



**TM YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ SOL-
JEL YÖNTEMİYLE Ta₂O₅ KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Canser GÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2019

Canser GÜL tarafından hazırlanan “TM YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ SOL-JEL YÖNTEMİYLE Ta₂O₅ KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Henifi ÇİNİCİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Prof. Dr. Bülent BOSTAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Üye: Doç. Dr. Hülya DURMUŞ

Malzeme Bilimi Ana Bilim Dalı, Manisa Celal Bayar Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 29/05/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

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.

Canser GÜL

29/05/2019

TM YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ SOL-JEL YÖNTEMİYLE Ta₂O₅ KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Canser GÜL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2019

ÖZET

Biyomalzemeler insan vücudunda hasarlı doku ve organların yerine kullanılmak veya bu hasarlı doku ve organlara yardımcı olmak amacıyla geliştirilen malzemelerdir. Biyomalzemelerde aranan en önemli özellik biyoyumluluktur ve biyomalzemenin, vücutta herhangi bir olumsuz tepkiye sebep olmaması anlamına gelmektedir. AZ91 Magnezyum alaşımı, biyoyumluluğu olan bir malzemedir. Vücut içerisinde zamanla çözünerek yerini sağlıklı dokuya bırakabildiği için implant uygulamalarında kullanımı mevcuttur. Ayrıca hafif olması, yoğunluğu ve mekanik özellikleri bakımından kortikal kemiğe benzer olması nedeniyle kalıcı implant uygulamalarında kullanılmak üzere de çalışmalar sürdürülmektedir. Döküm veya toz metalurji yöntemleriyle üretimi mümkündür. Tantal elementinin ise biyoyumluluğunun ve optik özelliklerinin iyi olduğu bilinmektedir. Yapılan tez çalışmasında AZ91 Mg alaşımının vücutta kalma süresini uzatmak amacıyla farklı yüzey modifikasyonları ile hazırlanan numune yüzeylerine farklı daldırma sayıları ile Ta₂O₅ kaplanarak vücut içinde korozyonunun minimum değerlere indirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla çalışmada, kaplanan altlık malzemeler, AZ91 magnezyum alaşım tozlarının tek eksenli pres kullanılarak sıcak preslenmesi ile üretilmiştir. Üretilen numuneler 60×10×2 mm³ ebatlarında kesilerek, yüzeyleri mekanik zımparalama ile 1200 grite kadar zımparalanmıştır. Yüzeyleri zımparalanan numuneler, dağlama ve NaOH çözeltisi içinde bekletme yüzey işlemlerine tabi tutulmuş ve ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Kaplama solüsyonu hazırlanmış ve bu solüsyonun termal özellikleri ve Ta₂O₅ elde edilebilirliği termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG-DTA) kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan altlıklar üzerine, sol-jel ve daldırmalı kaplama yöntemleri ile Ta₂O₅ kaplamalar yapılmıştır. Kaplanan numuneler 100 °C’de 1 saat süre ile etüvde kurulmuş ve son olarak da 400°C’de sinterlenmiştir. Numunelerin yapısal özellikleri; X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılım spektrometreli (EDS) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Numunelerin korozyon davranışları yapay vücut sıvısı kullanılarak potansiyodinamik elektrokimyasal potansiyel korozyon testi ile belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda daldırma sayısının artmasıyla ve uygulanan yüzey modifikasyonu ile kaplama kalınlığının ve korozyon dayanımının arttığı görülmüştür.

Bilim Kodu : 91501

Anahtar Kelimeler : AZ91 Magnezyum alaşımı, Tantal, Sol-jel kaplama, Korozyon

Sayfa Adedi : 101

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Henifi ÇİNİCİ

CHARACTERIZATION OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY PRODUCED BY PM
METHOD COATED WITH TANTALUM OXIDE BY USING SOL-GEL METHOD

(M. Sc. Thesis)

Canser GÜL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2019

ABSTRACT

Biomaterials are materials developed to replace damaged tissues and organs in the human body or in order to assist these tissues and organs. The most important feature in biomaterials is biocompatibility, which means that the biomaterial does not cause any unfavorable reactions in the human body. AZ91 Magnesium alloy has biocompatibility. It is replaced with the healthy tissue in time by dissolving in the body, especially is prone to use in implant applications because of its feature. Due to the similarity to the cortical bone, in terms of having light weight, its density value and mechanical properties, studies are being carried out for use in the permanent implant applications, too. It is possible to produce them by casting or powder metallurgy methods. Tantalum element is known to have good biocompatibility and optical properties. In this thesis, it was aimed to minimize the corrosion of the AZ91 Mg alloy with prepared by surface modifications and by coating with different dipping numbers Ta₂O₅ to increase the lifetime of this alloy in the body. For this purpose, coated substrate materials were produced by hot pressing of AZ91 Mg alloy powders using uniaxial press. Produced samples were cut in dimensions as 60×10×2 mm³ and after that their surfaces were sanded till 1200 grit by mechanical grinding. Grinded surfaces of samples were subjected to surface treatment with etching and NaOH solution and cleaned in ultrasonic bath. The samples having sanded surfaces were made prepared for coating process by cleaning in ultrasonic bath. The coating solution was prepared and the thermal properties of this solution and attainability of Ta₂O₅ were examined by using thermo gravimetric differential thermal analysis (TG-DTA). Ta₂O₅ coatings were made by sol-gel and dip coating methods on the prepared substrates. The coated samples were dried in the drying oven for 1 hour at 100 °C and finally sintered at 400 °C. The structural properties of these samples were examined by X-ray diffraction method (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectrometry technique (EDS). The corrosion behavior of these samples was obtained with potentiodynamic-electrochemical corrosion test by using the simulated body fluid. As a result of the tests, it was observed that the thickness of the coatings and the corrosion resistances increase with the increase in the number of dipping and the surface modification applied.

Science Code : 91501

Key Words : AZ91 Magnesium alloy, Tantalum, Sol-gel coating, Corrosion

Page Number : 101

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Henifi ÇİNİCİ

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Dr. Öğr. Üyesi Henifi ÇİNİCİ 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 Dr. Öğr. Üyesi 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, ODTÜ Mühendislik Bilimleri Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Zafer EVİS'e, Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a, Manisa Celal Bayar Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Hülya DURMUŞ'a ve Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Hasan OKUYUCU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca karşılaştığım problemlerin çözümünde, yardım ve destekleriyle yanımda olan sevgili iş arkadaşlarım Arş. Gör. Sevda ALBAYRAK, Arş. Gör. İrem Burcu ALGAN, Arş. Gör. Yasemin AKSU, Arş. Gör. Bahar Şölen AKDEMİR, Arş. Gör. Tuğçe YAĞCI 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 Serkan GÜL'e sabır, anlayış ve desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Biyomalzemeler	5
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	7
2.2.1. Metalik biyomalzemeler	7
2.2.2. Seramik biyomalzemeler	12
2.2.2. Polimerik biyomalzemeler	13
2.2.3. Kompozit biyomalzemeler	14
2.3. Magnezyum Alaşımları	15
2.4. Magnezyum Alaşımlarında Korozyon	24
2.4.1. Galvanik korozyon	25
2.4.2. Çukurcuk korozyonu	26
2.4.3. Gerilmeli ve yorulmalı korozyon	27

	Sayfa
2.5. Sol-Jel Yöntemi	28
2.6. Tantal (Ta) ve Tantal Pentaoksit (Ta_2O_5)	31
3. LİTERATÜR TARAMASI	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	43
4.1. AZ91 Mg Alaşımının Toz Metalurji Yöntemi ile Üretimi	43
4.2. AZ91 Mg Alaşımının Yoğunluk Testi	45
4.3. AZ91 Mg Alaşımının Sol-Jel Yöntemi ile Tantal Pentaoksit Kaplanması	46
4.4. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri	51
4.5. Kaplamaların Termal Analizleri	52
4.6. Kaplamaların Yapısal Analizleri	52
4.7. Yapay Vücut Sıvısı Hazırlanması	53
4.8. Korozyon Deneyleri	54
5. BULGULAR	55
5.1. Yoğunluk Testi	55
5.2. Yüzey Pürüzlülük Testi	55
5.3. Kaplama Kalınlığı	57
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizi	58
5.5. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)	63
5.6. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi	65
5.7. Korozyon Deneyleri	73
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	99

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı metalik biyomalzemelerin yoğunluk, çekme dayanımı ve elastik modülü	9
Çizelge 2.2. Seramik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	13
Çizelge 2.3. Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	14
Çizelge 2.4. %99,9 saflıkta magnezyumun fiziksel ve mekanik özellikleri	15
Çizelge 2.5. ASTM A275 standardına göre Mg alaşımlarına ait harf kodları	19
Çizelge 2.6. Bazı Mg alaşımları ve kimyasal bileşimleri	20
Çizelge 2.7. Mg alaşımlarında yaygın olarak kullanılan alaşım elementlerinin olumlu ve olumsuz etkileri	21
Çizelge 2.8. α -Ta ve β -Ta fazlarının bazı özellikleri	32
Çizelge 2.9. Ta ₂ O ₅ 'in farklı tavlama sıcaklığı ve sürelerindeki mevcut fazları, kristal boyutları ve renkleri	34
Çizelge 4.1. Alaşım tozlarının kimyasal bileşimi	43
Çizelge 4.2. Deneysel işlemlerde kullanılan kimyasallar	46
Çizelge 4.3. Numunelerin incelenen parametrelere göre isimlendirilmesi	49
Çizelge 4.4. 1 litrelik YVS çözeltisi için kimyasal bileşim	53
Çizelge 5.1. Numunelerin yoğunluk değerleri	55
Çizelge 5.2. Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	56
Çizelge 5.3. 1200 °C'de kalsine edilen ortorombik β - Ta ₂ O ₅ tozlarına ait 2 θ değerlerindeki hkl değerleri	67
Çizelge 5.4. 1200 °C'de kalsine edilen β -Ta ₂ O ₅ tozlarına ait kafes parametreleri ve birim hücre hacmi	68
Çizelge 5.5. Kaplanmamış, dağlandıktan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra Ta ₂ O ₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra DEA'lı Ta ₂ O ₅ kaplanan AZ91 numunelere ait E _{kor} , I _{kor} ve korozyon hızı değerleri	78

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Ortopedik cerrahi ve diş hekimliği uygulamalarında kullanılmakta olan çeşitli implant örnekleri	6
Şekil 2.2. Mg-Al faz diyagramı	22
Şekil 2.3. Mg-Al alaşımlarının 25 °C'deki Potansiyel-pH diyagramı	24
Şekil 2.4. β fazı, birincil- α ve ötektik- α arasındaki korozyon ilişkisinin şematik gösterimi a) birincil- α ve ötektik- α arasında galvanik korozyon, b) korozyon sonrası morfoloji	25
Şekil 2.5. Sol-jel yöntemi, aşamaları ve ürünleri	29
Şekil 2.6. Ta fazları için kristal kafes yapıları a) α -Ta (HMK) b) β -Ta (Tetragonal β -Uranyum modeli)	31
Şekil 2.7. Ta-O faz diyagramı	33
Şekil 2.8. β -Ta ₂ O ₅ kristal kafes yapısı	33
Şekil 2.9. Tantal elementinin potansiyel-pH diyagramı, b) 1,0 M'lık HF solüsyonunun içindeki Tantal elementinin potansiyel-pH diyagramı	35
Şekil 4.1. Solüsyon hazırlanması ve prosesin uygulanması şematik gösterimi	47
Şekil 5.1. Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri	56
Şekil 5.2. Ta ₂ O ₅ kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerinin kaplama kalınlıklarının ortalamaları ve standart sapma değerleri grafiği	58
Şekil 5.3. Ta ₂ O ₅ jelin 25-1000 °C arasındaki TG/DTA grafiği	64
Şekil 5.4. Üretilen AZ91 Mg alaşımına ait XRD grafiği	66
Şekil 5.5. 400 °C'de kalsine edilen Ta ₂ O ₅ tozlarına ait XRD grafiği	66
Şekil 5.6. 1200 °C'de kalsine edilen Ta ₂ O ₅ tozlarına ait XRD grafiği	67
Şekil 5.7. Kaplanmamış AZ91, dağlama işleminden sonra 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği	69
Şekil 5.8. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği	69

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayılarında DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği	70
Şekil 5.10. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 dip Ta ₂ O ₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 dip DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği	71
Şekil 5.11. Kaplanmamış AZ91, işlem görmeden, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 dip Ta ₂ O ₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 dip DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği	71
Şekil 5.12. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 dip Ta ₂ O ₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 dip DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği	72
Şekil 5.13. Kaplanmamış AZ91, dağlama işleminden sonra 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait açık devre potansiyeli grafiği	73
Şekil 5.14. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait açık devre potansiyeli grafiği	74
Şekil 5.15. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayılarında DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait açık devre potansiyeli grafiği	74
Şekil 5.16. Kaplanmamış AZ91, dağlama işleminden sonra 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	75
Şekil 5.17. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	76
Şekil 5.18. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayılarında DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	76
Şekil 5.19. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 dip Ta ₂ O ₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 dip DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	77

Şekil	Sayfa
Şekil 5.20. Kaplanmamış AZ91, işlem görmeden, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 dip Ta ₂ O ₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 dip DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	77
Şekil 5.21. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 dip Ta ₂ O ₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 dip DEA'li Ta ₂ O ₅ kaplanan numunelere ait tafel grafiği	78
Şekil 5.22. Daldırma sayısına, yüzey işlemine ve çözeltiye bağlı korozyon hızında meydana gelen değişim	79
Şekil 5.23. Yüzey işlemine bağlı korozyon hızında meydana gelen değişme	80
Şekil 5.24. Daldırma sayısına, yüzey işlemine ve çözeltiye bağlı korozyon hızında meydana gelen değişme	81
Şekil 5.25. Daldırma sayısına, yüzey işlemine ve çözeltiye bağlı korozyon akımında meydana gelen değişme	81

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Tipik diş, kalça ve diz implantları	10
Resim 2.2. Paslanmaz çelikten yapılmış kalça implantında meydana gelen korozyon hasarı	11
Resim 2.3. Çeşitli metalik ve kompozit biyomalzemeler a) Femur üst uç kırıkları için kullanılan plakalar b) Topuk kemiğine yerleştirilmiş bir vida c) PEEK matris içine hacimce %62 oranında karbon fiber takviye edilmiş sonsuz medikal vidalar d) Anatomik olarak tasarlanan plakalar	15
Resim 2.4. Mg ve alaşımlarından üretilen çeşitli parçalar a) Toyota Camry için üretilen magnezyum direksiyon çekirdeği (0,75 kg), b) Jaguar ve Fiat modelleri için koltuk desteği (2,6 kg), c) Mg kasalı dijital kamera, d) AZ91D Mg alaşımından üretilen arka aktarma kutusu (2,7 kg), e) AZ91 Mg alaşımı döküm yöntemi ile üretilen Laptop kasası f) Ford Zetec aracı için AZ91 Mg alaşımından üretilen motor kapağı (0,9 kg) g) Mg şasili paten, j) Mg çerçeveli bisiklet	17
Resim 2.5. AZ91 Mg alaşımının mikroyapısı	22
Resim 2.6. Magnezyumun biyomedikal alanlardaki potansiyel uygulama alanları	23
Resim 2.7. AZ91 Mg alaşımında oluşan çukurcuk korozyonu	26
Resim 2.8. AZ91 Mg alaşımında meydana gelen gerilmeli korozyon sonucu oluşan çatlaklar ve kırılma yüzeyi	27
Resim 4.1. a) Tek eksenli hidrolik pres cihazı, b) Prestek kullanılan kalıbın şematik gösterimi ve c) 60 × 60 × 10 mm boyutlarında üretilen AZ91 Mg alaşımı numune	44
Resim 4.2. Struers Accutom-5 hassas kesme cihazı	45
Resim 4.3. Metalografik numune zımparalama cihazı	45
Resim 4.4. Bandelin Soneorex Super RK-106 ultrasonik banyo	45
Resim 4.5. Arşimet deney düzeneği	46
Resim 4.6. Karıştırma sonrası elde edilen kaplama solüsyonu	47
Resim 4.7. Nüve EN 400 sterilizatör-etüv	47

Resim	Sayfa
Resim 4.8. Protherm a) ECO ve b) PLF 110/6 fırınlar	48
Resim 4.9. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PTL-MM01 Daldırma kaplama cihazı ve numunelerin kaplanması	48
Resim 4.10.a) Kaplanmamış b) 1, 3 ve 5 dip kaplandıktan sonra 100 °C 'de kurutulmuş c) 400 °C sıcaklıkta sinterlenmiş AZ91 Mg alaşım numuneler	50
Resim 4.11.a) Jel yapıda, b) 100 °C'de kurutulmuş, c) 400 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş ve d) 1200 °C'de kalsine edilmiş Ta ₂ O ₅	50
Resim 4.12.a) Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarı'nda bulunan Jeol JEM 6060 LV ve b) Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarı'nda bulunan Hitachi TM4000 taramalı elektron mikroskobu (SEM)	51
Resim 4.13.Manisa Celal Bayar Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Kaynak Laboratuvarı Mitutoyo SJ-310 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı	52
Resim 4.14.Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait Termal Analiz Laboratuvarı, Hitachi STA7300 Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı	52
Resim 4.15.Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait XRD Laboratuvarı, Bruker D8 Advance X-ışını kırınım cihazı	53
Resim 4.16.Gazi Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ametek Versastat 4 Korozyon Cihazı ve korozyon test düzeneği	54
Resim 5.1. AZ91 Mg alaşımı üzerine dağlama işleminden sonra uygulanan 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında yapılan tantal pentaoksit kaplamaların kalınlıkları a)D1, b)D3 ve c)D5 kodlu numuneler	57
Resim 5.2. AZ91 Mg alaşımı üzerine NaOH yüzey modifikasyonu sonrası uygulanan 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında yapılan tantal pentaoksit kaplamaların kalınlıkları a)N1, b)N3 ve c)N5 kodlu numuneler	57
Resim 5.3. AZ91 Mg alaşımı üzerine NaOH yüzey modifikasyonu sonrası uygulanan 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında yapılan DEA'lı tantal pentaoksit kaplamaların kalınlıkları a)ND1, b)ND3 ve c)ND5 kodlu numuneler	58

Resim	Sayfa
Resim 5.4. Kaplanmamış AZ91 Mg alaşımı (S) SEM görüntüsü	59
Resim 5.5. AZ91 Mg alaşımı üzerine dağlama işleminden sonra yapılan Ta ₂ O ₅ kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına bağlı değişimlerinin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri	59
Resim 5.6. AZ91 Mg alaşımı üzerine NaOH yüzey modifikasyonu sonrası yapılan Ta ₂ O ₅ kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına bağlı değişimlerinin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri	60
Resim 5.7. AZ91 Mg alaşımı üzerine NaOH yüzey modifikasyonu sonrası yapılan DEA'nın Ta ₂ O ₅ kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına bağlı değişimlerinin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri	60
Resim 5.8. AZ91 Mg alaşımı üzerine yapılan ve daldırma sayısı 3 olan kaplamalara kullanılan parametrelerin etkisinin 100X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri	61
Resim 5.9. Dağlandıktan sonra 5 daldırma ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numuneye (D5) ait EDS analizi	62
Resim 5.10. NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 5 daldırma ile Ta ₂ O ₅ kaplanan numuneye (N5) ait EDS analizi	62
Resim 5.11. NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 5 daldırma ile DEA içerikli Ta ₂ O ₅ kaplanan numuneye (ND5) ait EDS analizi	63
Resim 5.12. Korozyon öncesi ve sonrası numunelerin görünümü	82

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

A	Akım (Amper)
Å	Angstrom
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli
GPa	Giga paskal
I_{kor}	Akım Yoğunluğu
KHN	Knoop Hardness (Knoop Sertliği)
MPa	Mega paskal
mm	Mili metre
µm	Mikro metre
nm	Nanometre
V	Potansiyel (Volt)

Kısaltmalar

Açıklamalar

DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Elektron Dağılım Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
YVS	Yapay Vücut Sıvısı
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde biyomalzemelerin üretimi ve geliştirilmesine yönelik çalışmalara önem verilmektedir. Biyomalzemeler, vücutta fonksiyonunu yerine getiremeyen, hastalıklı veya zarar görmüş organ veya dokuya destek olma veya bu organ ve dokuların yerini alma görevini üstlenen malzemelerdir (İbrahim, Sarhan, Yusuf, ve Hamdi, 2017; Manivasagam, Dhinasekaran, ve Rajamanickam, 2010). Protez, ameliyat ipliği, vidalar, kalp pili, işitme cihazı, omurga fiksatörleri, diş teli, silikon uygulamalarında, endoskopide, biyosensörlerde, ve bunlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Sadece vücut içinde değil vücutla etkileşim halinde cihaz, ekipman ve teşhis kitlerinde de kullanılan biyomalzemeler, hayatımızda çok büyük bir öneme sahiptir (Ramakrishna, Mayer, Wintermantel, ve Kam, 2001).

Malzemelerin insan vücudunda kullanılabilmesi için sağlıklı, etkili ve güvenilir olması gereklidir. Malzeme hangi türde olursa olsun bir biyomalzemenin üretim ve karakterizasyonu uzun bir süreçtir ve hemen hemen hepsi malzeme seçimi, tasarım, üretim, mekanik testler, korozyon testleri, antibakteriyel özellik incelemeleri, denek hayvanları üzerinde deneme ve başarı sağlandığında gönüllü hastalar üzerinde deneme adımlarını içerir. Bu adımları uygulayabilmek ve yeni bir biyomalzeme geliştirebilmek için disiplinler arası bir çalışma gereklidir ve bu çalışma genellikle malzeme bilimi mühendisleri, biyomedikal mühendisleri, klinisyen ve patoloğlar arasındadır (Ramakrishna, Huang, Kumar, Batchelor, ve Mayer, 2003).

Biyomalzemeler metalik, seramik, polimerik veya kompozit olabilir. Bir biyomalzemenin vücut içerisinde uzun süre kalabilmesi için bazı mekanik özelliklere, yüksek aşınma direncine, biyoinertliğe (vücut sıvısı içinde korozyona dayanıklı olma), biyoyumluluğa ve osseointegrasyon (kemik dokusu ile bağ yapabilme) özelliğine sahip olması gerekmektedir. İstenilen bu özelliklerin çoğu kullanım yerine göre değişir. Örneğin vücut içinde pH değeri dokulara göre 1 ile 9 arasında değişkenlik gösterebilir. Kullanılacak olan biyomalzemenin o bölgedeki pH değerine uyum sağlaması önemlidir (Kokubo, Kim, ve Kawashita, 2003; Manivasagam ve diğerleri, 2010). Buna benzer şekilde günlük yaşamımızda vücudumuzun farklı bölgeleri, farklı türde ve şiddette gerilmelere maruz kalabilir. Örneğin; kemikler yaklaşık 4 MPa basma gerilmesine maruz kalırken, tendonlar 40 ile 80 MPa arasında çekme gerilmelerine maruz kalabilir. Sıçrama gibi faaliyetler yaparken ise bu gerilmeler

yerine göre vücut ağırlığının 10 katına kadar çıkabilir (Ramakrishna ve diğerleri, 2001). Kullanılacak biyomalzemenin sertlik, elastisite modülü, mukavemet değerleri önemlidir. Bunun yanında belirli aralıklarla veya sürekli yük taşıyacak biyomalzemeler için yorulma dayanımı da önemli bir parametredir (Li, Chu, ve Chu, 2016).

Mg alaşımları hafifliği ve düşük yoğunluğu sebebi ile çeşitli sektörlerde kullanıldığı bilinen malzemelerdir. Özellikle yoğunluğunun kemiğe yakın olması sebebi ile ZK60, AZ91, AZ31 gibi türleri biyomalzeme olarak kullanılmak üzere geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu alaşımlar vücut sıvıları ile temas halindeyken korozyona uğramakta ve Mg^{+2} iyon salınımına sebebiyet vermektedir (Virtanen, 2011; Xin, Hu, ve Chu, 2011). Mg iyonları vücuttan idrar yoluyla atılabilmektedir ve vücuda herhangi bir zararı yoktur. Fakat salınımın kontrollü bir şekilde ve belirli miktarlarda olması gerekmektedir (Ren, Zhou, Nabiyouni, ve Bhaduri, 2015). Mg alaşımlarının bu özelliğinden faydalanılarak çözünürlüğünün kontrol altına alınması ve özellikle doku iskelesi uygulamalarında kullanılmak üzere bir yandan çözünürken bir yandan da doku oluşumuna müsaade etmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır (Witte ve Eliezer, 2012; Zheng, 2015). Bazı durumlarda, uygulanan biyomalzemelerin zaman içinde çözünmesi ve yerini sağlıklı dokuya bırakması istenebilir (İbrahim ve diğerleri, 2017; Zheng, Gu, ve Witte, 2014). Bunun yanı sıra alaşımın tokluk değerlerinin kemiğe yakın olması da gerilme bariyer etkisi sorununun önüne geçmekte ve kemiğe zarar vermemektedir (Esmaily ve diğerleri, 2017). Yapılan çalışmalarda, Mg alaşımlarının korozyon ve aşınma dayanımı, osseointegrasyon ve antibakteriyel özelliklerini geliştirmek için çeşitli ısı işlemler veya yüzey modifikasyonu işlemleri uygulanmaktadır (Chen, Yang, Zhang, Zhang, ve Wang, 2017; Liu, Xin, Tang, ve Chu, 2007; Zhang, Zhang, Chen, ve Gu, 2015).

Mg alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek ve biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamak amacıyla fiziksel buhar biriktirme (Gray ve Luan, 2002), iyon implantasyonu (Hiromoto, Inoue, Taguchi, Yamane, ve Ohtsu, 2015; Hornberger, Virtanen, ve Boccaccini, 2012), mikro ark oksidasyonu (Zhang ve diğerleri, 2015), plazma elektrolitik oksidasyon (Hornberger ve diğerleri, 2012), elektroforetik (Manoj Kumar ve diğerleri, 2016; Xiong, Lu, Wang, ve Song, 2015), sol-jel (Agarwal, Curtin, Duffy, ve Jaiswal, 2016; Rojaee, Fathi, ve Raeissi, 2014), sıçratma (Kiahosseini, Afshar, Mojtahedzadeh Larijani, ve Yousefpour, 2017) teknikleri kullanılarak yapılan seramik, polimerik ve metalik esaslı kaplamalar mevcuttur.

Tantal, Ti alaşımlarına az miktarda eklenerek veya çeşitli yöntemlerle biyomalzemeler üzerine kaplanarak kullanılan, korozyon ve aşınma dayanımı yüksek, optik ve görüntülenme özellikleri iyi (MRI uyumlu) ve antibakteriyel özellik gösteren bir malzemedir (Chang, Huang, Chen, Lai, ve Wen, 2014; Zhou ve diğerleri, 2013). Vücut içinde kullanıma uygun, biyoinert ve insan vücudunda toksik etkiye neden olmayan bir malzemedir (Chang ve diğerleri, 2014; Frandsen, Brammer, Noh, Johnston, ve Jin, 2014; Rahmati, Sarhan, ve diğerleri, 2015; Sun, Chang, ve Huang, 2013).

Yapılan tez çalışmasında, AZ91 Mg alaşımının korozyon hızının minimize etmesi ve literatüre antibakteriyel özellikli, kemik ile benzer yoğunlukta bir biyomalzeme kazandırılması amacıyla sol-jel yöntemi ile kaplanmak üzere tantal pentaoksit kullanılmıştır. Toz metalurji yöntemi ile AZ91 Mg alaşım tozları sıcak preslenerek elde edilen alaşım, sol-jel ve daldırmalı kaplama yöntemleriyle tantal pentaoksit kaplanmış, ayrıca bu kaplamanın korozyon davranışına ve antibakteriyel özelliklere etkisi araştırılmıştır. İlk olarak hazırlanan kaplama solüsyonunun termogravimetrik diferansiyel termal analizleri (TG/DTA) yapılmış ve yapılacak olan kaplamaların kurutma ve sinterleme sıcaklıkları bu analize göre belirlenmiştir. Kaplamalar yüzeye uygulandıktan sonra kurutma ve sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılım spektrometresi (EDS) taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Korozyon testleri elektrokimyasal potansiyodinamik korozyon test ünitesi kullanılarak, hazırlanan yapay vücut sıvısı (YVS; simulated body fluid) içinde gerçekleştirilmiştir.

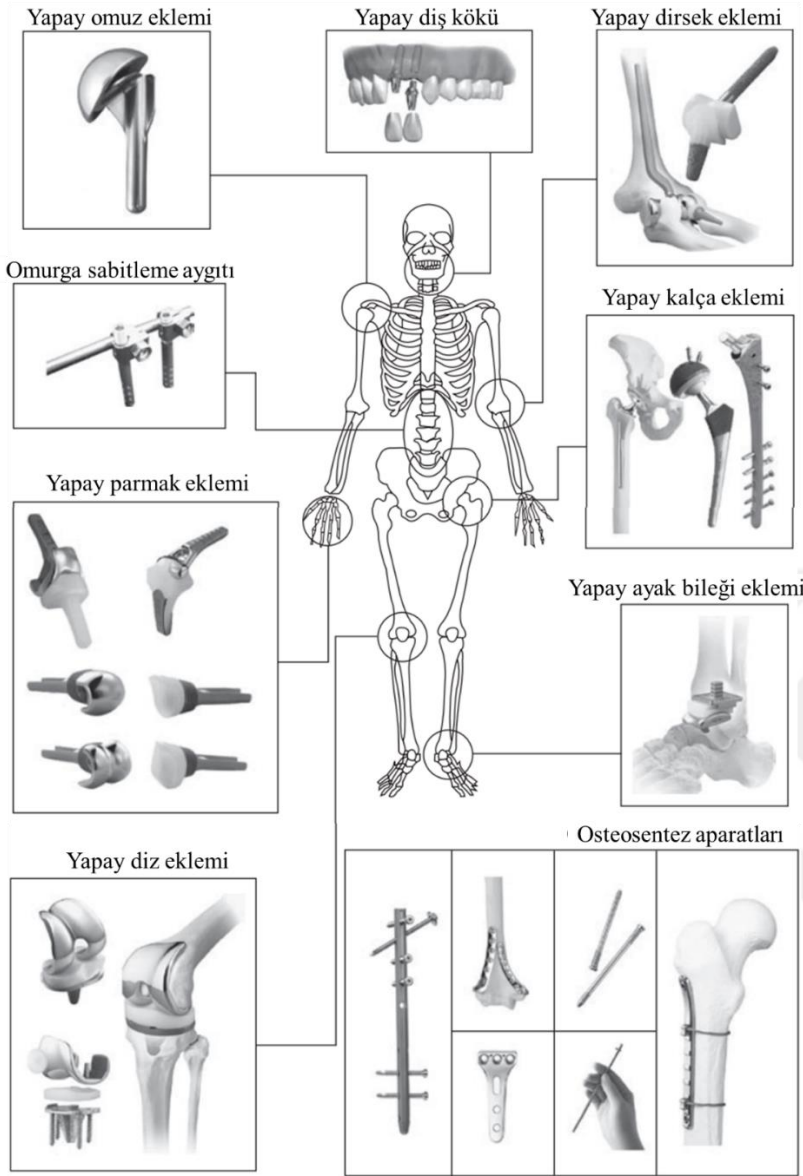


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomalzemeler

Tıbbi bir amaç içeren herhangi bir uygulamada vücut içinde veya dışında kullanılmak üzere geliştirilen her türlü malzemeye biyomalzeme denir (Bronzino, 2000; Park, 1979). Biyomalzemeler, işlevini yerine getiremeyen doku ve organların yerine veya bunları destekler nitelikte olabileceği gibi tıbbi işlemlerde kullanılmak amacıyla da üretilirler (Güven, 2014; Manivasagam ve diğerleri, 2010).

Biyomalzemelerin sahip olması gereken en önemli özellik biyouyumluluktur. *Biyoyumluluk*, kullanılan biyomalzemenin herhangi bir konakçı tepkisi meydana getirmemesi olarak tanımlanabilir. Yani uygulanan biyomalzeme hücre ölümü, iltihap veya alerjik reaksiyonlara neden olmamalı ve biyolojik olarak kararlı olmalıdır. Farklı türde biyomalzemeler farklı türlerde biyouyum gösterebilirler (Geetha, Singh, Asokamani, ve Gogia, 2009; Heimann, 2013; Oshida, 2007). *Biyoaktiflik*, bir biyomalzemenin vücut ile tepkimeye girmesi sonucu üzerinde vücut dokusu ve hücreleri oluşturabilmesidir. Seramik biyomalzemelerde ise biyouyumluluk, kimyasal kararlılık olarak nitelendirilen *biyo inertlik* olarak karşımıza çıkar (Kokubo, 2008; Oshida, 2007). *Biyotolerantlık* ise özellikle metalik biyomalzemelerin biyouyumluluğunun bir göstergesidir. Böyle malzemeler vücuda yerleştirildiğinde reaksiyonlar, alınan bir takım önlemlerle tolere edilebilir (Güven, 2014; Heimann, 2013; Niinomi, 2002). Biyouyumluluk dışında bir biyomalzemenin beklenen özellikler; korozyon ve aşınma dayanımı, osseointegrasyon ve kullanılacağı yere göre belirli mekanik özellikler ve yorulma dayanımıdır. Elastisite modülü, mukavemet, akma dayanımı, sertlik ve tokluk gibi mekanik özelliklerinin ise kemik dokusuyla paralellik gösterecek şekilde olması beklenmektedir (Güven, 2014; Wu, Ibrahim, ve Chu, 2013).



Şekil 2.1. Ortopedik cerrahi ve diş hekimliği uygulamalarında kullanılmakta olan çeşitli implant örnekleri (Niinomi, 2010)

Mevcut biyomalzemelerin büyük bir kısmını oluşturan metalik biyomalzemeler, mekanik özelliklerinin yüksek olması ve kolay şekillendirilebilirlikleri nedeni ile tercih edilmektedir (Yanovska, Kuznetsov, Stanislavov, Danilchenko, ve Sukhodub, 2012). Şekil 2.1’de kullanılmakta olan implantlara örnekler verilmiştir. Paslanmaz çelik, kobalt alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımları biyouyumlulukları nedeniyle biyomalzeme uygulamalarında tercih edilmektedir. Ancak bu malzeme gruplarının yoğunlukları kemik ile kıyaslandığında çok yüksektir. Bu durum gerilme bariyer etkisine, yani doku-implant ara yüzeyinde bir uyumsuzluğa ve enfeksiyona neden olmaktadır (Hiromoto, Tomozawa, ve Maruyama, 2013; Staiger, Pietak, Huadmai, ve Dias, 2006; Wang, Chao, ve Yen, 2016).

Böyle durumlar ikincil operasyonlara neden olmakta ve iyileşme sürecini negatif yönde etkilemektedir (Wu ve diğerleri, 2013). Magnezyum ve alaşımları hem hafifliği hem de biyouyumluluğu nedeni ile son yıllarda tercih edilen bir biyomalzeme haline gelmiştir. Ayrıca kortikal kemiğin yoğunluğuna yakın bir yoğunluğa sahip olması sebebi ile bahsedilen gerilim bariyer etkisine neden olmamakta ve ikincil operasyonlara gerek duyulmamaktadır (Geetha ve diğerleri, 2009; Liu, Hu, Ding, ve Wang, 2011; Ma, Thompson, Zhao, ve Zhu, 2014).

İmplant seçiminde dikkat edilmesi gereken diğer önemli parametre ise osseointegrasyondur (Geetha ve diğerleri, 2009; Shah, Trobos, Thomsen, ve Palmquist, 2016). Osseointegrasyon canlı kemik dokusuyla implant malzemesi arasında bağ yapma özelliğidir ve bu bağın yetersiz olması implant kaybı ile sonuçlanır. İmplant ile kemik arasında sıkı bağ olabilmesi ve dolayısıyla osseointegrasyonun sağlanabilmesi için, implantın yüzey pürüzlülüğü, ıslatılabilirliği ve yüzey kimyası önemlidir (Spriano, Vernè, Faga, Bugliosi, ve Maina, 2005; Tahmasebifar ve diğerleri, 2016).

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler doğal ve sentetik olabilirler. Proteinler, polisakkaritler, polyesterler, nükleik asitler, kolajen, fibrin, çitosan ve hidroksiapatit gibi malzemeler doğal malzemelerdir (Agarwal ve diğerleri, 2016; Burdick ve Mauck, 2011; Ma ve diğerleri, 2014). Sentetik biyomalzemeler ise metalik, seramik, polimerik esaslı veya kompozit biyomalzemeler olabilir (Bronzino, 2000; Burdick ve Mauck, 2011).

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler; metalik, polimerik, seramik ve kompozit biyomalzemeler olmak üzere 4 ana grupta sınıflandırılabilir.

2.2.1. Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler üstün mekanik dayanımları ve kimyasal kararlılıkları nedeni ile biyomalzeme uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Güven, 2014). Metalik biyomalzemeler diğer biyomalzeme grupları arasında en eski tarihe sahip olan biyomalzemelerdir. Bronz, bakır gibi metallerin insan vücudunda kullanımı milattan önceye dayanır. Altın ise Çinlilerde Aztek ve Romalılarda 2000 yıl önce dişçilikte

kullanılmıştır (Manivasagam ve diğeri, 2010). İnsan vücudunda kullanılmış ilk metal malzeme “*Sherman-Vanadyum Çeliği*”dir. İlk metal protez ise 1938’de kobalt krom ve molibden içerikli “*vitalyum*”dur. Yaklaşık 20 yıl kullanılan bu metalik alaşım, vücut içinde kullanıldığında korozyona uğramış ve iyon salınımından dolayı vücutta istenmeyen etkilere neden olmuştur. Fakat daha iyi bir alternatif bulunamadığından kullanılmaya devam etmiştir (Güven, 2014). Mg alaşımlarının ise kullanımı 200 yıl öncelere dayansa da biyomalzeme alanında başarılı çalışmalar 1930’lu yıllarda alınmaya başlanmıştır (McBride, 1938).

Metalik malzemeler, güçlü metalik bağları ve mevcut kristal yapıları nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıdıkları için, ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak, yüz - çene cerrahisinde ve diş implant malzemelerinde, kalp-damar cerrahisinde yapay kalp kapakçığı veya katater uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Güven, 2014; Niinomi, 2002).

Metalik bir malzemenin biyoyumlu olabilmesi için aranan en temel özellikler; biyoyumluluk, uygun mekanik/fiziksel özellikler, osseointegrasyon, korozyon ve aşınma dayanımıdır. Vücut içine yerleştirilen metalik malzemeler, vücut sıvıları ile belirli aralıklarla veya sürekli temas halinde oldukları için metal iyonu salınımı yapabilirler ve bu durum alerjik doku reaksiyonları, toksisite ve iltihaplanmalara neden olabilir (Matsuno, Watari, Uo, ve Kawasaki, 2001; Zhou ve diğeri, 2013). Bu tür istenmeyen etkiler sadece korozyon sebebiyle de değil, kullanılan biyomalzemenin aşınma direnci gereken değerlerin altındaysa da oluşabilir ve sonuçta biyomalzemenin ömrü azalır. Düşük aşınma direnci sebebiyle implanttan kopan küçük parçacıklar da aynı toksik etkilere ve iltihaplanmalara neden olabilir. Bu aşınmanın ilerlemesi ise implantın gevşemesine ve işlevini yerine getirememesine neden olur (Geetha ve diğeri, 2009).

Paslanmaz çelikler, saf titanyum, titanyum esaslı alaşımlar (Ti-Al-V, Co-Ni-Cr-Mo-Ti), nikel-titanyum alaşımları (NiTi), kobalt esaslı alaşımlar (Co-Cr-Mo, Co-Cr-W-Ni) ile Mg ve alaşımları (AZ31, AZ91, ZK60) günümüzün en çok tercih edilen metalik biyomalzemelerdir (Niinomi, 2002). Bu biyomalzemeler krom, tantal, platin, altın, gümüş ve tungsten gibi daha farklı elementler ile alaşımlandırılarak da kullanılabilirler (Niinomi, Nakai, ve Hieda, 2012). Bazı metalik malzemelere ait yoğunluk değerleri, çekme, basma dayanımları, elastik modülleri ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

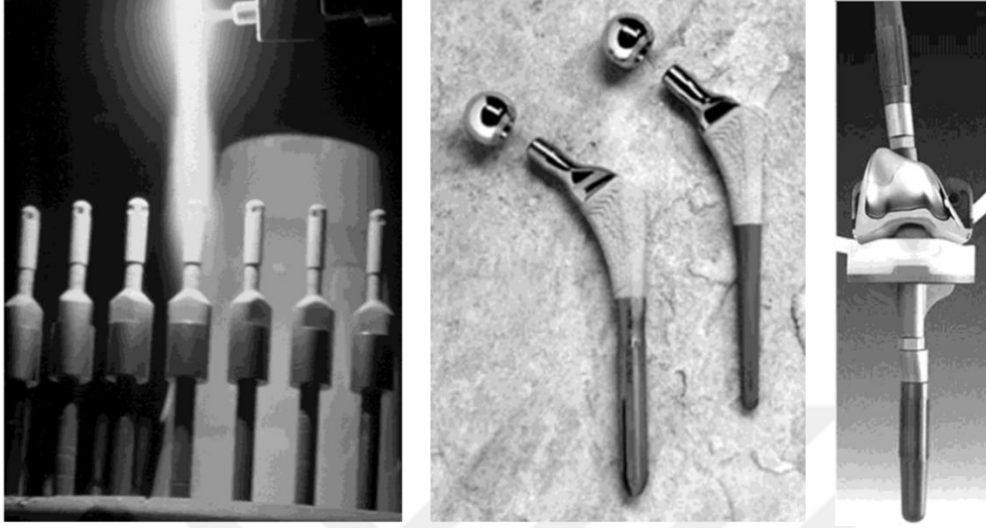
Çizelge 2.1. Bazı metalik biyomalzemelerin yoğunluk, çekme dayanımı ve elastik modülü değerleri (Brandes ve Brook, 1998; Burdick ve Mauck, 2011; Q. Chen ve Thouas, 2015; Haghshenas, 2017; Krebs, 2006; Niinomi, 2002; Seeram Ramakrishna ve diğerleri, 2003; Staiger ve diğerleri, 2006; Zhao ve diğerleri, 2017)

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)	Elastik Modülü (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa√m)
Kortikal kemik	1,8-2,1	50-180	100-230	10-30	2-12
Süngerimsi kemik	1,0-1,4	1,5-38	2-12	0,01-3,0	3-6
Saf Ti (%99,9)	4,51	240	240	103	60
Ti-6Al-4V	4,43	900-1172	900-1172	114	66-80
Saf Platin (%99,9)	21,45	125-165	125-165	171	50-135
Paslanmaz çelik	8,00	515-620	515-620	190-210	~100
Tantal (%99,7)	16,7	205-280	200-500	186-191	90-150
Co-Cr alaşımı	7,8-8,3	400-1540	480-1540	230-240	~100
NiTi	6,70	1355	1355	30-50	30-60
Saf Mg (%99,9)	1,74	80-180	40-140	41	15-40
AZ91D	1,81-1,83	165-230	165-230	45	15-40
AZ31B	1,77-1,75	262-290	262-290	45	15-40

İmplant üretiminde kullanılan malzemeler genellikle titanyum alaşımları, Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çeliklerdir. Titanyum ve alaşımları diğerlerine göre daha hafif, korozyon dayanımı daha yüksek ve daha biyouyumludur. Ti6Al4V alaşımı mükemmel çekme mukavemeti ve çukur korozyona dayanıklılığıyla bilinir (Elias, Lima, Valiev, ve Meyers, 2008; Geetha ve diğerleri, 2009). Nikel ile alaşımlanmış titanyum (Nitinol), diş teli uygulamaları ve kardiyovasküler uygulamalara uygulanabilecek şekil hafıza etkilerini gösteren cihazlar oluşturur (Thompson, 2000).

Paslanmaz çelik de biyomedikal alanda en çok kullanılan metalik biyomalzemelerdendir. Örneğin; tek fazlı östenitik paslanmaz çelik AISI 316L, biyomalzeme uygulamalarında halen kullanılmakta olan bir alaşımdır (Srivastav, 2011; Hryniewicz, Rokosz, ve Filippi, 2009). Bu alaşımın elastisite modülü yaklaşık 200 GPa'dır ve içinde % 17-19 Cr, % 12-14 Ni ve % 2-3 Mo alaşımı bulunur. Korozyon özellikleri vücut içinde belirli süre tolere edilebilecek ölçüdedir. Bu nedenle daha çok vücut dışı kullanımı olan biyomalzemelerde tercih edilir (Bauer, Schmuki, von der Mark, ve Park, 2013; Hermawan, Ramdan, ve

Djuansjah, 2011). Resim 2.1’de metalik biyomalzemelerden yapılmış çeşitli implant örnekleri gösterilmiştir.



Resim 2.1. Tipik diş, kalça ve diz implantları (Sun, Berndt, Gross, ve Kucuk, 2001)

Metalik biyomalzemelerin biyouyumluluğu, vücut içindeki sıvılarla temas halinde iken korozyona uğraması ile ilgilidir. Vücudun farklı bölgelerinde farklı pH değerlerinde ve farklı bileşenler içeren ortamlar bulunur. Bu nedenle salya içinde kullanılacak bir biyomalzeme, su, klor, sodyum, protein, plazma, aminoasit ve kan içeren bir ortama maruz kalırken (Manivasagam ve diğerleri, 2010), bir implant malzemesi, klorür, fosfat ve bikarbonat gibi anyonlar ile Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi katyonları, çeşitli organik bileşikleri ve çözülmüş oksijene maruz kalabilir (Kokubo ve diğerleri, 2003; Manivasagam ve diğerleri, 2010). Vücudun her bölümü farklı bileşenler içerir ve bu nedenle de farklı pH değerine ve konsantrasyonuna sahiptir. Bir bölgede korozyon performansı iyi olan biyomalzeme başka bir bölgeye uygulandığında korozyona uğrayabilir. Normal bir insan için nötral pH değeri 37 °C’de 7,2 ile 7,4 arasındadır (Gopi, Bhalaji, Ramya, ve Kavitha, 2015; Kokubo ve diğerleri, 2003; Manivasagam ve diğerleri, 2010; Xin ve diğerleri, 2007). İmplantasyondan sonra veya yaralanmalar sonucunda oluşan iltihaplanmalar ise bu pH değerini 3-4 aralığına kadar düşürebilir ve böyle bir ortam metaller için oldukça koroziftir bu durumda metaller kimyasal reaksiyona girebilir ve farklı bileşikler oluşturabilir (Manivasagam ve diğerleri, 2010). Vücut içinde kullanılacak malzemelerde hem bahsedilen iyon salınımını engellemek hemde oluşabilecek korozyon ürünlerini minimize etmek gereklidir (Spriano ve diğerleri, 2005). Aksi halde biyomalzeme ya zayıflar ve istenilen özellikleri yerine getirememeye başlar, ya da vücuda saldıgı iyonlar sebebi ile

istenmeyen etkilere neden olur. Farklı koşullarda yüksek korozyon dayanımına sahip olan malzemeler insan vücudu içinde korozyona karşı hassas hale gelebilir ve bu durumda implantın kullanım ömrü ciddi şekilde azalır (İbrahim ve diğerleri, 2017). Resim 2.2’de bu korozyonu gösteren, insan vücudundan çıkartılmış paslanmaz çelik bir implant gösterilmiştir.



Resim 2.2. Paslanmaz çelikten yapılmış kalça implantında meydana gelen korozyon hasarı (İbrahim ve diğerleri, 2017)

Ayrıca kullanılan metalik biyomalzemelerin çoğu vücut dokularına ve kemiğe göre çok daha serttir ve yüksek tokluk değerlerine sahiptir. Bu nedenle özellikle kemik yerine veya kemikle doğrudan temas edecek yerlere yerleştirildiği takdirde implant etrafında kemik hücrelerinin ölümüne ve kemik erimesine neden olur. Bunun sonucunda implant gevşer ve görevini yerine getiremez. Bu mekanik uyumsuzluk “gerilim bariyer etkisi (GBE, stress shielding effect)” olarak adlandırılır (Staiger ve diğerleri, 2006; Wang ve diğerleri, 2016). İmplantın gevşemesini engellemek ve daha uzun süreler kullanımını sağlamak amacıyla seçilecek implant malzemesinin kortikal kemiğe yakın elastisite modülüne sahip olması gerekmektedir (Kannan, 2016; Kokubo ve diğerleri, 2003; Manoj Kumar ve diğerleri, 2016; Niinomi, 2002; Yunchang Xin ve diğerleri, 2007). Bu nedenle biyomalzeme uygulamaları için günümüzde daha hafif ve düşük yoğunluklu alaşımlara doğru bir yönelim söz konusudur. Mg ve alaşımları istenilen özellikleri karşılayabilir bir metalik biyomalzemedir ve Bölüm 2.3’te bu alaşımdan detaylı bir şekilde bahsedilmiştir.

2.2.2. Seramik biyomalzemeler

Seramik malzemelerin tarihi eski zamanlara dayanır. 1800'lü yılların sonlarında ölümlerin ağzından sökülen dişlerle yapılan protezler kullanılmıştır. 1880'de fildişi protezler kullanılmaya başlanmıştır. Ancak fildişi kırılabilir ve pahalıdır. 1900'lü yılların başında kırıkları düzeltmek için sentetik kemik plakaları kullanılmıştır. 1930'larda paslanmaz çelik kullanılmaya başlanmıştır ve ilk metal protez 1937'de polimetilmetakrilat (diş akriliği) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen kalça kemiği protezi olarak kullanılmıştır (Güven, 2014). 1972'de seramik yapıları alümina ve zirkonya kullanılmaya başlanmıştır. Fakat seramikler inert oldukları için dokuya bağlanma olarak sağlanamamıştır. Sonrasında geliştirilen kaplama malzemeleri ile biyoaktif seramikler vb. ile bu problem çözülmeye çalışılmıştır (Kokubo, 2008). Seramik malzemeler, yüksek aşınma dayanımına, kimyasal kararlılığa ve basma dayanımına sahiptirler. Biyouyumlulukları yüksektir. Fakat kırılabilirlikleri, çatlak ve çentik hassasiyetleri ve gevrek yapılarından dolayı plastik deformasyona uğramadan kırılmaları nedeni ile sınırlı sayıda kullanım alanına sahiptirler (Kokubo, 2008). Doğal kaynaklardan elde ederek veya sentetik olarak üretilirler. Vücut ile etkileşim çeşidine bağlı olarak “biyo inert”, “biyoaktif” ve “biyoçözünür” olarak üçe ayrılır (Bronzino ve Enderle, 2012; Carter ve Norton, 2007).

Biyo inert seramiklerde uygulanan biyomalzeme ile hasarlı kısım arasında fibröz doku oluşur. Bu doku ile vücut, implantı izole eder. Günümüz biyo inert biyoseramiklerinden en çok kullanılanlar; Alümina (Al_2O_3) ve Zirkonya (ZrO_2)'dır. Tantal pentaoksit (Ta_2O_5) ve diğer metal oksitler de biyo inert seramiklere örnek olarak verilebilir (İbrahim ve diğerleri, 2017). Biyoaktif biyoseramiklerde vücut, implant ve doku arasında kuvvetli bir bağ oluşturur. Hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), biyoaktif cam ve cam seramikler biyoaktif seramikler grubunda yer alır. Mg içerikli biyomalzemeler ve trikalsiyum fosfat seramikleri ise biyobozunur biyoseramikler grubunda yer alır. Bu gruptaki seramikler yerleştirildiği hasarlı dokunun iyileşme sürecinde bir yandan yeni doku oluşumuna müsaade ederken bir yandan da çözünerek kaybolur. Bu durumda yerleştirilen implantın çözünme süreci ile dokunun iyileşme süreci paralellik göstermelidir. Ayrıca bozunan malzemenin saldırdığı iyonlar vücut içinde toksik etki yaratmamalıdır (Kokubo, 2008; Frank Witte ve Eliezer, 2012; Zheng, 2015). Çizelge 2.2'de kullanılan bazı seramik biyomalzemelerin mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Seramik biyomalzemelerin mekanik özellikleri(Carter ve Norton, 2007; Dowling, 2000; Dubruel ve Vlierberghe, 2014; Gupta ve Sharon, 2010; Ibrahim ve diğerleri, 2017; Kokubo ve diğerleri, 2003; Seeram Ramakrishna ve diğerleri, 2003; Staiger ve diğerleri, 2006)

Malzeme	Yoğunluk	Çekme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa√m)
Alümina	3,90-3,93	300	3000-5000	380	4-6
Zirkonya	5,60-6,12	820	2000-5200	200-220	10-15
Tantal Pentaoksit	8,2	-	-	100	3-10
Biyocam (45S5)	2,2-2,8	42	800-1200	35	~2
HA	3,1	500-1000	115-200	80-110	1,0
Cam seramik A-W	3,1	1080	220	118	2,0
Kortikal kemik	1,8-2,1	100-230	50-150	7-30	2-12

2.2.3. Polimerik biyomalzemeler

Çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla oluşturduğu uzun zincirli yapılar polimer olarak adlandırılır. Polimer yapılar monomer olarak adlandırılan düşük ağırlıklı birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu birimler aynı olsa bile zincirlerin dizilimi farklı olduğunda veya kimyasal bileşim değiştiğinde polimerin özellikleri ve yapısı da buna bağlı olarak değişir. İşlenebilirlikleri ve karmaşık şekilli üretimleri kolaydır, üretim maliyeti düşüktür (Klee ve Höcker, 2000).

1940'ta polimer malzemeler kullanılmaya başlanmış ve naylon dikiş ipliği geliştirilmiştir. 1950'lerde ise yapay kalp kapakçıkları geliştirilmiş ve kan damarları değiştirilmiştir (Güven, 2014; Kurtz, 2012). Yine bu dönemde hassas döküm tekniği ile üretilen günümüz implantlarına benzer implantlar üretilmiştir. 1970'lerde biyobozunur ameliyat ipliği üretilmiştir (Güven, 2014).

Polimerik biyomalzemeler sentetik veya doğal olabilirler. Proteinler, polisakkaritler, polinükleotitler (DNA ve RNA), nişasta ve selüloz doğal polimerlerdendir ve biyolojik olarak üretilirler. Tüp, membran, küre, toz, çözelti ve sünger gibi birçok formda üretilebilirler ve kaplama malzemesi olarak, ilaç salınım sistemlerinde, hücre rejenerasyonlarında ve kemik onarımında kullanılabilirler. Sentetik polimerler ise, damar protezleri, kalp kapakçıkları, soluk ve yemek borusu parçaları, çene ve burun protezleri, dış

kulak protezi, parmak eklemleri ve kalp pili uygulamalarında kullanılmak üzere üretilirler. Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), polimetilmetakrilat (PMMA) ve polietereeterketon (PEEK) örnek verilebilir. Sentetik ve doğal polimerlerin bir arada kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur (Bronzino, 2000; Bronzino ve Enderle, 2012; Klee ve Höcker, 2000). Çizelge 2.3'te bazı sentetik polimerlerin mekanik özellikleri gösterilmiştir.

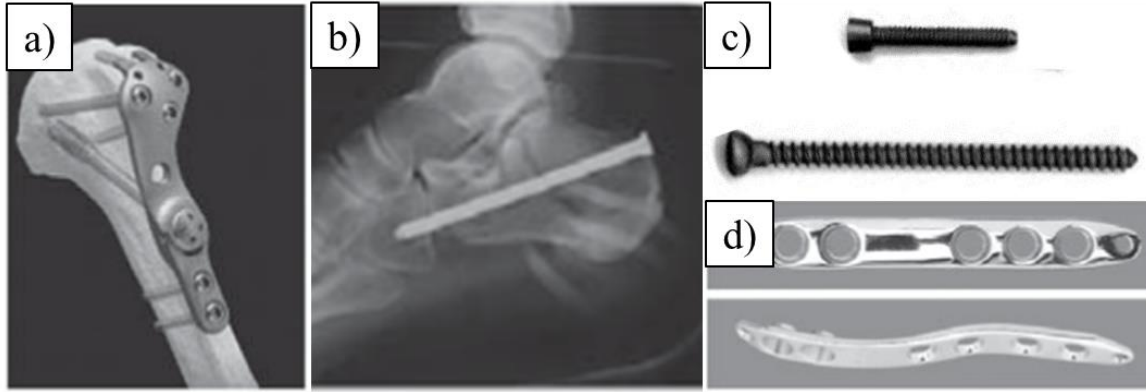
Çizelge 2.3. Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri (Callister ve Rethwisch 2014; Carter ve Norton, 2007; Ramakrishna ve diğerleri, 2003)

<i>Malzeme</i>	<i>Yoğunluk</i>	<i>Çekme Dayanımı (MPa)</i>	<i>Young Modülü (GPa)</i>
<i>PE</i>	0,9-1,0	35	0,88
<i>PU</i>	1,2	35	0,02
<i>PTFE</i>	2,17	27,5	0,5
<i>PMMA</i>	1,19	59	2,55
<i>PEEK</i>	1,31	110	3,3

2.2.4. Kompozit biyomalzemeler

İki veya daha fazla malzemenin, özelliklerini koruyarak oluşturduğu malzeme kompozit olarak adlandırılır. Genelde kompozitin ana matrisine yapılan katkılarla elde edilirler. Kompozit yapılar, kendini oluşturan farklı malzemelerin özelliklerini gösterirler. Örneğin bir kompozit biyomalzemede matris olarak biyouyumlu bir polimer ve güçlendirici olarak toz seramik kullanılabilir. Böylece hem hafif hem de polimer yapıdan daha mukavim bir biyomalzeme eldesi mümkün olabilir. Resim 2.3'te çeşitli metalik ve kompozit biyomalzemeler gösterilmiştir.

İstenilen özelliklere sahip farklı malzemelerin birleşmesiyle farklı özelliklerin elde edilebilmesinin mümkün oluşu kompozit biyomalzemelerin en büyük avantajıdır. İstenildiği takdirde biyomalzemeye hafiflik, sertlik, dayanım gibi özellikler kazandırılabilir. Günümüzde en sık karşılaştığımız kompozit biyomalzemelere örnek olarak, diş dolgusu ve poroz yüzeyli ortopedik implantlar verilebilir (Bronzino, 2000; Bronzino ve Enderle, 2012; Ramakrishna ve diğerleri, 2003).



Resim 2.3. Çeşitli metalik ve kompozit biyomalzemeler a) Femur üst uç kırıkları için kullanılan plakalar b) Topuk kemiğine yerleştirilmiş bir vida c) PEEK matris içine hacimce %62 oranında karbon fiber takviye edilmiş sonsuz medikal vidalar d) Anatomik olarak tasarlanan plakalar (Ramakrishna ve diğerleri, 2003)

2.3. Magnezyum ve Alaşımları

İçerisinde Al, K, Ti, Mg, Li vb. metalik elementleri bulunduran, özgül ağırlıkları nispeten düşük olan metaller “hafif metaller” olarak ifade edilir. Günümüzde başta alüminyum ve magnezyum olmak üzere hafif metallerin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır (Brandes ve Brook, 1998; Westengen, 2001).

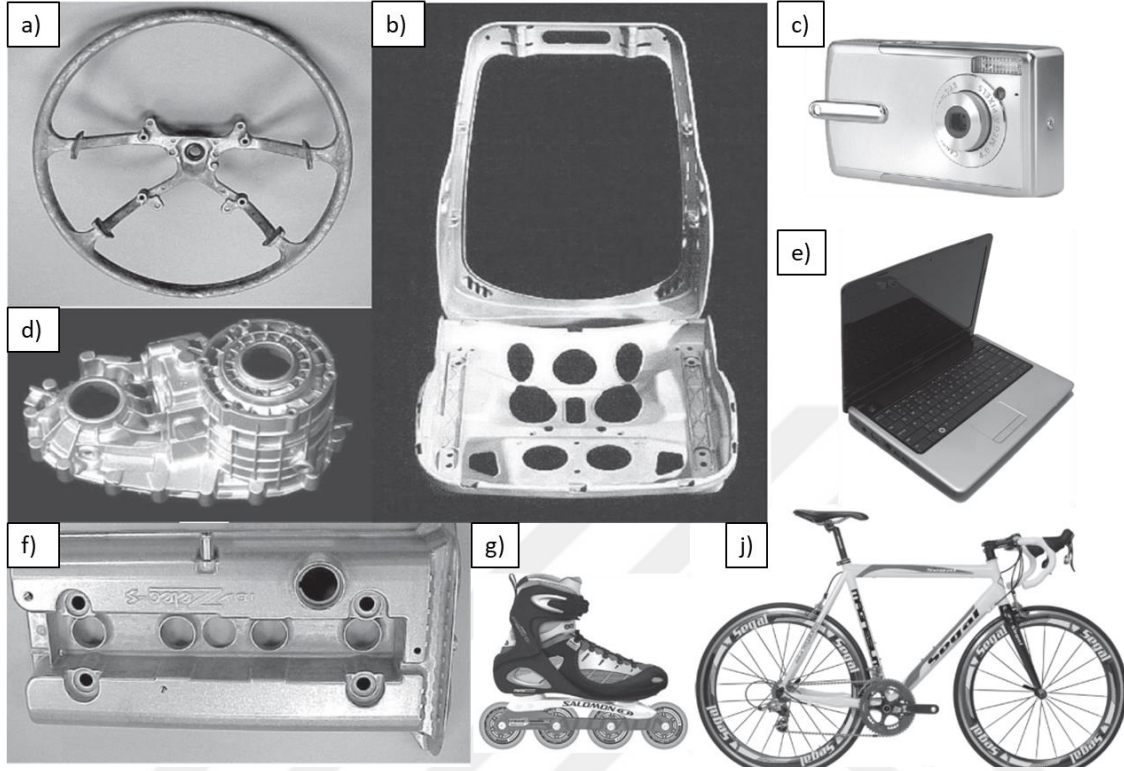
Çizelge 2.4. %99,9 saflıkta magnezyumun fiziksel ve mekanik özellikleri (Smith, 1994; Westengen, 2001)

Özellik	Mg
Atom numarası	12
Atom ağırlığı	24,3 g/mol
Elektron konfigürasyonu	[Ne] 3s ²
20 °C’deki özgül ağırlık	1,74 g/cm ³
Ergime noktası	650 °C
Kaynama gizli ısısı	46,5 cal /°C
20 °C’deki ısıl iletkenlik	0,038 cal/cm.s.°C
20 °C’deki elektriksel direnç	4,5x10 ⁻⁶ μΩ.m
Elektrik iletkenliği	36,5 ohm.cm
Elastisite modülü	4570 kgf/mm ²
Çekme dayanımı	186 MPa
Young modülü	45 GPa
Kristal kafes yapısı	Hegzagonal sıkı paket
c/a oranı	1,624

Magnezyum elementi, ilk olarak 1808 yılında keşfedilen, yer kabuğunda yaygın olarak bulunan toprak alkali bir elementtir. Hekzagonal sıkı paket yapıya sahiptir ve saf magnezyumun oda sıcaklığındaki yoğunluğu $1,738 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Westengen, 2001). Çizelge 2.4'te saf magnezyumun bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Özgül ağırlığı çelik ve alüminyum ile karşılaştırıldığında alüminyumdan %33 ve çelikten %77 oranında daha hafiftir (Brandes ve Brook, 1998; Haghshenas, 2017). Yüksek termal iletkenliğe, iyi işlenebilirliğe sahiptir ve kolaylıkla geri dönüştürülebilir (Gray ve Luan, 2002; Kainer, 2003).

Magnezyumun ortopedik uygulamalarda kullanımı ise 200 yıl önceye dayanmaktadır. 1808 yılında ilk defa Sir Humphery Davy magnezyumu biyobozunur implant olarak kullanmayı ilk kez denemiştir (Esmaily ve diğerleri, 2017; Tan, Yu, Wan, ve Yang, 2013; Witte ve diğerleri, 2010). 1900 yılında Payr, eklem hareketlerini yeniden kazanmak ve korumak amacı ile köpekler üzerinde denemeler yapmış, sonuçların pek de tatmin edici olmaması sebebi ile çalışmalarını akademik olarak yayınlamamıştır (Witte, 2015; Witte ve Eliezer, 2012). 1906'da Lambotte, kırık bir kemiğin oranılması için Mg levha ve demir vidalar kullanmıştır. Fakat galvanik korozyon nedeni ile Mg plaka hızlı bir şekilde yok olmuş ve yetersiz stabilizasyon nedeni ile hastaya ikincil işlemler uygulanmıştır (Staiger ve diğerleri, 2006). Fakat yine Lambotte tarafından 1932 yılında farklı çocuklar üzerinde kırık kemik tedavisinde tek başına denenen Mg çivilerde böyle bir olumsuzluk gözlemlenmemiştir (Gopi ve diğerleri, 2015). 1933-1934 yıllarında Verbrugge magnezyum, alüminyum ve çinko içerikli çivi ve plakalar ile kırık kemik tedavisi yapmış ve olumlu sonuçlar raporlamıştır (Zhao ve diğerleri, 2017). 1938'de McBride magnezyum alaşımları ve Mg esaslı vidaların kırılması üzerine denemeler yapmıştır (McBride, 1938). 1940'da Maier, insanlarda iki farklı kişide kırıkları sabitlemek için Mg tabakalarından yapılmış iğneler kullanmıştır. İlk hastada iyileşme süreci sorunsuz geçmiş; bununla birlikte, sürekli bir gaz boşluğu oluşumu nedeniyle, diğer hastada ameliyattan 12 gün sonra implantın çıkarılması gerekmiştir. Her iki durumda da Maier, 14 yıl sonra olumlu sonuçlar gözlemlemiştir. 1948'de Troitskii ve diğerleri, Mg-Cd alaşımı vidalar ile farklı hastalar üzerinde denemeler yapmıştır (Zhao ve diğerleri, 2017). 2000'li yıllara kadar çeşitli Mg vidalar, sabitleme ekipmanları, kemik birleştirme malzemeleri olarak Mg ve alaşımları kullanılmıştır. Bu yıllardan günümüze kadar Mg ve alaşımlarının korozyon davranışlarının, farklı element katkılarının, biyouyumluluğunun, kontrollü salınım uygulamalarında kullanılabilirliğinin üzerine çalışmalar yapılmış ve bu alaşımın kullanılabilirliği geliştirilmeye çalışılmıştır.

Halen de çeşitli çalışmalar yapılmaya devam etmektedir (Esmaily ve diğerleri, 2017; Mario ve diğerleri, 2004; Zhao ve diğerleri, 2017; Zheng, 2015).



Resim 2.4. Mg ve alaşımlarından üretilen çeşitli parçalar; a) Toyota Camry için üretilen magnezyum direksiyon çekirdeği (0,75 kg), b) Jaguar ve Fiat modelleri için koltuk desteği (2,6 kg), c) Mg kasalı dijital kamera, d) AZ91D Mg alaşımından üretilen arka aktarma kutusu (2,7 kg), e) AZ91 Mg alaşımı döküm yöntemi ile üretilen dizüstü bilgisayar kasası f) Ford Zetec aracı için AZ91 Mg alaşımından üretilen motor kapağı (0,9 kg) g) Mg şasili paten, j) Mg çerçeveli bisiklet (Gupta ve Sharon, 2010)

Magnezyum metali, diğer metallere benzer şekilde saf halde kullanım için yeterli dayanıma sahip değildir. Bu nedenle kullanıldığı çoğu mühendislik uygulamalarında alaşımlandırılmış halde bulunur. Magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştiren ana mekanizmalar katı eriyik sertleşmesi ve çökelme sertleşmesidir. Katı eriyik sertleşmesinde alaşım elementlerinin atom çaplarının farklılığı etkili olmaktadır. Çökelme sertleşmesinde ise alaşım elementinin düşük sıcaklıklardaki çözünürlüğü ile alakalıdır ve mevcut intermetalik fazın Mg içeriği ve uygulama sıcaklığındaki kararlılığı önemlidir. Bu kararlılık alaşım elementinin elektronegativitesi ile artar (Kainer, 2003).

Elektronik, havacılık ve uzay sanayi, savunma sanayinde de yaygın olarak kullanılan Mg alaşımları, düşük yoğunlukları ve dolayısıyla hafiflikleri sayesinde mühendislik uygulamalarında kullanım için idealdir. Hafifliğinden dolayı yakıt tasarrufu sağladığı ve bu sayede gaz emisyonunu da düşürdüğü için otomotiv sektöründe de kullanımı yaygınlaşmıştır. Düşük yoğunluğu ve biyouyumluluğu nedeni ile implant uygulamalarında da kullanılması gündemde olan bir malzemedir (Gray ve Luan, 2002; X. Liu, Osawa, Takamori, ve Mukai, 2008; Pan, Yang, ve Chen, 2016). Resim 2.4'te farklı alanlarda kullanılan Mg alaşımlarından üretilmiş çeşitli malzemeler gösterilmiştir.

Günümüz endüstrisinde Mg alaşımlarının avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- Doğada fazlaca bulunan kolay elde edilebilir bir elementtir.
- Özgül dayanımları yüksektir.
- Basınçlı ve normal dökülebilirlikleri iyidir.
- Yüksek hızlarda işlenebilirlikleri yüksektir.
- Kontrollü atmosfer şartlarında kaynak edilebilirlikleri iyidir.
- Ses absorbsiyon özelliği iyidir.
- Bazı alaşım elementlerinin ilavesiyle darbe sönümleme özelliği kazandırılabilir (Gray ve Luan, 2002; F. Pan ve diğerleri, 2016; Staiger ve diğerleri, 2006).

Dezavantajları ise;

- Düşük korozyon direncine sahip olması,
- Hekzagonal sıkı paket yapıda olması sebebi ile soğuk şekillendirilebilirliğinin sınırlı olması,
- Döküm yöntemi ile üretilen parçalarda katılaşma sırasında oluşan yüksek çekme oranının olması,
- Yorulma ve sürünme direncinin düşük olmasıdır (Gray ve Luan, 2002).

Mg alaşımları ASTM A275 (ASTM: American Society for Testing and Materials) standardı tarafından belirlenmiştir ve bu yöntemde isimlendirme için üç kademeli bir sistem kullanılır. Bu üç kademedeki ilki iki ana alaşım elementinin harf kodlarından oluşur. İkinci kademedeki sırasıyla bu alaşım elementlerinin yuvarlatılmış yüzdelere içeren iki sayı

vardır. Üçüncü kademede ise ilk dört kodda belirtilen yüzdelerde ve aynı ana kimyasal yapıya sahip alaşımların ayırt edilmesi için bir harf kullanılır. Çizelge 2.5'te sıklıkla kullanılan alaşım elementleri ve harfleri verilmiştir.

Çizelge 2.5. ASTM A275 standardına göre Mg alaşımlarına ait harf kodları (Gaines, Cuenca, Stodolsky, ve Wu, 1996)

Harf	Alaşım Elementi	Harf	Alaşım Elementi
A	Aluminyum (Al)	N	Nikel (Ni)
B	Bizmut (Bi)	P	Kurşun (Pb)
C	Bakır (Cu)	Q	Gümüş (Ag)
D	Kadmiyum (Cd)	R	Krom (Cr)
E	Nadir Toprak (RE)	S	Silisyum (Si)
F	Demir (Fe)	T	Kalay (Sn)
H	Toryum (Tr)	W	İtiryum (Yi)
K	Zirkonyum (Zr)	X	Kalsiyum (Ca)
L	Lityum (Li)	Y	Antimon (Sb)
M	Mangan (Mn)	Z	Çinko (Zn)

Ayrıca kompozisyonu ifade eden bir harf kodu daha kullanılabilir. ASTM standartlarına göre; *A* harfi; birinci kompozisyonu, *B* harfi; ikinci kompozisyonu, *C* harfi; üçüncü kompozisyonu, *D* harfi; yüksek saflığı *E* harfi; yüksek korozyon dayanımını ve *X* harfi ise; ASTM'de kayıtlı olmayan deneysel alaşımı ifade eder (Gupta ve Sharon, 2010).

Yani AZ91D alaşımı için *A*; Al'yi yani Mg'den sonra en fazla olan elementi, *Z*; Zn'yi yani 2. en fazla alaşım elementini, 9 ve 1 rakamları ise sırasıyla Al ve Zn'nin yüzdelerini ifade eder. *D* ise bu alaşımın yüksek saflıkta olduğunu ifade eder.

Mg alaşımlarının ASTM B93/B93M standartlarına göre içerikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

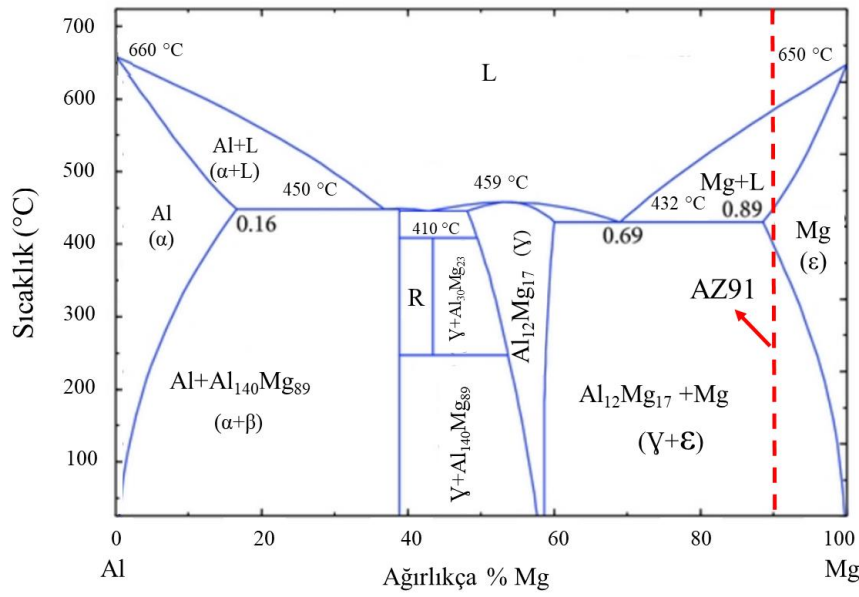
Çizelge 2.6. Bazı Mg alaşımları ve kimyasal bileşimleri (ASTM B93/B93M – 15, 2017)

Mg Alaşımı Element	AM60	AS41	AZ31	AZ80	AZ91	ZK60
Al	5,60-6,40	3,70-4,80	2,50-3,50	7,80-9,20	0,05	0,05
Mn	0,26-0,42	0,35-0,52	0,20-0,60	0,15-0,31	0,10	0,10
Zn	0,20	0,10	0,70-1,30	0,20-0,80	1,00-1,50	4,80-6,20
Si (maks.)	0,05	0,60-1,00	0,05	0,10	0,05	0,05
Fe (maks.)	0,004	0,0035	0,005	0,05	0,03	0,03
Ni (maks.)	0,001	0,001	0,005	0,005	0,005	0,005
Cu	0,008	0,015	0,05	0,05	0,025	0,05
Be	-	-	-	0,002	0,02	-
Ce	-	-	-	-	0,12	-
Zr	-	-	-	-	-	0,30-0,90
Diğer	0,01	0,01	-	-	0,01	-
Mg	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan	Kalan

Mg alaşımları döküm, ekstrüzyon, dövme ve toz metalurji yöntemleriyle üretilebilmektedir (Kainer, 2003). Yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahip olduğu için alaşımlandırıldığında birçok uygulamada kullanılabilir. Farklı alaşım elementleri alaşıma farklı özellikler kazandırır. Mg alaşımlarına ilave edilen elementlerin alaşıma etkileri ve oluşturdukları intermetalik bileşikler Çizelge 2.7’de gösterilmiştir (Gupta ve Sharon, 2010). Örneğin; AM serisi alaşımlar yüksek oranda Al ve Mn içerir, darbe dayanımları yüksektir ve yüksek tokluğa ve enerji absorblama yeteneğine sahiptirler. Mg-Al-Si-Mn içerikli AS41, AS21 ve Mg-Al-Re içerikli AE42 alaşımlarının ise sürtünme dayanımları iyidir ve bu nedenle özellikle aktarım yapan parçalarda tercih edilir. Al ve Zn içerikli AZ serisi alaşımların korozyon dayanımı yüksektir ve bu nedenle otomobil ve havacılık uygulamalarında, bilgisayar, kamera ve mobil telefonlarda kullanılmaktadırlar (Song ve diğerleri, 2011; Song ve Atrens, 1999).

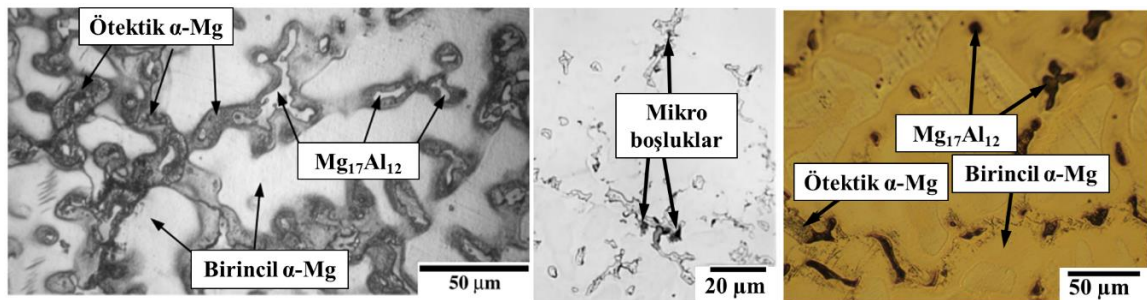
Çizelge 2.7. Mg alaşımlarında yaygın olarak kullanılan alaşım elementlerinin olumlu ve olumsuz etkileri (Baker ve Williams, 1955; Gupta ve Sharon, 2010; Song ve diğerleri, 2011)

<i>Element</i>	<i>Olumlu Etkiler</i>	<i>Olumsuz Etkiler</i>	<i>Oluşturduğu İntermetalik Bileşik</i>
Alüminyum	Korozyon dayanımı, mekanik özellikler, sertlik, dökülebilirlik	Gerilmeli korozyon çatlağı, darbe dayanımının ve sünekliğin azalması	Mg ₁₇ Al ₁₂
Çinko	Korozyon dayanımı, çekme mukavemeti, sertlik	Fazla ilave edilirse sıcak yırtılma	Mg ₂ Zn
Mangan	Korozyon dayanımı, çekme mukavemeti, dökülebilirlik, süneklik	-	Mg ₂ Mn
Bakır	Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda dayanım, dökülebilirlik	%0,05'in üzerinde korozyon direncini azaltma	Mg ₂ Cu
Berilyum	Ergitme, döküm ve kaynak sırasında ergiyik oksidasyonunu azaltma	Tane irileşmesi	MgBe ₁₃
Seryum	Plastik deformasyon kabiliyeti	Akma dayanımında azalma	-
Zirkonyum	Tane inceltme, çekme mukavemeti	Nihai gerinim	MgZr
Kalsiyum	Tane inceltme, dökülebilirlik, sürünme direnci	Çatlak oluşumu, sıcak yırtılma	Mg ₂ Ca
Nadir Toprak	Porozite azaltma	-	-
Titanyum	Tane inceltici	-	-
İtriyum	Korozyon dayanımı, çekme mukavemeti, dökülebilirlik	Çatlak oluşumu	Mg ₂₄ Y ₅
Silisyum	Sertlik, basma mukavemeti, dökülebilirlik	Nihai gerilim	Mg ₂ Si
Demir	-	Korozyon	-



Şekil 2.2. Mg-Al faz diyagramı (Mezbahul-Islam, Mostafa, ve Medraj, 2014)

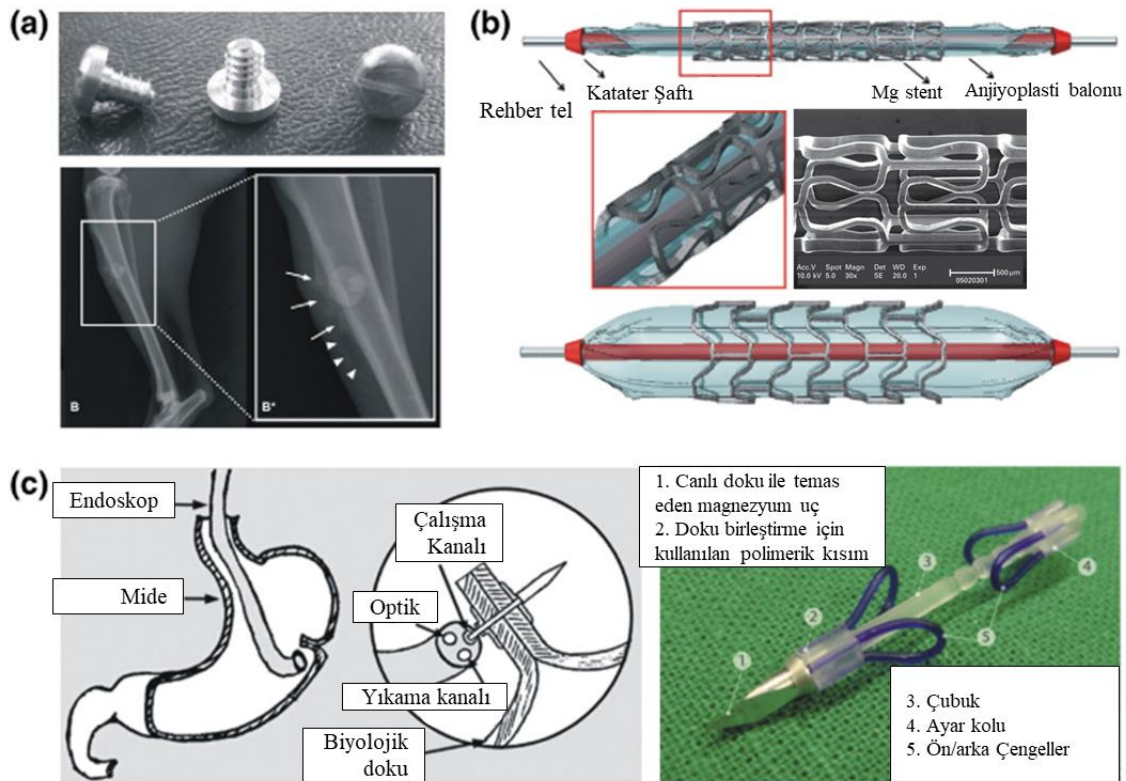
AZ91 alaşımı dökülebilirliğinin, mekanik özelliklerinin ve korozyon dayanımının nispeten iyi olması nedeniyle günümüzde en çok kullanılan Mg alaşımıdır. AZ serisi alaşımlarda yalnızca Zn/Al oranının 1/3'ü geçmesi durumunda mikroyapıda üçlü Mg-Al-Zn fazı görülür. Bu nedenle bu oranın daha düşük olduğu AZ91 alaşımı için Mg-Al faz diyagramını (Şekil 2.2) incelemek yeterlidir. AZ91'in dengeli katılaşması birincil Mg olan α -Mg katı eriyik çekirdeklenmesi ile 600 °C civarında başlar. Oluşan bu çekirdekler, soğumanın devam etmesiyle büyür ve katılaşma biter. Alaşımda α -Mg ve Mg₁₇Al₁₂ fazından oluşan ayrık bir ötektik oluşum da gözlenir. Mg₁₇Al₁₂ fazı intermetalik bir fazdır ve döküm ile üretilen AZ alaşımlarında ısıtılma sonrası belirginleşir. Bu yapı Al ilavesi ile kısmen oluşan katı çözelti sonucu tane sınırlarında çöker. Resim 2.5'te AZ91 alaşımının mikroyapısı görülmektedir.



Resim 2.5. AZ91 Mg alaşımının mikroyapısı (Lin, Tsai, ve Uan, 2007; Qudong ve diğerleri, 1999; Rojaee, Fathi, ve Raeissi, 2013)

Magnezyum alaşımları arasında biyomalzeme olarak kullanıma uygun AZ91, AZ31 gibi alaşımlar mevcuttur. Bu alaşımlar düşük yoğunlukları ve dolayısı ile hafif olmaları nedeni ile ortopedik uygulamalarda kullanıldıklarında; diğer biyomalzemelerin ağır ve yüksek yoğunluklu olmasından kaynaklanan çeşitli problemlerin önüne geçilebilecektir.

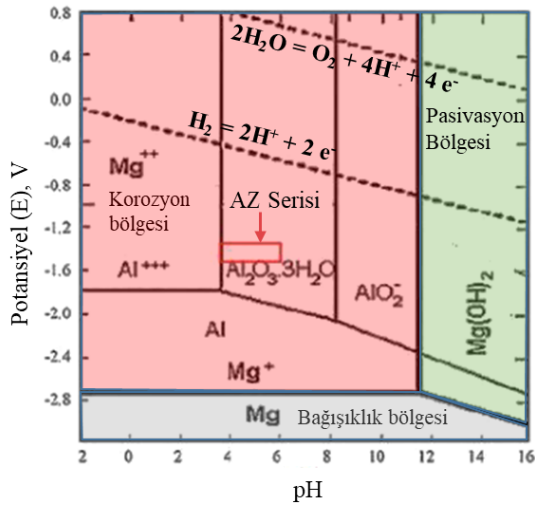
Magnezyum vücut için toksik etki yaratan bir element değildir. Vücut içinde çözünabilir ve çözünen magnezyumun fazlası üre ve ürik asit ile vücuttan atılır (Witte ve Eliezer, 2012; Zheng ve diğerleri, 2014). Yapılan çalışmaların birçoğu magnezyum alaşımlarının çözünabilirliğinin kontrol altına alınması ve yeni dokunun oluşumuna yardımcı olmasına yöneliktir. Çünkü mevcut çözünme olması gerekenden daha hızlıdır. Bu çözünme kontrol altına alındığında geleneksel metalik biyomalzemeler gibi ikincil bir operasyon ile vücuttan çıkartılması gerekmeyecek ve dolayısı ile operasyon tekrarlanmadığı için hastanın sağlığı ve yaşam kalitesi olumsuz etkilenmeyecektir (Gu ve diğerleri, 2012; Haghshenas, 2017; Manoj Kumar ve diğerleri, 2016; Witte ve Eliezer, 2012). Resim 2.6'da magnezyum alaşımlarının biyomedikal alanda kullanımına örnekler gösterilmiştir.



Resim 2.6. Magnezyumun biyomedikal alanlardaki potansiyel uygulama alanları (Chen, Xu, Smith, ve Sankar, 2014; Niinomi, 2010; Ramakrishna ve diğerleri, 2003; Zheng ve diğerleri, 2014)

2.4. Magnezyum ve Alaşımlarında Korozyon

Mg alaşımlarının vücut içinde korozyona uğramasının en büyük sebebi insan vücudunun saldırgan elektrolitik bir çevreye sahip olmasıdır. İnsan vücuduna yerleştirilmiş malzemeler; kan, su, proteinler, plazma, aminoasitler ve tükürük gibi bileşenlerin yanısıra, klor, fosfat, bikarbonat iyonları ve Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{+2} gibi katyonlara maruz kalırlar. Bunların yanı sıra her ne kadar insan vücudunun standart pH değeri 7,0 olsa da, sistemimizdeki farklı organ ve dokuların pH değerleri de farklılık gösterir ve bu pH değerleri 3 ve 9 arasında değişir (Manivasagam ve diğerleri, 2010).



Şekil 2.3. Mg-Al alaşımlarının 25 °C'deki potansiyel-pH diyagramı (Ashby ve Jones, 2012)

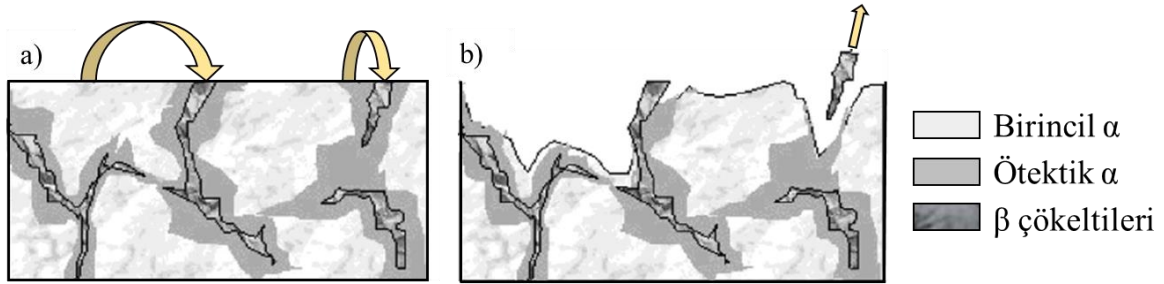
Şelil 2.3'te magnezyum ve alüminyuma ait potansiyel-pH diyagramları verilmiştir. İki element için de ortak bağımsızlık bölgesi olan kısım mavi renk ile gösterilmiştir. Bu bölgede malzeme korozyona karşı dayanıklıdır. Yeşil renk ile gösterilen pasivasyon bölgesinde ise yüzeyde bir oksit filmi oluşur. AZ serisi alaşımlar, vücudun pH değer aralığı da dikkate alındığında kırmızı ile gösterilen korozyon bölgesi içinde yer alır. Bu nedenle AZ alaşımları insan vücudu içine yerleştirildiğinde korozyona uğramaktadır (Manivasagam ve diğerleri, 2010).

Magnezyum ve alaşımlarında vücut sıvısı içinde yaygın görülen korozyon türleri; genel korozyon, galvanik korozyon, pitting korozyonu, gerilimli ve yorulmalı korozyondur (Song ve diğerleri, 2011; Xin ve diğerleri, 2011).

2.4.1. Galvanik korozyon

Magnezyum çok düşük bir elektrot potansiyeline sahiptir. 25°C sıcaklıkta çoğu metalden daha aktiftir. Bu nedenle de galvanik korozyona karşı yüksek bir duyarlılığa sahiptir (Fontana, 1986; Gray ve Luan, 2002; Schweitzer, 2010).

Galvanik korozyon, farklı elektrokimyasal potansiyele sahip iki metalin elektrolit ile temas etmesi ile ortaya çıkar ve elektro-kimyasal bir işlemdir (Ahmad, 2006). Daha negatif potansiyele sahip olan metal, anot (korozyona uğrayan kısım) olarak işlev görürken katot ise korozyona karşı korunmuş olur. Özellikle YVS gibi saldırgan ortamlarda magnezyum ve alaşımları, çok düşük korozyon potansiyeline sahip olmaları nedeniyle tehlikeyedirler. Bu nedenle de korunmaya ihtiyaç duyarlar (Agarwal ve diğerleri, 2016; Atrens, Liu, ve Zainal Abidin, 2011; Song ve diğerleri, 2011). Galvanik korozyon oranı çeşitli faktörler ile artabilir. Ortam iletkenliğinin yükselmesi, anot ve katot arasındaki potansiyel farkın büyük olması, anot ve katotun düşük polarize olması, katodun anoda oranla çok büyük olması veya katodun anota çok yakın olması galvanik korozyon hızını artırır (Atrens ve diğerleri, 2011; Esmaily ve diğerleri, 2017; Schweitzer, 2010).



Şekil 2.4. β fazı, birincil-α ve ötektik-α arasındaki mikro galvanik korozyon ilişkisinin şematik gösterimi. a) Birincil-α ve ötektik-α arasında galvanik korozyon, b) Korozyon sonrası morfoloji (Song ve Atrens, 1999)

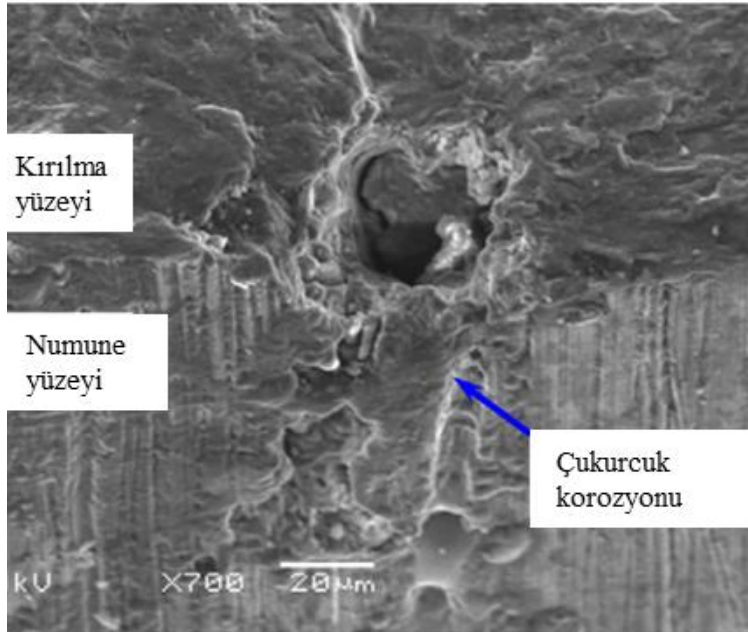
Galvanik korozyon sadece farklı metaller arasında makro galvanik korozyon olarak değil, aynı zamanda aynı metalin fazları ve intermetalik bileşikleri arasında da mikro galvanik korozyon şeklinde meydana gelebilir (Agarwal ve diğerleri, 2016; Atrens ve diğerleri, 2011; Jamesh ve diğerleri, 2015; Song ve Atrens, 1999). Örneğin; AZ91 Mg alaşımında, ikincil faz olan β çökeltileri ($Mg_{17}Al_{12}$) ile birincil-α fazındaki Mg matris arasında bir potansiyel fark oluşur. $Mg_{17}Al_{12}$, Mg matrise göre daha pozitif standart potansiyele sahiptir. Bu durumda α-ötektiği, birincil-α, ve $Mg_{17}Al_{12}$ çökeltileri arasında mikro galvanik

çift oluşur. $Mg_{17}Al_{12}$ öncülüğünde, $Mg_{17}Al_{12}$ ve α fazı sınırında seçilimli korozyon başlar (Atrens ve diğerleri, 2011; Xin, Hu, ve Chu, 2011). Şekil 2.4, β fazı, birincil- α ve ötektik- α arasındaki korozyon ilişkisini şematik olarak göstermektedir (Song ve Atrens, 1999).

2.4.2. Çukurcuk korozyonu

Malzemelerin yüzeyinde başlayan ve çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşarak derinlemesine ilerleyen korozyon türü çukurcuk korozyonu olarak bilinir. Zarar gören kısım çukurcuk diye adlandırılan ufak deliklerdir. Çukurların çap/derinlik oranı çok küçük olduğu için tespit edilmesi zordur. Oksitleyici olmayan nötr bir ortamda metal matris klor iyonlarına maruz kaldığında, magnezyumun serbest korozyon potansiyelinde çukurcuk korozyonu gelişir (Perez, 2004). Resim 2.7.'de AZ91 Mg alaşımında oluşan çukurcuk korozyonu gösterilmiştir (Singh Raman, Jafari, ve Harandi, 2015).

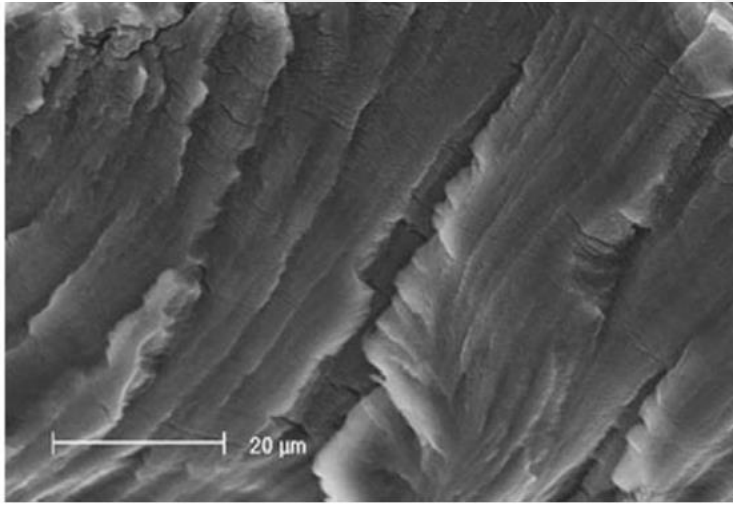
Magnezyum alaşımları yüzeylerindeki pasif $Mg(OH)_2$ ve MgO tabakalarının parçalandığı yerel noktalar çukurcuk oluşumuna karşı hassastır. Klor iyonları bu kısımlardan içeri sızar ve o bölgeyi aktifleştirir (Schweitzer, 2010; Song ve diğerleri, 2011).



Resim 2.7. AZ91 Mg alaşımında oluşan çukurcuk korozyonu (Singh Raman ve diğerleri, 2015)

2.4.3. Gerilmeli ve yorulmalı korozyon

Klorür iyonları içeren ortamlar ile temas içinde olan aynı zamanda da mekanik gerilmelere maruz kalan malzemelerde sıklıkla görülen korozyon türü gerilmeli korozyondur. Duyarlı bir malzeme, saldırgan bir ortam, çekme gerilimi ve yeterli zaman olması halinde bozunma parça yüzeyinde çukurcuk korozyonlarının dibinden veya mekanik gerilmelerin yüksek olduğu noktalardan başlayıp hızlı bir şekilde ilerleyebilir (Ahmad, 2006). Özellikle YVS gibi saldırgan ortam içinde bu daha da hızlı olmaktadır. Magnezyum alaşımlarındaki gerilmeli korozyon çatlağı, iki mekanizma grubundan birine atfedilmiştir; çatlak ucunda anodik çözünme ile sürekli çatlak yayılması veya çatlak ucunda bir dizi mekanik kırılma ile kesintili çatlak yayılımı gözlemlenebilir (Resim 2.8). Korozif ortamlarda döngüsel yüklemelere maruz kalan malzemeler için de benzer şekilde yorulmalı korozyon oluşabilir (Singh Raman ve diğerleri, 2015; Song ve diğerleri, 2011; Ahmad, 2006).



Resim 2.8. AZ91 Mg alaışımında meydana gelen gerilmeli korozyon sonucu oluşan çatlaklar ve kırılma yüzeyi (Singh Raman ve diğerleri, 2015)

Korozyondan korunma, tepkimeye müdahale edilmesi ile veya koruyucu tabakalar yardımıyla reaksiyonun gerçekleşeceği bölgeleri ayırma yoluyla azaltılması veya tamamen engellenmesi yöntemleriyle sağlanır. Günümüzde korozyon özelliklerini geliştirmek için çeşitli alaşımlama, kaplama ve yüzey oksidasyon işlemleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Agarwal ve diğerleri, 2016). Bu çalışmalardan Bölüm 3'te detaylı bir şekilde bahsedilmiştir.

2.5. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, günümüzde çeşitli malzemelere uygulanabilen, özellikle karmaşık şekilli malzemeleri kaplamaya uygun olması, organik ve inorganik hatta hibrit kaplamaların dahi üretimine olanak sağlaması, homojen bir takviyelemenin kolayca yapılabilmesi gibi avantajları sebebi ile biyomalzeme uygulamalarında da sıkça kullanılan bir kaplama yöntemidir (Niu ve diğerleri, 2016; Rojaee ve diğerleri, 2013). Uygulamada kullanılan parametreler değiştirilerek farklı kalınlıkta, gözenek boyutunda ve farklı yüzey özelliklerine sahip kaplamaların üretimini mümkün kılan bir yöntemdir (Niu ve diğerleri, 2016).

Sol-jel yönteminde çözelti hazırlanırken başlatıcı bir bileşiğe ihtiyaç duyulur. Bu başlatıcı bileşik kullanılacak metal elementi içeren metal tuzlar (kloritler, nitratlar ve asetatlar) veya alkoksitler olabilir (Schmidt, 1988). Başlatıcı olarak karıştırılabilir olduğu sürece bunların her bir türü çözelti hazırlığında kullanılabilir. Metalik bir tuzun genel formülü M_mX_n 'dir, burada M; Ti, Si, V, Zr, Mo, Al, Zn, Ta, vb. metaller olabilir, X; bir anyonik grup ve m ve n stokiometrik katsayılarıdır. Örnek olarak; titanyum tetraklorür, $TiCl_4$; tantal pentaklorür, $TaCl_5$; demir asetat, $Fe(C_2H_3O_2)_2$; demir nitrat, $Fe(NO_3)_3$ verilebilir (Guglielmi ve Carturan, 1988; Roberge, 1999).

Alkoksitlere gelince, genel formülleri $M(OR)_n$ 'dir. Burada M; Ti, Si, V, Zr, vb. metalleri temsil eder ve R; bir alkil grubudur (C_xH_{2x+1}). Örnek olarak; titanyum (IV) etoksit; $Ti(OC_2H_5)_4$ veya tantal (V) etoksit; $Ta(OC_2H_5)_5$ verilebilir (Wang ve Bierwagen, 2009).

Çözücüler, sisteme genellikle hidrolizin erken aşamalarında sıvı-sıvı faz ayrılmasının önlenmesi ve jelleşme kinetiği için su konsantrasyonunun kontrol edilmesi için eklenmektedir. Metal tuzları ve metal alkoksitlerin kimyası birbirinden farklıdır. Metal alkoksitler, içerdikleri OR grupları nedeni ile reaksiyonlara aktif olarak katılırlar. Bu nedenle çözücü seçimi öncülün tipine göre yapılmalıdır. Çözücüler polar / polar olmayan veya protik / aprotik olarak sınıflandırılabilir. Su ve alkoller protik çözücülerdir ve $C_4H_8O_2$ (dioksan), C_3H_7NO (dimetilformamid), C_4H_8O (tetrahidrofuran) aprotik çözücülerdir (Brinker ve Scherer, 1990; Guglielmi ve Carturan, 1988). Metal tuzları için çözücü olarak su kullanılırken; metal alkoksitler için C_2H_5OH (etanol), CH_3OH (metanol), C_3H_7OH (propanol), C_4H_9OH (bütanol) gibi alkoller kullanılır (Guglielmi ve Carturan, 1988).

reaksiyonları devam ederken çapraz bağlar uzar ve en sonunda jel yapı katılaşır. Jel yapı katılaşmadan önce içerisinde su, alkol gibi çözücüler içerir ve ıslaktır. Isıtılarak kurutulması halinde içindeki çözücü maddeler uzaklaşacak ve yoğun bir yapı oluşacaktır (Brinker, 1988; Brinker ve Scherer, 1990; Levy ve Zayat, 2017).

Eğer hazırlanan çözelti ile kaplama yapılacaksa istenilen özelliklere, örneğin istenilen kaplama kalınlığına göre, çözeltinin jelleşme süresi değiştirilebilir. Çözelti sol veya jel halinde iken kaplama yapılabilir. Toz üretimi için çöktürme yöntemi kullanılabilir veya fiber üretimi için santrifüj edilebilir. Şekil 2.5'te sol-jel yöntemi ve sonucunda oluşan ürünler şematik olarak gösterilmiştir.

Sol-jel yönteminin avantajları şunlardır:

- Uygulaması kolay bir yöntemdir.
- Diğer çoğu yöntem gibi yüksek sıcaklık gerektirmez.
- Çözelti hazırlama aşamasında saf başlatıcılar kullanıldığı için üretim yapıldığında homojenlik yüksek olur.
- Kaplama solüsyonunun viskozitesinin ayarlanması ile ince film kaplama eldesi mümkündür. Viskozite arttıkça kalınlık da artar.
- Mikron ve nano boyutlu toz üretim imkanı sağlar.
- Kompozit veya hibrit kaplamaların yapılmasına olanak sağlar (Barranco ve diğerleri, 2010; Toygun, Köneçoğlu, ve Kalpaklı, 2013; Wang ve Bierwagen, 2009).

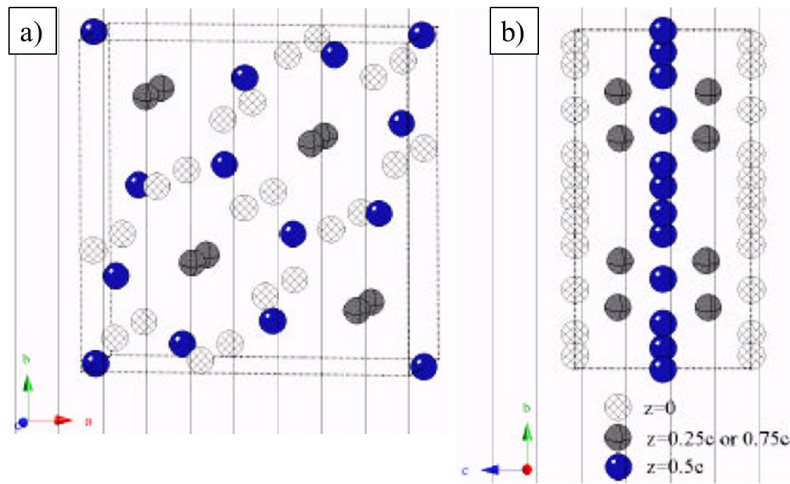
Bütün bu avantajlarının yanında birkaç dezavantaja da sahiptir. Tepkimelerin başlayabilmesi için gerekli kimyasallar genelde pahalıdır, proses sıralı gelen belirli aşamalardan oluşur ve bu aşamalar uzun sürebilir (jelleşme, yaşlanma aşamaları gibi) ve yoğunlaşma, kurutma ve sinterleme aşamalarında oluşan çekme ve gerilme kaynaklı çatlaklar oluşabilir. Yüzey kontrol kimyasallarının eklenmesi ve gerilimlerin azaltılması gibi bir takım işlemler geçirdikten sonra bu problem engellenebilir de olsa bu gibi durumlarda kaplamalarda çatlaklar oluşabilir (Brinker ve Scherer, 1990; Niu ve diğerleri, 2016). Yöntem, metal alkoksit solüsyonlarının hazırlanması, hidroliz ve kondenzasyon, jelleşme, gerekiyor ise yaşlandırma, kurutma ve sinterleme aşamalarını içerir (Asri ve

diğerleri, 2017; Scherer, 1988; Levy ve Zayat 2017; Toygun ve diğerleri, 2013; Wang ve Bierwagen, 2009).

Kurutma ve sinterleme işlemleri sırasında çatlamlar veya gözenekli yapılar oluşabilir. Yöntemde önemli noktalardan biri bu çatlakların oluşmasının engelleyen bir kurutma/sinterleme işlemi yapılmasıdır. Isının etkisi ile çözücüler uzaklaştırılır ve jel büzülür (Mizuno, Nagata, ve Manabe, 1988; Quinson, Tchipkam, Dumas, Bovier, ve Serughetti, 1988; Levy ve Zayat 2017).

2.6. Tantal (Ta) ve Tantal Pentaoksit (Ta_2O_5)

Tantal (Ta) elementi, periyodik tabloda 5B grubunda yer alan bir geçiş elementi olup, atom numarası 73'tür. Gümüş renkli çok sert ve ağır bir metaldir ve 20 °C'deki yoğunluğu 16,69 g/cm³ 'tür. Dövülebilirliği iyidir ve saf halde işlenebilir. Ergime sıcaklığı 3017 °C ve kaynama sıcaklığı 5458 °C'dir. Kaynama ve ergime sıcaklıkları yüksek olduğundan dolayı refrakter özelliklidir. Mukavemeti yüksektir ve iyi süneklik gösterir. -55 °C ve 125 °C gibi geniş bir aralıkta stabildir. Yüksek sıcaklıklarda kullanım haricinde korozyon direnci mükemmeldir. Yalnızca florür iyonu içeren asitli çözeltilerden, hidroflorik asitten ve serbest kükürt trioksitten etkilenir (Lide ve diğerleri, 2003).



Şekil 2.6. Ta fazları için kristal kafes yapıları a) α-Ta (HMK) b) β-Ta (Tetragonal β-Uranyum modeli) (Jiang ve diğerleri, 2002)

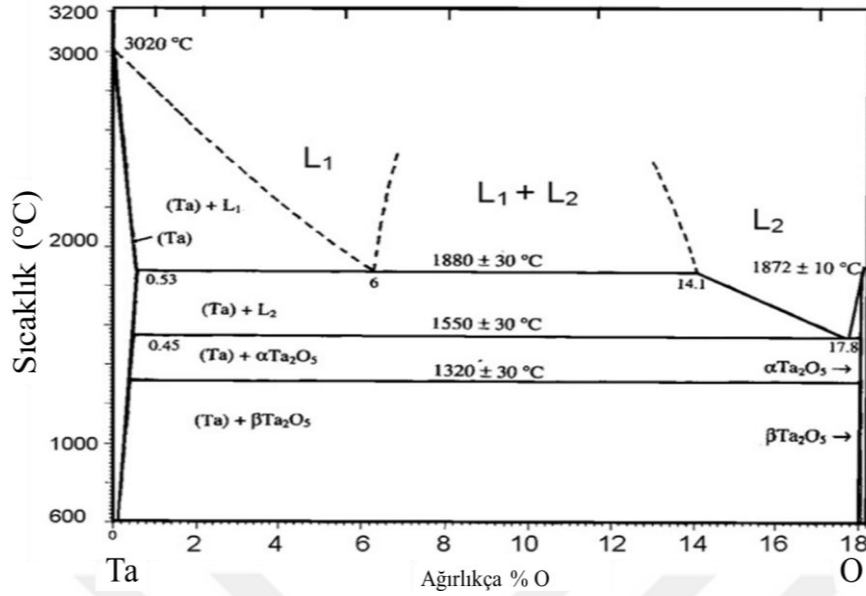
α-Ta hacim merkezli kübik (HMK) yapıda ve β-Ta tetragonal yapıdadır. Şekil 2.6'da α ve β fazlarına ait kristal yapısı gösterilmiştir. β-Ta ve β-Uranyum izomorfozdur (Jiang ve

diğerleri, 2002; Lee, Doxbeck, Mueller, Cipollo, ve Cote, 2004) bu nedenle Şekil 2.6.b β -Uranium Modeli olarak da bilinir. β fazı yaklaşık 750 °C'de α fazına dönüşür. Bulk Ta çoğunlukla α fazında bulunur ve iyi kimyasal, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Elastik modülü alt katman çeliklerine benzer, iyi süneklik ve şekillendirilebilirlik özelliklerine sahiptir. Agresif sıcak itici gazlara karşı yüksek direnç gösterebilir. β fazı ise yüksek elektrik öz direnci gerektirecek uygulamalarda kullanım için uygun olmasına rağmen sert gevrek ve termal olarak dengesiz bir faz olduğu söylenebilir (Gladczuk, Patel, Paur, ve Sosnowski, 2004; Lee, Cipollo, Windover, ve Rickard, 1999; Maeng, Axe, Tyson, ve Cote, 2006). Her ne kadar β fazı daha sert olsa da, gerilme altında olabilecek kaplamaların bütünlüğünü koruyabilirliği düşüktür ve kaplamaların kimyasal saldırılara maruz kalacağı veya aşınma dayanımı gerektirecek olan uygulamalarda α fazının bulunması tercih edilir (Gladczuk ve diğerleri, 2004). Ta elementinin bazı yapısal ve mekanik özellikleri 2.8 ve 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.8. α -Ta ve β -Ta fazlarının bazı özellikleri (Gladczuk ve diğerleri, 2004; Lee ve diğerleri, 2004)

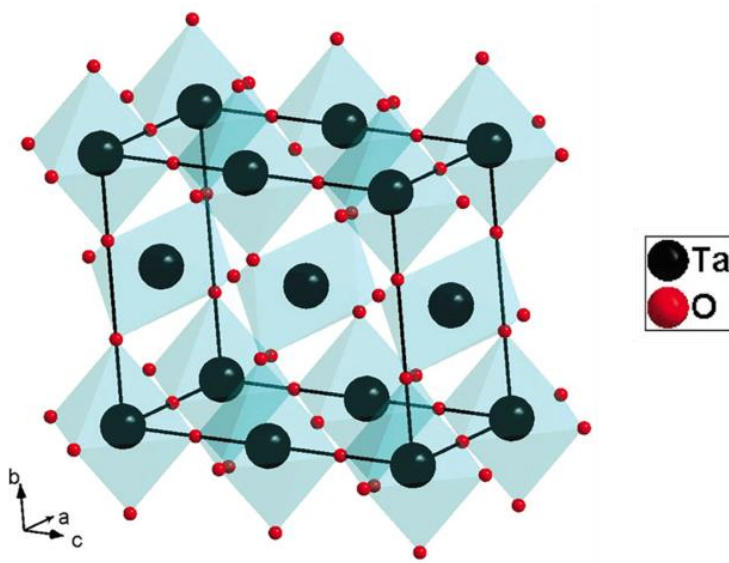
	α -Ta	β -Ta
<i>Kafes Yapısı</i>	HMK	Tetragonal
<i>Kafes Sabiti</i>	a=b=c= 3.306 Å	a= 10.194 Å, c= 5.313 Å
<i>Knoop Sertliği</i>	300-400 KHN	> 900 KHN
<i>Süneklik</i>	Sünek	Gevrek
<i>Termal Kararlılık</i>	2996 °C'de ergime	750-775 °C'de $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü
<i>Süper iletkenlik</i>	3,25 K	0,5 K
<i>Yoğunluk</i>	16,55	16,9

Tantal 1940'lı yılların önce klinik uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır ve biyoyumluluğu, iyi mekanik özellikleri ve yüksek korozyon direnci sayesinde radyografik işaretleyicilerde, vasküler klipslerde, endovasküler stentlerde, kraniyoplasti plakalarında ve ortopedik ve diş implantları gibi geniş bir yelpazede hala kullanım alanı olan bir malzemedir (Chang ve diğerleri, 2014; Ma, Xie, Wang, Wei, ve Zhao, 2016). Stabil oksit tabakası sayesinde vücut içerisinde tamamen biyoinert davranış gösterir (McCafferty, 2010).



Şekil 2.7. Ta-O faz diyagramı (Zhang, Tang, ve Yue, 2018)

Tantalın oksit formları arasında en kararlı olanı tantal pentaoksit (Ta_2O_5)'tir. Tantal ve oksijene ait faz diyagramı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Ta_2O_5 'in molekül ağırlığı 441,893 g/mol'dür ve oda sıcaklığındaki yoğunluğu 8,2 g/cm³'tir. Ergime sıcaklığı 1784 °C olan Ta_2O_5 , yaklaşık 400 °C sıcaklığa kadar amorf yapıda olup bunun üzerindeki sıcaklıklarda 2 adet farklı kristal yapıya sahiptir. En sık gözlemlenen β - Ta_2O_5 yapısı Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Stavrou, Zaug, Bastae, ve Kunz, 2017).



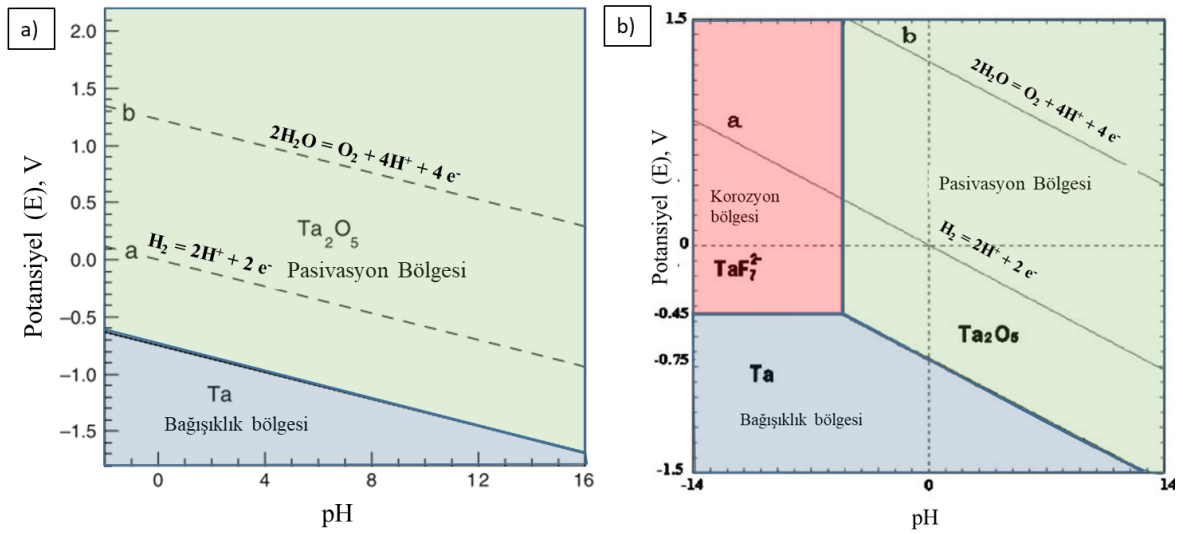
Şekil 2.8. β - Ta_2O_5 kristal kafes yapısı (Stavrou ve diğerleri, 2017)

Çizelge 2.9. Ta₂O₅'in farklı tavlama sıcaklığı ve sürelerindeki mevcut fazları, kristal boyutları ve renkleri (Bansal, 1993)

<i>Tavlama sıcaklığı</i>	<i>Tavlama Süresi</i>	<i>Mevcut faz</i>	<i>Kristal boyutu</i>	<i>Renk</i>
Oda sıcaklığı	8 hafta	Amorf	-	Soluk sarı
110 °C	48 saat	Amorf	-	Soluk sarı
300 °C	24 saat	Amorf	-	Parlak Siyah
400 °C	24 saat	Amorf + β -Ta ₂ O ₅	~ 300 Å	Parlak Siyah
500 °C	24 saat	Amorf + β -Ta ₂ O ₅	~ 355 Å	Parlak Siyah + Beyaz Partikül
600 °C	3 saat	β -Ta ₂ O ₅	~ 405 Å	Sarımsı beyaz
700 °C	1 Saat	β -Ta ₂ O ₅	~ 435 Å	Açık Sarımsı beyaz
900 °C	1 Saat	β -Ta ₂ O ₅	~ 470 Å	Açık Sarımsı beyaz
1120 °C	1 Saat	β -Ta ₂ O ₅	~ 660 Å	Beyaz
1300 °C	1 Saat	β -Ta ₂ O ₅	~ 570 Å	Beyaz
1450 °C	1 Saat	α -Ta ₂ O ₅	~ 530 Å	Beyaz

Farklı tavlama süreleri ve sıcaklıkları sonucunda Ta₂O₅ için mevcut faz, kristal boyutu ve görünüm özellikleri değişmektedir. Bu özellikler Çizelge 2.9'da verilmiştir (Bansal, 1993). β -Ta₂O₅ için fiziksel ve mikroyapısal stabilizasyon tam olarak 1200 °C'de sağlanmaktadır (Moldovan, Weyant, Johnson, ve Faber, 2004).

Tantal korozyona karşı dayanımı en yüksek olan element olarak bilinir. Tantal elementinin potansiyel pH diyagramı Şekil 2.9'da verilmiştir. Şekil 2.9.a'da da görüldüğü gibi tantal elementi yüzeyde oluşturduğu koruyucu oksit tabaka ile yüzeyi kararlı hale getiren ve pasivasyon bölgesinin oluşmasını sağlayan bir elementtir. Oksit formu oluşturmadığı tek bölge ise bağışıklık bölgesidir. Yani diğer bir deyişle korozyon bölgesi mevcut değildir (McCafferty, 2010). Yalnızca Şekil 2.9.b'de gösterildiği gibi çok kuvvetli asidik ortamlarda (pH < -3) korozyona uğramaktadır (Sapra, Li, Wang, ve Suni, 2006).



Şekil 2.9. a) Tantal elementinin potansiyel-pH diyagramı, b) 1,0 M'lık HF solüsyonunun içindeki Tantal elementinin potansiyel-pH diyagramı (McCafferty, 2010; Sapra ve diğerleri, 2006)

Yüksek korozyon ve aşınma dayanımına sahip Ta₂O₅'in birçok alanda kullanımı mevcuttur:

- Kimyasal inertliği, biyoyumluluğu ve sahip olduğu üstün fiziksel özellikleri sayesinde biyomedikal implantlarda (Rahmati, Sarhan, ve diğerleri, 2015; Sun ve diğerleri, 2013), cerrahi aletlerde ve yüzey hassasiyeti yüksek olan optik sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Korozyona karşı dayanımının yüksek olması ve bakteri barındırmama (Chang ve diğerleri, 2014; Xu ve diğerleri, 2015) özelliklerinden dolayı biyomedikal alanda gelişime açık bir malzemedir. Özellikle iyon salınımını engellemek amacı ile titanyum alaşımları ve Ni-Ti alaşımları üzerine kaplama olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar vermiştir (Arnould, Denayer, Planckaert, Delhalle, ve Mekhalif, 2010; Zein El Abedin, Welz-Biermann, ve Endres, 2005).
- Biyolojik ve kimyasal sensör uygulamalarında ve seçici gaz algılama uygulamalarında kullanılabilir (Manjakkal, Zaraska, Cvejic, Kulawik, ve Szwagierczak, 2016; Wolf, Roitsch, Mayer, Nijmeijer, ve Bouwmeester, 2013; Yildirim, Ulutas, Deger, Zayim, ve Turhan, 2005).
- Saf halde kolay işlenebilir ve sıcaklık dayanımı yüksek bir metal olduğu için elektronik kondansörlerin yapımında, uçak ve jet motor parçalarında kullanılmak üzere süper alaşım yapımında ve roket parçalarının yapımında, nükleer reaktörlerde kullanımları mevcuttur (Krebs, 2006).

- Yüksek kırılma indisi sergiler ve bu nedenle lensler ve güneş panelleri için antireflektif kaplama olarak kullanılır. Yansıtımayıcı özelliğinden dolayı halen kamera merceklerinde ve cam üretiminde aktif olarak kullanılmaktadır (Ji ve Jiang, 2006; Jiang ve diğerleri, 2016).
- Piezoelektrik malzeme olarak, bağ geçirgen filtreler gibi yüzey akustik dalga kılavuz cihazlarında ve çeşitli mekanik sensör uygulamalarında kullanılabilir (Wolf ve diğerleri, 2013).
- Yüksek dielektrik sabiti, düşük dielektrik kaybına sahip olması ve silisyum ile uyumluluğu nedeni ile, transistörlerde, iyon sensörlerinde ve depolama aygıtları kapasitörleri (DRAM- dynamic random-access memory) için, cep telefonu ve çağrı cihazlarında kullanılır (Yildirim ve diğerleri, 2005; Zhang, Fang, ve Boyd, 1999).
- Son zamanlarda metamalzemeler olarak bilinen negatif kırma indeksli malzemeleri imal etmek için, metal elektrotlar arasındaki dielektrik izleyiciler olarak ince tantal tabakaları uygulanmaya başlanmıştır (Chaneliere, Autran, Devine, ve Balland, 1998).

Bunların yanısıra Tantal karbür (TaC) bilinen en sert bileşenler arasında yer alır. Tantal disülfür (TaS₂) katı yağlacı olarak kullanılır, özel ve korozyon etkisi yaratmayan bir yağlayıcıdır. Tantal pentaflorür (TaF₅), organik kimyasal reaksiyonlar hızlandırıcı katalizör olarak kullanılabilir.

3. LİTERATÜR TARAMASI

Günümüzde otomobil, havacılık ve biyomedikal endüstrilerinde istenilen temel özellikler titreşim sönümleme, mekanik dayanım, korozyona karşı direnç ve hepsinden belki de en önemlisi hafifliktir (Esmaily ve diğerleri, 2017; Wang, Li, ve Yen, 2013). Bu nedenle hafif metaller olarak gruplandırılan Al ve Mg gibi metallere olan ilgi giderek artmaktadır. Bu metallerin saf halleri istenilen özellikleri sağlamaya yetmeyeceği için malzemeleri geliştirmeye yönelik alaşımlama, takviyelendirme, yüzey geliştirme veya kaplama gibi yöntemler üzerine çalışılmaktadır.

Magnezyum alaşımları yoğunluk ve özgül ağırlıklarının düşük (Esmaily ve diğerleri, 2017; Wang ve diğerleri, 2013), özgül dayanım ve rijitliklerinin yüksek olması (Wang ve diğerleri, 2013), titreşim sönümleyebilme (Esmaily ve diğerleri, 2017) özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Mg alaşımlarının biyouyumluluk özelliklerinin de bulunması nedeniyle biyomalzeme uygulamalarında kullanım için oldukça yüksek bir potansiyele sahip oldukları görülmüştür (Chen ve diğerleri, 2014; Kirkland, Birbilis, ve Staiger, 2012). Mg alaşımları vücutta kullanılmak için gerekli biyouyumluluk özelliklerini gösteriyor olsa da zayıf korozyon dayanımı ve aşınma özellikleri ve kimyasal aktifliği sebebi ile tek başına kullanım için uygun değildir (Chen ve diğerleri, 2014; Kirkland ve diğerleri, 2012). Korozyon özelliğinin geliştirilmesi halinde, günümüzde kullanılmakta olan biyomalzemelerden daha üstün özelliklere sahip olabileceği düşünülmektedir (Kirkland ve diğerleri, 2012; Pan ve diğerleri, 2015).

AZ91 Mg alaşımı yaklaşık %9 Al ve %1 Zn içeren bir alaşımdır (Chen ve diğerleri, 2014; Hiromoto ve Yamamoto, 2009; Majumdar, Bhattacharyya, Biswas, ve Manna, 2008). Yapısında bulunan Zn çökelme sertleşmesi, Al ise katı eriyik mukavemetlenmesi yaparak alaşıma mekanik dayanım, çekme mukavemeti, korozyon dayanımı ve sertlik sağlar (Zhang, Yu, Chen, Yu, ve Xu, 2011). Barındırdığı Mn ise korozyon dayanımını bir miktar artırır (Chen ve Thouas, 2015; Esmaily ve diğerleri, 2017). Mekanik özelliklerinin kemiğe yakın olması, hafiflik ve diğer Mg alaşımlarına kıyasla yüksek korozyon dayanımı nedeni ile biyomalzeme uygulamalarında kullanım potansiyeli en yüksek olan malzemedir (Chen ve diğerleri, 2014; Gopi ve diğerleri, 2015). AZ91 Mg alaşımı uygulamalarında genellikle

döküm ve toz metalurji yöntemleri kullanılmaktadır (Esmaily ve diğerleri, 2017). Döküm yöntemi düşük maliyet ve seri üretime uygunluğu nedeni ile tercih edilmekte fakat bunun yanında prosesin getirdiği soğuk birleşme, porozite ve düşük mukavemet gibi dezavantajları da bünyesinde barındırmaktadır (Chen, Birbilis, ve Abbott, 2012). Toz metalurji yöntemi ise hassas boyut toleransına sahip kolay üretim yapılabilir olması ve düşük maliyeti nedeni ile tercih edilen bir yöntemdir.

Mg alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımının düşünüldüğü ilk yıllarda yapılan çalışmalar çoğunlukla AZ91 Mg alaşımının vücuda yerleştirildikten bir süre sonra çözünerek kaybolması ve yerini sağlıklı dokuya bırakması üzerinedir. Fakat AZ91 Mg alaşımı bazı durumlarda özellikle iyileşme süresinin uzun olduğu yaralanma durumlarında uzun süre vücutta stabil kalamaz ve iyileşme tamamlanmadan çözünebilir (Witte ve Eliezer, 2012; Wu ve diğerleri, 2013; Zheng ve diğerleri, 2014). Bu durumun engellenmesi için korozyonu yavaşlatmak veya uzun süreli kullanım için korozyonu tamamen engellemeye çalışmak üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları sadece korozyon dayanımını arttırmakla kalmamış aynı zamanda alaşımın biyoaktifliğini de arttırmayı başarmıştır (Kannan, 2016; Tan ve diğerleri, 2013; Wu ve diğerleri, 2013).

Mg alaşımlarının aşınma ve korozyon dayanımı ve mekanik özelliklerini geliştirmek için SiC (Esmaily ve diğerleri, 2016; Kamieniak ve Malik, 2015; Mingo, Arrabal, Mohedano, Pardo, ve Matykina, 2017), Al_2O_3 (Ahmadkhaniha, Sohi, Salehi, ve Tahavvori, 2016), TiC (Gobara, Shamekh, ve Akid, 2015; Suqiu, Sheng, Guangping, ve Jun, 2005), TiB_2 (Gobara ve diğerleri, 2015) ve hidroksiapatit gibi oksitli ve karburlu sert partikül takviyeleri ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Biyomedikal alanda kullanım için üretilen bu malzemelerde Mg alaşımları arasına dağıtılan takviye elemanları çözünmeyi engellemekte ve Mg alaşım kısımları çözüldükçe yerinde sağlıklı doku oluşumu gerçekleşmektedir.

Mg ve alaşımları üzerine yapılan kaplamalar ise korozyon hızını azaltmada daha etkilidir. Mg ve alaşımları üzerinde korozyon direncini iyileştirmek için kimyasal olarak değişmiş bir tabaka oluşturulması şeklinde uygulamalar mevcuttur (Wang ve diğerleri, 2013). Mg alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek ve biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamak amacıyla fiziksel buhar biriktirme (Gray ve Luan, 2002), iyon implantasyonu (Hiromoto ve diğerleri, 2015; Hornberger ve diğerleri, 2012), mikro ark oksidasyonu (Zhang ve diğerleri, 2015), plazma elektrolitik oksidasyon (Hornberger ve diğerleri, 2012),

elektroforetik (Manoj Kumar ve diğeri, 2016; Xiong ve diğeri, 2015), sol-jel (Agarwal ve diğeri, 2016; Rojaee ve diğeri, 2014), sıçratma (Kiahosseini ve diğeri, 2017) teknikleri kullanılarak yapılan seramik, polimerik ve metalik esaslı kaplamalar mevcuttur.

Ta metali mükemmel kırılma tokluğuna ve işlenebilirliğe sahip, yüzeyde oluşturduğu oksit tabakası ile yüzeyi kararlı hale getirebilen ve bu sayede yüksek korozyon dayanımı sağlayabilen bir metaldir (Arnould ve diğeri, 2009; Hussein, Gepreel, Gouda, Hefnawy, ve Kandil, 2016). Ayrıca aşınma dayanımına sahip, vücut içerisinde kullanıldığında toksik etki yaratmayan (Hussein ve diğeri, 2016; Matsuno ve diğeri, 2001; Sun ve diğeri, 2013) antibakteriyel özellikli ve radyopak (röntgen ve MRI görüntülemelerinde optik özellikleri iyileştiren) (Arnould ve diğeri, 2009), özellikleri için de günümüzde tercih edilmektedir. Protez ve implant malzemelerinde Ti, Nb, Mo, Zr ve Co-Cr alaşımlarına takviye edilerek veya kendi başına bir metalik implant olarak kullanımı mevcuttur (Biesiekierski ve diğeri, 2016; Hussein ve diğeri, 2016; Liu ve diğeri, 2017; Stenlund ve diğeri, 2015; Xu ve diğeri, 2015). Ta alaşım elementinin kullanıldığı implant malzemelerde biyouyumluluğun (Kopova ve diğeri, 2016; Li ve diğeri, 2013; Stenlund ve diğeri, 2015) ve korozyon dayanımının (Biesiekierski ve diğeri, 2016; Stenlund ve diğeri, 2015; Xu ve diğeri, 2015) arttığı görülmüştür. Hatta yapılan in-vitro ve in-vivo testlerde biyouyumluluk ve korozyon dirençleri kıyaslanan metalik biyomalzemeler arasında Ti ve alaşımlarından bile daha iyi sonuçlar vermiştir (Li ve diğeri, 2013; Liu ve diğeri, 2017).

Alaşım elementi olarak kullanılmasının yanı sıra farklı kaplama ve yüzey geliştirme yöntemleri kullanılarak da biyomalzemelerin özelliklerinin geliştirilebileceği bilinmektedir. Tantal metali ve tantal pentaoksit kaplanarak yüzeyleri geliştirilen biyomalzemeler de mevcuttur (Hu ve diğeri, 2016; Rahmati, Sarhan, ve diğeri, 2015; Rahmati, Zalnezhad, ve diğeri, 2015). Tantal ve tantal pentaoksit kaplamalar yapılarak alaşımlara; radyopak özellik kazandırılması (Cheng, Cai, Li, ve Zheng, 2006; Maho, Detriche, Delhalle, ve Mekhalif, 2013; Zhou ve diğeri, 2013) ve metalik biyomalzemelerin korozyon ve aşınma dayanımının artırılması (Alves, Cavaleiro, ve Carvalho, 2016; Arnould ve diğeri, 2010; Balagna, Faga, ve Spriano, 2014; Jin ve diğeri, 2017; Rahmati, Sarhan, ve diğeri, 2015; Rahmati, Zalnezhad, ve diğeri, 2015; Sun ve diğeri, 2013; Wang, Zeng, Wu, Yao, ve Lai, 2007; Xu, Hu, Xie, ve

Munroe, 2016; Zein El Abedin ve diğerleri, 2005), antibakteriyel özelliğın geliştirilmesi (Chang ve diğerleri, 2014) mümkündür. Bunların yanı sıra hücre büyümesini de destekler yapıda Ta ve Ta₂O₅ kaplamalar olduğu (Arnould ve diğerleri, 2010; Jin ve diğerleri, 2017; Maho ve diğerleri, 2013), bu kaplamalar sayesinde kemik apatit oluşumunun hızlandırılabilirdiğı ve osseointegrasyonun sağlanabilirdiğı görölmüştür (Alves, Calderón, Dias, ve Carvalho, 2016; Balla, Banerjee, Bose, ve Bandyopadhyay, 2010; Chang ve diğerleri, 2014; Frandsen ve diğerleri, 2014; Rahmati, Sarhan, ve diğerleri, 2015; Rahmati, Zalnezhad, ve diğerleri, 2015; Sun ve diğerleri, 2013; Xu, Shen, Hu, Ma, ve Cai, 2015).

Ta₂O₅ kaplama teknikleri arasında en yaygın olarak kullanılan teknikler; fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme (Frandsen ve diğerleri, 2014; Ma ve diğerleri, 2016; Sathasivam ve diğerleri, 2017), plazma spre y kaplama (Moldovan ve diğerleri, 2004) saçtırma (Alves, Cavaleiro, ve diğerleri, 2016; Gladczuk ve diğerleri, 2004; Hu ve diğerleri, 2016; Mannequin, Tsuruoka, Hasegawa, ve Aono, 2016; Matson, McClanahan, Rice, Lee, ve Windover, 2000; Shang, Xiong, Li, Tian, ve Ai, 2013; Xu ve diğerleri, 2016), plazma iyon implantasyonu (Zhou ve diğerleri, 2013), atomik tabaka biriktirme (Egorov, Lebedinskii, Markeev, ve Orlov, 2015; Kukli ve diğerleri, 1997; Mannequin ve diğerleri, 2016) ve sol-jel (Maho ve diğerleri, 2013; Tran, Fox, ve Tran, 2017) yöntemleridir.

Tantal ve Ta₂O₅'in biyomalzeme olarak kullanılması üzerine literatürde çalışmalar mevcuttur. Çeşitli malzemelerin yüzeylerine yapılan tantal ve Ta₂O₅ kaplamalar, tantalın birçok özelliğini ortaya çıkarmıştır. (Ma ve diğerleri, 2016), yaptıkları çalışmada, gözenekli SiC yapı üzerini tantal ile kaplamış ve daha sonra sitotoksosite ve hücre büyümesi testleri yapmışlardır. Çalışmada hücrelerin kaplama yüzeyine rahatça tutunabilirdiğini ve tantal kaplı SiC'ün biyomalzeme uygulamaları için mekanik özellikleri iyi olan geliştirilebilir bir biyomalzeme olduğunu vurgulamışlardır.

Li ve diğerlerinin (2013), yaptıkları çalışmada gözenekli Ti6Al4V alaşımını tantal kaplamış ve yaptıkları in-vitro çalışmalarda tantalın, mezenkimal kök hücrelerin tutunma, büyüme ve proliferasyon özelliklerine pozitif etkisi olduğunu göstermişlerdir. Tantal kaplanmış olan numunelerin diğerlerine göre biyoyumluluğunun daha iyi olduğunu vurgulamışlardır.

Xu ve diğerlerinin (2016), yaptıkları çalışmada Ti6Al4V alaşımı üzerine β -Ta₂O₅ ve TaON nanoseramik kaplamalar yaparak aşınma ve korozyon davranışlarını incelemiştir. β -Ta₂O₅ kaplamaların sertlik ve elastisite modüllerinin TaON nanoseramik kaplamalara ve kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına göre daha yüksek olduğu, aşınma test sonuçlarına göre de TaON nanoseramik kaplamalara yakın değerlerde olduğunu göstermişlerdir. Ağırlıkça %5 HCl çözeltisi içinde yaptıkları korozyon deneyleri sonucunda ise iki kaplamanın da kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına göre üstün olduğunu göstermiştir.

Xu ve diğerlerinin (2015), yaptıkları çalışmada titanyum yüzeylere sol-jel metodu ile döndürmeli kaplama kullanarak Ta₂O₅ kaplamalar yapmış ve bu kaplamaların korozyon dayanımına ve hücre uyumluluğuna etkisini incelemiş ve Ta₂O₅ kaplı numunelerin hücre büyümesini destekler nitelikte ve kaplanmamış yüzeylere kıyasla daha yüksek korozyon dayanımına sahip olduğunu göstermişlerdir.

Tran ve diğerlerinin (2017), yaptıkları çalışmada kaplamaya uygun hale getirilmiş altlıkların üzerine tantal pentaoksit ve PDMS hibrit kaplamalar yapmış kaplamaları karakterize etmiş ve kaplamaların üzerindeki fibroblast hücrelerin gelişimini gözlemlemiştirler. Yapılan kaplamaların fibroblast hücre tutunmasını desteklediğini görmüş ve implantların enfeksiyona karşı direnç göstermeleri için, kaplamaların kontrollü, lokal salımını sağlamak için kullanılmak üzere geliştirilebileceğini düşünmüşlerdir.



4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. AZ91 Magnezyum Alaşımının Toz Metalurji Yöntemi ile Üretimi

Yapılan tez çalışmasında altlık malzeme üretiminde kullanılmak üzere, Zhejiang Bainianyin Industry and Trade firmasından temin edilen <150 µm toz boyutlarındaki AZ91 magnezyum alaşım tozları kullanılmıştır. Kullanılan tozların kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Alaşım tozlarının kimyasal bileşimi

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

Üretilecek numuneler için hesaplanması gereken AZ91 Mg alaşım tozları miktarı, kalıp ölçülerine dikkate alınarak Eş. 4.1’e göre hesaplanmış ve istenen boyutlarda üretilmiştir. Tartım işlemlerinde 0,1 mg hassasiyetli hassas terazi kullanılmıştır.

$$m = d_{AZ91} \times V \quad (4.1)$$

m; İstenilen hacmin elde edilebileceği tozun kütlesi (g)

d_{AZ91} ; AZ91 Mg alaşımının yoğunluğu (g/cm³)

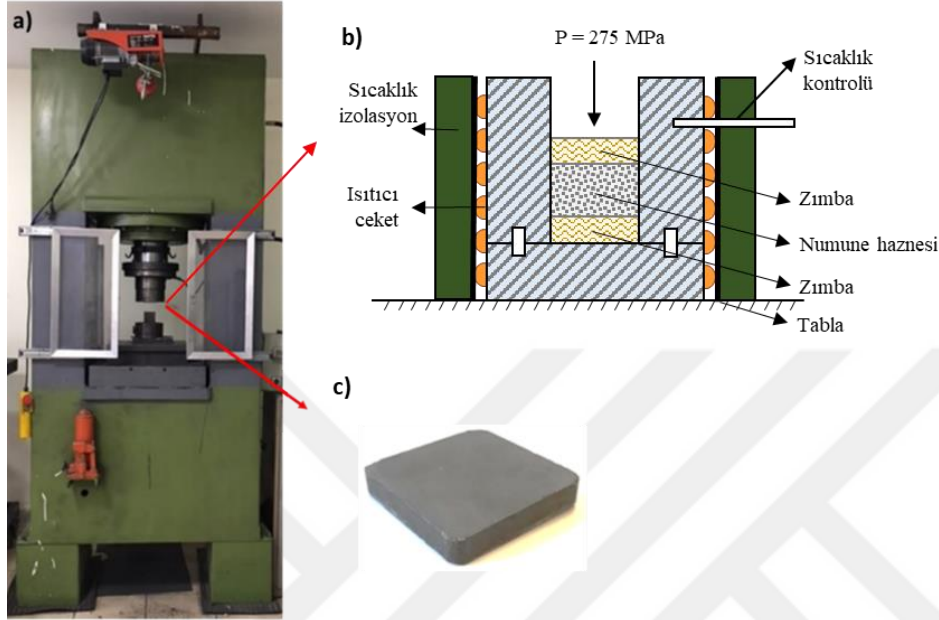
V; Üretilecek numunenin hacmi (cm³)

Resim 4.1.b’de şematik olarak gösterilen kalıbın iç yüzey boyutları 60×60 mm²’dir ve kullanılacak tozun kütlesine bağlı olarak istenilen kalınlık ayarlaması yapılabilmektedir. Bu çalışmada blok numuneler 60×60×10 mm³ boyutlarında üretilmiştir. Bu boyutlarda bir numune üretimi için kullanılacak olan AZ91 Mg alaşımının toz kütlesi Eşitlik 4.1’den aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

$$m = 1,81 \text{ g/cm}^3 \times (6 \times 6 \times 1 \text{ cm}^3) \quad m = 65,2 \text{ g} \quad (4.1)$$

Numuneler, 65,2 g AZ91 Mg alaşım tozu ile Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait Toz Metalurji Laboratuvarında bulunan, özel tasarım tek

eksenli ve 260 ton kapasiteli hidrolik preste (Resim 4.1.a) üretilmiştir. Sıcaklık ve basınç parametreleri sırasıyla 325 °C ve 275 MPa olarak belirlenmiştir. Numuneler bu sıcaklık ve basınç değerlerinde 1 saat süre ile sıcak preslenmiştir.



Resim 4.1. a) Tek eksenli hidrolik pres cihazı, b) Preste kullanılan kalıbın şematik gösterimi ve c) $60 \times 60 \times 10 \text{ mm}^3$ boyutlarında üretilen AZ91 Mg alaşımı numune

Üretilen blok numuneler Resim 4.2’de gösterilen Struers marka ve Accutom-5 model hassas kesme cihazı kullanılarak $60 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ ebatlarında kesilmiştir. Kesilen numunelerin tümü mekanik olarak Resim 4.3’te gösterilen Metkon Forcipol – Çift Diskli mekanik zımparalama cihazında sırasıyla 400, 800 ve 1200 gritlik SiC kâğıt aşındırıcılar kullanılarak zımparalanmıştır. Daha sonra her bir numune sterilizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sterilizasyon işlemleri Resim 4.4’te gösterilen Bandelin Sonorex Super RK-106 marka ve modelli ultrasonik banyoda sırasıyla 10’ar dakika aseton ile ve 20’şer dakika etanol ile temizlenmiş ve kurutma cihazı ile kurutulduktan sonra kaplamaya hazır hale getirilmiştir.



Resim 4.2. Struers Accutom-5 hassas kesme cihazı



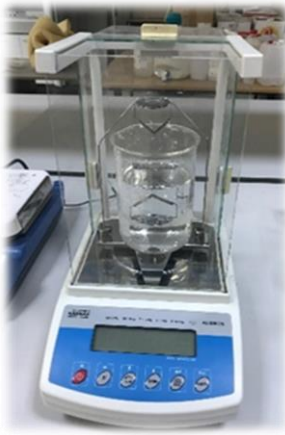
Resim 4.3. Metalografik numune zımparalama cihazı



Resim 4.4. Bandelin Soneorex Super RK-106 ultrasonik banyo

4.2. AZ91 Mg Alaşımının Yoğunluk Testi

Üretilen AZ91 Mg alaşım numunelerin yoğunluğu Buoyancy Methodu kullanılarak Arşimet yoğunluk prensibine göre hesaplanmıştır. Numunelerin yoğunluk ölçümü için Resim 4.5'te gösterilen Arşimet deney düzeneği kurulmuştur. Deney için ultra saf su kullanılmış ve deney sırasında ortam ve su sıcaklığı 24 °C olarak ölçülmüştür. Numuneler öncelikle kuru olarak tartılmıştır (m_h). Sonrasında numuneler su içine daldırılarak sudaki ağırlıkları (m_s) ölçülmüştür. Ölçülen değerler ve Eş. 4.2 kullanılarak numunelerin yoğunlukları hesaplanmıştır.



Resim 4.5. Arşimet deney düzeneği

$$\rho_h = \left[\frac{m_h}{m_h - m_s} \right] \times \rho_s \quad (4.2)$$

ρ_h ; Gerçek yoğunluk

m_h ; Numunenin havadaki ağırlığı

m_s ; Numunenin sudaki ağırlığı

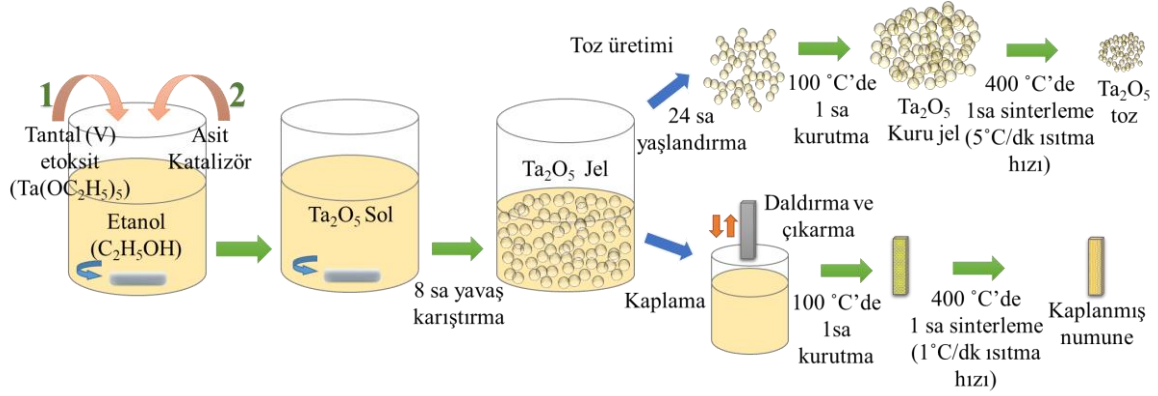
ρ_s ; Suyun yoğunluğu

4.3. AZ91 Mg Alaşımının Sol-jel Yöntemi ile Tantal Pentaoksit Kaplanması

Deneysel işlemler sırasında kullanılan kimyasal maddeler ile ilgili bilgiler Çizelge 4.2’de verilmiştir:

Çizelge 4.2. Deneysel işlemlerde kullanılan kimyasallar

<i>Kimyasal</i>	<i>Temin Edildiği Firma</i>	<i>Saflık Derecesi (%)</i>
Etil alkol	Merck	$\geq 99,9$
Aseton	Merck	$\geq 99,8$
Hidroklorik asit	Merck	37 - 38
Tantal (V) etoksit	Sigma-Aldrich	$\geq 99,98$
Dietanolamin	Merck	$\geq 99,5$



Şekil 4.1. Solüsyon hazırlanması ve prosesin uygulanması şematik gösterimi

Numunelerin kaplama işlemi sol-jel yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.1’de Ta_2O_5 solüsyonu hazırlanması şematik olarak gösterilmiştir. Tantal (V) etoksit, etanol ve hidroklorik asit karışımı 8 saat süre ile yavaş bir hızda manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır.



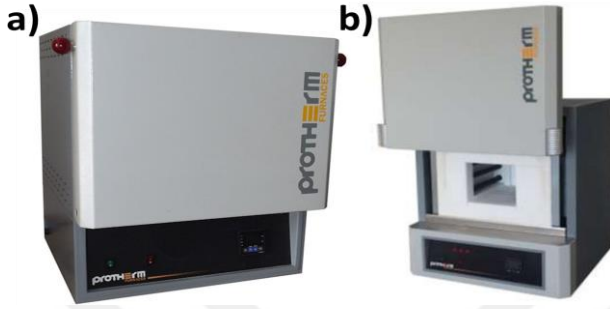
Resim 4.6. Karıştırma sonrası elde edilen kaplama solüsyonu

Karıştırma sonrası Resim 4.6’da gösterilen sarı berrak renkte kaplama solüsyonu elde edilmiştir. Kaplama prosesi gerçekleştirilmeden önce, üretilen jel yapısı yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında Resim 4.7’de gösterilen Nüve EN400 sterilizatör-etüv içinde kurutma gerçekleştirilmiştir.



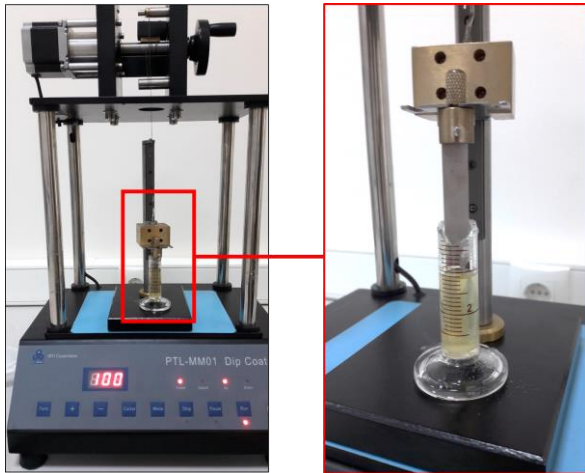
Resim 4.7. Nüve EN 400 sterilizatör-etüv

Resim 4.8.a’da gösterilen Protherm ECO fırınında kalsinasyon işlemlerine tabii tutulmuş ve toz Ta_2O_5 üretilmiştir. Ta_2O_5 tozlarının üretiminde farklı fazların gözlemlenebilmesi ve Ta_2O_5 eldesinin doğrulanabilmesi için farklı sıcaklıklarda (400 ve 1200 °C) kalsinasyon işlemi yapılmıştır.



Resim 4.8. Protherm a) ECO ve b) PLF 110/6 fırınlar

Kaplama prosesinde Resim 4.9’da gösterilen PTL- MM01 marka daldırmalı kaplama cihazı kullanılmış ve numuneler hazırlanan çözelti içine dik bir biçimde 100 mm/dk daldırma hızı ile daldırılmıştır. 10 saniye solüsyon içinde bekletilen numuneler aynı hız ile geri çekilmiştir. Kaplanan numunelerin kurutma işlemleri 100 °C’ye 30 dakikada çıkan Nüve EN400 sterilizatör-etüv (Resim 4.5) içinde 1 saat tutularak yapılmıştır. Kurutulan numuneler 1 °C/dk hız ile 400 °C’ye çıkan Resim 4.8.b’deki Protherm PLF 110/6 fırında, fırın 400 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra 1 saat süre ile tutulmuş ve fırın içinde soğumaya bırakılmıştır.



Resim 4.9. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PTL-MM01 Daldırmalı kaplama cihazı ve numunelerin kaplanması

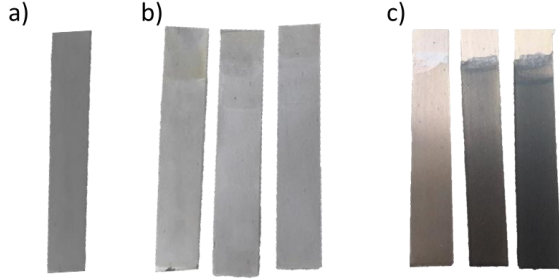
Çizelge 4.3'te numunelerin isimlendirilmesi gösterilmiştir. S kodlu numune hiçbir işlem görmemiş, yüzeyi 1200 grit zımpara ile zımparalanmış AZ91 Mg alaşımıdır. Kodlamada kullanılan 1, 3 ve 5 rakamları çözeltiye daldırma sayısını ifade etmektedir.

Çizelge 4.3. Numunelerin incelenen parametrelere göre isimlendirilmesi

<i>Numune Adı</i>	<i>Kaplama solüsyon içeriği</i>	<i>Altlık malzemesinin gördüğü işlem</i>	<i>Açıklama</i>
S	-	-	İşlem görmemiş AZ91 Mg alaşımı
SND3	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl, DEA	-	Altlık malzemesine herhangi bir işlem uygulanmadan 3 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
D1	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl	Pikral çözeltisinde bekletme	Dağlanmış ve 1 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
D3	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl	Pikral çözeltisinde bekletme	Dağlanmış ve 3 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
D5	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl	Pikral çözeltisinde bekletme	Dağlanmış ve 3 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
N1	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl	NaOH çözeltisinde bekletme	NaOH içinde bekletilmiş ve 1 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
N3	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl	NaOH çözeltisinde bekletme	NaOH içinde bekletilmiş ve 3 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
N5	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl	NaOH çözeltisinde bekletme	NaOH içinde bekletilmiş ve 5 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
ND1	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl, DEA	NaOH çözeltisinde bekletme	NaOH içinde bekletilmiş ve 1 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
ND3	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl, DEA	NaOH çözeltisinde bekletme	NaOH içinde bekletilmiş ve 3 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı
ND5	Tantal (V) etoksit, etanol, HCl, DEA	NaOH çözeltisinde bekletme	NaOH içinde bekletilmiş ve 5 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı

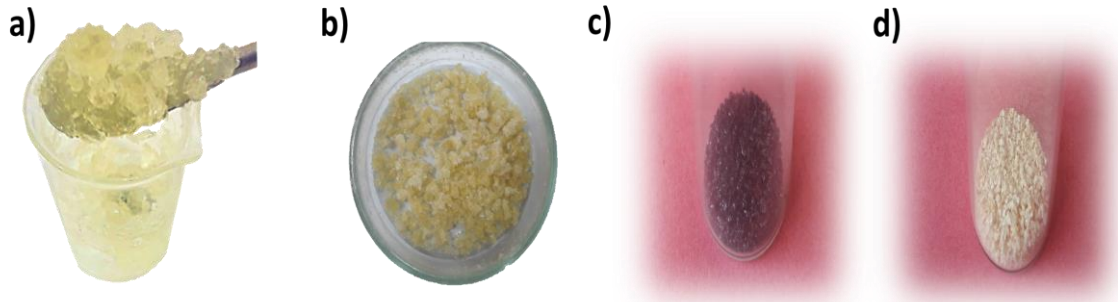
- D1, D3 ve D5 kodlu numuneler kaplanmadan önce yüzey aktifleştirilmesi amacı ile 1 dakika pikral çözeltisi içinde bekletilmiş ve daha sonra sterilizasyon işlemleri yapılmıştır.
- N1, N3 ve N5 kodlu numuneler, yüzeylerindeki oksit tabakasının kırılması amacı ile hazırlanan 2 M'lık sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içine konulmuş ve 50 °C sıcaklıkta 24 saat bu çözelti içinde bekletildikten sonra saf su ile yıkanmış sonrasında aseton ve etanol ile sterilizasyon işlemleri yapılmıştır.
- ND1, ND3 ve ND5 kodlu numuneler, 50 °C sıcaklıkta 24 saat NaOH çözeltisi içinde bekletilmiş, saf su ile yıkanmış, aseton ve etanol ile sterilizasyon işlemleri yapılmış ve sonra dietanolamin eklenen kaplama solüsyonu kullanılarak kaplanmıştır. Dietanolamin, solüsyona karıştırma aşamasında büzülme gerilimlerini kontrol edebilmesi amacı ile eklenmiştir.

- SND3 kodlu numune ise 1200 grit zımparalama işleminden sonra yüzeyine herhangi bir işlem yapılmadan kaplanmıştır. Resim 4.10'da numunelerin kaplanmamış, kurutulmuş ve sinterlenmiş halleri gösterilmiştir.



Resim 4.10. a) Kaplanmamış b) 1, 3 ve 5 daldırma daldırmakaplandıktan sonra 100 °C 'de kurutulmuş c) 400 °C sıcaklıkta sinterlenmiş AZ91 Mg alaşım numuneler

Raim 4.11'de karakterizasyon işlemleri için, solüsyonların direk olarak kurutulması ve sinterlenmesi ile üretilen toz numuneler gösterilmiştir. Resim 4.11.a'da gösterilen açık ve parlak sarı renkteki Ta_2O_5 jel, Bölüm 4.5'te bahsedilen termal analizlerde kullanılmıştır. Resim 4.11.b'de 100 °C'de kurutulmuş açık sarı renkteki jel yapısı görülmektedir. Buradaki kuru jel, sinterleme işleminden önce agat havanda dövülerek daha ince tozlar haline getirilmiştir. Resim 4.11.c'de 400 °C'de sinterlenmiş tozlar gösterilmiştir. Bu sıcaklıkta yapılan sinterleme ile parlak siyah renkte tozlar elde edilmiştir. Resim 4.11.d'de 1200 °C'de sinterlenmiş tamamen beyaz renkte tozlar görülmektedir. Resim 4.11.c ve Resim 4.11.d'de gösterilen toz numuneler Bölüm 4.6'da bahsedilen yapısal analizlerde kullanılmak üzere üretilmiştir.

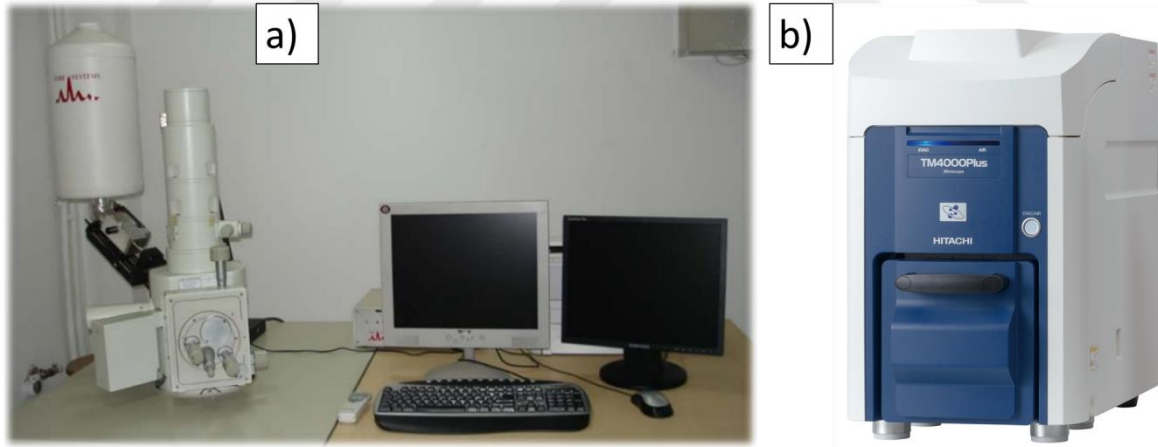


Resim 4.11. a) Jel yapıda, b) 100 °C'de kurutulmuş, c) 400 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş ve d) 1200 °C'de kalsine edilmiş Ta_2O_5

4.4. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri

Kaplanmamış ve kaplanmış AZ91 numunelerin yüzey morfolojileri ve kaplama kalınlıkları Resim 4.12.a’da gösterilen Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarında bulunan Jeol JEM 6060 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Bu cihaza ait enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ünitesi ile numunelerin yüzeyindeki kaplamaların kimyasal değişimlerini görebilmek için noktasal ve bölgesel EDS analizleri yapılmıştır. Yüzey görüntüleri farklı büyütme oranlarında alınmış ve görüntü alınırken genellikle 5 ve 10 kV hızlandırma gerilimleri kullanılmıştır. Fakat bazı numunelerde görüntü alınabilmesi için 5 kV yetersiz gelmiştir. Bu numunelerde hızlandırma gerilimi 25 kV’a kadar çıkarılmıştır. EDS alınırken ise 25 kV kullanılmıştır.

Kaplama kalınlıkları ise Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarında bulunan Hitachi TM4000 masaüstü SEM kullanılarak ölçülmüştür (Resim 4.12.b). Kaplama kalınlıkları alınırken 10 kV hızlandırma gerilimi ve 15 000x büyütme kullanılmıştır.



Resim 4.12. a) Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarı’nda bulunan Jeol JEM 6060 LV ve b) Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarı’nda bulunan Hitachi TM4000 taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kaplanmayan AZ91 Mg alaşımlarının ve Ta₂O₅ kaplanan yüzeylerin pürüzlülük ölçümleri Resim 4.13’te gösterilen Manisa Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan Mitutoyo SJ-301 markalı pürüzlülük ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.



Resim 4.13. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Metalografi Laboratuvarı Mitutoyo SJ-301 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı

4.5. Kaplamaların Termal Analizleri

Üretilen jel yapının termal analizleri Resim 4.14'te gösterilen Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait Termal Analiz Laboratuvarında bulunan TG/DTA Hitachi STA7300 marka Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı kullanılarak yapılmıştır. TG ve DTA eğrileri, alümina hücre içine yerleştirilen 5 mg numune, 10 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 1000 °C'ye ısıtılmıştır. Analiz sırasında süpürücü gaz olarak azot gazı kullanılmıştır.



Resim 4.14. Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait Termal Analiz Laboratuvarı, Hitachi STA7300 Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı

4.6. Kaplamaların Yapısal Analizleri

400 ve 1200 °C sıcaklıkta sinterlendikten sonra elde edilen toz numuneler, preslenerek üretilmiş altlık AZ91 Mg alaşımı ve kaplanan numunelerin X-ışını analizleri Resim 4.15'te gösterilen Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait XRD Laboratuvarında Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır.

Parametreler, saniyede $0,03^\circ$ derece tarama hızında $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ışını, 30 mA akım ve 40 V voltaj kullanılacak ve toz numuneler için $20 - 80^\circ$ ve kaplanmış numuneler için $10 - 80^\circ$ aralığında tarama yapılacak şekilde ayarlanmış ve bütün numunelerin analizleri bu parametreler kullanılarak yapılmıştır.



Resim 4.15. Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait XRD Laboratuvarı, Bruker D8 Advance X-ışını kırınım cihazı

4.7. Yapay Vücut Sıvısının Hazırlanması

Korozyon deneylerinde elektrolit olarak yapay vücut sıvısı (YVS) kullanılmıştır. Vücut sıvısını en iyi şekilde temsil etmesi için iyonik derişimi Pasinli ve diğerlerinin 2010 yılında yapmış olduğu bir çalışmada elde ettikleri çözeltinin tarifi kullanılmıştır. 1 litre çözelti için kullanılan tarif Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. 1 litrelik YVS çözeltisi için kimyasal bileşim (Pasinli, Yuksel, Celik, Sener, ve Tas, 2010)

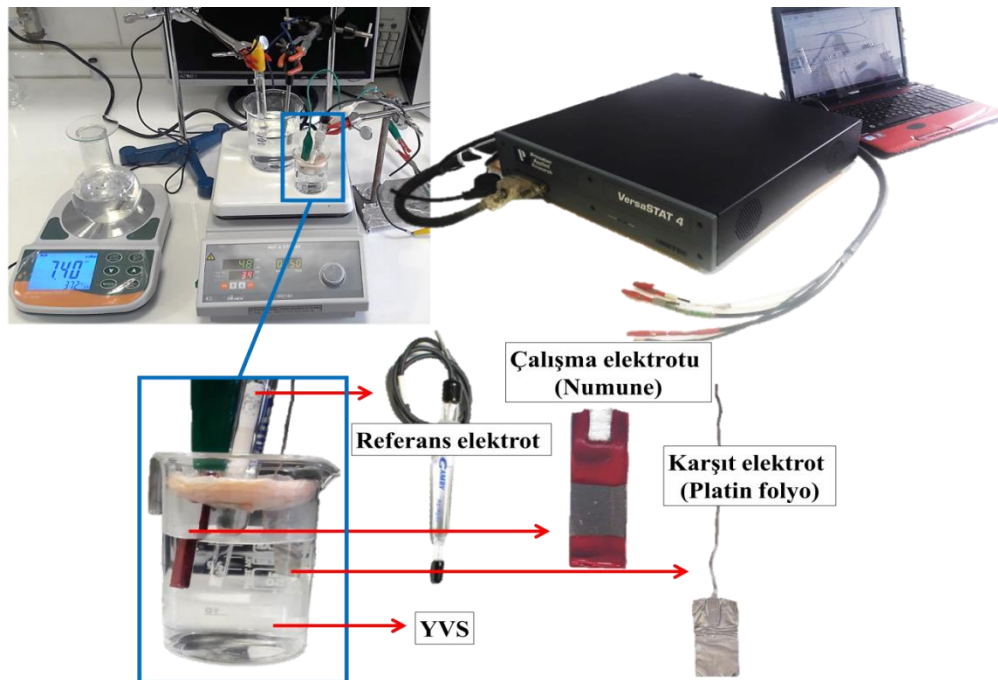
<i>Kimyasal Madde</i>	<i>g/L</i>
NaCl	6,547
NaHCO ₃	2,268
KCl	0,378
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,178
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,368
Na ₂ SO ₄	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057

Çizelge 4.4'te verilen kimyasallar, tablodaki sıraya göre 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 sırasıyla eklenmeye devam edilmiştir. Tüm kimyasallar çözündürüldükten sonra sıcaklık, vücut sıcaklığı olan 37 °C'ye çıkarılmış ve kalan 1M'lık HCl çözeltisi ile pH 7,4'e ayarlanmıştır. Son olarak deiyonize su ile hacmi 1 litreye tamamlanarak çözelti hazırlanmıştır. Çözelti polietilen kaptı ve 5-10 °C aralığında buzdolabında muhafaza edilerek kullanılmıştır.

4.8. Korozyon Deneyleri

Korozyon deneyleri, Ametek Versastat Korozyon Cihazı 4 ve Versastudio yazılımı ile, çalışma elektrodu, yardımcı elektrot ve referans elektrodu içeren üç elektrotlu sistem kullanılarak Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır. Kaplanmamış AZ91 ve Ta₂O₅ kaplanmış AZ91 numunelerin korozyon davranışlarını incelemek için YVS solüsyonu kullanılmıştır. Deneyler sırasında vücut sıvısı ortamını yansıtabilmesi açısından YVS, 37 °C ve 7,4 pH değerine ayarlanmıştır. Her numune için 1 cm²'lik alan polarizasyon ölçümlerine maruz bırakılmıştır. Numunelere -800 mV ve 1000 mV aralığında 0,5 mV/s hızda 2 saat süre ile elektrokimyasal tarama yapılmıştır. Her bir ölçüm öncesi 5 dakika süre ile açık devre potansiyeli ölçülmüştür. Hazırlanan korozyon test düzeneği Resim 4.16'da gösterilmiştir.



Resim 4.16. Gazi Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ametek Versastat 4 Korozyon Cihazı ve korozyon test düzeneği

5. BULGULAR

5.1. Yoğunluk Testi

Üretilen AZ91 Mg alaşımlarının Arşimet prensibi kullanılarak yapılan ölçümler; neticesinde yoğunluk değerleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Ulaşılan gerçek yoğunluk değeri teorik yoğunluğa çok yakındır.

Çizelge 5.1. Üretilen alaşımın yoğunluk değerleri

<i>Numune Adı</i>	<i>Teorik yoğunluk (g/cm³)</i>	<i>Gerçek yoğunluk (g/cm³)</i>	<i>Yoğunluk değeri (%)</i>	<i>Porozite miktarı (%)</i>
AZ91 Mg alaşımı	1,81	1,78	98,6	1,4

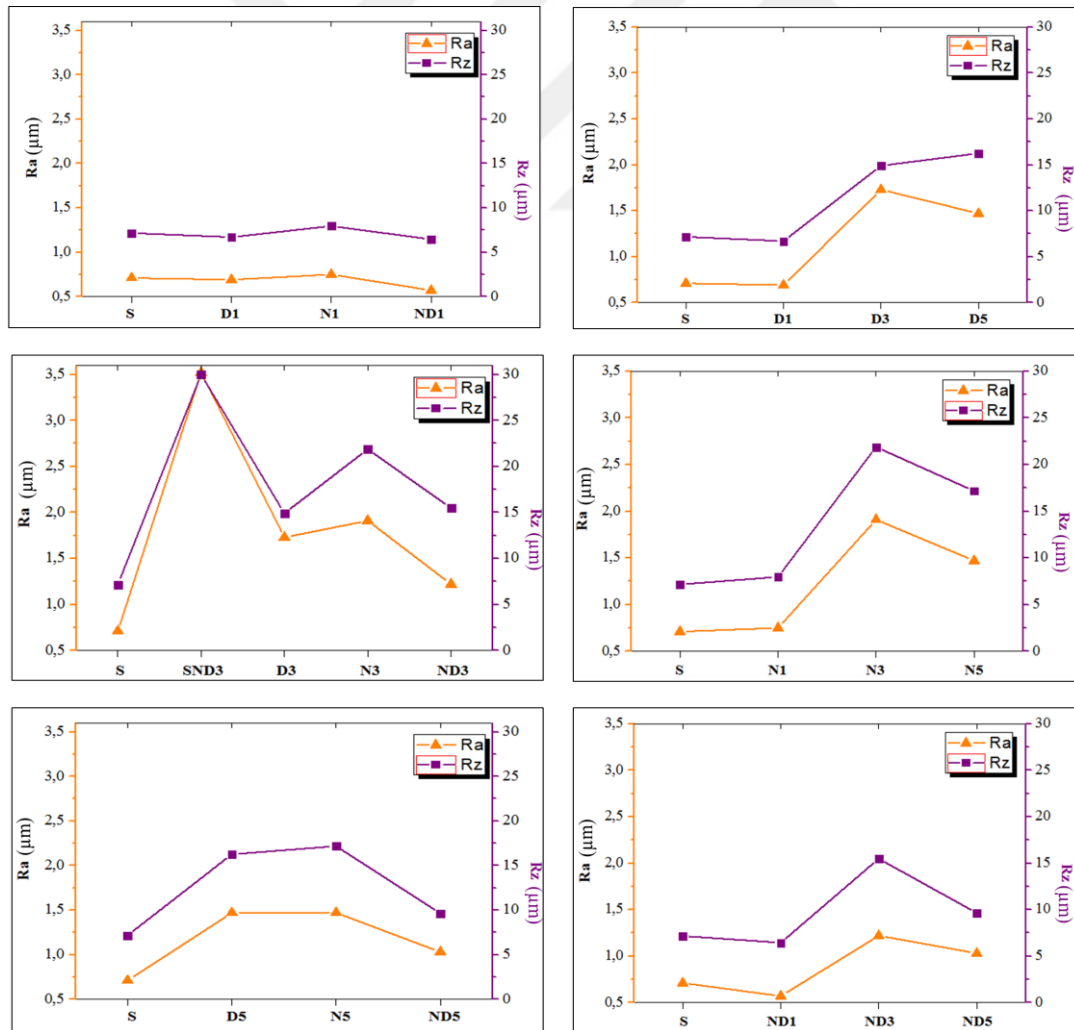
5.2. Yüzey Pürüzlülük Testi

Yüzey pürüzlülüğünün ölçülebilmesi için her numunenin beş farklı bölgesinden ölçüm alınmıştır. Yüzey pürüzlülüklerinin profil sapmalarının aritmetik ortalaması, Ra ve düzensizliklerin on nokta yüksekliği Rz değerleri ortalama değerler hesaplanarak Çizelge 5.2’de verilmiştir. Kaplamalardaki daldırma sayısının, yapılan yüzey işlemlerinin ve kullanılan çözeltinin yüzey pürüzlülüğüne etkisini daha detaylı gözlemlenebilmesi için Şekil 5.1’de karşılaştırmalı bir şekilde yüzey pürüzlülük grafikleri verilmiştir. En düşük Ra değeri (0,57 μm) ND1 kodlu numuneye aittir. Sonrasında 0,69 μm değeri ile D1 kodlu numune ve 0,71 μm değeri ile S kodlu kaplanmamış numune gelmektedir. Yüzey pürüzlülük değerleri 3 daldırma kaplanan D3, N3 ve ND3 kodlu numunelerde en yüksek değere ulaşırken daldırma sayısının artması ile bu değerlerde bir azalma meydana gelmiştir. Ra değerinin, kaplama yapısında az miktarda gözlemlenen çatlakların, kaplama döngüsünün tekrarlanması ile tekrar dolması nedeni ile 5 daldırma yapılan numunelerde azaldığı düşünülmektedir. En yüksek Ra (3,52 μm) ve Rz (29,98 μm) değerleri SND3 kodlu numuneye aittir. Bu numune yüzey modifikasyonu kontrol numunesidir. Yüzeye herhangi bir işlem uygulanmadığında, yani yüzey aktifleştirilmediğinde, kaplama tabakası ile altlık malzeme arasında olması istenilen etkileşim gözlemlenmemiştir. Bu nedenle kaplama tabakasının bazı bölgelerinde dökülmeler olmuş ve bu dökülmeler yüzey pürüzlülük değerlerini arttırmıştır. ND kodlu numunelerin pürüzlülük değerleri D ve N kodlu numunelere kıyasla daha düşüktür. DEA’nın çözeltiye eklenmesi ile kurutma

esnasında daha az çatlağa neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Kaplama tabakasındaki çatlak miktarındaki azalma ise pürüzlülük miktarını azaltmıştır.

Çizelge 5.2. Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

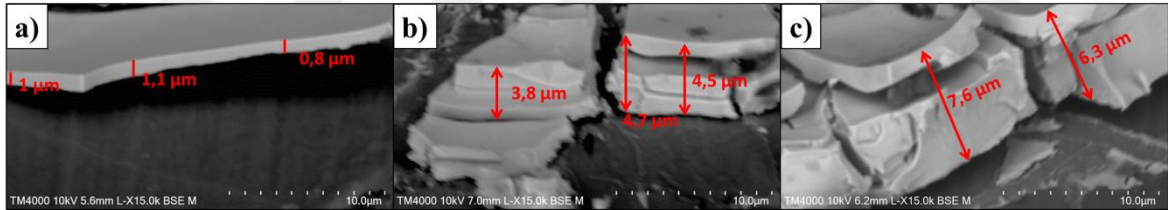
Numune Adı	R_a (μm)	R_z (μm)
S	0,71	7,16
D	0,92	9,36
N	0,87	7,84
SND3	3,52	29,98
D1	0,69	6,69
D3	1,73	14,9
D5	1,47	16,26
N1	0,75	7,96
N3	1,91	21,88
N5	1,47	17,17
ND1	0,57	6,44
ND3	1,22	15,48
ND5	1,03	9,63



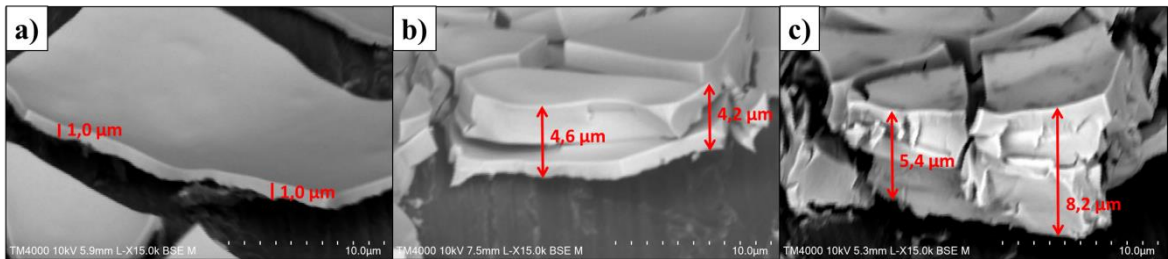
Şekil 5.1. Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

5.3. Kaplama Kalınlığı

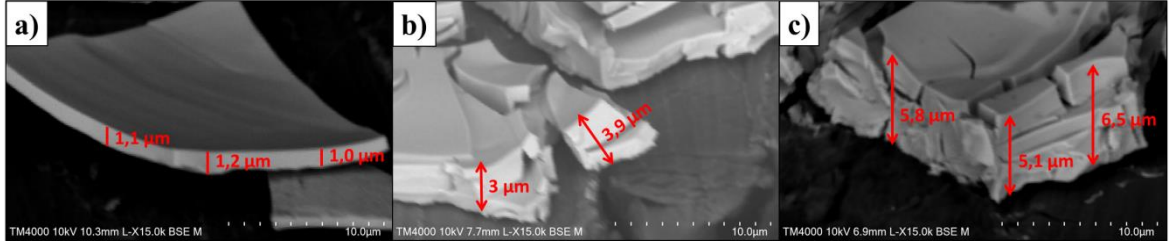
Yapılan kaplamalarda, ana malzemenin yumuşak ve kaplama tabakasının ince olması, kesme işlemi sırasında yzeye malzeme sıvanmasına, dolayısıyla da kesitten kaplama kalınlığı görüntüsü alınamamasına neden olmuştur. Bu nedenle numuneler kırılarak, kırık yzeylerden görüntü alınması sağlanmıştır. Numunelerin kaplama kalınlıkları, kırık yzeylerden alınan SEM görüntüleri ile Resim 5.1-5.3'te verilmiştir. Kaplama kalınlıkları ortalama 3-5 μm değerleri arasında llmştr ve deney parametreleri arasında net gözlemlenebilen bir artış yoktur. Daldırma sayısının artması ile kaplama kalınlığında kısmi bir artış gözlemlenmiştir. Kırık yzeyden yapılan incelemelerde kaplama tabakasının yzeye homojen bir şekilde yayıldığı ve yzeyde çatlakların olduğu grlmştr. Literatürde bu çatlakların iki sebebi olduğuna değinilmiştir. Bunlardan ilki altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında bulunan termal genleşme katsayıları farkı olup bu değerler saf Mg için; AZ91 Mg alaşımı için; $26 \times 10^{-6}/\text{K}$ ve Ta_2O_5 için $6,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ olması (Brandes ve Brook, 1998; Kandil, 2012; ASM, 1990)., diğer sebebi ise sol-jel prosesinde kurutma sırasında çözücü maddelerin uzaklaşmasıdır.



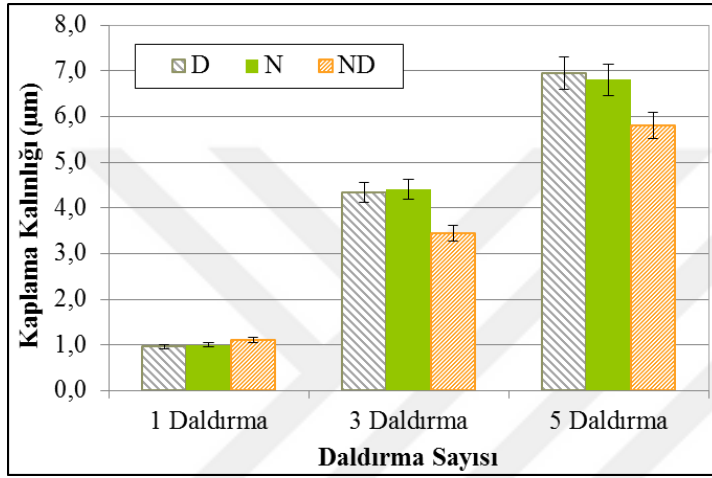
Resim 5.1. AZ91 Mg alaşımı üzerine dağlama işleminden sonra uygulanan 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında yapılan Ta_2O_5 kaplamaların kalınlıkları a)D1, b)D3 ve c)D5 kodlu numuneler



Resim 5.2. AZ91 Mg alaşımı zerine NaOH yzey modifikasyonu sonrası uygulanan 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında yapılan Ta_2O_5 kaplamaların kalınlıkları a)N1, b)N3 ve c)N5 kodlu numuneler



Resim 5.3. AZ91 Mg alaşımı üzerine NaOH yüzey modifikasyonu sonrası uygulanan 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında yapılan DEA'lı Ta_2O_5 kaplamaların kalınlıkları a)ND1, b)ND3 ve c)ND5 kodlu numuneler

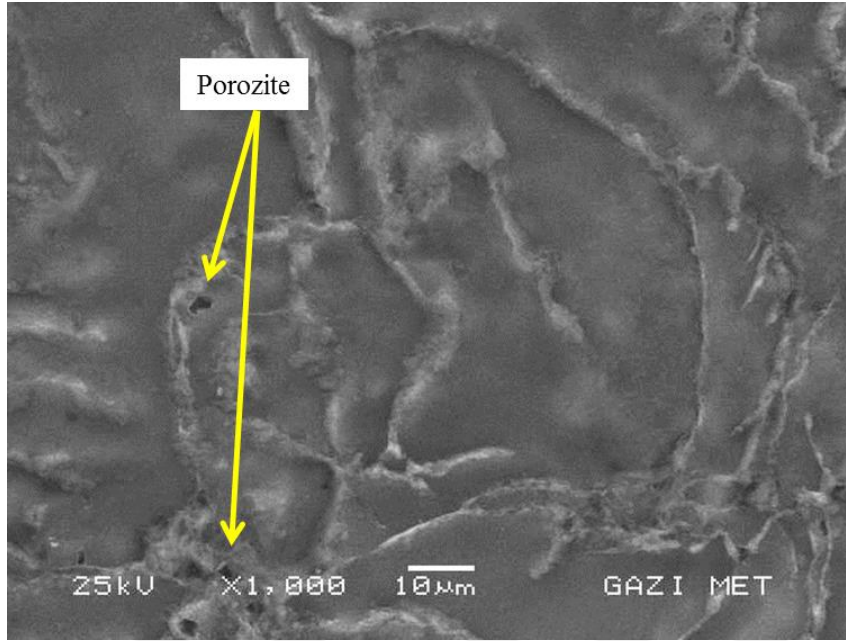


Şekil 5.2. Ta_2O_5 kaplanmış AZ91 Mg alaşım numunelerinin kaplama kalınlıklarının ortalamaları ve standart sapma değerleri grafiği

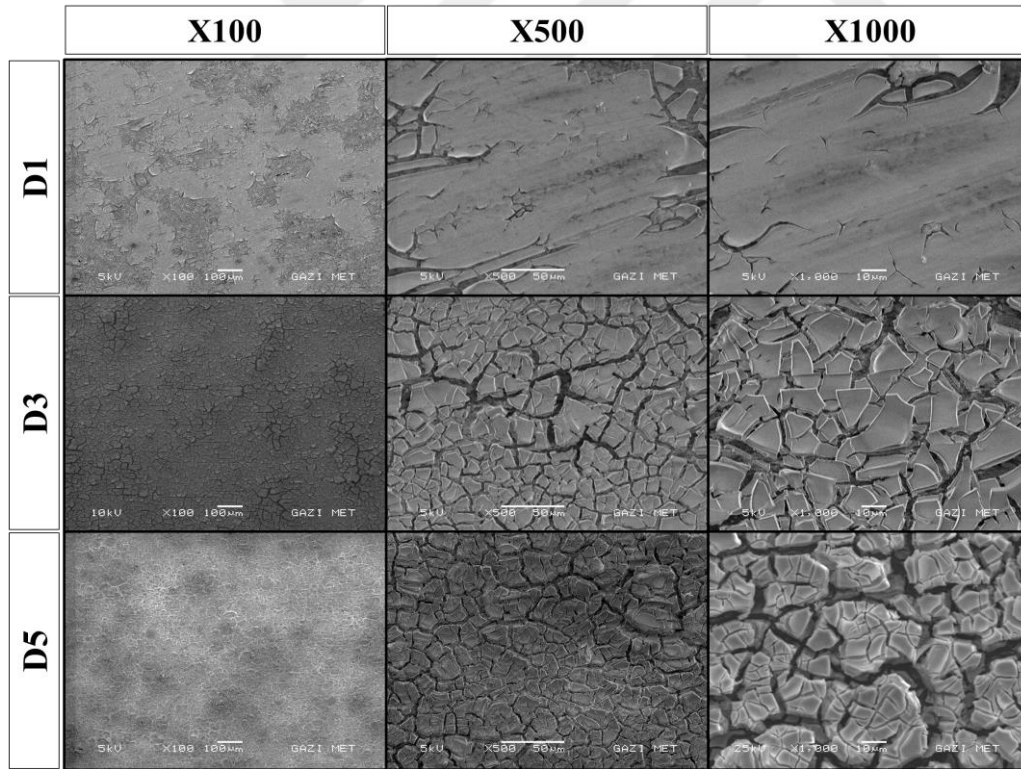
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizi

Kaplanmamış AZ91 magnezyum alaşımına ve kaplamaların farklı daldırma sayısı ve sinterleme sıcaklığındaki yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri Resim 5.4-5.8'de verilmiştir.

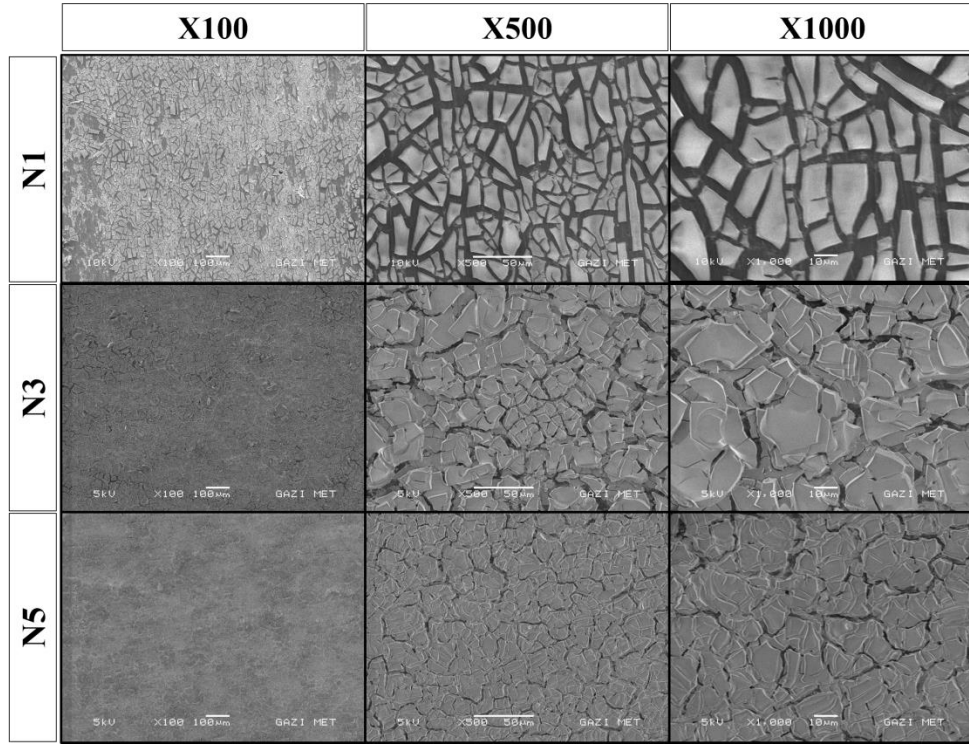
Resim 5.4'te kaplanmamış numunenin SEM görüntüsü gösterilmiştir. Toz metal numunede iyi bir birleşme gözlemlenmiş ve numune içerisinde tane sınırı bölgelerinde bir miktar porozitenin de aynı zamanda yapıda bulunduğu tespit edilmiştir. Toz metalurji yöntemi ile üretimde yapıda bir miktar porozite gözlemlenebilir. Bu poroziteler sinterleme sırasında küresel taneciklerin arasındaki boşlukların tam olarak dolamamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Uygulanan kaplamalar ile yüzeye açık porozitelerin iç kısımlarının dolduğu gözlemlenmiştir.



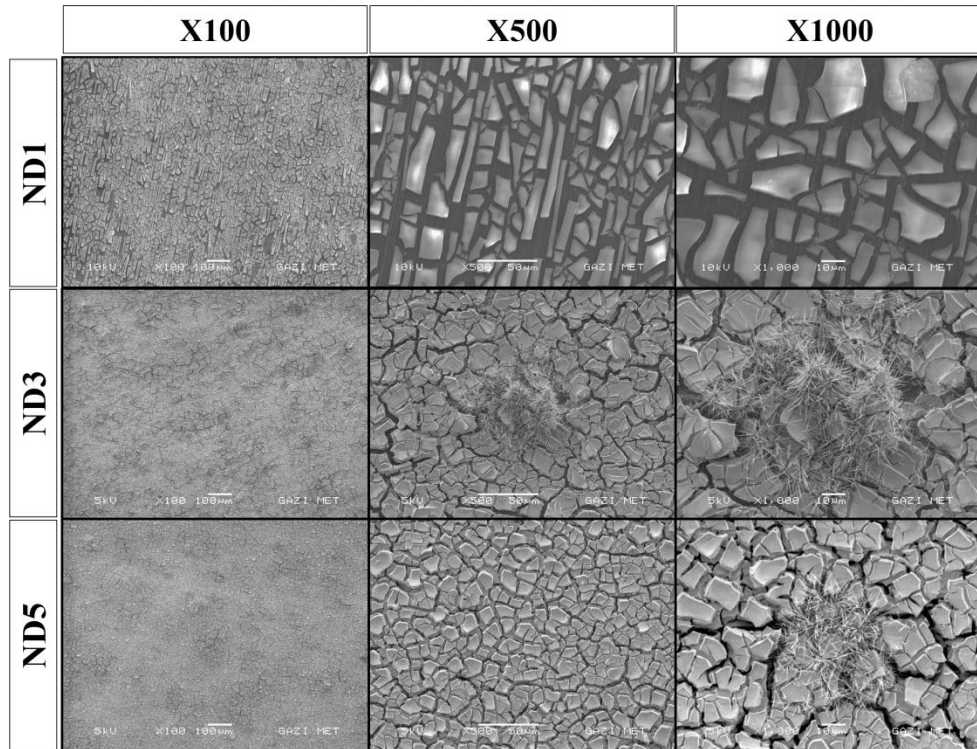
Resim 5.4. Kaplanmamış AZ91 Mg alaşımlının (S) SEM görüntüsü



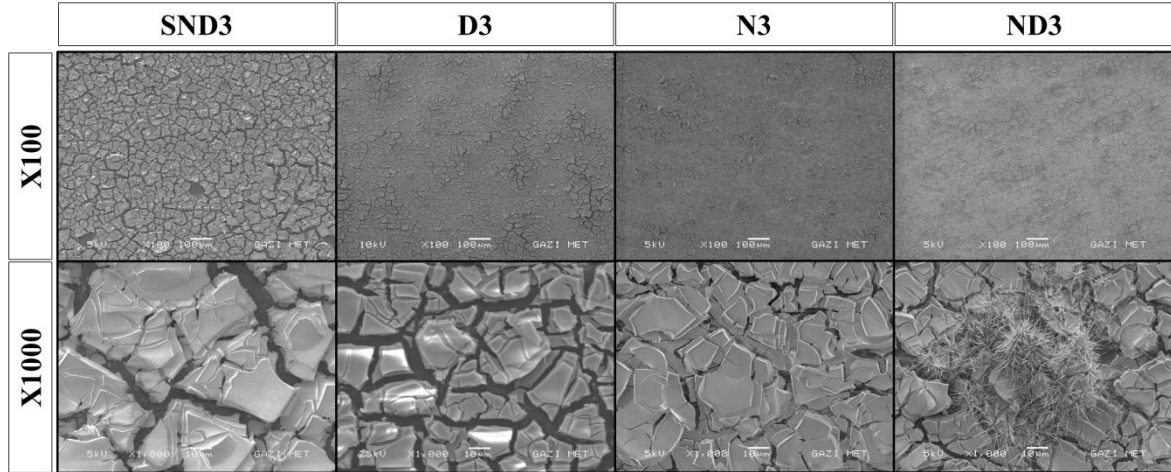
Resim 5.5. AZ91 Mg alaşımlı üzerine dağlama işleminden sonra yapılan Ta_2O_5 kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına bağlı değişimlerinin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri



Resim 5.6. AZ91 Mg alaşımı üzerine NaOH yüzey modifikasyonu sonrası yapılan Ta_2O_5 kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına bağlı değişimlerinin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri

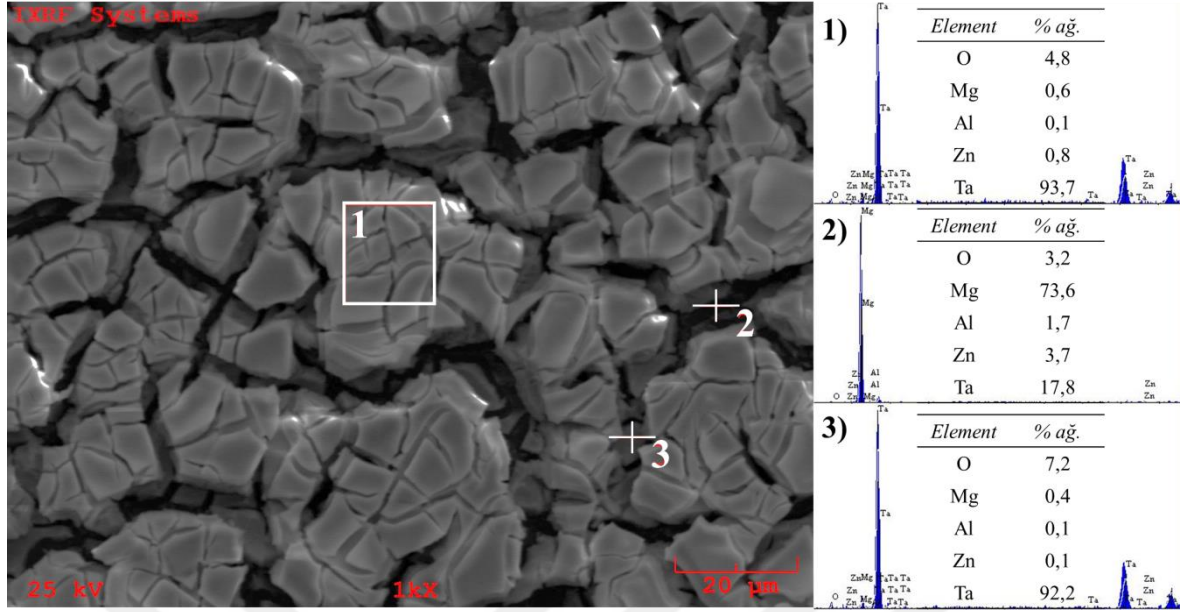


Resim 5.7. AZ91 Mg alaşımı üzerine NaOH yüzey modifikasyonu sonrası yapılan DEA'lı Ta_2O_5 kaplamaların yüzey morfolojilerinin daldırma sayısına bağlı değişimlerinin 100X, 500X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri

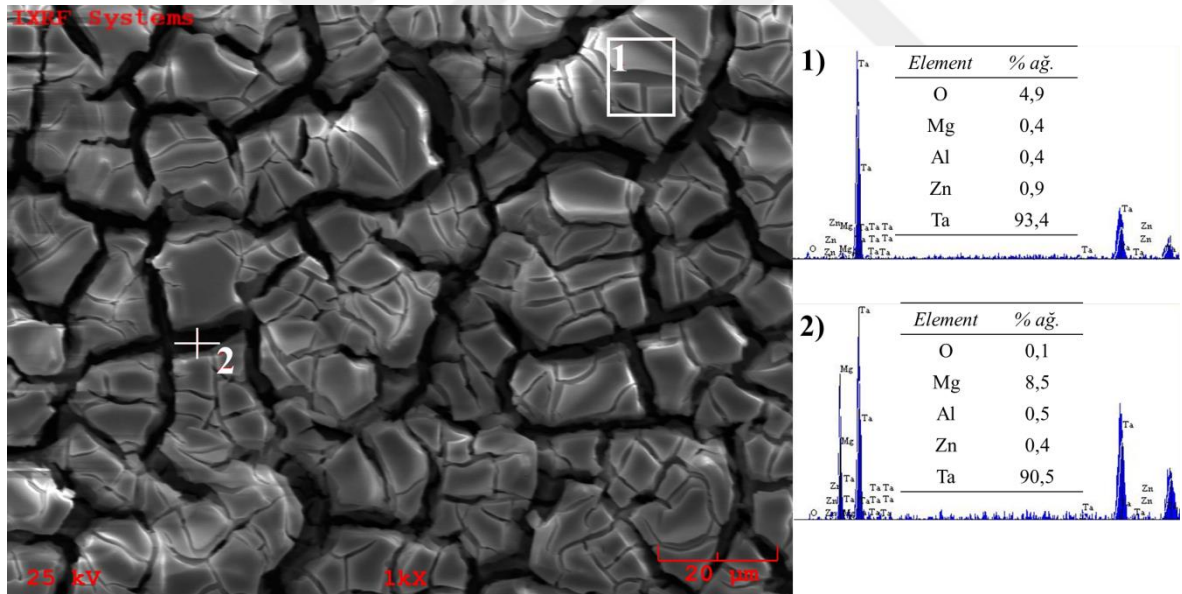


Resim 5.8. AZ91 Mg alaşımı üzerine yapılan ve daldırma sayısı 3 olan kaplamalara kullanılan parametrelerin etkisinin 100X ve 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz. Resim 5.4-5.8) genel olarak tüm numunelerin yüzeyde homojen bir kaplama tabakası gözlemlenmiştir. Kaplamalarda çatlaklı yapılar mevcuttur. 1 Daldırma ile kaplanan numuneler arasında en düzgün yüzeye sahip olan numune D1'dir. Fakat bu numune de dahil tüm numunelerde çatlaklar mevcuttur ve mevcut bu çatlakların arasındaki bölgelerden altlık malzemenin görülebildiği gözlemlenmiştir. Bu durum yapılan kaplamalar için istenmeyen bir durumdur. Altlık malzemenin yüzeye açık olması, daha hızlı korozyona uğrayabileceğini göstermektedir. N3, ND3, N5 ve ND5 numuneler elde edilmek istenen kaplama yapısına en uygun numunelerdir. Numunelerde bir miktar çatlak gözlemlenmiştir fakat bu çatlakların büyük bir kısmı yüzeye açık değildir. Alt tarafta daha önceki daldırma nedeni ile oluşan katmanlı yapı altlık malzemesinin açığa çıkmasını engellemiştir. ND3 ve ND5 numunelerinde gözlemlenen dikenli yapı çözeltiye eklenen DEA nedeni ile oluşmuştur. Numune genelinde 100X büyütmede çok net ayırt edilemiyor olsa da 500X ve 1000X büyütmede alınan görüntülerde gözlemlenebilmiştir. DEA, kaplama tabakaları arasında kuvvetli bağlanmanın sağlanmasına destek olması amacıyla çözeltiye ilave edilmiştir. SEM görüntülerinden de gözlemlendiği gibi, kaplama adacıklarının arasında istenen bu bağı kurabilmiş olup çatlaklı yapıların azalmasına yardımcı olmuştur.



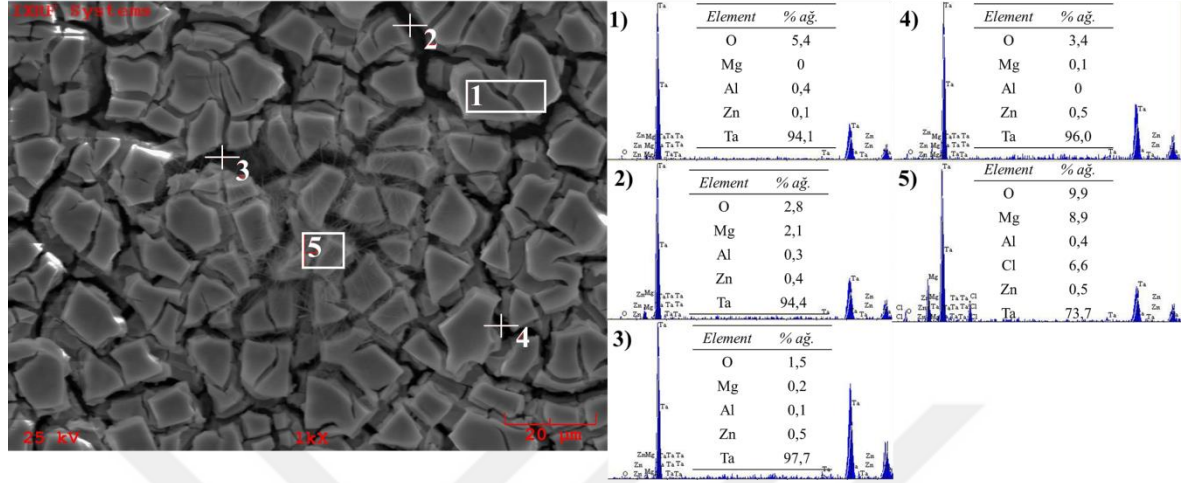
Resim 5.9. Dağıldıktan sonra 5 daldırma ile Ta₂O₅ kaplanan numuneye (D5) ait EDS analizi



Resim 5.10. NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 5 daldırma ile Ta₂O₅ kaplanan numuneye (N5) ait EDS analizi

Resim 5.9 ve 5.10'da 1 numaralı bölgeler kaplama tabakasından ve 2 ve 3 numaralı bölgelerin ise çatlak kısımların arasından alınan EDS analizlerini yansıtmaktadır. 1 numaralı bölgelerde Ta ve O miktarları hemen hemen aynı iken çatlaklı bölgelerde bir değişim gözlemlenmiştir. Resim 5.9'da 2 numaralı bölge ağı. %73,6 oranında Mg alaşımı içermekte olup altlık malzemeden büyük bir miktarda yansıma alınmıştır. 3 numaralı bölge

ise (Bkz. 5.9), çatlak bölgeden alınan bir EDS analizi olmasına rağmen ağırlık %92,2 oranında Ta içermektedir ve kaplama tabakasının bu noktada sürekli olduğu düşünülmektedir.



Resim 5.11. NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 5 daldırma ile DEA içerikli Ta₂O₅ kaplanan numuneye (ND5) ait EDS analizi

Resim 5.11 incelendiğinde 1 numaralı bölgenin Resim 5.9 ve 5.10'a benzer şekilde kaplama tabakasının piklerini yansıttığı gözlemlenmiştir. 2, 3 ve 4 numaralı analizler çatlak kısımların aralarından yapılmış ve kaplamaların sürekliliği kontrol edilmiştir. Bu kısımlar her ne kadar altlık malzemeye açık gibi görünse de ağırlık %94,4; 97,7 ve 96,0 oranında Ta içermektedir. Bu nedenle maksimum sürekliliğin sağlandığı numunenin ND5 numunesi olduğu düşünülmektedir. 5 numaralı bölge, ND kodlu numunelerde yaygın şekilde gözlemlenen ağsı yapının bulunduğu çatlaklı bölgeden alınmış bir analizi yansıtmaktadır. Bu bölgede Ta elementinin yanı sıra, diğer çatlaklı kısımlara göre daha fazla O gözlemlenmiştir. DEA su emme ve süper soğutma özelliklerine sahip bağlayıcı özellik göstermektedir ve sol-jel prosesinde kullanıldığında bu özelliğinden dolayı daha sürekli kaplamalar elde edilmesine yardımcı olduğu gözlemlenmiştir (Wolf ve diğerleri, 2013; Oshida, 2007). DEA'lı çözelti ile kaplanan numunelerde bu nedenle ağsı bir yapı oluşmuş ve çatlaklarda azalma gözlemlenebilmiştir.

5.5. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

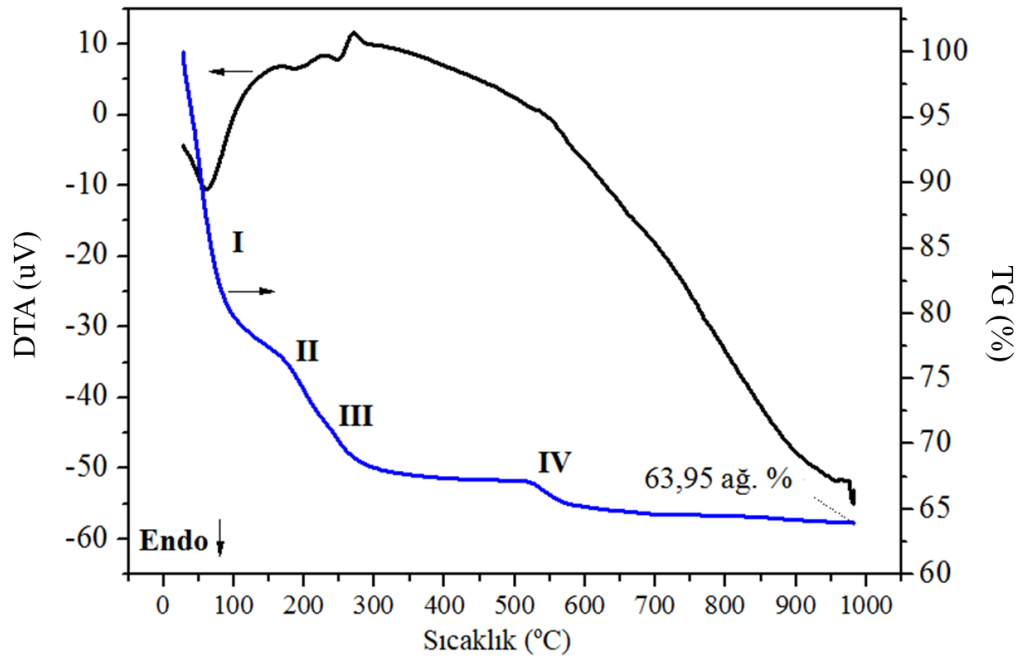
Kaplanma solüsyonuna ait TG/DTA eğrisi Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Eğri incelendiğinde 3 adet ekzotermik ve 2 adet endotermik pik gözlemlenmiştir. TG eğrisinde "I. bölge" şeklinde belirtilen 24 – 150 °C sıcaklıklar arasındaki bölgede ağırlıkta keskin bir azalma

meydana gelmiştir. Bu azalma kurutma sıcaklığı olarak belirlenen 100 °C sıcaklığa kadar % 23 olarak ölçülmüştür. DTA eğrisindeki karşılığı endotermik bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu pikin; su, HCl ve etanol ihtiva eden jeldeki buharlaşma nedeni ile ortaya çıktığını söyleyebiliriz.

Ağırlık kaybının yaklaşık % 9 olduğu “II. Bölge” ise kalan çözücülerin buharlaştığı bölgedir.

İlk ekzotermik reaksiyon 270 °C’de gerçekleşmekte olup “III. Bölge” ye karşılık gelmektedir. Literatürdeki dekompozisyon ürünlerini de analiz eden çalışmalar incelendiğinde 260-285 °C sıcaklık aralığında bu bölgelerde Ta içeren organik ligandların oksidasyonu gözlemlenmiştir (Mal’chik, Kuznetsova, Kryuchkova, ve Kozik, 2017).

İkinci ekzotermik reaksiyon 520 °C’de gözlenmiştir. Bu reaksiyonun olduğu “IV. Bölge” artık organiklerin uzaklaşmasına ve yakılmasına karşılık gelmektedir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı $\cong$ %1.8’dir. Analiz bitiminde sıcaklık 1000 °C’ye ulaştığında toplam ağırlık kaybı $\cong$ %36’dır ve amorf – kristal faz dönüşümü gerçekleşmemiştir.



Şekil 5.3. Ta₂O₅ jelin 25-1000 °C sıcaklık aralığına ait TG/DTA grafiği

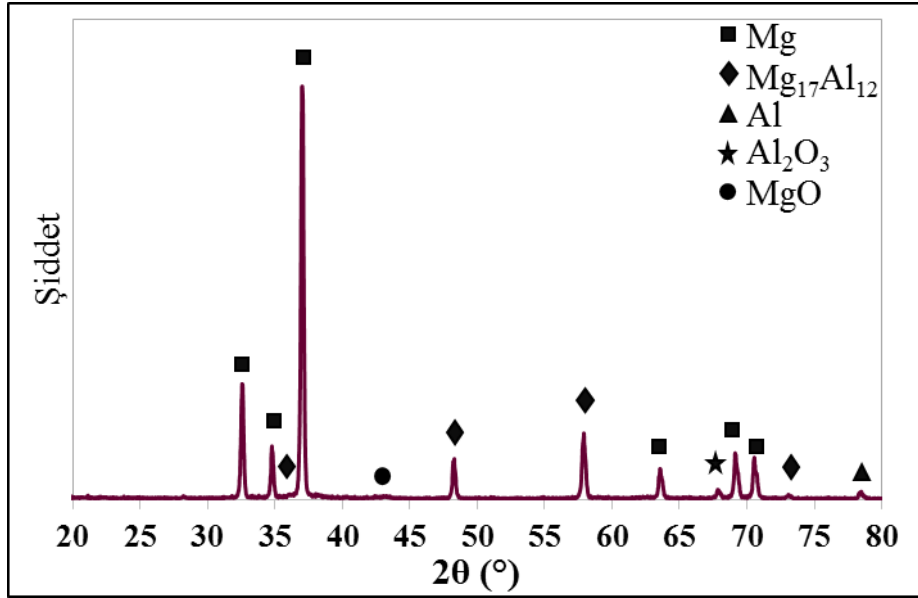
5.6. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

Kaplanmamış AZ91 Mg alaşımının XRD analizi Şekil 5.4'te, 400 ve 1200 °C sıcaklıklarda sinterlenen Ta₂O₅ tozlarının XRD analizi Şekil 5.5 ve 5.6'da ve Ta₂O₅ kaplanmış numunelerin XRD analizleri ise Şekil 5.7-5.12'de verilmiştir. Grafiklerde yer alan pikler Diffrac Eva XRD yazılım programı ile değerlendirilmiş ve ICDD (International Centre for Diffraction Data) verileri ile desteklenmiştir.

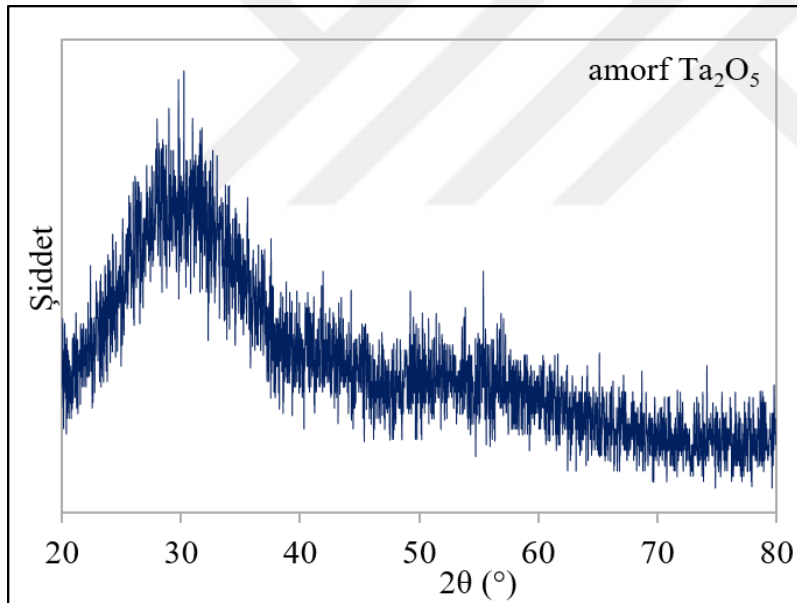
Kaplanmamış AZ91 Mg alaşımına ait oluşabilecek muhtemel fazlar grafik üzerinde de gösterilmiş olup (Bkz. Şekil 5.4), ICDD kart numaraları; Mg için 4-770, Al için 1-89-4037, Mg₁₇Al₁₂ için 1-1128, MgO için 45-946 ve Al₂O₃ için 46-112'dir.

400 °C'de kalsine edilerek üretilen Ta₂O₅ tozlarına ait XRD grafiği Şekil 5.4'te gösterilmiş olup tozların amorf bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama tabakası, kaplama yapıldığında altlık malzemesinden gelecek piklerin olması ve kaplamaların bazı noktalarda sürekli olmaması nedeni ile net bir şekilde gözlemlenmeyebilir. Bu nedenle kaplama yapıldığında sinterleme yapılacak olan sıcaklık tozların kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiş ve kaplama ile aynı koşullarda üretilen tozların XRD analizi yapılmıştır.

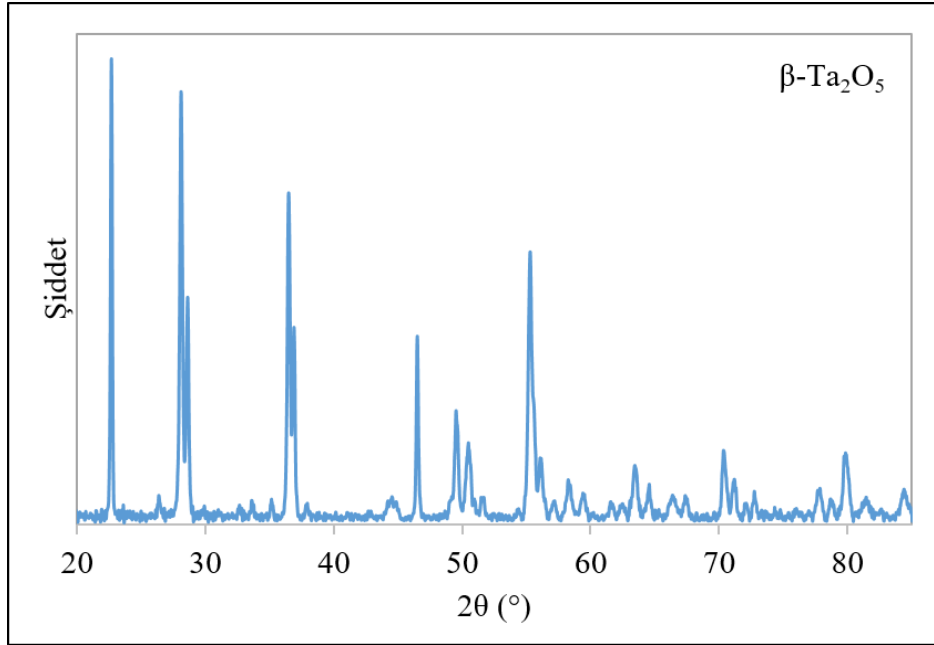
Üretilen tozlar, kristal yapıyı da gözlemleyebilmek ve Ta₂O₅ eldesini doğrulayabilmek amacıyla yüksek sıcaklıklarda da kalsine edilerek XRD analizleri ayrıca yapılmıştır. Şekil 5.6'da 1200 °C'de kalsine edilen Ta₂O₅ tozlarına ait XRD grafiği bulunmaktadır. 1200 °C'de kalsine edilen Ta₂O₅ tozlarının 25-0922 ICDD kart numaralı β-Ta₂O₅ yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. Üretilen AZ91 Mg alaşıma ait XRD grafiği



Şekil 5.5. 400 °C’de kalsine edilen Ta_2O_5 tozlarına ait XRD grafiği



Şekil 5.6. 1200 °C’de kalsine edilen Ta₂O₅ tozlarına ait XRD grafiği

Çizelge 5.3. 1200 °C’de kalsine edilen ortorombik β- Ta₂O₅ tozlarına ait 2θ değerlerindeki hkl değerleri

2θ (°)	(hkl)
22,9	(001)
28,4	(1 11 0)
28,7	(200)
31,5	(0 14 0)
34,1	(280)
35,4-35,9	(290)
36,7	(1 11 1)
37,1	(201)
38,2	(1 12 1)
40,4	(271)
41,3	(281)
42,9	(1 18 0)
44,1	(330)
49,2	(1 18 1)
50,1	(142)
50,7	(2 15 1)
51,1	(092)
55,5	(1 11 2)
56,3	(3 11 1)
57,3	(3 12 1)
61,9	(420)
62,5	(480)
63,7	(2 22 1)

Üretilen Ta₂O₅ tozlarının Şekil 5.6’da grafiklerde bulunan en şiddetli pikler alınarak düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) değerleri, yazılım programından alınmış, ortorombik örgü sabitleri a, b ve c değerleri, yine yazılım üzerinden hesaplanmıştır. Ortorombik kafes sistemlerinde birim hücre hacmi, yapının üçte birine tekabül eder. Dolayısıyla elde edilen a, b ve c değerleri yardımıyla eşitlik 5.1 kullanılarak birim hücre hacmi hesaplanmıştır (Smith, 2006; Devan, Ho, Wu, ve Ma, 2010).

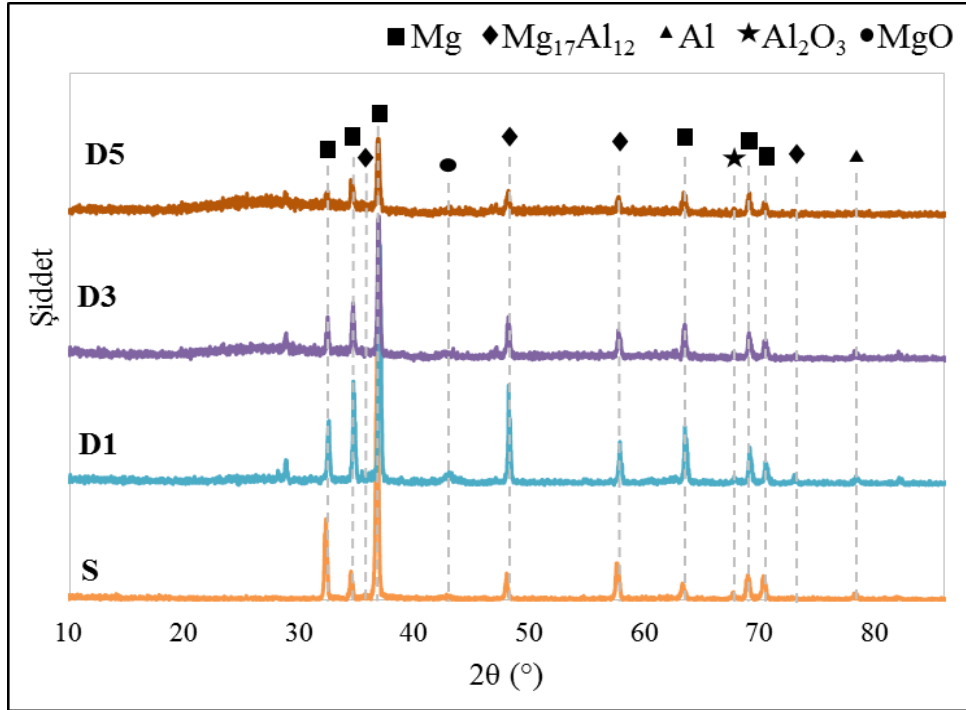
$$V=a \times b \times c \quad (5.1)$$

Çizelge 5.4. 1200 °C’de kalsine edilen β -Ta₂O₅ tozlarına ait kafes parametreleri ve birim hücre hacmi

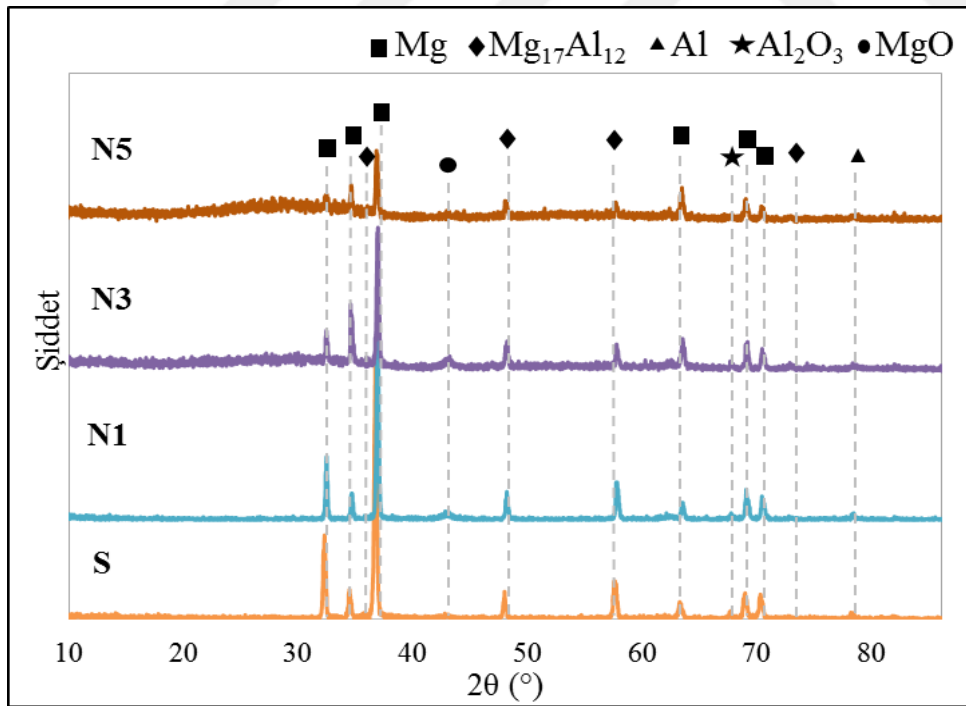
Numune Adı	Kafes Parametreleri (Å)			Birim hücre hacmi (Å) ³
	a	b	c	
1200 °C, β -Ta ₂ O ₅ (ICDD 25-0922)	6,198	40,29	3,880	968,904

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde kristal β -Ta₂O₅ yapıdaki tabakaların hidrofilik özelliklerinin amorf yapıda bulunan Ta₂O₅’e göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum ilk etapta vücut sıvıları ile taşınan ve biyoaktifliği ve osseointegrasyonu sağlayan hücrelerin implanta tutunmasını kolaylaştırmaktadır. Fakat hücrelerin kolay tutunabilmesi aynı zamanda enfeksiyona neden olan bakterilerin de kolay tutunabilmesi anlamına gelir. İmplant tarafından sağlanan biyoaktivite ve bakteri barındırmama özelliklerinin ters orantılı olduğu görülmüştür (Chang ve diğerleri, 2014). Chang ve diğerlerinin (2014), yaptıkları çalışmada amorf Ta₂O₅ tabakanın kristal tabakaya göre daha hidrofobik olduğu ve bu nedenle de antibakteriyel özelliğinin daha yüksek olduğunu vurgulamışlardır.

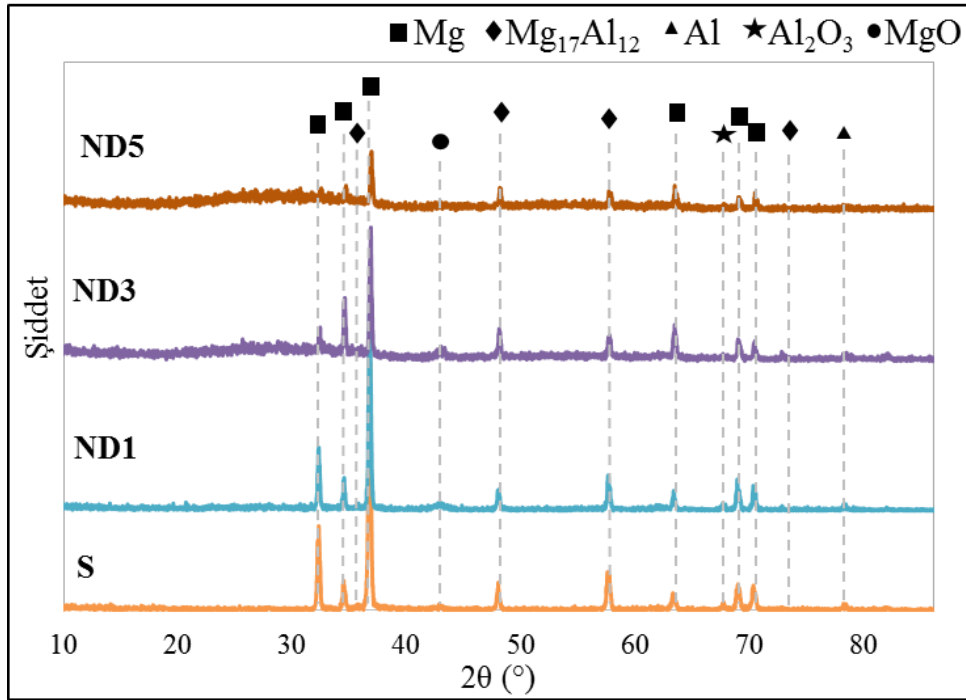
Yapılan tez çalışmasında AZ91 Mg alaşımlarının ergime sıcaklığı (595 °C, (Brandes ve Brook, 1998)) göz önünde bulundurulmuş ve kaplamalar için sinterleme sıcaklıkları belirlenirken literatürdeki bu bulgular ışığında Ta₂O₅’in de amorf yapıda olmasına özen gösterilmiştir. Bu nedenle kaplamalar için sinterleme sıcaklığı olarak 400 °C belirlenmiştir.



Şekil 5.7. Kaplanmamış AZ91, dağlama işleminden sonra 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait XRD grafiği

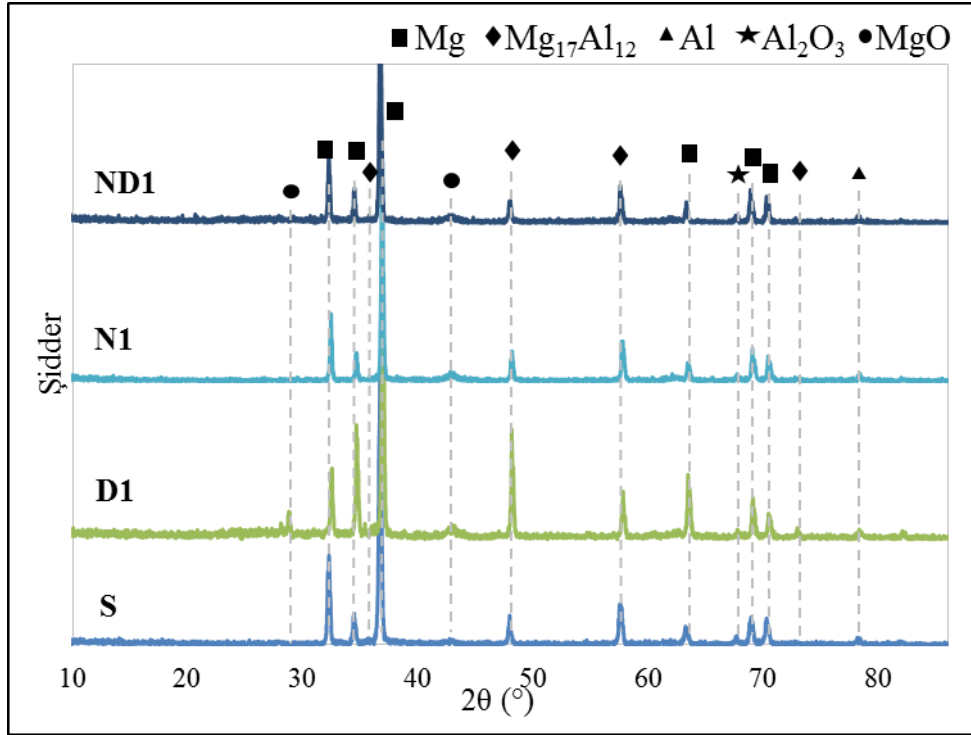


Şekil 5.8. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait XRD grafiği

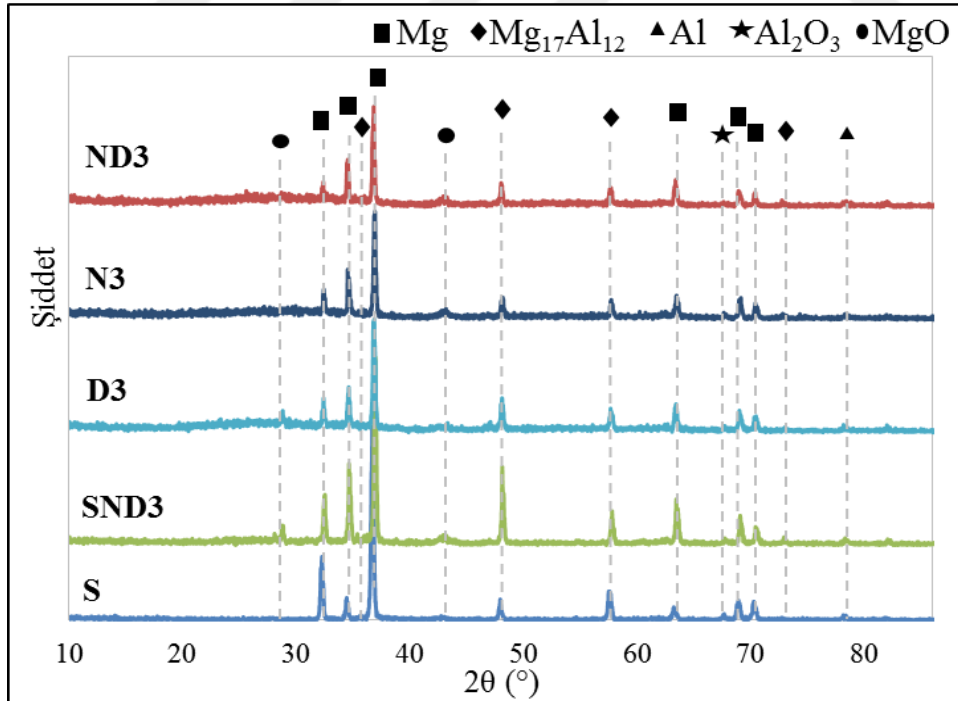


Şekil 5.9. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayılarında DEA'lı Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği

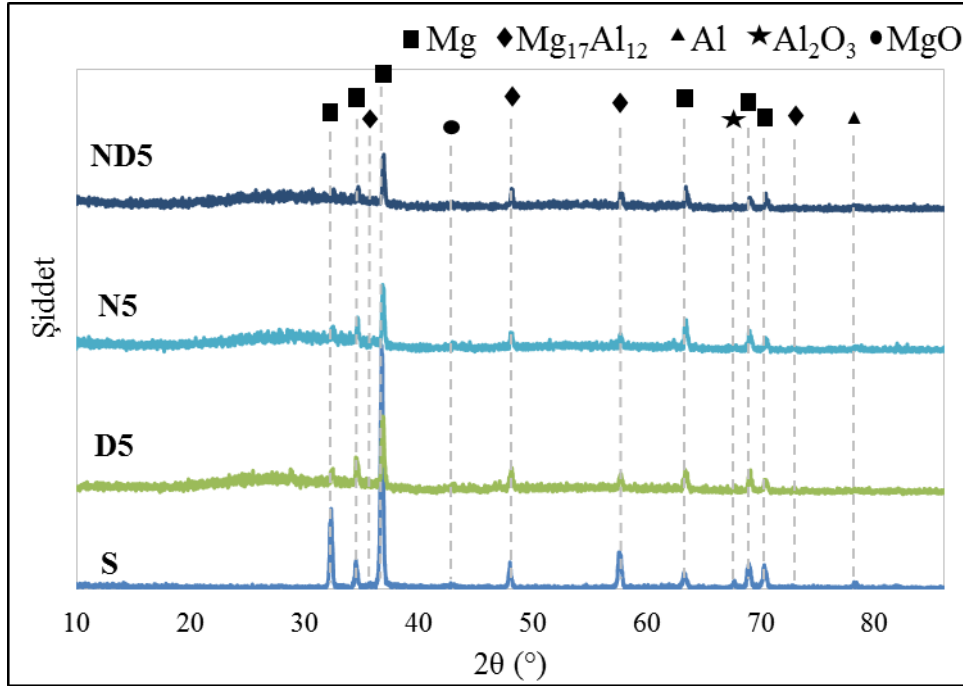
Farklı daldırma sayıları ile kaplama yapılmış AZ91 Mg alaşımlarına ait XRD grafikleri incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.7, 5.8, 5.9) kaplama sayısının artması ile AZ91 Mg alaşımına ait olan piklerin şiddetlerinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum kaplama tabakasının sürekliliğinin daldırma sayısının artması ile arttığını doğrular yöndedir. Aynı zamanda amorf yapılarda gözlemlenen karakteristik yapı (Bkz. Şekil 5.5) artan daldırma sayısı ile, 20-35° (2θ) değerlerinde gözlemlenebilecek şekilde bir artış sergilemiştir. Bu amorfleşme kaplama tabakasının göreceli olarak daha kalın olması ve çatlak kısımların aralarının da dolarak kaplanması nedeni ile 5 daldırma ile kaplanan numunelerde daha net gözlemlenebilmiştir.



Şekil 5.10. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 dip Ta₂O₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 daldırma DEA'li Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği



Şekil 5.11. Kaplanmamış AZ91, işlem görmeden, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 daldırma Ta₂O₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 daldırma DEA'li Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği



Şekil 5.12. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 daldırma Ta₂O₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 daldırma DEA'li Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği

1 daldırma sayısı ile Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği (Şekil 5.10) incelendiğinde D1, N1 ve ND1 numuneleri için altlık malzemeye ait pik şiddetlerinin bir miktar azaldığı söylenebilir. Fakat kaplamaların süresiz ve kaplama kalınlığının diğer daldırma sayılarına nispeten daha az olması, XRD analizlerinde altlık malzemeden de pik alınmasını kolaylaştırmıştır.

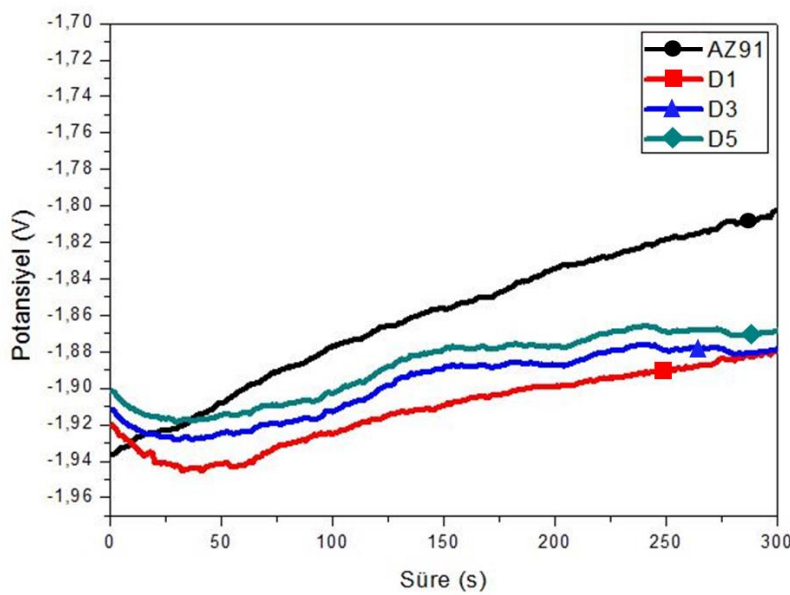
Daldırma sayısının 3 olduğu kaplamalara ait XRD analizleri incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.11), N3 ve ND3 kodlu NaOH ile işlem gördükten sonra kaplanmış numunelerde 42 ° (2θ) değerindeki MgO'e ait olan piklerin tamamen kaybolduğu görülmüştür. Bu durumda yüzeydeki oksitli Mg tabakasının NaOH ile etkin bir şekilde kırıldığını ve kaplama yapıldıktan sonra bu bölgelerde fark edilebilir bir oksitlenmenin gözlemlenmediğini söyleyebiliriz. D3 kodlu numunede, uygulanan dağlama işleminin de oksit tabakasını kırmayı başardığı söylenebilir. Fakat bu durum SND3 kodlu numune için geçerli değildir. Yüzey işlemi görmeyen numunede hem çatlaklı yapıların daha yoğun olması hem de oksitlenmenin giderilmemesi sebebi ile bahsedilen MgO pikinde ve AZ91 Mg alaşımına ait diğer piklerde bir azalma gözlemlenmemiştir.

D1, D3 ve SND3 kodlu numunelerde yüzeye açık çatlakların olması çözelti ile ıslanan fakat iyi kaplanamayan kısımlarda oksitlenmeyi arttırmıştır. Bu durum diğer numunelerde gözükmeyen fakat bu numunelerde açıkça gözlemlenebilen MgO piklerinin ve şiddetlerinin artmasına neden olmuştur.

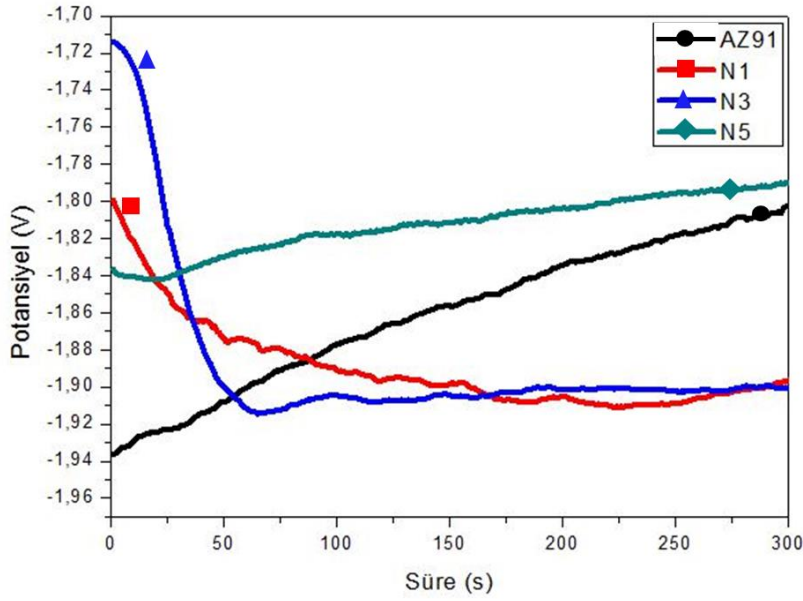
5 daldırma sayısı ile Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait XRD analizi grafiği incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.12), altlık malzemeye ait olan pik şiddetlerinde ciddi bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Pik şiddetlerindeki azalmanın N5 ve ND5 kodlu numunede, D5 kodlu numuneye göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda bu iki numunenin D5 kodlu numuneye göre daha sürekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. 42° (2θ) da bulunan ve MgO'ya ait olduğu düşünülen pik 5 daldırma sayısında kaplanan numunelerin hiçbirinde gözlemlenmemiştir.

5.7. Korozyon Deneyleri

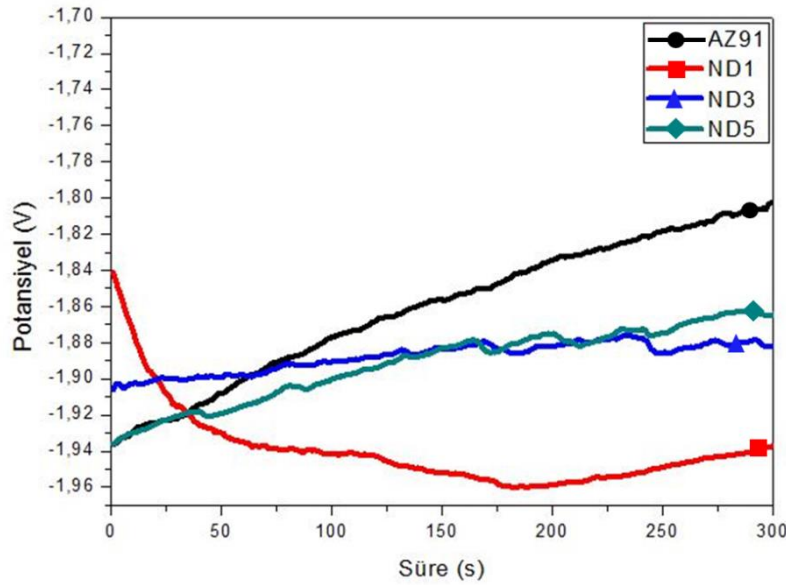
Kaplanmamış ve dağlama ve NaOH yüzey modifikasyonu sonrası Ta_2O_5 ve DEA'li Ta_2O_5 çözeltileri ile kaplanmış olan AZ91 Mg alaşımı numunelerine, $37^\circ C$ 'de 7,4 pH değerindeki YVS solüsyonu içinde potansiyodinamik elektrokimyasal testleri uygulanmıştır. Her bir deneyin öncesinde numunelerin 5 dk. süre ile açık devre potansiyelleri ölçülmüş ve potansiyel/süre grafikleri Şekil 5.13-5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.13. Kaplanmamış AZ91, dağlama işleminden sonra 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait açık devre potansiyeli grafiği



Şekil 5.14. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait açık devre potansiyeli grafiği

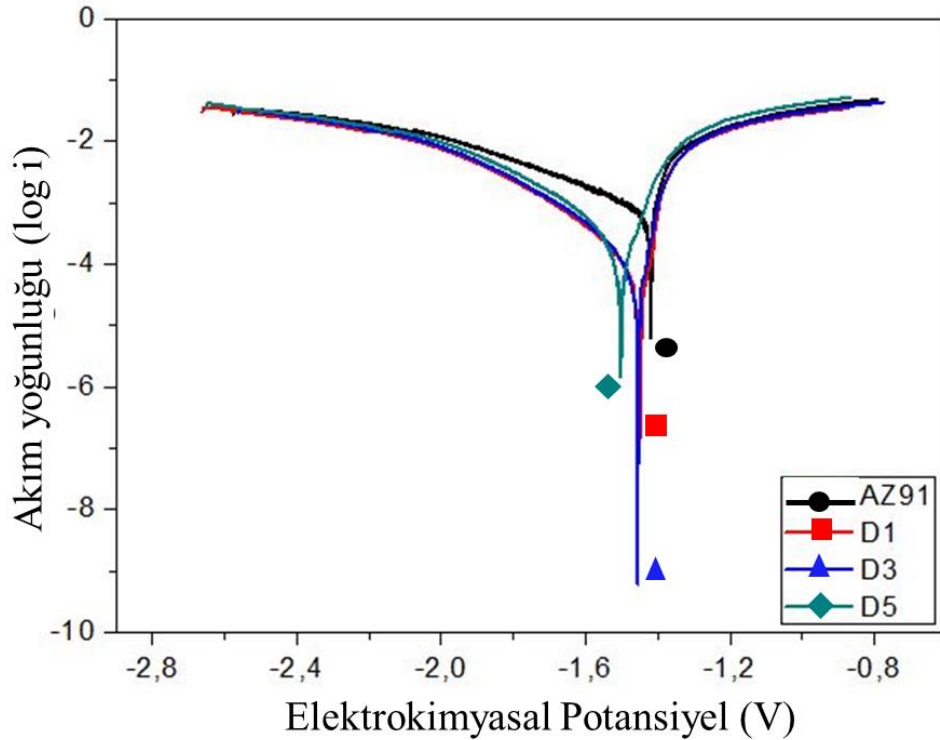


Şekil 5.15. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayılarında DEA'li Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait açık devre potansiyeli grafiği

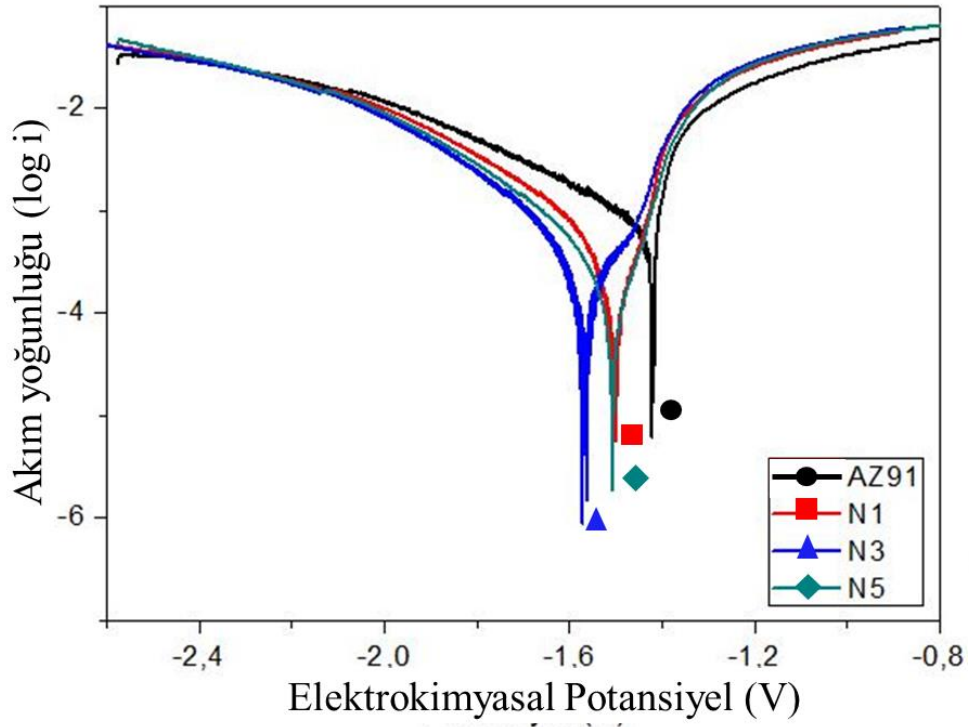
Grafikler incelendiğinde ND1, N1 ve N3 numuneleri hariç, diğer tüm numunelerde açık devre potansiyelinin pozitif değerlere doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Potansiyelin 0'a yaklaşması numunelerde pasivasyonun olduğu anlamına gelmektedir (Zein El Abedin ve diğerleri, 2005). Kaplanmamış AZ91 Mg alaşımının potansiyelindeki pozitif değere doğru olan artış kaplanmış numunelere göre daha keskindir. ND1, N1 ve N3 numunesi için ise açık

devre potansiyelleri ilk anda kaplanmamış AZ91 Mg alaşımına göre daha yüksek olsa da negatife doğru ilerlemiş ve bir süre sonra burada sabitlenmiştir. Açık devre potansiyel değerlerinin negatife doğru ilerlemesi kaplamaların kısa bir süre içinde etkileşime girerek bozulmasını gösterebilir. Kaplama kalınlığı nispeten daha düşük olan bu numuneler çözeltiye girdikleri anda etkilenmiş ve korozyona uğramaya başlamıştır. Bu durum kaplama adacıklarının YVS ile etkileşiminden ve bunun sonucunda dökülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum kaplamalarda süreksizliklerin artmasına ve korozyona hassas ana malzemenin açığa çıkmasına neden olmaktadır. Bu durum ise potansiyel değerini negatif değerlere doğru yaklaştırır.

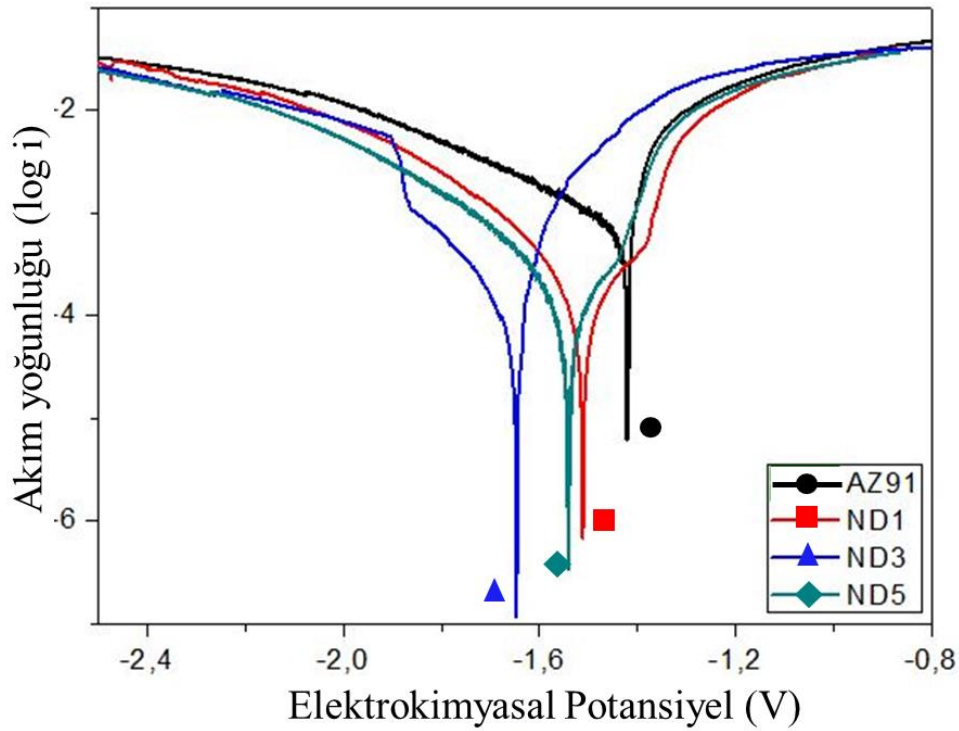
Açık devre potansiyeli ölçülen numunelere yine aynı çözelti kullanılarak korozyon testleri uygulanmış ve Şekil 5.16-5.21’de verilen tafel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen tafel eğrileri üzerinde VersaStudio yazılımı kullanılarak tafel ekstrapolasyonu metodu ile anodik ve katodik korozyon eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), Akım yoğunluğu (I_{kor}) ve mm/yıl cinsinden korozyon hızları hesaplanmış ve Çizelge 5.5’te verilmiştir. Korozyon potansiyeli değeri pozitif yöne gittikçe ve akım yoğunluk değeri küçüldükçe korozyon hızı azalmaktadır (Callister ve Rethwisch, 2014).



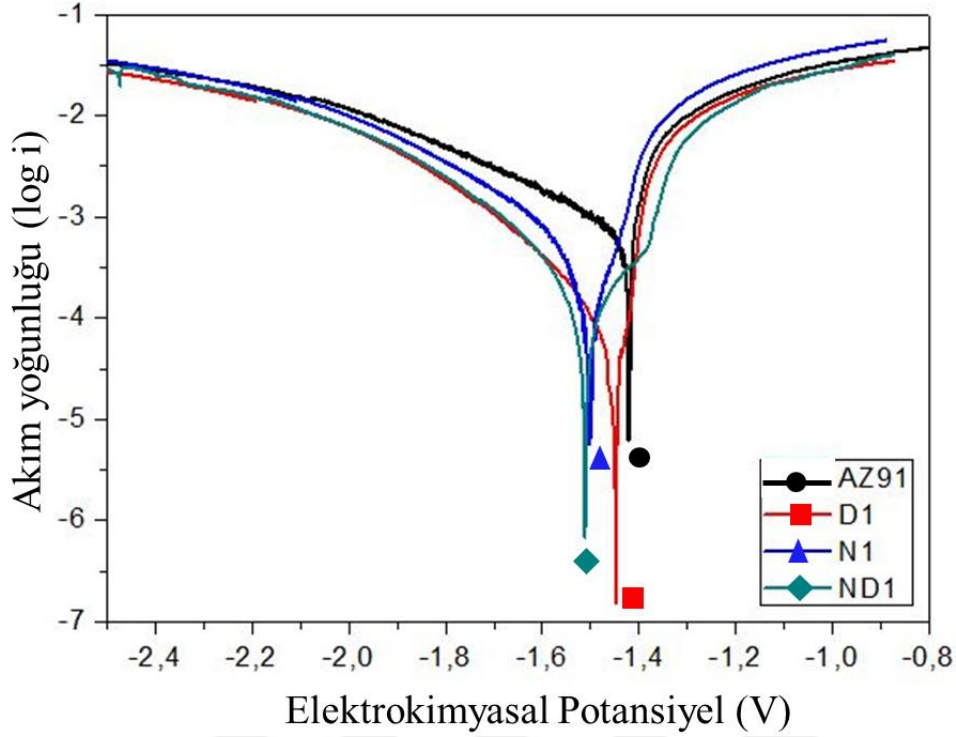
Şekil 5.16. Kaplanmamış AZ91, dağlama işleminden sonra 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



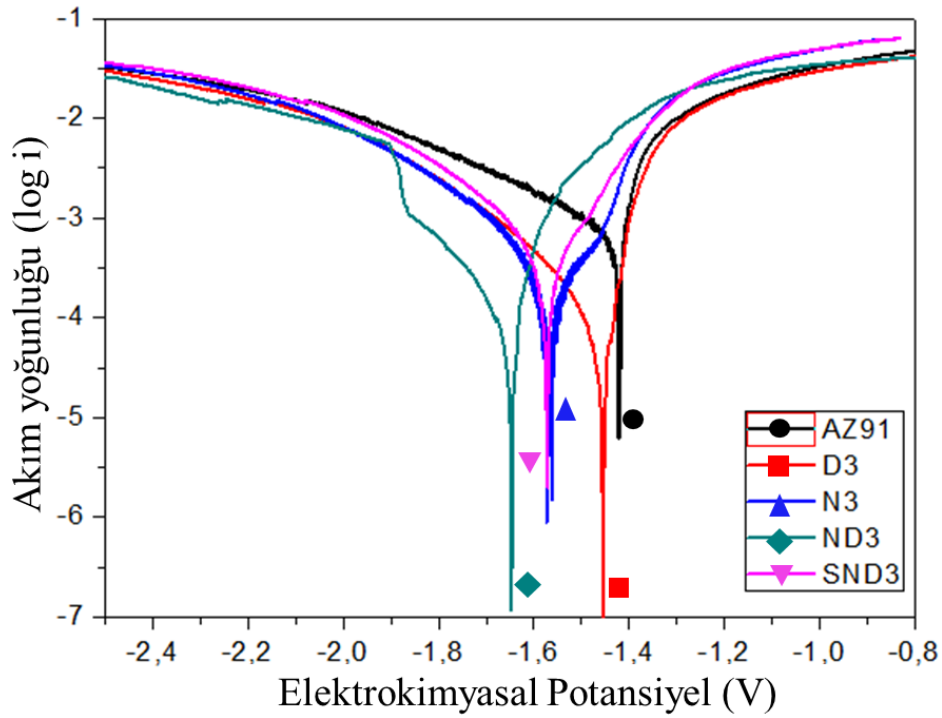
Şekil 5.17. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



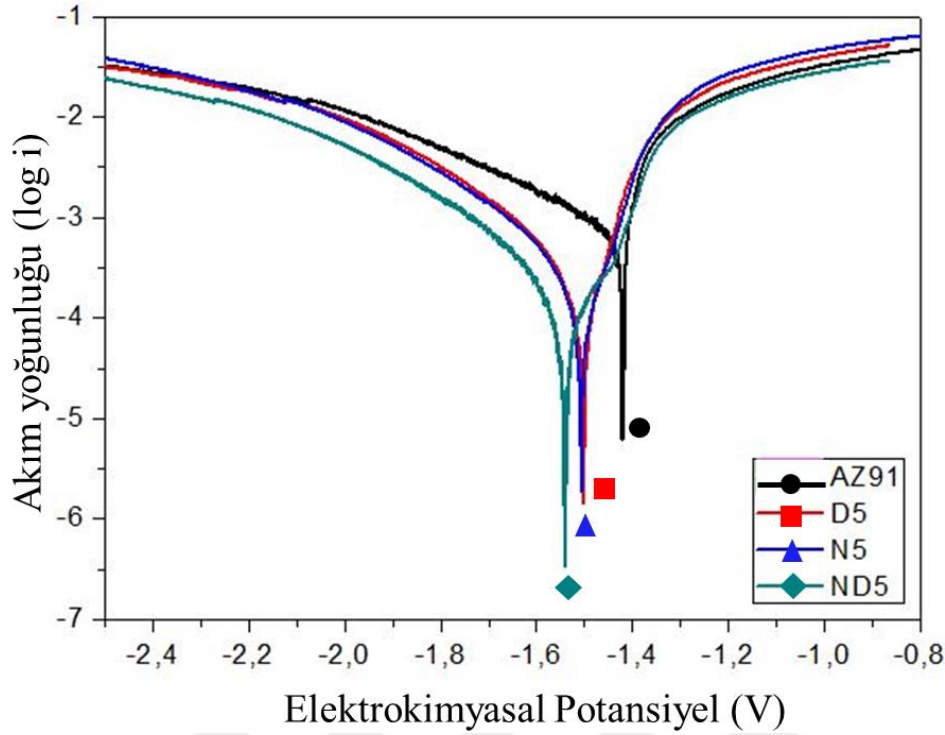
Şekil 5.18. Kaplanmamış AZ91, NaOH yüzey modifikasyonu sonrası 1-3-5 daldırma sayılarında DEA'lı Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.19. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 daldırma Ta_2O_5 kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 1 daldırma DEA'li Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



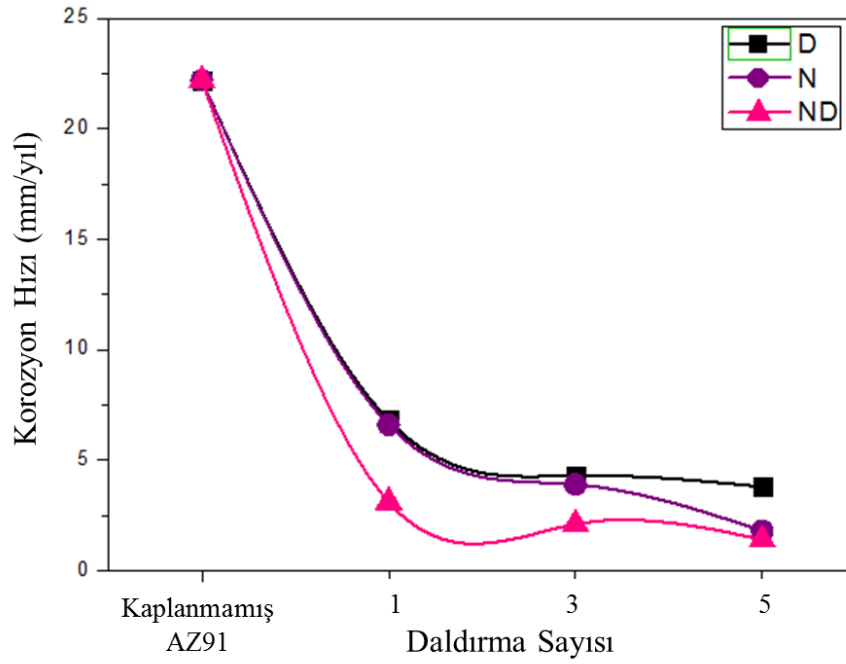
Şekil 5.20. Kaplanmamış AZ91, işlem görmeden, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 daldırma Ta_2O_5 kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 3 daldırma DEA'li Ta_2O_5 kaplanan numunelere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.21. Kaplanmamış AZ91, dağlandıktan sonra ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 daldırma Ta₂O₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra 5 daldırma DEA'li Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait tafel grafiği

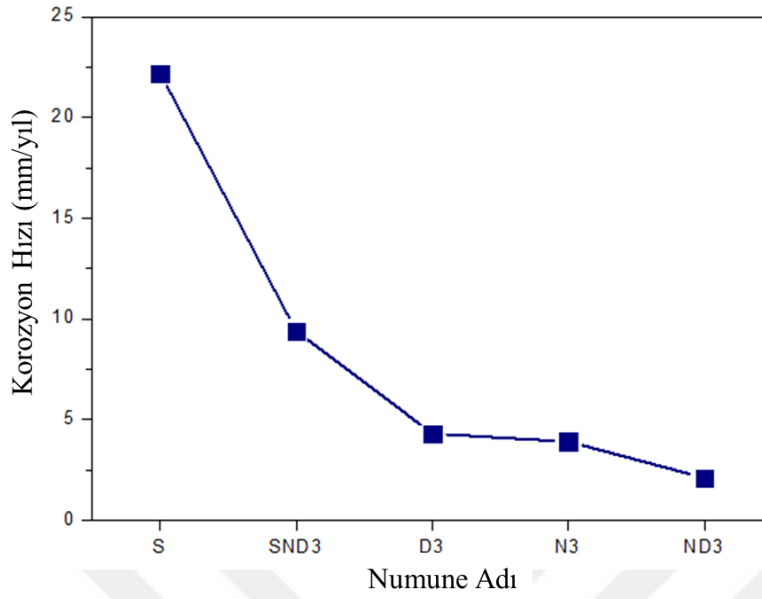
Çizelge 5.5. Kaplanmamış, dağlandıktan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra Ta₂O₅ kaplanan ve NaOH yüzey modifikasyonundan sonra DEA'li Ta₂O₅ kaplanan AZ91 numunelere ait E_{kor}, I_{kor} ve korozyon hızı değerleri

Numune Adı	Korozyon Hızı (mm/yıl)	E _{kor} (V)	I _{kor} (μA)
S	22,2	-1,557	2 049,0
D1	6,8	-1,261	625,2
D3	4,3	-1,541	392,9
D5	3,8	-1,493	352,1
N1	6,6	-1,498	608,4
N3	3,9	-1,280	360,0
N5	1,8	-1,476	170,5
ND1	3,1	-1,517	285,0
ND3	2,1	-1,442	193,3
ND5	1,4	-1,472	125,8
SND3	9,4	-1,563	866,5



Şekil 5.22. Daldırma sayısına, yüzey işlemine ve çözeltiye bağlı korozyon hızında meydana gelen değişim

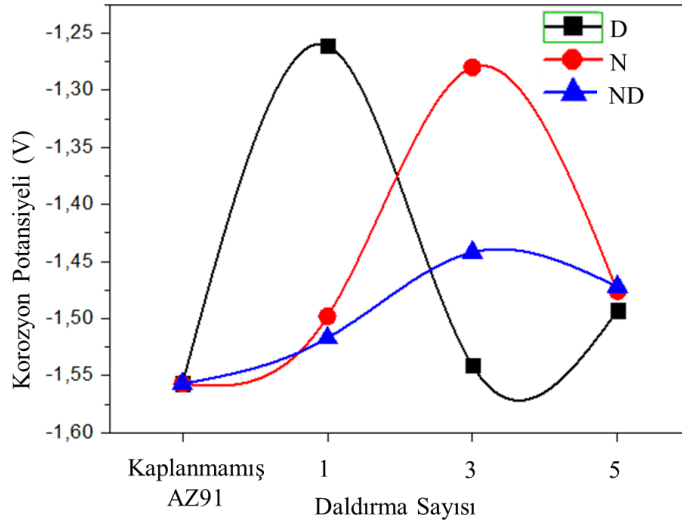
Şekil 5.22’de daldırma sayısına, yüzey işlemine ve çözeltiye bağlı korozyon hızında meydana gelen değişim görülmektedir. Tüm yüzey işlemi ve çözeltilerde daldırma sayısı arttıkça, korozyon hızının azaldığı gözlemlenmiştir. Bölüm 5.4’te daldırma sayısına bağlı olarak artan kaplama kalınlığının ve azalan çatlak arası mesafelerinin azaldığı belirtilmiştir. Kaplamalarda bulunan çatlak bölgelerin, korozyona hassas bölgeler olduğu bilinmektedir (Tahmasebifar ve diğerleri, 2016). Dolayısıyla, daldırma sayısının artması ile bu bölgeler azalmış ve korozyon hızında bir azalma meydana gelmiştir. Teorik olarak bir birim anot yüzey alanından geçen akım şiddeti, korozyon hızını vermektedir (Callister ve Rethwisch, 2014). Korozyon hücresi içinde, çatlak yüzey alanı az olan bölgeler yani daha fazla daldırma sayısı ile kaplanmış numuneler daha düşük akım yoğunluğu değerlerine sahiptir ve bu nedenle korozyon hızları düşüktür.



Şekil 5.23. Yüzey işlemine bağlı korozyon hızında meydana gelen değişme

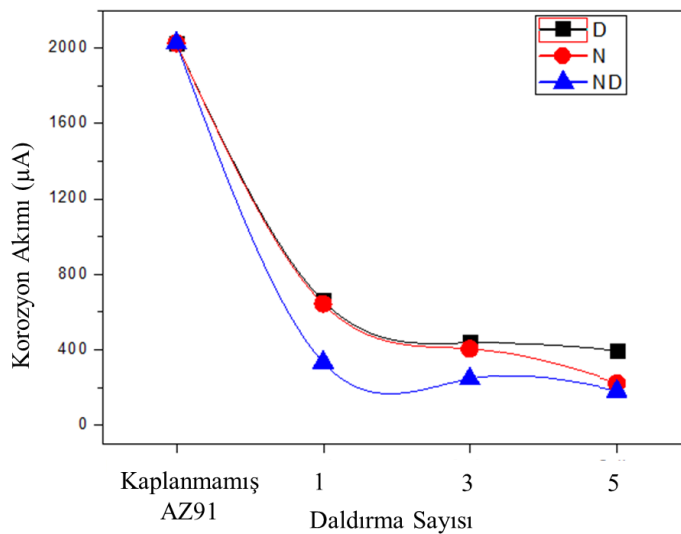
Yüzey modifikasyonu olan numunelerde korozyon hızı Şekil 5.23’de gösterilmiş ve daldırma sayısı 3 olan numuneler için kendi arasında kıyaslanmıştır. Hiç yüzey işlemi görmeden 3 daldırma Ta_2O_5 kaplanan SND3 numunesinin, her ne kadar kaplanmamış numuneye göre korozyon hızı düşük olsa da, yüzey işlemi gördükten sonra kaplanan tüm numunelerden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Uygulanan yüzey işlemlerinin kaplamanın yüzeye daha rahat tutunmasını sağladığı ve AZ91 yüzeyi ile kaplama arasındaki kimyasal bağların yüzey modifikasyonu ile daha rahat kurulabileceğinden Bölüm 5.4’te bahsedilmiştir. Bu durum korozyon hızını da etkilemiş, daha az çatlğa sahip ve daha iyi bir arayüzey bağlantısı kurmuş olan diğer numunelerde (D3, N3 ve ND3 numunelerinde) SND3 numunesine göre daha düşük bir korozyon hızı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, N3 numunesi, D3 numunesine göre daha düşük korozyon hızına sahiptir. Bu durum N1-D1 ve N5-D5 numuneleri arasında da aynı şekilde gözlemlenebilmiştir (Bkz. Şekil 5.22). Bu durumda NaOH içinde bekletme işleminin dağlama işlemine göre daha iyi tutunabilirlik sağladığını söyleyebiliriz. NaOH içinde bekletme işlemi AZ91 Mg alaşımı üzerindeki oksit tabakasını kırmış ve O bağlarını açık duruma getirmiştir. Bu durum ise hazırlanan çözeltinin bu açık bağlara tutunabilirliğini kolaylaştırmıştır. NaOH içinde bekletildikten sonra DEA’li Ta_2O_5 ile kaplanan ND1-3-5 numuneleri ise diğer numunelere göre en yüksek korozyon dayanımını sergileyen seri olmuştur. Bunun sebebi olarak kullanılan DEA çözeltisinin suyu emme, çatlakları kapatma ve kaplama adacıklarını birbirine bağlama eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan korozyon hızı hesaplamaları

sonucunda en düşük hıza sahip olan numune NaOH yüzey modifikasyonunun, çözeltiye eklenen DEA'nın ve daldırma sayısının pozitif etkileri neticesinde ND5 numunesi olmuştur.



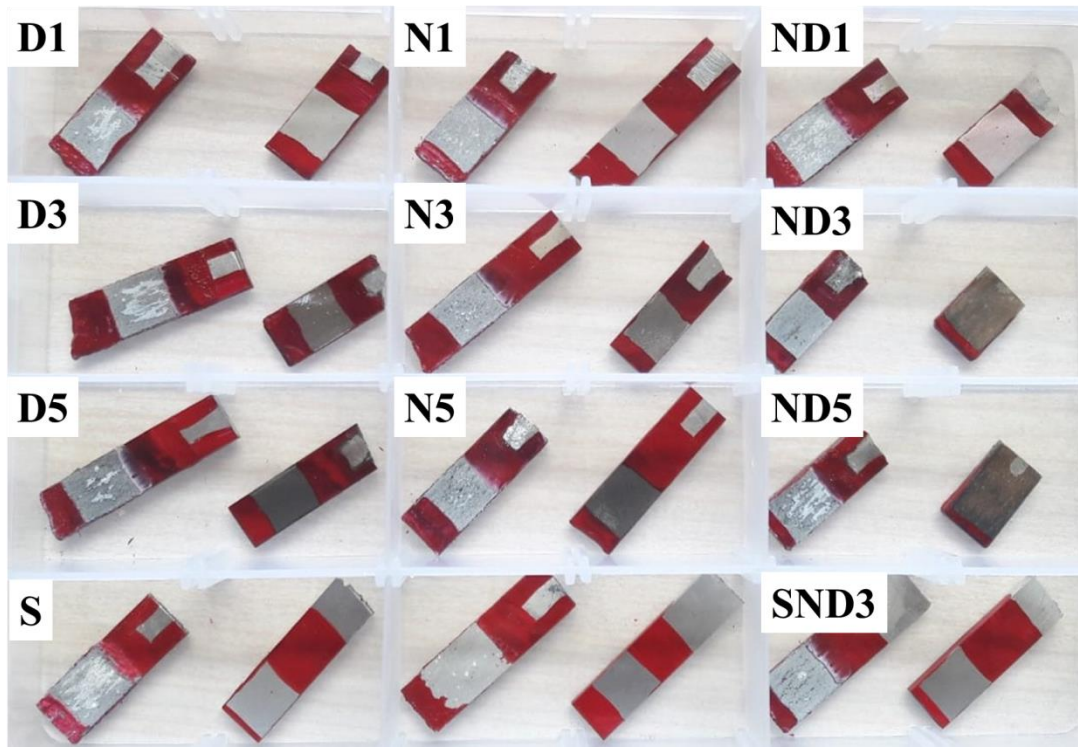
Şekil 5.24. Daldırma sayısına, yüzey işlemine ve çözeltiye bağlı korozyon hızında meydana gelen değişme

Şekil 5.24'te ise korozyon potansiyeli değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve numunelerin herhangi birinin istikrarlı bir avantaj sağlayamadığı gözlemlenmiştir. Fakat tüm numuneler için korozyon potansiyeli değerleri kaplanmamış numuneye göre daha yüksektir.



Şekil 5.25. Daldırma sayısına, yüzey işlemine ve çözeltiye bağlı korozyon akımında meydana gelen değişme

Şekil 5.25'te korozyon akım yoğunluğu grafiği incelendiğinde ise grafiğin korozyon hızı değerleri ile tutarlı olduğu daldırma sayısının artması ve yüzey modifikasyonunun etkisi ile azalma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. Daldırma sayısı arttıkça korozyon akımı düşmüştür. Tüm numunelerin korozyon akımı değerleri kaplanmamış numuneye göre daha düşüktür. N kodlu numuneler D kodlu numunelere göre ve ND kodlu numuneler ise hem D kodlu hem de N kodlu numunelere göre daha düşük korozyon akımı değerlerine sahiptir. 5 daldırma yapılan numunelerde en az korozyon akımı ND5 numunesinde elde edilmiştir. Resim 5.12'de korozyon testi öncesi ve sonrası numuneler gösterilmiştir.



Resim 5.12. Korozyon öncesi ve sonrası numunelerin görünümü

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında, toz metalurji yöntemi ile AZ91 magnezyum alaşımı blok numuneler halinde üretilerek $60 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ ebatlarında kesilmiştir. Sol-jel yöntemi kullanılarak, Ta_2O_5 kaplama tabakası eldesi için solüsyon hazırlanmış ve hazırlanan bu solüsyondan elde edilen jelin termal özellikleri TG/DTA kullanarak incelenmiştir. Solüsyonun kalsine edilmesiyle elde edilen tozların yapısal analizleri XRD ile incelenmiştir. Hazırlanan solüsyon kullanılarak daldırmalı kaplama yöntemi ile AZ91 Mg alaşımları üzerine Ta_2O_5 kaplama yapılmıştır. Yapılan kaplamaya, kullanılan daldırma sayısının (1, 3 ve 5) ve kaplanacak yüzeyin etkisi incelenmiştir. Kaplamasız ve Ta_2O_5 kaplı numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri yüzey profilometresi, kaplama kalınlıkları ve yüzey morfolojileri SEM, yapısal analizleri XRD ile incelenmiştir. Biyomalzeme olarak kullanılmak üzere geliştirilmeye çalışılan malzemenin vücut sıvısı içindeki korozyona dayanımının belirlenebilmesi için hazırlanan yapay vücut sıvısı içinde, potansiyodinamik elektrokimyasal korozyon testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;

1. Üretilen AZ91 Mg alaşımı teorik yoğunluğunun % 98,6'sına varan yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır ve yapısında Mg, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Al, Al_2O_3 ve MgO fazlarını bulundurmaktadır.
2. Termal analizler ve kalsine edilen tozların XRD analizleri ile, hazırlanan solüsyonun $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılması ile amorf bir yapı elde edilirken $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta β - Ta_2O_5 ortorombik kristal kafes yapısı elde edildiği gözlemlenmiştir.
3. Ta_2O_5 kaplama tabakasının yüzeyde homojen ve çatlaklı bir şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Daldırma sayısının artmasıyla çatlaklar arası mesafe küçülmüş ve yüzeye açık çatlak sayısı azalmıştır. AZ91 Mg alaşım yüzeyine uygulanan işlemler kaplama kalitesini arttırmış, mevcut çatlakların azalmasını ve kaplamaların yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamıştır.
4. Kırık yüzeylerden alınan SEM görüntüleri, artan daldırma sayısı ile taban malzeme ve kaplama malzemesinin birbirine daha iyi bağlandığını göstermektedir. Kaplama kalınlıkları, 3 daldırma yapılan numunelerde 1 daldırma yapılan numunelere göre ortalama 3 kat ve 5 Daldırma yapılan numunelerde, 3 daldırma yapılan numunelere göre % 54 oranında artmıştır.
5. Daldırma sayısı arttıkça yüzey pürüzlülüğünde önce ortalama 1,5 kat artış gözlemlenmiş fakat yapılan kaplamaların çatlaklı kısımları doldurduğu 5 daldırma

sayısı ile kaplanan numunelerde pürüzlülükte ortalama % 18 oranında azalma meydana gelmiştir.

6. DEA etkisi ile yüzey pürüzlülükleri ortalama % 31 oranında azalmıştır. DEA'lı numunelerin kaplama kalınlıkları ise % 16 oranında azalmıştır. Bu durum DEA'nın su emme özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çatlakların arasında iğnemsî yapılar oluşmasına neden olan DEA, yüzey pürüzlülüklerini ve kaplama kalınlığını azaltmıştır. DEA etkisi ile kaplama yapısındaki çatlaklar arası mesafe azalmış ve çatlakların ara kısımlarının da kaplandığı gözlemlenmiştir.
7. Kaplamaların sinterlenme işleminden XRD grafiklerinde MgO piki gözlemlenmiştir. Yüzey modifikasyonu yapılan numunelerde kaplamaların tutunabilirliği arttığı için MgO pikinin şiddeti diğer numunelere göre daha düşük olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplamalarda daldırma sayısının artması ile kaplanmış numunelerdeki piklerin amorflaştığı gözlemlenmiştir.
8. Yapay vücut sıvısı içinde gerçekleştirilen korozyon testleri, daldırma sayısının artması, yüzey modifikasyonunun ve bağlayıcının varlığı ile korozyon dayanımının arttığını göstermiştir. Kaplanmamış numune ile 3 daldırma ile kaplanmış numuneler kıyaslandığında; yüzey işlemi uygulanmamış numunenin korozyon hızı % 58 oranında azalırken, dağlanmış numunede % 81, NaOH yüzey modifikasyonu uygulanan numunede % 83 ve DEA'lı numunede ise % 91 oranında azalma meydana gelmiştir. 5 daldırma yapılan DEA'lı numunenin korozyon hızında ise % 94 oranında azalma gözlemlenmiştir.
9. N5, ND3 ve ND5 kodlu numuneler, kaplama kalitesi, kalınlığı ve korozyon dayanımı bakımından incelendiğinde en olumlu sonuçların elde edildiği numuneler olmuştur.
10. Bu çalışmanın devamı olarak yüzey modifikasyonu yapılan ve DEA'lı kaplanan numunelere in vitro çalışma ve antibakteriyel testler yapılabilir.
11. AZ91 Mg alaşımına partikül takviyesi veya ısıl işlem yapılabilir.
12. Termal gerilmeleri azaltacak bir ara katman ile kaplama yapılarak veya DEA dışında farklı kurutma kontrol kimyasalları denenerek çatlak bölgelerin giderilmesi üzerine çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., ve Jaiswal, S. (2016). Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering C*, 68, 948–963.
- Ahmad, Z. (2006). *Principle of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Butterworth-Heinemann.
- Ahmadkhaniha, D., Sohi, M. H., Salehi, A., ve Tahavvori, R. (2016). Formations of AZ91/Al₂O₃ nano-composite layer by friction stir processing. *Journal of Magnesium and Alloys*, 4, 314–318.
- Almeida Alves, C. F., Calderón, S. V., Dias, D., ve Carvalho, S. (2016). Influence of Oxygen content on the electrochemical behavior of Ta_{1-x}O_x coatings. *Electrochimica Acta*, 211, 385–394.
- Almeida Alves, C. F., Cavaleiro, A., ve 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., ve Mekhalif, Z. (2010). Bilayers coating on titanium surface: The impact on the hydroxyapatite initiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1), 75–82.
- Arnould, C., Volcke, C., Lamarque, C., Thiry, P. A., Delhalle, J., ve Mekhalif, Z. (2009). Titanium modified with layer-by-layer sol-gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid: A coating for hydroxyapatite growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 497–503.
- Ashby, M. F., ve Jones, D. R. H. (2012). *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications, and Design*. (Fourth Edition). London: Butterworth-Heinemann.
- Asri, R. I. M., Harun, W. S. W., Samykano, M., Lah, N. A. C., Ghani, S. A. C., Tarlochan, F., ve Raza, M. R. (2017). Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering C*, 77, 1261–1274.
- ASTM B93/B93M – 15. (2017).
- Atrens, A., Liu, M., ve Zainal Abidin, N. I. (2011). Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(20), 1609–1636.
- Baker, T. W., ve Williams, J. (1955). The intermetallic compounds MgBe₁₃ and CaBe₁₃. *Acta Crystallographica*, 8(8), 519.
- Balagna, C., Faga, M. G., ve Spriano, S. (2014). Tribological behavior of a Ta-based coating on a Co-Cr-Mo alloy. *Surface and Coatings Technology*, 258, 1159–1170.
- Balla, V. K., Banerjee, S., Bose, S., ve Bandyopadhyay, A. (2010). Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures. *Acta Biomaterialia*, 6(6), 2329–2334.

- Bansal, N. P. (1993). Low Temperature Synthesis of Monolithic Transparent Ta₂O₅ Gels From Hydrolysis of Metal Alkoxide, *NASA Technical Memorandum* 106246, (July).
- Barranco, V., Carmona, N., Galván, J. C., Grobelny, M., Kwiatkowski, L., ve 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(4), 347–355.
- Bauer, S., Schmuki, P., von der Mark, K., ve Park, J. (2013). Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. *Progress in Materials Science*, 58(3), 261–326.
- Biesiekierski, A., Lin, J., Li, Y., Ping, D., Yamabe-Mitarai, Y., ve Wen, C. (2016). Investigations into Ti-(Nb,Ta)-Fe alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 32, 336–347.
- Brandes, E. A., ve Brook, G. B. (Ed.). (1998). *Smithells Light Metals Handbook*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Brinker, C. J. (1988). Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects On Structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 31–50.
- Bronzino, J. D. (2000). *The Biomedical Engineering HandBook*-Volume I-. (J. D. Bronzino, Ed.) (Second Edition).
- Bronzino, J. ve Enderle, J. (2012). *Introduction to Biomedical Engineering*. (J. Enderle & J. D. Bronzio, Ed.) (Third Edition).
- Burdick, J. A., ve Mauck, R. L. (Ed.). (2011). *Biomaterials for Tissue Engineering Applications*. Wien, NewYork: Springer.
- Brinker, C. J., ve Scherer., G. W. (1990). *Sol-gel Science*.
- Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G. (2014). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*. (P. D. K. Genel, Ed.) (8.Baskı). Nobel.
- Carter, C. B., ve Norton, M. G. (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer.
- Chaneliere, C., Autran, J. L., Devine, R. A. B., ve Balland, B. (1998). Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 22(6), 269–322.
- Chang, Y.-Y., Huang, H.-L., Chen, H.-J., Lai, C.-H., ve Wen, C.-Y. (2014). Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 259, 193–198.
- Chen, Q., ve Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 87, 1–57.
- Chen, X.-B., Birbilis, N., ve Abbott, T. B. (2012). Effect of [Ca²⁺] and [PO₄³⁻] levels on the formation of calcium phosphate conversion coatings on die-cast magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*, 55(3), 226–232.

- Chen, Y., Xu, Z., Smith, C., ve Sankar, J. (2014). Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia*, 10(11), 4561–4573.
- Chen, Y., Yang, Y., Zhang, W., Zhang, T., ve Wang, F. (2017). Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 92–103.
- Cheng, Y., Cai, W., Li, H. T., ve Zheng, Y. F. (2006). Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity. *Journal of Materials Science*, 41(15), 4961–4964.
- Devan, R. S., Ho, W. Der, Wu, S. Y., ve Ma, Y. R. (2010). Low-temperature phase transformation and phonon confinement in one-dimensional Ta₂O₅ nanorods. *Journal of Applied Crystallography*, 43(3), 498–503.
- Dowling, N. E. (2000). *Mechanical Behavior of Materials*. (K. S. Prasad ve R. Narayanasamy, Ed.) (Fourth Edition). Boston: Pearson.
- Dubruel, P., ve Vlierberghe, S. V. (Editörler). (2014). *Biomaterials for Bone Regeneration - Novel Techniques and Applications*. Amsterdam: Woodhead Publishing.
- Egorov, K. V., Lebedinskii, Y. Y., Markeev, A. M., ve Orlov, O. M. (2015). Full ALD Ta₂O₅-based stacks for resistive random access memory grown with in vacuo XPS monitoring. *Applied Surface Science*, 356, 454–459.
- Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., ve Meyers, M. A. (2008). *Biomedical Applications of Titanium and its Alloys*, (March), 1–4.
- Esmaily, M., Mortazavi, N., Svensson, J. E., Halvarsson, M., Jarfors, A. E. W., Wessén, M., Arrabal, R., ve Johansson, L. G. (2016). On the microstructure and corrosion behavior of AZ91/SiC composites produced by rheocasting. *Materials Chemistry and Physics*, 180, 29–37.
- Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S., ve Johansson, L. G. (2017). Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 89, 92–193.
- Fontana, M. (1986). *Corrosion Engineering*. (M. B. Bever, S. M. Copley, M. E. Shank, C. A. Wert, ve G. L. Wilkes, Ed.). Singapore: McGraw-Hill.
- Frandsen, C. J., Brammer, K. S., Noh, K., Johnston, G., ve Jin, S. (2014). Tantalum coating on TiO₂ nanotubes induces superior rate of matrix mineralization and osteofunctionality in human osteoblasts. *Materials Science and Engineering C*, 37(1), 332–341.
- Gaines, L., Cuenca, R., Stodolsky, F., ve Wu, S. (1996). Potential Automotive Uses of Wrought Magnesium Alloys. *Automotive Technology Development*, (1), 7.
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., ve Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials , the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425.

- Gladczuk, L., Patel, A., Paur, C. S., ve Sosnowski, M. (2004). Tantalum films for protective coatings of steel. *Thin Solid Films*, 467(1–2), 150–157.
- Gobara, M., Shamekh, M., ve Akid, R. (2015). Improving the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy through reinforcement with titanium carbides and borides. *Journal of Magnesium and Alloys*, 3(2), 112–120.
- Gopi, D., Bhalaji, P. R., Ramya, S., ve Kavitha, L. (2015). Evaluation of biodegradability of surface treated AZ91 magnesium alloy in SBF solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 218–227.
- Gray, J. E., ve Luan, B. (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88–113.
- Gu, Y., Chen, C. F., Bandopadhyay, S., Ning, C., Zhang, Y., ve Guo, Y. (2012). Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid. *Applied Surface Science*, 258(16), 6116–6126.
- Guglielmi, M., ve Carturan, G. (1988). Precursors for Sol-Gel Preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1–3), 16–30.
- Gupta, M., ve Sharon, N. M. L. (2010). *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*. Canada: Wiley.
- Güven, Ş. Y. (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303–311.
- Haghshenas, M. (2017). Mechanical characteristics of biodegradable magnesium matrix composites: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5(2), 189–201.
- Heimann, R. B. (2013). Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 233, 27–38.
- Hermawan, H., Ramdan, D., ve Djuansjah, J. R. P. (2011). *Metals for Biomedical Applications, Biomedical Engineering - From Theory to Applications*.
- Hiromoto, S., Inoue, M., Taguchi, T., Yamane, M., ve 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(1), 520–530.
- Hiromoto, S., Tomozawa, M., ve 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., ve Yamamoto, A. (2009). High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 54(27), 7085–7093.
- Hornberger, H., Virtanen, S., ve Boccaccini, A. R. (2012). Biomedical coatings on magnesium alloys - A review. *Acta Biomaterialia*, 8(7), 2442–2455.

- Hryniewicz, T., Rokosz, K., ve Filippi, M. (2009). Biomaterial studies on AISI 316L stainless steel after magnetoelectropolishing. *Materials*, 2(1), 129–145.
- Hu, W., Xu, J., Lu, X., Hu, D., Tao, H., Munroe, P., ve Xie, Z. H. (2016). Corrosion and wear behaviours of a reactive-sputter-deposited Ta₂O₅ nanoceramic coating. *Applied Surface Science*, 368, 177–190.
- Hussein, A. H., Gepreel, M. A. H., Gouda, M. K., Hefnawy, A. M., ve Kandil, S. H. (2016). Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys. *Materials Science and Engineering C*, 61, 574–578.
- Ibrahim, M. Z., Sarhan, A. A. D., Yusuf, F., ve Hamdi, M. (2017). Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 636–667.
- Jamesh, M. I., Wu, G., Zhao, Y., McKenzie, D. R., Bilek, M. M. M., ve 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.
- Ji, L., ve Jiang, Y. (2006). Dielectric and microstructure modification of Ta₂O₅ ceramics by laser sintering. *Materials Letters*, 60(1), 86–89.
- Jiang, A., Yohannan, A., Nnolim, N. O., Tyson, T. a, Axe, L., Lee, S. L., ve Cote, P. (2002). Investigation of the structure of beta-Tantalum. *Thin Solid Films*, 437(1–2), 26.
- Jiang, Y., Liu, P., Liu, Y., Liu, X., Li, F., Ni, L., Yan, Y., ve Huo, P. (2016). Construction of amorphous Ta₂O₅/g-C₃N₄ nanosheet hybrids with superior visible-light photoactivities for organic dye degradation and mechanism insight. *Separation and Purification Technology*, 170, 10–21.
- Jin, W., Wang, G., Lin, Z., Feng, H., Li, W., Peng, X., Quasim, A. M., ve Chu, P. K. (2017). Corrosion resistance and cytocompatibility of tantalum-surface-functionalized biomedical ZK60 Mg alloy. *Corrosion Science*, 114, 45–56.
- Kainer, K. U. (Ed.). (2003). *Magnesium : Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications*. Germany: Wiley.
- Kamieniak, K., ve Malik, M. A. (2015). The Influence of Reinforcement Purity on Corrosion Resistance of AM50/SiC Composites. *Solid State Phenomena*, 227, 43–46.
- Kandil, A. (2012). Microstructure and Mechanical Properties of SiCp / AZ91 Magnesium Matrix Composites Processed By Stir Casting. *Journal of Engineering Sciences, Assiut University*, 40(1), 255–270.
- 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.
- Kiahosseini, S. R., Afshar, A., Mojtahedzadeh Larijani, M., ve Yousefpour, M. (2017). Structural and corrosion characterization of hydroxyapatite/zirconium nitride-coated

- AZ91 magnesium alloy by ion beam sputtering. *Applied Surface Science*, 401, 172–180.
- Kirkland, N. T., Birbilis, N., ve Staiger, M. P. (2012). Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, 8(3), 925–936.
- Klee, D., ve Höcker, H. (2000). Polymers for Biomedical Applications : Improvement of the Interface Compatibility. *Advances in Polymer Science*, 149, 1–57.
- Kokubo, T. (Ed.). (2008). *Bioceramics and their clinical applications*. North America: Woodhead Publishing.
- Kokubo, T., Kim, H. M., ve Kawashita, M. (2003). Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, 24(13), 2161–2175.
- Kopova, I., Stráský, J., Harcuba, P., Landa, M., Janeček, M., ve Bačáková, L. (2016). Newly developed Ti-Nb-Zr-Ta-Si-Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility. *Materials Science and Engineering C*, 60, 230–238.
- Krebs, R. E. (2006). *The History and Use of our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*. (Second Edition). London: Greenwood Press.
- Kukli, K., Aarik, J., Aidla, A., Siimon, H., Ritala, M., ve Leskelä, M. (1997). In situ study of atomic layer epitaxy growth of tantalum oxide thin films from Ta(OC₂H₅)₅ and H₂O. *Applied Surface Science*, 112, 236–242.
- Kurtz, S. (2012). *PEEK Biomaterials Handbook*. Oxford: Wiley.
- Lee, S. L., Cipollo, M., Windover, D., ve Rickard, C. (1999). Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten salt. *Surface and Coatings Technology*, 120–121, 44–52.
- Lee, S. L., Doxbeck, M., Mueller, J., Cipollo, M., ve Cote, P. (2004). Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating. *Surface and Coatings Technology*, 177–178, 44–51.
- Levy, D., ve Zayat, M. (Ed.). (2017). *The Sol-Gel Handbook, Synthesis, Characterization, and Applications, Vol 1. Part 1. Sol-Gel Chemistry and Methods*. Weinheim: Wiley.
- Li, X., Chu, C., ve Chu, P. K. (2016). Effects of external stress on biodegradable orthopedic materials: A review. *Bioactive Materials*, 1(1), 77–84.
- Li, X., Wang, L., Yu, X., Feng, Y., Wang, C., Yang, K., ve Su, D. (2013). Tantalum coating on porous Ti6Al4V scaffold using chemical vapor deposition and preliminary biological evaluation. *Materials Science and Engineering C*, 33(5), 2987–2994.
- Lide, D. R., (Ed.). (2003). *Handbook of Chemistry and Physics*. New York: CRC Press.
- Lin, M. C., Tsai, C. Y., ve Uan, J. Y. (2007). Converting hcp Mg-Al-Zn alloy into bcc Mg-Li-Al-Zn alloy by electrolytic deposition and diffusion of reduced lithium atoms in a molten salt electrolyte LiCl-KCl. *Scripta Materialia*, 56(7), 597–600.

- Liu, C., Xin, Y., Tang, G., ve Chu, P. K. (2007). Influence of heat treatment on degradation behavior of bio-degradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering A*, 456(1–2), 350–357.
- Liu, G. Y., Hu, J., Ding, Z. K., ve Wang, C. (2011). Formation mechanism of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1118–1124.
- Liu, J., Chang, L., Liu, H., Li, Y., Yang, H., ve Ruan, J. (2017). Microstructure, mechanical behavior and biocompatibility of powder metallurgy Nb-Ti-Ta alloys as biomedical material. *Materials Science and Engineering C*, 71, 512–519.
- Liu, X., Osawa, Y., Takamori, S., ve Mukai, T. (2008). Microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy produced with ultrasonic vibration. *Materials Science and Engineering A*, 487(1–2), 120–123.
- Ma, J., Thompson, M., Zhao, N., ve Zhu, D. (2014). Similarities and differences in coatings for magnesium-based stents and orthopaedic implants. *Journal of Orthopaedic Translation*, 2(3), 118–130.
- Ma, Z., Xie, H., Wang, B., Wei, X., ve Zhao, D. (2016). A novel Tantalum coating on porous SiC used for bone filling material. *Materials Letters*, 179, 166–169.
- Maeng, S., Axe, L., Tyson, T. A., ve Cote, P. (2006). Corrosion behaviour of electrodeposited and sputtered Cr coatings and sputtered Ta coatings with α and β phases. *Surface and Coatings Technology*, 200(20–21), 5767–5777.
- Maho, A., Detrich, S., Delhalle, J., ve Mekhalif, Z. (2013). Sol-gel synthesis of tantalum oxide and phosphonic acid-modified carbon nanotubes composite coatings on titanium surfaces. *Materials Science and Engineering C*, 33(5), 2686–2697.
- Majumdar, J. D., Bhattacharyya, U., Biswas, A., ve Manna, I. (2008). Studies on thermal oxidation of Mg-alloy (AZ91) for improving corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 202(15), 3638–3642.
- Mal'chik, A. G., Kuznetsova, S. A., Kryuchkova, S. O., ve Kozik, V. V. (2017). Sol-gel synthesis of Ta₂O₅-SiO₂ composites from tantalum(V) chloride and tetraethyl orthosilicate in ethanol. *Inorganic Materials*, 53(9), 994–1003.
- Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., ve Rajamanickam, A. (2010). Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2(1), 40–54.
- Manjakkal, L., Zaraska, K., Cvejic, K., Kulawik, J., ve Szwagierczak, D. (2016). Potentiometric RuO₂-Ta₂O₅ pH sensors fabricated using thick film and LTCC technologies. *Talanta*, 147, 233–240.
- Mannequin, C., Tsuruoka, T., Hasegawa, T., ve Aono, M. (2016). Identification and roles of nonstoichiometric oxygen in amorphous Ta₂O₅ thin films deposited by electron beam and sputtering processes. *Applied Surface Science*, 385, 426–435.
- Manoj Kumar, R., Kuntal, K. K., Singh, S., Gupta, P., Bhushan, B., Gopinath, P., ve Lahiri, D. (2016). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating on Mg-3Zn alloy for orthopaedic application. *Surface and Coatings Technology*, 287, 82–92.

- Mario, C. Di, Griffiths, H., Goktekin, O., Peeters, N., Verbist, J., Bosiers, M., Deloosse, K., Ilsley, C., ve Erbel, R. (2004). Drug-Eluting Bioabsorbable Magnesium Stent. *Journal of Interventional Cardiology*, 17(6), 391–395.
- Matson, D. W., McClanahan, E. D., Rice, J. P., Lee, S. L., ve Windover, D. (2000). Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications. *Surface and Coatings Technology*, 133–134, 411–416.
- Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., ve Kawasaki, T. (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, 22(11), 1253–1262.
- McBride, E. D. (1938). Absorbable metal in bone surgery: A further report on the use of magnesium alloys. *Journal of the American Medical Association*, 111(27), 2464–2467.
- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Washington: Springer.
- Mezbahul-Islam, M., Mostafa, A. O., ve Medraj, M. (2014). Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data. *Journal of Materials*, 2014(October), 1–33.
- Mingo, B., Arrabal, R., Mohedano, M., Pardo, A., ve Matykina, E. (2017). Corrosion and wear of PEO coated AZ91/SiC composites. *Surface and Coatings Technology*, 309, 1023–1032.
- Mizuno, T., Nagata, H., ve Manabe, S. (1988). Attempts to avoid cracks during drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1–3), 236–240.
- Moldovan, M., Weyant, C. M., Johnson, D. L., ve Faber, K. T. (2004). Tantalum oxide coatings as candidate environmental barriers. *Journal of Thermal Spray Technology*, 13(1), 51–56.
- Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), 477–486.
- Niinomi, M. (Ed.) (2010). *Metals for biomedical devices*. Boca: Woodhead Publishing, CRC Press.
- Niinomi, M., Nakai, M., ve Hieda, J. (2012). Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 8(11), 3888–3903.
- Niu, B., Shi, P., Wei, D., Shanshan, E., Li, Q., ve 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.
- ASM (1990). *ASM Handbook Vol.2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. USA: ASM International.
- Oshida, Y. (2007). *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. (Second Edition). Indianapolis: Elsevier.

- Pan, F., Yang, M., ve 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(12), 1211–1221.
- Pan, Y., He, S., Wang, D., Huang, D., Zheng, T., Wang, S., Dong, P., Chen, C. (2015). In vitro degradation and electrochemical corrosion evaluations of microarc oxidized pure Mg, Mg-Ca and Mg-Ca-Zn alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 47, 85–96.
- Park, J. B. (1979). *Biomaterials*. South Carolina: Plenum Press.
- 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(6), 2282–2288.
- Perez, N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*. Boston, New York: Kluwer Academic Publishers.
- Qudong, W., Yizhen, L., Xiaoqin, Z., Wenjiang, D., Yanping, Z., Qinghua, L., ve Jie, L. (1999). Study on the fluidity of AZ91 + xRE magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 271(1–2), 109–115.
- Quinson, J. F., Tchiphkam, N., Dumas, J., Bovier, C., ve Serughetti, J. (1988). Drying evolution of wet silica gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1–3), 231–235.
- Rahmati, B., Sarhan, A. A. D., Zalnezhad, E., Kamiab, Z., Dabbagh, A., Choudhury, D., ve 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(1), 466–480.
- Rahmati, B., Zalnezhad, E., Sarhan, A. A. D., Kamiab, Z., Nasiri Tabrizi, B., ve Abas, W. A. B. W. (2015). Enhancing the adhesion strength of tantalum oxide ceramic thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy by thermal surface treatment. *Ceramics International*, 41(10), 13055–13063.
- Ramakrishna, S., Huang, Z.-M., Kumar, G. V, Batchelor, A. W., ve Mayer, J. (2003). *An Introduction to Biocomposites - Series on Biomaterials and Bioengineering Vol.1*. South Carolina: Imperial College Press.
- Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., ve Kam, W. L. (2001). Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technology*, 61, 1189–1224.
- Ren, Y., Zhou, H., Nabiyouni, M., ve 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.
- Roberge, P. R. (1999). *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Rojaee, R., Fathi, M., ve Raeissi, K. (2013). Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating. *Materials Science and Engineering C*, 33(7), 3817–3825.

- Rojaee, R., Fathi, M., ve 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(4), 409–414.
- Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., ve Babonneau, F. (1988). Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1–3), 65–76.
- Sapra, S., Li, H., Wang, Z., ve Suni, I. I. (2006). Voltammetry and Impedance Studies of Ta in Aqueous HF. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(6), B193.
- Sathasivam, S., Williamson, B. A. D., Kafizas, A., Althabaiti, S. A., Obaid, A. Y., Basahel, S. N., Scanlon, D. A., Carmalt, C. J., ve Parkin, I. P. (2017). Computational and experimental study of Ta₂O₅ thin films. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 202–210.
- Scherer, G. W. (1988). Aging and Drying of Gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 77–92.
- Schmidt, H. (1988). Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1–3), 51–64.
- Schweitzer, P. A. (2010). *Fundamentals of Corrosion Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. London: CRC Press.
- Shah, F. A., Trobos, M., Thomsen, P., ve Palmquist, A. (2016). Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants - Is one truly better than the other? *Materials Science and Engineering C*, 62, 960–966.
- Shang, P., Xiong, S., Li, L., Tian, D., ve Ai, W. (2013). Investigation on thermal stability of Ta₂O₅, TiO₂ and Al₂O₃ coatings for application at high temperature. *Applied Surface Science*, 285, 713–720.
- Singh Raman, R. K., Jafari, S., ve Harandi, S. E. (2015). Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. *Engineering Fracture Mechanics*, 137, 97–108.
- Smith, W. F. (1994). *Structure and Properties of Engineering Alloys* (Second Edition). Florida: McGraw-Hill.
- Song, G.-L. (Ed.). (2011). *Corrosion of magnesium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing.
- Song, G. L., ve Atrens, A. (1999). Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 1(1), 11–33.
- Spriano, S., Vernè, E., Faga, M. G., Bugliosi, S., ve Maina, G. (2005). Surface treatment on an implant cobalt alloy for high biocompatibility and wear resistance. *Wear*, 259(7–12), 919–925.
- Srivastav A. (2011). *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*. (A. Laskovsk, Ed.)
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., ve Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734.

- Stavrou, E., Zaug, J. M., Bastae, S., ve Kunz, M. (2017). A study of tantalum pentoxide Ta₂O₅ structures up to 28 GPa. *Journals of Applied Physics*, 121, 1–6.
- Stenlund, P., Omar, O., Brohede, U., Norgren, S., Norlindh, B., Johansson, A., Lausmaa, J., Thomsen, P., ve Palmquist, A. (2015). Bone response to a novel Ti-Ta-Nb-Zr alloy. *Acta Biomaterialia*, 20, 165–175.
- Sun, L., Berndt, C. C., Gross, K. a, ve Kucuk, A. (2001). Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma- Sprayed Hy droxyapatite Coatings : A Review. *Journal of Biomedical Materials Research*, 58(5), 570–592.
- Sun, Y. S., Chang, J. H., ve Huang, H. H. (2013). Corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface coated with amorphous tantalum pentoxide. *Thin Solid Films*, 528, 130–135.
- Suqiu, J., Sheng, J. S., Guangping, S., ve Jun, Y. (2005). The Corrosion Behaviour of Mg Alloy AZ91D/TiCp Metal Matrix Composite. *Materials Science Forum*, 488–489, 705–708.
- Tahmasebifar, A., Kayhan, S. M., Evis, Z., Tezcaner, A., Çinici, H., ve Koç, M. (2016). Mechanical, electrochemical and biocompatibility evaluation of AZ91D magnesium alloy as a biomaterial. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 906–919.
- Tan, L., Yu, X., Wan, P., ve Yang, K. (2013). Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review. *Journal of Materials Science and Technology*, 29(6), 503–513.
- Thompson, S. A. (2000). An overview of nickel – titanium alloys used in dentistry. *International Endodontic Journal*, 33, 297–310.
- Toygün, Ş., Köneçoğlu, G., ve Kalpaklı, Y. (2013). General Principles of Sol-Gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31, 456–476.
- Tran, P. A., Fox, K., ve Tran, N. (2017). Novel hierarchical tantalum oxide-PDMS hybrid coating for medical implants: One pot synthesis, characterization and modulation of fibroblast proliferation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 485, 106–115.
- Virtanen, S. (2011). Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(20), 1600–1608.
- Wang, D., ve Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 327–338.
- Wang, M. J., Chao, S. C., ve 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. J., Li, C. F., ve Yen, S. K. (2013). Electrolytic MgO/ZrO₂ duplex-layer coating on AZ91D magnesium alloy for corrosion resistance. *Corrosion Science*, 76, 142–153.

- Wang, X., Zeng, X., Wu, G., Yao, S., ve Lai, Y. (2007). Effects of tantalum ion implantation on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 437(1–2), 87–92.
- Westengen, H. (2001). Magnesium Alloys: Properties and Applications. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 4746–4753.
- Witte, F. (2015). Reprint of : The history of biodegradable magnesium implants : A review. *Acta Biomaterialia*, 23, S28–S40.
- Witte, F., ve Eliezer, A. (2012). Biodegradable metals. *Degradation of Implant Materials*, 77, 93–109.
- Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Vogt, C., Vogt, J., Donath, T., ve Beckmann, F. (2010). In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442. *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1792–1799.
- Wolf, M. J., Roitsch, S., Mayer, J., Nijmeijer, A., ve Bouwmeester, H. J. M. (2013). Fabrication of ultrathin films of Ta₂O₅ by a sol-gel method. *Thin Solid Films*, 527, 354–357.
- Wu, G., Ibrahim, J. M., ve Chu, P. K. (2013). Surface design of biodegradable magnesium alloys - A review. *Surface and Coatings Technology*, 233, 2–12.
- Xin, Y., Hu, T., ve Chu, P. K. (2011). Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO₃⁻. *Corrosion Science*, 53(4), 1522–1528.
- Xin, Y., Hu, T., ve Chu, P. K. (2011). In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia*, 7(4), 1452–1459.
- Xin, Y., Liu, C., Zhang, X., Tang, G., Tian, X., ve Chu, P. K. (2007). Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids. *Journal of Materials Research*, 22(07), 2004–2011.
- Xiong, Y., Lu, C., Wang, C., ve 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, G., Shen, X., Hu, Y., Ma, P., ve Cai, K. (2015). Fabrication of tantalum oxide layers onto titanium substrates for improved corrosion resistance and cytocompatibility. *Surface and Coatings Technology*, 272, 58–65.
- Xu, J., Hu, W., Xie, Z. H., ve 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, Y. F., Xiao, Y. F., Yi, D. Q., Liu, H. Q., Wu, L., ve Wen, J. (2015). Corrosion behavior of Ti-Nb-Ta-Zr-Fe alloy for biomedical applications in Ringer's solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(8), 2556–2563.

- Yanovska, A., Kuznetsov, V., Stanislavov, A., Danilchenko, S., ve Sukhodub, L. (2012). Calcium-phosphate coatings obtained biomimetically on magnesium substrates under low magnetic field. *Applied Surface Science*, 258(22), 8577–8584.
- Yildirim, S., Ulutas, K., Deger, D., Zayim, E. O., ve Turhan, I. (2005). Dielectric properties of sol–gel derived Ta₂O₅ thin films. *Vacuum*, 77(3), 329–335.
- Zein El Abedin, S., Welz-Biermann, U., ve Endres, F. (2005). A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy. *Electrochemistry Communications*, 7(9), 941–946.
- Zhang, H., Tang, H., ve Yue, T. M. (2018). Fabrication of Ta₂O₅ Reinforced Ta-based Coatings on Ta Substrates by Laser Cladding. *International Journal of Metallurgical ve Materials Engineering*, 4(140), 1–6.
- Zhang, J.-Y., Fang, Q., ve Boyd, I. W. (1999). Growth of tantalum pentoxide film by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 138–139, 320–324.
- Zhang, L., Zhang, J., Chen, C. fu, ve Gu, Y. (2015). Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications. *Corrosion Science*, 91, 7–28.
- Zhang, Z., Yu, H., Chen, G., Yu, H., ve Xu, C. (2011). Correlation between microstructure and tensile properties in powder metallurgy AZ91 alloys. *Materials Letters*, 65(2009), 2686–2689.
- Zhao, D., Witte, F., Lu, F., Wang, J., Li, J., ve Qin, L. (2017). Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective. *Biomaterials*, 112, 287–302.
- Zheng, Y. (2015). *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. Boca Raton: CRC Press.
- Zheng Y.F., Gu X.N., ve 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., ve 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 : GÜL Canser
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 06.08.1992, Ankara
 Medeni hali : Evli
 e-mail : comertcanser@gmail.com
 : canser.gul@cbu.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Ana Bilim Dalı (Ankara)	Devam ediyor.
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Trabzon)	2015
Lise	Kurtuluş Lisesi (Ankara)	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-Halen	Manisa Celal Bayar Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

SCI Expanded Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Durmuş, H., Çömez, N., Gül, C., Yurddaşkal, M., ve Yurddaşkal, M. (2018). Wear performance of Fe-CrCB hardfacing coatings: Dry sand/rubber wheel test and ball-on-disc test. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 77, 37-43
2. Gül, C., Çömez, N., Çivi, C., ve Durmuş, H. (2019). Reliability Analysis of Brinell Hardness Results for Aged Alumix321/SiC Composites. *Transactions of the Indian Institute of Metals*.

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Albayrak, S., Çinici, H., Çalın, R., ve Cömert, C. (2017). Influences of process parameters on the Quality of Hydroxyapatite Coating on AZ91 Magnesium Alloy, *The Online Journal of Science and Technology* 7(3), 58-54.

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Albayrak, S., Çinici, H., Çalın, R., ve Cömert, C. (2017). Hydroxyapatite Coating on AZ91 Magnesium Alloy via Sol-Gel Method, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences* 23(8), 954-956.
2. Gül, C., Albayrak, S., ve Çinici, H. (2017). Sol-Jel Yöntemi ile AZ91 Mg Alaşımı üzerine Hidroksiapatit/PEG kaplanması, *The Journal of International Manufacturing and Production Technologies* 1(1), 6-12.
3. Durmuş, H., Çömez, N., Yurddaşkal, M., ve Gül C. (2017). Fe-Cr-C-B Esaslı Sert Dolgu Kaplamaların Aşınma Davranışı, *The Journal of International Manufacturing and Production Technologies* 1(1), 22-30.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında (Proceedings) Basılan Bildiriler

1. Durmuş, H., Çömez, N., Gül, C., ve Yıldırımkal, M. (2019). Investigation of Mechanical Properties of Al/SiC/nano-FeB Hybrid Composites, *3rd International Students Science Congress*, İzmir, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum).
2. Durmuş, H., Yılmaz, G., ve Gül, C. (2019). Döküm Yöntemi Kullanılarak Oluşturulmuş Al-SiC Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, *2nd International Congress on Engineering and Architecture, (ENAR'19)*, Marmaris, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum)
3. Gül, C., Albayrak, S., ve Çinici, H. (2018). Sol-Gel Process Optimization for the Ability of Ta₂O₅ Coating Layer on AZ91 Mg Alloy, *II. International University Industry Cooperation, R&D and Innovation Congress*, Manisa, TÜRKİYE (Sözlü Sunum).
4. Durmuş, H., Gül, C., Çömez, N., ve Yurddaşkal, M. (2018). The Effect of T6 Treating on Wear Resistance of Alumix 321 / SiC Composite Materials Produced by Hot Pressing, *V. International Multidisciplinary Congress of Eurasia*. Barselona, İSPANYA. (Sözlü Sunum).
5. Durmuş, H., Çömez, N., Gül, C., ve Yurddaşkal, M. (2018). The Effects Of Abrasion Resistance Of The Two-Pass Hardfacing Of Different Chemical Content Wire, *V. International Multidisciplinary Congress of Eurasia*, Barselona, İSPANYA. (Sözlü Sunum).
6. Durmuş, H., Gül, C., Çömez, N., ve Uzun, R.O. (2018). Repair of Mold and Mold Parts of Laser Cladding, *V. International Multidisciplinary Congress of Eurasia*, Barselona, İSPANYA. (Poster).

7. Durmuş, H., Çömez, N., Gül, C., Yurddaşkal, M., ve Uzun, R.O. (2018). Solid State Recycling: Microstructure and Wear Properties of Hot Pressed AA7075 /Al₂O₃ Composites, *Kompege*, İzmir, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum).
8. Durmuş, H., Yurddaşkal, M., Gül, C., ve Çömez, N. (2018). Change of Corrosion Behavior of Hot Pressed Alumix321 / SiC Composites Depending on the SiC Amount, *Kompege*, İzmir, TÜRKİYE. (Poster).
9. Çömez, N., Durmuş, H., Gül, C., ve Yurddaşkal, M. (2018). Wear Performance of the WC-Ni Composite Hardfacing Coating, *Kompege*, İzmir, TÜRKİYE. (Poster).
10. Durmuş, H., Gül, C., Çömez, N., ve Yurddaşkal, M. (2018). A Study on FeMo Hardfacing Coatings: Wear Characteristics and Microstructure. *International Students Science Congress*, İzmir, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum).
11. Durmuş, H., Yurddaşkal, M., Çömez, N., ve Gül, C. (2018). Microstructure and ball-on-disc wear properties of laser-clad FeB coatings on low carbon steel material, *International Students Science Congress*, İzmir, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum).
12. Durmuş, H., Gül, C., Yurddaşkal, M., ve Çömez, N. (2018). Short overview of Hot Rolled UPN160 Profiles: Microstructural and Mechanical Properties, *The International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineers and Technology IMSMATEC*, İzmir, TÜRKİYE. (Poster).
13. Durmuş, H., Gül, C., Yurddaşkal, M., ve Çömez, N. (2018). A Comparative Study about the Fe-C-Cr and Fe-Cr-C-B Based Flux Cored Wires Used in Hardfacing, *II. International Conference on Engineering Technology and Innovation (ICETI)*, Budapeşte, MACARİSTAN. (Poster).
14. Gül, C., Albayrak, S., Çinici, H., ve Çalın, R. (2017). AZ91 Mg Alaşımı Üzerine Yapılan Hidroksiapatit/PEG Kompozit Kaplamalara Ağırlıkça Yüzde PEG Miktarının Etkisi, *V. International Polymeric Composites Symposium and Workshops*, İzmir, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum).
15. 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, *2nd International Defence Industry Symposium IDEFIS*, Kırıkkale, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum).
16. 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 ISTE'2016*, Viyana, AVUSTURYA. (Sözlü Sunum).
17. Albayrak, S., Çinici, H., Çalın, R., ve Cömert, C. (2016). AZ91 Mg Alaşımının Sol-Jel Yöntemiyle Hidroksiapatit Kaplanması, *16th International Materials Symposium IMSP'2016*, Denizli, TÜRKİYE. (Sözlü Sunum).



GAZİ GELECEKTİR..