



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

### Magnetron Sputtering ile Ti6AL4V Üzerindeki Gümüş Kaplamaların Korozyon ve Antibakteriyel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Emrah MELETLİOĞLU\*, Recep SADELER

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25242, Erzurum, Türkiye  
Emrah MELETLİOĞLU, ORCID No: 0000-0002-6123-1609, Recep SADELER, ORCID No: 0000-0001-5380-9733

\*Sorumlu yazar e-posta: emrahmeletli@atauni.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 13.09.2022  
Kabul: 24.01.2023  
Online Ağustos 2023

DOI:10.53433/yyufbed.1174555

#### Anahtar Kelimeler

Antibakteriyel özellik,  
DC püskürtme,  
Gümüş,  
Korozyon,  
Ti6Al4V

**Özet:** Bu çalışmanın amacı, dental implant malzemesi olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımının yüzeyine PVD (Magnetron Sputtering) yöntemi ile biriktirilen gümüş tabakasının korozyon davranışını ve antimikrobiyal etkisini belirlemektir. Kaplamalar, aynı kaplama koşulları altında farklı biriktirme süreleri kullanılarak elde edilmiştir. Kaplamaların kesit morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM), fazları ise X-ışını difraksiyonu (XRD) kullanılarak tespit edilmiştir. PVD yöntemi ile kaplanmış ve işlemsiz Ti6Al4V numunelerin üzerinde korozyon deneyleri Kokubo'nun simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) pH 7.0 ve 36.5 °C çözeltisi içinde ve normal atmosfer şartlarında gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, in vitro anti-bakteriyel etkinlik deneylerinde numunelerin yüzeylerine E. coli (Escherichia coli) ve S. aureus (Staphylococcus aureus) mikroorganizmaları sürülerek kaplamanın antibakteriyel özelliği araştırılmıştır. Antibakteriyel özelliklerini ölçmek için ise plaka sayma yöntemi kullanılmıştır. XRD sonuçlarına göre numunelerin yüzeylerindeki kaplama tabakalarının homojenliği, SEM analiziyle elde edilen kesit morfolojileri ile de desteklenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon test sonuçları, gümüş kaplamadan sonra korozyon direncinin arttığını göstermektedir. In vitro anti-bakteriyel etkinlik deneyleri sonucunda, PVD ile kaplanmış numunelerde E. Coli ve S.Aureus mikroorganizmalarının tutunumu, kaplanmamış numuneye göre daha az çıkması, kaplamanın anti-bakteriyellik yönünden uygun olduğunu göstermiştir.

### Comparison of Corrosion and Antibacterial Properties of Silver Coatings on Ti6AL4V by Magnetron Sputtering

#### Article Info

Received: 13.09.2022  
Accepted: 24.01.2023  
Online August 2023

DOI:10.53433/yyufbed.1174555

#### Keywords

Antibacterial features,  
Corrosion,  
DC Sputter,  
Silver,  
Ti6Al4V

**Abstract:** This study aims to determine the corrosion behavior and antimicrobial effect of the silver layer deposited on the surface of the Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy, which is used as a dental implant material, by the PVD (Magnetron Sputtering) method. Coatings were obtained using different deposition times under the same coating conditions. The cross-sectional morphologies of the coatings were determined using scanning electron microscopy (SEM), and the phases were determined using X-ray diffraction (XRD). Corrosion experiments on PVD-coated and untreated Ti6Al4V samples were carried out in Kokubo's simulated body fluid (SBF) pH 7.4 and 36.5 °C solution and under normal atmospheric conditions. In addition, the antibacterial properties of the coating were investigated by applying E. coli (Escherichia coli) and S. aureus (Staphylococcus aureus) microorganisms on the surfaces of the samples in vitro antibacterial activity experiments. The plate counting method was used to measure its antibacterial properties. According to the XRD results, the homogeneity of the coating layers on the surfaces of the samples was also supported by the section morphologies obtained by SEM

analysis. The potentiodynamic polarization test results show that corrosion resistance increases after silver plating. As a result of in vitro antibacterial activity tests, the adhesion of E. Coli and S. Aureus microorganisms in the PVD-coated samples and the less outgrowth of the uncoated samples showed that the coating was suitable in terms of antibacterial.

## 1. Giriş

Tıp endüstrisinde benzersiz mekanik özelliklere, korozyon ve yorulma direncinin yanı sıra biyouyumluluğa sahip biyomalzemelere ihtiyaç duyulmaktadır (Liu ve ark., 2019). Medikal endüstri alanında, saf titanyum (CP-Ti) alaşımları, düşük elastisite modülü, mükemmel mukavemet/ağırlık oranı, korozyona karşı üstün direnç, kolay imalat, vb. nedeniyle implant uygulamaları için kullanılır (Elias ve ark., 2008). Bununla birlikte, saf titanyumun (CP-Ti) en büyük dezavantajı, cilalama zorluğu, düşük mukavemeti ve zayıf aşınma direncidir. Bu veriler ışığında, Ti6Al4V alaşımı sahip olduğu mekanik ve biyouyumluluk özellikleri nedeniyle ilgi görmüştür. Yapılan çalışmalar, Ti6Al4V alaşımının daha iyi korozyon direnci ve yüksek mukavemette iyi sonuçlar verdiğine dikkat çekmektedir (Injeti ve ark., 2019). Ancak, tıbbi uygulamalardaki aktif araştırmalara rağmen, implantlar ve protezlerle ilgili enfeksiyon veya iltihaplanma sorunu hala devam etmektedir (Vasilev ve ark., 2009). İmplantlara bağlı bakteriyel enfeksiyonlar, implant veya protez yüzeyinde iltihaplanmaya neden olarak geri dönüşü olmayan implant kayıplarına neden olur (Yanovska ve ark., 2014). Bu ciddi duruma ek olarak korozyon da biyouyumluluğu ve mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilir. Ağız içerisindeki ortam sürekli değişen pH değerlerinden dolayı korozif bir bölge olarak kabul edilir (Licausi ve ark., 2013). Bundan dolayı, metalik implantlar vücut ortamına yerleştirildiklerinde korozyona uğrayabilmektedirler. Çiğneme esnasında metalik implantlarda, elektrokimyasal reaksiyonlar oluştuğunda iyon salınımı gerçekleşmektedir. Bu süreçte kullanılan implantların biyouyumluluğu azalır, vücutta istenmeyen alerjik reaksiyonlara ve komplikasyonlara sebep olabilirler (Taddei ve ark., 2004). Bu yüzden yüzeye bakteri yapışmasını önlemek, implant enfeksiyonlarını daha da azaltmak ve korozyon gibi olumsuz etkileri gidermek için titanyum implantlarının antibakteriyel malzemelerle kaplanması gerekmektedir.

Titanyum implantların yüzeyi, bakteri yapışmasını önlemek ve implant enfeksiyonlarını azaltmak için çeşitli antibakteriyel malzemelerle (Ag, Cu, Zn vb.) kaplanır (Franci ve ark., 2015). Bu malzemeler içinden gümüş, çok çeşitli antibakteriyel özellikleri nedeniyle bir adım daha öne çıkmaktadır. Gümüşün ilgi çekici özelliği geç antik çağlardan beri bilinmektedir. Ayrıca bu elementin insan vücudundaki düşük toksisitesinden dolayı, ameliyat sırasında ve sonrasında bakteri tutunmasını engellediği de varsayılmaktadır (Stuart ve ark., 2022). Gümüş partikülleri bakteri ve mikroorganizmaların hücre duvarı ve hücre zarından geçerek bu bakteri ve mikroorganizmaların DNA'sını inhibe eder (Taglietti ve ark., 2014). Sonuç olarak, biyomalzemeler söz konusu olduğunda, bu tip gümüş yüzey modifikasyonları, özellikle temas öldürme aktivitesi yoluyla bakteri kolonizasyonunu önleyebilir. Son zamanlarda, nano yapı bir filmde gümüşün, yara iyileşme periyodu esnasında mükemmel antibakteriyel yetenek sergilediği de görülmüştür (Mao ve ark., 2017). Yüzey modifikasyonu yoluyla antibakteriyel kaplamaların doğrudan uygulanması basit ve uygun maliyetli bir yaklaşımdır. Biyomalzemelerin korozyon direncini, mekanik ve aşınma özelliklerini geliştirmek için bazı yüzey işleme ve kaplama yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır (Ye ve ark., 2009). Özellikle DC magnetron püskürtme yöntemi, titanyum alaşımları için düzgün yüzey fizibilitesi, daha kısa biriktirme zaman aralıkları ve diğer yüzey modifikasyon yöntemlerine kıyasla nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi gibi avantajlara sahiptir (Del Re ve ark., 2002). Ancak korozyon ve antibakteriyel özellikleri etkileyen faktörlerin belirlenerek gümüş miktarının optimize edilmesi ve bu yöntemlerin etkinliğinin artırılması biyomedikal bilimlerin önemli bir problemidir.

Bu araştırmanın temel amacı, Ti6Al4V alaşımları üzerindeki gümüş tabakasının korozyon ve antibakteriyel özellikleri üzerine PVD kaplama süresinin etkilerini incelemektir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

13 mm kalınlığındaki Ti6Al4V alaşım numuneleri, 20 mm çapındaki silindirik bir çubuktan tel kesme ile kesilmiş ve kimyasal kompozisyonu Çizelge 1’de verilmiştir. Numunelerin mekanik parlatılması için 200’den 1600’e kadar farklı boyutlardaki SiC grit kağıtları kullanılmıştır. Bu çalışmada, numunelerin osteoblast aktivitesini artırmak için asit ile pürüzlendirme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için %60’lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi, %10’luk HCl çözeltisi ve distile su, sırasıyla, 1:1:2 oranında karıştırılarak bir asit çözeltisi hazırlanmıştır. Asit ile pürüzlendirme işlemine tabi tutulacak numuneler sıcaklığı 100 °C olacak bu asit çözeltisine 20 dk boyunca daldırılmıştır. Daha sonra numuneler distile suda 10 dk boyunca ultrasonik titreştirici ile temizlenmiştir.

Çizelge 1. Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonu

Element	Al	V	Fe	Ti	Other
Kompozisyon (%Ağırlık)	6	4.1	<0.30	Kalan	0.40

Çizelge 2. Gümüş kaplamalar için deney şartları

Numune Adı	Kaplama Türü ve Süresi	Kaplama Şartları (DC)
Ti6Al4V	Ag Kaplama 30 Dk	İyonlaşma Gazı: Argon (99.999%) Target Açısı : 35 °
Ti6Al4V	Ag Kaplama 45 Dk	Target Uzaklığı 11.8 cm Basınç : 6,8x10 <sup>-3</sup> mTorr Sıcaklık: 20 °C
Ti6Al4V	Ag Kaplama 60 Dk	Dönme Hızı: 3 rpm DC Gücü: 100 W

Ti6Al4V alaşımlarının gümüş filmler ile PVD kaplama işlemi Üniversitemiz Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (DAYTAM) yer alan temiz odada yapılmıştır. Gümüş kaplamalar için püskürtme zamanları hariç sabit deney koşulları seçilmiş olup, kullanılan deney planları ise Çizelge 2’de verilmiştir. Sabit deney koşulları seçilmesinin temel amacı malzeme yüzeyinde tek bir proses ile kompozit kaplama elde etmektir. Kaplama işleminin hemen öncesinde numuneler, etil alkol içerisinde ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulmuş, ardından PVD Sistemi içerisine yerleştirilmiştir. Kaplama kalınlığının üniform olması için taban malzemeler 3 rpm hızında döndürülmüştür. PVD kaplamalarda gümüş katı hedeflerden sıçratma yapılmış ve iyonlaşma gazı olarak sadece argon kullanılmıştır. Düşük gerilmeli, yoğun, tok ve üniform bir film yapısı elde etmek için taban malzemelere, darbeli doğru akım (pulsed-dc) verilmiş ve sistem içerisinde taban malzemeler yine 3 rpm hızında döndürülmüştür.

### 2.2. Kaplamaların mikroyapı analizleri

Numunelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri, bir prob ucu mekanik profilometrisi (Kla Tencor Stylus Profile P7) kullanılarak değerleri ölçülmüştür. Yüzey özelliklerini tanımlamak ve değerlendirmek için kaydedilen tüm ölçümler, her numunede 100x100 µm alanın analiz edilmesiyle elde edilmiştir. Kaplanan yüzeylerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımlarının, DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile büyütülen gümüş filmlerin kristalografik yönelmelerin tespitinde,  $\lambda=1.5418$  Å (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K $\alpha$  kaynaklı GNR explorer XRD (X ışını kırınım ölçer) cihazı kullanılmış olup, çalışma şartları olarak -111-168 derece tarama açısı aralığında, 1 derece/dak tarama hızında, 0.0001 derece tarama adımında ve max 60 kV, max 100 mA enerji değerlerinde analizler yapılmıştır.

### 2.3. Elektrokimyasal korozyon deneyleri

PVD yöntemi ile kaplanmış numuneler ve taban malzeme Ti-6Al-4V alaşımları üzerinde korozyon deneyleri Kokubo'nun simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) pH 7.0 ve 36.5 °C çözeltisi içinde (Kokubo & Takadama, 2006), normal atmosfer şartlarında ve Gamry Series G 750 potansiyostat/galvanostat polarizasyon test cihazında gerçekleştirilmiştir. SBF'nin kimyasal bileşimi Çizelge 3'de verilmiştir. SBF hazırlamak için reaktif dereceli NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 3H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> distile suda çözüldü. Reaktiflerin çözünmesi sırasında sıcaklık ve pH değerleri de ayrıca kontrol edildi.

Çizelge 3. Güncellenmiş simüle vücut sıvısı hazırlamak için kullanılan çözeltiler pH 7.00 (Kokubo & Takadama, 2006)

Kimyasal	1 L SBF için gerekli miktar
NaCl	8.035 g
NaHCO <sub>3</sub>	0.355 g
KCl	0.225 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0.231 g
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.311 g
1 kmol/m <sup>3</sup> HCl	39 ml
CaCl <sub>2</sub>	0.292 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g
Tris ((CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> )	6.118 g
1.0M-HCl	0-5 ml

Polarizasyon ölçümleri; Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) olarak platin tel ve çalışma elektrotu (WE) deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre 0.29 cm<sup>2</sup> lik alanda yapılmıştır. Her test için yeni bir solüsyon kullanılmıştır. Numune açık devre potansiyeline (OCP) erişinceye kadar yaklaşık 60 dakika bekletilmiştir. Tafel deneylerinde başlangıç ve bitiş potansiyel değerleri açık devre potansiyeli (Eoc) olarak ölçülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, 0,5 mV s<sup>-1</sup>lik bir tarama hızında -2000 mV - Ocp +2000 mV - Ref'den tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.4 Antibakteriyel test

Numunelere uygulanan antibakteriyel test Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Ti6Al4V numunelerinin antibakteriyel özelliklerini ölçmek için plaka sayma yöntemi kullanılmıştır (Zhu ve ark., 2015, Patil ve ark., 2019). Test için iki bakteri türü, Escherichia coli ATCC25922 ve Staphylococcus aureus ATCC25923 kullanılmıştır. Bakterilerin donmuş tozları pH ¼ 7.2 olan bir kültür ortamında çözüldürüldü ve 37 °C'de 24 saat yetiştirildi. Daha sonra bakteri süspansiyonu elde edildi. Daha sonra, her numunede mililitre başına ~4 x 10<sup>8</sup> koloni oluşturan birim (CFU/mL) yaklaşık konsantrasyona sahip 100 µL hacimde aşılınmış bir bakteri çözeltisi kullanıldı. Tüm numuneler, deneylerden yaklaşık 1 saat önce UV ışınlarıyla sterilize edilmiştir. Numuneler petri kabına yerleştirilmiş ve 37 °C'de 24 saatlik bir inkübasyon süresinden sonra, numune üzerinde canlı bakterilerin üremesiyle oluşturulan koloniler sayılarak optik görüntüler elde edilmiştir. Mililitre kültür çözeltisi başına koloni oluşturan birim (CFU) şu formülle hesaplandı:

$$CFU/mL = (\text{Koloni sayısı/plakadaki kültür kapasitesi}) \times \text{Seyreltme faktörü} \quad (1)$$

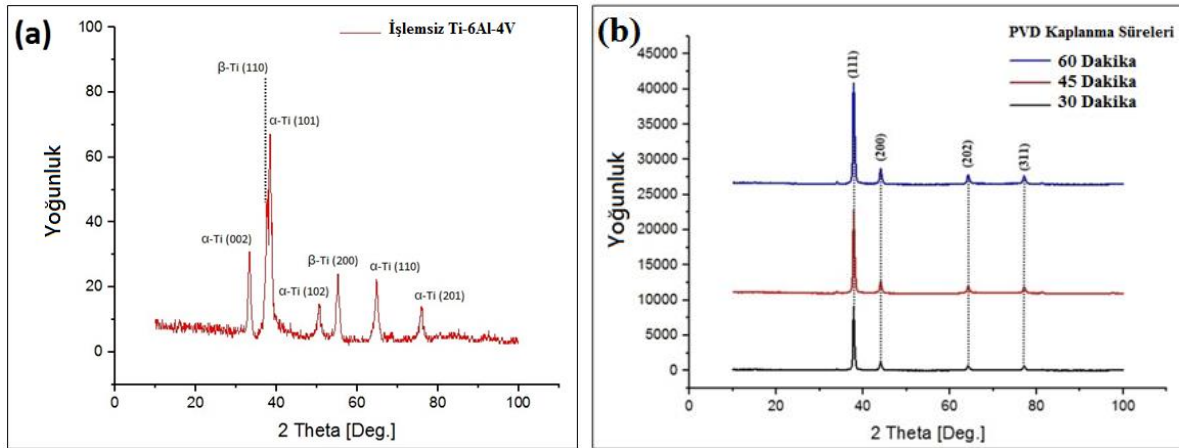
Seyreltme faktörü, seyreltme sonrası bakteri süspansiyonunun nihai hacminin, seyreltme öncesi bakteri süspansiyonu hacmine oranı olarak tanımlanmıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Mikroyapı analizleri

Farklı süreler için PVD işlemi görmüş Ti6Al4V alaşımlarının XRD modellerindeki varyasyon Şekil 1'de gösterilmektedir.

XRD sonuçlarına göre, Şekil 1(a)'da gösterildiği gibi işlemsiz Ti6Al4V numunelerinin, tamamen  $\alpha$ -Ti [96-900-8518] ve  $\beta$ -Ti [96-900-8555] fazlarından oluştuğu görülmektedir. Şekil 1(b)'de, her iki numune için çeşitli sürelerde (30, 45 ve 60 dakikalık) biriktirilen Ag<sup>+</sup> filmlerin XRD grafikleri verilmiştir. XRD sonuçları, gümüş fazların [96-500-0219] (111) yönünde, ve paralel düzlemde (200), (202) ve (311) küçük katkılarla piklerin oluştuğunu göstermektedir. Gümüş tek kristalli kübik bir yapıya sahip olduğundan, nanoparçacık benzeri yapıların çoğunun, alt-tabakaya paralel kübik yüzlere sahip kristalitler aracılığıyla oluşturulduğu tahmin edilebilir (Andrade ve ark., 2013). Kaplama kalınlığı 1,6  $\mu$ m'den fazla olduğunda, tepe noktasının yoğunluğundaki pik noktasında (111) güçlü bir azalma söz konusudur. Ayrıca kaplama kalınlığı arttıkça (200), (202) ve (311) piklerin kaybolduğu da görülmektedir. Film kalınlığı arttığında, bu kristalitlerin bir birleşimi olur, ancak aynı kristal düzlemlerinde etkileşmezler. Scherrer denkleminde göre, bu çarpışmalı birleşme, kristalli bir katı için beklendiği gibi, özellikle [111] her yönde büyüyen kristalli büyük tanelere katkıda bulunur (Çomaklı ve ark., 2017). Ayrıca, Ag<sup>+</sup> kaplanmış numunelerin geniş XPS spektrumlarında Vanadyum (V) elementine ait herhangi bir pik durumuna rastlanılmamıştır. V elementinin insan vücudundaki toksik etkisini önlemede bu durum son derece önemlidir (Subramanian ve ark., 2011).



Şekil 1. XRD sonuçları: (a) işlemsiz Ti6Al4V; (c) gümüş kaplı Ti6Al4V numuneleri.

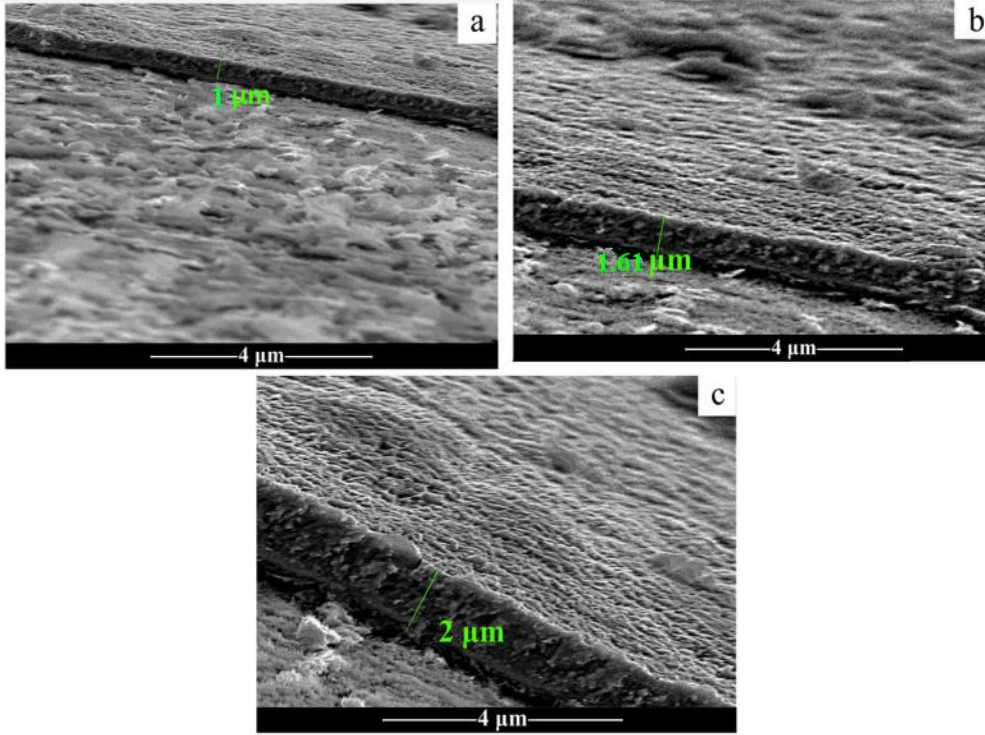
Ti6Al4V alaşımlarının yüzey pürüzlülük değerleri ve kaplama film kalınlıklarına ait değerler Çizelge 4'de gösterilmektedir.

Çizelge 4. Ti6Al4V alaşımlarının yüzey pürüzlülük ve film kalınlıklarına ait değerler

Numune	İşlem Parametreleri	Film Kalınlığı ( $\mu$ m)	Yüzey Pürüzlülüğü ( $\mu$ m)
Ti6Al4V	İşlemsiz	-	0,310-0,321
	Aşındırılmış	-	2,010-2,124
	PVD 30 dk	1,00-1,10	0,212-0,224
	PVD 45 dk	1,58-1,62	0,243-0,255
	PVD 60 dk	1,92-2,07	0,276-0,289

İşlenmemiş numunelerin yüzey pürüzlülüğü  $Ra = 0.152 - 0.241 \mu\text{m}$  olarak bulunmuştur. Asitle aşındırma işleminden sonra yüzey pürüzlülük değerleri artmıştır. Yüzey pürüzlülüğünün artması osseointegrasyonu olumlu etkileyerek, implantın daha iyi tutunmasına neden olmaktadır. Asitle aşındırma işlemi sonrasında numunelerin yüzey pürüzlülük değeri  $Ra = \sim 2 \mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiş olup, bu değer literatür çalışmalarıyla uyumludur (Chrcanovic ve ark., 2015). PVD kaplama işleminden sonra tüm numunelerin yüzey pürüzlülüğü düşük olmuştur. Ayrıca, daha ince tane boyutları nedeniyle tüm kaplamalar arasında 30 dakikalık kaplama süresi için en düşük yüzey pürüzlülüğü gözlemlenmiştir.

Üç farklı zaman aralığında kaplanan Ti6Al4V taban malzeme üzerine yüzey topografyası, kaplamalara kalınlıkları belirlenmesi için SEM kesit görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir.



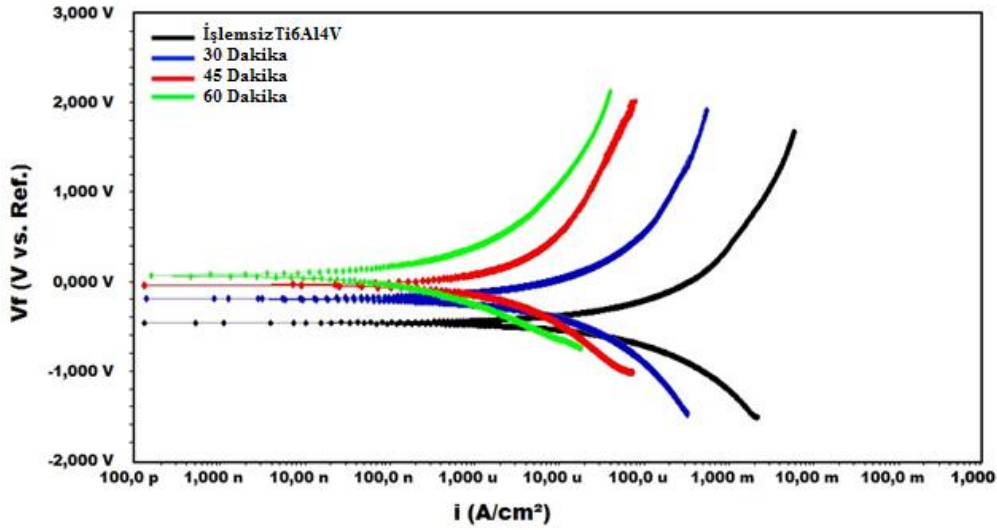
Şekil 2. Gümüş kaplı Ti6Al4V alaşımları için gözlemlenen kesit SEM yüzey morfolojileri: (a) PVD kaplanmış 30 dakika; (b) PVD kaplanmış 45 dakika; (c) PVD kaplanmış 60 dakika.

Yüzey morfolojileri incelendiğinde, kaplama sürelerinin artmasıyla ince film kalınlık değerleri arttığı gözlemlenmiştir. Kaplama süresindeki artışlar, numunelerin yüzeyinde daha kompakt (sıkışmış, yoğun) morfolojik yapı oluşmasına neden olmuştur. Bu durum, daha uzun bir kaplama süresinin sonunda sıcaklıkta adatom hareketliliğini artıran bir artışa neden olduğu yüzey difüzyon etkisine atfedilebilir. Ayrıca, gümüş filmlerin nano sütunlu büyümesi, artan film kalınlığı ile bükülme eğilimindedir (Phae-ngam ve ark., 2021). PVD kaplama işlemi süresince numunelere sürekli gerilim uygulanması nedeniyle incelenen numunelerin tüm yüzey bölgelerinin homojen şekilde kaplandığı açık şekilde görülmektedir. Hedef malzemeden sıçratılan gümüş iyonları numunelerin yüzeylerine yüksek hızlarda her yönden (tek yöne bağımlı olmadan) implante edilmiştir. Bu durum PVD kaplama işleminin temel prensibi ile uyumludur.

### 3.2. Elektrokimyasal korozyon deneyleri

Ti6Al4V alaşımları için kaydedilen polarizasyon eğrileri Şekil 3’de sunulmuştur.

OCP değerlerine göre daha düşük bir değerden tarama yapılarak polarizasyon analizleri yapılmıştır. Korozyon potansiyeli ( $E_{\text{corr}}$ ), korozyon akım yoğunluğu ( $I_{\text{corr}}$ ) ve korozyon hızı ( $mpy$ ) gibi korozyon parametreleri Çizelge 5’te gösterilmiştir.



Şekil 3. İşlemsiz ve farklı sürelerde gümüş film kaplı Ti6Al4V numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

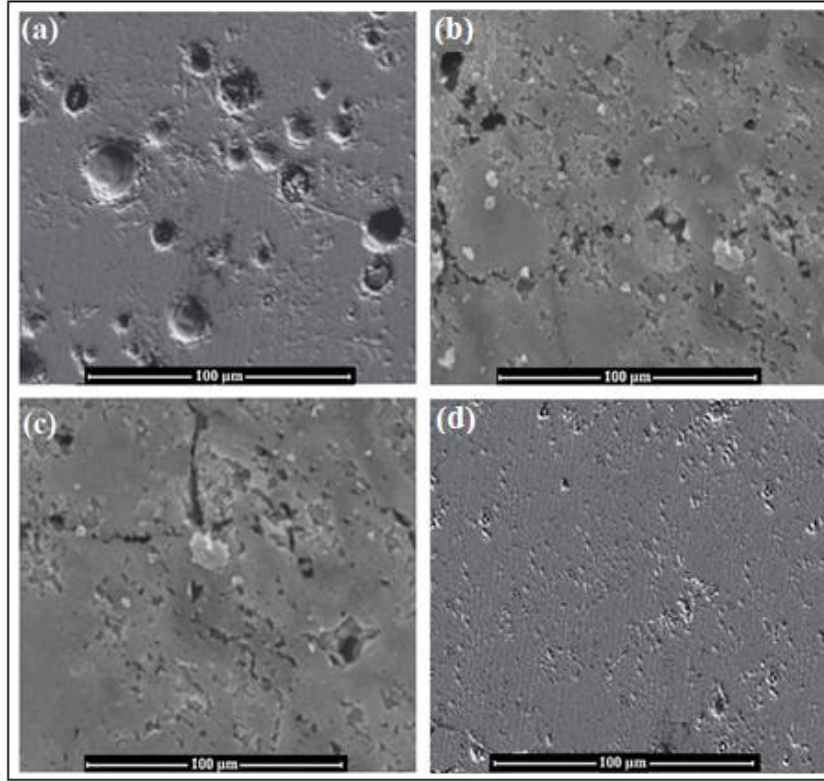
Çizelge 5. İşlemsiz ve farklı sürelerde gümüş film kaplı Ti6Al4V numunelerine ait korozyon testi sonuçları

İşlem Parametreleri	$E_{corr}$	$I_{corr}$	Korozyon Oranı (mpy)
İşlemsiz	-410 mV	$2 \times 10^{-6}$ nA	0.209
PVD 30 dakika	-201 mV	$635 \times 10^{-9}$ nA	0.062
PVD 45 dakika	-20 mV	$476 \times 10^{-9}$ nA	0.055
PVD 60 dakika	62 mV	$205 \times 10^{-9}$ nA	0.041

İşlem görmemiş Ti6Al4V numunelerinin korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri -410 mV bulunmuştur. Polarizasyon eğrileri değerlendirildiğinde, gümüş film kaplı numunelerin korozyon özelliklerinde önemli bir gelişme görülmektedir. Gümüş film kaplamalı Ti6Al4V numuneleri için  $E_{corr}$  değerleri sırasıyla -201 mV (30 dakika), -20 mV (45 dakika) ve 62 mV (60 dakika) olarak ölçülmüştür. Ti6Al4V numuneleri, yüzeylerinde doğal bir oksit tabakası ile iyi bir korozyon direncine sahiptir ve  $E_{corr}$  değerinin gelişmesi, gümüş film kaplanmış numunelerin korozyon mukavemetindeki artışı göstermiştir. Bu durum gümüş film kaplamanın alaşımın çözünme hızını azalttığını ve daha kararlı bir pasif alana sahip olduğunu da göstermektedir.

Korozyon davranışını iyi anlamak için bir diğer önemli parametre de korozyon akım yoğunluğu ( $I_{corr}$ ) değeridir. Gümüş film kaplamalı Ti6Al4V numuneleri için  $I_{corr}$  değerleri sırasıyla  $635 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> (30 dakika),  $476 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> (45 dakika) ve  $205 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> (60 dakika) olarak ölçülmüştür ki bu değer işlem görmemiş numuneye kıyasla ( $2, \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) daha düşüktür. Kaplama işleminden sonra, eğrilerin anodik kısmı daha düşük  $I_{corr}$ 'a taşındı. Bu, anodik reaksiyonların kaplama işlemi ile sınırlandırıldığı ve titanyum için daha yüksek kimyasal stabilite ve koruma sağlandığı anlamına gelir (Hongxi ve ark., 2012). Ayrıca  $I_{corr}$  değerlerindeki gümüş film etkisi ile pozitif iyileşmesi bize göstermiştir ki kaplama kalınlığı arttıkça yüzeydeki oluşan gözeneklerinin çaplarının düşmesine neden olmaktadır. Kaplama kalınlığının uygun koşullarda artması ve numune üzerinde gözeneklerinin daha küçük olması taban malzemenin korozyon direncini arttırmaktadır (Yerokhin ve ark., 2000).

Korozyon testi sonrası numunelerin yüzey morfolojileri Şekil 4'de sunulmaktadır.



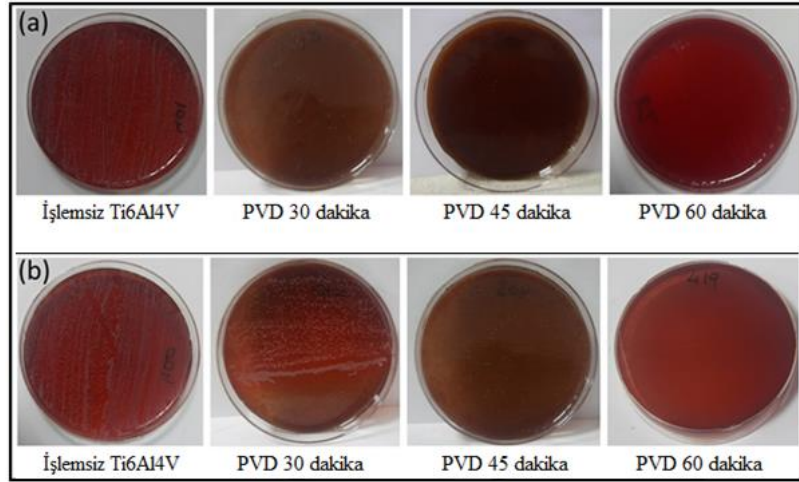
Şekil 4. Korozyon deneyi sonrası yüzey morfolojileri (a) İşlemsiz Ti6Al4V; (b) PVD 30 dakika; (c) PVD 45 dakika ; (c) PVD 60 dakika.

İşlem görmemiş Ti6Al4V (Şekil 4 (a)) numunelerde temel korozyon mekanizması lokalize korozyonun bir tipi olan çukurcuk şeklinde olduğu görülmüştür. Bu durum Ti6Al4V alaşımının düşük aşınma dayanımına sahip olması, malzemenin kolayca aşınmasına neden olması ve ortama metal iyon salınımını kolaylaştırması ile açıklanabilir. Gümüş iyon kaplamalı Ti6Al4V (Şekil 4 (b-c)) kaplama tabakasında derin çatlakların varlığı dikkat çekmektedir. Bu tür çatlakların varlığı başka çalışmalarda da tespit edilmiştir (Bakhsheshi-Rad ve ark., 2017). Ayrıca gümüş kaplama (30 dakika) yüzeylerinde oksit tabakasının (beyaz renkli) varlığı da dikkat çekmektedir. Bu durumda çatlaklara nüfuz eden SBF, alt tabaka ile doğrudan temas haline geçerek korozyon sürecini hızlandırabilir. Gümüş iyon kaplamalı (60 dakika) Ti6Al4V (Şekil 4 (d)) numunelerinin yüzeylerinin her ikisinde de neredeyse hasarsız olduğu görülmektedir. Bu durumun korozyon testleri sırasında alaşım mikroyapısı üzerinde koruyucu ve caydırıcı pasif film (gümüş oksit) tabakası ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Yetim, 2016). Asitle pürüzlendirme işlemi ile birlikte gümüş filmin oluşturduğu yapı titanyum malzemeleri üzerinde kaplama bütünlüğü sağlamıştır. Ancak bu koşullar işlemsiz numunelerde aynı değildir. Muhtemelen titanyum üzerindeki termal genişleme farklılıkları nedeniyle numune üzerinde hızlı bir şekilde deformasyon sonucu numune üzerinde dökülmelere neden olduğu düşünülmektedir.

### 3.3. Antibakteriyel test sonuçları

İşlem görmemiş ve gümüş film kaplı titanyum numunelerin antibakteriyel etkisini değerlendirmek için plaka sayma yöntemi kullanılmıştır. Her numunede bulunan bir dizi canlı bakteriyi gösteren optik fotoğraflar Şekil 5'te sunulmuştur.

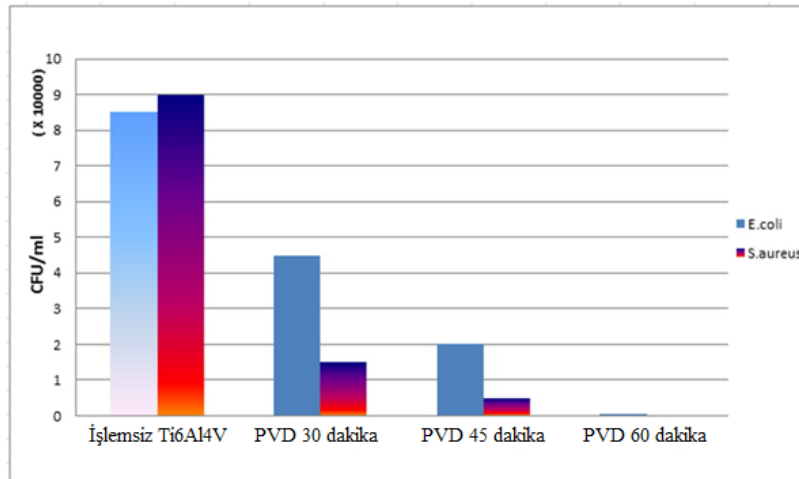




Şekil 5. Yüze kolonizasyon sonuçları: (a) *E. coli*; (b) *S. aureus*; 24 saatlik sonuçlar.

Bir koloni tek bir canlı bakteriden oluşmaktadır. Şekil 5 incelendiğinde işlem görmemiş titanyum numunelerinde bakteriyel film oluşumu gözlemlendiği görülmektedir. Bu durum, işlenmemiş titanyum yüzeyinde çok sayıda görünür bakteri olduğu anlamına gelir. Diğer taraftan, gümüş film kaplı titanyum numunesi yüzeylerinde, *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerinin büyümesinde azalma görülmektedir. Antibakteriyel test sonuçlarına göre, PVD gümüş kaplama süresinin artmasıyla bakteri kolonileri giderek azaldığı tespit edilmiştir. İnkübasyon sırasında PVD gümüş kaplama (1µm) tabakasının bozulmasının gümüş iyonunun bakteriyel çözeltiye sızmasına izin vererek gerçekleşebileceği söylenebilir. Ancak artan film kalınlığı ile daha düzgün ve uyumlu kaplama elde edilmiş ve bunun sonucunda bakteriler titanyum yüzeyine ulaşamadığı için daha iyi antibakteriyel sonuçlar elde edilmiştir (Brobbe ve ark., 2019).

Her numune için hesaplanan CFU/mL değeri Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. Ti6Al4V yüzeyinin *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı antibakteriyel özelliğinin kantitatif sonuçları (CFU/mL cinsinden).

Şekil 6 incelendiğinde, işlem görmemiş titanyum numuneleri yüzeylerinde oldukça fazla koloni sayısı görülmektedir. Diğer taraftan, gümüş film kaplı titanyum numunelerinde ise bakteri kolonilerinin sayısının azaldığı görülmektedir. Şekil 6'ya göre, gümüş kaplı Ti6Al4V yüzeyinin *E. coli* bakteri büyümesinin baskılama yeteneği *S. aureus*'tan daha az etkili olduğu görülmektedir. Bu durumun, gümüş iyonunun reaksiyona girmesi için geniş bir yüzey alanı sağlayan *S. aureus*'un küresel formuyla ilişkili olduğu düşünülmektedir (Zhu ve ark., 2015). Antibakteriyel sonuçlara göre gümüşün iyi bir antibakteriyel özelliğe sahip olmasının arkasında iki ana neden vardır. Birinci neden, dış hücre duvarı ile temas eden, reaktif oksijen türleri yardımıyla oksidatif strese neden olan ve ardından hücre

zarını tahrip eden gümüş iyonunun rolüdür (Chernousova & Epple, 2013). Zarlar parçalandığında, gümüş iyonu sitoplazmaya girer ve hücre içi yapıları ortadan kaldırır. İkinci neden, gümüş kaplı Ti6Al4V yüzeyinde bulunan bakteri hücreleri ve gümüş nanoparçacıkları arasındaki doğrudan fiziksel temastır. Bu doğrudan temas, bakterilerdeki hücre duvarlarının gerilmesine ve hasar görmesine neden olduğu düşünülmektedir.

Bu sonuçların analizi, PVD gümüş kaplı numunelerin bakteri üremesinde bir azalma sağladığı sonucuna varılmasını sağlar. PVD 60 dakikalık gümüş kaplanmış numunenin bakterisit etkisi, seyreltmede hiçbir bakteri kolonisinin bulunmaması özellikle ilginç sonuçlanmıştır. Tüm numuneler için antibakteriyel test koşulları aynı olduğundan, antimikrobiyal etkideki farklılıklar doğrudan Ag<sup>+</sup>'nin çevreye salınma süresine bağlanabilir. Gümüş iyon salımı film mikro yapısı, partikül boyutu, film kalınlığındaki dağılım, elektrolit erişiminin hedef açısı ve partikül çözünmesi parametrelerden etkilenir. Özellikle, yüzey oluşturan agregalarda zaman içinde gümüşün ayrılması, antibakteriyel etkinin nicel olarak tahmin edilmesi için son derece önemlidir. Bununla birlikte, *E. coli* ve *S.aureus* ile enfeksiyonun önlenmesi için gümüş iyon salımının pozitif bir tepkisi tüm vakalarda kanıtlanmıştır, ancak 45 dakikanın üzerinde kaplamanın gösterdiği sitotoksik etkiler göz önüne alındığında (Mihăilescu ve ark., 2016), gümüş dopingi bu eşğin altında sınırlandırılmalıdır.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, dental implant yapımında kullanılan Ti6Al4V alaşımından hazırlanan numunelerin yüzeylerinde, gümüş hedef malzeme kullanılarak, PVD yöntemi ile farklı sürelerde kaplamalar elde edilmiştir. Buna göre;

- Kaplamasız numune yüzeylerinde  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti faz pikleri görülürken, kaplama işleminden sonra numunelerde sadece Ag pikleri tespit edilmiştir. XRD sonuçlarına göre numunelerin yüzeylerindeki tabakaların homojenliği, SEM analiziyle elde edilen kesit morfolojileri ile de desteklenmiştir. Ayrıca, gümüş ile kaplanmış kaplanmamış numunelere kıyasla daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahiptir ve en düşük yüzey pürüzlülüğü değeri 30 dakika boyunca biriktirilen gümüşten elde edilmiştir.
- Potansiyodinamik polarizasyon test sonuçları, gümüş kaplamadan sonra korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Bu durumun korozyon testleri sırasında alaşım mikroyapısı üzerinde koruyucu ve caydırıcı pasif film (Ag oksit) ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. İşlem süresi arttıkça korozyon direnci arttığı, en iyi korozyon özelliklerinin 60 dakika gümüş film ile kaplanmış numune için elde edildiği görülmektedir.
- In vitro anti-bakteriyel etkinlik deneyleri sonucunda, PVD ile kaplanmış numunelerde *E. Coli* ve *S.Aureus* mikroorganizmalarının tutunumu, kaplanmamış numuneye göre daha az çıkmıştır. Bu durum, PVD yöntemi ile elde edilen kaplamaların bakteri tutunumunu azaltması, dolayısıyla anti-bakteriyellik yönünden uygun olduğunu göstermiştir. Ancak, 45 dakikanın üzerinde kaplamanın yapısı, partikül boyutu, film kalınlığındaki dağılım, elektrolit erişiminin hedef açısı ve partikül çözünmesi parametreler ve sitotoksik etkiler göz önüne alındığında, kaplama süresi bu eşğin altında sınırlandırılmalıdır.

#### Teşekkür

Bu çalışma FDK-2019-7393 kodlu proje kapsamında Atatürk Üniversitesi BAP (Bilimsel Araştırma Projeleri) tarafından desteklenmiştir.

#### Kaynakça

- Andrade, J. E. D., Machado, R., Macêdo, M. A., & Cunha, F. G. C. (2013). AFM and XRD characterization of silver nanoparticles films deposited on the surface of DGEBA epoxy resin by ion sputtering. *Polímeros*, 23(1), 19-23. doi:10.1590/S0104-14282013005000009
- Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Ismail, A. F., Aziz, M., Kasiri-Asgarani, M., Akbari, E., ... & Hadisi, Z. (2017). Synthesis of a novel nanostructured zinc oxide/baghdadite coating on Mg alloy

- for biomedical application: In-vitro degradation behavior and antibacterial activities. *Ceramics International*, 43(17), 14842-14850. doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.233
- Brobbe, K. J., Haapanen, J., Mäkelä, J. M., Gunell, M., Eerola, E., Rosqvist, E., ... & Toivakka, M. (2019). Effect of plasma coating on antibacterial activity of silver nanoparticles. *Thin Solid Films*, 672, 75-82. doi:10.1016/j.tsf.2018.12.049
- Chrcanovic, B. R., Wennerberg, A., & Martins, M. D. (2015). Influence of temperature and acid etching time on the superficial characteristics of Ti. *Materials Research*, 18, 963-970. doi:10.1590/1516-1439.014115
- Chernousova, S., & Epple, M. (2013). Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(6), 1636-1653. doi:10.1002/anie.201205923
- Çomaklı, O., Yazıcı, M., Yetim, T., Yetim, A. F., & Çelik, A. (2017). The effects of aging time on the structural and electrochemical properties of composite coatings on Cp-Ti substrate. *Journal of Bionic Engineering*, 14(3), 532-539. doi:10.1016/S1672-6529(16)60419-5
- Del Re, M., Gouttebaron, R., Dauchot, J. P., Leclere, P., Lazzaroni, R., Wautelet, M., & Hecq, M. (2002). Growth and morphology of magnetron sputter deposited silver films. *Surface and Coatings Technology*, 151, 86-90. doi:10.1016/S0257-8972(01)01592-4
- Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. (2008). Biomedical applications of titanium and its alloys. *Jom*, 60(3), 46-49. doi:10.1007/s11837-008-0031-1
- Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G., & Galdiero, M. (2015). Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules*, 20(5), 8856-8874. doi:10.3390/molecules20058856
- Hongxi, L., Qian, X., Xiaowei, Z., Chuanqi, W., & Baoyin, T. (2012). Wear and corrosion behaviors of Ti6Al4V alloy biomedical materials by silver plasma immersion ion implantation process. *Thin Solid Films*, 521, 89-93. doi:10.1016/j.tsf.2012.02.046
- Injeti, V. S. Y., Nune, K. C., Reyes, E., Yue, G., Li, S. J., & Misra, R. D. K. (2019). A comparative study on the tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloys in simulated body fluid. *Materials Technology*, 34(5), 270-284. doi:10.1080/10667857.2018.1550138
- Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017
- Licausi, M. P., Muñoz, A. I., & Borrás, V. A. (2013). Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V biomedical alloy in artificial saliva. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, 137-148. doi:10.1016/j.jmbbm.2013.01.019
- Liu, H., Yang, J., Zhao, X., Sheng, Y., Li, W., Chang, C. L., ... & Wang, X. (2019). Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of biomedical Ti-Zr-Mo-xMn alloys for dental application. *Corrosion Science*, 161, 108195. doi:10.1016/j.corsci.2019.108195
- Mao, C., Xiang, Y., Liu, X., Cui, Z., Yang, X., Yeung, K. W. K., ... & Wu, S. (2017). Photo-inspired antibacterial activity and wound healing acceleration by hydrogel embedded with Ag/Ag@AgCl/ZnO nanostructures. *ACS Nano*, 11(9), 9010-9021. doi:10.1021/acs.nano.7b03513
- Mihailescu, I. N., Bociaga, D., Socol, G., Stan, G. E., Chifiriuc, M. C., Bleotu, C., ... & Miculescu, F. (2016). Fabrication of antimicrobial silver-doped carbon structures by combinatorial pulsed laser deposition. *International Journal of Pharmaceutics*, 515(1-2), 592-606. doi:10.1016/j.ijpharm.2016.10.041
- Patil, D., Wasson, M. K., Aravindan, S., Vivekanandan, P., & Rao, P. V. (2019). Antibacterial and cytocompatibility study of modified Ti6Al4V surfaces through thermal annealing. *Materials Science and Engineering: C*, 99, 1007-1020. doi:10.1016/j.msec.2019.02.058
- Phae-ngam, W., Chananonawathorn, C., Lertvanithphol, T., Samransuksamer, B., Horprathum, M., & Chaikyakun, T. (2021). Effect of deposition time on nanocolumnar TiZrN films grown by reactive magnetron co-sputtering with the OAD technique. *Materials and Technology*, 55(1), 65-70. doi:10.17222/mit.2019.189
- Stuart, B. W., Stan, G. E., Popa, A. C., Carrington, M. J., Zgura, I., Neculescu, M., & Grant, D. M. (2022). New solutions for combatting implant bacterial infection based on silver nano-dispersed and gallium incorporated phosphate bioactive glass sputtered films: A preliminary study. *Bioactive Materials*, 8, 325-340. doi:10.1016/j.bioactmat.2021.05.055
- Subramanian, B., Ananthakumar, R., & Jayachandran, M. (2011). Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered

- coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(11), 3485-3492. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.12.016
- Taddei, E. B., Henriques, V. A. R., Silva, C. R. M., & Cairo, C. A. A. (2004). Production of new titanium alloy for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering: C*, 24(5), 683-687. doi:10.1016/j.msec.2004.08.011
- Taglietti, A., Arciola, C. R., D'Agostino, A., Dacarro, G., Montanaro, L., Campoccia, D., ... & Visai, L. (2014). Antibiofilm activity of a monolayer of silver nanoparticles anchored to an amino-silanized glass surface. *Biomaterials*, 35(6), 1779-1788. doi:10.1016/j.biomaterials.2013.11.047
- Yanovska, A. A., Stanislavov, A. S., Sukhodub, L. B., Kuznetsov, V. N., Illiashenko, V. Y., Danilchenko, S. N., & Sukhodub, L. F. (2014). Silver-doped hydroxyapatite coatings formed on Ti-6Al-4V substrates and their characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 36, 215-220. doi:10.1016/j.msec.2013.12.011
- Vasilev, K., Cook, J., & Griesser, H. J. (2009). Antibacterial surfaces for biomedical devices. *Expert Review of Medical Devices*, 6(5), 553-567. doi:10.1586/erd.09.36
- Ye, S. H., Johnson Jr, C. A., Woolley, J. R., Oh, H. I., Gamble, L. J., Ishihara, K., & Wagner, W. R. (2009). Surface modification of a titanium alloy with a phospholipid polymer prepared by a plasma-induced grafting technique to improve surface thromboresistance. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 96-102. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.06.032
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., & Matthews, A. (2000). Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 130(2-3), 195-206. doi:10.1016/S0257-8972(00)00719-2
- Yetim, T. (2016). Corrosion behavior of Ag-doped TiO<sub>2</sub> coatings on commercially pure titanium in simulated body fluid solution. *Journal of Bionic Engineering*, 13(3), 397-405. doi:10.1016/S1672-6529(16)60311-6
- Zhu, Y., Cao, H., Qiao, S., Wang, M., Gu, Y., Luo, H., ... & Lai, H. (2015). Hierarchical micro/nanostructured titanium with balanced actions to bacterial and mammalian cells for dental implants. *International Journal of Nanomedicine*, 10(1), 6659. doi:10.2147%2FIJN.S92110