

Katodik ark PVD yöntemi ile TiN kaplanmış 316L paslanmaz çelik implant malzemesinin elektrokimyasal ve ıslanabilirlik özelliklerinin belirlenmesi

Determination of electrochemical and wettability properties of TiN coated 316L stainless steel implant material by cathodic arc pvd method

Mevra ASLAN ÇAKIR *¹ 

¹ Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 24002, Erzincan

• Geliş tarihi / Received: 27.08.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 16.11.2022

Öz

Bu çalışmada, biyomalzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliğin korozyon direnci ve hidrofobik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla TiN filmler katodik ark fiziksel buhar biriktirme (CAPVD) yöntemi ile yüzeye kaplanmıştır. Kaplanmış numunelerin yüzey morfolojisi, yüzey bileşimi, korozyon direnci ve ıslanabilirliği karakterize edilmiş ve kaplamaların karakterizasyonu XRD, SEM ve EDS ile yapılmıştır. Yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisinde yapılan elektrokimyasal deneyler sonrasında kaplama filminin korozyon direncini artırdığı görülmüştür. Ayrıca, işlemsiz ve kaplanmış numunelerin ıslanabilirlik ve serbest yüzey enerjisi özelliklerinin belirlenmesinde saf su, hekzadekan, etilen glikol ve SBF çözeltileri ile temas açısı ölçümleri alınmıştır. Yüzeylerin kaplama filmi sonrasında hidrofobik ve oleofobik özellikleri elde edilmiş olup, SBF çözeltisi ile yapılan temas açısı ölçüm sonrasında temas açısı değeri 92°'den 119°'ye kadar artmıştır. İşlemsiz ve TiN kaplanmış paslanmaz çelik numunelerin serbest yüzey enerjisi değerleri ölçülen temas açısı değerlerine göre sırasıyla 26.7 mN/m ve 18.5 mN/m olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: ıslanabilirlik, Katodik ark fiziksel buhar biriktirme, Korozyon, SBF, TiN

Abstract

In this study, TiN films were coated on the surface by cathodic arc physical vapor deposition (CAPVD) method in order to improve the corrosion resistance and hydrophobic properties of 316L stainless steel, which is used as a biomaterial. The surface morphology, surface composition, corrosion resistance, and wettability of the coated samples were characterized and the characterization of the coatings was done by XRD, SEM and EDS. After electrochemical experiments in simulated body fluid (SBF) solution, it was observed that the corrosion resistance of the coating film increased. In addition, contact angle measurements were taken with distilled water, n-hexadecane, ethylene glycol, and SBF solutions to determine the wettability and free surface energy properties of untreated and coated samples. The hydrophobic and oleophobic properties of the surfaces were obtained after the coating film, and the contact angle value increased from 92° to 119° after the contact angle measurement with the SBF solution. According to the measured contact angle values, the surface free energy values of the untreated and TiN coated stainless steel samples were calculated as 26.7 mN/m and 18.5 mN/m, respectively, according to the measured contact angle values.

Keywords: Wettability, Cathodic arc physical vapor deposition, Corrosion, SBF, TiN

* Mevra ASLAN ÇAKIR; maslan@erzincan.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Kobalt-krom alaşımı, titanyum ve alaşımlarının yanı sıra ostenitik paslanmaz çelik (316L) gibi metalik biyomalzemeler, mükemmel mekanik özellikleri, yüksek korozyon direnci ve uygun biyouyumlulukları nedeniyle implant malzemesi olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Yazıcı vd., 2018). AISI 316L paslanmaz çelik malzemeler diğer metalik biyomalzemelerle karşılaştırıldığında düşük korozyon direncine ve biyouyumluluğa sahiptir (Wathanyu vd., 2020). Bu malzemeler ıslanabilirlik özellikleri açısından hidrofilik özellik göstermektedir (Al-Hamarneh vd.,2012; Mani vd.,2022; Dwivedi vd., 2021). Yüzeylerde elde edilen statik su temas açısı 90° 'den küçükse yüzeyler hidrofilik, büyükse yüzeyler hidrofobik özelliktedir (Zhu vd., 2020). Genel olarak daha düşük bir temas açısı değeri ve daha yüksek bir yüzey enerjisi değeri, implantın daha az hidrofobik doğası anlamına gelir. Bu da SBF ile yüzeyin teması sonucu bu çözeltinin anında yüzeyde emilmesine yol açar (Khalajabadi vd., 2015). Biyomalzeme olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin hidrofobikliğinin elde edilebilmesi için, yüzeylerin kimyası ve pürüzlülüğü en önemli faktörlerdir (Cerme vd.,2008). Paslanmaz çeliklerin iyi korozyon direncinin nedeni, oksijen içeren ortamlarda pasif film veya pasif tabaka olarak adlandırılan çok ince, görünmez bir yüzey filmi oluşturmalarıdır (Iversen & Leffler, 2010). Korozif ortamlara uzun süre maruz kalınması durumunda, koruyucu pasif tabaka kararsız hale gelir ve kendiliğinden bozulur, örneğin oksidasyona bağlı metal paslanması belirginleşir ve buna ağırlık kaybı da eşlik eder. Pasif tabaka hasar gördükten sonra paslanmaz çeliğin korozyon süreci hızlanarak korozif ortamın tipine ve korozif saldırının süresine bağlı olarak korozyonu devam eder (Pana vd., 2020; Zhang vd., 2014). AISI 316L paslanmaz çelikler korozyona dayanıklı alaşımlar olmasına rağmen, kimyasal olarak zorlu ortamlarda bulunmaları durumunda korozyona maruz kalabilir (Xie vd., 2020, Ruiz vd., 2016). Korozif ortamlarda kullanılan malzemelerin korozyon direncini artırmak amacıyla yüzey kaplama yöntemleri kullanılmaktadır. Kaplama yöntemi ve malzemesinin uygun şekilde seçilmesiyle, alt taban malzemesi bozulan ortamdan korunabilir, hizmet ömrü uzatılabilir ve buna bağlı olarak eş zamanlı olarak ürünlerin ticari değerleri de yükselebilecektir. Titanyum nitrid (TiN) kaplamalar, üstün mekanik özellikleri ve korozyon direnci nedeniyle en çok tercih edilen kaplama malzemelerinden biridir (Chou vd., 2001; Khanchaiyaphum vd., 2016).

TiN kaplamalar kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), plazma nitridleme, lazer destekli nitridleme gibi çok çeşitli kaplama yöntemleri kullanılarak elde edilebilir (Datta vd., 2018). Bu teknikler arasında fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri ile çoğunlukla magnetron sıçratma, katodik ark ve darbeli lazer biriktirme teknikleri kullanılmaktadır (Santecchia vd., 2015). Katodik ark fiziksel buhar biriktirme (CAPVD) yöntemi aşınmaya ve korozyona dayanıklı sert metalik kaplamaların üretimi için büyük ilgi görmüştür (Iqbal vd., 1998). Katodik ark tekniğinde, kaplama malzemeleri bir hedefin yüzeyinde ark oluşturularak aşırı iyonize buhar şeklinde üretilir ve iyonize parçacıklar, taban malzemesine bağlı bir ön gerilim voltajı ile hızlandırılır. Yüksek biriktirme oranı, taban malzeme ile kaplama filmi arasındaki üstün yapışma ve elektrotlar arasındaki orta enerjili elektronların yüksek yoğunluğunun buharlaşan türlerde çok verimli iyonlaşmaya neden olması katodik ark tekniğinin başlıca avantajları olarak kabul edilir (Vengesa vd., 2021; Shiravi vd., 2019). Literatürdeki TiN filmlerin elektrokimyasal ve ıslanabilirlik özelliklerinin incelendiği deneysel çalışmaların bazıları şöyle özetlenmiştir:

AISI 316L çelik numunelerin tribolojik özelliklerini iyileştirmek amacıyla dubleks yüzey işlemi uygulamışlardır. Öncelikle seçici lazer ergitme işlemi ile titanyum tabakalar üretilmiş, daha sonra ise % 50 N₂–% 50 H₂ gaz karışımı altında 650 °C ve 750 °C sıcaklıklarda dört saat boyunca plazma nitridleme işlemi uygulanarak dubleks yüzey işlemi gerçekleştirilmiştir. Artan plazma nitridleme sıcaklığı ve lazer gücü ile Ti kaplı ve plazma nitridlenmiş numunelerin aşınma direncinin arttığı sonucuna varılmıştır (Yazıcı vd., 2018).

Ti6Al4V alaşımı üzerine katodik ark tekniği kullanılarak oluşturulan TiN kaplamaların mekanik, korozyon, in vitro tribolojik ve biyolojik özelliklerini deneysel olarak araştırmışlardır. Bu çalışmada, TiN kaplı yüzeyler işlemsiz Ti6Al4V alaşımı ile kıyaslandığında sertliği yaklaşık yedi kat daha yüksek, in vitro aşınma oranının ise dört kat daha az olduğu görülmüştür. Buna ek olarak, in vitro hücre canlılığı testleri TiN kaplı yüzeylerin biyolojik olarak uyumlu ve toksik olmadığı sonuçlarını ortaya koymuştur (Datta vd., 2018).

Ti esaslı alaşım implantların ömrünü uzatmak için, CAPVD yöntemini kullanarak Ti20Nb13Zr (TNZ) alaşımı üzerine TiN seramik kaplama uygulanmıştır. Elde edilen kaplamanın yüzey sertliği, in vitro korozyon, aşınma hızı ve sürtünme katsayısı üzerine etkisini araştırmışlardır. Hem SBF'de hem de yapay tükürükte kaplanmış alaşım için daha iyi korozyon direnci elde edildiği in vitro korozyon testleri ile belirlenmiştir. Elde edilen

deneysel sonuçlar, TNZ alaşımının TiN ile kaplanmasının biyomedikal kullanımlar için umut verici bir seçenek olabileceğini göstermiştir (Hussein vd., 2020).

Ark iyon kaplama yöntemi ile 316L paslanmaz çelik numunelere biriktirilen TiN filmler elde edilirken uygulanan bias voltajı ve sıcaklığının mekanik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. Taban malzemeye uygulanan sıcaklık 10 °C' den 300 °C' ye arttığında, artık basınç geriliminin 10.2 GPa' dan 7.7 GPa' a hızlı bir şekilde düştüğünü ve bu sebeple sertlik değerinin 33.1 GPa' dan 30.6 GPa değerine azaldığını görmüşlerdir (Mei vd., 2018).

Titanyum dioksit (TiO₂), titanyum oksit (TiO_x) ve titanyum nitrür (TiN) gibi titanyum bazlı filmleri korozyon önleyici özellikleri nedeniyle AISI 304, AISI 316 ve cam numuneler üzerine kaplanmışlardır. Kaplanmış yüzeylerin ıslanabilirlik özelliklerine bakıldığı zaman, titanyum bazlı kaplı AISI 316 paslanmaz çelik üzerindeki temas açısı 90°'ye kadar artırılmıştır. Bu titanyum bazlı filmlerde, düşük pürüzlülük, nanometrik parçacık boyutu, homojen dağılımı ve yüksek polikristallik nedeniyle yüksek temas açısı değerleri elde edilmiştir (Estrada-Martínez vd., 2017).

Bu çalışmada, ticari olarak piyasada bulunan CAPVD işlemi ile kaplanmış 316L paslanmaz çeliğin TiN filmi ile kaplanması durumunda ıslanabilirlik ve korozyon özellikleri deneysel olarak araştırılmıştır. Bu amaçla, numunelerin yapısal özellikleri XRD, SEM ve mikrosertlik test cihazı ile incelenmiştir. İşlemsiz ve TiN kaplı 316L paslanmaz çelik numunelerinin SBF'de korozyon davranışı, açık devre potansiyeli ölçülerek potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile incelenmiştir. Yüzeylerin ıslanabilirlik özellikleri ve serbest yüzey enerjileri ise saf su, hekzadekan, etilen glikol ve SBF çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Literatürde TiN kaplı paslanmaz çeliklerin korozyon ve ıslanabilirliği üzerine birçok çalışma mevcut olmasına rağmen SBF içerisinde elektrokimyasal ve ıslanabilirlik özelliklerinin araştırıldığı çalışmalar kısıtlıdır. Bu sebeple, bu çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve metod

2.1. Material and method

316L paslanmaz çelik malzemeler 18 mm çapında, 5mm kalınlığında kesilerek hazırlanmıştır. 316L paslanmaz çelik malzemelerin yüzeyleri sırasıyla zımpara kâğıdı (80, 120, 400, 600, 800 ve 1200 SiC) kullanılarak zımparalanmış ve ardından alümina tozu kullanılarak parlatılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde numune yüzeyinde bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi için ortama Argon soygaz verilerek 30 dk boyunca yüzey temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi HAUZER marka cihaz ile CAPVD yöntemiyle; toplamda 12 adet hedef kullanılarak, hedef buharlaştırma akımı 110 A, 4.0×10^{-2} mbar N₂ kısmi gaz basıncında, -100 Volt Bias voltajında, 120 dk süreyle 316L paslanmaz çelik parçaları üzerine kaplama işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Numune tutucusu kendi eksenini etrafında 2 rpm hızda dönmektedir.

Kaplamaların faz incelemesi X-ışını kırınımı (XRD, Panalytical Empyrean) Cu-K α radyasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Kaplama kalınlığını ve yüzey morfolojisini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDAX, Quanta FEG-450) kullanılmıştır. Numune yüzeylerinin mikrosertlik ölçümleri 100 gr yük altında ve 10 sn sürede Vickers cinsinden ölçülmüştür. Numunelerin ıslanabilirlik özellikleri statik su ile SBF temas açısı ölçümleri, serbest yüzey enerjileri üç farklı sıvı kullanılarak Attension Theta Lite tensiyometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Temas açıları sessile drop tekniği kullanılarak 5 μ l damla hacmi ile ölçülmüştür. Numunelerin her biri için farklı noktalardan 3'er ölçüm alınıp bunların ortalamaları alınmıştır. Numunelerin yüzey enerjileri OWRK/Fowkes Metodu kullanılarak; saf su, hekzadekan ve etilen glikol çözücüleri ile yapılmıştır. Elektrokimyasal deneyler 37 °C'de pH 7.4 değeri elde edilerek laboratuvar şartlarında SBF hazırlanmış ve içeriği Tablo 1'de verilmiştir. Elektrokimyasal testler için GAMRY-Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır. Açık devre potansiyel (OCP) ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri alınarak elektrokimyasal korozyon değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal korozyon testler üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilmiştir (numune: çalışma elektrodu, Ag/AgCl: referans elektrot ve karşı elektrot: grafit).

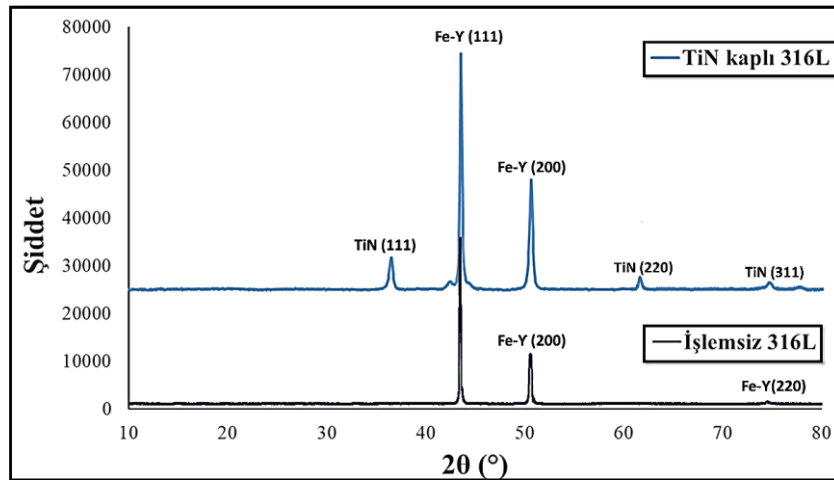
Tablo 1. pH 7.25, 1L için SBF'nin içeriği (Kokubo vd., 1991)
Table 1. Content of SBF for pH 7.25, 1L (Kokubo et al., 1991)

Sıra	Reaktif	Miktar
1	NaCl	7.996 (gr)
2	NaHCO ₃	0.350 (gr)
3	KCl	0.224 (gr)
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.228 (gr)
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.305 (gr)
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0.278 (gr)
8	Na ₂ SO ₄	0.071 (gr)
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 (gr)
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7.4 için yeteri kadar

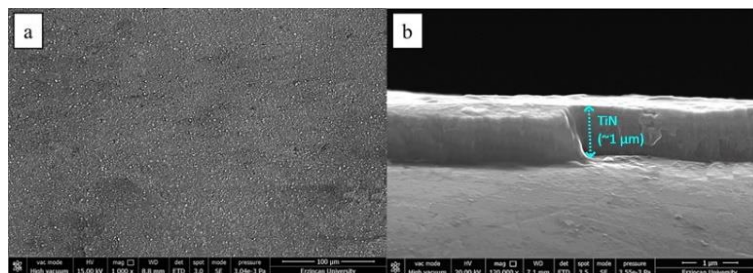
3. Bulgular

3. Results

İşlemsiz ve TiN kaplı numunelerin mikro yapısı XRD analizi ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir. XRD grafiğine göre işlemsiz 316L paslanmaz çelikte yapının tamamen ostenit fazından (Fe- γ) oluştuğu görülmüştür. TiN kaplı numunelerde ise TiN (111), TiN (220) ve TiN (311) fazlarından meydana gelmiştir. Katodik ark biriktirme ile yüzeylere oluşturulan TiN filminin elementel kompozisyonunu tanımlamak için enerji dağılımlı X-ışınları (EDS) analizi yapılmıştır. TiN büyütülmüş yüzeylerde oluşan filmde oluşması beklenen Ti ve N'un kaplama tabakasında oluştuğu EDS sonuçlarında görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde TiN film kaplı yüzeylerde EDS analizi sonucu oluşan kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları; titanyum (%55.21) ve azot (% 44.79) elementinin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. İşlemsiz ve TiN kaplı 316L paslanmaz çelik numunelerin XRD grafiği
Figure 1. XRD graphic of untreated and TiN coated 316L stainless steel samples



Şekil 2. TiN filmin yüzey (a) ve kesit (b) SEM görüntüleri
Figure 2. Surface (a) and cross-section (b) SEM images of TiN film

TiN kaplamanın yüzey ve kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 2 (a) ve Şekil 2 (b)'de verilmiştir. TiN kaplama sonrası yaklaşık 1 µm'lik filmin kalınlığı Şekil 2 (b)'de görülmektedir. Kesit görüntüsünde görüldüğü üzere elde edilen TiN filmi oldukça yoğun ve kolonsal yapıda olup, literatürdeki mevcut çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Hussein vd., 2020).

Kaplamanın sütunlu morfolojisi esas olarak numunenin yüzey pürüzlülüğü, kristal tanelerin tercihli büyümesi ve yoğunlaşan atomların yüzey hareketliliği ile belirlenir. Yüksek gelen enerji ile iyon bombardımanı tarafından indüklenen atomların yüksek hareketliliğinin, yüzey boşluklarını değiştirdiği ve yapıdaki kolonlar arasında yayıldığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, mikro yapı kaplama kalınlığı boyunca homojendir. Kaplama sonrası filmin mikro sertlik analiz sonucunda yüzey sertliğinin işlemsiz numuneye göre dört kat arttığı Tablo 2'de görülmektedir ve bu durum katodik ark biriktirme işleminden sonra 316L paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan TiN fazından kaynaklanmaktadır.

Tablo 2. İşlemsiz ve TiN film kaplı 316L paslanmaz çeliğin yüzey sertliği, tabaka kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü

Table 2. Surface hardness, layer thickness and surface roughness of untreated and TiN film coated 316L stainless steel

İşlem	Yüzey sertliği (HV _{0.1})	Tabaka kalınlığı (µm)	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (µm)
TiN/316L	850 - 900	1	0.30 - 0.33
Untreated	270 - 300	-	0.07 - 0.10

3.1. In-vitro korozyon testi sonuçları

3.1. In-vitro corrosion test results

İşlemsiz ve kaplanmış numunenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 3'te gösterilmiştir. Korozyon akım yoğunlukları (I_{corr}), korozyon potansiyelleri (E_{corr}), anodik tafel eğimi (β_a) ve katodik tafel eğimi (β_c) polarizasyon eğrilerinden alınmış ve polarizasyon direnci (R_p) Stern-Geary denklemi (denklem 1) ile hesaplanmıştır (Stern & Geary, 1957). Numunelerin β_a , β_c , E_{corr} , I_{corr} ve R_p değerleri Tablo 3'te listelenmiştir.

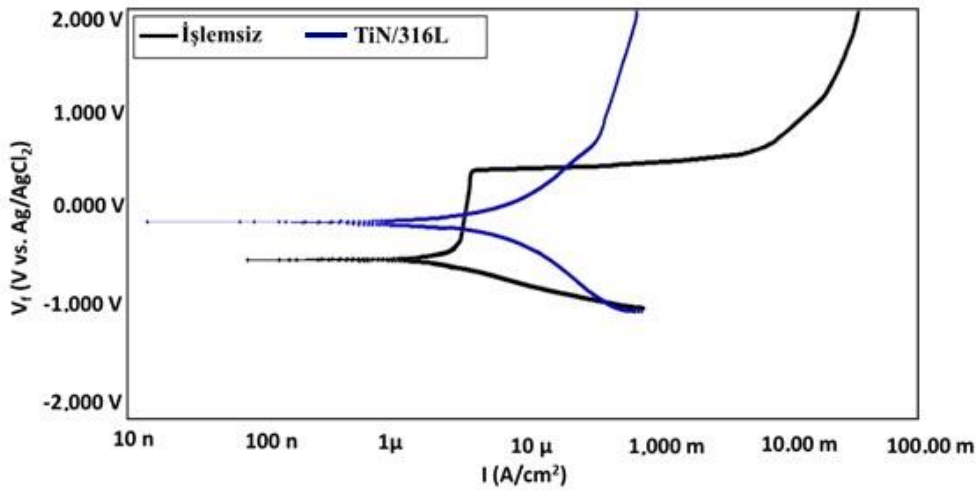
$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

Eğriler incelendiğinde, katodik ark biriktirme ile yapılan kaplama sonrası elde edilen TiN filminin polarizasyon sonrası pasifleştiği buna karşın sadece kaplanmamış numunelerin hızlı bir şekilde anodik bölgede korozyona uğradıkları Şekil 3'te görülmektedir. Bunun başlıca sebebi, işlemsiz numunelerin yaklaşık 0.3 V'a kadar SBF içerisinde yüzeylerinde oluşan pasif oksit tabakasıdır. Yaklaşık 0.3 V'tan sonra 316L paslanmaz çelik numunelerin yüzeyde oluşan pasif filmin etkisinin yok olmasıdır. Ancak numune yüzeyinde oluşan TiN filmin korozyona karşı bir bariyer görevi görüp, elektrokimyasal olarak korozyona karşı direnci artırdığı açık bir şekilde görülmektedir. Kaplamasız numuneler için E_{corr} değerleri -420 mV olarak ölçülmesine rağmen, TiN kaplı yüzeylerde korozyon potansiyeli -85 mV olarak ölçülmüştür. E_{corr} 'un pozitif kayması, TiN kaplı numunelerin korozyon direncindeki iyileşmeyi açıkça göstermiştir. Kaplamasız 316L paslanmaz çeliğin korozyon akım yoğunluğu 5.95 µA/cm², TiN kaplı paslanmaz çeliğin korozyon akım yoğunluğu ise 1.70 µA/cm² olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre, TiN filmi malzemeye korozif ortamın ulaşılabilirliğini azaltmış ve bu durumda elektrokimyasal korozyon işlem sürecinde yavaşlama meydana getirmiştir.

Tablo 3. İşlemsiz 316L ve TiN/316L malzemelerine ait korozyon test sonuçları

Table 3. Corrosion test results for untreated 316L and TiN/316L materials

Malzeme	E_{corr} (mV)	I_{corr} (µA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (kΩ cm ²)	Korozyon Miktarı (mpy)
İşlemsiz 316L	-420	5.95	220.9	70.7	3.9136	8.31
TiN/316L	-85	1.70	216	237	28.9019	2.56



Şekil 3. İşlemsiz 316L ve TiN/316L malzemelerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri
Figure 3. Potentiodynamic polarization curves of untreated 316L and TiN/316L materials

3.2. Temas açısı ölçümleri

3.2. Contact angle measurements

Su ile ıslanabilirlik deneyleri sonrası işlemsiz AISI 316L'nin temas açısı değeri 69°'dir (Şekil 4a). TiN filmine ait temas açısı 95°'ye kadar önemli ölçüde artmıştır, bu da kaplama sonrası yüzeyin hidrofilik davranıştan hidrofobik davranışa dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 4e). Bu durum TiN kaplı yüzeylerde artan yüzey pürüzlülük ve azalan yüzey serbest enerjisi ile sağlanmıştır.

TiN kaplı yüzeylere bırakılan su ve yağ damlaları ile yüzeylere hidrofobik ve oleofobik özelliklerinin kazandırıldığı Tablo 4 ve Şekil 4'te açıkça görülmektedir. TiN kaplı paslanmaz çelik numunelerin statik temas açıları ölçülmüş olup; saf su ile 69°'den 95°'ye, etilen glikol çözeltisi ile 77°'den 108°'ye, SBF çözeltisi ile 92°'den 119°'ye, hegzadekan çözeltisi ile 25°'den 38°'ye arttığı görülmüştür. İşlemsiz ve TiN kaplı numunelerin temas açısı arasındaki farkı açıklamak için yüzey pürüzlülüğü değerleri ölçülmüştür. Çünkü yüzey pürüzlülüğünün temas açısını etkilediği bilinmektedir. İşlemsiz ve TiN kaplı numuneler için yüzeylerin ortalama pürüzlülük değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 0.08 µm ve 0.32 µm olarak bulunmuştur (Tablo 2).

Elde edilen filmin yüzey enerjisini hesaplamak için numuneler polar (su) ve polar olmayan (hegzadekan) çözeltiler ile test edilmiştir. Ayrıca yüzeyin oleofilik/oleofobik özelliğini belirlemek için etilen glikol ve yüzeyin biyomalzeme olarak ıslanabilirliğini hesaplamak için 37° C sıcaklıkta SBF kullanılmıştır. TiN kaplı paslanmaz çelik numune yüzeyine bırakılan su ve yağ damlaları yüzeyde yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi göstermiştir (Şekil 4e ve Şekil 4f). Etilen glikol ile yapılan temas açısı ölçümlerine göre işlemsiz numune yüzeyi 77°'lik temas açısı ile oleofilik özellik gösterir. TiN kaplama sonrası paslanmaz çelik numune yüzeyinde ise 108°'lik etilen glikol temas açısı sonucu ile yüzeyin oleofobik davranışa geçtiği Şekil 4f'de tespit edilmiştir. Hidrofobik ve oleofobik özelliği elde edilen kaplı yüzeylerde yüzeye gelen kirlilikler yüzeyden kolayca uzaklaşabilir ve kendi kendini temizleme özelliği istenen yüzeylerde bu tür kaplamalar kullanılmaktadır (Zhang vd., 2013).

Katı yüzeylerin serbest enerjisi OWRK/Fowkes eşitliği (denklem 2) kullanılarak şöyle hesaplanmıştır (Hussein vd., 2020):

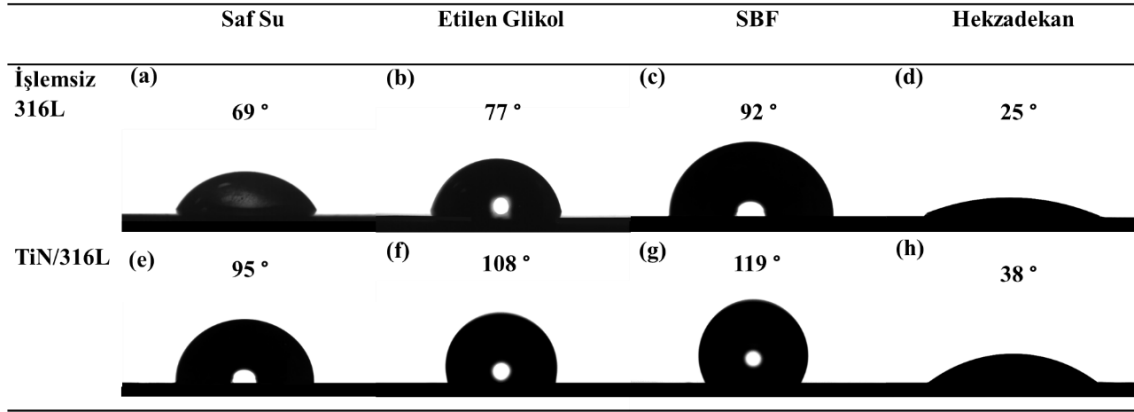
$$\gamma_s (1 + \cos\theta) = 2 [(\gamma_s^p \gamma_k^p)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^d \gamma_k^d)^{\frac{1}{2}}] \quad (2)$$

OWRK/Fowkes metoduyla belirlenen yüzey enerjisi değerleri, işlemsiz paslanmaz çelik numunede 26.7 mN/m, TiN kaplama sonrası paslanmaz çelik numunede 18.5 mN/m olarak ölçülmüştür. En yüksek temas açısının elde edildiği TiN kaplı numunenin en düşük yüzey enerjisine sahip olduğu Tablo 4'te görülmektedir.

Tablo 4. İşlemsiz ve TiN kaplı AISI 316L paslanmaz çelik numunelerin saf su, etilen glikol, SBF ve hegzadekan ile ölçülen temas açısı ve yüzey enerji değerleri

Table 4. The contact angle and surface energy values of untreated and TiN coated AISI 316L stainless steel samples measured with distilled water, ethylene glycol, SBF and hexadecane

Malzeme	Su	Etilen Glikol CA	SBF	Hekzadekan	γ (mN/m)		
	CA (°)	(°)	CA (°)	CA (°)	γ^p	γ^d	γ
İşlemsiz 316L	69	77	92	25	20.6	6.15	26.7
TiN/316L	95	108	119	38	11.3	8.2	18.5

**Şekil 4.** İşlemsiz 316L (a, b, c, d) ve TiN/316L paslanmaz çelik numunelerin (e, f, g, h) saf su, etilen glikol, SBF ve hekzadekan çözeltileri ile temas açısı görüntüleri**Figure 4.** The contact angle images of untreated 316L (a, b, c, d) and TiN/316L stainless steel samples (e, f, g, h) with distilled water, ethylene glycol, SBF and hexadecane solutions

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Bu çalışmada, biyomalzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemi ile kaplanmış TiN filminin mikroyapısal, mikrosertlik, ıslanabilirlik ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- 316L paslanmaz çelik üzerine biriktirilen TiN filminin elementel analizi sonucunda oluşan kaplama bileşenlerinin atomik ağırlıkları titanyum ve azot için sırasıyla %55.21 ve %44.79 olarak ölçülmüştür.
- TiN ile kaplanan numunelerin kaplama kalınlıklarının yaklaşık 1 μm , ortalama yüzey pürüzlülüğü 0.32 μm , tane yapılarının kesit boyunca oldukça yoğun ve kolonsal yapıda oldukları görülmüştür.
- Laboratuvar şartlarında üretilen SBF içinde yapılan OCP ve potansiyodinamik polarizasyon testi sonucuna göre numune yüzeyinde biriktirilen TiN film korozyona karşı bir bariyer görevi görüp, elektrokimyasal olarak korozyona karşı direnci artırdığı sonucuna varılmıştır.
- Elde edilen elektrokimyasal korozyon deneyler sonrası, işlemsiz numuneler için E_{corr} değeri -420 mV ve TiN kaplı yüzeylerde bu değer -85 mV'dur. Kaplamasız 316L paslanmaz çeliğin I_{corr} değeri $5.95 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olup, TiN kaplama sonrası paslanmaz çeliğin I_{corr} değeri ise $1.70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur.
- Islanabilirlik testi sonucunda su statik temas açısı değeri işlemsiz 316L paslanmaz çelik numunenin 69° , TiN film kaplı paslanmaz çelik numuneye ait temas açısı değeri 95° olarak ölçülmüştür. Bu

sonuca göre kaplama sonrası paslanmaz çelik numune yüzeyi hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe geçmiştir.

- TiN film kaplı paslanmaz çelik numunelerin ortalama statik temas açısı değeri saf su ile 95°, etilen glikol çözeltisi ile 108°, SBF çözeltisi ile 119° ve hekzadekan çözeltisi ile 38° olarak hesaplanmıştır. Etilen glikol çözeltisi ile yapılan temas açısı ölçüm sonucuna göre TiN kaplama sonrası yüzey oleofiliklikten, oleofobik özelliğe geçtiği belirlenmiştir.
- Serbest yüzey enerjisi ölçümleri OWRK/Fowkes metoduyla belirlenmiş olup, işlemsiz paslanmaz çelik numunedeki 26.7 mN/m, TiN kaplama sonrası paslanmaz çelik numunedeki ise 18.5 mN/m olarak ölçülmüştür.

Yazar katkısı

Author contribution

Çalışmada bir başka yazarın katkısı yoktur.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederim.

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazar, herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Al-Hamarneh, I., Pedrow ,P., Eskhan, A., & Abu-Lail, N. (2012). Hydrophilic property of 316L stainless steel after treatment by atmospheric pressure corona streamer plasma using surface-sensitive analyses. *Applied Surface Science*, 259, 424–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.061>
- Černe, L., Simončič, B., & Željko, M. (2008). The influence of repellent coatings on surface free energy of glass plate and cotton fabric. *Applied Surface Science*, 254(20), 6467–77. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.007>
- Chou, W.J., Yu, G.P., & Huang, J.H. (2001). Corrosion behavior of TiN-coated 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 43(11), 2023–2035. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00010-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00010-5)
- Datta, S., Das, M., Balla, V.K., Bodhak, S., & Murugesan, V.K. (2018). Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 344, 214–22. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.019>
- Dwivedi, S., Rai Dixit, A., & Kumar Das, A. (2022). Wetting behavior of selective laser melted (SLM) bio-medical grade stainless steel 316L. *Materials Today: Proceedings*, 56, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.046>
- Estrada-Martínez, J., Reyes-Gasga, J., García-García, R., Vargas-Becerril, N., Zapata-Torres, M.G., & Gallardo-Rivas, N.V. (2017). Wettability modification of the AISI 304 and 316 stainless steel and glass surfaces by titanium oxide and titanium nitride coating. *Surface and Coatings Technology*, 330, 61–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.059>
- Hussein, M.A., Adesina A.Y., Kumar A.M., Sorour A.A., Ankah N., & Al-Aqeeli N. (2020). Mechanical, in-vitro

corrosion, and tribological characteristics of TiN coating produced by cathodic arc physical vapor deposition on Ti₂₀Nb₁₃Zr alloy for biomedical applications. *Thin Solid Films*, 709, 138183. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.13818>

- Iqbal, Z., Rauf, A., Ali, A., Ul Haq, A., & Khan, A.Q. (1998). Cathodic arc deposition of titanium nitride coatings on commercial steels. *Vacuum*, 51(4), 629–633. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00263-2)
- Iversen. A., & Leffler, B. (2010). *Aqueous corrosion of stainless steels, Shreir's corrosion*, (4nd ed.). 1802–1878. Elsevier Science.
- Khalajabadi, S.Z., Abdul Kadir, M.R., Izman S., & Mohd Yusop, M.Z. (2015). Facile fabrication of hydrophobic surfaces on mechanically alloyed-Mg/HA/TiO₂/MgO bionanocomposites. *Applied Surface Science*, 324, 380–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.158>
- Khanchaiyaphum, S., Saikaew, C., Wisitsoraat ,A., & Surinphong, S. (2017). Wear behaviours of filtered cathodic arc deposited TiN, TiAlSiN and TiCrAlSiN coatings on AISI 316 stainless steel fishing net-weaving machine components under dry soft-sliding against nylon fibres. *Wear*, 390–391, 146–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.07.018>
- Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 27(15), 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- Mani, S.P, Agilan, P., Kalaiarasan, M., Ravichandran, K., Rajendran, N., & Meng, Y. (2021). Effect of multilayer CrN/CrAlN coating on the corrosion and contact resistance behavior of 316L SS bipolar plate for high temperature proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Materials Science and Technology*, 97, 134–46. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.04.043>
- Mei, H., Zhao, S., Chen, W., Wang Q., & Liang, H. (2018). Microstructure and residual stress of TiN films deposited at low temperature by arc ion plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(7), 1368–76. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64775-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64775-2)
- Pana, I., Braic, V., Dinu, M., Massima Mouele, E.S, Parau, A.C, Petrik L.F., & Mariana Braic, M. (2020). In vitro corrosion of titanium nitride and oxynitride-based biocompatible coatings deposited on stainless steel, *Coatings*, 10(8), 710. <https://doi.org/10.3390/coatings10080710>
- Ruiz, A., Timke, T., Van de Sande, A., Heftrich, T., Novotny, R., & Austin, T. (2016). Corrosion and microstructural analysis data for AISI 316L and AISI 347H stainless steels after exposure to a supercritical water environment. *Data in Brief*, 7, 1341–1348. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dib.2016.04.013>
- Santecchia, E., Hamouda, A.M.S., MusharavatiĀ F., ZalnezhadĀ E., CabibboĀ M., & SpigarelliĀ S. (2015) Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics International*, 41(9), 10349–10379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.152>
- Shiravi Khoozani, J., Hosseini, S. H, & Fordoei, M.E. (2020). Comparison of the effect of arched and through magnetic field configurations in cathodic arc deposition. *Surface Engineering*, 36(5), 547–552. <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1653598>
- Stern, M., & Geary, A.L. (1957). Electrochemical Polarization: I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of The Electrochemical Society*, 104(12), 751. <https://doi.org/10.1149/1.2428496>
- Vengesa, Y., Fattah-alhosseini, A., Elmkhah, H., & Imantalab, O. (2022). Influence of post-deposition annealing temperature on morphological, mechanical and electrochemical properties of CrN/CrAlN multilayer coating deposited by cathodic arc evaporation- physical vapor deposition process. *Surface and Coatings Technology*, 432, 128090. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128090>
- Wathanyu, K., Tuchinda, K., Daopiset, S., Sirivisoot, S., & Surinpong, S. (2020). Microstructure, hardness, adhesion and corrosion properties ofTi and TiN films on stainless steel 316L. *Key Engineering Materials*, 856, 66–75. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.856.66>
- Xie, J.J., Ningyu. H., Sun, X., & Yang Zhan., J. (2020). *Corrosion behavior of 316L stainless Steel under Cl- corrosion medium*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 711(1), 012058. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/711/1/012058>

- Yazıcı, M., Kovacı, H., Yetim, A.F., & Çelik A. (2018). Structural, mechanical and tribological properties of Ti and TiN coatings on 316L stainless steel. *Ceramics International*, 44(12), 14195–14201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.022>
- Zhang, L., & Wang, J. (2014). Effect of dissolved oxygen content on stress corrosion cracking of a cold worked 316L stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water environment. *Journal of Nuclear Materials*, 446(1–3), 15–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.027>
- Zhang, G., Hu, J., Liu, G., & Luo, H. (2013). Bi-functional random copolymers for one-pot fabrication of superamphiphobic particulate coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(20), 6226-6237. <https://doi.org/10.1039/C3TA10722A>
- Zhu, Z., Yin, W., Wang, D., Sun, H., Chen, K., & Yang, B. (2020). The role of surface roughness in the wettability and floatability of quartz particles. *Applied Surface Science*, 527, 146799. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146799>