(u) = [u^3 \quad u^2 \quad u \quad 1] \begin{bmatrix} 2 & -2 & 1 & 1 \\ -3 & 3 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{P}_i \\ \mathbf{P}_{i+1} \\ \mathbf{T}_i \\ \mathbf{T}_{i+1} \end{bmatrix} = \mathbf{UMG} \tag{1.25}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $U = [u^3 \quad u^2 \quad u \quad 1]$ satır matrisidir, M ise 4×4 kare Hermite matrisidir. G ise bitiş noktası ve eğim bilgilerini içeren 4×3 geometrik bir matristir. U ve M matrisleri, tüm Hermite kübik segmentler için aynıdır, ancak G geometrik matrisinde

eğrinin şeklini değiştirmek için geometrik matristeki girişlerin değiştirilmesi gereklidir. Şekil değişikliğini etkilemek için P_i veya P_{i+1} 'in yerini değiştirebilir veya T_i ve T_{i+1} uç teğetlerini hem büyüklük hem de yön olarak değiştirebilir. Uç teğetlerin uç noktalarını ve yönlerini aynı tutarak, uç teğetlerin büyüklüklerini değiştirirken şekildeki değişikliği de gözlemlenebilir [168].

Denklem (1.24) ile verilen bir Ferguson segmenti için. $r(u)$ 'nin u 'ya göre türevini alarak birinci ve ikinci türevleri hesaplanabilir. Bu, bağlantı noktalarında süreklilik koşulları uygularken teğetler ve uç eğrilikler gibi diferansiyel özelliklerin hesaplanmasına yardımcı olacaktır.

$$\mathbf{r}^u(u) = \frac{d\mathbf{r}(u)}{du} = (6u^2 - 6u)\mathbf{P}_i + (-6u^2 + 6u)\mathbf{P}_{i+1} + (3u^2 - 4u + 1)\mathbf{T}_i + (3u^2 - 2u)\mathbf{T}_{i+1} \quad (1.26)$$

$$\mathbf{r}^{uu}(u) = \frac{d^2\mathbf{r}(u)}{du^2} = (12u - 6)\mathbf{P}_i + (-12u + 6)\mathbf{P}_{i+1} + (6u - 4)\mathbf{T}_i + (6u - 2)\mathbf{T}_{i+1} \quad (1.27)$$

Yukarıdaki denklemler matris formunda aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\mathbf{r}^u(u) = \begin{bmatrix} u^3 & u^2 & u & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & -6 & 3 & 3 \\ -6 & 6 & -4 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{P}_i \\ \mathbf{P}_{i+1} \\ \mathbf{T}_i \\ \mathbf{T}_{i+1} \end{bmatrix} = \mathbf{U}\mathbf{M}_1\mathbf{G} \quad (1.28)$$

$$\mathbf{r}^{uu}(u) = \begin{bmatrix} u^3 & u^2 & u & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 12 & -12 & 6 & 6 \\ -6 & 6 & -4 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{P}_i \\ \mathbf{P}_{i+1} \\ \mathbf{T}_i \\ \mathbf{T}_{i+1} \end{bmatrix} = \mathbf{U}\mathbf{M}_2\mathbf{G} \quad (1.29)$$

1.6.4.2 Bézier eğrileri

Bezier eğrileri, programlanmalarının kolaylığı, eğrinin yalnızca tanımlanan noktalar ile kontrol edilebilmesi, yüksek mertebeden türevler içermemesi gibi özellikleri nedeniyle eğri ve yüzey tasarımında kullanışlı olduklarından, öncelikle bilgisayar grafikleri olmak üzere günümüzde çeşitli endüstriyel ve bilgisayar destekli tasarım, vektör temelli çizim,

font tasarımı ve üç boyutlu modelleme gibi bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bezier eğrileri kontrol noktaları adı verilen, $(n+1)$ adet p_i noktasının koordinatlarıyla tanımlanmaktadır. Bu noktalarla oluşturulan tepe noktaları Bezier karakterli çokgen olarak isimlendirilirler. Bezier eğrileri bu kontrol noktalarının sadece başlangıç ve bitiş noktalarından geçerler, diğer noktalardan geçmezler. Bunun yanında ilk ve son çokgen parçalarına teğet geçerek, eğri oluşturulan çokgenin geometrisini takip eder [161,169,170].

$(n+1)$ adet p_i noktasıyla tanımlanan $p(u)$ Bézier eğrisi matematiksel olarak aşağıda ki şekilde tanımlanmıştır:

$$p(u) = \sum_{i=0}^n P_i B_{i,n}(u) \quad (1.30)$$

Bu ifade de bulunan $B_{i,n}(u)$ fonksiyonu, Bernstein polinomları olarak isimlendirilmektedir.

$$B_{i,n}(u) = \frac{n!}{i!(n-i)!} u^i (1-u)^{n-i} \quad (1.31)$$

Bézier eğrilerinde, Bernstein polinomları esas alındığından dolayı bu eğrilerin temelini oluşturmaktadırlar. Değişik u parametresi değerleri için Bernstein polinomları, kontrol noktalarının Bezier eğrisi üzerindeki etkilerini belirtir. Bu parametre $u = 0$ olduğunda başlangıç kontrol noktasının (P_0) Bezier eğrisine olan etkisinin en yüksek olduğu durumdur. Ancak bu durum diğer kontrol noktalarında (P_1, P_2, P_3) $u=0$ söz konusu olduğunda, Bezier eğrisi üzerinde bir etkisi yoktur, çünkü bu kontrol noktalarındaki Bernstein polinomlarının ($B_{1,3}, B_{2,3}, B_{3,3}$) değeri sıfırdır.

Bernstein polinomlarının değeri sadece $u=0$ ve $u=1$ dışında sıfırdan farklı olduğundan, Bezier eğrilerinde tüm kontrol noktalarının, eğriler üzerinde az veya çok etkisi mevcuttur. Bezier eğrilerinin bir dezavantajı olarak, kontrolün geniş çaplı olup, kontrol noktalarının tüm eğri üzerinde etkili olması durumu söylenebilir. Detaylı Bezier eğrilerinin tanımlanılması için çok sayıda kontrol noktası kullanılabilir, ancak kontrolün geniş çaplı olması ve polinomun derecesinin arttıkça matematiksel hesaplamalarının karmaşık hale gelmesi yüzünden kontrol noktalarının sayısının fazla

olması tercih edilmez. Bu karmaşıklığın önüne geçebilmek için dört kontrol noktasına sahip Bezier eğrileri arka arkaya birleştirilerek daha ayrıntılı eğriler oluşturulmaktadır. Bu nedenle, dört kontrol noktası olan kübik Bezier eğrileri, diğer dereceden Bezier eğrilerine göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Kübik Bezier eğrilerinin Bernstein polinom denklemleri aşağıda verilmektedir [161,169,170]:

$$B_{0,3} = (1-u)^3 \quad (1.32)$$

$$B_{1,3} = 3u(1-u)^2 \quad (1.33)$$

$$B_{2,3} = 3u^2(1-u) \quad (1.34)$$

$$B_{3,3} = u^3 \quad (1.35)$$

Bu durumda kübik Bezier eğrisinin denklemi;

$$P(u) = P_0(1-u)^3 + P_1 3u(1-u)^2 + P_2 3u^2(1-u) + P_3 u^3 \quad (1.36)$$

şeklinde olacaktır.

1.6.4.3 B-spline eğrileri

B-spline eğrileri de Bezier eğrilerine benzer şekilde kontrol noktalarıyla tanımlanırlar, ve oluşturulan eğriler başlangıç ve bitiş noktaları dışında bu kontrol noktalarından geçmezler. Bu kontrol noktalarıyla bir kontrol poligonu oluşturulmakta ve bu poligonu oluşturan noktalar bir mıknatıs gibi davranarak eğrinin poligonun şeklini takip etmesini sağlamakta ve bu sayede kontrol poligonu sınırları içerisinde karakteristik eğriler elde edilebilmektedir [163,169].

B-spline eğrileri genelde Bezier eğrisinden farklı olarak tek parça bir eğri değildir ve en az bir ya da daha çok polinom segmentinin birleşmesinden oluşmaktadır. Eğer bir B-spline eğrisi tek bir segmentten oluşursa bu durumda bu eğri aynı zamanda

Bezier eğrisidir. Bu durum eğrinin kontrol noktası sayısı ile mertebesinin birbirine eşit olduğu bir halde geçerlidir. B-spline eğrilerinde eğrinin derecesinin kontrolü mümkün olup mertebesinin bir eksiği (k-1) olmaktadır. Burada ki eğrinin mertebesi ise B-spline eğrilerinin kontrol noktalarıyla oluşturulmuş olan polinom segmentlerini etkileyen kontrol sayısını temsil etmektedir [169,170].

B-spline eğrilerinin formunu etkileyen faktörlerden bir diğeri de; B-spline eğrisinin parametre değişimini gösteren düğüm vektörü B-spline eğrisinin kaç polinom segmentinden oluşacağını belirleyen düğüm vektörleridir. Her polinom segmentinin uç noktalarında yer alan düğüm vektörünün elemanları olan parametre değerlerine düğüm noktaları denilmektedir. B-spline eğrilerinde her kontrol noktasının bir temel fonksiyonu vardır. Böylece, bir kontrol noktası eğriyi ancak temel fonksiyonunun sıfır olduğu yere kadar etkileyebilmektedir. B-spline eğrisinin denklemi bu temel fonksiyonlarının ve kontrol noktalarının lineer kombinasyonu ile elde edilmektedir, bu temel fonksiyon [CAED];

$$N_{i,1}(u) = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}, \quad x_i \leq t \leq x_{i+1}$$

(1.37)

sağlanamadığı durumda;

$$N_{i,k}(t) = \frac{(t - x_i)}{x_{i+k-1} - x_i} N_{i,k-1}(t) + \frac{(x_{i+k} - t)}{x_{i+k} - x_{i+1}} N_{i+1,k-1}(t), \quad 1 \leq i \leq n+1$$

(1.38)

Bu denklemlerde;

$N_{i,k}$: derecesi (k) olan (i). temel fonksiyonu,

k : eğrinin derecesini

x_i : düğüm vektörünün elemanlarını

t : Eğrinin parametresini

n+1 : Kontrol noktalarının sayısını temsil etmektedir.

Buradan hareketle (n+1) kontrol noktasına sahip k. dereceden, Bi kontrol noktalarına sahip bir B-spline eğrisinin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi verilebilir:

$$P(u, v) = \sum_{i=1}^{n+1} B_i N_{i,k}(t) \quad t_{\min} \leq t < t_{\max} \quad , \quad 2 \leq k < n+1 \quad (1.39)$$

B-spline eğrileri, eğrinin formunu kontrol etmeye yarayan düğüm vektörleri ve B-spline temel fonksiyonlarının tipi, temel fonksiyonunun derecesi, kontrol noktalarının sayısı ve konumu, tekrarlayan kontrol noktaları, tekrarlayan parametre değerleri gibi özelliklerinden dolayı diğer matematiksel fonksiyonlardan avantajlı durumdadırlar [168-170].

1.6.4.4 NURBS eğrileri

NURBS (Non-Uniform Rationale B-spline) eğrisi, bir dizi ağırlıklı kontrol noktası ve bir düğüm vektörü ile tanımlanan, kontrol noktaları ağırlıklandırılmış üniform olmayan rasyonel B-spline eğrileri olarak tanımlanabilir. NURBS eğrilerinde oldukça benzer olmakla birlikte, bu eğrilerde her kontrol noktası için bir ağırlık fonksiyonu tanımlanmıştır. Bu ağırlık fonksiyonu ait olduğu kontrol noktasının B-spline eğrisini ne kadar etkileyeceğini belirlemektedir. Ağırlık faktörünü artırılarak B-spline eğrisini ait olduğu kontrol noktasına doğru yaklaştırabilir veya tersine uzaklaştırabilmektedir. P derecesine sahip bir NURBS eğrisi matematiksel olarak şu şekilde ifade edilmektedir [161,170]:

$$C(u) = \frac{\sum_{i=0}^n N_{i,p}(u) w_i P_i}{\sum_{i=0}^n N_{i,p}(u) w_i} \quad a \leq u \leq b \quad (1.40)$$

Bu ifadede de P_i kontrol noktaları, w_i ağırlık, $N_{i,p}(u)$ periyodik olmayan düğüm noktalarının aralığında tanımlanmış olan, p. dereceden B-spline temel fonksiyonlarını temsil etmektedir.

NURBS eğrileri B-spline eğrilerinin genelleştirilmiş hali olduğundan, B-spline eğrileri için geçerli olan tüm özellikler NURBS eğrileri için de geçerlidir [161,168,169].

1.7 Literatür İncelemeleri

ASTM F-1713 Ti13Nb13 Zr alaşımı biyomalzemenin yüzey özelliklerinin geliştirilmesiyle korozyon, aşınma dayanımını artırarak ortopedik eklem implantı uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmayı amaçlayan bu tez çalışmasında literatür incelemeleri; yüzeyi kaplanmış ortopedik eklem implantlarının klinik sonuçlarını inceleyen çalışmalar, Ti13Nb13Zr alaşımının yüzey özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar ve

serbest şekilli yüzeylerde kaplamaların özelliklerini inceleyen çalışmalar olmak üzere üç grup altında incelenmiştir.

1.7.1 Yüzeysel kaplanmış ortopedik eklem implantlarının klinik değerlendirmeleri

Ortopedik eklem implantlarında kullanılan metal ve alaşımı implant bileşenlerinin kullanım ömürlerini artırmak için, yüzeylerinin çeşitli biyoinert bileşenlerle kaplanması çalışmaları yapılmıştır. Bugünde kullanımda olan yüzeyi kaplanmış ortopedik eklem implantı bileşenlerinin çoğunluğunda yüzeylerinde fiziksel buhar biriktirme (PVD) metoduyla TiN, DLC ve alümina ince film kaplamalar mevcuttur. Bu nedenle literatür incelemelerinde bu kaplamaların klinik başarılarını değerlendiren çalışmalara odaklanılmıştır.

TiN kaplanmış ortopedik implantların kullanımı 1988 'den bu yana devam etmektedir. Bu implantlar kalça, omuz ve diz artroplastisi uygulamalarında kullanılmaktadır ve çok çeşitli ticari firmalar tarafından üretilmektedirler, ancak ülkemizde üretimi bulunmamaktadır. Kaplamalar genellikle FBB yöntemiyle yapılmakta olup, kaplama kalınlıkları 5-30 µm aralığında değişmektedir. Gotmman ve arkadaşları 2011 yılında ortopedik uygulamalarda kullanılan aşınma dayanımlı seramikler ve ince film kaplamalar üzerine bir derleme çalışması yapmışlardır [130]. Çalışmalarında TiN, ZrO ve DLC kaplama modellerinin aşınma davranışlarının belirlendiği, klinik sonuçlarını içeren araştırmaları derlemişlerdir. TiN kaplanmış femoral bileşenlerin dayanıklılığı ile ilgili simülasyon testlerinde olumlu sonuçlar alınmasına rağmen, sökülmüş implantların ve eklem simülasyon testleri sonuçlarının çoğunluğu; vücut içerisinde kaplamaların kırılabilirdiği ve ayrılabilirdiği (adhezif başarısızlık) bunun sonucunda da implantın aşınma özelliklerini düşürdüğünü göstermiştir. TiN tabakasının aşınma davranışı, hem abrazyon da hem de adhezyonda, iğne deliği gibi kusurların ve gömülü mikropartiküllerin varlığı nedeniyle kötüleşmektedir. Hem Ti alaşımı hem de CoCr alaşımı PVD yöntemle TiN kaplanmış altlıklarda mikro kusurlarda hızlandırılmış korozyon etkisi gözlemlenmiştir. PVD yöntemle TiN kaplamalı eklem implantlarının öngörülenden erken aşınması, altlık malzeme ile kaplama malzemesi arasındaki sertlik ve elastikiyet modülü farkına da atfedilmektedir. Mohammed ve arkadaşları FBB yöntemiyle biriktirilmiş 30 µm kalınlığında TiN filmle kaplanmış CoCrMo alaşımı mobil diz replasmanlarının orta dönem klinik sonuçlarını inceleyen bir çalışma yapmışlardır [171]. 267 hastayı gözleme aldıkları çalışma da 15 hasta da revizyon operasyonu gerekliliği ortaya çıkmıştır. Çalışmaları

sonucunda TiN kaplanmış CoCrMo alaşımı diz implantlarının 10 yıllık kullanım döneminde oldukça başarılı olduklarını bildirmişlerdir. Öte yandan Łapaj ve arkadaşları, FBB yöntemiyle TiN kaplanmış, revizyon ameliyatlarından elde edilmiş 1-56 ay arasında kullanılmış UHMWPE ile karşılıklı çalışmış 11 adet femoral bileşenlerin aşınma özelliklerini inceledikleri çalışmalarında; kaplamaların tümünde iğne deliği, küçük Titanyum damlacıkları gibi defektler ile soyulmuş kaplama kabarcıkları tespit etmişlerdir. Çoklu dislokasyonlara maruz kalmış bir implantta ise kaplamanın ciddi şekilde kalktığını ve çatladığını bunun sonucunda ise pürüzlülüğün arttığını ve üçüncü gövde cisimlerin varlığını tespit etmişlerdir [152]. Van Hove ve arkadaşları ortopedik implantların TiN kaplaması konusunda 335 durum raporu içeren çalışmaların derlemesi olarak bir inceleme çalışması yapmışlardır [172]. Çalışmaları sonucunda TiN kaplamanın implant yüzeylerinin tribolojik özellikleri ve biyouyumluluğuna olumlu katkıları olduğunu, ancak bazı çalışmalarda delaminasyon sonucu üçüncü gövde aşınması, ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşenin artmış aşınma oranları, ve TiN kaplamanın kohezif ayrılmaları olduğunu bildirmişlerdir. TiN kaplamaların Ti alaşımı implantlar üzerinde başarılı sonuçlar verdiğini, CoCrMo alaşımı implantlar üzerinde ise daha çalışmalar yapılması gerektiği sonucuna varmışlardır. Geçmişte yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde; TiN kaplamaların ortopedik eklem implantı bileşeni alaşımın tribolojik özelliklerini geliştirdiği, ancak in-vivo kullanımda orta ve uzun dönemde elde edilen klinik sonuçlar açısından incelendiğinde kaplamalarda delaminasyonunun meydana geldiği ve bunun sonucunda da aşınma dayanımının düştüğü, korozyonun hızlandığı, üçüncü gövde aşınmalarının meydana geldiği ve bu nedenlerin bir veya birkaçının birlikte oluşumu sonucunda implant-kemik birleşim yerlerinde dokulara zarar vererek erken revizyon ameliyatı ihtiyacı doğduğu görülmüştür. TiN kaplamaların çeşitli metal alaşımı implant yüzeylerine FBB yöntemle kaplanılmasında yüzeyde proses sırasında meydana gelmiş iğne deliği, Ti damlacıkları gibi kusurların varlığı; yine kaplama sırasında oluşmuş artık gerilmelerin bu implantların başarısızlığında rolü olduğu anlaşılmaktadır. Bu kusurların oluşumunda TiN kaplamaların yüzeyinde oluşan TiO_2 tabakasının oluşumu esnasında kaplama içerisine doğru oksijenin sızarak gözenekler oluşturması ve kaplamanın mekanik özelliklerini zayıflattığı düşünülmektedir [173].

Elmas benzeri karbon (DLC), sahip olduğu yüksek sertliği (1500-3000 HV), düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı, mükemmel ıslanabilirlikleri biyouyumluluğu ve mükemmel pürüzsüzlüğü nedeniyle biyomedikal alanda kullanım

açısından oldukça çekici görünmektedirler. Bu kaplamalar çok çeşitli film biriktirme yöntemleriyle üretilebilmektedirler ve kalp valfleri, stent gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Tribolojik koşullarda iki malzemedenden yumuşak olanı aşınırken, DLC ‘ de ise, aşınma ürünleri grafit yapıdadır ve karşıt yüzeye transfer olarak karşıt yüzeyde transfer tabakası olarak adlandırılan bir tabaka oluşturur. Bu durumda DLC yumuşak olan karşıt malzemeyi aşınmadan koruyan bu tabaka üzerinde kayar ve sert DLC kaplama yüzeyi ekstrem yavaş bir şekilde aşınır. Bu yönüyle DLC kaplamalar aşınma davranışı açısından olumluluk arz ederken, hava ortamında mükemmel tribolojik özellikler sağlamasına rağmen, sıvı ortamda katstrofik başarısızlığı sıklıkla gözlemlenmiştir [155,174,175]. Taeger ve arkadaşları, DLC ve Alümina kaplı femur başlarının total kalça artroplastisinde kullanımlarını karşılaştıran bir çalışma yapmışlardır [176]. Çalışmaları sonucunda DLC kaplı femoral bileşenleri taşıyan hastalarda 8.5 yıl içerisinde zararlı sonuçlar ortaya koyduğunu bildirmişlerdir ve bu durumu kaplamaların yetersiz adhezyonuna atfetmişlerdir. Diğer bir önemli konu da kaplamalar yetersiz adhezyona sahip olduklarında artık basınç gerilmeleri nedeniyle kaplamaların kalkmasıdır [177]. Hauert ve arkadaşları, DLC kaplanmış sökülmüş kalça protezi femoral bileşeni inceledikleri çalışmada implantın başarısızlığın DLC kaplamada meydana gelen çatlak korozyonu ile başladığını, çatlak korozyonunun ilerlemesi ve polietilen bileşenin de aşınmasıyla meydana geldiğini bildirmişlerdir [155]. Çatlak korozyonunun başlama nedeninin kaplama yüzeyinde mevcut olan iğne deliği defektlerden kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Yine Hauert ve arkadaşları aynı yıl yaptıkları bir başka çalışmada ayakta metatarsal kemiklerin başları ile proksimal falanks'ların tabanları arasındaki eklem implantı olarak hasta üzerinde yaklaşık 4 yıl kullanılmış her iki bileşeninde DLC kaplanmış sökülmüş bir implantı incelemişlerdir [178]. DLC kaplamanın, implantın falanks bileşeninin tüm yüzeyinde, metatarsal bileşenin ise yüzeyinin çoğunluğunda kalkmış olduğunu gözlemlemişler; kaplamaların çizildiğini ve çiziklerin yönünde delaminasyonun meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Si adhezyon tabakasının vücut sıvısına maruz kaldığında adhezyon özelliklerinin azalmasının etkili olabileceğini bildirmişlerdir. Yine bir başka çalışmada DLC kaplanmış ve Al₂O₃ kaplanmış Ti6Al4V implantların in-vivo klinik sonuçları incelenilmiş, burada da DLC kaplamaların Al₂O₃’ a kıyasla daha fazla aşınma oranı gösterdikleri tespit edilmiştir [179]. DLC kaplamalar kısa dönem kullanımlarda başarılı sonuçlar vermesine rağmen uzun dönem kullanımlar için geliştirilmesi gerekmektedir [130]. İsveç’ te bir ticari implant üreticisi firma femoral bileşeni DLC kaplanmış total diz implantları üretmiş ve piyasaya sürmüştür. Ancak kısa süre içerisinde bu implantların bir

çoğu tekrar çıkartılmış ve üretimi durdurulmuştur [180]. DLC kaplamalar da TiN kaplamalara benzer olarak in vitro deneylerde oldukça başarılı sonuçlar göstermelerine rağmen in vivo kullanımlarında kısa dönemde başarısız sonuçlar göstermişlerdir. Bu sonuçlar genellikle kaplamaların altlık malzemeye in-vivo ortamda zayıf adhezyon göstermeleri, bununla beraber kaplama yüzeyinde mevcut olan iğne deliği gibi defektlere vücut sıvısının girişiminin tetiklediği çatlak korozyonu ve ayrıca yine kaplamalarda imalat sırasında mevcut olan artık basma gerilmelerinin etkili olduğu görülmüştür. Bu olumsuz özelliklerinden dolayı DLC kaplamaların özellikle eklem replasmanlarında kullanımı bir dönem araştırmacıların ilgisini çeken bir konu olmuşsa da günümüzde bu kaplamaların özelliklerini geliştirmek amaçlı katkı malzemeleri kullanımı gibi teknikler üzerinde çalışılmaktadır.

Diz implantlarında ticari olarak yaygın kullanım alanına sahip olan bir diğer kaplama ise Zr esaslı kaplamalardır. Bu alanda Zirkonyanın kaplama değil implant ana malzemesi olarak kullanıldığı uygulamalar daha çok ön plana çıkmasına rağmen son dönemde geliştirilen CoCrMo altlık malzeme üzerine ZrN esaslı çok tabakalı kaplamalar ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Reyna ve arkadaşları, CoCrMo alaşımı üzerine çok tabakalı olarak kaplanmış ZrN kaplamalı total diz implantı femoral bileşenin aşınma davranışı, metal iyon salınımı seviyelerinin belirlenmesi amacıyla yaptıkları in-vitro çalışmaları sonucunda kaplanmamış CoCrMo alaşımı diz implantına göre 3 kat artırılmış aşınma dayanımı ve oldukça indirgenmiş metal iyon salınımı seviyeleri tespit etmişlerdir. Kaplamalarda herhangi bir çizik ya da delaminasyon tespit etmemişlerdir [157]. Bu kaplama modelinin klinik açıdan değerlendirilebilmesi için literatürde yapılmış çalışmaya rastlanılmamıştır.

1.7.2. Ti13Nb13Zr Alaşımının yüzey özelliklerini geliştirme çalışmaları

Bileşiminde sitotoksik elementler içermeyen, alfa+beta tipi Ti alaşımlarına kıyasla yüksek mekanik özelliklere, yüksek biyouyumuluk özelliklerine sahip olan ASTM F-1713 standartlı Ti13Nb13Zr alaşımı sahip olduğu bu özellikleri nedeniyle ortopedik eklem implantı olarak kullanımda Ti6Al4V alaşımına alternatif bir alaşımdır. Özellikle Ti6Al4V alaşımına kıyasla sahip olduğu düşük elastikiyet modülü ortopedik eklem implantlarının erken başarısızlığına yol açan gerilme kalkanı etkisini minimize etme yönünde önemli bir avantaj sunmaktadır. Ancak diğer Titanyum alaşımları gibi bu alaşımın görece zayıf aşınma direncinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için

alaşımın yüzeyinin çeşitli yöntemlerle modifikasyonu yoluna gidilmektedir. Diğer Titanyum alaşımlarına kıyasla yeni bir alaşım olan Ti13Nb13Zr alaşımının yüzey özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar sınırlı sayıdadır. Araştırmaların çoğunluğunda bu alaşımın osteointegrasyonunu, biyoaktivitesini artırmayı amaçlayan nitelikte çalışmalar olmakla birlikte bir kısım çalışmalarda ise farklı imalat yöntemleri ve ısıl işlemler uygulanarak alaşımın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanılmıştır.

Kesik vd. Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyini plazma elektrolitik oksidasyon yöntemiyle fonksiyonelleştirmeyi amaçlayan bir çalışma yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda modifiye ettikleri alaşım yüzeyinde oldukça yüksek korozyon dayanımı değerleri elde etmişlerdir [181]. Yine Kesik vd. bu çalışmanın bir devamı olarak yüzeyini oksidasyona uğrattıkları alaşımı elektroforetik yöntemle Tri-kalsiyum fosfat (TCP) ile çoklu tabakalı olarak kaplamışlardır. Yapılan kaplamalar yüzey oksidasyonu sayesinde fonksiyonelleştirilmiş alaşıma yüksek adhezyon özelliği gösterdiği sonucuna varmışlardır [182]. Sowa vd. ise Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyini plazma elektrolitik yöntemle Ca ve P esaslı kaplamalar yaparak kaplamaların biyoaktivitesini incelemişlerdir [183]. Yüzeyde oksidasyon ile oluşturulan nanotüplerin insan mezenkimal hücrelerinin çoğalması ve türleşmesine olanak verdiği, sahip oldukları porozlu yapı sayesinde osteoblast hücrelerinin gelişimine imkan vererek osteointegrasyonu artırdıkları sonucuna varmışlardır. Urbanczyk vd. 0.1 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ çözeltisi içinde alaşımı Plazma elektrolitik oksidasyona değişen voltaj değerlerinde tabi tutarak yüzeyini porozlandırmışlardır [184]. Oksidasyon işlemi sonucunda yüzeyde poroz yapıya sahip TiO_2 tabakaları oluşmuş ve bu sayede alaşımın hem osteointegrasyonu hem de korozyon dayanımı artırılmıştır. Yine Stroz ve arkadaşları Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyinde anodik oksidasyon işlemiyle TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , and ZrO_x bileşenlerinden oluşan kompozit yapıda oksit nanotüpler oluşturmuşlardır [185]. Yapılan potansiyodinamik ölçümler sonucunda uygulanan yüzey modifikasyon yönteminin, alaşımın hemolizini ortadan kaldırdığı ve oluşturulan nanotüplerin gözenekli yapısı nedeniyle korozyon direncini hafifçe düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ossowska ve arkadaşları ise hem poroz yapıya sahip hem de gözeneksiz rijit yapıda Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyini elektrokimyasal oksidasyon işlemiyle oksidasyona tabi tutmuşlardır [186]. Çalışmaları sonucunda hem poroz yapıdaki numunelerde hem de normal numunelerin yüzeyinde yüksek nanosertliğe sahip iyi yapışmış kaplamalar elde etmişlerdir. Bu çalışmaların incelenmesinden elde edilen sonuçlar yüzey oksidasyonu sayesinde artırılmış

korozyon dayanımı, yüzeyde oluşturulan tüpler şeklindeki poroz yapı sayesinde artırılmış östeo integrasyon özellikleridir.

Ti13Nb13Zr alaşımının sert doku uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmaya yönelik ise farklı imalat teknikleri ve ilave ısı işlemlerle mekanik özelliklerini geliştirmeyi amaçlayan çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan öne çıkanların kısa bir derlemesi aşağıda verilmiştir.

Dimic ve ark. ticari saf Titanyum ve Ti13Nb13Zr alaşımının yüksek basınçlı torsiyon yöntemiyle plastik şekillendirilerek imal edilmesinin metal iyon salınımına etkilerini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Bu yöntemle imal edilen alaşımlardan metal iyon salınımı seviyelerinin geleneksel imalat yöntemleriyle üretime kıyasla daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır [187]. Yine Perez vd. Ti13Nb13Zr ve Ti35Nb7Zr5Ta alaşımlarını önce ısı işlem ardından yüksek basınçlı torsiyon plastik şekil verme yöntemiyle imal etmişlerdir [188]. Yaptıkları işlemle Ti13Nb13Zr alaşımı için 60 GPa, Ti35Nb7Zr5Ta alaşımı için ise 40 GPa elastik modülü değerleri elde etmişlerdir. Yapılan yüzey oksidasyonu işlemleri sonrasında gerçekleştirdikleri biyoaktivite deneyleri sonrasında ise Ti13Nb13Zr alaşımı diğer alaşıma kıyasla çok daha yüksek biyouyumluluğa sahip çıkmıştır. Suresh vd. Ti13Nb13Zr alaşımını 600 °C’ de eşkanal açısız presleme tekniğiyle plastik deformasyon işlemi uygulayarak alaşımın mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir [189]. He ve arkadaşları ise spark plazma sinterleme yöntemiyle Ti13Nb13Zr-xHAp biyokompozitini üretmiş, %10 HAp içeren kompozitin en iyi korozyon dayanımı gösterdiği, HAp oranının artışının yüzeyde mikroporoziteler ve kusurlara neden olduğunu bildirmişlerdir [190]. Ti13Nb13Zr alaşımının yüzey modifikasyonu ile tribolojik özelliklerini geliştirmeye yönelik ise; Li vd. ısı işlem görmemiş ve ısı işlem uyguladıkları Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyini tek tabakalı TiN ve Ti/TiN çoklu tabakalı olarak filtreleme ark biriktirme metoduyla kaplamışlardır [191]. Çok tabakalı kaplamaların tek tabakalı kaplamaya göre çatlak ilerlemesi ve delaminasyona karşı olağanüstü dayanıklılık sağladığını tespit etmişlerdir. Ayrıca TiN tabaka sayısının artmasının kaplama adhezyonunu artırdığını bildirmişlerdir.

1.7.3 Serbest şekilli yüzeylerde kaplama özelliklerinin incelenmesi

Biyomedikal alanda kullanılan implant malzemelerinin yüzeylerine biriktirilen ince filmlerin karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların tamamına yakını düz yüzeye sahip olarak üretilmiş numuneler üzerinde yapılmıştır. Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere in-

vitro başarılı sonuçlar veren kaplamaların, klinik sonuçlarının araştırmalarda öngörülen kullanım ömürlerinden çok daha kısa süreler olmasının nedenlerinden bir tanesinde uygulamada kullanılan ortopedik eklem implantı bileşenlerinin serbest şekilli yüzeylere sahip olmasından kaynaklı implantlardaki kaplama özelliklerinin düz yüzeyli numunelerden farklılık göstermesi olarak öngörülmektedir. Bu anlamda; serbest şekilli yüzeye sahip biyomedikal alanda kullanılan metal alaşımlarının yüzey kaplamalarına ait çalışma bönceki bölümlerde verilmiş olan Reyna vd. yaptığı çalışmadır[157]. Bunun dışında literatürde serbest şekilli biyomalzeme yüzeyleri üzerine yapılan ince film kaplaması çalışması görülmediğinden, burada farklı kullanım amaçları için serbest şekilli yüzeylere geliştirilen ince filmlerin yüzey süreklilikleri ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmaların bir derlemesi verilmiştir.

Kvasnicka vd. 1 mm kalınlığında, 20 mm uzunluğunda, 30° kenar eğimli kesici bıçakların kenarlarına bir uçta 5µm ‘den başlayıp diğer uçta 200 µm olacak şekilde radyus verdikten sonra fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle 1.8-2.5 µm kalınlığında TiN ince filmler biriktirmiş ve filmlerin sürekliliğini incelemiştir. Çalışmalarında radyus değerinin 5-10 µm aralığında çok düşük değerlerde olduğu bölgelerde kaplama başarısızlığı tespit etmişler, diğer bölgelerde ise kaplama morfolojisinin değişen radyus değerleriyle farklılıklar gösterdiğini belirlemiştir [192]. D. Liu vd. yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan CSMX4Ni süper alaşımı üzerine yapılan termal koruyucu kaplamaların yüzey eğriselliğiyle yapısal değişimini inceleyen bir çalışma yapmışlardır [193]. Üç farklı tabakadan oluşan kaplamanın en üst tabakası olan yttria güçlendirilmiş Zirkonya ile hava plazma püskürtme yöntemiyle kaplayarak karakterizasyon için farklı eğriselliğe sahip 7 noktada analizler gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaları sonucunda kaplama kalınlıklarının farklı noktalarda farklı değerler aldığını, ve mikroyapılarında farklılıklar gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bir diğer çalışmada Hirata vd. hendek şeklinde altlıklar üzerine DLC kaplamaları bipolar plazma esaslı iyon implantasyonuyla biriktirmişlerdir [194]. Hendeğin farklı noktalarındaki kalınlıkları analiz edebilmek amacıyla tepe, çukur ve hendeğin iç duvarlarına Si levhalar yerleştirerek yüzeylerini kaplamışlardır. Film kalınlıkları açısından hendeğin tepe noktasında en yüksek kalınlık değerini, en düşük kalınlık değerini ise iç duvarda ölçmüşlerdir. Sertlik sonuçları aynı büyüklük sıralamasında olurken, mikroyapısal özellikler hendeğin tepe ve üst noktasında Si levha ile aynı iken iç duvarlarda farklılık gösterdiğini Raman spektrometresini analizlerine dayanarak tespit etmişlerdir.

Qasım vd. eğrisel yüzeye sahip epoksi reçine altlıklar üzerine borosilika cam filmleri sprey püskürtme yöntemiyle kapladıkları çalışmada, çekme deneyi makinesinde aksel ve aks dışı yükleme yaparak kaplamalardaki çatlak ilerlemesini incelemiştir [195]. Çalışmalarında, genel olarak eğri yüzeylerde radyal çatlakları başlatmak için daha yüksek temas yüklerinin gerekli olduğu, altlık malzemenin yüzeyinin kompleksliğinin kırılma yükü üzerinde daha az etkisi olduğu sonucuna varmışlardır.

Literatür incelemelerinde serbest şekilli yüzeyler üzerine biriktirilen ince filmlerle ilgili çalışmaların oldukça az sayıda olduğu görülmekle birlikte, çalışmaların büyük çoğunluğunun düz yüzeyler üzerine eğrisel ince filmler (kiral ve sculptured) biriktirilmesi çalışmaları olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda, düz yüzeyli cam altlık malzemeler üzerine, helisel [196], zig-zag eğrisel [197], kademeli eğimli [198], dereceli helisel kule benzeri [199], 3 kat simetrik helisel nano-desenli [200], zig-zag şerit [201] şeklinde ince filmleri, ince film kaynağını farklı açılarla yönlendirerek ve/veya numune tutucuya belirli açılar vererek biriktirildiği görülmüştür [202-205].

1.8 Tezin Amacı

Ortopedik eklem implantlarında kullanılan metal alaşımı implant malzemeleri 316 L paslanmaz çeliği, CoCrMo alaşımları, Ti6Al4V alaşımıdır. Bu alaşımlardan yapılan implant malzemelerinin klinik uygulamalarda, öngörülen kullanım ömürlerinden daha erken sürelerde başarısızlığa uğradıkları görülmüştür. Bu başarısızlıkların nedenleri ilgili bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılmış olmakla birlikte, kullanılan metal alaşımlarının içerdiği sitotoksik elementlerin vücut ortamına salınımı sonucu gelişen infektif durumlar, metal alaşımının ve karşıt bileşenin yüzeyinde meydana gelen erken aşınmalar ve bu aşınma ürünlerinin dokularda ve çevresinde birikerek yarattığı olumsuz doku reaksiyonları; metal alaşımı implant malzemesi ile kemik doku arasındaki biyomekanik uyumsuzluktan kaynaklanan gerilme kalkını etkisi sonucunda meydana gelen aseptik gevşemeler implantların başarısızlıklarında etkili olan nedenlerdir. Bu sorunların üstesinden gelinebilmesi için sitotoksik bileşenler içermeyen, biyoyumluluğu yüksek, elastikiyet modülü kemiğe yakın metal alaşımı implantları kullanılmalıdır.

Yeni geliştirilmiş Titanyum alaşımlarından olan ve biyomalzeme olarak ASTM standartlarında F-1713 ile temsil edilen Ti13Nb13Zr alaşımı sitotoksik element içermemektedir. Ortopedik eklem implantlarında kullanılan Ti6Al4V alaşımına kıyasla daha yüksek korozyon dayanımına, daha yüksek süneklik ve işlenebilirlik özelliklerine

sahip olan Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımının bu alanda kullanılmasıyla; septik geşsemelere neden olacak sitotoksik element içermemesi nedeniyle implant kullanım ömürleri artırılabilir. Aynı zamanda alaşımın Ti₆Al₄V alaşımına kıyasla sahip olduğu düşük elastikiyet modülü kemik-implant arasındaki biyomekanik uyumsuzluğu azaltacak ve gerilme kalkanı etkisini minimize edecektir. Böylece aseptik geşsemeyle sonuçlanan implant başarısızlıklarını önleyerek revizyon ameliyatları sayısını düşürerek daha sağlıklı ve daha uzun kullanım ömrüne sahip implant uygulamaları gerçekleştirilmesine olanak sağlayacaktır. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada ASTM F-1713 Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımı bulk malzeme olarak seçilmiştir. Alaşımın diğer biyometallere kıyasla görece düşük olan tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yüzeyi çok tabakalı olarak sert seramik ince filmlerle kaplanılmıştır.

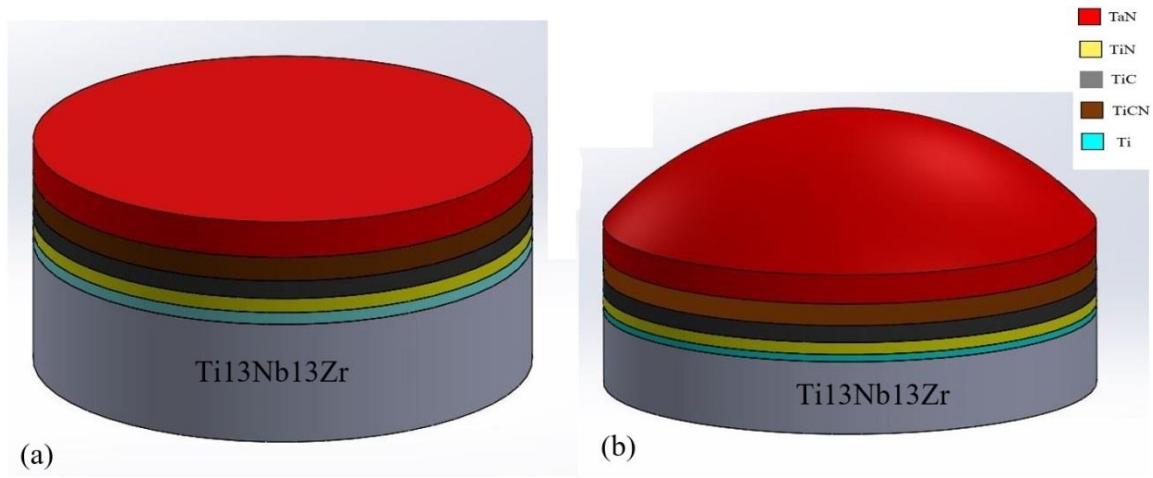
Alaşımın yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için ilk önce, seramik kaplama tabakalarının metal ana malzemeye daha iyi adhezyonunu sağlamak üzere ince bir titanyum film tabakası kaplanılmıştır. Bu tabakanın üzerine TiN/TiCN, TiC/TiCN ve üçüncü bir model olarakda TiN/TiC/TiCN ara tabakaları kaplanılmıştır. PVD yöntemi kullanılarak geliştirilen metalik nitrür ve metalik karbür kaplamalar, büyük endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Borür, Karbür ve Nitrür seramikleri üstün aşınma dayanımı, üstün korozyon dayanımı ve üstün termal dayanım gibi özelliklere sahip olduklarından bir çok mühendislik uygulamasında ana metal üzerine koruyucu kaplama olarak uygulanmaktadır. Araştırmacılar, üç katmanlı bir kaplamada ara katman olarak bulunan bimetalik nitrür katmanının katmanlar arasında iyi yapışma gösterdiğini ve aynı zamanda aşınma ve korozyon direnci özelliklerini geliştirdiğini ileri sürmüşlerdir [119,205,206]. Bu durum ara tabaka olarak kullanılan metalik nitrür tabakalarının çatlak ilerlemesini durdurması, metal iyon salınımını önlemesiyle ilgilidir. Ayrıca üst üste çok tabakalı uygulamalarla malzeme üzerine gelen kuvvetin uygulandığı yüzey alanı artırılarak temas basıncı azaltılmaktadır. Bununla beraber metalik karbür ve nitrürler sahip oldukları oldukça yüksek sertlik ve elastikiyet modülü özelliklerinin bir sonucu olarak yüksek aşınma dayanımı sağlamaktadırlar [205,206]. TiN seramik ince filmler tribolojik uygulamalarda uzun yıllardır koruyucu tabaka olarak kullanılmaktadır. Özellikle kesici takım endüstrisinde uygulama alanı bulan TiN ince filmler biyomalzemelerin özelliklerini geliştirmek için de kullanılmaktadır. TiN ince film kaplamaları 5-60 µm arasında değişen kalınlıklarda ortopedik eklem implantlarında 1980 'den beri uygulanmaktadır [130,207]. Bu seramik bileşenin kullanımıyla implantların kullanım ömürleri ciddi oranlarda

arttırılmıştır. Ancak bu seramik bileşenin tek başına kullanıldığı uygulamalarda zayıf adhezyon, iğne deliği kusurları, erken aşınma gibi sorunlarla karşılaşıldığı bildirilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada yukarıda farklı seramik bileşenlerden oluşan çok tabakalı kaplamaların sağladığı tribolojik üstünlükler gözönüne alınarak, yine biyouyumluluk ve yüksek tribolojik özellikleride hesaba katılarak TiCN ve TiC ince film tabakasıyla birlikte ara tabaka olarak kullanılması planlanılmıştır. TiN/TiCN bilayer periyodu olarak kullanıldığı çalışmalarda tribolojik açılarından başarılı sonuçlar alınmış olması da bu seçimin nedenleri arasında gösterilebilir. Zheng ve ark. çelik altlık malzemeler üzerine TiN/TiCN çoklu tabakalı ince filmleri DC magnetron sistemiyle kapladıkları çalışmalarında 29 Newton film adhezyonu elde etmişlerdir [208]. Yang ve ark. biyomedikal implant malzemesi olarak yaygın kullanım alanına sahip olan Ti6Al4V alaşımı yüzeyine TiN/TiCN çok tabakalı seramik ince film kaplamaları lazer yöntemiyle kapladıkları çalışmaları sonucunda alaşımın kaplamasız haline kıyasla 10-11 kat artırılmış aşınma dayanımı değerleri elde etmişlerdir [209]. Bu iki filmin başarılı bir fiziksel buhar biriktirme prosesiyle bilayer tabakası olarak en altta Ti ve en üstte TaN ince filmle iyi adhezyon sağlayacağı düşünülmektedir. Badiger ve arkadaşları yüksek alaşımlı çelik altlıklar üzerine Ti/TiC/TiN ince filmleri katodik ark buharlaştırma tekniğiyle kaplamışlar ve çalışmalarını sonucunda 47.70 mN kritik yükleme adhezyon değeri, 5,6 GPa sertlik ve 297 GPa elastikiyet modülü elde etmişlerdir [210]. Çalışmada kaplama tabakalarında ara tabaka olarak kullanılması planlanan TiN/TiC ve TiC/TiCN ara tabakalarının fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle yapılan kaplamalarda yüksek adhezyon sağladığı, geçiş metallerinin karbür ve Nitrürlerinin yüksek aşınma dayanımı, yüksek korozyon dayanımı ve yüksek termal dayanıklılık sağladığı birçok geçmiş çalışmada bildirilmiştir.

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 biyomalzeme olarak kullanımını oldukça cazip hale getirmektedir. Sahip olduğu bu özellikleri nedeniyle, bu metalin tek başına ve onun çeşitli oksitli, nitrürlü, karbürü bileşenlerinin biyomalzeme alanında kullanımını artmaktadır [212]. Günümüzde Ta ve çeşitli bileşenleri sahip oldukları hemouyumluluk nedeniyle kardiyak ve vasküler cihazlarda kullanılmaktadır [212,213]. TaN seramiği yüksek aşınma dayanımına, yüksek sertliğe ve en önemlisi de yüksek korozyon direncine sahip olması nedeniyle biyomedikal uygulamaları için araştırılmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir [214-217]. Tüm

bu belirtilen özellikleri gözönünde bulundurularak TaN çalışmada yüzey kaplama bileşeni olarak seçilmiştir.

Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımı düz yüzeye sahip numuneler üzerine TiN/TiCN/TaN, TiC/TiCN/TaN ve TiN/TiC/TiCN/TaN seramik bileşenleriyle üç farklı mimari yapıda ve farklı tabaka sayılarında fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle biriktirilmiştir. Kaplamaların karakterizasyon deneyleri yapıldıktan sonra tribolojik özellikler açısından ve metal iyon salınımı açısından en uygun sonuçları veren kaplama mimarisıyla serbest şekilli yüzeye sahip numuneler üzerine kaplamalar yapılmıştır. Şekil 1.8’de düz yüzeyli ve serbest yüzeyli numuneler üzerine yapılan kaplamaların şematik gösterimi verilmiştir.



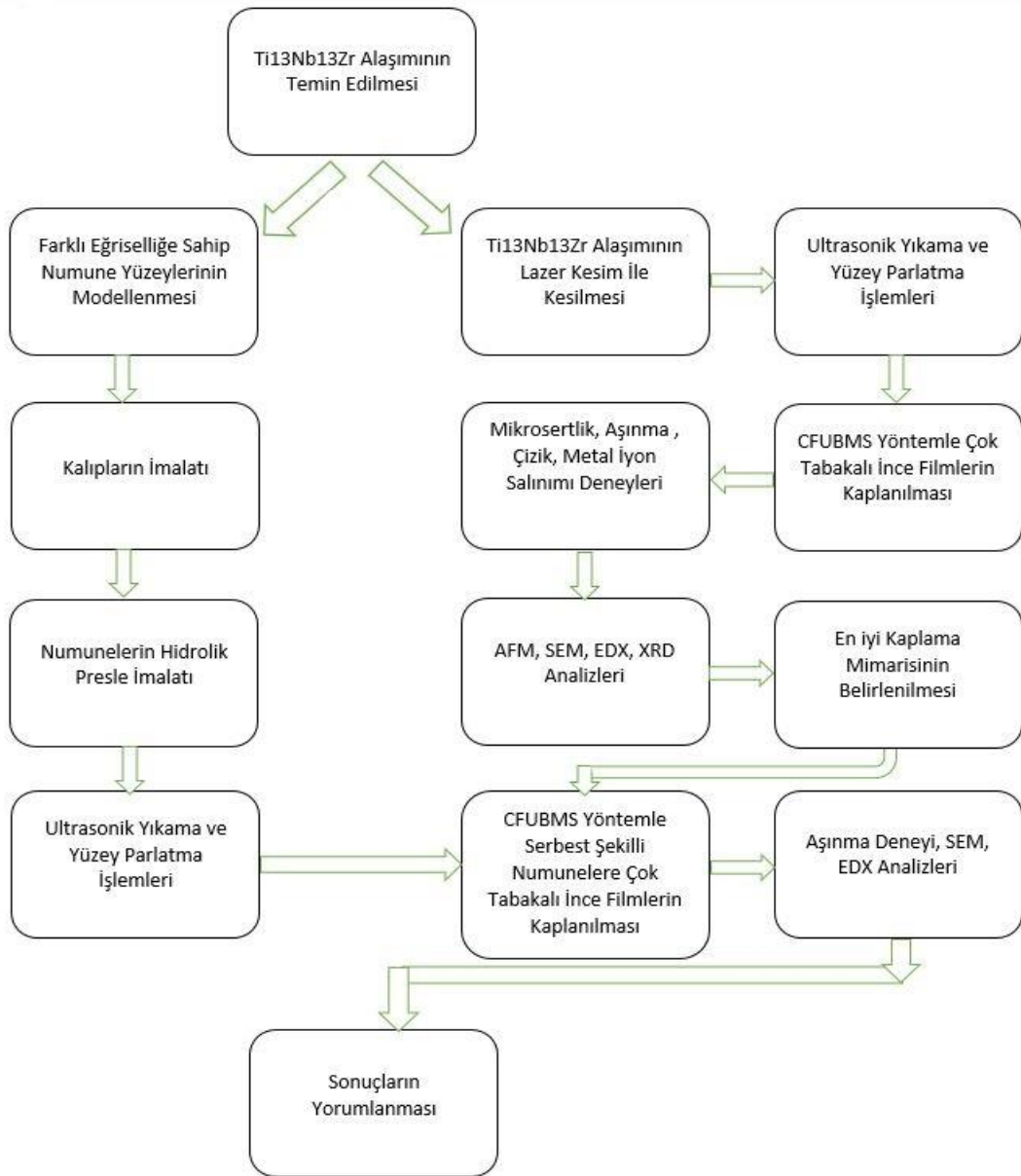
Şekil 1.8: Kaplamaların şematik gösterimi a) Düz yüzeyli numune, b) Serbest şekilli numune.

Kalça ve diz artroplastisinde kullanılan metal alaşımlarının yüzeylerinin seramik bileşenlerle kaplanarak yapılan çalışmalardan görece olumlu sonuçlar alınmasına rağmen kullanılan ana metalin sitotoksik bileşenler içermesi durumu ve gerilme kalkanı etkisinin giderilmemiş olması implantların başarısızlıklarına yol açmaya devam etmektedir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için yapılan araştırmaların neredeyse tamamına yakınında düz yüzeyler üzerinde çalışılmıştır. Ancak gerçekte implantların serbest şekilli yüzeylere sahip olduklarından, araştırmalarda hesaplanan adhezyon dayanımı, aşınma dayanımı ve korozyon dayanımı değerleri uygulamada farklılıklar gösterebilmektedir. Eğrisel yüzeye sahip bir altlık malzeme üzerine yapılan kaplamalarda, kaplama tabakalarının yüzey eğriselliğinden kalınlık, adhezyon yönünden etkilenmesi söz konusudur. Kaplama yöntemleri içerisinde adhezyon, mikroyapı ve kararlılık açısından en iyi sonuçlar veren fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle yapılan kaplamalarda kaplanılan numune

yüzeylerinin hedef malzemesine ve plazmaya olan uzaklığı yüzeyin eğriselliğinden kaynaklı olarak bölgesel farklılıklar gösterecektir. Bu durumda numune yüzeyinde farklı bölgelerde farklı kalınlıklarda farklı adhezyona sahip ince filmler birikebilmesi söz konusudur. Bu durum da kaplamanın yüzey sürekliliğini etkileyecektir. Literatürde eğrisel yüzeye sahip altlıkların kaplanılmasına dair çalışma yok denecek azdır. Çalışmaların büyük çoğunluğu eğrisel yüzeye sahip numunelere belirli eğriselliğe sahip kaplamalar yapılmasına yönelik çalışmalardır. Ancak bu çalışmalardan çıkan genel bir dezavantaj yüzey eğriselliğinin formunun değişkenliğine karşın kaplama eğriselliğinin sabit olmasıdır. Bu çalışmada literatürdeki bu açığı kapatmak üzere farklı eğriselliğe sahip yüzeyi kaplanmış Ti13Nb13Zr alaşımı numuneler üretilerek yüzey eğriselliğiyle kaplama sürekliliği arasındaki ilişki analitik olarak incelenmiş, yüzey formunun kaplamanın adhezyon, kalınlık, aşınma özelliklerine etkileri irdelenmiştir. Tasarlanan kaplanmış yüzeyin aşınma davranışı ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşenle karşıt malzeme kullanılarak simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde yapılarak gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca serbest şekilli yüzeyin aşınma davranışı ANSYS programında statik analizler gerçekleştirilerek gerçek aşınma deneyinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Düz ve serbest şekilli yüzeye sahip Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyine farklı kaplama mimarilerine sahip seramik ince filmlerin kaplanması ve tribolojik özelliklerinin incelendiği bu çalışmada deneysel çalışmalar aşağıda Şekil 2.1’ de verilen deneysel plana göre yapılmıştır.



Şekil 2.1: Tez çalışmasının deneysel planı.

2.1 Malzeme

Deneyleerde kullanılan ASTM F-1713 Ti13Nb13Zr alaşımı malzeme Baoji Future Titanium Company (Çin) üreticisinden 20 mm çapında 1 metre boyunda çubuk şeklinde (Sertifika ürün kodu: EN 10204 3.1) ticari olarak temin edildi. Malzemenin kimyasal bileşimi ve ASTM F-1713 standartı gereksinimi Çizelge 2.1 'de mekanik özellikleri ise Çizelge 2.2.' de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Ti13Nb13Zr alaşımı malzemenin ve ASTM F-1713 Standartında istenen kimyasal bileşim yüzdeleri.

Kimyasal Bileşim (% wt.)								
ASTM standartı	Ni	C	H	Fe	O	Nb	Zr	Ti
	0.05	0.08	≤ 0.012	≤ 0.25	≤ 0.15	≤ 12.5-14	≤ 12.5-14	Balans
Kullanılan Alaşım	0.02	0.03	0.002	0.10	0.08	13.2	13	Balans

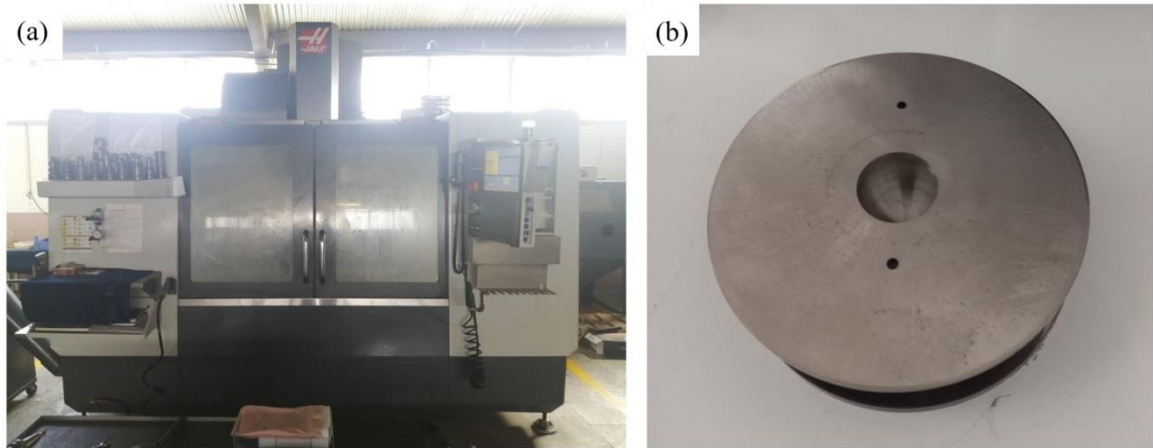
Çizelge 2.2: Deneyleerde kullanılan Ti13Nb13Zr alaşımının mekanik özellikleri.

	Çekme Mukavemeti [MPa]	Akma Mukavemeti [MPa]	% Uzama
ASTM standartı (Min.)	860	725	8
Kullanılan Alaşım	981	862	13

Deneyleerde kullanılacak olan numuneler Ti13Nb13Zr alaşımının sert bir malzeme olması ve kesilmesi esnasında mikro yapısında herhangi bir ısıl işlem etkisine yol açmaması için lazer kesim metoduyla kesilmiştir. Düz yüzeye sahip numuneler 2.5 mm kalınlığında diskler şeklinde, serbest şekilli numuneler ise 6 mm kalınlığında kesilmiştirlerdir. Lazer yöntemle kesim sonrası lazerin değdiği bölgeler yüksek ısı tesiri altında kaldığından bu bölgeler zımparalama işlemiyle temizlenmiştir. Düz yüzeyli

numuneler fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle kaplama işlemlerine hazırlanması için bakalit kalıplara alındı. Ardından Munzur Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Metkon Forcipol 2V marka otomatik yüzey parlatma cihazında sırasıyla 120 , 600, 1000, 2000 ve 2500 mesh SiC su zımparası kullanılarak yüzeyleri parlatılmıştır. Daha sonra çuha yardımıyla sırasıyla 0.6 μ ve 0.3 μ elmas süspansiyonlarla yüzeyler ayna formuna getirilmiş ve etil alkol ile durularak muhafaza edilmiştir. Yüzey parlatma işlemlerinden sonra numuneler Ottoman Grup AŞ. İmplant üreticisinde ultrasonik banyoda ultra saf suda 15 dakika süreyle temizleme işlemine tabi tutulmuş ve kaplama prosesine hazır olarak vakum poşetlere alınmıştır.

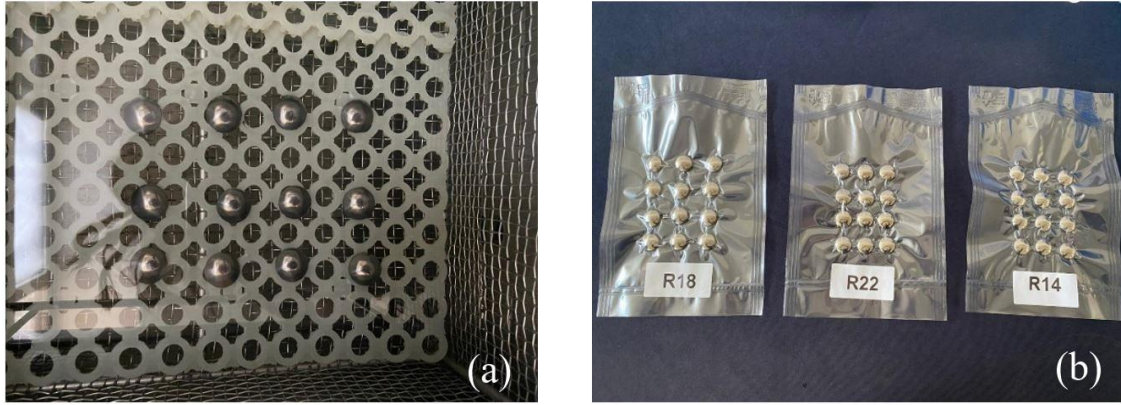
Solidworks programında kalıp tasarımı yapılan serbest şekilli numunelerin kalıpları Ottoman Grup İmplant AŞ. imalathanesinde bulunan HAAS marka VF-3SS model 5 eksenli CNC tezgahında AISI 1040 çeliği malzeme kullanılarak üretilmiştir. Kalıp ve imalatının yapıldığı 5 eksenli CNC tezgahı Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2: Serbest şekilli numunelerin üretiminde kullanılan (a) Kalıbın üretildiği CNC tezgahı (b) Kalıp

Serbest şekilli numunelerin üretimi için Ti13Nb13Zr alaşımı numuneler zaman ve sıcaklık kontrollü ısıtma işlemi fırınında, 200 °C ' ye 10 dakikada çıkararak ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilerek hidrolik presle üretime hazırlanılmıştır. Fırından alınan numuneler hidrolik prese yerleştirilmiş olan dişi ve erkek kalıplar arasında 860 MPa basınç altında preslenerek serbest şekilli numunelerin üretimi herhangi bir istenmeyen plastik deformasyon olmaksızın başarılı bir şekilde yapılmıştır. Daha sonra numune yüzeyleri, yüzey kaplama işlemlerine hazırlanılmak için polisaj ile parlatılmıştır. Yüzeyi ayna benzeri parlatılan numuneler ultrasonik banyoda ultra saf suda 15 dakika süreyle yıkandıktan sonra kaplama prosesine hazır hale getirilerek vakum poşetlere alınarak muhafaza edilmiştir.

Şekil 2.3’de ultrasonik banyo ve kaplamaya hazır hale getirilmiş numunelerin resimleri gösterilmiştir.

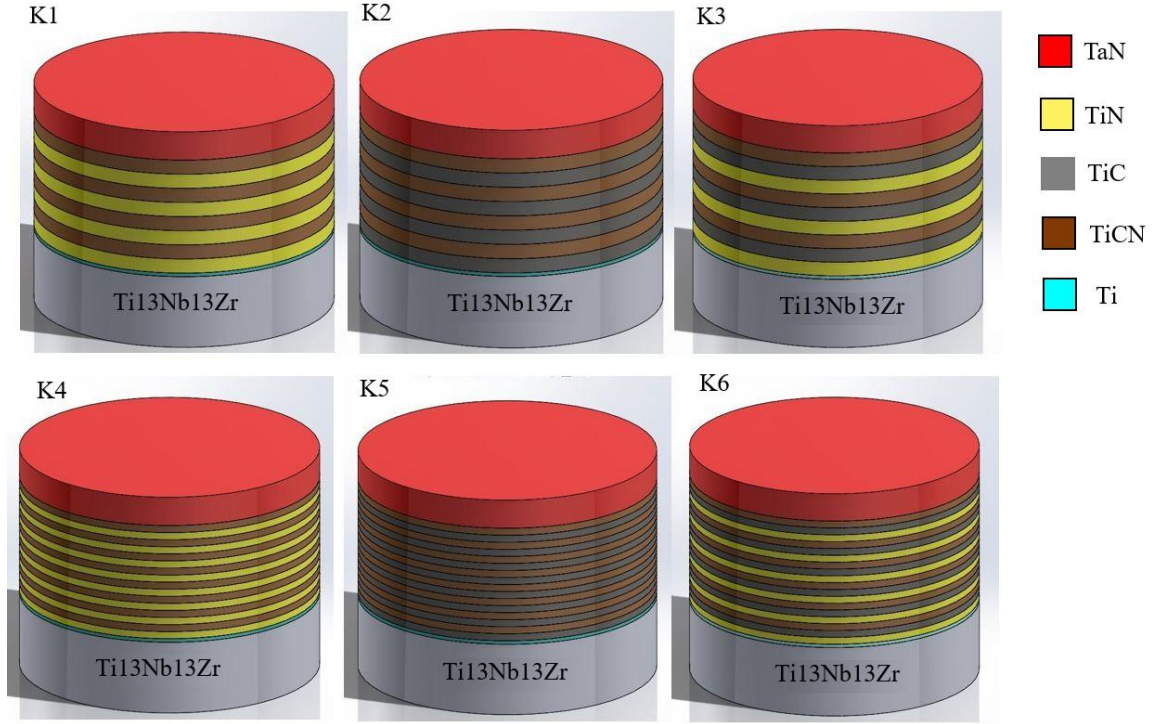


Şekil 2.3: Ultrasonik yıkama cihazı (a) ve kaplamaya hazır hale getirilmiş numuneler (b).

2.2 Yöntem

Bu çalışmada Ti13Nb13Zr alaşımının yüzeyinin altı farklı kaplama mimarisinde çok tabakalı kaplanılarak yapılan karakterizasyon deneyleri sonrasında aşınma, çizik ve mikroyapı özellikleri açısından en iyi değerleri veren kaplama mimarisiyle üç farklı eğriselliğe sahip serbest şekilli numunelerin yüzeyleri kaplanılmıştır. Bu nedenle tez çalışması düz yüzeyli numuneler üzerinde yapılan ve eğri yüzeyler üzerinde yapılan deneyler olarak iki kısımda ele alınabilir.

Kaplama mimarilerinin tümünde Ti13Nb13Zr alaşımı üzerine kaplamaların adhezyonunu artırmak için ilk olarak 0.1 μm kalınlığında öngörülen bir adhezyon tabakası, ardından ayrı ayrı ve tekrar eden farklı sayılarda TiN/TiCN, TiC/TiCN ve TiN/TiC/TiCN ara tabakaları, ve yine tüm kaplamalarda en üst tabakada TaN olacak şekilde tasarlanılmıştır. Kaplamaların kodlamaları ve kaplamaların mimari yapısı ise Şekil 2.4’ de verilmiştir. Bundan sonraki kısımlarda düz yüzeyli numuneler bu kodlama sistemiyle anılacak iken kaplanmamış numune ise K0 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 2.4: Kaplamaların mimari yapıları ve kodlamaları.

2.2.1 Serbest Şekilli Numunelerin Modellenmesi

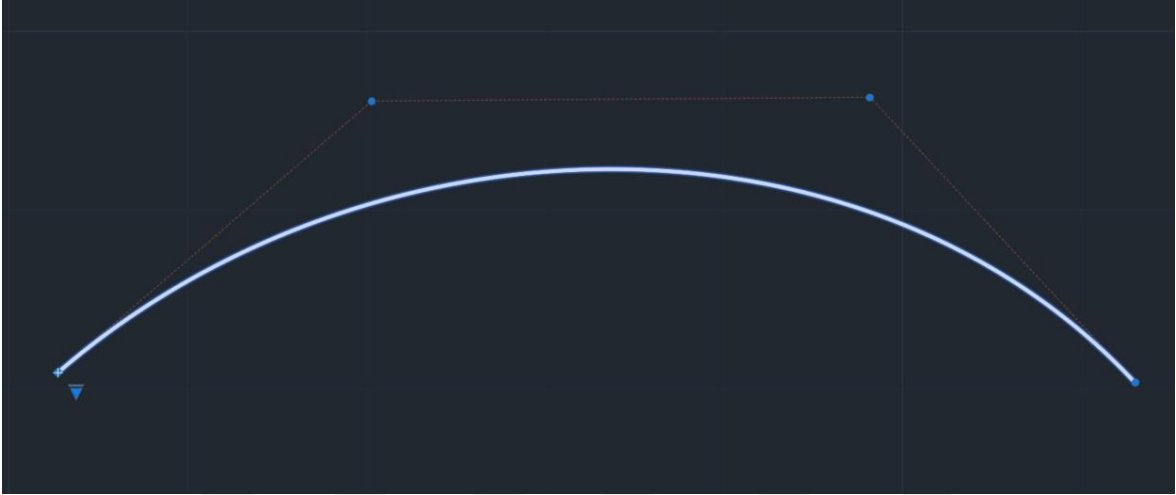
Serbest şekilli yüzeyler B-Spline eğriden yararlanılarak oluşturuldu. B-Spline eğrisi ikinci dereceden bir fonksiyon olup eğrinin oluşturulmasında kullanılan kontrol noktaları eğrilik yarıçapları R14, R18 ve R22 olacak şekilde belirlendi. Yüzeyin serbest forma sahip olduğunu göstermek amacıyla knotlar rastgele seçildi. MATLAB programında B-Spline baz fonksiyonlarını hesaplayan bir program yazılarak R14 numunesi için Şekil 2.5’ de gösterilen eğri çizdirildi. Bu adımlar diğer yarıçaplar için benzer şekilde uygulandı. Eğrilerin oluşturulmasında knot noktaları üç eğri için de aynı olup bu değerler Çizelge 2.3’ de verilmiştir. Çizelge 2.4’ te ise eğrilerin oluşturulmasında kullanılan kontrol noktaları verilmiştir. Bu işlemde sonra CAD yazılımdan yararlanarak katı modeli oluşturuldu. R14 numunesinin katı modeli Şekil 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.3: B-spline eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan knot değerleri

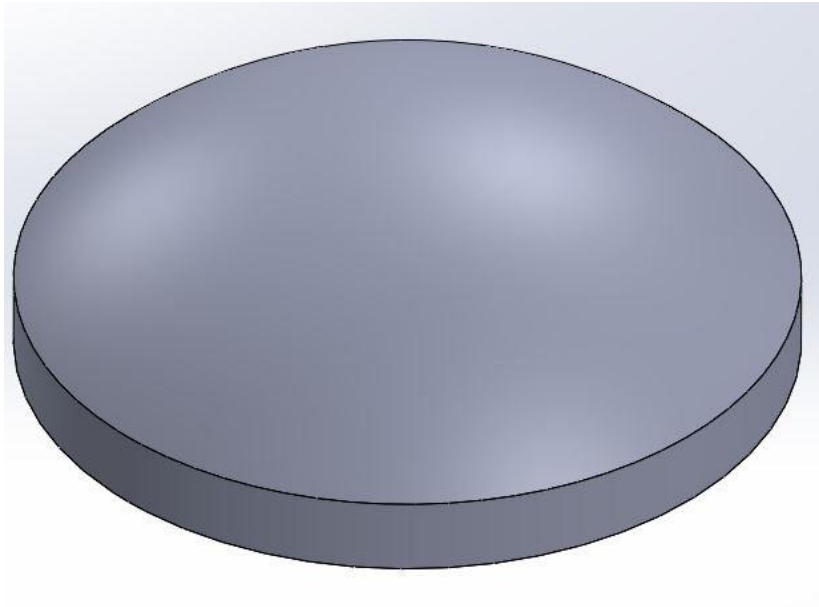
Knot	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
Değeri	1	3	5	7	9	11	13

Çizelge 2.4: B-spline eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan kontrol noktaları

Eğri	Kontrol Noktaları			
R14	$B_0(20,20)$	$B_1(25,30)$	$B_2(45,30)$	$B_3(70,20)$
R18	$B_0(24,24)$	$B_1(29,34)$	$B_2(49,34)$	$B_3(74,24)$
R22	$B_0(28,28)$	$B_1(33,38)$	$B_2(53,38)$	$B_3(78,28)$



Şekil 2.5: R14 numunesinin eğrisi



Şekil 2.6: R14 numuesinin katı modeli

2.2.2 Yüzey kaplama işlemleri

Düz yüzeyli $Ti_{13}Nb_{13}Zr$ alaşımı numuneler üzerine çok tabakalı ince filmlerin biriktirilmesi işlemleri Erzurum Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan fiziksel buhar biriktirme cihazında (TEER Coatings, İngiltere) yapılmıştır. Bu cihaz; kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle çalışmakta olup, fiziksel buhar biriktirme yöntemleri arasında adhezyon açısından, mikroyapı ve yüzey sürekliliği açısından en başarılı filmler üretebilen fiziksel buhar biriktirme tekniği olduğundan; ayrıca sahip olduğu birden fazla manyetik alan ve birden fazla hedef sayesinde tek yüklemde birbirinden farklı bileşenlere sahip metal alaşımları, nitrürler veya oksitlerin aynı tabakada yada farklı tabakalarda üretilmesine olanak sağlayarak başarılı bir şekilde kaplanmasını sağladıkları için tercih edilmiştir. Şekil 2.7' de kaplamaların yapıldığı sistemin fotoğrafı verilmiştir.



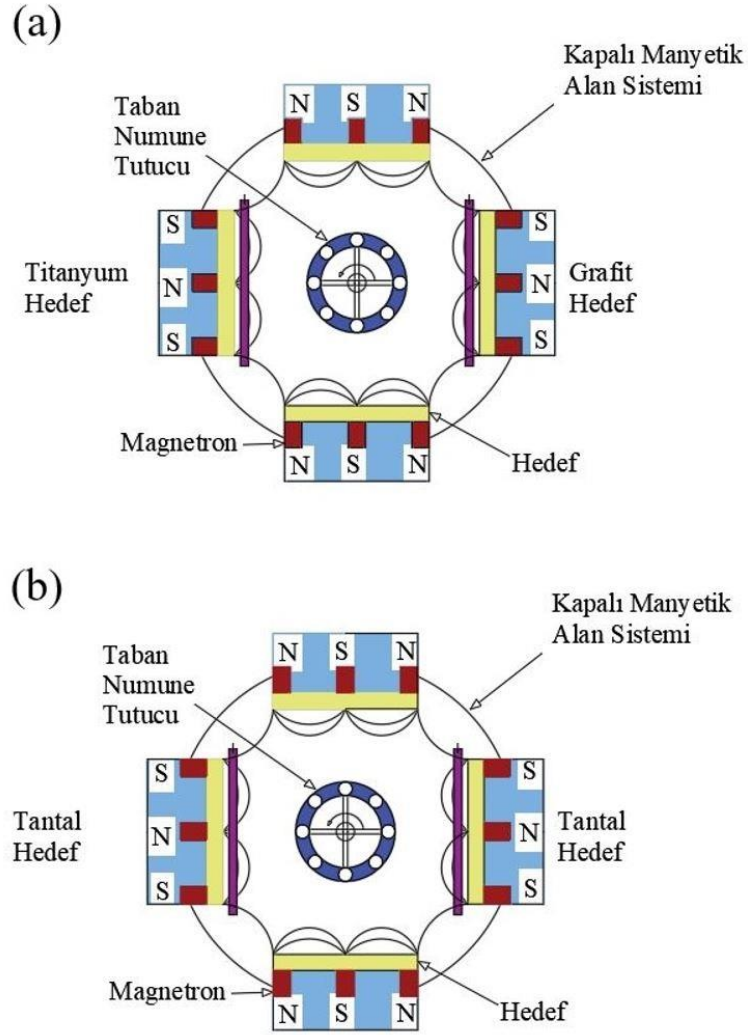
Şekil 2.7: İnce Film Kaplamaların yapıldığı CFUBMS cihazı

Kaplamalar DC –pulse güç kaynağı yöntemiyle gerçekleştirilmiş olup, proses parametreleri cihaz elementel birikim oranları ve literatür verileri dikkate alınarak belirlenilmiştir. Kaplama prosesine önceden hazırlanılarak vakum poşetlerde muhafaza edilen numuneler cihaz numune tutucularına yerleştirilmiş, beraberinde her kaplama yüklemesinde biriktirilen ince filmlerin kalınlıklarının analizi için camda yerleştirilmiştir. Cihaz vakuma alındıktan sonra her kaplama öncesinde 30 dakika süreyle Argon gazıyla iyon temizleme işlemine tabi tutulmuştur. İyon temizleme işlemi takiben, ilk önce seramik bileşenli kaplamalarla $Ti_{13}Nb_{13}Zr$ alaşımı altlık malzeme arasında adhezyonu artırmak için 10 dakika süreyle ince bir Titanyum film tabakası biriktirilmiştir. Bu

tabakadan sonra Şekil 2.3’ te verilen mimari kaplama modellerine uygun olarak ara tabakalar biriktirilmiştir. Bu kaplamaların yapılması esnasında cihazın dört hedefinden ikisi boş bırakılmış, birisine Titanyum hedef diğerine grafit hedef yerleştirilmiştir. TiN ve TiCN tabakalarının biriktirilmesi esnasında ortama N gazı 7 sccm ‘ de verilmiştir. K1,K2, K3 kaplamalarında ara tabakaların birikim süreleri her bir tabaka için 16 dakika iken, K4, K5 ve K6 kaplamalarında ara tabaka biriktirme süreleri 8 dakika olarak ayarlanarak toplam tabaka kalınlıklarının yaklaşık olarak eşit tutulması hedeflenilmiştir. Bu şekilde toplam altı yüklemde kaplamalar yapıldıktan sonra TaN ince filmlerin biriktirilmesi ayrı bir yüklemde yapılmıştır. Bu son yüklemde Titanyum ve grafit hedefler sökülerek, yerlerine karşılıklı olarak iki adet Tantal hedef yerleştirilmiştir. Bu sayede altı farklı kaplama mimarisine sahip kaplamalar toplamda yedi yüklemde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.8’de kaplama cihazının şematik gösterimi ilk altı yüklemdeki ve son yüklemdeki hedeflerin yerleştirilme şekliyle verilmiştir. Pulsed DC kaplama parametreleri TiN, TiC, TiCN ve TaN kaplamaların tümünde 150 kHz frekansta ve 2 µs periyodunda gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.5’ te ise kaplama parametreleri görülebilmektedir.

Çizelge 2.5: Kaplama Parametreleri.

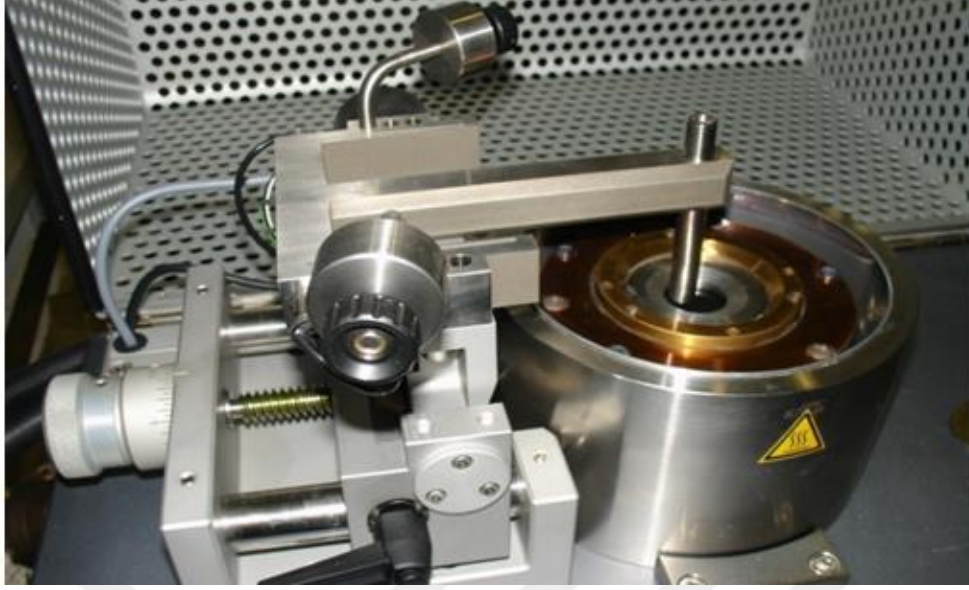
Parametre	Tabaka					
	İyon Temizleme	Ti	TiN	TiC	TiCN	TaN
Çalışma Basıncı (Pa)	2,66	3,34	3,34	3,34	3,34	3,34
Ti Hedef Akımı (A)	-	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
C Hedef Akımı (A)	-	-	-	2	2	-
Ta Hedef Akımı (A)	-	-	-	-	-	4
N₂ Gaz akış hızı (sccm)	-	-	7	-	7	14
Ar Akış hızı (sccm)	14	7	7	7	7	7
Bias Gerilimi (V)	-800	-70	-70	-70	-70	-70
Süre (dk)	30	10	8	8	8	70



Şekil 2.8: CFUBMS sisteminde a) ilk altı yüklemde b) son yüklemde hedeflerin yerleşimi.

2.2.3 Aşınma deneyleri

Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımı üzerine biriktirilen ince filmlerin tribolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için pin-on-disk aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan (TEER POD) ball-on-disk aşınma cihazında yapılmıştır. Deneylerde karşıt malzeme olarak 6.25 mm çapında Alümina küre kullanılmış olup, 25 C sıcaklık ve %45 nemlilik ortam şartları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde aşındırma işlemi pinin 60 Hertz frekansla 1 newtonluk yükü 10 cm/s kayma hızında 50 m mesafede uygulayarak ve manuel durdurma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında elde edilen sürtünme katsayısı ve zaman grafikleri bilgisayar ortamında data olarak elde edilmiştir. Şekil 2.9' da deneylerin yapıldığı ball-on-disk aşınma cihazı verilmiştir.



Şekil 2.9: Aşınma deneylerinin yapıldığı ball-on-disk aşınma cihazı.

2.2.4 Çizik Deneyleri

Altlık malzemeler üzerine biriktirilen ince filmlerin başarısında en önemli kriter biriktirilen ince filmlerin biriktirildikleri yüzeye adhezyonu yani bağlanma kabiliyetidir. Çalışmada biriktirilen ince filmlerin adhezyonunun belirlenebilmesi amacıyla çizik deneyleri yapılmıştır. Deneyler Q-228 elmas uç kullanılarak 0.2 N kuvvet ile başlayıp saniyede 10 N artan yük ile 10 mm/dak ilerleme hızında, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Revetest marka mikro çizik cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın görüntüsü Şekil 2.10' da verilmiş olup deney parametreleri ise Çizelge 2.6' da verilmiştir.

Çizelge 2.6: Çizik deneyinde kullanılan parametreler.

Parametre	Başlangıç Yüğü (N)	Yük artış hızı (N/s)	İlerleme hızı (mm/dak)
Değer	0,2	10	10



Şekil 2.10: Çizik deneylerinin yapıldığı cihaz.

2.2.5 Mikrosertlik deneyleri

Ti13Nb13Zr alaşımı üzerine biriktirilen ince filmlerin sertlik değerlerinin ölçümü Munzur Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Mitutoyo HM marka mikrosertlik ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Her numune yüzeyinde 10 farklı noktadan alınan sertlik değerlerinin ortalaması alınarak her bir numune için sertlik değerleri bulunmuştur. Ölçümler 125 gf yük altında 15 saniye süreyle, 136° tepe açısına sahip elmas piramit uç kullanılarak statik yük uygulanarak yapılmış olup Vickers sertlik değerleri piramit ucun numune yüzeyinde bıraktığı izin köşegen uzunlukları cihaz üzerine monte edilmiş olan mikroskop ile görüntülenerek ölçülmüştür. Köşegen uzunluklarının aritmetik ortalaması d_{ort} olmak üzere;

$$V = \frac{1.72 F}{d_{ort}^2} \quad (2.1)$$

bağıntısında yerine konularak Vickers sertlik değerleri hesaplanmıştır. Burada F uygulanan kuvveti göstermektedir. Deneylerin yapıldığı cihazın görüntüsü Şekil 2.11' de verilmiştir.



Şekil 2.11: Mikrosertlik ölçümlerinin yapıldığı cihaz

2.2.6 Simüle vücut sıvısı incelemeleri

Biyomalzemelerin yüzeylerine yapılan koruyucu pasif filmlerin verimliliğinin belirlenmesinde korozyon deneyleri tek başına yeterli olmamaktadır. Çünkü bu deneyler belirli bir sıvı çözeltisinde belirli potansiyel fark değerleri uygulanarak malzemenin yüzeyinde belirli bir noktadan alınan ölçümler olduğundan, bir biyomalzemenin vücut sıvısının aşırı korozif ortamında elektrokimyasal açıdan nasıl davranacağına tam olarak ışık tutamamaktadır. Bu nedenle, biyomedikal uygulamalarda kullanılan metal alaşımlarının insan vücut sıvısıyla benzer bileşime sahip simüle edilmiş vücut sıvıları içerisinde belirli sürelerde bekletilip bu sürelerde sıvılardan örnekler alınarak malzemenin ortama salınan metal iyonlarının seviyelerinin belirlenmesiyle gerçeğe daha yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu çalışmada elektrokimyasal korozyon deneylerine ek olarak yüzeyi kaplanmamış ve kaplanmış numuneler, Kokubo'nun reçetesine göre hazırlanmış olan simüle edilmiş vücut sıvıları içerisinde, 37 °C sıcaklıkta 1 ay süre ile bekletilerek, 3. gün, 7. gün, 14. gün ve 28. günde sıvılardan örnekler alınarak alaşımdan ortama salınan Titanyum ve Tantal elementlerinin seviyeleri belirlenilmiştir [218]. 1 litrelik bir kap içerisinde hazırlanan simüle vücut sıvıları 8 ayrı plastik kap içerisine her bir kaptaki 50 ml olacak şekilde ayrılmıştır. Daha sonra bu plastik kaplar içerisine yüzeyi kaplanmamış numune ve kaplanmış numuneler ayrı ayrı kaplanmış yüzeyleri üstte gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Şekil 2.10' da hazırlanmış numunelerin görüntüsü verilmiştir. Hazırlanan numuneler sıcaklık kontrollü etüv fırınına yerleştirilerek 37 °C'de beklemeye alınmıştır. Her sıvı örnek alım periyodunda ayrı, kontrol numunesi alımı için bir plastik kap içerisinde hiçbir numune yerleştirilmeden aynı şartlarda muhafaza edilmiştir. Simüle

vücut sıvıları içerisinde bekletilmiş numunelerden sıvı örnekler alırken impüriteleri önlemek için metal enjektörler kullanılmamıştır. Sıvı örnek alımlarında her numuneden 2.5 ml tüplere üçer adet örnek alınarak standart sapma değeride belirlenilmiştir. Her ne kadar çalışmada kullanılan biyomalzemenin tüm bileşenleri sitotoksik olmasada bu analizler kullanım ömrüne etki eden bir faktör olarak malzemenin simüle edilmiş vücut sıvısı içerisindeki kararlılığını belirleyen bir faktördür. Numunelerden alınan örneklerdeki metal iyon seviyeleri İnönü Üniversitesi bilimsel ve teknolojik araştırma merkezinde bulunan KFGG marka indüktif çiftleşmiş plazma spektrometresinde ppm seviyesinde belirlenilmiştir.

2.2.7 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) incelemeleri

Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle Ti₁₃Nb₁₃Z alaşımı üzerine biriktirilen ince filmlerin topografyalarının incelenmesi amacıyla Fırat Üniversitesi Merkezi araştırma laboratuvarlarında bulunan PARK XE marka cihazda atomik kuvvet mikroskobu incelemeleri yapılmıştır. Altı farklı kaplama mimarisinde biriktirilen ince filmlerin ayrı ayrı film yapıları incelenilmiş, yüzey pürüzlülükleri belirlenilmiştir. Ayrıca pin-on-disk aşınma deneyi yapılan numunelerdeki aşınma derinliklerinin ölçümleri gerçekleştirilerek her bir kaplamanın aşınma dayanımı değerleri Archard aşınma yasasına göre hesaplanmıştır. İncelemelerin yapıldığı cihazın görüntüsü Şekil 2.12' de verilmiştir.



Şekil 2.12: İncelemelerin yapıldığı yapıldığı atomik kuvvet mikroskobu.

2.2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

SEM incelemeleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve teknolojik araştırmalar merkezinde bulunan LEO EVO LS 10 marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Ti13Nb13Zr alaşımı altlık mlalzeme üzerine biriktirilen ince filmlerin tane boyutu, mikroyapı incelemeleri, kalınlık ölçümleri değişik büyütme oranlarında yapılmıştır. En üst kaplama tabakası olan TaN ince filmdeki Ta ve N oranının hesaplanabilmesi EDX ölçümleri yapılmıştır. Aşınma deneyleri sonrasında meydana gelen aşınma izlerinin genişliği ve çizik deneylerinde meydana gelen hasarların analizi de yine SEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın görüntüsü Şekil 2.13' de verilmiştir.



Şekil 2.13: Mikroyapı incelemelerinin yapıldığı taramalı elektron mikroskobu.

2.2.9 X ışını kırınımı (XRD) incelemeleri

İnce filmlerde meydana gelen faz yapılarının belirlenebilmesi amacıyla $\lambda = 0.132 \text{ \AA}$ dalga boyunda $2\theta = 3-80^\circ$ dönme açısı aralığında $2.0^\circ \text{ dak}^{-1}$ derece tarama hızında X ışını kırınımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler Munzur Üniversitesi Teknolojik Araştırmalar merkezinde bulunan Rigaku marka XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deneylerden elde edilen grafikler kullanılarak ince filmlerde oluşan mikrofazların tespiti yapılmış olup kristal kafes yapıları Rietveld metoduna göre belirlenilmiştir. Şekil 2.14' de cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.14: Faz analizlerinin yapıldığı XRD cihazı.

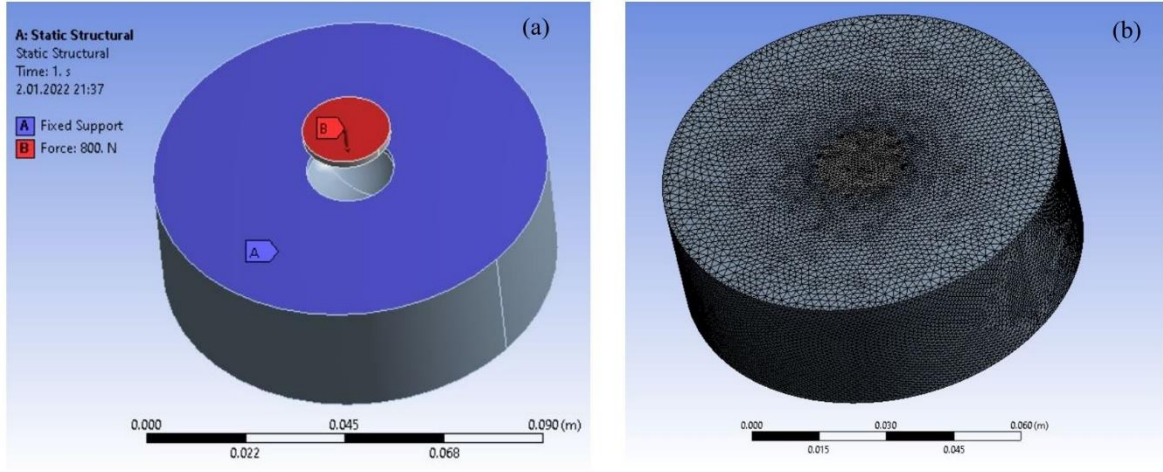
2.2.10 Serbest şekilli numunelerin yüzey kaplama işlemleri

Düz yüzeylere sahip Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımı üzerine altı farklı kaplama mimarisinde yapılan kaplamaların karakterizasyon deneyleri sonucunda aşınma, çizik ve metal iyon salınımı deney sonuçları açısından en iyi değerleri veren K6 kaplamasıyla, malzeme bölümünde imalatı yapılmış olan R14, R18 ve R22 eğrilik yarıçaplarına sahip 3 farklı numune yüzeyleri, düz yüzeye sahip K6 parametresinin aynı kaplama parametreleriyle aynı cihazda kaplanılmıştır.

2.2.11 Sonlu elemanlar yöntemiyle serbest şekilli yüzeye sahip numunelerin aşınma simülasyonu

Serbest şekilli yüzeye sahip Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımı numuneler ile karşıt bileşen olarak UHMWPE bileşen Solidworks 2016 programında modellendikten sonra montaj ilişkileri tanımlanılmıştır. Daha sonra ANSYS 2019 programının statik yapısal arayüzüne (Static Structural interface) aktarılan serbest şekilli yüzeylere çok tabakalı kaplama işlemi yapılmıştır. Modele öncelikle 10 µm ölçülerinde genel meshleme işlemi yapıldıktan sonra, daha hassas sonuçlar elde edilmesi için kontak noktasına ayrıca özel meshleme işlemi yapılmıştır. Meshlenmiş ve sabitlenmiş modelin ekran görüntüsü aşağıda Şekil 2.15’ de verilmiştir. Statik analizler yapılırken serbest şekilli Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımından UHMWPE bileşene y ekseninde 800 N’luk statik yük uygulanmıştır. Bu yük değeri ISO 14242-2 standartına uygun olması için seçilmiştir. Statik analizler eşdeğer gerilme, eşdeğer gerinme

ve toplam deformasyon sonuçlarıyla değerlendirilerek kaplamaların bu değerlere etkisi araştırılmıştır.



Şekil 2.15: Modelin kuvvet uygulanmış (a) ve meshlenmiş ekran görüntüsü (b).

2.2.12 Serbest şekilli numunelerin aşınma deneyleri

Serbest şekilli numunelere, yüzeylerinin eğriselliğinden kaynaklı olarak klasik aşınma testleri prosedürleri uygulanamaz. Bu nedenle üç farklı eğriselliğe sahip yüzeyleri Ti/TiN/TiC/TiCN/TaN çoklu tabakasıyla kaplanmış olan numunelere ve kaplamaların aşınma dayanımına etkilerinin objektif olarak değerlendirilebilmesi için aynı eğrisellikte kaplanmamış numunelere torna tezgahı üzerinde tasarlanan bir aşınma deneyi yapılmıştır. Aşınma deneylerinde karşıt malzeme olarak ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşen kullanılmıştır. UHMWPE bileşen OTTOMAN GRUP İmplant AŞ. imalathanesinde 5 eksenli CNC tezgahında , metal alaşımı numune ile aynı eğriselliğe sahip şekilde numunenin tam oturmasını sağlayacak biçimde bir yuva şeklinde işlenmiştir. Şekil 2.16' da serbest şekilli numune ve oyuk şeklinde işlenmiş karşıt bileşen UHMWPE birlikte verilmiştir.



Şekil 2.16: Aşınma deneyi için tasarlanmış UHMWPE bileşen ve serbest şekilli numune.

Aşınma deneyinde UHMWPE bileşen torna tezgahının aynasına bağlanılmış, serbest şekilli numune ise arkasına bir vida dişi açılarak tornanın gezer puntasına vidalı bağlantı yapılmıştır. Aşınma deneyleri esnasında uygulanan kuvvetin kontrollü uygulanabilmesi amacıyla sisteme bir dinamometre eklenmiştir. Ti13Nb13Zr alaşımının hem kaplanmamış halde hem de yüzeyi kaplanmış halde UHMWPE karşıt bileşenle yapılan aşınma deneyleri özel olarak tasarlanmış bir hazne içerisinde simüle edilmiş vücut sıvısı ortamında gerçekleştirilmiştir. Böylece ortopedik eklem implantlarında kullanılabilirliğinin artırılması amacıyla uygun bir aşınma deneyi sistemi tasarlanmıştır. Deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 2.17’ de görülebilmektedir.

Kuvvet uygulamaya başlamadan önce, birbirine temas haline getirilerek sıfırlanan aşınma bileşenlerine, gezer puntanın ileri hareketinin kontrolüyle 800 N kuvvet uygulanmıştır. Aynanın dönme devir sayısı 105 dev/dak olarak ayarlanılmış olup her 10^6 çevrimde UHMWPE bileşen sökülerek hassas terazide ağırlığı ölçülerek ağırlık kaybından aşınma oranı hesaplanmıştır. Ayrıca yine her 10^6 çevrimde bir simüle edilmiş vücut sıvısı yenilenerek oluşan aşınma partiküllerinin üçüncü gövde görevi görerek daha fazla aşınmaya neden olması engellenmiştir. Aşınma deneyleri biyomedikal alanda kullanılan ortopedik eklem implantlarının simülatörlerde aşınma deneylerinde istenen standart minimum değer olan 5×10^6 çevrim sayısında gerçekleştirilmiştir. UHMWPE bileşende meydana gelen aşınmalar kaydedilip aşınma grafikleri oluşturulmuştur. Ti13Nb13Zr

alaşımı numunelerin yüzeylerinde meydana gelen aşınmaların analizleri ise; SEM cihazında görüntü alma yoluyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ANSYS analizleri sonucunda elde edilen aşınma analizlerinin sonuçlarıyla gerçek aşınma deneyinden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.17: Aşınma deneyi sistemi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

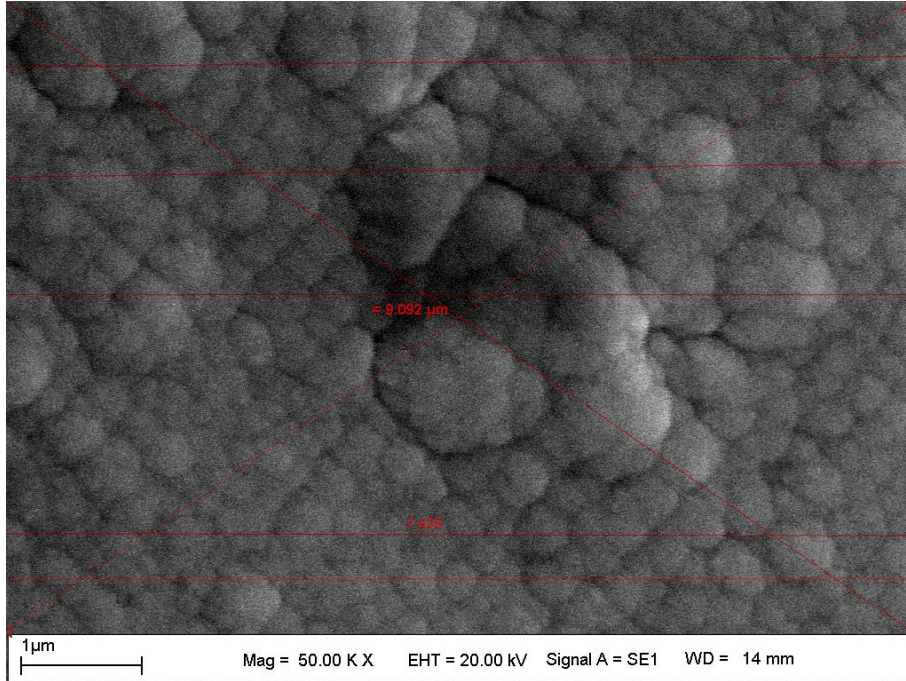
3.1 Kaplamaların Mikroyapısı

Ti13Nb13Zr altlık malzeme üzerine biriktirilen ince filmlerin mikroyapısal özellikleri ve kalınlıklarının belirlenebilmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 3.1 'de K1 kaplaması yüzeyinden 50.000 X büyütmede alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Ortalama tane boyutu hesaplaması kesişim metodu kullanılarak yapılmıştır. Şekil üzerinde 2 tane köşegen ve 5 tane yatay çizgi çizilerek uzunlukları ölçülmüş ve her bir çizginin tane sınırlarını kestiği noktalar sayılmıştır. Daha sonra ortalama tane boyutu aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır.

$$l = \frac{L_T}{P} \quad (1.1)$$

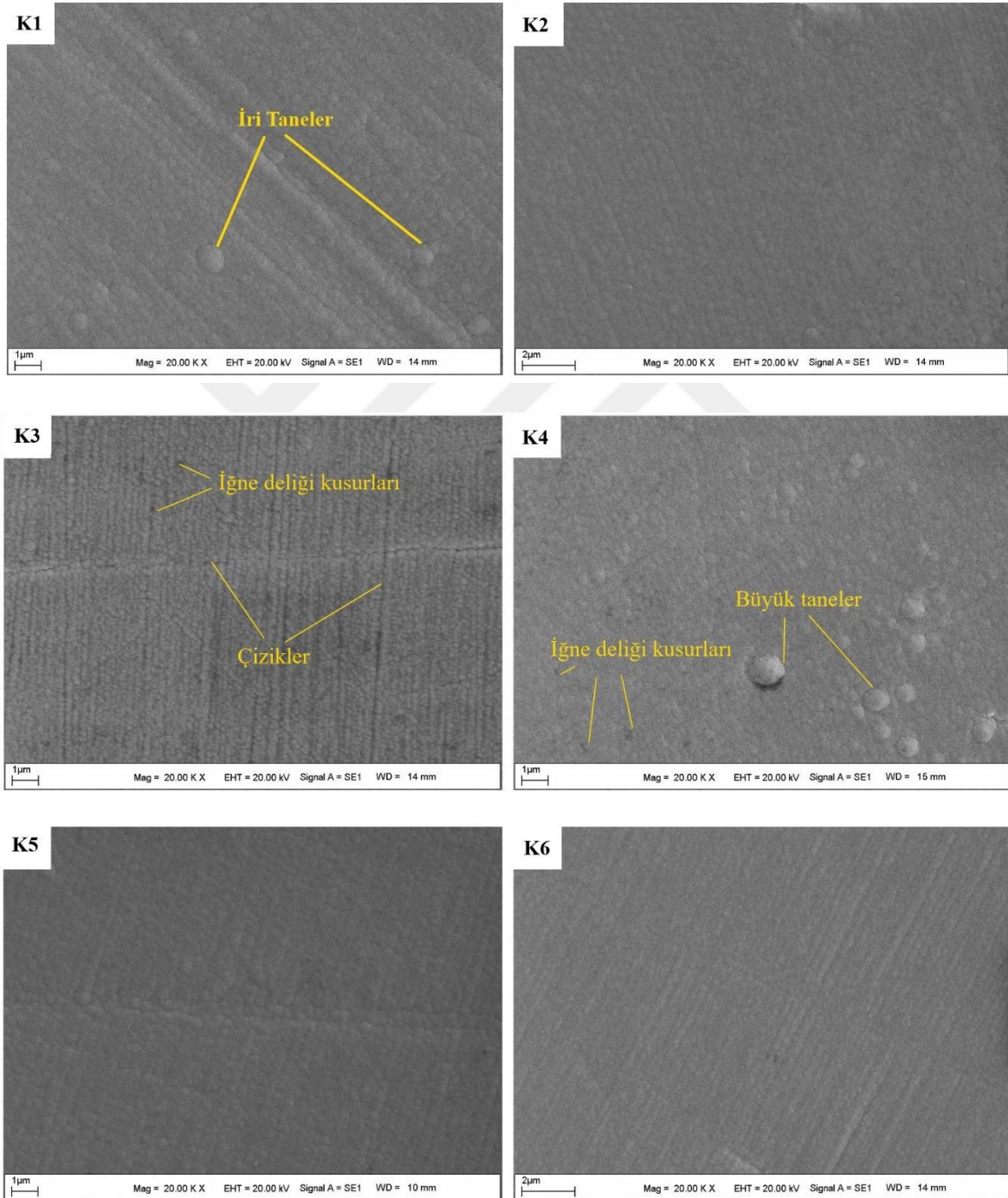
Burada l ortalama tane boyutunu, L_T çizgilerin toplam uzunluğunu ve P çizgilerin kestiği toplam tane sınırını göstermektedir. Buna göre ortalama tane boyutu;

$$l = \frac{47,896}{179} = 0.267 \mu m \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$



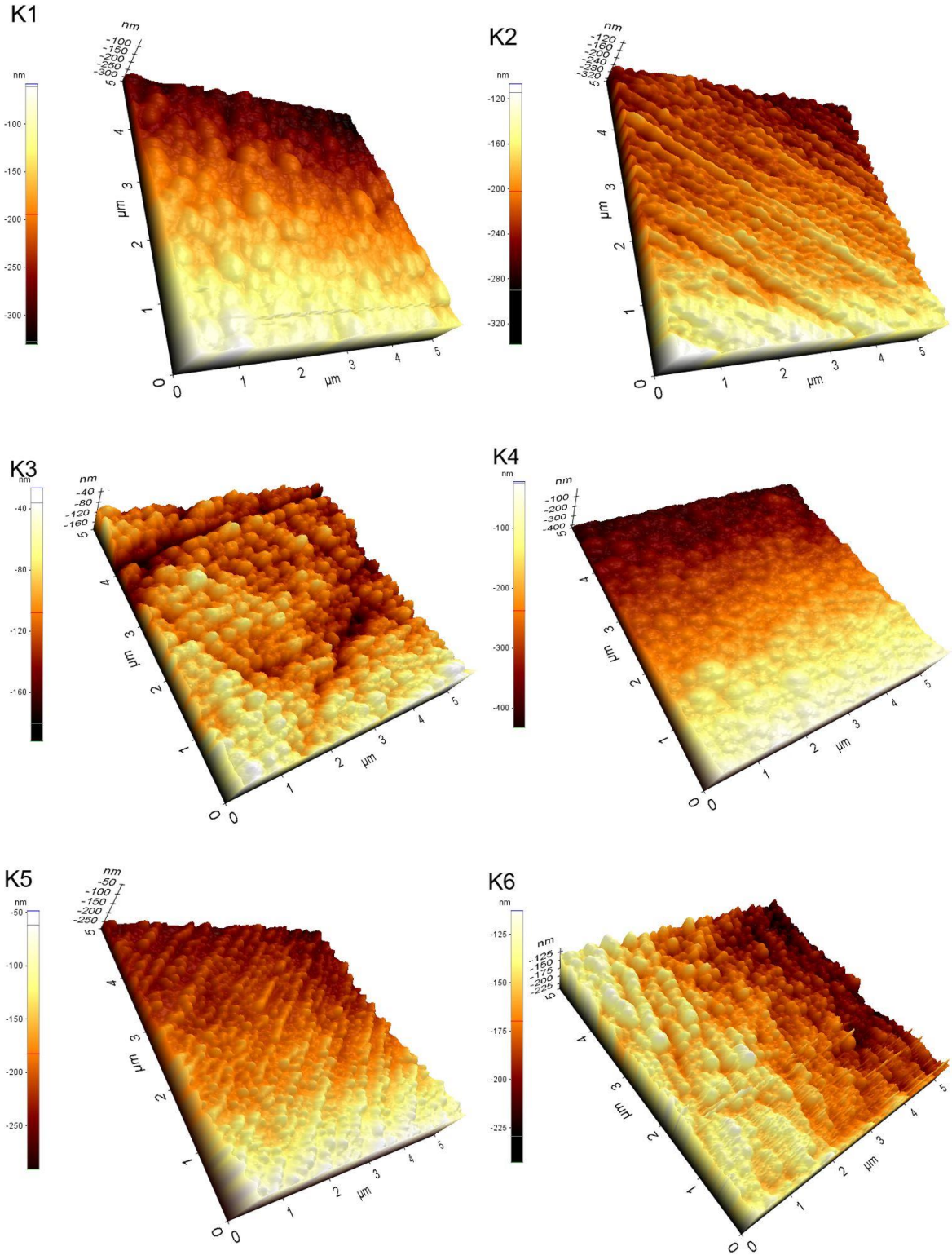
Şekil 3.1: K1 kaplamasının SEM görüntüsü.

Tüm kaplama yüzeylerinden 20.000 x büyütmede alınan SEM görüntüleri Şekil 3.2.' de verilmiş olup, TaN ince filmlerin tüm kaplamalarda yüzeye çoğunlukla homojen bir şekilde biriktirildiği görülebilmektedir. Yüksek enerjili argon gazının Ta hedefe çarptırılmasıyla saçılan Ta atomlarının kapalı alan dengesiz sıçratma tekniğiyle yoğun ve homojen bir plazma oluşturduğu kaplama yüzeylerinde homojen yapıda ince film birikimini sağladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.2: Kaplamaların 20.000 X büyütmede alınan SEM görüntüleri.

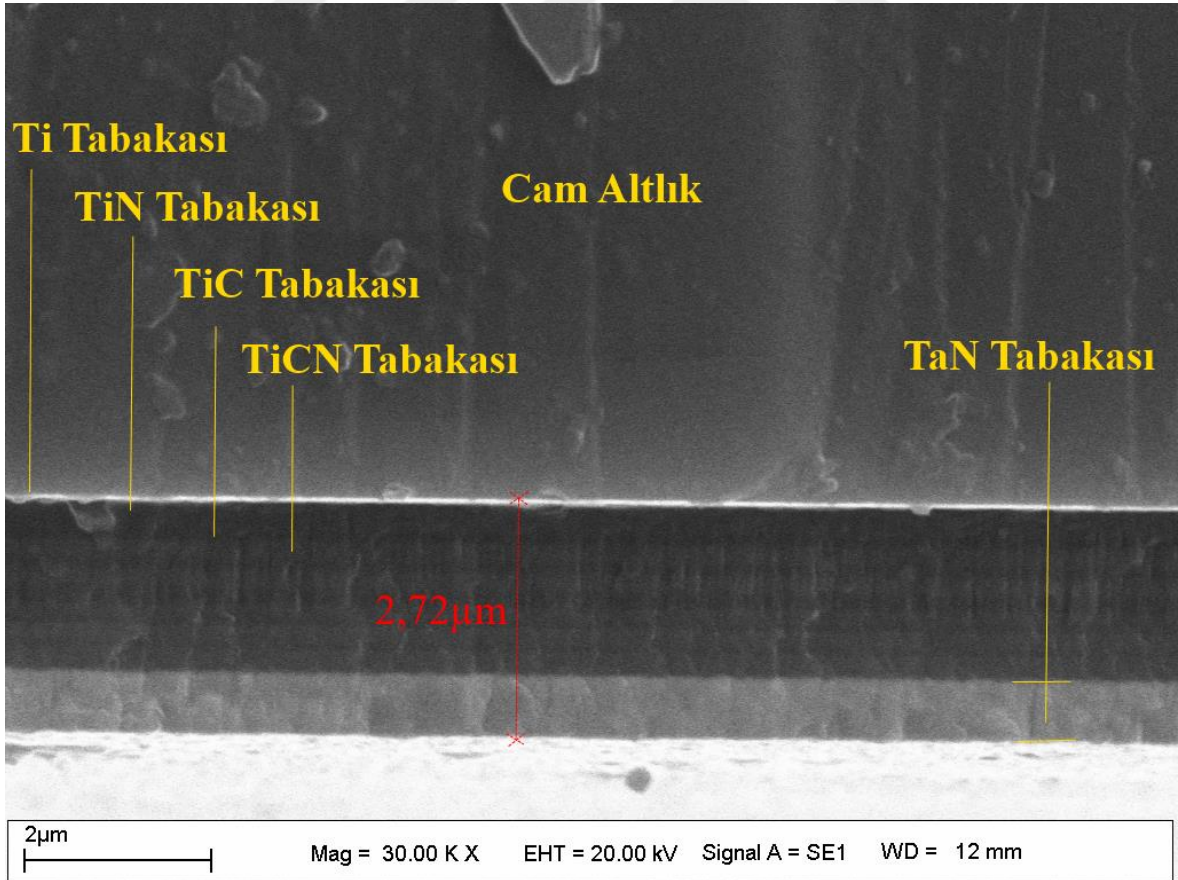
Görüntüler incelendiğinde K1 ve K4 kaplama yüzeylerinde homojen tane büyüklüğüyle beraber az sayıda iri tanelerin varlığı görülmektedir. Yine K3 ve K4 kaplama yüzeylerinde iğne deliği kusurlarında tespit edilmiştir. K1 ve K4 kaplamalarında belirgin olmayan ancak diğer kaplama yüzeylerinde belirgin bir şekilde görülen tanelerin çizgiler boyunca birikmiş olması, yüzey parlatma işlemleri esnasında oluşan mikro çiziklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çiziklerin derinliği biriktirilen ince filmlerin toplam kalınlığından daha fazla olduğundan en üst tabaka olan TaN tabakasında da varlığını göstermişlerdir. K1 ve K4 numunelerinde ise bu çizikler ya hiç olmadığı yada TaN tabakasından önce biriktirilen filmlerin kalınlığından daha düşük derinliğe sahip oldukları düşünülmektedir. Tüm kaplamaların görüntüleri birlikte ele alındığında ise K2 ve K6 kaplamalarının en homojen yapıda ve en küçük tane boyutuna sahip oldukları görülmektedir. Biriktirilen ince filmlerin AFM görüntüleri Şekil 3.3.' de verilmiş olup, K1 ve K4 numunelerinin homojen bir yapıda olduğu, yüzeyde tanelerin yükseklikleri arasında belirgin farklar olmadığı tespit edilmiştir. K2 ve K5 kaplamalarının AFM görüntülerinde tanelerin birbirine paralel çizgiler boyunca yükselen sütunsal yapılardan oluştuğu görülmektedir. K1 kaplaması yüzeyinde ise daha büyük küresel taneler halinde homojen bir yapı görülmektedir. K4 kaplamasında K1 kaplamasına benzer şekilde homojen küresel tanelerden oluşmaktadır ve SEM görüntülerinde olduğu gibi çizgisel bir tane dizilimi olmadığı anlaşılmaktadır. K6 kaplamasının görüntüsü incelendiğinde ise ince filmlerin küresele yakın taneler halinde sıkı sütunsal yapıda biriktiği görülebilmektedir.



Şekil 3.3: Biriktirilen ince filmlerin AFM görüntüleri.

Kaplamaların kalınlık analizlerinin yapılabilmesi amacıyla cam altlıklar üzerine biriktirilen ince filmlerin kesit görüntüleri SEM ‘ de alınmıştır. Şekil 3.4’ de cam altlık üzerine biriktirilen K6 kaplamasının kesitinden alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntü incelendiğinde, biriktirilen ince filmlerin sütunsal yapıda ve homojen bir şekilde

biriktirildiği görülebilmektedir. En üst tabaka olan TaN tabakasının hemen altında TiCN tabakası, onun altında TiC tabakası, ardından TiN tabakası ve en alt tabaka olan Titanyum adhezyon tabakası belirgin biçimde, görülebilmektedir. Kalınlık değerleri bu görüntülerden elde edildiğinden yaklaşık değerler olarak verilmiştir. Doğru akım darbeleri kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle biriktirilen filmlerde biriktirme süreleri ve kaplama parametreleri aynı olmasına rağmen aynı kalınlıklar elde edilememesi, hedef malzemeden sıçratılan atomların altlık malzeme üzerine birikimi sırasında meydana gelen çeşitli fiziksel reaksiyonlarla ilgilidir. Burada altlık malzeme yüzeylerinin kaplama prosesine hazırlanması sırasında tamamen aynı yüzey pürüzlülüğü ve topoğrafya sahip olmaması önemli bir etken iken, filmlerin biriktirilmesi sırasında meydana gelen difüzyon mekanizmalarının farklılığıda diğer bir önemli etkidir. Fiziksel buhar biriktirme metoduyla yapılan ince film kaplamalarında bu nedenle esas kaplama tabakalarından önce, alaşıma difüzyon kabiliyeti yüksek olan genellikle alaşımın esas bileşenini içeren ince bir adhezyon tabakası kaplanılmaktadır. Daha sonra farklı bileşenlere sahip olan kaplama tabakaları bu adhezyon tabakasının üzerine biriktirilmektedir.



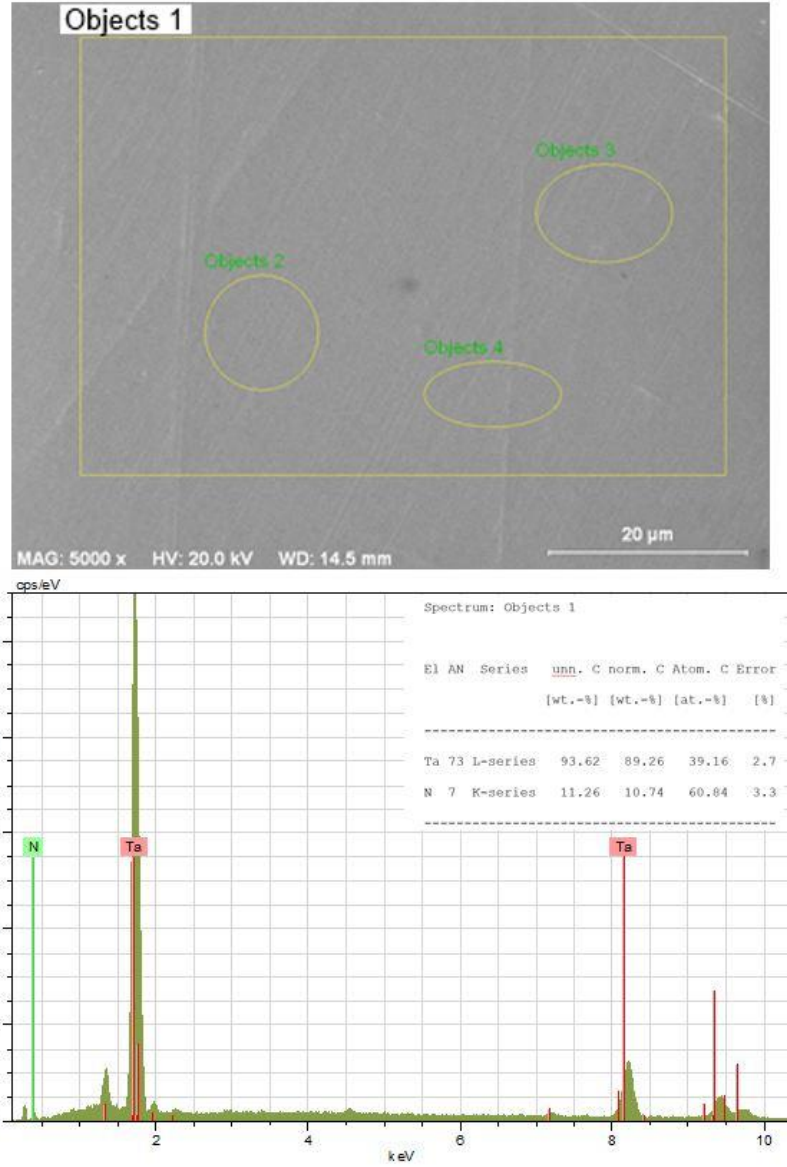
Şekil 3.4: K6 kaplamanın SEM kesit görüntüsü.

Analizler sonucunda ölçülen yaklaşık kalınlık değerleri Çizelge 3.1’ de verilmiş olup, tüm numunelerde ince filmlerin altlık malzemeye adheyonu için biriktirilen Titanyum adhezyon tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 75 nm ölçülmüştür. Yine tüm filmlerde en üst tabaka olan TaN tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 700 nm olduğu tespit edilmiştir. K1, K2 ve K3 tabakalarında farklı kombinasyonda tekrar eden ara tabakalar olarak biriktirilen TiN, TiC ve TiCN tabakalarının kalınlıkları sırasıyla yaklaşık olarak 145 nm, 155 nm ve 235 nm olarak ölçülmüştür. Buna göre sırasıyla K1, K2 ve K3 ince filmlerinin toplam kalınlıkları yaklaşık olarak 2,36 µm, 2,41 µm ve 2,54 µm olarak hesaplanılmıştır. K1, K2 ve K3 kaplamalarıyla aynı kaplama mimarisine sahip ancak tekrar eden ara tabaka sayısının iki katına çıkarıldığı K4, K5 ve K6 kaplamalarının kalınlık değerleri ise sırasıyla 2,45 µm, 2,52 µm ve 2,72 µm olarak ölçülmüştür. Tekrar eden ara tabaka sayısı iki katına çıkarılmasına rağmen kalınlıkların birbirine yaklaşık değerlerde olması her bir ince filmin biriktirme sürelerinin yarıya indirilmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.1: Kaplamaların yaklaşık toplam kalınlık değerleri.

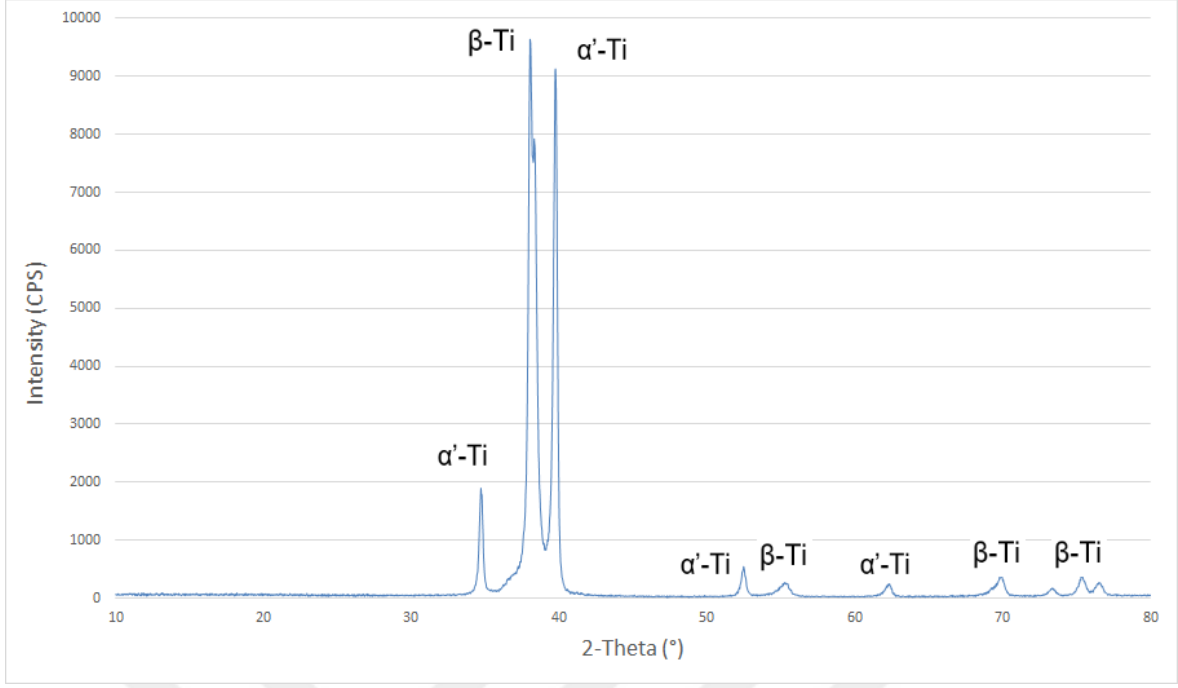
Kaplama	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Kalınlık (µm)	2,36	2,41	2,54	2,45	2,52	2,72

Tüm numuneler üzerine biriktirilen ince filmler aynı kaplama parametreleriyle yapıldığından TaN ince film tabakasındaki Tantal ve Azot oranlarının belirlenebilmesi amacıyla yalnızca bir numune yüzeyinde bölgesel EDX analizi yapılmıştır. 4 farklı bölgede alınan EDX analizleri sonucunda ağırlıkça ortalama %89,26 oranında Tantal ve %10,74 oranında Azot olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.5’ de EDX analizi yapılan bölgeler ve bu bölgelerden 1. bölgede ölçülen spektrum değerleri verilmiştir.



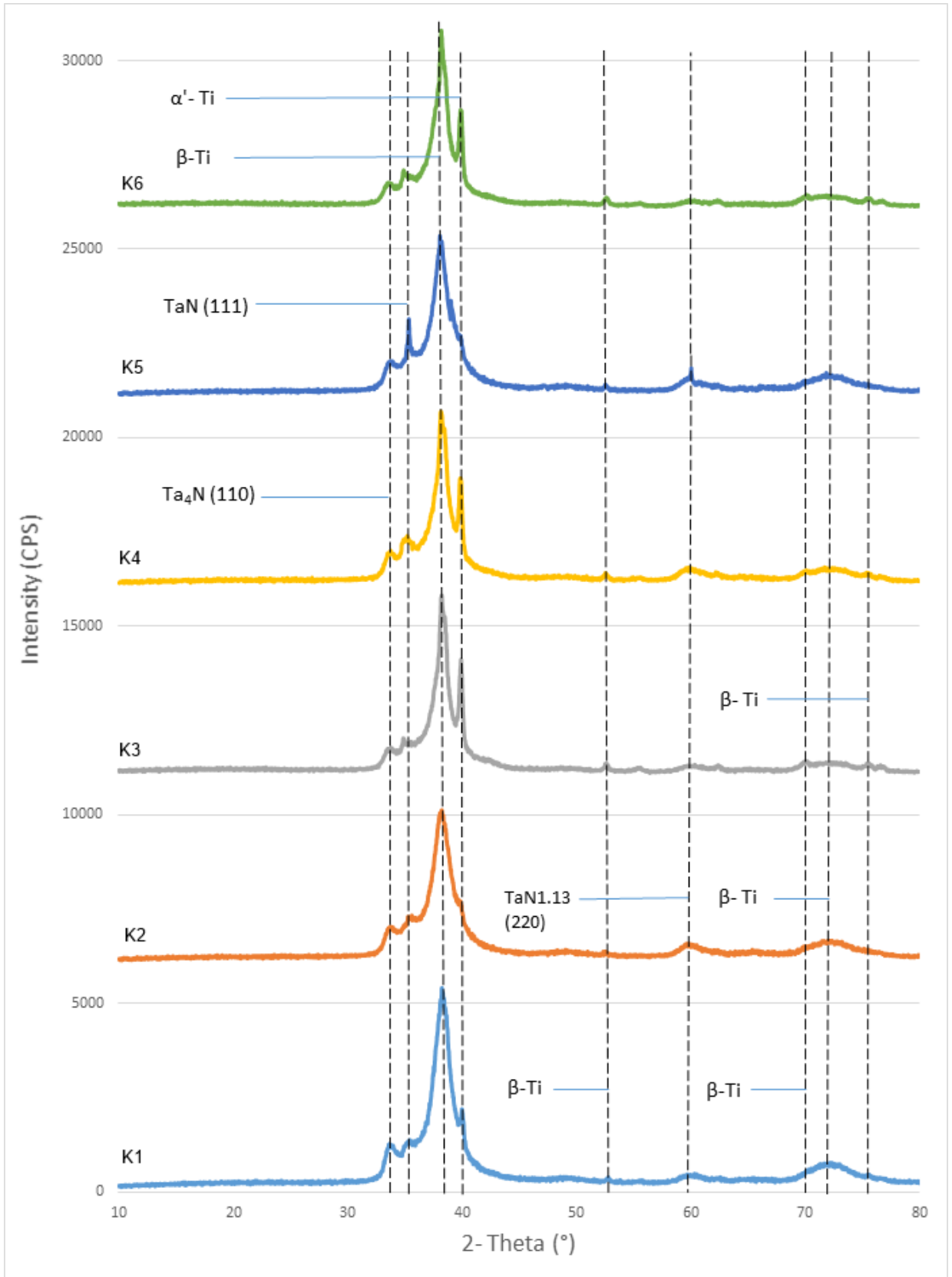
Şekil 3.5: K1 numunesi yüzeyinden alınan EDX analizi spektrumu.

Ti13Nb13Zr altlık malzeme üzerine kapalı manyetik alanda dengesiz sıçratma tekniğiyle biriktirilen ince filmlerde meydana gelen fazların belirlenebilmesi amacıyla X ışını kırınımı analizleri yapılmıştır. Şekil 3.6' da yüzeyi kaplanmamış K0 numunesinin XRD analizi sonuçları verilmiştir. Hegzagonal sıkı paket yapıda olan saf titanyuma bir beta stabilizör olan niyobyum elementinin ilavesiyle hacim merkezli kübik yapıda beta fazına dönüşmüştür. XRD analizi sonucunda beta titanyum alaşımı olan Ti13Nb13Zr alaşımında α' ve β titanyum fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Ti13Nb13Zr alaşımının yapısında β fazının oransal olarak daha fazla olmasıyla beraber α' fazlarının da içermesi normaldir. Numuneler herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulmadığından XRD analizi sonucunda yapıda tespit edilen fazların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [219-221].



Şekil 3.6: Yüzeyi kaplanmamış K0 numunesinin XRD analizi sonuçları.

Şekil 3.7 'de tüm numunelerin XRD faz analizi sonuçları birlikte verilmiştir. Biriktirilen filmlerin çok ince olması nedeniyle altlık malzemede mevcut fazların bazılarının tüm numunelerde pik yaptığı görülmüştür. Ortorombik taban merkezli yapıda, (110) düzleminde Ta_4N fazı tüm numunelerde $2\theta = 33.7^\circ$ 'de yaklaşık olarak aynı pik seviyelerinde tespit edilmiştir. $2\theta = 34.4^\circ$ 'de ise yüzey merkezli kübik yapıda, (111) düzleminde TaN fazının mevcut olduğu görülmüştür. Bu faz tüm numunelerde mevcut olmakla beraber K5 kaplamasında daha yüksek bir pik yaptığı görülebilmektedir. Yine tüm numunelerde $2\theta = 60.02^\circ$ 'de yüzey merkezli kübik yapıda, (220) düzleminde $TaN_{1.13}$ fazı tespit edilmiştir. Bu fazda K5 numunesinde diğer numunelere oranla daha yüksek bir pik yaptığı görülebilmektedir. Tüm numunelerin yüzeylerinin en üst tabakasında biriktirilen TaN ince filmlerin kaplama proses parametreleri aynı olduğundan yapılarında farklı fazlara rastlanılmadığı anlaşılmaktadır. Bu bulgu kaplama prosesinde oluşturulan plazmanın homojen bir yapıda olduğunu ve altlık malzeme üzerine birikmesi esnasında da homojen yapısını büyük oranda koruduğunun bir göstergesidir. Bu durum kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle oluşturulan plazmanın yoğun ve homojen bir yapıda olmasının sonucu olarak açıklanabilir.



Şekil 3.7: Yüzeyi kaplanmış numunelerin XRD analizi sonuçları.

3.2 Mikrosertlik ve Yüzey Pürüzlülüğü

Kaplanmamış ve altı farklı kaplama mimarisiyle kaplanılmış olan numunelerin yüzeylerinde on farklı noktadan yapılarak ortalaması alınan sertlik değerleri Çizelge 3.2’ de verilmiştir. Yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımı numunenin mikro sertlik değeri 444,60 Vickers olarak hesaplanılmıştır. TiN/TiCN ara tabakalarına sahip 10 tabakalı kaplama yapılmış K1 numunesinin mikrosertlik değeri 870,94 V olarak ölçülmüş olup bu değer yüzeyi kaplanmamış numunenin yaklaşık 2 katı kadardır. K1 numunesiyle aynı tabaka sayısına sahip ancak ara tabaka olarak TiC/TiCN biriktirilmiş K2 kaplamasının mikrosertlik değeri 989,50 V olarak ölçülmüştür. Aynı kaplama parametrelerine ve yaklaşık olarak aynı kaplama kalınlıklarına sahip bu numunelerde ara tabakada TiN yerine TiC kullanımının mikrosertlik değerini artırdığı anlaşılmaktadır. Bu durum TiC tabakasının TiN tabakasına göre daha yüksek mikrosertliğe ve elastikiyet modülüne sahip olmasıyla ilişkilidir. C atomu titanyum kafes yapısında N atomuna göre daha fazla çarpılmaya neden olduğundan daha yüksek mikrosertlik değeri elde edilmiştir. Ara tabakalarda TiN/TiC/TiCN kullanılarak biriktirilen 11 tabakalı K3 kaplamasında ise sertlik değeri 1212,90 V olarak ölçülmüştür. Bu üç kaplama mimarisi kendi içerisinde değerlendirildiğinde yaklaşık olarak aynı kaplama kalınlıklarında ara tabaka olarak TiN/TiC/TiCN kullanımının kaplamada en yüksek sertlik değerini verdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.2: Kaplamaların mikrosertlik değerleri.

Numune	K0	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Mikrosertlik (Vickers)	444,60	880,94	989,50	1212,90	1108,03	1212,5	1394,5

K1 kaplamasıyla aynı kaplama mimarisine sahip ancak TiN/TiCN ara tabaka sayısı 8 olan K4 numunesinde mikrosertlik değeri 1108,03 V olarak ölçülmüştür. Artan tabaka sayısı ile beraber mikrosertlik değerinin 227 V arttığı tespit edilmiştir. Tabaka sayısının artmasıyla kaplama ara yüzeylerindeki artık gerilmelerin azalması bu sonucun elde edilmesine neden olmuştur. Bu durumun kaplama mimarisinin değişmediği, her bir tabakanın biriktirme sürelerinin yarıya indirilerek ve ara tabaka sayılarının 2 katına çıkarıldığı K5, K6 kaplamalarının mikro sertlik sonuçlarında da aynı şekilde olduğu görülmektedir. Yaklaşık olarak aynı kaplama kalınlığına sahip iken ara tabaka sayısının iki

katına çıkarılmasının kaplama mikrosertlik değerlerini belirgin biçimde artırdığı görülmektedir [222-224].

İnce film kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerleri filmlerin aşınma özellikleri açısından önemli bir parametredir. Biyomedikal eklem implantlarında birbiri temaslı halde karşılıklı çalışan parçaların arasında vücut sıvısı ince bir film tabakası oluşturarak yağlayıcı vazifesi görmektedir. Burada kullanılan metal malzemelerde pürüzlülük değerleri genellikle 15-70 nm arasında olmaktadır [100]. Metal malzemelerin pürüzlülük değerlerinin yüksek olması durumunda yağlayıcı film tabakası işlevini tam olarak görmemekte ve bunun sonucunda metal malzeme ile karşıt malzeme arasında direk temas meydana gelmektedir. Bu nedenle eklem implantlarında yk-yataklama elemanı olarak kullanılan biyomalzemelerde yüzey pürüzlülük değerleri ISO 7206-2 ‘ de belirtildiği üzere metaller için $Ra < 0,05 \mu m$ ve seramikler için $Ra < 0,02 \mu m$ olarak belirlenilmiştir [42]. Çalışmada altlık malzeme olarak kullanılan Ti13Nb13Zr alaşımı üzerine biriktirilen ince filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri atomik kuvvet mikroskobunda belirlenilmiştir. Yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımı numunenin ve kaplanmış numunelerin Ra ortalama yüzey pürüzlülük değerleri izelge 3.3‘ de verilmiştir. Yüzeyi kaplanılmamış olan K0 numunesinde yüzey pürüzlülük değeri 55 nm olarak ölçülmüş olup, kaplanmış numunelerin tümünde bu değerin altında sonuçlar elde edilmiştir. En düşük yüzey pürüzlülüğü değeri ise 20 tabakalı kaplanmış K6 numunesinde elde edilmiştir. Kaplama tabaka sayısının artmasıyla herbir yeni kaplama tabakasının biriktirilmesi sırasında önceki tabakaların mikroyapısında bulunan boşlukların daha da dolmasıyla beraber bu sonucun elde edildiği anlaşılmaktadır. Standartlarda metal malzeme ve seramik malzeme için maksimum Ra değerleri verilmiş olmasına rağmen ince film kaplamalar için bir standart değer belirlenilmemiştir. Kaplama kalınlıklarının oldukça ince olduğu gözönüne alınırsa, çalışmada kullanılan numunelerin ortopedik eklem implantı olarak kullanıma uygunluğu açısından tüm kaplamalar başarılı sayılabilir. Ancak günlük hareketler esnasında eklemler arasında meydana gelen yağlayıcı film tabakasının kalınlığının değiştiği, ince film yüzeylerinde elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerleri K4, K5 ve K6 numuneleri için ortopedik eklem implantlarında kullanım için standartlara uygun değerler olduğu grlmştir. Diğer üç kaplama yüzey pürüzlülüğü değerlerinin ise seramik implant malzemesi için belirlenen 20 nm‘den büyük ancak metal alaşımı implant malzemeleri için belirlenen 50 nm‘den kk olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.3: Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.

Numune	K0	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Ra (nm)	55,862	25,219	23,458	24,250	20,862	19,208	18,170

3.3 Aşınma Deneyleri Sonuçları

Biyomedikal alanda ortopedik eklem implantlarında kullanılacak olan biyomalzemeler üzerine biriktirilen ince filmlerin aşınma özelliklerinin karakterizasyonu, filmlerin tribolojik özellikler açısından başarılarının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Karşıt aşındırıcı malzeme olarak 6.25 mm çapında alümina küre kullanılarak gerçekleştirilen pin-on-disk aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayıları, aşınma oranları ve aşınmış yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelenerek aşınma özellikleri belirlenmiştir. Numunelerin aşınma oranları, aşınmış yüzeylerdeki aşınma derinlikleri atomik kuvvet mikroskobunda, aşınma bantı genişlikleri ise SEM’ de belirlenerek aşağıdaki bağıntıyla hesaplanılmıştır:

$$W_r = \frac{V}{F_n \cdot S} \quad (1.2)$$

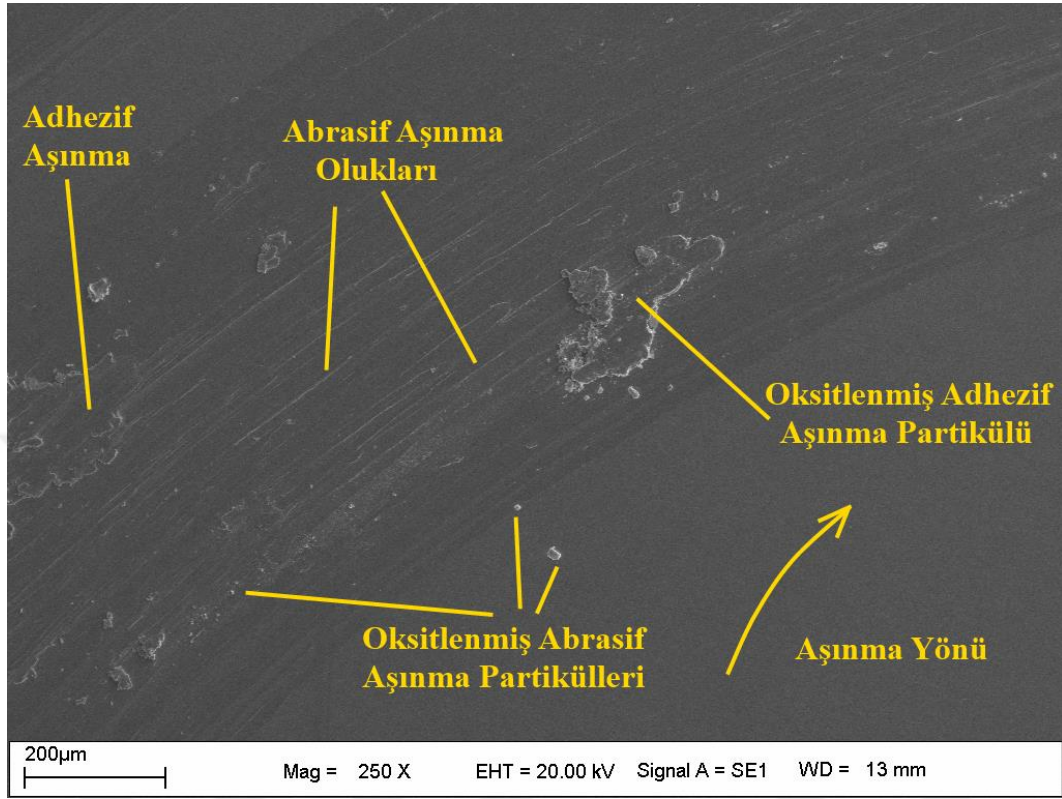
Burada W_r hesaplanılan aşınma oranını [mm^3/Nm], V aşınma hacimini [mm^3], S toplam kayma mesafesini [m], F_n ise uygulanan kuvveti [N] göstermektedir. Buna göre hesaplanılan aşınma oranları ve ball-on-disk deneyinden elde edilen ortalama sürtünme katsayıları Çizelge 3.4’ de verilmiştir.

Çizelge 3.4: Numunelerin sürtünme katsayıları ve aşınma oranları.

Numune	K0	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Sürtünme Katsayısı	0,508	0,199	0,152	0,163	0,146	0,166	0,128
Aşınma Oranı ($\times 10^{-7}$) [$\text{mm}^3/\text{N.m}$]	571	13,04	7,15	6,86	5,18	4,26	2,29

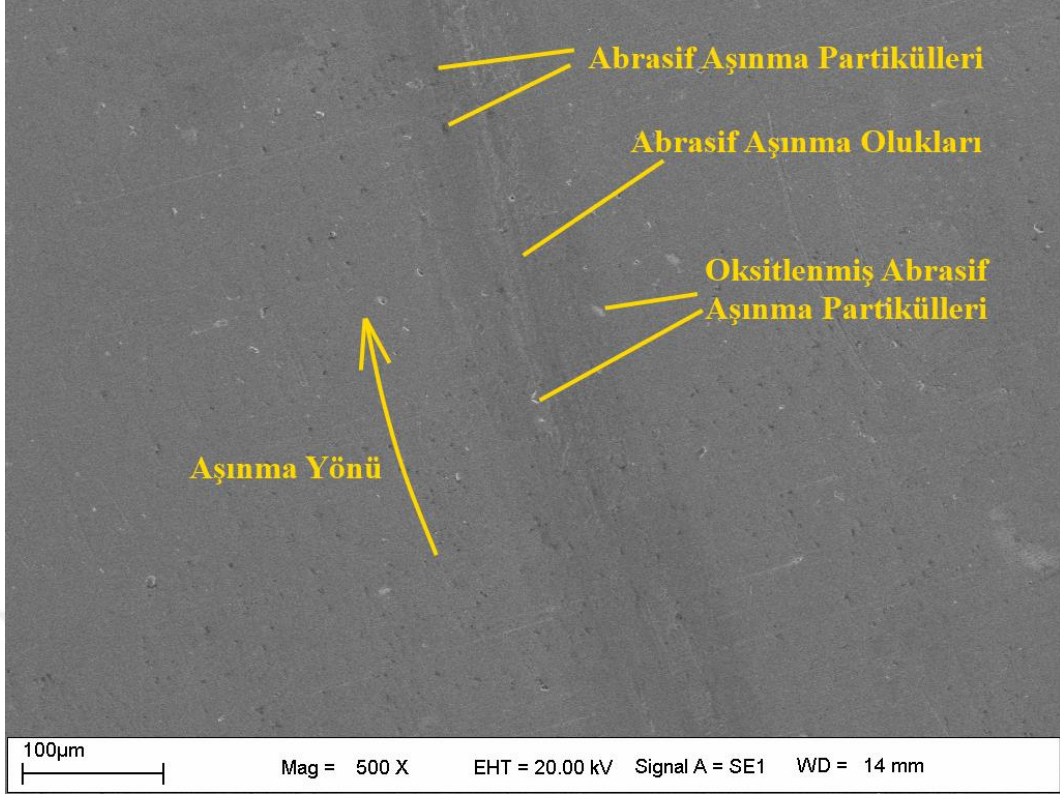
Şekil 3.8’de yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. Aşınma karakteri incelenildiğinde tek bir aşınma türünün baskın olmadığı, adhezif ve abrazif aşınmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir. Aşınma bölgesinin içinde ve dışında aşınma

partiküllerinin varlığı görülmekle birlikte adhezif aşınmaların büyük partiküller şeklinde meydana geldiği, abrasif aşınma oluklarında aşınma yönüne paralel oluklar şeklinde oluştuğu anlaşılmaktadır.



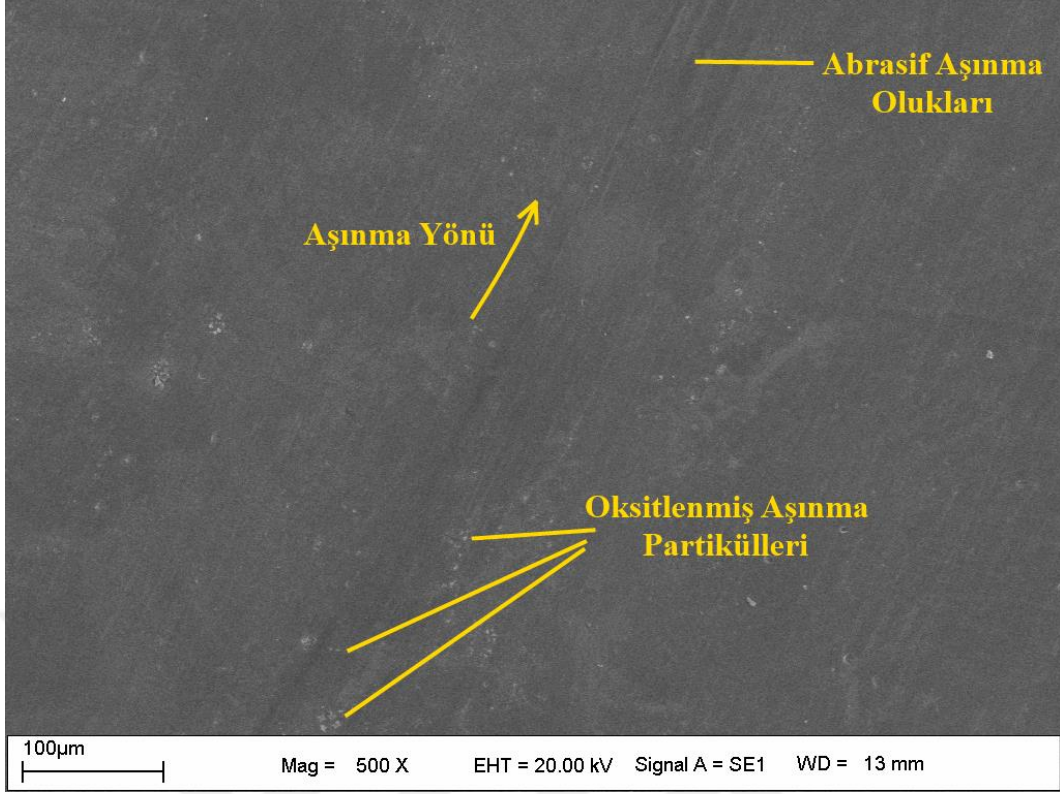
Şekil 3.8: Yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.

K1 kaplamasının aşınmış yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 3.9’ da verilmiştir. Ara tabaka olarak TiN/TiCN kullanılan toplam 10 tabakalı bu kaplamada aşınmanın genel karakteri abrasif aşınma olduğu şekilden açıkça anlaşılmaktadır. Aşınma bandı yüzeyi içinde ve dışında görülen beyaz noktaların deney sırasında meydana gelen oksitlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla beraber aşınma bandı içerisinde abrasif aşınma sonucu meydana gelen partiküllerin varlığıda tespit edilmiştir. Atomik kuvvet mikroskobuyla gerçekleştirilen aşınma bandı derinliği sonucunda bu bölgede ortalama derinlik değeri 488 nm olarak ölçülmüştür. Bu değerler kaplama kalınlığı gözönüne alındığında aşınmanın en üst tabaka olan TaN tabakası içerisinde kaldığını göstermektedir. Bu kaplama için aşınma deneyinde elde edilen sürtünme katsayısı 0,199 olup, aşınma oranı ise $13,04 \times 10^{-7}$ [mm³/Nm] olarak hesaplanılmıştır.



Şekil 3.9: K1 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.

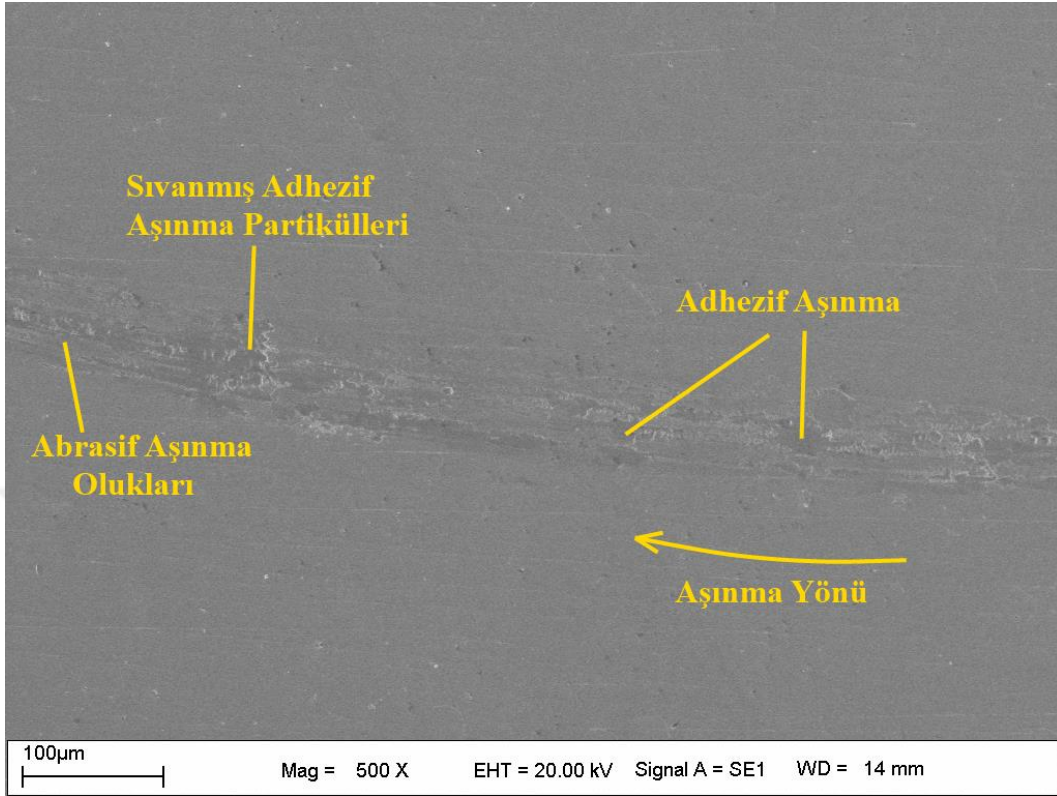
K1 kaplamasıyla aynı tabaka sayısında ancak ara tabaka olarak TiC/TiCN kullanılan K2 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 3.10’ da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde aşınma yönüne paralel olarak gelişmiş abrasif aşınma olukları belirgin biçimde görülmekte ve aşınmanın abrasif karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Aşınma bandı içerisinde oksitlenmiş aşınma partiküllerinin varlığı tespit edilmiştir. Yine bu kaplama yüzeyinde aşınma deneyi sırasında meydana gelmiş olan oksitlenmeler aşınma bandının dışında kalan bölgelerde gözlemlenmiştir. Aşınma bandı derinliği 506 nm olarak ölçülmüş olup bu aşınmada en üst tabaka olan TaN tabakası içerisinde kaldığı anlaşılmaktadır. Pin-on-disk deneyinden elde edilen sürtünme katsayısı 0,152 olup, kaplamanın aşınma oranı ise $7,15 \times 10^{-7}$ [mm^3/Nm] olarak hesaplanılmıştır.



Şekil 3.10: K2 kaplamasının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü

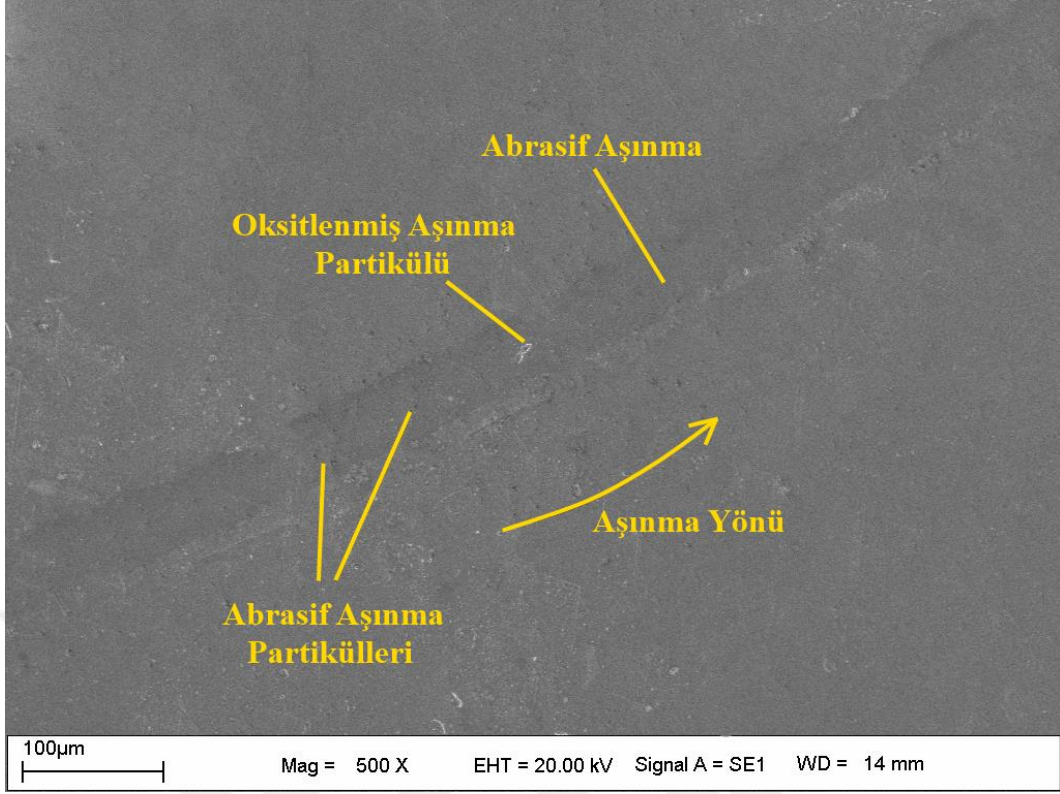
Şekil 3.11’ de K1 ve K2 kaplamalarından farklı olarak TiN/TiC/TiCN ara tabakalarının 3 defa tekrar edilerek biriktirilmesiyle toplam 11 tabakalı kaplama mimarisine sahip K3 numunesinin pin-on-disk deneyi sonrası aşınma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde aşınma karakterinin bir aşınma türünün baskın olduğu bir yapıda olmadığı görülmüştür. Belirgin abrasif aşınma oluklarıyla beraber farklı bölgelerde adhezif aşınmalarında meydana geldiği görülmektedir. Hem adhezif aşınma bölgelerinde hem de abrasif aşınma olukları içerisinde aşınma deneyleri sırasında meydana gelen oksitlenmeler şekilde açıkça görülebilmektedir. Özellikle adhezif aşınma bölgelerinde oksitlenmelerin meydana geldiği ve bu bölgelerde aşınmanın parçalanarak meydana geldiği anlaşılmaktadır. Parçalanma sonucunda meydana gelen bu aşınma partiküllerinin bazı bölgelerde yüzeye sıvama şeklinde yapıştığı görülebilmektedir. Aşınma bandının genişliğinin bazı bölgelerde daralıp genişlediği tespit edilmiş olup bu durum numunelerin yüzey kaplama işlemlerine hazırlanması sırasında yüzey parlatma aşamasında oluşan mikron seviyesinde ki eğimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Atomik kuvvet mikroskobu profilometresiyle alınan derinlik ölçümlerinde aşınma bandının ortalama derinliği 376 nm ölçülmüş olup, aşınmanın yalnızca kaplamanın en üst tabakası

olan TaN tabakası içerisinde kaldığı anlaşılmıştır. Kaplamanın sürtünme katsayısı 0,163 olarak ölçülmüş, aşınma oranı ise $6,86 \times 10^{-7}$ [mm^3/Nm] olarak hesaplanılmıştır.



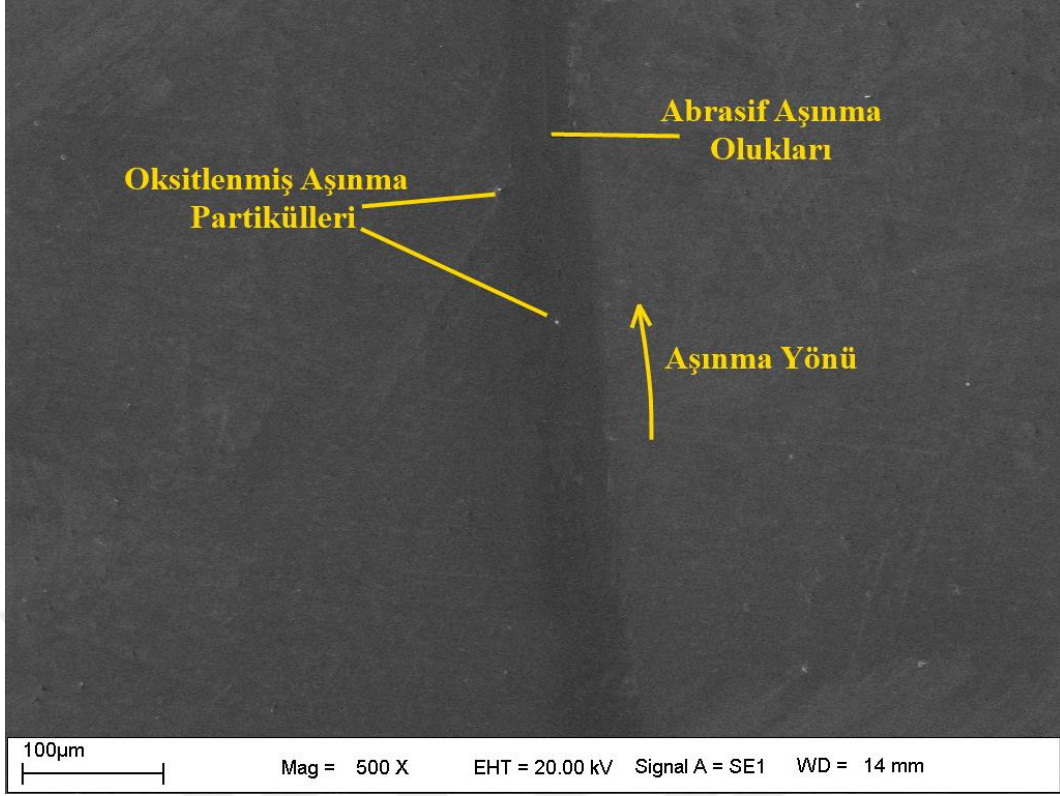
Şekil 3.11: K3 kaplamanının aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.

K1 kaplama modeliyle aynı mimariye sahip ancak tekrar eden ara tabaka sayısının iki katına çıkarıldığı K4 numunesine uygulanan aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.12’de verilmiştir. Bu kaplamanın aşınma deneyinden elde edilen görüntüler incelendiğinde aşınmanın abrasif karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Bununla beraber aşınma deneyi sırasında meydana gelen oksitlenmelerin aşınma bandı çizgisine paralel olduğu görülebilmektedir. Aşınma bandı içerisinde oksitlenmiş ve oksitlenmemiş abrasif aşınma partiküllerinin varlığı tespit edilmiştir. Aşınma bandı genişliğinin değişkenliği K3 numunesinde olduğu gibi numunelerin yüzey kaplama işlemlerine hazırlanılması sırasında yüzey parlatma aşamasında oluşan mikron seviyesinde ki eğimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplamanın aşınma deneyi sonrasında aşınma bandı içerisinden alınan derinlik ölçümlerinde elde edilen ortalama yüzey derinliği değeri ise 488 nm olarak ölçülmüştür. Bu kaplamanında aşınma deneyinde aşınmanın en üst tabaka olan TaN tabakası içinde kaldığı anlaşılmaktadır. Kaplamanın aşınma deneyinde elde edilen sürtünme katsayısı 0,166 olup, aşınma oranı ise $5,18 \times 10^{-7}$ [mm^3/Nm] olarak hesaplanılmıştır.



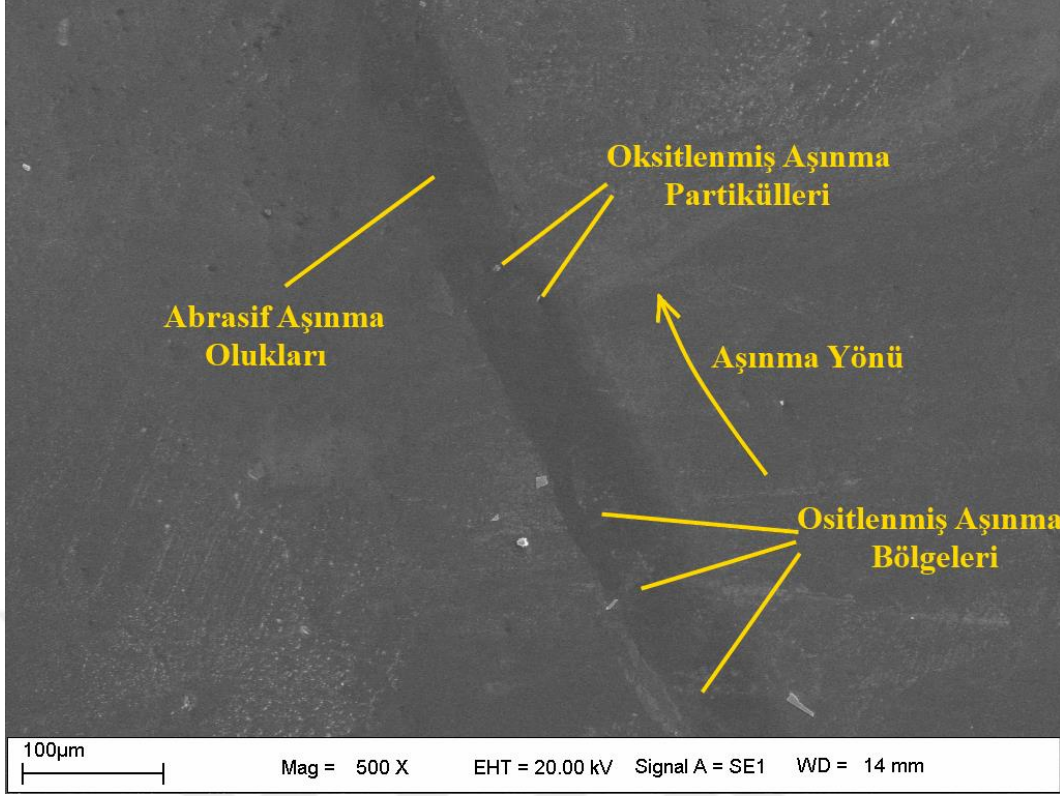
Şekil 3.12: K4 kaplamanın aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.

Şekil 3.13 ' de K5 kaplamanın aşınma deneyi sonrası aşınma bölgesinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelenildiğinde abrasif aşınma olukları belirgin biçimde görülmemesine rağmen adhezif aşınma görülmemesi aşınmanın abrasif karakterde olduğunu göstermektedir. Bu kaplamanın aşınma bandı genişliği 58.16 µm olarak ölçülmüş olup aşınma bandı genişliğinin diğer kaplamalara göre daha düzgün olduğu görülmektedir. Atomik kuvvet mikroskobuyla gerçekleştirilen derinlik ölçümlerinde elde edilen ortalama aşınma yüzey derinliği 376 nm olarak ölçülmüştür. Kaplamanın aşınma deneyinde elde edilen sürtünme katsayısı 0,146 olup, aşınma oranı ise $4,26 \times 10^{-7}$ [mm³/Nm] olarak hesaplanılmıştır.



Şekil 3.13: K5 kaplamanın aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.

Ara tabaka olarak K3 kaplamasıyla aynı mimariye sahip ancak toplamda 20 tabaklı K6 kaplamanın aşınma yüzeyinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.14 ' de verilmiş olup, bu kaplamanın aşınma deneylerinde de aşınmanın abrasif karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Belirgin abrasif aşınma oluklarının varlığıyla beraber aşınma deneyleri sırasında meydana gelen oksitlenmeler şekilde açıkça görülebilmektedir. Aşınma bandı içerisinde çok az sayıda aşınma korozyonu varlığı tespit edilmiştir. Bu kaplama için pin-on-disk deneyleri sonucunda 0,128 sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Aşınma bandı içerisinde yapılan derinlik ölçümlerinde ortalama yüzey derinliği 228 nm olarak ölçülmüş olup, hesaplanan aşınma oranı ise $2,29 \times 10^{-7} \text{ [mm}^3/\text{Nm]}$ ' dir.



Şekil 3.14: K6 kaplamanın aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.

Aşınma deneyleri sonuçları incelenildiğinde yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımı için hesaplanan aşınma dayanımının, yüzeyinin K1 kaplamasıyla kaplanmasıyla 43 kat arttığı tespit edilmiştir. Seramik bileşenlerle çok tabakalı kaplama yapılması sayesinde alaşım yüzeyinde artırılmış mikrosertlik ve azaltılmış yüzey pürüzlülüğü değerleri elde edilmesi sayesinde, alaşımın kütle özelliklerinden ödün verilmeden aşınma dayanımı oldukça yüksek değerde artırılmıştır. K1 kaplamasıyla aynı kaplama mimarisinde, ancak tekrar eden ara tabaka olarak TiN/TiCN yerine TiC/TiCN kullanımında daha düşük sürtünme katsayıları ve daha yüksek aşınma dayanımı elde edildiği görülmüştür. Mikrosertlik değerleri ve yüzey pürüzlülüğü değerleri açısından, ara tabaka olarak TiC/TiCN kullanımında daha gelişmiş değerler elde edildiği gözönüne alındığında sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. TiC ince filmlerin mikrosertlik ve aşınma dayanımı değerleri TiN ince filmlere göre daha yüksek olduğu geçmişte yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [205-208]. Tekrar eden ara tabaka olarak TiCN ile beraber, TiN' e kıyasla daha yüksek sertlik elastik modülüne sahip olan TiC tabakasının kullanılmasının kaplamanın aşınma ve sertlik değerlerini artırdığı anlaşılmaktadır. Ara tabaka olarak TiN/TiC/TiCN kullanılarak toplamda 11 tabakalı olan K3 kaplamanın aşınma deneyi verileri sonucunda elde edilen aşınma dayanımının ise K1 ve K2

kaplamalarının her ikisinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ara tabaka olarak TiN/TiC/TiCN kullanımının aşınma dayanımını TiN/TiCN kaplamaya kıyasla yaklaşık iki kat artırdığı, TiC/TiCN kaplamaya kıyasla ise $0,29 \times 10^{-7}$ [mm³/Nm] artırdığı tespit edilmiştir. Ara tabaka olarak üç bileşenli TiN/TiC/TiCN kullanımı ile iki bileşenli ara tabakaların kullanımı değerlendirildiğinde iki tabakalı TiC/TiCN ile üç tabakalı TiN/TiC/TiCN ince filmlerin kullanımının aşınma dayanımı açısından büyük fark yaratmadığı anlaşılmaktadır. Bu bakış açısıyla K1 ve K3 kaplamalarının aşınma dayanımları arasındaki farkın tekrar eden üçlü ara tabaka kullanımından ziyade, ara tabakalarda TiC varlığından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Kaplama mimarisi ve tekrar eden ara tabaka bileşenleri K1 kaplamasıyla aynı ancak ara tabaka sayısı onun iki katı olan K4 kaplamasının aşınma oranı $5,18 \times 10^{-7}$ [mm³/Nm] olarak hesaplanmış olup bu değer K1 kaplamasının aşınma oranına kıyasla 2.5 kat daha küçük olduğu belirlenmiştir. K4 kaplamasında ara tabakalar biriktirilen K1 kaplamasının ara tabakalarının biriktirme sürelerinin yarısı kadar sürede biriktirilerek yaklaşık olarak aynı kaplama kalınlıkları elde edilmeye çalışılmıştır. Kaplama kalınlığı analizleri sonucunda elde edilen değerlerde gözönüne alındığında kaplamaların kalınlık değerleri arasında büyük fark olmadığı görülebilmektedir. Bu durumda tekrar eden ara tabaka sayısının iki katına çıkarılmasıyla aşınma dayanımının yaklaşık olarak 2,5 kat arttığı anlaşılmaktadır. Ara tabaka sayısının artırılmasıyla kaplama ara yüzeylerindeki artık gerilmelerin azalması, kontak yüzey alanı artırılmış olması bu sonucun elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir. Benzer şekilde tekrar eden ara tabaka sayısı K2 kaplamasının 2 katı olan K5 kaplamasının aşınma oranında K2 kaplamasına kıyasla yaklaşık olarak 2 kat arttığı tespit edilmiştir. K6 kaplamasının aşınma deneyi sonucunda ise diğer iki kaplamadan farklı olarak K3 kaplamasına kıyasla 3 kat daha düşük aşınma oranı elde edilmiştir. Çok tabakalı ince film kaplamalarda artan tabaka sayısının sertlik, korozyon dayanımı, yorulma dayanımı gibi mekanik özelliklerinin yanında aşınma dayanımını artırdığı geçmiş çalışmalarda bildirilmiştir [230-232]. Ancak bu durum bir doğrusal orantı oluşturmamaktadır, yani her koşulda tabaka sayısı artırıldığında aşınma dayanımı artar denilememektedir. Burada tabaka sayıları için kaplama kalınlıklarında gözönünde bulundurulmak durumundadır. Farklı altlık malzemeler üzerine biriktirilen çok tabakalı farklı kaplamalar için, farklı optimum tabaka sayıları ve kalınlıkları belirlenmelidir. Kullanılan altlık malzeme, kaplamaların altlık malzemeye adhezyonu, kaplama tabakalarının bileşenleri ve kalınlıkları, kaplama yöntemi önemli parametrelerdir. Zaman,

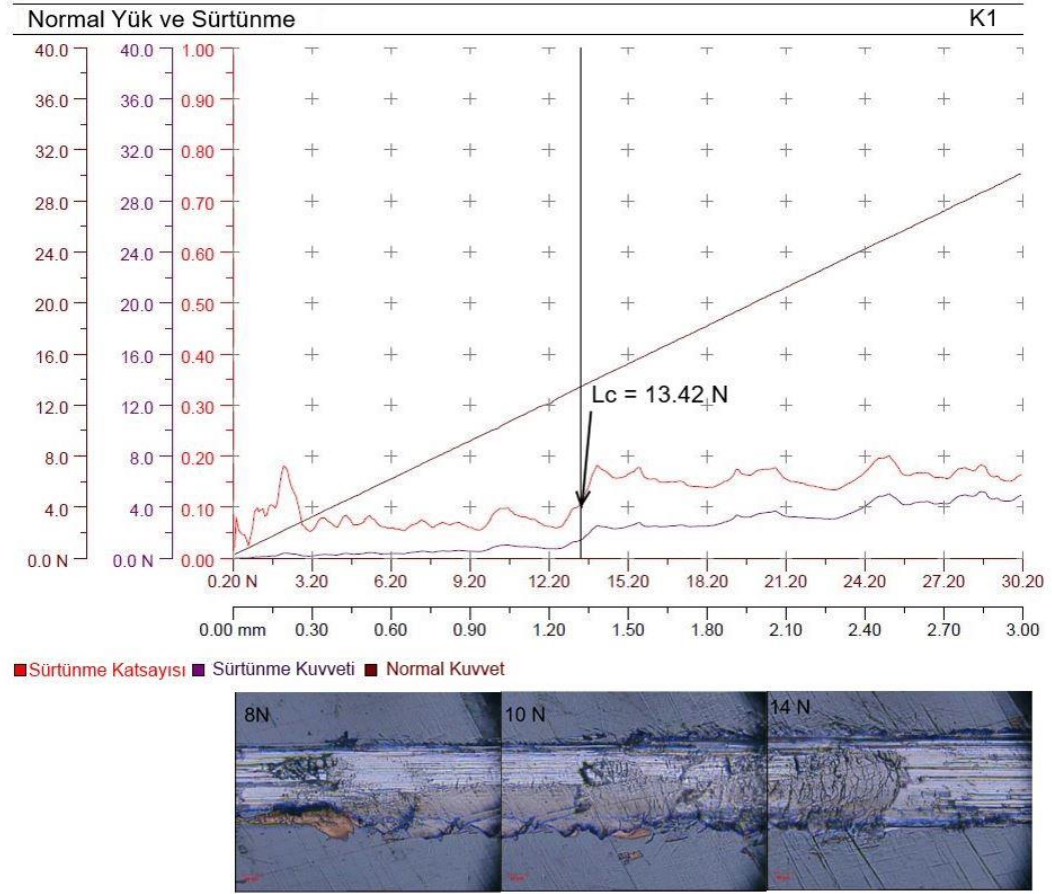
Silikon wafers altlık malzemeler üzerine TaN ince filmleri değişken azot oranları, değişen altlık malzeme sıcaklığı ve değişken bias voltajları kullanarak biriktirdiği çalışmasında %3 ve %5 N içeren filmlere alümina uç kullanarak yaptığı pin-on-disk aşınma deneyinde 0,8 ile 0,9 arasında değişen sürtünme katsayıları elde etmiş olup, aşınma oranlarını ise %3 ve %5 azot içeren filmler için sırasıyla $3,1 \times 10^{-6}$ ve $2,8 \times 10^{-5}$ [mm^3/Nm] olarak elde etmiştir [220]. Biriktirdiği ince filmlerde artan azot oranının ince filmlerin aşınma direncini düşürdüğü sonucuna varmıştır. Bizim çalışmada ise %11 azot oranına sahip TaN filmlerin tümünün, Zaman'ın çalışmasındakine kıyasla daha yüksek aşınma dayanımı verdiği görülmüştür. Bu sonuç, ince filmlerin biriktirme yöntemi, kullanılan altlık malzemenin farklı olması ve ara tabaka kullanımıyla ilişkili olabilir. Kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğinde, manyetik alanda sıçratma tekniğine kıyasla daha yoğun bir plazma elde edilmekte, böylece sıçratılan atomların ve ortama gaz olarak verilen Azot'un altlık malzeme yüzeyine daha yoğun ve homojen bir şekilde biriktirilmesi sağlanmakta, böylece kristal yapıda, daha kaliteli ince filmler elde edilmektedir. akır vd. CoCrMo altlık malzeme üzerine değişen ara tabaka sayılarında Cr/CrCN/TaN ince filmleri kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle biriktirdiği çalışmalarında 8 tabakalı kaplama için 0,143 sürtünme katsayısı ve $0,372 \times 10^{-5}$ [mm^3/Nm] aşınma oranını elde etmişlerdir [229]. Bu değerde bu çalışmada elde edilen tüm aşınma oranlarından daha yüksek bir değerdir. Aynı parametrelerle aşınma deneyi yapılmış olmasına karşın daha düşük aşınma dayanımı elde edilmesi kullanılan altlık malzemenin farklı olması, azot oranının farklı olması ve ara tabakaların farklı olmasıyla ilişkilendirilebilir.

3.4 Adezyon Deneyi Sonuçları

Çeşitli altlık malzemelerin sertlik, aşınma, korozyon dayanımı gibi yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla üzerine biriktirilen ince filmlerin başarısı, kaplamaların altlık malzeme yüzeyine adhezyonuna bağlıdır. Ti13Nb13Zr alaşımı altlık malzemeler üzerine biriktirilen ince filmlerin altlık malzemeye adhezyonunun belirlenebilmesi amacıyla yapılan artan yüklemeli çizik deneyinde kaplamaların altlık malzemedan ayrıldığı kritik yük (L_c) değerleri belirlenilmiş, normal yük/sürtünme grafikleri çizik deneyi esnasında alınan optik mikroskop görüntüleriyle birlikte verilmiştir.

Şekil 3.15'de K1 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği verilmiştir. Bu numune yüzeyine uygulanan çizik deneyinde kritik yük değeri L_c 13,42 N olarak elde edilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri ve grafik verileri

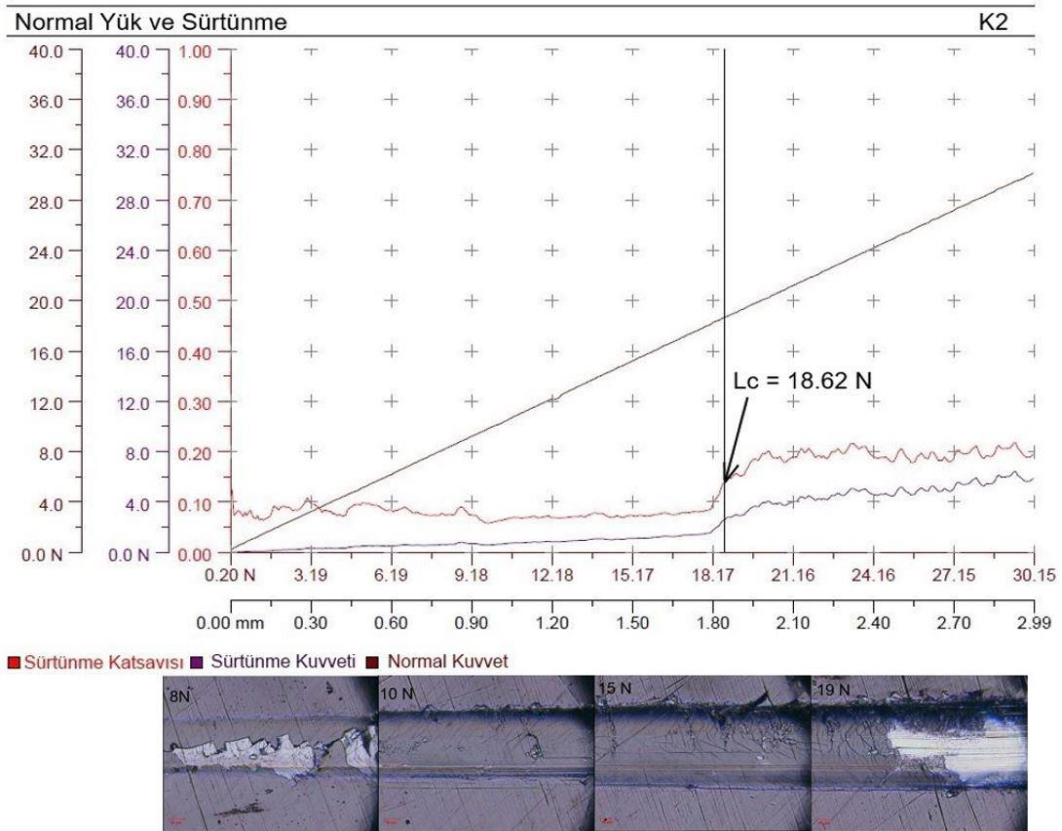
incelenildiğinde çizik başlangıç kısımlarında en üst tabaka olan TaN tabakasının sayfaya göre altta kalan bir bölgede adezif olarak ayrıldığı, çizik bandının kenarında kahverengi görülen TiCN tabakasından anlaşılmaktadır. Bu bölgede ki adezif ayrılma kuvvetin artması ve ilerleme ile beraber devam ettiği şekilde görülebilmektedir. 8N yüklemde alınan görüntü incelenildiğinde TiCN tabakasının bulunduğu yerin hemen yakınında çizik bandının içerisinde bir bölgede ise TaN tabakasının parçalanma şeklinde hasara uğradığı, ancak artan kuvvet ve ilerleme ile bu hasarın devam etmediği görülebilmektedir. Çizik bandının sayfaya göre yukarı kenarı boyunca 8 N yüklemde alınan görüntüde küçük kılcal kohezif hasarlar dışında bir hasar görülmemekle beraber, bandın iç kısmında çizik yönüne paralel abrasif aşınma çizik ve olukları oluştuğu ve bu oluklar içerisinde çok küçük boyutlarda abrasif aşınma partikülleri olduğu görülebilmektedir. Artan yük ve ilerleme ile beraber bu kısımda da yaklaşık 10 N yüklemde en üst tabakanın parçalanmaya başladığı, artan kuvvet ve ilerlemeyle beraber 13,42 N değerinde altlık malzemeye ulaşıldığı şekilde görülebilmektedir. Bu numunenin çizik deneyinde 14 N yüklemde alınan görüntüdeki bölgeye kadar, çizik bandının karşıt kenarlarında meydana gelen hasarın farklı karakterde olması yüzeydeki eğimle ilişkilidir. Normal yük-sürtünme grafiğinde açık kırmızıyla temsil edilen sürtünme katsayısı eğrisi incelenildiğinde, yaklaşık 2 N yük değerinde sürtünme katsayısında bir artış olduğu, optik mikroskop görüntüsünde mevcut olan bölgesel en üst tabaka parçalanma hasarının bu yükleme anında oluştuğu değerlendirilmektedir. Bu noktadan sonra yaklaşık 10 N yüklemeye kadar sürtünme katsayısı eğrisi küçük dalgalanmalar yaparak devam ettiği, 10 N yüklemde bir pik yaptıktan sonra kritik yükleme 13,42 N değerinden sonra artarak dalgalanma şeklinde devam ettiği görülmektedir. Sürtünme katsayısının deney süresince dalgalı bir seyir izlemesinde yüzeyin bütünlüklü olmadığını, eğimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.15: K1 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.

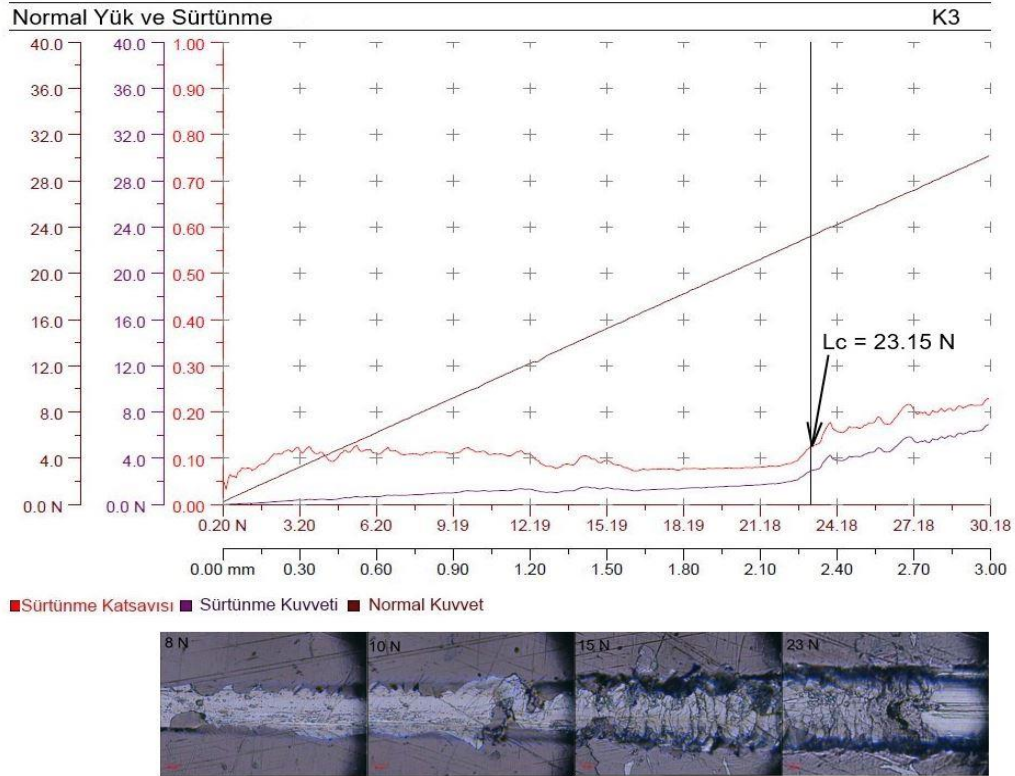
TiC/TiCN ara tabakasına sahip K2 kaplamasına uygulanan çizik deneyinin normal yük-sürtünme grafiği Şekil 3.16' da verilmiştir. 8N yükleme anında alınan görüntü incelendiğinde TaN tabakasının çizik bandı içerisinde adeziv kırılmalar şeklinde hasara uğradığı görülmektedir. Hasarın TaN tabakası içerisinde kaldığı çizik deneylerinde elde edilen, batma derinliği-normal yük grafiği verisinden anlaşılmaktadır. Artan yük ve ilerlemeyle beraber bu adezyon ayrılmasının devam etmediği şekilde görülebilmektedir. 10 N yük altında alınan görüntüde çizik bandının kenarlarında küçük kılcal kohezif çizikler ve az miktarda adeziv ayrılmalar olduğu, bandın içerisinde abrasif aşınma partikülleri ve tabaka üzerinde kısmi kılcal çatlamlar meydana geldiği görülmektedir. Yükün 10 N' dan 15 N'a çıkarılmasıyla, çizik bandı içerisindeki kılcal çatlakların sayısının ve bant kenarındaki kohezif çiziklerin arttığı görülebilmekte olup, sayfaya göre çizik bandının alt kenarı boyunca abrasif aşınma oluklarının genişliğinin arttığı anlaşılmaktadır. Kuvvetin dahada artırılmasıyla beraber çizik bandı içerisindeki çatlakların yoğunlaştığı bölgede 18,62 N yük değerinde kaplama tamamen deforme olmuş ve altlık malzemeye ulaşılmıştır. Kaplamamın normal yük-sürtünme grafiğinde ki sürtünme katsayısı eğrisi incelendiğinde,

yaklaşık 3N yüklemeye kadar eğrinin dalgalanmalar yaptığı, 3 N ' da bir pik yaptığı bu noktanın mikroskop görüntüsündeki adhezif kırılmanın başladığı bölgeye denk geldiği düşünülmektedir. Bu noktadan sonra sürtünme kuvveti eğrisi yaklaşık 9 N yük değerine kadar dalgalanarak devam etmiş olup bu dalgalanmada yine TaN tabakasının adhezif kırılmaya devam ettiği bölgede kalmakta olduğu düşünülmektedir. 10 N yük değerinden sonra TaN tabakası yüzeyindeki adhezif ayrılmanın son bulmasıyla beraber, sürtünme kuvveti değeri düşmüş, kaplamanın tamamen deforme olduğu 18,62 N değerine kadar neredeyse doğrusala yakın olacak şekilde çok çok küçük dalgalanmalarla devam etmiştir. Çizik bandı boyunca görüntülerin tamamı gözönüne alındığında bu kaplamanın deneyin başındaki adhezif ayrılma bölgesi haricinde, kritik yük değerine kadar tabakalar şeklinde ayrılmadığı, batıcı ucun yüzeye uyguladığı kuvvetin kaplama yüzeyinde delaminasyona neden olmadan kılcal çatlakların başlaması, yoğunlaşması ve büyümesi, ve nihayetinde kritik yük değerinde kırılarak ayrılmasıyla taban malzemeye ulaşıldığı anlaşılmaktadır. K1 kaplamasına kıyasla K2 kaplamasında baskın hasar mekanizması kohezyon çatlakları olduğu ve kaplamanın bütünlüğünü kritik yük değerine kadar daha büyük oranda koruduğu tespit edilmiştir.



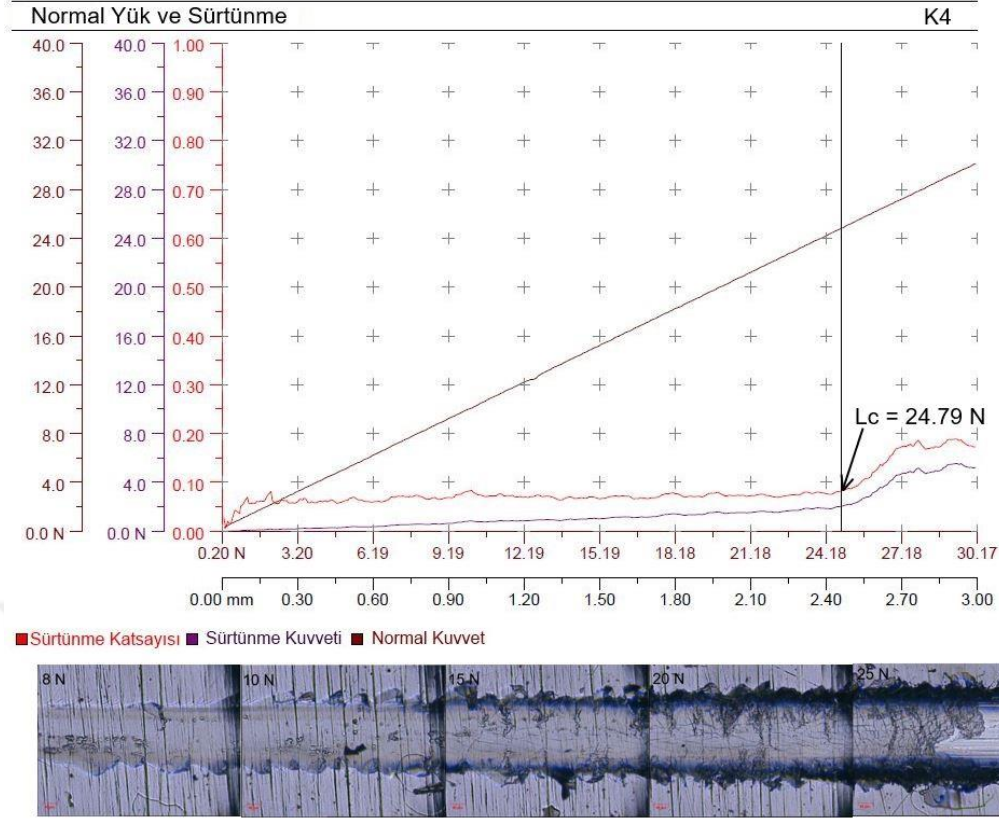
Şekil 3.16: K2 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.

Şekil 3.17’ de K3 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği ve farklı yükleme anlarında alınan optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Şekil incelenildiğinde bu kaplamanın sürtünme katsayısının küçük dalgalanmalarla artarak yaklaşık 3N değerinde pik yaptığı, bu noktanın 8 N yük altında alınan mikroskop görüntüsünde ki hasarın başlangıcı olduğu anlaşılmaktadır. Çizik bandının bu bölgede yer yer kohezif ayrılmalar, yer yer adhezif ayrılmalar şeklinde hasara uğramış olduğu, çizik bandı içerisinde abrasif aşınma çizikleri ile beraber bu çiziklerin çevresinde yoğunlaşmış abrasif aşınma partikülleri görülebilmektedir. Sürtünme katsayısının yaklaşık olarak 4 N yükten 10 N yüke kadar olan bölgede çok küçük dalgalanmalar yaparak neredeyse doğrusal bir eğri çizdiği görülmektedir. 8N ve 10 N yükleme altında alınan optik mikroskop görüntüleri birlikte incelendiğinde, 8N yüklemede adhezif ayrılma bölgesinden 10 N yüklemedeki adhezif ayrılma bölgesine kadar çizik bandı çevresinde meydana gelmiş kohezif ayrılmalar dışında çizik izinin bandın içerisinde abrasif olarak devam ettiği anlaşılmaktadır. Uygulanan yükün artırılmasıyla beraber 15 N yüklemeden itibaren kaplama tabakasının çizik bandının çevresinden içeriye doğru derin kohezif çizikler oluşturarak çatlamaya başladığı ve kaplama için kritik yükleme olarak tespit edilen 23,15 N değerine geldiğinde altlık malzemeye ulaşıldığı anlaşılmaktadır.



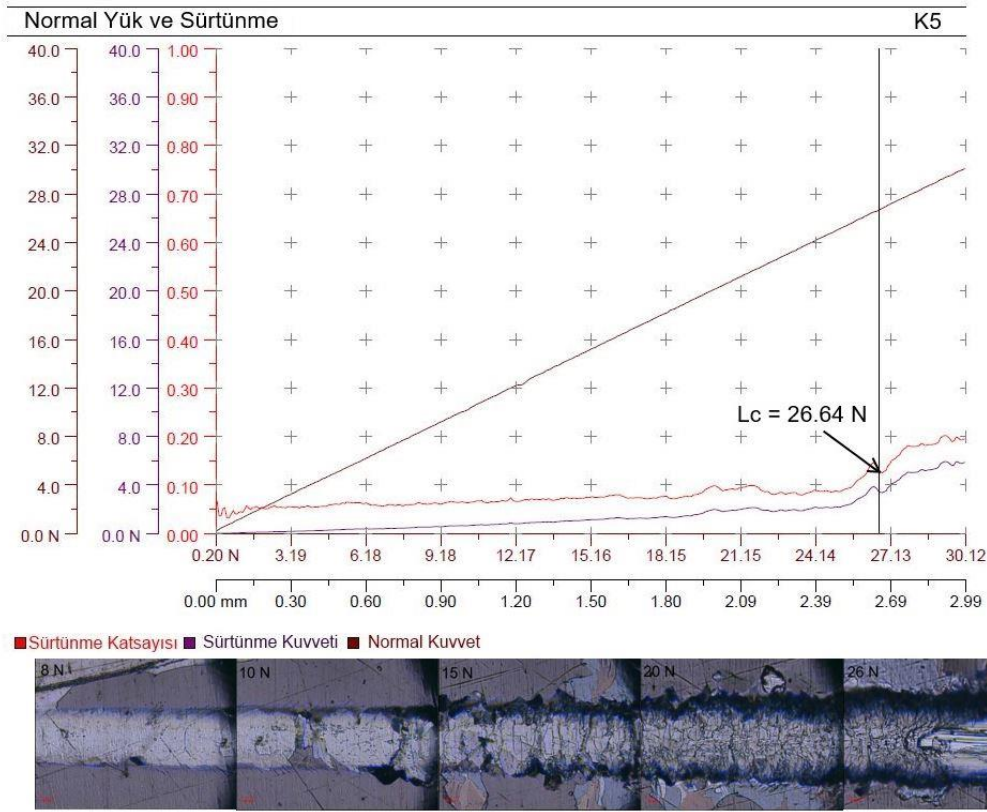
Şekil 3.17: K3 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.

K1 kaplamasıyla aynı kaplama mimarisine ancak iki katı sayıda tekrar eden ara tabaka sayısına sahip olan K4 numunesinin çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği Şekil 3.18’ de verilmiştir. Kaplama yüzeyine uygulanan kuvvetle beraber çizik deneyinin başlangıcında çizik bandının sayfaya göre alt kısmında kenarda adhezif yığılma şeklinde aşınmalar meydana geldiği 8 N yük altında alınan optik mikroskop görüntüsünden anlaşılmaktadır. 10 N yük altında alınan görüntüde ise çizik bandının her iki kenarında da tırtıklı şekilde adhezif aşınma parçaları görülebilmekte iken hem 8 N hem de 10 N yük altında alınan görüntülerde aşınma bandı kenarlarına yakın iç kısımlarda kahverengiye yakın renkte abrasif aşınma olukları görülebilmektedir. Bu kısımlarda en üst tabaka olan TaN tabakasının aşındığı, TiCN tabakasının mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Yine 10 N yükelemeye alınan görüntüdeki koyu siyah bölge TiCN tabakasının altında yer alan TiC tabakasına ait olup bu bölgede TiCN tabakasının adhesif kırılmaya uğradığı tespit edilmiştir. Yükün artırılmasıyla beraber çizik bandı çevresinde meydana gelen adhezif aşınmaların derinleşerek TiC tabakasına ulaştığı, çizik bandının içerisinde ise kohezif çizikler ve abrasif aşınma ürünlerinin arttığı görülebilmektedir. Bu kaplamada da altlık malzemeye ulaşmadan hemen önce tabaka parçalanması meydana geldiği ve kritik yük değeri olarak tespit edilen 24,79 N yükte altlık malzemeye ulaşıldığı tespit edilmiştir. Kaplamanın adhezyon dayanımı K1 kaplamasıyla kıyaslanıldığında, ara tabaka biriktirme sürelerinin yarıya indirilerek 2 katı sayıda TiN/TiCN ara tabaka kullanımının iki katına yakın daha yüksek adhezyon dayanımı elde edilmesini sağladığı anlaşılmıştır.



Şekil 3.18: K4 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.

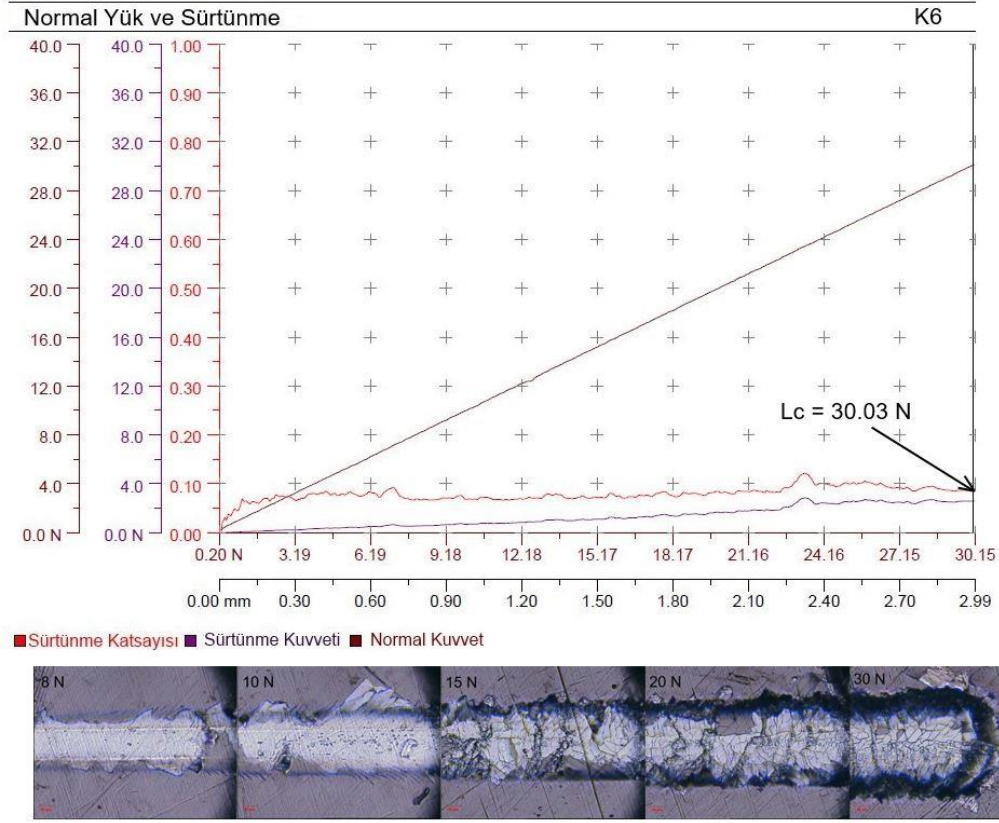
Şekil 3.19'da K5 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği verilmiş olup bu numune yüzeyinde diğerlerinden farklı olarak 10 N yüklemeye kadar çizik bandı çevresinde kılcal kohezif çizikler dışında bir tabaka ayrılması hasarı meydana gelmediği görülmüştür. 10 N yük altında alınan görüntüde TaN tabakasının bir bölgede adhezyon ayrılması şeklinde kalktığı alttaki TiCN tabakasının varlığından anlaşılmaktadır. Bu bölgenin devamında parçalanma hasarı başlamış olup çizik bandı çevresindeki kohezif çizikler adhezif ayrılma tabakalarına dönüşmüştür. Yükün artırılmasıyla beraber parçalanma hasarı daha küçük boyutlarda ancak daha yoğunlaşarak artmaya başladığı 15 N altında alınan görüntüden anlaşılmaktadır. Bu kaplama tabakasının tamamen kalktığı kritik yük değeri olarak 26,64 N olarak belirlenilmiş olup altlık malzemeye ulaşmadan önce yüzeyde meydana gelen küçük parçalanmalar formunu korumuş, kritik yük değerinde aniden kırılmaya uğramış oldukları görülmektedir. Bu kaplamanın sürtünme katsayısı grafiği incelendiğinde diğer kaplamalardan farklı olarak 3 N civarında herhangi pik yada yüksek dalgalanma olmadığı, yaklaşık olarak 20 N değerine kadar kararlı bir yapıda seyrettiği görülebilmektedir. Bu sonuç kaplamanın homojenliğinin ve kararlılığının diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 3.19: K5 kaplamanının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.

En yüksek tabaka sayısına sahip olan K6 kaplamanının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafikleri Şekil 3.20’de verilmiştir. Bu kaplamanın yüzeyinde yaklaşık 8 N yük değerinde adhezif ayrılma olduğu, çizik bandı boyunca adhezif ayrılmalar ve kohezif çizik hasarlarının olduğu, abrasif aşınma çiziklerinin bandın içerisinde belirgin biçimde olduğu görülmektedir. 10 N yüklemeye alınan görüntüde sayfaya göre çizik bandının alt kısmında kılcal kohezif çiziklerin devam ettiği, üst kısmında ise adhezif ayrılma bölgelerinin varlığı tespit edilmiştir. Çizik bandı içerisinde ise abrasif aşınma partiküllerinin yoğun biçimde var olduğu görülebilmektedir. Yükün 15 N artırılmasıyla beraber parçalanma hasarlarının başladığı, 20 N yükte ise parçalanma bölgeleri içerisinde adhezif ayrılmaların başladığı anlaşılmaktadır. Yükün artırılması sonucunda 30 N ‘da alınan ekran görüntüsünde parçalanma hasarının daha yoğun ve küçük boyutlarda devam ederek 30,03 N yük değerinde altlık malzemeye ulaşıldığı görülmektedir. Kaplamanın sürtünme grafiği eğrisi incelenildiğinde bu kaplamanın sürtünme katsayısı eğrisinin de, K5 kaplamanının sonuçlarına benzer şekilde 3 N yük değerinde herhangi bir pik yapmadığı yaklaşık olarak 7 ve 24 N değerlerinde belirgin bir dalgalanma yaptığı görülmektedir. Bu noktalar optik mikroskop görüntüleriyle birlikte ele alındığında 7 N değerinde adhezif ayrılmanın meydana geldiği bölgeye, 24 N değerinde ise

kaplamada parçalanma hasarının yoğunlaştığı bölgeye denk geldiği düşünülmektedir. Bu iki nokta dışında sürtünme katsayısı eğrisi çok küçük dalgalanmalar gösterdiği gözlemlenilmekte olup, bu durum kaplama tabakasının homojen ve kararlı yapısına atfedilebilir.



Şekil 3.20: K6 kaplamasının çizik deneyinden elde edilen normal yük-sürtünme grafiği.

Kaplamaların adezyon deneyi sonucunda elde edilen Lc kritik yük değerleri aşağıda Çizelge 3.5' de verilmiştir. Çizelgede verilen değerler incelenildiğinde, en yüksek adezyon değerine, TiN/TiC/TiCN/TaN kaplama mimarisinde toplam 20 tabakalı K6 kaplamasına sahip olduğu görülmektedir. Bu kaplama ile aynı mimariye sahip ancak tekrar eden TiN/TiC/TiCN ara tabaka sayısı yarısı kadar olan K3 kaplamasının adezyon değerleri kıyaslanıldığında ise; ara tabaka sayısının artırılmasıyla kritik yük değerinin yaklaşık 7 N arttığı anlaşılmaktadır. Yine bu bakış açısıyla K1 ve K4 kaplamaları kendi arasında, K2 ve K5 kendi arasında kıyaslanıldığında her bir ara tabakanın biriktirilme sürelerinin yarıya indirilerek tabaka sayısının 2 katına çıkarılmasının adezyon dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen kritik yükleri geçmiş çalışmalarda farklı altlık malzemeler üzerine farklı ara tabakalar kullanılarak veya tek başına biriktirilen TaN ince filmlerin adezyon verileriyle kıyaslanıldığında farklı değerlendirmeler yapılabilir. Aryasomayajula vd.

sinterlenmiş karbür freze uçları, cam ve paslanmaz çelik gibi farklı altlık malzemeler üzerine pulsed-dc manyetik alanda sıçratma tekniğiyle biriktirdikleri TaN film tabakasının kritik yük değerini 20 N olarak tespit etmişlerdir [233]. Nordin vd. sinterlenmiş karbür altlık üzerine TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN ve TiN/TaN ince filmleri iyon plaklama ve magnetron sıçratma tekniklerinin hibrid kullanımıyla kaplamışlardır. Çalışmaları sonucunda yaklaşık 3.6 µm kalınlığındaki TiN/TaN kaplamasının çizik deneyinde 38±12 N kritik yükleme değerini elde etmişlerdir. [234]. Ma vd. Cr12MoV altlık malzemeler üzerine iyon implantasyonu ve reaktif magnetron sıçratma tekniklerini birlikte kullanarak biriktirdikleri yaklaşık 958,5 nm kalınlığındaki 3x (Ta/TaN) film için kritik yük değerini yaklaşık 50 N olarak bildirmişlerdir [235]. Bu çalışmada, bu denli yüksek bir adhezyon oranı elde edilmesinin; en üst tabakada TaN olmakla birlikte 3 defa tekrar eden Ta/TaN kaplama yapısında Ta tabakasının biriktirme yönteminin alternatif bir yöntem olması dolayısıyla bu tabakanın gerilme giderici ve sünekliği artırıcı etkisinden kaynaklanmış olabileceğini öne sürmüşlerdir. Çeşitli altlık malzemeler üzerine biriktirilen ince filmlerin adhezyonu kullanılan kaplama yöntemi, altlık malzemenin sertliği, biriktirilen ince filmlerin mimari yapısı, mikro yapısı, sertliği, elastikiyet modülü gibi bir çok faktörden etkilenmektedir. Bu nedenle, en üst tabakası TaN olan farklı kaplamaların çizik deneylerinde farklı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Literatür verileriyle kıyaslandığında bu çalışma, kaplamada aynı yöntem kullanılan ve çok tabakalı kaplama mimarilerine sahip olan iki çalışma ile karşılaştırılabilir. Bunlardan birisi Baran vd.'nin Mo ve W altlık malzemeler üzerine biriktirdikleri çok tabakalı Ti/TaN ince filmlerin çizik deneylerinde sırasıyla 32 N ve 42 N kritik yük değerlerini elde ettikleri çalışmadır [217]. Çalışmaları sonucunda W üzerine biriktirilen ince filmin kritik yük değerinin daha yüksek çıkmasının, kaplama kalınlığı ve sertliğinin daha fazla olması, altlık malzeme sertliğinin daha fazla olmasından kaynaklandığı sonucuna varmışlardır. Diğer çalışma ise Çakır vd. CoCrMo altlık malzeme üzerine CrN/CrCN ara tabakasına sahip TaN kaplamaları kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle biriktirdikleri çalışma olup, çalışmaları sonucunda 98 N gibi oldukça yüksek adhezyon değerleri elde etmişlerdir [229]. Bu çalışmalara kıyasla bizim çalışmamızda, Ti/ 6x (TiN/TiC/TiCN)/ TaN kaplama mimarisine sahip K6 numunesinde elde edilen en yüksek adhezyon değeri olan 30,03 N düşük bir değerdir. Diğer iki çalışma ile bilimsel bir karşılaştırma yapılabilmesi için aynı altlık malzeme üzerine aynı kaplama mimarisinde aynı kaplama parametreleriyle ve aynı kaplama yöntemiyle kaplama yapılmış olması gerekmektedir. Ancak yinede bu iki sonuca kıyasla bir değerlendirme yapılacak olursa, Baran vd. çalışmasında; altlık malzeme olarak

kullanılan W'nin Ti13Nb13Zr alaşımından sert olması, kaplama mimarilerinin farklılığına rağmen daha yüksek adhezyona sahip TaN film üretimini sağladığı şeklinde yorumlanabilir. Bununla beraber diğer yandan akır vd. 'nin çalışmasında altlık malzeme olarak kullandıkları ASTM F-75 CoCrMo alaşımının sertlik değerleri ile Ti13Nb13Zr alaşımının sertlik değerleri birbirine yakın olduğundan, TaN ince filmlerin CoCrMo altlık malzeme üzerine ve CrN/CrCN ara tabaka ince filmleri yüzeyine kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle daha iyi adhezyon sağladığı söylenebilir.

Çizelge 3.5: Kaplamaların kritik yük (Lc) değerleri.

Kaplama	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Kritik Yük [N] (Lc)	13,42	18,62	23,15	24,79	26,64	30,03

3.5 Simüle Vücut Sıvısı İçerisinde Metal İyon Salınımı Sonuçları

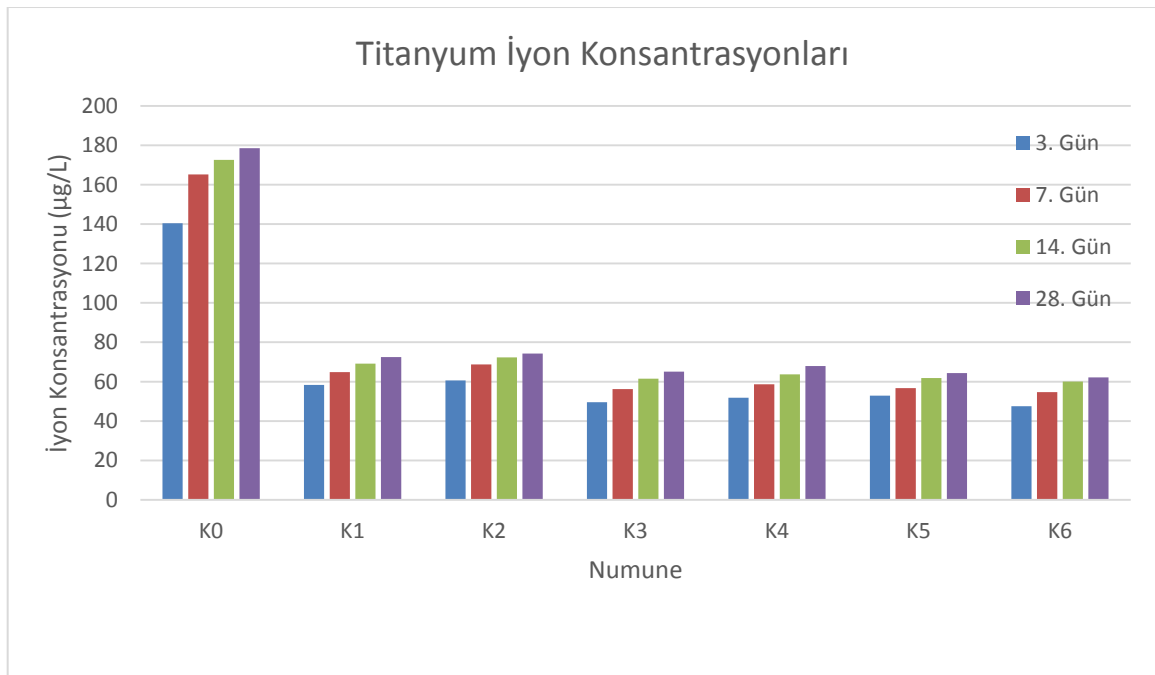
İnsan vücut sıvısı içeriğinde su, çözünmemiş oksijenler, hidroksiller, klorürler, proteinler ve çeşitli iyonlar içerdiklerinden korozyon açısından oldukça etkili bir ortam olma özelliğine sahiptir. Bu nedenle insan vücudu içerisine yerleştirilecek olan implant malzemelerinin herhangi bir bozunmaya uğramadan, insan sağlığına zarar vermeden, uzun ömürlü bir şekilde işlevini yerine getirebilmeleri için yüksek korozyon dayanımına sahip olmaları gerekmektedir [16]. Bu nedenle insan vücudu içerisinde geçici veya kalıcı olarak kullanılmak üzere geliştirilen biyomalzemelerin korozyon dayanımlarının ölçümleri yapılmaktadır. Biyomalzemelerin korozyon dayanımları belirlenirken genellikle elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu deneylerde biyomalzeme NaCl gibi tuz çözeltileri, yada Hanks özeltisi, Ringer özeltisi, Eagle özeltisi yada simüle edilmiş vücut sıvısı gibi çözeltiler içerisinde, bu çözeltilerin elektrolit işlevi görerek kullanılmasıyla, belirli bir yüzey alanında belirli bir potansiyel fark uygulanarak polarizasyon yoluyla korozyon potansiyeli, akımı gibi değerler elde edilerek gerçekleştirilmektedir. Ancak bununla beraber, insan vücudu içerisinde implant malzemesi olarak kullanılan biyomalzemelerden vücut sıvısı içerisine esasen yine elektrokimyasal tepkimeler sonucunda meydana gelen metal iyon salınımları bu deneylerle ölçülememektedir [236]. Bu açıdan bakıldığında örneğin korozyon dayanımı diğer metalik

biyomalzemelere kıyasla çok yüksek olan Ti6Al4V alaşımı, bileşiminde içerdiği Al ve V elementlerinin ve iyonlarının vücut sıvısına yüksek miktarlarda salınımı ve sonrasında bu iyonların implantı çevreleyen dokularda birikerek zamanla zararlı etkileri olduğu yapılan klinik çalışmalarda gösterilmiştir [20-22,65]. Benzer şekilde yük-yataklama uygulamalarında özellikle diz implantı uygulamalarında yaygın kullanım alanına sahip olan CoCrMo alaşımı implantlardan salınan metal iyonlarının insan sağlığına orta ve uzun vadede etkileri olduğu bildirilmiştir [64-67]. Metalik biyomalzemelerde salınan iyonlar insan vücudu içerisinde kan ve vücut sıvılarıyla taşınabilir, boşaltım yoluyla atılabilir yada çeşitli doku ve organlarda birikebilmektedir. Doku ve organlarda biriken metal iyonları toksik, duyarlılığı artırıcı ve hatta onkojenik etkilere neden olabilirken, ortopedik eklem implantlarını saran dokuların çevresinde biriken metal iyonları enflamasyona neden olabilmekte, bu da implantın gevşemesine ve işlevsizleşmesine yol açabilmektedir [74,236,237]. Bu nedenle, implant malzemesi olarak kullanılacak olan bir metalin vücut sıvısı içerisinde eser seviyelerde, düşük ve zararsız metal iyon salınımına sahip olmaları beklenildiğinden, metalik biyomalzemelerin metal iyon salınım seviyelerinin belirlenebilmesi oldukça önemlidir. Ayrıca metalik biyomalzemelerin metal iyon salınım seviyeleri korozyon dayanımıyla birlikte biyoyumluluklarının belirlenmesinde birinci derecede etkili faktörlerdir. Bu amaçla, metalik biyomalzemeler insan vücut sıvısına benzer kimyasal bileşim oranlarına sahip simüle edilmiş vücut sıvıları geliştirilerek bu sıvılar içerisinde spesifik sürelerde bekletilerek, bu sürelerde alınan örneklerdeki metal iyon salınımı seviyeleri belirlenilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan Ti13Nb13Zr alaşımının kaplanmamış ve farklı kaplama mimarileri ve tabaka sayılarında kaplanmış numunelerin simüle edilmiş vücut sıvısına metal iyon salınımlarının belirlenmesi amacıyla Kokubo'nun reçetesine göre hazırlanılmış olan simüle edilmiş vücut sıvılarında spesifik sürelerde statik daldırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ti13Nb13Zr alaşımının bileşenlerinin bilindiği kadarıyla toksik bir etkiye sahip olmamalarına karşın alaşımın vücut sıvısının aşırı korozif ortamındaki davranışının belirlenebilmesi amacıyla, ayrıca geçmiş klinik çalışmaların sonuçlarında Titanyum elementinin akciğer ve karaciğer dokusu üzerinde ve bölgesel lenf düğümleri gibi dokularda yüksek seviyelerde birikerek stabil kompleks yapılar oluşturduğu hususu gözönünde bulundurularak bu deneyler gerçekleştirilmiştir [82]. Deneylerde kullanılan simüle vücut sıvısı Kokubo'nun reçetesine göre hazırlanılmış olup, hazırlanan simüle vücut sıvısı bileşenlerinin ve gerçek vücut sıvısının kimyasal bileşenleri Çizelge 3.6' da verilmiştir [218].

Çizelge 3.6: Simüle vücut sıvısı ve gerçek vücut sıvısı içerisindeki iyon konsantrasyonları.

İyon	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	pH	
Gerçek	Vücut Sıvısı	142	5	1,5	2,5	103	27	1	0,5	7,2-7,4
		Simüle Vücut Sıvısı	142	5	1,5	2,5	147,8	4,2	1	0,5

Kokubonun reçetesine göre hazırlanmış olan simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde üç, yedi, ondört ve 28 gün statik daldırma yöntemiyle bekletilerek numunelerden simüle vücut sıvısı içerisine salınan metal iyonlarının salınım seviyeleri belirlenilmiştir. Şekil 3.21’ de numunelerden simüle vücut sıvısı ortamına salınan Titanyum elementinin iyon konsantrasyonları verilmiştir. Yüzeyi kaplanmamış olan K0 numunesinden simüle vücut sıvısı ortamında ilk üç günde 140,45 µg/L Titanyum iyonları salınımı gerçekleştirdiği tespit edilmiş olup yedinci günde bu değer 165,21 µg/L seviyesine çıkmıştır. 14. günde ise iyon salınımı 172,65 µg/L olarak ölçülmüş olup bu değer yirmi sekizinci günde yaklaşık olarak 6 µg/L artarak 178,52 µg/L seviyesine çıktığı görülmüştür.



Şekil 3.21: Titanyum iyon salınımı konsantrasyonları.

Yüzeyi TiN/TiCN/TaN kaplamasıyla 10 tabakalı kaplanmış olan K1 numunesinden simüle vücut sıvısı ortamına Titanyum iyon salınımı konsantrasyonu üçüncü günde 58,32 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu değer yüzeyi kaplanmamış K0 kaplamasının üçüncü gündeki iyon salınımı miktarıyla kıyaslanıldığında kaplamanın etkisiyle iyon salınımı miktarının yaklaşık olarak iki buçuk kat azaldığı anlaşılmaktadır. Burada; numuneye yapılan kaplamanın yalnızca dairesel kesitli bir yüzeye yapıldığı, yan yüzeye ve dairesel kesite sahip diğer yüzeye yapılmadığı gözönüne alınmalıdır. Yedinci günde iyon salınımı miktarı 64,87 µg/L olarak ölçülmüş olup bu değer on dört ve yirmi sekizinci günlerde oldukça düşük miktarlarda artarak 72,44 µg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu değer kaplanmamış K0 numunesinin sonucuyla kıyaslanıldığında kaplamanın etkisiyle Titanyum iyon salınımı konsantrasyonunun yaklaşık olarak iki buçuk kat azaldığı belirlenmiştir.

TiC/TiCN/TaN kaplama mimarisine sahip 10 tabakalı kaplanmış K2 numunesinin statik daldırma iyon salınımı testinde ilk üç günde toplam Titanyum iyon konsantrasyonu 60,59 µg/L olarak tespit edilmiştir. Bu değer K1 numunesinin üçüncü gün iyon salınımı konsantrasyonu değerinden 2,27 µg/L büyük olmakla birlikte, K0 numunesinin sonucundan yaklaşık iki buçuk kat daha küçüktür. Bu numuneden titanyum iyon salınımında ilerleyen günlerde çok düşük miktarlarda artarak devam etmiş ve yirmisekizinci günde 74,23 µg/L olarak ölçülmüştür.

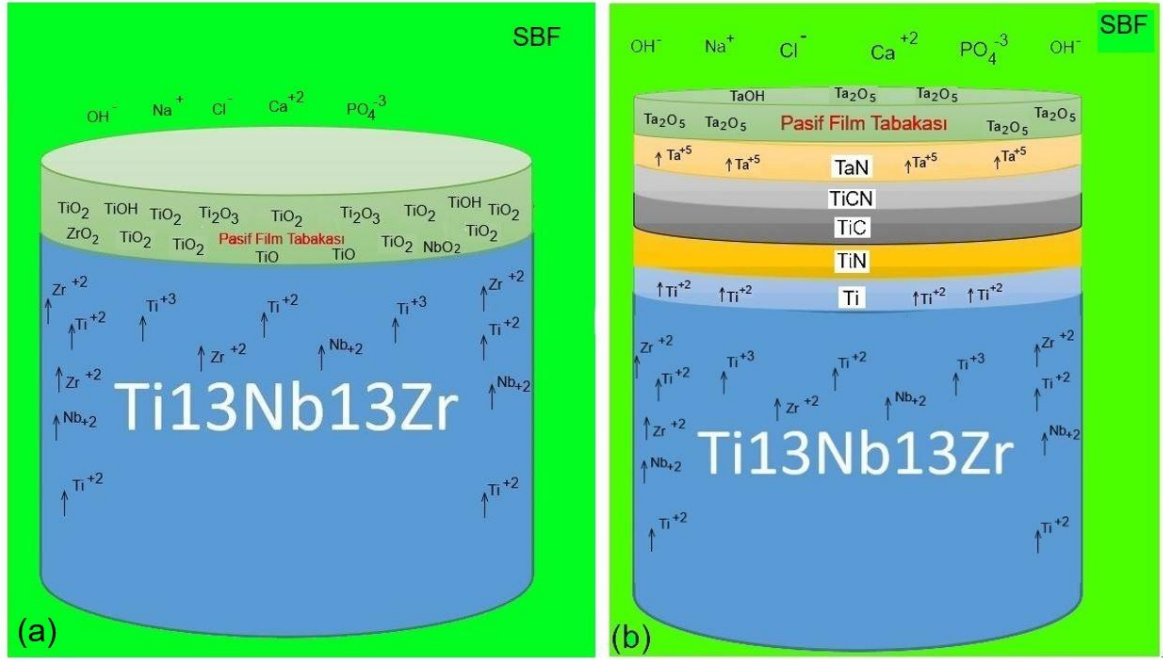
Tekrar eden ara tabaka olarak TiN/TiC/TiCN üçlü mimarisinin kullanıldığı toplamda 11 tabakalı olarak kaplanılan K3 numunesinden simüle edilmiş vücut sıvısı ortamına ilk 3 günde Titanyum iyon salınımı konsantrasyonu 49,57 µg/L olarak tespit edilmiştir. Bu değer ilerleyen günlerde düşük miktarlarda artarak sırasıyla 7, 14 ve 28. günler için 56,23 µg/L, 61,52 µg/L ve 65,12 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu numunenin metal iyon salınımı değerleri K1 ve K2 kaplamalarından daha düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir.

K1 numunesiyle aynı kaplama mimarisine ancak iki katı sayıda tekrar eden ara tabaka sayısına sahip olan K4 numunesinin simüle vücut sıvısı içerisinde bekletilmesi sonucunda 3. günde 51,85 µg/L Titanyum iyon konsantrasyonu tespit edilmiş olup, ilerleyen günlerde bu değer çok düşük miktarlarda artışlar göstermiş ve 28. günde 67,92 µg/L olarak ölçülmüştür. K1 kaplamasıyla kıyaslanıldığında artan ara tabaka kullanımının sonucunda metal iyon salınımının düştüğü tespit edilmiştir. Benzer şekilde, K2 numunesiyle aynı kaplama mimarisine sahip olan K5 numunesinden simüle edilmiş vücut sıvısı ortamına salınan Titanyum iyon konsantrasyonu 28. günde 64,32 µg/L olarak

ölçülmüş olup, bu oran K2 numunesinin salınım miktarına göre daha düşük bulunmuştur. Aynı durumun K3 numunesiyle aynı kaplama mimarisine ancak 2 katı sayıda tekrar eden ara tabakaya sahip olan K6 numunesi içinde geçerli olduğu belirlenmiştir. K6 numunesinin üçüncü günde Titanyum iyon konsantrasyonu 47,52 µg/L olarak ölçülmüş olup bu değer tüm kaplanmış numuneler içinde en düşük iyon konsantrasyonu olarak tespit edilmiş, ayrıca kaplanmamış K0 numunesinin 3. gün iyon salınımı konsantrasyonu miktarıyla kıyaslanıldığında bu kaplamanın etkisiyle iyon salınımının yaklaşık olarak 3 kat azaltıldığı tespit edilmiştir. K6 kaplamasından 28 günde salınan Titanyum iyon konsantrasyonu ise 62,12 µg/L olarak ölçülmüştür.

Simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde bekletilen numunelerden Titanyum iyonlarının salınım sonuçlarının tümü birlikte ele alındığında, tüm numunelerde ilk 3 günde hızlı bir metal iyon salınımı gerçekleştiği görülmektedir. Üçüncü günden sonra ilerleyen günlerde metal iyon salınımlarının çok küçük miktarlarda azalan bir eğimle artış göstermeye devam ettiği anlaşılmıştır. Biyometaller vücut sıvısı içerisine yerleştirildiklerinde yüzeylerinde pasif film tabakası oluştururlar. Bu pasif film tabakasının oluşumundan önce metal malzemedeki, bir elektrolit işlevi gören vücut sıvısı içerisine metal iyonlarının hızlı bir şekilde salınımı gerçekleşmektedir. Tüm numunelerin deney sonuçlarında ilk üç günde yüksek miktarlarda Titanyum iyonları salınım seviyeleri olması bu durumla ilişkilidir [226]. Bu çalışmada örneklerin 3. günde alındığı gözönüne alındığında pasif film tabakası oluşumu öncesi hızlı çözülmenin çok daha erken sürelerde meydana geldiği düşünülmektedir. Diğer biyometaller gibi Ti13Nb13Zr alaşımında sulu çözeltiler içerisinde elektrolitle temasta olan aktif-pasif yüzey sistemine sahiptir. Burada Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyinde oluşan pasif film tabakası bileşiminde büyük oranda OH ve Titanyum oksit bileşiklerini, az miktarda ise Zirkonyum oksit ve Niyobyum oksit bileşiklerini içermektedir. Pasivite teorisine göre, metal alaşımı yüzeyindeki oksit filmi bu elektrolit ortam içerisinde kısmi çözülme ve yeniden çökme işlemlerini tekrar etmektedir. Bu işlemlerin oluşumu arasında bir hız farkı meydana geldiğinde ise yani çökme çözünmeden daha yavaş meydana gelirse alaşımdan elektrolit ortama doğru metal iyon salınımı olayı gerçekleşecektir [236,238]. Numunelerin simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde ilk 3 günde hızlıca Titanyum salınımı gerçekleştirmesinin ardından ilerleyen sürelerde 12-16 µg/L aralığında değişen değerlerde iyon salınımı gerçekleşmesi bu kısmi çözülme-yeniden çökme işlemleri arasındaki hız farkından meydana gelmiştir. Yüzeyi çok tabakalı kaplanmış olan tüm numunelerden metal iyon salınım seviyeleri kaplanmamış

numuneye göre oldukça düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Türkan vd. CoCrMo alaşımı yüzeyini fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle TiN kaplayıp simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde bekleterek metal iyon salınımını inceledikleri çalışmada kaplanmamış yüzeyleri reçine ile kaplayarak yalnızca kaplanılan yüzeyden metal iyon salınımı seviyelerini belirlemeye çalışmışlardır [239]. Ancak yüzeyi kaplanmış numunelerden salınan metal iyonlarının konsantrasyonları tespit seviyelerinin altında kaldığından bir değer elde edememişlerdir. Bu nedenle bu çalışmada numunelerin kaplanmış yüzey dışındaki yüzeylere herhangi bir işlem yapılmadan simüle vücut sıvısı ortamına yerleştirilerek metal iyon salınımı seviyeleri belirlenilmiştir. Ti13Nb13Zr alaşımının yüzeyinin TiN/TiCN, TiC/TiCN, TiN/TiC/TiCN tekrar eden ara tabakalarının ayrı ayrı ve farklı tabaka sayılarında kaplanıldığı numunelerin tümünün en üst tabakasında TaN tabakası bulunmaktaydı. Esasen bir seramik kaplama tabakası olan TaN tabakası doğallığında pasif bir yüzeydir, ancak hiçbir bileşiğin vücut sıvısı ortamında tamamen pasif olmadığı belirtilmiştir [16]. Kaplanmış numunelerin yüzeyinde XRD sonuçlarında belirlenen TaN fazları var olmakla birlikte korozif yönden oldukça etkili simüle vücut sıvısı ortamına yerleştirildiklerinde, vücut sıvısının içeriğinde bulunan çeşitli proteinler, hidroksiller ve tuzların varlığı nedeniyle yüzeyde elektrokimyasal korozyon mekanizmaları oluşmuş bunun sonucunda simüle vücut sıvısı ortamına çok düşük miktarlarda Tantal iyonlarının salınımları gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ti13Nb13Zr alaşım yüzeyinin çok tabakalı kaplanması sayesinde metal iyonlarının alaşımdan vücut sıvısı ortamına salınımları ara tabakaların birer bariyer görevi görerek çok yüksek oranda engellenmiştir. Simüle vücut sıvısı ortamında yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımının ve yüzeyi kaplanmış bir numunenin metal iyon salınım mekanizması Şekil 3.22’ de temsili olarak gösterilmektedir. Görselde yan yüzeylerden metal iyon salınımı ihmal edilmiş, salınımın yalnızca üst yüzeyden meydana geldiği varsayılarak çizilmiştir.



Şekil 3.22: Simüle vücut sıvısı içerisinde; (a) yüzeyi kaplanmamış numuneden metal iyon salınımı, (b) Yüzeyi çok tabakalı kaplanmış numuneden metal iyon salınımı mekanizması.

Ti13Nb13Zr alaşımı simüle edilmiş vücut sıvısı ortamına yerleştirildiğinde yüzeyinde büyük miktarda TiO_2 ve Ti_2O_3 içeren, az miktarlarda ZrO_2 , NbO_2 , $TiOH$ içeren pasif film tabakası meydana gelmektedir [82]. Elektrokimyasal yönden aktif bir ortam olan simüle vücut sıvısının içeriğinde bulunan OH^- , Na^+ , Cl^- , Ca^{+2} , PO_4^{3-} iyon ve bileşikleri Ti13Nb13Zr alaşımından artı değerlikli Ti, Nb ve Zr iyonları yüzeye doğru hareket etmelerine neden olmaktadır. Yüzeydeki pasif film tabakası iyonların dışarıya salınımını engellemekle beraber kısmi çözünme ve yeniden pasifleşme mekanizmalarının oluşum hızları arasındaki farktan kaynaklı olarak bu metal iyonları simüle vücut sıvısı ortamına salınmaktadır. Salınan metal iyonlarının bir kısmı yüzeyde yeniden oluşan pasif film tabakasının oluşumunda yer alırken bir kısmı ise vücut sıvısı içerisinde kalmaktadır. Yüzeyi çok tabakalı kaplanmış olan numunede ise bu metal iyonlarının salınımı çok tabakalı yapı sayesinde engellenmiş olup, en üst tabaka olan TaN tabakası sıvı ortamla temas halinde olmaktadır. Bu durumda kısmi çözünme yeniden pasifleşme mekanizmasında Tantal elementinin iyonları aktif rol oynamış ve yüzeyde içeriğinde çok büyük oranda Ta_2O_5 az miktarlarda ise TaOH içeren pasif film tabakası meydana gelmiş, bir kısım iyonlar ise simüle edilmiş vücut sıvısına salınmıştır [240,241]. Ancak bu salınım seviyeleri TaN ince film tabakasının zaten pasif bir yüzeye sahip olmasından kaynaklı olarak oldukça düşük seviyelerde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Numunelerden simüle edilmiş vücut sıvısı ortamına Ta iyonlarının salınım seviyeleri Çizelge 3.7' de verilmiş

olup, tüm numunelerde yirmi sekiz gün sonunda 1 µg/L değerinin altında sonuçlar elde edilmiş olup, en düşük Tantal salınım miktarı 0,47 [µg/L] olarak K6 numunesinin sonuçlarında tespit edilmiştir.

Çizelge 3.7: Simüle edilmiş vücut sıvısına Tantal iyon salınımı konsantrasyonları.

Numune	Ta Salınım Miktarı [µg/L]			
	3. Gün	7. Gün	14. Gün	28. Gün
K1	0,47	0,63	0,67	0,69
K2	0,49	0,55	0,64	0,68
K3	0,46	0,43	0,45	0,48
K4	0,43	0,48	0,51	0,56
K5	0,41	0,46	0,48	0,50
K6	0,39	0,42	0,45	0,47

3.6 Serbest Şekli Numunelerin Aşınma Deneyi Sonuçları

Eğrilik yarıçapları R14, R18 ve R22 olan numuneler, mekanik ve tribolojik özellikler açısından en iyi sonuçları veren K6 kaplama mimarisiyle kaplandıktan sonra ortopedik eklem implantlarında karşıt bileşen olarak yaygın kullanım alanına sahip olan UHMWPE bileşenle toplam 5 milyon çevrimde gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda UHMWPE bileşende meydana gelen kütle kayıpları Çizelge 3.8 ' de verilmiştir. Polietilen bileşenler yöntem bölümünde anlatıldığı üzere farklı eğrilik yarıçaplarına ait numunelerin herbiri ile eşit eğrilik yarıçapına sahip olacak şekilde oyuk şeklinde imal edilmişlerdir. Buna göre yüzeyi kaplanmamış K0-R14, ve yüzeyleri kaplanmış K6-R14, K6-R18 ve K6-R22 numuneleri için karşılıklı çalışan ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen bileşenler sırasıyla P0, P14, P18 ve P22 olarak kodlanmışlardır.

Çizelge 3.8: UHMWPE aşınma miktarları.

Numune	Çevrim				
	10 ⁶	2x10 ⁶	3x10 ⁶	4x10 ⁶	5x10 ⁶
	Aşınma Miktarı (miligram)				
P0	1.25	3.45	6.28	10.52	15.45
P14	1.12	2.25	4.65	5.68	6.75
P18	1.21	2.34	4.89	5.95	8.15
P22	1.18	2.58	5.12	7.23	12.34

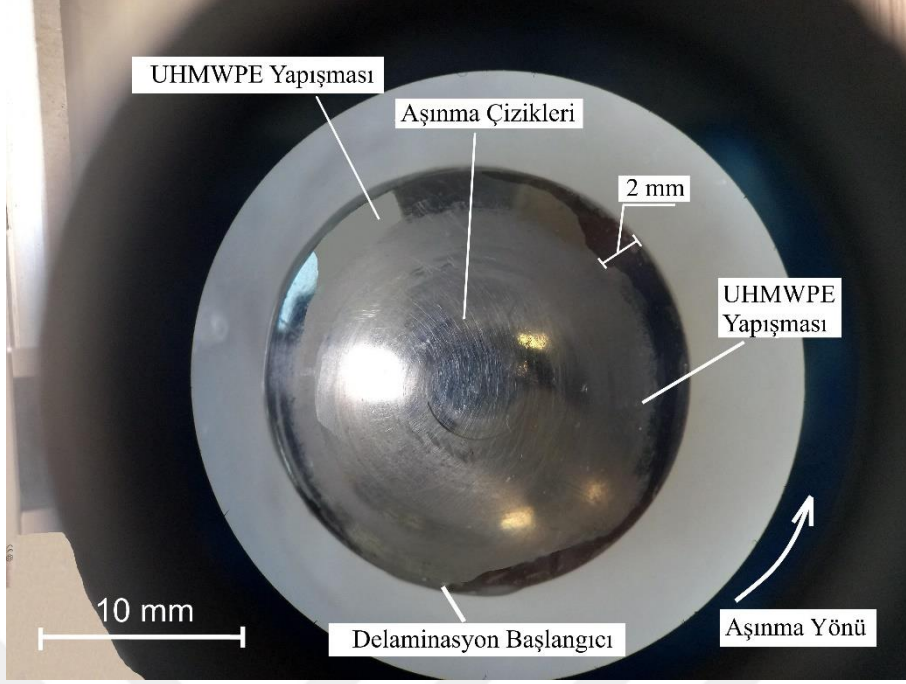
Yüzeyi kaplanmamış K0 numunesi ile karşılıklı aşınma deneyine tabi tutulan UHMWPE bileşende 5 milyon çevrim sonunda 15.45 mg kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Düz yüzeyli numunelere yapılan karakterizasyon deneyleri sonucunda en iyi

özellikleri gösteren K6 kaplama mimarisiyle kaplanmış olan 14 eğrilik yarıçapına sahip olan R14 numunesiyle 5 milyon çevrimde yapılan aşınma deneyi sonucunda ise UHMWPE bileşende meydana gelen kütle kaybı 6.75 mg olarak tespit edilmiş olup bu değer kaplanmamış numuneye kıyaslanıldığında polietilen bileşende meydana gelen aşınmanın 2.28 kat daha azaldığı anlaşılmıştır. Bu değer aynı kaplama mimarisinde kaplanılmış olan R18 ve R22 eğrilik yarıçapına ait numunelerle karşılıklı çalışan polietilen bileşenler için sırasıyla 8.15 ve 12.34 mg olarak ölçülmüş olup, her iki numunede yüzeyi kaplanmamış numuneyle karşılıklı çalışan polietilen bileşendeki aşınma miktarından daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

Biyomedikal eklem implantlarında yük yataklama elemanı olarak kalça ve diz implantlarında yaygın kullanıma sahip olan ultra yüksek yoğunluklu polietilen uygulamada sıklıkla metal bir bileşenle eklemli olarak çalışırlar. Bu uygulamaların in-vivo sonuçlarından ve in-vitro çeşitli deneysel çalışmalardan elde edilen verilere göre polietilen bileşenin CoCr yada Titanyum alaşımı karşıt malzeme ile eklemli çalışmasında elde edilen ortalama aşınma oranı 8 mg/mç (milyon çevrim) olarak bildirilmiştir [242-244]. Emir vd. geliştirdikleri diz aşınma simülatöründe CoCrMo alaşımı femoral komponentle ultra yüksek yoğunluklu polietilen insertin, sırasıyla bir, iki ve üç milyon çevrimde aşınma davranışını incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda artan çevrim sayısı ile polietilen komponentin aşınma oranının arttığını tespi etmişler ve polietilen bileşen için 3 milyon çevrim sonunda 3.9 mg aşınma miktarı bildirmişlerdir [245]. Biyomedikal alanda kullanılan metalik implant malzemelerinin yüzeylerinin kaplanarak tribolojik özelliklerinin geliştirilmesini amaçlayan iki farklı çalışmada yüzeyi kaplanmış metalik implant malzemesi ile karşılıklı çalışan ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşenin aşınma oranları tespit edilmiştir. Bunlardan birincisi Reyna vd. CoCrMo alaşımı diz implantı femoral bileşenini fiziksel buhar biriktirme metoduyla çok tabakalı olarak CrN/CrCN/ZrN kapladıkları çalışmadır [157]. Bu çalışmada, 5 milyon çevrim sonunda, yüzeyi çok tabakalı kaplanmış numune grubunda aşınma oranını 4.6 ± 1.25 mg, yüzeyi kaplanılmamış numune grubunun aşınma oranını ise 14.27 ± 5.45 mg olarak tespit etmişlerdir ve buna göre kaplamanın etkisiyle aşınmanın 3.1 kat azaldığını bildirmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise Schroeder vd. yine CoCrMo alaşımı diz implantı femoral bileşeni yüzeyini katodik ark biriktirme yöntemiyle TiNbN kaplamışlar ve ISO standartlarına uygun olan diz implantı simülatöründe aşınma deneyleri gerçekleştirmişlerdir [236]. Deneyleri sonucunda, yüzeyi kaplanmış olan bileşenle çalışan ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşen için aşınma

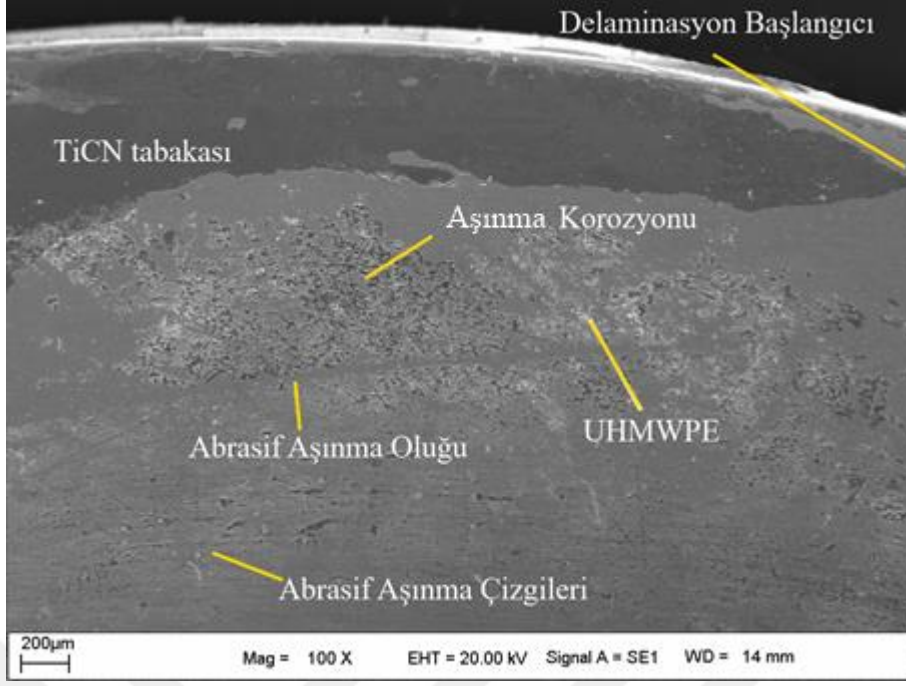
miktarını 1.75 ± 0.47 mg/mc olarak, yüzeyi kaplanmamış olan CoCrMo alaşımı ile çalışan polietilen bileşen aşınma oranını ise 0.94 ± 0.47 olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bu sonucun, yüzeyi kaplanmış numunelerinin yüzey pürüzlülüğünün yüzeyi kaplanmamış numunelerden daha yüksek olmasına yorumlamışlardır. Bu çalışmada elde edilen aşınma oranları kendi içinde değerlendirildiğinde, yüzeyin Ti/TiN/TiC/TiCN/TaN çok tabakalı kaplanmasıyla polietilen komponentte meydana gelen aşınmanın belirgin biçimde düşürüldüğü görülmüştür. Bunun yanında; eğrilik yarıçapının artışıyla beraber kaplamanın sürekliliği ve mikroyapısal homojenliğinin özellikle kenara yakın bölgelerde azalmasından kaynaklı olarak, ve esasen kaplama yüzeylerinde meydana gelen delaminasyonların ve beraberinde meydana gelen aşınma partiküllerinin sonucunda polietilen bileşende ki aşınma oranının arttığı görülmüştür. Literatür verileriyle kıyaslanıldığında ise, başarılı bir şekilde uygulanan çok tabakalı kaplamaların polietilen komponentteki aşınma oranını 1.35 mg/mc seviyesine kadar çektiğinden başarılı sonuçlar elde edildiği söylenebilir.

Şekil 3.23' de R14 eğrilik yarıçapına sahip numunenin yüzeyinin mikroskop görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelenildiğinde aşınmanın abrasif karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Yüzeyin tepe noktasında belirgin abrasif aşınma çizgileri olduğu, eğimin azalmasıyla birlikte aşınma çizgilerinin belirsizleştiği ve kenara yakın yerlerde ise TaN tabakasının delaminasyona uğradığı görülmektedir. Aşınmanın, numunenin üst yüzeylerinde tamamen abrasif karakterde meydana geldiği, eğimin azalmasıyla birlikte adhezif aşınmalarında olduğu görülebilmektedir. Ayrıca yüzeyde deneyde karşıt malzeme olarak kullanılan ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşenin aşınma partiküllerinin yapıştığı bölgelerinde mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Her ne kadar deney sırasında simüle edilmiş vücut sıvısı kullanılsada aşınma partiküllerinin dışarıya atılması geometriden kaynaklı güç olduğundan bu partiküllerin numune yüzeyine yapıştığı anlaşılmaktadır. Eğimin azalmasıyla birlikte kenara yakın bölgelerde başlayan TaN tabakasının delaminasyonu ince bir bant şeklinde değişken genişlikte ilerlemiş ve kenardan maksimum 2 mm uzaklığa kadar genişlemiş ve daha sonra yeniden incelererek sona ermiştir. Yüzeydeki delaminasyona uğramış TaN tabakasının toplam alanı Image Focus programında çok noktalı poligon yöntemiyle hesaplanılmış ve 32.28 mm^2 olarak bulunmuştur. Bu değer kaplamanın toplam yüzey alanı olan 369.63 mm^2 'ye oranlandığında tabaka hasarının kaplamanın %8.73 'ünde meydana geldiği tespit edilmiştir.



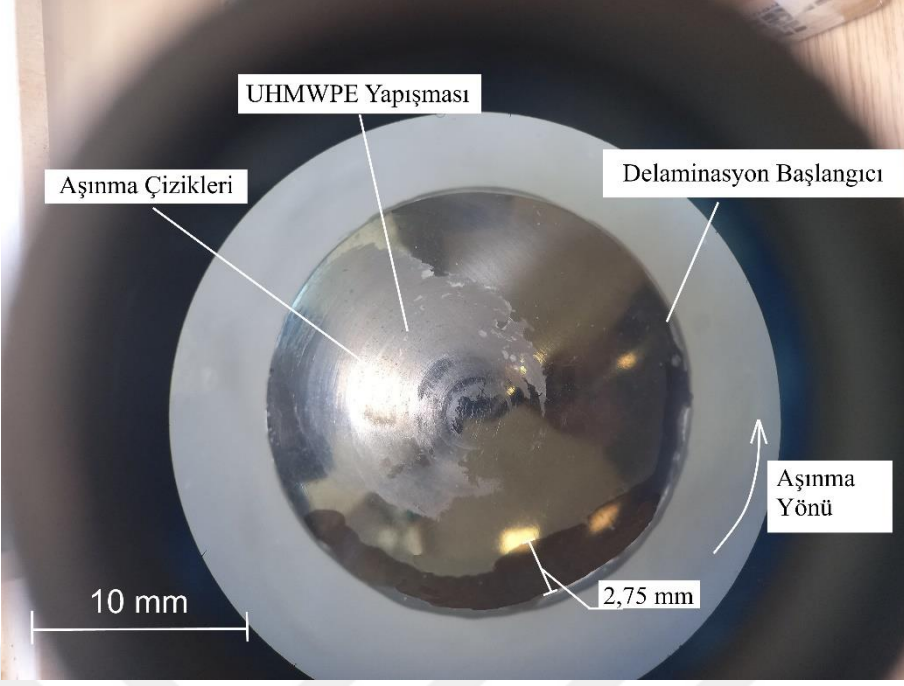
Şekil 3.23: K6-R14 numunesinin aşınma deneyi sonrası görüntüsü.

R14 eğrilik yarıçapında numunede meydana gelen aşınma mekanizmasının analizi için delaminasyonun başladığı noktada alınan SEM görüntüsü Şekil 3.24’de verilmiştir. Numunede TaN tabakasının delaminasyonun kenardan yaklaşık 200 µm uzaklıkta bir nokta şeklinde başlayıp genişlediği, daha sonra düzensiz bir geometriyle ilerlediği görülmektedir. Kenardan uzaklaştıkça abrasif aşınmanın belirgin hale geldiği, şekilde ki abrasif aşınma oluşu ve çizgilerinin varlığından açıkça anlaşılabilir. Bununla beraber yüzeyde çok noktada aşınma korozyonu meydana gelmiş bölgelerin mevcut olduğuda görülmektedir. Aşınma korozyonu, birbiriyle temas halinde çalışan metal alaşımlarının yüzeylerindeki oksit filmlerinin hasar uğraması sonucu meydana gelen bir korozyon türü olup, her ne kadar bu çalışma da karşılıklı çalışan malzemelerden birisi UHMWPE olsa da yüzeyi çok tabakalı kaplanmış metal alaşımı yüzeyinde ki kendiliğinden oluşan Ta₂O₅ oksit tabakasının anlık hasara uğraması sonucunda aşınma korozyonu meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ayrıca deneyde kullanılan simüle edilmiş vücut sıvısının korozif açıdan oldukça agresif bir yapıya sahip olması da bu aşınma türünün meydana gelmesinde etkili olduğu düşünülmektedir.



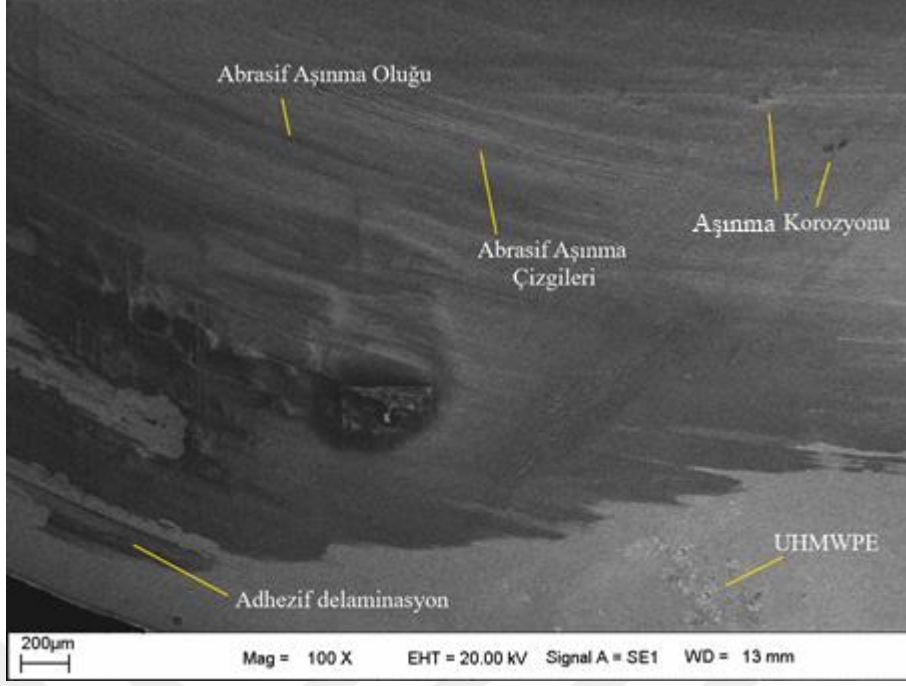
Şekil 3.24: K6-R14 numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası SEM görüntüsü.

18 eğrilik yarıçapına sahip K6-R18 numunesinin aşınmış yüzeyinin görüntüsü Şekil 3.25’ te verilmiş olup, yüzeyinden tepe noktasından aşağıya doğru gittikçe azalan, aşınma yönüne paralel abrasif aşınma çizgilerinin varlığı bu numunede meydana gelen aşınmanın çoğunlukla abrasif karakterde olduğunu göstermektedir. Bu numune yüzeyinde de belirli bir bölgede karşıt malzeme olarak kullanılan ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşenin aşınma partikülerinin yapıştığı şekilde görülmektedir. Kenara çok yakın bir bölgede başlayan TaN tabakasının delaminasyonu önce ince bir bant şeklinde başlamış, daha sonra genişleyerek devam etmiş, kenardan maksimum 2.75 mm uzaklığa kadar genişlemiş ve daha sonra geniş bir bant şeklinde sonlanmıştır. Bu numune yüzeyindeki TaN tabakasında meydana gelen delaminasyon alanı 43.29 mm^2 olarak ölçülmüş olup, bu miktar TaN tabakasının toplam alanının yaklaşık olarak %12.6’sına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.25: K6-R18 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzey görüntüsü.

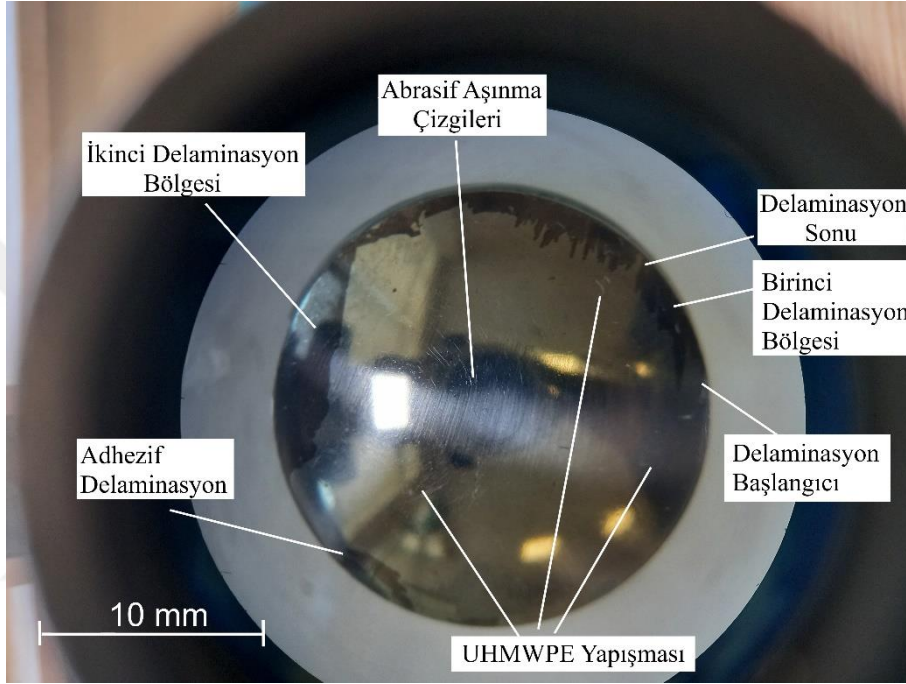
R18 numunesi yüzeyinde meydana gelen aşınmanın karakterizasyonu için alınan SEM görüntüsü Şekil 3.26’ da verilmiştir. Şekil incelenildiğinde; TaN tabakasının delaminasyonun kenara yakın bir noktada adhezif ayrılma şeklinde meydana geldiği görülmektedir. Kenardan uzaklaştıkça abrasif aşınmanın baskın karakterde olduğu abrasif alınma oluklarının ve çizgilerinin varlığından anlaşılmaktadır. Bu kaplamanın delaminasyonunun küçük bir noktada başlamayıp, daha geniş bant şeklinde meydana geldiği ve ilerlediği anlaşılmaktadır. Yine bu kaplama yüzeyinde de aşınma korozyonu bölgeleri ve yüzeye yapışmış ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşenin aşınma partikülleri görülebilmektedir.



Şekil 3.26: K6-R18 numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası SEM görüntüsü.

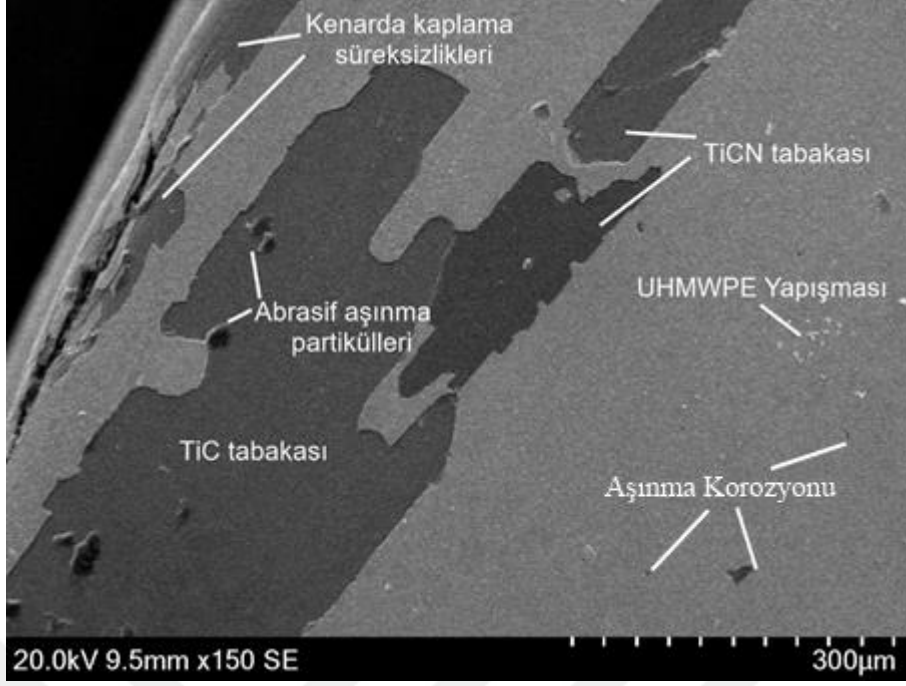
Şekil 3.27’ de K6-R22 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinin mikroskop görüntüsü verilmiştir. Görüntü incelenildiğinde, yüzeyin tepe noktasında belirgin abrasif aşınma çizgileri olduğu görülmektedir. Bu numune yüzeyinde ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen yapışmasının daha az bir oranda olduğu anlaşılmaktadır. Yüzeydeki TaN tabakasının delaminasyonu iki farklı bölgede farklı gerçekleşmiştir. Birinci delaminasyon bölgesinde tabaka deformasyonu çok küçük bir noktada başlamış, devamında kenardan içeriye doğru dendritik girintiler şeklinde ilerlemiş ve bir noktada sona ermiştir. Daha sonra ikincil bir deformasyon bölgesinin başladığı, bu bölgeninde dendritik dalgalanmalar şeklinde kenardan içeriye doğru uzandığı, ancak belirli bir bölgeden sonra sürekli ve kararlı bir yapıda genişleyerek devam ettiği şekilde görülebilmektedir. TaN tabakası delaminasyonunun kenardan maksimum uzaklığı yaklaşık olarak 3 mm olarak ölçülmüş olup bu değer serbest şekilli diğer iki yüzeydeki maksimum delaminasyon miktarından fazladır. İlaveten bu yüzeyde, farklı bir bölgede TaN tabakasının adhezif bir delaminasyonu meydana geldiğinde anlaşılmaktadır. Bu numune yüzeyinde meydana gelen aşınmanın tepe noktalarında abrasif karakterde olduğu, eğimin azalmasıyla birlikte aşınmanın karakterinin değiştiği gözlemlenmiştir. Yüzeydeki kaplamanın delaminasyonun bölgesel farklılıklar göstermesi, kaplamanın tüm yüzeyde mekanik özellikler ve film morfolojisi açısından homojen ve kararlı olmadığını göstermektedir. Yüzey sertliğinin ve mikroyapısının değişikliği nedeniyle kimi bölgelerde daha yüksek aşınma dayanımı, kimi

bölgelerde ise daha düşük aşınma dayanımı olduğu anlaşılmaktadır. Adhezif delaminasyonun meydana geldiği bölgede kaplama adhezyonunun en zayıf olduğu bölge olarak nitelendirilebilir. Bu numune yüzeyinde TaN tabakasında meydana gelen delaminasyon miktarı 56.15 mm² olarak ölçülmüştür ve bu alan numune yüzey alanının %16.89 'una denk gelmektedir. Bu miktar R14 eğrilik yarıçapına sahip numuneyle kıyaslanıldığında iki kat daha fazla bir alanda TaN delaminasyona uğradığı anlamına gelmektedir.



Şekil 3.27: K6-R22 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzey görüntüsü.

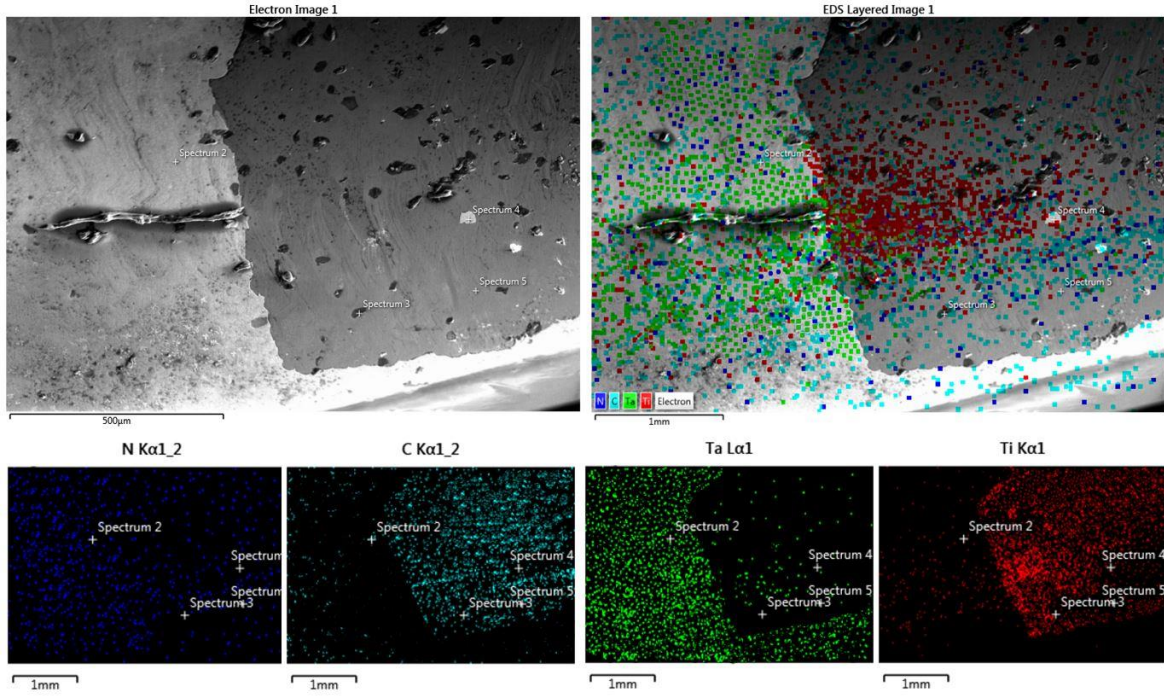
Şekil 3.28' de K6-R22 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde; kaplamanın kenar boyunca süreksizlikleri ve birbirinden farklı bölgelerde delaminasyona uğradığı açıkça görülebilmektedir. Bu kaplama yüzeyinde de deneyde karşıt malzeme olarak kullanılan ultra yüksek yoğunluklu polietilen bileşenin aşınma partiküllerinin yüzeye yapıştığı tespit edilmiştir. Kaplama yüzeyinde ve kaplamanın kalktığı yüzeylerde aşınma korozyonu bölgelerinin varlığıyla beraber, abrasif aşınma partiküllerinin varlığında gözlemlenebilmektedir. Bu numune yüzeyinde diğer numunelerden farklı olarak adhezif delaminasyonun daha yoğun olduğu, ayrıca TaN tabakasının hemen altında yer alan TiCN tabakasında yer yer delaminasyona uğradığı anlaşılmaktadır.



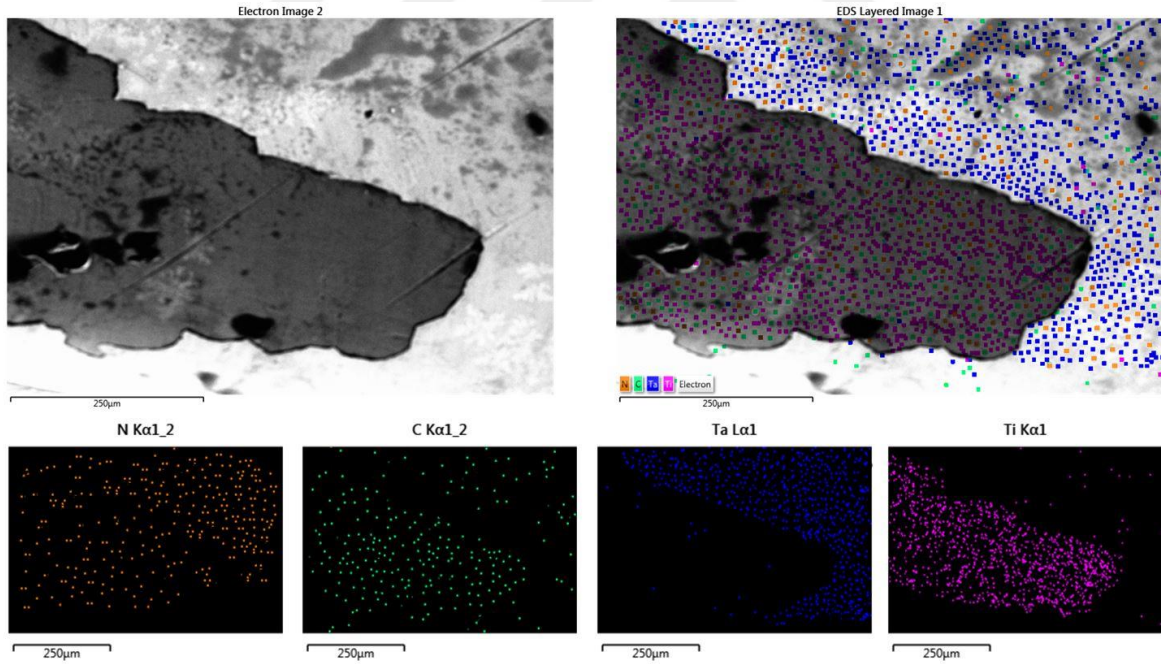
Şekil 3.28: K6-R22 numunesi aşınma deneyi sonrası yüzeyinin SEM görüntüsü.

Yüzeyi kaplanmış R14, R18 ve R22 eğrilik yarıçaplarına sahip numunelerin aşınma deneyi sonrasında hangi tabakalarda delaminasyonun meydana geldiğini anlamak için, tabaka delaminasyonun meydana geldiği bölgelerde EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 3.29’ de K6-R14 numunesinin yüzeyinden alınan elementel haritalama analizi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelenildiğinde sol kısımda kalan açık gri alan tabaka delaminasyonun meydana gelmediği TaN tabakası olduğu anlaşılmaktadır. Sağ tarafta kalan bölgede yoğun olarak Titanyum, az miktarda karbon ve daha az miktarda azot olduğu görülmektedir. TaN tabakasının delaminasyona uğradığı bu bölgedeki tabakanın, kaplama mimarisinde TaN tabakasının hemen altında yer alan TiCN tabakası olduğu anlaşılmaktadır. K6-R14 numunesinin 5 milyon çevrimde uygulanan aşınma deneyi sonrasında yalnızca en üst tabaka olan TaN tabakasının kısmi delaminasyona uğradığı tespit edilmiştir.

Şekil 3.30’da K6-R18 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDS elementel haritalama analizi görülmektedir. Şekil incelenildiğinde, bu numune yüzeyinde de yalnızca TaN tabakasının delaminasyona uğradığı açıkça anlaşılmaktadır. Koyu görünen bölgede yoğun Titanyum varlığı, karbon varlığının bu bölgede yoğunlaşmış olması ve az miktarda azot içeriyor olması bu bölgenin TaN tabakasının altında yer alan TiCN tabakası olduğunu göstermektedir.



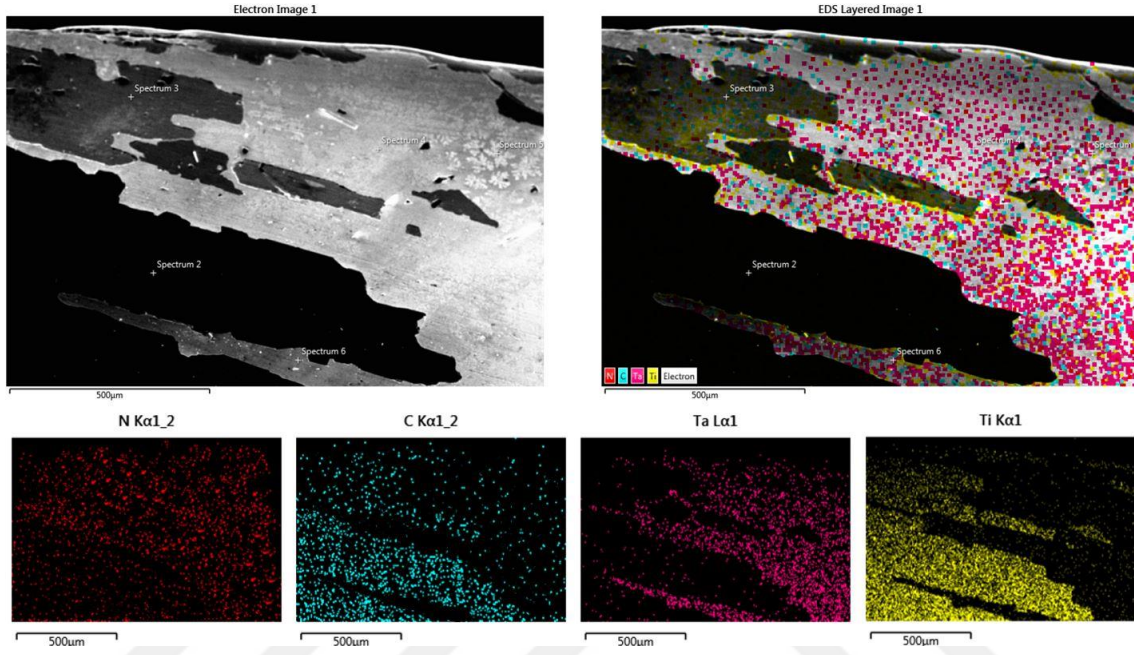
Şekil 3.29: K6-R14 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan EDS elementel dağılım haritası.



Şekil 3.30: K6-R18 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan EDS elementel dağılım haritası.

K6-R22 numunesinin aşınmış yüzeyinden alınan EDS elementel analizi Şekil 3.31’de verilmiş olup, bu numunenin aşınmış yüzeyinde birbirinden farklı 3 bölge olduğu gözlemlenmektedir. Elementel haritalama analizinden anlaşılacağı üzere açık gri renkli bölge yoğun bir şekilde Tantalum ve Azot elementlerini içerdiğinden en üst tabaka olan

TaN tabakası olduğu; görece daha koyu gri olan ve yoğunluklu olarak Titanyum, daha az olarak Karbon ve Azot elementlerinin dağılım gösterdiği bölge TiCN tabakası olduğu; siyah renkli görünen bölgenin ise bu tabakanın hemen altında yer alan TiC tabakası olduğu bu bölgede Titanyum ve karbonun yoğun bir şekilde var olmasından ve Azotun yoğunluğunun çok düşük olmasından anlaşılmaktadır.



Şekil 3.31: K6-R22 numunesinin aşınma deneyi sonrası yüzeyinden alınan EDS elementel dağılım haritası.

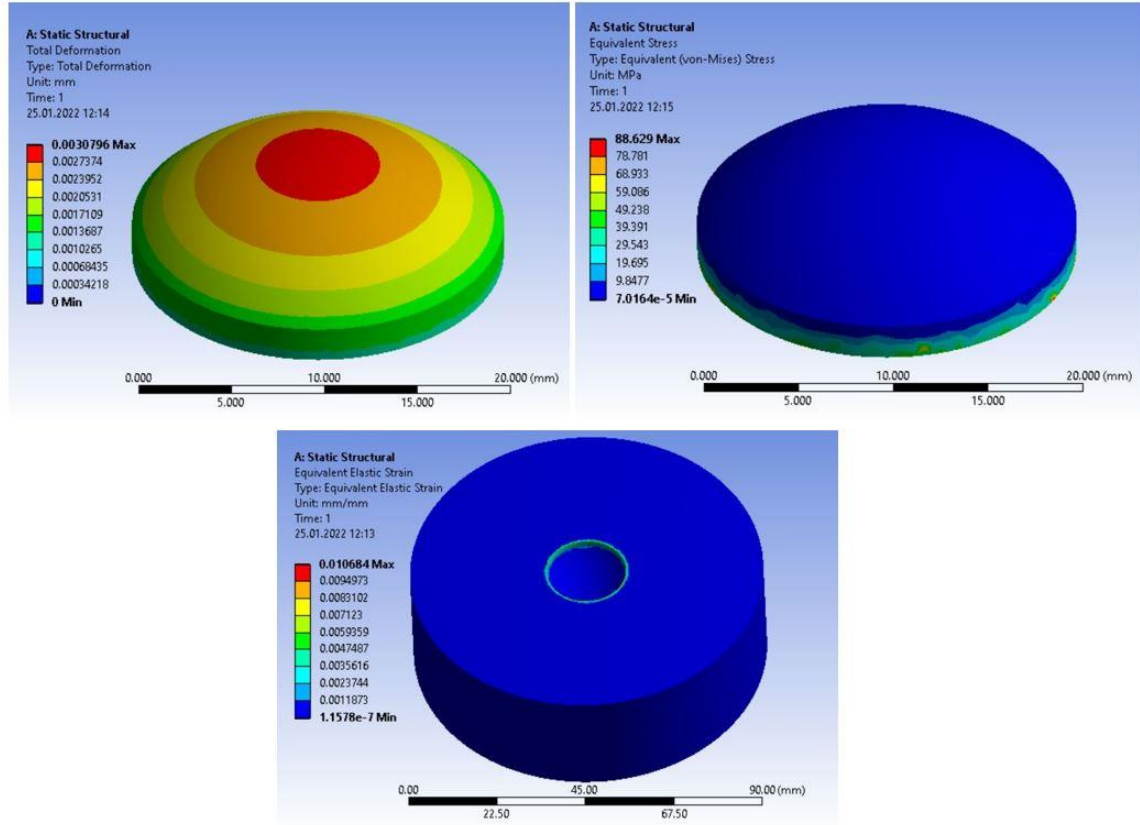
Farklı eğrilik yarıçaplarına sahip olan numunelerin aşınma deneyi sonuçları kendi aralarında değerlendirildiğinde, en üst tabaka olan TaN tabakasının her üç numune yüzeyinde de kısmi delaminasyona uğradığı görülmüştür. En düşük delaminasyon miktarı en düşük eğrilik yarıçapına sahip olan K6-R14 numunesinde meydana gelmişken, artan eğrilik yarıçapına orantılı olarak en yüksek miktar ise K6-R22 numunesinde meydana gelmiştir. Her üç numune yüzeyinde de meydana gelen tabaka delaminasyonunun kenara çok yakın bölgelerde başlayıp yine kenara yakın bir hat boyunca ilerlediği, delaminasyonun adhezif aşınma sonucu meydana geldiği anlaşılmıştır. Kenardan numunenin üst yüzeyine doğru ilerledikçe aşınmanın her üç numunede abrasif karakterde olduğu SEM görüntülerinde açıkça görülebilmektedir. Yine her üç numune yüzeyinde de TaN tabakasının kısmi delaminasyonu söz konusu iken K6-R22 numunesinde bu tabakanın hemen altında yer alan TiCN tabakasının kısmi delaminasyona uğradığı bölgeler tespit edilmiştir.

İnce film kaplamaların adhezif bir şekilde delaminasyona uğraması, altlık malzeme yüzeyi ile zayıf adhezyonundan kaynaklanmaktadır. Bununla beraber burada yalnızca TaN tabakasının birbirinden farklı bölgelerde adhezif ayrılmalara uğraması, bütün kaplamanın altlık malzeme ile değil de, TaN tabakası ile hemen altında yer alan TiCN tabakasının arasında zayıf bir adhezyon olduğunu göstermektedir. Öte yandan bu kısmi delaminasyonların özellikle farklı bölgelerde farklı karakterde ve süreksiz bir şekilde devam etmesi, ince film kaplamaların homojen ve kararlı bir yapıda olmadığını, göstermektedir. Her üç kaplama yüzeyinde de delaminasyonların kenara çok yakın bölgelerde başlayıp, kenara yakın bölgelerde devam etmesi; yüzeylerin tepe noktalarında yada kenara uzak noktalarda hiç delaminasyon meydana gelmemiş olması bu bulguyu destekleyen bir durum olarak değerlendirmektedir. Kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle ince film biriktirme prosesinde, yüzeyi kaplanılacak olan altlık malzemeler kaplama odasının ortasında bulunan, kendi eksenini etrafında dönebilen bir numune tutucu üzerine kaplanılacak olan yüzeyler hedeflere bakacak şekilde yerleştirilirler. Yüzeyde biriktirilecek olan ince film bileşeni olan yüksek saflıktaki hedef malzeme reaktif Argon gazının iyonik bombardımanına tutularak hedef malzeme iyonlarının saçtırılması sağlanır. Saçtırılan bu iyonlar kapalı dengesiz elektromanyetik alan sayesinde odanın merkezinde yer alan numune tutucunun üzerinde yoğun bir plazma halini alır. Bu sırada plazma içerisindeki pozitif yüklü hedef malzeme iyonları negatif gerilimle yüklü olan altlık malzeme yüzeyine biriktirilir. Burada hedef malzeme ile numune tutucu üzerine yerleştirilen altlık malzeme arasındaki mesafe, numune tutucunun kendi çevresinde dönme hızı gibi faktörler, altlık malzemenin plazmadan faydalanabilme düzeyini belirleyen faktörler olduğundan biriktirilen ince filmlerin morfolojisini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle düz yüzeyler üzerine ince film biriktirme prosesi esnasında, altlık malzemeler numune tutucu üzerine hedeflere bakacak şekilde yerleştirildiklerinde, hedef ile altlık malzeme arasındaki mesafe değişmemekte ve bu sayede yüzeyin tamamı plazmadan etkin biçimde yararlanabilmektedir. Böylece homojen yapıda, kararlı mekanik ve tribolojik özelliklere sahip ince filmler üretilebilmektedir. Bu çalışmada serbest şekilli yüzeye sahip numunelerin yüzeyleri kaplanırken yine düz yüzeyli numuneler gibi kaplanılacak olan yüzeyler hedef malzemelere bakacak şekilde yerleştirilmiş ve K6 kaplama mimarisıyla tamamen aynı kaplama proses parametreleriyle kaplanılmışlardır. Ancak her ne kadar kaplanılacak olan yüzeyler hedef malzemelere bakacak şekilde aynı numune tutucu üzerine yerleştirilmiş olsalar dahi yüzeylerin sahip olduğu eğrilikten kaynaklı olarak altlık

malzemelerin tepe yüzeyleri plazmadan daha yoğun bir şekilde, kenar ve kenara yakın bölgeler ise daha zayıf bir şekilde faydalanabilmişlerdir.

Eğri yüzeye sahip numunelerin tepe noktaları fiziksel buhar biriktirme prosesinde plazmadan yoğun ve etkin bir biçimde yararlanabilirken, tepeden kenarlara doğru inildikçe plazmaya olan uzaklık artacağından bu bölgelerde kaplama kalınlığı ve morfolojisi farklı olacaktır. Numunelerin yüzeylerindeki eğrilik yarıçapının artmasıyla beraber, kenar bölgelerin plazmaya olan uzaklığıda arttığından, en zayıf adhezyona ve en düşük tribolojik özelliklere sahip kaplama K6-R22 numunesinde elde edilmiştir. Farklı eğriselliğe sahip bu üç numune içerisinde en düşük eğriliğe sahip olan K6-R14 numunesi ise en iyi tribolojik ve adhezif özelliklere sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Geçmiş çalışmalarda farklı altlık malzemeler üzerine, farklı yöntemlerle biriktirilen ince filmlerin yüzey eğriliğine bağlı olarak değişen kalınlık ve morfolojide oldukları bildirildiğinden elde edilen sonuçların literatür verileriyle uyumlu olduğu anlaşılmıştır [192-194].

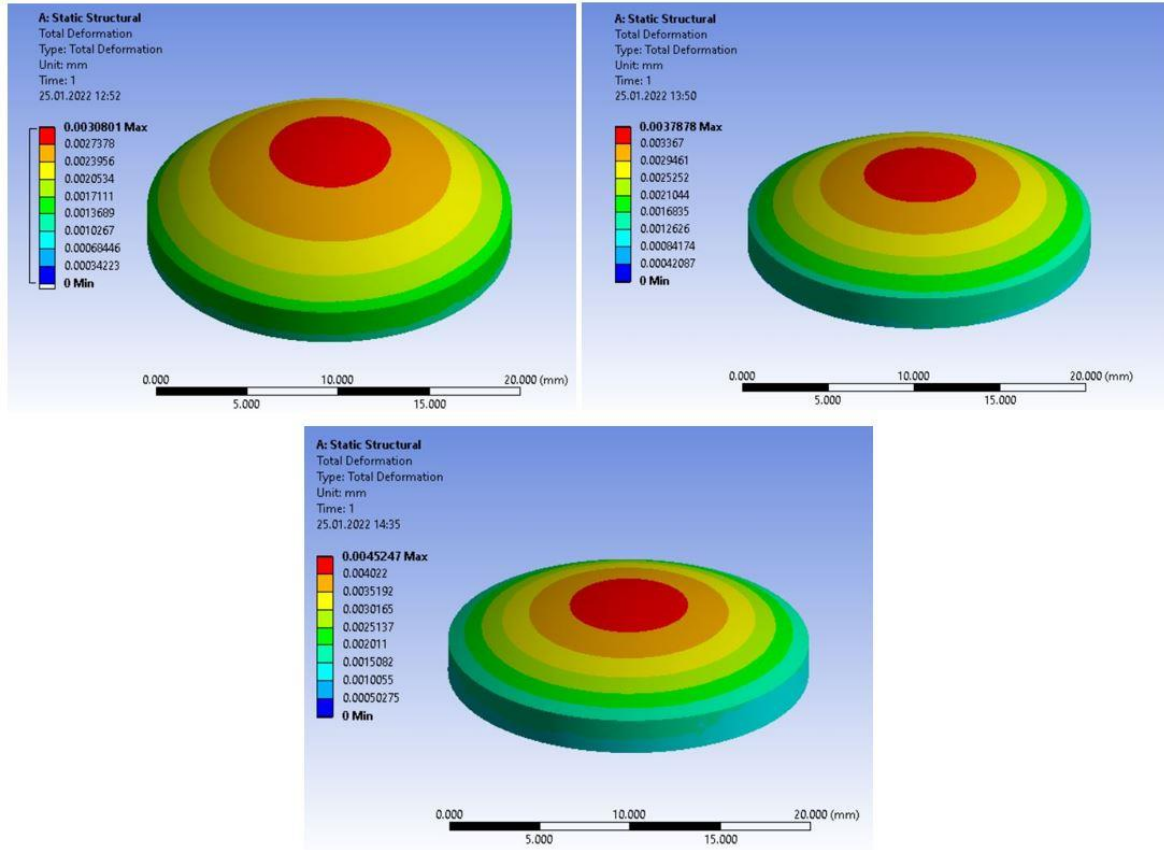
Serbest şekilli yüzeylere sahip numunelerin gerçek aşınma davranışıyla kıyaslanılabilmesi açısından yapılan ANSYS analizlerinde yüzeyi kaplanmamış olan K0-R14 numunesinden elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 3.32' de verilmiştir. Bu numuneden polietilen bileşene doğru Y ekseninde uygulanan kuvvet sonucunda maksimum eşdeğer gerilme değeri 88,62 MPa, maksimum toplam deformasyon miktarı 3,07 μm , UHMWPE bileşende meydana gelen maksimum eşdeğer elastik gerilme oranı ise 10,68 $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.32: K0-R14 numunesinin ANSYS analizi sonuçları.

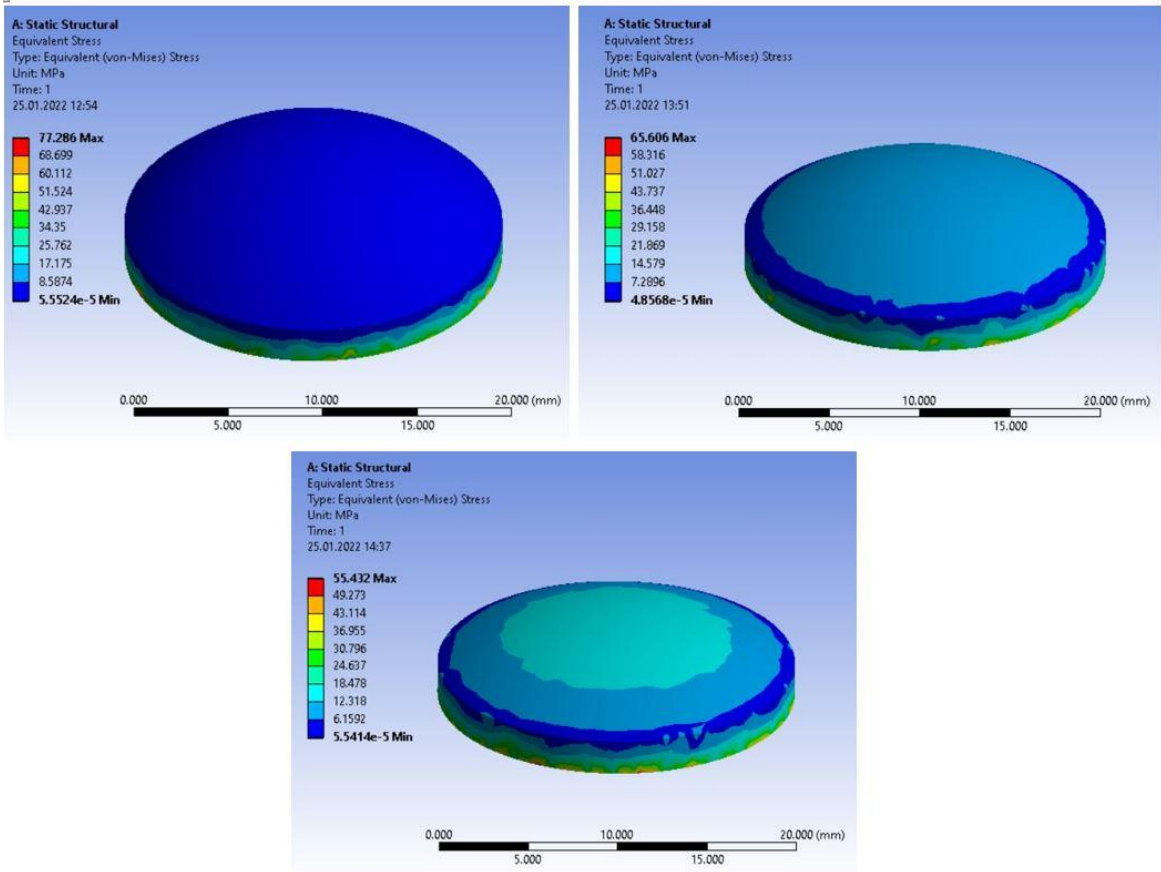
K6 kaplama mimarisiyle yüzeyi kaplanmış olan R14 eğrilik yarıçapına ait numunenin aynı parametrelerle yapılan ANSYS analizi sonucunda maksimum eşdeğer gerilme değeri 77 MPa olarak elde edilmiş olup yapılan 20 tabakalı kaplamanın etkisiyle meydana gelen maksimum gerilme değeri azalmıştır. Numune yüzeyinde meydana gelen toplam deformasyon oranı ve şekil değiştirme oranı değerleri ise çok az miktarlarda artış göstermiştir. Bu artışın nedeni analizlerde yüzeye yapılan kaplamaların elastikiyet modüllerinin yüzeyi kaplanmamış olan Ti13Nb13Zr alaşımına kıyasla yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Aşağıda Şekil 3.33’de sırasıyla K6-R14, K6-R18 ve K6-R22 numunelerinin ANSYS analizleri sonucunda elde edilen toplam deformasyon ekran görüntüleri birlikte verilmiştir. Şekil incelenildiğinde, eğrilik yarıçapının artışıyla beraber maksimum toplam deformasyon miktarının arttığı görülebilmektedir. Bu değer K6-R14, K6-R18 ve K6-R22 numuneleri için sırasıyla 3.08 μm , 3.78 μm ve 4.52 μm olarak hesaplanmıştır. Ancak yine şekilde görülebileceği üzere, eğrilik yarıçapının artışıyla beraber toplam deformasyon bölgelerinin derinliğinin kenar bölgelerinde azalıp tepeye doğru arttığı anlaşılmaktadır. Bu durumun, uygulanan kuvvetin yüzeyin eğriselliğine bağlı

olarak, tepe noktada kuvvetin maksimum, tepe noktasından kenarlara doğru ilerledikçe azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.33: Numunelerin toplam deformasyon miktarları, (a) K6-R14, (b) K6-R18 ve (c) K6-R22.

Aşağıda Şekil 3.34’ de maksimum eşdeğer gerilme analizi sonuçları verilmiş olup, Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyinin 20 tabakalı K6 kaplama modeliyle kaplanması sonucunda tüm numunelerin analizlerinde maksimum eşdeğer gerilme değerleri yüzeyi kaplanmamış numuneye kıyasla daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu değer K6-R14, K6-R18 ve K6-R22 numuneleri için sırasıyla 77,28 MPa, 65,6 MPa ve 55,43 MPa olarak elde edilmiş olup en düşük maksimum eşdeğer gerilme değerinin R22 eğrilik yarıçapına ait numune yüzeyinde meydana geldiği görülmektedir. Ancak görüntüler incelenildiğinde artan eğrilik yarıçapıyla beraber maksimum eşdeğer gerilme bölgelerinin tepe noktasına doğru arttığı da anlaşılmaktadır. Her üç numune yüzeyinde kenar bölgelerde ise eşdeğer gerilme değerlerinin minimum değerleri aldığı görülebilmektedir.



Şekil 3.34: Numunelerin maksimum eşdeğer gerilme analizi sonuçları, (a) K6-R14, (b) K6-R18 ve (c) K6-R22.

ANSYS analizleri sonucunda polietilen bileşende meydana gelen maksimum şekil değişimi oranları Çizelge 3.9’ da verilmiş olup, artan eğrilik yarıçapına paralel olarak polietilen bileşende meydana gelen eşdeğer elastik gerilme değerinin arttığı anlaşılmaktadır. Burada P0 ve P14 numuneleri aynı geometriye sahip olduklarından eşdeğer elastik gerilme oranları yaklaşık olarak aynı değere sahip olduğundan, eşdeğer elastik gerilme analizinde yüzeye yapılan kaplamanın bir etkisinin olmadığı ve yüzeyin geometrisinin daha belirleyici olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.9: Polietilen bileşende meydana gelen eşdeğer elastik gerilme oranları.

Numune	P0	P14	P18	P22
Şekil Değiştirme (mm/mm)	10,6	11,7	7,2	7,6

ANSYS analizlerinden elde sonuçlar gerçek aşınma deneyleri ile değerlendirildiğinde; analizler sonucunda numune yüzeylerinde meydana gelen toplam deformasyon oranlarının artan eğrilik yarıçapına paralel olarak arttığı ve gerçek aşınma deneylerinde de benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Gerçek aşınma deneylerinde toplam tabaka delaminasyon miktarı en fazla K6-R22 numunesi yüzeyinde en az miktarda ise K6-R14 numunesi yüzeyinde meydana geldiği belirlenmişti. Bu açıdan analiz sonuçlarıyla gerçek sonuçların uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan, ANSYS analizleri sonucunda elde edilen, numune yüzeylerinde meydana gelen maksimum eşdeğer gerilme değerleri ise artan eğrilik yarıçapıyla birlikte azaldığı görülmüştür. Gerçekte ise artan eğrilik yarıçapına paralel olarak kaplama tabakalarında meydana gelen delaminasyon hasarının arttığı tespit edilmiş olup bu sonuçlar sonlu elemanlar analizi sonuçlarıyla uyumsuzluk göstermektedir. Bu durumun nedeni, sonlu elemanlar analizinde yüzeye yapılan kaplamaların tamamen homojen bir yapıda kabul edilerek analizlerin gerçekleştirilmesi iken gerçekte ise eğrisel yüzeye sahip numunelere biriktirilen ince filmlerin morfolojik açıdan homojen olmamasından kaynaklanmaktadır. Yukarıda bahsedildiği üzere artan eğrilik yarıçapına paralel olarak eğimin en az olduğu kenara en yakın bölgeler plazmaya uzak kalmakta ve plazmadan etkin bir biçimde yararlanamamaktadır. Bunun sonucunda özellikle bu bölgelerde en düşük eşdeğer gerilme bölgeleri olmalarına rağmen tabaka delaminasyonları meydana geldiği düşünülmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Düşük elastisite modülü, yüksek korozyon dayanımı, yüksek mekanik özellikler gibi özelliklere sahip olan ASTM F-1713 Ti13Nb13Zr alaşımının ortopedik eklem implantı uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmak amacıyla görece zayıf olan tribolojik özelliklerinin geliştirilebilmesi için, yüzeyine çok tabakalı Ti/TiN - (TiC)/ TiCN/ TaN ince filmler kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Çalışmada öncelikle düz yüzeyli numuneler üzerine altı farklı kaplama mimarisinde altı farklı çok tabakalı kaplama yapılmıştır. Daha sonra bu kaplamalardan tribolojik, adhezif özellikler ve metal iyon salınımı açısından en iyi özellikleri sunan K6 kaplama mimarisiyle üç farklı eğriselliğe sahip serbest şekilli yüzeylere sahip Ti13Nb13Zr alaşımı numuneler üzerine aynı kaplama proses parametreleriyle çok tabakalı ince filmler başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Daha sonra bu ince filmlerin, alaşımın tribolojik özelliklerine etkisinin incelenebilmesi amacıyla ortopedik eklem implantı uygulamalarında metal alaşımı bileşenlere yük yatak bileşeni olarak kullanılan ultra yüksek yoğunluklu polietilen komponentle karşılıklı çalışacak şekilde aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri üniversal torna tezgahı üzerinde, polietilen bileşen aynaya bağlanarak, Ti13Nb13Zr alaşımı ise gezer puntaya bağlanarak, dinamometreyle kuvvet ölçümü yapılarak 800 N kuvvet altında, sabit devirde toplam 5 milyon çevrimde simüle vücut sıvısı ortamında gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyi sonucunda polietilen bileşende meydana gelen kütle kaybı ölçülerek, Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyi ise SEM ve EDS ölçümleri yapılarak incelenilmiştir. Araştırmadan elde edilen bulgular düz yüzeyli numuneler ve serbest şekilli numuneler olmak üzere iki kısımda ele alınmıştır.

4.1 Düz Yüzeyli Numunelerin Sonuçları

- Biriktirilen TaN ince filmlerdeki Tantal ve Azot oranı, aynı numune üzerinden 4 farklı bölgeden yapılan EDX spektrumlarına göre %89 Tantal ve ve %11 Azot olarak ölçülmüştür.
- Yüzeyden alınan SEM görüntülerinde lineer kesişme metodu kullanılarak TaN ince filmin ortalama tane boyutu 267 nm olarak hesaplanılmıştır. Nano boyutta bir

mikroyapıya sahip kaplama yüzeyinin yüksek aşınma ve korozyon dayanımı sağlamanın yanında, yorulma dayanımında artıracığı öngörülmektedir.

- Kaplamaların kalınlık analizlerinin yapılabilmesi amacıyla cam altlık malzemeler üzerine biriktirilen ince filmlerin SEM incelemeleri sonucunda; tüm kaplama modellerinde yaklaşık olarak 75 nm kalınlığında bir Ti adhezyon tabakası biriktirildiği, K1 ,K2 ve K3 kaplama mimarilerinde ara tabaka olarak kullanılan TiN, TiC ve TiCN tabakaları sırasıyla yaklaşık olarak 145 nm, 155 nm ve 235 nm olarak biriktirildiği ve TaN tabakasının kalınlığının yaklaşık olarak 700 nm olduğu tespit edilmiştir. Böylece toplamda K1, K2 ve K3 kaplamalarının kalınlık değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 2.36 μm , 2.41 μm , 2.54 μm olarak ölçülmüştür. Tekrar eden ara tabaka sayılarının iki katına çıkarıldığı K4, K5 ve K6 kaplamalarının kalınlık analizleri sonucunda ise K4, K5 ve K6 kaplamalarının kalınlık değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 2.45 μm , 2.52 μm ve 2.72 μm olarak ölçülmüştür. Burada tekrar eden ara tabaka sayıları iki katına çıkarılmasına rağmen kalınlık değerlerinin iki katına çıkmamasının nedeni kaplama prosesi esnasında ara tabaka biriktirme sürelerinin her bir tabaka için yarı yarıya düşürülmesidir.
- Yüzeyi kaplanılmamış olan K0 numunesinin XRD faz analizi; sonucunda mikroyapıda α' ve β Titanyum fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımının yapısında β fazının oransal olarak daha fazla olmasıyla beraber α' fazlarında içermesi normaldir. Numuneler herhangi bir ısıtılma işlemine tabi tutulmadığından XRD analizi sonucunda yapıda tespit edilen fazların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Yüzeyi kaplanmış olan tüm numunelerin XRD faz analizlerinde altlık malzemeye ait olan bazı fazlarda tespit edilmiştir. Bu durum kaplama çok ince olmasından kaynaklanmaktadır, ve yalnızca kaplama içerisindeki fazların analizi yapılabilmesi için GI-XRD analizleri yapılması gerekmektedir.
- Yüzeyi kaplanmış tüm numunelerin XRD faz analizlerinde, (110) düzleminde ortorombik Ta₄N fazı, (111) düzleminde TaN fazı ve (220) düzleminde TaN_{1.13} fazı tespit edilmiş olup; fazların pik şiddetleri K5 numunesi dışında birbirine yakın değerler olup K5 numunesinde TaN ve TaN_{1.13} fazının daha şiddetli bir pik yaptığı anlaşılmıştır. Aynı kaplama proses parametreleriyle biriktirilen TaN filmlerin yapısında farklı fazlara rastlanılmadığı görülmüş olup bu durum kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle oluşturulan plazmanın kontrol parametrelerinden hassas bir şekilde etkilendiğinin bir göstergesi olarak belirtilebilir.

- Mikrosertlik ölçümleri sonucunda; yüzeyi kaplanılmamış olan Ti13Nb13Zr alaşımının mikrosertliği 444.60 Vickers olarak ölçülmüştür. Yüzeyin çok tabakalı olarak kaplanmasıyla bu mikro sertlik değeri tüm kaplama mimarilerinde 2 katından daha fazla artış gösterdiği ve toplamda 20 tabakalı K6 numunesinde 1394.5 Vickers olarak 3 katından fazla olduğu tespit edilmiştir. Tüm kaplamaların kalınlıkları arasındaki farklar yaklaşık olarak 0.1-0.3 µm arasında olduğundan çok tabakalı kaplamalarda artan tabaka sayısının mikro sertlik değerini belirgin biçimde artırdığı anlaşılmaktadır.
- Özellikle ortopedik eklem implantlarında kullanımı için tribolojik özellikleri geliştirilmek istenilen altlık malzemeler üzerine biriktirilen ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerlerinin düşük olması beklenilmektedir. Çalışmada yüzeyi kaplanılmamış olan Ti13Nb13Zr alaşımı numunenin Ra yüzey pürüzlülüğü 55.862 nm olarak ölçülmüş olup bu değer daha hassas bir yüzey parlatma işlemiyle iyileştirilebilir, ancak yüzeyi ince filmlerle kaplanılmış numunelerde böyle bir işlem yapılamaz. Yüzeyi kaplanmış numunelerde K4, K5 ve K6 numuneleri için ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerlerinin seramik malzemelerden beklenen maksimum yüzey pürüzlülüğü değerine uygun olduğu görülmüştür. Diğer üç kaplamanın değerleri ise metal malzemelerden istenilen maksimum değer aralığına uygun olduğu tespit edilmiş olup; burada ana malzeme metal alaşımı yüzeydeki ince film ise seramik bileşen olduğundan tüm numunelerde elde edilen değerlerin standart yüzey pürüzlülüğü değer aralığına uygun olduğu tespit edilmiştir.
- Ball-on-disk aşınma deneyleri sonucunda, yüzeyi kaplanmamış Ti13Nb13Zr alaşımı numune için aşınma oranı 571 [mm³/Nm] olarak hesaplanılmıştır. Alaşım yüzeyine yapılan çok tabakalı kaplamaların tümünün aşınma deneyi sonucunda bu değerden daha düşük aşınma oranları tespit edilmiştir. 10 ve 11 tabakalı kaplama mimarilerine sahip olan K1, K2 ve K3 kaplamaları arasında en yüksek aşınma dayanımını K3 kaplamasının gösterdiği, bu nedenle tekrar eden ara tabaka olarak TiN/TiCN yada TiC/TiCN yerine TiN/TiC/TiCN üçlü ara tabakasının kullanımının aşınma dayanımını daha çok artıracığı anlaşılmıştır. Tekrar eden ara tabaka sayılarının iki katına çıkarıldığı K4, K5 ve K6 numunelerinin aşınma deneyi sonuçlarında ise bu üç numunenin tümünün aşınma dayanımlarının K1,K2 ve K3 kaplamalarından daha yüksek çıktığı görülmüştür. En yüksek aşınma dayanımına 20 tabakalı K6 numunesinin sahip olduğu belirlenilmiş olup, birbirine oldukça yakın kalınlık değerlerine sahip numunelerde artan ara tabaka sayısının aşınma dayanımını belirgin biçimde artırdığı gözlemlenmiştir. Aşınma deneyi sonuçlarının, bir malzemenin aşınma dayanımını

etkileyen iki önemli faktör olan sertlik ve yüzey pürüzlülüğü sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

- Aşınma deneyleri sonrası numunelerin aşınma bölgelerinden alınan SEM incelemelerinde; tüm kaplama yüzeylerinde ki aşınmanın genel olarak abrasif karakterde olduğu, yüzeyde aşınma bandı içinde ve çevresinde oksitlenmelerin meydana geldiği tespit edilmiş olup, aşınmış yüzeylerde yapılan atomik kuvvet mikroskobuyla gerçekleştirilen derinlik ölçümleri sonucunda aşınmaların TaN tabakası içerisinde kaldığı anlaşılmıştır.
- İnce film kaplamaların başarısında en önemli kriter altlık malzemeye kaplamanın yapışma yani adhezyonu özelliğidir. Çalışmada Ti13Nb13Zr alaşımı altlık malzeme üzerine biriktirilen ince filmlerin adhezyonlarının belirlenilmesi amacıyla yapılan çizik deneyleri sonucunda, en düşük kritik yük değeri K1 kaplaması için 13.42 N olarak elde edilmiş, en yüksek kritik yük değeri ise K6 kaplaması için 30.03 N olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlarında mikrosertlik, yüzey pürüzlülüğü ve aşınma deneyi sonuçlarıyla uyumluluk göstermiş olduğu gözlemlenmiş ve en iyi adhezyon değeri K6 kaplaması için elde edildiği anlaşılmıştır.
- Ti13Nb13Zr alaşımı üzerine biriktirilen ince filmlerin, alaşımın simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde ki metal iyon salınımlarına etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen statik daldırma metal iyon salınımı deneyleri sonucunda, kaplanılmamış numune de dahil olmak üzere tüm numunelerde ilk 3 günde Titanyum elementinin hızlı bir salınımı gerçekleştiği tespit edilmiştir. İlerleyen günlerde ise iyon salınımının oldukça düşük bir artış hızında devam ettiği tüm numune gruplarında ortak olarak tespit edilen bir diğer durumdur. Yüzeyi kaplanılmamış K0 numunesinden Titanyum iyonlarının salınım seviyeleri 28. gün sonunda 178.52 µg/L olarak ölçülmüş olup, yüzeyi kaplanmış numunelerde bu değer K1, K2 ve K3 numuneleri için sırasıyla 72.44 , 74.23 ve 70 µg/L olarak ölçülmüştür. Ara tabaka sayılarının iki katına çıkarıldığı K4, K5 ve K6 numuneleri için ise Titanyum iyon konsantrasyonları sırasıyla 67.92 , 64.32 ve 62.12 µg/L olarak ölçülmüş olup, 20 tabakalı K6 kaplamasının alaşımdan Titanyum iyon salınımını yaklaşık 2.8 kat azalttığı anlaşılmıştır. Burada çalışmada numunelerin yalnızca bir yüzeylerinin kaplanıldığı ve kaplanılmayan yüzeylere herhangi bir işlem yapılmadan simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde deneylerin gerçekleştirildiği gözönünde bulundurulmalıdır.

- Tüm karakterizasyon deneylerinde elde edilen verilerin birbiriyle uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Kaplamaların mikrosertlik değerlerinin oldukça yüksek olması küçük tane boyutuna sahip iyonik bağlı TaN seramik bileşiğinin homojen ve krsitalografik yapıda olduğunu göstermektedir. Malzemelerin aşınma dayanımı sertlik ve yüzey pürüzlülüğü ile doğrudan ilişkili olduğundan yüksek sertlik ve düşük yüzey pürüzlülüğü değerine sahip K6 numunesinin tüm kaplama modelleri içinde en yüksek aşınma dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. Simüle vücut sıvısı içerisinde yapılan metal iyon salınımı deneyleri sonucunda ise en yüksek tabaka sayısına sahip olan K6 numunesinin metal iyon salınımlarını en yüksek oranda engellediği tespit edilmiştir.
- Tüm numunelerde Ti adhezyon tabakası ve en üst tabaka olan TaN tabakasının kalınlığının yaklaşık olarak aynı olduğu, tekrar eden ara tabakaların sayısının iki katına çıkarılıp biriktirme sürelerinin yarıya indirilmesi sonucunda yaklaşık olarak aynı kaplama kalınlığına sahip numunelerin kendi içinde kıyaslanıldığında artan tabaka sayısının kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir.
- Düz yüzeyli numuneler üzerinde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en iyi sonuçlar Ti/TiN/TiC/TiCN/TaN kaplama mimarisine sahip 20 tabakalı K6 numunesinde elde edilmiştir.

4.2 Serbest Şekilli Numunelerin Sonuçları

- R14, R18 ve R22 eğrilik yarıçapına sahip serbest şekilli numuneler düz yüzeyler üzerine biriktirilen ince film kaplamaların karakterizasyonu sonucunda en iyi sonuçları veren K6 kaplama mimarisıyla, aynı kaplama proses parametreleriyle başarılı bir şekilde kaplanılmıştır.
- Ortopedik eklem implantlarında yük yataklama elemanı olarak yaygın kullanıma sahip olan ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen bileşenle 5 milyon çevrimde gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda polietilen bileşendeki aşınma miktarları yüzeyi kaplanmamış numuneye çalışan P-0 numunesinde 15.45 mg olarak bulunmuştur. Bu değer yüzeyi K6 kaplamasıyla kaplanılmış numunelerle karşılıklı çalışan P14, P18 ve P22 polietilen bileşenleri için sırasıyla 6.75 mg, 8.15 mg ve 12.34 mg olarak ölçülmüştür. Karşıt malzeme Ti13Nb13Zr alaşımının yüzeyinin K6 kaplama mimairisyle çok tabakalı kaplanılmasının polietilen bileşendeki aşınma miktarını 2.28 kat azalttığı tespit edilmiştir. Polietilen bileşende

meydana gelen kütleli aşınma kaybı miktarının literatür verilerine kıyaslanıldığında oldukça düşük seviyelerde kaldığı anlaşılmıştır.

- Yüzeyi kaplanmış serbest şekilli Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımında aşınma deneyi sırasında meydana gelen aşınmaların karakterizasyonu için alınan SEM görüntüleri sonuçlarında; numunelerin tümünde TaN tabakasının kenara çok yakın bölgelerde düzensiz bir şekilde adhezif delaminasyona uğradığı tespi edilmiştir. Numunelerin tümünde aşınmanın, numune yüzeyinde tepe noktalarından delaminasyonun meydana geldiği kenara yakın bölgelere kadar abrasif karakterde olduğu, kenara çok yakın bölgelerde özellikle tabaka delaminasyonunun olduğu yerlerde adhezif aşınmanın baskın karakterde olduğu gözlemlenmiştir.
- K6-R14, K6-R18 ve K6-R22 numunelerinde meydana gelen kaplama delaminasyonu image focus programı kullanılarak ölçülmüş, toplam kaplama yüzey alanına göre sırasıyla %8.73, %12.6 ve %16.89 oranında delaminasyon meydana geldiği tespit edilmiştir.
- Numunelerin aşınmış yüzeylerine EDS analizleri yapılarak hangi tabakaların delaminasyona uğradığı tespit edilmeye çalışılmıştır. K6-R14 ve K6-R18 numunelerinde yalnızca TaN tabakasının delaminasyona uğradığı, K6-R22 numunesinde ise TaN tabakasının hemen altında yer alan TiCN tabakasında farklı bölgelerde adhezif delaminasyona uğradığı gözlemlenmiştir.
- Numunelerde eğrilik yarıçapının artmasıyla beraber aşınma dayanımının azaldığı, tabakaların adhezif ayrılımlarının arttığı anlaşılmış olup, bu durum yüzeydeki eğriliğin artışıyla beraber kaplamanın sürekliliğinin ve homojenliğinin azaldığını göstermekte olduğu düşünülmektedir. Numunelerin yüzeylerinin tepe noktalarında hiç delaminasyon meydana gelmemiş olması, aşınmaların abrasif karakterde olması; kenara yakın yüzeylerde ise adhezif karakterde aşınmalar sonucunda tabaka delaminasyonlarının meydana gelmesi bu durumun sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir.
- Fiziksel buhar biriktirme prosesinde yüzeyi kaplanılacak olan altlık malzemenin hedef malzemeye olan uzaklığı biriktirilen ince filmlerin morfolojisini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada eğri yüzeylere sahip numunelerin tepe noktaları hedef malzemeye daha yakın olduğundan plazmadan daha etkin biçimde yararlanabilmiş ve homojen yapıda sürekliliğe sahip ince filmler bu bölgelerde biriktirilebilmiştir.

Tepe noktasından uzaklaştıkça özellikle kenara yakın bölgelerde hedef malzemeye olan uzaklık artmış ve plazmadan etkin biçimde yararlanılamamıştır. Bunun sonucunda bu bölgelerde biriken ince filmler homojen olmayan ve süreksizliklere sahip bir yapıda gelişmişlerdir.

- Serbest şekilli yüzeylere sahip numunelerin yüzeylerine yapılan kaplamanın aşınma özelliklerine etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi ve kıyaslanabilmesi için yapılan sonlu elemanlar yöntemiyle yapılan analizler sonucunda, numune yüzeylerinde meydana gelen toplam deformasyon oranlarının artan eğrilik yarıçapına paralel olarak arttığı ve gerçek aşınma deneylerinde de benzer sonuçlar elde edildiği görülmüş olup bu sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu, ancak maksimum eşdeğer gerilme analizlerinde ise gerçek sonuçların aksine, artan eğrilik yarıçapına paralel olarak maksimum eşdeğer gerilme değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarıyla gerçek sonuçlar arasındaki bu uyumsuzluk ise eğrisel yüzeye biriktirilen kaplamaların homojen bir yapıda olmadığı bir diğer göstergesi olarak tespit edilmiştir.

4.3 Genel Sonuçlar

- Ti13Nb13Zr alaşımı üzerine Ti/TiN/TiC/TiCN/TaN ince filmleri kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğiyle başarılı bir şekilde biriktirilmişlerdir. Biriktirilen ince filmlerin mikrosertlik, yüzey pürüzlülüğü, aşınma dayanımı ve metal iyon salınımı koruyuculuğu açısından başarılı sonuçlar verdiği, adhezyon dayanımı açısından ise geçmiş çalışmalara kıyasla ortalama değerler verdiği görülmüştür. Özellikle TaN tabakasının TiCN tabakasına zayıf adhezyonu olduğu aşınma, çizik deneyleri ve SEM/EDX incelemeleri sonucunda gözlemlenmiştir.
- Elde edilen başarılı sonuçlar gözönüne alınarak, bundan sonraki çalışmalarda Ti13Nb13Zr alaşımı yüzeyine daha yüksek adhezyona sahip Ti/TiN/TiC/TiCN/TaN ince filmlerin biriktirilebilmesi için farklı kaplama yöntemleri ve kaplama parametrelerinin deneysel olarak araştırılması önerilmektedir.
- Farklı eğrilik yarıçaplarına sahip serbest şekilli yüzeylere biriktirilen ince filmlerin kenara yakın bölgelerde 5 milyon çevrim aşınma deneyi sonrasında TaN tabakasının delaminasyona uğradığı görülmüştür. Eğrisel yüzeye sahip numunelerin tümünde meydana gelen bu delaminasyon deformasyonunun kaplamanın homojen

yapıda olmadığından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Bu durumun ise numunenin tüm yüzeylerinin kapalı alanda dengesiz manyetik sıçratma tekniğinde tüm plazmadan etkin bir biçimde yararlanamadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek, serbest şekile sahip yüzeylere daha homojen yapıda ince filmler biriktirilebilmesi için numune tutucuya kaplama prosesi esnasında numunenin tüm yüzeylerinin plazmadan etkin bir şekilde faydalanabilmesi için numune yüzey eğriselliğine uygun bir hareket tanımlanması ilerde yapılabilecek çalışma olarak önerilmektedir.

- Her ne kadar polietilen bileşende meydana gelen aşınma miktarları literatürle uyumlu başarılı değerler olsada TaN tabakasının adhezif aşınması, bu kaplama mimarisine kaplanılan alaşımın bir implant malzemesi olarak kullanımını açısından düşünüldüğünde olumsuz sonuçlara yol açması muhtemeldir.
- Düşük elastisite modülü, yüksek mekanik özelliklere sahip olan, ancak görece yaygın kullanılan diğer metal biyomalzemelere kıyasla düşük tribolojik özelliklere ve yorulma dayanımına sahip olan ASTM F-1713 Ti13Nb13Zr alaşımının yüzeyinin Ti/ (TiN/TiC/TiCN) x6 /TaN kaplama mimarisine kaplanmasının alaşımın tribolojik özelliklerini belirgin biçimde geliştirdiği tespit edilmiştir.
- Yüzeye yapılan çok tabakalı ince film kaplamaların yüzey çiziklerinden gelişecek olan yorulma hasarlarını önleyerek, ASTM F-1713 Ti13Nb13Zr alaşımının geliştirilmiş tribolojik ve mekanik özellikleriyle ortopedik eklem implantlarında kullanılabilirliğini artıracakları öngörülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda bu alaşımdan imal edilen gerçek implant bileşenleri yüzeyine adhezyon özellikleri daha geliştirilmiş Ti/TiN/TiC/TiCN/TaN kaplamalar yapılması ve bu implantların implant aşınma simülasyonu istasyonlarında aşınma deneylerine tabi tutularak geliştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Park, Y. ve Lakes, R.S.** (2007). *Biomaterials-An Introduction* (3. Baskı). USA : Springer.
- [2] **Kore L., Bates,T., Mills G., Lybeck D.** (2020). Oxidized Zirconium Total Knee Arthroplasty Implant Failure in a Patient With Knee Instability, *Arthroplasty Today*, 6, 552-555.
- [3] **Wignadasan W., Chang J.S., Kayani B., Kontoghiorghe C., Haddad F.S.** (2021). Long-term results of revision total knee arthroplasty using a rotating hinge implant, *The Knee*, 28, 72-80.
- [4] **Hoffman A.S.** (2004). Classes of Materials Used In Medicine. In Rattner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. (Eds.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (2. Baskı) içinde (s.67-69). California: Elsevier.
- [5] **Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S., Li X, Li Y.** (2014). New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Materials*, 7, 1709-1800.
- [6] **Simu M.R., Pall E., Radu T., Miclaus M., Culic B., Mesaros A.S., Muntean A., Filip G.A.** (2018). Development of a novel biomaterial with an important osteoinductive capacity for hard tissue engineering, *Tissue and Cell*, 52, 101-107.
- [7] **Gao R.X., Li Y., Zhu T.T., Dai Y.X., Li X.H., Wang L., Li L., Qu Q.** (2021). ZIF-8@s-EPS as a novel hydrophilic multifunctional biomaterial for efficient scale inhibition, antibacterial and antifouling in water treatment, *Science of the Total Environment*, 773, 145706.
- [8] **Hassanein N., Bougherara H., Amleh A.** (2020). In- vitro evaluation of the bioactivity and the biocompatibility of a novel coated UHMWPE biomaterial for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 101, 103409.
- [9] **Khan L., Sato K., Okuyama S., Kobayashi T., Ohashi K., Hirasaka K., Nikawa T., Takada K., Higashitani A., Abiko K.** (2020). Ultra-high-purity iron is a novel and very compatible biomaterial, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 106, 103744.
- [10] **Herman-Munoz J.A., Rincon-Lopez J.A., Fernández-Benavides D.A., Detsch R., Alvarado-Orozco J.M., Boccaccini A.R., Muñoz-Saldaña J.** (2020). In-vitro bioactivity and cytotoxicity of polarized (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics as a novel biomaterial for bone repair, *Materials Letters*, 275, 128078.
- [11] **Park S.G., Li M.X., Cho W.K., Joung Y.K., Huh K.M.** (2021). Thermosensitive gallic acid-conjugated hexanoyl glycol chitosan as a novel wound healing biomaterial, *Carbohydrate Polymers*, 260, 117808.
- [12] **Rostamian M., Kalae M.R., Dehkordi S.R., Panahi-Sarmad M., Tirgar M., Goodarzi V.** (2020). Design and characterization of poly(glycerol-sebacate)-co-poly (caprolactone) (PGS-co-PCL) and its nanocomposites as novel biomaterials: The promising candidate for soft tissue engineering, *European Polymer Journal*, 138, 109985.

- [13] **Smoak M.M., Mikos A.G.** (2020). Advances in biomaterials for skeletal muscle engineering and obstacles still to overcome, *Materials Today Bio*, 7, 100069.
- [14] **Vinay S.P., Nagaraju G., Chandrappa C.P., Chandrasekhar N.** (2020). Hydrothermal synthesis of gold nanoparticles using spider cobweb as novel biomaterial: Application to photocatalytic, *Chemical Physics Letters*, 748, 137402.
- [15] **Zeimaran E., Pourshahrestani S., Fathi A., Abd Razak N.A., Kadri N.A., Sheikhi A., Bairo F.** (2021). Advances in bioactive glass-containing injectable hydrogel biomaterials for tissue regeneration, *Acta Biomaterialia*, 136, 1-36.
- [16] **Manam N.S., Harun W.S.W., Shri D.N.A., Ghani S.A.C., Kurniawan T., Ismail M.H., Ibrahim M.H.I.** (2017). Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review, *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698-715.
- [17] **Balakrishnan P., Sreekala M.S., Thomas S.** (2018). *Fundamental Biomaterials: Metals* U.K.: Woodhead Publishing.
- [18] **Kuncická L., Kocich R., Lowe T.C.** (2017). Advances in metals and alloys for joint replacement, *Progress in Materials Science*, 88, 232-280.
- [19] **Rodriguez-Mercado J.J., Roldán-Reyes E., Altamirano-Lozano M.** (2003). Genotoxic effects of vanadium(IV) in human peripheral blood cells, *Toxicology Letters*, 144, 359-369.
- [20] **Cadosch D., Chan E., Gautschi O.P., Filgueira L.** (2009). Metal is not inert: Role of metal ions released by biocorrosion in aseptic loosening—Current concepts, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 91A (4), 1252-1262.
- [21] **Gomes C.C., Moreira L.M., Santos V.J.S.V., Ramos A.S., Lyon J.P., Soares C.P., Santos F.V.** (2011). Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants, *Genetics and Molecular Biology*, 34 (1), 116-121.
- [22] **Zhang Y., Xiu P., Jia Z., Zhang T., Yin C., Cheng Y., Cai H., Zhang K., Song C., Leng H., Yuan W., Liu Z.** (2018). Effect of vanadium released from micro-arc oxidized porous Ti6Al4V on biocompatibility in orthopedic applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169, 366-374.
- [23] **Niinomi M.** (2003). Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials*, 4, 445-454.
- [24] **You L. ve Song X.** (2012). A study of low Young's modulus Ti-Nb-Zr alloys using d electrons alloy theory, *Scripta Materialia*, 67, 57-60.
- [25] **Ramezannejad A., Xu W., Xiao W.L., Fox K., Liang D., Qian M.** (2019). New insights into nickel-free superelastic titanium alloys for biomedical applications, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 23, 100783.
- [26] **Chui P., Jing R., Zhang F., Li J., Feng T.** (2020). Mechanical properties and corrosion behavior of b-type Ti-Zr-Nb-Mo alloys for biomedical application, *Journal of Alloys and Compounds*, 842, 155693.
- [27] **Bansal P., Singh G., Sidhu H.S.** (2021). Improvement of surface properties and corrosion resistance of Ti13Nb13Zr titanium alloy by plasma-sprayed HA/ZnO coatings for biomedical applications, *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123738.
- [28] **Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K.** (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*, 54, 397-425.

- [29] **Poitout D.G.** (2004). *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics* (2. Baskı). London: Springer.
- [30] **Affatato S.** (2012). *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [31] **Affatato S., ve Taddei P.** (2012). Wear phenomena of ceramic joints. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.278-297). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [32] **Kennedy F.E.** (2012). Biomechanics of the hip and knee: implant wear. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.56-92). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [33] **Wang W. ve Poh C.K.** (2013). Titanium Alloys in Orthopaedics. In Sieniawski J. and Ziaja W. (eds.), *Titanium Alloys - Advances in Properties Control*, IntechOpen, DOI: 10.5772/55353.
- [34] **Prever E.M.B, Costa L., Piconi C., Baricco M., Massè A.** (2004). Biomaterials for Total Joint Replacements. In Poitout D.G. (eds.), *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics* (2. Baskı) içinde (s.59-70). London: Springer.
- [35] **Wilson J.** (2018). Metallic biomaterials: State of the art and new challenges, Balakrishnan P., Sreekala M.S., Thomas S. (eds.), *Fundamental Biomaterials: Metals* (1. Baskı) içinde (s.1-33). UK: Woodhead Publishing.
- [36] **Jones LC., Tsao A.K., Topoleski L.D.T.** (2012). Factors contributing to orthopaedic implant wears. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.310-350). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [37] **Matusiewicz H.** (2014). Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: From ions to nanoparticles – A systematic analytical review, *Acta Biomaterialia*, 10 (6), 2379-2403.
- [38] **Stojanovic´ B., Bauer C., Stotter C., Klestil T., Nehrer S., Franek F., Ripoll M.R.** (2019). Tribocorrosion of a CoCrMo alloy sliding against articular cartilage and the impact of metal ion release on chondrocytes, *Acta Biomaterialia*, 94, 597–609.
- [39] **Delaunay C., Petit I., Learmonth I.D., Oger P., Vendittoli P.A.** (2010). Metal-on-metal bearings total hip arthroplasty: The cobalt and chromium ions release concern, *Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research*, 96, 894-904.
- [40] **Bijukumar D.R., Segu A., Souza J.C.M., Li X.J., Barba M., Mercuri L.G., Jacobs J.J., Mathew M.T.** (2018). Systemic and local toxicity of metal debris released from hip prostheses: A review of experimental approaches, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 14, 951–963.
- [41] **Cooper J.H.** (2014). The Local Effects of Metal Corrosion in Total Hip Arthroplasty, *Orthop Clin N Am*, 45, 9–18.
- [42] **Affatato S. ve Grillini L.** (2013). Topography in bio-tribocorrosion. In Yan Y. (eds.), *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants* içinde (s.1-21). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [43] **Davim J.P.** (2013). *Biomaterials and medical tribology* (1. Baskı). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [44] **Cvrček L. ve Horáková M.** (2019). Plasma Modified Polymeric Materials for Implant Applications. In Sabu Thomas, Miran Mozetič, Uroš Cvelbar, Petr Špatenka, Praveen K.M. (eds.), *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials: Applications in Composites, Nanostructured Materials and Biomedical Fields* içinde (s. 367-407). UK: Elsevier.

- [45] Zafar M.S., Ullah R., Qamar Z., Fareed M.A., Amin F., Khurshid Z., Sefat F. (2019). Properties of dental biomaterials. In Khurshid Z, Najeeb S., Zafar M.S., Sefat F. (eds.), *Advanced Dental Biomaterials* içinde (s. 7-35). UK: Woodhead Publishing.
- [46] Hench L.L. (1994). Bioactive Ceramics: Theory and Clinical Applications, *Bioceramics*, 7, 3-14.
- [47] Florea D.A., Grumezescu V., Grumezescu A.M., Andronescu E. (2019). Clinical applications of bioactive materials. In Grumezescu V., Grumezescu A.M. (eds.), *Materials for Biomedical Engineering Bioactive Materials, Properties, and Applications* içinde (s. 527-543). UK: Elsevier.
- [48] Borcherding K., Schmidmaier G., Hofmann G.O., Wildemann B. (2021). The rationale behind implant coatings to promote osteointegration, bone healing or regeneration, *Injury* 52 (2), 106–111.
- [49] Albrektsson T., Branemark P.I., Hansson H.A., Lindström J. (1981). Osseointegrated Titanium Implants: Requirements for Ensuring a Long-Lasting, Direct Bone-to-Implant Anchorage in Man, *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 52, 155-170.
- [50] Chiesa R. (2009). Surface modification of titanium for the enhancement of cell response. In Silvio L.D. (eds.), *Cellular Response to Biomaterials* içinde (s.589-608). UK: Woodhead Publishing.
- [51] Hurley B.F., Johnson A.T. (2008). Factors Affecting Mechanical Work in Humans. In Peterson D.R. ve Bronzino J.D. (eds), *Biomechanics: Principles and Applications* içinde (s.331-340). UK: Taylor&Francis Group.
- [52] Yang R., Chen F., Guo J., Zhou D., Luan S. (2020), Recent advances in polymeric biomaterials-based gene delivery for cartilage repair, *Bioactive Materials*, 5, 990-1003.
- [53] Soni S.S., Rodell C.B. (2020). Polymeric materials for immune engineering: Molecular interaction to biomaterial design, *Acta Biomaterialia*, 133, 139–152.
- [54] Pugliese R., Beltrami B., Regondi S., Lunetta C. (2021). Polymeric biomaterials for 3D printing in medicine: An overview, *Annals of 3D Printed Medicine*, 2, 100011.
- [55] He W. ve Benson R. (2017). Polymeric Biomaterials. In Kutz M. (eds.), *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications* içinde (s.146-164). UK: Elsevier.
- [56] Rao S.S., Venkatesan J., Prabhu A., Rekha P.D. (2020). Natural polymeric biomaterials in growth factor delivery for treating diabetic foot ulcers, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 55, 101385.
- [57] Dos Santos L.A.L. (2017). Natural Polymeric Biomaterials: Processing and Properties. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* içinde, (s.1–6), Federal University of Rio Grande do Sul: Porto Alegre Brazil.
- [58] Kohli N., Sharma V., Brown S.J., Garcia-Gareta E. (2019) Synthetic polymers for skin biomaterials, In Garcia-Gareta E. (eds.), *Biomaterials for Skin Repair and Regeneration* içinde (s. 125-149). UK: Woodhead Publishing.
- [59] Sionkowska A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review, *Progress in Polymer Science*, 36, 1254-1276.
- [60] Cooper S.L., Visser S.A., Hergenrother R.W., Lamba M.K. (2011). Polymers. In Rattner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. (Eds.), *Biomaterials*

- Science: An Introduction to Materials in Medicine (2. Baskı)* içinde (s.67-79). California: Elsevier.
- [61] **Punj S., Singh J., Singh K.** (2021) Ceramic biomaterials: Properties, state of the art and future prospectives, *Ceramics International*, 47, 28059-28074.
- [62] **Hench L.L., Best S.** (2011). Ceramics, Glasses, and Glass-Ceramics. In Rattner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. (Eds.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine (2. Baskı)* içinde (s.153-169). California: Elsevier.
- [63] **Antoniac I.V.** (2016). *Handbook of Bioceramics and Biocomposites*. Switzerland: Springer Publishing.
- [64] **Okazaki Y., Gotoh E.** (2005). Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, *Biomaterials*, 26, 11–21.
- [65] **Jacobs J.J., Skipor A.K., Patterson L.M., Hallab N.J., Paprosky W.G., Black J., Galante J.O.** (1998). Metal Release in Patients Who Have Had a Primary Total Hip Arthroplasty, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 80 (A), 1447-1458.
- [66] **Schroeder S., Braun S., Mueller U., Schroeder M., Sonntag R., Jaeger S., Kretzer J.P.** (2020). Polyethylene wear and metal release of TiNbN-coated knee implants, *Wear*, 458-459, 203426.
- [67] **Balagna C., Faga M.G., Spriano S.** (2012) Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement, *Materials Science and Engineering C*, 32, 887–895.
- [68] **Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.A.** (2008). Biomedical Applications of Titanium and its Alloys, *The Journal of Minerals*, 60, 46-49.
- [69] **Hallab N.J., Skipor A., Jacobs J.J.** (2003). Interfacial kinetics of titanium- and cobalt-based implant alloys in human serum: Metal release and biofilm formation, *Journal of Biomedical Materials Research A*, 65(3), 311-3188.
- [70] **Costa C.B., Tokuhara C.K., Rocha L.A., Oliveira R.C., Lisboa-Filho P.N., Pessoa J.C.** (2019). Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation, *Materials Science & Engineering C*, 96, 730-739.
- [71] **Zhang Y., Xiu P., Jia Z., Zhang T., Yin C., Cheng Y., Cai H., Zhang K., Song C., Leng H., Yuan W., Liu Z.** (2018). Effect of vanadium released from micro-arc oxidized porous Ti6Al4V on biocompatibility in orthopedic applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169, 366–374.
- [72] **Sha W., ve Malinov S.** (2009). *Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications* (1. Baskı). UK: Woodhead Publishing Limited
- [73] **Zhang L.C. ve Chen L.Y.** (2019). A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect, *Adv. Eng. Mater.*, 1801215
- [74] **Chiesa R.** (2009). Surface modification of titanium for the enhancement of cell response. In Silvio L.D. (eds.), *Cellular Response To Biomaterials* içinde (s. 589-608). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [75] **Wang W. ve Poh C.K.** (2016). Titanium Alloys in Orthopaedics. In Sieniawski J. ve Ziaja W. (eds.), *Titanium Alloys Advances in Properties Control* içinde (s. 1-19).
- [76] **Froes F.H.** (2018). Titanium for medical and dental applications—An introduction. In Froes F.H. ve Qian M. (eds.), *Titanium for medical and dental applications—An introduction* içinde (s. 3-21), UK: Woodhead Publishing Series in Biomaterials.

- [77] Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S., Li X., Li Y. (2014). New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Materials*, 7, 1709-1800.
- [78] Cai D., Zhao X., Yang L., Wang R., Qin G., Chen D., Zhang E. (2021). A novel biomedical titanium alloy with high antibacterial property and low elastic modulus, *Journal of Materials Science & Technology*, 81, 13–25.
- [79] Suwanpreecha C., Alabort E., Tang Y.T., Panwisawas C., Reed R.C., Manonukul A. (2021). A novel low-modulus titanium alloy for biomedical applications: A comparison between selective laser melting and metal injection moulding, *Materials Science & Engineering A*, 812, 141081.
- [80] Chang M.C., Luo C.W., Huang M.S., Ou K.L., Lin H.S., Cheng H.C. (2010). High-temperature microstructural characteristics of a novel biomedical titanium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 499, 171–175.
- [81] Chang H.P. ve Tseng Y.C. (2018). A novel β -titanium alloy orthodontic wire, *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, 34, 202-206.
- [82] Oshida Y. (2013). *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials* (2. Baskı). USA : Elsevier.
- [83] Niinomi M., Hattori T., Niwa S. (2014). Material Characteristics and Biocompatibility of Low Rigidity Titanium Applications. In Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Hasirci V., Altobelli D.E., Wise D.L. (eds.), *Biomaterials in Orthopedics* içinde (s. 41-62), Newyork: Marcel Dekker, Inc.
- [84] Brunski J.B. (2004). Metals. In Rattner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. (Eds.), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (2. Baskı) içinde (s.137-152). California: Elsevier.
- [85] Renganathan G., Tanneru N., Madurai S.L. (2018). Orthopedical and biomedical applications of titanium and zirconium metals. In: Balakrishnan P., Sreekala M.S., Thomas S. (eds.). *Fundamental Biomaterials: Metals* içinde (s.211-242), U.K.: Woodhead Publishing.
- [86] Szymczyk P., Ziółkowski G., Junka A., Chlebus E. (2018). Application of Ti6Al7Nb Alloy for the Manufacture of Biomechanical Functional Structures (BFS) for Custom-Made Bone Implants, *Materials*, 11, 971.
- [87] Zheng X., Zhang Y., Zhang B. (2017). Effect of N-ion implantation and diamond-like carbon coating on fretting wear behaviors of Ti6Al7Nb in artificial saliva, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 27, 1071–1080.
- [88] Gil F.J. ve Planell J.A. (2004). Aspects of the Clinical Application of Ni-Ti and Ni-Ti-Cu Shape Memory Alloys. In Poitout D.G. (eds.), *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics* içinde (s.437-448). London: Springer.
- [89] Wang K. (1996). The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering A*, 213, 134- 137.
- [90] Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., Kimura H., Shinzato Y., Morinaga M. (2007). Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys, *Scripta Materialia*, 57, 1000-1003.
- [91] Mehjabeen A., Song T., Xu W., Tang H.P., Qian M. (2018). Zirconium Alloys for Orthopaedic and Dental Applications, *Adv. Eng. Mater.*, 20, 1800207.
- [92] Lee D.B.N., Roberts M., Bluchel C.G., Odell R.A. (2010). Zirconium: Biomedical and Nephrological Applications, *Journal of American Society of Artificial Internal Organs*, 56 (6), 550-556.

- [93] **Molaei M., Attarzadeh N., Fattah-alhosseini A.** (2021). Tailoring the biological response of zirconium implants using zirconia bioceramic coatings: A systematic review, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 66, 126756.
- [94] **Bartmanski M., Cieslik B., Glodowska J., Kalka P., Pawlowski L., Pieper M., Zielinski A.** (2017). Electrophoretic deposition (EPD) of nanohydroxyapatite – nanosilver coatings on Ti13Zr13Nb alloy, *Ceramics International*, 43, 1820–11829.
- [95] **Jin Z.M., Zheng J., Zhou Z.R.** (2016). Tribology of medical devices, *Biosurface and Biotribology*, 2 (4), 173-192.
- [96] **Wong J.Y., Bronzini J.D., Peterson D.R.** (2013). *Biomaterials Principles and Practices* (1. Baskı). NewYork : CRC Press.
- [97] **Tigani D., Ayad R.B., Fantasia R.** (2012). Orthopaedic implant materials and design. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.133-177). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [98] **Poitout D.G.** (2004). Bone As Material. In Poitout D.G. (eds.), *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics* (2. Baskı) içinde (s.1-10). London: Springer.
- [99] **Ryu J.J. ve Shrotriya P.** (2013). Synergistic mechanisms of bio-tribocorrosion in medical implants. In Yan Y. (eds.), *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants* içinde (s.25-44). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [100] **Traina F., Define M., Affatato S.** (2012). Anatomy of the hip and suitable prostheses. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.93-114). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [101] **Kennedy F.E.** (2012). Biomechanics of the hip and knee: implant wear. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.56-92). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [102] **Narushima T.** (2019). New-generation metallic biomaterials. In Niinomi M. (eds.), *Metals for Biomedical Devices* (2. Baskı) içinde (s.495-521). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [103] **Peivandi M.T., Yusof-Sani S.M.R., Amel-Farзад H.** (2013). Exploring the Reasons for Orthopedic Implant Failure in Traumatic Fractures of the Lower Limb, *Arch Iran Med.*, 16(8), 478 – 482.
- [104] **Sharma C.A., Kumar M.G.A., Joshi G.R., John J.T.** (2006). Retrospective Study of Implant Failure in Orthopaedic Surgery, *Med J Armed Forces India*, 62(1), 70–72.
- [105] **Takakubo Y., Berce A., Trebse R., Tamaki Y., Milosev I., Al-Samadi A., Tiainen V-M., Konttinen Y.T.** (2013). Wear and corrosion in the loosening of total joint replacements (TJR). In Yan Y. (eds.), *Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants* içinde (s.74-110). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [106] **Diomidis N.** (2012). Wear phenomena of metal joints. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.246-277). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [107] **Niinomi M. ve Nakai M.** (2011). Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone, *International Journal of Biomaterials*, 2011, 836587.

- [108] **Kusano T., Seki T., Higuchi Y., Takegami Y., Osawa Y., Ishiguro N.** (2018). Preoperative Canal Bone Ratio is Related to High-Degree Stress Shielding: A Minimum 5-Year Follow-Up Study of a Proximally Hydroxyapatite-Coated Straight Tapered Titanium Femoral Component, *The Journal of Arthroplasty*, 33, 1764-1769.
- [109] **Denard P.J., Hsu J.E., Whitson A., Neradilek M.B., Matsen F.A.** (2019). Radiographic outcomes of impaction-grafted standard-length humeral components in total shoulder and ream-and-run arthroplasty: is stress shielding an issue?, *J Shoulder Elbow Surg*, 28, 2181–2190.
- [110] **Teles A.R., Yavin D., Zafeiris C.P., Thomas K.C., Lewkonja P., Nicholls F.H., Swamy G., Jacobs W.B.** (2018). Fractures After Removal of Spinal Instrumentation: Revisiting the Stress-Shielding Effect of Instrumentation in Spine Fusion, *World Neurosurg.*, 116, 1137-1143.
- [111] **Sanli İ., Arts J.J.C., Geurts J.** (2015). Clinical and Radiologic Outcomes of a Fully Hydroxyapatite-Coated Femoral Revision Stem: Excessive Stress Shielding Incidence and its Consequences, *The Journal of Arthroplasty*, 31 (1), 209-214.
- [112] **Kumar M., Kumar R., Kumar S.** (2021). Coatings on orthopedic implants to overcome present problems and challenges: A focused review, *Materials Today: Proceedings*, 45 (6), 5269-5276.
- [113] **Li Z., Khor K.A.** (2019). Preparation and Properties of Coatings and Thin Films on Metal Implants, **Encyclopedia of Biomedical Engineering**, 1, 230-212.
- [114] **Herbster M., Döring J., Nohava J., Lohmann C.H., Halle T., Bertrand J.** (2020). Retrieval study of commercially available knee implant coatings TiN, TiNbN and ZrN on TiAl6V4 and CoCr28Mo6, *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 112, 104034.
- [115] **D'Ambrosi R., Nuara A., Mariani I., Di Feo F., Ursino N., Hirschmann M.** (2020). Titanium Niobium Nitride Mobile-Bearing Unicompartmental Knee Arthroplasty Results in Good to Excellent Clinical and Radiographic Outcomes in Metal Allergy Patients With Medial Knee Osteoarthritis, *The Journal of Arthroplasty*, 36 (1), 140-147.
- [116] **Song S.J., Lee H.W., Bae D.K., Park C.H.** (2019). High incidence of tibial component loosening after total knee arthroplasty using ceramic titanium-nitride-coated mobile bearing prosthesis in moderate to severe varus deformity:A matched-pair study between ceramic-coated mobile bearing and fixed bearing prostheses, *The Journal of Arthroplasty*, 35 (4), 1003-1008.
- [117] **Kerwell S.,Alfaro M., Pourzal R., Lundberg H.J., Liao Y., Sukotjo C., Mercuri L.G., Mathew M.T.** (2016). Examination of failed retrieved temporomandibular joint (TMJ) implants, *Acta Biomaterialia*, 32, 324–335.
- [118] **Raimondi M.T., Pietrabissa R.** (2000). The in-vivo wear performance of prosthetic femoral heads with titanium nitride coating, *Biomaterials*, 21, 907-913.
- [119] **Mozafari M., Ramedani A., Zhang Y.N., Mills D.K.** (2016). Thin films for tissue engineering applications. In Griesser H.J. (eds.), *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications* (1. Baskı) içinde (s.165-196). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [120] **Totea G., Ionita D., Demetrescu I.** (2015). Influence of Doping Ions on the Antibacterial Activity of Biomimetic Coating on CoCrMo Alloy, *Journal of Bionic Engineering*, 12, 583–591.

- [121] **Hübler R., Cozza A., Marcondes T.L., Souza R.B., Fiori F.F.** (2001). Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films, *Surface and Coatings Technology*, 142(14), 1078-1083.
- [122] **Bergschmidt P., Bader R., Ganzer D., Hauzeur C., Lohmann C., Rütther W.** (2012). Ceramic Femoral Components in Total Knee Arthroplasty - Two Year Follow-Up Results of an International Prospective Multi-Centre Study, *The Open Orthopaedics Journal*, 6, 172-178.
- [123] **Mahapatro A.** (2015). Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials, *Materials Science and Engineering C*, 55, 227-251.
- [124] **Prodana M., Stoian A.B., Burnei C., Ionita D.** (2021). Innovative Coatings of Metallic Alloys Used as Bioactive Surfaces in Implantology: A Review, *Coatings*, 11, 649-665.
- [125] **Zhang S. ve Nasar A.** (2007). *Nanocomposite thin films and coatings: Processing, Properties and Performance* (3. Baskı). London : Imperial College Press.
- [126] **Watchman J.B., ve Haber R.A.** (1994). *Ceramic Films and Coatings* (1. Baskı). New Jersey : Noyes Publications.
- [127] **Serro A.P., Completo C., Colaço R., dos Santos F., da Silva C.L., Cabral J.M.S., Araujo H., Pires E., Saramago B.** (2009). A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications, *Surface & Coatings Technology*, 203, 3701–3707.
- [128] **Yonekura D., Fujita J., Miki K.** (2015). Fatigue and wear properties of Ti6Al4V alloy with Cr/CrN multilayer coating, *Surface & Coatings Technology*, 275, 232-238.
- [129] **Warcholinski B. ve Gilewicz A.** (2011). The Properties of Multilayer CrCN/CrN Coatings Dependent on Their Architecture, *Plasma Process Polymers*, 8, 333–339.
- [130] **Gotman I., Gutmanas E.Y., Hunter G.** (2011). Wear-Resistant Ceramic Films and Coatings. In Ducheyne P. (eds.), *Compherensive Biomaterials* (1. Baskı) içinde (s.127-155). UK: Elsevier.
- [131] **Holmberg K. ve Mathews A.** (2009). *Coatings Tribology* (2. Baskı). UK: Elsevier.
- [132] **Lavy D. ve Zayat M.** (2015). *The Sol-Gel Handbook* (1. Baskı). Weinheim: Wiley.
- [133] **Kaivosoja E., Tiainen V.-M., Takakubo Y., Rajchel B., Sobiecki J., Kontinen Y.T., Takagi M.** (2012). Materials used for hip and knee implants. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.178-218). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [134] **Dave B.C.** (2012). Sol-Gel Coating Methods in Biomedical Systems. In Glocker D. ve Ranade S. (eds.), *Medical Coatings and Deposition Technologies* (1. Baskı) içinde (s.373-402). Beverly: Scrinever Publishing.
- [135] **Boccaccini A.R., Keim S., Ma R., Li Y., Zhitomirsky I.** (2010). Electrophoretic deposition of biomaterials, *J. R. Soc. Interface*, 7, 581–S613.
- [136] **Tjong S.C.** (2007). Properties Of Chemical Vapor Deposited Nanocrystalline Diamond And Nanodiamond/Amorphous Carbon Composite Films. In Zhang S. ve Nasar A. (eds.), *Nanocomposite thin films and coatings: Processing, Properties and Performance* (1. Baskı) içinde (s. 167-202). London : Imperial College Press.
- [137] **Ohring M.** (2002). *Materials Science of Thin Films Deposition and Structure* (2. Baskı). USA: Academic Press.

- [138] Li Y.S., Ye F., Corona J., Taheri M., Zhang C., Sanchez-Pasten M., Yang Q. (2018). CVD deposition of nanocrystalline diamond coatings on implant alloy materials with CrN/Al interlayer, *Surface & Coatings Technology*, 353, 364–369.
- [139] Almeida L.S., Souza A.R.M., Costa L.H., Rangel E.C., Manfrinato M.D., Rossino L.S. (2020) . Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti6Al4V substrate, *Materials Research Express*, 7, 065601.
- [140] Oshida Y. ve Guven Y. (2015). Biocompatible coatings for metallic biomaterials. In Wen C. (eds.), *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials* (1. Baskı) içinde (s.287-343). UK: Woodhead Publishing.
- [141] Kern W. ve Schuegraf K. (2002). Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. In Seshan K. (eds.), *Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications* (2. Baskı) içinde (s. 11-44). Norwich: Noyes Publications.
- [142] Gotman I., Gutmanas E.Y., Hunter G. (2011). Wear-Resistant Ceramic Films and Coatings. In Ducheyne P. (eds.), *Compherensive Biomaterials* (1. Baskı) içinde (s.127-155). UK: Elsevier.
- [143] Ohring M. (2002). Thin-Film Evaporation Processes. In Ohring M. (eds.), *Materials Science of Thin Films Deposition and Structure* (2. Baskı) içinde (s.95-144). USA: Academic Press.
- [144] Knodle W.S. ve Chow R. (2002). Molecular Beam Epitaxy: Equipment and Practice. In Seshan K. (eds.), *Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications* (2. Baskı) içinde (s. 381-461). Norwich: Noyes Publications.
- [145] Pessoa R.S., Fraga M.A., Santos L.V., Galvao N.K.A.M., Maciel H.S., Massi M. (2015). Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: an overview. In Aliofkhazraei M. (eds.), *Anti-Abrasive Nanocoatings Current and future applications* (1. Baskı) içinde (s. 455-480). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [146] Erdem, A. K. (2007). Sıçratma Yöntemi ile Kaplanmış İletken Camların Optik ve Yapısal Karakterizasyonları (Master's thesis). Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanı (UMI No. 1442694).
- [147] Cansever N. (2001). Manyetik Alanda Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler, *Mühendis ve Makina* , Mayıs, 20-33.
- [148] Mattox D.M. (1998). *Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control* (1. Baskı), New Jersey: Noyes Publications.
- [149] Bandrof R., sittinger V., Bräuer G. (2014). High Power Impulse Magnetron Sputtering – HIPIMS, *Comprehensive Materials Processing*, 4, 75-99.
- [150] Liao S.C., Chen C.Y., Hsu Y.H., Li C.T., Hsieh C.C., Tsai M.S., Chan M.Y., Lee C.H., Wang S.H., Ng S.K., Tsou H.K., Wu W.Y. (2020). In vitro and in vivo biocompatibility study of surface modified TiN deposited on Ti6Al4V using high-power impulse magnetron sputtering technique, *Surface & Coatings Technology*, 394,125814.
- [151] Piconi C., De Santis V., Maccauro G. (2017). Clinical outcomes of ceramicized ball heads in total hip replacement bearings: a literature review . *Journal of Applied Biomaterials&Functional Materials*, 15(1), 1-9.

- [152] Łapaj Ł., Wendland J., Markuszewski J., Mroz A., Wisniewski T. (2015). Retrieval analysis of titanium nitride (TiN) coated prosthetic femoral heads articulating with polyethylene, *Journal of The Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, 55, 127-139.
- [153] Thorwarth C., Falub C.V., Müller U., Weisse B., Voisard C., Tobler M., Hauert R. (2010). Tribological behavior of DLC-coated articulating joint implants, *Acta Biomaterialia*, 6, 2335–2341.
- [154] Patnaik L., Maity S.R., Kumar S. (2021). DLC/CrN or AlCrN/CrN composite films: The better candidate in terms of anti-Wear performance and lesser ion release in hip implant, *Materials Today: Proceedings*, 44, 1214–1220.
- [155] Hauert R., Thorwarth G., Müller U., Stiefel M., Falub C.V., Thorwarth K., Joyce T.J. (2012). Analysis of the in-vivo failure of the adhesive interlayer for a DLC coated articulating metatarsophalangeal joint, *Diamond & Related Materials*, 25, 34–39.
- [156] Nouri A. ve Wen C. (2015). Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials. In Wen C. (eds.), *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials* (1. Baskı) içinde (s.3-60). UK: Woodhead Publishing.
- [157] Reyna A.L.P., Fritz B., Schwiesau J., Schilling C., Summer B., Thomas P. Grupp T.M. (2018). Metal ion release barrier function and biotribological evaluation of a zirconium nitride multilayer coated knee implant under highly demanding activities wear simulation, *Journal of Biomechanics*, Oct. 5 (79), 88-96.
- [158] Yiğit O. (2020). Ti6Al4V/Ti6Al7Nb Alaşımlarının Grafen Katkılı Hidroksiapatit İle Kaplanması” (Master’s thesis). Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanı (UMI No. 10334656).
- [159] Parfenov E., Parfenova L., Mukaeva V., Farrakhov R., Stotskiy A., Raab A., Danilko K., Rameshbabu N., Valiev R. (2020). Biofunctionalization of PEO coatings on titanium implants with inorganic and organic substances, *Surface & Coatings Technology*, 404, 126486.
- [160] Pesode P. ve Barve S. (2020). Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: A review, *Materials Today Proceedings*, 46 (1), 594-602.
- [161] Byoung K.C. ve Jerard R.B. (1998). *Sculptured Surface Machining* (1.Baskı). USA: Springer
- [162] Ye J., Chen L., Li X., Yuan Q., Gao Z. (2017). Review of optical freeform surface representation technique and its application, *Optical Engineering*, 56 (11), 110901.
- [163] Miura K. T., ve Ru G. (2014). Aesthetic curves and surfaces in computer aided geometric design, *International Journal of Automation Technology*, 8(3), 304-316.
- [164] Jiang X.J. ve Scott P.J. (2020). *Advanced Metrology-Free Form Surfaces* (1. Baskı). UK: Elsevier
- [165] Pottmann, H., Schiftner, A., Bo, P., Schmiedhofer, H., Wang, W., Baldassini, N., Wallner, J. (2008). Freeform surfaces from single curved panels. *ACM Transactions on Graphics*, 27(3), 1. doi:10.1145/1360612.1360675.
- [166] Gobithaasan, R. U. (2013). Various Types of Aesthetic Curves. *arXiv preprint arXiv:1304.7881*.

- [167] **Zhang W., He S., Wu M., Tang C.** (2018). Application of Freeform Surface to the Parametric Design of Plate Sheet Structure, *Chemical Engineering Transactions*, 66, 673-678.
- [168] **Saxena A. ve Sahay B.** (2005). Computer Aided Engineering Design (1. Baskı). New Delhi: Anamaya
- [169] **Özdemir B.** (2015). “Serbest şekilli yüzeylerin işlenmesinde işleme parametrelerinin form hatalarına etkilerinin incelenmesi” (Master’s thesis). Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanı (UMI No. 390636).
- [170] **Ayhan E.** (2003). “Kanca Yüzeyi Geometrisinin Sentetik Eğriler ile Modellenmesi ve Optimizasyon” (Master’s thesis). Ulusal Tez Merkezi Veri Tabanı (UMI No. 142771).
- [171] **Mohammed A., Metcalfe A., Woodnutt D.** (2014). Medium term outcome of Titanium Nitride, mobile bearing total knee Replacement, *Acta Orthopaedica Belgica*, 80 (2), 269-275.
- [172] **van Hove R.P., Sierevelt I.N., van Royen B.J., Nolte P.A.** (2015). Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature, *Biomedical Research International*, 2015, 485975.
- [173] **Park S.W., Kim H., In Y.** (2014). Fracture of titanium nitride-coated femoral component after total knee arthroplasty, *The Knee*, 21 (4), 871-874.
- [174] **Manhabosco T.M. ve Muller I.L.** (2009). Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti, *Applied Surface Science*, 255, 4082–4086.
- [175] **Li J., Li Z., Tu J., Jin G., Li L., Wang K., Wang H.** (2019). In vitro and in vivo investigations of a-C/a-C:Ti nano multilayer coated Ti6Al4V alloy as artificial femoral head, *Materials Science & Engineering C*, 99, 816–826.
- [176] **Taeger G., Podleska L.E., Schmidt B., Ziegler M., Nast-Kolb D.** (2003). Comparison of Diamond-Like-Carbon and Alumina-Oxide articulating with Polyethylene in Total Hip Arthroplasty, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34 (12), 1094-1100.
- [177] **Ching H.A., Choudhury D., Nine J., Osman N.A.A.** (2014). Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants, *Science and Technology of Advanced Materials*, 15, 014402.
- [178] **Hauert R., Falub C.V., Thorwarth G., Thorwarth K., Affolter C., Stiefel M., Podleska L.E., Taeger G.** (2012). Retrospective lifetime estimation of failed and explanted diamond-like carbon coated hip joint balls, *Acta Biomaterialia*, 8, 3170–3176.
- [179] **Roy R.K. ve Lee K.R.** (2007). Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 83 (1), 72-84.
- [180] **Hauert R., Thorwarth K., Thorwarth G.** (2013). An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications, *Surface & Coatings Technology*, 233, 119-130.
- [181] **Kazek-Kesik A., Dercz G., Suchanek K., Kalembe-Rec I., Piotrowski J., Simka W.** (2015). Biofunctionalization of Ti–13Nb–13Zr alloy surface by plasma electrolytic oxidation. Part I, *Surface & Coatings Technology*, 276, 59–69.
- [182] **Kazek-Kesik A., Krok-Borkowicz M., Dercz G., Donesz-Sikorska A., Pamula E., Simka W.** (2016). Multilayer coatings formed on titanium alloy surfaces by plasma electrolytic oxidation-electrophoretic deposition methods, *Electrochimica Acta*, 204, 294-306.

- [183] Sowa M., Piotrowska M., Widziolek M., Dercz G., Tylko G., Gorewoda T., Osyczka A.M., Simka W. (2015). Bioactivity of coatings formed on Ti–13Nb–13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation, *Materials Science and Engineering C*, 49, 159-173.
- [184] Urbanczyk E., Krzakala A., Kazek-Kesik A., Michalska J., Stolarczyk A., Dercz G., Simka W. (2016). Electrochemical modification of Ti–13Nb–13Zr alloy surface in phosphate based solutions, *Surface & Coatings Technology*, 291, 79-88.
- [185] Stroz A., Losiewicz B., Zubko M., Chmiela B., Balin K., Dercz G., Gawlikowski M., Goryczka T. (2017). Production, structure and biocompatible properties of oxide nanotubes on Ti13Nb13Zr alloy for medical applications, *Materials Characterization*, 132, 363-372.
- [186] Ossowska A., Sobieszczyk S., Supernak M., Zielinski A. (2014). Morphology and properties of nanotubular oxide layer on the “Ti–13Zr–13Nb” alloy, *Surface & Coatings Technology*, 258, 1239-1248.
- [187] Dimic I., Cvijovic-Alagic I., Völker B., Hohenwarter A., Pippan R., Veljovic D., Rakin M., Bugarski B. (2016). Microstructure and metallic ion release of pure titanium and Ti–13Nb–13Zr alloy processed by high pressure torsion, *Materials and Design*, 91, 340-347.
- [188] Perez D.A.G., Jorge Junior A.M., Roche V., Lepretre J.C., Afonso C.R.M., Travessa D.N., Asato G.H., Bolfarini C., Botta W.J. (2020). Severe plastic deformation and different surface treatments on the biocompatible Ti13Nb13Zr and Ti35Nb7Zr5Ta alloys: Microstructural and phase evolutions, mechanical properties, and bioactivity analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 812, 152116.
- [189] Suresh K.S., Gurao N.P., Singh S., Suwas S., Chattopadhyay K., Zharebtsov S.V., Salishchev G.A. (2013). Effect of equal channel angular pressing on grain refinement and texture evolution in a biomedical alloy Ti\13Nb\13Zr, *Materials Characterization*, 82, 73-85.
- [190] He Y.H., Zhang Y.Q., Jiang Y.H., Zhou R. (2016). Effect of HA (Hydroxyapatite) content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of (Ti–13Nb–13Zr)-xHA biocomposites synthesized by sparkle plasma sintering, *Vacuum*, 131, 176-180.
- [191] Li J., Zheng H., Sinkovits T., Hee A.C., Zhao Y. (2015). Mono- and multiple TiN(/Ti) coating adhesion mechanism on a Ti–13Nb–13Zr alloy, *Applied Surface Science*, 355, 502-508.
- [192] Kvasnicka I., Mala Z., Novak R., Novakova D. (1999). Effect of substrate curvature on the properties of PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, 116–119, 634-637.
- [193] Liu D., Seraffon M., Flewitt P.E.J., Simms N.J., Nicholls J.R., Rickerby D.S. (2013). Effect of substrate curvature on residual stresses and failure modes of an air plasma sprayed thermal barrier coating system, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 3345-3357.
- [194] Hirata Y., Kato T., Choi J. (2015). DLC coating on a trench-shaped target by bipolar PBII, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49, 392-399.
- [195] Qasim T., Bush M.B., Hu X., Lawn B.R. (2015). Contact Damage in Brittle Coating Layers: Influence of Surface Curvature, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 73 (1), 179-185.

- [196] **Abdi F. ve Savaloni H.** (2015). Investigation of the growth conditions on the nano-structure and electrical properties of ZnS chiral sculptured thin films, *Applied Surface Science*, 330, 74–84
- [197] **Rahchamani S.Z., Dizaji H.R.G., Ehsani M.H.** (2015). Fabrication of ZnS Zigzag Sculptured Nanostructured Thin Films, *Procedia Materials Science*, 11, 464 – 468.
- [198] **Esfendiar A., Savaloni H., Placido F.** (2013). On the fabrication and characterization of graded slanted chiral nano-sculptured silver thin films, *Physica E*, 50, 88–96.
- [199] **Savaloni H., Fakharpour M., Siabi-Garjan A., Placido F., Babaei F.** (2017). Nano-structure and optical properties (plasmonic) of graded helical square tower-like (terraced) Mn sculptured thin films, *Applied Surface Science*, 393, 234–255.
- [200] **Savari R., Savaloni H., Abbasi S., Placido F.** (2018). Design and engineering of ionization gas sensor based on Mn nano-flower sculptured thin film as cathode and a stainless steel ball as anode, *Sensors and Actuators B Chemical* 266, Chemical <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.172>
- [201] **Schmidt D., Müller C., Hoffman T., Ingnas O., Arwin H., Schubert E., Schubert M.** (2011). Optical properties of hybrid titanium chevron sculptured thin films coated with a semiconducting polymer, *Thin Solid Films*, 519, 2645–2649.
- [202] **Martín-Palma R.J. ve Lakhtakia A.** (2013). Oblique-angle deposition: evolution from sculptured thin films to bioreplication, *Scripta Materialia*, 74, 9-12.
- [203] **Grineviciute L., Buzelis R., Mazule L., Melninkaitis A., Kičas S., Tolenis T.** (2020). Enhancement of high reflectivity mirrors using the combination of standard and sculptured thin films, *Optics and Laser Technology*, 129, 106292
- [204] **Robbie K. ve Brett M.J.** (2005). Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *American Vacuum Society*, [S0734-2101(97) 60003-2]
- [205] **Pierson H.O.** (1996). *Handbook Of Refractory Carbides and Nitrides* (1. Baskı), New Jersey: Noyes Publications.
- [206] **Balazsi K., Lukacs I.E., Gurban S., Menyhard M., Bacakova L., Vandrovцова M., Balazsi C.** (2013), Structural, mechanical and biological comparison of TiC and TiCN nanocomposites films, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2217-2221.
- [207] **Schmitz T.** (2016). Functional coatings by physical vapor deposition (PVD) for biomedical applications (Doctoral thesis). [urn:nbn:de:bvb:20-opus-144825](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bvb:20-opus-144825).
- [208] **Zheng J., Hao J., Liu X., Gong Q., Liu W.** (2012). A thick TiN/TiCN multilayer film by DC magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 209, 110–116.
- [209] **Yang Y., Yao W., Zhang H.** (2010). Phase constituents and mechanical properties of laser in-situ synthesized TiCN/TiN composite coating on Ti-6Al-4V, *Surface & Coatings Technology*, 205, 620–624.
- [210] **Badiger P.V., Desai V., Ramesh M.R.** (2017). Development and Characterization of Ti/TiC/TiN Coatings by Cathodic Arc Evaporation Technique, *Transactions- Indian Institute of Metals*, 70(9), 2459-2464.
- [211] **Balla V.K., Bose S., Davies N.M., Bandyopadhyay A.** (2010). Tantalum- A bioactive metal for implants, *Biological and Biomedical Materials*, 62 (7), 61-64.

- [212] **Balagna C., Faga M.G., Spriano S.** (2012) Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement, *Materials Science and Engineering C*, 32, 887–895.
- [213] **Leng Y.X., Chen J.Y., Yang P., Sun H., Wang J., Huang N.** (2006). 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, 30–32.
- [214] **Kim S.K. ve Cha B.C.** (2005). Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 475, 202–207.
- [215] **Schmitz T., Hertl C., Werner E., Gbureck U., Groll J., Moseke C.** (2013). Oxygen diffusion hardening of tantalum coatings on Cp-titanium for biomedical applications, *Surface & Coatings Technology*, 216, 46–51.
- [216] **Jara A., Fraisse B., Flaud V., Fr'ety N., Gonzalez G.** (2017). 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, 887-896.
- [217] **Baran Ö., Sukuroglu E. E., Efeoglu İ., Totik Y.** (2016). The investigation of adhesion and fatigue properties of TiN/TaN multilayer coatings, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30 (20), 2188-2200.
- [218] **Kokubo T. ve Takadama H.** (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27, 2907-2915.
- [219] **Li D., Tian F., Duan D., Bao K., Chu B., Sha X., Liu B., Cui T.** (2014). Mechanical and metallic properties of tantalum nitrides from first-principles calculations, *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 10133.
- [220] **Zaman A.** (2014). Characterization of Tantalum Nitride Thin Films Synthesized By Magnetron Sputtering, (PhD thesis). Available from ProQuest Dissertations and Theses database, <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2014PhDT.....49Z>
- [221] **Valetti K., Subrahmanyam A., Joshi S.V., Phani A.R., Passacantando M., Santucci S.** (2008) . Studies on phase dependent mechanical properties of dc magnetron sputtered TaN thin films: evaluation of super hardness in orthorhombic Ta₄N phase, *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 41, 045409.
- [222] **Inspektor A., Salvador P.A.** (2014). Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review, *Surface & Coatings Technology*, 257, 138-153.
- [223] **Skordaris G., Bouzakis K.D., Kotsanis T., Charalampous P., Bouzakis E., Lemmer O., Bolz S.** (2016). Film thickness effect on mechanical properties and milling performance of nano-structured multilayer PVD coated tools, *Surface & Coatings Technology*, 307, 452-460.
- [224] **Guan X., Wang Y., Zhang G., Jiang X., Wang L., Xue Q.** (2016). Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by multi-arc ion plating, *Tribology International*, 106, 78-87.
- [225] **Deng J . ve Braun M.** (1994). Tribological behavior of TiN, TiCN and TiC coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering techniques, *Surface and Coatings Technology*, 70, 49-56.
- [226] **Fang T.H., Jian S.R., Chuu D.S.** (2004). Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation, *Applied Surface Science*, 228, 365-372.
- [227] **Gabriel H.M. ve Kloos K.H.** (1984). Morphology and Structure of Ion-Plated TiN, TiC and Ti(C,N) Coatings, *Thin Solid Films*, 118, 243-254.

- [228] Devia A., Benavides V., Restrepo E., Arias D.F., Ospina R. (2006). Influence substrate temperature on structural properties of TiN/TiC bilayers produced by pulsed arc techniques, *Vacuum*, 81, 378-384.
- [229] Bahçe E. ve Çakır N. (2019). Tribological investigation of multilayer CrN/CrCN/TaN films deposited by close field unbalanced magnetron sputtering, *Reviews on Advanced Materials Science*, 58, 271-279.
- [230] Krella A.K. (2016). Degradation of protective PVD coatings. In Makhlof A.S.H. ve Aliofkhazraei M. (eds.), *Handbook of Materials Failure Analysis With Case Studies from the Chemicals, Concrete, and Power Industries* (1. Baskı) içinde (s.411-440). UK: Butterworth Heinemann.
- [231] Wood R.J.K ve Wharton J.A. (2011). Coatings for tribocorrosion protection, In Landolt D. ve Mischler S. (eds.), *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings* içinde (s. 296-333), UK: Woodhead Publishing Limited.
- [232] Vieira T., Castanho J., Louro C. (2006). Hard Coatings Based on Metal Nitrides, Metal Carbides and Nanocomposite Materials: PVD Process and Properties, In Pauleau Y. (eds.), *Materials Surface Processing By Directed Energy Techniques* (1. Baskı) içinde (s.537-572), UK: Elsevier.
- [233] Aryasomayajula A., Valleti K., Aryasomayajula S., Bhat D.G. (2006). Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tribological applications, *Surface & Coatings Technology*, 201, 4401-4405.
- [234] Nordin M., Larsson M., Hogmark S. (1998). Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide, *Surface and Coatings Technology*, 106, 234-241.
- [235] Ma G., Lin G., Gong S., Liu X., Sun G., Wu H. (2013). Mechanical and corrosive characteristics of Ta/TaN multilayer coatings, *Vacuum*, 89, 244-248.
- [236] Hanawa T. (2004). Metal ion release from metal implants, *Materials Science and Engineering C*, 24, 745-752.
- [237] Badhe R.V., Akinfosile O., Bijukumar D., Bnarba M. (2021). Systemic toxicity eliciting metal ion levels from metallic implants and orthopedic devices – A mini review, *Toxicology Letters*, 350, 213-224.
- [238] Blackwood D.J. (2010). Corrosion in Body Fluids, In Cottis B., Graham M., Lindsay R., Lyon S., Richardson T., Scantlebury D., Stott H. (eds.), *Shreir's Corrosion Volume II* içinde (s.1308-1322), UK: Elsevier.
- [239] Türkan U., Öztürk O., Eroğlu A.E. (2006). Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material, *Surface & Coatings Technology*, 200, 5020-5027.
- [240] Wang X., Ning B., Pei X. (2021). Tantalum and its derivatives in orthopedic and dental implants: Osteogenesis and antibacterial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 208, 112055.
- [241] Jin W., Wang G., Peng X., Li W., Qasim A.M., Chu P.K. (2018) . Tantalum nitride films for corrosion protection of biomedical Mg-Y-RE alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 764, 947-958.
- [242] Cho C., Murakami T., Sawae Y. (2012). Wear phenomena of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) joints. In Affatato S. (eds.), *Wear of orthopaedic implants and artificial joints* (1. Baskı) içinde (s.221-245). UK: Woodhead Publishing Limited.
- [243] Abdel-Jaber S., Belvedere C., Leardini A., Affatato S. (2015). Wear simulation of total knee prostheses using load and kinematics wave forms from stair climbing, *Journal of Biomechanics*, 48(14), 3830-3836.

- [244] **Ezzet K.A., Hermida J.C., Steklov N., D'Lima D.D.** (2012). Wear of Polyethylene Against Oxidized Zirconium Femoral Components Effect of Aggressive Kinematic Conditions and Malalignment in Total Knee Arthroplasty, *The Journal of Arthroplasty*, 27(1), 116-121.
- [245] **Bahçe E. ve Emir E.** (2019). Investigation of wear of ultra high molecular weight polyethylene in a soft tissue behaviour knee joint prosthesis wear test simulator, *Journal of Materials Research Technology*, 8(5), 4642-4650.
- [246] **Schroeder S., Braun S., Mueller U., Schroeder M., Sonntag R., Jaeger S., Kretzer J.P.** (2020). Polyethylene wear and metal release of TiNbN-coated knee implants, *Wear*, 458-459, 203426.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ali Kemal ASLAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2015, Munzur Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
- **Doktora** : 2021, İnönü Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Konstrüksiyon-İmalat Bilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2008-2010 Kar-El Mühendislik İnşaat Doğalgaz ...ŞTİ.
- 2010-... Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksek Okulu Makine Bölümü, Öğretim Görevlisi

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

- **Aslan A.K., Bahçe, E., & Güler , M.S. (2021).** Electrochemical Corrosion and Metal Ion Release Protective Efficiency of the Multilayer TaN Coatings on CoCrMo Biomedical Alloy. *Material Science/ Medžiagotyra*, 2021.
- **Aslan A.K., Bahçe, E. (2019, Mayıs).** Finite Element Analyze Of The Wear Properties of Multilayer Thin Film Coated Ti13Nb13Zr Alloy. In 2021 5. International 19 May Innovative Scientific Approaches Congress (pp. 335-336).
- **Aslan A.K., Bahçe, E. (2019, Mayıs).** Effect of Thermal Aging Time On The Microstructure Of The Ti13Nb13Zr Alloy. In 2021 5. International 19 May Innovative Scientific Approaches Congress (pp. 361-362).

DOKTORA ÖNCESİNDE YAPILAN AKADEMİK ÇALIŞMALAR

- **Bahçe E., ASLAN A. K., Çakır N., Güler M.S. (2019).** Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Biriktirilmiş CrN/CrCN/TaN İnce Filmlerin Aşınma Davranışının Karakterizasyonu, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2), 223-237.,

- **Çelik E., Aslan A.K.** (2018). Effect of Post-heat Treatment On Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Fe-Co Powder Alloy Fabricated By Hot Pressing. *Archives Of Metallurgy And Materials*, 63(1), 371-377.
- **Çelik E., Aslan A.K.** (2017). The effect of porosity and cu rate on microstructure and mechanical properties of co alternative powder metallurgy compound, *Science of Sintering*, 49(3), 225-234.
- **Bahçe E., Aslan A.K., Güler M.S., Çakır N.** (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.
- **Çakır N., Aslan A.K., Bahçe E., Güler M.S.** (2019). CoCrMo alaşımı yüzeyine FBB yöntemle biriktirilmiş TaN ince filmlerin morfolojik incelemeleri. 2. Uluslararası GAP MATEMATİK-MÜHENDİSLİK-FEN VE SAĞLIK BİLİMLERİ Kongresi, (pp. 287-295).
- **Emir E., Aslan A.K., Bahçe E., & Güler , M.S.** (2017). Investigation of the effect of machining parameters on the surface roughness while lathing CoCrMo alloy. II. INTERNATIONAL ACADEMIC RESEARCH CONGRESS, (pp.1425-1430).
- **Turan C.C., Bahçe E., Emir E., Aslan A.K., Boyacı S.** (2017). Femur Cad modelinin tersine mühendislik yöntemiyle oluşturulması ve hızlı prototiplemeyle üretimi. II. INTERNATIONAL ACADEMIC RESEARCH CONGRESS, (pp.1431-1437).
- **Bahçe E., Boyacı S., Güler , M.S., Aslan A.K.** (2017). Effects of Cutting Parameters on Surface Roughness Dimensional and Geometric Tolerance in Drilling of AL-5083 Alloy. 4TH INTERNATIONAL REGIONAL DEVELOPMENT CONFERENCE, (pp. 26-33)
- **Bahçe E., Aslan A.K., Emir E., Çakır N., Turan C.C.** (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), (pp. 576-583).
- **Aslan A.K., Bahçe E., Emir E., Turan C.C.** (2017 Mayıs). Finite Element Modeling and Analysis of Multilayer Ceramic Coated Femur-Insert Component. International Conference on Advances and Innovations in Engineering, (pp. 1006-1011).
- **Aslan A.K., Çelik E.** (2016). Cu esaslı matris alaşımına uygulanan ilave ısıl işlemlerin TRS özelliklerine etkisi. 1.st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC2016), 1, (pp. 5201-5205).
- **Çelik E., Aslan A.K.** (2016) Doğal taş kesici takımlarda ikincil bir ısıl işlemin mikroyapı özelliklerine etkisinin araştırılması. 1st International Mediterranean SCIENCE AND ENGINEERING CONGRESS (IMSEC2016), (pp. 5206-5210).
- **Çelik E., Aslan A.K., Erdoğan A.** (2015). Friction welding of Ti6Al4V and AISI 316l by using powder interlayer. METECH '15. International Conference on Innovative Materials and Structures Technologies in Metallurgical Engineering Conference November 27-28, 2015, İstanbul, (pp.78-83).
- **Çelik E., Aslan A.K.** (2015). Effect Of Cu Rate On Microstructural And Mechanical Properties Of Cu-Ni-MX1480 Matrix At Diamond cutting tools. METECH '15III.

International Conference on Innovative Materials and Structures Technologies in Metallurgical Engineering Conference November 27-28, 2015, İstanbul, (pp. 59-64).

- **Kismet Y., Aslan A.K.** (2015). Investigation Of Heat Characteristics Of Hydrolyzed Thermoplastic Electrostatic Powder Coating Waste. International Conference On Advances In Mechanical Engineering. ISTANBUL 2015 - ICAME'1513-15 May 2015, Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey, (pp. 738-743).

