

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA KULLANILAN CoCrMo VE CP-Ti
ALAŞIMLARI ÜZERİNE FARKLI NİTRÜR KAPLAMALARIN
TRİBOLOJİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ

Ömer Faruk DEMİRBÜKEN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN ÇAKIR

TEZ JÜRİ ÜYELERİ
Prof. Dr. Özlem BARAN ACIMERT
Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI
Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN ÇAKIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERZİNCAN, 2025

© 2025 [Ömer Faruk DEMİRBÜKEN]. Tüm hakları saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN ÇAKIR danışmanlığında, Ömer Faruk DEMİRBÜKEN tarafından hazırlanan bu çalışma 26/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul oybirliği (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN ÇAKIR İmza:

Üye : Prof. Dr. Özlem BARAN ACIMERT İmza:

Üye : Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI İmza:

Yukarıdaki Yüksek Lisans Tezi Enstitü Yönetim Kurulunun / / 20.... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR
Enstitü Müdür V.

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

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan CoCrMo ve Cp-Ti Alaşımları Üzerine Farklı Nitrür Kaplamaların Tribolojik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezini tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 26/06/2025

**Ömer Faruk
DEMİRBÜKEN**

ÖZET

BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA KULLANILAN CoCrMo VE CP-Ti ALAŞIMLARI ÜZERİNE FARKLI NİTRÜR KAPLAMALARIN TRIBOLOJİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer Faruk DEMİRBÜKEN

Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN ÇAKIR

2025, 58 sayfa

Biyomalzemeler insan vücudunda doğal canlı dokuların ve organların işlevini geri kazandırmak, insan sağlığını iyileştirmek amacıyla implant tedavisinde kullanılan sentetik malzemelerdir. CP-Ti ve CoCrMo alaşımı, implant tedavisinde sıkça kullanılan biyomalzemelerdir. Biyomalzemelerin eksik yönlerini gidermek ve istenilen yeni özellikleri kazandırmak amacıyla yüzey kaplama işlemi uygulanır. Bu çalışmada Katodik ark PVD yöntemi ile CP-Ti ve CoCrMo alaşım numuneleri üzerine TiN ve ZrN malzemeleri kaplanmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylerin yapısal karakterizasyonu XRD, SEM ve EDS yöntemleri ile gerçekleştirilmiş; yüzeylerin ıslanabilirlik davranışı temas açısı ölçümleri ile, mekanik dayanımları ise mikrosertlik testleriyle değerlendirilerek karşılaştırılmalı analiz yapılmıştır. Kaplama işleminin tribolojik performansa etkisini incelemek üzere, kaplanmış ve kaplanmamış numunelere aşınma testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler kaplama uygulamasının yüzey pürüzlülüğünde ve mikrosertlik değerlerinde belirgin bir artış sağladığını ortaya koymuştur. Ayrıca yapılan yüzey kaplama sonucunda Ti numuneler üzerinde yapılan TiN ve ZrN kaplamaların yüzeyin hidrofilitesini düşürdüğü analiz edilmiştir. CoCrMo numuneler üzerinde yapılan TiN kaplama yüzeyi daha hidrofilik hale getirdiği, ZrN kaplamanın hidrofiliteyi azalttığı analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, Katodik Ark PVD, TiN, ZrN, CoCrMo, Aşınma

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF DIFFERENT NITRIDE COATINGS ON TRIBOLOGICAL AND SURFACE PROPERTIES OF CoCrMo AND CP-Ti ALLOYS USED IN BIOMEDICAL APPLICATIONS

Ömer Faruk DEMİRBÜKEN

**Master's Thesis, Erzincan Binali Yıldırım University, Institute of Science and
Technology,**

Department of Mechanical Engineering

Advisor: Asist. Prof. Dr. Mevra ASLAN ÇAKIR

2025, 58 pages

Biomaterials are synthetic materials used in implant treatment to restore the function of natural living tissues and organs in the human body and to improve human health. CP-Ti and CoCrMo alloys are frequently used biomaterials in implant treatment. Surface coating process is applied in order to eliminate the deficiencies of biomaterials and to provide desired new properties. In this study, TiN and ZrN materials were coated on CP-Ti and CoCrMo alloy samples by Cathodic arc PVD method. The structural characterization of coated and uncoated surfaces was performed by XRD, SEM and EDS methods; the wettability behaviour of the surfaces was evaluated by contact angle measurements and the mechanical strengths were evaluated by microhardness tests, and comparative analysis was performed. In order to examine the effect of the coating process on tribological performance, wear tests applied to uncoated and coated samples. The obtained data revealed that the coating application provided a significant increase in surface roughness and microhardness values. In addition, it was analysed that TiN and ZrN coatings made on Ti samples decreased the hydrophilicity of the surface as a result of the surface coating. It has been analysed that TiN coating on CoCrMo samples makes the surface more hydrophilic, while ZrN coating reduces hydrophilicity.

Keywords: Biomaterial, Cathodic Arc PVD, TiN, ZrN, CoCrMo, Wear.

TEŞEKKÜR

Yaptığım tez çalışmamda her konuda yanımda olan, zamanını, anlayış ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen bana yol gösteren değerli tez danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN ÇAKIR'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Çalışmamda büyük emeği olan, bilgisiyle bana yol gösteren ve çalışmamın her adımında süreci en kolay şekilde ilerletmemi sağlayan sayın Prof. Dr. Özlem BARAN ACIMERT hocama teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tezimin deneysel çalışmalarında her türlü ilgi ve yardımı gösteren sayın Abdulaziz GÜNEŞ ve Harun ASLANER hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Tezimin kaplama sürecinde desteğini sağlayan TİTANİT ULTRA SERT KAPLAMALAR SAN. TİC. LTD. ŞTİ.'nde Ar-Ge Mühendisi ve Üretim Müdürü sayın Cihan ERDEM beye teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmamda da maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, bu günlere gelmemde en büyük rol sahibi olan canım aileme de teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ömer Faruk DEMİRBÜKEN

Haziran/2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	8
2.1. Biyomalzemeler.....	8
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	9
2.3. Biyomedikal Malzemelerin Kullanım Alanları	11
2.4. Biyomedikal Malzemelerin Yüzey Kaplama Teknikleri.....	12
2.5. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) Yöntemi.....	13
2.5.1. Püskürtme yöntemi	14
2.5.1.1. İyon demeti püskürtme	15
2.5.1.2. Parıltı deşarjı- Diyot püskürtme	15
2.5.1.3. Triyot püskürtme	15
2.5.1.4. Magnetron püskürtme.....	16
2.5.1.5. Reaktif püskürtme.....	16
2.5.2. Buharlaştırma	16
2.5.2.1. E-Işını buharlaştırma (Elektron ışını).....	17
2.5.2.2. Dirençli ısıtma buharlaştırması.....	17
2.5.2.3. Endüktif ısıtma buharlaştırma	17
2.5.2.4. Katodik ark buharlaştırma yöntemi	18
2.6. TiN Kaplamalar	23
2.7. ZrN Kaplamalar	24
3. YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.2. Kaplama İşlemi.....	26
3.3. XRD, SEM ve EDS Analizi	27
3.4. Mikrosertlik Ölçümleri	28

3.5. Tribolojik Deneyler	29
3.6. Temas Açısı Ölçümleri	30
4. BULGULAR	31
4.1. XRD Analizleri	31
4.2. Mikroyapı Analizleri	32
4.3. Tribolojik Test Sonuçları	37
4.4. Islanabilirlik (Temas Açısı) Analizi Sonuçları	42
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	46
KAYNAKÇA	50
EKLER	58
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	58



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Vücutta kullanılan biyomalzemeler ve kullanım alanları.	12
Tablo 2. Ticari saf 2. kalite titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık).....	26
Tablo 3. CoCrMo malzemesinin kimyasal kompozisyonu (%ağırlık).....	26
Tablo 4. Kaplama parametreleri	27
Tablo 5. Aşınma testi deney şartları	30
Tablo 6. İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin tabaka kalınlığı, yüzey sertliği ve yüzey pürüzlülük değerleri.....	34
Tablo 7. TiN ve ZrN ile kaplanmış olan CP-Ti ve CoCrMo numunelerinin elementel analizi	36
Tablo 8. İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin farklı aşınma yükleri altında elde edilen aşınma testi sonuçları	38
Tablo 9. Temas açısı ölçüm sonuçları	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması.	9
Şekil 2. İnce film biriktirme tekniklerinin çeşitleri.	13
Şekil 3. Gelişmiş kaplamalar için mevcut fiziksel buhar biriktirme tekniklerinin segmentasyonu	14
Şekil 4. Katodik ark PVD yönteminin şematik gösterimi	18
Şekil 5. Daalder'in vakum arkının katot nokta bölgesinin modeli.....	20
Şekil 6. a) (100) ve b) (111) TiN yüzeyleri. Açık renkli küreler titanyum atomlarını, koyu renkli küreler ise nitrojen atomlarını temsil eder. T düzlem genişliğidir ve D atom düzlemleri arasındaki mesafedir.	24
Şekil 7. (a) Zr ₆ N ₅ ve (b) Zr ₄ N ₅ bileşiklerinin temsili kristal yapıları.....	25
Şekil 8. Platit PL-1011 katodik ark buharlaştırma kaplama sistemi	27
Şekil 9. XRD cihazı, Panalytical marka Empyrean.....	28
Şekil 10. SEM cihazı, Fei Quanta Feg 450	28
Şekil 11. Mekanik Test Cihazı Bruker UMT-2	29
Şekil 12. Temas açısı ölçüm cihazı	30
Şekil 13. TiN kaplı CP-Ti ve ZrN kaplı CP-Ti kaplı Cp-Ti numunelerinin XRD grafikleri ...	32
Şekil 14. TiN kaplı CoCrMo ve ZrN kaplı CoCrMo numunelerinin XRD grafikleri	32
Şekil 15. a) TiN kaplı CP-Ti, b) ZrN kaplı CP-Ti, c) TiN kaplı CoCrMo ve d) ZrN kaplı CoCrMo numunelerinin yüzey SEM görüntüleri	33
Şekil 16. a) TiN/Ti, b) ZrNTi, c) TiN/CCM ve d) ZrN/CCM numunelerinin kesit SEM görüntüleri	34
Şekil 17. a) TiN/Ti, b) ZrN/Ti, c) TiN/CCM ve d) ZrN/CCM numunelerin EDS analizi sonuç grafiği	36
Şekil 18. 1N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman (COF-Time) grafikleri.....	37
Şekil 19. 3N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri.....	37
Şekil 20. İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin 1N ve 3N yük altında elde edilen aşınma oranı grafikleri	38
Şekil 21. 1N yük altında elde edilen aşınma sonrası SEM görüntüleri; a) İşlemsiz Ti, b) TiN/Ti, c) ZrN/Ti, d) İşlemsiz CCM, e) TiN/CCM, f) ZrN/CCM	40

Şekil 22. 3N yük altında elde edilen aşınma sonrası SEM görüntüleri; a) İşlemsiz Ti, b) TiN/Ti, c) ZrN/Ti, d) İşlemsiz CCM, e) TiN/CCM, f) ZrN/CCM	41
Şekil 23. TiN ve ZrN ile kaplanmış olan CP-Ti ve CoCrMo numunelerinin temas açısı sonuçları	42



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
<	Küçüktür
>	Büyüktür
°	Derece
α	Alfa Titanyum Alaşımları
β	Beta Titanyum Alaşımları
γ	Gama Kobalt fazı
ε	Epsilon Kobalt fazı
μ	Ortalama sürtünme Katsayısı
μm	Mikrometre
CA°	Temas açısı
COF	Sürtünme Katsayısı
eV	Elektron Volt
HV	Vickers Sertlik Birimi
Ra- μm	Yüzey pürüzlülük değeri
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Al ₂ O ₃	Alümina
AM	Eklemeli imalat
ASTM	Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu
CAE-PVD	Katodik ark fiziksel buhar biriktirme
Co	Kobalt
CoCrMo	Kobalt krom molibden alaşımı
Cp-Ti	Saf Titanyum
Cr	Krom
Cr ₂ O ₃	Krom (III) oksit
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DLC	Elmas benzeri karbon
EBYU	Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EPD	Elektroforetik biriktirme
ESD	Elektrostatik sprey biriktirme
EUTAM	EBYU Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma merkezi

GPa	Gigapaskal
HA	Hidroksiapatit
HiPIMS	Yüksek güçlü darbeli magnetron püskürtme
MAO	Mikro ark oksidasyonu
Mo	Molibden
MPa	Megapaskal
PA	Poliamid
PDS	Polidioksanon
PE	Polietilen
PEEK	Polietereterketon
PET	Polietilen tereftalat
PGA	Poliglikolid Asit
PLA	Poliaktik
PLD	Darbeli lazer biriktirme
PLLA	Polilaktik Asit
PMMA	Polimetilmetakrilat
PS	Polistiren
PTFE	Politetrafloroetilen
PU	Poliüretan
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SBF	İnsan vücudunun simüle edilmiş vücut sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	Silisyum karbür
SR	Sentetik Kauçuk
TCP	Trikalsiyum Fosfat
Ti	Titanyum
TiN	Titanyum Nitrür
TiO ₂	Titanyum dioksit
UHMWPE	Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen
XPS	X ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyonu
ZrN	Zirkonyum Nitrür

1. GİRİŞ

Biyomalzeme, sentetik veya doğal kökenli, vücudun dokusunu, organını veya işlevini tedavi eden, geliştiren veya değiştiren bir sistemin bütünü veya parçası olarak tanımlanmaktadır (Williams, 1987). Biyomalzemelerin sahip olması gereken en önemli özelliklerinden birisi biyouyumluluktur. Biyouyumluluk, doku onarımı için biyomalzemelerin temel gereksinimidir ve hayati önem taşır. Biyouyumluluk genellikle implante edilen biyomalzemelerin başarısını belirlemektedir (Wu vd., 2020). Biyomalzemeler genel olarak metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak dört ana gruba ayrılır (Shafi vd., 2006). Günümüzde en yaygın kullanılan biyomalzeme türü olan metalik biyomalzemeler ise paslanmaz çelikler, kobalt-krom alaşımları, saf titanyum ve titanyum alaşımları olarak gruplandırılır (Hanawa, 1999). Bu metallere ek olarak, demir, çinko ve magnezyum gibi biyolojik olarak parçalanabilir metallerin kullanımı, işlevi tamamlandıktan sonra vücutta doğal olarak parçalanarak geçici implantlar için değerlendirilmektedir (Festas vd., 2020). Metalik biyomalzemelerin element bileşenleri temel olarak toksik değildir. Temsili elementler Titanyum (Ti), Niyobyum (Nb), Tantal (Ta), molibden (Mo) ve zirkonyumdur (Zr) (Niiomi, 2002; Wang, 1996). İdeal bir metalik biyomalzeme, kemiğin elastik modülüne benzer olmalı, yüksek korozyon direncine, aseptik gevşemeye, aşınmaya ve iyi kemik bağlama yeteneğine sahip olmalıdır (Ahangarani vd., 2020). Kemiğin önemli mekanik özellikleri arasında; young modülü, tokluk, kayma modülü, çekme dayanımı ve yorulma dayanımı bulunur (Chen ve Tian, 2014).

Metalik biyomalzemelerden saf titanyum ve titanyum alaşımlarının biyouyumlulukları, paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımlarına kıyasla metalik biyomalzemeler arasında en yüksektir. Ti alaşımları ayrıca yüksek bir özgül dayanım ve iyi bir korozyon direnci sergiler (Niiomi vd., 2012). Titanyum alaşımları, oda sıcaklığında faz yapısına bağlı olarak α (alfa), α' ya yakın, $\alpha+\beta$, metastabil β (beta) veya kararlı β olarak sınıflandırılabilir (Polmear, 1981). Buna karşılık, $\alpha + \beta$ alaşımları hem α hem de β fazlarının varlığı nedeniyle daha yüksek mukavemet gösterir. Malzemelerin özellikleri bileşime, α ve β fazlarının göreceli oranlarına, ısıtılma ve termo-mekanik işleme koşullarına bağlıdır. β türü Titanyum alaşımları diğer türlerine göre daha düşük elastik modül ve daha yüksek korozyon direncine sahiptir (Eylon vd., 1993).

Metalik biyomalzemeler içerisinde CoCrMo alaşımı, diğer alaşımlara kıyasla daha üstün korozyon direnci ve yorulma dayanımı göstermektedir. Bu avantajlarının yanı sıra mekanik

özellikleri zayıf olması da dezavantajdır. Bu alaşımın tribolojik özellikleri yüzey kaplama işlemleri ile iyileştirilebilir (Aslan, 2011). Biyomalzemelerin yükü taşıyabilmek için inert ve mekanik olarak güçlü olması gerekir. Biyomedikal amaçlar için yaygın olarak kullanılan alaşımlardan ikisi Ti ve CoCr'dir. Bunun başlıca nedeni yüksek korozyon dirençleri ve yüksek reaktif in vivo koşulları altında uzun vadeli kararlılıkları ve mükemmel mekanik özellikleridir (Niiomi vd., 2004). Co-Cr alaşımlarının akma dayanımı ve çekme dayanımı sırasıyla 448-1606 MPa ve 655-1896 MPa aralığındadır (Singh vd., 2016). Buna karşılık olarak α tipi saf titanyum (1. Sınıf) çekme dayanımı 240 MPa, akma dayanımı 170 MPa, saf titanyum (2. Sınıf) çekme dayanımı 345 MPa, akma dayanımı 275 MPa, ticari saf titanyum (3. Sınıf) çekme dayanımı 450 MPa, akma dayanımı 380 MPa, ticari saf titanyum (4. Sınıf) çekme dayanımı 550 MPa, akma dayanımı 485 MPa'dır (Niiomi, 1998).

Ti alaşımı yüksek biyouyumluluğa sahip olmasına rağmen, zayıf kesme dayanımına sahiptir, bu durum Ti'yi kemik vidaları ve plakaları için daha az tercih edilir hale getirir. Örneğin ASTM F75 CoCr gibi CoCr alaşımları, yüksek sıcaklıklara, korozyona ve aşınmaya karşı mükemmel direnç göstermesi gerektiğinde eklemeli üretim (AM) baskılı parçalarda kullanımı tercih edilir. CoCr, biyouyumluluğu, diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında fiyat rekabeti ve mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle nikel içermeyen bileşenlerin gerekli olduğu ortopedik ve dişçilik uygulamalarında popülerlik kazanmaktadır (Shen vd., 2012; Viennot vd., 2005). Kobalt bazlı alaşımlar, klorür ortamlarında olağanüstü korozyon dirençlerinin yanı sıra mükemmel mekanik özelliklere sahip olmaları nedeniyle ortopedik protezler için en güvenli biyomalzemeler arasındadır (Hong ve Yeoh, 2020).

Metaller genellikle üstün mekanik özelliklere sahiptir ve kalça eklemi protezleri ve diş implantlarında uygulama alanı bulur. Ancak, biyoaktivite eksikliği nedeniyle uzun vadeli implantasyonlara hizmet edemezler. Bu sınırlama, metal yüzeye biyoaktif seramik kaplama uygulanarak aşılabılır. Bu nedenle, metalik biyomalzemelerin biyoaktivitesi iyileştirilir. Sonuç olarak, çeşitli yüzey kaplama/modifikasyon teknikleri biyomedikal uygulamalar için yaygın olarak uygulanmıştır. Tipik teknikler arasında fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), kimyasal işlem, anodik oksidasyon, mikro ark oksidasyonu (MAO), sol-jel, plazma püskürtme, elektrostatik spreyl biriktirme (ESD), elektroforetik biriktirme (EPD) ve darbeli lazer biriktirme (PLD) bulunur (Chaijaruwanich, 2011; Fotovavati vd., 2019). Yüzey modifikasyonunun başlıca amacı korozyon ve aşınma direncini, osseointegrasyonu, antibakteriyel özelliği ve biyouyumluluğu iyileştirmektir (Wen, 2015).

Yüzey kaplama yöntemlerinden PVD yöntemi, düşük basınçlı bir odadan geçen ve ince film oluşturmak için bir alt tabakaya çarpan bir kaynaktan tek tek atomları veya küçük atom kümelerini çıkarmak için kullanılır. Biriktirme hızı esas olarak sistem basıncına, kaynak-alt tabaka mesafesine ve alt tabaka sıcaklığına bağlıdır. Genel olarak, PVD işlemleri en az dört adım içerir: Birincisi bir film malzemesi kaynağı sağlanır, daha sonra malzeme uygun vakum ortamında düzgün bir varış hızıyla alt tabakaya taşınır, biriktirme gerçekleşir ve zaman geçtikçe alt tabaka üzerinde ince bir tabaka oluşur. Son işlem olarak, gerekirse biriktirilen film uygun bir sıcaklıkta ve uygun bir ortamda tavllanır (Moshfegh, 2004; Santecchia vd., 2015).

PVD yöntemi hem temel hem de uygulamalı araştırmalarda ve çeşitli endüstriyel sektörlerde ince filmler biriktirmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Biyomedikal uygulamalar için koruyucu kaplamaların gerçekleştirilmesinde ve termal bariyer sistemlerinin (özellikle uçak motorları için) geliştirilmesinde (Meier ve Gupta, 1994; Sun vd., 2020), optikte (Ferreira vd., 2021) ve elektronik bileşen üretiminde (Singh ve Wolfe, 2005) kapsamlı kullanımlar bulunmaktadır. Bu kaplamalar, sertliği, aşınmayı (Krella, 2020) ve korozyon direncini artırarak alt tabakanın performansını iyileştirebilir; tribolojik (Duminica vd., 2018), optik ve elektriksel özelliklerde de iyileştirdiği bildirilmiştir. (Arnell ve Kelly, 2000). PVD işlemi dört kategoriye ayrılır. Bunlar; vakum biriktirme, püskürtme biriktirme, ark buhar biriktirme ve iyon kaplama yöntemleridir (Mattox, 2010).

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi (CA-PVD), buharlaştırılmış malzeme kaynağı olarak ark koşullarını sağladığı durumda bir elektrotun buharlaştırılması ile gerçekleştirilen bir PVD yöntemidir. Ark koşulları, elektrot malzemesinin bir gazından veya buharından geçen yüksek akımlı, düşük voltajlı bir elektrik akımından oluşur. Ark voltajının yalnızca gazın veya buharın iyonlaşma potansiyeline yakın olması gerekir. Katotun iyon ve anotun elektron bombardımanlarıyla elektrotlar ısıtılır. Dışarı atılan malzemenin çoğu termal olarak buharlaşmış atomlardır ancak bir kısmı katottan erimiş damlacıklar veya katı parçacıklar olarak dışarı atılır. Buharlaşan atomların yüksek bir yüzdesi, yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle ark buharlaştırma işleminde iyonize edilir. Ark, iyi bir vakumda birbirine yakın elektrotlar arasında, elektrot malzemesinin bir kısmını buharlaştırarak veya düşük/yüksek basınçlı gaz ortamında (gazlı ark) elektrotlar arasında oluşturulabilir. Yüksek basınçlı gazlı arklar PVD işlemede kullanılmaz ancak plazma püskürtme, ark kaynağı ve elektro kıvılcım biriktirme gibi işlemlerde kullanılır. PVD yönteminde ark buharlaşması, termal buharlaşma ve püskürtme ile benzersiz bir buharlaşma kaynağı olarak düşünülebilir (Mattox, 2010). Katodik ark buharlaştırma PVD

tekniki, yüzeylere biriktirilen kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmek için başarıyla uygulanan PVD teknolojisindeki en önemli uygulamalardan biridir. Bu yöntem kullanılarak tribolojik özelliklerini iyileştirmek amacıyla literatürde çeşitli metalik biyomalzemelere uygulanan TiN ve ZrN kaplamaların tribolojik özelliklerinin incelendiği deneysel çalışmaların bazıları şöyle özetlenmiştir:

Döring vd. (2019), yaptıkları çalışmada TiN, ZrN ve DLC kaplamaları CoCrMo malzeme üzerine katodik ark biriktirme yöntemi kullanarak biriktirmişlerdir. 10 MPa'lık bir kuvvet altında sürtünme aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünü azaltmak için kaplama sonrası parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. ZrN ve TiN kaplamalar damlacıkların çıkarılmasından sonra kaplamasız malzemeye göre daha az sürtünme göstermiş ve bu durumda son parlatma işleminin tribolojik performansı iyileştirdiği gözlemlenmiştir (Döring vd., 2019). CoCrMo alaşımına 6 saat boyunca 550 °C'de fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği kullanılarak TiN ile kaplanmıştır. TiN tabakasının mikro yapısı ve kalınlığı, XRD ve SEM kullanılarak belirlenmiştir. XRD sonuçları, PVD yöntemiyle kaplanan TiN filmlerin (111) tercih edilen yönelimi sergilediğini gösterirken, SEM analizi, TiN kaplamalı tabakanın alt tabakadan kaplama yüzeyine ulaşan sütunlu bir büyüme moduna sahip, oldukça düzgün ve oldukça yoğun (yaklaşık 3 µm kalınlığında) olduğunu göstermiştir. Çizik testi sonuçları, TiN film ile CoCrMo alt tabakası arasındaki yapışma mukavemetinin yeterli olduğunu göstermiştir (Öztürk vd., 2006). Farklı çalışmada, CoCrMo alaşımları üzerine yüksek güçlü darbeli magnetron püskürtme (HiPIMS) ile vakum kaplama teknolojisi kullanılarak TiN ince filmler kaplanmıştır. Ardından kaplanmış alaşımların özelliklerini geliştirmek için 100 ve 200°C'de 250, 500 ve 750 nm kalınlığa kadar kaplama yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, 250 nm kalınlığındaki filmde pürüzsüz bir yüzey elde edilebileceğini ve vakum kaplama yöntemi ile oluşturulan daha pürüzsüz yüzeye sahip TiN filminin daha yüksek bir sertliğe sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca vakum kaplama işlemi TiN kaplamanın mekanik özelliklerini iyileştirmede yardımcı olmaktadır. (Chang ve Lai, 2024). Aşınma direncini artırmak ve protez implantlarından iyon salınımını azaltmak için CoCrMo ve Ti6Al4V alaşımları üzerindeki TiN kaplamaların etkinliğinin incelendiği bir çalışmada kaplamaların performansı, sıgır serumu yağlayıcısında ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilene (UHMWPE) karşı standart aşınma testi, eklem değiştirmelerinin tribolojik ortamını taklit etmek üzere özel olarak tasarlanmış altı istasyonlu bir pim-disk test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Özellikle ark buharlaştırma ve yüksek güçlü darbeli magnetron püskürtme yoluyla uygulanan ve ardından son işlem uygulananların tribolojik incelemesi, alt tabaka bileşimine bağlı olarak %20 ila %40 arasında

değişen belirgin bir aşınma azalması olduğunu ve tespit edilebilir metal iyon salınımını ortadan kaldırdığını ortaya koymuştur. Bu durum kaplamaların implant ömrünü uzatabileceğini ve olumsuz biyolojik tepkileri en aza indirebileceğini düşündürmüştür (Wimmer vd., 2024).

TaZrN kaplamalar, radyo frekanslı magnetron sıçratma sistemi kullanılarak CoCrMo üzerinde biriktirilmiştir. TaZrN kaplamaların kobalt alaşımı üzerindeki mekanik özellikleri, aşınma ve kalça eklemi değiştirme uygulamaları için potansiyellerini belirlemek üzere değerlendirilmiştir. TaZrN kaplamalar, polietilen muadilinden %3 daha düşük bir aşınma oranı göstermiştir. TaZrN kaplamanın mükemmel aşınma direnci, kalça eklemi implantının ömrünü iyileştirmek için CoCrMo alaşımı için umut verici bir kaplama malzemesi olduğunu göstermiştir (Yang vd., 2022). Diğer bir çalışmada, iki farklı (darbeli magnetron püskürtme ve katodik ark biriktirme) teknik kullanılarak hazırlanan bir zirkonyum nitrür (ZrN) çok katmanlı kaplamanın CoCrMo ve Ti6Al4V malzeme üzerine biriktirilerek kristalin yapısı, tane boyutu, in vitro oksidasyon davranışı ve tribolojik performansı incelenmiştir. Deneysel bulgular, püskürtme biriktirme işleminin ark biriktirme işlemine kıyasla belirgin bir kristalin yapı ve daha küçük tane boyutu ile sonuçlandığını göstermektedir. Dahası, in vitro oksidasyon oksijenin, ark biriktirme durumunda 280 nm'ye kıyasla, püskürtülmüş ZrN üst tabakasının yüzeyine 700 nm derinliğe kadar nüfuz etmesine neden olmuştur. Son olarak, tribolojik testler, püskürtme biriktirme ile uygulanan ZrN çok katmanlı kaplamanın aşınma oranında iyileşme olduğunu ortaya koymuştur (Dohm vd., 2024).

Bodhak vd., (2018), Ti6Al4V alaşımı üzerine CA-PVD ile biriktirilmiş TiN kaplamalar ve implant uygulamaları için mekanik, in vitro tribolojik özelliklerini değerlendirmiştir. Kaplamalar $33,4 \pm 10$ GPa yüksek sertlik ve $458,4 \pm 79$ GPa Young modülü sergilemiştir. Çizik testleri, kaplamaların $2,9 \pm 0,3$ GPa'da yapışkan olarak başarısız olduğunu ortaya koymuştur. Kaplamaların in vitro aşınma oranı, Al_2O_3 bilyesine karşı $6,8 \pm 1,7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / \text{Nm}'\text{dir}$. TiN kaplamalara karşı test edilen ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilenin aşınma oranı $1,9 \pm 0,7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / \text{Nm}'\text{dir}$. (Bodhak vd., 2018). İmplant uygulamaları için Ti malzeme üzerine katodik ark PVD yöntemi ile TiN kaplamaların tribolojik ve mekanik özellikleri deneysel olarak araştırılmıştır. Deneysel değerlendirme iki farklı yüzey pürüzlülüğünde, $0,1 \mu\text{m}$ ve $0,4 \mu\text{m}$ 'de gerçekleştirilmiştir. $0,4 \mu\text{m}$ alt tabaka yüzey pürüzlülüğüne ve yaklaşık $3,3 \mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip TiN kaplamalar, sertlik, sürtünme katsayısı, aşınma oranı açısından optimum sonuçlar göstermiştir. Seçilen TiN kaplı numune, maksimum 16,585 GPa sertlik, 238,7 GPa elastik modülü ve 0,088 sürtünme katsayısı sergilemiştir. TiN kaplama, kaplamasız titanyum

numuneye göre yaklaşık 4 kat daha fazla aşınma direnci göstermiştir. Daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne (0,4 µm) sahip TiN kaplı numune, daha iyi tribo-mekanik özellikler göstermiştir. (Uddin vd., 2019). Ti bazlı implantların ömrünü uzatmak için, katodik ark fiziksel buhar biriktirme kullanılarak geliştirilen Ti₂₀Nb₁₃Zr (TNZ) alaşımı üzerine bir TiN seramik kaplama biriktirilmiştir. Bu çalışmada, kaplamanın performansı ve yüzey sertliği, aşınma oranı ve sürtünme katsayısı üzerindeki etkisini incelenmiştir. Sonuçlar, TiN kaplamanın yüzey sertliğinde 23,1 GPa ve elastiklik modülünde 224,6 GPa artışa yol açtığını göstermiştir. Kaplamalı alaşımın sürtünme katsayısı (~ 0,4), TNZ alaşımından neredeyse %30 daha azdır. Elde edilen sonuçlar, TiN filmi ile kaplanmış TNZ malzemesinin biyomalzeme alanında olumlu sonuçlar verdiği ispatlanmıştır (Hussein vd., 2020).

TiN ve ZrN'nin ince filmleri, farklı sayıda deşarj sayıları ile darbeli katot ark tekniği kullanılarak paslanmaz çelik 316L malzeme üzerine büyütülmüştür. Kaplamalar, kristal yapı, mikro yapı, temel kimyasal bileşim ve stokiometrik olarak sırasıyla XRD, AFM ve XPS ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, TiN için olduğu gibi ZrN için de tercihli yönün düzlemde (200) meydana geldiğini ve bu sonucun deşarj sayısı arttıkça aynı kaldığını göstermektedir. Her iki nitrür için de deşarj sayısının artmasıyla tane boyutu artmaktadır. TiN filminin pürüzlülüğü ZrN filminden daha büyüktür; bu sonuçlar AFM ile belirlenmiştir (Arias vd., 2006). Yaygın olarak sert kaplama malzemesi olarak kullanılan TiN, katodik ark PVD yöntemi ile D2 takım çeliği üzerine kaplanmıştır. Kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğündeki artışın esas olarak numune hazırlama koşuluna, yüzey işlemine, makro damlacıklara, çukurlaşma kusurlarına, daha yüksek kaplama kalınlığında basınç gerilmesindeki artışa, büyüme kusurlarına ve daha az ölçüde test edilen yüzey seçimine bağlı olduğunu göstermiştir. (Ali vd., 2009). Yapılan bir başka çalışmada azot ve argon (N₂ + Ar) gaz karışımlarının vakum ark deşarjı ile silikon altlık üzerine biriktirilen çok katmanlı TiN/ZrN ince filmlerin yapısal ve mekanik özellikleri üzerinde N₂ kısmi basıncının etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, (1 1 1) yöneliminin ortalama doku katsayısının ve hem TiN hem de ZrN tek katmanlarının tane boyutunun N₂ kısmi basıncının artmasıyla arttığını göstermektedir. Filmin mikro sertliğindeki değişim, kristalografik dokudaki, tane boyutundaki, stokiometriadaki ve filmdeki kalıntı gerilmedeki değişikliklerle N₂ kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak ilişkilidir. Özellikle, ZrN ve TiN stokiometrisinin çok katmanlı sertliği belirlemede önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. %25'lik N₂ kısmi basıncında biriktirilen çok katmanlı film hem TiN hem de ZrN katmanlarının en iyi stokiometrik oranına ve yaklaşık 32 GPa'lık en yüksek mikro sertliğe sahiptir (Ahmad vd., 2016). Katodik ark fiziksel buhar biriktirme (CA-PVD) yönteminin

kullanıldığı bir çalışmada, işlemsiz ve TiN kaplı 316L paslanmaz çeliğin korozyon ve ıslanabilirlik özellikleri araştırılmıştır. TiN kaplamanın korozyon direncini artırdığını gözlemlenmiş ve kaplamanın yüzeyin hidrofobik ve oleofobik özelliklerini geliştirdiği, SBF çözeltisinde temas açısının 92°'den 119°'ye yükseldiği bulunmuştur (Çakır, 2023).



2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzeme, canlı bir sistemin bir parçasını değiştirmek veya canlı dokuyla temas halinde kullanılan doğal ve sentetik malzemelerdir. Biyomalzeme, canlı sistemlere implantasyon veya onlarla birleşme için tasarlanmış sistemik ve farmakolojik olarak etkisiz bir madde olarak tanımlanmıştır (Lakes ve Park, 2007).

Bir biyomalzemeyi diğer herhangi bir malzemeden ayıran en önemli faktör, insan vücudunun dokularıyla temas halindeyken vücuda ciddi derecede zarar vermeden var olma yeteneğidir. Biyomalzemelerin ve dokuların karşılıklı olarak bir arada var olma biçiminin geliştirilmesi ve sürdürülmesi, uzun yıllardır biyomalzeme bilimcileri ve tıbbi cihaz kullanıcıları için ilgi çekici olmuştur. Biyouyumluluk, biyomalzeme bilimi içinde yaygın olarak kullanılan bir kelimedir, ancak bunun gerçekte ne anlama geldiği ve biyouyumluluğu toplu olarak oluşturan olguların içinde yer alan mekanizmalar hakkında hala büyük bir belirsizlik mevcuttur. Biyomalzemeler giderek daha çeşitli ve karmaşık durumlarda kullanılırken, uygulamalar artık doku mühendisliği, invaziv sensörler, ilaç dağıtımı ve gen transfeksiyon sistemleri, tıbbi yönelimli nanoteknolojiler ve genel olarak biyoteknoloji ve daha uzun süredir yerleşik implante edilebilir tıbbi cihazlarla ilgili olduğundan, biyouyumluluğun mekanizmaları ve koşulları hakkındaki bu belirsizlik, bu yeni tekniklerin geliştirilmesinin önünde ciddi bir engel haline gelmektedir (Williams., 2008).

Herhangi bir implant uygulamasının başarılı olması, aşağıdaki bileşenlerin arasındaki etkileşime bağlıdır:

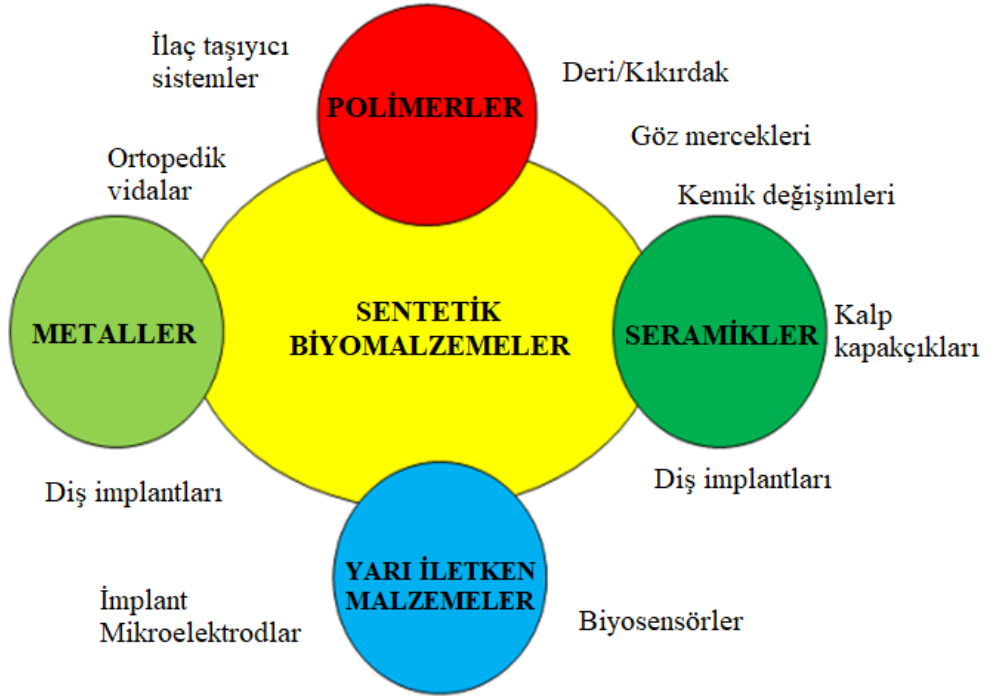
- Malzemenin özellikleri
- Cihazın tasarımı ve yapısal bütünlüğü
- Uygulanan cerrahi teknik ve klinik müdahalenin kalitesi
- Hastaya özgü biyolojik yanıt (yaş, sağlık durumu, bağışıklık sistemi vb.)
- Uzun dönem kullanım koşulları (fiziksel yük, çevresel faktörler, mikrobiyal maruziyet vs.)

Bu bileşenlerden herhangi birindeki uyumsuzluk, implantın başarısızlığına neden olabilmektedir. Dolayısıyla, implantların değerlendirilmesi ve geliştirilmesi sürecinde yalnızca

malzeme veya cihaz özelinde değil, bu çok boyutlu sistemin bütüncül bir şekilde ele alınması gerekmektedir (Albrektsson vd., 1986).

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, metaller (örneğin paslanmaz çelik, titanyum, altın, demir, magnezyum), polimerler (örneğin PLLA, PGA, PDS, naylon, silikon, polyester), seramikler (örneğin hidroksiapatit, alümina, zirkonyum) ve yukarıda belirtilen kategorilerden malzemeleri birleştiren kompozitler dahil olmak üzere çeşitli türlere ayrılır (Al-Shalawi vd.,2023; Bharadwaj, 2021). Biyomalzemelerin sınıflandırılması Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması (Gunduz vd., 2023).

Biyomalzemeler, son yıllarda tıp ve malzeme işlemedeki gelişmelerin bir sonucu olarak çeşitli uygulamalara hizmet ederek modern zamanlarda giderek daha önemli hale gelmiştir. Ortopedi, diş hekimliği, kardiyovasküler cihazlar, ilaç dağıtımı ve cilt dokusu mühendisliği dahil olmak üzere çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Al-Shalawi vd., 2023). Seramik biyomalzemeler, biyouyumlulukları, korozyona karşı yüksek dirençleri, düşük termal ve elektriksel iletkenlikleri ve hidroksiapatit (HA) veya trikalsiyum fosfat (TCP) gibi kemiğin yapısının bir parçası olmaları nedeniyle giderek daha önemli hale gelmiştir. Başlangıçta

yalnızca toz halinde ve dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Daha sonra kemik rejenerasyonunu destekledikleri bulunmuştur. Metallerden daha az yoğun, sert, kırılğan ve minimum plastik deformasyona sahiplerdir. Alümina, zirkonyum, hidroksiapatit, karbon, grafen, biyo-cam ve vitro-seramik gibi çeşitleri vardır (Festas vd., 2020).

Metalik malzemeler en önemli mühendislik malzemeleri olarak düşünülebilir; mükemmel termal iletkenlikleri ve mekanik özellikleri nedeniyle biyomalzeme olarak kullanılırlar. Bir metalin biyomalzeme olarak ihtiyaç duyduğu temel özellik, hizmete sokulduğunda olumsuz bir reaksiyona neden olmaması, yani biyouyumlu bir malzeme olmasıdır (Santos, 2017). İmplantların yaklaşık %70-80'i metalik biyomalzemelerden yapılır. Metalik biyomalzemeler, özellikle sert doku olmak üzere başarısız dokuların yeniden yapılandırılmasında, hastanın yaşam kalitesinin iyileştirilmesi için önem arz etmektedir. Metalik biyomalzemelere olan ihtiyaç, yaşlı insanların implant kullanımına olan ihtiyacına paralellik göstererek hızla artmaktadır. Metalik biyomalzemelerin biyolojik ve mekanik biyouyumluluğu çok fazla iyileştirme gerektirmektedir. Ayrıca, metalik biyomalzemelerin biyofonksiyonelliği şu anda yetersizdir ve iyileştirilmesi gerekmektedir (Niiomi vd., 2012). Yirminci yüzyılın başlarında, implantlarda başarıyla kullanılan ilk metaller paslanmaz çelik ve krom-kobalt alaşımlarıdır; titanyum ve alaşımları 1940'ta, titanyum ve nikel alaşımları ise 1960'tan itibaren nitinol (NiTi) olarak adlandırılmaya başlanmıştır (Mahyudin ve Hermawan, 2016). Metal biyomalzemelerin başlıca dezavantajı yüksek sertlikleridir. Bu özellik metal alaşımın işlenebilirliğini engelleme eğilimindedir ve bu da hızlı takım aşınması ve daha kısa takım ömrü ile sonuçlanır (Zaman vd., 2017). Bu nedenle, bir malzemenin işlenmesinin daha fazla veya daha az kolay olmasıyla tanımlanabilen zor işlenebilirliğe sahip malzemeler olarak tanımlanırlar. Bir malzemenin işlenebilirliği, malzemenin kendisinin içsel bir özelliği değildir, takım malzemesi ve geometrisi, kesme parametreleri, operasyon türü, yağlama varlığı ve türü, takım tezgâhı gücü gibi çeşitli faktörlere bağlıdır ve bunlardan büyük ölçüde etkilenir (Faustino vd., 2012).

Polimerik biyomalzemeler tıbbi uygulamalarda, polietilen (PE), poliüretan (PU), poliamid (PA), politetrafloroetilen (PTFE), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilen tereftalat (PET), sentetik kauçuk (SR), polistiren (PS), polietereterketon (PEEK), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolid (PGA) gibi çok çeşitli polimerler bulunabilir. Daha önce kullanılmış polimerlerden bazılarını temel alarak, cam veya karbonla güçlendirilmiş PEEK gibi kompozitler veya UHMWPE gibi bir çeşitleri bulunmaktadır (Ramakrishna vd., 2001).

Kompozit biyomalzemeler, tekil bileşenlerinden birinden daha büyük özelliklere sahip bir malzeme elde etmek için iki veya daha fazla malzemenin birleştirilmesinden elde edilen malzeme olarak tanımlanabilir. Bir kompozit malzeme, temel malzeme veya matris ve takviye, örneğin karbon liflerinin eklendiği bir polimer tarafından oluşturulur. Bu kombinasyonun veya malzeme kombinasyonunun amacı, sertliği, mekanik mukavemeti ve yorgunluğu iyileştirmektir. Biyoenerjetik ve biyoaktif seramik malzemelerden üretilen diğer kompozit malzemeler arasında biyoaktivite ve mekanik mukavemette iyileştirmeler elde etmeyi amaçlar. HA ve zirkonyumun, HA'nın mekanik özelliklerini teşvik etme ve kemik dokusuna yapışma özelliklerini koruma amacıyla birleştirilmesi örnek olarak verilebilir (Katti, 2004).

2.3. Biyomedikal Malzemelerin Kullanım Alanları

Herhangi bir biyomalzeme türü, bazı patolojik süreçler yoluyla herhangi bir kazara hasar veya tahribata uğramış herhangi bir sert veya yumuşak dokuyu fiziksel olarak değiştirmek için kullanılır. Biyomalzemelerin implant cihazları olarak kullanılmasına ek olarak, tek kullanımlık tıbbi cihazlar, teşhis kitleri, polimerik terapötikler vb. gibi diğer sağlık hizmetleriyle ilgili alanlarda da uygulanabilirlik göstermişlerdir. Bu nedenle genel olarak biyomalzemeler, toplumun genel sağlık hizmetlerini iyileştirmek için kullanılan ve biyolojik olguları kullanan veya taklit eden bir süreçle üretilen cihazlardır (Bhat ve Kumar, 2013).

Biyomalzemelerin evrimine rağmen, çağdaş uygulamalarda birinci nesil biyomalzemelerin kullanımı sık ve yaygındır. Bir biyomalzemenin işlevsel özellikleri uyumlu olmalıdır, Reinwald tarafından açıklanan temel gerekliliklerden bazıları şunlardır: tıbbi bir cihazın en önemli özelliği olarak kabul edilen güvenlik, cerrahi müdahalelerin sayısını en aza indirmek için dayanıklılık, temasın süresinden bağımsız olarak, konağın uygulanan malzemeyi tolere etmesi gereken biyoyumluluk, müdahalenin uygunluğunun performansını etkileyebilecek müdahalelerden kaçınmak için sağlanması gereken biyoişlevsellik ve tıbbi cihazın çıkarılmasını içeren hastanın olumsuz bağışıklık tepkisini en aza indiren biyoyumluluklarını artırmak için biyolojik olarak parçalanabilirlik. Tablo 1'de günümüzde kullanılan biyomalzemelerin ana gruplarını, ana özelliklerini ve uygulamalarını göstermektedir (Sáenz vd.,1999). Toksikoloji açısından, biyomalzemeler hala tepki türlerine göre, çevreleyen ve bitişik dokular öldüğünde toksik, değişken kalınlıkta lifli doku oluşumu meydana geldiğinde toksik olmayan ve biyolojik olarak inaktif, arayüz bölgesinde bağ oluşumu ile toksik olmayan ve biyolojik olarak aktif ve ilgili doku implantın yerini aldığı anda toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilir olarak

ayırt edilebilir. Tıbbi cihazların üretiminde, kullanılan dört ana malzeme türü vardır: metal, seramik, polimerler ve kompozitler. Her bir vaka için en uygun çözümü bulma ihtiyacı, her uygulama için malzeme türü seçimini, her bir malzemenin korozyon direnci ve biyouyumluluğu, mekanik ve metalurjik özellikleri ve ayrıca malzemenin işlenmesi ve kullanımı sırasındaki performansı, maliyeti ve bulunabilirliği gibi doğal özellikleriyle doğrudan ilişkili hale getirir. (Festas vd.,2020).

Kalp ritmi yönetimi uyarıcıları, protez kalp kapakçıkları, vasküler stentler, ortopedik implantlar, göz içi lensler, implante ilaç pompaları ve nörolojik uyarıcılar gibi implante tıbbi cihaz teknolojileri biyomalzemelerin kullanım alanlarına örnek uygulamalardır (Citron ve Nerem, 2004).

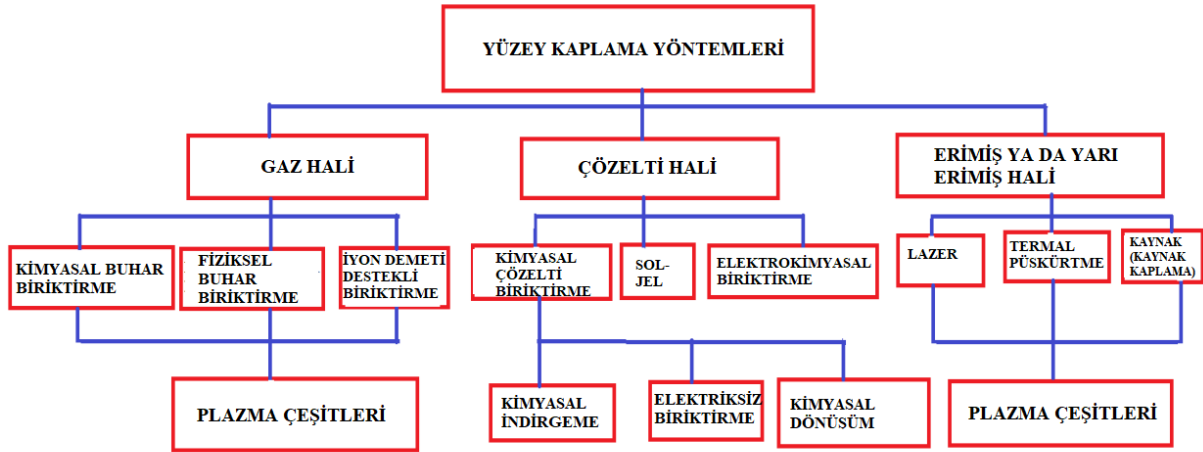
Tablo 1. Vücutta kullanılan biyomalzemeler ve kullanım alanları (Sáenz vd.,1999).

Malzeme	Avantajı	Dezavantajı	Kullanım alanı
Polimerler	Dayanıklı, Üretimi kolay	Güçlü değil, Zamanla kullanıma bağlı olarak kalıcı şekil bozukluğu oluşur.	Kan damarları, kalça yuvası, kulak, burun, diğer yumuşak dokular, dikişler
Seramikler (Alüminyum oksit, kalsiyum fosfatlar, hidroksiapatit, karbon dahil)	Çok biyouyumlu, Sıkıştırmaya karşı güçlü, Toksik değil,	Kırılgan, esnek değil, İşlemesi zor	Diş; kalça femoral başı Değiştirme, Ortopedik implantlar, Diş kaplaması
Kompozitler	Güçlü, İhtiyaca göre Şekil verilebilir	İşlemesi zor	Eklem implantları, Kalp kapakçıkları

2.4. Biyomedikal Malzemelerin Yüzey Kaplama Teknikleri

Yüzey kaplama teknikleri, alt tabakanın yüzey özelliklerini değiştirmek için yüzeye uygulanan kaplamaları içerir. Alt tabakanın bileşenleri kaplamalarla reaksiyona girmez veya sadece küçük bir miktarı kaplamalarla reaksiyona girer. Yüzey kaplama teknikleri arasında fiziksel buhar biriktirme (PVD), iyon kaplama, termal püskürtme, kimyasal buhar kaplama (CVD), lazer kaplama, sol-jel yöntemi vb. bulunur. Kaplamaların oksidasyona karşı koruması için temel konular yapışmaya ve uzun vadeli kararlılığa bağlıdır (Dai vd., 2016). Şekil 2’de ince film

biriktirme tekniklerinin gruplandırılması gösterilmiştir (Abegunde vd., 2019). Kaplama işlemleri, havacılık ve otomotiv endüstrisinden insan vücudundaki küçük biyomedikal cihazlara, implantlara kadar farklı alanlarda, zorlu ve aşındırıcı ortamlara maruz kalan bir yapının belirli bir parçasına veya alanına koruma sağlar (Fotovvati vd., 2019).



Şekil 2. İnce film biriktirme tekniklerinin çeşitleri (Abegunde vd., 2019).

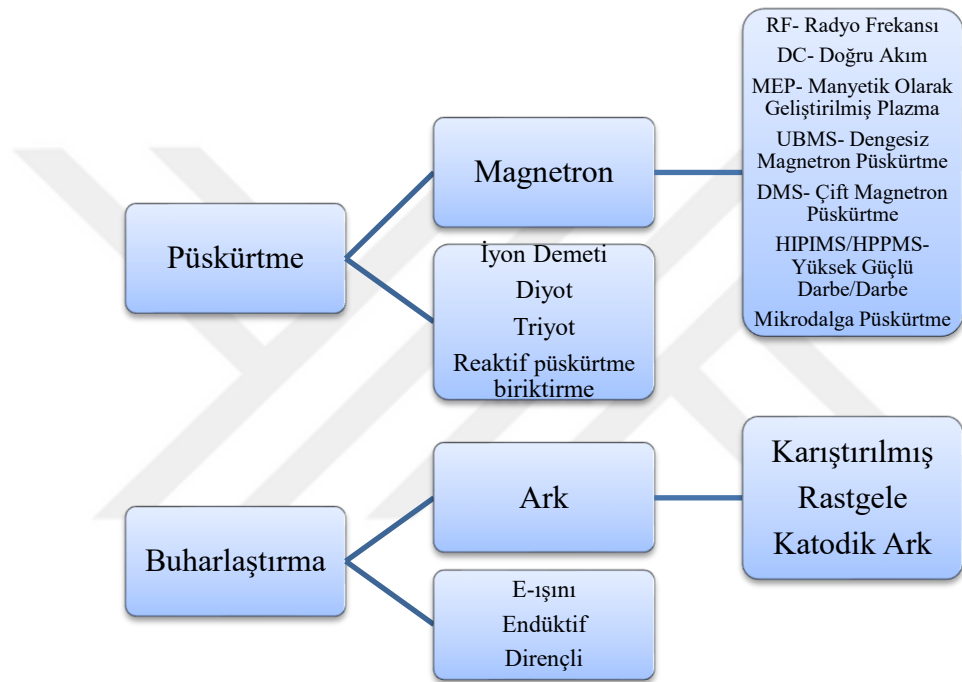
Yüzeyin kimyasal bileşimini değiştiren yüzey işlemleri üç kategoriye ayrılabilir:

- Yabancı atomların veya iyonların difüzyonu (örneğin, karbürleme, nitrürleme, kromlama, anodizasyon ve alüminize etme) veya bombardımanı (örneğin, iyon aşılama) yoluyla mevcut yüzeye giren yöntemler
- Yüzeyin bir bileşik oluşturmak için seçilen bir ortamla reaksiyona girdiği yöntemler (örneğin, oksidasyon, anodizasyon ve fosfatlama)
- Yüzeye tamamen yabancı bir maddenin uygulandığı yöntemler (örneğin, elektrokaplama, plazma spreyi, iyon kaplama, PVD ve CVD). (Blau, 1992).

2.5. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) Yöntemi

PVD, yoğunlaştırılmış madde kaynağından gaz fazı yoluyla kaplanacak başka bir yüzeye malzeme taşınarak ince filmler biriktirmek için kullanılan çeşitli vakum tekniklerini ifade eder. Malzemenin fiziksel özellikleri genellikle değişmez. Malzemelerin yüksek sıcaklıklarda ısıyla işlenmesi veya yoğunlaştırılması gereken geleneksel seramik işleminin aksine, PVD önemli

ölçüde daha düşük sıcaklıklarda yoğun ve kristal filmler sağlayabilir. Bu, özellikle bitişik katmanlar arasındaki eleman etkileşiminin zararlı olduğu ve kaçınılması gereken kurulumlarda, örneğin arayüz olaylarını incelemek için uygulanan model sistemlerde avantajlıdır (Lobe vd., 2021). Yüzey kaplama teknikleri sürekli olarak gelişmektedir ve birçok çalışma için ilham kaynağı olmaya devam etmektedir. Birçok kitap ve makale bu varyantlar hakkındaki bilgileri yaymakta ve bu da mevcut tüm tekniklerin niceliğini belirlemeyi zorlaştırmaktadır. Püskürtme (veya katodik püskürtme) ve buharlaştırma, ince film biriktirme için en yaygın kullanılan PVD yöntemleridir. Şekil 3'te PVD yönteminin sınıflandırılması gösterilmiştir (Baptista vd., 2018).



Şekil 3. Gelişmiş kaplamalar için mevcut fiziksel buhar biriktirme tekniklerinin segmentasyonu (Baptista vd., 2018).

2.5.1. Püskürtme yöntemi

PVD yöntemlerinden biri olan püskürtme yöntemi tek tek atomların uygun yüksek enerjili iyon bombardımanı ile atomik çarpışma kaskadları nedeniyle hedef yüzeyden kaçtığı termal olmayan bir buharlaştırma sürecidir. Buharlaşmanın aksine, kaynak artık termal olarak değil, hedef üzerindeki iyon etkisi ile yaratılır. Ayrıca, hedef ile alt tabaka arasındaki mesafe daha kısadır ve birçok durumda, gelişmiş yapışma ve daha kalın film gibi daha fazla işlevsellik ve performansla diğer PVD süreçlerinden daha iyi performans göstermiştir. Püskürtme süreci sırasında, atomlar genellikle bir plazmadan hızlandırılmış gaz halindeki iyon olan atomik

boyutlu enerjik bir bombardıman parçacığından sürdürülebilir momentumun aktarılmasıyla hedef malzemenin yüzeyinden uzaklaştırılır. Püskürtme birikimi, püskürtülen parçacıkların görüş hattında olduğu <0.67 Pa'lık düşük basınçlı plazmada vakumda elde edilebilir ve ayrıca, püskürtme hedefinden püskürtülen veya yansıtılan enerjik parçacıkların alt tabaka yüzeyine ulaşmadan önce gaz fazı çarpışmasıyla termalleştirildiği 0.67 ila 4 Pa'lık daha yüksek plazma basıncında da yapılabilir. Püskürtme, ayrıca katı malzemelerin yüzeyini temizlemek ve elektrot yüzeyinden atomları çıkarma potansiyeli nedeniyle desen çizmek için bir aşındırıcı olarak da kullanılmaktadır (Mattox, 1998; Schultz vd., 2006; Seyfert vd., 2015).

2.5.1.1. İyon demeti püskürtme

Püskürtme, bir katot yüzeyinin enerjik iyonlar ve nötrler tarafından bombardıman edilmesini içerir. Bu türler, bir ark veya bir parıltı deşarjı tarafından üretilen bir plazma içeren bir plazmatron veya bir penning tabancası gibi harici bir kaynaktan kaynaklanabilir. İyonlar, katot yüzeyine bir ışın olarak yönlendirilen elektrostatik ve manyetik olarak çıkarılır. Alternatif olarak, parıltı deşarjı, odaklanmış bir ışın yerine iyonlar tarafından düzgün bir şekilde bombardıman edilecek şekilde doğrudan katotun önünde üretilebilir. İyon ışınları, PVD için bir püskürtme kaynağı olmaktan ziyade, en yaygın olarak implantasyon ve yüzey modifikasyonu işlemleri için kullanılır (Deamley, 1986; Ives, 1994; Sioshansi vd., 1985; Sartwell ve Kant, 1985).

2.5.1.2. Parıltı deşarjı- Diyot püskürtme

Püskürtmenin en basit düzenlemesi, iyi bilinen dc (doğru akım) parıltı deşarjıdır. Parıltı deşarjı, bir vakum odasına inert bir "çalışma gazı" (genellikle argon) sokularak ve iki elektrot (diyot düzenlemesi- normalde biriktirilecek malzemenin bir katodu, topraklanmış oda duvarları anodu oluşturur) arasına yüksek bir potansiyel (300 ila 5000 V) uygulanarak oluşturulabilir (Ives, 1994).

2.5.1.3. Triyot püskürtme

Bu yöntemde düşük basınç şartlarında iyonlaşmayı artırmak ve parıltı deşarjını sürdürmek için, diyot sisteminde bir elektrot bulunur. Isıtıcı ve elektrot, gaz sıçratma verimini artırmak için kullanılır. Sistemde yer alan anot, plazmayı gerçekleştiren gazın iyonizasyonu gerçekleştiren

gazın potansiyel değerine yakın bir seviyededir. Bu sayede düşük basınç değerlerinde homojen bir plazma elde etmek mümkündür (Sönmezoğlu vd., 2012).

2.5.1.4. Magnetron püskürtme

Püskürtme biriktirme genellikle, katodun iyon bombardımanı ile püskürtüldüğü ve daha sonra levha üzerine ince bir film şeklinde biriktirilen atomları yaydığı magnetron olarak bilinen diyet plazma sistemlerinde gerçekleştirilir. Temel püskürtme işleminde, bir hedef plakası (katot), hedefin önünde bulunan bir parıltılı deşarj plazmasında üretilen enerjik iyonlarla bombardıman edilir. Bombardıman işlemi, hedef atomların uzaklaştırılmasına, yani "püskürtülmesine" neden olur ve bu atomlar daha sonra bir alt tabaka üzerinde ince bir "film" olarak yoğunlaşabilir. Ancak, işlem düşük biriktirme oranları, plazmadaki düşük iyonlaşma verimleri ve yüksek alt tabaka ısıtma etkileri ile sınırlıdır. Bu sınırlamalar, bu sistemin ve dengesiz magnetron püskürtmenin geliştirilmesiyle çözülmüştür (Rossnagel, 1995).

2.5.1.5. Reaktif püskürtme

Reaktif püskürtme, hedef malzemeyle reaksiyona girerek bir bileşik oluşturacak bir gazın varlığında bir element hedefin püskürtülmesidir. Bir anlamda tüm püskürtmeler reaktiftir çünkü püskürtme haznesinde her zaman püskürtülen türlerle reaksiyona girecek kalıntı gazlar bulunur. Ancak gerçekte, püskürtme haznesine püskürtülen malzemeyle reaksiyona girmesi için bilerek bir gaz eklendiğinde reaktif püskürtme meydana gelir. Örnek olarak, alüminyumun püskürtülmesiyle hazneye oksijen enjekte edilerek alüminyum oksit oluşturulması veya titanyumun püskürtülmesiyle azot eklenerek titanyum nitrür oluşturulması verilebilir (Sproul vd., 2005).

2.5.2. Buharlaştırma

Termal buharlaşma, bir malzemenin buhar basıncının belirgin hale geldiği ve atomların veya moleküllerin vakumda yüzeyden kaybolduğu bir sıcaklığa ısıtılarak buharlaştırılmasıdır. Buharlaşma, sıvı bir yüzeyden veya katı bir yüzeyden gerçekleştirilebilir., Malzeme 10^{-2} Torr denge buhar basıncında katıysa, malzemenin süblimleştiği (örneğin Cr, Mg) ve erimişse buharlaştığı (örneğin Al, Pb, Sn, Mo, W) söylenir. Birkaç malzemenin buhar basıncı, erime noktalarına yakın sıcaklıklarda süblimleşebilmeleri veya buharlaşabilmeleri için vardır

(örneğin Ti). Bazı bileşik malzemeler süblimleşir ve bazıları buharlaşır (Mattox ve Mattox, 2003). Buharlaşma yöntemleri, malzemelerin ince tabaka filmler biçiminde yaygın biriktirilmesi olarak kabul edilir. Bu yöntemlerin genel mekanizması, malzemenin fazının katı fazdan buhar fazına değiştirilmesi ve belirli alt tabaka üzerinde tekrar katı faza dönüştürülmesiyle elde edilir (Mattox ve Mattox, 2003;2007).

2.5.2.1. E-Işını buharlaştırma (Elektron ışını)

Bu işlemde, yüksek yüklü bir elektron ışını hedef malzemeyi buharlaştırır. Buharlaştırılan malzeme daha sonra alt tabaka üzerine biriktirilir ve oluşan atomlar ince filmi oluşturur. Bu işlem genellikle güneş panelleri, camlar ve mimari camlar gibi optik ince filmler için kullanılır. Bu yöntemde yoğun elektron ışını bir filamandan üretilir ve hem elektrik hem de manyetik alanlardan geçirilerek hedefe çarpar ve vakum ortamında buharlaştırılır (Chaudhari vd., 2021).

2.5.2.2. Dirençli ısıtma buharlaştırması

PVD'nin bu daha basit formunda dirençli bir ısı kaynağı, hedef malzemeyi buhar basıncı oluşana kadar ısıtır. Buharlaşan malzeme daha sonra alt tabakayı kaplayarak ince filmi oluşturur. OLED'ler, güneş pilleri ve ince film transistörleri için gümüş ve alüminyum gibi metallerin biriktirilmesinde kullanılır (Chaudhari vd., 2021). Dirençli ısıtma işleminde, buharlaştırıcı (genellikle toz veya talaş formunda) bir filament üzerinde veya refrakter bir metal, örneğin tungsten, molibden veya tantal gibi yüksek erime noktasına sahip dirençli bir malzemeden yapılmış bir pota içinde tutulur. Pota ile buharlaştırıcı arasındaki reaksiyonu önlemek için, pota, dış tarafına dirençli tungsten tel sarılmış şekilde refrakter bir metal oksit veya nitrür (Al_2O_3 , BeO, BN, vb.) ile kaplanabilir veya yapılabilir (Ives, 1994).

2.5.2.3. Endüktif ısıtma buharlaştırma

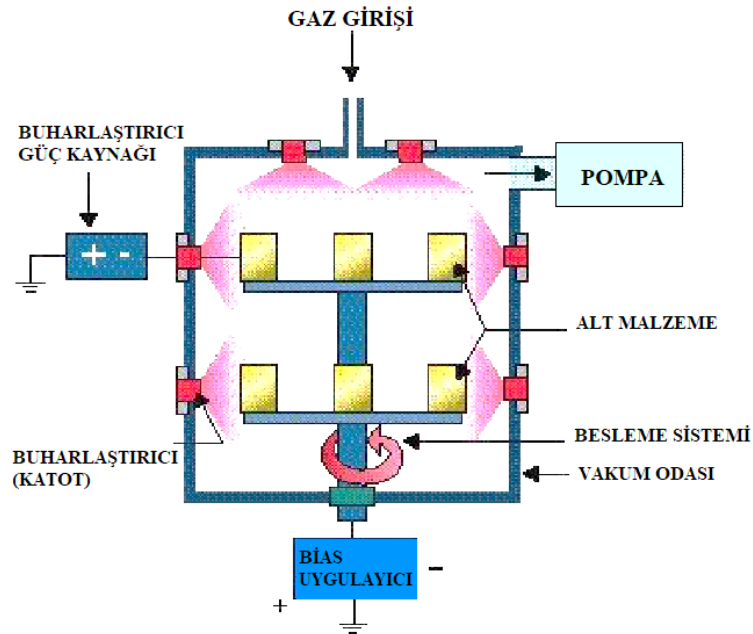
Bu yöntem, yine sıklıkla refrakter metal oksit veya nitrür pota ile kullanılır, ancak buharlaştırıcı ile ısıtma bobini arasında doğrudan termal bağlantıya gerek olmaması avantajına sahiptir, böylece pota sıcaklığı düşük kalır. Bu yöntem, bobine değişken bir manyetik alan oluşturan ve iletken buharlaştırıcı malzemedeki girdap akımları oluşturan bir radyo frekansı (rf) alternatif akımının uygulanmasını kullanır. Buharlaştırıcıdaki bu akım akışı, Joule etkisi nedeniyle

ısıtmaya neden olur. Metal eridiğinde, girdap akımları eriyiği karıştıran ve böylece eşit buharlaşmayı sağlayan dolaşım hareketleri oluşturur. (Ives, 1994).

2.5.2.4. Katodik ark buharlaştırma yöntemi

Katodik ark biriktirme yöntemi, bir katot ve bir anot arasında bir ark deşarjının oluşumuna dayanır. Katot, sentezlenecek ince film veya kaplamanın elemanlarından oluşur. Arkın etkisi, elektronların, atomların ve iyonların yerel olarak ısıtılmış bir noktadan dışarı atılmasıdır. Arktaki elektrik alanı nedeniyle yayılan elektronlar hızlandırılır. Dışarı atılan atomlarla çarpıştıklarında iyonlaşma meydana gelir. Genellikle, substratlar, pozitif iyonları substratların yüzeyine çekmek için negatif yönde öngerilimlidir. İyonlar substrata ulaştığında, yoğunlaşma meydana gelir ve bu, çekirdeklenmeye ve bir filmin büyümesine yol açar (Pilemalm, 2019).

Katodik ark kaplama sürecinde, malzeme vakum arklarının etkisiyle buharlaştırılır. Kaynak malzemesi, ark devresindeki katottur. Katodik ark buharlaştırma yöntemi Şekil 4'te gösterilmiştir. Temel bileşenler, bir vakum odası, katot, güç kaynağı, anot ve öngerilim güç kaynağından oluşur. Arklar, kullanılan katot malzemesine bağlı olarak genellikle 15-50 V aralığındaki voltajlarla sürdürülür. Tipik ark akımları 30-400 A arasında değişir (Ranawah, 1987).



Şekil 4. Katodik ark PVD yönteminin şematik gösterimi (Avunduk, 2004).

Katodik ark işlemi, aşınma ve korozyona karşı direnç istenen yerlerde, dekoratif uygulamalar için çeşitli metaller üzerinde, bileşik film üretiminde ve diğer alaşımlı filmleri biriktirmek için kullanılmaktadır. Katodik ark işlemi, 10-100 eV aralığında kinetik enerjiye sahip iyonlar halinde, çok yüksek bir yüzdede buharlaştırılmış malzemeden oluşan, malzeme plazması üretme kabiliyeti bakımından benzersiz bir yöntemdir. Arkın başlatılması, katot yakınına yerleştirilen bir elektrota uygulanan yüksek voltajlı bir darbe (gaz boşalma ateşleme) ve/veya mekanik ateşleme ile gerçekleştirilir. Buharlaşma, katodik ark noktalarının katot yüzeyinde rastgele hareket etmesi sonucu meydana gelir. Ark noktaları, ark tarafından üretilen malzeme plazması sayesinde korunur. Katodik malzeme bir metal, yarı iletken veya yalıtkan olabilir. (Ranawah, 1987).

Katodik ark buharlaştırma süreci, diğer fiziksel buhar biriktirme (PVD) işlemlerinden belirgin şekilde farklı olan benzersiz bir süreçtir. Bu yöntemin bazı temel özellikleri şunlardır:

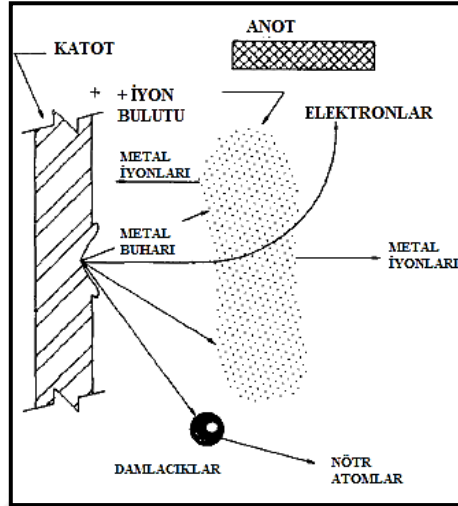
- Bu yöntemin merkezi, malzeme plazmasını üreten ark noktasıdır.
- Katot yüzeyinden buharlaşan malzemenin yüksek bir yüzdesi (%30- %100) iyonize olur.
- Plazmadaki iyonlar farklı yük durumlarında bulunur, *örneğin* Ti, Ti⁺, Ti²⁺ ve Ti³⁺ vb.
- İyonların kinetik enerjileri genellikle 10- 100 eV aralığındadır.

Bu özellikler, diğer fiziksel buhar biriktirme süreçlerine kıyasla daha üstün kaliteye sahip kaplamalar elde edilmesini sağlar. Bu avantajlardan bazıları şunlardır:

- Geniş bir kaplama koşulları aralığında yüksek kaliteli filmler üretme imkânı, *örneğin* stokiyometrik TiN filmleri üstün yapışma ve yüksek yoğunluk özelliklerine sahiptir ve geniş bir N₂ basıncı ve titanyum buharlaşma oranı aralığında elde edilebilir. Bu durum, diğer metal ve bileşik filmleri için de geçerlidir.
- Metaller, alaşımlar ve bileşikler için yüksek kaplama hızları ve mükemmel kaplama homojenliği.
- Düşük alt tabaka sıcaklıkları.
- Alaşım bileşiminin kaynaktan kaplamaya korunması.
- Bileşik filmlerin kolay bir şekilde kaplanabilmesi. (Randawah ve Johnson, 1987).

Katot arkı, katot yüzeyinden salınan malzeme buharı içinde bir plazma deşarjıyla sonuçlanır. Bu yüksek akım yoğunluğu kaynak malzemenin ani buharlaşmasına neden olur ve ortaya çıkan buharlaştırıcı elektronlardan, iyonlardan, nötr buhar atomlarından ve mikro damlacıklardan

oluşur. Katot noktalarından emisyonlar Şekil 5'te gösterilmiştir (Daalder, 1978). Elektronlar pozitif iyon bulutuna doğru hızlandırılır. Katot noktalarından emisyonlar, katot noktaları bir dizi noktaya bölündükçe geniş bir ark akımı aralığında nispeten sabittir. Nokta başına ortalama akım taşıyıcısı, katot malzemesinin doğasına bağlıdır.



Şekil 5. Daalder'in vakum arkının katot nokta bölgesinin modeli (Daalder,1978).

Nitrürlerin sentezi, titanyum, zirkonyum, hafniyum, krom vb. gibi metallerin reaktif nitrojen gazında ark buharlaştırılmasını içerir. Katodik ark plazma biriktirme ile biriktirilen kaplamalar hakkındaki literatürde titanyum nitrür hakimdir. TiN'de kaplama yapışması ve mikro sertlikte önemli farklılıklar vardır. Kaplama morfolojisinde belirgin şekilde farklıdır. İyon kaplama ve püskürtme işlemleri ile elde edilen TiN kaplamalar, genel olarak, ark biriktirme kaplamalarına kıyasla daha pürüzsüzdür. Ark kaynakları ile elde edilen kaplamalar, 0.2 ila 1.0 μm arasında değişen boyutlarda mikro damlacıklar içerir (Randhawa, 1986). Bu parçacıkların TiN kaplama matrisinde gevşek bir şekilde tutulduğu ve kolayca çıkarılabildiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, mikro damlacıklar ark biriktirme işleminde uygun şekilde kontrol edilebilir. (Randawah ve Johnson, 1987).

Katodik ark buharlaştırma yönteminin kullanım alanları:

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) işlemi, titanyum nitrür uygulamasıyla karbür kesici takımların ömrünü uzatmak için uzun zamandır başarıyla kullanılmaktadır. Ne yazık ki, söz konusu işleme sıcaklıkları (yaklaşık 1000 $^{\circ}\text{C}$) bu tekniğin yüksek hızlı çelik takımların kaplanması kullanımını sınırlamaktadır. HHS'ye uygulanabilen yüksek performanslı bir sert

kaplama talebi ve geleneksel PVD işlemlerinin yetersizliği, yüksek enerjili iyon kaplama teknolojilerinin geliştirilmesinin arkasındaki ilk itici güç olmuştur. Katodik ark biriktirme, bu teknolojilerin en güçlü ve çok yönlü olanı olarak ortaya çıkmıştır (Randawah ve Johnson, 1987). İyon kaplama teknikleri, geleneksel PVD tekniklerinin marjinal veya yetersiz olduğu alanlarda yeni uygulamalar açmıştır. Yüksek hız çeliği araçlarını kaplama yeteneği sağlamanın yanı sıra, katodik ark birikimi, yerleşik elektro kaplama yöntemleri, düşük enerjili PVD ve CVD işlemlerinin yerine geçecek muazzam bir potansiyel sunmaktadır (Randawah ve Johnson, 1987).

Ark biriktirmeli kaplamaların en kapsamlı araştırılmış ve yaygın olarak uygulanan uygulaması, kesme ve şekillendirme takımlarında aşınmaya dayanıklı kaplamalar alanındadır. Buharlaştırıcı veya katodik ark iyon kaplama ile biriktirilen titanyum nitrür kaplamaları, yetmişli yılların sonlarından beri takım endüstrisinde mevcuttur. Başlangıçta küçük şaftlı takımlara, örneğin matkaplar, frezeler ve musluklara uygulanan uygulamalar, freze uçları ve broşlar gibi daha büyük ve daha pahalı kesme takımlarını da kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Takımların ömrünün uzaması, kaplamanın bariz bir faydasıdır, ancak tek faydası değildir (Randawah ve Johnson, 1987). Kaplamalı takımlar, kaplamasız takımlardan daha hızlı çalışabilir ve sonuç olarak takım tezgahlarının üretkenliği önemli ölçüde artırılabilir (Hatschek, 1983). Katodik ark biriktirmeli sert kaplamaların başarısı o kadar büyüktür ki, artık karbür takımların kaplanması için geleneksel CVD yaklaşımının yerini almaktadır. İşlem, CVD işleminin (yaklaşık 1000 °C) yaptığından önemli ölçüde daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 500 °C) çalışır ve bu nedenle katı karbür takımların bozulmadan kaplanması olanağı sunar. Ayrıca, CVD yöntemi ile yapılamayan diğer tüm üretim aşamaları tamamlandıktan sonra lehimli karbür takımların kaplanmasını da mümkün kılar. Yabancı parçacıkların etkisi nedeniyle yüzeylerin ağır aşınmaya maruz kaldığı birçok ortam vardır. Belki de bu ortamların en şiddetlisi gaz türbini motorudur. Özellikle helikopterlerdeki türbin motorları, yüksek hızlı bir hava akımında taşınan kum ve toz gibi yabancı maddeleri sürekli olarak yutar. Bu malzemeler, motordaki kompresör kanatlarını ve pervaneleri bombardıman eder ve aşındırıcı aşınmaya neden olur; aşınma oranı motorun çalışma ortamına bağlıdır. Açıkça, bu aşınmayı azaltmak ve dolayısıyla revizyonlar arasındaki motorun ömrünü uzatmak arzu edilir (Randawah ve Johnson, 1987).

Parçaların ve bileşenlerin aşındırıcı olabilecek sıvılar ve gazlarla temas ettiği birçok ortam vardır. Potansiyel korozyonu aşmak için kullanılan geleneksel teknikler iyi bilinmektedir. Bir otomobilin dış çelik bileşenlerindeki krom kaplama, ortalama bir otomobilin karşılaşması

muhtemel birçok kimyasalın saldırısına karşı direnç gösterir. Geleneksel korozyon koruma tekniklerinin kullanıldığı diğer alanlar arasında ev tesisat bileşenleri, havacılık endüstrisindeki bağlantı elemanları ve kimya tesislerindeki pompa bileşenleri yer alır. Bu geleneksel korozyon önleyici durumlar ve daha yeni ve zorlu erozyon koruması, katodik ark birikimi ile iyi bir şekilde ele alınabilir. Titanyum nitrür kimyasal saldırıya karşı oldukça dirençlidir ve çeşitli ortamlarda uygulama için incelenmektedir. Titanyum nitrür ve diğer ark biriktirmeli kaplamalar için havacılık endüstrisinde kompresör kanatları ve pervaneleri, pompa bileşenleri, bağlantı elemanları ve ham çelik sac stokları için potansiyel uygulamalar mevcuttur. (Randawah ve Johnson, 1987).

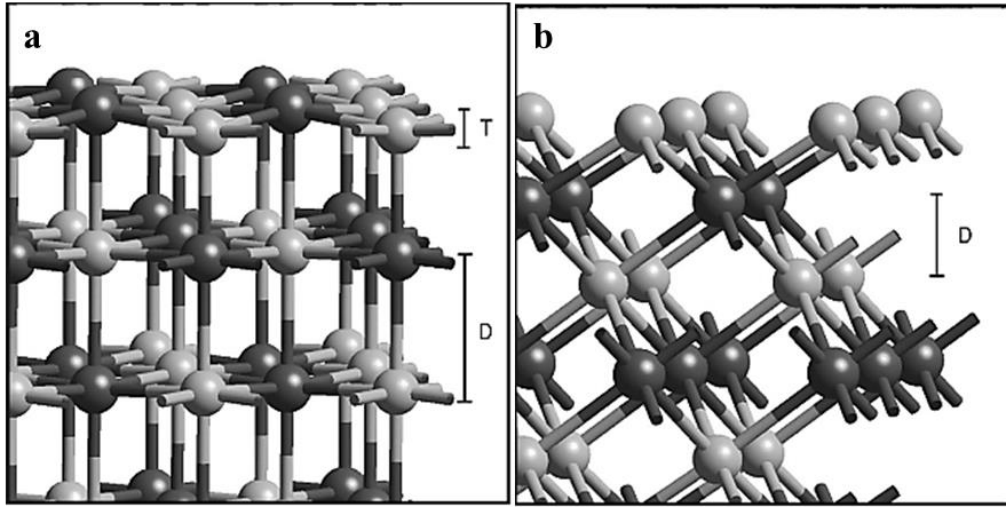
Otomobil ve mücevher gibi çok çeşitli endüstriler, nispeten düşük maliyetli temel malzemelerden üretilen bileşenlerin kozmetik görünümünü iyileştirmenin bir yolu olarak uzun yıllardır kaplama kullanmaktadır. Otomobil endüstrisi, kromu otomobil parçalarına esas olarak elektrokaplama yoluyla uygular. Elektrokaplama ve püskürtme işlemleri mücevher, saat ve gözlük endüstrilerinde altın kaplamaları uygulamak için kullanılır. Yeni kaplama teknikleri ve malzemeleri için itici güçler arasında azaltılmış hammadde maliyetleri (altının yerine TiN), azaltılmış tehlikeli atık ürün bertarafı ve aşınma ve korozyon direnci alanlarında iyileştirilmiş ürün performansı yer alır. Püskürtme ve katodik ark iyon kaplama dahil olmak üzere çeşitli PVD işlemleri şu anda dekoratif kaplamalar uygulamak için kullanılmaktadır. Püskürtme, ev ürünlerini, elektrik ve elektronik sistem anahtar düğmelerini ve çerçevelerini kaplamak için büyük hat içi üretim sistemlerinde, kalemleri, namluları, saatleri ve gözlük çerçevelerini kaplamak için biraz daha küçük sistemlerde kullanılır. İşlemin esnekliği, metalleri ve reaksiyona giren kaplamaları yüksek hızlarda biriktirme kabiliyeti ve biriktirilen filmin nitelikleri, katodik arkı dekoratif işler için çok çekici bir alternatif haline getirir. Katodik ark yöntemi, saf metaller veya alaşımlar biriktirilirken dakikada birkaç mikron biriktirme hızı sağlar; bu hız, magnetron püskürtme ile elde edilebilecek hızdan önemli ölçüde daha iyidir. Sonuç olarak, katodik ark birçok uygulamayı ekonomik olarak uygulanabilir hale getirir (Randawah ve Johnson, 1987). Katodik ark birikimi, yüksek biriktirme oranı, yüksek atma gücü (geçiş deliklerine nüfuz etme) ve elektrolitik olmayan işlemin birkaç katı olan yüksek yapışma özelliği nedeniyle elektrolitik olmayan işlemin yerini almak için güçlü bir yöntemdir. Ark birikiminin, kaplama endüstrisi için büyüyen bir sorun olan bertaraf gerektiren toksik atık ürünlerinin olmaması gibi ek bir avantajı vardır. Mikro damlacıkları ortadan kaldırmak için uygun kaynak ve işlem geliştirmenin ardından, ark uygulamaları manyetik ve optik diskler,

hibrit devreler, entegre devre paketleri ve esnek devreler alanlarına genişletilecektir. (Randawah ve Johnson, 1987).

2.6. TiN Kaplamalar

Son birkaç yıldır çeşitli fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle biriktirilen titanyum nitrür (TiN) ince filmlere olan ilgi artmaktadır. Filmler çeşitli tekniklerle ve farklı işlem parametreleri kullanılarak büyütüldüğünden, gerçek büyüme koşullarındaki değişiklik önemlidir. TiN ince filmlerin en önemli özellikleri, genellikle yüksek sertlikleri ve kimyasal olarak inert özelliğe sahip olmasıdır. TiN filmleri uygulanmaya yönelik malzeme yüzeylerinde yaklaşık nm mertebesinde μm mertebelerindeki çeşitli kalınlıklarda farklı yöntemlerle üretilmeleri mümkündür. TiN ince filmleri, aşınma ve sürtünmeye karşı üstün bir direnç gösterir, bu da onları kesici takımlar, yataklar ve diğer aşındırıcı yüzeyler için kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Raghav vd.,2024).

Genellikle TiN yüksek erime noktasına, iyi kimyasal dayanıklılığa ve iyi iletkenliğe sahip sert bir malzeme olarak kabul edilir. TiN metal olmayan bir elementin (N) bir geçiş metali elementiyile (Ti) bir bileşik oluşturduğu benzersiz bir refrakter metal sınıfına aittir. Refrakter bileşiğin iki yüzey yönelimi aşağıdaki gibi özellikle ilgi çekicidir. (100) yönelimi durumunda, bir düzlem iki atom türü içerdiğinde, tüm düzlemin içe doğru gevşemesine ek olarak, titanyum atomlarının aşağıdaki Şekil 6 a'da gösterildiği gibi yüzeyin altına nitrojen atomlarından biraz daha fazla çekildiği bulunmuştur. (111) yönelimi durumunda (Şekil 6 b), N-sonlandırılmış yüzey, Ti-sonlandırılmış yüzeyden daha güçlü bir şekilde içe doğru gevşer (Marlo vd., 2000).



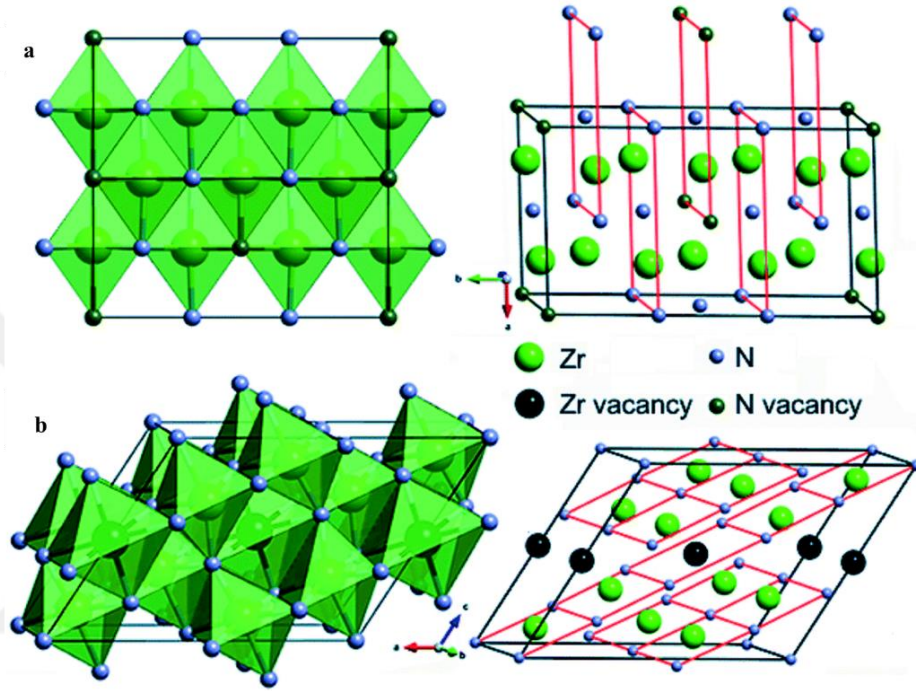
Şekil 6. a) (100) ve b) (111) TiN yüzeyleri. Açık renkli küreler titanyum atomlarını, koyu renkli küreler ise nitrojen atomlarını temsil eder. T düzlem genişliğidir ve D atom düzlemleri arasındaki mesafedir. (Marlo vd., 2000).

Titanyum nitrür (TiN), biyouyumlu olması, yüksek sertlik ve korozyon direnci göstermesi, düşük aşınma ve sürtünme katsayısına sahip olması ve implant malzemesi (substrat) ile canlı doku arasında difüzyona karşı bir bariyer oluşturması nedeniyle ortopedik implantların modifikasyonu için tercih edilen bir kaplamadır. Metalik iyonların substrattan organizmaya salınması, bakteriyel çoğalmanın azalması olarak TiN seramik kaplamanın biriktirilmesiyle azalır. Artan aşınma direnciyle, aşınma parçacıklarının salınmasında da bir azalma olur. Bir diğer iyileştirilmiş özellik ise biyomalzemenin yorulma dayanımıdır. (Gobbi vd., 2019).

2.7. ZrN Kaplamalar

Zirkonyum nitrür (ZrN) filmler, özellikle yüksek sıcaklık, aşınma ve korozyon direnci gibi üstün özellikleri sebebiyle birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır (Zhang vd., 2022). ZrN ince filmler fiziksel buhar kaplama, kimyasal buhar biriktirme, darbeli lazer biriktirme, iyon ışını destekli biriktirme, reaktif püskürtme, plazma nitrüleme, vakum ark biriktirme, iyon kaplama, katodik ark buharlaştırma ve ultra yüksek vakum püskürtme ile üretimleri gerçekleştirilmektedir. İnce filmlerin fiziksel özellikleri genellikle anizotropiktir ve belirli bir büyüme yöntemi için büyüme parametrelerinin karmaşık fonksiyonları olan atomik oran (stokiyometrik), kristallik ve tercih edilen yönelim dahil olmak üzere ayrıntılı mikro yapıları tarafından kontrol edilir. Koruyucu bir kaplama malzemesi için filmin korozyon direnci, mekanik özelliklere ek olarak en önemli özelliklerden biridir (Subramanian vd., 2008).

Temsili zirkonyum açısından zengin Zr_6N_5 ve azot açısından zengin Zr_4N_5 'in kristal yapıları Şekil 7'de şematik olarak gösterilmiştir. Yapısal açıdan bakıldığında, ZrN ideal kübik kaya tuzu yapısına sahipken, $Z_{m+1}N_n$ ($n = 2, 3, 5, 7$) ve Z_mN_{m+1} ($m = 4, 7, 15$) düzenli azot veya zirkonyum boşlukları içeren kaya tuzu yapısının versiyonlarıdır (Zr_2N rutil tipi yapıya sahiptir) (Yu, vd., 2017).



Şekil 7. (a) Zr_6N_5 ve (b) Zr_4N_5 bileşiklerinin temsili kristal yapıları (Yu vd., 2017).

ZrN kaplamalar: biyoyumlulukları ve korozyon ile aşınmaya karşı dirençleri nedeniyle implantlar ve cerrahi aletler gibi biyomedikal uygulamalarda; kesici takımlar, kalıplar ve pres kalıpları için sert kaplama malzemesi olarak; aynalar ve lensler gibi optik cihazlarda, türbin motorları veya diğer yüksek performanslı makineler gibi bileşenlerin yüksek ısı seviyelerine maruz kaldığı durumlarda kullanılmaktadır. (Kumar ve Kaliaraj, 2018; Su vd., 2017).

3. YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında kimyasal kompozisyonu Tablo 2’de verilen 15 mm çaplı 4 mm kalınlığa sahip dairesel kesitli dövme CoCrMo alaşımı ve Tablo 3’te ticari saf 2. kalite titanyum (CP-Ti) numuneler (15 x 15 x 4 mm) kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde tüm numuneler öncelikle 80, 400, 600, 800 ve 1200 SiC zımpara kâğıdı ile zımparalanıp, ardından 1 ve 3 µm tanecik boyutlu alümina tozu kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuştur. CoCrMo alaşımı ve CP-Ti numuneleri sırasıyla etil alkol ve saf su ile yıkanıp, kurutulmuştur.

Tablo 2. Ticari saf 2. kalite titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık)

N	C	H	Fe	O ₂	Ti
0.03	0.10	0.015	0.03	0.25	99.58

Tablo 3. CoCrMo malzemesinin kimyasal kompozisyonu (%ağırlık)

	Cr	Mo	C	Fe	Mn	Si	Ni	Co
Kullanılan	27,30	5,96	0,057	0,37	0,62	0,67	0,22	Kalan

3.2. Kaplama İşlemi

Kaplamalar endüstriyel ortamda Titanit Ultra Sert Kaplamalar San. Tic. Ltd. Şti. (Güngören, İstanbul) firmasında gerçekleştirilmiştir. Platit PL-1011 katodik ark buharlaştırma kaplama sistemi kullanılmıştır (Şekil 8). Kaplama parametreleri Tablo 4’te verilmiştir. Hedef malzemeler zirkonyum ve titanyum katodu, vakum odasına yerleştirdikten sonra numuneler tutucu döner sisteme ön yüzeyleri katoda paralel olacak düzlemde yerleştirilmişlerdir ve vakuma alma işlemi başlatılmıştır. Altlık malzemelere, 20 dk boyunca Ar gazı altında iyon bombardımanına tutularak numunelerin temizlik işlemi yapılmıştır. TiN filmi biriktirme için katot akımı 70 A’da ve N₂ basıncı 0,5 Pa’dan 3 Pa’ya çıkarıldıkça önyargı voltajı zamanla -120 V’dan -40 V’a kadar kademeli olarak azaltılmıştır. ZrN filmi biriktirme için katot akımı 80 A’da ve N₂ basıncı 3 Pa’dan 6 Pa’ya çıkarıldıkça önyargı voltajı zamanla -150 V’dan -100 V’a kadar kademeli olarak azaltılmıştır. Bu tez kapsamında kaplanmış numunelerin tanımlanmasında

sırasıyla TiN kaplı CP-Ti için **TiN/Ti**, ZrN kaplı CP-Ti için **ZrN/Ti**, TiN kaplı CoCrMo için **TiN/CCM** ve ZrN kaplı CoCrMo için **ZrN/CCM** kısaltmaları kullanılmıştır.

Tablo 4. Kaplama parametreleri

Kaplama	Adımlar	Sıcaklık (°C)	Katot akımı	Bias (volt)	Basınç değeri (mbar)	Kullanılan gazlar
ZrN	Kaplama	400-430	80	100-150	$(3-6) \cdot 10^{-2}$	Azot
TiN	Kaplama	400-430	70	40-120	$5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	Azot



Şekil 8. Platit PL-1011 katodik ark buharlaştırma kaplama sistemi

3.3. XRD, SEM ve EDS Analizi

Kaplanmış malzemelerde oluşan fazları belirlemek amacıyla kaplamanın bileşimi ve yönelmeleri EUTAM'da bulunan Panalytical marka Empyrean model (Şekil 9) X-ışınları difraksiyon (XRD) cihazı ile karakterize edilmiştir.



Şekil 9. XRD cihazı, Panalytical marka Empyrean

Kaplanan malzemelerin yüzey morfolojisi, kalınlıkları, kesit görüntüleri, aşınma testi sonrası aşınma izlerinin görüntüleri için EUTAM’da bulunan (Şekil 10) Fei Quanta Feg 450 markalı SEM cihazı kullanılmıştır. Cihazın içerisinde mevcut olan Enerji Dağıtıcı Spektroskopi (EDS) sistemi ise kaplamaların element yapısını ve bileşimini belirlemek için kullanılmıştır.



Şekil 10. SEM cihazı, Fei Quanta Feg 450

3.4. Mikrosertlik Ölçümleri

İşlemsiz ve kaplı numunelerin yüzey pürüzlülük ölçümleri Mahr M1 cihazı ile belirlenmiştir. Tüm numunelerin yüzey sertlik değerleri Bruker UMT Universal Mechanical Tester-UMT cihazı (Şekil 11) kullanılarak ölçülmüştür. Vickers mikrosertlik ölçümleri, 100 g'lık uygulanan

yük ve 15 saniyelik durma süresi ile gerçekleştirilmiş olup, her ölçüm noktası için 10 tekrarlı veri elde edilmiştir.

3.5. Tribolojik Deneyler

Numunelerin tribolojik özelliklerini incelemek için EUTAM bünyesindeki Bruker UMT-2 (Şekil 11) mekanik test cihazı kullanılmıştır. Aşınma oranı değerleri Archard modeline dayanan “ $V=k(ws/H)$ ” denkleminde V , aşınan hacmi; k , aşınma katsayısını; w , uygulanan normal kuvveti; s , karşı yüzeye alınan toplam yolu ve H ise malzemenin sertliğini ifade etmektedir. Ayrıca aşınma oranı hesaplarında numunelerin aşınma öncesi ve aşınma sonrası kütle kaybı farkı ölçülerek aşınma oranları hesaplanmıştır. Aşınma testleri oda şartlarında, doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma (reciprocating ball-on-flat) metodu ile 1 ve 3 N’luk yük altında yapılmıştır. Aşınma testleri için malzemeler 6 mm çapındaki Al_2O_3 (alümina) bilye ile kuru sürtünme şartlarında aşındırılmıştır. Aşınma testi deney şartları Tablo 5’te gösterilmiştir.



Şekil 11. Mekanik Test Cihazı Bruker UMT-2

Tablo 5. Aşınma testi deney şartları

Uygulanan yükler	1N ve 3N
Aşınma izi çapı	5 mm
Sıcaklık	20±2°C
Aşındırma süresi	5000 s
Aşındırma mesafesi	100 m

3.6. Temas Açısı Ölçümleri

Numunelerin statik temas açısı ölçümleri için EUTAM'da bulunan temas açısı ölçüm cihazı (Attension Theta Lite tensiometer) kullanılmıştır (Şekil 12). Temas açısı ölçümlerinde ultra saf su kullanılmış olup, sessile drop tekniği ile numunelerin farklı bölgelerinden 3'er ölçüm alınıp, bunların ortalamaları ile temas açısı değerleri belirlenmiştir.



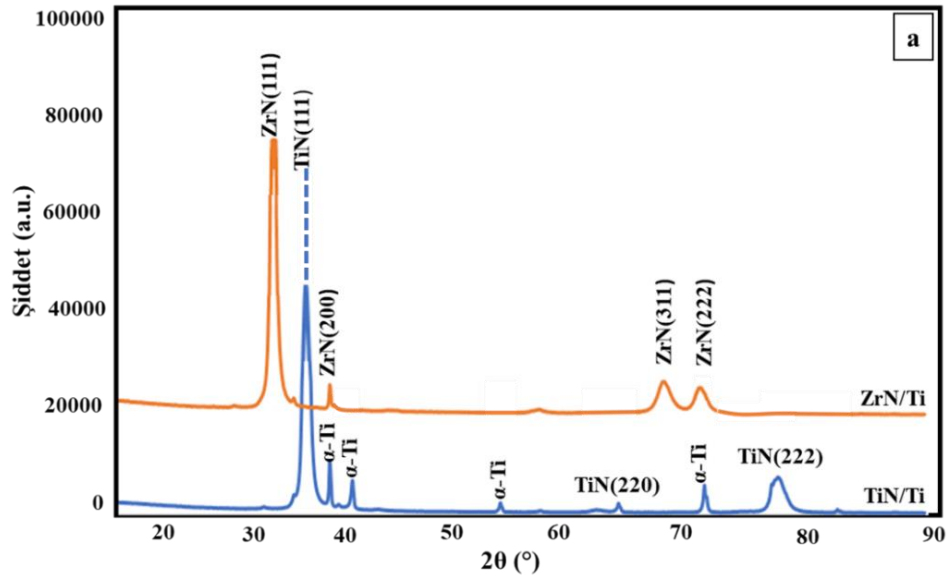
Şekil 12. Temas açısı ölçüm cihazı

4. BULGULAR

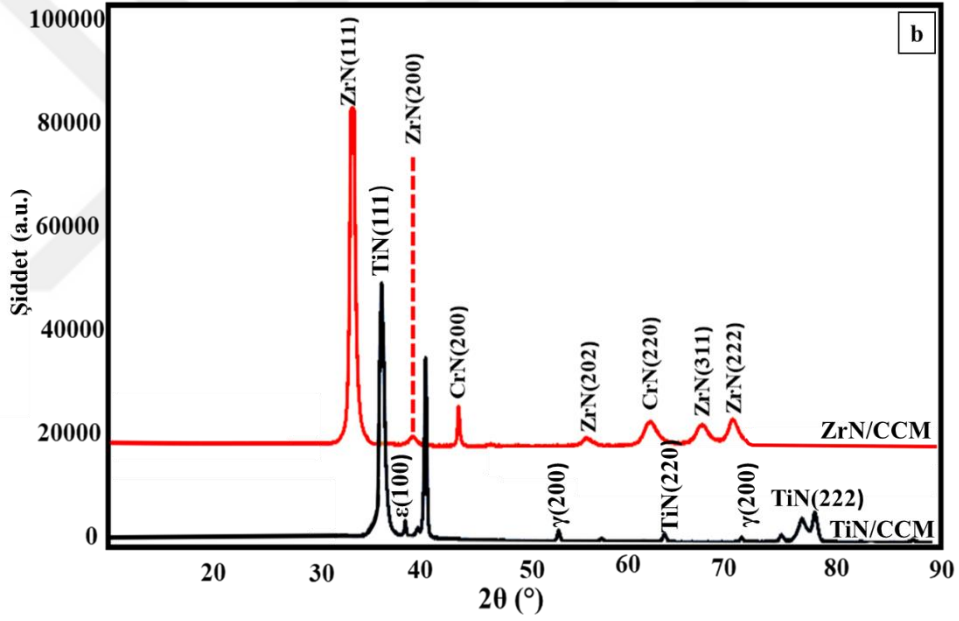
4.1. XRD Analizleri

Çalışma kapsamında TiN/Ti, ZrN/Ti, TiN/CCM ve ZrN/CCM malzemelerine ait numunelerin XRD grafikleri Şekil 13 ve Şekil 14'te verilmiştir. Aslan (2017), işlem görmemiş CP-Ti malzemesinin faz yapısının tamamen α -Ti piklerinden oluştuğunu belirtmiştir. Şekil 13'e bakıldığında zaman, TiN kaplı CP-Ti numunesinden alınan XRD sonucuna göre baskın faz TiN fazı olup, bu fazın (111) düzleminde yönünde güçlü bir yönelime sahip olduğu görülmüştür. TiN/Ti numunesinde TiN (111), TiN (220), TiN (222) ve taban malzemedan gelen α -Ti fazlarından meydana geldiği belirlenmiştir. ZrN kaplı CP-Ti numunesinden XRD grafiğine göre, ZrN kırınım tepeleri (111), (200), (311) ve (222) yönelimler göstermiştir. ZrN/Ti malzemesinin baskın fazının ZrN (111) olduğu bulunmuştur (ICDD 35-0753 standardına denk gelmektedir).

Bayrak (2007), işlem görmemiş CoCrMo malzemesinin faz yapısının, büyük oranda yüzey merkezli kübik (YMK) yapısına sahip Co fazı olan γ ve daha düşük miktarda sıkı paket hekzagonal (SPH) yapıları Co fazı olan ϵ 'dan meydana geldiğini bildirmiştir. Şekil 14'te ise, TiN kaplama sonrası CoCrMo malzemesinin XRD spektrumlarında; TiN (111), TiN (220), TiN (222) fazları ile taban malzemedan gelen ϵ (100) ve γ (200) fazlarından meydana geldiği görülmüştür. ZrN/CCM numunesinin XRD analizine göre (Şekil 14), ZrN (111), ZrN (200), ZrN (202), ZrN (311), ZrN (222) fazları ile CrN (200), CrN (220) fazları oluşmuştur.



Şekil 13. TiN kaplı CP-Ti ve ZrN kaplı CP-Ti kaplı Cp-Ti numunelerinin XRD grafikleri

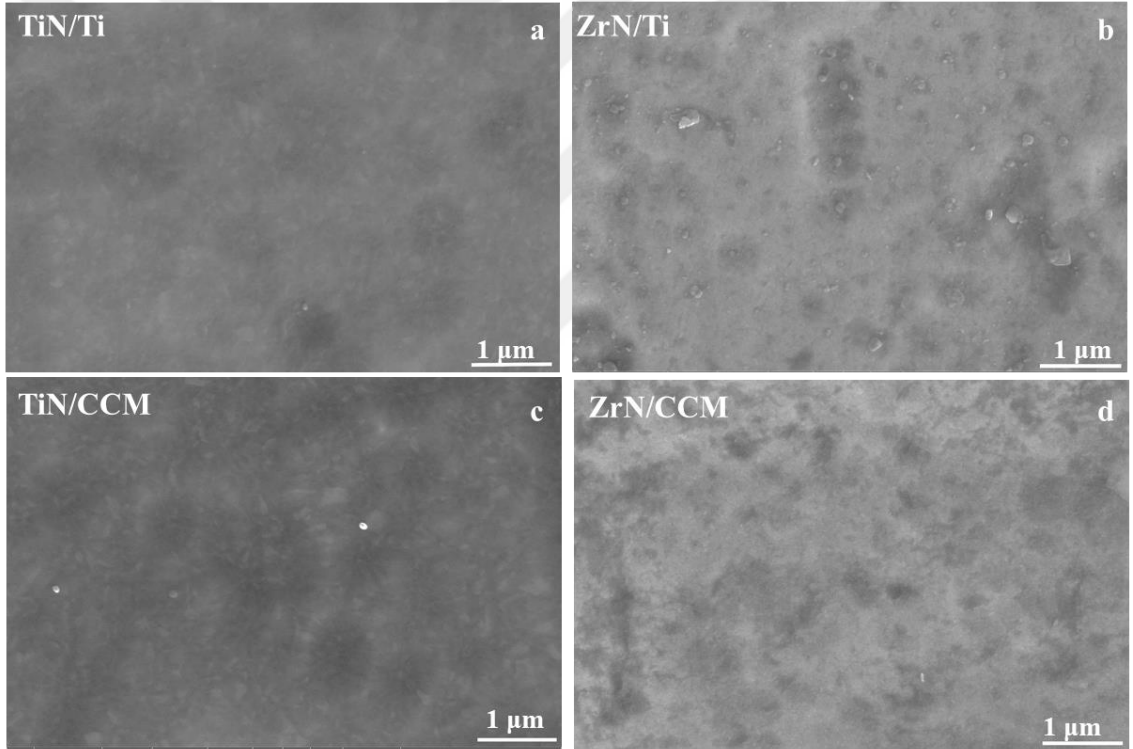


Şekil 14. TiN kaplı CoCrMo ve ZrN kaplı CoCrMo numunelerinin XRD grafikleri

4.2. Mikroyapı Analizleri

Şekil 15'te TiN ve ZrN kaplı CP-Ti ve CoCrMo numunelerinin yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 15'te verilen SEM görüntülerinde hem TiN kaplı hem de ZrN kaplı yüzeylerde CA-PVD işlemi ile yüzeylerin morfolojik yapısı değişmiş ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Şekil 15 (a)'da gösterilen TiN/Ti kaplamada yüzeyin homojen kaplandığı görülmektedir. Şekil 15 (b) ve Şekil 15 (d)'de ZrN kaplı numunelerin tümünde CA-PVD yönteminde sıkça görülen mikro

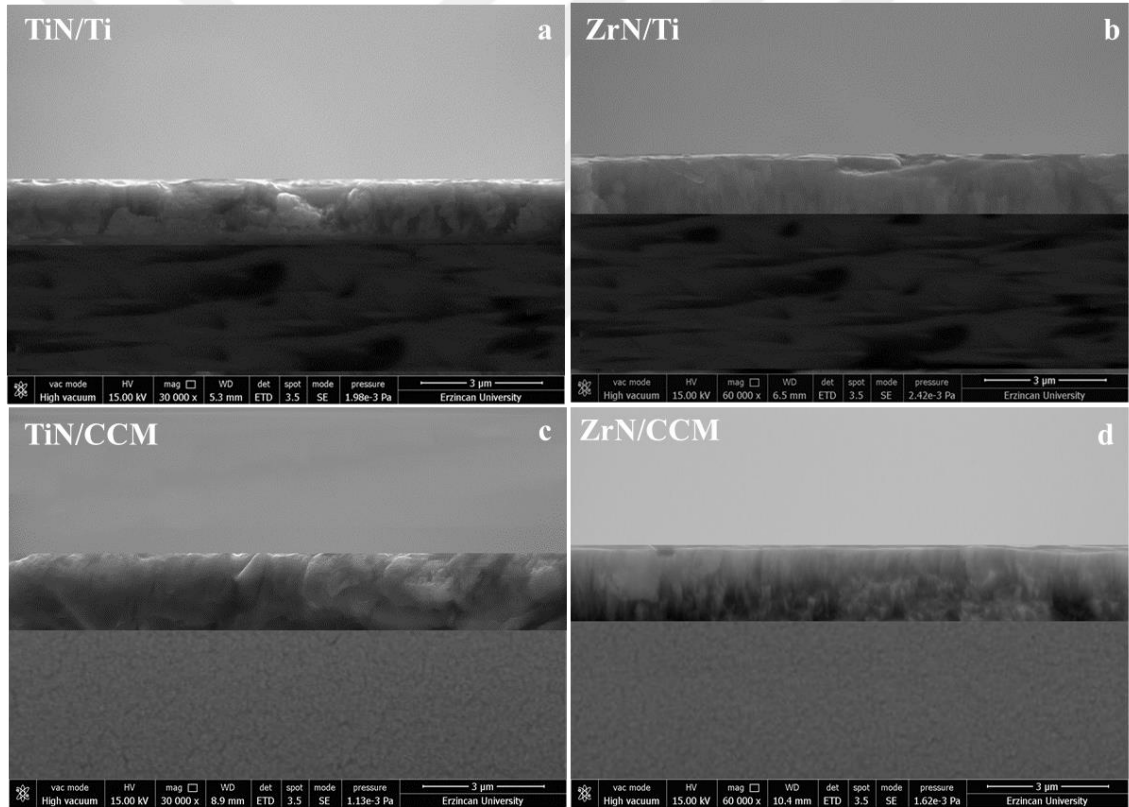
damlacıklar (droplet) oluştuğu görülmektedir. Mikro damlacıkların oluşması kaplama sırasında katottan çıkan Zr partiküllerinden meydana geldiği bilinmektedir. Mikro damlacıklarının oluşumu, CA-PVD işlemi sırasında ortamda bulunan azot gazı ile yeterince etkileşmeyen Zr hedef malzemesinin buharlaşarak yüzeye birikmesinden kaynaklanmaktadır. ZrN filminin, kaplanacak malzemeye biriktirilme şekline bakıldığında, mikro damlacıklar taban malzeme yüzeyine çarptıklarında ve tutunduklarında, "gölgeleme" olarak bilinen iyon akışının etkisiyle, damlacıkların altında boşluklar veya çukurlar meydana gelmektedir (Sert vd., 2022). Kaplama yüzeyindeki bu tür yapılar, katodik ark buharlaştırma yönteminin önemli kusurlarından biri olarak literatürde belirtilmiştir. (Kuznetsova vd., 2020). Şekil 15 (c)'de TiN/CCM numunesinde ise, TiN/Ti kaplı numunesindeki yüzey SEM görüntüsüne benzer olarak düzgün bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 15. a) TiN kaplı CP-Ti, b) ZrN kaplı CP-Ti, c) TiN kaplı CoCrMo ve d) ZrN kaplı CoCrMo numunelerinin yüzey SEM görüntüleri

Tablo 6. İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin tabaka kalınlığı, yüzey sertliği ve yüzey pürüzlülük değerleri

Parametreler	Tabaka Kalınlığı (μm)	Yüzey Sertlik Değeri ($\text{HV}_{0,1}$)	Yüzey Pürüzlülük Değeri ($\text{Ra}-\mu\text{m}$)
İşlemsiz CP-Ti	-	150-200	0,10-0,15
TiN /Ti	1.5	1750-1800	0,20-0,25
ZrN /Ti	1.5	1800–1850	0.22-0.25
İşlemsiz CCM	-	420-470	0,10-0,15
TiN/ CCM	1.5	1850-1900	0,25-0,30
ZrN/ CCM	1.5	1950-2000	0.35-0.40



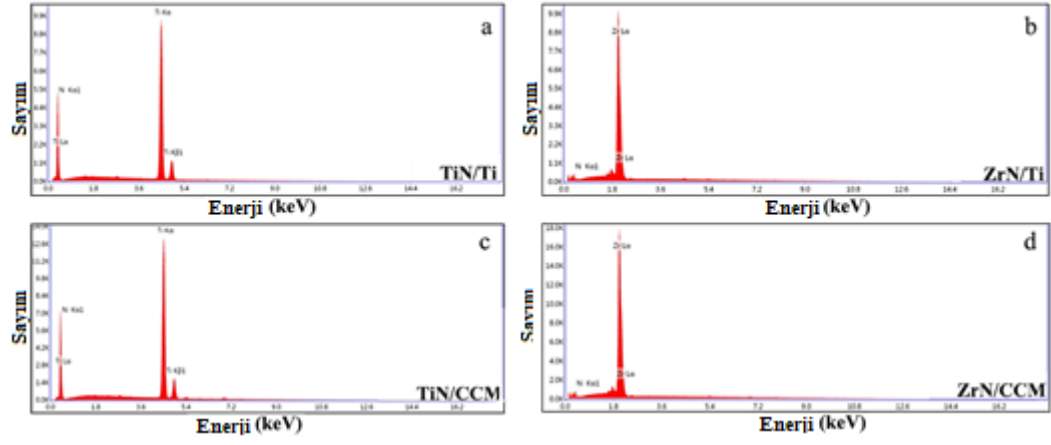
Şekil 16. a) TiN/Ti, b) ZrNTi, c) TiN/CCM ve d) ZrN/CCM numunelerinin kesit SEM görüntüleri

Kaplama işlemi sonrasında yüzeyde oluşan filmin hem kalınlığı ölçmek hem de filmin kalitesini araştırmak için kullanılan kesit SEM analizi sonuçları Şekil 16’da verilmiştir. Tüm kesit SEM görüntülerinde yüzeyde biriktirilen filmin nispeten düzgün bir kalınlığa ve homojen bir yapıya

sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 16 (a) ve (c)'de gösterilen TiN/Ti ve TiN/CCM numunelerinin kesit görüntüsü incelendiğinde sürekli ve homojen bir mikroyapının olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 16 (b) ve (d)'de ise ZrN/Ti ve ZrN/CCM numunelerine ait kesitlerde, dikkatlice bakıldığı zaman sütunsal yapıların olduğu belirlenmiştir. Yüzeyde biriktirilen filmlerin kalınlıkları ise TiN ve ZrN kaplı numunelerin yaklaşık film kalınlıkları 1.5 µm olarak ölçülmüştür (Tablo 6).

TiN ve ZrN kaplı numunelerin yüzey element bileşimini incelemek için enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 17'de TiN/Ti, ZrN/CP-Ti, TiN/CCM ve ZrN/CCM numunelerin EDS analizi sonuç grafikleri verilmiştir. Tablo 7'de ise yüzeyde oluşan filmin elementlerine ait % ağırlık oranı ve atomik ağırlığı gösterilmektedir. Yüzeylerde oluşması beklenen elementlerin kaplama filminde olduğu EDS sonuçlarından görülmektedir (Tablo 7). EDS sonuçları incelendiğinde taban malzemesi CP-Ti olan numunelerde, TiN/Ti numunesinin kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları; azot (%46,78) ve titanyum (%53,22) olduğu, ZrN/Ti numunesinde kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları ise azot (%60,91) ve zirkonyum (%39,09) olduğu belirlenmiştir. CoCrMo alaşımı üzerine biriktirilen filmlerin EDS sonuçlarına göre, TiN/CCM numunesinin kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları; azot (%46,71) ve titanyum (%53,29) olduğu, ZrN/CCM numunesinde kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları ise azot (%60,6) ve zirkonyum (%39,4) olduğu tespit edilmiştir.

İşlemsiz CP-Ti numunesinin ortalama vickers mikrosertliği 150-200 HV_{0,1} iken, TiN kaplama sonrasında bu değer yaklaşık 1750-1800 HV_{0,1}'ye, ZrN kaplama sonrasında ise 1800 HV_{0,1}'ye yükselmiştir. Bu artış, sert seramik kaplamaların yüzey sertliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini ve yüzeyin mekanik dayanımını artırdığını göstermektedir. Benzer şekilde, işlemsiz CCM numunesinin mikrosertlik değeri 420-470 HV_{0,1} mikrosertliğe sahipken, TiN kaplamayla bu değer 1850-1900 HV_{0,1}'ye, ZrN kaplamayla ise 1950-2000 HV_{0,1} değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, hem CP-Ti hem de CoCrMo taban malzemeler üzerinde uygulanan TiN ve ZrN sert kaplamaların, yüzey sertliğinde yaklaşık 4-5 kat artış sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, ZrN kaplamaların TiN kaplamalara kıyasla daha yüksek sertlik sağladığı gözlemlenmiştir; bu da ZrN'nin daha yoğun kristal yapısı ve daha sert faz özellikleriyle ilişkili olabilmektedir.

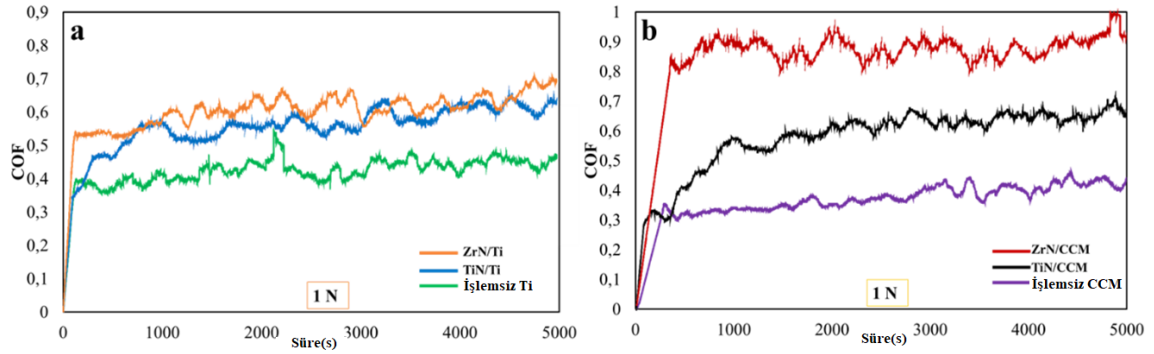


Şekil 17. a) TiN/Ti, b) ZrN/Ti, c) TiN/CCM ve d) ZrN/CCM numunelerin EDS analizi sonuç grafiği

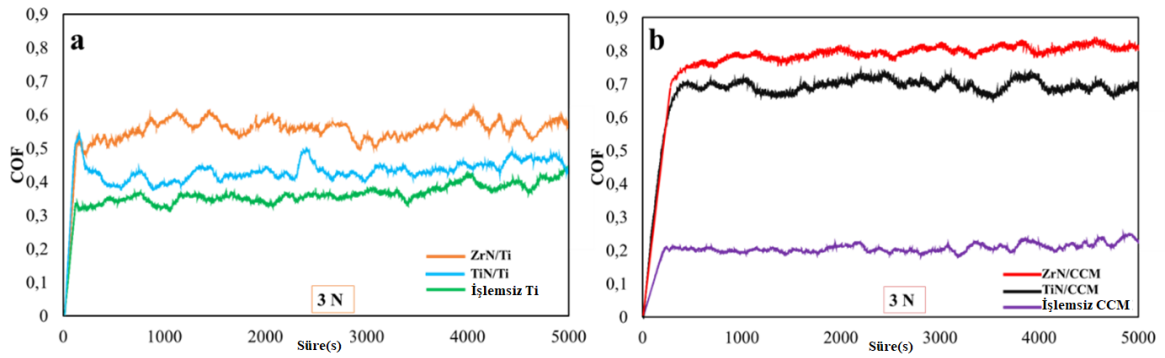
Tablo 7. TiN ve ZrN ile kaplanmış olan CP-Ti ve CoCrMo numunelerinin elementel analizi

Deney Parametreleri	Element	% Ağırlık Oranı	% Atomik Ağırlık
TiN /Ti	N	20.44	46.78
	Ti	79.56	53.22
ZrN /Ti	N	19.31	60.91
	Zr	80.69	39.09
TiN /CCM	N	20.4	46.71
	Ti	79.6	53.29
ZrN / CCM	N	19.1	60.6
	Zr	80.9	39.4

4.3. Tribolojik Test Sonuçları



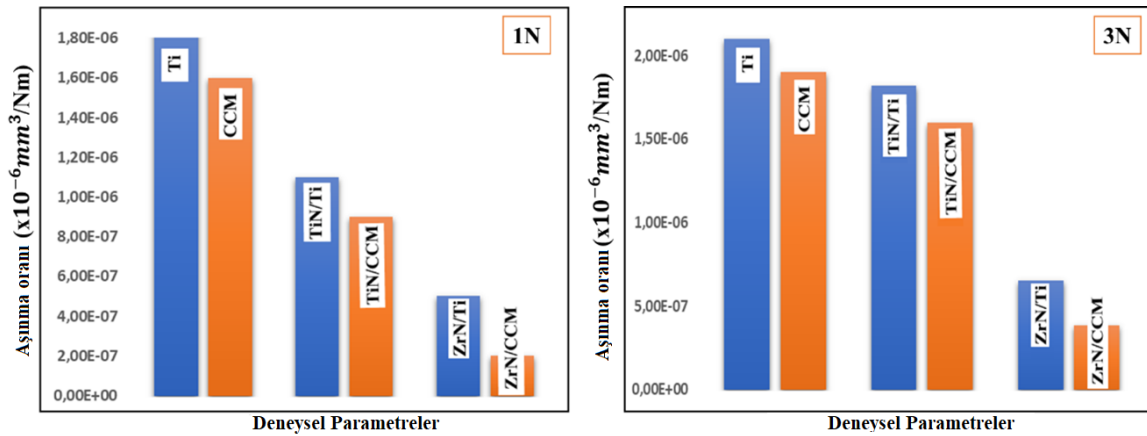
Şekil 18. 1N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman (COF-Time) grafikleri



Şekil 19. 3N'luk yük altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri

İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı CP-Ti ve CoCrMo numunelerine ait kuru ortamda 1 ve 3N'luk yük altında gerçekleştirilen aşınma testi sonrası verileri Tablo 8'de verilmiştir. 1N'luk yük altında gerçekleştirilen aşınma testleri ile elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafikleri Şekil 18'de; 3N'luk yük altında gerçekleştirilen aşınma testleri ile elde edilen COF-zaman grafikleri ise Şekil 19'da gösterilmiştir. Şekil 18 (a)'da işlemsiz CP-Ti numunesinin 1N yük altında ortalama sürtünme katsayısı 0,45 iken, CA-PVD kaplama işlemi sonrasında elde edilen TiN ve ZrN filmlerin etkisiyle sürtünme katsayısı değerleri artmıştır. Şekil 18 (b)'de 1N'luk yük altında, işlemsiz ve TiN ve ZrN kaplı CoCrMo alaşımının kuru ortamda gerçekleştirilen aşınma testi sonrası elde edilen değerlere göre en düşük sürtünme katsayısı yaklaşık 0,35 değerinde işlemsiz CCM numunesinde görülürken, en yüksek sürtünme katsayısı ise 0,9 değerinde ZrN/CCM numunesinde görülmüştür. Sürtünme katsayısını etkileyen en önemli faktörlerden biri yüzey pürüzlülüğüdür. TiN kaplı numunelerden elde edilen sürtünme katsayısı değerleri

TiN/Ti numunesinde 0,60 iken, TiN/CCM numunesinde 0,57 değerindedir. Şekil 19’da 3N’luk aşınma yükü altında elde edilen değerlere göre, işlemsiz Ti numunesinden 0,36, TiN/Ti numunesinden 0,42 ve ZrN/Ti numunesinden 0,55 değerleri bulunmuştur. Aynı aşınma yükü altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda, TiN ve ZrN kaplı numunelerden elde edilen COF değerlerinin artması, yüzey pürüzlülüğünün artmasına bağlı olarak artmıştır. En yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri ZrN kaplı numunelerden elde edildiği için, en yüksek aşınma oranları da bu numunelerden bulunmuştur. Şekil 19’da gösterilen 3N’luk aşınma yükü altında yapılan aşınma testi sonrası grafiklerde görüldüğü gibi, en düşük sürtünme katsayısı değeri (0,21) işlemsiz CCM numunesinde elde edilirken, en yüksek sürtünme katsayısı (0,86) ZrN/CCM numunesinden ölçülmüştür.

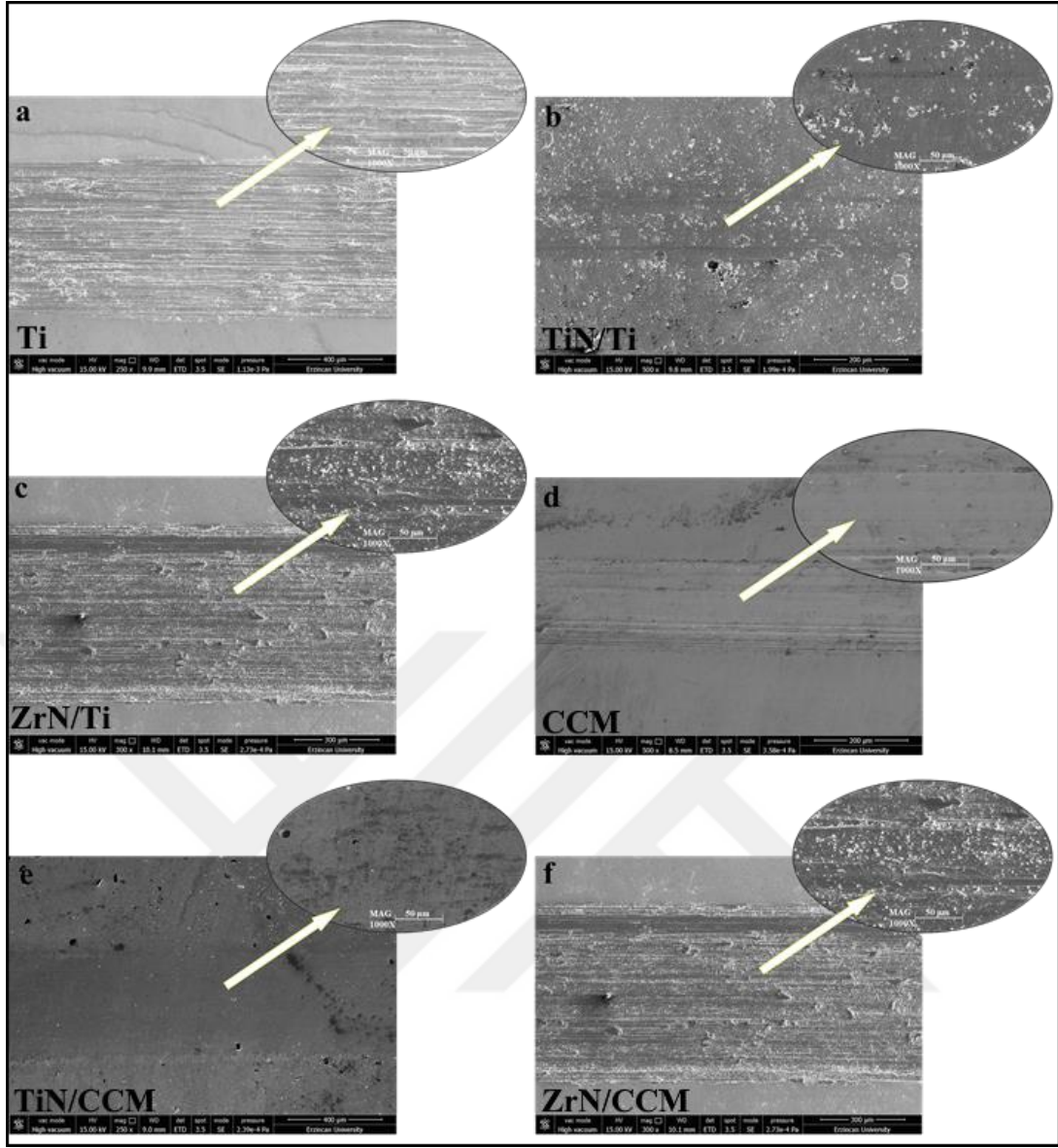


Şekil 20. İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin 1N ve 3N yük altında elde edilen aşınma oranı grafikleri

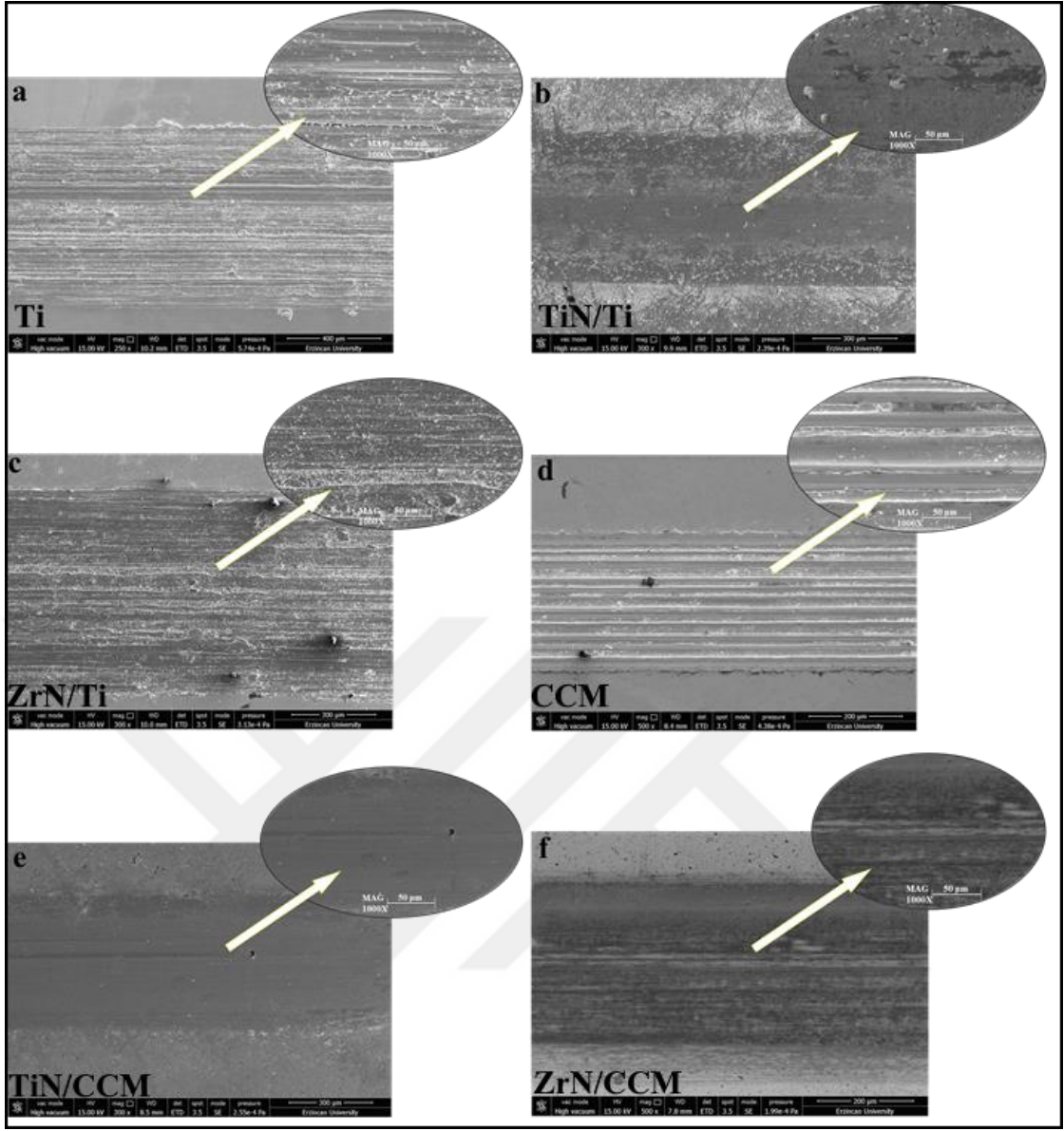
Tablo 8. İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin farklı aşınma yükleri altında elde edilen aşınma testi sonuçları

Parametreler	Ortalama Sürtünme Katsayısı (μ)		Ortalama Aşınma Oranı ($\times 10^{-6}$ mm ³)	
	1N	3N	1N	3N
İşlemsiz CP- Ti	0,45	0,36	1,85	2,1
TiN/Ti	0,6	0,42	1,1	1,8
ZrN/Ti	0,62	0,55	0,5	0,65
İşlemsiz CCM	0,35	0,21	1,6	1,9
TiN/CCM	0,57	0,67	0,9	1,6
ZrN/CCM	0,9	0,86	0,52	0,38

Şekil 20’de işlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin 1N ve 3N’luk aşınma testi yükleri altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen aşınma oranları verilmiştir. 1N’luk yük altında en yüksek aşınma oranı işlemsiz Ti numunesinde $1,85 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ iken, en düşük aşınma oranı ZrN/Ti numunesinden $0,50 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak hesaplanmıştır. 1N’luk yük altında TiN kaplama sonrası CP-Ti numunede aşınma oranı işlemsiz CP-Ti numuneye göre yaklaşık %41 daha düşüktür. Aynı yük altında işlemsiz CCM numunesinin aşınma oranı değeri $1,60 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ iken, bu değer ZrN kaplama sonrası $0,52 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak belirlenmiştir. TiN kaplama sonrası CoCrMo alaşımında 1N’luk yük altında aşınma oranı değeri, işlemsiz CCM numunesine kıyasla %44 daha düşüktür. 1N’luk yük altında TiN kaplı numunelerin CP-Ti numunesine göre CoCrMo numunesindeki aşınma direncinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Buradan TiN filminin CoCrMo alaşımında aşınmaya karşı daha dirençli olduğu sonucuna varılmıştır. 1N’luk yük altında ZrN kaplı her iki numunede elde edilen değer birbirine yakın olduğu için, ZrN filminin her iki numunede de benzer aşınma oranı gösterdiği söylenebilir. 3N’luk yük altında ZrN kaplı numunelerin ise, işlemsiz numunelere kıyasla aşınma direncinin arttığı bulunmuştur. 3N’luk yük altında en düşük aşınma oranı ZrN/CCM numunesinde $0,38 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ iken, en yüksek aşınma oranı değeri işlemsiz Ti numunesinde $2,10 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak bulunmuştur. 3N’luk yük altında ZrN kaplama sonrası CP-Ti numunede aşınma oranı işlemsiz CP-Ti numuneye göre yaklaşık %69 daha düşüktür. Aynı yük altında işlemsiz CCM numunesinin aşınma oranı değeri $1,90 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ’dir. 3N’luk yük altında TiN kaplı CoCrMo numunesinde aşınma oranı işlemsiz numuneye göre %16 daha düşük iken, bu oran ZrN kaplı numunede yaklaşık %80 ’e ulaşmıştır. 3N’luk yük altında yapılan aşınma testi sonucuna göre taban malzemesi CoCrMo olan numunelerde ZrN filminin, TiN filmine göre aşınma direncinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 21. 1N yük altında elde edilen aşınma sonrası SEM görüntüleri; a) İşlemsiz Ti, b) TiN/Ti, c) ZrN/Ti, d) İşlemsiz CCM, e) TiN/CCM, f) ZrN/CCM



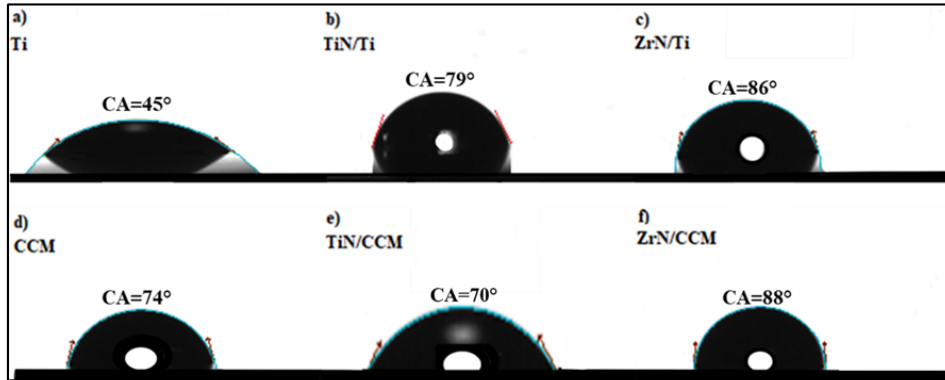
Şekil 22. 3N yük altında elde edilen aşınma sonrası SEM görüntüleri; a) İşlemsiz Ti, b) TiN/Ti, c) ZrN/Ti, d) İşlemsiz CCM, e) TiN/CCM, f) ZrN/CCM

Şekil 21’de 1N’luk yük altında alümina (Al_2O_3) bilye kullanılarak kuru ortamda yapılan aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Aşınma sonrası SEM analizlerinde, 1N’luk yük altında işlemsiz CP-Ti ve işlemsiz CoCrMo malzemelerinde ortak aşınma türü abrasif aşınma türüdür. Aşınma testi sırasında kullanılan alümina bilyanın sertliği (yaklaşık 2000 HV) çok fazla olması sebebiyle, düşük yükte bile malzeme yüzeyinde çizilme ve mikro malzeme uzaklaştırma etkisine sebep olup, abrazif aşınma türünün gerçekleşmesine neden olmaktadır. 1N’luk yük altında TiN kaplama sonrası CP-Ti malzemesinde aşınma izi içerisinde oluşan plaka benzeri aşınma ürünleri adeziv bir aşınma olduğunu göstermektedir. ZrN/Ti malzemesinde aşınma süresince kopan mikro partiküllerin, aşınma izi içerisinde ince

çizikler oluşturduğu görülmektedir. ZrN kaplı CP-Ti malzemesinde belirlenen abrasif aşınmanın ise gerçekleşen tribolojik etkileşimler sırasında ayrılan mikroskobik partiküllerin, aşınma izinin morfolojisinde mikroskobik ince çiziklere neden olmasıyla belirlendiği görülmüştür. 1N'luk yük altında TiN kaplı CoCrMo malzemesinde ise adezif, ZrN kaplı CoCrMo numunesinde ise abrasif aşınma mekanizmasının baskın olduğu Şekil 21 (e, f)'de görülmektedir.

Şekil 22'de 3N'luk yük altında alümina (Al_2O_3) bilye kullanılarak kuru ortamda yapılan aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin SEM görüntüleri görülmektedir. İşlemsiz CP-Ti ve CoCrMo numunelerinde artan yük ile belirgin şekilde aşınma türünün abrasif aşınma türü olduğu görülmektedir Şekil 22 (a,d). Bunun nedeni aşınma testi sırasında uygulanan yükün artması ile, daha yüksek oranda ayrılan parçacıkların, aşınma yüzeyinde abrasif mekanizmayı etkinleştirdiği belirlenmiştir. TiN kaplı CP-Ti ve CoCrMo malzemelerinde aşınma türünün benzer şekilde adezif aşınma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ZrN kaplı numunelerde ise abrasif aşınma türünün oluştuğu, 1N'luk yük altında oluşan aşınma izlerine göre daha belirgin şekilde görülmektedir. 3N'luk yük altında alümina (Al_2O_3) bilye kullanılarak yapılan aşınma testlerinde aşınma iz genişliklerinin, 1N'luk yük altında oluşan aşınma iz genişliğine göre literatürde yapılan çalışmalar ile benzer şekilde arttığı belirlenmiştir.

4.4. Islanabilirlik (Temas Açısı) Analizi Sonuçları



Şekil 23. TiN ve ZrN ile kaplanmış olan CP-Ti ve CoCrMo numunelerinin temas açısı sonuçları

Tablo 9. Temas açısı ölçüm sonuçları

Parametreler	Temas Açısı (CA°)	Parametreler	Temas Açısı (CA°)
İşlemsiz CP-Ti	45	İşlemsiz CCM	74
TiN /Ti	79	TiN/ CCM	70
ZrN /Ti	86	ZrN/ CCM	88

Temas açısı, yüzeyin ıslanabilirliğini değerlendirmek için yapılan bir ölçüm yöntemidir. Yüzeyin hidrofobik (su itici) veya hidrofilik (su tutucu) özellikte olduğunu bu yöntem kullanılarak belirlenmektedir. 90° altındaki değerler yüzeyin hidrofilik olduğunu, üzerindeki değerler hidrofobik olduğunu göstermektedir (Ahmad vd., 2018). Hidrofilik, sıvının yüzey üzerinde yayılmasının, yüzeyle sıvı arasındaki etkileşimin artırılmak istenildiği durumlarda tercih edilmektedir. Hücre tutunmasını artırma özelliği ile biyomalzemelerde özellikle istenilmektedir. Hidrofobik ise sıvının yüzeye daha az temas etmesi sebebiyle biyolojik sıvılara karşı direnç göstermesi istenilen durumlarda tercih edilmektedir. Sıvılar yüzeye daha az temas edeceğinden aşınma ve korozyonu azaltmaktadır. Yapılan çalışmada ölçülen temas açıları tablo 9’da verilmiştir.

İşlemsiz CP-Ti malzemesinin yüzeyi, 45°’lik su ile temas açısı değeriyle belirgin şekilde hidrofilik karakter göstermektedir (Şekil 23a). Bu durum, titanyum yüzeyinin havayla temas ettiğinde doğal olarak bir TiO₂ (titanyum dioksit) pasif tabakası oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. TiO₂’nin yüksek yüzey enerjisi ve hidrofilik yüzey gruplarına (örneğin – OH grupları) sahip olması, su moleküllerinin yüzeyle güçlü bir şekilde etkileşime girmesine ve yüzeyin kolayca ıslanmasına neden olur.

PVD yöntemiyle uygulanan TiN kaplaması, temas açısını 79°’ye yükselterek yüzeyin ıslanabilirliğini düşürmüş ve hafif hidrofobik bir karakter kazandırmıştır. Bu artış, birden fazla faktörle açıklanabilir. İlk olarak, TiN’in kendine özgü kristal yapısı ve yüzey kimyası, TiO₂’ye göre daha düşük yüzey enerjisine sahiptir. Ayrıca PVD ile elde edilen TiN filmler, çoğunlukla kompakt, düzgün ve düşük pürüzlülüğe sahip morfolojiler sunar; bu da yüzeyin suyu yayma kabiliyetini sınırlandırır. Ayrıca, kaplama sonrası yüzeyde hidrofilik fonksiyonel grupların azalması veya yüzeydeki oksit içeriğinin düşmesi de hidrofobikliği artırabilir (Wang vd., 2024).

ZrN filmi ile kaplama sonrası CP-Ti numunesinde temas açısını 86° 'ye çıkarmıştır (Şekil 23c). ZrN/Ti malzemesinin TiN/Ti kıyasla daha belirgin bir hidrofobiklik sağladığını göstermektedir. ZrN'nin daha düşük yüzey enerjisine sahip olması, su moleküllerinin yüzeyle etkileşimini azaltır. Ayrıca, ZrN/Ti numunesinden elde edilen yüzey pürüzlülüğü değeri, TiN/Ti malzemesinden daha yüksek olması sebebiyle, suyun yüzeyde yayılmasını engelleyerek daha yüksek temas açısı elde edilmesine yol açmıştır. Literatürde ZrN kaplamaların biyomalzemelerde hem biyouyumluluğu artırdığı hem de ıslanabilirliği kontrol edebildiği göstermiştir (Chu vd., 2010).

İşlemsiz CoCrMo alaşımı, 74° 'lik temas açısıyla hidrofilik bir karakter göstermiştir (Şekil 23d). Bu durum, alaşım yüzeyinde oluşan doğal Cr_2O_3 ve CoO oksit tabakalarının yüksek yüzey enerjili yapılarından kaynaklanmaktadır. Bu pasif oksit filmleri, su ile temas ettiğinde hidrofilik özellik gösterebilir; özellikle de Cr_2O_3 içeriği yüksek olan yüzeylerin su ile iyi etkileşim kurduğu bilinmektedir (Oje vd., 2019).

TiN kaplama sonrası CoCrMo yüzeyinde temas açısını 70° 'ye düşürerek yüzeyin daha hidrofilik hale gelmesine neden olmuştur (Şekil 23e). Bu sonuç, PVD kaplama süreci sırasında oluşabilecek morfolojik farklılıklar, kaplamanın pürüzlülüğünün artması ve olası yüzey oksidasyonu ile açıklanabilir. Hidrofilik yüzeyler, hücrelerin tutunmasını ve yayılmasını kolaylaştırır. Suyu yüksek afinitesi olan yüzeyler, hücre zarındaki proteinlerle etkin etkileşim sağlar ve hücrelerin morfolojik yayılmasını destekler. Bu özellik, osteoblastlar ve fibroblastlar gibi hücrelerin tutunması ve çoğalması için uygun bir mikro çevre oluşturarak biyolojik süreçlerin iyileşmesine katkıda bulunur (Parhi vd., 2010). Çağlar (2007), PVD yöntemiyle TiN kaplanan CoCrMo alaşımlarının yüzey özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir artış gözlemlenmiş ve bu artışın temas açısını düşürerek yüzeyin daha hidrofilik hale gelmesine neden olduğu belirtilmiştir. (Çağlar, 2007).

ZrN kaplaması CoCrMo yüzeyinde 88° temas açısıyla belirgin bir hidrofobiklik oluşturmuştur (Şekil 23f). Bu durum, ZrN kaplamanın burada daha düzgün ve kompakt bir yüzey oluşturduğunu ve dolayısıyla yüzey enerjisini düşürdüğünü göstermektedir. ZrN, seramik karakterli bir malzeme olup nispeten düşük yüzey serbest enerjisine sahiptir. Bu düşük enerji, su moleküllerinin yüzeyle etkileşimini sınırlayarak damlacıkların daha küresel (yüksek açılı) bir formda kalmasına neden olur. Bu durum, yüksek temas açısı ve hidrofobik davranış ile sonuçlanır. ZrN kaplamaların biyomedikal implantlarda tribolojik performansla birlikte suya

karşı dirençli hidrofobik yüzeyler sağlayabildiği birçok çalışmada gösterilmiştir (Wu vd., 2024). ZrN/CCM malzemesinin yüzey pürüzlülüğü, homojen kristal yapısı ve sınırlı oksitlenme nedeniyle yüksek temas açısı (88°) ile belirgin bir hidrofobik karakter sergilemiştir.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada kaplamaların malzeme yüzeyi üzerindeki yapısal, ıslanabilirlik, mekanik ve tribolojik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla CA-PVD yöntemi kullanılarak Ti ve CoCrMo numuneler üzerine TiN ve ZrN kaplama işlemi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Yapılan yüzey kaplama işleminde CP-Ti için TiN fazı (111), (220), (222) ve taban malzemeden gelen α -Ti fazlarından oluştuğu ve (111) düzleminde güçlü bir yönelim oluşturduğu görülmüştür.
- ZrN/Ti numunesinde (111), (200), (311), (222) düzlemlerine yönelimler oluştuğu görülmüştür. CP-Ti numunesine benzer şekilde baskın faz (111) düzleminde oluştuğu görülmektedir.
- TiN/CCM numunesinde TiN (111), (220), (222) fazları ile taban malzemeden gelen ϵ (100) ve γ (200) fazlarından meydana geldiği görülmüştür.
- ZrN/CCM numunesinde ZrN (111), (200), (202), (311), (222) ve CrN (200), (220) fazlarından meydana geldiği görülmüştür.
- Yapılan yüzey kaplama işlemlerinde CA-PVD işlemiyle yapılan TiN ve ZrN kaplamaların işlemsiz numunelere kıyasla yüzeyin morfolojik yapısını değiştirdiği ve yüzey pürüzlülüğünü artırdığı görülmüştür. SEM analizinden çıkan görüntülere göre TiN kaplamanın her iki numune üzerinde yüzeye homojen bir şekilde yapıştığı görülmektedir. ZrN kaplama yapılan numunelerde ise CA-PVD yönteminde sıkça rastlanan mikro damlacıklar (droplet) oluştuğu görülmektedir.
- Kesit SEM analizi sonuçlarına göre yapılan yüzey kaplama işlemleri sonucunda TiN ve ZrN kaplamaların malzeme yüzeyine homojen tutunduğu görülmüştür. Kaplamaların yaklaşık film kalınlığı 1.5 μm olarak ölçülmüştür.
- Numunelerin yüzey element bileşimi, yüzeyde oluşması beklenen elementlerin kaplama filminde oluştuğu EDS analizi sonuçları ile gözlemlenmiş ve doğrulanmıştır. TiN/Ti numunesi için atomik ağırlıkları; azot (%46.78) ve titanyum (%53.22), ZrN/Ti numunesinde kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları ise azot (% 60.91) ve zirkonyum (%39.09) olduğu EDS analizi ile belirlenmiştir.
- CoCrMo numunesi üzerinde yapılan EDS analizi sonucu kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları TiN/CCM numunesi için; azot (%46.71) ve titanyum (%53.29), ZrN/CCM numunesi için ise azot (%60.6) ve zirkonyum (%39.4) olduğu tespit edilmiştir.

- Yapılan çalışmada, yüzey kaplama işlemlerinin yüzey mikrosertlik değerini artırdığı yaklaşık 4-5 kat artırdığı analiz edilmiştir. İşlemsiz CP-Ti numunesinin ortalama vickers mikrosertliği 150-200 HV_{0,1} iken yüzey kaplama işlemi sonrası yaklaşık 1750-1800 HV_{0,1} 'ye yükselmiştir. Yüzey mikrosertlik analizi sonuçları, yapılan kaplamaların yüzey sertliğini önemli ölçüde iyileştirdiği ve mekanik dayanımını artırdığı görülmüştür. İşlemsiz CCM numunesinin mikrosertlik değeri 420-470 HV_{0,1} iken TiN kaplama yapılarak 1850-1900 HV_{0,1} 'ye ZrN kaplama ile 1950-2000 HV_{0,1} değerlerine yükseldiği görülmüştür. ZrN kaplamaların TiN kaplamalara kıyasla daha yüksek sertlik sağladığı gözlemlenmiştir.
- İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı CP-Ti numunelerine ait kuru ortamda 1 ve 3N'luk yük altında yapılan aşınma testi sonrası elde edilen veriler sonucunda işlemsiz CP-Ti numunesinin 1N yük altında ortalama sürtünme katsayısı 0,45 μ iken, TiN kaplama sonrası 0,6 μ , ZrN kaplama sonrası 0,62 μ ortalama sürtünme katsayısı değerlerine yükselmiştir. 3N'luk aşınma yükü altında işlemsiz CP-Ti'nin 0,36, TiN kaplı numunenin 0,42 ve ZrN kaplı numunenin 0,55 μ değerleri yapılan aşınma testi sonucunda ölçülmüştür. Bu veriler yapılan kaplama işleminin sürtünme katsayısı değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. Kaplamalı numunelerin yüzey pürüzlülüğünün artması sürtünme katsayısıyla doğru orantılıdır.
- İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı CoCrMo numunesine ait aşınma testi sonuçları, 1N aşınma yükü altında işlemsiz CCM 0,35 μ iken TiN kaplamalı numunede 0,57 μ , ZrN kaplamalı numunede ise 0,9 μ , 3N yük altında yapılan deney sonucunda işlemsiz numunenin 0,21 μ , TiN kaplı numunenin 0,67 μ , ZrN kaplı numunenin ise 0,86 μ değerlerde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ti malzeme üzerine yapılan deney sonuçları ile paralel sonuçlar göstererek kaplama işleminin ortalama sürtünme katsayı değerlerini artırdığı bulunmuştur.
- İşlemsiz, TiN ve ZrN kaplı numunelerin 1N ve 3N'luk aşınma testi yükleri altında yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen aşınma oranları, işlemsiz Ti ve CCM numuneleri için 1N yük altında sırasıyla $1,85 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, $1,60 \times 10^{-6}$ mm³/Nm 'dir. Yapılan TiN ve ZrN Kaplama işlemleri sonucunda TiN/Ti numunesi $1,1 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, ZrN/Ti numunesi $0,50 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, TiN/CCM numunesi $0,9 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, ZrN/CCM numunesi için ise $0,52 \times 10^{-6}$ mm³/Nm'dir. 1N aşınma yükü altında TiN/Ti numunesi, işlemsiz CP-Ti numunesine oranla %41 daha düşük aşınma göstermiştir. Aynı yük altında TiN/CCM numunesinin işlemsiz CCM numunesine göre aşınma oranı %44 daha düşüktür. TiN Kaplama CoCrMo alaşımında aşınmaya daha fazla direnç gösterdiği tespit edilmiştir. 1N yük altında ZrN/Ti ve ZrN/CCM numuneleri yakın değerlerde olduğu için benzer aşınma oranı gösterdiği düşünülebilir.

- 3N aşınma testi yükü altında yapılan deney sonuçlarına göre işlemsiz CP-Ti ve işlemsiz CCM numunelerinin ortalama aşınma oranları sırasıyla $2,1 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, $1,9 \times 10^{-6}$ mm³/Nm dir. Yapılan kaplama işlemi sonrası TiN/Ti numunesi için $1,8 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, ZrN/Ti numunesi için $0,65 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, TiN/CCM numunesi için $1,6 \times 10^{-6}$ mm³/Nm, ZrN/CCM numunesi için $0,38 \times 10^{-6}$ mm³/Nm değerleri bulunmuştur. ZrN/Ti numunesi, işlemsiz CP-Ti numunesine oranla %69 daha düşüktür. TiN/CCM numunesinin işlemsiz CCM numunesine oranla %80 daha düşük aşınma gösterdiği tespit edilmiştir. ZrN filmi, TiN filmine göre daha yüksek aşınma direnci gösterdiği sonucuna varılmıştır.
- 1N'luk yük altında alümina (Al₂O₃) bilye kullanılarak kuru ortamda yapılan aşınma deneyleri sonrası SEM analizlerinde, işlemsiz CP-Ti ve işlemsiz CCM malzemelerinde ortak aşınma türü abrasif aşınma türü olarak belirlenmiştir. Aynı yük altında, ZrN/CCM numunesinde abrazif aşınma mekanizmasının baskın olduğu, TiN/Ti ve TiN/CCM numunelerinde aşınma türünün adezif, ZrN/Ti numunesinde ise abrasif aşınma olduğu aşınma olduğu belirlenmiştir.
- 3N yük altında alümina (Al₂O₃) bilye kullanılarak kuru ortamda yapılan aşınma deneyleri sonrası SEM analizlerinde İşlemsiz CP-Ti ve CoCrMo numunelerinde artan yük ile belirgin şekilde aşınma türünün abrazif aşınma türü olduğu görülmektedir. TiN kaplı numunelerde adezif aşınma, ZrN kaplı numunelerde abrazif aşınma olduğu belirlenmiştir.
- İşlemsiz CP-Ti malzemesinin yüzeyi, 45°'lik su ile temas açısı değeriyle belirgin şekilde hidrofilik karakter göstermektedir. CA-PVD yöntemiyle uygulanan TiN kaplaması, temas açısını 79°'ye yükselterek yüzeyin ıslanabilirliğini düşürmüş ve hafif hidrofobik bir karakter kazandırmıştır. ZrN filmi ile kaplama sonrası CP-Ti numunesinde temas açısını 86°'ye çıkarmıştır. ZrN/Ti malzemesinin TiN/Ti kıyasla daha belirgin bir hidrofobiklik sağladığını göstermektedir.
- İşlemsiz CoCrMo alaşımı, 74°'lik temas açısıyla hidrofilik bir karakter göstermiştir. TiN kaplama sonrası CoCrMo yüzeyinde temas açısını 70°'ye düşürerek yüzeyin daha hidrofilik hale gelmesine neden olmuştur. Bu sonuç, PVD kaplama süreci sırasında oluşabilecek morfolojik farklılıklar, kaplamanın pürüzlülüğünün artması ve olası yüzey oksidasyonu ile açıklanabilir. ZrN kaplaması CoCrMo yüzeyinde 88° temas açısıyla belirgin bir hidrofobiklik oluşturmuştur. Bu durum, ZrN kaplamanın burada daha düzgün ve kompakt bir yüzey oluşturduğunu ve dolayısıyla yüzey enerjisini düşürdüğünü göstermektedir. ZrN/CCM malzemesinin yüzey pürüzlülüğü, homojen kristal yapısı ve sınırlı oksitlenme nedeniyle yüksek temas açısı (88°) ile belirgin bir hidrofobik karakter sergilemiştir.

Bu çalışma sonucunda CP-Ti ve CoCrMo alaşım malzemelerin yüzey kaplama işlemleri olan CAPVD yöntemi ile aşınma direncinin artırılması sağlanmıştır. TiN ve ZrN kaplamaların kullanım alanının aşınmaya direnç göstermesi istenilen durumlarda tercih edilebilmektedir. Yapılan kaplamalar sonrasında yapılan ıslanabilirlik çalışması ile istenilen yüzey ıslanabilirlik özelliğinin tercihe göre uygulanabilir olduğu söylenebilir. Taban malzemeler değıştirilerek ya da yapılan kaplama yöntemi ve de yapılan kaplama malzemesi değışimi yapılarak ortopedik ve implant tedavilerinde maliyet düşürme amacıyla ya da işleme süreçlerini kısaltma amacıyla taban malzemelere farklı malzemeler kaplanarak yüzeyin istenilen özelliğı kazanması sağlanabilir.



KAYNAKÇA

- Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U. (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174-199.
- AbuAlia, M., Fullam, S., Cinotti, F., Manninen, N., & Wimmer, M. A. (2024). Titanium Nitride Coatings on CoCrMo and Ti6Al4V Alloys: Effects on Wear and Ion Release. *Lubricants*, 12(3), 96.
- Aherwar, A., Singh, A. K., & Patnaik, A. (2016). Cobalt Based Alloy: A Better Choice Biomaterial for Hip Implants. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 30(1).
- Ahmad, D., Van Den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R., & Jouhara, H. (2018). Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(22), 2686-2725.
- Albrektsson, T., Zarb, G., Worthington, P., & Eriksson, A. R. (1986). The long-term efficacy of currently used dental implants: a review and proposed criteria of success. *Int j oral maxillofac implants*, 1(1), 11-25.
- Ali, M. (2009). Cathodic ARC PVD parameters on roughness of TiN coating on steel substrate. *Advanced Coatings & Surface Technology*, 22(12), 4-5.
- Al-Shalawi, F. D., Hanim, M. A., Ariffin, M. K. A., Kim, C. L. S., Brabazon, D., Calin, R., & Al-Osaimi, M. O. (2023). Biodegradable synthetic polymer in orthopaedic application: A review. *Materials Today: Proceedings*, 74, 540-546.
- Al-Shalawi, F. D., Mohamed Ariff, A. H., Jung, D. W., Mohd Ariffin, M. K. A., Seng Kim, C. L., Brabazon, D., & Al-Osaimi, M. O. (2023). Biomaterials as implants in the orthopedic field for regenerative medicine: metal versus synthetic polymers. *Polymers*, 15(12), 2601.
- Anusavice, K. J., Shen, C., & Rawls, H. R. (Eds.). (2012). *Phillips' science of dental materials*. Elsevier Health Sciences.
- Arias, D. F., Arango, Y. C., & Devia, A. (2006). Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique. *Applied Surface Science*, 253(4), 1683-1695.
- Aslan, M. (2011). *İmplant malzemesi olarak kullanılan CoCrMo malzemesinin plazma oksidasyonu* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Aslan, M. (2017). *Farklı yöntemlerle kaplanmış süperhidrofobik ve süperoleofobik CP-Ti malzemenin elektrokimyasal, optik, in vitro ve in vivo özelliklerinin araştırılması* (Doctoral Thesis, Atatürk Üniversitesi).

- Avunduk, A., (2004), “Ark PVD Yöntemiyle Biriktirilen NbN Kaplamalar ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J., & Pinto, G. (2018). Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*, 8(11), 402.
- Bharadwaj, A. (2021, April). An overview on biomaterials and its applications in medical science. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 1116, No. 1, p. 012178). IOP Publishing.
- Bhat, S., & Kumar, A. (2013). Biomaterials and bioengineering tomorrow’s healthcare. *Biomatter*, 3(3), e24717.
- Binyamin, G., Shafi, B. M., & Mery, C. M. (2006, November). Biomaterials: a primer for surgeons. In *Seminars in pediatric surgery* (Vol. 15, No. 4, pp. 276-283). WB Saunders.
- Blau, P. J. (1992). *Friction, lubrication, and wear technology*.
- Chaijaruwanich, A. (2011). Coating techniques for biomaterials: A review. *Chiang Mai University Journal of Natural Sciences*, 10(1), 39-50.
- Chaudhari, M. N., Ahirrao, R. B., & Bagul, S. D. (2021). Thin film deposition methods: a critical review. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol*, 9(6), 5215-5232.
- Chu, C. L., Ji, H. L., Yin, L. H., Pu, Y. P., Lin, P. H., & Chu, P. K. (2010). Microstructure, mechanical properties, and blood compatibility of zirconium nitride deposited on nickel–titanium shape memory alloy. *Surface and Coatings Technology*, 204(16-17), 2841-2845.
- Citron, P., & Nerem, R. M. (2004). Bioengineering: 25 years of progress—But still only a beginning. *Technology in Society*, 26(2-3), 415-431.
- Corona-Gomez, J., Sandhi, K. K., & Yang, Q. (2022). Wear and corrosion behaviour of nanocrystalline TaN, ZrN, and TaZrN coatings deposited on biomedical grade CoCrMo alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 130, 105228.
- Çağlar, Ö. (2007). *Structural investigation and wettability of PVD tin coated CoCrMo orthopedic alloy*. Izmir Institute of Technology (Turkey).
- Çakır, M. A. (2023). Katodik ark PVD yöntemi ile TiN kaplanmış 316L paslanmaz çelik implant malzemesinin elektrokimyasal ve ıslanabilirlik özelliklerinin belirlenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(1), 106-115.
- Daalder, J. E. (1978). Cathode erosion of metal vapour arcs in vacuum.
- Dai, J., Zhu, J., Chen, C., & Weng, F. (2016). High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium

- alloys and titanium aluminides: A review. *Journal of alloys and compounds*, 685, 784-798.
- Datta, S., Das, M., Balla, V. K., Bodhak, S., & Murugesan, V. K. (2018). Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 344, 214-222.
- Dohm, J. C., Schmidt, S., Puente Reyna, A. L., Richter, B., Santana, A., & Grupp, T. M. (2024). Comparative Study of Zirconium Nitride Multilayer Coatings: Crystallinity, In Vitro Oxidation Behaviour and Tribological Properties Deposited via Sputtering and Arc Deposition. *Journal of Functional Biomaterials*, 15(8), 223.
- Döring, J., Crackau, M., Nestler, C., Welzel, F., Bertrand, J., & Lohmann, C. H. (2019). Characteristics of different cathodic arc deposition coatings on CoCrMo for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 97, 212-221.
- Duminica, F. D., Belchi, R., Libralesso, L., & Mercier, D. (2018). Investigation of Cr (N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications. *Surface and Coatings Technology*, 337, 396-403.
- Faustino, M., & Davim, J. P. (2012). Influência da lubrificação na maquinabilidade do compósito Tungsténio/Cobre sinterizado (WCu25). *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 20(1), 114-118.
- Festas, A. J., Ramos, A., & Davim, J. P. (2020). Medical devices biomaterials—A review. *Proceedings of the institution of mechanical engineers, part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 234(1), 218-228.
- Fotovvati, B., Namdari, N., & Dehghanghadikolaei, A. (2019). On coating techniques for surface protection: A review. *Journal of Manufacturing and Materials processing*, 3(1), 28.
- Gobbi, S. J., Gobbi, V. J., Reinke, G., & Rocha, Y. (2019). Orthopedic implants: coating with TiN. *Biomed. J. Sci. Tech. Res*, 16(10.26717).
- Gunduz, O., Egles, C., Pérez, R. A., Ficaí, D., & Ustundag, C. B. (Eds.). (2023). *Biomaterials and Tissue Engineering*. Springer.
- Hanawa, T. (1999). In vivo metallic biomaterials and surface modification. *Materials Science and Engineering: A*, 267(2), 260-266.
- Hatschek, R. L. (1983). coating: revolution in hss tools.
- Hong, J. H., & Yeoh, F. Y. (2020). Mechanical properties and corrosion resistance of cobalt-chrome alloy fabricated using additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, 29, 196-201.

- Hussein, M. A., Adesina, A. Y., Kumar, A. M., Sorour, A. A., Ankah, N., & Al-Aqeeli, N. (2020). Mechanical, in-vitro corrosion, and tribological characteristics of TiN coating produced by cathodic arc physical vapor deposition on Ti20Nb13Zr alloy for biomedical applications. *Thin Solid Films*, 709, 138183.
- Ives, M. (1994). *Fundamental studies of the PVD technique*. Sheffield Hallam University (United Kingdom).
- J.J. Polmear, Titanium alloys, in: *Light Alloys*, Edward Arnold Publications, London, 1981 (Chapter 6).
- Kant, R. A., & Sartwell, B. D. (1985). *Ion beam enhancement of vapor deposited coatings* (Doctoral dissertation, American Vacuum Society).
- Katti, K. S. (2004). Biomaterials in total joint replacement. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 39(3), 133-142.
- Kelly, P. J., Li, H., Benson, P. S., Whitehead, K. A., Verran, J., Arnell, R. D., & Iordanova, I. (2010). Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(5), 1606-1610.
- Kazemi, M., Ahangarani, S., Esmailian, M., & Shanaghi, A. (2020). Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications. *Surface and Coatings Technology*, 397, 126044.
- Krell, A. (2020). Resistance of PVD coatings to erosive and wear processes: a review. *Coatings*, 10(10), 921.
- Kumar, D. D., & Kaliaraj, G. S. (2018). Multifunctional zirconium nitride/copper multilayer coatings on medical grade 316L SS and titanium substrates for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 77, 106-115.
- Kuznetsova, T., Lapitskaya, V., Khabarava, A., Chizhik, S., Warcholinski, B., & Gilewicz, A. (2020). The influence of nitrogen on the morphology of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 522, 146508.
- Lai, F. M., & Chang, T. C. (2024). Development of Physical Vapor Deposition Technique and Testing on Ceramics and CoCrMo Alloys. *Sensors & Materials*, 36.
- Li, S. J., Yang, R., Li, S., Hao, Y. L., Cui, Y. Y., Niinomi, M., & Guo, Z. X. (2004). Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications. *Wear*, 257(9-10), 869-876.

- Lobe, S., Bauer, A., Uhlenbruck, S., & Fattakhova-Rohlfing, D. (2021). Physical vapor deposition in solid-state battery development: from materials to devices. *Advanced Science*, 8(11), 2002044.
- Mahyudin, F., & Hermawan, H. (2016). Biomaterials and medical devices. *Adv. Struct. Mater*, 58, 207-234.
- Marlo, M., & Milman, V. J. P. R. B. (2000). Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals. *Physical Review B*, 62(4), 2899.
- Mattox, D. M. (1998). Atomistic film growth and some growth-related film properties. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 2, 472-568.
- Mattox, D. M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew.
- Mattox, D. M., & Mattox, V. H. (2003). *Vacuum coating technology* (pp. 1-7). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer.
- Mattox, D. M., & Mattox, V. H. (Eds.). (2007). *50 Years of Vacuum Coating Technology and the growth of the Society of Vacuum Coaters*. Society of Vacuum Coaters.
- Meier, S. M., & Gupta, D. K. (1994). The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications.
- Moshfegh, A. Z. (2004). PVD growth method: physics and technology. *Physics And Technology Of Thin Films: IWTF 2003*, 28-53.
- Naddaf, M., Abdallah, B., Ahmad, M., & A-kharroub, M. (2016). Influence of N₂ partial pressure on structural and microhardness properties of TiN/ZrN multilayers deposited by Ar/N₂ vacuum arc discharge. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 381, 90-95.
- Naeem, M., Satar, A., Sikandar, M., & Ahmad, Z. Anticancer Drug Loading and Releasing Properties of Silica Coated Magnetic Nanoparticles of Controlled Thicknesses.
- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), 231-236.
- Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and materials transactions A*, 33, 477-486.
- Niinomi, M., Nakai, M., & Hieda, J. (2012). Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta biomaterialia*, 8(11), 3888-3903.
- Oje, A. M., Ogwu, A. A., Rahman, S. U., Oje, A. I., & Tsendzughul, N. (2019). Effect of temperature variation on the corrosion behaviour and semiconducting properties of the

- passive film formed on chromium oxide coatings exposed to saline solution. *Corrosion Science*, 154, 28-35.
- P.A. Deamley, Proc.of ASM Conf. Ion Plating and Implantation, 1986, 31.
- P.J. Bania, in: D. Eylon, R.R. Boyer, D.A. Koss (Eds.), *Titanium Alloys in the 1990's*, The Mineral, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1993, pp. 3–14.
- Park, J., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: an introduction*. Springer Science & Business Media.
- Parhi, P., Golas, A., & Vogler, E. A. (2010). Role of proteins and water in the initial attachment of mammalian cells to biomedical surfaces: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(5), 853-888.
- Pilemalm, R. K. (2019). *Theoretical and experimental studies of ternary and quaternary nitrides for machining and thermoelectric materials*. Linkopings Universitet (Sweden).
- Raghav, R., & Mulik, R. S. (2024). Comparative analysis over microstructural, mechanical properties and cutting performance of TiN, TiVN coatings deposited by magnetron sputtering on SiAlON ceramic tool insert. *Surface and Coatings Technology*, 480, 130570.
- Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., & Leong, K. W. (2001). Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites science and technology*, 61(9), 1189-1224.
- Randhawa, H. (1986). TiN-coated high-speed steel cutting tools. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6), 2755-2758.
- Randhawa, H., & Johnson, P. C. (1987). A review of cathodic arc plasma deposition processes and their applications. *Surface and Coatings Technology*, 31(4), 303-318.
- Rossnagel, S. M. (1995). Sputter deposition. *Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering*.
- Sáenz, A., Rivera, E., Brostow, W., & Castaño, V. M. (1999). Ceramic biomaterials: an introductory overview. *Journal of Materials Education*, 21(5/6), 267-276.
- Santos, G. (2017). The importance of metallic materials as biomaterials. *Adv Tissue Eng Regen Med Open Access*, 3(1), 300-302.
- Santecchia, E., Hamouda, A. M. S., Musharavati, F., Zalnezhad, E., Cabibbo, M., & Spigarelli, S. (2015). Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics International*, 41(9), 10349-10379.
- Schultz, P. G., Xiang, X. D., Goldwasser, I., Briceno, G., Sun, X. D., & Wang, K. A. (2006). *U.S. Patent No. 7,034,091*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- Sert, Y., Kahramanzade, H., & Küçükömeroğlu, T. (2022). ZrN İnce Film Kaplamasının 1.2379 Soğuk İş Takım Çeliğindeki Aşınma Özelliğine Etkisinin İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (36), 1-5.
- Seyfert, U., Heisig, U., Teschner, G., & Strümpfel, J. (2015). 40 years of industrial magnetron sputtering in Europe. *SVC Bull. Fall, 2015*, 22-26.
- Singh, J., & Wolfe, D. E. (2005). Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). *Journal of Materials Science*, 40, 1-26.
- Sioshansi, P., Oliver, R. W., & Matthews, F. D. (1985). Wear improvement of surgical titanium alloys by ion implantation. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(6), 2670-2674.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., & Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389-404.
- Sproul, W. D., Christie, D. J., & Carter, D. C. (2005). Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 491(1-2), 1-17.
- Subramanian, B., Ashok, K., Sanjeeviraja, C., Kuppusami, P., & Jayachandran, M. (2008, May). Reactive DC magnetron sputtered zirconium nitride (ZrN) thin film and its characterization. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 114, No. 1, p. 012039). IOP Publishing.
- Su, J., Yin, L., Qin, L., Ma, N., & Huang, J. (2017). Preparation and performance of ZrAlN anti-reflective coatings for low-emissivity glasses. *Ceramics International*, 43(17), 14616-14622.
- Tian, X. Y., & Chen, X. B. (2014). Effects of cell density on mechanical properties of alginate hydrogel tissue scaffolds. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering*, 19, 77-85.
- Türkan, U., Öztürk, O., & Eroğlu, A. E. (2006). Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material. *Surface and Coatings Technology*, 200(16-17), 5020-5027.
- Uddin, G. M., Jawad, M., Ghufraan, M., Saleem, M. W., Raza, M. A., Rehman, Z. U., ... & Waseem, B. (2019). Experimental investigation of tribo-mechanical and chemical properties of TiN PVD coating on titanium substrate for biomedical implants manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 102, 1391-1404.

- Viennot, S., Dalard, F., Lissac, M., & Grosgeat, B. (2005). Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *European Journal of Oral Sciences*, 113(1), 90-95.
- Wang, K. (1996). The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, 213(1-2), 134-137.
- Wang, L., Wang, C., Wu, S., Fan, Y., & Li, X. (2020). Influence of the mechanical properties of biomaterials on degradability, cell behaviors and signaling pathways: current progress and challenges. *Biomaterials Science*, 8(10), 2714-2733.
- Wang, Y., Sun, Y., Xue, Y., Sui, X., Yuan, B., Wang, Y., & Liang, W. (2024). Functional surfaces with reversibly switchable wettability: fundamentals, progresses, applications and challenges. *Progress in Organic Coatings*, 188, 108167.
- Wen, C. (Ed.). (2015). *Surface coating and modification of metallic biomaterials*. Woodhead Publishing.
- Williams, D. F. (1987). Definitions in biomaterials: progress in biomedical engineering. *Biomaterials*, 10, 216-238.
- Williams, D. F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29(20), 2941-2953.
- Wu, X., Han, H., Jiang, Y., Zhu, D., Zuo, B., Bian, S., ... & Yu, L. (2024). Opportunities and challenges of the nitride coatings for artificial implants: A review. *Surface and Coatings Technology*, 130587.
- Yu, S., Zeng, Q., Oganov, A. R., Frapper, G., Huang, B., Niu, H., & Zhang, L. (2017). First-principles study of Zr-N crystalline phases: phase stability, electronic and mechanical properties. *RSC Advances*, 7(8), 4697-4703.
- Zaman, H. A., Sharif, S., Kim, D. W., Idris, M. H., Suhaimi, M. A., & Tumurkhuyag, Z. J. P. M. (2017). Machinability of cobalt-based and cobalt chromium molybdenum alloys-a review. *Procedia Manufacturing*, 11, 563-570.
- Zhang, S., Wang, J., Wu, R., Liu, L., Pan, B., & Liu, C. (2022). Structural and corrosion resistance properties of sputtered zirconium nitride thin films as electrode material for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 900, 163506.
- Zhiping, S. U. N., Guangyu, H. E., Qingjie, M. E. N. G., Yuqin, L. I., & Xiaodong, T. I. A. N. (2020). Corrosion mechanism investigation of TiN/Ti coating and TC4 alloy for aircraft compressor application. *Chinese Journal of Aeronautics*, 33(6), 1824-1835.

EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Demirbüken, Ö.F. ve ÇAKIR, M. (2025) ‘’ Influence Of Nitride Coatings Deposited On CoCrMo Alloy By Pvd Method On Surface Wettability Properties’’, *21. Uluslararası İstanbul Fen, Mühendislik, Mimarlık ve Matematik Bilimlerinde Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, İstanbul.

