



INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TiN, NbN, AND VN COATING DEPOSITION ON THE Co-Cr-Mo ALLOY BY MAGNETRON SPUTTERING

Taha Çağrı Şenocak¹ , Oktay Yiğit^{*2} 

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 25070

²Firat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23019

Abstract

Original scientific paper

Co-Cr-Mo alloys have been used in biomedical applications for many years. However, it is important to improve the surface properties of materials due to their harmful properties, such as exposure to tribological and corrosive environments in the body and the release of toxic ions in the body. In this study, TiN-NbN and VN-based biocompatible nitride coating was grown on the Co-Cr-Mo alloy surface using the physical vapor deposition (PVD) magnetron sputtering. The structural and morphological properties of the grown coating were determined by SEM analysis, EDS, and XRD analysis. The corrosion behavior of the coating and substrate was determined by the potentiodynamic polarization test in a 3.5% NaCl solution. Finally, the adhesion strength of the coating to the surface was examined with the scratch test. In the light of the data obtained, it was seen that the coating showed a homogeneous distribution on the surface. The nitride-based coating produced as a result of the corrosion test increased the corrosion resistance approximately 2.5 times. The post-corrosion SEM image of the obtained coating also shows that corrosion damage is significantly prevented. The scratch test results of the coating showed that the critical bond strength value of the coating was approximately 42 mN. No significant increase in friction coefficient and friction force was observed in the tests performed with lower loads. In the light of these data, TiN, NbN, and VN-based coating obtained on the surface of Co-Cr-Mo alloy is a suitable candidate for biomedical applications.

Keywords: Co-Cr-Mo, corrosion, magnetron sputtering, Nitride coatings, PVD.

MANYETİK ALANDA SIÇRATMA TEKNİĞİYLE Co-Cr-Mo ALAŞIMI YÜZEYİNDE BÜYÜTÜLEN TiN, NbN ve VN KAPLAMASININ, YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Özet

Orijinal bilimsel makale

Co-Cr-Mo alaşımları uzun yıllardan beri biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak malzemelerin vücut içerisinde hem tribolojik, hem de korozif ortamlara maruz kalması ve vücuda zararlı iyon salınımı gibi olumsuz özellikleri sebebiyle yüzey özelliklerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada fiziksel buhar biriktirme (PVD) manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak Co-Cr-Mo alaşımı yüzeyine TiN-NbN ve VN esaslı biyouyumlu nitrid kaplama büyütüldü. Büyütülen kaplamanın yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM analizi ile, kimyasal kompozisyonu EDS analizi ile gerçekleştirildi. Kaplama ve taban malzemenin korozyon davranışı potansiyodinamik polarizasyon testi ile %3,5'lik NaCl çözeltisiyle belirlendi. Son olarak çizilme testi ile kaplamanın yüzeye yapışma (adezyon) mukavemeti incelendi. Elde edilen veriler ışığında kaplamanın yüzeyde homojen bir dağılım gösterdiği görüldü. Korozyon testi sonucunda üretilen nitrid esaslı kaplama korozyon direncini yaklaşık olarak 2,5 kat arttırmıştır. Elde edilen kaplamanın korozyon sonrası SEM görüntüsü de korozyon hasarının önemli oranda engellendiğini göstermektedir. Kaplamanın çizilme testi sonuçları ise kaplamanın kritik yapışma mukavemeti değerinin yaklaşık 42 mN olduğunu göstermiştir. Daha düşük yükler ile yapılan testlerde sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetinde önemli bir artış gözlemlenmemiştir. Bu veriler doğrultusunda Co-Cr-Mo alaşımı yüzeyinde elde edilen TiN, NbN ve VN esaslı kaplama biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir bir adaydır.

Anahtar Kelimeler: Co-Cr-Mo, korozyon, manyetik alanda sıçratma, Nitrid kaplamalar, PVD.

1 Introduction

İnsan vücudunda kullanılan metalik implantların birçoğu korozyon ve mekanik yüklerle devamlı olarak karşılaşmakta ve kullanımlarında önemli problemler

yaşanabilmektedir. Bu metalik implantlar, mekanik aşınma ile birlikte vücut sıvıları ile temasa bağlı olarak meydana gelen kaplamaları elde etmektedir kimyasal etkilerle birlikte, birleşik bir tahribata maruz kalır. Co-Cr-Mo uzun sürelerden beri biyomedikal alanlarda sıklıkla

* Corresponding author.

E-mail address: oyigit@firat.edu.tr (O.Yiğit)

Received 05 June 2022; Received in revised form 22 August 2022; Accepted 08 October 2022

2587-1943 | © 2022 IJIEA. All rights reserved.

Doi: <https://doi.org/10.46460/ijiea.1126287>

tercih edilen alaşımlardandır. Vücut içerisinde sağlaması beklenen ideal mekanik özelliklere ve nispeten iyi bir korozyon direncine sahip olması sebebiyle, ortopedik implantlarda yük taşıyıcı elemanlar için sıklıkla tercih edilen malzemeler sınıfındadır [1,2]. Ancak, yapılan son çalışmalarda elde edilen verilere göre biyomedikal alanda kullanılan metalik alaşımların kullanımında çeşitli endişeler ortaya çıkmıştır [3]. Kullanım ömürlerinin düşük olması nedeniyle eklemler gibi bölgelerde kullanılan implant yüzeylerinde kullanım için metal-on-metal (MoM) implantların kullanımının çeşitli problemler yaratacağı bildirilmiş ve kullanımları önerilmemiştir. Diğer birçok çalışmada da [4–7] tribokorozyon ortamlarına maruz kalan MoM implantlarda aseptik gevşeme, kemik rezorpsiyonu, ve korozyona bağlı olarak yüksek Cr ve Co iyon salınımları gibi olumsuz biyolojik reaksiyonlardan bahsedilmiştir.

Bütün bu olumsuz özelliklere rağmen, metalik implantlar birçok üstün avantaj ortaya koymaktadır. Metalik implantlar, birçok yaş grubundan hastanın kalça yüzey yenileme uygulamasında hala sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir [6,8]. Yüksek mekanik özellikleri ve buna bağlı olarak uzun ömürlü implant malzemelerinin üretilmesi amacıyla, fonksiyonel özelliklere sahip kaplamalar üretilmeye çalışılmakta ve yük taşıyan yüzeyler için kaplamalı metalik implantlar geliştirilmektedir. Ana amaç, yüksek aşınma ve korozyon direnci elde etmek, biyouyumluluğu geliştirmek ve metal iyonlarının vücut içerisine sızmasını önleyecek üstün güvenli yüzey kaplamaları elde etmektir. Co-Cr-Mo alaşımlarında, tribo-korozyon etkisi ile mekanik aşınma partiküllerinin ve toksik Cr ve Co elementlerinin iyonlarının serbest kalması hasta sağlığının ve yaşam kalitesinin bozulmasına sebebiyet vermektedir [9–11]. Bu nedenle, Co-Cr-Mo alaşımlarında kaplama tasarımı, uygun yüzey kaplamalarının, kaplama morfolojisi ve son olarak kaplamada kullanılacak olan yöntemin seçiminden oluşan hassas bir üretim prosesinin oluşturulması büyük önem taşımaktadır [12].

Yüksek biyouyumluluğa ve elektrokimyasal kararlılığa sahip metalik malzemeler Ta, Nb, Ti, Cr, Zr, V olarak sıralanabilir. Karbon ve Metal katkılı karbon malzemeler de istenilen özellikleri sağlayabilecek malzemeler arasındadır. TiN, TiNbN ve VN gibi sert kaplamalar ile aşınmaya dayanıklı yüksek biyouyumluluğa sahip kaplamalar bu amaçla geliştirilmekte ve başarılı bir şekilde ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [13–16]

Elde edilen kaplamaların kristalografik yapısı (amorf veya kristal), mikro yapıları (granüler, çubuk veya nanokompozit) ve mimari (monolitik olarak büyütülmüş veya çok katmanlı nano yapılar), elde edilen kaplamaların mekanik, tribolojik ve bariyer özelliklerini tanımlamaktadır. Bu tasarımlar arasında üstün özellikler, yüksek sertlik ve yüksek tokluk gibi mekanik özellikler nano ölçekli kaplamalarda elde edilmektedir. Nano kaplamalar, aşınmaya karşı oldukça dirençli olmasının yanında, taban malzemeye korozif kimyasalların girmesini ve taban malzemeden sıvı ortama iyon salınımlarını engelleyen bir arayüz oluşturmakta ve bu sayede korozyon direncini iyileştirmektedir. [17–19]. Son çalışmalarda, CrN/NbN kaplamaları incelenmiş ve biyolojik ortamlarda, in vitro olarak gerçekleştirilen

sitotoksisite, genotoksisite ve duyarlılık testleri yapılmıştır. Yeni elde edilen bu kaplamaların olumsuz etki göstermediği görülmüştür [20,21].

Kullanılan kaplama teknolojisi, kaplama özelliklerini ve *in-vivo* ortamı etkileşimlerini önemli bir şekilde etkiler ve dolayısıyla kaplamanın nihai performansını tanımlar. Bu nedenle, uygulanan teknoloji, yoğun, yüzey kusurları içermeyen kaplamalar üretilmesine olanak tanıyan yöntemlerden seçilmeli ve kaplama ile alt tabaka arasında yüksek bir dayanım sergilemesi gerekmektedir.

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, tribolojik ve korozyon direnci özelliklerini geliştirmek amacıyla biyomedikal alaşımlarda ince yüzey kaplamaları oluşturmak için kullanılan bir tekniktir [22]. PVD kaplamaları ile ortopedik implantların yüzeylerinde istenilen aşınma direnci [23], düşük sürtünme kasayısı [24], kimyasal kararlılık [25] ve yüksek biyouyumluluk [26] gibi biyomalzeme özel gereksinimlerini karşılayacak kaplamalar üretilir. Manyetik alanda sıçratma yöntemi, ince film kaplamaların oluşturulmasını sağlayan bir inert veya reaktif düşük basınç altında yüksek enerjili iyon bombardımanı sayesinde hedef malzemenin aşındırarak bir gaz plazması kullanan çok yönlü bir PVD teknolojisidir. Bu teknoloji sayesinde biyomedikal alaşımlar üzerine seramik ve metal nitrid kaplamaları oluşturmak mümkündür [22,27].

Bu çalışmanın temel amacı, Co-Cr-Mo alaşımı yüzeyinde TiN, VN ve NbN PVD kaplamaların adezyon ve korozyon direncinin gelişimini analiz etmektir. Elde edilen kaplamaların korozyon özellikleri kaplama morfolojisi ve adeziv mukavemeti incelenmiştir. Nitridlenmiş Co-Cr-Mo alaşımının ve kaplamaların yapısal ve mekanik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal analizi (EDS), çizilme testleri, ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri gibi analitik yöntemlerle belirlendi.

2 Materyal ve Yöntem

Çalışmada kullanılan numuneler 1200 mesh aralığında SiC zımpara numarasına kadar SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Ardından 1 µm elmas pasta ile cilalanarak yüzey pürüzlülükleri minimize edilmiştir. Kaplama işlemine hazır edilen numuneler Vaksis-PVD-MT/2M 2T marka manyetik alanda sıçratma tekniği cihazı ile fiziksel buhar biriktirme sistemi ile kaplanmıştır. Kaplama esnasında kullanılan parametreler Tablo 1’de verilmiştir. Kaplamada 3 farklı hedef kullanılmıştır. Ti, Nb ve V hedefler Fytronix firmasından ticari olarak temin edilmiştir. Kaplama sisteminde DC güç kaynağı kullanılmıştır. Kaplama ve taban malzemenin yüzey morfolojileri ve kaplanmış malzemenin kesit görüntüsü için taramalı elektron mikroskobu (Zeiss-Sigma 300 modeli) kullanılmıştır. Taban malzeme ve kaplamaların kimyasal bileşimleri, enerji dağılımlı spektrometre (EDS) ile analiz edilmiştir. Numunelerin, X-ışını kırınımı (XRD), bir Cu-Kα ($\lambda = 0.15406$ nm) radyasyon kaynağına sahip bir Bragg-Brentano konfigürasyon ekipmanında Grazing Incidens X-ışını Kırınımı (GI-XRD) (PANalytical Empyrean) sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 0,1°/dk’lık bir tarama hızında 10° ile 100° arasındaki bir tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış Cr-Co-

Mo alaşımlarının korozyon davranışı için elektrokimyasal polarizasyon deneyleri, bilgisayar kontrollü bir Versastat3 Potansiyostat kullanılarak üç elektrot tekniğine göre gerçekleştirilmiştir. Numune yüzeylerinin polarizasyon ölçümleri, %3,5'lik bir NaCl çözeltisi içinde 1 mV/s'lik bir tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal hücreyi çalışma elektrotu (ÇE), standart bir Ag.AgCl/KCl (0.222 V'a karşı H⁺) referans elektrotu (RE) ve bir grafit karşı elektrot (KE) oluşturmaktadır.

Tablo 1. Deney parametreleri.

Kaplama Parametreleri	Değer
Gerilim (W)	100
Hedefler	Ti,Nb,V
Gaz Akış Hızı (cm ³ /dk)	5
Gaz Türü	N
Sistem Basıncı (Pa)	0,4

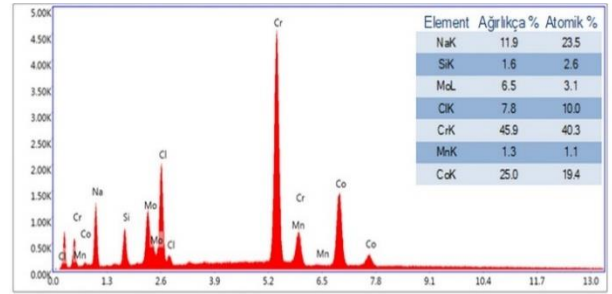
Kaplama adezyon özellikleri, Rockwell-C (120° tepe açısı, 200 µm uç yarıçapı) girinti ucu kullanılarak CSM Instruments çizilme test cihazı ile analiz edildi.

Kaplamalara 0 ila 55 N yük, 10 mm/dk hız, 3 mm uzunluk ile artan mod (aşamalı yük) uygulanmıştır.

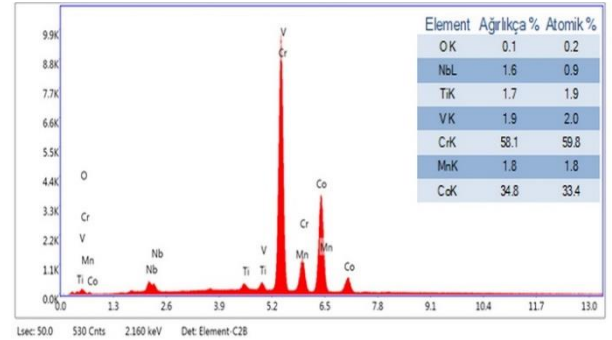
3 Sonuçlar ve Tartışma

Çalışma sırasında manyetik olmayan Co-Cr-Mo döküm alaşımı kullanılmıştır. Kullanılan alaşımın EDS analizi Şekil 1'de gösterilmiştir. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası yüzeylerden alınan EDS analizleri ise Şekil 2 de verilmiştir. EDS analizi, yüzeylerin elektron ışını tarafından bombardımana tutulması sebebiyle yüzeysel bir analiz tekniğidir. Bu sebeple Co-Cr-Mo alaşımının kimyasal analizleri kaplanmış yüzeyin kimyasal kompozisyonundan farklıdır [28]. EDS analizleri incelendiğinde, taban malzemenin baskın olarak Co, Cr ve Mo alaşımlarından oluşmaktadır. Mo alaşımı kaplama sonrası EDS analizinde tespit edilememiştir. Bunun sebebi Co-Cr-Mo alaşımı yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakası sebebiyle alt yüzeyin elemental analiz

sonuçlarının değişmesidir. Yine benzer şekilde tüm elemental analiz sonuçlarında değişiklik meydana gelmiştir. Çünkü elde edilen kaplama tabakası yüzeysel bir analiz olan EDS de okunan ana bileşikleri oluşturmaktadır. Ayrıca çalışmada istenilen TiN, NbN ve VN esaslı kaplamaların başarılı bir şekilde biriktirildikleri görülmektedir. Bu durum XRD analizi ile doğrulanmaktadır.

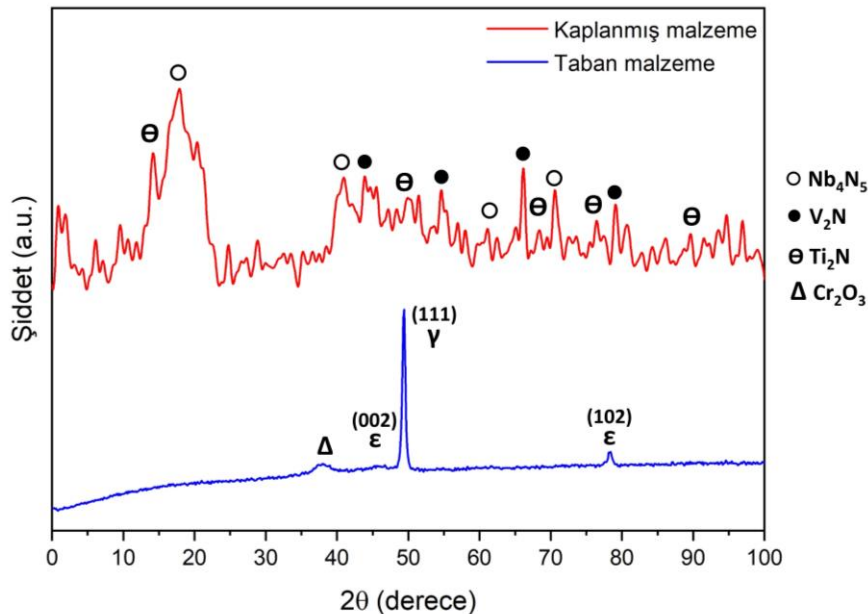


Şekil 1. Manyetik olmayan Co-Cr-Mo döküm alaşımının EDS analizi.



Şekil 2. Kaplama işlemi sonrasında elde edilen EDS sonuçları.

Kaplama işlemi öncesi ve sonrası 0-100 derece tarama aralığında elde edilen XRD analizi sonuçları Şekil 3'de gösterilmiştir. Kaplamanın yapısal morfolojisinin belirlenmesinde Ti₂N için JCPDS #00-023-1455 kartı, Nb₄N₅ için JCPDS #01-074-0606 kartı, V₂N için JCPDS #00-032-1413 kartı kullanılmıştır.

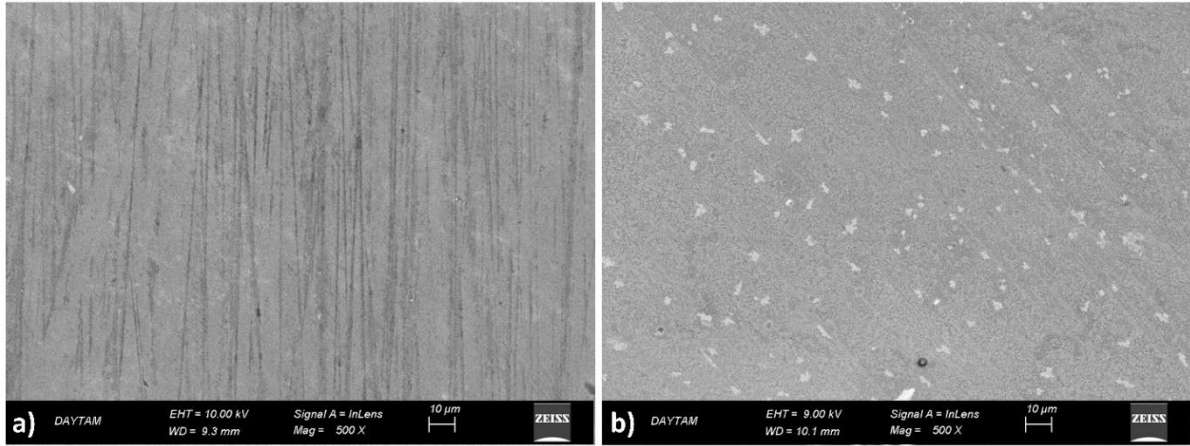


Şekil 3. Kaplama işlemi öncesi ve sonrası XRD sonuçları.

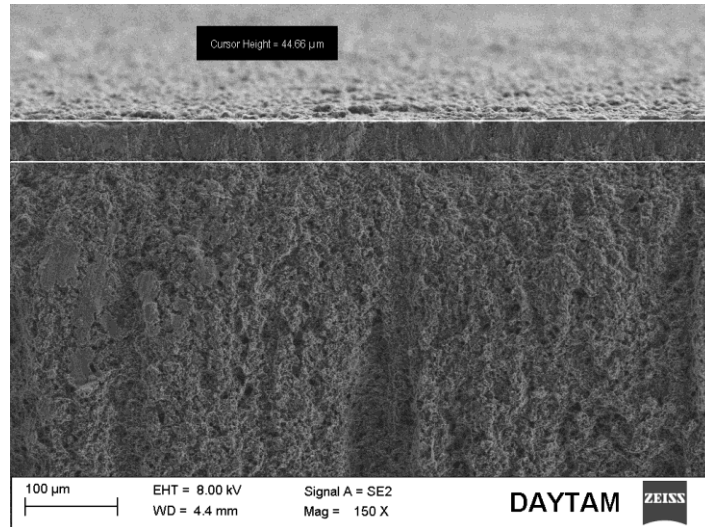
Kaplamanın XRD modeli (Şekil 3), Co-Cr-Mo alaşımı için kaplamasız numunede ve kaplandıktan sonraki yüzeyde alınmıştır. Kaplamasız Co-Cr-Mo alaşımında östenitik (γ -YMK) ve martenzitik (ϵ -HMT) fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca $36,37^\circ$ 'de Cr_2O_3 'e ait pik tespit edilmiştir. Bu durumun üretim sonrasındaki pasif oksit tabakasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Martenzitik (ϵ -HMT) fazın $42,16^\circ$ (002), $64,82^\circ$ 'de ise (102) düzlemine sahip olduğu, östenitik (γ -YMK) ise $44,55^\circ$ 'de (111) düzlemine sahip olduğu belirlenmiştir [29-30]. Kaplanmış numunelerde Nb_4N_5 , VN ve Ti_2N pikleri XRD analizlerinde görülmektedir. Sırasıyla $2\theta = 18,24^\circ$, $41,21^\circ$, $60,54^\circ$, $72,08^\circ$ 'de elde edilen ve (110), (130), (132) ve (341) düzlemlerine sahip olan pikler tetragonal kafes yapısına sahip Nb_4N_5 (JCPDS #01-074-0606) fazına ait piklerdir. V_2N (JCPDS #00-032-1413)'e ait XRD kırınım desenleri ise sırasıyla $2\theta = 41.907^\circ$, 55.11 , 65.97 ve 81.339 derecelerde ve (111), (112), (300) ve (221) düzlemlerine karşılık gelmektedir ve hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Yapıda elde edilen Ti_2N fazına ait pikler ise $2\theta = 13.59^\circ$, 39.277° , 51.039° , 67.31° ve 76.84° açılara denk gelen (111), (111), (211) (311) ve (321) düzlemlerindeki tetragonal kafes yapısına ait pikleridir. XRD analiz sonuçlarına göre kaplamada elde edilmesi beklenen fazlar gözlemlenmiş ve altlık malzemeye ait pikler

baskılanmıştır. Bu da kaplamanın başarılı bir şekilde yüzeyde oluştuğunun göstergesidir.

TiN , VN ve NbN kaplanmış numuneden ve kaplanmamış Co-Cr-Mo altlıktan alınan yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri Şekil 4'te gösterilmektedir. 100 W gerilimde ve $0,4\text{ Pa}$ basınç altında sentezlenen TiN , VN ve NbN esaslı kaplama yüzeyi ince taneli ve pürüzsüz bir yapı sergilemektedir. Kaplanmamış numune yüzeyinde metalografik işlemler sonrasında görülen çizilmeler kaplama işlemi sonrasında önemli oranda azalmıştır. Şekil 4 b'de görülebileceği gibi kaplama yüzeyi homojen bir dağılım göstermekte bazı bölgelerde ise kristal kümelenmeleri görülebilmektedir. Yoğun bir şekilde elde edilen yüzey morfolojisi ile sonuçlanan yüzey kaplaması korozyon direncini iyileştirecek bir bariyer tabakası oluşturarak korozyona daha dirençli bir yüzey oluşturmada ayrıca zararlı iyon salınımını azaltmaktadır. Ayrıca elde edilen TiN , VN ve NbN esaslı kaplama aynı zamanda tribolojik ortamlarda daha yüksek bir mekanik dayanım sağlayacaktır. Şekil 4b 'de görülebileceği gibi, yoğun ve muntazam bir kaplama elde edilmiş, düşük tane boyutlarında ve gözeneksiz bir yapı elde edilmiştir. Mekanik olarak yüksek dayanıma sahip, yüzey ile iyi bir yapışma mukavemeti olan, tribolojik ve korozif ortamlara dirençli olması amaçlanan yeni bir kaplama tabakası biriktirilmiştir [20].



Şekil 4. a) Co-Cr-Mo alaşımı b) Ti-Nb-V-N kaplama.



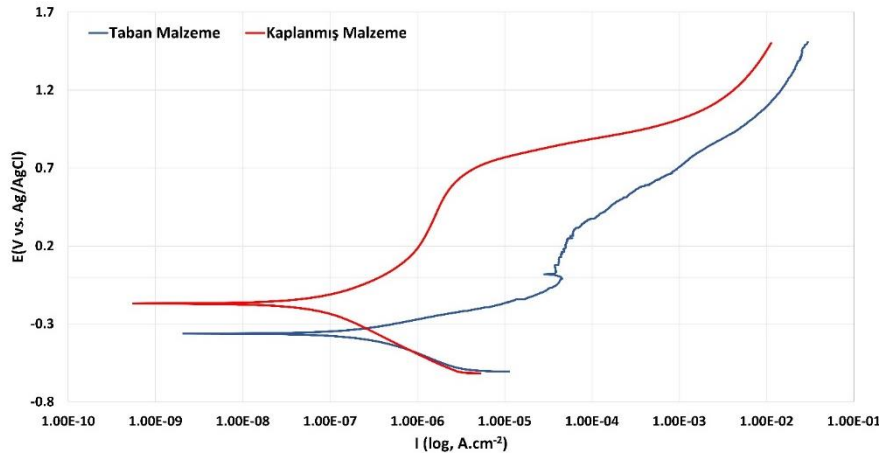
Şekil 5. Ti-Nb-V-N kaplamanın SEM kesit görüntüsü.

Biriktirilen TiN, NbN ve VN kaplama tabakasının kesit görüntüsü Şekil 5'te gösterilmiştir. Kaplama tabakası 44,66 μm kalınlığında ve homojen olarak büyüdüğü belirlenmiştir.

Şekil 6'da, kaplanmamış Co-Cr-Mo alaşımının ve TiN, NbN ve VN kaplanmış Co-Cr-Mo alaşımında potansiyodinamik polarizasyon testi ile elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Co-Cr-Mo alaşımının tuzlu su içerisindeki genel elektrokimyasal davranışı, literatürde 4 farklı alan ile ifade edilmiştir: Su ve çözülmüş oksijenin indirgenmesiyle akım yoğunluğunun verildiği korozyon potansiyelinin (<-0.5 V.Ag/AgCl) altında kaldığı potansiyellerde bir katodik alan; E_{kor} değeri (korozyon potansiyelinde elde edilen katodik/anodik geçiş değeri); akım yoğunluğunun (I_p) geniş bir potansiyel aralığı üzerinde meydana geldiği pasif alan ve son olarak pasif filmdeki Cr^{+3} 'ün çözünür Cr^{+6} 'ya oksidasyonunun meydana geldiği transpasif alan (yaklaşık 0,3 V Ag/AgCl değerinin üzerinde). Tablo 2, de standart E_{kor} , korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve korozyon oranı (mpy) verilmiştir.

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin tuzlu su içerisindeki korozyon davranışları incelendiğinde

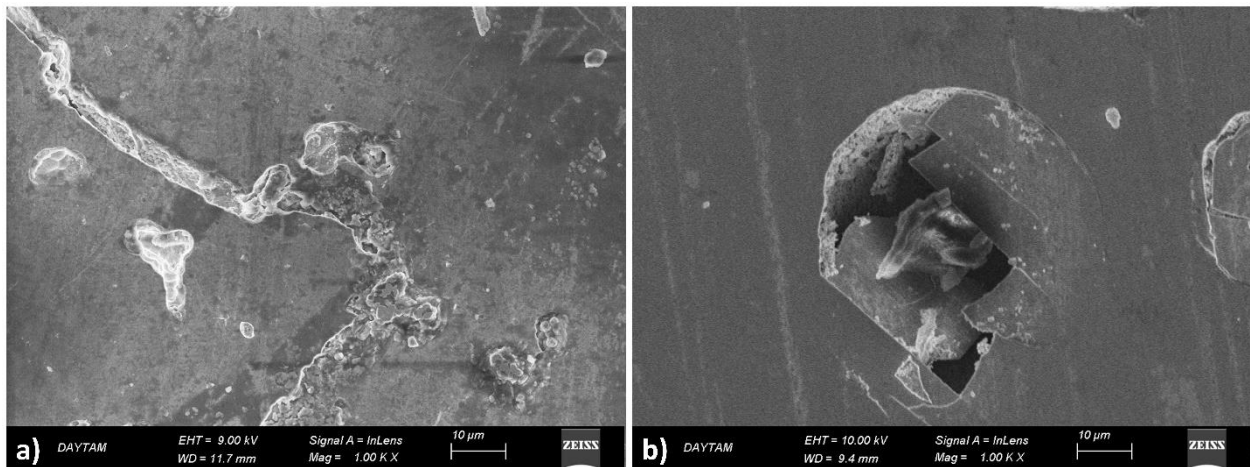
kaplanmış numunede korozyon potansiyelinin kaplanmamış numuneye göre yaklaşık olarak iki kat arttığı görülmektedir. Buda kaplanmamış numunelerde daha soy bir E_{kor} değeri elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca I_{kor} değerleri de incelendiğinde kaplanmış numunelerde I_{kor} değeri $70 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ike kaplanmamış numunede ise $243 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ölçülmüş ve böylelikle daha daha erken pasifleşme meydana geldiği görülmüştür. Bu veriler ışığında korozyon oranları incelendiğinde TiN, NbN ve VN kaplanmış numunelerde korozyon oranı kaplanmamış numuneye göre ortalama 2,5 kat iyileştirilmiştir. Daha önceki kısımlarda belirtildiği üzere Co-Cr-Mo alaşımlarında yüzeylerde meydana getirilen kaplamalar ile korozif sıvıların alaşıma ulaşması engellenerek korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi beklenen bir durumdur. Şekil 7'de verilen korozyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde korozyonun kaplanmamış Cr-Co-Mo alaşımında tüm yüzeyde geniş bir alanda tahribata sebep olduğu görülebilmektedir. Kaplanmış numunede ise korozyon sadece belirli bir noktada tahribata sebep olmuş ve diğer bölgelerde korozyon engellenmiştir. Böylelikle elde edilen kaplamanın korozyon direncini arttırdığı söylenebilir.



Şekil 6. Potansiyodinamik polarizasyon testi sonrası elde edilen Tafel eğrileri.

Tablo 2. Potansiyodinamik polarizasyon testi analiz sonuçları.

Numune	E_{kor} (mV)	I_{kor} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	Korozyon oranı (mpy)
Taban malzeme	-369	243	2,804
Kaplanmış malzeme	-182	70	1,272

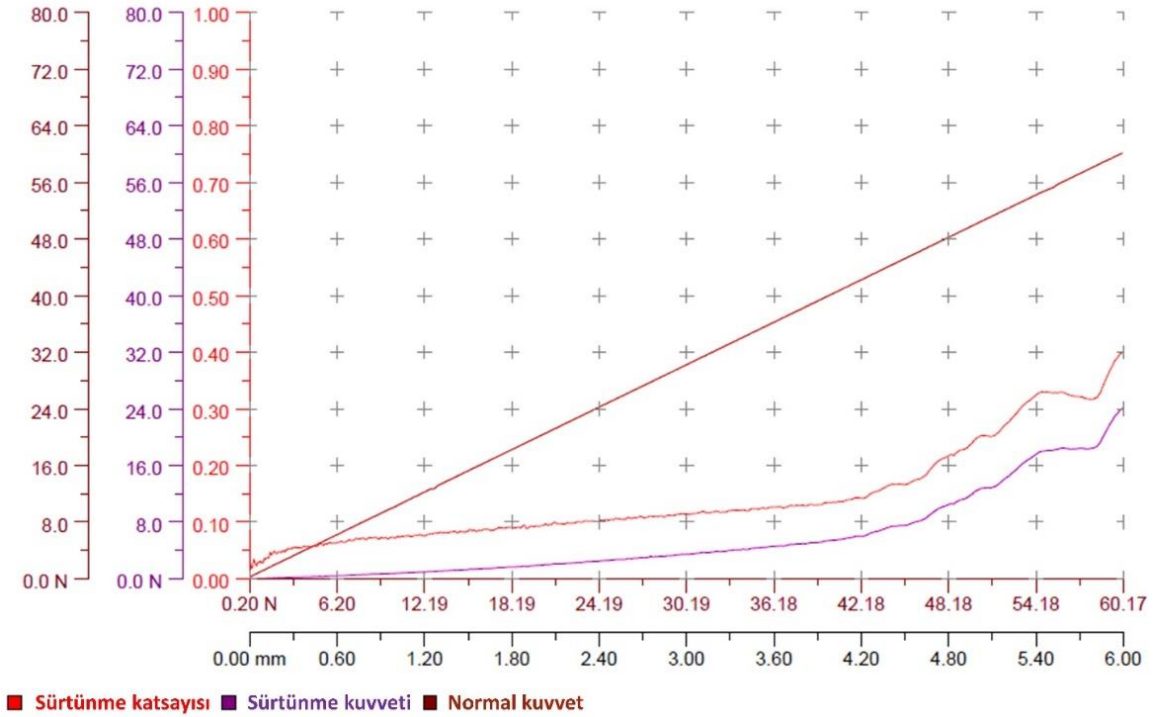


Şekil 7. Korozyon testi sonrası SEM görüntüsü a) Kaplanmamış numune b) Kaplanmış numune.

Ayrıca Şekil 7a'da kaplanmamış malzemede homojen çukurcuk oluşumları görülürken, Şekil 7b'de kaplamalı numune de birkaç hatalı bölgede çukurcuk şeklinde başlayan ve kaplama-taban malzeme ara yüzeyinde devam eden korozyon oluşumu gözlemlenmiştir. SEM görüntüsünde az sayıda bulunan hatalı bir bölge tespit edilerek görüntülenmiştir. Kaplanmış malzeme yüzeyi, korozyon bölgesinin dışında görünen bölge ile benzerlik göstermektedir. Kaplanmış malzemede önemli bir korozyon hasarı belirlenmemiştir. Çukurcuk korozyonu çok karmaşık bir süreçtir ve sadece fiziko-kimyasal ve çevresel faktörleri içermeyen birçok mekanizmadan kaynaklanabilmektedir. Çukurcuk korozyon mekanizmaları, nanodan başlayarak mikro ve makro düzeylere kadar birçok düzeyde başlayabilir. Çukurcuk oluşumları, korozyon başlangıç noktalarının büyümesi sonucunda gerçekleşmektedir. Yüzey üzerinde çok sayıda çukurcuk oluşumuna maruz kalan malzeme, az sayıda çukurcuk oluşan malzemeye göre daha fazla deformasyona uğramaktadır. Mikro ölçekte bir korozyon hasarı, kimyasal (elektrokimyasal reaksiyonlar), fiziksel (film bileşimi, yüzey dokusu) ve mekanik (yüzey

gerilmeleri) ile birlikte metal mikro yapısına bağlı olabilmektedir [28].

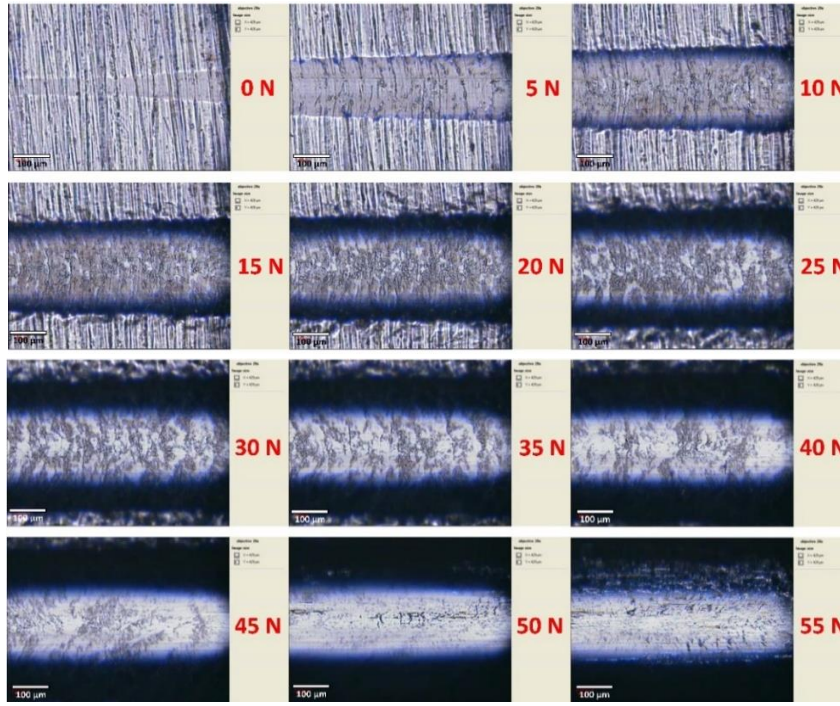
İnce film kaplamalarda alt tabaka ve kaplama arasındaki adezyon yükü, kaplamanın mekanik olarak işlevini göremediği ve başarısız olduğu kritik yük değeri ile tanımlanır. Şekil 8'de, kaplanmış numunelerin sürtünme katsayısı, sürtünme kuvveti ve normal kuvvetin grafiği verilmiştir. Şekil 9'da ise farklı 0 N'dan 55 N'a kadar farklı yüklerde uygulanan çizilme testi görüntüleri verilmiştir. TiN, NbN ve VN esaslı kaplamanın üzerinde tarama çizilme testleri sırasında kaydedilen görüntüler kaplamanın hangi yük değerine kadar başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 8'de verilen grafikler incelendiğinde artan yüke bağlı olarak sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetinde bir artış gözlemlenmektedir. Ancak bu artış yaklaşık 40 N değerine kadar önemsiz bir artıştır. Kritik bir yük değerini geçtikten sonra sürtünme kuvveti ve katsayısı belirgin bir şekilde artış göstermeye başlamıştır. Bu eğrilerde, elde edilen ani bir artış kaplamanın hasara uğramasıyla ve dolayısıyla kaplamanın başarısız olduğu kritik yük değerini tanımlamaktadır.



Şekil 8. TiN, NbN ve VN kaplanmış Co-Cr-Mo alaşımının çizilme testi sonrası kritik yük değerleri.

Aynı sonuçlar TiN, NbN ve VN kaplı Co-Cr-Mo numunesinin yüzeyinde elde edilen çizilmenin optik görüntüleri ile de görülebilmektedir. Şekil 9'daki çizilme profilleri incelendiğinde, ortalama kritik yükün 42 N olduğu tespit edilmiştir, bu da PVD yöntemi ile kaplanan filmin Co-Cr-Mo alt katmanına yeterli yapışma mukavemeti sağladığını göstermektedir. Peng ve ark. [31], ürettikleri sementte karbür aletler (CrWMn çelik) için yüzeylerinde oluşturdukları TiN esaslı kaplamaların yüzey özelliklerini araştırmışlar ve TiN kaplamanın alt tabakaya yapışma mukavemetinin, 90 N den fazla olduğunu ve bu yük değerlerinin yeterince yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Goldberg ve Gilbert [32] ise yaptıkları çalışmada TiN/AlN kaplı Co-Cr-Mo ve

Ti6Al4V alaşımlarının yüzeylere yapışma dayanımını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçları incelerken ilk aşamada tespit edilebilir bir çizilme oluşturmak amacıyla gereken en az yük miktarını, kaplamaların mukavemetini tanımlayan bir ölçü olarak tanımlamışlardır. Elde ettikleri kaplamaların pasifleşmiş Ti6Al4V alaşımı yüzeyinden yaklaşık 0,4 N daha yüksek olduğunu ve bu kaplama yüzeylerinde ölçülebilir çizilmelerin oluşmamasını bu yüklerin plastik deformasyon oluşturacak kadar yüksek olmamasına bağlamışlardır. Bu çalışmada elde edilen kritik yük değerinin, TiN, NbN ve VN esaslı film için Co-Cr-Mo alaşımı yüzeyinde güçlü bir yapışma gösterdiği düşünülmektedir ve bu, SEM sonuçları ile elde edilen gözlemlerle oldukça iyi bir şekilde uyumaktadır.



Şekil 9. TiN, NbN ve VN kaplanmış Co-Cr-Mo alaşımının çizilme testi optik görüntüleri.

4 Sonuçlar

Kaplama işlemi manyetik alanda sıçratma tekniği cihazı ile fiziksel buhar biriktirme sistemi kullanılarak gerçekleştirilen manyetik olmayan Co-Cr-Mo alaşımı yüzeyinde nitrür esaslı kaplamalar başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Elde edilen kaplamaların korozyon davranışı, kaplamaların yapışma mukavemeti, kimyasal özellikleri ve yüzey morfolojileri incelenerek kaplamalar karakterize edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre TiN, NbN ve VN esaslı bir kaplama tabakası üretilerek, oldukça homojen ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Kaplamaların XRD analizleri ile de TiN, NbN ve VN bileşiklerinin varlığı doğrulanmıştır. Korozyon analizleri incelendiğinde kaplanmış numunelerin korozyon dayanımları yaklaşık 2,5 kat kadar oranla artmıştır. Elde edilen kaplama korozif elektrolitin Co-Cr-Mo alaşımına ulaşmasını engellemiş ve bir bariyer tabakası

oluşturmuştur. Ayrıca bu bariyer tabakası altlık malzemeden iyon salınımını da engelleyecek bir bariyer tabakası özelliğindedir. Elde edilen nitrür esaslı bu tabaka aynı zamanda bu malzemelerin tribolojik özelliklerini de iyileştirmektedir. Çizilme testi ile kaplamaların adeziv mukavemeti incelenmiş ve kaplamanın adeziv mukavemetinin korunduğu kritik değer 42 N olarak tespit edilmiştir. Elde edilen adeziv mukavemetin kaplama adezyonu için yeterli bir değer olduğu değerlendirilmiştir. TiN, NbN ve VN esaslı kaplama amacına uygun olarak sonuç vermiş, hem mekanik özellikleri hem de korozyon dayanımı yüksek bir kaplama tabakası olarak biyomedikal uygulamalarda kullanıma uygun bir kaplama oluşturmuştur. Bu kaplamaların biyolojik, antibakteriyel ve iyon salınımı gibi özellikleri sonraki çalışmalarda incelenecek olursa büyütülen kaplamanın biyoyum özelliklerine olan etkileri daha detaylı anlaşılabilir.

Bilgilendirme

Bu çalışmada etik kurul onay belgesine gerek yoktur.

Kaynaklar

- [1] Rituerto Sin, J., Hu, X., & Emami, N. (2013). Tribology, corrosion and tribocorrosion of metal on metal implants. *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*, 7(1), 1-12.
- [2] Toh, W. Q., Tan, X., Bhowmik, A., Liu, E., & Tor, S. B. (2017). Tribochemical characterization and tribocorrosive behavior of CoCrMo alloys: A review. *Materials*, 11(1), 30.
- [3] Smith, A. J., Dieppe, P., Vernon, K., Porter, M., & Blom, A. W. (2012). Failure rates of stemmed metal-on-metal hip replacements: analysis of data from the National Joint Registry of England and Wales. *The Lancet*, 379(9822), 1199-1204.
- [4] Drummond, J., Tran, P., & Fary, C. (2015). Metal-on-metal hip arthroplasty: a review of adverse reactions and patient management. *Journal of functional biomaterials*, 6(3), 486-499.

- [5] Q, Chen, & G. A. (2015). Thouas, Metallic implant biomaterials, *Mater. Sci. Eng. R Reports*.
- [6] Dowson, D., Hardaker, C., Flett, M., & Isaac, G. H. (2004). A hip joint simulator study of the performance of metal-on-metal joints: Part II: design. *The Journal of arthroplasty*, 19(8), 124-130.
- [7] Mathew, M. T., & Wimmer, M. A. (2011). Tribocorrosion in artificial joints: in vitro testing and clinical implications. *In Tribocorrosion of passive metals and coatings* (pp. 368-400). Woodhead Publishing.
- [8] Amstutz, H. C., & Le Duff, M. J. (2015). Hip resurfacing: history, current status, and future. *Hip International*, 25(4), 330-338.
- [9] Okazaki, Y., & Gotoh, E. (2005). Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, 26(1), 11-21.
- [10] Wapner, K. L. (1991). Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 271, 12-20.

- [11] McGregor, D. B., Baan, R. A., Partensky, C., Rice, J. M., & Wilbourn, J. D. (2000). Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies—a report of an IARC Monographs Programme Meeting. *European journal of cancer*, 36(3), 307-313.
- [12] Mazzonello, A., Buhagiar, J., Chetcuti, R., Dearnley, P. A., Valsesia, A., Colpo, P., & Mallia, B. (2022). A tribocorrosion appraisal of a dual layer PVD coated CoCrMo alloy tribopair. *Surface and Coatings Technology*, 128341.
- [13] Blunt, L., Bills, P., Jiang, X., Hardaker, C., & Chakrabarty, G. (2009). The role of tribology and metrology in the latest development of bio-materials. *Wear*, 266(3-4), 424-431.
- [14] Serro, A. P., Completo, C., Colaço, R., Dos Santos, F., Da Silva, C. L., Cabral, J. M. S., ... & Saramago, B. (2009). A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 203(24), 3701-3707.
- [15] Yang, S., Camino, D., Jones, A. H. S., & Teer, D. G. (2000). Deposition and tribological behaviour of sputtered carbon hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 124(2-3), 110-116.
- [16] Hoseini, M., Jedenmalm, A., & Boldizar, A. (2008). Tribological investigation of coatings for artificial joints. *Wear*, 264(11-12), 958-966.
- [17] Hovsepian, P. E., Lewis, D. B., & Münz, W. D. (2000). Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 133, 166-175.
- [18] Hovsepian, P. E., & Münz, W. D. (2006). Synthesis, structure, and applications of nanoscale multilayer/superlattice structured PVD coatings. In *Nanostructured coatings* (pp. 555-644). Springer, New York, NY.
- [19] Chen, Y., Guo, T., Wang, J., Pang, X., & Qiao, L. (2021). Effects of orientation on microstructure and mechanical properties of TiN/AlN superlattice films. *Scripta Materialia*, 201, 113951.
- [20] Rituerto Sin, J., Hu, X., & Emami, N. (2013). Tribology, corrosion and tribocorrosion of metal on metal implants. *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*, 7(1), 1-12.
- [21] Blunn, G. W., Ferro De Godoy, R., Meswania, J., Briggs, T. W., Tyler, P., Hargunani, R., ... & Coathup, M. J. (2019). A novel ceramic coating for reduced metal ion release in metal-on-metal hip surgery. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 107(6), 1760-1771.
- [22] Sun, Y., & Dearnley, P. A. (2015). Tribocorrosion behavior of duplex S/Cr (N) and S/Cr (C) coatings on CoCrMo alloy in 0.89% NaCl solution. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 1(1), 1-13.
- [23] Zhang, G. A., Yan, P. X., Wang, P., Chen, Y. M., & Zhang, J. Y. (2007). Influence of nitrogen content on the structural, electrical and mechanical properties of CrN_x thin films. *Materials Science and Engineering: A*, 460, 301-305.
- [24] Lei, S. H. A. N., Zhang, Y. R., Wang, Y. X., Li, J. L., Jiang, X., & Chen, J. M. (2016). Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 26(1), 175-184.
- [25] Perillo, P. M. (2015). Properties of CrN coating prepared by physical vapour deposition. *American Journal of Materials Science and Application*, 3(2), 38-43.
- [26] Cai, F., Yang, Q., Huang, X., & Wei, R. (2010). Microstructure and corrosion behavior of CrN and CrSiCN coatings. *Journal of Materials Engineering and performance*, 19(5), 721-727.
- [27] Chetcuti, R., Dearnley, P. A., Mazzonello, A., Buhagiar, J., & Mallia, B. (2020). Tribocorrosion response of duplex layered CoCrMoC/CrN and CrN/CoCrMoC coatings on implant grade 316LVM stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 384, 125313.
- [28] Svintradze, D. V., & Pidaparti, R. M. (2010). A theoretical model for metal corrosion degradation. *International Journal of Corrosion*, 2010.
- [29] Ayu, H. M., Daud, R., Shah, A., Faiz, M. M., Hazwan, H. M., Salwani, M. S., ... & Reza, M. S. (2017). Thermal oxidation process improved corrosion in cobalt chromium molybdenum alloys. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, 4(9), 144-149.
- [30] Tchana Nkonta, D. V., Simescu-Lazar, F., Drevet, R., Aaboubi, O., Fauré, J., Retraint, D., & Benhayoune, H. (2018). Influence of the surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behavior of Co28Cr6Mo alloy in Ringer's solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(4), 1091-1098.
- [31] Peng, Z., Miao, H., Qi, L., Yang, S., & Liu, C. (2003). Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma. *Acta Materialia*, 51(11), 3085-3094.
- [32] Goldberg, J. R., & Gilbert, J. L. (2004). The electrochemical and mechanical behavior of passivated and TiN/AlN-coated CoCrMo and Ti6Al4V alloys. *Biomaterials*, 25(5), 851-864.