

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ İLE Ti6Al4V
ALTLIK MALZEMESİ ÜZERİNE KAPLANMIŞ
MAGNEZYUMUN MORFOLOJİSİNE BİAS
GERİLİMİNİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. ve Malz. Müh. Gizem OKTAY**

Anabilim Dalı : MÜHENDİSLİKTE İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

**KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ İLE Ti6Al4V
ALTLIK MALZEMESİ ÜZERİNE KAPLANMIŞ
MAGNEZYUMUN MORFOLOJİSİNE BİAS
GERİLİMİNİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. ve Malz. Müh. Gizem OKTAY
(521051006)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Ali Arslan KAYA (TÜBİTAK)

Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Gültekin GÖLLER (İ.T.Ü.)
Yrd.Doç.Dr. Kürşat KAZMANLI (İ.T.Ü.)
Yrd.Doç.Dr. Levent TRABZON (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanmasında bana yol gösteren ve destek vererek yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve Sayın Doç. Dr. Ali Arslan KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, arkadaşım Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Özgür DUYGULU'ya, kaplamalarda bana yardımcı olan arkadaşım Metalurji ve Malzeme Mühendisi Nazem GÖÇKAN'a, Sayın Dr. Bora DERİN'e ve deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan İTÜ Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı teknisyeni Sayın Hüseyin SEZER'e, TÜBİTAK Elektron Mikroskobu Laboratuvarı başteknisyeni Sayın Orhan İPEK'e, TÜBİTAK Mekanik Testler Laboratuvarı uzman teknisyenleri Sayın Aygün GÜNGÖR'e ve Sayın Hasan TAŞCAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca aileme, göstermiş oldukları sabır ve duyarlılıktan ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs, 2007

Gizem OKTAY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BİYOMALZEME OLARAK MAGNEZYUM	3
2.1. İmplant Malzemesi Olarak Magnezyumun Sağladığı Avantajlar	3
2.2. İmplant Malzemesi Olarak Magnezyumun Dezavantajları	5
2.3. Magnezyumun Biyomalzeme Olarak Kullanılmasına Yönelik Çalışmalar	5
3. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) YÖNTEMİ VE SİSTEM DONANIMLARI	10
3.1. Vakum Pompaları	11
3.1.1. Mekanik pompalar	12
3.1.2. Difüzyon pompaları	13
3.1.3. Kriyojenik pompa	14
3.1.4. Turbomoleküler pompa	14
3.2. Vakum Odası	15
3.3. Hedef Malzemeler	16
3.4. Gaz İletim Sistemleri	16
3.5. Güç kaynakları	16
4. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME TEKNİKLERİ	17
4.1. Buharlaştırma Yöntemi	18
4.1.1. Katodik ark FBB yöntemi	18
4.1.1.1. Sürekli (DC) katodik ark FBB yöntemi	21
4.1.1.2. Darbeli (Pulsed) katodik ark FBB yöntemi	22
4.1.2. Elektron demeti FBB yöntemi	22
4.1.3. Rezistans ile buharlaştırma	23
4.1.4. Endüktif buharlaştırma	24
4.1.5. Lazer ile buharlaştırma	25
4.2. Sıçratma (Sputtering) Yöntemi	25
5. KAPLAMA OLUŞUM KADEMELERİ	27
5.1. Adsorpsiyon	27

5.2. Yüzey Difüzyonu	28
5.3. Çekirdeklenme ve Büyüme	28
5.4. Kaplama Yapısının Oluşumu ve Zone Modelleri	30
6. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KAPLAMALARIN MORFOLOJİSİNE SİSTEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ	33
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
7.1. Numune Hazırlama İşlemi	37
7.2. Kaplama İşlemi	37
7.3. Kaplamaların Karakterizasyonu	40
7.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri	40
7.3.2. X-ışınları analizleri	45
7.4. Yapışabilirlik Testi	47
8. SONUÇLAR VE İRDELEMELER	49
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	56

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Scanning Electron Microscope
EDS	: Energy Dispersive Spectrometer
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
UHV	: Ultra High Vacuum
DC	: Direct Current
RF	: Radio Frequency
Z1	: Zone 1
Z2	: Zone 2
Z3	: Zone 3
ZT	: Zone T
P	: Basınç
TS	: Yüzey görüntüsü
CS	: Kesit görüntüsü
FEG	: Field Emission Gun
XRD	: X-Ray Diffraction

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : Çeşitli implant malzemelerinin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemiğin özellikleri ile karşılaştırılması.....	4
Tablo 7.1 : Kaplama parametreleri.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Bazı metallerin özkütlelerinin magnezyumun özkütlesi ile kıyaslanması.....	3
Şekil 2.2 : a) Çözünebilir polimer çubuğun ve b) magnezyum çubuğun flouroskopik kesit görüntüleri.....	7
Şekil 2.3 : a) Vidaların koyunların kalça kemiklerine yerleştirilme konfigürasyonu b) Yerleştirilen vidaların röntgen görüntüleri.....	8
Şekil 2.4 : a) ve b) Magnezyum AZ31 alaşımı vida/kemik arayüzeyinin farklı büyütmelemlerde SEM görüntüleri ve EDS ile alınmış element dağılımı haritaları: c) magnezyum, d) kalsiyum ve e) fosfor.....	9
Şekil 3.1 : Çeşitli yüzey kaplama yöntemlerinin genel sınıflandırılması.....	10
Şekil 3.2 : Vakum sisteminin şematik olarak gösterilişi.....	11
Şekil 3.3 : Mekanik pompa ve çalışma prensibi.....	12
Şekil 3.4 : Difüzyon pompası ve çalışma prensibi.....	13
Şekil 3.5 : Kriyojenik pompa ve çalışma prensibi.....	14
Şekil 3.6 : Türbomoleküler pompa ve çalışma prensibi.....	15
Şekil 3.7 : Vakum odaları.....	15
Şekil 4.1 : Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri	17
Şekil 4.2 : Buharlaştırma yönteminin şematik gösterilişi.....	18
Şekil 4.3 : Deşarjların voltaj-akım özellikleri.....	19
Şekil 4.4 : Ark izi ve plazma oluşumunun şematik gösterilişi.....	19
Şekil 4.5 : Katodik ark FBB sisteminin şematik görünümü.....	20
Şekil 4.6 : a) Ark izinin katot üzerindeki serbest hareketi “rasgele ark” b) Ark izinin katot üzerindeki kontrollü hareketi “yönlendirilmiş ark”	22
Şekil 4.7 : Buharlaştırmanın elektron tabancası ile yapıldığı FBB sistemi ve elektron demetinin kullanıldığı buharlaştırma kaynağı.....	23
Şekil 4.8 : Buharlaştırmanın rezistans ile yapıldığı FBB sistemi ve çeşitli tel- levha rezistans şekilleri: a) tel bükümlü rezistans b) helis bükümlü rezistans c) sepet sarılmış rezistans d) çukurlaştırılmış levha e) Al ₂ O ₃ kaplı çukurlaştırılmış levha f) kano tipi levha.....	24
Şekil 4.9 : Endüktif buharlaştırma.....	24
Şekil 4.10 : Lazer ile buharlaştırma yöntemi.....	25
Şekil 4.11 : Sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizmasının şematik gösterilişi.....	26
Şekil 4.12 : Manyetik alanda sıçratma yöntemi.....	26
Şekil 5.1 : Kaplama işleminin adsorpsiyon kademesi.....	28
Şekil 5.2 : Film büyüme modelleri a) Frank-Van der Merwe (tabaka b)) Volmer-Weber (adacık) c) Stranski-Krastanov.....	29
Şekil 5.3 : T _s /T _m oranına bağlı olarak kaplama morfolojisinin değişimi (Movchan Denchishin Modeli).....	30

Şekil 5.4	: T_s/T_m oranına ve gaz basıncına bağlı olarak kaplama morfolojisinin değişimi.....	31
Şekil 5.5	: Dört temel zone yapısı.....	31
Şekil 5.6	: T_s/T_m oranına ve bias gerilimine bağlı olarak kaplama morfolojisinin değişimi (Messier Modeli).....	32
Şekil 6.1	: Manyetik alanda sıçratma FBB yöntemi ile elde edilen Mg filmlerin SEM görüntüleri.....	34
Şekil 6.2	: Bias geriliminin droplet miktarı üzerindeki etkisi.....	35
Şekil 6.3	: Bias geriliminin FeAl kaplamaların morfolojisi üzerindeki etkisi a) -75 V bias gerilimi, 1.33 Pa argon basıncı, 213 °C sıcaklık b) -100 V bias gerilimi, 1.33 Pa argon basıncı, 288 °C sıcaklık c) -150 V bias gerilimi, 1.33 Pa argon basıncı, 371 °C sıcaklık.....	36
Şekil 7.1	: İstanbul Teknik Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Laboratuvarı FBB Sistemi.....	37
Şekil 7.2	: 10^{-2} Pa basınçta magnezyumun buhar basıncı - sıcaklık grafiği.....	39
Şekil 7.3	: Katodik ark FBB yöntemi ile a) bias gerilimi uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC bias gerilimi uygulanarak, c) -100 V DC bias gerilimi uygulanarak, d) bias gerilimi uygulanmadan, e) -50 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak, f) -100 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1'er saat Mg kaplanmış Ti6Al4V altlık malzemelerinin fotoğrafları.....	39
Şekil 7.4	: Katodik ark FBB yöntemi ile a) bias gerilimi uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC bias gerilimi uygulanarak, c) -100 V DC bias gerilimi uygulanarak, d) bias gerilimi uygulanmadan, e) -50 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak, f) -100 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1'er saat Mg kaplanmış Ti6Al4V numunelerin X200 büyütmedeki SEM yüzey görüntüleri.....	40
Şekil 7.5	: Katodik ark FBB yöntemi ile a) bias gerilimi uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat, c) -100 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat, d) bias gerilimi uygulanmadan 1 saat, e) -50 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1 saat, f) -100 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1 saat Mg kaplanmış Ti6Al4V numunelerin X500 büyütmedeki SEM yüzey görüntüleri.....	41
Şekil 7.6	: Katodik ark FBB yöntemi ile a) bias gerilimi uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat, c) -100 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat, d) bias gerilimi uygulanmadan 1 saat e) -50 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1 saat, f) -100 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1 saat Mg kaplanmış silisyum yaprak numunelerin X2500 büyütmedeki SEM kesit görüntüleri.....	42
Şekil 7.7	: a) Bias gerilimi uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC bias gerilimi uygulanarak, c) -100 V DC bias gerilimi uygulanarak, d) bias gerilimi uygulanmadan, e) -50 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak, f) -100 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1'er saat Mg kaplanmış silisyum yaprak numunelerin X10000 büyütmedeki SEM kesit görüntüleri.....	43

Şekil 7.8	: Katodik ark FBB yöntemi ile a) bias gerilimi uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat c) -100 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat, d) bias gerilimi uygulanmadan 1 saat e) -50 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1 saat, f) -100 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1 saat Mg kaplanmış silisyum yaprak numunelerin X25000 büyütmedeki SEM kesit görüntüleri.....	44
Şekil 7.9	: a) Bias gerilimi uygulanmadan 1 saat, b) -50 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat, c) -100 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat, d) -50 V simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak 1 saat Mg kaplanmış Ti6Al4V numunelerin X-Işınları Paternleri.....	45
Şekil 7.10	: Numunelerin çekme testi için hazırlanması.....	47
Şekil 7.11	: Çekme testi uygulanan magnezyum kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri.....	48

SEMBOL LİSTESİ

E_0	: Elektrokimyasal standart potansiyel
γ_f	: Film yüzey enerjisi
γ_i	: Arayüzey enerjisi
γ_s	: Altlık malzemesi yüzey enerjisi
T_s	: Altlık malzemesi yüzey enerjisi
T_m	: Kaplamanın ergime sıcaklığı
R_m	: Çekme mukavemeti

KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ İLE Ti6Al4V ALTLIK MALZEMESİ ÜZERİNE KAPLANMIŞ MAGNEZYUMUN MORFOLOJİSİNE BİAS GERİLİMİNİN ETKİSİ

ÖZET

Magnezyum alaşımlarının biyouyumluluğu, kemik oluşumunu sağlaması, düşük korozyon dayanımı sebebiyle dokuda çözünebilmesi ve çok düşük toksik özelliği nedeniyle, gelecekteki ortopedik uygulamalarda kullanılabilecek biyomalzemeler olması beklenmektedir. Diğer taraftan, Ti6Al4V alaşımı yüksek dayanım özelliği, yüksek yük taşıma kabiliyeti ve kemiğe yakın elastisite modülü nedeniyle, halen ortopedik uygulamalarda çok tercih edilen bir biyomalzemedir. Bu sebeple, her iki malzemenin en avantajlı özelliklerinden yararlanılması amacıyla, titanyumun magnezyum ile giydirilerek hibrid bir biyomalzeme oluşturulması fikri cazip görünmektedir. Ancak, titanyum ve magnezyumun birbiri içinde çözünürlüğünün olmaması ve intermetalik bileşik oluşturmamaları, birleştirilmeleri için kullanılabilecek yöntemleri sınırlamaktadır.

Bu çalışmada katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak Ti6Al4V (6 ağırlık % Al-4 ağırlık % V) altlık malzemesi üzerine kaplanmış magnezyumun morfolojisine bias geriliminin etkisi incelenmiş ve gelecekteki biyomedikal uygulamalar için Ti6Al4V-Mg hibrid malzemelerin bu yöntem ile oluşturulabilme olasılığı değerlendirilmiştir. Numunelerin büyüme morfolojilerinin kırık yüzeyler üzerinden değerlendirilebilmesi için ayrıca silisyum yapraklar üzerine de kaplamalar yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda bias geriliminin, sıcaklığın ve çalışma basıncının kaplama morfolojisi üzerinde etkili olduğu görülmektedir. -50 V DC bias gerilimi uygulanarak elde edilen magnezyum kaplamanın kalınlığının fazla, kaplamada bulunan gözenek miktarının az olması nedeniyle implant malzemesi olarak kullanılmasına daha uygun olduğu söylenebilmektedir.

EFFECTS OF BIAS VOLTAGE ON THE MORPHOLOGY OF MAGNESIUM COATINGS DEPOSITED ON Ti6Al4V SUBSTRATES VIA CATHODIC ARC PVD

SUMMARY

Magnesium alloys are expected to be the biomaterials of the future orthopedic applications due to their biocompatibility, ability to promote bone formation, resorbability by tissue due to low corrosion resistance, and very low toxicity. Ti6Al4V alloy, on the other hand, is currently a very popular biomaterial in orthopedic applications as it offers high strength, high load-bearing capacity and a similar Young's modulus to bone. Therefore, the idea of having a hybrid material by dressing titanium with magnesium to utilize the most advantageous properties of both materials seems attractive. However, titanium and magnesium do not have solubility in each other nor do they form an intermetallic compound, leaving limited solutions for joining.

In this study, the effects of bias voltage on the morphology of magnesium coatings applied on titanium substrates, and the possibility of forming hybrid Ti6Al4V-Mg materials for biomedical applications were investigated. In order to observe the growth morphology and cross sections of the samples, silicon wafer substrates were also coated. From the results of this study, it can be observed that bias voltage, working pressure and temperature have effects on the coating morphology. It may be stated that, magnesium coating obtained by applying -50V DC bias voltage is more adequate for implant materials, due to its high thickness and low amount of porosity in the coating structure.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmamalıdır ve dokuda istenmeyen tepkiler meydana getirmemelidir. Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomedikal malzemeleri metalik malzemeler, polimer malzemeler, seramikler ve kompozit malzemeler olarak gruplandırmak mümkündür [1].

Metalik biyomalzemeler, hastalıklı ya da hasar görmüş kemik dokusunun iyileştirilmesi veya yenilenmesi gibi konularda önemli rollere sahiptir. Metaller sahip oldukları yüksek mekanik özellikleri ve kırılma toklukları nedeniyle, yük taşıma kabiliyeti gerektiren uygulamalara seramik ve polimerlerden daha uygundur. Günümüzde en çok kullanılan metalik biyomalzemeler titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt-krom esaslı alaşımlardır [2].

Çözünebilir metal implantların kullanılabilirliği ise, biyomalzeme biliminin yeni araştırma konuları arasında yer almaktadır. Magnezyum alaşımlarının biyoyumluluğu, kemik oluşumuna katkı sağlaması, düşük korozyon dayanımı sebebiyle dokuda çözünebilmesi ve çok düşük toksik özelliği nedeniyle, gelecekteki ortopedik uygulamalarda kullanılabilecek biyomalzemeler olması beklenmektedir [3-5].

Diğer taraftan, titanyum alaşımı Ti-6Al-4V (6 ağırlık % Al-4 ağırlık % V), yüksek korozyon direnci ve biyoyumluluğunun yanı sıra iyi mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle, özellikle yük yaşama kabiliyeti gerektiren yapay bağlantı ve yerleştirme tedavilerinde halen en çok tercih edilen biyomalzemedir. Buna ek olarak titanyumun, kobalt-krom alaşımı ve paslanmaz çelik gibi günümüzde kullanılan diğer metal biyomalzemelere kıyasla kemiğe daha yakın olan elastisite modülü, gelen yükün kemiğin iyileşmesi amacıyla implant ile kemik arasında paylaşılmasını sağlamaktadır. Buna bağlı olarak da, implant malzemesi olarak titanyum alaşımları

kullanıldığında geleneksel biyomalzemelere kıyasla daha az gerilme yoğunlaşması görülmektedir [4-6].

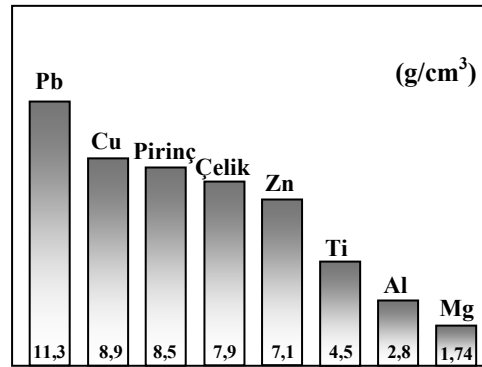
Hibrid yapıdaki implantlar ise, malzemelerin olumlu özelliklerinin birleştirilerek daha iyi özelliklere sahip implantların üretilebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Magnezyumun çözünerek kemik oluşumunu sağlaması ve Ti6Al4V alaşımının yüksek mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle magnezyumun titanyuma giydirilerek yeni bir biyomalzeme oluşturulması fikri cazip görünmektedir. Fakat titanyum ve magnezyumun intermetalik bileşik oluşturmamaları ve birbirleri içinde çözünürlüklerinin olmaması, birleştirilmeleri için kullanılacak yöntemleri sınırlamaktadır. Bu problemi ortadan kaldırmak amacıyla bu çalışmada titanyum, katodik ark fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi kullanılarak magnezyum ile kaplanmıştır ve bias geriliminin kaplama morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir [4,7].

2. BİYOMALZEME OLARAK MAGNEZYUM

Kemik cerrahisinde yıllardır çözünebilir implantlar kullanılmasına karşın, çözünebilir metal implantların kullanılabilirliği biyomalzeme biliminin yeni araştırma konuları arasında yer almaktadır. Çözünebilir metal biyomalzemelerin, gelecekteki ortopedik implant uygulamalarında plaka ve vida yapımında potansiyel implant malzemeler olarak kullanılması öngörülmektedir. Bu amaçla kemik/implant etkileşimleri incelendiğinde, magnezyum alaşımlarının çözünebilir implantlar için yeni adaylar arasında yer aldığı görülmektedir [3,8,9].

2.1 İmplant Malzemesi Olarak Magnezyumun Sağladığı Avantajlar

1774 yılında Joseph Black tarafından keşfedilen magnezyum, dünyada en çok bulunan altıncı metal ve sekizinci elementtir. Magnezyumun yoğunluğu 1.74 g/cm^3 'tür (alüminyumun yoğunluğunun $2/3$ 'ü, titanyumun yoğunluğunun $1/3$ 'ü, demir ve çeliğin yoğunluğunun $1/4$ 'ü) ve Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi bu, yapısal metaller arasında en düşük değerdir [7].



Şekil 2.1: Bazı Metallerin Özkütlelerinin Magnezyumun Özkütlesi ile Kıyaslanması

Magnezyum vücutta bulunan ve ihtiyaç duyulan bir elementtir. 70 kg ağırlığındaki bir yetişkinin vücudunda yaklaşık olarak 21-28 g (yaklaşık 1 mol) magnezyum bulunmaktadır ve vücuttaki toplam magnezyum miktarının hemen hemen yarısı kemik dokusunda depolanmaktadır [2,3,10].

Magnezyum, çok düşük toksik özelliği nedeniyle biyouyumlu bir metaldir. Bunun yanında magnezyumun vücuttaki reaksiyonu, hızlı korozyona uğraması nedeniyle çözünme şeklinde olup çevresindeki doku, magnezyum implantın yerini almaktadır [2,3,8].

Elektrokimyasal standart potansiyeli $E_0 = -2.375$ V olan magnezyumun karakteristik özelliği, yapısal uygulamalarda kullanımını sınırlayan düşük korozyon direncidir ve magnezyumun bu özelliği çözünebilir implant malzemesi olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır [8,11].

Buna ek olarak, magnezyumun biyomalzeme olarak belki de en çarpıcı özelliği kemik dokusundaki hidroksiapatit kristallerinde kalsiyumun yerine geçebilmesi ve böylelikle kemik büyümesine yardımcı olmasıdır [10,12].

İmplant tasarımında dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri, kullanılan malzemenin elastisite modülünün kemiğinkine göre çok yüksek olmamasıdır. Bunun nedeni, gelen yükün kemiğin iyileşmesi amacıyla implant ile kemik arasında paylaşılmasının gerekli olmasıdır. İmplant malzemesi ile kemik arasındaki elastisite modülü farkı yüksek olduğunda, yeni kemik oluşumunu geciktirerek kemik dokusunun iyileşmesini engelleyen “gerilme yoğunlaşması” meydana gelmektedir. Tablo 2.1’de magnezyumun elastisite modülünün, günümüzde kullanılan metalik biyomalzemelerle kıyaslandığında kemiğin elastisite modülüne daha yakın olduğu görülmektedir [2].

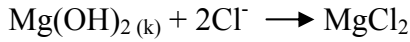
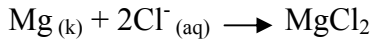
Tablo 2.1: Çeşitli İmplant Malzemelerinin Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Doğal Kemiğin Özellikleri ile Karşılaştırılması [2]

Özellikler	Kemik	Magnezyum	Ti alaşımı	Paslanmaz Çelik	Sentetik Hidroksiapatit
Yoğunluk (g/cm^3)	1.8 – 2.1	1.74 – 2.0	4.4 – 4.5	7.9 – 8.1	3.1
Elastisite Modülü (GPa)	3 - 20	41 - 45	110 -117	189 - 205	73 - 117
Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}^{1/2}$)	3 - 6	15 - 40	55 - 115	50 - 200	0.7

Geleneksel metalik biyomalzemelerden üretilmiş implantlar, doku iyileştikten sonra ikinci bir cerrahi müdahale ile vücuttan alınmalıdır. Tekrarlanan operasyonlar ise, hastanın sağlığını ve yaşam kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Magnezyumdan üretilmiş implantların ise, kemiğin iyileşme süreci tamamlandığında vücuttan çıkarılması gerekmemektedir [2,11].

2.2 İmplant Malzemesi Olarak Magnezyumun Dezavantajları

Magnezyum ve magnezyum alaşımlarının gelecekte hafif, çözünabilir ve yük taşıma kabiliyeti olan ortopedik implantlar olarak kullanılması öngörülmektedir. Fakat implant malzemesi olarak magnezyum kullanıldığında karşılaşılan birtakım problemler de bulunmaktadır. Bunlar, saf magnezyumun fizyolojik pH (7.4-7.6) seviyesinde ve fizyolojik sistemin yüksek klorür içeren ortamında kemik dokusu iyileşmeden korozyona uğraması ve bu sırada hidrojen gazının ortaya çıkmasıdır [2].



Bu problem nedeniyle, geçmişte magnezyumun implant malzemesi olarak kullanılmasına yönelik yapılan çalışmalara rağmen, paslanmaz çeliğin biyomalzeme olarak kullanılmasıyla birlikte, magnezyum ile ilgili bu yaklaşımdan vazgeçilmiştir. Günümüzde ise alaşım elementleri ve koruyucu kaplamalarla ilgili elde edilen gelişmeler nedeniyle, çözünabilir metalik implantların kullanılabilmesine yönelik yapılan çalışmalar artmaktadır. Örneğin, magnezyum alaşımlarının korozyonunun temel olarak elementel bileşime ve koroziv ortama bağlı olması nedeniyle, nadir toprak elementleri içeren yeni magnezyum alaşımları üretilerek korozyon hızı azaltılmıştır [2,3,13].

2.3 Magnezyumun Biyomalzeme Olarak Kullanılmasına Yönelik Çalışmalar

Magnezyum esaslı malzemelerden üretilmiş çözünabilir metalik implantlar geçen yüzyılın ilk yarısında travma ve ortopedi cerrahisine tanıtılmıştır. Magnezyumun ilk olarak 1907 yılında Lambotte tarafından biyomalzeme olarak kullanılmış olduğu bilinmektedir. Lambotte, altın kaplanmış çelik teller ile plaka halindeki magnezyumu, bacakta bulunan bir kırığın tedavisinde kullanmıştır. Fakat çalışması,

saf magnezyumun vücut içerisinde çok hızlı korozyona uğrayarak ameliyattan 8 gün sonra çözünmesi ve derinin altında gaz oluşumu meydana gelmesi nedeniyle başarısızlık ile sonuçlanmıştır [2].

Magnezyum alaşımları, magnezyumun korozyon hızının azaltılarak implantların rijitliğinin arttırılabilmesi amacıyla, vücut içerisinde (in vivo) yapılan çalışmalar ile incelenmektedir. 1944 yılında Troitskii ve Tsitrin, düşük miktarlarda kadmiyum ile alaşımlanmış plaka ve vida şeklindeki magnezyumu, 34 kırık vakasının tedavisinde kullanmıştır. Meydana gelen enfeksiyon ve alçının monte edilmesi sırasında karşılaşılan zorluklar nedeniyle, sadece 9 kırığın tedavisinde başarılı olabilmışlerdir. İmplantla karşı gerçekleşen belirgin bir ateş yapıcı (inflammatory) reaksiyon ile karşılaşmadığını ve malzemenin, kallus (callous) olarak adlandırılan kırığın etrafında meydana gelen sert bölgenin oluşumunu kolaylaştırdığını görmüşlerdir. Malzemenin korozyonu sırasında hidrojen gazının oluştuğu, fakat bir iğne yardımıyla deri altından gazın alındığı belirtilmiştir. Troitskii ve Tsitrin'in çalışmasında kullanılan implantların boyutları verilmemektedir; fakat implantların çoğunun rijitliğini 6-8 hafta boyunca korudukları ve çözünmenin 10-12 ay sonunda tamamlandığı belirtilmektedir. Buna karşın, bazı implantların 3-5 hafta sonunda çözüldüğü görülmüştür ve bunun nedeni kırık bölgesindeki asitliğin artmasına bağlanmıştır [2].

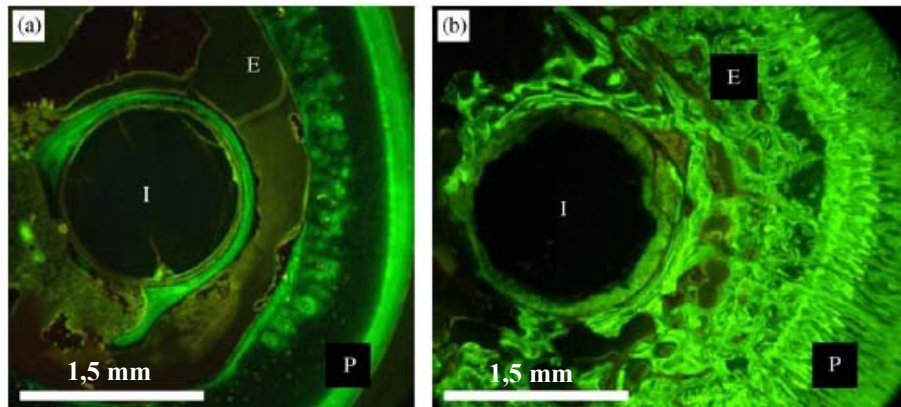
Znamenski, 1945 yılında, yaralanan iki kişinin tedavisi amacıyla ağızda alüminyum içeren magnezyum alaşımı kullandığı çalışmasında, Troitskii ve Tsitrin'in çalışmasındaki sonuçlara benzer sonuçlar elde etmiştir. Her iki kişinin vücudunda da 6 hafta sonunda magnezyum plakalar, 4 hafta sonunda ise iğneler çözünmüştür. Geçmişte magnezyum esaslı malzemeler kullanılarak yapılan bu çalışmalar, magnezyumun toksik olmadığını ve kemik dokusunun iyileşmesini hızlandırıcı etkisinin olduğunu göstermektedir [2].

Kemiğin tam olarak iyileşmesi için implantın en az 12 hafta ilk baştaki boyutlarını koruması gerekmektedir. Fakat magnezyumun çok hızlı korozyona uğraması nedeniyle, implant malzemesi olarak saf magnezyum kullanıldığında kemiğin iyileşmesi için gereken süre sağlanamamaktadır [2].

Magnezyumun korozyon dayanımını arttırmak için düşük miktarlarda nadir toprak elementleri (< %4) içeren alaşımlar geliştirilmiştir. Stroganov ve arkadaşları

ağ.% 0.4-4 nadir toprak elementleri, ağ.% 0.05-1.2 kadmiyum, ağ.% 0.05-1.0 kalsiyum veya alüminyum ve eser miktarlarda ($< \%0.8$) manganez, gümüş, zirkonyum veya silisyum içeren magnezyum alaşımlarından üretilmiş 3 mm çapındaki vidaların 5 ay boyunca, 8 mm çapındaki vidaların ise 11 ay boyunca vücut içerisinde ilk günlük şekillerini koruduklarını görmüşlerdir [2].

Witte ve arkadaşları ise, sadece alüminyum ve çinko içeren iki alaşımı ve çeşitli bileşimlerde nadir toprak elementleri içeren iki alaşımı, magnezyum esaslı alaşımların vücut içindeki çözünme davranışlarını incelemek amacıyla karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları alüminyum-çinko alaşımları ağ.%3 Al ve ağ.%1 Zn (AZ31) ve ağ.%9 Al ve ağ.%1 Zn (AZ91) içermektedir. Nadir toprak elementleri bulunan ilk alaşım ağ.%4 itriyum ve ağırlıkça toplam %3 neodim, seryum ve disprosyum içeren WE43 alaşımıdır. Nadir toprak elementleri bulunan diğer alaşım ise, ağ.%4 lityum, ağ.%4 alüminyum ve ağırlıkça toplam %2 neodim, seryum, lantan ve disprosyum içeren LAE442 alaşımıdır. 1.5 mm çapındaki ve 20 mm boyundaki çubuk şeklindeki implantlar hayvanların femur kemiğine yerleştirilmiştir. Aynı boyutlardaki polilaktit implant ise kontrol amacıyla kullanılmıştır. Hayvanların femur kemiklerinde 6 ve 18 hafta sonunda radyografik incelemeler gerçekleştirilmiştir ve 18 hafta sonunda magnezyum implantların tamamen çözündüğü görülmüştür. Magnezyum ve polimer implantlar kıyaslanarak, yeni kemik oluşumu incelenmiştir. İmplant malzemesi olarak magnezyum kullanıldığında, kemik bölgesinin arttığı görülmektedir (Şekil 2.2) [2,3].

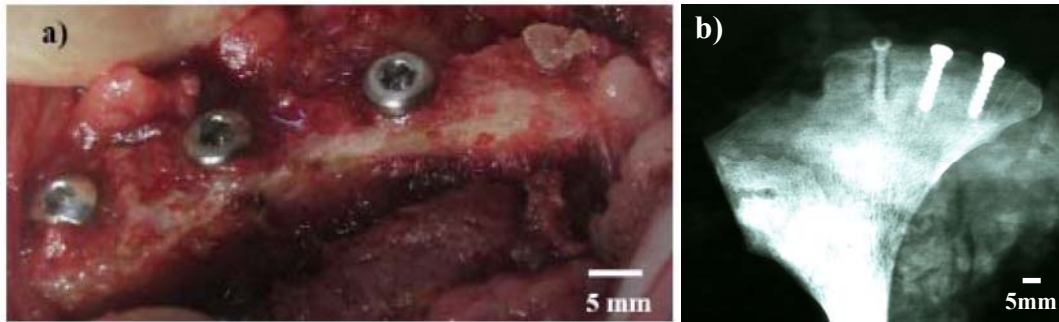


Şekil 2.2: a) Çözünebilir Polimer Çubuğun ve b) Magnezyum Çubuğun Fluoroskopik Kesit Görüntüleri, I = Kalan İmplant, P = Periosteal Kemik Oluşumu, E = Endosteal Kemik Oluşumu [3]

Hayvanların femur kemiklerine implantların yerleştirilmesinden 1 hafta sonra deri altında oluşan hidrojen gazı, şırınga yardımı ile alınmış ve 2-3 hafta sonunda gaz oluşumu gözlenmemiştir. Witte ve arkadaşlarının çalışmasında LAE442 alaşımında korozyonun en yavaş gerçekleştiği, AZ31, AZ91 ve WE43 alaşımlarının ise benzer hızlarda çözündüğü belirtilmiştir [2,3].

TÜBİTAK'ta magnezyum alaşımlarının implant olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi konusunda yapılan çalışmada ise, magnezyum AZ31 alaşımından üretilmiş kortikal kemik vidaları kullanılmıştır. Kıyaslama grubu malzemeleri olarak, geleneksel implant malzemeler olan titanyum, hidroksiapatit kaplanmış titanyum ve çözünebilir özellikte polimerden imal edilmiş vidalar kullanılmıştır. Koyunların kalça kemiklerine yerleştirilen vidalar, ameliyatlardan 3 ay sonra hayvanlardan çıkarılmıştır [8,9,14].

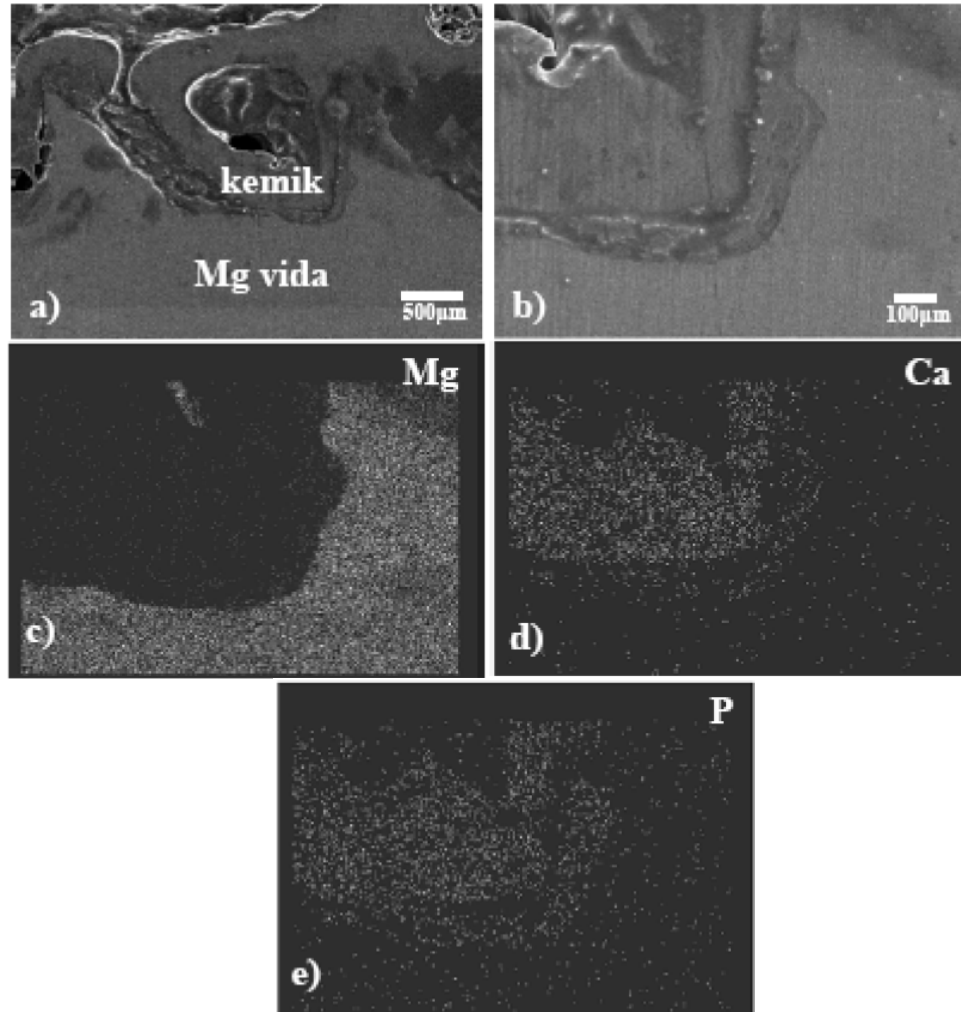
Ameliyat sırasında vidaların koyunların kalça kemiklerine yerleştirilme konfigürasyonu Şekil 2.3a'da görülmektedir. Yerleştirilen vidalar sağdan sola doğru sırasıyla magnezyum, titanyum, hidroksiapatit kaplanmış titanyum ve çözünebilir özellikte polimerdir ve çekilen röntgen filmindeki görüntülerine (Şekil 2.3b) bakıldığında, çözünebilir polimerden üretilmiş vida dışında diğer vidaların orijinal şekillerini korudukları görülmektedir [8,9,14].



Şekil 2.3: a) Vidaların Koyunların Kalça Kemiklerine Yerleştirilme Konfigürasyonu, b) Yerleştirilen Vidaların Röntgen Görüntüleri (soldan sağa doğru: magnezyum, titanyum, hidroksiapatit kaplanmış titanyum ve çözünebilir özellikte polimer) [9,10]

SEM fotoğrafları ameliyattan 3 ay sonra magnezyum vidanın büyük ölçüde korozyona uğradığını göstermiştir. Vidanın çözünerek orijinal keskin sınırlarını kaybettiği Şekil 2.4'te görülmektedir. Kontrast farklılığına bağlı olarak kolaylıkla ayırt edilebilen korozyon tabakası Şekil 2.4b'de görülmektedir. Elementel harita analizleri, kalsiyum ve fosfor elementlerinin tespitine dayanarak arayüzeyde kemik

oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Magnezyum vida çözüldükten sonra yeni oluşan kemik magnezyum vidanın yerini almaktadır [8,9,14].



Şekil 2.4: a) ve b) Magnezyum AZ31 Alaşımı Vida / Kemik Arayüzeyinin Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri ve EDS ile Alınmış Element Dağılımı Haritaları: c) Magnezyum, d) Kalsiyum ve e) Fosfor [9,10]

Magnezyumun implant malzemesi olarak kullanılmasına yönelik geçmişten günümüze kadar yapılan çalışmalar sonucunda, magnezyum alaşımlarının ileride implant malzemeler olarak kullanılma potansiyellerinin yüksek olduğunu belirtmek mümkündür [9,10].

3. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) YÖNTEMİ VE SİSTEM DONANIMLARI

Günümüzde sürekli gelişen teknoloji ile birlikte daha üstün mekanik özelliklere, yüksek korozyon ve aşınma direncine sahip ileri teknoloji malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Bu nedenle malzemelerin dekoratif ve mühendislik özelliklerinin, yüzey karakteristiklerinin fiziksel ve/veya kimyasal olarak değiştirilerek iyileştirilmesinde kaplama yöntemlerinden faydalanılmaktadır [15,16]. Şekil 3.1’de çeşitli yüzey kaplama tekniklerinin sınıflandırılması verilmiştir [17].



Şekil 3.1: Çeşitli Yüzey Kaplama Yöntemlerinin Genel Sınıflandırılması [17]

FBB yöntemi, vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır. Faraday’ın 1850 yılında metalleri vakum altında buharlaştırarak ürettiği kaplamalar, FBB yönteminin ilk uygulaması olarak kabul edilebilir. 1888 yılında Kundt bu yöntem ile üretilmiş ince filmlerin yansıtma özellikleri üzerine bir takım çalışmalar yapmıştır. Bunu takip eden yıllarda ince metal film tabakaların kinetiği, gazların difüzyonu ve gaz-metal reaksiyonları üzerine bir takım akademik çalışmalar yapılmıştır. II. Dünya Savaşı yıllarında vakum teknolojisinde elde edilen gelişmeler neticesinde FBB tekniği, endüstriyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır [17].

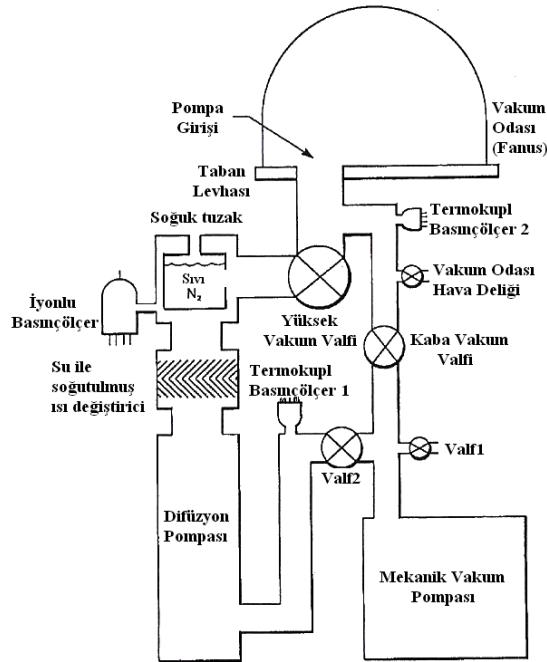
Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) işlemi vakum ortamında kontrollü şekilde gerçekleştirilmesi nedeniyle yüksek saflıkta ve çok iyi yapışma özelliklerine sahip kaplamaların elde edilebilmesi, 10-100 Å/s arasında değişen biriktirme hızları ile birlikte üretim hızının yüksek olması, ısı kararlılığı ve vakuma dayanımı yüksek her

türlü malzeme üzerine element, alaşım ve bileşiklerin biriktirilebilmesi, kaplama işleminden sonra yüzey işlemi gerektirmemesi, geniş sıcaklık aralıklarında kaplama yapılabilmesi ve çevre kirliliğine yol açan zehirli atıkların oluşmaması gibi avantajları nedeniyle yüzey kaplama yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle, FBB işlemi ile kaplanmış malzemelerin endüstriyel ve bilimsel uygulamalardaki kullanım alanları hızla artmaktadır [16,18].

FBB işlemlerinde, sistem donanımları ve film biriktirmek amacıyla kullanılan malzemeler büyük önem taşımaktadır. FBB kaplama yönteminde kullanılan yüksek vakum pompaları, gaz iletim sistemleri ve kullanım alanına göre değişim gösteren altlık malzemesi tutucuları gibi ekipmanlar kaplamaların yapısını, bileşimini ve özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [19].

3.1 Vakum Pompaları

FBB işlemlerinde, biriktirme esnasında oluşan gaz empüritelerinin miktarını ve altlık malzemesi yüzeyindeki gaz adsorpsiyon hızını en aza indirmek amacıyla, kaplamanın gerçekleştiği işlem odalarının yüksek vakum ($10^{-5} - 10^{-8}$ Torr) veya çok yüksek vakum ($\leq 10^{-9}$ Torr veya UHV) seviyelerinde bulunması gerekmektedir. Şekil 3.2’de vakum sistemi şematik olarak gösterilmektedir [20].



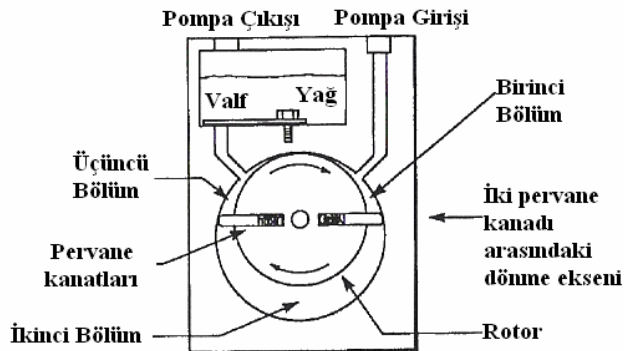
Şekil 3.2: Vakum Sisteminin Şematik Olarak Gösterilişi [20]

Vakum pompaları, belirtilen vakum değerlerinin elde edilebilmesi amacıyla, kauçuk conta (yüksek vakum) veya metal conta (çok yüksek vakum) kullanılan genellikle cam veya çelikten üretilmiş vakum odalarına bağlıdır. Bu şekilde, vakum odası içerisinde buharlaşmanın daha kolay gerçekleşmesini sağlayan düşük basınç değerleri elde edilmektedir [19].

3.1.1 Mekanik pompalar

Mekanik pompalar, sistemi vakuma almak amacıyla yüksek vakum pompaları ile birlikte kullanılır. Mekanik pompalar, vakum odası ve yüksek vakum pompası arasındaki sürgülü valfin açılabilmesi için, vakum odası basıncının atmosfer basıncından yaklaşık olarak 10^{-2} Torr değerine (kaba vakum) getirilmesi ve gaz moleküllerinin yakalandıktan sonra sıkıştırılarak sistemden uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [19].

Mekanik pompalarda rotor, statörün silindirik deliği, rotor ve deliğin birleşme çizgisi ile pervane kanatları üç bölüm oluşturmaktadır. Pompanın giriş kısmına bağlı olan birinci bölüm genişlemektedir. Vakum odasında bulunan gazlar, pompanın giriş kısmından birinci bölüme geçer. İkinci bölümde ise, vakum odasından uzaklaştırılan ve sıkıştırılan gazlar bulunmaktadır. Pompanın çıkış bölümüne sürgülü bir valf aracılığı ile bağlı olan üçüncü bölüm de, sıkıştırılmış gazları içermektedir. Üçüncü bölümün basıncı, atmosferik basınca ulaştıktan sonra, bu kısımda bulunan gazlar valften pompa çıkışına gelir ve sistemden uzaklaştırılır. Üçüncü bölümün basınç değeri atmosferik basınç değerinden düşük olduğunda ise, sürgülü valf atmosferden bu bölüme hava geçişini engellemektedir [20]. Şekil 3.3'te bir mekanik pompa örneği görülmektedir [20,21].



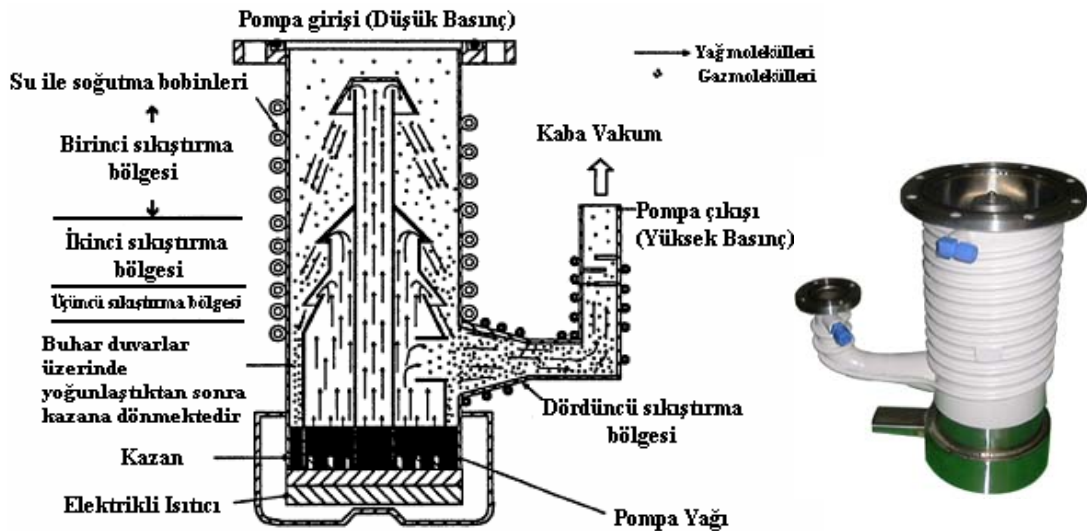
Şekil 3.3: Mekanik Pompa ve Çalışma Prensibi [20,21]

Pompalar ve vakum odası arasındaki sürgülü valflerin açılması ve kapanması manüel olarak yapılabilmektedir; fakat bütün endüstriyel FBB sistemlerinde, vakum sisteminin otomatik olarak çalıştırılabilmesi ve kontrol edilebilmesi amacıyla vakumetreler bulunmaktadır. 1 mTorr'un üzerindeki basınç değerleri termokupl veya Pirani tipi manometre ile, 0.1 mTorr'un altındaki basınç değerleri ise iyonlu manometre ile ölçülmektedir [19].

3.1.2 Difüzyon pompaları

Difüzyon pompalarında, vakum odasından çarpışma mekanizması ile gaz moleküllerinin uzaklaştırılarak yüksek vakum koşullarının sağlanabilmesi amacıyla, yaklaşık 200 - 250°C'ye kadar ısıtılan düşük buhar basınçlı (yaklaşık 500 mTorr) özel bir yağ kullanılmaktadır. Yağ buharının püskürtüldüğü bölgelere gelen gaz molekülleri, pompanın çıkış kısmına doğru yönlendirilir. Daha sonra, difüzyon pompasının yüksek basınçlı çıkış bölümünde bulunan tutulmuş gazları sistemden uzaklaştırmak amacıyla mekanik pompa kullanılır [19].

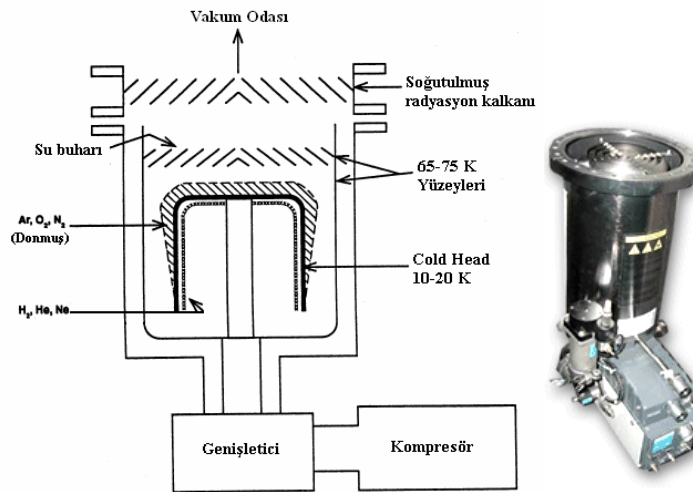
Isınmış difüzyon pompasından gelen yağ damlacıklarının vakum odasına geçmesi mümkündür. Bu nedenle, kirliliğe sebep olan yağ damlacıklarının vakum odasına geçişini engellemek amacıyla, difüzyon pompası ile vakum odası arasına sıvı azot ile doldurulmuş çelik bir hazne (cold trap) yerleştirilir. Soğuk tuzak (cold trap), sistem içindeki yağın ve su buharının kendi yüzeyinde yoğunlaşmasını sağlar [19]. Şekil 3.4'te difüzyon pompası ve çalışma prensibi görülmektedir [17,21].



Şekil 3.4: Difüzyon Pompası ve Çalışma Prensibi [17,21]

3.1.3 Kriyojenik pompa

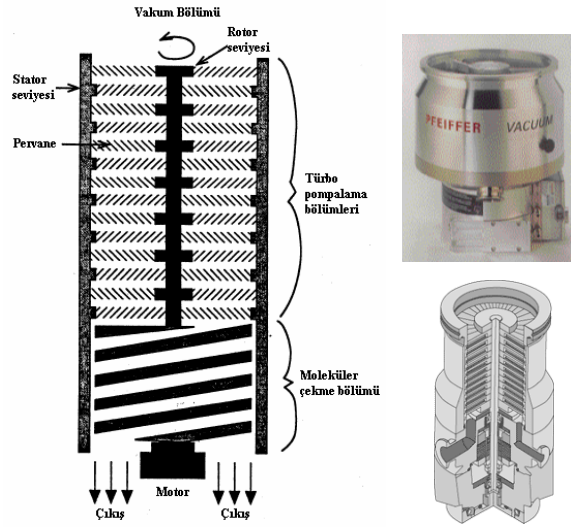
Kriyojenik pompanın ve soğuk tuzağın çalışma prensipleri aynıdır. Pompaya bağlanmış kompresörde sıvı olarak yüksek saflıkta He kullanılır. Kriyojenik pompanın içinde soğutucu kanatlar bulunur ve bunların bir dizisi genellikle yaklaşık 65-75 K'ye kadar soğutulurken, bir dizisi ise yaklaşık 10-20 K'ye kadar soğutulur [19,20]. Sıkıştırılmış He kullanılarak soğutulan soğuk kafa (cold head), vakum odası içindeki gaz moleküllerini soğutulmuş yüzeyleri üzerinde donmasını sağlayarak tutan geniş yüzey alanına sahip kanat dizileri ile birlikte kullanılır. Gaz moleküllerinin yakalanarak sistemden uzaklaştırılması vakum odası içindeki basıncı düşürmektedir. Kriyojenik pompaların, içinde hareket eden parça veya sıvı olmadan düşük sıcaklıkta soğutma sistemi şeklinde çalışması nedeniyle istenilen yönde yerleştirilmesi, sistem dizaynında büyük ölçüde serbestlik sağlamaktadır [19]. Şekil 3.5'de kriyojenik pompa ve çalışma prensibi görülmektedir [17,21].



Şekil 3.5: Kriyojenik Pompa ve Çalışma Prensibi [17,21]

3.1.4 Turbomoleküler pompa

Turbomoleküler pompalar, gaz moleküllerinin vakum odasından süpürülüp temizlenmesi esasına göre çalışır. Yüksek hızla dönerek gaz moleküllerinin pompa çıkışına taşınmasını sağlayan pervaneler, pompanın giriş kısmında vakum oluşturmaktadır. Pompa çıkışına taşınan gaz molekülleri ise, mekanik pompa yardımı ile sistemden uzaklaştırılmaktadır [19]. Şekil 3.6'da turbomoleküler pompa ve çalışma prensibi görülmektedir [17,21].



Şekil 3.6: Türbomoleküler Pompa ve Çalışma Prensibi [17,21]

3.2 Vakum Odası

Genellikle cam veya çelikten üretilen vakum odaları kaplanacak altlık malzemesini, taşıyıcıyı, buharlaştırılacak hedef malzemeyi içine alabilecek büyüklükte olmalıdır. Buna ek olarak vakum odaları, kullanılan FBB yöntemine göre en fazla verimin ve kaplama kalitesinin elde edilebileceği geometride dizayn edilmelidir. Vakum odasının imal edildiği malzemenin manyetik özelliklerinin, iyonların hareketinde etkili olması nedeniyle malzeme seçimine dikkat edilmelidir [22]. Şekil 3.7’de FBB yönteminde kullanılan vakum odası örnekleri görülmektedir [21].



Şekil 3.7: Vakum Odaları [21]

3.3 Hedef Malzemeler

FBF yönteminde kullanılan metal, seramik veya polimer hedef malzemelerde aranan en önemli özellik yüksek saflıkta olmalarıdır. Mikroelektronik endüstrisinde kullanılan metallerin saflığı çoğu zaman %99.9 saflık değerinden fazladır. Endüstride kullanılan alaşımlar ise istenilen fiziksel, elektrik ve/veya optik özelliklerin sağlanabilmesi amacıyla doğru stokiometriye sahip olmalıdır. Hedef malzemelerin şekil ve boyutları, uygulanan FBF yöntemine bağlı olarak değişmektedir [19].

3.4 Gaz İletim Sistemleri

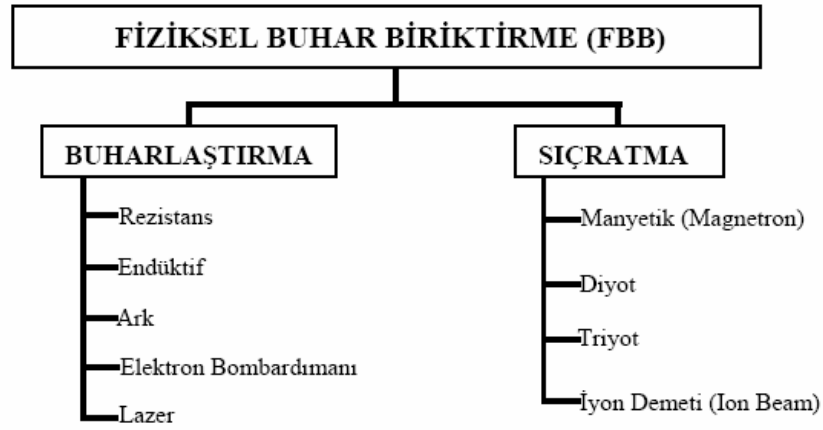
FBF işlemlerinde kaplama öncesinde sistemi temizlemek için, numune koyup çıkarırken vakum odasının basınç değerinin atmosferik basınca ulaşmasını sağlamak amacıyla ve kaplama işlemi sırasında reaktif (N_2 veya O_2) veya soy (Ar) gazlar kullanılmaktadır. Kplama esnasında vakum odasına yapılan gaz iletiminin kontrolü, yüksek hassasiyetli manüel gaz akış ayar valfi, kütle akışı veya basınç kontrol aygıtları ile yapılmaktadır. Manüel gaz akış ayar valfleri, gaz kaynağından vakum odasına gaz akış hızının kontrollü bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kütle akış kontrol aygıtları yüksek saflıktaki gazın vakum odasına akış hızını ayarlamaktadır. Basınç kontrol aygıtları ise, vakum odasındaki basıncın ölçülmesini ve gaz akış hızının mevcut basıncın sürekliliğinin sağlanması amacıyla ayarlanmasını sağlamaktadır [19].

3.5 Güç Kaynakları

Sıçratma ve iyon kaplama gibi plazma oluşumunun gerekli olduğu FBF yöntemlerinde, şerare etkisinin (glow discharge) gerçekleşmesi amacıyla RF veya DC potansiyellerine sahip yüksek veya düşük voltajlı güç kaynakları kullanılmaktadır. Buharlaştırma işleminde ise, hedef malzemenin eritilmesini veya süblimleştirilmesini güç kaynakları sağlamaktadır. Buna ek olarak, güç kaynakları kaplama sırasında meydana gelen iyon bombardımanının arttırılmasını sağlayan negatif bias geriliminin uygulanması amacıyla da kullanılmaktadır [19].

4. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) TEKNİKLERİ

Vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan FBB kaplama yöntemi “Buharlaştırma” ve “Sıçratma” olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Şekil 4.1’de FBB teknikleri görülmektedir [17].



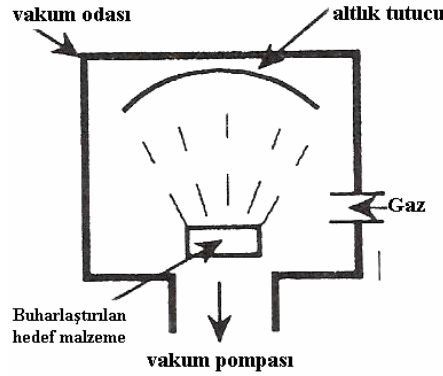
Şekil 4.1: Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemleri [17]

Buharlaştırma ve sıçratma yöntemleri aracılığı ile elde edilen gaz fazının, ortama verilen reaktif gaz ile reaksiyona geçirilmesi durumunda, buharlaştırma yöntemi “reaktif buharlaştırma”, sıçratma yöntemi ise “reaktif sıçratma” adını almaktadır [23].

Buharlaşan hedef malzemenin, altlık malzemesi üzerine uygulanan yüksek negatif potansiyel (2-5 kV) ve vakum odasına verilen gaz neticesinde oluşan şerare etkisine (glow discharge) maruz kalarak iyonize olması ve bu iyonların altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi sonucunda elde edilen kaplamaya ise iyon kaplama adı verilmektedir [23].

4.1 Buharlaştırma Yöntemi

Buharlaştırma yöntemi kullanılan FBB işleminde, belli bir sıcaklığa ısıtılan hedef malzemeden buharlaştırılan atomlar, kaplanacak altlık malzemesi üzerine biriktirilir. Şekil 4.2’de buharlaştırma yöntemi kullanılan FBB sisteminin şematik yapısı görülmektedir [19].

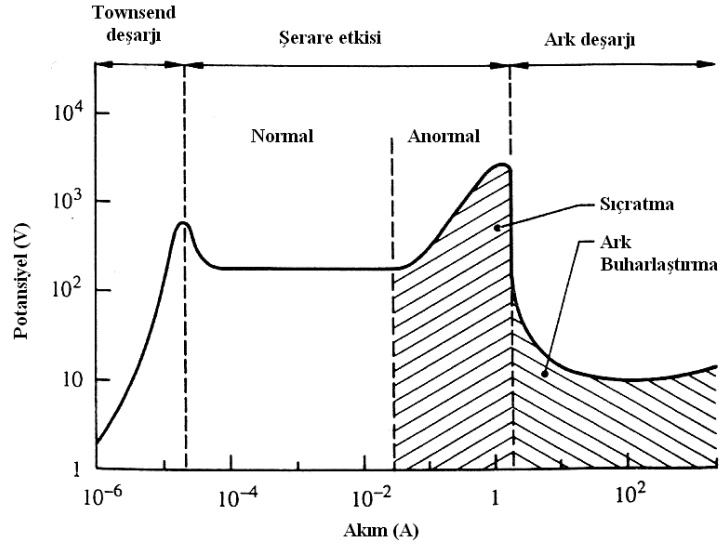


Şekil 4.2: Buharlaştırma Yönteminin Şematik Gösterilişi [19]

Buharlaştırma işlemi kullanılarak elde edilen FBB kaplamalar ark, rezistans, indüksiyon, elektron bombardımanı ve lazer ile buharlaştırma olarak gruplandırılmaktadır [17].

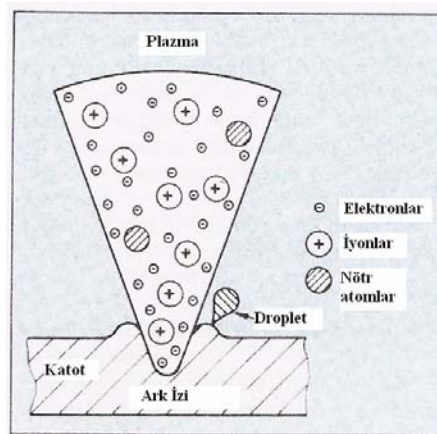
4.1.1 Katodik ark FBB yöntemi

Kaplama elde etmek amacıyla vakum arkın kullanılması ilk olarak, ark plazma kaplamalar konusunda 1892 yılında patent sahibi olan Thomas Edison tarafından öne sürülmüştür [24]. Vakum arkın gerçekleştiği bölge, Şekil 4.3’te gösterilen deşarjların voltaj-akım grafiğinde görülmektedir. 10^{-5} A’nın altındaki akım değerlerinde, “Townsend deşarjı” olarak adlandırılan düşük akımlı boşalımalar meydana gelmektedir. Kritik akımın aşılması veya uygulanan potansiyelin, gazın iyonize olması için yeterli olması durumunda ise, elektron ve iyonların oluştuğu “şerare etkisi” meydana gelmektedir. Akım yaklaşık olarak 0.1 A değerine ulaşıncaya kadar şerare etkisi devam etmektedir. Daha yüksek akım değerlerinde ise, normal şerare etkisinin yerini, katodun gaz iyonları ile bombardıman edildiği ve katot yüzeyinin sıçratıldığı (sputtered) anormal şerare etkisi almaktadır. 1 A’nın üzerindeki akım değerlerinde ise, katottan elektronların yayıldığı “ark deşarjı” meydana gelmektedir. Ark deşarjı, sistemde herhangi bir gaza ihtiyaç duyulmadan kendi kendiliğinden devam edebilmektedir [25].



Şekil 4.3: Deşarjların Voltaj-Akım Özellikleri [25]

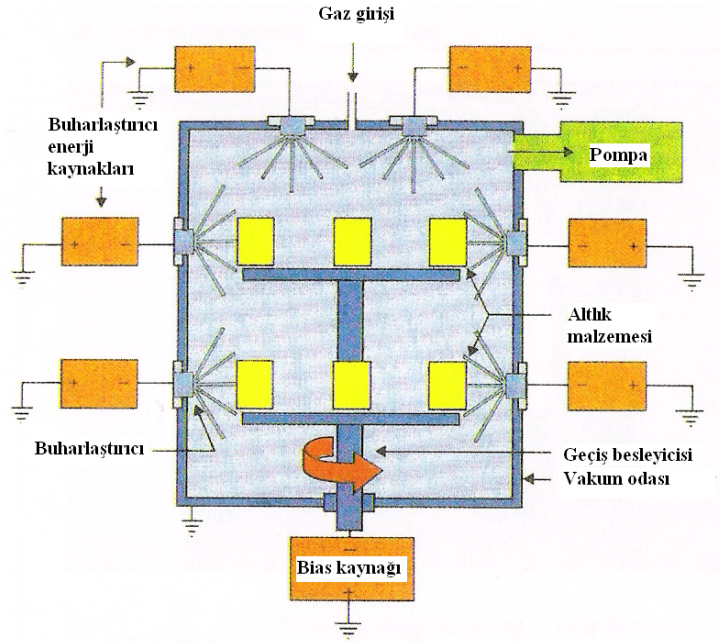
Katodik ark FBB yönteminde hedef malzemenin buharlaştırılması ve iyonize olması amacıyla ark kullanılmaktadır. Katodik ark FBB işleminde vakum odasına, buharlaştırılacak olan hedef malzeme katot olarak, kaplanacak olan altlık malzemesi ise anot olarak yerleştirilir. İşlemden, uygulanan düşük voltaj (10-40 V) ve yüksek akım ile (30-300 A) katot üzerinde “ark” meydana getirilir. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği ark izi ya da katot izi olarak adlandırılan noktalarda, sıcaklığın çok yüksek değerlere (yaklaşık 2500°C) ulaşması, bu noktalarda ergime ve buharlaşmalara neden olur [16,24,26]. Şekil 4.4’te şematik olarak ark izi ve plazma oluşumu görülmektedir [27].



Şekil 4.4: Ark İzi ve Plazma Oluşumunun Şematik Gösterilişi [27]

Arkın, katot üzerindeki ark izinin oluşumundan 5-40 ns sonra başka bir bölgede ark izi oluşturması, katot yüzeyinin homojen bir şekilde buharlaşmasını sağlamaktadır. Oluşan buhar fazı, katodun önündeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip plazmada

iyonize olur ve altlık malzemesi üzerine hızla taşınır. Şekil 4.5'te katodik ark FBB sisteminin şematik görünümü verilmektedir. [27].



Şekil 4.5: Katodik Ark FBB Sisteminin Şematik Görünümü [27]

Altlık malzemesi üzerine uygulanan negatif bias gerilimi ile pozitif yüklü iyonların altlık malzemesi üzerine doğru hızlandırılması, yapışabilirliği yüksek üniform kaplamaların elde edilmesini sağlamaktadır [27].

Katodik ark FBB yönteminin avantajları şu şekilde sıralanabilir [25,26] :

- i. İyonizasyon aracı gerekmeden plazmanın kendiliğinden oluşması,
- ii. Saf, bileşik ve alaşım halde kaplamaların elde edilmesi,
- iii. Altlık malzemesi sıcaklıklarının düşük olması,
- iv. Katı fazdan buhar fazına direkt olarak geçilebilmesi,
- v. İyonların ortalama kinetik enerjilerinin yüksek olması (20-100 eV) nedeniyle yüksek iyonizasyon ve biriktirme hızlarında kaplama yapılabilmesi,
- vi. Kaplama işlemi öncesindeki yüzey temizleme işleminin ek iyon ihtiyacı duyulmadan, katot iyonları ile yapılabilmesi,
- vii. Altlık malzemesi ile kaplama arasındaki yapışabilirliğin iyi olması,
- viii. Katodun uzun süre kullanılabilmesi.

Katodik ark FBB yönteminin dezavantajları ise, arkın etkisi ile katot yüzeyinde meydana gelen aşırı ısınma nedeniyle oluşan sıvı halde bulunan kütlelerin de, iyonlar ile birlikte altlık malzemesi üzerine taşınması sonucunda, kaplama yüzeylerinde droplet adı verilen 0.1-20 µm boyutlarındaki mikro ve makro partiküllerin meydana gelmesi ve sadece iletken malzemelerin buharlaştırılabilmesidir. Dropletler, kaplama yüzeyinin homojenliğini bozarak pürüzlülüğün artmasına ve kaplama kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Fakat kaplamanın yüzey pürüzlülüğü önemli mertebelere ulaşmadığı sürece, dropletlerin kaplamanın mekanik özellikleri üzerindeki olumsuz etkisi göz ardı edilebilmektedir [26].

Droplet oluşumunu engellemek için kullanılan yöntemlerden en önemlisi, katotların arkasına yerleştirilen mıknatıslar yardımıyla plazmanın filtre edilmesidir. Mıknatısların oluşturdukları manyetik alan, elektronların daha küçük bir alanda yoğunlaşmasını sağlar. İyonların eksenleri etrafında dönme yarıçaplarının elektronlarınkinden büyük olması nedeniyle, iyonlar manyetik alandan etkilenmezler. Fakat iyonlar ile elektronlar arasındaki elektrik alan sebebiyle, iyonlar da manyetik alan çizgilerini takip ederler ve daha küçük alanda yoğunlaşırlar. Bu nedenle plazmanın manyetik alan çizgileri boyunca taşınması, manyetik (elektron) ve elektriksel (iyon) mekanizmalar ile gerçekleşmektedir. Dropletler ise çok az yüklüdür; fakat kütle/yük oranlarının, elektronları ve iyonları ile karşılaştırıldığında oldukça büyük olması nedeniyle düz bir yörüngede hareket ederler ve manyetik alandan etkilenmezler. Bu şekilde, dropletler plazmadan uzaklaştırılmış olur [24].

Katodik ark FBB sistemleri sürekli (DC) ve darbeli (pulsed) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [23].

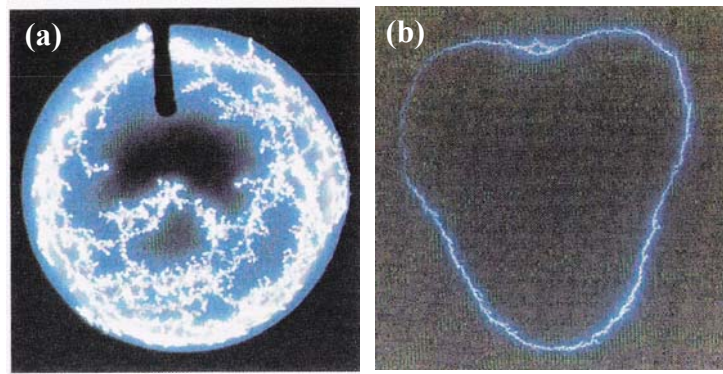
4.1.1.1 Sürekli (DC) katodik ark FBB

Günümüzde endüstriyel uygulamalarda çoğunlukla DC katodik ark kullanılmaktadır. DC sistemleri ile yüksek biriktirme hızları elde edilmektedir [24]. Sürekli katodik ark rasgele (random) veya yönlendirilmiş (steered) ark olarak ikiye ayrılmaktadır.

Katot arkasında oluşturulan sabit manyetik alanların, arkın kontrolsüz şekilde katodun tüm yüzeyindeki hareketi ile üniform şekilde erozyona uğramasını sağladığı buharlaştırma yöntemine “rasgele ark” adı verilmektedir [27]. Rasgele ark kaynaklarının avantajları, basit bir sistem olması ve katodun kenar kısımları dışında

tüm bölgelerinin arka maruz kalarak kullanılmasıdır. Rasgele arkın en önemli dezavantajı ise, bazı uygulamalardaki kullanımını sınırlayan droplet boyutu ve yoğunluğudur [23].

Yönlendirilmiş ark yönteminde ise, ark meydana gelirken katodun arkasında oluşturulan manyetik alan değiştirilerek, katot üzerinde oluşan ark izi ve katot yüzeyinin erozyona uğraması kontrol edilir. Bu yöntem ile kaplamalardaki droplet miktarı ve yüzey pürüzlülüğü en aza indirilmiş olur. Şekil 4.6’da rasgele ve yönlendirilmiş ark hareketleri görülmektedir [27].



Şekil 4.6: a) Ark İzinin Katot Üzerindeki Serbest Hareketi “Rasgele Ark” b) Ark İzinin Katot Üzerindeki Kontrollü Hareketi “Yönlendirilmiş Ark” [27]

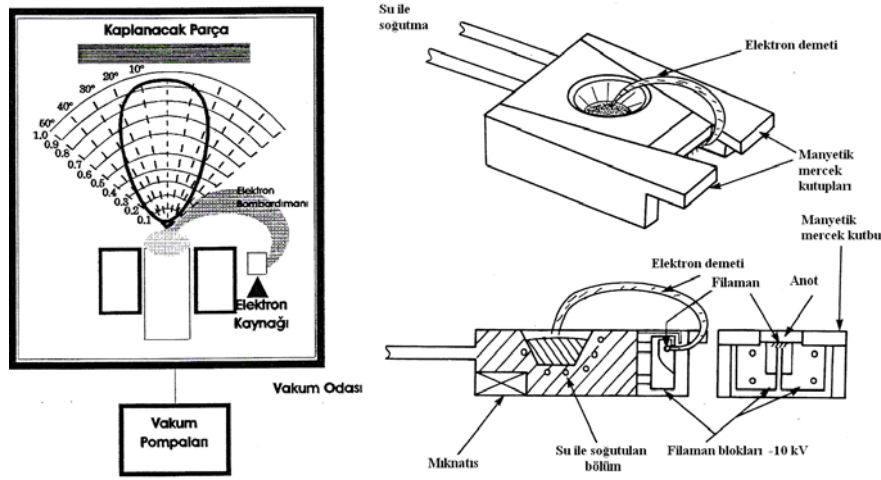
4.1.1.2 Darbeli (Pulsed) katodik ark FBB

Darbeli katodik ark yönteminde ark sürekli değildir ve kesikli olarak meydana gelir. Bu nedenle, bu yöntemde meydana gelen ark kesintileri sırasında katodun soğuması sebebiyle sıcaklıkta çok fazla artış gözlenmez. Darbeli katodik ark işleminin en önemli dezavantajı ise, biriktirme hızlarının yavaş olmasıdır [23,24].

4.1.2 Elektron demeti FBB yöntemi

Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi, bir elektron kaynağı vasıtası ile sağlanan yüksek enerjili elektronların, hedef malzemeye yönlendirilmesi sonucunda açığa çıkan enerjinin malzemeyi buharlaştırması esasına dayanır. Yöntemde elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot yöntemi ile üretilebilirler. Elektron tabancası yöntemi, bir filaman tel üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması esasına dayanır. Elde edilen elektronlar oluşturulan manyetik alan yardımıyla hızlandırılarak yönlendirilirler. Elektronları hızlandırmak amacıyla 5-10 kV civarında bir potansiyel kullanılır. Şekil 4.7’de buharlaştırmanın elektron

tabancası ile yapıldığı FBB sistemi ve elektron demetinin kullanıldığı buharlaştırma kaynağı şematik olarak gösterilmektedir [25,28].



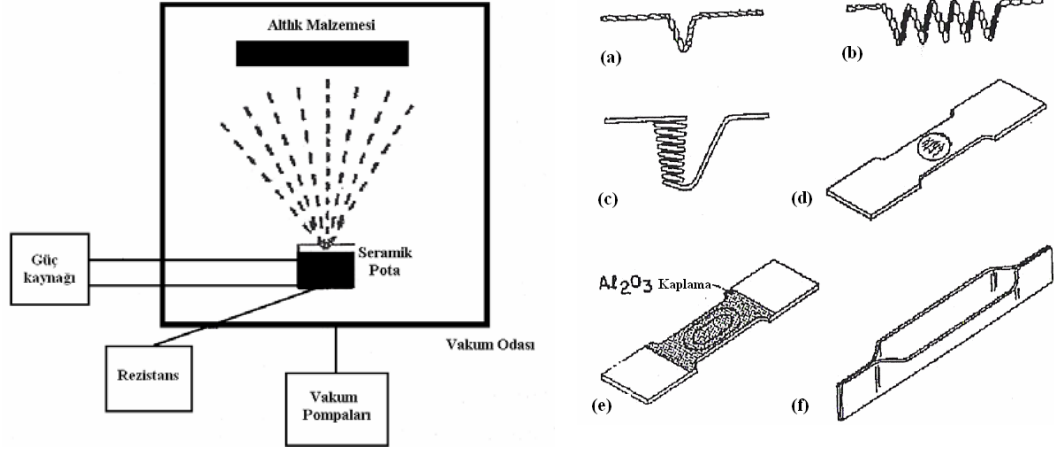
Şekil 4.7: Buharlaştırmanın Elektron Tabancası ile Yapıldığı FBB Sistemi ve Elektron Demetinin Kullanıldığı Buharlaştırma Kaynağı [25,28]

Elektron demeti FBB yönteminin en önemli avantajları yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaştırılabilmesi ve biriktirme hızının yüksek olmasıdır [16,21].

4.1.3 Rezistans ile buharlaştırma

Rezistans ile buharlaştırma yönteminde, oksidasyona ve sıcaklığa karşı direnci yüksek refrakter pota içerisine buharlaştırılacak kaplama malzemesi yerleştirilir ve pota etrafına sarılmış rezistans teller yardımıyla ısıtma gerçekleştirilir [16,21]. Şekil 4.8’de buharlaştırmanın rezistans ile yapıldığı FBB sistemi ve kullanılan çeşitli tel ve levha rezistans şekilleri şematik olarak gösterilmektedir [28].

Pota malzemesi olarak genellikle tungsten, tantal, molibden gibi refrakter metallerin ve BN/TiB₂ seramik kompozitin kullanıldığı bu yöntemden alüminyum, magnezyum, gümüş, bakır gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında yararlanılır. Rezistans ile buharlaştırma işlemi, yüksek akım ve düşük potansiyel (<10 V) veren enerji sistemleri kullanılan, maliyeti düşük ve hızlı bir FBB işlemidir [16,21].

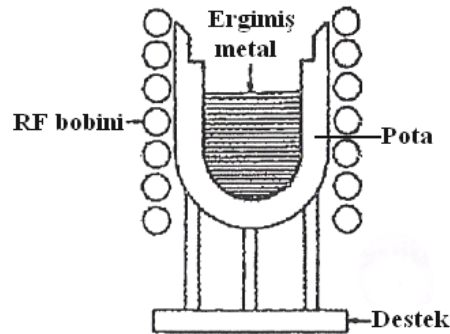


Şekil 4.8: Buharlaştırmanın Rezistans ile Yapıldığı FBB Sistemi ve Çeşitli Tel-Levha Rezistans Şekilleri: a) Tel Bükümlü Rezistans, b) Helis Bükümlü Rezistans c) Sepet Sarılmış Rezistans d) Çukurlaştırılmış Levha e) Al_2O_3 Kaplı Çukurlaştırılmış Levha f) Kano Tipi Levha [23,28]

Rezistans ile buharlaştırma yönteminde iyonlaşmanın çok az olması nedeniyle kaplamanın yüzeye bağlanabilirliği düşük, gözenekliliği ise yüksektir. Elde edilen kaplamalar daha çok optik ve dekoratif amaçlı uygulamalar için kullanılmaktadır [16,21]

4.1.4 Endüktif buharlaştırma

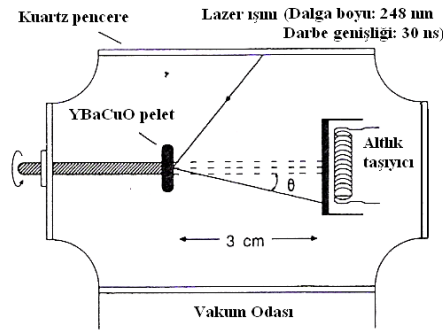
Endüktif buharlaştırma, çevresi bakır tellerle sarılmış BN/TiB₂ refrakter pota içerisine yerleştirilen hedef malzemenin, RF akımı uygulanan bakır teller yardımıyla ısıtılarak buharlaştırılması ve altık malzeme üzerine biriktirilmesi esasına dayanan bir FBB yöntemidir [16,21]. Şekil 4.9’da endüktif buharlaştırma şematik olarak görülmektedir [23].



Şekil 4.9: Endüktif Buharlaştırma [23]

4.1.5 Lazer ile buharlaştırma

Lazer ile buharlaştırma yönteminde, kaplanacak hedef malzeme vakum odasında lazer kaynağı kullanılarak buharlaştırılır ve Şekil 4.10'da görüldüğü gibi altlık malzemesi üzerine biriktirilir. Buharlaştırılacak malzemenin ışıyım absorbsiyon karakteristiği, kullanılacak lazerin dalga boyunu belirlemektedir. Bu yöntem ile lazer ışıyımını absorblayabilen yüksek ergime sıcaklığına sahip metaller buharlaştırılabilmektedir. Lazer ile buharlaştırma yönteminin en önemli dezavantajı ise droplet oluşumudur [23,25].

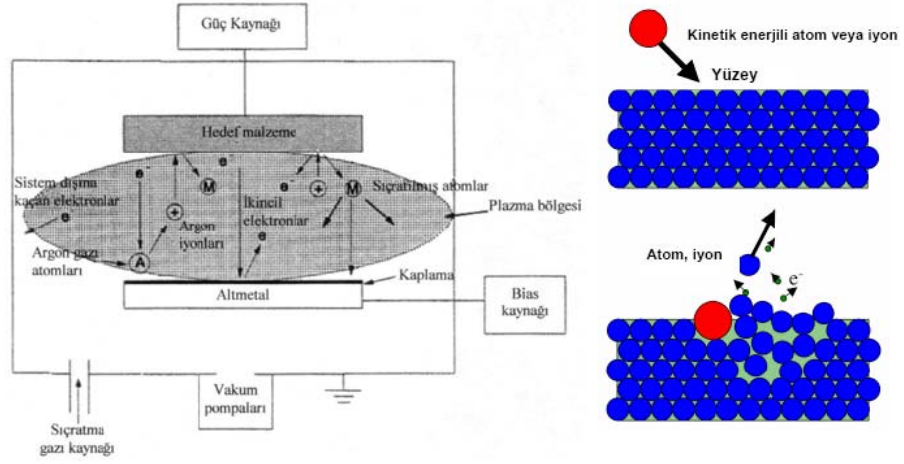


Şekil 4.10: Lazer ile Buharlaştırma Yöntemi [25]

4.2 Sıçratma (Sputtering) Yöntemi

Sıçratma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinin, genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek, atomların yüzeyden sıçratılması ve hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların buhar fazına geçerek altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi esasına dayanır [16,18,]. Sıçratma işleminde, genellikle pozitif yüklü argon gazı iyonları kullanılmaktadır. Şekil 4.11'de sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir. Sıçratma yöntemi, ısı kullanılmadan momentum transferi aracılığı ile buharlaşmanın gerçekleştiği bir FBB kaplama tekniğidir [16,29].

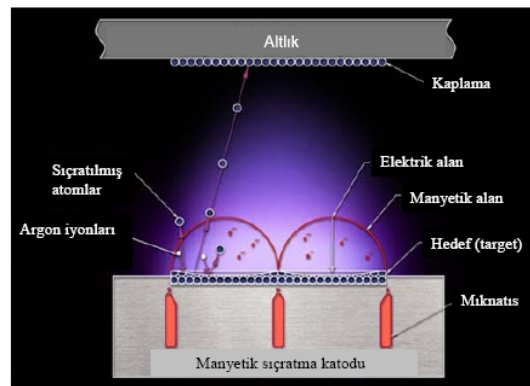
Sıçratma yöntemi kaplama yüzeyini bozan dropletlerin oluşmaması, hedef malzeme ile aynı özellikte kaplamaların elde edilebilmesi, sisteme sıçratma amacıyla verilen soygazlar haricinde reaktif gazlar verilerek bileşik kaplamaların elde edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir [18].



Şekil 4.11: Sıçratma Yöntemi ve Sıçratma Mekanizmasının Şematik Gösterilişi [16,29]

Sıçratma yöntemi diyet, triyot, iyon demeti ve manyetik alanda sıçratma olmak üzere dört grupta incelenmektedir [18]. Plazma içindeki iyonlaşma etkisinin ve biriktirme hızının düşük olması, işlem sırasında altlık malzemesinin ısınarak yüksek sıcaklık değerlerine çıkması, sıçratma prosesinin kullanım alanlarını 1970’li yılların ortalarına kadar sınırlamıştır. Manyetik alanda sıçratma yönteminin kullanılmaya başlanması ile ise, bu olumsuzluklar büyük ölçüde ortadan kalkmıştır [16,30,31].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde kalıcı mıknatıslar ve elektrik enerjisi etkisi ile hedef malzeme önünde plazma oluşturulur. Kalıcı mıknatıslar aracılığı ile oluşan manyetik alan, hedef malzeme yüzeyine yakın elektronların toplanmasını, bu şekilde iyonlaşma ve sıçratma hızında artış gerçekleşmesini sağlamaktadır. Plazma içinde hızlandırılan iyonlar, hedef malzeme yüzeyinden atom ve moleküllerin sıçratılmasını ve daha sonra altlık malzemesi üzerine birikmesini sağlamaktadır [18,30,32]. Manyetik alanda sıçratma yönteminin prensibi Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.12: Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi [16]

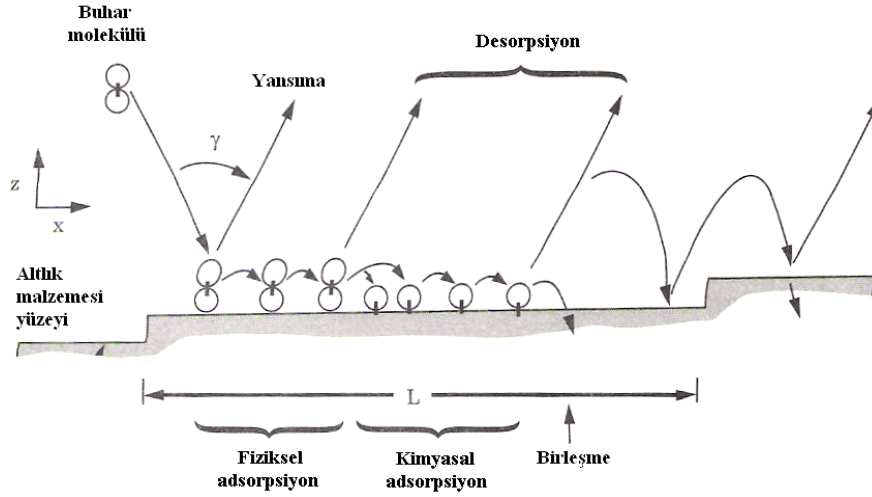
5. KAPLAMA OLUŞUM KADEMELERİ

Filmlerin çekirdeklenme ve büyüme kademeleri, filmlerin mikroyapılarını, fiziksel özelliklerini ve dolayısıyla kaplamaların kullanım alanlarını belirlemektedir [19]. Filmlerde kaplama işlemi altı kademede gerçekleşmektedir [33]:

- i. Plazmadan gelen atom ve moleküllerin altlık malzemesi yüzeyine adsorbe olması,
- ii. Yüzeye adsorbe olan atomların sahip oldukları enerjilere bağlı olarak belirli bir mesafede difüzyona uğramaları,
- iii. Kaplamaya adsorbe olan ve difüzyona uğrayarak birbirleriyle etkileşme mesafesine gelen atomların, bağları oluşturmak amacıyla birbirleriyle ve yüzeyle olan reaksiyonları,
- iv. Film büyümesinin başlangıcı olan çekirdeklenme kademesi,
- v. Kaplama kalınlığı arttıkça, topografyayı (pürüzlülük) ve kristalografiyi içeren kaplama yapısının ortaya çıkması,
- vi. Kaplama ile altlık malzemesi arasında difüzyon etkileşimlerinin meydana gelmesi [33].

5.1 Adsorpsiyon

Altlık malzemesine yaklaşan gaz fazındaki molekül Şekil 5.1’de görüldüğü gibi, yüzeye birkaç atomik mesafede bulunduğunda yüzey atomları ile etkileşim içerisine girer. Bu etkileşim sırasında yüzeye yeterli momentumun yayılması durumunda, molekülün yüzeye zayıf bir şekilde tutunduğu “fiziksel adsorpsiyon” meydana gelir. Yüzeyde hareket halinde bulunan fiziksel adsorpsiyona uğramış molekül, yüzey atomları ile kimyasal bağlar kurabilir (kimyasal adsorpsiyon) ya da yeterli enerjiye sahip olduğunda yüzeyden ayrılıp (desorpsiyon) gaz fazına geçebilir. Her iki adsorpsiyonun oluşması durumunda ise, fiziksel adsorpsiyon durumu “adatom durumu” olarak adlandırılır. Şekil 5.1’de kaplama işleminin adsorpsiyon kademesi şematik olarak gösterilmektedir [33].



Şekil 5.1: Kaplama İşleminin Adsorpsiyon Kademesi [33]

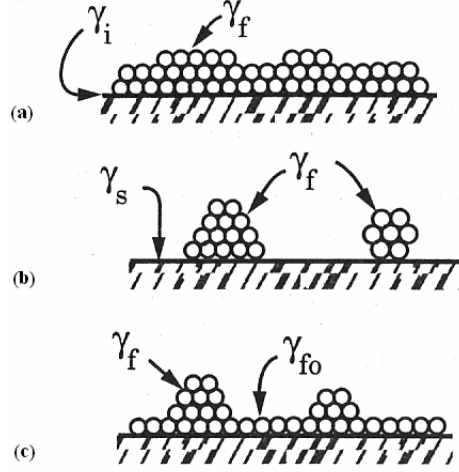
5.2 Yüzey Difüzyonu

Molekül ve atomların adsorpsiyonundan sonra, kaplama yapısını belirleyen en önemli kaplama oluşum kademelerinden biri olan yüzey difüzyonu meydana gelmektedir. Yüzey difüzyonunda, molekül ve atomlar birbirleriyle buluşup etkileşime uğrayarak aralarında film katmanlarını meydana getirmek üzere bağ oluştururlar ve epitaksiyal konumlara gelirler [33].

5.3 Çekirdeklenme ve Büyüme

Atom ve moleküllerin yüzeye difüzyonundan sonra ise, film büyümesinin başlangıcı olan çekirdeklenme meydana gelir. Atomik yapı, kimyasal kompozisyon, altlık malzemesindeki hata yoğunluğu ve altlık malzemesi yüzeyinin homojenliği çekirdeklenmeyi kontrol eden parametrelerdir [34].

Altık malzemesinin yüzey enerjisi, hedef malzemenin altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi sırasında çekirdeklenme ve büyüme davranışını büyük ölçüde etkilemektedir. Buna göre, Şekil 5.2’de şematik olarak gösterildiği gibi Frank-Van der Merwe, Volmer-Weber ve Stranski-Krastanov olmak üzere üç farklı film büyüme modeli bulunmaktadır [33]:



Şekil 5.2: Film Büyüme Modelleri a) Frank-Van der Merwe (tabaka) b) Volmer-Weber (adacık) c) Stranski-Krastanov [33]

Film büyümesi sırasında toplam yüzey enerjisi, kaplanmamış altlık malzemesinin yüzey enerjisinden düşük ise düzgün, iki boyutlu ve katmanlı Frank-Van der Merwe büyüme modeli etkin olmaktadır. γ_f : Film yüzey enerjisi, γ_i : Arayüzey enerjisi, γ_s : Altlık malzemesi yüzey enerjisidir [33].

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s \quad (5.1)$$

Frank-Van der Merwe büyüme modelinin gerçekleşebilmesi için, film ile altlık malzemesi arasında kuvvetli bir bağın olması gerekmektedir. Bu şekilde arayüzey enerjisi düşerek toplam yüzey enerjisini de düşürmektedir [33].

Film ile altlık malzemesi arasında kuvvetli bir bağın olmaması durumunda ise, arayüzey enerjisi ile birlikte toplam yüzey enerjisinin de arttığı Volmer-Weber büyüme modeli etkin olmaktadır [33].

$$\gamma_f + \gamma_s = \gamma_i \quad (5.2)$$

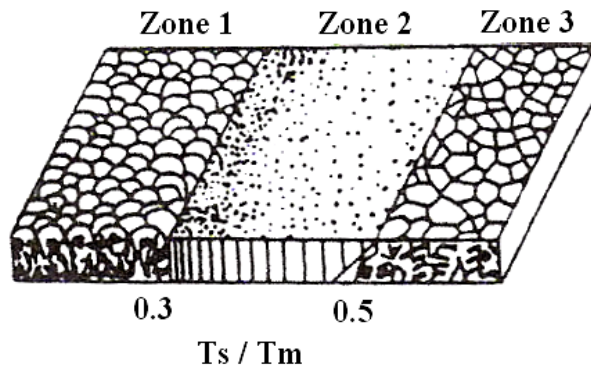
Hataların ve porozitelerin meydana geldiği Volmer-Weber büyüme modelinde, iki boyutlu katmanlı büyümenin yerine üç boyutlu adacıklar şeklinde büyüme görülmektedir [33].

Stranski-Krastanov modelinde ise, epitaksiyal çekirdeklenme ile altlık malzemesi üzerinde bir ya da iki katmanın oluşumunun ardından, birbirini izleyen bu katmanlar arasındaki yüzey enerjisi değişimi nedeniyle büyüme, katmanlı yapıdan adacık şeklinde büyümeye dönüşmektedir [33].

5.4 Kaplama Yapısının Oluşumu ve Zone Modelleri

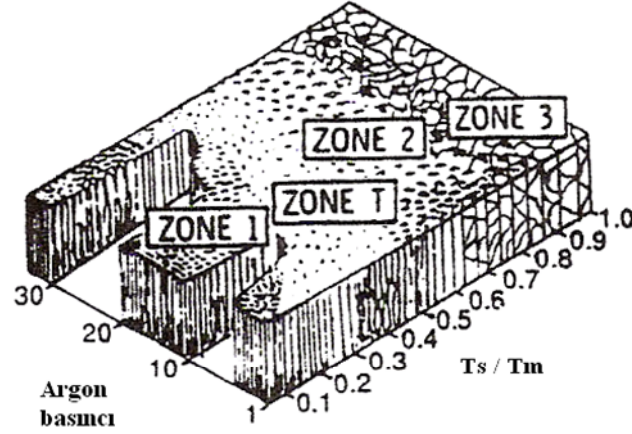
Çekirdeklerin sürekli bir film oluşturmak amacıyla birleşmesinden sonra, kaplama yapısı oluşmaya başlamaktadır. Morfoloji (kristal boyut ve şekilleri) ve tekstür (tercihli kristal yönelimleri) filmlerin yapılarını tanımlayan en önemli özelliklerdir [33].

Kaplama yapısı, film büyümesi sırasında meydana gelen ve altlık malzemesi sıcaklığının, kaplamanın ergime sıcaklığına oranı (T_s/T_m) ile ifade edilen ısı hareket ile önemli ölçüde değişmektedir. Altlık malzemesinin sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen gölgeleme etkisi, yüzey difüzyonu, hacim difüzyonu ve desorpsiyon da kaplamanın yapısını belirlemektedir [35]. Movchan ve Denchishin, buharlaştırma yöntemi ile elde edilen kaplamalarda morfolojinin T_s/T_m oranına göre değişimini gösteren Şekil 5.3'teki modeli geliştirmiştir [19].



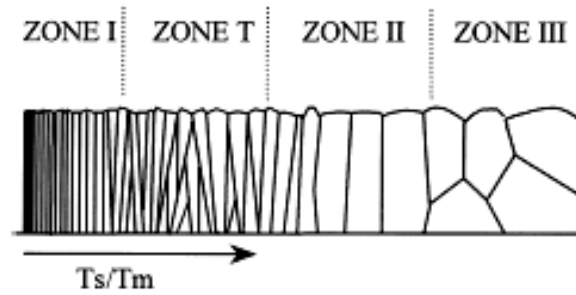
Şekil 5.3: T_s/T_m Oranına Bağlı Olarak Kaplama Morfolojisinin Değişimi (Movchan Denchishin Modeli) [19]

Movchan ve Denchishin modeli buharlaştırma yönteminin kullanıldığı kaplamalarda Z1, Z2 ve Z3 olmak üzere üç yapısal bölgenin (zone) oluştuğunu göstermektedir. Thornton ise sıçratma yöntemi ile elde edilen kaplamalarda morfolojinin, T_s/T_m oranına ve gaz (Ar) basıncına göre değişimini gösterdiği Şekil 5.4'teki modeli geliştirmiştir ve bu modelde Z1 ile Z2 bölgeleri arasında ZT olarak adlandırılan bir geçiş bölgesinin bulunduğunu belirtmiştir [19,23,33].



Şekil 5.4: T_s/T_m Oranına ve Gaz Basıncına Bağlı Olarak Kaplama Morfolojisinin Değişimi (Thornton Modeli) [19]

Düşük sıcaklıklarda ($T_s/T_m < 0.3$) altlık malzemesi üzerindeki atom hareketlerinin ve yüzey difüzyonunun çok az olması, çekirdeklerin konik kolonsal yapılar şeklinde büyümesine neden olmaktadır. Kolonsal yapılar arasında boşlukların bulunması sebebiyle yoğunluğu düşük olan bu yapı “Zone 1 (Z1)” olarak adlandırılmaktadır ve Şekil 5.5’te Z1 yapısı görülmektedir. Yüzey difüzyonunun ihmal edilebilir düzeyde olması nedeniyle, boşluklu kaplama yapısının oluşmasına sebep olan gölgeleme etkileri meydana gelmektedir. Gölgeleme etkisi, yoğunlaşmanın yüzey pürüzlülükleri ve çekirdekler üzerinde gerçekleşmesi sonucunda oluşmaktadır [23,33,36]. Z1 dislokasyon yoğunluğunun fazla olduğu bir yapıdır [36].



Şekil 5.5: Dört Temel Zone Yapısı [36]

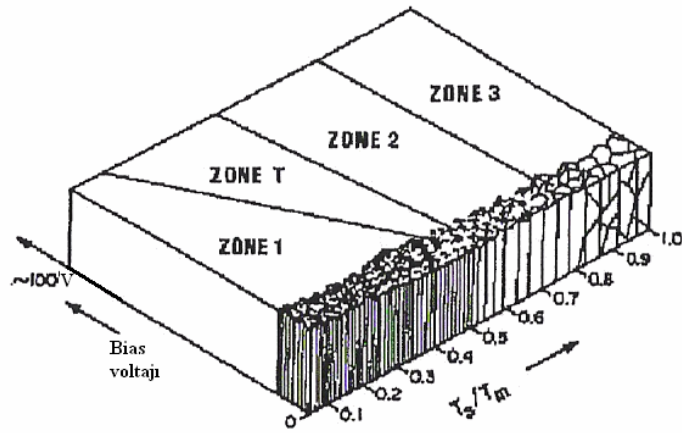
“Zone T”de de (ZT), Z1’de olduğu gibi hatalı kolonsal yapı oluşmaktadır; fakat Z1’de bulunan kolonlar arasındaki boşluklar bulunmamaktadır [33]. Zone T’de sıcaklığın artması nedeniyle ($T_s/T_m \sim 0.4$) yüzey difüzyonu meydana gelmektedir. Zone T’de yapı, kaplama kalınlığı boyunca homojen değildir. Altlık malzemesi

yüzeyinde kristallenme iyidir ve V şeklindeki taneler, film kalınlığı arttıkça kaplamanın üst kısımlarına doğru kolonsal yapıya dönüşürler [36].

“Zone 2” ise, yüzey difüzyonunun büyük ölçüde gerçekleştiği $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ durumunda oluşmaktadır ve düzgün kolonsal yapılardan meydana gelmektedir. Z2 yapısında kolonlar, Z1 ve ZT yapılarına göre daha az hatalı kristal yapısına sahiptir. Zone 2’de, kaplama kalınlığı boyunca yapı homojendir ve tane sınırları kaplama düzlemine diktir [33,36].

Sıcaklığın yüksek olduğu ($T_s/T_m > 0.5$) durumda oluşan “Zone 3”de ise, birikme sırasında meydana gelen hacim difüzyonu ve yeniden kristalleşme sebebiyle kolonsal yapıların genişliği artmaktadır. Eş eksenli taneler oluşmaktadır [23,33]. Z3, dislokasyon yoğunluğunun az olduğu bir yapıdır ve yüzeyi parlaktır [35].

Messier, altlık malzemesi üzerine uygulanan bias geriliminin kaplama morfolojisi üzerindeki etkisini gösterdiği Şekil 5.6’daki modeli geliştirmiştir [23].



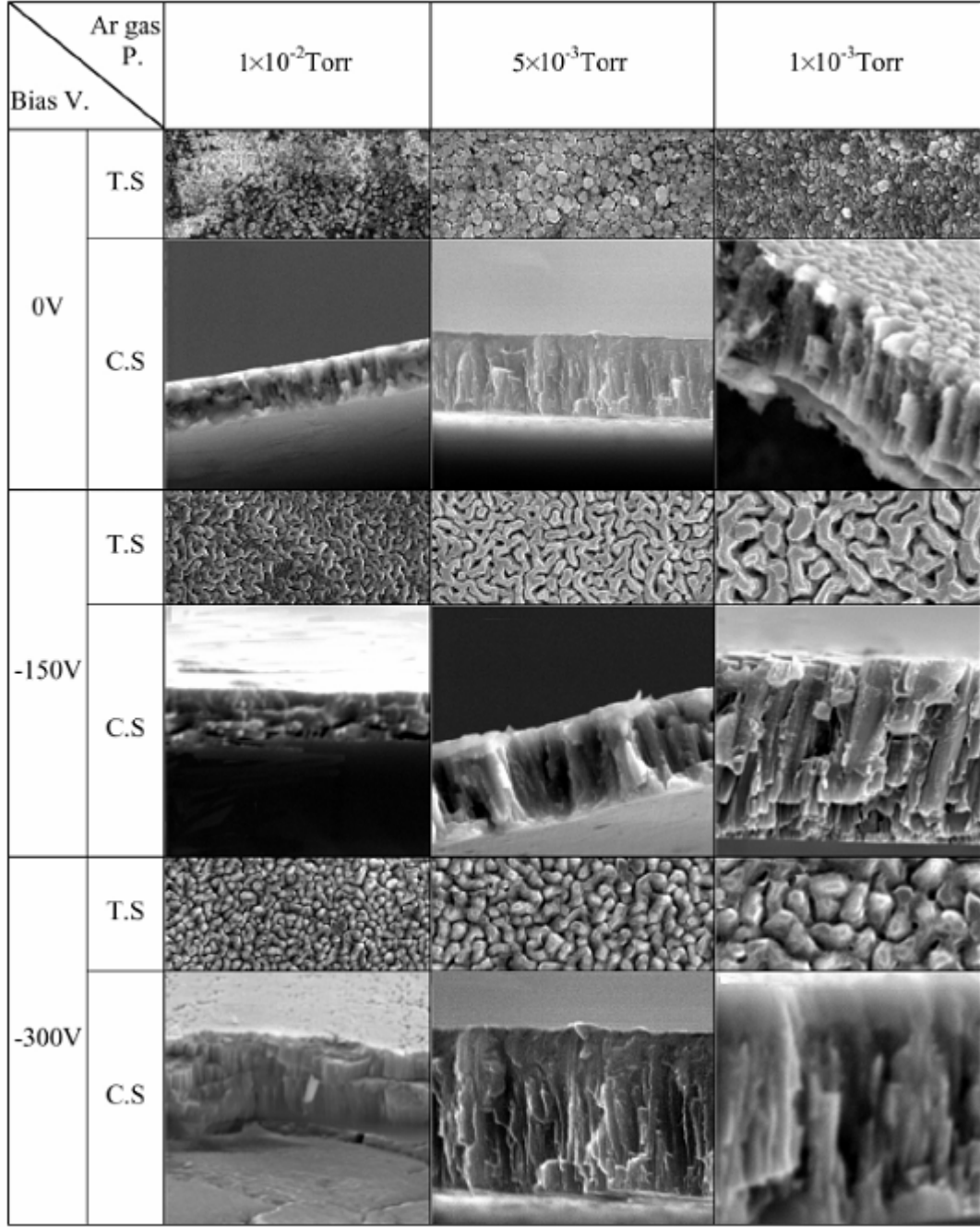
Şekil 5.6: T_s/T_m Oranına ve Bias Gerilimine Bağlı Olarak Kaplama Morfolojisinin Değişimi (Messier Modeli) [23]

Messier modeline göre, kaplama işlemi sırasında bias geriliminin uygulanması durumunda Zone 1 yapısının oluşma aralığı büyük ölçüde daralmakta, Zone T bölgesinin oluşma aralığı ise artmaktadır. Bunun nedeni bias gerilimi uygulandığında, buharlaşan atomların kinetik enerjilerinde artış meydana gelmesi ve iyon bombardımanı sonucunda yüzeye biriken atomların hareketliliğinin artmasıdır [23].

6. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KAPLAMALARIN MORFOLOJİSİNE SİSTEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Fiziksel buhar biriktirme yöntemindeki kaplama parametreleri olan gaz basıncı, altlık malzemesi sıcaklığı ve bias gerilimi kaplamanın morfolojisini ve özelliklerini değiştirmektedir.

Lee ve arkadaşları çalışmalarında, bias gerilimi ve argon gazı basıncının manyetik alanda sıçratma FBB yöntemi ile çelik altlık malzemesi üzerine kaplanmış magnezyum filmlerin morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kaplama işlemleri sırasında uygulanan argon basınçları 1.0×10^{-3} , 5.0×10^{-3} ve 1×10^{-2} Torr, bias gerilimleri ise 0, -150 ve -300 V'dir. Şekil 6.1'deki SEM görüntülerinde, bias gerilimi uygulanmadan farklı argon gazı basınçlarında kaplanan magnezyum filmlerin morfolojisinin, argon basıncı arttıkça kolonsal yapıdan gözeneklerin ve hataların bulunduğu granüler yapıya dönüştüğü görülmektedir [37]. -150 V bias gerilimi uygulanan kaplama işleminde ise film morfolojisi, argon basıncı arttıkça hataların ve gözeneklerin olmadığı granüler yapıya dönüşmektedir. -300 V bias gerilimi ile düşük argon basıncı kullanılarak biriktirilen magnezyum filmlerdeki kolonsal yapı genişliği, bias gerilimi uygulanmadan ve -150 V bias gerilimi uygulanarak elde edilen kaplamalarda bulunan kolonsal yapıların genişliğinden daha fazladır. Şekil 6.1'de bias gerilimi artışının ya da uygulanan argon gazı basıncının azaltılmasının magnezyum film morfolojisi üzerinde benzer etkilere neden olduğu görülmektedir [37].



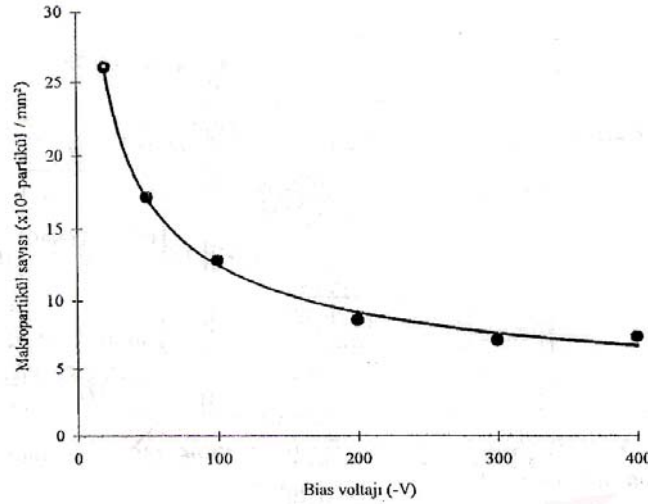
T.S: Yüzey görüntüsü, C.S: Kesit görüntüsü

5μm

Şekil 6.1: Manyetik Alanda Sıçratma FBB Yöntemi ile Elde Edilen Mg Filmlerin SEM Görüntüleri [37]

FBB yönteminde uygulanan bias gerilimi, kaplamanın oluşumu sırasında çok önemli yapı değişimlerine sebep olmaktadır. Bias gerilimi uygulandığında, kolonsal yapıdaki kaplamanın sivri bölgeleri iyon bombardımanı sayesinde sıçratılarak, sivri bölgelerin sebep olduğu perdeleme etkisi oluşmamaktadır. Bu nedenle, bias gerilimi uygulandığında daha yoğun bir kaplama yapısı elde edilmektedir. Buna ek olarak,

Şekil 6.2’de de görüldüğü gibi, bias gerilimi arttığında kaplamada pürüzlülüğe sebep olan ve kaplamanın özelliklerini olumsuz etkileyen droplet miktarı da azalmaktadır [22,38,39].

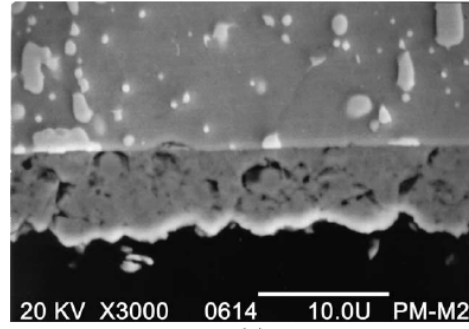


Şekil 6.2: Bias Geriliminin Droplet Miktarı Üzerindeki Etkisi [38,39]

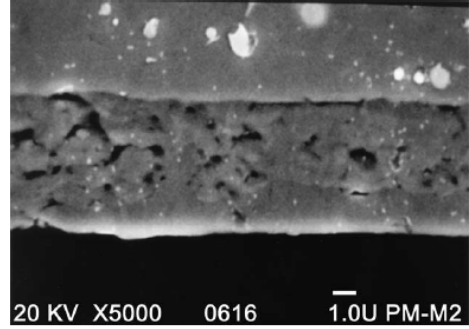
PalDey ve Deevi ise çalışmalarında, bias geriliminin katodik ark FBB yöntemi ile çelik altlık malzemesi üzerine kaplanmış FeAl filmlerin morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Şekil 6.3, bias geriliminin 1.33 Pa argon basıncında kaplanmış FeAl kaplamaların gözenekliliği üzerindeki etkisini göstermektedir [40].

-75 V bias gerilimi uygulanarak elde edilen kaplamanın yapısında yüksek miktarda gözeneklilik bulunduğu ve uygulanan bias gerilimi arttıkça gözeneklilik miktarının azaldığı görülmektedir [40].

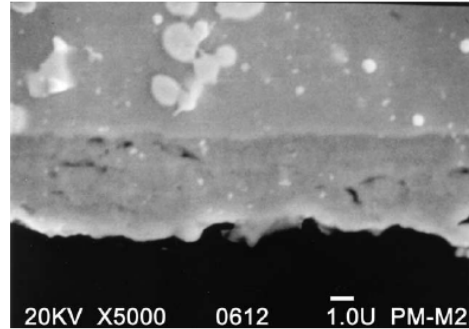
Kaplama sıcaklığı, biriktirme işlemi sırasında uygulanan bias gerilimine bağlıdır ve bias gerilimi arttıkça sıcaklık da artmaktadır. Şekil 6.3’te görüldüğü gibi, düşük sıcaklıklarda biriktirilen FeAl kaplamalarda, altlık malzeme üzerine gelen atomların hareketliliğinin daha az olması nedeniyle, gözenekliliği yüksek kubbe biçimli yapılar elde edilmektedir [40].



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.3: Bias Geriliminin FeAl Kaplamaların Morfolojisi Üzerindeki Etkisi
a) -75 V Bias Gerilimi, 1.33 Pa Argon Basıncı, 213 °C Sıcaklık b) -100 V Bias Gerilimi, 1.33 Pa Argon Basıncı, 288 °C Sıcaklık c) -150 V Bias Gerilimi, 1.33 Pa Argon Basıncı, 371 °C Sıcaklık [38]

Düşük kaplama sıcaklıklarında film az yoğunlukta oluşan çekirdeklerin incelerek büyümesi şeklinde olmaktadır ve oluşan çekirdekler oluşacak diğer çekirdeklere perdeleme etkisi yapmaktadır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda gözenekli ve yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahip kaplamalar meydana gelmektedir. Sıcaklığın artması ile yüksek enerjili atomların perdeleme etkisini yenmesi sonucunda, gözeneklilik içermeyen yoğun bir kolonsal yapı oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, yeniden kristalleşme sonucunda büyük kolonsal ya da eşeksenli kristal yapısında kaplamalar elde edilmektedir [22].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak Ti6Al4V (6 ağırlık % Al-4 ağırlık % V) altlık malzemesi üzerine kaplanmış magnezyumun morfolojisine bias geriliminin etkisi incelenmiş ve gelecekteki biyomedikal uygulamalar için Ti6Al4V-Mg hibrid malzemelerin bu yöntem ile oluşturulabilme olasılığı değerlendirilmiştir. Numunelerin büyüme morfolojilerinin kırık yüzeyler üzerinden değerlendirilebilmesi için ayrıca silisyum yapraklar üzerine de kaplamalar yapılmıştır.

7.1 Numune Hazırlama İşlemi

25 mm çapındaki ve 6 mm kalınlığındaki Ti6Al4V altlık malzemelerin yüzeyleri standart metalografik metotlar kullanılarak hazırlanmıştır. Ti6Al4V ve silisyum yaprak (wafer) numunelere kaplama işlemi öncesinde 90°C’de 15 dakika boyunca ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır. Altlık malzemeler, ultrasonik temizleme işleminden sonra vakum odasına yerleştirilmiştir.

7.2 Kaplama İşlemi

Kaplamalar Şekil 7.1’de görülen Çin malı TG4D4EP2 Model FBB sisteminde (İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Yüzey Teknolojileri Laboratuvarı) yapılmıştır.



Şekil 7.1: İstanbul Teknik Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Laboratuvarı FBB Sistemi

Kaplamalarda, döküm yöntemi ile üretilmiş ticari saflıkta magnezyum katot malzemesi kullanılmıştır.

Altlık malzemelere, numuneler katot önünde değilken 1 dak. boyunca -500 V, numuneler katot önündeyken ise 30 s. -1000 V negatif bias gerilimi uygulanmıştır. Bu şekilde altlık malzeme yüzeylerinin, ek iyon ihtiyacı duyulmadan katot iyonları ile sıçratılarak temizlenmesi sağlanmıştır.

Kaplama işlemleri esnasında numunelerin magnezyum katoda olan uzaklığı 21-23 cm arasındadır ve biriktirme işlemleri numuneler döndürülmeden yapılmıştır.

Kaplama işlemleri bias gerilimi uygulanmadan 30 dak. ve 1 saat süre ile, -50 V (DC ve simetrik darbeleri) bias gerilimi ve -100 V (DC ve simetrik darbeleri) bias gerilimi uygulanarak ise 1'er saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Biriktirme işlemi sırasında uygulanan proses parametreleri Tablo 7.1'de verilmektedir.

Tablo 7.1: Kaplama Parametreleri

KAPLAMA PARAMETRELERİ	
Kaplama Basıncı (Pa)	1.9 x 10 ⁻² Pa
Katot Akımı (A)	50 A
Bias Gerilimi (V)	Bias gerilimi uygulanmadan, -50 V ve -100 V (DC ve simetrik darbeleri)
Kaplama Sıcaklığı (°C)	200 – 300°C
Kaplama Süresi	30 dak. ve 1 saat (bias uygulanmadan) 1 saat (DC ve simetrik darbeleri bias gerilimi)
Duty Cycle % (simetrik darbeleri bias gerilimi)	-50 V / +45 V
Frekans	10 kHz

Graph showing the relationship between $\log_{10}(K_{eq})$ (Y-axis) and Temperature $T(^{\circ}C)$ (X-axis) for the reaction:

$$Mg(s) + 2HCl(g) = MgCl_2(s) + H_2(g)$$

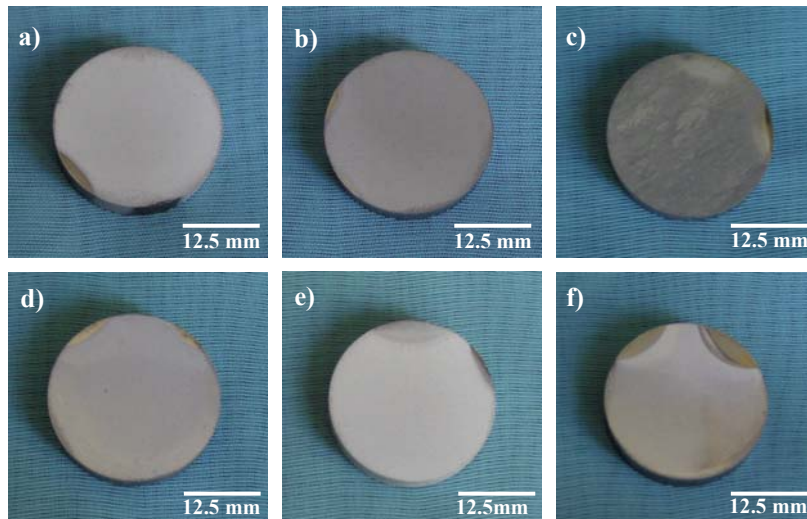
The curve indicates that the reaction is endothermic, as $\log_{10}(K_{eq})$ increases with temperature. A red line marks the boiling point of HCl at approximately $324^{\circ}C$, where $\log_{10}(K_{eq}) = 0$.

Equations shown in the graph:

$$P_{Mg(k)} = P_{Mg(g)}$$

$$K = P_{Mg(g)}$$

Katodik ark FBB yöntemi ile farklı bias gerilimi koşullarında magnezyum kaplanmış Ti6Al4V numunelerin fotoğrafları Şekil 7.3'te görülmektedir.



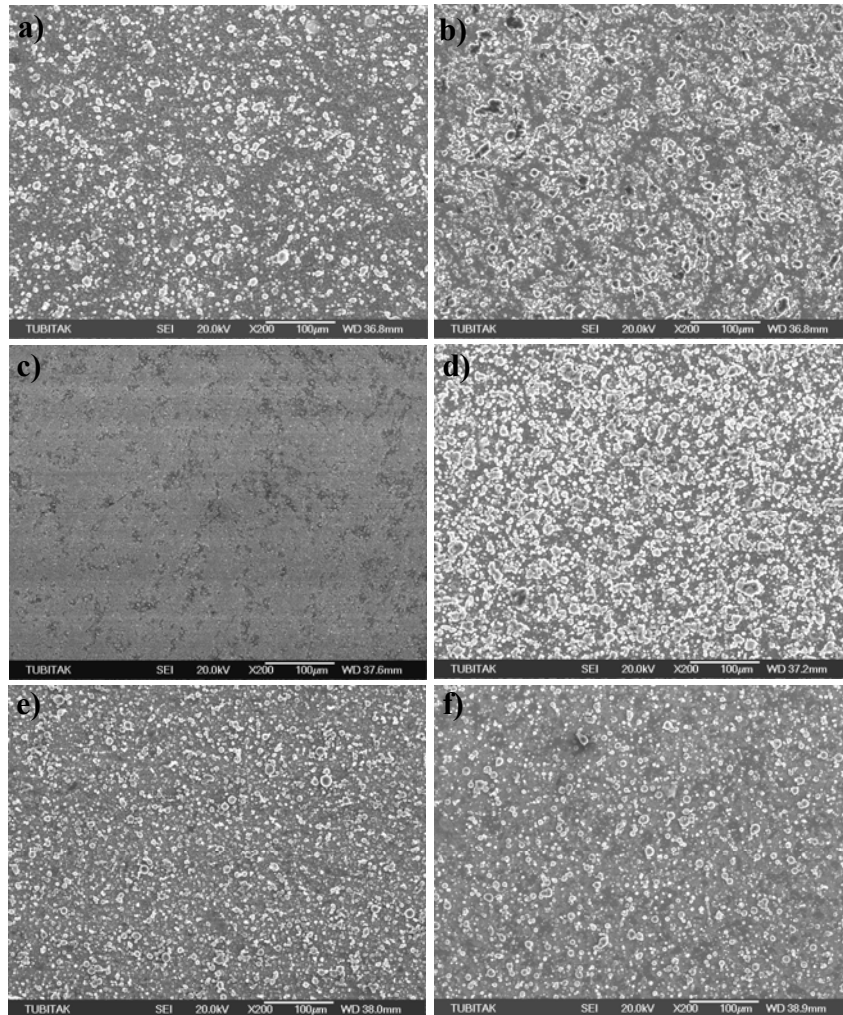
39

7.3 Kaplamaların Karakterizasyonu

Kaplamaların karakterizasyonu TÜBİTAK Elektron Mikroskobu ve X-Işınları Laboratuvarları'nda ve İTÜ Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

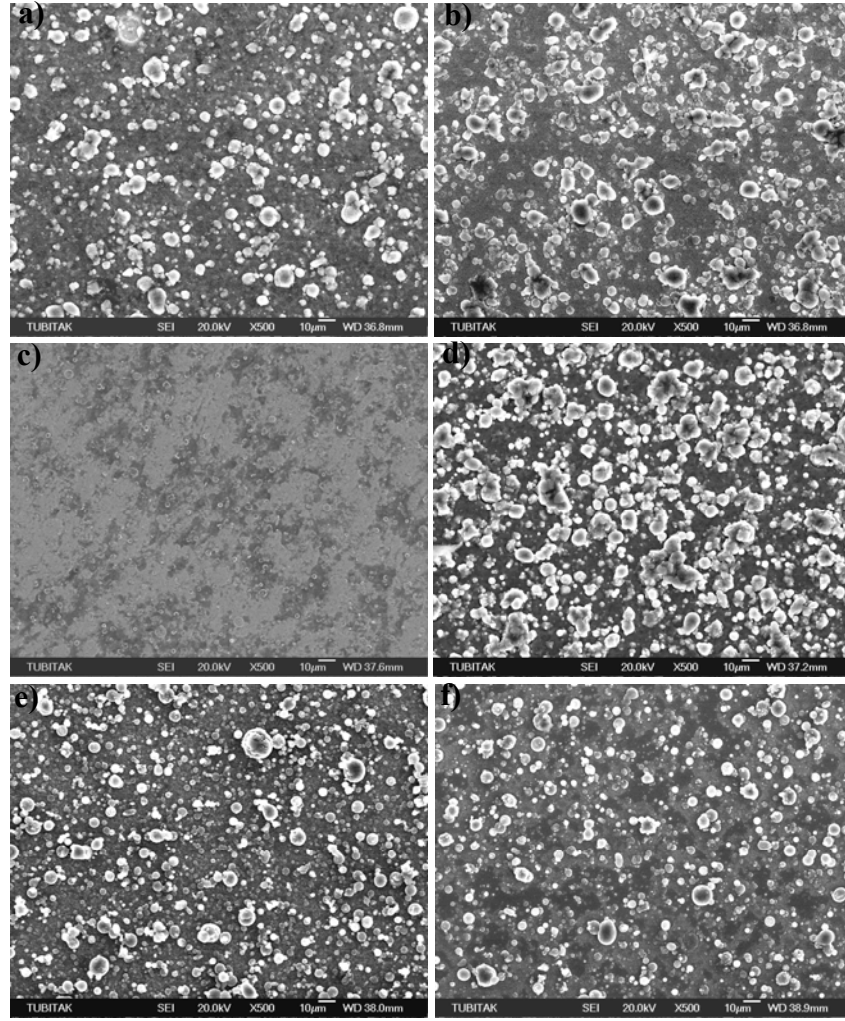
7.3.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

Katodik ark FBB yöntemi ile farklı bias gerilimi koşullarında magnezyum kaplanmış Ti6Al4V numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey görüntüleri Şekil 7.4'te görülmektedir. Numuneler, Oxford EDS Sistemi ve Inca yazılımı donanımlı JEOL-JSM-6335 FEG Taramalı Elektron Mikroskobu'nda incelenmiştir.



Şekil 7.4: Katodik Ark FBB Yöntemi ile a) Bias Gerilimi Uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak, c) -100 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak, d) Bias Gerilimi Uygulanmadan, e) -50 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak, f) -100 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1'er saat Mg Kaplanmış Ti6Al4V Numunelerin X200 Büyütmedeki SEM Yüzey Görüntüleri

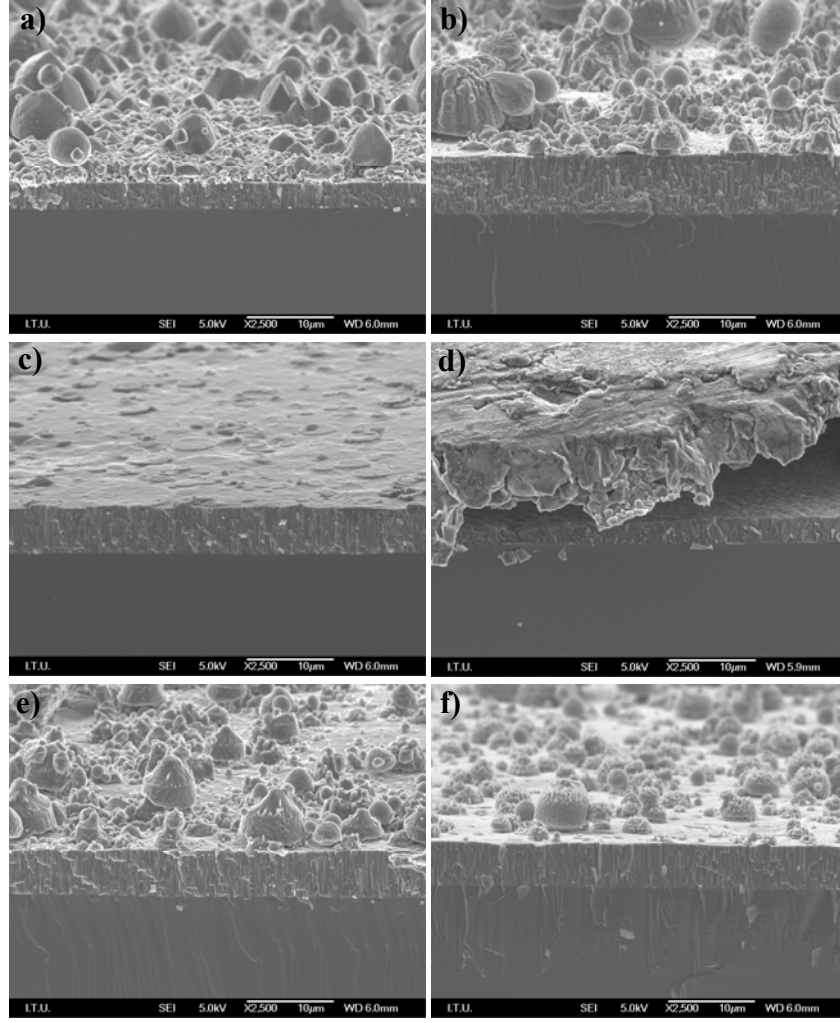
Magnezyum kaplanmış Ti6Al4V altlık malzemelerin X500 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu yüzey görüntüleri Şekil 7.5'te görülmektedir.



Şekil 7.5: Katodik Ark FBB Yöntemi ile a) Bias Gerilimi Uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, c) -100 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, d) Bias Gerilimi Uygulanmadan 1 saat, e) -50 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, f) -100 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat Mg Kaplanmış Ti6Al4V Numunelerin X500 Büyütmedeki SEM Yüzey Görüntüleri

Magnezyum kaplanmış Ti6Al4V numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri -100 V DC bias gerilimi uygulanan numunenin yüzeyinde bulunan droplet miktarının en az olduğunu, bias gerilimi uygulanmadan 1 saat süre ile yapılan kaplamadaki droplet miktarının ise en fazla olduğunu göstermektedir.

Şekil 7.6'da magnezyum kaplanmış silisyum yaprak (wafer) altlık malzemelerin X2500 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri görülmektedir. Numuneler, Oxford EDS Sistemi ve Inca yazılımı donanımlı JEOL-JSM-7000F Taramalı Elektron Mikroskobu'nda incelenmiştir.



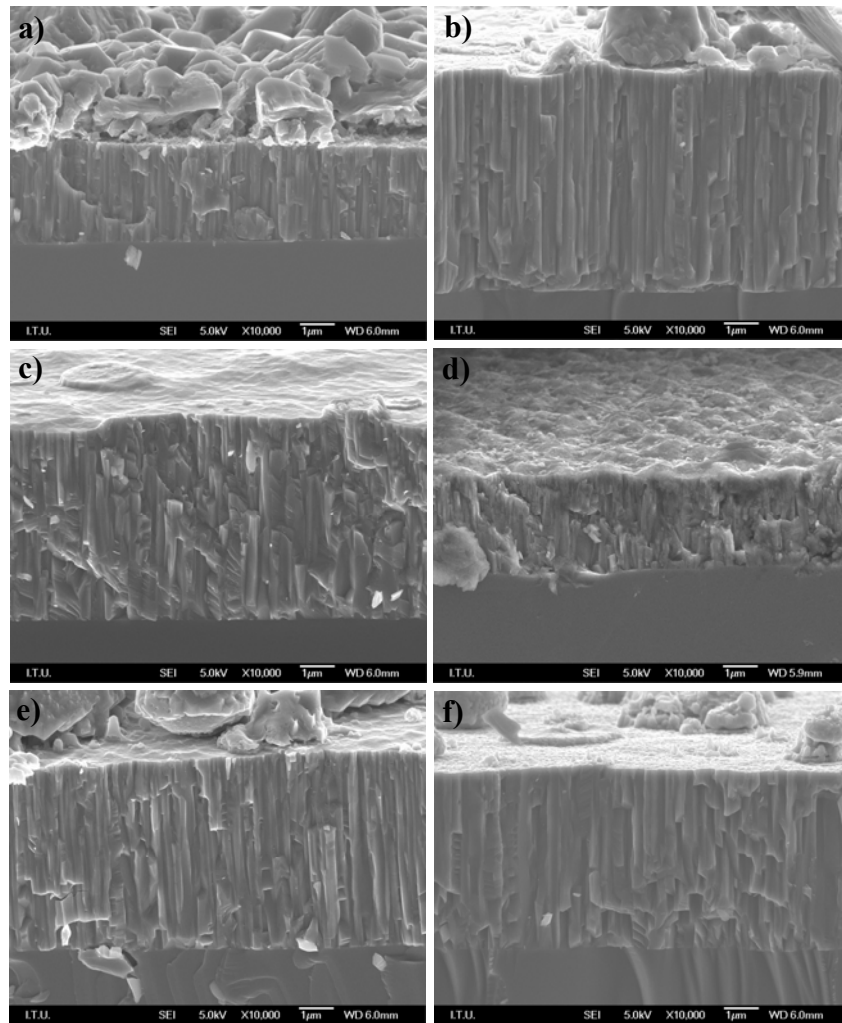
Şekil 7.6: Katodik Ark FBB Yöntemi ile a) Bias Gerilimi Uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, c) -100 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, d) Bias Gerilimi Uygulanmadan 1 saat e) -50 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, f) -100 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat Mg Kaplanmış Silisyum Yaprak Numunelerin X2500 Büyütmedeki SEM Kesit Görüntüleri

Magnezyum kaplanmış silisyum yaprak numunelerin taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri, altlık malzemeler üzerine uygulanan DC ve simetrik darbeli bias gerilimi arttıkça yüzeydeki droplet miktarının ve pürüzlülüğün azaldığını göstermektedir.

Katodik ark FBB yöntemi ile magnezyum kaplanmış silisyum yaprak numunelerin X10000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri Şekil 7.7’de görülmektedir. Silisyum yaprak numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, en kalın kaplamanın -50 V DC bias gerilimi uygulanan numunede bulunduğunu göstermektedir.

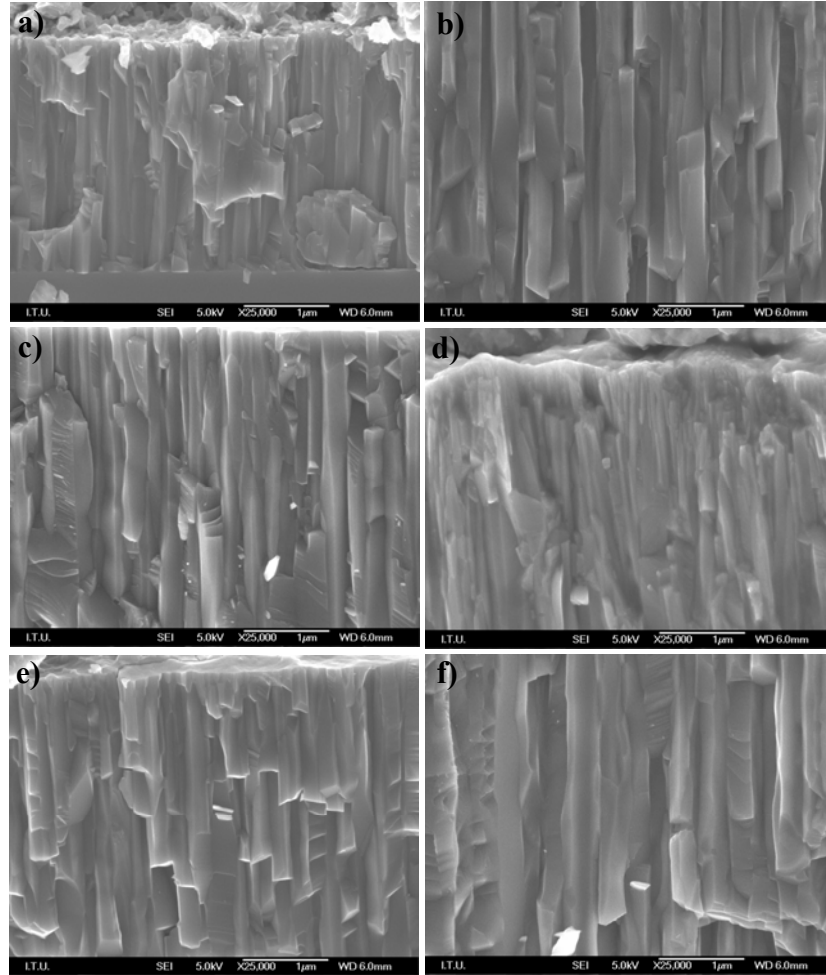
Magnezyum kaplama kalınlıkları aşağıdaki şekildedir:

- Bias gerilimi uygulanmadan 30 dak. : $\sim 2.7 \mu\text{m}$
- -50 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat: $\sim 7 \mu\text{m}$
- -100 V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat: $\sim 5.7 \mu\text{m}$
- Bias gerilimi uygulanmadan 1 saat: $\sim 3 \mu\text{m}$
- -50 V simetrik darbeleri bias gerilimi uygulanarak 1 saat: $\sim 5.7 \mu\text{m}$
- -100 V simetrik darbeleri bias gerilimi uygulanarak 1 saat: $\sim 5.6 \mu\text{m}$



şekil 7.7: Katodik Ark FBB Yöntemi ile a) Bias Gerilimi Uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat c) -100 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, d) Bias Gerilimi Uygulanmadan 1 saat e) -50 V Simetrik Darbeleri Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, f) -100 V Simetrik Darbeleri Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat Mg Kaplanmış Silisyum Yaprak Numunelerin X10000 Büyütmedeki SEM Kesit Görüntüleri

Şekil 7.8'deki magnezyum kaplanmış silisyum yaprak numunelerin X25000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu kesit görüntülerinde kaplama morfolojisinin kolonsal yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 7.8: Katodik Ark FBB Yöntemi ile a) Bias Gerilimi Uygulanmadan 30 dak., b) -50 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat c) -100 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, d) Bias Gerilimi Uygulanmadan 1 saat e) -50 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, f) -100 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat Mg Kaplanmış Silisyum Yaprak Numunelerin X25000 Büyütmedeki SEM Kesit Görüntüleri

Şekil 7.8a ve 7.8d'deki bias uygulanmadan 30 dak. ve 1 saat süre ile biriktirilen magnezyum kaplama morfolojisinin, gözenek miktarının ve hata yoğunluğunun fazla olduğu Zone 1 kolonsal yapısında olduğu görülmektedir.

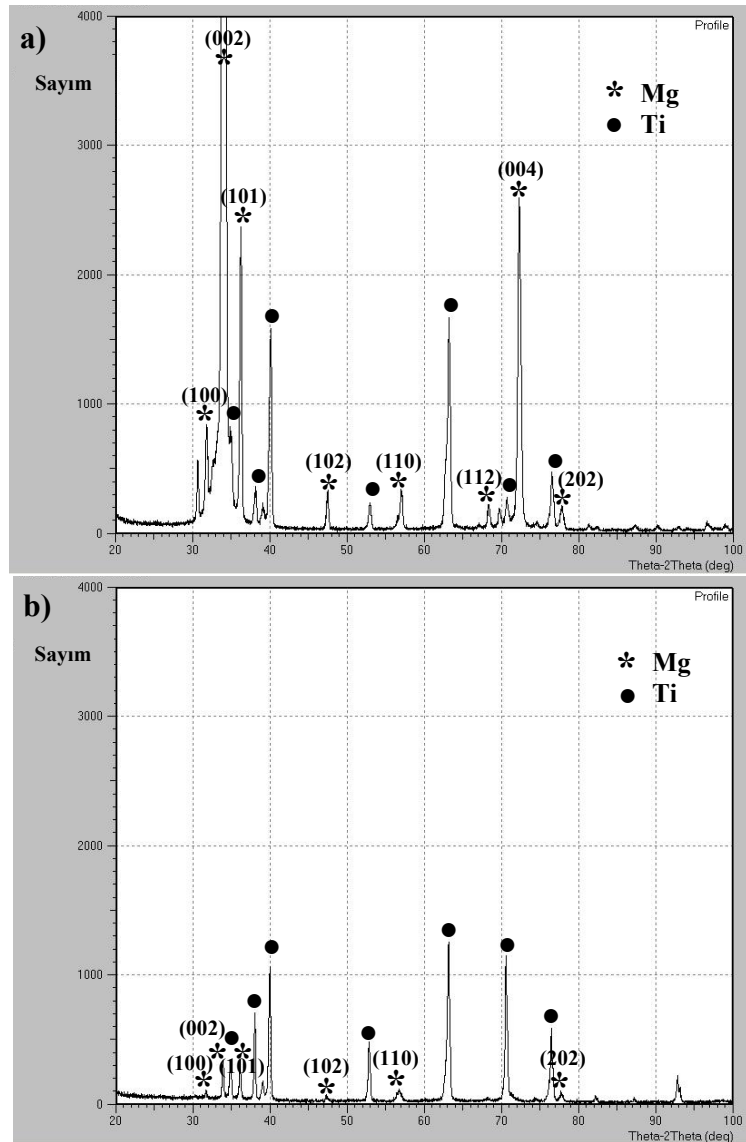
Şekil 7.8b,c,e,f 'deki DC ve simetrik darbeleri bias gerilimi uygulanarak elde edilen magnezyum kaplamaların morfolojisinin ise, hata yoğunluğunun az olduğu gözeneksiz Zone 2 kolonsal yapısında olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, bias

gerilimi uygulanarak biriktirilen magnezyum kaplamalardaki kolonların genişliğinin daha fazla olduğu Şekil 7.8’de görülmektedir.

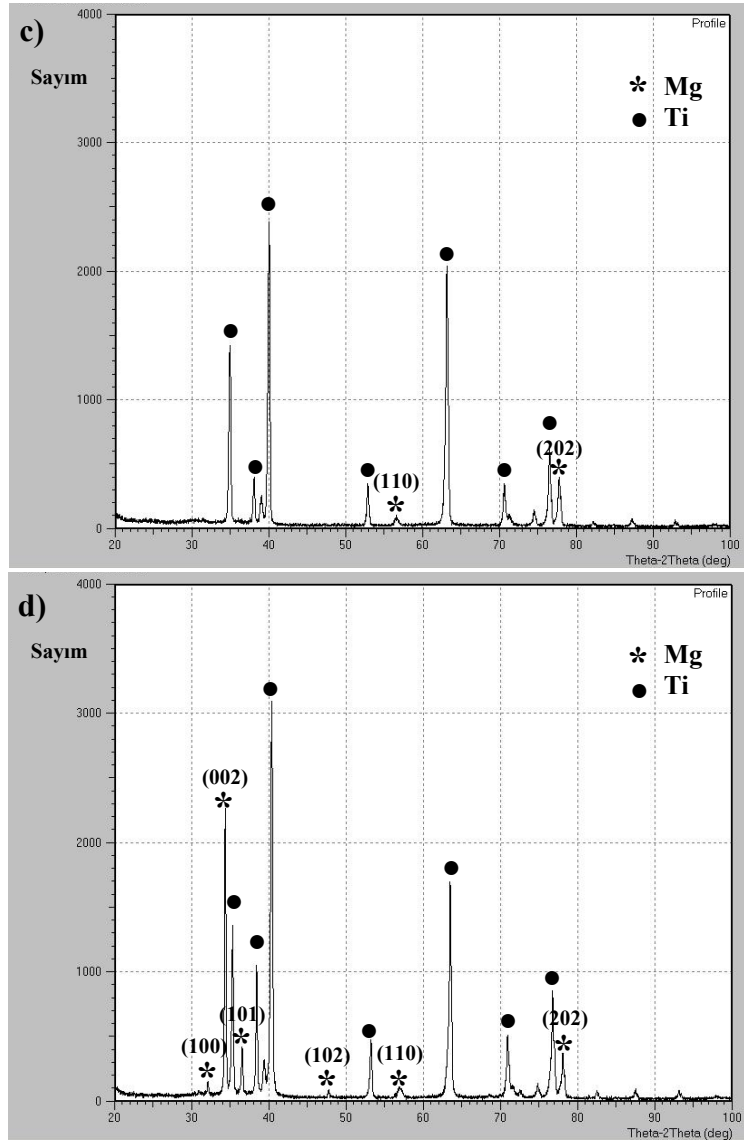
7.3.2 X-ışınları analizleri

Altlık malzemeler üzerine biriktirilen magnezyum kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri Cu K α ışması, 0.02° adım açısı (step size), 2s bekleme süresi (dwell time) kullanılarak 20-100 2 θ değerleri arasında çekilmiştir. Kullanılan cihaz XRD-6000 Shimadzu markadır (TÜBİTAK X-İşınları Laboratuvarı).

Şekil 7.9’da Ti6Al4V altlık malzemeleri üzerine biriktirilen magnezyum kaplamaların X-İşınları paternleri verilmektedir.



Şekil 7.9: a) Bias Gerilimi Uygulanmadan 1 saat, b) -50 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat Mg Kaplanmış Ti6Al4V Numunelerin X-İşınları Paternleri



Şekil 7.9 (devamı): c) -100 V DC Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat, d) -50 V Simetrik Darbeli Bias Gerilimi Uygulanarak 1 saat Mg Kaplanmış Ti6Al4V Numunelerin X-Işınları Paternleri

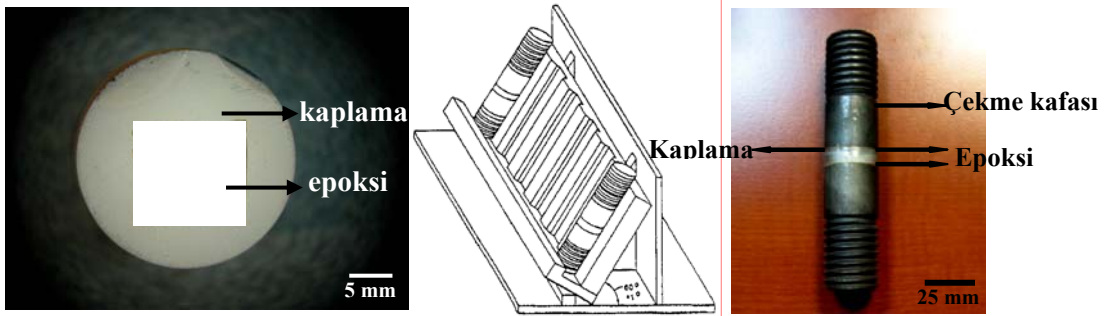
Magnezyumun JCPDS 35-0821 numaralı standart X-ışınları data kartındaki 100 şiddetindeki pik, 36,651 2θ değerine ve (101) düzlemine karşılık gelmektedir.

Şekil 7.9'daki farklı bias gerilimi koşullarında kaplanmış yüzeylerden alınan X-Işınları paternlerinde bazı pik şiddetlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerindeki bu değişim hem farklı yüzeyler birbirleri ile kıyaslandığında, hem de magnezyum standart X-Işınları data kartındaki veriler ile kıyaslandığında tespit edilmiştir. Bazı magnezyum pikleri droplet miktarının çok olduğu kaplamalarda ortaya çıkmaktadır.

7.4 Yapışabilirlik Testi

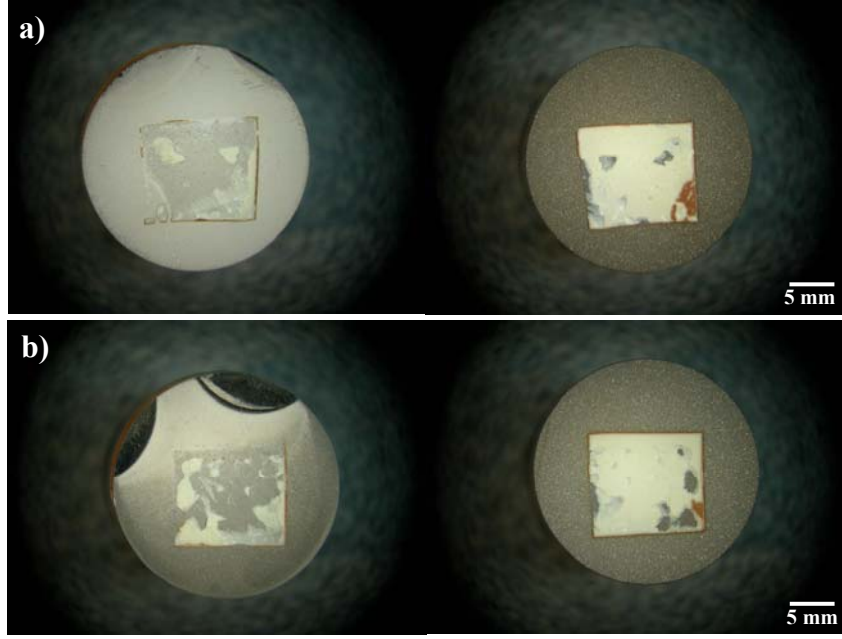
Kaplamaların yapışabilirlik testleri Zwick Z250 Model Çekme Cihazı (TÜBİTAK Mekanik Testler Laboratuvarı) kullanılarak yapılmıştır.

25 mm çapındaki ve 6 mm kalınlığındaki magnezyum kaplanmış Ti6Al4V butonlara çekme testi uygulanmıştır. Çekme testi öncesinde magnezyum kaplanmış Ti6Al4V numunelerin kaplama olmayan yüzeylerine epoksinin daha iyi yapışabilmesi amacıyla Al_2O_3 kullanılarak kumlama yapılmıştır. Kumlama işleminden sonra butonlar, özel olarak hazırlanmış çekme kafalarına Şekil 7.10'da görüldüğü gibi her iki yüzeyinden epoksi ile yapıştırılmıştır. Kaplama tarafında yapışma tüm buton yüzeyi üzerinden yapılmamıştır. Bunun nedeni, numunelerin kaplama işlemi öncesinde altlık tutucuya yerleştirilmesinde kullanılan vidaların maskeleme etkisi yapması nedeniyle kaplamanın her yerde homojen olmamasıdır. Bu nedenle, kaplamanın homojen olduğu yüzeyde, boyutları bilinen bir alanı kapsayacak ($12 \times 12 \text{ mm}^2$) epoksi parçalar uygulanarak yapışma sağlanmıştır. Hazırlanan numuneler 210°C 'de 2 saat 45 dak. pişirilmiştir (curing). Şekil 7.10'da görüldüğü şekilde epoksiler kesilerek kaplamanın en homojen olduğu bölgelere yerleştirilmiştir. Numuneler etüvden çıkarılıp soğutulduktan sonra, kaplamaların yapışabilirliğini belirlemek amacıyla numunelere çekme testi uygulanmıştır.



Şekil 7.10: Numunelerin Çekme Testi İçin Hazırlanması

Çekme testi uygulanan magnezyum kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri Şekil 7.11'de verilmiştir.



Şekil 7.11: Çekme Testi Uygulanan Magnezyum Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri. Şekil a ve b'nin sol tarafındaki görüntüler kaplamanın bulunduğu yüzeyleri göstermektedir.

Şekil 7.11'de beyaz görülen bölgelerin hepsi epoksidir. Bunun dışındaki gri test alanı bölgelerinin bir kısmı kaplama - altlık malzemesi arayüzey ayrılmasını, bir kısmı ise epoksi - kaplama arayüzey ayrılmasını göstermektedir. Stereo mikroskop görüntüleri, kopmanın çoğunlukla epoksiden gerçekleştiğini göstermektedir.

8. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

1) Katodik ark FBB yöntemi kullanılarak magnezyum kaplanmış Ti6Al4V numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey görüntüleri, bias gerilimi uygulanmadan 1 saat süre ile yapılan kaplamadaki droplet miktarının en fazla olduğunu, -100 V DC bias gerilimi uygulanan numunenin yüzeyinde bulunan droplet miktarının ise en az olduğunu göstermektedir. Bunun sonucunda, bias gerilimi arttıkça kaplamada bulunan droplet miktarının ve pürüzlülüğün azaldığı görülmektedir.

2) Katodik ark FBB yöntemi ile magnezyum kaplanmış silisyum yaprak (wafer) numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) kesit görüntüleri, kaplama morfolojisinin kolonsal yapıda olduğunu, bias gerilimi uygulanarak biriktirilen magnezyum kaplamalardaki kolonların genişliğinin daha fazla olduğunu ve en kalın kaplamanın -50 V DC bias gerilimi uygulanan numunede bulunduğunu göstermektedir.

3) Silisyum yaprak numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) kesit görüntülerinde bias uygulanmadan 30 dak. ve 1 saat süre ile biriktirilen magnezyum kaplama morfolojisinin, gözenek miktarının ve hata yoğunluğunun fazla olduğu Zone 1 kolonsal yapısında olduğu, DC ve simetrik darbeli bias gerilimi uygulanarak elde edilen magnezyum kaplamaların morfolojisinin ise, hata yoğunluğunun az olduğu gözeneksiz Zone 2 kolonsal yapısında olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda bias gerilimi uygulandığında elde edilen magnezyum kaplamaların daha yoğun olması, gözenek miktarının daha az olması ve dolayısıyla korozyon hızının daha düşük olması nedeniyle implant malzemesi olarak kullanılmasına daha uygun olduğu söylenebilmektedir.

4) -100V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat magnezyum biriktirilen silisyum yaprak altlık malzemesi üzerindeki kaplama kalınlığının yaklaşık olarak 5.7 μm olduğu bilinmektedir. Aynı ortamda -100V DC bias gerilimi uygulanarak 1 saat magnezyum kaplanmış Ti6Al4V altlık malzemesinin elementel analiz sonuçlarına

bakıldığında ise, magnezyum miktarının ve magnezyum piki yüksekliğinin çok düşük olduğu görülmektedir. Bu da, Ti6Al4V altlık malzemesi üzerindeki kaplama kalınlığının silisyum yaprak altlık malzemesi üzerindeki kaplama kalınlığından daha az olduğunu göstermektedir. Aynı ortamda ve aynı koşullarda magnezyum biriktirilen Ti6Al4V ve silisyum yaprak numuneleri arasındaki kaplama kalınlığı farkının, Ti6Al4V altlık malzemesinin kalınlığının daha fazla olması nedeniyle daha geç soğumasından ve numune soğuyana kadar biriktirilen magnezyumun bir kısmının altlık malzemesi yüzeyinden buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir.

5) Farklı bias gerilimi koşullarında kaplanmış yüzeylerden alınan X-Işınları paternlerinde bazı pik şiddetlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerindeki bu değişim hem farklı yüzeyler birbirleri ile kıyaslandığında, hem de magnezyum standart X-Işınları data kartındaki veriler ile kıyaslandığında tespit edilmiştir. Bazı magnezyum pikleri droplet miktarının çok olduğu kaplamalarda ortaya çıkmaktadır. Tüm bu farklılıklar, kaplama yüzeyindeki droplet miktarının kaplama koşullarına bağlı olarak değişimi ile ilişkilendirilmektedir. Droplet miktarı fazla olan yüzeylerde, droplet miktarının az olduğu yüzeylere kıyasla fazladan görülen pikler (örneğin Şekil 7.9a'daki 72.4670 2 θ değerine ve (004) düzlemine karşılık gelen Mg piki) dropletlerde büyümenin her yönde olması ve X-Işınlarının bu düzlemlerde kırınımına uğraması olayına bağlanmıştır. Buna ek olarak, pik yüksekliklerinin magnezyum standart X-Işınları kartındaki verilerden farklı olması da aynı olay ile bağlantılı olarak açıklanabilir.

6) Kaplamaların yüzeylerinde bulunan dropletler nedeniyle, kaplamalardaki yönlenmeden (tekstür) bahsetmek zordur.

7) Kaplamaların karakterizasyonu sonucunda, magnezyumun vakum ortamındaki buharlaşma sıcaklığının düşük olması sebebiyle sıcaklığın ve çalışma basıncının önemli proses parametreleri olduğu görülmektedir.

8) Kaplama karakterizasyonları sonucunda bias geriliminin kaplama morfolojisi üzerinde etkili olduğu, -50 V DC bias gerilimi uygulanarak elde edilen magnezyum kaplamanın kalınlığının fazla, kaplamada bulunan gözenek miktarının az olması nedeniyle implant malzemesi olarak kullanılmasına daha uygun olduğu söylenebilmektedir.

9) Farklı bias gerilimi koşullarında kaplanan numunelere uygulanan çekme testleri sonucunda elde edilen ortalama mukavemet değeri (R_m) 59 N/mm^2 'dir. Bu değer epoksinin beklenen teorik mukavemetidir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, incelenen kaplamaların yapışma mukavemetinin en az bu seviyede olduğu söylenebilir. Aksi taktirde kopma, çoğunlukla epoksiden değil, epoksi - kaplama ya da kaplama - altlık malzemesi arayüzeyinden gerçekleşirdi. Stereo mikroskop görüntüleri, kopmanın çoğunlukla epoksiden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlardan anlaşılabacağı üzere, kaplamaların minimum bağ mukavemeti çekme testlerinde elde edilen mukavemet değerlerine denk gelmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gümüřdereliođlu, M.**, 2002, *Bilim ve Teknik*, Biyomalzemeler’ Temmuz.
- [2] **Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J. and Dias, G.**, 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*, **27**, 1728 – 1734.
- [3] **Witte, F., Kaese, V., Harefkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth C.J. and Windhagen, H.**, 2005. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, **26**, 3557 – 3563.
- [4] **Oktay, G., Duygulu, Ö., Berk, C. ve Kaya, A.A.**, 2006. Ark PVD yöntemi ile magnezyum filmlerin çeşitli altlıklar üzerine kaplanması, *13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, TÜYAP Fuar ve Kongre Merkezi, İstanbul, 9 -11 Kasım.
- [5] **Oktay, G., Duygulu, O. and Kaya, A.A.**, 2007. Magnesium films deposited on different substrates via arc PVD method, *Materials Science Forum*, **546-549**, 519-522.
- [6] **Leyens, C. and Peters M.**, 2003. *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH Verlag, Germany.
- [7] **Gray, J.E. and Luan, B.**, 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, **336**, 88-113.
- [8] **Duygulu, Ö., Kaya, R.A., Oktay, G., Berk, C. ve Kaya, A.A.**, 2006. Magnezyum alaşımları implant olarak kullanılabilir mi? – in vivo çalışma bulguları, *13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, TÜYAP Fuar ve Kongre Merkezi, İstanbul, 9 -11 Kasım.
- [9] **Duygulu, O. Kaya, R.A., Oktay, G. and Kaya, A.A.**, 2007. Investigation on the potential of magnesium alloy AZ31 as a bone implant, *Materials Science Forum*, **546-549**, 421-424.

- [10] **Duygulu, Ö., Kaya, A.A., Oktay, G. ve Şahin F.Ç.** 2006. Titanyum ve magnezyumun birleştirilmesi – Hibrid implantlar, *13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, TÜYAP Fuar ve Kongre Merkezi, İstanbul, 9 -11 Kasım.
- [11] **Denkena, B., Witte, F., Podolsky C., and Lucas, A.,** 2005. Degradable implants made of magnesium alloys, *Proc. of 5th Euspen International Conference*, France, May.
- [12] **Kim, S.R., Lee, J.H., Kim, Y.T., Riu, D.H., Jung, S.J., Lee, Y.J., Chung, S.C. and Kim, Y.H.,** 2003. Synthesis of Si, Mg substituted hydroxyapatites and their sintering behaviors, *Biomaterials*, **24**, 1389–1398.
- [13] **Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H-A., Volker, K., Pisch, A., Beckmann, F. and Windhagen, H.,** 2006. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys, *Biomaterials*, **27**, 1013-1018.
- [14] **Kaya, R.A., Cavusoglu, H., Tanik, C., Kaya, A.A., Duygulu, O., Mutlu, Z., Zengin, E. and Aydin, Y.,** 2007. The effects of magnesium particles in posterolateral spinal fusion: an experimental in vivo study in a sheep model, *Journal of Neurosurgery: Spine*, **6(2)**, 141-149.
- [15] **Golombek, K., Dobrzański and L.A., Soković, M.,** 2004. Properties of the wear resistant coatings deposited on the cemented carbides substrates in the cathodic arc evaporation process, *Journal of Materials Processing Technology*, **157-158**, 341-347.
- [16] **Oktay, G.,** 2006. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi, *Galvanoteknik*, 18-22, Kasım-Aralık.
- [17] **Holmberg, K. and Matthews, A.,** 1994. “Coatings Tribology”, *Tribology Series* 28.
- [18] **Mattox Donald M,** 2001. Physical vapor deposition (PVD) processes, *Metal Finishing*, **99**, 409-423.
- [19] **O’Keefe, M.J. and Rigsbee, J.M.,** 1995. The science, technology and materials applications of physical vapor deposition processes, *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*, **290**, 151-183.
- [20] **Stuart, R.V.,** 1983. Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering, An Introduction, Academic Press, Orlando, Florida.
- [21] **Ürgen, M.,** 2005. Modern Surface Modif. Tech. Ders Notları, İ.T.Ü.

- [22] **Öncel, S.**, 1999. Katodik ark PVD yönteminde azot akışının kaplama özelliklerine etkisi, *Bitirme Ödevi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Bunshah, Rointan F.**, 2001. Handbook of Hard Coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC., U.S.A.
- [24] **Sanders, David M., Anders A.**, 2000. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium, *Surface and Coatings Technology*, **133-134**, 78-90.
- [25] **Glocker, David A., Shah S.I.**, 1995. Handbook of Thin Film Process Technology, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- [26] **Lindfords, P.A., Mularie, W.M., Wehner, G.K.**, 1986. Cathodic arc deposition technology, *Surface and Coatings Technology*, **29**, 275-290.
- [27] **Mack, M.**, 1990. Surface Technology, Verlag Moderne Industrie, Germany.
- [28] **Doğan, H., Karamolla, M.**, 2006. PVD – Fiziksel buhar biriktirme ile yüzey kaplama teknikleri, *Galvanoteknik*, 44-48, Temmuz-Ağustos.
- [29] **Cansever, N.**, 2001. Manyetik alanda sıçratma yönteminde son gelişmeler, *Mühendis ve Makine*, Mayıs.
- [30] **Arnell, R.D., Kelly, P.J.**, 1999. Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **112**, 170-176.
- [31] **Musil, J.**, 1998. Recent advances in magnetron sputtering technology, *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, 280-286.
- [32] **George, J.**, 1992. Preparation of Thin Films, Marcel Dekker, Inc., U.S.A.
- [33] **Smith, D.L.**, 1995. Thin-Film Deposition, Principles & Practice, McGraw-Hill, Inc. U.S.A.
- [34] **Barna, P.B., Adamik, M.**, 1997. Formation and characterisation of the structure of surface coatings, *Protective Coatings and Thin Films*, 279-297.
- [35] **Ohring, M.**, 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, U.S.A.
- [36] **Barna, P.B., Adamik, M.**, 1998. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films*, **317**, 27-33.

- [37] **Lee, M.H., Bae, I.Y., Kim, K.J., Moon, K.M., Oki, T.,** 2003. Formation mechanism of new corrosion resistance magnesium thin films by PVD method, *Surface and Coatings Technology*, **169-170**, 670-674.
- [38] **Tai, C.N., Koh, E.S., Akari, K.,** 1990. Macroparticles on TiN films prepared by the arc ion plating Process, *Surface and Coatings Technology*, **43-44**, 324-335.
- [39] **Türküz, M.C.,** 1997. Ark PVD yöntemiyle TiN kaplanmış kesici takımların karakterizasyonu ve performanslarının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [40] **PalDey, S., Devi, S.C.,** 2003. Cathodic arc deposited FeAl coatings: properties and oxidation characteristics, *Materials Science and Engineering*, **A355**, 208-215.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem OKTAY 06.11.1983 yılında İstanbul’da doğmuştur. Lise öğrenimini Burak Bora Anadolu Lisesi’nde 2001 yılında tamamlamıştır. 2005 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans programını tamamlamış ve aynı yıl içerisinde İ.T.Ü. Mühendislikte İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği programında yüksek lisans eğitime başlamıştır. 2005 yılında çalışmaya başladığı TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü’nde araştırmacı olarak görevine devam etmektedir.