

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF ZİRKONYUMUN ÜZERİNE MİKROARK OKSİDASYON
YÖNTEMİYLE BİYOAKTİF YÜZEY OLUŞTURULMASI

ZEYNEP ERDÖL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF ZİRKONYUMUN ÜZERİNE
MİKROARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE
BİYOAKTİF YÜZEY OLUŞTURULMASI

ZEYNEP ERDÖL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. METİN USTA

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**FORMATION OF BIOACTIVE SURFACE
ON PURE ZIRCONIUM BY MICROARC
OXIDATION METHOD**

ZEYNEP ERDÖL

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**

DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. METİN USTA

GEBZE

2016



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/08/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynep ERDÖL 'ün tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Kemal KORKMAZ

ÜYE

:Prof. Dr. Ayhan MERGEN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, tek aşamalı ve iki aşamalı Mikroark Oksidasyon (MAO) yöntemiyle zirkonyum üzerine biyoaktif yüzey oluşturulması amaçlanmıştır. İki aşamalı mikroark oksidasyon yönteminde kalsiyum asetat elektrolit çözeltisi içerisinde 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem sürelerinde çalışılırken, tek aşamalı mikroark oksidasyon yöntemi ile 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresinde çalışıldı. Her iki yöntemle elde edilen kaplamaların faz kompozisyonları, yüzey pürüzlülükleri, yüzey morfolojileri, aşınma dirençleri ve biyoaktiflikleri üzerine akım yoğunluğu ve işlem süresinin etkisi incelenmiştir. Her iki yöntemde, artan akım yoğunluğu ve işlem süresi ile kaplama kalınlıkları, gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğü artarken aşınma dirençleri azalmıştır. Tek aşamalı yöntemde biyoaktif yüzey tüm yüzeyi homojen bir şekilde kaplarken, iki aşamalı yöntemde 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılarak elde edilen biyoaktif yüzey heterojen şekilde yüzeyin bir kısmında oluşmuştur. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonuçları değerlendirilerek tek aşamalı yöntemin iki aşamalı yöntemle kıyaslandığında elde edilen özellikler, proses zamanı ve ekonomik açıdan daha avantajlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zirkonyum, Mikroark Oksidasyon, Hidroksiapatit, Biyoaktiflik.

SUMMARY

Zirconium was covered with bioactive surface by single-step and double-step Microarc Oxidation method. While calcium acetate electrolyte was used in double-step microarc oxidation at 0.244, 0.288 and 0.326 A.cm⁻² current density and 5, 15 and 30 min. process time, calcium acetate and calcium glycerophosphate electrolyte were used in single-step microarc oxidation at 0.260 and 0.292 A.cm⁻² current density and 30 min. process time. Effect of current density and process time on the properties of oxide film such as phase composition, surface roughness and morphology, wear resistance and bioactivity were investigated and compared for both methods. Although the coating thickness, porosity and roughness were increased with increased current density and process time, the wear resistance was decreased in single-step and double-step MAO method. The bioactive surface was not uniformly formed on the surface of Zr coated and immersed in simulated body fluid for 8 and 12 days in the double-step method. However, the bioactive HA phase was uniformly formed on the Zr surface in single-step method. According to performed characterization studies, single-step method was advantageous over double-step method.

Keywords: Zirconium, Mikroarc Oxidation, Hydroxyapatite, Bioactivity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan ve engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Metin USTA' ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve her konuda yardımını gördüğüm Arş. Gör. Salim Levent AKTUĞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan Uzman Ahmet NAZIM, Uzman Ömer Faruk DENİZ, Âdem ŞEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her anımda yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Merve ORTAKAYA, Burcu ÇELİK, Elif Ceylan CENGİZ ve Burcu DURSUN'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi, manevi her zaman yanımda olan, aldığım kararlara saygı duyan ve beni her daim destekleyen aileme teşekkür ederim

Bu tez çalışması "113M162 no' lu TÜBİTAK-MAG" projesi tarafından ve "TÜBİTAK 2210-C ÖNCELİKLİ ALANLAR BURSUSU" ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
1.1.Teizin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2.GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1.Neden Zirkonyum?	4
2.2. Zirkonyum	8
2.2.1.Zirkonyum Dioksit	9
2.3.Hidroksiapatit	10
2.4.Mikroark Oksidasyon Yöntemi	13
2.4.1.Mikroark Oksidasyon Yöntemini Etkileyen Faktörler	16
2.4.1.1.Elektrik Parametreleri	16
2.4.1.1.1.Voltaj	17
2.4.1.1.2.Akım Yoğunluğu	17
2.4.1.1.3.Frekans Ve Görev Döngüsü	17
2.4.1.1.4.Oksidasyon Süresi	17
2.4.1.2.Elektrolit Parametreleri	18
2.4.1.2.1.Konsantrasyon	18
2.4.1.2.2.Kompozisyon	18
2.4.2.MAO Kaplamanın Mikro Yapısı	18
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Deneysel Yöntem	20
3.2. Kaplamaların Karakterizasyonu	22
3.2.1. Kaplama Kalınlığı	22
3.2.2.Yüzey Pürüzlülüğü	22

3.2.3. X-Işını Kırınım Analizi	22
3.2.4. Mikro Yapı Karakterizasyonu	22
3.2.5. Aşınma Deneyi	23
4.SONUÇLAR VE YORUMLAR	24
4.1. Kaplama Kinetiği Ve Kalınlıkları	24
4.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülükleri	26
4.3. X-Işını Kırınım Analizi	29
4.4. Kaplamaların Mikro Yapı Karakterizasyonu	33
4.4.1. Kaplamaların Yüzey Morfolojisi	33
4.4.2. Kaplamaların Kesit Alan Morfolojisi	49
4.5. Kaplamaların Aşınma Deneyi	53
5.GENEL SONUÇLAR VE YORUM	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
°C	: Santigrat derece
θ	: X-ışını geliş açısı
μm	: Mikrometre
A.cm^{-2}	: Akım yoğunluğu
cm	: Santimetre
cm^2	: Santimetre Kare
dk	: Dakika
g	: Gram
GPa	: Giga paskal
K	: Kelvin
keV	: Kilo elektron volt
m	: Metre
mm^3	: Milimetre küp
MPa	: Mega paskal
N	: Newton
nm	: Nanometre
Al	: Alüminyum
Al_2O_3	: Alümina
c-ZrO ₂	: Kübik zirkonyum dioksit
Ca	: Kalsiyum
Co-Cr	: Kobalt-Krom
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
HA	: Hidroksiapatit
m-ZrO ₂	: Monoklinik zirkonyum dioksit
MAO	: Mikroark Oksidasyon
Mg	: Magnezyum
P	: Fosfor
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
Ra	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü

SEM : Taramalı elektron mikroskobu
t-ZrO₂ : Tetragonal zirkonyum dioksit
Ti : Titanyum
XRD : X-ışınları kırınımı
Zr : Zirkonyum
ZrO₂ : Zirkonyum dioksit



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: O-Zr faz diyagramı ve monoklinik, tetragonal ve kübik ZrO ₂ 'nin yapısı.	10
2.2: Hidroksiapatitin kristal yapısı.	12
2.3: Mikroark Oksidasyon yönteminin şematik gösterimi (1.Yalıtılmış bölge 2. Güç ünitesi 3. Metal altlık 4. Paslanmaz çelik tank 5.Hava emiş valfi 6. Gözetleme penceresi 7. Karıştırıcı 8. Soğutucu ve filtre ile akış dolaşımı).	14
2.4: Deşarj olayının şematik gösterimi ve MAO boyunca kaplamanın yapısının değişimi.	15
2.5: Mikroark Oksidasyon yönteminin aşamaları.	15
3.1: İki aşamalı yöntem için biyoaktif yüzey oluşturma aşamaları a) mikroark oksidasyon b) yapay vücut sıvısı içinde bekletme.	20
4.1: İki aşamalı yöntemin ilk aşamasında Mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının akım yoğunluğu ve işlem süresi ile değişmesi.	24
4.2: Tek aşamalı Mikroark oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının akım yoğunluğu ve işlem süresi ile değişmesi.	25
4.3: Saf zirkonyumun ve 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.	27
4.4: Saf zirkonyumun ve 0.260 ve 0.292 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.	28
4.5: Zirkonyum üzerinde kristal oksit filmin şematik oluşumu.	29
4.6: 0.244 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analiz değerleri.	30
4.7: 0.288 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analiz değerleri.	31

4.8:	0.326 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analiz değerleri.	31
4.9:	a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analiz değerleri.	32
4.10:	0.244 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (1.krater, 2.birikmiş parçacıklar, 3.mikro çatlaklar).	34
4.11:	0.288 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c)30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (1.krater, 2.mikro çatlaklar, 3.yeniden katılmış havuz, 4.birikmiş parçacıklar).	35
4.12:	0.326 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (1.krater, 2.mikro çatlaklar, 3.yeniden katılmış havuz, 4.birikmiş parçacıklar).	36
4.13:	Saf zirkonyumun a) 8 ve b) 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.	37
4.14:	0.244 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.	38
4.15:	0.288 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.	39
4.16:	0.326 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.	40
4.17:	0.244 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.	41
4.18:	0.288 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.	42

4.19:	0.326 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.	43
4.20:	Literatürde yer alan farklı yöntem ve koşullarda elde edilen HA içeren yüzeylerin SEM ve TEM görüntüleri.	45
4.21:	Yapay vücut sıvısına a) 8, b) 12 süreyle daldırma sonrası 0.326 A.cm ⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların ince film XRD analizi sonuçları.	46
4.22:	8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların akım yoğunluğu ve işlem süresine bağlı olarak GD-OES sonuçları.	47
4.23:	12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların akım yoğunluğu ve işlem süresine bağlı olarak GD-OES sonuçları.	47
4.24:	a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve 30dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri.	48
4.25:	0.244 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alanı görüntüleri ve EDS sonuçları.	50
4.26:	0.288 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alanı görüntüleri ve EDS sonuçları.	51
4.27:	0.326 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alanı görüntüleri ve EDS sonuçları.	52
4.28:	a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve 30dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alanı görüntüleri.	53
4.29:	Saf zirkonyumun aşınma sonucu oluşan iz yapısının a) 100x ve b) 1000x büyütmeleerde çekilen SEM görüntüleri.	54
4.30:	8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.	55
4.31:	8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.288 A.cm ⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.	56

- 4.32: 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri. 57
- 4.33: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri. 58
- 4.34: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri. 59
- 4.35: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri. 60
- 4.36: a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 30dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri. 61
- 4.37: 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 , 0.288 ve 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma hızı verileri. 62
- 4.38: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 , 0.288 ve 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma hızı verileri. 62
- 4.39: Tek aşamalı yöntemle elde edilen, 0.260 ve 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma hızı verileri. 63

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Biyometallerin mekanik özellikleri.	6
2.2: Çeşitli biyomalzemelerin insan vücuduna etkisi.	6
2.3: Zirkonyumun genel özellikleri.	9
2.4: $M_{10}(ZO_4)6X_2$ formülünü oluşturabilecek ana iyonlar.	10
2.5: Temel kalsiyum fosfatlar.	11
2.6: Kemiğin biyomekanik özellikleri.	12
2.7: Hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri.	13
2.8: MAO kaplamanın özelliklerine elektrik parametrelerinin etkisi.	17
3.1: Yapay vücut sıvısının ve insan kaz plazmasının karşılaştırmalı iyon konsantrasyonu.	21
4.1: Değişen akım yoğunluğu ve süreye göre tek aşamalı yöntem ve iki aşamalı yöntem için kaplamaların ortalama kaplama kalınlıkları.	26
4.2: Değişen akım yoğunluğu ve süreye göre tek aşamalı yöntem ve iki aşamalı yöntem için kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.	29
4.3: 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna sahip MAO kaplamaların daldırma sonrası EDS sonuçları.	44
4.4: Tek aşamalı ve iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların aşınma iz alanı ve aşınma hızı verileri	64



1. GİRİŞ

İnsan vücudundaki doku\organlar çeşitli sebeplerden (kazalar, doğum hasarları, kalıtsal bozukluklar ve hastalıklar) dolayı fonksiyonelliğini kaybedebilir veya görevini tam olarak yerine getiremeyebilir. Doku veya organ işleyişindeki en ufak aksaklık insan yaşamını olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz etkiyi ortadan kaldırmak, şiddetini azaltmak ve vücut işleyişine yardımcı olmak için antik çağlardan günümüze kadar doku/organı destekleyecek ya da yerini alacak malzeme arayışına girilmiştir. Bu arayış ilk olarak doğal malzemelerin kullanılmasıyla hayat bulmuş ve böylelikle insanoğlu yaşam koşullarını iyileştirmeye başlamıştır. Zamanla kullanılan doğal malzemelerin yetersiz kalması, uzun dönemde vücuda zarar vermesi ve teknolojinin ilerlemesi sonucu insan vücuduyla uyumlu, daha iyi performans ve özelliklere sahip malzemelerin kullanılması gerektiğinin farkına varılmıştır. Bu gereksinimle ortaya çıkan ve implant olarak kullanılan bu malzemeler “biyomalzeme” olarak adlandırılmıştır.

Bilimsel alanda çok yeni olmasına karşın uygulama açısından kullanımı çok eskilere dayanan biyomalzemelerin ömürleri kısa olmuş ve insan sağlığına kullanılan malzemenin özelliklerine bağlı olarak çeşitli zararlar vermiştir. Bu nedenle uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olan biyouyumluluk terimi ortaya atılmıştır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin kendisini çevreleyen dokuların normal işleyişine engel olmaması ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb.) meydana getirmemesidir. Canlı dokuya yerleştirildikleri zaman implant malzemesine dokunun dört farklı şekilde cevap vermesi beklenir;

- Malzeme toksikse, çevresindeki doku ölür.
- Malzeme toksik değil ve biyo inertse, değişik kalınlıklarda fibroz doku oluşumu gerçekleşir.
- Malzeme toksik değil ve biyoaktifse, doku implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir.
- Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku implantın yerini alır [1].

Biyomalzeme olarak metaller, seramikler ve polimerler kullanılmaktadır. Tüm biyomalzemeler tarafından korozyon direnci, biyouyumluluk, biyoyapışma(kemik büyümesi), biyofonksiyonellik (özellikle kemiğinkine yakın Young modülü ve yorulma dayanımı gibi yeterli mekanik özellikler), işlenebilirlik ve uygulanabilirlik gibi ana gereksinimler yerine getirilmelidir. Ancak bu gereksinimlerin hepsi birden biyomalzemeler tarafından karşılanamamakta ve farklı malzemeler istenilen özelliklere göre farklı davranış sergilemektedir. Örneğin korozyona dirençli malzemeler biyouyumlu olmayabilir ya da tersi bir şekilde biyouyumlu bir malzeme korozyona dirençli olmayabilir.

Metaller ve alaşımları mükemmel elektrik ve ısı iletkenlikleri ve mekanik özelliklerinden dolayı implant malzemesi olarak sıklıkla kullanılır. Ancak, metallerin düşük biyouyumluluğa sahip olması, kolaylıkla korozyona uğraması, dokuyla kıyaslandığı zaman çok sert olmaları ve alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları dezavantajlarıdır. Yüksek biyouyumluluğa ve korozyon direncine sahip seramiklerin işlenebilirlikleri zor ve mekanik özellikleri düşüktür. Biyoaktiflikleri yüksek ancak mekanik dayanımları düşük seramiklerin biyoaktif özelliklerinin metallerin üstün mekanik özellikleri ile birleştirerek yüksek biyoişlevselliği (malzemenin biyoaktif hale gelmesi) olan metalik biyomalzemeler elde edilir. Bu nedenle metal ve alaşımlarına çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri uygulanır. Metallerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için uygulanan tekniklerden bir tanesi Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) olarak da bilinen Mikroark Oksidasyon (MAO) işlemidir.

Mikroark Oksidasyon (MAO), elektrolit içinde yüksek voltaj değerlerinde elektrokimyasal reaksiyonlara dayanan yüzey uygulamasıdır. Gözenekli seramik tabaka, aşınma ve korozyona karşı Al, Ti, Mg ve Zr gibi valf metallerinin yüzeyinde oluşur. MAO işlemi sıkıca yapışan, kristal, gözenekli, göreceli olarak pürüzlü ve kalın oksit tabakası oluşturmak için kullanılır. Kullanılan elektrolit alkali bazlı ve çevre dostudur. Oluşan oksit filmin karakteristiği kullanılan elektrolitin kompozisyonuna, akım yoğunluğuna, akım-voltaj karakteristiğine, altlık malzemesine vb. bağlıdır [2].

Şimdiye kadar Ti, Mg ve Al üzerinde MAO yöntemiyle oluşturulan kaplamaların özellikleri pek çok kez araştırılmıştır. Fakat zirkonyumun implant malzemesi olarak kullanılması, yüzey özelliklerinin ve biyoaktifliğinin artırılması için MAO yönteminin uygulanması literatürde oldukça sınırlıdır. Bu çalışmada, MAO yöntemiyle ticari saflıktaki zirkonyum metal yüzeyine doğrudan tek aşamalı ve iki

aşamalı olmak üzere biyoaktif yüzey olan hidroksiapatit fazı oluşturmuş ve tek aşama ve iki aşamalıyla oluşturulan yüzeylerin özellikleri kıyaslanmıştır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmekte ve çok çeşitli tıbbi cihaz, teşhis ürünleri vb bu teknolojinin en büyük pazarını oluşturmaktadır. Ancak, üretilen biyomalzemeler insan vücuduna yerleştirildiği zaman çeşitli sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak ya da en aza indirmek için hali hazırda kullanılan biyomalzeme kaynaklarına alternatif arayışına girilmiştir. Zirkonyum implantasyon sırasında karşılaşılan problemleri en aza indirmek için umut vadeci malzeme olarak görülmektedir. Ancak literatürde zirkonyumla yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu yüzden bu çalışmada üretilecek olan kaplamalar literatürdeki boşluğu dolduracak bir potansiyel taşımaktadır. Bu çalışmanın getireceği sonuç ile sadece sanayiye değil bilim ve teknoloji alanına da özgün bir katkı sağlanacaktır.

Saf zirkonyumun yüzeyine Mikroark Oksidasyon yöntemiyle kaplama yapılmasında amaçlanan başlıca konular şunlardır:

- Oluşan ZrO_2 'nin biyo inert olması sonucu çevre dokuyla, kimyasal ve biyolojik bağlanma olmaksızın morfolojik bağlanma gösterir. Bu etkiyi arttırmak için, zirkonyumun yüzeyine tek aşamalı ve iki aşamalı yöntemle MAO kullanılarak biyoaktif hidroksiapatit kaplamak ve böylelikle hem üstün mekanik özellikleri hem de biyoaktif özelliklere sahip kaplamalar elde etmek
- Zirkonyumun üzerinde oluşan doğal ince tabakanın yük taşıyan uygulamalarda kullanıldığı zaman hemen kaybolması ve zirkonyum yüzeyinin yük altında yapay vücut sıvısı içerisinde aşınması problemlerini MAO yöntemiyle ortadan kaldırıp mekanik dayanımı yüksek, dolayısıyla biyolojik performansı ve servis ömrü yüksek kaplamalar elde etmek
- Kaplama süresi ve akım yoğunluğunun kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi incelemek ve elde edilen kaplamaların kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, sulu ortam aşınma dirençleri gibi özelliklerinde saf zirkonyuma kıyasla artış elde etmek

2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Neden Zirkonyum?

İnsan yaşantısını kolaylaştırmak için kullanılan biyomalzemelerin implant olarak başarısı temelde üç faktöre oldukça bağlıdır [3]:

- Biyomalzemenin mekanik, kimyasal ve tribolojik özellikleri: Seçilen biyomalzemeler uygulanan yüke karşı mekanik dayanım göstermeli, kırılma tokluğu yüksek olmalı ve en önemlisi oldukça korozif vücut ortamında çok yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip olmalıdır. Biyomalzemeler insan vücuduna yerleştirildikleri zaman uzun süre bozunmadan kalmalıdır. Kullanılan implant malzemesinin elastik modülü, kemiğin elastik modülüne yakın bir değerde olmalıdır. Wolff's kanununa göre, kemiğe göre daha katı implant malzemesi insan vücuduna yerleştirilirse, kemik kemiğin yavaş yavaş erimesine neden olan azaltılmış mekanik strese maruz kalacaktır. Bu olay gerilme kalkanı(stress shielding) olarak bilinir. Konakçı doku ile implantın elastik modülünün eşleşmesi gerilme kalkanın etkisini azaltacaktır [4].
- İmplantın biyouyumluluğu: biyomalzeme seçimi için en önemli gereksinim, insan vücudu tarafından biyomalzemenin kabul edilebilirliğidir. İmplant malzemesi vücuda yerleştirildiği zaman alerji, iltihap ve toksiklik gibi kötü etkilere neden olmamalıdır [3].
- Hastanın sağlık koşulları ve cerrahın yeterliliği [3].

İmplantın başarılı olmasını sağlayan faktörler göz önüne alınarak 1900 yıllardan beri klinik uygulamalarda metaller kullanılmıştır. Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve valf metalleri sıklıkla implant malzemesi olarak kullanılmış, ancak kullanılan metaller ve alaşımlarının zamanla yetersiz olduğu fark edilmiştir.

İnsan tarafından geliştirilen ilk metal alaşımı kemik kırığı plakası (Sherman plakası) ve vidalarını üretmek için kullanılan vanadyum çeliğidir. Paslanmaz çelik, canlı içindeki korozyon dayanımı düşük olduğu için implant olarak uzun süre kullanılamayan vanadyum çeliğinden yapılmıştır. Korozyon direncini arttırmak için küçük miktarda Molibden içeren 18/8 Cr/Ni çeliği kullanılmıştır. Bu alaşım düşük

karbonlu 316L paslanmaz çelik alaşımıdır. Ancak, vücut içerisinde oldukça stresli bölgelerde korozyona uğrar [5].

Kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelikle kıyaslandığı zaman daha iyi mekanik dayanım, aşınma ve korozyon direnci gösterir. Paslanmaz çelikte olduğu gibi kromun bu alaşımlara korozyon direnci sağlamasına ek olarak kobaltta korozyon direncine katkı sağlar. Kobalt-krom alaşımları ortopedik implant olarak sıklıkla kullanılır, ancak kötü etkilere sebep olan, büyük ölçüde metal iyon salınımı temel problemidir [3].

Valf metalleri iyi elektrokimyasal korozyon direnci, çok iyi yüksek sıcaklık dayanımı, termal şok dayanımı, iyi yapışma ve aşınma direnci gibi bazı karakteristik özellikleri paylaşan Al, Mg, Ti, Zr gibi bir grup elementten oluşur. Bu özelliklerin pek çoğu, metalin yalın yüzeyinin üst noktasında ince, bariyer tipi oksit tabakanın (10-100 nm) varlığından kaynaklanır. Biyomalzeme olarak, Mg, Ti ve alaşımları sıklıkla kullanılmaktadır [6].

Mg ve alaşımları yüksek dayanım, işlenebilirlik gibi özelliklere sahip olmasına rağmen zayıf korozyon ve aşınma direnci gibi iki ana sebepten dolayı kullanımları kısıtlıdır [7]. Kalıcı implant olarak kullanıldığı zaman, kalıcı fiziksel iltihaplanma, stentli ve stentsiz hücreler arasında yanlış eşleşme gibi çeşitli problemlere sebep olur. Bu nedenle geçici, biyobozunur implant olarak kullanılır. Mg alaşımlarının bozunması sırasında birçok alaşım çözünüp insan vücuduna geçer. Örneğin, AZ91D magnezyum alaşımı kullanıldığı zaman, sağlık açısından zararlı olan alüminyum insan vücuduna geçer. Mg ve alaşımları, yüksek aşındırıcı iyon konsantrasyonu içeren fiziksel çevrede pH 7.2-7.4' de oldukça hızlı korozyona uğrar ve böylelikle doku, iyileşmesi için yeterli zamana sahip olmadan mekanik sağlamlığını/bütünlüğünü yitirir [3].

Titanyum ve alaşımları yüksek dayanım, düşük elastik modül, düşük yoğunluk ve yüksek korozyon direnci gibi özelliklere sahip olduğu için implant malzemesi olarak sıklıkla kullanılır. Titanyum tamamen inerttir ve tüm vücut sıvılarına karşı korozyona dirençlidir. Bu sebeple biyoyumludur. Titanyum ve alaşımlarının elastik modülü, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarının elastik modülüne kıyasla daha düşüktür [3]. Ti-6Al-4V en popüler titanyum alaşımlarından biridir. Diğer titanyum alaşımları gibi Ti-6Al-4V pek çok iyi özelliğe sahiptir, ancak kemiğine kıyasla yüksek elastik modül ve düşük kayma dayanımı gibi bazı dezavantajları vardır. Titanyumun düşük kayma dayanımına sahip olmasından dolayı kemik vidaları, plakaları ve benzer uygulamalarda daha az tercih edilir [8]. Diğer taraftan alüminyum ve vanadyum insan vücudu için zararlıdır ve alzheimer, sinir sistemi hastalıkları ve

kemik erimesi gibi uzun dönem sağlık problemleri ile ilişkilidirler. Vanadyumun hem yüzeyde bulunan V_2O_5 oksiti hem de elemental hali toksiktir [9].

Tablo 2.1’ de Biyometallerin mekanik özellikleri [4] ve Tablo 2.2’de biyomalzeme olarak kullanılan metallerin insan vücuduna etkisi [3] verilmiştir.

Tablo 2.1: Biyometallerin mekanik özellikleri.

Biyometaller	Young Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)	Sertlik (Vickers, $kg.dk^{-1}$)	Yorulma dayanımı (MPa)
Ti	110	300-740	550	120-200	240
Ti-6Al-4V	120	860-1140	860	310	280-600
Paslanmaz çelik	190	500-950	600	130-180	260-280
Co-Cr alaşımları	210	665-1277	655	300-400	200-300

Tablo 2.2: Çeşitli biyomalzemelerin insan vücuduna etkisi.

Metal	Korozyonun etkisi
Nikel	Deri iltihabı gibi deri hastalıkları
Kobalt	Kansızlık
Krom	Ülser ve merkezi sinir sistemi rahatsızlıkları
Alüminyum	Epilepsi ve Alzheimer
Vanadyum	Sinir sistemi hastalıkları

Görüldüğü üzere, paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve titanyum alaşımları mekanik özellikleri iyi olmasına rağmen korozyona uğrayarak insan vücuduna zarar veren iyon salınımı gerçekleştirdikleri için implant olarak kullanımları kısıtlanmıştır [10]. Bu problemleri ortadan kaldırmak için yeni implant malzemesi arayışına girilmiş ve titanyumla periyodik tabloda aynı gruba (IVB) sahip ve benzer kimyasal ve mekanik özellikler sergileyen zirkonyum ümit verici alternatif implant malzemesi olarak görülmüştür [11].

Zirkonyum iyi mekanik özellikleri, yüksek kırılma tokluğu, kimyasal ve boyutsal kararlılık, düşük stotoksite, düşük termal iletkenliği, mükemmel biyouyumluluk gibi mükemmel teknolojik özelliklerinden dolayı sert doku tedavilerinde, ortopedik ve diş implantlarının üretimi için uygun karakteristiğe sahiptir. Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve titanyum ve alaşımları ile zirkonyum kıyaslandığı zaman, kemiğin elastik modülüne (10-64 GPa) daha yakın elastik modülüne (92 GPa) sahiptir ve bu durum minimal gerilme kalkaniyla sonuçlandığı için avantaj olarak görülmektedir. Zirkonyum, ortopedik ve cerrahi ameliyatları boyunca Manyetik Rezonans görüntüleme için uygunluk sağlayan düşük manyetik hassaslık ($-13.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) gibi kendine has özellikler gösterir [11]. Zirkonyumun yüksek biyouyumluluğu ve korozyon direnci, yüzeyinde oluşan doğal oksit filmle ilişkilidir. Ancak bu doğal oksit filmi, implantasyon sırasında kemik doku ile kimyasal bağ oluşmasını kısıtlayan biyoinert olarak sınıflandırılır. Buna ek olarak, doğal oksit filmi çok incedir (en fazla 2-5 nm) ve tüm kalça/diz artroplastisi gibi yüksek yük taşıyan uygulamalarda zirkonyum kullanıldığı zaman, doğal oksit tabakası aşınmadan dolayı hızlıca kaybolur. Bunun sonucunda, korozyon hızı artar ve sırayla zirkonyum implantının verimliliği ve servis ömrü azalır [12, 13, 14].

Literatürde saf zirkonyum üzerine mikroark oksidasyon yöntemiyle oksit film oluşturma ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Var olan çalışmaların hepsinde iki aşamalı yöntemle biyoaktif yüzey oluşturulmuş ve daha çok işlem süresi, elektrolit kompozisyonu gibi proses parametrelerinin elde edilen özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Değiştirilen proses koşullarında yüzey pürüzlülüğü, korozyon direnci ve biyoaktivlik gibi özellikler incelenmiş olup, aşınma direnci üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu konu ile ilgili yoğunlaşan araştırmacıların çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Sowa ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [6], K_2SiO_3 ve KOH elektrolit çözeltisi kullanarak zirkonyum üzerine plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi ile oksit kaplama oluşturulmuştur. Kaplama öncesi kimyasal işlemin ve kaplama sonrası ısı işlemin oluşan oksit filmin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Oksit tabakanın yapısı ısı işlem sonrası önemli ölçüde değişmiş ve korozyon direnci artmıştır.

Sandhyarani ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [11], zirkonyum üzerine fosfat içerikli elektrolit kullanılarak elde edilen oksit kaplamaların sabit akım yoğunluğunda işlem süresinin (2, 4, 6 ve 8 dk) biyoaktivlik ve korozyon direnci üzerine

etkisi incelenmiştir. İşlem süresinin artmasıyla biyoaktiflik artarken, korozyon direnci 6 dk işlem süresinden sonra azalmaya başlamıştır.

Sandhyarani ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [12], sodyum ortofosfat elektrolit çözeltisinde, zirkonyum üzerine MAO ile sabit akım yoğunluğunda kaplama yaparak görev döngüsü ve frekansın yüzey morfolojisi, korozyon direnci ve biyoaktiflik üzerine etkisi incelenmiştir. Düşük frekanslarda görev döngüsünden bağımsız olarak daha yoğun ve uniform yapı elde edilirken, frekans arttıkça gözenekli yapı oluşmuştur. Frekansın artması korozyon direncini ve apatit oluşum yeteneğini azaltmıştır.

Sandhyarani ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [13], zirkonyum üzerine MAO kaplamanın özelliklerine elektrolit kompozisyonun etkisi incelenmiştir. Elektrolit çözeltisi olarak farklı oranlarda ve kombinasyonlarda $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KOH , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü, gözeneklilik ve korozyon direnci fosfat içerikli elektrolitte silikat içerikli elektrolite göre daha az olduğu belirlenmiştir. En optimum yapı üç elektrolitinde birlikte kullanıldığı kaplamada elde edilmiştir.

Sandhyarani ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada [14], zirkonyum üzerine elektroforetik biriktirme ile birlikte MAO yöntemi kullanılarak oksit film oluşturulmuştur. 2, 4 ve 6 dk işlem süreleri için elektrolit çözeltisi olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanılmış ve elde edilen özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Korozyon direnci ve biyoaktiflik işlem süresinin artmasıyla artmıştır.

2.2. Zirkonyum

Zirkonyum, Martin Heinrich Klaproth tarafından zirkon (ZrSiO_4) mineralinin kompozisyonu analiz edilirken 1789 yılında keşfedilmiştir. İsveçli bilim adamı Johs Jacob Berzelius tarafından 1824 yılında izole edilmiştir ve son olarak 1914 yılında saf halde hazırlanmıştır. Zirkonyum hafniyumla kimyasal olarak benzediği için saf Zr elde etmek zordur. Günümüzde zirkonyum, Kroll prosesi olarak bilinen proses vasıtasıyla baddeleyit (ZrO_2) ve zirkon (ZrSiO_4) elde edilir [15]. Zirkonyum Arapçadan türemiş ve kökeni Farsça zar (altın) ve gun (renk) kelimeleridir. Parlak, gümüşü, hafniyum ve titanyumla benzerlik gösteren kuvvetli geçiş metalidir [16]. Kuvvetli korozyon direnci, asit ve ısı dayanımı oksit tabakası ile kaplanması yani pasifleşmesi ile alakalıdır. Zirkonyum tüm biyolojik sistemlerde uygun miktarda bulunur [15].

Zirkonyum periyodik tablonun kırkıncı elementidir. 865 °C'nin altında α fazında kristal yapısı hegzagonal sıkı paketken, 865 °C'nin üstüne β fazında hacim merkezli kübik kristal yapıdadır [15].

Zirkonyumun genel özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir [17].

Tablo 2.3: Zirkonyumun genel özellikleri.

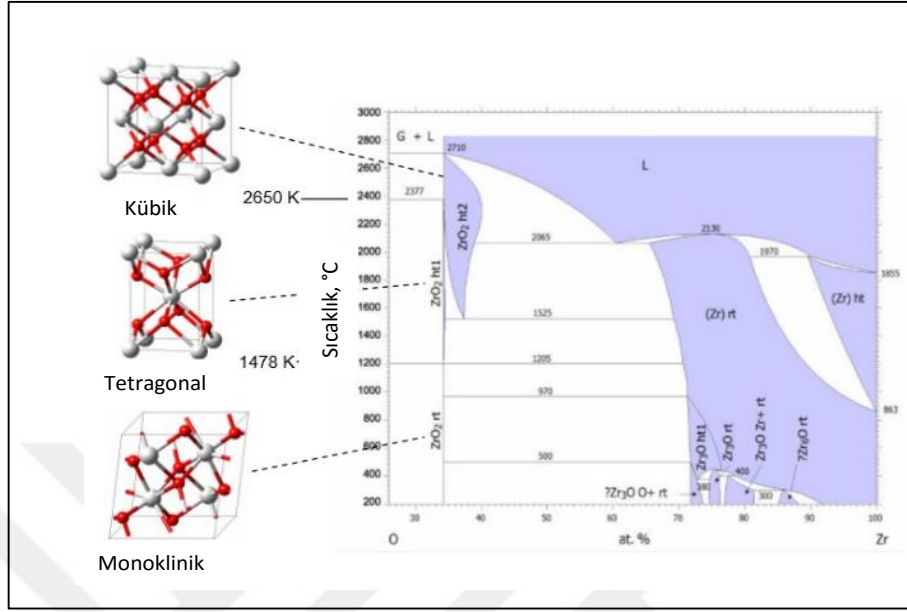
Atom numarası	40
Atomik ağırlık (g.mol⁻¹)	91.224
Faz (25 °C)	Katı
Erime noktası (K)	2128
Kaynama noktası (K)	4682
Yoğunluk (g.cm⁻³)	6.52
Elastik Modülü(GPa)	92

2.2.1. Zirkonyum Dioksit

Zirkonyum dioksit (ZrO₂), Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth tarafından bazı cevherleri ısıttıktan sonra reaksiyon ürünü olarak 1789 yılında tanımlanmıştır [18]. Biyomedikal anlamda ilk olarak 1989 yılında, alümina gevrekliği/kırılabilirliğinden dolayı ortopedik implantlarda başarısız olunca kullanılmaya başlanmıştır. Zirkonyum oksijene maruz kaldığı zaman zirkonyum dioksit oluşur [19].

Zirkonyum dioksit mükemmel mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı oksit seramikler arasında önemli yer tutar [19]. ZrO₂ seramiklerin mekanik özellikleri ve dayanıklılıkları doğrudan kristalografisi ile bağlantılıdır. Atmosferik basınçta, ZrO₂ üç polimorfa sahiptir. Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru monoklinik (m-ZrO₂), tetragonal (t-ZrO₂) ve kübik (c-ZrO₂) fazlarıdır. Monoklinik fazı 1170°C'nin altında yani düşük sıcaklıklarda kararlıdır. P2₁/c boşluk grubu ile tanımlanır. Bu yapıda, zirkonyum atomları oksijen alt kafesi ile 7 katlı koordinasyona sahiptir. Tetragonal faz 1170°C ve 2360°C arasında oluşur. Yapı orantısız kalsiyum flüorit tipindedir (P4₂/nmc) ve Zr atomları 8 katlı koordinasyon gösterir. Kübik fazı, 2360°C'den zirkonyumun erime noktası olan 2680°C'ye kadar olan yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.

Yapı kalsiyum flüorit yapısındadır (Fm3m) [20]. Şekil 2.1’de ZrO₂’nin faz diyagramı görülmektedir [21].



Şekil 2.1: O-Zr faz diyagramı ve monoklinik, tetragonal ve kübik ZrO₂’nin yapısı.

2.3. Hidroksiapatit

Mineral apatit, M₁₀(ZO₄)₆X₂ (veya M₅(ZO₄)₃X) formülüyle temsil edilir. Apatit kelimesi Yunanca hile anlamına gelen ‘apate’ kelimesinden gelmektedir. Apatit kelimesinin bu anlama gelmesinin sebebi çeşitli kristal davranışlarla farklı renklerde bulunması ve bu yüzden sıklıkla zümrüt ve ametist gibi değerli minerallerle karıştırılmasıdır. Bu farklılık, apatit yapısının kısmi olarak karmaşık katı sisteme sahip olmasından kaynaklanmaktadır. M₁₀(ZO₄)₆X₂ formülündeki her bir bileşen Tablo 2.4’de listelenen çok sayıda farklı elementler veya katı haller ile değiştirilebilir [22].

Tablo 2.4. M₁₀(ZO₄)₆X₂ formülünü oluşturabilecek ana iyonlar.

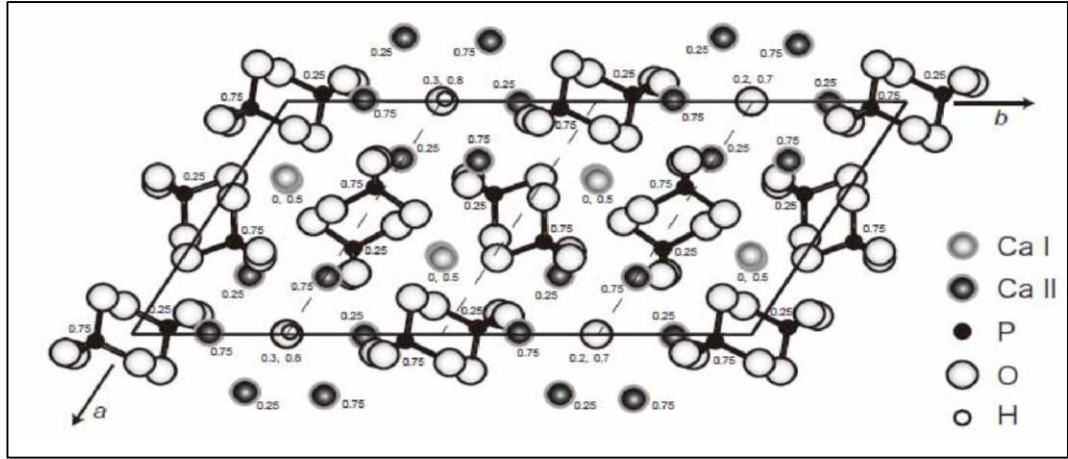
M	Ca ⁺² , Mg ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺² , Mn ⁺² , Fe ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Pb ⁺² , Na ⁺ , K ⁺ , Al ⁺³
ZO₄	PO ₄ ⁻³ , AsO ₄ ⁻³ , VO ₄ ⁻³ , CO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻² , SiO ₄ ⁻⁴
X₂	F ⁻ , Cl ⁻ , O ⁻² , (OH) ⁻ , CO ₃ ⁻²

Doğa da bulunduğu en yaygın form, M'nin Ca^{+2} ve ZO_4 'ün PO_4^{-3} olduğu kalsiyum fosfat apatittir. X bileşenin değişmesiyle oluşan pek çok kalsiyum fosfat grubu vardır ve Tablo 2.5'de bu bileşenler listelenmiştir. X bileşeni OH^- olduğu zaman, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ molekül formüllü hidroksiapatit (HA) adını alır [22].

Tablo 2.5: Temel Kalsiyum Fosfatlar.

Temel Kalsiyum Fosfatlar	Kimyasal formülü	Ca/P
Monokalsiyum fosfat susuz(MCPA)	$Ca(HPO_4)_2$	0.50
Monokalsiyum fosfat monohidrat(MCPM)	$Ca(HPO_4)_2.H_2O$	0.50
Dikalsiyum fosfat susuz(DCPA.monetite)	$CaHPO_4$	1.00
Dikalsiyum fosfat dihidrat(DCPD.brushite)	$Ca(HPO_4)_2.2H_2O$	1.00
Ortakalsiyum fosfat(OCP)	$Ca_8H_2(HPO_4)_6.5H_2O$	1.33
Alfa trikalsiyum fosfat(α -TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	1.50
Beta trikalsiyum fosfat(β -TCP)	$Ca_3(OPO_4)_2$	1.50
Hidroksiapatit	$Ca_{10}(HPO_4)_6(OH)_2$	1.67

Doğal kemik genel olarak % 25 su, %15 organik malzeme (temelde kolajen) ve %60 inorganik mineral faz içerir. HA kemiğin önemli inorganik bileşenidir. Bu nedenle kemiğin iyileştirilmesinde ve metalik protezlerin biyolojik performansını arttırmasında kaplama olarak sıklıkla kullanılan biyoaktif seramiktir. HA'in Ca/P oranı 1.67'dir ve kimyasal olarak insan kemiğine oldukça benzemektedir. Ca/P oranı 1'den düşük olan kalsiyum fosfat biyolojik uygulamalar için uygundur ve oran 1.67'den yüksek olduğunda tekrar emilim hızı ciddi ölçüde azalır. HA hücre boyutları $a=b= 9.42 \text{ \AA}$ ve $c=6.88 \text{ \AA}$ olan hegzagonal yapı gösterir [23]. Şekil 2.2'de hidroksiapatitin kristal yapısı görülmektedir [22].



Şekil 2.2: Hidroksiapatitin kristal yapısı.

Konakçı kemik doku ile güçlü bağ oluşturduğu için biyoaktif olan HA, bu nedenle kemik greft (bir dokunun cerrahi yöntemle başka bölgeye taşınmasıdır.) malzemesi olarak kullanılır [4]. HA'nın temel avantajları biyouyumluluğu, yeni kemik oluşumunu destekleyen yapısı, biyolojik çözünürlüğünün yavaş olması, toksik ve alerjik olmamasıdır. Ne yazık ki, bu avantajlarının yanında insan kemiği ile kıyaslandığında mekanik özelliklerinin düşük olması HA'nın kullanımını düşük yük dayanım uygulamalarıyla sınırlandırır [24].

Tablo 2.6'da kemiğin biyomekanik özellikleri ve Tablo 2.7'de hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri görülmektedir [4].

Tablo 2.6: Kemiğin biyomekanik özellikleri.

Özellikler	Korbal Kemik	Süngerimsi Kemik
Young Modülü(GPa)	14-20	0.05-0.5
Çekme Dayanımı(MPa)	50-150	10-20
Basma Dayanımı(MPa)	170-193	7-10
Kırılma Tokluğu(MPa.m ^{1/2})	2-12	0.1
Yoğunluk(g.cm ⁻³)	18-22	0.1-1.0

Tablo 2.7: Hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri.

Özellikler	Deneysel Sonuç
Young Modülü(GPa)	80-110
Basma Dayanımı(MPa)	400-900
Bükülme Dayanımı(MPa)	115-200
Yoğunluk(g.cm ⁻³)	3.16
Kırılma Tokluğu(MPa.m ^{1/2})	0.7-1.2
Sertlik(HV)	600
Dielektrik Sabiti	7.40-10.47
Biyoaktiflik	Yüksek

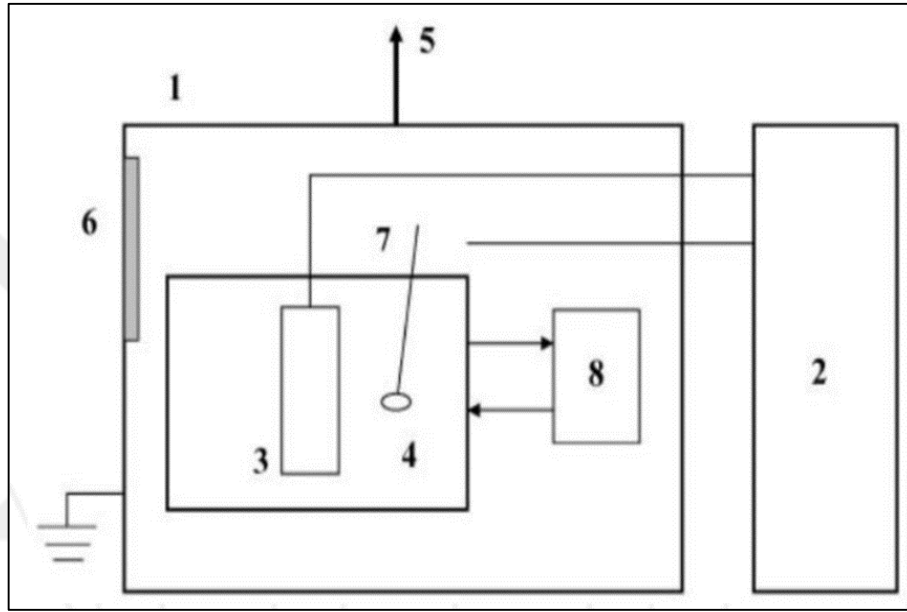
2.4. Mikroark Oksidasyon Yöntemi

Elektrokimyasal bir yüzey işlemi olan Mikroark Oksidasyon işlemi aynı zamanda mikro plazma oksidasyon, anot spark elektroliz, plazma elektrolitik anot uygulaması ve plazma elektrolitik oksidasyon olarak adlandırılır. Proses, elektrolite daldırılan Al, Mg, Ti, Zr, Ta, Nb ve alaşımlarını içeren valf metallерinin yüzeyinde anot oksidasyon kırınım voltajının üstündeki potansiyellerde meydana gelir [25]. Mikroark oksidasyon yönteminin kullanım avantajları; i) aşınma ve korozyon direnci gibi geniş aralıklı kaplama özellikleri; ii) ihmal edilebilir ısı girdisinden dolayı altlık malzemesinin mekanik özelliklerinin kötüleşmesine neden olmaz; iii) kaplamayla altlık arasında yüksek bağlanma dayanımı gösterir; iv) ekipmanları basit ve kullanımı kolaydır; v) vakum vs. gibi gereksinimleri olmadığı için maliyeti düşüktür; vi) alkalın elektrot kullanıldığı ve zararlı egzoz emisyonu içermediği için temiz teknolojinin gereksinimlerini karşılayan, toksik olmayan çevre dostu tekniktir. Bu teknik kaynaklı ve boşluklu düzensiz şekle sahip herhangi bir örneğe uygulanabilir [26].

Al, Mg, Ti, Zr, Ta, Nb ve alaşımları elektrokimyasal vanalar gibi elektrolitin içinde oksitlenmiş elektrik akımını durdurur. Bu nedenle, bu metallерin hepsine valf metalleri denir. Valf metalleri anot olarak davrandıkları ve elektrolite daldırıldıkları zaman, kompakt oksit tabakası metallерin yüzeyinde ilk aşamada ani bir şekilde büyümeye başlar. Akım oksit tabakası büyüdüğü için önemli ölçüde azalır. Voltaj yükseldiği ve kritik değeri aştığı zaman kıvılcım deşarjları güçsüz noktalarda oluşur. Kıvılcım deşarjları hızlıca gelişir ve 10⁻⁴-10⁻⁵ s'de söner. Elektrolit ve altlık arasında

plazma termokimyasal etkileşimlerin doğması için deşarj kanalları içerisindeki sıcaklık ve basınç 10^3 - 10^4 K ve 10^2 - 10^3 MPa ulaşır.

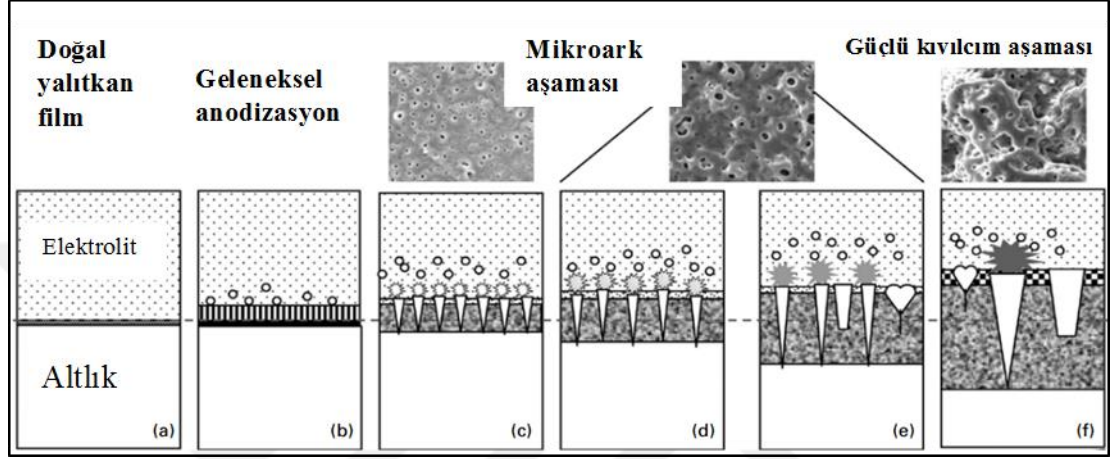
Valf metalleri Mikroark oksidasyon işleminde anot olarak kullanılır ve elektrolite daldırılır. Paslanmaz çelik konteyner elektrolit hücresi ve katot olarak seçilir. Elektrik akımı MAO güç kaynağı tarafından uygulanır. Elektrolitin sıcaklığı yoğunlaştırılmış su tarafından 40°C 'nin altında tutulur [26]. Şekil 2.3'de MAO yönteminin şematik diyagramı gösterilmiştir [27].



Şekil 2.3: Mikroark Oksidasyon yönteminin şematik diyagramı (1.yalıtılmış bölge, 2. Güç ünitesi, 3. Metal altlık, 4. Paslanmaz çelik tank, 5. Hava emiş valfi, 6. Gözetleme penceresi, 7. Karıştırıcı, 8. Soğutucu ve filtre ile akış dolaşımı).

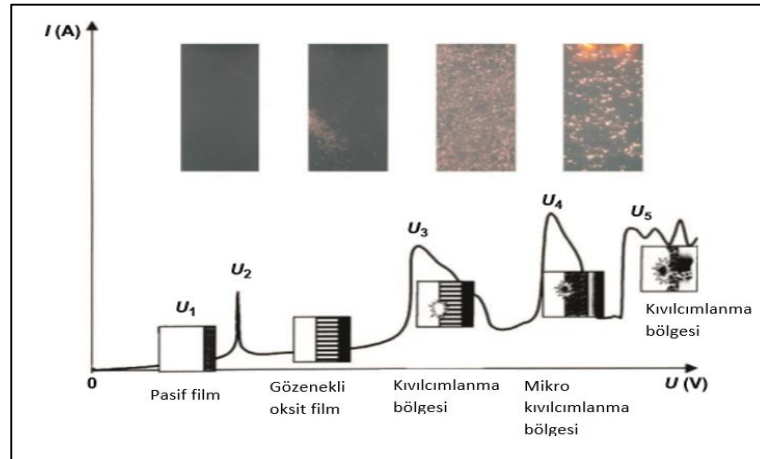
Uygulanan elektrik parametrelerin ve kullanılan elektrolit sisteminin ne olduğuna bakmaksızın MAO kaplamaların temel oluşum mekanizması benzerdir. Örnek olarak sabit akım modu ele alındığında Şekil 2.4.deşarj olayının şematik gösterimini ve MAO boyunca kaplama yapısının şematik gösterimini verir. Altlık metal malzemesinin yüzeyinde çok ince, doğal pasif film vardır fakat bu filmin koruyucu etkisi oldukça sınırlıdır (Şekil 2.4a). Geleneksel anotlaşma basamağında, uygulanan voltaj artmasıyla gözenekli yalıtkan film oluşur (Şekil 2.4.b). Uygulanan voltaj kırınım voltajını aştığı zaman, yalıtkan film boyunca bazı zayıf bölgelerde dielektrik kırılma olur (Şekil 2.4c). Bu aşamada, küçük mikro gözeneklerin oluşmasıyla sonuçlanan çok sayıda ince, uniform, beyaz kıvılcımlar altlığın yüzeyinde oluşur. Kıvılcımların sayısı azalırken rengi beyazdan sarı ile turuncu arasında

kademeli olarak değişir. Mikroark aşaması olarak bilinen sarı-turuncu kıvılcım aşamasında kaplama büyüme hızı hızlıdır. Kaplama kalınlığının artmasıyla, voltaj değeri artar. Oldukça pürüzlü yüzey morfolojine neden olan kıvılcım yoğunluğu artarken sayısı azalır (Şekil 2.4d-e). Voltaj daha da arttırılırsa güçlü kıvılcım deşarjları oluşur (Şekil 2.4f) [26].



Şekil 2.4: Deşarj olayının şematik gösterimi ve MAO boyunca kaplamanın yapısının değişimi.

Genel olarak, voltaj karakteristiğine göre, Mikroark oksidasyon yöntemi Şekil 2.5’de görüldüğü gibi 4 aşamadan oluşur [25].



Şekil 2.5: Mikroark Oksidasyon yönteminin aşamaları.

- Anodik oksidasyon: oksit tabakanın oluşumunun meydana geldiği aşamadır. Düşük voltajlarda, elektrot prosesinin kinetiği Faraday Kanunu’na ve hücrenin

akım-voltaj karakteristiği Ohm Yasası'na göre değişir. Bu yüzden, voltajdaki artış akımda kısmi artışa neden olur (Bölge 0-U₁). U₂ noktasında, önceden oluşan pasif tabaka malzemenin korozyon potansiyeline bağlı olarak çözünür. U₂-U₃ yeniden pasifleşme bölgesinde, gözenekli oksit tabakası voltajın düşmesine bağlı olarak büyür.

- Kıvılcımlanma Bölgesi: U₃ bölgesinde, oksit tabakadaki elektrik alan dayanımı kritik değerin ötesine ulaşır ve kaplama tünelleme veya çarpışma iyonlaşmasından dolayı kırılır. Böylece, oksit tabakanın yüzeyine doğru hızlıca hareket eden küçük parlak kıvılcımlar meydana gelir ve bu durum büyümenin devam etmesine olanak sağlar.
- Mikro kıvılcımlanma Bölgesi: U₄ bölgesinde, çarpışma iyonlaşmasının mekanizması termal iyonizasyon metodunun başlangıcıyla desteklenir ve daha büyük, daha yavaş ark kanalları oluşur. U₄-U₅ bölgesinde, termal iyonlaşma kalınlaşan oksit tabaka yığımında negatif yük artışıyla engellenir. Bu etki göreceli olarak düşük güç ve oluşan ark kanallarının süresiyle belirlenir. Mikro kıvılcımlanmadan dolayı, kaplama kademeli olarak erir ve elektrolitteki elementlerin katılması ile karışır.
- Kıvılcımlanma Bölgesi: U₅ bölgesinin üzerinde, kaplama boyunca oluşan mikro deşarjlar altlığa doğru penetre olur ve güçlü arklara dönüşür. Bu durum termal çatlama gibi yıkıcı etkiye neden olabilir [25].

2.4.1. Mikroark Oksidasyon Yöntemini Etkileyen Faktörler

2.4.1.1. Elektrik Parametreleri

Özellikle Voltaj (U) ve akım yoğunluğu (J) gibi elektrik parametreleri Mikroark Oksidasyonun (MAO) özellikleri ve morfolojisi üzerinde büyük etkiye sahiptir. Genellikle, kesintili güç kaynağı ile hazırlanan kaplamanın özellikleri sürekli güç kaynağı ile hazırlanan kaplamanın özelliklerine göre daha iyidir. Çünkü frekans (f) ve görev döngüsü (δ) kıvılcımlanma karakteristiğini etkiler. Kaplamanın kalınlığı çoğunlukla oksidasyon süresi (t) ile belirlenir. MAO kaplamanın özelliklerine elektrik parametrelerinin etkisi Tablo 2.8'de gösterilmiştir [25].

Tablo 2.8: MAO kaplamanın özelliklerine elektrik parametrelerinin etkisi.

Etki Faktörü	Büyüme Hızı	Gözenek Büyüklüğü	Gözeneklilik	Pürüzlülük
U	Pozitif	Pozitif	Negatif	Pozitif
J	Pozitif	Pozitif	Negatif	Pozitif
δ	Pozitif	Pozitif	Negatif	Pozitif
t	Negatif	Pozitif	Negatif	Pozitif
f	Negatif	Negatif	Pozitif	Negatif

2.4.1.1.1. Voltaj

Kıvılcım deşarjları voltaj altlık malzemesi olarak kullanılan metalin valf değerini aştığı zaman, sadece metalin yüzeyinde meydana gelir. Bu yüzden, MAO'nun voltajı kaplamanın kalınlığı ile yakından ilişkilidir. Kıvılcım deşarj voltaj değeri, akım yoğunluğunun, katodun şeklinin ve artan voltaj modunun ufak etkisi olmasına rağmen esasen farklı metallerle, elektrolitin bileşeniyle, elektrolitin konsantrasyonu ile belirlenir. MAO kaplamanın kalınlığı oksidasyon voltajının artmasıyla büyür. Voltaj artarken mikro gözeneklilik boyutu daha da büyüyeceği ve mikro gözeneklilik miktarı artacağı için voltaj kaplamanın morfolojisini de etkiler [25].

2.4.1.1.2 Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu da voltaj gibi MAO kaplamanın morfolojisini, kompozisyonunu, büyüme hızını ve kalınlığını etkiler. Akım sabit olduğunda kaplamanın kalınlığı ve oksidasyon süresi doğrusal bir ilişkiye sahiptir. Akım yoğunluğu arttığı zaman kaplamanın büyüme hızı artar [25].

2.4.1.1.3. Frekans ve Görev Döngüsü

Görev döngüsü arttığı zaman MAO kaplamanın büyüme hızı artar. Frekansın artırılmasıyla MAO kaplamanın büyüme hızı ve kaplamanın pürüzlülüğü kademeli olarak azalır [25].

2.4.1.1.4. Oksidasyon Süresi

MAO kaplamanın sertliği, yüzey pürüzlülüğü, büyüme hızı ve morfolojisi oksidasyon süresine bağlıdır. Oksidasyon süresinin artması ile mikro gözeneklerin

sayısı ve MAO kaplamanın büyüme hızı azalmasına rağmen mikro gözeneklerin boyutu ve MAO kaplamanın kalınlığı artar. Oksidasyon yönteminin ilk aşamasında ortalama yüzey pürüzlülüğü artar ve sonra azalır [25].

2.4.1.2. Elektrolit Parametreleri

Çeşitli kompozisyonlarda, mikro yapıda ve özelliklerde MAO kaplama uygun elektrolitin seçilmesiyle hazırlanır. pH değerine göre, elektrolit sistemleri nötr, alkalın ve asidik elektrolit olmak üzere üçe ayrılır. Nötr elektrolitler silikat, fosfat, karbonat ve alüminosilikat, alkalın elektrolitler sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit ve asidik elektrolitler sülfürik asit içerir [25]. Seçilen elektrolitin MAO'ya en önemli yapısal etkisi kıvılcım deşarjlarına neden olan dielektrik bozunma için gerekli ön koşul olan ince yalıtkan filmi oluşturmak için metal pasifleşmesini teşvik etmesidir [26].

2.4.1.2.1. Konsantrasyon

MAO elektrolitin konsantrasyonu kıvılcım başlama voltajı, morfoloji, kompozisyon ve kaplamanın özelliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözeltinin iletkenliği arttığı zaman kıvılcım başlama voltajı azalır, kaplamanın kalınlığı doğrusal büyüme sergiler ve mikro gözenek boyutu artmasına rağmen seramik kaplamanın mikro gözeneklerinin sayısı açık bir şekilde azalır [25].

2.4.1.2.2. Kompozisyon

Elektrolitin kompozisyonu MAO kaplamanın özellikleri üzerinde önemli ölçüde etkiye sahiptir. MAO seramik kaplama tarafından adsorplanan iyonlar üzerine yapılan çalışmalara göre, farklı iyonların adsorpsiyon aktivitesi azalan etkiye göre SiO_3^{-2} , PO_4^{-3} , VO_4^{-3} , MoO_4^{-2} , $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$ ve CrO_4^{-2} şeklindedir [25].

2.4.2. MAO Kaplamanın Mikro Yapısı

MAO kaplama altlıktan yüzeye doğru bağlanma tabakası, yoğun tabaka ve gevşek tabaka olmak üzere 3 tabakaya bölünür. Bağlanma tabakası, mikro alanda birbirleriyle testere dişi gibi birleşen altlık ve kaplamayı bağlar. Bu yüzden, seramik

kaplama sıkı bir şekilde altlığa bağlanır. Bağlanma tabakası ve gevşek tabaka arasındaki yoğun tabaka, MAO kaplamanın ağırlıklı olarak yoğun malzemeden oluşan ve çok az mikro gözenek içeren tabakasıdır. Kaplamanın dışındaki gevşek tabaka, büyük tane boyutu ile çok sayıda mikro gözenek içerir. Her bir tabaka arasında açıkça bir sınır yoktur. Bu yüzden, MAO kaplama altlığa iyi bağlanma, mükemmel kimyasal kararlılık ve yüksek ısı dayanımı gösterir.

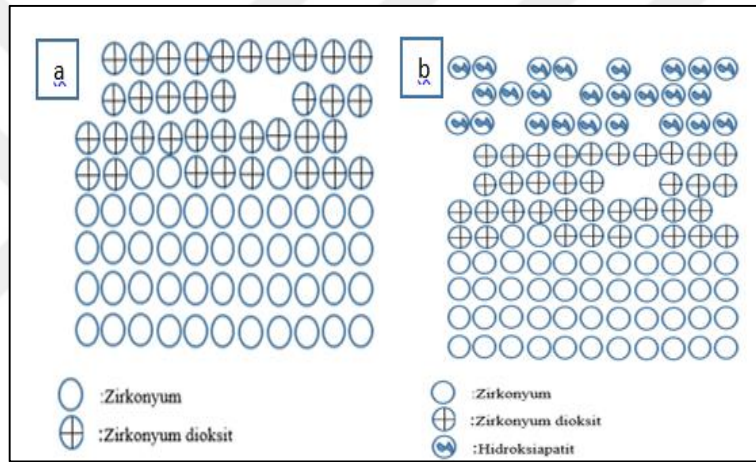
Enine kesitten, MAO kaplama genellikle farklı mikro yapılarda üç tipik kısım içerir. Bunlar, i) birkaç mikrometre kalınlığıyla mikro gözenekleri içeren yüzeyin altında gevşek tabaka, ii) onlarca mikrometre kalınlığındaki hatalar ve sadece birkaç gözenek içeren kaplamanın ortasındaki yoğun tabaka ve iii) birkaç mikrometreli çok kristali içeren altlıkla bitişik geçiş bölgesidir.

MAO kaplamanın kimyasal kompozisyonu genellikle altlık ve elektrolitten gelen elementlerden oluşur. Elementlerin dağılımı altlıktan kaplama yüzeyine doğru yayılır. Elektrolit elementleri artmasına rağmen altlık elementleri azalır. Altlıktan kaplama yüzeyine doğru, altlık malzemesinin içeriği azalır, elektrolit elementleri kademeli olarak artar [25].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Yöntem

Yapılan çalışmalarda iki aşamalı yöntem ve tek aşamalı yöntem kullanılarak zirkonyum üzerinde biyoaktif yüzey oluşturuldu. Tek aşamalı yöntemde altlığın üzerine doğrudan MAO yöntemi kullanılarak biyoaktif yüzey oluşturulurken; iki aşamalı yöntemde altlık malzemesine önce MAO işlemi ve sonrasında yapay vücut sıvısına daldırma işlemiyle biyoaktif yüzey oluşturulmuştur. İki aşamalı yöntemle biyoaktif yüzey oluşturulması Şekil 3.1’de gösterilmiştir [28].



Şekil 3.1: İki aşamalı yöntem için biyoaktif yüzey oluşturma aşamaları
a) mikroark oksidasyon b) yapay vücut sıvısında bekletme.

İki aşamalı yöntemde, altlık malzemesi olarak ticari saflıkta zirkonyum metali kullanıldı. Ticari saflıktaki zirkonyum 40x25x5 mm, 45x25x5 mm ve 60x25x5 mm boyutlarında kesildi. Yüzey kirlilikleri ve süreksizliklerini giderip homojen bir yüzey elde etmek için numuneler 220, 500, 800 ve 1200 numaralı zımpara ile zımparalandı. Daha sonra etanol ve saf su ile temizlenip MAO işlemine hazır hale getirildi.

İki aşamalı yöntemin ilk aşaması olan Mikroark oksidasyonu ile kaplama basamağında, numuneler MDO-100 WS Mikroark Oksidasyon cihazı ile kaplandı. Zirkonyum numune anot olarak kullanılırken, paslanmaz çelik kazan katot olarak kullanıldı. Elektrolit olarak kalsiyum asetat monohidrat (CA) içeren sulu çözelti kullanıldı. Mikroark oksidasyon yöntemi 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunlukları ve 5, 15 ve 30 dk ile değişen işlem sürelerinde uygulandı Banyo

sıcaklığını oda sıcaklığına tutmak ve termal kaynaklı büyümenin önüne geçmek için, elektrolit çözeltisi işlem boyunca soğuk suyla soğutuldu. Uniform elektrolit konsantrasyonu ve ısının homojen dağılımı sağlamak için çözelti hava üflemleri boru yardımıyla sürekli olarak karıştırıldı. İşlem süresi bittikten sonra oluşan kaplamalar saf su ile yıkanıp kurutuldu.

İki aşamalı yöntemin ikinci aşamasında MAO ile zirkonyum üzerine elde edilen kaplamalar biyoaktif yüzey oluşturmak için yapay vücut sıvısına 8 ve 12 gün süreyle daldırıldı. Yapay vücut sıvısı Kokubo'ya [29] göre hazırlandı. Yapay vücut sıvısının iyon konsantrasyonu neredeyse insan kan plazmasınıninkine eşittir. Tablo 3.1'de Yapay vücut sıvısının ve insan kan plazmasının karşılaştırmalı iyon konsantrasyonu verilmiştir. Tüm numuneler yapay vücut sıvısını içeren beherlere daldırıldı. Sıcaklık 36.5°C ve pH=7.4 sabit tutuldu. Numunelerin yüzey alanının (mm²) yapay vücut sıvısının hacmine (ml) oranı 10'a eşitlendi. Numunelerin daldırıldığı yapay vücut sıvısı çözeltisi iki günde bir tazelenip renksiz ve kararlı kalması sağlandı. Böylelikle, iyon konsantrasyonu sabit tutularak daldırma boyunca herhangi bir çökme olmaması sağlandı. İyonların eksikliği apatit oluşumunu yavaşlatmaktadır [29].

Tablo 3.1: Yapay vücut sıvısının ve insan kan plazmasının karşılaştırmalı iyon konsantrasyonu.

İyon	İyon konsantrasyonu (mM)	
	Kan plazması	Yapay Vücut Sıvısı
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ⁺²	1.5	1.5
Ca ⁺²	2.5	2.5
Cl ⁻	103.0	147.8
HCO ₃ ⁻	27.0	4.2
HPO ₄ ⁻²	1.0	1.0
SO ₄ ⁻²	0.5	0.5
pH	7.2-7.4	7.4

Tek aşamalı yöntemde, ticari saflıktaki zirkonyum 40x25x5 mm, 45x25x5 mm boyutlarında kullanıldı. Tek aşamalı yöntemde doğrudan Mikroark oksidasyon ile biyoaktif yüzey elde etmek için, numuneler MDO-100 WS Mikroark Oksidasyon cihazı ile kaplandı. Zirkonyum numune anot olarak kullanılırken, paslanmaz çelik kazan katot olarak kullanıldı. Elektrolit olarak kalsiyum asetat monohidrat (CA) ve β -gliserofosfat disodyum tuzunu (β -GP) içeren sulu çözelti kullanıldı. Mikroark oksidasyon yöntemi 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunlukları ve 30 dk işlem sürelerinde uygulandı

3.2. Kaplamaların Karakterizasyonu

3.2.1. Kaplama Kalınlığı

Kaplama kalınlıkları “Fischer Dualscope MP20” marka cihaz kullanılarak eddy akım kayıpları yöntemi ile ölçülmüştür. Her bir numune için kaplama kalınlık değeri numune yüzeyinden 20 farklı noktadan alınmıştır.

3.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü değerleri “Veeco Dektak 8” marka mekanik profilometre kullanılarak belirlenmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin yüzeylerinde 1000 μ m x 1000 μ m’lik bir alan taraması sonucu 32 farklı noktadan üç boyutta tarama yapılarak ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) alınmıştır.

3.2.3. X-Işını Kırınım Analizi

Kaplanmış numunelerin faz tayini; “Bruker D8 Advance” marka XRD cihazı kullanılarak, dalga boyu 1.541 Å, Cu K α radyasyon kaynağı 2 θ üzerinde 20 dereceden 90 dereceye kadar 2°.dk⁻¹ hızla tarama yapılarak yapılmıştır.

3.2.4. Mikro Yapı Karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) muayenesinden önce numuneler kesit alanlarından görüntü almak amacıyla kaplama yönüne dik olacak şekilde su jeti ve

“Minitom” marka hassas kesme cihaz kullanılarak SiC disk ile kesilip, epoksi reçine ile kalıba alındı. Kalıplanan numuneler “Struers LaboPol 5” marka cihaz kullanılarak 180, 400, 800, 1200 ve 2500 no’ lu zımparalar ile zımparalandıktan sonra 1 µm koloidal silika ile parlatıldı. Mikroark oksidasyon yöntemiyle seramik kaplanan numunelerin; yüzey ve kesit alan mikro yapı incelemeleri “Philips XL30 SFEG” marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

3.2.5. Aşınma Deneyi

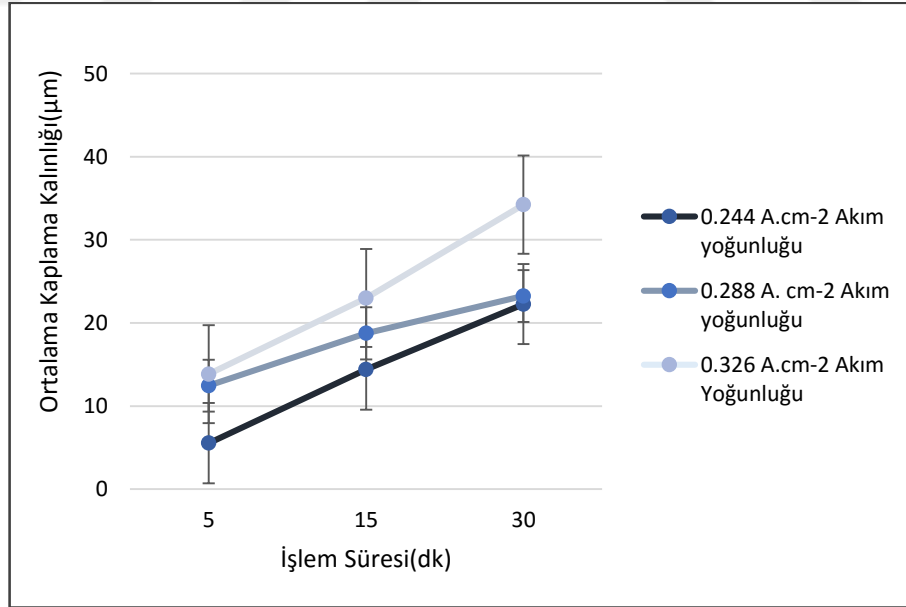
Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle seramik kaplanan ve kaplanmamış numunelerin aşınma oranını ölçmek için “CSM Tribometer” marka aşınma testi cihazı kullanıldı. Her bir numune 1 N yük altında, 5 cm.sn⁻¹ kayma hızında, 50 m mesafe boyunca, 6 mm çapında Al₂O₃ aşındırıcı bilye kullanılarak sıvı ortamda aşınmasına bakıldı. Sıvı ortam olarak yapay vücut sıvısı kullanıldı. Aşınma izleri mekanik profilometre kullanılarak ölçüldü.

4. SONUÇLAR ve YORUMLAR

4.1. Kaplama Kinetiği ve Kalınlıkları

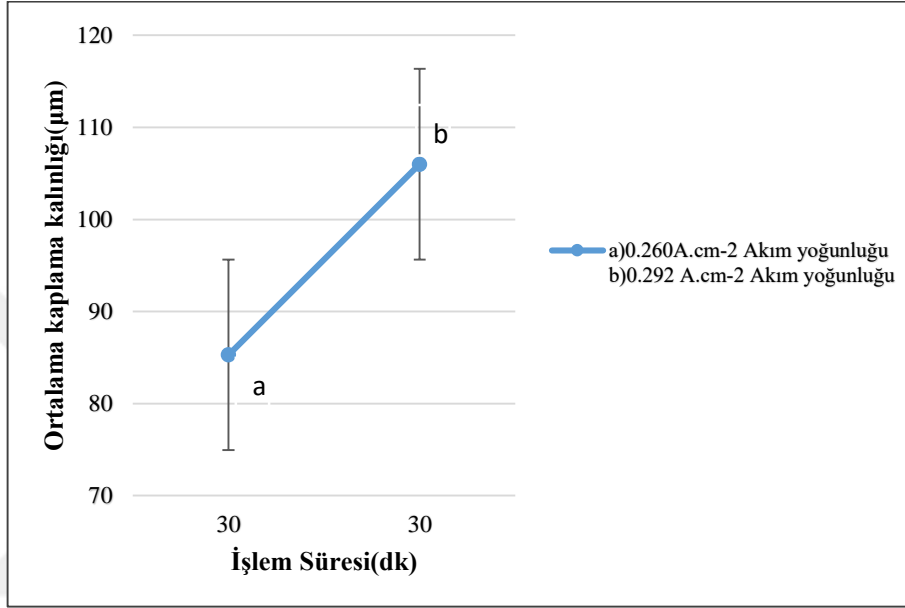
Akım yoğunluğu ve işlem süresi Mikroark Oksidasyon yöntemini kontrol eden temel parametrelerdendir [30]. Akım yoğunluğu arttığı zaman kaplamanın kalınlığı artarken, akım sabit olduğunda kaplamanın kalınlığı ve işlem süresi doğrusal bir ilişkiye sahiptir [25].

Şekil 4.1 iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında, Mikroark Oksidasyon yöntemiyle elde edilen kaplamaların 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem sürelerinde ortalama kaplama kalınlıklarını göstermektedir. Elde edilen seramik kaplamaların kalınlığının, artan akım yoğunluğu ile arttığı gözlenmiştir. Elde edilen kaplamalar her bir akım yoğunluğunda lineer kaplama kinetiğine sahiptir. Elde edilen kaplamalar için, lineer kaplama hızı, bir dakika da oluşan ortalama kaplama hızı [31], 0.244 A.cm⁻², 0.288 A.cm⁻² ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunlukları için sırasıyla 0.74 μ .dk⁻¹, 0.77 μ .dk⁻¹ ve 1.14 μ .dk⁻¹'dir.



Şekil 4.1: İki aşamalı yöntemin ilk aşamasında Mikroark Oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının akım yoğunluğu ve işlem süresi ile değişimi.

Şekil 4.2 tek aşamalı mikroark oksidasyon yöntemi ile üretilen kaplamaların 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğunda ve 30 dk işlem süresinde ortalama kaplama kalınlıklarını göstermektedir. Elde edilen kaplamaların kalınlığı artan akım yoğunluğu ile artmıştır. Elde edilen kaplamalar için, lineer kaplama hızı, bir dakika da oluşan ortalama kaplama hızı [31], 0.260 A.cm⁻² ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunlukları için sırasıyla 2.84 µ.dk⁻¹ ve 3.53 µ.dk⁻¹'dir.



Şekil 4.2: Tek aşamalı Mikroark Oksidasyon yöntemiyle üretilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının, akım yoğunluğu ve işlem süresi ile değişimi.

Tablo 4.1.'de tek aşamalı yöntem ile doğrudan ve iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında MAO kullanılarak elde edilen kaplamaların akım yoğunluğu ve işlem süresi ile kalınlıklarının değişimi görülmektedir. İki aşamalı yöntemde, 34.23 µm ile en yüksek kaplama kalınlığı 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip numunedeysen, 5.55 µm ile en düşük kaplama kalınlığı 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5 dk işlem süresine sahip numuneye aittir. Tek aşamalı yöntemde ise, 106 µm ile en yüksek kaplama kalınlığı 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip numunedeysen, 85.60 µm ile en düşük kaplama kalınlığı 0.260 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip numuneye aittir. Tek aşamalı ve iki aşamalı yöntem kıyaslandığında, tek aşamalı yöntemle elde edilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıkları, iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında elde edilen kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarından daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, tek aşamalı yöntemde kullanılan elektrolit çözeltisinden gelen fosfat iyonlarının yüzeyde farklı faz

kompozisyonlarının oluşmasına yol açması ve iki aşamalı yöntemle kıyasla tek aşamalı yöntemin lineer oluşum hızının daha fazla olmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.1: Değişen akım yoğunluğu ve işlem süresine göre tek aşamalı yöntem ve iki aşamalı yöntem için kaplamaların ortalama kaplama kalınlıkları.

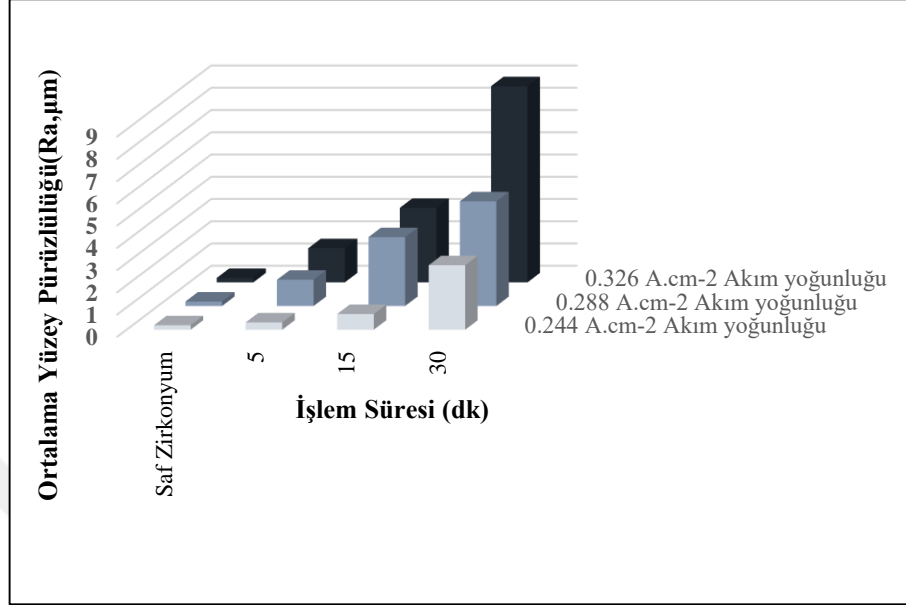
	İki aşamalı yöntem			Tek aşamalı yöntem	
Akım Yoğunluğu (A.cm⁻²)	0.244	0.288	0.326	0.260	0.292
İşlem Süresi (dk)	Ortalama Kaplama Kalınlığı (µm)				
5	5.55	12.46	13.84	-	-
15	14.39	19.16	20.32	-	-
30	22.27	23.24	34.23	85.60	106

4.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülükleri

Mikroark Oksidasyon ile elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, altlık malzemesinin yüzey pürüzlülüğüne ve proses boyunca eriyen malzemenin akışıyla oluşan kaplama yüzey yapısı ve mikro şekline oldukça bağlıdır [32]. Kaplama kalınlığının artmasıyla artan voltajın kıvılcım yoğunluğunu arttırmasından dolayı daha pürüzlü yüzey oluşur [26]. Altlığın yüzey pürüzlülüğü sabit olduğunda, kaplama yüzey pürüzlülüğü yüzey mikro yapısına ve mikro şekline bağlı olur. Kaplama kalınlığı artan işlem süresi ile doğrusal olarak artarken, artan işlem süresi ve kaplama kalınlığına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü artar [33]. İşlem süresi azaldıkça kaplama yüzeyinde MAO boyunca üretilen gözeneklerin boyutu ve yoğunluğunun azalması yüzey pürüzlülüğünü azaltır [34]. İmplant yüzeyinin kemik tepkisini geliştirmek için yüzey pürüzlülük değerinin 0.3-2 µm aralığında olması gerekmektedir [13].

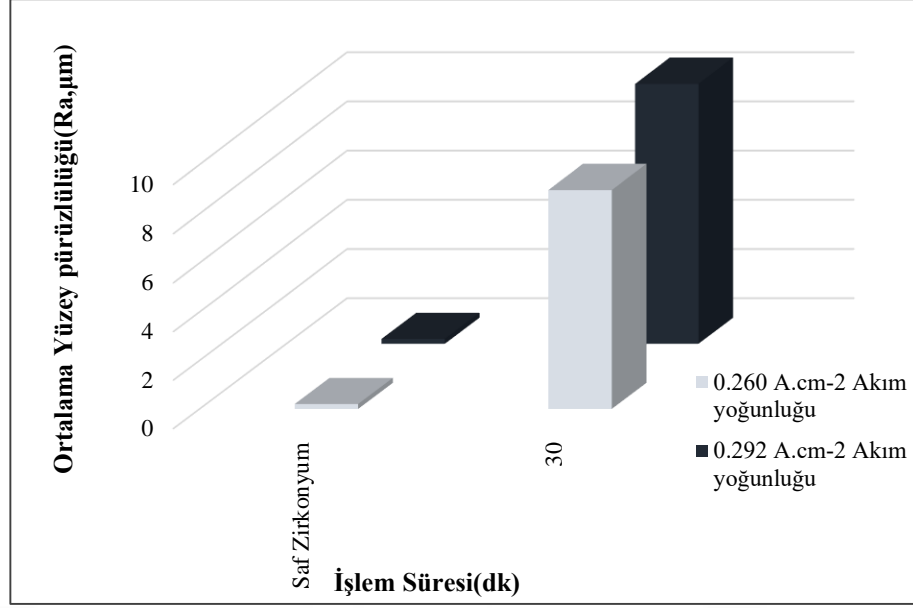
Şekil 4.3. İki aşamalı yöntemin ilk aşamasında, 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerlerini göstermektedir. Akım yoğunluğu ve kaplama süresinin artması ile birlikte kaplama yüzey pürüzlülüğü doğrusal olarak artmaktadır. MAO kaplamaların yüzey pürüzlülüğündeki artış kullanılan elektrolite, akım yoğunluğu ve işlem süresine bağlı olarak değişen daha geniş gözenekler ve çıkıntılar sonucu daha kalın oluşan kaplamayla ilgilidir [35]. Bölüm 4.1’de açıklanan ortalama kaplama kalınlıklarıyla orantılı olarak, kaplama kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. 8.81 µm ile en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü 0.326 A.cm⁻² akım

yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaya aitken, 0.32 μm ile en düşük ortalama yüzey pürüzlülüğü 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 5 dk işlem süresine sahip kaplamaya aittir.



Şekil 4.3:Saf Zirkonyumun ve 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.

Şekil 4.4 tek aşamalı yöntemde MAO yöntemiyle elde edilen kaplamaların, 0.260 ve 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerlerini göstermektedir. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte kaplama yüzey pürüzlülüğü doğrusal olarak artmaktadır. MAO kaplamaların yüzey pürüzlülüğündeki artış kullanılan elektrolite, akım yoğunluğu ve işlem süresine bağlı olarak değişen daha geniş gözenekler ve çıkıntılar sonucu daha kalın oluşan kaplamayla ilgilidir [35]. Bölüm 4.1’de açıklanan ortalama kaplama kalınlıklarıyla orantılı olarak, kaplama kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. 10.59 μm ile en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna sahip kaplamaya aitken, 8.96 μm ile en düşük ortalama yüzey pürüzlülüğü 0.260 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna sahip kaplamaya aittir.



Şekil 4.4: Saf Zirkonyumun ve 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.

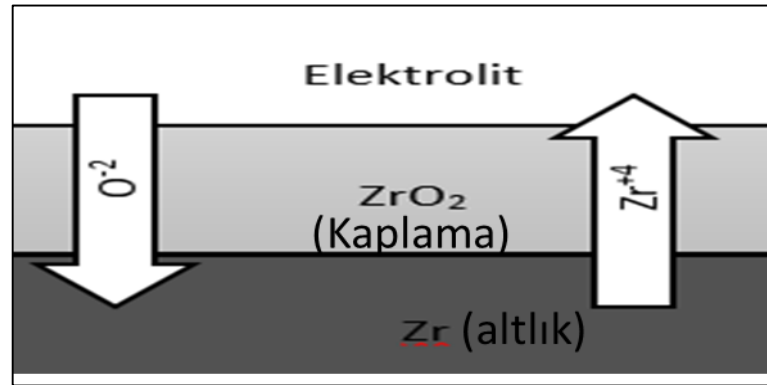
Tablo 4.2.'de iki aşamalı ve tek aşamalı yöntemin karşılaştırmalı ortalama yüzey pürüzlülük değerleri görülmektedir. Artan akım yoğunluğu ve işlem süresi ile her iki yöntemde de yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. İki aşamalı yöntemde en düşük yüzey pürüzlülüğü 0.32 µm değeri ile 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5 dk işlem süresine sahip kaplamada iken, en yüksek yüzey pürüzlülüğü 8.82 µm değeri ile 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaya aittir. Tek aşamalı yöntemde en düşük yüzey pürüzlülüğü 8.96 µm ile 0.260 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplamaya, en yüksek yüzey pürüzlülüğü ise 10.59 µm ile 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplamaya aittir. İki aşamalı yöntemin ilk basamağında MAO ile elde edilen kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü ile kıyaslandığında, tek aşamalı yöntemle elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri daha yüksektir. Bu durum tek aşamalı yöntemde kullanılan elektrolit çözeltisinin içeriğindeki fosfat iyonlarının daha kaba ve daha pürüzlü yüzey oluşturmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.2: Değişen akım yoğunluğu ve işlem süresine göre tek aşamalı yöntem ve iki aşamalı yöntem için kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.

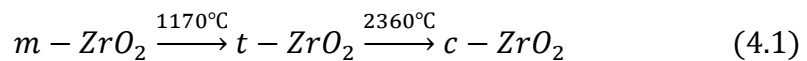
Akım Yoğunluğu (A.cm ⁻²)	İki aşamalı yöntem			Tek aşamalı yöntem	
		0.244	0.288	0.326	0.260
İşlem Süresi (dk)	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü Ra,(µm)				
5	0.32	1.18	1.53	-	-
15	0.70	3.09	3.35	-	-
30	2.89	4.71	8.82	8.96	10.59

4.3. X-Işını Kırınım Analizi

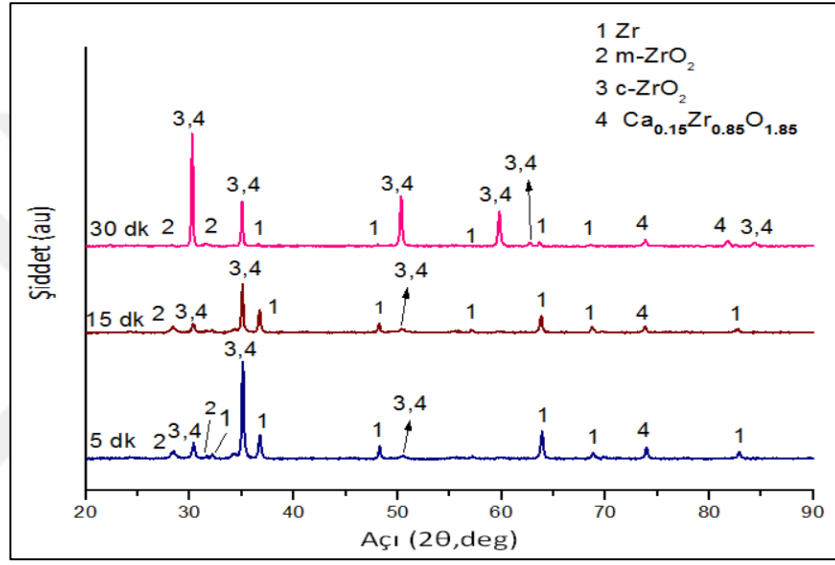
Deşarj kanallarındaki sıcaklık 3000 °C veya büyüyen oksit filmin kırılma dayanımına bağlı olarak daha yüksek sıcaklığa ulaşır [36]. Şekil 4.5’de zirkonyum üzerinde kristal oksit filmin şematik oluşumu ve Denklem 4.1’de bu oksitlerin dönüşüm sıcaklıkları verilmiştir. Zirkonyum oksitlerinin oluşumu, deşarj kanallarında eriyiğin hızlı katılaşmasından kaynaklanır ve kaplamanın farklı kalınlıklarındaki eriyiğin soğuma hızının değişmesi iç ve dış tabakadaki oksitlerin farklı olmasıyla açıklanabilir [2].



Şekil 4.5: Zirkonyum üzerinde kristal oksit filmin şematik oluşumu.

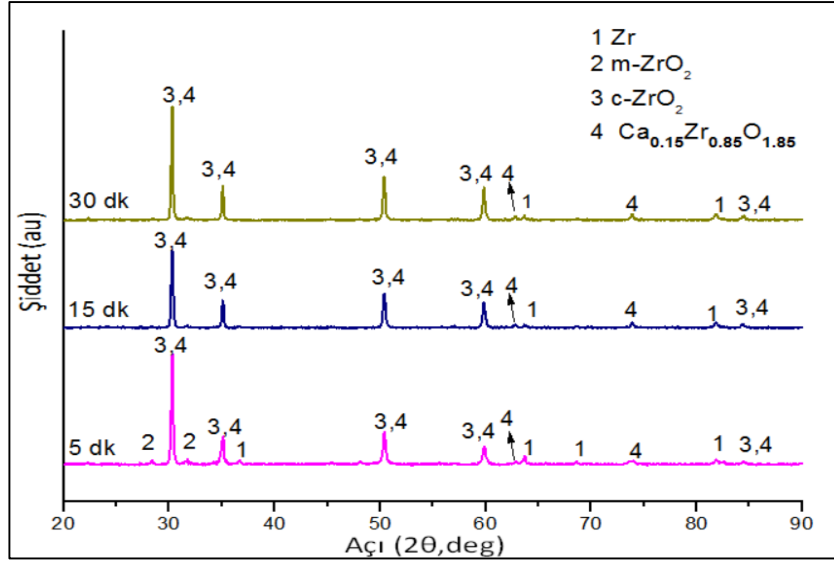


Şekil 4.6 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğunda ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların XRD analiz değerlerini göstermektedir. İşlem süresinin artmasıyla c-ZrO₂ ve Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} fazlarının pik şiddetinin arttığı, Zr altlığın piklerinin kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak azdığı görülmektedir. Kübik fazın varlığı, MAO deşarj kanallarındaki sıcaklığın monoklinik fazdan kübik faza dönüşüm için yeterli yükseklikte olduğunu göstermektedir. Uzun MAO işlem süresi monoklinik fazın kübik faza dönüşümüne katkı sağlayan termal enerji salınımına neden olur [36].



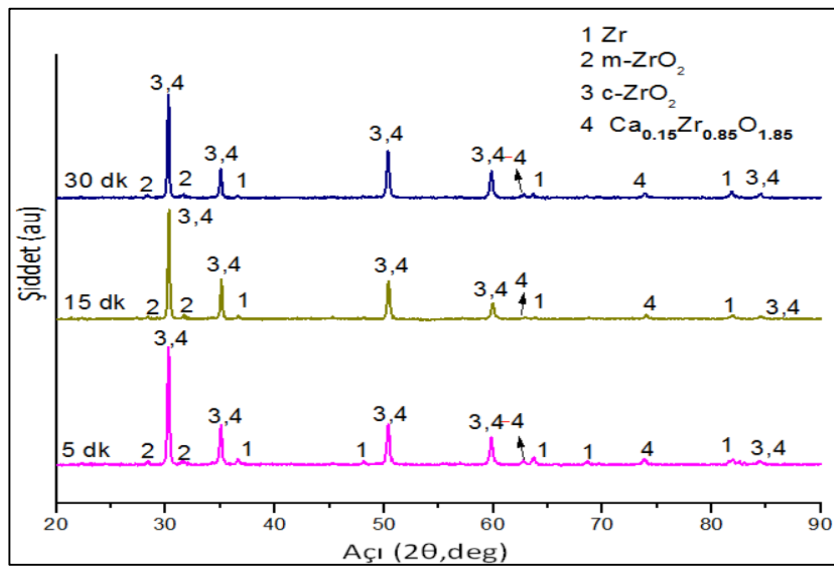
Şekil 4.6: 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analizi değerleri.

Şekil 4.7 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluğunda ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların XRD analiz değerlerini göstermektedir. c-ZrO₂ ve Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} fazları ana faz olarak bulunur. Pik şiddetlerinde işlem süresinin artmasıyla beraber önemli ölçüde bir değişim görülmemektedir. Bu durum monoklinik fazın kübik faza dönüşümü için 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğunun kritik değer olmasıyla açıklanabilir. Bu akım yoğunluğundan sonra işlem süresinin oluşan fazlar üzerinde etkili bir parametre olmadığı görülmektedir.



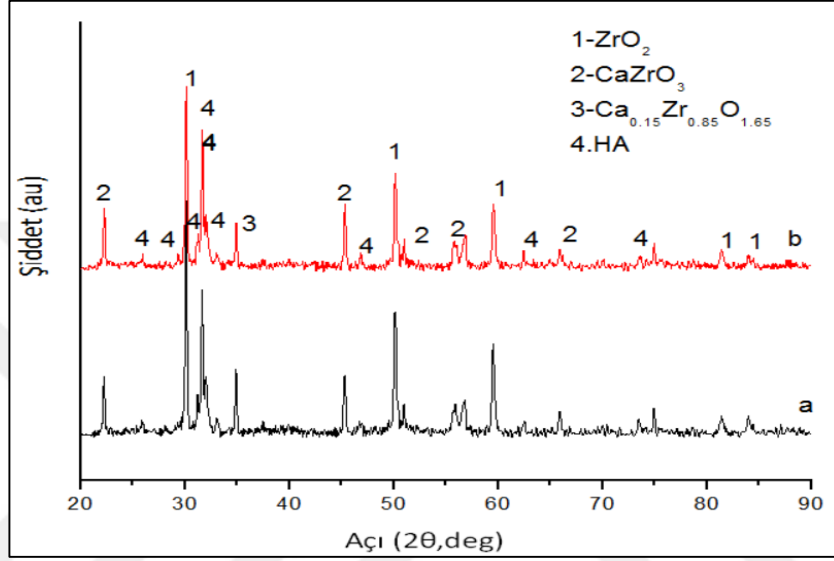
Şekil 4.7: 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analizi değerleri.

Şekil 4.8 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğunda ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların XRD analiz değerlerini göstermektedir. c-ZrO₂ ve Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} fazları ana faz olarak bulunur. Pik şiddetlerinde işlem süresinin artmasıyla beraber önemli ölçüde bir değişim görülmektedir. Bu durum monoklinik fazın kübik faza dönüşümü için 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğunun kritik değer olmasıyla açıklanabilir. Bu akım yoğunluğundan sonra işlem süresinin oluşan fazlar üzerinde etkili bir parametre olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.8: 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analizi değerleri.

Şekil 4.9 tek aşamalı yöntemle üretilen MAO kaplamaların 0.260 A.cm^{-2} ve 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluklarında 30 dk işlem süresi için X-ışını kırınımı analizini göstermektedir. Tüm akım yoğunluklarında, biyoaktif HA ana faz olarak bulunurken, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ (CaO kısmi stabilize zirkonya), CaZrO_3 (kalsiyum zirkonat), $m\text{-ZrO}_2$ daha az bulunduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça, HA, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ ve CaZrO_3 piklerinin şiddeti artarken, ZrO_2 şiddetinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.9. a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların XRD analizi değerleri.

Tek aşamayla elde edilen ve iki aşamalı yöntemin ilk aşamasıyla elde edilen kaplamaların X-ışını kırınım analizleri kıyaslandığında, kullanılan elektrolit çözeltisinin farklı olmasına bağlı olarak farklı faz kompozisyonlarına sahip oldukları görülmektedir. İki aşamalı yöntemin ilk aşamasında MAO ile elde edilen kaplamalar zirkonyum metali, $m\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$ ve $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ fazlarını içermektedir. Monoklinik fazın kübik faza dönüşümü için 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğunun iki aşamalı yöntem için kritik akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. 0.288 ve 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluklarında işlem süresinin artmasıyla pik şiddetlerinde büyük ölçekte bir değişim görülmemektedir. Bu durumda, akım yoğunluğunun oluşan fazlar üzerinde işlem süresinden daha etkili parametre olduğu anlaşılmaktadır. Tek aşamalı yöntemle doğrudan MAO ile elde edilen kaplamalar Zr ve oksitlerine ek olarak HA, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ (CaO kısmi stabilize zirkonya), CaZrO_3 (kalsiyum zirkonat) fazlarını

içermektedir. Tek aşamalı yöntemin XRD sonuçlarına bakarak yüzeyde oluşan HA ile biyoaktiflik kazandırıldığından bahsedilebilir.

4.4. Kaplamaların Mikro Yapı Karakterizasyonu

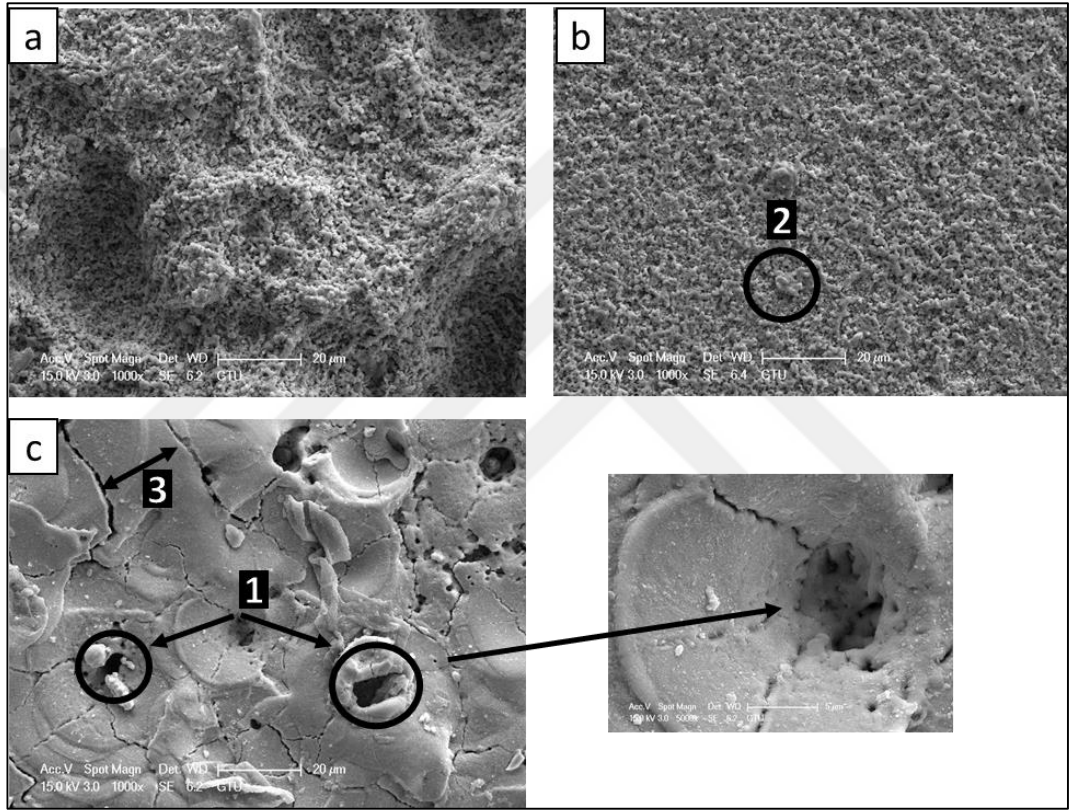
4.4.1. Kaplamaların Yüzey Morfolojisi

MAO yöntemi boyunca, sayısız ve farklı mikroark deşarj kanalları anodik yüzeyde oluşur [36]. Oluşan her bir kıvılcımın ömrü 1 ms'den küçüktür, ancak kıvılcımlardaki anlık sıcaklık metal ve metal oksidin ikisinin de erimesi için yeterlidir [37]. Deşarj kanallarındaki yüksek sıcaklıktan dolayı, metal altlığın dışına erir ve oksidasyon ürünlerini oluşturmak için elektrokimyasal reaksiyonlara katılır. Oksidasyon ürünleri mikro deşarj kanallarının dışına çıktığı zaman, film yüzeyinde bir gözenek bırakır (siyah yuvarlak nokta). Bu yüzden MAO yöntemi genellikle gözenekli yapı gösterir [36].

MAO yöntemi bir sonraki aşamasında, püskürtülen oksidasyon ürünleri, soğuk elektrolit çevresiyle kontak haline gelip soğur ve sonuç olarak daha yeni oluşan oksit filmin yüzeyi üzerine birikir. Birikmenin olduğu bölgelerde oksit filmin kalınlığı artar. Bu yüzden, MAO yöntemi devam ederken oluşan gözenekler yeni biriken oksidasyon ürünleri tarafından kaplanır. Yüzey gözenek boyutu ve sayısı akım yoğunluğunun etkisinin yanında işlem süresinden de oldukça etkilenir. MAO işlem süresi arttıkça kaplama kalınlığı artar. Uzun işlem süreleri sonucunda, deşarj kanalları civarında hızlıca katılan kalın duvarlı bölgeler oluşur [36].

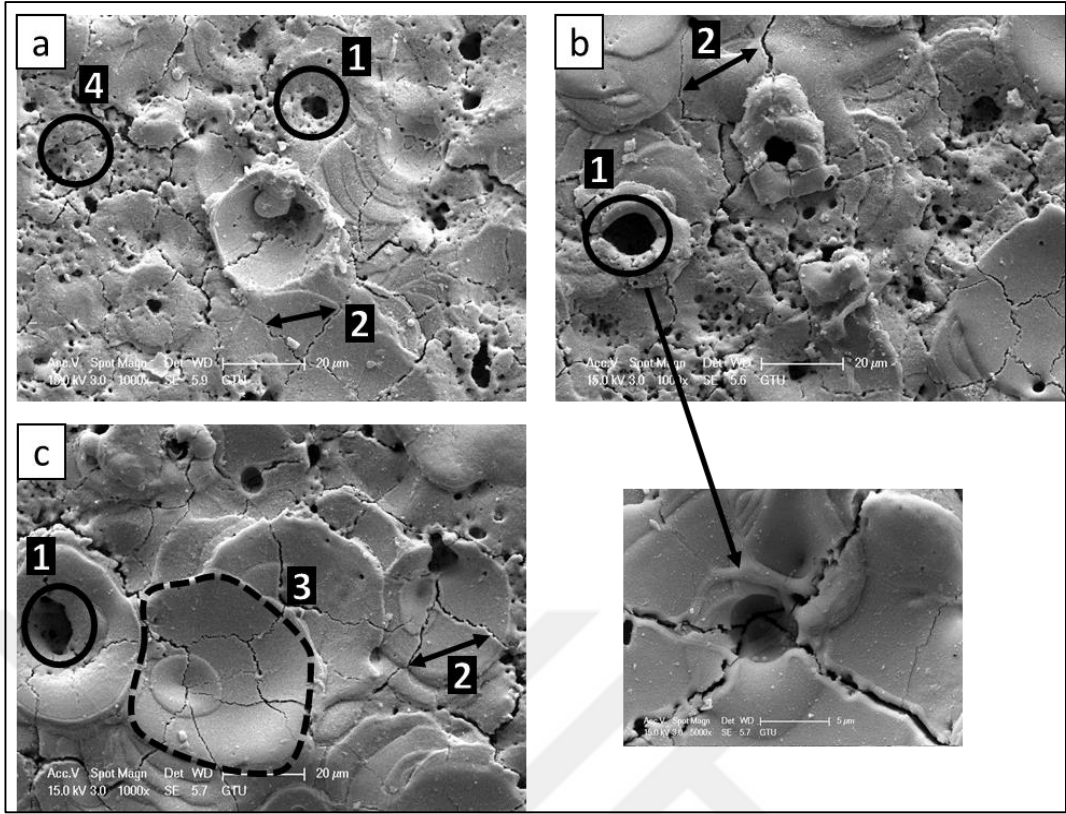
SEM görüntüleri toplanmış parçacıklar, mikro çatlaklar ve volkana benzer mikro yapı olarak sınıflandırılabilir. Volkana benzer yapı, katılmış havuz ve merkezlenmiş açık ve kapalı kraterler içerir. Volkana benzer mikro yapılar farklı bölgesel deşarj olaylarıyla oluşur. Eriyik ürünün hızlı katılması mikro çatlaklar ve toplanmış parçacıkların deşarj kanalları etrafında oluşmasına neden olur. Akım yoğunluğundaki artış, volkana benzer mikro yapının boyutunu önemli ölçüde etkiler. Yüksek akım yoğunluklarında volkana benzer mikro yapının boyutu daha büyükken, düşük akım yoğunluklarında volkana benzer mikro yapının boyutu daha küçüktür. Akım yoğunluğunun artması ile volkana benzer mikro yapının kapladığı alan artmaktadır [38].

Şekil 4.10'de 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri görülmektedir. İşlem süresinin artması ile birikmiş parçacıkların yerini volkana benzer yapıya bıraktığı gözlenmiştir. İşlem süresi arttıkça oksidasyon ürünlerinin hızlı soğuması sonucu oluşan termal stres mikro çatlaklara neden olur [39]. İşlem süresi arttıkça mikro çatlaklar artar. 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğu için, en yüksek kaplama kalınlığına ($22.27 \mu\text{m}$) sahip 30 dk işlem süreli numunenin termal stresin sebep olduğu mikro çatlakları yoğun bir şekilde içerir.



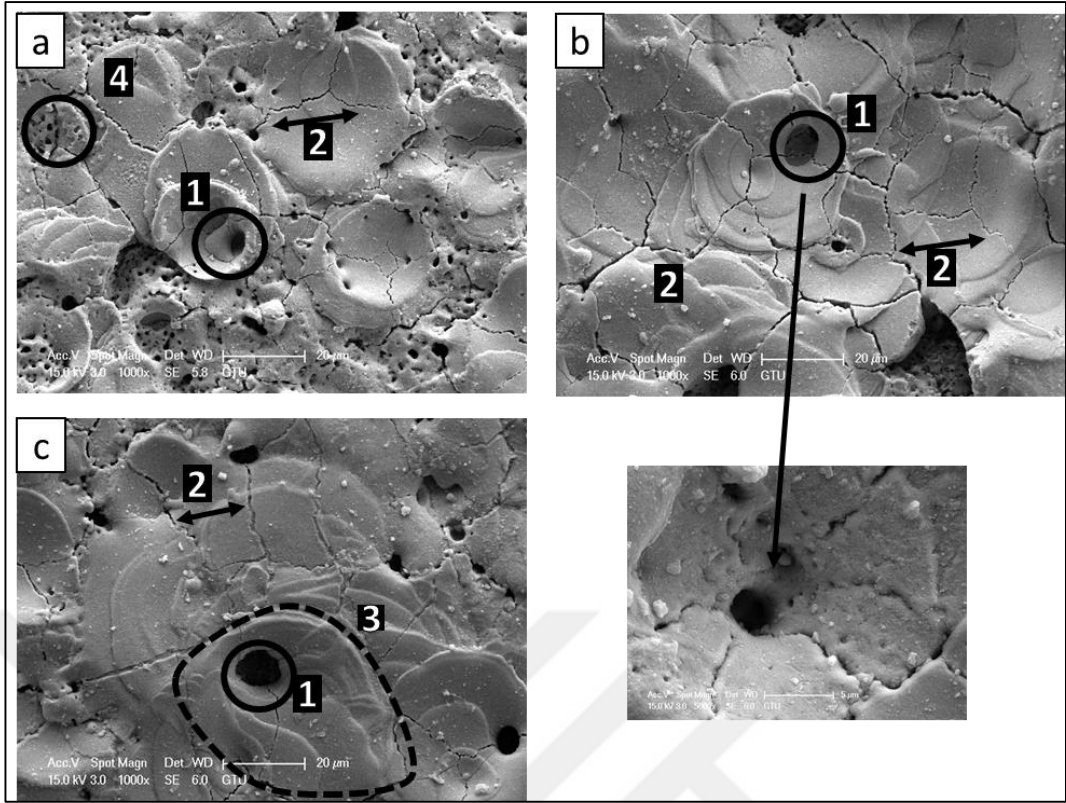
Şekil 4.10: 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b)15 ve c) 30dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (1. Krater 2. Birikmiş parçacıklar 3. Mikro çatlaklar).

Şekil 4.11'de 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri görülmektedir. Tüm işlem sürelerinde volkana benzer yapı gözlenmiştir. 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğu 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna kıyasla arttığı için, tüm işlem sürelerinde volkana benzer yapının boyutu ve kapladığı alan daha büyüktür. En yüksek kaplama kalınlığına ($23.24 \mu\text{m}$) sahip 30 dk işlem süresine sahip kaplama termal stresin sebep olduğu mikro çatlakları yoğun bir şekilde içerir.



Şekil 4.11: 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (1. Krater, 2. Mikro çatlaklar, 3. Yeniden katılmış havuz 4. Birikmiş parçacıklar).

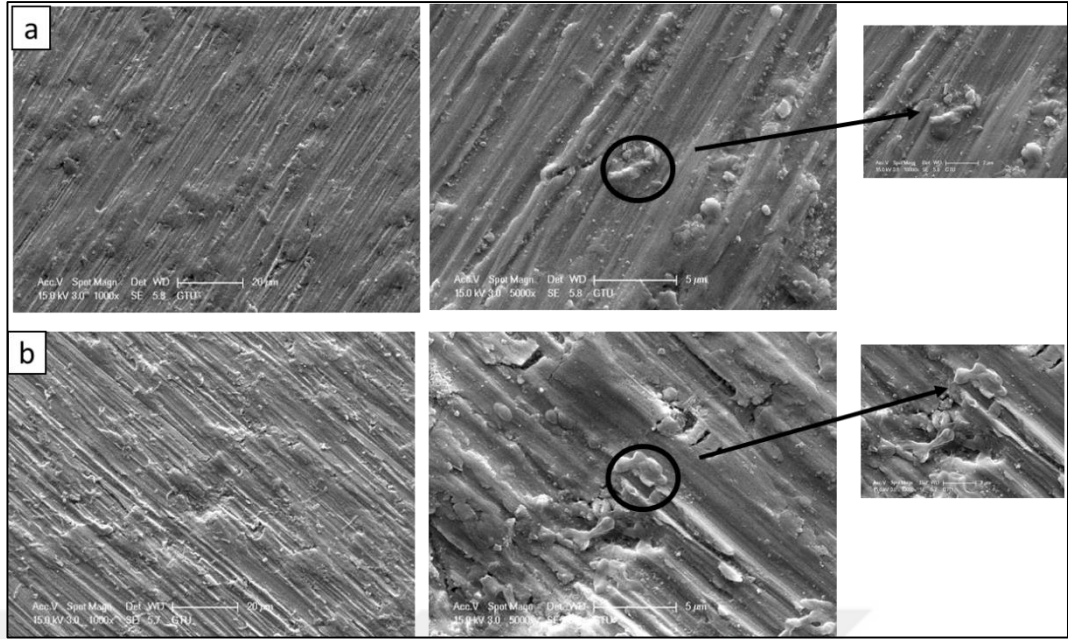
Şekil 4.12 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntülerini göstermektedir. Tüm işlem sürelerinde volkana benzer yapı gözlenmiştir. Diğer akım yoğunluklarına kıyasla, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğunun tüm işlem sürelerinde volkana benzer yapının boyutu ve kapladığı alan daha büyüktür. En yüksek kaplama kalınlığına ($34.2 \mu\text{m}$) sahip 30 dk işlem süreli kaplama termal stresin sebep olduğu mikro çatlakları yoğun bir şekilde içerir.



Şekil 4.12: 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri (1. Krater, 2. Mikro çatlaklar, 3. Yeniden katılaşmış havuz 4. Birikmiş parçacıklar).

İki aşamalı yöntemin ikinci aşamasında, ilk aşamada MAO ile elde edilen kaplamalar ve saf zirkonyum 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılmıştır. Yapay vücut sıvısına daldırılarak ölçülen apatit oluşum kabiliyeti, yapay vücut sıvısının kompozisyonu, sıcaklığı ve pH'ı gibi özelliklere oldukça bağlıdır [40]. Bu nedenle daldırma sırasında yapay vücut sıvısının sıcaklığı 36.5°C ve pH'ı 7.4'tür.

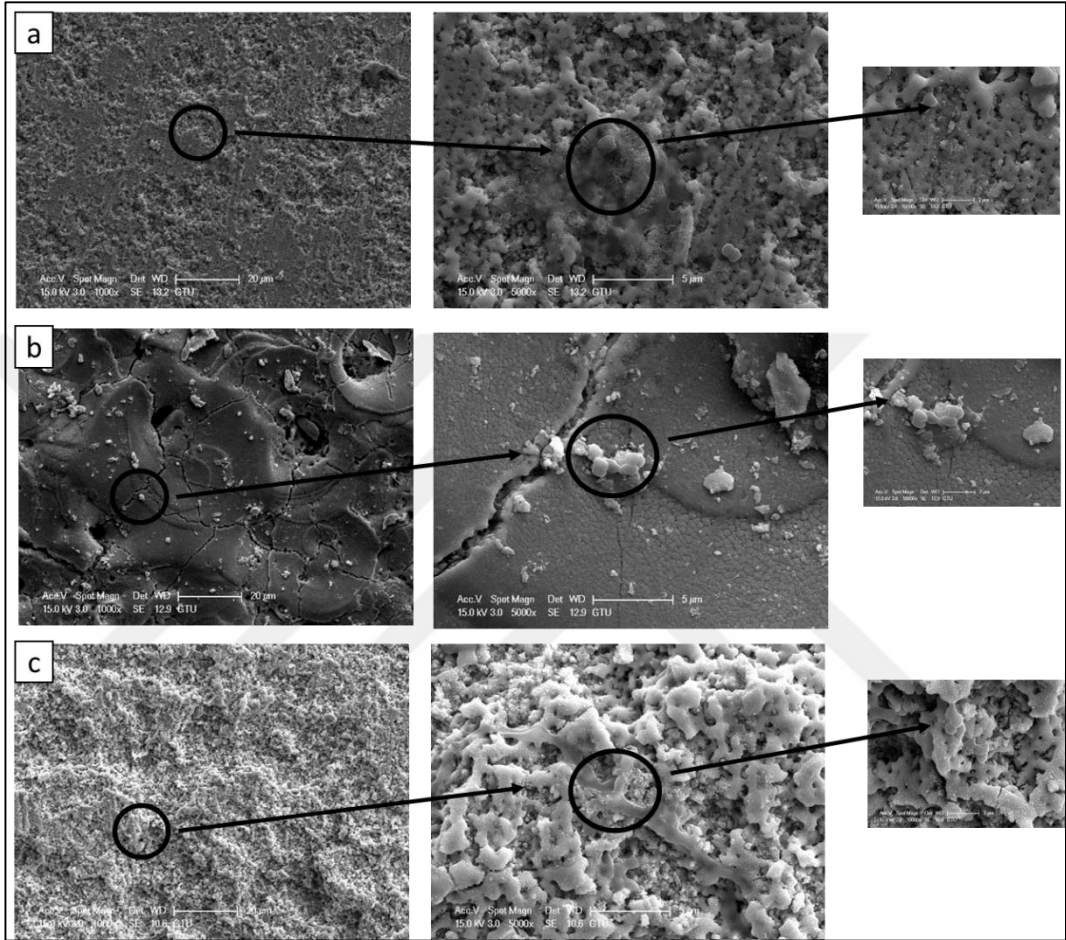
Şekil 4.13'de 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan saf zirkonyumun SEM yüzey görüntüleri görülmektedir. Daha pürüzlü yüzeyler daha düşük temas açısına ve daha yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Yüzey enerjisinin biyomalzeme implantları ile su ve proteinlerin adsorpsiyonu ve etkileşimi gibi biyomalzeme-biyolojik ara yüzeyde oluşan ilk tepkilere rehberlik etmede önemli rol onar ve biyometalik implantların hücre sel yapışma dayanımının yüzey enerjileri ile orantılıdır [14]. Saf zirkonyumun yüzey pürüzlülüğü düşük olduğu için, oluşan apatit kristalleri az ve küçüktür. 12 günlük daldırma sonucu oluşan apatit kristalleri 8 günlük daldırmaya kıyasla daha büyük olmasına rağmen saf zirkonyumun apatit oluşturma yeteneği yapay vücut sıvısı ortamında zayıf olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13: Saf Zirkonyumun a) 8 gün ve b) 12 süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.

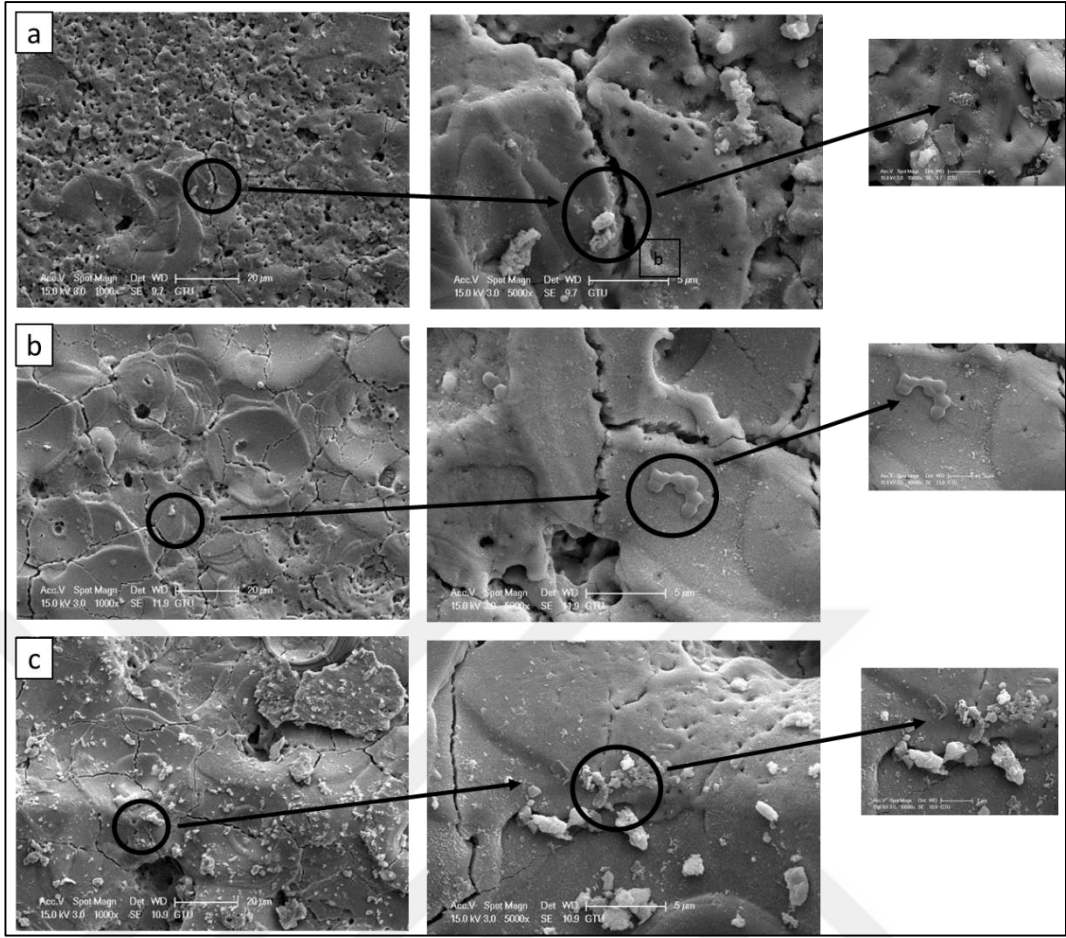
Şekil 4.14'de 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna, 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri görülmektedir. Yapay vücut sıvısı genellikle apatit kristallerine karşı aşırı doymuş olduğu için sistem yarı karardır ve apatit kristalleri oluşturarak zamanla termodinamik olarak kararlı hale gelir. Çekirdeklenme zamanı olarak adlandırılan bu zaman, sadece çekirdek oluşum hızına değil, ayrıca çekirdek oluşum kolaylığına da bağlıdır. Bu yüzden, yapay vücut sıvısı içerisinde malzemenin bir kısmının üzerinde apatit kristalleri oluştuğu zaman bu basitçe, daldırma süresinin çekirdeklenme süresinden daha uzun olduğu anlamına gelir. Kararlı kristal oluşturmak için, kristalizasyon için aktivasyon enerjisini aşmak gerekir. Bu enerji, yeni katı çözeltili ara yüzeyinin oluşmasından dolayı artan enerjiyle ve kristal oluşumundan azalan enerjinin arasındaki dengenin sonucudur [41]. 8 günde, kalsiyum fosfat kristallerinin çekirdeklenmiş olduğu ve yeni kristallerin bu çekirdekler üzerinde büyümüş olduğu anlaşılmıştır. Bu durumda, 8 günlük daldırma süresinin apatit oluşumu için gerekli çekirdeklenme süresinden uzun olduğu görülmektedir. Biyolojik sıvıya daldırılan kaplamaların apatit birikimi, pürüzlülük, gözeneklilik gibi morfoloji ve kristalliği içeren çeşitli yönlerle bağlıdır. Biyolojik sıvı içerisinde apatit çekirdeklerinin büyüme kinetiği büyük ölçüde etkileşimlerle ilişkilidir. Çoğu araştırma, yüzey sınırlarının yüksek enerjisinden dolayı nano kristalin yapı apatite oluşumu için daha fazla

çekirdeklenme bölgelerine sahip olduğunu göstermektedir [42]. Artan işlem süresi ile yüzey pürüzlülüğü arttığı için ve apatit daha pürüzlü yüzeyde daha kolay oluştuğu için, 30 dk işlem süresine sahip kaplamanın apatit oluşturma kabiliyeti 5 ve 15 dk işlem süresine sahip kaplamalardan daha fazladır.



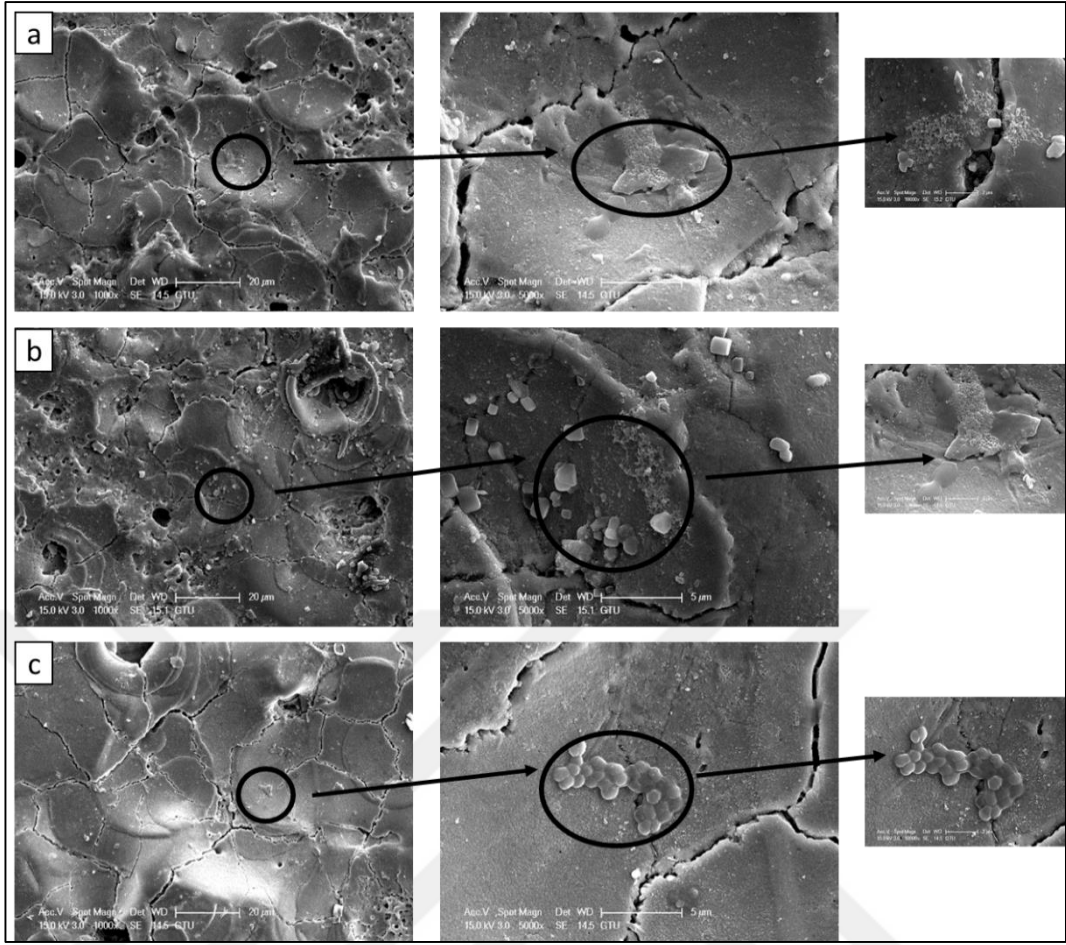
Şekil 4.14: 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.

Şekil 4.15’de 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluğuna, 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeylerinin SEM görüntüleri görülmektedir. 8 günde, kalsiyum fosfat kristallerinin çekirdeklenmiş olduğu ve yeni kristallerin bu çekirdekler üzerinde büyümüş olduğu anlaşılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü düşük olduğu için, 5 dk işlem süresine sahip kaplama da oluşan apatit kristalleri az ve küçüktür. 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplamalar, 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplamalardan daha çok apatit oluşturma kabiliyetine sahiptir.



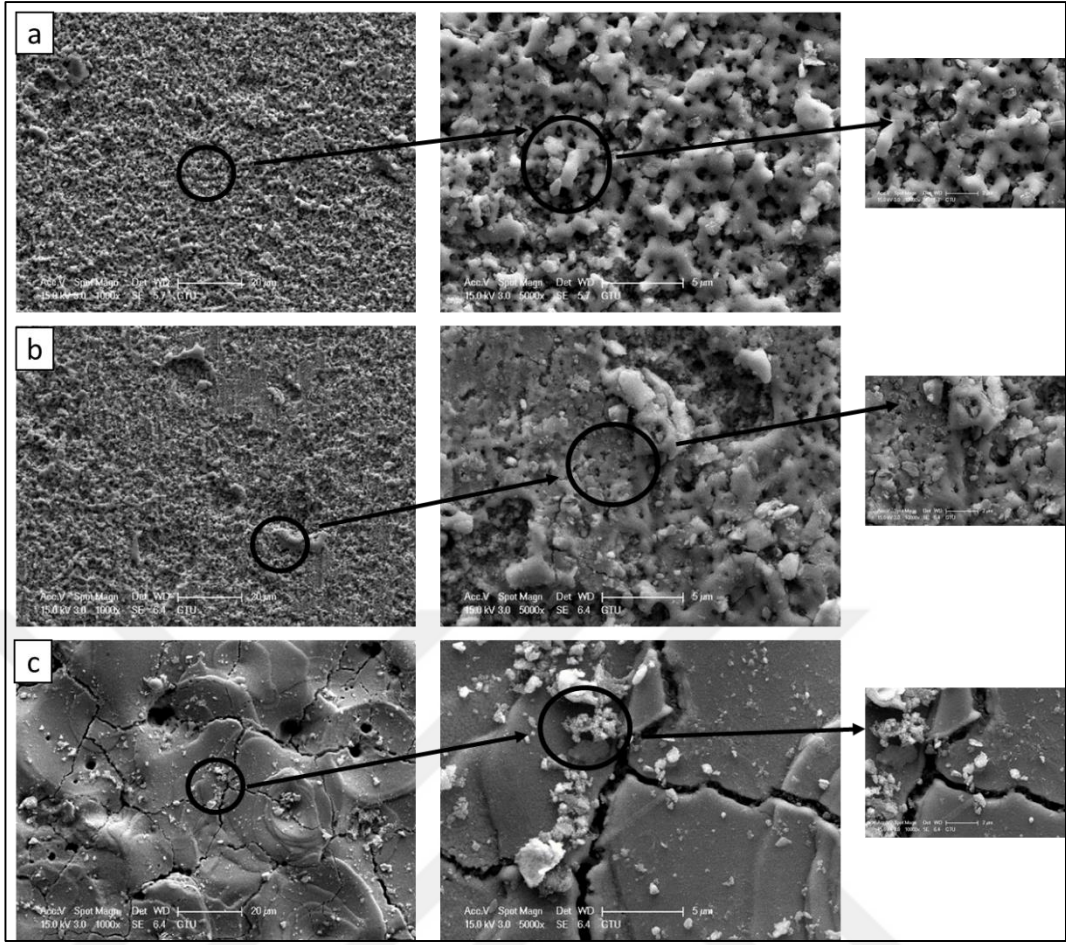
Şekil 4.15: 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.

Şekil 4.16'de 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna, 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeylerinin SEM görüntüleri görülmektedir. 8 günde, kalsiyum fosfat kristallerinin çekirdeklenmiş olduğu ve yeni kristallerin bu çekirdekler üzerinde büyümüş olduğu anlaşılmıştır. 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplamalar, 0.244 A.cm⁻² ve 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluklarına sahip kaplamalardan daha çok apatit oluşturma kabiliyetine sahiptir.



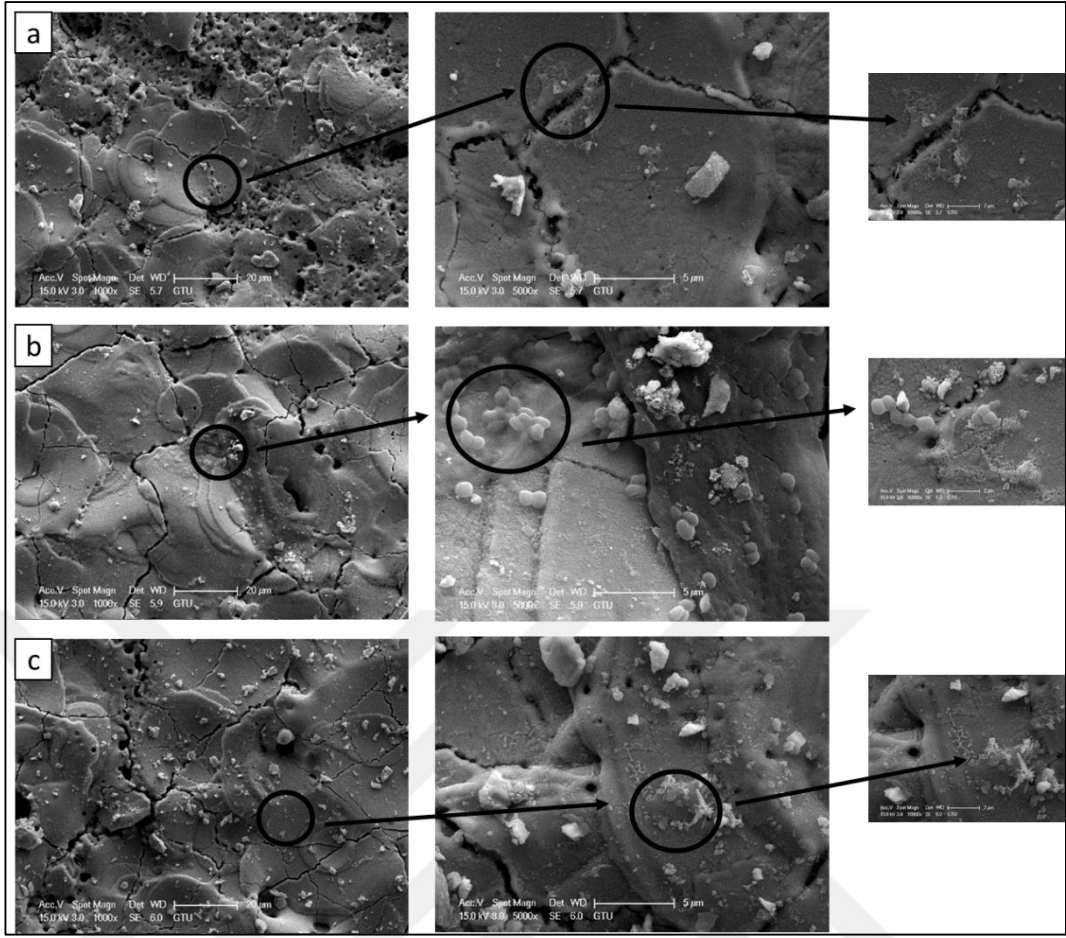
Şekil 4.16: 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin ait SEM yüzey görüntüleri.

Şekil 4.17’de 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna, 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeylerinin SEM görüntülerini görülmektedir. 12 günde, kalsiyum fosfat kristallerinin çekirdeklenmiş olduğu ve yeni kristallerin bu çekirdekler üzerinde büyümüş olduğu anlaşılmıştır. Aynı akım yoğunluğu ve işlem süresine sahip 8 günlük daldırma ile kıyaslandığı zaman oluşan kalsiyum fosfat tabakasında bekleme süresi arttıkça önemli bir değişiklik gözlenmezken, küçük parçacıklar şeklinde başlayan kalsiyum fosfat birikimi daldırma süresi arttıkça daha büyük yarımküreler haline almıştır.



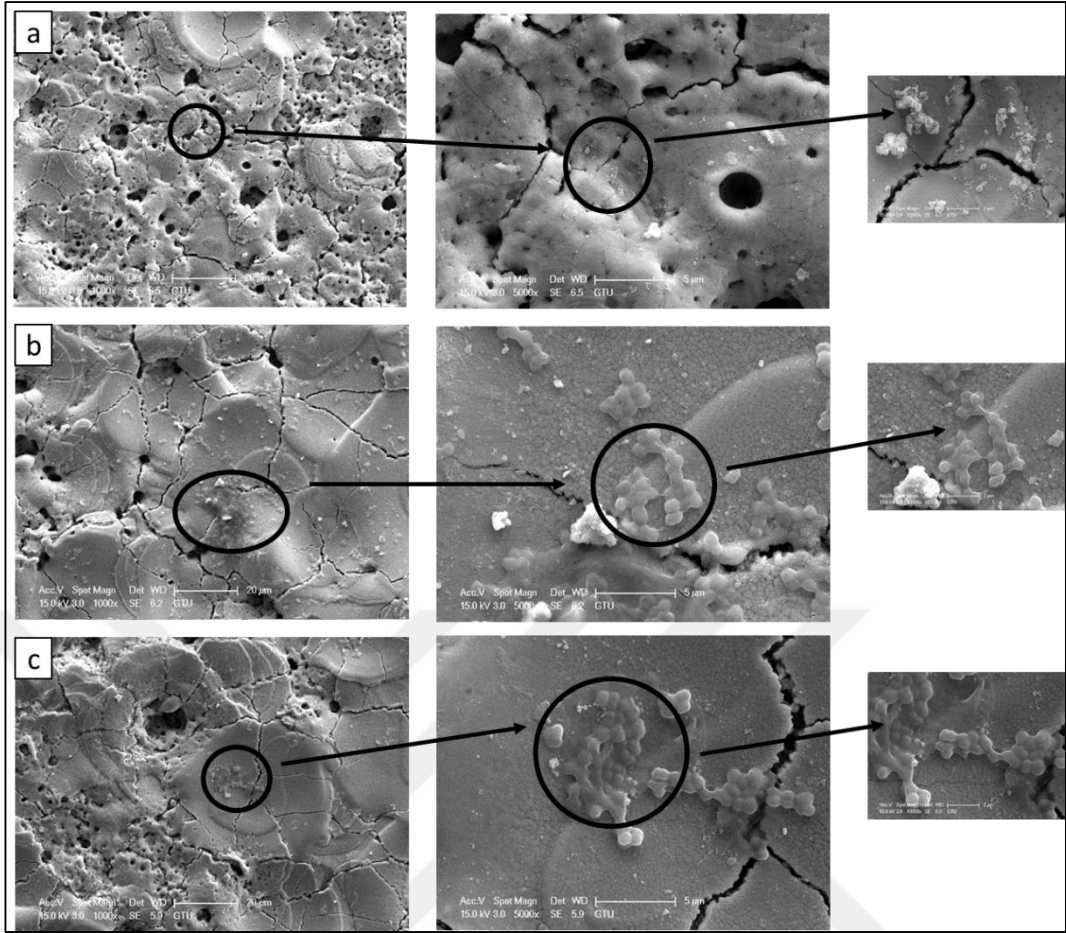
Şekil 4.17: 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.

Şekil 4.18'de 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna, 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeylerinin SEM görüntüleri görülmektedir. 12 günde, kalsiyum fosfat kristallerinin çekirdeklenmiş olduğu ve yeni kristallerin bu çekirdekler üzerinde büyümüş olduğu anlaşılmıştır. Aynı akım yoğunluğu ve işlem süresine sahip 8 günlük daldırma ile kıyaslandığı zaman oluşan kalsiyum fosfat tabakasında bekleme süresi arttıkça önemli bir değişiklik gözlenmezken, küçük parçacıklar şeklinde başlayan kalsiyum fosfat birikimi daldırma süresi arttıkça daha büyük yarım küreler halini almıştır.



Şekil 4.18: 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri.

Şekil 4.19'de 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna, 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeylerinin SEM görüntüleri görülmektedir. 12 günde, kalsiyum fosfat kristallerinin çekirdeklenmiş olduğu ve yeni kristallerin bu çekirdekler üzerinde büyümüş olduğu anlaşılmıştır. Aynı akım yoğunluğu ve işlem süresine sahip 8 günlük daldırma ile kıyaslandığı zaman oluşan kalsiyum fosfat tabakasında bekleme süresi arttıkça önemli bir değişiklik gözlenmezken, küçük parçacıklar şeklinde başlayan kalsiyum fosfat birikimi daldırma süresi arttıkça daha büyük yarı küreler halini almıştır.



Şekil 4.19: 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen yüzeyin SEM yüzey görüntüleri.

İyi bir implant yüzeyi üstün biyoaktiflik ve biyouyumluluk gibi özelliklere sahip olmalıdır. Özellikle dental ve ortopedik uygulamalar için implant yüzeyi, hızlı kemik oluşturma ve implantasyon periyodu boyunca kemikle sıkıca bağ kurma yeteneğine sahip olmalıdır [43]. MAO filmlerin apatit oluşturma kabiliyetini değerlendirme amaçlı 8 gün ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların daldırma sonrası EDS sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir. EDS sonuçları incelendiğinde, MAO kaplamaların Ca içeriği, yapay vücut sıvısına daldırma sonrası akım yoğunluğunun artması ve akım yoğunluğu sabitken işlem süresinin artması ile artmıştır. Daldırma sonrası Ca miktarı, iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında MAO yöntemi ile üretilen kaplamaların Ca miktarına göre artış görülürken, 8 ve 12 günlük daldırma sonrası, aynı akım yoğunluğu ve işlem süresine sahip kaplamaların içerdiği Ca miktarları arasında büyük ölçekte bir fark görülmemektedir.

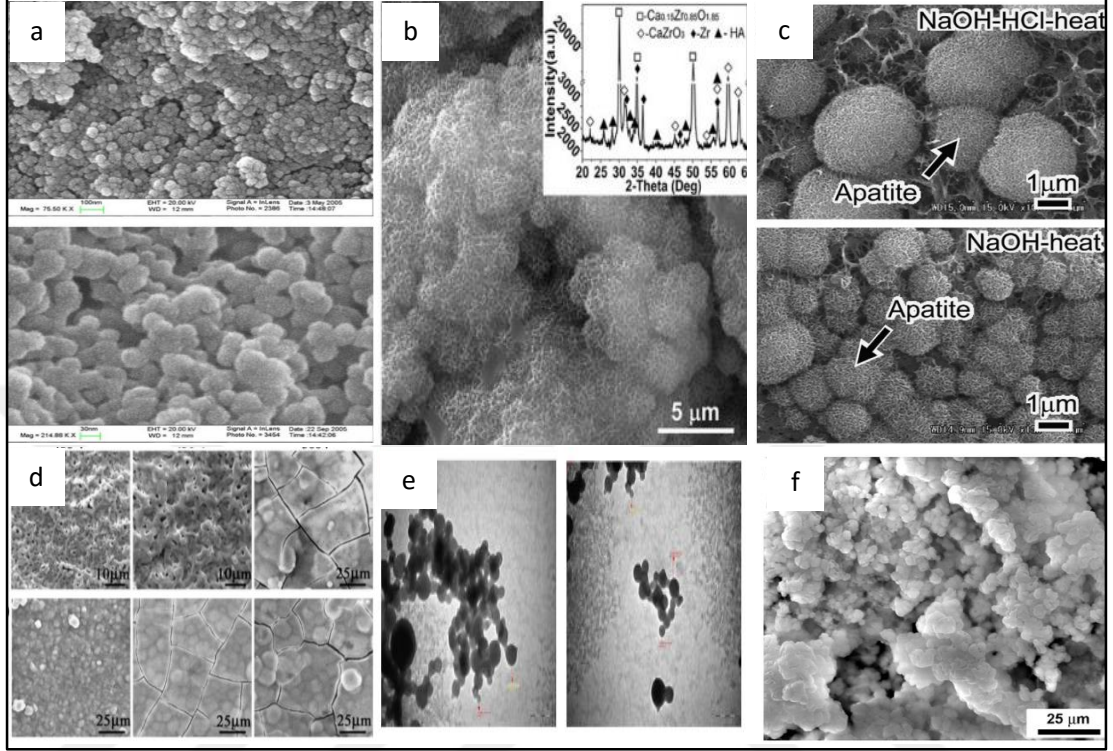
EDS temelde, elektron enerjisine göre analiz yapar ve hata payı yüksektir. Fosforun K alfa piki (2.013 keV) ve zirkonyumun L alfa piki (2.042 keV) pikleri çakışmaktadır [44, 45, 46, 47]. Bu nedenle 8 ve 12 günlük süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların EDS sonuçlarından Zr ve P analizi alınamamıştır. Fosfor ve zirkonyum piklerindeki çakışmadan dolayı tek bir bileşene ait gibi çıkan EDS analizi sonucunda, yapıdaki fosfor miktarı yüksek gözükmemekte ve hidroksiapatit için ideal Ca/P oranı olan 1.67 doğru bir şekilde belirlenememektedir.

Tablo 4.3: 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip MAO kaplamaların daldırma sonrası EDS sonuçları.

8 günlük daldırma	Element (% at)			12 günlük daldırma	Element (% at)		
	Ca	P	O		Ca	P	O
0.244 A.cm ⁻² -5 dk	5.33	60.65	34.02	0.244 A.cm ⁻² -5 dk	8.00	55.76	36.51
0.244 A.cm ⁻² -15 dk	7.00	57.27	35.74	0.244 A.cm ⁻² -15 dk	8.65	56.93	34.43
0.244 A.cm ⁻² -30 dk	7.45	60.98	31.57	0.244 A.cm ⁻² -30 dk	10.02	54.13	35.85
0.288 A.cm ⁻² -5 dk	15.30	59.37	25.92	0.288 A.cm ⁻² -5 dk	17.10	59.37	32.41
0.288 A.cm ⁻² -15 dk	15.76	48.26	35.98	0.288 A.cm ⁻² -15 dk	17.80	48.26	35.98
0.288 A.cm ⁻² -30 dk	18.33	51.19	30.48	0.288 A.cm ⁻² -30 dk	21.21	51.19	30.48
0.326 A.cm ⁻² -5 dk	19.50	58.60	21.90	0.326 A.cm ⁻² -5 dk	21.40	42.37	36.23
0.326 A.cm ⁻² -15 dk	20.01	47.06	32.93	0.326 A.cm ⁻² -15 dk	24.97	39.19	35.84
0.326 A.cm ⁻² -30 dk	20.24	51.44	27.32	0.326 A.cm ⁻² -30 dk	22.34	35.70	41.96

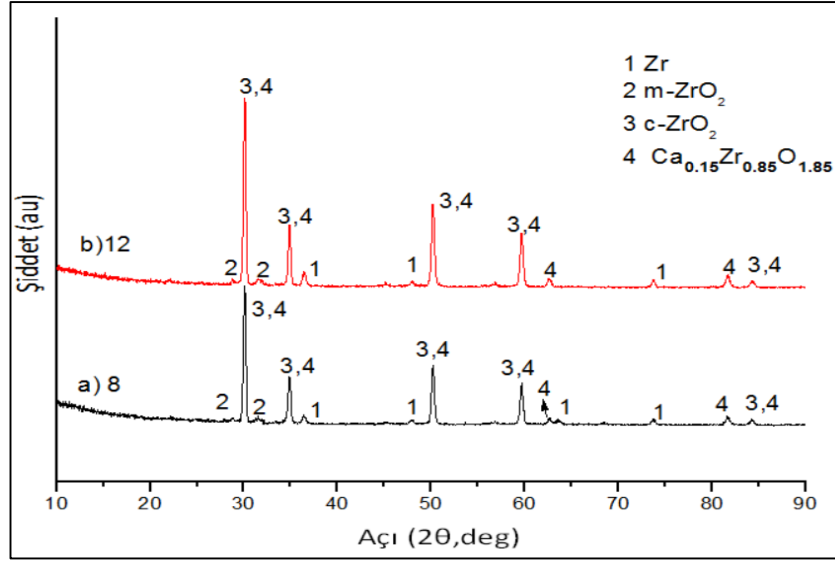
Şekil 4.20’de çeşitli yöntem ve koşullarda elde edilen HA yüzeylerin SEM ve TEM görüntüleri görülmektedir. Zhou vd. [48] tarafından nanoemülsiyon yöntemiyle elde edilen HA’in SEM görüntüsü (Şekil 4.20-a), Zhang vd [49] tarafından MAO ile zirkonyum üzerinde elde edilen oksit filmin yapay vücut sıvısına 2 gün daldırılması sonucu elde edilen ve HA içeren yüzeyin SEM görüntüsü (Şekil 4.20-b), Kokubo vd. [50] MAO yöntemiyle titanyum üzerinde oluşturulan oksit filmin 1 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılması sonucu elde edilen ve HA içeren yüzeyin SEM görüntüsü (Şekil 4.20-c) Han vd. [51] MAO yöntemiyle zirkonyum üzerinde elde edilen oksit filmin yapay vücut sıvısına 10 gün süreyle daldırılması sonucu elde edilen ve HA içeren yüzeyin SEM görüntüsü (Şekil 4.20-d), Chandrasekar vd. [52] tarafından ıslak kimyasal metoduyla elde edilen HA’nın TEM görüntüsü (Şekil 4.20-e) ve Sandhyarani vd. [11] tarafından MAO yöntemiyle zirkonyum üzerinde oluşturulan oksit filmin yapay vücut sıvısına 14 gün süreyle daldırılması sonucu elde edilen ve HA içeren yüzeyin SEM görüntüsü (Şekil 4.20-f) incelendiğinde oluşan HA yapılarının aynı

morfolojide ve küresel yapıda olduğu görülmüştür. İki aşamalı yöntemde 8 ve 12 gün süreyle daldırma sonrası elde edilen küresel apatit çekirdeklerinin morfolojisi bu çalışmalarla elde edilen yüzey morfolojisiyle örtüştüğü gözlenmiştir.



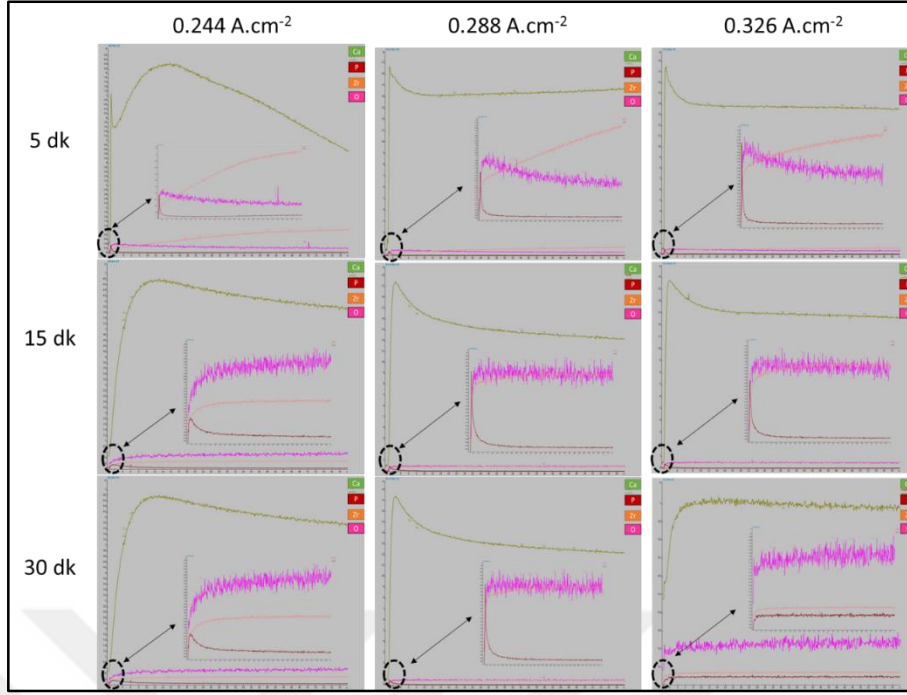
Şekil 4.20: Literatürde yer alan farklı yöntem ve koşullarda elde edilen HA içeren yüzeylerin SEM ve TEM görüntüleri.

İki aşamalı yöntemde daldırma sonrası oluşan HA fazının varlığını ispat etmek için ince film XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 4.21’de verilmiştir. Ancak HA fazı oluşmasına rağmen, ince film XRD’nin tespit edebileceği miktarda yüzeyde HA kristalleri oluşmadığı için HA’ya ait bir pike rastlanmamıştır. 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan kaplamaların yüzeyinde oluşan HA çekirdekleri küçük olduğu için yapılan XRD analizinde varlığı ispatlanamamıştır.

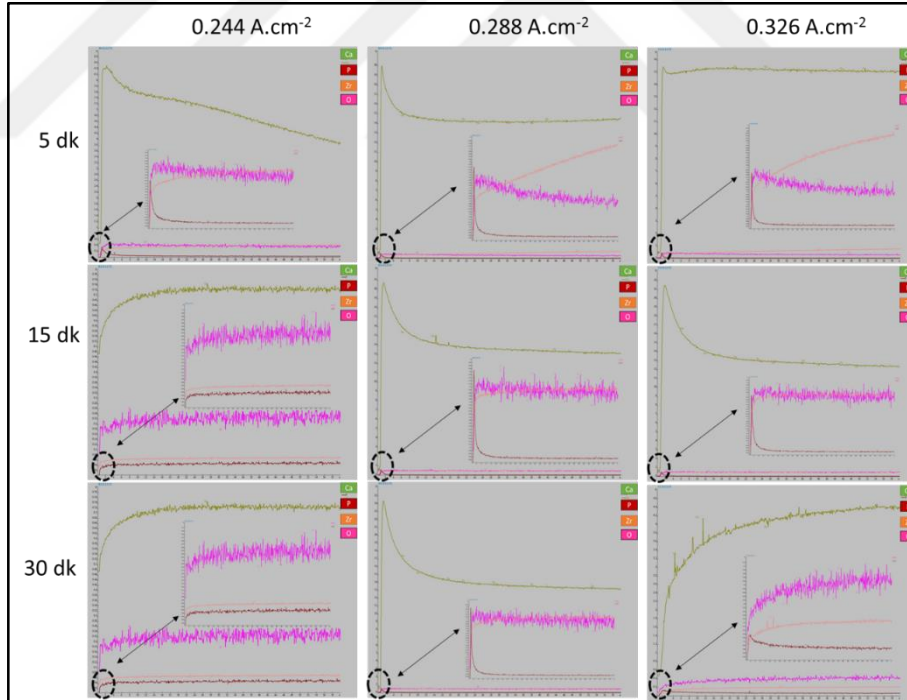


Şekil 4.21: Yapay vücut sıvısına a) 8, b) 12 gün süreyle daldırma sonrası 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların ince film XRD analizi sonuçları.

İki aşamalı yöntemde daldırma sonrası oluşan HA fazının varlığını ispat etmek için RF-Glow Discharge Optik Emisyon Spektrometresi (GD-OES) ile yüzeyden 1 dk süre ile analiz yapılmıştır. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların GD-OES analiz sonuçlarını göstermektedir. Analiz sonuçları kalsiyum, fosfor, zirkonyum ve oksijeni içermektedir. GD-OES ile yapılan nitel analiz olduğu için herhangi bir oran elde edilememektedir, fakat yüzeyde Ca-P içeren ince bir tabaka halinde yapı daldırma sonrası oluşmuş olup P’un varlığı ispatlanmıştır. Böylelikle, bölgesel olarak oluşan HA çekirdeklerinin SEM yüzey görüntüleri desteklenmektedir.



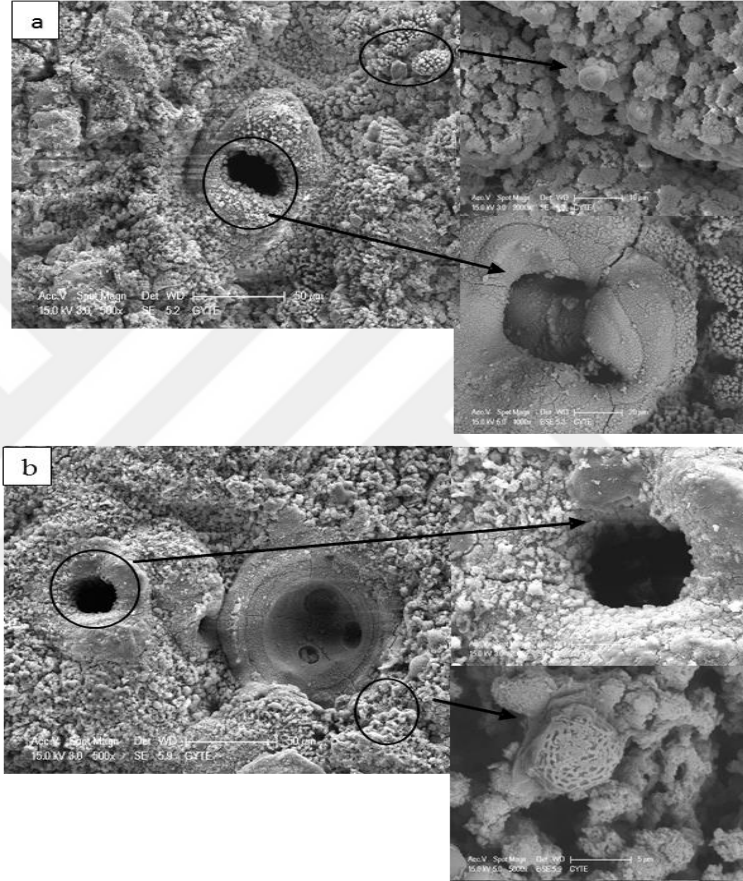
Şekil 4.22: 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların akım yoğunluğu ve işlem süresine bağlı olarak GD-OES analizi sonuçları



Şekil 4.23: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların akım yoğunluğu ve işlem süresine bağlı olarak GD-OES analizi sonuçları

Şekil 4.24 tek aşamalı yöntemle doğrudan MAO yöntemiyle 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² yoğunluğu ve 30 dk işlem süresi ile elde edilen kaplamaların SEM yüzey görüntüleri görülmektedir. Numune yüzeyinde küre benzeri birikimler şeklinde HA

parçacıkları yoğun bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Böylelikle, vücutla temasında sadece mekanik bağlanma sağlayan biyoinert ZrO_2 yüzeyi, yüzeyde oluşan HA parçacıkları ile biyoaktif hale gelmiştir. Farklı deşarj olaylarıyla oluşan volkana benzer yapı her iki akım yoğunluğunda da mevcuttur, ancak akım yoğunluğunun artmasıyla volkana benzer yapının kapladığı alan miktarı da artmaktadır. İşlem süresi, 30 dk, uzun olduğu için termal strese bağlı mikro çatlaklar yapıda mevcuttur.



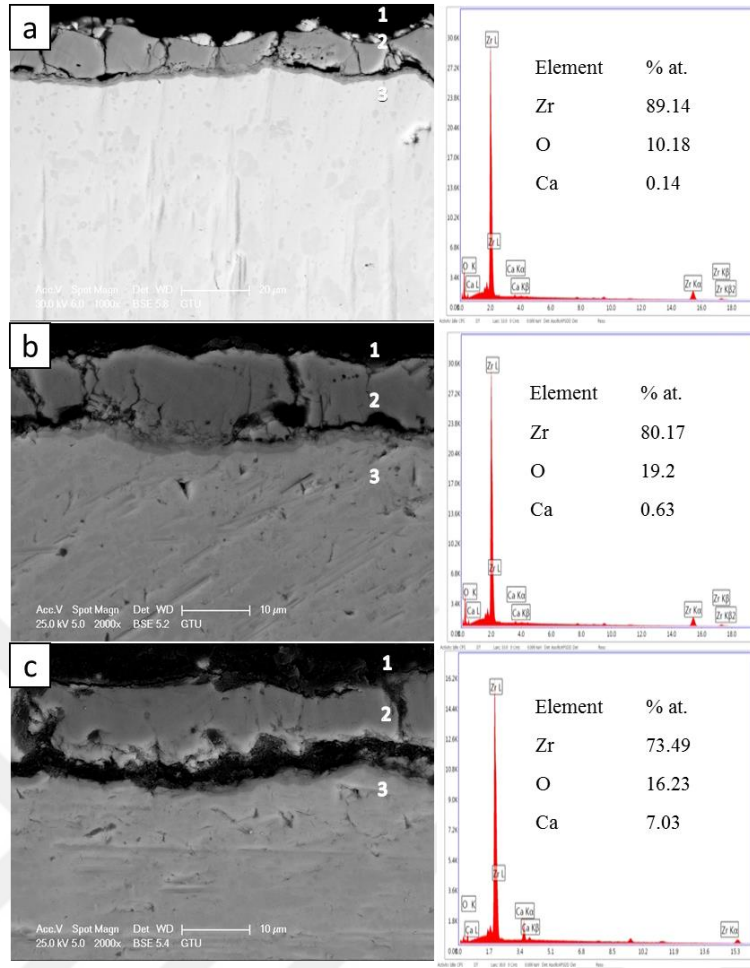
Şekil 4.24: a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM yüzey görüntüleri.

Tek aşamalı yöntemle elde edilen biyoaktif yüzeye sahip kaplamalar doğrudan MAO yöntemiyle elde edildiği için yüzeyi tamamen kaplamış ve homojen yapıdadır. İki aşamalı yöntemin ikinci basamağında yapay vücut sıvısına daldırılarak elde edilen kaplamaların yüzeylerinde biyoaktif yapı oluşturulmuştur, fakat yapı yüzeyin bir kısmında oluşmuş ve homojen değildir. Daldırma süresine bağlı olarak oluşan biyoaktif yapının büyüklüğü artmaktadır.

4.4.2. Kaplamaların Kesit Alan Morfolojisi

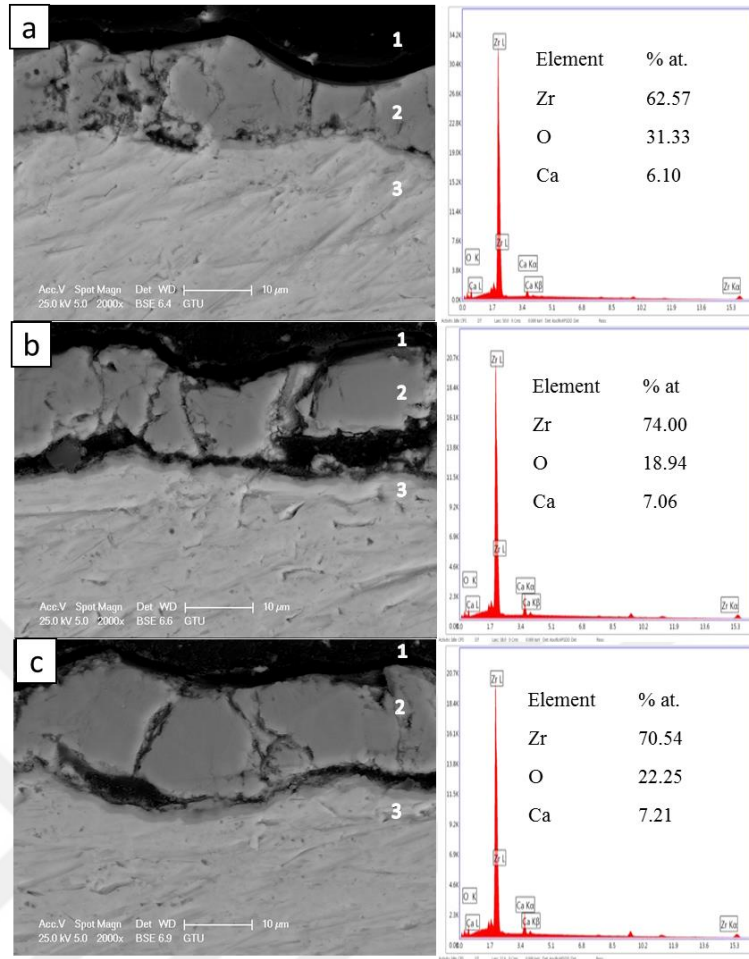
Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında MAO ile elde edilen kaplamaların, 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluklarında ve 5, 15 ve 30 dk işlem sürelerinde SEM kesit alan görüntüleri ve EDS sonuçları görülmektedir. Kaplama fotoğraflarında; 1 epoksi reçine bölgesini, 2 bölge yoğun tabaka olarak bilinen mikroark oksidasyon kaplama bölgesini, 3 bölge altlık metal bölgesini göstermektedir. Tüm kaplamalar altlık ile dalgalı pürüzlü bir ara yüzey oluşturmuştur. Bu durum, MAO’nun erken aşamalarında altlığın erimesinin bir sonucudur [53].

Şekil 4.25’de 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında, MAO kaplamaların SEM kesit görüntüleri ve EDS sonuçlarını görülmektedir. Tüm işlem sürelerinde MAO ile üretilen oksit kaplamaların tipik özelliği olan mikro çatlaklar ve gözenekler kesit alanı görüntülerinde mevcuttur. Aynı zamanda, artan işlem süresi ile kaplama kalınlığı artmakta ve gittikçe daha yoğun bir kaplama yapısı oluştuğu görülmektedir. EDS sonuçları incelendiği zaman, artan süreye bağlı olarak yapıdaki Zr miktarı azalırken yapıdaki oksijen ve kalsiyum miktarı artmaktadır. Bu durum, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} miktarının artmasıyla açıklanabilir. Bölüm 4.3.’de verilen XRD analizi sonuçları, 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplamaların Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} pik şiddetinin işlem süresinin artmasıyla artması EDS sonuçları ile desteklenmektedir.



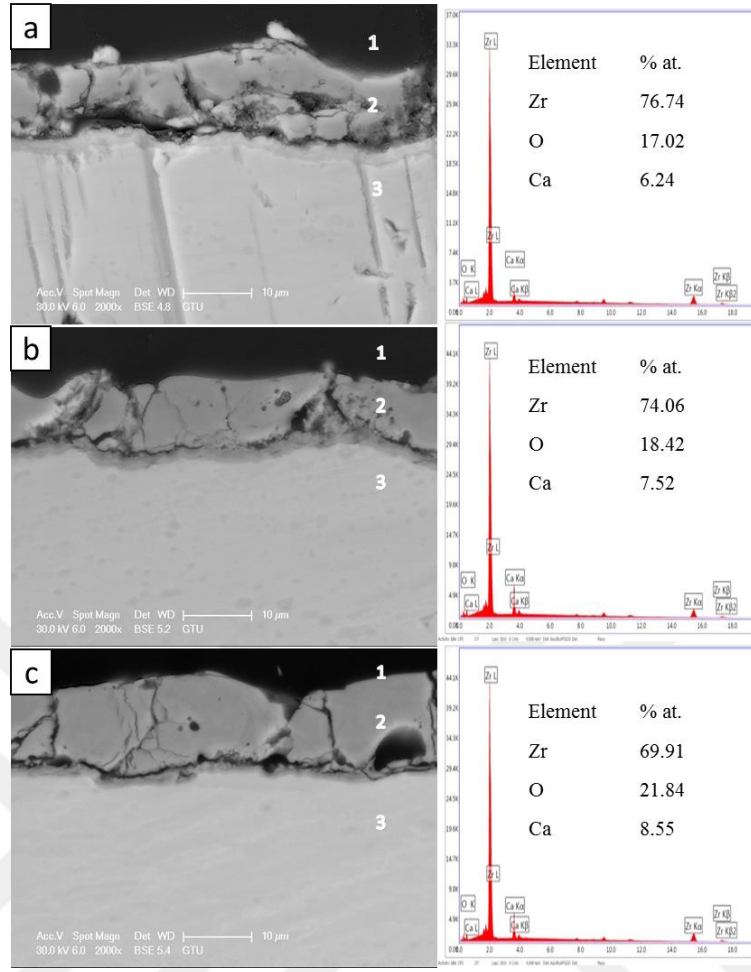
Şekil 4.25: 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5 b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alanı görüntüleri ve EDS sonuçları.

Şekil 4.26'de 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında, MAO kaplamaların SEM kesit görüntüleri ve EDS sonuçlarını görülmektedir. Tüm işlem sürelerinde MAO ile üretilen oksit kaplamaların tipik özelliği olan mikro çatlaklar ve gözenekler kesit alanı görüntülerinde mevcuttur. Aynı zamanda, artan işlem süresi ile kaplama kalınlığı artmakta ve gittikçe daha yoğun bir kaplama yapısı oluştuğu görülmektedir. EDS sonuçları incelendiği zaman, artan süreye bağlı olarak yapıda ki Zr miktarı azalırken yapıdaki oksijen ve kalsiyum miktarı artmaktadır. Bu durum, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} miktarının artmasıyla açıklanabilir. 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğu için kritik akım yoğunluğu olduğu için 0.228 A.cm⁻² akım yoğunluğunda işlem süresinin artmasıyla yapıdaki elementlerin miktarında önemli ölçüde bir değişim görülmemiştir.



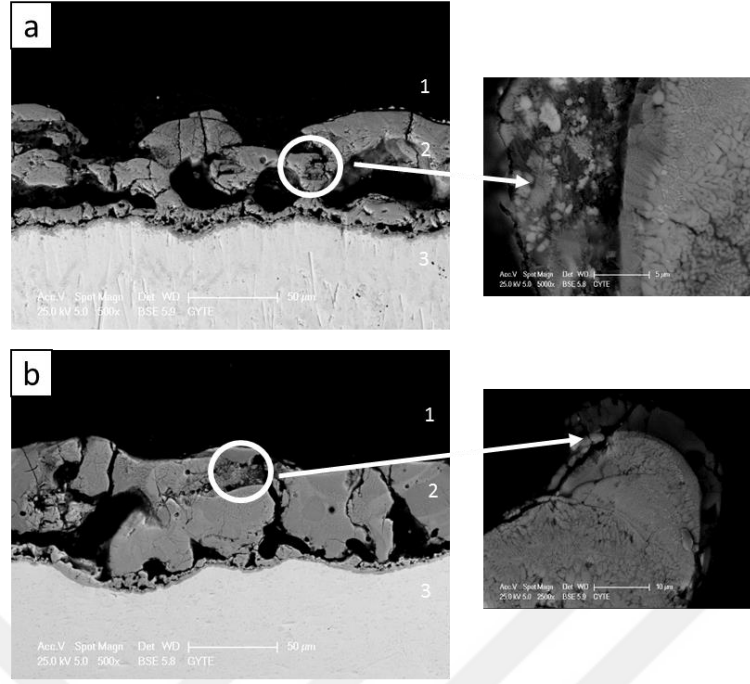
Şekil 4.26: 0.288 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5 b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alanı görüntüleri ve EDS sonuçları.

Şekil 4.27’de 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemin ilk aşamasında, MAO kaplamaların SEM kesit görüntüleri ve EDS sonuçlarını görülmektedir. Tüm işlem sürelerinde MAO ile üretilen oksit kaplamaların tipik özelliği olan mikro çatlaklar ve gözenekler kesit alanı görüntülerinde mevcuttur. Aynı zamanda, artan işlem süresi ile kaplama kalınlığı artmakta ve gittikçe daha yoğun bir kaplama yapısı oluştuğu görülmektedir. EDS sonuçları incelendiği zaman, artan süreye bağlı olarak yapıda ki Zr miktarı azalırken yapıdaki oksijen ve kalsiyum miktarı artmaktadır. Bu durum, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} miktarının artmasıyla açıklanabilir. 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğu iki aşamalı yöntem için kritik akım yoğunluğu olduğu için 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğunda işlem süresinin artmasıyla yapıdaki elementlerin miktarında önemli ölçüde bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.27: 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve a) 5 b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alanı görüntüsü ve EDS sonuçları.

Şekil 4.28’de tek aşamalı yöntemle doğrudan 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğunda ve 30 dk işlem süresinde MAO ile elde edilen kaplamaların SEM kesit alan görüntüleri görülmektedir. Tüm kaplamalar altlık ile bağlanma göstermektedir. Akım yoğunluğu arttıkça yüzey pürüzlülüğünde artış gözükmemektedir. Farklı soğuma hızlarından kaynaklanan termal stresin neden olduğu çatlaklar işlem süresi uzun olduğu için her iki akım yoğunluğunda da mevcuttur. Elektrolit çözeltisinden gelen fosfat iyonları daha pürüzlü ve gözenekli yapı oluşmasına neden olur.

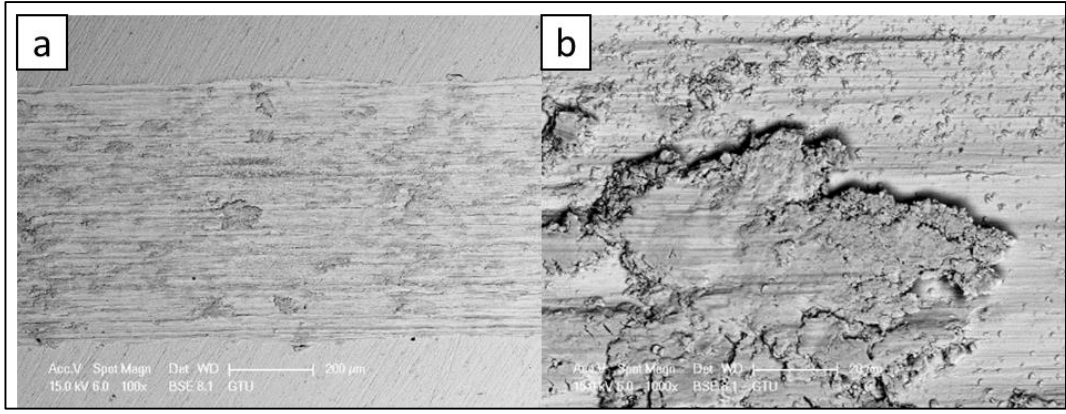


Şekil 4.28: a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların SEM kesit alan görüntüleri.

4.5. Kaplamaların Aşınma Deneyi

Mikroark oksidasyon (MAO) yöntemiyle üretilen ve 8-12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan seramik kaplamaların ve kaplanmamış saf zirkonyumun aşınma dirençlerini ölçmek amacıyla 6 mm çapında alümina (Al₂O₃) bilye kullanılarak, 1 N yük altında ve 50 m boyunca sıvı ortam koşullarında (yapay vücut sıvısında) aşınma deneyleri yapılmıştır.

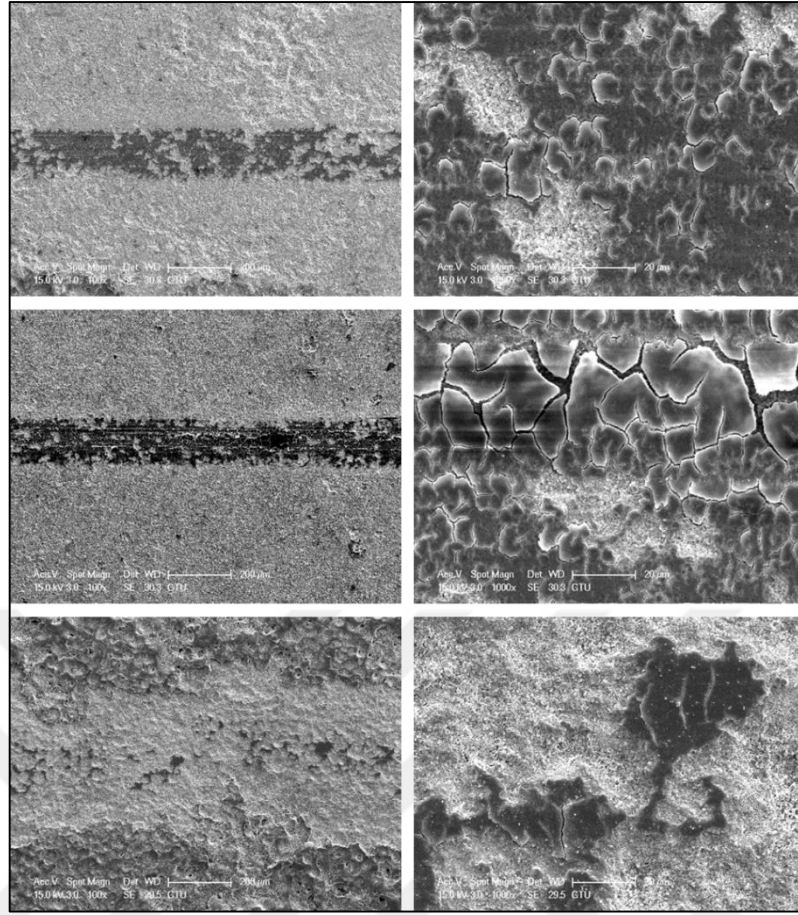
Şekil 4.29'de saf zirkonyumun aşınma deneyi sonrası, aşınma izlerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Yapay vücut sıvısı ortamında saf zirkonyumun aşınma izi, birincil aşınma mekanizmasının abrazif aşınma olduğunu gösteren tipik pulluk bölgesi sergiler.



Şekil 4.29:Saf zirkonyumun aşınma sonucu oluşan iz yapısının a) 100x ve b) 1000x büyütmelede çekilen SEM görüntüleri.

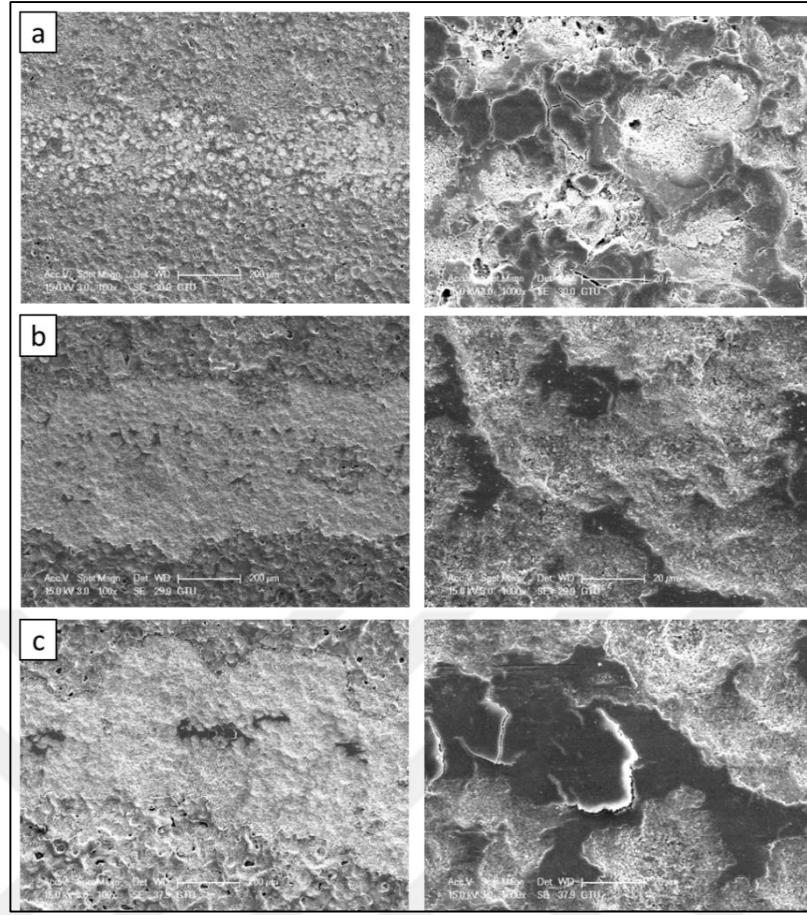
Kaplamaların aşınma dirençleri, mikro yapıya ve faz yapısına bağlıdır. Aşınma gibi tribolojik özellikleri iyileştirmek için pürüzsüz yüzey tercih edilir [54]. Ancak mikroark oksidasyon yönteminden sonra, numune yüzeyleri dış tabakanın gözenekli yapısından dolayı pürüzlüdür [55]. MAO yönteminde artan akım yoğunluğu genellikle gözenekli ve pürüzlü mikro yapının oluşmasına katkı sağlayan deşarj yoğunluğunun artmasına neden olur [56]. Sabit akım yoğunluğu uygulandığı zaman, kıvılcım deşarjlarının yoğunluğu artan işlem süresi ile artarken, sayısı azalır. Sonuç olarak, pürüzlü ve büyük gözenekli mikro yapı elde edilir [42].

Şekil 4.30'de 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların, aşınma deneyi sonrası aşınma izlerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Saf zirkonyumun aşınma izi ile karşılaştırıldığı zaman, MAO kaplamaların aşınma izleri daha küçük ve aşınma yüzeyleri göreceli olarak daha düzgün olduğu görülür. Al_2O_3 bilyenin sürtünme hareketi, bölgesel katmanlara ayrılma belirtisi göstermeksizin MAO kaplamalarda parlatma ve düzgünleştirme etkisine neden olur. Aşınma kalıntıları deşarj boşluklarını doldurur ve gözenekli mikro yapıda göreceli olarak düzgün bölge oluşturur. Aşınma izleri mikro çatlaklar içermektedir. Aşınma izi görüntülerinden görüldüğü üzere, daha düşük işlem sürelerinde mikro çatlakların boyutu daha küçük ve sayısı daha fazladır. Artan işlem süresi ile pürüzlülük ve gözenek boyutu arttığı için, 30 dk işlem süresine sahip kaplamanın aşınma izi ile kıyaslandığında, 5 ve 15 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi daha fazla kapalı bölgelerle göreceli olarak düzgündür. Ayrıca artan işlem süresi ile aşınma izi genişliği artmaktadır.



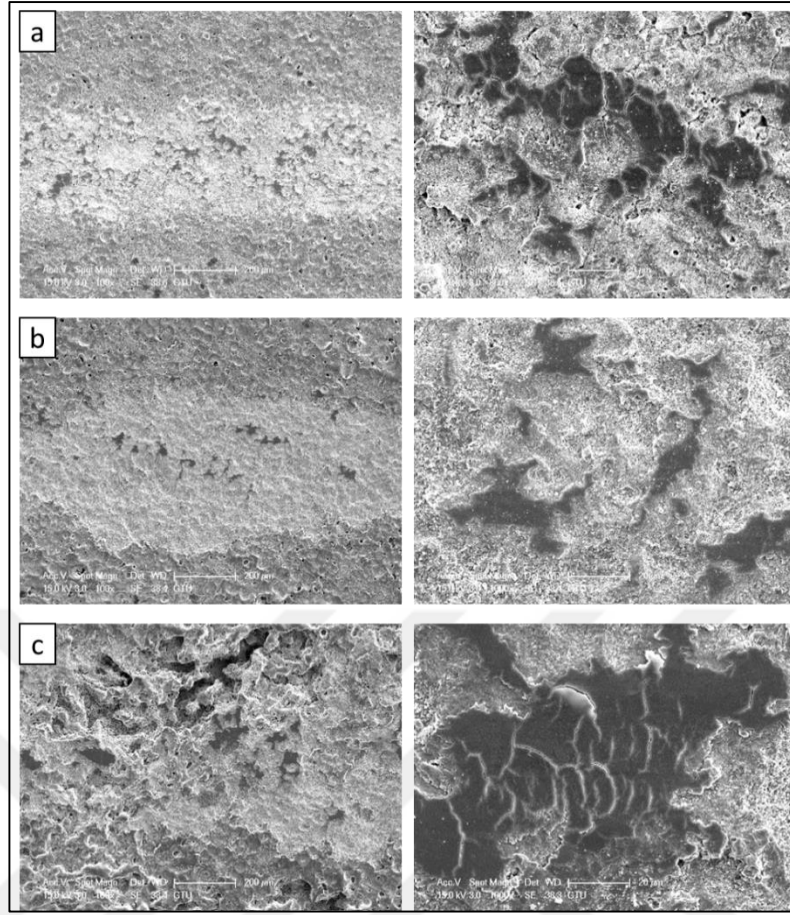
Şekil 4.30: 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 4.31’de 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların, aşınma deneyi sonrası aşınma izlerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Artan işlem süresi ile pürüzlülük ve gözenek boyutu arttığı için, 30 dk işlem süresine sahip kaplamanın aşınma izi ile kıyaslandığında, 5 ve 15 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi daha fazla kapalı bölgelerle göreceli olarak düzgündür. Ayrıca artan işlem süresi ile aşınma izi genişliği artmaktadır. 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ile kıyaslandığı zaman, tüm işlem sürelerinde aşınma izi daha geniştir. Akım yoğunluğunun artması ile gözenek boyutu arttığı için daha fazla katman ayrışması görülmektedir.



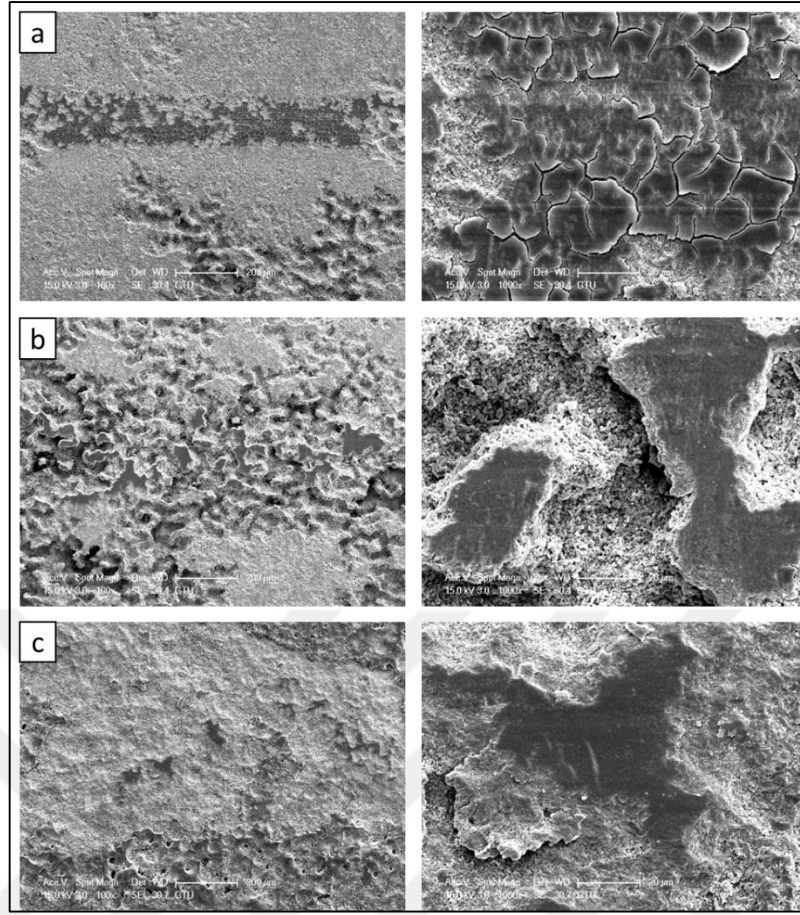
Şekil 4.31: 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 4.32’de 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların, aşınma deneyi sonrası aşınma izlerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Artan işlem süresi ile pürüzlülük ve gözenek boyutu arttığı için, 30 dk işlem süresine sahip kaplamanın aşınma izi ile kıyaslandığında, 5 ve 15 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi daha fazla kapalı bölgelerle göreceli olarak düzgündür. Ayrıca artan işlem süresi ile aşınma izi genişliği artmaktadır. 0.244 ve 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ile kıyaslandığı zaman, tüm işlem sürelerinde aşınma izi daha geniştir. Akım yoğunluğunun artması ile gözenek boyutu arttığı için daha fazla katman ayrışması görülmektedir.



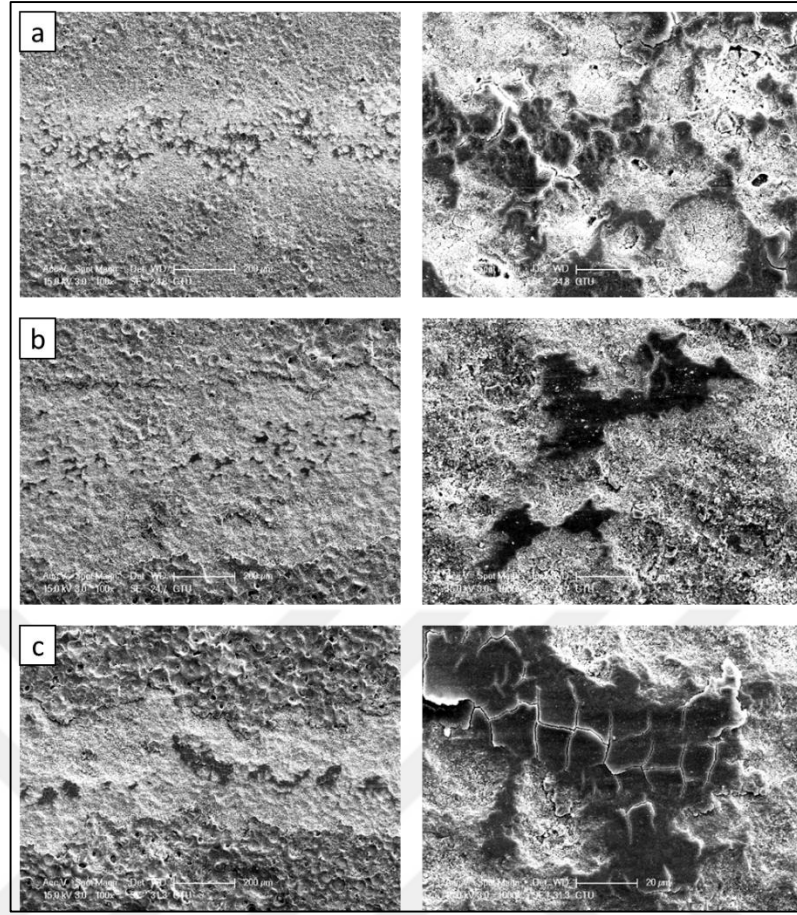
Şekil 4.32: 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5 b), 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 4.33'de 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların, aşınma deneyi sonrası aşınma izlerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Aşınma kalıntıları deşarj boşluklarını doldurur ve gözenekli mikro yapıda göreceli olarak düzgün bölge oluşturur. Aşınma izleri mikro çatlaklar içermektedir. Aşınma izi görüntülerinden görüldüğü üzere, daha düşük işlem sürelerinde mikro çatlakların boyutu daha küçük ve sayısı daha fazladır. Artan işlem süresi ile pürüzlülük ve gözenek boyutu arttığı için, 30 dk işlem süresine sahip kaplamanın aşınma izi ile kıyaslandığında, 5 ve 15 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi daha fazla kapalı bölgelerle göreceli olarak düzgündür. Ayrıca artan işlem süresi ile aşınma izi genişliği artmaktadır.



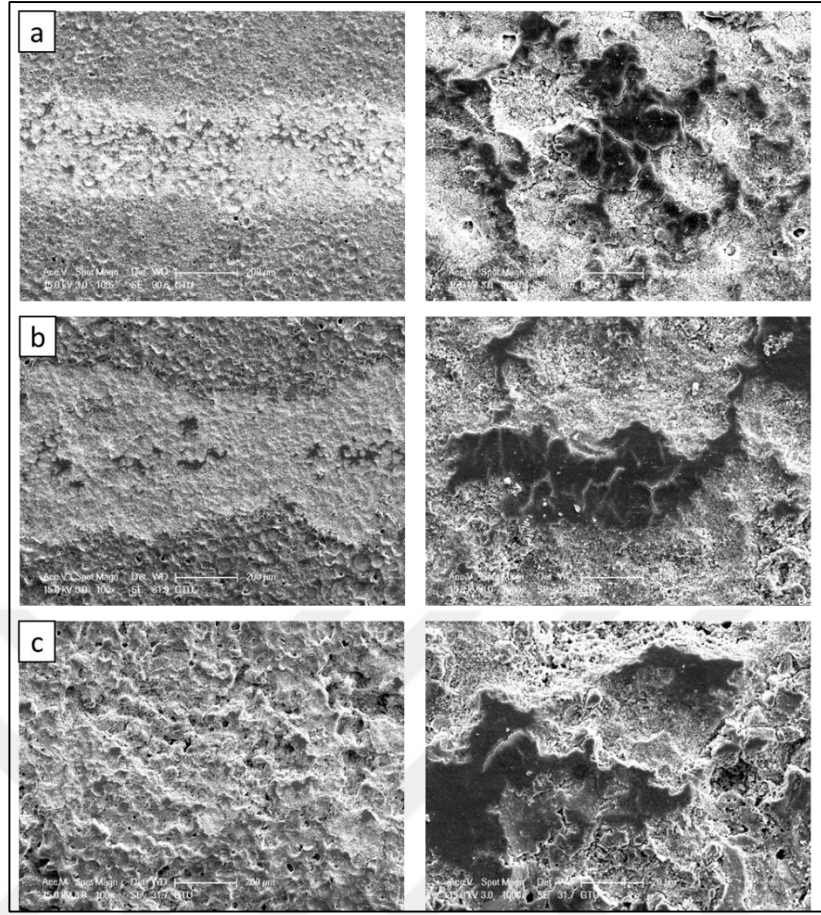
Şekil 4.33: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 4.34'de 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların, aşınma deneyi sonrası aşınma izlerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Artan işlem süresi ile pürüzlülük ve gözenek boyutu arttığı için, 30 dk işlem süresine sahip kaplamanın aşınma izi ile kıyaslandığında, 5 ve 15 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi daha fazla kapalı bölgelerle göreceli olarak düzgündür. Ayrıca artan işlem süresi ile aşınma izi genişliği artmaktadır. 0.244 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ile kıyaslandığı zaman, tüm işlem sürelerinde aşınma izi daha geniştir. Akım yoğunluğunun artması ile gözenek boyutu arttığı için daha fazla katman ayrışması görülmektedir.



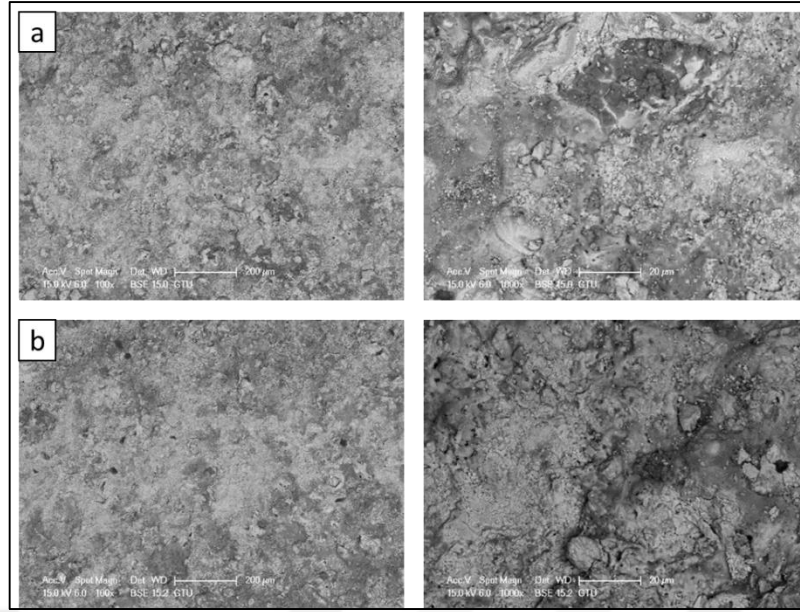
Şekil 4.34: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 4.35’de 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların, aşınma deneyi sonrası aşınma izlerine ait SEM görüntülerini görülmektedir. Artan işlem süresi ile pürüzlülük ve gözenek boyutu arttığı için, 30 dk işlem süresine sahip kaplamanın aşınma izi ile kıyaslandığında, 5 ve 15 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi daha fazla kapalı bölgelerle göreceli olarak düzgündür. Ayrıca artan işlem süresi ile aşınma izi genişliği artmaktadır. 0.244 ve 0.288 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ile kıyaslandığı zaman, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna sahip tüm işlem sürelerinde aşınma izi daha geniştir. Akım yoğunluğunun artması ile gözenek boyutu arttığı için daha fazla katman ayrışması görülmektedir.



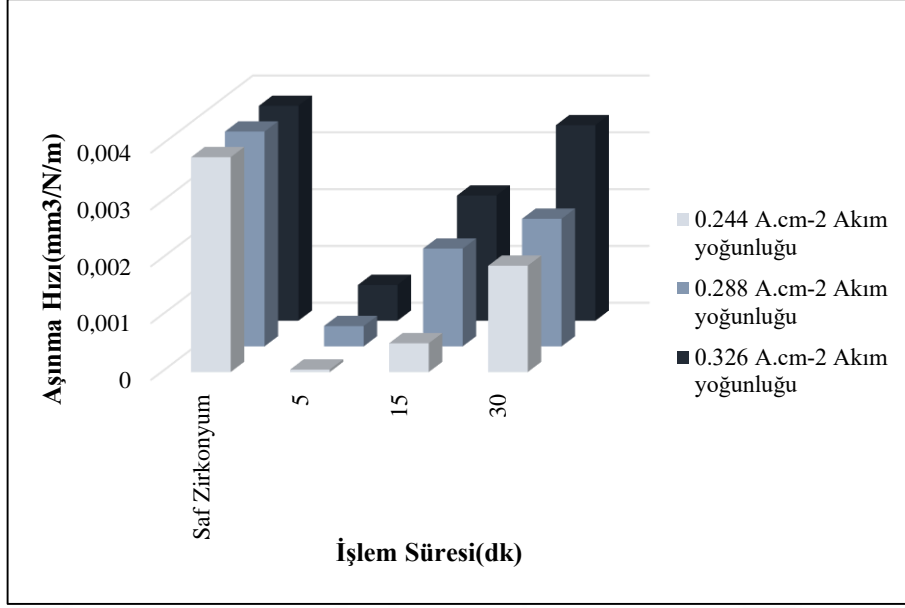
Şekil 4.35: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.326 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve a) 5, b) 15 ve c) 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 4.36'de tek aşamalı yöntemle elde edilen, 0.260 ve 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların yapay vücut sıvısı ortamında aşınma izi SEM görüntüleri görülmektedir. Saf zirkonyumun aşınma izi ile kıyaslandığı zaman, 0.260 ve 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların aşınma izleri daha geniştir. Bölgesel katman ayrışması her iki akım yoğunluğunda da ciddi aşınmaya neden olmuştur. Akım yoğunluğu arttıkça yüzey pürüzlülüğü arttığı için 0.292 A.cm^{-2} akım yoğunluğuna kıyasla, 0.260 A.cm^{-2} akım yoğunluğunda daha az katman ayrışması görülmektedir.

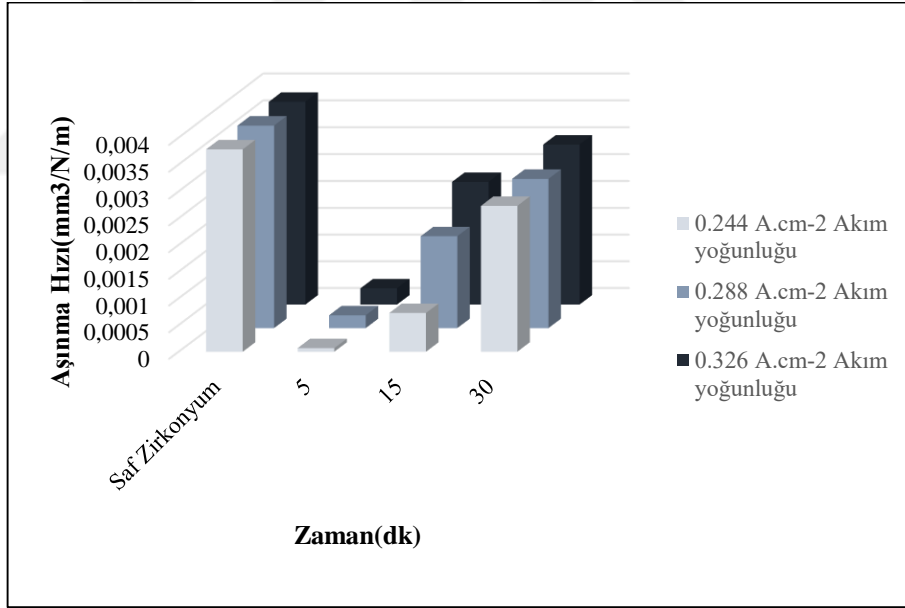


Şekil 4.36: a) 0.260 ve b) 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma izi SEM görüntüleri.

Şekil 4.37 ve 4.38’de 8-12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan MAO kaplamaların 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma hızı sonuçlarını göstermektedir. Saf zirkonyumun yapay vücut sıvısı ortamında aşınma hızı 37.82×10^{-4} mm³/N/m’dir. 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan kaplamalar arasında en yüksek aşınma hızı 3.44×10^{-3} mm³/N/m değeri ile 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaya aitken, en düşük aşınma hızı 4.375×10^{-5} mm³/N/m değeri ile 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5 dk işlem süresine sahip kaplamaya aittir. 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan kaplamalar arasında en yüksek aşınma hızı 2.98×10^{-3} mm³/N/m 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahi kaplamaya aitken, en düşük aşınma hızı 6.8×10^{-5} mm³/N/m 0.244 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5 dk işlem süresine sahip kaplamaya aittir. Tüm kaplamalarda, yüzey pürüzlülüğü ve gözeneklilik arttıkça aşınma hızı artmış, aşınma dirençleri azalmıştır. Saf zirkonyuma kıyasla tüm numunelerin aşınma hızlarında bir iyileşme görülmüştür. Ancak 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan kaplamaların aşınma hızları üzerine oluşan HA çekirdeklerinin etkisi hissedilmemiştir.

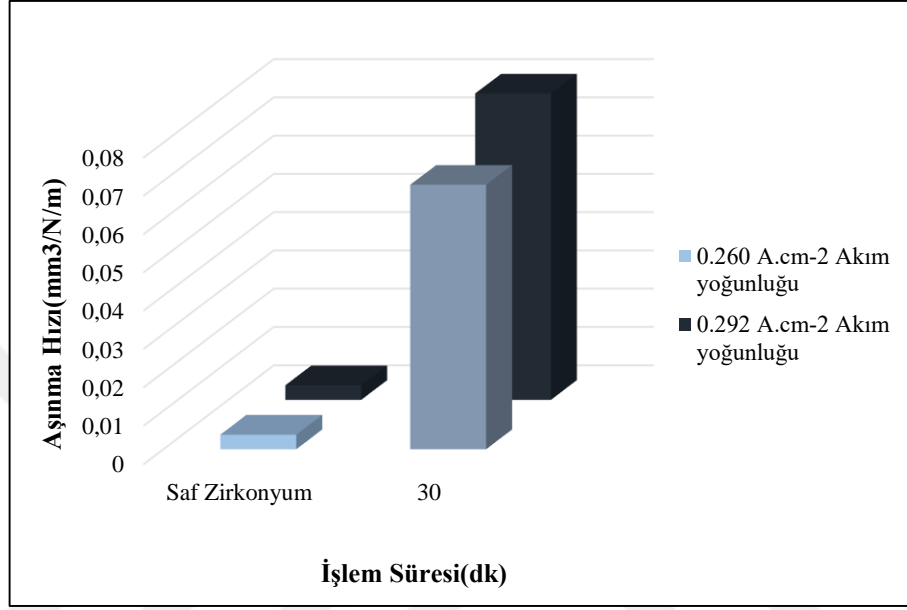


Şekil 4.37: 8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma hızı verileri.



Şekil 4.38: 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan, 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 5, 15 ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma hızı verileri.

Şekil 4.39'de tek aşamalı yöntemle 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem süresine sahip MAO kaplamaların aşınma hızı sonuçlarını göstermektedir. Tek aşamalı yöntemde en yüksek aşınma hızı 8.43x10⁻² mm³/N/m değeri ile 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplamaya aittir. Artan akım yoğunluğu gözeneklilik ve pürüzlülük arttığından dolayı aşınma hızları artmıştır.



Şekil 4.39: Tek aşamalı yöntemle elde edilen, 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplamaların aşınma hızı verileri.

Tablo 4.4'de saf zirkonyumun, tek aşamalı ve iki aşamalı yöntemin aşınma iz alanı ve aşınma hızları verilmiştir. Kullanılan elektrolit çözeltisine bağlı olarak yüzeyde oluşan fazları ve yüzey morfolojileri farklı olan tek aşamalı ve iki aşamalı yöntemin aşınma iz alanı ve aşınma hızlarında belirgin farklılık gözlenmiştir. Tek aşamalı yöntemde kullanılan elektrolit çözeltisinin fosfat içeriği yüksek yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğe neden olduğu için bu yöntemle elde edilen kaplamalar iki aşamalı yöntemle kıyasla daha yüksek aşınma iz alanı ve aşınma hızı değerine sahiptir.

Tablo 4.4: Tek aşamalı ve iki aşamalı yöntemle elde edilen MAO kaplamaların aşınma iz alanı ve aşınma hızı verileri.

		Tek aşamalı yöntem			
Akım Yoğunluğu (A.cm⁻²)	İşlem Süresi (dk)	Aşınma İz Alanı (µm²)		Aşınma Hızı (mm³/N/m) x10⁻⁴	
Saf zirkonyum		5563.40		37.82	
0.260	30	101484.30		689.90	
0.292	30	124082.60		843.50	
		İki Aşamalı Yöntem			
		8 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan kaplamalar		12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılan kaplamalar	
Akım Yoğunluğu (A.cm⁻²)	İşlem Süresi (dk)	Aşınma İz Alanı (µm²)	Aşınma Hızı (mm³/N/m) x10⁻⁴	Aşınma İz Alanı (µm²)	Aşınma Hızı (mm³/N/m) x10⁻⁴
Saf zirkonyum		5563.40	37.82	5563.40	37.82
0.244	5	64.36	0.43	100.06	0.67
	15	745.93	5.07	1066.98	7.25
	30	2754.05	18.72	4015.15	27.30
0.288	5	526.51	3.57	721.71	2.40
	15	2532.18	17.21	2532.27	17.21
	30	3303.86	22.46	4103.53	27.90
0.326	5	926.78	6.30	1026.56	3.03
	15	3242.25	22.04	3371.24	22.92
	30	5063.15	34.42	4393.95	29.87

5.GENEL SONUÇLAR VE YORUM

İki aşamalı yöntemin ilk aşamasında, mikroark oksidasyon yöntemi kullanılarak kalsiyum asetat elektrolit çözeltisi içerisinde 0.244, 0.288 ve 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 5, 15 ve 30 dk işlem sürelerinde ticari saflıktaki zirkonyum metali yüzeyi oksit film tabakası ile kaplandı. İkinci aşamasında ise elde edilen MAO kaplamalar 8 ve 12 gün süreyle yapay vücut sıvısına daldırılarak biyoaktif yüzey oluşturuldu. Tek aşamalı yöntemde kalsiyum asetat ve kalsiyum gliserofosfat elektrolit çözeltisi içerisinde 0.260 ve 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğu ve 30 dk işlem sürelerinde biyoaktif film tabakası doğrudan MAO yöntemiyle elde edildi. Daha sonra bu kaplamaların; kalınlıkları, faz yapıları, mikro yapıları, yüzey yapıları, yüzey pürüzlülükleri, aşınma ve biyoaktiflikleri incelendi ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

- Her iki yöntemle üretilen kaplamaların kalınlıkları; akım yoğunluğu ve işlem süresinin artması ile artmaktadır. İki aşamalı yöntemde, 0.326 A.cm⁻² akım yoğunluğuna ve 30 dk işlem süresine sahip kaplama en yüksek kaplama kalınlığına sahiptir. Tek aşamalı yöntemle üretilen kaplamalar içinde 0.292 A.cm⁻² akım yoğunluğuna sahip kaplama daha kalındır. İki aşamalı yöntemin ilk aşaması ve tek aşamalı yöntem kıyaslandığında, tek aşamalı yöntemin en yüksek akım yoğunluğu iki aşamalı yöntemin en yüksek akım yoğunluğundan düşük olmasına rağmen kaplama kalınlıkları daha yüksektir. Bu durum, tek aşamalı yöntemde kullanılan elektrolit çözeltisinin farklı olması sonucu yüzeyde farklı faz kompozisyonlarının oluşmasıyla ve iki aşamalı yöntemle kıyasla tek aşamalı yöntemin lineer oluşum hızının daha fazla olmasıyla açıklanabilir.
- Her iki yöntemle elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri değerlerinin artan akım yoğunluğu ve işlem süresiyle arttığı gözlenmiştir. Tek aşamalı yöntemin en yüksek akım yoğunluğu iki aşamalı yöntemin en yüksek akım yoğunluğundan düşük olmasına rağmen yüzey pürüzlülük değeri en yüksektir. İki aşamalı yöntemle elde edilen kaplamalar daha düzgün ve düzenli yapıya sahiptir. Kullanılan elektrolitlerin farklı olmasının yüzey morfolojisini ve yüzeyde oluşan fazları belirlemede etkin rol oynadığı gözlenmiştir. Tek aşamalı yöntemde kullanılan elektrolit çözeltisinden gelen fosfat iyonları yapının daha kaba ve pürüzlü olmasına neden olduğu gözlenmiştir.

- İki aşamalı yöntemle, kalsiyum içerikli elektrolit içerisinde üretilen kaplamaların yapısında Zr metali, m-ZrO₂, c-ZrO₂ ve Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} fazları, tek aşamalı yöntemle, kalsiyum ve fosfor içerikli elektrolit içerisinde üretilen kaplamaların yapısında ise HA ana faz olarak bulunurken, Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} (CaO kısmi stabilize zirkonya), CaZrO₃ (kalsiyum zirkonat), m-ZrO₂ daha az bulunduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu ve işlem süresi arttıkça, her iki yöntemle üretilen kaplamaların kalınlıkları arttığından yüzeyde oluşan bu fazların şiddetleri de artmaktadır. Kullanılan elektrolitlerin farklı olmasına bağlı olarak kaplamaların yüzeylerinde farklı fazlar oluştuğu gözlenmiştir.
- Tek aşamalı yöntemle elde edilen biyoaktif yüzeye sahip kaplamalar doğrudan MAO yöntemiyle elde edildiği için yüzeyi tamamen kaplamış ve homojen yapıdadır. İki aşamalı yöntemin ikinci basamağında yapay vücut sıvısına daldırılarak elde edilen kaplamaların yüzeylerinde biyoaktif yapı oluşturulmuştur, fakat yapı yüzeyin bir kısmında oluşmuş ve homojen değildir. Daldırma süresine bağlı olarak oluşan biyoaktif yapının büyüklüğü artmaktadır. Ancak daha homojen yapı ve yüzeyin tamamen kaplanması için daha uzun daldırma süreleri gerekmektedir. Zirkonyum üzerine biyoaktif yüzey oluşturmak istendiğinde, iki aşamalı yöntemin proses süresinin uzun ve yetersiz olması ve daldırma işlemi için fazla miktarda yapay vücut sıvısı hazırlandığı için ekonomik olmamasına bağlı olarak tek aşamalı yöntemin doğrudan biyoaktif yüzey oluşturmak iki aşamalı yöntemle göre daha avantajlı olduğu gözlenmiştir.
- Her iki yöntemle üretilen kaplamaların aşınma hızı, artan akım yoğunluğu ve işlem süresi ile birlikte artmaktadır. Bu duruma sebep olarak, yüzey pürüzlülüğünün akım yoğunluğu ve işlem süresi arttıkça artması gösterilebilir. Ancak, tek aşamalı yöntemin yüzey pürüzlülüğü kullanılan elektrolit çözeltisinin morfolojiyi etkilemesi bağlı olarak daha fazla olduğu için aşınma hızı daha fazladır

KAYNAKLAR

- [1] Gümüşdereliolu M., (2002), “Biyomalzemeler”, 1. Baskı, Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi
- [2] Xue W., Zhu Q., Jin Q., Huo M., (2010), “Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte”, *Materials Chemistry and Physics*, 120, 656-660
- [3] Manivasagam G., Dhinasekanon D., Rajajnanickom A., (2010), “Biomedical Implants: Corrosion and Its Prevention-A Review”, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2, 40-54
- [4] Murugan R., Ramakrishna S., (2005), “Development of Nanocomposites for Bone Grafting”, *Composites Science and Technology*, 65, 2385-2406
- [5] Wong J. Y., Bronzino J. D., (2007), “Biomaterials”, 1st Edition, CRC Press
- [6] Sowa M., Dercz G., Suchanek K., Simka W., (2015), “Investigation of anodic oxide coatings on zirconium after heat treatment”, *Applied Surface Science*, 346, 534-542
- [7] Ma H., Li D., Liu C., Huang Z., He D., Yan Q., Liu P., Nash P., Shen D., (2015), “An investigation of $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ effects on mechanisms during microarc oxidation of AZ31 Mg alloy”, *Surface and Coatings Technology*, 266, 151-159
- [8] Sowa M., Dercz G., Suchanek K., Simka W., (2015), “Investigation of anodic oxide coatings on zirconium after heat treatment”, *Applied Surface Science*, 346, 534-542
- [9] Ma H., Li D., Liu C., Huang Z., He D., Yan Q., Liu P., Nash P., Shen D., (2015), “An investigation of $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ effects on mechanisms during microarc oxidation of AZ31 Mg alloy”, *Surface and Coatings Technology*, 266, 151-159
- [10] Liu J., Zhang W., Zhang H., Hu X., Zhang J., (2014), “Effect of microarc oxidation time on zirconium behaviours of coated biocompatible Mg alloy”, *Materials Today: Proceedings*, 1, 70-81
- [11] Sandhyarani M., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., Sreekanth D., Subrahmanyam C., (2013), “Surface morphology, corrosion resistance and in vitro bioactivity of P containing ZrO_2 films formed on Zr by plasma electrolytic oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 324-332
- [12] Sandhyarani M., Ashfaq M., Arunnellaiappan T., Selvan M. P., Subramanian S., Rameshbabu N., (2015), “Effect of electrical parameters on morphology and in vitro corrosion resistance of plasma electrolytic oxidized films formed on Zirconium”, *Surface and Coatings Technology*, 269, 286-294

- [13] Sandhyarani M., Prasadrao T., Rameshbabu N., (2014), "Role of electrolyte composition on structural, morphological and in vitro biological properties of plasma electrolytic oxidation films formed on zirconium", *Applied Surface Science*, 317, 198-209
- [14] Sandhyarani M., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., Ramakrishna L., (2014), "Fabrication, characterization and in vitro evaluation of nanostructured zirconia/hydroxyapatite composite film on zirconium", *Surface and Coatings Technology*, 238, 58-67
- [15] Fairchild H. B., (1949), "The properties of zirconium and its possibilities for thermal reactor", *birinci baskı, OAK Ridge National Laboratory*, 6 (8), 9-15
- [16] Lee D. B. N., Roberts M., Bluchel C., Obell R., (2010), "Zirconium: Biomedical and Nephrological Applications", *ASA10 Journal*, 56, 550-556
- [17] Mukherji A. B., (1970), "Analytical chemistry of Zirconium and Hafnium: International Series of Monographs in Analytical Chemistry vol.40", 1st Edition, Pergamon Press
- [18] Piconi C., Maccouro G., (1999), "Zirconia as a ceramic biomaterial", *Biomaterials*, 20, 1-25
- [19] Dhivya S., Ajito J., Selvamurugan N., (2015), "Metallic Nanomaterials for Bone Tissue Engineering", *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 11, 1675-1700
- [20] Kokubo T., (2008), "Bioceramics and their clinical applications", 1st edition, CRS Press, 251
- [21] Web 1, (2016), <http://www.materialsdesign.com/appnote/temperature-dependent-phase-transitions-zro2> (Erişim Tarihi:12/03/2016)
- [22] Web 2, (2016), <http://www.aqb.jp/english/topic/book01.php> (Erişim Tarihi: 22/04/2016)
- [23] Burdick J. A., Mauck R. L., (2011), "Biomaterials for Tissue Engineering Applications: A Review of the past and future trends", 1st Edition, Springer WienNewyork, 186
- [24] Zhaou H., Lee J., (2011), "Nanoscale Hydroxyapatite particles for bone tissue engineering", *Acta Biomaterilia*, 7, 2769-2781
- [25] Makhlof A., Scharnweber D., (2015), "Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials", 1st edition, Elsevier, 257-266
- [26] Dong H., 2010, *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium alloys*, 1. Baskı, Woodhead Publishing Limited - CRC Press LLC
- [27] Li Q., Liang J., Wang Q., (2013), "Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals", *Intech*, 75-99

- [28] Pasinli A., Aksoy R. S., (2010), “Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit”, *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi*, 1(1), 41-51
- [29] Kokubo T., Takadama H., (2006), “How useful is SBF in predicting in vivo bone activity?”, *Biomaterials*, 27, 2907-2915
- [30] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J., (1999), “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surface and Coatings Technology*, 122, 73-93
- [31] Krishna L. R., Samaraju K. R. C., Sundararajan G., (2003), “The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation”, *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 484-490
- [32] Ming-Giang P., Guan-Xin C., Dong-Bo W., Sci-Chun D., (2009), “Influence of processing parameters on coatings surface roughness of aluminium alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 392-397
- [33] Özcan M. E., Özler L., Parlak N., (2015), “Investigation of surface roughness of A17075 material coated with microarc oxidation method”, *Advanced in Materials and Processing Technologies*, 1(1-2), 67-77
- [34] Yoo B., Shin K. R., Hwang D. Y., Lee D. H., Shin D. H., (2010), “Effect of Surface roughness on leakage current and corrosion resistance of oxide layer on AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation”, *Applied Surface Science*, 256, 6667-6672
- [35] Ezhilselvi V., Nithin J., Balaraju J. N., Subramanian S., (2016), “The influence of current density on the morphology and corrosion properties of MAO coatings on AZ31B magnesium alloy”, *Surface & Coatings Technology*, 288, 221-229
- [36] Ventakeswarlu K., Hari J., Sneekonth D., Sandhayarani M., Bose C. B., Rameshbabu N., (2012), “Effect of microarc oxidation treatment time on in vitro corrosion characteristics of titania films on cp Ti”, *International Journal of Bioscience, biochemistry and Bioinformatics*, 2, 421-425
- [37] Khan R. H. U., Yerokhin A., Dong H., Li X., Matthews A., (2010), “Surface characterization of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration”, *Surface and Coatings Technology*, 205, 1679-1688
- [38] AcBosta M. M. S., Ma K. J., Chien H. H., (2013), “Effect on anodic current density on characteristics and low temperature IR emissivity of ceramic coating on Aluminium 6061 alloy prepared by microarac oxidation”, *Journal of Ceramics*, 1-14
- [39] Shoaie-Rad V., Bayati M. R., Golestani-Ford F., Zargar H. R., Javadpour J., (2011), “Fabrication of ZrO₂-Al₂O₃ hybrid nanoporous layers through microarc oxidation process”, *Materials Letters*, 65, 1835-1838

- [40] Zadpoor A. A., (2014), "Relationship between in vitro apatite-forming ability measured using simulated body fluid and in vivo bioactivity of biomaterials", *Materials Science and Engineering C*, 35, 134-143
- [41] Bohner M., Lemaitre J., (2009), "Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?", *Biomaterials*, 30, 2175-2179
- [42] Wang Y., Yu H., Chen C., Zhao Z., (2015), "Review of biocompatibility of microarc oxidation coated Titanium alloys", *Materials and Design*, 85, 640-652
- [43] Zhang Z., Wang K., Bai C., Li X., Dang X., Zhang C., (2012), "The influence of UV irradiation on the biological properties of MAO formed ZrO₂", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89, 40-47
- [44] Viapiana R., Guerreiro-Tanomaru J., Tanomaru-Filho M., Camilleri J., (2014), "Interface of dentine to root canal sealers", *Journal of Dentistry*, 42, 336-350
- [45] J. G. Lunt A., Neo T. K., M. Korsunsky A., (2015), "An electron microscopy study of sintering in Three dental porcelains", *Proceedings of The World Congress on Engineering*, 1-3, London-UK, Temmuz 2015
- [46] Ramasubramanian N., Perovic V., Leger M., 2000, "Hydrogen transport in the oxide and hydrogen pickup by the metal during out and in reactor corrosion of Zr-2.5Nb pressure tube metal", *Zirconium in the Nuclear Industry: twelfth International Symposium*, 853
- [47] Sanchez A. G., Schreiner W., Duffo G., Cere S., (2011), "Surface characterization of anodized zirconium for biomedical applications", *Applied Surface Science*, 257, 6397-6405
- [48] Zhou W. Y., Wang M., Cheung W. L., Guo B. C., Jia D. M., (2008), "Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanospheres through nanoemulsion", *Journal of Material Science*, 19, 103-10
- [49] Zhang L., Zhu S., Han Y., Xiao C., Tang W., (2014), "Formation and bioactivity of HA nanorods on microarc oxidized Zirconium", *Materials Science and Engineering C*, 43, 86-91
- [50] Kokubo T., Matsushita T., Takadama H., Kizuki T., (2009), "Development of bioactive materials based on surface chemistry", *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1267-1274
- [51] Han Y., Yan L. C., Zhang Y., Xu K., (2007), "Bioactivity and osteoblast response of the microarc oxidized zirconia films", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 117-127
- [52] Chandrasekar A., Sagadevan S., Dakshnamoorthy A., (2013), "Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite(n-HAP) using wet chemical technique", *International Journal of Physical Sciences*, 8, 1639-1645

- [53] Cui S., Han J., Du Y., Li W., (2007), "Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites", *Surface and Coatings Technology*, 201, 5306-5309
- [54] Wang Y. M., Jiang B.L., Guo L. X., Lei T. Q., (2006), "Tribological behavior of microarc oxidation coatings formed on Titanium alloys against steel in dry and solid lubrication sliding", *Applied Surface Science*, 252, 2989-2998
- [55] Hang L., Sun Y., Zhang J., (2015), "Effect of ZrO₂ particle on the performance of microarc oxidation coatings on Ti6Al4V", *Applied Surface Science*, 342, 183-190
- [56] Quyang J. H., Wang Y. H., Liu Z. G., Wang Y. L., (2015), "Preparation and high temperature tribological properties of microarc oxidation ceramic coatings formed on Ti₂AlNb alloy", *Wear*, 330-331, 239-249



ÖZGEÇMİŞ

Zeynep ERDÖL 1991 yılında İstanbul’ da doğdu. 2008 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde başladığı lisans eğitimini 2012 yılında tamamladı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans eğitimini 2016 yılında tamamladı.

