

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE
ZİRKONYUM/MAGNEZYUM ÜZERİNE HİDROKSİAPATİT
KAPLANMASI

SALİM LEVENT AKTUĞ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE
ZİRKONYUM/MAGNEZYUM ÜZERİNE
HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI

SALİM LEVENT AKTUĞ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. METİN USTA

GEBZE
2017

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**HYDROXYAPATITE COATING ON
ZIRCONIUM/MAGNESIUM BY MICROARC
OXIDATION METHOD**

SALİM LEVENT AKTUĞ

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. METİN USTA**

GEBZE

2017

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/02/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Salim Levent AKTUĞ'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Metin USTA



ÜYE

: Prof. Dr. Ali ATA



ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ



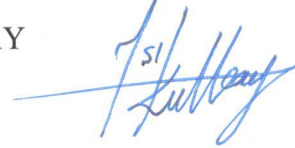
ÜYE

: Prof. Dr. Cuma BİNDAL



ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Işıl KUTBAY



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada ticari saflıkta zirkonyum alaşımı (Zr 702) ve AZ31 magnezyum alaşımı üzerine mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması hedeflenmiştir fakat AZ31 Mg alaşımı için hidroksiapatit fazı kaplanamamıştır. Zr 702 alaşımı; biyomedikal uygulamalarda biyoaktif ve biyouyumlu malzeme olarak kullanılan zirkonyum oksit, kalsiyum zirkonat ve hidroksiapatit bazlı kompozit kaplamalar üretmek için; kalsiyum asetat ($C_4H_6CaO_4 \cdot xH_2O$), β -kalsiyum glisero fosfat ($\beta-C_3H_7CaO_6P$) ve saf su içerikli çözelti içerisinde MAO yöntemiyle kaplandı. MAO kaplamalar, üç farklı akım yoğunluğu (0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm²) ve beş farklı kaplama süresinde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) elde edildi. Kaplama parametrelerinden; akım yoğunluğu ve kaplama zamanının kaplamanın faz kompozisyonuna, bağlanma enerjisine, moleküler fonksiyonel gruplarına, elementel kompozisyonuna, mikro yapısına, yüzey pürüzlülüğüne, altlık malzemeye yapışmasına, aşınma, korozyon, biyoaktivite ve biyouyumluluk özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. MAO işlemi sonrası yüzeylerde kübik-zirkonya (c-ZrO₂), monoklinik-zirkonya (m-ZrO₂), kalsiyum zirkonat (Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}- CaZrO₃), ve Hidroksiapatit Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ fazları tespit edilmiştir. Elektrolit çözeltisinde MAO yöntemiyle kaplanan numunelerin ortalama kaplama kalınlıkları 5.5 ile 171 µm arasında değişmektedir. MAO işlemi sonrası gözenekli ve pürüzlü bir yüzey oluşmaktadır ve yüzey pürüzlülüğü, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresiyle artmıştır. Kaplamaların altlık metale olan yapışma mukavemetleri, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresiyle birlikte artmıştır. Yapay vücut sıvısı korozyon deneyleri ile kuru ortam ve yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyleri sonucunda kaplanmamış metale göre 0.260 A/cm² akım yoğunluğundaki 1 dakika kaplama daha iyi sonuç vermiştir. Kaplamaların biyoaktivite ve biyouyumluluk testlerinde ise biyomedikal alanda kullanım alanı için umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikro Ark Oksidasyon (MAO), Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO), Zirkonyum ve Alaşımları, Biyoseramik Kaplama, Biyomalzeme, Hidroksiapatit (HA).

SUMMARY

In this thesis, it was aimed to coat hydroxyapatite on the surface of commercially pure zirconium alloy (Zr 702) and magnesium alloy (AZ31) by microarc oxidation (MAO) method, however hydroxyapatite phase was not coated on AZ31 Mg alloy. Zr 702 was coated in the solution consisting of calcium acetate ($C_4H_6CaO_4 \cdot xH_2O$), β -calcium glycerophosphate ($\beta-C_3H_7CaO_6P$) and distilled water by MAO method to produce zirconium oxide, calcium zirconate and hydroxyapatite-based surface used as of bioactive and biocompatible materials in biomedical applications. The MAO process was carried out for three different current densities (0.260, 0.292 and 0.370 A/cm²) and five different (1, 5, 10, 15 and 30 min.) coating times. The influence of the coating parameters such as the coating time and the current density on the phase composition, microstructure, binding energies, distribution of the elements on the coatings, molecular functional groups, surface roughness, adhesion to substrates, wear, corrosion, bioactivity and biocompatibility of the coating were investigated. Cubic-zirconia (c-ZrO₂), monoclinic-zirconia (m-ZrO₂), calcium zirconate (Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} - CaZrO₃), and Hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ phases were detected on the Zr702 surface. The average thickness of the MAO coatings ranged from 5.5 to 171 μ m. After MAO process, the coatings on Zr 702 alloy are rough and porous and the roughness increases with increasing current density and coating times. The adhesion strength of coatings increased with increasing current density and duration times. The wear resistance of MAO coatings under dry and SBF conditions and the corrosion resistance of MAO coatings produced at 260 A/cm² for 1 minute coating time are greater than those of the other coatings and the untreated Zr 702. In the bioactivity and biocompatibility tests of coatings, promising results were obtained for biomedical fields.

Key words: Micro Arc Oxidation (MAO), Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), Zirconium and Its Alloys, Bioceramic Coating, Biomaterial, Hydroxyapatite (HA).

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve bugüne kadarki akademik hayatım boyunca desteğini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Metin USTA'ya,

Tez çalışmam boyunca bilgi paylaşımında bulunduğum hocalarım Sayın Prof. Dr. A. Hikmet ÜÇİŞİK ve Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a teşekkür ederim.

XRD analizlerinin yapılmasında Sayın Adem ŞEN'e teşekkür ederim.

SEM görüntülerinin alınmasında Sayın Ahmet NAZIM'a teşekkür ederim.

XPS analizlerinin yapılmasında Sayın Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK, Sayın Melek TÜRKSOY ÖCAL, Ali Şems AHSEN ve Sayın Baha SAKAR'a teşekkür ederim.

FTIR analizlerinin yapılmasında ve yorumlanmasında katkılarından dolayı Yrd.Doç.Dr. Işıl KUTBAY'a teşekkür ederim.

EPMA analizlerinin yapılmasında Sayın Zafer ARTVİN'e teşekkür ederim.

Biyouyumluluk testlerinde yardımcı olan Giresun Üniversitesinden Sayın Doç. Dr. Emine YALÇIN ve Sayın Doç. Dr. Kültigin ÇAVUŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca deneyler esnasında ortak bilgi ve tecrübe paylaşımında bulunduğum ve desteklerini gördüğüm başta Yrd.Doç.Dr. Salih DURDU, Zeynep ERDÖL, Ömer Faruk DENİZ, Fatih ÇAVUŞLU ve Gökhan GÜNAY'a teşekkür ederim.

Değerli çalışma arkadaşlarım Ali Sabri BERKEM, Mehmet KONYAR ve Yunus KAYA'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her merhalesinde varlığını ve desteğini her daim gösteren aileme en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması 113M162 numaralı TÜBİTAK-MAG projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. ZİRKONYUMUN TARİHÇESİ	4
2.1. Zirkonyum ve Alaşımları	5
2.2. Zirkonya Hakkında Bilgi	8
3. HİDROKSİAPATİT	11
3.1. Hidroksiapatitin Biyoaktivitesi	13
3.2. Metal İmplantların Yüzeyinde Hidroksiapatit Kaplama için	14
Kullanılan Yöntemler	
3.2.1. Elektrokimyasal İşlem	14
3.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	15
3.2.3. Sol-Jel Yöntemi	15
3.2.4. Anodizasyon	15
3.2.5. Termal Sprey	16
3.2.6. İyon Demeti Destekli Biriktirme	16
3.2.7. Elektroforetik Biriktirme (EPD)	16
4. MİKRO ARK OKSİDASYON	18
4.1. MAO Kaplama Yönteminin Tarihçesi	18
4.2. MAO Prosesi	18
4.3. MAO Prosesinde Kaplama Oluşumu	19
5. ÇALIŞMANIN AMACI	24
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
6.1. Deneyler Kullanılan Altlık Malzeme	25

6.2. MAO Kaplama Sistemi	25
6.3. MAO Kaplama İşlemi	26
6.4. X-Işınları Kırınımı	27
6.5. Azaltılmış Toplam Yansımali – Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR)	27
6.6. X Işınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi	27
6.7. Yüzey Morfolojisi ve Mikro Yapı Karakterizasyonu	28
6.8. Kaplama Kalınlığı	28
6.9. Yüzey Pürüzlülüğü	28
6.10. Çizme Testi	28
6.11. Aşınma Testi	29
6.12. Korozyon Testi	29
6.13. Biyoaktiflik Testi	29
6.14. Bakteri Yapışma Testi	30
6.15. Hemoliz Testi	30
6.16. Hücre Canlılığı Testi	31
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
7.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemenin XRF Analizi	32
7.2. X-Işınları Kırınımı	33
7.3. ATR-FTIR Analizi	41
7.4. XPS Analizi	46
7.5. SEM Analizi	50
7.5.1. Yüzey Morfolojisi	50
7.5.2. Yüzey Alan EPMA WDS Analizi	53
7.5.3. Kesit Alan Morfolojisi	57
7.5.4. Kesit EPMA WDS Analizi	59
7.6. Kaplama Kalınlıkları	63
7.7. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü Tayini	65
7.8. Çizme Testi	67
7.9. Aşınma Testi	70
7.9.1. Kuru Ortam Aşınma Testi	70
7.9.2. Yapay Vücut Sıvısı Aşınma Testi	78
7.10. Korozyon Deneyi	85

7.11. Biyoaktiflik Testi	88
7.12. Bakteri Yapışma Testi	91
7.13. Hemoliz Testi	92
7.14. Hücre Canlılığı Testi	92
8. GENEL SONUÇLAR	94
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	105
EKLER	106



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

Å	: Angstrom
α	: Alfa alaşımı
β	: Beta alaşımı
β -Ca-GP	: β -Kalsiyum glisero fosfat
°C	: Santigrat derece
θ	: X-ışını geliş açısı
μm	: Mikrometre
AC	: Alternatif akım
A.cm^{-2}	: Akım yoğunluğu
a, b, c	: Kafes parametreleri
bkz	: Bakınız
CA	: Kalsiyum asetat
Ca/P	: Kalsiyum/Fosfor oranı
cm	: Santimetre
cm^2	: Santimetre kare
cm^3/g	: Santimetre küp
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
c-ZrO ₂	: Kübik zirkonyum dioksit
DC	: Doğru akım
dk	: Dakika
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
EPD	: Elektroforotik Biriktirme
EPMA	: Elektron Sondalı Mikro Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi
g	: Gram
GPa	: Giga paskal
HA	: Hidroksiapatit
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
HMK	: Hacim merkezli kübik

HSP	: Hekzagonal sıkı paket
K	: Kelvin
KSZ	: Kısmi stabilize zirkonya
MAO	: MikroArk Oksidasyon
mL	: mililitre
mM	: Milimolar
mm	: Milimetre
mm ³	: Milimetre küp
MPa	: Mega paskal
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
MSB	: Mitis salivarius-bacitracin
MTT	: 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-difenil tetrazolyum bromid
N	: Newton
nm	: Nanometre
m-ZrO ₂	: Monoklinik zirkonyum dioksit
OCP	: Açık devre potansiyeli
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
Ra	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Ti	: Titanyum
t-ZrO ₂	: Tetragonal zirkonyum dioksit
TZP	: Tetragonal zirkonya çok kristali
XPS	: X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışınları kırınımı
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonyum dioksit
Zr 702	: Ticari saflıkta zirkonyum metali

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Zirkonyumun faz diyagramı.	6
2.2: $ZrO_2 - CaZrO_3$ faz diyagramı.	8
3.1: Hidroksiapatit kristal yapısı.	11
3.2: Biyoaktif yüzey ile doku arayüzeyi arasındaki gelişim evreleri.	14
4.1: MAO kaplama sistemi şematik yapısı.	19
4.2: MAO işleminde pasif oksit tabaka oluşumu.	20
4.3: MAO işleminde dielektrik kararlılığın kaybedilişi.	21
4.4: MAO işleminde oksit tabaka oluşumunun ana aşamaları.	22
4.5: Dielektrik kaplamanın mikro plazma voltaj kırılması sonrası oluşan proseslerin aşamaları; a) mikro plazma kırılması, b) yüksek sıcaklık oksidasyon bölgesi, c) mikro plazma kırıldıktan sonra oluşan kaplamanın (OCC) bölgesel parçası.	23
6.1: MAO kaplama sistemi şematik yapısı.	25
7.1: Zirkonyum 702 taban malzemesinin X-ışınları kırınım analizi sonucu.	32
7.2: AZ31 Magnezyum altlık malzeme üzerine Na_3PO_4 çözeltisi içeren farklı sürelerde $0,060 A/cm^2$ akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.	33
7.3: AZ31 Magnezyum altlık malzeme üzerine a) AZ 31 Mg altlık b) 4 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O + 1.5 g/l KOH$ çözeltisi c) 8 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O + 1.5 g/l KOH$ çözeltisi içeren $0,140 A/cm^2$ akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.	34
7.4: Zr 702 zirkonyum üzerine farklı sürelerde $0.260 A/cm^2$ akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.	37
7.5: Zr 702 zirkonyum üzerine farklı sürelerde $0.292 A/cm^2$ akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.	37

7.6:	Zr 702 zirkonyum üzerine farklı sürelerde 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.	38
7.7:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizleri.	43
7.8:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.292 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizleri.	43
7.9:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizleri.	44
7.10:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait XPS araştırma yüzey analizleri.	46
7.11:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait çekirdek seviye XPS yüzey analizleri a) Ca2p b) O1s c) P2p d) Zr3d.	47
7.12:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.292 A/cm ² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait XPS araştırma yüzey analizleri.	47
7.13:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.292 A/cm ² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait çekirdek seviye XPS yüzey analizleri a) Ca2p b) O1s c) P2p d) Zr3d.	48
7.14:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait XPS araştırma yüzey analizleri.	48
7.15:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait çekirdek seviye XPS yüzey analizleri a) Ca2p b) O1s c) P2p d) Zr3d.	49
7.16:	Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait yüzey SEM fotoğrafları a-c) 1 dakika, d-f) 5 dakika, g-i) 10 dakika, j-l) 15 dakika, m-o) 30 dakika.	51
7.17:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0,260 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için	54

	yüzey haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.	
7.18	Zr 702 zirkonyum üzerine 0,292 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için yüzey haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.	55
7.19	Zr 702 zirkonyum üzerine 0,370 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için yüzey haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.	56
7.20:	Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait kesit SEM fotoğrafları a-c) 1 dakika, d-f) 5 dakika, g-i) 10 dakika, j-l) 15 dakika, m-o) 30 dakika.	59
7.21:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0,260 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için kesit haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.	60
7.22:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0,292 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için kesit haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.	61
7.23:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0,370 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için kesit haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.	62
7.24:	Zr 702 zirkonyum kaplamaların farklı akım yoğunluğu (0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm ²) ve farklı kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlık değerleri.	64
7.25:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında 1 dakika sürede kaplanan numunelere ait mesafeye bağlı çizme testi görüntüleri.	68

7.26:	Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında 30 dakika sürede kaplanan numunelere ait mesafeye bağlı çizme testi görüntüleri.	68
7.27:	Kaplanmamış zirkonyum metalinin 1 N yük altında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi: a) 100x büyütme b) 500x büyütme.	73
7.28:	Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.260 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait aşınma aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a-b) 1 dakika, c-d) 5 dakika, e-f) 10 dakika, g-h) 15 dakika, i-j) 30 dakika.	75
7.29:	Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.292 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait aşınma aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a-b) 1 dakika, c-d) 5 dakika, e-f) 10 dakika, g-h) 15 dakika, i-j) 30 dakika.	76
7.30:	Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait aşınma aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a-b) 1 dakika, c-d) 5 dakika, e-f) 10 dakika, g-h) 15 dakika, i-j) 30 dakika.	77
7.31:	Kaplanmamış zirkonyum metalinin 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi: a) 100x büyütme b) 500x büyütme.	81
7.32:	1 dakika süreyle üretilen kaplamaların 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojileri: a-b) 0.260 A/cm ² , c-d) 0.292 A/cm ² ve e-f) 0.370 A/cm ² .	82
7.33:	30 dakika süreyle üretilen kaplamaların 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojileri: a-b) 0.260 A/cm ² , c-d) 0.292 A/cm ² ve e-f) 0.370 A/cm ² .	83
7.34:	Kaplanmamış zirkonyum, 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında 1 dakika sürede üretilen kaplamalara ait Tafel ekstrapolasyon eğrileri.	85
7.35:	Kaplanmamış zirkonyum, 0.260 A/cm ² ve 0.292 A/cm ² akım yoğunluklarında 30 dakika sürede üretilen kaplamalara ait Tafel ekstrapolasyon eğrileri.	86

7.36:	28 gün boyunca SBF'ye batırıldıktan sonra kaplanmamış zirkonyumun yüzey morfolojisi: a) 500x, b) 10,000x ve c) 25,000x.	89
7.37:	28 gün süreyle SBF'ye daldırıldıktan sonra MAO kaplamaların yüzey morfolojileri: 0.260 A/cm ² a) 500x, b) 10,000x ve c) 25,000x, 0.292 A/cm ² d) 500x, e) 10,000x ve f) 25.000x, 0.370 A/cm ² g) 500x, h) 10,000x ve i) 25,000x.	90
7.38:	Kaplanmamış zirkonyum ve 0.292, 0.260 ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında üretilen MAO kaplamaları üzerindeki E. coli, P. aereginosa, P. putida, B. subtilis, S. aureus ve E. faecalis gibi bakterilerin yapışması.	91



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Zirkonyumun genel özellikleri.	5
3.1: Hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri.	13
6.1: Kaplama parametreleri.	26
7.1: Taban malzemesi olarak seçilen AZ31 Magnezyum ve Zr 702 zirkonyumun % ağırlıkça XRF kimyasal kompozisyonu.	32
7.2: Zr 702 zirkonyum üzerine 0,260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluğunda farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizlerinde gösterilen fonksiyonel grupların; pik numaraları, bağ çeşitleri, bağların dalga sayıları ve muhtemel bulundukları faz yapıları.	41
7.3: Kaplamaların farklı akım yoğunlukları ve kaplama sürelerindeki ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra).	66
7.4: 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında 1 dakika ve 30 dakika sürede kaplanan numunelere ait çizme testi sonuçları.	69
7.5: 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen numunelerin kuru sürtünme ortamındaki aşınma deneyi sonuçları.	71
7.6: 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki aşınma deneyi sonuçları.	79
7.7: 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında 1 dakika ve 30 dakika sürede kaplanan numunelerin SBF çözeltisi içinde 1 mV/sn tarama hızında, 36,5 °C de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	87
7.8: 0.260 A/cm ² , 0.292 A/cm ² ve 0.370 A/cm ² akım yoğunluklarında 15 dakika kaplama süresi için Hemoliz ve Hücre yaşayabilirlik testleri.	92

1. GİRİŞ

Kalsiyum fosfat (CaP) esaslı seramikler 1980'li yılların başlarında özellikle dişçilik ve ortopedide, biyomalzeme olarak kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. CaP esaslı seramiklerden birisi olan Hidroksiapatit (HA; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) kemik ve diş gibi vücuttaki biyolojik apatite kimyasal ve yapısal benzerliğinden dolayı, son yıllarda detaylı olarak araştırılmaktadır [Ducheyne et al., 2011].

Ticari saflıkta zirkonyumun biyouyumlu olması, mekanik, tribolojik ve korozyona karşı direncinin yüksek olması nedeniyle biyomedikal sektöründe uygulama alanları artan bir metaldir. Fakat zirkonyumun kemik dokusuyla kimyasal bağlanma kuvvetinin azlığı ve sabitlenme kararlılığının düşük olması gibi sorunlar nedeniyle, tek başına kullanımında sınırlamalar söz konusudur. Bu amaçla zirkonyumun özelliklerinden yararlanarak; kemiğe bağlanmasını kolaylaştıran, biyomalzemenin kullanım süresini uzatan, metal aşınmasını ve korozyonunu azaltan hidroksiapatit bazlı biyoseramik kompozit kaplama yöntemleri geliştirilmektedir. Fakat bu alandaki çalışmalar sınırlı sayıda ve pek azdır [Uchida et al., 2002a], [Yan et al., 2008], [Han et al., 2009], [Yan and Han, 2007], [Guo et al., 2009], [Wang et al., 2011], [Uchida et al., 2001], [Sanchez et al., 2013]. Zirkonyum ve alaşımları yüzeyinde HA kaplama; yapay vücut sıvısına daldırma [Uchida et al., 2002a], [Yan et al., 2008], [Han et al., 2009], [Yan and Han, 2007], [Guo et al., 2009], [Wang et al., 2011], sol-gel tekniği [Uchida et al., 2001], anodizasyon [Sanchez et al., 2013], kimyasal işlem [Ha et al., 2011] vb. gibi çeşitli kaplama teknikleri ile yapılmaktadır.

Bu metodlar arasından biyomedikal uygulama alanlarında ve bilimsel yayın çalışmalarında zirkonyum ve alaşımları için en çok kullanılan kaplama tekniklerinden birisi olan yapay vücut sıvısına daldırma yöntemidir. Fakat bu yöntem iki kademeli olmak üzere birinci aşamasında mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle zirkonyum oksit tabakası oluşturulup ikinci kademesinde çeşitli kimyasalları içeren sıvılarda 7-30 gün arasında değişen uzun sürelerde bekletilmek koşuluyla iki aşamada HA kaplamalar elde edilmektedir [Uchida et al., 2002a], [Yan et al., 2008], [Han et al., 2009], [Yan and Han, 2007], [Guo et al., 2009], [Wang et al., 2011].

Mikroark oksidasyon (MAO) veya diğer ismi ile plazma elektrolitik oksidasyon (PEO); Al, Mg, Ti, Zr ve alaşımları gibi hafif metallerin yüzeyinde seramik kaplama oluşturmak için geliştirilen, yüksek voltaj kıvılcım ve elektrokimyasal oksidasyon

reaksiyonlarının kombinasyonu ile meydana gelen bir kaplama yöntemidir [Yerokhin et al., 2000].

Bu amaçla MAO yöntemi kullanılarak yüzeyi HA kaplanarak sert, aşınmaya dirençli, altlık metale daha iyi yapışan, gözenekli, korozyona karşı yüksek direnç gösteren kompozit kaplamalar yapılmaktadır. MAO yöntemi, uygun kompozisyonlu sulu çözelti içerisinde doğrudan hidroksiapatit ve kalsiyum bazlı kaplamaların üretileceği, daha çevre dostu ve kısa süreli bir metottur. MAO metodu anot yüzeyinde plazma deşarj koşulları altında sıvı elektrolit çözelti içerisinde kaplaması yapılacak malzemenin anodik polarizasyonuna dayanmaktadır. Bu metot elektrokimyasal oksidasyonla yüksek voltajlı kıvılcım işleminin kombinasyonu olup mükemmel fizikokimyasal özellikli kaplamalar oluşturulur [Durdu et al., 2013].

Bu çalışmada MAO yöntemi ile zirkonyum yüzeyi kaplanarak; sert, tribolojik özellikleri iyi, yük dayanım kapasitesi geliştirilmiş, aşınmaya ve korozyona dirençli hem biyouyumlu hem de biyoaktif fazları içeren yoğun hidroksiapatit ve kalsiyum bazlı biyoseramik kompozit kaplamaların tek aşamada doğrudan oluşturulması amaçlanmıştır. Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ)'de gerçekleştirilen metot literatürde daha önceden yapılmamış ve yer almamaktadır. Son yıllarda zirkonyum ve alaşımları yüzeyine çeşitli kaplama yöntemleriyle HA kaplamalar yapılmaktadır fakat bu alandaki çalışmalar sınırlı sayıda ve pek azdır. Bu çalışmalarda zirkonyum üzerine HA kaplama iki aşamalı işlem uygulanarak, birinci kademedede MAO yöntemiyle zirkonyum oksit tabakası oluşturulup ikinci kademedede çeşitli kimyasalları içeren sıvılarda 7-30 gün arasında değişen uzun sürelerde bekletilmek koşuluyla üretilmiştir. Bu doktora çalışmasında literatürde yapılan çalışmaların aksine, iki aşamalı proses yerine tek aşamalı bir proses tasarlanmıştır. Ayrıca tek bir proses ile üretilen hidroksiapatit ve kalsiyum bazlı kaplamaların mekanik ve korozyon özelliklerinin detaylı olarak incelenecek olması açısından da ilk olma özelliğini taşımaktadır.

Bu çalışmada MAO yöntemi ile üretilen kaplamalar biyomedikal sektöründe, dişçilik ve ortopedide, biyomalzeme amaçlı kullanılması planlandığından biyouyumlu ve biyoaktif yapıda olması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında beş farklı kaplama süresi ve üç farklı akım yoğunluğu üretilen kaplamaların yapısı XRD (X-ışınları Kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XPS (X Işınları Foto Elektron Spektroskopisi), EPMA (Elektron Sondalı Mikro Analiz), FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir. Morfolojik, tribolojik, korozyon özellikleri ise yüzey profilemetresi, aşınma cihazı, çizme testi,

korozyon test ünitesi gibi cihazların yardımıyla incelenmiştir. Yapay vücut sıvısı (SBF) içinde korozyon deneyleri ve biyoktiflik testleri yapılmıştır. Biyolojik etkileşim (bakteri yapışma testi, kan hücrelerinin uyumu ve hücre canlılığı testleri) özellikleri araştırılmıştır. Böylece üretilen kaplamaların performansları belirlenerek, biyomedikal (dişçilik ve ortopedi alanı) sektörü için uygulama potansiyeli araştırılmıştır.



2. ZİRKONYUMUN TARİHÇESİ

Zirkonyum, 1789'da Martin Klaproth tarafından keşfedildi ve 1824'te Jons Berzelius tarafından metal olarak elde edilmiştir. Ticari olarak sadece 1925 yılında iyot ayrıştırma prosesi geliştirildikten ve daha sonra Kroll redüksiyon tekniği, 1947'de geliştirildikten sonra zirkonyum daha fazla miktarda elde edilmiştir.

Yaklaşık 1950'lerde, ortopedik vidalar ve kemik plakaları için bir zirkonyum alaşımı olan Zircaloy kullanılmıştır. Sonuçlar bu alandaki çalışmalarda umut vaat ediyorken, nükleer enerji programlarının talebi üzerine biyomedikal alanda kullanılamadı. Zirkonyum, 1958 yılı civarında bu programların dışında tekrar kullanıma girmiştir. Fakat bu sürede de titanyum ve alaşımlarının üretimi zirkonyuma göre daha az masraflı olmasından ve biyomedikal amaçlı olarak faal olarak daha çok çalışıldığından, zirkonyum alaşımlarına pek ilgi duyulmamıştır [Zardiackas et al., 2006].

Zirkonyum metali, kabul edilebilir mekanik mukavemet ve iyi biyouyumluluk göstermektedir; bu nedenle cerrahi implantlar için ilgi çekici bir malzemedir. Canlı içinde yapılan deneyler (in vivo) sonucunda elde edilen bulgular, zirkonyum implantların kemik dokusu ve yüzey arasındaki doğrudan yapısal ve fonksiyonel bağ oluşumu bakımından (osseointegrasyon) iyi özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. Zirkonyum ve titanyum implantları karşılaştıran çalışmalar, zirkonyumda kemik implant teması derecesinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Buna rağmen, zirkonyum yüzeylerinin in vitro biyouyumluluk özelliği çok az araştırılmıştır [Saldana et al., 2007].

Zhang ve arkadaşları, Zirkonyum (Zr), Titanyum (Ti), Hafniyum (Hf), Vanadyum (V), Niyobyum (Nb), Tantal (Ta), Krom (Cr), Molibden (Mo), Manganez (Mn), Demir (Fe), Rutenyum (Ru), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Silikon (Si) ve Kalay (Sn) gibi toplamda 17 saf metalin üzerinde kemik dokusu meydana getiren hücrelerin (osteoblast) oluşumu hakkında çalışma yapmıştır. 17 saf metal üzerinde laboratuvar şartlarında (in vitro) gerçekleştirilen araştırmada, saf zirkonyum metalinin mükemmel hücre çoğalmasına yol açtığı ve hücre işlevselliğinde ise olumlu gelişim gösterdiği bildirilmiştir [Zhang et al., 2017]. Zirkonyum metali tıbbi uygulama alanlarında gelecek vaad eden bir malzemedir.

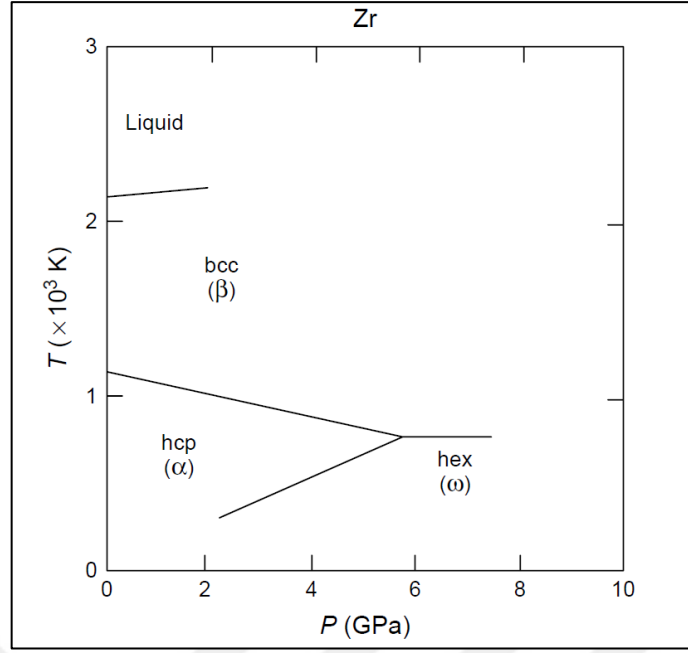
Günümüzde ise tıbbi uygulama alanlarında zirkonyum metali üzerine biyolojik, mekanik ve klinik çalışmalar artan bir ilgiyle devam etmektedir, fakat titanyum ve alaşımları, Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelikler üzerine yapılan çalışmalar kadar yeterince etraflıca ve geniş değildir. Bu duruma zirkonyumun, belirtilen biyomalzemeler kadar kullanımda olmaması sebep gösterilebilir.

2.1. Zirkonyum ve Alaşımları

Zirkonyumun atom numarası 40, atom ağırlığı 91.22'dir. Saf Zr yoğunluğu 6.52 g/cm³'tür. 1135 K'e kadar stabildir. Zirkonyum metali oda sıcaklığında alfa (α) fazında hekzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısında bulunur. Allotropik dönüşüm (α fazı $\rightarrow$ β fazına) 1135 K'de gerçekleşir ve hacim merkezli kübik (HMK) yapı bu sıcaklığın üzerinde yaklaşık 2133 K erime noktasına kadar dengededir. Zirkonyuma ait temel fiziksel özellikler Tablo 2.1'de özetlenmiştir [Niinomi et al., 2015], [Banerjee and Mukhopadhyay, 2007]. Zirkonyum için deneysel olarak belirlenmiş sıcaklık-basınç faz diyagramı Şekil 2.1 de verilmiştir [Banerjee and Mukhopadhyay, 2007].

Tablo 2.1: Zirkonyumun genel özellikleri.

Atom numarası	40
Atomik ağırlık (g.mol⁻¹)	91.22
Kafes Yapısı	Hekzagonal sıkı paket
Erime noktası (K)	2133
Kaynama noktası (K)	4682
Yoğunluk (g.cm⁻³)	6.52
Atom yarıçapı (nm)	0.160



Şekil 2.1: Zirkonyumun faz diyagramı.

Zirkonyum, oksijen içeren bir ortama maruz bırakıldığında, kuru ve ıslak şartlarda yüzeyinde kendiliğinden bir koruyucu oksit film oluşturur. Dahası, bu film kendi kendini onaran ve altlık metali 300 °C 'ye kadar olan sıcaklıklarda kimyasal madde etkisinden korumaktadır [Chen and Thouas, 2015]. Zirkonyumun çekici özelliklerinden biri de, sahip olduğu bu sert ve yapışkan pasif oksit filmidir. Bu film kendi kendine oluşan, kararlı ve sert bir tabyata sahiptir [Zardiackas et al., 2006]. Zirkonyum metali vücuttaki tüm metallerin en yüksek biyouyumluluk gösterir ve zirkonyum bileşikleri düşük toksisiteye sahiptir [Chen and Thouas, 2015].

Zirkonyum alaşımlama işlemi için uygun bir metal değildir. Bunun sebeplerinden biri, zirkonyum atomunun nispeten büyük boyutu sahip olmasıdır. Ti, Hf, Sc ve O gibi birkaç istisna dışında elementlerin çoğunun α -zirkonyumda çok sınırlı çözünürlükleri vardır. Ticari önemi olan en yaygın zirkonyum alaşımları zircaloylar, yani zircaloy-2 (%98.5 Zr, %1.4 Sn, %0.05 Ni, %0.1 Fe, %0.1 Cr), zircaloy-4 (%98.5 Zr, %1.4 Sn, %0.2 Fe, %0.1 Cr) ve Zr-% 2.5 Nb, Zr-% 1 Nb ve Zr-2.5Nb-0.5Cu alaşımlarıdır [Zardiackas et al., 2006].

Zirkonyum ve alaşımları iyi biyouyumlulukları ve mükemmel mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı diş ve ortopedik implantlarda alternatif malzeme olarak görülmektedir [Hobbs et al., 2005; Good et al., 2005; Laskin, 2003]. Bilinmektedir ki; zirkonyumun biyouyumluluğu, zirkonyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasının özellikleriyle yakından ilgilidir. Bununla birlikte, oluşan bu doğal oksit

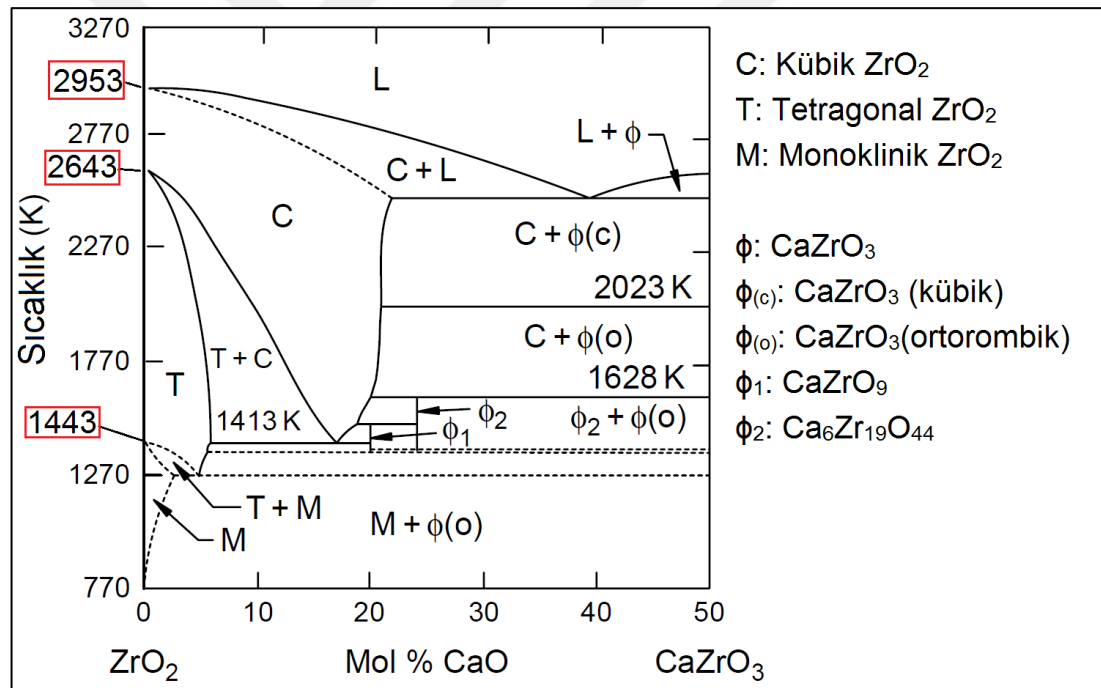
tabakası vücuda yapılan yapay eklem implantasyonundan sonra dokuya zarar vermeden doku ile bir arada bulunan ve herhangi bir iltihaplanmaya sebep olmamaktadır (biyo inerttir) [Uchida et al., 2002a]. Çünkü tedavi maksadı ile cerrahi yöntemlerden yararlanılarak vücudun içine konulduğunda (implantasyon), genellikle implantasyon sonrası herhangi bir kimyasal ya da kemiğe biyolojik bağ üretmeden fibröz dokular tarafından etrafı kaplanır [Yan et al., 2008]. Oksit tabakasının varlığı malzemenin korozyon hızının düşük olmasını sağlarken, böylelikle bulunduğu biyolojik ortama düşük metal iyonu salınımı yapar bu da çok büyük bir avantajdır [Hiromoto and Hanawa, 2002], [Hanawa, 2002], [Kohn, 1998], [Patel and Spector, 1997].

1980'lerin sonlarında, araştırmalar zirkonyumun yüzey oksidinin büyütülmesine odaklanmaya başlanmıştır, böylece oksitlenmiş zirkonyum ortopedik implantlar için eklem uygulamalarında kullanılmıştır. Düzgün üretilmiş bir oksidin, düşük sürtünme, aşınmaya dirençlilik ve metale mükemmel yapışma niteliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, malzeme, monolitik zirkonya seramiklerinin gevrek davranış özelliği olmaksızın metalin tokluğunu korumuştur. Bu durum, eklem protezi için sert, dayanıklı ve biyouyumlu oksitlenmiş zirkonyum taşıyan bileşenlerin geliştirilmesine ve ticari olarak yaygınlaşmasına yol açmıştır [Zardiackas et al., 2006].

Metalik ortopedik implantlar bir hastanın vücuduna yerleştirildiğinde ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gerçekleştirildiğinde, bazen MR görüntülerinde kusurlar ve çarpıklıklar ortaya çıkar (işlem hataları). Bu tür hatalar, metallerin ve canlı dokuların manyetik duyarlılıklarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Canlı dokuların manyetik duyarlılığı $-9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Öte yandan, paramanyetik titanyumun manyetik duyarlılığı $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ fakat zirkonyumun manyetik duyarlılığı ise $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'dur ve titanyumunkinden daha düşüktür. Bu nedenle, Zr-Nb ve Zr-Mo gibi zirkonyum esaslı alaşımlar geliştirilmiştir [Niinomi et al., 2012]. MRI görüntülenmesinde titanyuma göre daha düşük paramanyetik duyarlılığa sahip olan zirkonyum metali, MRI filmlerinde görüntülemelerde oluşacak kusurları ve hataları azaltıcı özelliğiyle avantaj sağlamaktadır.

2.2. Zirkonya Hakkında Bilgi

Zirkonya, zirkonyumun oksit formudur. Mekanik özellikleri ise metalinin özelliklerine oldukça benzemektedir ve zirkonyanın rengi diş rengindedir [Manicone et al., 2007]. Zirkonyanın üç faz yapısı bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla; monoklinik faz (genellikle m-ZrO₂ olarak adlandırılır) yaklaşık 1443 K'ye kadar stabildir ve burada 2643 K'ye kadar stabil olan tetragonal faza (t-ZrO₂) dönüşür; Daha yüksek sıcaklıklarda 2953 K erime sıcaklığına kadar kararlı olan kübik faz (c-ZrO₂) ile karşılaşılır. Zirkonya ve kalsiyum zirkonat faz diyagramı Şekil 2.2'de görülmektedir [Banerjee and Mukhopadhyay, 2007]. Saf zirkonyaya CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃ gibi stabilize edici oksitlerin ilavesi, Kısmi stabilize zirkonya (KSZ) olarak bilinen yapıya dönüşmesini sağlar [Piconi and Maccauro, 1999].



Şekil 2.2: ZrO₂ – CaZrO₃ faz diyagramı.

Zirkonyum oksidin tıbbi amaçlar için kullanımının ilk önerisi 1969 yılında yapılmıştır ve bu öneri ortopedik uygulamalar için olmuştur. ZrO₂, titanyum veya alümina protezleri yerine kalça başı protezinin değişimi için yeni bir materyal olarak önerilmiştir. Dahası, bu ilk çalışmalar büyük oranda in vivo ortamında gerçekleştirilmiştir, zira o zamanlar in vitro teknolojisi henüz yeterince gelişmiş değildi.

1990'dan önce, zirkonyanın kemik ve kas üzerinde test edildiği birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. 1990 yılından beri, zirkonyanın üzerinde oluşabilecek kemik hücrelerinin davranış özellikleri hakkında bilgi edinmek için in vitro çalışmalar yapılmıştır. Laboratuvar ortamında yapılan değerlendirmelerde, zirkonyanın dokular için zararlı (sitotoksik) olmadığı doğrulanmıştır. Ayrıca zirkonyum oksit, titanyum gibi diğer malzemelere kıyasla dokuda daha az iltihaplanma ve ateşlenme etkisi yarattığı sonucuna ulaşılmıştır. Biyolojik, mekanik ve klinik çalışmalar, zirkonya restorasyonlarının canlı içinde hem iyi tolere edildiğini hem de yeterince dirençli olduğunu göstermektedir. İtiryumla stabilize edilmiş zirkonya, tetragonal zirkonya çok kristali (TZP) olarak bilinir ve halen en çok çalışılan kombinasyondur [Manicone et al., 2007].

Zirkonyum protezleri yapmak için kullanılan zirkonyum alaşımı mekanik mukavemet sağlaması için az miktarda niobyum ve oksijen içermektedir. Zirkonyumun ve niobyumun metalik ögeleri, metal yüzeyinde sahip oldukları pasif oksit tabakalarından ötürü mükemmel koruma kabiliyeti ile beraber biyolojik olarak uyumluluğa sahiptir. Zr-2.5Nb alaşımının hem oksit içeren hem de oksit içermeyen alaşım kompozisyonları, kobalt-krom ve Ti-6Al-4V alaşımlarına denk biyolojik uyumluluğa sahip olduğu görülmüştür. Buna ek olarak, metal allerjisi olan hastalar için zirkonyanın önde gelen avantajları vardır. Zirkonyum alaşımları, vücuda biyomalzeme amaçlı olarak yerleştirildikten sonra normal dokuda allerjik reaksiyona neden olabilecek nikel, kobalt ve krom gibi bileşenleri tespit edilemeyecek düzeyde içerdiğinden ve sahip olduğu doğal oksit tabakası eklem yüzeyinden metal iyonu salınımı engeller [Zardiackas et al., 2006].

Zirkonyanın etkileyici fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri onu diş ve ortopedik cerrahi için ilgi çekici bir materyal haline getirir. Bu kabiliyetler aşağıdakileri barındırmaktadır [Shen and Kosmac, 2014]:

- Yüksek biyouyumluluk.
- Büyük bükülme mukavemeti (900-1200 MPa).
- Sertlik (1200 Vickers).
- Esneklik modülü yüksektir.
- Kırılmaya karşı yüksek direnç.
- Titanyumdan daha düşük bakteri yapışması.
- Komşu canlı doku ile reaksiyonu az.

- Çok düşük termal ve elektrik iletkenliği.
- Kimyasal kararlılık.
- Minimum biyolojik bozunum.
- Işığı iletebilme özelliği.
- Allerjen etkisi yok.

Tüm bu özelliklerine rağmen zirkonya, kemik ile implant malzeme ara yüzeyi arasında doğrudan bir bağ oluşturmaz, çevresel dokularla herhangi bir kimyasal veya biyolojik bağ oluşturmadağı için biyoinerttir [Chevalier and Gremillard, 2009], [Liu et al., 2006].

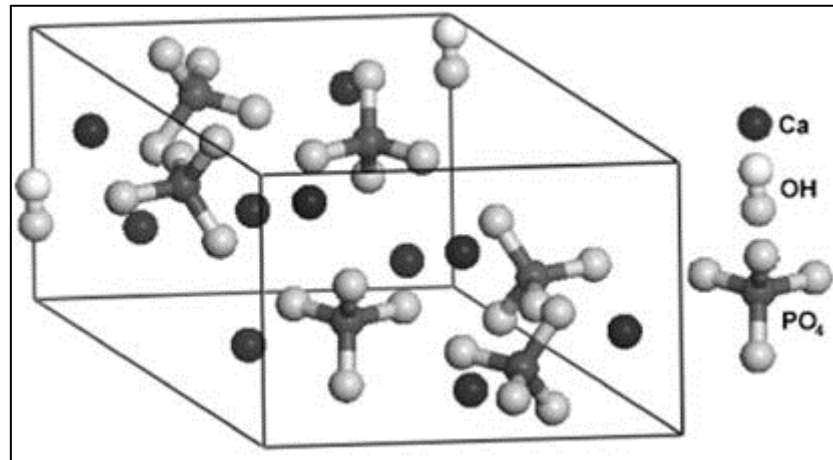


3. HİDROKSİAPATİT

"Apatit", 1788'de Werner tarafından önce çeşitli mineraller (sarı, yeşil, pembe vb.) ile ortaya çıkan ve daha değerli mineraller veya taşlarla karıştırılan bir grup mineral kristalini tanımlamak için önceden verilen addır. Bu mineraller genel olarak $M_{10}(PO_4)_6X_2$ formülünü taşır, burada M çeşitli metallerden (genellikle kalsiyum, Ca) olabilir, P en çok fosfor (P), X ise yaygın olarak hidroksit (OH), flor (F) veya klor (Cl) gibi bir halojen ile değiştirilebilir [Ben-Nissan, 2014].

Hidroksiapatit, mükemmel biyouyumluluğu, yüzeyinde kemik dokusu gelişimi gösterme özellikleri ve insan kemiğinin inorganik bileşenleriyle benzerliklerinden dolayı biyomedikal malzemeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve bu özelliklerinden dolayı birçok araştırmacının üzerinde çalıştığı malzemedir.

Hidroksiapatit; 1.67 Ca/P mol oranıyla, normal sıcaklıklarda ve 4-12 arası pH değerlerinde en kararlı kalsiyum fosfat tuzu olan bir stokiometrik apatit fazıdır. Hidroksiapatitlerin en sık karşılaşılan kristal yapıları hekzagonal yapıdır ve latis parametreleri $a=b=9.432 \text{ Å}$, $c=6.881 \text{ Å}$, $\gamma=120^\circ$ 'dir. Yapısı, PO_4 'nin aralarındaki Ca iyonlarıyla birlikte oluşturduğu tetrahedral düzenden oluşmaktadır. Hidroksiapatit ayrıca monoklinik yapıda da bulunabilir, latis parametreleri $a=9.421 \text{ Å}$, $b=2a$, $c=6.881 \text{ Å}$, $\gamma=120^\circ$ 'dir. Monoklinik ve hekzagonal HA arasındaki en büyük fark, hidroksil gruplarının (OH'lerin) yönelimleridir [Mucalo, 2015]. Hidroksiapatit mineraline ait kristalografik yapı Şekil 3.1'de gösterilmektedir [White and Serena, 2007].



Şekil 3.1: Hidroksiapatit kristal yapısı.

Hidroksiapatit; insan kemiğiyle inorganik anlamda güçlü benzerlik gösteren; biyomedikal alanda önemli yere sahiptir. Yerine yerleştirildiği doğal kemik dokusuyla güçlü bağlar oluşturma eğilimleri göz önüne alındığında, ortopedi ve diş hekimliği alanlarında kemiğin yerine çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemenin yer aldığı temel bilimsel ve klinik araştırmalar, bilim ve tıbbın tüm disiplinlerinde görölmekte olup; özellikleri ve daha farklı alanlarda kullanımına yönelik gelişmeler devam etmektedir [Mucalo, 2015].

Hidroksiapatit biyoseramikler genellikle granüller halinde ve gözenekli şekilde implante edilir. Fakat, hidroksiapatitin yük taşıyan biyomalzeme olarak kullanılmalarındaki temel kısıtlamaları mekanik özellikleridir (özellikle büyük gözenekli yapılar için). Bu sebepten dolayı hidroksiapatit malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek, büyük bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , metaller ve karbon nanotüpler gibi malzemeleri takviye malzemesi olarak kullanmak, bu sorunu çözmek için en sık kullanılan yöntemdir. Diğer etkili bir yöntemse mikro boyuttaki seramiklere nazaran daha iyi mekanik özellikler gösteren hidroksiapatit nano boyuttaki biyo seramiklerin üretimi [Mucalo, 2015].

Hidroksiapatit kemiğin mineral kısmıyla benzerliklere sahip olduğundan ve yük taşıyıcı implant yüzeyi ile kemik arasında doğrudan yapısal ve işlevsel olan kimyasal bir bağlantı kurduğundan kalça, diz kapağı ve diş implantları hidroksiapatit ile kaplanmaktadır [Oshida, 2015]. Hidroksiapatit bu özelliklerinden dolayı biyouyumlu metalik implantların kaplanması için oldukça uygun bir malzemedir. Metal yüzeyine hidroksiapatit kaplama uygulamasında; hidroksiapatitin yüksek biyouyumluluğu ve biyoaktiflik özellikleri ile metalin sağlamış olduğu iyi mekanik özellikler birleştirilerek tek bir yapı elde edilir [Pasinli ve Aksoy, 2010].

Hidroksiapatitin kimyasal bileşimi, kristalliği, kristal boyutu, morfolojisi, tanelerin boyutu ve tane şekli potansiyel uygulamalarını belirlemede kritik rol oynamaktadır [Mucalo, 2015]. Tablo 3.1'de saf hidroksiapatite ait bazı mekanik özellikler belirtilmiştir [Vangolu ve ark., 2011], [Pasinli ve Aksoy, 2010].

Tablo 3.1: Hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri.

Özellikler	Deneyisel Sonuç
Elastik modülü (GPa)	4.00-117.0
Çekme mukavemeti (MPa)	38.0-48.0
Basma mukavemeti (MPa)	350-450
Eğme mukavemeti (MPa)	100-120
Sertlik (HV, GPa)	3.43
Yoğunluk (teorik, g/cm ³)	3.16

3.1. Hidroksiapatitin Biyoaktivitesi

Biyoaktif malzemeler etrafını çevreleyen kemik ile etkileşime giren ve bu etkileşim sonucu kemik ile malzeme arasında kimyasal bir bağ oluşturarak yapıyla bütünleşen malzemelerdir. Biyoaktivite olayı; biyomalzemedeki kristal fazlar, biyomalzemenin moleküler yapısı gibi hem kimyasal faktörler ile hem de yüzey pürüzlülüğü ve gözeneklilik gibi fiziksel faktörler ile belirlenir. Biyoaktivite tanımı, yeni oluşan kemik yapısının kemik/biyomalzeme arayüzeyine çökerek doğrudan bağlanması olarak tanımlanabilir [Dorozhkin, 2016].

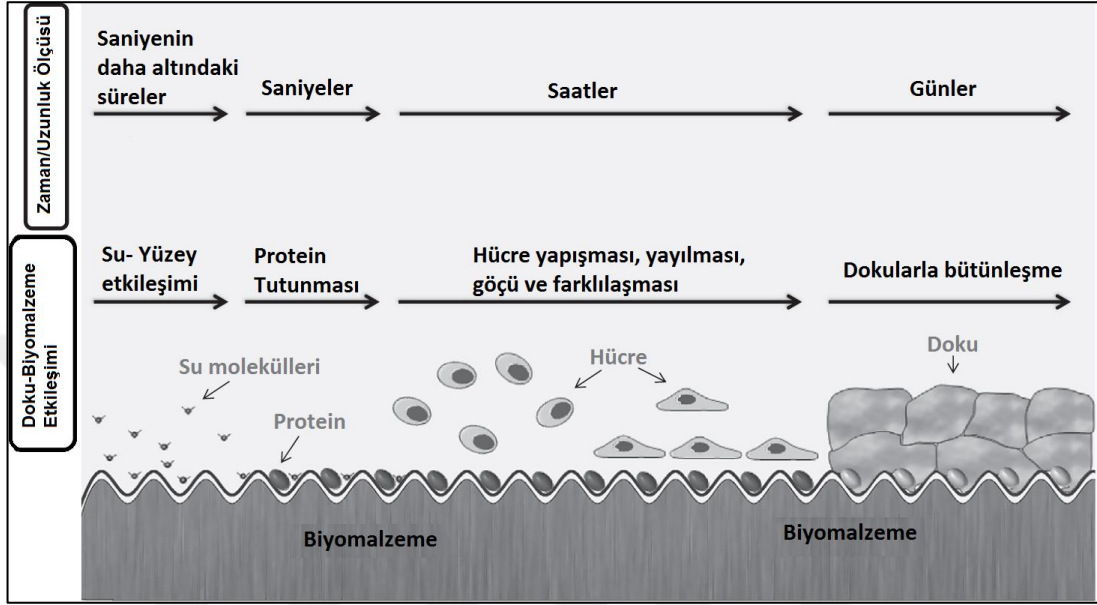
Vücuda bir implant yerleştirildiğinde, biyomalzeme yüzeyine ulaşan ilk moleküller su molekülleri olur. Yüzeyler üzerindeki su etkileşimi ve bağlanma yüzey karakteristiklerinden etkilenir ve sonradan gelen proteinleri ve diğer molekülleri etkiler. Malzemenin yüzeyinde su kaplama tabakasının oluşumu nanosaniye süresi içinde gerçekleşir. İmplant biyomateriyalin anatomik konumuna bağlı olarak, implantlar farklı doku türleri ile çevrilidir. Yapay eklemler, kemik sabitleme cihazları ve diş implantları durumunda, materyalin yüzeyi sert ve yumuşak dokulara yapışır.

Proteinler gibi fizyolojik ortamda bulunan makromoleküller ile biyomalzeme yüzeyinin etkileşimi, implantasyon reaksiyonunun ikinci aşamasıdır ve hidrasyon sonrası oluşur. İmplantasyondan sonra bu genellikle saniye ile saatler arasında değişen bir zaman diliminde yer alır.

Son olarak, hücresel temas ve implant yüzeyindeki adsorbe proteinler ile etkileşim, genellikle birkaç dakika ila birkaç gün arasında gerçekleşen üçüncü aşamadır. Adsorbe edilen proteinler, materyalin ve hücre reseptörlerinin yüzey

özellikleri arasında bir tercüman görevi görür ve implantın bulunduğu biyolojik ortamdaki kaderini belirler [Wen, 2015].

Şematik olarak biyoaktif yüzey ile doku arayüzeyi arasında oluşan ilişki Şekil 3.2’de gösterilmektedir [Wen, 2015].



Şekil 3.2: Biyoaktif yüzey ile doku arayüzeyi arasındaki gelişim evreleri.

3.2. Metal İmplantların Yüzeyinde Hidroksiapatit Kaplama için Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal İşlem

Elektrokimyasal biriktirme işlemi, biyomalzemeler üzerinde bir apatit kaplamanın oluşturulması için kalsiyum ve fosfor iyonları içermesi gereken sulu bir elektrolitin ayrışmasını içerir. Elektrokimyasal çökeltme ile elde edilen biyoaktif kaplamalar, birbirine kenetlenen kalsiyum fosfat kristallerinden oluşur. Bunlar, elektrolitik solüsyon kompozisyonu (NaNO_3 veya NaF ilaveleri) veya konsantrasyon, elektrik akımı yoğunluğu, çökeltme zamanı ve çözelti pH'ı gibi çeşitli faktörlerden etkilenen bir çekirdeklenme ve büyüme prosesi yoluyla oluşur. Bu faktörler, ortaya çıkan kaplamaların saflığını, kristallik derecesini, stokiyo metrisini, morfolojisini ve mekanik mukavemetini kontrol etmek için ayarlanabilir [Williams, 2011].

3.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile kaplamalar ve filmler üretme işlemi, reaktiflerin ısıtılmış bir altlığın yüzeyinde ya da hemen yakınında gaz halinde girdiği ve kaplama oluşturduğu kimyasal reaksiyonları içerir. CVD, düşük işlem sıcaklıklarında iyi kontrol edilen boyutlarda ve benzeri olmayan yapıda, tek katmanlı, çok tabakalı, kompozit, nanoyapılı ve fonksiyonel olarak dereceli kaplama malzemeleri üretmek için kullanılabilir.

Bu atomik çöktürme yöntemi, karmaşık şekilli biyomedikal protezlerin kaplanması ve nanoboyutlu araçların ve kompozitlerin üretilmesinin yanı sıra, atomik veya nano ölçekli istenilen boyutlarda, oldukça saf malzemeler de sunabilir [Mucalo, 2015].

3.2.3. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel tekniği, kimyasal yollarla solüsyondan seramik kaplamalar üretmek amacıyla kullanılabileceği için çok yönlü ve tercih edilen bir tekniktir. Arzu edilen kaplama içeriği, inorganik parçacıkların koloidal bir süspansiyonu olarak çözelti içerisinde düşük sıcaklıkta karıştırılır ve daha sonra altlık üzerindeki kaplamanın yoğunlaştırılması için yüksek sıcaklıklarda (1000° C'ye kadar) ısıtılma işlemi uygulanır. Sol-jel işlemini gerçekleştirmek nispeten kolaydır ve bu yöntemle karmaşık şekilli malzemeler kaplanabilir. Sol-jel kaplamaların nanokristalin tane yapısının, mekanik özelliklerin artırılmasına neden olduğu belirtilmiştir [Mucalo, 2015].

3.2.4. Anodizasyon

Anodik oksidasyon, metaller üzerinde farklı türde koruyucu oksit filmleri üretmek için bilinen iyi bir tekniktir. Artan oksit kalınlığı (gelişmiş korozyon koruması ve azaltılmış iyon salınımı için), renklendirme ve gözenekli kaplamaların üretilmesi için kullanılabilir. Anot yüzeyinde oksit filmin oluşması, elektrik alan taşıyan metal ve oksijen iyonu difüzyonuyla kombine edilen elektrot reaksiyonlarının sonucudur.

Metal altlık üzerindeki anodik oksitlerin yapısal ve kimyasal özellikleri; anot potansiyeli, elektrolit bileşimi, sıcaklık ve akım gibi işlem parametrelerini kontrol ederek oldukça geniş bir yelpazede çeşitlenebilir. [Mucalo, 2015], [Williams, 2011].

3.2.5. Termal Sprey

Plazma püskürtme yöntemi, 1980'lerde CaP içeren kaplamaları hazırlamak için en çok tercih edilen yöntem olarak bu tekniği kullanılmıştır. Doğru akım kaynaklı ark veya radyofrekans gibi diğer kaynaklar, gaz plazması oluşturmak için kullanılabilir. Kalınlığı mikron ila milimetre arasında değişen kaplamalar üretilebilir. Toz, plazma tarafından kısmen sıvı halde ısıtılır ve altlık metale doğru püskürtülür. Plazma püskürtme vakum altında, kontrollü atmosferlerde veya bir ortam atmosferinde gerçekleştirilebilir. Ne yazık ki, plazma püskürtme sırasında kullanılan yüksek sıcaklık altlık malzemelerini yoğun ısıya maruz bırakabilir ve bu da kaplamalarda kalıcı termal gerilimlere neden olabilir [Mucalo, 2015] [Williams, 2011].

3.2.6. İyon Demeti Destekli Biriktirme

Bu biriktirme yöntemi, hidroksiapatit hedefini buharlaştıran bir elektron demetinden oluşurken, bir argon iyon demeti biriktirme işlemine yardımcı olmak için altlık malzeme üzerine odaklanır. Bu yöntemle yüzeyde yüksek yapışma mukavemetli hidroksiapatit oluşturulur. Kaplamaların yapışma mukavemeti akım arttıkça artar. Yapışma mukavemetindeki bu artış, altlık ve hidroksiapatit arası arayüzeyindeki atomik etkileşime bağlıdır. İyon demeti destekli biriktirme yöntemi, kaplamanın yoğunlaştırılmasına ve daha düşük ısıl gerilmelerin oluşumuna izin verir, böylece kaplamanın delaminasyonunu önlenmiş olur [Williams, 2011].

3.2.7. Elektroforotik Biriktirme (EPD)

Çeşitli altlık malzemeler üzerinde CaP kaplamaları oluşturmak için elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem, yüklü parçacıkları (katodik veya anodik olmak üzere) bir sıvı içerisinde (su olmayan), karşı yükün iletken bir altlık malzemesine çöktürmek için kullanılan bir elektrik alanını içerir. Tıbbi

implantlara biyoaktif kaplamalar yerleştirmek için başarılı bir şekilde kullanılan herhangi bir uç boyutlu nesnenin (gözenekli malzemeler dahil olmak üzere) düzgünce kaplanmasına olanak tanıyan çok yönlü ve düşük maliyetli işlemlerdir [Williams, 2011].



4. MİKRO ARK OKSİDASYON

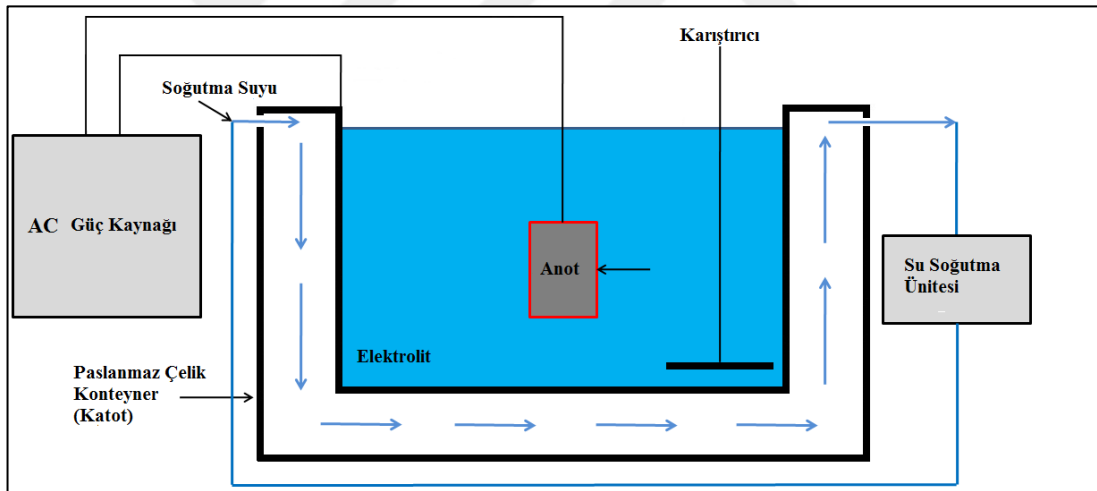
4.1. MAO Kaplama Yönteminin Tarihçesi

Elektroliz ile ilgili deşarj olayı Sluginov tarafından yüz yıldan daha önce keşfedilmiş olmasına rağmen, 1930’larda Günterschultze ve Betz tarafından çalışılmıştır. 1960’larda bu yöntemin pratik faydalarından ilk kez McNiell ve Gruss tarafından niyobyum içeren elektrolit çözeltisinde kadmiyum anot üzerine kadmiyum niyobat yapısı kıvılcım saçımlı deşarjla biriktirilerek istifade edilmiştir. 1970’li yıllarda ark deşarjları şartları altında alüminyum anot üzerine oksit biriktirme Markov ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu teknik sonradan iyileştirilerek “MikroArk Oksidasyon” adını almıştır. 1980’lerde çeşitli metallerin üzerine yüzey deşarjlarından faydalanarak oksit biriktirme üzerine detaylı çalışmalar Rusya’da Snezhko ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Almanya’da sanayi öncesi uygulamaları tanıtılmıştır. Amerika ve Çin’den araştırmacılar da bu alana dahil olmuşlardır. Bu çalışmaları yapanların proses hakkında oldukça seyrek bilgileri ve bazen eksik anlamlandırmaları aynı tekniğin “anot kıvılcımlı elektroliz”, “plazma elektrolitik anot işlemi”, “kıvılcım deşarjı altında anot oksidasyonu” gibi farklı terimler kullanılmasına yol açmıştır [Yerokhin et al., 1999].

4.2. MAO Prosesi

Mikroark oksidasyon (MAO) veya diğer bir deyişle plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işlemi, Al, Mg, Ti ve Zr gibi metal ve alaşımlarının yüzeylerini oksitlemek için kullanılan kaplama işlemlerinden biridir. MAO işlemi bazik karakterli bir elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen, anot ve katot içeren bir elektrokimyasal işlem olan, geleneksel anodizasyona benzer elektrolitik plazma işlemidir [Durdu, 2014]. MAO işlemi ile kalın, yoğun, sert, mükemmel aşınma dirençli, korozyon dirençli, ısı dirençli, elektrik olarak yalıtkan özellikli seramik kaplamalar üretilir [Yerokhin et al., 1999]. Anodizasyon prosesinin tersine, MAO düşük konsantrasyonlu bazik çözelti içerisinde yaklaşık 1000 V potansiyelde, asimetrik alternatif akım (AC) veya doğru akımda (DC) meydana getirilir. Mikroark oksidasyonu, anodizasyondan ayıran en temel özellik hazırlanan çözelti içinde yer alan altlık malzemenin yüzeyinde

MAO metodunun anodik oksidasyon ile kullanılan kimyasallar üzerinden karşılaştırıldığında en önde gelen farkı MAO metodundaki çözeltilerin çevreye zararının olmaması ve kullanılan kimyasalların suda çözünen elektrolitler olmasıdır. Altlık malzeme yüzeyinin polisaj veya satinaj gibi ön yüzey işlemlerine tabi tutulmasına gerek yoktur. Kaplama kalınlığı 400-500 μm kadar elde edilebilir. MAO işlemi üç ana işlemden oluşur. Bunlar: kaplamadan önce temizleme (yağların giderilmesi), MAO kaplama işlemi ve kaplama sonrası yıkama sırasında gerçekleşir. MAO cihazı üç ana bileşenden oluşur: güç kaynağı, elektrolit ve çelik kazan (katot) [Polat, 2009]. Şekil 4.1 MAO kaplama sistemi şematik olarak verilmiştir.

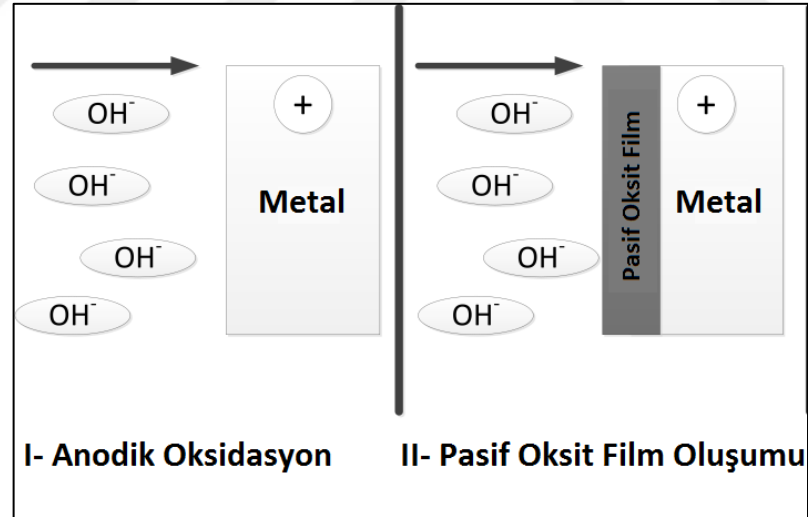


4.3. MAO Prosesinde Kaplama Oluşumu

19

elektrolitten gelen elementlerden oluşur. Çok sayıdaki yüzey deşarjın içindeki plazma termokimyasal reaksiyonlar kaplamanın büyümesini hem altlık yönünde hem de oksit tabakasının yönünde olmasına neden olur. Deşarj kanalları içinde yerel sıcaklık anlık olarak çok aşırı yüksek olmasına rağmen, kullanılan altlık malzemenin sıcaklığı 100 °C'nin altındadır. Elektrolit kompozisyonu ve akım rejiminin belirli bir kritik değerinde, deşarjlar altlığın mikroyapı ve faz kompozisyonunu metalden seramik oksit yapıya dönüştürür. Bu şekilde oksit kaplamalar elde edilir. Sonuç olarak, kalın, aşınmaya dayanıklı, mükemmel yapışma özelliği gösteren kaplamalar elde edilir. Üretim maliyeti bakımından geleneksel anodik oksidasyon prosesine göre rekabet edilebilir bir sistemdir [Yerokhin et al., 1999].

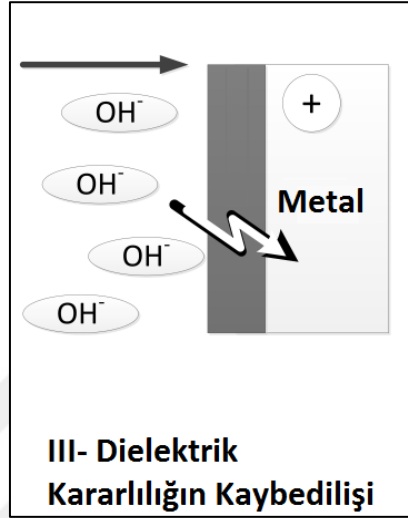
Prosesin başında uygun elektrolit çözeltisi içinde ince yalıtkan oksit film metal yüzeyin üzerinde hızlıca oluşur [Sundararajan and Krishna, 2003]. Elektrolit içerisine daldırılan numuneye kaplamanın ilk sürelerine denk gelen düşük potansiyel ve sürede oluşan tabaka, metal yüzeyini pasivize eder. Oluşan bu pasif oksit tabaka, kaplama kalınlığının daha fazla artmasını engelleyici bir etki yaratır. Şekil 4.2'de MAO işleminde pasif oksit tabaka oluşumu gösterilmiştir [Lugovskoy and Zinigrad, 2013].



Şekil 4.2: MAO işleminde pasif oksit tabaka oluşumu.

MAO kaplama oluşumunda üç ana basamak vardır. İlk aşamada, düşük iletkenliğin olduğu bölgelerde dielektrik kararlılığın kaybedilmesinin bir sonucu olarak pasif oksit tabaka kırılır. Oksit tabaka içinde birçok farklı yerde görülen deşarj kanalları oluşur. Deşarj kanalı içindeki malzeme elektron etkileşimleri sonucu ile 10000 K sıcaklığa ulaşır. Güçlü elektrik alan kuvvetinden dolayı, anyonik bileşenler

oluşan deşarj kanallarına çekilir. Eş zamanlı olarak, yüksek sıcaklıktan dolayı metal eriyerek altlıktan dışarı çıkar ve deşarj kanalına girerek oksitlenir [Sundararajan and Krishna, 2003]. Şekil 4.3’de MAO işleminde dielektrik kararlılığın kaybedilişi ve pasif oksit tabakanın kırılışı gösterilmiştir [Lugovskoy and Zinigrad, 2013].

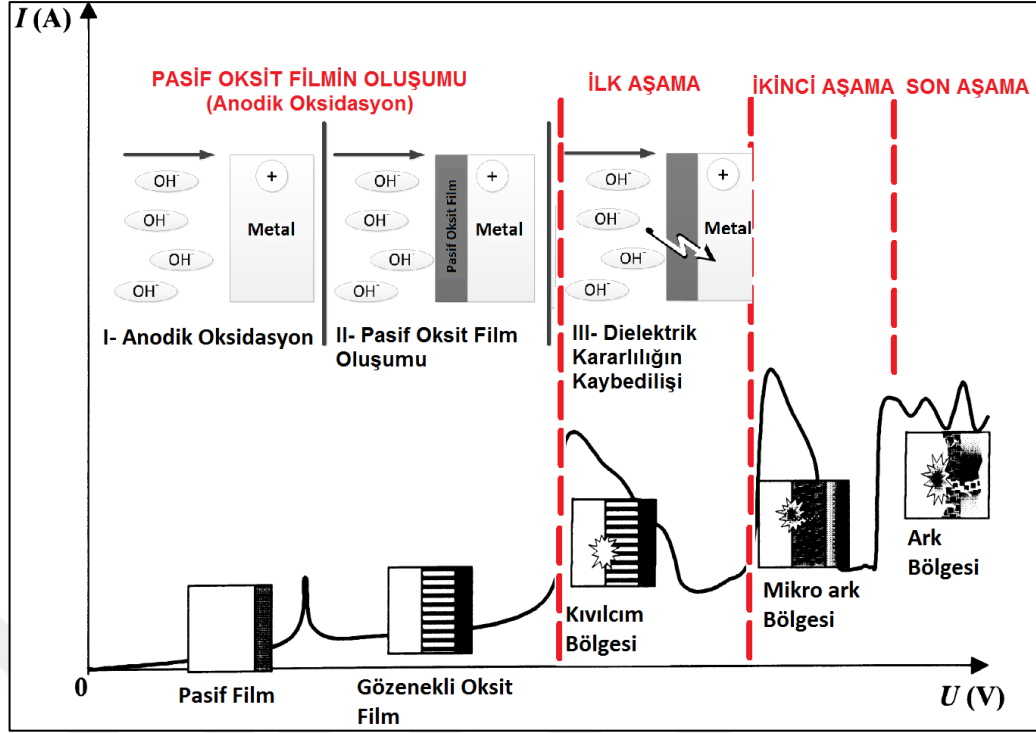


Şekil 4.3: MAO işleminde dielektrik kararlılığın kaybedilişi.

İkinci aşamada, oksitlenen metal, deşarj kanalından elektrolitle temas halindeki kaplamanın yüzeyine doğru püskürür. Deşarj kanallarında gelişen plazma kimyasal reaksiyonlar sonucunda katmanlı tabakalar oluşmaya başlar. Dolayısıyla o bölgede kaplama kalınlığı artış gösterir [Sundararajan and Krishna, 2003], [Yerokhin et al., 1999].

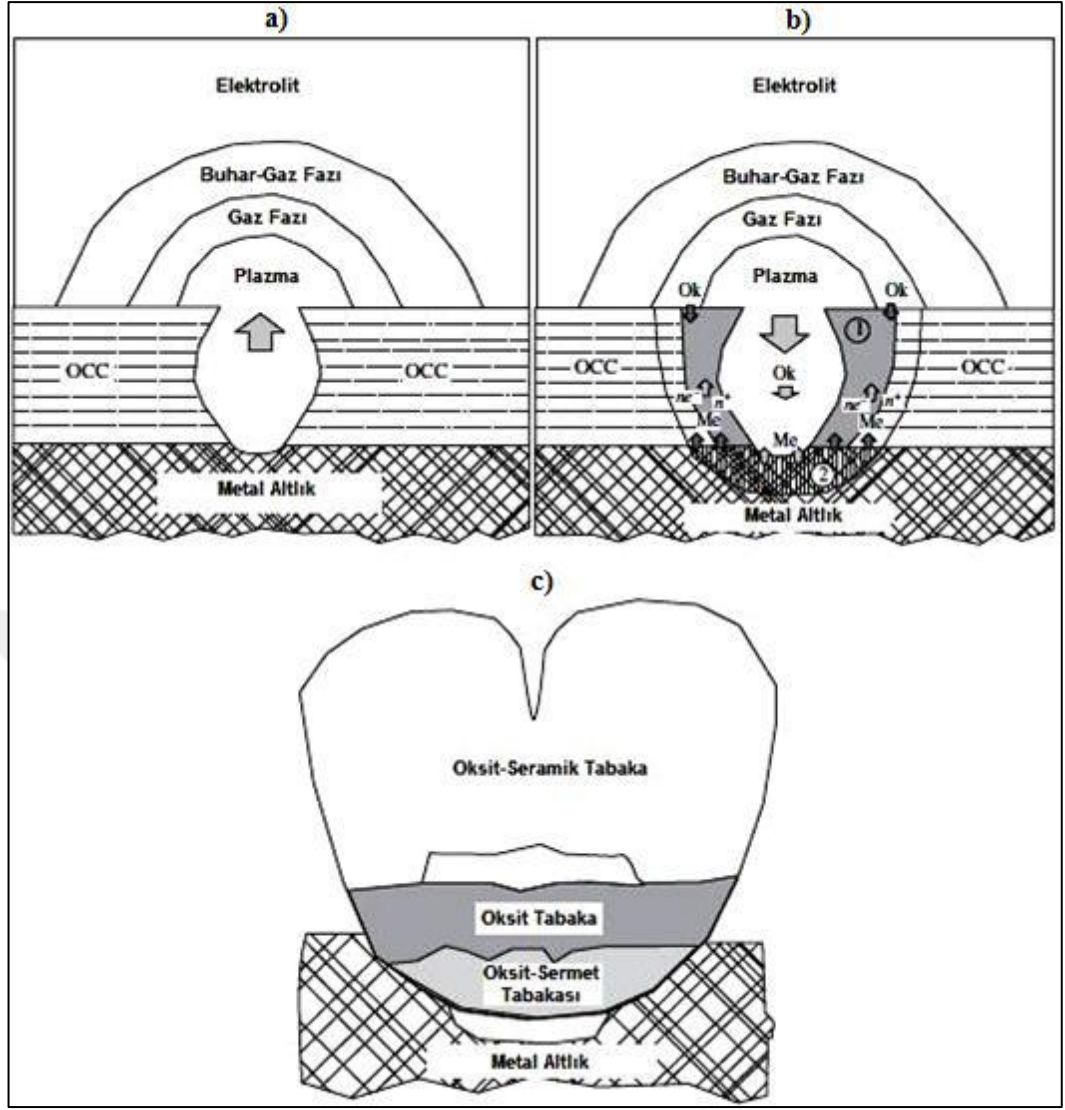
Son aşamada, deşarj kanalları soğur ve reaksiyon ürünleri deşarj kanalı duvarlarına birikir. Bu işlem kaplama yüzeyinin birçok bölgesinde kendini tekrar ederek oksit kaplama kalınlığı artar. Ark bölgesi üzerine çıkıldığında, ark mikro deşarjlar, filmin altlık metale nüfuz etmesi ile oluşur ve filmdeki termal çatlak gibi yıkıcı etkilerle sonuçlanan güçlü arklara dönüşür. Bu işlem çok sayıda farklı bölgelerde tekrar ederek kaplama kalınlığında ve yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olur [Sundararajan and Krishna, 2003], [Yerokhin et al., 1999]. Proses devam ettirilirse kaplamalarda bölgesel kazınma ve döküntüler görülür.

MAO prosesinde oksit tabaka oluşum aşamaları Şekil 4.4’te özetlenerek verilmiştir [Lugovskoy and Zinigrad, 2013], [Yerokhin et al., 1999].



Şekil 4.4: MAO işleminde oksit tabaka oluşumunun ana aşamaları.

Dielektrik film tabakasının kırılması sonrasında oluşan aşamaların sırası Şekil 4.5.'te başka bir görsel ifadeyle özetlenerek gösterilmektedir [Durdu, 2014]. Şekil 4.5 (a)'da öncelikle pasif oksit film kırılmaktadır. Şekil 4.5 (b) ise kırılan filmin yerinde oluşan deşarj kanallarında üretilen elektrolit çözeltisinde bulunan iyonlar hücum etmektedir ve bu bölgede aynı zamanda oluşan deşarj kanallarında mikro boyutta yüksek basınç ve sıcaklık alanı meydana gelmiştir. Şekil 4.5 (c)'de ise deşarj kanalında oluşan reaksiyonlar neticesinde kaplama oluşumu gerçekleşmektedir [Durdu, 2014]. Bu tabaka, altlığın oksidi (ZrO_2 , TiO_2 , MgO) olacağı gibi, artan kaplama süresine bağlı olarak kaplamanın ilerleyen safhalarında; çözelti elektrolitinde yer alan iyonların altlık metal ile ya da kendi aralarında oluşturacağı kimyasal bileşikler ($CaZrO_3$, $CaTiO_3$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) de olabilmektedir.



Şekil 4.5: Dielektrik kaplamanın mikro plazma voltaj kırılması sonrası oluşan proseslerin aşamaları; a) mikro plazma kırılması, b) yüksek sıcaklık oksidasyon bölgesi, c) mikro plazma kırıldıktan sonra oluşan kaplamanın (OCC) bölgesel parçası.

5. ÇALIŞMANIN AMACI

Literatürde zirkonyum ve magnezyum metalleri üzerine çeşitli kaplama yöntemleriyle kalsiyum fosfat esaslı kaplamalar elde edilmiştir. Literatürde bu metaller üzerine HA kaplanması farklı yöntemlerle iki aşamalı işlemler uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada literatürde yapılan çalışmaların aksine, iki aşamalı proses yerine tek aşamalı bir proses tasarlanmıştır.

Bu çalışmanın başlıca amacı; biyomedikal uygulamalarda üstün özelliklerinden dolayı magnezyum metali (AZ31) ve ticari saflıkta zirkonyum (Zr 702) metalleri üzerine MAO yöntemiyle doğrudan, tek aşamalı hidroksiapatit ve kalsiyum fosfat kökenli bileşikler kaplamaktır. Bunun yanında;

- Oluşturulacak kaplamaların yüzeyleri ve kaplama iç yapılarının kimyasal ve morfolojik açıdan karakterize etmek,
- Canlı vücudu uygulamaları için yüzeyde doku oluşumu ve hücre bağlanması için gerekli gözenekli yüzey oluşturmak,
- Oluşturulacak bu yüzeylerin mekanik özelliklerini, kuru ve yapay vücut şartları altında aşınma ve korozyon özelliklerini araştırmak,
- Oluşturulacak kaplamaların biyoaktif ve biy uyumlu olması ile ilgili biyolojik özelliklerini (bakteri yapışma testi, kan hücrelerinin uyumu ve hücre canlılığı testleri) araştırmak,
- Biyomedikal uygulama alanları geniş, üretimi kolay, güvenilir ve ekonomik implant malzemeler üretilmesi için yeni bir kaplama yöntemi geliştirmek amaçlanmıştır.

Üretilen kaplamaların performansları doğrultusunda, biyomedikal (dişçilik ve ortopedi alanı) sektöründe endüstriyel üretimde uygulama alanı bulacağı düşünülmektedir.

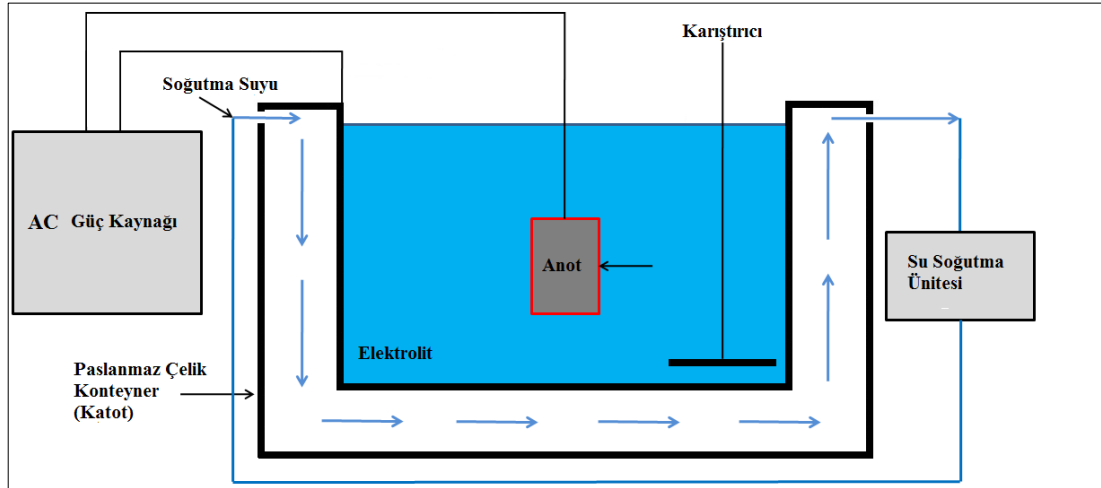
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzeme

Taban malzemesi olarak AZ31 magnezyum metali ve Zr 702 ticari saflıkta zirkonyum metali kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan taban malzemelerinin kimyasal kompozisyonu XRF cihazıyla PANalytical PW2404 X-ray fluorescence spectrometer spektral analiz yaparak belirlenmiştir.

6.2. MAO Kaplama Sistemi

Kaplamalar MAO yöntemi kullanılarak MDO-100WS su soğutmalı MAO cihazında üretildi. Şekil 6.1’de MAO kaplama sistemi şematik olarak verilmiştir. Alternatif akımla çalışan cihazın gücü 100 kW olup en fazla 300 ampere kadar akım çekeabilmekte ve anotla katot arasında 0-1000 V aralığında potansiyel uygulayabilmektedir. MAO kaplama sisteminde; numune anot, paslanma çelik plaka ise katot olarak bağlanmıştır.



Şekil 6.1: MAO kaplama sistemi şematik yapısı.

6.3. MAO Kaplama İşlemi

Kaplama için gerekli olan elektrolit çözeltisi ve kompozisyonu, kaplama süresi ve uygulanacak akım yoğunluğu gibi kaplama parametreleri literatür desteği ve denemeler sonucunda alınan verilerin değerlendirilmesi ile tespit edilmiştir. Magnezyum ve Zirkonyum alaşımlarının kaplanmasında kaplama parametresi olarak farklı çözelti kompozisyonları, kaplama süreleri ve farklı akım yoğunlukları seçilmiş olup Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1: Kaplama parametreleri.

Kaplama taban malzemesi	Mg ve Zr
Elektrolit kompozisyonu	1- 4.5 g/l Na_3PO_4 + 1 g/l KOH + 5.5 g/l $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ toz 2- 4 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 1.5 g/l KOH 3- 8 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 1.5 g/l KOH 4- 0.25M $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (CA) + 0.06M $\beta\text{-Ca-GP}$
Kaplama süresi (dk)	(Mg 15,30,45,60) ve (Zr 1,5,10,15,30)
Kaplama akım yoğunluğu (A/cm^2)	(Mg 0.060, 0.140) ve (Zr 0.260, 0.292, 0.370)

Taban malzemeler kaplama yapılmadan önce (30 mm x 25 mm x 5 mm, 40 mm x 25 mm x 5 mm, 45 mm x 25 mm x 5 mm, 50 mm x 25 mm x 5 mm ve 75 mm x 25 mm x 5 mm) farklı uzunluklarda kesilmiş, kesilen bu numunelerin kaplama ünitesi numune tutucusuna bağlanabilmesi için ortalarından 4 mm çapında delik açılmıştır. Numune yüzeyleri 180, 600 ve 1200’lük zımparalar ile parlatılmıştır. Bu işlemde sonra numuneler saf su ve aseton ile temizlenerek kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir. Elektrolit çözeltilerini hazırlamak için, saf su içerisine önce kalsiyum asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, CA) eklenmiş ve saf suda tamamen çözününceye kadar karıştırılmış, ardından çözeltiye β -kalsiyum gliserofosfat ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$, $\beta\text{-Ca-GP}$) eklenerek tekrar karıştırılmış ve çözelti hazırlanmıştır. Diğer çözeltiler de ise saf su içerisine önce $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veya Na_3PO_4 eklenmiş ve saf suda tamamen çözününceye kadar karıştırılmış ardından çözeltiye KOH eklenerek tekrar karıştırılıp

ve çözelti hazırlanmıştır, sodyum fosfat içeren çözeltide ise $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ tozu en son eklenir ve tekrar karıştırılır. MAO kaplamaları için hazırlanan bu numuneler uygun aparata bağlanarak kaplama ünitesine anot olacak şekilde bağlanmıştır. Tablo 5.1’de yer alan uygun kaplama parametrelerine göre kadar beklenip akım kesilerek kaplamalar elde edilmiştir. Numune tutucusunda bağlı numuneler elektrolit çözeltisi içeren kazanın içinden alınarak suyla yıkanmıştır ve kuru hava ile kurutularak kenara ayrılmıştır.

6.4. X-Işınlari Kırınımı

Bu çalışmada kaplamaların faz tayini için X-ışınları Kırınım Cihazı (Rigaku Dmax 2200) marka cihaz kullanılmıştır. X-ışınları detektörü ile 20°’den 90°’ye kadar 2°/dk hızla tarama yapılarak faz tayini yapılmıştır. X-ışınları analizinde Cu K α ışınımı yapan bakır anotlu X-ışınları tüpü kullanılmıştır.

6.5. Azaltılmış Toplam Yansımali - Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR)

Kaplamaların yapısında bulunan fonksiyonel molekül grupları, "Bio-Rad Tropical Option" marka ATR-FTIR cihazı kullanılarak 650-4000 cm^{-1} spektral bant aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte 32 kez tarama yapılarak belirlenmiştir. Her bir numune için geçirgenlik oranına bağlı olarak fonksiyonel grupların; dalga sayısı, bant çeşidi ve faz yapısı tespit edilmiştir. Fonksiyonel grupların tespit edilmesi yüzeyde XRD gibi cihazların belirleyemediği kristal olmayan fazların, örneğin amorf yapıların varlığını kanıtlamada önem arz etmektedir.

6.6. X ışınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Üretilen seramik kaplamaların yapısında bulunan elementlerin bağlanma enerjileri ve yüzey kimyaları XPS; SPECS GmbH PHOIBOS 150 cihazı ile Al-K α radyasyon (1486.61 eV) belirlenmiştir. Yüzeyin atomik tabakalar halindeki katmanlarından analiz yapılarak, elde edilen kaplamaların sahip olduğu kimyasal

elementlerin dağılımı ve faz yapısı hakkında bilgi sağlaması açısından önem taşımaktadır.

6.7. Yüzey Morfolojisi ve Mikro Yapı Karakterizasyonu

MAO yöntemiyle seramik kaplanan numunelerin; yüzey morfolojileri ve kesit alan mikro yapı incelemeleri "Philips XL30 SFEG" marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektron Sondalı Mikro Analiz – Dalgaboyu Dağılımlı Spektroskopi (EPMA-WDS) analizi ile 15 kV voltaj, 15 nA prob akımı altında kaplamaların yüzey ve kesit alandaki elemental dağılımı ve değişimi haritalanarak incelenmiştir.

6.8. Kaplama Kalınlığı

Kaplama kalınlıkları “Fischer Dualscope MP20” marka cihaz kullanılarak eddy akım kayıpları yöntemi ile ölçülmüştür. Her bir numune için kaplama kalınlık değeri numune yüzeyinden 35 farklı noktadan ortalamaları alınmıştır.

6.9. Yüzey Pürüzlülüğü

Numunelerin kaplama öncesi ve kaplama sonrası ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra) Vecoo Dektak 8 marka mekanik profilometrede numune yüzeyinden 1 mm x 1 mm olan bölgeden 32 adet çizgisel tarama yapılarak belirlenmiştir.

6.10. Çizme Testi

MAO yöntemiyle üretilen seramik kaplamaların, altlık metal malzemeye olan yapışma mukavemetini ölçmek amacıyla çizme testi yapılmıştır. Kaplamalar 200 µm çaplı “Rockwell C” elmas uç ile 1 N’den 30 N’a kadar artan (değişken) yük altında 10 mm boyunca çizildikten sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenmiştir. Kaplamanın tabakalar halinde taban malzemesinden tamamen ayrıldığı kritik yük; Lc kritik yükü olarak tanımlanmıştır.

6.11. Aşınma Testi

MAO yöntemiyle seramik kaplanan ve kaplanmamış numunelerin aşınma oranını ölçmek için “CSM Tribometer” marka aşınma testi cihazı kullanılmıştır. Her bir numune 1 N yük altında, 5 m/sn kayma hızında, 50 m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak kuru ve yapay vücut sıvısı sürtünme ortamında aşındırılmıştır. Aşınma izleri “Veeco Dektak 8” marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Aşınma izleri taranarak ortalama değerleri ölçülmüş ve bu değerler aşınma cihazı yazılımına girilerek aşınma miktarları tespit edilmiştir.

6.12. Korozyon Testi

MAO yöntemiyle seramik kaplanan ve kaplanmamış numunelerin korozyon direncini ölçmek için “VoltaLab PGZ 402” marka potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Korozyon deneyi için 25 mm x 15 mm x 2 mm ölçülerde numuneler hazırlanıp, hazırlanan SBF çözeltisi içerisine [Kokubo and Takadama, 2006] 36.5 ± 5 °C sıcaklıkta Tafel ekstrapolasyon test yöntemine göre üç elektrotlu hücre mekanizmasıyla deneyler yapılmıştır. Her bir numune 1 saat sıvı içinde bekletilip açık devre potansiyelleri (OCP) ölçülerek, Tafel polarizasyon eğrileri, -1000 mV ile +1000 mV potansiyel aralığında 1 mV/sn tarama hızında ölçülmüştür.

6.13. Biyoaktiflik Testi

Kaplamaların yüzeyinde apatit oluşturma yeteneğini incelemek amacıyla 7, 14, 21 ve 28 gün boyunca 150 mL SBF solüsyonu içeren bir polietilen kaba daldırıldı. İyon yoğunluğunu korumak ve sabit tutmak için, SBF çözeltisi her iki günde bir yenilendi. MAO kaplamaları ve kaplanmamış zirkonyum numuneleri önceden belirlenmiş olan süre boyunca (7, 14, 21 ve 28 gün) daldırıldıktan sonra SBF'den çıkarıldı. Ardından damıtılmış su ile yıkanıp desikatörlerde ısınmadan kurutuldu. Biyoaktiflik testi; elde edilen kaplama yüzeylerinin SBF ile etkileşimine bağlı olarak biyoaktif yüzey oluşumu ve gelişimi konularında sonuç vermesi bakımından önem arz etmektedir. Biyoaktiflik testi Giresun Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir.

6.14. Bakteri Yapışma Testi

Bakteriyel adezyon deneylerinde yüzeylerin antimikrobiyal (mikroplar üzerine öldürücü – üremelerini durdurucu etki) özelliğini araştırılmıştır. Bakteriler gram pozitif ve gram negatif olmak üzere iki büyük sınıfa ayrılmaktadır. Hem gram pozitif bakterileri hem de gram negatif bakterileri öldüren antibiyotik geniş spektrumludur. Sadece bir gruba etki eden antibiyotik dar spektrumlu olarak ifade edilir. Bu nedenle çalışmada hem gram pozitif hem de gram negatif bakteriler seçildi. Bu sayede her iki grup üzerine etkileri kıyaslanabilir hale gelmiştir. Çalışmada seçilen bakteriler normal koşullarda sıkça karşılaşılan, insanlara sıkça bulaşan ve enfeksiyona yol açan bakterilerdir.

Test mikroorganizmaları gram negatif bakteri olarak *Escherichia coli*, *Pseudomonas aureginosa* ve *Pseudomonas putida*; gram pozitif bakteriler olarak *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis* kullanılmıştır. MAO kaplamalarına mikrobik yapışmayı değerlendirmek için, tüm numuneler, 1 mL bakteri süspansiyonuna batırılmış ve 24 saat boyunca 37°C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra, tüm numuneler 150 mM NaCl ile yıkandı ve yüzeydeki yapışmış mikroorganizmalar çözeltiye alındı. Daha sonra, çözelti MSB agarına kaplandı ve 37°C'de 48 saat inkübe edildi. Sonunda, koloniler CFU birimi olarak sayıldı. Bakteri yapışma testi Giresun Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir.

6.15. Hemoliz Testi

MAO kaplamaların kan uyumluluğunu değerlendirmek için gerçekleştirildi. Yeni Zelanda tavşanlarından elde edilen kan, 10 mg/mL toplam hemoglobin konsantrasyonuna fosfat tamponlu salin (PBS) ile seyreltilti. MAO kaplamaları 10 mL kan çözeltisi ile kaplandı. Negatif kontrol olarak yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kullanıldı; Pozitif kontrol olarak 10 mL saf su kullanıldı. Numuneler 37° C'de 3 saat inkübe edildi ve kuluçka döneminden sonra inkübasyon ortamından 1 mL Drabkin reaktifi ve 1 mL alikot karışımı karıştırıldı. Bu karışımdan elde edilen reaksiyon ürünü, 540 nm'de Emilimi ölçülerek analiz edildi. Hemoliz testi Giresun Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Hemoliz testi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

- HI (%) = [OD numune - OD negatif kontrol]/[OD pozitif kontrol – OD negatif kontrol]×100.

6.16. Hücre Canlılığı Testi

MAO kaplamalarının hücre canlılığı üzerindeki etkileri MTT (3-(4,5-dimetiltiazol–2-il)-difenil tetrazolyum bromid) sitotoksosite testi ile belirlendi. Hücreler, 12 oyuklu plaka içeren 0.2 mL orta/kuyu içinde kaplandı ve 24 saat 37°C'de % 5 CO₂ inkübatörde inkübe edildi. MAO kaplamaları, sitotoksosite için % 5 CO₂ inkübatöründe 6-7 saat inkübe edildi. Kültür ortamında kuyular içeren ve saf kurşun içeren kuyucuklar sırasıyla boş kontrol ve pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. MTT solüsyonu her kuyuya üç gün sonra ilave edildi ve oyuklar 37°C'de 4 saat inkübe edildi. Kuluçka döneminden sonra oluşan formazan kristalleri 150 uL dimetil sülfoksit içerisinde çözündürüldü ve ürünlerin optik yoğunluğu 570 nm'de ölçüldü. Hücre canlılığı testi Giresun Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Hücre canlılığı testi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

- Hücre Canlılığı (%) = Ortalama OD/Kontrol OD x 100%

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

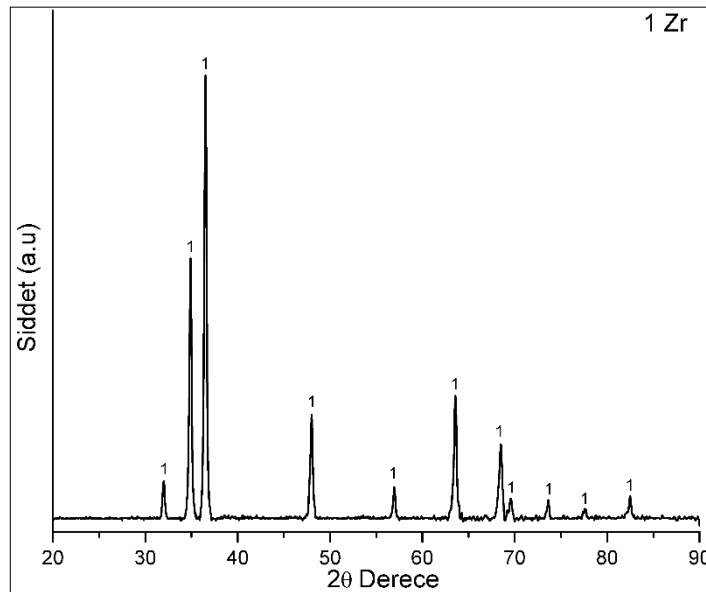
7.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemenin XRF Analizi

Taban malzemesi olarak AZ31 Magnezyum ve ticari saflıkta Zr 702 Zirkonyum metali kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan taban malzemelerinin kimyasal kompozisyonu XRF cihazıyla spektral analiz yaparak belirlenmiş olup ve Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1: Taban malzemesi olarak seçilen AZ31 Magnezyum ve Zr 702 zirkonyumun % ağırlıkça XRF kimyasal kompozisyonu.

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Sn	Ni	Mg		
2,60	1,17	0,38	0,12	0,004	0,02	0,002	95,70		
Zr	Hf	Fe+Cr	W	Cu	Nb	Al	Mn	O	Zr+Hf
96.22	3.08	≤ 0.2	0.11	0.08	-	<0.05	<0.05	<0.05	>99.20

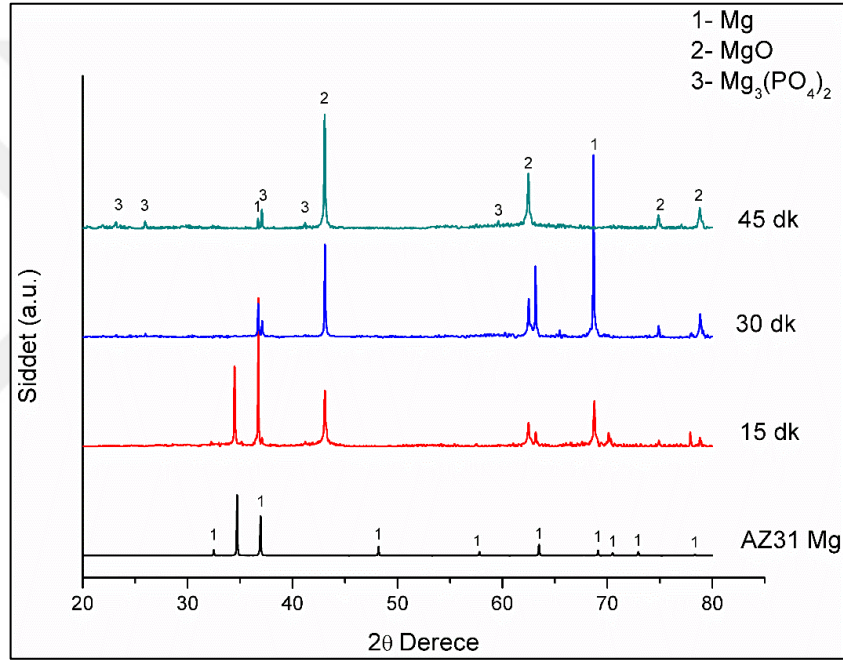
Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de görüleceği üzere Zr 702 ticari saflıkta zirkonyumun ve AZ31 Magnezyum XRD analizleri yer almaktadır.



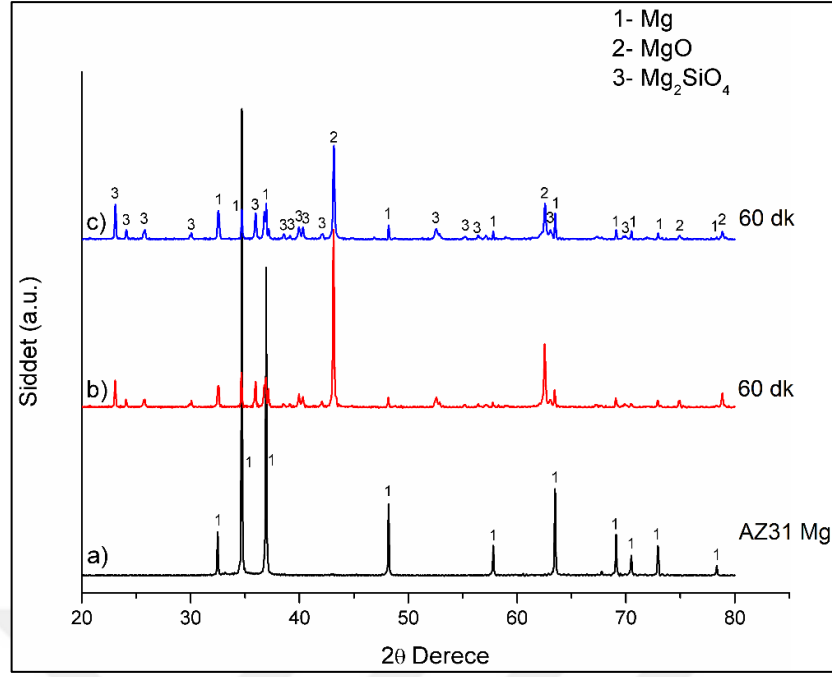
Şekil 7.1: Zirkonyum 702 taban malzemesinin X-ışınları kırınım analizi sonucu.

7.2. X-ışınları Kırınımı

Magnezyum alaşımı için yapılan kaplama denemelerinde farklı süre (15, 30, 45 ve 60 dakika) farklı akım yoğunlukları ($0,060 \text{ A/cm}^2$ ve $0,140 \text{ A/cm}^2$) ve Ca-P çözeltisi denenmesine rağmen hedeflenen hidroksiapatit yapısı elde edilememiştir. Diğer altlık malzeme olan Zr 702 alaşımından sonuç alındığı için çalışmalara bu alaşım üzerinden devam edilmiştir. Magnezyum alaşımı üzerine Na_3PO_4 ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içeren farklı akım yoğunluklarında ve farklı sürelerde üretilen seramik kaplamaların x-ışınları kırınım desenleri Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.2: AZ31 Magnezyum altlık malzeme üzerine Na_3PO_4 çözeltisi içeren farklı sürelerde $0,060 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.



Şekil 7.3: AZ31 Magnezyum altlık malzeme üzerine a) AZ 31 Mg altlık b) 4 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 1.5 g/l KOH çözeltisi c) 8 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 1.5 g/l KOH çözeltisi içeren 0,140 A/cm² akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.

MgO oluşma mekanizması geleneksel anodik oksidasyon mekanizmasına benzer yapıdadır. Magnezyum metali kaplamanın başlangıç evresinde yüzeyde Mg^{+2} iyonlarına dönüşür [Guo et al., 2006].



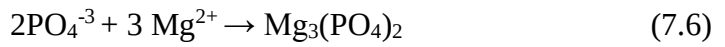
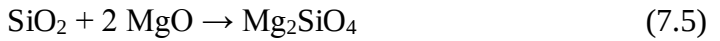
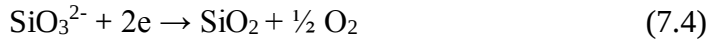
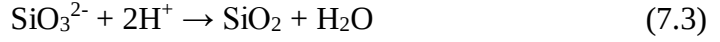
MgO , Mg_2SiO_4 ve $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ oluşum mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilir:

Mg^{+2} iyonları MAO prosesindeki mikro deşarj kanallarında çözeltideki elektrolit bileşenleriyle reaksiyona girerek oksit tabakasını oluşturmaya başlarlar. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak metal/kaplama tabakası arasında MgO oluşur. MAO kaplama esnasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



SiO_3^{-2} anyonları, elektrik alanının varlığı nedeniyle mikro deşarj kanallarına yönelirler. SiO_3^{-2} anyonları elektronlarını kaybederek SiO_2 ve O_2 meydana gelir.

Mikro deşarjlardan kaynaklanan yüksek sıcaklıklarda altlık metal magnezyum ile reaksiyona girer. Hem SiO₂ hem de MgO fazları, MAO prosesinde yüksek sıcaklığın varlığı nedeniyle erir ve Mg₂SiO₄ oluşur. Benzer mekanizma fosfat içeren çözeltide de görülür, PO₄⁻³ iyonları yüzeyde Mg⁺² ile reaksiyona girerek Mg₃(PO₄)₂ oluşumunu sağlar [Wang et al., 2006], [Guo and An, 2005], [Cai et al., 2006], [Guo et al., 2006], [Durdu and Usta, 2012]. Fazların oluşum reaksiyonları aşağıda sırasıyla verilmiştir:



Fosfat içeren çözeltiye eklenen HA tozlarına rağmen, kaplama sonrası XRD sonuçlarında Ca içeren herhangi bir bileşiğe rastlanmaması MAO prosesinde HA tozunun yüzeyde amorf fazlar oluşturabildiği fakat kristal yapı için etkili olmadığı sonucuna varılabilir. Ca-P çözeltisindeki denemelerde ise kaplama yüzeyi kazıntı yapısı gözlemlendi. Oluşturulan kaplamanın bazı bölgelerinde kaplamanın döküntülere uğradığı, homojen bir şekilde kaplama yüzeyi ve yapısının gerçekleşmediği görülmüştür.

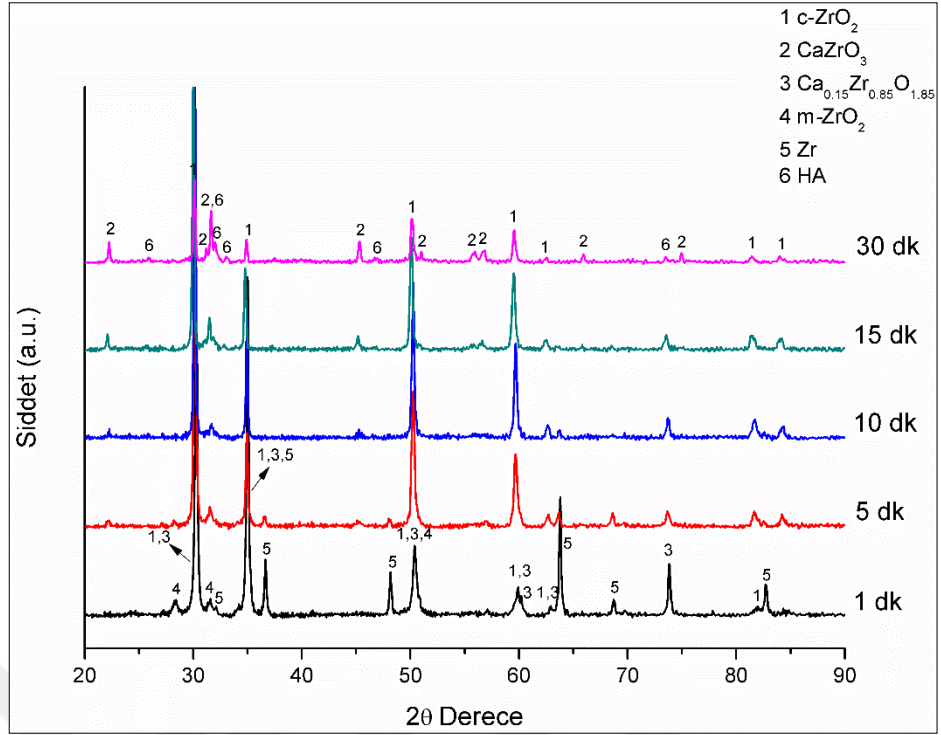
Kaplamalarda elde edilen Mg₂SiO₄'ün kimyasal bileşimi olan forsterit yapısı [Aktuğ et al., 2016], uygun biyoaktif ve biyouyumluluk özelliklerine sahip yeni bir biyoaktif seramik olarak düşünülen magnezyum silika ikili sisteminin bir üyesidir. Forsterit'in biyoaktivitesi vitro şartlar altında biyouyumlu özellikler göstermektedir. Hidroksiapatite kıyasla daha iyi mekanik özellikler gösterirken sert doku uygulamaları için yeni bir biyomalzeme olarak uygulanabilir. Ayrıca forsterit'in kırılma tokluğu doğal kemiğe yakındır [Kheirkhah et al., 2015]. Forsterit yapısı hidroksiapatite karşı göstermiş olduğu daha iyi biyoaktif ve biyouyumluluk özellikleriyle biyomalzeme çalışmalarında yeni bir inceleme alanı sunmaktadır.

Zr 702 Zirkonyum üzerine farklı akım yoğunluklarında (0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm²) ve farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen seramik kaplamaların x-ışınları kırınım desenleri sıra ile Şekil 7.4, Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da verilmiştir.

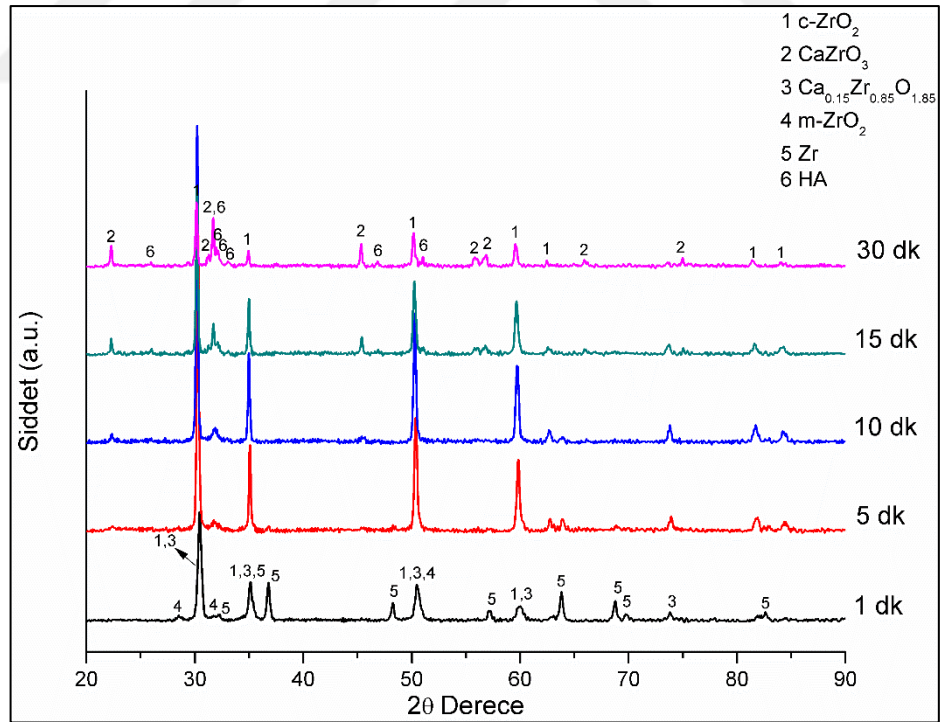
Elektrolit çözeltisi içerisinde 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında ve farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan numunelerin X-ışını kırınımı analizi sonuçlarında, m-ZrO₂ ve c-ZrO₂ (monoklinik ve kübik

Zirkonyum oksit), $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ (Kübik- Kalsiyum Zirkonat), CaZrO_3 (ortorombik- Kalsiyum Zirkonat) ve $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Hidroksiapatit) fazları olduğu görülmektedir. Kısa süreli kaplamalarda oluşan kaplama tabakası ince olduğundan altlıktan gelen zirkonyum metalinin de şiddeti analiz sonuçlarında yer almaktadır.

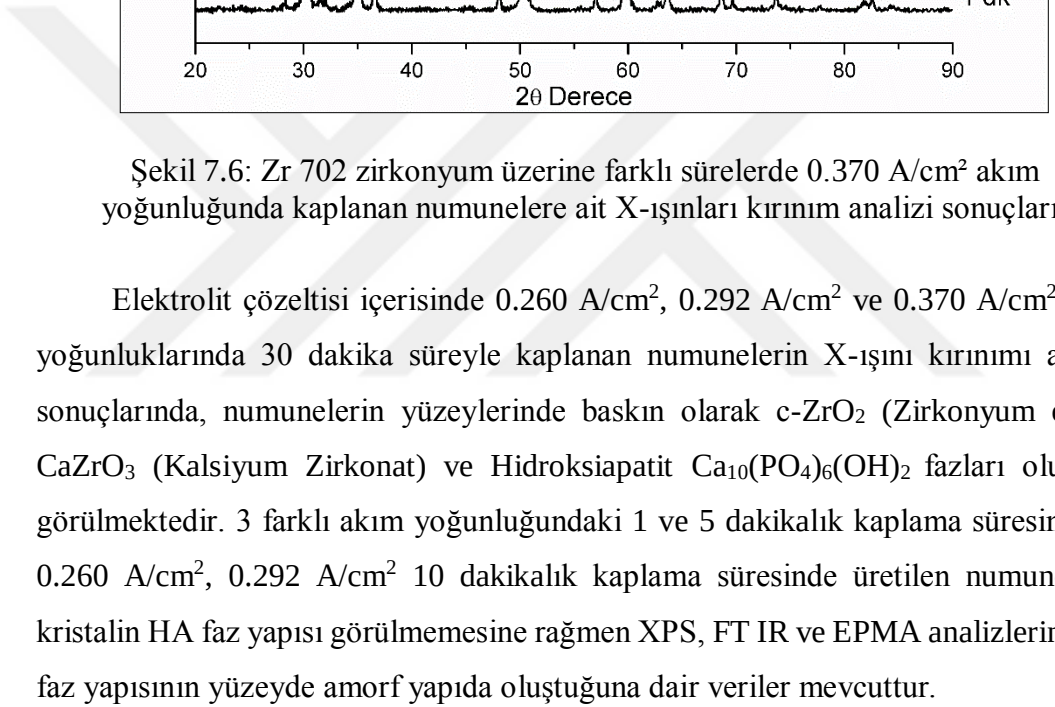
Tüm akım yoğunluklarında 1 dakikalık kaplamalarda m-ZrO₂ yapısıyla beraber c-ZrO₂ da gözlenmiştir. Başlangıçtaki 1 dakikalık m-ZrO₂ yapısı tüm akım yoğunluklarında 5 dakikadan itibaren c-ZrO₂'ye dönüşür. 5 ve 10 dakikada, kaplamalar sırasıyla c-ZrO₂, CaZrO_3 ve $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 'den oluşur. Artan kaplama süresine göre zirkonyum altlıktan gelen XRD sinyalinde zayıflama olduğu gözükmemektedir. 0,370 A/cm² akım yoğunluğundaki 10 dakika kaplama süresinde, HA yapısı bir faz olarak kaplama yapısında görünmeye başlar. Aynı süre olmasına rağmen, akım yoğunluğunun yüksek olması 0,370 A/cm² 'de HA oluşumunun başlıca sebebidir. XRD sonuçlarına bakıldığında diğer 0,292 ve 0,260 A/cm² akım yoğunluklarında 15 dakikada ve sonrasında HA fazı, kaplamaların yapısında görünmeye başlar ve kaplamaların diğer ana fazları c-ZrO₂ ve CaZrO_3 'tür. 0,292 ve 0,260 A/cm² akım yoğunluklarında 5 ve 10 dakikada oluşan MAO kaplamaları kristal HA fazını göstermemiştir. Bunun nedeni, deşarj kanallarının oluşturduğu sıcaklığın ve difüzyon mekanizmasının kristalin HA oluşumu için yeterli gelmemesi, kaplamada HA oluşumu için daha fazla işlem süresine ihtiyaç duyması gerektiği içindir. İlerleyen bölümlerde bahsedilecek olan FTIR ve EPMA çalışmalarında düşük sürelerde üretilen kaplamalarda HA amorf yapıdaki varlığı tespit edilmiştir, bu yapılar işlem süresi arttıkça kristal yapıya dönüşürler.



Şekil 7.4: Zr 702 zirkonyum üzerine farklı sürelerde 0.260 A/cm² akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.



Şekil 7.5: Zr 702 zirkonyum üzerine farklı sürelerde 0.292 A/cm² akım yoğunluğunda kaplanan numunelere ait X-ışınları kırınım analizi sonuçları.



Elektrolit çözeltisi içerisinde 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 30 dakika süreyle kaplanan numunelerin X-ışını kırınımı analizi sonuçlarında, numunelerin yüzeylerinde baskın olarak c-ZrO₂ (Zirkonyum oksit), CaZrO₃ (Kalsiyum Zirkonat) ve Hidroksiapatit Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ fazları olduğu görülmektedir. 3 farklı akım yoğunluğundaki 1 ve 5 dakikalık kaplama süresinde ve 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² 10 dakikalık kaplama süresinde üretilen numunelerde kristalin HA faz yapısı görülmemesine rağmen XPS, FT IR ve EPMA analizlerinde bu faz yapısının yüzeyde amorf yapıda oluştuğuna dair veriler mevcuttur.

Taban malzemesinden gelen 5 numaralı Zirkonyum şiddetinin ise zamana bağlı olarak yani diğer bir deyişle kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak XRD sonuçlarında yok olduğu görülmüştür. 15 ve 30 dakika süreyle kaplanan numunelerinin hepsinde bu doktora çalışmasında hedeflenen 6 numaralı $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) fazının olduğu ve artan akım yoğunluğuna bağlı olarak HA pik şiddetinin arttığı anlaşılmıştır [Aktuğ et al., 2017a], [Aktuğ et al., 2017b]. XRD sonuçlarına göre, kristal HA yapısı, 0,370 A/cm² akım yoğunluğunda 10 dakikada, daha düşük akım yoğunluğu olan 0,292 ve 0,260 A/cm² değerlerinde 15 dakikada üretilen kaplamalardan elde edilmektedir.

Farklı akım yoğunluklarında ve kaplama süreleri boyunca zirkonyum metali üzerinde oluşan oksit yapıların oluşum mekanizmasına bakacak olursak;

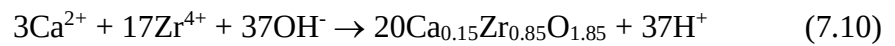
Zirkonyum, MAO işlemi sırasında yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında iyonlaşır [Pauporte et al., 2005];



MAO kaplama işleminin ilk aşamasında 1 ve 5 dakikada zirkonyum iyonları ve hidroksil iyonları zirkonyum oksit oluşturmak üzere mikrodeşarj kanallarında kimyasal olarak birleşir. MAO işlemi sırasında zirkonyum oksit oluşumu aşağıdaki tepkimeler şeklinde gerçekleşir [Pauporte et al., 2005]:



Zirkonyum oksit yapıları, kalsiyum zirkonyum oksit yapılarının çekirdeklenme ve oluşumu için gereklidir. Bu oluşum sırasında, kaplamanın yüzeyi Ca^{2+} , Zr^{4+} ve OH^- iyonlarının kimyasal etkileşimiyle daha yüksek sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde oluşturulur. Kalsiyum zirkonyum oksitin oluşum reaksiyonları sırasıyla aşağıda gösterilmiştir:

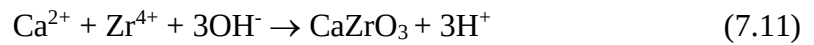


MAO kaplama işleminin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişen ikinci aşamasında, 10 ve 15 dakika süreleri arasında, kübik kalsiyum zirkonyum oksit yapıları, çekirdekleşme ve HA oluşumu için gereklidir. MAO işlemi sırasında, elektrolit içindeki CA ve β -Ca-GP bileşikler Ca^{2+} , $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ ve PO_4^{3-} yapılarına [Durdu et al., 2013], [Pauporte et al., 2005] iyonlaşır. Ayrıca, mikrodeşarj kanallarında yüksek sıcaklıklarda oluşan Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları birbirleriyle reaksiyona girer ve daha sonra kaplamalarda HA fazı oluştururlar. Çift aşamalı MAO prosesleri ile üretilen kaplamalar literatürde $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve HA içermektedir [Sandhyarani et al., 2014], [Zhang et al., 2014], [Uchida et al., 2002b], [Yan et al., 2008], [Pan et al., 2013], [Dorozhkin, 2015]. Bununla birlikte, Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları

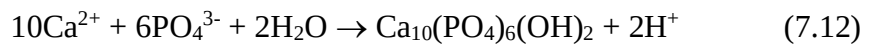
içeren sulu elektrolit bileşiklerinde MAO prosesi ile $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve HA esaslı kaplamalar tek adımda sadece titanyum altlık üzerinde oluşturulmuştur [Durdu et al., 2013]. Literatürde HA içeren MAO kaplamalarda artan işlem süresine arttıkça elde edilen HA yapısının şiddetinin azaldığı ve HA yapısının $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ yapısına çözündüğü belirtilmiştir [Abbasi et al., 2011], [Golestani-Fard et al., 2011], [Durdu et al., 2013]. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak MAO prosesi ile tek aşamalı olarak üretilen kaplamalarda kaplama süresi arttığı yönde HA yapısı şiddetlenmiş ve XRD sonuçlarında görüleceği üzere $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ yapısına çözünmemiştir.

0,370 A/cm² akım yoğunluğunda 10 dakikalık kaplama süresinde, 0,292 A/cm², 0,260 A/cm² akım yoğunluklarında ise 15 dakikalık kaplama süresinde HA esaslı kaplama yapıda ilk kez gözlenmiştir. Zirkonyum oksit yapılarındaki Zr-OH grupları; Si-OH, Ti-OH, ve Ta-OH gruplarında da görüldüğü gibi HA yapısının çekirdeklenmesinde ve oluşmasında önemli bir rol oynar. [Uchida et al., 2001], [Uchida et al., 2002b]. OH⁻ iyonlarının konsantrasyonun arttığı yerde; Zr-OH gruplarının üzerindeki HA oluşumu hızlıca artmaktadır [Uchida et al., 2002b]. Bu bakımdan MAO yöntemiyle kaplanan Mg numunelerinde; Ti, Si, Zr ve Ta yüzeylerinde görülen OH⁻ gruplarının oluşmadığını ya da HA oluşumunu tetikleyecek kadar yeterli miktara kavuşamadığı yorumu yapılabilir.

Kaplama işleminin son aşamasında; 30 dakika MAO Kübik $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ yapısı ortorombik CaZrO_3 'e dönüşmeye başlar ve aynı anda kristalin HA elde edilir. Ortorombik kalsiyum zirkonyum oksidin oluşum reaksiyonu sırasıyla aşağıda gösterilmiştir:



Ayrıca, hidroksiapatitin oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir [Durdu et al., 2013]:



Aynı zamanda MAO yöntemiyle elde edilen pürüzlü yüzeyler de HA yapısının oluşması ve büyümesinde büyük katkı sağlamaktadır [Liu et al., 2005], [Liu et al., 2006]. Elektrolit çözeltisinin içinde yer alan Ca^{+2} ve PO_4^{3-} iyonları iyonik aktiviteyi arttırdığı için HA oluşumuna doğrudan katkı sağlamaktadır [Han et al., 2008].

7.3. ATR-FTIR Analizi

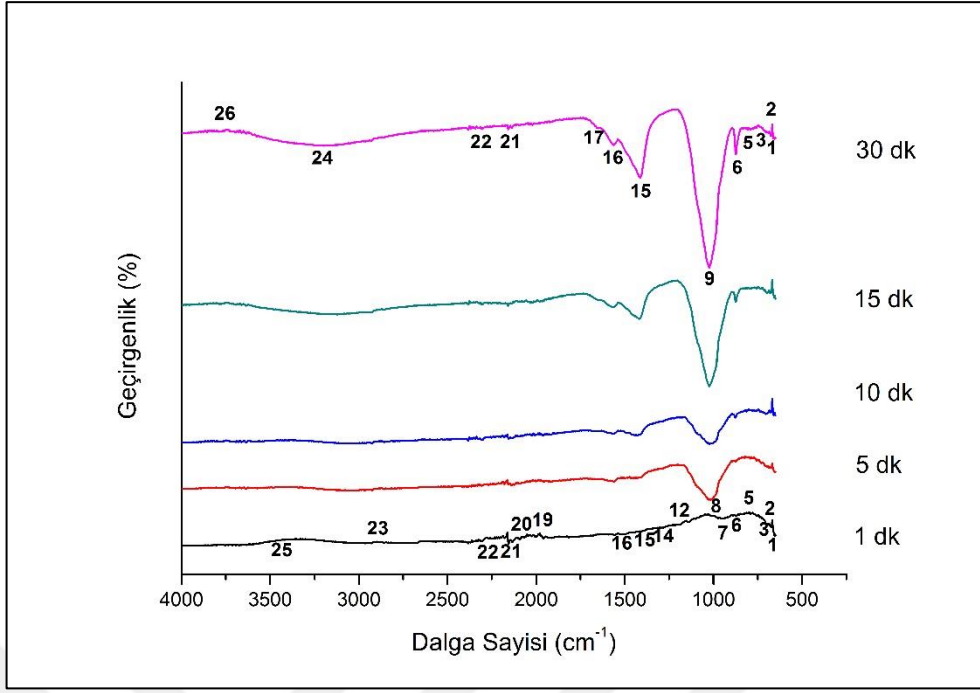
Ticari saflıktaki zirkonyum meteline farklı akım yoğunluklarında (0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm²) ve farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan numuneler için ATR-FTIR analizi sonuçlarıyla belirlenen fonksiyonel gruplara ait pik numaraları, piklerin dalga sayıları (cm⁻¹), bağ çeşitleri ve muhtemel bulundukları faz yapıları Tablo 7.2’de gösterilmektedir. Bu numunelere ait ATR-FTIR analiz sonuçlarına göre grafiklerin pik numaraları Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da gösterilmiştir [Slosarczyk et al., 2005], [Rapacz-Kmita et al., 2005], [Shaltout et al., 2011], [Pecheva et al. 2004], [Ksapabutr et al., 2004], [Baciu et al., 2012], [Santos et al., 2008], [Ni and Ratner, 2003], [Siddharthan et al., 2005], [Meskinfam et al., 2012].

Tablo 7.2: Zr 702 zirkonyum üzerine 0,260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizlerinde gösterilen fonksiyonel grupların; pik numaraları, bağ çeşitleri, bağların dalga sayıları ve muhtemel bulundukları faz yapıları.

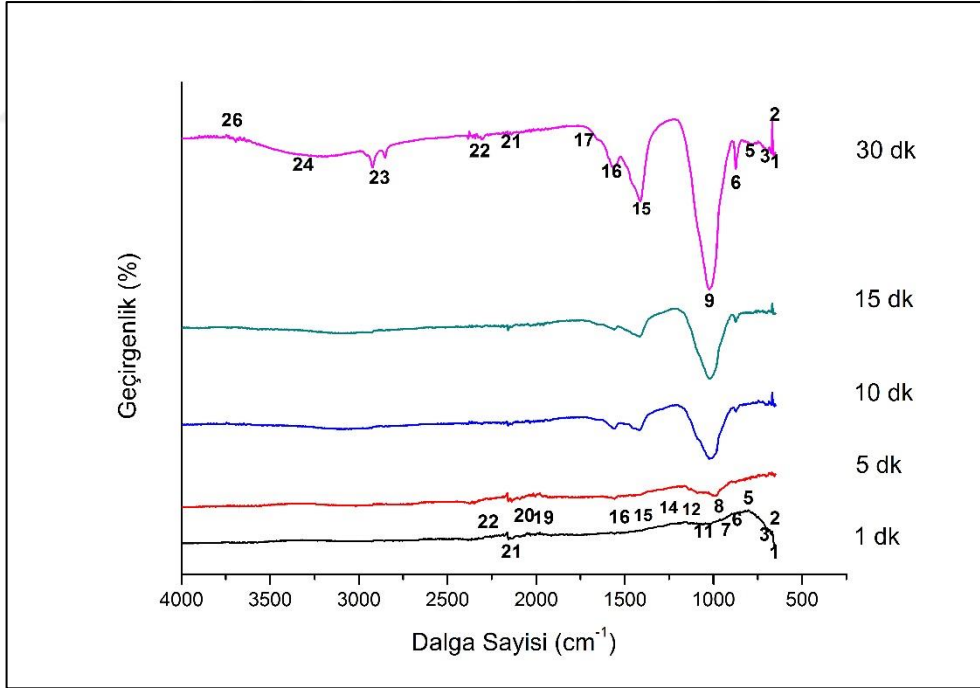
Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bağ Çeşidi	Faz
1	652	$\nu_L(\text{OH}^-)$	HA, ZrO ₂ ; O-H titreşiminin kurulumu ve deformasyonu
2	668	$\nu_s(\text{Zr-O}_2\text{-Zr})$	ZrO ₂ ; Zr-O ₂ -Zr gerilme titreşimi
3	700-703	$\nu(\text{Zr-O}_2\text{-Zr})$	ZrO ₂ ; Zr-O ₂ -Zr gerilme titreşimi
4	710-713	$\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$	HA; P-O-H gerilme titreşimi
5	782-797	$\nu_s(\text{Zr-O})$	ZrO ₂ ; Zr-O gerilme titreşimi
6	872-876	$\nu_3(\text{ZrO}_4^{4-})$	ZrO ₂ ; Zr-O gerilme titreşimi
7	945-965	$\nu_s(\text{Zr-O}_2)$	ZrO ₂ ; Zr-O ₂ gerilme titreşimi
8	1014	$\nu_L(\text{H}^-)$	ZrO ₂ ; H titreşiminin kurulumu ve deformasyonu
9	1023	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	HA; P-O gerilme titreşimi
10	1035	$\nu(\text{C-O})$	ZrO ₂ ; C-O gerilme titreşiminin ZrO ₂ de emilimi

Tablo 7.2: Devam.

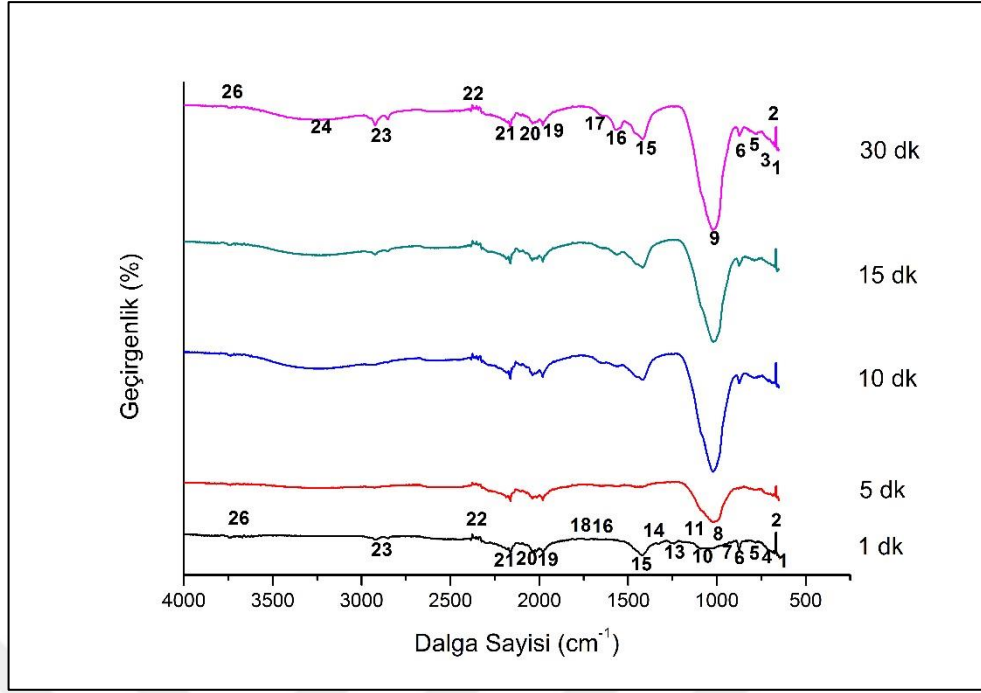
11	1064-1090	ν (P-OH), ν (Zr-O-C) ve ν (C-O)	ZrO ₂ , ; P-OH titreşimi, Zr-O-C titreşimi ve C-O titreşiminin ZrO ₂ de emilimi
12	1156	ν_s (P-O)	HA; P=O gerilme titreşimi
13	1248	ν_1 (HPO ₄ ²⁻)	HA, ZrO ₂ ; P-O-H gerilme titreşimi
14	1327	δ (Zr-OH)	ZrO ₂ ; Zr-OH eğme titreşimi
15	1416	ν_3 (CO ₃ ²⁻)	ZrO ₂ ; C-O gerilme titreşimi ZrO ₂ de emilim
16	1538-1556	ν (COO ⁻)	Asetat; C=O gerilme titreşimi
17	1642	ν_s (OH ⁻)	HA, ZrO ₂ ; O-H gerilme titreşimi
18	1733	ν (COO ⁻)	Asetat; COO titreşimi
19	1980	ν_s (P-H)	HA; P-H gerilme titreşimi
20	2012-2034	δ (OH ⁻)	HA, ZrO ₂ ; O-H eğme titreşimi
21	2136-2162	ν (CO)	ZrO ₂ ; C-O titreşimi
22	2301-2383	ν_s (P-H)	HA; P-H gerilme titreşimi
23	2845-2918	ν_s (CH ₂)	Hidrat; CH ₂ gerilme titreşimi karbonhidratlardan küçük bir katkı
24	3206-3237	ν_s (OH ⁻)	HA, ZrO ₂ ; O-H gerilme titreşimi ve Zr ⁴⁺ de bağlı OH ⁻ grupları
25	3349	ν_s (OH ⁻)	O-H gerilme titreşimi H bağlı OH gruplarının emilimi
26	3565-3737-3798	ν_s (OH ⁻)	HA, O-H gerilme titreşimi gliserofosfat da moleküler arası hidrojen bağlı OH ⁻ grupları



Şekil 7.7: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizleri.



Şekil 7.8: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.292 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizleri.



Şekil 7.9: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizleri.

Bu sonuçlara göre (Tablo 7.2); 650-653 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_L(\text{OH}^-)$, 1642, 3206-3237, 3349, 3565-3798 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_s(\text{OH}^-)$, 2012-2034 cm⁻¹ dalga sayılarında $\delta(\text{OH}^-)$ bağ çeşitleri tespit edilmiştir. 668, 700-703 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_s(\text{Zr-O}_2\text{-Zr})$ bağ çeşitleri, 782-797 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_s(\text{Zr-O})$ çeşitleri, 872-876 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_3(\text{ZrO}_4^{4-})$ bağ çeşitleri, 945-965 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_s(\text{Zr-O}_2)$ bağ çeşitleri, 1327 cm⁻¹ dalga sayısında $\delta(\text{Zr-OH})$ bağ çeşidi belirlenirken, 1064 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_s(\text{Zr-O-C})$ ve $\nu_s(\text{P-OH})$ bağ çeşitleri belirlenmiştir. 1980, 2301-2383 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_s(\text{P-H})$ bağ çeşitleri gözlemlenmektedir. 1023 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bağ çeşidi ve 1156 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_s(\text{P-O})$ bağ çeşidi belirlenmiştir. 710-713 cm⁻¹ ve 1248 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$ bağ çeşitleri belirlenmiştir. 1416 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ bağ çeşitleri, 1035, 1064-1090, 2136-2162 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu(\text{CO})$ bağ çeşitleri, 1538-1556, 1733 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu(\text{COO}^-)$ bağ çeşitleri tespit edilmiştir. 1014 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_L(\text{H}^-)$ bağ çeşidi ve 2845-2918 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_s(\text{CH}_2^-)$ bağ çeşitleri belirlenmiştir.

ATR-FTIR Analiz sonuçları; HA bazlı tek aşamalı mikroark oksidasyon ile kaplanan numunelere ait ATR-FTIR analizinde (Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'da) sırasıyla pik numarası 2, 3, 5, 6, 7, 11, 14, ile gösterilen (Zr-O₂-Zr), (Zr-O), (ZrO₄⁴⁻),

(Zr-O₂), (Zr-O-C), (Zr-OH) bağ çeşitleri, ZrO₂, CaZrO₃ faz yapılarının varlığını gösterir.

Pik numarası 9 ile gösterilen (PO₄⁻³) bağ çeşidi kristal HA ve apatit faz yapısının mevcut olduğunu gösterirken, pik numarası sırasıyla 4, 13, 19, 22 ile gösterilen (HPO₄⁻²), (P-H) bağ çeşitleri ve 11, 12 ile gösterilen (P-OH), (P-O) bağ çeşitleri amorf HA ve apatit faz yapılarının mevcut olduğunu veya oluşmaya başladığını gösterir.

Pik numaraları sırasıyla 10, 11, 21, 15 ile gösterilen (C-O), (CO), (CO₃⁻²) bağ çeşitleri ZrO₂'de karbon emiliminden kaynaklanmaktadır.

Pik numarası 8 ile gösterilen (H-) bağ çeşidi H⁻ bağının kurulum ve deformasyonu ile ZrO₂ fazı oluşumuna zemin hazırlamaktadır.

Pik numaraları 1, 17, 20, 24, 25, 26 ile gösterilen (OH⁻) bağ çeşitleri OH⁻ bağının kurulumu ve deformasyonundan, Zr⁺⁴ bağlı OH bağlarından, H bağlı OH bağlarının emiliminden, gliserofosfattaki moleküler arası H bağlı OH bağlarından kaynaklanan HA ve ZrO₂ faz yapılarını göstermektedir.

Pik numaraları 16 ve 18 ile gösterilen (COO⁻) bağ çeşidi kalsiyum asetatın kaynaklanmaktadır. Pik numarası 23 ile gösterilen (CH₂⁻) bağ çeşidi organik bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

ATR-FTIR analizinde 1 dakikalık kaplama süresinde tek aşamalı mikroark oksidasyon kaplama yöntemiyle kaplanan numunelerin kaplamalarında 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda (HPO₄⁻²), 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda (P-OH), 0.260 A/cm² ve 0.292 A/cm² akım yoğunluğunda (P-O) ve bütün akım yoğunluklarında (P-H) bağ çeşitlerinin varlığı ile amorf HA ve apatit faz yapılarının mevcut olduğu veya oluşmaya başladığı anlaşılmıştır.

ATR-FTIR analizinde Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'da yer alan tüm akım yoğunlukları incelendiğinde, kaplama süresi arttıkça, pik numarası 9 ile gösterilen (PO₄⁻³) bağ çeşidi de çizgisel sinyal olarak keskinleşen ve derinleşen bir karakter göstermektedir. PO₄⁻³ bağ çeşidi yapısı literatürde HA yapısının varlığına karşılık gelmektedir ve HA yapısını desteklemektedir [Pecheva et al., 2004]. Bu durum 1 ve 5 dakika gibi düşük kaplama sürelerinde bile yapıda bulunan HA varlığının gelişimi ve oluşumuna işaret etmektedir. Açıkça görülmektedir ki aynı akım yoğunluğu içinde, artan zamana bağlı olarak elde edilen kaplamalardaki (ZrO₄⁻⁴), (PO₄⁻³) ve (OH⁻) bağ çeşitlerinin şiddetleri artmakta ve daha da belirginleşmektedirler. Bu bağ çeşitleri oluşturulan kaplamalardaki HA ve ZrO₂ yapılarının varlığını temsil etmektedir. Bağ şiddetlerinin artması oluşturulan kaplamada HA ve ZrO₂ yapılarının zamana bağlı

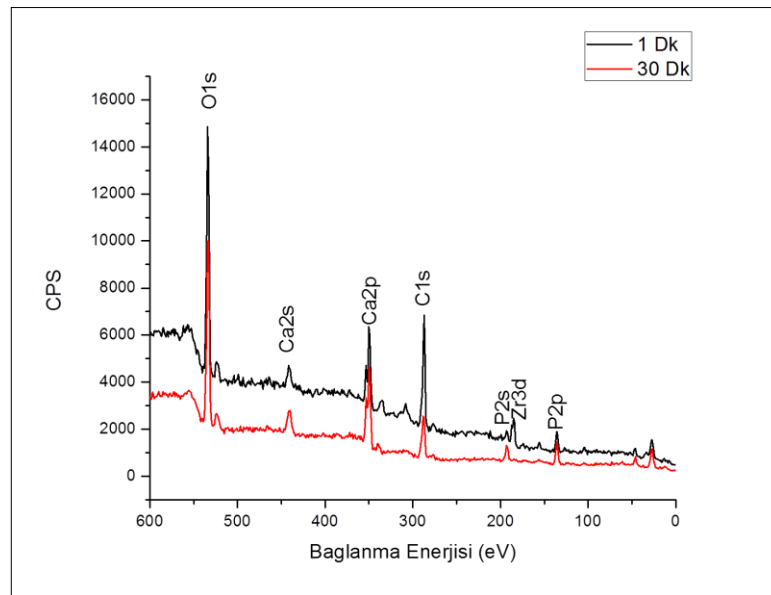
olarak; kaplamada miktarlarının arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar kaplamaların XRD analizinde de aynı istikamette görülmektedir ve de XRD sonuçlarıyla ile uyumludur.

ATR-FTIR analizindeki geniş bantlar, literatürde belirtildiği gibi yapıda amorf fazların varlığına karşılık gelmektedir [Li et al., 2002]. Buna göre 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamalar, diğer 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² akım yoğunluklarındaki kaplamalara göre daha kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir.

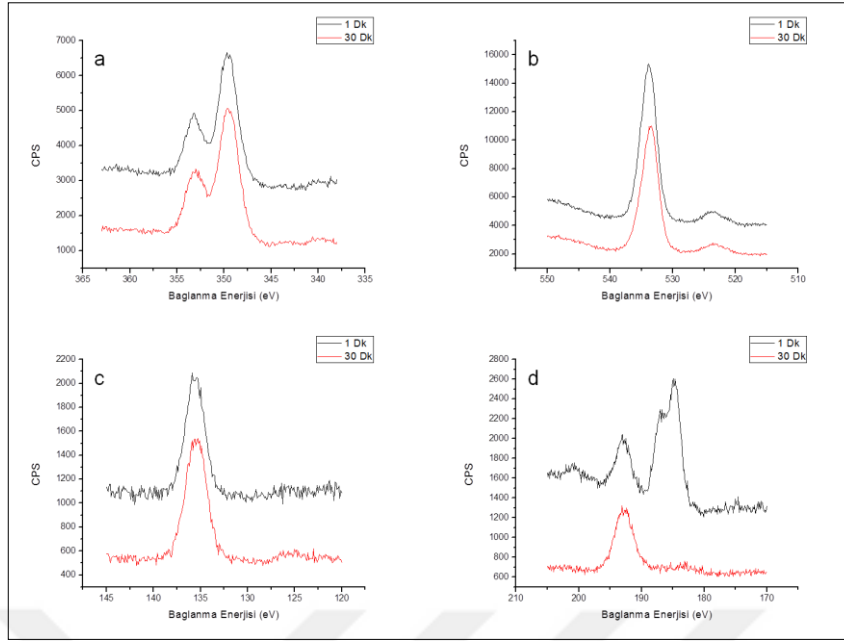
ATR-FTIR analizinde farklı kaplama sürelerinde tek aşamalı mikroark oksidasyon kaplama yöntemiyle kaplanan numunelerde 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarındaki ν_3 (PO₄³⁻) ve ν_s (P-H) bağ çeşitlerinin varlığı, kristal HA ve apatit faz yapılarının mevcut olduğunu göstermektedir.

7.4. XPS Analizi

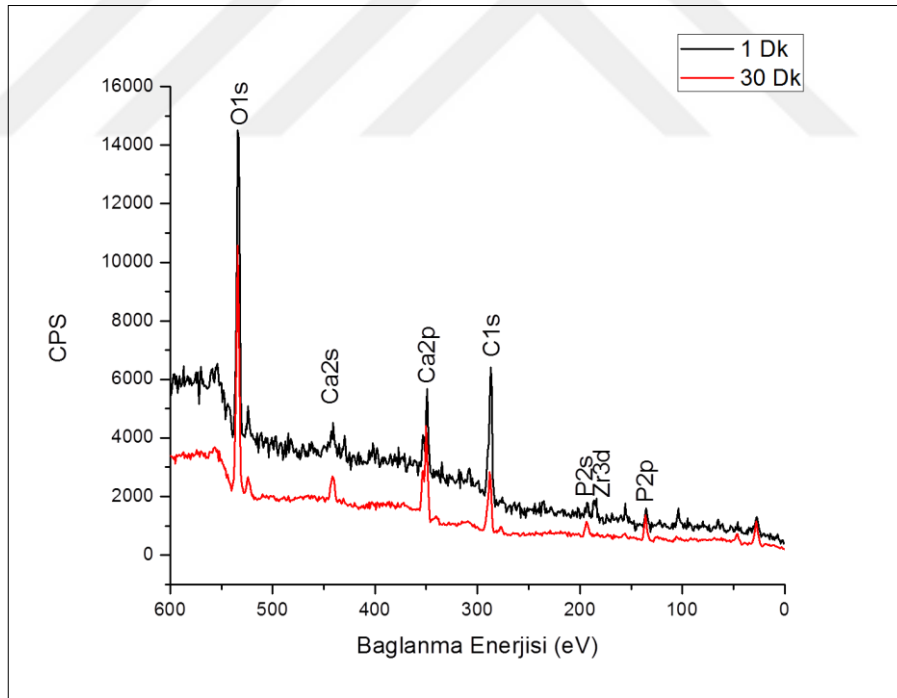
Zr 702 Zirkonyum üzerine farklı akım yoğunluklarında (0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm²) ve sürelerde (1 dakika ve 30 dakika) üretilen seramik kaplamaların yapısında bulunan elementlerin bağlanma enerjileri ve yüzey kimyalarını belirlemek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. XPS spektra yüzey analizleri Şekil 7.10-7.15'te verilmiştir.



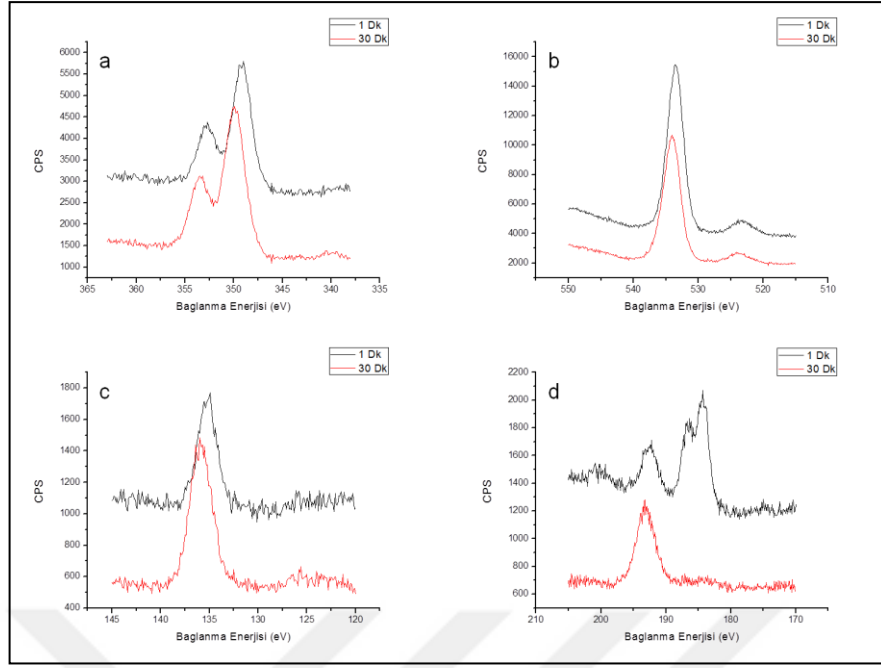
Şekil 7.10: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait XPS araştırma yüzey analizleri.



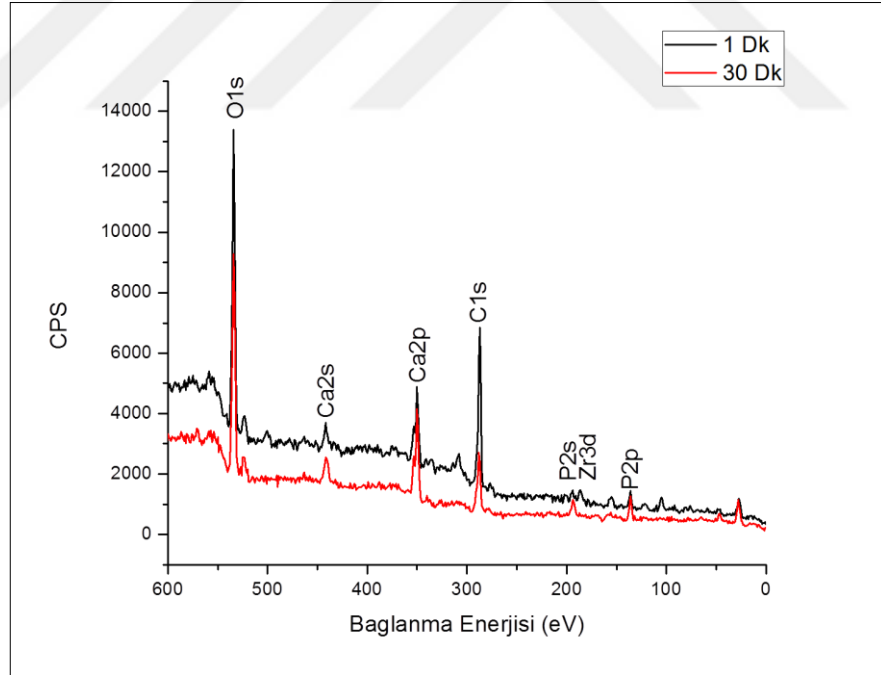
Şekil 7.11: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait çekirdek seviye XPS yüzey analizleri
a) Ca²⁺p b) O1s c) P2p d) Zr3d.



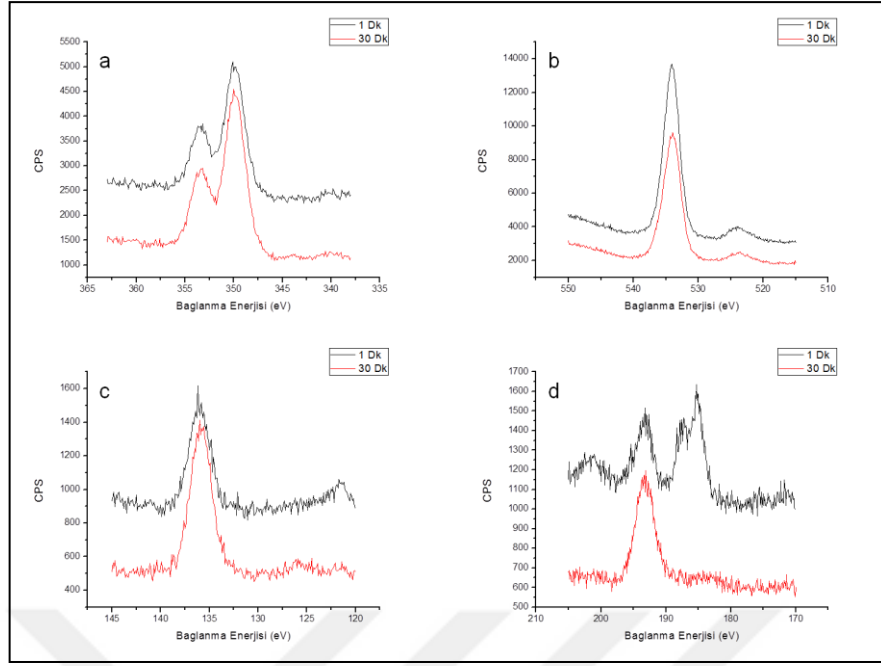
Şekil 7.12: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.292 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait XPS araştırma yüzey analizleri.



Şekil 7.13: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.292 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait çekirdek seviye XPS yüzey analizleri a) Ca2p b) O1s c) P2p d) Zr3d.



Şekil 7.14: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait XPS araştırma yüzey analizleri.



Şekil 7.15: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelere ait çekirdek seviye XPS yüzey analizleri a) Ca2p b) O1s c) P2p d) Zr3d.

Şekil 7.10, Şekil 7.12 ve Şekil 7.14'deki XPS araştırma spektra sonuçları farklı akım yoğunluklarında (0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm²) ve sürelerde (1 dakika ve 30 dakika) üretilen seramik kaplamaların yüzey yapısında Ca (kalsiyum), P (fosfor), O (oksijen), Zr (zirkonyum) ve C (karbon) elementlerinin bulunduğunu göstermiştir.

XPS analizlerinde yer alan karbon elementi, yüzey kirliliği olarak tespit edilmiştir ve bu XPS yüzey inceleme prosesinde karşılaşılan genel bir durumdur.

MAO kaplamaların Ca2p, O1s, P2p ve Zr3d çekirdek seviye XPS yüzey analizleri sonuçları Şekil 7.11, Şekil 7.13 ve Şekil 7.15'de gösterilmiştir. Çekirdek seviye eV bağlanma enerji seviyeleri yaklaşık değer aralıkları verilmiştir. Ca2p spektrumu Ca2p_{3/2} seviyesi için 349.6-350.1 eV aralığı ve Ca2p_{1/2} seviyesi için 352.7-353.3 eV bağlanma enerjileri aralığına sahip iki pikten oluşmaktadır. Bu aralığa sahip XPS spektrasındaki Ca2p pikleri MAO kaplamaların yapısındaki Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (hidroksiapatit)'in PO₄³⁻ varlığına karşılık gelir [Chang and Tanaka, 2002]. Ayrıca Ca2p_{3/2} seviyesi için 349.6-350.1 eV aralığı kalsiyum zirkonat yapısına da karşılık gelmektedir [Chiang et al.,1998]. P2p spektrumu 134.8-136.2 eV bağlanma enerjisi aralığında tek bir pike sahiptir. XPS spektradaki P2p piki ve diğer minör P2s ve Ca2s pikleri de hidroksiapatit'deki PO₄³⁻ varlığına karşılık gelmektedir [Chang and Tanaka,

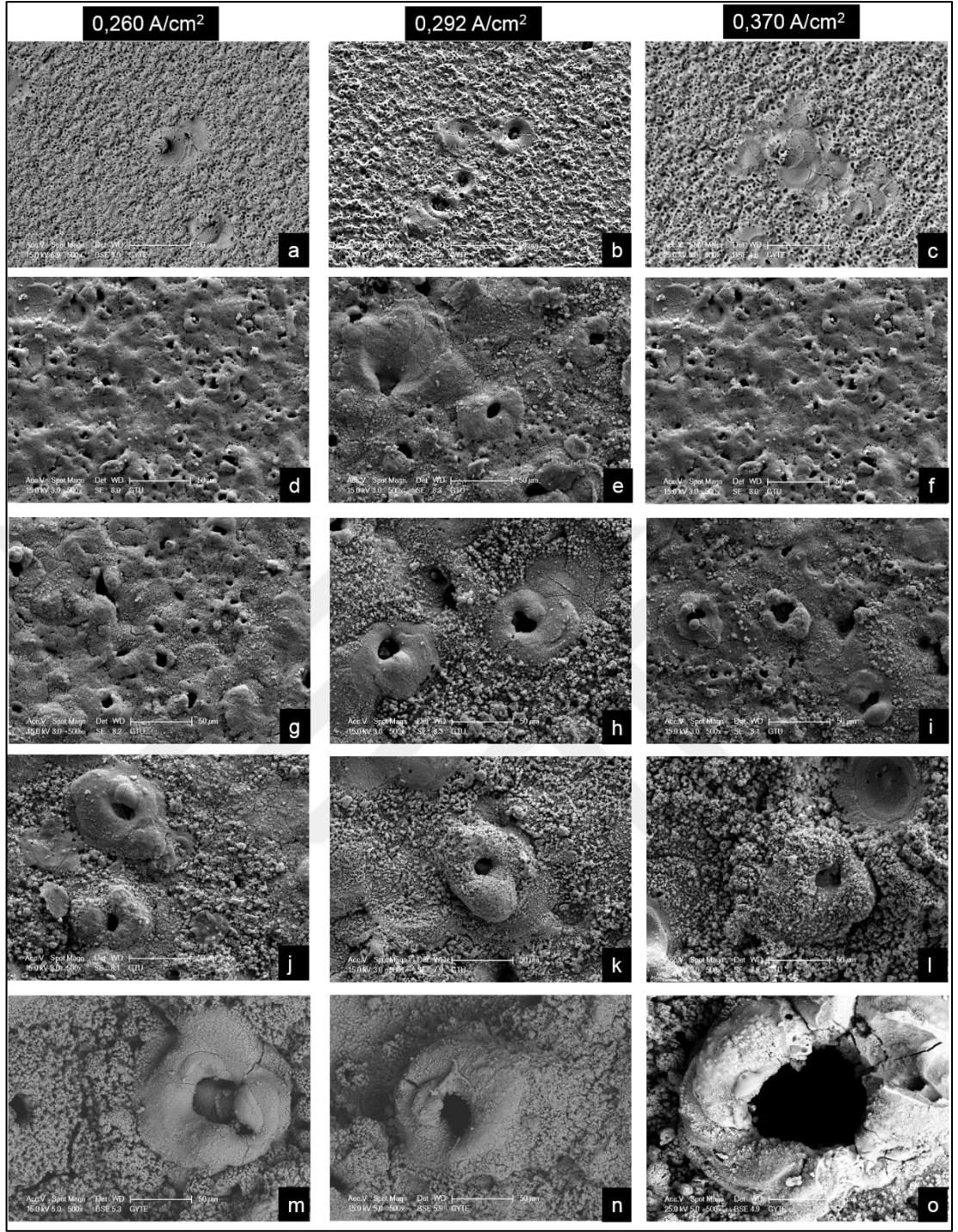
2002]. Zr3d spektrumu Zr3d_{3/2} seviyesi için 186.4-187.6 eV ve Zr3d_{5/2} seviyesi için 184.29-185.3 eV bağlanma enerjileri aralığına sahip iki pikten oluşmaktadır. Zr3d bağlanma aralığı CaZrO₃ ve ZrO₂ yapısına karşılık gelmektedir [Chiang et al.,1998], [Samanipour et al., 2011]. O1s spektrumu 533.4-534.1 eV değer aralığına denk gelen tek bir pike sahiptir ve bu pik hidroksiapatit'in, kalsiyum zirkonatın ve zirkonyum oksit'in varlığına karşılık gelmektedir.

XPS analizinde farklı akım yoğunluklarında (0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm²) ve sürelerde (1 dakika ve 30 dakika) üretilen seramik kaplamaların nanometre seviyesinde yapılan analiz yüzeyinde görülen elementlerin; hidroksiapatit, kalsiyum zirkonat ve zirkonyum oksit fazlarına denk geldiği anlaşılmıştır. Tüm akım yoğunluklarında 1 dakika kaplama süresinde elde edilen analizde ise yüzeyde altlıktan gelen zirkonyum metalinin varlığı tespit edilmiştir.

7.5. SEM Analizi

7.5.1. Yüzey Morfolojisi

Kaplama yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7.16'da elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.360 A/cm² akım yoğunluklarında farklı akım sürelerinde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan numunelere ait yüzey SEM fotoğraflarının artan kaplama süresi ve akım yoğunluğu ile değişimi gösterilmektedir.



Şekil 7.16: Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait yüzey SEM fotoğrafları a-c) 1 dakika, d-f) 5 dakika, g-i) 10 dakika, j-l) 15 dakika, m-o) 30 dakika.

Kaplamalarda görülen gözeneklere mikro deşarj kanalları adı verilir. Kaplama yüzeyinde yüzeye dağılmış, merkezi boşluklu irili ufaklı çok sayıda gözenek bulunmaktadır. Bu gözeneklerin her biri MAO prosesinde deşarj kanalı olarak işlev görmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça, deşarj kanallarının sayısı azalırken boyutları

artar. MAO prosesi esnasında deşarj kanallarında oluşan kıvılcımlar, dielektrik filmin kırılmasından sonra oksit film kaplamanın zayıf olduğu bölgelerde oluşmaya başlar. Bu durum proses esnasında oluşan mikro deşarj kanallarının artmasına sebebiyet verir. Voltaj ya da sürenin artmasıyla, daha büyük boyutlu deşarj kanalları oluşur. Deşarj kanallarının genişlemesinin sebebi, MAO prosesi esnasında artan voltaj ve sürenin etkisiyle deşarj kanallarının içindeki basıncı azaltmak içindir [Sundararajan and Krishna, 2003].

Geniş boyutlu deşarj kanalları yüzeyde önceden oluşmuş küçük boyutlu deşarj kanallarını ortadan kaldırır. Sonuç olarak, voltaj ve sürenin artması; PEO prosesi boyunca galvanostatik koşullar altında yüksek anodik potansiyelin geçişinden dolayı deşarj kanallarının sayıca azalmasına neden olur [Durdu et al., 2013], [Moon and Jeong, 2009]. İşte bu yüzden 0.260 A/cm^2 , 0.292 A/cm^2 ve 0.360 A/cm^2 akım yoğunluklarındaki 5 dakika kaplama süresinden sonra (bkz. Şekil 7.16 d-f), daha büyük boyutlu deşarj kanalları kaplamaların yüzeylerini oldukça pürüzlü ve gözenekli bir morfoloji kazanmasına neden olur. Gözeneklerin etrafı, MAO prosesi esnasında deşarj kanallarından dışarı çıkan yüksek sıcaklıktaki erimiş oksidin, kaplama çözeltisiyle temas ederek hızlı bir şekilde soğuması ile oluşan oksit tabakası ile çevrilmiştir. Bu oksit tabakasının yerini kısmen veya tamamen pürüzlü bir kaplama tabakasının aldığı görülmektedir.

Yüzeydeki mikro deşarj kanallarının diğer deşarj kanallarıyla birbirlerine bağlantılı olması; hücre yapışması, büyümesi, kemik oluşumu ve büyümesi, proteinlerin yüzeye tutunması ve kemik hücrelerinin implant yüzeyine yapışması ve büyümesi bakımından yararlıdır [Hu et al., 2013], [Bandyopadhyay et al., 2010].

Tüm akım yoğunluklarında kaplama süresinin artmasına bağlı olarak yüzey morfolojisi tamamen değişmiştir. Tüm akım yoğunluklarında 1 dakikalık kaplama süresinde kaplamaların gözenek dağılımı homojen bir şekilde gözlenmiştir. Fakat 0.292 A/cm^2 ve 0.370 A/cm^2 kaplama yoğunluğundaki 5 dakikalık kaplama süresinden itibaren yüzeydeki gözenek dağılımı rastgele bir şekilde dağılmıştır. Farklı akım yoğunluğu aynı süreli kaplamalarda kaplamanın ilk evrelerinde gözenek boyutu $1 \mu\text{m}$ veya mikron altı boyutlarda iken akım yoğunluğu arttıkça $80\text{-}120 \mu\text{m}$ civarında gözenek boyutuna ulaşılmıştır.

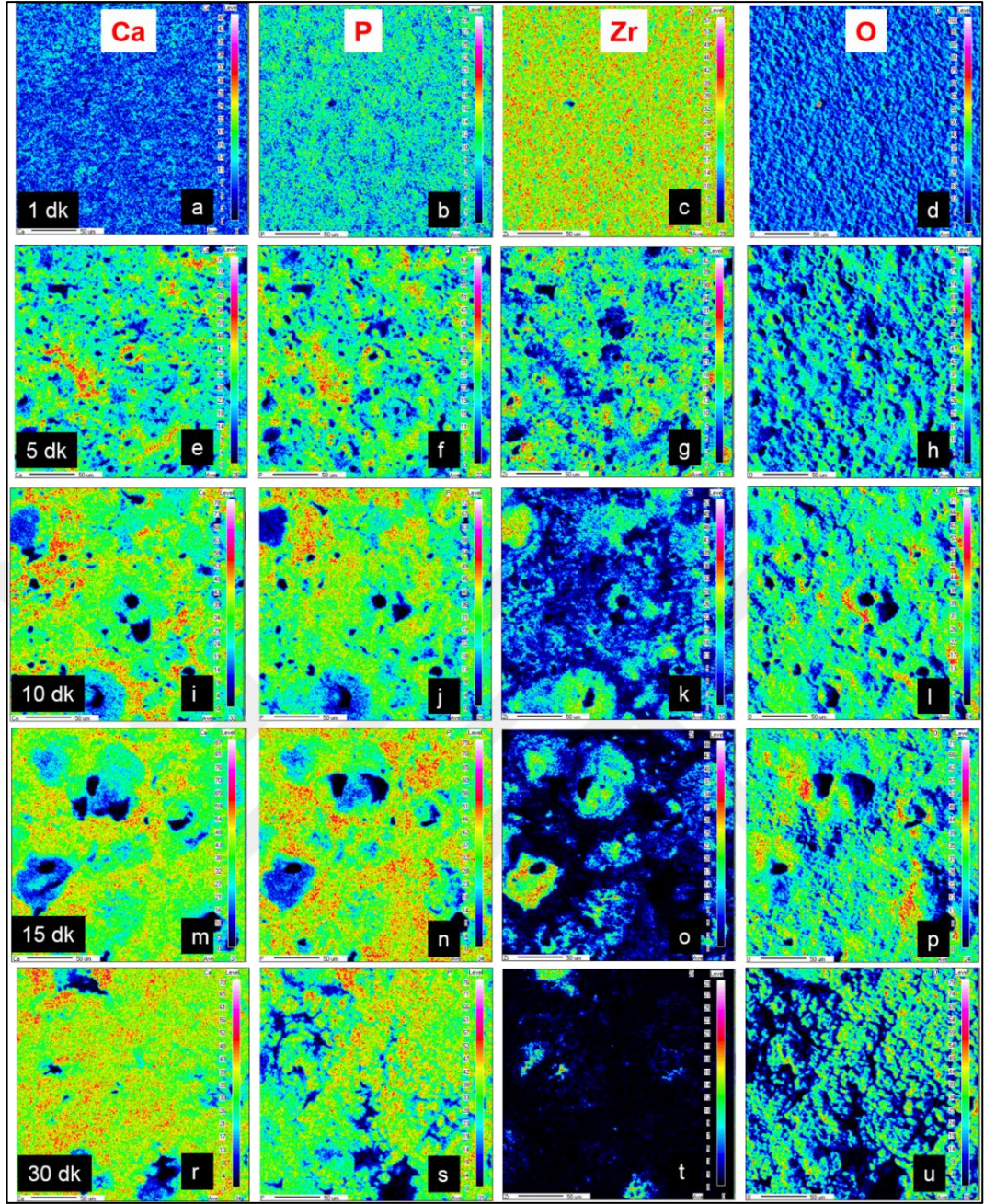
Kaplamanın ilk evrelerinde (1 ve 5 dakika) yüzeyde oluşan kalsiyum zirkonat ve hidroksiapatit fazları, MAO prosesinin bir özelliği olarak yüzeydeki hızlı katılaşmadan dolayı kristal yapıya sahip olamadan, kaplamanın dış tabakasında amorf yapıda

kalırlar. XRD ve FTIR sonuçlarından da görüleceği üzere, yüzeyde oluşan fazların yapısı kaplama süresi ve akım yoğunluğuna göre artmaktadır. 5 dakikalık kaplama süresinden itibaren yüzeydeki gözeneklerin çevresinde süngerimsi (karnabahar benzeri) yapı olduğu gözlenmiştir. 10, 15 ve 30 dakikalık kaplamalarda süngerimsi yapının şiddeti kaplama süresi ve akım yoğunluğuyla beraber artmıştır. Buradan hareketle 1 ve 5 dakikalık XRD sonuçlarında görülmeyen amorf fazların (HA ve CaZrO_3) artan kaplama zamanına bağlı olarak; 10, 15 ve 30 dakikalık kaplama zamanlarında XRD sonuçlarında görülmeye başlanması amorf fazların kristal yapıya dönüşmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmasındandır. HA ve CaZrO_3 gibi fazların XRD sonuçlarında görülmeye başlanması, SEM yüzey morfolojisine göre incelendiğinde süngerimsi yapının oluşum zamanına tekabül ettiği görülmektedir. Sonuç olarak yüzey morfolojisinde görülen süngerimsi yapı oluşumu ve gelişiminin, amorf fazların kristal hale dönüşmesiyle ilgili kuvvetli bir gösterge olduğu sonucuna ulaşılabilir.

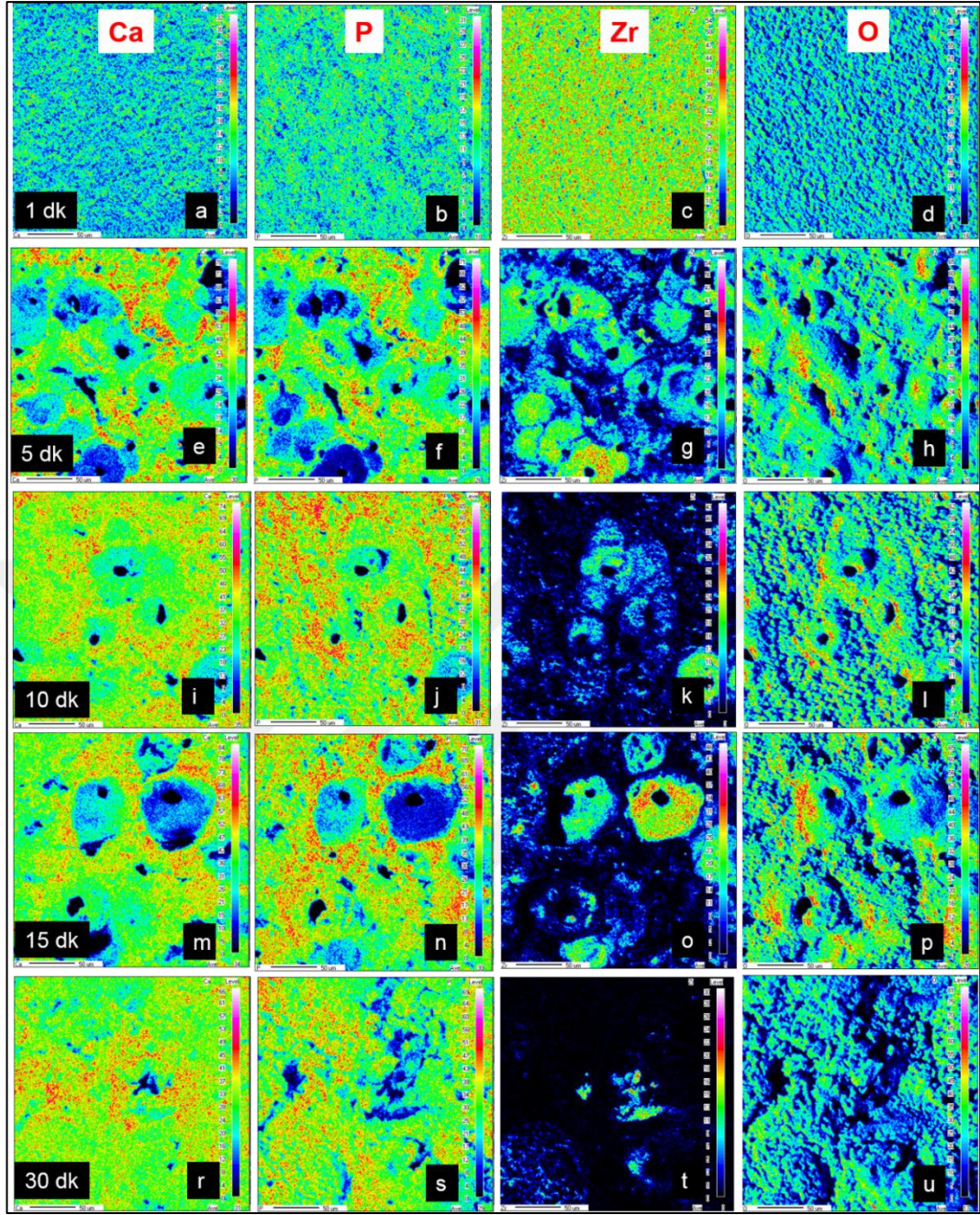
Ayrıca kaplama yüzeyinde mikro çatlakların bulunduğu ve yer yer makro çatlaklarda olduğu görülmektedir. MAO işleminde ergimiş oksit yapısı, elektrolit tarafından hızlı bir şekilde katılaştırıldığı için, deşarj kanallarında oluşan termal gerilimlerin tesiriyle kaplama yüzeyinde mikro çatlaklar oluşur [Sandhyarani et al., 2013], [Guo et al., 2005]. Akım yoğunluğunun ve sürenin artmasıyla bu çatlaklar büyümektedir.

7.5.2. Yüzey Alan EPMA WDS Analizi

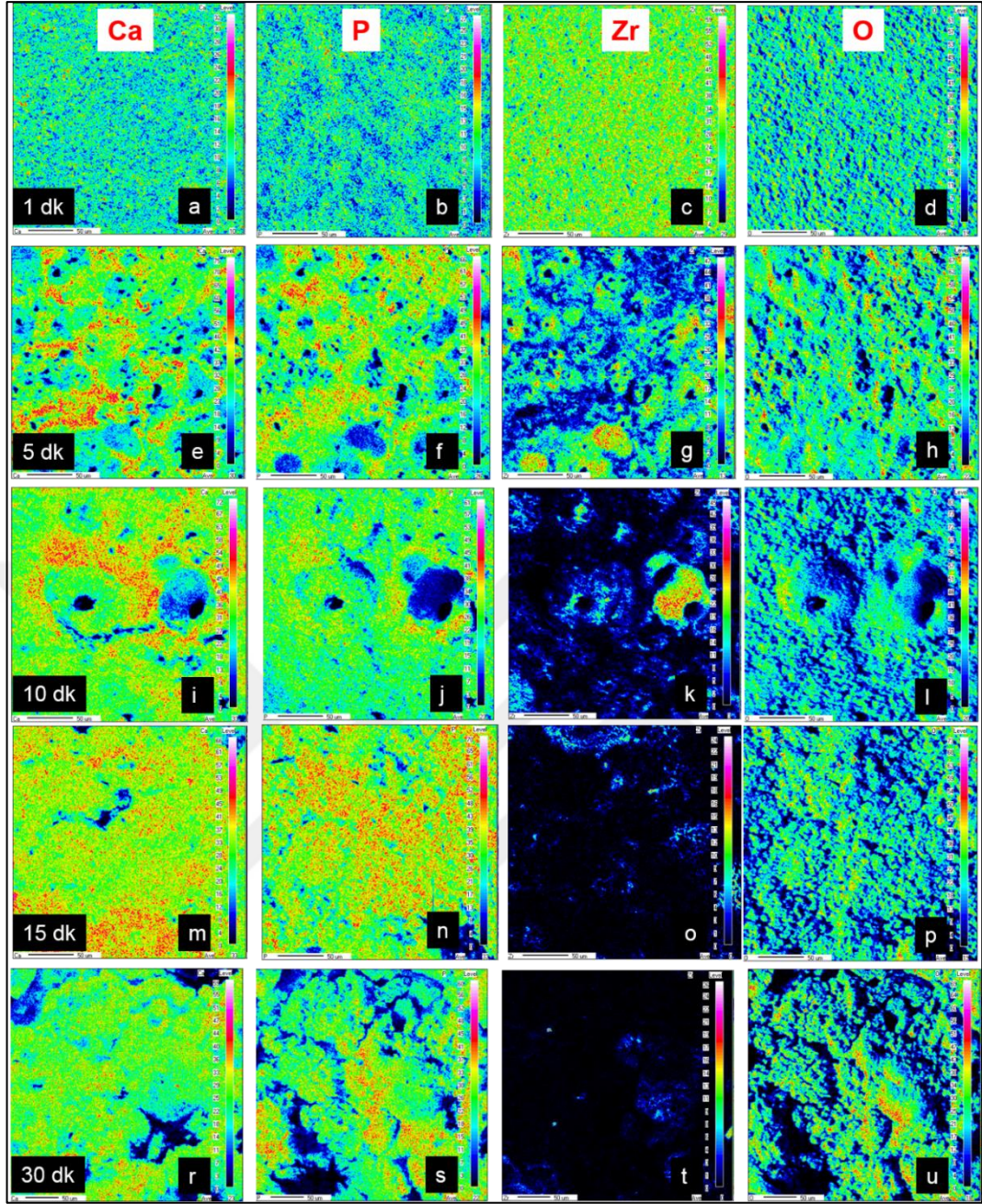
Kaplamalarda yüzey alanın belli bir kısmı fosfor (P), zirkonyum (Zr), kalsiyum (Ca) ve oksijen (O) 'nın elementel dağılımları ve kompozisyon yoğunluklarının değişimi EPMA-WDS yöntemiyle nitel olarak karakterize edilmiştir. Şekil 7.17, Şekil 7.18 ve Şekil 7.19'de elektrolit çözeltisi içerisinde sırasıyla 0.260 A/cm^2 , 0.292 A/cm^2 ve 0.360 A/cm^2 akım yoğunluklarında farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan kaplamalara $250 \times 250 \mu\text{m}$ yüzey alan WDS haritalama incelemeleri yer almaktadır.



Şekil 7.17: Zr 702 zirkonyum üzerine 0,260 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için yüzey haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.



Şekil 7.18: Zr 702 zirkonyum üzerine 0,292 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için yüzey haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.



Şekil 7.19: Zr 702 zirkonyum üzerine 0,370 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için yüzey haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.

Tüm kaplamalarda Ca, Zr, P ve O elementlerinin değişimi incelenmiştir. Zr, Ca ve O'nun bileşimi, tüm yüzey boyunca kaplamanın yüzeyine düzgün bir şekilde dağılmıştır. Zr varlığının artan kaplama süresine bağlı olarak, yüzeyde oluşan Ca-P tabakanın varlığına göre genelde mikro deşarj bölgelerinin yakınında bulunduğu görülmektedir. Zr haricinde elementel dağılımın yüzey morfolojisi neredeyse homojendir.

Tüm akım yoğunluklarında 1 dakika kaplama süresinde Zr elementi yüzeyde baskın bir halde görünürken, Hidroksiapatit yapısını oluşturan Ca ve P elementleri ise 1 dakikalık kaplama süresinde bile yüzeyde mevcudiyetini göstermektedirler. 1 dakika kaplama süresinde FTIR ve XPS analiz sonucunda gördüğümüz P elementi de WDX analizinde yüzeyde gözükmemektedir.

5 dakikalık kaplama süresinde, Ca, P ve Zr elementleri birbirlerine denk olacak şekilde bir dağılım göstermektedir. Burada Ca ve P elementlerinin miktarının artmaya başladığından söz edilebilir. 10. dakikadan itibaren kaplama süresi arttıkça, yüzeyin Ca ve P elementlerince zenginleştiği açıkça görülmektedir. Bu durum XRD ve FTIR sonuçlarıyla beraber ele alındığında, kaplama yüzeyindeki HA yapısının oluşum aşamasını ve varlığını destekleyen bir veridir. 10 dakika kaplama süresinde ise Zr yoğunluğu ise aksi istikamette azalmaktadır.

15 ve 30 dakikalık kaplama sürelerinde Ca ve P yapısı tamamen yüzeyde baskın olarak görülmektedir. Zr elementinin çoğunlukla deşarj kanallarının etrafında kümelenildiği fakat yer yer bu deşarj kanallarının etrafındaki bölgelerde de Ca ve P elementlerinin de bulunduğu görülmektedir.

WDX-haritalama sonuçlarından görüldüğü üzere, hidroksiapatit oluşumu için gerekli olan Ca ve P elementleri MAO kaplamaların yüzeylerinde homojen olarak dağılmışlardır. XRD ve FTIR sonuçlarıyla beraber yorumlandığında kaplamanın ilk evrelerinde (1 ve 5 dakika) Ca ve P içeriğine sahip fazların oluşmasında yeterli zaman olmadığı için yüzeyde amorf halde kaldıkları devamında ise artan kaplama süreleriyle (10, 15 ve 30 dakika) kristal forma dönüştüğü sonucuna varılabilir.

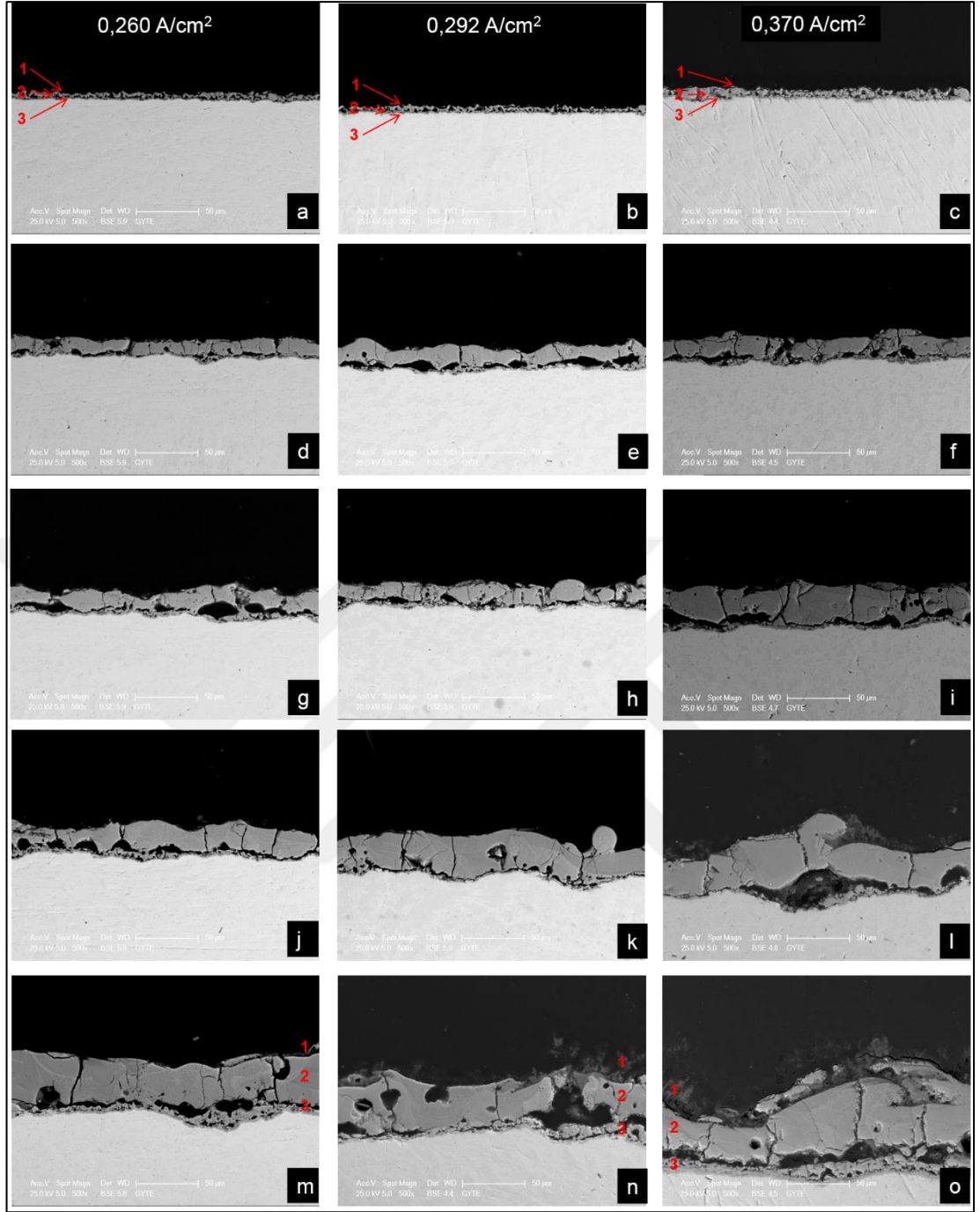
7.5.3. Kesit Alan Morfolojisi

Kaplama kesit alan morfolojisi taramalı elektron mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7.20’de elektrolit çözeltisi içerisinde 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.360 A/cm² akım yoğunluklarında farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan numunelere ait yüzey SEM fotoğraflarının artan kaplama süresi ile değişimi gösterilmektedir.

MAO kaplamalar farklı mikro yapıya sahip bölgelerden oluşmaktadır. Tüm MAO kaplamalarda; gözenekli dış bölge (1), daha sık, yoğun iç bölge (2) ve ince ara yüzey bölgesi (3) olmak üzere üç farklı bölge bulunmaktadır. Tüm akım

yoğunluklarında ve kaplama sürelerinde, kaplamaların altlık malzeme ile kaplama ara yüzeyi arasında gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu gözenekli yapı artan kaplama ve akım yoğunluğuna göre şiddet kazanmaktadır.

1 dakikalık kaplama zamanında üretilen kaplamalar ince bir kaplama tabakası içinde yüzeyde ve yüzeyin altında kesintili olmak üzere gözenekli bir kaplama yapısı sergilemektedir. Akım yoğunluğu ve kaplama zamanının arttığı yönde, kaplamalarda görülen çatlaklar artmaktadır. Kaplama/altlık malzeme ara yüzeyinde yer yer bazı boşluklu yapılar gözlenmektedir. Akım yoğunluğu ve kaplama süresi, arttıkça kaplama kalınlığı arttığı gibi kaplamaların gözenekliliği de artmıştır. Kaplama kalınlığı ve gözenekliliğin artışı, kaplama süresi arttıkça; yüzeyde oluşan deşarj kanallarının çaplarının artması ile ilgilidir. Deşarj kanallarının çapının artması yüzey pürüzlülüğüne etki sağladığı gibi oksit oluşumuna (kalınlığa) da katkı sağlamaktadır [Yerokhin et al. 1999].

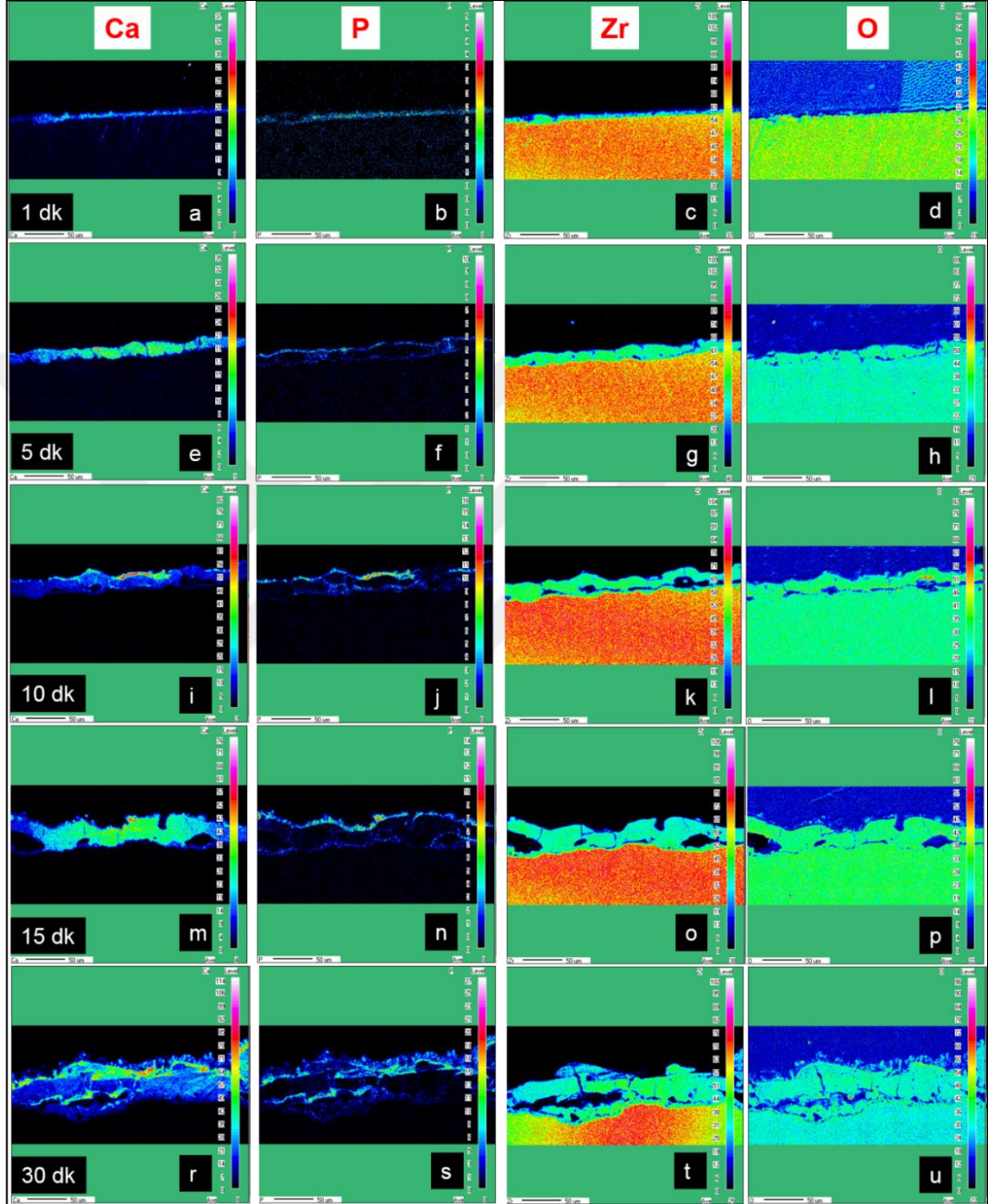


Şekil 7.20: Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait kesit SEM fotoğrafları a-c) 1 dakika, d-f) 5 dakika, g-i) 10 dakika, j-l) 15 dakika, m-o) 30 dakika.

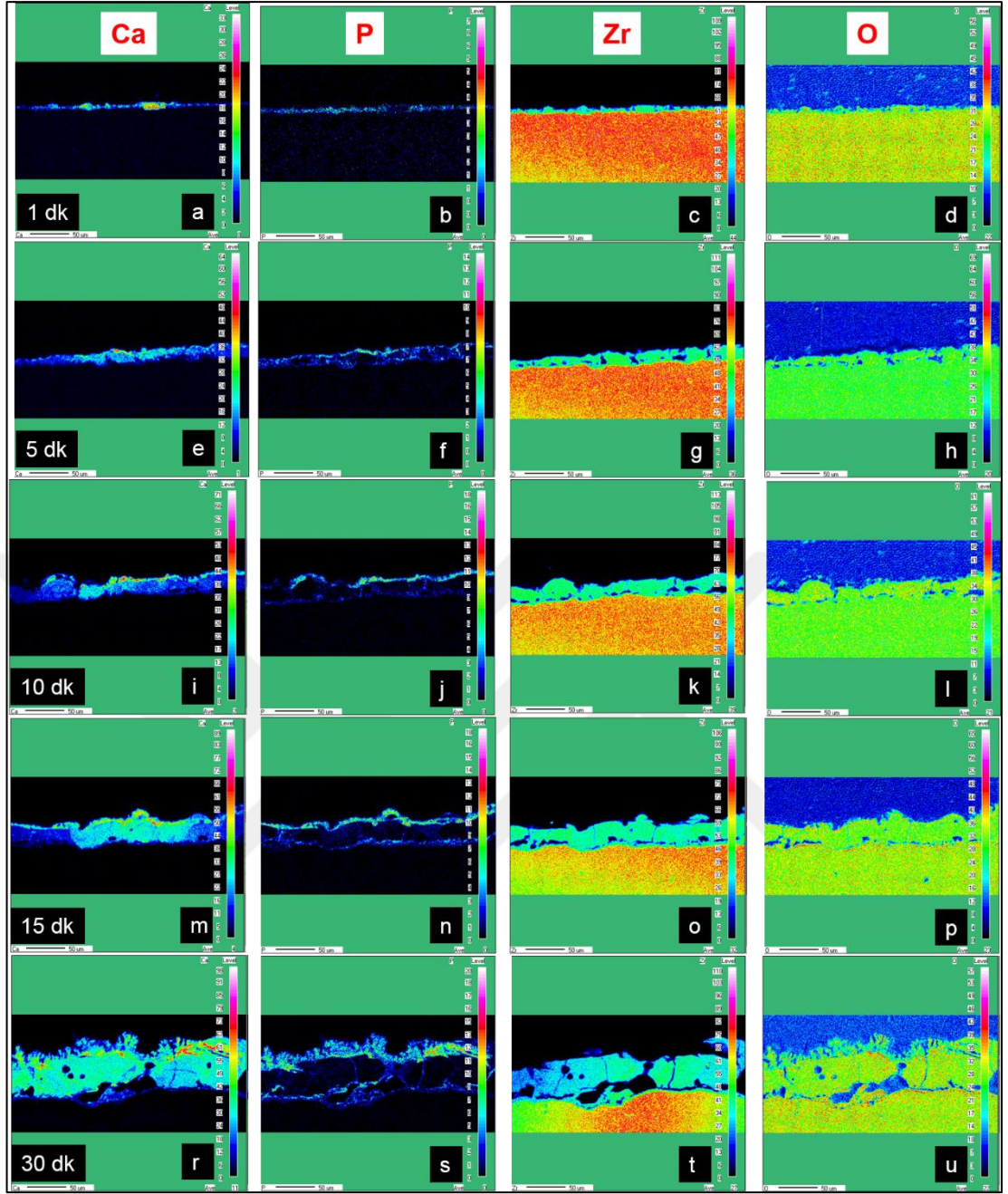
7.5.4. Kesit EPMA WDS Analizi

Kaplamalarda kesit alan boyunca fosfor (P), zirkonyum (Zr), kalsiyum (Ca) ve oksijen (O) 'nın elemental dağılımları ve kompozisyon yoğunluklarının değişimi EPMA-WDS yöntemiyle nitel olarak karakterize edilmiştir. Şekil 7.21, Şekil 7.22 ve

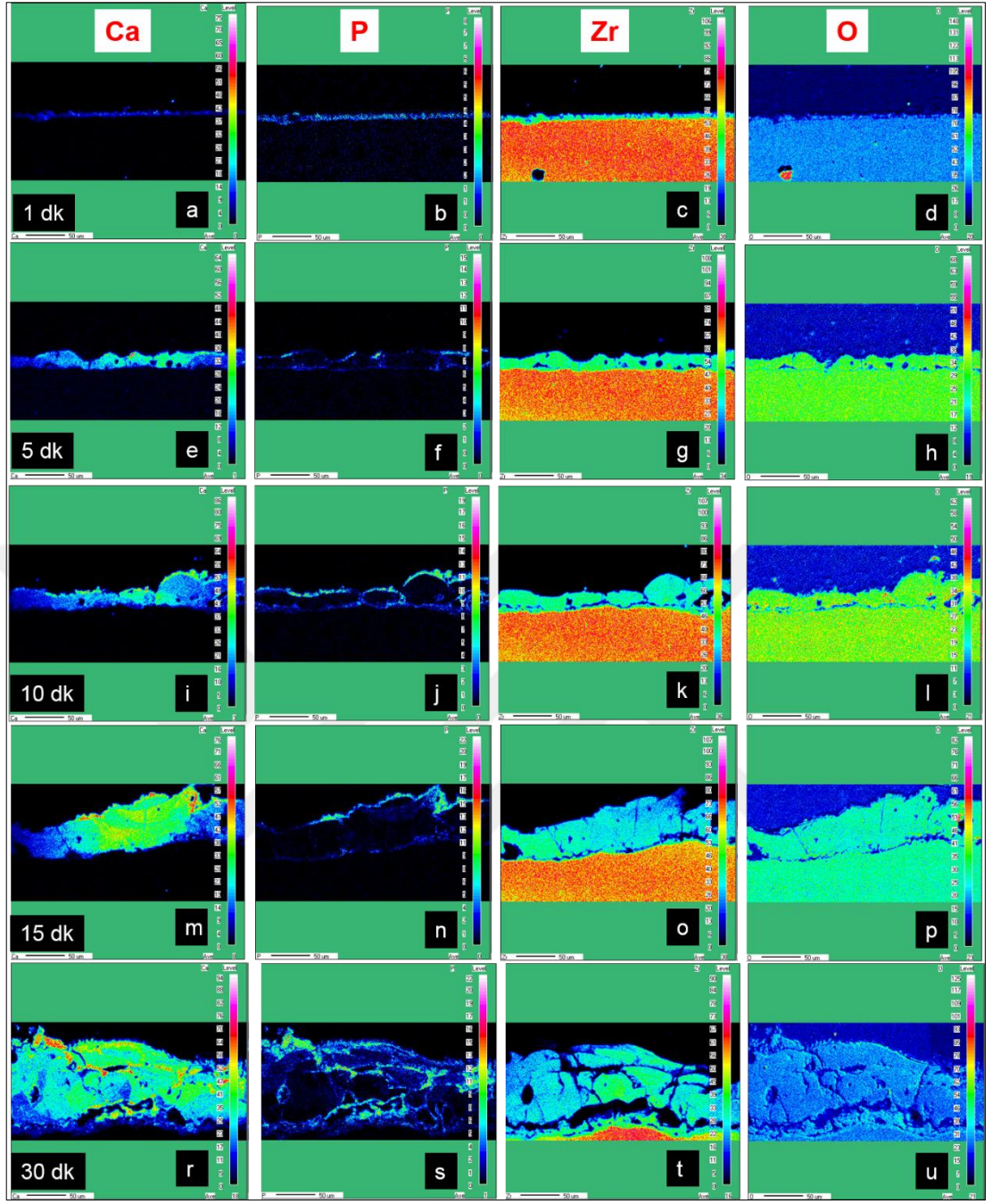
Şekil 7.23'te elektrolit çözeltisi içerisinde 0.260 A/cm^2 , 0.292 A/cm^2 ve 0.360 A/cm^2 akım yoğunluklarında farklı akım sürelerinde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan numunelere ait kesit alan WDS haritalama incelemeleri yer almaktadır.



Şekil 7.21: Zr 702 zirkonyum üzerine $0,260 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için kesit haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.



Şekil 7.22: Zr 702 zirkonyum üzerine 0,292 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için kesit haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.



Şekil 7.23: Zr 702 zirkonyum üzerine 0,370 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanen numunelere ait Ca, P, Zr ve O elementleri için kesit haritalama EPMA-WDS fotoğrafları a-d) 1 dakika, e-h) 5 dakika, i-l) 10 dakika, m-p) 15 dakika, r-u) 30 dakika.

Tüm kaplamalarda Ca, Zr, P ve O elementlerinin değişimi incelenmiştir. Zr, Ca ve O'nun bileşimi, tüm kesit boyunca kaplamaların iç katmanlarına düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Tüm akım yoğunluklarında Ca içeriği, kaplamaların üst tabakasında en yüksek miktara ulaşmıştır ve kesit boyunca varlığını korumuştur. Bununla birlikte, P'nin içeriği, kaplamanın yüzeyden alt tabakaya keskin bir şekilde

azalır. P'nin kaplamalardaki yoğunluğu baskın bir şekilde kaplamaların üst tabakasında (yüzeyinde) olduğu ve yer yer metal/kaplama arasında kesintili bir yapıda bulunduğu gözlenmiştir.

Kaplama süresi arttıkça, P varlığı kesit bölgelerindeki yüzey kısmında yoğunluğu ve kalınlığı artar. Genel olarak, Ca ve P elementlerinin en yüksek konsantrasyonu, tüm numunelerin hemen hemen üst kesit yüzeyi boyunca gözlenmiştir. Başka bir deyişle, kaplamanın yüzeyinde Ca-P elementlerince zengin bir tabaka oluşmuştur ve bu bariz bir şekilde kendini göstermektedir.

Zr dağılımı ise altlık metalde en yüksek yoğunluğa sahipken, altlık metal tarafından kaplama içine doğru gidildiğinde zirkonyum yoğunluğunda azalma görülmektedir. Kaplama kesiti boyunca homojen dağılım sergilemiştir. MAO prosesi esnasında kaplamalarda görülen zirkonyum oksit, kalsiyum zirkonat ve hidroksiapatit yapıları oluştuğunda, altlık metal kısmına göre kaplama bölgesinde Zr miktarı azalma göstermesi beklenen bir durumdur.

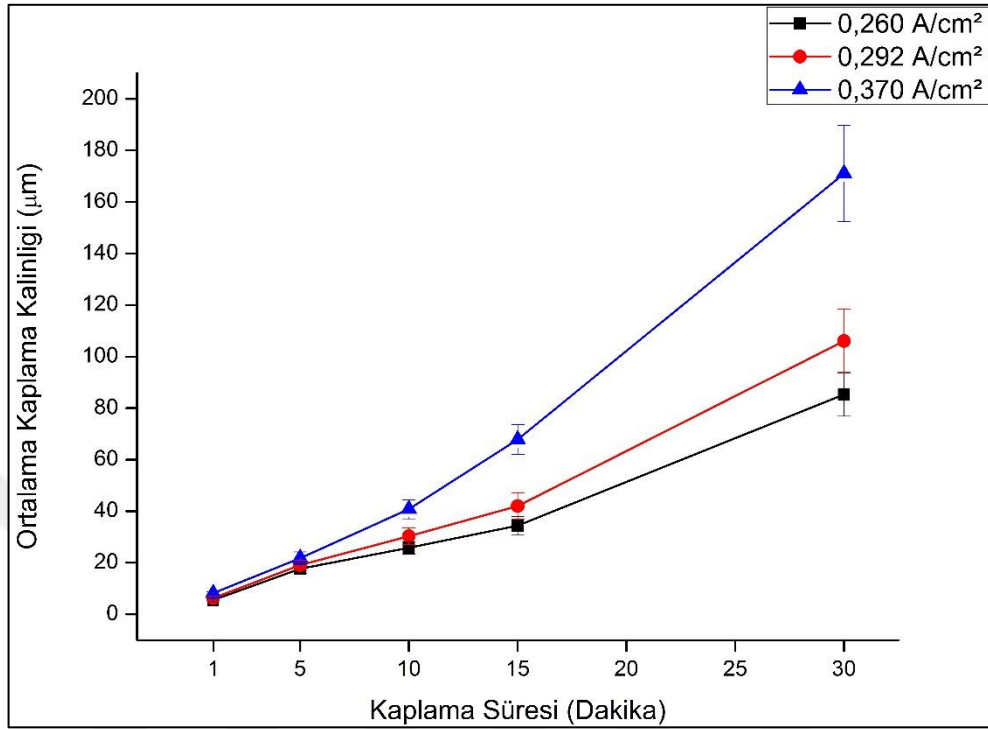
Tüm akım yoğunluklarında 1 dakika kaplama süresinde Zr elementi yüzeyde baskın bir halde görünürken, Hidroksiapatit yapısını oluşturan Ca ve P elementi ise 1 dakikalık kaplama süresinde kaplamanın üst tabakasında mevcudiyetini göstermektedirler. 1 dakika kaplama süresinde FTIR ve XPS analiz sonucunda gördüğümüz P elementi, WDX analizinde kesit tabakasının üst kısmında da gözükmemektedir. Bu durum diğer tüm kaplama sürelerinde de aynı şekilde devam etmiştir. Şekil 7.21, Şekil 7.22 ve Şekil 7.23'te görüleceği üzere Ca, Zr ve O elementleri kaplama kalınlığı boyunca yayılmış şekilde görülmektedir.

WDX kesit haritalama analizinde P elementi, diğer Ca, Zr ve O elementlerinden farklı bir dağılım davranışı sergilemiştir. Bu farklılık P elementinin tüm akım yoğunluklarında kaplamaların üst tabakasında görülmesidir. MAO prosesinde P içeren tek yapı hidroksiapatit olduğundan ve XRD sonuçlarıyla beraber değerlendirildiğinde bu durum HA yapısının kaplama kesit yüzeyin üst tabakasında oluştuğu sonucuna varılabilir.

7.6. Kaplama Kalınlıkları

MAO yöntemiyle zirkonyum üzerine farklı akım yoğunluklarında (0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm²) ve farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) kaplanan

numunelerin akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile ortalama kaplama kalınlık değerleri değişimi Şekil 7.24'te gösterilmektedir.



Şekil 7.24: Zr 702 zirkonyum kaplamaların farklı akım yoğunluğu (0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm²) ve farklı kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlık değerleri.

Şekil 7.24'te görüldüğü gibi 0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1-15 dakika kaplama zamanı arasında doğrusal bir eğim gözükmemektedir fakat 30 dakika kaplama süreleri incelendiğinde ise 1-15 dakika arasındaki eğim çizgisinden ayrılarak uzaklaşan bir davranış sergilediği görülmektedir.

0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunlukları ve 1-15 dakika kaplama sürelerinde üretilen numunelerin ortalama oluşum hızları sırasıyla 3.47 µm/dk, 3.98 µm/dk ve 5.29 µm/dk olarak 30 dakika kaplama sürelerinde üretilen numunelerin ortalama oluşum hızları sırasıyla 2.84 µm/dk, 3.53 µm/dk, ve 5.70 µm/dk olarak ölçülmüştür.

MAO işleminde kaplama oluşumu 3 aşamada gerçekleşir; İlk aşamada elektrolit içerisine daldırılan numuneye MAO işleminin başlarında uygulanan düşük anodik potansiyel, metal yüzeyinde yalıtkan bir pasif oksit film oluşturur. Kritik bir potansiyel değerine kadar metal ara yüzeyinde büyüyen bu pasif oksit film, belli bir kritik potansiyel değerinden sonra kırılır. Kırılan oksit film yüzeyi boyunca küçük parlayan

kıvılcımların hızlıca hareket etmeye başladığı gözlenir. Bu yalıtkan oksit film içerisinde görünen parıltılar deşarj kanalları olarak adlandırılır. Bu süre zarfında artan potansiyele bağlı olarak yavaşça ve daha geniş çapta deşarj kanalları oluşmaya başlar. Oluşan mikro deşarj kanalları içindeki sıcaklık, işlem boyunca oluşan elektron çarpışmaları tarafından 10000 K kadar ısınır. Proses esnasında yüksek elektrik alandan dolayı elektrolit içerisindeki anyonik bileşimler, yüksek sıcaklık ve basınca sahip olan deşarj kanallarına doğru çekilir ve kullanılan çözeltideki kimyasal katkıların içeriğine göre oksitlenme reaksiyonları, faz oluşumları ve faz dönüşümleri meydana gelir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıktan dolayı altlık metal eriyerek kanal içerisine girer ve oksitlenir.

İkinci aşamada oksitlenen ergimiş metal deşarj kanallarından dışarı atılarak o bölgedeki kaplama oluşumuna katkı sağlar.

En son aşamada deşarj kanalları soğur ve reaksiyon ürünleri deşarj kanal duvarlarında birikir. Bu işlem kaplama kalınlığında artışa neden olur [Yerokhin et al. 1999], [Sundararajan and Krishna, 2003], [Durdu, 2014].

0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 dakika süreyle kaplanan numunelerde oluşan ortalama kaplama kalınlıkları sırasıyla 5.5 µm, 6.3 µm ve 8.2 µm'dir. Bu ortalama değerler birbirine yakındır, kaplama süresi arttığı 30 dakika süreyle kaplanan numunelerin ortalama kaplama kalınlıkları ise 85.3 µm, 106 µm ve 171 µm'dir.

7.7. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü Tayini

MAO yöntemiyle zirkonyum üzerine farklı akım yoğunluklarında (0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm²) ve farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen seramik kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri Vecoo Dektak 8 marka mekanik profilometrede numune yüzeyinden 1mm x 1mm olan bölgeden 32 adet çizgisel tarama yapılarak ölçülmüştür. Elde edilen kaplamaların akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra) değişimi Tablo 7.3'te gösterilmektedir.

Tablo 7.3: Kaplamaların farklı akım yoğunlukları ve kaplama sürelerindeki ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra).

Kaplama Süresi (dak)	Akım Yoğunluklarına Göre Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (Ra) (μm)		
	0.260 A/cm ²	0.292 A/cm ²	0.370 A/cm ²
Kaplanmamış Altlık Metal	0.20	0.20	0.20
1	0.68	0.77	1.15
5	2.04	2.24	5.06
10	3.44	4.48	5.93
15	4.33	5.41	11.24
30	14.80	13.59	13.97

MAO prosesi öncesinde kaplanmamış zirkonyum metalinin ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) 0.2 μm olarak ölçülmüştür.

Tablo 7.3'te görüldüğü üzere taban malzemesi üzerine yapılan kaplamalardaki ortalama yüzey pürüzlülüğü artan kaplama süresiyle ve akım yoğunluğu ile birlikte artmıştır. Tüm akım yoğunluklarında 30 dakika kaplama süresinde ise yüzey pürüzlülük değeri birbirine yakın değerler almıştır.

Kısa süreli dolayısıyla daha ince kalınlıktaki kaplamalarda yüzey pürüzlülüğü daha düşüktür. Bunun nedeni ise MAO prosesinin kaplama oluşumu ilk evrelerinde kaplama yüzeyinde farklı boyutlarda çok sayıda kraterli tane yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca MAO prosesinde numune yüzeyinde deşarj kanallarından kaynaklanan çok sayıda gözenek vardır. Kaplamalar, ilk aşamalarda deşarj kanallarının yapıya homojen dağılmasından dolayı 1 dakika süreli ince kaplamalar için düşük yüzey pürüzlülüğü gösterir. Oluşan deşarj kanallarının çapı ve bu deşarj kanallarının çevresinde oluşan krater yapıları yüzey pürüzlülüğünün artmasında bir etkindir [Yerokhin et al. 1999], [Sundararajan and Krishna, 2003]. 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 dakikalık sürede elde edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri sırasıyla 0.68, 0.77 ve 1.15 μm 'dir.

Kaplama süresi ve/veya akım yoğunluğu arttıkça (dolayısıyla oluşan kaplamaların kalınlığı arttıkça) deşarj kanallarının sayısı azalır ve yüzeyde önceki deşarj kanalını yutan daha geniş krater yapısı oluşur. Bu durum kaplamayı homojen olmayan bir yapıya dönüştürür ve bunun sonucu olarak yüzey pürüzlülüğü kademeli

olarak artar. 30 dakikalık 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında ise ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri artmıştır ve 14.80, 13.59 ve 13.97µm'dir.

Sonuç olarak kaplama süresinin ve/veya numuneye uygulanan akım yoğunluğunun artması; kaplama yüzeyinde oluşan krater tane boyutlarını kademeli olarak artırmaktadır. Bu durum merkezi büzülmüş kanallı kraterlerin oluşmasına yol açar ve kaplama yüzeyi daha kaba bir hal alır, kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülüğü artar [Sundararajan and Krishna, 2003].

7.8. Çizme Testi

MAO yöntemiyle üretilen biyoseramik kaplamaların, altlık metal malzemeye olan yapışma mukavemetini ölçmek, metal-seramik ara yüzünün ne kadarlık bir kuvvete kadar dayandığını görmek ve dayandığı kuvveti tespit etmek amacıyla mikro çizme testi gerçekleştirilmiştir.

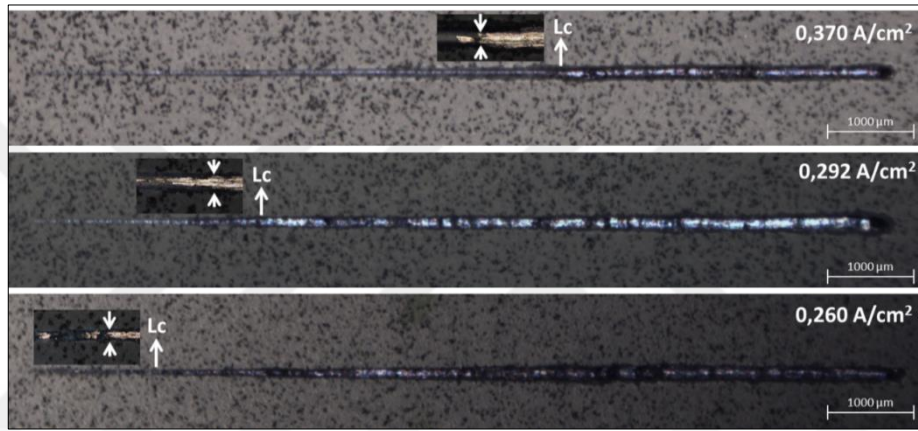
Üç farklı akım (0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm²) yoğunluklarında üretilen kaplamalar 200 µm çaplı “Rockwell C” elmas uç ile 0 N'den 30 N'ye artan (değişken) yük altında 10 mm boyunca çizme testine tabi tutulduktan sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenmiştir. Kaplamanın tabakalar halinde altlık malzemeden tamamen ayrıldığı kritik yük; Lc kritik yükü olarak tanımlanmıştır.

Altlık metal zirkonyum ile oksit film arasındaki kritik yük; Lc değeri ve dolayısıyla yapışma ve bağlanma mukavemeti kaplama kalınlığı, kaplama sertliği, faz bileşimi ve mikro yapı homojenliği gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. MAO yöntemiyle üretilen kaplamalar elektrokimyasal olarak altlık metal malzemeye doğru büyüdüğü için, artan kaplama süresi veya akım yoğunluğu ile birlikte daha fazla miktarda daha yoğun ve daha kalın kaplamalar oluşturur [Durdu, 2014]. Kaplamaların iç katmanlarının bütünlük ve sürekliliği ile kaplama yüzeylerinin gözenekli yapısı ve çatlak yoğunluğu da kritik yük Lc değerine etki etmektedir.

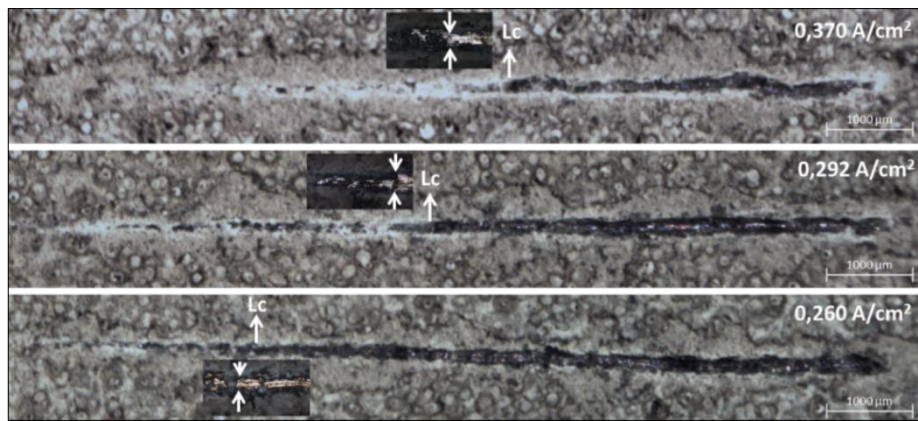
0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 ve 30 dakika süreyle kaplanan numunelerin 10 mm çizme testi sonucu optik mikroskopta çekilen görüntüleri Şekil 7.25 ve Şekil 7.26'da sırayla gösterilmektedir. Kaplama kalınlığı, gözenekli ve pürüzlü yapıya sahip numunelerin karşılaştırılması açısından 1 ve 30

dakika sürede üretilen numuneler seçilmiştir. Çizme testi boyunca yük 0'dan 30 N'a kadar belirli bir hızda artırıldığı için, mesafe arttıkça uç daha derine inmiştir.

Şekil 7.25 ve Şekil 7.26'da görüldüğü üzere kaplamaların L_c kritik değer görüntüleri akım yoğunluğu arttıkça artmıştır. Kaplamanın bozulması yontma çakıl taşı şeklinde atma ya da altlık malzemesinden kabuk şeklinde ayrılma gibi olmuştur. Çizme testi boyunca izin her iki tarafında başlayan ve ilerledikçe daha da büyüyen yontmalar tespit edilmiştir (bkz. Şekil 7.25). 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 ve 30 dakika sürede kaplanan numunelere ait çizme testi sonuçları Tablo 7.4'te gösterilmektedir.



Şekil 7.25: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 dakika sürede kaplanan numunelere ait mesafeye bağlı çizme testi görüntüleri.



Şekil 7.26: Zr 702 zirkonyum üzerine 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 30 dakika sürede kaplanan numunelere ait mesafeye bağlı çizme testi görüntüleri.

Tablo 7.4: 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 dakika ve 30 dakika sürede kaplanan numunelere ait çizme testi sonuçları.

Kaplama Süresi (dk)	Akım yoğunluklarına göre kritik yük Lc (N)		
	0.260 A/cm ²	0.292 A/cm ²	0.370 A/cm ²
1 dakika	5.74	7.99	18.30
30 dakika	8.88	14.22	21.56

Tablo 7.4'teki sonuçlardan da görüldüğü üzere, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile MAO kaplamaların altlık metal malzemeden ayrılması için gerekli Lc değerleri artmış ve kaplamalar daha yüksek yapışma mukavemeti sergilemiştir. Yapışma mukavemetinin artan akım yoğunluğu ve süreyle beraber artmasında, kaplama yapılarında görülen faz değişimlerinin ve gözenekli yapının etkisi olduğu düşünülmektedir. En yüksek Lc değeri 21.56 N ile 0.370 A/cm² akım yoğunluğundaki 30 dakika sürede elde edilen kaplamadan sağlanmıştır.

Şekil 7.4 Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'daki X-ışınları kırınım analizi sonuçlarından görüleceği üzere 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 dakikalık kaplamalarda m-ZrO₂ ve c-ZrO₂. Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} fazları oluştuğu görülmektedir. Aynı akım yoğunluğunda fakat artan süreye göre değerlendirildiğinde, 30 dakikalık kaplamalarda m-ZrO₂ daha yüksek sertlikteki c-ZrO₂ kristal yapısına, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} ise CaZrO₃ dönüşmüştür ve ayrıca hidroksiapatit fazı oluştuğu görülmektedir. Artan süre ve akım yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapıların değişmesi, sabit akım yoğunluğunda kaplama süresinin artması ve kaplama kalınlığının artması Lc kritik değerinin artmasında önemli bir etken olduğu anlaşılmıştır.

Diğer yandan 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 ve 30 dakikalık kaplamalarda gerçekleşen (m-ZrO₂ → c-ZrO₂) ve (Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} → CaZrO₃) faz dönüşümlerinden farklı olarak 30 dakikalık kaplamalarda hidroksiapatit fazı oluşmuştur. Proses esnasında artan süre ve akım yoğunluğuyla birlikte, yüzeyde gözenekli ve pürüzlü yapı oluşmuştur. Yüzeydeki bu morfolojik yapı yanında sertlik değeri diğer fazlara göre düşük olan hidroksiapatit fazının oluşumu da Lc kritik değerini azaltan bir etken olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde çizme testinin, MAO ile üretilmiş zirkonyum altlıklı hidroksiapatit içeren kaplamalar üzerine çok az çalışma yer almaktadır. Bu bakımdan literatür desteği kısıtlıdır.

Elde edilen sonuçlara göre 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğundaki 1 dakika süreyle üretilen kaplama; 0.260 A/cm^2 ve 0.292 A/cm^2 ve 30 dakika da üretilen kaplamalardan daha incedir. Fakat 1 dakika süreyle üretilen kaplamanın L_c kritik değeri 18.30 N diğer 30 dakika üretilen kaplamaların 8.88 N ve 14.22 N olan L_c kritik değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. XRD, XPS ve FTIR sonuçlarından görüldüğü üzere 30 dakikada üretilen kaplamalar. 1 dakikada üretilen kaplamalara kıyasla daha kalın. c-ZrO_2 ve CaZrO_3 gibi daha yoğun ve sert faz yapılarını barındırdığı için daha yüksek çizme direnci değerlerine sahip olması beklenmektedir. Fakat kesit SEM görüntülerinde de görüleceği üzere 30 dakikada üretilen kaplamaların bazı bölgelerinde gözenekli ve boşluklu mikro yapılara sahiptir. Kaplamaların kalınlığı artarken aynı zamanda metal/kaplama ara yüzeyindeki çatlaklar ve gözenekler de artmaktadır. Daha kalın bir kaplamanın daha iyi yük taşıma sağlayacağı görülmüş olsa da [Sandhyrani et al., 2015], kaplama kalınlığının arttığı yönde kaplama/metal ara yüzeyinde boşluklu ve gözenekli yapılar ve kaplama yüzeyindeki çatlak ve pürüzlü yapılar da yük taşıma kapasitesini azaltıcı etki yaptığı düşünülmektedir. Elde edilen fazların yanında kaplamaların sürekliliği, yüzeyde veya yüzeyden metale doğru giden mikro çatlakların varlığı ve gözenekli yapı mekanik özellikleri etkileyen diğer etmenlerdendir [Polat, 2009].

0.370 A/cm^2 akım yoğunluğundaki 1 ve 30 dakika kaplamaların en yüksek yapışma direncine sahip olduğu anlaşılmıştır. Kaplama süresi ve akım yoğunluğu arttıkça; artan kalınlıkla beraber mikroyapı analizlerinde de görüldüğü üzere çatlak ve porozite miktarı arttığı için L_c kritik yükte beklenildiği şekilde bir artma görülmemiştir.

7.9. Aşınma Testi

Aşınma testleri 2 ayrı ortamda yapılmıştır. Bu ortamlar kuru ve yapay vücut sıvısı ortamlarıdır.

7.9.1. Kuru Ortam Aşınma Testi

MAO yöntemiyle üç farklı akım yoğunluklarında (0.260 , 0.292 ve 0.370 A/cm^2) ve farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen kaplamaların ve kaplanmamış

zirkonyum (Zr 702) metalinin 1 N yük altında, 5 m/sn kayma hızında, 50m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak kuru sürtünme ortamındaki aşınma deneyi sonuçları Tablo 7.5'te verilmiştir. Aşınma deneyleri, disk üzerinde bilye yöntemine göre çalışan lineer salınım hareketli aşınma test cihazında kuru ortam ve oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyi sonrası aşınma hızı, aşınan yüzey izlerinin profilometre vasıtasıyla 3 boyutta taranıp ortalamalarının alınması ile elde edilmiştir.

Tablo 7.5: 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen numunelerin kuru sürtünme ortamındaki aşınma deneyi sonuçları.

Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Kaplama Süresi (dk)	Aşınma İz Alanı (μm ²)	Aşınma Hızı x10 ⁻⁴ (mm ³ /N.m)
0.00	0	2618.2	17.08
0.260	1	405.8	2.76
	5	729.2	4.95
	10	1745.4	11.87
	15	4348.6	29.50
	30	27306.1	185.60
0.292	1	408.4	2.78
	5	927.8	6.30
	10	1934.1	13.15
	15	3593.8	24.43
	30	28893.5	196.40
0.370	1	490.4	3.33
	5	1182.0	8.03
	10	3767.3	25.61
	15	8574.4	58.29
	30	101105.7	687.30

Farklı akım yoğunlukları ve farklı sürelerde üretilen MAO kaplamalara yapılan aşınma deneyi sonucunda; kaplanmamış zirkonyum alaşımı üzerinde gerçekleştirilen aşınma deneyi sonrası aşınma hızı 17.08x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilmiştir. En

yüksek aşınma hızı 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğu ve 30 dakika süre ile üretilen kaplamada $687.3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak tespit edilirken, en düşük aşınma hızı 0.260 A/cm^2 akım yoğunluğu ve 1 dakika süre ile üretilen kaplamada $2.76 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ olarak tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça aşınma iz alanı artmış ve aşınma direnci düşmüştür.

Tablo 7.5'teki aşınma deneyi sonuçlarından görüldüğü üzere; kaplanmamış zirkonyum metaline kıyasla, 1, 5 ve 10 dakika 0.260 ve 0.292 A/cm^2 akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların aşınma dirençleri ile 1 ve 5 dakika 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların aşınma dirençleri artmıştır. Fakat tüm akım yoğunluklarında 15 dakika süreden itibaren üretilen kaplamaların aşınma dirençleri ise azalmıştır hatta kaplamasız zirkonyum metalinden daha yüksek aşınma iz alanı ve aşınma hızı değeri vermiştir. 0.260 , 0.292 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında, 15 ve 30 dakika sürede üretilen seramik kaplamaların aşınma değerleri iyi sonuç vermemiştir.

MAO kaplamalarda; süngerimsi ve gözenekli dış bölge, daha sık, yoğun iç bölge ve ince ara yüzey bölgesi olmak üzere üç farklı bölge bulunmaktadır (bkz. Şekil 7.20). MAO kaplamalarının dış yüzey tabakası nispeten düşük sertlik, zayıf ve gözenekli bir yapıya sahip iken iç kısmı daha yoğun, sert ve daha kusursuz bir yapıya sahiptir. Kaplamaların tamamında dış yüzey tabakasının varlığı, kaplama süresi ve akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır (bkz. Şekil 7.20). Bu durum aşındırıcı bilyenin aynı yük altında daha derin iz yani aşındırma yapmasına sebebiyet verir.

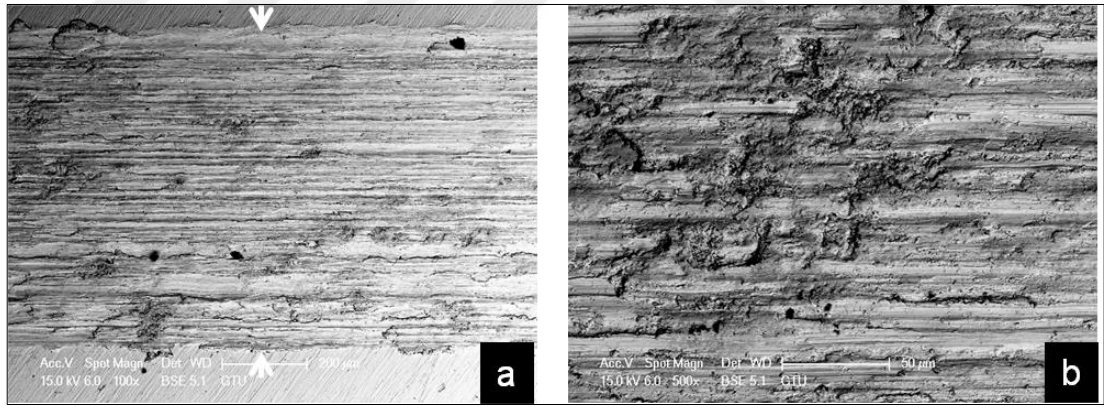
Tüm akım yoğunluklarında 15 ve 30 dakikalık kaplamaların artan kalınlıkla beraber kesit mikroyapı analizlerinde de görüldüğü üzere çatlak ve porozite miktarı arttığı ve kaplama/altlık metal arasında yer yer boşluklu bir aralık bulunduğu için mekanik özellikler olumsuz etkilenmiştir. Bir kaplamanın aşınma direnci genel olarak; sertlik, pürüzlülük, kalınlık, yüzeyde oluşan faz yapısına, mikro yapı ve çevre vb. gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [Cheng et al., 2014; Durdu, 2014]. 30 ve 15 dakikalık kaplamalarda oluşan aşınma direncini arttıran c-ZrO₂ ve CaZrO₃ gibi sert faz yapıları 1, 5 ve 10 dakikalık kaplamalara göre daha baskın olmasına rağmen, 30 dakikalık kaplamaların yüzey ve kesit incelemelerindeki kaplama/altlık metal kesiti boyunca görülen yer yer gözenekli yapı ve altlık metale doğru giden çatlaklar aşınma direncinin düşmesinde başlıca etken olduğu sonucuna varılabilir.

Sonuçlardan görüleceği üzere; düşük sürelerde (1, 5 ve 10 dakika) üretilen kaplamalar yüksek sürelerde (15 ve 30 dakika) üretilen kaplamalara kıyasla daha ince

olmasına rağmen iç bölge ile dış bölge arasındaki açıklık daha az olduğundan daha yüksek tribolojik özellikler sergilemiştir [Cheng et al., 2014]. Şekil 7.20’de SEM fotoğraflarında yapılan incelemelerde, yük uygulanması esnasında kaplama/altlık ara yüzeyinde ve ara yüzeye yakın bölgelerde kaplamayı zayıflatacak büyük boşluklu yapı gözükmediği belirlenmiştir. Bu yüzden aynı yük ve mesafede 1 dakikalık kaplamalar diğer kaplamalara göre daha az aşınmışlardır ve en iyi aşınma direncini göstermişlerdir. 0.260 A/cm^2 akım yoğunluğundaki 1 dakika süre ile üretilen kaplamalar en yüksek aşınma değerine sahiptir.

Sonuç olarak tribolojik açıdan, düşük sürelerde üretilen kaplamalar yük taşıma ve aşındırıcı ortamlarda daha iyi performans sergileyeceği için tercih sebebidir.

Kaplanmamış zirkonyum metalinin 1 N yük altında kuru ortam aşınma deneyi sonrasında oluşmuş yüzey SEM fotoğrafları Şekil 7.27’de gösterilmektedir. Her bir numunenin aşınma sonrası küçük ve büyük ölçüde çekilmiş görüntüleri yan yana verilmiş ve küçük ölçek için aşınma izi beyaz renkli okların arasındaki bölgede gösterilmiştir. Aşınma izi yapısında lokal kopmalardan dolayı abresif tipte aşınma mekanizmasının gerçekleştiği söylenebilir.

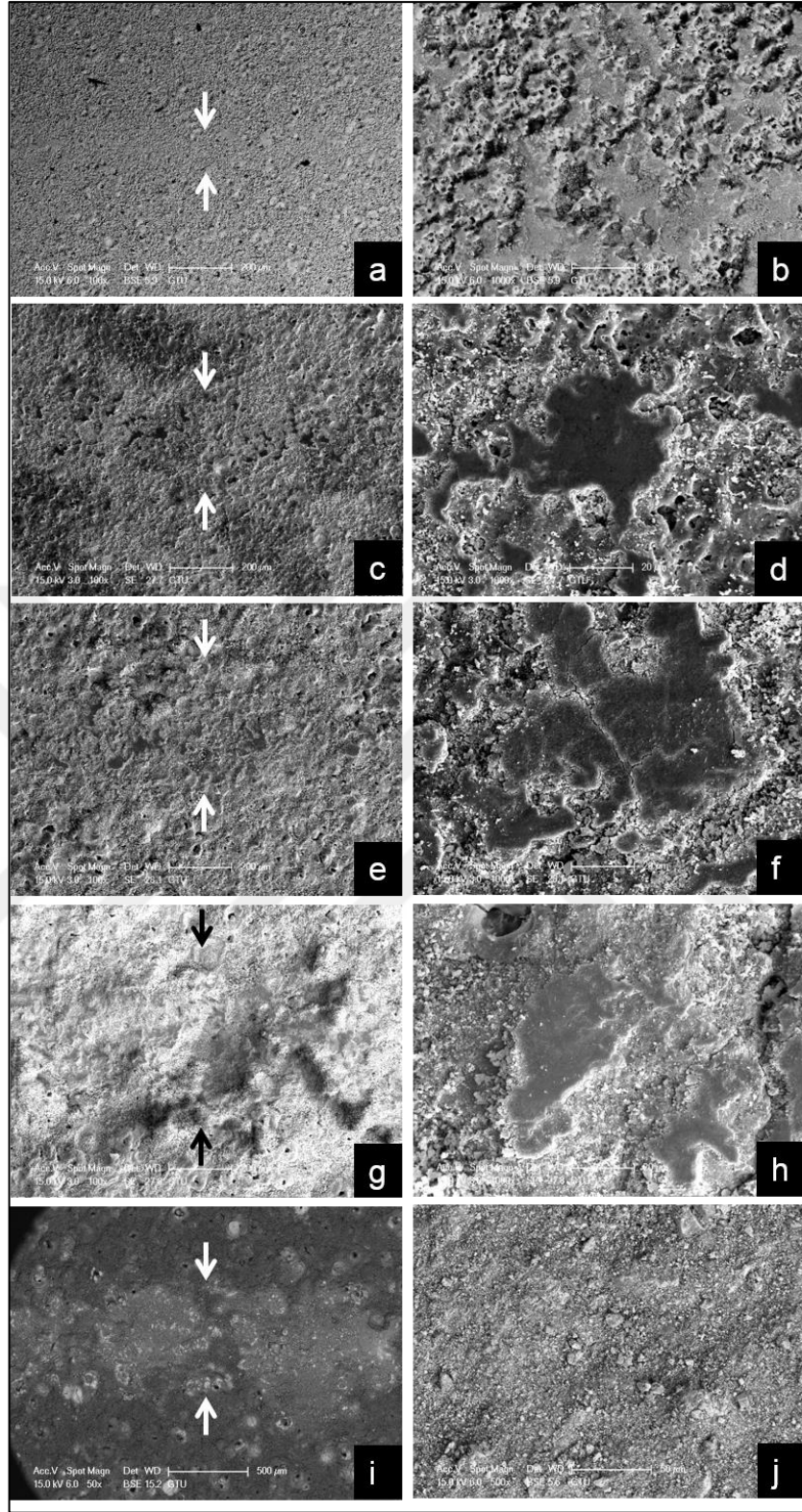


Şekil 7.27: Kaplanmamış zirkonyum metalinin 1 N yük altında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi: a) 100x büyütme b) 500x büyütme.

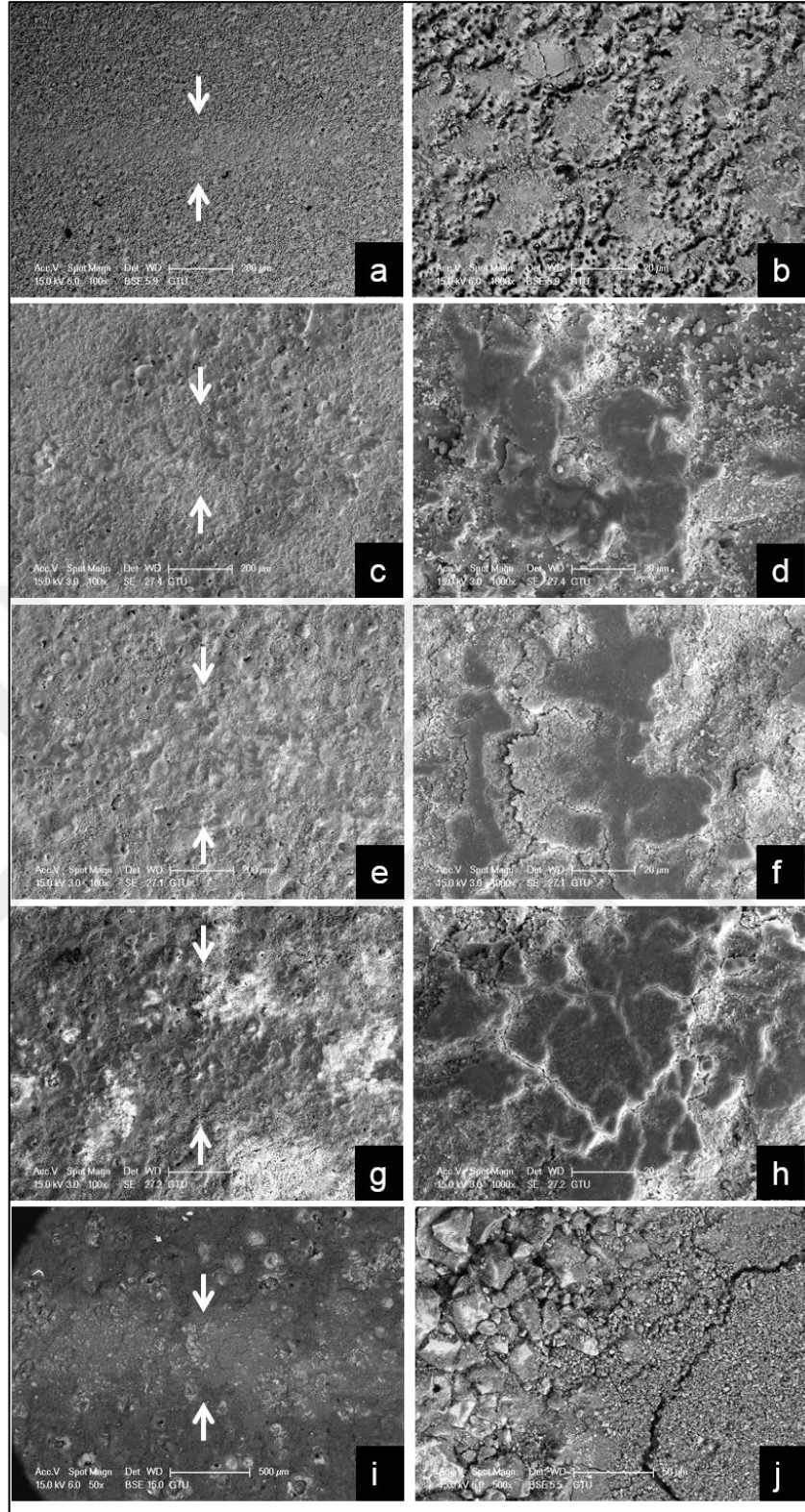
Şekil 7.28, Şekil 7.29 ve Şekil 7.30 sırasıyla 0.260 A/cm^2 , 0.292 A/cm^2 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında ve farklı sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) üretilen MAO kaplamaların 1 N yük altında kuru aşınma deneyi sonrasında oluşmuş yüzey SEM fotoğraflarını göstermektedir. Aşınma izlerinin görüntülenmesinde; kaplamaların 1, 5, 10 ve 15 dakika süreleri için tüm akım yoğunluklarında 100x ve

1000x, 30 dakika süre ile üretilen kaplamalar için ise 50x ve 500x büyültme ölçüsü seçilmiştir.

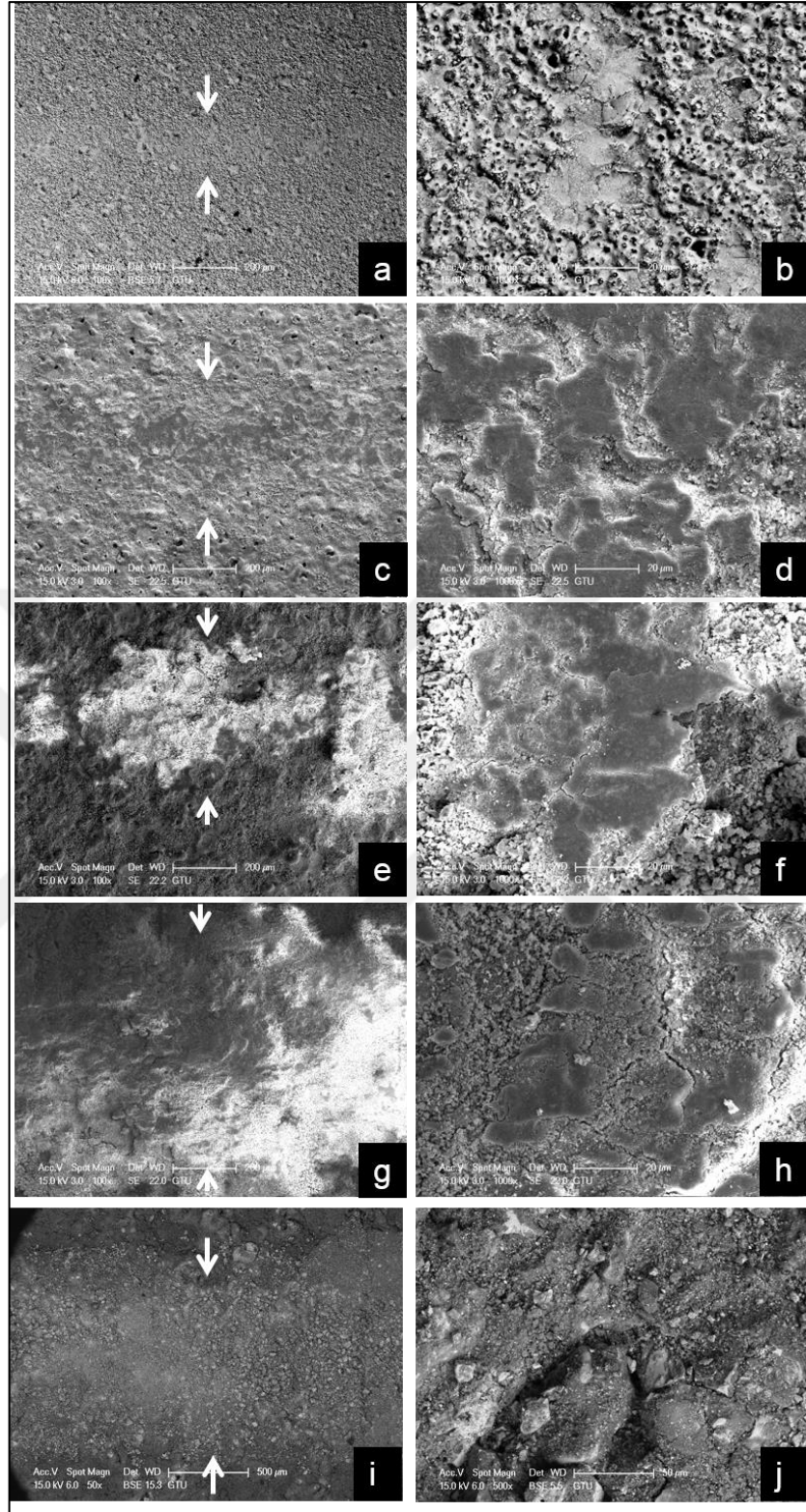




Şekil 7.28: Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.260 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait aşınma aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a-b) 1 dakika, c-d) 5 dakika, e-f) 10 dakika, g-h) 15 dakika, i-j) 30 dakika.



Şekil 7.29: Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.292 A/cm^2 akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait aşınma aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a-b) 1 dakika, c-d) 5 dakika, e-f) 10 dakika, g-h) 15 dakika, i-j) 30 dakika.



Şekil 7.30: Zr 702 Zirkonyum üzerine 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda farklı sürelerde kaplanan numunelere ait aşınma aşınma deneyi sonrası yüzey morfolojileri: a-b) 1 dakika, c-d) 5 dakika, e-f) 10 dakika, g-h) 15 dakika, i-j) 30 dakika.

Aşınma deneyi sonrası SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, 0.260 ve 0.292 akım yoğunluklarında 1, 5, ve 10 dakikalık MAO kaplamaların aşınma deneyi sonrası

oluşan aşınma izleri kaplanmamış zirkonyum alaşımına kıyasla daha dar yapıdadır. 15 ve 30 dakikalık tüm akım yoğunluklarında ve 10 dakika 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğundaki kaplamalarda ise gözlenen aşınma izleri oldukça geniş yapıdadır.

Tüm akım yoğunluklarındaki 15 ve 30 dakikalık kaplamalar, 1, 5, ve 10 dakikalık kaplamalara göre yüzeylerin pürüzlülüğü daha fazladır. Bu pürüzlü yüzeylerdeki en üst tabakadaki yumuşak süngerimsi yapının kalınlığı daha fazla olduğu için aşınma izinin daha geniş yapıda olmasına sebep olmuştur.

Şekil 7.20'deki kesit alan SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, tüm akım yoğunluklarında kaplama süresi arttıkça kaplamaların kalınlıklarının arttığı ve bu durumda aşınma direncine olumlu bir etki sağlaması beklenirken [Polat, 2009], [Durdu, 2014], metal altlık ile kaplama tabakası arasında oluşan boşluklu yapı aşınma izinin genişlemesinde etken olduğu, dış tabakaları, zayıf ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu için daha geniş iz ve daha düşük aşınma direnci gösterdiği sonucuna varılabilir.

Aşınma izi SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, aşınma deneyi esnasında aşındırıcı bilye, pürüzlü dış kaplama tabakasını kaldırdığı ve kaplamalarda aşınma tipinin abrasif karakterde olduğu gözlenmiştir.

7.9.2. Yapay Vücut Sıvısı Aşınma Testi

MAO yöntemiyle üç farklı akım yoğunluklarında (0.260 , 0.292 ve 0.370 A/cm^2) ve iki farklı sürede (1 ve 30 dakika) üretilen kaplamaların ve kaplanmamış zirkonyum (Zr 702) metalinin 1 N yük altında, 5 m/sn kayma hızında, 50 m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al_2O_3 aşındırıcı bilye kullanılarak yapay vücut sıvısı ortamındaki aşınma deneyi sonuçları Tablo 7.6'da verilmiştir. Aşınma deneyleri, yapay vücut sıvısı (SBF) ortamında koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyi sonrası aşınma hızı, aşınan yüzey izlerinin profilometre vasıtasıyla 3 boyutta taranıp ortalamalarının alınması ile elde edilmiştir. Kaplama kalınlığı, gözenekli ve pürüzlü yapıya sahip en düşük ve en yüksek numunelerin karşılaştırılması açısından 1 ve 30 dakika sürede üretilen numuneler seçilmiştir.

Tablo 7.6: 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 dakika ve 30 dakika sürelerde kaplanan numunelerin yapay vücut sıvısı ortamındaki aşınma deneyi sonuçları.

Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Kaplama Süresi (dk)	Aşınma İz Alanı (μm ²)	Aşınma Hızı x10 ⁻⁴ (mm ³ /N.m)
0.00	Kaplamasız	5563.4	37.82
0.260	1	379.3	2.58
0.292	1	343.4	2.33
0.370	1	336.1	2.28
0.260	30	101484.3	689.90
0.292	30	124082.6	843.50
0.370	30	189643.5	1289.00

Farklı akım yoğunlukları ve farklı sürelerde üretilen MAO kaplamalara yapılan aşınma deneyi sonucunda; en yüksek aşınma hızı 0.370 A/cm² akım yoğunluğu ve 30 dakika süre ile üretilen kaplamada 1289.0x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilirken, en düşük aşınma hızı 0.370 A/cm² akım yoğunluğu ve 1 dakika süre ile üretilen kaplamada 2.28x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilmiştir. Bu deney parametreleri ışığında kaplanmamış zirkonyum alaşımı üzerinde gerçekleştirilen aşınma deneyi sonrası aşınma hızı 37,08x10⁻⁴ mm³/N.m olarak tespit edilmiştir.

Tablo 7.6'daki yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonuçlarından görüldüğü üzere; kaplanmamış zirkonyum metaline kıyasla, 1 dakika sürede farklı akım yoğunlukları üretilen kaplamaların aşınma dirençleri önemli ölçüde arttırılmıştır ve kaplamaların aşınma dirençleri birbirine yakın değerlerde sonuç vermiştir. Fakat 30 dakika sürede farklı akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların aşınma dirençleri ise azalmıştır hatta kaplamasız zirkonyum metalinden daha yüksek aşınma iz alanı ve aşınma hızı değeri vermiştir. 0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında ve 30 dakika sürede üretilen seramik kaplamaların aşınma değerleri iyi sonuç vermemiştir.

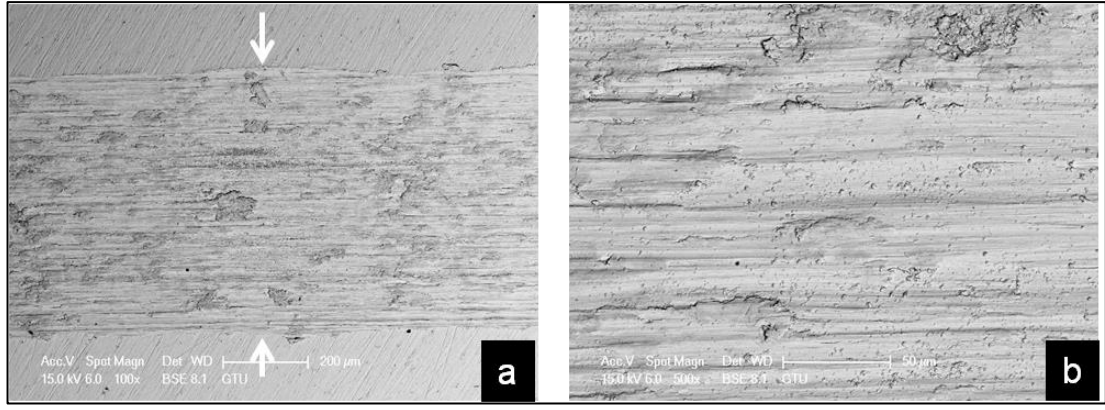
Bir kaplamanın aşınma direnci genel olarak; sertlik, pürüzlülük, kalınlık, yüzeyde oluşan faz yapısına, mikro yapı ve çevre vb. gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [Cheng et al., 2014], [Durdu, 2014]. MAO kaplamalarda kaplama süresi arttıkça; kaplama kalınlığı, kaplama yoğunluğu ve yüzeyde oluşan fazların miktarları süreye

bağlı arttığı için kaplama sertliği artmakta ve buna bağlı olarak aşınma direncinde artış beklenmektedir. 30 dakikalık kaplamalarda oluşan aşınma direncini arttıran c-ZrO₂ ve CaZrO₃ gibi sert faz yapıları 1 dakikalık kaplamalara göre daha baskın olmasına rağmen, 30 dakikalık kaplamaların yüzey ve kesit incelemelerindeki kaplama/altlık metal kesiti boyunca görülen yer yer gözenekli yapı ve altlık metale doğru giden çatlaklar aşınma direncinin düşmesinde başlıca etken olduğu sonucuna varılabilir. Aynı zamanda MAO kaplamalarda; gevşek ve gözenekli dış bölge, daha sık, yoğun iç bölge ve ince ara yüzey bölgesi olmak üzere üç farklı bölge bulunmaktadır (bkz. Şekil 7.20). 30 dakikalık sürede üretilen kaplamaların tamamında gözenekli dış yüzey tabakasının kesiti 1 dakikalık kaplamalara nazaran daha fazladır. 30 dakikalık kaplamaların artan kalınlıkla beraber kesit mikroyapı analizlerinde de görüldüğü üzere çatlak ve porozite miktarı arttığı ve kaplama/altlık metal arasında yer yer boşluklu bir aralık bulunduğu için tribolojik özellikleri olumsuz etkilendiği sonucuna ulaşılabilir.

Sonuçlardan görüleceği üzere; 1 dakika sürede üretilen kaplamalar 30 dakikada üretilen kaplamalara kıyasla daha ince olmasına rağmen yapay vücut sıvısı ortamında daha yüksek tribolojik özellikler sergilemiştir. Aynı yük ve mesafede 1 dakikalık kaplamalar daha az aşınmışlardır ve en iyi aşınma direncini göstermişlerdir. 0.370 A/cm² akım yoğunluğu ve 1 dakika süre ile üretilen kaplama en yüksek aşınma değerine sahiptir.

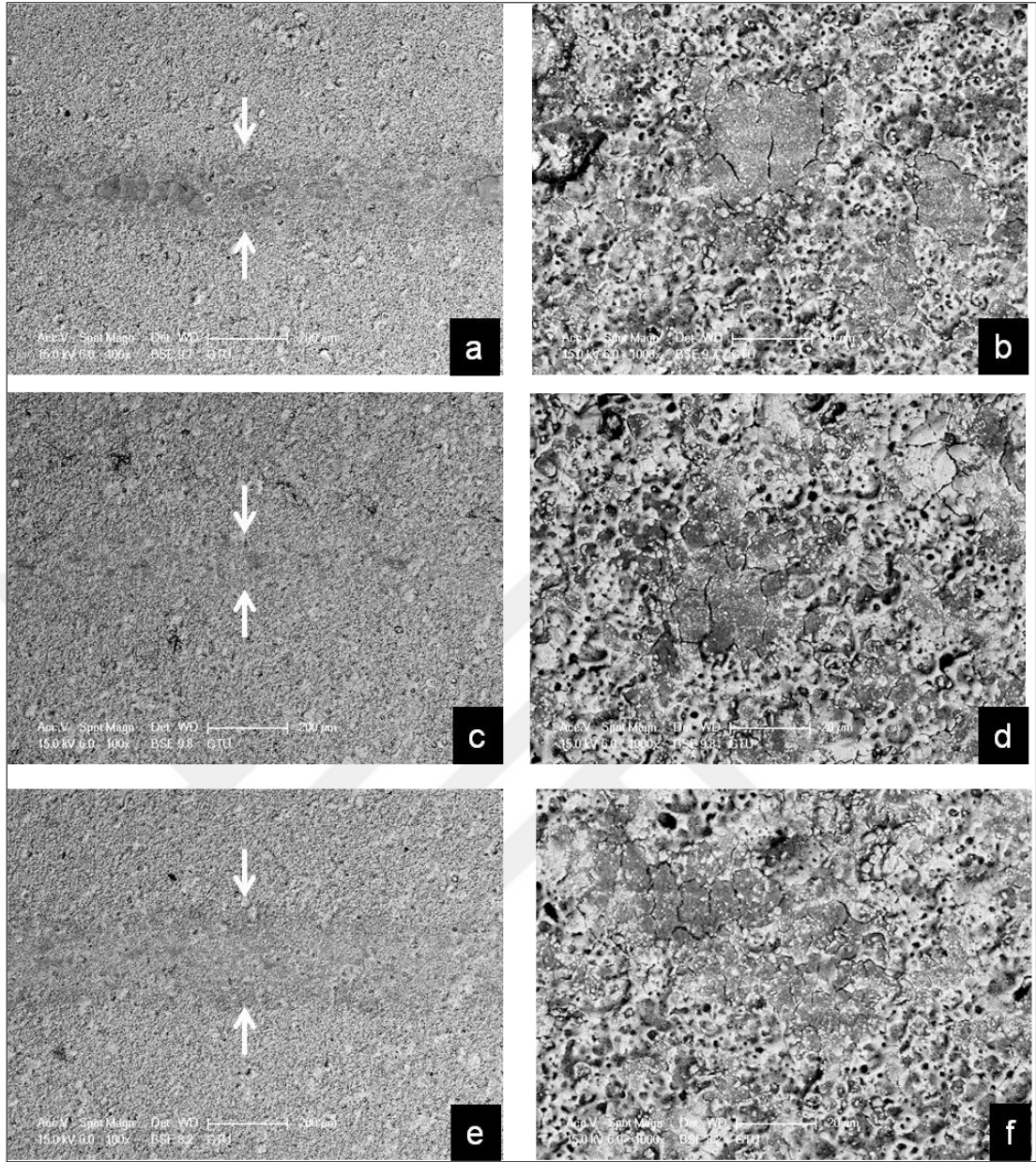
Sonuç olarak tribolojik açıdan düşük sürelerde üretilen kaplamalar yük taşıma ve aşındırıcı ortamlarda daha iyi performans sergileyeceği için tercih sebebidir.

Kaplanmamış zirkonyum metalinin 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonrasında oluşmuş yüzey morfolojisi Şekil 7.31’de gösterilmektedir. Aşınma izi yapısında lokal kopmalardan dolayı abrasif tipte aşınma mekanizmasının gerçekleştiği söylenebilir.

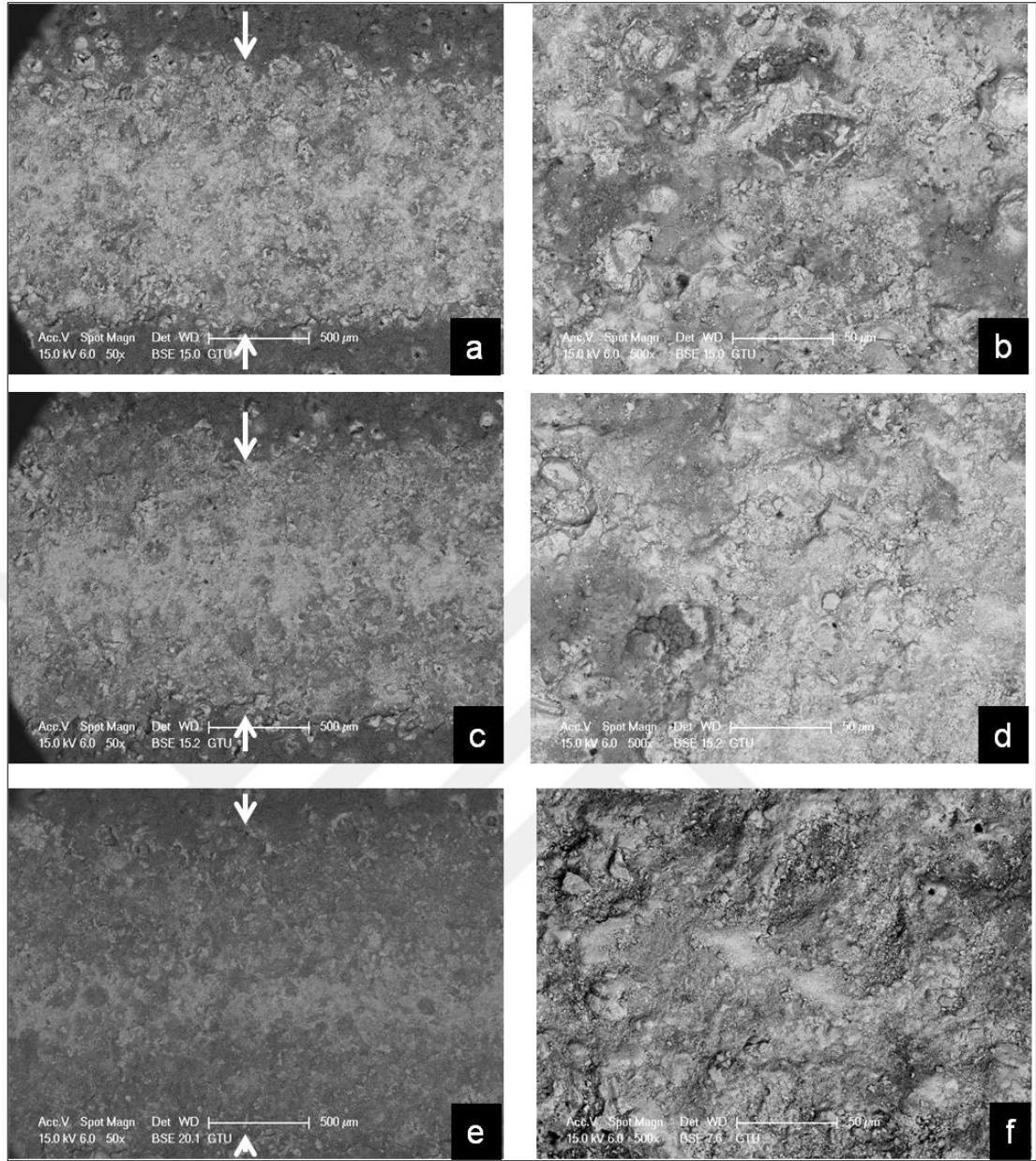


Şekil 7.31: Kaplanmamış zirkonyum metalinin 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojisi: a) 100x büyütme b) 500x büyütme.

Şekil 7.32 ve Şekil 7.33 sırasıyla 1 dakika ve 30 dakika sürelerinde üretilen 0.260 A/cm^2 , 0.292 A/cm^2 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında MAO kaplamaların 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonrasında oluşmuş yüzey SEM fotoğraflarını göstermektedir. Her bir numunenin aşınma sonrası küçük (100x) ve büyük (1000x) ölçüde çekilmiş görüntüleri yan yana verilmiş ve küçük ölçek için aşınma izi beyaz renkli okların arasındaki bölgede gösterilmiştir.



Şekil 7.32: 1 dakika süreyle üretilen kaplamaların 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojileri: a-b) 0.260 A/cm^2 , c-d) 0.292 A/cm^2 ve e-f) 0.370 A/cm^2 .



Şekil 7.33: 30 dakika süreyle üretilen kaplamaların 1 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamında aşınma deneyi sonucu yüzey morfolojileri: a-b) 0.260 A/cm², c-d) 0.292 A/cm² ve e-f) 0.370 A/cm².

Aşınma deneyi sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde kaplanmamış zirkonyum metalinin yüzeyinde oluşan aşınma izleri kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinden daha geniş ve daha derin bir yapıdadır. Kuru ortam aşınma deneyi şartlarından farklı olarak, SBF içerisinde aşındırılan kaplamasız zirkonyum metalinde parçacık kopmaları ve aşındırıcı bilyeden kaynaklı yüksek miktarda plastik deformasyon kaynaklı abrasif tipte aşınma gözlenmemiştir.

1 dakikalık sürede üretilmiş kaplamaların SBF içerisinde aşınma deneyi sonrası oluşan aşınma izi yüzey morfolojisi incelendiğinde, kuru ortam şartlarında elde

edildiği gibi, kaplanmamış zirkonyum metaline kıyasla daha dar bir aşınma izi yapısında olduğu görülmüştür. Aşındırıcı bilye yüzeyde kalarak homojen olmayan biçimde bir aşınma izi oluşturmuştur. 30 dakika sürede üretilen MAO kaplamaların dış tabakaları, zayıf ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu için daha geniş iz ve daha düşük aşınma direnci gösterdiği sonucuna varılabilir.

Aşınma izi SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere, MAO kaplamalarda abrasif aşınma gözlenmiştir. Aşınma deneyi esnasında aşındırıcı bilye, pürüzlü dış kaplama tabakasını kaldırır. Böylece dış tabakadan ince kırıntılar halinde düşük sertlik değerine sahip ve zayıf parçacıklar kopar ve abrasif tipte yüzey aşınması gözlenir.

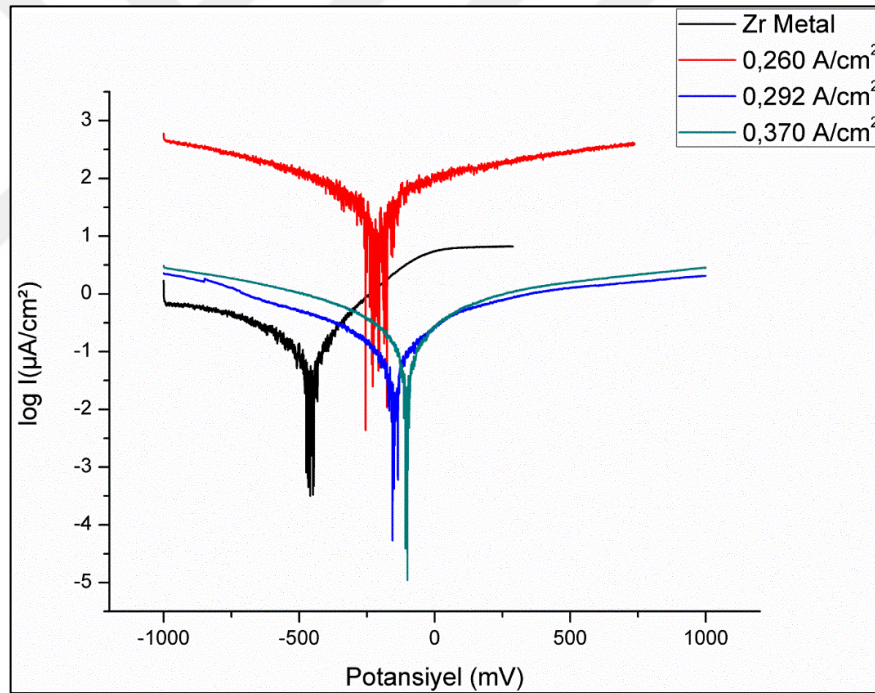
Aşınma testi genel sonuçlarına göre, 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında üretilen 30 ve 15 dakikalık kaplamalarda c-ZrO₂ ve CaZrO₃ ve hidroksiapatit yapısı görülmüştür. 30 ve 15 dakikalık kaplamalardaki c-ZrO₂ ve CaZrO₃ kristal yapılarının varlığı 1, 5 ve 10 dakikalık kaplamalara göre daha baskın olması, aşınma direnci değerlerinin daha yüksek olması beklentisini taşımaktadır. Fakat 0.260, 0.292 ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 30 ve 15 dakika sürede üretilen seramik kaplamaların aşınma değerleri kuru ve yapay vücut sıvısı ortamlarında uygulanan yük altında aşınma değerleri kaplamasız metale göre iyi sonuç vermemiştir. Bu duruma, kaplamaların yüzey ve kesit incelemelerindeki kaplama/altlık metal kesiti boyunca görülen yer yer gözenekli yapı, altlık metale doğru giden çatlaklar, c-ZrO₂ ve CaZrO₃ fazlarına göre sertlik değeri düşük olan hidroksiapatit fazının oluşumu etken olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Aynı yük ve mesafede 30 ve 15 dakikalık kaplamalara göre daha yoğun ve gözeneksiz olan 1, 5 ve 10 dakikalık kaplamalar daha az aşınmışlardır dolayısıyla kaplamasız metale göre daha iyi aşınma direncini göstermiştir. Bu çalışmada üretilen kaplamaların aşınma direnci, kaplamada oluşturulan c-ZrO₂ ve CaZrO₃ ve hidroksiapatit gibi kristal faz yapılarından ziyade kaplamaların morfolojik yapısıyla ilgili olduğu sonucuna varılabilir.

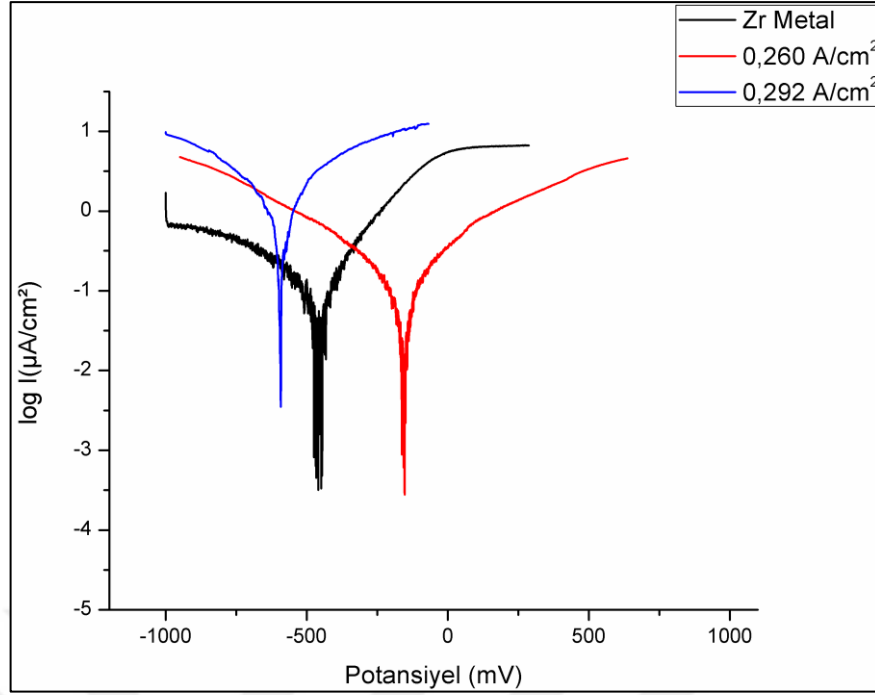
Aşınma testi sonuçlarında, kuru ve yapay vücut sıvısı ortamları birbirleriyle karşılaştırıldığında; kaplamasız zirkonyum metallerinin kuru ortam aşınma direnci SBF ortamındakine göre daha yüksek çıkmıştır. SBF ortamındaki korozif sıvıdaki iyonların metal üzerine etkisinin buna sebep olduğu düşünülmektedir. 1 dakika süre ile üretilen kaplamaların aşınma değerleri yapay vücut sıvısında kuru ortam aşınma direncine göre daha iyi sonuç vermiştir. 30 dakika süre ile üretilen kaplamaların aşınma değerlerinde ise kuru ortam aşınma direnci daha iyi sonuç vermiştir fakat genel

olarak her iki ortamda da aşınma testi yapılan 30 dakikalık kaplamalar, 1 dakika süre ile üretilen kaplamalara göre aşınma dirençleri düşük çıkmış ve işlevsel olarak uygun bir kaplama özelliği sergilememiştir.

7.10. Korozyon Deneyi

Kaplanmamış zirkonyum (Zr 702) ve MAO yöntemiyle 0.260 A/cm^2 , 0.292 A/cm^2 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında 1 dakika ve 30 dakika süreyle üretilen kaplamalara ait Tafel ekstrapolasyon eğrileri sırasıyla Şekil 7.34 ve Şekil 7.35'te verilmiştir. Şekil 7.35'te 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğundaki 30 dakika sürede kaplanan numunenin gözenekli yapısından dolayı korozyon hücresine çözelti girdiğinden bu numuneden korozyon ölçümü alınamamıştır.





Şekil 7.35: Kaplanmamış zirkonyum, 0.260 A/cm² ve 0.292 A/cm² akım yoğunluklarında 30 dakika sürede üretilen kaplamalara ait Tafel ekstrapolasyon eğrileri.

Tablo 7.7’de farklı akım yoğunluklarında (0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm²) ve farklı sürelerde (1 dakika ve 30 dakika) üretilen kaplamalara ait korozyon akım yoğunlukları (i_{kor}), korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ve anodik tafel eğri (β_a) değerleri verilmiştir. Korozyon potansiyelleri 1 mV/s hızda alınmış ve yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilip, açık devre potansiyelleri ölçüldükten sonra – 1000 mV ile 1000 mV aralığında potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Kaplanmış numunelerin korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu kaplamaların korozyon davranışını ve korozyondan korunma özelliklerini belirlemede kullanılan parametrelerdendir. Kaplamaların göstermiş olduğu yüksek korozyon potansiyeli ve düşük korozyon akım yoğunluğu, kaplamaların düşük korozyon hızına ve iyi korozyon direncine sahip olduğunu belirtir [Polat, 2009].

Tablo 7.7: 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 1 dakika ve 30 dakika sürede kaplanan numunelerin SBF çözeltisi içinde 1 mV/sn tarama hızında, 36,5 °C de alınan polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı (μm)	Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	i _{cor} (μA/cm ²)	E _{kor} (mV)	β _a (mV/dec)
0.00	Kaplamasız	-	0.20	0.317	-474.5	365.0
0.260	1	5.5	0.68	0.079	-254.7	1360.1
0.292	1	6.3	0.77	0.660	-156.1	2322.3
0.370	1	8.2	1.15	0.818	-107.8	2041.9
0.260	30	85.3	14.80	0.339	-156.6	668.0
0.292	30	106.0	13.59	3.403	-593.7	869.7
0.370	30	171.0	13.97	-	-	-

Sonuçlardan görüleceği üzere, artan kaplama süresiyle birlikte kaplama kalınlığının artması ve oluşan fazların miktarlarının değişmesine rağmen, korozyon akım yoğunluğu ve dolayısıyla korozyon direnci artış göstermemiştir. Bu durum kaplamalarda görülen m-ZrO₂, c-ZrO₂, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}, CaZrO₃ ve hidroksiapatit fazlarının varlığı ve miktarlarının değişiminden ziyade kaplamanın morfolojik özelliklerinden olan yüzey pürüzlülüğü, gözenekli yüzey yapısı ve mikro deşarj kanallarının çevresindeki termal çatlakların etkisiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

MAO prosesiyle üretilen kaplamaların korozyon direnci, kaplama kalınlığı ve kaplamadaki oksit fazlardan ziyade daha çok yüzey yapısı ve morfolojiye bağlıdır [Sandhyarani et al., 2015], [Sandhyarani et al., 2013]. 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında ve 30 dakika sürede üretilen kaplamaların bazı bölgelerinde gözenekli ve boşluklu mikro yapılar görülmektedir. Kaplamalarda artan akım yoğunluğu ve süreye bağlı olarak, kaplama kalınlıkları artmakta ve buna paralel olarak metal/kaplama ara yüzeyindeki çatlaklar ve gözenekler de artmaktadır. 0.370 A/cm² akım yoğunluğundaki 30 dakika sürede kaplanan numunenin gözenekli yapısından dolayı (bkz. Şekil 7.16 ve 7.20) korozyon hücreğine çözelti girdiğinden bu numuneden korozyon ölçümü yapılamaması bu duruma örnek teşkil etmektedir. Bu gözenekli ara yüzey ve çatlak içeren yapılar, kaplamaların korozyon direncini büyük miktarda zayıflattığı bilinmektedir, yüzey daha pürüzlü ve gözenekli oldukça, SBF

ortamına maruz kalan alan daha fazla olur ve böylece Cl^- gibi aşındırıcı iyonlar kaplamadan içeriye girebilir ve oksit film ile reaksiyona girerek yüzeyinde çukurlar oluştururlar [Sandhyarani et al., 2015]. Buna göre üretilen kaplamaların sürekliliği, yüzeyde veya yüzeyden metale doğru giden mikro çatlakların varlığı ve gözenekli yapı korozyon performansını etkileyen diğer etmenlerdendir.

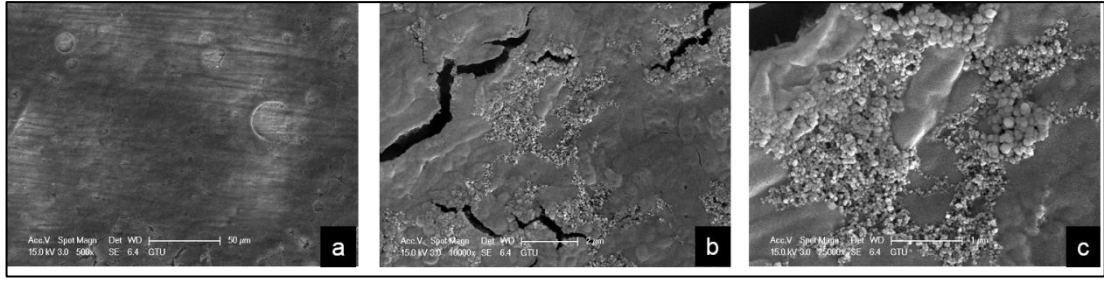
Proses esnasında artan süre ve akım yoğunluğuyla birlikte, oluşan gözenekli yüzey yapısındaki mikro deşarj kanalları ve yüzeyde oluşabilecek termal çatlaklar büyüyerek birim yüzey alanını artırır ve bunun neticesinde korozif sıvı daha fazla yüzey yapısına etki ederek daha fazla korozif etkiye neden olur. Bu da korozyon direncinin azalmasına neden olur. Ayrıca kesit alan SEM fotoğraflarından (bkz. Şekil 7.20) de görüleceği üzere; yüzeydeki bazı gözenek yapıları, altlık zirkonyum alaşımı ile bağlantılı olduğundan dolayı SBF sıvısı altlık metale de lokal olarak nüfuz ederek korozyon direncinde azalmaya neden olur.

Elde edilen deney sonuçlarına göre 0.260 A/cm^2 akım yoğunluğundaki 1 dakika süreyle üretilen ince kaplama, 30 dakika sürede üretilenlere göre (bkz. Şekil 7.16 ve 7.20) gözenek boyutu oldukça düşük, termal çatlak şiddeti/miktarı az ve daha kesintisiz kaplama yapısına sahip olmasından dolayı en yüksek korozyon direncini vermiştir. 0.292 A/cm^2 akım yoğunluğundaki 30 dakika sürede kaplanan kaplama ise en düşük korozyon direncine sahiptir.

0.260 , 0.292 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında ve 30 dakika süre ile kaplanan numunelerde yapay vücut sıvısının, yüzeydeki termal çatlaklardan kaplama içine doğru nüfuz etmesi daha kolay olduğundan bu durum korozyon direncinde azalmaya sebebiyet vermiştir. 0.260 , 0.292 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında ve 30 dakika süre ile kaplanan numunelerin korozyon performansı bu gözenekli ve çatlak yapı bakımından iyi bir sonuç verdiği söylenemez.

7.11. Biyoaktiflik Testi

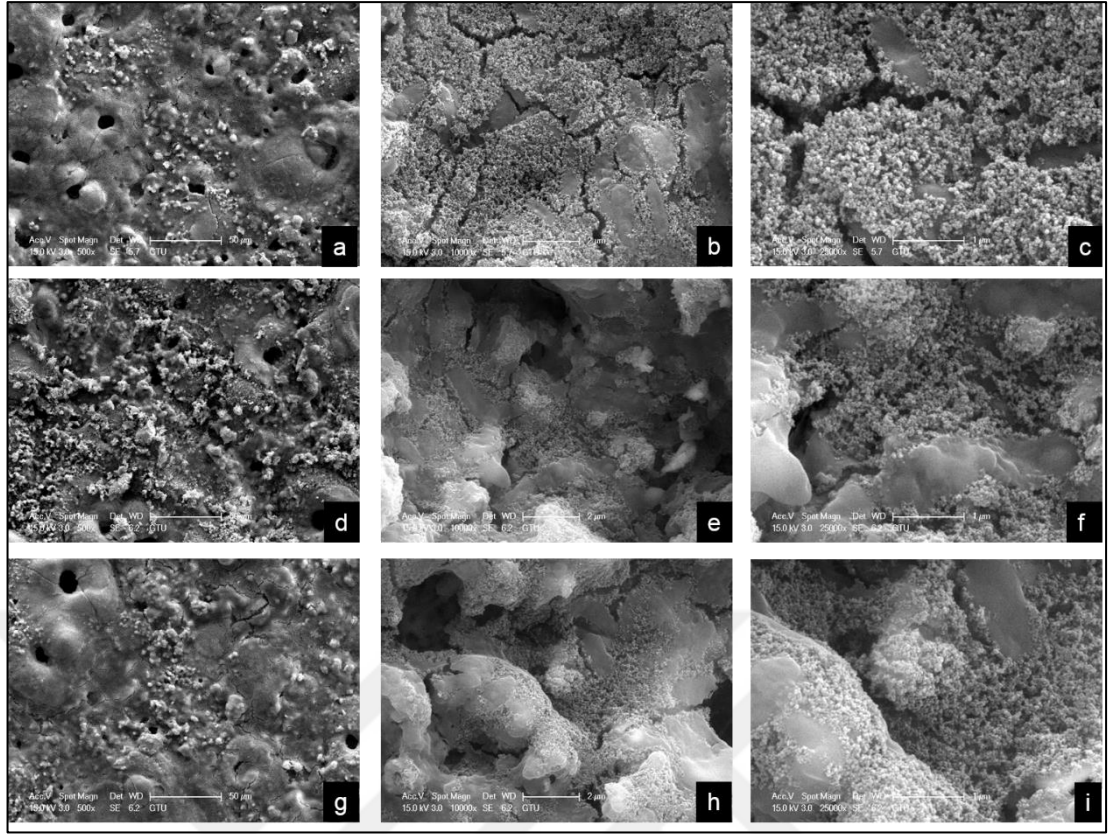
Kaplamasız zirkonyum ve 0.260 , 0.292 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında 15 dakika sürede MAO kaplanan numunelerin in vitro biyolojik aktivite testleri 36.5°C 'de 7, 14, 21 ve 28 gün süreyle SBF ortamında gerçekleştirildi. SBF'ye daldırıldıktan sonra, yüzeylerde oluşan ikincil (sekonder) apatit SEM Şekil 7.36 ve Şekil 7.37'de gösterilmektedir.



Şekil 7.36: 28 gün boyunca SBF'ye batırıldıktan sonra kaplanmamış zirkonyumun yüzey morfolojisi: a) 500x, b) 10,000x ve c) 25,000x.

Literatürde bahsedildiği edildiği gibi SBF ortamında yüzeyde ikincil apatit oluşumu in vitro koşullar altındaki biyoaktivite hakkında bilgi vermektedir [Byon et al., 2007]. Şekil 7.36'da gösterildiği gibi, küre şeklindeki ikincil apatit, kaplamasız zirkonyum yüzeyinde 28 gün sonra bile homojen olarak kaplanmamıştır. Çoğunlukla kaplanmamış zirkonyumda oluşan ikincil apatit çatlakların yakınında ve çizik izleri boyunca oluştuğu görülmektedir çünkü gözenek, çizik ve çatlak gibi yüzey kusurları yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Uchida ve arkadaşlarına göre, zirkonyumdaki yüzey jel katmanındaki Na^+ iyonlarının eksikliği nedeniyle titanyum ve tantal ile karşılaştırıldığında zirkonyumda apatit oluşturma yeteneği düşüktür [Uchida et al., 2002a]. Üstelik, apatitin SBF'de çekirdeklenmesi, OH^- iyonlarının konsantrasyonunda artış ile sağlanmıştır. Ti-OH veya Ta-OH grupları üzerinden Na^+ iyonu salınımıyla apatit oluşumu hız kazandığı görülmesine rağmen, NaOH ile işlem görmüş Zr-OH gruplarında ise yüzeyden Na^+ iyonu salınımı apatit gelişimini etkilememektedir [Uchida et al., 2002b]. Bu nedenle, SBF içerisinde kaplanmamış zirkonyum üzerinde apatit oluşturma kabiliyeti 28 gün daldırma süresine rağmen zayıftır ve zirkonyumun biyoaktivitesi düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaplamasız zirkonyumun aksine, küresel ikincil apatit yapıları, ZrO_2 ve HA fazlarının varlığı ve yüksek enerjili gözenekli yüzey nedeniyle SBF'de düzgün bir şekilde kaplanmıştır. Ti-OH gruplarına kıyasla zirkonyumun apatit oluşturma yeteneğinin uzun süreler geçmesine rağmen yeterli olmadığı ifade edilmiştir [Han et al., 2009], [Kokubo et al., 2003].

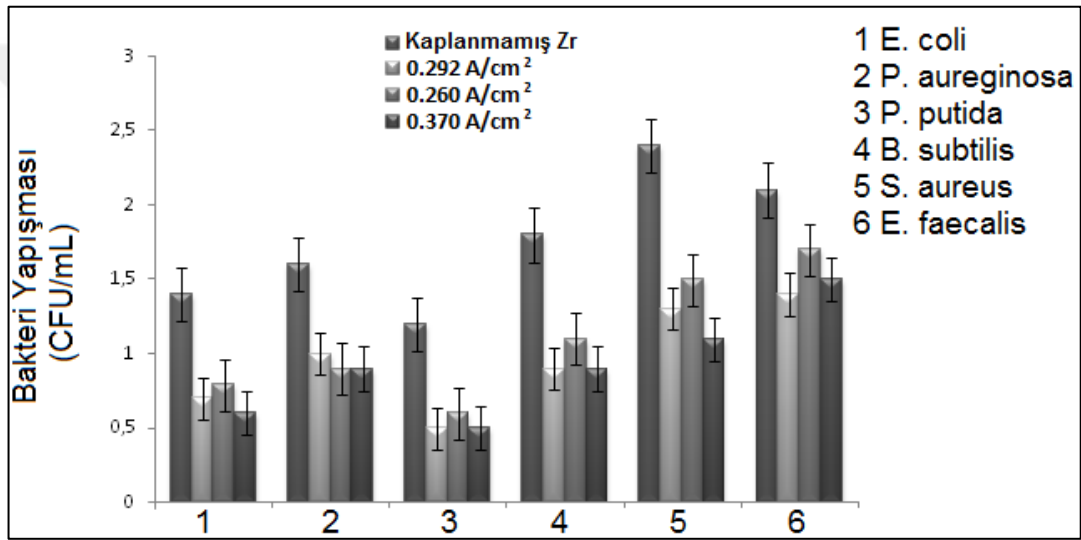


Şekil 7.37: 28 gün süreyle SBF'ye daldırıldıktan sonra MAO kaplamaların yüzey morfolojileri: 0.260 A/cm² a) 500x, b) 10,000x ve c) 25,000x, 0.292 A/cm² d) 500x, e) 10,000x ve f) 25,000x, 0.370 A/cm² g) 500x, h) 10,000x ve i) 25,000x.

Şekil 7.37 (e-f) 'de görüldüğü gibi MAO ile üretilmiş olan HA bazlı kaplamalar üzerinde HA'nın yüksek biyoaktivitesi nedeniyle küresel ikincil apatit yapıları homojen olarak kaplanmıştır. HA esaslı MAO kaplamaların üzerindeki P yapısı, kaplamalar SBF'ye batırıldıktan sonra yüzeyi çevreleyen sıvı yoluyla iyonik aktiviteyi önemli ölçüde arttırmıştır. Daha sonra, yüzeyde MAO prosesinden gelen negatif yüklü PO₄³⁻ iyonları, SBF'deki pozitif yüklü Ca⁺² iyonlarıyla elektrostatik etkileşimler vasıtasıyla birleşir. Böylelikle yüzeyde MAO prosesindeki Ca⁺² iyonu konsantrasyonu artmıştır, pozitif yüklenen yüzey; SBF'de yer alan negatif yüklü PO₄³⁻ iyonları ile birleşmiştir. Bu, numune/SBF ara yüzeyi boyunca Ca ve P'nin aşırı doymuşluğuna neden olur. Sonuç olarak, numune yüzeyi ile SBF arasındaki oluşan ara yüzdeki yüksek doymuşluk, apatitin çekirdeklenmesini başlatmıştır. Apatit yapısı MAO kaplamalar üzerinde çekirdeklenmekten sonra, SBF'deki Ca⁺² ve PO₄³⁻ iyonlarını tekrar tüketerek kendiliğinden büyür [Sandhyarani et al., 2013].

7.12. Bakteri Yapışma Testi

Kaplamasız zirkonyum ve sırasıyla 0.292, 0.260 ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 15 dakika sürede üretilen MAO kaplamaları üzerindeki bakteri yapışmaları Şekil 7.38'de gösterilmiştir. Yüzeyle bakteriye yapışma, etkileşim halinde bulunan yüzeylerin hidrofobik-hidrofilik özelliklerine, yapısına ve fonksiyonel gruplarına bağlıdır [Liu et al., 2004a]. Yüzeylerin antimikrobiyal (mikroplar üzerine öldürücü-üremelerini durdurucu etki) özelliği araştırılmıştır (bkz. Şekil 7.38).



Şekil 7.38: Kaplanmamış zirkonyum ve 0.292, 0.260 ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında üretilen MAO kaplamaları üzerindeki *E. coli*, *P. aureginosa*, *P. putida*, *B. subtilis*, *S. aureus* ve *E. faecalis* gibi bakterilerin yapışması.

Test edilen tüm bakteriler için, Şekil 7.38'de görüldüğü gibi, akım yoğunluğunun artmasıyla, bakteri yapışma değeri önemli ölçüde azalmıştır. Gram-pozitif bakteriler, Gram-negatif eşdeğerine kıyasla yüzeylere daha yüksek yapışma sergilerler. *E. coli*, *P. aureginosa*, *P. putida*'nın kaplanmamış zirkonyum yüzeylerine yapışma değeri yüksekken, 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamadan sonra yaklaşık 2.3, 1.7 ve 2.4 kat azalmıştır. *B. subtilis*, *S. aureus*, *E. Faecalis*'in kaplanmamış zirkonyum yüzeylerine yapışma değeri yüksekken, yine 0.370 A/cm²'de akım yoğunluğunda üretilen kaplamadan sonra yaklaşık 2.0, 2.1 ve 1.4 kat azalmıştır. Bu sonuçlar, 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamanın MAO yüzeylerinin bakteri bağlanma yerlerini engelleyerek bakteri yapışmasını azalttığı göstermektedir.

7.13. Hemoliz Testi

Malzemelerin hemouyumluluğunu değerlendirmek için kesin ve basit bir test olduğu onaylanan hemoliz deneyi, MAO kaplamaları için uygulanmıştır. Hemoliz indeksi (HI) negatif kontrol ve test edilen numuneler için Tablo 7.8'de görüldüğü gibi benzerdir. MAO kaplamaların hemoliz indeksi % 2'den az olduğu görülmektedir, bu da hemolitik olmayan aktiviteyi ve yüksek hemouyumluluğu işaret etmektedir [Ferroni et al., 2015]. Elde edilen sonuçlara göre, zirkonyumun yüzeyinde oluşturulan HA esaslı kaplamaların tıbbi uygulamalar için potansiyel aday olabileceği söylenebilir.

Tablo 7.8: 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 15 dakika kaplama süresi için Hemoliz ve Hücre yaşayabilirlik testleri.

Numune	Hemoliz Testi			MTT Testi	
	Optik Yoğunluk	HI (%)	HI Sonuçları	Optik Yoğunluk	Hücre Yaşayabilirliği (%)
Pozitif kontrol	0.807±0.11	100	Hemolitik	0.099±0.007	100.00
Negatif Kontrol	0.013±0.03	0	Hemolitik değil	0.675±0.012	14.60
Kaplanmamış Zr	0.014±0.02	0.050	Hemolitik değil	0.656±0.019	97.18
0.292 A/cm ²	0.018±0.02	0.629	Hemolitik değil	0.660±0.013	97.77
0.260 A/cm ²	0.019±0.02	0.755	Hemolitik değil	0.651±0.019	96.44
0.370 A/cm ²	0.024±0.02	1.380	Hemolitik değil	0.661±0.011	97.92

7.14. Hücre Canlılığı Testi

MTT, bazı malzemelerin sitotoksitesini araştırmak için en yaygın tahlildir. 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluklarında 15 dakika kaplama süresi için Hemoliz ve Hücre yaşayabilirlik testleri Tablo 7.8'de verilmiştir. MTT tahlilinin sonuçları, HA esaslı yüzeyler için hücre canlılığı oranları, ilk üç günlük inkübasyon içindeki kontrol grubuna kıyasla benzer ve pozitif kontrole kıyasla daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır (Tablo 7.8). İstatistiksel olarak, MAO grupları arasında belirgin bir fark yoktur ($p > 0.05$), ancak tüm HA bazlı kaplamalar ile pozitif

kontrol arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlıdır. ($p < 0.05$). MAO kaplamalarının yüzeylerindeki daha yüksek hücre canlılığı için muhtemel bir açıklama, MAO işleminin yüzeye farklı yükler getirdiği ve hücre bağlanması ve çoğalmasını arttırdığı şeklindedir [Chen et al., 2003], [Schmalz et al., 2002].



8. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, MAO yöntemiyle, AZ31 magnezyum metali içerisinde kalsiyum asetat ($C_4H_6CaO_4 \cdot xH_2O$), β -kalsiyum glisero fosfat ($\beta-C_3H_7CaO_6P$) ve saf su bulunan çözelti kullanılarak, ayrıca Na_3PO_4 ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ tozu bulunan çözelti kullanılarak farklı akım yoğunlukları ve farklı kaplama sürelerinde yapılan deneyler sonucunda AZ31 magnezyum metali üzerinde hidroksiapatit fazı elde edilememiştir. Fakat $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ içeren çözeltilerden elde edilen Forsterit (Mg_2SiO_4) yapısı gelecek vadeden biyoaktif ve biyouyumluluk özellikleriyle ileride yapılacak biyomalzeme çalışmalarında yeni bir inceleme alanı oluşturmaktadır.

MAO yöntemiyle, içerisinde kalsiyum asetat ($C_4H_6CaO_4 \cdot xH_2O$), β -kalsiyum glisero fosfat ($\beta-C_3H_7CaO_6P$) ve saf su bulunan çözeltiye farklı akım yoğunlukları ($0.260 A/cm^2$, $0.292 A/cm^2$ ve $0.370 A/cm^2$) ve farklı kaplama sürelerinde (1, 5, 10, 15 ve 30 dakika) işleme tabi tutularak yüzeyleri kaplanan ticari saflıkta zirkonyum metali çeşitli testlerden geçirilmiştir.

Bu testler neticesinde kaplanan numunelerde meydana gelen değişimler XRD, FTIR, EPMA, XPS, kalınlık, yüzey pürüzlüğü sertlik, çizme, aşınma, korozyon ve biyolojik testler ile incelenmiştir.

- MAO yöntemiyle üretilen kaplamalarda hedeflenen biyouyumlu zirkonyum oksit, kalsiyum zirkonat ve biyoaktif hidroksiapatit faz yapıları kaplamalarda oluşturulmuştur. 1 ve 5 dakika süre ile üretilen kaplamalarda hidroksiapatit yüzeyde amorf yapıda bulunduğu FTIR, XPS ve EPMA sonuçlarıyla desteklenmiştir. Artan süre ve akım yoğunluğuna bağlı olarak zirkonyum oksit, kalsiyum zirkonat faz yapılarının değiştiği görülmüştür. Zirkonyum oksit, kalsiyum zirkonat ve hidroksiapatit faz şiddetleri de artmaktadır. XRD sonuçlarına göre ilk HA varlığı $0.370 A/cm^2$ akım yoğunluğunda 10 dakika kaplama süresinde belirginleşmiştir. $0.370 A/cm^2$ akım yoğunluğunda 30 dakika sürede üretilen kaplamalarda en yoğun hidroksiapatit yapısı gözlenmiştir.
- FTIR analizinde en düşük kaplama süresi olan 1 dakikalık kaplama süresinde üretilen numunelerde $0.370 A/cm^2$ akım yoğunluğunda (HPO_4^{2-}), $0.292 A/cm^2$ ve $0.370 A/cm^2$ akım yoğunluğunda (P-OH), $0.260 A/cm^2$ ve $0.292 A/cm^2$ akım yoğunluğunda (P-O) ve bütün akım yoğunluklarında (P-H) bağ çeşitlerinin varlığı

ile HA ve apatit faz yapılarının mevcut olduğu veya oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. Artan süre ve akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplamalarda ise 0.260 A/cm², 0.292 A/cm² ve 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda (PO₄⁻³) ve (P-H) bağ çeşitlerinin varlığı ile HA ve apatit faz yapılarının yüzeyde mevcut olduğunu göstermektedir.

- XPS yüzey analizinde tüm kaplama yüzeylerinde Ca ve P elementlerine rastlanılmıştır. Bu durum hidroksiapatit yapısının yüzeyde oluştuğuna işaret etmektedir.
- FTIR ve XPS analizlerinden elde edilen sonuçlara göre XRD analizinde farklı akım yoğunluklarında ve düşük kaplama sürelerinde hidroksiapatit yapısının kristal olarak gözükmediği kaplamalarda da hidroksiapatit amorf faz yapısında bulunduğu sonucuna varılmıştır.
- MAO yöntemiyle üretilen kaplamaların yüzeyi prosesin doğası gereği gözenekli ve pürüzlü yapıdadır. Bu durum, hücre tutunması ve doku oluşumu için gerekli gözenekli bir yüzey yapısı oluşturma potansiyelindedir.
- Tüm MAO kaplamalarda; gözenekli dış bölge, daha sık, yoğun iç bölge ve ince ara yüzey bölgesi olmak üzere üç farklı bölge bulunmaktadır. 1 dakikalık kaplamalar ince bir kaplama tabakası içinde yüzeyde ve yüzeyin altında kesintili olmak üzere gözenekli bir kaplama yapısı sergilemektedir. 30 dakikalık kaplamalar da altlık malzeme ile kaplama ara yüzeyi boyunca kesintisiz ince bir tabaka oluştuğu gözlenmiştir. Bu tabakanın hemen üzerinde ise 1 dakikalık kaplamalara göre gözenekli ve süresiz bir kaplama yapısı gözlenmektedir. 1-2 µm çapındaki yüzey gözenekliliği tercih edilen bir dağılımdır.
- Tüm kaplamaların kesit alanlarından yüzeye Ca, Zr, P ve O elementlerinin değişimi incelenmiştir. Metalden kaplama tarafına doğru analiz yapıldığında, zirkonyumun kısmi miktarı azalma eğilimindedir. Bunun tam ters istikametinde ise Fosfor, Oksijen ve Kalsiyum gibi diğer elementlerin oranlarında artış beklenmektedir. Kalsiyum incelendiğinde ise kaplama ara yüzeyinden itibaren tüm kaplamalarda, kalsiyum değişiminin artış gösterdiği görülmektedir.
- Kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü, artan kaplama süresiyle ve akım yoğunluğuyla artmaktadır. En yüksek kaplama kalınlığı 0.370 A/cm² akım yoğunluğunda 30 dakika ile üretilen kaplamada ve pürüzlülük değeri ise 30 dakika ile üretilen kaplamaların pürüzlülük değerleri birbirine çok yakın olmakla beraber 0.260 A/cm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamadan elde edilmiştir.

- Çizme testi sonuçlarına göre, artan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile MAO kaplamaların altlık metal malzemedan ayrılması için gerekli Lc değerleri artmış ve kaplamalar daha yüksek ve iyi yapışma mukavemeti sergilemiştir. Yapışma mukavemetinin değişiminde, kaplama yapılarında görülen artan süre ve akım yoğunluğuna bağlı olarak zirkonyum oksit ($m\text{-ZrO}_2 \rightarrow c\text{-ZrO}_2$), kalsiyum zirkonat ($\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85} \rightarrow \text{CaZrO}_3$) faz yapılarının ve hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ oluşumunun katkısı olmuştur. Elde edilen fazların yanında kaplamaların sürekliliği, yüzeyde veya yüzeyden metale doğru giden mikro çatlakların varlığı ve gözeneklilik mekanik özellikleri etkileyen diğer etmenlerdendir. En yüksek Lc değeri $0,370 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğundaki 30 dakika sürede elde edilen kaplamadan sağlanmıştır.

- Kuru ortam aşınma testi sonuçlarında, 1, 5 ve 10 dakika 0.260 ve 0.292 A/cm^2 akım yoğunluklarında ve 1 ve 5 dakika 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların aşınma dirençleri kaplanmamış metale göre artmıştır. 0.260 A/cm^2 akım yoğunluğu ve 1 dakika süre ile üretilen kaplama en yüksek aşınma direncine sahiptir. Burada kaplama/altlık metal kesiti boyunca görülen yer yer gözenekli yapı ve altlık metale doğru giden çatlaklar aşınma direncinin düşmesinde başlıca etken olduğu sonucuna varılmıştır. Yapay vücut sıvısı ortamında aşınma direnci, kaplanmamış metale göre en yüksek olan 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğu ve 1 dakika süre ile üretilen kaplamada tespit edilmiştir. Sonuç olarak tribolojik açıdan düşük sürelerde üretilen kaplamalar yük taşıma ve aşındırıcı ortamlarda daha iyi performans sergileyeceği için biyolojik uygulamalarda kullanılabilecek implantlar için tercih sebebidir.

- Korozyon testi sonuçlarına göre, üretilen kaplamaların korozyon direnci; kaplamalarda elde edilen fazlardan daha çok kaplamaların gözenekli yapısı ve mikro deşarj kanallarının çevresindeki ya da yüzeyde oluşan termal çatlakların şiddetiyle ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. En düşük kaplama yoğunluğuna sahip olan kaplama/altlık ara yüzeyinde ve ara yüzeye yakın bölgelerde kaplamayı zayıflatacak büyük boşluklu yapı gözükmeyen 0.260 A/cm^2 akım yoğunluğundaki 1 dakika süreyle üretilen ince kaplama, 30 dakika sürede üretilenlere göre gözenek boyutu oldukça düşük, termal çatlak şiddeti/miktarı az ve daha kesintisiz kaplama yapısına sahip olmasından dolayı diğer 1 ve 30 dakika sürede üretilen kaplamalara ve kaplanmamış metale göre en yüksek korozyon direncini vermiştir.

- Kaplamalarının yüzeyi MAO işlem esnasında oluşan mikro deşarj kanallarının varlığı nedeniyle çok gözenekli ve kaba bir yapıya sahiptir. Bu yüzey morfolojisi SBF'ye daldırıldıktan sonra kemik benzeri apatite bağlanmaya katkıda bulunmuştur. Dahası, 28 güne kadar SBF'ye daldırıldıktan sonra HA esaslı kaplamaların zirkonyum üzerindeki biyoaktivitesi, kaplanmamış zirkonyum ve ZrO_2 esaslı yüzeylerden daha iyidir. Yüksek yüzey alanı ve yüksek HA miktarı nedeniyle, akım yoğunluğunun artmasıyla yüzeylere mikrobik yapışma önemli ölçüde azalmıştır. Buna ek olarak, hücre bağlanması ve hücre canlılığı, kaplanmamış zirkonyuma kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiştir. 0,260 ve 0,292 A/cm^2 ve 0.370 A/cm^2 akım yoğunluklarında 15 dakikada üretilen kaplamalar arasında apatit oluşumu ve biyouyumluluk analiz değerleri bakımından 0.370 A/cm^2 akım yoğunluğundaki kaplama en iyi sonucu vermiştir.

KAYNAKLAR

Abbasi S., Bayati M. R., Golestani-Fard F., Rezaei H. R., Zargar H. R., Samanipour F., Shoaie-Rad V., (2011), "Micro arc oxidized HAp-TiO₂ nanostructured hybrid layers-part I: Effect of voltage and growth time", *Applied Surface Science*, 257 (14), 5944-5949.

Aktuğ S. L., Durdu S., Kutbay I., Usta M., (2016), "Effect of Na₂SiO₃·5H₂O concentration on microstructure and mechanical properties of plasma electrolytic oxide coatings on AZ31 Mg alloy produced by twin roll casting", *Ceramics International*, 42 (1, Part B), 1246-1253.

Aktuğ S. L., Kutbay I., Usta M., (2017a), "Characterization and formation of bioactive hydroxyapatite coating on commercially pure zirconium by micro arc oxidation", *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 998-1004.

Aktuğ S. L., Durdu S., Yalçın E., Çavuşoğlu K., Usta M., (2017b), "Bioactivity and biocompatibility of hydroxyapatite-based bioceramic coatings on zirconium by plasma electrolytic oxidation", *Materials Science and Engineering: C*, 71 1020-1027.

Baciu D. E., Simitzis J., Giannakopoulos D., (2012), "Synthesis and Characterization of Acrylic Bone Cement Reinforced with Zirconia-Bioceramic", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7 (4), 1779-1786.

Bandyopadhyay A., Espana F., Balla V. K., Bose S., Ohgami Y., Davies N. M., (2010), "Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants", *Acta Biomaterialia*, 6 (4), 1640-1648.

Banerjee S., Mukhopadhyay P., (2007), "Phase Transformations Examples from Titanium and Zirconium Alloys". 1st edition, Pergamon Materials Series, Elsevier.

Ben-Nissan B., (2014), "Advances in calcium phosphate biomaterials", 1st Edition, Springer.

Byon E., Jeong Y., Takeuchi A., Kamitakahara M., Ohtsuki C., (2007) "Apatite-forming ability of micro-arc plasma oxidized layer of titanium in simulated body fluids", *Surface and Coatings Technology*, 201, 5651-5654.

Cai Q., Wang L., Wei B., Liu Q., (2006), "Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes", *Surface and Coatings Technology*, 200 (12-13), 3727-3733.

Chang M. C., Tanaka J. (2002), "XPS study for the microstructure development of hydroxyapatite-collagen nanocomposites cross-linked using glutaraldehyde", *Biomaterials*, 23, 3879-3885.

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

Chen R.S., Liu C.C., Tseng W.Y., Jeng J.H., Lin C.P., (2003), Cytotoxicity of three dentin bonding agents on human dental pulp cells, *Journal of Dentistry*, 31, 223–229.

Cheng Y., Cao J., Peng Z., Wang Q., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E. (2014), “Wear-resistant coatings formed on Zircolay-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes”, *Electrochimica Acta*, 116, 453-466.

Chevalier J., Gremillard L., (2009), “Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years”, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (7), 1245-1255.

Chiang Y., Wang C. C., Akbar S. A, (1998), “Calcium zirconate for the monitoring of hydrocarbons”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 46(3), 208-212.

Dorozhkin S. V., (2016), “Calcium Orthophosphate-Based Bioceramics and Biocomposites”, 1st Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Dorozhkin S.V., (2015), “Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications”, *Materials Science and Engineering C*, 55, 272-326.

Ducheyne P., Healy K., Hutmacher D. E., Grainger D. W., Kirkpatrick C. J., (2011), “Comprehensive biomaterials”, 1st Edition, Elsevier.

Durdu S., (2014), “Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemiyle Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyine Hidroksiapatit Bazlı Biyoseramik Fazların Kaplanması ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Durdu S., Deniz O.F., Kutbay I., Usta M., (2013), “Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 422-429.

Durdu S., Usta M., (2012), “Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation”, *Applied Surface Science*, 261, 774-782.

Ferroni L., Gardin C., Bressan E., Calvo-Guirado J.L., Isola M., Piattelli A., Zavan B., (2015), Ionized Ti surfaces increase cell adhesion properties of mesenchymal stem cells, *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 5, 417–425.

Golestani-Fard F., Bayati M. R., Zargar H. R., Abbasi S., Rezaei H. R., (2011), “MAO-preparation of nanocrystalline hydroxyapatite-titania composite films: Formation stages and effect of the growth time”, *Mater Res Bull*, 46 (12), 2422-2426.

Good V., Widding K., Hunter G., Heuer D, (2005), “Oxidized Zirconium: a potentially longer lasting hip implant”, *Materials & Design*, 26(7), 618-622.

Guo H. F., An M. Z., (2005), “Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance”, *Applied Surface Science*, 246 (1-3), 229-238.

Guo H. F., An M. Z., Huo H. B., Xu S., Wu L. J., (2006), “Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions”, *Applied Surface Science*, 252 (22), 7911-7916.

Guo L., Zhao J., Wang X., Xu R., Lu Z., Li Y, (2009), “Bioactivity of zirconia nanotube arrays fabricated by electrochemical anodization”, *Materials Science and Engineering: C*, 29(4), 1174–1177.

Ha, J., Tsutsumi, Y., Doi, H., Nomura, N., Kim K-H., Hanawa T. (2011), “Enhancement of calcium phosphate formation on zirconium by micro-arc oxidation and chemical treatments”, *Surface and Coatings Technology*, 205(21–22), 4948–4955.

Han Y., Sun J. F., Huang X., (2008), “Formation mechanism of HA-based coatings by micro-arc oxidation”, *Electrochemistry Communications*, 10 (4), 510-513.

Han Y., Yan Y., Lu C., Zhang Y., Xu K, (2009), “Bioactivity and osteoblast response of the micro-arc oxidized zirconia films”, *Journal of Biomedical Materials Research part A*, 88A(1), 117-27.

Hanawa T., (2002), “Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 3 (4), 289-295.

Hiromoto S., Hanawa T. (2002), “Re-passivation current of amorphous Zr₆₅Al_{17.5}Ni₁₀Cu_{17.5} alloy in a Hanks’ balanced solution”, *Electrochimica Acta*, 47(9), 1343–9.

Hobbs L. W., Rosen V. B., Mangin S. P., Treska M., Hunter, G, (2005), “Oxidation Microstructures and Interfaces in the Oxidized Zirconium Knee”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(3), 221-246.

Hu H. J., Qiao Y. Q., Meng F. H., Liu X. Y., Ding C. X., (2013), “Enhanced apatite-forming ability and cytocompatibility of porous and nanostructured TiO₂/CaSiO₃ coating on titanium”, *Colloid Surface B*, 101 83-90.

Kheirkhah M., Fathi M., Salimijazi H. R., Razavi M., (2015), “Surface modification of stainless steel implants using nanostructured forsterite (Mg₂SiO₄) coating for biomaterial applications”, *Surface and Coatings Technology*, 276 580-586.

Kohn D. H, (1998), “Metals in medical applications”, *Current Opinion Solid State and Materials Science*, 3(3), 309–316.

Kokubo T., Kim H.M., Kawashita M., (2003), Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials* 24, 2161–2175.

Kokubo T., Takadama H, (2006), “How useful is SBF in predicting in vivo bone activity?”, *Biomaterials*, 27, 2907-2915.

Ksapabutr B., Gulari E., Wongkasemjit S., (2004), “One-pot synthesis and characterization of novel sodium tris(glycozirconate) and cerium glycolate precursors and their pyrolysis”, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (1), 34-42.

Laskin R. S, (2003), “An oxidized Zr ceramic surfaced femoral component for total knee arthroplasty”, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 191-196.

Li H., Khor K. A., Cheang P., (2002), "Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray", *Biomaterials*, 23 (10), 2105-2112.

Liu F., Song Y., Wang F., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L., (2005), "Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100 (1), 100-104.

Liu X. Y., Huang A. P., Ding C. X., Chu P. K., (2006), "Bioactivity and cytocompatibility of zirconia (ZrO₂) films fabricated by cathodic arc deposition", *Biomaterials*, 27 (21), 3904-3911.

Liu Y., Yang S.F., Li Y., Xu H., Qin L., Tay J.H., (2004), "The influence of cell and substratum surface hydrophobicities on microbial attachment", *Journal of Biotechnology*, 110, 251-256.

Lugovskoy A., Zinigrad M., (2013), "Plasma Electrolytic Oxidation of Valve Metals". In: Mastai, Y., Editor, "Materials Science - Advanced Topics Book", InTech.

Manicone P. F., Rossi Iommetti P., Raffaelli L., (2007), "An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications", *Journal of dentistry*, 35 (11), 819-826.

Meskinfam M., Sadjadi M., Jazdarreh H., (2012), "Synthesis and characterization of surface functionalized nanobiocomposite by nano hydroxyapatite", *International Journal of chemical and Biological Engineering* 6, 192-195.

Moon S., Jeong Y., (2009), "Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions", *Corrosion Science*, 51 (7), 1506-1512.

Mucalo M., (2015), "Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications", 1st Edition, Elsevier/Woodhead Publishing.

Ni M., Ratner B. D., (2003), "Nacre surface transformation to hydroxyapatite in a phosphate buffer solution", *Biomaterials*, 24 (23), 4323-4331.

Niinomi M., Nakai M., Hieda J., (2012), "Development of new metallic alloys for biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, 8 (11), 3888-3903.

Niinomi M., Narushima T., Nakai M., (2015), "Advances in Metallic Biomaterials Tissues, Materials and Biological Reactions", 1st Edition, Springer.

Oshida Y., (2015), "Hydroxyapatite Synthesis and Applications", 1st Edition, Momentum Press.

Pan Y.K., Chen C.Z., Wang D.G., Lin Z.Q., (2013), "Preparation and bioactivity of micro-arc oxidized calcium phosphate coatings", *Materials Chemistry and Physics*, 141 842-849.

Pasinli A., Aksoy R. S., (2010), "Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit", *BiyoTeknoloji Elektronik Dergisi*, 1 (1), 41-51.

Patel A. M., Spector M. (1997), "Tribological evaluation of oxidized zirconium using an articular cartilage counterface: a novel material for potential use in hemiarthroplasty", *Biomaterials*, 18(5), 441-447.

Pauporte T., Finne J., Kahn-Harari A., Lincot D., (2005), "Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range", *Surface and coatings technology*, 199, 213-219.

Pecheva E. V., Pramatarova L. D., Maitz M. F., Pham M. T., Kondyuirin A. V., (2004), "Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions - Part I. FTIR and Raman spectroscopy study", *Applied Surface Science*, 235 (1-2), 176-181.

Piconi C., Maccauro G., (1999), "Zirconia as a ceramic biomaterial", *Biomaterials*, 20 (1), 1-25.

Polat A., (2009), "2017A, 6061 ve 7039 Alüminyum Alaşımlarının Mikroark Oksidasyon Yüzey Kaplama Yöntemi ile Sert Seramik Kaplanması", Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi.

Rapacz-Kmita A., Paluszkievicz C., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., (2005), "FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes", *Journal of Molecular Structure*, 744 653-656.

Saldana L., Mendez-Vilas A., Jiang L., Multigner M., Gonzalez-Carrasco J. L., Perez-Prado M. T., Gonzalez-Martin M. L., Munuera L., Vilaboa N., (2007), "In vitro biocompatibility of an ultrafine grained zirconium", *Biomaterials*, 28 (30), 4343-4354.

Samanipour F., Bayati, M. R., Galestoni-Ford F., Zargar H. R., Troczynski T., Mirhabibi A. R., (2011), "An Innovative technique to simply fabricate ZrO₂-HA-TiO₂ nano structured layers", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86, 14-20.

Sanchez A. G., Ballarre J., Orellano J. C., Duffo' G., Cere' S. (2013), "Surface modification of zirconium by anodisation as material for permanent implants: in vitro and in vivo study", *Journal of Materials Science: Material Medicine*, 24(1), 161-169.

Sandhyarani M., Ashfaq M., Arunnellaiappan T., Selvan M. P., Subramanian S., Rameshbabu N., (2015), "Effect of electrical parameters on morphology and in-vitro corrosion resistance of plasma electrolytic oxidized films formed on zirconium", *Surface and Coatings Technology*, 269, 286-294.

Sandhyarani M., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., Krishna R.L., (2014), "Fabrication, characterization and in-vitro evaluation of nanostructured zirconia/hydroxyapatite composite film on zirconium", *Surface and Coatings Technology*, 238, 58-67.

Sandhyarani M., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., Sreekanth D., Subrahmanyam C., (2013), Surface morphology, corrosion resistance and in vitro bioactivity of P containing ZrO₂ films formed on Zr by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys Compounds*. 553, 324-332.

Santos V., Zeni M., Bergmann C. P., Hohemberger J. M., (2008), "Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process", *Rev Adv Mater Sci*, 17 (1-2), 62-70.

Schmalz G., Schuster U., Koch A., Schweikl H., (2002), "Cytotoxicity of low pH dentin-bonding agents in a dentin barrier test in vitro", *Journal of Endodontics*, 28, 188–192.

Shaltout A. A., Allam M. A., Moharram M. A., (2011), "FTIR spectroscopic, thermal and XRD characterization of hydroxyapatite from new natural sources", *Spectrochim Acta A*, 83 (1), 56-60.

Shen J. Z., Kosmač T., (2014), "Advanced Ceramics for Dentistry", 1st Edition, Butterworth-Heinemann.

Siddharthan A., Seshadri S., Sampath Kumar T., (2005), "Rapid synthesis of calcium deficient hydroxyapatite nanoparticles by microwave irradiation", *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 18, 110-113.

Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., Paluszkievicz C., (2005), "FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods", *Journal of Molecular Structure*, 744 657-661.

Sundararajan G., Krishna L. R., (2003), "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", *Surface and Coatings Technology*, 167 (2-3), 269-277.

Uchida M., Kim H. M., Kokubo T., Miyaji F., Nakamura T., (2001), "Bonelike apatite formation induced on zirconia gel in a simulated body fluid and its modified solutions", *Journal of the American Ceramic Society*, 84(9), 2041–2044.

Uchida M., Kim H. M., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T., (2002a), "Apatite formation on zirconium metal treated with aqueous NaOH", *Biomaterials*, 23(1), 313–317.

Uchida M., Kim H. M., Kokubo T., Tanaka K., Nakamura T., (2002b), "Structural dependence of apatite formation on zirconia gels in a simulated body fluid", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110, 710-715.

Vangolu Y., Alsaran A., Yildirim O. S., (2011), "Wear properties of micro arc oxidized and hydrothermally treated Ti6Al4V alloy in simulated body fluid", *Wear*, 271 (9-10), 2322-2327.

Wang L. N., Adams A., Luo J. L., (2011), "Enhancement of the capability of hydroxyapatite formation on Zr with anodic ZrO₂ nanotubular arrays via an effective dipping pretreatment", *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 99B(2), 291–301.

Wang Y. H., Wang J., Zhang J. B., Zhang Z., (2006), "Effects of spark discharge on the anodic coatings on magnesium alloy", *Materials Letters*, 60 (4), 474-478.

Wen C., (2015), "Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials", 1st Edition, Woodhead Publishing.

White A. A., Serena M. B, (2007), "Hydroxyapatite–carbon nanotube composites for biomedical applications: A review", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4, 1-13.

Williams, R., (2011), "Surface Modification of Biomaterials", 1st Edition, Woodhead Publishing.

Yan Y., Han Y., (2007), "Structure and bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films", *Surface and Coatings Technology*, 201(9-11), 5692–5695.

Yan Y., Han Y., Lu C., (2008), "The effect of chemical treatment on apatite-forming ability of the macroporous zirconia films formed by micro-arc oxidation", *Applied Surface Science*, 254(15), 4833–4839.

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), 73-93.

Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews, A., (2000), "Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy", *Surface and Coatings Technology*, 130(2-3), 195-206.

Zardiackas L. D., Kraay M. J., Freese H. L., (2006), "Titanium, niobium, zirconium, and tantalum for medical and surgical applications", 1st edition, ASTM International.

Zhang D. M., Wong C. S., Wen C., Li Y. C., (2017), "Cellular responses of osteoblast-like cells to 17 elemental metals", *J Biomed Mater Res A*, 105 (1), 148-158.

Zhang L., Zhu S., Han Y., Xiao C., Tang W., (2014), "Formation and bioactivity of HA nanorods on micro-arc oxidized zirconium", *Materials Science and Engineering: C*, 43, 86-91.

ÖZGEÇMİŞ

Salim Levent AKTUĞ, 1984 Yılında İstanbul Beykoz'da doğdu. Orta öğrenimini 2002 yılında Üsküdar Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesinde tamamladıktan sonra aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Malzeme Bilimi ve Mühendisliğini kazandı. 2006 yılında mezun oldu sonra aynı yıl Eylül ayında GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliğinde Yüksek Lisans programına kayıt oldu. 2009 yılında yüksek lisans programını tamamladı. 2009 Eylül ayında doktora programına başladı. 2007 yılından beri araştırma görevlisi olarak Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında çalışmalarına devam etmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Aktuğ S.L., Kutbay, I., Usta, M., (2017), “Characterization and formation of bioactive hydroxyapatite coating on commercially pure zirconium by micro arc oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 998–1004.

Aktuğ S.L., Durdu, S. Yalçın, E., Çavuşoğlu, K., Usta, M., (2017), “Bioactivity and biocompatibility of hydroxyapatite-based bioceramic coatings on zirconium by plasma electrolytic oxidation” *Materials Science and Engineering: C*, 71, 1020–1027.

Aktuğ S.L., Durdu S., Kutbay, I., Usta, M., (2016), “Effect of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration on microstructure and mechanical properties of plasma electrolytic oxide coatings on AZ31 Mg alloy produced by twin roll casting”, *Ceramics International*, 42, 1246-1253.

Aktuğ S.L., Usta M., (2016), “Effect of Time on the Direct Formation of Hydroxyapatite Coatings on Commercially Pure Zirconium by Plasma Electrolytic Oxidation”, 18th International Metallurgy and Materials Congress (IMMC’2016), TÜYAP Fair, Convention Congress Center, İstanbul, Turkey, 29 September. - 01 October.

Aktuğ S.L., Kutbay I., Usta M., (2015) “Characterization of Porous Hydroxyapatite Produced on Commercially Pure Zirconium by Plasma Electrolytic Oxidation”, *International Porous Powder Materials Symposium (PPM’2015)*, Çeşme, İzmir, Turkey, September 15-18.