



**SEÇİCİ LAZER ERGİTME YÖNTEMİ İLE İMAL
EDİLMİŞ Tİ-6AL-4V ELİ ALAŞIMI ÜZERİNE
ANODİZASYON VE SILAR TEKNİKLERİNİN
KOMBİNASYONU İLE DUBLEKS KATMANLI
KORUYUCU TABAKALARIN ÜRETİMİ**

Abdulhamit ATMACA

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI**

**2023
Her hakkı saklıdır.**



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SEÇİCİ LAZER ERGİTME YÖNTEMİ İLE İMAL
EDİLMİŞ Tİ-6AL-4V ELİ ALAŞIMI ÜZERİNE
ANODİZASYON VE SİLAR TEKNİKLERİNİN
KOMBİNASYONU İLE DUBLEKS KATMANLI
KORUYUCU TABAKALARIN ÜRETİMİ**

Abdulhamit ATMACA

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI

Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği

Erzurum

2023

Her hakkı saklıdır

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

27 / 01 / 2023

Abdulhamit ATMACA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEÇİCİ LAZER ERGİTME YÖNTEMİ İLE İMAL EDİLMİŞ Tİ-6AL-4V ELİ ALAŞIMI ÜZERİNE ANODİZASYON VE SILAR TEKNİKLERİNİN KOMBİNASYONU İLE DUBLEKS KATMANLI KORUYUCU TABAKALARIN ÜRETİMİ

Abdulhamit ATMACA

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI

Ekllemeli üretim teknolojilerinin günümüzdeki gelişmeleriyle birlikte bu alanda kullanılan malzeme çeşitliliği çoğalmış, bu çeşitlerin içerisinde titanyum alaşımları da yer bulmuştur. Geleneksel imalat yöntemleri kullanılarak üretilmesi çok zor olan veya üretimi mümkün olmayan geometrilerin ekllemeli üretim teknolojisi sayesinde oluşturulması ile beraber, implant ve protezlerde "kişiyeye özel" kavramı ortaya çıkmıştır ve hastaların kusurlu olan bölgelerine daha uyumlu, diğer malzemelere nazaran daha hafif protez veya implantların üretilmesi mümkün bir hal almıştır. Biyomedikal alanında biyomalzeme olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımının çalışma ömrünü arttırmak için günümüzde anodizasyon, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi, sol-jel, plazma ile nitrürleme, CVD ve PVD kaplama gibi çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Anodizasyon ve SILAR yöntemleri ise sahip olduğu avantajlı özellikler nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımına Anodizasyon ve SILAR yöntemleriyle TiO₂, Ag₂O ve dubleks (TiO₂-Ag₂O) filmler kaplanarak bu alaşımın tribolojik ve korozyon özelliklerinin artırılması hedeflenmiştir. Bu yüzey kaplama işlemlerinden sonra işlemsiz ve kaplanmış numunelerin mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerin tespit edilmesi için mikro sertlik ölçümleri, çizme testleri, aşınma ve korozyon deneyleri yapılmıştır. Ayrıca yapısal özelliklerin tespit edilmesi için XRD ve SEM kullanılmıştır.

2023, 58 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ekllemeli üretim, Ti6Al4V, Anodizasyon, SILAR, Aşınma, Korozyon

ABSTRACT

MS. Thesis

PRODUCTION OF DUPLEX LAYERED PROTECTIVE LAYERS BY COMBINATION OF ANODIZATION AND SILAR TECHNIQUES ON Ti-6Al-4V ELI ALLOY MANUFACTURED BY SELECTIVE LASER MELTING METHOD

Abdulhamit ATMACA

Erzurum Technical University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Onur ÇOMAKLI

The variety of materials used in this field has increased with the current developments in additive manufacturing technologies, and titanium alloys have also found a place in these varieties. It has been created by the additive manufacturing technology of geometries that are very difficult or impossible to produce using traditional manufacturing methods. Moreover, the concept of "personalized" has emerged in implants and prostheses. Today, various surface treatments such as anodization, Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR), sol-gel, plasma nitriding, CVD and PVD coating are applied to increase the working life of the Ti6Al4V alloy used as a biomaterial in the biomedical field. Anodization and SILAR techniques come to the fore due to their advantageous properties. In this study, it is aimed to increase the tribological and corrosion properties of Ti6Al4V alloy by coating TiO₂, Ag₂O and duplex (TiO₂-Ag₂O) films with Anodization and SILAR methods. After these surface coating processes, micro hardness measurements, scratch tests, wear and corrosion tests were carried out to determine the mechanical, tribological and corrosion properties of the untreated and coated samples. In addition, XRD and SEM were used to determine the structural features.

2023, 58 page

Keywords: Additive manufacturing, Ti6Al4V, Anodization, SILAR, Wear, Corrosion

TEŞEKKÜR

Bu alışmanın her aşamasında yanımda olup, bilgisini ve tecrubesini benimle paylaşıp yol gsteren, zamanını ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI hocama gsterdiği ilgi, alaka, sabır ve anlayıştan dolayı sonsuz saygılarımı sunar ve teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince cihaz ve ekipmanlarından yararlandığım, Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ve değerli çalışanlarına teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresinde yardım ve katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Tuba YETİM'e ve Öğr. Gör. Mustafa YAZICI'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında her konuda yardımcı olan kıymetli arkadaşım Osman YAVUZ'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemi sağlayan, hayatım boyunca anlayış ve desteklerini benden esirgemeyen, çok kıymetli aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Abdulhamit ATMACA
Ocak 2023

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1. Biyomalzemeler	10
2.1.1. Metalik biyomalzemeler	11
2.1.1.1. Titanyum alaşımları.....	12
2.2. Eklemeli Üretim.....	14
2.2.1. Metal eklemeli üretim ve yöntemleri	15
2.2.1.1. Seçici lazer ergitme (SLE) yöntemi	16
2.3. Yüzey İşlemleri.....	19
2.3.1. Anodizasyon yöntemi.....	21
2.3.2. Sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM	26
3.1. Materyal.....	26
3.2. CAD Çizimi ve Sterolitografi (STL) Formatına Dönüştürülmesi	27
3.3. SLE Yöntemi ile Numunelerin Üretilmesi	27
3.4. Numunelerin Yapılacak İşlemler İçin Hazırlanışı	29
3.5. Anodizasyon Yöntemi.....	31
3.6. SILAR Yöntemi	32
3.7. X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri.....	33
3.8. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri.....	34
3.9. Aşınma DeneYleri	34
3.10. 3D Yüzey Profilometre Analizleri	36
3.11. Çizme Testi.....	37

3.12. Korozyon Deneyleri	37
3.13. Mikrosertlik Analizleri	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	41
4.1. Mikroyapı Analizleri	41
4.2. Mikrosertlik ve Çizme Testi Analizleri.....	43
4.3. Sürtünme ve Aşınma Analizleri.....	44
4.4. Korozyon Analizleri.....	48
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	52



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Açıklama

C	Santigrat
cm ³	Santimetre küp
Cp-Ti	Saf Titanyum
dk	Dakika
GPa	Gigapascal
J	Joule
kg	Kilogram
m	Metre
M	Molarite
mm	Milimetre
MPa	Megapascal
N	Newton
sn	Saniye
V	Volt
W	Watt
µm	Mikrometre
°	Derece
%	Yüzde

Kısaltmalar

3D	3 Boyutlu
CAD	Computer Aided Design
DA	Doğru Akım
DMLS	Direk Metal Lazer Sinterleme
ETÜ	Erzurum Teknik Üniversitesi
HV	Vickers Sertlik Değeri
OCP	Açık Devre Potansiyeli

PMMA	Polimetilmetakrilat
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SLE	Seçici Lazer Ergitme
STL	Sterolitografi
YÜTAM	Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi
XRD	X Işını Difraksiyonu



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Biyomalzeme türleri.....	2
Şekil 1.2. Titanyum alaşımından yapılmış protez takımları (Şap vd 2019).....	4
Şekil 1.3. (a) Titanyum alaşımından yapılmış kalça protezi, (b) Titanyum alaşımından yapılmış diz protezinin röntgen görüntüsü (Anonim 2023a).....	4
Şekil 1.4. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu 2012)	7
Şekil 1.5. İnce kaplamalardaki çeşitli yapılar (Watanabe 2004).....	8
Şekil 2.1. Metal eklemeli üretim yöntemlerinin sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.2. SLE üretim prosesi (Siyambaş and Turgut 2022).....	17
Şekil 2.3. SLE yönteminde üretimi etkileyen parametreler	18
Şekil 3.1. Üretilecek numunelerin CAD modeli.....	27
Şekil 3.2. Concept Laser M Lab R seçici lazer ergitme cihazı	28
Şekil 3.3. SLE cihazıyla numunelerin üretim görüntüsü	28
Şekil 3.4. SLE ile üretimi tamamlanmış ancak destek elemanları üretim tablasından koparılmamış numuneler.	29
Şekil 3.5. Taşlama makinesi.....	29
Şekil 3.6. Zımparalama ve parlatma makinesi	30
Şekil 3.7. (a) Üretimden çıkmış ve temizleme işlemi yapılmamış numuneler, (b) Yüzeyi temizlenmiş numune.....	30
Şekil 3.8. Ultrasonik temizleme cihazı	31
Şekil 3.9. Anodizasyon yöntemi düzeneği.....	32
Şekil 3.10. SILAR yöntemi düzeneği	32
Şekil 3.11. Protherm ısıtma fırını.....	33
Şekil 3.12. GNR-Explorer X ışını difraksiyon cihazı.....	33
Şekil 3.13. FEI- QUANTA FEG 250 taramalı elektron mikroskobu cihazı.....	34
Şekil 3.14. Bruker-UMT Triolab aşınma test cihazı	35
Şekil 3.15. Reciprocating aşınma şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.16. Bruker-ContourGT aşınma test cihazı.....	36
Şekil 3.17. Çizme testi şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.18. Korozyon deney düzeneği	38
Şekil 3.19. SHIMADZU mikrosertlik ölçüm cihazı.....	40

Şekil 4.1. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait XRD grafiği	41
Şekil 4.2. (a) Ag ₂ O, (b) TiO ₂ ve (c) dubleks (TiO ₂ - Ag ₂ O) film kaplanmış numunelerin SEM kesit görüntüleri.....	42
Şekil 4.3. Normal kuvvete karşı sürtünme katsayısı ve çizme testi görüntüleri; (a) Ag ₂ O, (b) TiO ₂ ve (c) dubleks (TiO ₂ - Ag ₂ O) film.....	44
Şekil 4.4. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait sürtünme katsayısı grafiği.....	45
Şekil 4.5. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait aşınma oranları.....	46
Şekil 4.6. Aşınma testi sonrası, aşınma izlerinin SEM ve 3D görüntüleri; (a) işlemsiz numune, (b) Ag ₂ O film, (b) TiO ₂ film ve (c) dubleks (TiO ₂ -Ag ₂ O) film kaplanmış numune.....	48
Şekil 4.7. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.....	49

TABLolar DİZİNİ

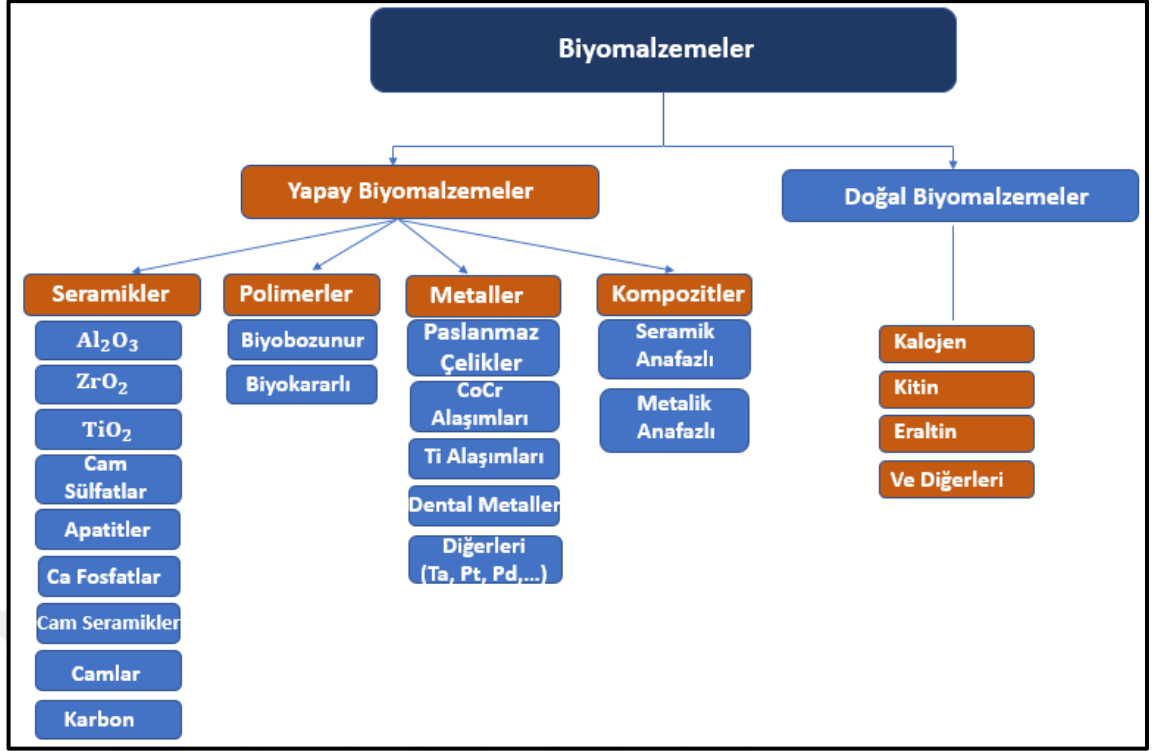
Tablo 1.1. Biyomedikal ürünlerde kullanılan doğal ve sentetik malzemeler	3
Tablo 1.2. Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri.....	3
Tablo 2.1. İmplant malzeme olarak kullanılan metallerin ve kemiğin mekanik özellikleri (Hansen 2008).....	12
Tablo 2.2. Ti ve alaşımlarının mekanik özellikleri (Gür ve Taşkın 2004)	13
Tablo 3.1. Ti6Al4V ELI tozlarının kimyasal bileşimi (Anonim 2023b).....	26
Tablo 3.2. Ti6Al4V ELI tozlarının mekanik özellikleri (Anonymous 2023).....	26
Tablo 3.3. Ti6Al4V ELI tozlarının fiziksel özellikleri (Anonymous 2023).....	27
Tablo 3.4. Aşınma deneyi şartları	36
Tablo 3.5. 1 litrelik SBF sıvısının içeriği (Kokubo et al. 1990)	38
Tablo 3.6. Tafel tekniği kurulum parametreleri.....	39
Tablo 4.1. İşlemsiz ve kaplanmış numunelerin mikrosertlik ölçüm sonuçları.....	43
Tablo 4.2. İşlemsiz ve kaplanmış numunelere ait korozyon test sonuçları	50

1. GİRİŞ

“Biyomalzeme Bilimi” büyük gelişmelerin olduğu bir bilim dalı olarak günümüzde karşımıza çıkmaktadır. Biyolojik sistemle etkileşime girdiği zaman uyum sağlayabilen yeni malzemelerin geliştirilebilmesi için bu bilim dalı üzerinde yoğun çabalar gösterilmektedir. Biyomalzeme bilimi; malzeme bilimi, doku mühendisliği, biyomedikal mühendisliği gibi alanlarda yapılan çalışmalarla bağlantı içerisinde olup direkt olarak etkileşim içerisinde (Güven 2014). Biyomalzemeler; vücudumuzdaki doku veya organların görevlerini yerine getirirken bunları desteklemek amacı ile kullanılan malzemeler olarak tanımlanabilir. Biyomalzemelerde aranılan en önemli özellik biyouyumlu olmasının yanı sıra, diğer aranılan özellikler de malzemenin kendisini saran dokuların değişimlerini olumsuz etkilememesi ve dokuda beklenmeyen tepkiler oluşturmamasıdır (Pasinli 2004).

İnsan vücudunun değişken koşullarda çalışan bölgelerinde biyomalzemeler kullanılmaktadır. Günlük yaşantımızda vücut hareketlerinden dolayı kemiklerimiz değişken yüklere maruz kalmaktadır. Aynı şartlar altında, hareket halindeki ortopedik malzemelerin çok fazla yüklemeye çevrimi altında kalmasından dolayı bu malzemelerin mekanik ve yorulma dayanımları büyük önem taşımaktadır. Biyomalzemelerin genel olarak protezlerde ve implantlarda kullanıldığını görsek de bunun yanında ekstrakorporeal (vücut dışında bulunan fakat vücut ile etkileşim halinde bulunan) cihazlarda ve teşhis işlemlerinde kullanılan kitlerde de kullanıldığı görülmektedir (Güven 2014). Yüzyıldan fazla sürelerle uygulama alanlarında artış olan ve gelişimiyle beraber mühendislik ve tıp alanlarında çeşitli çalışmalar yapılan biyomalzemeler, doğal ve sentetik olan malzemelerden imal edilirler. Biyomalzemelerin tıp alanında kullanımının yanı sıra biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadır (Yılmaz et al. 2019). Şekil 1.1.’ de biyomalzemelerin sınıflandırılması görülmektedir (Regi 2001).

1. GİRİŞ



Şekil 1.1. Biyomalzeme türleri

Vücudun herhangi bir yerinde kullanılacak olan biyomalzeme için dikkat edilmesi gereken en önemli husus o malzemenin biyouyumluluğudur. Bir biyomalzemenin biyouyumlu olması, onun kendisini çevreleyen dokularda normal değişimlerine engel olmaması ve dokuda istenilmeyen olayları (iltihaplanması, pıhtı oluşturması vs.) meydana getirmemesidir. Biyomalzemelerin vücudun dokularıyla uyumlu ve onlara zarar vermeyecek özelliklerde olması gerekmektedir. Vücudumuz kendi içerisine gelen herhangi bir yabancı canlıyı veya malzemeyi tehdit olarak algılamakta ve savunma mekanizmasının çok güçlü olması sebebiyle algıladığı bu tehditi çeşitli yollarla yok etmeye çalışacaktır. Bütün bu sebeplerden dolayı kullanacağımız biyomalzemenin vücut içerisinde yabancı olarak algılanmaması ve kullanım amacına paralel olarak görevini yerine getirip, sorunsuz bir şekilde vücudun çalışmasına engel olmaması sağlanmalıdır. (Gümüşderelioğlu 2002; Yıldız 2009). Metal ve alaşımları biyomalzeme alanında oldukça önemli bir yere sahip olan malzemelerdir. Malzemeye istenilen ek özellikleri sağlamak ve özellikle fiziksel şartlarından dolayı işlevsellik sağlamak amacıyla, biyomalzeme alanında metaller kullanılır (Meral 2013). Tablo 1.1.'de çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzeme türleri verilmiştir.

1. GİRİŞ

Tablo 1.1. Biyomedikal ürünlerde kullanılan doğal ve sentetik malzemeler

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
İskelet sistemi, eklemler, kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar	Titanyum, titanyum-alüminyum-vanadyum alaşımları, paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
Kemik dolgu maddesi, kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Polimetilmetakrilat (PMMA), hidroksiapatit
Göz içi lensler, kontakt lensler, kornea bandajı	PMMA, silikon kauçuk, hidrojeller, silikon-akrilat, kalojen

İlk biyomalzeme olarak kullanılan metal Sherman vanadyum çeliğidir. Vidaların yapımında ve kemik plakalarında kullanılmıştır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan biyomalzemeler; Titanyum (Ti) ve alaşımları, paslanmaz çelik ve alaşımları, kobalt (Co)-krom (Cr)-molibden (Mo) alaşımlarıdır. Metallerin birçok yönden dezavantajlı olmalarına rağmen, örneğin; biyouyumluluklarının düşük olması, dokulara nazaran çok daha sert olmaları, korozyona karşı düşük dirençli olmaları, yoğunluklarının yüksek olması, dokularda alerjik reaksiyonlara sebebiyet verebilecek metal iyonu salmaları gibi, sahip oldukları kristal yapı ve metalik bağlarının güçlü olması sebebiyle üstün mekanik özellikler taşımaktadırlar. (Gümüşderelioğlu 2002; Yıldız 2009). Biyomedikal ürünlerde kullanılan bazı metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri, Tablo 1.2.'de verilmiştir (Park 2000).

Tablo 1.2. Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri

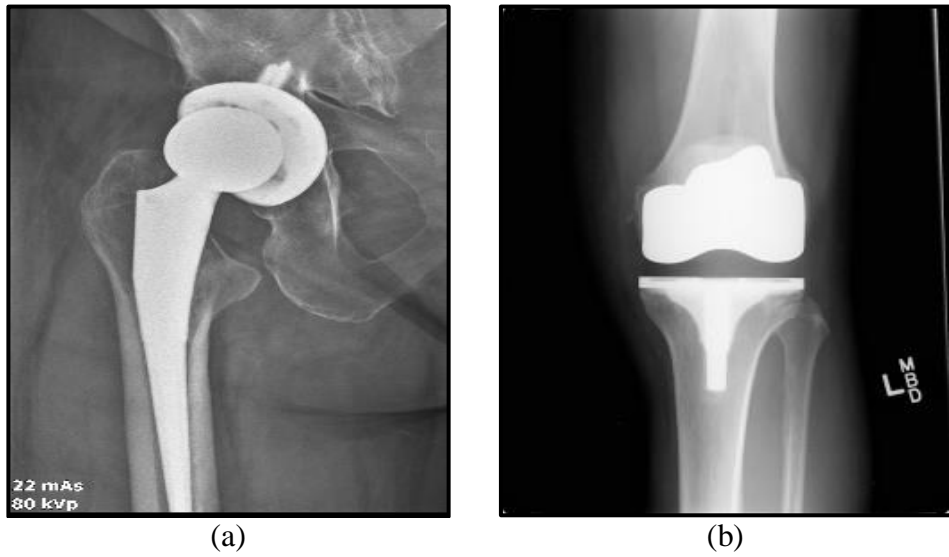
Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³)
Ti ve alaşımları	4,5
316 paslanmaz çelik	7,9
CoCrMo	8,3
CoNiCrMo	9,2
NiTi	6,7

1. GİRİŞ

316L paslanmaz çeliğin mekanik özelliklerinin iyi olması, biyouyumluluğunun kabul edilebilir düzeyde olması, yük taşıma kapasitesinin yüksek olması ve korozyona karşı direnciyle biyomedikal uygulamalarında protez malzemesi ve implant olarak sıkça kullanılmaktadır (Zhao et al. 2016). Fakat vücut sıvısı ile uzun süreli temas ettiği zaman tribolojik özelliklerinin yetersiz kalması 316L paslanmaz çeliğinin implant malzemesi olarak kullanımını sınırlandırmaktadır (Yazıcı et al. 2015). Ti ve alaşımları ise benzersiz biyouyumluluğu, ağırlığına oranla yüksek mekanik özellikleri, düşük elastisite modülü ve anti manyetik özellikleri sayesinde biyomedikal mühendislik ürünleri ve implant olarak çok geniş kullanım alanına sahiptir (Okazaki and Gotoh 2005). Şekil 1.2. ve Şekil 1.3.'de titanyum alaşımından yapılmış protez takımlar ve hasta vücudunda kullanıldığı bölgeler gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Titanyum alaşımından yapılmış protez takımları (Şap vd 2019)



Şekil 1.3. (a) Titanyum alaşımından yapılmış kalça protezi, (b) Titanyum alaşımından yapılmış diz protezinin röntgen görüntüsü (Anonim 2023a).

1. GİRİŞ

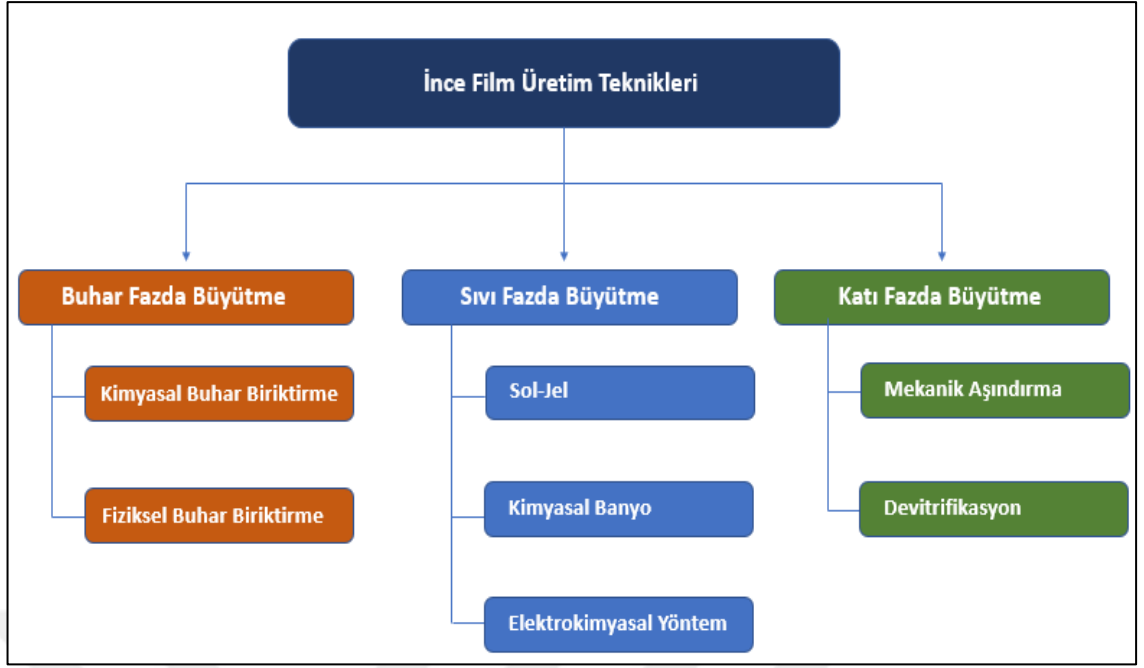
Titanyum, alaşımlandırılarak mukavemeti artırılabilen, ısı iletkenliği iyi olan ve manyetik etkili olmayan bir malzemedir. Kullanım alanı geniş olan titanyumun vücut sıvısında bulunan klorlu tuzlara ve değişik organik asitlere karşı bağışıklığı olduğundan, cerrahi implant, hassas dokularda, kemik ve kalça protezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Albayrak 2008). Ti alaşımları genel olarak döküm, toz metalürjisi ve talaşlı imalat gibi geleneksel imal usulleriyle üretilir. Ti oldukça reaktif bir malzemedir ve oksit haldeyken parçalamak nispeten zordur ve bu nedenle geleneksel imalat işlemleri yorucu, zaman alan ve yüksek enerji maliyeti gerektiren proseslerdir. Ayrıca implant ve protez ürünleri insan kemikleri ve eklemleri ile birlikte çalıştığı için karmaşık geometrili tasarımlarda da üretilmesi gerekmektedir. Ancak geleneksel üretim yöntemleri ile bu geometrileri üretmek kolay değildir (Attar et al. 2017). Özellikle son yıllarda yeni bir yöntem olarak eklemeli üretim yöntemleri karşımıza çıkmaktadır. İlk zamanlarda cihazlarla sadece plastik esaslı malzemeler kullanılarak üretimler yapılırken günümüzde ise çeşitli metal tozlarının katmanlar halinde serilerek bu şekilde üretimine imkân sağlanmaktadır.

Seçici Lazer Ergitmeli (SLE) eklemeli üretim yöntemiyle elde etmek istediğimiz ürünün katman katman serilen toz tabakalarına bilgisayar kontrolünde bulunan lazer ışını yardımıyla koruyucu bir atmosfer altında vuruşlar yaparak bu toz tabakalarını ergitip istediğimiz ürünü ortaya çıkarmamızı sağlayan eklemeli üretim yöntemlerinden biridir. Bu işlemden tozlar en alt tabakadan başlanıp en üst noktasına kadar katmanlar şeklinde serilip lazer ışını yardımıyla ergitilerek istenilen form yakalanıncaya kadar devam eder (Gu et al. 2012). SLE yöntemi geleneksel imalat yöntemleri ile karşılaştırıldığında bir çok avantaja sahiptir. Neredeyse istenilen her geometride hızlı bir şekilde malzeme elde etme, üretimde kullanılan malzemedeki herhangi bir israf olmadan sadece istediğimiz formda ürün elde edip malzemedeki tasarruf etme, Computer Aid Design (CAD) modelleme mantığına dayalı olduğu için üretim yapılabilecek çok sayıda ürün çeşitliliği sunmaktadır (Zhang et al. 2011; Fukuda et al. 2011). Belirtilen bu avantajlarının yanında SLE işlemi titanyum gibi diğer geleneksel metotlarla ürün elde etmesi hem maliyetli hem de zaman alan malzemelerin üretilmesi ile de uyumluluk içerisindedir. Bu imkanlardan dolayı SLE işlemi ile çok karmaşık yapıdaki geometrilere sahip implantların üretimi gittikçe yaygınlaşmakta ve gelişmektedir.

1. GİRİŞ

Biyomalzemelerin vücutta sorunsuz şekilde kullanılması için bu malzemelerin mekanik özelliklerinin kemiğin mekanik özelliklerine yakın olması gerekmektedir. Vücuda yerleştirildiği zaman vücut sıvısı ile temasında implantların doku uyumu, kemik büyümesi, kemik rejenerasyonu gibi biyolojik özellikleri yerine getirmesi beklenmektedir (Yavari et al. 2014). Titanyum ve alaşımlarının kendi ağırlıklarına oranla mukavemetinin yüksek olması, yorulma ömürlerinin iyi olması, korozyona karşı dirençlerinin çok iyi olmasına karşılık bu malzemelerin tribolojik özelliklerinin yeterli olmadığından aşınma dirençleri düşüktür ve vücutta kullanıldığı zaman birçok aşınma ürünü ortaya çıkabilir ve bu ürünler kemiklerde yıpranma ve enfeksiyonlara sebep olabilirler. Bunun yanında titanyum ve alaşımlarının diğer bir dezavantajı sıcaklığın yüksek olduğu klorlu ortamlarda korozyona karşı dirençlerinin zayıf olmasıdır (Beck 1960). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için titanyum ve alaşımları üzerine ince film kaplamaların içinde olduğu yüzey işlemleri uygulanmaktadır.

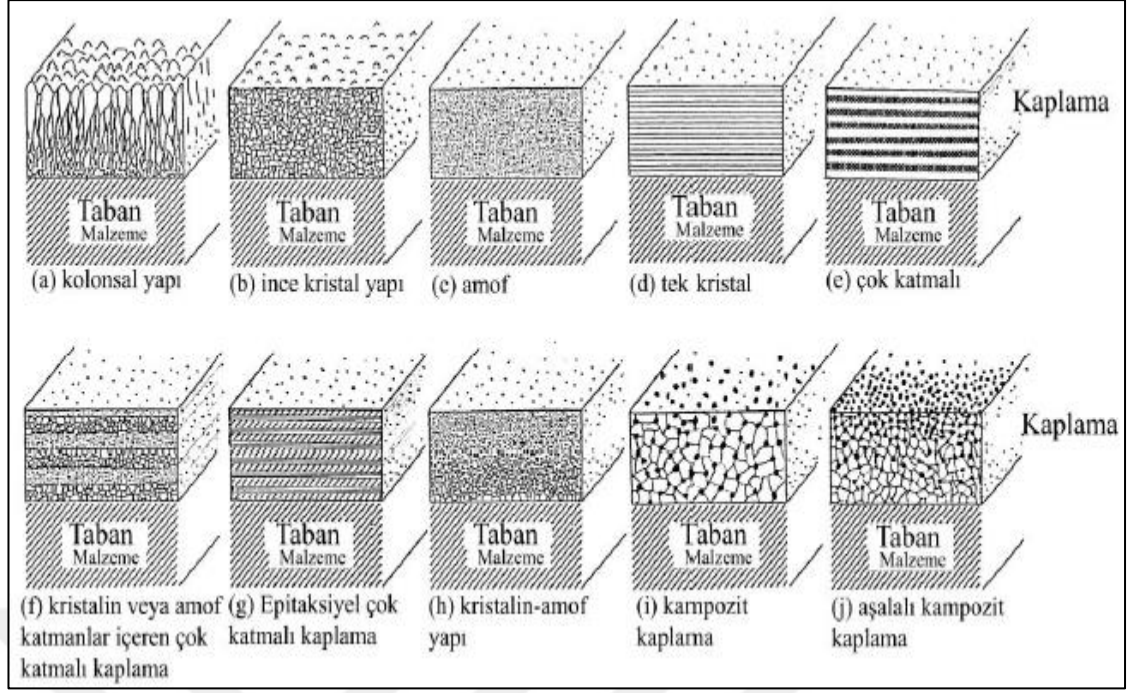
İnce film kaplamalar endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Bu yöntem ilk olarak seramikler ve camlar üzerinde dekorasyon işlemi olarak kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda gümüş tuzu kullanılarak, cam yüzeylerde gümüş filmleri ortaya çıkmıştır. İnce filmler ile alakalı yapılan bütün bu çalışmalar, gelişen teknoloji ile beraber vakum cihazlarının da gelişmesi ile sadece laboratuvar çalışmaları olarak yerinde kalmıştır. Gelişen bu vakum cihazları ile modern bir şekilde elde edilen ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri, kristal yapıları üzerinde araştırmalar ve çalışmalar yapılmıştır. İnce film üretim yöntemleri, temelde malzeme yüzeylerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi için depolanacak olan malzemenin bulunduğu fiziksel durumlara göre ve depolama tekniğine göre değiştirilmesine imkân sağlamaktadır. İnce film üretim teknikleri Şekil 1.4.'te görüldüğü gibi alt gruplara sınıflandırılmaktadır (Sönmezoğlu 2012).



Şekil 1.4. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu 2012)

Günümüzde çok katmanlı kaplamalar, gradiyent kaplamalar, metastabil kaplamalar veya çok bileşenli kaplamalar gibi gelişmiş ve yeni kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Tek katmanlı kaplamalar geniş bir alanda ve birçok mühendislik alanında kullanılmasına karşılık nitelikleri dolayısıyla bazı uygulama alanlarında yetersiz kalmaktadır. Bu sebepten dolayı çok katmanlı tabaka kullanılması bu sorunu aşabilmek için başvurulabilecek bir yol olabilmektedir. Çok katmanlı kaplamalar farklı malzemelerin etkili ve üstün özelliklerinden yararlanılarak ve bunların bir araya getirilmesi sayesinde oluşturulur (Bull and Jones 1996). Çok katmanlı kaplamalar, yüksek tokluk değeri, iyi adezyon özellikleri, çok fonksiyonlu karakterleri, düşük sürtünme katsayısı ve uygun sertlikte olmaları sebebiyle kaplama yöntemleri arasında geleceği açısından en verimli olabilecek bir yol olarak görülmektedir. Şekil 1.5.'te görüldüğü gibi çok katmanlı kaplamalar farklı yapıların ve farklı malzemelerin yer almalarıyla oluşturulmuş çeşitli katmanların bir araya gelmeleriyle oluşturulabilmektedir. Bir kaplama tasarımında, katmanlar için malzeme belirlenmesi ve bu malzemelerin hacimsel olarak ayarlanması işlemi yapılırsa, katmanların yerleşme düzeni ve yerleşme kalınlığı ayarlanırsa, oluşturulacak kaplamada, sertlik, tokluk, korozyona karşı dayanım gibi özelliklerin bir arada bulunması sağlanabilmektedir (Holleck and Schier 1995).

1. GİRİŞ



Şekil 1.5. İnce kaplamalardaki çeşitli yapılar (Watanabe 2004)

Titanyum ve alaşımlarının kolay bir şekilde oksit yapıcı olması sebebiyle yüzeylerine uygulanabilecek en rahat yüzey işlemlerinden biri anodik oksidasyon (anodizasyon) işlemidir. Bu yöntem ile titanyum dioksit (TiO_2) ince film tabaka oluşturma maliyeti, diğer yöntemlere nazaran daha düşüktür ve kurulması diğerlerine göre daha kolay bir yöntemdir (Gross et al. 1998; Oji et al. 1999). Titanyum, alüminyum ve magnezyum gibi metallerin yüzeyinde; uygun bir elektrolit ve içerisinde anot olarak kullanıldığında bir oksit tabakası oluşur (Baykut and Atun 1989). Anodizasyon işleminde de metalin yüzeyinde yüksek kristalin yapılu oksit film ile elektrokimyasal olarak kaplanması hedeflenmektedir. Son yıllarda anodizasyon işlemi titanyum metali üzerinde oksit film tabakası oluşturmak için en çok ilgi çeken yöntemlerden birisi haline gelmiştir. Bu yöntem özellikle titanyumun kemiğe bağlanma kabiliyetini geliştirmek adına uygulanan bir işlemdir (Cui et al. 2009).

Sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi, kristal ve kompakt ince film tabaka elde etmek için uygun bir yöntemdir. SILAR yöntemi, temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyon ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için de-iyonize su ile durulama işleminden ibarettir (Tosun 2017). Bu yöntem geniş kullanım alanı ile hem de ucuz ve basit olması sebebiyle yalıtkan, metal ve yarıiletken malzemelerin üretimi için oldukça

1. GİRİŞ

uygun yöntemlerden birisidir. Oda sıcaklığı ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda üretim yapılabildiği için korozyon ve oksidasyon olasılığı düşüktür. SILAR yönteminde kullanılan bazı parametreler; banyo süreleri, çözelti yoğunlukları, tur sayıları, çözelti pH değerleridir. Böyle çeşitli parametreler söz konusu olduğu için üretilen filmlerin de bu şekilde çeşitlilik gösterdiği görülmüştür. Tur sayıları ve banyo sürelerinde değişiklik yaparak filmin kalınlığı isteğe göre değiştirilebilmektedir. Bu yöntemin diğer bir avantajı da kimyasal yöntemle üretim yapılmasından dolayı farklı geometri ve boyutlara altlık malzemesi kullanılmasına imkân sağlamasıdır (Taner 2010).

Bahsedilen tüm bu bilgiler doğrultusunda; eklemeli üretim, hızlı prototipleme teknolojilerinden birisi olarak kabul edilmektedir. Bu teknolojinin en önemli avantajlarından birisi diğer üretim teknikleri ile üretilmeyen karmaşık geometrilere sahip parçaların üretilmesinin rahatlıkla sağlanabilmesidir. Özellikle bu yöntemin biyomedikal Titanyum-6Alüminyum-4Vanadyum (Ti6Al4V) ELI alaşım malzemesinin üretimi için zaman ve maliyet açısından uyumludur. Ancak vücutta kullanılan Ti6Al4V ELI alaşımının aşınma direnci düşük olduğu için vücut içerisinde birçok aşınma ürünü oluşabilmekte ve bunlar da enfeksiyona ve kemik kaybına sebep olabilmektedirler. Bu tezde aşınma ile ilgili olarak bu problemi gidermek ve Ti6Al4V ELI alaşım malzemesinin korozyon direncini daha da artırmak için sırasıyla anodizasyon ve SILAR yöntemleri kullanılarak alaşım yüzeyinde ince TiO₂, Ag₂O ve dubleks (TiO₂- Ag₂O) filmler oluşturup malzemenin aşınma ve korozyon direncini artırmak hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Biyomalzemeler

Uygulama alanında biyomalzemelerin kullanımı çok eski zamanlara kadar uzansa da bilimsel anlamda yeni bir alan olarak karşımıza çıkmaktadır. Mısırdaki bulunan mumyalaşmış insan cesetlerine bakıldığı zaman yapay göz, burun ve dişler verilebilecek en güzel örneklerdir. Diş hekimliğinde alanında altının kullanılması 2000 yıl kadar öncelere dayanmaktadır. Buna benzer olarak bronz ve bakır implantların milattan önceki yıllarda kullanılmaya başlandığını görmekteyiz. Bakır iyonunun insan vücuduna karşı zehirleyici etkisi bulunmasına karşın, 19. yüzyılın ortalarına kadar ondan daha elverişli malzeme olmamasından dolayı bakır implant kullanılması sürdürülmüştür. 19. yüzyıldan itibaren vücut içerisinde başka yabancı malzemelerin kullanılması için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Buna örnek olarak 1880 yılında fildişinden yapılmış olan protezler insan vücuduna yerleştirilmiştir. Diş akriliği diye adlandırılan polimetilmetakrilat 1937 yılında diş hekimliğinde kullanılmaya başlamıştır. Bunların dışında molekül bakımından ağırlıklı olan polietilen malzeme de kalça protezi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Metal olarak üretilen ilk protez vitilyum alaşımından yapılmış olup üretim yılı 1938'dir. Kullanımı 1960'lı yıllara kadar devam eden bu malzemeler metalin korozyona uğramasından dolayı vücutta ciddi problemler ortaya çıkarmıştır. Bu olumsuzluklara çözüm olarak 1972'li yıllarda kullanılmaya başlanan zirkonya ve alümina isimli seramik malzemeler vücutta olumsuzluk yaratmamasına karşılık inert yapıda olduklarından dolayı dokuya bağlanmakta zorluk çekmiştir ve çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllar içerisinde 'Hench' tarafından gelişimi sağlanan biyoaktif seramik malzemeler ile bu olumsuzluklar da giderilmiştir. Başarı ile sonuçlanan ilk implantlar, kırık tedavisinde kullanılmış olan kemik plakalardır. Bu başarıyı daha sonrasında yapay kalp vanasının geliştirilmesi, kan damarlarının değiştirilebilmesi, kalça protezi gibi adımlar izlemiştir. Kalça protezlerinde paslanmaz çelik ön plana çıkarken, kalple alakalı cihazlarda esnek yapıda olan sentetik polimer malzeme yani poliüretan kullanılmıştır. Özet olarak son 30 sene birçok seramik, polimer, metal malzeme vücudun değişik bölgelerinde parça onarılması veya yenilenmesi işlemlerinde kullanılmıştır. Biyomalzemeler ise sadece implant olarak karşımıza çıkmamaktadır, bunun yanında ekstrakorporeal cihazlarda yani vücudun dışına konumlandırılan ancak vücutla etkileşim içerisinde olan cihazlarda veya birçok eczacılık

ve biyomedikal üründe yaygın olarak karşımıza çıkmaktadır (Ratner 2006; Gümüşdereli 2002).

Hasar gören veya işlevini yitirmiş olan bir dokunun, yerine hasarsız yani sağlam olan dokunun yerleştirilebilmesi için iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler Transplantasyon ve İmplantasyon işlemleridir. İmplantasyon yönteminde biyomalzemeler kullanılmakta olup, transplantasyon yönteminde ise hasta olan kişinin kendi dokusu ya da başka bir insan veya bir hayvandan doku alınıp kullanılması söz konusu olmaktadır. Vücutta kullanılan implantların dokulara uyum sağlaması, ortopedik protezlerinin kullanım ömrünün artmasına doğrudan etkili etmektedir. Biyomalzemeleri tıbbi alandaki uygulamalarda kullanım yerlerine göre; yumuşak dokular için kullanılan biyomalzemeler ve sert dokular için kullanılan biyomalzemeler olarak iki ana başlıkta gruplandırabilmek mümkündür. Ortopedik alanda kullanılan implantlar ve diş implantları genellikle seramik ve metal malzemelerden üretilirken, plastik cerrahi ve kalp damar için kullanılan malzemeler genellikle polimer malzemelerden üretilmektedir. Bunların yanında polimer-metal veya metal-polimer kompozit biyomalzemeleri çeşitli tıbbi alanlarda kullanılmaktadırlar.

Örnek olarak kalça protezleri metal-polimer malzemedен imal edilebilmektedir. Biyomalzemelerde istenilen en önemli unsur biyouyumlu olmasıdır. Biyouyumluluk yüzey uyumluluğu ve yapısal uyumluluk olarak iki şekilde incelenebilmektedir. Yüzey uyumluluğu, biyomalzemenin vücut dokularına kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak uygun yapıda olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemelerin vücut dokularındaki mekanik davranışının optimum düzeyde sağladığı uyum olarak tanımlanabilir. (Gümüşdereli 2002; Yetim 2009).

2.1.1. Metalik biyomalzemeler

Metallerin üstün mekanik ve şekillendirilebilir özelliklere sahip olmaları sebebiyle birçok alanda kullanımda tercih edilmektedirler. Metalik biyomalzemeler implant malzemesi olarak birçok uygulamada kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan alanlar diş ve ortopedik implantları uygulamalarıdır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzeme grupları, kobalt ve alaşımları, paslanmaz çelikler,

2. KAYNAK ÖZETLERİ

titanyum ve alaşımlarıdır. Tablo 2.1.'de kemiğe ait ve belirtilen biyomalzemelere ait mekanik özelliklerin karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tablo 2.1. İmplant malzeme olarak kullanılan metallerin ve kemiğin mekanik özellikleri (Hansen 2008).

Malzeme	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Sertlik (HV)	Elastisite Modülü (GPa)
Ti6Al4V alaşımı	650	280	300	210
Co-Cr alaşımı (Dövme)	1.540	1.050	450	540
Co-Cr alaşımı (Döküm)	690	490	300	240
316L paslanmaz çeliği	1.000	970	380	110
İnsan kemiği	137,3	-	26,3	30

2.1.1.1. Titanyum alaşımları

Titanyum 1930'lu yılların sonlarına doğru biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Titanyumun korozyona karşı mükemmel dayanımı, özgül ağırlığının düşük olması ($4,51\text{gr/cm}^3$), hafif olması, kuvvet/kütle oranının yüksek olması, inert özellikte olması, elastisite modülünün kemiğinkine yakın olması, küçük yapıda olan malzemelerin rahatlıkla üretilebilmesi vb. özelliklerinden dolayı titanyumun tıbbi ve medikal alanlarda biyomalzeme olarak kullanılmasına sebep olmaktadır. Titanyum, kobalt ve 316 paslanmaz çelik alaşımlarına nazaran daha hafiftir. Ayrıca titanyumun elastisite modülü yaklaşık olarak 110 MPa olup bu değer Co alaşımının yaklaşık yarısı kadardır. Alaşım elementlerini titanyuma ilave etmek titanyuma farklı özellikler kazandırmaktadır.

Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelikler değişken yüklemelere altında korozyonlu yorulma hasarına karşı duyarlı yapıya gelirler. Oluşan bu korozyon ürünleri bazı biyoyumluluk sorunları meydana getirirler. Ancak bu olumsuzluklara rağmen titanyumun en büyük avantajı biyoyumluluğunun ve korozyona karşı direncinin diğer metalik malzemelere karşılık daha yüksek olmasıdır. Ancak bununla beraber bazı

2. KAYNAK ÖZETLERİ

dezavantajları da bulunmaktadır, bunlar; zayıf tribolojik özellik göstermesi ve düşük aşınma direnci sergilemesidir. Bunlara ek olarak titanyum, sıcaklığın yüksek olduğu değerlerde aşırı reaktivite gösterir ve oksijenin bulunması durumunda patlamaya karşı hazır olan bir elementtir. Bu olumsuzluklardan dolayı, yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda atmosferin inert olmasına gerek duyulur ya da vakumlu ortamda eritilir.

Tablo 2.2. Ti ve alaşımlarının mekanik özellikleri (Gür ve Taşkın 2004)

Mekanik Özellik İmplant	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama %	Young Modülü (GPa)	Alaşım Tipi
Cp-Ti Grade 1	240	170	24	102,7	α
Cp-Ti Grade 2	345	275	20	102,7	α
Cp-Ti Grade 3	450	380	18	103,4	α
Cp-Ti Grade 4	550	485	15	104,1	α
Ti-6Al-4V (Tav)	895-930	825-869	6-10	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V ELI(Tav)	860-965	795-875	10-15	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1.050	880-950	8,1-15	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1.020	895	15	112	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-1,5B	925-1.080	820-930	15-17	110	$\alpha+\beta$
Ti-13Nb-13Zr (Yaş)	973-1.037	836-908	10-16	79-84	β
Ti-15Mo (Tav)	874-851	544-736	21-10	78-81	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (Tav)	1.060-1.100	700-1.060	18-22	74-85	β
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	979-999	945-987	16-18	83	β
Ti-15Su-4Nb-2Ta-0,2Pd (Tav)	860	790	21	89	
Ti-15Su-4Nb-2Ta-0,2Pd (Yaş)	1.109	1.020	10	103	
Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST)	852	838	25	80	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al (Yaş)	1.060-1.100	1.000-1.060	18-22	80	β

Titanyum malzemesi 882 °C'ye kadar sıkıpaket hekzagonal (α -Ti) bir yapı sergilerken, 882 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda hacim merkezli kübik (HMK) bir yapı (β -Ti) sergiler (Albayrak 2008; Yetim 2009). Titanyum ve alaşımları karşımıza; diz ve kalça implantlarında, diş köprülerinde, diş implantlarında, ortopedik protezlerde, kafatası içerisindeki damarların bağlantılarında, ortopedik aletlerin yapı gibi birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 2.2.'de gösterilmiştir (Gür ve Taşkın 2004).

Titanyum alaşımında bulunan ELI ifadesi, genellikle medikal alanında kullanılan ve hammadde titanyumun yüksek saflık derecesine sahip olduğunu göstermektedir. ELI titanyum; yüksek korozyon direnci, dayanıklılık ve hafiflik özelliklerinin bir arada istendiği alanlarda tercih edilmektedir. Yüksek hasara karşı toleransını dayanıklılık ile birleştirmesi en önemli özelliğidir. Ti6Al4V ELI alaşımı korozyona karşı direnci ve hafifliği ile üst seviye bir hammadde haline gelmiştir. İçeriğinde % 4 vanadyum ve % 6 alüminyum içeren bu alaşım üstün yapıya sahip olması sebebiyle global çaptaki hammadde portföyünde iyi bir yer almaktadır. Dental sektördeki önde gelen firmaların belirttiği gibi bu alaşım maddesi standart hammaddelere göre %25 daha sağlam bir yapıdadır. Kullanılan teknolojilere ve üretim yöntemlerine bakıldığı zaman sektördeki gelişmiş firmalardan birisi olan implament vida ve abutment üretiminde hammadde olarak titanyum ELI alaşımını tercih etmektedir (Taylan 2018).

2.2. Eklemeli Üretim

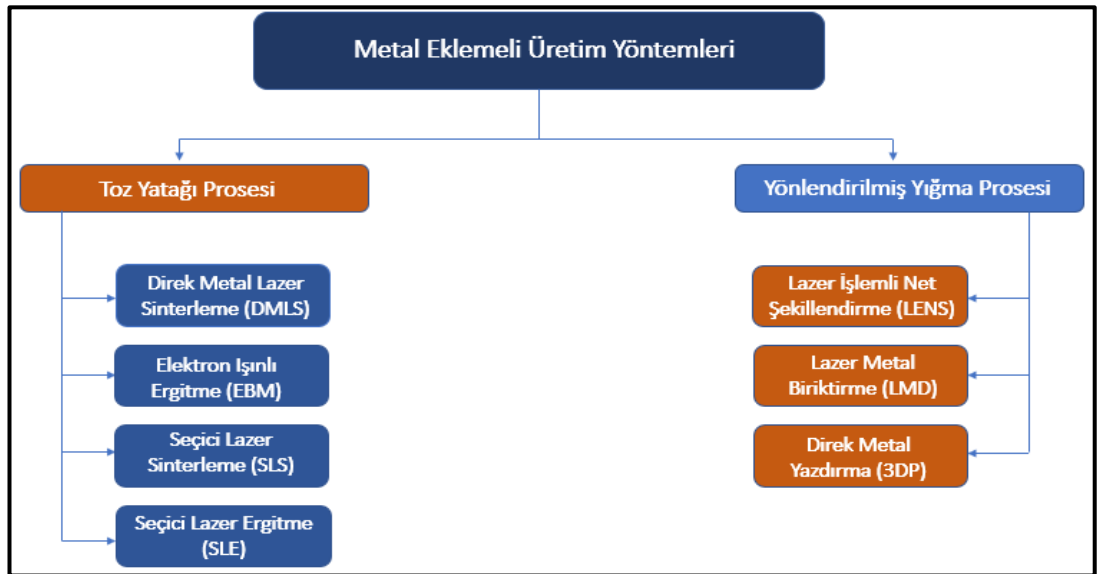
Eklemeli üretim yöntemi; üç boyutlu olarak modellenmesi yapılmış olan verilerin tabakalar veya katmanlar halinde, hammadde olarak tozların veya tellerin kullanıldığı, bu hammaddelerin kademeli olarak birleştirilip bir bütün haline getirilmesiyle ortaya ürünün çıkarıldığı bir üretim yöntemidir. Geleneksel imalat yöntemlerinden birisi olan talaşlı imalatta istenilen ürün elde edilene kadar yüzeyden belirli parçalar kaldırılarak elde edilmektedir. Dökümle üretim yönteminde ise maça, kalıp imalatı gibi farklı üretim adımları izlenerek istenilen ürün elde edilebilmektedir. Geleneksel imalat yöntemlerine nazaran eklemeli üretim yöntemlerinde bütün bu farklı farklı işlemlere gerek duymadan, uygulanacak adım sayısının bu kadar çok olmamasından, daha hızlı, daha pratik ve en önemli olarak diğer üretim yöntemleriyle üretilmesi neredeyse imkânsız olarak görülen

2. KAYNAK ÖZETLERİ

karmaşık ve küçük boyutlardaki geometrilerin daha az iş gücü kullanılarak, katmanlar halinde üretilmesi oldukça uygulanabilirliktedir. Eklemeli üretim yöntemi ile bilgisayar ortamında modellenmesi yapılmış olan ve katmanlar halinde ayrılmış geometrilerinin ilgili kısımlarına enerjisi yüksek olan lazer ışını veya bir elektron demetinin gönderilmesiyle, ya da sinterleme işlemiyle seramik, kompozit, metalik ve plastik malzemeler elde edilebilmektedir (Beyer 2014). Eklemeli üretim yönteminin geleneksel yöntemlerden temel farklı istenilen geometrinin tek seferde olabildiğince az malzeme israfı yapılarak üretim yapılmasıdır. Eklemeli üretim yönteminde katmanlar halinde üretim yapıldığı için hem karmaşık kafes yapılarda hem de karmaşık geometrilere olan ürünlerin ortaya çıkması sağlanabilmektedir.

2.2.1. Metal eklemeli üretim ve yöntemleri

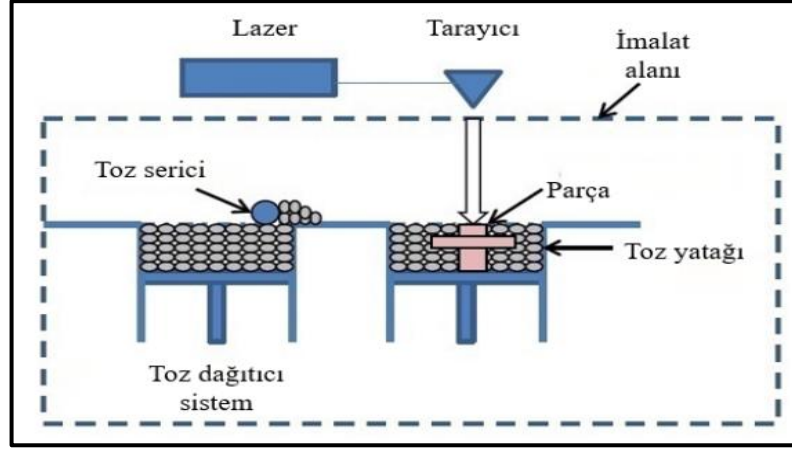
Metal eklemeli üretim temelde malzemelerin birleştirme biçimine göre bağlayıcı ve lazer şeklinde, hammaddenin kullanım şekline göre ise tel, sac ve toz malzemelerin birleştirilme yöntemine göre üç farklı formda malzeme yapısına sahip metallerle üretim yapılması işlemidir (Kruth et al. 2003). Günümüzde en yaygın olarak kullanılan metal eklemeli üretim yöntemleri yönlendirilmiş biriktirme veya yığma prosesleri ve toz yatak prosesi şeklindedir. Bu yöntemler kullanılırken enerji kaynağı olarak ark kaynağı, ultrasonik enerji, elektron ışını veya yüksek enerjili lazer kullanılmaktadır. Şekil 2.1.'de metal eklemeli üretim yöntemlerinin sınıflandırılmış şekli gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Metal eklemeli üretim yöntemlerinin sınıflandırılması

2.2.1.1. Seçici lazer ergitme (SLE) yöntemi

Eklemeli üretim yöntemlerinden birisi olan SLE yöntemi; Yüksek enerjili lazer ışını ile toz yatağında katman ergitme işlemi uygulanarak üretimin gerçekleştirildiği bir yöntemdir. SLE yöntemini metal tozların, toz yatağına bir toz serici araç yardımıyla serildikten sonra yüksek enerjili lazer ışınının tarayıcı aynalar vasıtasıyla yönlendirilerek istenilen bölgelerin taramılması ve tabakalar oluşturulması esasına dayanır (Lee et al. 2017). SLE yöntemi ile ürünlerin tamamen ergimesi, ergiyen ürünlerin birleşerek katılaşması sağlanır. Bu yöntem ile gelişmiş mikro yapı ve mekanik özellik gösteren ürünler elde edilmektedir. SLE yöntemi ile 0,05 mm doğruluk hassasiyetinde istenilen ürünler elde edilebilmektedir (Gu 2012). Yüzey pürüzlülüğü 5-15 mikrometre (μm) ve tabaka kalınlığı 10-100 μm aralığında bulunmaktadır. SLE üretim yönteminde kobalt-krom, paslanmaz çelik, alüminyum ve titanyum alaşımları gibi metal malzemelerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Ergitme işlemi yapılırken 100-400 Watt(W) gücüne sahip fiber lazer kullanılmaktadır. Lazer ışını yardımıyla ergimiş haldeki parçalar o katmada katı duruma gelir ve bir sonraki katmanın oluşturulabilmesi için üretim platformu aşağıya indirilir. Katman aşağıya indirildikten sonra tekrar toz serme işlemi, lazer ışın yardımıyla ergitme işlemi tekrarlanır ve bu işlemler istenilen geometri elde edilinceye kadar tekrarlanır. Kullanılan metal malzemelere göre farklı koruyucu gaz atmosferleri altında işlemler yapılmaktadır. Bu ortamlara örnek olarak, paslanmaz çelik tozundan üretim yapılıyor ise koruyucu gaz olarak azot gazı, titanyum ve alaşımları tozları kullanılıyorsa koruyucu gaz olarak argon gazı kullanılarak üretimin gerçekleşmesi sağlanır. Üretimin koruyucu gaz eşliğinde yapılmasının iki ana nedeni bulunmaktadır. Birincisi üretim yapılırken kullanılan metalik malzemeye bağlı olarak veya çalışma parametresi olarak sıcaklığın çok yüksek olmasından dolayı oksidasyona sebebiyet vermesidir. İkinci neden ise üretim esnasında lazer ışınının ortamda sapmaya uğramasıdır. SLE yönteminde üretim birden fazla değişkenden etkilenmektedir. Bu değişkenleri iki grupta incelemek mümkündür. Birinci olarak lazer ışını ile alakalı parametreler, ikinci olarak ise taramanın yapıldığı yollar ve istenilen geometri ile alakalıdır. Lazer ile ilgili olan parametreler; lazerin hızı, lazerin odaklandığı çap, lazerin gücü. Diğer bir değişken olan geometri ile alakalı parametreler ise; inşa edilecek yön, tarama mesafesi, istenilen tabaka kalınlığı gibi parametrelerdir (Lee et al. 2017). Şekil 2.2.'de SLE ile metal toz ergitme prosesine ait görsel bulunmaktadır.



Şekil 2.2. SLE üretim prosesi (Siyambaş and Turgut 2022)

SLE yönteminin avantajları aşağıda verilmiştir (Benedetti et al. 2017).

- Parça üretimine doğrudan imkân sağlar bu da bakım giderleri, montaj elemanlarının kullanılması, fazladan kullanılan iş gücü gibi birtakım maliyetlerden kaçınmak için olanak sağlar.
- Bu yöntem istenilen formda karmaşık geometrilerin üretimine kolaylık sağlamaktadır ve geometrik olarak üretilmek istenen numune küçüldükçe üretim yapılması daha da kolay hale gelmektedir.
- Tasarım yapılırken çok miktarda basit formda parça oluşturmak yerine daha az miktarda tasarım ürünü elde edilip bu sayede tersine mühendislik yönünde çalışmalara hız kazandırılabilir.
- Üretilmek istenen kompleks geometrilerde iç kısımlarda birden fazla parça ile montaj yapmak yerine bu parçanın bir bütün halinde üretilmesi o parçanın ısı transferi ve enerji uygulamalarında daha verimli olmasını sağlamaktadır.
- Karmaşık kafes yapıda olan parçaların hata payının oldukça az miktarda olduğu, yüksek doğruluk payıyla üretilmesi sağlanmaktadır.
- Bu yöntem pratik olması sayesinde tasarıma uygun mekanik özelliklerde, oldukça işlevsel, maksimum dizayn geometrisine sahip ve hafif bir ürün ortaya çıkarmayı sağlamaktadır.
- Üretilen malzemelerin hafifliği, malzemedeki tasarruf edilmesi, görünüş olarak estetik olması mühendislik açısından beklenenleri karşılamaktadır.
- Bu yöntem ile üretilen ürünler tıp, medikal, otomotiv, havacılık ve savunma sanayi alanlarında çok sayıda ürün çeşitliliğine imkân sağlamak ve bu alanlarda hizmet sağlamaktadır (Wysocki et al. 2017).

SLE yönteminde etkili olan parametreler Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. SLE yönteminde üretimi etkileyen parametreler

Attar ve arkadaşları SLE ile eklemeli üretim ve döküm yöntemleri ile üretilen ticari saflıkta titanyumun (CP-Ti) tribolojik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak araştırmışlardır. Aşınma testleri sonucunda SLE ve döküm ile üretilen CP-Ti'de benzer aşınma mekanizmaları gerçekleşmiş ancak yüzey sertliği daha yüksek, daha ince taneli martenzitik mikro yapıya sahip olan SLE ile üretilen CP-Ti daha iyi aşınma direnci göstermiştir (Attar et al. 2015).

Bartolomeu ve arkadaşları SLE, döküm ve sıcak presleme ile üretilen biyomedikal Ti6Al4V alaşımının tribolojik özellikleri kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Çalışma sonunda SLE ile üretilen Ti6Al4V'nin 370-380 Vickers (HV) sertlikle en yüksek sertlik değerine sahip olduğu buna ek olarak diğerlerine göre en düşük aşınma oranına sahip olduğu görülmüştür. Titanyum ve alaşımları ağırlığına oranla yüksek mukavemeti, iyi yorulma ömrü, mükemmel korozyon direncine sahip olmasına rağmen tribolojik özelliklerinin yetersiz olmasından dolayı düşük tribolojik davranış sergilemektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda implant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının aşınma özelliklerinin gelişmesi için anodizasyon ve SILAR yüzey işlemlerinin uygulandığı görülmüştür (Bartolomeu et al. 2017).

Longhitano ve arkadaşları Ti6Al4V ELI tozunu kullanarak DMLS (Direkt Metal Lazer Sinterleme) yöntemiyle ürettikleri numunelerinin korozyon dirençlerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, biyomateryal uygulamaları için mekanik gereksinimleri karşılamak üzere DMLS ile numuneler üretilmiş ve farklı ısı işlemlere tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma, anotlamanın, DMLS Ti-6Al-4V alaşımına korozyon direnci ve ek işlevsellikler sağlayabilen sağlam bir teknik olduğunu göstermiştir, anodize edilmiş geleneksel işlenmiş malzemeyle karşılaştırılabilir (Longhitano et al. 2018).

Turalıoğlu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada katmanlı Ti6Al4V/316L numuneler, SLE eklemeli üretim yöntemiyle üretmişlerdir. Daha sonra, üretilen numunelerin aşınma özelliklerini geliştirmek malzeme yüzeyine anodizasyon uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, anodik oksitlenmiş numunelerin aşınma ve korozyon direnci, işlemsiz numunelere kıyasla daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Turalıoğlu vd 2021).

2.3. Yüzey İşlemleri

İnsanlar binlerce yıl önce kullanmış oldukları malzemeleri ortaya çıkan problemlere ve ihtiyaçlarına göre değiştirip geliştirmişlerdir. Bu değişimler sayesinde birçok üretim ve tasarım teknolojileri gelişmiştir. Tüm bu neticeler sonucunda insanların kullanacakları malzemedeki beklentisi de zamanla artış göstermiştir. Bütün malzemelerin yüzeyleri aslında malzeme yüzeyini çevreleyen katmandan meydana gelmiştir. Aynı zamanda bu malzemelerin çevresiyle olan etkileşimi bu katman sayesinde sağlanmaktadır. Bu sebepten dolayı bir malzemenin kalitesini ve özelliklerini büyük oranda yüzeyinin özellikleri belirlemektedir. Malzemelerin yüzey özelliklerinde yapılacak değişiklikler veya malzeme yüzeyine uygulanacak bir kaplama işlemi insanların malzemelerden beklentilerini karşılayabilir. Malzeme yüzey özelliklerini değiştirmek için kullanılan yöntemler üç başlıkla ele alınabilir:

- İyon ve kimyasal difüzyon
- Mikroyapısal değişiklik
- Kaplama işlemleri

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Kaplama işlemleri; kullanılan malzemenin yüzey pürüzlülüğünün en aza indirilmesi, yüzey sertliğinin ve dayanımının artırılması, aşınma ve korozyona karşı korunması ve ayrıca malzemenin dekoratif bir görünüm kazanmasını gibi birtakım amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır. Çeşitli kaplama yöntemleri; seramik, organik, metal malzemeler veya bu malzemelerin çeşitli kombinasyonlarının yüzeye uygulanıp yüzeyde biriktirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Ancak kullanılan her işlemde farklı parametreler bulunur ve bu işlemlerin avantajları olduğu gibi kullanım alanları sınırlıdır (Davis 2001). Kaplamalar ince film kaplama ve kalın film kaplama olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. 10 µm ve üzerindeki kalınlığa sahip kaplamalar kalın film kaplama olarak adlandırılmaktadır ve bu kaplama termal püskürtme, elektroliz veya sıcak daldırma yöntemleriyle elde edilebilmektedir. İnce filmlerin ise kalınlıkları daha düşüktür ve sentezleme için kullanılan yöntemler kalın kaplamalarınkine göre farklılık gösterir. Kaplama işlemi beraberinde getirmiş olduğu avantajlardan dolayı üretim endüstrisinde oldukça ilgi odağı olmuştur. Yapılan kaplamalar;

- Malzemenin aşınma, sürtünme ve korozyona karşı direncini artırmak,
- Yüksek sertlik elde etmek,
- Taban malzeme ile yüzey kaplaması arasındaki difüzyonun istenilen miktara ulaştırarak yapışma özelliğinin artmasına, bu sayede malzemenin bulunduğu ortama karşı en üst seviyede dayanıklılık sağlamak,
- Dış görünüşündeki pürüzlülüğü azaltıp yüzeyin istenilen renkte olmasını sağlamak,
- Kaplamayla birlikte yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesini sağlamak,
- Malzemeye yüksek tokluk ve kararlılık sağlamak gibi beklentileri karşılamaktadır.

Kalınlığı mikrometre boyutundan nanometre boyutuna kadar değişebilen malzeme yüzey tabakası ince film tabaka olarak adlandırılmaktadır. İnce filmler; kimyasal, fiziksel, elektrokimyasal işlem veya reaksiyonlarla, katı malzemeler üzerine iyonlar, moleküller ya da atomların kontrollü bir biçimde yoğunlaştırılmasıyla elde edilebilir (Myandoab 2016).

2.3.1. Anodizasyon yöntemi

Magnezyum, alüminyum, bakır ve titanyum gibi metaller belirli bir elektrolitte anot olarak kullanılırsa metal yüzeyinde bir oksit film tabakası oluşur (Baykut and Atun 1989). Anodik oksidasyon(anodizasyon) terimi, kullanılan metallerin üzerinde bir katı oksit tabakanın ya da katı hidroksit tabakanın oluşumunu ifade eden bir terimdir. Farklı ve çeşitli metallerle yapılmış olan anotlar ile elektroliz işlemi yapıldığında anodun davranışı kullanılan metalin türüne ve elektrolite göre farklılık gösterir. Bu yönden metaller iki gruba ayrılırlar. Birinci grupta elektroliz işlemi anında anot olarak çözünme göstermeyen metaller bulunur. Bu metallere en güzel örnek platindir. İkinci grupta bulunan metaller ise anot olarak çözünürler ve bunlar aktif metallerdir. Örnek olarak K, Na, Mg, Zn, Al verilebilir. Verilen bu örnekler tamamen kesin değildir. Çünkü metaller buldukları şartlara göre aktiflik veya pasiflik gösterebilirler. Çözeltilerde bulunan anyonların türü, sıcaklık ve akım yoğunluğu, çözeltilerin pH derecesi metallere olan etki şiddetini değiştirebilmektedir. Ta, Nb, Zr, Al, Ti gibi metallerin üzerinde oluşan oksit film tabakası yarı iletkenlik özelliği gösterir ve bu metallere redresörlük (akım doğrultma) özelliğinden dolayı 'yaly' metalleri adı verilir. Anodizasyon esnasında oksit oluşmasının dışında farklı reaksiyonlar da görülmektedir. İyonların deşarj olması sonucunda ya hidrojen ya da metal olup genellikle kararlı yapıdadırlar ve bundan dolayı katotta gerçekleşen elektrokimyasal olaylar basit olaylar olarak adlandırılabilir. Buna karşılık olarak anottaki elektrokimyasal olaylarda genel olarak karışıktır (Berkem 1993).

Titanyum implantlarının osseintegrasyonunu yükseltmek amacıyla kapsamlı olarak çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Chiesa et al. 2003). Yüzeyi kaplanacak olan titanyum elektroliz işleminde anot görevi görmektedir. Kaplama yapılacak olan parça genellikle doğru akım (DA) kullanılarak, bir katot ile birlikte uygun ortamda belirli bir süre bekletilir. Bekleme süresi bir parametre olup istenilen oksit kalınlığı ve özelliğine göre değişim gösterebilmektedir. Oksijen gazının salınımı veya anot parça yüzeyinde bir oksit tabaka oluşması, çözeltilerin kullanılan metal ile olan tepkimesine bağlı olarak, yüzeyde çözünme işlemi veya oksit film oluşmasına sebep olabilir (Yerokhin et al. 1999). Oksijen anot yüzeyini kaplar ve titanyum ile tepkimeye girerek yüzeyde bir TiO_2 oluşumunu sağlar. Oluşan bu film tabakası bariyer film olarak adlandırılır. Çok ince olması sebebiyle sınırlı seviyede koruma sağlayabilir. Bu ince katmanın kalınlığını

2. KAYNAK ÖZETLERİ

değiştirebilmek adına bariyer filmin çözündürülmesi için yeni bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır. Oksit tabakasının yeterince çözünebilmesi için bir elektrolitin kullanılması gerekmektedir. Amaç teorik olarak; elektrokimyasal anodizasyon işlemi sırasında oksit film ve elektrolitin ara yüzeyinde çift katman elde etmektir. Anodizasyon işlemi sırasında iyon ve elektron çiftleri oksit filmin yüzeyinde elektrolitteki dağılımın sonucudur. Elektrolitin konsantrasyonu artırılırsa ve iç tabakadaki düşük konsantrasyon artarsa ara yüzeyde oluşan elektrokimyasal tepkimeler hızlanır ve elektriksel direnç düşer. Bunların sonucunda elektrolitin konsantrasyonunun artırılmasıyla anodik oluşumdaki voltaj düşürülmüş olur (Young 1961; Sato 1971; Sul et al. 2001).

Albayrak ve arkadaşları titanyum malzemesini anodizasyon prosesi ile oksitleyerek bu malzemenin korozyon davranışını incelemiştir. Sonuçlara göre, oksitlenmiş numunelerin yoğun sütunlu mikroyapısı, bir bariyer görevi görerek iyi bir korozyon direnci sağlamıştır. Sonuç olarak, titanyum oksit tabakası, işlemsiz titanyum malzemesine aksine, korozyon direncinde önemli bir gelişme sağladığını belirtmişlerdir (Albayrak vd 2011).

Yetim yaptığı çalışmada ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) numunelerini H_2SO_4 (1.5 M) – H_3PO_4 (0.3 M) çözeltilerde anodizasyon işlemine tabi tutarak titanyum metali üzerinde oksit filmi oluşturmuşlar ve bu oksit filmlerin aşınma performansları incelenmiştir. Sonuçlara göre titanyum oksit film katı bir yağlayıcı gibi davrandığından, saf titanyumun aşınma direnci tüm aşınma koşullarında anodik oksidasyon işlemi ile önemli ölçüde artmıştır (Yetim 2010).

Vera ve arkadaşları Ti6Al4V alaşımlı implant malzemelerinin yüzeyine anodizasyon işlemi ile TiO_2 ince film oluşturmuşlardır. İşlemlenmiş ve işlemlenmemiş numunelerin tribolojik özellikleri incelenmiştir. TiO_2 kaplanmış Ti6Al4V yapı daha iyi aşınma direncine sahip olduğunu belirtmişlerdir (Vera et al. 2014).

Yavari ve arkadaşları SLE ile üretilen titanyum biyomalzemelerin ısı işlem ve anodizasyon uygulamaları yapmış, yüzeyindeki kristal yapı ve nanotopografik özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada anataz fazdan rutile geçişin 500 ile 600 °C arasında başladığını ve çoğunlukla 600 °C'de tamamlandığı sonucuna varmışlardır. Bu

sıcaklıkta anodizasyon ile elde edilen düzenli topografik özelliklerin büyük ölçüde bozulduğunu ve ısı işlem süresinin 2 saati aşması durumunda ise yapının tamamen bozulduğunu belirtmişlerdir. Bunun sonucunda biyomateryalin hem kristal yapısının hem de nanotopografik özelliklerini için en uygun işlemin ısı işlemi ihtiyacı duymadan anodizasyon olduğunu belirtmişlerdir (Yavari et al. 2014).

Poddar ve arkadaşları Ti6Al4V üzerine anodizasyon yöntemi ile titanyum nanotüpleri büyütmüşler ve anodizasyon prosesi sırasında sıcaklık, uygulanan voltaj gibi parametre değerlerini değiştirerek elde edilen titanyum nanotüplerinin oluşumu ve boyutlanmaları ile ıslanabilirliklerini araştırmışlardır (Poddar et al. 2020).

Cheung ve arkadaşları farklı elektrolit ortamında Ti6Al4V metal numuneler üzerinde anodizasyon yöntemi ile TiO₂ nanoçubukları büyütmüş ve yapı, mikroyapı, termodinamik, kinetik, optik özellikler, fotokatalitik özellikler bakımından karşılaştırma yapmışlardır (Cheung et al. 2021).

2.3.2. Sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi

Sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi; ince film tabakaların oluşturulmasında kullanılan en yeni çözelti tekniklerinden bir tanesidir. Bu yöntem taban malzeme ve çözelti kullanılarak ara yüzeydeki ardışık reaksiyonları kapsayan sulu çözelti yöntemidir. Teknik olarak; ince filmlerin her bir türün iyonlarını barındıran sulu çözeltiler içirişine taban malzemesinin istenilen sıra ile daldırılıp, taban malzemesi üzerinde çökmesini sağlayan basit ve kullanışlı bir tekniktir. Bu yöntem basit ve ucuz bir yöntem olması sebebiyle geniş aralıkta çökeltme işlemi yapmak için oldukça elverişlidir. Bu işlem oda sıcaklığı veya yakın sıcaklıklarda, çözeltileri kaplayan basınç ortamında gerçekleştirildiğinden dolayı, çeşitli taban malzemeleri kullanılabilir. Bunlar; yalıtkan, metal, polyester, yarıiletken malzemeler olabilirler. İşlem düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için tabanda kullanılan malzemenin korozyon ve oksidasyonu engellenmiş olur. SILAR yönteminde elde etmek istediğimiz ince filmin kalitesini etkileyen unsurlar; çözeltilerin konsantrasyonu, çözeltilerin pH derecesi, yüzeye tutunma derecesi, reaksiyon alma ve durulama süreleridir. SILAR yöntemi bir diğer isimle modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltmesi olarak da bilinmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Basit olmasına rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir. Bunlar:

- Kullanılan alt malzemenin ve istenilen hedefin yüksek kalitede olmasına gerek yoktur ve bu işlemin yapılabilmesi için ortamda vakuma ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu da bu yöntemin endüstriyel alanlarda da kullanılmasına yardımcı olabilmektedir.
- Elde etmek istediğimiz film kalınlığı ve çökeltme oranını, çökeltme yaptığımız döngü parametresini değiştirerek kolaylıkla kontrol altında tutabiliriz.
- Oda sıcaklığı altında yapılan işlemlerde az sağlıklı olan malzemeler üzerine film büyütülmesi yapılabilir.
- Çökeltme sağlanan materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve malzeme açısından sorun oluşturmaz.
- Taban malzemesi olarak kullanılan malzemenin boyutları, yüzey profili ile alakalı herhangi bir sınırlama olmaksızın işlem gerçekleştirilebilmektedir (Cerhan 2015).

SILAR yöntemi cam beherler veya plastik beherler içerisinde rahatlıkla gerçekleştirilebilir. Kullanılan başlangıç malzemeleri ucuz malzemelerdir ve kolay olarak elde edilebilirler. Kimyasal bir yöntem olduğundan dolayı alt malzeme olarak kullanılacak malzemenin çeşitleri artırılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun altlık olacaktır.

O. Çomaklı ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SILAR yüzey işlemi uygulanmış titanyum malzemesinin hem aşınma hem de korozyon direncine olumlu etkilediği sonucuna varılmışlardır (Çomaklı vd 2018).

Ahmad ve arkadaşları sonokimyasal yöntem ile nanoçiçek şeklinde Zirkonyum oksit (ZnO) büyütmelemlerinin üzerine yine SILAR yöntemi ile Gümüş oksit Ag₂O büyütmesi gerçekleştirerek malzemelerin biyouyumluluğunu incelemişlerdir. Sonuçta malzemenin biyouyumlu olduğu ve boyar maddelerin bozundurulmasında %90'ın üzerinde etkisinin olduğunu raporlamışlardır (Ahmad et al. 2020).

Hou ve arkadaşları titanyum folyoları üzerine anodizasyon yöntemi ile TiO₂ tüplerini büyütüp, onun da üzerine SILAR yöntemi ile farklı döngü sayısında Ag₂O

tabakası büyütmesini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen oksit tabakalı numunelerin elektrokimyasal performanslarını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan, 10 döngüde elde edilen oksit tabaka büyütmesine sahip malzemenin atık su arıtımında mükemmel özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir (Hou et al. 2020).

Desai ve arkadaşları SILAR yöntemi ile cam malzeme üzerine ZnO nanoçubuklar büyütmüşler ve özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçların olumlu yönde olduğunu kayda almışlardır (Desai et al. 2020).

Özet olarak; titanyum ve alaşımları, genel olarak döküm, toz metalürjisi ve talaşlı imalat gibi geleneksel imal usulleriyle üretilir. Bu malzeme oldukça reaktif bir malzemedir ve oksit haldeyken parçalamak nispeten zordur ve bu nedenle geleneksel üretim işlemleri yorucu, zaman alan ve yüksek enerji maliyeti gerektiren yöntemlerdir. Ancak geleneksel üretim yöntemleri ile bu geometrileri imal etmek kolay değildir. Bu yüzden geleneksel üretim yöntemlerine alternatif olarak günümüzde SLE eklemeli üretim yöntemi geometrik kısıtlamalar olmaksızın hızlı malzeme üretime, yalnızca ürünün olduğu bölgeler tarandığı için malzeme tasarrufu ve CAD modeline dayalı doğrudan üretim gibi geniş bir avantaj yelpazesi sunmaktadır. Bu konuda literatürde birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Titanyum ve alaşımları ağırlığına oranla yüksek mukavemeti, iyi yorulma ömrü, mükemmel korozyon direncine sahip olmasına rağmen tribolojik özelliklerinin yetersiz olmasından dolayı düşük tribolojik davranış sergilemektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda implant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının aşınma özelliklerinin gelişmesi için anodizasyon ve SILAR yüzey işlemlerinin uygulandığı görülmüştür.

Literatürden de görüldüğü üzere SLE yöntemi ile üretilen Ti6Al4V ELI malzemesinin anodizasyon ile TiO₂ nanotüplerinin oluşturularak, malzemenin dayanımını ve ömrünü daha fazla artırmak için, bu tüplerin yüzeyine oksit tabaka büyütülmesi çalışılması gereken bir konudur. Bu tezde birbirinden çok farklı 3 proses olan SLE, anodizasyon ve SILAR yöntemleri kullanılarak dubleks film büyütmesi yapılacak olup literatüre ve sektörde uygulamaya katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada havacılık ve tıp alanlarında çokça kullanılan, yapısında %4 vanadyum, %6 alüminyum bulunduran Ti6Al4V ELI alaşımı kullanılarak SLE yöntemi ile 20 x 20 x 4 mm boyutlarında kare prizma şekilli numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Ti6Al4V ELI alaşımı mükemmel korozyon direnci, biyouyumluluğu, ağırlığına nazaran yüksek mukavemet özellikleri ve ısıl genişmesinin düşük olması sebebiyle yaygın bir şekilde mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Ti6Al4V ELI (Grade 23) tozlarının; kimyasal bileşimi Tablo 3.1.'de, mekanik özellikleri Tablo 3.2.'de ve fiziksel özellikleri ise Tablo 3.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Ti6Al4V ELI tozlarının kimyasal bileşimi (Anonim 2023b)

Kimyasal Bileşim	Miktarlar (% ağırlık)
Alüminyum (Al)	5,5-6,5
Vanadyum (V)	3,5-4,5
Demir (Fe)	0-0,25
Oksijen (O)	0-0,13
Karbon (C)	0-0,08
Azot (N)	0-0,03
Hidrojen (H)	0-0,012
Titanyum (Ti)	Kalan miktar

Tablo 3.2. Ti6Al4V ELI tozlarının mekanik özellikleri (Anonymous 2023)

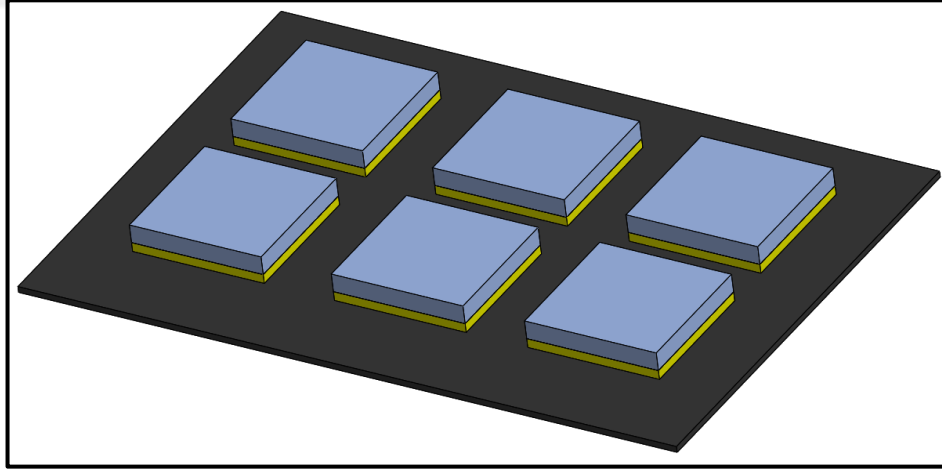
Malzeme Özellikleri	Değerler
Akma dayanımı	790 MPa
Çekme dayanımı	860 MPa
Elastisite modülü	113,8 GPa
Uzama miktarı	% 15

Tablo 3.3. Ti6Al4V ELI tozlarının fiziksel özellikleri (Anonymous 2023)

Malzeme Özellikleri	Değerler
Öz kütle (g/cm^3)	4,43
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1.604-1.660
Özgül ısı ($\text{J/Kg}^{\circ}\text{C}$)	560
Isıl iletkenlik ($\text{W/m}^{\circ}\text{C}$)	6,7

3.2. CAD Çizimi ve Sterolitografi (STL) Formatına Dönüştürülmesi

SLE yöntemi ile üretilmek istenen numune çizimleri STL formatına dönüştürülmüştür ve daha sonra titanyum alaşımından üreteceğimiz numunenin çarpılmasını engellemek ve parçanın destekli bir şekilde durmasını sağlamak için numunelerin alt kısmına destek elemanları eklenmiştir. CAD ortamında modellemesi yapılmış ve alt kısımlarına destek elemanı yerleştirilmiş numunelere ait görsel Şekil 3.1. 'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Üretilecek numunelerin CAD modeli

3.3. SLE Yöntemi ile Numunelerin Üretilmesi

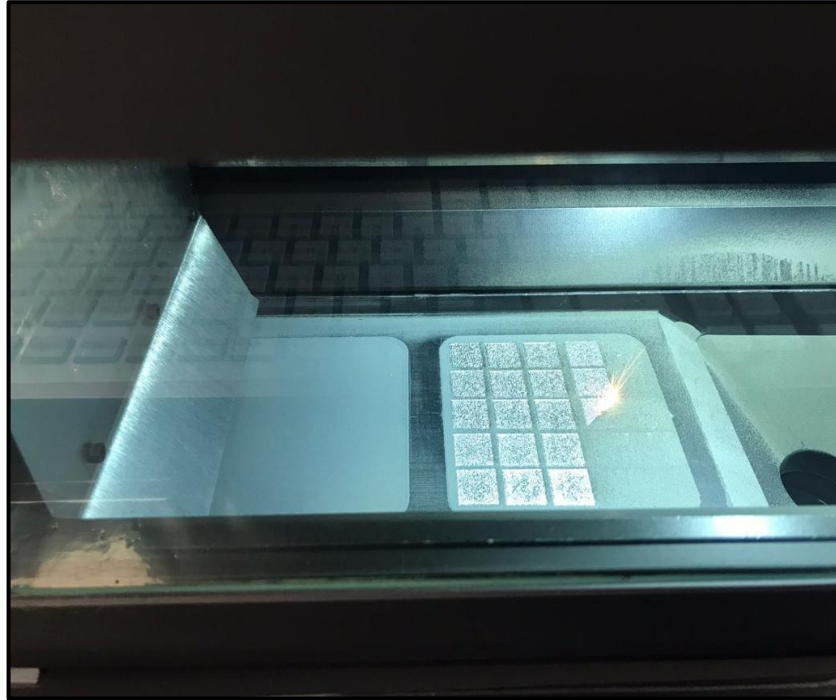
Numuneler; Erzurum Teknik Üniversitesi (ETÜ), Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YÜTAM) bulunan ve Şekil 3.2. 'de görseli verilen Concept Laser M Lab R marka ve modeli seçici lazer ergitme cihazı ile üretilmiştir. Numune

3. MATERYAL ve YÖNTEM

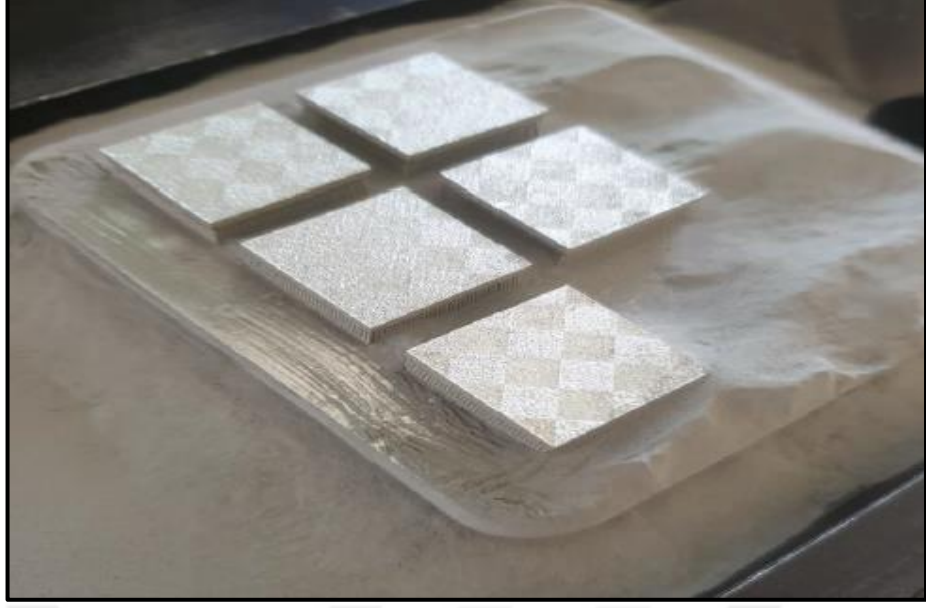
üretimleri %0,3-0,6 argon koruyucu gazı altında, lazer ışının damalı şekilde ergitme izi kullanılarak, 100 W ve 7 m/s hızla performans parametre modunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3.'de numunelerin SLE cihazı ile üretim aşamasındaki görüntüsü, Şekil 3.4.'te ise numunelerin üretimden sonraki görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.2. Concept Laser M Lab R seçici lazer ergitme cihazı



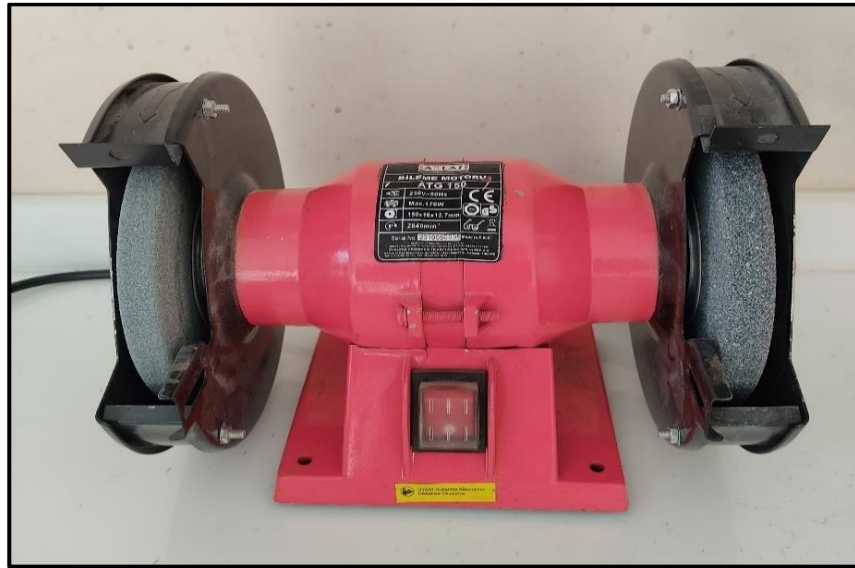
Şekil 3.3. SLE cihazıyla numunelerin üretim görüntüsü



Şekil 3.4. SLE ile üretimi tamamlanmış ancak destek elemanları üretim tablasından koparılmamış numuneler.

3.4. Numunelerin Yapılacak İşlemler İçin Hazırlanışı

SLE yöntemiyle elde edilen numuneler uygulanacak işlemlerden önce birtakım hazırlıklardan geçmektedir. Üretilen numunelerin taban kısmında fazlalık olan partiküller önce Şekil 3.5.'de gösterilen taşlama cihazı ile temizlenerek alt yüzeyi düzgün hale getirildi.



Şekil 3.5. Taşlama makinesi

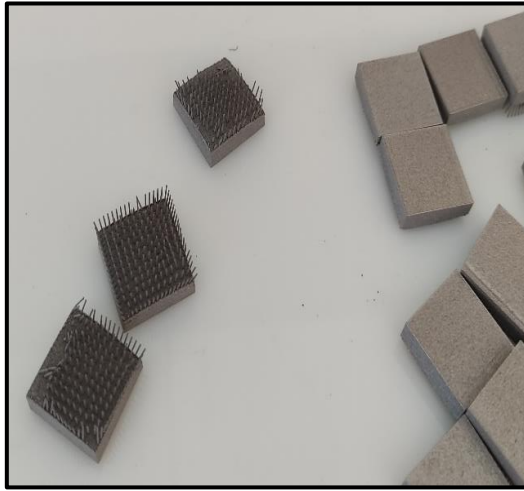
3. MATERYAL ve YÖNTEM

Daha sonra kaplama yapılacak olan üst yüzeye ise sırasıyla 400,600, 800, 1000 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile Şekil 3.6.'da gösterilen MetSPre markalı zımparalama ve parlatma makinesi ile yüzey temizleme işlemlerine tabi tutuldu.

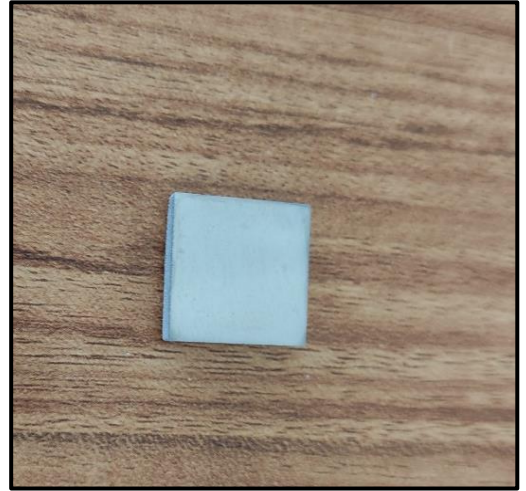


Şekil 3.6. Zımparalama ve parlatma makinesi

Üretimden çıkmış olan temizlenmemiş numuneler ve temizlenip yüzeyi parlatılmış numuneler Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.7. (a) Üretimden çıkmış ve temizleme işlemi yapılmamış numuneler, (b) Yüzeyi temizlenmiş numune.

Ti6Al4V ELI işlemsiz numunelerine taşlama ve zımparalama işlemlerinden geçtikten sonra Şekil 3.8.'de gösterilen HY Teknoloji markalı ultrasonik temizleme cihazı

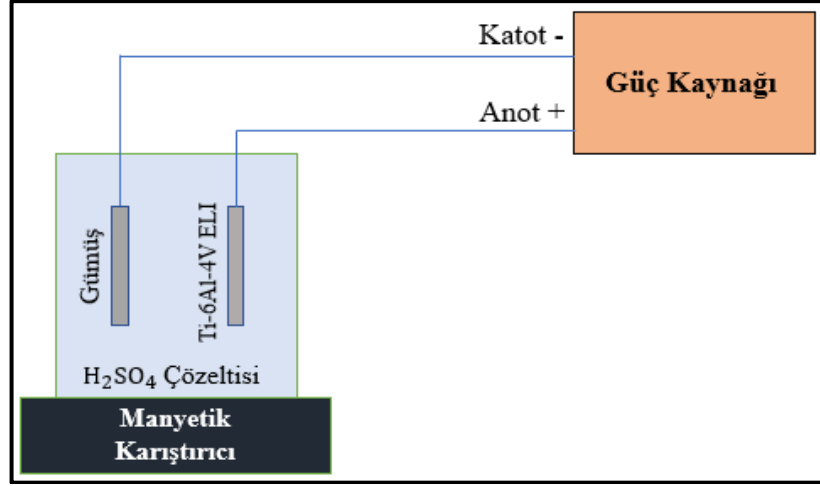
ile yüzey temizleme işlemi yapılmıştır. Yüksek frekanslı ses dalgalarının kullanıldığı ve tank içerisinde su kullanılarak yapılan bu işlemde numune üzerinde mikro yapıda ve hassas bir şekilde temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Ultrasonik temizleme cihazı

3.5. Anodizasyon Yöntemi

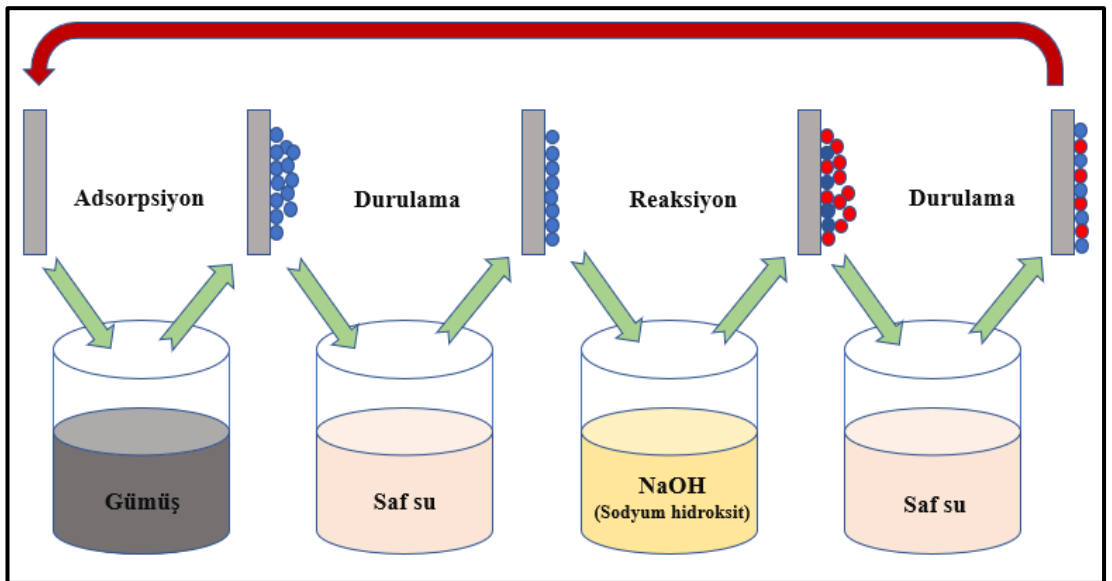
Anodizasyon işlemi Şekil 3.9.'da şematik olarak gösterilen, laboratuvar şartlarında üretilen anodizasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon sistemi; 600 ml'lik beher, doğru akım güç kaynağı ve manyetik karıştırıcıdan meydana gelmektedir. Yüzeyi temizlenmiş olan numuneler sırasıyla aseton ve etanol ile temizlendikten sonra (%30 NH₃+ %3 HF + %5 H₂O₂) çözeltisinde 1 dakika boyunca dağlanıp sonrasında saf su ile yüzeyi temizlenip daha sonra da alkolle kurutulmuştur. Anodizasyon işleminde anot olarak Ti6Al4V ELI numuneleri, katot olarak ise gümüş kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi sabit potansiyel altında gerçekleştirilmiştir. Çözelti olarak Sülfirik asit H₂SO₄ kullanılmıştır. Oda sıcaklığında, 95 V gerilim altında, doğru akım güç kaynağı kullanılarak sülfirik asit dolu olan ve manyetik karıştırıcı kullanılan behere daldırılmış numuneler 15 dakika boyunca bekletilmiştir ve yüzey kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Anodizasyon yöntemi düzeneği

3.6. SILAR Yöntemi

0.1 M AgNO_3 çözeltisi etanol ile hazırlanmıştır. Anodizasyon prosesinden çıkan numuneler bol miktarda Ag^+ iyonu adsorpsiyonunu sağlamak için, 30 sn AgNO_3 çözeltisinde bekletilir, daha sonra saf su ile 10 sn boyunca durulama işlemi yapılır. Bu aşamadan sonra 0.1 M'lik NaOH çözeltisine daldırılarak 30 saniye boyunca da bu çözelti içinde bekletilir ve tekrar 10 sn boyunca saf su ile durulanır. Bahsedilen bu daldırma prosesi Ag_2O büyütme aşamasının 1. döngüsü olarak adlandırılır. Döngü sayısı TiO_2 yüzeyinde elde edilecek Ag_2O kalınlığına bağlı olarak, 45 döngü şeklinde tekrar edilecektir. Şekil 3.10.'de SILAR yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 3.10. SILAR yöntemi düzeneği

3. MATERYAL ve YÖNTEM

SILAR işleminde sonra Şekil 3.11.'de görseli verilen Protherm marka fırın ile yüzeyleri filmlerle kaplanan numunelere kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlemde numunelere fırın içerisinde 500 °C'ye kadar 5 °C/min. sıcaklık artış hızı ile ısıtılıp belirli bir süre bekletilerek ve daha sonra aynı hızla soğutma işlemi yapılarak gerçekleştirilir. Proses toplam süresi iki saattir. Aynı yöntem sırasıyla 600, 700, 800 ve 900 °C'lerde de uygulanmıştır.



Şekil 3.11. Protherm ısı işlem fırını

3.7. X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri



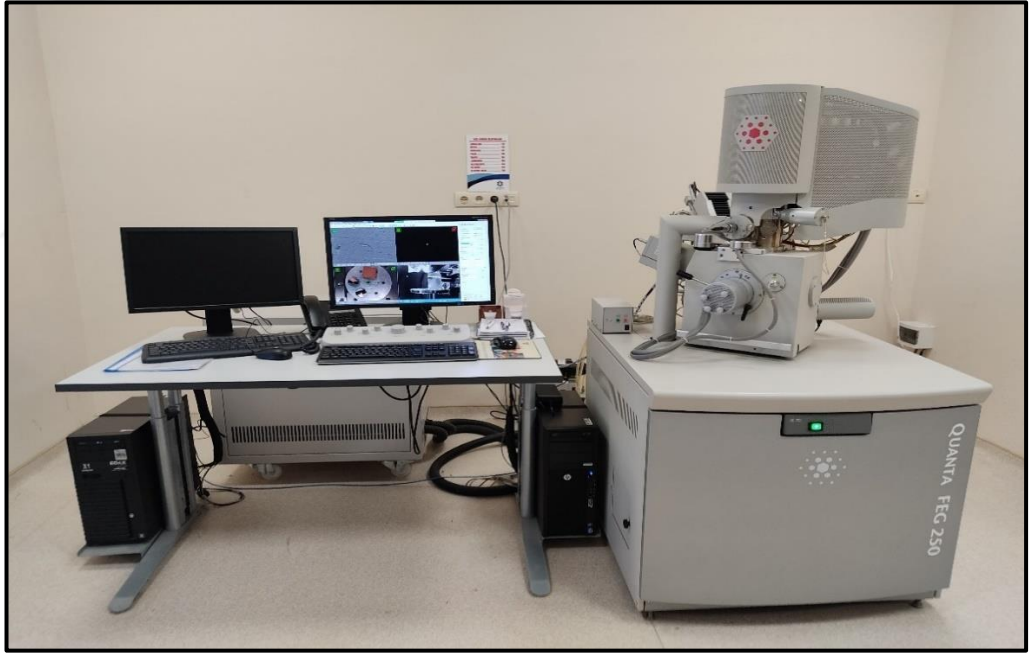
Şekil 3.12. GNR-Explorer X ışını difraksiyon cihazı

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Seçici lazer ergitme yöntemiyle Ti6Al4V ELI alaşımından üretilen işlem görmemiş numuneler ve yüzeyleri kaplanmış numunelerin üzerlerinde oluşan fazların tespiti; dalga boyu $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ olan Cu – K α ışın kaynağı kullanılarak yapılmıştır. ETÜ YÜTAM bünyesinde bulunan GNR markasına ait Explorer model XRD cihazı Şekil 3.12. 'de gösterilmiştir.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Ti6Al4V ELI işlemsiz numunelerin ve yüzeyi kaplanmış olan numunelerin yüzey ve kesit görüntüleri SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.13.' de ETÜ YÜTAM bünyesinde bulunan FEI markasına ait QUANTA FEG 250 modeli SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.13. FEI- QUANTA FEG 250 taramalı elektron mikroskobu cihazı

3.9. Aşınma Deneyleri

İki yüzey birbirini ile temas ettiği zaman, uygulanan kuvvetler sonucunda malzeme yüzeyinde kopmalar oluşur ve bu kopmalar aşınmayı meydana getirir. Böyle durumlarda temas eden yüzeylerin ikisinde de şekil değişikliği oluşabilir. Aşınmalar genelde; adezif, abrazif, korozif, yorulma, fretting veya kavitasyon sonucunda erozyon şeklinde

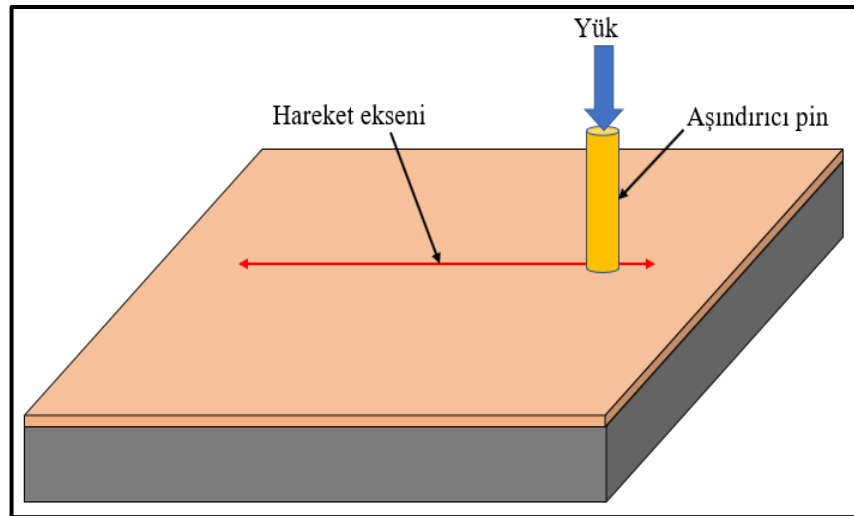
3. MATERYAL ve YÖNTEM

oluşmaktadır. Malzemelerin aşınma özelliklerini tespit edebilmek için Şekil 3.14.'te ETÜ YÜTAM bünyesinde bulunan Bruker markasına ait UMT Triolab modellenli aşınma cihazı kullanılmıştır.

Aşınma metodu olarak karşılıklı lineer aşınma (Reciprocating) kullanılmıştır. Reciprocating aşınma şematik olarak Şekil 3.15.'te gösterilmiştir. Aşınma deneyi şartları Tablo 3.4.' de verilmiştir. Aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı anlık olarak saniyede 10 data alacak şekilde cihaz tarafından otomatik olarak kaydedilmiştir. Testlerde sürtünme katsayısı-zaman grafiği otomatik olarak cihaz tarafından çizdirilmiştir.



Şekil 3.14. Bruker-UMT Triolab aşınma test cihazı



Şekil 3.15. Reciprocating aşınma şematik gösterimi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Yüzeyde oluşan aşınma miktarı 3.1. numarasıyla gösterilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Aşınma oranı} \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right) = \frac{\text{aşındırılan hacim}(\text{mm}^3)}{\text{uygulanan yük}(\text{N}) \times \text{aşınma mesafesi}(\text{m})} \quad (3.1.)$$

Tablo 3.4. Aşınma deneyi şartları

Parametreler	Değerler
Sıcaklık (°C)	24-26
Uygulanan yük (N)	1
Aşınma izi boyu (mm)	7
Aşındırma mesafesi (m)	141
Aşındırma süresi (sn)	5.400

3.10. 3D Yüzey Profilometre Analizleri

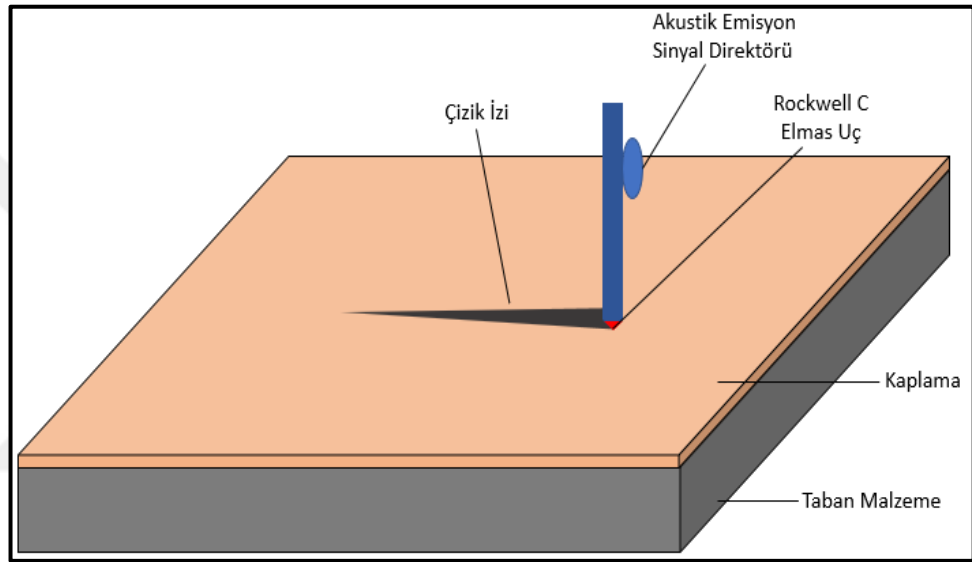
Numuneler aşınma testlerinden çıktıktan sonra yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin hacim değerleri ve pürüzlülüğü; Şekil 3.16.'te görseli verilen ETÜ, YÜTAM bünyesindeki Bruker markasına ait ContourGT modeli 3D optik profilometre kullanılarak hesaplanmıştır. Aşınma hacmi; aşınma izinin çevresi ve oluşan kesitin alanı ile ilişkilidir (aşınma hacmi = aşınma izi çevresi x aşınma kesit alanı).



Şekil 3.16. Bruker-ContourGT aşınma test cihazı

3.11. Çizme Testi

Filmlerin adezyon direnç ölçümleri Bruker's Universal Mechanical Tester (UMT) markalı mekanik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde Rockwell C elmas kalemi (120° koni, 200 mikron yarıçaplı küresel uç) kullanılmıştır. Çizme testi esnasında uygulanan yük 0-80 N, batıcı uç kayma hızı 10 mm/dk ve yüklenme hızı 50 N/mm olarak gerçekleştirilmiştir. Çizme aşınma izleri optik mikroskobu ile araştırılmıştır. Çizme testi şematik gösterimi Şekil 3.17.'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Çizme testi şematik gösterimi

3.12. Korozyon Deneyleri

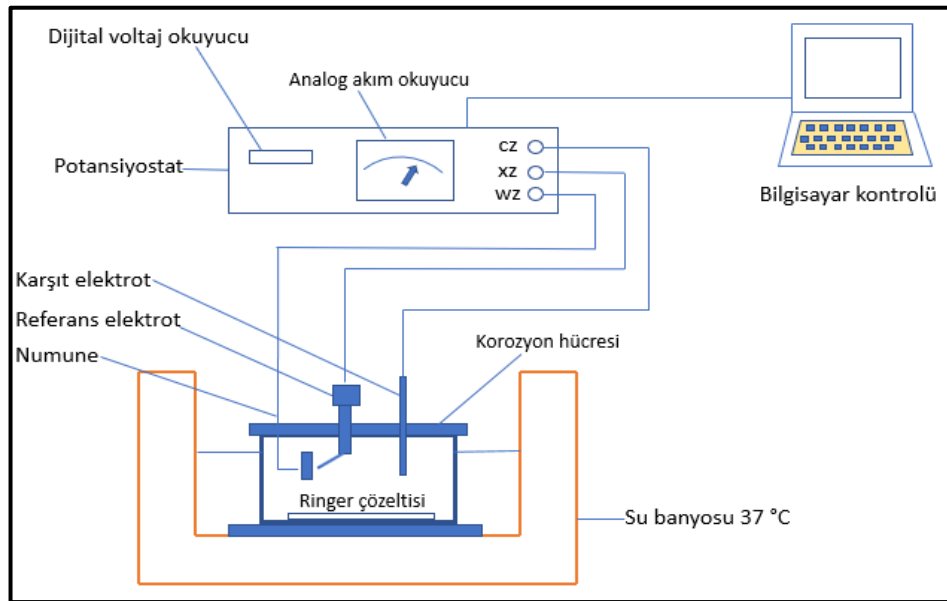
Korozyon olayı metalik malzemelerin buldukları ortam ile elektrokimyasal veya kimyasal reaksiyona girmesi sonucu metalik özelliklerini yitirmesidir. Korozyon testleri işlem görmemiş Ti6Al4V ELI numunelere ve yüzeyleri kaplanmış numunelere uygulanmıştır. Deneyde işlemsiz numunelerin ve anodizasyon-SILAR yüzey kaplama işlemleri uygulanan numunelerin korozyon karakterlerinin nasıl etkilendiği incelenmiştir. Korozyon deneyleri sırasında yapay vücut sıvısı (SBF) kullanılmıştır. Bu sıvı Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği'nce hazırlanmıştır. Solüsyon sıcaklığı 37 °C ve pH değeri 7,4 olarak hazırlanan SBF'nin içeriği Tablo 3.5.'te verilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Tablo 3.5. 1 litrelik SBF sıvısının içeriği (Kokubo et al. 1990)

Sıra	Reaktif	Miktar
1	NaCl	7,996 g
2	NaHCO ₃	0,350 g
3	KCl	0,224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278 g
8	Na ₂ SO ₄	0,071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	PH 7.4 için yeteri kadar

Korozyon deneyi GAMRY markasına ait Series G750 modeli Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak, Açık Devre Potansiyel (OCP) tekniği ve Tafel Tekniği yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bir korozyon hücresi kullanılarak, üç elektrot tekniğine göre polarizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Yıldız 2009c). Polarizasyon ölçümleri sırasında referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak grafit çubuk ve çalışma elektrotu olarak ise SLE yöntemi ile üretilen numuneler kullanılmıştır. Şekil 3.18. 'de korozyon deney düzeneği şeması verilmiştir.



Şekil 3.18. Korozyon deney düzeneği

Teste tabi tutulacak numunelerin öncelikle açık devre potansiyel, potansiyel-zaman değişimleri ölçülerek, elektrolit ve numunenin denge konumuna gelebilmesi için SBF içerisinde yapılacak her bir test 7500 saniye sürecek şekilde belirlenmiştir. Korozyon düzeneğinde akımın geçmesini engelleyecek seviyede yüksek bir direnç varsa devre açık hale gelir ve potansiyel fark en yüksek değerini alır. Eğer buradaki yüksek direnç azalır bu durumda akım geçişi sağlanır ve anot, katot potansiyellerinde sapmalar oluşur. Bu durumda iki kutup da polarize duruma gelir. Polarizasyonun istenilen seviyeye ulaşması ile birlikte korozyon da başlamış olur. Bu sebeple numunelere OCP tekniği ile işlem gerçekleştirilmiştir. Tafel eğrileri; korozyonun potansiyelinden başlayarak, anodik veya katodik yönlerde çizilen yarı logaritmik potansiyel-akım eğrilerine denir ve tafel eğrileri korozyon hızının belirlenmesi için kullanılır.

Tablo 3.6.'da tafel tekniğine ait veriler gösterilmiştir. Deneyler OCP değerlerine göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.6. Tafel tekniği kurulum parametreleri

Kurulum Parametreleri	Değerler
Başlangıç potansiyeli (V)	-1
Bitiş potansiyeli (V)	2
Tarama hızı (mV/sn)	0,5
Numune veri alım periyodu (sn)	1
Numune yüzey alanı (cm ²)	0,38
Numune yoğunluğu (g/cm ³)	8
Eşdeğer ağırlık	19,652

3.13. Mikrosertlik Analizleri

SLE yöntemi ile üretilen işlemsiz Ti6Al4V ELI numuneleri ve yüzeyleri kaplanmış numunelerin mikro sertlik değerleri Şekil 3.19.'de görseli verilen ETÜ Makine Mühendisliği bölüm laboratuvarı bünyesindeki SHIMADZU markasına ait mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Deney; işlemsiz ve kaplanmış numunelerin yüzeyi en düzgün olan bölgeleri seçilerek, batıcı ucun 100 gram yük altında ve 10 saniye

3. MATERYAL ve YÖNTEM

bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Her ölçüm 5 kez tekrarlanarak sonuçlar kaydedilmiştir.

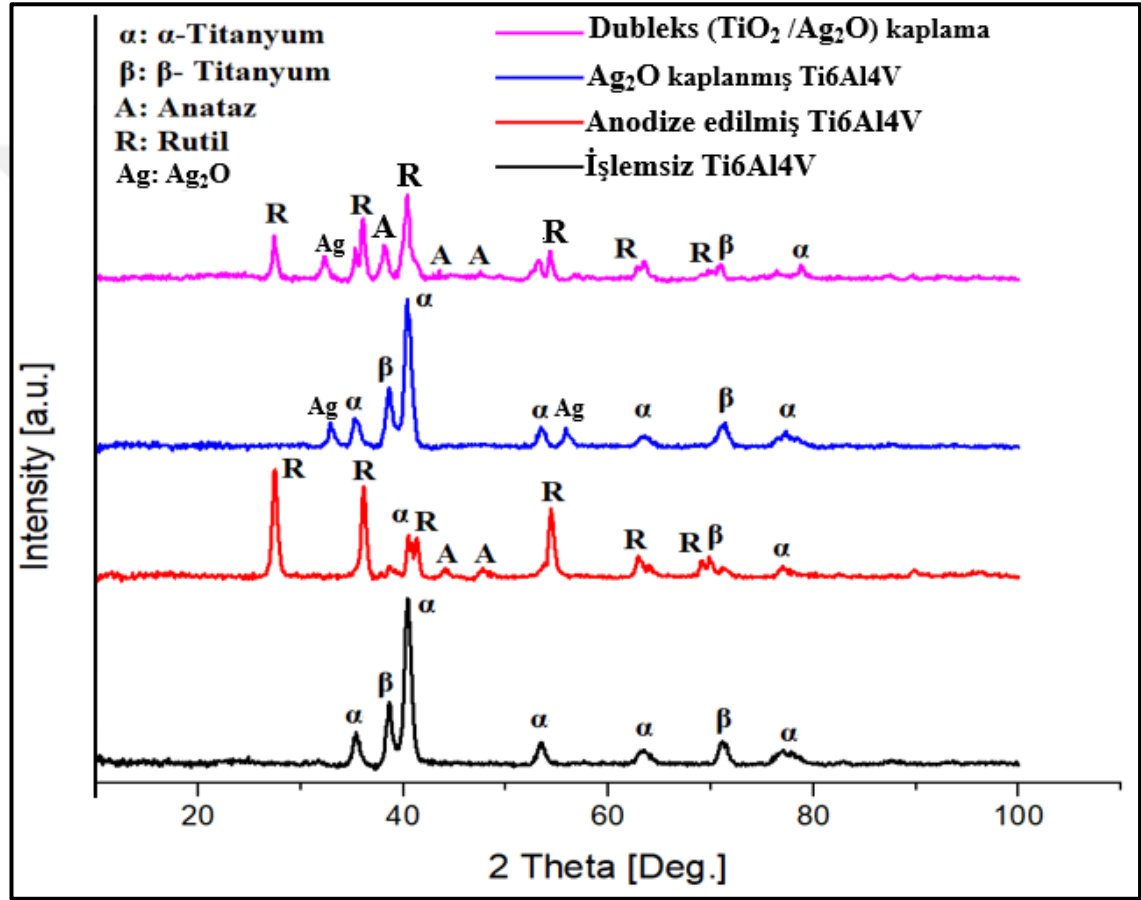


Şekil 3.19. SHIMADZU mikrosertlik ölçüm cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Mikroyapı Analizleri

İşlem görmemiş, anodize edilmiş, SILAR yöntemiyle kaplanmış ve dubleks ($\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$) film kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait XRD grafikleri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.

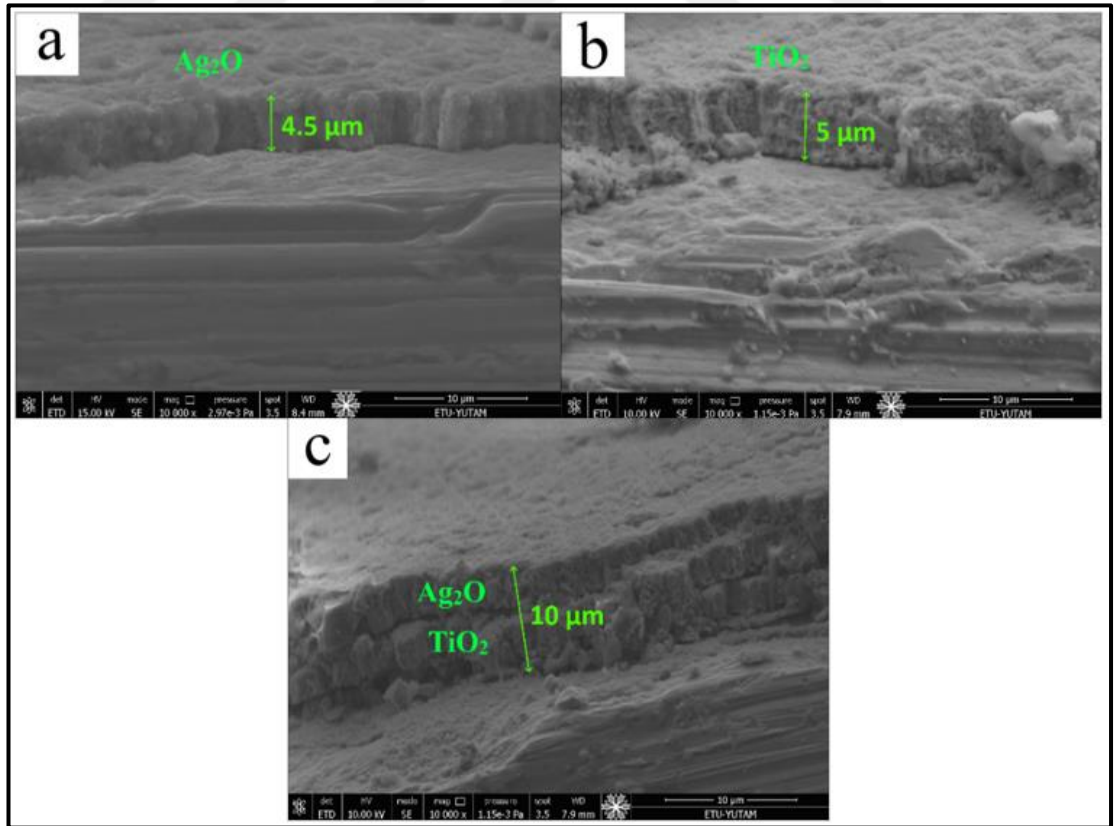


Şekil 4.1. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait XRD grafiği

XRD grafikleri incelendiğinde, işlemsiz numunenin α -Ti ve β -Ti'dan oluştuğu görülmektedir. Anodize edilen numunede ise TiO_2 -anataz ve TiO_2 -rutil fazlarının varlığı görülürken taban malzemedan gelen bütün yansıma yoğunluklarında da azalma tespit edilmiştir. Bunun nedeni yüzeyde büyüyen titanyum oksit filmin kalınlığıdır. (Alsaran and Albayrak 2010). Ayrıca doğrudan Ti6Al4V ELI malzemesi üzerine SILAR yöntemi ile kaplanmış numunede ise taban malzemedan gelen α -Ti ve β -Ti fazlarının yanı sıra Ag_2O fazının oluştuğu gözlenmiştir. Dubleks işlem sonrası taban malzemedan gelen

yansımalar bir miktar sola doğru kaymıştır. Bu yüzey işlemleri sonrası taban malzeme yüzeyinde bası yönünde artık gerilmeler oluştuğunu görülmektedir (Acar vd 2022). Yüzeyde anodizasyon işlemi sonrası oluşturulan TiO_2 tabakası, SILAR işlemi sonrası oluşan Ag_2O tabakasının faz yapısını etkilemiştir. Dupleks işlem görmüş numunelerde anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde oluşan TiO_2 fazı şiddeti SILAR sonrası azalarak Ag_2O fazını oluşturmuştur. Dupleks işlem sonrası elde edilen Ag_2O fazı pik şiddetleri tek başına uygulanan SILAR işleminden yüksektir. Ayrıca elde edilen pik şiddetlerinin de yüksek olması Ag_2O filmin dupleks işlemde daha hızlı bir şekilde büyüme fırsatı bulduğunu göstermektedir.

TiO_2 , Ag_2O ve dupleks (TiO_2 - Ag_2O) ince filmlerinin kesit SEM görüntüleri Şekil 4.2.'de verilmiştir. Kesit görüntüleri incelendiğinde yüzeyde sürekli ve belirgin koruyucu filmlerin oluştuğu görülmektedir. Kalınlıklar incelendiğinde işlem anodizasyon ile kaplanmış numunenin kalınlığı yaklaşık olarak $5 \mu m$, SILAR kaplama yapılmış numunenin kalınlığı yaklaşık olarak $4,5 \mu m$, dupleks kaplama yapılmış olan numunenin kalınlığı ise yaklaşık olarak $10 \mu m$ civarında olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2. (a) Ag_2O , (b) TiO_2 ve (c) dupleks (TiO_2 - Ag_2O) film kaplanmış numunelerin SEM kesit görüntüleri.

4.2. Mikrosertlik ve Çizme Testi Analizleri

İşlem görmemiş, anodize edilmiş, SILAR yöntemiyle kaplanmış ve dubleks yüzey işlemi görmüş Ti6Al4V ELI numunelerine ait sertlik değerleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Mikrosertlik ölçüm sonuçları, ölçüm esnasında oluşabilecek ölçüm hata payından dolayı ortalama değerleri verilirken değer aralığında gösterilmiştir. Doğrudan SILAR ile Ag₂O kaplanmış numunelerin sertliği işlemsiz numuneye göre yaklaşık 1,5 kat artarken, anodize edilip yüzeyde TiO₂ oluşturulmuş numunelerin sertliği ise yaklaşık olarak 2 kat artmıştır. Bu artışın temel sebebi olarak seramik yapıların metalik yapılara kıyasla oldukça daha sert yapıda olması gösterilebilir (Çomaklı et al. 2014). Ayrıca en yüksek sertlik değeri anodize işlem sonrası SILAR yöntemiyle Ag₂O kaplanmış dubleks numunede elde edilmiştir. Elde edilen oksit (TiO₂) tabakası daha sonra kaplanan ince filme destek olarak filmin yük taşıma kapasitesini dolayısıyla plastik deformasyona karşı direncini artırmıştır (Xu et al. 2014).

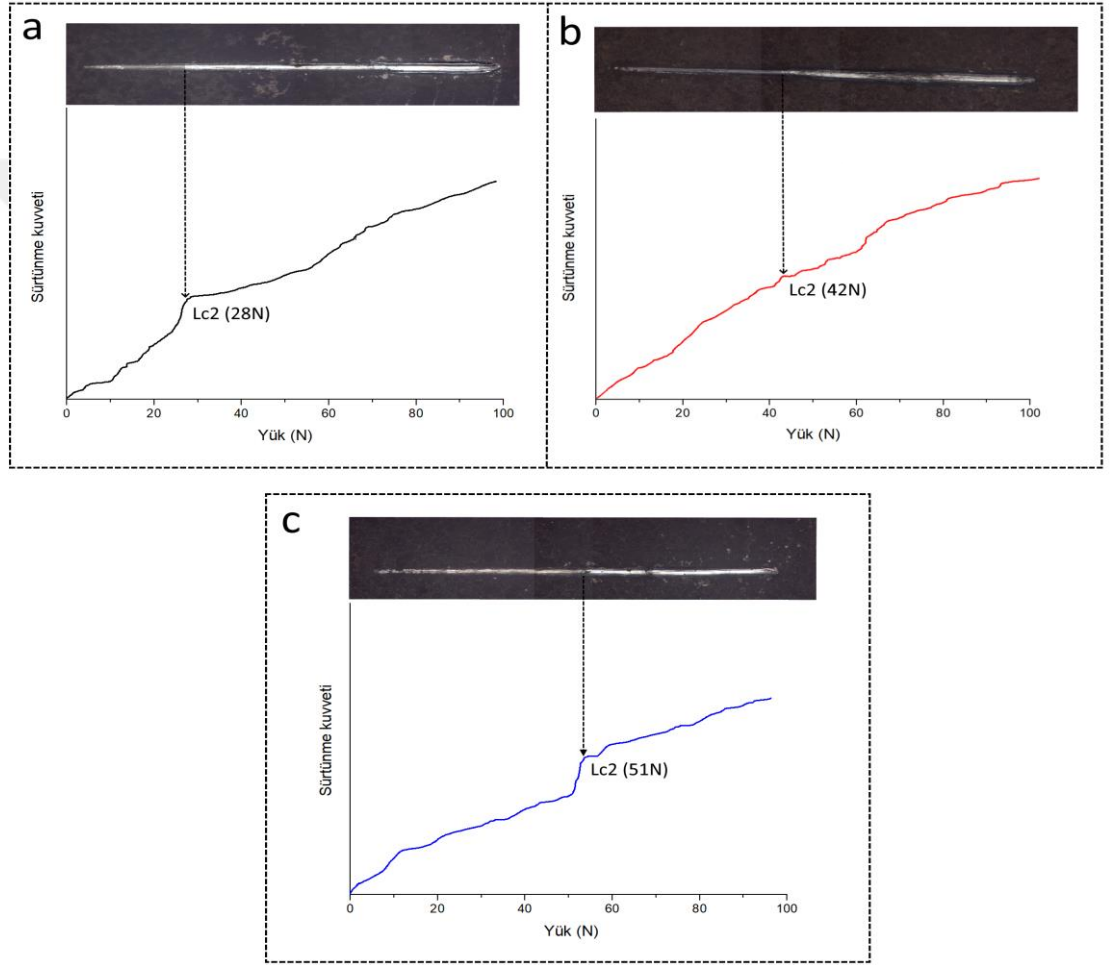
Tablo 4.1. İşlemsiz ve kaplanmış numunelerin mikrosertlik ölçüm sonuçları

Numuneler ve Sertlik Değerleri (HV)	İşlemsiz	Ag ₂ O Kaplanmış	TiO ₂ Kaplanmış	Dubleks Kaplanmış
1.Ölçüm	344	561	589	1.797
2.Ölçüm	482	635	763	1.858
3.Ölçüm	436	725	808	1.634
4.Ölçüm	409	586	776	1.840
5.Ölçüm	390	676	785	2.384
Ortalama	405-420	625-640	735-755	1.880-1.920

Filmlerin soyulması tribolojik uygulamalarda aşınmayı ve sürtünmeyi arttıran bir durumdur. Bu nedenle, kaplamaların adezyon direncini gözlemlemek önemlidir. Sonuç olarak kaplanmış filmlerin adezyon dirençlerini belirlemek için çizme testleri yapılmaktadır. Şekil 4.3.'te çizme testi görüntüleri ile birlikte kaplamaların sürtünme kuvveti- yük grafikleri verilmiştir. Lc2 değerleri, yapışma direnci (soyulma başladığında yüksek kritik yük) olarak tanımlanır (Çomaklı 2020). Ag₂O, TiO₂ ve dubleks kaplanmış numunelere ait Lc2 değerleri sırasıyla 28N, 42N, 51N olarak ölçülmüştür ve değerleri

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde en yüksek değer dubleks katmanlı numuneye ait olduğu, daha sonra ise anodize edilmiş numunenin değerinin yüksek olduğu, en düşük değer ise SILAR işlemi ile kaplanmış olan numuneye ait olduğu görülmüştür. Anodizasyon işlemi sonrasında oksit tabakanın iyi bir adezyonla taban malzemeye bağlanması ve daha sonra SILAR yöntemiyle Ag_2O kaplanması esnasında anodizasyon işlemi sonrasında oluşan gözenekli yapıdaki boşluklara dolmasından dolayı dubleks kaplamanın en yüksek değere sahip olduğu düşünülmektedir (Ghafarzadeh et al. 2021).



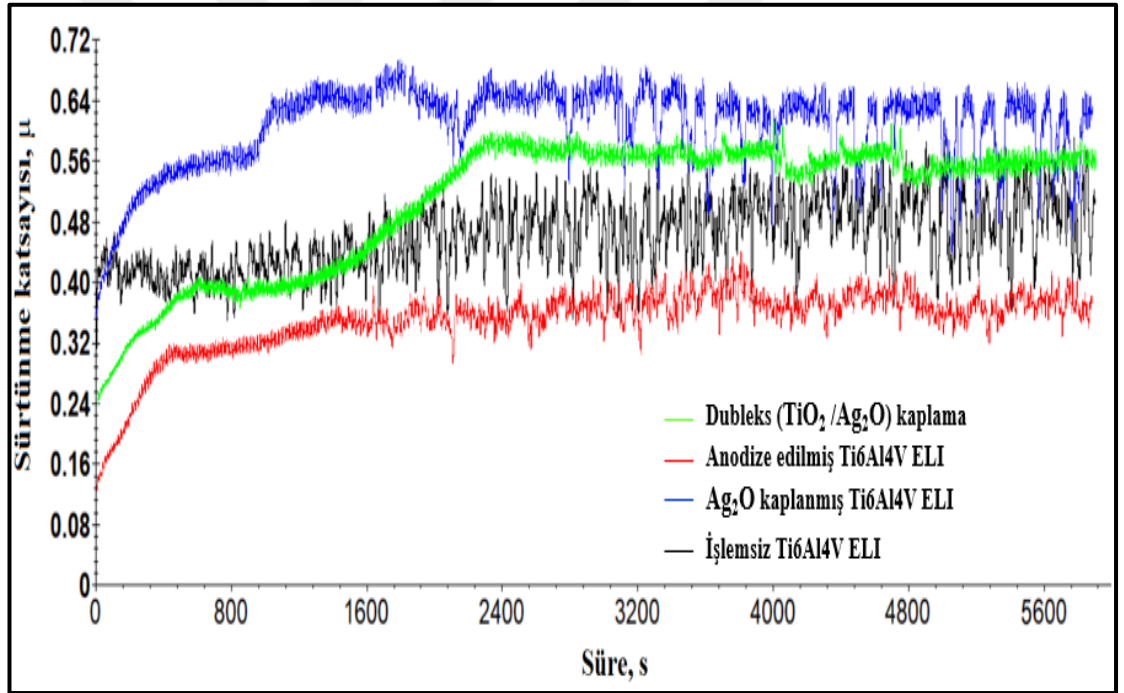
Şekil 4.3. Normal kuvvete karşı sürtünme katsayısı ve çizme testi görüntüleri; (a) Ag_2O , (b) TiO_2 ve (c) dubleks (TiO_2-Ag_2O) film.

4.3. Sürtünme ve Aşınma Analizleri

İşlemsiz ve kaplanmış numunelerin aşınma test sonuçları Şekil 4.4.' te gösterilmiştir. Sürtünme katsayısı-zaman grafikleri incelendiği zaman, test başlangıcında sürtünme katsayısının hızlı bir şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi,

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

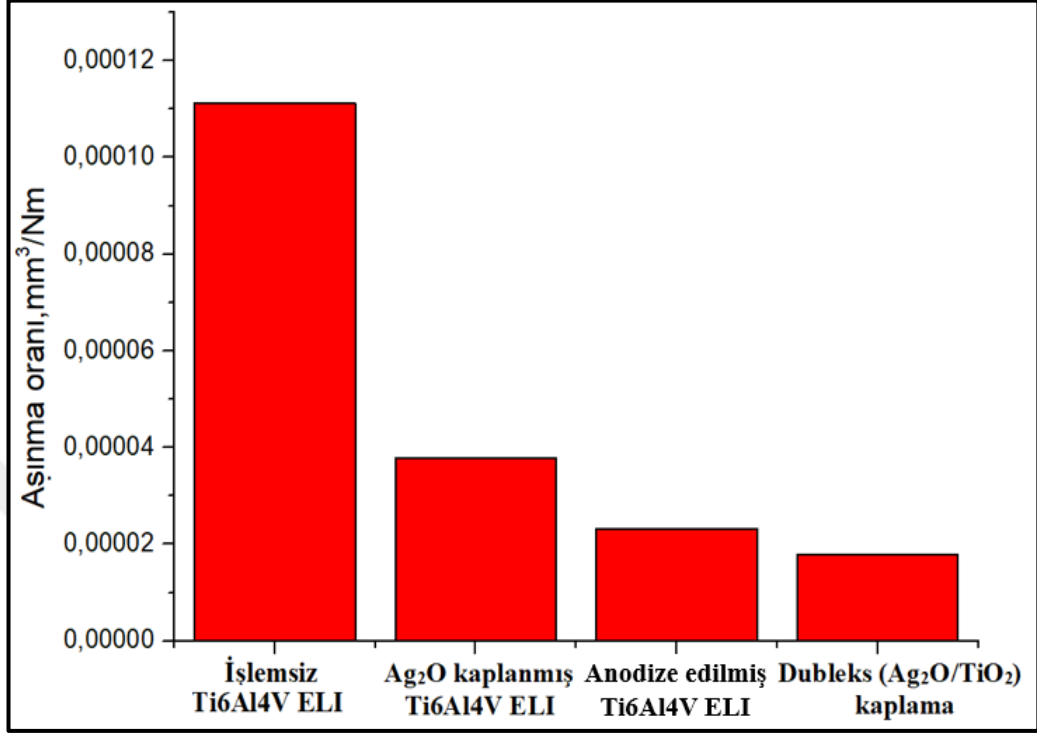
sürtünme testi başlangıcında, numune ile bilye yüzeyindeki pürüzlülüklerinin üst noktasının temas etmesiyle, yüzey alanının çok düşük, temas yükünün ise yüksek olmasıdır. Aşınma testinin başladığı esnada oluşan Hertzian teması nedeniyle sürtünme katsayısının değeri artmakta, daha sonra temas eden yüzeylerin birbirine alışması sonucu, azalan pürüzlülükle kararlı hale gelmektedir (Yazıcı et al. 2015). Yüzey pürüzlülüğü ve sertlik hem sürtünme hem de aşınma açısından önemlidir. Genel olarak yüzey pürüzlülüğü arttıkça sürtünme katsayısı artmaktadır. 1N'luk yük altında alümina (Al_2O_3) bilye ile yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri Şekil 4.4.te görülmektedir. Şekil 4.4. incelendiğinde, 1N'luk yük altında işlemsiz numunenin ortalama sürtünme katsayısı yaklaşık 0,48 iken, SILAR yöntemi ile Ag_2O kaplanmış numunelerin sürtünme katsayı değerlerinin daha yüksek olduğu (~0,64) gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait sürtünme katsayısı grafiği.

Test esnasında Ag_2O filmlerin kırıldığı gözlenmiştir, bu da aşınma bilyesinin taban malzemeyle temas ettiğini gösteren bir durumdur. Ancak anodize edilmiş numunede sürtünme katsayısı azalmıştır. Çünkü XRD grafikleriyle birlikte incelendiğinde numune üzerinde rutil fazlar gözlenmiştir. Rutil fazlar katı yağlayıcılık özelliği gösterdiği için sürtünme katsayısının düşmesine sebep olmuştur (Yetim 2010).

Dubleks kaplama işleminde ise anodizasyon uygulanmış numuneye göre sürtünme katsayısı artarken, Ag_2O kaplamaya göre azalmıştır.



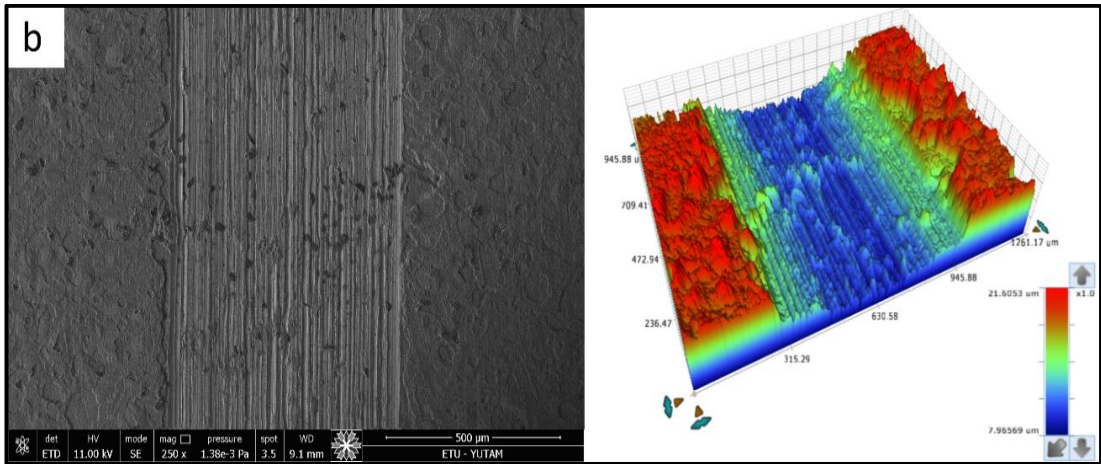
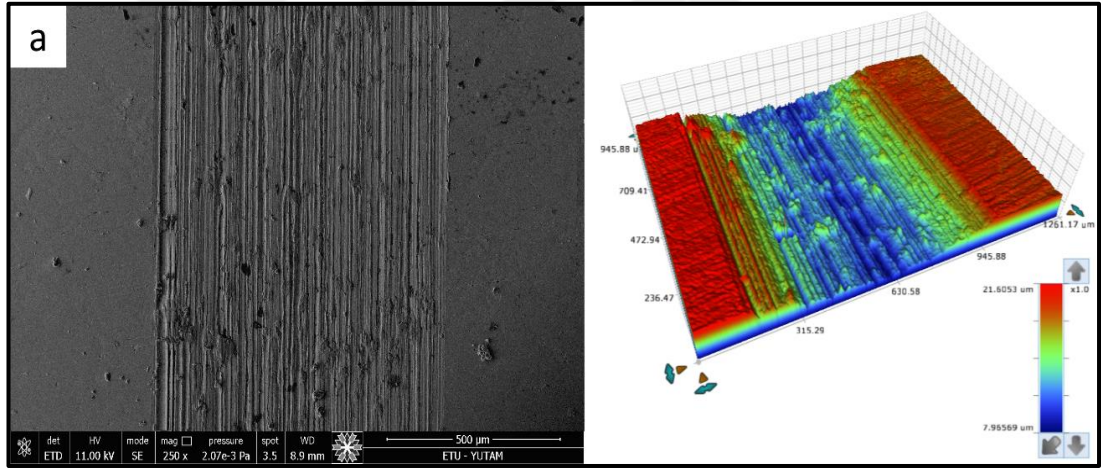
Şekil 4.5. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait aşınma oranları

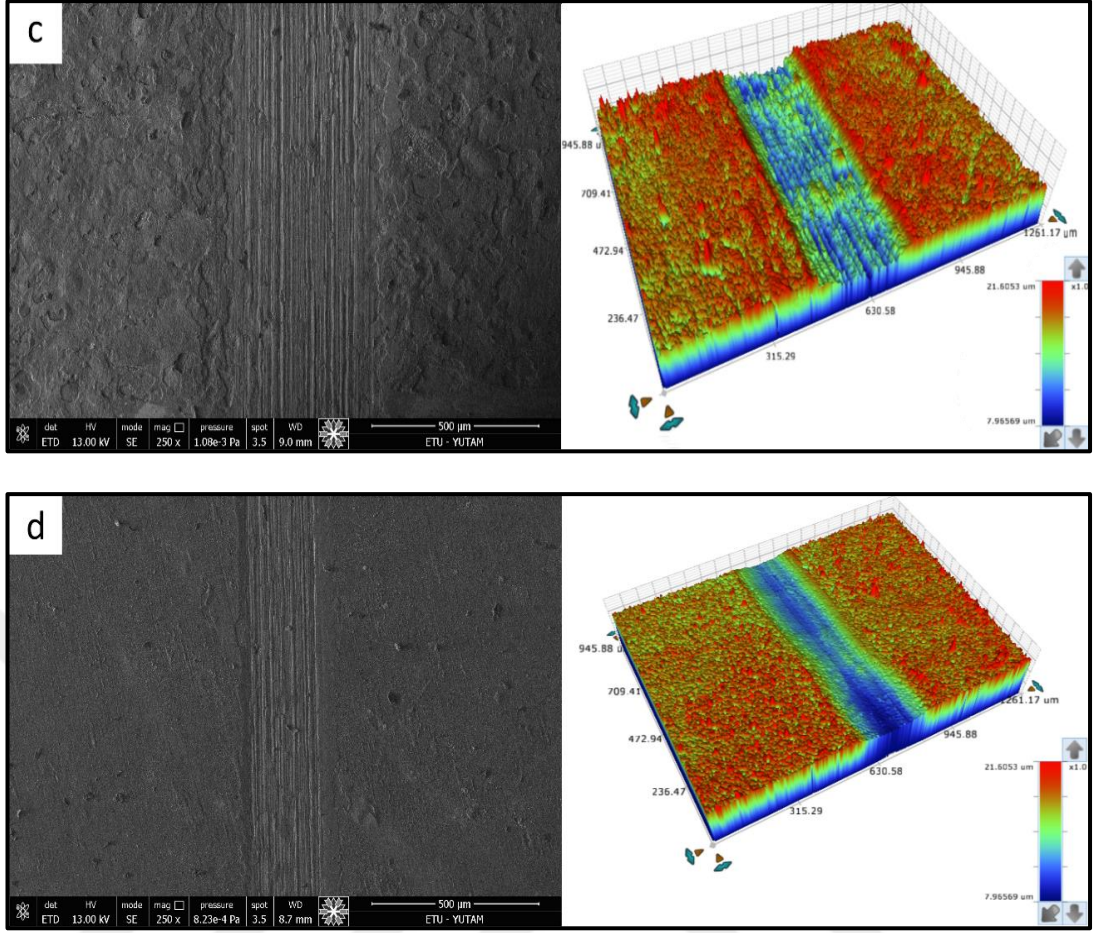
İşlem görmemiş ve yüzeyleri kaplanmış numunelere ait aşınma oranları grafiği Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. Şekil 4.5.'de görüldüğü üzere aşınma oranı en fazla olan kaplamasız titanyum alaşımı numunesidir. Kaplama işlemlerinden sonra aşınma oranlarında azalma olduğu ve en düşük aşınma oranı dubleks yüzey işlemi görmüş titanyum alaşımı numunelerinden elde edildiği görülmektedir. İnce film kaplama öncesi elde edilen sert ve plastik deformasyona karşı dirençli olan oksit tabakası; dubleks işlem görmüş numunenin aşınma direncini yaklaşık olarak 10 kat artırmıştır. Yüzey sertliği ve adezyon direnci aşınma üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Çomaklı 2023). Sertlik ve adezyon direnci arttıkça aşınma miktarı azalmaktadır. Özellikle sertlik aşınma direnci açısından çok önemlidir, çünkü yüksek sertlik yük taşıma kapasitesinin artmasını sağlar ve bu da aşınma esnasında bilye ile numunenin temas eden alanının küçük kalmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.6.'da aşınma testi sonrası aşınmış numunelerin aşınma izlerinin SEM ile 3D profilometre görüntüleri gösterilmiştir. Yüzey görüntülerinde işlem görmemiş titanyum alaşımın test esnasında yoğun plastik deformasyona uğradığı ve bunun sonucunda kuvvetli adeziv aşınmaya maruz kaldığı gözlemlenmektedir. Hem

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

işlemsiz numunenin hem de Ag₂O kaplanmış numunelerin aşınma izi içerisinde plastik deformasyon izleri açıkça görülmektedir, bu da yüzeyde adezyon direnci düşük olan Ag₂O filmin, aşınma ömrü üzerine etkisinin olmadığını belirtmektedir. Ayrıca aşınma izlerinde az da olsa mikro abrazif aşınma sonucu oluşan ince çizgi biçimindeki izler (yivler) görülmektedir. SILAR yöntemi ile Ag₂O kaplanmış numunelerin aşınma izi incelendiğinde, iz genişliği ve derinliğinin işlemsiz numuneye göre bir miktar azaldığı gözlemlenmektedir.

İşlemsiz ve Ag₂O kaplanmış numunelere göre anodizasyon işlemi sonrası aşınma izi genişliği ve derinliği azalmıştır. Bu azalma, yüzey sertliğinin artması, rutil fazın oluşumu ve TiO₂-rutil filmin katı yağlayıcı özelliği ile ilişkilendirilebilir (Bloyce 1988). Ayrıca, en dar iz genişliği dubleks yüzey işlemi uygulanmış numunelerde gözlemlenmiştir.





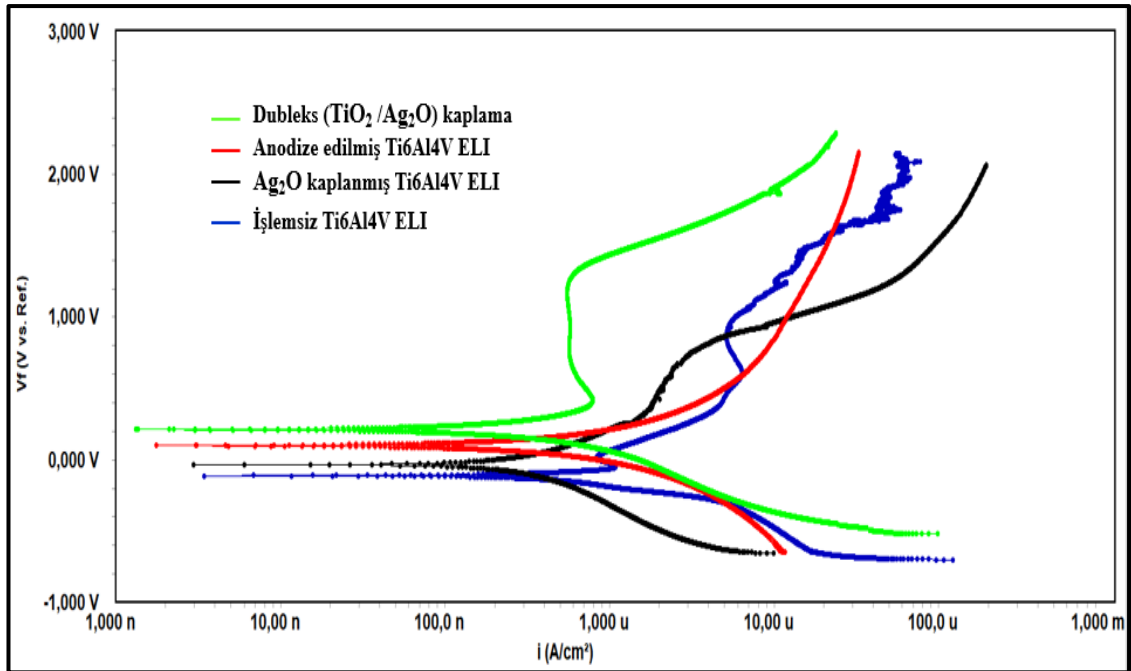
Şekil 4.6. Aşınma testi sonrası, aşınma izlerinin SEM ve 3D görüntüleri; (a) işlemsiz numune, (b) Ag₂O film, (b) TiO₂ film ve (c) dubleks (TiO₂-Ag₂O) film kaplanmış numune.

Diğer taraftan, dubleks yüzey işlemi uygulanmış numunelerde anodize edilmiş numuneye oranla daha az aşınma izi genişliği ve derinliği gözlenmektedir. Bunun sebebi ise, dubleks film yapısının anodize edilmiş numuneye göre daha sert olmasından dolayı yük taşıma kapasitesi yüksek ve bu numunenin adezyon direncinin diğer tek katmanlı filmlere göre daha iyi olmasından dolayı oksit dubleks tabakaların aşınma esnasında oluşan gerilmelere anodize edilmiş numuneye göre daha fazla direnç gösterdiği düşünülebilir.

4.4. Korozyon Analizleri

İşlem görmemiş titanyum alaşımına ve yüzeyleri kaplanmış numunelere ait korozyon test sonuçları Tablo 4.2.'de, akım yoğunluğu-gerilim eğrileri ise Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Elde edilen korozyon test sonuçlarından tek katmanlı ve dubleks katmanlı

filmlerin kaplanması titanyum alaşımın korozyon direncine olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Bundan dolayı kaplanmış numunelerin korozyon dirençleri doğrudan oksit tabakasının yapısı ile ilişkilendirilebilir. Polarizasyon eğrilerinden korozyon akımı yoğunlukları (i_{corr}), korozyon potansiyelleri (E_{corr}), anodik Tafel eğimi (b_a) ve katodik Tafel eğimi (b_c) elde edilmiş ve 4.1. numarasıyla ile belirtilen Stern-Geary denklemiyle polarizasyon direnci (R_p) hesaplanmıştır. Ayrıca bu değerler (i_{corr} , E_{corr} , b_a , b_c ve R_p) Tablo 4.2.'de belirtilmiştir. Sonuçlara göre, işlem görmemiş numunenin E_{corr} değeri yaklaşık -111 mV ve korozyon akımı yoğunluğu yaklaşık 1.7×10^{-6} A/cm² değerindedir. Diğer taraftan, kaplama işlemlerinden sonra E_{corr} ($Ag_2O = -20$ mV ve $TiO_2 = 72$ mV) değerlerinde artış gözlenirken i_{corr} ($Ag_2O = 138,2 \times 10^{-9}$ A/cm² ve $TiO_2 = 94,5 \times 10^{-9}$ A/cm²) değerlerinde düşüş görülmüştür. Sonuç olarak, bu seramik filmler korozif ortamda taban malzeme için bariyer tabakası oluşturarak korozyona karşı direnç sağlamıştır. Ayrıca dubleks işlem görmüş numune için E_{corr} ve i_{corr} değerleri sırasıyla 205 mV ve $62,15 \times 10^{-9}$ A/cm² olarak ölçülmüştür. Bu sonuçtan dubleks kaplamanın diğer kaplamalara göre en iyi korozyon direncini gösterdiği söylenebilir. Çünkü dubleks kaplamalar en büyük film kalınlığına sahiptir ve kaplama kalınlığının artmasıyla korozyona uğraması gereken taban malzemeye ulaşmak daha zor olduğundan ve iyonların hareket kabiliyeti giderek daha da güçleştiğinden filmin korozyona dayanımı artmaktadır (Çomaklı et al. 2016).



Şekil 4.7. İşlemsiz ve kaplanmış Ti6Al4V ELI numunelerine ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri.

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{(b_a + b_c) \times \dot{I}_{corr}} \quad (4.1)$$

Tablo 4.2. İşlemsiz ve kaplanmış numunelere ait korozyon test sonuçları

	E_{corr} (mV)	\dot{I}_{corr} (A/cm ²)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	R_p (Ωcm ²)
İşlemsiz	-14	$1,7 \times 10^{-6}$	208,9	185	57,71
SILAR	-20	$138,2 \times 10^{-9}$	287	320	1.094,80
Anodizasyon	72	$94,5 \times 10^{-9}$	474,5	473,2	2.507,13
Dubleks	205	$62,15 \times 10^{-9}$	3.646	848	11.069,76

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada seçici lazer ergitme yöntemiyle Ti6Al4V ELI alaşımından üretilmiş olan numuneler üzerine anodizasyon, SILAR ve dubleks yüzey kaplama işlemleri uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar genel hatları ile aşağıda verilmiştir.

Elde edilen XRD sonuçlarına göre işlem görmemiş titanyum alaşımında α -Ti ve β -Ti pikler görülürken, anodizasyon ve SILAR işlemi sonrasında bu piklerin azaldığı ve TiO₂ pikleri ve Ag₂O piklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca dubleks işlemi sonrasında TiO₂ pikleri azalmıştır fakat Ag₂O piklerinde artış oluşmuştur.

Kaplama işlemleri sonrasında SILAR yöntemi ile Ag₂O kaplanmış filmin kalınlığı ve anodizasyon işlemi sonrasında elde edilen TiO₂ filmin kalınlığı birbirine yakın olup yaklaşık olarak 5 mikrometre civarındadır. Dubleks işlemi sonrasında ise bu kalınlık yaklaşık olarak 10 mikrometre olarak ölçülmüştür.

Kaplama prosesleri sonrasında işlemsiz numuneye göre kaplama yapılmış numunelerin sertlik değerleri artmıştır. Kaplama arasında en yüksek mikro sertlik değeri 1880-1920 HV aralığında dubleks filmde, en düşük mikro sertlik değeri ise 625-640 HV aralığında Ag₂O filmde tespit edilmiştir. Çizme testi sonucunda, dubleks filmin tüm kaplamalar arasında en yüksek yapışma direncine sahip olduğu açıkça görülmüştür.

Ti6Al4V alaşım numunesinin kaplama işlemlerine tabi tutulmasıyla, alaşımın aşınma direncinde artış tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüzey sertliği ve adezyon direncinin aşınma oranı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Sonuçlara göre yüksek yüzey sertliği ve adezyon direncinden dolayı en yüksek aşınma direnci dubleks kaplanmış numunede gözlemlenmiştir.

Korozyon özellikleri dikkate alındığında, kaplama işlemlerinden sonra titanyum alaşımının korozyon direnci artmıştır. Ayrıca, kaplama filmin kalınlığından dolayı en yüksek korozyon direnci dubleks film kaplanmış numunede görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Acar, M. T., Kovacı, H., Çelik, A. 2022. Comparison of the structural properties, surface wettability and corrosion resistance of TiO₂ nanotubes fabricated on Cp-Ti, Ti6Al4V and Ti45Nb. *Materials Today Communications*, 33(2022), 104396.
- Ahmad, M., Zaidi, S. J. A., Zoha, S., Khan, M. S., Shadid, M., Park, T. J., Basit, M. A. 2020. Pseudo-SILAR assisted unique synthesis of ZnO/Ag₂O nanocomposites for improved photocatalytic and antibacterial performance without cytotoxic effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603(2020), 125200.
- Albayrak, Ç. 2008. Cp-Titanyum 'un anodizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 78, Erzurum.
- Albayrak, Ç. and Alsaran, A. 2011. Corrosion behaviour after anodising of prenitrided CP-Ti. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(7), 807-811.
- Alsaran, A. and Albayrak, Ç. 2011. Effect of single and duplex surface treatments on wear properties of CP-Ti, *Surface Engineering*. 27(3), 205-210.
- Anonim, 2023. Web Sitesi: <https://bircelik.com/tr/kategori/ti6al4v-eli-titanyum>, Erişim Tarihi: 10.01.2023.
- Anonim, 2023. Web Sitesi: <https://www.orto-akademi.com/m-33-dizde-kireclenme---diz-protezi.html>, Erişim Tarihi:10.01.2023.
- Anonymous, 2023. Web Sitesi: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9365>, Erişim Tarihi:10.01.2023.
- Attar, H., Löber, L., Funk, A., Calin, M., Zhang, L.C., Prashanth, K.G., Scudino, S., Zhang, Y.S., Eckert, J. 2015. Mechanical behavior of porous commercially pure Ti and Ti-TiB composite materials manufactured by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, 625(2015), 350-356.
- Attar, H., Haghghi, S.E., Kent, D., Wu, Xinhua, Dargusch, M.S. 2017. Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes. *Materials Science and Engineering*. 705(2017), 385–393.
- Bartolomeu, F., Bucimeanu, M., Pinto, E., Alves, N., Silva, F.S., Carvalho, O., Miranda, G. 2017. Wear behavior of Ti6Al4V biomedical alloys processed by selective laser melting, hot pressing and conventional casting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(4), 829-838.
- Baykut, S. ve Atun, G. 1989. Endüstriyel elektrokimya. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 184, İstanbul, Türkiye.

- Berkem, A.R. 1993. Anod Olayları, Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 672, İstanbul, Türkiye.
- Beyer, C. 2014. Strategic implications of current trends in additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 136(6), 064701.
- Bloyce, A., Qi, P.Y., Dong, H., Bell, T. 1998. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 107(1998), 125-132.
- Bull, S.J. and Jones, A.M. 1996. Multilayer coatings for improved performance. *Surface and Coatings Technology*, 78(1-3), 173-184.
- Castner, D.G. and Buddy, D.R. 2002. Biomedical surface science: Foundations to frontiers. *Surface Science*, 500(3), 28-60.
- Cerhan, A. 2015. SnS ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 95, Erzincan.
- Cheung, K.H., Pabbruwe, M.B., Chen, W.F., Koshy, P., Sorrell, C.C. 2021. Thermodynamic and microstructural analyses of photocatalytic TiO₂ from the anodization of biomedical-grade Ti6Al4V in phosphoric acid or sulfuric acid. *Ceramics International*, 47(2), 1609-1624.
- Chiesa, R., Sandrini, E., Santin, M., Rondelli, G., Gigada, A. 2003. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: A review. *Biomaterials and Biomechanics*, 1(2003), 91-107.
- Cui, X., Kim, H.M., Kawashita, M., Wang, L., Xiong, T., Kokubo, T., Nakamura, T. 2009. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation, *Dental Materials*, 25(1), 80-86.
- Çomaklı, O., Yetim, T., Çelik, A. 2014. The effect of calcination temperatures on wear properties of TiO₂ coated CP-Ti. *Surface and Coatings Technology*, 246(2014), 34-39.
- Çomaklı, O., Yazıcı, M., Yetim, T., Yetim, A.F., Çelik A. 2016. The effect of calcination temperatures on structural and electrochemical properties of TiO₂ film deposited on commercial pure titanium. *Surface and Coatings Technology*, 285(2016), 298-303.
- Çomaklı, O., Yazıcı, M., Kovacı, H., Yetim, T., Yetim, A.F., Çelik, A. 2018. Tribological and electrochemical properties of TiO₂ films produced on Cp-Ti by sol-gel and SILAR in bio-simulated environment. *Surface and Coatings Technology*, 352(2018), 513-521.
- Çomaklı, O. 2020. Influence of CrN, TiAlN monolayers and TiAlN/CrN multilayer ceramic films on structural, mechanical and tribological behavior of β -type Ti45Nb alloys. *Ceramics International*, 46(6), 8185-8191.

- Çomaklı, O., Yazıcı, M., Demir, M., Yetim, A.F., Çelik, A. 2023. Effect of bilayer numbers on structural, mechanical, tribological and corrosion properties of TiO₂-SiO₂ multilayer film-coated β -type Ti45Nb alloys. *Ceramics International*, 49(2), 3007-3015.
- Davis, J.R. 2001. *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. ASM International. 6-8. Ohio.
- Desai, M.A., Sharma, V., Prasad, M., Jadkar, S., Saratale, G.D., Sartale, S.D. 2020. Seed-layer-free deposition of well-oriented ZnO nanorods thin films by SILAR and their photoelectrochemical studies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(10), 5783-5792.
- Fukuda, A., Takemoto, M., Saito, T., Fujibayashi, S., Neo, M., Pattanayak, D.K., Matsushita, T., Sasaki, K., Nishida, N., Nakamura, T. 2011. Osteoinduction of porous Ti implants with a channel structure fabricated by selective laser melting. *Acta Biomaterialia*, 7(5), 2327-2336.
- Ghafarzadeh, M., Kharaziha, M., Atapour, M. 2021. Bilayer micro-arc oxidation-poly (glycerol sebacate) coating on AZ91 for improved corrosion resistance and biological activity. *Progress in Organic Coatings*, 161(2021), 106495.
- Gross, K.A., Chai, C.S., Kannangara, G.S.K., Nissan, B.B., Hanley, L. 1998. Thin hydroxyapatite coatings via sol-gel synthesis. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9(1998), 839-843.
- Gu, D., Hagedorn, Y.C., Meiners, W., Meng, G., Batista, R.J.S., Wissenbasch, K., Poprawe, R. 2012. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. *Acta Materialia*, 60(9), 3849-3860.
- Gümüşderelioğlu, M. 2002. *Biyomalzemeler*. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Temmuz, 1-23.
- Gür, A.K. ve Taşkın, M. 2004. Metalik biyomalzemeler ve biyoyum. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 2(2), 106-113.
- Güven, ř.Y. 2014. Biyoyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- Hansen, D.C. 2008. Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario. *The Electrochemical Society Interface*, 17(2), 31-35.
- Holleck, H. and Schier, V. 1995. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*, 1(76-77), 328-336.
- Hou, J., Zhou, J., Liu, Y., Yang, Y., Zheng, S., Wang, Q. 2020. Constructing Ag₂O nanoparticle modified TiO₂ nanotube arrays for enhanced photocatalytic performances. *Journal of Alloys and Compounds*, 849(2020), 156493.

- Kokubo, T., Kushitani H., Sakka, S. 1990. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3. *Journal of Biomedical Materials Research*, 24(1990), 721–734.
- Kruth, J.P., Wang, X., Laoui, L., Froyen, L. 2003. Lasers and Materials in Selective Laser Sintering. *Assembly Automation*, 23(4), 357-371.
- Lee, H., Lim, C.H.J., Low, M.J., Tham, N., Murukeshan, V.M., Kim, Y.J. 2017. Lasers in additive manufacturing: a review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing- Green Technology*, 4(3), 307–22.
- Longhitano, G.A., Arenas, M.A., Conde, A., Larosa, M.A., Jardini, A.L., Zavaglia, C.A.C., Damborenea, J.J. 2018. Heat treatments effects on functionalization and corrosion behavior of Ti-6Al-4V ELI alloy made by additive manufacturing. *Journal of Alloys and Compounds*, 765(2018), 961-968.
- Meral, M. 2013. Çok işlevli uyluk çivisi tasarımı, üretimi ve mekanik özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 79, İstanbul.
- Myandoab, M.T. 2016. CrAlYn/CrY çok tabakalı kompozit ince film sentezlenmesi: yapısal- mekanik- tribolojik ve termal özelliklerin araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 117, Erzurum.
- Oji, M.O., Wood, J.V., Downes, S. 1999. Effects of surface-treated cpTi and Ti6Al4V alloy on the initial attachment of human osteoblast cells. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10(1999), 869-872.
- Okazaki, Y. and Gotoh E. 2005. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, 26(1), 11–21.
- Park, J.B., Kim, Y.K. 2000. *Metallic biomaterials, the biomedical engineering handbook*. CRC Press LLC, 38.1-38.21, Iowa.
- Pasinli, A. 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(2004), 25-34.
- Poddar, S., Bit, A., and Sinha, S.K. 2020. A study on influence of anodization on the morphology of titania nanotubes over Ti6Al4V alloy in correlation to hard tissue engineering application. *Materials Chemistry and Physics*, 254 (2020), 123457.
- Ratner, B.D, 2006. *Biometaterials science*. Elsevier Academic Press, 484, Washington, USA.
- Regi, V. M. 2001. Ceramics for medical applications. *Dalton Transactions*, 2(2001), 97-108.
- Sato, N. 1971. A theory for breakdown of anodic oxide films on metals. *Electrochimica Acta*. 16(10), 1683-1692.

- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. 2012. İnce film üretim teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5), 389-401.
- Siyambaş, Y. and Turgut, Y. 2022. Defects, mechanical properties and surface roughness of AlSi10Mg alloy parts produced by selective laser melting (SLM) method-a review. Journal of Science Part C: Design And Technology, 10(2), 368-390.
- Sul, Y.T., Johansson, C.B., Jeong, Y., Albrektsson, T. 2001. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. Medical Engineering & Physics, 23(5), 329-346.
- Şap, S., Şap, E., ve Kırık, İ. 2019. Titanyum ve Alaşımlarının Biyomalzeme Olarak Kullanılması, 3. Uluslararası Battalgazi Bilimsek Çalışmalar Kongresi, 21-23 Eylül, Bingöl Üniversitesi, Tam Metin Kitabı, 200-207, Malatya.
- Taner, A. 2010. SILAR yöntemi ile ZnO yarıiletken filminin elde edilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 73, Eskişehir.
- Taylan, F. ve Oral, N. 2018. Ti-6Al-4V ELI malzemesinin tornalama işleminde yüksek basınçlı jet soğutmanın yüzey pürüzlülüğüne etkisi. Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi, 10(1), 32-46.
- Tosun, D. 2017. Farklı oranlarda alt katkılı CuO ince filmlerin SILAR yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 41, Hatay.
- Turalioğlu, K., Taftalı, M., Tekdir, H., Çomaklı, O., Yazıcı, M., Yetim, A.F. 2021. The tribological and corrosion properties of anodized Ti6Al4V/316L bimetallic structures manufactured by additive manufacturing. Surface and Coatings Technology, 405(2021), 126635.
- Watanabe, T. 2004. Nano plating- microstructure formation theory of plated films and a database of plated films. Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure. Elsevier. 1-94. Oxford.
- Wysocki, B., Maj, P., Krawczynska, A., Rozniatowski, K., Zdunek, J., Kurzydowski, K.J., Swierszkowski, W. 2017. Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM). Journal of Materials Processing Technology, 241(2017), 13-23.
- Xu, J., Ju, H., Yu, L. 2014. Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Mo-Al-N films by reactive magnetron sputtering. Vacuum, 103(2014), 21-27.
- Vera, M.L., Alterach, M.A., Rosenberger, M.R., Lamas, D.G., Schzov, C.E., Ares, A.E. 2014. Characterization of TiO₂ nanofilms obtained by Sol-Gel and anodic oxidation. Nanomaterials and Nanotechnology, 4(10), 3-10.

- Yavari, S.A., Wauthle, R., Böttger, A.J., Schrooten, J., Weinans, H., Zadpoor, A.A. 2014. Crystal structure and nanotopographical features on the surface of heat-treated and anodized porous titanium biomaterials produced using selective laser melting. *Applied Surface Science*, 290 (2014), 287-294.
- Yazıcı, M., Çomaklı O., Yetim, T., Yetim, A.F., Çelik, A. 2015. The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316 L stainless steel implant material in SBF solution. *Surface and Coatings Technology*, 261(2015), 181–88.
- Yazıcı, M., Çomaklı, O., Yetim, A.F., Çelik, A. 2016. Effect of sol aging time on the wear properties of TiO₂-SiO₂ composite films prepared by a sol-gel method. *Tribology International*, 104(2016), 175-182.
- Yazıcı, M. 2022. Eklemeli üretim yöntemi ile farklı orantasyon açılarında üretilmiş 316L paslanma çeliğinin plazma nitrüleme işleminden sonra, mekanik, tribolojik, elektrokimyasal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, 118, Erzurum.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J. 1999. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122(2-3), 73-79.
- Yetim, A.F. 2009. Biyomalzeme olarak kullanılan AISI316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrüleme davranışı, Ti-DLC ince film kaplama ile karşılaştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 137, Erzurum.
- Yetim, A.F. 2010. Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1757–1763.
- Yıldız, F. 2009. Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 201, Erzurum.
- Yılmaz, Y., Avcı, B., Demirören, H. 2019. Biyomalzeme Sektöründe Kullanılan Titanyum ve Alaşımları. 4 th International Symposium on Innovative Approaches in Engineering and Natural Sciences, 22-24 Kasım, Fırat Üniversitesi, 4(6), 357-362, Samsun
- Young, L. 1961. Transient kinetics of formation of anodic oxide films on tantalum in dilute sulphuric acid. *The Royal Society Publishing*, 263(1314), 345-406.
- Zhang, L.C., Klemm, D., Eckert, J., Hao, Y.L., Sercombe, T.B. 2011. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. *Scripta Materialia*, 65(1), 21–24.

Zhao, G.H., Aune, R.E., Espallargas, N. 2016. Tribocorrosion studies of metallic biomaterials: The effect of plasma nitriding and DLC surface modifications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 63(2016), 100-114.

