SEÇİCİ LAZER ERGİTME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN İMPLANT MALZEMELERİNİN ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Burak TAŞ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN

Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı
2023

(Her hakkı saklıdır.)

T.C
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

SEÇİCİ LAZER ERGİTME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN İMPLANT MALZEMELERİNİN ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

(Improving the Surface Properties With Electrophoretic Deposition of Implant Materials Produced by Selective Laser Melting)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak TAŞ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN

Erzurum

Temmuz, 2023

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

SEÇİCİ LAZER ERGİTME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN İMPLANT MALZEMELERİNİN ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN danışmanlığında, Burak TAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 06/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisi Anabilim Dalı Mekanik Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK *Atatürk Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN *Atatürk Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	PROF. DR. Ali Fatih YETİM *Erzurum Teknik Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN* danışmanlığında sunulan "Seçici Lazer Ergitme Yöntemiyle Üretilen İmplant Malzemelerin Elektroforetik Biriktirme İle Yüzey Özeliklerinin Geliştirilmesi" başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	*2*	**30**
Kuramsal Temeller	*9*	**30**
Materyal ve Metot	*7*	**35**
Araştırma Bulguları ve Tartışma	*1*	**20**
Sonuçlar ve Öneriler	*0*	**20**
Tezin Geneli	*20*	**25**

***Not:** Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının **%5'den** büyük olmaması gerekir.*

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	**Tez Danışmanı**
Burak TAŞ	Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN
27.7.2023	**27.7.2023**
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun …./…/…. tarih ve …… sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun …./…/…. tarih ve …… sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

Not: Bu form, Tezin son şekline uygun olarak bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tezin sonuna eklenmelidir.

TEŞEKKÜR

Çalışma süresince fikirlerini ve desteğini sakınmayan Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK Hocam başta olmak üzere, çalışmanın yürütülmesinde laboratuvar, teknik destek ve malzeme temini konularında yardımcı olup fikir desteği veren çok değerli danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN hocama, çalışma boyunca deney yapımında destek vererek zaman ayıran Sayın Arş. Gör. Şükran Merve TÜZEMEN Hocama, laboratuvarda fikir alışverişinde bulunduğum Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yusuf Burak BOZKURT ve Arş. Gör. Burak ATİK Hocalarıma, çalışmalarımıza teknik destek sağlayan Erzurum Teknik Üniversitesi YÜTAM ekibine ve bize bu ortamı sağlayan Atatürk Üniversitesine teşekkürlerimi sunarım.

Burak TAŞ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEÇİCİ LAZER ERGİTME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN CoCrW ALAŞIMININ ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME İLE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Burak TAŞ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yakup UZUN

Amaç: Bu çalışmada; CoCrW alaşımlarından üretilen biyomalzemelerde meydana gelen korozyon, aşınma ve yorulma gibi elektrokimyasal ve mekanik hasarların malzeme yüzeyinden kaynaklandığı bilindiğinden, malzeme yüzeyinin bir elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile kaplanması amaçlanmıştır. Bu bağlamda, kaplama malzemesi sadece yüzeyin direncini artıracak şekilde değil implant ve kemik arasındaki osseointegrasyonu sağlayacak biyoaktif bir malzeme olan 63S Bioglass malzeme olarak seçilmiştir.

Yöntem: Çalışma kapsamında öncelikle CoCrW alaşımı numuneler bir eklemeli üretim yöntemi olan Seçici Lazer Ergitme (SLM) ile istenen boyutlarda üretilmiştir. Ardından üretilen numunelerin yüzeyleri elektrokimyasal yöntem Elektroforetik Biriktirme (EPD) ile farklı oranlarda 63S Bioglass ticari tozu ile farklı süre ve gerilimlerde kaplanmış, kaplama sonrası tüm numuneler 850 derecede bir saat sinterlenmiştir. Tüm bu işlemlerden sonra yüzeylerin karakterizasyonu EDS ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. Yüzeyin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için her numune yapay tükürük sıvısında korozyon testine tabi tutulmuştur. Korozyon testi aşamasında açık devre potansiyeli, potansiyostatik elektroempedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon testleri sırasıyla uygulanmıştır. Test sonrası numuneler SEM ile incelenmiştir.

Bulgular: Araştırma sonucunda CoCrW malzemelerde Bioglass çözeltide numunenin dış yüzeyinin kaplanması gerçekleştirilmiş ve yüzeyindeki katman incelenmiştir. Yüksek voltaj değerlerinde birikme artmış, süre ile birlikte aynı şekilde artış olduğu belirlenmiştir. Tükürük sıvısının içerisindeki korozyona uğraması incelenmiş aşınma vb. diğer testlere tabi tutulmuştur. Diş implantlarında yeni model için daha ergonomik bir yapı sağlanmıştır.

Sonuç: İmplant malzemelerin vücut içerisindeki uyumunu artırıcı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. CoCr'un vücut içerisindeki olumsuz etkisi kaplama sayesinde azaltılmıştır. Biyouyumluluk etkisindeki artış daha etkili bir yapı elde etmemizi sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Seçici Lazer Ergitme (SLM), CoCr Alaşımları, Elektroforetik Biriktirme (EPD), Bioglass, Korozyon

Temmuz 2023, 72 sayfa

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

IMPROVEMENT of ELECTROCHEMICAL PROPERTIES WITH ELECTROPHORETHIC DEPOSITION of CoCrW ALLOY MANUFACTURED by SELECTIVE LASER MELTING

Burak TAŞ

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yakup UZUN

Purpose: In this study, it is aimed to coat the material surface with an electrochemical deposition method, since it is known that electrochemical and mechanical damages such as corrosion, wear and fatigue in biomaterials produced from CoCrW alloys are caused by the material surface. In this context, the coating material was chosen as 63S Bioglass material, which is a bioactive material that will not only increase the resistance of the surface but also provide osseointegration between the implant and the bone.

Method: Within the scope of the study, first of all, CoCrW alloy samples were produced in desired dimensions by Selective Laser Melting (SLM), an additive manufacturing method. Afterwards, the surfaces of the produced samples were coated with 63S Bioglass commercial powder at different rates with the electrochemical method Electrophoretic Deposition (EPD) at different times and tensions, and after the coating, all the samples were sintered at 850 degrees for one hour. After all these processes, the characterization of the surfaces was determined by EDS and SEM analysis. In order to examine the electrochemical properties of the surface, each sample was subjected to corrosion test in artificial saliva. In the corrosion test phase, open circuit potential, potentiostatic electroimpedance spectroscopy and cyclic polarization tests were applied respectively. Post-test graphics and SEM analyzes were examined.

Findings: As a result of the research, the outer surface of the sample was coated in the Bioglass solution in CoCr materials and the layer on the surface was examined. The voltage and time of the layer formed on the surface were examined. Accumulation increased at high voltage values, and it was observed that there was an increase in the same way with time. Corrosion in the salivary fluid, wear, etc. examined and subjected to other tests. A more ergonomic structure has been provided for the new model in dental implants.

Conclusion: A study was carried out to increase the compatibility of implant materials within the body. The effect of CoCr inside the body is reduced thanks to the coating. The increase in the biocompatibility effect has enabled us to obtain a more effective structure.

Keywords: Selective Laser Melting (SLM), CoCr alloys, Electrophoretic Deposition (EPD), Bioglass, Corrosion

July 2023, 72 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZET iv
ABSTRACT v
TABLOLAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ xi
GİRİŞ 1
Literatür Taraması 2
KURAMSAL TEMELLER 7
Biyomalzemeler 7
Metalik biyomalzemeler 8
Üretim yöntemleri 9
Elektrokimyasal Korozyon 12
Elektrokimyasal korozyon için ölçüm yöntemleri 12
Yüzey Mühendisliği 14
Elektroforetik biriktirme (EPD) 15
Biyoseramikler 18
Biyoaktif camlar 19
Islanabilirlik 20
MATERYAL VE YÖNTEM 21
Seçici Lazer Ergitme ile Numune Üretilmesi 21
Elektroforetik Biriktirme (EPD) Yöntemi ile Bioactive Glass 63S Kaplama 22
Karakterizasyon İşlemleri 24
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım x-ışını spektrometresi (EDS) 24
Temas açısı ölçümleri 25
Korozyon Testleri 26
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 28
Yüzey Morfolojilerinin Karakterizasyonu 28
Elektrokimyasal Korozyon Analizi 33

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri 42
Temas Açısı Ölçümü 44
Tartışma 50
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 53
KAYNAKLAR 54
ÖZGEÇMİŞ 59

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. CoCrW Numuneler İçin Üretim Parametreleri 22
Tablo 2. CoCrW Alaşım Tozu Kimyasal Bileşimi 22
Tablo 3. CoCrW Alaşım Tozu Fiziksel Özellikleri 22
Tablo 4. Bioactive Glass 63S Ticari Tozun Kimyasal Bileşimi 23
Tablo 5. CoCrW Numuneleri EPD Yöntemi ile Kaplamak İçin Hazırlanan 150 ml Süspansiyon Bileşenleri ve Miktarları 23
Tablo 6. CoCrW Numuneleri EPD Yöntemi ile Kaplamak İçin Tercih Edilen Süre ve Gerilim Açısından Kaplama Parametreleri 23
Tablo 7. 1 L Yapay Tükürük (saliva) Kütlesel İçeriği 26
Tablo 8. Kaplama Konsantrasyonuna Göre Numuneleri Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçlarına Ait Tablo Değerleri 39
Tablo 9. Sonuç Tablosu 44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması 8
Şekil 2. Bazı eklemeli imalat türleri 10
Şekil 3. Seçici Lazer Ergitme yönteminin şematik gösterimi 12
Şekil 4. Pasif bir sistem için polarizasyon diyagramı (Dhawan *et al.* 2020) 13
Şekil 5. Katodik ve Anodik Tafel Ektrapolasyon diyagramı (Bas *et al.* 2017) 14
Şekil 6. Elektroforetik Biriktirme düzeneğinin şematik gösterimi 17
Şekil 7. Sıvı damlasının sırasıyla (a) hidrofilik bir yüzeyde, (b) hidrofobik bir yüzeyde ve (c) süperhidrofobik bir yüzeyde oluşturduğu yüzey gerilimleri ve Young eşitliği (Kibar 2016) 20
Şekil 8. Tez çalışmasının işlemsel adımları 21
Şekil 9. Concept Laser MLab R Seçici Lazer Ergitme Cihazı 22
Şekil 10. CoCrW numunelere Elektroforetik Biriktirme (EPD) yöntemi ile Bioactive Glass 63S kaplama 23
Şekil 11. EPD ile kaplama sonrası laboratuvar fırınında 800 °C ve 1 saat sinterleme işlemi 24
Şekil 12. Quanta FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobu 25
Şekil 13. Temas açısı ölçüm cihazı 25
Şekil 14. (a) Korozyon test düzeneğine genel açıdan ve (b) bağlantıları ile birlikte detaylı olarak bakış 27
Şekil 15. 63S Bioglass tozuna ait XRD grafiği 28
Şekil 16. 9V-60d Kaplanmış numuneye ait XRD grafiği 29
Şekil 17. Numunelerin SEM görüntüleri 30
Şekil 18. Numunelerin kesit SEM görüntüleri 31
Şekil 19. Numunelerin EDS sonuçları 32
Şekil 20. Numuneler ait OCP grafikleri 34
Şekil 21. İşlemsiz, 3V 20d ve 3V 60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 36
Şekil 22. İşlemsiz, 6V 20d ve 6V 60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 36
Şekil 23. İşlemsiz, 9V 20d ve 9V 60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 37

Şekil 24. İşlemsiz, 3V 20d, 6V 20d ve 9V20d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 37
Şekil 25. İşlemsiz, 3V 60d, 6V 60d ve 9V60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 38
Şekil 26. Bütün numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 38
Şekil 27. Korozyon sonrası SEM görüntüleri; 40
Şekil 28. Numunelerin korozyon sonrası EDS sonuçları 41
Şekil 29. Numunelerin korozyon sonrası EIS sonuçları 42
Şekil 30. Numunelerin korozyon sonrası EIS sonuçları 43
Şekil 31. Numunelerin korozyon sonrası EIS sonuçları 43
Şekil 32. Kaplanmış (üst) ve işlemsiz(alt) numuneler ait eş değer devreler 44
Şekil 33. İşlemsiz CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü 45
Şekil 34. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 0,8.nci saniyede, **(c)** 1,3.ncü saniyede, **(d)** 2.nci saniyede, **(e)** 2,6.ncı saniyede ve **(f)** 3.ncü saniyeden sonra 3 V – 20 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü 45
Şekil 35. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 1,5.nci saniyede, **(c)** 4.ncü saniyede, **(d)** 6.ncı saniyede, **(e)** 7,8.nci saniyede ve **(f)** 10.ncu saniyeden sonra 3 V – 60 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü 46
Şekil 36. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 1,3.ncü saniyede, **(c)** 2,6.ncı saniyede, **(d)** 4,5.nci saniyede, **(e)** 7.nci saniyede ve **(f)** 7,7.nci saniyeden sonra 6 V – 20 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü 47
Şekil 37. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 4.ncü saniyede, **(c)** 5.ncı saniyede, **(d)** 6.ncı saniyede, **(e)** 7.nci saniyede ve **(f)** 7,5.nci saniyeden sonra 6 V – 60 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü 48
Şekil 38. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 0,8.nci saniyede, **(c)** 3,2.nci saniyede, **(d)** 6,6.ncı saniyede, **(e)** 8,3.ncü saniyede ve **(f)** 8,5.nci saniyeden sonra 9 V – 20 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü 49
Şekil 39. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 3,4.ncü saniyede, **(c)** 5,3.ncü saniyede, **(d)** 6,4.ncü saniyede, **(e)** 8,3.ncü saniyede ve **(f)** 8,5.nci saniyeden sonra 9 V – 60 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü 50

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

μm : mikrometre
ATM : Temas açısı ölçümü
BG : Bioglass
Ca : Kalsiyum
CAD : Bilgisayar destekli tasarım
Co : Kobalt
CoCr : Kobalt krom alaşımı
CoCrW : Kobalt krom tungsten alaşımı
Cr : Krom
CVD : Kimyasal buhar biriktirme
E : Potansiyel
EDS : Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi
EIS : Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EPD : Elektroforetik Biriktirme
g : Gram
GPa : Gigapascal
i : Akım
J : Akım yoğunluğu
L : Litre
Na : Sodyum
P : Fosfor
PE : Fosfat esteri
PVD : Fiziksel buhar biriktirme
s : Saniye
SBF : Yapay vücut sıvısı
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
Si : Silisyum
SLM : Seçici lazer ergitme
t : Zaman
V : Potansiyel fark
W : Tungsten
XRD : X ışını difraktometresi

GİRİŞ

Gelişen dünyada, yeni araştırmalar diğer tüm sektörlerde olduğu gibi sağlık sektöründe de birtakım ilerlemeleri beraberinde getirmekte ve daimî hastalıklara sürekli yeni çözümler geliştirilmektedir. Vücut içerisinde en çok tercih edilen implant malzemeleri metalik biyomalzemelerdir. Metalik biyomalzemeler içerisinde yüksek mukavemete sahip olmaları nedeniyle dental implantlarda en çok tercih edilen metallerin kobalt alaşımları olduğu bilinmektedir. Ancak kobalt alaşımların vücut içerisine gerek metalik iyon salınımına neden olmaları gerek zayıf osseointegrasyon sağlamaları bu alaşımların kullanım ömrünü dolayısıyla hasta sağlığını ve konforunu olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, hücresel fonksiyonları desteklemek veya yerine kullanılmak amacıyla tercih edilen implant malzemelerinin biyouyumluluk, antibakteriyel ve osseointegrasyon özelliklerinin iyileştirilmesi ile oluşabilecek enfeksiyonlar nispeten önlebilmektedir. Bu durumun kullanılan malzemenin yüzeyinden kaynaklandığı bilindiğinden bu tür yapıların yüzeylerine yüzey mühendisliği ile istenen özellikleri sağlayabilecek kaplamalar yapılabilmektedir. Burada kulanılan yüzey mühendisliği yöntemlerine, termal püskürtme, lazer kaplama ve elektroforetik biriktirme gibi yöntemler örnek verilebilmektedir (Başol ve Nagaş 2022). Bu yöntemler arasında oldukça tercih edilen Elektroforetik Biriktirme (EPD) yöntemi, elektrokimyasal reaksiyonlar yardımıyla oldukça kısa bir zaman aralığında malzeme yüzeyine kaplama malzemesinin biriktirilmesi esasına dayanan bir elektrodepozisyon yöntemidir. Bu yöntem, kaplama materyalinin yüklü toz partikülleri halinde sıvı bir ortamda dağıtılarak veya süspansiyon halinde tutularak, karşıt yüklü iletken bir taban malzemeye DC elektrik alanının uygulanması yardımıyla biriktirilmesi işlemidir (Hu *et al.* 2020). Özellikle, sıvı ortamda gerçekleştirilen bir işlem olmasına rağmen EPD, uygulanan elektriksel potansiyelin basit bir şekilde ayarlanması ile elde edilen filmin kalınlığının ve morfolojisinin kolay kontrolünü sağlamaktadır. Ayrıca Boccaccini *et al.* (2010), yapmış oldukları çalışmada Elektroforetik Biriktirme yönteminin diğer yüzey işlemlerine göre daha geniş bir film kaplama kalınlığı aralığına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Diğer gelişmiş yüzey mühendisliği teknikleriyle karşılaştırıldığında EPD işlemi çok yönlüdür; çünkü belirli bir uygulama veya malzeme türü için kolayca değiştirilebilmektedir. Elektroforetik biriktirme ayrıca karmaşık bileşiklerin ve seramik laminatların biriktirilmesinde de önemli avantajlar sunmaktadır (Sarkar *et al.* 1996).

Kaplama malzemesi olarak son yıllarda biyouyumluluk ve osseointegrasyon özellikleri ile oldukça dikkat çeken biyoaktif camlar, fizyolojik sıvı içerisinde biyolojik tepkileri uyararak kemik doku ile temas ettikleri yüzeylerinde kemik benzeri bir hidroksiapatit tabakası geliştirirler. Bu tabakanın kemik doku ile biyoaktif cam arasında güçlü bir bağ oluşturarak biyouyumluluğu artırdığı bilinmektedir. Ayrıca bu yapıların antibakteriyel özellikleri de mevcuttur.

Geleneksel yöntemlerle üretilen implant malzemeleri için bu yöntemler pahalı olup üretim aşamalarında birden çok problemlerle karşılaşılmaktadır. Ayrıca bu yöntemlerle karmaşık geometrilerde ve farklı gözenekli yapıya sahip implantların üretilmesi oldukça zor olduğundan maliyet gittikçe artmaktadır. Bununla beraber, geleneksel yöntemlerle üretilen yapılarda termal gerilme, gözenekli ve dengesiz faz oluşumunun mukavemeti azalttığı bilinmektedir. Son yıllarda öne çıkan modern bir üretim yöntemi olan Seçici Lazer Ergitme (SLM) lazer yardımı ile katman katman üretime dayanan eklemeli imalat yöntemidir. Bu yöntemle üretim sonucu nispeten daha yüksek dayanıma sahip karmaşık geometrilerin imalatı daha kolay ve daha ekonomiktir.

Literatür Taraması

Pishbin ve arkadaşları, ortopedik implantlar için biyolojik olarak emilebilir kitosan/45S5 Bioglass kompozit kaplamaların elektroforetik biriktirme (EPD) üzerindeki araştırmalarını gerçekleştirmek için Taguchi deneysel tasarım (DOE) yöntemini kullandı. Daha sonra deneysel bulguları sundular. Bu çalışmada; Bioglass konsantrasyonu, elektrik voltajı ve biriktirme süresi dahil olmak üzere EPD parametrelerinin biriktirme verimi üzerindeki etkisi, L 18 tipi ortogonal bir Taguchi dizisi ile incelenmiştir. Sabit voltajlı EPD sırasında biriktirme verimini ve kararlılığını etkileyen önemli faktörleri belirlemek için çok değişkenli varyans analizi (ANOVA) ve kısmi en küçük kareler yöntemine dayalı regresyon analizi kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, Polimer/Bioglass sisteminin birlikte biriktirilmesinin Bioglass parçacıklarının konsantrasyonuna karşı çok hassas olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, Bioglass'ın kitosan süspansiyonuna eklenmesi, pH, süspansiyon iletkenliği ve zeta potansiyelindeki değişim nedeniyle birikme hızını değiştirdiğini, düşük oranlı Bioglass konsantrasyonlarda, kitosan ve biyoaktif cam parçacıklarının birlikte çökelmesi meydana gelirken, daha yüksek konsantrasyonlarda biyoaktif cam parçacıklarının yoğun birikiminin çökelme verimini kontrol ettiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmaya göre düşük standart sapma ve homojen mikro yapı ile yüksek biriktirme hızı için optimum koşul, hemen hemen eşit konsantrasyonlarda kitosan ve Bioglass kullanıldığında elde edilmektedir (Pishbin *et al.* 2011).

Francis ve arkadaşları, doğal bir biyopolimer olarak kitosan, anti-korozyon özelliklerini, iyi yapışma ve biyouyumluluk sağlamak için 75 °C'de bir kimyasal dönüştürme işlemi aracılığıyla biyoaktif cam (BG) ile ve olmadan Mg numunelerin üzerine immobilize etmişler ve şelatlama-çökeltmişlerdir. Bu çalışma sayesinde, kitosanın nasıl oluştuğunun yanı sıra, kimyasal dönüşüm ve şelatlama reaksiyonu yoluyla magnezyum üzerinde nasıl immobilize edildiğini gösterdiler. Bu çalışmaya göre, Mg iyonlarının daha fazla göç etmesini engelleyen Mg(II)-kitosan kompleksinin koruyucu tabakası, kitosan çözeltisinin alkalileşmemesinden sorumluydu. Simüle edilmiş vücut sıvısında bekletilen numunelerin kaplı yüzeylerinde in-vitro biyoaktivitesi gözlemlenmiştir. Ayrıca, çalışma sonucunda magnezyum numuneler üzerinde yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 2 hafta bekletildikten sonra (CHI/BG) kaplamanın XRD analizi ile esas olarak magnezyum hidrojen fosfat hekzahidrat ve saptanmamış amorf (Ca, Mg) fosfat oluşumunu gösterilmiştir (Francis, Yang and Boccaccini, 2019).

Simchi ve ekibi, EPD yöntemini ile kitosan kaplama işlemini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, süspansiyonun pH' ı 2,9' dan 4,1' e yükseltildikçe kitosanın elektroforetik hareketliliğinin ve biriktirme hızının arttığını bildirmişlerdir. Bu çalışmaya göre; film büyüme hızının pH değerine bağlı olarak 0,02–0,08 μm/s aralığında değiştiği tahmin edilmektedir. Ek olarak, hidrojen tutulmasının bir sonucu olarak yüksek büyüme hızlarında (>0,05 m/s) gözenekli bir film üretildi. Metal implantlar için kitosan tarafından yüzey modifikasyonu için, yeni biyoaktif kaplamalar oluşturmak amacıyla burada oluşturulan EPD tekniği kullanılabimektedir (Simchi, Pishbin and Boccaccini, 2009).

Oliveira ve arkadaşları, elektroforetik biriktirme (EPD) yoluyla yapılan yeni bir kitosan-Molibden (Chit-Mo) kompozit kaplamanın özelliklerinin elektrik alanına etkisini araştırmışlardır. EPD yöntemiyle yüzeyde kompozit bir biriktirme yapı elde edilmiş farklı yüzey morfolojisi gözlemlenmiştir. Mikro yapı ve kimyasal bileşimin analizi, molibdenin kitosan matrisi boyunca düzgün bir şekilde dağıldığını ortaya çıkarmıştır. Korozyon testi sonuçlarına göre, 1020 çeliğinin NaCl ortamındaki korozyon direncininin uygulanan Chit-Mo kompozit kaplamalar ile %3,5 artırabildiği gözlemlenmiştir (Oliveira, de Santana ve ark. Wanderley Neto, 2021b).

Heise ve arkadaşları, kitosan ve biyoaktif camdan (45S5 bileşimi) yapılmış magnezyum alaşımı (WE43) numuneleri üzerinde kompozit kaplamaların elektroforetik birikimini araştırmışlardır. Biri ön işlem görmemiş alt tabaka, bir diğeri ise Dulbecco'nun Modifiye Ortamında (DMEM) işlenmiş olmak üzere iki tür alt tabaka dikkate almışlar, kaplamaların (~2 μm kalınlığında) korozyona karşı koruyucu etkisi elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak test etmişler ve kaplamaların biyoaktif davranışını simüle edilmiş vücut sıvısında

belirlemişlerdir. Daha sonra yüzeylerin tribo-mekanik karakterizasyonunu belirlemişlerdir. Bu çalışma, korozyon koruması için WE43 alaşımı üzerindeki kitosan-biyoaktif cam kaplamalar için numune hazırlamanın önemini doğrulamıştır (Heise ve diğerleri, 2017).

Khanmohammadi ve arkadaşları, Biyoaktif camların (BG), mükemmel biyouyumlulukları ve biyoaktiviteleri nedeniyle tıbbi uygulamalarda kullanım için kapsamlı bir şekilde araştırmışlardır. Bilim adamları çalışmalarında, üretilen BG nanoparçacıklarını ilk olarak titanyum numunesi üzerine yerleştirmek için elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemini kullandılar. Daha sonra, bir dispersiyon bileşeni olarak trietanolamin (TEA) kullanılarak, çeşitli çözücüler (metanol, etanol, izopropanol ve butanol) içinde BG nanoparçacıklarının süspansiyonlarını yapmışlardır. Bu çalışmaya göre, TEA'nın BG partikülleri üzerindeki adsorpsiyonu, alkollerin moleküler boyutu ile artmıştır; bu nedenle, daha büyük moleküler boyutlu alkollerde daha az miktarlarda elde edilen optimum TEA konsantrasyonu, etanol, izopropanol ve bütanol bazlı süspansiyonlar için sırasıyla % 0,4, % 0,2 ve % 0,13 şeklinde not edilmiştir. Mikro yapı üzerinde süspansiyon ortamı önemli bir etkiye sahiptir. Etanol, izopropanol ve bütanol bazlı süspansiyonlar sırasıyla kullanılarak kaplamalar oluşturulmuştur. Bu kaplamalardan çoğunlukla kaba, karışık (ince ve kaba) ve ince parçacıklı mikro yapılar elde edilmiştir. Süspansiyonlar arasında optimum TEA miktarına sahip izopropanol bazlı olan en yüksek stabiliteye sahiptir. Bununla birlikte, izopropanol bazlı süspansiyondan yapılan kaplamaların sinterlenebilirliği ve pürüzlülüğü nispeten yüksektir. Bu nedenle izopropanol bazlı kaplama en iyi seçenek olarak belirlenmiştir. 800 °C'de sinterlemeden sonra bile optimum BG kaplamanın amorf yapısı korunmuştur. İdeal kaplama, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı güçlü fibroblast hücre bağlanması ile antibakteriyel aktivite göstermiştir (Khanmohammadi and Ojaghi Ilkhchi, 2019).

Chen ve arkadaşları, su bazlı süspansiyonlardan aljinat/Biyocam kompozit kaplamaların imalatı için farklı sayıda EPD döngüsü içeren doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) elektroforetik biriktirme (EPD) yaklaşımları geliştirmişlerdir. Zeta-potansiyel analizi, koloidal süspansiyonun yüksek stabilitesini doğruladı ve hem DC-EPD hem de AC-EPD süreçleri tarafından üretilen kaplamaların özelliklerini nicel olarak analiz etmek için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz kullanılarak kaplamanın bileşimi ve biriktirmenin etkinliği belirlenmiştir. DC-EPD ve AC-EPD tarafından üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ve hidrofilikliğinin önemli ölçüde farklı olduğu bulundu ve bu farklılıklar fark edildi ve ele alındı. Bu çalışmaya göre, biyoaktif aljinat/Biyocam kaplamalar, dental ve ortopedik metalik implantlarda ve kemik dokusu iskelelerinde uygulamalar için uygun adaylardır (Chen *et al.* 2013).

Chen ve arkadaşları, PVA takviyeli aljinat-biyoaktif cam (BG) kompozit kaplamalar, paslanmaz çelik üzerine tek adımlı elektroforetik biriktirme (EPD) işlemi ile üretmişler, üç bileşenin birlikte biriktirme mekanizmasını tartışmışlar ve farklı PVA konsantrasyonlarına sahip süspansiyonlardan biriken kompozit kaplamaların ilgili özelliklerini sunmuşlardır. PVA ilavesinin, değişen PVA içeriğine sahip kaplamaların yüzey pürüzlülüğündeki küçük artışa rağmen, su temas açılarını önemli ölçüde arttırdığı bulundu. Bu çalışmanın sonuçları, PVA ile karıştırılan kompozit aljinat-Bioglass biyoaktif kaplamaların ortopedik ve dişçilik uygulamaları için çekici seçenekler olduğunu vurgulamaktadır (Chen *et al.* 2014).

Alaei ve arkadaşları, Magnezyum (Mg) ve alaşımları biyolojik bozunma ve mekanik özellikleri nedeniyle ortopedik korozyon hızını azaltmak ve Mg alaşımının yüzey biyoaktivitesini artırmak için, kitosan-biyoaktif cam (CS-BG) nanokompozit kaplamalar elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Burada, EPD çözeltisindeki asetik asit miktarının CS-BG kaplamalarının morfolojisini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bunun yanı sıra çalışmada, CS-BG kaplamalarının morfolojisi, yapışması, ıslanması, pürüzlülüğü, biyoaktivitesi, korozyonu ve diğer özellikleri üzerindeki BG konsantrasyonunun etkisi değerlendirilmiştir. Bu çalışmaya göre, CS-BG kaplamalarda 0,4 g/L' lik BG konsantrasyonunu en iyi korozyon direncini ve biyoaktiviteyi göstermiştir (Alaei, Atapour and Labbaf, 2020).

Ayu, yaptığı bir çalışmada vücuda implante edildiğinde Kobalt- Krom- Molibden (Co-Cr - Mo) esaslı alaşımın üzerindeki korozyon etkilerini azaltmak için Co - Cr- Mo yüzeyine termal oksidasyon prosesi gerçekleştirmiştir. İlk olarak Co- Cr - Mo alaşımı üzerinde oksit tabakası oluşumunu analiz etmek için 850 ° C sabit sıcaklıkta 3 saat ve 6 saat gibi farklı ısıtma sürelerine sahip kül fırını ısıtmışlardır. Daha sonra işlenmemiş numunenin ve oksitlenmiş numunenin simüle edilmiş vücut sıvılarında (SBF) korozyon davranışlarını, potansiyodinamik polarizasyon testleri kullanılarak incelemişlerdir. Korozyon testinden sonra, termal oksidasyonun korozyon hızını yavaşlatma üzerindeki etkisini değerlendirmek için Vickers sertliği belirlenmiştir. Bu çalışma, oksitlenmiş yüzeylerde oluşan düzgün kalın, yoğun oksit tabakası ile korozyonun azaltılabileceğini göstermektedir. (Ayu, 2017).

Ayu ve arkadaşları, hidroksiapatit (HA) kaplama öncesinde Co-Cr-Mo alaşımını atmosferik koşullarda oksitleyerek oksit ara katmanı (Cr_2O_3) oluşturmuşlardır. Çalışmada oksitlenmiş Co-Cr-Mo örneğine uygulanan HA kaplamanın oksit ara katmanı sayesinde adezyonunun etkisi detaylıca incelenmiştir. Araştırmaya göre, HA kaplamanın yüzeye daha güçlü bir mekanik bağ oluşturmasının ardında, oksit ara katmanının yüzeyinin yüksek pürüzlülük ve gözeneklere sahip olmasının sebep olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, temel malzeme üzerindeki oksit ara katman, fark edilebilir çatlakları önlerken kaplanmış katmanın

gözenekliliğini koruyabildi. Bağ kuvveti, sinterleme sıcaklığı arttıkça orantılı olarak artar. Bu sonuçlar, Co-Cr-Mo substratlar üzerinde gözenekli oksit ara katmanın, HA'nın yüzey kırıklarını azaltırken yapışmayı iyileştirdiğini göstermektedir (Ayu *et al.* 2017).

Azzouz ve arkadaşları, Ti6Al4V titanyum alaşımı üzerinde elektroforetik biriktirme (EPD) ile 45S5 Bioglass kaplama işlemi uygulamışlardır. Bu çalışmaya göre, elde edilen kaplamaların homojen, zayıf kristalli ve önemli bir yoğunluğa sahip olduğunu ortaya koyulmuştur. Isıl işlem sonrası kaplamaların kimyasal bileşimi değişmemiş, mekanik özelliklerinde iyileşme olmuştur (Azzouz *et al.* 2020).

Yukarıda verilen literatür özetinden de görüleceği üzere; seçici lazer ergitme yöntemiyle üretilen implant malzemelerinin elektroforetik biriktirme ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesinin araştırıldığı çalışmaya rastlanmamıştır.

Tüm bu bilgiler ışığında bu tez kapsamında CoCrW alaşımının istenen osseointegrasyon özelliğinin ve vücut içerisine iyon salınımını önlemek dolayısıyla yapının korozif özelliklerinin iyileştirilmesi adına bu alaşımdan modern bir üretim yöntemi olan Seçici Lazer Ergitme yöntemi kullanılarak üretilen numunelerin yüzeyleri Elektroforetik Biriktirme ile ticari 63S Biyoaktif Cam kaplanmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası numunelere SEM, EDS ve temas açısı analizi ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Kaplama işleminin ardından yüzeyine adezyonunu artırmak amacıyla numuneler kül fırınında 800 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Yapılan bu işlemin ardından numuneler son olarak korozyon testlerine tabii tutulmuştur.

KURAMSAL TEMELLER

Biyomalzemeler

Canlı dokularda ortaya çıkabilecek fonksiyonel eksiklik veya kayıplar; bireylerde sağlık, estetik ve ruhsal açıdan birtakım sorunlara neden olabilmektedir. Bu nedenle, insan vücudundaki aktif dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla biyomalzemelerden üretilen implant, ortez veya protezler kullanılmaktadır. Dolayısıyla, canlı dokuyu destekleyen veya yerini alan tüm uygulamalarda; implantın vücutta kalma süresi, protezin stabilitesi, implant veya protezin dokuda enfeksiyon oluşturmaması, implantta mekanik, tribolojik, korozif ve estetik problemler oluşmaması başarı kriterleri olarak kabul edilmektedir.

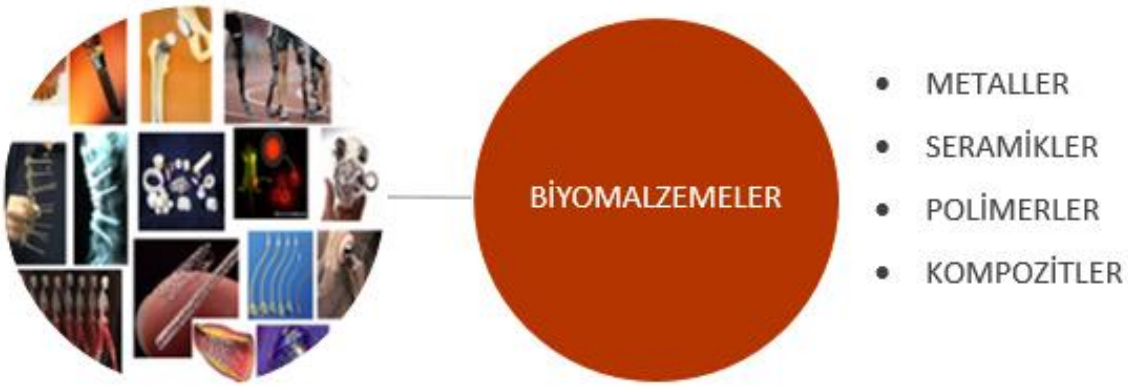
Son yıllarda, biyomalzeme biliminde biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi önem arz etmekte dolayısıyla bunun için oldukça yoğun bir emek harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan yapay ya da doğal malzemelerdir (Güven 2014). Biyomalzemeler, genellikle canlı doku veya fizyolojik sıvılara temas ettiğinde çevresiyle biyouyumluluk açısından; doku ile hiçbir bağ kurmayan biyoinert, doku ile canlı bağ kuran biyoaktif ve dokunun yerini alarak bozunan biyobozunur olarak adlandırılan etkileşimlerden herhangi birini gerçekleştirmektedir (Williams 1981).

Biyomalzemelerin mekanik özellikleri, kemik özelliklerine yakın özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla, vücut sıvısı içerisine dahil edilen implantların, kemik rejenerasyonu, kemik apozisyonu, kemik büyümesi, doku uyumu ve osseointegrasyon gibi biyoişlevsel özellikleri sağlaması gerekmektedir.

İmplant-kemik kaynaşması osseointegrasyon olarak adlandırılmakta ve canlı kemik dokusu ve yükleme altındaki implant yüzeyi arasındaki yapısal ve işlevsel bağlantı olarak tanımlanmaktadır. Osseointegrasyonun sağlanmasında implant yerleştirilecek kemiğin niteliği, implant malzemenin dizaynı ve doku uyumluluğu, cerrahi teknik ile yük iletiminin yanı sıra, yüzey özelliklerinin de önemli bir işlevi olduğu tahmin edilmektedir. Çünkü kullanılan implantın yüzey özelliklerine göre kemik dokusu farklı cevap vermektedir. İmplant çevresindeki doku cevabının kemik dokusu şeklinde olması, implant materyalinin doku dostu olmasına, uygulanan cerrahi tekniğin kemik dokusuna zarar vermemesine ve yeni kemik

oluşum devresinde yani iyileşme süresince aşırı basınç almamasına bağlı olmaktadır (Uzun ve Keyf 2007).

Biyomalzemeler, malzeme türlerine bağlı olarak metal, seramik, polimer ve kompozit biyomalzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Biyomalzemelerin kullanılan malzemenin türüne bağlı olarak sınıflandırılması Şekil 1' de verilmiştir.



Şekil 1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması

Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler, işlevini yerine getiremeyen sert dokularda dokunun görevini yerine getiren ve iskelet-kas sistemimizin mekanik ortamlara en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelmektedir. Dolayısıyla belirli şartlarda; uzun süreli, ani ve değişken yüklemelere karşı özelliklerini kaybetmeden karşı koymaları bu malzemelerin tercih sebebi olmaktadır. Korozyon ve mekanik dayanımı özellikleri oldukça iyi olan metalik biyomalzemeler, kalça ve diz eklemleri, omurga ve dişlerde hasarlı sert bölgelerin yerine almakta veya hasarlı bölgenin plaka ve vidalar kullanılarak birleştirilip daha hızlı iyileşmesine yardımcı olmaktadır. Metal esaslı biyomalzemeler;

- Paslanmaz Çelikler,
- Saf ve Alaşımlı Titanyum (Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V, Cp-Ti vb.),
- Kobalt esaslı alaşımlar (CoCrMo, CoCrNi vb.),
- Ni-Ti alaşımları ve
- Platin, Gümüş ve Altın diğerlerine göre yaygın olmasa da başlıca sıralanabilir (Gür ve Taşkın 2004).

CoCr alaşımları

Kobalt alaşımları, vücut içinde kullanılan plakalar, ortopedik uygulamalar, kalça protezleri ve özellikle dental implant uygulamalarda en çok tercih edilen üç temel metalik

biyomalzemelerden biridir. Bu malzemelerin başlıca kullanım sebepleri arasında, iyi aşınma direncine, yüzeylerinde bulunan Krom Oksit (Cr_2O_3) tabakası sayesinde iyi korozyon direncine ve implant gövdesinin ihtiyaç duyduğu yüksek yorulma direncine sahip olmaları yer almaktadır. Ancak bazı çalışmalarda; bu alaşımların oldukça yüksek korozyon dirençlerine sahip olmalarına rağmen yüzeylerindeki pasif oksit tabakasının genellikle sabit olmamasından dolayı bu yapılardan vücut sıvısına içerisine Krom ve Kobalt iyonlarının salınımının gerçekleştiği tespit edilmiştir. (Doğukan vd 2014; Sun and Dearnley 2014; Hussein *et al.* 2015)

CoCr alaşımının genel yapısal özelliklerini incelediğinde; kütlesel olarak Co (Kobalt) oranının %58,85, Cr (Krom) oranının %26,30 ve içeriğindeki diğer elementlerin oranlarının ise W (Tungsten) %12,62, Si (Silisyum) %1,13, C (Karbon) %1,1 olduğu gözlemlenmiştir (Erener vd 2022).

Metalik malzemelerin üretimi genellikle geleneksel veya modern üretim yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir. Üretim yöntemine bağlı olarak malzemelerin mekanik özelliklerinde birtakım farklılıklar meydana gelebilmektedir. Geleneksel bir üretim yöntemi olan döküm ile üretilen CoCr alaşımının akma dayanımı 540 MPa, bununla birlikte maksimum çekme mukavemeti 800 MPa ve elastisite modülü ise 230 GPa olarak ölçülmüştür. Modern üretim yöntemi olan eklemeli imalat ile üretilen alaşımın ise akma dayanımı 580 MPa, maksimum çekme mukavemeti 1050 MPa ve elastisite modülü ise 230 GPa olarak ölçülmüştür (Erener vd 2022).

Üretim yöntemleri

Döküm

Tarihsel olarak bilinen en eski üretim yöntemlerinden biri olarak kullanılan döküm, tercih edilen en temel geleneksel yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu yöntem, seramik, metal, kompozit ve polimer malzemelerin sıvı, yarı sıvı veya hamur haline getirilmesinin ardından; kullanılan malzeme cinsine bağlı olarak metal, köpük, polimer, seramik veya balmumu modeller kullanılarak yine bu malzemelerden üretilmiş kalıplara, dış etkenler kontrolünde ve yardımcı elemanlar ile birlikte dökülmesi işlemi olarak bilinmektedir.

Eklemeli İmalat

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, geleneksel üretim yöntemlerinden çok daha kullanışlı olan eklemeli imalat yöntemleri kullanılmaya başlamıştır. Günümüzde birçok eklemeli üretim süreci mevcut olup bu yöntemler, malzemelerin katmanlar oluşturmak için nasıl istiflendiğine,

parçaların nasıl kalıplandığına ve çalışma prensibine göre farklılık göstermektedir. Eklemeli imalat aynı zamanda geleneksel olarak üretilen parçaların entegre bileşenlerinin üretilmesini de sağlamaktadır. Ayrıca toplam ağırlığı ve bağlantı elemanı sayısını azaltma fırsatı sunmaktadır.

Malzeme yapısındaki hava boşlukları malzeme yüzeyinde oluşan katmanda etkili bir parametredir. Geleneksel yöntemlerde oluşan bu hava boşlukları eklemeli imalatta daha azdır. Bu nedenle eklemeli imalat koşullarının implant üzerinde daha fazla kullanımında tercih edildiği görülmektedir.

Katmanlı üretim süreçleri lazer içermektedir. Bazı eklemeli üretim türleri Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 2. Bazı eklemeli imalat türleri

Seçici Lazer Ergitme (SLM)

Yüksek yoğunluklu lazer ışını içeren bir katmanlı üretim süreci olan Seçici Lazer Ergitme (SLM) yöntemi, metalik tozlar kullanarak metal ürünler üretmek amacıyla temelde bilgisayar destekli tasarım (CAD) verileri ile tozun seçilen bölgelerini katman katman eriterek kaynaştıran bir toz yatağı ergitme işlemidir. Dolayısıyla SLM ile toz metallerin katmanlarının sırasıyla ergitilmesi ve kaynaştırılması sonucu tam doluluğa (%99,9 yoğunluk) sahip parçaların üretilmesi mümkündür.

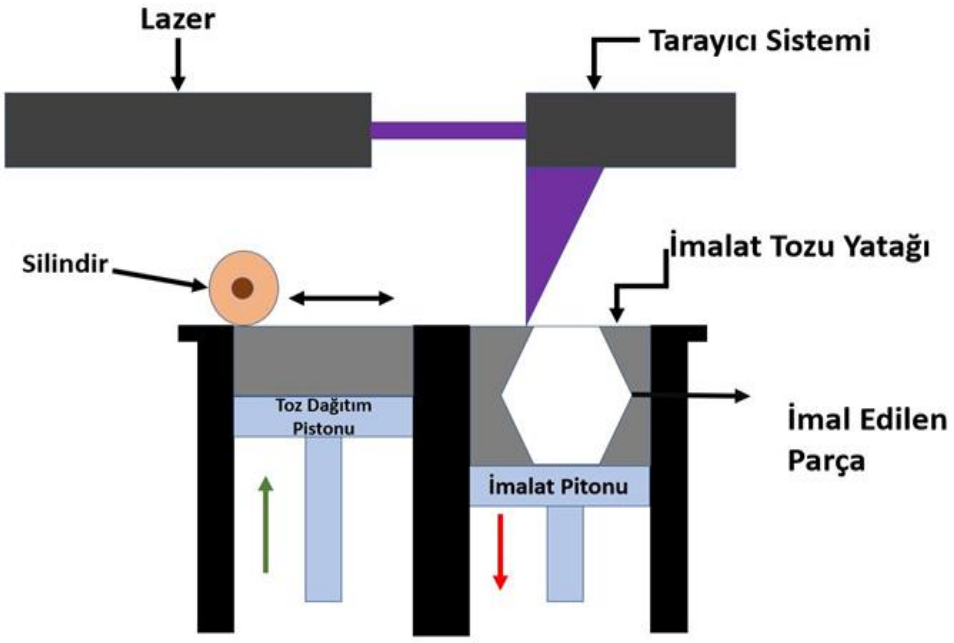
Seçici Lazer Ergitme imalat süreci sıralı bir dizi adımdan oluşmaktadır;

1. İlk olarak, istenen parçanın tasarımı yapılır ve bu parça için CAD verileri hazırlanır. Hazırlanan CAD verileri, SLM cihazına yüklenmeden önce destek yapıları oluşturulur, model dilimlemesi (slics) yapılır ve lazerin tarama bölgesini

belirleyebilmek için STereoLithography (STL) dosyaları yazılımsal olarak oluşturulur.

2. Yazılımsal işlemler tamamlandıktan sonra üretim sürecini etkileyen dolayısıyla daha önceden belirlenmesi gereken lazer gücü, tarama hızı, tarama aralığı ve katman kalınlığı gibi bazı parametreler bulunmaktadır. Bunlar da belirlendikten sonra imalat süreci, Şekil 3' te şematik olarak gösterilen imalat tozu yatağı platformuna metal tozunun ince bir tabaka halinde serilmesi ile başlar. Bu tabaka serildikten sonra, hazırlanan CAD verilerine göre yüksek enerji yoğunluklu bir lazer ışını ile seçilen bölgeler eritilir ve hemen ardından eriyen bölgeler kaynaşır.
3. Lazer ışını ile tarama işlemi tamamlandığında, imalat tozu yatağı platformu alçaltılır ve toz dağıtım yatağı platformu piston vasıtasıyla yükseltilir. Buradan imalat platformuna tekrar toz tabakası serilir, alçaltılan imalat platformu yükseltilir ve lazer ışını yeni bir toz tabakasını taramaya başlar. Bu süreç, istenen parçanın boyutları tamamen inşa edilene kadar devam eder.
4. Parça istenen boyutlara ulaştıktan sonra kullanılmayan metal tozlar, imalat tozu yatağı platformundan çıkartılır ve istenen ürün, manuel olarak alt tabaka plakası ile destek yapılarından ayırılır.

İşlem süreci boyunca, imalat tozu yatağı platformu lazerin ışının verdiği ısı ile metal tozlarının oksitlenmesine karşı koruyucu inert nitrojen gazı veya argon gazı ile doldurulur. Genellikle tabakalar toz boyutuna bağlı olarak 20-100 μm arası kalınlıklarda serilmektedir. Tabaka kalınlığının oluşan ürünün yüzey kalitesini ve birtakım mekanik özelliklerini etkilediği gözlemlenmiştir (Clare *et al.* 2008). Burada kullanılan toz boyutu arttıkça düşük çözünürlük ve boyut hassasiyetlerinde anormalilerin oluştuğu; toz boyutu küçüldükçe de, metal toz partikülleri arasında van der Waals kuvvetleri ile daha kolayca bir araya gelme durumunun oluştuğu tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar, SLM yönteminin toz malzemeleri tamamen eritebildiğini, son ürünlerin ve destek yapılarının alt tabaka plakasından çıkartılması dışında ek bir son işleme gerek duymadan tamamen yoğun ve net hatlara sahip ürünlerin üretebildiğini kanıtlamıştır. Bu durum, bu yöntemi bağlayıcı maddeler kullanılarak toz malzemeleri birleştiren yüksek gözenekli ve düşük mukavemetli ürünler oluşturan diğer Eklemeli Üretim yöntemleri arasında üstün kılmaktadır (Yap *et al.* 2015).



Şekil 3. Seçici Lazer Ergitme yönteminin şematik gösterimi

Elektrokimyasal Korozyon

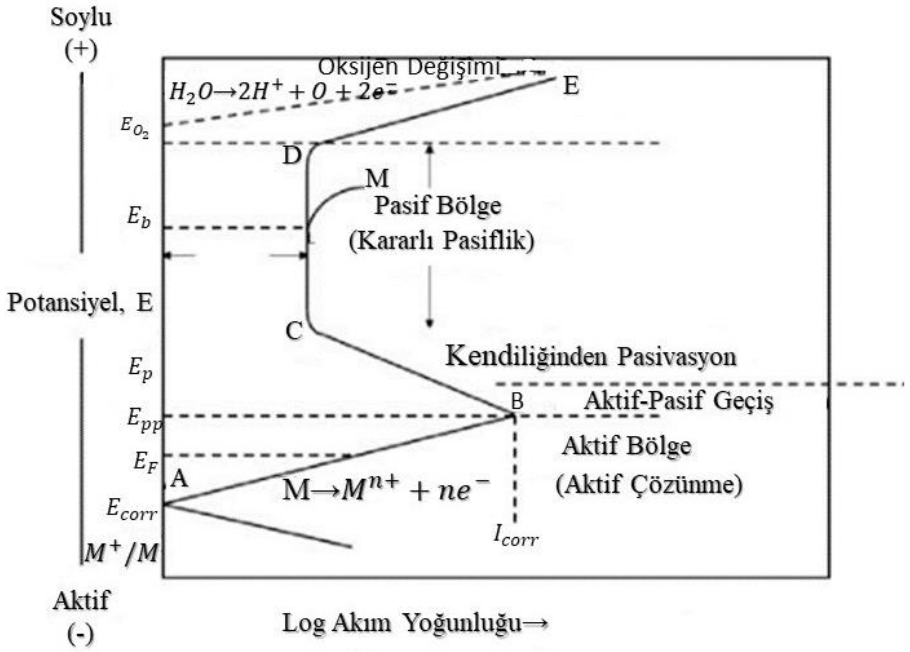
Korozyon, genel manada metalik malzemelerin bulundukları ortam ile aralarında meydana gelen fiziksel ve kimyasal etkileşimler sonucu bu malzemelerin yüzey özelliklerinde ve işlevsel yapılarında oluşan önemli değişiklikler olarak tanımlanmaktadır. Bu etkileşimler çoğunlukla malzeme kayıpları ile sonuçlanmakta; malzeme türü, malzemenin yüzeyi ve bulunduğu ortam korozyon mekanizmasının oluşum şeklini ve ilerlemesini doğrudan etkilemektedir. Bu üç parametre dikkate alındığında, bu mekanizmanın gerçek anlamda açıklanabilmesi için fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimi gibi temel bilimlerden yararlanılmasını zorunlu kılmaktadır (Stansbury and Buchanan 2000). Korozyon türlerinin sınıflandırılması, genellikle oluşum mekanizmalarının değerlendirilmesi ile elde edilmektedir. Bu doğrultuda korozyonu; genel korozyon ve yerel korozyon olmak üzere iki sınıfa ayırmak mümkündür.

Elektrokimyasal korozyon için ölçüm yöntemleri

Elektrokimyasal korozyon için ölçüm yöntemleri potansiyodinamik tarama ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) olarak sıralanabilmektedir. Bu iki metod birbirinden farklı çalışma prensipleri ile ölçüm sonuçları vermelerine karşın, her ikisi yöntem de korozyon dirençlerinin incelenmesi ve yorumlanması konusunda benzer imkanları sunmaktadır.

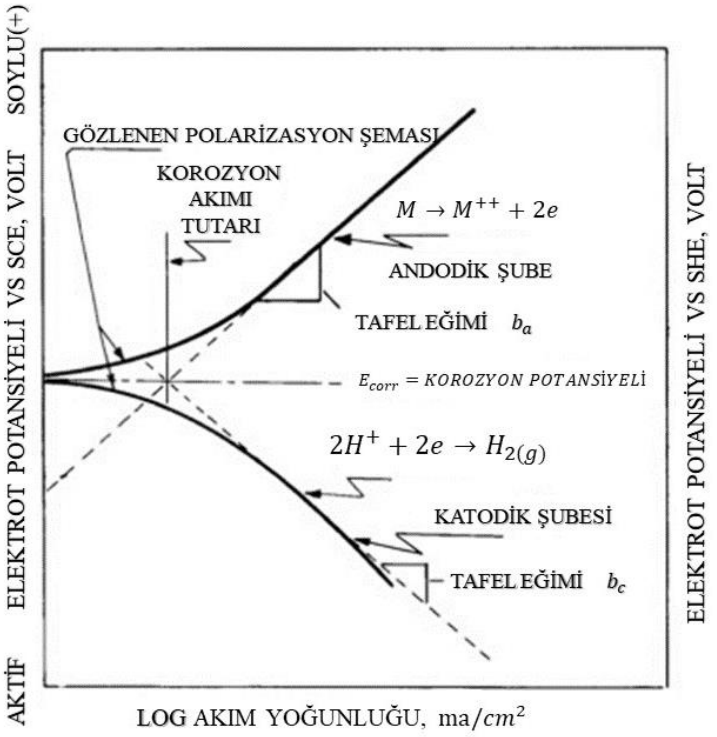
Potansiyodinamik tarama

Potansiyodinamik tarama metodunda, açık devre potansiyeli ölçülmüş bir test sonucunun ardından potansiyostat yardımıyla dinamik açıdan potansiyel kontrolü yapılarak anodik yüzeyin korozyon dinamiği test edilmektedir. Test, belirli bir tarama hızı ile açık devre potansiyelinin üzerinden başlangıç ve bitiş gerilimi uygulanarak Şekil 4' te verilen pasif bir sistem için polarizasyon diyagramının elde edilmesi ile sonuçlanır. Ti, Al ve bunların kendi alaşımları ile paslanmaz çelik alaşımları gibi yüzeylerinde kendiliğinden oksit tabakası meydana gelen pasif metalik malzemelerde artan gerilim ile diyagramda da Ep olarak adlandırılan bir pasivasyon potansiyeline erişilmektedir. Bu potansiyelden sonra pozitif anlamda polarizasyon işlemine devam edilmesi sonucu sabit bir akım değeri alınacaktır.



Şekil 4. Pasif bir sistem için polarizasyon diyagramı (Dhawan *et al.* 2020)

Deneyler sonucu elde edilen bu anodik ve katodik eğrilerin geçişleri doğrusal bir davranış sergilemediğinden, bu eğrilerin matematiksel olarak anlaşılabilmesi adına diyagramda anodik ve katodik kollar için teğetsel doğrular çizilmektedir. Şekil 5'te gösterilen bu eğri uydurma işlemi Tafel Ektrapolasyonu adını almakta ve bu doğrular yardımıyla korozyon akım yoğunluğu ile korozyonun meydana gelme hızı tespit edilebilmektedir.



Şekil 5. Katodik ve Anodik Tafel Ektrapolasyon diyagramı (Bas *et al.* 2017)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi bir diğer ölçüm yöntemi olarak korozyon hızının yanı sıra polarizasyon direnci, dielektrik özellikler ve ara yüzeyde meydana gelen kapasitans değerleri gibi farklı parametreler hakkında da önemli bilgiler vermektedir. Bu yöntem elektriksel direnç değeri üzerinden deneysel veriler ile 0,001-100000 Hz frekans aralıklarında ve 5-50 mV gibi küçük genlikli sinüzoidal potansiyel uygulanarak yüzeyin bu gerilime karşılık elektrokimyasal açıdan verdiği eş zamanlı cevapları takip edilmesi yardımıyla gerçekleştirilir. Burada, faz kayması olarak tanımlanan potansiyel olarak iletilen gerilim ile cevap olarak alınan gerilim cevap arasındaki fark yöntemin belirleyici etmenidir. Dolayısıyla bir korozyon hücresi elektriksel bir devreye benzetilecek olursa eğer, metalik malzemenin ara yüzeyinde meydana gelen bu elektriksel değişim, bir direnç ve kapasitör elemanı yardımıyla ifade edilebilir.

Yüzey Mühendisliği

Mühendislik uygulamalarında, malzemelerin yüzey özelliklerinden kaynaklanan hasarların engellenmesi ve malzemelerin mekanik, tribolojik, elektrokimyasal performanslarının yükseltilmesi için malzeme yüzeyine gaz, sıvı veya katı ortamlarda gerçekleştirilebilen, makro, mikro veya atomik boyutlardaki yüzey işlemleri sıklıkla

uygulanmaktadır. Yüzey mühendisliği, bu yüzyıl başlarında alevle sertleştirme, sert kaynak, nitrürleme ve gaz karbürleme ile oldukça gelişmiş ve CVD (kimyasal buhar çöktürme), PVD (fiziksel buhar çöktürme) teknikleri ve iyon implantasyon yöntemleri ile büyük ilerleme göstermiştir. Yüzey mühendisliğinden, korozyon direncini yükseltmek, elektriksel ve mekanik özellikleri geliştirmenin yanında ayrıca dekoratif amaçlı olarak otomotiv, uzay, optik, nükleer ve genel mühendislik problemlerinde de yaygın şekilde faydalanılmaktadır (Alsaran *et al.* 2004).

Elektroforetik biriktirme (EPD)

Elektroforetik biriktirme (EPD) ile yüzey modifikasyon yöntemi, son yıllarda bir hayli yaygınlaşan bir elektrokimyasal kaplama yöntemidir (Sarkar *et al.* 1996; Van der Biest and Vandeperre 1999; Boccaccini and Zhitomirsky 2002). Yöntem, genellikle iki elektrodu olan elektrokimyasal bir hücre içerisinde gerçekleştirilmekte olup Şekil 6'da şematik olarak verilmiştir. Süreç aşamalı olarak gerçekleştirilir; ilk aşama elektrotlara bir elektrik alanı uygulanması ile yüklü partiküllerin uygun bir çözücü içerisinde süspansiyon haline getirilmesinden oluşurken, diğer aşama ise bu yüklü partiküllerin karşıt yüklü elektrota doğru hareket ederek homojen bir filmin meydana getirilmesinden oluşur.

Yöntemde itici güç olarak elektrik alanın oluşturulabilmesi adına doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) üretebilen bir gerilim kaynağı tercih edilmektedir. EPD, yaklaşık olarak 30 μm partikül boyutundan daha küçük boyutlara sahip metalik, seramik ve polimerik hemen hemen neredeyse tüm materyallerin bir kolloidal süspansiyon haline getirilmesi ile kolaylıkla uygulanabilmektedir. İsteğe bağlı olarak depozisyon işleminden sonra, film yoğunluğunu artırmak ve gözenekliliği azaltmak için ısıl işlem basamağı da ayrıca uygulanabilmektedir (Sarkar *et al.* 1996; Van der Biest and Vandeperre 1999; Boccaccini and Zhitomirsky 2002; Besra and Liu 2007).

Bu elektrokimyasal biriktirme yöntemi, 1808 Ruessand isimli bir bilim adamı tarafından keşfedilmiş olup, yöntem ilk olarak 1933' te bir verici olarak kullanılması adına elektron tüp uygulamaları için platin bir katot elektrot üzerine toryum partiküllerin depolanması ile pratik olarak gerçekleştirilmiştir. Ancak daha sonraki yıllarda yöntem daha çok emaye ve porselen gibi geleneksel seramiklerin dekoratif amaçla işlenmesi için tercih edilmiştir (Troelstra 1951). Bununla birlikte, geçtiğimiz yaklaşık son 25 yıl içerisinde yönteme, hem akademik hem de endüstriyel camiada ilgi artmış ve ince film gibi gelişmiş yüzeylere sahip malzemeler tasarlamak ve üretmek için bir kaplama tekniği olarak elektroforetik biriktirme yoğun bir şekilde tercih edilmeye başlamıştır. EPD ile yapılan çalışmalar, birçok farklı mikro ve nano

boyutlu yapıların oluşumunun yanı sıra, çeşitli şekil, boyut ve düzenlemelere sahip yeni ve karmaşık malzeme kombinasyonlarının gerçekleştirilmesine de olanak sağlamaktadır.

Özellikle son yıllarda yöntem, fonksiyonel ve kompozit özelliklere sahip seramiklerin, fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin (FDM), biyomalzemelerin ve bu yapıların ince filmlerinin kaplanması ve ayrıca ileri düzeyde nanokonstrüktif malzemeler üretmek adına nanopartiküller ile özellikle karbon nanotüplerin depolanması için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yöntemin en önemli avantajları, yüksek esnekliğe sahip yüzeylerin oluşturulmasına imkân tanıması, ekonomik olması, kolay uygulanabilirliği ve kaplanacak malzeme boyutuna bağlı olmaması olarak sayılabilir.

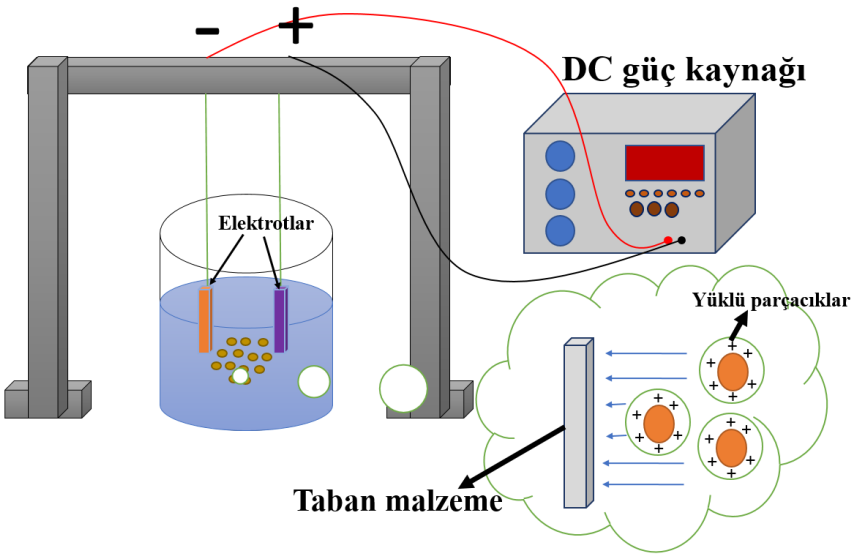
Temelde yüzey kimyasını değiştirme veya farklı özellikli yeni bir yüzey oluşturma şeklinde uygulanan bu yüzey kaplama yöntemlerinin kendilerine ait avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle bazı dezavantajları azaltmak ya da aynı malzemeye birden fazla yüzey özelliği kazandırmak amacıyla farklı bir yüzey modifikasyon tekniğinin kullanılması şeklinde açıklanabilecek olan Elektroforetik Biriktirme (EPD) yöntemi, elektrokimyasal reaksiyonlar yardımıyla oldukça kısa bir zaman aralığında malzeme yüzeyine kaplama malzemenin biriktirilmesi esasına dayanan bir elektrodepozisyon yöntemidir (Hu *et al.* 2020).

EPD için ana itici güç, uygulanan elektrik alanının etkisi altında çözücü içindeki parçacıkların yükü ve elektroforetik hareketliliği olmaktadır. Bu nedenle, tabaka kalınlığının daha iyi kontrolünü sağlamak için benzer yüklü parçacıklar ve benzer çözücü-bağlayıcı-dağıtıcı sistemleri kullanmak önem arz etmektedir. Diğer kaplama imalat işlemlerinde olduğu gibi, biriktirme oranı ve film kalitesi EPD' nin etkinliğini ve uygunluğunu değerlendirmek için iki önemli kriterdir (Hu *et al.* 2020).

Özellikle, sıvı ortamda gerçekleştirilen bir işlem olmasına rağmen EPD, uygulanan elektriksel potansiyelin basit bir şekilde ayarlanması ile elde edilen filmin kalınlığının ve morfolojisinin kolay kontrolünü sağlamaktadır.

Yöntemin basit aparatlar ile yapılması, taban malzemenin şeklinin karmaşıklığının prosesi etkilememesi ve enerji kaynaklarının oldukça az kullanılması, bu yöntemi çevre dostu dolayısıyla yeşil bir yüzey mühendisliği uygulaması yapmaktadır. Maliyet etkinliği, iyi saflık derecesinde kaplama sağlaması, hızlı biriktirme oranı ve basitliği nedeniyle, EPD yöntemi çeşitli metal oksit filmleri çökelterek, farklı uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, aşınmaya dayanıklı ve antioksidan seramik kaplamaların imalatındaki geleneksel uygulamalarına ek olarak, gelişmiş mikroelektronik cihazlar, katı oksit yakıt hücreleri için fonksiyonel filmlerin imalatı ve tıbbi implantlar için yeni kompozitlerin veya biyoaktif

kaplamaların geliştirilmesinde de nano ölçekli yapıların uygulanmasına olanak sağlamaktadır (Zhitomirsky 2002).



Şekil 6. Elektroforetik Biriktirme düzeneğinin şematik gösterimi

EPD' yi etkileyen en temel iki tür parametre olup bunlar; hazırlanan süspansiyon parametreleri ile elektriksel olarak elektrotların yapısı ve gerilim-yoğunluk ilişkisi, biriktirme zamanı gibi fiziksel parametrelerdir.

EPD' yi etkileyen en önemli faktörlerden biri çözeltinin hangi maddelerden oluşturulduğudur. Her çözeltinin dielektirik katsayısı, iletkenlik, elektrokimyasal kararlılık gibi kendine has özellikleri vardır. Kullanılan taban malzemeye ve kaplanacak materyale bağlı olarak farklı çözeltiler tercih edilmektedir.

EPD yönteminde parçacık boyutu ve şekli önemli bir parametredir. Birçok boyutta parçacık kullanılmıştır. Parçacık boyutundaki artış çökelme olayını beraberinde getirmiştir. Bu çökelme gradyan yapılı olarak gerçekleşmiştir. Bu nedenle kararlı bir yapı elde etmek için yük yoğunluğunun artılmaya ihtiyacı vardır. Parçacık boyut ve şekil ve morfolojisi de parçacığın kaplanmasındaki etkenlerdendir.

EPD için bir diğer etken ise dielektirik sabiti, iletkenlik, viskozite ve kararlılıktır. Dielektirik katsayısı malzemenin içyapısıyla alakalı olduğu bilinmektedir. Dielektirik sabitinin düşük olması birikme oluşumunu sınırlandırırken, yüksek olması elektroforetik hareketliliği sınırlandırır. Çözeltinin zayıf iletkenliğe ve süspansiyon kararlılığının düşük olması da yine önemli bir etken oluşturmaktadır.

Biyoseramikler

Biyoseramikler, canlı vücudunda yıpranmış, hasar görmüş veya hastalıklı bölgelerinde kullanılmak üzere tasarlanmış ve birçok farklı şekilde üretilebilen seramikler olarak karşımıza çıkmaktadır (Tüylek 2017). Bu seramikler canlı doku ile gösterdikleri etkileşim nedeniyle cam-seramik, cam gibi yüzey tepkili yani reaktif yapılar, hidroksiapatit ve Ca_3PO_4 gibi emilen yani resorbe olan yapılar ve Al_2O_3 gibi eylemsiz yani inert yapılar olarak sınıflandırılabilir (Ceyhan vd 2007).

Biyoinert biyoseramikler, canlı doku ile temas ettiklerinde neredeyse hiç etkileşim göstermemelerine rağmen bu yapılar zamanla mekanik açıdan aşınmaya ve kimyasal açıdan çözünmeye maruz kalmaktadırlar. Biyoinert seramiklere zirkonya (ZrO_2) ve alümina (Al_2O_3) örnek verilebilir. Bu yapılar içerisinde alümina (Al_2O_3) sahip olduğu saflık ve yüksek yoğunluk özelliği ile oldukça iyi biyouyumluluk, yüksek dayanım ve korozyon direnci göstermesinden dolayı diş implantlarında ve kalça protezlerinde yaygın biçimde kullanılmaktadır (Tüylek 2017). Zirkonya ise, medikal açıdan kullanım için en yüksek dayanımlı biyoseramik malzeme olarak kabul edilebilir. Bu malzemelerin aşınma ve korozyon dirençlerinin oldukça yüksek olması ve iyi biyouyumluluk göstermeleri avantajları arasında gösterilirken; kırılgan bir yapıya sahip olmalarından dolayı şekil verilebilirliklerinin zor olması büyük bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır (Çelik 2014).

Emilen biyoseramiklerin en belirgin özelliği yerleştirildikleri doku, zamanla bu yapının yerini alması olarak bilinmektedir. Bu malzemelere, trikalsiyum fosfat (TCP), alümina kalsiyum fosfat gibi kalsiyum fosfat grupları ile hidroksiapatit (HA) gibi yapılar örnek verilebilir (Tüylek 2017). Kalsiyum fosfatlar, bileşen kompozisyonları ile diş ve kemik dokuda var olan minerallerle büyük benzerlikler gösterdiklerinden biyoseramik yapılar içerisinde en çok dikkat çeken yapılar olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak bu yapılar, zayıf mekanik özellikleri ve düşük kırılma toklukları nedeniyle aşırı yüklere karşı dayanıklılık göstermemektedirler. Dolayısıyla, aşırı ve değişken yük taşınması gereken bölgelerde tercih edilmemeleri gerekmektedir. Son dönemde oldukça popüler olan hidroksiapatit kaplamalarda, kompozisyonunda kemik doku ile aynı elementleri içermesinden dolayı, vücut içerisinde yüzeylerine çok az tepki görmektedirler ve genç kemik hücreleri bu yüzeylere kolayca yapışıp çoğalabilmektedir. Bu yapıların oldukça yüksek biyoaktif özellikleri sayesinde, kemik ve implant arayüzeyinde çok kuvvetli bağlar oluşabilmektedir. Ancak bu kuvvetli bağlar bazen bu kaplamaların kemik doku tarafından metalik alt tabandan sökülmesine neden olabilmektedir. Bu durum, birtakım enfeksiyonlara yol açabilmekte ve ayrıca kaplamalarda hidroksiapatitin

doğrudan kullanımı yüzeyin mekanik özelliklerini zayıflatabilmektedir (Aydın ve Pasinli 2012).

Biyoaktif seramikler sınıfında biyoaktif camlar ise osteokondüktif özellik göstermelerinden dolayı, kemik doku oluşturan hücreler ile temas ettikleri bölgede kemik dokunun şekillendiği gözlemlenmiştir. Ayrıca bu yapılar sadece temas ettikleri bölgede doku oluşturmayıp diğer tüm yüzeylerde de kemik oluşumuna neden olmaktadırlar. Biyoaktif camların kemik doku ile bu bağ oluşturma özellikleri yüksek reaktivitelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca sadece sert kemik doku ile değil yumuşak dokular ile de bağ oluşturabilmektedirler (Fırat Öztopalan ve Durmuş 2018). Biyoaktif seramikler, silika (SiO_2) bazlı yapılar olup oldukça yüksek biyouyumluluk gösteren cam yapılardır. Ancak bu yapılarda zayıf mekanik özellikleri nedeniyle yük taşıyan durumlarda tek başlarına tercih edilmemektedirler (Tüylek 2017).

Biyoaktif camlar

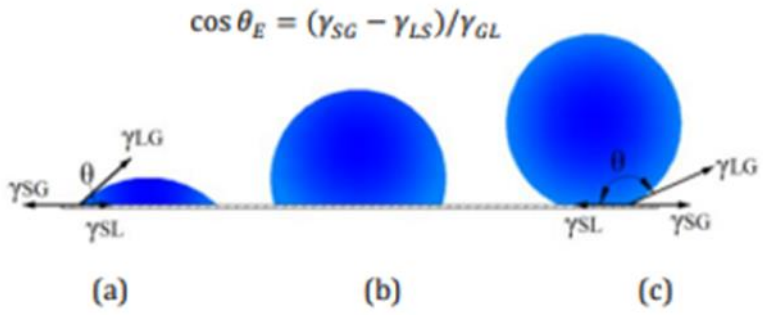
Biyoaktif camlar, biyolojik dokularda işlevsel olarak destekleme veya düzenleme amaçlı kullanılabilen sodyum, kalsiyum ve fosfor içerikli silikat camlardır (Tekin *et al.* 2019). Bu yapılar, kemik doku ile güçlü bir bağ oluşturmaları ile bilinirler. Biyoaktif camlar esasında bir cam seramik türü olup en belirgin özellikleri, bu yapılarda kemik dokuya implante edildikten sonra doku yüzeyinin kinetik özelliğine bağlı olarak arayüzeyde oluşan bağ kuvvetinin zamanla değişmesi olarak bilinir. Bu özellik, biyoaktif cam yüzeyinde kendiliğinden meydana gelen hidroksikarbonat apatit fazının arayüzeyde kemik ile bağ doku oluşumunu sağlaması ile meydana gelmektedir. Biyoaktif implantlarda meydana gelen hidroksikarbonat apatit fazı, kemik dokuda var olan mineral fazı ile yapısal ve kimyasal açıdan benzer özellikler göstermektedir (Hench 1998).

Biyoaktif camlar, özel oranlarda P_2O_5, CaO ve Na_2O içeren SiO_2 silikat bileşimine sahip yüzey reaktif inorganik malzemelerdir (Moura *et al.* 2017). Birçok farklı teknikle üretilebilen biyoaktif camlar, yumuşak ve sert dokularla kolayca bağ oluşturabilen ve daha fazla çözünen yeni dokuların meydana gelmesini sağlayan oksit tabanlı biyouyumlu biyoseramiklerin bir türüdür (Tekin *et al.* 2019). Bu seramik yapılar geleneksel camlardan farklı olarak, yüksek miktarlarda Na_2O, CaO içeren ve yüksek CaO/P_2O_5 oranı ile ağırlıkça % 60' dan az SiO_2' den meydana gelmektedir. Bileşenlerin oranları oldukça önemli olup bu bileşenler vücut sıvıları gibi elektrokimyasal açıdan iyonik sıvı ortamlarda yüzeyi aktif hale getirmektedirler. Eğer biyocam içerisinde gereğinden fazla oranda P_2O_5 olursa arayüzeyde implant-kemik doku bağlanması tam olarak gerçekleşemez (Hench 1998).

Islanabilirlik

Katı yüzeylerin ıslanabilirlik özelliği için belirleyici parametre serbest yüzey enerjisinin bir sonucu oluşan temas açısı olarak karşımıza çıkmaktadır. Pürüzsüz bir katı yüzeydeki su damlasının denge temas açısı θ_E, yüzey üzerine bırakılan damlanın yayılması durumuna bağlı olarak temas çizgisinin yüzey çevresi boyunca katı-gaz ortamda γSG, katı-sıvı ortamda γLS, ve sıvı-gaz ortamda γGL yüzey gerilimleri arasındaki bir eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır. Bu eşitlik, Young Eşitliği olarak adlandırılmaktadır (Young 1805).

Bu bilgiler ışığında, katı bir yüzeyin ıslanabilirlik durumunu, sıvı damlasının yüzey ile temas açısına bağlı olarak, açı 10°'den küçük ise süperhidrofilik, açı 90°'den küçük ise hidrofilik, 90° ile 150° arasında ise hidrofobik ve 150°'den büyük ise de süperhidrofobik şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Şekil 7'de genel manada hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey durumlarının şematik hali ile Young eşitliği verilmiştir.



Şekil 7. Sıvı damlasının sırasıyla (a) hidrofilik bir yüzeyde, (b) hidrofobik bir yüzeyde ve (c) süperhidrofobik bir yüzeyde oluşturduğu yüzey gerilimleri ve Young eşitliği (Kibar 2016)

Islanabilirlik, herhangi bir yüzeyin kimyasal bileşimi ve geometrik yapısı tarafından kontrol edilen oldukça önemli yüzeysel bir özelliktir. Yüzey müdendisliği ile, pürüzlülük, yüzey enerjisi, yüzey yükü, hidrofiliklik, hidrofobiklik, biyouyumluluk ve fonksiyonellik gibi geniş yüzey özelliklerini kullanım alanlarına göre performanslarını iyileştirmek amacıyla değiştirmek mümkündür. Bu yüzey teknikleri; buhar biriktirme, ultrasonik sprey piroliz, kalsinasyon, hidrotermal işlem, katman katman birleştirme, sol-jel, elektrokimyasal anotlama, dağlama, elektrospinleme, arayüzey polimerizasyonu ve solüsyon kaplama gibi yöntemler olarak sayılabilir. Ayarlanabilir ıslanabilirliğe sahip bir yüzey, çok çeşitli pratik uygulamalarda rağbet görebilmektedir. Islanabilirlik özelliklerinin kontrolü ile, yapışma ve seçici absorpsiyon, kendi kendini temizleme ve buğulanmayı önleme, mikro-akışkan cihazlarda sıvıların taşınması ve biyomedikal materyallerin geliştirilmesi gibi birçok farklı uygulamayı destekleyen çalışmalar bulunmaktadır. Bu uygulamalardan bazılarında katı yüzeylerdeki sıvıların süper ıslatılmasının gerektiği karşımıza çıkmaktadır (Otitoju *et al.* 2017).

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, implant malzemesi olarak kullanılan CoCrW alaşım tozundan öncelikle Seçici Lazer Ergitme cihazı ile 10x10x2 mm^3 hacmine sahip numuneler üretilmiştir. Ardından üretilen numunelerin yüzeyleri farklı süre ve gerilim parametrelerinde Elektroforetik Biriktirme yöntemi yardımıyla Bioactive Glass 63S ticari tozu ile kaplanmıştır. Kaplanan numuneler daha sonra laboratuvar fırınında 800 °C sıcaklıkta ve 1 saat süre zarfında sinterlenmiştir. Bu işlemlerin ardından numuneler SEM, EDS ve temas açısı karakterizasyon işlemlerine tabii tutulmuştur. Analizler yapıldıktan sonra numune yüzeylerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi adına Açık Devre Potansiyeli (OCP), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon korozyon testleri uygulanmıştır. Testler sonrasında numuneler SEM ve EDS ile karakterizasyon işlemlerine tabii tutulmuştur. Yapılan çalışmada kullanılan materyal ve yöntemler bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiş olup işlem adımları Şekil 8' de verilmiştir.



Şekil 8. Tez çalışmasının işlemsel adımları

Seçici Lazer Ergitme ile Numune Üretilmesi

Çalışma esnasında ilk olarak CoCrW alaşım tozu kullanılarak 100W Ytbbl (Yb) fiber lazerli Concept Laser MLab R cihazında SLM yöntemi ile 10x10x2 mm^3 hacminde numuneler üretilmiştir. Üretim esnasında koruyucu azot atmosferinde her katmanın ergitilmesi için basit düz çizgi taramaları yapılmış ve ardından otomatik olarak tekrar toz serme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9' da cihazın görseli, Tablo 1' de üretim parametreleri, Tablo 2' de alaşımın kimyasal bileşimi ve Tablo 3' te bu alaşıma ait mekanik özellikler verilmiştir.



Şekil 9. Concept Laser MLab R Seçici Lazer Ergitme Cihazı

Tablo 1. CoCrW Numuneler İçin Üretim Parametreleri

Plane		**Contour**	
95 W	1500 mm/s	95 W	1350 mm/s

Tablo 2. CoCrW Alaşım Tozu Kimyasal Bileşimi (% ağırlık)

Co	**Cr**	**W**	**Si**	**Mn, N, Nb, Fe**
60,5	28	9	1,5	<1

Tablo 3. CoCrW Alaşım Tozu Fiziksel Özellikleri

Yoğunluk (g/cm^3)	8,6
Çekme gerilmesi (MPa)	1030
Uzama miktarı (%)	10
Elastisite Modülü (GPa)	230
Termal genleşme katsayısı	14,1 (500 °C)
Ergime aralığı (°C)	1320 - 1420

Elektroforetik Biriktirme (EPD) Yöntemi ile Bioactive Glass 63S Kaplama

SLM ile üretilen CoCrW numunelerin yüzeyleri, üretimden hemen sonra yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için laboratuvar ortamında hazırlanan Bioactive Glass 63S ticari toz içeren süspansiyon ile elektroforetik biriktirme yöntemi yardımıyla farklı süre ve gerilimlerde kaplanmıştır. Kaplama işlemi esnasında anot yani pozitif uç (+) olarak grafit elektrod kullanılırken, katot yani negatif uç (-) olarak CoCrW numuneler tercih edilmiştir. Proses, bir elektrik devresinin pozitif uçtan negatif uca tamamlanması sebebiyle elektrodlardaki gerilim sayesinde çözeltiye geçen elektronların nispeten yüksüz süspansiyonda var olan tozu negatif uca yani CoCrW numuneye taşıması ile gerçekleşmektedir. Kaplama işlemi, gerilim ve süre ilişkisini karşılaştırabilmek adına 3 V gerilim için 20 dakika ve 60 dakika sürelerde, 6 V gerilim

için 20 dakika ve 60 dakika sürelerde ve 9 V gerilim için 20 dakika ve 60 dakika sürelerde olmak üzere toplam 6 parametre için gerçekleştirilmiştir. Bioactive Glass 63S ticari tozunun % molar kimyasal bileşimi Tablo 4' te, süspansiyon bileşenleri Tablo 5' te, yapılan işlemin görseli Şekil 10' da ve kaplama parametreleri Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 4. Bioactive Glass 63S Ticari Tozun Kimyasal Bileşimi (% molar)

SiO_2	CaO	P_2O_5
65	31	4

Tablo 5. CoCrW Numuneleri EPD Yöntemi ile Kaplamak İçin Hazırlanan 150 ml Süspansiyon Bileşenleri ve Miktarları

Bioactive Glass 63S	10 g
Distile su	148 ml
Asetik asit	1,5 ml
Fosfat Esteri	0,5 ml

Tablo 6. CoCrW Numuneleri EPD Yöntemi ile Kaplamak İçin Tercih Edilen Süre ve Gerilim Açısından Kaplama Parametreleri

Gerilim [V]	Süre [dakika]
3	20
	60
6	20
	60
9	20
	60



Şekil 10. CoCrW numunelere Elektroforetik Biriktirme (EPD) yöntemi ile Bioactive Glass 63S kaplama

Kaplamanın ardından kaplamanın numune yüzeyine adezyonunu artırabilmek amacıyla numunelere Şekil 11'de görseli verilen BLULAB marka BKF5E-1100 model Laboratuvar Fırınında 800 °C sıcaklıkta ve 1 saat süreyle normal atmosferde sinterme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 11. EPD ile kaplama sonrası laboratuvar fırınında 800 °C ve 1 saat sinterleme işlemi

Karakterizasyon İşlemleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım x-ışını spektrometresi (EDS)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), genellikle optik mikroskop ile görülemeyen mikro ve nano yapıların kapsamlı görüntünlemesi ile faz ve kimyasal analizlerinin eş zamanlı olarak birlikte yapılabilmesine olanak tanımaktadır. Burada faz ve kimyasal analiz Enerji Dağılım Spektrometrisi (EDS) kullanılarak yapılmaktadır.

CoCrW numunelerin kaplama sonrası yüzey görüntüleri ve yüzey kompozisyon bileşenlerinin incelenmesi Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (YÜTAM) bünyesinde var olan FEI marka QUANTA FEG 250 modeli Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Şekil 12' de cihazın görseli verilmiştir.



Şekil 12. Quanta FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobu

Karakterizasyon işlemlerinin ardından yüzeylere elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmış ve bu testler sonucunda yüzeylerde meydana gelen korozyon hasarları ile buralarda var olan kompozisyon bileşenleri incelenmiştir. Korozyon testleri sonunda yapılan karakterizasyon analizleri de yine aynı cihaz ile yapılmıştır.

Temas açısı ölçümleri

SEM analizleri ardından işlemsiz ve kaplanmış numunelerin hidrofiliklik veya hidrofobiklik durumlarını inceleyebilmek için Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesinde var olan Biolin Scientific marka Attension Theta Flex optik tansiyometre cihazında yüzeylere su damlatılarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 13' de cihazın görseli verilmiştir.



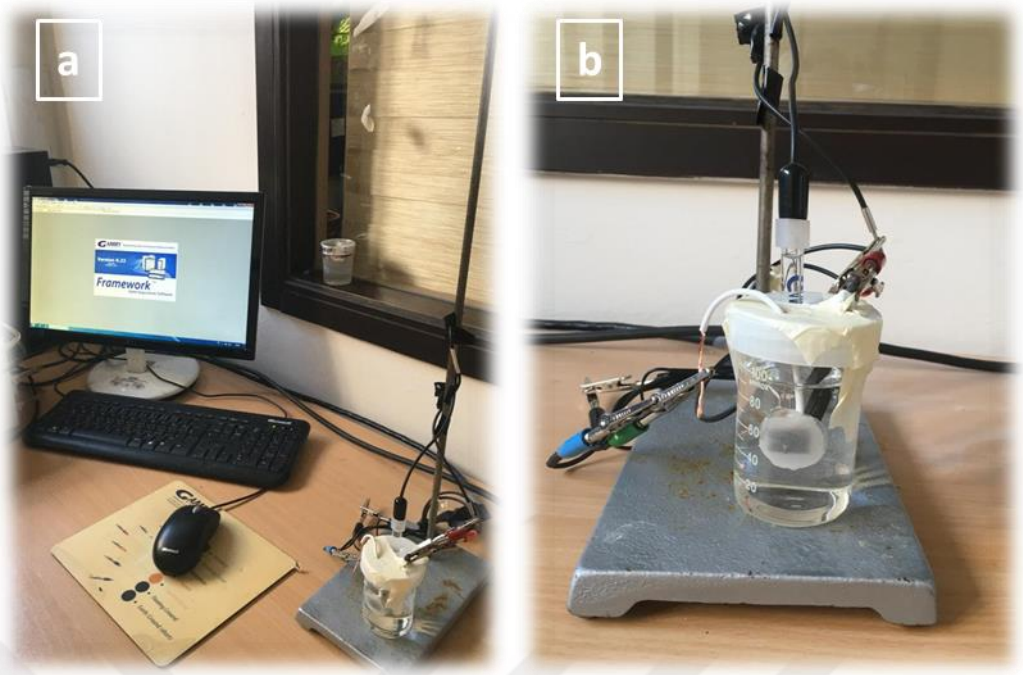
Şekil 13. Temas açısı ölçüm cihazı

Korozyon Testleri

Karakterizasyon işlemlerinin ardından kaplamanın başarıyla gerçekleştirildiğine karar verilmiş olup kaplanmış yüzeylere elektrokimyasal açıdan korozyon testleri uygulanmıştır. Korozyon testleri implant malzemesi olarak kullanılan CoCrW malzemenin daha gerçekçi bir ortamda incelenmesi adına Yapay Tükürük Sıvısı (Saliva) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Solüsyon Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Anabilim Dalında hazırlanmış ve pH değeri 6,25 olup solüsyonun 1 Litresinin kütlesel içeriği Tablo 7' de verilmiştir. Korozyon testleri Gamry G750 Potensiyostat/Galvanostat sistemi kullanılarak öncelikle Açık Devre Potansiyeli (OCP) okuma, ardından Potansiyostatik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi uygulanması ve son olarak Potansiyodinamik Polarizasyon işlemi ile tamamlanmıştır. Test düzeneği üçlü elektrot sistemi kullanılarak oluşturulmuş olup, çalışma elektrodu olarak işlemsiz ve kaplanan numuneler, karşıt elektrod olarak grafit çubuk ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl tercih edilmiştir. Test esnasında korozyon yüzey alanı 1 cm^2 ve Açık Devre Potansiyeli okuma işlemi için gerekli süre 5400 saniye olarak seçilmiştir. Daha sonra, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) testleri numunelere 100 kHz başlangıç frekansı ve 0,01 Hz bitiş frekansı ile uygulanıp, son olarak Potansiyodinamik Polarizasyon ölçümleri Açık Devre Potansiyeli değerlerinin 0,5 V ötesinde 1 mV/sn tarama hızı ile yapılarak tüm testler tamamlanmıştır. Şekil 14' te test düzeneği genel ve detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 7. 1 L Yapay Tükürük (saliva) Kütlesel İçeriği

Bileşikler	**Miktar [mg/L]**
Potasyum klorür (KCl)	400
Sodyum klorür (NaCl)	400
Sodyum fosfat dihidrat ($NaH_2PO_4.2H_2O$)	690
Kalsiyum klorür dihidrat ($CaCl_2.2H_2O$)	795
Sodyum sulfide nonahidrat ($Na_2S.9H_2O$)	5
Potasyum tiosiyanat (KSCN)	300
Üre (NH_2CONH_2)	1000

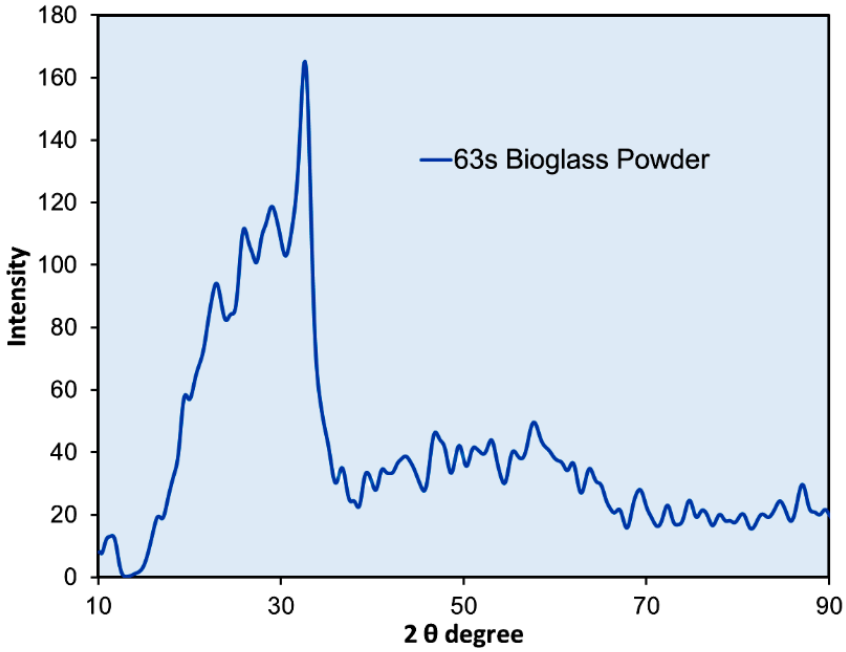


Şekil 14. (a) Korozyon test düzeneğine genel açıdan ve (b) bağlantıları ile birlikte detaylı olarak bakış

Testler sonucunda da tekrar yüzeylerin karakterizasyon işlemleri yapılmış, testlerden elde edilen grafikler detaylı şekilde çizilip incelenerek çalışmanın bu şekilde tamamlanması sağlanmıştır. Yüzey görüntüleri, yüzey kompozisyon bileşenleri ve korozyon testleri sonucunda elde edilen grafikler ile bunların detaylı bir şekilde ele alınıp analiz edilmesi bir sonraki bölümde verilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

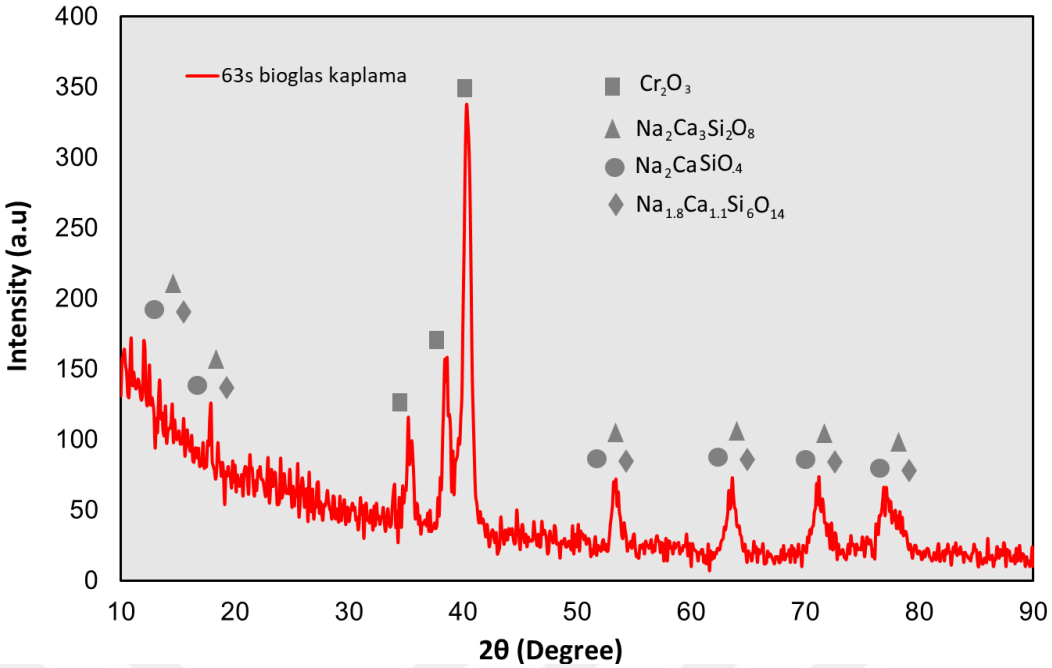
Yüzey Morfolojilerinin Karakterizasyonu



Şekil 15. 63S Bioglass tozuna ait XRD grafiği

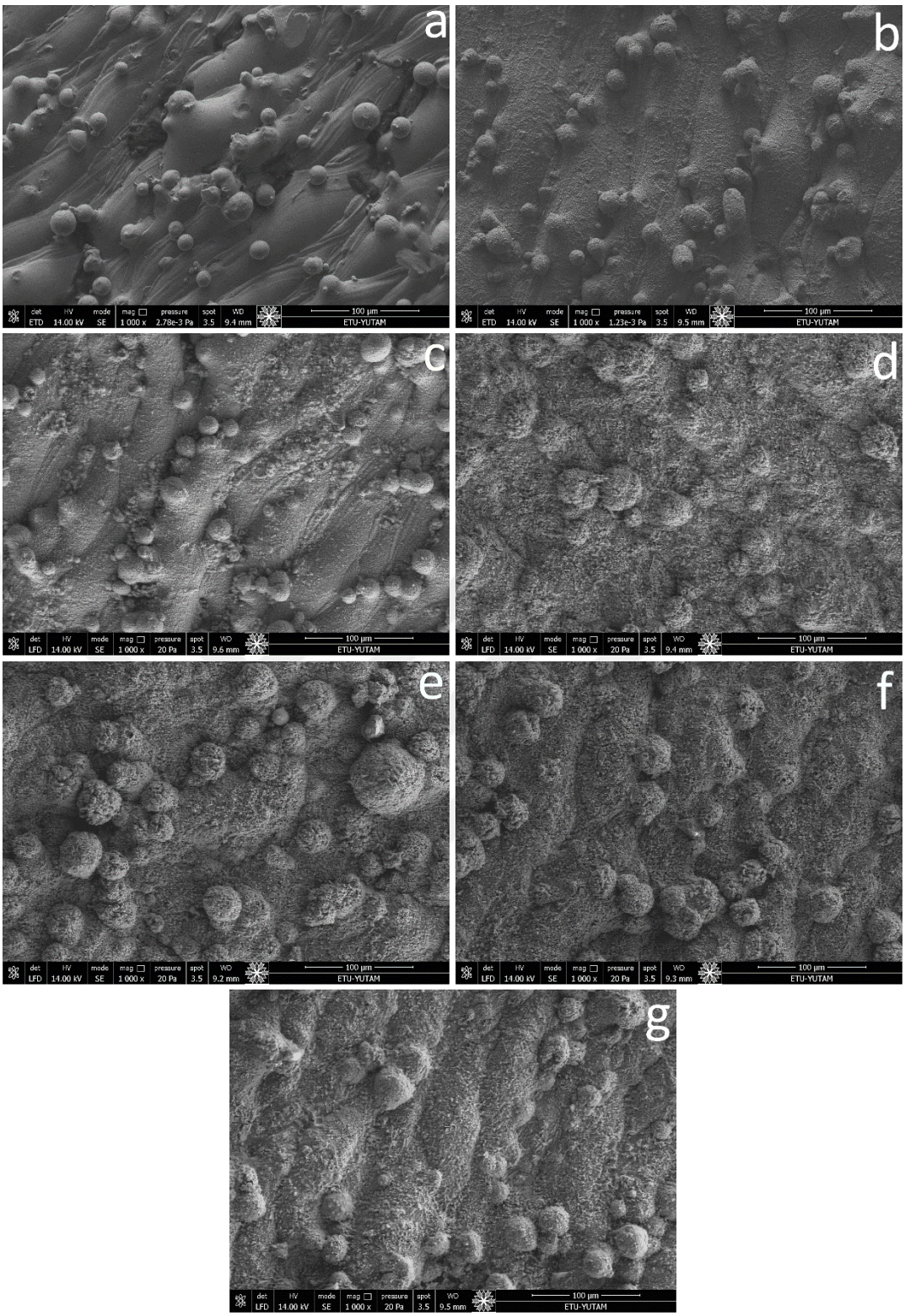
Şekil 15' te 63S Bioglass tozuna ait XRD grafiği ve Şekil 16' da 9V-60d kaplanmış numuneye ait XRD grafiği verilmiştir. XRD sonuçlarına göre (Şekil 16), en yüksek pik Cr_2O_3 bileşiğine aittir. Kromun (Cr) oksidasyon işlemi sırasında oksijene afinitesinin yüksek olması nedeniyle kaplanmış numunelerde oksijen yüzdesinin daha yüksek olduğu bilinmektedir (Ayu, 2017).

Kaplama ve ardından sinterleme sonrası 63S Bioglass tozunun yüzeyde oluşturduğu sentez işlemi nedeniyle kaplamanın amorf yapısı açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, bazı tepe noktaları aşağıdaki kristal fazlara atfedilebilir: $Na_2Ca_3Si_2O_8$, Na_2CaSiO_4 ve $Na_{1.8}Ca_{1.1}(Si_6O_{14})$ (Azzouz *et al.* 2020). Bu kırınım tepe noktalarının varlığı, 63S Bioglass tozunun sönümleme hızı ile açıklanabilir. Kaplanmış numunelerden elde edilen X-ışını kırınım modeli kristal fazlarına atfedilen daha keskin tepe noktaları ortaya koymaktadır. Bu XRD modeli ayrıca, kaplamanın hem zayıf kristalliğinin hem de kimyasal bileşiminin ısıl işlemle değiştirilmediğini gösterir (Azzouz *et al.* 2020).

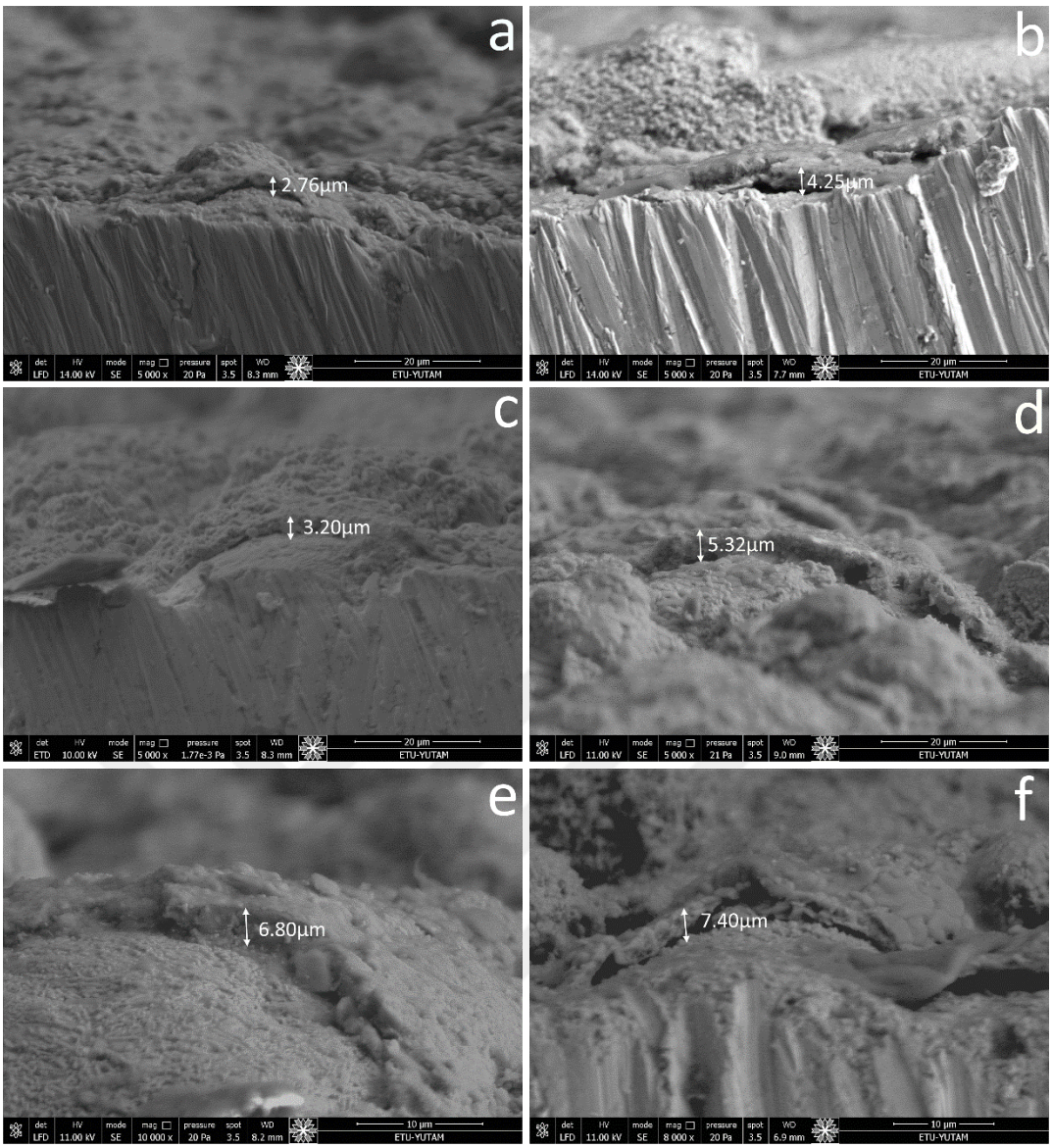


Şekil 16. 9V-60d Kaplanmış numuneye ait XRD grafiği

Biyoaktif kaplama elde etmek için elektroforetik biriktirme yöntemi ile 63S Bioglass kaplama CoCrW taban malzeme üzerine başarıyla uygulanmıştır. Deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS sonuçları kaplama sırasında uygulanan gerilime ve zamana bağlı olarak sınıflandırılmıştır. Şekil 17' de işlemsiz, 3V-20d, 3V-60d, 6V-20d, 6V-60d, 9V-20d ve 9V-60d süspansiyonlarda kaplanmış numunelerin yüzey SEM görüntüleri ve Şekil 19' da bu görüntülere ait EDS grafikleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde 63S BG kaplama, CoCr numunenin yüzeyine çok ince bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Kaplamaların yüzey morfolojisini incelemek için farklı şartlarda kaplanmış numunelere ait kesit SEM görüntüleri Şekil 18' de verilmiştir. Bu görüntüler göre BG kaplı numunenin kesit kalınlığı sırasıyla, 3V-20d için 2,76 µm, 3V-60d için 4,25 µm, 6V-20d için 3,20 µm, 6V-60d, için 5,32 µm, 9V-20d için 6,80 µm ve 9V-60d kesit kalınlığı için 7,40 µm olarak ölçülmüştür. Verilen bulgulardan BG parçacıklarının tüm kaplamalarda homojen dağıldığı görülmektedir.

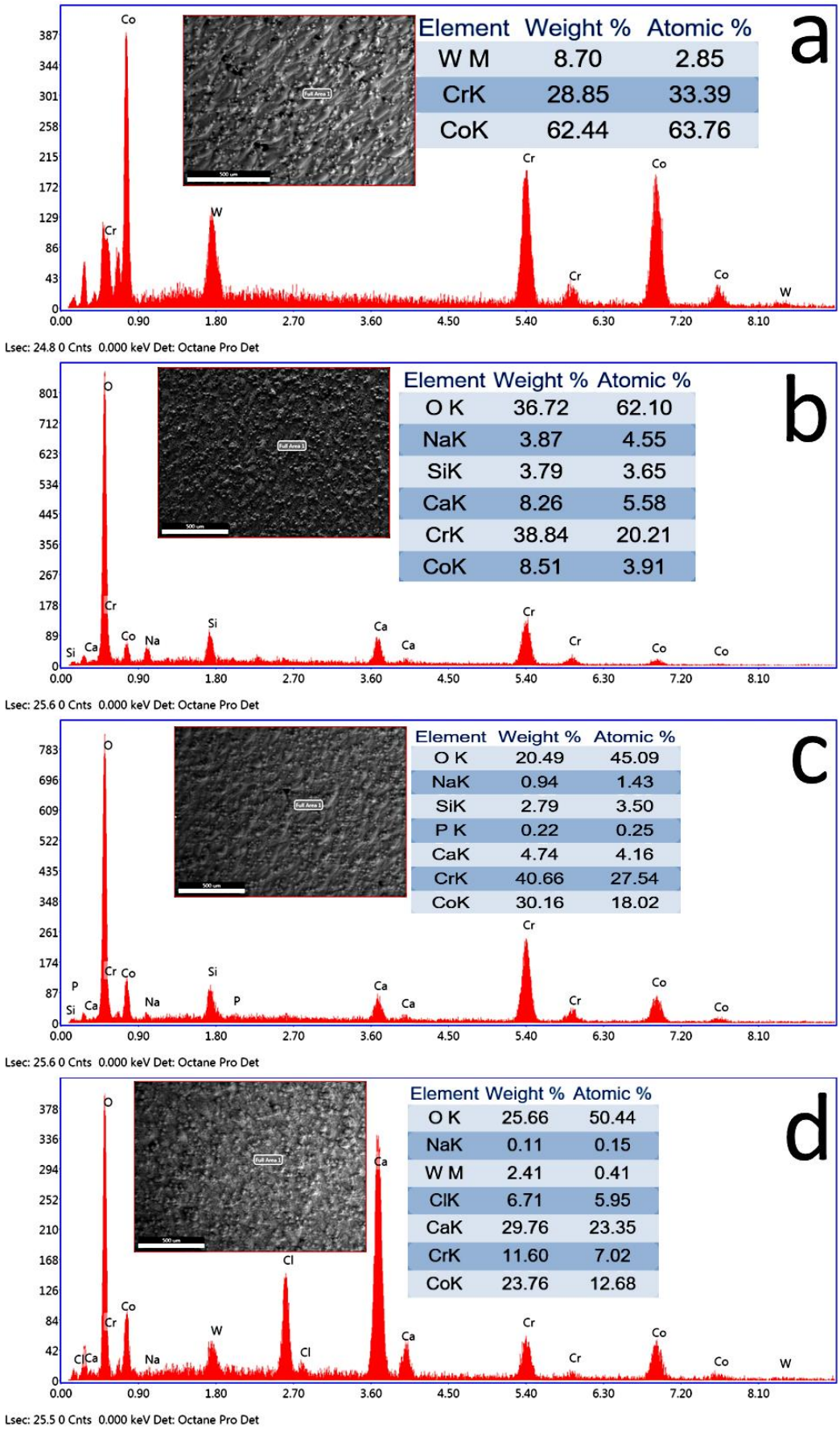


Şekil 17. Numunelerin SEM görüntüleri; a) İşlemsiz, b) 3V-20d, c) 3V-60d, d) 6V-20d, e) 6V-60d, f) 9V-20d ve g) 9V-60d

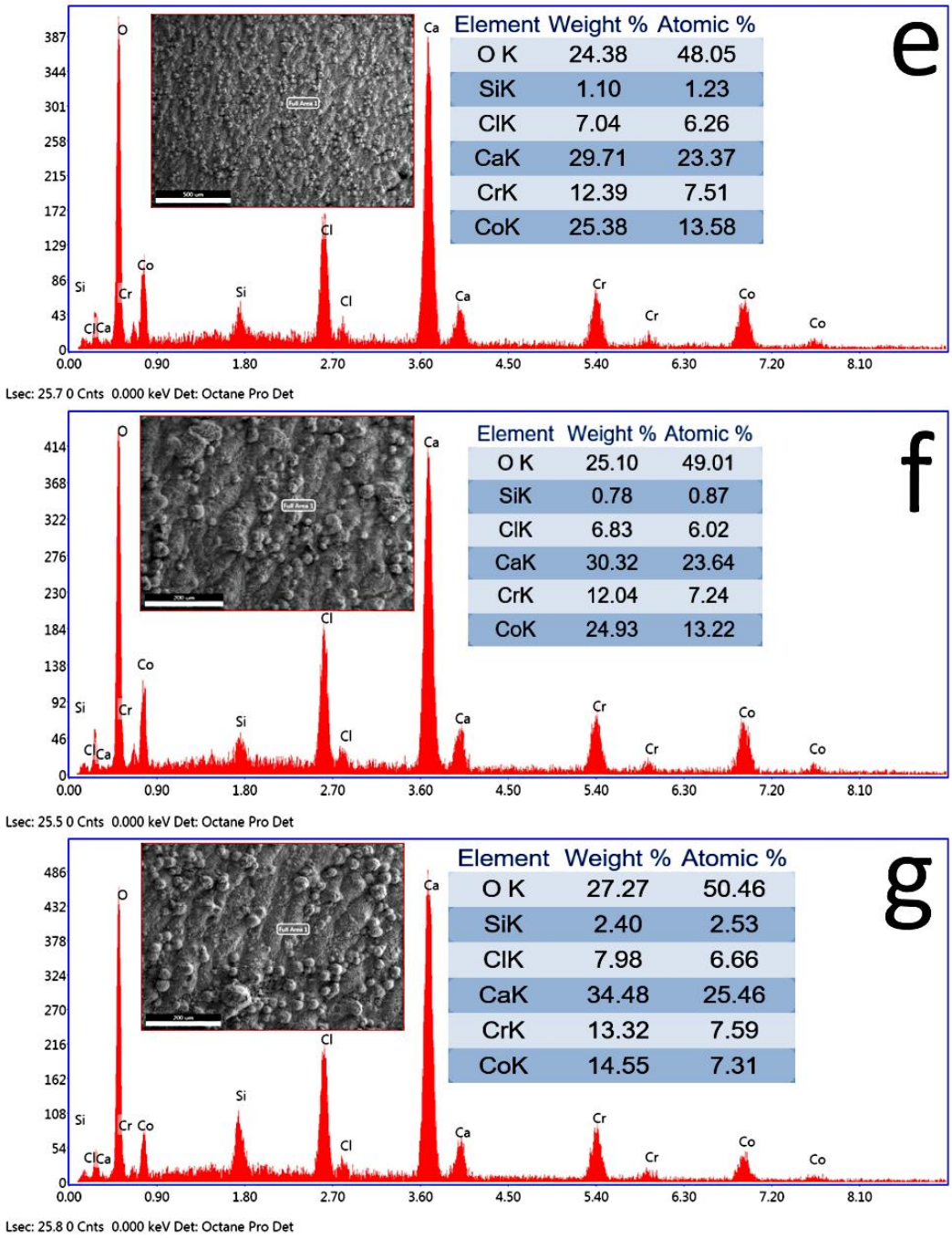


Şekil 18. Numunelerin kesit SEM görüntüleri; a) 3V-20d, b) 3V-60d, c) 6V-20d, d) 6V-60d, e) 9V-20d ve f) 9V-60d

Yüksek konsantrasyonlarda biyoaktif cam partikülleri birikme verimini kontrol ettiği bilinmektedir (Pishbin *et al.* 2011). Ayrıca fosfat esterleri (PE), toz yüzeyini daha pozitif hale getirerek partikülleri organik çözücülerde elektrostatik stabilizatör görevi görürler (Saji, 2021). Elde edilen bulgular incelendiğinde, 63S BG kaplamanın ve ayrıca ilave edilen PE' nin matris içinde dağıldığını ve kaplamanın gerçekleştiğini göstermekte ve literatürde yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgular ile örtüşmektedir (Gray and Luan, 2002; Saji, 2019, 2021). EDS analizinden (Şekil 19), BG' ın ana bileşenleri olan Si, Ca ve P elementlerinin varlığı da doğrulanmıştır.



Şekil 19. Numunelerin EDS sonuçları; ; a) İşlemsiz, b) 3V-20d, c) 3V-60d, d) 6V-20d, e) 6V-60d, f) 9V-20d ve g) 9V-60d

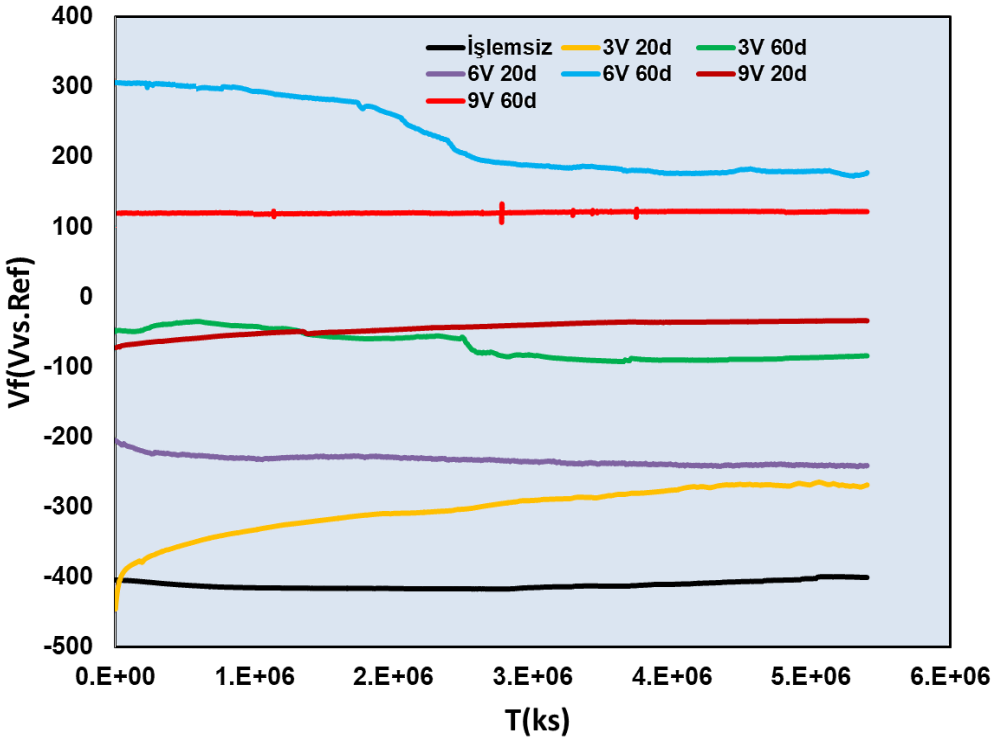


Şekil 19. Numunelerin EDS sonuçları; ; a) İşlemsiz, b) 3V-20d, c) 3V-60d, d) 6V-20d, e) 6V-60d, f) 9V-20d ve g) 9V-60d (devamı)

Elektrokimyasal Korozyon Analizi

SLM ile üretilen ve Elektroforetik biriktirme yöntemi ile 63S Bioglass kaplama yapılan CoCrW taban malzemelere ait işlemsiz ve kaplanmış numunelerin açık devre polarizasyon ölçüm (OCP) sonuçları Şekil 20' de verilmiştir. Çözelti ortamı için yükseltgenme ve indirgenme aktivitelerini temsil eden OCP potansiyeli, iyonik bir çözeltide kaydedilen katodik ve anodik reaksiyonların bir denge potansiyelidir. Eğer çözelti ortamı korozif bir ortam ise kaydedilen bu OCP potansiyeli korozyon potansiyeli olarak kabul edilebilir. Dolayısıyla birbirleri ile mukayese edilen işlemsiz ve kaplı numuneler açık devre potansiyelleri açısından

değerlendirilecek olursa, korozyona daha dirençli olanların daha pozitif tarafta, dirençsiz olanların ise daha negatif tarafta oldukları söylenebilir (Ünal, Ar and Hakk, 2021). OCP deneyleri yapay tükürük çözeltisinde yapılmıştır. Kaplı tüm örnek gruplarında 5700 s için kararlı bir potansiyel değeri elde edebilmek amacıyla işlem görmemiş OCP ölçümü yapılmıştır. Şekil 20 incelendiğinde işlemsiz numunenin korozyon potansiyelinin -400 V_f civarlarında yatay bir seyir izlediği görülmektedir. Kaplama voltajı ve süresi arttıkça OCP eğrisinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. 3V- 20d kaplama özelliğine sahip numunenin başlangıçta OCP değeri -400 V_f dır fakat zaman ilerledikçe bu değer -250V_f değerine kadar değişim göstermiştir. Diğer numuneler için bu değerler sırası ile 3V 60d için 205 V_f, 6V 20d için -50 V_f, 6V 60d için 200 V_f 9V 20d için -40 Vf ve 9V 60 d için 105 Vf olarak belirlenmiştir. EPD ile 63 s bioglas kaplama CoCr alaşımının korozyon dayanımını artırmıştır. Tüm numunelerin 3500 s sonra OCP eğrileri sonuçlarına göre stabilize olduğu gözlenmiştir. Numune yüzeyindeki koruyucu tabakanın oluşumu ve parçalanması arasındaki rekabetten kaynaklanan OCP eğrilerinde artış ve azalma dalgalarını oluşturmaktadır. EPD işlemi kulanılarak 63S kaplı malzemede ise daha soy davranışlar elde edilmişir. EPD yöntemi kulanılarak elde edilen 63S bioglass kaplama, anodik ve katodik bölgeler arasındaki iyon transferini engelleyerek korozyon direnci oluşturmaktadır.

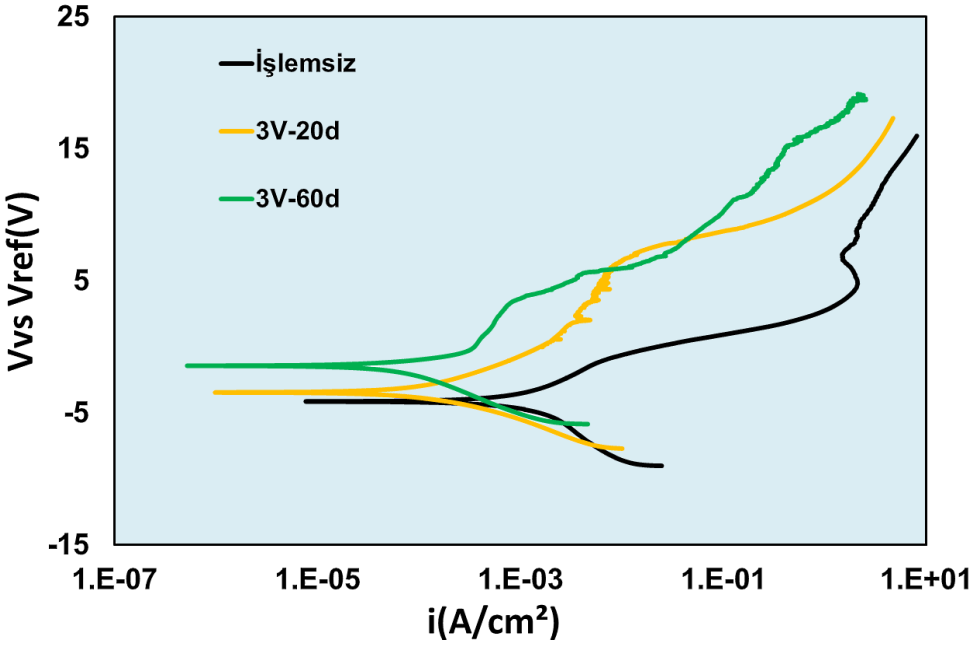


Şekil 20. Numuneler ait OCP grafikleri

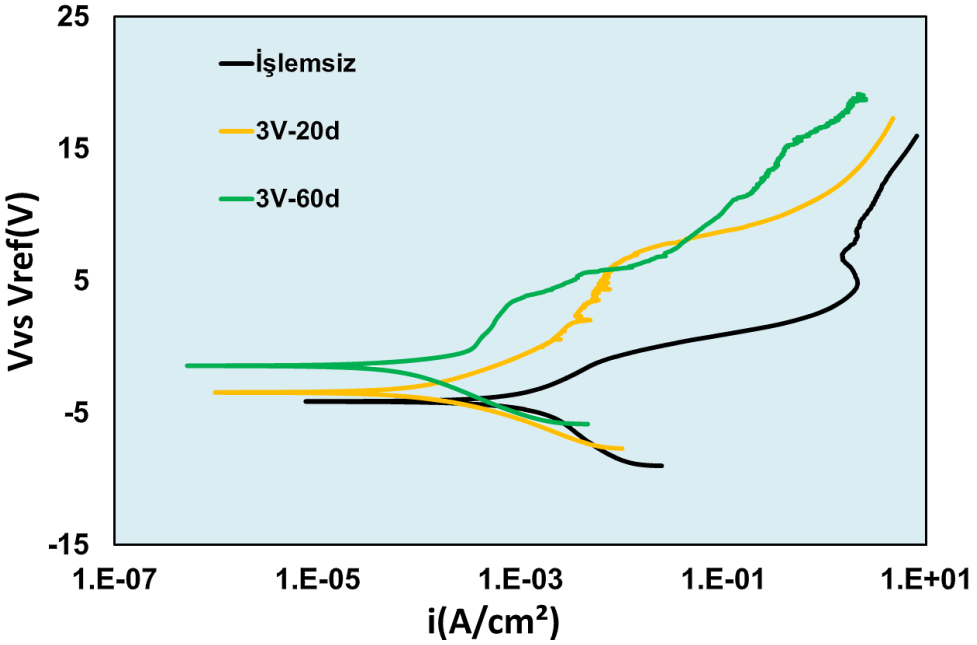
Deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS sonuçları farklı şartlara göre sınıflandırılmıştır. Bu şartlara göre ilk olarak, Şekil 21' de; işlemsiz, 3V-20d ve 3V-60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Daha sonra Şekil 22'de işlemsiz, 6V-20d ve 6V-60d kaplanmış numuneler, Şekil 23' de işlemsiz, 6V-20d ve 6V-60d kaplanmış numuneler, Şekil 24 de İşlemsiz, 3V-20d, 6V-20d ve 9V-20d kaplanmış numuneler, Şekil 25' te işlemsiz, 3V-60d, 6V-60d ve 9V-60d kaplanmış numuneler ve son olarakta Şekil 26' da bütün numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Tablo 8' de bu eğrilere ait tablo değerleri verilmiştir.

Yapay tükürük çözeltisi içerisinde Şekil 21' de 3V uygulanmış numuneler kendi arasında değerlendirildiğinde bu numune grubunun korozyon değerleri; işlemsiz numunenin, E_{corr} değeri -4,13 mV' luk bir korozyon potansiyeli ile ilk korozyona uğrayan numune olduğu görülmektedir (Tablo 8). Sırası ile 3V-20d numune için E_{corr} değerleri -3,45 mV ve 3V-60d için ise -1,42 mV olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre süre arttıkça korozyon direnci artmıştır. Şekil 22' de 6V uygulanmış numuneler kendi arasında değerlendirildiğinde bu numune grubunun E_{corr} değerleri; işlemsiz numunenin, -4,13 mV' luk bir korozyon potansiyeli ile yine ilk korozyona uğrayan numune olduğu görülmektedir (Tablo 8). Sırası ile 6V-20d numune için E_{corr} değerleri -2,90 mV ve 3V-60d için ise -0,84 mV olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre de yine süre arttıkça korozyon direnci artmıştır. Şekil 24' te işlemsiz, 3V-20d, 6V-20d ve 9V-20d kaplanmış numuneler de sabit süre ve artan voltaj değerleri dikkate alınmıştır. E_{corr} değerleri; işlemsiz için -4,13 mV, 3V-20d için -3,45 mV, 6V-20d için -2,90 mV ve 9V-20d için ise -0,6 mV olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre sabit sürede voltajdaki artış korozyon direncini artırmıştır. Şekil 25' te İşlemsiz, 3V-60d, 6V-60d ve 9V-60d kaplanmış numuneler de sabit süre ve artan voltaj değerleri dikkate alınmıştır. E_{corr} değerleri; işlemsiz için -4,13 mV, 3V-60d için -1,42mV, 6V-60d için 0,84 mV ve 9V-60d için ise 0,37 mV olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre yine sabit sürede voltajdaki artışı korozyon direncini artırmıştır.

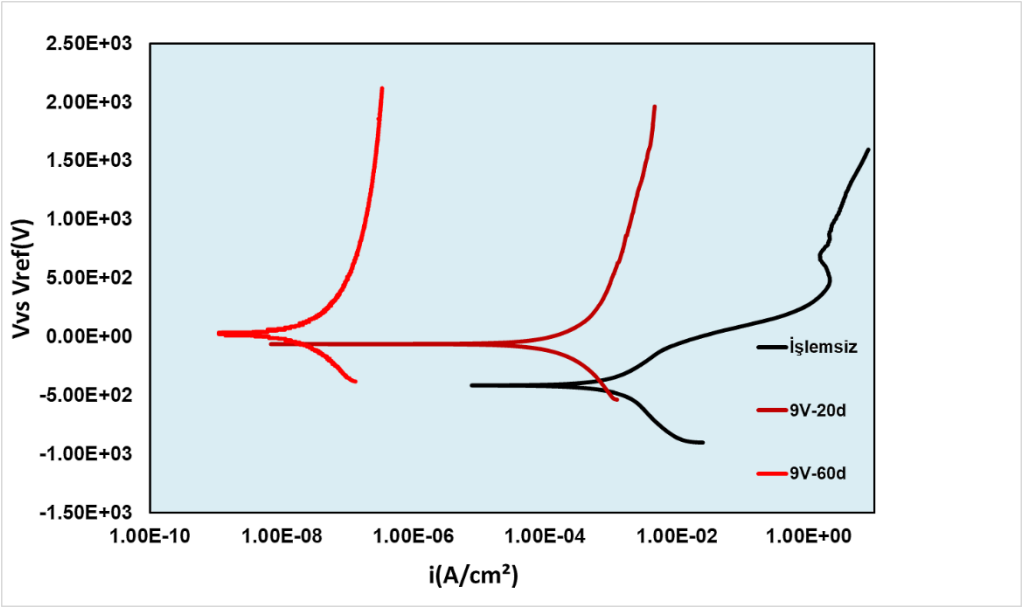
Numunelerin korozyon hızları Tablo 8'de gösterilmiştir.Bu tablo değerlerine göre 38,96 mm/yıl korozyon hızı, işlemsiz numunenin korozyon nedeniyle malzemede toplam kayıp noktasında zayıf bir performansa sahip olduğunu göstermektedir. Çünkü bu değerler sırasıyla 3V-20d için $238{,}1\times10^{-3}$ mm/yıl, 3V-60d için $188{,}6\times10^{-3}$ mm/yıl, 6V-20d için $79{,}70\times10^{-3}$ mm/yıl, 6V-60d için $437{,}0\times10^{-3}$ mm/yıl, 9V-20d için $343{,}4\times10^{-3}$ mm/yıl ve 9V-60d için $1{,}908\times10^{-3}$ mm/yıl bulunmuştur. Yine bu değerlerden en iyi korozyon değerine sahip numunenin 9V-60d kaplanmış numuneye ait olduğu görülmektedir.



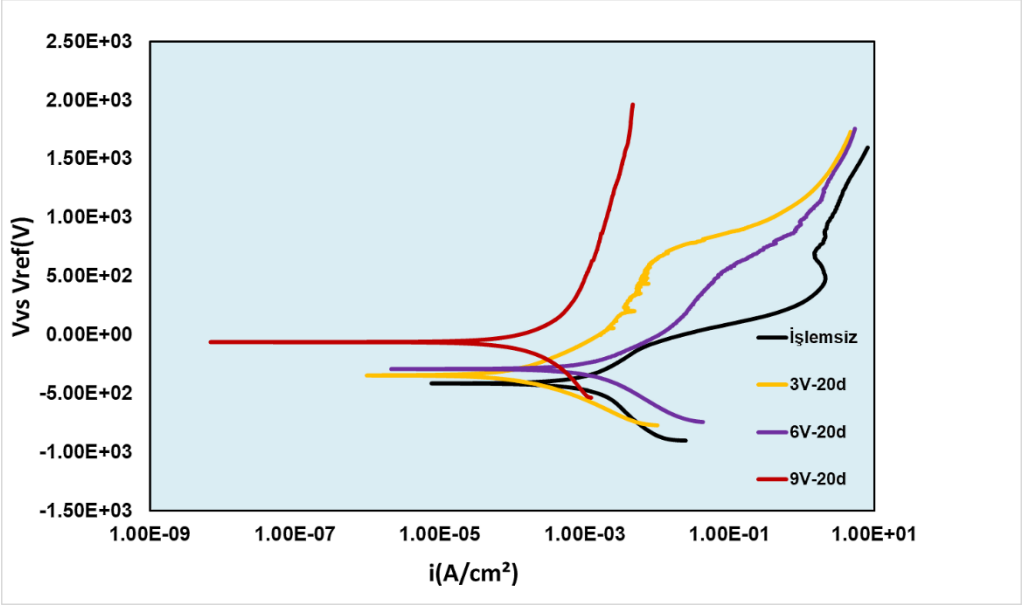
Şekil 21. İşlemsiz, 3V 20d ve 3V 60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



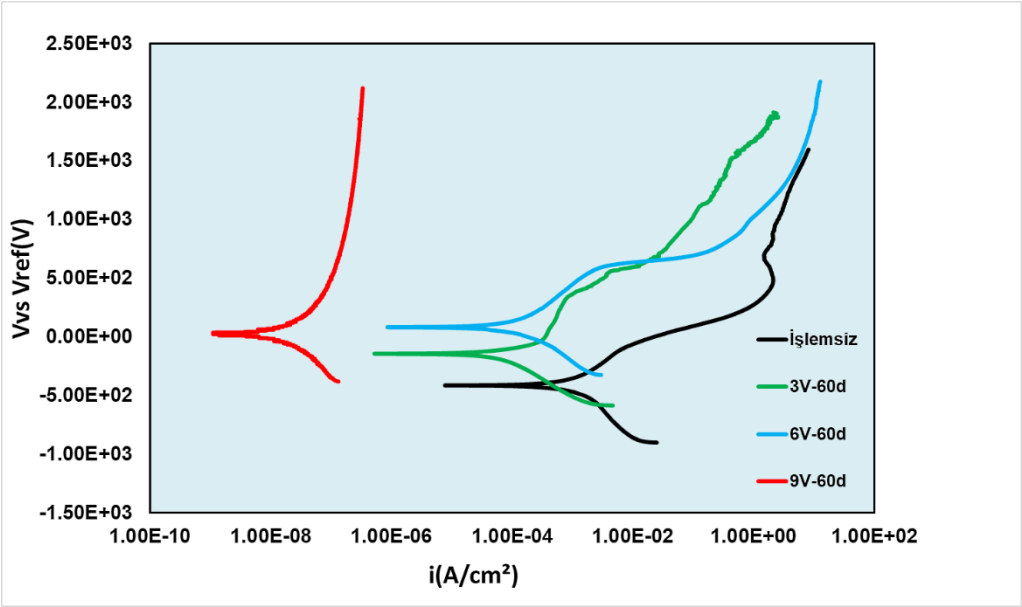
Şekil 22. İşlemsiz, 6V 20d ve 6V 60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



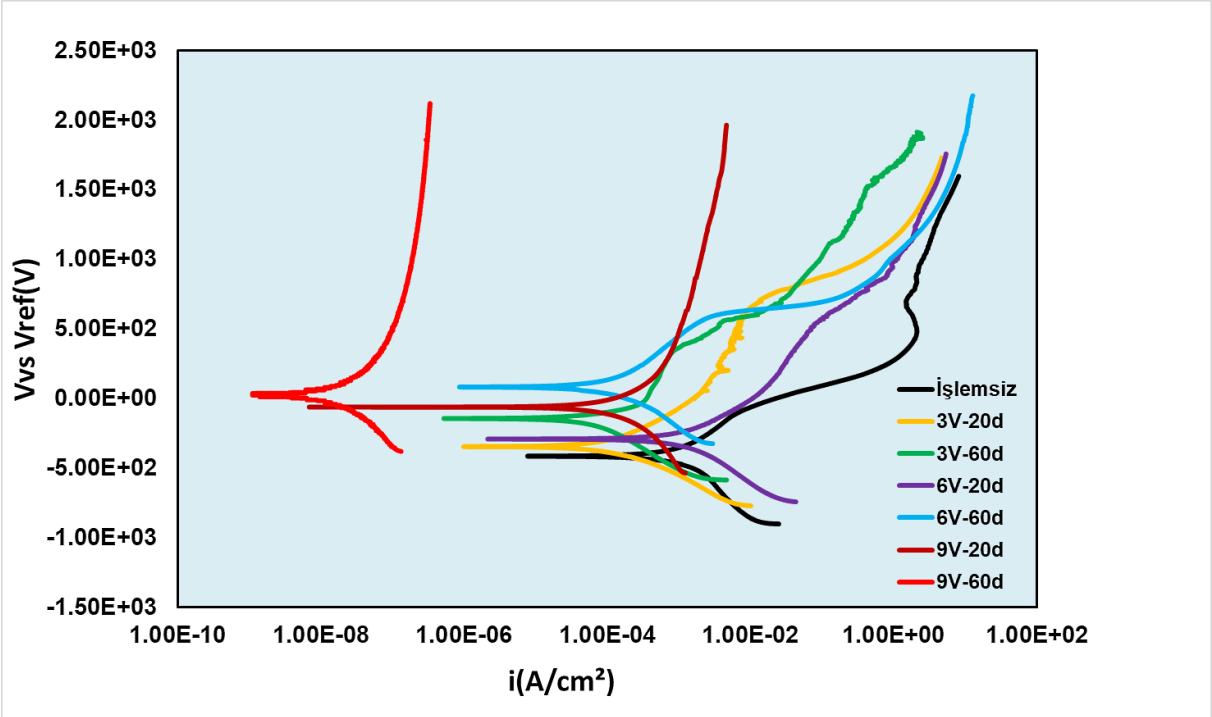
Şekil 23. İşlemsiz, 9V 20d ve 9V 60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 24. İşlemsiz, 3V 20d, 6V 20d ve 9V20d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 25. İşlemsiz, 3V 60d, 6V 60d ve 9V60d kaplanmış numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

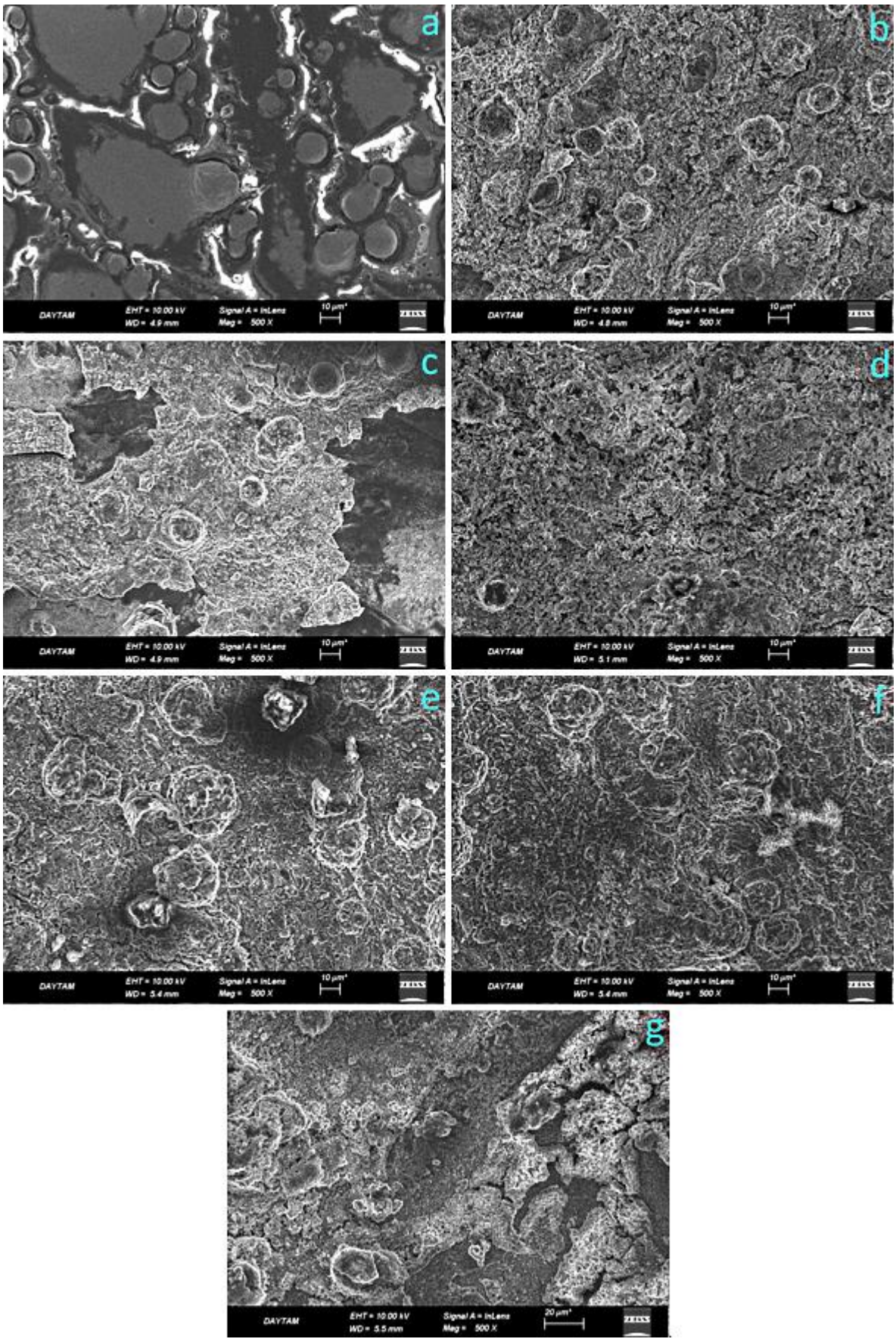


Şekil 26. Bütün numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

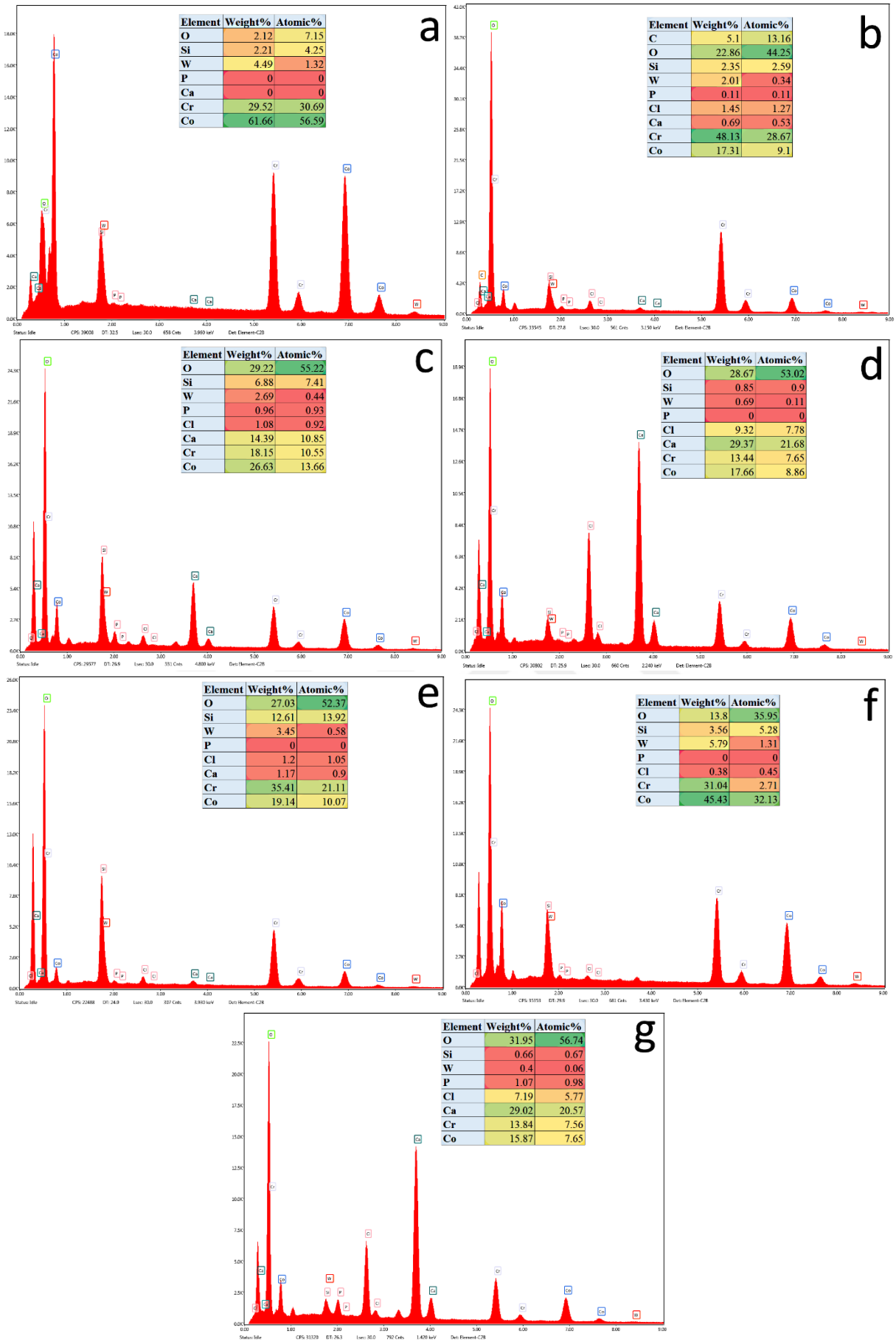
Tablo 8. Kaplama Konsantrasyonuna Göre Numuneleri Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçlarına Ait Tablo Değerleri

Proses	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA)	Corrosion Rate (mpy)	β_a V/decade	β_c V/decade
işlemsiz	-4.13	92.6	38.96	43.7×10^{-3}	42.7×10^{-3}
3V-20d	-3.45	553.0	232.7×10^{-3}	238.1×10^{-3}	103.6×10^{-3}
3V-60d	-1.42	118.0	49.74×10^{-3}	188.6×10^{-3}	1.747
6V-20d	-2.90	365	153.7×10^{-3}	79.70×10^{-3}	87.30×10^{-3}
6V-60d	0.84	118.0	49.83×10^{-3}	437.0×10^{-3}	199.6×10^{-3}
9V-20d	-0.6	138.0	58.21×10^{-3}	343.4×10^{-3}	307.2×10^{-3}
9V-60d	0.37	0.041	17.27×10^{-3}	1.908	494.5×10^{-3}

Korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 27’ de ve korozyon sonrası EDS sonuçlar şekil 28’ de verilmiştir. Şekil 25 incelendiğinde numune yüzeylerinde korozyon hasarı tespit edilmemiştir. Ancak kaplamaların yapısında bulunan doğal element içeriği dışında EDS sonuçlarında (Şekil 26) oksijen elementinin oranının korozyon öncesi duruma göre arttığı gözlenmiştir. Bu durum elektrokimyasal korozyonun geliştiğini göstermektedir.



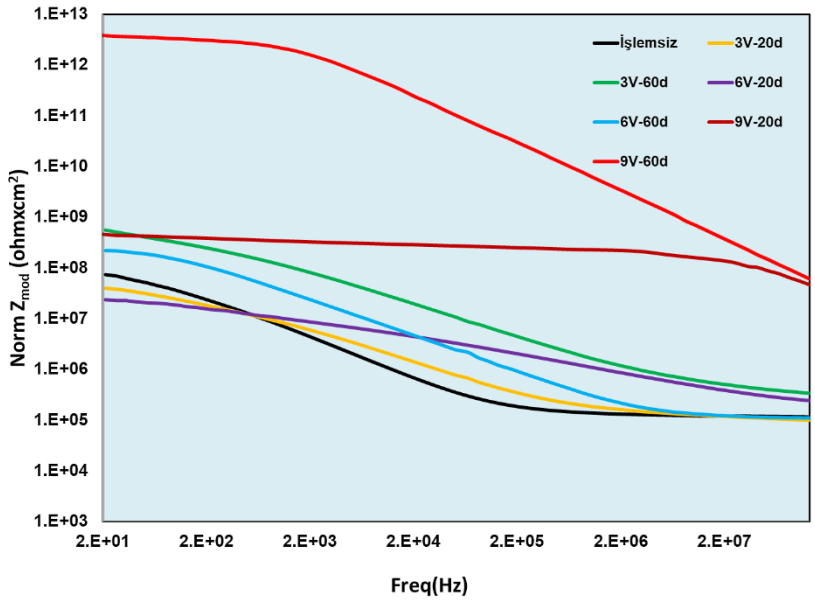
Şekil 27. Korozyon sonrası SEM görüntüleri; a) İşlemsiz, b) 3V-20d, c) 3V-60d, d) 6V-20d, e) 6V-60d, f) 9V-20d ve g) 9V-60d



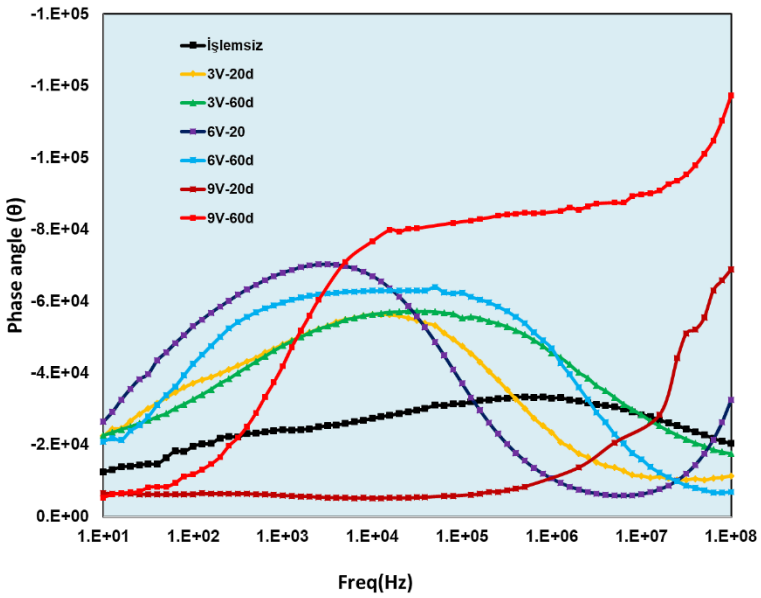
Şekil 28. Numunelerin korozyon sonrası EDS sonuçları; a) İşlemsiz, b) 3V-20d, c) 3V-60d, d) 6V-20d, e) 6V-60d, f) 9V-20d ve g) 9V-60d

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizleri

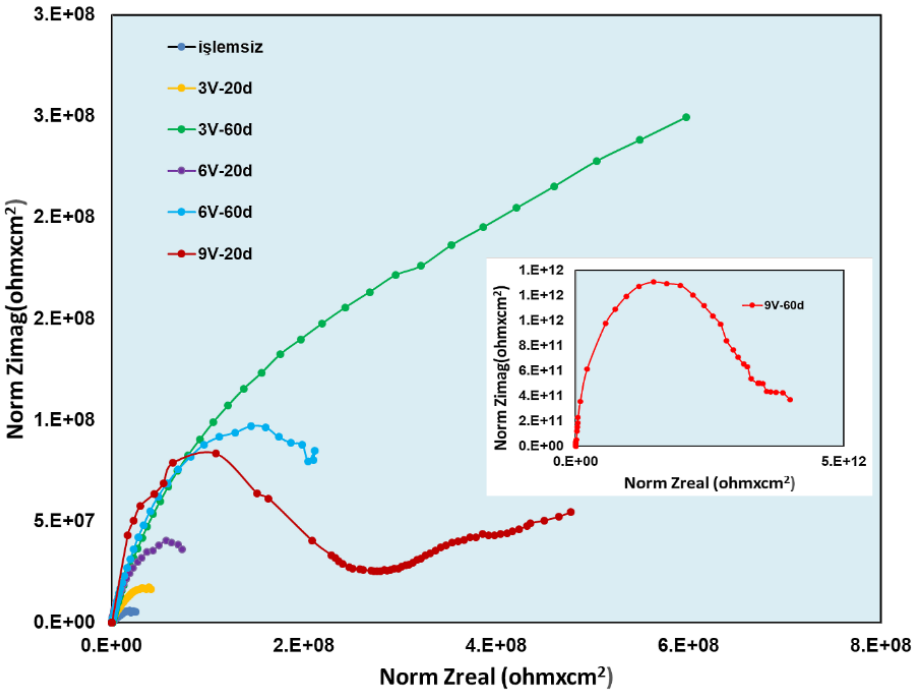
Potansiyodinamik polarizasyon testlerinin ardından EIS deneyleri yapılmıştır. Tüm grafikler ve çalışma sonuçları; Şekil 29, Şekil 30, Şekil 31, Şekil 32 ve Tablo 3' te sunulmuştur. Bode eğrileri incelendiğinde (Şekil 29 ve Şekil 30); Tüm koşullara ait eğrilerin frekanslarının belli değerden sonra sabitlenmeye başladığı görülmektedir**.** Araştırmamızda, 9V-60d kaplı numunede maksimum faz açısı ve empedans değerlerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda, yüksek frekanslarda empedans değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir**.** En yüksek değerde faz açısı yine 9V-60d kaplı numunede gözlenmiştir. Şekil 31' de Nyquist eğrileri incelendiğinde, en küçük kapasitif eğri çapının işlemsiz numuneye ait olduğu görülecektir. Dolayısıyla numuneler içerisinde en düşük korozyon direncine sahip olan işlemsiz numunedir. Şekil 32' de verilen eşdeğer devrelere göre; çözelti direnci R_1, yük transfer direnci R_4, kaplama direnci R_7, temel malzeme kapasitansı CPE ve çift katmanlı kapasitans CPEdl olarak verilmiştir. Korozyon direnci en yüksek olan 9V-60d kaplı numunede R_7 ve R_4 değerleri en yüksek elde edilmiştir. Artan yük transfer direnci, çözeltideki metal iyonu konsantrasyonunun azaldığını göstermiştir. Kaplama direnci için de benzer durum söz konusudur. Elektrolit kaçaklarının kaplamayı kırarak alt tabakaya ulaşmaya çalışması R_4 değerinin yukarıdaki durumla ile ters orantılı olmasına neden olmuştur**.** Elektrolit sızıntısı olasılığı R4'e sahip bir yüzeylerde artmıştır. Sabit faz elemanlarının a_6 üsleri 1'e yakın veya 1'e eşit değerler aldığı için tam kapasitans durumu olduğu söylenebilir. Elde edilen bu bulgulardan 9V-60d kaplı numunenin en iyi korozyon performansına sahip olduğu görülmektedir.



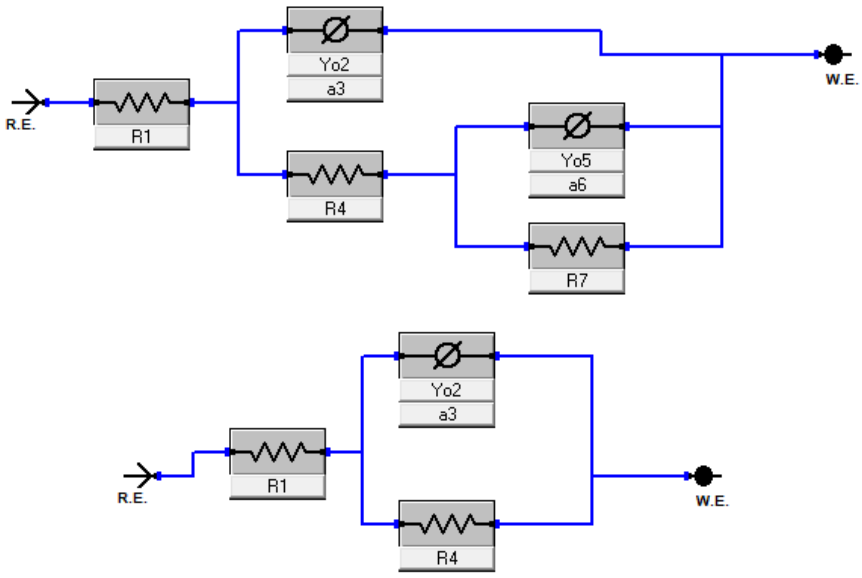
Şekil 29. Numunelerin korozyon sonrası EIS sonuçları (Bode 1)



Şekil 30. Numunelerin korozyon sonrası EIS sonuçları (Bode 2)



Şekil 31. Numunelerin korozyon sonrası EIS sonuçları (nyquist grafikleri)



Şekil 32. Kaplanmış (üst) ve işlemsiz(alt) numuneler ait eş değer devreler

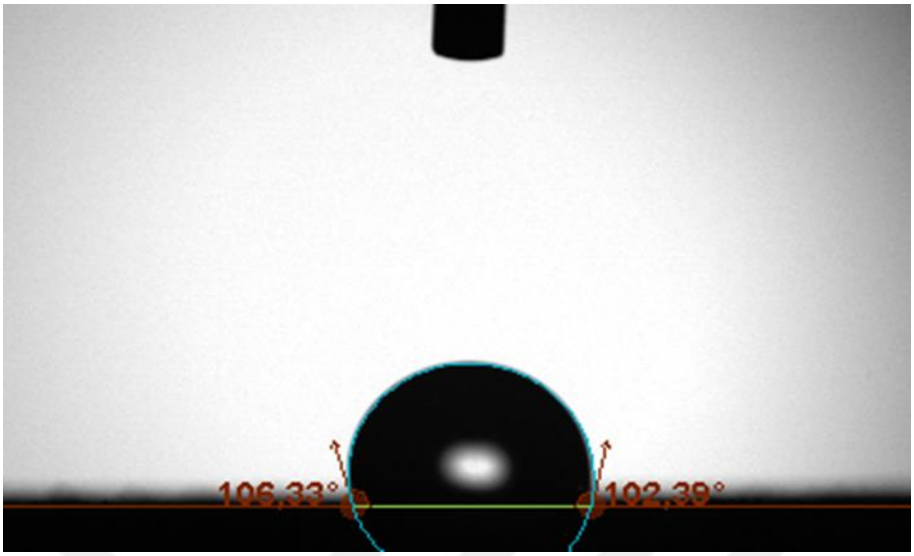
Tablo 9. Sonuç Tablosu

	R1 (ohmxcm^2)	$Y_0$2 (Sxs$^{a/cm2}$)	a3	R4 (ohmxcm^2)	$Y_0$5	a6	R7 (ohmxcm^2)
İşlemsiz	118.9	40.45e-6	796.0e-3	101.4e3			
3V-20d	99.92	21.43e-6	656.7.0e-3	70.04	20.55e-6	616.9e-3	54.07e3
3V-60d	316.5	2.707e-6	645.5e-3	530.4e3	25.28e-6	979.4e-3	294.5e3
6V-20d	129.0	21.11e-6	446.1e-3	10.87e3	51,49e-6	481,5e-3	22.75e3
6V-60d	105.5	7.765e-6	732.3e-3	281.8e3	311.9e-6	1.000	234.1e3
9V-20d	179.5	84.52e-12	929.4e-3	64.96e3	2.394e-6	102.4e-3	1.301e6
9V-60d	73.44	28.83e-12	1.000	17.38e6	58.02e-12	702.1e-3	3.569e9

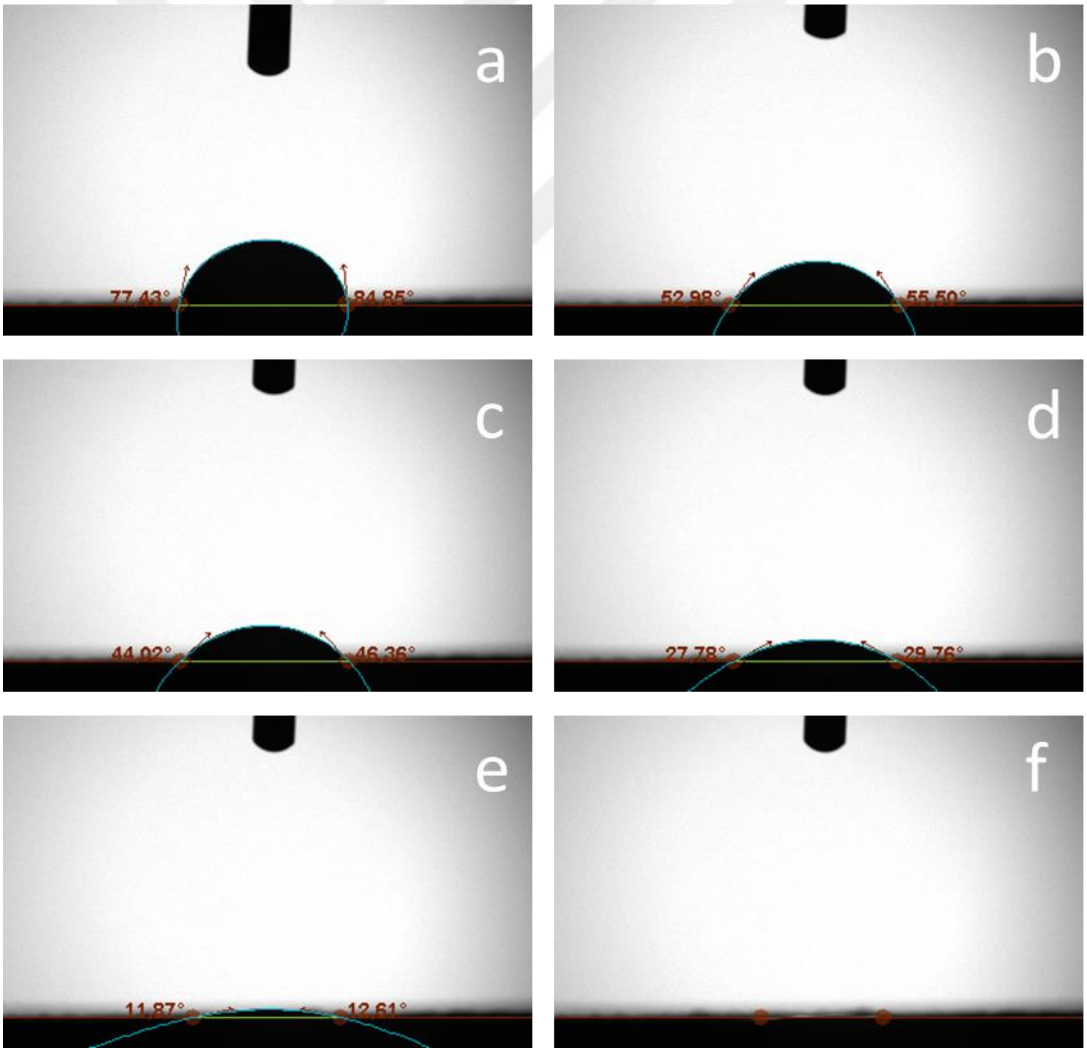
Temas Açısı Ölçümü

Statik temas ölçümleri bütün numunelerin temas yüzeylerinde oda sıcaklığında en fazla 10 sn süresince bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Birbirinden farklı statik temas açısı elde edilen yüzeylerden alınan ölçümlerde, belirli oranlarda değişken kulanılmıştır. Şekil 33' te işlemsiz numuneye ait sıvıdan alınan temas açısı ölçümüne yer verilmiştir. Şekil 34 3V-20d, Şekil 35 3V – 60d, Şekil 36 6V-20d, Şekil 37 6V – 60d, Şekil 38 9V-20d, Şekil 39 9V – 60d kaplanmış numunelere ait farklı sürelerde temas açılarına ait şekiller verilmiştir. Alınan ölçümlerde işlemsiz numune hidrofobik yüzeye sahip iken kaplanmış yüzeylerin hidrofiliklik derecesinin arttığı görülmüştür. Literatürde, çözeltilerin içerisindeki polar bileşen muhteviyatı bu durumu açıklamaktadır. Islanabilirlik kapasitesinin artması polar çözünebilen bileşen sayısının artması ile orantılıdır. Polar çözünebilen bileşen sayısı artması ıslanabilirlik kapasitesinin arttığı anlamına gelir (He *et al.* 2019). Bu durum işlem görmüş numuneler için geçerlidir. İşlem

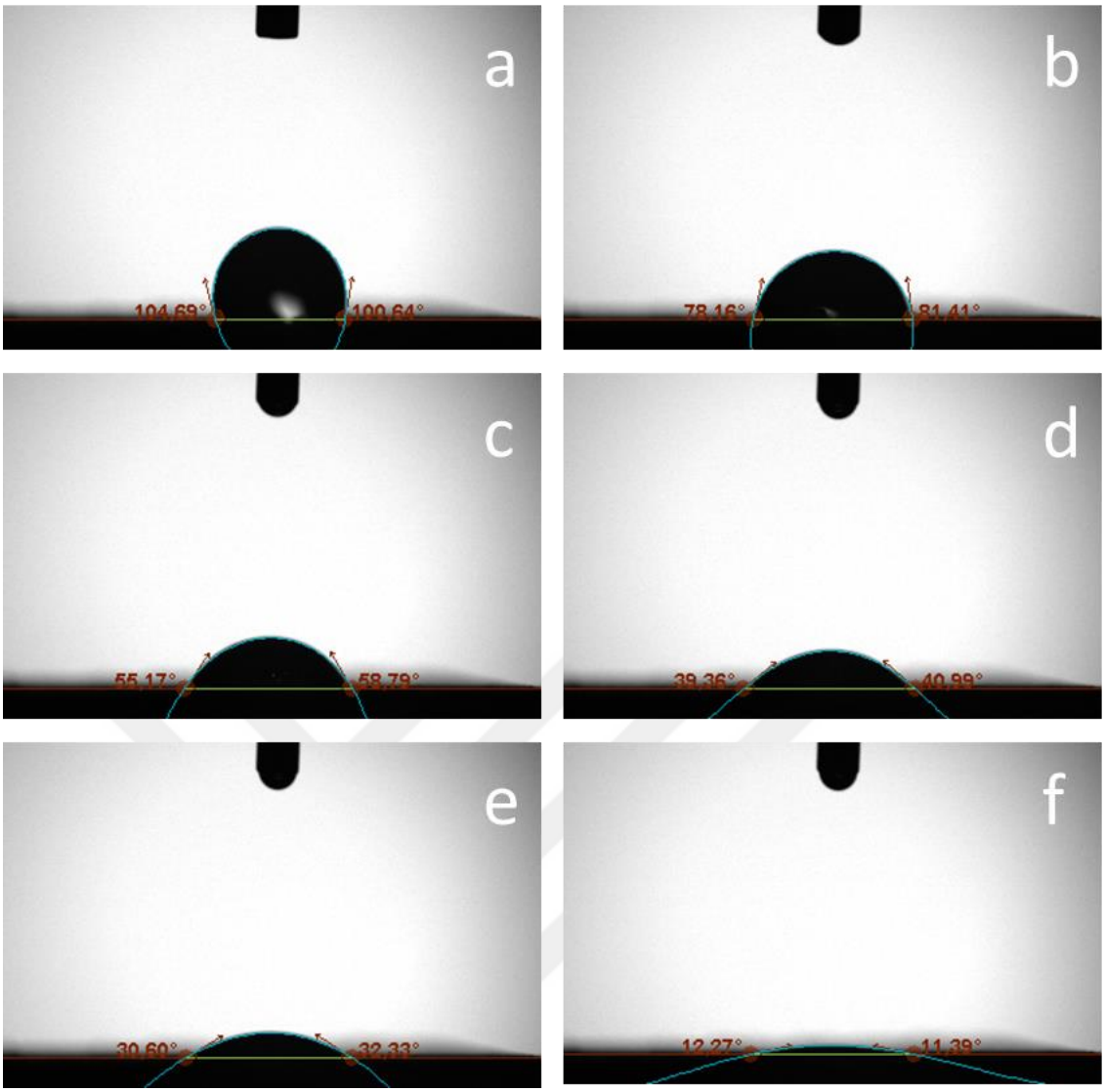
görmemiş numunede 106,33° açı değeri ile hidrofobik bir yapı elde edilmiştir. Kaplama voltajı ve süresinin artmasıyla artan kaplama kalınlığı ıslanma süresini azda olsa artırmıştır.



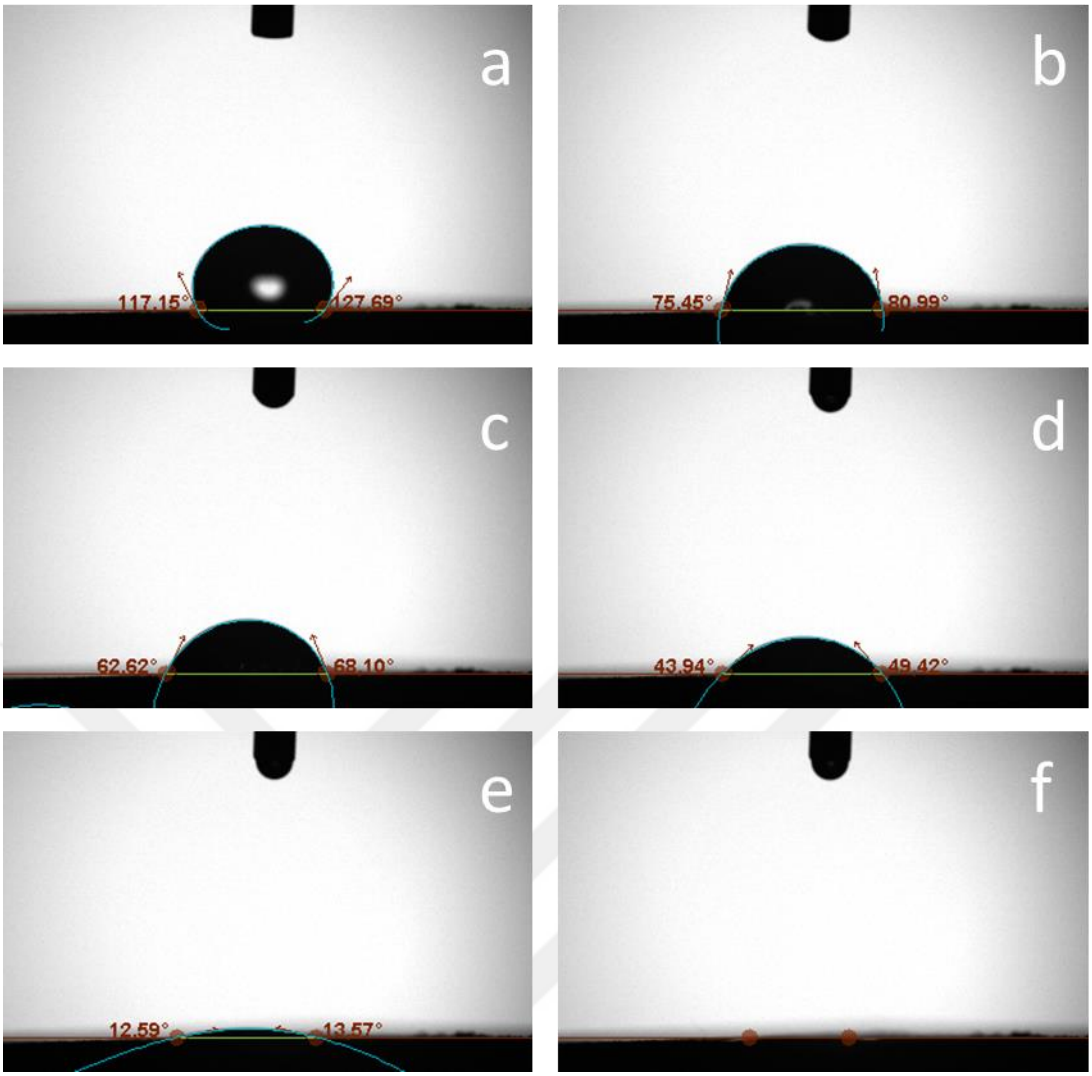
Şekil 33. İşlemsiz CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü



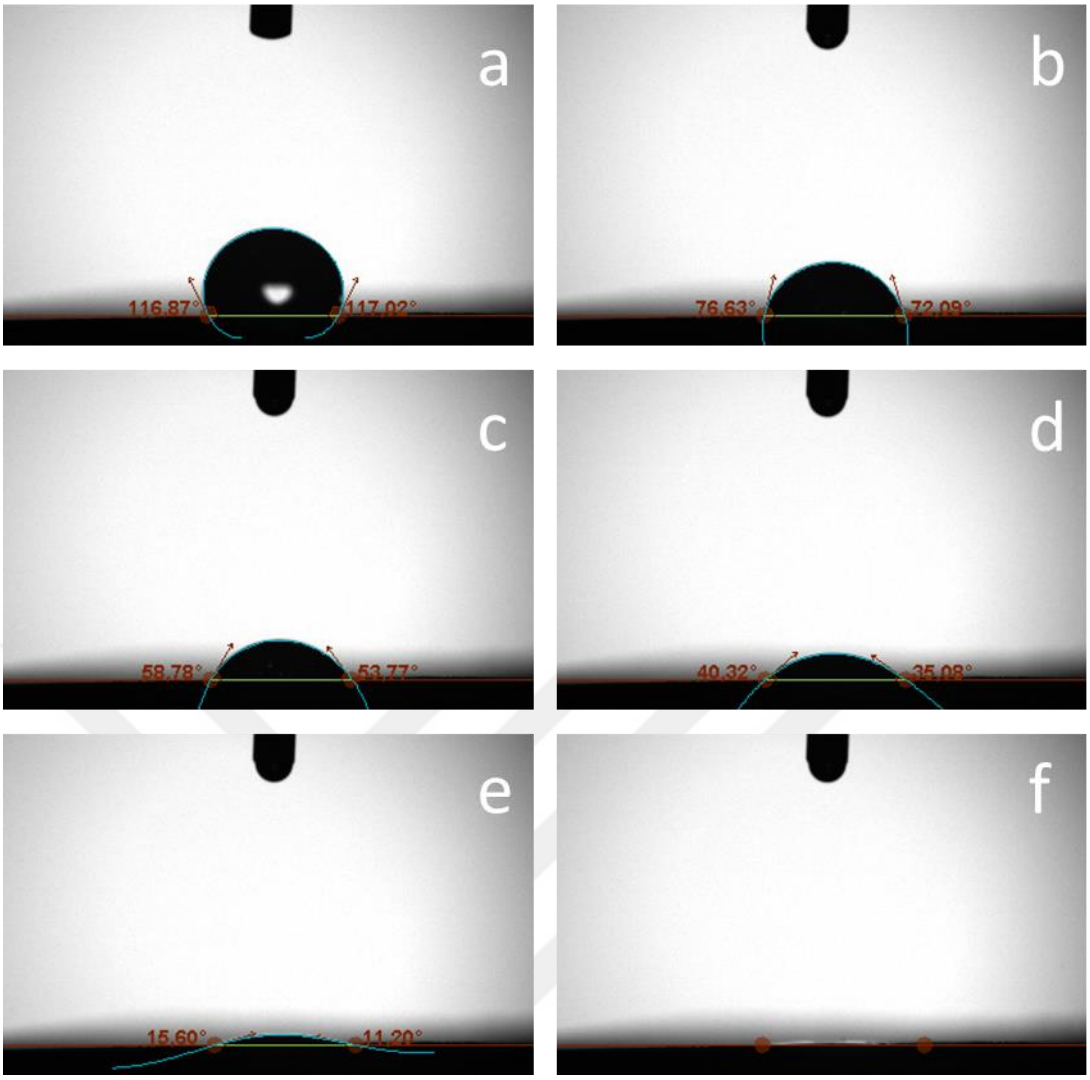
Şekil 34. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 0,8.nci saniyede, **(c)** 1,3.ncü saniyede, **(d)** 2.nci saniyede, **(e)** 2,6.ncı saniyede ve **(f)** 3.ncü saniyeden sonra 3 V – 20 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü



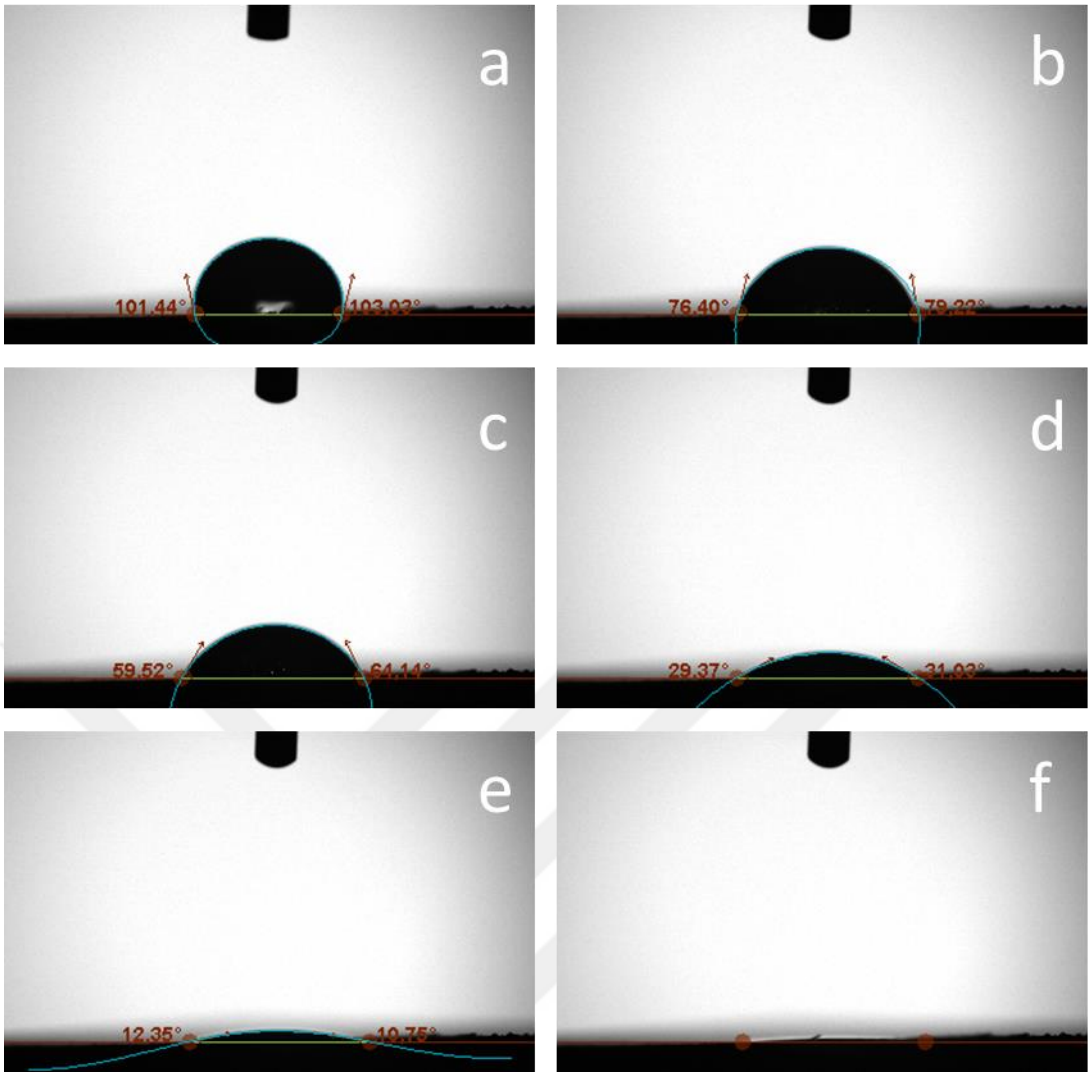
Şekil 35. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 1,5.nci saniyede, **(c)** 4.ncü saniyede, **(d)** 6.ncı saniyede, **(e)** 7,8.nci saniyede ve **(f)** 10.ncu saniyeden sonra 3 V – 60 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü



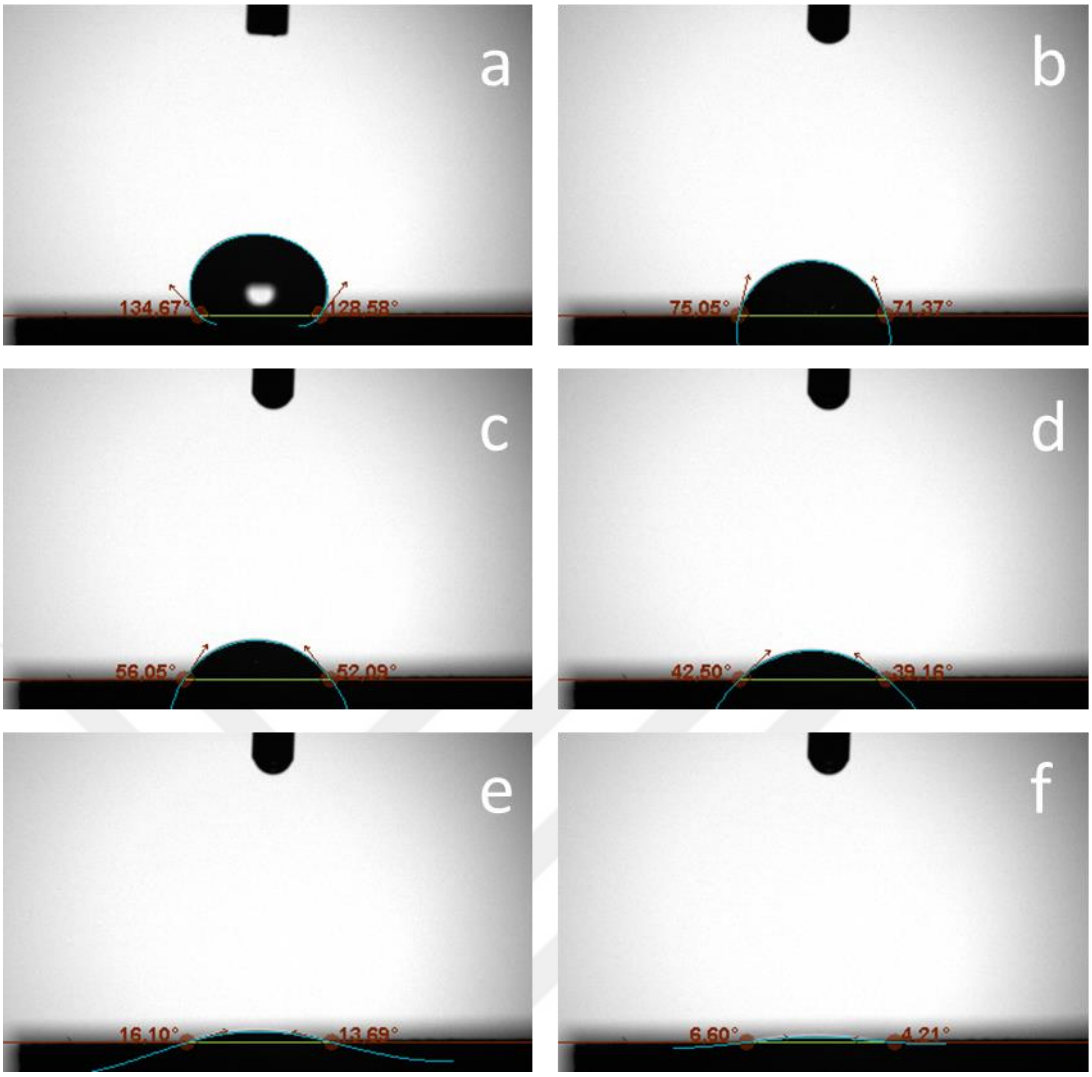
Şekil 36. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 1,3.ncü saniyede, **(c)** 2,6.ncı saniyede, **(d)** 4,5.nci saniyede, **(e)** 7.nci saniyede ve **(f)** 7,7.nci saniyeden sonra 6 V – 20 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü



Şekil 37. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 4.ncü saniyede, **(c)** 5.ncı saniyede, **(d)** 6.ncı saniyede, **(e)** 7.nci saniyede ve **(f)** 7,5.nci saniyeden sonra 6 V – 60 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü



Şekil 38. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 0,8.nci saniyede, **(c)** 3,2.nci saniyede, **(d)** 6,6.ncı saniyede, **(e)** 8,3.ncü saniyede ve **(f)** 8,5.nci saniyeden sonra 9 V – 20 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü



Şekil 39. (a) Su damlası düştüğü anda, **(b)** 3,4.ncü saniyede, **(c)** 5,3.ncü saniyede, **(d)** 6,4.ncü saniyede, **(e)** 8,3.ncü saniyede ve **(f)** 8,5.nci saniyeden sonra 9 V – 60 dakika parametreli kaplanmış CoCrW numuneye ait temas açısı görüntüsü

Tartışma

Günümüzde biyouyumlu dental ve ortopedik implantlardan olan paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve titanyum alaşımları araştırmacıların ilgisini giderek daha fazla çekmektedir. (Azzouz *et al.* 2020). Bu alaşımlar yüksek mekanik özelliklerine ve yük taşıma kabiliyetlerine rağmen, fizyolojik sıvılarla temas halindeki metalik implantların yüzeyleri korozyon direnci, biyoaktivite ve osteointegrasyondan yoksundur (García, Ceré and Durán, 2004). Metalik implantların korozyonu kritiktir, çünkü implantın mekanik bütünlüğünü ve biyouyumluluğunu, hücre metabolizmasını ve hücre davranışını tehlikeye atarak olumsuz etkileyebilir (Pourhashem and Afshar, 2014; Rojaee *et al.* 2014). Bu durum metalik implantlarda korozyon için önlenemez bir durum meydana getririr. Zamanla oksit film oluşur. Bu oksit filmler koruyucu pasif film işlevi görür. Ayrıca bu oksit filmler düzenli ve yoğun bir yapıya sahiptir. Ancak, yine de kayan parçaların veya yük taşıyan parçaların çizilmesi ve hasar

görmesi mümkündür. Ayrıca, kan dolaşımındaki yüksek metal seviyeleri, zihinsel hassasiyet, genotoksisite ve kanserojenez gibi çeşitli sorunlara neden olabilir.

Metal iyonlarının kan dolaşımına salınmasını önlemek ve metalik implantların biyoaktivitesini ve osseointegrasyonunu iyileştirmek için seramik, cam-seramik ve biyoaktif camlar gibi biyolojik aktif maddeler metalik implantları kaplamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Khanmohammadi and Ojaghi Ilkhchi, 2019; Sergi, Bellucci and Cannillo, 2020; Montazerian *et al.* 2022).

Zeng ve arkadaşlarına göre (Zeng *et al.* 2018); Metallerin oksidasyon direnci esas olarak, Pilling-Bedworth oranı (PBR) ile karakterize edilirler. Yüzey oksit filmlerinin yoğunluğu ve kapsamı, oksidasyon direncini etkiler. PBR<1 olduğunda, metalin oksit filmi gözenekli ve gevşek olur. PBR değeri 1 veya daha büyük olduğunda, metal yüzeyinde tam bir oksit filmi meydana gelir. Temel olarak, Cr oksit filmi için PBR>1 dir. Bu da Cr alaşımlarının oksit filmlerinin numunelerinin çevreden gelebilecek saldırılara karşı koruyacağını gösterir.

Ayu ve arkadaşları, Co-Cr-Mo alaşımının, oksit tabakası oluşumunu analiz etmek için mufla fırınında 850°C sabit sıcaklıkta 3 saat ve 6 saat gibi farklı ısıtma süreleriyle ısıtmışlardır. Simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) içinde işlenmemiş ve oksitlenmiş numunenin, potansiyodinamik polarizasyon testleri kullanarak korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Termal oksidasyonun korozyon hızını azaltmadaki etkisini değerlendirmek için, korozyon sonrası Vickers sertlik testi yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak, 6 saat süreyle termal oksidasyona tutulan numunelerin, sertlik değeri ile 3 saatlik süreden daha iyi başarı gösterdiği belirlemişlerdir. Co-Cr-Mo alaşımı üzerinde yapılan deneysel çalışmada; oksitlenmiş alt tabakalar üzerinde oluşan yoğun oksit tabakası ile tek tip kalınlık elde ederek, mekanik özelliklerinde değişim olmadan korozyon etkilerini azaltmaya yardımcı olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayu ve arkadaşlarına göre, Co-Cr-Mo taban malzemenin üzerinde oluşan oksit tabakası korozyon direncinin, ısıl oksidasyon işlemi kullanarak yükseltilebilir.

Dolayısıyla yapılan tez çalışmasında; işlemsiz numunede kaplama ve ardından fırınlama yapılmadığı için EDS değerlerinde oksijen oranı sıfır olarak belirlenmiştir (Şekil 19 (a)). Dolayısıyla işlemsiz numune açık havada oksitlenmemiştir ancak kaplanmış ve ardından fırınlanmış numunelerin EDS sonuçlarındaki oksijen oranları (Şekil 27 (a)) işlemsiz numuneye göre oldukça yükselmiştir. Bu durum da kaplama ve ardından fırınlanma sırasında yüzeyde CrO oluşma ihtimalini oldukça artırmıştır.

Ayu ve ekibi tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada, kobalt-krom-molibden numune üzerinde oksit ara tabakasının etkileri ile hidroksiapatit (HA) kaplamanın kalitesini ve hücre tepkilerini arttırmaya yönelik araştırmalar yapılmıştır. Taban malzemeler 850 °C ve 1050

°C'de 3 saat oksitlemişler daha sonra Oksitlenmiş numuneleri daldırma kaplama tekniği kullanılarak HA ile kaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre oksit ara katmanının pürüzlü yüzeyi, görünür mikro çatlaklar olmaksızın HA parçacıklarının alt tabaka yüzeyine daha iyi mekanik olarak kenetlenmesini sağlamıştır. Dahası, Oksit ara tabakasına sahip HA kaplamalı alt tabakalar, oksit ara tabakması olmayan HA kaplamalı alt tabakalara göre daha güçlü bir bağlanma ve hücrelerin daha iyi çoğalmasını sergilemiştir. Sonuçlar ayrıca, hücrelerin 7. günden daha erken bir sürede daha aktif bir şekilde yayıldığını ve oksit ara katmanı ile HA kaplı numuneler üzerinde daha büyük filopodyum uzantılarına sahip olduğunu göstermektedir. Hassan ve ekibinin araştırmasına göre, Co-Cr-Mo numune üzerine HA kaplamadan önce eklenen bir ara oksit tabakasının, HA kaplamanın kalitesinin artmasının yanı sıra hücre biyoaktivite performansının iyileştirilmesi açısından olumlu bir etki gösterdiği belirlenmiştir. (Ayu *et al.* 2018).

Yapılan tez çalışmasında ise, kaplamanın adezyonunu artırmak amacıyla EPD ile kaplama işleminin ardından yapılan 800 °C sıcaklıkta ve 1 saat süreyle normal atmosferde sinterleme işlemi, oksitlenme ile birlikte adezyonu da artırmıştır. Oluşan CrO tabakası sayesinde korozyon hızı azalmıştır. Kaplama sırasında yapıda artan oksijen miktarı yüzeyde CrO oluşturmuş, oluşan bu seramik yapı yüzeyin korozyona direncini de artırmıştır. Elde edilen deneysel bulgularda (Şekil 27 (a)) işlemsiz numune nin oksitlenmemiş yüzeyinin korozyon deneyine tabi tutulduğunda kaplanmış numnunelerden daha fazla korozyona uğradığı SEM görüntülerinden ve korozyon grafiklerinden belirlenmiştir.

Kullanılan fosfat esterinin etkisi; Gray ve arkadaşına göre (Gray and Luan, 2002), nötr pH, fosfat iyonu ve florür iyonu içeren çözeltilerden oluşur. Fosfor içeren bir asit, manganez iyonları ve amin bileşiği içeren hafif asidik bir banyodan oluşur. Amin bileşeninin, temel malzemenin asidik ortamda aşırı aşınmasını engellediğine dair bir inanış bulunmaktadır. Bu filmlerin korozyona karşı dayanıklı olduğu, yüksek oranda pas önleyici özelliğe sahip olduğu ve boyaya güçlü bir biçimde yapıştığı gösterilmiştir. Uchikoşo ve arkadaşları (Uchikoshi and Sakka, 2008) Fosfat esterlerinin (PE), toz yüzeyine proton vererek partikülleri organik çözücülerde pozitif yüklü hale getiren etkili elektrostatik stabilizatörler olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca PE bant döküm teknolojisinde dağıtıcı olarak kullanıldığı, PE' nin susuz çözücülerde dağıtıcı olarak kullanılmasının EPD işlemi için çeşitli avantajlar sunduğu rapor edilmiştir (Pishbin *et al.* 2011).

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

CoCrW alaşımının istenen osseointegrasyon özelliğinin ve vücut içerisine iyon salınımını önlemek dolayısıyla yapının korozif özelliklerinin iyileştirilmesi adına bu alaşımdan modern bir üretim yöntemi olan Seçici Lazer Ergitme yöntemi kullanılarak üretilen numunelerin yüzeyleri Elektroforetik Biriktirme ile ticari 63S Biyoaktif Cam kaplanmıştır. Kaplama işleminin ardından yüzeyine adezyonunu artırmak amacıyla numuneler kül fırınında 800 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Kaplama öncesi ve sonrası numunelere SEM, EDX, temas açısı analizi ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.Yapılan bu işlemin ardından numuneler korozyon testlerine tabii tutulmuş, testler sonrası tekrar karakterizasyon işlemlerinden sonra çalışma grafiksel analizler ile tamamlanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Elde edilen bulgular, 63S BG kaplamanın ve ayrıca ilave edilen PE nin matris içinde dağıldığını ve kaplamanın gerçekleştiğini göstermiştir.
- Kaplanmış numunelerden elde edilen X -ışını kırınım modeli, kaplamanın hem zayıf kristalliğinin hem de kimyasal bileşiminin ısıl işlemle değiştirilmediğini göstermiştir.
- EPD ile 63S BG kaplama CoCrW alaşımının korozyon dayanımını arttırmıştır. En iyi korozyon değerine sahip numunenin 9V-60d ile kaplı numuneye ait E_{corr}=0.37 mV ve $I_{corr} = 0.041$ nA değerleri sırası ile görülmüştür
- İşlemsiz numune hidrofobik yüzeye sahip iken kaplanmış yüzeylerin hidrofiliklik derecesinin arttığı görülmüştür.

CoCrW alaşımı üzerine EPD tekniği ile farklı süre ve voltajda gerçekleştirilen 63S kaplama işlemi sonucu elde edilen numunelere yapay tükürük içerisinde ve CoCrW alaşımı üzerine EPD tekniği ile farklı süre ve voltaj değerlerinde 63S BG kaplamalar yapılarak yapay tükürük sıvısı içerisinde elektrokimyasal korozyon tesleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamalara kuru ve yapay tükürük ortamında aşınma testleri yapılabilir. Ayrıca 63S BG kaplı CoCrW numuneleri tribokorozyon testlerine tabi tutulabilir.

KAYNAKLAR

Al-Rashidy, Z.M. *et al.* (2018) 'Orthopaedic bioactive glass/chitosan composites coated 316L stainless steel by green electrophoretic co-deposition', *Surface and Coatings Technology*, 334(August 2017), pp. 479–490. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.052.

Alaei, M., Atapour, M. and Labbaf, S. (2020) 'Electrophoretic deposition of chitosan-bioactive glass nanocomposite coatings on AZ91 Mg alloy for biomedical applications', *Progress in Organic Coatings*, 147(June), p. 105803. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105803.

Alsaran, A. *et al.* (2004) 'A repair process for fatigue damage using plasma nitriding', *Surface and Coatings Technology*, 186(3), pp. 333–338. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.12.017.

Amiri, H., Mohammadi, I. and Afshar, A. (2017) 'Electrophoretic deposition of nano-zirconia coating on AZ91D magnesium alloy for bio-corrosion control purposes', *Surface and Coatings Technology*, 311, pp. 182–190. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.103.

Aran, A. (2007) 'Döküm Teknolojisi', pp. 1–107. Available at: http://www.kocaelimakine.com/wp-content/uploads/2011/10/dokum-teknolojisi-ahmet-aran.pdf.

Avcu, E. *et al.* (2019) 'Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review', *Progress in Materials Science*, 103(January), pp. 69–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2019.01.001.

Aydın, İ. and Pasinli, A. (2012) 'Ti6Al4V MalzemeYüzeyine OluşturulHidroksiapatit Kaplamanin Yüzey Pürüzlülüğünün İncelenmesi', *Mesleki Bilimler Dergisi (MBD)*, 1(2), pp. 112–118. Available at: https://dergipark.org.tr/mbd/issue/34035/376684.

Ayu, H.M. *et al.* (2017) 'Surface Modification on CoCrMo Alloy to Improve the Adhesion Strength of Hydroxyapatite Coating', *Procedia Engineering*, 184, pp. 399–408. doi:10.1016/j.proeng.2017.04.110.

Ayu, H.M. (2017) 'Thermal oxidation process improved corrosion in cobalt chromium molybdenum alloys', *International Journal of ADVANCED AND APPLIED SCIENCES*, 4(9), pp. 144–149. doi:10.21833/ijaas.2017.09.020.

Azzouz, I. *et al.* (2020) 'Electrophoretic deposition of 45s5 bioglass® coatings on the ti6al4v prosthetic alloy with improved mechanical properties', *Coatings*, 10(12), pp. 1–15. doi:10.3390/coatings10121192.

Balamurugan, A. *et al.* (2009) 'Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V alloy', *Electrochimica Acta*, 54(4), pp. 1192–1198. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.055.

Bas, A.D., Ghali, E. and Choi, Y. (2017) 'A review on electrochemical dissolution and passivation of gold during cyanidation in presence of sulphides and oxides', *Hydrometallurgy*, 172(June), pp. 30–44. doi:10.1016/j.hydromet.2017.06.021.

Başol, E.U. (no date) 'Diş Hekimliğinde Biyoaktif Camların Kullanımı Biyoaktif Camlar Utilization of Bioactive Glasses in Dentistry', pp. 150–157.

Besra, L. and Liu, M. (2007) 'A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)', *Progress in Materials Science*, 52(1), pp. 1–61. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.

Boccaccini, A.R. *et al.* (no date) 'Electrophoretic deposition of biomaterials'. doi:10.1098/rsif.2010.0156.focus.

Buchanan, R.A. and Stansbury, E.E. (2005) 'Electrochemical Corrosion', *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, pp. 81–103. doi:10.1016/B978-081551500-5.50007-0.

Çetiner, D. *et al.* (2014) 'Biyomedikal Kobalt-Krom Alaşımı Üzerinde Oluşturulan Tio2 Tabakasının Karakterizasyonun Ve Biyoaktivitesinin İncelenmesi', *Suleyman Demirel University Journal of Engineering Sciences and Design*, 2(3), pp. 171–174.

Cevahir, G., Merkezi, K. and Diego, S. (2007) 'Bir cam-seramik biyomalzemenin üretimi , tanımlanması ve biyolojik etkilerinin canlı-dışı ve canlı-içi ortamda değerlendirilmesi'.

Chen, Q. *et al.* (2013) 'Alginate/Bioglass® composite coatings on stainless steel deposited by direct current and alternating current electrophoretic deposition', *Surface and Coatings Technology*, 233, pp. 49–56. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.01.042.

Chen, Q. *et al.* (2014) 'Electrophoretic co-deposition of polyvinyl alcohol (PVA) reinforced alginate-Bioglass® composite coating on stainless steel: Mechanical properties and in-vitro bioactivity assessment', *Materials Science and Engineering C*, 40, pp. 55–64. doi:10.1016/j.msec.2014.03.019.

Clare, A.T. *et al.* (2008) 'Selective laser melting of high aspect ratio 3D nickel-titanium structures two way trained for MEMS applications', *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 4(2), pp. 181–187. doi:10.1007/s10999-007-9032-4.

Dhawan, S.K. *et al.* (2020) *Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing*, *Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing*. CRC Press. doi:10.1201/9781315101217.

Doungdaw, S. *et al.* (2005) 'Electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (PZT) powder from ethanol suspension prepared with phosphate ester', *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(8), pp. 927–932. doi:10.1016/j.stam.2005.09.002.

Erener, G., Gezer, İ. And Bahçe, E. (2022) 'Eklemeli İmalat ve Geleneksel İmalat Yöntemi ile Üretilen CoCr Alaşımı Yüzeylerde Hidroksiapatit (HAp) Kaplamanın Karşılaştırılması', *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1, pp. 39–49. doi:10.53433/yyufbed.1056997.

Francis, A., Yang, Y. and Boccaccini, A.R. (2019) 'A new strategy for developing chitosan conversion coating on magnesium substrates for orthopedic implants', *Applied Surface Science*, 466(October 2018), pp. 854–862. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.002.

García, C., Ceré, S. and Durán, A. (2004) 'Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348, pp. 218–224. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.172.

Gray, J.E. and Luan, B. (2002) 'Protective coatings on magnesium and its alloys - A critical review', *Journal of Alloys and Compounds*, 336(1–2), pp. 88–113. doi:10.1016/S0925-8388(01)01899-0.

Güven, Ş.Y. (2014) 'Biyouyumluluk ve Bïyomalzemelerïn Seçimi[1] Ş. Y. Güven, "Biyouyumluluk ve Bïyomalzemelerïn Seçïmi," Mühendislik Bilim. ve Tasarım Derg., vol. 2, no. 3, pp. 303-311–311, 2014.', *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), pp. 303-311–311.

He, Y. *et al.* (2019) 'Influence of multiple factors on the wettability and surface free energy of leaf surface', *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(3). doi:10.3390/app9030593.

Heise, S. *et al.* (2017) 'Electrophoretic deposition and characterization of chitosan/bioactive glass composite coatings on Mg alloy substrates', *Electrochimica Acta*, 232, pp. 456–

464. doi:10.1016/j.electacta.2017.02.081.

Hench, L.L. (1998) 'Feature 1705', *Stress The International Journal on the Biology of Stress*, 28, pp. 1705–1728.

Höhlinger, M. *et al.* (2017) 'Developing surface pre-treatments for electrophoretic deposition of biofunctional chitosan-bioactive glass coatings on a WE43 magnesium alloy', *Applied Surface Science*, 405, pp. 441–448. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.049.

Hu, S. *et al.* (2020) 'A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells', *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, p. 102102. doi:10.1016/j.cis.2020.102102.

Hussein, M.A., Mohammed, A.S. and Al-Aqeeli, N. (2015) 'Wear characteristics of metallic biomaterials: A review', *Materials*, 8(5), pp. 2749–2768. doi:10.3390/ma8052749.

Khanmohammadi, S. and Ojaghi Ilkhchi, M. (2019) 'Effect of suspension medium on the characteristics of electrophoretically deposited bioactive glass coatings on titanium substrate', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 503–504(October 2018), pp. 232–242. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.001.

Kibar, A. (2016) 'An investigation of droplet bubble and liquid jet dynamics on superhydrophobic and hydrophobic surfaces', *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 22(7), pp. 613–619. doi:10.5505/pajes.2016.07088.

Mas Ayu, H. *et al.* (2018) 'In-vitro biocompatibility study of hydroxyapatite coated on Co-Cr-Mo with oxide interlayer', *Jurnal Teknologi*, 80(1), pp. 35–42. doi:10.11113/jt.v80.10368.

Montazerian, M. *et al.* (2022) 'Bioceramic coatings on metallic implants: An overview', *Ceramics International*, 48(7), pp. 8987–9005. doi:10.1016/j.ceramint.2022.02.055.

Moura, D. *et al.* (2017) 'Development of a bioactive glass-polymer composite for wound healing applications', *Materials Science and Engineering C*, 76, pp. 224–232. doi:10.1016/j.msec.2017.03.037.

Oliveira, J.A.M., de Santana, R.A.C. and Wanderley Neto, A. de O. (2021a) 'Electrophoretic deposition and characterization of chitosan-molybdenum composite coatings', *Carbohydrate Polymers*, 255(April 2020). doi:10.1016/j.carbpol.2020.117382.

Oliveira, J.A.M., de Santana, R.A.C. and Wanderley Neto, A. de O. (2021b) 'Electrophoretic deposition and characterization of chitosan-molybdenum composite coatings', *Carbohydrate Polymers*, 255(November 2020). doi:10.1016/j.carbpol.2020.117382.

Otitoju, T.A., Ahmad, A.L. and Ooi, B.S. (2017) 'Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, pp. 19–40. doi:10.1016/j.jiec.2016.12.016.

Pishbin, F. *et al.* (2011) 'Electrophoretic deposition of chitosan/45S5 Bioglass® composite coatings for orthopaedic applications', *Surface and Coatings Technology*, 205(23–24), pp. 5260–5268. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.05.026.

Pourhashem, S. and Afshar, A. (2014) 'Double layer bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method', *Ceramics International*, 40(1 PART A), pp. 993–1000. doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.096.

Rojaee, R. *et al.* (2014) 'Electrophoretic deposition of bioactive glass nanopowders on magnesium based alloy for biomedical applications', *Ceramics International*, 40(6), pp. 7879–7888. doi:10.1016/j.ceramint.2013.12.135.

Saji, V.S. (2019) 'Organic conversion coatings for magnesium and its alloys', *Journal of*

Industrial and Engineering Chemistry, 75, pp. 20–37. doi:10.1016/j.jiec.2019.03.018.

Saji, V.S. (2021) 'Electrophoretic (EPD) coatings for magnesium alloys', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103, pp. 358–372. doi:10.1016/j.jiec.2021.08.002.

Sarkar, P. and Nicholson, P.S. (1996) 'Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics', *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 1987–2002. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.

Sergi, R., Bellucci, D. and Cannillo, V. (2020) 'A comprehensive review of bioactive glass coatings: State of the art, challenges and future perspectives', *Coatings*, 10(8). doi:10.3390/COATINGS10080757.

Shi, Y.Y. *et al.* (2016) 'Electrophoretic deposition of graphene oxide reinforced chitosan–hydroxyapatite nanocomposite coatings on Ti substrate', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 27(3), pp. 1–13. doi:10.1007/s10856-015-5634-9.

Simchi, A., Pishbin, F. and Boccaccini, A.R. (2009) 'Electrophoretic deposition of chitosan', *Materials Letters*, 63(26), pp. 2253–2256. doi:10.1016/j.matlet.2009.07.046.

Singh, S., Singh, G. and Bala, N. (2021) 'Characterization, electrochemical behavior and in vitro hemocompatibility of hydroxyapatite-bioglass-iron oxide-chitosan composite coating by electrophoretic deposition', *Surface and Coatings Technology*, 405(August 2020), p. 126564. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126564.

Sun, Y. and Dearnley, P.A. (2015) 'Tribocorrosion Behavior of Duplex S/Cr(N) and S/Cr(C) Coatings on CoCrMo Alloy in 0.89 % NaCl Solution', *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 1(1), pp. 1–13. doi:10.1007/s40735-014-0002-8.

Ta, M. *et al.* (2004) 'ABSTRACT', pp. 106–113.

Taşdemir, M., Şenaslan, F. and Çelik, A. (2020) 'The Effect of Anodization Potential on Wear Behaviour of Ti45Nb Alloy', *Gümüşhane University Journal of Science and Technology*, 10, pp. 395–403. doi:10.17714/gumusfenbil.569817.

Tekin, H.O. *et al.* (2019) 'An extensive investigation on gamma-ray and neutron attenuation parameters of cobalt oxide and nickel oxide substituted bioactive glasses', *Ceramics International*, 45(8), pp. 9934–9949. doi:10.1016/j.ceramint.2019.02.036.

Troelstra, S.A. (1951) 'Applying coatings by electrophoresis', *Philip's Technical Review*,12(10),pp.293–303.Availableat: https://www.engineeringvillage.com/share/document.url?mid=c84_a04f6cfa86761a92M63c919817173212&database=c84.

Tüylek, Z. (2017) 'Biyomateryaller ve Sağlıkta Kullanımı', *Bozok Tıp Dergisi*, 7(4), pp. 80–89.

Uchikoshi, T. and Sakka, Y. (2008) 'Phosphate esters as dispersants for the cathodic electrophoretic deposition of alumina suspensions', *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6), pp. 1923–1926. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02379.x.

Ünal, E., Ar, A.Y.A.Ş. and Hakk, İ. (2021) 'Ni-B / TiB 2 Elektrodepolanm ış Kompozit Kaplamalar ı n Korozyon Dayan ı mlar ı n ı n Belirlenmesi Determination of Corrosion Resistance of Ni-B / TiB 2 Electrodeposited Composite', 36(September), pp. 709–718.

UZUN, G. and KEYF, F. (2007) 'Surface Characteristics of the Implant Systems andOsseointegration', *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, pp. 43–50. Available at: https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/27483.

Uzun, Y. *et al.* (2021) 'The effects of boriding on metal-ceramic bond strength of Co–Cr alloy fabricated by selective laser melting', *Journal of Adhesion Science and Technology*,

35(14), pp. 1576–1591. doi:10.1080/01694243.2020.1854003.

Williams, D.F. (1981) ‘Implants in dental and maxillofacial surgery’, *Biomaterials*, 2(3), pp. 133–146. doi:10.1016/0142-9612(81)90039-9.

Yap, C.Y. *et al.* (2015) ‘Review of selective laser melting: Materials and applications’, *Applied Physics Reviews*, 2(4). doi:10.1063/1.4935926.

Zeng, R.-C. *et al.* (2018) ‘Corrosion Types of Magnesium Alloys’, *Magnesium Alloys - Selected Issue* [Preprint]. doi:10.5772/intechopen.80083.

Zhitomirsky, I. (2002) ‘Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects’, *Advances in Colloid and Interface Science*, 97(1–3), pp. 279–317. doi:10.1016/S0001-8686(01)00068-9.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Burak TAŞ
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Hüseyin Avni Ulaş Lisesi
Lisans:	Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Mekanik Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
Tezden Üretilmiş Bildiriler	