
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

SEÇİCİ LAZERLE ERGİTME YÖNTEMİ (SLM) İLE ÜRETİLEN İMPLANTLARDA KAPLAMA İLE KOROZYON DAYANIMININ ARAŞTIRILMASI

Demet ÖZAYDIN GÜNDÜZ

DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Demet ÖZAYDIN GÜNDÜZ
04/07/2024

SEÇİCİ LAZERLE ERGİTME YÖNTEMİ (SLM) İLE ÜRETİLEN İMPLANTLARDA KAPLAMA İLE KOROZYON DAYANIMININ ARAŞTIRILMASI

(Doktora Tezi)

Demet ÖZAYDIN GÜNDÜZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

ÖZET

Son zamanlarda implant üretiminde eklemeli imalat teknikleri yaygın olarak uygulanmaya başlanmıştır. Ti6Al4V alaşımı, düşük yoğunluğu ve yüksek biyouyumluluğu nedeniyle implantlar için tercih edilen bir malzemedir. Ancak son araştırmalar, Ti6Al4V alaşımının sağlığa zararlı uzun vadeli iyonlar (Al ve V gibi) yaydığını göstermiştir. Bu nedenle implantlar için kaplama dahil yüzey modifikasyonları gereklidir. Bu çalışmada Seçici Lazer Ergitme yöntemiyle üretilen Ti6Al4V yüzeylerine Zn katkılı TiO_2 biriktirmek için elektrokaplama yöntemi kullanılmıştır. Böylelikle Ti6Al4V altlık malzemeden toksik iyon salınımının engellenmesi amaçlanmıştır. İşlem süresinin, ilave edilen TiO_2 miktarının, ön anodizasyon işleminin, anot malzemelerinin mikro yapıya ve korozyona karşı direncinin etkileri araştırılmıştır. Kaplama sertliği ve kalınlığı artan işlem süresi ve TiO_2 yoğunluğuyla artmıştır. Çinko anot kaplamalarına TiO_2 eklenmesinin ve ön anodizasyon işleminin korozyon oranının azalmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu	:	91438
Anahtar Kelimeler	:	Electrodepozisyon kaplama; eklemeli imalat; Ti6Al4V Grade 5 ELI; TiO_2 seramik; korozyon
Sayfa Adedi	:	140
Danışman	:	Prof. Dr. Gökhan KÜÇÜKTÜRK

INVESTIGATION OF COATING AND CORROSION RESISTANCE OF IMPLANTS PRODUCED BY SELECTIVE LASER MELT METHOD (SLM)

(Ph. D. Thesis)

Demet ÖZAYDIN GÜNDÜZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2024

ABSTRACT

Recently, additive manufacturing techniques have begun to be widely used in implant production. Ti6Al4V alloy is a preferred material for implants due to its low density and high biocompatibility. However, recent research has shown that Ti6Al4V alloy emits long-term ions (such as Al and V) that are harmful to health. Therefore, surface modifications, including coating, are required for implants. In this study, electroplating method was used to deposit Zn-doped TiO_2 on Ti6Al4V surfaces produced by selective laser melting method. Thus, it is aimed to prevent the release of toxic ions from the Ti6Al4V substrate material. The effects of processing time, added TiO_2 amount, pre-anodization process, microstructure of anode materials and corrosion resistance were investigated. Coating hardness and thickness increased with increasing processing time and TiO_2 density. It has been observed that adding TiO_2 to zinc anode coatings and pre-anodization process causes a decrease in the corrosion rate.

Science Code	:	91438
Key Words	:	Electrodeposition coating; additive manufacturing; Ti6Al4V Grade 5 ELI; TiO_2 ceramic; corrosion
Page Number	:	140
Supervisor	:	Prof. Dr. Gökhan KÜÇÜKTÜRK

TEŞEKKÜR

Tez çalışması sürecinde başta bana rehberlik eden, desteğini ve güvenini eksik etmeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Gökhan KÜÇÜKTÜRK'e, yapmış olduğumuz çalışmalar boyunca alt yapı desteği veren Doç. Dr. Mehmet KABALCI ve Prof. Dr. Sachin SALUNKHE'ye, başta deneysel süreç olmak üzere pek çok konuda fikir alışverişi yaptığım Dr. Burcu KÜÇÜKOĞLU DOĞAN'a, MURAT ERBAŞ'a ve çalışma sürecim boyunca yaşadığım tüm strese maruz kalan ve her zaman koşulsuz destek veren başta sevgili eşim Onur GÜNDÜZ'e, oğluma ve tüm aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xvi

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 5

2.1. Biyomateryeller 5

2.1.1. Titanyum ve alaşımları 6

2.2. Biyomedikal Uygulamalar için Metallerin İşlenmesi 7

2.2.1. Eklemeli imalat (Eİ) 7

2.2.1.1. Seçici lazer ergitme 8

2.3. Metalik Biyomateryellerde Kullanılan Yüzey Modifikasyonları 9

2.3.4. Elektrodepozisyon biriktirme yöntemi 9

2.3.5. Anodizasyon işlemi 10

3. LİTERATÜR TARAMA 11

3.1. İmplantlara Uygulanan Kaplamalar ile İlgili Çalışmalar 11

3.1.1. Kalsiyum fosfat bazlı kaplamalar ile ilgili çalışmalar 11

3.1.2. Karbon bazlı kaplamalar ile ilgili çalışmalar 11

3.1.3. TiN ve CrN esaslı kaplamalar ile ilgili çalışmalar 12

3.1.4. TiO_2 esaslı kaplamalar ile ilgili çalışmalar 13

Sayfa

3.1.5. Zn destekli kaplamalar ile ilgili çalışmalar 14
3.1.6. Anodizasyon işlemi ile ilgili çalışmalar 15
3.2. Literatür Tarama Özeti ve Çalışmanın Kapsamı 16
4. DENEYSEL METODOLOJİ 19
4.1. Numune Hazırlık, Anodizasyon ve Elektrodepozisyon İşlemi 19
4.2. İmplant Malzemesinin Yüzey Karakterizasyonu 22
4.2.1. Kaplama kalınlığı ölçümü ve yüzey incelemeleri 22
4.2.2. Mikro sertlik ölçümleri 23
4.2.3. Aşınma Testi 23
4.2.4. İn vitro korozyon testi 23
4.3. Biyouyumluluk Testi 24
5. SAYISAL MODELLEME 25
5.1. Model Tanımlaması ve Denklemleri 25
5.1.Sınır ve Başlangıç Koşulları, Analizde Kullanılan Malzemenin Özellikleri 27
6. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR 29
6.1. Yüzey İncelemeleri 29
6.2. Kaplama Kalınlıkları 45
6.3. Mikro Sertlik Ölçümleri 49
6.4. Aşınma Testleri 52
6.5. Korozyon Dayanımı 54
6.6. Biyouyumluluk Testi 64
7. SAYISAL MODELLEME VE ANALİZ SONUÇLARI 65
7.1. Elektrolitte Akım Yoğunluğu Dağılımı ve Zn Tüketiminin Hesaplanması 65
7.2. Kaplama kalınlığı değişimi 66
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 71

Sayfa

KAYNAKLAR 73

EKLER 80

EK-1. Anodizasyon İşlemi Yapılmadan Grafit Anot Kullanılarak Uygulanan Kaplamaların Sem Görüntüleri Ve Eds Analizleri 81

EK-2. Anodizasyon İşlemi Yapılmadan Çinko Anot Kullanılarak Uygulanan Kaplamaların Sem Görüntüleri Ve Eds Analizleri 87

EK-3. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan Zn destekli kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi 93

EK-4. Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri 99

EK-5. Anodizasyon sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri 102

EK-6. Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri 105

EK-7. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri 117

EK-8. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası görülen XRD kırınım desenleri 125

EK-9. Anodizasyon işlemi sonrasında kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısında korozyon testi uygulanmadan önce ve sonraki XRD kırınım desenleri (OH oranı) 129

EK-10. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan kaplamaların yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri 134

ÖZGEÇMİŞ 139

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.1. Ti6Al4V Grade 5 ELI kimyasal bileşimi..... 19

Çizelge 4.2. SLM ile üretim parametreleri 19

Çizelge 4.3. Elektrodepozisyon işleminde kullanılan elektrokimyasal çözelti..... 20

Çizelge 4.4. İşlem grupları ve numune numaraları..... 21

Çizelge 4.5. Sitotoksiste Deneyinde kullanılan bileşenler..... 24

Çizelge 5.1. Sayısal Model için Başlangıç Koşulları..... 27

Çizelge 5.2. Analiz modellemesinde kullanılan sınır koşulları 27

Çizelge 5.2.(devam) Analiz modellemesinde kullanılan sınır koşulları..... 28

Çizelge 5.3. Analizlerde Kullanılan Malzemelerin Özellikleri 28

Çizelge 5.4. Analizlerde Kullanılan Malzemelerin Özellikleri 28

Çizelge 6.1. Anodizasyon uygulanmayan numunelerde kaplama sonrası EDS analizi değerleri 36

Çizelge 6.2. Anodizasyon işlemi sonrasında kaplama uygulanan numunelerin EDS analizi değerleri..... 43

Çizelge 6.3. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon değerleri..... 55

Çizelge 6.4. Korozyon testi sonrası yapılan XRD incelemelerine göre tespit edilen $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ bileşiği miktarları..... 58

Çizelge 6.5. Anodizasyon işleminden sonra kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon değerleri 59

Çizelge 6.6. Anodizasyon işleminden sonra kaplanan numunelerdeki Korozyon öncesi ve sonrası $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ oranları..... 61

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. 4 w/o V içeren Ti-Al-V faz diyagramı 6

Şekil 2.2. Hammadde durumuna bağlı olarak Eİ proseslerinin sınıflandırılması. 8

Şekil 2.3. Süspansiyondaki pozitif yüklü parçacıkların negatif elektroda doğru göçünü gösteren elektrodepozisyon biriktirme için iki elektrotlu hücrenin şematik gösterimi. 10

Şekil 6.1. TiO_2 parçacık eklenmeden Zn kaplanan GZ grubu numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri 30

Şekil 6.2. G ve Z grubu numunelerin TiO_2 ilave miktarına göre değişen ortalama yüzey pürüzlülükleri 30

Şekil 6.3. Anodizasyon işlemi sonrası yapılan kaplamaların TiO_2 ilave miktarına göre ortalama yüzey pürüzlülükleri 45

Şekil 6.4. Anodizasyon uygulanmadan grafit ve çinko anot kullanılarak yapılan kaplamaların ortalama kalınlık değerleri 47

Şekil 6.5. Anodizasyon işlemi sonrası yapılan kaplamanın ortalama kalınlık değerleri 49

Şekil 6.6. Anodizasyon uygulanmadan grafit ve çinko anot kullanılarak yapılan kaplamaların TiO_2 ilave miktarına göre ortalama sertlik değerleri 50

Şekil 6.7. Anodizasyon işlemi sonrası 5 g/l TiO_2 parçacık ilavesi ile kaplanan numunelerin yüzey sertlik dağılımı 51

Şekil 6.8. Anodizasyon işlemi sonrası 10 g/l TiO_2 parçacık ilavesi ile kaplanan numunelerin yüzey sertlik dağılımı 51

Şekil 6.9. Anodizasyon işlemi sonrası kaplanan numunelerin işlem süresine göre ortalama sertlik değerleri 52

Şekil 6.10. TiO_2 ilave miktarına göre aşınma testleri sonucunda tüm numunelerde görülen kütle kayıp miktarları..... 52

Şekil 6.11. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri..... 56

Şekil 6.12. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamaların ilave TiO_2 miktarlarına göre Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri..... 56

Şekil 6.13. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalarda TiO_2 ilave miktarına göre korozyon hızı değişimi..... 59

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.14. Anodizasyon işleminden sonra kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri..... 60

Şekil 6.15. Anodizasyon işleminden sonra yapılan kaplamaların ilave TiO_2 miktarlarına göre Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri..... 60

Şekil 6.16. Anodizasyon işlemi sonrasında yapılan kaplamalarda TiO_2 ilave miktarına göre korozyon hızı değişimi..... 62

Şekil 7.1. Sayısal modelleme ile hesaplanan kaplama kalınlığı dağılımı..... 67

Şekil 7.2. 30, 60 ve 90 dakikalık işlem sürelerinde numunelerin ön ve arka yüzeylerinde uçtan 0,5 mm ilerideki kaplama kalınlığı dağılımları..... 68

Şekil 7.3. Uç noktanın 0,25 mm yukarısından hesaplanan kaplama kalınlığı değerleri ile deneysel olarak ölçülen ortalama kaplama kalınlıklarının zaman içindeki değişimi..... 68

Şekil 7.4. 30 dakika boyunca işleme tabi tutulan parça üzerindeki Zn kaplamanın (GZ30) analiz görünümü ve deneysel kesit görünümü..... 69

Şekil 7.5. 60 dakika boyunca işleme tabi tutulan parça üzerindeki Zn kaplamanın (GZ60) analiz görünümü ve deneysel kesit görünümü..... 69

Şekil 7.6. 90 dakika boyunca işleme tabi tutulan parça üzerindeki Zn kaplamanın (GZ90) analiz görünümü ve deneysel kesit görünümü..... 70

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. EPD işleminde kullanılan a)redresör ve b)manyetik karıştırıcı görüntüsü.. 20

Resim 4.2. İnceleme için kullanılan numune örnek resimleri 22

Resim 4.3. İn vitro korozyon test hücresi 23

Resim 5.1. Elektrokinetik birikim modeli, a) düzenek şematik gösterimi, b) solüsyon meshi 25

Resim 6.1. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan numune fotoğrafları 29

Resim 6.2. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı GZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama SEM görüntüleri (a) 30 dakika, (b) 60 dakika ve (c) 90 dakika işlemli 31

Resim 6.3. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı GZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama XRD kırınım desenleri..... 31

Resim 6.4. GZ30 numununesinin a) XRD kırınım deseni ve b) EDS analizi 32

Resim 6.5. GZ60 numununesinin a) XRD kırınım deseni ve b) EDS analizi 33

Resim 6.6. GZ90 numununesinin a) XRD kırınım deseni ve b) EDS analizi 34

Resim 6.7. Grafit anot kullanılarak yapılan Zn destekli TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri a) G30(5), b) G60(5), c) G90(5), d) G30(10), e) G60(10) ve f) G90(10) 35

Resim 6.8. Çinko anot kullanılarak yapılan Zn destekli TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri a) Z30(5), b) Z60(5), c) Z90(5), d) Z30(10), e) Z60(10) ve f) Z90(10) 36

Resim 6.9. Grafit anot kullanılarak yapılan 10g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika işlemli (G60(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın XRD kırınım desenleri 37

Resim 6.10. Çinko anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO_2 ilaveli 30 dk işlemli (Z30(5)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın XRD kırınım desenleri..... 38

Resim 6.11. Çinko anot kullanılarak yapılan 10g/l TiO_2 ilaveli 30 dk işlemli (Z30(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın XRD kırınım desenleri..... 38

Resim 6.12. Çinko anot kullanılarak yapılan 10g/l TiO_2 ilaveli 60 dk işlemli (Z60(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın XRD kırınım desenleri..... 39

Resim 6.13. AGZ grubu kaplanmış numuneler 40

Resim 6.14. Anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan nonotüplerin SEM görüntüsü 40

Resim **Sayfa**

Resim 6.15. Anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan yapılan XRD kırınım desenleri ve miktarları 40

Resim 6.16. Anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan yapıların EDS analizi 41

Resim 6.17. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı AGZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama SEM görüntüleri (a) 30 dakika, (b) 60 dakika ve (c) 90 dakika işlemli 41

Resim 6.18. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı AGZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama XRD kırınım desenleri 42

Resim 6.19. Anodizasyon işleminden sonra uygulanan Zn destekli TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri a) A30(5), b) A60(5), c) A90(5), d) A30(10), e) A60(10) ve f) A90(10) 43

Resim 6.20. Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli kaplamaların (A30, A60 ve A90) XRD kırınım desenleri 44

Resim 6.21. Anodizasyon sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli kaplamaların (A30, A60 ve A90) XRD kırınım desenleri 44

Resim 6.22. Anodizasyon işlemi uygulanmadan grafit ve çinko anot kullanılarak yapılan kaplama kalınlıkları optik mikroskop kesit görüntüleri. a) G30(5) b) G60(5), c) G90(5), d) G30(10), e), G60(10), f)G90(10), g) Z30(5), h) Z60(5), i) Z90(5), j) Z30(10), k) Z60(10) ve l) Z90(10) 46

Resim 6.23. Anodizasyon işlemi uygulandıktan sonra uygulanan kaplamaya ait kalınlıkların optik mikroskop kesit görüntüleri. a) A30(5), b) A60(5), c) A90(5), d) A30(10), e), A60(10), f)A90(10) 48

Resim 6.24. A90(5)numunesine ait kaplama kesit SEM görüntüsü 48

Resim 6.25. 5 g/l TiO_2 parçacık ilaveli numunelerin aşınma yolu SEM görüntüleri 53

Resim 6.26. 10 g/l TiO_2 parçacık ilaveli numunelerin aşınma yolu SEM görüntüleri .. 53

Resim 6.27. Z60(10) numunesine ait aşınma yolu SEM ve EDS analizi 54

Resim 6.28. Korozyon testi uygulanan tüm numuneler 55

Resim 6.29. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan Z30(5) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi öncesindeki XRD analizi 57

Resim 6.30. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan Z30(5) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası XRD analizi 58

Resim 6.31. Anodizasyon işlemi sonrası kaplanan A30(10) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi öncesindeki XRD kırınım desenleri 61

Resim **Sayfa**

Resim 6.32. Anodizasyon işlemi sonrası kaplanan A30(10) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri 62

Resim 6.33. A30(10) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri ve korozyon testi sonrası EDS analizi 63

Resim 6.34. İn vitro Sitotoksisite Testi Sonuçları 64

Resim 7.1. Akım yoğunluğu akış çizgileri ve farklı zamanlardaki akım yoğunluğu dağılımı a) 30 dakika, b) 60 dakika ve c) 90 dakika işlemli 65

Resim 7.2. Katot çevresinde elektrolit içerisindeki Zn tüketimi 66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
V	Volt
cm	Santimetre
mm	Milimetre
mm/s	Milimetre / saniye
W	Watt
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre
Ti	Titanyum
Al	Alüminyum
V	Vanadyum
Zn	Çinko
CoCr	Kobalt krom
DC	Doğru akım

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
CaP	Kalsiyum fosfat
CVD	(İng.) Chemical Vapor Deposition
DLC	(İng.) Dimond Like Carbon
EPD	(ing.) Electrophoretic deposition
Eİ	Eklemeli imalat
HAp	Hikroksiapatit
NT	Nanotüp
PVD	(İng.) Pyhsical Vapor Deposition
RP	(İng.) Rapid prototype
SLM	(İng.) Selective Laser Melting

1. GİRİŞ

Çağımızda doğal veya yapay malzemelerden yapılan biyomedikal malzemeler, insanların eksik veya hastalıklı biyolojik yapısının yerine konulması ve yaşam kalitesinin artırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal malzemeler esas olarak ortopedi, diş bakımı, ilaç dağıtımı, cilt doku mühendisliği gibi pek çok alanda implant yapımında kullanılmaktadır. Herhangi bir materyalin implant olarak kabul edilebilmesi için ise söz konusu materyalin biyolojik olarak herhangi bir zarar verici etki yaratmadığının bilinmesi yani insan vücudu ile biyouyumlu olması gerekmektedir [1,2].

Titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelikler ve kobalt bazlı alaşımlar gibi diğer metalik malzemelere göre daha iyi biyomekanik ve biyokimyasal uyumlulukları nedeniyle kas ve iskelet sistemi implantlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [2,3]. Ti alaşımları kemik implantları gibi karmaşık geometrili parçaların üretiminde aranan özelliklere sahip olmasına rağmen bu alaşımların üretim süresi zaman alabilmektedir. Son yıllarda karmaşık geometrili metalik parçaların üretimi için eklemeli imalat (Eİ) teknikleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Hızlı prototipleme olarak da bilinen eklemeli imalat, malzemeleri katmanlar halinde üreterek endüstriyel olarak kabul edilebilir gerekli özelliklere sahip son kullanım parçaları üreten tüm teknolojilere verilen genel bir addır. Geleneksel üretim süreçleriyle karşılaştırıldığında Eİ yöntemiyle, talaş kaldırma işlemine ihtiyaç duymadan net şekle yakın parçalar üretilebilmektedir [4,5].

Seçici lazer ergitme (ing. Selective Laser Melting, SLM) ise metalik bir toz yatağının bilgisayar kontrollü odaklanmış lazer taraması yoluyla nispeten yüksek yüzey kalitesi ve kütle yoğunluğuna sahip 3 boyutlu ve nihai geometriye yakın parçalar üretmek için kullanılan bir Eİ işlemidir [5]. SLM, son yıllarda tıbbi alanlar, biyofabrikasyon, implantlar, kafatası ve yumuşak doku üretimi, protez diz ve kalça implantı gibi ürünlerde yaygın kullanım alanı bulmuş olan ve gelecek vaat eden yöntemlerden biridir. SLM kullanarak parça üretmek, hem değişken bir mikro yapı hem de mekanik özelliklerle sonuçlanır. Elektron ışını yöntemi ile Ti alaşımlı ürünlerin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, geleneksel işlenmiş ve döküm ürünlere kıyasla sertlik ve çekme dayanımlarında artış olduğunu göstermektedir. SLM işleminde, tanelerin yönü işlem parametreleriyle doğrudan bir ilgileşim göstermekte olup, homojen parçalar üretilebilmektedir [6].

Günümüzde yüksek mekanik özellikleri nedeniyle çok çeşitli implant üretiminde tercih edilen Ti6Al4V alaşımının maruz kaldığı korozyon nedeniyle metal iyonlarının salınması ile olumsuz bir biyolojik etki oluşturduğu ve alerjik reaksiyonlara neden olabildiği görülmüştür. Ti6Al4V alaşımındaki vanadyumun (V) potansiyel olarak sitotoksik olup zamanla alaşımın vücut dokularında olumsuz reaksiyonlar üretebildiği, alüminyumun (Al) ise alzeihmer gibi nörolojik bozukluklara sebep olduğu gözlenmiştir [7,8].

İmplant malzemelerin özelliklerini arttırmak amacıyla organik veya inorganik kaplamalar uygulanabilirliği mevcuttur. Genellikle, implant malzemelerinin yüzey sertliği, aşınma direnci, kemik ve yumuşak doku bağlanmasının (osteoconduction) önlenmesi, korozyon dayanımı, biyo-uyumluluk, yorulma gibi özellikleri geliştirmek için kaplama işlemi tercih edilir. Kaplama operasyonu için birçok yöntem mevcuttur [9]. Kaplama yöntemlerinden elektrodepozisyon biriktirme işleminin en önemli özelliği sıvı ortam içinde asılı kalan parçacıklar ile beraber kaplama yapılabilmesidir. Karmaşık şekillerdeki altlıkların, oda sıcaklığında kaplanmasına olanak tanıyan bu işlem, iki elektrot ile bir sıvı ortamda dağılmış veya süspansiyon haline getirilmiş yüklü parçacıkların, zıt yüklü elektrotlara (elektroforez) doğru hareket etmesi ve ardından biriktirme elektrodunda parçacıkların sıralı şekilde birikmesi işlemdir. Çok yönlü uygulama, basit aparat ve donanım ihtiyacı, kısa işlem süresi, maliyet etkinliği, kolay modifikasyon, nihai parçada istenen yoğunlukta parçacıkların biriktirilmesi, geometrik olarak karmaşık şekillerin kolay üretimi ve kalınlık kontrolü elektrobiriktime yöntemini hem akademi hem de endüstride ilgi gören bir teknik haline getirmektedir [10,11].

Bu çalışmada kişiye özel tasarım gerektiren implant yapımında kullanılan katmanlı imalat yöntemlerinden biri olan seçici lazer ergitme (SLM) yöntemi ile üretilen implant üzerine oluşturulacak kaplama ile korozyon sorunu ve toksisiteye neden olan iyon salınımları engellenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla insan vücudu için önemli bir eser element ve DNA sentezi, enzim aktivitesi ve hücre bölünmesinde önemli roller oynayan çinko (Zn) kullanılarak Zn matrisli TiO_2 parçacık katkılı kaplamalar elektrodepozisyon biriktirme yöntemiyle SLM ile üretilen parçalar üzerine kaplanmıştır. Böylelikle kişiye özel üretilen implantlarda seramik takviyeli kompozit kaplama oluşturarak, yüksek mekanik dayanıklılığa sahip, biyouyumlu ve yüksek korozyon direncine sahip ve dolayısıyla alüminyum-vanadyum sistemik toksisitesini engelleyen implant üretilebilmesi imkânı oluşturulmuştur. Ayrıca elektroforetik biriktirme yönteminde Zn birikim mekanizması sonlu

elemanlar yöntemi ile modellenerek Zn/TiO_2 kompozit kaplamanın modellenmesi için ilk basamak işlemi gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomateryeller

Biyomateryal, vücudun fizyolojik fonksiyonunu sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmesi için bir parça ve fizyolojik yapının yerine geçen cihazların yapımında kullanılan materyal olarak tanımlanabilir. Biyomateryal kullanmanın nihai amacı, vücuttaki doğal canlı doku ve organların işlevini geri kazandırarak insan sağlığını iyileştirmektir. Bir biyomateryalin veya implantın başarısı genel olarak şu şekilde özetlenebilir:

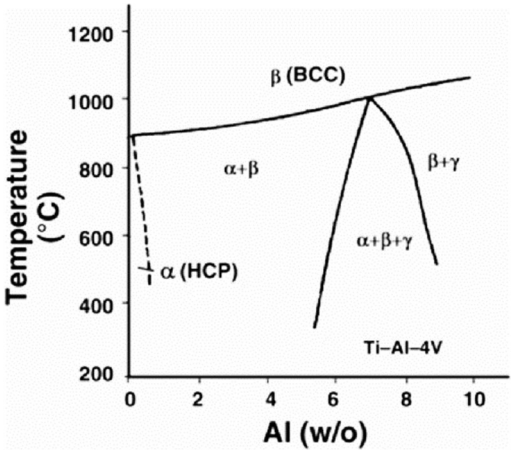
- İmplantın doku yüzeyine kabulü yani biyouyumluluğu,
- Farmakolojik kabul edilebilirlik (toksik olmayan, alerjik olmayan, immünojenik olmayan, kanserojen olmayan vb.)
- Kimyasal olarak inert ve istikrarlı (zamana bağlı bozulma olmaması)
- Yeterli mekanik dayanım,
- Yeterli yorulma ömrü,
- Uygun ağırlık ve yoğunluk,
- Nispeten ucuz, tekrarlanabilir ve üretimi ve işlenmesi kolay geniş kapsamlı üretimdir [12].

Biyomateryaller kalpteki yapay kapakçıklar, kan damarlarındaki stentler, omuzlar, dizler, kalçalar, dirsekler, kulaklar ve diş yapılarında replasman implantları olarak insan vücudunun pek çok farklı bölgesinde kullanılmaktadır [13] .

Biyomateryal üretiminde metalik, seramik, polimerik ve kompozit gibi çok çeşitli malzeme kullanım alanı mevcuttur. Bunlardan metalik biyomateryaller ise, yüksek mukavemet ve kırılmaya karşı direnç, büyük yük taşıma kapasitesi, nispeten kolay üretim teknikleri ve iyi elektriksel iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle cerrahi implantların imalatında, yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir. Endüstride üretilebilen çok sayıda metal ve alaşıma rağmen, yalnızca bazı metaller biyouyumludur ve implant malzemesi olarak uzun vadeli olarak kullanım imkânı sağlar. Bu malzemeler ana alaşım elementine göre paslanmaz çelikler, kobalt bazlı alaşımlar, titanyum bazlı alaşımlar ve diğerleri şeklinde sınıflandırılabilir [14,15].

2.1.1. Titanyum ve alaşımları

Titanyum, 882°C'ye kadar hekzagonal sıkı paket yapıda (α-Ti) ve bu sıcaklığın üzerinde hacim merkezli kübik yapıda (β-Ti) bulunan allotropik bir malzemedir. Titanyuma alaşım elementlerinin eklenmesi onun çok çeşitli özelliklere sahip olmasını sağlar. Örneğin alüminyum α fazını sabitleştirip dönüşüm sıcaklığını α fazından β fazına yükseltme eğilimindeyken, vanadyum, dönüşümün sıcaklığını α'dan β'ya düşürerek β fazını sabitleştirir.



Şekil 2.1. 4 w/o V içeren Ti-Al-V faz diyagramı [12]

β titanyumda, α titanyuma göre çok daha fazla çözünmüş element vardır. β fazını sabitleştirmek ve termomekanik işlem, ısıl işlem veya servis sırasında yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek intermetalik bileşiklerin oluşumunu önlemek veya en aza indirmek için genellikle bir veya daha fazla β izomorf element ile birleşim halinde alaşımlara eklenirler. En sık kullanılan β sabitleyici elemanları V, Mo, Nb, Cr, Fe ve Si'dir.

Titanyum alaşımları ayrıca dört gruba ayrılır: α, yakın α, α–β ve β alaşımlarıdır. α–β alaşımı Ti6Al4V en yaygın kullanılan titanyum alaşımıdır.

İmplant üretimi için titanyum kullanma girişimleri 1930'ların sonlarına kadar uzanmaktadır. Titanyum alaşımlarının yoğunluğu çelikten ve CoCrMo alaşımlarından yaklaşık olarak %50 daha azdır, dolayısıyla yoğunluk başına mukavemetleri karşılaştırıldığında titanyum alaşımları diğer implant malzemelerinden daha iyi performans göstermektedir.

Titanyum ve alaşımları diş implantları ve ortodontik cerrahiye yönelik parçalardan, kalça, diz, omuz, omurga, dirsek ve bilek için eklem yedek parçalarına, çiviler, vidalar, somunlar ve plakalar gibi kemik sabitleme malzemelerine, kalp pilleri ve yapay kalp kapakçıkları için muhafaza cihazlarına kadar çok geniş bir alanda kullanılmaktadır [12,13,16].

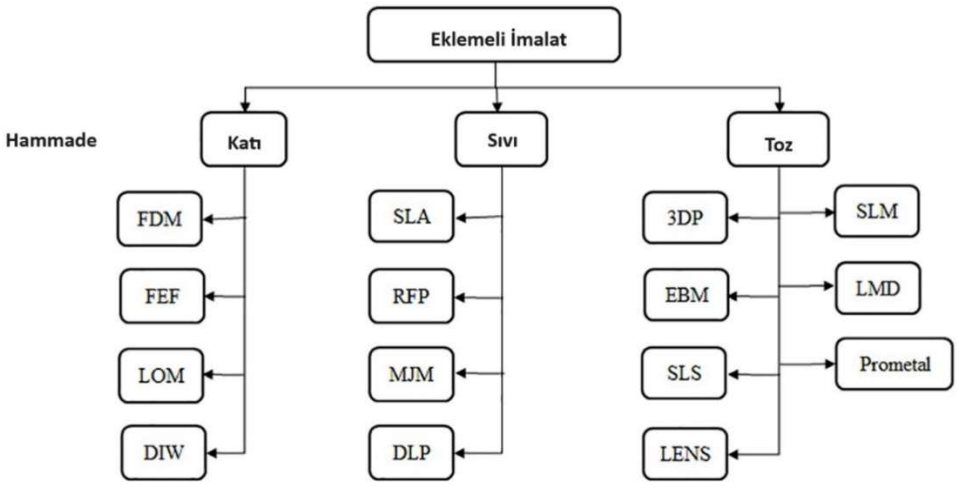
Titanyum ve alaşımları korozyon direnci ve biyouyumluluk açısından mükemmel bir üne sahip olmasına rağmen, bu alaşımların uzun vadeli performansı, Ti6Al4V alaşımından alüminyum ve vanadyum salınımı nedeniyle bazı endişelere yol açmıştır. Ti6Al4V alaşımından salınan Al ve V iyonlarının her ikisinin de Alzheimer hastalığı ve gibi uzun vadeli sağlık sorunlarıyla ilişkili olduğu bulunmuştur. Ek olarak, vanadyum hem element halinde hem de yüzeyde mevcut olan V_2O_5 oksitleri açısından toksiktir [13].

2.2. Biyomedikal Uygulamalar için Metallerin İşlenmesi

İmplant ve sabitleme malzemeleri gibi son ürünlerin özelliklerinin çoğu, kullanılan üretim yöntemine göre belirlenir ve uygulama tasarımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kullanılan geleneksel imalat yöntemleri dövme, döküm ve şekillendirmek için talaş kaldırma işlemlerinden oluşmaktadır. Fakat son dönemlerde Eİ yöntemleri biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [16-18].

2.2.1. Eklemeli imalat (Eİ)

Geleneksel imalat yöntemlerinin aksine Eİ yönteminde, üretilecek ürün malzemesinin aşamalı olarak eksiltmesi yerine, kademeli olarak biriktirilmesi işlemine dayanan bir yöntemdir. Çalışma prensibi 3D CAD modellemeyi kullanarak sıvı reçine ve tozlar gibi malzemeleri füzyon, bağlama veya katılaştırma yoluyla parçanın katman katman oluşturulmasına dayanır. Geleneksel üretim yöntemlerinin tasarım kısıtlamalarını aşarak karmaşık parçalar üretme olanağı sunar. Eİ sistemleri, malzeme besleme stoğu, enerji kaynağı, yapım hacmi vb. açısından sınıflandırılabilir [19-21]. Resim 2.2 ‘de hammadde durumuna bağlı olarak kullanılan Eİ sistemlerinin sınıflandırılması yer almaktadır. Bu sınıflandırmaya göre katı, sıvı ve toz yataklı olmak üzere Eİ sistemleri 3 gruba ayrılabilir.



FDM: Erimiş malzeme şekillendirme
FEF: Dondurulmuş form ekstrüzyon imalatı
LOM: Lamine Obje imalatı
DIW: Doğrudan mürekkep yazma

SLA: Stereolitografi
RFP:Hızlı dondurarak prototipleme
MJM:Multi-Jet Modelleme
DLP:Dijital Işık Prosesi

3DP:Inkjet 3D yazıcı
EBM: Elektron ile Ergitme
SLS: Seçici Lazer Sinterleme
LENS:Laserle net şekillendirme
SLM: Seçici Lazer Ergitme
LMD: Lazerli metal biriktirme

Şekil 2.2. Hammadde durumuna bağlı olarak Eİ proseslerinin sınıflandırılması [20]

2.2.1.1. Seçici lazer ergitme

Seçici lazer ergitme (ing. Selective Laser Melting, SLM) süreci, üretilecek olan parçanın tamamen tanımlanmış bir CAD modelinin oluşturulmasıyla başlar. SLM işlemi, bir lazer ışınının etkileşimi yoluyla çalışma alanında biriktirilen ardışık toz katmanlarının seçici olarak ergitildiği toz yatağı bazlı bir işlemdir. Toz malzeme lazer ışını ile ısıtılır ve yeterli güç uygulandığında ergiyerek bir sıvı havuzu oluşturur. Daha sonra ergimiş havuz hızla katılaşıp soğur ve katmanlı imalat ürününü oluşturmaya başlar. Bir katmanın kesiti tarandıktan sonra, inşa platformu katman kalınlığına eşit miktarda (mikron boyutunda) alçaltılır ve yeni bir toz katmanı serilir. Bu işlem ürün tamamlanıncaya kadar tekrarlanır. Lazerle ergimeyen toz çalışma alanında kalır ve sonraki katmanları desteklemek için kullanılır. İşlem sonrasında kullanılmayan toz elenir ve tekrar kullanılabilir. Üretimde kullanılan metal tozunun çevresiyle istenmeyen etkileşimlerini önlemek, ergiyiği korumak ve işlem sırasında artık oksijen içeriğinin %0,1'den az olması için işlem nitrojen veya argon gazı ile beslenerek inert gaz atmosferi altında gerçekleştirilir. Ayrıca, lazer ergimesi sırasında oluşan duman ve sıçramanın önlenmesi de çalışma alanı etrafındaki inert gaz akışıyla giderilir [19,22-25].

Geleneksel üretim teknikleriyle karşılaştırıldığında SLM, geometrik kısıtlamalar olmaksızın net şekle yakın üretim, daha kısa pazara çıkış süresi, yüksek malzeme kullanım oranı, CAD modeline dayalı doğrudan üretim gibi çok çeşitli avantajlar sunar [23,24,26].

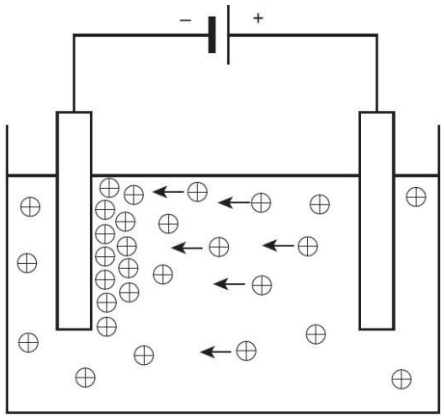
2.3. Metalik Biyomateryellerde Kullanılan Yüzey Modifikasyonları

Biyomateryallerde yüzey modifikasyonları, biyolojik sistem ile biyoimplantarın uyumlandırılmasında ve biyoimplantların performansının arttırılmasında önemli bir rol oynar. Uygun şekilde yapılan yüzey modifikasyonları, malzemenin biyouyumluluk, bağlanabilirlik ve konakçı hücre ilişkileriyle ilişkisini büyük ölçüde artırabilir. Biyomateryaller, tüm vücudun tipik işlevlerini uzun bir süre, hatta tüm yaşam boyunca yerine getirmek için vücut organlarının yerine geçmek üzere canlı organizmalara implante edilen yapay bir içeriktir. Bu nedenle bunların toksik olmaması, kansere yol açmaması, sentetik olarak hareketsiz, istikrarlı olması ve ömür boyu tekrarlanan güçlere dayanabilecek kadar mekanik olarak yeterince sağlam olması gerekir. İnsan vücudu ortamına uygun tüm gereksinimleri karşılayan uygun değere sahip malzeme bulmak nadirdir. Bu nedenle son dönemlerde araştırmacılar, aşınma, toksisite ve korozyon gibi yüzeyle ilgili sorunların üstesinden gelmek için çeşitli malzemelerin özelliklerini birleştirmeye çalışmaktadırlar. Yüzey biyouyumluluğu, yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirerek veya fiziksel özellikleri geliştirerek veya ana materyalleri farklı materyallerle kaplayarak sağlanabilir. Özellikle ince filmlerin veya kaplamaların biriktirilmesi ile yüzey modifikasyonu yapılması yaygın ve etkili bir tekniktir. İnce film biriktirme yöntemleri biriktirme işleminin doğasına göre kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Temel olarak, kimyasal buhar biriktirme (ing, Chemical Vapor Deposition, CVD) ve sol-jel gibi kimyasal yöntemler, gaz fazı veya sıvı fazdaki kimyasal reaksiyonları içerir. Fiziksel yöntemler ise malzemelerin bir hedeften çıkarılması ve ardından film oluşturmak için yoğunlaştırılmasıyla püskürtülmesini içerir. [11,26,27].

2.3.4. Elektrodepozisyon biriktirme yöntemi

Elektrodepozisyon biriktirme (ing. Electrophorotec deposition, EPD), ince filmler için ıslak bir elektrolitik biriktirme teknolojisidir. EPD, Resim 2.3'te şematik olarak gösterildiği gibi elektroforez mekanizmasını kullanır. Elektrik alanı iki elektrot arasına uygulanır ve sıvı bir ortamda dağılmış veya süspanse edilmiş yüklü parçacıklar zıt yüklü elektrota doğru hareket

eder (elektroforez). Ardından parçacıkların biriktirme elektrotu üzerinde düzenli bir şekilde birikmesiyle nispeten kompakt ve homojen bir film oluşturulur. Süspansiyonun stabilitesi, yüklü parçacıkların çözelti içinde serbest hareketine izin vermek açısından EPD açısından kritik öneme sahiptir. Yüklü parçacıklar ince tozlar, kolloidler veya makromoleküller olabilir ve EPD, seramiklerden, metallerden, polimerlerden ve hatta organik/inorganik hibrit malzemelerden oluşan filmleri üretmek için çok yönlü bir yöntemdir [11].



Şekil 2.3. Süspansiyondaki pozitif yüklü parçacıkların negatif elektroda doğru göçünü gösteren elektrodepozisyon biriktirme için iki elektrotlu hücrenin şematik gösterimi. [16]

2.3.5. Anodizasyon işlemi

Elektrokimyasal anodik oksidasyon, metal yüzeylerinde kalın ve düzgün oksit tabakaları oluşturmak amacıyla yaygın olarak kullanılan etkili bir yöntemdir. Özellikle metal implantların biyouyumluluğunu artırmak için önemli bir rol oynar. Bu teknikle, kendiliğinden koruyucu oksit tabakası oluşturan metaller, elektrokimyasal hücrenin anodu olarak kullanılır ve oksit tabakasının kalınlığı, elektrolitin türü, uygulanan akım yoğunluğu, elektrolit yoğunluğu ve sıcaklığı gibi parametreler kontrol edilerek ayarlanabilir. Anodizasyon sırasında metal, elektrolitik bir çözeltiye daldırılarak bir elektrik devresinin anodu olarak bağlanır ve elektrolitik çözeltiden geçen akım, katotta hidrojeni ve metal anotun yüzeyinde oksijeni serbest bırakarak oksit tabakası oluşturur. Bu süreç, metal yüzeyinde nano ve mikro ölçekli dokuların oluşmasına da olanak tanır. Başlangıçta alüminyum üzerinde yapılan çalışmalar, titanyum, niyobyum, tantal ve zirkonyum gibi metallerde de benzer oksit tabakalarının üretilebileceğini göstermiştir [28,29].

3. LİTERATÜR TARAMA

3.1. İmplantlara Uygulanan Kaplamalar ile İlgili Çalışmalar

3.1.1. Kalsiyum fosfat bazlı kaplamalar ile ilgili çalışmalar

Kalsiyum fosfat (CaP) seramikleri, kemiğin inorganik bileşimine benzer kimyasal bileşime sahip olduklarından implant olarak yaygın şekilde kullanılır. CaP'nin pürüzlülüğü ve gözenekliliği gibi yüzey özellikleri kontrol edilerek biyomineral oluşumu ve hücre/protein yapışması düzenlenebilir. Hikroksiapatit (HAp) formundaki CaP, üstün biyolojik tepkisi nedeniyle implant uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. HAp bileşimi Ca10 (PO4) 6 (OH) 2'dir bu da kemik ve diş gibi sert dokuların kimyasal bileşimine benzer bir yapıdır. Birçok araştırmacı, daha iyi mekanik özellikler elde etmek amacıyla HAp kompozitlerini oluşturmak için HAp'ı diğer elementler/bileşiklerle karıştırmaktadır. Metal implantları HAp ile kaplamak için çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. [30-32]. Mejias ve arkadaşları çözelti öncülü hidroksiapatit (SPPS-HA) kaplamaları plazma püskürtme yöntemiyle oluşturmuşlardır [33]. Duta ve arkadaşları titanyum substratlar üzerine koyun ve sığırdan üretilmiş hidroksiapatit ince film kaplamaları darbeli lazer biriktirme yöntemiyle uygulamışlardır [34]. Ji ve arkadaşları ise titanyum yüzeyler üzerinde Hidroksiapatit-Karbon Nanotüp/Titanya kaplamaları sol-jel yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir [35]. Sandukas ve arkadaşları gümüş katkılı fonksiyonel dereceli hidroksiapatit kaplamaları cam ve titanyum substratlar üzerine iyon ışın destekli biriktirme yöntemi ile uygulamışlardır [36]. Huang ve arkadaşları stronsiyum ve manganez iyonunu katkılı hidroksiapatit kaplamanın biyoaktivite ve korozyon direnci özelliklerinin iyileştirilmek için titanyum numuneler üzerine elektrodepozisyon yöntemini kullanmışlardır [37].

3.1.2. Karbon bazlı kaplamalar ile ilgili çalışmalar

Elmas benzeri karbon (ing. Dimond Like Carbon, DLC) kaplamalar çok sert, düşük sürtünme katsayısına sahip ve tamamen biyouyumlu olmaları sebebiyle ortopedi, kardiyovasküler bileşenler, kılavuz teller vb. alanlarda yaygın kullanıma sahiptir. DLC kaplamaların biriktirilmesinde; doğrudan iyon ışını biriktirme, darbeli lazer ablasyonu, filtrelenmiş katodik ark biriktirme, yoğunlaştırılmış öncüllerin iyon ışın dönüşümü, magnetron püskürtme, radyo frekans plazma ile aktifleştirilen kimyasal buhar biriktirme,

plazma kaynaklı iyon implantasyonu ile biriktirme gibi çok çeşitli yöntemlerler mevcuttur [38,39]. Tianien hidrojen içermeyen DLC kaplamaları, 316L, Ti6Al4V ve CoCr alaşımları üzerine filtrelenmiş darbeli ark deşarj yöntemiyle uygulamış ve DLC kaplamaların mekanik özelliklerini değerlendirmiştir [40]. Dong ve arkadaşları ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) üzerine PVD yöntemiyle nitrojen iyonu implante edilmiş DLC kaplamalar oluşturarak Ti6Al4V karşı eleman karşı tribolojik özellikleri geliştirmişlerdir [41]. Gutensohn ve arkadaşları koroner arter stentlerindeki metal iyonlarının salınması yoluyla trombosit aktivasyonunu indüklenmesini engellemek için DLC kaplanmış stentlerin in vitro biyouyumluluğunu değerlendirmişlerdir. İnsan plazmasında 96 saatlik bir saklama süresi boyunca kaplamasız stentlerden nikel ve krom metal iyonlarının önemli miktarda salındığını ortaya çıkarken DLC kaplı stentlerde yalnızca minimum düzeyde salınan iyon yoğunlukları tespit etmişlerdir [42].

3.1.3. TiN ve CrN esaslı kaplamalar ile ilgili çalışmalar

Titanyum Nitrür (TiN), mükemmel aşınma ve korozyon direncine sahip, biyolojik olarak uyumlu ve son derece sert bir seramik malzemedir. TiN kaplamalar, plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme, darbeli DC Magnetron Püskürtme, fiziksel buhar biriktirme (ing. Physical Vapor Deposition, PVD), Manyetik Filtre Ark İyon Kaplama (MFAIP) gibi yöntemlerle elde edilebilmektedir [43]. Paschoal ve arkadaşları ortopedik implantlarda fizyolojik ortamla temastan kaynaklanan korozyon süreçlerini en aza indirmek için biyomateryal olarak sıklıkla kullanılan dört metalik substrat üzerine (saf Ti, Ti-6Al-4V alaşımı, ASTM F138 paslanmaz çelik ve Co-Cr-Mo alaşımı), PVD tekniğini kullanılarak TiN ile kaplamışlardır. İncelemeler sorunucunda Ti-6Al-4V alaşımında, çıplak Ti malzemelerine kıyasla korozyon direnci açısından herhangi bir avantaj gözlenmezken, biyouyumluluk açısından hiçbir sitotoksisite, dermal tahriş veya akut sistemik toksisite tepkisi tespit edilmemiştir [44]. Hüseyin ve arkadaşları Ti6Al4V substratlar üzerinde katodik ark-fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemini kullanılarak sentezlenen nanokristalin TiN seramik kaplamanın yüzey, mekanik, biyokorozyon ve antibakteriyel performanslarını incelemişlerdir. Alaşım yüzeyinde iyi bir yapışma artırılmış yüzey sertliği ve alt tabakayla karşılaştırıldığında plastik deformasyona karşı daha fazla direnç sergileyen bir kaplama elde etmişlerdir. Antibakteriyel deneyler sonucunda, çıplak alaşımla karşılaştırıldığında TiN kaplamanın antibakteriyel performansı arttığını, in vitro korozyon direnci analizleri

sonucunda ise, kaplamanın yapay vücut sıvısı içerisindeki biyolojik korozyona karşı gelişmiş yüzey koruyucu performansını doğrulamışlardır [45].

CrN, korozyon direnci, oksidasyona karşı koruma özellikleri ve iyi aşınma direnci özellikleri nedeniyle tercih edilen bir kaplama malzemesidir. CVD ve PVD yöntemleriyle biriktirilen CrN filmin büyümesini ve özelliklerini incelemek için birçok araştırma yürütülmektedir. Magnetron püskürtme gibi PVD yöntemleri, CrN filmlerin biriktirilmesinde oldukça yaygındır. Fakat mevcut tüm öncüllerin katı olması nedeniyle CVD yöntemleri, çok sık tercih edilmemektedir [46]. Cunha ve arkadaşları PVD teknikleri ile üretilen CrN kaplamaların mikro yapısını incelemek için paslanmaz çelik (AISI 316) üzerine RF ve DC reaktif magnetron püskürtme yoluyla CrN kaplamalar oluşturmuşlardır. Yüzeydeki artık gerilimlerin kaplama morfolojisinden etkilendiğini belirtmişlerdir [47]. Li ve arkadaşları CrN kaplamaların korozyon direncini iyileştirmek amacıyla 304 paslanmaz çelik üzerine CrN kaplamaları ark iyon kaplama yöntemiyle oluşturmuşlardır. Nikel iyonu implantasyonu ile CrN filmlerinin korozyona karşı direncini büyük ölçüde artırılabildiğini belirtmişlerdir [48].

3.1.4. TiO_2 esaslı kaplamalar ile ilgili çalışmalar

Titanyum dioksit (TiO_2) stabilitesi, reaktifliği, yeniden kullanılabilirliği, dayanıklılığı ve düşük maliyeti nedeniyle ticari olarak temin edilebilen antimikrobiyal kaplamalardan biridir. Biyouyumluluğu, mekanik gücü ve korozyona karşı güçlü direnci nedeniyle TiO_2'nin biyomedikal alanda çok sayıda uygulaması vardır [38]. Shen ve arkadaşları sol-jel ve daldırma kaplama teknolojisi kullanılarak 316L paslanmaz çeliğin yüzeyine hidrofobik TiO_2 nanopartikül filmi kaplamışlardır. Oda sıcaklığında klorür içeren çözeltide yapılan elektrokimyasal testler sonucunda mükemmel bir korozyon direnci oluştuğunu bildirmişlerdir [49]. Utu ve arkadaşları sırasıyla yüksek hızlı oksijen yakıtı (HVOF) ve plazma püskürtme (APS) kullanarak bir titanyum substrat üzerine TiO_2 ve Al_2O_3 seramik kaplamalar oluşturmuşlardır. Kaplamaların mikro yapısının püskürtme sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir [50]. Lee ve arkadaşları Titanyum (Ti) implantların biyouyumluluğunu geliştirmek için bir hidroksiapatit (HA)-titanya (TiO_2) hibrit kaplama geliştirilmişlerdir. Elektron ışını (e-ışını) buharlaşması yoluyla Ti üzerinde önce HA biriktirilmiş katman daha sonra mikro-ark oksidasyonu (MAO) ile işlenerek Ti üzerinde bir HA-TiO_2 hibrit katman oluşturmuşlardır. Hibrit kaplama tabakasındaki osteoblast benzeri

hücrelerin uygun şekilde büyüyüp yayıldıklarını bildirmişlerdir [51]. Liu ve arkadaşları Ti substratları üzerinde nanoyapılı TiO_2 kaplamalar sağlamak için sıcaklık kontrollü atomik katman biriktirme (ALD) uygulamışlardır. Farklı morfoloji ve yapıya sahip nano-TiO_2 kaplamaların insan osteoblast ve fibroblast fonksiyonları ile bakteri aktivitelerine etkisi araştırmışlardır. İn vitro sonuçlara göre, TiO_2 kaplamanın, kaplanmamış malzemelerle karşılaştırıldığında fibroblast yapışmasını ve çoğalmasını baskılarken, osteoblast yapışmasını ve proliferasyonunu uyardığını bildirmişlerdir [52]. Karpagavalli ve arkadaşları Ti6Al4V alaşımı üzerine elektrodepozisyon yöntemi ile nanoyapılı TiO_2 filmi oluşturmuşlar ve korozyon davranışı ile biyouyumluluğunu incelemişlerdir. Hank çözeltisi içerisinde açık devre potansiyel ölçümleri yapılan nano-TiO_2 kaplı Ti6Al4V'nin kaplanmamış Ti6Al4V'ye göre daha iyi bir korozyon direnci gösterdiğini bildirmişlerdir [53].

3.1.5. Zn destekli kaplamalar ile ilgili çalışmalar

Zn insan vücudu için önemli nadir bir elementtir ve DNA sentezinde, enzim aktivitesinde ve hücre bölünmesinde önemli roller oynar. Zn'nin bakteriyel membranlar üzerindeki etkisine ilişkin bilgi sınırlı olmasına rağmen, bu elementlerin bakteriyostatik ve antibakteriyel etkilere sahip olduğu, hücresel geçirgenliği değiştirdiği ve bakteri hücrelerinde fonksiyon bozukluğuna ve sonuçta ölümlerine neden olduğu bilinmektedir [54,55]. Sergi ve arkadaşları çinko katkılı hidroksiapatitin (HA + Zn), osteoblast aktivitesini modüle etme kapasitesi ve çinko iyonlarının antibakteriyel katkılarını incelemek amacıyla Ti-6Al-4V üzerine Çözelti Öncü Plazma Püskürtme (SPPS) sistemiyle HA+Zn kaplamalar oluşturmuşlardır. Kaplamaların biyoaktivitesini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir protokol olan simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) yaptıkları incelemeler sonucunda kaplamaların insan osteoblast Saos-2 hücrelerine karşı sitotoksik olmadığını ve ayrıca Escherichia colive Staphylococcus aureus'a karşı antibakteriyel etkiler gösterdiğini bildirmişlerdir [56]. Ye ve arkadaşları saf titanyum üzerine yüksek antibakteriyel ve osseointegrasyon aktivitelerine sahip titanyum bazlı kemik içi implantlar üretmek amacıyla mikro ark oksitleme (MAO) yöntemiyle üç çeşit Zn dozuna sahip katkılı kaplamalar oluşturdular. Dış katman zayıf Zn-O bağları şeklinde Ti, O ve Zn elementlerinden oluşurken, alttaki katmanın kısmen nanokristalin TiO ile kristalize edildiği iki katmanlı bir yapıyı ortaya çıkarmışlardır. Yüzey amorf katmanlarının Zn katkılı dozları MAO voltajlarının yükselmesiyle artarken, kaplama üzerinde amorfizmdeki zayıf Zn-O bağlarının oluşumunun hem kontrol edilebilir Zn^{2+} salınımına katkıda bulunduğu hem de reaktif oksit türlerinin (ROS) oluşturucusu olarak

görev yaptığını belirtmişlerdir [57]. Zhang ve arkadaşları da Ti perkütanöz (böbrek taşı cerrahide kullanılan bir yöntem) implantların cilt entegrasyonunu ve antibakteriyel aktivitesini arttırmak için, farklı dozlarda Cu^{2+} ve Zn^{2+} ile birlikte katkılanan mikro gözenekli TiO_2 kaplamaları, mikro ark oksidasyonu (MAO) yoluyla doğrudan Ti üzerinde biriktirmişlerdir. Antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Faz bileşenlerinin, yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirlik gibi yüzey özellikleri farklı kaplamalar için hemen hemen aynı olduğunu, Zn miktarının artmasıyla TiO_2 katkılı Cu miktarının azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca ağırlıkça %0,77 Cu katkılı TiO_2 kaplamanın ağırlıkça %0,55 Cu ve ağırlıkça %2,53 Zn ile birlikte katkılanan kaplamalar ile karşılaştırıldığında antibakteriyel özelliklerin daha gelişmiş olduğunu bildirmişlerdir [58]. Ullah ve diğerleri Ti-6Al-4V alaşımı üzerine plazma püskürtme yöntemiyle Sr ve Zn destekli ikame edilmiş hidroksiapatit kaplamalar oluşturarak kaplamaların mekanik, biyolojik ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Katkı maddesinin eklenmesiyle kaplamaların fiziksel ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilenmediğini ancak sito-uyumluluk, antimikrobiyal ve temas açısı özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir [59]. Furko ve arkadaşları gümüş ve çinko ile modifiye edilmiş biyoaktif kalsiyum fosfat katmanlarının cerrahi sınıf titanyum alaşımlı malzeme (Ti6Al4V) üzerine elektrokaplama yöntemi ile biriktirmişlerdir. Biyoseramik kaplamaların korozyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle üç elektrotlu açık hücrede geleneksel Ringer çözeltisinde değerlendirmişlerdir. Sonuçlarda, saf biyoaktif kalsiyum fosfat (CaP) kaplı implant malzemelerinin korozyona karşı en yüksek dirence sahip olduğunu, gümüş ve çinko katkılı CaP katmanının ise en az bir kat daha düşük korozyon direnci gösterdiğini bildirmişlerdir. Bu değiştirilmiş CaP kaplamalar ayrıca gelişmiş biyouyumluluğa sahip antimikrobiyal kaplamalar olduğunu belirtmişlerdir [60].

3.1.6. Anodizasyon işlemi ile ilgili çalışmalar

Titanyum alaşımlarına uygulanan anodizasyon işlemi ile alaşım üzerinde gözenekli koruyucu bir oksit tabaksı oluşuturulan yüzey modifikasyonlarından biridir. Bu işlem ile değişen kalınlıklarda yoğun veya gözenekli TiO_2 ince filmleri üretebilir [60,61]. Radtkhe ve arkadaşları Ti6Al4V alaşımı üzerinde 3-20 V aralığındaki gerilme değerleri ile oluşturdukları titanyum nanotüplerin biyoaktivitesini, biyoentegrasyonunu ve Staphylococcus aureus'a karşı antibakteriyel incelemelerini gerçekleştirmişlerdir. İncelenen kaplamalar arasında 5V potansiyel kullanılarak elde edilen TiO_2 nanotüplerinin

antimikrobiyal madde ile zenginleştirilmeden antibiyofilm özelliklerine sahip olduğunu ve saf Ti6Al4V alaşımından daha iyi performans göstererek optimum biyouyumluluk elde edildiğini bildirmişlerdir [62]. Narayanan ve Seshadri çalışmalarında fosforik asit elektrotundan farklı sürelerde elde edilen kaplamaların yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon dayanımını incelemişlerdir. Oluşan gözenekli oksit kaplamaların yapay vüzut sıvısı içerindeki kalma süreleri arttıkça daha kolay hidratlaşma oluştuğunu ve böylece korozyona karşı kendi kendini korumaya aldığını bildirmişlerdir [63]. Blackwood ve Seah titanyum altlık üzerinde oluşturdukları kalsiyum fosfat kaplamanın altlığa daha iyi tutunması için anodizasyon işleminden faydalanmak istemişler ve anodizasyon ile oluşturulan gözenekli oksit tabakasının kaplama tutunmasını arttırdığını bildirmişlerdir [64].

3.2. Literatür Tarama Özeti ve Çalışmanın Kapsamı

Ti6Al4V alaşımı çok çeşitli uygulamalarda kullanılmakla beraber özellikle biyomedikal alanında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu alaşım üstün dayanım özellikleri sebebiyle vücut içi implant üretiminde kullanımının yanı sıra uzun vadede vücut içerisinde Al ve V gibi insan sağlığı açısından olumsuz etkiler oluşturabilecek iyon salınımında bulunduğu araştırmalar sonucunda ortaya konmuştur. Titanyum alaşımları gibi yine vücut içerisinde kullanılan pek çok alaşımın olumsuz etkilerini gidermek ve implant alt malzemelerinin özelliklerini geliştirmek için, lazer dokulandırma [65] gibi fiziksel modifikasyonlar ve darbeli lazer kaplama [66], PVD [67] ve darbeli elektrokimyasal kaplama [68] gibi farklı kaplama yöntemleri ile çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanır.

Bu modifikasyonlardan kaplama işlemi birçok yöntemle uygulanabildiği için istenen biyouyumluluk, yorulma direnci, korozyon direnci, kemik ve yumuşak doku yapışmasının önlenmesi ve yüzey sertliği gibi özelliklerin geliştirilmesi için tercih edilen bir yöntemdir. Çok sayıda çalışmada Ag ve Cu gibi antimikrobiyal özelliklere sahip diğer antibakteriyel elementler kullanılmış olmasına rağmen, bunların potansiyel sitotoksisitesi hala bir endişe kaynağıdır.

Çinko, insan vücudunda DNA sentezi, enzim aktivitesi ve hücre bölünmesi gibi önemli işlevlere hizmet eden hayati bir eser elementtir. Çeşitli çalışmalarda Zn'nin, sitouyumluluğu arttırdığı [69] ve antibakteriyel aktivite sergilediği bildirilmiştir [70]. Son zamanlarda, Zn iyonlarının bakteriyel büyümeyi etkili bir şekilde engelleyebildiğini ve bakteriyel yapışmayı

ve büyümeyi azaltabildiğini gösteren raporlar bulunmaktadır. Metal yüzeyleri Zn/Zn alaşımı kaplamayla korumanın birincil avantajı, katodik korozyon koruma katmanı sağlamasıdır. Bu katman, aşındırıcı ortamın alt tabaka malzemesini uzun süre tehlikeye atmasını etkili bir şekilde önler ve engeller [71]. Ti6Al4V yüzeyi, magnetron püskürtme ve mikro ark oksidasyonundan oluşan hibrit bir teknik kullanılarak Wang ve diğerleri tarafından Zn katkılı ZrO_2/TiO_2 gözenekli kaplamalarla (Zn-ZrO_2/TiO_2) kaplandı. S. aureus'a karşı olağanüstü antibakteriyel özelliklere ve kabul edilebilir düzeyde sitotoksisiteye sahip olduğu keşfedildi [54,72]. Elektrodepozisyon yöntemini kullanan He ve ark. yaptıkları çalışmada Ti6Al4V alaşımı üzerine Zn/ZnO/TiO_2 kaplama ile süperhidrofobik bir yüzey ürettiler. Mirak ve ark. biyouyumlu çinko-hidroksiapatit-titanya ve çinko-hidroksiapatit nanokompozit kaplamaları, elektrodepozisyon kullanılarak NiTi şekil hafızalı alaşım üzerine biriktirildi. İncelemelere göre Zn-HA/TiO_2 kompozit kaplamalar en yüksek korozyon direncini sergilemiştir [73].

Ti6Al4V üzerine yapılan elektrodepozisyon işlemlerinde genel olarak kalsiyum fosfat ya da hidroksiapatit gibi uzun vadede vücut içerisinde kemikle bütünleşmesi beklenen implantlara uygulandığı görülmektedir. Fakat vücut içerisine ugulanan her implantın yaşam boyu kalması beklenmediği gibi bazı implantların belirli bir iyileşme süresinden vücuttan çıkarılması gerekmektedir. Böyle durumlarda uygulanacak olan kaplamanın kemik bütünleşmesi sağlamamasının yanı sıra vücut içerisinde kaldığı sürece korozyona karşı dayanıklı olması da beklenir. Literatürde yapılan kaplama çalışmaları incelendiğinde Zn ve TiO_2 içeren kaplamaların antibakteriyel özellikte, korozyona karşı dirençli ve doku yapışmasında önleyici olduğu görülmüştür.

Ayrıca incelenen tüm çalışmalarda kullanılan titanyum alaşımlarının geleneksel yöntemlerle üretilen parçalar olduğu, eklemeli imalat yöntemlerinden biri olan SLM ile üretilen parçalarda elektrodepozisyon yöntemiyle Zn destekli TiO_2 kaplamaları ve anodizasyon işlemi sonrası elektrodepozisyon yöntemiyle Zn destekli TiO_2 kaplamaları ile ilgili çalışma bulunamamıştır. Bu tez kapsamında literatürdeki bu boşluğun doldurularak, implant üretiminde kullanılabilecek etkin bir kaplama oluşturulması amaçlanmıştır.

Ek olarak laboratuar deneyleri, en uygun elektrobiriktirme parametrelerini keşfetmenin en doğrudan yolu olmasına rağmen, hesaplamalı akışkanlar dinamiği ve sonlu eleman modelleme/analizinin ortaya çıkmasıyla birlikte, elektrokinetik biriktirme prosesinin simüle edilmesi, elektrokaplama proseslerinin anlaşılması, optimize edilmesi ve kontrol edilmesi

için etkili bir yöntem haline gelmiştir [74,75]. Literatürde elektrodepozisyonunun mevcut verimliliğini ve kalınlık dağılımını belirlemek için Butler-Volmer denklemlerinden yararlanılarak sonlu elemanlar yöntemi ile COMSOL Multiphysics yazılımı veya Ansys CFX 2D simülasyon yazılımından faydalanıldığı görülmektedir [74-77]. Bu sebeple bu çalışma kapsamında oluşturulan kaplamadaki birikimin modellenebilmesi için gerekli Zn birikimi, ZnCl içeren banyo ile Zn kaplamanın zamana bağlı değişimi "Butler-Volmer" denklemleri dikkate alınarak ANSYS CFX ile matematiksel olarak modellenmiştir.

4. DENEYSEL METODOLOJİ

4.1. Numune Hazırlık, Anodizasyon ve Elektrodepozisyon İşlemi

Altlık olarak SLM ile üretilen Ti6Al4V Grade 5 ELI numuneleri kullanılmıştır. Ti6Al4V Grade 5 ELI'nin kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. SLM ile üretim işlemi Ermaksan ENA Vision 250 SLE cihazı ile Çizelge 4.2 ‘de verilen parametreler ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1. Ti6Al4V Grade 5 ELI kimyasal bileşimi

Ti	Al	V	O	N	C	H	Fe
Oran	5.5–6.75	3.5–4.5	<0.13	<0.05	<0.08	<0.012	<0.25

Çizelge 4.2. SLM ile üretim parametreleri

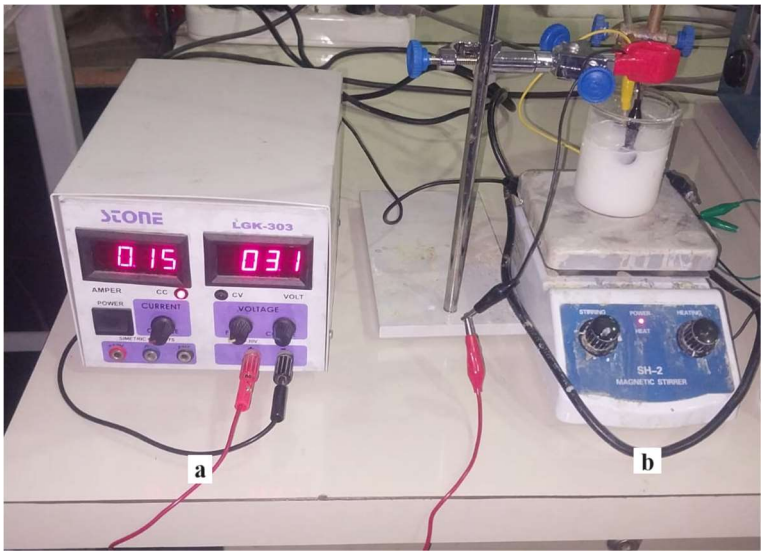
Lazer çapı	0,085 mm
Lazer hızı	1000 mm/s
Lazer gücü	280 W
Tarama aralığı	0,120 mm

SLM ile üretilen levhalardan hassas kesim cihazı ile yüzey incelemeleri için 15x10x3,5 mm boyutlarında ve korozyon incelemeleri için 20x20x3,5 mm boyutlarında numuneler kesilmiştir. Kesilen numuneler 220 ve 400 zımpara ile zımparalandıktan sonra etanol ile yıkanarak yüzey temizlenmiştir. Ardında Kroll çözeltisi ile 15 saniyelik dağlama yapılarak yüzeyde kimyasal aşındırma uygulanmıştır. Numuneler kaplama işlemi öncesinde ön işlem olarak anodizasyon uygulanan ve uygulanmayan olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Anodizasyon işlemi %0,5 HF çözeltisi içerisinde 20 V gerilim uygulanarak 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon uygulama sonrasında, HF’nin uzaklaştırılması için 450 °C de 1 saat kül fırını ile fırınlama işlemi uygulanmıştır. EPD işlemi için Çizelge 4.3’te verilen elektrokimyasal çözelti ve işlem parametreleri kullanılmıştır. EPD işlemi, 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere üç farklı zamanda, iki farklı TiO_2 (anataz,~325 mesh, ≥%99) 5 g/l ve 10

g/l ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TiO_2 birikim değişimini karşılaştırmak amacıyla anodizasyon uygulanmayan numunelerde grafit ve saf (%99,9) Zn karşıt elektrot ile kaplama işlemleri uygulanmıştır. Resim 4.1'de görüldüğü gibi hız ve ısı kontrollü manyetik karıştırıcı içerisinde hazırlanan solüsyon 200 rpm hız ile karıştırılmış ve akım ve voltaj ayarlı redresöre timsah uçlu bağlantı kablolarıyla bağlanarak devre oluşturulmuştur.

Çizelge 4.3. Elektrodepozisyon işleminde kullanılan elektrokimyasal çözelti

Elektrolit kompozisyonu	Konsantrayon (g/l)	Parametreler
$ZnCl_2$ -	75	Akım yoğunluğu: 0,15 A/ cm^2
KCl	230	Sıcaklık: 25±2 °C
H_3BO_3	20	pH: 5,9±0,2
TiO_2 parçacık	5 ve 10	Karıştırma hızı:200 rpm



Resim 4.1. EPD işleminde kullanılan a)redresör ve b)manyetik karıştırıcı görüntüsü

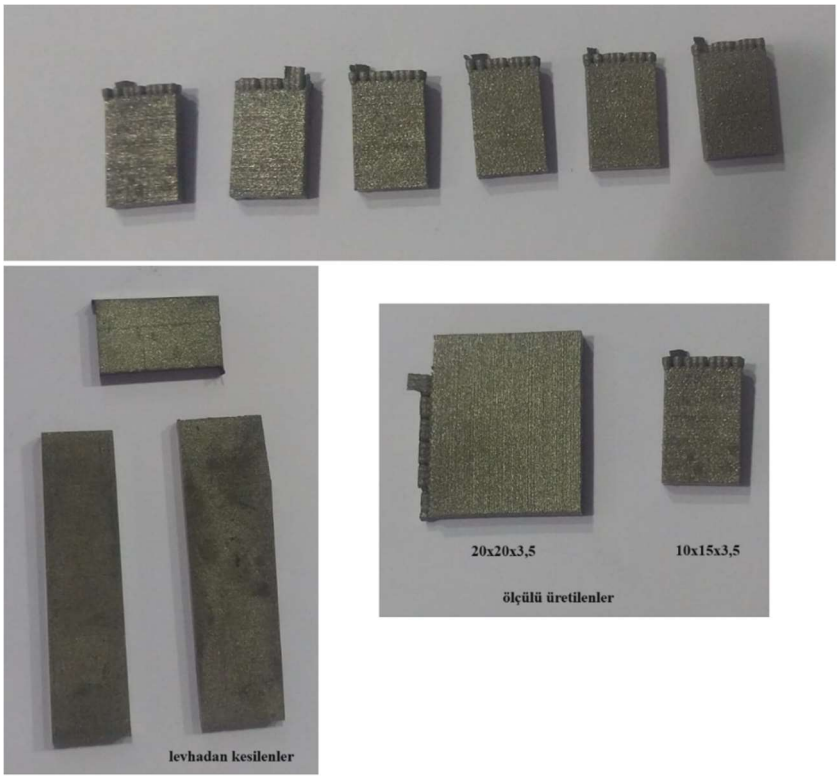
Çizelge 4.4'te verilen numune gruplarına göre anodizasyon uygulanmayan numuneler için baştaki harf kullanılan anot türünü, ilk sayı grubu işlem süresini ve parantez içerisindeki rakam ilave TiO_2 miktarını belirtmektedir. Örneğin G30(5) numunesi grafit anot kullanılarak 30 dakika kaplama uygulanan 5 g/l TiO_2 parçacık ilaveli kaplamayı temsil etmektedir.

Çizelge 4.4. İşlem grupları ve numune numaraları

İşlem Grubu	Numune Adı	TiO_2 ilave miktarı (g/L)	İşlem Süresi (dakika)	Anot türü
Anodizasyon Uygulanmamış	GZ30	-	30	Grafit
	GZ60	-	60	
	GZ90	-	90	
	G30(5)	5	30	
	G60(5)	5	60	
	G90(5)	5	90	
	G30(10)	10	30	
	G60(10)	10	60	
	G90(10)	10	90	
	Z30(5)	5	30	Çinko
	Z60(5)	5	60	
	Z90(5)	5	90	
	Z30(10)	10	30	
	Z60(10)	10	60	
	Z90(10)	10	90	
Anodizasyon Uygulanmış	AGZ30	-	30	Grafit
	AGZ60	-	60	
	AGZ90	-	90	
	A30(5)	5	30	
	A60(5)	5	60	
	A90(5)	5	90	
	A30(10)	10	30	
	A60(10)	10	60	
	A90(10)	10	90	

‘GZ’ grubu numune adlandırması grafit anot kullanılarak yapılan parçacık ilavesiz çinko kaplamayı ifade etmektedir. Yine sayılar işlem süresini belirtmektedir.

‘A’ harfi anodizasyon uygulanan grubu temsil etmektedir. ‘AGZ’ olarak adlandırılan grup anodizasyon işlemi sonrası grafit anot kullanılarak yapılan parçacık ilavesiz çinko kaplamayı temsil etmektedir.



Resim 4.2. İnceleme için kullanılan numune örnek resimleri

Resim 4.2' de incelemeler için kullanılan numunelerin SLM ile üretilmiş ilk hali yer almaktadır. İlk önce SLM ile üretilen levhalardan kesilen kullanılan parçalar incelemelerde kullanılırken daha sonra tekrarlama işlemleri ve artırılan parametreler için kullanılacak ölçülerde ikinci bir grup numune daha üretilmiştir. Tekrarlama işlemleri hariç 45 adet numune yüzey incelemeleri, korozyon testi ve biyouyumluluk testi için kullanılmıştır.

4.2. İmplant Malzemesinin Yüzey Karakterizasyonu

4.2.1. Kaplama kalınlığı ölçümü ve yüzey incelemeleri

EPD uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı, Leica Microsystems optik mikroskobu kullanılarak ölçülmüştür. EPD uygulanan numunelerin in vitro korozyon prosesi öncesi ve sonrası yüzey incelemeleri SEM ve EDS analizleri HITACHI SU5000 alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), XRD incelemeleri $2\theta^{\circ}=10^{\circ}–90^{\circ}$ aralığında CuKa radyasyonuna (λ=0,15406nm) sahip bir D8 Bruker difraktometresi ve Profex 5.2.8 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. Mikro sertlik ölçümleri

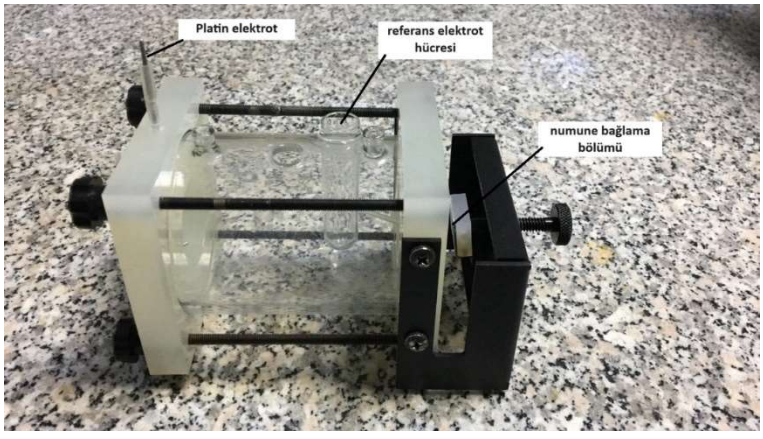
Vickers mikrosertlik ölçümleri Highwood HWMMT-X3 sertlik cihazı kullanılarak 10 saniye boyunca 100 gf yük uygulanarak 20µm aralıklarla ölçülmüştür.

4.2.3. Aşınma Testi

Aşınma testi incelemesi, 900 saniye boyunca 80 mm/s hızında 15 kg'lık bir yük uygulanarak pin on plate test sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşıt aşındırıcı olarak 100Cr6 malzemeden yapılmış, 5 mm çapında rulman bilyası kullanılmıştır. Aşınma miktarları hassas terazi kullanılarak ağırlık farkı yöntemi ile belirlenmiştir.

4.2.4. İn vitro korozyon testi

İn vitro korozyon davranışı, ticari yapay vücut sıvısı Hank Dengeli Tuz Çözeltisi (Biowest X0510 HBSS 10X Kalsiyumsuz, Magnezyumsuz, Sodyum Bikarbonatlı, Fenol Kırmızısız) içerisinde Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Korozyon laboratuvarında oda sıcaklığında belirlenmiştir. Resim 4.3 ‘te verilen çalışma hücresinde standart üç elektrot yöntemi kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak platinyum (Pt), referans elektrot olarak ortak kalomel elektrot ve çalışma elektrotu olarak Zn destekli TiO_2 kaplamalı Ti6Al4V alaşımı numuneler kullanılmıştır.



Resim 4.3. İn vitro korozyon test hücresi

Numuneler çözeltiye daldırılıp 30 dakika boyunca açık devre potansiyeli (ing., Open Circuit Potential, OCP) uygulanmıştır. Veriler -0,25 V ve OCP arasındaki potansiyelin 0,25 V'ye kadar kapsanmasıyla ve 0,17 mV/s tarama hızı ile elde edilmiştir. Grafikler, anodik ve katodik aşırı potansiyelleri ±50 mV olduğu noktalardan korozyon akımı yoğunluğunu (i_{corr}) ve korozyon potansiyelleri ölçülmüştür.

4.3. Biyouyumluluk Testi

Yapılan kaplama içeriğinin biyouyumluluk değerlendirilmesi için, 20x20x3,5 mm ebatlarında 3 adet A60(5) numunesinin TS EN ISO 10995-5 standartlarında MTT Sitotoksisite deneyi MDR Biyouyumluluk Test ve Analiz Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Hücre poliferasyonunun ölçülmesi için MTT (3-(4,5-Dimetiltiazol-2-yl)-2,5-Difeniltetrazolyum Bromid) sarı renkli suda çözünür tetrazolyum tuzu kullanılarak canlı hücreler metabolik olarak suda çözünen formazana indirgenmiştir. L929 hücreleri, 96 kuyucuklu kültür kaplarına $1x10^4$ hücre olacak şekilde ekilmiştir. Hücreler 24 saatlik inkübasyon ardından TS EN ISO 10993-12'ye uygun olarak serum içermeyen DMEM besi ortamında özütlenmiştir. Ardından 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32, 1:64 olacak şekilde seyreltilip 24 saat boyunca 37°C'de %5 CO_2'de inkübe edilmiştir. 24 saat inkübasyon sonunda her kuyucuğa 50 µl MTT solüsyonu eklenmiştir. 2 saat inkübasyon sonrası 100 µl izopropano eklenip 30 dakika sonra 570 nm absorbansta okutulmuştur. Çizelge 4.5'te Sitotoksisite deneyinde kullanılan bileşenler yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Sitotoksiste Deneyinde kullanılan bileşenler

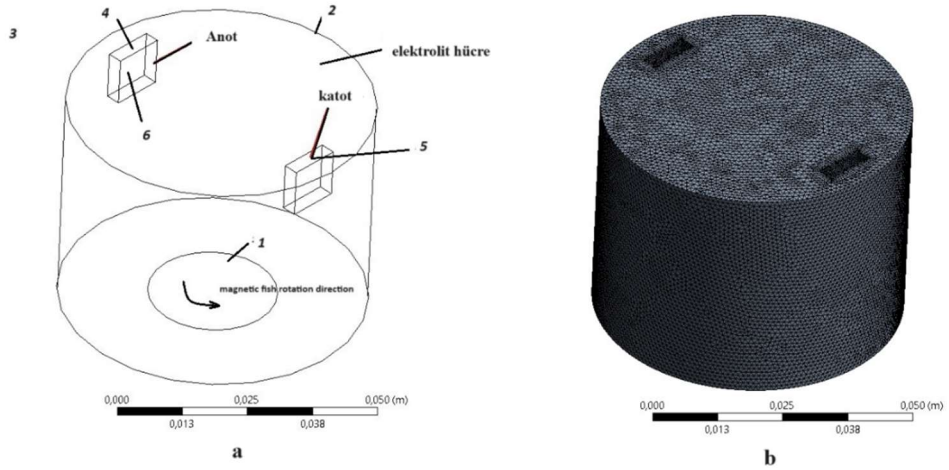
Hücre Hattı	L929 Fare Fibroblast Hücresi
Kültür Besiyeri	Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) + Fetal Sığır Serumu (FBS)+ Penisilin/Streptomisin Solüsyonu+ L-Glutamin Solüsyonu
Negatif Kontrol	Polipropilen
Pozitif Kontrol	%20 DMSO
Kör Kontrol	Hücre kültür ortamı

5. SAYISAL MODELLEME

Zn destekli kaplamaların sayısal olarak modellenebilmesinde çinko birikiminin modellenmesi önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında kaplama üretiminde kullanılan ZnCl içeren banyo kaynaklı Zn birikimi sayısal olarak modellenerek parçacık takviyeli kaplama birikiminin modellenmesine ilk basamak tamamlanmıştır. Zn kaplamanın zamana bağlı değişimi, "Butler-Volmer" denklemleri dikkate alınarak Ansys CFX ile matematiksel olarak modellenmiştir. Daha sonra birikim ve kalınlık dağılımları deneysel uygulamalarda elde edilen SEM, EDS ve XRD verileriyle karşılaştırılmıştır.

5.1. Model Tanımlaması ve Denklemleri

Zn elektrokinetik biriktirme modeli için katot, anot ve elektroliti içeren 3 boyutlu kap modellenmiştir. Deneysel süreçte karıştırma işlemini oluşturan manyetik balık etkisi, kabın alt kısmında dönme etkisi oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Resim 5.1'de elektrokinetik biriktirme modelini göstermektedir.



Resim 5.1. Elektrokinetik birikim modeli, a) düzenek şematik gösterimi, b) solüsyon meshi

Zn birikim modeli için akışkan hareketi sıkıştırılamaz bir laminer Navier-Stokes denklemi olarak tanımlanır. Eşitlik 5.1'de süreklilik denklemi verilmiş olup momentum denklemi ve enerji denklemleri karışımın özellikleri dikkate alınarak basitleştirilmiş formlara indirgenmiş ve Eş. 5.2 ve Eş. 5.3 'te verilmiştir. Sırasıyla; $\vec{v}$ akışkanın hız vektörü, P basınç, h entalpi, ρ_m karışım yoğunluğu, μ_m dinamik viskozite ve k_m ısıl iletkenliği temsil etmektedir. Viskoz dağılım ihmal edilmiştir.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \tag{5.1}$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\,\vec{v}) = -\frac{\vec{\nabla} P}{\rho_m} + \frac{1}{\rho_m}\vec{\nabla} \cdot \left(\mu_m \left(\vec{\nabla}\vec{v} + \left(\vec{\nabla}\vec{v}\right)^T\right)\right) - \vec{g}\beta_m(T - 300) \tag{5.2}$$

$$\partial h/\partial t + \nabla^{\rightarrow} \cdot (v^{\rightarrow}\, h) = 1/\rho_m\ \nabla^{\rightarrow} \cdot (k_m \nabla^{\rightarrow} T) + 1/\rho_m\ \sigma_m\, (\nabla^{\rightarrow}\varphi \cdot \nabla^{\rightarrow}\varphi) \tag{5.3}$$

Statik elektrik potansiyeli Eşitlik 5. 4' te verilmiştir. Statik elektrik potansiyelinin yayılma hızı ışık hızıdır ve statik elektrik potansiyelinin zaman değişimi anlıktır. φ statik elektrik potansiyelini, σ_m karışımın elektrik iletkenliğini temsil etmektedir. Çinko iyonu yoğunluğu c_i , Eş. 5.5 kullanılarak hesaplanır. Çinko iyonu yoğunluğu, D_i çinko iyonu yayılımı ve z_i son terim olan iyonlar ve elektrik alanı arasındaki etkileşimin neden olduğu iyonik göçtür.

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\sigma_m \vec{\nabla}\varphi\right) = 0 \tag{5.4}$$

$$\frac{\partial\, c_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} c_i) = \vec{\nabla} \cdot \left(D_i \vec{\nabla} c_i\right) + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{F z_i D_i c_i}{RT}\vec{\nabla}\varphi\right) \tag{5.5}$$

Çinko birikim kalınlığı Eş. 5.6 kullanılarak modellenmiştir. Biriktirilen metal aynı zamanda yüzeylerin elektrik iletkenliğini de artırır. δ_{Cell} hücrenin normal kalınlığı, δ_{Zn} çinkonun birikim kalınlığıdır.

$$\frac{\partial \delta_{Zn}}{\partial t} = \frac{i M_{Zn}}{\rho_{Zn} z_i F} \tag{5.6}$$

$$\frac{\delta_{Cell}}{\sigma_{Cell}} = \frac{\delta_{Zn}}{\sigma_{Zn}} + \frac{\delta_{Cell} - \delta_{Zn}}{\sigma_m} \tag{5.7}$$

Eşitlik 5.8'de verilen Butler-Volmer denklemleri kullanılarak modellenen elektrot yüzeyleri üzerindeki elektrokimyasal etkiler, her elektrot için ileri ve geri reaksiyonlara sahip iki katsayı kümesine sahiptir. Bu denklem yüzey potansiyel düşüşü η için çözülür.

$$j = j_0 \left[\left(\frac{c_i}{c_{i*}}\right)_f^{\gamma_{if}} e^{\frac{2.303\eta}{V_{if}}} - \left(\frac{c_j}{c_{j*}}\right)_b^{\gamma_{ib}} e^{-\frac{2.303\eta}{V_{ib}}}\right] \tag{5.8}$$

Eşitlik 5.9 ve Eşitlik 5.10'da elektrolit çözeltilerinde kullanılan potasyum klorür ve çinko klorürün elektriksel iletkenliği formülü, Fisher ve arkadaşları ve Thomas ve arkdaşlarının

deneysel verilerinin regresyonu ile oluşturulmuştur [78, 79]. Elektrolitin elektriksel iletkenliği ise Eş. 5.11. kullanılarak hesaplanmıştır. Borik asidin sulu çözeltilerinin elektriksel iletkenliği kullanılan diğer kimyasallara göre çok düşük olduğundan elektriksel iletkenliği sıfır kabul edilir. Ancak seyreltme etkisi modellenmiştir.

$$\sigma_{ZnCl_2} = \left[-3.03\, m_{ZnCl_2} + 11.1\sqrt{m_{ZnCl_2}} - 0.0346 m_{ZnCl_2}^2\right] e^{\left(-3.41373 + \frac{4130.405}{T} - \frac{928022.1}{T^2}\right)} \quad (5.9)$$

$$\sigma_{KCl} = \left[5.7841\, m_{KCl} + 0.701\sqrt{m_{KCl}}\right] e^{\left(5.571286 - \frac{1521.8}{T}\right)} \quad (5.10)$$

$$\sigma_m = \frac{\sum m_i \sigma_i}{\sum m_i} \quad (5.11)$$

5.1. Sınır ve Başlangıç Koşulları, Analizde Kullanılan Malzemenin Özellikleri

Başlangıç koşulları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Kullanılan eşitlik poisson tipi bir denklem olduğundan çözücü başlangıç koşulu elektriksel potansiyel dağılımını gerektirmez. Analiz homojen çinko iyonu yoğunluğu ile durgun olarak başlar.

Çizelge 5.1. Sayısal Model için Başlangıç Koşulları

Hız	Sıcaklık	Elektrik Potensiyeli	Çinko İyon Yoğunluğu
$\vec{v} = 0\ m/s$	$T = 300\ K$	$\varphi = 0\ V$	$c_i = 0.063\ kg\ Zn^{+2}/kg$

Analizde kullanılan sınır koşulları Çizelge 5.2'de verilmiş olup tanımlanan bölgeler Resim 5.1'de gösterilmiştir. Modellemede hava-elektrolit sürtünmesi ihmal edilmiştir.

Çizelge 5.2. Analiz modellemesinde kullanılan sınır koşulları

Bölge No	Sınır	Sınır Koşulları	Termal Sınır Koşulu	Elektriksel Sınır Koşulu
1	Manyetik Balık	Dönen Duvar 200 rpm Kayma yok	Konveksiyon h=10 W/m^{2}K T=300 K	Akış yok j=0 A/m^2
2	Beher Duvarları	Kayma yok	Konveksiyon h=10 W/m^{2}K T=300 K	Akış yok j=0 A/m^2
3	Hava-Elektrolit yüzeyi	Serbest kayma	Konveksiyon h=10 W/m^{2}K T=300 K	Akış yok j=0 A/m^2
4	Anot kökü	Zemin	Adyabatik	V=0 V

Çizelge 5.2.(devam) Analiz modellemesinde kullanılan sınır koşulları

Bölge No	Sınır	Sınır Koşulları	Termal Sınır Koşulu	Elektriksel Sınır Koşulu
5	Katot kökü	Akım akışı	Adyabatik	I=0.15 A
6	Anot Arayüzü	Butler-Volmer Arayüz	-	Voltaj Düşümü Buttler-Volmer Reaksiyon 2
7	Katot Arayüzeyi	Butler-Volmer Arayüz Çinko Birikim Yüzeyi	-	Voltaj Düşümü Buttler-Volmer Reaksiyon 1

Çizelge 5.3. Analizlerde Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

Parametre	Sembol	Değer
Elektrolit yoğunluğu	ρ_m	997 [kg/m^3]
Elektrolit viskozitesi	μ_m	8,9 x 10^{-4} [kg/ms]
Elektrolit termal iletkenliği	k_m	0,6069 [W/(mK)]
Elektrolit termal genleşme	β_m	2,57 x 10^{-4}[1/K]
Yerçekimi ivmesi	$\vec{g}$	(0 0-9.81)^T [m/s^2]
Çinko elektriksel iletkenliği	σ_{Zn}	1,7 x 10^7 [S/m]
Borik asitin elektirksel iletkenliği	$\sigma_{H_3BO_3}$	0 [S/m]
Çinko moleküler ağırlığı	M_{Zn}	65,38 [kg/mol]
Çinko yoğunluğu	ρ_{Zn}	7140 [kg/m^3]
Çinko iyonunun iyonik yayılımı	D_i	7,15 x10^{-8} [m^2/s]
Çinko iyonik yükü Zn^{+2}	z_i	2 [-]
Faraday sabiti	F	96485,33 [s A/mol]
Evrensel gaz sabiti	R	8314 [J/(kgK)]

Butler Volmer denkleminin parametreleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Parametreler çinko için Ohba ve arkadaşlarının [80] , klor için ise Exner ve arkadaşlarının verileri [81] kullanılmıştır.

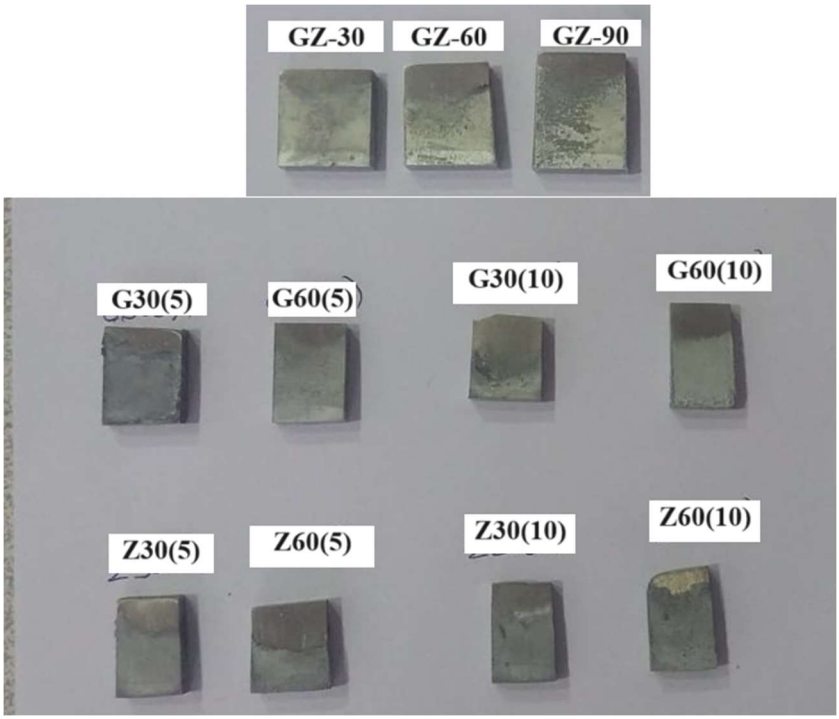
Çizelge 5.4. Analizlerde Kullanılan Malzemelerin Özellikleri

Reaksiyon	Voltaj φ_i	Akım j_0	c_i	c_j	c_{i*}	γ_{if}	c_{j*}	γ_{jb}
1	28 mV	5.0 A	Zn^{+2}	Zn_s	0,6 mol/l	0	1 mol/l	0
2	40 mV	0.16 A	$2Cl^-$	Cl_2	5,0 mol/l	1,25	1 mol/l	0
Reaksiyon 1			:$Zn^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Zn_s$					
Reaksiyon 2			:$2Cl^- \leftrightarrow Cl_2 + 2e^-$					

6. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

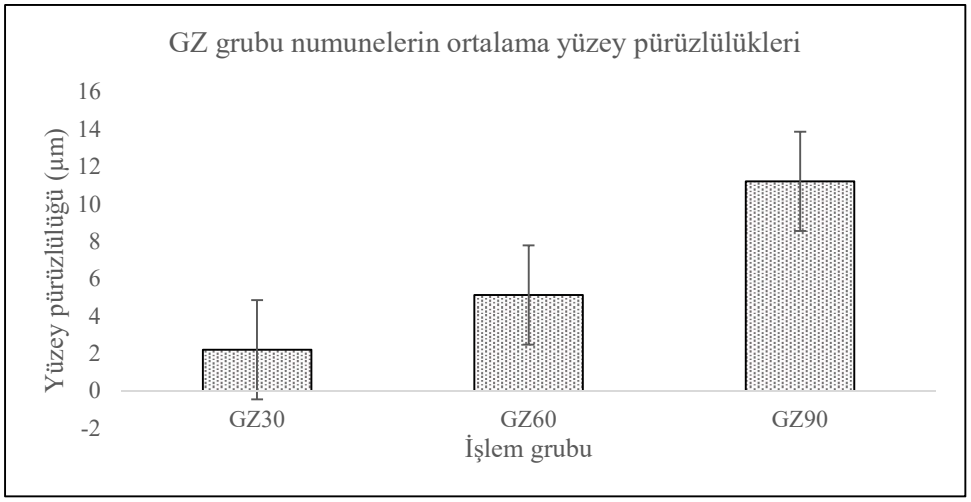
6.1. Yüzey İncelemeleri

SLM kullanılarak üretilen parçalarda elektrodepozisyon yöntemiyle oluşturulan kaplamalar Çizelge 4.4' te verilen gruplar halinde üretilmiştir. Resim 6.1'de anodizasyon işlemi uygulanmadan kaplanan numunelerin fotoğrafları yer almaktadır.

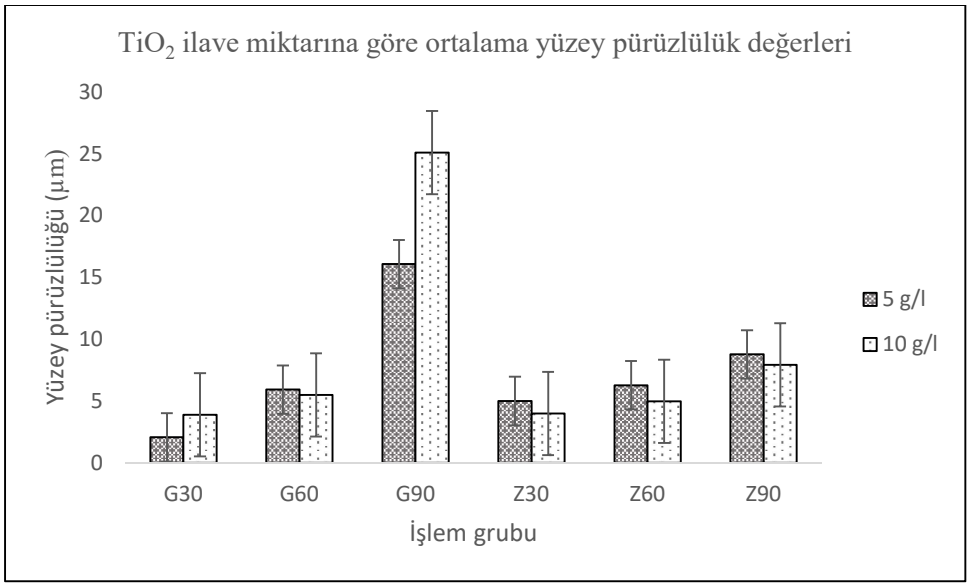


Resim 6.1. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan numune fotoğrafları

Tüm numuneler kaplanmadan önce zımparalama ve kimyasal dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama öncesi yüzey pürüzlülük değerleri ölçümüne göre numunelerin ortalama yüzey pürüzlülükleri 0,398 μm olarak belirlenmiştir. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de anodizasyon uygulanmadan kaplanan numunelerin kaplama sonrası yüzey pürüzlülük grafikleri yer almaktadır. Buna göre tüm numunelerde işlem süresinin artmasıyla yüzey pürüzlülüğünü arttığı görülmüştür.

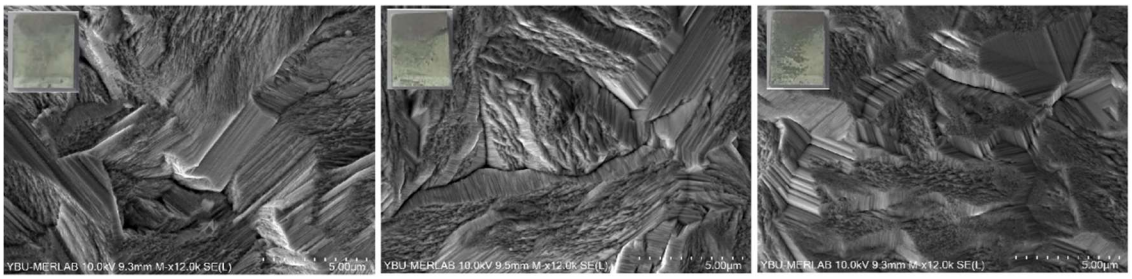


Şekil 6.1. TiO_2 parçacık eklenmeden Zn kaplanan GZ grubu numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri

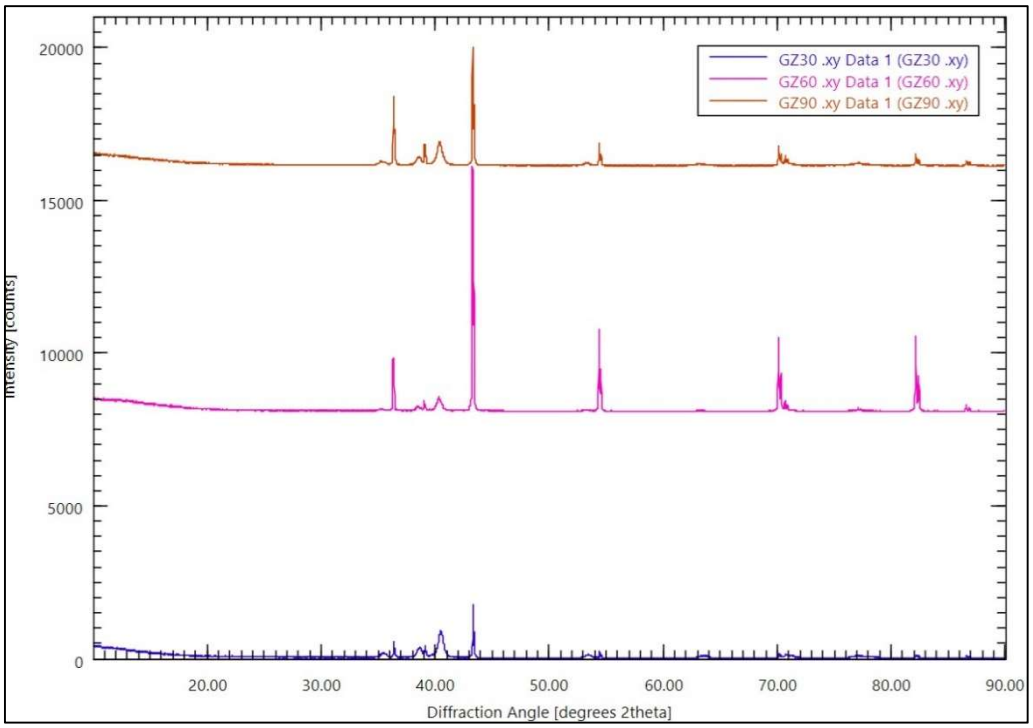


Şekil 6.2. G ve Z grubu numunelerin TiO_2 ilave miktarına göre değişen ortalama yüzey pürüzlülükleri

Anodizsyon işlemi uygulanmadan kaplanan numunelerden parçacık ilavesiz çinko kaplanan numunelere ait SEM görüntüleri ve XRD kırınım desenleri Resim 6.2 ve 6.3'te yer almaktadır. XRD kırınım açıları incelendiğinde her üç grupta da 2θ = 36.36°, 39°, 43.3°, 54.42° ,70.77°, 77.22°, 82.26°, 83.93° ve 86.73° açılarında Zn kırınımları tespit edilmiştir. Elde edilen kırınımların sırasıyla yansıma düzlemlerinin (0 0 2), (1 -1 0), (1 -1 1), (1 -1 2), (1 -1 3), (2 -1 0), (0 0 4), (2 -1 2), (2 -2 0) ve (2 -2 1) olduğu Profex 5.2.8 yazılımı aracılığıyla belirlenmiştir. Yansıma yoğunlukları incelendiğinde ise en yoğun Zn birikiminin 60 dakika işlemli GZ60 numunesinde olduğu gözlenmiştir.

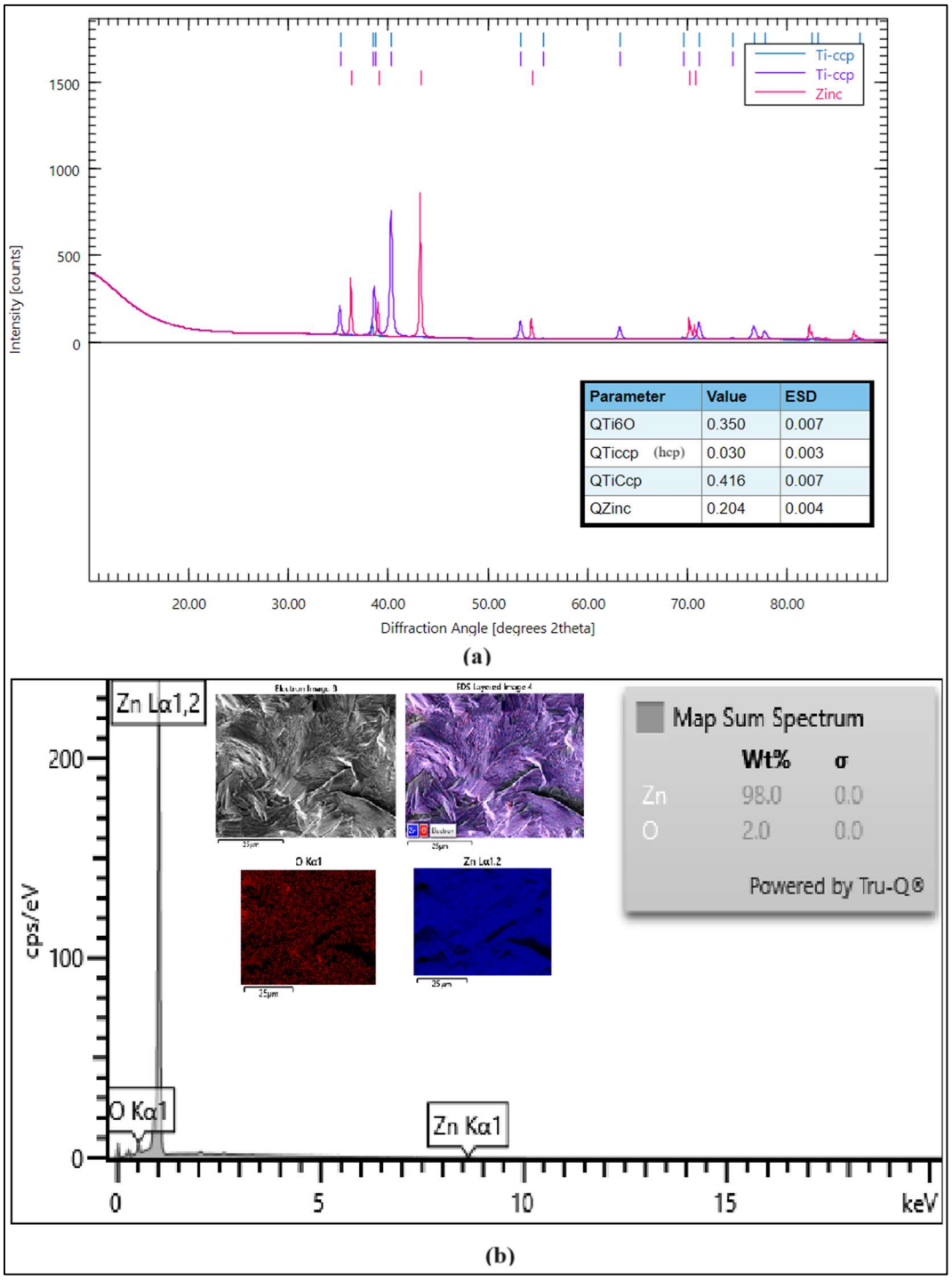


Resim 6.2. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı GZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama SEM görüntüleri (a) 30 dakika, (b) 60 dakika ve (c) 90 dakika işlemli

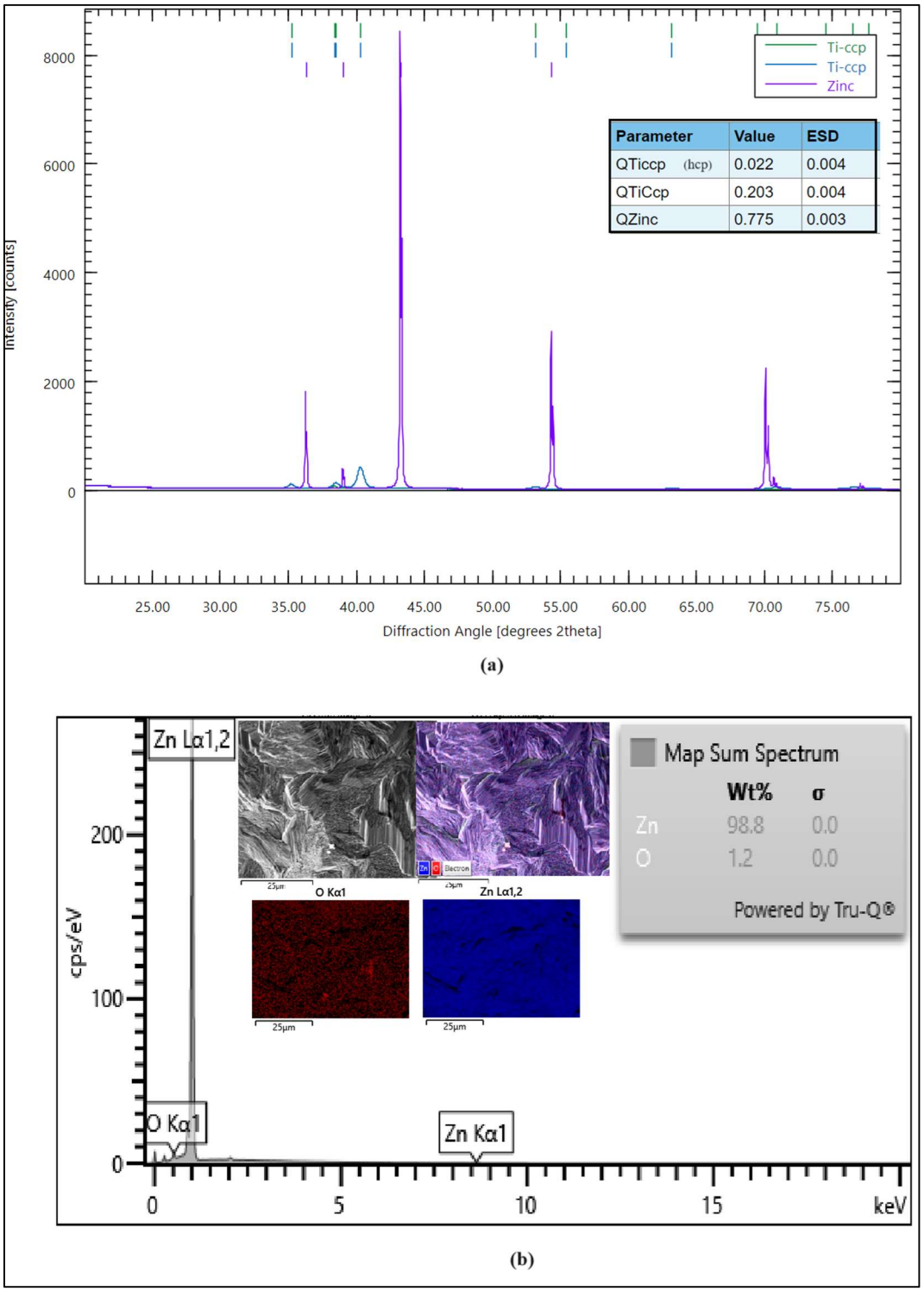


Resim 6.3. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı GZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama XRD kırınım desenleri

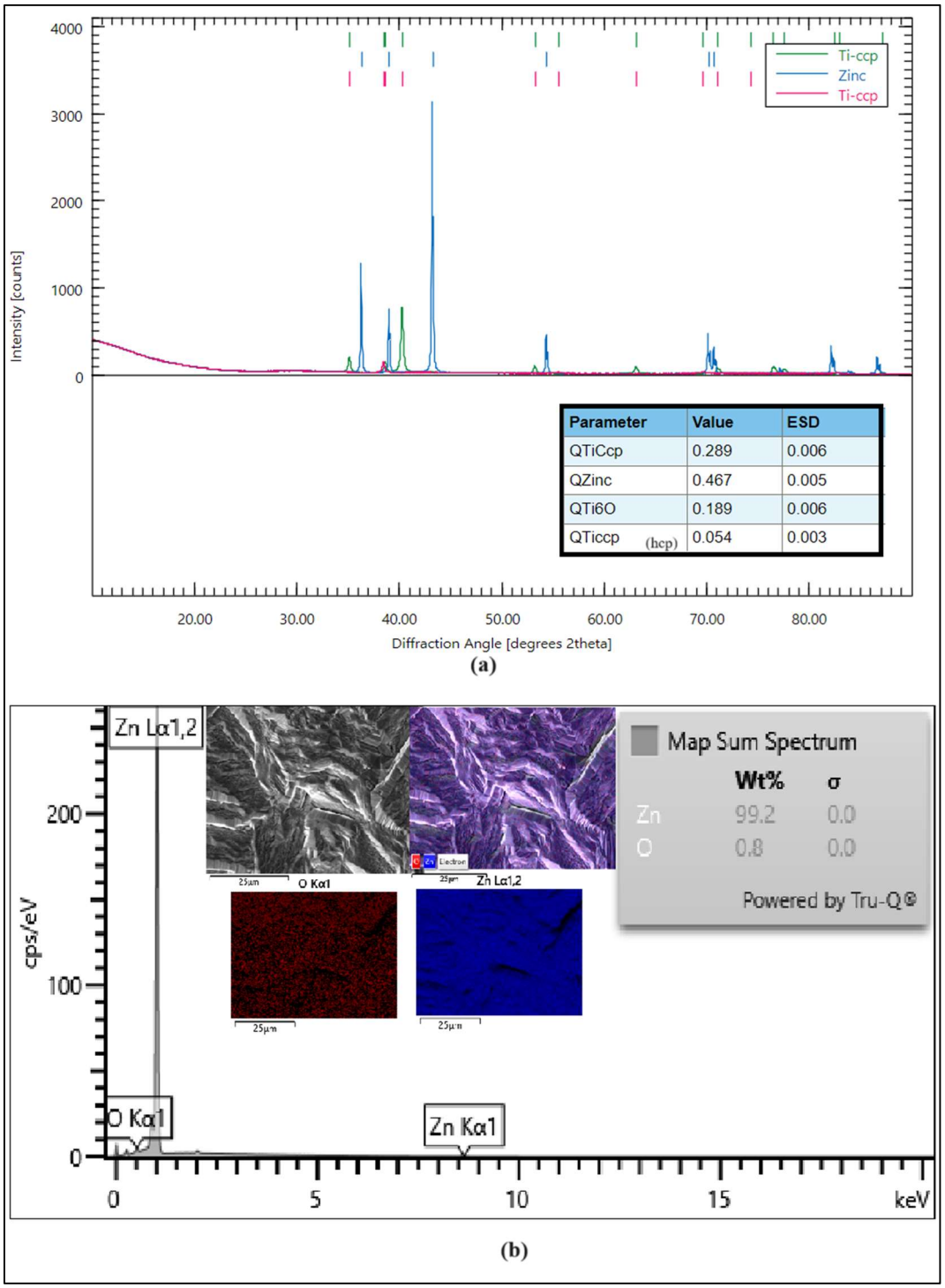
Resim 6.4 'te TiO_2 ilave edilmeden 30 dakika boyunca elektrobiriktirme işlemi uygulanan numunenin XRD ve EDS verileri yer almaktadır. XRD verilerine göre 30 dakikalık işlemde kaplamanın tüm yüzeyde homojen olmadığı altlık malzemenin yer yer algılandığı görülmektedir. Kaplanan bölgelerde ise EDS analizi sonuçlarına göre %98 oranında Zn içerdiği görülmektedir.



Resim 6.4. GZ30 numununesinin a) XRD kırınım deseni ve b) EDS analizi



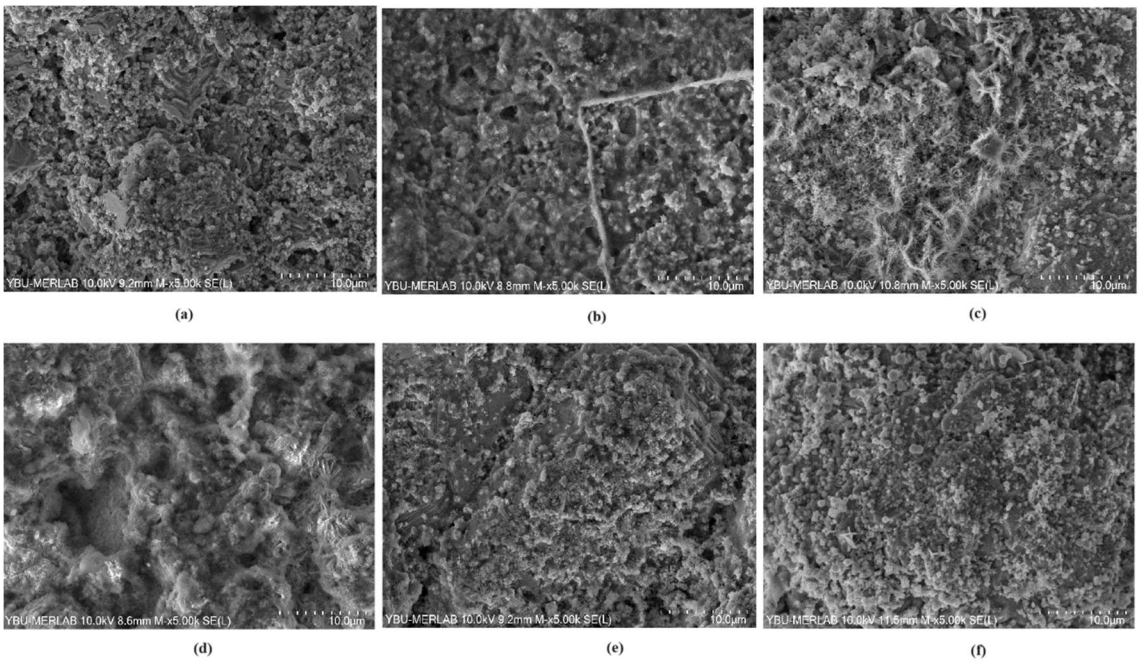
Resim 6.5. GZ60 numununesinin a) XRD kırınım deseni ve b) EDS analizi



Resim 6.6. GZ90 numununesinin a) XRD kırınım deseni ve b) EDS analizi

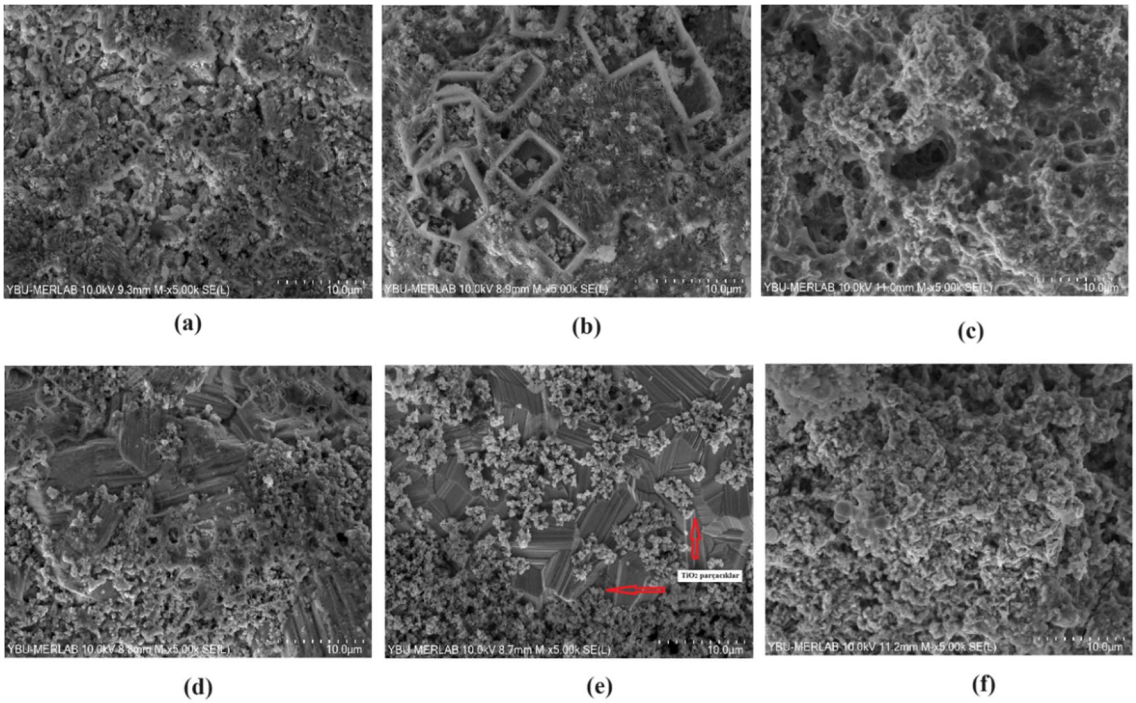
SLM kullanılarak üretilen Ti6Al4V alaşımlı altlık üzerinde oluşturulan kaplamada grafit anot kullanılan Zn katkılı TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri Resim 6.7'de gösterilmektedir. Yüzey morfolojisinde, seramik ve son derece sert bir faza sahip olan TiO_2 miktarının artmasıyla ve işlem süresinin artmasıyla fark edilir değişiklikler ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca özellikle 90 dakikaya uzayan işlem sürelerinde morfolojinin, Guan ve

arkadaşlarının[82] bulgularıyla uyumlu olarak dışa doğru uzanan iğnemsi bölgeler içerdiği görülmüştür.



Resim 6.7. Grafit anot kullanılarak yapılan Zn destekli TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri a) G30(5), b) G60(5), c) G90(5), d) G30(10), e) G60(10) ve f) G90(10)

Resim 6.8' deki çinko anot kullanılan kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde ilave TiO_2 parçacıklarının Resim 6.2.'de verilen parçacık ilavesiz oluşan çinko katmanlarının etrafında toplandığı görülmektedir. Resim 6.7 ve 6.8'e göre grafit anot kullanımında çinko anot kullanımına kıyasla daha homojen TiO_2 parçacık dağılımı görülmektedir. Bu durum Shamsolhodaei ve arkadaşlarının [83] belirttiği gibi çinko anot kullanımının yüzeydeki çinkonun köşegen şeklindeki birikim mekanizmasını artırması ve TiO_2 parçacıkların çinko hegzagonel kristallerinin etrafında toplanmasından dolayı olduğu görülmektedir.



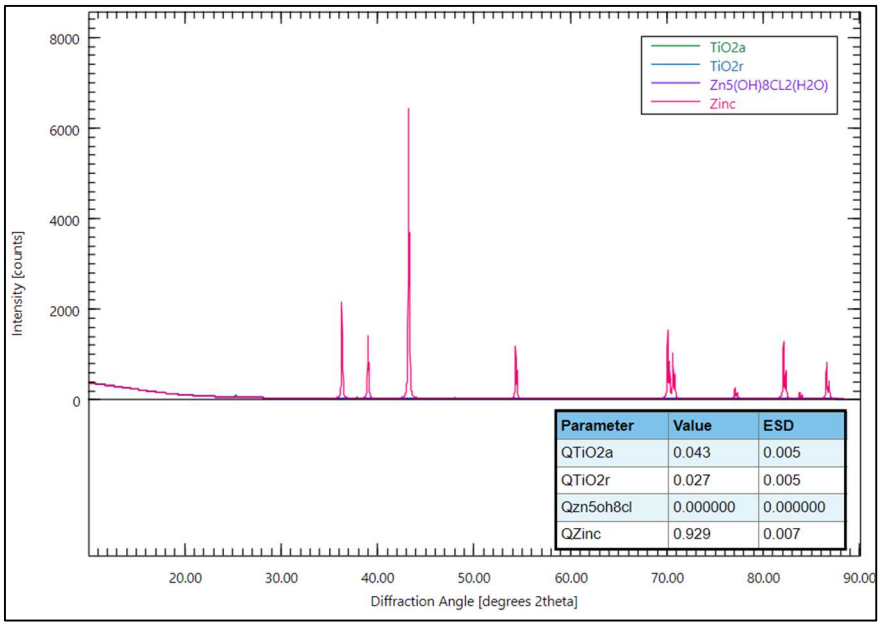
Resim 6.8. Çinko anot kullanılarak yapılan Zn destekli TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri a) Z30(5), b) Z60(5), c) Z90(5), d) Z30(10), e) Z60(10) ve f) Z90(10)

Çizelge 6.1. Anodizasyon uygulanmayan numunelerde kaplama sonrası EDS analizi değerleri

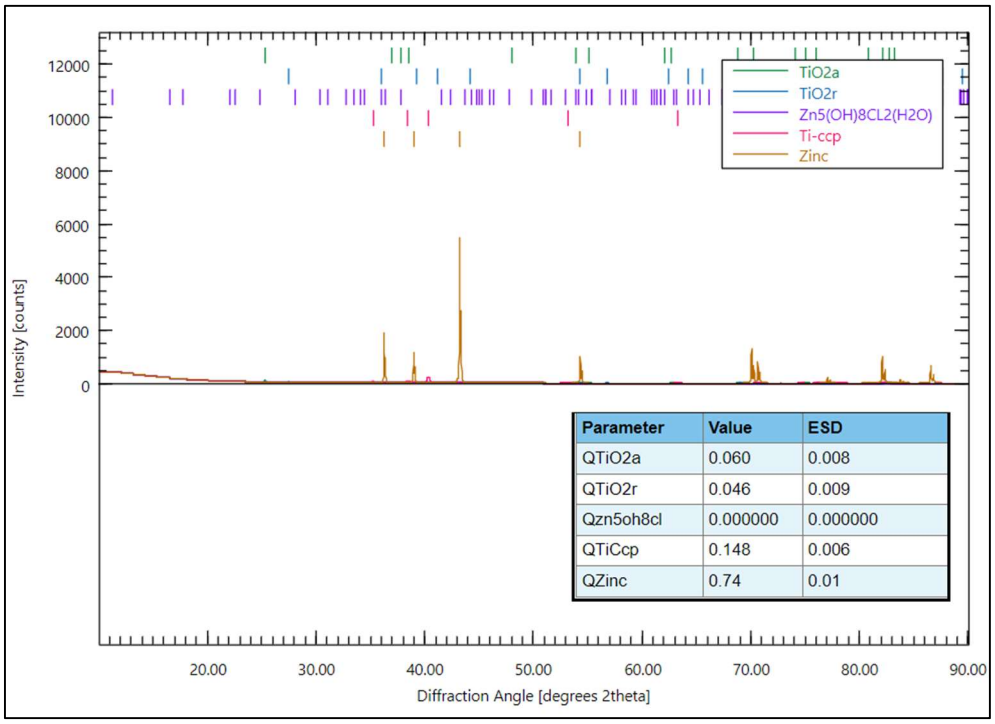
Numune Adı	TiO_2 ilave miktarı (g/l)	İşlem süresi (dakika)	Anot	Ti % oranı	O % oranı	Zn % oranı
G30(5)	5	30	Grafit	30,94	24,03	45,03
G60(5)	5	60		18,34	30,72	50,95
G90(5)	5	90		3,4	34,3	62,3
G30(10)	10	30		4,92	28,33	66,75
G60(10)	10	60		14,83	17,85	67,32
G90(10)	10	90		13,2	24,3	62,5
Z30(5)	5	30	Çinko	12,9	20,97	66,13
Z60(5)	5	60		20,03	23,7	56,1
Z90(5)	5	90		6,2	25,1	68,7
Z30(10)	10	30		26,7	22,8	50,5
Z60(10)	10	60		37,9	24,3	37,8
Z90(10)	10	90		3,4	21,1	75,5

SLM ile üretilen anodizasyon uygulanmadan kaplanan numunelerin SEM görüntüleri ve Çizelge 6.1'de yer alan EDS analizleri (Bkz. EK-1 ve EK-2) değerleri incelendiğinde, Z60(10) numunesinde en yüksek TiO_2 birikimini görülürken, G90(5) ve Z90(10) numunelerinde en düşük TiO_2 birikimi oluştuğu görülmektedir. Özellikle, grafit anot

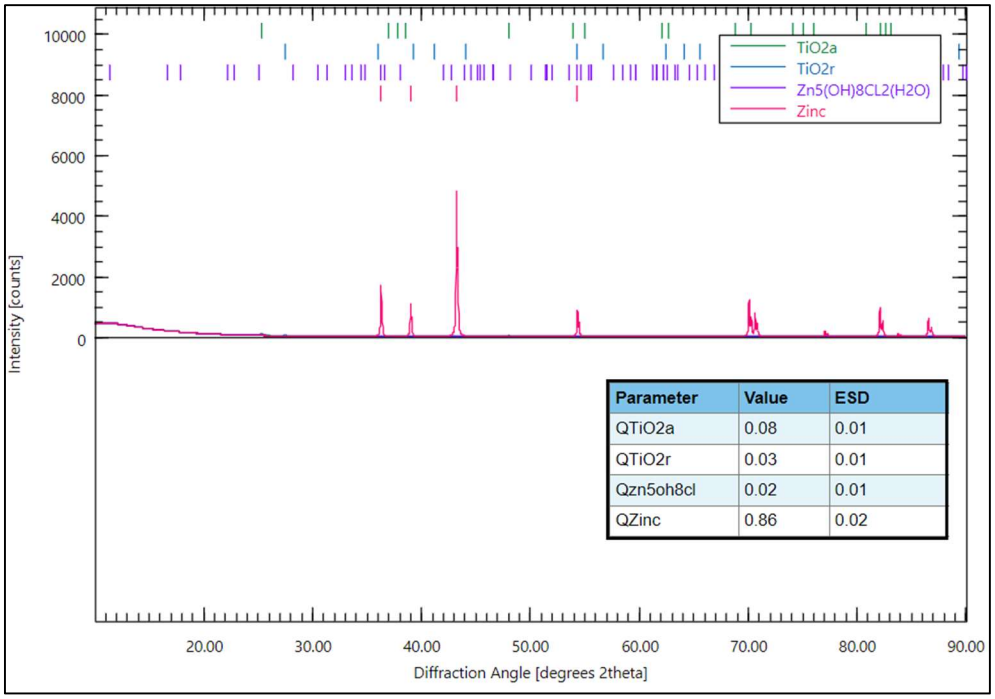
kullanılarak üretilen 5 g/L parçacık ilaveli kaplamalarda, işlem süresinin artmasıyla birlikte yüzeyde Zn birikiminde artış fark edilmektedir. Zn anotla üretilen kaplamalarda ise, 90 dakikalık işlemliler hariç hem işlem süresi hem de ilave TiO_2 parçacıklarının miktarı arttıkça yüzeyde biriken Zn miktarında bir azalma görülmektedir. Tuaweri ve Wilcox uygulanan akım yoğunluğunun, biriktirme süresinin, parçacık yoğunluğunun ve karıştırmanın Zn-SiO_2 kompozit kaplamaların akım verimliliği ve biriktirme özellikleri üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmalarında, yoğun SiO_2 katmanlarının Zn dendritlerinin birikimi sırasında zorluklara sebep olduğunu belirtmişlerdir. Zn anot kaplamalarda, artan işlem süresi ve ilave TiO_2 parçacık yoğunluğu ile ilişkili olarak yüzeyde Zn birikiminde gözlemlenen azalma, Tuaweri ve diğerleri tarafından açıklandığı gibi çinkonun elektrokimyasal birikim mekanizmasına atfedilebilir [84]. 90 dakika işlemli numunelerde ise kaplamada yeniden çinko birikiminde artışın başlaması SEM ve EDS görüntülerinde görülen, yüzeyde çinko dentritlerinin yeniden yönlenerek iğnemsi birikimin artması ile ilişkilendirilebilir.



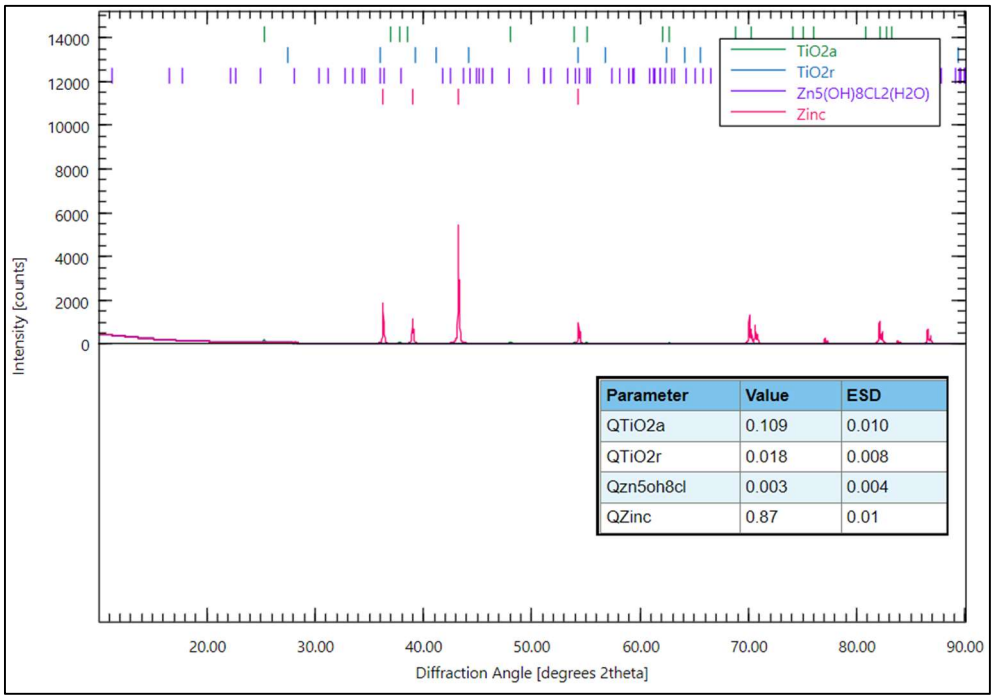
Resim 6.9. Grafit anot kullanılarak yapılan 10g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika işlemli (G60(10)) Zn destekli TiO2 kaplamanın XRD kırınım desenleri



Resim 6.10. Çinko anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO_2 ilaveli 30 dk işlemli (Z30(5)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın XRD kırınım desenleri



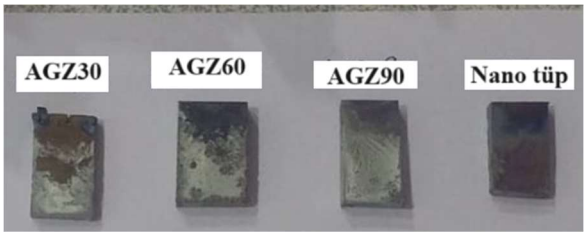
Resim 6.11. Çinko anot kullanılarak yapılan 10g/l TiO_2 ilaveli 30 dk işlemli (Z30(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın XRD kırınım desenleri



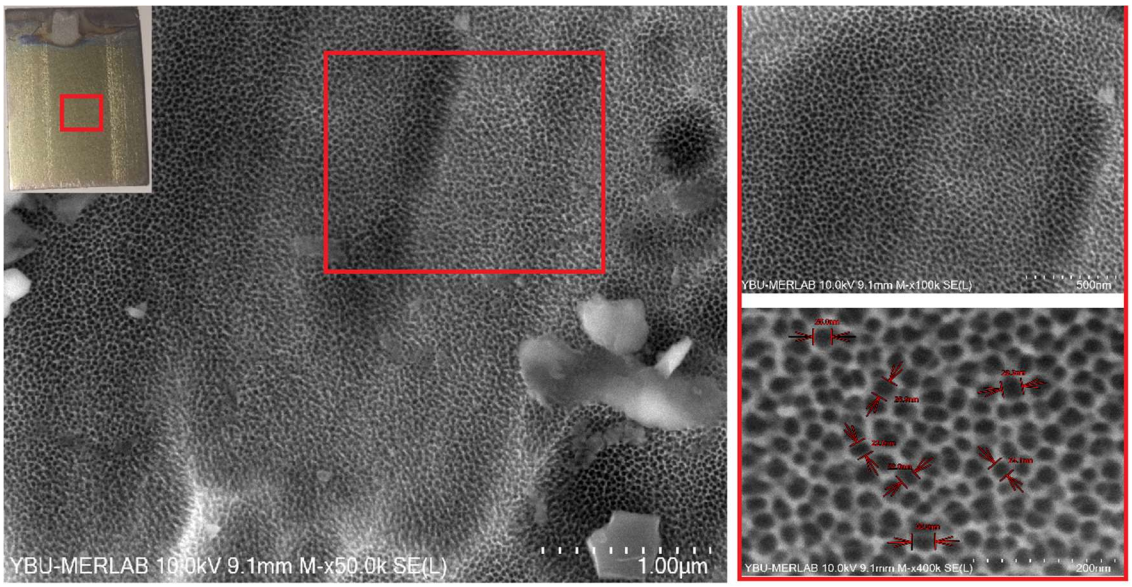
Resim 6.12. Çinko anot kullanılarak yapılan 10g/l TiO_2 ilaveli 60 dk işlemli (Z60(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın XRD kırınım desenleri

Resim 6.9-6.12 aralığında anodizasyon uygulanmadan kaplanan numunelerden G60(10), Z30(5), Z30(10) ve Z60(10) isimli numunelerin XRD kırınım desenleri yer almaktadır. TiO_2a anataz fazını TiO_2r rutil fazını temsil etmektedir. Buna göre yüzey yapılarının büyük bir çoğunlukla çinkodan oluştuğu ve yüzeyde kaplama sonrası ZnO ya da ZnOH içeren yapıların ya hiç bulunmadığı ya da eser miktarda bulunduğu görülmektedir.

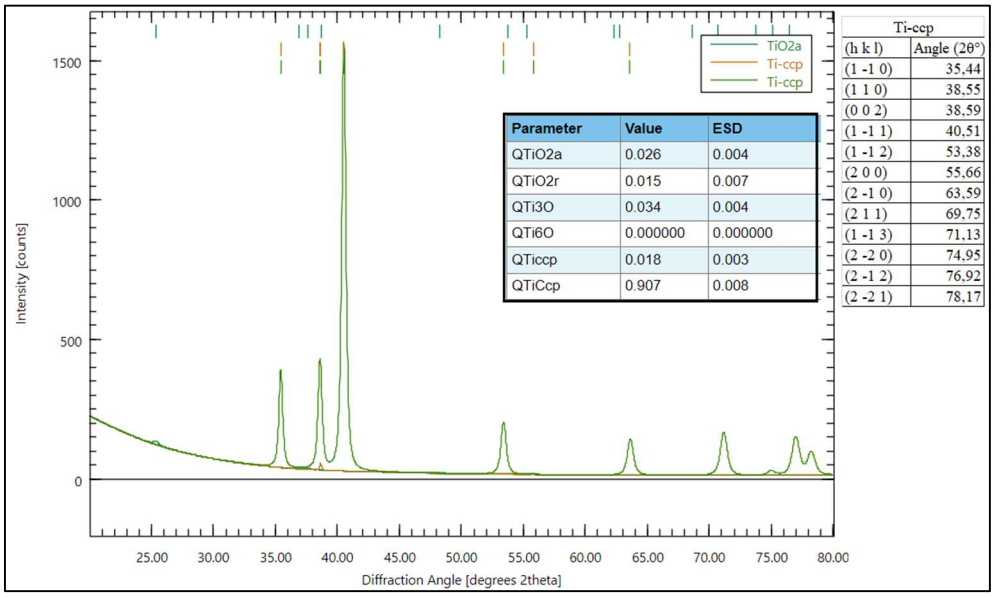
Resim 6.13'te fotoğrafı verilen kaplama işlemi öncesi anodizasyon uygulanan numunelerde Resim 6.14'te görülen nano tüp yapı görülmüştür. Oluşan nonotüplerin ortalama çapı 25 nm olarak ölçülmüştür. Resim 6.15'teki XRD kırınım desenleri incelendiğinde ise titanyum alaşımlarınlarının çok ince film yapılarında görülen Ccp [85] olarak adlandıralan kübik sıkı paket yapı yüzeyinin %90'nını oluşturduğu görülmektedir. Oluşan Ti-Ccp yapının kırınım açıları ve düzlem bilgileri (h,k,l) XRD analizinin yanında yer almaktadır. Resim 6.16'te anodizasyon uygulanan numunenin EDS analiz değerleri yer almaktadır.



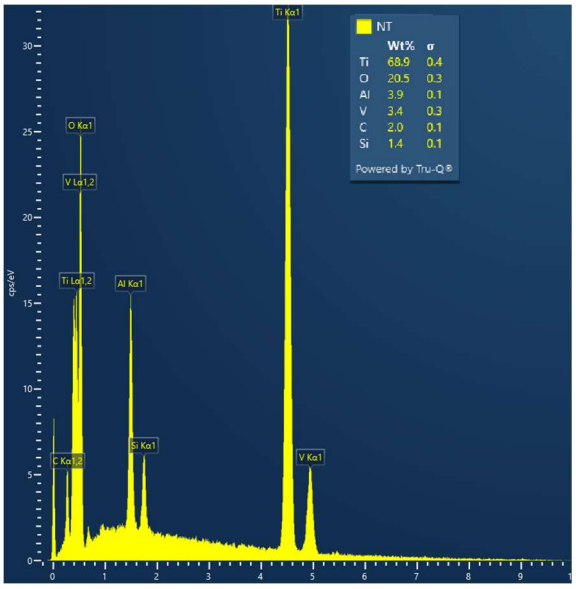
Resim 6.13. AGZ grubu kaplanmış numuneler



Resim 6.14. Anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan nonotüplerin SEM görüntüsü

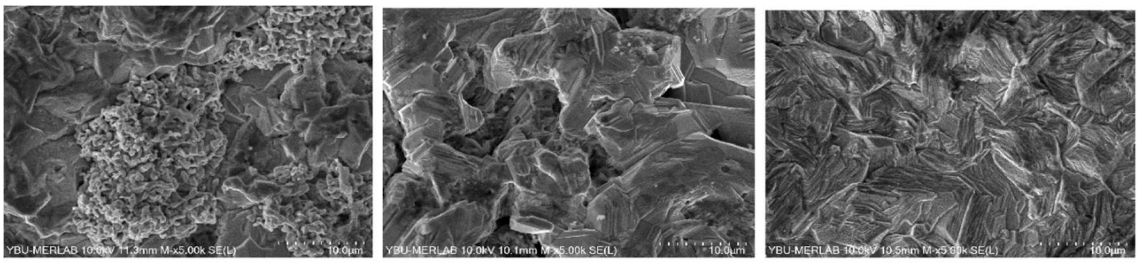


Resim 6.15. Anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan yapılan XRD kırınım desenleri ve miktarları

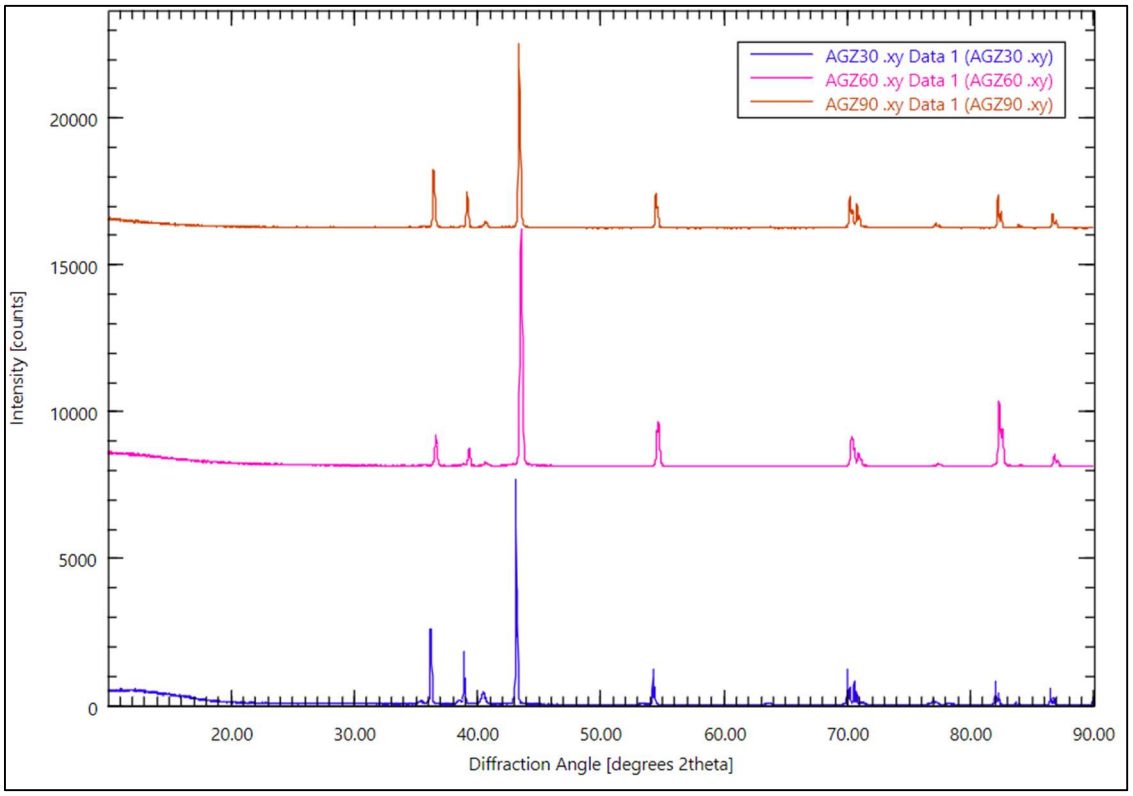


Resim 6.16. Anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan yapıların EDS analizi

Anodizasyon işlemi sonrası kaplama uygulanan numunelerde Zn ve TiO_2 birikimlerini gözleyebilmek için altlıklar 30, 60 ve 90 dakika boyunca TiO_2 ilavesi olmadan elektrolit banyosunda Zn birikimi incelenmiştir. Resim 6.2 ve Resim 6.17 incelendiğinde kaplama işlemi öncesi anodizasyon uygulanan numunelerde işlem süresinin artmasıyla Zn birikiminin anodizasyon uygulanmaya numunelerdeki Zn birikimine benzer yapılar oluşturduğu görülmektedir.



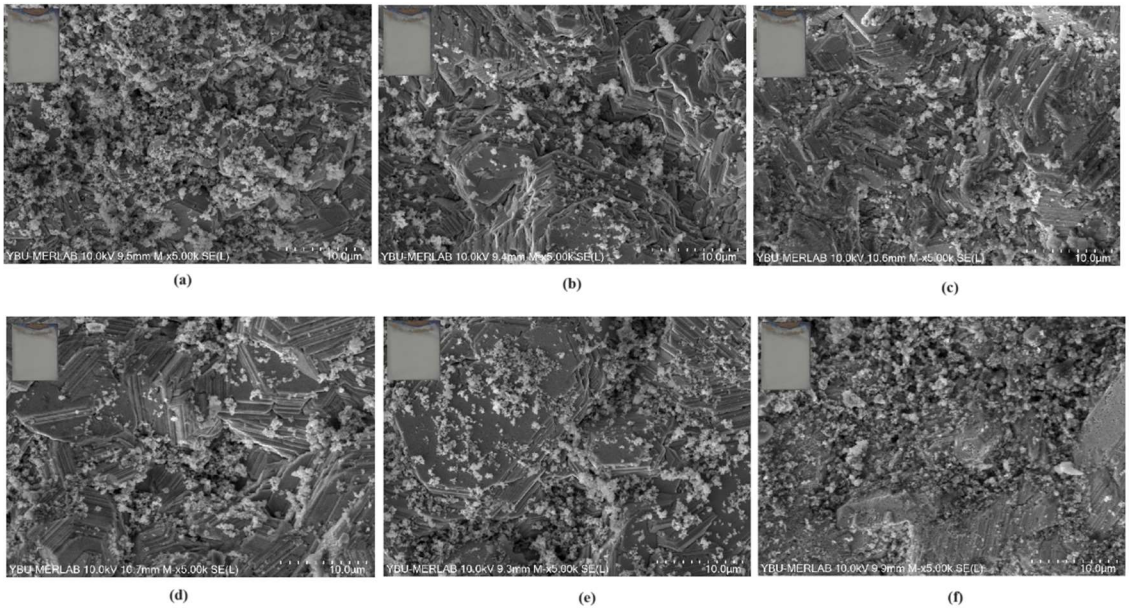
Resim 6.17. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı AGZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama SEM görüntüleri (a) 30 dakika, (b) 60 dakika ve (c) 90 dakika işlemli



Resim 6.18. SLM ile üretilen Ti6Al4V alaşımlı AGZ grubu numunelerde elektrodepozisyon ile Zn kaplama XRD kırınım desenleri

Resim 6.17'de SEM görüntüleri verilen TiO_2 ilavesiz kaplamaların Resim 6.18'deki XRD kırınım açıları incelendiğinde her üç grupta da 2θ = 36.31°, 39.01°, 43.3°, 54.35° ,70.11°, 77.09°, 82.14°, 83.8° ve 86.59° açılarında Zn kırınımları tespit edilmiştir. Elde edilen kırınımların sırasıyla yansıma düzlemlerinin (0 0 2), (1 -1 0), (1 -1 1), (1 -1 2), (1 -1 3), (2 -1 0), (0 0 4), (2 -1 2), (2 -2 0) ve (2 -2 1) olduğu Profex 5.2.8 yazılımı aracılığıyla belirlenmiştir. Yansıma yoğunlukları incelendiğinde ise en yoğun Zn birikiminin 30 dakika işlemli numunede olduğu gözlemlenmiştir.

Resim 6.19'da yer alan anodizsyon işlemi sonrası uygulanan kaplamaların SEM görüntülerine ve EDS analiz (Bkz. Ek-3.) değerlerine göre 30 dakika işlemli ve 5 g/L TiO_2 parçacık ilaveli kaplamada diğer işlem ve ilave sürelerine kıyasla daha yoğun TiO_2 parçacık birikimi görülmektedir. Ayrıca 5 g/L ilaveli numunelerde kaplama süresinin artmasıyla yüzeyde TiO_2 ilave parçacıkların daha seyrek görülmeye başladığı, çinko birikim katmanlarının arttığı görülmektedir. Öte yandan 10 g/L ilave parçacık kullanılan numunelerde ise işlem süresinin artmasıyla çinko birikim katmanın arttığı görülebilmektedir.

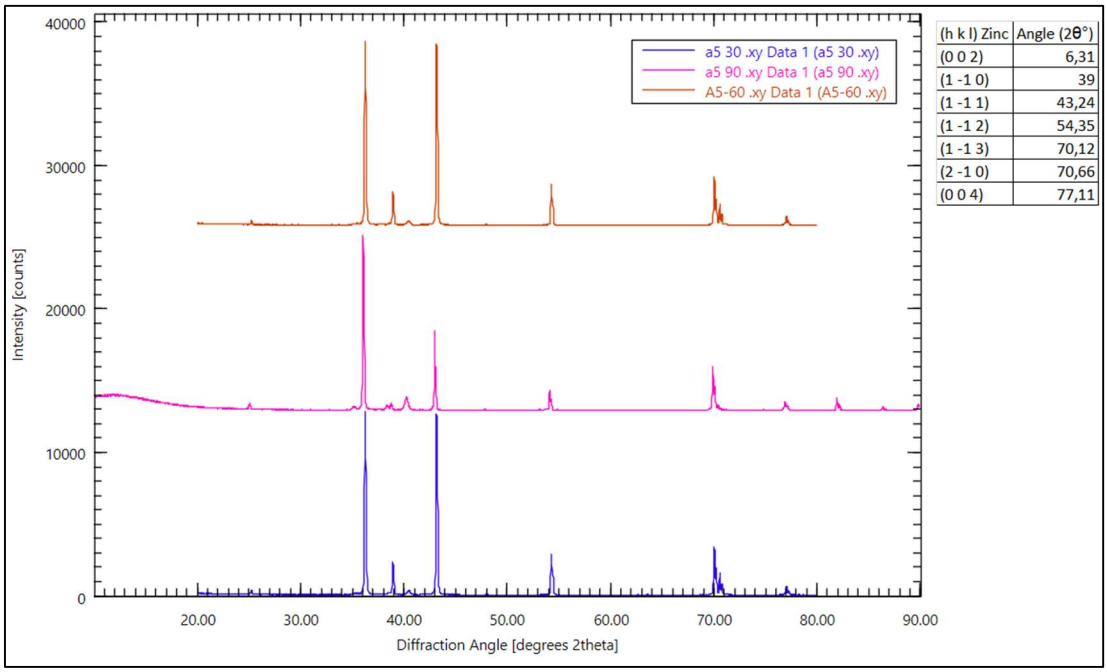


Resim 6.19. Anodizasyon işleminden sonra uygulanan Zn destekli TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri a) A30(5), b) A60(5), c) A90(5), d) A30(10), e) A60(10) ve f) A90(10)

Çizelge 6.2. Anodizasyon işlemi sonrasında kaplama uygulanan numunelerin EDS analizi değerleri

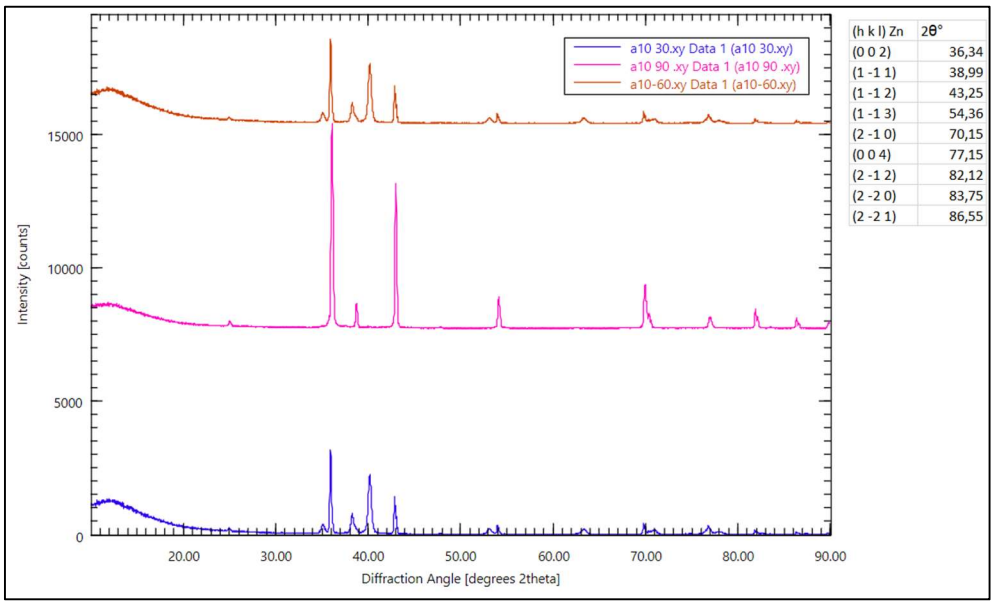
Numune Adı	TiO_2 ilave miktarı (g/l)		İşlem süresi (d)	Anot	Ti % oranı	O % oranı	Zn % oranı
A30(5)	5		30	Grafit	20,7	13,5	65,8
A60(5)	5		60		8,7	6,2	85,1
A90(5)	5		90		9,2	7,4	83,4
A30(10)	10		30		19,3	11,5	69,2
A60(10)	10		60		15	9,6	75,4
A90(10)	10		90		13,5	13,1	73,4

Resim 6.20 ve 6.21'de verilen 5g/L TiO_2 parçacık ilaveli kaplamaların XRD kırınım desenleri incelendiğinde 2θ=43,24° ve 54,35° de yer alan (1 -1 1) ve (1 -1 2) düzlemlerindeki Zn kırınım yoğunluğunun işlem süresinin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Ayrıca kaplama sonrasında yüzeyin %90 oranında Zn'den oluştuğu, ZnO ve ZnOH içeren yapıların ya hiç görülmediği ya da eser miktarda bulunduğu tespit edilmiştir (Bkz. Ek-4.,Ek-5.).



(h k l) Zinc	Angle (2θ°)
(0 0 2)	6,31
(1 -1 0)	39
(1 -1 1)	43,24
(1 -1 2)	54,35
(1 -1 3)	70,12
(2 -1 0)	70,66
(0 0 4)	77,11

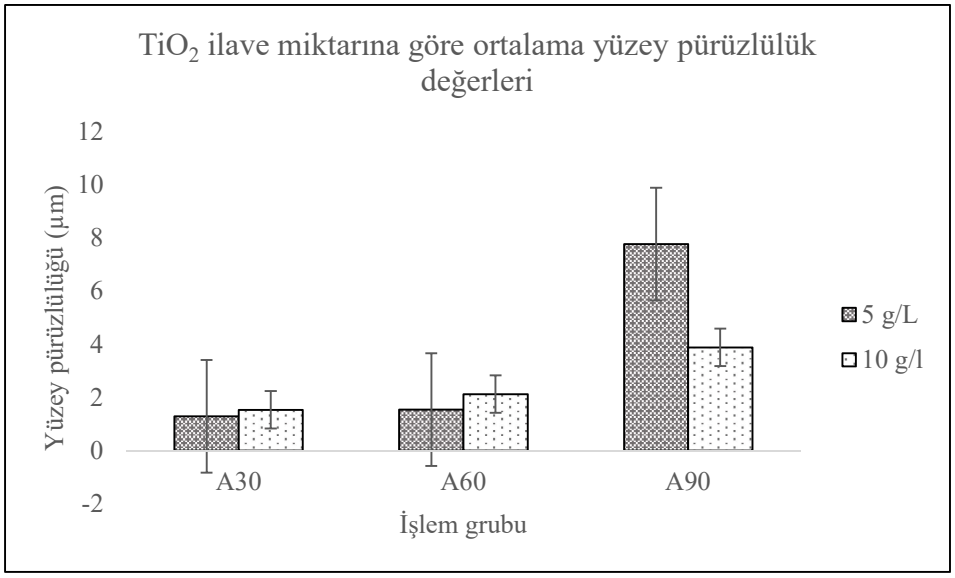
Resim 6.20. Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli kaplamaların (A30, A60 ve A90) XRD kırınım desenleri



(h k l) Zn	2θ°
(0 0 2)	36,34
(1 -1 1)	38,99
(1 -1 2)	43,25
(1 -1 3)	54,36
(2 -1 0)	70,15
(0 0 4)	77,15
(2 -1 2)	82,12
(2 -2 0)	83,75
(2 -2 1)	86,55

Resim 6.21. Anodizasyon sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli kaplamaların (A30, A60 ve A90) XRD kırınım desenleri

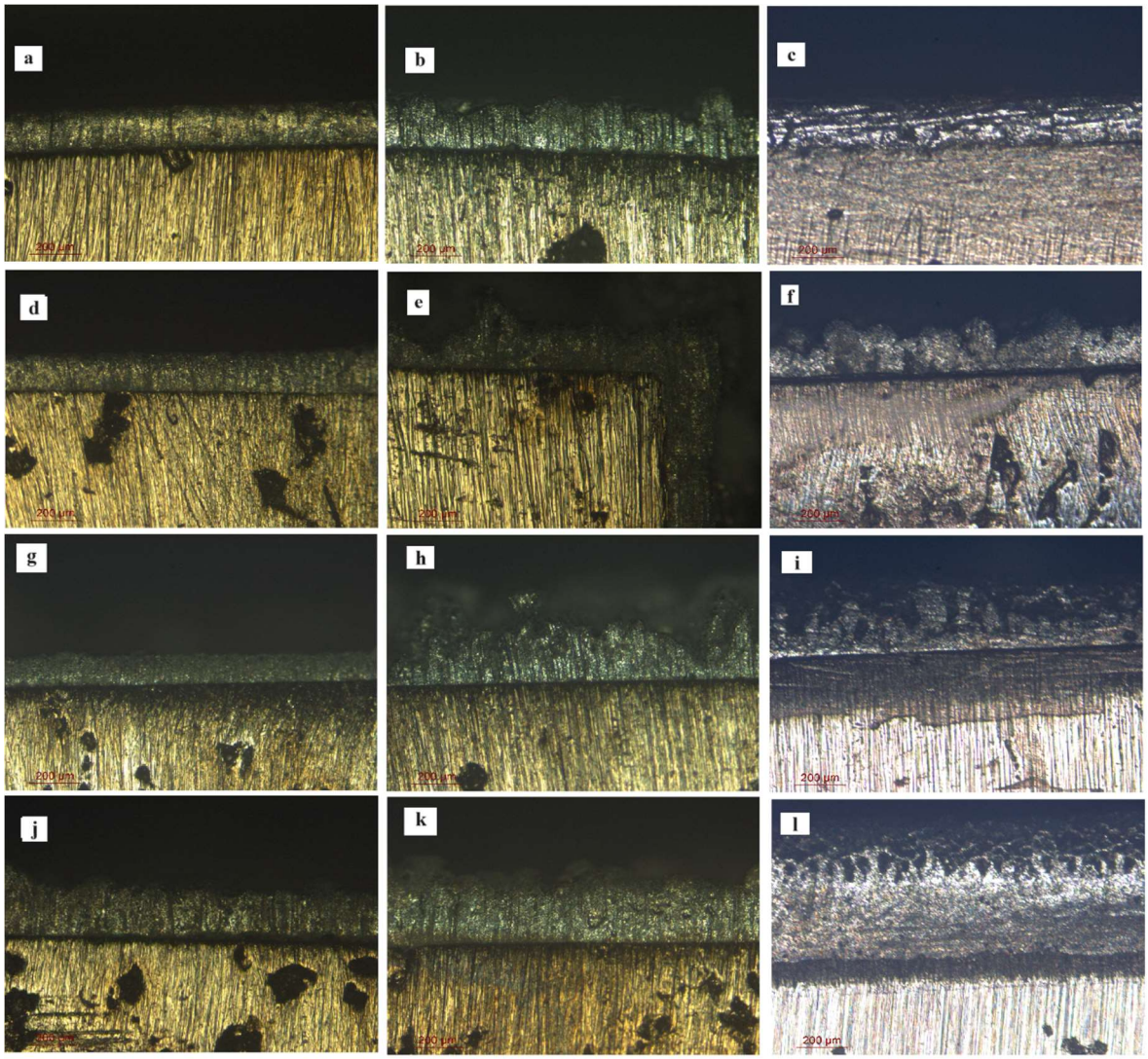
Şekil 6.3'te anodizasyon işlemi sonrası yapılan kaplamaların ortalam yüzey pürüzlülük değerleri yer almaktadır. Şekil 6.3'e göre işlem süresinin artmasıyla yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.



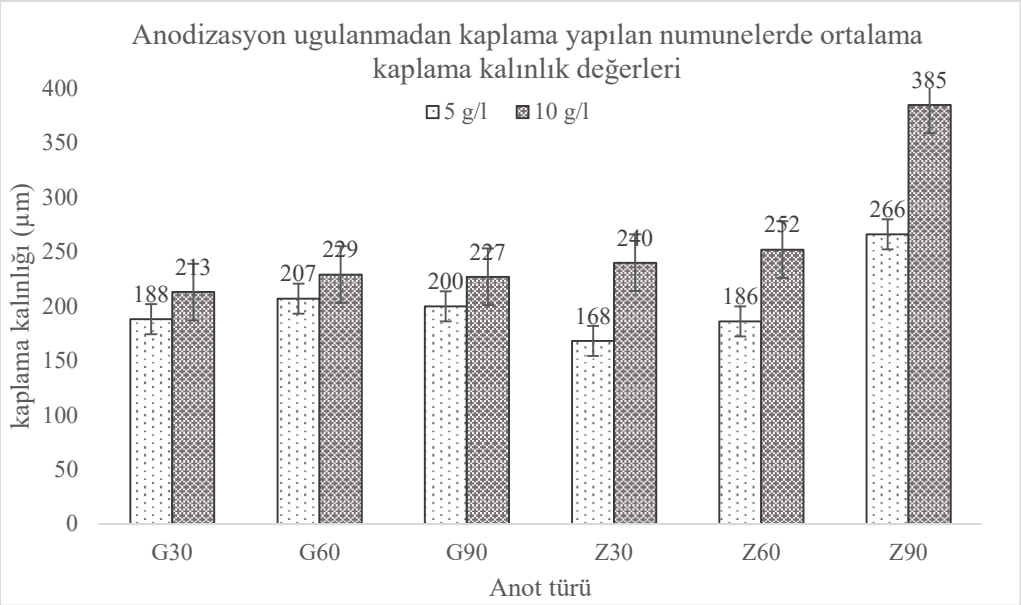
Şekil 6.3. Anodizasyon işlemi sonrası yapılan kaplamaların TiO_2 ilave miktarına göre ortalama yüzey pürüzlülükleri

6.2. Kaplama Kalınlıkları

Tüm test numuneleri kaplandıktan sonra optik mikroskop ile numunelerin kaplama kalınlığı görüntüleri alınmıştır. Resim 6.22' de anodizasyon işlemi yapılmadan grafit ve çinko anot kullanılarak yapılan kaplamaların kesit kalınlık görüntüleri yer almaktadır. Optik mikroskop ile görüntüleme sırasında ölçülen ortalama kaplama kalınlığı değerlerine göre oluşturulan grafik ise Şekil 6.4'te verilmiştir.

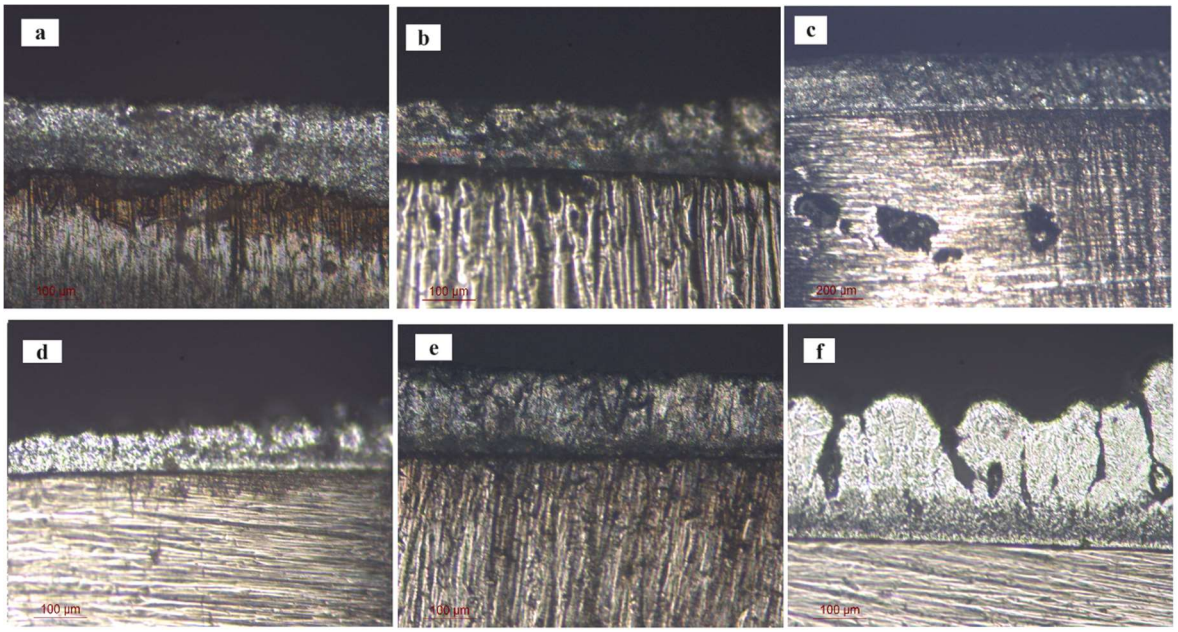


Resim 6.22. Anodizasyon işlemi uygulanmadan grafit ve çinko anot kullanılarak yapılan kaplama kalınlıkları optik mikroskop kesit görüntüleri. a) G30(5), b) G60(5), c) G90(5), d) G30(10), e), G60(10), f)G90(10), g) Z30(5), h) Z60(5), i) Z90(5), j) Z30(10), k) Z60(10) ve l) Z90(10)

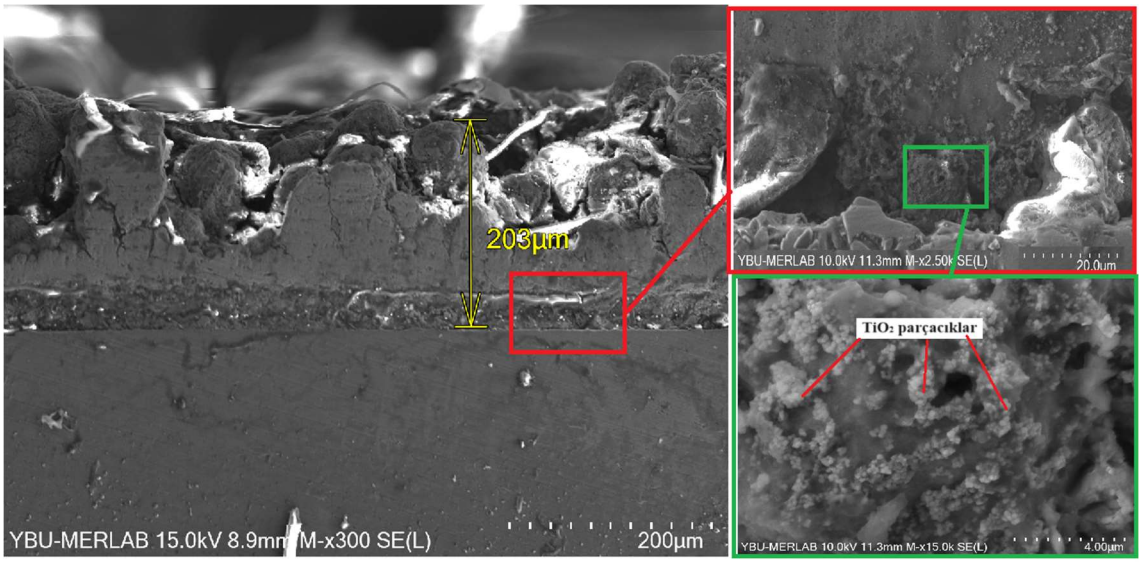


Şekil 6.4. Anodizasyon uygulanmadan grafit ve çinko anot kullanılarak yapılan kaplamaların ortalama kalınlık değerleri

Şekil 6.4'e göre en yüksek kaplama kalınlığı değerleri çinko anot kullanılarak yapılan 10 g/l TiO_2 ilaveli 90 dakika işlemli numunede (Z90(10)) 385 µm civarında görülmüştür. En düşük kaplama kalınlığı değeri ise, çinko anot kullanılan 5 g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika işlemli (Z60(5)) numunede ortalama 168 µm olarak görülmüştür. Grafit anot kullanılan kaplamalarda ilave parçacık miktarının artmasıyla her işlem süresi için yaklaşık olarak % 10 kalınlık artışı gözlenmiştir. Zn anot kullanılan numunelerde ise ilave parçacık miktarının artmasıyla ortalama olarak yaklaşık % 40 kalınlık artışı tespit edilmiştir. Bu durum çinko anot kullanımının yüzeyde biriken çinko miktarını artırması ve dolayısıyla aynı işlem süreleri için çinko birikim miktarı fazla istenen durumlarda anot olarak çinko kullanımının daha verimli olduğunu göstermektedir. Tam aksi olarak ilave TiO_2 parçacıklarının birikim oranının fazla olmasının istendiği durumlar için de grafit anot kullanımı daha verimli sonuçlar doğurmaktadır.

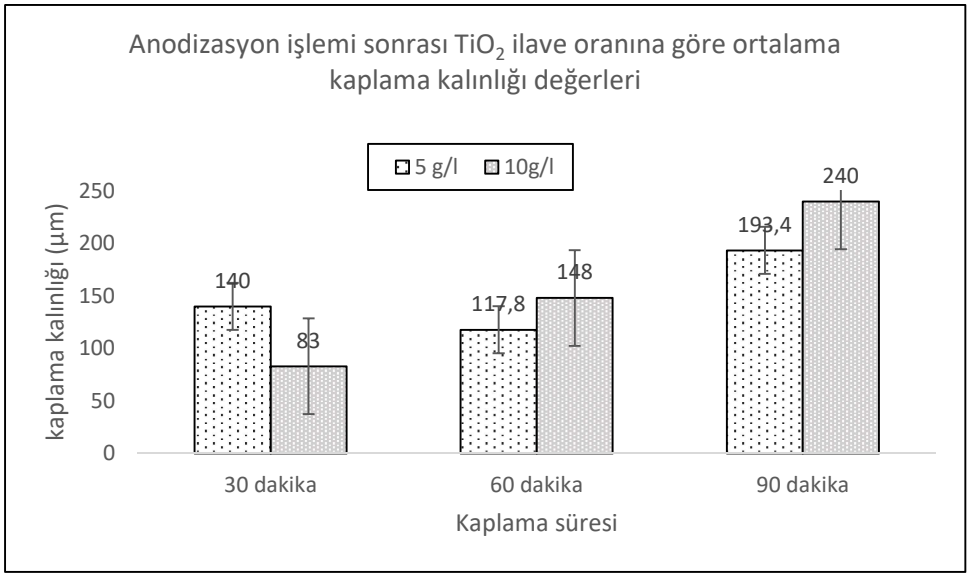


Resim 6.23. Anodizasyon işlemi uygulandıktan sonra uygulanan kaplamaya ait kalınlıkların optik mikroskop kesit görüntüleri. a) A30(5), b) A60(5), c) A90(5), d) A30(10), e), A60(10), f)A90(10)



Resim 6.24. A90(5)numunesine ait kaplama kesit SEM görüntüsü

Resim 6.23'te anodizasyon işlemi uygulandıktan sonra kaplanan numunelere ait kaplama kesit görüntüleri yer almaktadır. Resim 6.24'te ise A90(5) numunesine ait kesitin SEM görüntüsü örneği yer almaktadır.



Şekil 6.5. Anodizasyon işlemi sonrası yapılan kaplamanın ortalama kalınlık değerleri

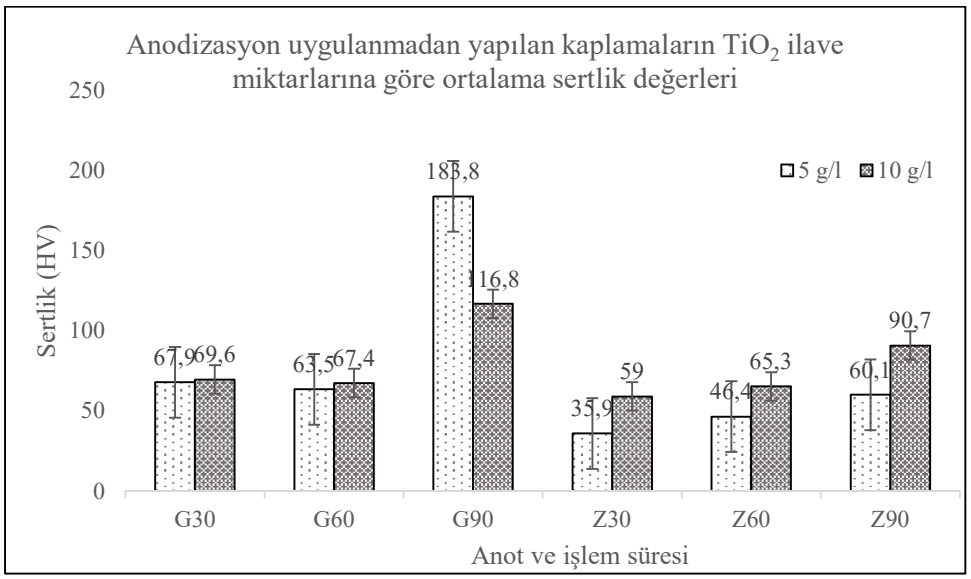
Şekil 6.5'de verilen anodizasyon işlemi sonrası kaplamaya ait ortalama kalınlık değerlerine göre en yüksek kaplama kalınlığı 90 dakika işlemli 10 g/l TiO_2 parçacık ilaveli (A90(10)) numunelerde görülürken en düşük kaplama kalınlığı yine 10 g/l TiO_2 parçacık ilaveli 30 dakika işlemli (A30(10)) numunelerde görülmüştür. İlave parçacık miktarının ve işlem süresinin artmasıyla genel olarak kalınlık miktarı artmasına rağmen 30 dakika işlemli numunelerde parçacık miktarının artmasıyla kalınlık miktarının azaldığı görülmüştür. Bu durumun Tuwari ve arkdaşının [84] belirttiği gibi ilave parçacık yoğunluğunun artmasının çinko çekirdeklenmesini yavaşlatmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. SEM ve EDS analizleri ile de kıyaslandığında en yüksek TiO_2 prçacık tutunmasının göründüğü 30 dakikalık işlemden sonra parçacık tutunmasının azaldığı bu süreden sonra Zn birikim miktarının arttığı görülmektedir.

6.3. Mikro Sertlik Ölçümleri

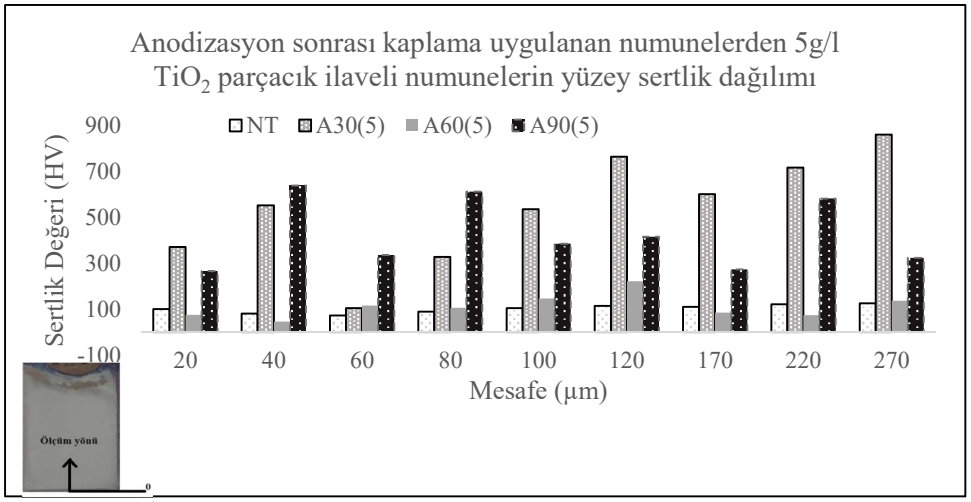
SLM ile üretilen işlemsiz Ti6Al4V parçaların ortalama sertlik değeri 372 HV olarak belirlenmiştir. Şekil 6.6'te, anodizasyon işlemi uygulanmadan kaplanan numunelerde değişen miktarlarda TiO_2 ilavesine karşılık gelen ortalama Vickers sertlik değerleri görülmektedir. Grafit anot kullanılarak yapılan ve 5 g/l parçacık ilavesi ile 90 dakika süreyle işleme tabi tutulan (G90(5)) numunelerde ortalama en yüksek sertlik değeri 183 HV olarak görülmüştür. En düşük ortalama sertlik değeri ise çinko anot kullanılarak yapılan 5 g/l

parçacık ilavesi ile 30 dakika işleme tabi tutulan (Z30(5)) numunelerde 35,9 HV olarak görülmüştür.

Resim 6.7, Resim 6.8'deki SEM görüntüleri ve Şekil 6.6'daki sertlik değerleri incelendiğinde çinko anotla üretilen kaplamalarda sertlik değerlerinin hem işlem süresiyle hem de ilave parçacıkların miktarıyla orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu durum Sajjadnejad ve diğerlerinin Zn-TiO_2 nanokompozit kaplamalarda mikro yapı-korozyon direnci ilişkisini araştırdıkları çalışmalarında [86] ilave TiO_2 parçacıklarının eklenmesi yeni çekirdeklenme bölgeleri oluşturarak iğnemsi formdaki daha küçük parçacıklara ve dolayısıyla daha yüksek sertlik değerlerine ulaştıklarını belirtmeleriyle örtüşmektedir. Anodizasyon yapılmadan kaplama uygulanan numunelerde EDS analizlerinde (Bkz. EK-1. Ve EK-2.) de görüldüğü gibi yüzeyde biriken yoğun çinko miktarından dolayı SLM ile üretilen altlık malzeden daha düşük sertlik değerine sahiptir.

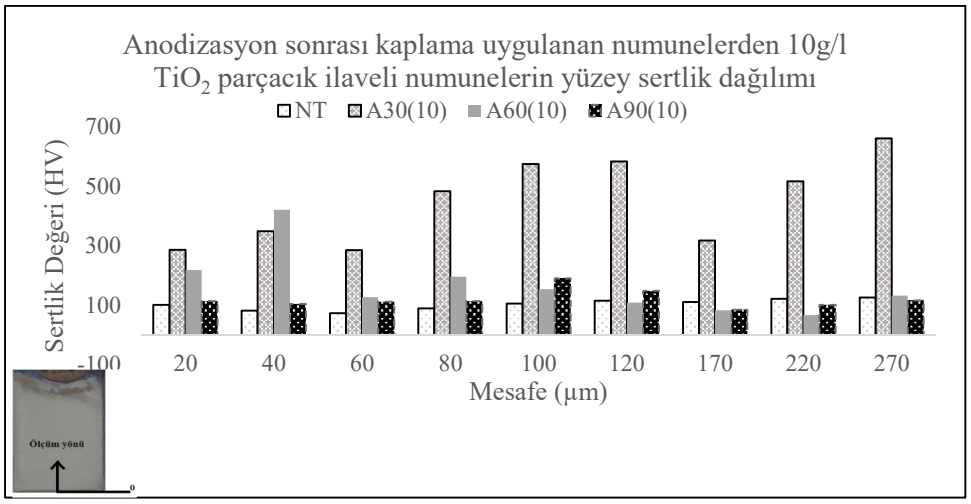


Şekil 6.6. Anodizasyon uygulanmadan grafit ve çinko anot kullanılarak yapılan kaplamaların TiO_2 ilave miktarına göre ortalama sertlik değerleri

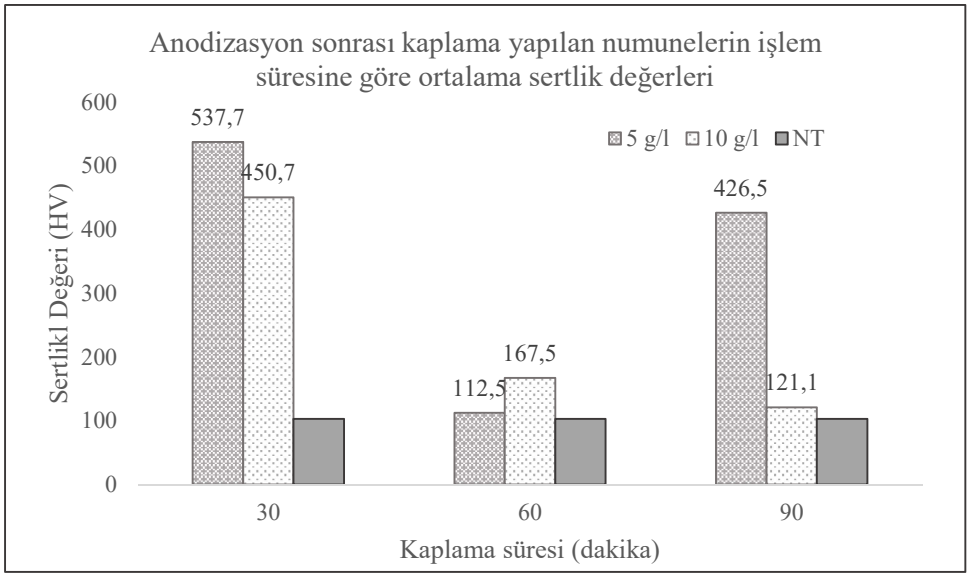


Şekil 6.7. Anodizasyon işlemi sonrası 5 g/l TiO_2 parçacık ilavesi ile kaplanan numunelerin yüzey sertlik dağılımı

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 'de anodizasyon işleminden sonra uygulanan kaplamaların yüzey sertlik dağılımları incelendiğinde her iki ilave miktarı için en yüksek sertlik değerleri 30 dakika işlemli numunelerde görülmektedir. Bu veriler Resim 6.19'daki SEM görüntüleri ve Çizelge 6.2'deki EDS analizi değerleri ile karşılaştırıldığında yine en yüksek TiO_2 birikimi 30 dakikalık kaplamalarda görülmektedir. Dolayısıyla yüzeyde ölçülen sertlik değerlerinin de, TiO_2 birikim miktarının artmasıyla orantılı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.9 'deki ortalama sertlik değerlerinin işlem süresine göre değişimi incelendiğinde en yüksek ortalama sertlik değeri 5 g/l parçacık ilaveli 30 dakika işlemli (A30(5)) numunelerde 537 HV olarak tespit edilmiştir.



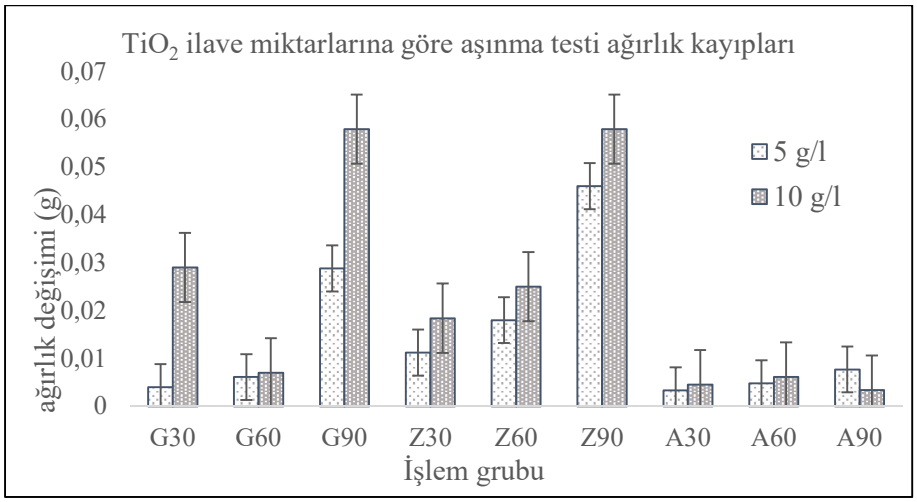
Şekil 6.8. Anodizasyon işlemi sonrası 10 g/l TiO_2 parçacık ilavesi ile kaplanan numunelerin yüzey sertlik dağılımı



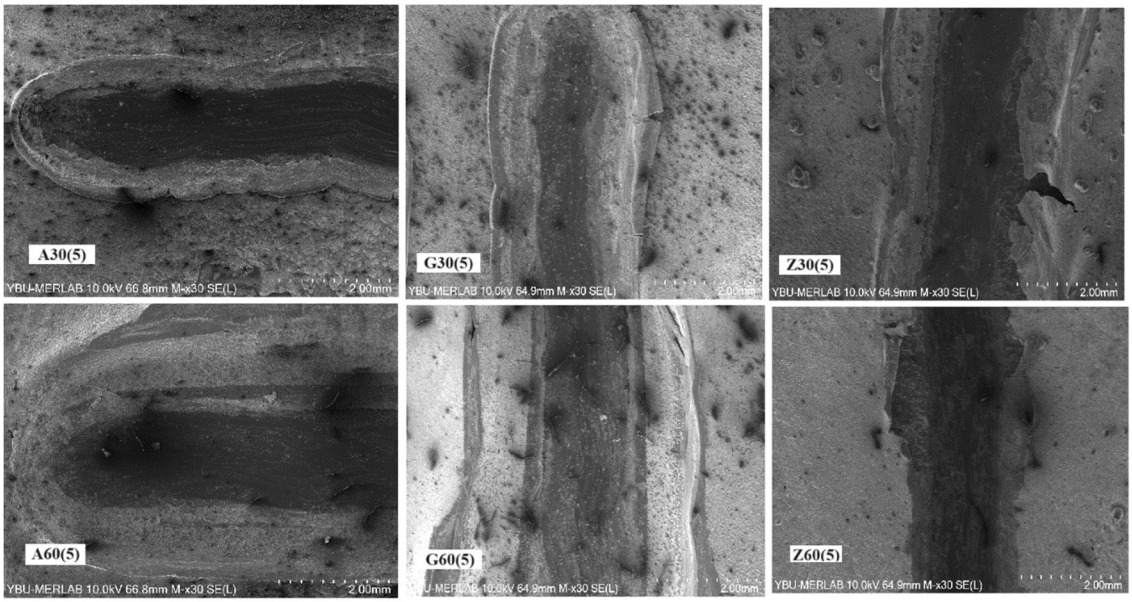
Şekil 6.9. Anodizasyon işlemi sonrası kaplanan numunelerin işlem süresine göre ortalama sertlik değerleri

6.4. Aşınma Testleri

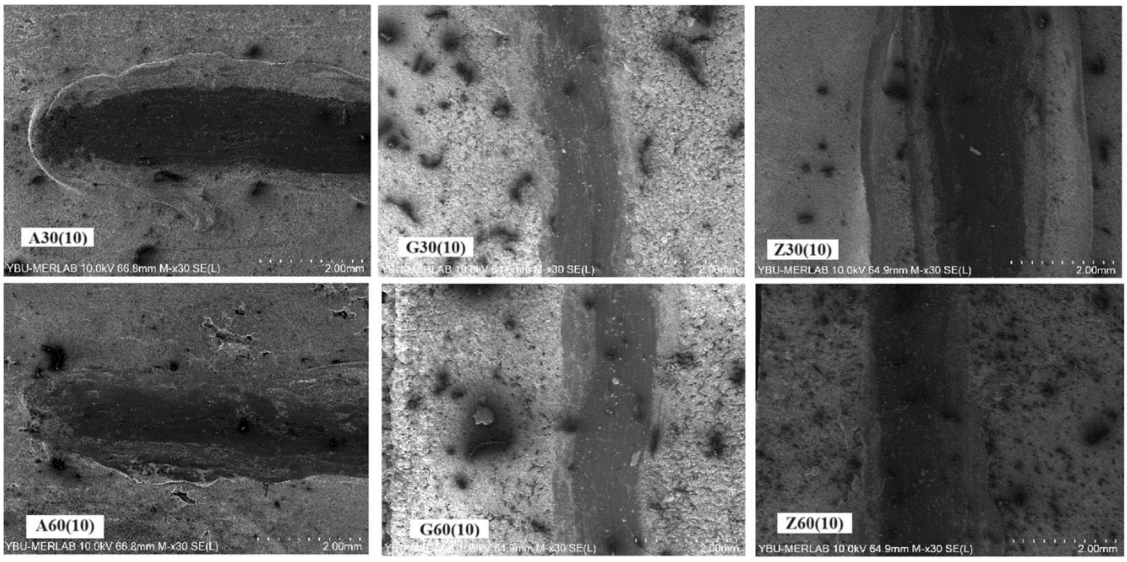
Şekil 6.10'da aşınma testi uygulanan tüm numunelerdeki ağırlık kaybı miktarlarının değişimi gösterilmektedir. Buna göre en yüksek aşınma miktarı anodizasyon uygulanmayan numunelerde 90 dakikalık işlemli, 10 g/l TiO_2 parçacık ilaveli (G90(10) ve (Z90(10)) numunelerde görülmüştür. Ayrıca kaplama işlemi öncesi anodizasyon işleminin yapılmasının yüzeydeki aşınma dayanımını her işlem grubu için iyileştirdiği görülmektedir.



Şekil 6.10. TiO_2 ilave miktarına göre aşınma testleri sonucunda tüm numunelerde görülen kütle kayıp miktarları

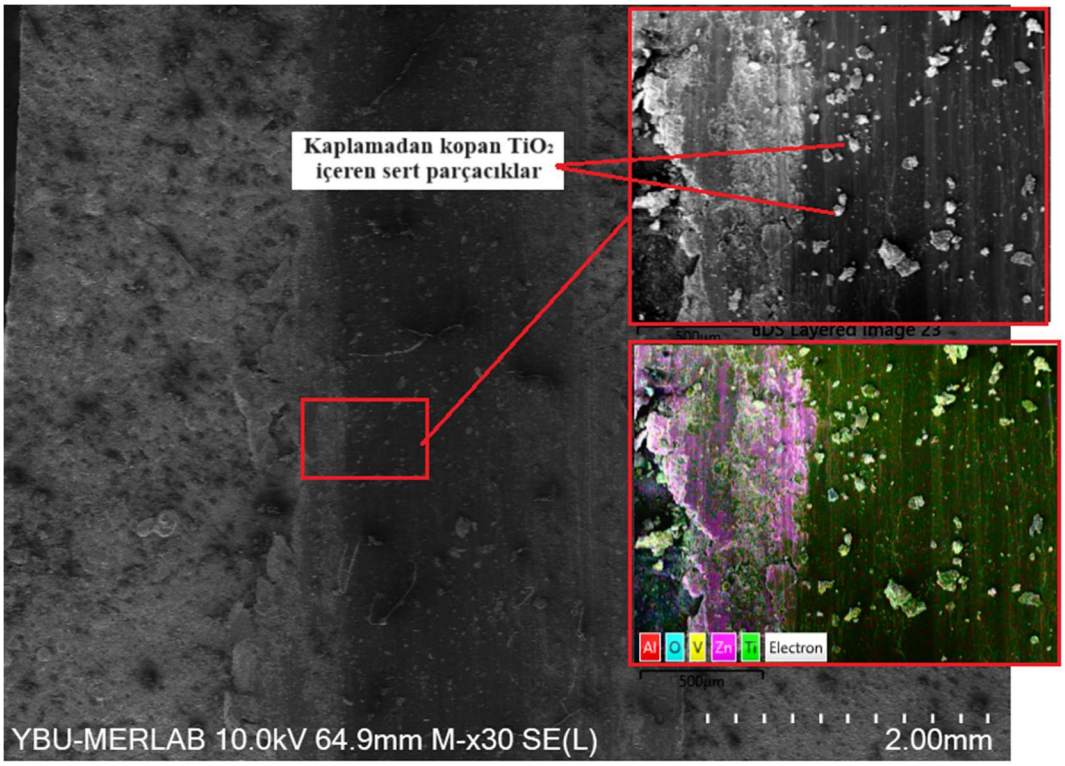


Resim 6.25. 5 g/l TiO_2 parçacık ilaveli numunelerin aşınma yolu SEM görüntüleri



Resim 6.26. 10 g/l TiO_2 parçacık ilaveli numunelerin aşınma yolu SEM görüntüleri

Resim 6.25 ve Resim 6.26' daki aşınma yolu SEM görüntüleri yer almaktadır. Resim 6.27'de Z60(10) numunesine ait verilen aşınma yolu SEM ve EDS analizi ile diğer numunelere ait aşınma yolu SEM ve EDS analizleri (Bkz. Ek-6) incelendiğinde yapıdaki TiO_2 parçacıkların aşınma davranışını etkileyen faktörlerden biri olduğu görülmektedir. Çok sert fazdaki TiO_2 parçacıklarının yapıdan ayrılarak aşınma mekanizmasınında aşındırıcı parçacık olarak arada yer aldığı görülmektedir.

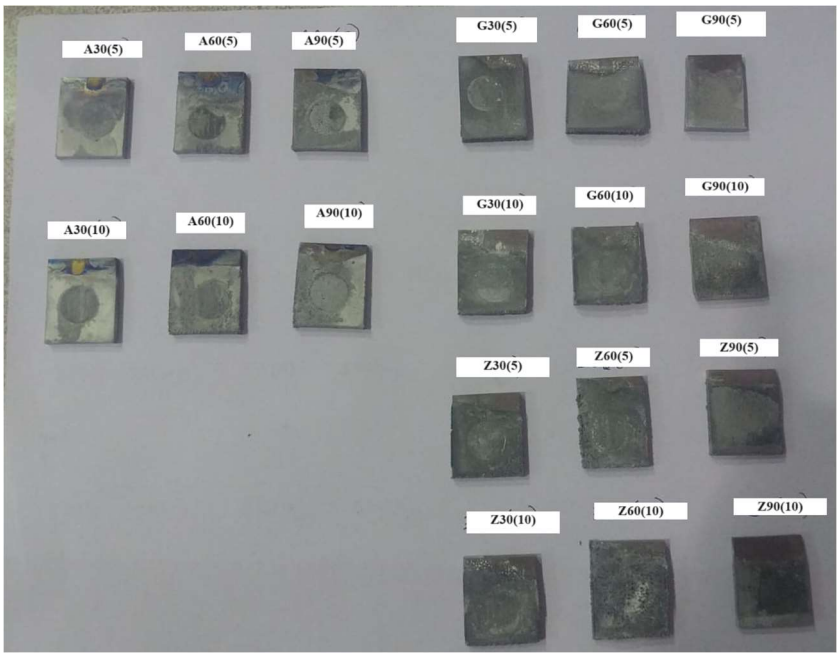


Resim 6.27. Z60(10) numunesine ait aşınma yolu SEM ve EDS analizi

6.5. Korozyon Dayanımı

Şekil 6.11 ve Şekil 6.12, anodizasyon uygulanmadan grafit ve Zn anot kullanılarak yapılan kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}), korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon hızı (mpy) değerleri Çizelge 6.3'te özetlenmiştir. En düşük akım yoğunluğu değeri, grafit anot kullanılan 5 g/l TiO_2 ilavesi ile 30 dakika (G30(5)) işlem gören numunelerde görülmüştür. Polarizasyon diyagramından elde edilen korozyon potansiyeli değerleri incelendiğinde en düşük korozyon potansiyeli -1,04 V olarak görülmüştür. Daha düşük bir korozyon potansiyeli, kaplamanın daha düşük kimyasal stabiliteye sahip olduğunu gösterir. Bu, çinko kaplamalarıda alt tabakayı galvanik bir hücre ile koruduğunu göstermektedir. Barranco ve ark. çinko matris kaplamaları çekirdeklendiğinde çinkonun kısmen çözündüğünü bildirmiştir. Oksijen içeren bir çözelti içindeki çinko kaplamalar için katodik reaksiyonlardan biri çözünmüş oksijenin indirgenmesidir. Bu işlem kaplama yüzeyindeki pH'ın yerel olarak artmasına neden olarak ince ve pasif bir çinko-hidroksit tabakası oluşturur. Bu hidroksit katmanları daha fazla korozyon ürününün oluşmasına neden olur. Ancak kaplama yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle pasif tabaka çökmemekte ve dolayısıyla

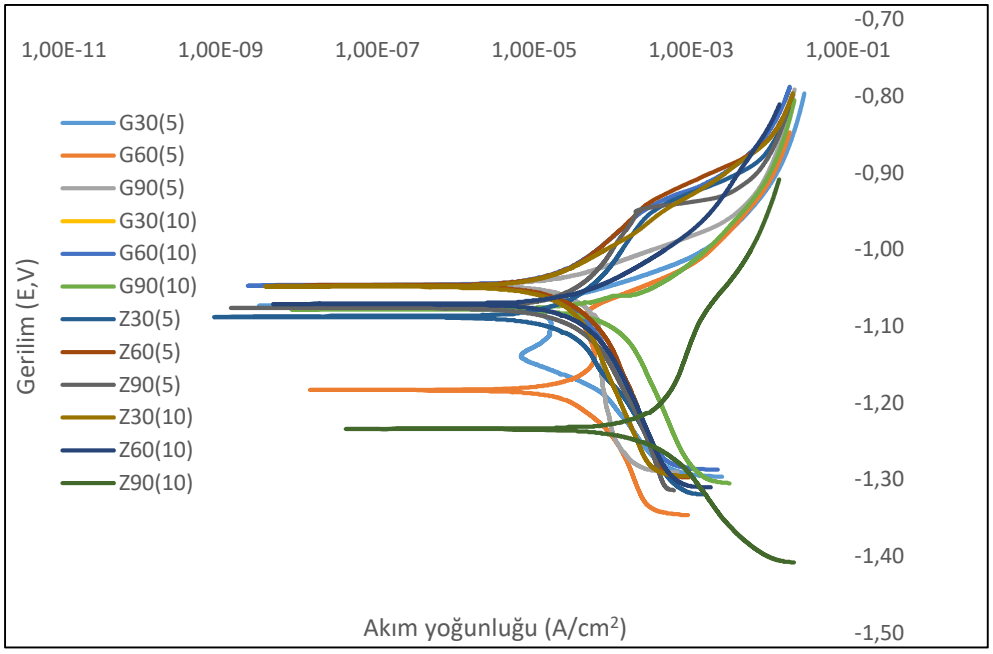
korozyon reaksiyonu yavaş gerçekleşmektedir [87]. Resim 6.28'de korozyon testi ugulanan numunelerin fotoğrafı yer almaktadır.



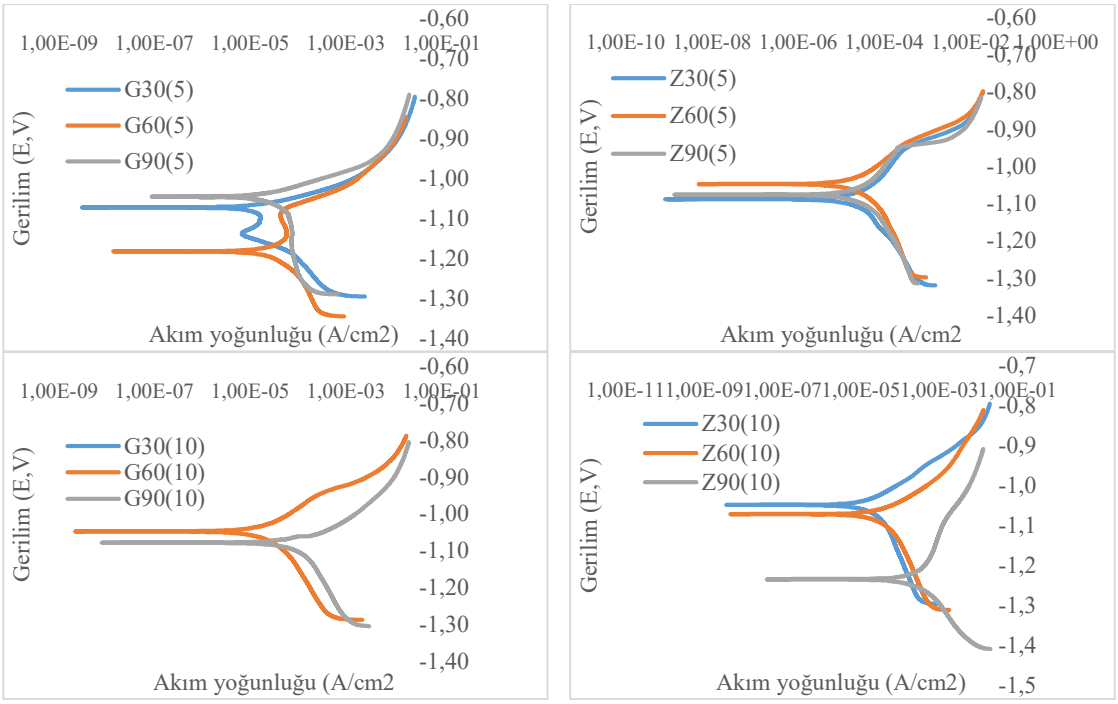
Resim 6.28. Korozyon testi uygulanan tüm numuneler

Çizelge 6.3. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon değerleri

Numune No.	i_{corr} (A/cm^2) x10^{-6}	E_{corr} (V)	βa (V/ decade)	βc (V/decade)	Korozyon hızı (mpy)
G30(5)	12,1	-1,07	3,08e-02	1,37e-01	4,19
G60(5)	42	-1,18	8,05e-02	1,52e-01	14,41
G90(5)	42,2	-1,040	41,50e-3	565,9e-3	15,20
G30(10)	50,4	-1,06	6,66e-02	2,00e-01	17,32
G60(10)	34,1	-1,04	1,12e-01	2,17e-01	11,7
G90(10)	145	-1,080	73,00e-3	263,8e-3	49,77
Z30(5)	35,7	-1,09	1,39e-01	1,78e-01	12,27
Z60(5)	44,7	-1,04	1,26e-01	2,46e-01	15,34
Z90(5)	61,40	-1,080	224,6e-3	258,4e-3	21,10
Z30(10)	27,9	-1,04	7,81e-02	2,38e-01	9,589
Z60(10)	43,4	-1,07	6,84e-02	2,04e-01	14,91
Z90(10)	514	-1,230	312,5e-3	161,6e-3	176,7



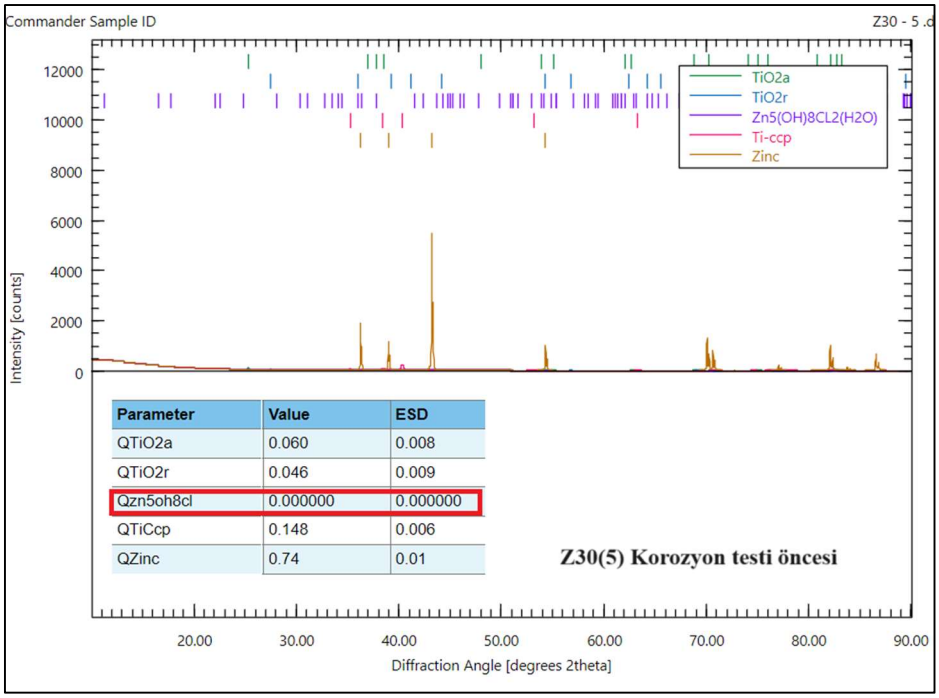
Şekil 6.11. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



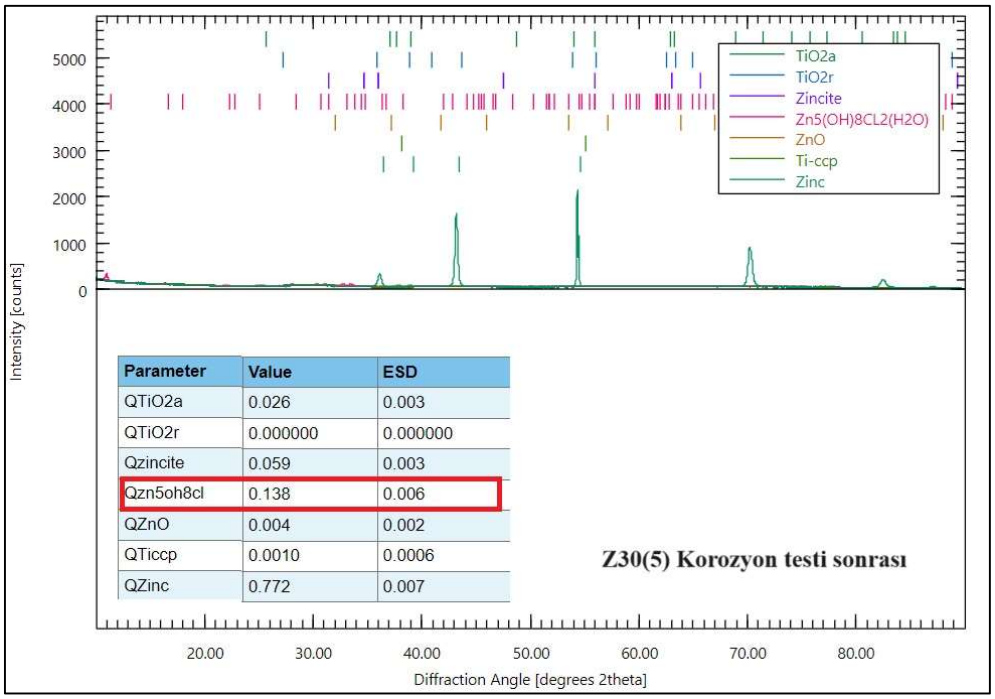
Şekil 6.12. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamaların ilave TiO_2 miktarlarına göre Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Simüle edilmiş vücut sıvısında korozyon testi uygulanan parçaların yüzeyinde yapılan XRD sonuçlarına göre, korozyon işlemi öncesinde yüzeyde sıfır ya da sıfıra yakın bulunan ($Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$) çinko klorür hidroksit monohidrat yapısının korozyon testi sonrasında

Çizelge 6.4'te verilen değerlere yükseldiği görülmüştür. Bu bileşiğin varlığı kaplama işlemi yapılan numunelerin yüzeyinde korozyon ürünü oluşuyor gibi görünse de galvanik koruma tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca korozyon testi sonrası yapılan SEM ve EDS analizi sonuçlarında (Bkz. EK-7.) da yapı üzerinde biriken oksijen miktarının artması yüzeydeki hidroksit yapısından kaynaklanmaktadır. Resim 6.29 ve Resim 6.30'da anodizasyon uygulanmadan kaplanan Z30(5) numunesine ait korozyon testi öncesi ve sonrası hidroksit bileşiklerini gösteren XRD kırınım desenleri yer almaktadır. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalara ait diğer numunelerdeki korozyon sonrası oluşan hidroksit bileşiklerinin göründüğü XRD kırınım desenleri için EK-8.'ye bakınız.



Resim 6.29. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan Z30(5) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi öncesindeki XRD analizi



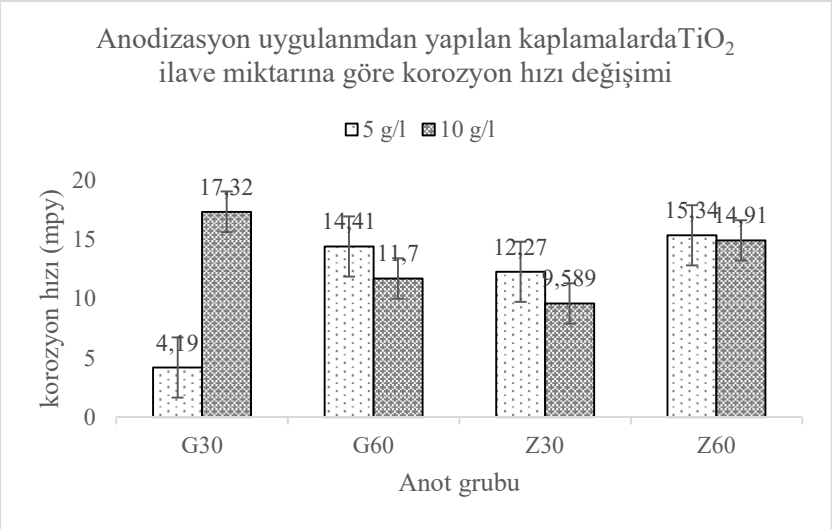
Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.026	0.003
QTiO2r	0.000000	0.000000
Qzincite	0.059	0.003
Qzn5oh8cl	0.138	0.006
QZnO	0.004	0.002
QTiccp	0.0010	0.0006
QZinc	0.772	0.007

Resim 6.30. Anodizasyon uygulanmadan kaplanan Z30(5) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası XRD analizi

Çizelge 6.4. Korozyon testi sonrası yapılan XRD incelemelerine göre tespit edilen $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ bileşiği miktarları

Numune	$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ oranı %		Numune	$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ oranı %
G30(5)	12,7		Z30(5)	13,8
G60(5)	13		Z60(5)	13,5
G30(10)	15,3		Z30(10)	20,1
G60(10)	14,5		Z60(10)	14,2

Şekil 6.13 deki korozyon hızı değişimi grafiği incelendiğinde ise en yavaş korozyon hızının grafit anot kullanılarak 5 g/l TiO_2 ilaveli 30 dakika işlemli (G30(5)) numunede gerçekleştiği görülmektedir.

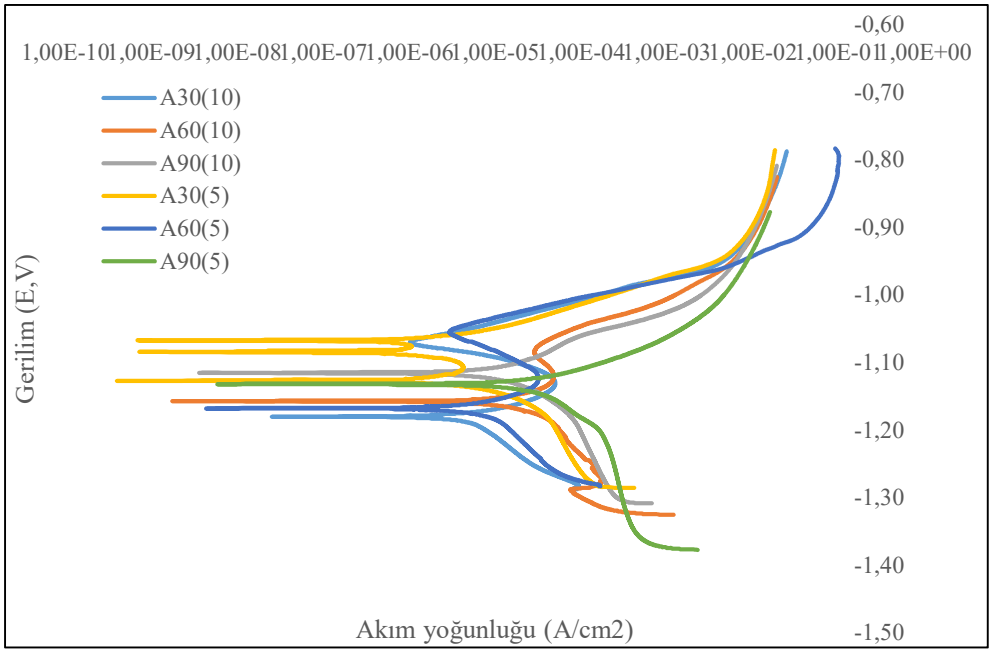


Şekil 6.13. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalarda TiO_2 ilave miktarına göre korozyon hızı değişimi

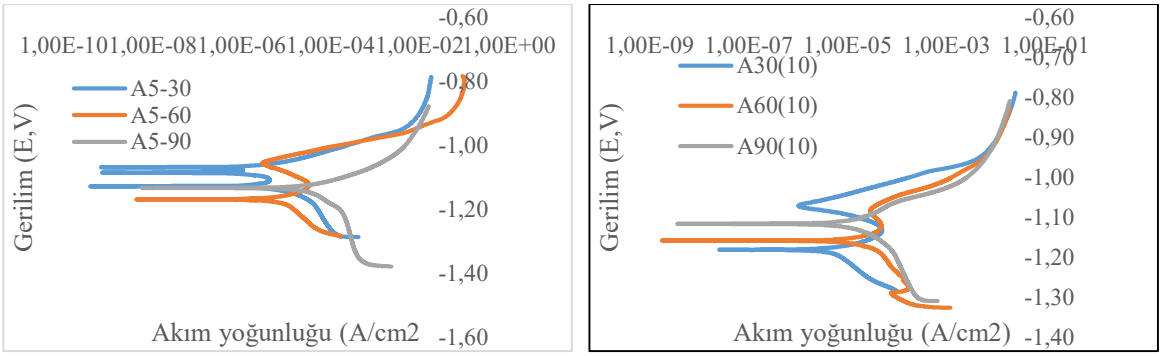
Şekil 6.14 ve Şekil 6.15, anodizasyon işleminden sonra yapılan kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}), korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon hızı (mpy) değerleri Çizelge 6.5'te özetlenmiştir. En düşük akım yoğunluğu değeri, 10 g/l TiO_2 ilavesi ile 30 dakika işlem gören (A30(10)) numunelerde 6,52 A/cm^2 olarak görülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon diyagramından elde edilen korozyon potansiyeli değerleri incelendiğinde en düşük korozyon potansiyeli -1,06 V olarak 5 g/l TiO_2 ilaveli 30 dakika işlemli (A30(5)) numunelerde görülmüş olup en düşük korozyon hızı da 2,972 mpy olarak bu numuneye aittir.

Çizelge 6.5. Anodizasyon işleminden sonra kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon değerleri

Numune No.	i_{corr} (A/cm^2) x10^{-6}	Ecorr (V)	βa (V/ decade)	βc (V/decade)	Korozyon hızı (mpy)
A30(5)	8,65	-1,060	43,70e-3	186,3e-3	2,972
A60(5)	11,6	-1,170	61,60e-3	160,9e-3	3,982
A90(5)	92,5	-1,130	67,80e-3	284,6e-3	31,78
A30(10)	6,52	-1,180	42,90e-3	109,1e-3	2,239
A60(10)	36,7	-1,160	91,00e-3	170,0e-3	12,61
A90(10)	49,5	-1,110	128,3e-3	271,3e-3	17,01



Şekil 6.14. Anodizasyon işleminden sonra kaplanan tüm numunelerin Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



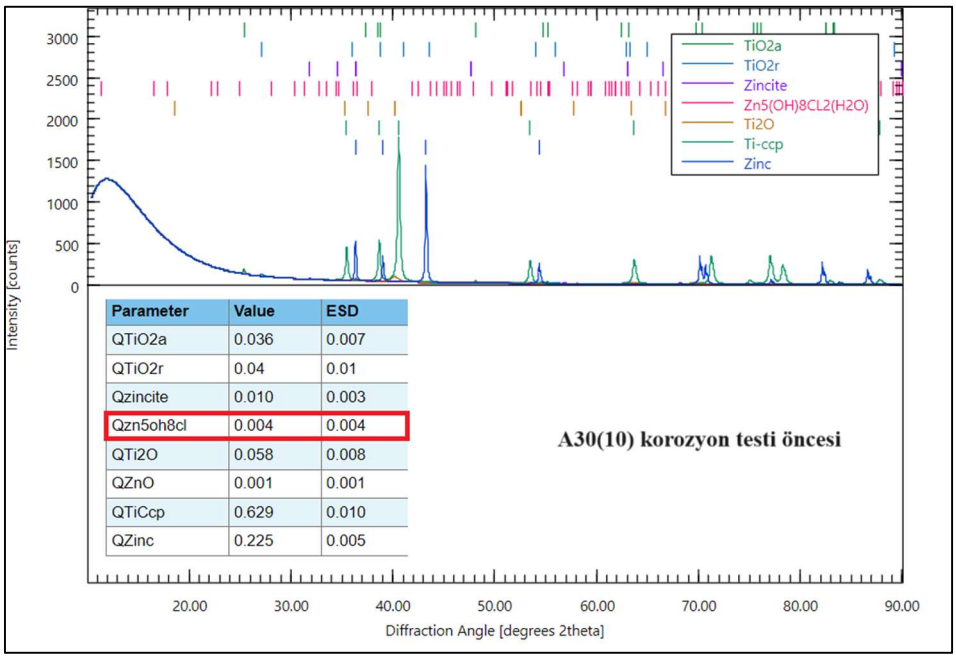
Şekil 6.15. Anodizasyon işleminden sonra yapılan kaplamaların ilave TiO_2 miktarlarına göre Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Yapay vücut sıvısında korozyon testi uygulanan parçaların yüzeyinde oluşan XRD kırınım desenlerine (Bkz. EK-9.) göre korozyon işlemi öncesi ve sonrasında yüzeyde bulunan ($Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$) çinko klorür hidroksit monohidrat yapısına ait oranlar Çizelge 6.6'da verilmiştir. Çizelge 6.6'ya bakıldığında en yüksek OH artışı A90(5) numunesinde görülmüştür. Bu numunenin aynı zamanda kaplama kalınlığı 5g/l TiO_2 ilaveli numunelerdeki en yüksek kaplama kalınlığına ve çinko birikimine sahip olan numune olduğu görülmektedir.

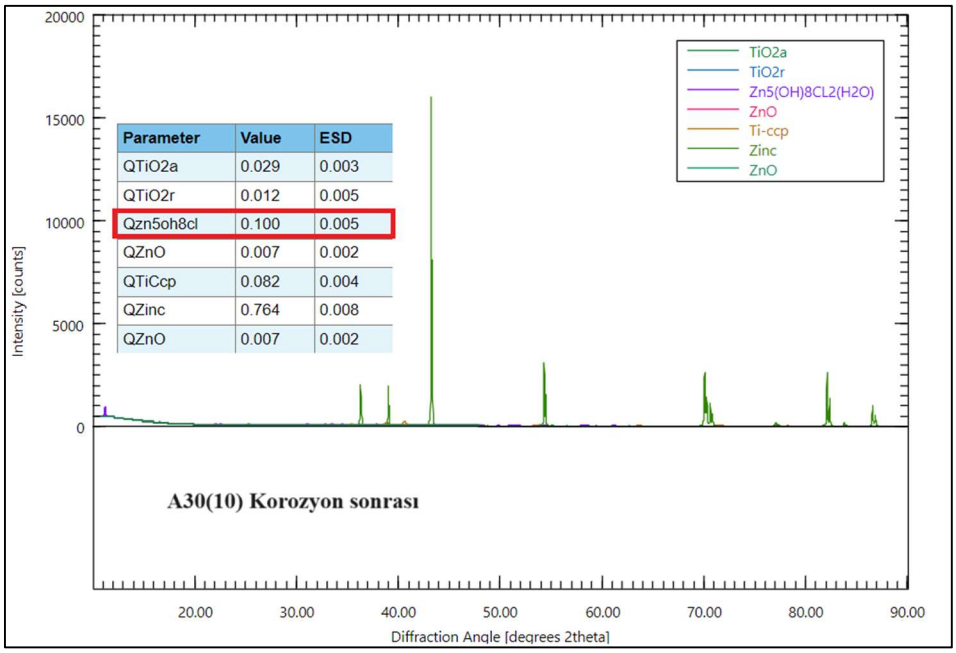
Çizelge 6.6. Anodizasyon işleminden sonra kaplanan numunelerdeki Korozyon öncesi ve sonrası $Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ oranları

	Korozyon öncesi	Korozyon sonrası
	$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ oranı %	$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$ oranı %
A30(5)	0,2	3,6
A60(5)	0,1	0,6
A90(5)	0,2	16,1
A30(10)	0,40	10,00
A60(10)	0,00	9,00
A90(10)	2,00	8,1

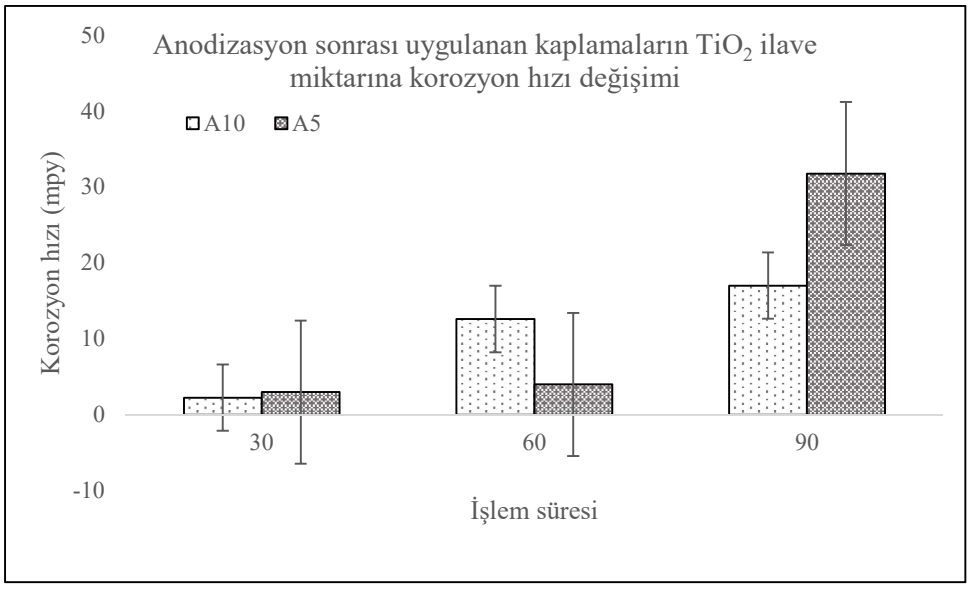
Resim 6.31 ve Resim 6.32'de korozyon testi sonuçlarına göre en düşük akım yoğunluğu ve korozyon hızına sahip A30(10) numunesine ait korozyon testi öncesi ve sonrasına ait XRD kırınım desenleri yer almaktadır. Resim 6.33' te korozyon testi sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi incelenen A30(10) numunesinde de görüldüğü gibi yüzeyde oluşan yeni OH içeren yapıların iğnemsi formları görülmektedir. Anodizasyon işlemi uygulandıktan sonra kaplanan tüm numunelerin korozyon işlemi sonrasında çekilen SEM görüntüleri ve EDS analizleri için EK-10.'a bakınız.



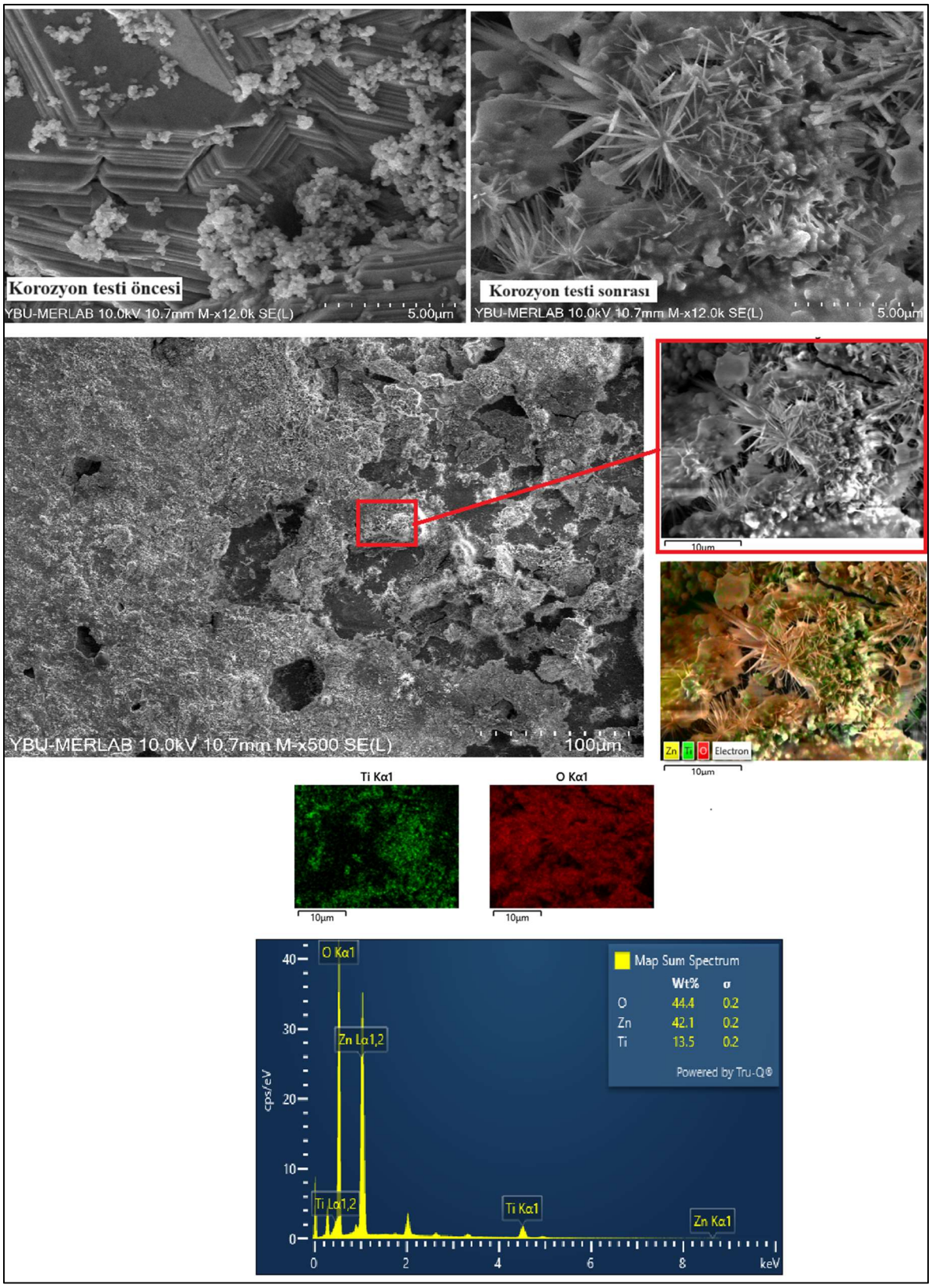
Resim 6.31. Anodizasyon işlemi sonrası kaplanan A30(10) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi öncesindeki XRD kırınım desenleri



Resim 6.32. Anodizasyon işlemi sonrası kaplanan A30(10) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri



Şekil 6.16. Anodizasyon işlemi sonrasında yapılan kaplamalarda TiO_2 ilave miktarına göre korozyon hızı değişimi



Resim 6.33. A30(10) numunesinin yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri ve korozyon testi sonrası EDS analizi

6.6. Biyouyumluluk Testi

Yapılan kaplama içeriğinin biyouyumluluk değerlendirilmesi için MTT sitotoksisite testi sonuçları Resim 6.34'te yer almaktadır. Sitotoksisite testlerinde yüzeye biriken canlı hücre sayımı yapılıp bu oran %70'in altındaysa toksik olarak değerlendirilmektedir. Su ve arkadaşları [88] metalik çinko implantlarının arayüzey biyouyumluğunu inceledikleri çalışmalarında Zn, ZnO ve $Zn(OH)_2$ kaplı numunelerdeki canlı hücre oranın %10-30 aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Fakat bu oranın toksik etkiden mi yoksa yüzeye yapışan hücre sayısından mı olduğunu belirlemek için yüzeye inkübe edilen kuyucukları inceldiklerinde hücrelerin canlı olduğu yüzeydeki ZnO ve $Zn(OH)_2$ yapılarının ölçümlerle belirledikleri temas açılarından dolayı yapışmayı engelliklerini bildirmişlerdir. Çinkonun vüsut sıvısı içerisinde oluşturduğu galvanik korumadan dolayı canlı hücre yapışmasını engellediğini dolayısıyla toksit olmadığını tespit etmişlerdir. Bu bilgiler doğrultusunda Resim 6.34' te verilen ortalama canlılık oranını % 10,34 olduğu bu değerin Su ve arkadaşları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilen korozyon testleri sonucunda da ZnOH içeren yapılar olduğu tespit edilmiştir.

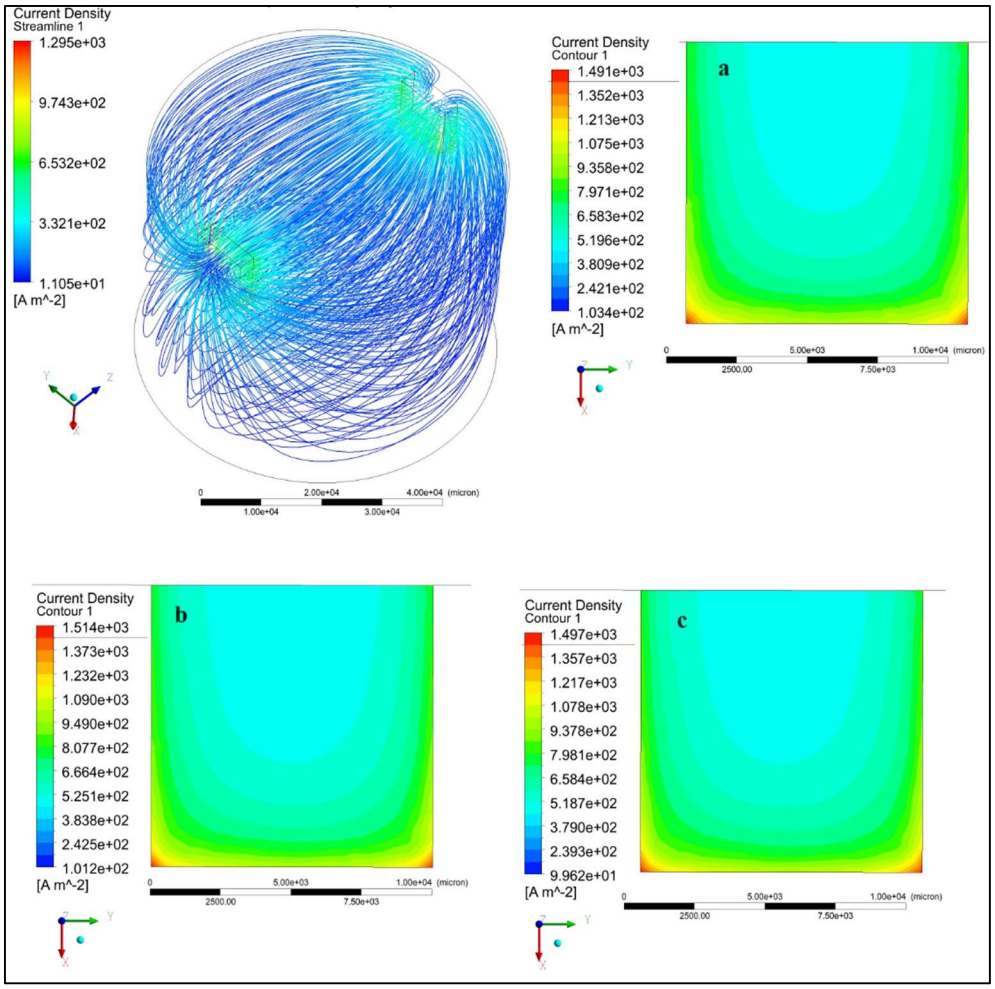
	1:1 1:1	**1:2** 1:2	**1:4** 1:4	**1:8** 1:8	**1:16** 1:16	**1:32** 1:32	**1:64** 1:64	**Pozitif kontrol** Positive control	**Negatif kontrol** Negative control
Ortalama absorbans değeri Average absorbance value	**0,078**	**0,78**	**0,89**	**0,94**	**0,97**	**0,99**	**0,99**	**0,070**	**0,572**
% Canlılık Viability %	**%10,34 ±0,01**	**%102,8 ±0,23**	**%117,1 ±0,17**	**%123,8 ±0,15**	**%126,9 ±0,16**	**%129,8 ±0,19**	**%123,9 ±0,23**	**%9,24 ±0,05**	**%75,2 ±0,04**

Resim 6.34. İn vitro Sitotoksisite Testi Sonuçları

7. SAYISAL MODELLEME VE ANALİZ SONUÇLARI

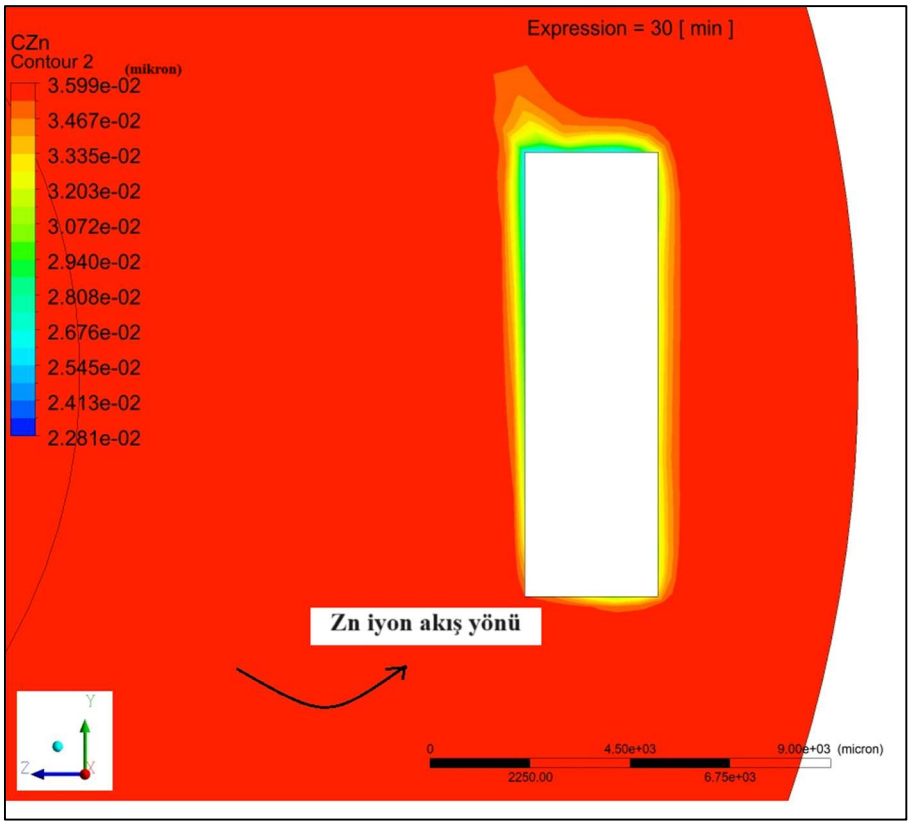
7.1. Elektrolitte Akım Yoğunluğu Dağılımı ve Zn Tüketiminin Hesaplanması

Akım yoğunluğunun katot üzerindeki dağılımını belirlemek amacıyla elektrolit içerisinde anot ile katot arasındaki akım çizgileri belirlenmiştir. Akış geometrisinden dolayı akım çizgileri yarım daire şeklinde oluşturulurken katot uç noktalarında akım yoğunluğunun daha fazla olduğu Resim 7.1'de görülmektedir. Akım yoğunluğu zamanla önemli bir değişim göstermemektedir.



Resim 7.1. Akım yoğunluğu akış çizgileri ve farklı zamanlardaki akım yoğunluğu dağılımı a) 30 dakika, b) 60 dakika ve c) 90 dakika işlemli

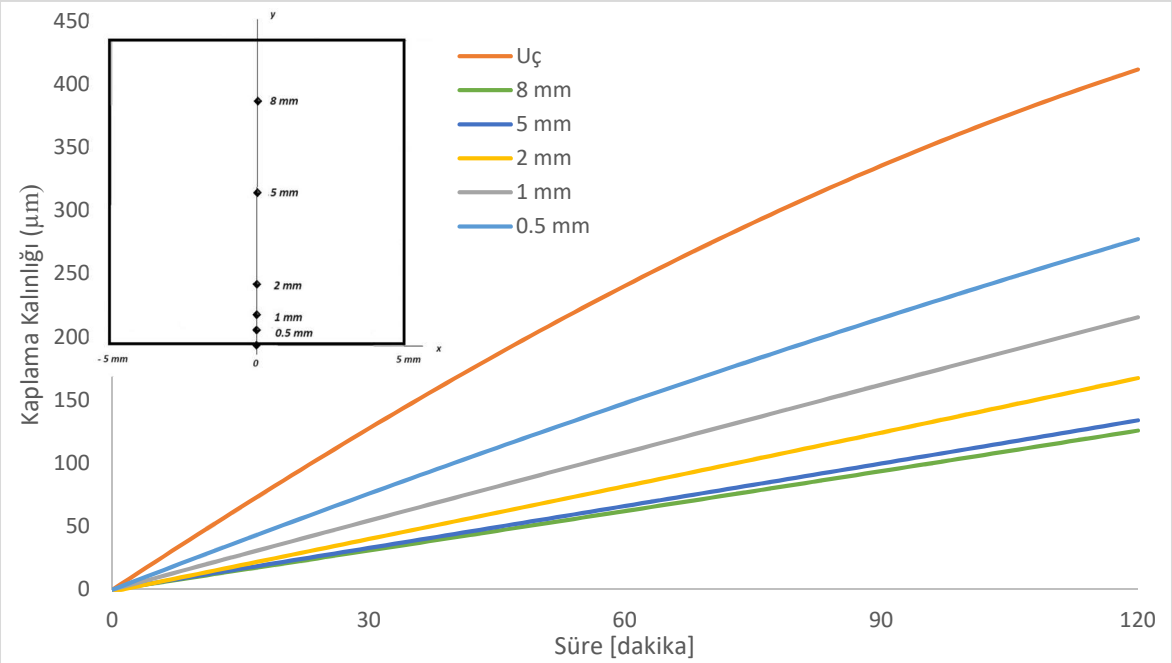
Katot üzerindeki Zn iyonu dağılımı, katot çevresindeki elektrolitteki Zn tükenmesinin modellenmesiyle belirlendi. Buna göre Zn iyon yoğunluğu akış yönünde köşedeki akışla beslenirken elektrotun üst bölgesinde Zn iyon yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. İş parçasının arka yüzeyinde de Zn birikimi meydana gelir ancak Resim 7.2'de görüldüğü gibi ön ve yan yüzeylere göre nispeten çok daha düşüktür.



Resim 7.2. Katot çevresinde elektrolit içerisindeki Zn tüketimi

7.2. Kaplama kalınlığı değişimi

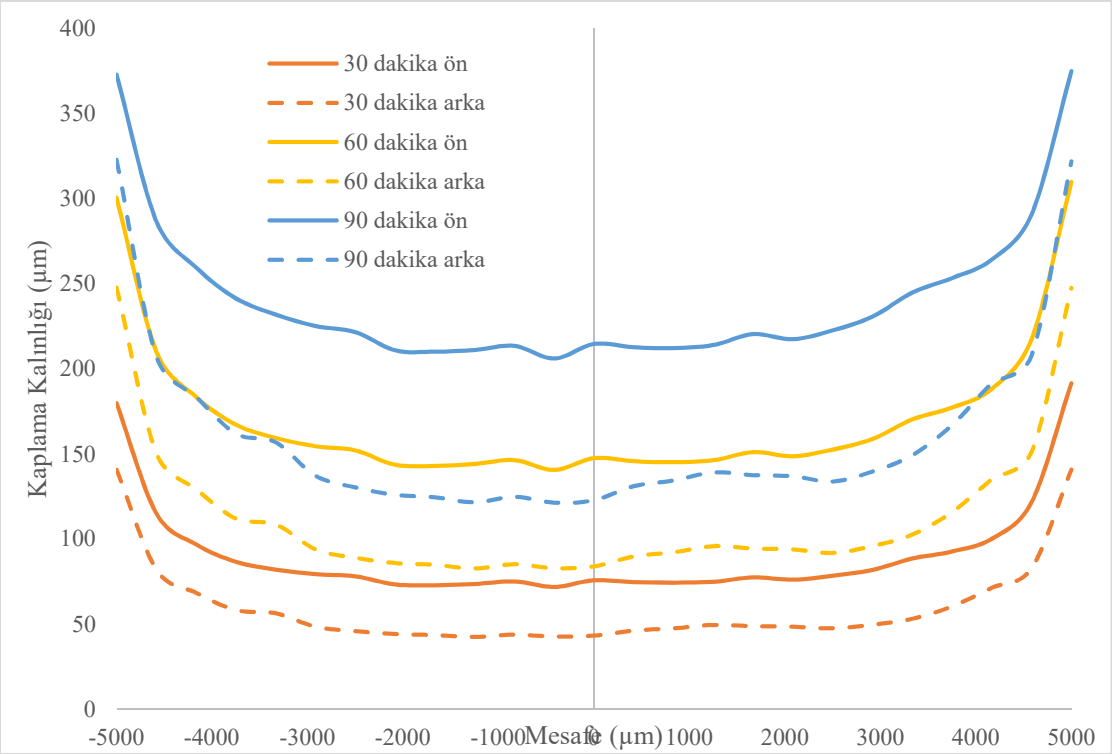
Simülasyon sonuçları incelendiğinde kök bölgesinden uç kısmına doğru gidildikçe ve işlem süresi arttıkça kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. Şekil 7.1 uç noktadan başlayarak kök bölgesine doğru farklı noktalarda kaplama kalınlığındaki değişimi göstermektedir.



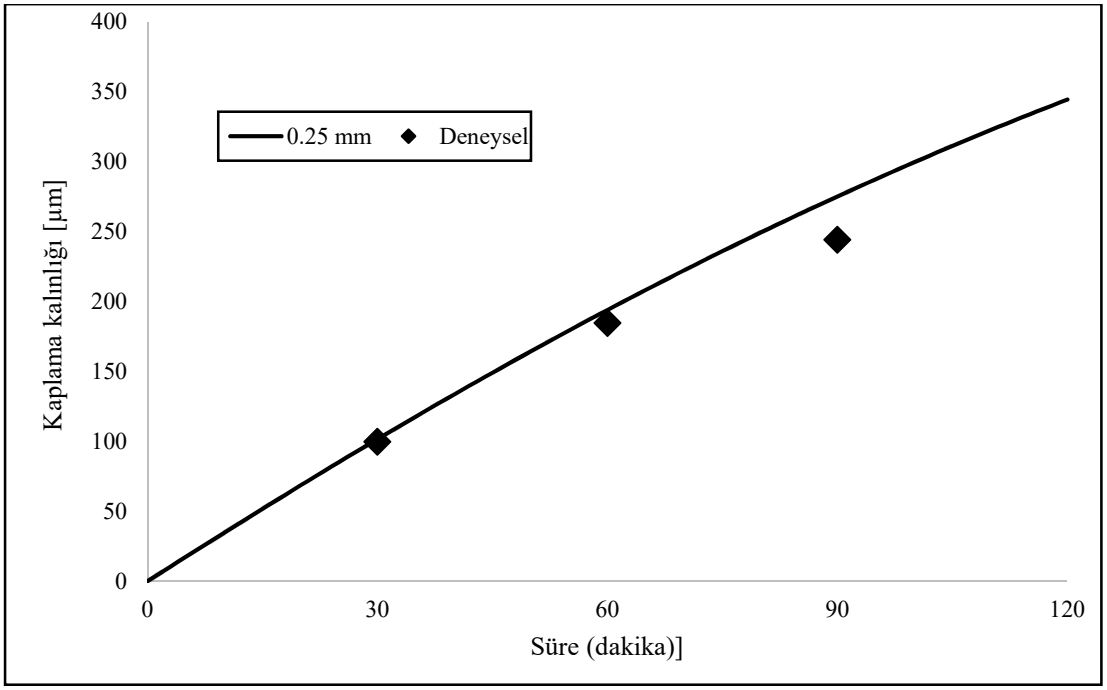
Şekil 7.1. Sayısal modelleme ile hesaplanan kaplama kalınlığı dağılımı

Elektrodepozisyon yönteminde karşıt yüzeyler arasında kaplama oluşturulur. Resim 7.2'de verilen Zn tüketimi sonuçlarında görüldüğü gibi iş parçasının arka ve yan yüzeylerinde farklı oranlarda birikim oluştuğu görülmektedir. Şekil 7.2'de numunelerin ön ve arka yüzeylerindeki, uç kısmın 0,5 mm ilerisindeki noktada 30, 60 ve 90 dakikalık işlem sürelerinde kaplama kalınlığı dağılımları gösterilmektedir. 90 dakikalık süreçte arka yüzeydeki kaplama kalınlığının, 30 dakikalık süreçte ön yüzeydeki kaplama kalınlığından daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 7.3'te uç kesitte (0 noktası) hesaplanan kaplama kalınlığı değerlerinin zamana göre değişimi ve deneysel olarak Zn ile kaplanan numunelerden 30, 60 ve 90. dakikalarda ölçülen ortalama kaplama kalınlığı değerleri gösterilmektedir. Deneysel araştırmalarda kaplama kalınlığının ölçülmesi için numunenin uç noktasına zımpara ve parlatma işlemi uygulanması gerekmektedir. Bu nedenle deneysel veriler ile analiz sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla uç noktadan 0,25 mm yukarıdaki analiz değerleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre analiz sonuçları ile deneysel verilerin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Deneysel verilere göre 30, 60 ve 90 dakika işlem gören numunelerin ortalama kaplama kalınlığı sırasıyla 100, 184,5 ve 244 µm olarak ölçülmüştür.

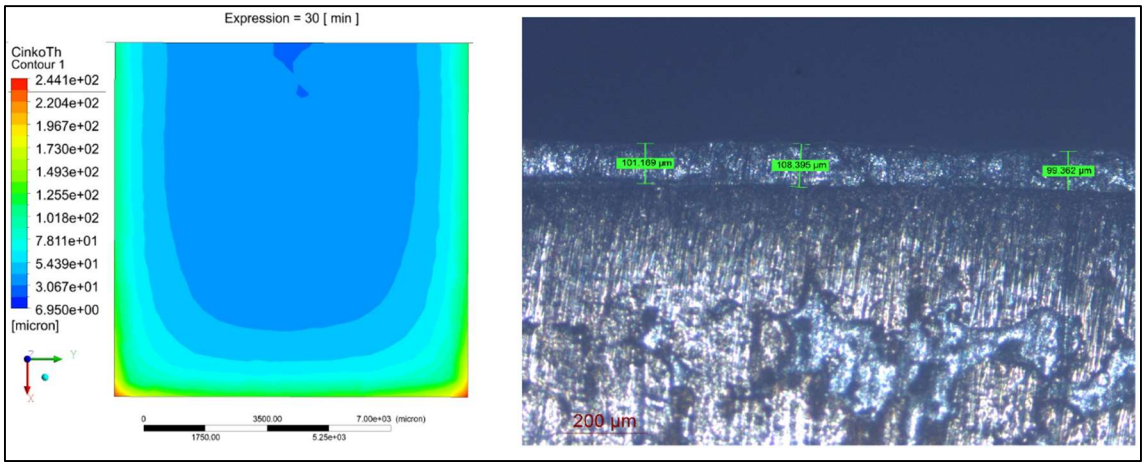


Şekil 7.2. 30, 60 ve 90 dakikalık işlem sürelerinde numunelerin ön ve arka yüzeylerinde uçtan 0,5 mm ilerideki kaplama kalınlığı dağılımları

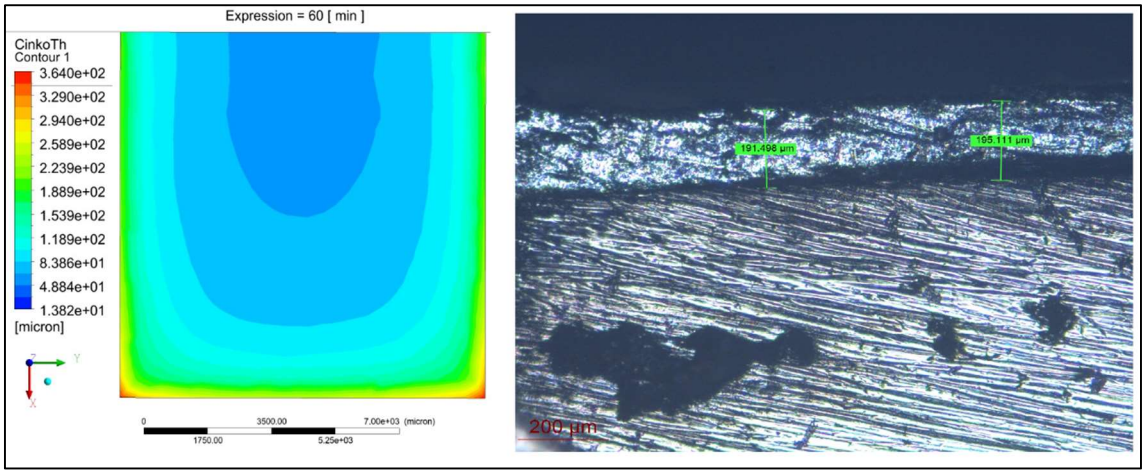


Şekil 7.3. Uç noktanın 0,25 mm yukarısından hesaplanan kaplama kalınlığı değerleri ile deneysel olarak ölçülen ortalama kaplama kalınlıklarının zaman içindeki değişimi

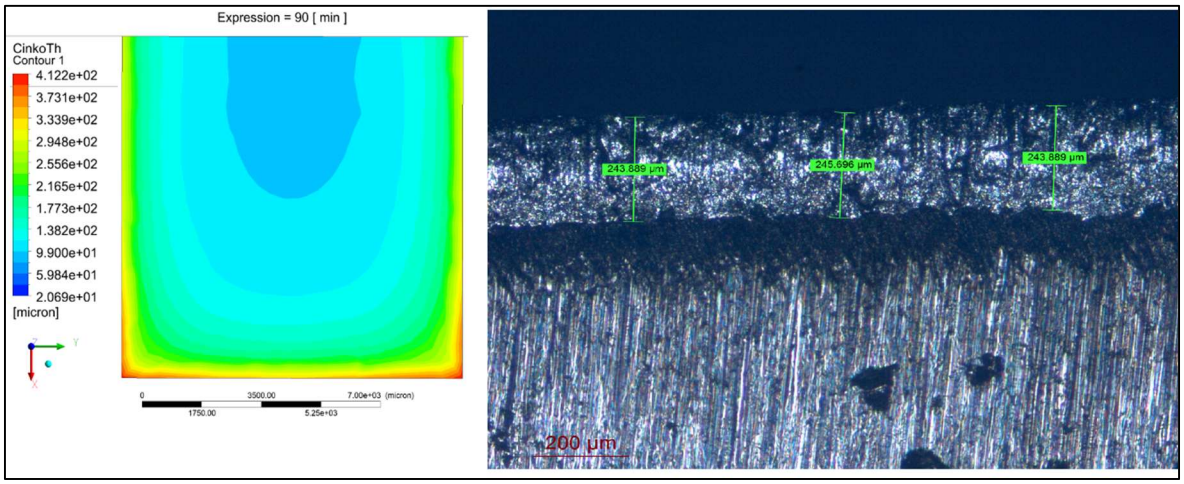
Şekil 7.4, 7.5 ve 7.6 ‘da sırasıyla 30, 60 ve 90 dakika boyunca kaplama uygulan numunelerin deneysel kesit görüntüleri ve analiz sonuçları yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre kaplama birikimi uç noktalardan başlamakta olup kaplama süresinin artmasıyla yukarı kök bölgeye doğru ilerlemekte olduğu görülmektedir.



Şekil 7.4. 30 dakika boyunca işleme tabi tutulan parça üzerindeki Zn kaplamanın (GZ30) analiz görünümü ve deneysel kesit görünümü



Şekil 7.5. 60 dakika boyunca işleme tabi tutulan parça üzerindeki Zn kaplamanın (GZ60) analiz görünümü ve deneysel kesit görünümü



Şekil 7.6. 90 dakika boyunca işleme tabi tutulan parça üzerindeki Zn kaplamanın (GZ90) analiz görünümü ve deneysel kesit görünümü

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada katmanlı imalat yöntemlerinden SLM yöntemi ile Ti6Al4V Grade 5 ELI toz malzemesinden üretilmiş numunelerin üzerine anodizasyon işlemi uygulanmadan ve uygulandıktan sonra Zn destekli TiO_2 kaplamalar uygulanmıştır.

Anodizasyon işlemi yapılmayan numunelerde;

- Uygulanan kaplama TiO_2 ilave miktarlarına göre incelendiğinde tüm numunelerde artan TiO_2 ilavesiyle kaplama kalınlığının arttığı görülmüştür.
- Grafit anot kullanılan numunelerde, kaplama kalınlığının doğrudan işlem süresine bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Ayrıca grafit anot kullanımında çinko anot kullanımına kıyasla yüzeyde daha homojen TiO_2 parçacık dağılımı görülmektedir.
- Grafit anot kullanılan kaplamalarda ilave parçacık miktarının artmasıyla her işlem süresi için yaklaşık olarak % 10 kalınlık artışı gözlenmiştir. Zn anot kullanılan numunelerde ise ilave parçacık miktarının artmasıyla ortalama olarak yaklaşık % 40 kalınlık artışı tespit edilmiştir.

Anodizasyon işlemi yapılan numunelerde;

- Kaplama işlemi öncesi yüzeyde nanotüp oluşumu görülmüştür.
- Uygulanan kaplamada, ilave parçacık miktarının ve işlem süresinin artmasıyla genel olarak kaplama kalınlığı artmıştır. 30 dakika işlemli numunelerde parçacık miktarının artmasıyla kalınlık miktarının azaldığı görülmüştür. Bu durumun literatürde belirttiği gibi ilave parçacık yoğunluğunun artmasının çinko çekirdeklenmesini yavaşlatmasından kaynaklı olduğu görülmüştür.

Anodizasyon işlemi ile yüzeyde oluşan nanotüp yapının kaplama sertliğini ve korozyon dayanımını anodizasyon yapılmadan kaplanan numunelere kıyasla yaklaşık %200 oranında iyileştirdiği görülmüştür. Ayrıca anozdizasyon işlemi ile oluşan nanotüp yapının, yüzeyde oluşturulan kaplamanın aşınma dayanamını arttığı belirlenmiştir.

Yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilen korozyon testleri sonucunda en düşük akım yoğunluğu değeri ve korozyon oranı, anodizasyon işlemi sonrasında kaplama uygulanan 10 g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika süreyle işlem gören numunelerde görülmüştür.

Yüksek icorr değerlerine sahip numunelerin korozyon potansiyellerinin, diğer numunelere göre daha düşük seviyede olduğu kaydedilmiştir. Sahip oldukları korozyon akım yoğunları nedeniyle yüzeylerinde korozyon kaybı yüksek olarak görünsede yapılan XRD ve EDS incelemeleri ile ZnOH içeren yapılar oluştuğu görülmüştür. Bu yapıların galvanik korumayı tetiklediği ve korozyon direncine katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Korozyon testi sonucunda tespit edilen ZnOH içeren bileşiğin galvanik koruma oluşturduğu bu korumanın aynı zamanda yüzeye hücre yapışmasını engellediği belirlenmiştir.

Zn birikiminin sayısal olarak modellenmesi deneysel olarak doğrulanmış ve yaklaşık %90 oranında benzerlik göstermiştir. Ayrıca yüzeydeki kaplama kalınlık dağılımı her nokta için tespit edilebilir hale gelmiştir.

Tüm bu bulgular ve incelemeler sonucunda kişiye özel implantların üretiminde kullanılabilecek SLM yöntemiyle üretilen Ti6Al4V alaşımından üretilen implant üzerine uygulanabilecek, Al ve V gibi iyonların salınımını engelleyecek bir kaplama üretilmiştir. Bu kaplama içerdiği Zn ile vücut sıvısı içerisinde bulunduğu sürede altlık malzeme yerine kendisi hızla korozyona uğruyor gibi görünmesine rağmen kaplama yüzeydeki Zn'nin ZnOH içeren yapılara dönüşerek galvanik koruma oluşturduğu ve böylece implantın vücut sıvısı içerisindeki korozyonunu engellediği görülmüştür. Bu korumanın aynı zamanda canlı doku yapışmasını %90 oranında engellediği görülmüştür. Vücut içerisinden belirli bir süre sonra çıkarılması gereken implantlarda düyük doku hasarları oluşabilmektedir. Oluşturulan bu kaplama ile hücre yapışmasının azaltıldığı ve implant çıkarma aşmasında oluşabilecek doku hasarını azaltabilecek bir kaplama oluşturulmuştur. Ayrıca yapılan çinko kaplama kalınlığı modellenmesi ile çinko içeren farklı parçacık ilaveli kompozit kaplamalarının modellenmesini kolaylaştıracak, yüksek doğrulukta bir analiz elde edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen bilgiler ışığında ilerleyen dönemlerde kaplama işlemi öncesi yapılan anodizasyon işlemi farklı parametreler için uygulanarak yüzeydeki kaplama iyileştirmesi artırılabilir. Yine sayısal olarak modellenen ZnCl banyo, farklı parçacıklar içeren kompozit kaplamaların modellenmesi için kullanılabilir

KAYNAKLAR

1. Zhang, L. and Chen L. (2019). A Review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect. *Advanced Engineering Materials*, 21, 1801215.

2. Kaur, M. and Singh K. (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering C*, 102, 844–862.

3. Hao,Y., Li, S., Yang, R. (2016). Biomedical titanium alloys and their additive manufacturing. *Rare Metals*, 35(9), 661–671.

4. Li,G., Chandra, S., Rashid, R.A.R., Palanisamy, S. And Ding, S. (2022). Machinability of additively manufactured titanium alloys: A comprehensive review. *Journal of Manufacturing Processes,* 75, 72–99.

5. Mohammed, M. T.(2018). Mechanical properties of slm-titanium materials for biomedical applications: a review. *Materials Today: Proceedings* 5, 17906–17913.

6. Khorasani, A. M., Gibson, I., Goldberg, M., and Littlefair, G. (2016). A survey on mechanisms and critical parameters on solidification of selective laser melting during fabrication of Ti-6Al-4V prosthetic acetabular cup. *Materials and Design*, 103, 348-355.

7. Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P. and Wen C., (2010). Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. *Journal of Dental Research*, 89 (5), 493-497.

8. Costa, B.C., Tokuhara, C. K., Rocha, L.A., Oliveira, R.C., Lisboa-Filho, P.N. and Pessoae J.C., (2019). Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. *Materials Science and Engineering* ,C 96, 730–739.

9. Moore, B., Asadi, E. and Lewis G. (2017). Deposition Methods for Microstructured and Nanostructured Coatings on Metallic Bone Implants: A Review. *Advances in Materials Science and Engineering,* 2017 (1), 1-9.

10. Estrada-Cabrera, A., Torres-Ferrer, L. R., Aztatzi-Aguilarbh, O. G., Vizcaya-Ruizb, A. D., Meraz-Rios, M., Zarate-Triviñod, D. G. and Arizmendi-Morquechoe, A. (2019). Chitosan-bioglass coatings on partially nanostructured anodized Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology,* 375, 468–476.

11. Griesser, H., (2016). Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials* (110), 16-19.

12. Park J. And Lakes R.S., (2007). *Biomaterials an Introduction* (Third Eition). USA: Springer, 1-13.

13. Geetha,M., A.K. Singh A.K., Asokamani, R. , Gogia, A.K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science,* 54, 397–425.

14. Narayan, R., (2009). *Biomedical Materials*. USA: Springer, 41-79.

15. Chen, Q., Thouas, G. A., (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R:* (87), 1-57.

16. Ducheyne, P., (2011). *Comprehensive Biomaterials.* USA: Elsevier, 7-18.

17. Niinomi, M., (2008). Metallic biomaterials. *Journal of Artifiacal Organs*, (11),105–110.

18. Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E., Emmelmann, C., (2016). Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia,* (117), 371-392.

19. Abdulhameed, O., Al-Ahmari, A., Ameen,W., and Mian, S.H., (2019). Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications. *Advances in Mechanical Engineering,* 11(2).

20. Frazier, W. E., (2014). Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance,* (23), 1917–1928.

21. Kolamroudi, M.K., Asmael, M., Ilkan, M., Kordani, N., (2021). Developments on Electron Beam Melting (EBM) of Ti–6Al–4V: A Review. *Transactions of the Indian Institute of Metals,* 74(4),783–790.

22. Thijs, L. Verhaeghe, F., Craeghs, T., Humbeeck, J.V., Kruth, J.P., (2010). A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V. *Acta Materialia,* (58),3303–3312.

23. Attar, H., Calin, M., Zhang, L.C., Scudino, S., Eckert, J., (2014). Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium. *Materials Science and Engineering: A*, (593), 170-177.

24. Ferrar,B., Mullen, L., Jones, E., Stamp, R., Sutcliffe, C.J., (2012). Gas flow effects on selective laser melting (SLM) manufacturing performance. *Journal of Materials Processing Technology,* 212(2), 355-364.

25. Fukuda, A., Takemoto, M., Saito, T., Fujibayashi, S., Neo, M., Pattanayak, D. K, Matsushita, T., Sasaki, K., Nishida, N., Kokubo, T., Nakamura, T., (2011). Osteoinduction of porous Ti implants with a channel structure fabricated by selective laser melting. *Acta Biomaterialia,* 7(5), 2327-2336.

26. Mahajana, A. and Sidhu, S. S., (2018). Surface modification of metallic biomaterials for enhanced functionality: a review. *Materials technology*, 33(2), 93–105.

27. Martin, P.M., (2010). *Handbook of deposition technologies for films and coatings,* 3. Edition. USA: Elsevier.

28. Lausmaa, J., (1996). Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 81(3), 343-361.

29. Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E. and Wen, C., (2012*). A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. Acta Biomaterialia*, 8(8), 2875-2888.

30. Mosas, K. K. A., Chandrasekar, A. R., Dasan, A., Pakseresht, A. and Galusek, D., (2022). Review Recent Advancements in Materials and Coatings for Biomedical Implants, Advancements in Materials and Coatings for Biomedical Implants. *Gels*, 8, 323.

31. Harun, W.S.W., Asri, R.I.M. , Alias, J., Zulkifli, F. H., Kadirgama, K., Ghani, S.A.C, Shariffuddin, J.H.M., (2018). Review article A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceramics International,* 44,1250–1268.

32. Gomes, D.S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., Menezes, R.R., (2019). A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica*, 65, 282-302.

33. Alberto Mejias, A., Candidato Jr, R.T., Pawłowski, L., Chicot, D., (2016). Mechanical properties by instrumented indentation of solution precursor plasma sprayed hydroxyapatite coatings: Analysis of microstructural effect. *Surface and Coatings Technology*, 298, 93-102.

34. Duta, L., Oktar, F. N., Stan, G.E., Pelin G. P., Serban, N., Luculescu, C., Mihailescu, I.N., (2013). Novel doped hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 265, 41-49.

35. Ji, X., Lou, W., Wang, Q., Ma, J., Xu, H., Bai, Q., Liu, C. and Liu J., (2012). *Sol-Gel*-Derived Hydroxyapatite-Carbon Nanotube/Titania Coatings on Titanium Substrates, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 5242-5253.

36. Sandukas, S., Yamamoto, A., Rabiei, A., (2011). Osteoblast adhesion to functionally graded hydroxyapatite coatingsdoped with silver. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 97A(4), Pages375-536.

37. Huang, Y., Qiao, H., Nian, X., Zhang, X., Zhang, X., Song, G., Xu, Z., Zhang, H., Han, S., (2016). Improving the bioactivity and corrosion resistance properties of electrodeposited hydroxyapatite coating by dual doping of bivalent strontium and manganese ion. *Surface and Coatings Technology* 291, 205–215.

38. Vishwakarma, V., Kaliaraj, G. S. and Mosas K.K.A., (2023). Review Multifunctional Coatings on Implant Materials—A Systematic Review of the Current Scenario. *Coatings,* 13(1), 69.

39. Dearnaley, G., Arps, J. H., (2005). Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface and Coatings Technology* 200, 2518 – 2524.

40. Tiainen, V. M., (2001). Amorphous carbon as a bio-mechanical coating mechanical properties and biological applications. *Diamond and Related Materials*, 10, 153-160.

41. Dong , H., Shi, W. And Bell T., (1999). Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al4V counterfaces. *Wear*, 225-229(1), 146–153.

42. Gutensohn, K., Beythien, C., Bau, J., Fenner, T., Grewe, P., Koester, R., Padmanaban, K. and Kuehnl, P., (2000). In Vitro Analyses of Diamond-like Carbon Coated Stents: Reduction of Metal Ion Release, Platelet Activation, and Thrombogenicity. *Thrombosis Research*, 99, 577–585.

43. Al-Asadi, M. M. and Al-Tameemi, H. A., (2022). A review of tribological properties and deposition methods for selected hard protective coatings. *Tribology International*, 176, 107919.

44. Paschoal, A. L., Vanâncio, E. C., Canale, L. C. F., Silva, O. L., Vilca, D. H. and Motheo, A. J., (2003). Metallic Biomaterials TiN-Coated: Corrosion Analysis and Biocompatibility. *Artificial Organs*, 27(5), 397-499.

45. Hussein, M. A., Ankah, N. K. , Kumar, A. M., Azeem, M.A., Saravanan, S., Sorour, A.A. and Aqeeli, N. A., (2020). Mechanical, biocorrosion, and antibacterial properties of nanocrystalline TiN coating for orthopedic applications. *Ceramics International*, 46(11), 18573-18583.

46. Pradhan, S. K., Nouveau, C., Vasin, T. A.and Djouadi, M. A., (2005). Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application. *Surface and Coatings Technology,* 200, 141 – 145.

47. Cunha, L., Andritschky, M., Pischow, K. and Wang, Z., (1999). Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques. *Thin Solid Films,* 355-356, 465-471.

48. Li, H., Zhang, C. , Liu, C. and Huang, M., (2019). Improvement in corrosion resistance of CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 365, 158-163.

49. Shen, G.X., Chen, Y.C., Lin, L., Lin, C. J.and Scantlebury, D.,(2005). Study on a hydrophobic nano-TiO2 coating and its properties for corrosion protection of metals. *Electrochimica Acta*, 50, 5083–5089.

50. I.D. Utu, I.D., Marginean, G., Hulka, I., Serban, V.A. and Cristea, D., (2015). Properties of the thermally sprayed Al_2O_3–TiO_2 coatings deposited on titanium substrate. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 51, Pages 118-123.

51. Lee, S. H., , Kım, H. W., Lee, E. J., Lı, L. H. and Kım, H. E., (2006). Hydroxyapatite–TiO2 hybrid coating on Ti implants. *Journal of Biomaterials Applications*, Volume 20, Issue 3, Pages195-302.

52. Liu, L., Bhatia, R. and Webste T. J., (2017). Atomic layer deposition of nano-TiO2 thin films with enhanced biocompatibility and antimicrobial activity for orthopedic implants. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 8711-8723.

53 Karpagavalli, R., Zhou, A., Chellamuthu,P. and Nguyen, K., (2007). Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured TiO2 film on Ti6Al4V. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 83A(4), 897-1216.

54. Wang, R., He, X., Gao, Y., Zhang, X., Yao, X. and Tang, B., (2017). Antimicrobial property, cytocompatibility and corrosion resistance of Zn-doped ZrO_2/TiO_2 coatings on Ti6Al4V implants. *Materials Science and Engineering: C*, 75, 7-15.

55. Robatto, B.M. H. , Álvarez , M. L., Azevedo, A. S., Dorado, J., Serra, J., Azevedo, N. F. and González, P., (2018). Pulsed laser deposition of copper and zinc doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 333, 168-177.

56. Sergi, R., Bellucci, D., Candidato Jr, R. T. , Lusvarghi, L., Bolelli, G., Pawlowski , L., Candiani, G., Altomare, L., Nardo, L. D. and Cannillo, V., (2018). Bioactive Zn-doped hydroxyapatite coatings and their antibacterial efficacy against Escherichia coli and Staphylococcus aureus. *Surface and Coatings Technology*, 352, 84-91.

57. Ye, J., Li, B., Li, M., Zheng, Y., Wu, S.and Han, Y., (2020). ROS induced bactericidal activity of amorphous Zn-doped titanium oxide coatings and enhanced osseointegration in bacteria-infected rat tibias. *Acta Biomaterialia*, 107, 313-324.

58. Zhang, L., Guo, J., Yan, T. And Han, Y., (2018). Fibroblast responses and antibacterial activity of Cu and Zn co-doped TiO_2 for percutaneous implants. *Applied Surface Science*, 434, 633-642.

59. Ullah, I., Siddiqui, M.A., Liu, H., Kolawole, S. K., Zhang,J., Zhang, S., Ren, L., and Yang, K., (2020). Mechanical, biological, and antibacterial characteristics of plasma-sprayed (sr,zn) substituted hydroxyapatite coating. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 6(3), 1290-1822.

60. Furko, M., Jiang, Y., Wilkins, T. and Balázsi, C., (2016). Development and characterization of silver and zinc doped bioceramic layer on metallic implant materials for orthopedic application. *Ceramics International*, 42(4), 4924-4931.

61. Cheung, K. H., Pabbruwe, M. B., Chen, W. F., Koshy, P. and Sorrell, C. C., (2020). Effects of substrate preparation on TiO2 morphology and topography during anodization of biomedical Ti6Al4V. *Materials Chemistry and Physics*, 252, 123224.

62. Aleksandra Radtke, A., Topolski, A., Jedrzejewski, T., Kozak, W., Sadowska, B., Wieckowska-Szakie, M., Szubka, M., Talik, E., Nielsen, L. P. and Piszczek, P., (2017). The Bioactivity and Photocatalytic Properties of Titania Nanotube Coatings Produced with the Use of the Low-Potential Anodization of Ti6Al4V Alloy Surface. *Nanomaterials*, 7(8), 197.

63. Narayanan, R. and Seshadri, S. K., (2007). Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V – Structural and corrosion aspects. *Corrosion Science,* 49, 542–558.

64. Blackwood, D. J. and Seah, K. H. W.,(2010). Influence of anodization on the adhesion of calcium phosphate coatings on titanium substrates. *Journal of Biomedical Materials Research Part A,* 93A (4), 1225-1630.

65. Segu, D. Z., Wang, L., L., Hwang, P., and Kang, S. W., (2021). Experimental characterization of friction and wear behavior of textured Titanium alloy (Ti-6Al-4V) for enhanced tribological performance. *Materials Research Express*, 8, 1-13.

66. Shaikh, S., Kedia, S., Majumdar, A. G., Subramanian, M. and Sinha,S., (2020). 45S5 bioactive glass coating on Ti6Al4V alloy using pulsed laser deposition technique. *Materials Research Express*, 6(12), 125428.

67. Mansoor, N., S., Fattah-alhosseini, A., Elmkhah, H., and Shishehian, A., (2020). Comparison of the mechanical properties and electrochemical behavior of TiN and CrN single-layer and CrN/TiN multi-layer coatings deposited by PVD method on a dental alloy. *Materials Research Express*, 6 (12), 126433.

68. Suresh, V. and Jegan, A., (2022). Experimental studies on wear and corrosion resistance of pulse electrodeposited Ni-TiO_2 nanocomposite coatings on AISI 304 stainless steel. *Materials Research Express*, 9 (12), 126401.

69. Wang, Y., Zhao, S., Li, G., Zhang, S., Zhao, R., Dong, A., Zhang, R., (2020). Preparation and in vitro antibacterial properties of anodic coatings co-doped with Cu, Zn, and P on a Ti–6Al–4V alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122360.

70. Zhang, Z. Y., Huang, T., Y., Zhai, D. J., Wang, H. B., Feng, K. Q., Xiang, L., (2023). Study on Zn-doped antibacterial bioac-tive coatings on Ti6Al4V titanium alloy surfaces by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 467, 129724.

71. Maniam, K., K. and Paul, S., (2021). Corrosion Performance of Electrodeposited Zinc and Zinc-Alloy Coatings in Marine Environment. *Corrosion and Materials Degradation*, 2, 163–189.

72. He, G., Lu, S., Xu, W., Yu, T., Li, J., & Dai, T. (2018). Durable superhydrophobic Zn/ZnO/TiO_2 surfaces on Ti6Al4V substrate with self-cleaning property and switchable wettability. *Ceramics International*, 44(1), 638-647.

73. Mirak, M., Alizadeh, M., Ghaffari, M. and Ashtiani, M. N. (2016). Characterization, mechanical properties and corrosion resistance of biocompatible Zn-HA/TiO_2 nanocomposite coatings. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 62, 282-290.

74. Chen, L., Liang, B., Cao, M., Yang, Y., Wang, D., Yang, Q., Han, Z., Wang, B., Wang, Y., Zhan, M., He, M., Jiao, C., (2022). Simulation of aluminium electrodeposition on complex geometry: Influence of input parameters and electrodeposition conditions. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102208.

75. Ajayi, O., O., Omowa,O. F., Abioye, O. P., Omotosho, O. A., Akinlabi,E. T., Akinlabi, S. A., Abioye, A. A., Owoeye F. T. and Afolalu, S. A., (2018). *Finite Element Modelling of Electrokinetic Deposition of Zinc on Mild Steel with ZnO-Citrus sinensis as Nano-Additive.* CFD Modeling and Simulation in Materials Processing 2018, Conference paper, 199–211.

76. Guyer, J. E., Boettinger, W. J. and Warren, J. A. (2004). Phase field modeling of electrochemistry; II. Kinetics. *Physıcal Review E*, 69, 021604.

77. Orozco-Messana, J., Camaratta, R., (2022). ZnO Electrodeposition Model for Morphology Control. *Nanomaterials,* 12, 720.

78. Fisher, F. H. and Fox, A. P. (1979). Electrical conductance of aqueous solutions of KCl solutions at pressures up to 2000 atm. *Journal of Solution Chemistry*, 8(9), 627–634.

79. Thomas, B. K. and Fray, D. J. (1982). The conductivity of aqueous zinc chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 12(1), 1–5.

80. Ohba, M., Panossian, Z. and Camargo, P. (2006a). A study on zinc electrodeposition onto zinc cathode. *Transactions of the IM*F, 84(6), 320–325.

81. Exner, K. S., Anton, J., Jacob, T. and Over, H. (2016). Full kinetics from first principles of the chlorine evolution reaction over a ruo2(110) model electrode. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(26), 7501–7504.

82. Guan,Q., Li,Y., Bi,X., Yang, J., Zhou,J., Li,X., Cheng,J., Wang,Z., Wang,B. and Lu, J. (2019). Dendrite-Free Flexible Fi-ber-Shaped Zn Battery with Long Cycle Life in Water and Air. *Advanced Energy Materials*, 9 (41), 1901434.

83. Shamsolhodaei, A., Rahmani, H. and Rastegari, S., (2013). Effects of electrodeposition parameters on morphology and properties of Zn–TiO_2 composite coating. *Surface Engineering*, 29(9), 695-699.

84. Tuaweri, T. J. and Wilcox, G.D., (2006). Behaviour of Zn-SiO_2 electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine. *Surface and Coatings Technology*, 200, 5921–5930.

85. Chakraborty, J., Kumar, K., Ranjan, R., Chowdhury, S. G. and Singh, S. R., (2011). Thickness-dependent fcc–hcp phase transformation in polycrystalline titanium thin films. *Acta Materialia*, 59 (7), 2615-2623.

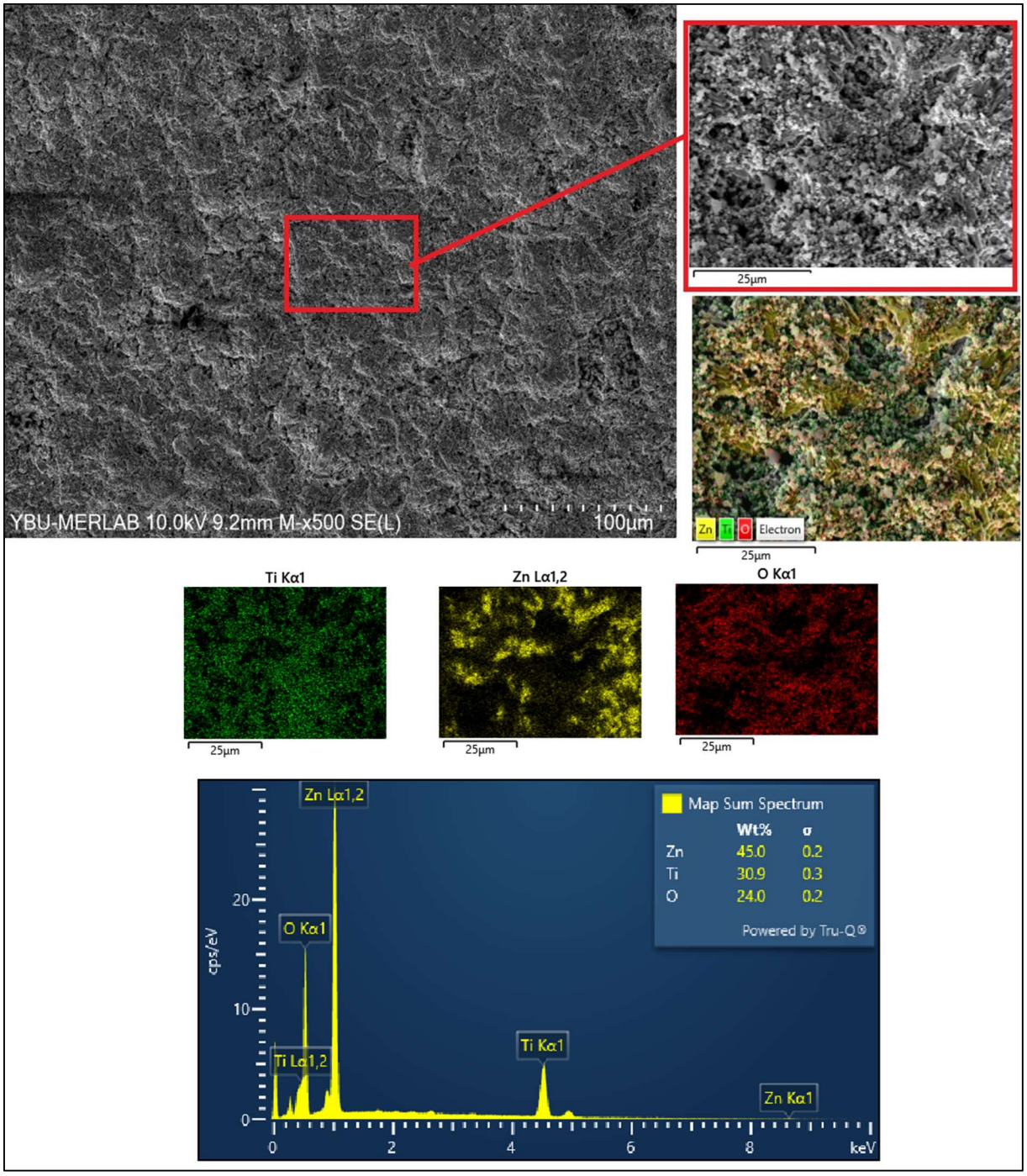
86. Sajjadnejad, M. , Ghorbani, M. and Afshar, A., (2015). Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO2 nanocomposite coatings. *Ceramics International*, 41 (1A), 217-224.

87. Barranco, V., Escudero, M.L. and García-Alonso, M.C. (2011). Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. *Acta Biomaterialia,* 7(6), 2716-2725.

88. Su, Y., Yang, H., Gao, J., Qin, Y.X., Zheng, Y. and Zhu, D., (2019). Interfacial Zinc Phosphate is the Key to Controlling Biocompatibility of Metallic Zinc Implants. *Advanced Science*, 6(14), 1900112.

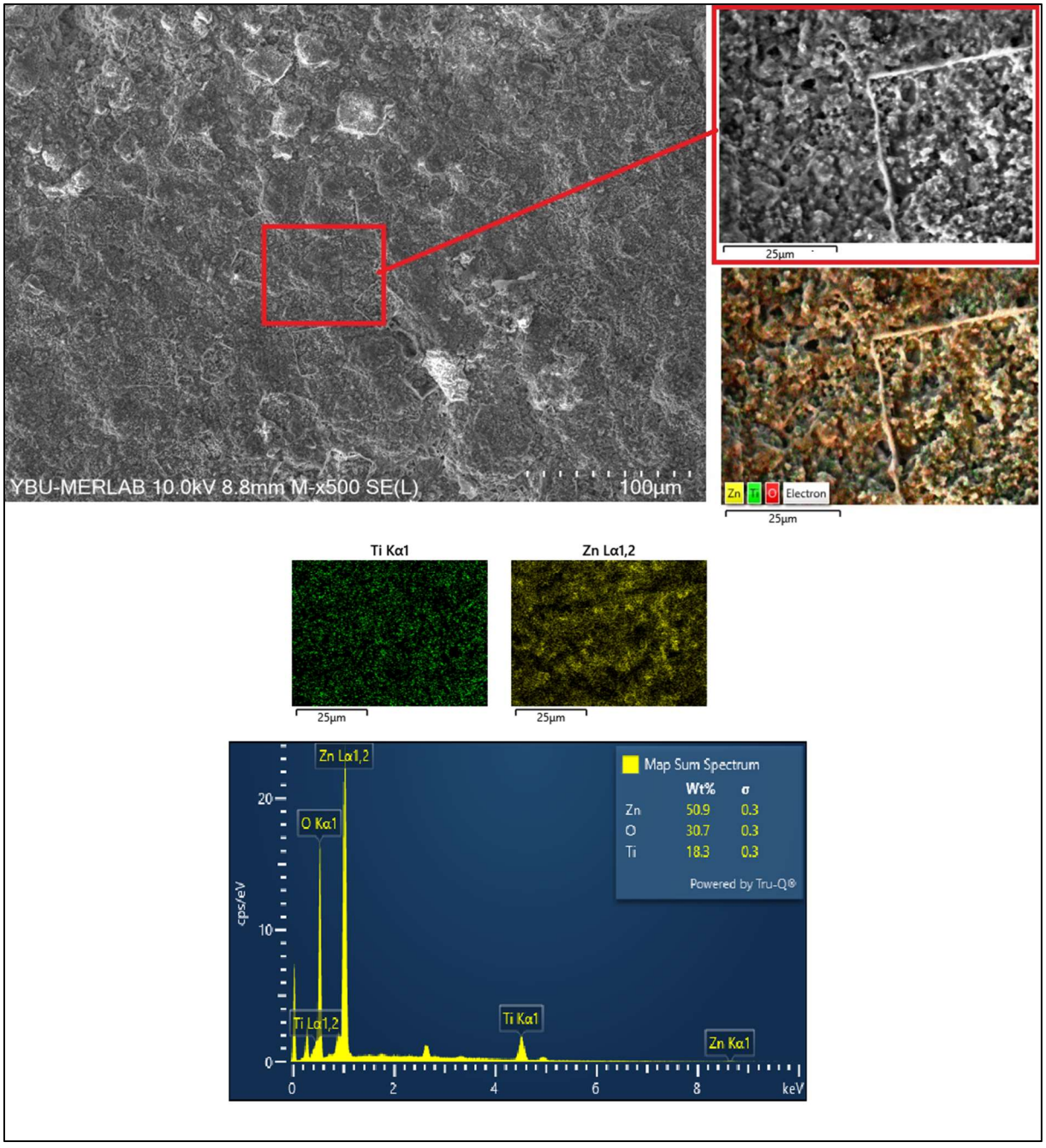
EKLER

EK-1. Anodizasyon İşlemi Yapılmadan Grafit Anot Kullanılarak Uygulanan Kaplamaların SEM Görüntüleri Ve EDS Analizleri



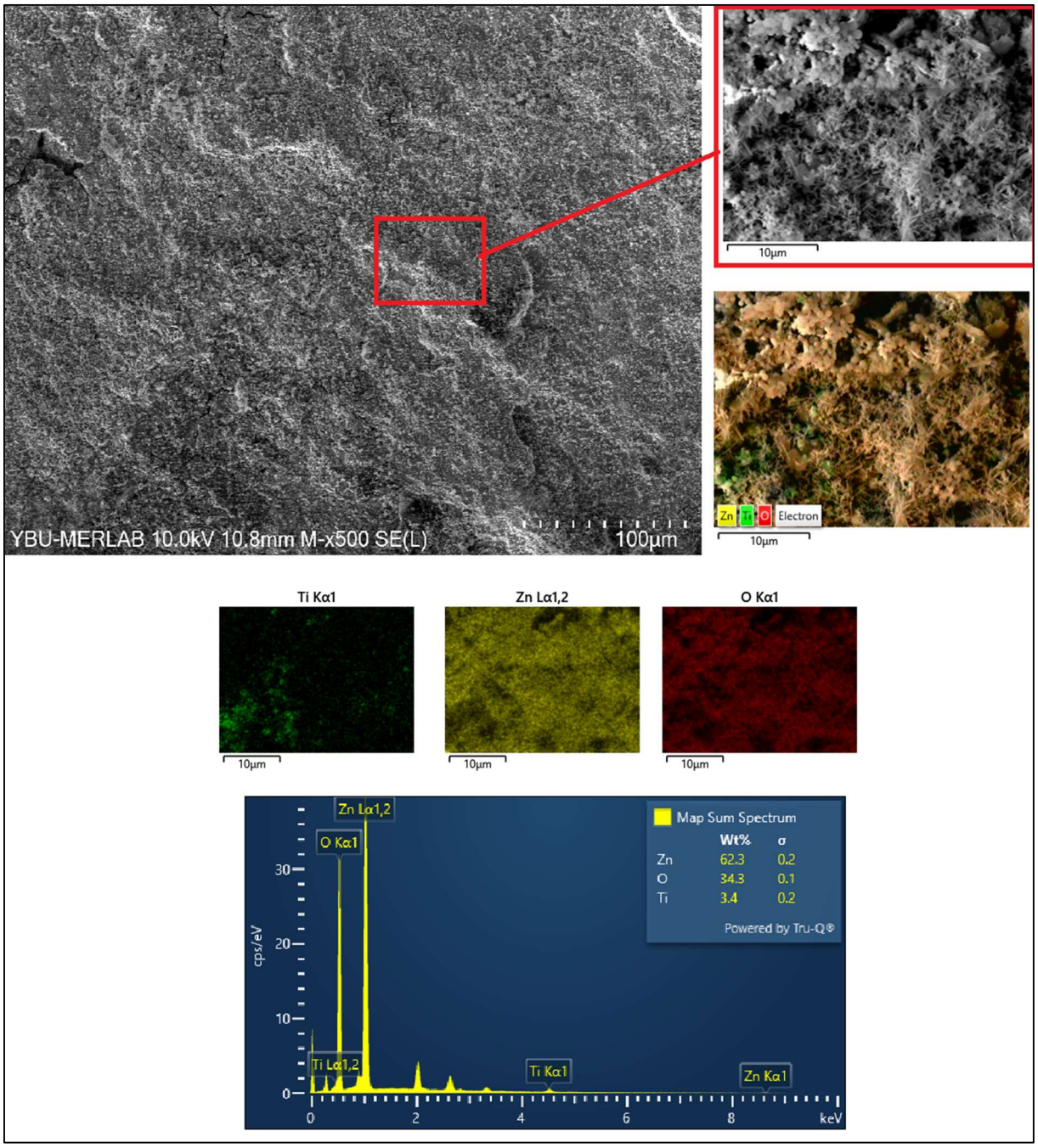
Şekil 1.1. Grafit anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO_2 ilaveli 30 dakika işlemli (G30(5)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-1. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan grafit anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



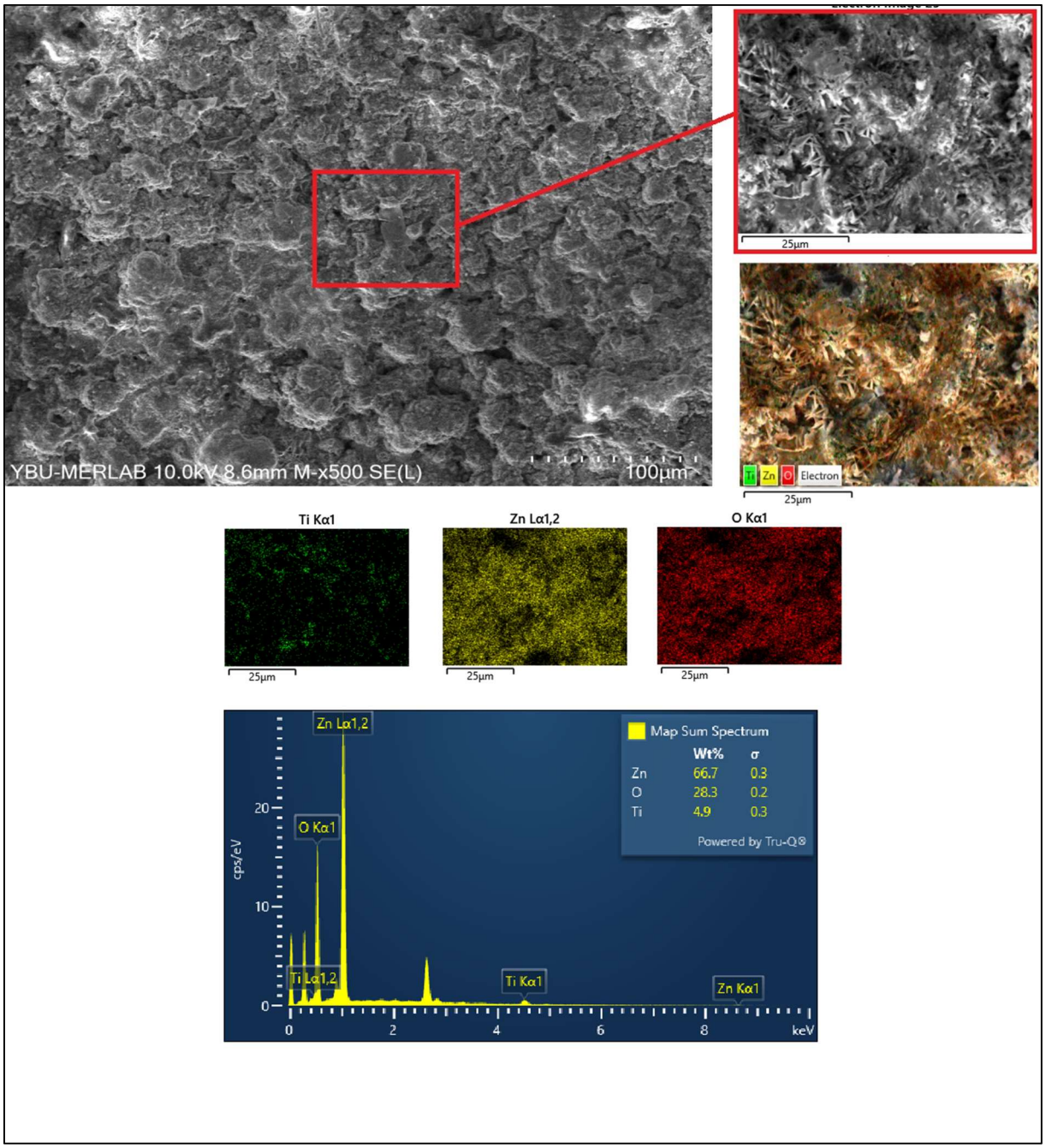
Şekil 1.2. Grafit anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika işlemli (G60(5)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-1. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan grafit anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



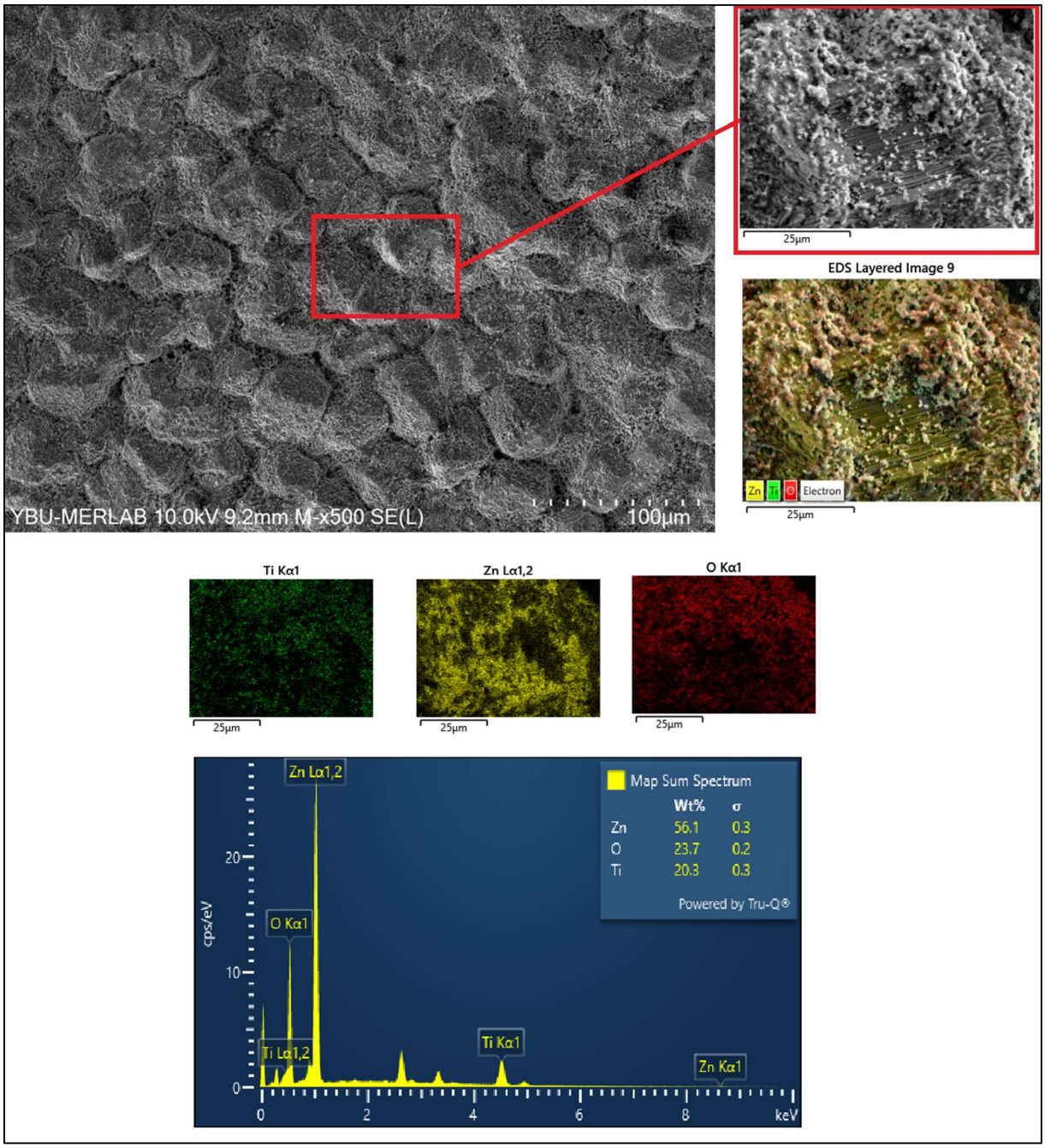
Şekil 1.3. Grafit anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO_2 ilaveli 90 dakika işlemli (G90-5) Zn destekli TiO_2 kaplamanın SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-1. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan grafit anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



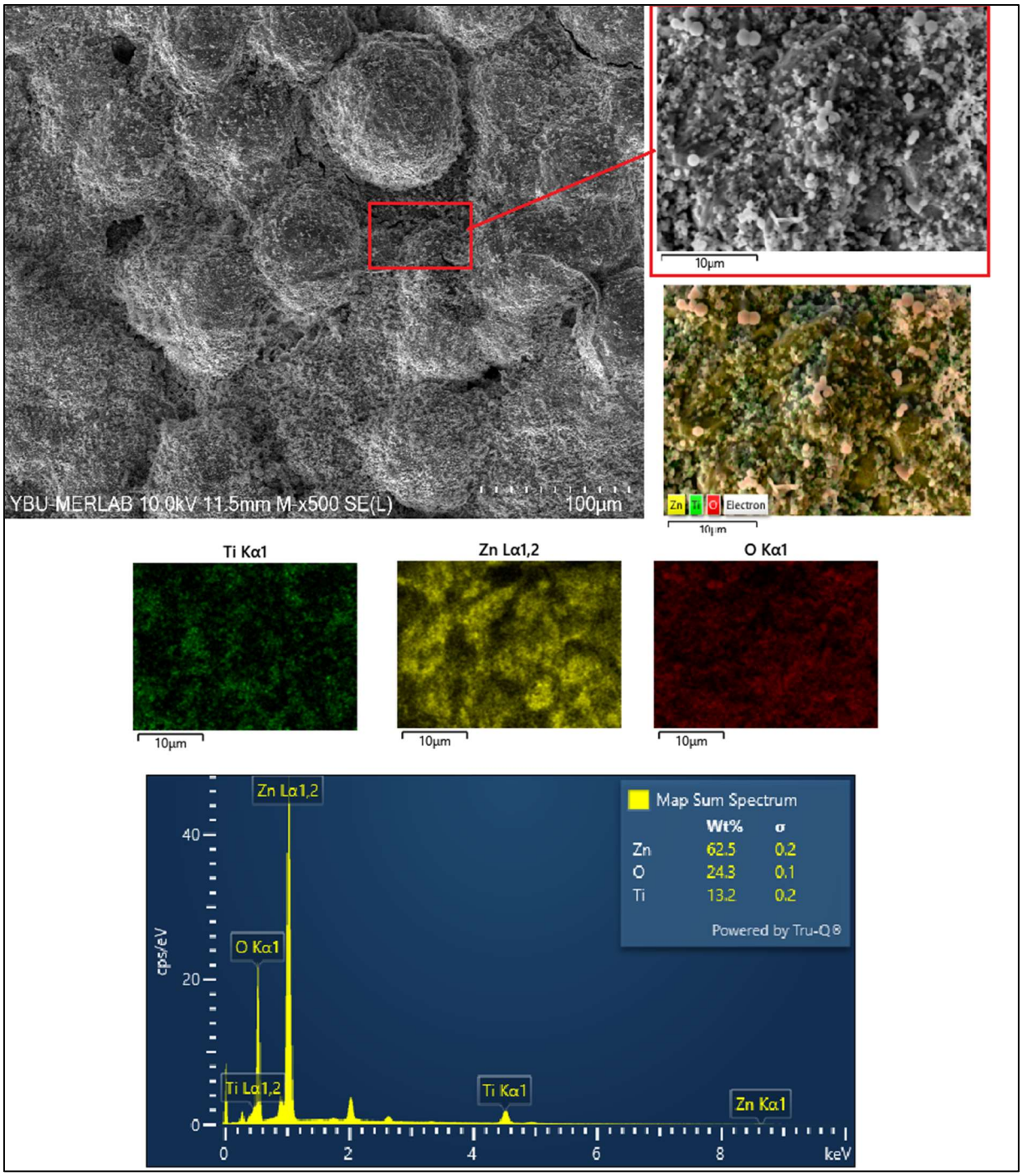
Şekil 1.4. Grafit anot kullanılarak yapılan 10 g/l TiO_2 ilaveli 30 dakika işlemli (G30-10) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-1. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan grafit anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



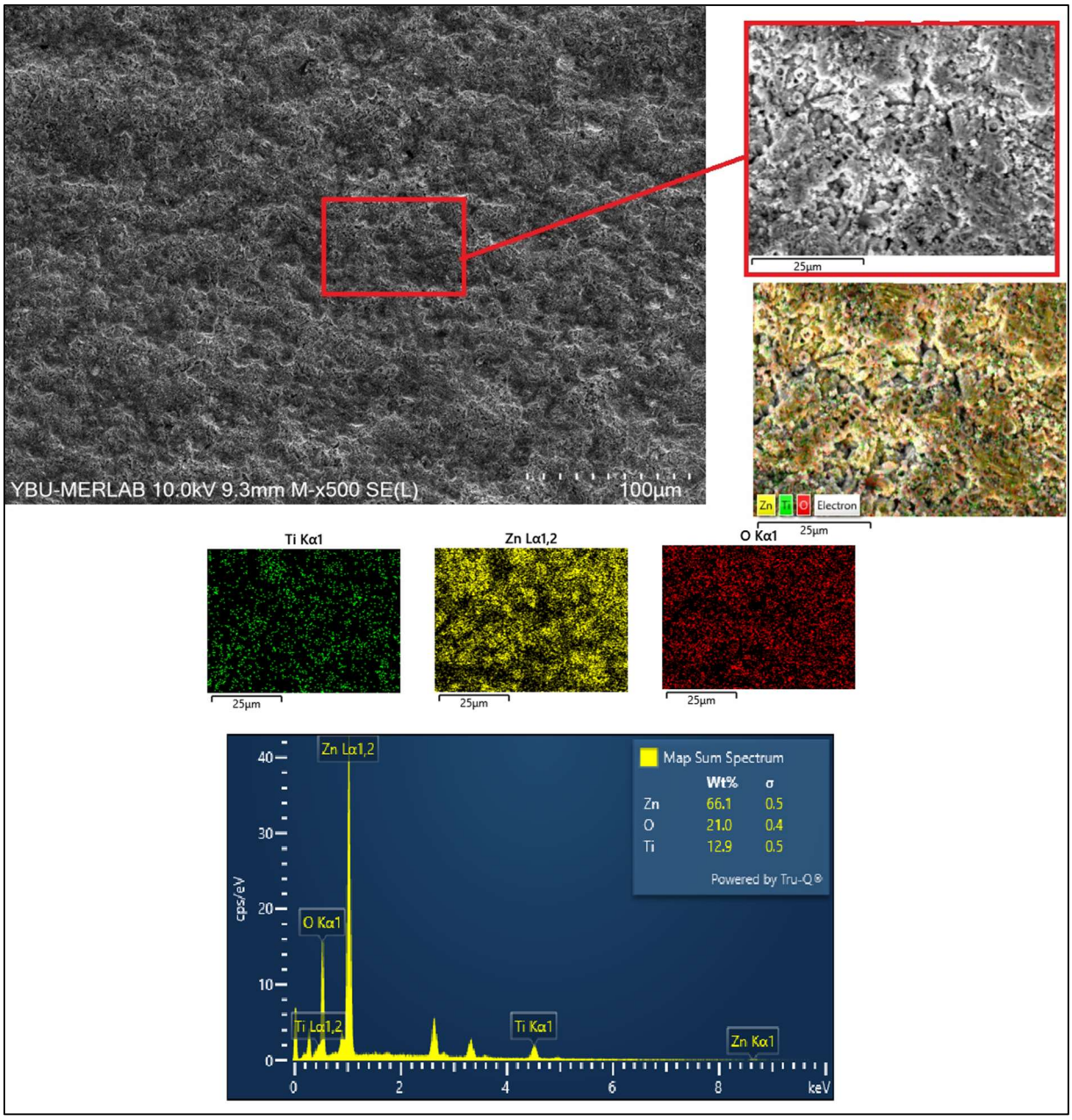
Şekil 1.5. Grafit anot kullanılarak yapılan 10 g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika işlemli (G60(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-1. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan grafit anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



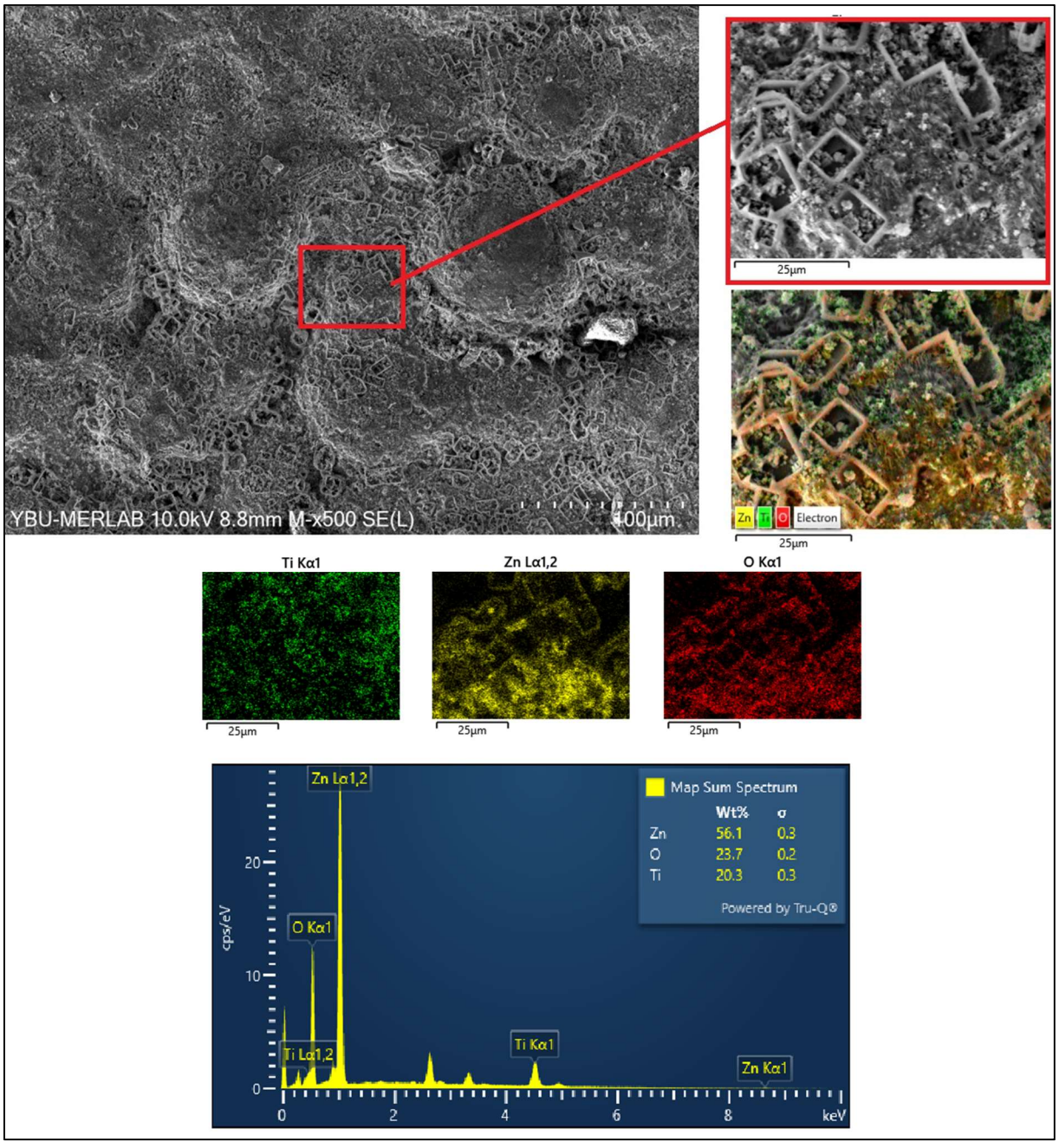
Şekil 1.6. Grafit anot kullanılarak yapılan 10 g/l TiO_2 ilaveli 90 dakika işlemli (G90(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-2. Anodizasyon İşlemi Yapılmadan Çinko Anot Kullanılarak Uygulanan Kaplamaların Sem Görüntüleri Ve Eds Analizleri



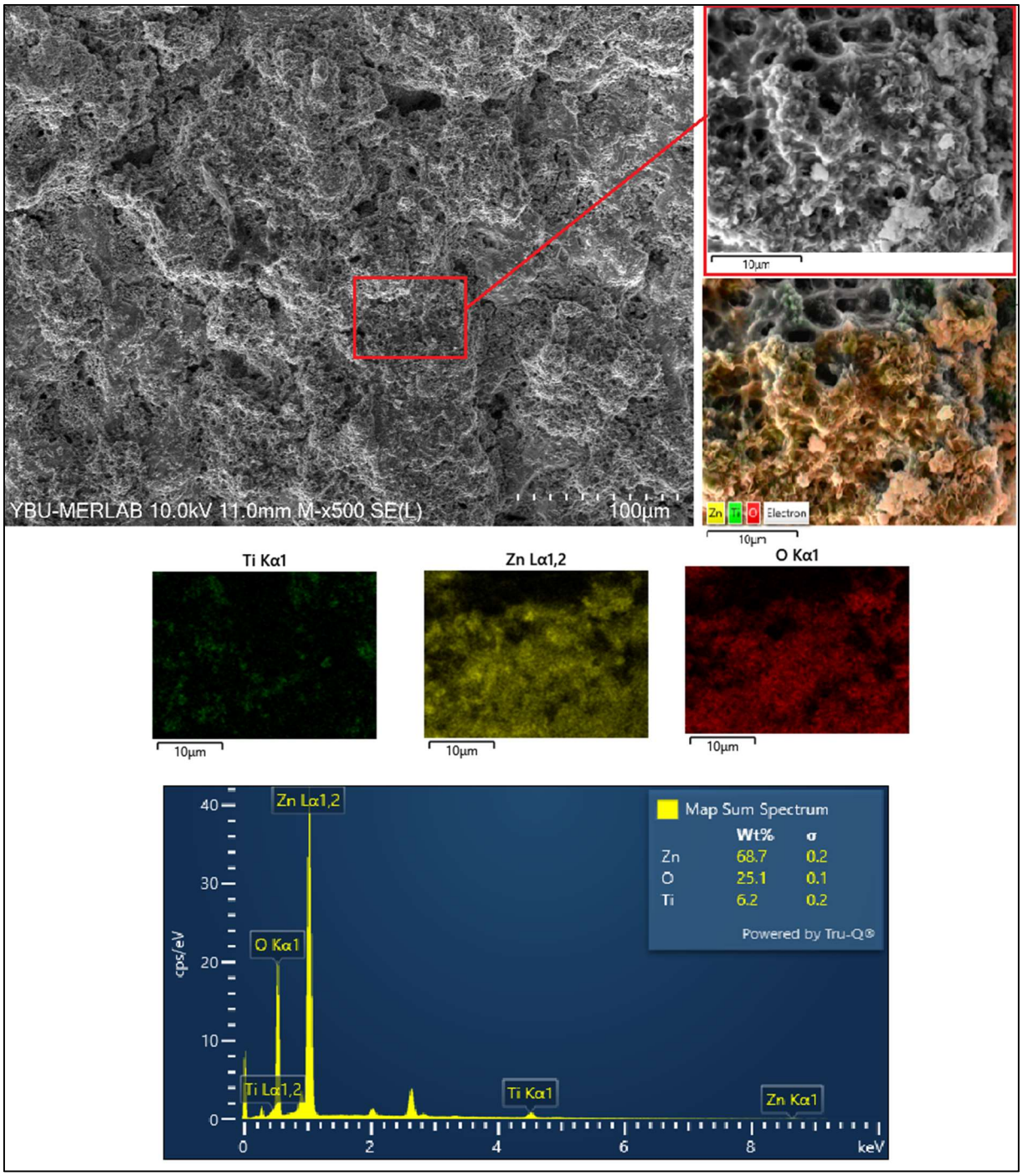
Şekil 2.1. Çinko anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO2 ilaveli 30 dakika işlemli (Z30(5)) Zn destekli TiO2 kaplamanın EDS analizi

EK-2. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan çinko anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



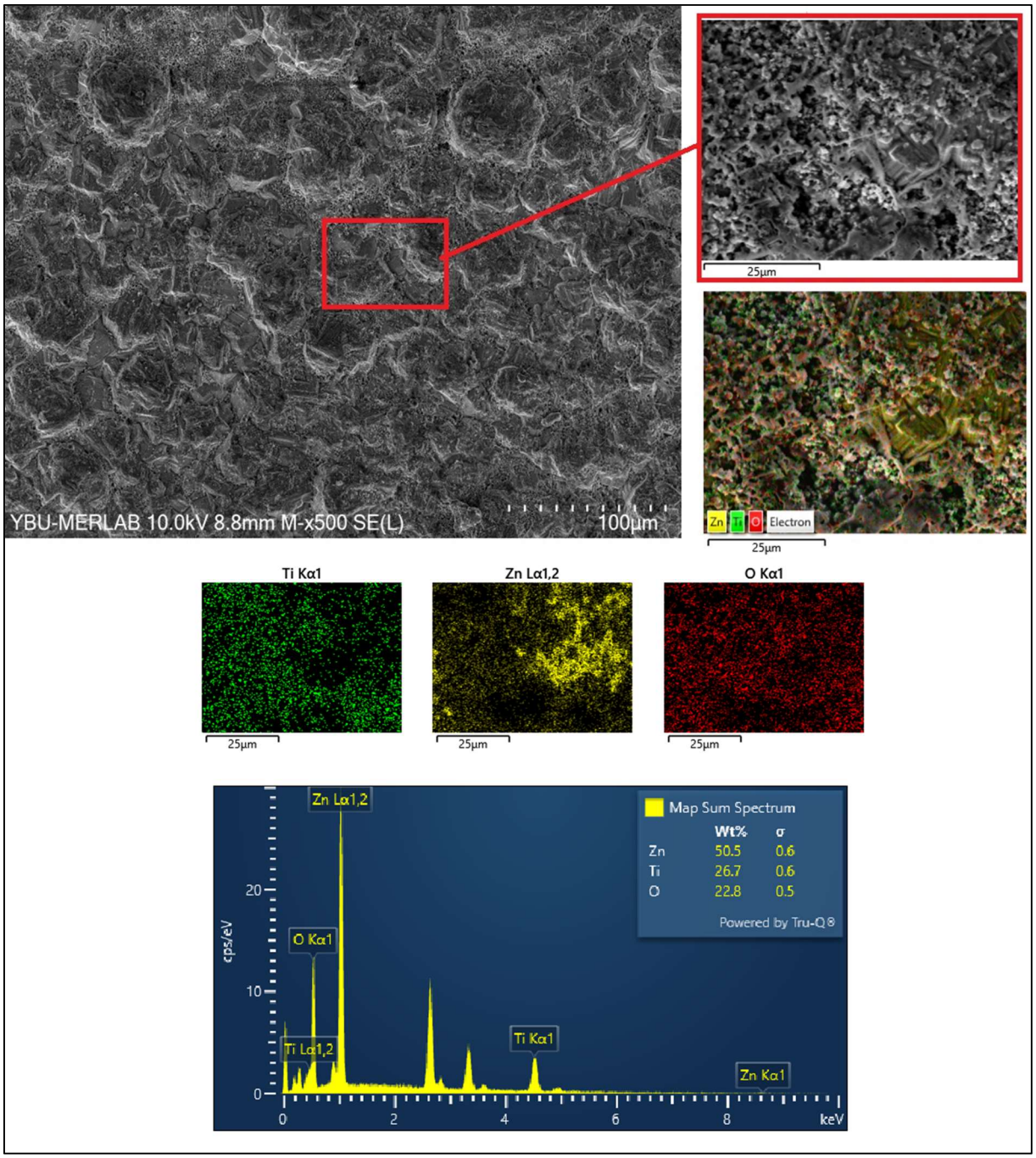
Şekil 2.2. Çinko anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika işlemli (Z60-5) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-2. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan çinko anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



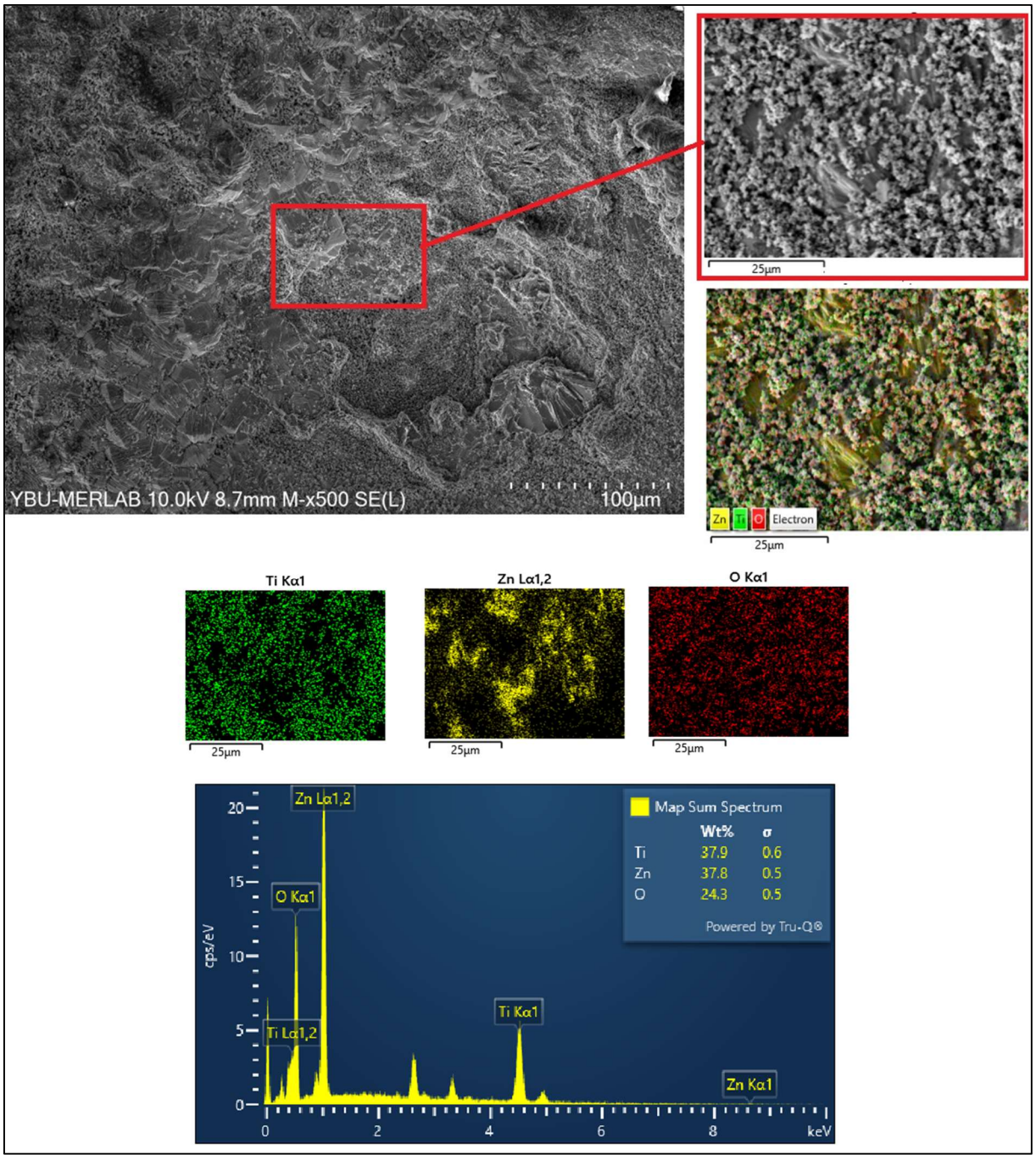
Şekil 2.3. Çinko anot kullanılarak yapılan 5g/l TiO_2 ilaveli 90 dakika işlemli (Z90(5)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-2. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan çinko anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



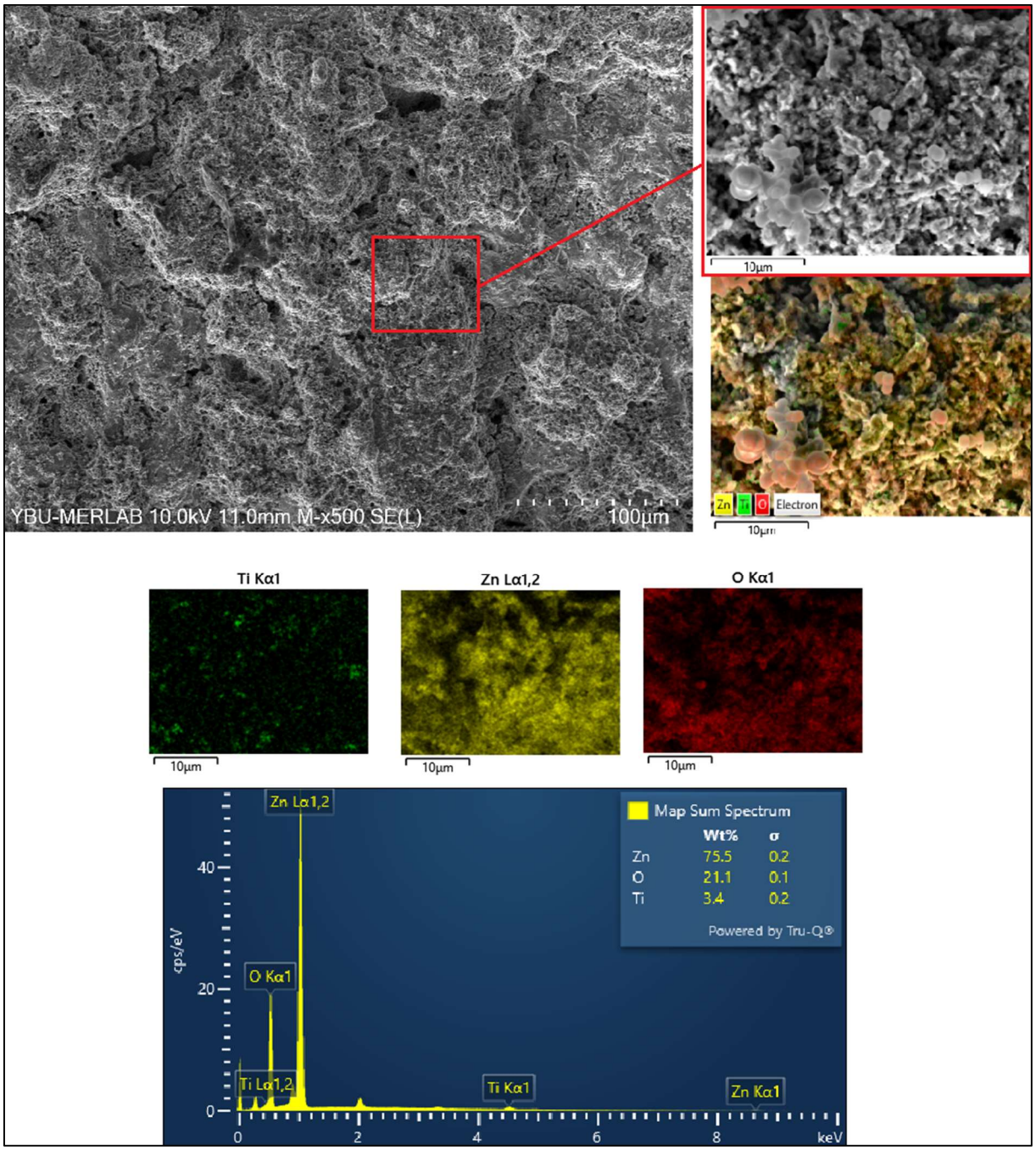
Şekil 2.4. Çinko anot kullanılarak yapılan 10 g/l TiO_2 ilaveli 30 dakika işlemli (Z30(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-2. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan çinko anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



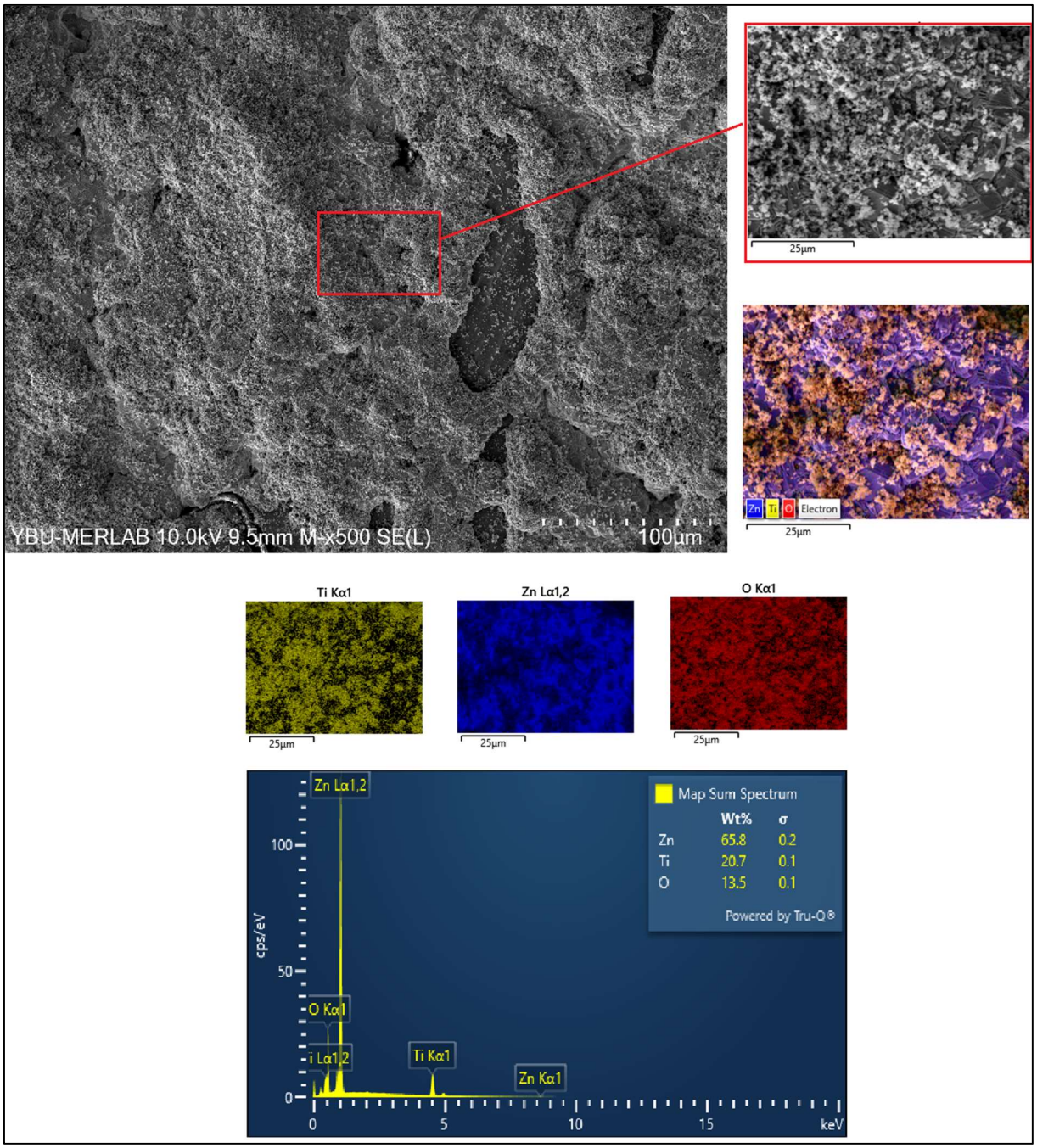
Şekil 2.5. Çinko anot kullanılarak yapılan 10 g/l TiO_2 ilaveli 60 dakika işlemli (Z60(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-2. (devam) Anodizasyon işlemi yapılmadan çinko anot kullanılarak uygulanan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



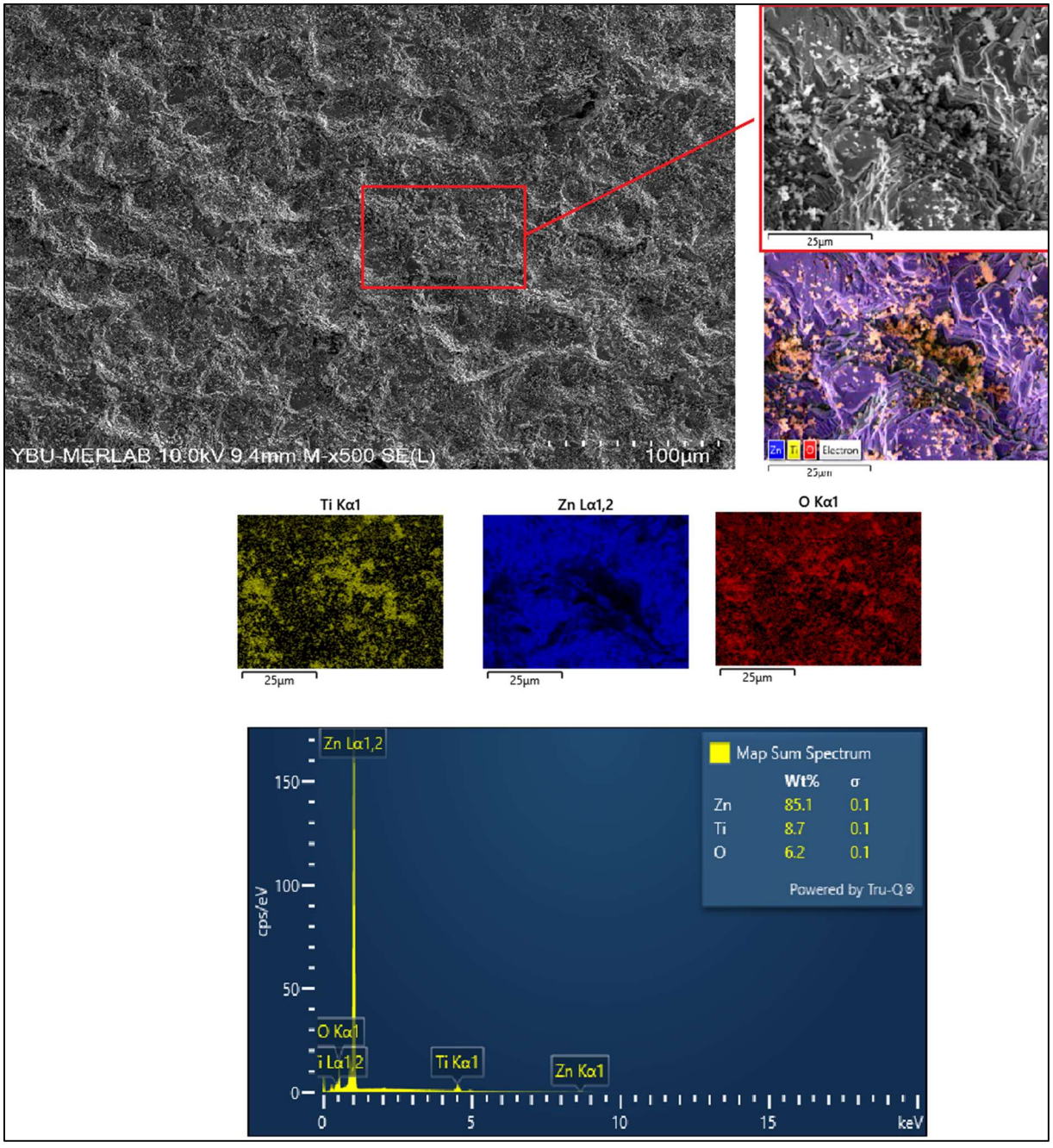
Şekil 2.6. Çinko anot kullanılarak yapılan 10g/l TiO_2 ilaveli 90 dakika işlemli (Z90(10)) Zn destekli TiO_2 kaplamanın EDS analizi

EK-3. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan Zn destekli kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi



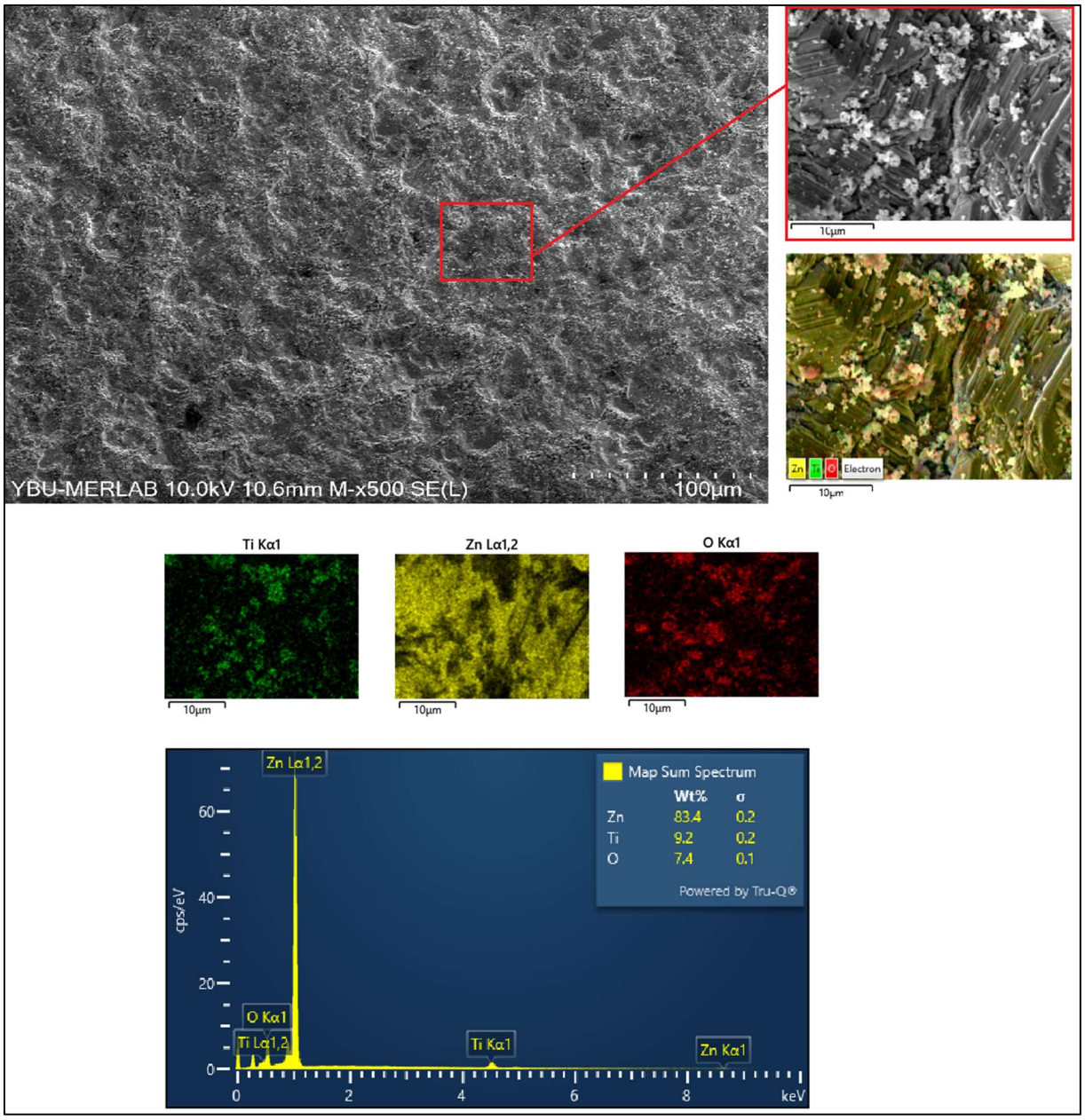
Şekil 3.1. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 5 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 30 dakikalık kaplamanın (A30(5)) SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-3. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan Zn destekli kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi



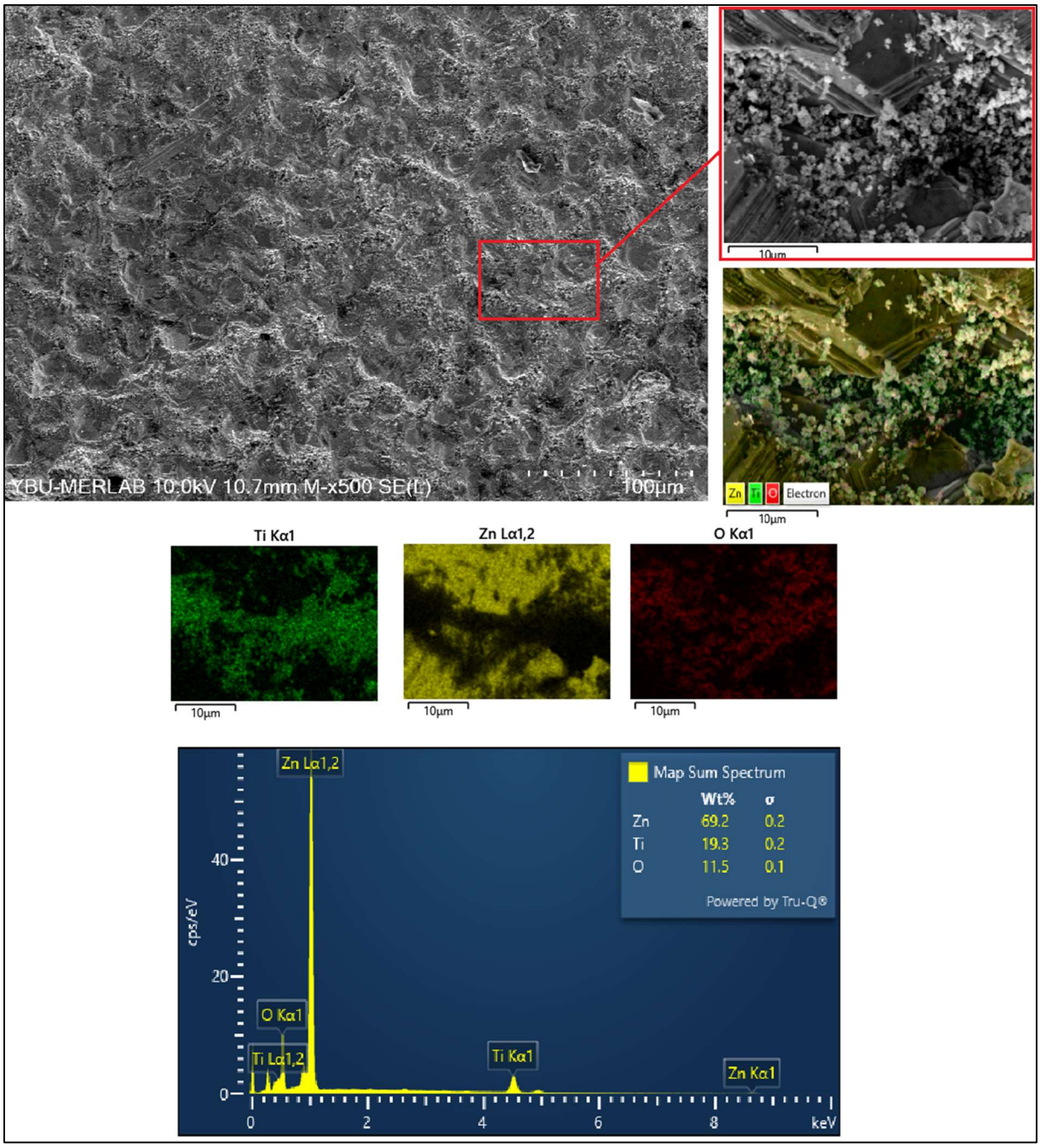
Şekil 3.2. Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO2 ilaveli Zn destekli 60 dakikalık kaplamanın (A60(5)) SEM ve EDS analizi

EK-3. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan Zn destekli kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi



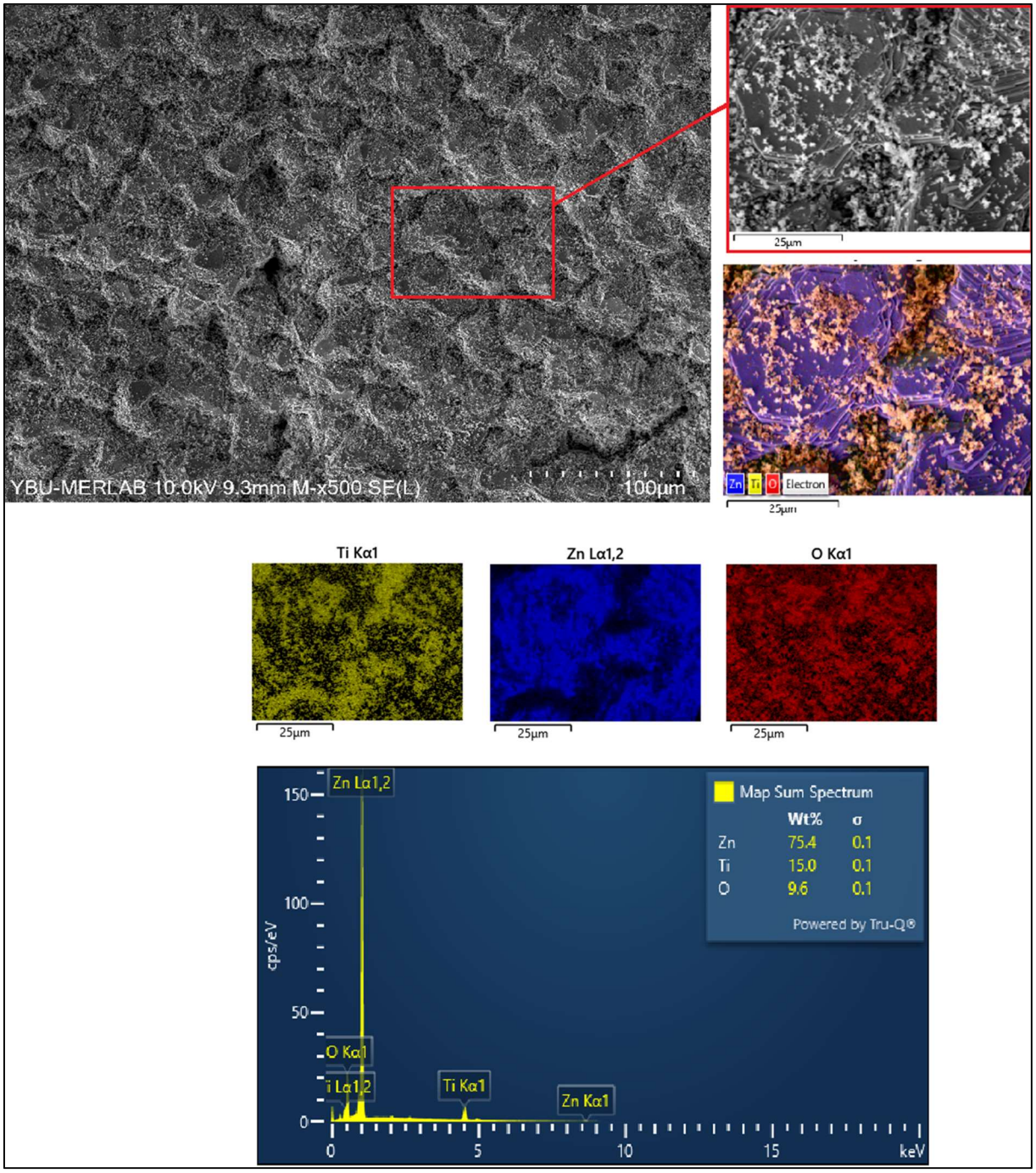
Şekil 3.3. Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 90 dakikalık kaplamanın (A90(5)) SEM ve EDS analizi

EK-3. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan Zn destekli kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi



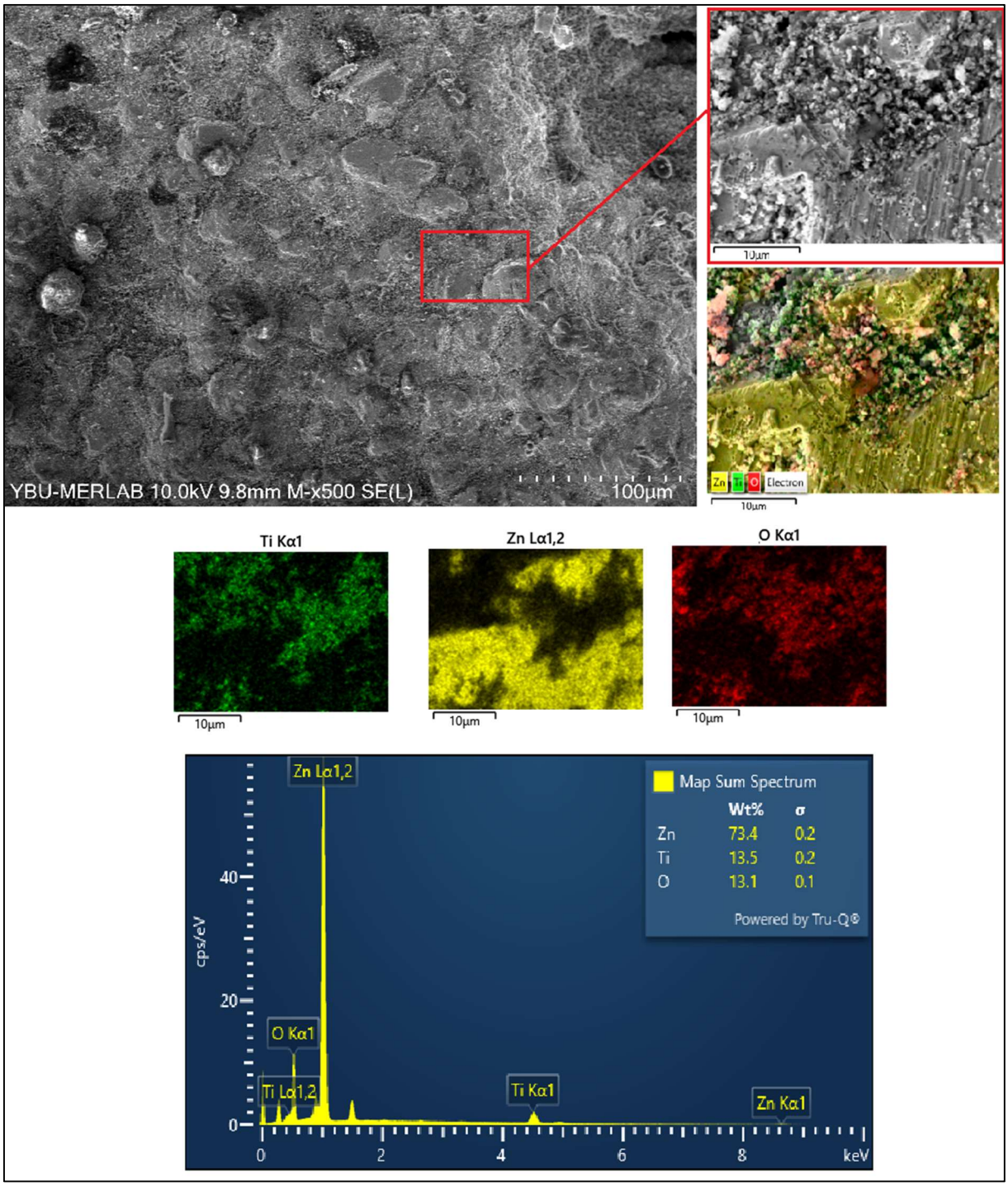
Şekil 3.4. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 30 dakikalık kaplamanın (A30(10)) SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-3. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan Zn destekli kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi



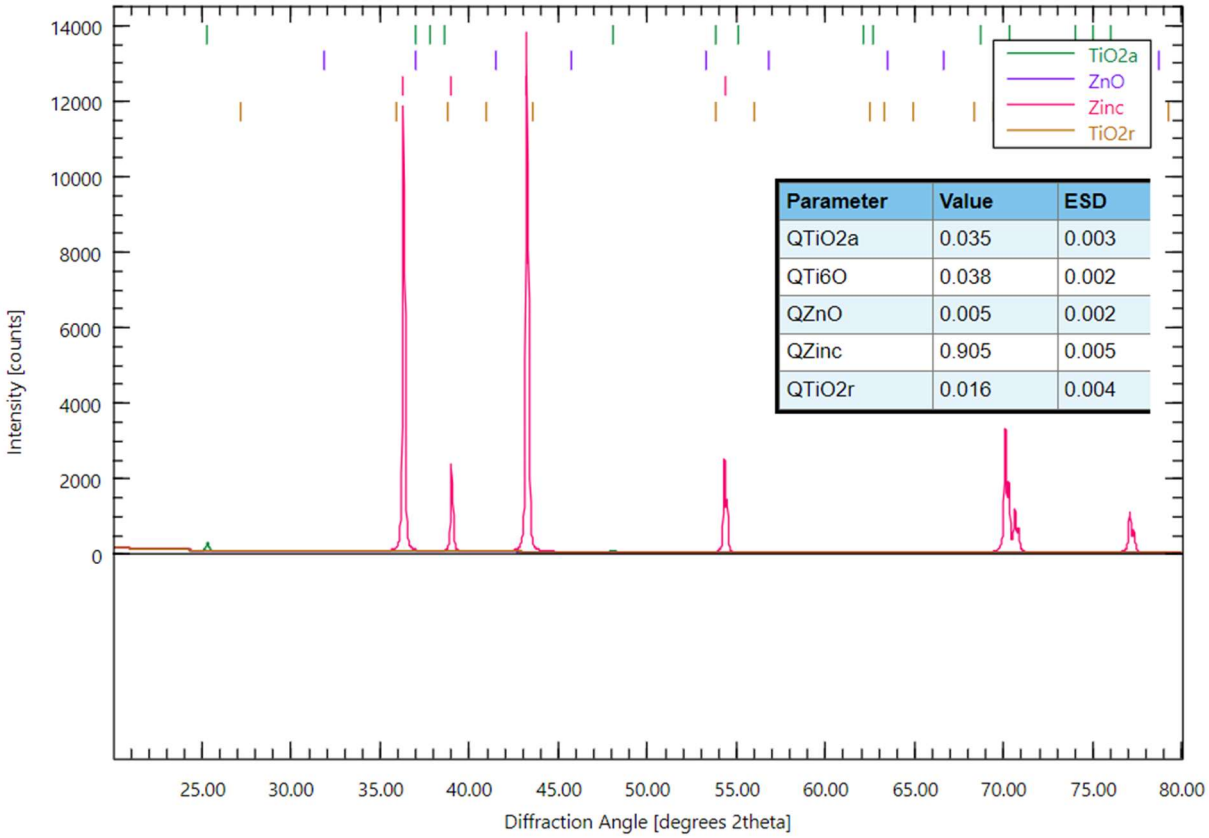
Şekil 3.5. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 60 dakikalık kaplamanın (A60(10)) SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-3. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan Zn destekli kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi



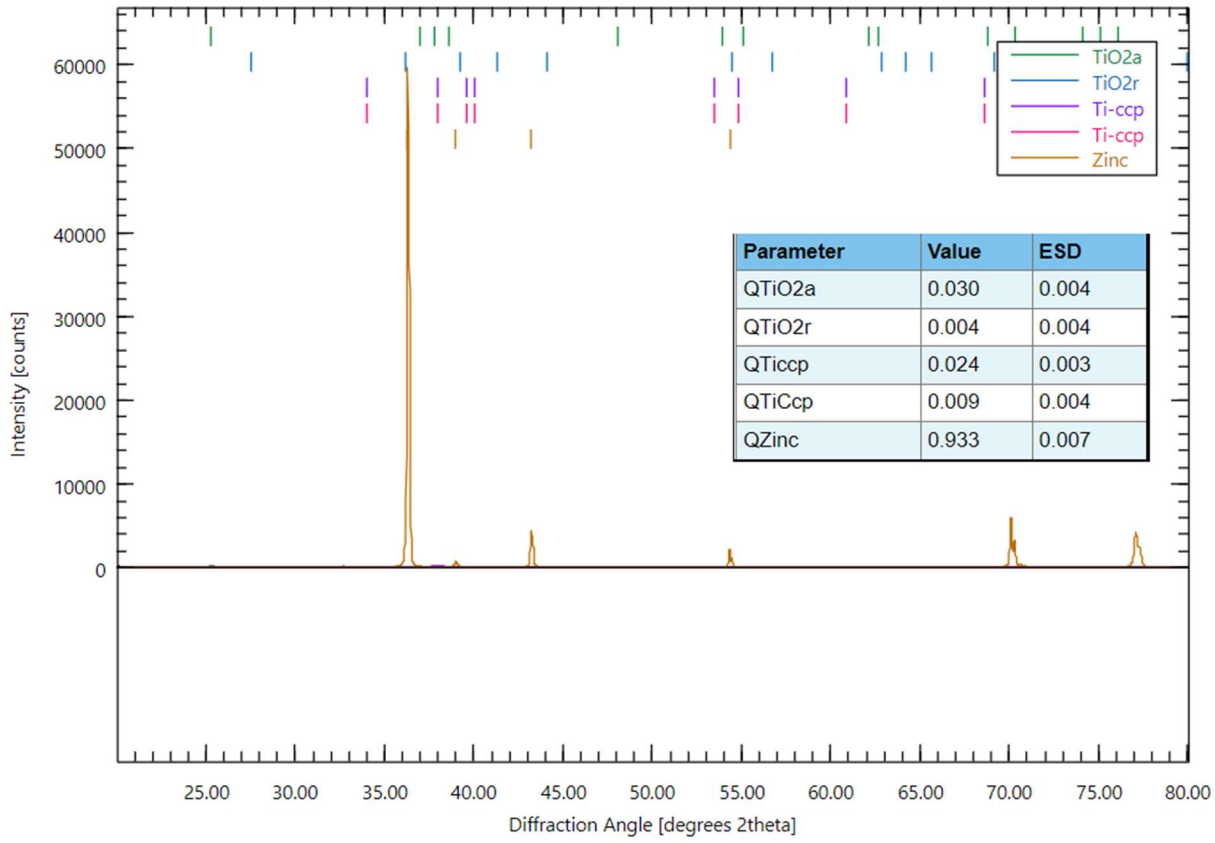
Şekil 3.6. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 90 dakikalık kaplamanın (A90(10)) SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-4. Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri



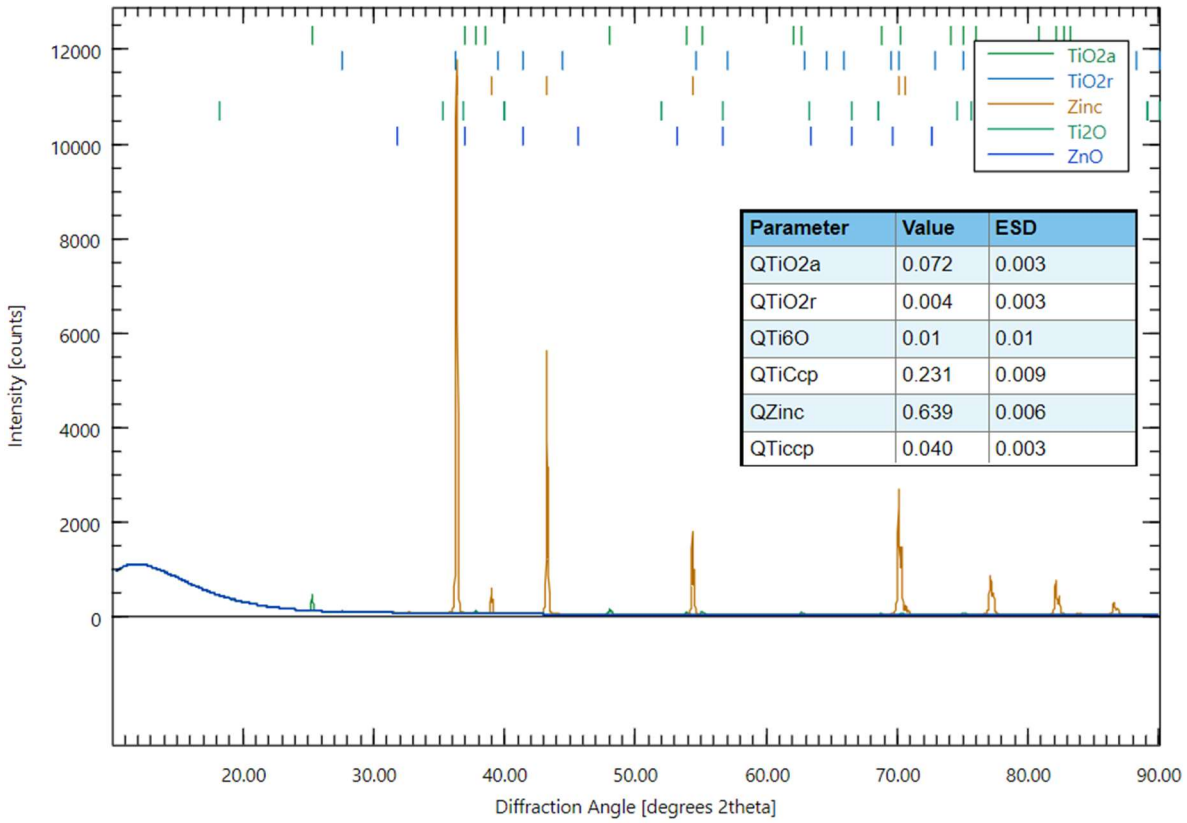
Şekil 4.1. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 5 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 30 dakikalık kaplamanın (A30(5)) XRD kırınım desenleri

EK-4. (devam) Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri



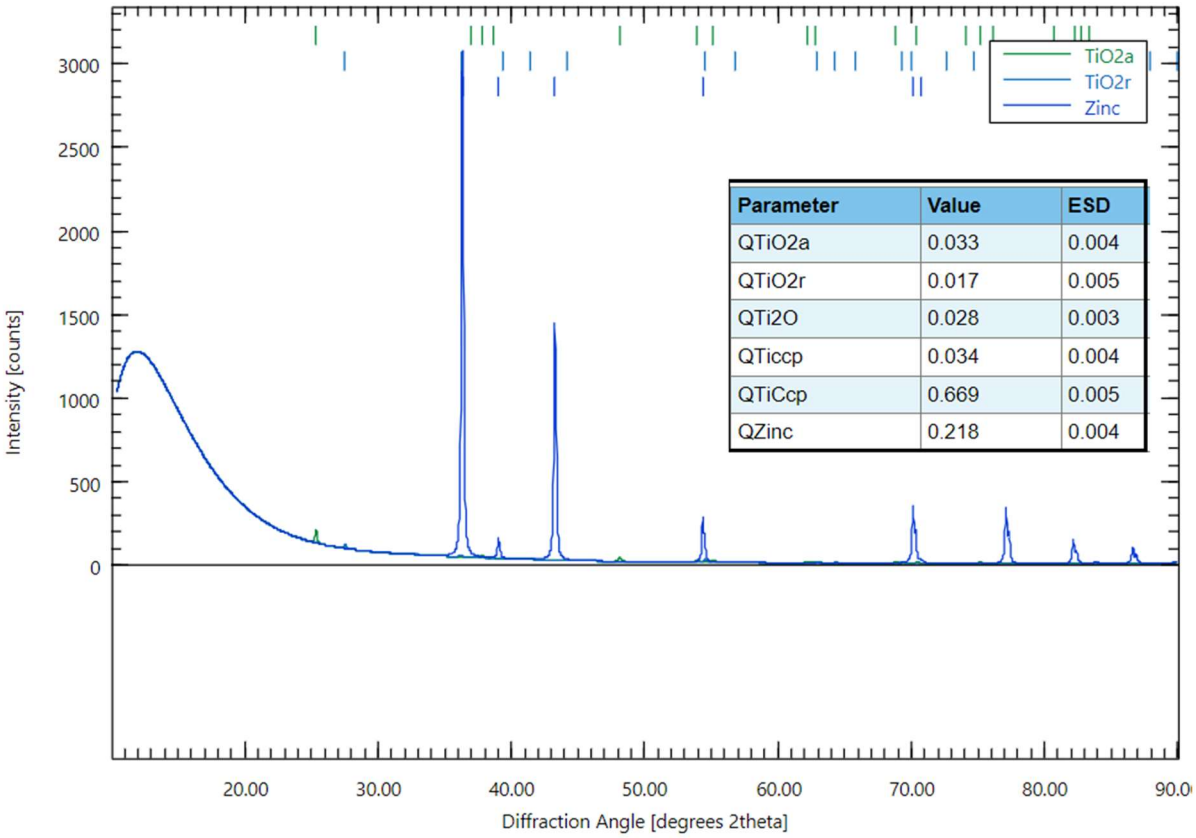
Şekil 4.2. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 5 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 60 dakikalık kaplamanın (A60(5)) XRD kırınım desenleri

EK-4. (devam) Anodizasyon sonrası uygulanan 5 g/L TiO2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri



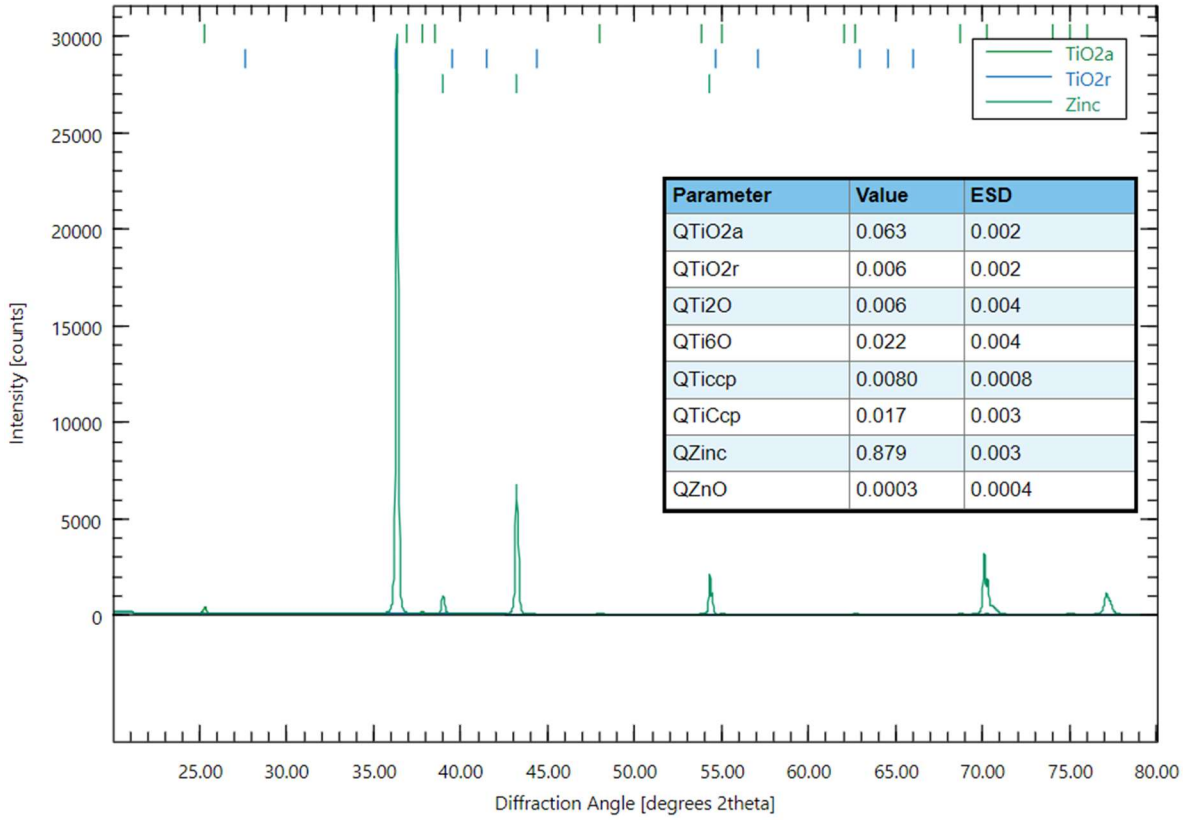
Şekil 4.3. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 5 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 90 dakikalık kaplamanın (A90(5)) XRD kırınım desenleri

EK-5. Anodizasyon sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri



Şekil 5.1. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 30 dakikalık kaplamanın (A30(10)) XRD kırınım desenleri

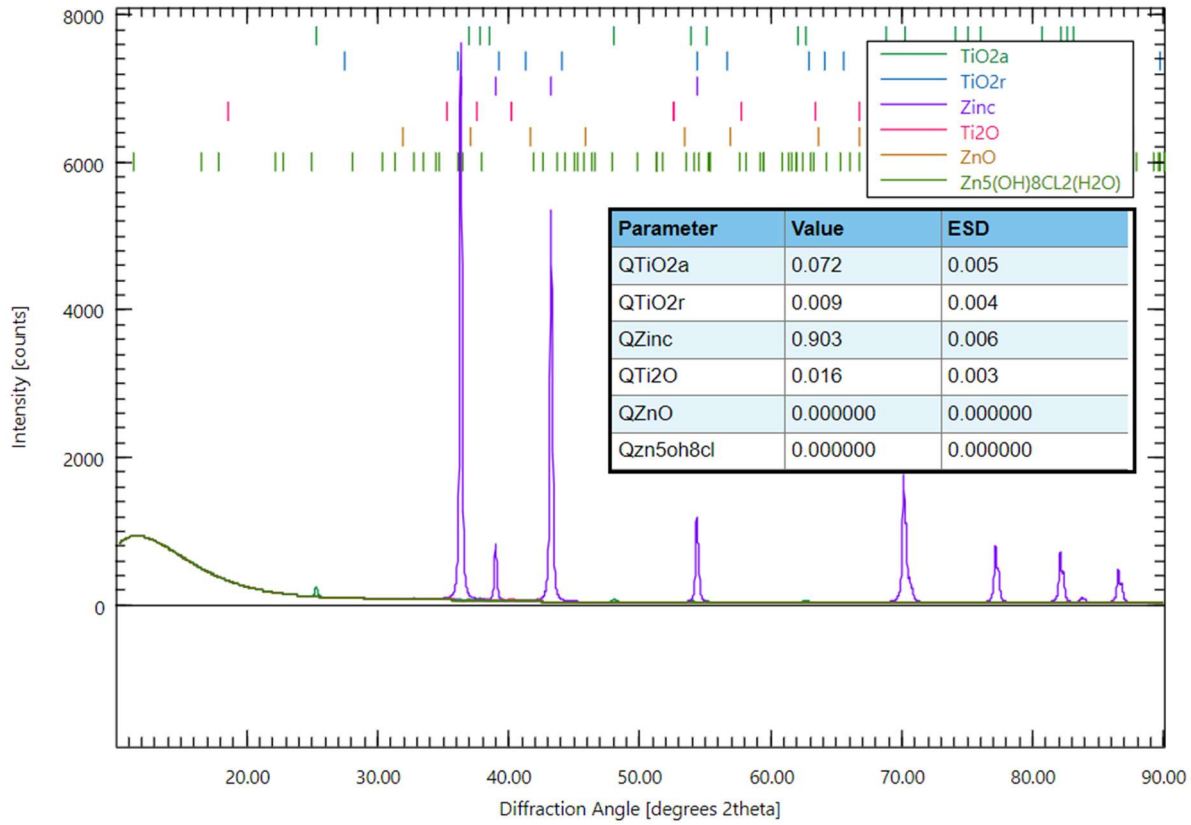
EK-5. (devam) Anodizasyon sonrası uygulanan 10 g/L TiO2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.063	0.002
QTiO2r	0.006	0.002
QTi2O	0.006	0.004
QTi6O	0.022	0.004
QTiccp	0.0080	0.0008
QTiCcp	0.017	0.003
QZinc	0.879	0.003
QZnO	0.0003	0.0004

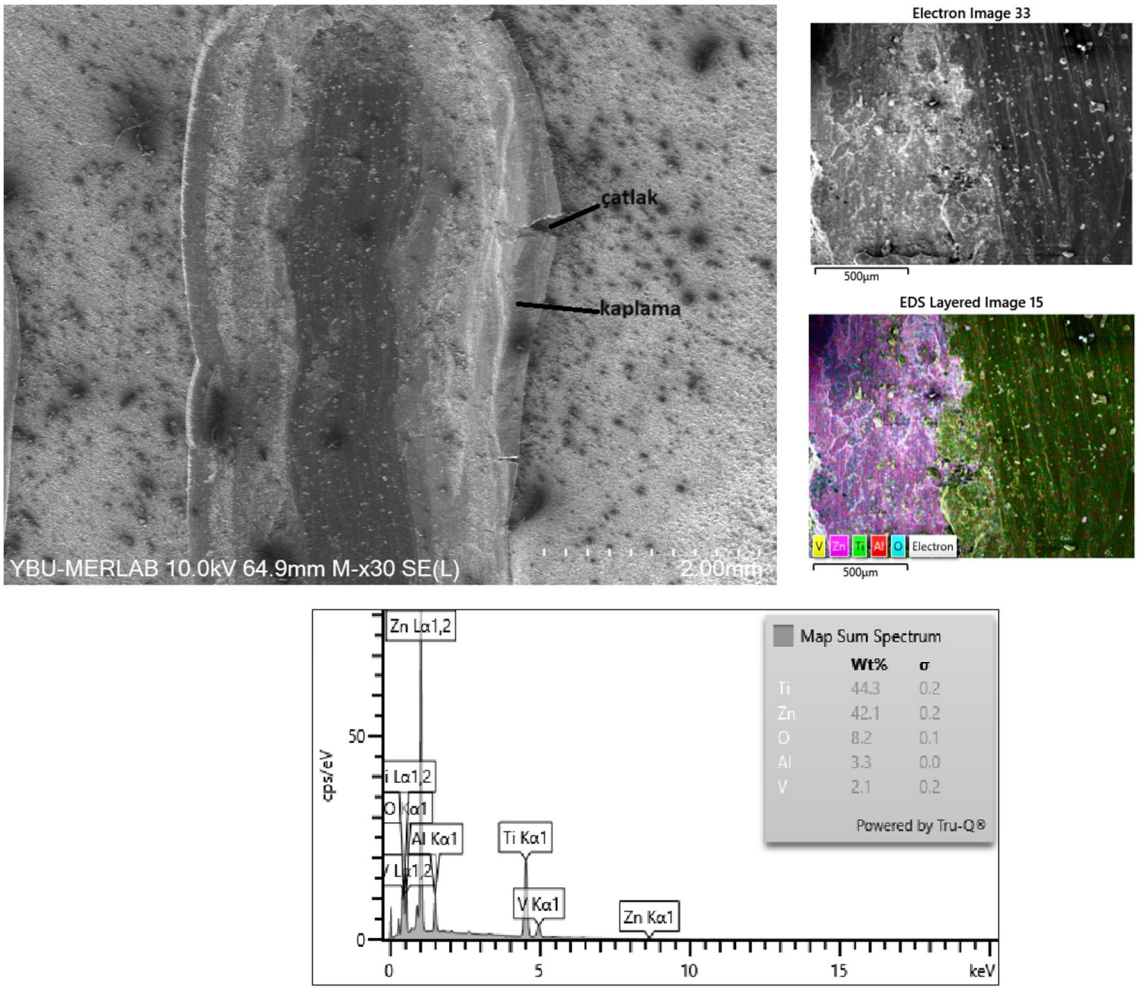
Şekil 5.2. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 60 dakikalık kaplamanın (A60(10)) XRD kırınım desenleri

EK-5. (devam) Anodizasyon sonrası uygulanan 10 g/L TiO2 ilaveli Zn destekli kaplamaların XRD kırınım desenleri



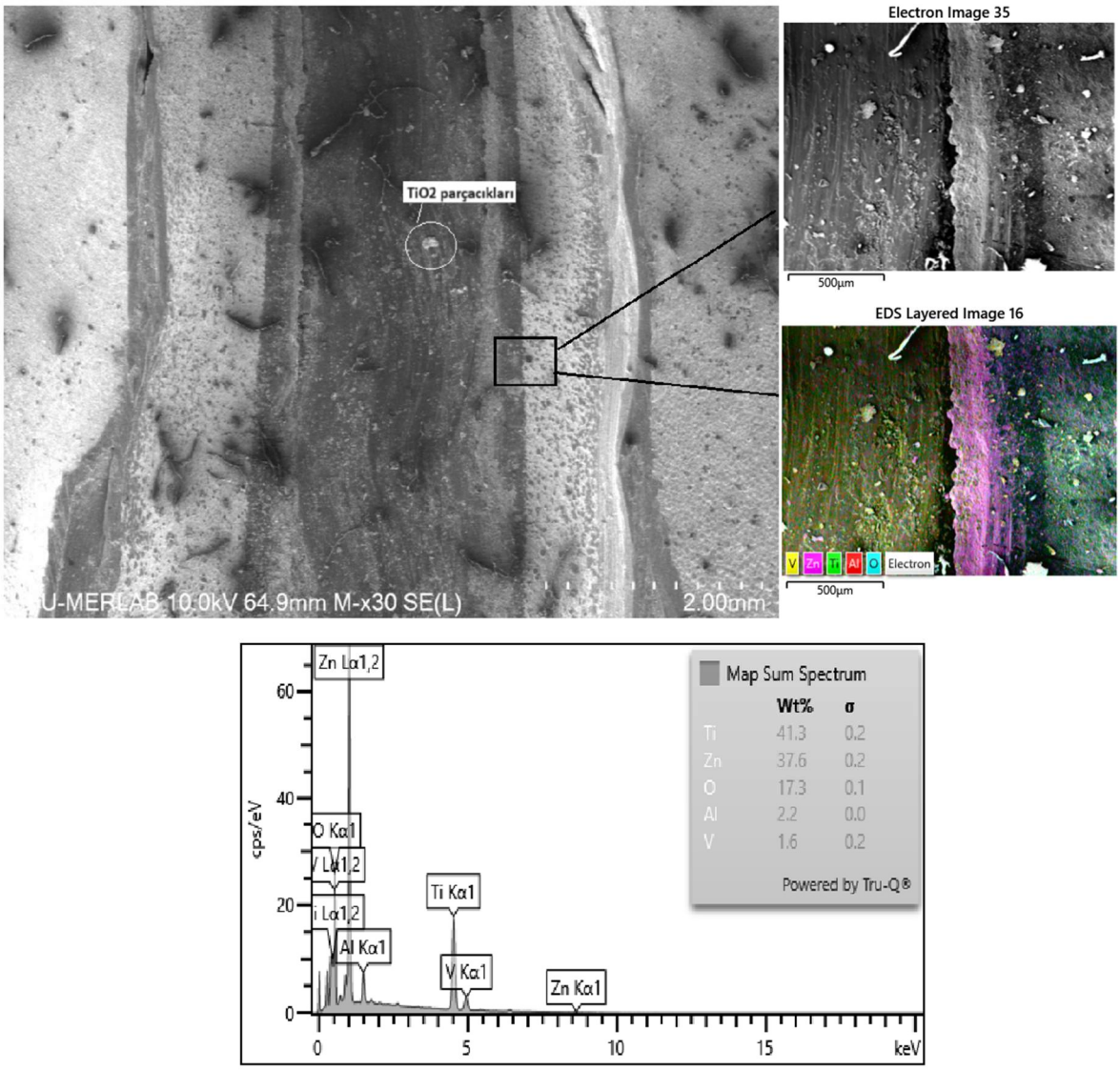
Şekil 5.3. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan 10 g/L TiO_2 ilaveli Zn destekli 90 dakikalık kaplamanın (A90(10)) XRD kırınım desenleri

EK-6. Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



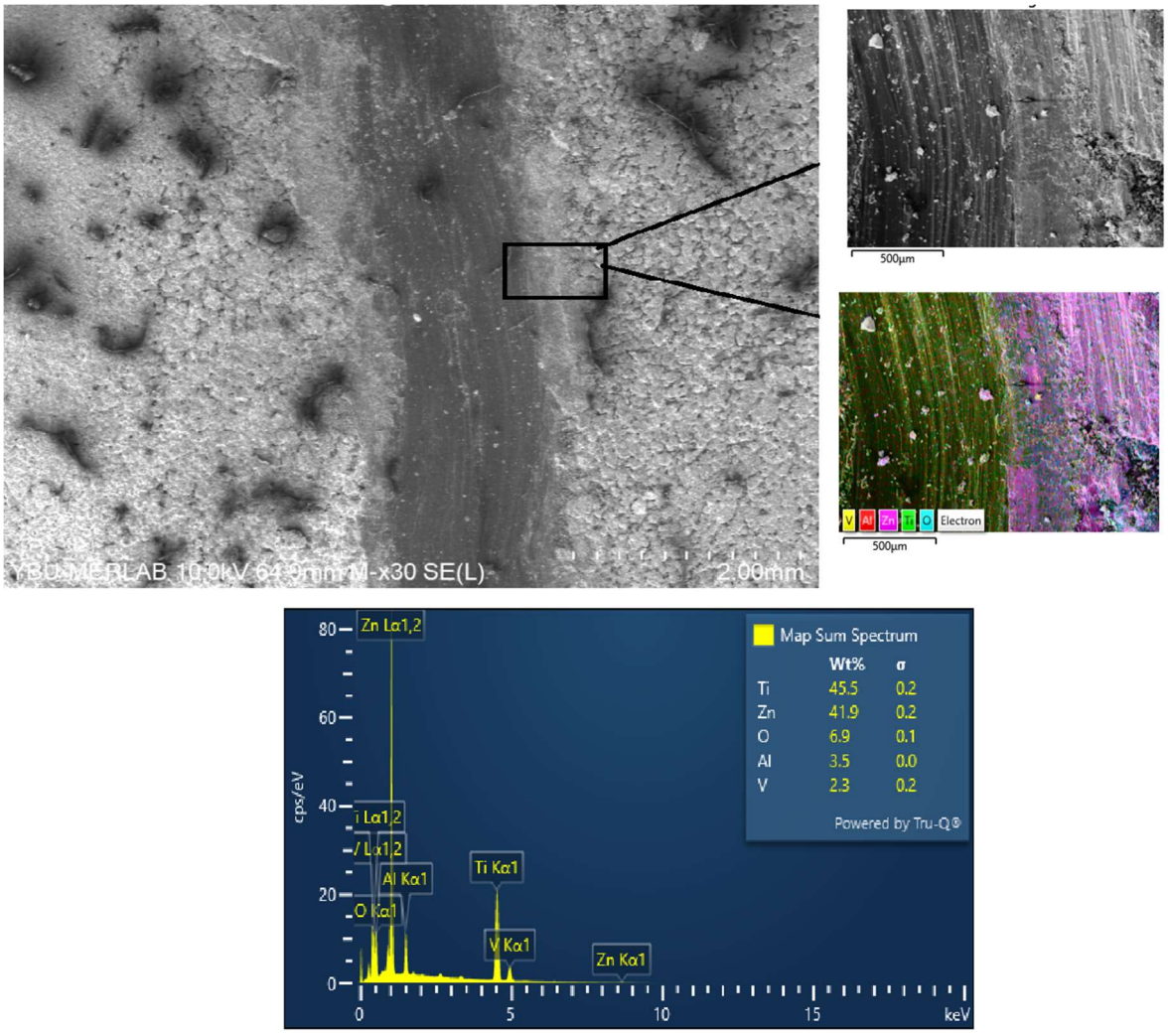
Şekil 6.1. G30(5) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



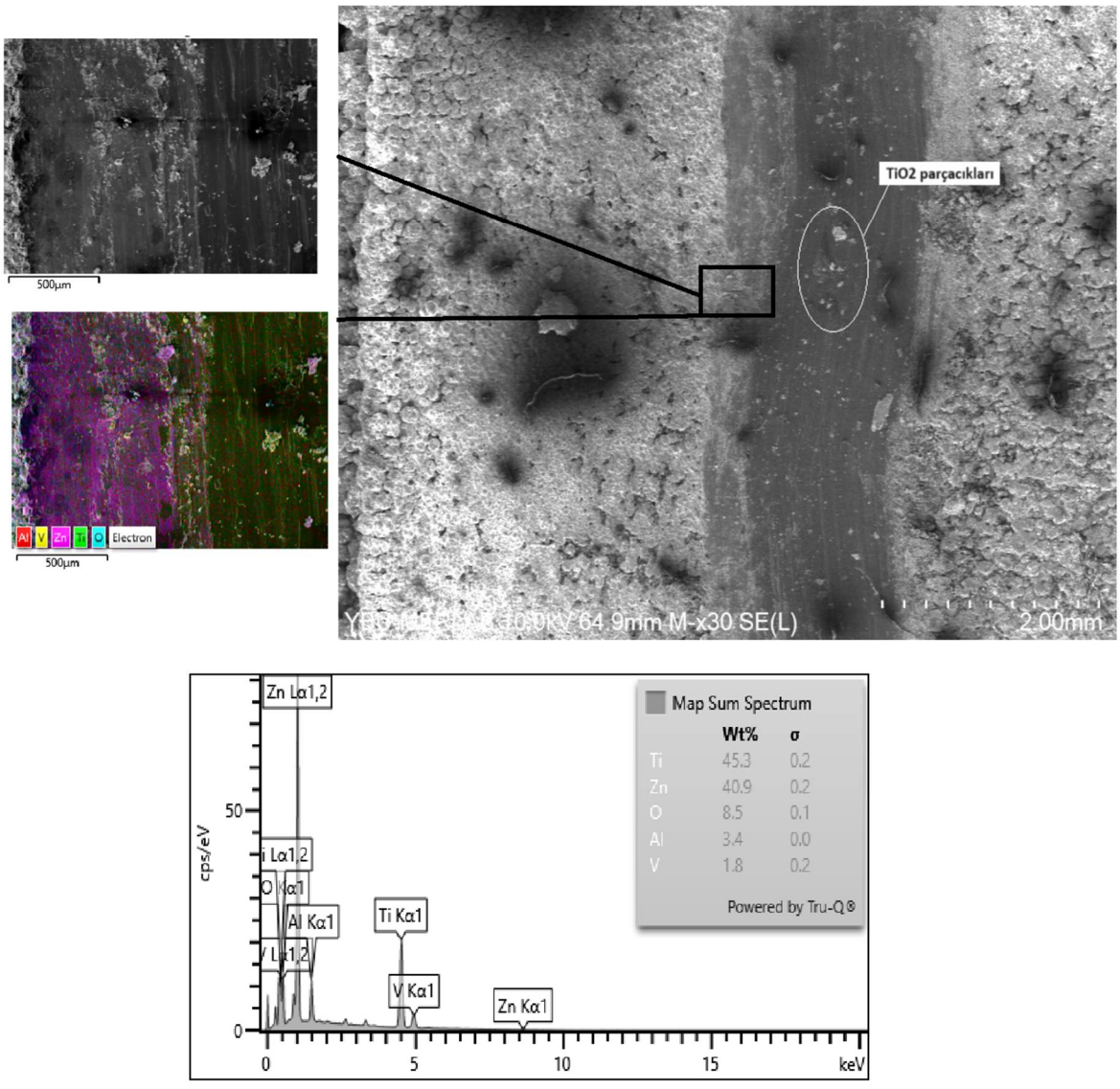
Şekil 6.2. G60(5) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



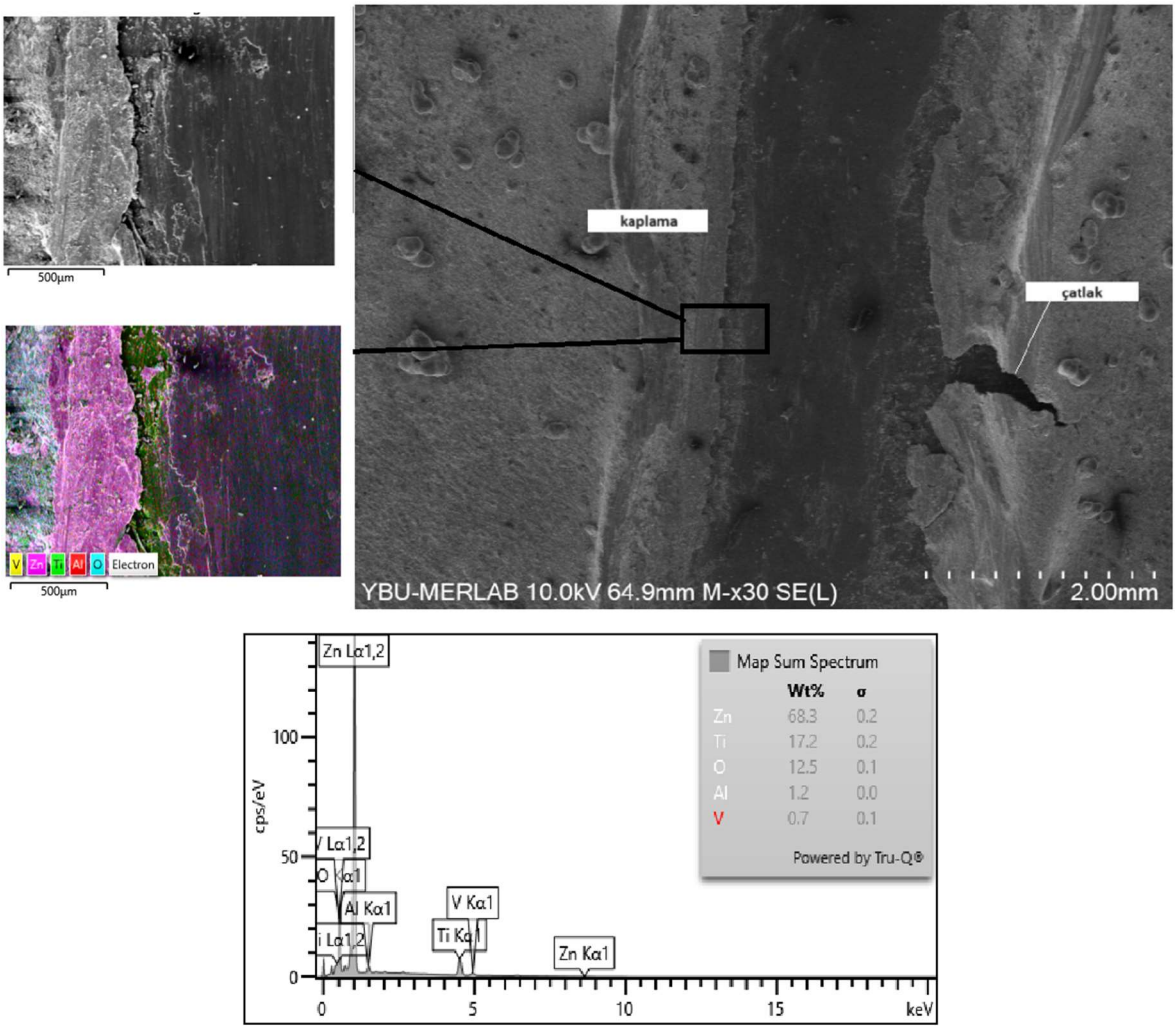
Şekil 6.3. G30(10) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



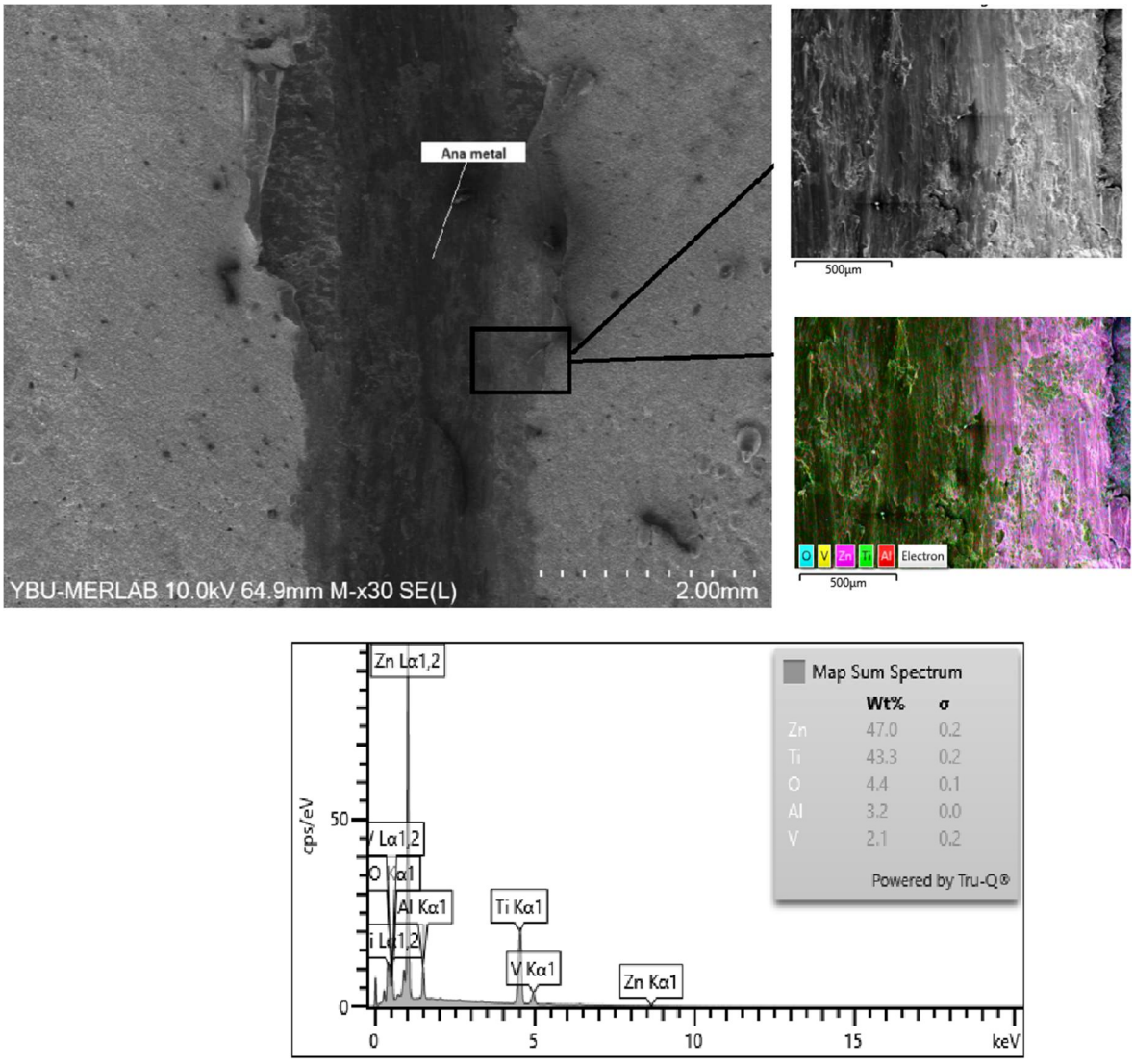
Şekil 6.4. G60(10) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



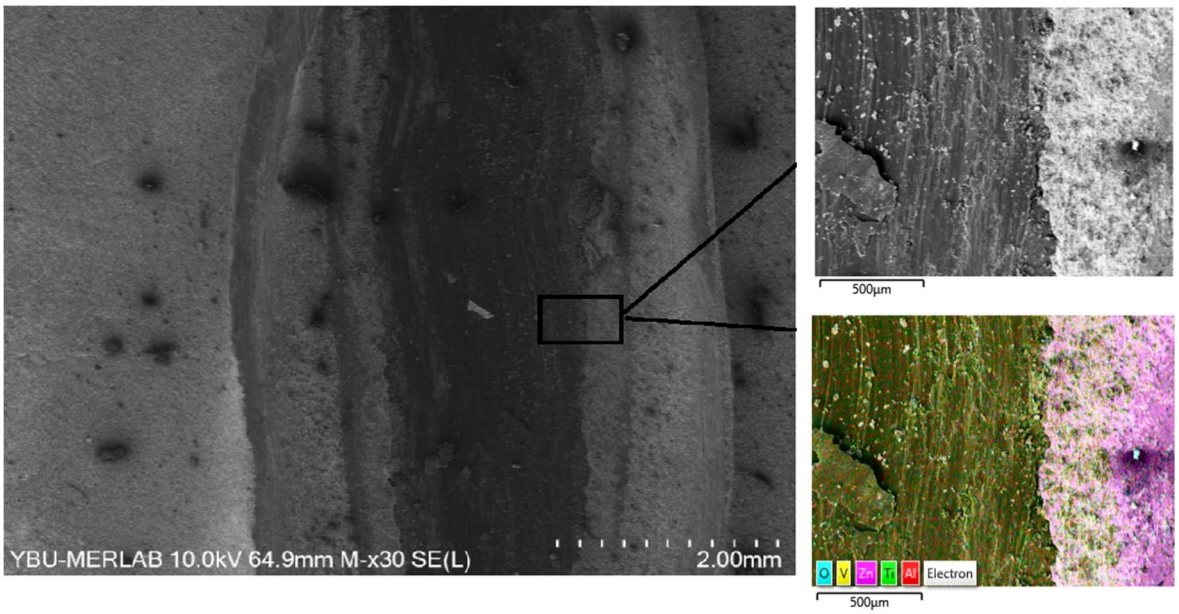
Şekil 6.5. Z30(5) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

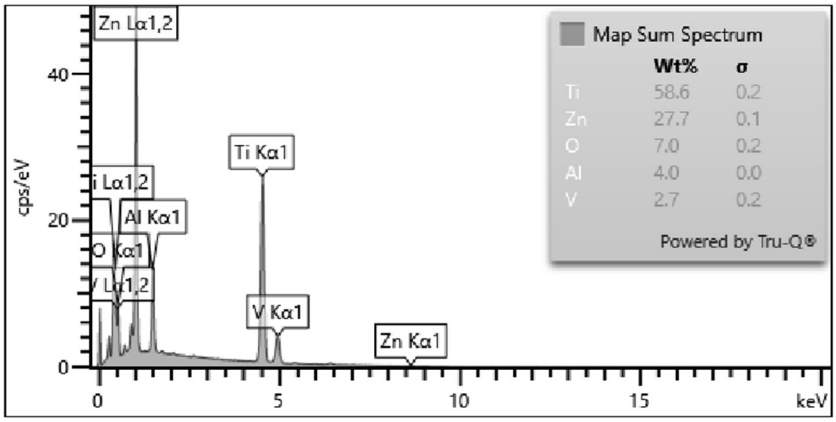
EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



Şekil 6.6. Z60(5) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

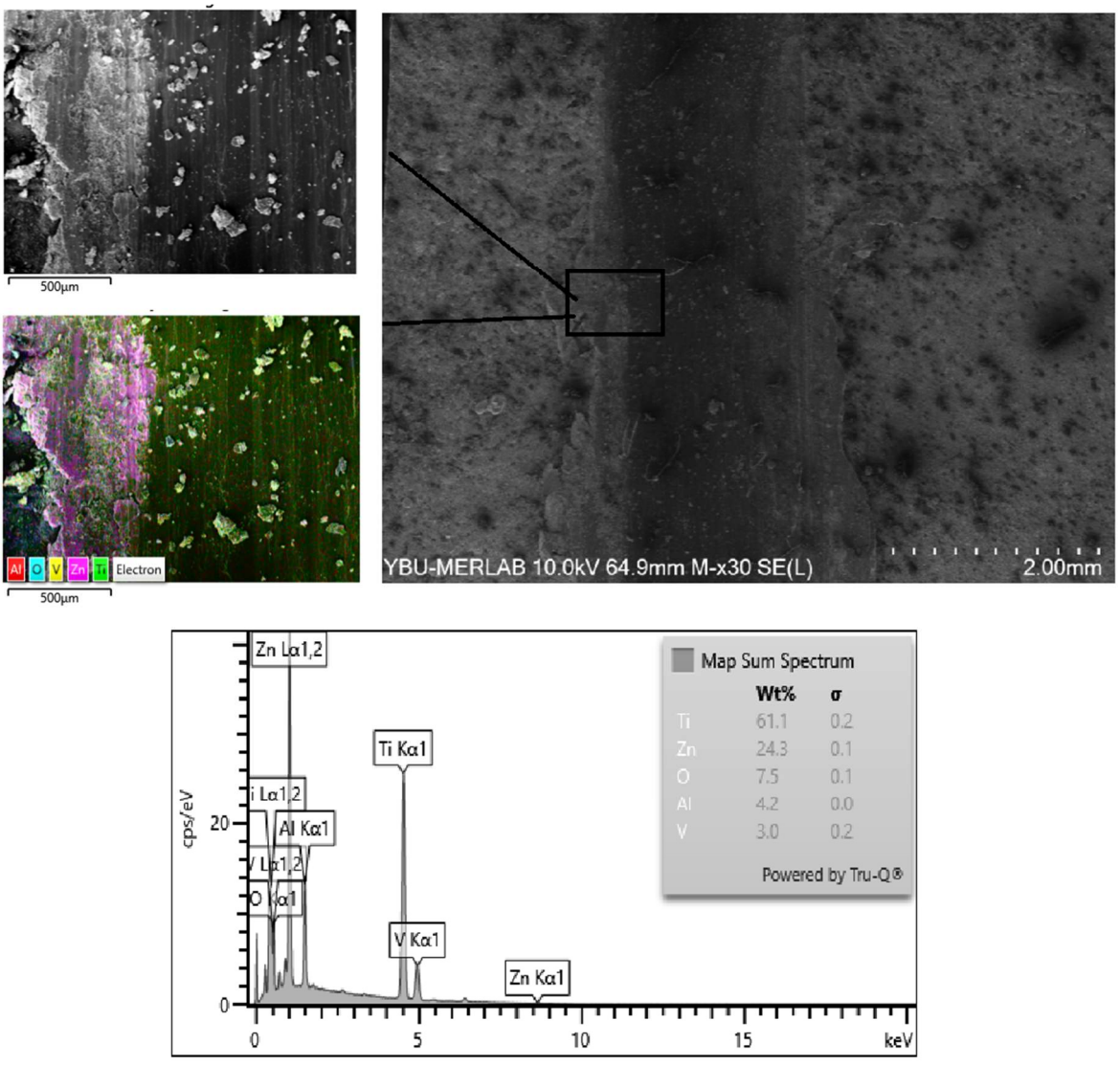
EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri





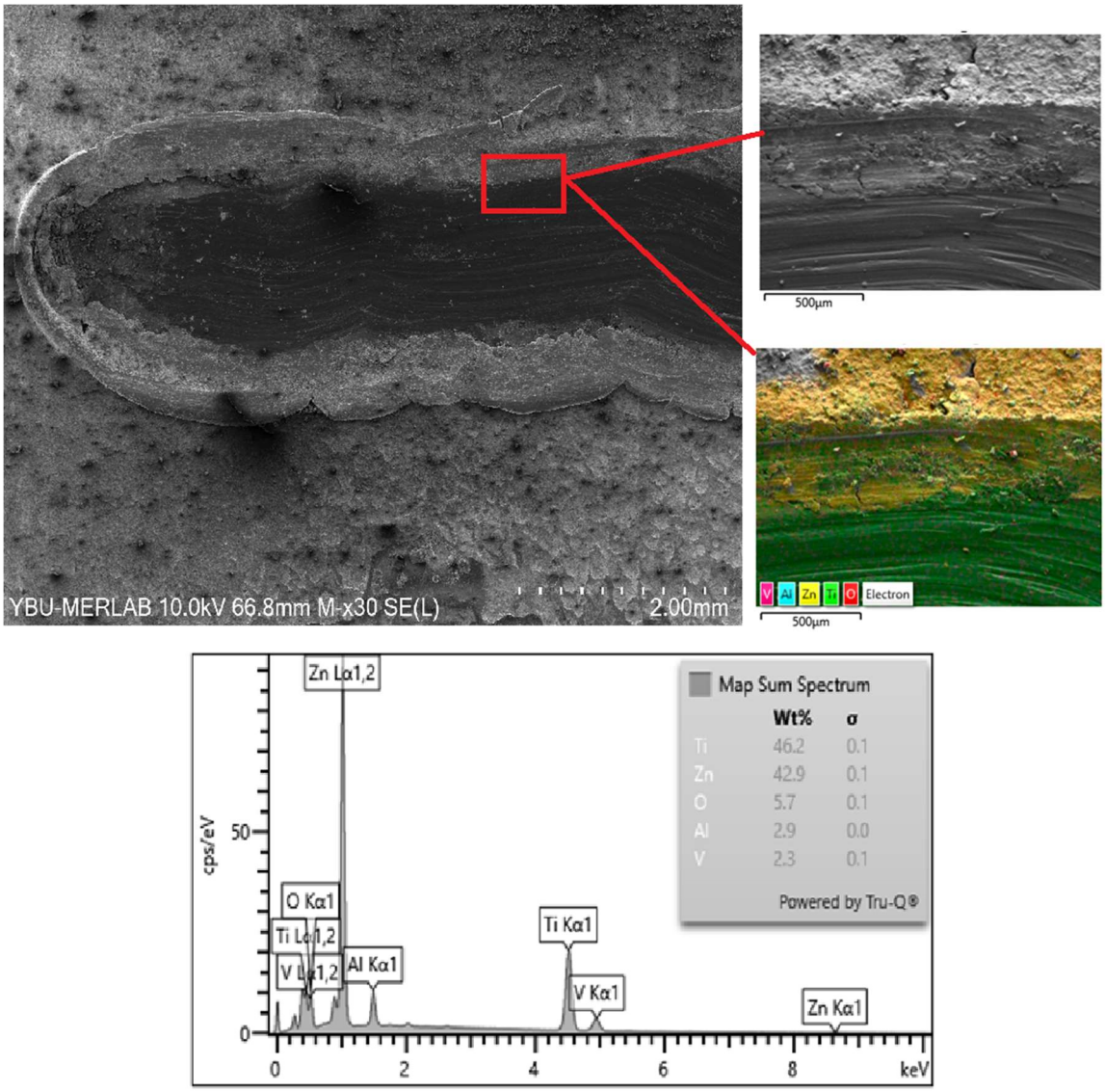
Şekil 6.7. Z30(10) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



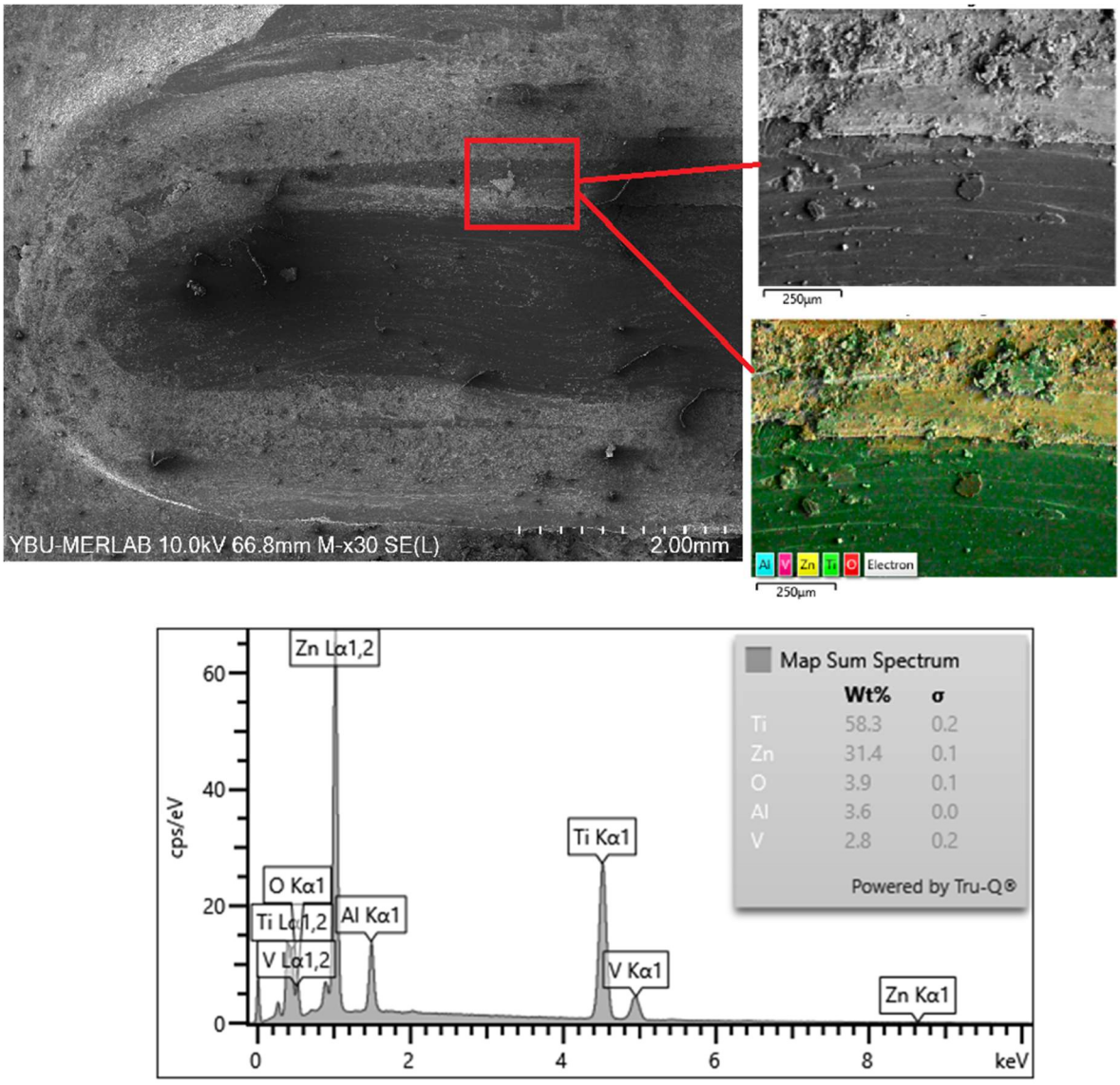
Şekil 6.8. Z60(10) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



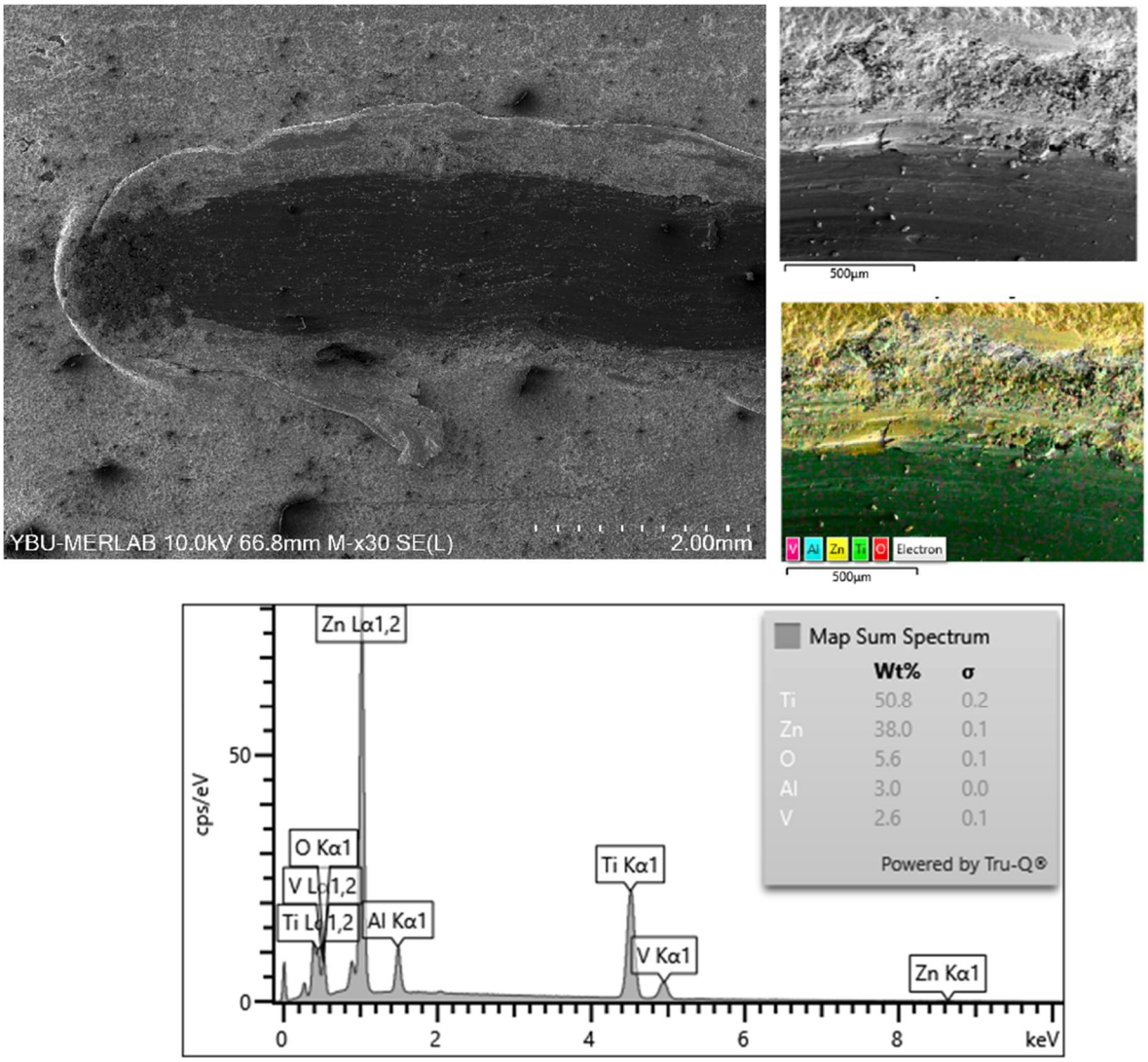
Şekil 6.9. A30(5) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



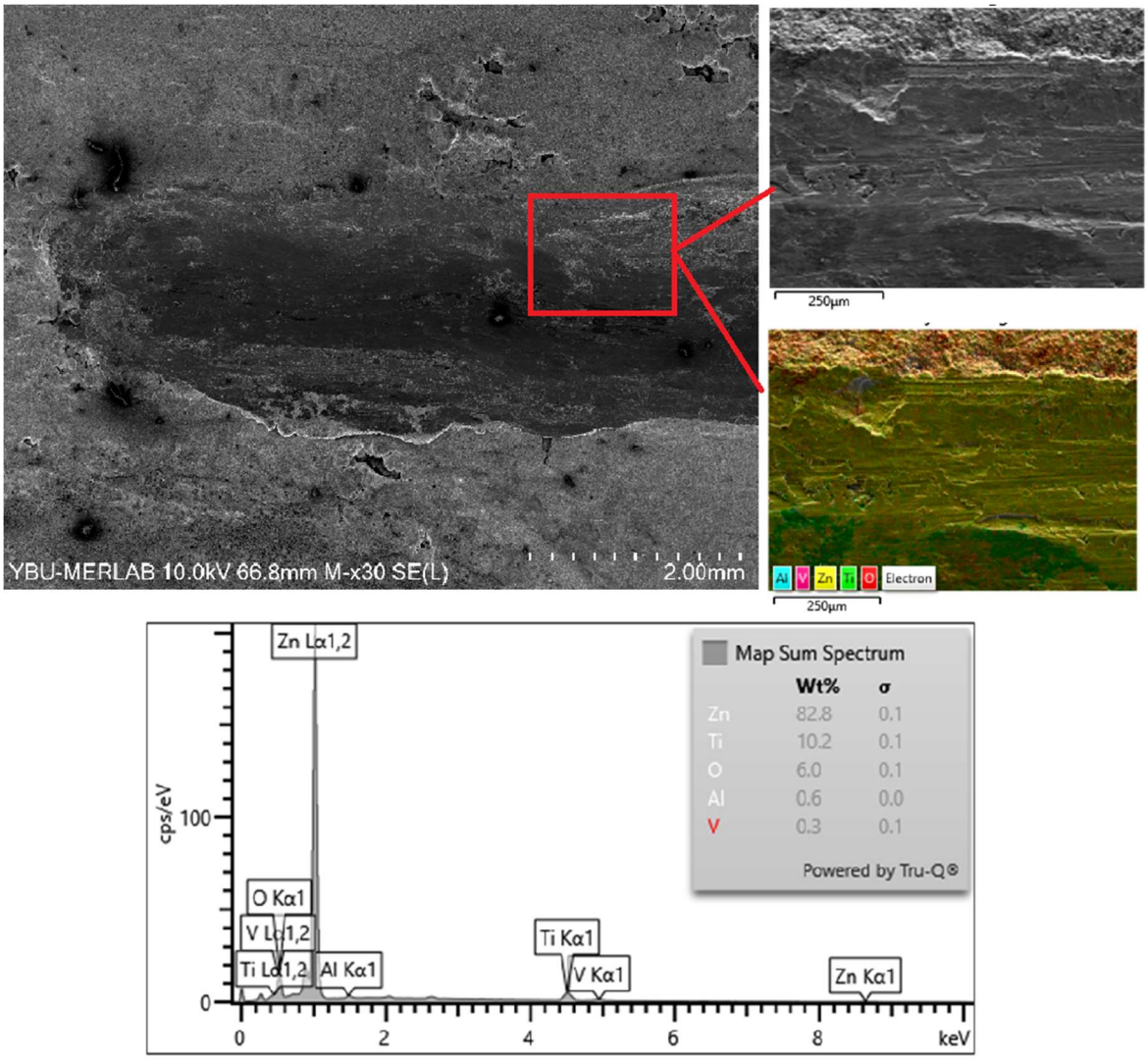
Şekil 6.10. A60(5) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



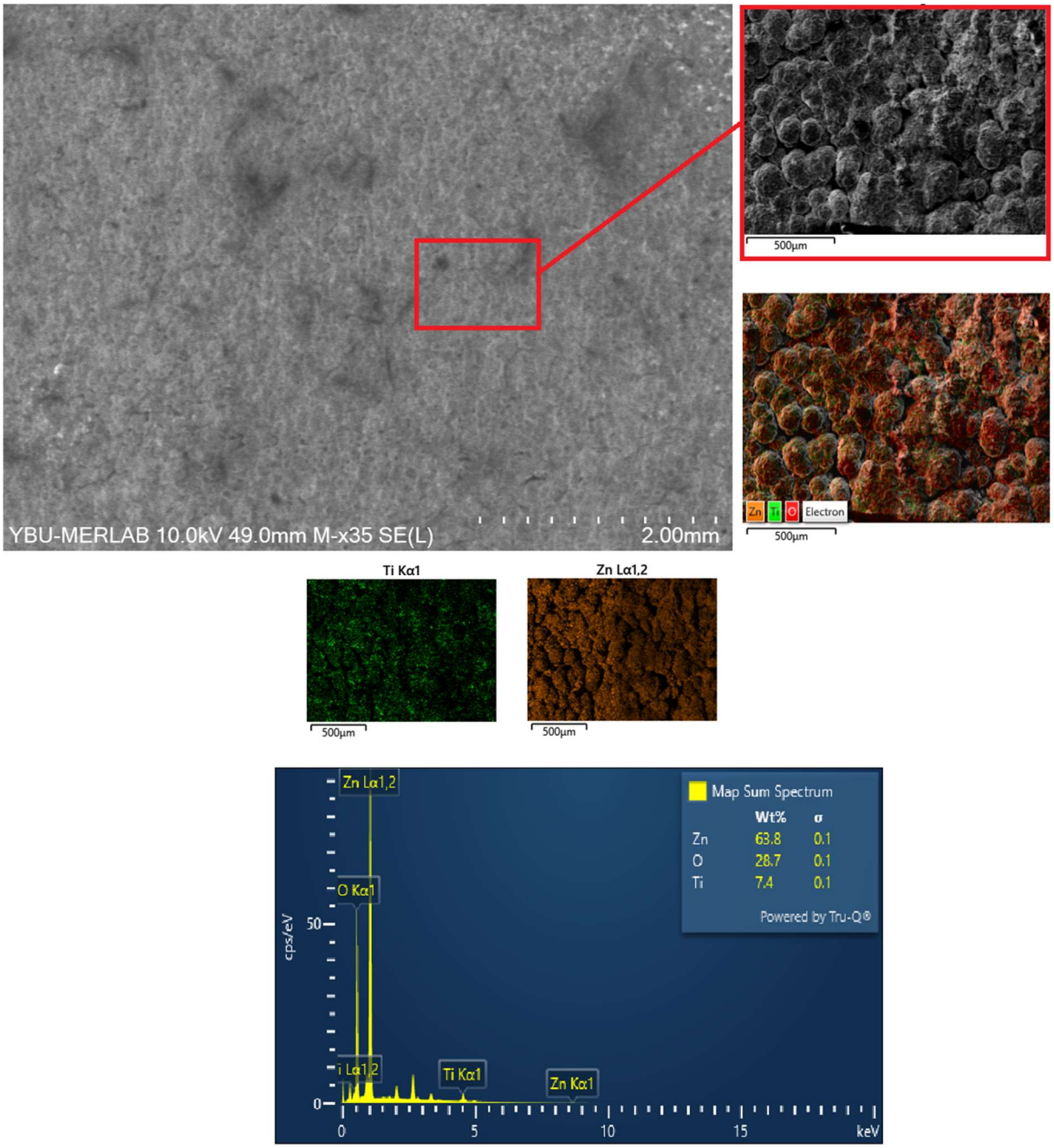
Şekil 6.11. A30(10) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-6. (devam) Aşınma testi sonrası kaplamalarda oluşan aşınma yolu SEM görüntüleri ve EDS analizleri



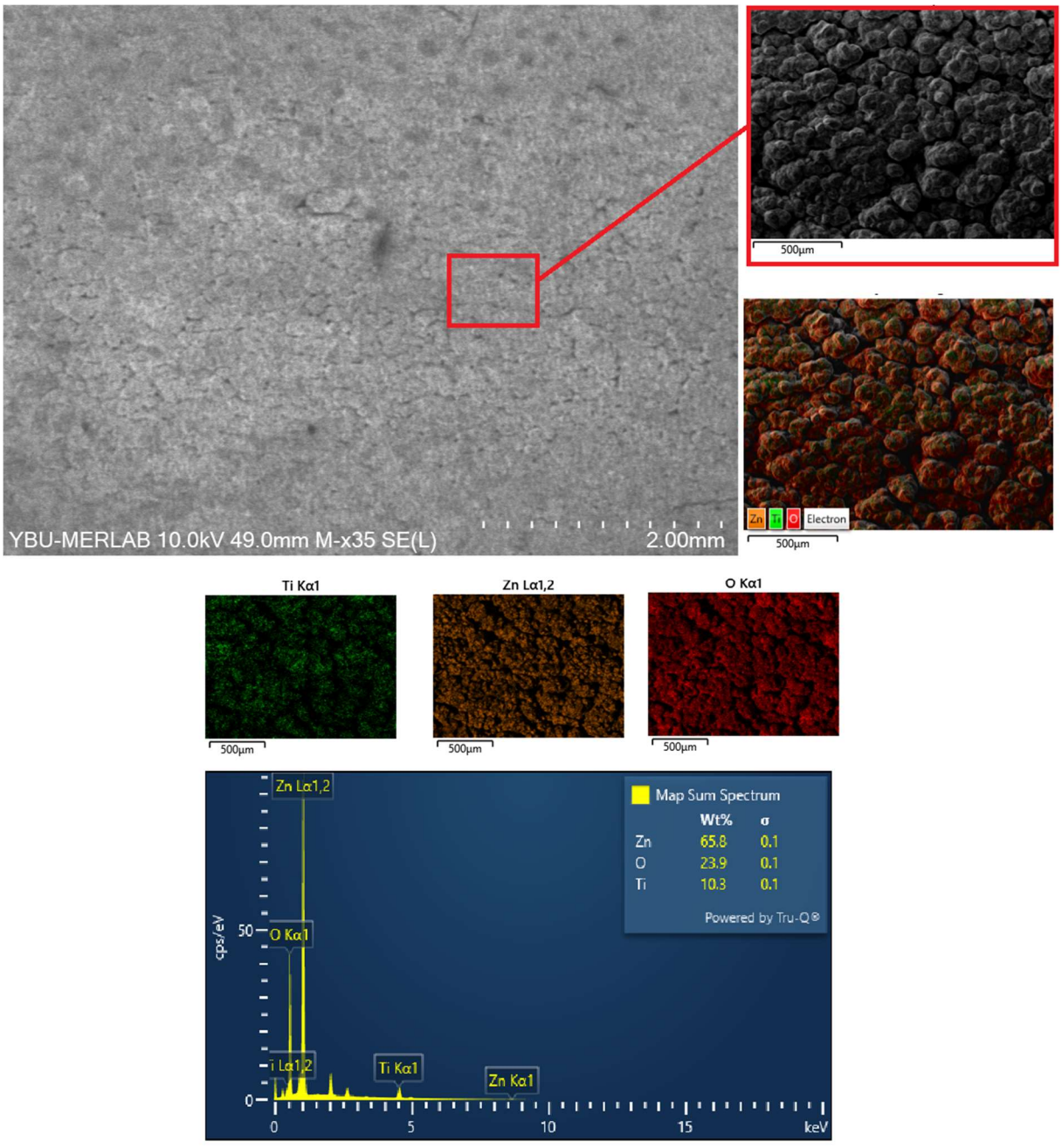
Şekil 6.12. A60(10) numunesine ait aşınma yolu SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-7. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



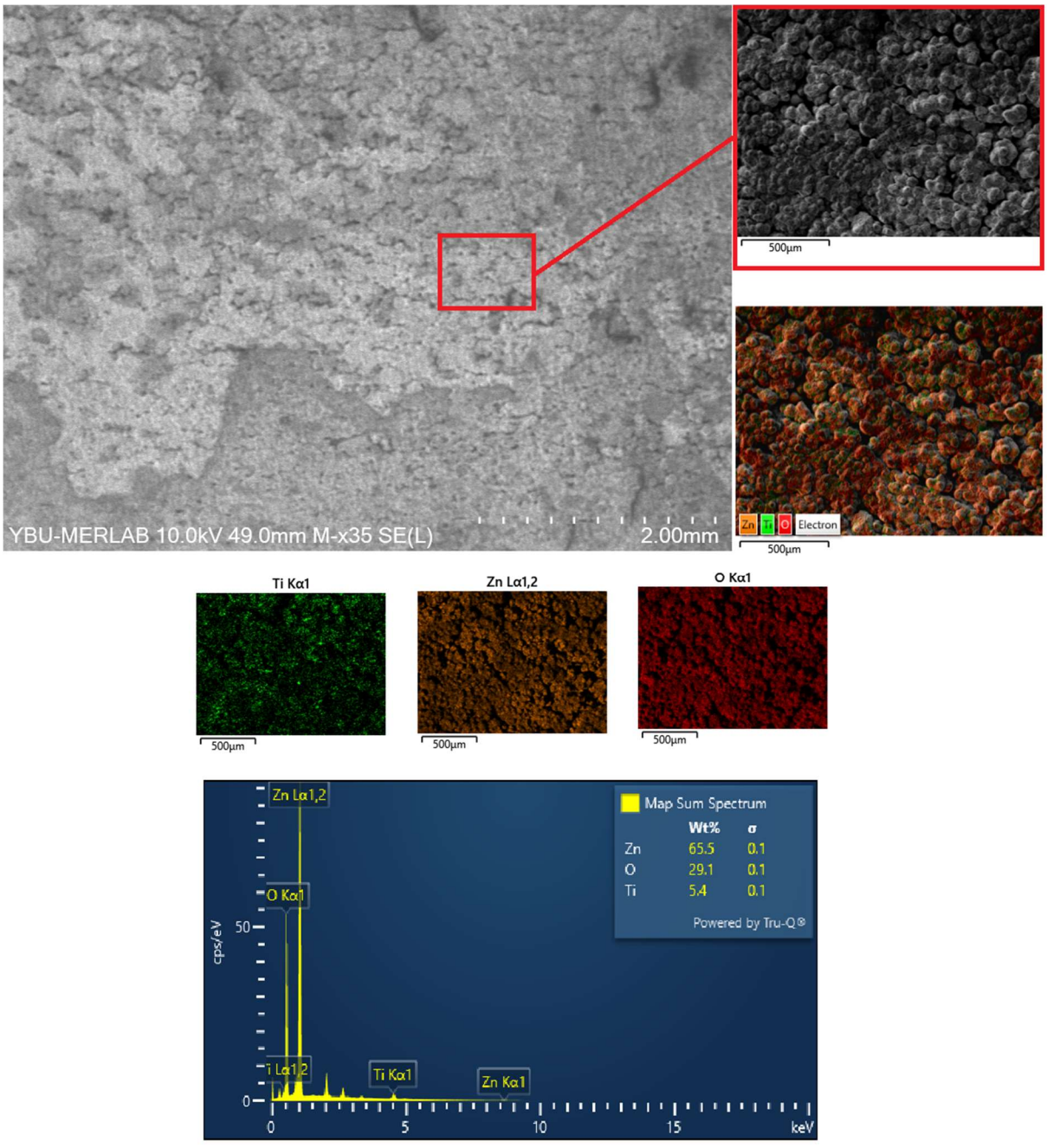
Şekil 7.1 G30(5) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-7. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



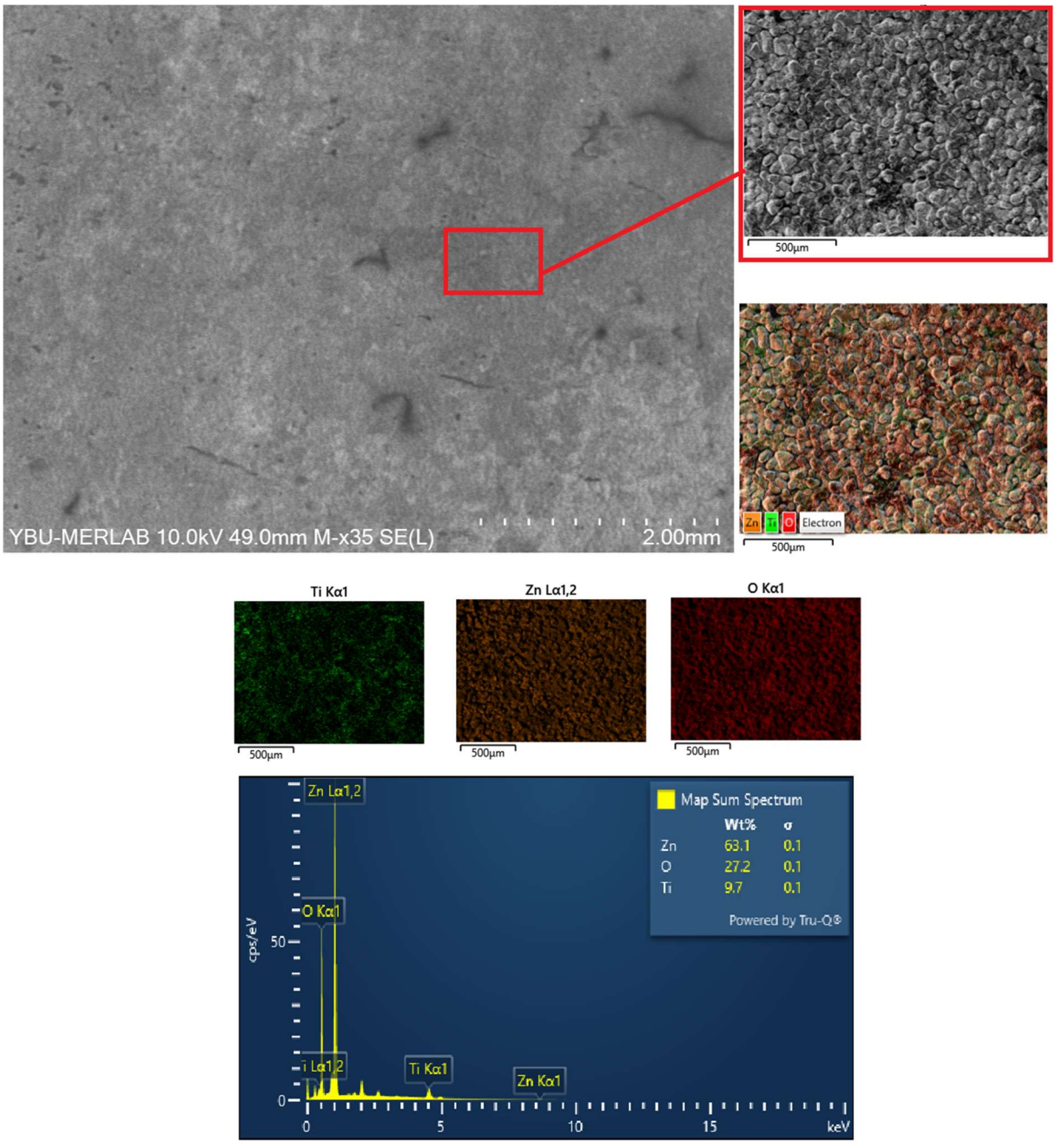
Şekil 7.2 G60(5) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-7. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



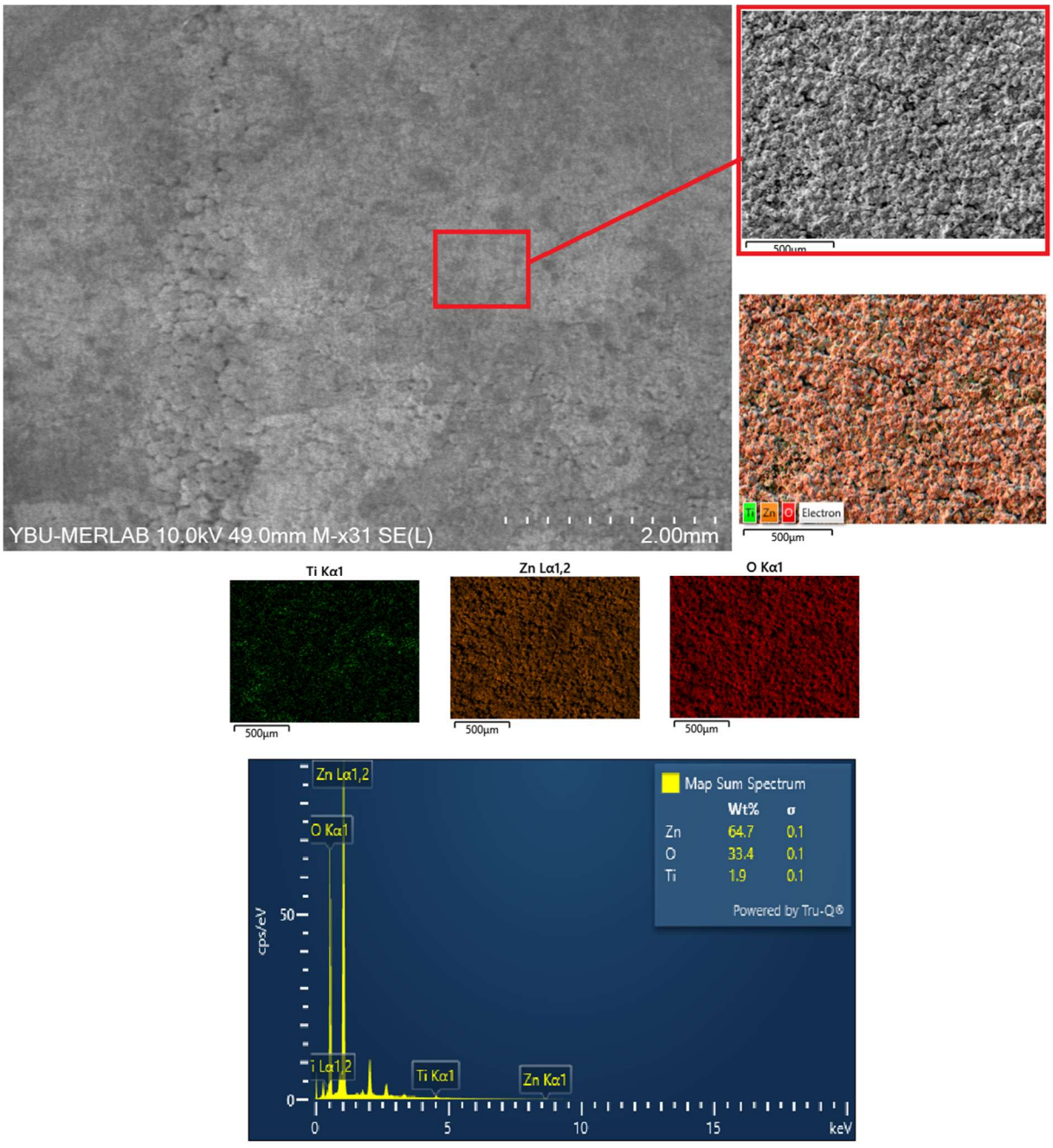
Şekil 7.3 G30(10) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-7. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



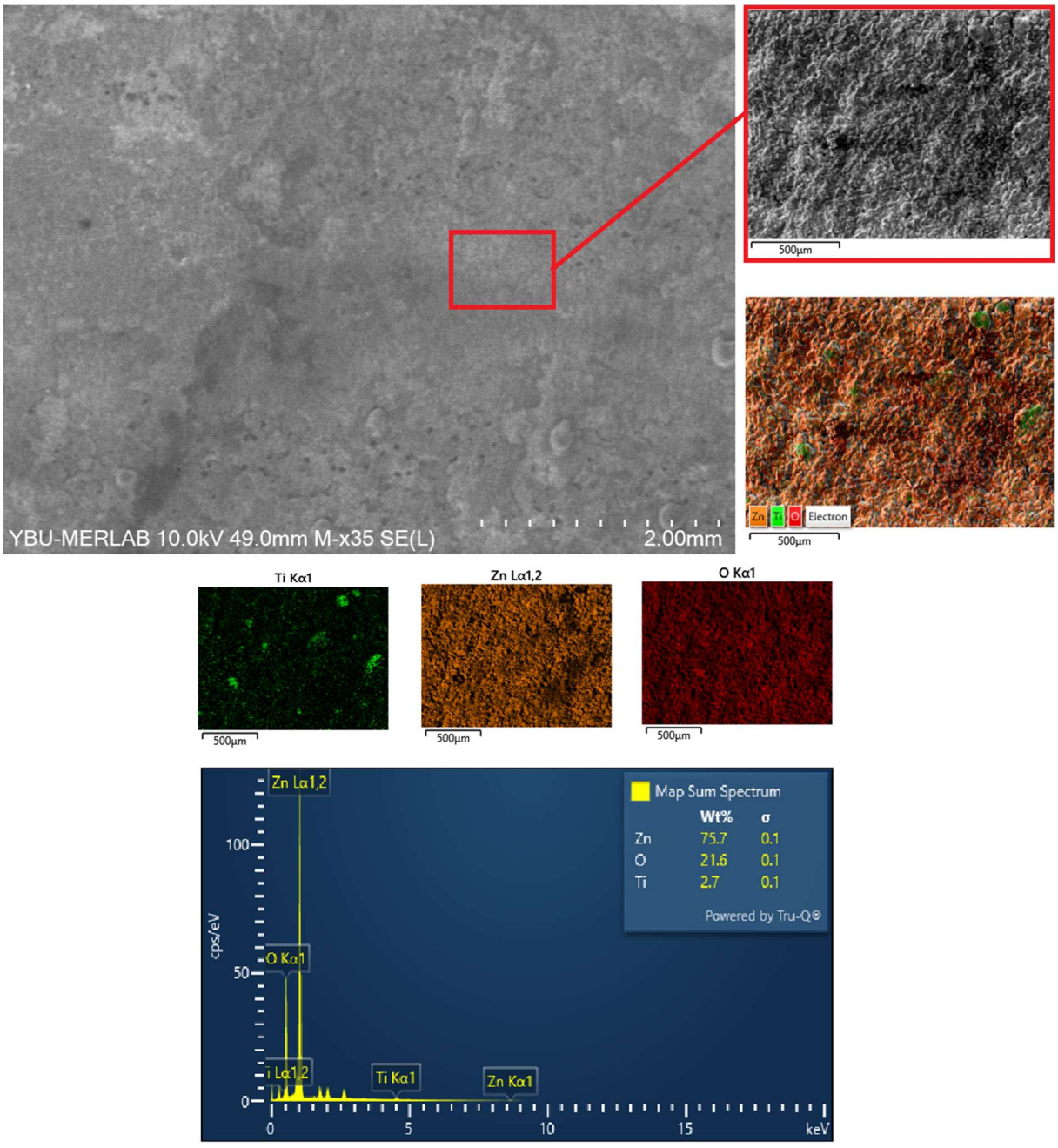
Şekil 7.4 G60(10) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-7. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



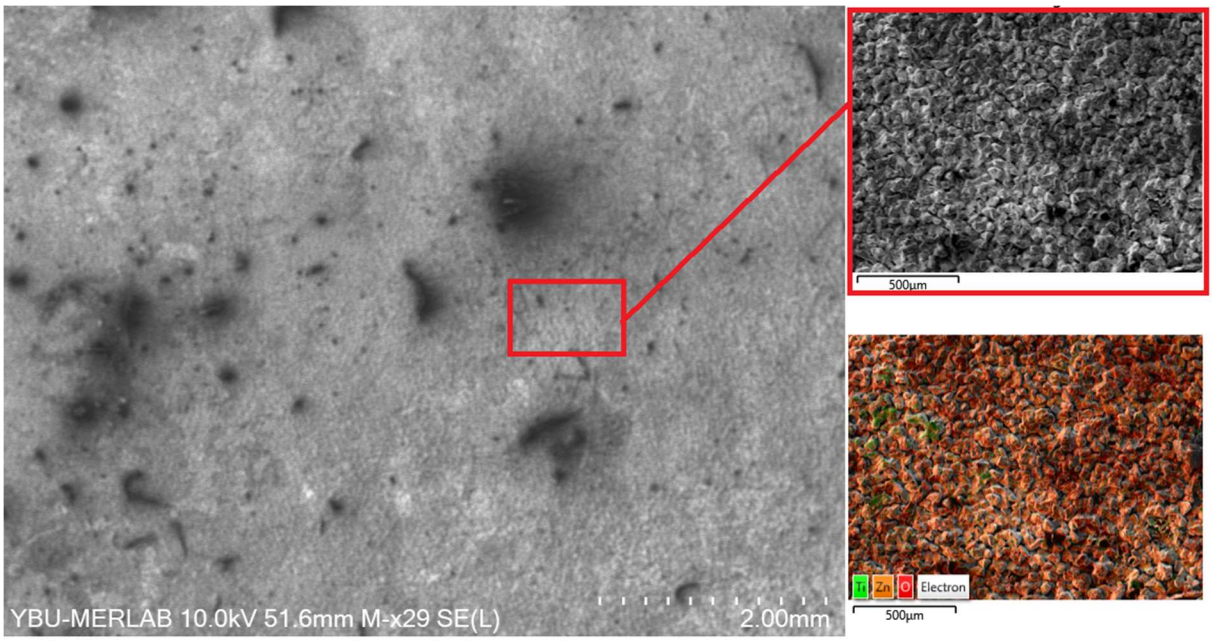
Şekil 7.5 Z30(5) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

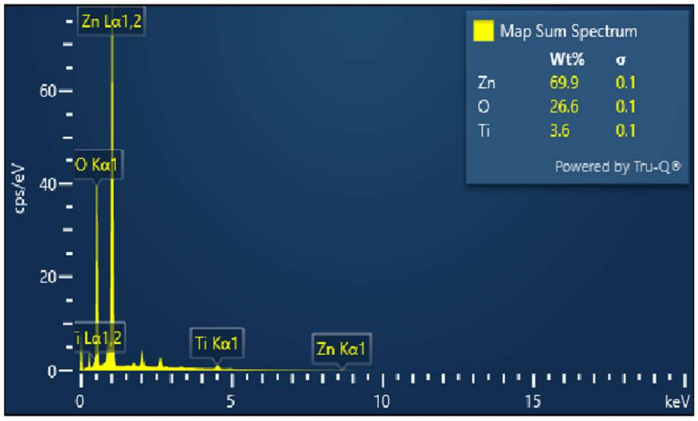
EK-7. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



Şekil 7.6 Z60(5) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

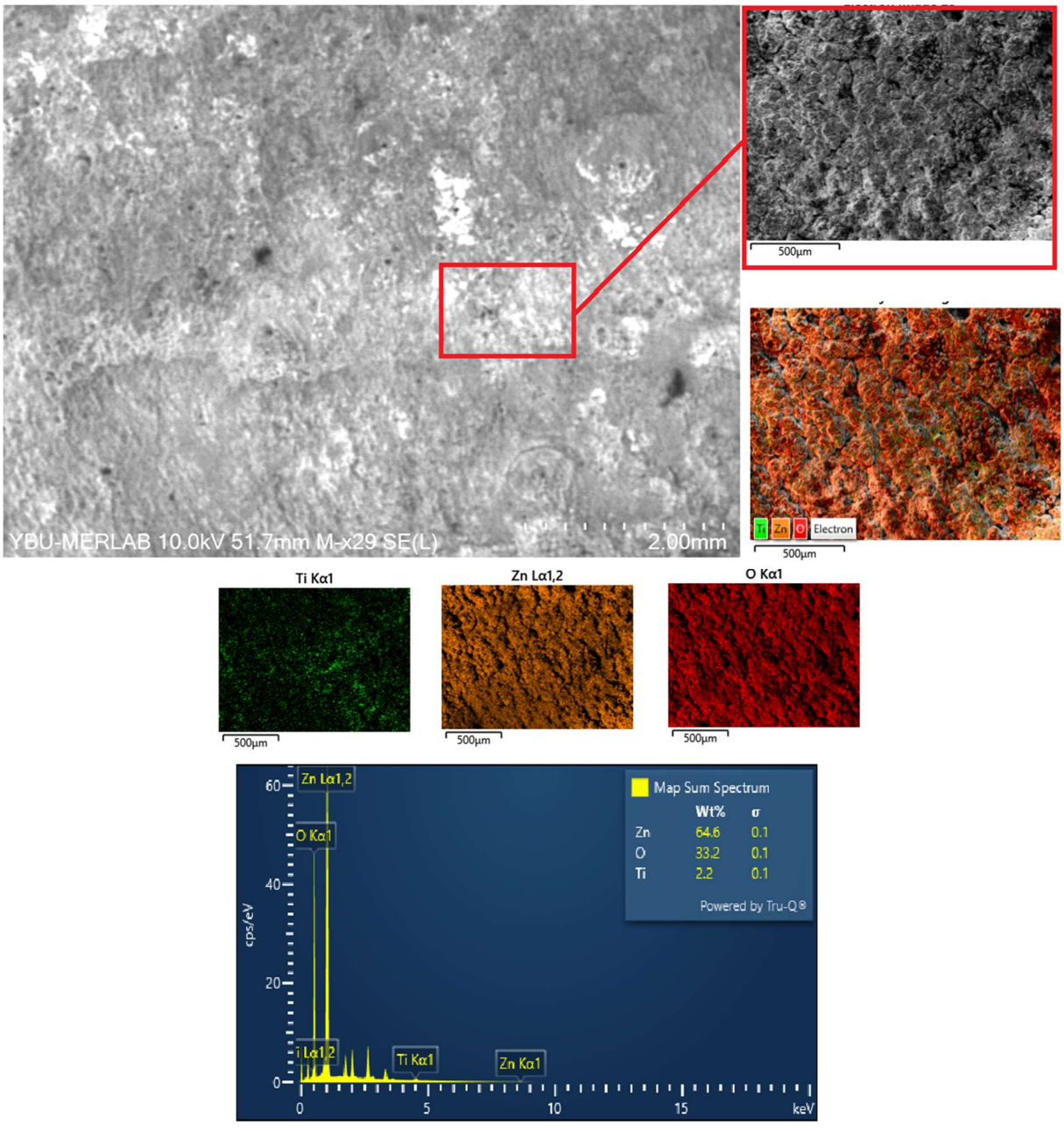
EK-7. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri





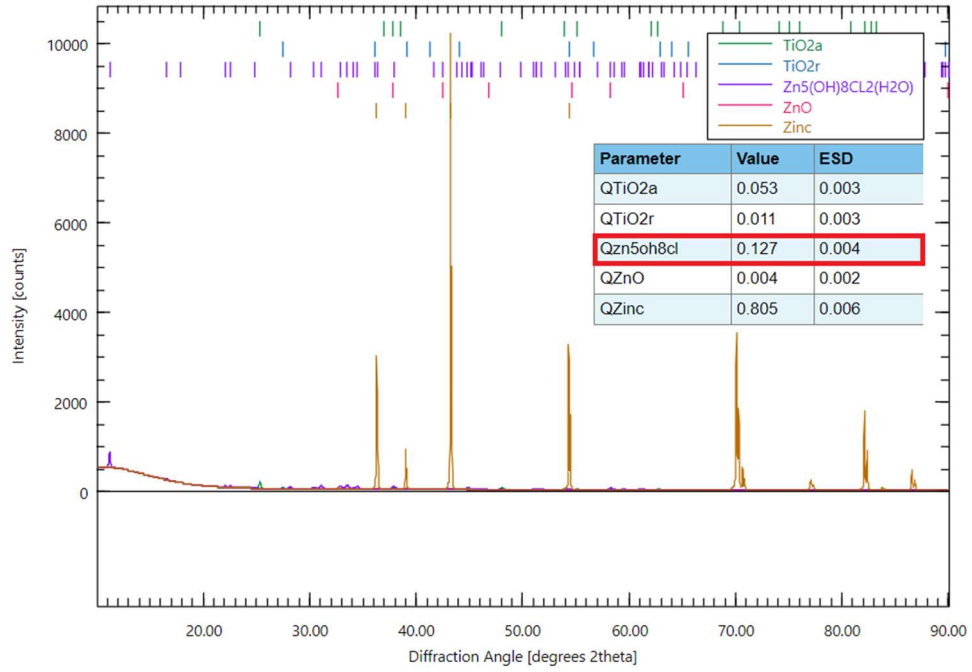
Şekil 7.7 Z30(10) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-7. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri

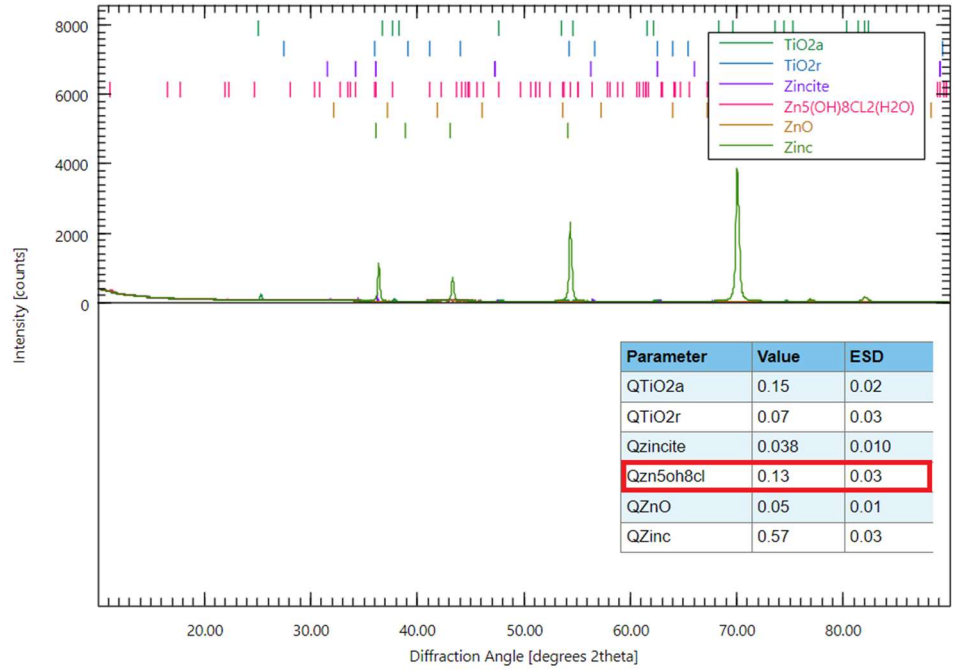


Şekil 7.8 Z60(10) numunesine ait korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi

EK-8. Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası görülen XRD kırınım desenleri

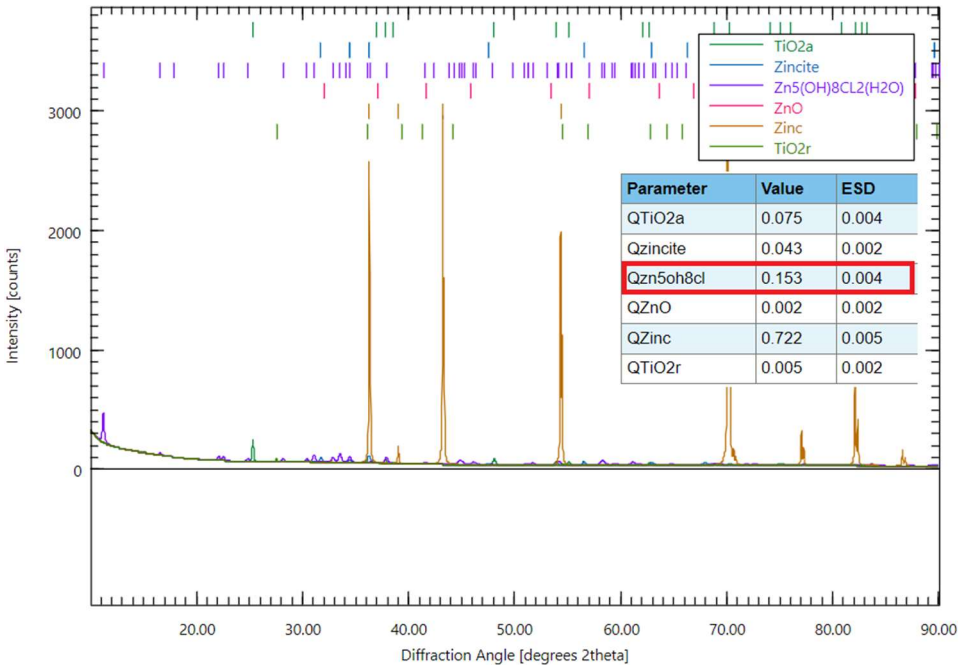


Şekil 8.1 G30(5) numunesine ait korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri



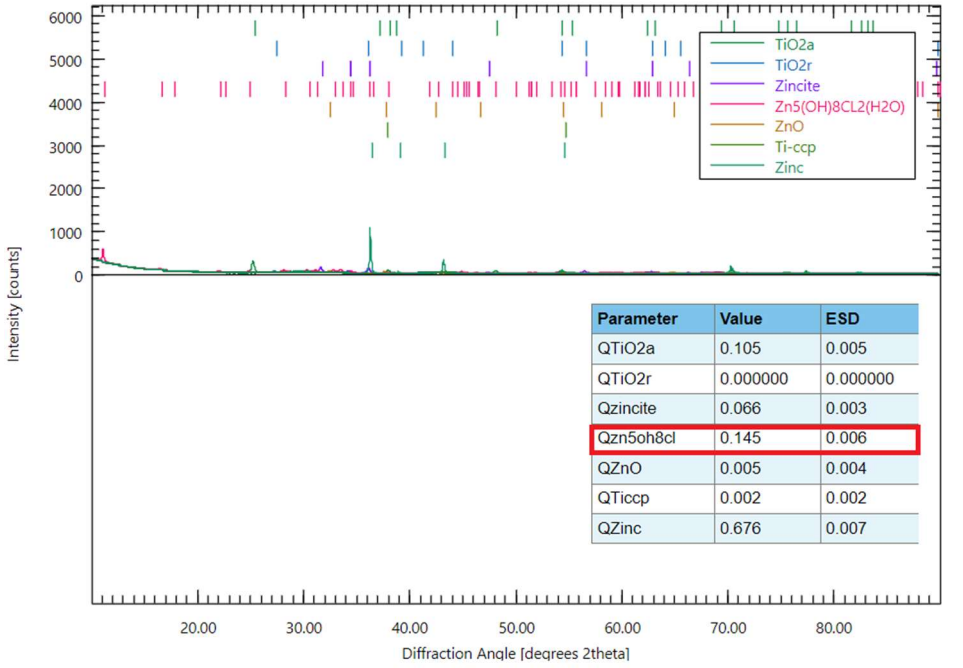
Şekil 8.2 G60(5) numunesine ait korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri

EK-8. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası görülen XRD kırınım desenleri



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.075	0.004
Qzincite	0.043	0.002
Qzn5oh8cl	0.153	0.004
QZnO	0.002	0.002
QZinc	0.722	0.005
QTiO2r	0.005	0.002

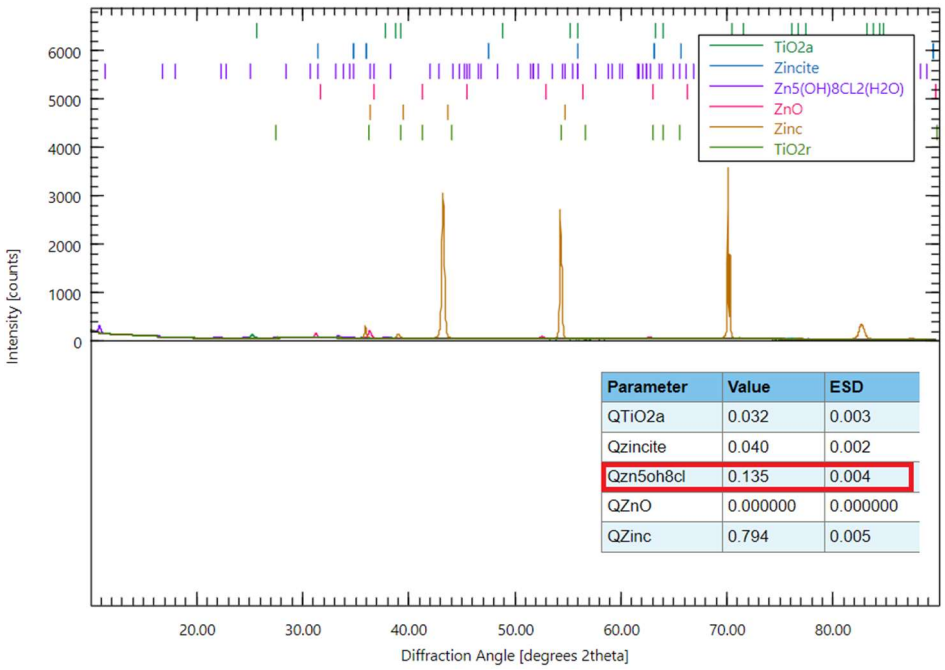
Şekil 8.3 G30(10) numunesine ait korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.105	0.005
QTiO2r	0.000000	0.000000
Qzincite	0.066	0.003
Qzn5oh8cl	0.145	0.006
QZnO	0.005	0.004
QTiccp	0.002	0.002
QZinc	0.676	0.007

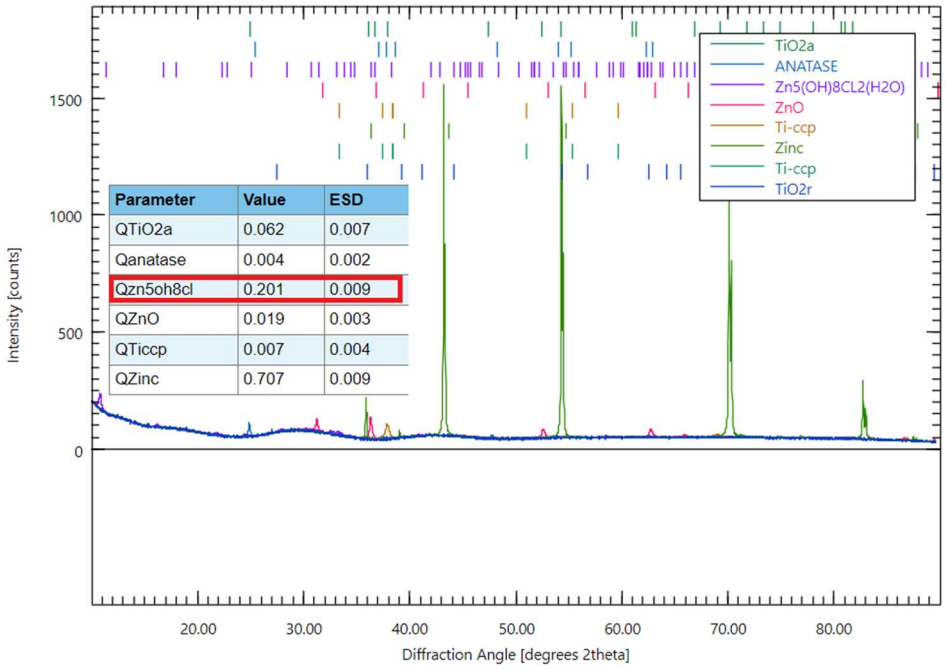
Şekil 8.4 G60(10) numunesine ait korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri

EK-8. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası görülen XRD kırınım desenleri



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.032	0.003
Qzincite	0.040	0.002
Qzn5oh8cl	0.135	0.004
QZnO	0.000000	0.000000
QZinc	0.794	0.005

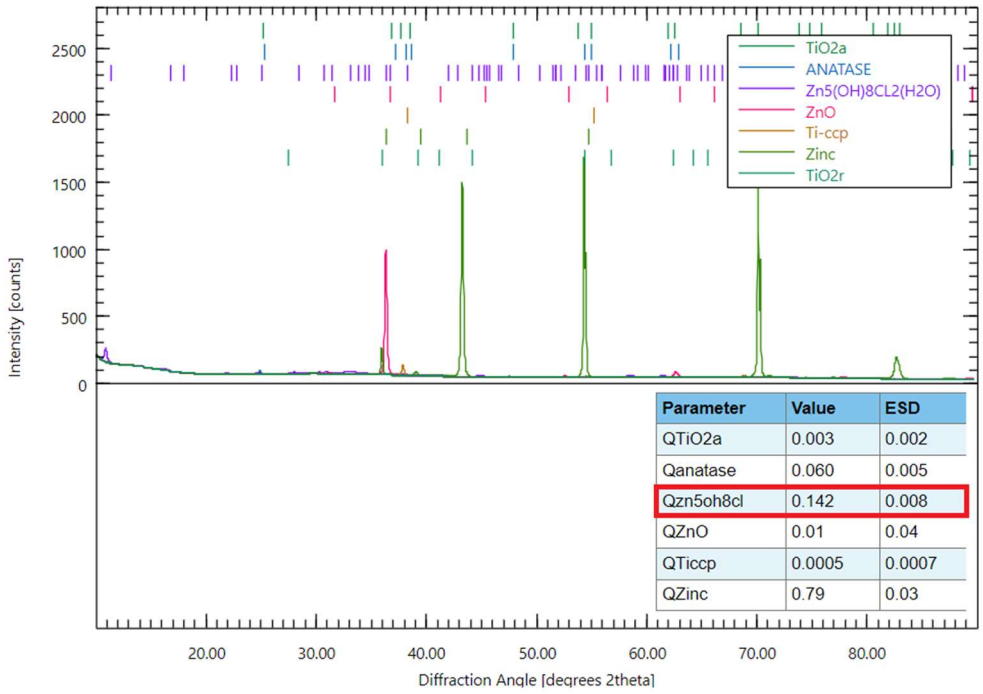
Şekil 8.5 Z60(5) numunesine ait korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.062	0.007
Qanatase	0.004	0.002
Qzn5oh8cl	0.201	0.009
QZnO	0.019	0.003
QTiccp	0.007	0.004
QZinc	0.707	0.009

Şekil 8.6 Z30(10) numunesine ait korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri

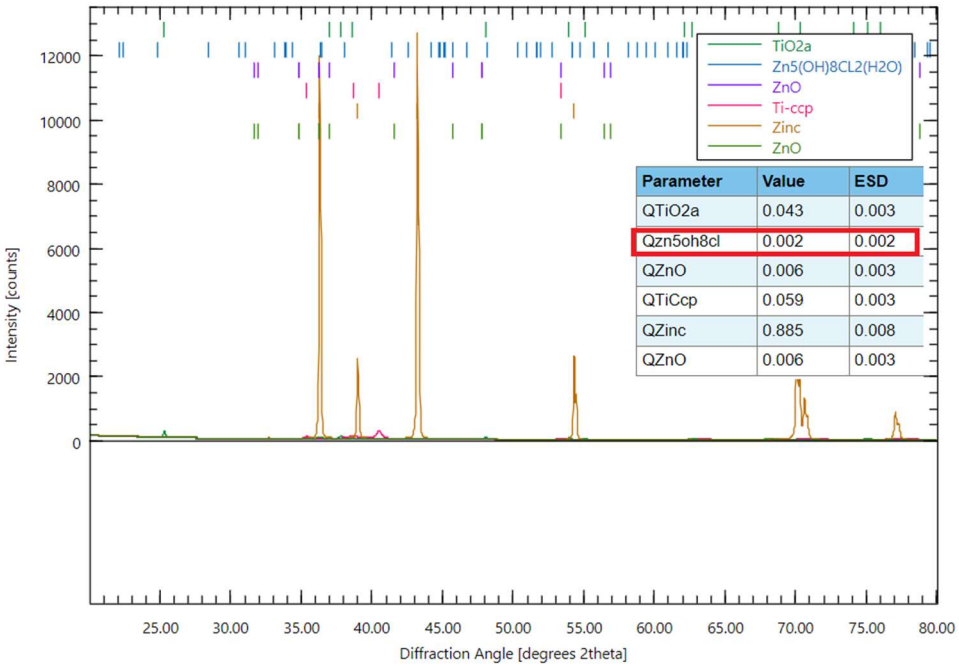
EK-8. (devam) Anodizasyon uygulanmadan yapılan kaplamalardaki korozyon testi sonrası görülen XRD kırınım desenleri



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.003	0.002
Qanatase	0.060	0.005
Qzn5oh8cl	0.142	0.008
QZnO	0.01	0.04
QTiccp	0.0005	0.0007
QZinc	0.79	0.03

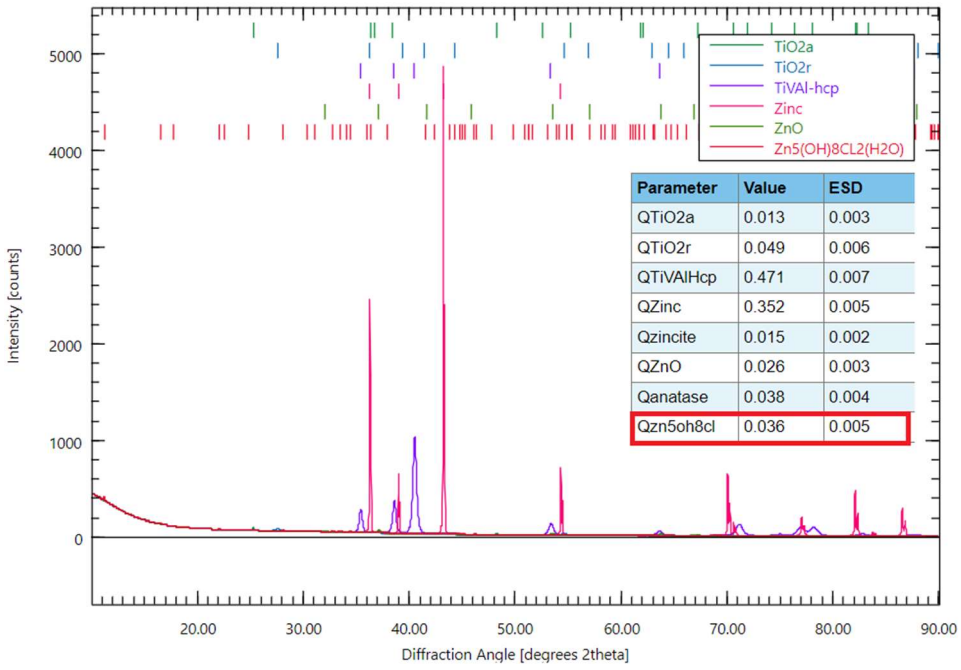
Şekil 8.7 Z60(10) numunesine ait korozyon testi sonrası XRD kırınım desenleri

EK-9. Anodizasyon işlemi sonrasında kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısında korozyon testi uygulanmadan önce ve sonraki XRD kırınım desenleri (OH oranı)



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.043	0.003
Qzn5oh8cl	0.002	0.002
QZnO	0.006	0.003
QTiCcp	0.059	0.003
QZinc	0.885	0.008
QZnO	0.006	0.003

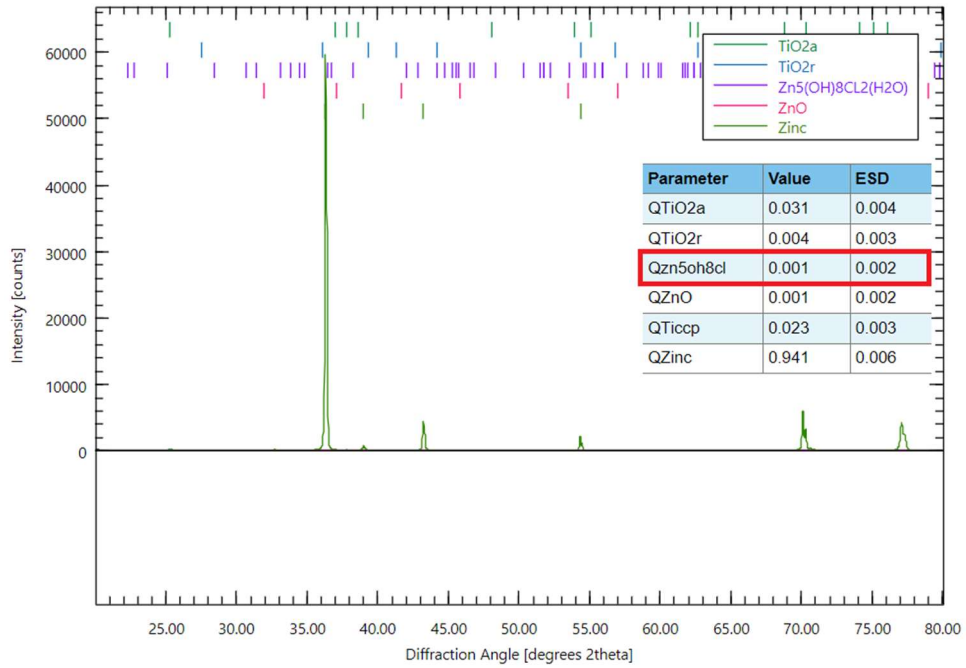
Şekil 9.1 A30(5) korozyon testi öncesi XRD kırınım deseni (OH oranı)



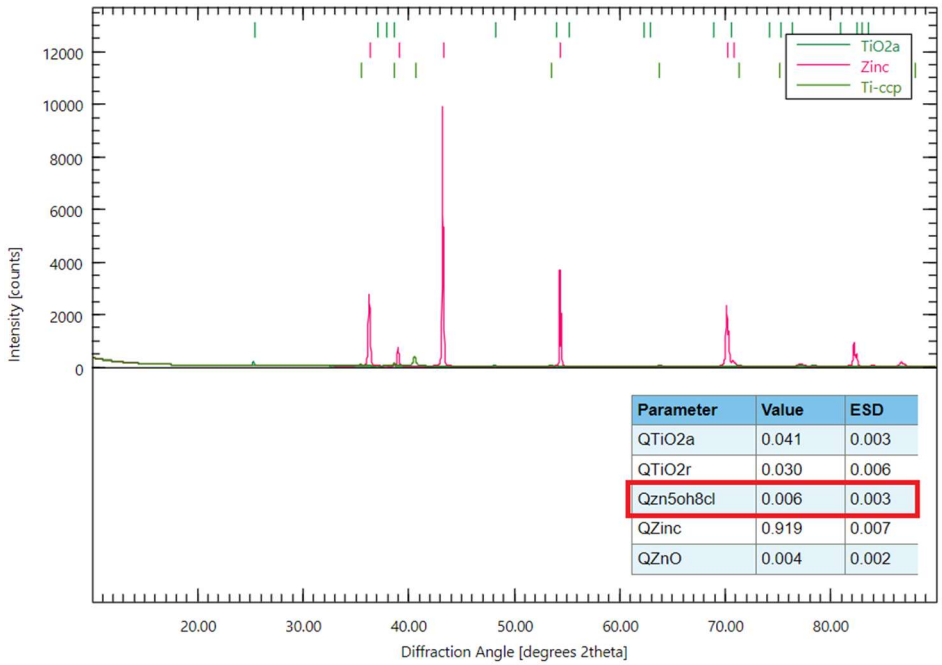
Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.013	0.003
QTiO2r	0.049	0.006
QTiVAlHcp	0.471	0.007
QZinc	0.352	0.005
Qzincite	0.015	0.002
QZnO	0.026	0.003
Qanatase	0.038	0.004
Qzn5oh8cl	0.036	0.005

Şekil 9.2 A30(5) korozyon testi sonrası XRD kırınım deseni (OH oranı)

EK-9. (devam) Anodizasyon işlemi sonrasında kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısında korozyon testi uygulanmadan önce ve sonraki XRD kırınım desenleri (OH oranı)

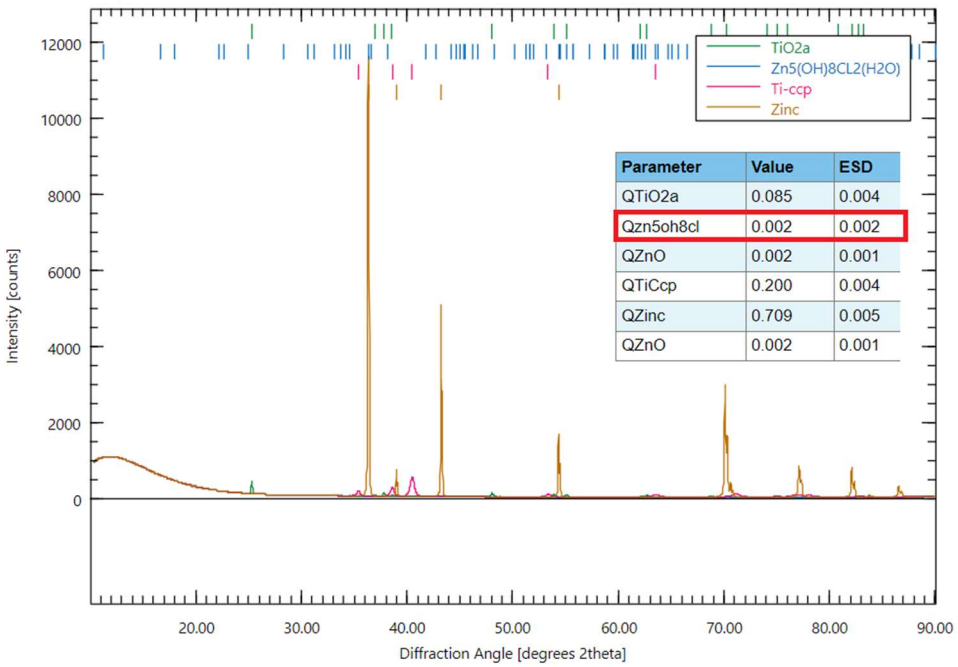


Şekil 9.3 A60(5) korozyon testi öncesi XRD kırınım deseni (OH oranı)

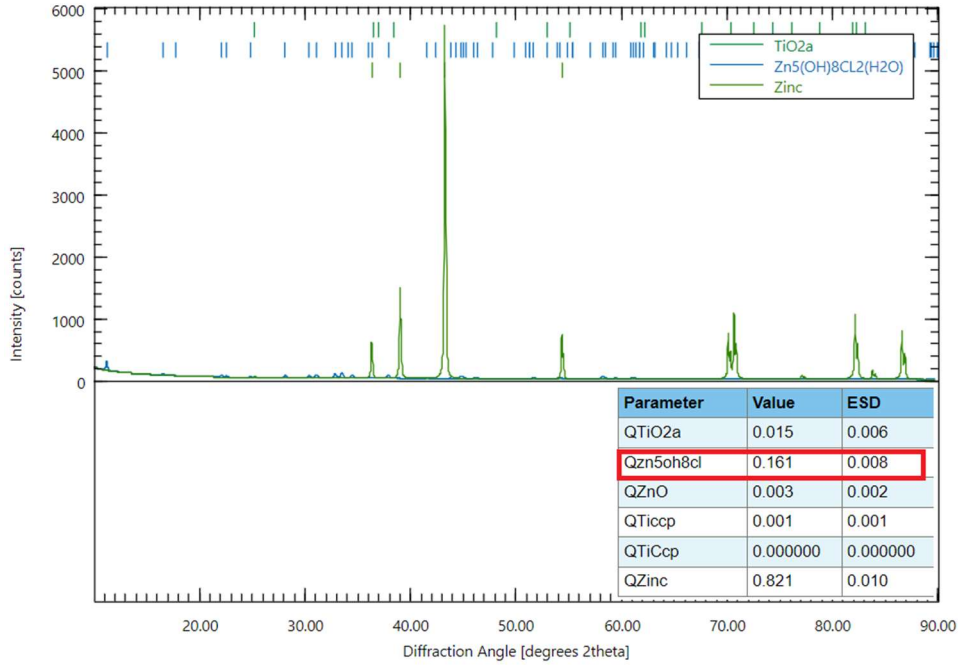


Şekil 9.4 A60(5) korozyon testi sonrası XRD kırınım deseni (OH oranı)

EK-9. (devam) Anodizasyon işlemi sonrasında kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısında korozyon testi uygulanmadan önce ve sonraki XRD kırınım desenleri (OH oranı)

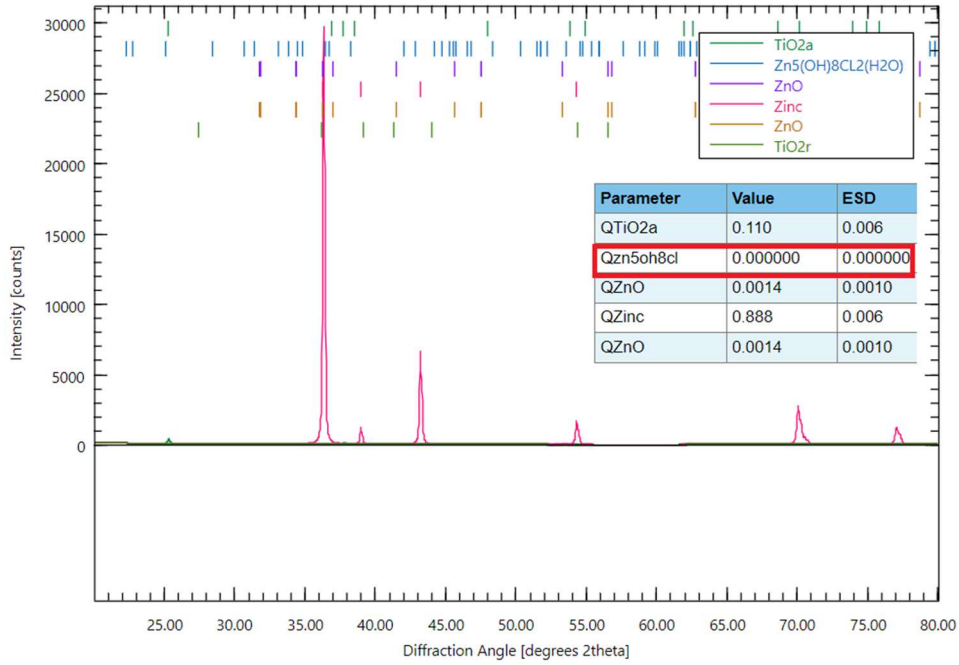


Şekil 9.5 A90(5) korozyon testi öncesi XRD kırınım deseni (OH oranı)

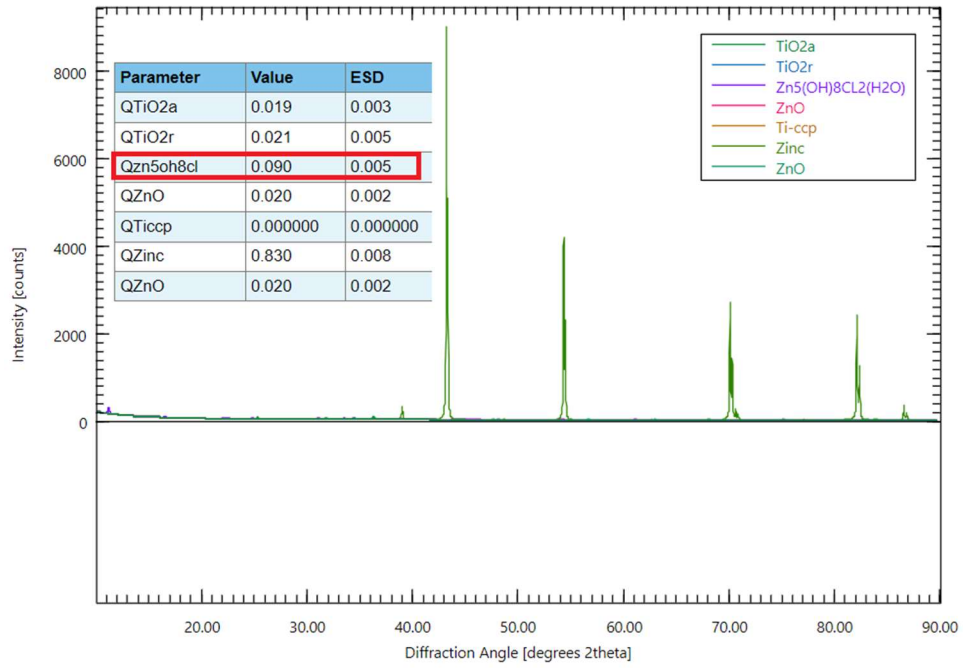


Şekil 9.6 A90(5) korozyon testi sonrası XRD kırınım deseni (OH oranı)

EK-9. (devam) Anodizasyon işlemi sonrasında kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısında korozyon testi uygulanmadan önce ve sonraki XRD kırınım desenleri (OH oranı)

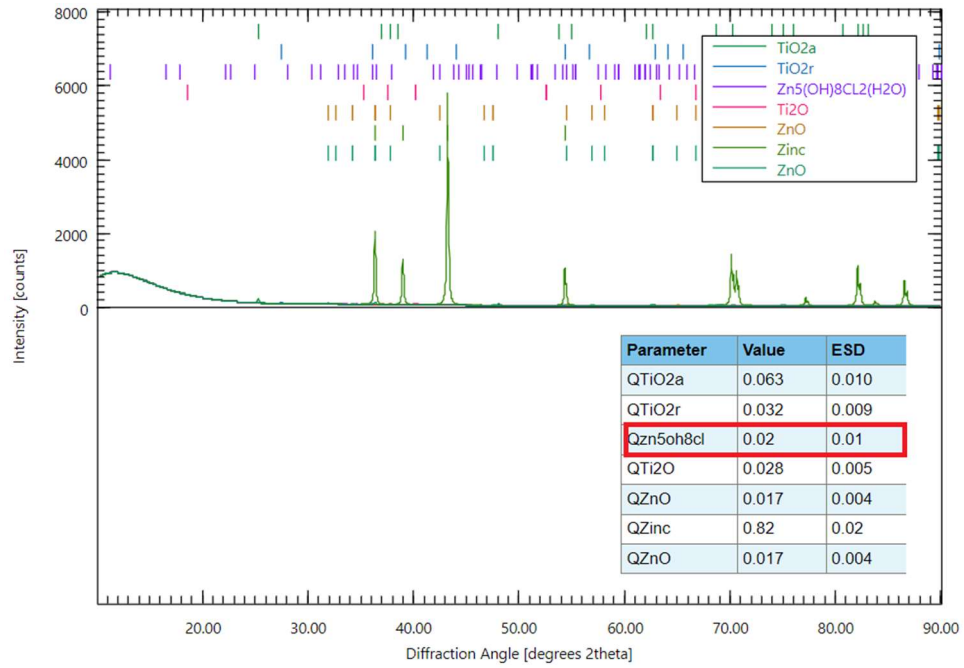


Şekil 9.7 A60(10) korozyon testi öncesi XRD kırınım deseni (OH oranı)



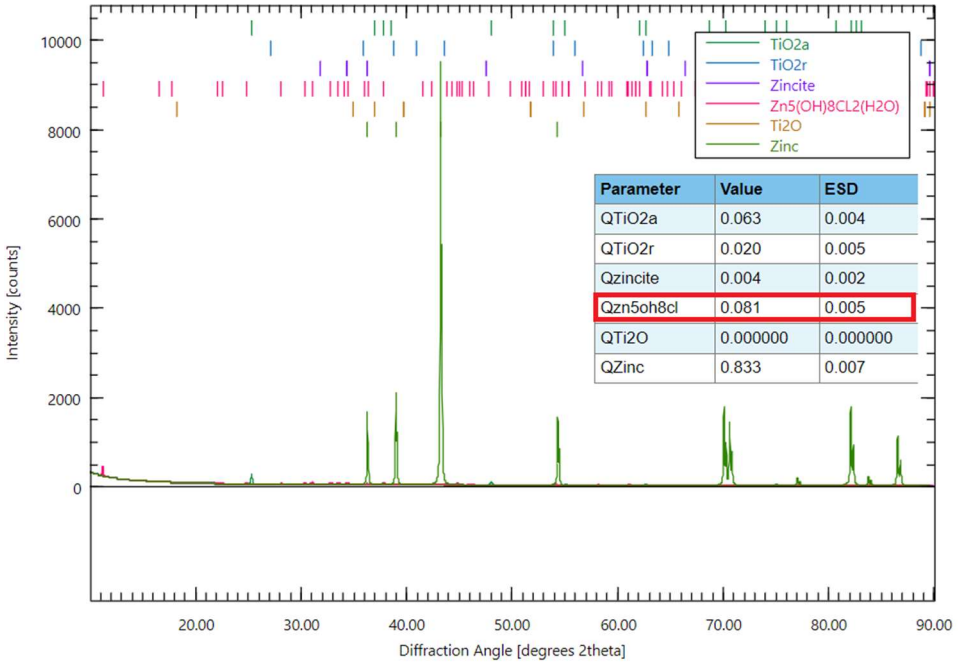
Şekil 9.8 A60(10) korozyon testi sonrası XRD kırınım deseni (OH oranı)

EK-9. (devam) Anodizasyon işlemi sonrasında kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısında korozyon testi uygulanmadan önce ve sonraki XRD kırınım desenleri (OH oranı)



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.063	0.010
QTiO2r	0.032	0.009
Qzn5oh8cl	0.02	0.01
QTi2O	0.028	0.005
QZnO	0.017	0.004
QZinc	0.82	0.02
QZnO	0.017	0.004

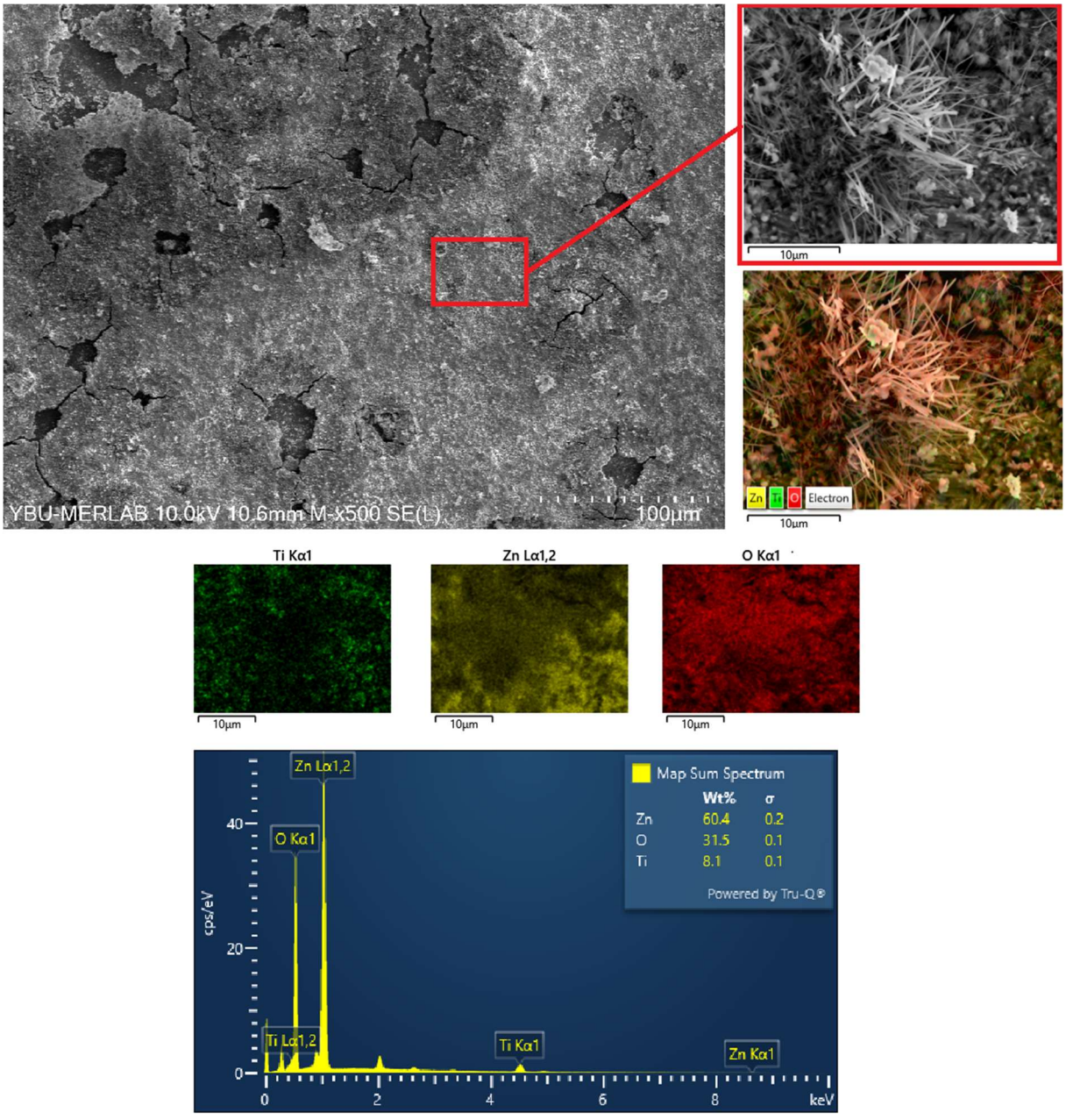
Şekil 9.9 A90(10) korozyon testi öncesi XRD kırınım deseni (OH oranı)



Parameter	Value	ESD
QTiO2a	0.063	0.004
QTiO2r	0.020	0.005
Qzincite	0.004	0.002
Qzn5oh8cl	0.081	0.005
QTi2O	0.000000	0.000000
QZinc	0.833	0.007

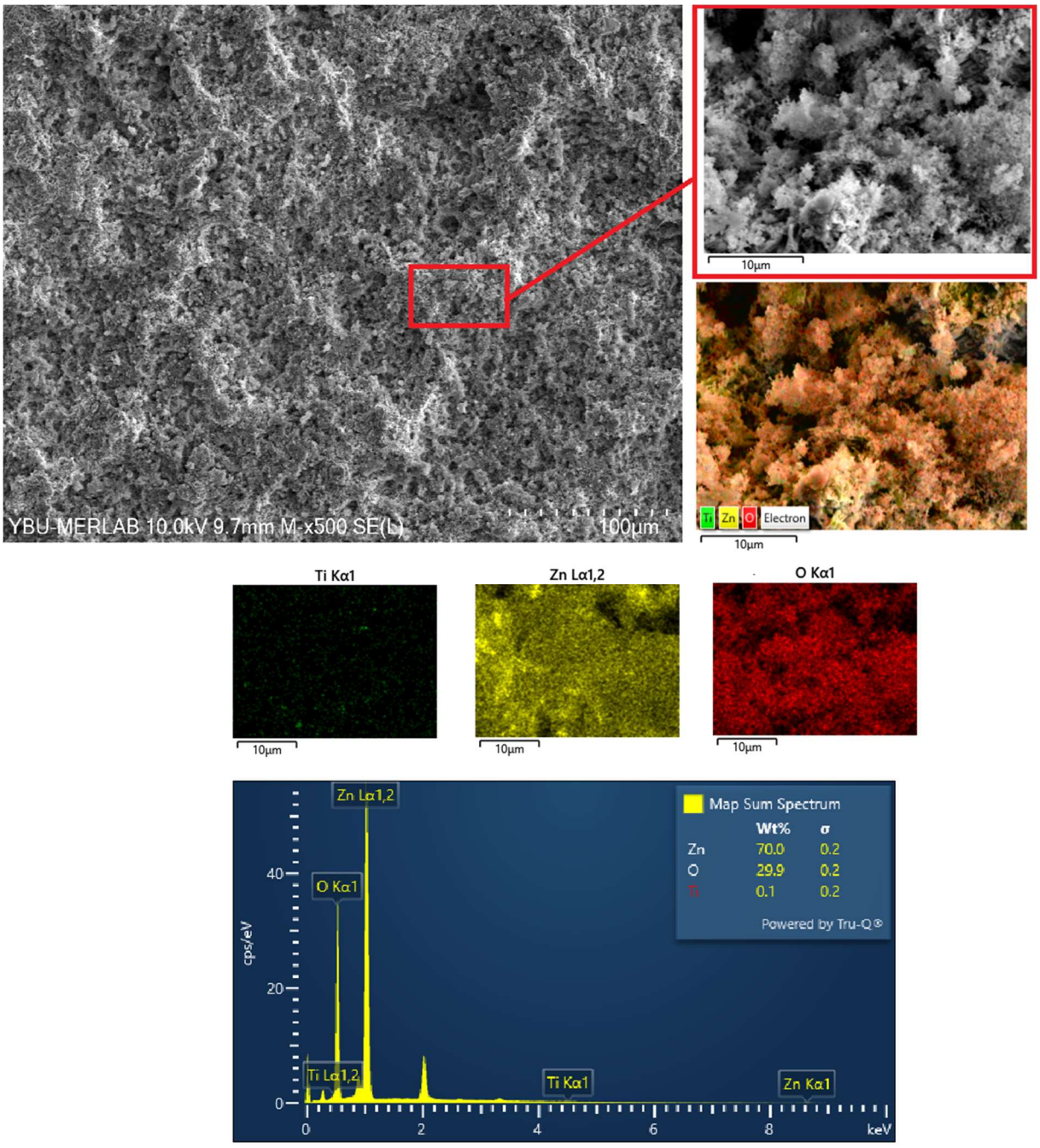
Şekil 9.10 A90(10) korozyon testi sonrası XRD kırınım deseni (OH oranı)

EK-10. Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan kaplamaların yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



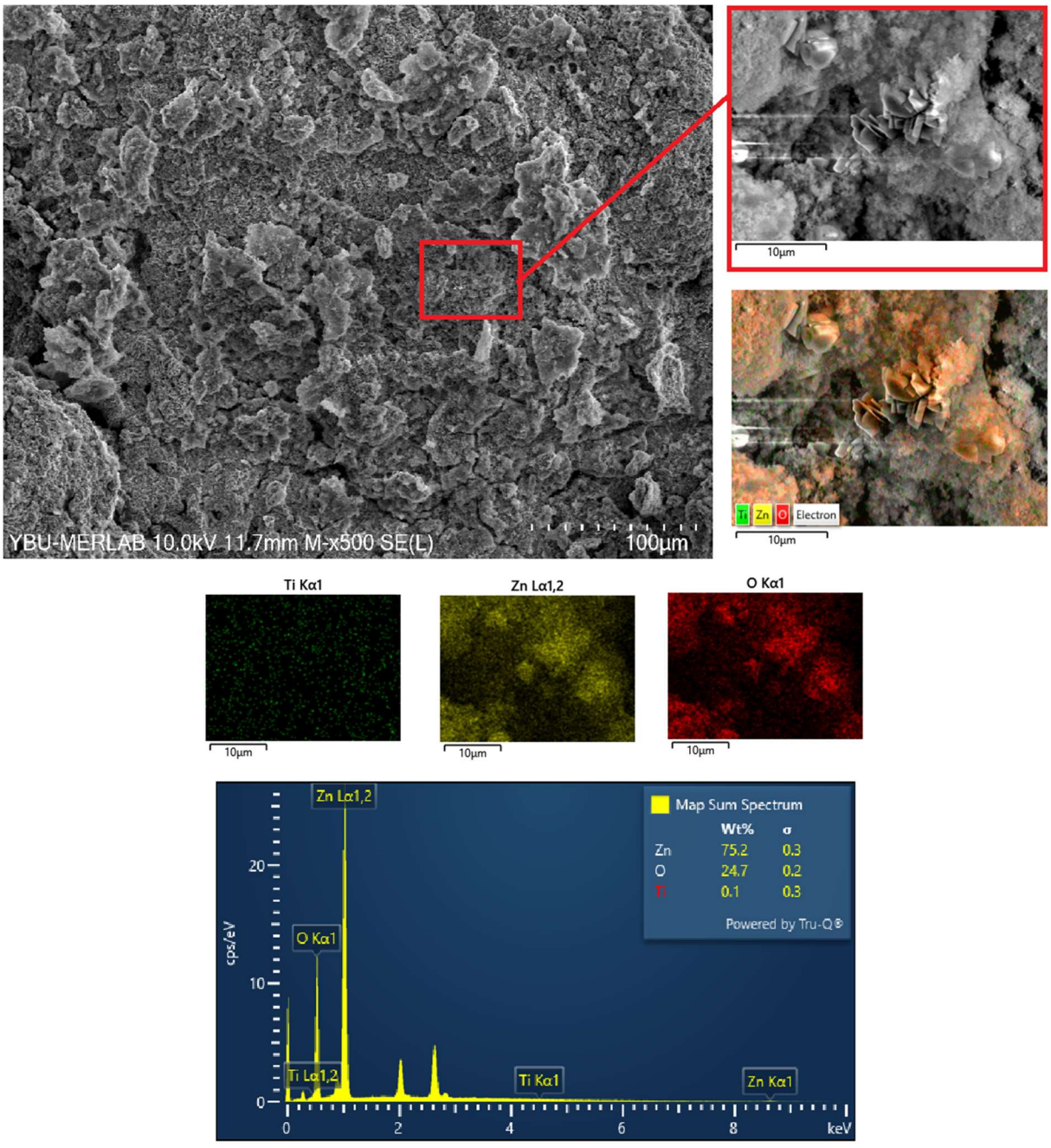
Şekil 10.1 A30(5) korozyon testi sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-10. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan kaplamaların yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



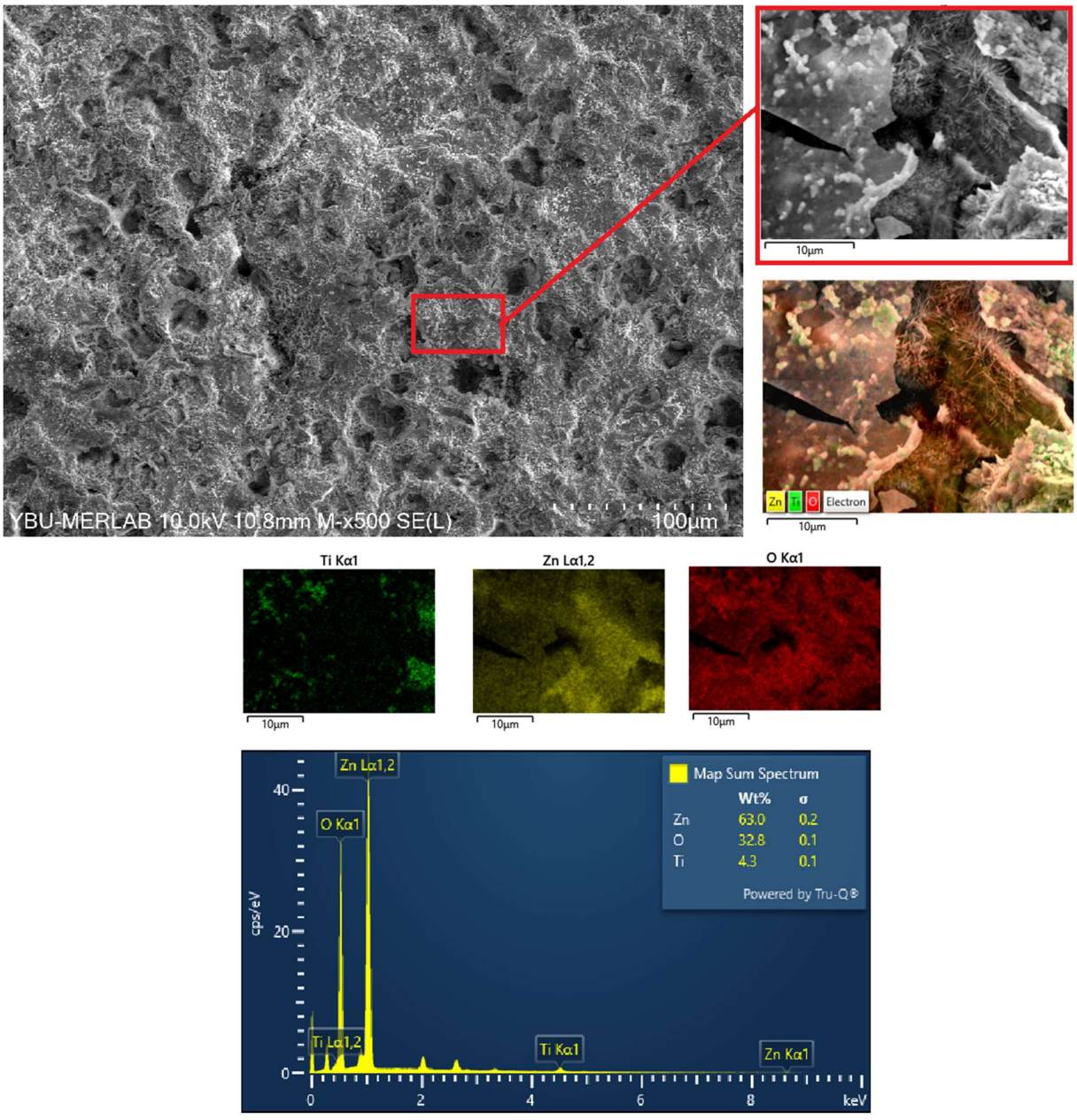
Şekil 10.2 A60(5) korozyon testi sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-10. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan kaplamaların yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



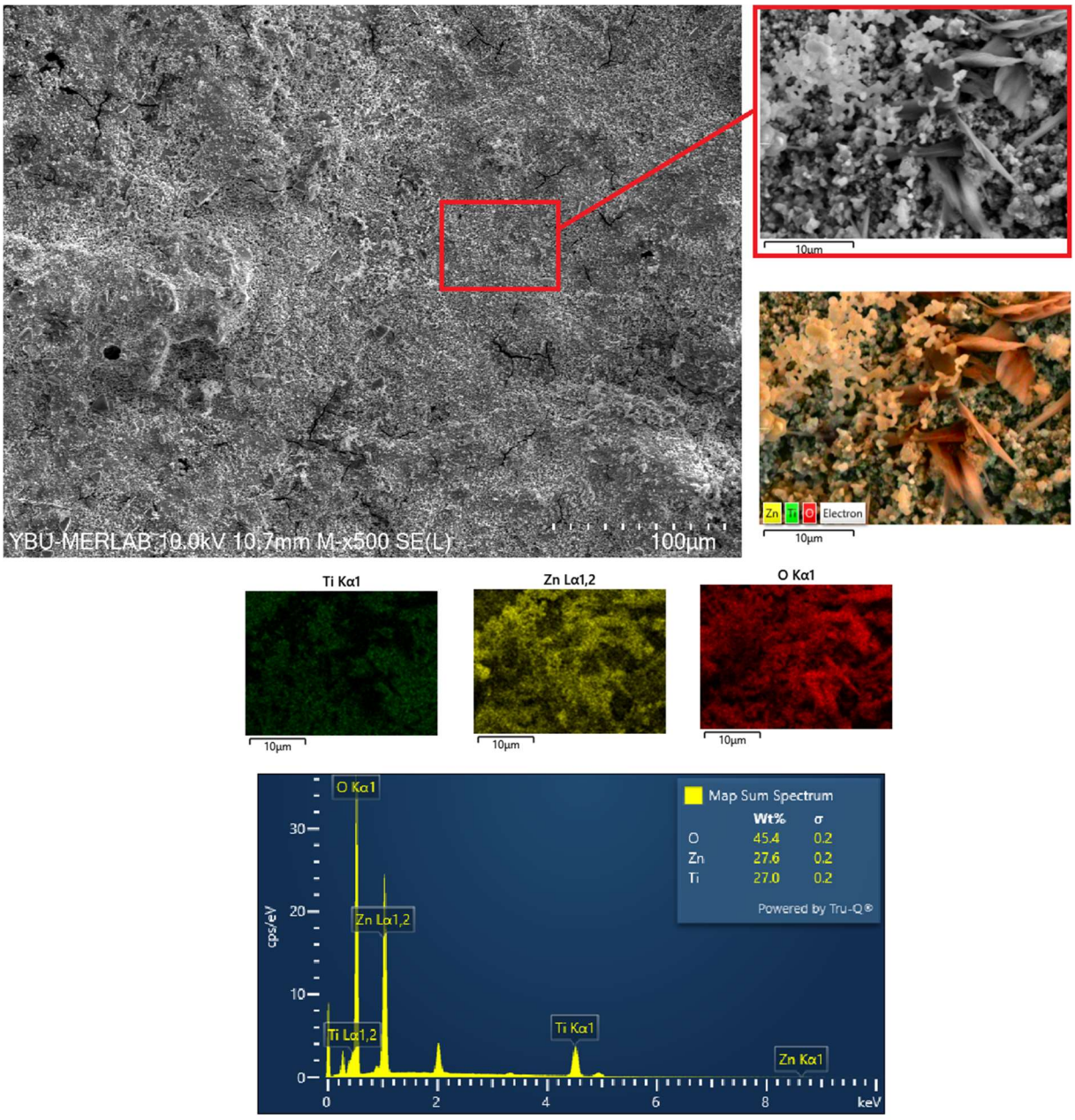
Şekil 10.3 A90(5) korozyon testi sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-10. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan kaplamaların yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



Şekil 10.4 A60(10) korozyon testi sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

EK-10. (devam) Anodizasyon işlemi sonrası uygulanan kaplamaların yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri



Şekil 10.5 A90(10) korozyon testi sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

Yayınlar

1. Gündüz, D. Ö., Küçüktürk, G., Pul, M., Salunkhe, S., Kaya, D., Kabalcı, M., Čep, R., and Nasr, E.A., (2024). Electrodeposition of Zn/TiO2 coatings on Ti6Al4V produced by selective laser melting, the characterization and corrosion resistance. Materials Research Express*,* 11, 066522.

2. Gündüz, D. Ö. and Küçüktürk, G. (2024). *Surface Modıfıcatıons in Tıtanıum Alloys Produced by Powder Bed Addıtıve Manufacturıng Methods. Powder Metallurgy: Characterization, Processing, and Optimization Techniques*. Woodhead Publishing. ISBN: 978-0443220258 (Basım aşamasında)

3. Gündüz, D.Ö. ve Küçüktürk, G. (2023). *Biyomateryallerde Yüzey Modifikasyonları: Metalik İmplantlarda Kaplamalar,* Akademisyen Yayınevi Kitabevi.

4**.** Özaydın D., Cetinel H., "*T/M Yöntemiyle Üretilen Demir Esaslı Malzemelerde Borlama Parametrelerinin ve Yüzey Pürüzlülüğünün Mikroyapıya ve Sertliğe Etkisi*" , (2015) Mühendislikte Yeni Teknolojiler Sempozyumu, Bayburt

5. Cetinel H., Kayacan O, Ozaydin D., "Investigation of nucleation and Grain Growth in 2-dimensional Systems by Using Generalized Monte Carlo Simulations" , (2013) *Physica A*, 392 , 4121–4126

6. Özaydın D., Erçayhan Y., Durmuş H., Mekanik Enerji Kullanılan Modern İmalat Yöntemleri, (2011). *Metal Makine Dergisi*, 222- 226

7. Şahin S, Durmuş H., Özaydın D., *7075Alüminyum Alaşımında T6 ve T8 İşlemlerinin Aşınma Davranışına Etkisinin İncelenmesi*, (2010). 13. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, Denizli



Gazili olmak ayrıcalıktır