



**BİYOMALZEME UYGULAMALARI İÇİN AZ91 MAGNEZYUM
ALAŞIMININ SOL-JEL YÖNTEMİYLE HİDROKSİAPATİT
KAPLANMASI**

Sevda ALBAYRAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2017

Sevda ALBAYRAK tarafından hazırlanan “BİYOMALZEME UYGULAMALARI İÇİN AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ SOL-JEL YÖNTEMİYLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Henifi ÇİNİCİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan : Prof. Dr. Zafer EVİS

Mühendislik Bilimleri Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Bülent BOSTAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Recep ÇALIN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Doç. Dr. Ahmet GÜRAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 11/07/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sevda ALBAYRAK

11/07/2017

BİYOMALZEME UYGULAMALARI İÇİN AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ SOL-JEL YÖNTEMİYLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Sevda ALBAYRAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2017

ÖZET

Bu tezde, biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere toz metalurji yöntemi ile AZ91 magnezyum alaşımı blok numuneler halinde üretilmiş ve sol-jel metodu ile daldırılmalı kaplama yöntemi kullanılarak hidroksiapatit (HA) kaplama yapılmıştır. Yapılan kaplamaya, daldırma sayısı (1, 3 ve 5 daldırma) ve kalsinasyon sıcaklığının (300, 400 ve 500 °C'de 1 saat süre, 1°C/dk ısıtma hızı) etkisi incelenmiştir. Stokiyometrik oranları Ca/P; 5/3 olacak şekilde HA elde edebilmek için Ca öncüsü olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve P öncüsü olarak di fosfor pentaoksit (P_2O_5) kullanılmıştır. Elde edilen solüsyona, daldırılmalı kaplama yöntemiyle altlık AZ91 Mg alaşım numuneleri sabit (200 mm/dk) hızda daldırılarak kaplanmıştır. Kaplanan numuneler kurutma ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Kaplamasız ve HA kaplı numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yüzey profilometresi ile ölçülmüştür. Kaplama kalınlıkları ve yüzey morfolojileri SEM ve AFM ile analiz edilmiştir. Yapısal analizleri ise XRD ile incelenmiştir. Son olarak, korozyon davranışları ise 37 °C ve 7,4 pH değerindeki YVS ortamında potansiyodinamik elektrokimyasal korozyon testleri ile analiz edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, yüzeyde homojen bir HA kaplama tabakası elde edilmiştir. Daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Ayrıca, artan daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığının korozyon dayanımının artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının, AZ91 Mg alaşımının ergime derecesine yakın olmasının, kaplama kalitesi ve korozyon dayanımını olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.

Bilim Kodu : 91501

Anahtar Kelimeler : Sol-jel kaplama, hidroksiapatit, AZ91 Mg alaşımı, biyomalzeme

Sayfa Adedi : 84

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Henifi ÇİNİCİ

HYDROXYAPATITE COATING ON AZ91 MAGNESIUM ALLOY VIA SOL-JEL METHOD FOR BIOMATERIAL APPLICATIONS

(M. Sc. Thesis)

Sevda ALBAYRAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2017

ABSTRACT

AZ91 magnesium alloy block specimens were produced by powder metallurgy method for use in biomedical applications and after hydroxyapatite (HA) coating was performed by sol-gel method using dip coating method, in this study. The effect of the number of dips (1, 3, and 5 dipping) and calcination temperature (300, 400, and 500 °C, 1 °C/min heating rate, 1 hour) were investigated. In order to obtain HA with a Ca/P stoichiometric ratio of 5/3, calcium nitrate tetra hydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and di phosphorus penta oxide (P_2O_5) were used as Ca and P precursors, respectively. The substrate AZ91 Mg alloy specimens were immersed in the obtained solution by dip coating method at a fixed rate (200 mm/min). Coated samples were exposed to drying and calcination processes. Surface roughness values of uncoated and HA coated samples were measured by surface profilometry. Coating thicknesses and surface morphologies were analyzed with SEM and AFM. Structural analysis was investigated by XRD. Finally, corrosion behaviors of those specimens were tested by potentiodynamic electrochemical corrosion tests using SBF at 37 °C and 7,4 pH value. As a result of the study, a homogeneous HA coating layer was obtained on the surfaces. As the number of dips and calcination temperature increased, the coating thickness and surface roughness increased. It was also found that the increase in the number of dips and calcination temperature, increased the corrosion resistance. It was observed that the calcination temperature is close to the melting point of AZ91 Mg alloy adversely affected the quality of the coating and the corrosion resistance of the specimens.

Science Code : 91501

Key Words : Sol-gel coating, hydroxyapatite, AZ91 Mg alloy, biomaterial

Page Number : 84

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Henifi ÇİNİCİ

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Henifi ÇİNİCİ ve Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Recep ÇALIN'ın yönetiminde hazırlanmış ve Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun belirlenmesinde, hazırlanmasında ve çalışmalar süresince her türlü imkânı sağlayan, yardım ve ilgisini esirgemeyen, her konuda bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Henifi ÇİNİCİ'ye sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar ve çalışma imkânı sağlayan tüm bölüm hocalarıma, Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Sayın Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR, Doç. Dr. Haluk KORALAY ve Uzman Neslihan TURAN'a ve ODTÜ Mühendislik Bilimleri Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Zafer EVİS'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca karşılaştığım problemlerin çözümünde, yardım ve destekleriyle yanımda olan sevgili iş arkadaşlarım Arş. Gör. Canser CÖMERT, Arş. Gör. İrem Burcu ALGAN, Arş. Gör. Yasemin AKSU, Arş. Gör. Görkem KIRMIZI ve Uzman Dr. Meryem POLAT GÖNÜLLÜ'ye şükranlarımı sunarım.

Her şeyden önemlisi tez çalışmam ve hayatım boyunca manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve daima yanımda olan canım aileme ve sevgili Eşim Hüseyin Buğra ALBAYRAK'a sabır, anlayış ve desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOMALZEMELER.....	5
2.1. Genel Bir Bakış	5
2.2. Biyoyumluluk	6
2.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	8
2.3.1. Metalik Biyomalzemeler	9
2.3.2. Seramik Biyomalzemeler	12
2.3.3. Polimerik Biyomalzemeler.....	14
2.3.4. Kompozit Biyomalzemeler	14
2.4. Magnezyum ve Alaşımları	15
2.5. Hidroksiapatit.....	24
3. SOL-JEL YÖNTEMİ.....	27
3.1. Sol-jel Yönteminin Aşamaları	28
3.1.1. Hidroliz	28
3.1.2. Polimerizasyon.....	28

	Sayfa
3.1.3. Jelleşme	29
3.1.4. Kurutma	29
3.1.5. Sinterleme	29
3.2. Sol-jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	30
3.3. Sol-jel Yöntemi ile Daldırılmalı Kaplama	30
4. LİTERATÜR TARAMASI.....	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
5.1. Malzeme	37
5.2. AZ91 Magnezyum Alaşımının Toz Metalurji Yöntemi ile Üretimi	37
5.3. AZ91 Magnezyum Alaşımının Sol-jel Yöntemi ile Hidroksiapatit Kaplanması	39
5.4. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri.....	42
5.5. Kaplamaların Yapısal Analizleri.....	43
5.6. Yapay Vücut Sıvısının (YVS-Simulated Body Fluid) Hazırlanması.....	43
5.7. Korozyon Deneyleri	44
6. DENEYSEL BULGULAR	45
6.1. Yüzey Pürüzlülüğü.....	45
6.2. Kaplama Kalınlığı	46
6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi	50
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizi.....	55
6.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi.....	59
6.6. Korozyon Deneyleri	64
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
7.1. Öneriler	72
KAYNAKLAR	73

ÖZGEÇMİŞ 83



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Metalik implant malzemelere ve kortikal kemiğe ait bazı mekanik özellikler.....	9
Çizelge 2.2. ASTM A275 standardına göre Mg alaşımlarına ait harf kodları	16
Çizelge 2.3. Bazı Mg alaşımları ve kimyasal bileşimleri.....	18
Çizelge 2.4. Çeşitli implant malzemelerin mekanik özellikleri	21
Çizelge 2.5. HA kaplama teknikleri avantaj, dezavantajları ve kaplama kalınlıkları	26
Çizelge 5.1. AZ91 Mg alaşımına ait kimyasal kompozisyon	37
Çizelge 5.2. Kaplama parametreleri ve numunelerin isimlendirilmesi.....	40
Çizelge 5.3. İnsan Plazması ile YVS çözeltilerinin iyon konsantrasyonları.....	43
Çizelge 5.4. 1 litrelik YVS çözeltisinin kimyasal bileşimi	43
Çizelge 6.1. Kaplanmamış ve HA kaplı numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	45
Çizelge 6.2. HA kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerinin kaplama kalınlıklarının ortalama değerleri	50
Çizelge 6.3. 300, 400 ve 500 °C’de sinterlenerek üretilmiş HA toz numunelerine ait kafes parametreleri ve birim hücre hacimleri	64
Çizelge 6.4. Kaplanmamış AZ91 ve farklı daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığında HA kaplanmış olan AZ91 Mg alaşım numunelerine ait E_{kor} , I_{kor} ve korozyon hızı değerleri	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Vücutta kullanılan çeşitli biyomalzemeler.....	6
Şekil 2.2. Biyoinert ve biyoaktif malzemelerin doku ile etkileşiminin şematik olarak ifade edilmesi	8
Şekil 2.3. Mg-Al ikili denge diyagramı.....	22
Şekil 2.4. Mg-H ₂ O ve Al-H ₂ O ikililerine ait Pourbaix diyagramları	23
Şekil 2.5. HA'nın birim hücresine ait kristal yapısı	25
Şekil 3.1. Sol-jel prosesi ile elde edilebilecek ürünler	27
Şekil 3.2. Sol-jel ile daldırmalı kaplama tekniği.....	31
Şekil 5.1. Sol-jel yöntemi ile toz hidroksiapatit üretim şeması.....	41
Şekil 6.1. 300 – 400 – 500 °C'de sinterlenerek üretilen HA tozlarına ait XRD grafiği	60
Şekil 6.2. Kaplanmamış AZ91, 300°C'de sinterlenerek üretilen HA tozu ve 1-3-5 daldırma ile 300 °C'de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği	61
Şekil 6.3. Kaplanmamış AZ91, 400°C'de sinterlenerek üretilen HA tozu ve 1-3-5 daldırma ile 400 °C'de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği	61
Şekil 6.4. Kaplanmamış AZ91, 500°C'de sinterlenerek üretilen HA tozu ve 1-3-5 daldırma ile 500 °C'de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği	62
Şekil 6.5. Kaplanmamış AZ91 ve 1 daldırma ile 300 – 400 – 500 °C'de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği	62
Şekil 6.6. Kaplanmamış AZ91 ve 3 daldırma ile 300 – 400 – 500 °C'de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği	63
Şekil 6.7. Kaplanmamış AZ91 ve 5 daldırma ile 300 – 400 – 500 °C'de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği	63
Şekil 6.8. 1-300, 3-300, 5-300 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	65
Şekil 6.9. 1-400, 3-400, 5-400 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	65
Şekil 6.10. 1-500, 3-500, 5-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait	

Şekil	Sayfa
potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	66
Şekil 6.11. 1-300, 1-400, 1-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	66
Şekil 6.12. 3-300, 3-400, 3-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	67
Şekil 6.13. 5-300, 5-400, 5-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	67
Şekil 6.14. Daldırma sayısı ve sıcaklığa bağlı korozyon hızında meydana gelen değişme	68
Şekil 6.15. Daldırma sayısı ve sıcaklığa bağlı korozyon akımında meydana gelen değişme	69
Şekil 6.16. Daldırma sayısı ve sıcaklığa bağlı korozyon potansiyelinde meydana gelen değişme.....	70

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. İmplantasyondan 6 ay sonrasında a) kaplamasız titanyum alaşımı ile b) HA kaplı titanyum alaşımının doku ile etkileşimi	8
Resim 2.2. Bir takım ayak bileği implantı	10
Resim 2.3. Yüksek kalitede kalça protez sistemi	12
Resim 2.4. AZ91 Mg alaşımından döküm yoluyla üretilmiş olan parçalar	19
Resim 2.5. AM serisinden döküm yoluyla üretilmiş parçalar	19
Resim 2.6. Döküm yoluyla üretilmiş parçalar a) RZ5, b) WE43 ve c) WE54 serisi	20
Resim 2.7. Magnezyum esaslı farklı implant uygulamaları: a) kardiyovasküler Mg stentler, b) MAGNEZIX vidalar, c) gırtlak mikro cerrahisi için mikro kıskaç (saf Mg), d) biyobozunur ortopedik implantlar ve e) yara kapatmada kullanılan aletler (dikiş için)	21
Resim 2.8. Dağlanmış AZ91 Mg alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü	22
Resim 5.1. a) Tek eksenli hidrolik sıcak pres cihazı, b) pres cihazında kullanılan kalıbın şematik gösterimi ve c) 60 × 60 × 13 mm boyutlarında üretilen AZ91 Mg alaşımı	38
Resim 5.2. Hassas kesme cihazında kesilerek üretilmiş numune boyutları	39
Resim 5.3. Karıştırılarak elde edilen renksiz berrak solüsyon	39
Resim 5.4. Daldırmalı kaplama cihazı ve numunelerin solüsyona daldırılarak kaplanması	40
Resim 5.5. Üretilen hidroksiapatit	41
Resim 6.1. AZ91 Mg alaşımı üzerine 300 °C sıcaklıkta a) 1, b) 3 ve c) 5 daldırma sayılarında yapılan HA kaplamaların kalınlıkları	47
Resim 6.2. AZ91 Mg alaşımı üzerine 400 °C sıcaklıkta a) 1, b) 3 ve c) 5 daldırma sayılarında yapılan HA kaplamaların kalınlıkları	48
Resim 6.3. AZ91 Mg alaşımı üzerine 500 °C sıcaklıkta a) 1, b) 3 ve c) 5 daldırma sayılarında yapılan HA kaplamaların kalınlıkları	49
Resim 6.4. Kaplanmamış AZ91 Mg alaşım numunenin AFM görüntüsü	50
Resim 6.5. Hidroksiapatit kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerin AFM görüntüleri a) 1-300, b) 3-300 ve c) 5-300	52

Resim	Sayfa
Resim 6.6. Hidroksiapatit kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerin AFM görüntüleri a) 1-400, b) 3-400 ve c) 5-400	53
Resim 6.7. Hidroksiapatit kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerin AFM görüntüleri a) 1-500, b) 3-500 ve c) 5-500	54
Resim 6.8. Kaplanmamış AZ91 magnezyum alaşımının yüzey morfolojisine ait a) 100X, b) 500X ve c) 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri	55
Resim 6.9. Kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı değişiminin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri	56
Resim 6.10. 5 daldırma ile 300 °C’de sinterlenerek HA kaplanan numuneye ait EDS analizi.....	58
Resim 6.11. 5 daldırma ile 400 °C’de sinterlenerek HA kaplanan numuneye ait EDS analizi.....	58
Resim 6.12. 5 daldırma ile 500 °C’de sinterlenerek HA kaplanan numuneye ait EDS analizi.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

GPa	Giga paskal
MPa	Mega paskal
mpy	Mili inch per year
mm	Mili metre
µm	Mikro metre
nm	Nano metre
Å	Angstrom
HV	Hardness Vickers (Vickers Sertliği)
mM	Mili molar
A	Akım (Amper)
V	Potansiyel (Volt)
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli
I_{kor}	Akım Yoğunluğu

Kısaltmalar

Açıklamalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
EDS	Elektron Dağılım Spektrometresi
HA	Hidroksiapatit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
YVS	Yapay Vücut Sıvısı
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, işlevini kaybeden veya işlevini tam olarak yerine getiremeyen herhangi bir organ yerine veya bir organın iyileşmesi sürecine destek olması amacıyla geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan malzemeler grubudur (Bronzino, 2000; Manivasagam, Dhinasekaran ve Rajamanickam, 2010). Canlı doku ile temas halinde kullanılan bu malzemeler insan sağlığını olumsuz etkiler nitelikte olmamalıdır. Bu nedenle biyomalzeme uygulamalarında kullanılacak olan malzemelerin özenle seçilmesi ve gerekli tüm tedbirlerin alınması gerekmektedir. Biyolojik (canlı doku) ve mekanik uyumluluğu içeren biyouyumluluk terimi, biyomalzemeler için temel gerekliliktir. Bir malzemenin biyolojik olarak uyumlu olması demek, kullanılan malzemenin çevresindeki dokularla zararlı olabilecek bir etkileşimde bulunmaması (pıhtı oluşumu, iltihaplanma, vb.) ve vücuda toksik, alerjik veya kanserojen etkisinin olmaması, yani vücutla tepkimeye girmemesi gerektiği anlamına gelmektedir. Bunların yanı sıra kullanılan malzemenin biyolojik ortamda dokularla iyi bir bağlanma sağlayarak mekanik bir bütünlük elde etmesi de gerekmektedir. Mekanik uyumluluk ise, kullanılacak olan malzemenin spesifik olarak uygulama bölgesine göre yeterli mukavemet gösterebilmesini, çevre doku ve yerine kullanılacağı canlı yapı ile benzer elastisite modülü, yeterli esneklik, yorulma ve aşınma performansı sergilemesini gerektirir (Güven, 2014; Wu, Ibrahim ve Chu, 2013).

Ortopedik implantlar kullanım yerine göre geçici ve kalıcı olmak üzere iki şekilde uygulama alanına sahiptir. Geçici uygulamalarda kullanılan implantlar genelde kırılan bir kemiğin iyileşme sürecinde kemiklerin sabitlenmesi için kısa süreli (birkaç ay) olarak kullanılmakta iken kalıcı implantlar ise vücutta zarar gören parçanın yerine daimi olarak kullanılmaktadır. Kalıcı implantların insan ömrü boyunca vücutta kalması gerekirken, genelde malzemenin ömrü kadar vücutta kalabilir ve gerektiğinde değiştirilirler (Roncevic, Grubac ve Metikos-Hukovic, 2014).

Biyomalzeme uygulamalarında metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler yaygın kullanıma sahiptir (Enderle ve Bronzino, 2012). Özellikle metaller iyi mukavemet ve tokluğa sahip olduklarından implant uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır (Yanovska, Kuznetsov, Stanislavov, Danilchenko ve Sukhodub, 2012). Genelde paslanmaz çelik, titanyum ve kobalt krom alaşımları biyouyumlu olduklarından çok tercih edilirler. Ancak,

bu malzemelerin kemiğe kıyasla, yoğunluğunun çok yüksek olması gerilme bariyer etkisine, yani doku-implant uyumsuzluğuna ve ara yüzeyde enfeksiyonlara sebep olmaktadır (Hiromoto, Tomozawa ve Maruyama, 2013; Roncevic ve diğerleri, 2014; Yang, Cui, Lee ve Wang, 2010). Böyle durumlar çoğunlukla implant kaybı ile sonuçlanmakta ve dolayısıyla ikincil operasyon gerektirmektedir (Wu ve diğerleri, 2013). Magnezyum alaşımları ise düşük yoğunluk değeri ve mekanik özellikleri bakımından kemiğe benzerliği ve biyouyumluluğu nedeniyle umut vadeden, son yılların tercih edilen bir alaşımı haline gelmiştir (Gopi, Murugan, Ramya ve Kavitha, 2014; Li ve Zheng, 2013; Liu, Tang, Wang, Hu ve Li, 2013; Liu, Hu, Ding ve Wang, 2011b; Yang ve diğerleri, 2010; Zhang ve Wei, 2009). Mg alaşımları vücut sıvısı ortamında bozunup mekanik bütünlüğünü kaybetmektedir ve genellikle biyobozunur özelliğinden faydalanılarak çeşitli çalışmalar yapılmış ve ortopedik sabitleme araçları (vida ve plaka vb.) gibi biyomalzeme uygulamalarında başarılı olduğu görülmüştür (Hiromoto ve Tomozawa, 2011; Hiromoto ve diğerleri, 2013; Ibrahim, Esfahani, Poorganji, Dean ve Elahinia, 2017; Wu ve diğerleri, 2013; Xin, Hu ve Chu, 2011). AZ91 Mg alaşımı ise düşük yoğunluk, dayanım ve mekanik özellikleri açısından magnezyumun en iyi kombinasyonuna sahip alaşımlarından biridir (Liu, Osawa, Takamori ve Mukai, 2008; Surmeneva ve diğerleri, 2015). Avantajlarının yanında vücutta biyobozunur özellik göstermesi kalıcı implant uygulamaları için bir dezavantajdır. Alaşımın korozyonu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla alaşımlama ile kompozit olarak ve yüzey modifikasyonları ile çeşitli kaplamalar yapılarak korozyonunun iyileştirilmesi üzerine çalışılmaktadır (Gopi, Bhalaji, Ramya ve Kavitha, 2015; Wang, Chao ve Yen, 2016; L. Xu ve diğerleri, 2009; Zheng, Gu ve Witte, 2014). Bu işlemlerle yalnızca korozyonun iyileştirilmesi için değil, aynı zamanda biyomalzemelerde ihtiyaç duyulan diğer birçok önemli özelliklerin de geliştirilmesi hedeflenmekte ve buna yönelik malzeme seçimleri yapılmaktadır.

Bu çalışmada AZ91 alaşımının vücutta daimi kullanılabilirliği ele alınmıştır. Burada söz konusu alaşımın vücutta korozyonunun önlenmesi gerektiğinden, yüzeyi mekanik olarak yeterli dayanıma sahip ve dokularla son derece uyumlu olan hidroksiapatit malzemesi ile sol-jel yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Hidroksiapatit zaten tıp ve dişçilikte yaygın olarak kullanılmakta olan biyoseramik bir malzeme olup kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturmaktadır (Kiahosseini, Afshar ve Larijani, 2017; Pang ve Zhitomirsky, 2008; Tomozawa, Hiromoto ve Harada, 2010). Ayrıca biyouyumluluğu sayesinde yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik

biyomalzemelerin yüzey aktifliğini arttırmak için kaplanmasında kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada, kaplamalar farklı daldırma sayısında uygulanarak daldırma sayının kaplama kalınlığına etkisi; farklı kalsinasyon sıcaklıklarının da kaplama yapısına etkisi incelenmiştir. Kaplamaların yapısal özellikleri XRD, yüzey morfolojisi ve kaplama kalınlıkları SEM ve AFM; elementel analizleri ise EDS ile belirlenmiştir. Ayrıca kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yüzey profilometresi cihazı ile ölçülmüştür. Son olarak kaplamaların yapay vücut sıvısı (Simulated body fluid-YVS) içinde potansiyodinamik elektrokimyasal korozyon davranışları incelenmiştir.



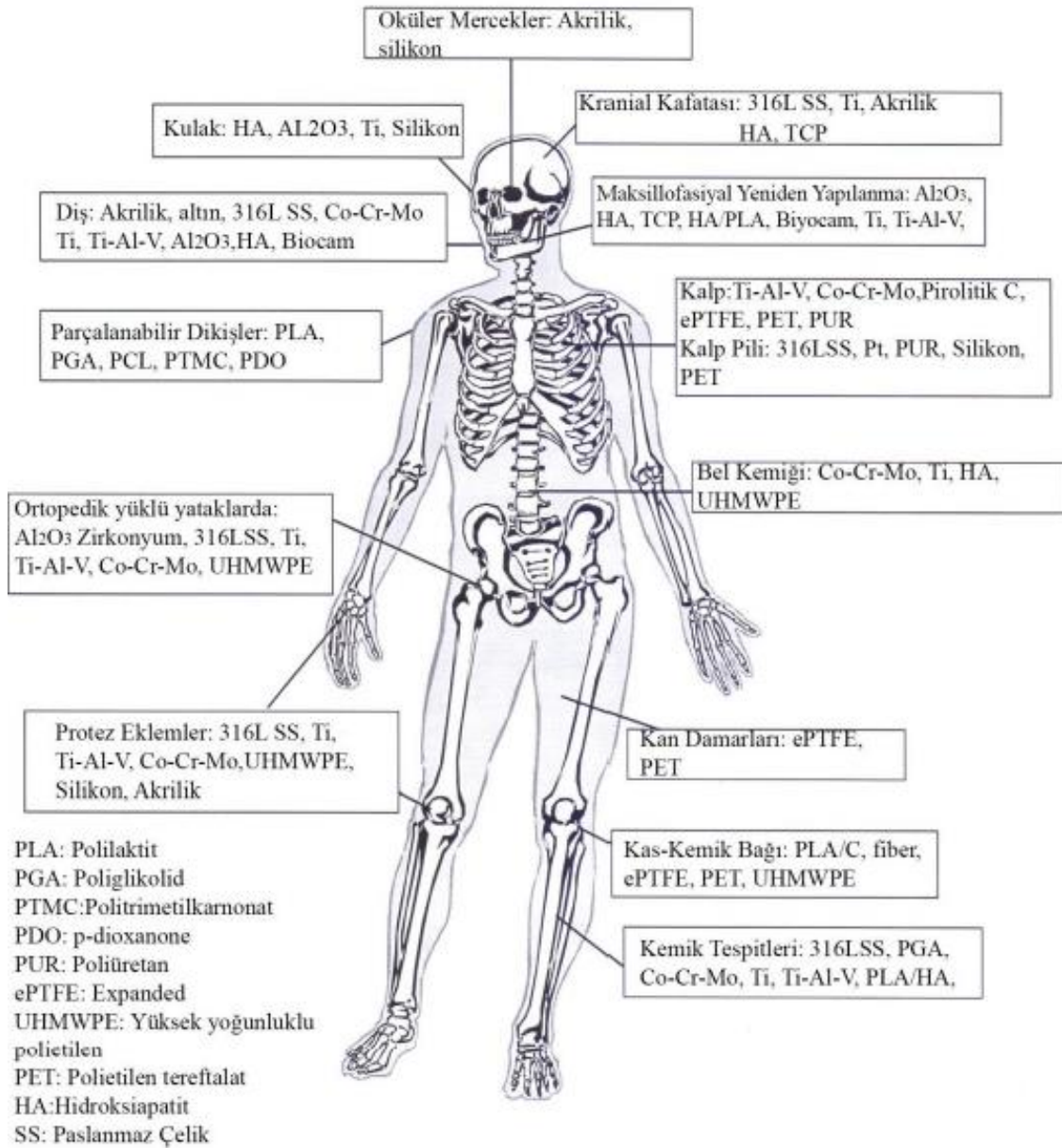


2. BİYOMALZEMELER

2.1. Genel Bir Bakış

Biyomalzemeler, sağlık sektörünün bir parçası olduğundan, malzeme biliminin de önemli bir parçası olmuştur ve her geçen gün geliştirilme ihtiyacı artarak devam etmektedir. Malzeme biliminin geliştirildiği ölçüde, çeşitli biyomalzemelerin de üretilebilmesi mümkün hale gelir. Günümüzde bildiğimiz tüm malzeme sınıflarına ait çok çeşitli biyomalzeme uygulamaları mevcuttur. Şekil 2.1’de farklı malzeme türlerinden üretilmiş olan birçok biyomalzeme örnekleri verilmiştir.

Biyomalzeme olarak kullanılacak olan bir malzeme seçilirken, yerine kullanılacağı organ, doku veya canlı yapının orijinali taklit edilmeye çalışılır. Bu durum yalnızca işlevsellik ve mekanik özellikler açısından değil, aynı zamanda biyolojik olarak da geçerlidir. Çünkü başarılı bir biyomalzeme uygulaması, yerine geçeceği yapıya ne kadar benzetilebildiğine bağlıdır. Yine biyouyumluluk da performans değerlendirmesi için kullanılan ve biyomalzemenin başarısını belirleyebileceğimiz bir diğer konudur ve ne kadar iyi bir malzeme üretilirse üretilsin biyouyumlu olmadığı sürece başarı göstermesi mümkün olmayacaktır. Biyouyumluluk canlı doku ile yapay olarak üretilen malzemenin birbiri ile etkileşimini açıklamaya yarar.

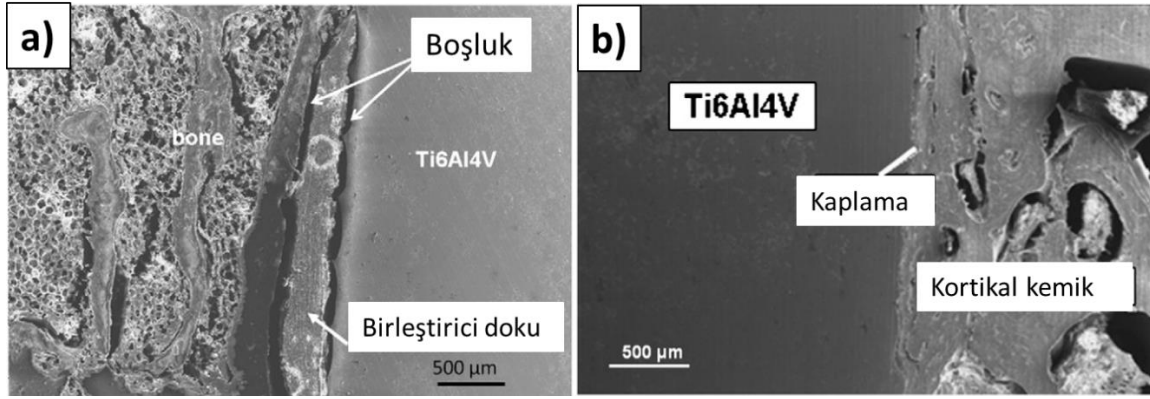


Şekil 2.1. Vücutta kullanılan çeşitli biyomalzemeler (Güven, 2014)

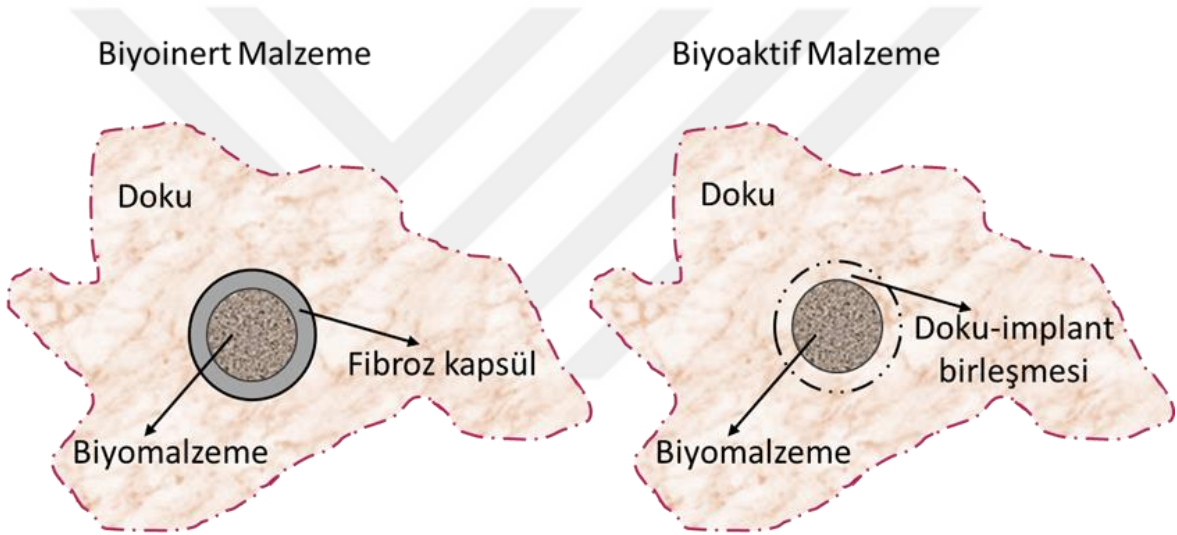
2.2. Biyouyumluluk

İmplant-doku arasındaki etkileşim hakkında bilgi veren ve şüphesiz biyomalzemelerde aranan en temel özellik “biyouyumluluk”tur ve doku-implant uyumsuzluğu malzeme seçiminde karşılaşılan en önemli problemdir (Chen ve Thouas, 2015). Bahsedilen bu uyumu etkileyen faktörler ve çevresel koşullar oldukça çeşitli ve değişkendir. Dolayısıyla kesin bir test yöntemi kullanılarak tespiti veya kontrolü mümkün değildir ancak çeşitli yaklaşımlar mevcuttur.

Vücutta kullanılan malzeme yerleştirildiği bölgenin genel işleyişini negatif yönde etkilemediği sürece biyouyumlu olarak adlandırılır. Yüzey biyouyumluluğu ve yapısal biyouyumluluk, bu kavramının temelini oluşturur. Burada bahsi geçen yüzey biyouyumluluğu malzeme ile vücut doku arasındaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik uyumluluk iken; yapısal biyouyumluluk ise doku-implant arasındaki mekanik özelliklerin uyumluluğudur. Esasen malzeme ile onu çevreleyen doku arasında etkileşim olmaması gibi bir durum söz konusu değildir ve nasıl bir etkileşim sergilediğine bakılarak biyouyumlu olup olmadığına karar verilebilir. Doku-implant etkileşimleri biyomalzemelerin özelliklerine göre çeşitlilik gösterir ve dört tipte olabilmektedir. Biyouyumlu olmayan malzemelere 'biyotoksik' denir. Bu malzemeler doku ile uyumsuzlar. Vanadyum, kurşun ve kadmiyum biyotoksik özelliklere sahip olan malzemelere örnek olarak verilebilir. Biyoinert ise, doku ile sıkı bağ yapısı oluşturamayan malzemelerin verdiği tepkidir. Çevre dokular implant ile temas ettiğinde vücut kendisini korumaya çalışır ve malzemenin etrafında fibröz yapı (bariyer tabaka) oluşturarak canlı doku ile temasını keser. Bu tabakanın kalınlığı malzemenin ne kadar biyouyumlu olduğu ile ilişkilidir; biyouyum azaldıkça fibröz tabakanın kalınlığı artar. Bu tip malzemeler doku ile gerçek bir bağlanma elde edemediği için biyoinert malzeme ile doku arasında gevşeme olur. Bu nedenle genelde yüzeylerde bağlanmayı sağlayabilecek bir malzeme ile kaplama yapılarak yapışma sağlanabilir. Resim 2.1'de bu durumun bir örneği olarak titanyum alaşımının biyoaktif bir malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış durumdaki doku etkileşimine ait görüntüleri mevcuttur. Şekil 2.2'de ise biyoaktif ve biyoinert malzemelerin vücuttaki davranışı şematize edilmiştir. Alümina (Al_2O_3), titanyum, zirkonya (ZrO_2) ve polietilen (PE) biyoinert özellik taşımaktadır. Biyoaktif özelliğe sahip olan malzemeler ise doku ile aktif bir bağ yapısı oluştururlar ve biyolojik aktiviteleri oldukça yüksektir. Dolayısıyla doku-implant arasında iyi bir birleşme söz konusudur ve zamanla bütünleşme görülür. Üstün doku-implant uyumu sayesinde birçok biyoinert özellikteki malzemelerin yüzeyleri tercihen biyoaktif malzemeler ile kaplanmaktadır. Bu malzemelerden en yaygın kullanılanları, hidroksiapatit, biyoaktif cam ve cam seramiklerdir (Hiromoto ve Tomozawa, 2011; Pasinli ve Aksoy, 2010; Wang, Guan, Wang, Ren ve Wang, 2010). Son olarak biyobozunur özellik sergileyen malzemeler ise vücut içerisinde zamanla çözünerek yerini kendisini çevreleyen dokuya bırakır ve bir süre sonra birbirinden ayırt edilemez hale gelir. Bunlara ise polilaktik asit (PLA), trikalsiyum fosfat (TCP) ve kalsiyum fosfat tuzları örnek olarak verilebilir.



Resim 2.1. İmplantasyondan 6 ay sonrasında a) kaplamasız titanyum alaşımı ile b) HA kaplı titanyum alaşımının doku ile etkileşimi (Heimann, 2013)



Şekil 2.2. Biyo inert ve biyo aktif malzemelerin doku ile etkileşiminin şematik olarak ifade edilmesi

2.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler için yapılan pek çok tanımlar vardır, bunları şu şekilde özetleyebiliriz. İlaç dışında doğal veya sentetik kaynaklı olabilen, kısa veya uzun bir zaman periyodunda vücudun hasarlı veya işlevini yitiren bir yapısının iyileşmesine yardımcı veya tamamen yerini alan, vücudun fizyolojisine herhangi zarar vermeyen ve vücut tarafından kabul görülen malzemelere “biyomalzeme” denir. Biyomalzemelerin en önemli özelliği biyoyumlu olmalarıdır. Öyle ki biyoyumlu olmayan malzemelere biyomalzeme denilemez. Günümüzde kullanılan malzeme gruplarına göre biyomalzemeler metalik, seramik, polimerik ve kompozit olmak üzere dörde ayrılır. Vücudun ihtiyaç duyulan

bölgelerinin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak uygun malzeme seçimi yapılır.

2.3.1. Metalik Biyomalzemeler

Metaller ve alaşımları, güçlü metalik bağları ve kristal yapıları, üstün mekanik ve kimyasal kararlılık özellikleri sayesinde biyomalzeme alanında yaygın ve etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak yine de mevcut kullanılan metallerin yalnızca bir kısmı biyomalzemelerde istenen özellikleri karşılayabilmektedir. Bunlar paslanmaz çelikler, kobalt esaslı alaşımlar (Co-Cr-Mo, Co-Cr-W-Ni), titanyum esaslı alaşımlar (Ti-Al-V, Co-Ni-Cr-Mo-Ti), saf titanyum ve diğerleridir (NiTi, Mg ve Ta alaşımları). Çizelge 2.1’de metalik implant malzemeleri ve kortikal kemiğe ait bazı mekanik özellikler verilmiştir (Long ve Rack 1998). İnsan vücudunda kullanılan ilk metal malzeme “*Sherman-Vanadyum Çeliği*”dir. İlk metal protez üretimi ise 1938 yılında “*vitalyum*” yani Co-Cr-Mo alaşımından yapılmıştır (Bronzino, 2000).

Günümüzde metalik Biyomalzemelerin uygulama bulduğu alanlar şöyle sıralanabilir; kalça, bilek ve diz protezinde, eklemlerde, kırık ve çatlak kemiklerin onarılmasında (tel, vida, pim ve levha), kalp-damar cerrahisinde (tıkalı damarların açılmasında, kalp atış hızının ayarlanmasında ve kalp kapakçıkları), ağız ve çene cerrahisinde (çene ve diş implantların, dolgu ve tel olarak) ve ameliyat aletlerinde kullanılmaktadır (Enderle ve Bronzino, 2012).

Çizelge 2.1. Metalik implant malzemelere ve kortikal kemiğe ait bazı mekanik özellikler (Long ve Rack, 1998)

<i>Malzeme</i>	<i>Elastisite Modülü (GPa)</i>	<i>Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)</i>	<i>Kırılma Tokluğu (MPa√m)</i>
Co-Cr-Mo alaşımları	240	900-1540	~100
316 L Paslanmaz Çeliği	200	540-1000	~100
Titanyum alaşımları	105-125	900	~80
Magnezyum alaşımları	40-45	100-250	15-40
NiTi alaşımı	30-50	1355	30-60
Kortikal Kemik	10-30	130-150	2-12



Resim 2.2. Bir takım ayak bileği implantı (Fazel, 2011)

Metalik malzemeler yüksek mukavemet ve tokluğa sahip oldukları için yük taşıma kapasitesi gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Ancak yüksek mekanik özellikleri vücut dokularına ve kemiğe kıyasla çok orantısız olduğundan doku-implant arasında yük dengesizliklerine sebep olmaktadır. Buna “*gerilme bariyer etkisi*” (stress shielding effect) denilmektedir ve implant ömrünü azaltan olumsuz bir durumdur (Abdal-Hay, Barakat ve Lim, 2013; Jamesh ve diğerleri, 2015; Razavi, Fathi ve Meratian, 2010; Razavi, Fathi, Savabi, Vashae ve Tayebi, 2015; Xin ve diğerleri, 2007).

Metalik implantların uzun süreli ve güvenli kullanımlarda vücut tarafından kabul görmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gereklidir (Hornberger, Virtanen ve Boccaccini, 2012; Manivasagam ve diğerleri, 2010):

- Biyouyumluluk
- Korozyon direnci
- Aşınma direnci
- Uygun mekanik ve fiziksel özellikler
- Osseointegrasyon (kemikler için)

Hiçbir malzeme uzun süreli kullanımlarda inert davranış sergilemez. İlerleyen zamanlarda aşınmanın da etkisi ile metaller için son derece korozif olan vücut sıvıları ile temas halindeki implant korozyona uğrayabilir. Dolayısıyla korozyon ürünlerinin vücuda zararlı olmaması için vücuttaki elementler dikkate alınarak malzeme seçimi yapılması daha doğrudur. Bu gibi durumları önlemek amacıyla genel olarak metal ile vücut sıvısının temasını önlemek için yüzeye kimyasal kararlılığı yüksek olan (seramikler) başka bir malzeme ile kaplamalar

yapılması uygundur. Bu kaplamalar sadece ortam ilişkisini kesme görevi üstlenmez, aynı zamanda doku ile uyumluluğu arttıracak biyoaktif malzemeler seçilerek doku-implant bağlanmasını güçlendirmeyi de hedefler (Razavi ve diğerleri, 2015; Song, Shan ve Han, 2008; Wang ve Bierwagen, 2009).

Paslanmaz Çelik

Değişik çelik tipleri mevcut olsa da 316 L paslanmaz çelik biyomalzeme olarak kullanılan bir çelik türüdür. Bu çelik 1950'li yıllarda 316 adıyla bilinen paslanmaz çelik alaşımının C içeriğinin %0,08'den %0,03'e düşürülmesi ile elde edilmiştir. L çeliğin düşük karbon içeriğine sahip olduğunu ifade eder ve daha iyi korozyon direnci gösterir. Krom ve nikel paslanmaz çelikteki temel iki alaşım elementleridir ve krom yüzeyde Cr_2O_3 tabakası ile pasivasyon tabakası oluşturarak korozyon direnci; nikel ise ostenit kararlaştırıcı element olması nedeniyle ostenit fazının oda sıcaklığında dengede kalmasını sağlar. Karbon miktarının artması istenmeyen $Cr_{23}C_6$ fazının oluşmasına neden olduğu için C içeriği %0,03'ü geçmemelidir. Önceleri kalça implantı olarak kullanılmış olsa da, uzun vadeli kullanımlarda Ni^{+2} , Cr^{+3} ve Cr^{+6} iyonlarının vücuda sızması sebebiyle artık yalnızca geçici uygulamalarda (vida, plak, tel ve fiksasyon olarak) kullanılmaktadır (Bronzino, 2000; Ivanova, Bazaka ve Crawford, 2014).

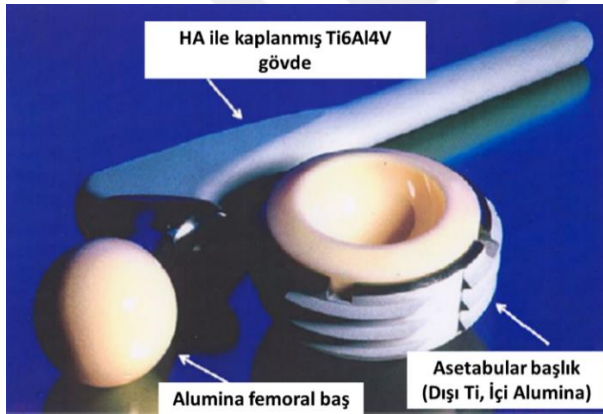
Kobalt Esaslı Alaşımlar

Temelde 2 tip kobalt esaslı alaşım vardır. Bunlar, Co-Cr-Mo ve Co-Ni-Cr-Mo. Co-Cr-Mo uzun yıllardan bu yana kullanılmakta olan döküm yolu ile üretilen bir biyomalzemedir. Bu alaşımların mekanik özellikleri ve korozyon direnci (özellikle de aşınmaya bağlı korozyon) döküm kalitesine bağlı olmakla birlikte çok iyidir (Niinomi, 2002). Yüksek maliyet, düşük yorulma dayanımı ve zor şekillendirilmesi dezavantajlarıdır. Co-Ni-Cr-Mo alaşımı ise diğer alaşıma göre daha yeni olmasına rağmen ince ve homojen tane yapısından dolayı daha iyi mekanik ve kimyasal özellik sergiler ve dövme plastik şekil verme yöntemi ile üretilirler (Bronzino, 2000; Ivanova ve diğerleri, 2014; Niinomi, Nakai ve Hieda, 2012).

Titanyum esaslı alaşımlar

Titanyum ve alaşımları paslanmaz çelik ve kobalt esaslı alaşımlara kıyasla daha hafif,

biyoyumluluk, mekanik ve kimyasal özellikler bakımından daha üstün olması nedeniyle daha çok tercih edilir (Niinomi, 2002; Niinomi ve diğerleri, 2012). Ancak yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda yeterli olmamıştır. Bu nedenle içerisine çeşitli alaşım ilaveleri yapılmaktadır. Ayrıca yetersiz aşınma performansı sergilemesi nedeniyle vücuda istenmeyen ürünler bırakır. Ti ve alaşımları yüzeyde kediliğinden oluşan kararlı TiO_2 oksit tabakası (~10 nm) sayesinde korozyondan korunur ve yük olmaksızın bu tabakanın kırılması diğer biyomalzemelere kıyasla çok daha zordur. Ancak yük uygulaması mevcut olduğunda aşınma etkisi ile korozyon gözlenmektedir. Dolayısıyla uzun süreli yük taşıyıcı uygulamalarda tercih edilmemektedir. Kayma mukavemeti düşük olduğundan kemik vida ve plakalarında kullanımı da arzu edilmez. Ticari olarak saf Ti diş implantlarında kullanılır. Ti-6Al-4V en yaygın kullanılan alaşımıdır, özellikle diş implantı, kalça implantı ve kalça implant başında oldukça yaygın kullanılır (Bronzino, 2000; Ivanova ve diğerleri, 2014).



Resim 2.3. Yüksek kalitede kalça protez sistemi (Heimann, 2013)

2.3.2. Seramik Biyomalzemeler

Seramik malzemeler kimyasal olarak yüksek kararlılık ve aşınma dayanımı sergileyen malzemelerdir. En büyük avantajlarından birisi insan vücudu ile yüksek uyumluluk göstermesidir. Sentetik olarak üretiminin yanı sıra doğal kaynaklardan (sığır kemiği, yumurta kabukları, midye kabukları, balık kılçıkları, denizkestaneleri, mercan kayalıkları) da sağlanabilmesi büyük bir avantajdır. En büyük dezavantajları gevrek yapıları nedeniyle plastik deformasyona uğramadan kırılmalarıdır, ancak basma mukavemetleri çok iyidir. Kırılma dayanımları polimer veya metalik malzemelerle kompozit halde kullanılarak tolere edilebilmektedir, özelliklede metalik biyomalzemelerde biyoyumluluğun artırılması amacıyla yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır. Seramik biyomalzemeler vücutla

etkileşim şekline (kimyasal reaktifliklerine) göre “*biyoinert*”, “*biyoaktif*” ve “*biyoçözünür*” olarak üçe ayrılır (Enderle ve Bronzino, 2012).

Biyoinert Seramikler

Bu seramikler vücutla tepkimeye girmediklerinden inert yapıdadır, oksit seramikler olarak da adlandırılabilirler ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılmasıyla oluşan çok kristalli seramiklerdir. Biyoinert seramikler doku ile yalnızca mekanik bir birleşme sağlar ve kimyasal herhangi bir etkileşimde bulunmaz. Bu seramikler vücuda implante edildiğinde implant çevresinde fibroz (ipliksi) bir yapı oluşur ve bu fibroz tabaka doku-implant etkileşimine engel olmaktadır, herhangi bir toksikliği yoktur. İpliksi tabakanın kalınlığı seramik malzemenin biyoinertlik derecesine bağlı olarak değişebilir. Doku ile kimyasal bağ oluşturmamaları büyük bir eksiklik olmasına rağmen, yüksek dayanımı sayesinde ortopedik uygulamalarda başarıyla uygulanmaktadır. Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) biyoinert seramiklerdir (Bronzino, 2000; Enderle ve Bronzino, 2012).

Biyoaktif Seramikler

Bu seramikler doku ile doğrudan biyokimyasal bağ kurduğundan ara yüzeyde ipliksi tabakanın oluşumu söz konusu değildir. Biyolojik aktiviteleri yüksek olduğundan doku içerisine doğru büyüme gerçekleşebilmekte ve kemik ile bütünleşme sağlanmaktadır (Kokubo, Kim ve Kawashita, 2003). Dolayısıyla da gerilmelere karşı biyoinert seramiklere kıyasla çok daha dayanıklıdır. Uygulama alanlarına göre aktif yüzeylerini arttırmak için gözenekli yapıda üretilebilirler. Gevreklikleri ve düşük mukavemetleri en büyük dezavantajlarıdır, bu nedenle yüke maruz kalmayan yerlerde kullanılırlar veya daha yüksek mekanik özelliğe sahip malzemeler ile beraber kullanılırlar. Özellikle ortopedik kaplamalarda, diş ve çene kemiği tedavilerinde, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde ise kemik tozu olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfatlar ve düşük silikatlı camlar biyoaktif seramiklerdir (Tan, Yu, Wan ve Yang, 2013).

Biyoçözünür Seramikler

Vücut içerisinde kullanıldıklarında çözünerek yerini vücut dokusuna bırakırlar ve vücut tarafından emilimleri sağlanır. Bozunurken ortaya çıkan kimyasalların vücuda toksik

etkisinin olmaması gerekir. Bileşimi ve yüzey alanının kontrolü ile çözünme hızının kontrol altına alınabilmesi mümkündür. Dişçilikte, anemi hastalığı tedavisinde, kemik dolgusu olarak, yaralı kemiklerin tedavisinde, hastalıklı kemiğin değiştirilmesinde ve çeşitli kemik eksikliklerinin tedavisinde kullanılır. Trikalsiyum fosfat (TCP), alüminyum-kalsiyum-fosfat (ALCAP) ve ferrik-kalsiyum-fosfor-oksit (FECAP) biyoçözünür seramiklerdendir (Zheng, 2015).

2.3.3. Polimerik Biyomalzemeler

Polimerler monomer yapıtaşlarının polimerizasyonu ile üretilirler ve polimerlerin özellikleri monomerlerden büyük farklılıklar gösterirler. Polimerler doğal ve sentetik kaynaklı olabilmektedir. Doğal polimerler; biyolojik olarak üretilirler ve işlevleri çok yüksektir. Proteinler (kollajen, jelatin, aktin vb.), polisakkaritler (kitin, nişasta, selüloz vb.) ve polinükleotidler (DNA ve RNA) doğal polimerlerdir. Sentetik kaynaklı polimerler ise biyomalzeme olarak yaygın kullanıma sahiptir. En çok kullanılanları polietilen (PE), polipropilen (PP), polilaktik asit (PLA), polimetil metakrilat (PMMA), politetrafloroetilen (PTFE), polivinil klorür (PVC), silikon kauçuk, poliamidler, polietilen tereftalat (PET), ve hidrojelldir. PMMA ışık geçirgenliği, hidrofobik özelliği, sertliği ve kararlılığı sayesinde sert kontakt lenslerde kullanılır. Tıbbi uygulamalarda (kateter, yapay kalça protezlerinde vb.) yüksek yoğunluklu polietilen (UHMWPE) kullanılır. Düşük yoğunluklu polietilen ise sterilizasyon işlemlerindeki sıcaklıklara dayanıklı olmadığından kullanılamaz. PP ise PE'nin kullanıldığı uygulamalarda yer alabilmektedir. PTFE sıcaklık ve kimyasal açıdan dayanıklı bir polimerdir ve hidrofobik özelliği çok yüksektir ve kaygandır. Bu nedenle damar protezlerinde kullanımı yaygındır. PVC kan nakli ve diyaliz makinelerinde kullanılır. Plastikleştirici katıldığında kırılğan olan yapısı esnek hale getirilebilmektedir fakat zamanla plastikleştiriciler yapısında sızdığı ve zehirli olduğu için uzun süreli kullanımlarda sorunlara neden olur. Yapıdan plastikleştiricilerin sızması aynı zamanda esnekliğini de azaltır. Naylonlar ise dikiş ipliği olarak kullanılmaktadır (Bronzino, 2000; Enderle ve Bronzino, 2012).

2.3.4. Kompozit Biyomalzemeler

Bir malzemenin tek başına tüm ihtiyaçları karşılayamadığı durumlarda eksik yönlerini başka bir malzeme ile tamamlaması gerektiğinde biyokompozit malzemelere başvurulur. Bu

malzemeler en az iki farklı malzemeden oluşabileceği gibi çok farklı kombinasyonları da bir arada bulundurabilirler. Diğer biyomalzemelere kıyasla çok daha karmaşık bir yapıları vardır ve birçok parametreye bağlıdır. Bu malzemeye ait bileşenler matris fazı ve takviye elemanı fazıdır. Takviye bileşeni genelde güçlendirici görevi üstlenir ve tamamen çözünebilir, kısmi çözünebilir veya inert karakterde olabilmektedir. Genel olarak takviye bileşenleri, karbon fiberler, cam fiberler, polimer fiberler ve seramik partiküllerden oluşurken; polimerler matris bileşeni olarak en çok kullanılan malzemedir. Biyokompozitler özellikle doku ile biyomalzeme uyumsuzluklarını ortadan kaldırmak amacıyla kullanılırlar. Kullanım alanları arasında ortopedi cerrahi uygulamaları, ağız ve çene cerrahisi uygulamaları, kalp-damar cerrahisi uygulamaları ve dermatoloji uygulamaları yer almaktadır. Cam fiber takviyeli polimer matrisler, karbon/grafit fiber takviyeli seramik matrisler (kalsiyum fosfat), polimer fiber (UHMWPE) takviyeli polimer matrisler (PMMA) ve seramik partikül (HA) takviyeli polimer matrisler (PE) biyokompozitlere örnek olarak verilebilir (Bronzino, 2000; Enderle ve Bronzino, 2012).

2.4. Magnezyum ve Alaşımları

Mg yeryüzünün yaklaşık olarak % 2,06'sını oluşturan element olup, en hafif metallerden biridir. Ergime noktası 650 °C'dir. Hegzagonal sıkı paket yapıya, 1,74 g/cm³ yoğunluğa ve 24,312 g/mol atom ağırlığına sahiptir. Alüminyuma göre %35, titanyuma göre % 61 ve çeliğe göre %75 daha hafif olduğundan uzay, havacılık ve otomotiv sektöründe sıklıkla kullanılmakta olup biyomalzeme uygulamalarında da yaygın kullanılmaktadır (Ekrami, Shahri ve Mirak, 2017; Gray ve Luan, 2002; Pan, Yang ve Chen, 2016). Magnezyum metali, diğer metallerde olduğu gibi saf halde kullanım için yeterli dayanıma sahip olmadığından çoğu uygulamalarda alaşımlandırılmış halde kullanılır. İçeriğindeki alaşım elementlerine bağlı olarak özellikleri değişmekte ve kullanılan pek çok malzemeye alternatif olabilmektedir.

Mg ve alaşımlarının tercih edilme nedenleri;

- Özgül dayanımları yüksektir,
- Dökülebilirliği iyidir,
- İşlenebilirliği iyidir,

- Kontrollü atmosfer ortamında iyi kaynak kabiliyetine sahiptir,
- Kolay elde edilebilir,
- Ses absorpsiyon özelliğine sahiptir ve
- Alaşım elementi katkısı ile dislokasyon hareketleri engellenerek alaşıma darbe sönümlenme özelliği kazandırılabilir.

İçeriğindeki alaşım elementine göre Mg alaşımları ASTM A275 standardına göre isimlendirilmiştir. Standartta alaşım elementlerini ve yüzde miktarlarını temsil eden harf ve rakamlar kullanılır. Çizelge 2.2’de bu alaşım elementleri için kullanılan harfler verilmiştir. Miktarı en fazla olan alaşım elementi önce, ikinci alaşım elementi ise sonra yazılır. Bu elementlerin yüzde miktarları ise en yakın tam sayıya yuvarlanarak sırası ile bu harflerin yanına yazılır. Kalan miktar ise yaklaşık magnezyum yüzdesini ifade eder. Eğer bu gösterimde, numaralardan sonra, A, B gibi harfler varsa, bu durum genellikle empürite seviyelerindeki bir element için bir modifikasyonu göstermektedir. Örneğin, AZ91 alaşımını için;

A: Alüminyum, % 9;

Z: Çinko, % 1’dir.

Çizelge 2.2. ASTM A275 standardına göre Mg alaşımlarına ait harf kodları (Gaines, Cuenca, Stodolsky ve Wu, 1996)

Harf	A	B	C	D	E	H	J	K	L	M	Q	S	W	X	Z
Element	Al	Bi	Cu	Cd	RE	Tr	Sr	Zr	Li	Mn	Ag	Si	Yi	Ca	Zn

Bazı Mg alaşımları ve kimyasal bileşimleri Çizelge 2.3’te verilmiştir. Alaşım elementlerinin magnezyuma kattığı özellikler ise aşağıda kısaca özetlenmiştir;

- Mg alaşımında en fazla kullanılan alaşım elementi olan alüminyum (Al), alaşıma sertlik, çekme dayanımı, ısıl işlem kabiliyetini ve korozyon direncini artırıcı etki yapar (Staiger, Pietak, Huadmai ve Dias, 2006). Katılma süresini artırarak dökülebilirliğini iyileştirir. Mg₁₇Al₁₂ intermetalik bileşimini oluşturur.
- Çinko (Zn), magnezyumun Al ile birlikte, süneklikte değişim olmaksızın dayanım sağlamaktadır. Ni ve Fe ile birlikte, korozyon dayanımını iyileştirir (Xu ve diğerleri, 2009). Katılma sıcaklığını azalttığı için ötektik miktarını arttırarak sertlik ve dayanımı

arttırır (Staiger ve diğeri, 2006). Yine Al gibi çinko da akıcılığı arttırmaktadır. Ancak % 2'den fazla kullanılamaz, aksi halde sıcak yırtılmaya sebep olur. Mg_2Zn intermetalik bileşimini oluşturur.

- Mangan (Mn), daha çok korozyon ve sürünme dayanımını arttırmaktadır (Xu ve diğeri, 2009). Mg_2Mn intermetalik bileşimini oluşturur.
- Zirkonyum (Zr), tane incelterek mekanik özellikleri arttırmaktadır. $MgZr$ intermetalik bileşimini oluşturur (Öztürk ve Kaçar, 2012).
- Titanyum (Ti), Mg içerisindeki çözünürlüğü çok az olup tane inceltici görevi mevcuttur.
- Silisyum (Si), alaşıma yüksek sıcaklıkta dayanım özelliği katar. Oda sıcaklığında katı Mg_2Si intermetalik yapısını oluşturur. Demir ile birlikte korozyon direncini negatif yönde etkiler (Erçayhan ve Saklakoğlu, 2011).
- Kalsiyum (Ca), sürüne direnci sağlar ancak % 0,3'ten fazla kullanıldığında sıcak yırtılmaya neden olmaktadır (Liu ve diğeri, 2008). Döküm sırasında sıvı metalde oksidasyonu azaltır. Mg_2Ca intermetalik bileşimini oluşturur.
- Demir (Fe), korozyon dayanımını kötü yönde etkilemesi nedeniyle ve % 0,005'i geçmemelidir.
- Bakır (Cu), korozyon ve sünekliği kötüleştirse de katı Mg_2Cu intermetalik bileşiği ile dayanımı arttırmaktadır. Dökümü kolaylaştırıcı etkisi vardır (Öztürk ve Kaçar, 2012).
- Kurşun (Pb), Mg ile yüksek sıcaklıklarda ayrı bir faz oluşturmaz ancak $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik bileşimini inceltici etkiye sahiptir. Düşük sıcaklıklarda $\alpha+Mg_2Pb$ yapısını oluşturur. Korozyon direncini düşürür (Li ve diğeri, 2016)
- Kalay (Sn), işlenebilirliği, akıcılığı ve sünekliği arttırır. Sıcak yırtılmaya sebep olabilir(Erçayhan ve Saklakoğlu, 2011). Mg_2Sn intermetalik bileşimini oluşturur (Zheng ve diğeri, 2014).
- Yitriyum (Y), toprak elementleri ile birlikte sürünme ve gerilme özelliklerini iyileştirir ve yüksek sıcaklık dayanımını arttırır. Magnezyum içerisinde yüksek oranda (% 12,5) çözünebilir. $Mg_{24}Y_5$ intermetalik fazını oluşturur(Erçayhan ve Saklakoğlu, 2011).
- Toprak alkaliler (RE), yüksek sıcaklıklarda sürünmeyi, dayanımı ve korozyon direncini arttırır. Döküm kusurlarını azaltır ve akıcılığı arttırarak dökümü kolaylaştırır. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda katı eriyik mukavemetlenmesi ve çökeltme sertleşmesi ile dayanımı arttırırlar (Li ve Zheng, 2013).

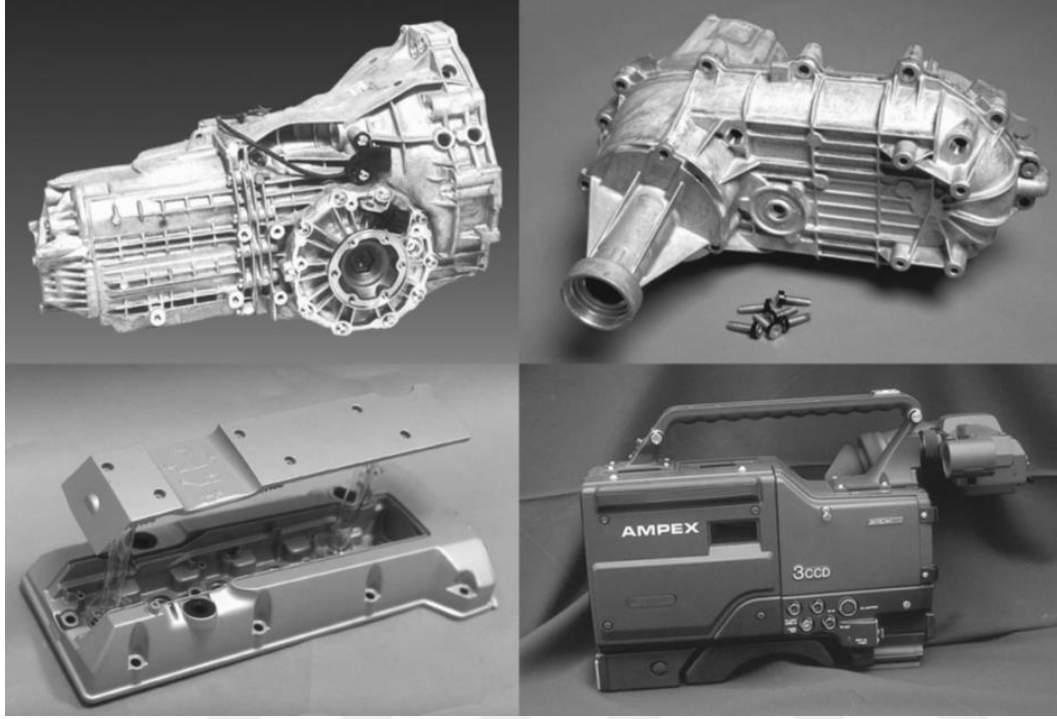
Çizelge 2.3. Bazı Mg alaşımları ve kimyasal bileşimleri (*ASTM B93/B93M – 15*, 2017)

<i>Mg</i> <i>Alaşımları</i>	<i>AM60</i>	<i>AS21</i>	<i>AS41</i>	<i>AZ31</i>	<i>AZ80</i>	<i>AZ91</i>	<i>ZE10</i>	<i>ZK60</i>
<i>Alaşım</i> <i>Elementi</i>								
<i>Al</i>	5,60-6,40	1,90-2,50	3,70-4,80	2,50-3,50	7,80-9,20	8,50-9,50	0,05	0,05
<i>Zn</i>	0,20	0,15	0,10	0,70-1,30	0,20-0,80	0,45-0,70	1,00-1,50	4,80-6,20
<i>Mn</i>	0,26-0,42	0,20	0,35-0,52	0,20-0,60	0,15-0,31	0,17-0,33	0,10	0,10
<i>Si (maksimum)</i>	0,05	0,70	0,60-1,00	0,05	0,10	0,05	0,05	0,05
<i>Fe (maksimum)</i>	0,004	0,004	0,0035	0,005	0,05	0,004	0,03	0,03
<i>Cu</i>	0,008	0,008	0,015	0,05	0,05	0,025	0,025	0,05
<i>Ni (maksimum)</i>	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005	0,001	0,005	0,005
<i>Be</i>	-	-	-	-	0,002	-	0,002	0,002
<i>Ce</i>	-	-	-	-	-	-	0,12	-
<i>Zr</i>	-	-	-	-	-	-	-	0,30-0,90
<i>Diğer</i>	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-
<i>Mg</i>	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan

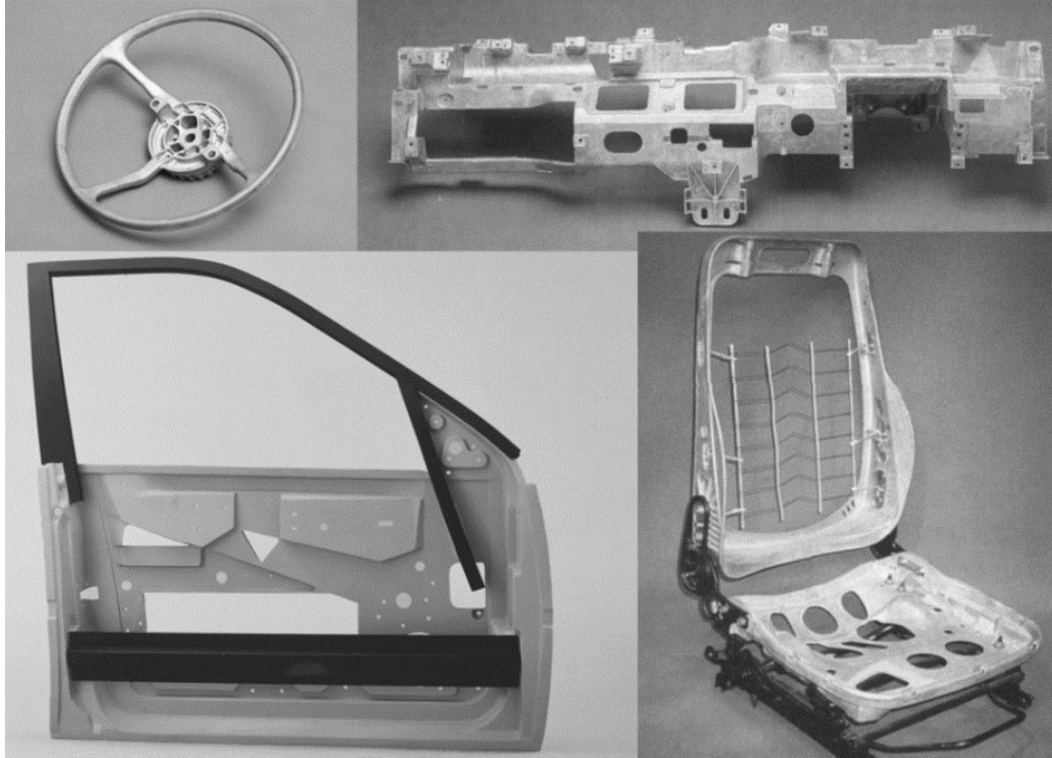
Mg alaşımları özellikle hafif olması nedeniyle otomotiv sektöründe yakıt tasarrufu sağlayarak gaz emisyonunu düşürdüğü için tercih edilmektedir (Tomozawa ve diğerleri, 2010). Sektörde; direksiyon, ayna yuvaları, jantlar, fren ve debriyaj pedalları, süspansiyon kolları, bagaj kapağı, koltuk iskeletleri, kaporta ve şase elemanları, iç parçalar ve motor bileşenlerinde kullanılmaktadır. Li içerikli ultra hafif magnezyum alaşımları plastik ve benzeri parçaların yerine; AZ serileri havacılık, otomobil, bilgisayar, kamera ve cep telefonlarında; AM serisi tokluk ve enerji absorblama kabiliyeti gerektiren uygulamalarda (arabaların direksiyonlarda, koltuk iskeletlerinde ve tekerleklerinde) kullanılmaktadır (Ekrami ve diğerleri, 2017; Wang, Akid ve Gobara, 2010). Motorlarda ise transmisyon amaçlı AE42, AS ve ZC63 serileri tercih edilirken, yüksek sıcaklıkta korozyon direnci gösteren WE43 alaşımı ise hava-deniz araçlarının motorlarında ve yarış arabalarında transmisyon aracı olarak kullanılmaktadır (Brusciotti ve diğerleri, 2013; Öztürk ve Kaçar, 2012).

Havacılık sektöründe 1930'larda kullanılmaya başlanan magnezyum alaşımları, 1950'li yıllarda daha da yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Özellikle askeri uçak ve hava araçlarında kullanımı oldukça fazladır. Ancak 1990'lardan günümüze kullanımı devam etse de giderek azalmaktadır. Çünkü Mg alaşımları yüksek özgül dayanım ve hafiflik gibi üstün özellikler sergilese de korozyon direncinin düşük ve yanıcı olması nedeniyle dezavantajları da mevcuttur (Wang ve diğerleri, 2010). Yine de helikopterlerde vites ve dişli kutularında,

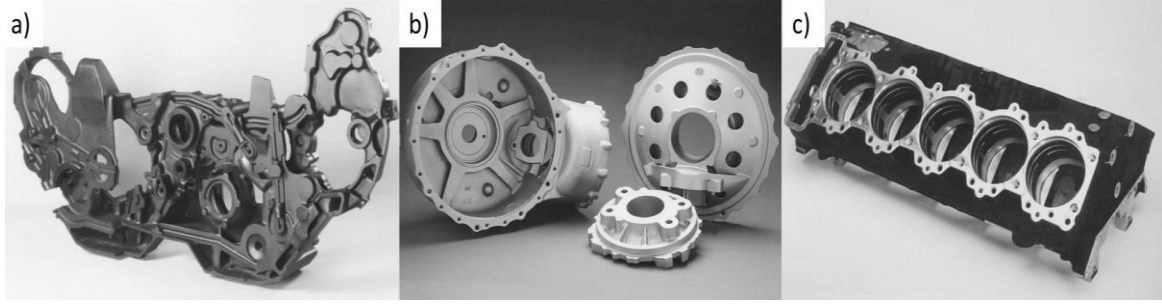
şanzımanlarda; hava araçlarında quadrant ve hidrolik depolarda halen kullanılmaktadır (Mahallawy, Shoeib ve Abouelenain, 2011; Öztürk ve Kaçar, 2012; Wang, Li ve Yen, 2013).



Resim 2.4. AZ91 Mg alaşımından döküm yoluyla üretilmiş olan parçalar (Mahajan, 2001)

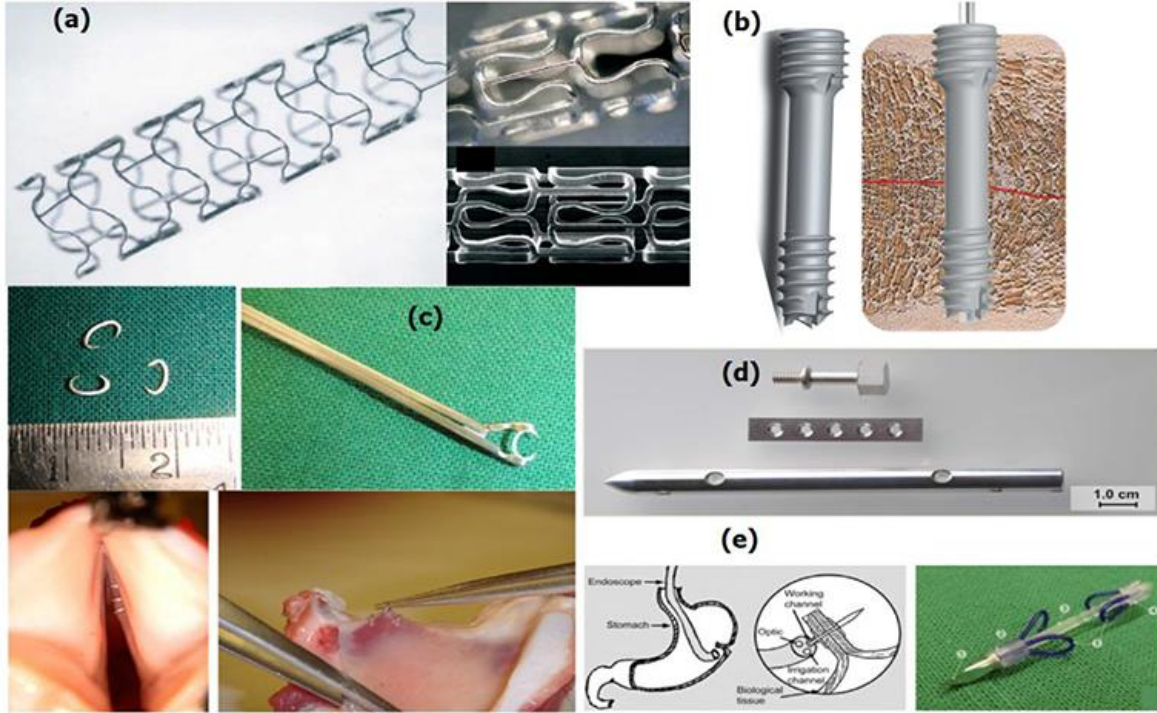


Resim 2.5. AM serisinden döküm yoluyla üretilmiş parçalar (Mahajan, 2001)



Resim 2.6. Döküm yoluyla üretilmiş parçalar a) RZ5, b) WE43 ve c) WE54 serisi (Mahajan, 2001)

Zehirli olmayan Mg, vücutta en çok bulunan dördüncü elementtir ve kemikte yaklaşık % 50, doku ve organlarda % 49 ve kanda % 1 oranında bulunur. Diğer biyomalzemelere kıyasla Çizelge 2.4'te görüldüğü gibi kemik ile mekanik özellikler bakımından yüksek benzerlikler taşınması Mg alaşımlarının biyomalzeme sektöründe kullanımını kaçınılmaz hale getirmiştir. Özellikle düşük yoğunluğu ile kemik ve doku ile uyumu, diğer biyomalzemelere göre çok daha kolay gerçekleşebilmektedir. Mg alaşımları $1,7-2,0 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğu ile kemik yoğunluğuna ($1,8-2,1 \text{ g/cm}^3$) son derece yakın değerlere sahiptir ve elastik modülü de yine metalik malzemelere göre kemiğe daha yakın olduğundan mekanik uyumsuzlukları daha azdır (Li ve Zheng, 2013; Raman, Jafari ve Harandi, 2015; Xin, Hu ve Chu, 2011). En çok kullanıldığı yerler fiksasyon araçlarıdır (tel, vida, levha vb.) (Zakiyuddin ve Lee, 2015; Zhang, Zhang, Chen ve Gu, 2015). Mg alaşımları vücutta korozyona uğrayarak mekanik bütünlüğünü kaybettiği için; alaşımlama, empürite saflaştırmaları veya çeşitli yüzey modifikasyonları (özellikle kaplama) yapılarak zayıf olan korozyon direnci geliştirilmeye çalışılmaktadır (Chen, Birbilis ve Abbott, 2012; Hornberger ve diğerleri, 2012; Ma, Liu, Wang ve Zhang, 2015; Wang ve diğerleri, 2013; Yanovska ve diğerleri, 2012).



Resim 2.7. Magnezyum esaslı farklı implant uygulamaları: a) kardiyovasküler Mg stentler, b) MAGNEZIX vidalar, c) gırtlak mikro cerrahisi için mikro kısıkaç (saf Mg), d) biyobozunur ortopedik implantlar ve e) yara kapatmada kullanılan aletler (dikiş için) (Aliofkhazraei, 2017)

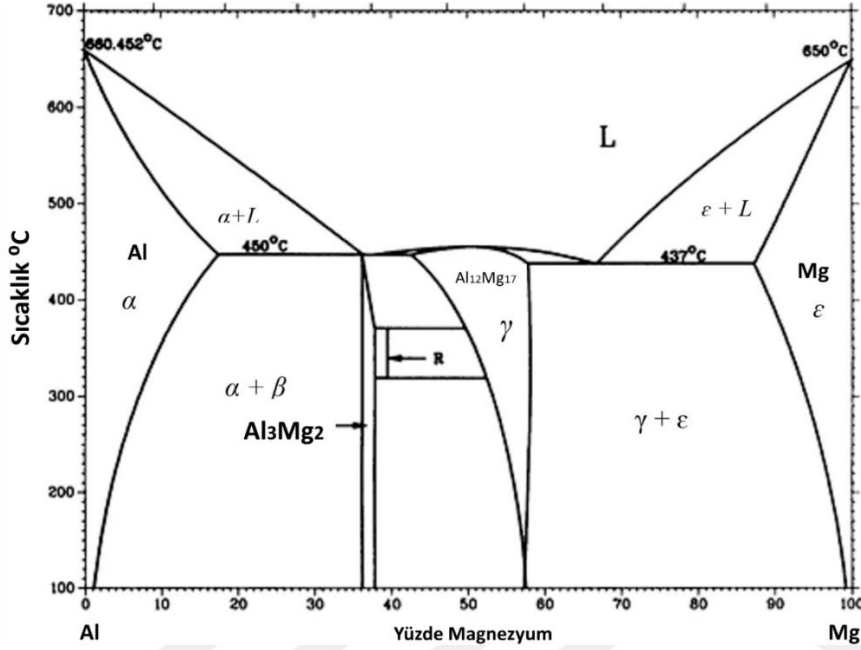
Çizelge 2.4. Çeşitli implant malzemelerin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri (Zeng, Dietzel, Witte ve Hort, 2008)

Özellik	Yoğunluk (g/cm^3)	Elastisite Modülü (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Kırılma tokluğu, ($MPa\sqrt{m}$)
Kemik	1,8-2,1	3-20	130-180	3-6
Magnezyum alaşımları	1,74-2,0	41-45	65-100	15-40
Titanyum alaşımları	4,4-4,5	110-117	758-1117	55-115
Co-Cr alaşımları	8,3-9,2	230	450-1000	-
Paslanmaz çelik	7,9-8,1	189-205	170-310	50-200
Yapay hidroksiapatit	3,1	73-117	600	0,7

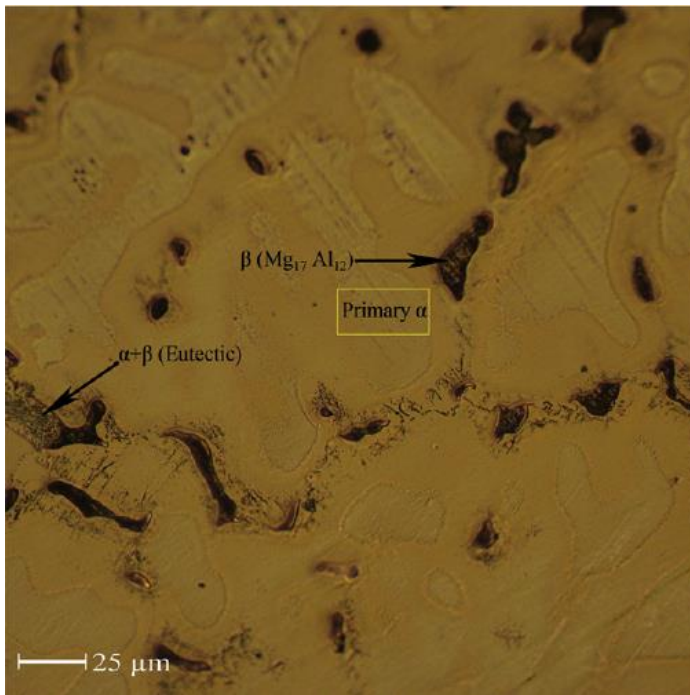
AZ91 Magnezyum Alaşımı

AZ91 alaşımı mekanik özellikleri ve dökümünün iyi olması nedeniyle magnezyumun en çok tercih edilen alaşımlarındandır. Bu alaşımın ağırlığının yaklaşık % 9'unu alüminyum ve % 1'ini çinko oluşturur (Liu ve diğerleri, 2008). Alüminyum çekme mukavemetini ve sertliğini artırırken, dökümü de iyileştirir ancak, süneklik ve darbe dayanımını azaltır. $Mg_{17}Al_{12}$ katı çökeltisini oluşturarak dayanımı artırır. Çinko ise ötektik miktarını yükselterek alaşımın katılma sıcaklığını düşürür ve korozyon direncini artırır. Sıcak yırtılmaya neden

olduğundan, % 2'den fazla kullanılmamaktadır. Çinko/Alüminyum oranı 1/3'ü geçerse Mg-Al-Zn üçlü faz diyagramları kullanılır. Ancak AZ91 alaşımında oran daha düşük olduğundan Mg-Al ikili denge diyagramını kullanımı yeterlidir. Şekil 2.3'te Mg-Al ikili denge diyagramı ve ayrıca Resim 2.8'de AZ91 Mg alaşımının dağlanmış mikroyapı görüntüsü verilmiştir.

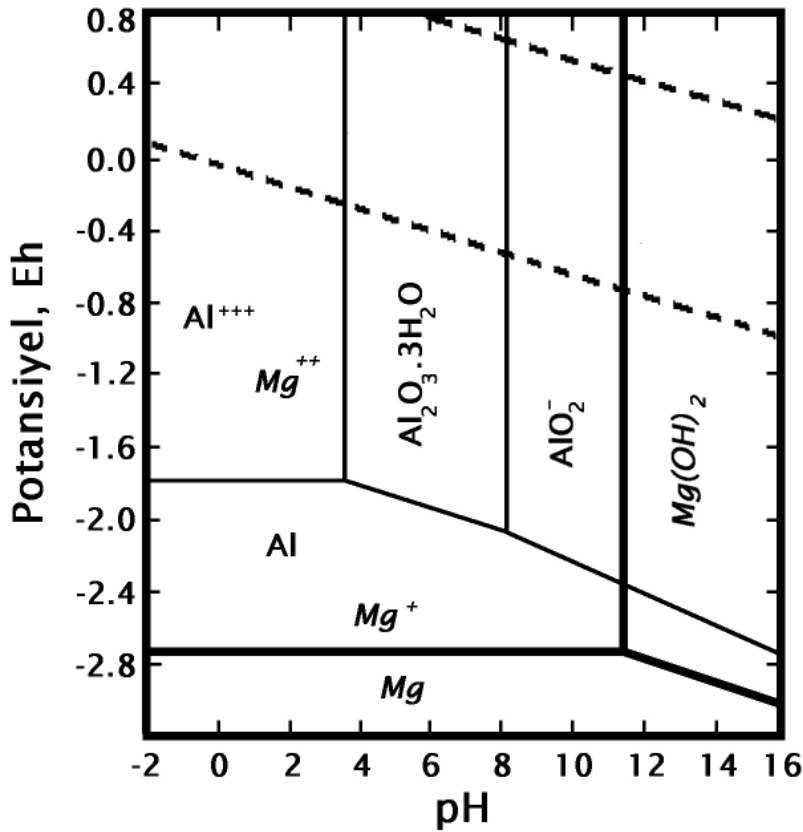


Şekil 2.3. Mg-Al ikili denge diyagramı (Okamoto, Schlesinger ve Mueller, 2016)



Resim 2.8. Dağlanmış AZ91 Mg alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü (Rojaei, Fathi ve Raeissi, 2013)

AZ91 Mg alaşımının çekme mukavemeti 144 MPa, akma mukavemeti ise 95 MPa'dır. 63 HV sertliğe sahiptir. Fiziksel ve mekanik özellikleri kemik ile oldukça yakın olması nedeniyle biyomedikal alanda kullanılmak için oldukça uygundur ancak vücut ortamında hızla korozyona uğradığından koruyucu bir kaplama tabakasına ihtiyaç duyulmaktadır (Hiromoto ve Tomozawa, 2011; Surmeneva ve diğerleri, 2015; Wang ve diğerleri, 2011; Xiong, Lu, Wang ve Song, 2015). Mg-H₂O ve Al-H₂O ikililerine ait Pourbaix Diyagramları Şekil 2.4.'te verilmiştir. Bu diyagramlar metal, iyon ve oksitlerin termodinamik anlamda kararlı olduğu bölgeleri gösterir, bitişik alanları birbirinden ayıran sınırlar ise elektrokimyasal ve kimyasal dengelerin sağlandığı yerleri ifade eder. Kesikli çizgiler suya ait kararlı bölgeleri göstermektedir. Alt kesikli çizgilerin altında su moleküler hidrojene ve üst kesikli çizgilerin üzerinde ise moleküler oksijene, çözünmektedir. Kalın kesitli çizgi Mg-H₂O'yu temsil ederken, ince kesitli çizgiler ise Al-H₂O'yu temsil eder. Burada magnezyumun bağısıklığı çok düşük iken pH, 11 değerinin üzerine çıktığında oksit film oluşumu gözlenir; alüminyumda ise bağısıklık daha yüksek ve pH nötr civarında iken oksit film tabakası oluşumu gözlenir.



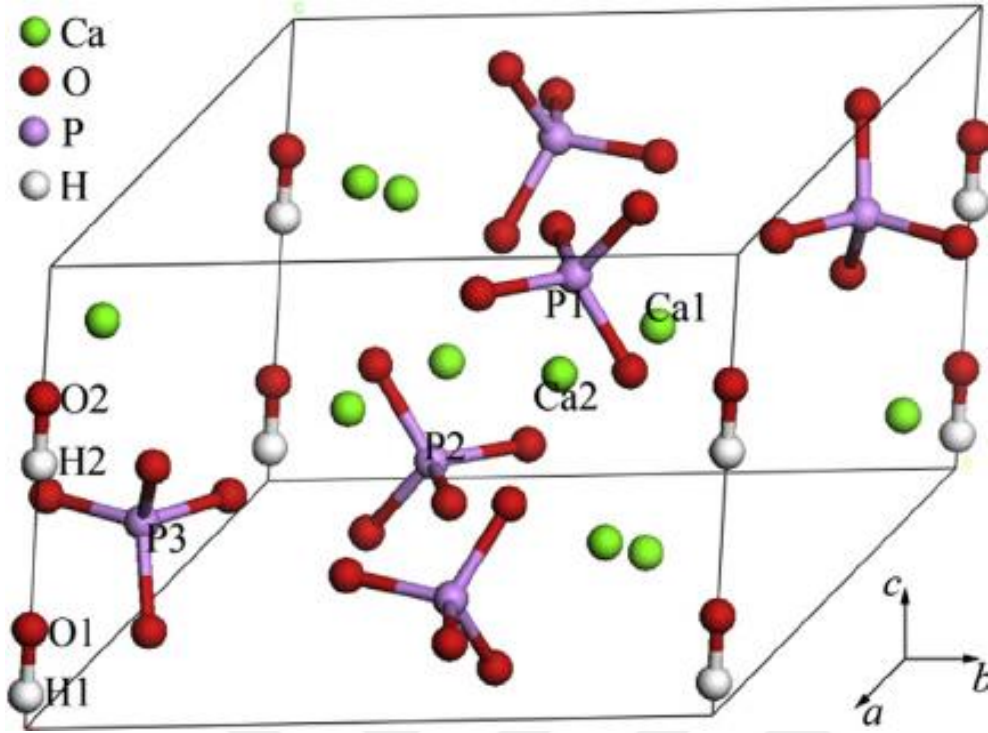
Şekil 2.4. Mg-H₂O ve Al-H₂O ikililerine ait Pourbaix diyagramları

2.5. Hidroksiapatit

Genel formülü $Ca_5(PO_4)_3X$ olan kalsiyum fosfat apatitlerde, formüldeki X yerine F^- iyonu bulunursa fluoroapatit; Cl^- iyonu bulunursa kloroapatit ve OH^- bulunursa hidroksiapatit adı verilir. Seramik malzemelerin apatit grubunun en çok bilineni olan hidroksiapatit (HA), hidroksilapatit olarak da bilinir, $Ca_5(PO_4)_3OH$ veya $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ formülleri ile ifade edilir ve birim hücrenin kristal yapısı Şekil 2.5'te verilmiştir. Yoğunluğu $3,219 \text{ g/cm}^3$ ve kristal yapısı hegzagonal olan HA'nın kafes parametreleri, $a=b=9,432 \text{ \AA}$ ve $c=6,881 \text{ \AA}$ 'dur.

Yüksek biyouyumluluk ve biyoaktiflik özelliklerine sahip olduğundan medikal uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Kalsiyum fosfat seramiklerinin Ca/P stokiometrik oranı 1,5-1,67 aralığında iken mükemmel biyoaktivite ve biyouyum sergilemektedir (Shojai, Khorasani, Dinpanah-Khoshdargi ve Jamshidi, 2013). HA doğal kemiğin hacimce yaklaşık % 50'sini oluşturur. Doğrudan kemiğe tutunabilir ve kemiğe yerleştirildiğinde kemikteki hücre dokularının içeriye alınmasına müsaade eder. Buna Osseointegrasyon denir ve bu sayede çatlak ve kırık kemik tedavisi için kullanıldığında kemik ve apatit büyümesini teşvik eder (Chen ve Thouas, 2015). Dişçilikte ve ortopedi alanında kemik yerine kullanımı yaygındır. Ayrıca biyoaktivite göstermeyen biyomalzemelerin yüzeylerine kaplanarak biyouyumluluklarının artırılması ve aynı zamanda aşınma dayanımının da artırılarak metal iyonlarının vücuda salınmasına engel olur (Bakhsheshi-Rad ve diğerleri, 2015; Rajendran, Barik, Natarajan, Kiran ve Pattanayak, 2014; Tan ve diğerleri, 2013).

HA'nın basma mukavemeti 120–900 MPa, elastik modülü ise 80–110 GPa, eğme mukavemeti 38–250 MPa ve çekme mukavemeti ise 38–300 MPa civarındadır. Vickers sertliği 600 HV'dir. Klasik biyomalzemelere göre mekanik özelliklerinin kemik ile olan benzerliği sayesinde, mekanik uyumsuzluk nedeniyle oluşan 'gerilme bariyer etkisi'ni (stress shielding effect) ortadan kaldırır (Wang ve diğerleri, 2011).



Şekil 2.5. HA'nın birim hücreğine ait kristal yapısı (Ren, Lu ve Leng, 2013)

HA'nın hazırlanmasında ve kaplanmasında, yaş kimyasal çöktürme, sol-jel, hidrotermal, termal püskürtme, elektroforetik kaplama, daldırmalı kaplama, ultrasonik sprej pirolizi, iyon demeti püskürtme, elektron demeti kaplama, elektrokimyasal kaplama, darbeli lazer kaplama, plazma elektrolitik oksidasyonu, biyomimetik kaplama, sıcak eş basınçlı presleme, mekanokimyasal, emülsiyon ve kıyı mercanlarının dönüştürülmesi yöntemleri kullanılabilmektedir (Barranco ve diğerleri, 2010; Gu ve diğerleri, 2011; Kannan, 2016; Liu, Hu, Ding ve Wang, 2011a; Pasinli ve Aksoy, 2010; Ren, Zhou, Nabiyouni ve Bhaduri, 2015; Tang ve Gao, 2016; Wang ve diğerleri, 2010). Bunlardan sol-jel yöntemi düşük sıcaklıklarda moleküler seviyede homojen karışımların elde edilmesini ve nano boyutta tozların üretilmesini mümkün kıldığından diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı ve uygulaması kolay bir yöntemdir (Ma, Thompson, Zhao ve Zhu, 2014; Wang ve Bierwagen, 2009). Çizelge 2.5.'te bazı kaplama yöntemleri ve bu yöntemlerin avantaj, dezavantajları ve elde edilen kaplama kalınlıkları verilmiştir.

Çizelge 2.5. HA kaplama teknikleri avantaj, dezavantajları ve kaplama kalınlıkları (Sun, Berndt, Gross ve Kucuk, 2001)

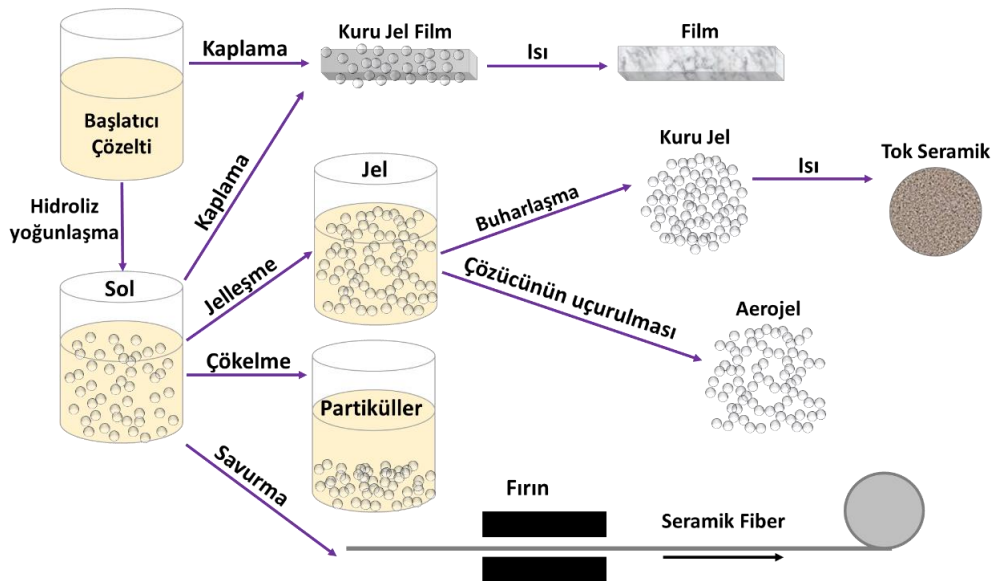
<i>Teknik</i>	<i>Kalınlık</i>	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>
<i>Termal sprej</i>	30-200 μm	Düşük maliyet, Yüksek biriktirme miktarı	Sürekli takip gerektirir, yüksek sıcaklık bozunmayı tetikler, hızlı soğuma edeniyle amorf kaplama
<i>Püskürtmeli kaplama</i>	0,5-3 μm	Yoğun ve homojen kaplama	Sürekli takip gerektirir, amorf kaplama, zaman alıcı, pahalı
<i>Daldırmalı kaplama</i>	0,05-0,5 mm	Ucuz, hızlı, karmaşık şekillere uygulanabilir	Yüksek sinterleme sıcaklıkları, termal genleşme uyumsuzluğu
<i>Sol-jel</i>	< 1 μm	Düşük işlem sıcaklıkları, karmaşık şekillere uygulanabilir, oldukça ince kaplama, nispeten ucuz	Bazen kontrollü atmosfer gerektirir, pahalı hammadde
<i>Elektroforetik kaplama</i>	0,1-2 mm	Homojen kaplama kalınlığı, hızlı birikme oranı, karmaşık şekillere uygulanabilir	Çatlaksız kaplama üretimi zor, yüksek sinterleme sıcaklıkları
<i>Biyomimetik kaplama</i>	< 30 μm	Kemik benzeri apatit üretimi, karmaşık şekillere uygulanabilir, kemik büyümesini teşvik eder	Zaman alıcı, kullanılan YVS'nin sabit bir pH değerinde olması ve sürekli değişmesi gerekir
<i>Elektrokimyasal çöktürme</i>	80 μm	Karmaşık şekillere uygulanabilir, homojen kaplama	Elektrolitin sabit pH'ta olması gerekir

3. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel metodu düşük işlem sıcaklıklarında uygulanan, yaş kimyasal yöntemlerdendir. Bu yöntem 1842 yılında ilk kez Jean-Jacques Ebelmen adındaki bir kimyagerin SiCl_4 ve alkol karışımını hava ortamında bırakarak solüsyonun jelleşmesi sonucu, tesadüf eseri bulunmuş ve o dönemlerde çok fazla ilgi duyulmamıştır (Wang ve Bierwagen, 2009). 1939'da Geffcken sol-jel yöntemini kullanarak ince film hazırlanabileceğini öne sürmüş ve yöntemin önemine dikkat çekmiştir. 1950'li yıllardan itibaren sol-jel tekniği çok yaygın kullanılır hale gelmiştir.

Sol-jel tekniği, çözeltilerden yola çıkarak farklı uygulamalara yönelik seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Sol, kolloidal parçacıkların sıvı çözelti içerisinde çökme olmaksızın askıda olduğu halidir. Burada parçacıklar 500 nm ve daha altındaki boyutlarda olup, çökmemelerinin nedeni, aralarındaki Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetinin, yerçekimi kuvvetine göre daha yüksek olmasıdır. Jel ise bu kolloidal taneciklerin çöktürülerek su içeren yapıya dönüşmesi sonucu oluşur ve katı viskozitesi yüksek bir fazdır.

Sol-jel yöntemi ile değişik materyaller üretilebilmektedir ve Şekil 3.1'de üretilebilecek malzeme çeşitleri gösterilmiştir (Toygun, Köneçoğlu ve Kalpaklı, 2013).



Şekil 3.1. Sol-jel prosesi ile elde edilebilecek ürünler

3.1. Sol-jel Yönteminin Aşamaları

Sol-jel metodu, başlangıç malzemesi (metalik tuzlar veya alkoksitler), çözücü (alkoller) ve katalizörler kullanılarak birkaç basamakta tamamlanır. İşlem basamakları aşağıdaki gibidir (Toygun ve diğerleri, 2013; Wang ve Bierwagen, 2009);

- Hidroliz
- Polimerizasyon
- Jelleşme
- Kurutma
- Sinterleme

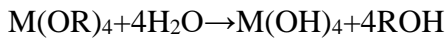
Sol-jel yönteminde başlangıç maddesi (precursor) olarak metalik tuzlar veya alkoksitler kullanılır. Organik çözücü ya da su seçimini bu başlangıç maddeleri belirler ve başlatıcılar uygun çözücüler içerisinde çözdürülerek sol elde edilir. En fazla kullanılan çözücü etanoldür. Organik çözücü kullanıldığında reaksiyonların kontrolü daha kolay ve düşük yüzey gerilimine sahip olduğundan daha esnek ve yüzeyi daha iyi ıslatan, çatlaksız ve kaliteli yüzey kaplaması elde edilir (Barranco ve diğerleri, 2010; Toygun ve diğerleri, 2013).

3.1.1. Hidroliz

Hidroliz tepkimesi ile hidroksil grubu metal atomuna bağlanır:



Su ve katalizör miktarına göre bütün OR grupları OH'a dönüşerek hidroliz adımı tamamlanır.



3.1.2. Polimerizasyon

Polimerizasyon adımı kullanılarak kullanılan elektrolitler sayesinde sol içerisindeki tanecikler

yüklenir. Bu sayede kolloidal tanecikler daha kararlı bir hale gelebilirler ve çökmeleri engellenmiş olur. Yüksüz haldeki taneciklerin dibe çökmesine koagülasyon denir. Burada gerçekleşen olaya ise koagülasyonun tam tersi olup dekoagülasyon olarak adlandırılır. Tanecikler negatif yüklendiğinde OH^- (bazlarla); pozitif yüklendiğinde ise H^+ iyonları (asitlerle) ile polimerizasyona uğrarlar. Eklenen elektrolit miktarı gerektiğinden az veya çok olursa polimerizasyon gerçekleşmez. Elektrolit yüksek miktarda olursa taneleri yüksüz bırakarak polimerizasyonu önler; az miktarda olursa da çökelti oluşumu devam eder. Polimerizasyon, monomerlerin birleşerek tanecikleri, taneciklerin büyüyerek bir zincir halini alması ve sıvı içerisinde ağ yapısı oluşturması ile büyüyerek jelleşmesi şeklinde gerçekleşir. Polimerizasyon adımı reaksiyon hızı, pH, sıcaklık, katalizör, yaşlandırma sıcaklık ve süresine bağlıdır (Toygun ve diğerleri, 2013).

3.1.3. Jelleşme

Polimerlerin birleşerek ağ tabaka haline gelmesi ve giderek yoğunlaşmasına jelleşme denir. Jelleşme başladığı andan itibaren viskozitede anlık artış meydana gelir. Jel içerisinde sıvı bulunan birbirine zayıf ya da kuvvetli bağlarla bağlı ve katı-sıvı arasında bir faz olup viskoelastik bir yapıya sahiptir. Jel oluşturulurken en önemli adım, jelde çatlak oluşturmadan kurutmaktır. Çok yavaş kurutma yapıldığında oluşabilecek gerilmeler ortadan kaldırılabilir (Toygun ve diğerleri, 2013).

3.1.4. Kurutma

İstenilen yapıda elde edilen jellerin yapısında bulunan su ve alkoller kurutma adımında kısmen uzaklaştırılır. Film kaplamalar ince boyutlarından dolayı oda sıcaklığında kurutulabilirler. Başka bir yöntem ise otoklavda kritik noktada çözücülerin yapıdan uzaklaştırılmasıdır (Toygun ve diğerleri, 2013).

3.1.5. Sinterleme

Sol-jel ile boşluk içermeyen yoğun oksit tabakaları oluşturulması hedeflenmektedir. Dolayısıyla son olarak kurutulan jeller sinterleme adımında poroziteler giderilerek yoğun bir oksit yapısı elde edilmiş olur (Toygun ve diğerleri, 2013).

3.2. Sol-jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel metodu kaplama teknikleri arasında uygulanması en kolay yöntemlerden biridir. Bunun yanı sıra pek çok avantajı vardır ve bu nedenle çok tercih edilmektedir. Bu yöntemin sağladığı avantajlar aşağıda verilmiştir (Barranco ve diğerleri, 2010; Niu ve diğerleri, 2016; Wang ve Bierwagen, 2009):

- Diğer yöntemlerde olduğu gibi yüksek sıcaklıklar gerektirmez ve bu sayede yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümü geçirdiği için üretiminde zorluklar yaşanan seramiklerin üretimine de imkân sağlar.
- Başlangıç noktasında saf hammaddelerden çözeltiler oluşturularak üretim yapıldığından moleküler anlamda homojen yapılar üretilebilmektedir.
- İnce film kaplamalara imkân sağladığı gibi viskozitenin fazlasıyla arttığı jeller sayesinde kalın kaplama tabakalarına da olanak sağlar.
- Mikron boyutlarda veya nano boyutlu materyallerin üretiminde kullanılabilir.
- Elde edilen sol içerisinde, organik, biyolojik, boyar maddeler veya çok çeşitli dopant maddeler sisteme dahil edilerek kompozit veya farklı yapılarda kaplamalar üretilebilmektedir.
- Çalışma sistemi çok basit düzeylerde olup, ortam koşulları kullanılarak uygulamalar yapılabilir.

Bu prosesin dezavantajları ise şöyledir (Toygun ve diğerleri, 2013):

- Jelleşme anında veya kurutma sırasında yapıdaki uçucu maddeler uzaklaşırken çekme gerçekleşir ve oksit ağında gözeneklerin veya çatlakların oluşmasına neden olur.
- Ortamda oluşabilen istenmeyen bazı hidroksil ve organik kalıntıların sistemden uzaklaştırılması zor olabilmektedir.
- Başlangıç hammaddeleri pahalı olabilmektedir.

3.3. Sol-jel Yöntemi ile Daldırmalı Kaplama

Sol-jel yöntemi ile daldırmalı kaplama cihazında, kontrollü daldırma hızı kullanılarak istenilen kalınlıklarda altlık malzemeler üzerinde kaplama tabakaları elde etmek



4. LİTERATÜR TARAMASI

Otomobil, havacılık ve biyomalzeme uygulamalarında istenilen temel özellikler hafiflik, dayanım, titreşim sönümlenme ve korozyona karşı dirençtir. Üretimde Al, çelik, Ti ve Mg gibi metalik malzemeler kullanılmaktadır ve bu malzemelerin saf halleri, yeterli mukavemet, korozyon dayanımı gibi istenilen özellikleri karşılayamamaktadır. Günümüzde bu özellikleri sağlayabilmek için saf metallere çeşitli işlemler uygulanmaktadır. En sık kullanılan yöntemlerden biri olan alaşımlama, özellikle Mg alaşımlarında son derece önemlidir.

Magnezyum alaşımları özgül dayanım ve rijitliklerinin yüksek (Hu, Wang, Ren, Zhang ve Liu, 2010; Jamesh ve diğerleri, 2015; Wang ve diğerleri, 2011; Wang ve diğerleri, 2016; Xiong ve diğerleri, 2015), ağırlıkça hafif (Fintová ve Kunz, 2015; Wang ve diğerleri, 2010) ve titreşimi sönümleyebilmesi (Taleghani ve Torralba, 2013) nedeniyle otomotivde motor ve vites kutularında, şasi ve kaporta elemanlarında, hava-motor helikopter parçalarında sıkça kullanılmaktadır (Hiromoto ve Yamamoto, 2009; Öztürk ve Kaçar, 2012). Geniş kullanım alanına sahip olan bu alaşımlar, hafiflik, yüksek dayanım/ağırlık oranı sebebiyle biyoyumluluk gerektiren biyomalzeme uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve diğerleri, 2011a).

AZ91 Magnezyum alaşımı yaklaşık %9 Al ve %1 Zn içermektedir (Hiromoto ve Yamamoto, 2009; Majumdar, Bhattacharyya, Biswas ve Manna, 2008; Razavi ve diğerleri, 2010; Zhang ve diğerleri, 2010). Magnezyum alaşıma hafiflik sağlarken, yapısında bulunan Zn çökelme sertleşmesi, Al ise katı eriyik mukavemetlenmesi yaparak yorulma dayanımı sağlar (Murugan, Raghukandan, Pillai, Pai ve Mahadevan, 2009; Zhang ve diğerleri, 2010; Zhang, Yu, Chen, Yu ve Xu, 2011). Mn ise korozyon dayanımını arttırmaktadır (Chen ve Thouas, 2015; Öztürk ve Kaçar, 2012). Mg alaşımları arasında hafiflik, korozyon direnci ve dayanım açısından optimum değerlere sahip olan (Murugan ve diğerleri, 2009) bu alaşım yüksek biyoyumluluğu, hafifliği ve mekanik özelliklerinin kemik ile çok yakın olması sebebiyle biyomedikal uygulamalar için kullanılan ancak korozyonu üzerinde çalışılmaya devam edilen bir biyomalzemedir (Hu ve diğerleri, 2010; Niu ve diğerleri, 2016; Xiong ve diğerleri, 2015). Genel olarak bu alaşım sabitleme amacıyla geçici süreliğine kullanılan biyomalzemeler yerine, ikincil operasyonların gerekliliğini ortadan kaldırmak amacıyla kullanılmaya başlanmış, ilerleyen yıllarda ise biyobozunurluğu üzerine çalışmalar yapılarak

korozyonun kontrol altına alınması üzerine yoğunlaşmıştır (Kayhan ve diğerleri, 2016; Kumar ve diğerleri, 2016; Liu ve diğerleri, 2011a; Razavi ve diğerleri, 2010; Razavi ve diğerleri, 2015).

AZ91 alaşımı özellikle döküm ve toz metalurjisi yöntemi kullanılarak üretilebilir (Tahmasebifar ve diğerleri, 2016). Döküm yöntemi kullanılarak yapılan üretimler kısa proses döngüsü, düşük maliyet ve seri üretime uygunluk açısından kullanışlıdır. Fakat bu avantajlarının yanında porozite, soğuk birleşme, düşük mukavemet gibi dezavantajları da vardır (Taleghani ve Torralba, 2013). Ayrıca kalıp döküm ürünleri biyomedikal uygulamalarda hassas parçalar için gerekli boyut toleransını karşılayamamaktadır. Toz metalurji yöntemi ile istenilen boyut ve toleranslarda daha kolay hassas parça üretimi yapılabilir.

Vücutta kalıcı implant olarak kullanılmak istendiğinde AZ91 Mg alaşımının korozyona dirençli hale getirilmesi gerekmektedir ve bunun için çeşitli yüzey işlemlerine veya takviye elemanlarına ihtiyaç duyulmuştur (Gu ve diğerleri, 2011; Hiromoto ve Tomozawa, 2011; Razavi ve diğerleri, 2010; Rojaee ve diğerleri, 2014). Ancak bu işlemler yalnızca iyon salınımının önlenmesi amacıyla değil, aynı zamanda malzemeye biyoaktiflik ve antibakteriyel özellik kazandırılması, biyouyumluluk, aşınma, kopma ve sürünme dayanımının artırılması gibi özellikler kazandırmak için de yapılmaktadır (Arnould, Denayer, Planckaert, Delhalle ve Mekhalif, 2010; Chang, Huang, Chen, Lai ve Wen, 2014; Cheng, Cai, Li ve Zheng, 2006; Hiromoto, Inoue, Taguchi, Yamane ve Ohtsu, 2015; Huang ve diğerleri, 2016; Ren ve diğerleri, 2015; Surmeneva ve diğerleri, 2015; Xu, Hu, Xie ve Munroe, 2016; Xu ve diğerleri, 2009; Zhou ve diğerleri, 2013).

Korozyon, mekanik ve aşınma dayanımını geliştirmek amacıyla AZ91 Mg alaşımına yapılan SiC (Wang ve diğerleri, 2017), Al₂O₃ (Ahmadkhaniha, Sohi, Salehi ve Tahavvori, 2016), TiC (Sahoo ve Panigrahi, 2016), TiB₂, HA (Chen ve diğerleri, 2016) takviye uygulamaları mevcuttur. Biyomedikal uygulamalarda takviyeli yapılar, özellikle kemik iskelesi olarak kullanılmakta olup, bir yandan iskelenin boşlukları arasında hücre büyümesi sağlanırken, bir yandan da takviye elemanlarıyla korozyon hızını yavaşlatarak iyileşme ve vücuttan atılma süreçlerini dengelemeyi amaçlamaktadır (Chen ve diğerleri, 2016).

Kompozit yapılardan daha ziyade, yüzey işlemlerinin yapılması korozyon hızını yavaşlatma açısından daha etkilidir. Mg alaşımları üzerine korozyonu önlemek amacı ile yapılan oksidasyon, elektroforetik depolama, biyomimetik, sıçratma, döndürmeli (spinning) kaplama ve sol-jel kaplama tekniklerinin kullanımı mevcuttur (Gu ve diğerleri, 2011; Liu ve diğerleri, 2011a; Majumdar ve diğerleri, 2008; Rojaee ve diğerleri, 2014; Wang ve diğerleri, 2010). Fakat yukarıda bahsedildiği gibi biyomedikal uygulamalar için sadece korozyon direnci yeterli değildir. İyileşme sürecinde, yüzeyde apatit oluşumunun ve hücre büyümesinin teşvik edilmesi, doku-implant uyumunun sağlanması ve enfeksiyonların engellenmesi de gerekmektedir (Chang ve diğerleri, 2014). Bu nedenle, Ca-P gibi vücuda zararı olmayan biyoaktif katkı malzemeleri (Rafieerad ve diğerleri, 2016) kullanılarak yapılan kaplamalar yüzeye olumlu özellikler katmaktadır. Bu tür kaplamalar, özellikle hücre büyümesini teşvik etmek (Alves, Cavaleiro ve Carvalho, 2016; Rahmati ve diğerleri, 2015), aşınma ve korozyon dayanımlarını geliştirmek için yapılabilmektedir (Wang, Zeng, Wu, Yao ve Lai, 2007; Xu ve diğerleri, 2016).

Kemik iyileşmesindeki olumlu etkilerinden dolayı HA hem takviye elemanı, hem de biyomalzemelere yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır (Aktug, Kutbay ve Usta, 2017). Kalsiyum fosfatın tüm formları dokularla son derece uyumludur. Ancak kalsiyum fosfat fazları arasında sadece HA ve dikalsiyum fosfat (DCP) insan vücudunun sıcaklık ve pH değerinde kimyasal olarak stabil kalabilmektedir. HA çoğu zaman düşük mukavemet ve tokluğu nedeniyle tek başına implant olarak kullanılamamaktadır (Kumar ve diğerleri, 2016; Wang ve diğerleri, 2010). Fakat doğal kemik dokusuna kimyasal kompozisyonunun benzerliği sayesinde, biyomalzemenin dokuya daha kuvvetli bağlanmasını sağladığından ve yüksek biyouyumluluğu nedeniyle implant yüzeylerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rojaee ve diğerleri, 2013, 2014). Metalik altlıklar üzerine HA kaplama uygulanması sayesinde seramik malzemenin biyoaktifliği ve metalin mekanik özellikleri bir arada kullanılarak, seramik kaplama kemik gelişimi için gerekli gözenekliliği sağlarken altlık da yüklemeye karşı gerekli tokluk ve dayanımı sağlamaktadır.

HA kaplama teknikleri arasında en yaygın olarak kullanılan teknikler; termal püskürtme, iyon demeti püskürtmeli kaplama, elektron demeti kaplama, elektroforetik kaplama, biyomimetik kaplama, darbeli lazer kaplama, sol-jel, döndürmeli kaplama, elektrokimyasal kaplama ve plazma elektrolitik oksidasyon yöntemleridir (Gu ve diğerleri, 2011; Huang ve diğerleri, 2016; Rafieerad ve diğerleri, 2016; Ren ve diğerleri, 2015; Rojaee ve diğerleri,

2014; Surmeneva ve diğeri, 2015; Xiong ve diğeri, 2015). Kaplamalar için sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmakta olup, bu yöntemin diğeri yöntemlere kıyasla kolay uygulanabilirliği, tekrar edilebilirliği, yüzeyde homojen ve yüksek saflıkta kaplama elde edilmesi ve düşük maliyetli oluşu tercih edilme nedenlerindedir (Niu ve diğeri, 2016; Rojaee ve diğeri, 2013, 2014; Tepehan, Ghodsi, Ozer ve Tepehan, 1997).

Literatürde daha önce AZ91 Mg alaşımı toz metalurji yöntemi ile üretilerek üzerine HA kaplama yapılmamıştır. Bu tez çalışmasında, AZ91 Mg alaşımı toz metalurji yöntemi ile 325 °C sıcaklık ve 277 MPa basınç altında 1 saat sinterlenerek üretilmiş, üzerine sol-jel ve daldırmalı kaplama yöntemi ile HA kaplama yapılarak kalıcı implant olarak kullanılabilirliği ele alınmıştır. Daldırma sayısı (1, 3 ve 5 daldırma) ve kalsinasyon sıcaklıkları (300 – 400 – 500 °C’de 1 saat süre, 1°C/dk ısıtma hızı) ise kaplama parametreleri olarak seçilmiştir. Kaplama tabakasında HA elde edebilmek için Ca öncüsü olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve P öncüsü olarak di fosfor pentaoksit (P_2O_5) kullanılmıştır. Elde edilen solüsyona, daldırmalı kaplama yöntemiyle altlık AZ91 Mg alaşım numuneleri sabit (200 mm/dk) hızda daldırılarak kaplanmıştır. Kaplanan numuneler kurutma ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Kaplamasız ve HA kaplı numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yüzey profilometresi, kaplama kalınlıkları ve yüzey morfolojileri SEM ve AFM ve yapısal analizleri ise XRD ile incelenmiştir. Son olarak, korozyon davranışları ise 37 °C ve 7,4 pH değerindeki YVS ortamında potansiyodinamik elektrokimyasal korozyon testleri ile analiz edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Malzeme

Bu tez çalışmasında kullanılan AZ91 magnezyum alaşım tozları Zhejiang Bainianyin Industry and Trade firmasından temin edilmiş olup <150 µm toz boyutuna sahiptir ve kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu alaşımın kaplanmasında kullanılan kimyasallar, kalsiyum nitrat tetra hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), di fosfor penta oksit (P_2O_5) ve etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Merck firmasından temin edilmiştir. Korozyon deneyleri için hazırlanan yapay vücut sıvısı kimyasalları ise; sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum hidrokarbonat (NaHCO_3), sodyum klorür (NaCl), magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum klorür hidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), potasyum klorür (KCl), disodyum hidrojen fosfat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidroksimetil amino metan ($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$) – trizma – ve hidroklorik asit HCl, Merck’ten temin edilmiştir.

Çizelge 5.1. AZ91 Mg alaşımına ait kimyasal kompozisyon

Element	Al	Zn	Ni	Cu	Mg
Ağırlıkça %	8,77	0,74	<0,01	<0,01	Kalan

5.2. AZ91 Magnezyum Alaşımının Toz Metalurji Yöntemi ile Üretimi

AZ91 Mg alaşım tozları istenen ebatlarda üretilmek amacıyla miktarları hesaplanmış ve hassas terazi kullanılarak tartılmıştır. Gerekli hesaplamalar aşağıda verilen eşitlik ile yapılmıştır.

$$M = d_{AZ91} \times V \quad (5.1)$$

M; Kalıbı dolduracak tozun kütlesi

d_{AZ91} ; AZ91 Mg alaşımının yoğunluğu

V; Üretilecek numunenin hacmi

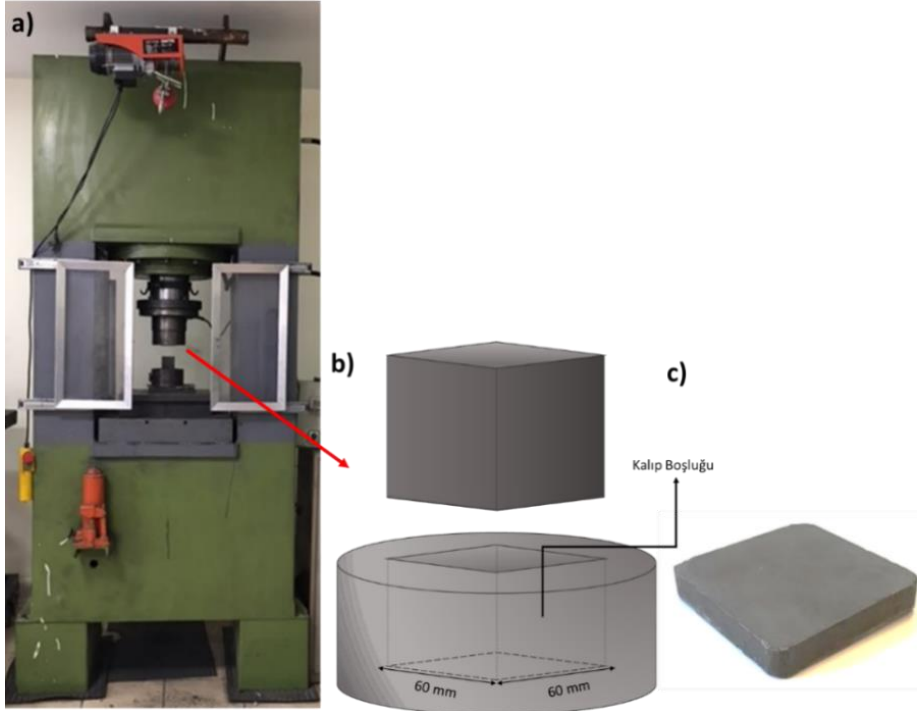
Resim 5.1.b’de görülen kalıbın yüzey ebatları $60 \times 60 \text{ mm}^2$ ’dir ve kullanılacak tozun kütlesine bağlı olarak istenilen kesit kalınlığı ayarlaması yapılabilmektedir. Bu çalışmada blok numuneler $60 \times 60 \times 13 \text{ mm}^3$ boyutlarında üretilmiştir. Bu boyutlarda bir numune

üretimi için kullanılacak olan AZ91 Mg alaşımının toz kütlesi Eşitlik 5.1'den aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

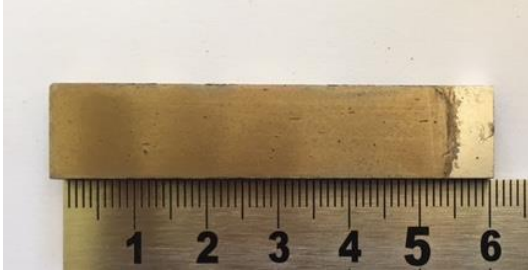
$$M = 1,81 \text{ g/cm}^3 \times (6 \times 6 \times 1,3 \text{ cm}^3)$$

$$M = 84,7 \text{ g}$$

Numuneler, 84,7 g AZ91 Mg alaşım tozu ile kalıp kullanılarak Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait Toz Metalurji Laboratuvarında bulunan özel tasarım tek eksenli ve 260 ton kapasiteli hidrolik pres cihazı (Resim 5.1.a) ile 325 °C sıcaklık ve 275 MPa basınç altında 1 saat süre ile sinterleme işlemi yapılarak üretilmiştir. Üretilen blok numuneler daha sonra Struers marka ve Accutom-5 model hassas kesme cihazı kullanılarak Resim 5.2'deki gibi 60 × 13 × 4 mm ebatlarında kesilerek üretilmiştir. Üretilen numunelerin tümü mekanik olarak ATM Saphir 330: Manyetik – Çift Diskli cihazda 1200 gritlik SiC kâğıt aşındırıcılar kullanılarak zımparalanmıştır. Son olarak her bir numuneye sterilizasyon işlemi Selecta Ultrasons Medi-II marka ve modelli ultrasonik banyoda aseton ve etanol ile sırası ile 10 ve 20'şer dakika olarak uygulanmıştır. Temizliği tamamlanan numuneler kurutma cihazı ile hızlıca kurutulmuştur.



Resim 5.1. a) Tek eksenli hidrolik sıcak pres cihazı, b) pres cihazında kullanılan kalıbın şematik gösterimi ve c) 60 × 60 × 13 mm boyutlarında üretilen AZ91 Mg alaşımı



Resim 5.2. Hassas kesme cihazında kesilerek üretilmiş numune boyutları

5.3. AZ91 Magnezyum Alaşımının Sol-jel Yöntemi ile Hidroksiapatit Kaplanması

Hidroksiapatit kaplama solüsyonunun hazırlanmasında kalsiyum öncüsü olarak kalsiyum nitrat tetra hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve fosfor öncüsü olarak di fosfor penta oksit (P_2O_5 , Merck) kimyasalları seçilmiştir. Bu kimyasallar ayrı ayrı beherlerde olmak üzere oda sıcaklığında, etanolde ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözdürülmüştür. Tamamen çözünme gerçekleştikten sonra Ca içerikli solüsyon, P içerikli solüsyon içerisine yavaş yavaş damlatılarak ilave edilmiştir ve 5 saat boyunca, 400 devirde, oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. 5 saatin sonunda Resim 5.3'teki gibi renksiz berrak bir solüsyon elde edilmiştir.



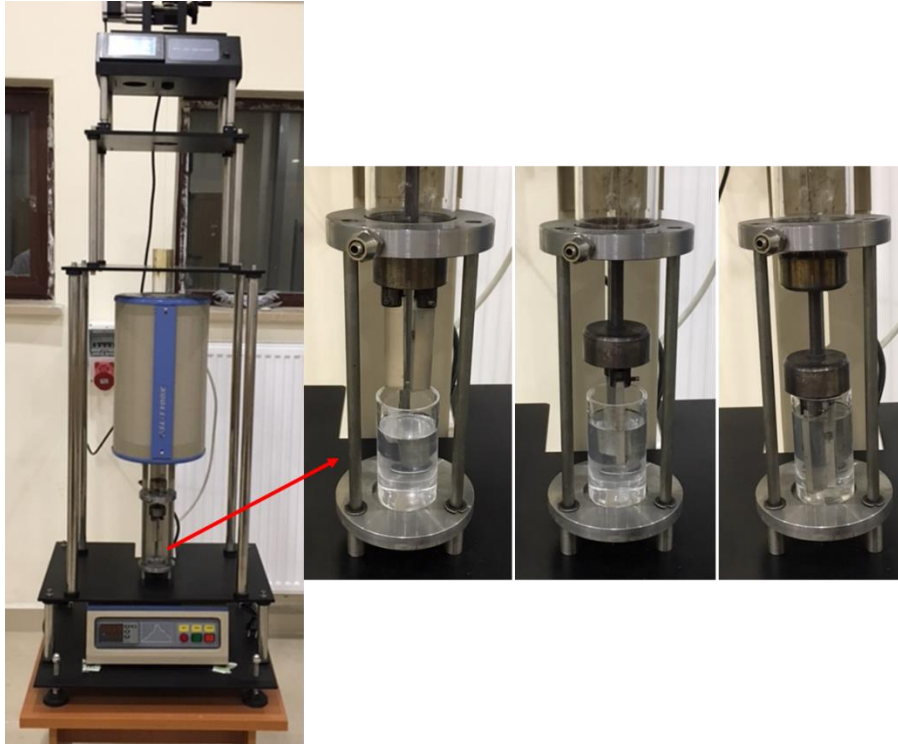
Resim 5.3. Karıştırılarak elde edilen renksiz berrak solüsyon

Elde edilen solüsyon bekletilmeden, numuneler Resim 5.4'teki daldırılmalı kaplama (dip-coater) cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Kaplama parametreleri ve numune etiketleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Daldırma hızı sabit ve 200 mm/dk olarak uygulanmıştır. Tüm numuneler Resim 5.4'te olduğu gibi 1'er kez daldırılarak tek katman kaplamaları yapılmış, 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilerek yaşlandırma yapılmış ve yaşlanma sonrasında 1 saat

süre ile 60 °C’de Instron EC67B etüvde kurutma işlemi yapılmıştır. Parametresi 1 daldırma olan numuneler desikatöre alınarak kalsinasyon için bekletilmiş ve kalan numuneler tekrar yeni bir solüsyon hazırlanarak aynı şekilde kaplanmıştır. Bu işlem her bir parametreye ait 3’er numune olacak şekilde 1, 3 ve 5 daldırma yapılarak kaplanmıştır. Kaplama, yaşlandırma ve kurutma işlemleri tamamlanan numuneler 300 – 400 – 500 °C’de 1 saat süre ve 1 °C/dk ısıtma hızı ile Protherm PC442 yatay tüp fırında argon atmosferi altında kalsine edilmiştir. Yine aynı solüsyon hazırlanarak kaplama yapılmaksızın 1 gün yaşlandırılıp, kurutulmuş ve aynı şekilde 300 – 400 – 500 °C’de 1 saat süre ve 1 °C/dk ısıtma hızı ile yatay tüp fırında kalsine edilerek hidroksiapatit üretilmiştir. Ardından agat havanda dövülerek hidroksiapatit toz haline getirilmiştir (Resim 5.5). Sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit üretimine ait akış diyagramı Şekil 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kaplama parametreleri ve numunelerin isimlendirilmesi

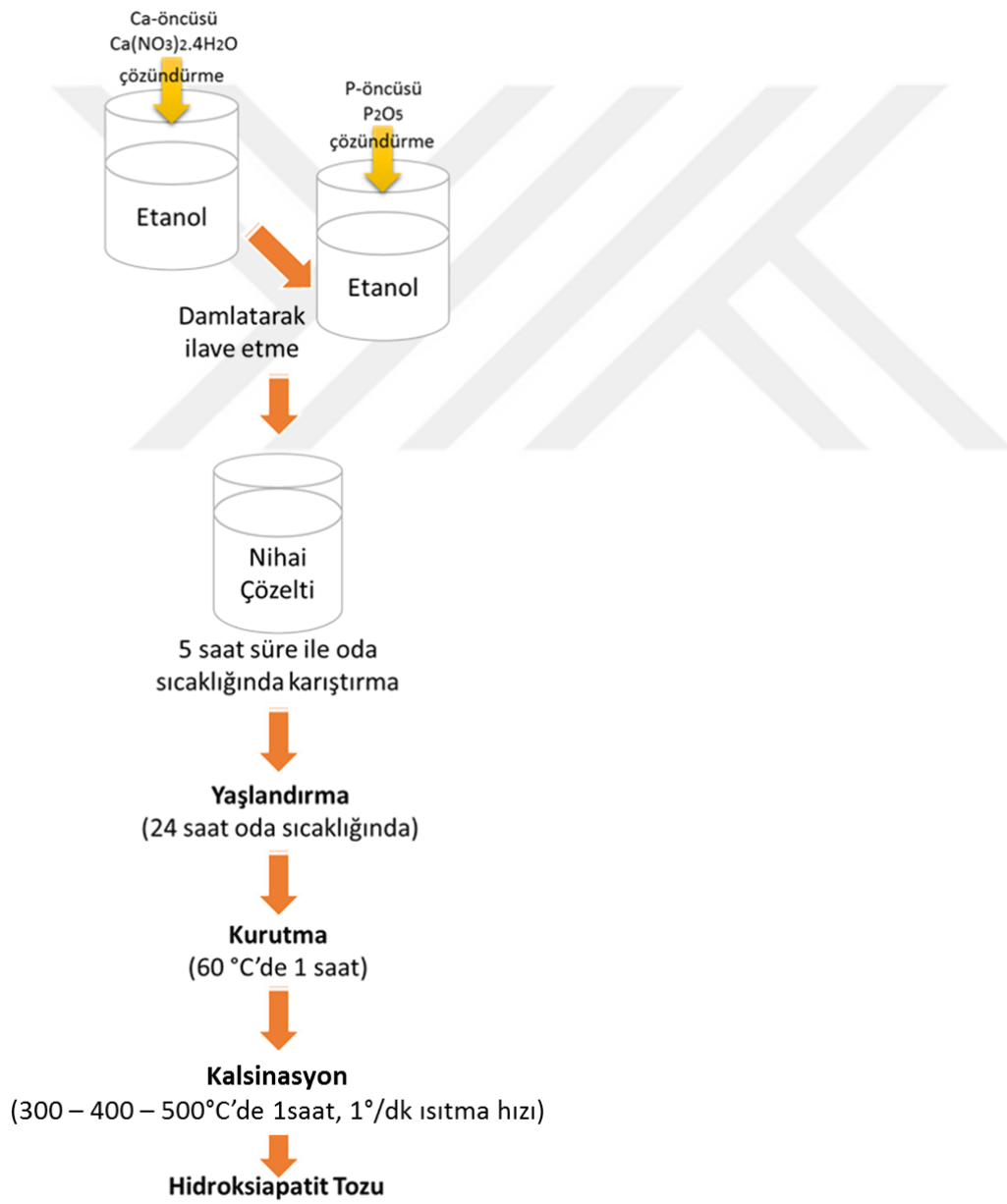
<i>Siterleme sıcaklığı</i> \ <i>Daldırma sayısı</i>	<i>1 daldırma</i>	<i>3 daldırma</i>	<i>5 daldırma</i>
<i>300 °C</i>	1-300	3-300	5-300
<i>400 °C</i>	1-400	3-400	5-400
<i>500 °C</i>	1-500	3-500	5-500



Resim 5.4. Daldırma cihazı ve numunelerin solüsyona daldırılarak kaplanması



Resim 5.5. Üretilen hidroksiapatit



Şekil 5.1. Sol-jel yöntemi ile toz hidroksiapatit üretim şeması

5.4. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri

Kaplanmamış AZ91 ve kaplanmış AZ91 numunelerin yüzey morfolojileri ve kaplama kalınlıkları Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarında Jeol JEM 6060 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Yine bu cihaza ait Enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ünitesi ile numunelerin yüzeyindeki kaplamaların kimyasal değişimlerini görebilmek için noktasal ve bölgesel EDS analizleri yapılmıştır. Yüzey görüntüleri alınırken farklı büyütmelerde 5 kV hızlandırma gerilimi kullanılmış olup görüntü alınmasının zor olduğu numunelerde 10-15 kV'ya kadar çıkılmıştır. EDS alınırken 20 kV kullanılmıştır.

Kaplamaların yüzey pürüzlülükleri Gazi Üniversitesi İmalat Mühendisliği Bölümünde bulunan Mitutoyo SJ-410 markalı cihaz ile ölçülmüştür. Ayrıca yüzey topografyalarına ait görüntüler, Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına ait Görüntüleme birimindeki Bruker Edge3 marka ve modelli atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile temassız modda alınmıştır.

5.5. Kaplamaların Yapısal Analizleri

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan toz halindeki HA numuneler, preslenerek üretilmiş altlık AZ91 Mg alaşımı ve kaplanan numunelerin X-ışını analizleri Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait XRD Laboratuvarında Bruker D8 Advance marka XRD ile saniyede $0,03^\circ$ derece tarama hızında $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ışını, 30 mA akım ve 40 V voltaj kullanılarak, 20 - 80° aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

5.6. Yapay Vücut Sıvısının (YVS- Simulated Body Fluid) Hazırlanması

Korozyon deneylerinde elektrolit olarak kullanılacak olan yapay vücut sıvısının, gerçek vücut sıvısını en iyi şekilde temsil etmesi açısından Pasinli ve ark.'nın 2010 yılında yapmış olduğu bir çalışmada elde ettikleri ve tüm inorganik iyonlar yönünden insan kan plazmasına daha yakın değerlere sahip olan yapay vücut sıvısı tercih edilmiştir. Bu çözeltiye, Kokubo'nun çözeltisine ve insan kan plazmasına ait iyon konsantrasyonu Çizelge 5.3.'te verilmiştir. Ayrıca Pasinli ve ark.'nın hazırlamış olduğu 1 litrelik YVS kimyasal bileşimi de

Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. İnsan Plazması ile YVS çözeltilerinin iyon konsantrasyonları (Pasinli, Yuksel, Celik, Sener ve Tas, 2010)

<i>İyon</i>	<i>İnsan Plazması (mM)</i>	<i>Pasinli ve ark. (mM)</i>	<i>Kokubo (mM)</i>
Na	142,0	142,0	142,0
Cl ⁻	103,0	103,0	147,8
HCO ⁻³	27,0	27,0	4,2
K ⁺	5,0	5,0	5,0
Mg ⁺²	1,5	1,5	1,5
Ca ⁺²	2,5	2,5	2,5
HPO ₄ ⁻²	1,0	1,0	1,0
SO ₄ ⁻²	0,5	0,5	0,5

Çizelge 5.4. 1 litrelik YVS çözeltisinin kimyasal bileşimi

<i>Kimyasal Madde</i>	<i>g/L</i>
NaCl	6,547
NaHCO ₃	2,268
KCl	0,378
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,178
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,368
Na ₂ SO ₄	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057

Çizelge 5.4.'te verilen kimyasallar verilen sırada ve teker teker beher içerisinde deiyonize suda çözündürülmüştür. Beşinci kimyasalın çözündürülmesinin ardından karıştırma işlemi devam ederken, 1 litre için 40 ml kadar hazırlanmış olan 1 M HCl çözeltisinin 15 ml'si behere ilave edilmiştir. Ardından diğer kimyasallar da sisteme sırasıyla eklenmiştir. Tüm kimyasalların çözündürülmesinin ardından sıcaklık vücut sıcaklığı olan 37 °C'ye çıkarılmış ve kalan HCl çözeltisi ile pH 7,4'e ayarlanmıştır. Son olarak deiyonize su ile hacmi 1 litreye tamamlanarak çözelti hazırlanmıştır. Çözelti polietilen kapta ve 5-10 °C aralığında buzdolabında muhafaza edilerek kullanılmıştır.

5.7. Korozyon Deneyleri

Korozyon deneyleri, Interface 1000, Gamry Korozyon Cihazı ve Echem Analyst yazılımı ile, çalışma elektrotu, yardımcı elektrotu ve referans elektrotu içeren, üç elektrot sistemi kullanılarak ODTÜ Mühendislik Bilimleri Bölümü, Deneysel Mekanik ve Biyomekanik Laboratuvarında yapılmıştır. Kaplanmamış AZ91 ve HA kaplanmış AZ91 numunelerin korozyon davranışlarını incelemek için YVS solüsyonu kullanılmıştır. Deneyler sırasında

vücut sıvısı ortamını yansıtabilmesi açısından YVS, 37 °C ve 7,4 pH değerinde kullanılmıştır. Her numune için 1 cm²'lik alan polarizasyon ölçümlerine maruz bırakılmıştır. Numunelere, -800 mV ve 1000 mV aralığında 0,1667 mV/s hızda 2 saat süre ile elektrokimyasal tarama yapılmıştır. Her bir ölçüm öncesi 30 dakikalık açık devre potansiyeli ölçülmüştür.



6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. Yüzey Pürüzlülüğü

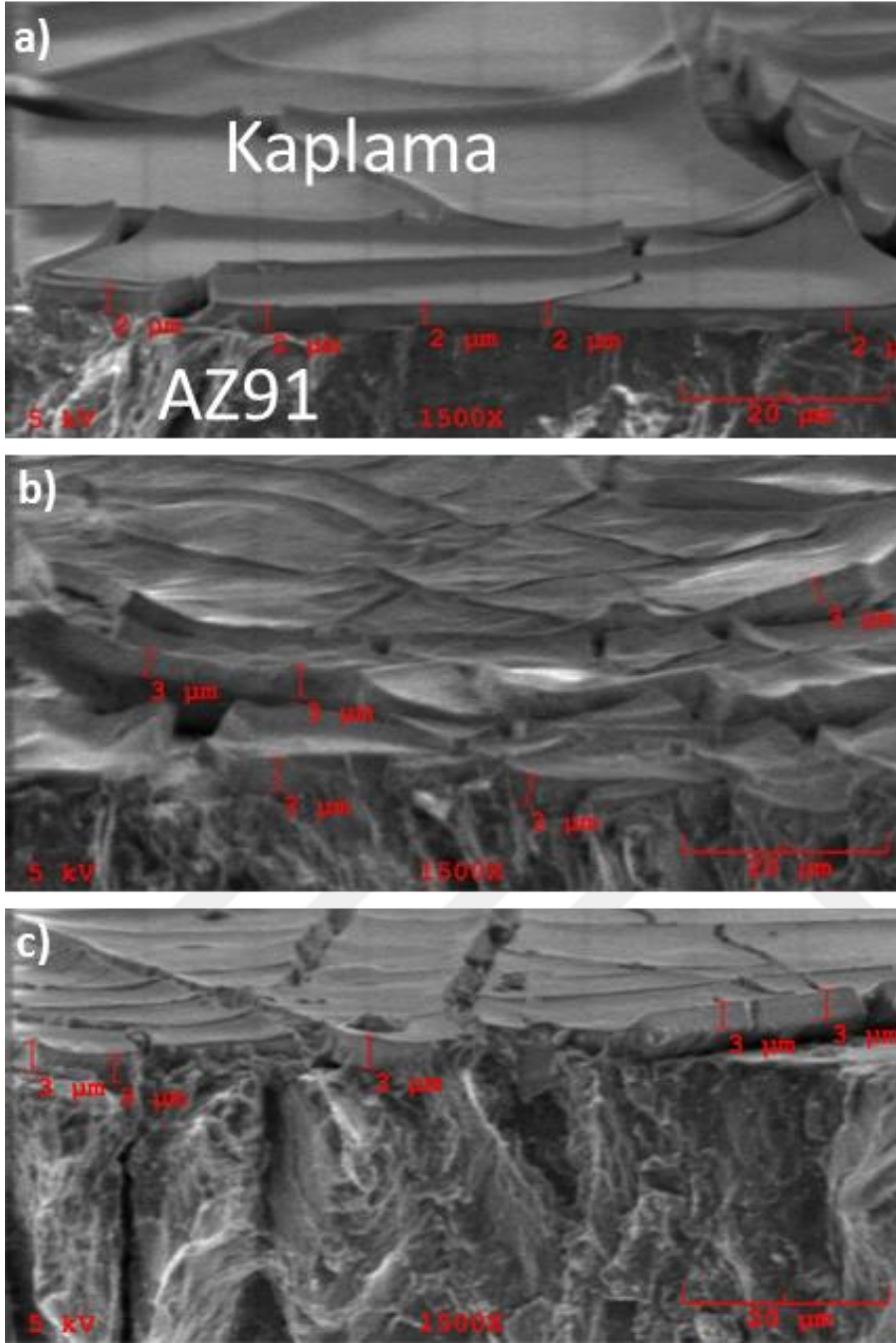
Üç farklı bölgeden ölçüm alınan her bir numune yüzeyinin yüzey pürüzlülüklerinin, profil sapmalarının aritmetik ortalaması, Ra ve düzensizliklerin on nokta yüksekliği, Rz değerleri ortalaması hesaplanarak Çizelge 6.1’de verilmiştir. En düşük Ra değeri (0,146 μm) kaplanmamış yüzeye aittir. HA kaplama yapılan yüzeylerde değerler daha büyük olmakla birlikte, daldırma sayısı arttıkça artmıştır. Ancak 500 °C’de sinterlenen numunelerin pürüzlülük değerlerinde sapma söz konusudur. Bu sıcaklıkta, 1 daldırma ile kaplanan numunenin pürüzlülük değeri 3 ve 5 daldırmadan daha yüksek çıkmıştır. 1 daldırmada çatlak alanlar 3 ve 5 daldırmaya göre daha fazla olduğundan, oluşan MgO fazı yüzeye daha fazla difüze olduğu ve yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı düşünülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı göz önüne alındığında ise artan sıcaklıkla yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmektedir. Ancak her iki parametrede de artış miktarları önemsenmeyecek kadar küçüktür. Kaplama yapılan yüzeyde pürüzlülük değerlerinin artması, yüzeyin kaplama yapısında gözlenen çatlaklardan dolayı beklenen bir durumdur. 500 °C’de sinterlenen numunelerde meydana gelen pürüzlülük sapmaları ise taban malzemenin erime noktasına yakın sıcaklıkta işlem yapılması nedeniyle yüzeye tabandan malzemenin difüze olması ve yüzey düzgünlüğünü bozması ile açıklanabilir. 1-500 kodlu numune dışında diğer tüm numunelerin Ra değerleri biyomalzemelerin üretim standartlarında belirtildiği gibi 0,5 μm değerinin altındadır (*TS EN ISO 21534*, 1999). Ancak her bir biyomalzeme için tolerans değerleri kullanım yerine, kullanılan malzeme cinsine ve implant geometrisini göre değişebilir (Havıçoğlu, 2011).

Çizelge 6.1. Kaplanmamış ve HA kaplı numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

NUMUNE ADI	Ra (μm)	Rz (μm)
Kaplanmamış AZ91	0,146	1,268
1-300	0,179	1,728
3-300	0,244	2,295
5-300	0,379	3,230
1-400	0,251	1,826
3-400	0,266	2,408
5-400	0,382	2,775
1-500	0,633	5,321
3-500	0,418	3,624
5-500	0,432	3,619

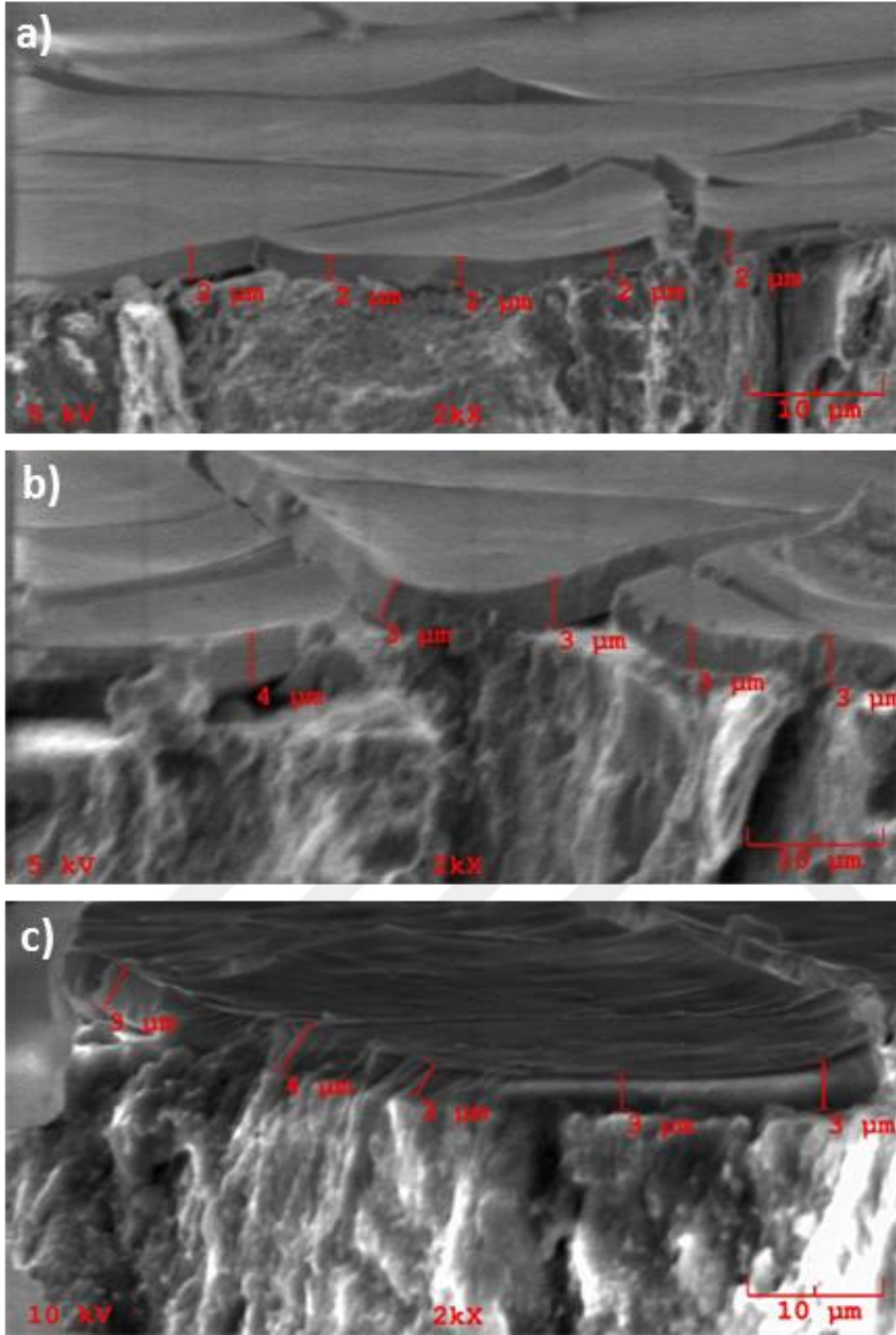
6.2. Kaplama Kalınlığı

Yapılan kaplamalarda, ana malzemenin yumuşak ve kaplama tabakasının ince olması, kesme işlemi sırasında yüzeye malzeme sıvanmasına, dolayısıyla da kesitten kaplama kalınlığı görüntüsü alınamamasına neden olmuştur. Bu nedenle numuneler kırılarak, kırık yüzeylerden görüntü alınması sağlanmıştır. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında, 1, 3 ve 5 daldırma ile HA kaplanan numunelerin kalınlıkları numunelerin kırık yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile Resim 6.1, 6.2 ve 6.3'te verilmiştir. Bu görüntüler üzerinde ölçülen kalınlık değerlerinin ortalamaları alınarak Çizelge 6.2'de verilmiştir. Kaplama kalınlıkları ortalama 2-3,2 μm aralığında ölçülmüştür ve deney parametreleri arasında keskin bir değer artışı yoktur. Ancak daldırma sayısı arttıkça kalınlık değerlerinde kısmi artış olmuştur. Kırık yüzey görüntülerinden kaplama tabakasının yüzeyde homojen dağıldığı ve çatlakların mevcut olduğu tespit edilmiştir. Literatürde bu çatlakların iki sebebi olduğuna değinilmiştir. Bunlardan birincisi altlık malzeme ($25,2 \times 10^{-6}/\text{K}$) ile kaplama malzemesinin ($13,3 \times 10^{-6}/\text{K}$) termal genişleme katsayılarının birbirinden farklı olması, ikincisi ise sol-jel prosesinden kaynaklı uçucu çözücü maddelerin yüzeyden sıcaklıkla uzaklaşmasıdır (Niu ve diğerleri, 2016). Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler kıyaslandığında, sıcaklık arttıkça, altlık malzeme ile kaplama malzemesi olan HA'nın birbiri ile daha iyi tutunma sağladığı; 500 °C'de sinterlenen numunelerde, AZ91 Mg alaşımının ergime derecesi olan 533 °C sıcaklık değerine oldukça yakın bir sıcaklığa çıkıldığından, çatlak bölgelerden yukarıya doğru malzeme transferi gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca 500 °C'de 1 daldırma ile yapılan kaplamada yüzeye daha fazla altlık malzemenin transfer olması kaplama tabakasının daha ince olması ile açıklanabilir. Bu durum yüzey kalitesini olumsuz etkilemekte ve 500 °C'de sinterlenen numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerindeki sapmaların, bu durumdan kaynaklandığı açıkça görülmektedir.



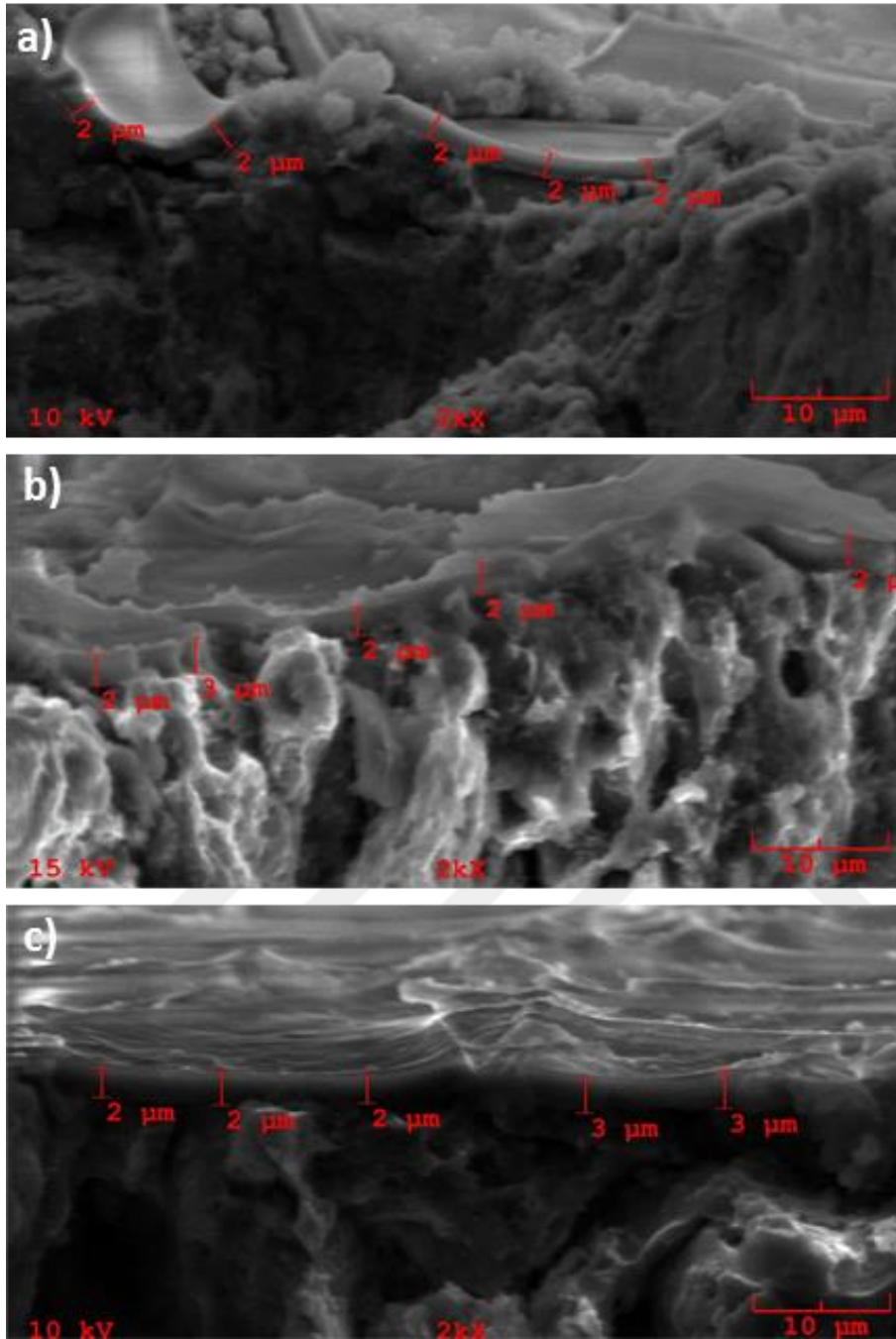
Resim 6.1. AZ91 Mg alaşımı üzerine 300 °C sıcaklıkta a) 1, b) 3 ve c) 5 daldırma sayılarında yapılan HA kaplamaların kalınlıkları

Resim 6.1'de, 1 daldırma ile yapılan kaplamanın çatlak bölgeleri incelendiğinde özellikle kaplama adacıklarının kenarlarının yukarıya doğru kıvrıldığı, 3 ve 5 daldırmada ise kaplama tabakasının yüzeyi daha düzgün ve homojen bir şekilde kapladığı görülmüştür. Kaplama yüzeyde homojen dağıldıkça, çatlaklar arası mesafe de o kadar küçülmüştür. Bu durumun kaplama tabakasının yüzeye tutunmasını olumlu etkilediği düşünülmektedir.



Resim 6.2. AZ91 Mg alaşımı üzerine 400 °C sıcaklıkta a) 1, b) 3 ve c) 5 daldırma sayılarında yapılan HA kaplamaların kalınlıkları

Resim 6.2'de verilen 400 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş olan numunelerin, kaplama tabakalarının diğer kalsinasyon sıcaklıklarına kıyasla daha homojen dağıldığı görülmüştür. Dolayısıyla bu sıcaklığın yapılan kaplama için en uygun kalsinasyon sıcaklığı olduğu dşnlmektedir.



Resim 6.3. AZ91 Mg alaşımı üzerine 500 °C sıcaklıkta a) 1, b) 3 ve c) 5 daldırma sayılarında yapılan HA kaplamaların kalınlıkları

Resim 6.3'de kalsinasyon sıcaklığı altlık malzeme olan AZ91 alaşımının ergime derecesine yaklaştığı için çatlak bölgelerden taban malzeme yukarıya doğru difüze olmuştur. Bu durum Resim 6.3.a'da daha belirgin gözlenmiştir. Bunun nedeninin tek daldırma ile yapılan kaplamada çatlak bölgelerin daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Çizelge 6.2'de kaplama kalınlıklarının kalsinasyon sıcaklığı ve daldırma sayısına göre değişimi verilmiştir. Daldırma sayısının artması ile kaplama kalınlıkları artmıştır. 500 °C dışındaki kalsinasyon sıcaklıklarında kaplama kalınlığı, kalsinasyon sıcaklığının artması ile artmıştır. Ancak 500 °C'de azalmasının nedeni, kalsinasyon sıcaklığının ana malzemenin ergime sıcaklığına çok yakın olması ile ilişkilendirilebilir.

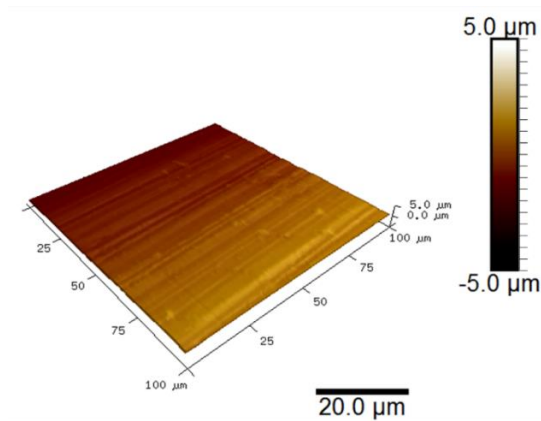
Çizelge 6.2. HA kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerinin kaplama kalınlıklarının ortalama değerleri

<i>Numune Adı</i>	<i>Kaplama Kalınlığı Ortalaması (μm)</i>
1-300	2
3-300	3
5-300	3
1-400	2
3-400	3,2
5-400	3,2
1-500	2
3-500	2,2
5-500	2,4

6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Tüm numunelerin yüzeylerinde 3'er defa $100 \times 100 \mu\text{m}$ 'lik bir alan taraması yapılmıştır. Kaplanmamış AZ91 Mg alaşımına ait yüzey topografya görüntüsü Resim 6.4'te, HA kaplı numunelerin görüntüleri ise 300, 400 ve 500 °C için sırasıyla Resim 6.5, 6.6 ve 6.7'de verilmiştir.

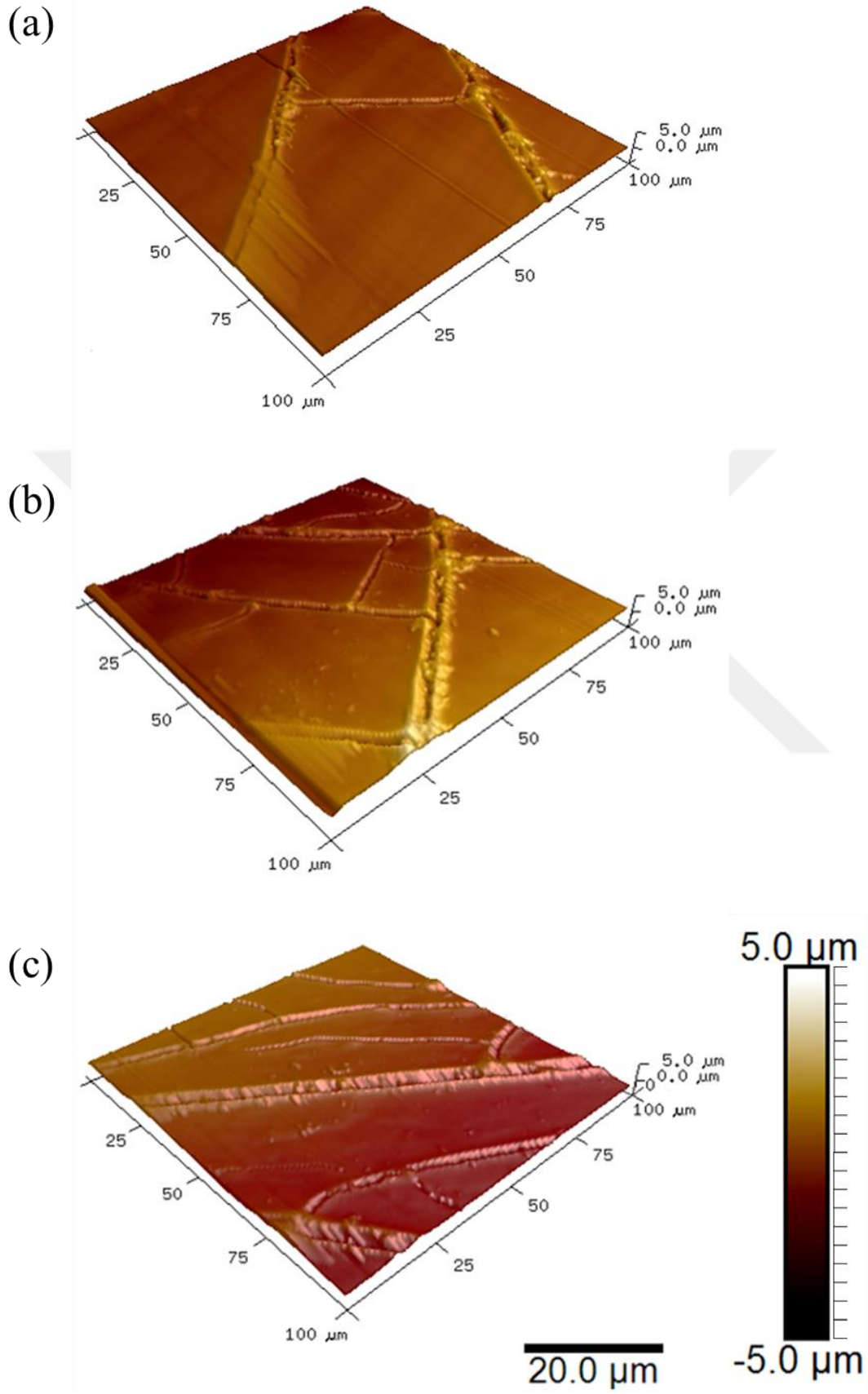
Kaplama öncesi numunelerin yüzeyleri, 1200 gritlik zımparalar ile işlem görmüştür. Kaplama tabakasının daha iyi tutunmasını sağlamak için yüzeylere parlatma işlemi yapılmamış olup, yüzeyde bir miktar pürüzlülük kalması sağlanmıştır (Resim 6.4).



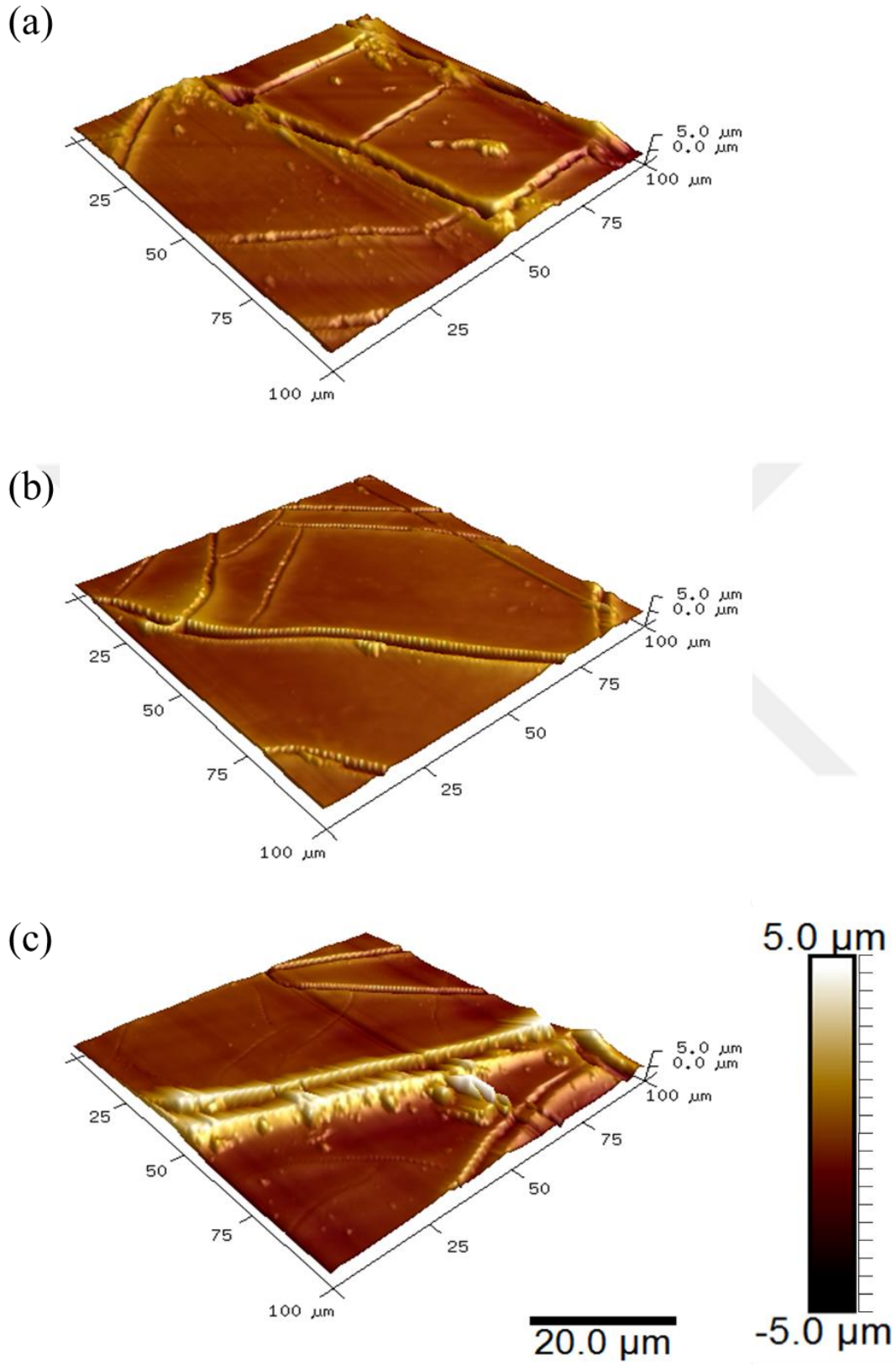
Resim 6.4. Kaplanmamış AZ91 Mg alaşım numunenin AFM görüntüsü

Kaplama yapılmış yüzeylerin AFM görüntülerinden kaplama tabakalarının yüzeyde homojen dağıldığı, ancak çatlaklar bulundurduğu görülmektedir. Bu çatlakların sebebi sol-jel prosesinde kullanılan çözücülerin, işlem basamakları sırasında yüzeyden uzaklaşması ve termal etki ile kaplamada büzölmelerin olmasıdır. 300 ve 400 °C’de sinterlenen numunelerin yüzey topolojileri 500 °C sıcaklıkta işlem gören numunelere göre daha düzgün görünmektedir.

Daldırma sayısı arttıkça kaplama kalınlığı artmış ve her daldırmada bir önceki daldırmadan sonra yapılan kurutma işlemi sonucu oluşan çatlaklar kapanmıştır. Ancak son olarak yapılan kalsinasyon adımı termal genleşmelerden kaynaklı çatlaklar meydana gelmiş olsa da daldırma sayısındaki artış çatlaklar arası mesafeyi (çatlak alan oranını) azaltmıştır. Yine sıcaklık arttıkça altlık ve kaplama malzemesinin termal genleşme katsayıları farkından kaynaklı, artan sıcaklık da çatlakları arttırıcı bir etki göstermiştir. Ancak 500 °C’de kalsinasyon yapılan numunelerin AFM ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığından elde edilen verilerde olduğu gibi diğer numunelerden daha pürüzlü bir yüzey topografyası vermiştir. Bunun nedeni yine ergime sıcaklığına yakın sıcaklıkta kalsinasyon işlemi uygulanması nedeniyle, taban malzemedeki yüzeye doğru malzeme transfer olmasıdır. XRD sonuçlarına ve çatlaklardaki pürüzlü noktadan alınan EDS verilerine bakıldığında, çatlaklar arasında MgO fazının oluştuğu görülmektedir. Kontrollü atmosferde kalsinasyon işlemi yapıldığından, magnezyumun kaplama tabakasındaki oksijenle tepkimeye girdiğini söyleyebiliriz. Oluşan bu yapı çatlak bölgelerde çekirdeklenerek yüzeyin pürüzlülüğünü arttırmıştır.

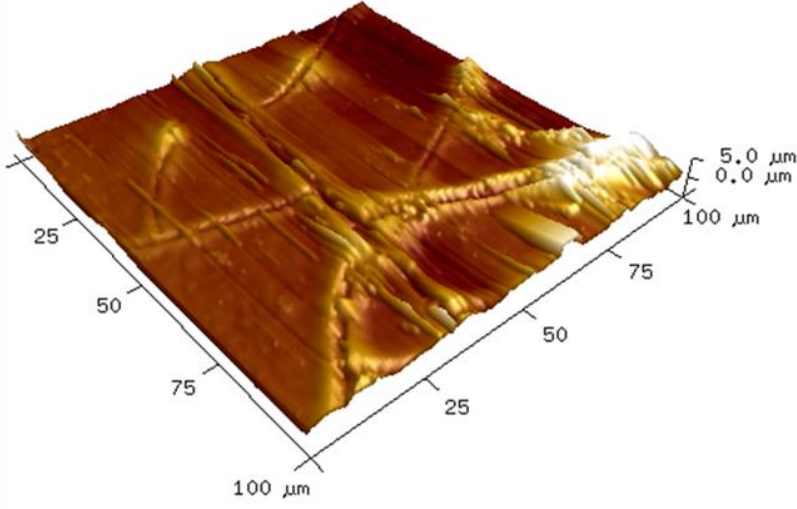


Resim 6.5. Hidroksiapatit kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerin AFM görüntüleri a) 1-300, b) 3-300 ve c) 5-300

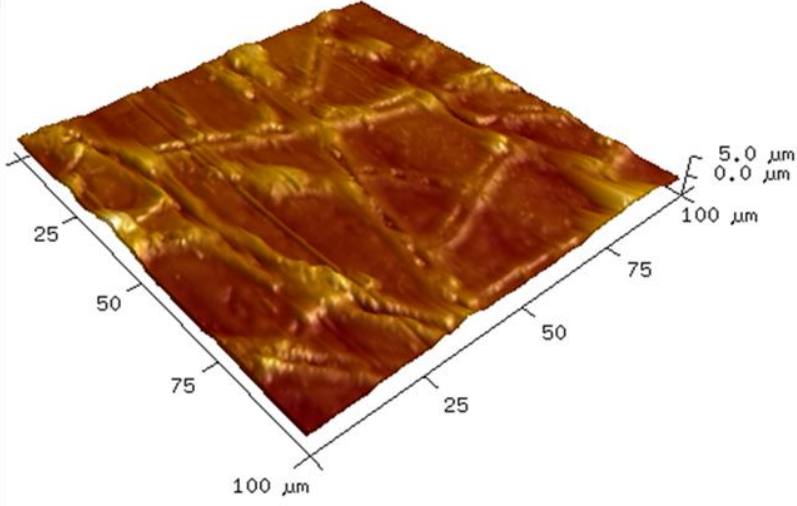


Resim 6.6. Hidroksiapatit kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerinin AFM görüntüleri a) 1-400, b) 3-400 ve c) 5-400

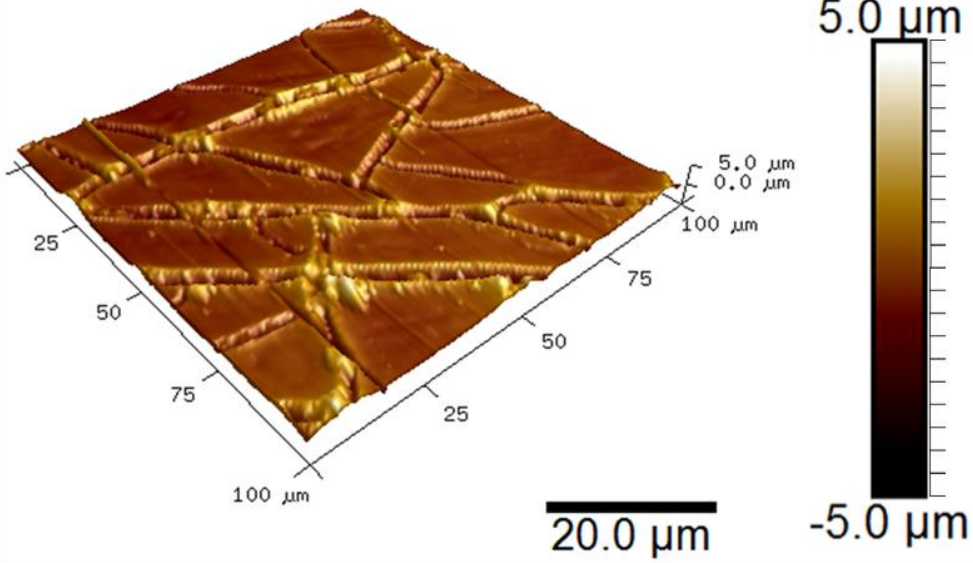
(a)



(b)



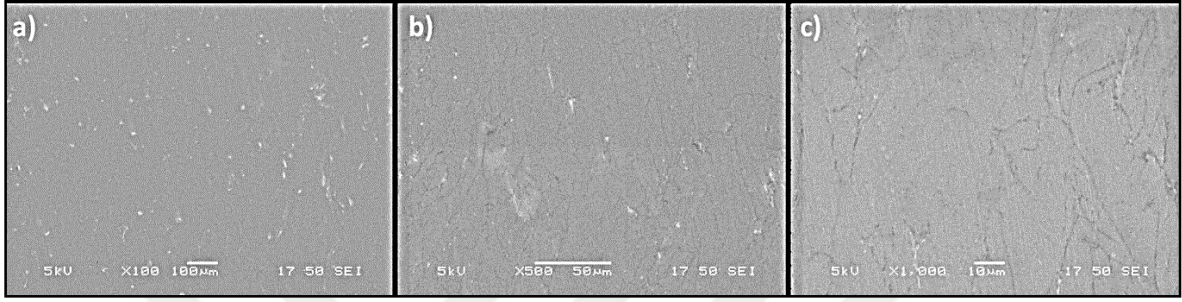
(c)



Resim 6.7. Hidroksiapatit kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerinin AFM görüntüleri a) 1-500, b) 3-500 ve c) 5-500

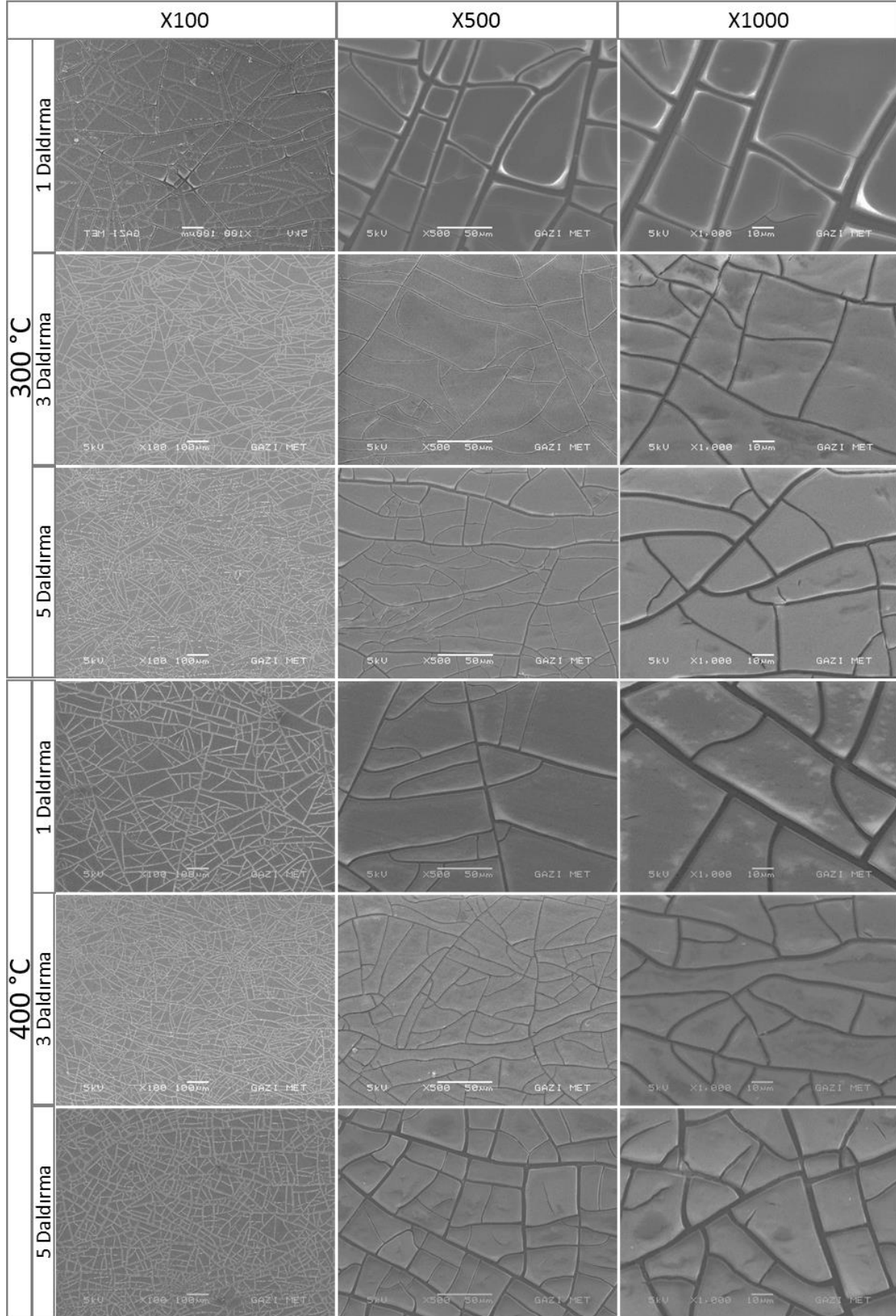
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizi

Kaplanmamış AZ91 magnezyum alaşımına ve kaplamaların farklı daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığındaki yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri Resim 6.8, 6.9, 6.10 ve 6.11’de verilmiştir.

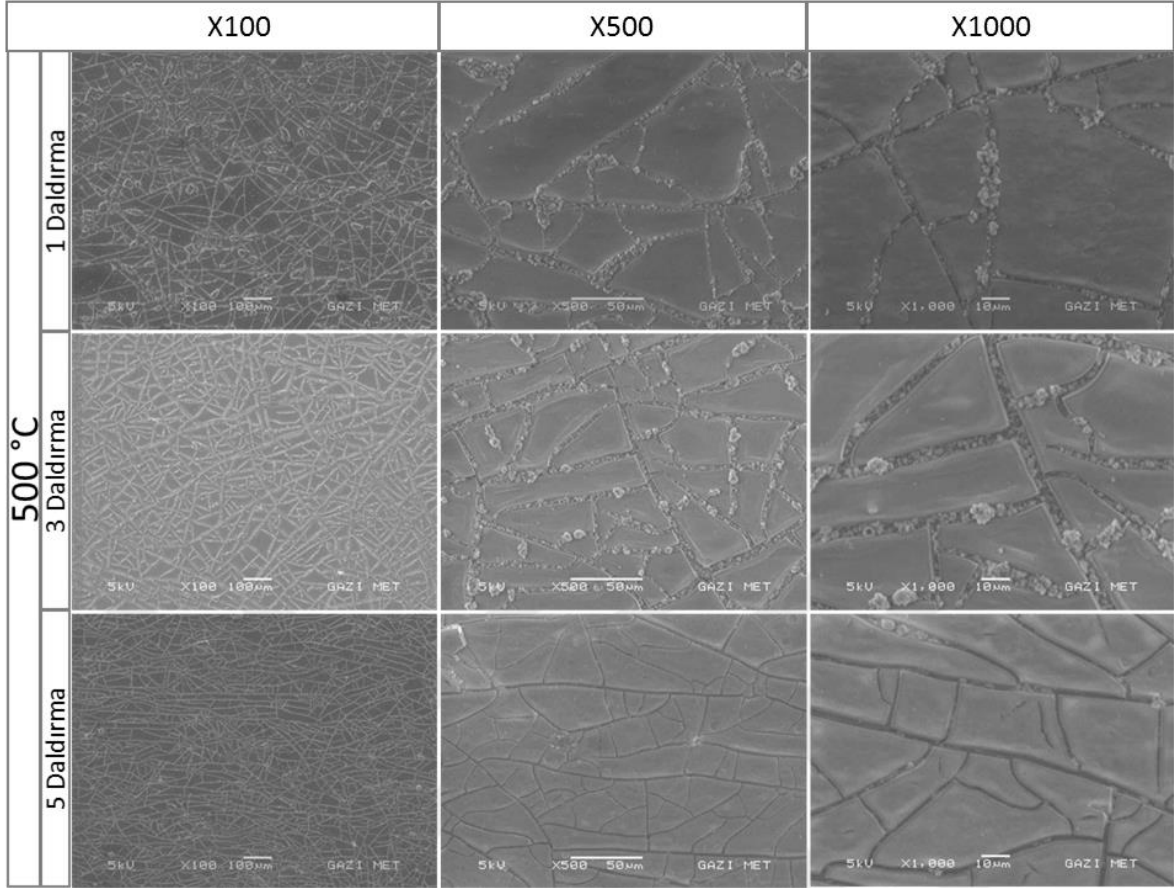


Resim 6.8. Kaplanmamış AZ91 magnezyum alaşımının yüzey morfolojisine ait a) 100X, b) 500X ve c) 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 6.8 ve 6.9’a bakıldığında kaplama tabakasının yüzeyde homojen ve çatlaklı bir şekilde elde edildiği görülmektedir. Daldırma sayısına bağlı kaplama kalınlığı arttıkça oluşan çatlakların arasındaki mesafe azalmış ve boşluklar biraz daha kapanmıştır. Bunun sebebi kurutma sonrası oluşan çatlak alanların tekrar daldırma ile kaplanarak dolmasıdır. Ancak bu şekilde çatlak bölgeler tekrar kaplama tabakası ile dolsa dahi kalsinasyon aşamasına gelindiğinde, yine bünyedeki uçucu maddeler uzaklaşmakta ve en önemlisi de termal gerilmelerden kaynaklı çatlaklar oluşmaktadır. Dolayısıyla artan sıcaklığa bağlı olarak da çatlaklar arası mesafe artmıştır. Benzer olarak (Niu ve diğerleri, 2016) yaptığı çalışmada da sol-jel yönteminin bir dezavantajı olan termal gerilmelerin etkisi ile çatlak alanlar artmıştır. Ancak 500 °C’de durum biraz daha farklıdır. Bu sıcaklıkta taban malzemeden yüzeye difüze olan malzeme miktarına bağlı olarak çatlak miktarı da değişmiştir. 1-500 kodlu numunede kaplama tabakasının inceliği alttaki malzemenin yüzeye çıkışını, 3 ve 5 daldırma ile kaplanan numunelere göre daha da kolaylaştırdığı için çatlak miktarı daha fazladır. Öyle ki bu numunenin AFM ve EDS görüntülerinden kaplama tabakasının yukarıya doğru kıvrıldığı ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüsünden de MgO partiküllerinin oldukça fazla olduğu net bir şekilde görülmektedir.

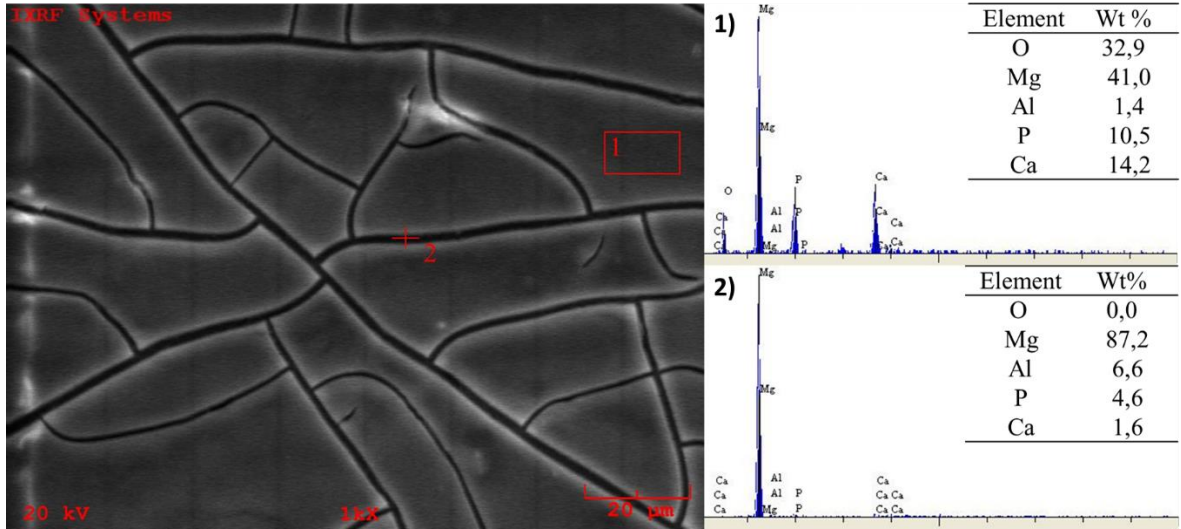


Resim 6.9. Kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı değişiminin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri

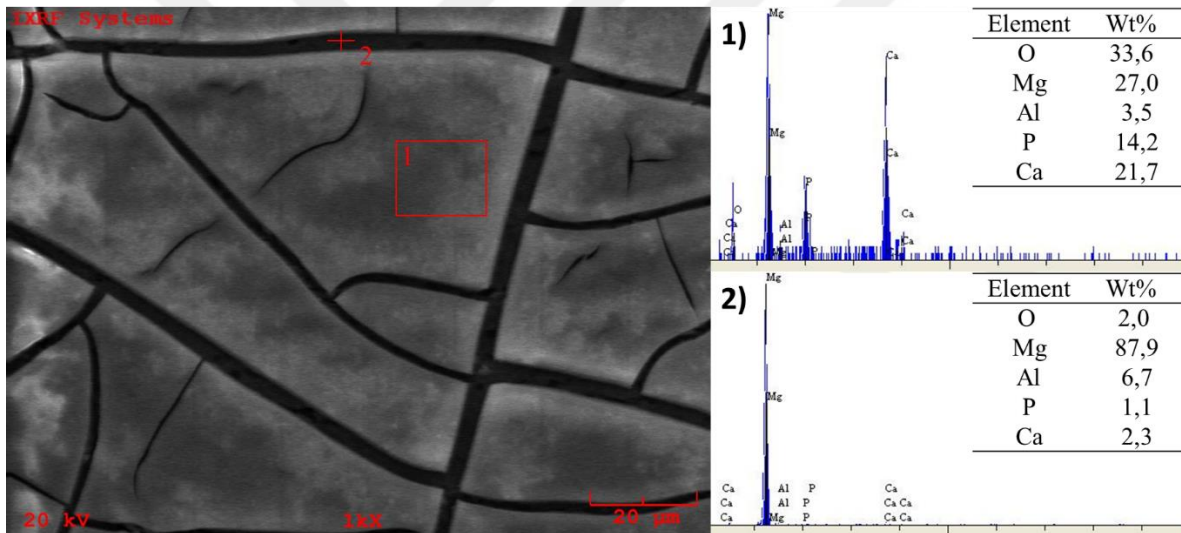


Resim 6.9. Kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı değişiminin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri

Resim 6.12, 6.13 ve 6.14'te 5 daldırma ile kaplanan numunelere ait EDS görüntüleri ve analizleri verilmiştir. EDS analizleri noktasal olarak çatlak bölgelerden ve bölgesel olarak da kaplama tabakalarından alınmıştır. Bölgesel analizler kaplama tabakasına ait elementleri, çatlak yerlerden alınan noktasal analizler ise taban malzemesine ait elementleri yansıtmaktadır. Aynı zamanda 500 °C'de açıkça görülmekte olan taban malzemenin yüzeye difüze olduğu yerden de noktasal EDS alınmıştır. EDS ve XRD analizleri sonucuna göre difüze olan malzemenin MgO olduğu görülmüştür. Özellikle çatlak bölgelerde açıkça görülen ve ara yüzeyde de mevcut olduğu düşünülen bu fazın, kaplama tabakasının yüzeyden kalkmasına neden olmuştur.

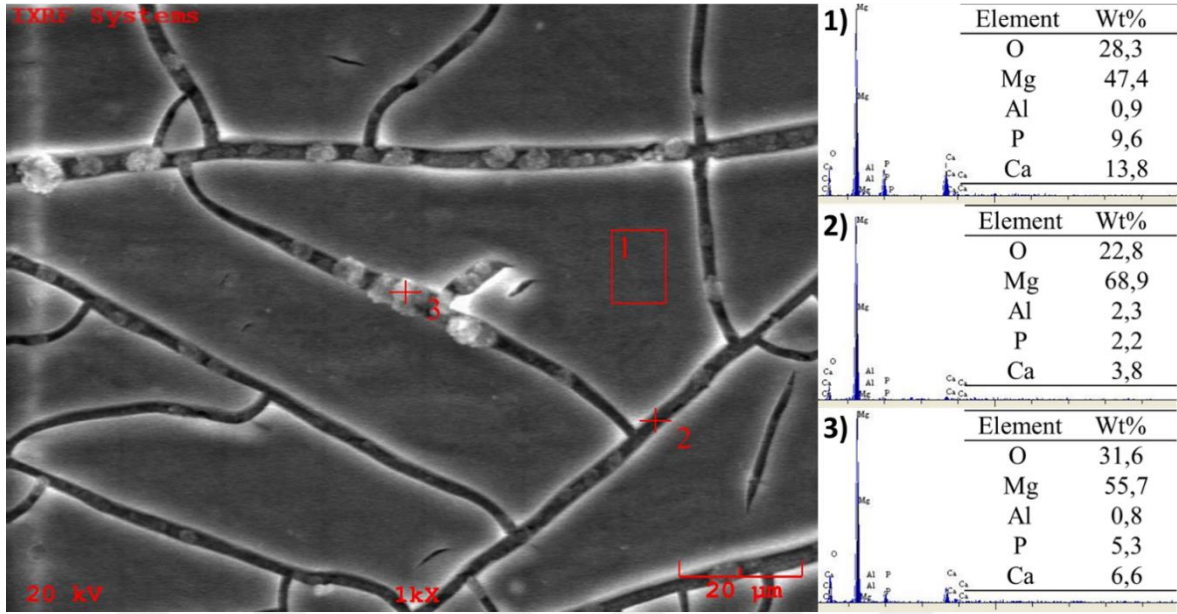


Resim 6.10. 5 daldırma ile 300 °C'de sinterlenerek HA kaplanan numuneye ait EDS analizi



Resim 6.11. 5 daldırma ile 400 °C'de sinterlenerek HA kaplanan numuneye ait EDS analizi

Kaplama tabakalarından alınan EDS verilerine göre Ca/P oranı, 300 °C'de 1,35, 400 °C'de 1,53 ve 500 °C'de ise 1,44 değerlerine sahiptir. Kalsiyum fosfat seramiklerinin Ca/P stokiometrik oranı 1,5-1,67 aralığında iken mükemmel biyoaktivite ve biyoyum sergilemektedir (Shojai ve diğerleri, 2013). Dolayısıyla 400 °C'de elde edilen Ca/P oranı ideale en yakın değeri sergilemektedir.



Resim 6.12. 5 daldırma ile 500 °C’de sinterlenerek HA kaplanan numuneye ait EDS analizi

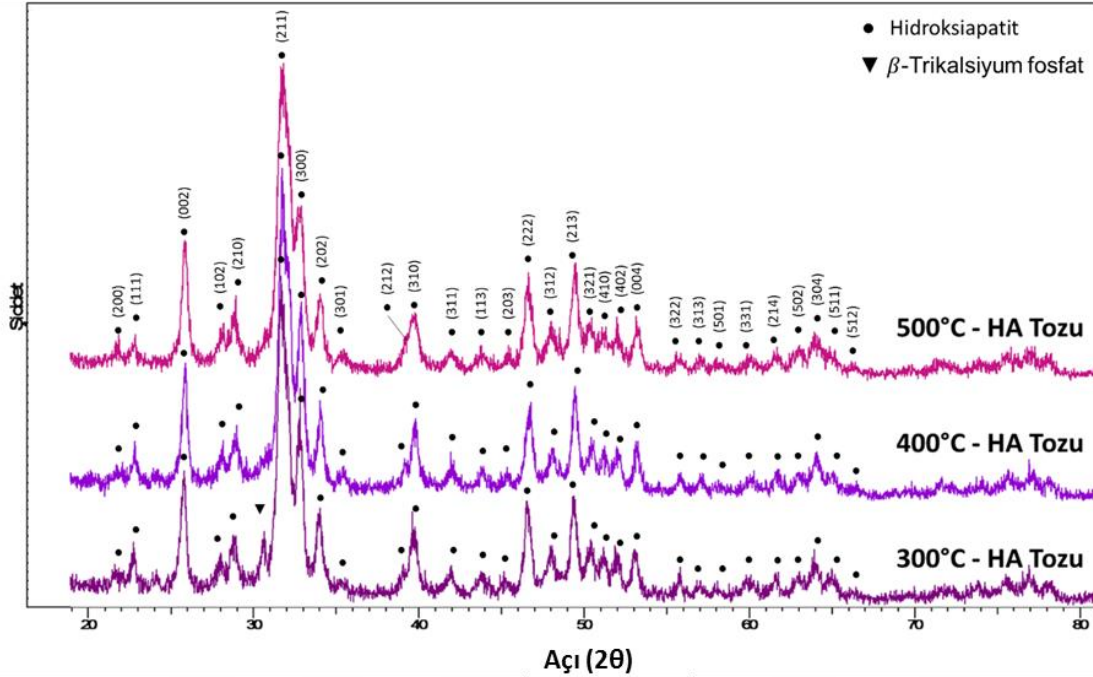
6.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

Numunelerin XRD sonuçları her bir sıcaklık (300-400-500 °C) ve daldırma sayısı (1-3-5) için ayrı ayrı Şekil 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 ve 6.7’de verilmiştir. Bu grafiklerde kaplama öncesi ve sonrası değişimleri gözlemleyebilmek için kaplanmamış numuneye ve aynı koşullarda üretilmiş kaplama malzemesi olan HA tozuna ait XRD ölçümlerine de yer verilmiştir. Üretim yapılan her bir sıcaklıkta kaplama parametreleri ile aynı koşullarda üretilen HA tozlarına ait XRD ölçümleri ise Şekil 6.1’de ayrıca verilmiştir.

Grafiklerde yer alan pikler Diffrac.Eva XRD yazılım programı ile değerlendirilmiş ve ICDD (International Centre for Diffraction Data) dataları ile desteklenmiştir. HA’ya ait ICDD kart numarası 9-432 olup elde edilen toz numunelerin pikleri ile örtüştüğü tespit edilmiştir.

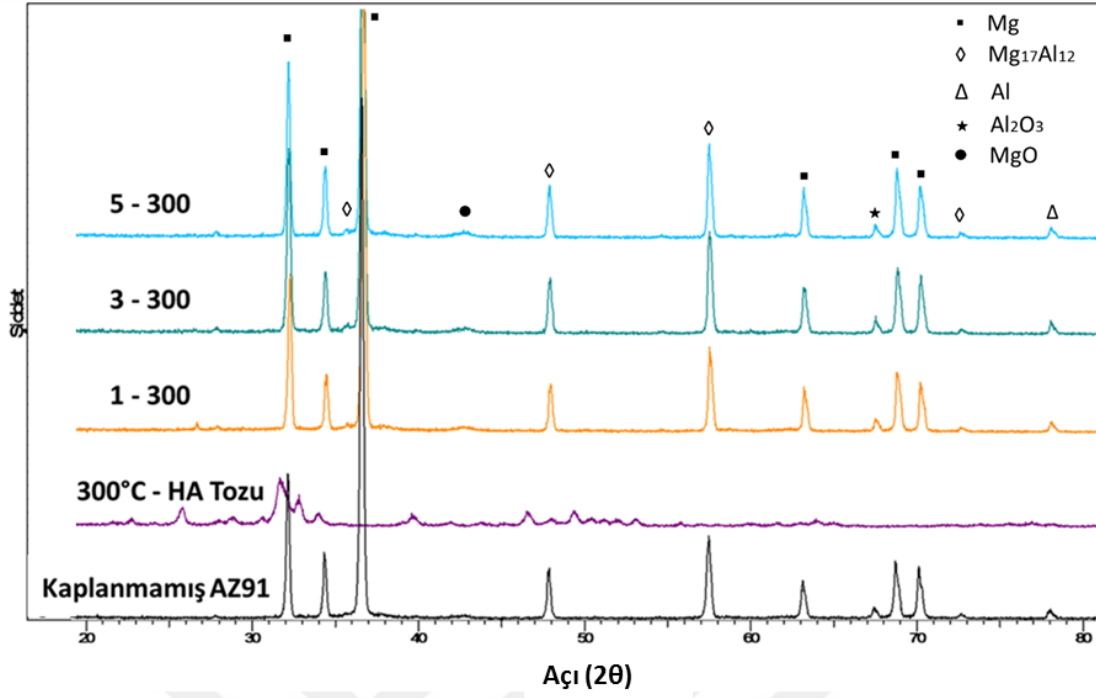
Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin XRD grafiklerinde dikkat çekici bir değişim yoktur. Bunun nedeni maksimum 3,2 mikron mertebesindeki ince kaplama tabakasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu durum HA tozuna ait XRD grafiklerinden de görüldüğü gibi, AZ91 alaşımı ile HA tozları arasındaki çok yüksek şiddet farkından kaynaklanmaktadır. Bir diğer nedeni ise üretim parametrelerine ait sıcaklık değerlerinde hidroksiapatitin amorf yapıda olmasıdır. HA 700 °C’den yüksek sıcaklıklarda kristalleşmeye başlamaktadır (Ergun, Evis, Webster ve Sahin, 2011). Grafiklerde oluşabilecek muhtemel fazlar, üzerinde

gösterilmiş olup bu fazlara ait ICDD kart numaraları ise şöyledir: β -TCP (Trikalsiyum fosfat) için 9-169; Mg için 4-770; Al için 1-89-4037; $Mg_{17}Al_{12}$ için 1-1128, MgO için 45-946 ve Al_2O_3 için 46-1212'dir.

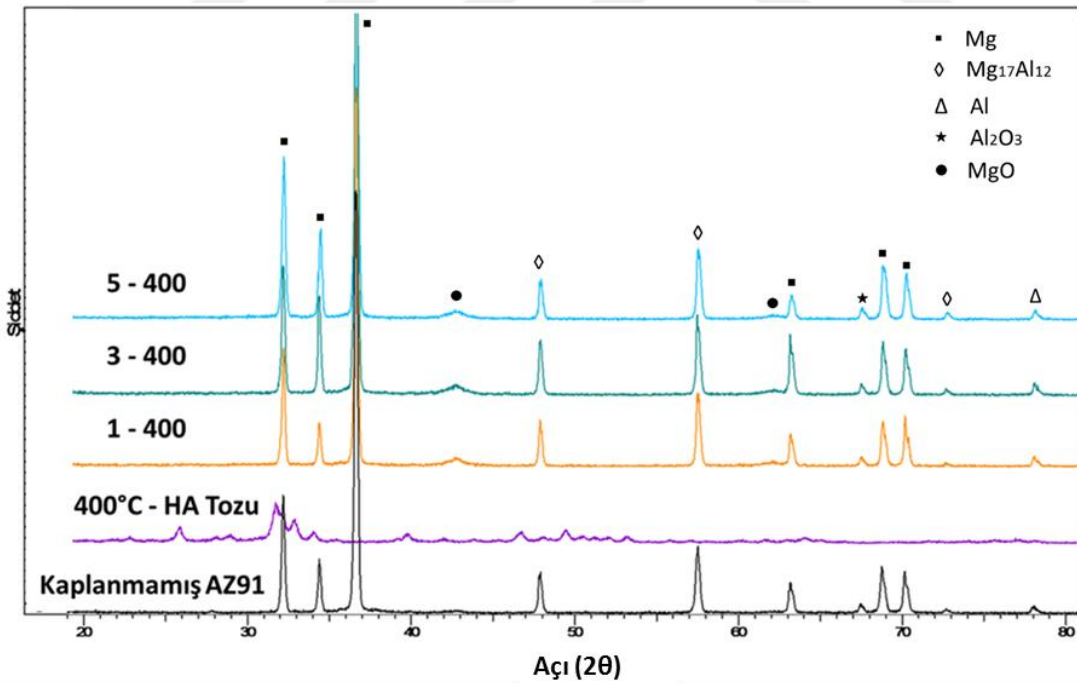


Şekil 6.1. 300 – 400 – 500 °C’de sinterlenerek üretilen HA tozlarına ait XRD grafiği

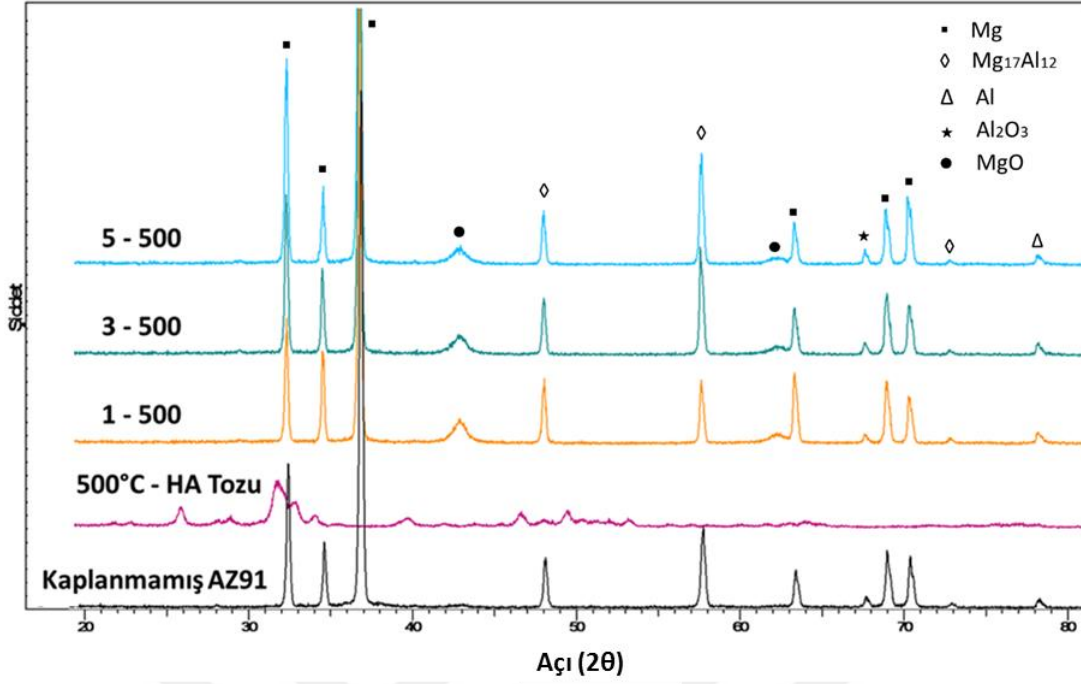
Şekil 6.2, 6.3 ve 6.4’te verilen grafiklerde farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki daldırma sayılarının kaplama yapısına etkisi görülmektedir. Daldırma sayısının artması, oluşan fazlarda bir değişikliğe neden olmamıştır. Ancak artan kalsinasyon sıcaklığı ile magnezyum oksit fazının oluşma eğiliminin arttığı görülmektedir. Artan sıcaklıkla MgO piklerinin şiddetlerinde kısmen artış olmuştur. SEM görüntüleri ve EDS analizlerinden alınan sonuçları, oluşan bu pikler doğrulamaktadır.



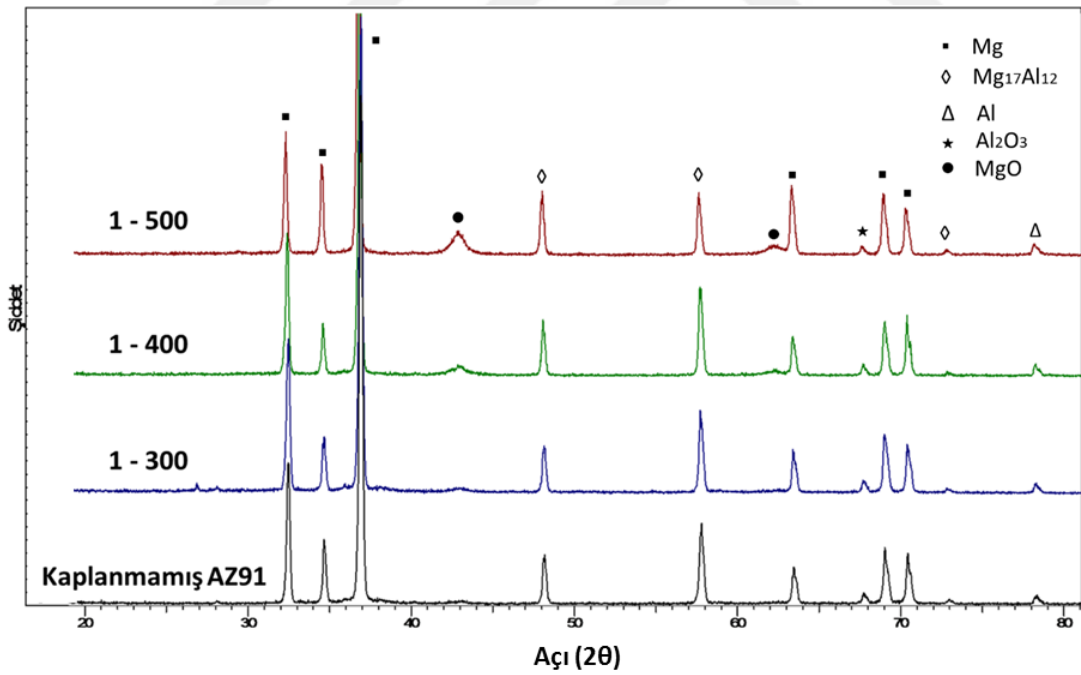
Şekil 6.2. Kaplanmamış AZ91, 300°C’de sinterlenerek üretilen HA tozu ve 1-3-5 daldırma ile 300 °C’de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği



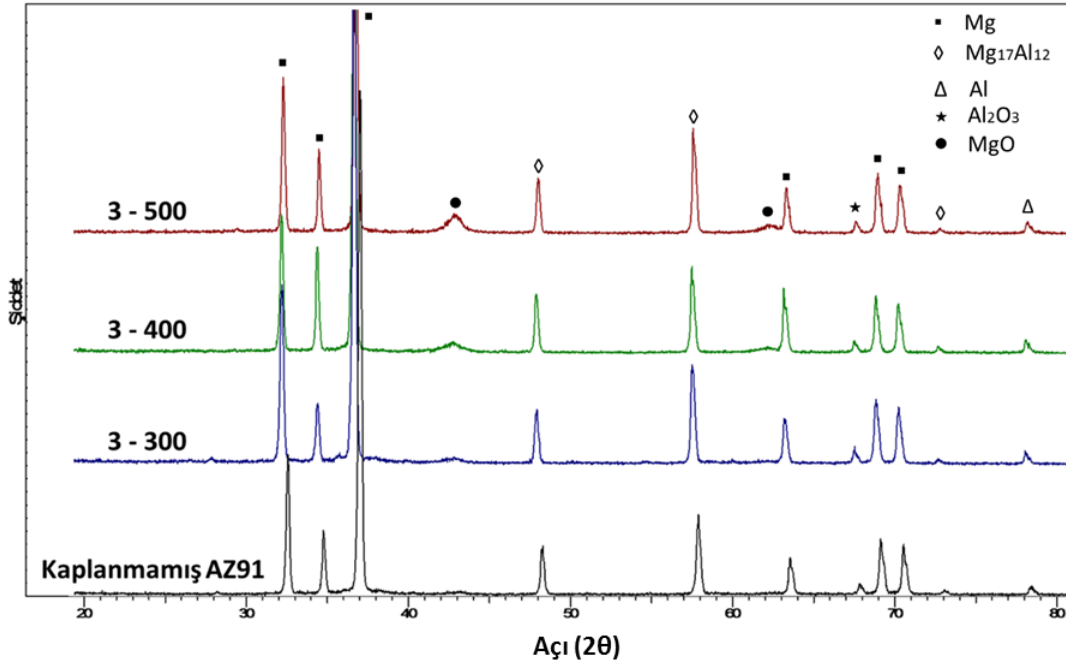
Şekil 6.3. Kaplanmamış AZ91, 400°C’de sinterlenerek üretilen HA tozu ve 1-3-5 daldırma ile 400 °C’de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği



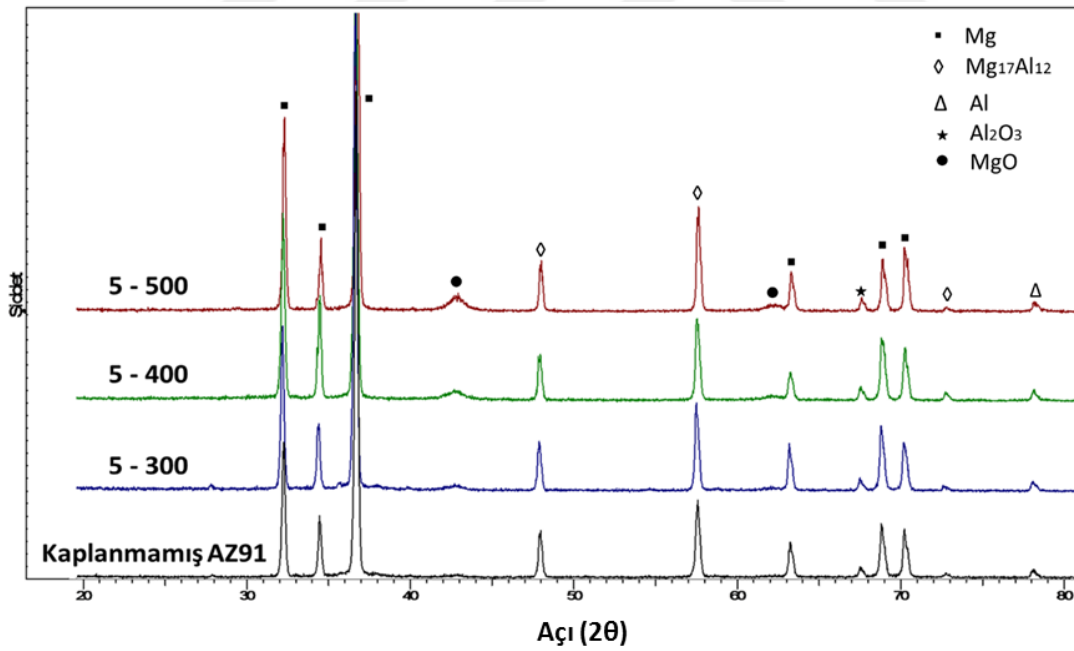
Şekil 6.4. Kaplanmamış AZ91, 500°C’de sinterlenerek üretilen HA tozu ve 1-3-5 daldırma ile 500 °C’de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği



Şekil 6.5. Kaplanmamış AZ91 ve 1 daldırma ile 300 – 400 – 500 °C’de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği



Şekil 6.6. Kaplanmamış AZ91 ve 3 daldırma ile 300 – 400 – 500 °C’de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği



Şekil 6.7. Kaplanmamış AZ91 ve 5 daldırma ile 300 – 400 – 500 °C’de sinterlenerek üretilen numunelere ait XRD grafiği

Üretilen HA tozları için Şekil 6.1’deki grafikte bulunan en şiddetli 7 pik esas alınarak düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) değerleri, yazılım programından alınarak, hekzagonal yapılı HA’nın örgü sabitleri a ve c değerleri, yine yazılım üzerinden hesaplanmıştır. Hekzagonal

kafes sistemlerinde birim hücre hacmi, yapının üçte birine tekabül eder. Dolayısıyla elde edilen a ve c değerleri yardımıyla eşitlik (1) kullanılarak birim hücre hacmi hesaplanmıştır (Smith, 2006).

$$V = (a^2)(\sin 60^\circ)(c) \quad (1)$$

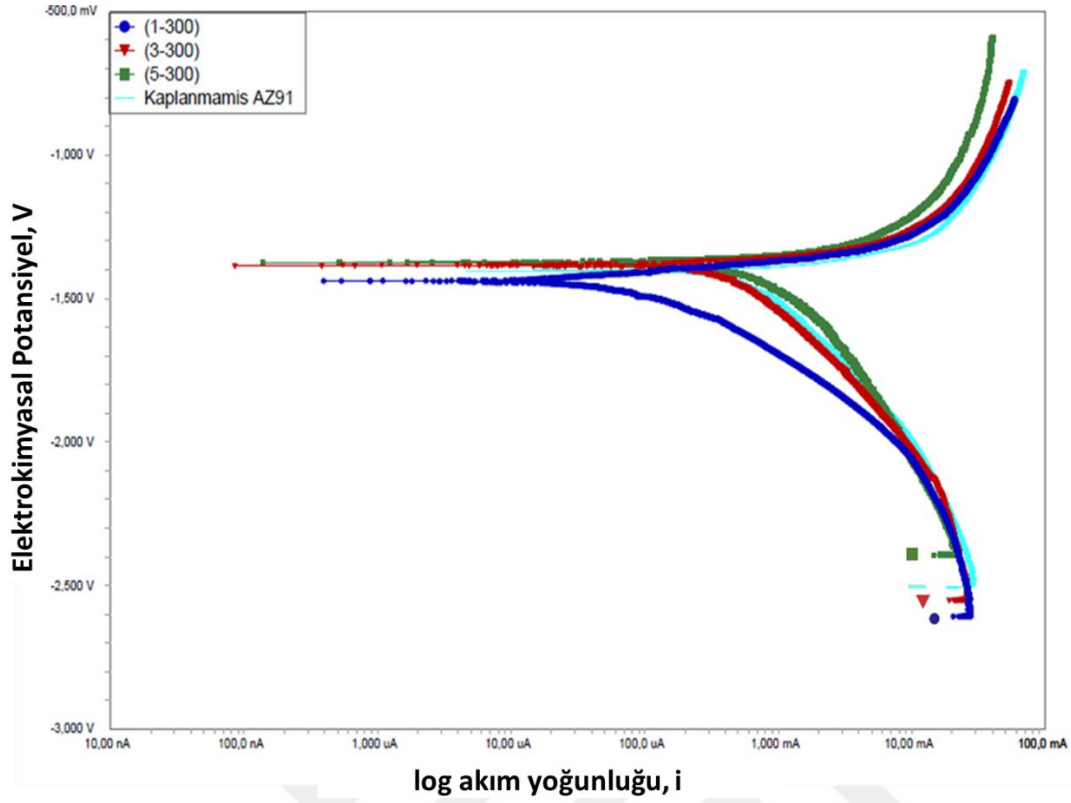
Çizelge 6.3. 300, 400 ve 500 °C’de sinterlenerek üretilmiş HA toz numunelerine ait kafes parametreleri ve birim hücre hacimleri

Numune Adı	Kafes parametreleri (Å)		Birim hücre hacmi (Å) ³
	a	c	
HA* (ICDD 9-432)	9,418	6,884	528,800
300 °C-HA Tozu	9,422	6,882	529,078
400 °C-HA Tozu	9,413	6,881	528,014
500 °C-HA Tozu	9,413	6,881	528,014

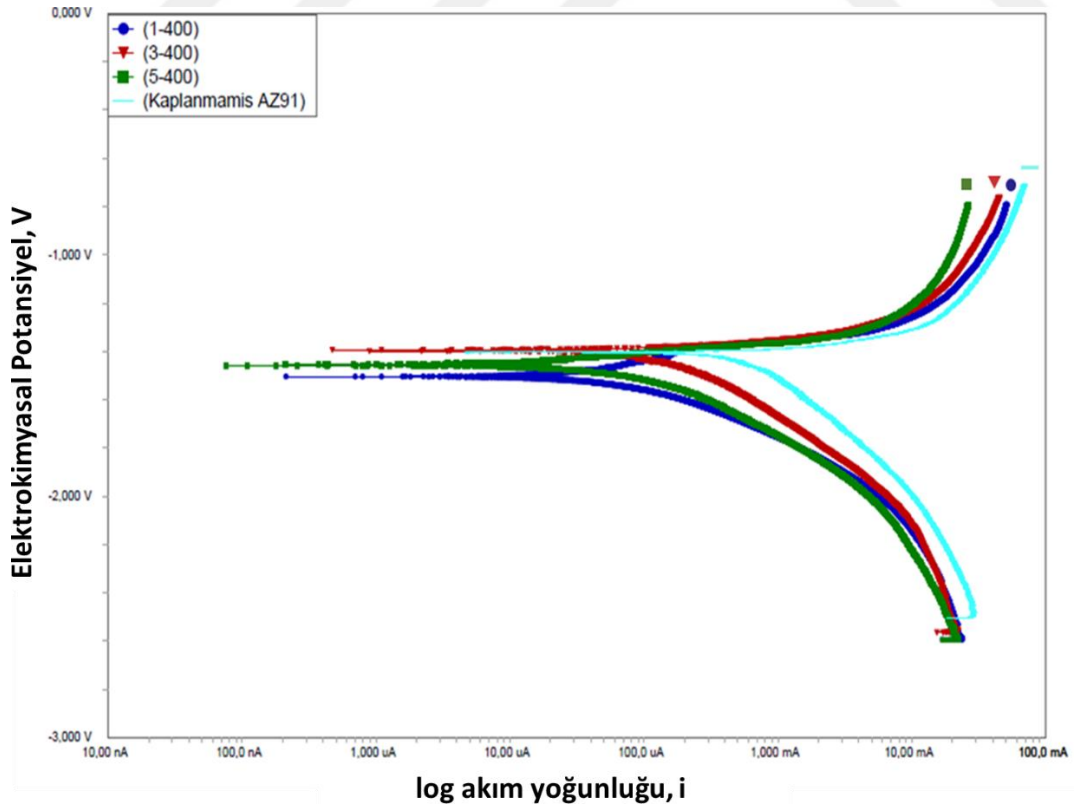
6.6. Korozyon Deneyleri

Kaplanmamış AZ91 ve farklı daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığında HA kaplanmış olan AZ91 Mg alaşım numunelerine, 37 °C’de, 7,4 pH değerindeki YVS solüsyonu içerisinde, potansiyodinamik elektrokimyasal korozyon testleri uygulanarak tafel eğrileri elde edilmiştir.

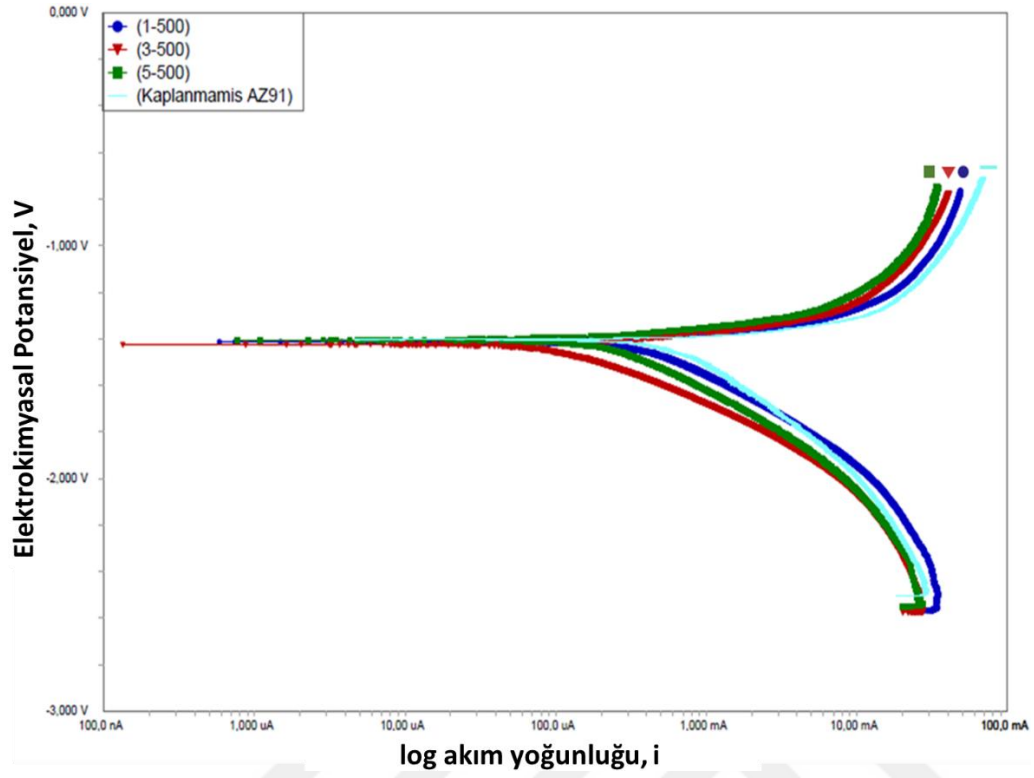
Korozyon deneyleri yapılan numunelerin kalsinasyon sıcaklığı ve daldırma sayısına bağlı tafel eğrilerindeki değişim Şekil 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12 ve 6.13’te verilmiştir. Elde edilen tafel eğrileri üzerinde, Echem Analyst yazılımı kullanılarak tafel ekstrapolasyon metodu ile anodik ve katodik korozyon eğrileri çizilmiştir.



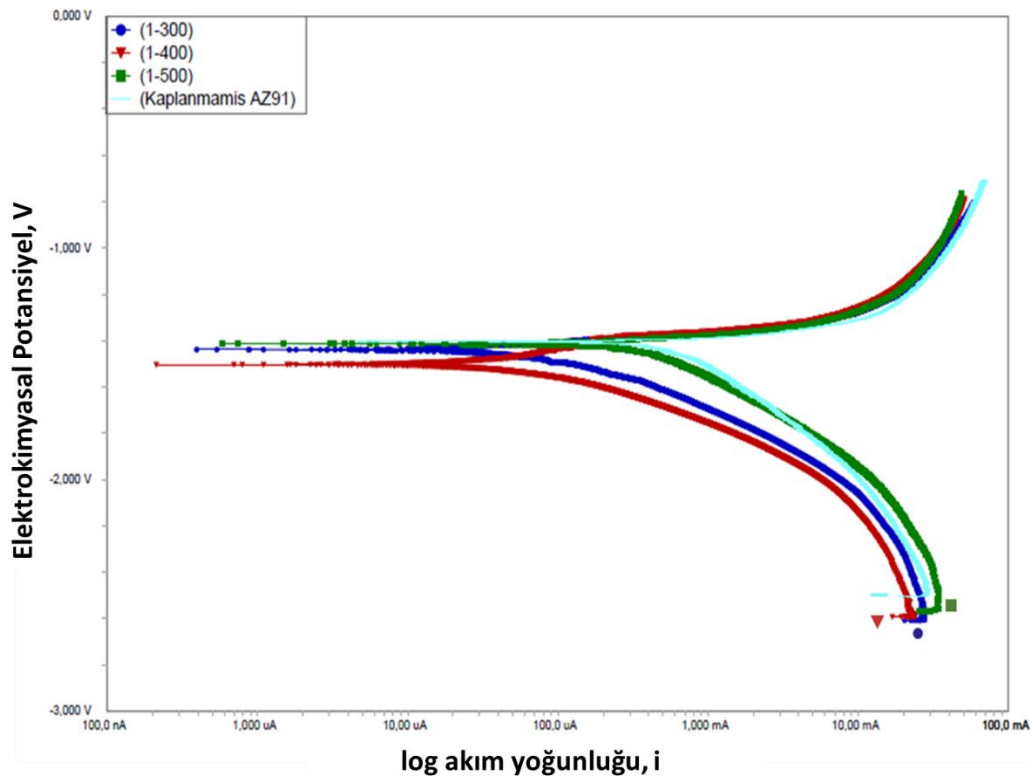
Şekil 6.8. 1-300, 3-300, 5-300 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



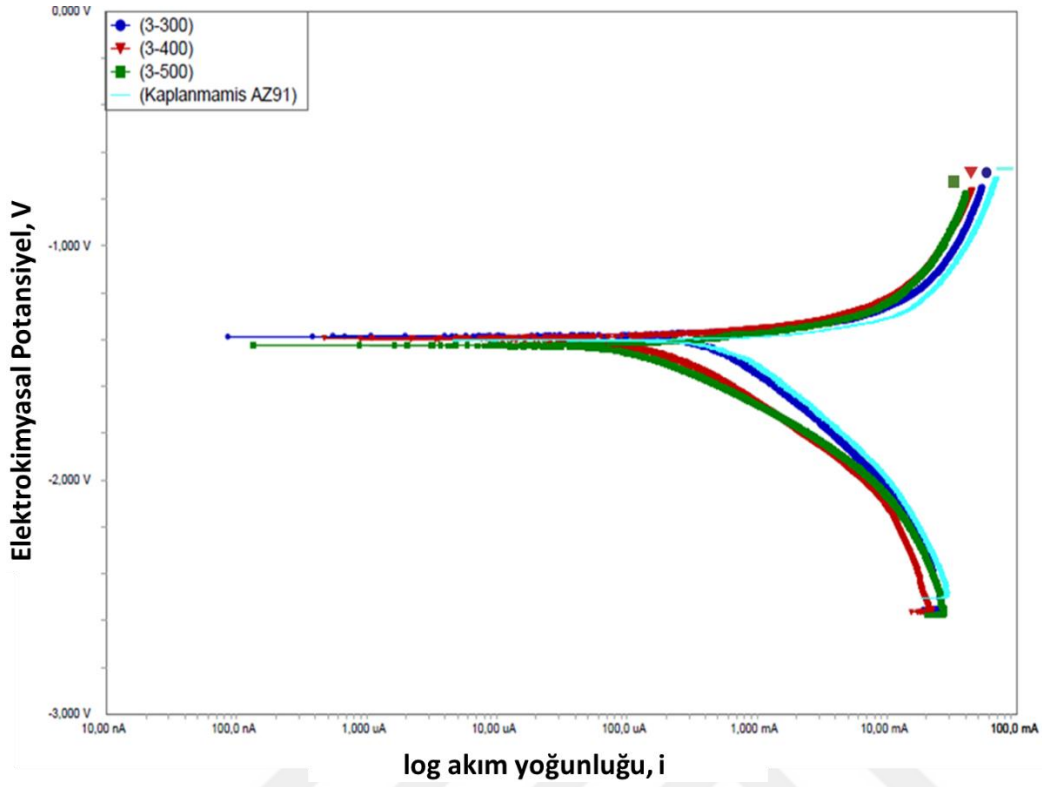
Şekil 6.9. 1-400, 3-400, 5-400 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



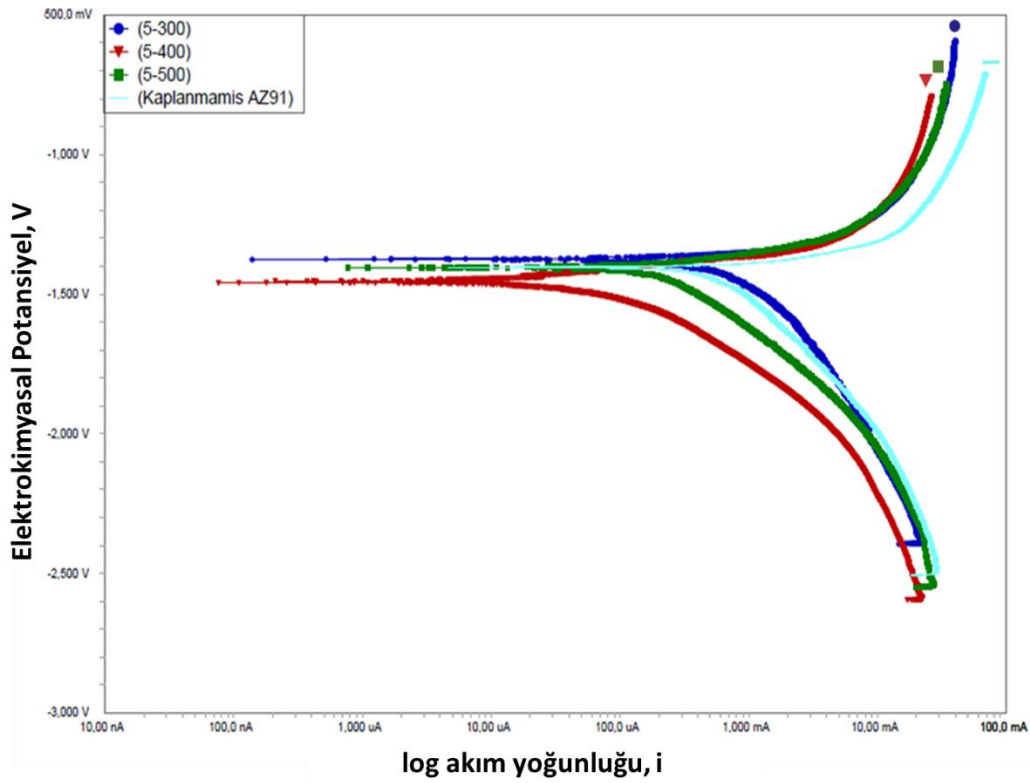
Şekil 6.10. 1-500, 3-500, 5-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 6.11. 1-300, 1-400, 1-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 6.12. 3-300, 3-400, 3-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

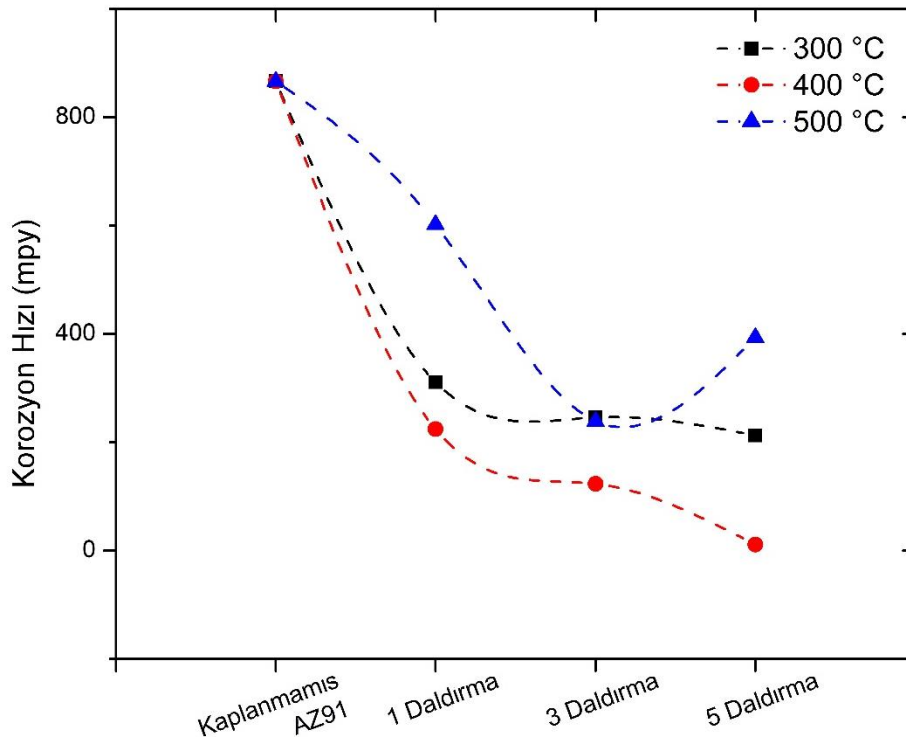


Şekil 6.13. 5-300, 5-400, 5-500 ve kaplanmamış AZ91 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Bu eğrilerden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), akım yoğunluğu (I_{kor}) ve mpy (mili inch per year) cinsinden korozyon hızı Çizelge 6.4'te verilmiştir. Korozyon potansiyel değeri pozitif yöne gittikçe ve akım yoğunluk değeri küçüldükçe korozyon hızı azalmaktadır (Callister ve Rethwisch, 2014).

Çizelge 6.4. Kaplanmamış AZ91 ve farklı daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığında HA kaplanmış olan AZ91 Mg alaşım numunelerine ait E_{kor} , I_{kor} ve korozyon hızı değerleri

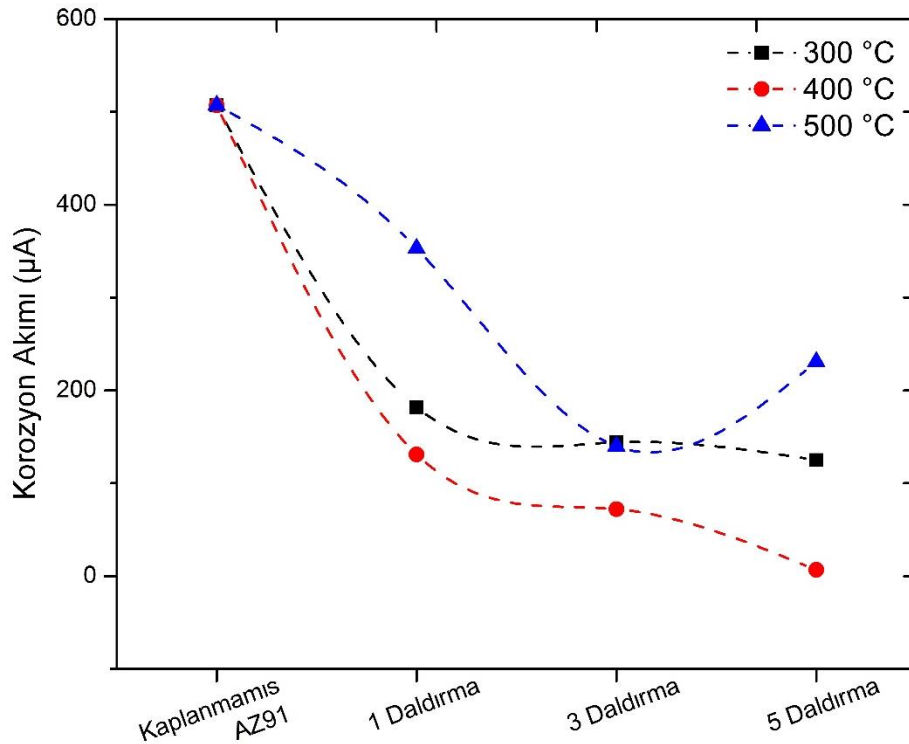
Numune Adı	Korozyon Hızı (mpy)	E_{kor} (V)	I_{kor} (μA)
Kaplanmamış AZ91	866,2	-1,400	507,0
1-300	310,8	-1,440	182,0
3-300	245,6	-1,390	144,0
5-300	212,7	-1,380	125,0
1-400	224,2	-1,500	131,0
3-400	123,0	-1,400	72,0
5-400	11,4	-1,460	6,6
1-500	602,2	-1,410	353,0
3-500	238,8	-1,430	140,0
5-500	393,7	-1,410	231,0



Şekil 6.14. Daldırma sayısı ve sıcaklığa bağlı korozyon hızında meydana gelen değişme

Şekil 6.14'te daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı korozyon hızında meydana gelen değişim görülmektedir. Sıcaklık sabit iken daldırma sayısı arttıkça, korozyon hızı

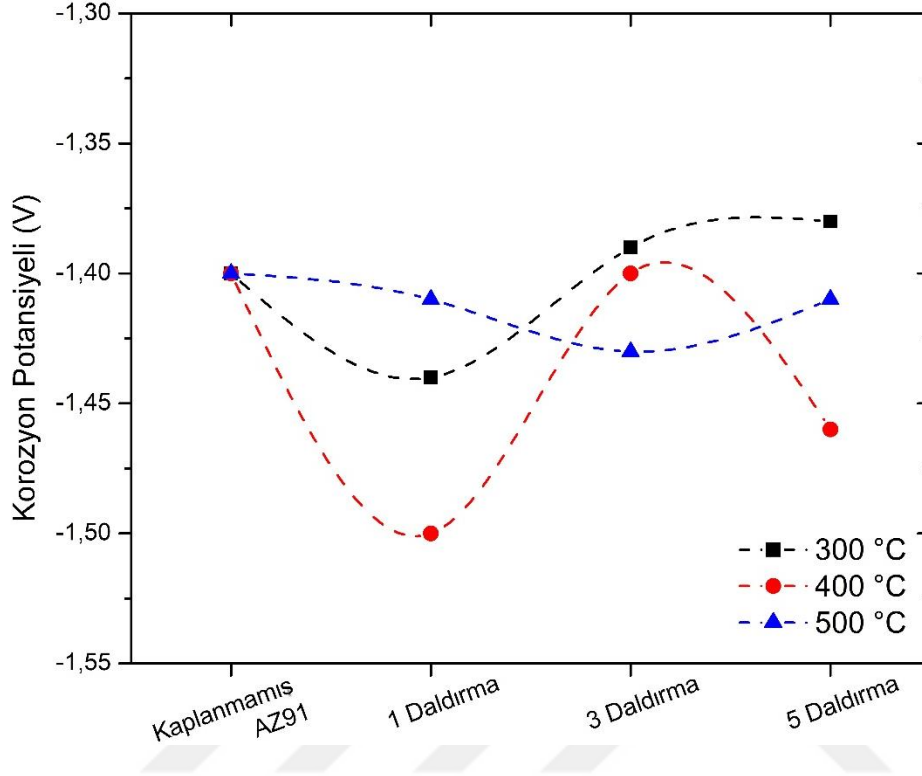
giderek azalmıştır. Bölüm 6.4'te daldırma sayısına bağlı olarak artan kaplama kalınlığının, çatlaklar arasındaki mesafeyi ve çatlak alanı azalttığı belirtilmiştir. Çatlak bölgelerin korozyona duyarlı bölgeler oluşturduğu bilinmektedir (Tahmasebifar ve diğerleri, 2016). Dolayısıyla, bu bölgelerin azalması, korozyonu da yavaşlatmıştır. Sıcaklık artışı çatlak oranını bir miktar arttırmasına rağmen, korozyon hızında azalmaya neden olmuştur. Teoride birim anot yüzey alanından geçen akım şiddeti, korozyon hızını vermektedir (Callister ve Rethwisch, 2014). Çatlaklı bölgeler ise bu malzemede anot olarak davranmaktadır ve dolayısıyla da çatlak alanların artması anot yüzey alanını arttırmıştır, yani korozyon hızını azaltmıştır. Ancak 500 °C'de durum tam tersidir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yapıldığından yüzeydeki termal gerilmelerin artmasından kaynaklı, çatlak alanların artmasıyla alakalıdır. Dolayısıyla kaplama tabakasının yüzeyden kalkması kolaylaşmıştır. Bu durum kırık yüzey SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Dolayısıyla 500 °C'de diğer sıcaklıklara kıyasla korozyon hızı artmıştır.



Şekil 6.15. Daldırma sayısı ve sıcaklığa bağlı korozyon akımında meydana gelen değişim

Şekil 6.15'te yine korozyon hızında olduğu gibi; korozyon akımı daldırma sayısı ve sıcaklık arttıkça azalmış, fakat 500 °C için yine bu durum geçerli olmamıştır. Korozyon akımı, korozyon potansiyeline göre korozyon özelliklerinin anlaşılmasında daha belirleyici

niteliktedir. Şekil 6.16'de ise korozyon potansiyel değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve 5-300 numunesine ait değerin pozitifte en yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 6.16. Daldırma sayısı ve sıcaklığa bağlı korozyon potansiyelinde meydana gelen değişim

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında, toz metalurji yöntemi ile AZ91 magnezyum alaşımı blok numuneler halinde üretilerek $60 \times 13 \times 4$ mm ebatlarında kesilmiş ve üzerine sol-jel ve daldırmalı kaplama yöntemi kullanılarak HA kaplama yapılmıştır. Yapılan kaplamaya, daldırma sayısı (1, 3 ve 5) ve kalsinasyon sıcaklığının (300, 400 ve 500 °C’de 1 saat süre, 1°C/dk ısıtma hızı) etkisi incelenmiştir. Kaplamasız ve HA kaplı numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yüzey profilometresi, kaplama kalınlıkları ve yüzey morfolojileri SEM ve AFM, yapısal analizleri XRD ve korozyon davranışları ise 37 °C ve 7,4 pH değerindeki YVS ortamında potansiyodinamik elektrokimyasal korozyon testleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;

1. HA kaplama tabakası yüzeyde homojen ve çatlaklı bir şekilde elde edilmiştir. Korozyona duyarlı olan çatlak bölgelerin varlığı korozyonu kötü etkilese de elde edilen bu kaplama, kaplanmamış numune ile kıyaslandığında korozyonu azaltmıştır. Daldırma sayısı arttıkça kaplama kalınlığı artmış ve çatlaklar arası mesafe küçülmüştür. Dolayısıyla çatlak bölgelerin küçülmesi ve kaplama kalınlığının artması korozyon davranışını olumlu yönde etkilemiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttığında ise iki malzeme arasındaki ara yüzeyde, termal gerilmeler arttığından çatlak bölgeler artmıştır.
2. Kırık yüzeylerden alınan SEM görüntüleri, artan daldırma sayısı ile taban malzeme ve kaplama malzemesinin birbirine daha iyi bağlandığını göstermektedir.
3. Daldırma sayısı ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı artmıştır. Ayrıca kaplama yapısındaki çatlaklar arası mesafe azalmış ve dolayısıyla korozyon dayanımı da artmıştır.
4. Ancak 500 °C’de durumlar aynı değildir. Bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde, AZ91 Mg alaşımının ergime derecesi olan 533 °C sıcaklık değerine oldukça yakın bir sıcaklığa çıkıldığından, çatlak bölgelerden yukarıya doğru malzeme transferi gerçekleşmiş ve yüzeydeki çatlak bölgelerde MgO fazı oluşmuştur. Bu durum yüzey kalitesini ve diğer bütün sonuçları olumsuz etkilemiştir. Yukarıda elde edilen sonuçların hiç biri bu sıcaklıkta üretilen numuneler için geçerli olmamıştır.

7.1. Öneriler

1. Bu çalışmanın devamı olarak en iyi sonuçların alındığı sıcaklıkta (400 °C) üretilen numunelere in vitro hücre çalışmaları yapılabilir.
2. AZ91 Mg alaşımına partikül takviyesi veya ısıl işlem yapılabilir.
3. Termal gerilmeleri azaltacak bir ara katman ile kaplama yapılarak çatlak bölgelerin giderilmesi üzerine çalışma yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Abdal-Hay, A., Barakat, N. A. M. and Lim, J. K. (2013). Hydroxyapatite-doped poly(lactic acid) porous film coating for enhanced bioactivity and corrosion behavior of AZ31 Mg alloy for orthopedic applications. *Ceramics International*, 39, 183–195.
- Ahmadkhaniha, D., Sohi, M. H., Salehi, A. and Tahavvori, R. (2016). Formations of AZ91/Al₂O₃ nano-composite layer by friction stir processing. *Journal of Magnesium and Alloys*, 4, 314–318.
- Aktug, S. L., Kutbay, I. ve 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.
- Aliofkhazraei, M. (Editör). (2017). *Magnesium alloys*, London: Intech Press, 8, 219-239.
- Alves, C. F. A., Cavaleiro, A. and Carvalho, S. (2016). Bioactivity response of Ta_{1-x}O_x coatings deposited by reactive DC magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering C*, 58, 110–118.
- Arnould, C., Denayer, J., Planckaert, M., Delhalle, J. and Mekhalif, Z. (2010). Bilayers coating on titanium surface: The impact on the hydroxyapatite initiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 75–82.
- ASTM International. (2015). *ASTM B93/B93M-15 Standard specification for magnesium alloys in ingot form for sand castings, permanent mold castings, and die castings*, USA: ASTM International Publishing, 3-25.
- Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Ismail, A. F., Sharer, Z., Abdul-Kadir, M. R., Daroonparvar, M., Saud, N. S. and Medraj, M. (2015). Synthesis and corrosion behavior of a hybrid bioceramic-biopolymer coating on biodegradable Mg alloy for orthopaedic implants. *Alloys and Compounds*, 648, 1067–1071.
- Barranco, V., Carmona, N., Galván, J. C., Grobelny, M., Kwiatkowski, L. and Villegas, M. A. (2010). Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, 68, 347–355.
- Bronzino, J. D. (Editör). (2000). *The biomedical engineering handbook (Second Edition)*, USA: CRC Press LLC, 4, 37-46.
- Brusciotti, F., Snihirova, D. V., Xue, H., Montemor, M. F., Lamaka, S. V. and Ferreira, M. G. S. (2013). Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science*, 67, 82–90.
- Callister, W. D. and Rethwisch, D. G. (2013). *Malzeme bilimi ve mühendisliği* (Çev. Kenan Genel). Ankara: Nobel Yayınevi, 17, 621-651.
- Chang, Y. Y., Huang, H. L., Chen, H. J., Lai, C. H. and Wen, C. Y. (2014). Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings. *Surface and Coatings*

Technology, 259, 193–198.

- Chen, B., Yin, K. Y., Lu, T. F., Sun, B. Y., Dong, Q., Zheng, J. X., Lu, C. and Li, Z. (2016). AZ91 magnesium alloy/porous hydroxyapatite composite for potential application in bone repair. *Journal of Materials Science and Technology*, 32, 858–864.
- Chen, Q. and Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 87, 1–57.
- Chen, X. B., Birbilis, N. and Abbott, T. B. (2012). Effect of [Ca²⁺] and [PO₄,³⁻] levels on the formation of calcium phosphate conversion coatings on die-cast magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*, 55, 226–232.
- Cheng, Y., Cai, W., Li, H. T. and Zheng, Y. F. (2006). Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity. *Journal of Materials Science*, 41, 4961–4964.
- Ekrami, A., Shahri, F. and Mirak, A. (2017). Effect of rare-earth elements and quenching wheel speed on the structure, mechanical and thermal properties of rapidly solidified AZ91 Mg melt-spun ribbons. *Materials Science and Engineering A*, 684, 586–591.
- Enderle, J. and Bronzino, J. D. (2012). *Introduction to biomedical engineering* (Third Edition). USA: Academic Press, 220-269.
- Erçayhan, Y. ve Saklakoğlu, N. (2011). AZ91 magnezyum alaşımının metalografik ve mekanik özelliklerine indiyum elementinin etkisi. *CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 11–23.
- Ergun, C., Evis, Z., Webster, T. J. and Sahin, F. C. (2011). Synthesis and microstructural characterization of nano-size calcium phosphates with different stoichiometry. *Ceramics International*, 37, 971–977.
- Fazel, R. (Editör). (2011). *Biomedical engineering-from theory to applications*, London: Intech Press, 17, 411-430.
- Fintová, S. and Kunz, L. (2015). Fatigue properties of magnesium alloy AZ91 processed by severe plastic deformation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 42, 219–228.
- Gaines, L., Cuenca, R., Stodolsky, F. and Wu, S. (1996). Potential automotive uses of wrought magnesium alloys. *Automotive Technology Development*.
- Gopi, D., Bhalaji, P. R., Ramya, S. and Kavitha, L. (2015). Evaluation of biodegradability of surface treated AZ91 magnesium alloy in SBF solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 218–227.
- Gopi, D., Murugan, N., Ramya, S. and Kavitha, L. (2014). Electrodeposition of a porous strontium-substituted hydroxyapatite/zinc oxide duplex layer on AZ91 magnesium alloy for orthopedic applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 5531–5540.

- Gray, J. E. and Luan, B. (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88–113.
- Gu, X. N., Li, N., Zhou, W. R., Zheng, Y. F., Zhao, X., Cai, Q. Z. and Ruan, L. (2011). Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg-Ca alloy. *Acta Biomaterialia*, 7, 1880–1889.
- Güven, Ş. Y. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303–311.
- Havıtçıoğlu, H. (2011). İmplant malzemelerinin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi. *TOTBİD Dergisi*, 10, 178–183.
- Heimann, R. B. (2013). Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 233, 27–38.
- Hiromoto, S., Inoue, M., Taguchi, T., Yamane, M. and Ohtsu, N. (2015). In vitro and in vivo biocompatibility and corrosion behaviour of a bioabsorbable magnesium alloy coated with octacalcium phosphate and hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 11, 520–530.
- Hiromoto, S. and Tomozawa, M. (2011). Hydroxyapatite coating of AZ31 magnesium alloy by a solution treatment and its corrosion behavior in NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 205, 4711–4719.
- Hiromoto, S., Tomozawa, M. and Maruyama, N. (2013). Fatigue property of a bioabsorbable magnesium alloy with a hydroxyapatite coating formed by a chemical solution deposition. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 25, 1–10.
- Hiromoto, S. and Yamamoto, A. (2009). High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 54, 7085–7093.
- Hornberger, H., Virtanen, S. and Boccaccini, A. R. (2012). Biomedical coatings on magnesium alloys - A review. *Acta Biomaterialia*, 8, 2442–2455.
- Hu, J., Wang, C., Ren, W. C., Zhang, S. and Liu, F. (2010). Microstructure evolution and corrosion mechanism of dicalcium phosphate dihydrate coating on magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Chemistry and Physics*, 119, 294–298.
- Huang, Y., Qiao, H., Nian, X., Zhang, X., Zhang, X., Song, G., Xu, Z., Zhanh, H. and Han, S. (2016). Improving the bioactivity and corrosion resistance properties of electrodeposited hydroxyapatite coating by dual doping of bivalent strontium and manganese ion. *Surface and Coatings Technology*, 291, 205–215.
- Ibrahim, H., Esfahani, S. N., Poorganji, B., Dean, D. and Elahinia, M. (2017). Resorbable bone fixation alloys, forming, and post-fabrication treatments. *Materials Science and Engineering C*, 70, 870–888.
- Ivanova, E. P., Bazaka, K. and Crawford, R. J. (2014). *New functional biomaterials for medicine and healthcare*, Oxford: Woodhead Publishing, 5, 121-140.

- Jamesh, M. I., Wu, G., Zhao, Y., McKenzie, D. R., Bilek, M. M. M. and Chu, P. K. (2015). Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid. *Corrosion Science*, 91, 160–184.
- Kannan, M. B. (2016). Electrochemical deposition of calcium phosphates on magnesium and its alloys for improved biodegradation performance: A review. *Surface and Coatings Technology*, 301, 36–41.
- Kayhan, S. M., Tahmasebifar, A., Koc, M., Usta, Y., Tezcaner, A. and Evis, Z. (2016). Experimental and numerical investigations for mechanical and microstructural characterization of micro-manufactured AZ91D magnesium alloy disks for biomedical applications. *Materials and Design*, 93, 397–408.
- Kiahosseini, S. R., Afshar, A. and Larijani, M. M. (2017). Structural and corrosion characterization of hydroxyapatite/zirconium nitride-coated AZ91 magnesium alloy by ion beam sputtering. *Applied Surface Science*, 401, 172–180.
- Kokubo, T., Kim, H. and Kawashita, M. (2003). Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, 24, 2161–2175.
- Kumar, R. M., Kuntal, K. K., Singh, S., Gupta, P., Bhushan, B., Gopinath, P. and Lahiri, D. (2016). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating on Mg-3Zn alloy for orthopaedic application. *Surface and Coatings Technology*, 287, 82–92.
- Li, N. and Zheng, Y. (2013). Novel magnesium alloys developed for biomedical application : A review. *Journal of Materials Science and Technology*, 29, 489–502.
- Li, X., Liu, X., Wu, S., Yeung, K. W. K., Zheng, Y. and Chu, P. K. (2016). Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants : From bulk to surface. *Acta Biomaterialia*, 45, 2–30.
- Liu, G., Tang, S., Wang, C., Hu, J. and Li, D. (2013). Formation characteristic of Ca-P coatings on magnesium alloy surface. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 2294–2299.
- Liu, G. Y., Hu, J., Ding, Z. K. and Wang, C. (2011a). Bioactive calcium phosphate coating formed on micro-arc oxidized magnesium by chemical deposition. *Applied Surface Science*, 257, 2051–2057.
- Liu, G. Y., Hu, J., Ding, Z. K. and Wang, C. (2011b). Formation mechanism of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium. *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1118–1124.
- Liu, X., Osawa, Y., Takamori, S. and Mukai, T. (2008). Microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy produced with ultrasonic vibration. *Materials Science and Engineering A*, 487, 120–123.
- Long, M. and Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement — a materials science perspective. *Biomaterials*, 19, 1621–1639.

- Ma, J., Thompson, M., Zhao, N. and Zhu, D. (2014). Similarities and differences in coatings for magnesium-based stents and orthopaedic implants. *Journal of Orthopaedic Translation*, 2, 118–130.
- Ma, W., Liu, Y., Wang, W. and Zhang, Y. (2015). Effects of electrolyte component in simulated body fluid on the corrosion behavior and mechanical integrity of magnesium. *Corrosion Science*, 98, 201–210.
- Mahajan, S. (2001). *Encyclopedia of materials: science and technology*, USA: Pergamon Press, 4746-4753.
- Mahallawy, N. A. El, Shoeib, M. A. and Abouelenain, M. H. (2011). AZ91 magnesium alloys: anodizing of using environmental friendly electrolytes. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 1, 62–72.
- Majumdar, J. D., Bhattacharyya, U., Biswas, A. and Manna, I. (2008). Studies on thermal oxidation of Mg-alloy (AZ91) for improving corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 202, 3638–3642.
- Manivasagam, G., Dhinasekaran, D. and Rajamanickam, A. (2010). Biomedical implants: corrosion and its prevention - A Review. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2, 40–54.
- Murugan, G., Raghukandan, K., Pillai, U. S., Pai, B. C. and Mahadevan, K. (2009). High cyclic fatigue characteristic of gravity cast AZ91 magnesium alloy subjected to transverse load. *Materials and Design*, 30, 2636–2641.
- Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A(3), 477–486.
- Niinomi, M., Nakai, M. and Hieda, J. (2012). Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 8, 3888–3903.
- Niu, B., Shi, P., Wei, D., Shanshan, E., Li, Q. and Chen, Y. (2016). Effects of sintering temperature on the corrosion behavior of AZ31 alloy with Ca-P sol-gel coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 435–442.
- Okamoto, H., Schlesinger, M. E. and Mueller, E. M. (Editörler). (2016). *ASM handbook volume 3: alloy phase diagrams*, USA: ASM International, 79-95.
- Öztürk, F. ve Kaçar, İ. (2012). Magnezyum alaşımları ve kullanım alanlarının incelenmesi. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1, 12–20.
- Pan, F., Yang, M. and Chen, X. (2016). A review on casting magnesium alloys: modification of commercial alloys and development of new alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, 32, 1211–1221.
- Pang, X. and Zhitomirsky, I. (2008). Electrodeposition of hydroxyapatite – silver – chitosan nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202, 3815–3821.

- Pasinli, A. ve Aksoy, R. S. (2010). Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit. *Journal of BioTechnology*, 1, 41–51.
- Pasinli, A., Yuksel, M., Celik, E., Sener, S. ve Tas, A. C. (2010). A new approach in biomimetic synthesis of calcium phosphate coatings using lactic acid-Na lactate buffered body fluid solution. *Acta Biomaterialia*, 6, 2282–2288.
- Rafieerad, A. R., Bushroa, A. R., Nasiri-Tabrizi, B., Vadivelu, J., Baradaran, S., Mesbah, M. and Zavareh, M. A. (2016). Mechanical properties, corrosion behavior and in-vitro bioactivity of nanostructured Pd/PdO coating on Ti-6Al-7Nb implant. *Materials and Design*, 103, 10–24.
- Rahmati, B., Sarhan, A. A. D., Zalnezhad, E., Kamiab, Z., Dabbagh, A., Choudhury, D. and Abas, W. A. B. W. (2015). Development of tantalum oxide (Ta-O) thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy to enhance mechanical properties and biocompatibility. *Ceramics International*, 42, 466–480.
- Rajendran, A., Barik, R. C., Natarajan, D., Kiran, M. S. and Pattanayak, D. K. (2014). Synthesis, phase stability of hydroxyapatite – silver composite with antimicrobial activity and cytocompatibility. *Ceramics International*, 40, 10831–10838.
- Raman, R. K. S., Jafari, S. and Harandi, S. E. (2015). Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. *Engineering Fracture Mechanics*, 137, 97–108.
- Razavi, M., Fathi, M. H. and Meratian, M. (2010). Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion evaluation of biodegradable AZ91-FA nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A*, 527, 6938–6944.
- Razavi, M., Fathi, M., Savabi, O., Vashae, D. and Tayebi, L. (2015). In vivo assessments of bioabsorbable AZ91 magnesium implants coated with nanostructured fluoridated hydroxyapatite by MAO/EPD technique for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 48, 21–27.
- Ren, F., Lu, X. and Leng, Y. (2013). Ab initio simulation on the crystal structure and elastic properties of carbonated apatite. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 26, 59–67.
- Ren, Y., Zhou, H., Nabiyouni, M. and Bhaduri, S. B. (2015). Rapid coating of AZ31 magnesium alloy with calcium deficient hydroxyapatite using microwave energy. *Materials Science and Engineering C*, 49, 364–372.
- Rojaee, R., Fathi, M. and Raeissi, K. (2013). Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating. *Materials Science and Engineering C*, 33, 3817–3825.
- Rojaee, R., Fathi, M. and Raeissi, K. (2014). Comparing nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 alloy samples via sol-gel and electrophoretic deposition for biomedical applications. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 13, 409–414.

- Roncevic, I. S., Grubac, Z. and Metikos-Hukovic, M. (2014). Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D alloy for biodegradable implant application. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 5907–5923.
- Shojai, M. S., Khorasani, M.T., Dinpanah-Khoshdargi, E. and Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9, 7591–7621.
- Sahoo, B. N. and Panigrahi, S. K. (2016). Synthesis, characterization and mechanical properties of in-situ (TiC-TiB₂) reinforced magnesium matrix composite. *Materials and Design*, 109, 300–313.
- Smith, W. F. (2006). *Malzeme bilimi ve mühendisliği* (Çev. Nihat G. Kınıkoğlu). İstanbul: Literatür Yayıncılık, 69-72.
- Song, Y. W., Shan, D. Y. and Han, E. H. (2008). Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application. *Materials Letters*, 62, 3276–3279.
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J. and Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27, 1728–1734.
- Sun, L., Berndt, C. C., Gross, K. A. and Kucuk, A. (2001). Material fundamentals and clinical performance of plasma- sprayed hydroxyapatite coatings : A Review. *Journal of Biomedical Materials Research*, 58, 570–592.
- Surmeneva, M. A., Tyurin, A. I., Mukhametkaliyev, T. M., Pirozhkova, T. S., Shuvarin, I. A., Syrtanov, M. S. and Surmenev, R. A. (2015). Enhancement of the mechanical properties of AZ31 magnesium alloy via nanostructured hydroxyapatite thin films fabricated via radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 46, 127–136.
- Tahmasebifar, A., Kayhan, S. M., Evis, Z., Tezcaner, A., Çinici, H. and Koç, M. (2016). Mechanical, electrochemical and biocompatibility evaluation of AZ91D magnesium alloy as a biomaterial. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 906–919.
- Taleghani, M. A. J. and Torralba, J. M. (2013). Hot deformation behavior and workability characteristics of AZ91 magnesium alloy powder compacts-A study using processing map. *Materials Science and Engineering A*, 580, 142–149.
- Tan, L., Yu, X., Wan, P. and Yang, K. (2013). Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review. *Journal of Materials Science and Technology*, 29, 503–513.
- Tang, H. and Gao, Y. (2016). Preparation and characterization of hydroxyapatite containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 699–708.
- Tepehan, F. Z., Ghodsi, F. E., Ozer, N. and Tepehan, G. G. (1997). Determination of optical properties of amorphous Ta₂O₅ films deposited by spin- and dip-coating methods. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46, 311–321.

- Tomozawa, M., Hiromoto, S. and Harada, Y. (2010). Microstructure of hydroxyapatite-coated magnesium prepared in aqueous solution. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3243–3247.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y. (2013). General Principles of Sol-gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31, 456–476.
- TS EN ISO 21534. (1999) (Vol. 40).
- Wang, D. and Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64, 327–338.
- Wang, H., Akid, R. and Gobara, M. (2010). Scratch-resistant anticorrosion sol-gel coating for the protection of AZ31 magnesium alloy via a low temperature sol-gel route. *Corrosion Science*, 52, 2565–2570.
- Wang, H., Guan, S., Wang, Y., Liu, H., Wang, H., Wang, L., Ren, C., Zhu, S. and Chen, K. (2011). In vivo degradation behavior of Ca-deficient hydroxyapatite coated Mg-Zn-Ca alloy for bone implant application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88, 254–259.
- Wang, H. X., Guan, S. K., Wang, X., Ren, C. X. and Wang, L. G. (2010). In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process. *Acta Biomaterialia*, 6, 1743–1748.
- Wang, M.J., Chao, S.C. and Yen, S.K. (2016). Electrolytic calcium phosphate/zirconia composite coating on AZ91D magnesium alloy for enhancing corrosion resistance and bioactivity. *Corrosion Science*, 104, 47–60.
- Wang, M., Li, C. and Yen, S. (2013). Electrolytic MgO/ZrO₂ duplex-layer coating on AZ91D magnesium alloy for corrosion resistance. *Corrosion Science*, 76, 142–153.
- Wang, X. J., Hu, X. S., Liu, W. Q., Du, J. F., Wu, K., Huang, Y. D. and Zheng, M. Y. (2017). Ageing behavior of as-cast SiCp/AZ91 Mg matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 682, 491–500.
- Wang, X., Zeng, X., Wu, G., Yao, S. and Lai, Y. (2007). Effects of tantalum ion implantation on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 437, 87–92.
- Wu, G., Ibrahim, J. M. and Chu, P. K. (2013). Surface design of biodegradable magnesium alloys—A review. *Surface and Coatings Technology*, 233, 2–12.
- Xin, Y., Hu, T. and Chu, P. K. (2011). Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO₃⁻. *Corrosion Science*, 53, 1522–1528.
- Xin, Y., Hu, T. and Chu, P. K. (2011). In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia*, 7, 1452–1459.

- Xin, Y., Liu, C., Zhang, X., Tang, G., Tian, X. and Chu, P. K. (2007). Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids. *Journal of Materials Research*, 22, 2004–2011.
- Xiong, Y., Lu, C., Wang, C. and Song, R. (2015). Degradation behavior of n-MAO/EPD bio-ceramic composite coatings on magnesium alloy in simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 258–265.
- Xu, J., Hu, W., Xie, Z. H. and Munroe, P. (2016). Reactive-sputter-deposited β -Ta₂O₅ and TaON nanoceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy against wear and corrosion damage. *Surface and Coatings Technology*, 296, 171–184.
- Xu, L., Pan, F., Yu, G., Yang, L., Zhang, E. and Yang, K. (2009). In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy. *Biomaterials*, 30, 1512–1523.
- Yang, J., Cui, F., Lee, S. I. and Wang, X. (2010). Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application. *Surface and Coatings Technology*, 205, 182–187.
- Yanovska, A., Kuznetsov, V., Stanislavov, A., Danilchenko, S. and Sukhodub, L. (2012). Calcium–phosphate coatings obtained biomimetically on magnesium substrates under low magnetic field. *Applied Surface Science*, 258, 8577–8584.
- Zakiyuddin, A. and Lee, K. (2015). Effect of a small addition of zinc and manganese to Mg-Ca based alloys on degradation behavior in physiological media. *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 274–283.
- Zeng, B. R., Dietzel, W., Witte, F. and Hort, N. (2008). Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Advanced Biomaterials*, 225, 3–14.
- Zhang, L., Zhang, J., Chen, C. and Gu, Y. (2015). Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications. *Corrosion Science*, 91, 7–28.
- Zhang, S., Zhang, X., Zhao, C., Li, J., Song, Y., Xie, C., Tao, H., Zhang, Y., He, Y., Jiang, Y. and Bian, Y. (2010). Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia*, 6, 626–640.
- Zhang, Y. and Wei, M. (2009). Controlling the biodegradation rate of magnesium using sol-gel and apatite coatings. *International Journal of Modern Physics Physics B*, 23, 1897–1903.
- Zhang, Z., Yu, H., Chen, G., Yu, H. and Xu, C. (2011). Correlation between microstructure and tensile properties in powder metallurgy AZ91 alloys. *Materials Letters*, 65, 2686–2689.
- Zheng, Y. (2016). *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. Boca Raton: CRC Press, 6-142.
- Zheng, Y. F., Gu, X. N. and Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and*

Engineering R: Reports, 77, 1–34.

Zhou, Y., Li, M., Cheng, Y., Zheng, Y. F., Xi, T. F. and Wei, S. C. (2013). Tantalum coated NiTi alloy by PIIID for biomedical application. *Surface and Coatings Technology*, 228, 2–6.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALBAYRAK, Sevda
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.05.1990, Ünye
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (554) 993 55 52
 e-mail : sevdatas@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2013
Lise	Samsun Huriye Süer Anadolu Lisesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014 - Halen	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi (ÖYP)

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Albayrak, S., Cömert, C., Çinici, H. ve Çalın, R. (2017). Biyomedikal uygulamalar için AZ91 Mg alaşımı üzerine sol-jel yöntemiyle yapılan HA kaplamaya daldırma hızının etkisi, *II. Uluslararası Savunma Sanayi Sempozyumu bildiri özetleri kitabı* (s. 138). Kırıkkale: Kırıkkale Üniversitesi.

Albayrak, S., Çinici, H., Çalın, R., ve Cömert, C. (2016). Influences of process parameters on the quality of hydroxyapatite coating on AZ91 Mg alloy, *International Science and*

Technology Conference Proceeding Book (s. 660-667). Viyana: Sakarya Üniversitesi.

Albayrak, S., Çinici, H., Çalın, R., ve Cömert, C. (2016). AZ91 magnezyum alaşımının sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması, *16th International Materials Symposium Programme and Abstracts Booklet* (s. 79). Denizli: Pamukkale Üniversitesi.

Hobiler

Karakalem, Yağlı Boya, Tenis, Yürüyüş.





GAZİ GELECEKTİR..