

**PLAZMA NİTRÜRLEME İŞLEMİNİN 316L
PASLANMAZ ÇELİK BİYOMALZEMENİN
IN VITRO BİYUYUMLULUĞU ÜZERİNE
ETKİSİ**

Aylin ALTINAY GÜNDOĞAN

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
2014**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PLAZMA NİTRÜRLEME İŞLEMİNİN 316L PASLANMAZ ÇELİK
BİYOMALZEMENİN *IN VITRO* BİYOUYUMLULUĞU ÜZERİNE
ETKİSİ**

Aylin ALTINAY GÜNDOĞAN

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

PLAZMA NİTRÜRLEME İŞLEMİNİN 316L PASLANMAZ ÇELİK
BİYOMALZEMENİN *IN VITRO* BİYOUYUMLULUĞU ÜZERİNE ETKİSİ

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Aylin ALTINAY GÜNDOĞAN tarafından hazırlanan bu çalışma 16.../01.../2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Akgün ALSARAN

İmza :

Üye : Doç Dr. A. Fatih YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLAZMA NİTRÜRLEME İŞLEMİNİN 316L PASLANMAZ ÇELİK BİYOMALZEMENİN *IN VITRO* BİYUYUMLULUĞU ÜZERİNE ETKİSİ

Aylin ALTINAY GÜNDOĞAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Organ ve dokuların işlevlerini kısmen veya tümünden üstlenmek üzere tasarlanmış malzemelere biyomalzeme adı verilir ve bu malzemelerin nakledildiği doku ile uyumlu olması, yeterli korozyon direncine ve mekanik dayanıma sahip olması, uzun ömürlü olması, toksik ve kanserojen olmaması, ekonomiklik ve kolay fabrikasyon gibi özelliklere sahip olması istenir. Bu nedenle malzemelerin hasar oranını azaltmak, kullanım ömrünü artırmak, mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli yüzey işlemleri uygulanır. Termokimyasal yüzey işlemlerinden biri olan nitrürleme işleminin demir esaslı alaşımların mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirdiği ve bu işlemin plazma ortamında yapılmasının birçok avantaj sağladığı bilinmektedir. Sıklıkla kullanılan metalik biyomalzemelerden birisi de AISI 316L paslanmaz çeliği olup geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Bu çalışmada, AISI 316L paslanmaz çelik malzeme 350°C ve 450°C sıcaklıklarda 1 ve 4 saat süre ile %50 N₂ ve %50 H₂ gaz karışımında plazma nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur. Nitrürleme sonrası yapısal özellikler XRD ve SEM analizleri, mekanik özellikler mikrosertlik ölçümleri ve korozyon özellikleri yapay vücut sıvısı ve yapay tükürük ortamlarında gerçekleştirilen polarizasyon deneyleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca işlemsiz ve nitrürlenmiş numunelerin *in vitro* biyoyumluluk özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, 6 hafta boyunca 37,5°C sıcaklıkta yapay tükürük ve yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilerek haftalık olarak ağırlıklarındaki değişim incelenmiştir. En iyi sonuçlar yüzeyinde s-fazı ihtiva eden numunelerden elde edilmiştir.

2014, 70 sayfa

Anahtar Kelimeler: Plazma nitrürleme, 316L, Korozyon, Biyoyumluluk

ABSTRACT

MS Thesis

EFFECT OF PLASMA NITRIDING PROCESS ON *IN VITRO* BIOCOMPATIBILITY PROPERTIES OF 316L STAINLESS STEEL BIOMATERIAL

Aylin ALTINAY GÜNDOĞAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Materials that are designed to fully or partially take over organs and tissues are called biomaterials. It is expected from these materials to be compatible with the host tissue, durable, non-toxic, non-carcinogenic, economically affordable, to have adequate corrosion resistance and mechanical strength and ease of fabrication. Therefore, various surface treatments are applied to such materials in order to reduce damage, prolong usage and enhance mechanical and tribological properties. Nitriding which is a thermochemical surface treatment is known to improve mechanical and tribological properties of ferrous alloys and it is also known that performing this treatment in plasma environment have many advantages. AISI 316L is one of the commonly used metallic biomaterials and has a wide area of utilization.

In this study, AISI 316L stainless steel material was nitrided inside 50% N₂ + 50 % H₂ gas mixture plasma environment for 1 and 4 hours at the temperatures of 350°C and 450°C. After nitriding, XRD and SEM analysis for structural properties, micro hardness measurements for mechanical properties and polarization tests inside simulated body fluid and artificial saliva solutions for corrosion properties were carried out. Additionally, simulated body fluid and artificial saliva immersion tests for duration of 6 weeks were conducted at 37,5°C temperature and weight loss of materials were measured weekly in order to determine in vitro biocompatibility of nitrided and untreated materials. Best results were obtained from the specimens that contain s-phase in their surface.

2014, 70 pages

Keywords: Plasma nitriding, 316L, Corrosion, Biocompatibility

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yardımlarını, desteklerini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle daima yanımda olan değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında göstermiş oldukları katkıları nedeniyle kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Akgün ALSARAN'a,

Çalışmalarım boyunca katkı ve yardımlarını esirgemeyen, destek ve teşviklerini her daim hissettiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. A. Fatih YETİM'e ve bu tezin her aşamasında yardım ve destekleriyle yanımda olan, değerli vaktini ve deneyimlerini paylaşan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Özgü BAYRAK'a gösterdikleri ilgi ve anlayıştan dolayı içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanmasında yardım ve desteklerini esirgemeyen kıymetli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Yenal VANGÖLÜ'ne, Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih YILDIZ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem Baran'a ve kıymetli arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Ebru Emine DEMİRCİ'ye, Sayın Öğr. Gör. Çiğdem ALBAYRAK'a, Sayın Arş. Gör. Halim KOVACI'ya, Sayın Arş. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na, deney çözeltilerimin hazırlanmasında emeği geçen ve her zaman yardımına koşan değerli arkadaşım Sayın Kimya Yüksek Mühendisi Ufuk KUŞKUN'a ve eşi Sayın Berrin KUŞKUN'a ve her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Sayın Nazlı YAZICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan sevgili annem Sayın Fatma ALTINAY'a, sevgili babam Sayın Kazım ALTINAY'a ve sevgili kardeşim Sayın Mert ALTINAY'a, anlayış ve desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili eşim Sayın Emre GÜNDOĞAN'a, sevgili annem Sayın Rukiye GÜNDOĞAN'a ve sevgili ablam Sayın Elif Burçak ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Aylin ALTINAY GÜNDOĞAN

Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	11
2.1. Plazma Hali.....	11
2.1.1. Plazma halinin elde edilmesi.....	11
2.2. Plazma Nitrürleme.....	13
2.2.1. Plazma nitrürleme mekanizması ve oluşan içyapılar.....	13
2.3. Biyomalzemeler.....	16
2.3.1. Metalik biyomalzemeler.....	17
2.3.2. 316L paslanmaz çelik.....	18
2.4. Korozyon.....	20
2.4.1. Korozyon mekanizması.....	21
2.4.2. Çukurcuk korozyonu.....	23
2.5. Biyouyumluluk.....	26
2.5.1. Biyouyumluluk testleri.....	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Plazma Nitrürleme İşlemi.....	32
3.3. Yapay Tükürük ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisinde Bekletme Deneyleri.....	34
3.3.1. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Hazırlanışı.....	35
3.3.2. Yapay Tükürüğün Hazırlanışı.....	37
3.4. Korozyon Deneyleri.....	39
3.5. Mikrosertlik Ölçümleri.....	40
3.6. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri.....	41

3.7. XRD, SEM ve Optik Mikroskop Çalışmaları	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	42
4.1. Yapı ve Yüzey Analizleri	42
4.2. Korozyon Analizler	48
4.3. Ağırlık Kaybı Analizleri.....	56
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
Ac ₁	Östenit Oluşum Sıcaklığı
Al	Alüminyum
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
Cr	Krom
ÇE	Çalışma Elektrotu
DC	Doğru Akım
dk	Dakika
E _{kor}	Korozyon Potansiyeli
Fe	Demir
g	Gram
H	Hidrojen
ICDD	International Centre for Diffraction Data
I _{kor}	Korozyon Akımı
KE	Karşıt Elektrot
LDH	Laktat Dehidrogenaz
m	Metre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
MTT	3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide
N	Azot
Ni	Nikel
O	Oksijen
OCP	Açık Devre Potansiyeli
Pa	Paskal
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RE	Referans Elektrot
s	Saniye
sa	Saat

SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	Silisyum Karbür
Ti	Titanyum
V	Volt
YT	Yapay Tükürük
XRD	X-Işını Kırınım Ölçer
ϵ	Demir-II-III-Nitrür (Fe_{2-3}N)
γ	Yüzey Merkezli Kübik Demir Fazı (Östenit)
γ_{N}	Genişlemiş Östenit
γ'	Demir-IV-Nitrür (Fe_4N)
μm	Mikrometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristiği.....	12
Şekil 2.2. Demir esaslı malzemelerde plazma ile nitrüleme işleminin mekanizması.....	14
Şekil 2.3. Modifiye olmuş bölgede mikrosertlik değişimi.....	15
Şekil 2.4. Korozyon hücresi ve elemanları	22
Şekil 2.5. Klorlü çözeltilerdeki aktif korozyon çukurcuğu	23
Şekil 2.6. Çukurcuk korozyonunda görülen boşluk tipleri	24
Şekil 2.7. Örnek bir polarizasyon eğrisi.....	25
Şekil 3.1. Plazma ile nitrüleme deney düzeneği.....	33
Şekil 3.2. Korozyon deney ünitesinin şematik gösterimi	40
Şekil 4.1. 316L paslanmaz çeliğine ait mikroyapı; (a) optik mikroskop, (b) SEM görüntüsü	42
Şekil 4.2. Farklı nitrüleme süresi ve sıcaklıklarında elde edilen XRD grafikleri	43
Şekil 4.3. Nitrülenmiş numunelerin kesit SEM görüntüsü (a) 350°C-1sa, (b) 350°C-4sa, (c) 450°C-4sa	45
Şekil 4.4. İşlem parametreleri ile yüzey sertliği ve pürüzlülüğü arasındaki ilişki.....	46
Şekil 4.5. Nitrülenmiş numunelerin yüzey SEM görüntüleri (a) 350°C-1sa, (b) 350°C-4sa (c) 450°C-1sa, (d) 450°C-4sa.....	48
Şekil 4.6. İşlemsiz ve 350°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki polarizasyon eğrileri	49
Şekil 4.7. İşlemsiz ve 450°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki polarizasyon eğrileri	49
Şekil 4.8. Yapay vücut sıvısı içindeki polarizasyon deneylerinden sonra elde edilen yüzey SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.9. İşlemsiz ve 350°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin yapay tükürük ortamındaki polarizasyon eğrileri	53
Şekil 4.10. İşlemsiz ve 450°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin yapay tükürük ortamındaki polarizasyon eğrileri	53
Şekil 4.11. Yapay tükürük içindeki polarizasyon deneylerinden sonra elde edilen	

yüzey SEM görüntüleri	55
Şekil 4.12. Yapay vücut sıvısı içerisinde 3 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri	58
Şekil 4.13. Yapay tükürük içerisinde 3 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri.....	58
Şekil 4.14. Yapay vücut sıvısı içerisinde 6 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri	59
Şekil 4.15. Yapay tükürük içerisinde 6 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri.....	59
Şekil 4.16. SBF’de bekleyen numunelerden alınan yüzey SEM görüntüleri	61
Şekil 4.17. YT’de bekleyen numunelerden alınan yüzey SEM görüntüleri	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. 316L paslanmaz çeliğin bileşimi	20
Çizelge 2.2. 316L paslanmaz çeliğinin mekanik özellikleri	20
Çizelge 2.3. Korozyon türleri	21
Çizelge 3.1. AISI 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu	31
Çizelge 3.2. AISI 316L paslanmaz çeliğin fiziksel özellikleri	31
Çizelge 3.3. Plazma ile nitrüleme parametreleri.....	34
Çizelge 3.4. Bekletme ortamları ve süreleri.....	35
Çizelge 3.5. Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazması iyon konsantrasyonları.....	36
Çizelge 3.6. 1 litre 7,25 pH yapay vücut sıvısı hazırlamak için gerekli reaktifler ve miktarları	37
Çizelge 3.7. 1 Litre yapay tükürük hazırlamak için gerekli kimyasal miktarları	38
Çizelge 4.1. İşlemsiz nitrülenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki korozyon akım ve potansiyelleri	50
Çizelge 4.2. İşlemsiz nitrülenmiş numunelerin yapay tükürük ortamındaki korozyon akım ve potansiyelleri.....	54
Çizelge 4.3. Ağırlık kaybı deneylerinden elde edilen sonuçlar	57

1. GİRİŞ

Mühendislik bileşenlerinin işlevselliği ve kullanılabilirliğini yüzey özelliklerini geliştirmek suretiyle arttırmayı amaçlayan ve birden çok akademik disiplini ilgilendiren faaliyetler “yüzey mühendisliği” olarak isimlendirilir (Davis 2001). ASM el kitabı yüzey mühendisliği kavramını “kitlesele olarak malzemenin karşılaşması beklenmeyen fonksiyonların karşılanabilmesi amacıyla malzemelerin yüzey veya yüzeye yakın bölgelerini işlemlerden geçirmek” olarak tanımlamaktadır (Cotell and Sprague 1994).

Yüzey mühendisliği uygulanan malzemelerden istenen özellikler veya karakteristikler şu şekilde sıralanabilir;

- Bariyer veya kurban koruma (tükenir elektrotla koruma) yoluyla iyileştirilmiş korozyon direnci
- Oksidasyon ve/veya sülfidasyon direncinde iyileşme
- İyileştirilmiş aşınma direnci
- Azaltılmış sürtünme enerji kaybı
- Yorulma, sertlik, tokluk gibi mekanik özelliklerde iyileşme
- İyileşmiş elektronik veya elektrik özellikleri
- İyileştirilmiş estetik görünüm

Bu özellikler metalürjik, kimyasal veya mekanik olarak ya da yüzeye bir kaplama ekleyerek değiştirilebilir. Kullanılan yüzey işlemleri ve kaplama tipleri için aşağıdaki örnekler verilebilir (Davis 2001):

1. Yüzey metalürjisini değiştirerek

- a. Bilye püskürtme
- b. Lazer ergitme
- c. Yerel yüzey sertleştirme (alevle, indüksiyonla lazerle, elektron kaynağıyla)

2. Yüzey kimyasını değiştirerek

- a.** Difüzyon esaslı işlemler (Karbürleme, nitrürleme, nitrokarbürleme, borlama, karbonitrürleme vb.)
- b.** Anodizasyon
- c.** Fosfat kimyasal dönüştürme
- d.** Kromat kimyasal dönüştürme
- e.** Siyah oksitleme

3. Kaplama veya yüzey katmanı ekleyerek

- a.** Organik kaplamalar (Boyalar, polimerik veya elastomerik kaplamalar ve astarlar)
- b.** Seramik kaplamalar (Cam astarlar, çimento astarlar, porselen emayeler)
- c.** Slip/sinter seramik kaplamalar
- d.** Sıcak daldırma ile galvanizleme
- e.** Sıcak daldırma ile alüminyum kaplama
- f.** Kimyasal Buhar Kaplama (CVD)
- g.** Fiziksel Buhar Kaplama (PVD)

Yüzey işlemlerinin taban malzemedan tümüyle bağımsız olduğunu kabul etmek doğru olmaz. Birçok yüzey işlemi malzeme yüzeyine yakın bölge ile sınırlı olmayıp, yüzey işlemi esnasında taban malzeme de ısı çövrüm ya da mekanik gerilmelere maruz kalarak etkilenebilir. Örneğin karbürleme veya nitrürleme gibi difüzyon esaslı yüzey kaplama işlemleri yüksek sıcaklıklarda yapılmaları halinde termal çevrimlere neden olarak, sıcaklığın etkisiyle taban malzemedan faz dönüşümleri ve buna bağılı olarak malzeme özelliklerinde değişmelere sebep olabilir ya da bilye püskürtme işlemleri uygulandığı malzeme yüzeyinde kasıtlı olarak gerinim oluşturarak yorulma özelliklerini iyileştirir (Davis 2001).

Bu işlemler içinde difüzyon esaslı termokimyasal yüzey işlemleri, endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanıma sahiptir. Bu işlemlerde amaç, karbon, bor, oksijen veya azot gibi küçük atomik yarıçapa sahip ara yer atomlarını parça yüzeyine göndermektir. Bu atomlar malzeme içerisinde ara yer boşluklarına yerleşerek ve/veya malzemede bulunan alaşım elementleriyle birleşerek aşınma, yorulma ve korozyona dayanıklı yapılar oluşturur. Bu yöntemler başta alaşımlı çelikler olmak üzere, titanyum alaşımları, alüminyum alaşımları ve polimerler gibi birçok malzemeye uygulanabilmektedir (Çelik *et al.* 2002; Yıldız 2005).

Bu işlemler içinde nitrüleme, kullanım sıklığı nedeniyle ayrı bir yere sahip olup sert bir yüzey tabakası oluşturmak amacıyla genellikle demir esaslı taban malzeme yüzeyine azotun yayılması (difüzyonu) ile gerçekleşir. Nitrülemede azot, ferritik çeliklerde karbürlemenin tersine ostenit oluşum sıcaklığının altında (A_{c1}) yüzeye gönderilir ve sonrasında su verme gerektirmez. Bu işlemde ostenitleşme ve su verme olmayışının sonucu olarak, minimum bozulma ve mükemmel bir kontrol elde edilir. Nitrüleme işlemi sıvı, gaz veya plazma ortamı kullanılarak yapılabilmektedir (Davis 2001).

Nitrüleme prosesi yüksek yüzey sertliği elde etmek, aşınma direncini geliştirmek, yorulma direncini artırmak ve korozyon direncini iyileştirmek için kullanılır. Beyaz tabakası olan veya olmayan nitrülenmiş çeliğin difüzyon bölgesi yapısı, alaşım elementlerinin türüne, konsantrasyonuna ve nitrülenmenin gerçekleştirildiği sıcaklık ve işlem süresine bağlıdır. Difüzyon bölgesinin içyapısı azot katı çözültisi ve nitrür çökeltilerini ihtiva eder. Beyaz tabaka (bileşik bölge) ise; γ' (Fe_4N) ve ϵ ($Fe_{2-3}N$) ara metaliklerinin oluştuğu alandır (Alsaran 2001; Alsaran and Çelik 2001; Davis 2001). Alüminyum, krom, vanadyum, tungsten ve molibden ihtiva eden ticari çelikler nitrüleme için en uygun çeliklerdir çünkü nitrüleme sıcaklığında kararlı olan nitrür bileşiklerini kolaylıkla oluştururlar. Aşağıdaki çelikler özel uygulamalar için nitrülenebilirler (Davis 2001).

- Alüminyum içeren düşük alaşımlı çelikler: Nitralloy

- Orta karbonlu, krom içeren düşük alaşımlı çelikler: 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700 ve 9800 serileri
- Düşük karbonlu, krom içeren düşük alaşımlı çelikler: 3300, 8600 ve 9300 serileri
- %5 Cr içeren sıcak iş kalıp çelikleri: H11, H12 ve H13
- Havada sertleşebilir takım çelikleri: A2, A6, D3 ve S7
- Yüksek hız takım çelikleri: M2 ve M4
- Ostenitik paslanmaz çelikler: 200 ve 300 serisi
- Çökelti sertleştirilmiş paslanmaz çelikler: 13-8 PH, 15-5 PH, 17-4 PH, 17-7 PH, A286, AM 350 ve AM 355

Gaz nitrüleme, amonyak gazı varlığında gerçekleştirilen bir yüzey sertleştirme prosesidir. Susuz amonyak ile nitürleme yapıldığı zaman ya tek kademeli ya da çift kademeli proses kullanılabilir. 495-525°C arası sıcaklık kullanılan tek fazlı proses nitrülenmiş bölge yüzeyinde beyaz nitrür tabakası olarak bilinen bir azot zengini bileşim bölgesi oluşturur. Çift fazlı (floe) prosesi beyaz nitrür tabakanın kalınlığını azaltmada avantajına sahiptir. İlk aşamadan sonra ya aynı sıcaklıkta devam edilerek ya da sıcaklık 550-565°C'a kadar artırılarak ikinci faza geçirilir. Yüksek sıcaklıklı ikinci aşama yüzey sertliğini azaltır ve işlemleri bölge derinliğini artırır (Davis 2001).

Sıvı nitrüleme, gaz nitrülemesine benzer sıcaklıklarda siyanit ve siyanat gibi azot içeren erimiş tuz banyosunda gerçekleştirilir. Tuz banyosu karbürlemesine benzer olarak sıvı nitrüleme, bitmiş parçaları işleme avantajına sahiptir. Çünkü boyutsal kararlılık işlem sürecinde kullanılan alt kritik sıcaklık sayesinde sürdürülebilir. Dahası düşük nitrüleme sıcaklıklarında sıvı nitrüleme demir içeren materyallere yüksek ısıda elde edilenden daha fazla azot ve daha az karbon ekler çünkü ferrit içinde azot (%0,4 maks.) karbondan (%0,02 maks.) daha fazla çözünürlüğe sahiptir (Davis 2001).

Termokimyasal yüzey işlemlerinin plazma destekli olarak yapılması diğer yöntemlere göre avantajlar sunmaktadır. Bu avantajlar kısaca aşağıdaki gibi sıralanabilir: (Karadeniz 1990; Yıldız 2005)

- Daha yüksek difüzyon oranı
- Daha düşük işlem sıcaklığı
- Daha hızlı difüzyon nedeniyle daha kısa işlem zamanı
- Daha düşük gaz tüketimi
- Elektrik ve gaz tüketiminin az olmasından dolayı daha ekonomik oluşu
- Çevre kirliliğine sebep olmaması
- Daha iyi mekanik, tribolojik ve kimyasal özellikler elde edilmesi
- Plazmanın tüm parçayı sarması nedeniyle karmaşık şekilli parçalara uygulanabilmesi

Yukarıda bahsedilen avantajlardan nitrürleme işleminde de faydalanılması amacıyla geliştirilen plazma nitrürleme işlemi, metal parçanın yüzeyine genellikle akkor boşalma yöntemiyle oluşturulmuş plazma ortamında bulunan iyon veya element haldeki azotu difüze etmek suretiyle gerçekleştirilen bir sertleştirme metodudur. Bu işlem vakum altında yüksek voltajlı elektrik enerjisi kullanılarak bir plazmanın oluşturulması ve azot iyonlarının iş parçasına doğru hızlandırılması esasına sahiptir. İşlem sırasında meydana gelen iyon bombardımanı parçayı ısıtır, yüzeyi temizler ve aktif azot sağlar (Davis 2001). Plazma nitrürleme tekniğinin avantajları kısaca şöyle özetlenebilir (Karadeniz 1990; Celik and Karadeniz 1995; Chu and Wu 1996; Yıldız 2005):

- Sertleşme kalınlığının hassas olarak kontrol edilebilmesi
- İstenmeyen beyaz tabaka kalınlığının kontrolü
- Prosesi 350°C'ye kadar düşürmek suretiyle çarpılmanın azaltılması ve çekirdek özelliklerinin korunması
- İşlem sonrasında yüzey pürüzlülüğü artışının az olması
- Metal maskeler kullanarak yerel sertleştirmeler yapılabilmesi
- Nitrürlemeden sonra ek bir ısıl işlem gerekmemesi
- Dekarbürizasyon

Yüzey mühendisliği metotlarının hemen tüm malzeme gruplarına uygulanabilir olduğu daha önce de belirtilmişti. Bu gruplardan birisi de biyomalzeme mühendisliğinde kullanılan malzemelerdir. Biyomalzeme mühendisliği, medikal cihazların tasarımında

ve üretiminde biyomalzeme bilimi uygulamalarını ele alır. Geleneksel olarak biyomalzeme çalışmaları; biyoyumluluk, implantın ana doku ile reaksiyonu, sitotoksite ve basit yapı-özellik ilişkileri üzerine odaklanır. Biyomalzeme mühendisliğinde imalat ve işleme süreçleri temel sorun olarak ortaya çıkar. Tek bir laboratuvar örneği yapmak kolay olabilirken, binlerce benzer aleti üretmek, depolamak, steril ortamda paketlemek, iyi kalite kontrolü, kararlı özellikler ve taşıma kolaylığı gibi konular oldukça zorlayıcıdır. Medikal uygulamalar için biyomalzeme mühendisliğinde dayanıklılık, korozyon ve yüzey modifikasyonu önemli konulardır (Teoh 2004).

Biyomalzemeler özel ihtiyaçları karşılayabilmek üzere isteğe göre uyarlanabilir özelliklere sahip olmalıdırlar. Örneğin bir biyomalzeme biyoyumlu, kanser yapmayan, uzun ömürlü, korozyona karşı dirençli, düşük toksisiteli ve iyi aşınma özelliklerine sahip olmalıdır (Park 2000; Teoh 2004).

Biyomalzeme gereksinimleri genellikle dört geniş kategoride gruplandırılabilir (Teoh 2004):

1- Biyoyumluluk: Malzeme vücutta beklenmedik tepkilere neden olmamalı veya vücut düzenini bozmamalı, aksine doku ile implant arasındaki uyum iyi olmalıdır. İyileşme sürecinin başında iltihaplanma beklenir ve bazen de bu iltihaplanmanın gerekli olduğu düşünülür ancak uzun süreli iltihaplanmalar doku ölümüne veya uyuşmazlığa neden olduğu için istenmez.

2- Sterilizasyon: Malzeme sterilizasyondan geçirilebilir olmalıdır. Sterilizasyon teknikleri gama, gaz (etilen oksit (ETO)) ve buhar otoklavlamasını içerir.

3- Çalışma Özelliği: Medikal malzemenin işlevselliği, malzemenin özel bir fonksiyon için şekillendirilebilme olanağına bağlıdır. Bu nedenle malzeme, mühendislik imalat prosesleri kullanarak ekonomik şekilde şekillendirilebilir olmalıdır.

4- Üretilebilirlik: Biyoyumlu olan birçok aday malzemenin var olduğu sıklıkla ifade edilir. Ancak medikal cihazın üretimini asıl engelleyen, malzemenin üretilebilirliği olan son aşamadır. Mühendisler bu son aşamaya önemli ölçüde katkıda bulunabilirler.

Biyomalzemeler; biyolojik biyomalzemeler ve sentetik biyomalzemeler olarak sınıflandırılabilirler. Biyolojik malzemeler; yumuşak ve sert doku tipleri olarak gruplandırılabilirler. Sentetik biyomalzemeler ise; metalik, polimerik, seramik ve kompozit olarak ayrılırlar.

Demir çağı ve sanayi devriminin gelişiyle, 19. Yüzyılda çelikler kemik plakalar olarak ve çatlakları vidalamada kullanıldı. Çelik, insan vücudunda kolaylıkla korozyona uğradığı için nikel kaplı ve vanadyum çelikten yapılmış çelikler karbon çelik materyalleriyle yer değıştirdi. Ancak bu yeni malzemeler de korozyon dayanıklılığı açısından yeterli değıllerdir. Ayrıca insan vücudunda toksik özellik gösterdikleri de belirtilmiştir. Günümüzde ortopedik uygulamalarda implant malzemeleri olarak kullanılan tipik metaller şunlardır (Teoh 2004):

- 316L paslanmaz çelik
- Kobalt krom alaşımları
- Ticari saflıkta titanyum
- Titanyum alaşımları
- Ni –Ti alaşımları

Bu malzemeler aslında endüstriyel kullanımlar için geliştirilmiştir. Ancak yüksek korozyon dayanıklılığından dolayı sonradan biyomalzeme olarak çoğu implant uygulamalarında kullanılmışlardır. Fakat biyomalzeme olarak kullanıldıklarında birtakım problemler ortaya çıkmıştır. Bunlar kısaca (Teoh 2004; Vangölü 2011);

- Aşınma ve aşınma artıklarından oluşan korozyon zehirlenmesi
- Kemikle kıyaslandığında gerilim korunması ve kemik kaybını artıran çok yüksek rijitlik
- Ekstra ağırlık veren ve etrafındaki organlara aşırı gerilim sağlayan yüksek özgül ağırlık
- Korozyonlu yorulma ve kazımalı yorulmadan kaynaklanan çatlaklar
- Etraftaki dokularla biyouyumluluk eksikliği

- Metalik parçaların gevşemesiyle sonuçlanan yetersiz hücre ve doku uyumu
- Radyografik araştırmayı zorlaştıran X-ray perdelemesi

İnsan vücudunda kullanılması söz konusu olan tüm biyomalzemeler için göz önünde bulundurulacak en önemli nokta biyoyumluluktur. Çünkü biyoyumlu olmayan bir malzemenin tribolojik, korozyon ve mekanik özellikleri ne kadar iyi olursa olsun implant malzemesi olarak kullanılması mümkün değildir. Bu sebeple, malzemeye uygulanması düşünülen yüzey işlemlerinin biyoyumluluğu olumsuz yönde etkilememesi gereklidir (Yetim 2009). Metalik biyomalzemelerin biyoyumluluğu en başta vücut içerisinde (*in vivo* ortam) korozyona uğramalarıyla ilgilidir (Tas 2000).

Korozyon, metallerin kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek oksit, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudu, başta su olmak üzere, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar ve proteinler içeren, korozyon açısından oldukça saldırgan bir ortamdır. Malzemenin korozyon nedeniyle zayıflaması ve özelliklerini yitirmesinin yanı sıra, korozyon ürünleri doku ve/veya hücre içerisine girerek alerjik ve toksik reaksiyonlar, iltihaplanma, kromozom bozuklukları ve zehirlenme gibi zararlı etkiler doğurabilir (Hallab *et al.* 2005; Sargeant and Goswami 2006; Geetha *et al.* 2009). Bu yüzden biyomalzemelerin *in vivo* ortamda kullanılmadan önce serum, yapay tükürük, yapay vücut sıvısı gibi farklı sentetik çözeltiler içerisinde *in vitro* olarak test edilmesi önemlidir (Yetim 2009).

Paslanmaz çeliklere uygulanan nitrürleme işlemleri üzerine yapılan çalışmalarda en önemli parametrenin işlem sıcaklığı olduğu görülmüştür. Nitrürleme işleminin yüksek sıcaklıklarda yapılması neticesinde ostenitik paslanmaz çeliklerin yüzeyinde oluşan CrN fazının kromca fakir bölgeler oluşturarak korozyon direncini azalttığı tespit edilmiştir (Li and Bell 2004; Baranowska *et al.* 2005; Borgioli *et al.* 2005; Fossati *et al.* 2006). Ancak nitrürlemenin 400-450°C gibi düşük sıcaklıklarda yapılması halinde ise modifiye olmuş tabaka içerisinde korozyona dirençli ve sert bir fazın oluştuğu görülmüştür (De Oliviera *et al.* 2003). İlk olarak Ichii tarafından 1986'da tespit edilen ve s-fazı olarak

tanımlanan bu yapı, daha sonra bazı araştırmacılar tarafından aşırı doymuş ostenit veya genişlemiş ostenit olarak ifade edilmiştir (Hannula *et al.* 1989; Samandi *et al.* 1993; Williamson *et al.* 1994; Yetim 2009).

Bu fazın sahip olduğu kristal yapısı tartışmalara yol açmış, ilk olarak Angelini ve arkadaşları (1988) bu fazın hacim merkezli tetragonal bir yapıya sahip olduğunu belirterek ϵ' simgesi ile göstermiş, Marchev ve arkadaşları (1998) da bu fazın hacim merkezli tetragonal olarak tanımlamış, ancak m-fazı olarak isimlendirmişlerdir. Samandi ve arkadaşları aynı fazı γ_N olarak tanımlamış, Mingolo ve arkadaşları (2006) ise s-fazının triklinik kristal kafese sahip olabileceğini belirtmişlerdir (Angelini *et al.* 1988; Samandi *et al.* 1993; Marchev *et al.* 1998; Mingolo *et al.* 2006; Yetim 2009).

Nitrürlenmiş numunelerin sergiledikleri farklı korozyon davranışları özellikle modifiye tabakanın faz içeriğine ve kalınlığına bağılıdır. Modifiye tabakada s-fazının yoğun olarak bulunması ve yeterli kalınlıkta olması durumunda, işlemsiz 316L paslanmaz çeliğine göre daha iyi korozyon özellikleri görüldüğü ifade edilmektedir (Samandi *et al.* 1993; Menthe *et al.* 1995; Singh *et al.* 2002; Baranowska and Arnold 2006; Fossati *et al.* 2006; Gil *et al.* 2006; Yetim 2009; Buhagiar *et al.* 2013).

Bilimsel literatürde nitrürlenmiş 316L paslanmaz çeliğinin biyouyumluluğunu konu alan fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bordji ve arkadaşları (1996) akkor boşalma ile elde edilmiş plazma ortamında gerçekleştirilen nitrürlenme işleminin 316L paslanmaz çeliğinin biyouyumluluğunu önemli ölçüde değiştirmedeğini bildirmişlerdir (Bordji *et al.* 1996). Yapılan üç farklı çalışmada Hung ve arkadaşları, Lin ve arkadaşları ile Ou ve arkadaşları, s-fazı ağırlıklı bir yüzey tabakası elde ettikleri nitrürlenmiş 303 paslanmaz çeliğinin çok iyi anti-bakteriyel özellikler gösterdiğini ifade etmişlerdir (Lin *et al.* 2011; Ou *et al.* 2011; Hung *et al.* 2012).

Bu çalışmada metalik bir biyomalzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliği plazma nitrürlenme işlemine tabi tutularak mekanik, korozyon ve biyouyumluluk özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Numuneler %50H₂- %50N₂ gaz karışımı atmosferinde akkor

boşalma şartlarında elde edilen plazma ortamında 350°C ve 450°C sıcaklıklarda 1 ve 4 saat süre ile nitrülenmiştir. Yapılan deneyler sonrasında işlem görmüş numunelerin sertlik değerleri, yüzey pürüzlülükleri ve korozyon dayanımları işlem görmemiş numunelerle karşılaştırılmış ve yapısal özelliklerin tespit edilmesi için X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik metal mikroskobu, mikrosertlik ve yüzey pürüzlülüğü çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca numunelerin yapay tükürük ve yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon özellikleri incelenmiş, biyouyumluluk özellikleri ise in vitro olarak numunelerin yapay tükürük ve yapay vücut sıvısı içerisinde 37°C sıcaklıkta 6 haftaya kadar bekletilmesi ile meydana gelen ağırlık kaybının ölçülmesi ile tespit edilmeye çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Plazma Hali

Günümüzde kullanılan anlamı ile endüstriyel plazma, “içerisinde elektronlar, pozitif ve negatif iyonlar, atomlar, moleküller, radikaller ve fotonların bir kısmını veya tamamını barındıran yüklü, uyarılmış ve nötr parçacıklar bütününden oluşan maddenin bir hali” olarak tanımlanmaktadır (Rauscher *et al.* 2010; Bayrak 2013).

Plazma, tanımından da anlaşılacağı üzere kendine has özellikleri olan maddenin en yüksek enerji konumuna sahip olan halidir. Katı haldeki bir maddeye enerji verilerek sıvı, sıvı hale enerji verilerek gaz ve gaz hale belirli bir enerji verilerek plazma hali elde edilir. Bu dönüşümler (hal değişimleri) tersinirdir yani verilen enerjileri geri alınarak, dönüşümlerin tersine çevrilmesi de mümkündür (Karadeniz 1990; Bayrak 2007).

Katı + $E_1 \Leftrightarrow$ Sıvı (Ergime)

Sıvı + $E_2 \Leftrightarrow$ Gaz (Buharlaştırma)

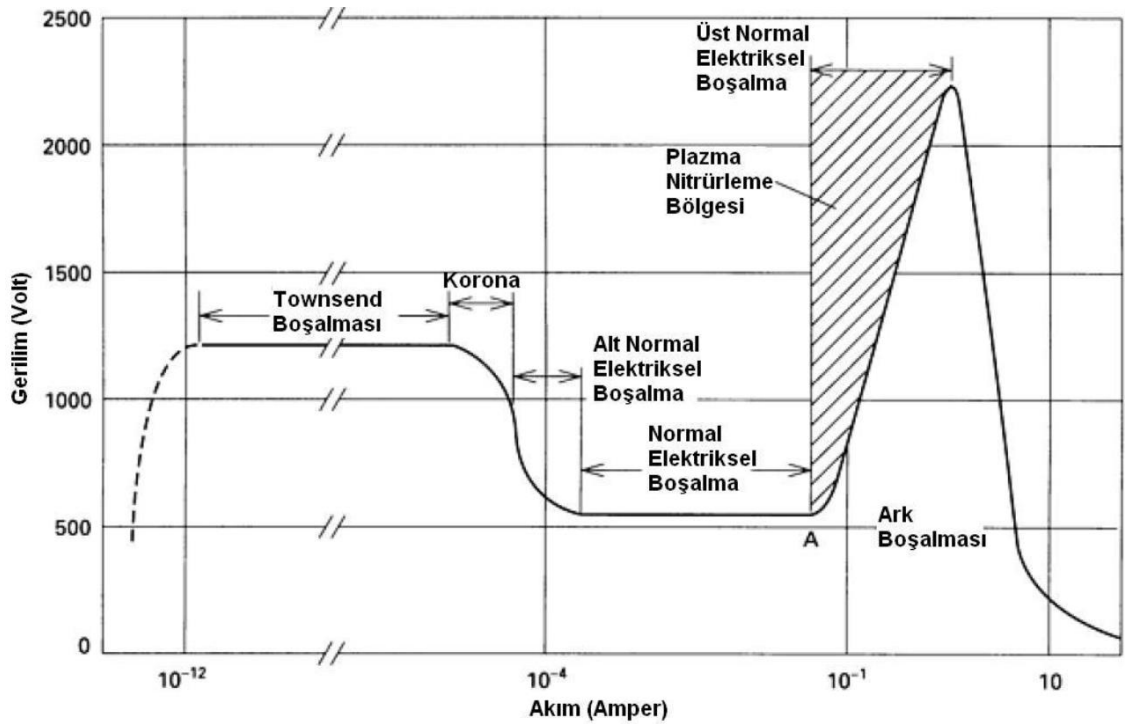
Gaz + $E_3 \Leftrightarrow$ Plazma (İyonize Etme).

2.1.1. Plazma halinin elde edilmesi

Plazma, bir gaza ısı enerjisi verilerek (termal), mekanik olarak (sıkıştırma), elektron veya lazer ışını tatbik edilerek, radyo frekansı, mikrodalga veya elektrik boşalması gibi çeşitli yollar ile elde edilebilir (Bayrak 2007; Yetim 2009).

Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanlarından birisi elektriksel boşalma mekanizması olup, bir gaz kütlesine bir elektrik boşalması aracılığı ile enerji verilmesi prensibinden yararlanır. Elektrik boşalmasının mekanizması şu şekilde açıklanabilir; Bir elektrik gerilim kaynağı gaz atmosferinde bulunan iki iletken plaka (elektrot) arasına bağlanır, belirli şartlar gerçekleştirilir ve uygulanan gerilim plakalar arasındaki

gazın delinme geriliminden büyük olur ise, bu iki plaka arasında bir elektrik boşalması olur ve bir elektrik akımı akar. Ortaya çıkan elektrik boşalma sistemleri akan akımın büyüklüğüne göre sınıflandırılır. Şekil 2.1’de çeşitli elektrik boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristikleri verilmiştir. Plazma ile nitrürleme işlemi, üst normal boşalma bölgesinde gerçekleştirilen bir prosestir (Yıldız 2005; Bayrak 2007).



Şekil 2.1. Farklı boşalma tiplerinin gerilim-akım karakteristiği (O'Brien and Goodman 1991; Bayrak 2007)

Sistem üzerinden yeterli bir potansiyel geçirildiğinde ortamdaki gazın molekül ve/veya atomları uyarılması ve iyonize olması neticesinde elektriksel boşalma denilen parıltılı olay meydana gelir. Bu yöntemin önemli bir avantajı, plazma gazının pozitif iyonlarının negatif kutba bağlanmış olan taban malzemeye doğru ivmelenerek yüksek bir kinetik enerji ile yüzeye çarpması ve ortaya çıkan enerji ile taban malzemenin ısınması dolayısıyla ek bir ısıtma tertibatına gerek kalmamasıdır (Edenhofer 1974a).

2.2. Plazma Nitrürleme

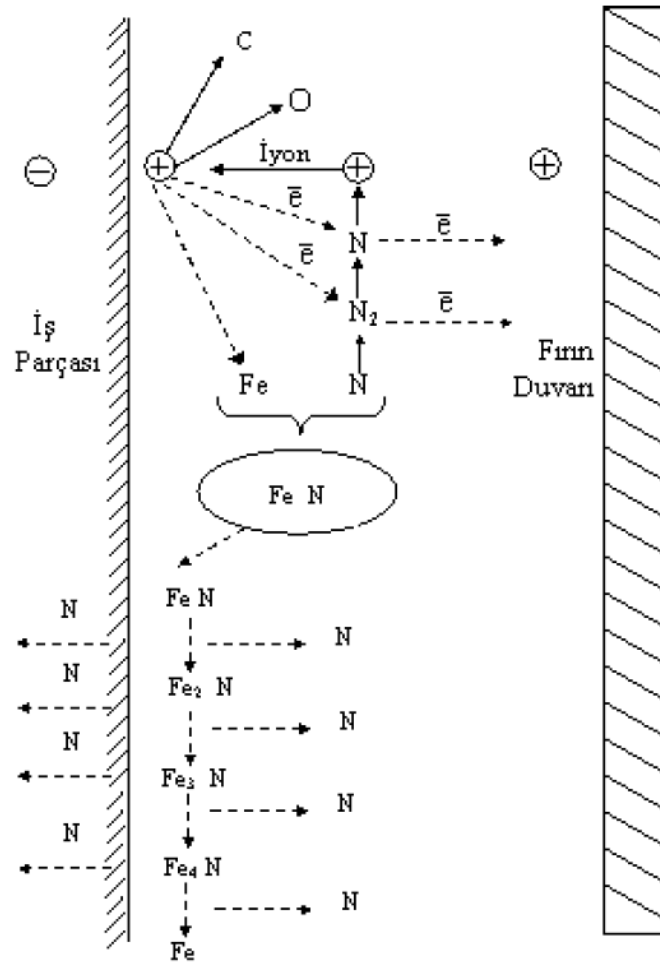
Nitrürleme, belirli bir sıcaklık altında malzeme yüzeyine ve yüzey altı bölgesine azot difüzyonunun sağlandığı bir termokimyasal yüzey sertleştirme işlemidir. Elde edilen yüzey sertliği ve sertleşme derinliği öncelikle işlem zamanına, işlem sıcaklığına, kullanılan gaz karışımına ve nitrürlenmiş malzemenin alaşım içeriğine bağlıdır. Çeliklerin nitrülenmesinde azot, demir içinde yayılarak işlem sıcaklığına da bağlı olmak üzere ana matris içerisindeki ara yer boşluklarına yerleşir ve/veya Al, Cr, Fe gibi elementler ile nitrür bileşikleri oluşturur. Malzemeye sertlik kazandıran mekanizmalar yapıya ince bir şekilde dağılan nitrürler ve azot atomlarının ara yerlere yerleşmesi neticesinde matriste oluşan artık gerilmelerin dislokasyon hareketlerini engellemesidir. Nitrürleme işlemi tuz banyosu, gaz ve toz gibi farklı yöntemler kullanılarak yapılabilir (Edenhofer 1974b; Yıldız 2005).

Plazma ile nitrürleme yöntemi, diğer nitrürleme türlerinden temel mantık olarak farklı olmayıp, malzeme yüzeyine elektriksel boşalma (glow discharge) şartlarında iyonize edilmiş azotu yaymak için aktif ve reaktif plazma hali kullanılmasıdır. Plazma ile nitrürleme işlemi N_2 veya NH_3 gazları kullanılarak ve genellikle ortama H_2 , Ar gibi yardımcı gazlar da gönderilerek 350-590°C (çelikler için) sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Yüzeyi sertleştirilecek malzemenin Cr, Al, V, Mo ve Ti gibi nitrür yapıcı alaşım elementlerini içermesi yüzey sertliğini daha da artıracaktır (Yıldız 2005; Yetim 2009).

2.2.1. Plazma nitrürleme mekanizması ve oluşan içyapılar

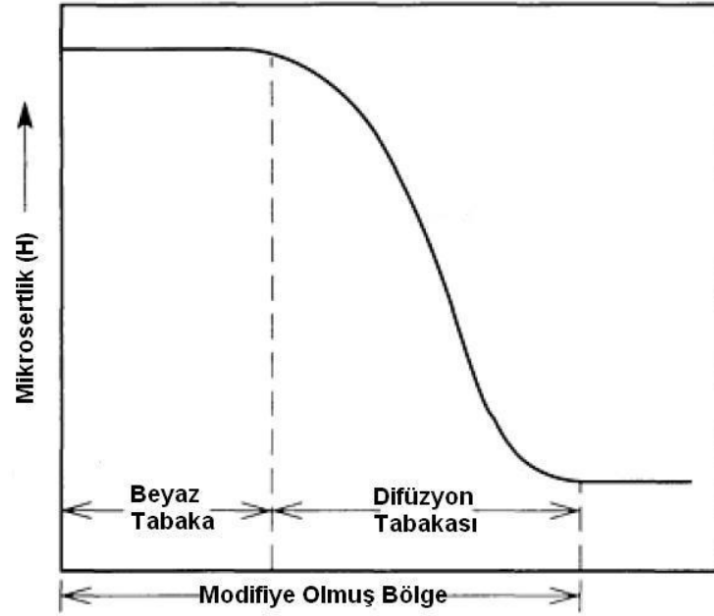
Elektriksel boşalma şartlarında plazmanın oluşması ile azot gazı iyonize olur. Azot iyonları elektrostatik alana doğru ivmelenerek negatif uca (katoda) bağlı iş parçasını bombardımana uğratar. Yüzeye çarpan iyonlar ve/veya elektronlar, yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak iş parçasının yüzeyindeki alaşım elemanlarını, metalik olmayan element atomlarını (karbon, oksijen, azot) ve elektronları yüzeyden uzaklaştıran bir buharlaşmaya yol açar. Bu olaya "saçılma" adı verilir. Yüzeye çarpan azot iyonların

ancak çok az bir kısmı iş parçasına doğrudan yayınırken büyük bir kısmı saçılma olayının meydana gelmesini sağlar. Saçılan metal iyonları ile yüksek enerjili azot iyonları, yüzey yakınılarında metal nitrürleri oluşturacak şekilde birleşerek metal yüzeyinde birikir (yoğunlaşma). Bu nitrürler kararsız ise, sıcak metal yüzeyinde kararlı diğer nitrürlere dönüşür. Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları ya metalin içine doğru yayınır ya da plazmaya geri döner (kimyasal absorpsiyon). Saçılma ve yoğunlaşma işlemleri büyük ölçüde kullanılan gazlara bağlı olmakla birlikte, basınç ve gerilim gibi diğer parametrelerin değişiminden de etkilenir (Edenhofer 1974a; Yıldız 2005; Bayrak 2007; Yetim 2009). Şekil 2.2’de demir esaslı malzemelerde plazma nitrüleme işleminin meydana gelme mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.2. Demir esaslı malzemelerde plazma ile nitrüleme işleminin mekanizması (Edenhofer 1974a; Yıldız 2005)

Nitrürlenmiş malzemelerde, sıcaklık, zaman, gaz karışım oranı ve gerilim gibi parametrelere bağlı bir difüzyon tabakası oluşur. Beyaz tabaka olarak adlandırılan bir diğer tabaka ise her zaman olmamakla birlikte oluşabilir. Difüzyon bölgesi ve varsa beyaz tabaka birlikte modifiye olmuş bölgeyi ifade eder. Şekil 2.3'te modifiye olmuş bölge ile mikrosertlik arasındaki ilişki verilmiştir (O'Brien and Goodman 1991).



Şekil 2.3. Modifiye olmuş bölgede mikrosertlik değişimi (O'Brien and Goodman 1991; Bayrak 2007)

Beyaz tabaka, nitrürlenmiş malzemenin en dış kısmında işlem esnasında gerçekleşen yoğunlaşma nedeniyle oluşan ve kimyasal dağlama işleminden etkilenmeyen, ince nitrürler içeren bir tabakadır. Bu tabakaya, kimyasal dağlama işleminden etkilenmediğinden beyaz tabaka denilmektedir. Beyaz tabaka genellikle farklı fazların karışımından oluşmaktadır. En çok görülen alaşım elementlerinin (Al, Cr, Mo, V, W, Ti, Cb) nitrür bileşikleri bu fazlardan biri veya birkaçı olabilir. Bu fazların varlığı sertlik ve mukavemeti artırır. Bu bölge genellikle sürtünmeye ve yorulmaya karşı çok yüksek dayanıklılığa sahiptir. Yapılan çalışmalarda demir esaslı malzemelerde bu tabakanın düşük sıcaklıklarda (400°C'den az) oluşmadığı ve sıcaklıkla doğru orantılı olarak kalınlığının arttığı gözlenmiştir (Bayrak 2007). Beyaz tabaka içerisinde farklı kafes

yapılarında nitrür fazlarının bulunması durumunda tabakanın gevrekliği artar. Ayrıca tabaka kalınlığının artması da gevrekleşmeyi artırmaktadır. Bu nedenle optimum özellikler, tek fazlı ve düşük kalınlıklı beyaz tabakada elde edilir (Yetim 2009; Yıldız 2009).

Beyaz tabakanın altında bir difüzyon bölgesi oluşur. Difüzyon tabakası oluşumu da zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olup, sıcaklık ve zamanın artışına bağlı olarak tabaka kalınlığı da artmaktadır. Bu bölge yüzeyden çekirdek malzemeye bir geçiş sağlar. Difüzyon bölgesi malzeme cinsine ve işlemlerine bağlı olarak birkaç yüz mikron metre kalınlığa sahip olabilir. Alaşım elementlerinin ince dağılmış nitürleri de genellikle bu tabaka içerisinde yer alır (Edenhofer 1974b; Yıldız 2005; Yetim 2009).

2.3. Biyomalzemeler

Birçok farklı tanımı olsa da genel olarak “biyomalzemeler” insan vücudunda yitirilmiş bir fonksiyonu veya vücudun bir parçasına ait görevi tamamen veya kısmen üstlenen ve kullanım süreleri boyunca vücut ortamıyla temas halinde kalan cihazların (diş, ortopedik protezler, plaka ve sabitleyiciler gibi) üretiminde kullanılabilen malzemelerdir (Bayrak 2007).

Bu genel tanımdan yola çıkarak, kullanım yerlerine göre biyomalzemelerden bir veya birçok özelliği optimum düzeyde taşıması beklenmektedir. Biyomalzemelerin sahip olması istenen başlıca fiziksel ve kimyasal özellikler şu şekilde sıralanabilir (Park 1984);

- Biyoyumluluk (canlı ve cansız dokular arasındaki uyum ilişkisi)
- Alerjik, toksik ve kanserojenik olmamaları
- Yeterli mekanik dayanıma sahip olmaları
- Uygun yorulma ömrü
- Uygun ağırlık ve yoğunluk
- Kimyasal açıdan inert ve stabil olmaları

- Vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri
- Korozyona uğramamaları
- Mekanik olarak aşınmamaları
- Zehirli ürünler salgılamamaları
- Geniş ölçekli fabrikasyon
- Ekonomiklik

Biyomalzeme olarak kullanılan başlıca malzeme grupları şunlardır;

- Metaller
- Seramikler
- Polimerler
- Kompozitler
- Dokulardan elde edilen kolajen benzeri malzemeler.

Bu malzemeler arasında polimerler, esnektir ve kolay üretilebilir ancak mekanik dayanımları fazla değildir ve zamanla deforme olabilirler. Seramikler, biyouyumluluğu yüksek ve kimyasal tepkimelere girmeyen malzemelerdir ancak gevrektiler ve imal edilmeleri zordur. Kompozitler mukavemetli olma ve ihtiyaca uygun olarak üretilebilme özelliklerine sahip olmalarına karşın üretim teknikleri karmaşıktır. Metaller ise yüksek mukavemetli, dayanıklı ve sünektir ancak vücut içerisinde korozyona uğrama ihtimalleri vardır (Park 2000; Bayrak 2007).

2.3.1. Metalik biyomalzemeler

Eklem iltihapları (artrit) ve fiziksel yaralanmalar gibi nedenlerden dolayı ihtiyaç duyulan ortopedik protezler genellikle kalça ve diz protezleri olup, bu protezlerin üretiminde kullanılacak malzemelerin, protezlerin karşılaştıkları yüksek gerilmelere dayanıklı olmaları zorunludur. Bu sebeple kalça ve diz gibi yük taşıyan protezlerin imalatı için metalik biyomalzemeler tercih edilir. Öte taraftan bu malzemeler, özellikle

yorulma dayanımları yüksek olduğundan tercih sebebidir (Breme and Biehl 1998; Bayrak 2007).

İnsan vücudunda, kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, vityum çeliğidir. Ancak vityum çeliğinden yapılan protezlerin korozyona uğradıkları ve başta iltihaplanma olmak üzere çok ciddi tehlikeler ortaya çıkardığı gözlemlenmiştir. İlerleyen teknoloji sayesinde farklı metalik biyomalzemeler geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir. (Pasinli 2004; Yetim 2009). Metalik ortopedik implantların imalatında kullanılan başlıca metaller şunlardır;

- Paslanmaz çelik (316L)
- Saf ve alaşımlı titanyum (Ti, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb vb.)
- Kobalt esaslı alaşımlar (CoCrMo, CoCrNi vb.)
- Ni-Ti alaşımları
- Ayrıca altın, platin ve gümüş de metalik biyomalzemeler olarak kullanılırlar

2.3.2. 316L paslanmaz çelik

Bu metaller içerisinde 316L, diğerlerine nazaran daha uygun olan fiyatı, üretilebilme ve işlenebilme kolaylıkları ile ayrı bir yere sahiptir. Çeşitli çelik türlerinin korozyon direnci, çeliğin içeriğindeki krom miktarının artışı ile artar. Korozyona dirençli çelikler yapının %12'den fazla krom ihtiva etmesine bağlıdır. Bu da çeliğin yüzeyinde ince, kimyasal olarak kararlı ve pasif bir oksit filmin oluşumunun sonucudur. Oksit film, oksijenin varlığı ile kendini şekillendirir ve onarır. %12'den fazla krom içeren çelikler paslanmaz çelik olarak bilinir. Paslanmaz çeliğin kendisi genelde korozyona uğramamasına rağmen tuzlu ve klorlu ortamlarda çukurcuk korozyonu meydana gelir. Çukurcuk korozyonu, iç korozyonun anormal biçimde ilerlemesinden meydana gelir ve metal yüzeyinde derin çukurların oluşmasına neden olur. Çukurcuk korozyonu klorür iyonları çözülmüş oksijen ile reaksiyona girerse daha da hızlanır (Teoh 2004; Gil *et al.* 2006).

Krom dışında nikel ve molibden de paslanmaz çeliklere eklenir. Karbon, silikon, mangan ve azot vb. de eklenen diğer elementlerdir. Nikel ve molibden çeliğin korozyon direncini artırır. Diğer taraftan karbon paslanmaz çelikteki paslanma direncine zarar verir. Çünkü sıcak şekil verme ve yüksek sıcaklıkta yapılan ısıl işlemler gibi üretim aşamalarında karbon, matris içindeki krom ile tepkimeye girerek homojen olmayan mikro yapılar olan krom karbürlerin oluşmasına ve matris içinde krom içeriğinin azalmasına neden olur (Teoh 2004).

Çelik kristalografik yapısına göre üç kategoride sınıflandırılabilir. Ferritik (hacim merkezli kübik), martenzitik (tetragonal) ve ostenitik (yüzey merkezli kübik). Sadece ostenitik tür manyetik değildir. Ostenitik paslanmaz çelik ferritik ve martenzitik çeliklere göre korozyon direnci, dayanıklılık ve işlevsellik açısından daha üstündür. Nikel demirin ostenitik halini sağlayan ana alaşım elementidir. Birçok ostenitik paslanmaz çelik çeşidi olup bunların çoğu 302 (18Cr-8Ni) paslanmaz çelik cinsinden türemiştir. 1930'larda paslanmaz çelik, temel implant malzemesiydi. Cerrahi implantlar bakımından en az %8 nikel içeren ostenitik paslanmaz çelikler kullanılır ve en önemlilerinden biri 316L'dir. 316L paslanmaz çelik 17Cr, 8Ni, 2Mo ve krom tükenmesini engellemek için çok düşük karbon ihtiva eder, bu yüzden sununa 'L' eklenir. 316L cinsi molibdeni artırarak ve karbonu düşürerek korozyon direncini arttırmıştır. 316L, koroner arter stenti gibi implatların yapımında başarılı bir biyomalzeme olarak yıllardır kullanılmaktadır. 20 yıllık kullanımdan sonra bile hastalardan hiçbir korozyon kanıtı göstermeyen 316L kırık plaklarının çıkarıldığı durumlar vardır. 316L paslanmaz çelik fiyatının diğer biyomalzeme fiyatlarının onda biri ile beşte biri kadar olması ve işlenebilirliğinin yüksek olması, metalik biyomalzeme olarak kullanılmasının büyük ölçüde sebebidir (Teoh 2004; Gil *et al.* 2006). Çizelge 2.1'de ilgili ASTM standartına göre 316L paslanmaz çeliğin içinde bulunan elementler ve miktarları, Çizelge 2.2'de ise 316L paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri verilmiştir (ASTM 2004; Vangölü 2004).

Çizelge 2.1. 316L paslanmaz çeliğin bileşimi (ASTM 2004; Vangölü 2004)

Element	Miktar (% Ağ.)
Karbon	0,03 maks.
Mangan	2,00 maks.
Fosfor	0,03 maks.
Sülfür	0,03 maks.
Krom	17,00-20,00
Nikel	12,00-14,00
Molibden	2,00-4,00
Demir	Kalan

Çizelge 2.2. 316L paslanmaz çeliğinin mekanik özellikleri (ASTM 2004; Vangölü 2004)

Durum	Çekme	Akma Dayanımı	Uzama	Rockwell
	Dayanımı, min.	(%0,2) min.	(%)	Sertliği
	(MPa)	(MPa)		(HRB)
Tavlanmış	485	172	40	95
Soğuk işlenmiş	860	690	12	-

2.4. Korozyon

Korozyon, özellikle metalik malzemelerin saldırgan ortamlarda kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerini yitirmesine sebep olan ve otomotiv, gıda, denizcilik ve biyomedikal gibi pek çok alanda görülen bir hasar biçimidir. Korozyonun hem zarar verdiği parçaların yenilenmesi hem de korunmak için alınması gereken önlemleri kapsayan bir ekonomik boyutu ve korozyona uğramış parçaların beklenmedik bir biçimde kırılmalarının insan hayatı ve sağlığını tehlikeye atması yönünden bir güvenlik boyutu vardır (Bard *et al.* 2003; Schweitzer 2009; Bayrak 2013).

Korozyon, pek çok farklı çeşidi olmasına rağmen Çizelge 2.3'te ayrıntıları verilen “genel korozyon” ve “yerel korozyon” olmak üzere iki temel gruba toplanabilir (Perez 2004; Bayrak 2013).

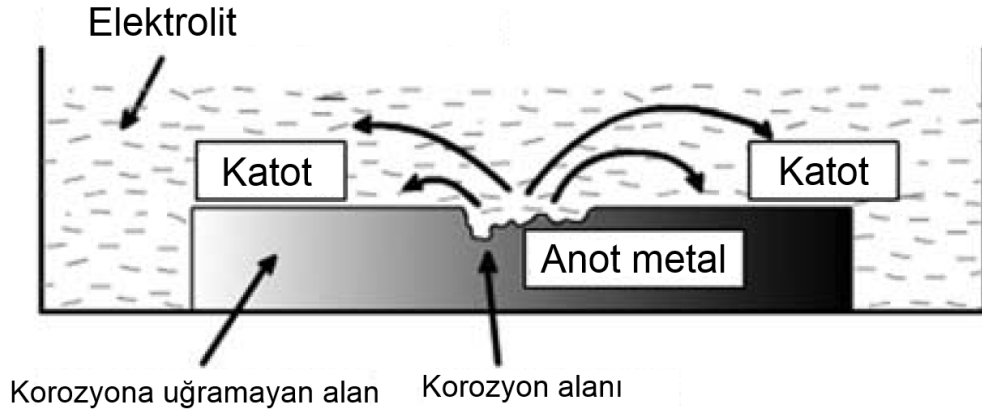
Çizelge 2.3. Korozyon türleri (Perez 2004; Bayrak 2013)

Genel Korozyon Türleri	Yerel Korozyon Türleri
• Atmosferik korozyon	• Taneler arası korozyon
• Galvanik korozyon	• Aralık korozyonu
• Yüksek sıcaklık korozyonu	• Filiform korozyonu
• Sıvı-metal korozyonu	• Çukurcuk korozyonu
• Eriyik-tuz korozyonu	• Seçimli korozyon
• Biyolojik korozyon	
• Kaçak akım korozyonu	

Bunların dışında, başka bazı özel korozyon çeşitleri ve kazımalı yorulma, korozyonlu yorulma, gerilme-korozyon çatlakları ve kavitasyon gibi korozyon ile bir başka mekanik etkinin birlikte görüldü haller de vardır (Davis 2000; Bayrak 2013).

2.4.1. Korozyon mekanizması

Korozyonun gerçekleşmesi için “korozyon hücresi” ismi verilen yapının oluşması şarttır. Bir korozyon hücresi dört temel elemana sahiptir. Bunlar; anot, katot, elektrolit ve metalik yoldur. Şekil 2.4'te bu elemanların ilişkisi gösterilmiştir (Ahmad 2006).



Şekil 2.4. Korozyon hücresi ve elemanları (Ahmad 2006)

Anot: Bir elektrolitik hücredeki birbirinden farklı iki metal elektrottan birisi olup, elektronlar aynı zamanda daha aktif elektrot olan anottan salınır. Elektronlar elektrolit içerisinde çözünür olmadığından sadece anot ile katot arasındaki katı yol üzerinden hareket edebilir.

Katot: Elektrolitik hücredeki diğer elektrottur ve indirgenme burada gerçekleşir. Yani elektronların harcandığı elektrot katottur.

Elektrolit: Elektrik iletkeni olan çözeltilerdir. Pozitif elektrik anottan katoda çözeltiler üzerinden katyonlar (pozitif iyonlar) vasıtasıyla geçer.

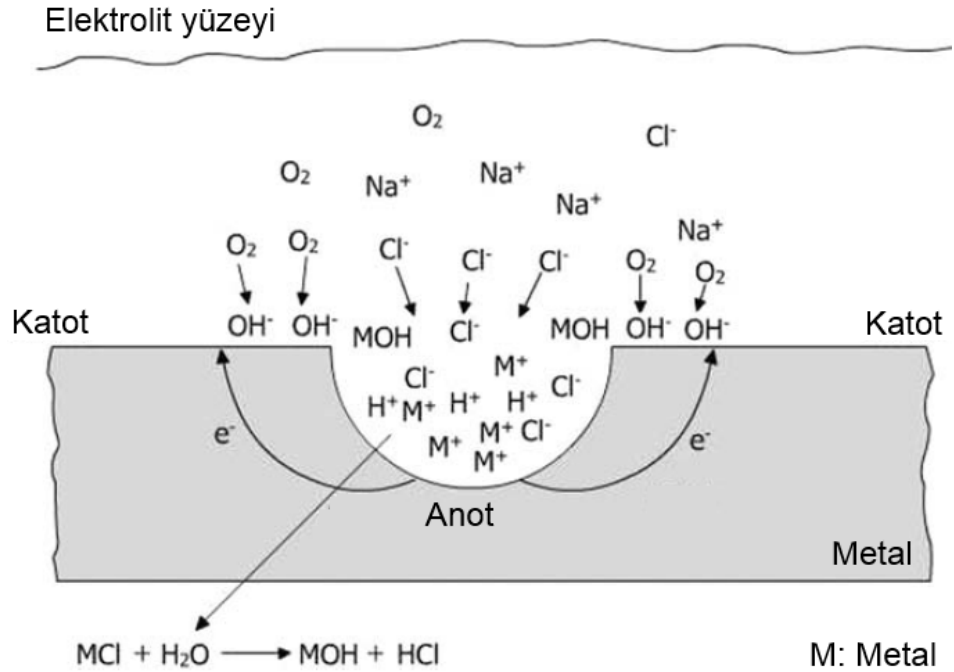
Metalik Yol: İki elektrot bir metalik iletken ile birbirine bağlı olmalıdır. Metalik iletkende “geleneksel” akım artıdan eksiye doğru akar. Aslında bu, elektronların negatiften pozitive akmasıdır. Metaller, elektron hareketine imkân sağlayan bir yol görevi görür.

Anot, korozyon neticesinde metalin kaybedildiği bölge olup, gerçekleşen reaksiyonlar oksidasyon reaksiyonlarıdır. Metal iyonlarının çözünme, hidratasyon veya kompleks oluşturmak suretiyle çözeltilerine geçişini temsil eder. Katotta ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşir. Anodik reaksiyonlar neticesinde anottan salınan elektronlar

katot yüzeyinde harcanır. Anodik reaksiyondan farklı olarak, valans halinde azalma söz konusudur (Ahmad 2006).

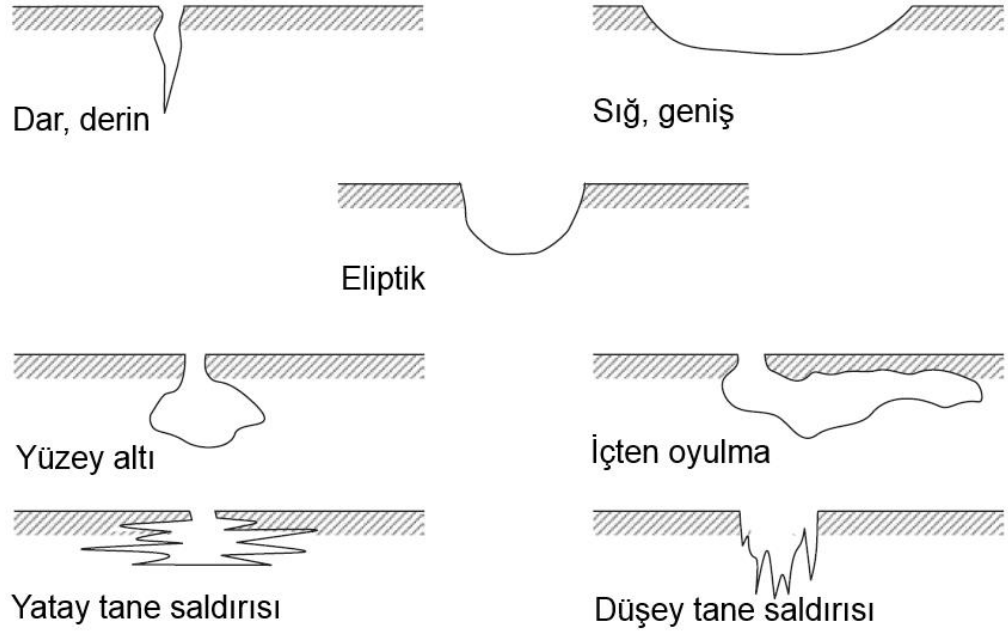
2.4.2. Çukurcuk korozyonu

Başta paslanmaz çelikler olmak üzere alüminyum, titanyum veya magnezyum gibi yüzeyinde pasif bir oksit filmi barındıran metallerin uğramaya yatkın olduğu bir korozyon türüdür. Metal yüzeyinde pasif filmin yetersiz olduğu veya zarar gördüğü küçük bölgeler seçimli olarak korozyona uğrar ve malzemenin geneli korozyondan etkilenmeden kalırken bu bölgelerde çukurcuklar meydana gelir. Tüm yapıya oranla çok küçük olan bir malzeme miktarı kaybına karşın hasar doğurması yönünden tehlikeli kabul edilen bir korozyon türüdür. Genellikle, klor iyonlarının (Cl^-) yoğun olduğu ortamlarda görülür. Şekil 2.5'te klorlu bir çözeltide meydana gelen çukurcuk korozyonu oluşumunun şematik gösterimi verilmiştir (Ahmad 2006).



Şekil 2.5. Klorlü çözeltideki aktif korozyon çukurcuğu (Ahmad 2006)

Çukurcuk korozyonu nedeniyle oluşan boşlukların şekilleri farklı olabilir. Şekil 2.6'da bu şekillere bazı örnekler verilmiştir. Çeliklerde görülen çukurcuk tipleri genellikle tabak formunda, konik veya yarı daire şeklindedir (Roberge 2008).



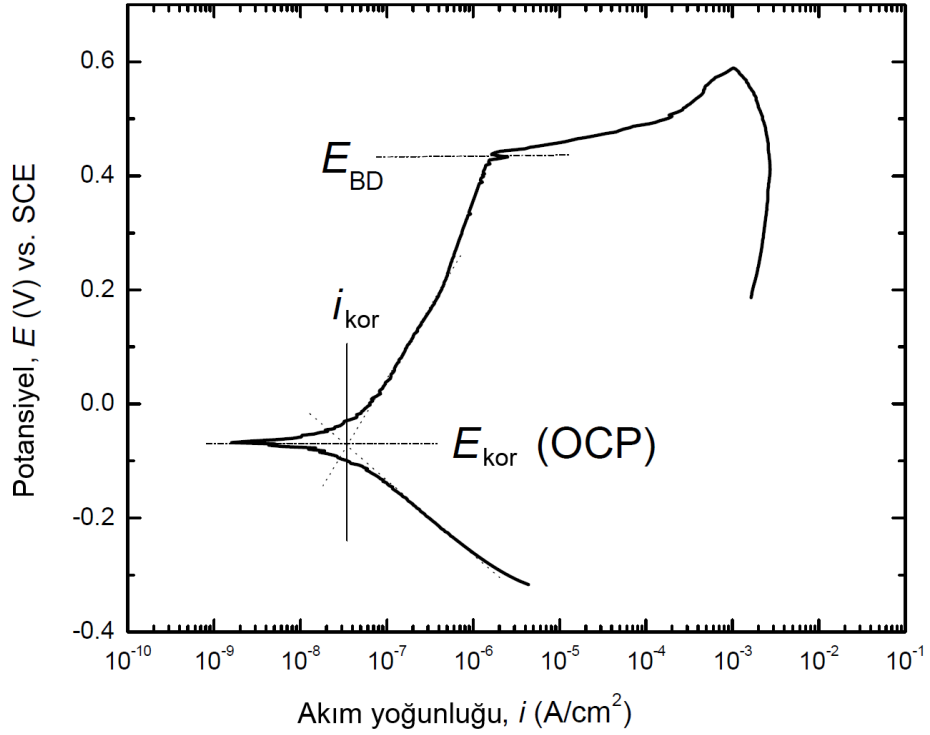
Şekil 2.6. Çukurcuk korozyonunda görülen boşluk tipleri (Roberge 2008)

Çukurcuk korozyonunun başlamasına ve ilerlemesine etki eden faktörlerden bazıları şunlardır (Roberge 2008);

- Koruyucu oksit filminde kimyasal veya mekanik bir bölgesel hasar olması.
- Asitlik, çözülmüş oksijen azlığı, yüksek klor oranı gibi pasif filmin kırılmasına neden olabilecek çözelti kimyası ile ilgili etkenler.
- Koruyucu bir kaplamanın bölgesel olarak hasar görmesi veya iyi yapılmamış olması.
- Metal yapısında bulunan metal dışı inklüzyonlar gibi süreksizlikler.

Bu faktörler arasındaki karmaşık etkileşimler uygulamada çukurcuk korozyonunun ne şekilde başlayıp gelişeceğinde büyük farklara neden olabilirler (Roberge 2008).

Bir metalin korozyon özelliklerinin belirlenebilmesi için genellikle potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilir. Bu test neticesinde elde edilen grafik, çukurcuk potansiyeli de dâhil olmak üzere pek çok bilgi sunar. Şekil 2.7’de örnek bir polarizasyon eğrisi verilmiştir (Duanjie 2010).



Şekil 2.7. Örnek bir polarizasyon eğrisi (Duanjie 2010)

Burada i_{kor} değeri malzemenin korozyon akım yoğunluğunu ifade eder ve korozyon oranının bir göstergesidir. E_{kor} ise malzemenin anodik ve katodik reaksiyonlarının dengede olduğu noktayı gösteren korozyon potansiyeli olup ideal sistemlerde aynı zamanda açık devre potansiyeline (OCP) eşittir. E_{BD} potansiyeli ise özellikle pasifleşebilen malzemelerde bu pasif filmin kırıldığı noktayı (breakdown) göstermekte olup, ne kadar yüksek olursa malzemenin çukurcuk korozyonu direncinin o kadar iyi olduğunu anlamına gelir (Duanjie 2010).

2.5. Biyouyumluluk

Biyoyumluluk, en genel tanımıyla suni bir implantın özel bir uygulama için kendisini çevreleyen doku ve bir bütün olarak vücutla uygun bir etkileşim içerisinde işlev görebilme yeteneği olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle, insan vücudunun yerleştirilen yabancı bir cismi ne kadar kabul edileceği veya bu cismin vücuda bir zararı olup olmadığının bir ölçüsüdür (Freitas 1999; Vangölu 2011; Bayrak 2013).

Biyoyumluluk, bir malzemede yüzey uyumu olduğu kadar yapısal uyumu da olmasını gerektirir. Yüzey uyumluluğu, malzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olması iken, yapısal uyumluluk, malzemenin kas ve kemik gibi vücut dokularının mekanik davranışlarına gösterdiği uyum olarak tanımlanmaktadır. Bu uyum, biyofonksiyonelliğin de ölçütüdür (Vangölu 2011).

Biyoyumluluk tanımı, malzemenin vücutla hiçbir tepkime vermemesi şeklinde sınırlandırılmamalıdır. Vücut içerisine yerleştirilmiş bir cihaz, hiçbir tepkime vermemişse de, vücutla tamamıyla birleşmiş olarak kabul edilemez. Biyoyumluluğun var olduğunu söyleyebilmek için doku yerleştirilen implant ile mümkün olan en uygun yolla etkileşime girmelidir. Benzer şekilde biyoyumlu malzeme tanımlaması da tepki vermeyen malzemeler ile sınırlandırılır ise, biyo-çözünebilir dikişler ve ilaç sistemleri veya nakledilen dokular biyoyumlu olarak nitelendirilemez (Vangölu 2011; Bayrak 2013). Metallerin ortak biyoyumluluk özelliği ise, bu malzemelerin yüzeyinde her zaman var olan ve hasar görmesi halinde kendini yenileyebilen pasif oksit filmidir. Bu film, çevresine karşı soy bir karakter sergiler (Breme and Biehl 1998; Bayrak 2007).

Vücutun biyomalzemelere olan tepkisi vücudun kimyasal dengesinden, malzemenin ve cerrahi prosedürden etkilenen farklı mekanizmalar söz konusu olduğundan büyük farklılıklar gösterebilir. Günümüzde, yapay olan hiçbir malzemenin vücutta bozulmaksızın kalamayacağı ve farklı konukların (farklı şahıslar veya aynı vücuttaki farklı dokular) aynı malzemeye farklı tepkiler verdiği bilinmektedir ve bu tepkilere

sebepler olan faktörlerin zamana bağlı olduğu da dikkate alınmalıdır (Black and Hastings 1998; Vangölü 2004; Bayrak 2013).

2.5.1. Biyouyumluluk testleri

Bir malzemenin biyouyumluluk halini tespit etmekte kullanılan testlerinin hangileri olduğu ve uygulama esasları ISO 10993 standardında belirtilmiştir. Bu standardın aynı genel numaralı farklı parçalarında her bir test ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Testler ve standart bölümleri Çizelge 2.4’te verilmiştir (Bayrak 2013).

Çizelge 2.4. Biyouyumluluk testi standartları

Biyoyumluluk Testi	İlgili Standart Bölümü
Sitotoksisite	ISO 10993-5
Duyarlılık	ISO 10993-10
İritasyon veya derialtı reaksiyon	ISO 10993-10
Subakut/Subkronik toksisite	ISO 10993-11
Genotoksisite	ISO 10993-3
İmplantasyon	ISO 10993-6
Akut sistemik toksisite	ISO 10993-11
Hemokompatibilite	ISO 10993-4
Kronik toksisite	ISO 10993-11
Karsinojenisite	ISO 10993-3

Bu testlerden hangilerinin hangi medikal cihazlara temas vücutla olan temas şekil ve sürelerine göre uygulanacağı ISO 10993 standardının birinci bölümünde açıklanmıştır. Bu bölümde cihazlar temas şekillerine göre üç gruba ayrılmıştır. Hangi medikal cihazlara hangi testlerin uygulanacağını gösteren tablo Çizelge 2.5’te verilmiştir (ISO 2009; Bayrak 2013).

Çizelge 2.5. Biyouyumluluk test gereksinimleri (ISO 2009; Bayrak 2013)

Medikal cihaz kategorizasyonu			Biyolojik etki							
Vücut temasının şekli		Temas Süresi A-Kısa (≤ 24sa) B-Uzun (24sa – 30 gün) C-Kalıcı (>30 gün)	Sitotoksosite	Duyarlılık	İritasyon veya derialtı reaksiyon	Sistemik toksisite (akut)	Subkronik toksisite (subakut toksisite)	Genotoksosite	İmplantasyon	Hemokompatibilite
Kategori	Temas									
Yüzey cihazı		A	•	•	•					
		B	•	•	•					
		C	•	•	•					
	Mukoza	A	•	•	•					
		B	•	•	•					
		C	•	•	•		•	•		
	Yaralı yüzey	A	•	•	•					
		B	•	•	•					
		C	•	•	•		•	•		
Dış iletişim cihazı	Kan yolu, endirekt	A	•	•	•	•				•
		B	•	•	•	•				•
		C	•	•	•	•	•	•		•
	Doku/ Kemik/ Dentin	A	•	•	•					
		B	•	•	•	•	•	•	•	
		C	•	•	•	•	•	•	•	
	Dolaşan Kan	A	•	•	•	•				•
		B	•	•	•	•	•	•	•	•
		C	•	•	•	•	•	•	•	•
İmplant	Doku/Kemik	A	•	•	•					
		B	•	•	•	•	•	•	•	
		C	•	•	•	•	•	•	•	
	Kan	A	•	•	•	•	•	•	•	•
		B	•	•	•	•	•	•	•	•
		C	•	•	•	•	•	•	•	•

Biyouyumluluk testleri, malzemenin biyolojik performansını önceden belirlemek için yapılırlar ve bu testler *in vitro* ve *in vivo* testler olmak üzere iki gruba ayrılır. ISO 10993 standardında belirtilen testlerin bir kısmı *in vitro* ve bir kısmı da *in vivo* testlerdir.

In vitro testler, laboratuvar ortamında yani organizma dışında test tüplerinde, hücre kültür kaplarında yapılan testlerdir. *In vitro* testlerde amaç, malzemelerin neden olabileceği reaksiyonların test ortamında gözlemlenmesidir. Bu testlerde biyolojik

sistem olarak, bakteriler veya bazı enzim türleri, memeli hücreleri, organeller veya dokular kullanılmaktadır (Uzun 2009). Ayrıca *in vitro* testleri, MTT ve LDH gibi sitotoksiteyi değerlendirenler, metabolik veya diğer hücre fonksiyonunu değerlendirenler, biyokimyasal analizler ve hücre genetik materyali üzerindeki etkiyi değerlendirenler (mutajenezis veya genotoksite testleri) olarak alt gruplara ayırmak mümkündür (Terzi ve Kansu 2010).

In vivo testler ise; fare, tavşan, koyun, keçi gibi deney hayvanlarının üzerinde yapılan testleri kapsamaktadır. *In vivo* testlerin ileri bir aşaması da gönüllü insanlar üzerinde yapılan klinik deneme çalışmalarıdır. Klinik deneme testlerinin yapılabilme şartı, malzemelerin *in vitro* testlerden geçip olumlu sonuçlar elde edilmiş olmasıdır. Bu tanımlamalardan yola çıkarak biyolojik testleri üç genel kategoriye ayırmak mümkündür (Uzun 2009);

- Birincil testler (Öncül veya Başlangıç testleri)
- İkincil (Sekonder testler)
- Kullanım testleri

Birincil testler, *in vitro* testler, ikincil ve kullanım testleri ise *in vivo* testler kapsamına girmektedir. Birincil testler malzemenin muhtemel toksik karakterini belirlemek amacıyla yapılır. Birincil testler kapsamında olan *in vitro* sitotoksite testlerinde, malzemenin temasta olduğu hücre kültürünü üzerindeki, hücre büyüme oranı, hücre çoğalması veya azalması (ölümü) ve hücrenin yapısal özellikleri (enzim durumu) incelenerek malzemenin biyouyumluluğu değerlendirilir (Uzun 2009; Terzi ve Kansu 2010).

In vivo testler, hayvanlar üzerinde gerçekleştirilen ikincil (sekonder) testler ile kullanım testlerini (insanlar üzerinde yapılan klinik denemeler) kapsamaktadır. *In vivo* testler *in vitro* testlere göre daha kapsamlı olması ve malzemenin biyolojik olarak değerlendirilmesinde gerçeğe daha yakın sonuçlar vermesi nedeniyle daha güvenilirdir. Ancak, *in vivo* testlerin uygulama sürelerinin uzun olması, maliyetli olmaları, tekrar

edilebilirliğinin kısıtlı olması, etik ilkelere ve hayvan haklarına uygun olmaları gerekliliği yanı sıra hayvan türlerinde alınan sonuçların insanlarda elde edilememesi ihtimali gibi sorunlar *in vivo* testlerin dezavantajlarıdır (Uzun 2009).

Birincil (*in vitro*) testler malzemenin biyoyumluluğu hakkında kesin sonuçlar vermez ancak elde edilen sonuçlar ikincil ve kullanım testlerinin yapıp yapılmamasına karar vermekte kullanılarak zaman ve maliyet tasarrufu sağlar (Terzi ve Kansu 2010). Malzemenin biyoyumluluk durumuna tek bir *in vitro* veya *in vivo* testle karar verilemez. Bu nedenle biyoyumluluğu incelenen malzeme gerek *in vitro* ve gerekse *in vivo* olarak birçok test yöntemi ile değerlendirilmelidir. Malzeme başlangıç testlerini geçtikten sonra sırasıyla ikincil ve kullanım testlerine tabi tutulmalıdır (Hanks *et al.* 1996).

Biyoyumlulukta kullanılan *in vitro* testlerin en pratik örneklerinden birisi de kitle kaybı testleridir. Korozyon ile de yakından ilişkilendirilebilecek olan bu testlerde, malzemeler yapay vücut sıvısı, Hank solüsyonu, Ringer solüsyonu veya yapay tükürük gibi ortamlar içerisinde belirli ve tercihen birkaç hafta süre ile bekletilerek bu zaman zarfında ne kadar kitle kaybettikleri ölçülür. Bu testler, elde edilen kitle kaybı değerlerinin, bu malzemelerden imal edilecek olan implantların vücut içerisine yerleştirildikten sonra buldukları ortama ne kadar iyon salınacağı hakkında bir fikir vereceği esasına dayanmaktadır (Koike and Fujii 2001; Lu *et al.* 2012).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, taban malzemesi olarak, kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’ de verilen AISI 316L ostenitik paslanmaz çelik kullanılmıştır. 8 mm çaplı silindirik çubuk şeklinde temin edilen AISI 316L paslanmaz çelikten, 9 mm boyunda numuneler Buehler marka abrazyif kesme makinesi ile hazırlanmıştır. Numuneler sırasıyla 80, 220, 400, 600, 800 ve 1200 grit SiC ıslak zımpara kâğıdı kullanılarak zımparalanmış ve 3 µm tanecik boyutlu alümina tozu kullanılarak parlatılmıştır. Kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliğin sertliği, yaklaşık olarak 270-300 HV_{0,05} civarındadır. Çizelge 3.1 ve 3.2’de sırasıyla AISI 316L paslanmaz çeliğin fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. AISI 316L paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonu

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0,01223	0,476	1,46	0,0750	0,0382	16,14	2,06	10,3
Cu	Nb	Ti	V	W	Al	Co	Fe
0,514	0,0618	0,00814	0,0682	0,026	0,0163	0,186	68,56

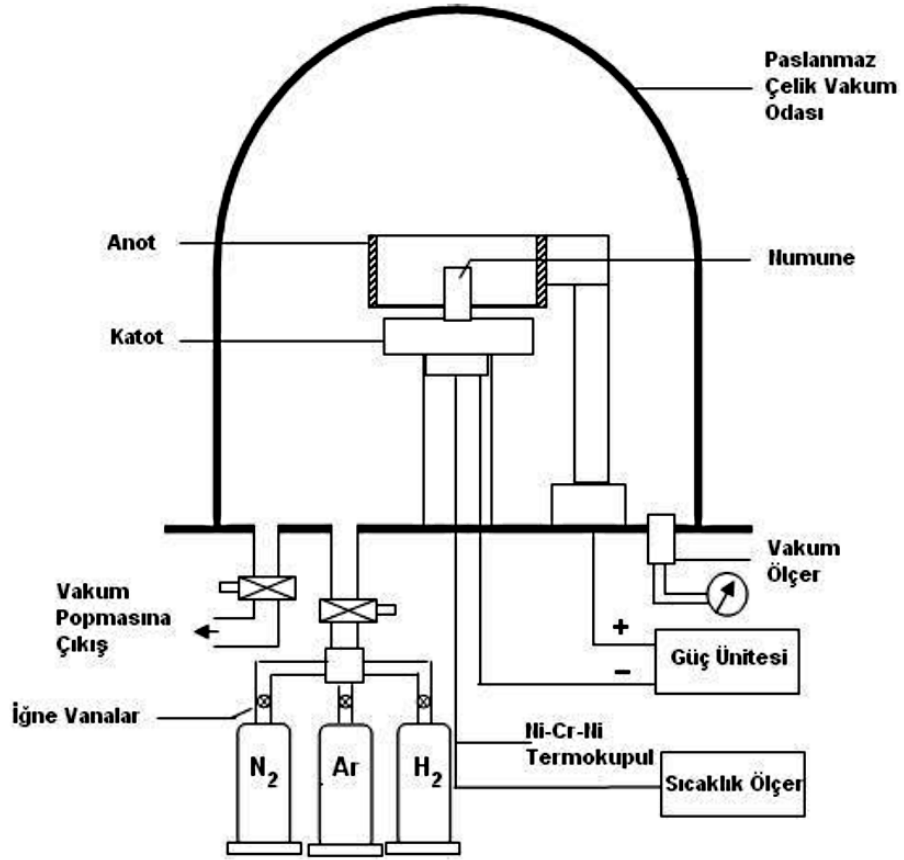
Çizelge 3.2. AISI 316L paslanmaz çeliğin fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	8
Özgül ısı (J/kg.K)	500
Termal iletkenlik (W/m.K)	16,3
Elektik direnci (Ω.m)	740
Esnelik katsayısı (GPa)	193

3.2. Plazma Nitrüleme İşlemi

Plazma ile nitrüleme yüzey işlemleri, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde tasarlanmış ve imal edilmiş olan ve Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen laboratuvar tipi deney düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Vakum pompası, gaz dağıtım tertibatı, doğru akım güç ünitesi ve paslanmaz çelik vakum odası nitrüleme ünitesinin temel elemanlarıdır. Vakum odası içerisine anot ve katot olarak kullanılan iki iletken yerleştirilmiştir ve tam orta noktaya yerleştirilen katot, aynı zamanda numune tutucu olarak kullanılmaktadır. Katoda elektrik izoleli bir şekilde güç ünitesinin negatif kutbu ve termokupul bağlıdır. Sıcaklık ölçümleri katodun orta noktasına yerleştirilen 5 mm çapına sahip K-Tipi (Ni-Cr-Ni) termokupuldan alınmaktadır. Silindirik bir anotla çevrili olan numuneler, plazma içerisinde homojen bir şekilde bombardıman edilmektedir. Deney düzeneğinde bulunan elemanlar ve özellikleri ise şunlardır;

Vakum odası	: Paslanmaz çelikten üretilmiş olup, ısıya dayanıklı ve çan şeklindedir. Prosesin kontrolü amacıyla bir gözlem penceresi mevcuttur.
Vakum pompası	:Edwards RV12, 1×10^{-1} Pa basınca inebilen pompa, gerekli vakumu sağlanmak amacıyla kullanılır.
Güç ünitesi	:Sistem için gerekli olan gerilimin sağlandığı 1500 V gerilim kapasiteli doğru akım (DC) elektrik güç ünitesidir.
Vakum ölçer	:Vakum odasındaki vakum seviyesinin sürekli kontrolünü sağlar. 1×10^{-1} Pa basınca kadar ölçüm yeteneğine sahiptir.
İğne vanalar	:İstenen oranda gaz karışımının oluşturularak vakum odasına verilmesini sağlar.
Sıcaklık ölçer	:Numuneye temas halinde olan K- Tipi termokupul ile sıcaklık ölçümü yapılmaktadır.



Şekil 3.1. Plazma ile nitrüleme deney düzeneği

Aşağıdaki adımlar takip edilerek plazma nitrüleme işlemi gerçekleştirilmiştir:

- Hazırlanan numuneler alkol ile temizlenip sıcak hava ile kurutulduktan sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve ortam vakum pompası vasıtasıyla 3 Pa (3×10^{-2} mbar) basınca kadar vakumlanmıştır.
- Plazma (iyon) nitrüleme işlemine başlamadan önce numunelerin üzerinde bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi amacıyla 500 V gerilim altında, 30 dk süre ile ortama H₂ gazı verilerek bir ön saçılma işlemi gerçekleştirilmiştir.
- Sistem tekrar vakumlanıp, sisteme %50 N₂ + %50 H₂ gaz karışımı verilmiştir.
- Sistemin basıncı iğne vanalar vasıtasıyla 300 Pa (3 mbar) değerine sabitlenmiştir.
- Doğru akım elektriksel boşalma güç ünitesi açılmıştır.
- Numunelerin sıcaklığı deney planında belirlenen değere gelene kadar uygulanan gerilim artırılmıştır. Numunelerin numune tutucuya simetrik yerleştirilmeleri nedeniyle

sistemdeki bir numuneden alınan sıcaklık değeri bütün numuneler için aynı kabul edilmiştir.

- Belirlenen sıcaklığa ulaşıncaya kadar, nitrürleme işleminin zamanı başlatılmıştır.
- Deney zamanının tamamlanmasından sonra numuneler vakum ortamında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.
- Deney planında belirlenen her bir sıcaklık ve zaman parametrelerine göre bu işlemler tekrarlanmıştır. Numunelere, 350°C ve 450°C sıcaklıklarının her birinde 1 ve 4 saat süre ile plazma nitrürleme işlemi uygulanmıştır.
- Plazma ile nitrürleme işleminin gerçekleştirildiği parametreler Çizelge 3.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Plazma ile nitrürleme parametreleri

Gaz Karışımı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
%50 N ₂ + %50 H ₂	350	1
	350	4
	450	1
	450	4

3.3. Yapay Tükürük ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisinde Bekletme Deneyleri

Farklı parametrelerde plazma nitrürleme işlemi yapılan ve işlemsiz 316L paslanmaz çelik numuneler her bir parametresi ayrı beherlerde olmak üzere biri 3 ve diğeri 6 hafta boyunca yapay tükürük (YT) ve yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde bekletilen iki farklı seri hazırlanmıştır.

3 ve 6 hafta boyunca devam eden bekletme deneylerinde, numunelerin her biri ayrı ayrı beherlere hazırlanan 50 ml'lik yapay tükürük ve 50 ml'lik yapay vücut sıvısı içerisinde sıcaklığı 37,5°C'a ayarlanan Severn Furnaces firmasına ait 0-600°C sıcaklık aralığında çalışabilen etüv fırınında beherlerin ağzı kapalı olarak bekletilmiştir. Her hafta beherdeki sıvılar yenileri ile değiştirilmiş ve her bir numune Atatürk Üniversitesi Kimya

Mühendisliği laboratuvarında bulunan 0,0001 g hassasiyetli Sartorius marka hassas terazi ile tartılıp, numunelerin ağırlığında meydana gelen değişimler haftalık olarak kaydedilmiştir. Sıvılar yenileri ile değiştirilmeden önce ise, Oakion marka pH metre ile sıvıların pH değerleri kontrol edilmiştir. Yapay tükürüğün pH'ı KOH ile 6,75'e yapay vücut sıvısının pH'ı ise trifosfat edta ile 7,25'e ayarlanmıştır. Bu işlemlerin her biri yapay vücut sıvısı ve yapay tükürük bekletme deneyleri için 3 ve 6 haftalık serilerde her hafta tekrarlanmıştır. Bekletme ortamları ve süreleri, numune parametrelerine göre Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.4. Bekletme ortamları ve süreleri

Yapay Vücut Sıvısı (SBF)		Yapay Tükürük (YT)	
3 Hafta	6 Hafta	3 Hafta	6 Hafta
350°C -1 saat	350°C -1 saat	350°C -1 saat	350°C -1 saat
350°C -4 saat	350°C -4 saat	350°C -4 saat	350°C -4 saat
450°C -1 saat	450°C -1 saat	450°C -1 saat	450°C -1 saat
450°C -4 saat	450°C -4 saat	450°C -4 saat	450°C -4 saat
İşlemsiz	İşlemsiz	İşlemsiz	İşlemsiz

3.3.1. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Hazırlanışı

Kokubo ve meslektaşları tarafından geliştirilen ve Çizelge 3.5'te görüldüğü gibi inorganik iyon konsantrasyonu insan kan plazması ile benzer olan yapay vücut sıvısı, in vitro ortamlarda biyoaktif materyallerin üzerindeki apatit oluşumunu çoğaltmak amacıyla hazırlanmıştır. Bu sıvı yapay malzemelerin biyoaktifliklerini değerlendirilmesinin yanı sıra biyobenzetim koşullar altında birçok materyalin apatit kaplanmasını da değerlendirmeyi sağlar.

Çizelge 3.5. Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazması iyon konsantrasyonları (Kokubo *et al.* 1990; Ohtsuki *et al.* 1991; Hacısalıhoğlu 2011)

Konsantrasyon (mmol / dm ³)		
İyon	Yapay Vücut Sıvısı	İnsan kan plazması
Na ⁺	142	142
K ⁺	5	5
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103
HCO ₃ ⁻	4,2	27
HPO ₄ ²⁻	1,0	1
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

1 litre ve pH'ı 7,25 olan yapay vücut sıvısı hazırlamak için gerekli reaktif maddeler ve miktarları ise Çizelge 3.6'da verilmiştir. Yapay vücut sıvısını hazırlamadan önce, tüm malzemelerin temizlenmesi gerekir. Kullanılacak tüm malzemeler (beherler, şişe, balon joje vb.) seyreltik HCl çözeltisinde birkaç saat bekletilir ve saf su ile iyice yıkanır. Malzemelerin kurutulmasına gerek olmamakla birlikte kurutulacak ise 50°C'un altında kurutulmalıdır.

Temizleme işleminden sonra 1000 ml hacimli beher içerisine 750 ml saf su koyulur ve beher, manyetik karıştırıcı üzerine alınarak saf su sıcaklığının 36,5°C'a gelmesi beklenir. Saf su sıcaklığı dengeye ulaştıktan sonra, Çizelge 3.6'daki tabloda verilen reaktif miktarları dokuzuncu sıradaki reaktife kadar sırasıyla eklenmiştir. Tüm reaktiflerin çözünmesi tamamlandıktan sonra, tampon çözelti olarak kullanılan (CH₂OH)₃CNH₂ reaktif çözeltinin pH'ının bölgesel artışından sakınmak için 1'er gramdan az az eklenerek çözelti içinde homojenliğin ve pH'ın dengeye gelmesi sağlanmıştır.

Sıcaklık 36,5°C'ta dengede ve homojen çözelti elde edildikten sonra çözeltinin pH'ı yaklaşık olarak 7,5 seviyelerine gelmiştir. pH seviyesini 7,25'e indirmek için ise hazırlanan çözelti 1kmol/m³ HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Çözeltinin pH'ı ayarlandıktan sonra ise, çözelti 1000 ml'lik balon jojeye aktarılır ve çözelti 1000 ml hacme gelene kadar üzerine saf su eklenir. Çözelti sıcaklığı 20°C'a indikten sonra ise çözeltide kayıp gözlenmişse 1000 ml tamamlanana kadar tekrar saf su ilave edilir ve polietilen malzemeden üretilen bir şişeye aktarılır ve 5 ila 10°C arasında dolapta saklanır.

Çizelge 3.6. 1 litre 7,25 pH yapay vücut sıvısı hazırlamak için gerekli reaktifler ve miktarları

Sıra No	Reaktif	Miktar
1	NaCl	7,996 g
2	NaHCO ₃	0,350 g
3	KCl	0,224 g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,228 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278 g
8	Na ₂ SO ₄	0,071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ (TRIS) hidroksimetil aminometan	6,057 g
10	1 kmol / m ³ HCl	pH'ı 7,25 ayarlanan miktarda

3.3.2. Yapay Tükürüğün Hazırlanışı

Bekletme deneylerinde kullanılan yapay tükürük Macknight-Hane ve Whitford (1992) formülüne göre hazırlanmıştır. Bu formüle göre yapay tükürüğün 1 litresi için gerekli kimyasal bileşen miktarları Çizelge 3.7'de verilmiştir (McKnight-Hanes and Whitford 1992).

Çizelge 3.7. 1 Litre yapay tükürük hazırlamak için gerekli kimyasal miktarları

Kimyasal Adı	Miktar (g)
Metil p-hidroksibenzoat (Metil paraben) $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OH})\text{COO}$	2,00
Sodyum karboksimetil selüloz $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}$	10,00
Potasyum klorür (KCl)	0,625
Magnezyum klorür heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,059
Kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,166
Dipotasyum hidrojen monofosfat (K_2HPO_4)	0,804
Potasyum dihidrojen monofosfat (KH_2PO_4)	0,326

Yapay tükürük hazırlamak için,

- 800 ml saf su içine 2 g metil p – hidroksibenzoat atılır ve su içinde tamamı çözüldükten sonra, çözeltiden 20 ml diğer kimyasallar için ayrılır. Geri kalan çözelti ise dolapta saklanır.
- Kaynayan 200 ml saf suya 10 g sodyum karboksimetil selüloz atılır ve tümü çözünene kadar karıştırılır.
- Soğuk metil p- hidroksibenzoat çözeltisi, sodyum karboksimetil çözeltisi içine boşaltılır ve jel form oluşana kadar karıştırılır.
- 0,625 g KCl, 1. maddede ayrılan metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 3. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
- 0,059 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 4. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
- 0,166 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 5. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
- 0,804 g K_2HPO_4 , 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 6. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.

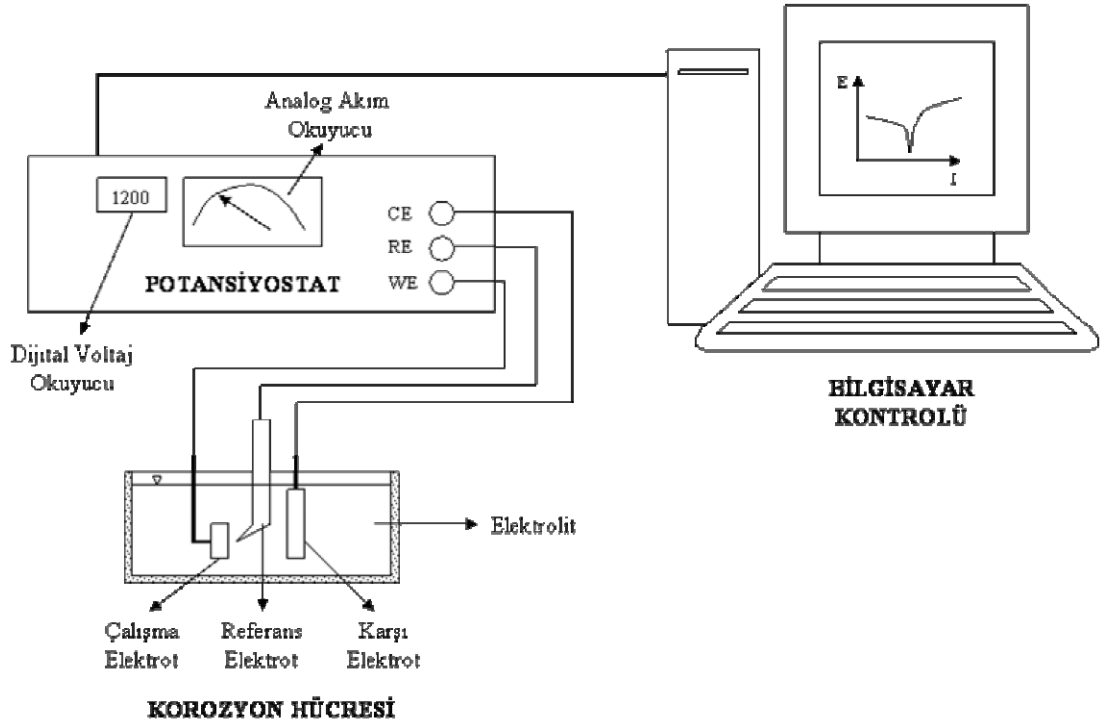
8. 0,326 g KH_2PO_4 , 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 7. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.

Son olarak hazırlanan çözeltinin pH'ı KOH ile 6,75'e ayarlanır.

3.4. Korozyon Deneyleri

Korozyon testleri işlemsiz ve farklı parametrelerde (farklı sıcaklık ve zaman) plazma nitrülenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ve yapay tükürük içerisindeki korozyon karakteristiklerini incelemek için yapılmıştır. Testler, WENKING marka PGS95 polarizasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yapay tükürük ve yapay vücut sıvısında korozyon deneyleri yapılan her bir numune için 150 ml yapay tükürük ve yapay vücut sıvısı kullanılmış ve polarizasyon ölçümleri referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin plaka (Pt) kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Bu teknikte numune çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrot ve platin plaka karşıt elektrottur. Numunelerin yüzeyi uygun şekilde maskelenerek 0,25 cm²'lik yüzey alanlarının korozyon çözeltileri ile temas etmesi sağlanmıştır.

Şekil 3.2.'de deney düzeneğinin şematik resmi gösterilmiştir. Numuneler korozyon çözeltisi (yapay vücut sıvısı veya yapay tükürük) içerisinde açık devre potansiyeline ulaşmaya kadar yaklaşık 45 dk bekletildikten sonra, deney numuneleri -1000/1000 mV aralığında 10 mV/dk'lık tarama hızında potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Tüm korozyon testleri, korozyon hücresinin gerçek vücut şartlarını sağlayabilmesi amacıyla sıcaklığı 37°C'ta tutulan su banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Korozyon deney ünitesinin şematik gösterimi

3.5. Mikrosertlik Ölçümleri

İşlemsiz ve yüzey işlemi uygulanmış numunelerin yüzey sertlik ölçümleri 50 g yük kullanılarak 15 sn yükleme süresinde Buehler mikrosertlik cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Nitrülenmiş numunelerin difüzyon bölgesi derinliğini belirlemek için numuneler soğuk bakalite alındıktan sonra yüzeyleri ıslak zımpara ile zımparalanıp parlatıldıktan sonra farklı iç yapıların bir kontrast oluşturabilmesi amacıyla kimyasal olarak dağlanmıştır. Numunelerin kesit sertlikleri 10 g yük altında ve en az üç ölçüm alınarak tespit edilmiştir.

3.6. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Nitrülenmiş ve işlemsiz numunelerin yüzey pürüzlülüğü değişimleri Mitutoyo marka yüzey profilometre kullanılarak 0,8 mm cut-off ve çift Gauss filtresi uygulanarak belirlenmiştir.

3.7. XRD, SEM ve Optik Mikroskop Çalışmaları

Farklı parametrelerde plazma ile nitrülenmiş 316L numunelerinin yüzeyinde oluşan fazlar $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α ışınması kullanılarak Rigaku 2200D/max XRD cihazı ile belirlenmiştir. Oluşan fazların kimyasal kompozisyonları, elde edilen sonuçlar ile ICDD (The International Centre for Diffraction Data) standart pik listelerinin karşılaştırılmasıyla tespit edilmiştir.

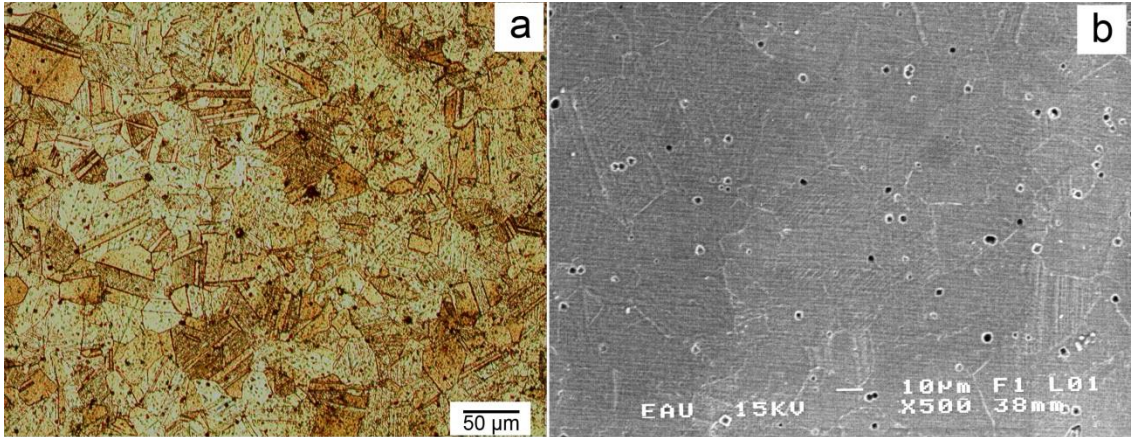
Ayrıca Jeol 6400 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve Nikon marka optik mikroskop kullanılarak, plazma nitrülenmiş malzemelerin, yapay tükürük ve yapay vücut sıvısında 3 ve 6 hafta bekletme deneyleri yapılan malzemelerin içyapısı ve yüzeyde oluşan tabakalar incelenmiştir. Korozyon testlerinde sonra da yüzeyde oluşan hasarların tespiti yine SEM ile gerçekleştirilmiştir. Malzeme yüzey yapısını metalografik olarak incelemek için, numuneler Viella Reaktif olarak bilinen 15 ml nitrik asit, 30 ml hidroklorik asit ve 45 ml gliserin karışımıyla kimyasal olarak dağlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Farklı işlem süreleri ve sıcaklıklarında plazma ortamında nitrürlenmiş AISI 316L paslanmaz çeliğinin yapısal, mekanik ve korozyon davranışı incelenmiş ve elde edilen bulgular aşağıda irdelenmiştir.

4.1. Yapı ve Yüzey Analizleri

Şekil 4.1’de 316L paslanmaz çeliğin iç yapısına ait optik mikroskop ve SEM görüntüsü verilmiştir. Ostenitik yapı ve tipik ikiz oluşumları açık bir şekilde görülmektedir. Ostenit taneleri ve 316L paslanmaz çeliğinin üretiminden gelen kayma bantları belirgindir. Kayma bantlarının varlığı plastik deformasyona uğramış yüzey merkezli kübik bir yapının tipik yapısal özelliği olup, genellikle bu istif hatası oluşumu ile birlikte düşünülür.

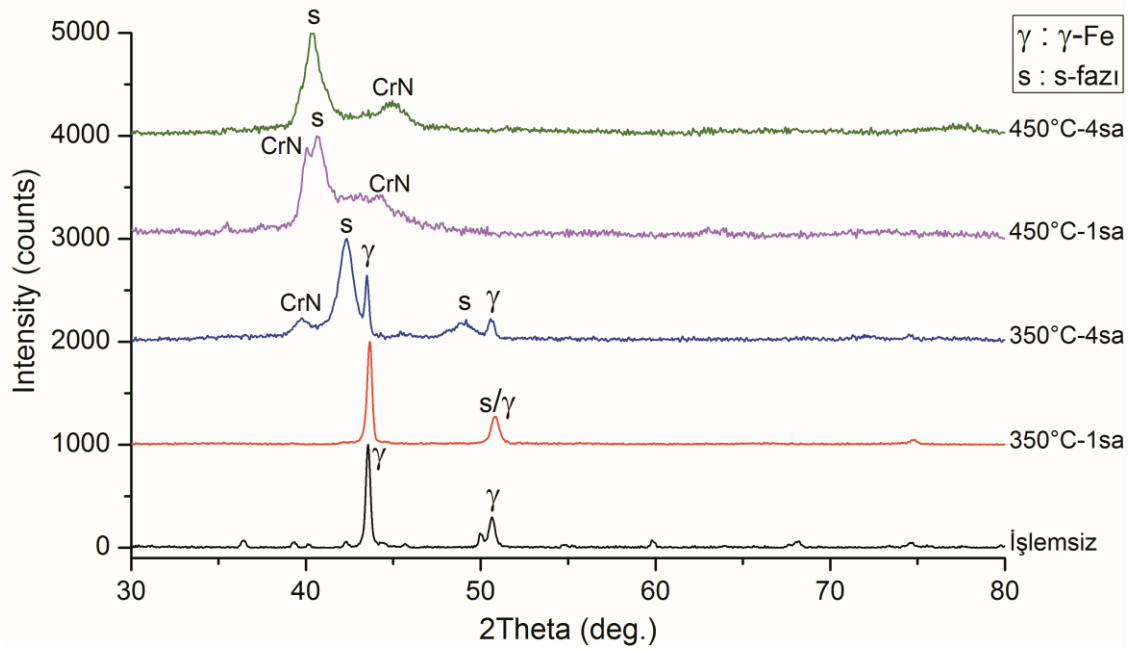


Şekil 4.1. 316L paslanmaz çeliğine ait mikroyapı; (a) optik mikroskop, (b) SEM görüntüsü

316L paslanmaz çeliği 350°C ve 450°C işlem sıcaklıklarında 1 ve 4 saatlik işlem sürelerinde plazma ortamında nitrürlenmiş ve nitrüleme işlemi sonrası elde edilen faz oluşumları Şekil 4.2’de verilen XRD grafiklerinde gösterilmiştir. Şekil 4.2’de

görüldüğü gibi, nitrürleme sonucunda meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler sonucu farklı fazlara ait yansımalar elde edilmiştir.

316L paslanmaz çeliği, ostenitik bir paslanmaz çelik olup işlem görmemiş numunelerin XRD analizi sonucunda sadece ostenit pikleri tespit edilmiştir. Plazma ile nitrürleme sonucunda ise işlem parametrelerine bağlı olarak farklı fazlara ait pikler gözlemlenmiştir. XRD analizleri sonucunda işlem sıcaklığının oluşan fazlar üzerinde işlem süresine göre daha baskın parametre olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Farklı nitrürleme süresi ve sıcaklıklarında elde edilen XRD grafikleri

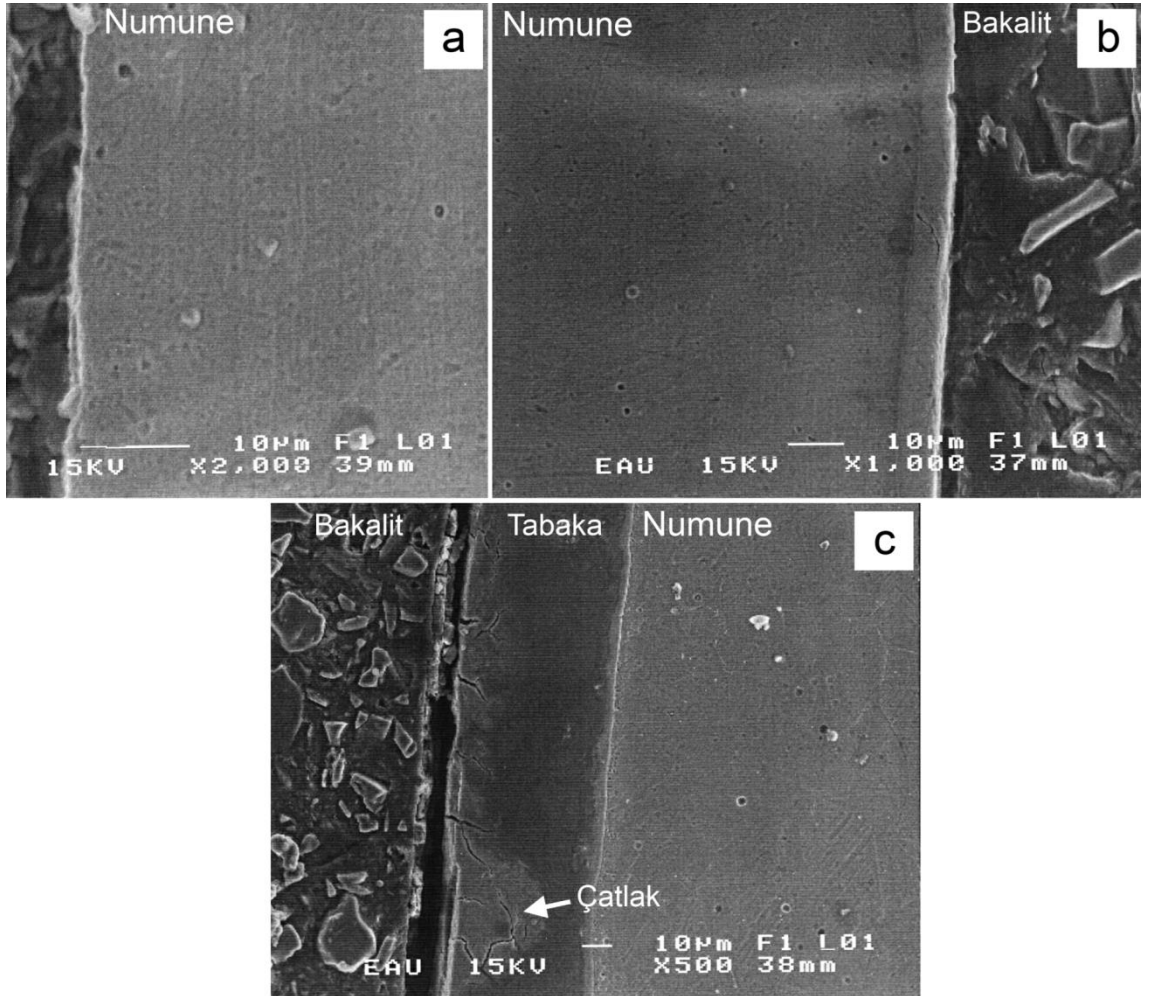
350°C’de yapılan nitrürleme sonucunda yapıda s-fazı baskın iken, 450°C’de yapıda ağırlıklı olarak CrN fazı piklerine rastlanmıştır. Şekil 4.2 detaylı bir şekilde incelendiğinde, aslında s-fazı olarak isimlendirilen fazın ostenit piklerinin daha düşük yansıma açılarında elde edilen pikler olduğu görülebilir. Bilimsel literatürde, s-fazının, plazma ile nitrürleme sırasında azot atomlarının ostenit kafesi içerisinde difüze olup arayer atomu olarak yerleşmesi ve ostenit kafesini genişletmesi ile oluştuğu ifade edilmiştir (Nosei *et al.* 2004; Borgioli *et al.* 2005; Fossati *et al.* 2006; Yetim *et al.* 2008; Yetim 2009). Bu şekilde ostenit kafesinin azot atomları ile aşırı doymuş haline

genişlemiş osnenit de denilmektedir. İşlem sıcaklığı ve süresinin artışı ile azot atomlarının difüzyon oranı artmakta ve s-fazı pikleri (ostenit piklerinin düşük yansıma açılarında elde edilmesi) daha düşük açılarda yansımaktadır. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, 350°C’de ostenit piklerinde oldukça az bir kayma tespit edilmişken, 450°C’de s-fazı piklerinin çok daha düşük yansıma açılarında elde edildiği görülmektedir.

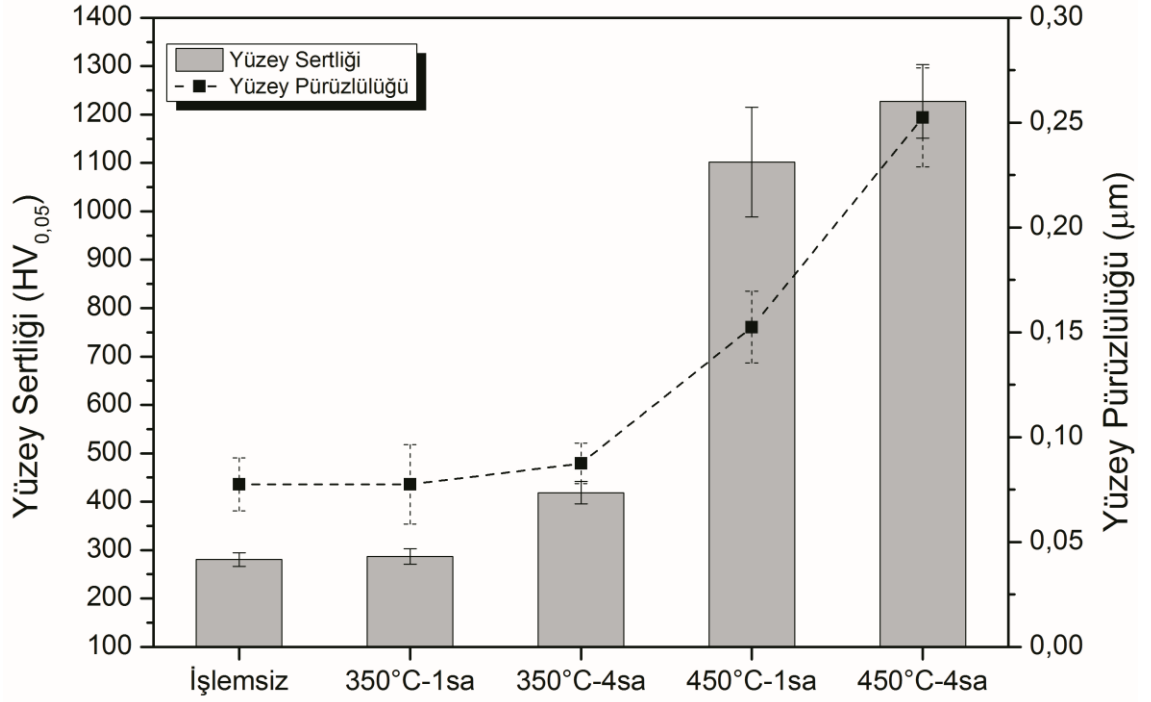
Düşük sıcaklıklarda ve düşük işlem sürelerinde Cr atomlarının aktivasyonu yetersiz olduğundan nitrür çökeltilerini oluşturma eğilimleri azdır. Bu yüzden 350°C’de yapılan nitrürleme sonucunda yapıda s-fazı baskındır. 450°C’de ise krom atomlarının bağ yapma eğilimleri artmış ve azot atomları ile CrN çökeltileri oluşturmuşlardır. Paslanmaz çeliklerde paslanmazlık özelliği yapıdaki serbest krom miktarına bağlıdır. Yapı içerisinde bağ yapmayıp serbest kalan krom atomları, katı çözeltili içerisinde oksijenle reaksiyona girerek koruyucu pasif oksit tabakasının oluşmasını sağlarlar. Yapıdaki serbest krom oranının düşmesi paslanmaz çeliğin paslanmazlık özelliğini olumsuz yönde etkileyecektir. Bu yüzden, XRD analizlerinden elde edilen verilere göre düşük sıcaklıklarda nitrürleme sonucu paslanmaz çeliğin korozyon direncinde krom eksikliğinden dolayı bir azalma görülmeyeceği, yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürleme işlemlerinden sonra yapıda CrN oluşma eğiliminin artmasından dolayı korozyon direncinin düşeceği öngörülmektedir (Singh *et al.* 2002; Borgioli *et al.* 2005).

Şekil 4.3’te farklı işlem sıcaklıklarında ve sürelerinde nitrürlenmiş numunelere ait kesitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, nitrürleme işlemlerinden sonra numune yüzeylerinde modifiye tabaka olarak isimlendirilen bir tabaka oluşmuştur. İşlem süresi ve sıcaklığı arttıkça modifiye tabakanın kalınlığının da arttığı görülmüştür. Bilindiği gibi, işlem sıcaklığının ve süresinin artışı, difüzyonu artırmakta ve daha kalın tabakaların elde edilmesine sebep olmaktadır. 350°C’de 1 saat işlem görmüş numunelerde elde edilen tabaka kalınlığı çok incedir (1-2 µm). Aynı sıcaklıkta işlem süresinin 4 saate çıkması ile tabaka kalınlığı da yaklaşık 10 µm’ye ulaşmıştır. 450°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde ise yaklaşık 40 µm’lik bir tabaka elde edilmiştir. Elde edilen bu tabaka detaylı bir şekilde incelendiğinde, homojen olduğu ve belirgin bir hat ile taban malzemedan ayrıldığı görülebilir. Modifiye

tabakanın hemen altında ise işlemsiz numunenin ostenitik içyapısı görülmektedir. Modifiye tabaka incelendiğinde ise, tabaka içerisinde koyu renkli bölgelerin baskın olduğu görülmektedir. Bu durum koyu renkli bölgelerin dağlayıcılara karşı dirençsiz olduğunu göstermektedir (Sun *et al.* 1999). XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, 450°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunede koyu renkli bölgelerin CrN fazlarının yoğun olduğu bölgeler olduğu söylenebilir. Ayrıca tabaka içerisinde görülen çatlakların, tabaka yapısındaki s-fazı ile CrN fazlarının uyumsuzluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Jeong and Kim 2001).



Şekil 4.3. Nitrürlenmiş numunelerin kesit SEM görüntüsü (a) 350°C-1sa, (b) 350°C-4sa, (c) 450°C-4sa



Şekil 4.4. İşlem parametreleri ile yüzey sertliği ve pürüzlülüğü arasındaki ilişki

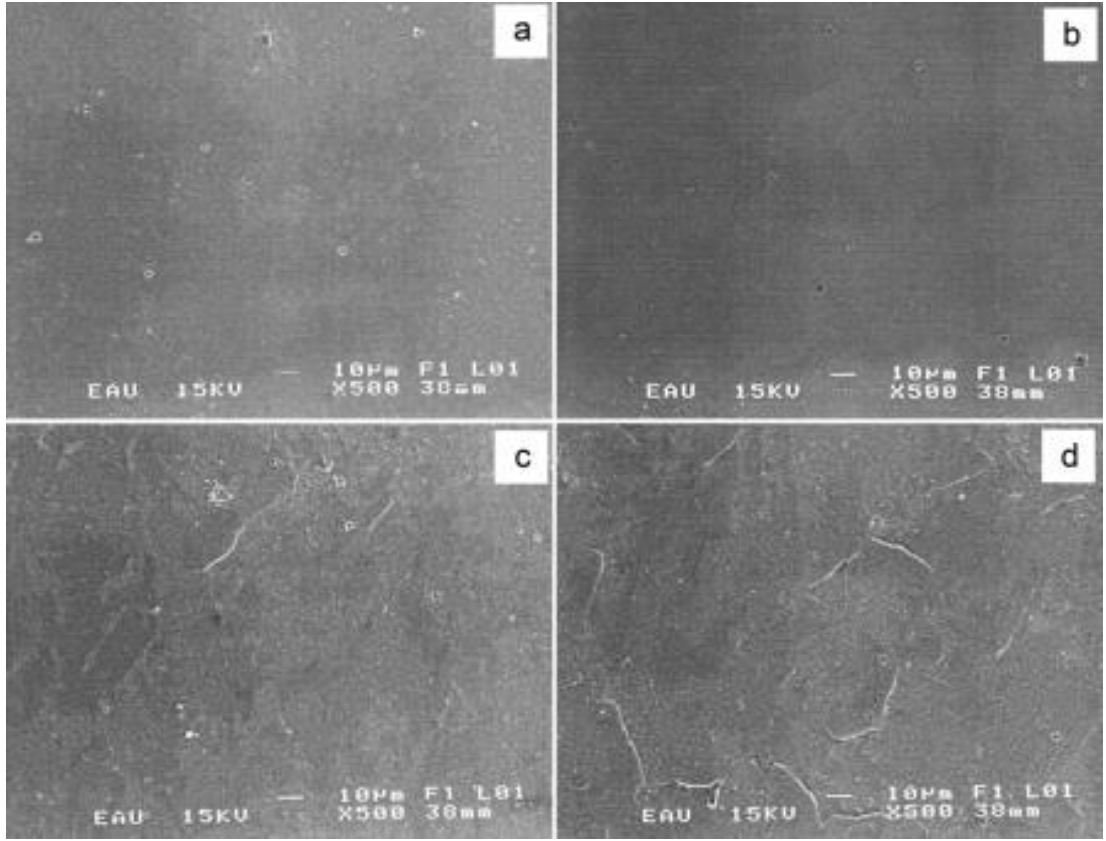
Şekil 4.4'te işlem parametrelerine bağlı olarak ölçülen mikrosertlik ve yüzey pürüzlülüğü sonuçları verilmiştir. İşlem görmemiş numunelerin sertliği 270-300 HV_{0,05} olarak ölçülürken, plazma ile nitrüleme sonucunda sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. İşlem parametrelerine bağlı olarak çok farklı sertlik değerlerinin elde edilmesi, yüzey sertliğinin modifiye tabaka kalınlığına ve tabaka içerisindeki fazlara bağlı olduğunu göstermektedir.

Yapılan sertlik ölçümlerinde, yüzey sertliğinin taban malzeme ile modifiye olmuş tabakayı birbirinden ayıran çizginin hemen altında taban malzeme sertliğine düştüğü, tabaka içerisinde ise sabit kaldığı görülmüştür. En düşük sertlik değeri ve tabaka kalınlığı 350°C ve 1 saatlik işlem süresi sonunda elde edilirken, en yüksek sertlik değeri ve tabaka kalınlığına 450°C ve 4 saatlik işlem süresi sonunda ulaşılmıştır. Tabaka kalınlığının artışı taban malzemenin tabaka sertliği üzerine etkisini azaltır ve daha yüksek sertlik değerleri elde edilmesine sebep olur (Celik *et al.* 2007). 350°C ve 1 saat işlem görmüş numunelerde modifiye tabakanın çok ince olması nedeniyle taban malzemesi sertliğine yakın bir sertlik değeri ölçülmüştür. 350°C'de 4 saat nitrülenmiş

numunelerde ise ölçülen sertlik değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu şart altında yapıda baskın faz s-fazıdır. Bu durum s-fazının yüzey sertliğini artırdığını göstermektedir. S-fazının yüzey sertliğini artırması, azot atomlarının ara yer atomu olarak ostenit kafesini bozmasına, dolayısıyla azot yoğunluğuna bağlıdır (Borgioli *et al.* 2006). Azot yoğunluğu arttıkça ostenit kafesi daha fazla çarpılmaya uğrayacak ve daha yüksek bir sertleşme etkisi beklenecektir.

İşlem süresinin ve sıcaklığın artışı, yapıdaki azot yoğunluğunu artırmakta ve daha yüksek sertlik değerleri elde edilmektedir. 450°C sıcaklıkta ise s-fazının ayrıştığı ve CrN çökeltilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda s-fazının ayrışması ile elde edilen nitrürler, yapı içerisinde çökeltme sertleşmesine sebep olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda yüzey sertliğinin daha yüksek ölçülmesi, hem CrN fazının sertliğinin s-fazı sertliğinden fazla olmasından hem de modifiye tabaka kalınlığının daha yüksek olmasından dolayıdır.

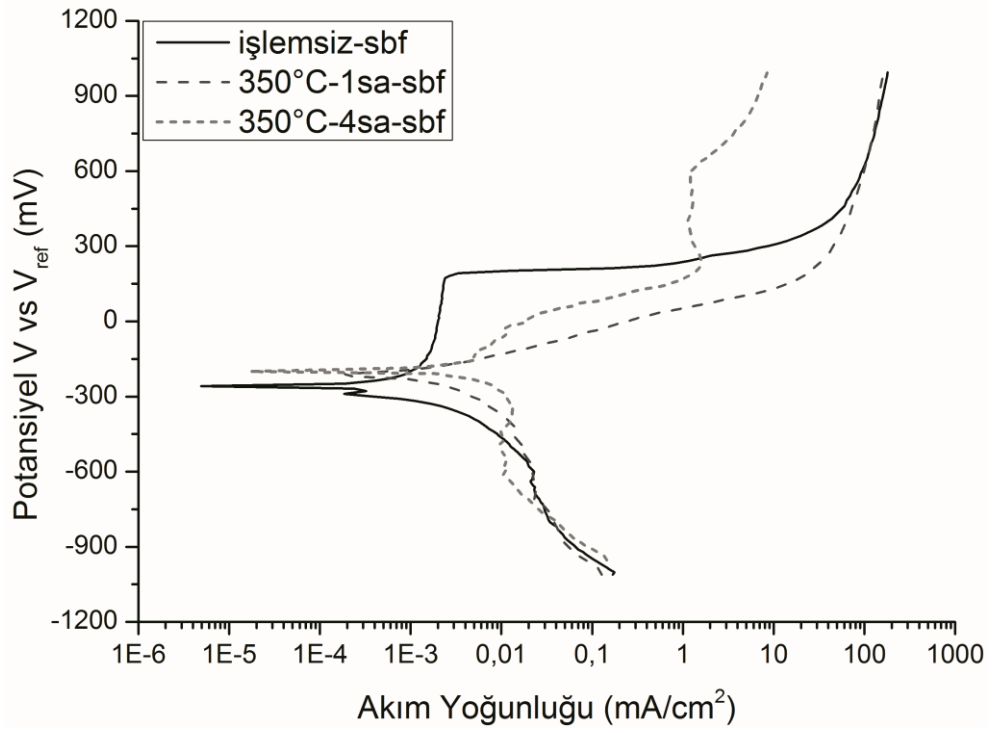
Plazma ile nitrüleme sonucunda yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Şekil 4.4'te işlem sıcaklığı ve süresinin artışı ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğündeki artış plazma ile nitrüleme mekanizması ile ilgilidir. Nitrüleme işleminin daha yüksek sıcaklıklarda yapabilmesi için taban malzemeler ile anot arasındaki gerilim farkı arttırıldıkça, taban malzemedan saçılma ve tekrar taban malzeme üzerine yoğunlaşma olayları daha sık meydana gelir. Böylece malzeme daha fazla iyon bombardımanına maruz kalacaktır. Bu durumun yüzeyin pürüzlülük değerini artırdığı düşünülmektedir. Şekil 4.5'te verilen nitrürlenmiş numunelerin yüzey SEM görüntülerinden de yüzey pürüzlülüğünün artmış olduğu anlaşılabilmektedir.



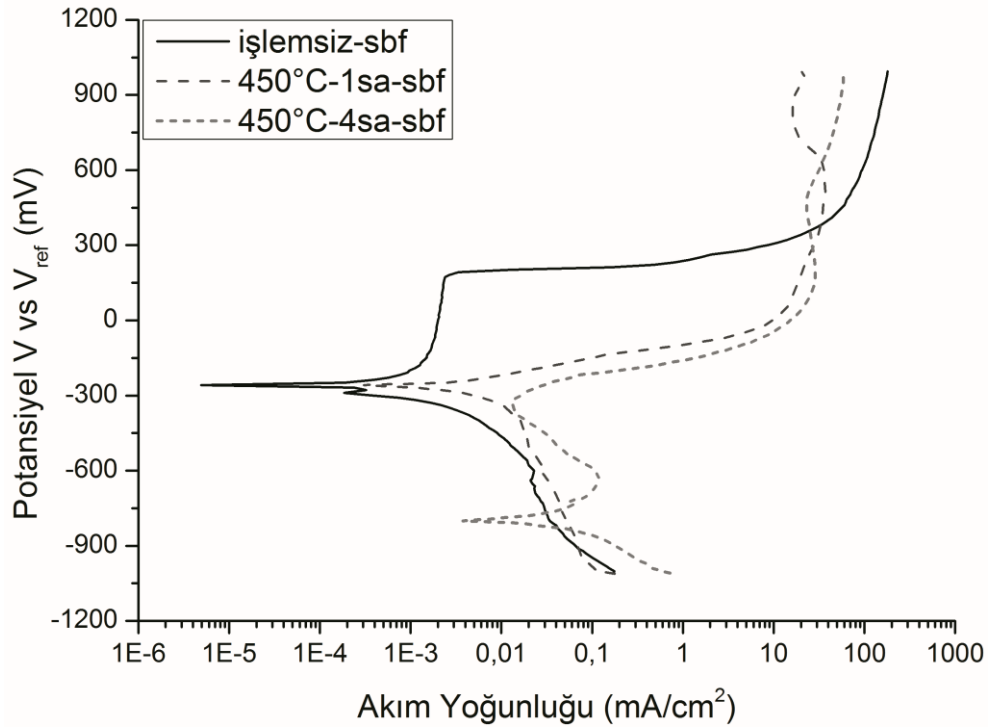
Şekil 4.5. Nitrülenmiş numunelerin yüzey SEM görüntüleri (a) 350°C-1sa, (b) 350°C-4sa (c) 450°C-1sa, (d) 450°C-4sa

4.2. Korozyon Analizleri

İşlemsiz ve nitrülenmiş 316L paslanmaz çelik numunelerin yapay tükürük ve yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon özellikleri, polarizasyon eğrilerinin elde edildiği potansiyodinamik tarama yöntemi ile incelenmiştir. Testler başlatılmadan önce numunelerin denge potansiyellerine ulaşması beklenmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sırasıyla 350°C ve 450°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin işlemsiz numune ile karşılaştırılmalı olarak yapay vücut sıvısı ortamında elde edilen polarizasyon eğrileri ve Çizelge 4.1’de ise hesaplanan korozyon akım ve potansiyelleri verilmiştir.



Şekil 4.6. İşlemsiz ve 350°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki polarizasyon eğrileri



Şekil 4.7. İşlemsiz ve 450°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki polarizasyon eğrileri

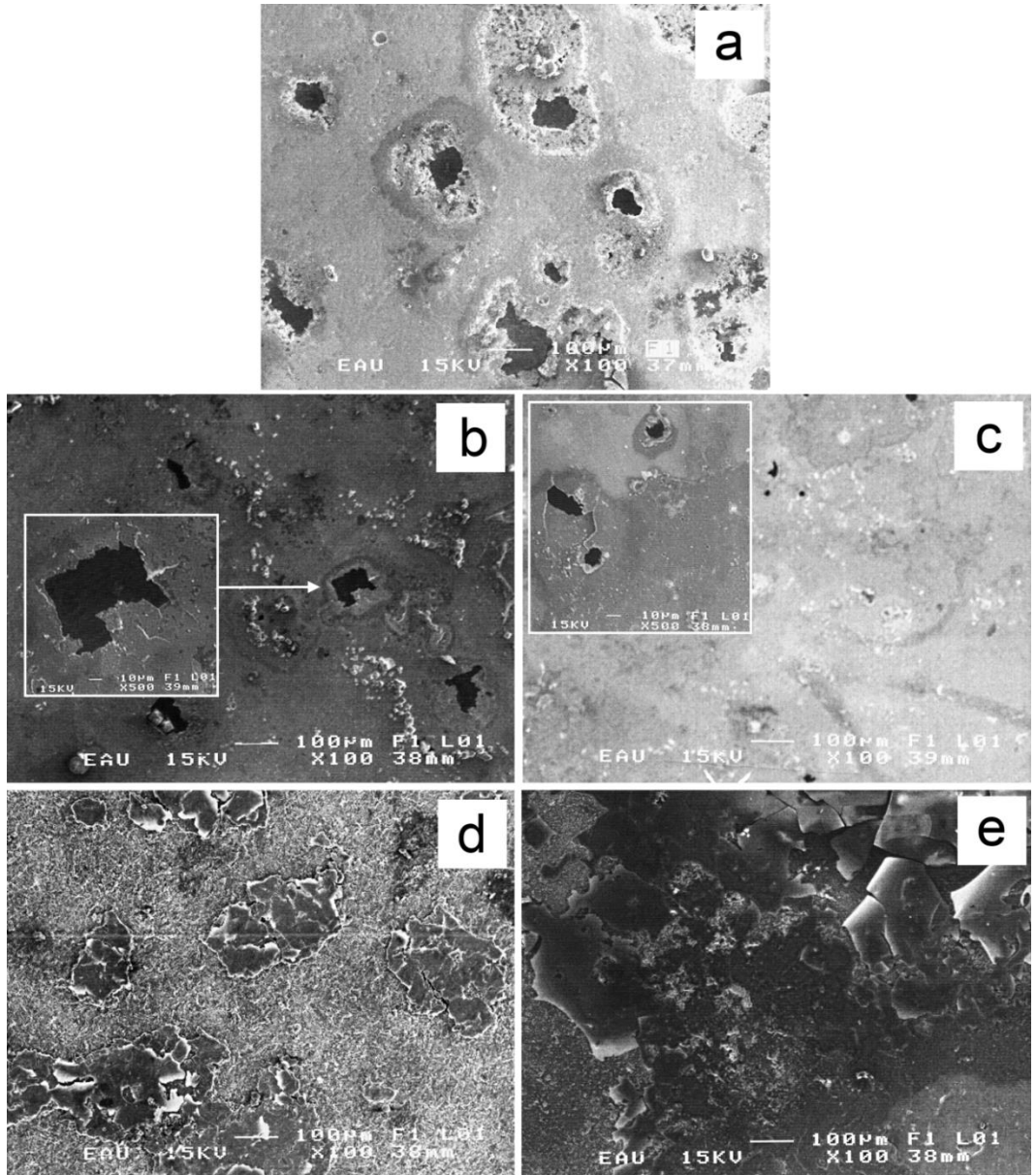
Çizelge 4.1. İşlemsiz nitrürlenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki korozyon akım ve potansiyelleri

Ortam	Parametre	I_{kor} (mA/cm ²)	E_{kor} (mV)
Yapay Vücut Sıvısı (SBF)	İşlemsiz	4,616E-4	-258
	350°C - 1 saat	1,543E-3	-209
	350°C - 4 saat	1,621E-3	-200
	450°C - 1 saat	2,883E-3	-258
	450°C - 4 saat	1,888E-2	-800

Yapay vücut sıvısı içerisinde işlemsiz numunenin yaklaşık -150 mV ile 200 mV aralığında artan potansiyele karşın yaklaşık sabit kalan bir akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Bu davranış “pasifleşme” olarak adlandırılır ve numune yüzeyinde bu potansiyel aralığında kararlı bir oksit filmi oluşarak korozyonu engellediği anlamına gelir. 200 mV değeri kırılma potansiyeli (E_{BD}) olup, oksit filminin kırılarak aktif çözünmenin başladığı noktadır. Bu potansiyel değerinden sonra akım yoğunluğu oldukça hızlı bir şekilde artmıştır. 450 mV potansiyele ulaşıldığında ise bir yenisinden pasifleşme söz konusudur. İşlemsiz numunenin bu davranışı, korozyon türünün çukurcuk korozyonu olduğu anlamına gelmektedir. 350°C’de 1 saat nitrürlenmiş numunede belirgin bir pasifleşme davranışına rastlanmamış olmakla birlikte, aktif çözünme hızının işlemsiz numuneden daha yavaş olduğu görülmektedir. 350°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunede ise aktif çözünme hızı 1 saat işlem gören numuneden daha yavaştır ve 150 mV ile 600 mV’luk potansiyel aralığında bir pasifleşme söz konusudur. Her iki işlemlen numunenin de korozyon potansiyelleri birbirine yakın ve işlemsize göre biraz daha yüksektir. Diğer bir ifade ile taranan potansiyel aralığında bu numuneler korozyona daha geç başlamıştır.

450°C’de nitrürlenmiş numunelerin ikisinde de belirli bir pasifleşme davranışı söz konusu değildir ve aktif çözünme hızları işlemsiz numuneye göre biraz daha yavaş olmakla birlikte hızlıdır. Diğer taraftan, 4 saat nitrürlenmiş numunede korozyon akımının yaklaşık olarak -700 mV ile -300 mV aralığında azaldığı dikkat çekmektedir.

Bu duruma, yüzeydeki tabakanın kırılmasının neden olduğu düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta 1 saat nitrülenmiş numunenin korozyon potansiyeli işlemsiz yakinen, 4 saat nitrülenmiş numunenin korozyon potansiyeli ise çok daha küçüktür. İşlemli numunelerin her ikisinin de korozyon akım yoğunluğu yüksektir. Şekil 4.8’de işlemsiz ve nitrülenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı içindeki polarizasyon deneylerinden sonra incelenen yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



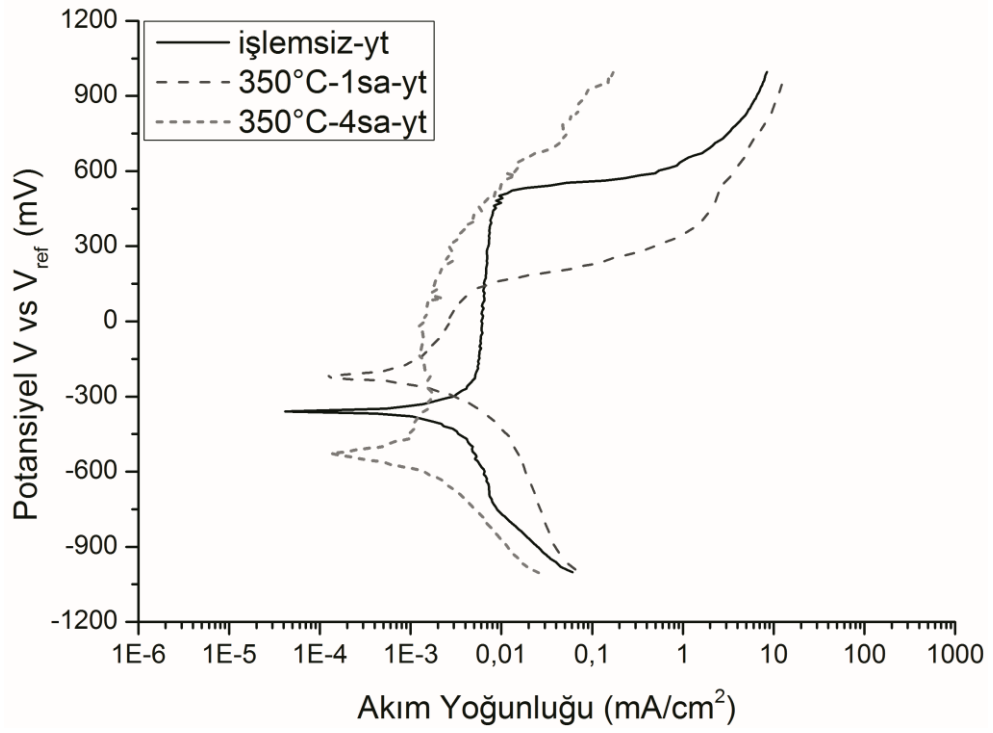
Şekil 4.8. Yapay vücut sıvısı içindeki polarizasyon deneylerinden sonra elde edilen yüzey SEM görüntüleri

*(a) İşlemsiz, (b) 350°C-1sa, (c) 350°C-4sa, (d) 450°C-1sa, (e) 450°C-4sa

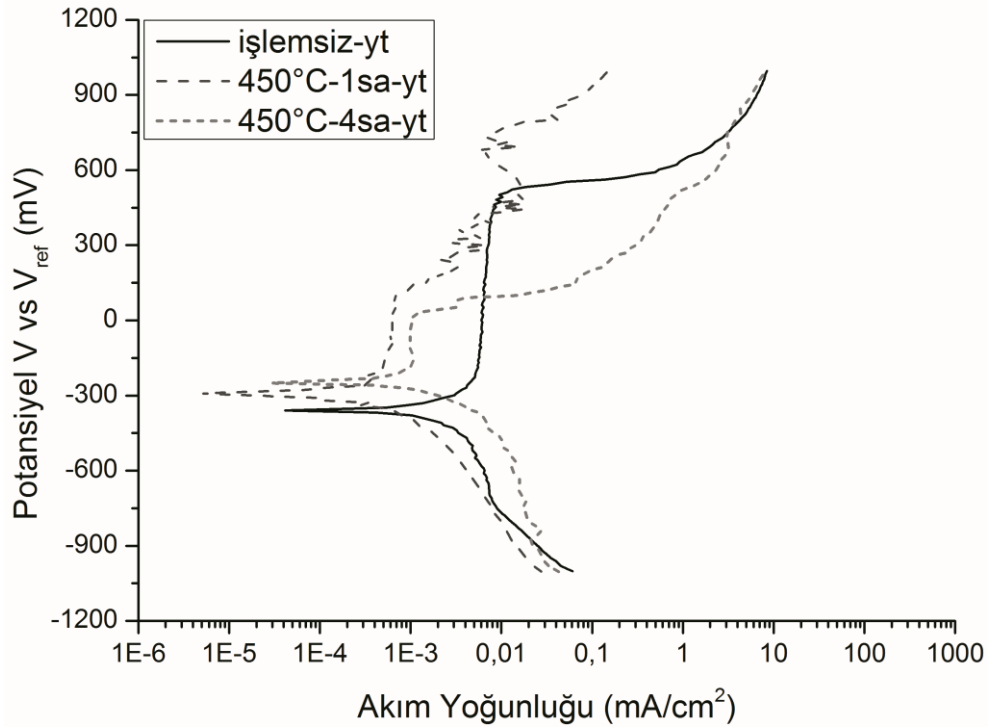
Şekil 4.8’de görüldüğü gibi, işlemsiz numune çukurcuk korozyonuna uğramıştır. Çukurcukların dar ve derin olduğu ve yüzeyin hemen tamamına yayılmış olduğu görülmektedir. 350°C’de 1 saat işlem görmüş numunede de çukurcuk tipi korozyon tespit edilmiş olmakla birlikte, çukurcuk sayısı ve büyüklüğünde bir miktar azalma olduğu görülebilmektedir. 350°C’de 4 saat nitrülenmiş numunede ise çukurcuk sayı ve büyüklüğü oldukça azalmıştır. Bu durumun sebebi, numunelerin yüzey tabakalarında s-fazının baskın olması ve koruyucu krom oksit tabakası oluşumunu engellememesi yanı sıra s-fazı içerisinde bulunan arayer azot atomunun yapıdan ayrılıp H⁺ ile reaksiyona girmesiyle NH₄⁺ oluşturarak elektron tüketiminde doğrudan etkili olmasıdır (Fossati *et al.* 2006; Yetim 2009).

450°C’de işlem gören numunelerde ise korozyon türü değişmiş ve bu numuneler yüzey korozyonuna uğramıştır. Bu sıcaklık şartlarında yüzeyde bulunan CrN ağırlıklı tabakanın korozyon esnasında kırılarak yüzeyden uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Bunun başlıca nedeninin tabakanın yapısında bulunan çatlakların içerisine çözeltinin girmesi, bu alanlarda çözelti konsantrasyonunun zamanla artması ile yerel anodik bölgeler oluşması ve korozyonun tabakanın altında ilerleyerek yüzeyde kabuklar halinde dökülmeler meydana getirmesi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da sırasıyla 350°C ve 450°C sıcaklıkta nitrülenmiş numunelerin işlemsiz numune ile karşılaştırılmalı olarak yapay tükürük ortamında elde edilen polarizasyon eğrileri ve Çizelge 4.2’de ise hesaplanan korozyon akım ve potansiyelleri verilmiştir.



Şekil 4.9. İşlemsiz ve 350°C sıcaklıkta nitrürlenmiş numunelerin yapay tükürük ortamındaki polarizasyon eğrileri



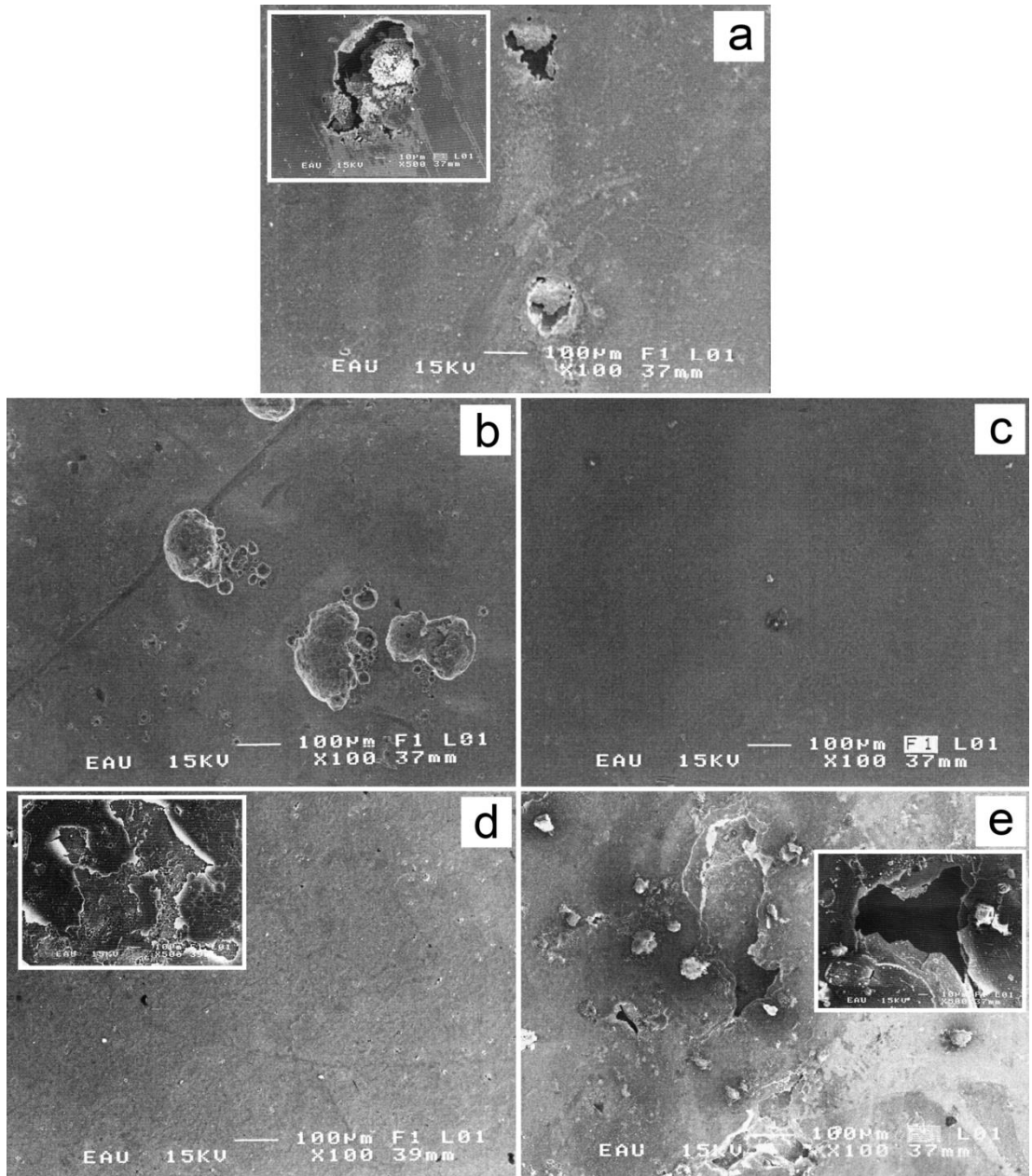
Şekil 4.10. İşlemsiz ve 450°C sıcaklıkta nitrürlenmiş numunelerin yapay tükürük ortamındaki polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.2. İşlemsiz nitrülenmiş numunelerin yapay tükürük ortamındaki korozyon akım ve potansiyelleri

Ortam	Parametre	I_{kor} (mA/cm ²)	E_{kor} (mV)
Yapay Tükürük (YT)	İşlemsiz	4,175E-4	-360
	350°C - 1 saat	8,701E-4	-219
	350°C - 4 saat	5,972E-4	-528
	450°C - 1 saat	1,971E-4	-292
	450°C - 4 saat	6,580E-4	-250

Yapay tükürük içerisinde işlemsiz numunenin yaklaşık -300 mV ile 500 mV aralığında geniş bir pasifleşme bölgesine sahip olduğu görülmektedir. 500 mV değeri kırılma potansiyelidir (E_{BD}) ve hızlı aktif çözünmenin başladığı noktadır. 350°C’de 1 saat nitrülenmiş numunede pasif bölge yok denilecek kadar sınırlıdır, aktif çözünme hızı işlemsiz numuneden daha yavaştır ve korozyon potansiyeli daha yüksektir. 350°C’de 4 saat nitrülenmiş numunede de bir miktar pasifleşme görülmektedir ve çözünme hızı oldukça yavaştır. Ayrıca bu numunede korozyon potansiyelinin de düşük olduğu dikkat çekmektedir.

450°C’de nitrülenmiş numunelerin ikisinde de -200 mV ile 100 mV değerleri arasında kısa bir pasif bölge görülmektedir. Kırılma potansiyeline gelindiğinde ise 4 saat işlem görmüş numunenin daha hızlı çözünmeye uğradığı anlaşılmaktadır. 1 saat işlem gören numunede 300 mV potansiyel değerinden sonra eğrinin kararsız yapısı, yüzey yapısının da bozulduğunu ifade etmektedir. Şekil 4.11’de işlemsiz ve nitrülenmiş numunelerin yapay tükürük içindeki polarizasyon deneylerinden sonra incelenen yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.11. Yapay tükürük içindeki polarizasyon deneylerinden sonra elde edilen yüzey SEM görüntüleri

*(a) İşlemsiz, (b) 350°C-1sa, (c) 350°C-4sa, (d) 450°C-1sa, (e) 450°C-4sa

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, işlemsiz numune çukurcuk korozyonuna uğramıştır ancak polarizasyon eğrilerinden de anlaşılacağı üzere korozyon miktarı yapay vücut sıvısı ile karşılaştırıldığında daha az görülmektedir. 350°C’de 1 saat işlem görmüş numunede de çukurcuk tipi korozyon tespit edilmiştir. Çukurcuk sayısı az olmakla birlikte, çukurcuklar genellikle geniş ve sığdır. Polarizasyon eğrisine göre korozyon hızı oldukça

düşük olan 350°C’de 4 saat nitrülenmiş numunede korozyon hasarı oldukça azdır. Daha önce de bahsedildiği üzere yüzey tabakalarında s-fazının baskın olduğu bu numuneler koruyucu krom oksit tabakasının varlığı ve yapı içerisindeki azotun da elektron tüketimine sağladığı katkı sebebiyle daha sınırlı korozyon hasarı sergilemişlerdir.

450°C’de işlem gören numunelerde yapay vücut sıvısında olduğu gibi çukurcuk değil, yüzey korozyonu tespit edilmiş olmakla birlikte kabuklanmalar şeklinde kendini gösteren korozyon hasarı yapay vücut sıvısında olduğu kadar şiddetli değildir. Bu sonuçlar, yapay vücut sıvısının yapay tükürüğe göre korozyon açısından çok daha saldırgan bir ortam olduğunu göstermektedir. Bu durumun başlıca nedeni, yapay vücut sıvısındaki klor iyonu (Cl^-) miktarının fazla olmasıdır.

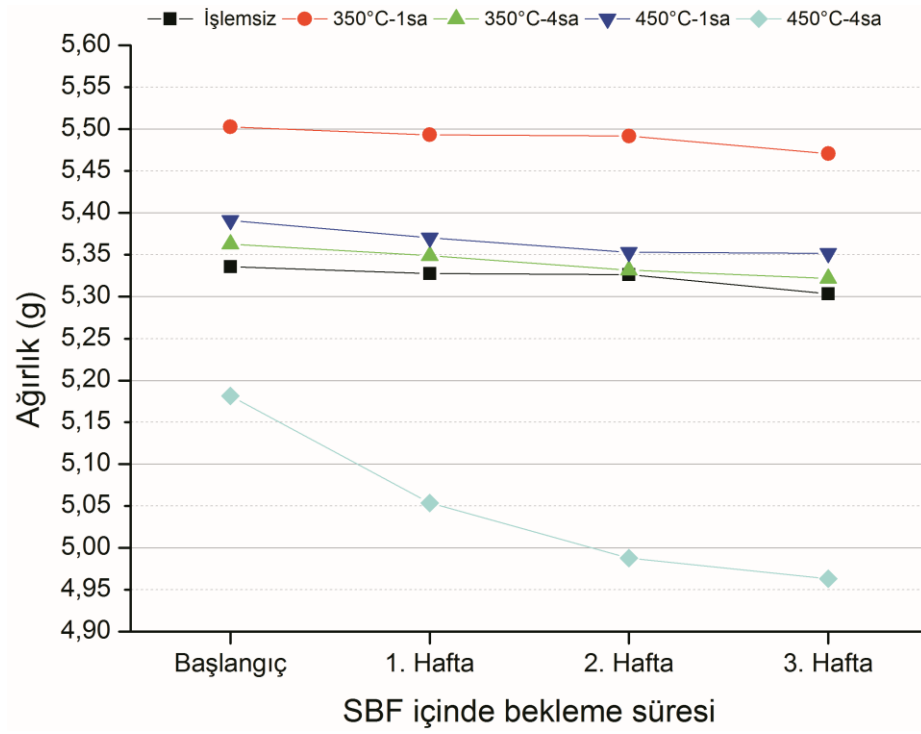
4.3. Ağırlık Kaybı Analizleri

İşlemsiz ve işlemlenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ve yapay tükürük sıvılarıyla olan uzun süreli temaslarının sonuçlarını ve zaman etkisini anlayabilmek amacıyla bu numuneler 37,5°C sıcaklıktaki etüv fırınında söz konusu sıvılar içerisinde 3 ve 6 hafta süre ile farklı seriler halinde bekletilmiş ve her hafta ağırlıklarındaki değişim kaydedilmiştir. Çizelge 4.3’te ağırlık kaybı deneylerinden elde edilen sonuçlar verilmiş, bu sonuçlara göre çizilen grafikler 3 hafta bekletme için Şekil 4.12 ve Şekil 4.13, 6 hafta bekletme için ise Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’te gösterilmiştir.

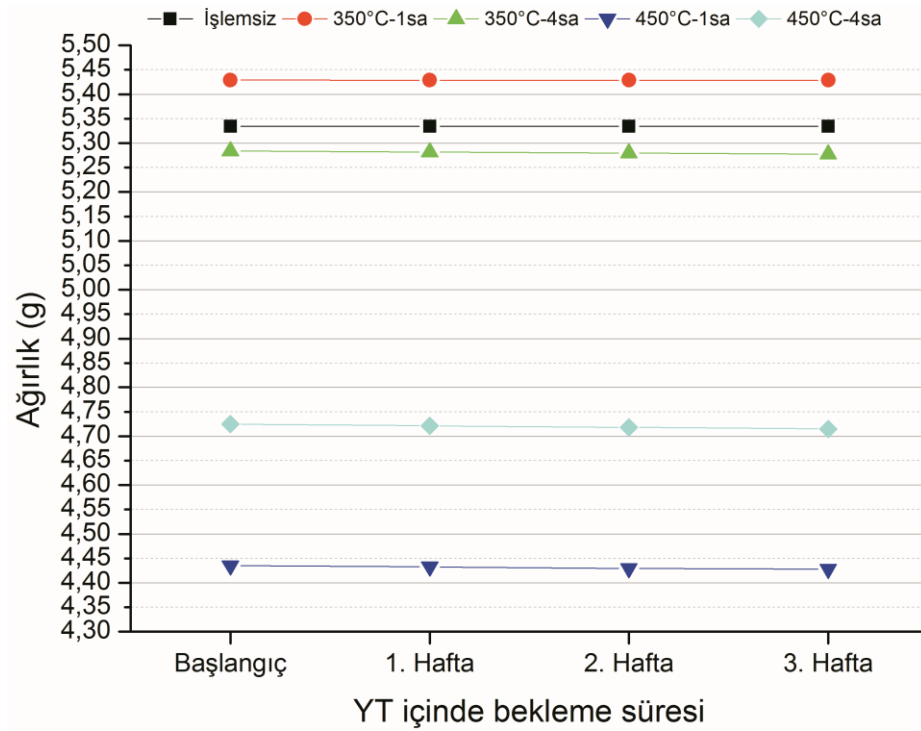
Çizelge 4.3. Ağırlık kaybı deneylerinden elde edilen sonuçlar

Ortam	Numune Adı	Ağırlık (g)						
		Başlangıç	1. hafta	2. hafta	3. hafta	4. hafta	5. hafta	6. hafta
SBF	İşlemsiz	5,3357	5,3275	5,3263	5,3035			
	350°C-1sa	5,5027	5,4933	5,4918	5,4709			
	350°C-4sa	5,3627	5,3489	5,3317	5,3221			
	450°C-1sa	5,3911	5,3703	5,3532	5,3518			
	450°C-4sa	5,1815	5,0536	4,9878	4,9634			
	İşlemsiz	4,9806	4,9723	4,9719	4,9498	4,9415	4,9412	4,9413
	350°C-1sa	5,2485	5,2432	5,2411	5,2198	5,2108	5,2105	5,2105
	350°C-4sa	4,7866	4,7400	4,7112	4,6954	4,6872	4,6871	4,6871
	450°C-1sa	4,6290	4,5979	4,5717	4,5706	4,5632	4,5629	4,5630
	450°C-4sa	5,2511	5,1611	5,1109	5,0816	5,0734	5,0734	5,0733
YT	İşlemsiz	5,3342	5,3342	5,3342	5,3341			
	350°C-1sa	5,4289	5,4287	5,4286	5,4286			
	350°C-4sa	5,2837	5,2816	5,2794	5,2774			
	450°C-1sa	4,4348	4,4327	4,4291	4,4278			
	450°C-4sa	4,7246	4,7209	4,7182	4,7148			
	İşlemsiz	5,3395	5,3395	5,3395	5,3394	5,3394	5,3394	5,3394
	350°C-1sa	4,9083	4,9081	4,9080	4,9080	4,9080	4,9080	4,9080
	350°C-4sa	4,7241	4,7222	4,7203	4,7185	4,7179	4,7177	4,7174
	450°C-1sa	5,3993	5,3968	5,3924	5,3908	5,3870	5,3845	5,3819
	450°C-4sa	4,8073	4,8035	4,8008	4,7973	4,7830	4,7793	4,7730

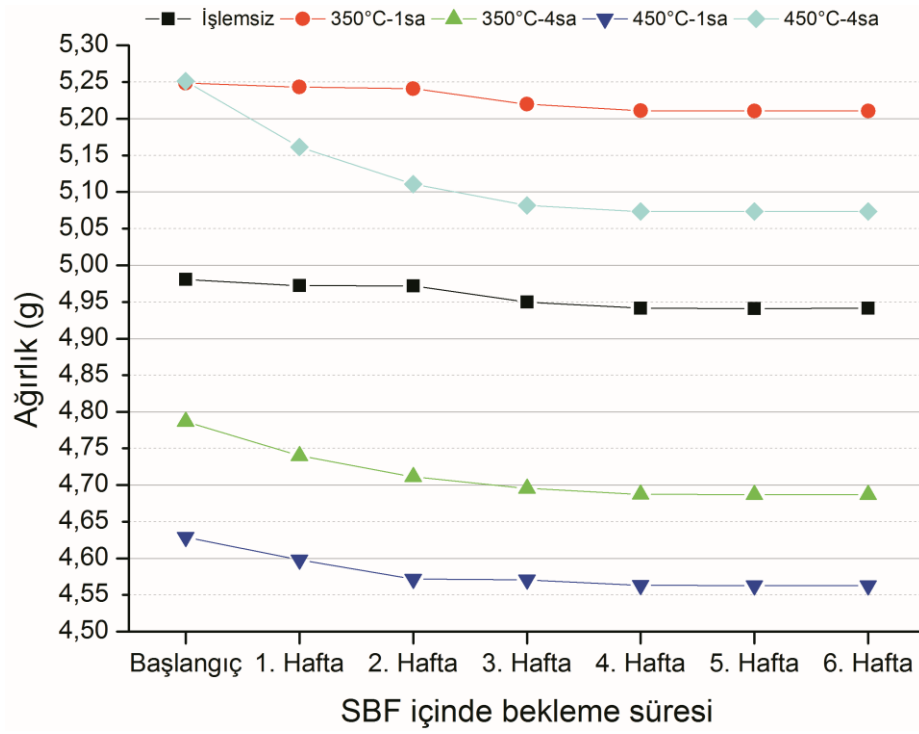
Şekil 4.12’de yapay vücut sıvısı ve Şekil 4.13’te yapay tükürük içerisinde 3 hafta süre ile bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri verilmiştir. SBF içinde bekletilen numunelerde en ciddi ağırlık kaybı 450°C’de 4 saat süre ile nitrülenmiş olan numunede görülmektedir. İşlemsiz ve 350°C’de 1 saat nitrülenmiş numunelerde ağırlık kaybı ilk iki haftada az iken, 2. haftadan sonra artmıştır. 350°C’de 4 saat ve 450°C’de 1 saat nitrülenmiş numuneler ise birbirine benzer bir hızla ilk haftadan itibaren kademeli olarak ağırlık kaybetmiştir. Bu iki numunede kayıp hızının ikinci haftadan sonra yavaşladığı görülmektedir. Şekil 4.13’te yapay tükürük içerisinde 3 hafta süre ile bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri verilmiştir. Buna göre, tüm şartlarda ağırlık kaybı 3 haftalık süre içerisinde çok azdır.



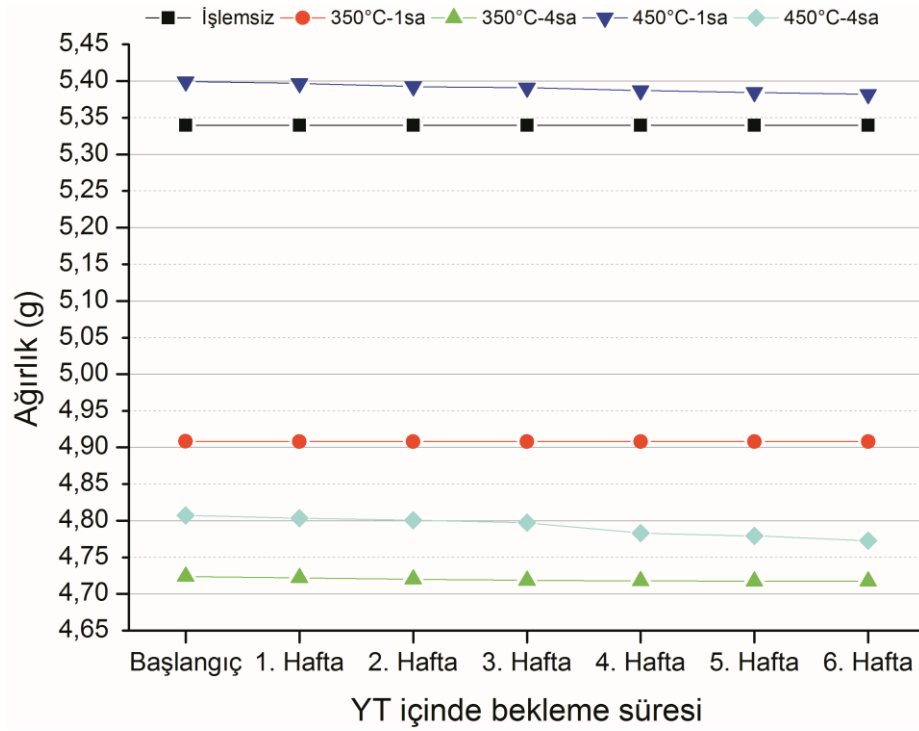
Şekil 4.12. Yapay vücut sıvısı içerisinde 3 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri



Şekil 4.13. Yapay tükürük içerisinde 3 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri



Şekil 4.14. Yapay vücut sıvısı içerisinde 6 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri

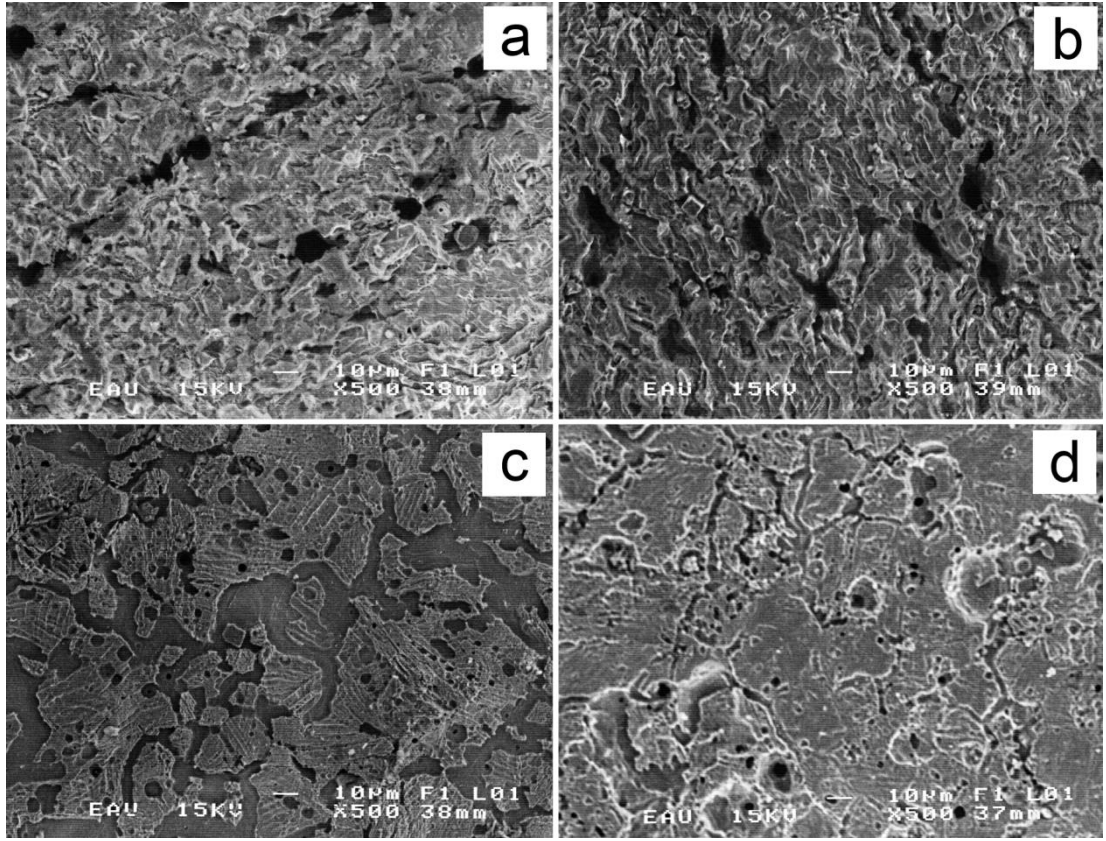


Şekil 4.15. Yapay tükürük içerisinde 6 hafta bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri

Şekil 4.14'te yapay vücut sıvısı içerisinde 6 hafta süre ile bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere ağırlık kaybı değerleri 3 hafta elde edilenler ile uyumludur. Ağırlık kaybının en fazla olduğu 450°C'de 4 saat süre ile nitrürlenmiş olan numunede de dâhil olmak üzere hemen bütün şartlarda 3. haftadan itibaren kayıp hızında bir sabitleşme göze çarpmaktadır. Şu durumda SBF içerisinde bekleyen numunelerin 3-4. haftalardan itibaren benzer yüzey şartlarına kavuşmuş oldukları söylenebilir. CrN fazlarının yoğun olduğu şartlarda ağırlık kaybının fazla olması da korozyon sonuçları ile örtüşmektedir.

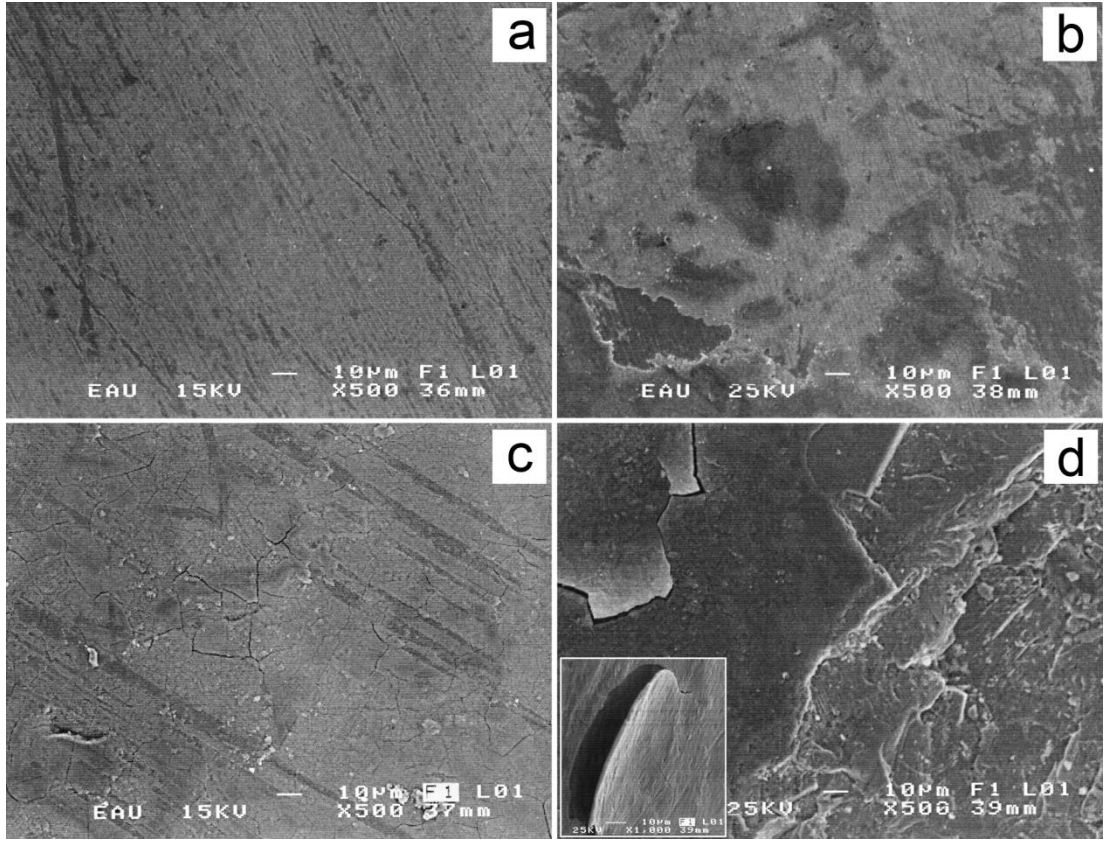
Yapay tükürük içerisinde 6 hafta bekleyen numunelerin ağırlık kayıpları incelendiğinde, işlemsiz, 350°C'de 1 saat ve 350°C'de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde 6 hafta boyunca ağırlığın neredeyse hiç değişmediği görülmektedir. 450°C'de nitrürlenmiş numuneler ise 3. haftadan sonra ağırlık kaybetmeye başlamıştır ve en belirgin kayıp 4 saat nitrürlenmiş numunede dikkat çekmektedir. Genel olarak 3 ve 6 haftalık ağırlık kayıplarına bakıldığında, korozyon sonuçlarında da olduğu gibi yapay vücut sıvısının daha saldırgan (korozif) bir ortam olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.16'da yapay vücut sıvısında bekleyen numunelerden 3. ve 6. haftalarda alınan yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde de görülebileceği gibi işlemsiz numunenin 3 ve 6 haftalık görüntüleri arasında kayda değer bir farklılık yoktur. Nitekim ağırlık kaybı sonuçları da 3. haftadan itibaren kaybın çok az olduğunu göstermektedir. Yüzey genelinden malzeme ayrılması ve oluşan çukurcuklar görülebilmektedir. 450°C'de nitrürlenmiş numunede ise 3. hafta görüntüsünde yüzey tabakasının kalktığı görülmektedir. 6. hafta görüntüsünde tabaka neredeyse tamamen kalkmıştır ve yüzeyde çukurcukların oluşmaya başladığı görülmektedir. Çukurcuklar, ağırlık kaybını fazla etkilememekle birlikte yüzeyin artık işlemsiz gibi davranmaya başladığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.16. SBF’de bekleyen numunelerden alınan yüzey SEM görüntüleri
 (a) İşlemsiz 3 hafta, (b) İşlemsiz 6 hafta, (c) 450°C-4sa 3 hafta, (d) 450°C-4sa 6 hafta

Şekil 4.17’de yapay tükürükte bekleyen numunelerden 3. ve 6. haftalarda alınan yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Ağırlık kaybı grafiklerinden de görülebileceği üzere işlemsiz numunede neredeyse hiç malzeme kaybı olmamıştır. Yüzeyde çukurcuklardan ziyade yer yer kabuklanmalar görülmektedir. 450°C’de nitrülenmiş numunede ise 3. hafta görüntüsünde yüzey tabakasının fazla zarar görmediği ancak taneler arası korozyona benzer bir hasar mekanizmasının söz konusu olduğu tespit edilmiştir. 6. hafta görüntüsüne bakıldığında ise tabakadaki ayrılmaların arttığı görülmüştür. Şekil 4.17.d’de ayrılan tabakaya ait ayrıntılı bir görüntü de verilmiştir.



Şekil 4.17. YT’de bekleyen numunelerden alınan yüzey SEM görüntüleri
(a) İşlemsiz 3 hafta, (b) İşlemsiz 6 hafta, (c) 450°C-4sa 3 hafta, (d) 450°C-4sa 6 hafta

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, sık kullanılan metalik biyomalzemelerden birisi olan AISI 316L paslanmaz çeliği %50H₂- %50N₂ gaz karışımı atmosferinde akkor boşalma şartlarında elde edilen plazma ortamında 350°C ve 450°C sıcaklıklarda 1 ve 4 saat süre ile nitrürleme işlemine tabi tutulmuş ve mekanik, korozyon ve biyouyumluluk özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Plazma ile nitrürleme sonucunda ise işlem parametrelerine bağlı olarak farklı fazlara ait pikler gözlemlenmiştir. 350°C’de yapılan nitrürleme sonucunda yapıda plazma ile nitrürleme sırasında azot atomlarının ostenit kafesi içerisinde difüze olup arayer atomu olarak yerleşmesi ve ostenit kafesini genişletmesi ile oluşan s-fazı baskın iken, 450°C’de yapıda ağırlıklı olarak CrN fazı piklerine rastlanmıştır. İşlem sıcaklığının, oluşan fazlar üzerinde işlem süresine göre daha baskın parametre olduğu görülmüştür.
- Elde edilen tabakalar 350°C’de 1 saat işlem görmüş numunelerde çok ince (1-2 µm) iken, süresinin 4 saate çıkması ile tabaka kalınlığı da yaklaşık 10 µm’ye ulaşmıştır. 450°C’de 4 saat nitrürlenmiş numunelerde ise yaklaşık 40 µm’lik bir tabaka elde edilmiştir. Elde edilen bu tabakanın homojen olduğu ve belirgin bir hat ile taban malzemeden ayrıldığı görülmüştür.
- İşlem görmemiş numunelerin sertliği 270-300 HV_{0,05} olarak ölçülürken, plazma ile nitrürleme sonucunda modifiye tabaka kalınlığına ve tabaka içerisindeki fazlara bağlı olarak sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Yüzey sertliğinin taban malzeme ile modifiye olmuş tabakayı birbirinden ayıran çizginin hemen altında taban malzeme sertliğine düştüğü, tabaka içerisinde ise sabit kaldığı tespit edilmiştir. En düşük sertlik değeri ve tabaka kalınlığı 350°C ve 1 saatlik işlem süresi sonunda elde edilirken, en yüksek sertlik değeri ve tabaka kalınlığına 450°C ve 4 saatlik işlem süresi sonunda ulaşılmıştır.

- Plazma ile nitrüleme işlemi yüzey pürüzlülüğünü de arttırmaktadır. İşlem sıcaklığı ve süresinin artışı ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğündeki artışın, daha yüksek sıcaklıklarda işlem yapabilmesi için arttırılan gerilim neticesinde taban malzemedan saçılma ve tekrar taban malzeme üzerine yoğunlaşma olaylarının daha sık meydana gelmesi sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.
- Yapay vücut sıvısı ve yapay tükürük ortamlarında gerçekleştirilen korozyon analizleri sonucunda işlemsiz malzemenin her iki ortamda da çukurcuk korozyonuna maruz kaldığı görülmüştür. Yüzey tabakalarında s-fazı baskın olan 350°C'de işlem görmüş numunelerde korozyon hasarının nispeten azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun, numunelerin yüzeylerinde kromu bağlayan CrN fazının az olması nedeniyle koruyucu krom oksit tabakası oluşumunun engellenmemesi ve s-fazı içerisinde bulunan arayer azot atomunun elektron tüketiminde doğrudan etkili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüzey tabakalarında yoğun CrN fazı bulunan 450°C'de işlem görmüş numunelerde ise korozyon tipi çukurcuktan yüzey korozyonuna dönüşmüş ve modifiye tabakanın korozyon neticesinde kabuklanarak döküldüğü ve korozyon hasarının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca yapay vücut sıvısının daha fazla Cl⁻ iyonu ihtiva etmesi nedeniyle yapay tükürüğe oranla korozyon açısından daha saldırgan bir ortam olduğu görülmüştür.
- İşlemsiz ve işlemlenmiş numunelerin yapay vücut sıvısı ve yapay tükürük sıvılarıyla olan uzun süreli temaslarının sonuçlarını ve zaman etkisini anlayabilmek amacıyla numuneler 37,5°C sıcaklıkta 3 ve 6 hafta süre ile bekletilmiş ve her hafta ağırlıklarındaki değişim kaydedilmiştir. Ağırlık kaybı sonuçları da korozyon sonuçları ile paralellik göstermiş ve en büyük kayıplar yüzeylerinde yoğun CrN fazı bulunan 450°C'de 4 saat nitrülenmiş numunelerde gerçekleşmiştir. Yapay vücut sıvı içerisinde ağırlık kayıpları ilk 3 haftada hızlı olup, sonrasında yavaşlamıştır. Yapay tükürük içerisinde ise ağırlık kaybı 6 haftalık süre zarfında kademeli olarak gerçekleşmiştir. Korozyon sonuçlarına benzer şekilde yapay vücut sıvısı içerisindeki ağırlık kayıplarının yapay tükürüğe oranla daha fazla olduğu görülmüştür.

Genel olarak, AISI 316L paslanmaz çeliğe uygulanan plazma nitrürleme yüzey işlemlerinin malzemelerin yüzey sertliğini arttırdığı söylenebilir. Korozyon dayanımı açısından ise yüzeyinde ağırlıklı s-fazı olan şartlarda oluşan hasar açısından bir miktar iyileşme, ağırlıklı CrN fazı olan şartlarda ise kötüleşme meydana geldiği görülmektedir. *In vitro* biyouyumluluk testlerinin başlangıç aşamalarından birisi olan uzun süreli ağırlık kaybı testlerinde de korozyon sonuçları ile paralel sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, yapay vücut sıvısının korozyon açısından yapay tükürüğe oranla daha fazla hasara sebep olan bir ortam olduğu tespit edilmiş olup, bu malzemedan yapılacak implantların ortopedik veya dental olması anlamında bu sonucun önemli olduğu düşünülmektedir.

Bu malzemedan yapılan implantların özellikle aşınma dayanımlarının iyileştirilmesi anlamında plazma nitrürleme yüzey işlemi yapılması durumunda, işlem şartlarının CrN oluşumuna izin vermeyecek ve s-fazı oluşumunu sağlayacak sıcaklık ve süreler içinden seçilmesine dikkat edilmelidir. Ayrıca, sitotoksisite, genotoksisite ve biyokimyasal analizler olarak ileri düzey *in vitro* biyouyumluluk çalışmalarının yapılması faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, Z., 2006. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Elsevier Science.
- Alsaran, A., 2001. Dupleks yüzey işlemleri uygulanmış AISI 5140 çeliğinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alsaran, A. and Çelik, A., 2001. Structural characterization of ion-nitrided AISI 5140 low-alloy steel. *Materials Characterization*, 47 (3-4), 207-213.
- Angelini, E., Burdese, A. and de Benedetti, B., 1988. Ion-Nitriding of Austenitic Stainless Steel. *Metallic Science and Technology*, 6 (2), 33-39.
- ASTM, 2004. A240/A240M-04: Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. ASTM.
- Baranowska, J. and Arnold, B., 2006. Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel. *Surface & Coatings Technology*, 200 (22-23), 6623-6628.
- Baranowska, J., Kusior, E., Amigo, V. and Szczecinski, K., 2005. Surface modification of austenitic steel by low-temperature plasma. *Vacuum*, 78 (2-4), 389-394.
- Bard, A.J., Stratmann, M. and Frankel, G.S., 2003. Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and oxide films. Wiley-VCH.
- Bayrak, Ö., 2007. Plazma ile nitrülenmiş CoCrMo implant malzemenin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bayrak, Ö., 2013. Plazma oksitleme işleminin Ti6Al7Nb ve Ti45Nb alaşımlarının tribolojik, elektrokimyasal ve biyouyumluluk özelliklerine etkisi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Black, J. and Hastings, G.W., 1998. Handbook of biomaterial properties. Chapman and Hall.
- Bordji, K., Jouzeau, E.Y., Mainard, D., Payan, E., Delagoutte, J.P. and Netter, P., 1996. Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells. *Biomaterials*, 17 (5), 491-500.
- Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E. and Bacci, T., 2005. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. *Surface & Coatings Technology*, 200 (7), 2474-2480.
- Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E., Bacci, T. and Pradelli, G., 2006. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure. *Surface & Coatings Technology*, 200 (18-19), 5505-5513.
- Breme, J. and Biehl, V., 1998. Metallic Biomaterials. Handbook of Biomaterial Properties, Ed: Black, J. and Hastings, G.W. Chapman & Hall.
- Buhagiar, J., Jung, A., Gouriou, D., Mallia, B. and Dong, H., 2013. S-phase against S-phase tribopairs for biomedical applications. *Wear*, 301 (1-2), 280-289.
- Celik, A., Arslan, Y., Yetim, A.F. and Efeoglu, I., 2007. Fatigue behaviour of duplex treated AISI 316L stainless steel. *Kovove Materialy-Metallic Materials*, 45 (1), 35-40.

- Celik, A. and Karadeniz, S., 1995. Improvement of the Fatigue-Strength of Aisi-4140 Steel by an Ion Nitriding Process. *Surface & Coatings Technology*, 72 (3), 169-173.
- Chu, C.L. and Wu, S.K., 1996. Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53 at.% Al .1. Nitriding parameters and microstructure characterization. *Surface & Coatings Technology*, 78 (1-3), 211-218.
- Cotell, C.M. and Sprague, J.A., 1994. Preface. *ASM Handbook Vol 5 - Surface Engineering* ASM International, USA, v.
- Çelik, A., Alsarar, A. ve Karakan, M., 2002. Plazma ile Termokimyasal Yüzey İşlemleri. *Mühendis ve Makina*, 43 (510), 17-21.
- Davis, J.R., 2000. *Corrosion: Understanding the Basics*. A S M International.
- Davis, J.R., 2001. *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International.
- De Oliviera, A.M., Riofano, R.M.M., Casteletti, L.C., Tremiliosi, G.F. and Bento, C.A.S., 2003. Effect of the temperature of plasma nitriding in AISI 316L austenitic stainless steel. *Revista Brasileira de Aplicações Vacuo*, 22 (2), 63-66.
- Duanjie, L., 2010. *Microstructure and Corrosion and Tribo-Corrosion Behaviors of Si-Based and Ti-Based Aerospace Coatings Produced by PECVD*. PhD., McGill University Department of Mining and Materials Engineering, Montreal, Quebec, Canada.
- Edenhofer, B., 1974a. Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding Part I. *Heat Treatment of Metals*, 1, 23-28.
- Edenhofer, B., 1974b. Physical and Metallurgical Aspect of Ionitriding Part II. *Heat Treatment of Metals*, 2, 59-67.
- Fossati, A., Borgioli, F., Galvanetto, E. and Bacci, T., 2006. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. *Corrosion Science*, 48 (6), 1513-1527.
- Freitas, R.A., 1999. *Nanomedicine*. Landes Bioscience.
- Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R. and Gogia, A.K., 2009. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, 54 (3), 397-425.
- Gil, L., Bruhl, S., Jimenez, L., Leon, O., Guevara, R. and Staia, M.H., 2006. Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 201 (7), 4424-4429.
- Hacısalihöğlü, İ., 2011. Aşırı plastik deformasyon uygulanmış saf titanyum üzerinde hidroksiapatit oluşturulması ve elektrokimyasal davranışı. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Hallab, N.J., Anderson, S., Stafford, T., Glant, T. and Jacobs, J.J., 2005. Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty. *Journal of Orthopaedic Research*, 23 (2), 384-391.
- Hanks, C.T., Wataha, J.C. and Sun, Z.L., 1996. In vitro models of biocompatibility: A review. *Dental Materials*, 12 (3), 186-193.
- Hannula, S.P., Nenonen, P. and Hirvonen, J.P., 1989. Surface-Structure and Properties of Ion-Nitrided Austenitic Stainless-Steels. *Thin Solid Films*, 181, 343-350.
- Hung, C.F., Wu, C.Z., Lee, W.F., Ou, K.L., Liu, C.M. and Peng, P.W., 2012. The Effect of Nitrided Layer on Antibacterial Properties for Biomedical Stainless Steel. *Physics Procedia*, 32, 914-919.

- Inal, O.T. and Robino, C.V., 1982. Structural Characterization of Some Ion-Nitrided Steels. *Thin Solid Films*, 95 (2), 195-207.
- ISO, 2009. Biological Evaluation of Medical Devices: Evaluation and testing (ISO 10993-1:2009). International Organization for Standardization (ISO).
- Jeong, B.Y. and Kim, M.H., 2001. Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 137 (2-3), 249-254.
- Karadeniz, S., 1990. Plazma Tekniği, Yayın No:137. TMMOB Makine Mühendisleri Odası.
- Koike, M. and Fujii, H., 2001. In vitro assessment of corrosive properties of titanium as a biomaterial. *Journal of Oral Rehabilitation*, 28 (6), 540-548.
- Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T. and Yamamuro, T., 1990. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *Journal of Biomedical Materials Research*, 24, 721-734.
- Li, C.X. and Bell, T., 2004. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 46 (6), 1527-1547.
- Lin, L.-H., Chen, S.-C., Wu, C.-Z., Hung, J.-M. and Ou, K.-L., 2011. Microstructure and antibacterial properties of microwave plasma nitrided layers on biomedical stainless steels. *Applied Surface Science*, 257 (17), 7375-7380.
- Lu, W., Chen, Z., Huang, P. and Yan, B.A., 2012. Microstructure, Corrosion Resistance and Biocompatibility of Biomimetic HA-Based Ca-P Coatings on ZK60 Magnesium Alloy. *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (12), 12668-12679.
- Marchev, K., Cooper, C.V., Blucher, J.T. and Giessen, B.C., 1998. Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 99 (3), 225-228.
- McKnight-Hanes, C. and Whitford, G.M., 1992. Fluoride release from three glass ionomer materials and the effects of varnishing with or without finishing. *Caries research*, 26 (5), 345-350.
- Menthe, E., Rie, K.T., Schultze, J.W. and Simson, S., 1995. Structure and Properties of Plasma-Nitrided Stainless-Steel. *Surface & Coatings Technology*, 74-5 (1-3), 412-416.
- Mingolo, N., Tschiptschin, A.P. and Pinedo, C.E., 2006. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 201 (7), 4215-4218.
- Nosei, L., Avalos, M., Gomez, B.J., Nachez, L. and Feugeas, J., 2004. Stability under temperature of expanded austenite developed on stainless steel AISI 316L by ion nitriding. *Thin Solid Films*, 468 (1-2), 134-141.
- O'Brien, J. and Goodman, D., 1991. Plasma (Ion) Nitriding of Steels. *ASM Handbook Vol - 4 Heat Treating ASM International, USA*, 2173.
- Ohtsuki, C., Kushitani, H., Kokubo, T., Kotani, S. and Yamamuro, T., 1991. Apatite formation on the surface of Ceravital-type glass-ceramic in the body. *Journal of Biomedical Materials Research*, 25 (1363-1370).
- Ou, K.-L., Chou, H.-H., Liu, C.-M. and Peng, P.-W., 2011. Surface modification of austenitic stainless steel with plasma nitriding for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 206 (6), 1142-1145.
- Park, J.B., 1984. *Biomaterials Science and Engineering*. Plenum Press.

- Park, J.B., 2000. Section IV – Biomaterials. The biomedical engineering handbook 2nd ed., Ed: Bronzino, J.D. CRC Press, Florida, USA.
- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. Teknolojik Araştırmalar, 4, 25-34.
- Perez, N., 2004. Electrochemistry and Corrosion Science. Springer.
- Rauscher, H., Perucca, M. and Buyle, G., 2010. Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces. Wiley.
- Roberge, P., 2008. Corrosion Engineering. McGraw-Hill Education.
- Samandi, M., Shedden, B.A., Smith, D.I., Collins, G.A., Hutchings, R. and Tendys, J., 1993. Microstructure, Corrosion and Tribological Behavior of Plasma Immersion Ion-Implanted Austenitic Stainless-Steel. Surface & Coatings Technology, 59 (1-3), 261-266.
- Sargeant, A. and Goswami, T., 2006. Hip implants: Paper V. Physiological effects. Materials & Design, 27 (4), 287-307.
- Schweitzer, P.A., 2009. Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods. Taylor & Francis.
- Singh, V., Marchev, K., Cooper, C.V. and Meletis, E.I., 2002. Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel. Surface & Coatings Technology, 160 (2-3), 249-258.
- Sun, Y., Li, X.Y. and Bell, T., 1999. X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. Journal of Materials Science, 34 (19), 4793-4802.
- Tas, A.C., 2000. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids. Biomaterials, 21 (14), 1429-1438.
- Teoh, S.H., 2004. Engineering Materials for Biomedical Applications. World Scientific Pub.
- Terzi, Ü.T. ve Kansu, G., 2010. Diş Hekimliği ve Biyouyumluluk. Dicle Diş Hekimliği Dergisi, 11 (1), 66-70.
- Uzun, İ.H., 2009. Sabit protetik restorasyonlarda kullanılan farklı materyallerin biyouyumluluklarının in vitro olarak değerlendirilmesi. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Vangölu, S.Y., 2004. Ortopedide kullanılan implant malzemeler ve EPD yöntemiyle kaplama analizleri. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Vangölu, S.Y., 2011. Mikro ark oksidasyon ve hidrotermal işlemlerle Ti6Al4V alaşımı üzerinde hidroksiapatit oluşumu; in vitro ve in vivo Şartlarda kullanımının araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Williamson, D.L., Ozturk, O., Wei, R. and Wilbur, P.J., 1994. Metastable Phase-Formation and Enhanced Diffusion in Fcc Alloys under High-Dose, High-Flux Nitrogen Implantation at High and Low Ion Energies. Surface & Coatings Technology, 65 (1-3), 15-23.
- Yetim, A.F., 2009. Biyomalzeme olarak kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrürleme davranışı, Ti-DLC ince film kaplama ile karşılaştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Yetim, A.F., Yildiz, F., Alsaran, A. and Celik, A., 2008. Surface modification of 316L stainless steel with plasma nitriding. *Kovove Materialy - Metallic Materials*, 46 (2), 105-116.
- Yıldız, F., 2005. Nitrülenmiş AISI 4140 çeliğinin plazma ortamında yaşlanma davranışı. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yıldız, F., 2009. Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Denizli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Denizli’de tamamladı. 2003 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde, 2004 yılında ise çift anadal programı kapsamında Makine Mühendisliği Bölümü’nde öğrenime başladı. 2007 yılında Kimya Mühendisliği, 2008 yılında ise Makine Mühendisliği bölümünden mezun oldu ve 2008 yılında Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

2011 Mart ayından itibaren Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı Nazilli Pamuk Araştırma İstasyonu Müdürlüğü’nde, 2012 Kasım ayından itibaren ise Denizli İli Kamu Hastaneler Birliği Genel Sekreterliği Servergazi Devlet Hastanesi’nde Makine Mühendisi olarak çalışmaktadır.