

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE
HİDROKSİAPATİT KAPLANARAK KOROZYON HIZININ
BELİRLENMESİ**



DOKTORA TEZİ

Serkan BAŞLAYICI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

MART 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE
HİDROKSİAPATİT KAPLANARAK KOROZYON HIZININ
BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Serkan BAŞLAYICI
(506142407)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA

MART 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506142407 numaralı doktora Öğrencisi Serkan BAŞLAYICI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE HİDROKSİAPATİT KAPLANARAK KOROZYON HIZININ BELİRLENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BUĞDAYCI
Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : 19 Şubat 2021

Savunma Tarihi : 10 Mart 2021



ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlarken desteklerini benden esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Mahmut Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvar imkanlarını bana açan sayın hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca hem tezi hazırlamam konusunda malzeme desteği sağlayan hem de her alanda mühendislik ufkumun gelişmesine yardımcı olan EMPET Metalurji ekibi ve Resul TATLI'ya teşekkürü borç bilirim.

Belki de bu tezi neticelendirebilmemde en büyük yardımı gördüğüm, sadece akademide değil hayatın her alanında bana yardımcı olan bir bakıma abim konumuna gelen Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BUĞDAYCI'ya çok teşekkür ederim.

Lisans hayatımızdan beri sürekli birlikte okuduğumuz ve akademik konularda her karamsarlığa düştüğümüzde birbirimize destek olduğumuz arkadaşım Ozan ÇOBAN'a çok teşekkür ederim.

Tezin hazırlanması sürecinde güçlüklerle karşılaştığımda aşmama yardımcı olan Kağan BENZEŞİK'e, Utku Orçun GEZİCİ'ye, Selçuk YEŞİLTEPE'ye, Doğukan ÇETİNER'e, Selçuk KAN'a, Candeniz UYSAL'a, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TURAN'a, Umay ÇINARLI'ya, Sadık BAY'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her gün ve her şekilde beni koşulsuz destekleyen annem ve babam Leyla ve Haluk BAŞLAYICI'ya teşekkür ederim.

Mart 2021

Serkan BAŞLAYICI
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Araştırması	2
2. MALZEME SEÇİMİ.....	7
2.1 Malzeme Seçimi Yaparken Dikkat Edilecek Hususlar	7
2.2 Özelliklerin Karşılaştırılması (Amaca göre sıralama).....	8
3. MAGNEZYUM ve ALAŞIMLARI	15
3.1 Magnezyumun Tarihçesi	18
3.2 Magnezyum Üretim Miktarları	19
3.3 Magnezyum Metalinin Özellikleri	20
3.4 Magnezyumun Metalinin Kullanım Alanları	21
3.5 Magnezyum Alaşımları	23
4. HİDROKSİAPATİT VE ÖZELLİKLERİ	27
4.1 Hidroksiapatitin Genel Özellikleri	27
4.2 Hidroksiapatitin Kullanım Alanları.....	28
4.2.1 Sert doku değişimleri.....	28
4.2.2 Yumuşak doku değişimleri.....	28
4.2.3 İlaç/protein iletimi ve gen tedavisi	28
5. Mg ALAŞIMLARININ HİDROKSİAPATİT KAPLAMA YÖNTEMLERİ. 29	
5.1 Elektroforetik Kaplama	29
5.2 Sol-Jel Biriktirme	30
5.3 Ani Voltaj Değişimli Elektrokaplama	30
5.4 Elektrostatik Sprey Kaplama.....	30
5.5 Plazma Sprey Kaplama	31
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler	35
6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	36
6.3 Deneysel Çalışmaların Genel Akışı	36
6.4 Atmosferik Plazma Sprey Kaplama	38
6.5 Elektrostatik Kaplama	39
6.6 Daldırma Kaplama	41
6.7 Korozyon Deneyleri	42
7. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	43

7.1 Plazma Sprey Kaplamanın Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlığı	43
7.2 Elektrostatik Sprey Kaplamanın Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlığı....	52
7.3 Daldırma ile Kaplamanın Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlığı	62
7.4 Korozyon Deneyleri Sonuçları	62
7.4.1 Kaplamasız numunelerin ağırlık kayıpları.....	62
7.4.2 Kaplamasız numunelerin korozyon hızları	63
7.4.3 Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları.....	64
7.4.4 Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları	66
7.4.5 Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları	68
7.4.6 Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları	69
7.4.7 Kaplama yöntemlerinin ağırlık kaybına etkisi	70
7.4.8 Kaplama yöntemlerinin korozyon hızına etkisi	72
7.5 Korozyon Deneyleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi	74
8. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
EDS	: Enerji Dispersiv Spektrum
Gpa	: Gigapaskal
Ha	: Hidroksiapatit
JCPR	: Journal Of Ceramic Processing Research
mm	: Milimetre
Mpa	: Megapaskal
RE	: Nadir torak elementleri
Sci	: Science Citation Index
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
Uts	: Ultimate Tensile Strength
XRD	: X ışınları difraktometresi
XRF	: X ışınları floresans



SEMBOLLER

a	: Kafes parametresi
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Cu	: Bakır
E	: Elastisite modülü
ϵ	: Birim şekil değişimi
Fe	: Demir
K_{1c}	: Kırılma Tokluğu
Mg	: Magnezyum
Mn	: Manganez
Si	: Silisyum
t	: Zaman
Y	: Yitriyum
Zn	: Çinko
ρ	: Yoğunluk
σ	: Gerilme



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: İnsan kemiğinin belirli özellikleri .	8
Çizelge 2.2: Her bir kriter için uygun malzemeler.	13
Çizelge 3.1: Magnezyumun önemli özellikleri	16
Çizelge 3.2: Elektrolitik Mg üretim prosesleri .	17
Çizelge 3.3: Magnezyumun fiziksel özellikleri.	21
Çizelge 3.4: Magnezyum alaşımlarının isimlendirmesinde kullanılan harfler	24
Çizelge 3.5: Yüksek saflıktaki magnezyum alaşımlarının safsızlık sınırları	24
Çizelge 3.6: Alaşım elementlerinin Mg üzerindeki etkileri	25
Çizelge 5.1: Bazı kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması .	33
Çizelge 6.1: AZ31 ve AZ91 Mg alaşımlarının EDS Sonuçları.	35
Çizelge 6.2: Hidroksiapatit kimyasal özellikleri.	35
Çizelge 7.1: Kaplama yapılmamış alaşımların ağırlık kayıpları.	63
Çizelge 7.2: Kaplama yapılmamış alaşımların korozyon hızları.	64
Çizelge 7.3: Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları .	65
Çizelge 7.4: Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları..	66
Çizelge 7.5: Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları.	68
Çizelge 7.6: Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları.	69
Çizelge 7.7: Korozyon deneyi sonuçları.	73



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Malzeme âleminin ve özneliklerinin sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.2: Elastisite modülü – yoğunluk arasındaki ilişki .	8
Şekil 2.3: Çekme dayanımı – yoğunluk ilişkisi .	9
Şekil 2.4: Kırılma tokluğu – yoğunluk ilişkisi .	10
Şekil 2.5: Özgül modül – özgül dayanç arasındaki ilişki .	11
Şekil 2.6: Kırılma tokluğu – elastisite modülü ilişkisi .	12
Şekil 2.7: Kırılma tokluğu – çekme dayanımı arasındaki ilişki.....	13
Şekil 3.1: Mg metali kristal kafesi.....	15
Şekil 3.2: Elektrolitik magnezyum üretim yöntemleri.	17
Şekil 3.3: Termal magnezyum üretim yöntemleri.	18
Şekil 3.4: 2020 yılı ABD ve Kanada hariç Mg birincil üretim miktarları	19
Şekil 3.5: 2018-2020 ABD'nin Mg ithalatının ülkelere göre dağılımı .	20
Şekil 3.6: Mg kullanım alanları.	22
Şekil 5.1: Elektrostatik spre y kaplamanın şematik gösterimi.....	31
Şekil 5.2: Plazma spre y kaplama prosesinin şematik gösterimi.	32
Şekil 6.1: Hidroksiapatitin XRD analizi.....	36
Şekil 6.2: Tezin genel akım şeması.	37
Şekil 6.3: Kullanılan atmosferik plazma spre y kaplama düzeneği.....	38
Şekil 6.4: Plazma spre y kaplamanın işlem basamakları.	38
Şekil 6.5: Elektrostatik kaplamanın uygulanması.	39
Şekil 6.6: Elektrostatik kaplama kabini.	40
Şekil 6.7: Elektrostatik kaplamanın işlem basamakları.....	40
Şekil 6.8: Daldırma kaplamanın işlem basamakları.	41
Şekil 7.1: AZ31 Mg alaşımının kaplama öncesi yüzey morfolojisi (20k X).....	43
Şekil 7.2: AZ31 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma spre y kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	44
Şekil 7.3: AZ31 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma spre y kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 50k X (b) 100k X.....	45
Şekil 7.4: AZ91 Mg alaşımının kaplama öncesi yüzey morfolojisi (20k X).....	46
Şekil 7.5: AZ91 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma spre y kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	47
Şekil 7.6: AZ91 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma spre y kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 50k X (b) 100k X.....	48
Şekil 7.7: AZ31 Mg alaşımının plazma spre y kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri (a) 250µm ölçü çubuğu (b) 1000 µm ölçü çubuğu.	49
Şekil 7.8: AZ31 Mg alaşımının plazma spre y kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.....	50
Şekil 7.9: AZ91 Mg alaşımının plazma spre y yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri.....	51
Şekil 7.10: AZ91 Mg alaşımının plazma spre y kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.....	52

Şekil 7.11: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 20cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	53
Şekil 7.12: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 40cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	54
Şekil 7.13: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 60cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	55
Şekil 7.14: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 20cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	56
Şekil 7.15: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 40cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	57
Şekil 7.16: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 60cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.....	58
Şekil 7.17: AZ91 Mg alaşımının elektrostatik spre y yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüsü.	59
Şekil 7.18: AZ91 Mg alaşımının elektrostatik spre y kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.....	60
Şekil 7.19: AZ31 Mg alaşımının elektrostatik spre y yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüsü.	60
Şekil 7.20: AZ31 Mg alaşımının elektrostatik spre y kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.....	61
Şekil 7.21: AZ31 Mg alaşımının elektrostatik spre y kaplama sonrası kaplama kesiti.....	61
Şekil 7.22: AZ31 ve AZ91 alaşımlarının ağırlık kayıplarının kıyaslaması.	63
Şekil 7.23: AZ31 ve AZ91 alaşımlarının korozyon hızları.	64
Şekil 7.24: AZ31 için atmosferik plazma spre y kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi.....	65
Şekil 7.25: AZ91 için atmosferik plazma spre y kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi.....	66
Şekil 7.26: AZ31 için Atmosferik plazma spre y kaplamanın korozyon hızına etkisi.....	67
Şekil 7.27: AZ91 için Atmosferik plazma spre y kaplamanın korozyon hızına etkisi.....	67
Şekil 7.28: AZ31 için elektrostatik spre y kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi. ...	68
Şekil 7.29: AZ91 için elektrostatik spre y kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi. ...	69
Şekil 7.30: AZ31 için elektrostatik spre y kaplamanın korozyon hızına etkisi.	70
Şekil 7.31: AZ91 için elektrostatik spre y kaplamanın korozyon hızına etkisi.	70
Şekil 7.32: Kaplama yöntemlerinin AZ31 alaşımı için ağırlık kaybına etkisi.....	71
Şekil 7.33: Kaplama yöntemlerinin AZ91 alaşımı için ağırlık kaybına etkisi.....	71
Şekil 7.34: Kaplama yöntemlerinin AZ31 alaşımı için korozyon hızına etkisi.	72
Şekil 7.35: Kaplama yöntemlerinin AZ91 alaşımı için korozyon hızına etkisi.....	72

MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE HİDROKSİAPATİT KAPLANARAK KOROZYON HIZININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Bu tez kapsamında, AZ31 ve AZ91 magnezyum alaşımlarının biyobozunur implant malzemesi olarak kullanılabilmesi için hidroksiapatit (HA) ile kaplanarak, in-vitro korozyon davranışları belirlenmiştir.

Son yıllarda ortopedik cerrahide kullanılan kortikal vida ve plakaların biyobozunur olarak üretilmesi üzerine çalışmalar araştırmacılar tarafından yapılmaktadır. Biyobozunur implantın avantajı, takılan implantın geri çıkarılması gerekliliğini ortadan kaldırmasıdır. Ayrıca Magnezyumun Elastisite modülünün ve mekanik özelliklerinin insan kemiğine yakın olması sonucunda, literatürde “stress shielding” olarak adlandırılan yükü sürekli olarak implantın taşıması sonucu kemiğin tembelleşmesi olayının önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

Bu tez kapsamında, AZ31 ve AZ91 magnezyum alaşımlarının hidroksiapatit kaplanması, karakterizasyonu ve son olarak da korozyon davranışları incelenmiştir. Bu sayede biyobozunur implant malzemesi olarak kullanılabilecek Magnezyum alaşımları için en uygun kaplama koşulları belirlenmiş ve ilerleyen süreçte yapılması öngörülen in-vivo testler için optimum kaplama koşullarının neler olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında uygulanan yöntemlerin ana hatları şu şekildedir: detaylı literatür taraması; hammadde ve makine-teçhizatların temini; plazma sprej kaplama çalışmaları, elektrostatik sprej kaplama çalışmaları ve daldırma kaplama çalışmaları, nitel ve nicel analizlerin gerçekleştirilmesi; kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması, tez çıktıların yayımlanması. Özellikle sinterleme sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi çok önemlidir. Çünkü literatürde çok farklı parametreler denenmesine rağmen ortak bir başarılı sonuç üzerinde uzlaşamamıştır.

Ülkemizdeki üniversiteler ve araştırma kurumlarında bu konu üzerine yapılmış herhangi bir güncel proje yer almamakta, sadece sınırlı sayıda yayın çalışması bulunmaktadır. Ayrıca uluslararası literatürde farklı yöntemlerle kaplama yaparak kıyaslama yapan çalışmalar son derece kısıtlıdır. Tez çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ile yapılan yayın ile bilimsel ve akademik literatüre katkı sağlanmıştır.

Bu çalışma sırasında, AZ31 ve AZ91'in hidroksiapatit kaplama işlemleri, karakterizasyonları ve korozyon davranışları incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, biyobozunur implant malzemesi olarak magnezyum alaşımları için optimum kaplama koşullarını belirlemektir. Yapılan çalışma sonucunda korozyon hızını azaltma bakımından üç yöntem kıyaslandığında en iyi sonucu atmosferik plazma sprej

kaplama vermiştir. En iyi sonucu veren plazma spreý kaplamanın bir sonucu olarak, korozyon hızı yaklaşık 1,2 mm / yıl'dan 0,4 mm / yıl'a düşmüştür.



CORROSION BEHAVIOUR OF HA COATINGS ON AZ31 AND AZ91 MAGNESIUM ALLOYS

SUMMARY

In the scope of this thesis, in-vitro corrosion behavior of AZ31 and AZ91 magnesium alloys were determined by coating them with hydroxyapatite (HA) in order to be used as biodegradable implant material.

In recent years, studies on biodegradable production of cortical screws and plates used in orthopedic surgery have been carried out by researchers. The advantage of the biodegradable implant is that it eliminates the need to remove the implanted implant. In addition, as a result of the elasticity modulus and mechanical properties of Magnesium being close to the human bone, it is aimed to prevent the incident of laziness of the bone as a result of the implant carrying the load, which is called "stress shielding" in the literature.

Within the scope of this thesis, hydroxyapatite coating, characterization and finally corrosion behavior of AZ31 and AZ91 magnesium alloys were investigated. In this way, the most suitable coating conditions for Magnesium alloys that can be used as biodegradable implant material were determined and optimum coating conditions were obtained for in-vivo tests that were foreseen to be carried out in the future.

The use of Mg is becoming increasingly important in dental applications, cardiovascular applications, and hard tissue changes in the skeletal system. Unlike traditional bio alloys, Mg is biodegradable, its mechanical properties are very close to human bone, and Mg ions have an accelerating effect on bone repair, which is the driving force behind the idea of producing Mg-based implants. However, for Mg to be used as an implant, the corrosion rate must be reduced. It is possible to achieve this with alloying and surface modification or both.

Two of the issues to be considered when designing biodegradable implants are corrosion rate and corrosion products. If the corrosion rate is too high, the implant will degrade before it can fulfill its function. On the other hand, if the corrosion rate is too low, it will not degrade in the body at the desired time. Corrosion products should not be toxic and should not exceed the daily amounts of needed by the human. For Fe, one of the potential Biodegradable implant material candidates, the corrosion rate is less than expected is an important problem. For Zn, the fact that excess Zn intake is harmful to the human body is one of the limiting factors. On the other hand, Mg attracts the attention of researchers with its positive results in both subjects.

Titanium alloys, Co-Cr alloys and stainless steels are among the best choices as metallic bio-alloys for hard tissue replacement procedures due to some of their material properties. The mechanical properties, corrosion behavior, and bio-compatibility are the most important characteristics for these materials for this procedure. When these alloys are used in implants, a second surgery is necessary to remove these implants from bodies of patients. Therefore, development of bio-degradable materials especially for cardiovascular stents and hard tissue replacements is highly in demand

in medical sector. This demand also exists in the area of ceramic based biomaterials and biopolymers. Neither ceramic based biomaterials nor the biopolymers can provide the necessary mechanical properties and biodegradability for the aforementioned procedures like bio alloys. In the last decade, lots of research has been done in this area and iron (Fe), magnesium (Mg) and zinc (Zn) are chosen as candidate materials due to their biodegradability and nontoxicity properties. The reasons for the research of magnesium alloys as biomaterials are the biocompatibility and osteointegrity properties of magnesium. The problem with magnesium is that its corrosion rate in body is too high. For instance, the desired biodegrading period for cardiovascular stents is 12-24 months but this desired value is high for magnesium. For this reason, alloying of magnesium is considered as a valuable option to reduce its corrosion rate.

Biodegradable implants act as intelligent implants and have gained more interest among the researchers in this area over the years. The main driving force behind the development of biodegradable implants is the degradability in the physiological environment. The properties of this class of materials are that they can be applied to the required area in the same way as permanent implants, but they can degrade in time without the need for a second surgery after healing has been completed. Lifelong problems with permanent implants also diminish due to this reason. Examples of these problems include endothelial dysfunction, permanent physical discomfort, and chronic local infections. Polymers in today's medical sector are mostly used, but Mg-based, Fe-based, and Zn-based alloys have been mentioned in the literature as better biodegradable materials due to their higher strength and ductility properties. As a biodegradable implant material, Mg based alloys have significant advantages over Fe and Zn based alloys.

Hydroxyapatite is a CaP-based bioactive ceramic with a similar structure to apatite found in the human body. For a CaP compound to be named as hydroxyapatite, the molar ratio must be at least 1.67. It has hexagonal crystal structure with $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ formula. It is used both in soft tissue changes and as the surface coating of metallic implants used in hard tissue changes.

The main reasons for the use of hydroxyapatite in the surface modification of bio alloys are its biocompatibility, the surface roughness of the implants to adhere to the tissue and prevent the living body from identifying bio alloy as a foreign substance.

There is a lot of research on the coating of traditional bio alloys 316L stainless steel and Ti alloys with hydroxyapatite and many methods are recommended. The main recommended methods can be said as Plasma spray coating, Electrophoretic Coating, Sol-gel Coating, dip coating, Electrostatic spray coating, magnetron sputter coating, Radio frequency coating. However, only a limited part of these methods are applicable for Mg alloys. Especially, the fact that the melting temperature of Mg is lower than the other two metals mentioned is a very limiting factor.

Methods such as sol-gel coating and dip coating are performed in liquid medium, the process steps are difficult and consequently difficult to apply on Mg.

Electrophoretic coating is the most common and widely used method. However, with its ease of application, plasma spray coating and electrostatic coating have recently come to the fore.

Electrostatic spray coating is seen as a method used for coating enamel-like ceramics, especially on the steel surface.

Universities and research institutions in our country do not have any current projects on this subject, only a limited number of publication studies. In addition, studies that make comparisons by coating with different methods in the international literature are extremely limited. The publication made with the data obtained as a result of thesis studies contributed to the scientific and academic literature.

The main lines of the methods applied in the thesis are as follows: detailed literature review; supply of raw materials and machinery-equipment; plasma spray coating studies, electrostatic spray coating studies and dip coating studies, qualitative and quantitative analysis; comparison of coating methods, publication of thesis outputs. Especially determining the sintering temperature and time is very important. Because although many different parameters have been tried in the literature, a common successful result could not be reached.

During this study, hydroxyapatite coating processes, characterization and corrosion behavior of AZ31 and AZ91 were investigated. The aim of this study is to determine the optimum coating conditions for magnesium alloys as biodegradable implant material. As a result of the study, atmospheric plasma spray coating gave the best result when the three methods were compared in terms of reducing the corrosion rate. As a result of the best result plasma spray coating, the corrosion rate has dropped from about 1.2 mm / year to 0.4 mm / year.



1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışma süresince geleneksel olarak ortopedik cerrahi, omurga cerrahisi ve dişçilik uygulamaları başta olmak üzere pek çok biyomedikal alanda kullanılan kortikal vida ve plakalar için literatürde uygun görülen paslanmaz çelik ve Titanyum esaslı biyoalaşımlara alternatif olarak biyobozunur biyoalaşımların geliştirilmesine katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda literatürde görülen malzemeler içerisinde Ashby yöntemi ile seçilen en uygun malzeme olan Mg alaşımlarının HA kaplanması ve in vitro korozyon davranışının belirlenmesi hedeflenmektedir.

Geleneksel biyoalaşımların biyo inert olması ve çevre dokularla etkileşime geçmemesi istenmektedir. Mg ve alaşımları biyobozunurdur. Korozyon dayanımının düşük olması ve vücut içinde çözünmesi sebebiyle uzun yıllar Mg ve alaşımları biyoalaşım olarak yetersiz görülmüştür. Ancak alaşımlama ve yüzey modifikasyonu ile korozyon dayanımının artırılması neticesinde biyobozunur implantların kullanılması fikri son 10 yılda araştırmacılar tarafından benimsenmiş ve ilgi görmektedir. Ayrıca Mg'un mekanik özelliklerinin kemiğe çok yakın olması ve kemik iyileşme sürecini yaklaşık %30 oranında hızlandırdığının ortaya konulması sonucunda üzerine gösterilen ilgi katlanarak artmaktadır. Bu çalışma sonucunda elde edilecek HA kaplı Mg alaşımlarının implantlardan istenen süre boyunca mekanik işlevini (kaplama çözünene kadar) yerine getirmesi ve ardından kendiliğinden bozularak vücut içinde çözünüp tükenmesi ile birlikte vücuttan ikinci bir operasyon ile geri çıkarılmasına gerek kalmayacağı düşünüldüğünde son derece yenilikçi ve öncü bir çalışma olacaktır. Parça boyutları ve Mg'un korozyon hızı incelendiğinde bir insanın günlük alması gereken limit değerler içinde kalınacağı ve amaca uygun olacağı anlaşılmaktadır.

Tez kapsamında AZ31 ve AZ91 Mg alaşımları plazma sprej, daldırma ve sinterleme, spreyleme ve sinterleme metodları kullanılarak HA kaplanmıştır. Her bir yöntem için optimum sistem parametreleri belirlenmiştir. Literatürde Titanyum ve paslanmaz çelikler üzerine bu yöntemler ayrı ayrı çalışılmış olmasına rağmen Mg ve alaşımları

için yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Ülkemizde ise bu konuda çalışmalar son derece kısıtlıdır. Araştırmacılar genel olarak saf Magnezyum üzerine eğilmiş ancak magnezyumun korozyon dayanımını %90lar mertebesinde arttıran alaşımlar üzerine çalışmalar yapılmamıştır. Literatürde görüldüğü üzere AZ31 ve AZ91 Mg alaşımları, son derece saf ve inklüzyonsuz olmaları sebebiyle çalışmalarımız için seçilmişlerdir.

İn vitro korozyon deneyleri için önerilen pek çok yapay vücut sıvısı bulunmaktadır. En öne çıkan 2 tanesi Hank solüsyonu ve izotonik %0.9 NaCl çözeltisidir. Bu çalışmada izotonik %0.9 NaCl çözeltisi vücut ortamı özelliklerini yansıtmak için kullanılacaktır. Hank solüsyonunun kullanılmamasının sebebi korozyon hızı ölçümünde ağırlık kaybı metodu kullanılacağı için korozyon ürünlerinin HA üzerinde birikmemesi ve çözeltiye geçmesi gerekliliğidir.

Ülkemiz yaklaşık 19 milyar ton, Mg üretimine uygun tenörde, dolomit rezervine sahiptir. Ancak 2016 yılına kadar ülkemizde Mg üretimi gerçekleştirilememiştir, bu yüksek katma değerli ürünün üretim payının arttırılması bir zorunluluktur. Ülkemizde Magnezyum esaslı biyobozunur implantların üretimi yapılmamaktadır. Bu proje ile Magnezyum esaslı biyobozunur implant üretimi için gerekli ön çalışma yapılmış olacaktır. Hedeflerimizden biride atıl durumda bulunan bu milli servetimize yeni bir kullanım alanı yaratmaktır.

1.2 Literatür Araştırması

Titanyum alaşımları, Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelikler, sert doku değişimi uygulamaları için öne çıkan, çeşitli özellikleri sebebiyle sıklıkla kullanılan metalik biyoalaşımlardır. Bahsi geçen özellikler, mekanik, korozyon dayanımı ve biyouyumluluk olarak sıralanabilir [1]–[4]. Bu implantlar kullanıldığında iyileşme sonrası tekrar vücuttan çıkarılmaları için ikinci bir cerrahi müdahale gerekmektedir. Damarlarda kullanılan stentler ve sert dokularda kullanılan vida ve plakalar için biyobozunur implant malzemelerinin geliştirilmesi sektör tarafından son derece talep görmektedir. Biyobozunur malzemelerin geliştirilmesi sadece metalik değil, polimerler ve biyoseramikler için de geçerlidir. Sadece metalik biyomalzemeler yukarıda sayılan uygulamalar için hem gerekli mekanik özellikleri hem de biyobozunurluğu aynı anda sağlayabilirler [5], [6]. Son yıllarda bu alanda geniş kapsamlı çalışmalar yapılmıştır, fakat gerekli olan toksik olmama ve biyobozunurluk özellikleri açısından sadece, demir (Fe), magnezyum (Mg) ve çinko (Zn) aday

malzeme olarak belirlenmiştir. Biyobozunur metalik implant malzemesi olarak magnezyum alaşımlarının araştırılmasının sebebi biyoyumluluk ve kemik iletkenlik (osteokondüktivite) özelliklerinin son derece iyi olmasıdır. Fakat magnezyumun korozyon hızı mekanik işlevini yerine getirebilmesi için çok yüksektir. Örnek olarak stent uygulamalarında istenen biyobozunur zamanı 12-24 ay arasında olmakla birlikte magnezyumda bu bozunum hızı daha yüksek olmaktadır. Bu sebeple magnezyumun korozyon hızının kontrolü amacıyla alaşımlama yapılması öngörülmektedir [1], [2], [6]–[9].

Korozyona uğrayabilir alaşımlardan etraflarındaki dokulara salınacak metal iyonları kısa ve uzun vadeli biyolojik tepkilere neden olabilir. Metalik bir malzemenin toksisitesi sadece yapısı ve bileşenlerinin yapıları ile ilgili değil aynı zamanda korozyon ve aşınma dirençleri ile de ilgilidir. Tuzlu ortamlarda magnezyum esaslı alaşımlar, magnezyum klorür, magnezyum oksit, magnezyum sülfat ve magnezyum fosfat olarak bozunmaktadırlar. Magnezyum alaşımlarından salınan magnezyum iyonlarının toksisiteye sebep olmadığı literatürde görülmektedir, hatta bu iyonların bazı dokular üzerinde pozitif etkileri olacağı düşünülmektedir. Biyobozunur malzemelerin dizaynında toksisite ihtimali olan elementlerin kullanımından ideal olarak kaçınılmalı, bu mümkün değilse bu elementlerin kabul edilebilir sınırlar içerisinde kalınarak mümkün olan en az miktarda kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden toksik elementler belirlenmeli ve bu elementler gelecek nesil magnezyum alaşımlarında kullanılmamalıdır. Magnezyumla alaşımı en fazla yapılan elementler Al, Zn, Mn, Si, nadir toprak elementleri (RE), Zr, Ag ve Y'dir. Günümüzde yapılan çalışmalarda Mg-1X ikili alaşımları Al, Ag, Mn, Si, Y, Zn ve Zr elementlerinin ayrı ayrı ağırlıkça %1 olarak eklenmesi ile hazırlanmaktadır ve magnezyuma eklenen metal iyonlarına kemik ve damarlar tarafından verilen tepkiler değerlendirilmektedir [10]–[12].

Biyobozunur implantlar akıllı implantlar olarak davranırlar ve yıllar içerisinde araştırmacılarca, daha fazla ilgi kazanmışlardır. Biyobozunur implantlardaki gelişmenin arkasındaki esas itici güç, fizyolojik ortamdaki bozunma özellikleridir. Bu sınıf malzemelerin sağladığı özellik, kalıcı implantlarda olduğu gibi gerekli bölgeye aynı şekilde uygulanabilir olmalarının yanı sıra, iyileşme sağlandıktan sonra ikinci bir müdahale gerekmeden kendiliğinden yok olabilmeleridir. Bu nedenle kalıcı implantlar ile ilgili olarak yaşanan hayat boyu süren bazı sorunlarda da azalmalar görülmektedir.

Bu sorunlara örnek olarak endothelial bozukluk, kalıcı fiziksel rahatsızlıklar ve kronik lokal enfeksiyonlar gösterilebilir. Günümüzün medikal sektöründe polimerler çoğunlukla kullanılırlar da Mg esaslı, Fe esaslı ve Zn esaslı alaşımların yük taşınması gereken uygulamalarda, daha yüksek mukavemet ve süneklik özellikleri sebebiyle, daha iyi biyobozunur malzemeler olacakları literatürde belirtilmiştir. Biyobozunur implant malzemesi olarak Mg esaslı alaşımlar, Fe ve Zn esaslı alaşımlara göre önemli avantajlara sahiptir. Dünya çapında Fe esaslı ve Zn esaslı biyobozunur implant çalışmaları yapan gruplar oldukça azdır [1-42]. Mg, Fe ve Zn sağlıklı vücutlarda önemli besin elemanları olmalarına rağmen, Mg'nin günlük alınması gereken miktarı 240-420 mg/gün mertebesindeyken Fe'nin günlük alınması gereken miktarı 8-18 mg/gün ve Zn'nin günlük alınması gereken miktarı 8-11 mg/gün mertebesinde. Bu, Mg'nin diğerlerine göre 50 kattan fazla alınması gerektiğini göstermektedir. Saf Zn implantları ile ilgili bir sorun da günlük 100-300 mg Zn alımının sağlık sorunlarına neden olabileceği ve daha fazlasının daha büyük sorunlara sebebiyet verebileceğidir. Mg'nin elastisite modülü (41-45 GPa), doğal kemiğin elastisite modülüne (3-20 GPa), Fe (~211,4 GPa) ve Zn'ye (~90 GPa) göre daha yakındır. Elastisite modülleri arasında yüksek fark olması durumunda literatürde "stress shielding" olarak geçen, implantın kemiği yük taşınması sırasında oluşacak streslere karşı fazla koruması sorunu ortaya çıkabilir. Bu biyomedikal uyumsuzluk erken implant gevşemesi, iyileşme sürecinin uzaması, kemikte incelme ve kronik enfeksiyonlar gibi kritik sağlık sorunlarına sebep olabilir. Saf Fe ve Zn'nin mükemmel derecede insan vücudunda uyumlu oldukları ve lokal veya genel toksisite göstermedikleri literatürde belirtilmiştir. Buna rağmen araştırmacılar yakın geçmişte biyobozunur stentler için, demirin korozyon ürünlerinin, 9 aylık bir süreçte, yaşayan farelerin arter duvarlarında hacimli benek modelleri olarak birikmesi sebebiyle kötü bir seçenek olduğunu bulmuştur. Bunun yanında magnezyum implantların kemik sabitleyicisi olarak kullanılması durumunda, yeni kemik dokusu oluşumunu desteklediği tespit edilmiştir. Magnezyum alaşımlarının kardiyovasküler ve ortopedik implant olarak araştırılması yeni bir konsept değildir. İlk klinik uygulamalar 1878'de fizyolojist Edward C. Huse tarafından yapılmıştır. Huse, araştırmaları sırasında damarlardaki kanamaları durdurmak amacıyla magnezyum tel kullanmıştır. İlk çalışmalarda magnezyumun çok çabuk bozunduğunu ve çok kırılgan olduğunu tespit etmiştir. Bunun sonucunda magnezyumun ve magnezyum alaşımlarının medikal implant olarak kullanımı neredeyse bitmiştir. Teknolojik gelişmeler sonucu yüksek saflıkta ve yüksek mekanik ve korozyon performansında

magnezyum üretilmesi ile birlikte bu çalışmalar tekrar hızlanmıştır ve 2000-2003 yıllarında Heublein ve arkadaşları tarafından magnezyumun bu yüksek hızda bozunma karakteristiği kullanılarak kardiyovasküler stent üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır. Klinik testler sonucu magnezyum stentlerin herhangi bir alerjik ve toksik sonuç göstermediği belirlenmiştir. Ayrıca magnezyum stentlerin diğer kalıcı metalik stentler gibi anında anjiyografik sonuç verebildiği fakat 4 aylık bir süre içerisinde kendiliğinden bozunarak yok oldukları görülmüştür. Yakın geçmişte magnezyum esaslı ilk ortopedik ürün olan MAGNEZIX™ vida pazara sunulmuştur ve bu ürün Avrupa'da medikal uygulamalarda kullanılmak üzere CE belgesi almıştır. Bu çalışma sonrasında magnezyum esaslı ürünlerin çeşitli uygulamalar için hayvan deneyleri yapılmıştır. Magnezyum esaslı biyobozunur implantlar üzerine son 15 yılda önemli çalışmalar yapılmış olsa da halen daha bazı temel sorunlar çözülememiştir. Magnezyum esaslı implantların yüksek bozunma hızları ve bu süreç sonucu mekanik özelliklerinin yetersizleşmesi, özellikle 7.4-7.6 ph değerinde olan fizyolojik ortamlarda (özellikle yüksek klorlu ortamlar) büyük bir sorun teşkil etmektedir [6], [25], [30], [32], [39], [43]–[51].

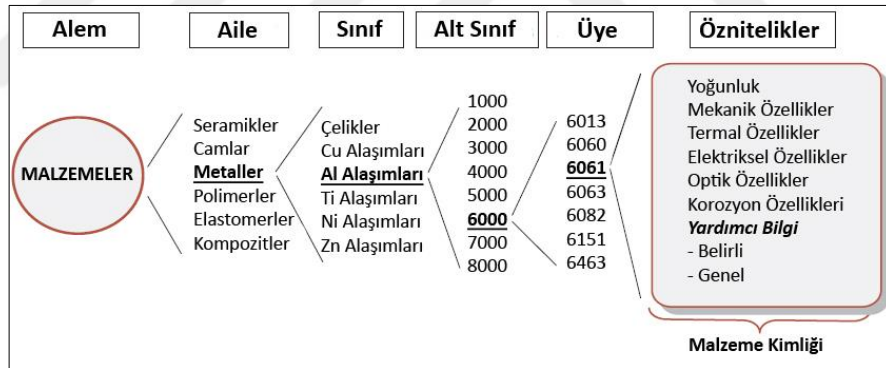
Bu uygulamalarda kullanılan yöntemlerden bir tanesi elektroforetik kaplamadır; Geleneksel elektroforetik kaplama (EPD) 2 adımlı bir prosestir. İlk adım, içinde nano HA partiküllerinin bulunduğu süspansiyonu hazırlamaktır. Bu işlemde, Nano-HA partikülleri uygun bir sıvının içinde (izopropanol, metanol, asetik anhidrit veya etanol) çözülür. Sonrasında karışıma, sadece HA kullanılabileceği miktarda karbon karası ilave edilir. Bundan sonra bu süspansiyon 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır ve ultrasonik olarak disperse edilir. Ardından 1 saat dinlendirilir (sadece HA kullanılırsa partiküllerin çökmesi için). İkinci adım olarak bu süspansiyon bir hücreye konulur. Biyoalaşım levha bu hücreye katot olarak bağlanır. Aynı biyoalaşımın daha küçük bir levha anot olarak bağlanır. Bu hücreye gerilim uygulanır. Pozitif yüklü nano HA partikülleri katotta yoğun bir kaplama oluşturacak biçimde toplanır. Karakterizasyondan önce kaplanmış katot bir işleme daha tabi tutulur. Bu işlem için sıklıkla kullanılan 4 tane yöntem vardır. 1)Kaplanmış numune ya oda sıcaklığında havada ya da nemli ocakta 60 derecede 24 boyunca kurutulur. 2) Kaplanmış numune kurutulup sinterlenir. 3) Kaplanmış elektrot 800 °C'de 1 saat sinterlenir veya önceden gazı alınmış fırında 800 °C ye ısıtılıp, sonrasında argon atmosferinde sıcaklık 1000 °C ye gelene kadar bekletilir, numuneler 1000 °C'de 1 saat

tutulur ve fırının içinde yavaşça soğumaya bırakılır. Numuneler oda sıcaklığına ulaştıktan sonra çıkartılır (argon sinterleme) veya gazı alınmış fırında 800 °C çıkarılıp sonra vakumda 1040 °C ye ısıtılır. 1040 °C 1 saat bekletilir. Sonra fırında soğutulur. Sonra alınır. (vakum sinterleme). 4) Oda sıcaklığında 24 saat kurutulur. Argon atmosferinde 900 °C’de 1.5 saat sinterlenir. AZ91 numunelerinde kaplama pratik olarak çatlaksız homojen ve yüzey pürüzlülüğü iyidir. (adhezyonu destekler ve büyümeyi destekler. Hücre çimlenmesi ve yüksek kemik entegrasyonu sağlar) Korozyon testlerinin sonuçları korozyon hızında önemli düşüş göstermiştir. Kaplanmış numuneler kaplanmamış numunelerle karşılaştırıldığında %90 oranında korozyon hızında azalma görülmüştür. Bu sonuçlar kaplamanın korozyonu efektif olarak önlediğini göstermektedir [31].

2. MALZEME SEÇİMİ

2.1 Malzeme Seçimi Yaparken Dikkat Edilecek Hususlar

Bir ürün tasarlanırken dikkat edilecek en önemli unsurlardan biri de malzeme seçimidir. Kullanılacağı ortama göre malzemenin sahip olması gereken minimum özellikler vardır. Örneğin biyomalzemeler için bu özellikler biyoyumluluk, toksik olmama, yeterli korozyon dayanımı, manyetik olmama ve uygun mekanik özellikler olarak sıralanabilir. Bu konularda uygun özelliklere sahip birden çok malzeme ailesi olabilir. Bu durumda özellikler sıralanarak yani amaca göre sıralama yapılarak uygun malzeme ailesi belirlenir ve ardından bu malzeme ailesinin hangi sınıfı, alt sınıfına ait üyesinin seçileceği belirlenir. Şekil 2.1’de malzeme âleminin ve öz niteliklerinin sınıflandırılması verilmiştir [52].



Şekil 2.1: Malzeme âleminin ve öz niteliklerinin sınıflandırılması.

Malzeme seçim işleminin ilk evresi olan tasarım gerekleri belirlendikten sonra ikinci aşama kısıtlamalardan yararlanarak incelemedir. Bu bölümde öncelikli olarak kesinlikle kullanılamayacak malzeme grupları belirlenmektedir. Amaca yönelik değerlendirme sırasında karşımıza çıkmasını istemediğimiz malzemeleri bu bölümde elememiz gerekmektedir. Yani tasarımın her türlü gereksinimini sağlayan ancak biyoyumluluk ve biyobaşarımı olmayan bir malzemenin son adaylar arasına kalması istenmemektedir [52].

Mühendislik seramikleri, mühendislik alaşımları ve mühendislik kompozitleri sert doku değişiminde kullanılacak biyomalzemeler için aday malzeme aileleridir.

2.2 Özelliklerin Karşılaştırılması (Amaca göre sıralama)

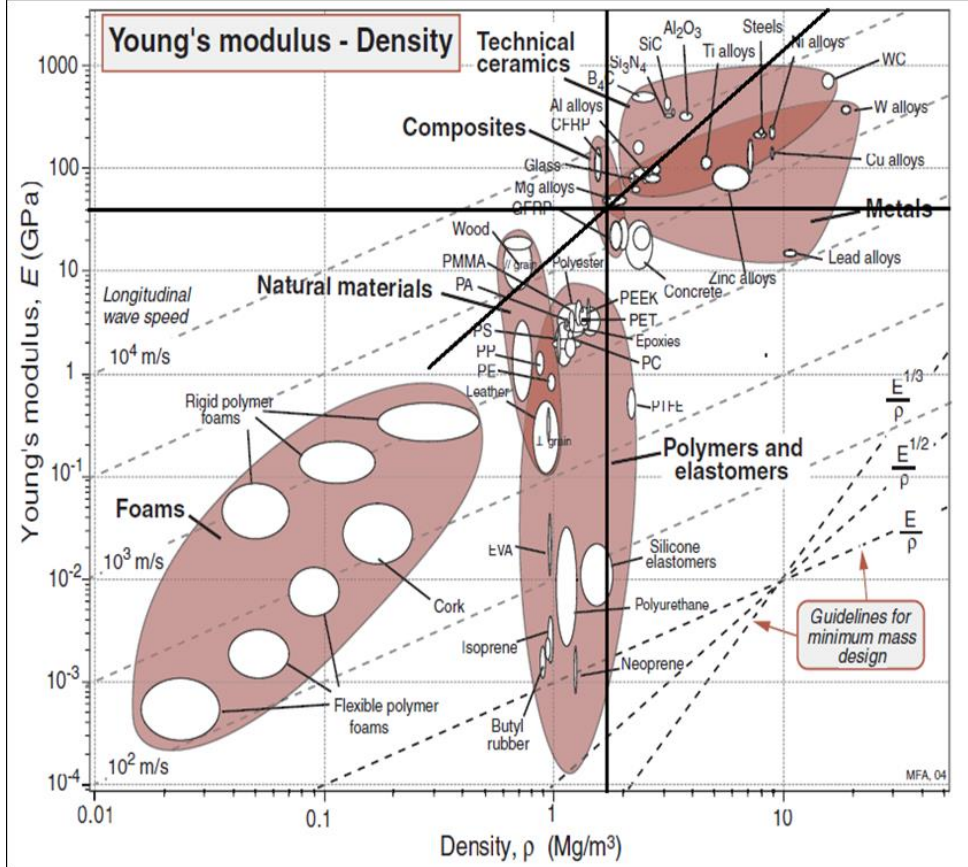
Bu aşamada uzun kemiklerin yapısal ve fiziksel özellikleri göz önünde bulundurularak malzeme âleminde adaylar belirlenmiştir. Kemik yapısının her bir özelliği için ayrı grafikler incelenmiş ve özellikleri sağlayabilecek malzemeler seçilmiştir. İnsan kemiğinin belirli özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [52].

Çizelge 2.1: İnsan kemiğinin belirli özellikleri [20].

Malzeme	Yoğunluk (ρ)	Elastisite Modülü (GPa)	Çekme Mukavemeti (Mpa)	Özgül Modül (E/ρ)	Özgül Dayanç (R_m/ρ)	Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)
Kemik	1.5-2.1	10.0 - 40.0	70-150	15.625	68.75	8.23

$$E^{1/2} / \rho = C \text{ (minimum ağırlıkta eğilmez sert şaft, kiriş, kolon tasarımı)} \quad (3.1)$$

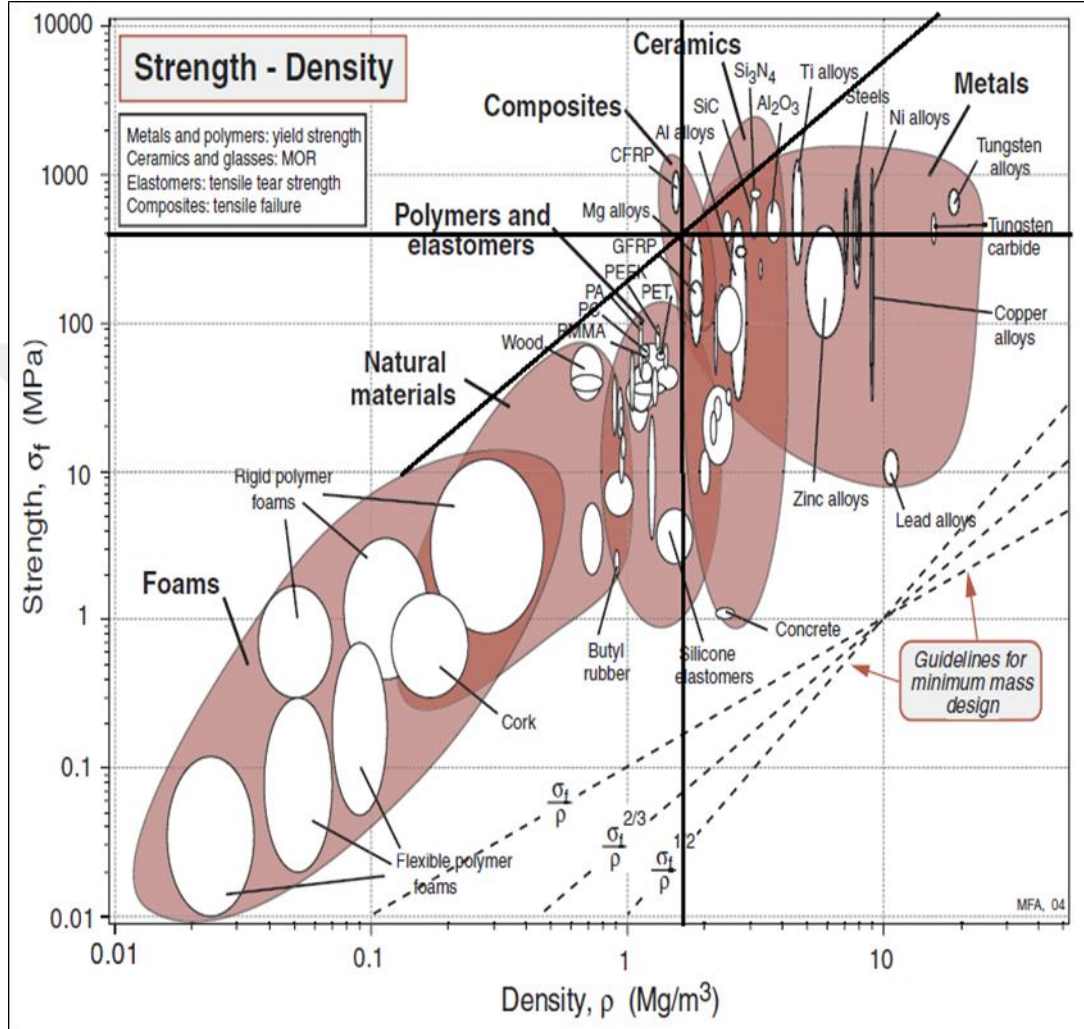
denklem 3.1’de gösterilen doğru referans doğru olarak alınmıştır. Hem elastisite modülü hem yoğunluğu düşük malzemelerin kullanılması uygundur. Referans doğrunun altında kalan bölgedeki malzemelerin seçilmesi gerekmektedir. Şekil 2.2’ye göre en uygun malzeme Mg alaşımları olarak görünmektedir.



Şekil 2.2: Elastisite modülü – yoğunluk arasındaki ilişki [52].

$$\sigma_f^{2/3} / \rho = C \text{ (minimum ağırlıkta dayanıklı kiriş ve şaft tasarımı)} \quad (3.2)$$

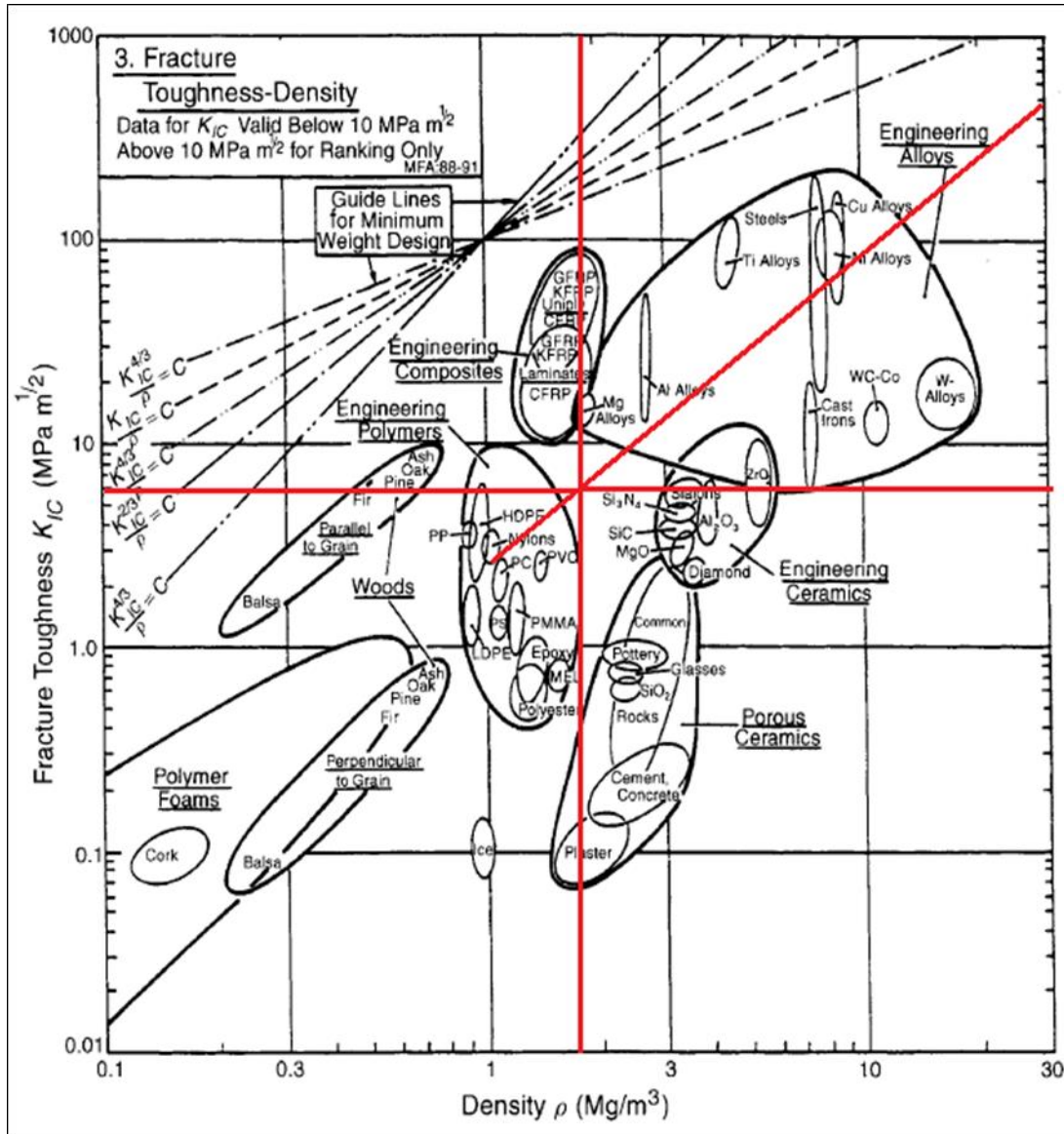
Denklem 3.2’de gösterilen doğru referans doğru olarak alınmıştır. Dayanımı yüksek ancak yoğunluğu düşük malzemelerin kullanılması uygundur. Şekil 2.3’e göre Ti alaşımları ve Mg alaşımları en uygun malzemelerdir.



Şekil 2.3: Çekme dayanımı – yoğunluk ilişkisi [52].

$$K_{1c}^{2/3} / \rho = C \text{ (minimum ağırlıkta gevrek plaka tasarımı)} \quad (3.3)$$

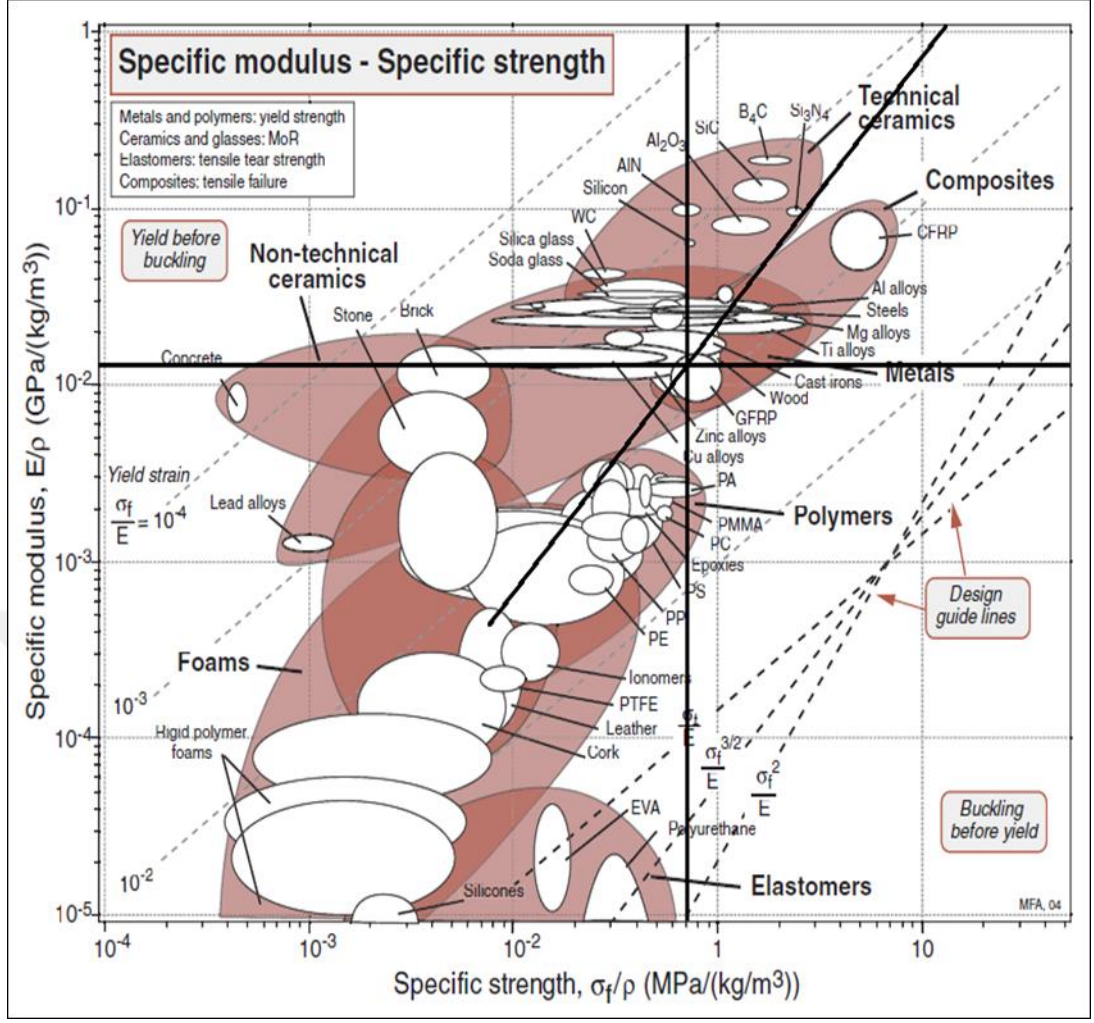
Denklem 3.3’te gösterilen doğru referans doğru olarak alınmıştır. . Kırılma tokluğu yüksek ancak yoğunluğu düşük malzemelerin kullanılması uygundur. Referans eğrinin üstünde kalan malzemelerin kullanılmaları gerekmektedir. Şekil 2.4’e göre en uygun malzemeler Mg alaşımları Al alaşımları ve Ti alaşımlarıdır.



Şekil 2.4: Kırılma tokluğu – yoğunluk ilişkisi [53].

$$\sigma_f^{3/2} / E\rho^{1/2} = C \text{ (ölgül dayanç-ölgül modül)} \quad (3.4)$$

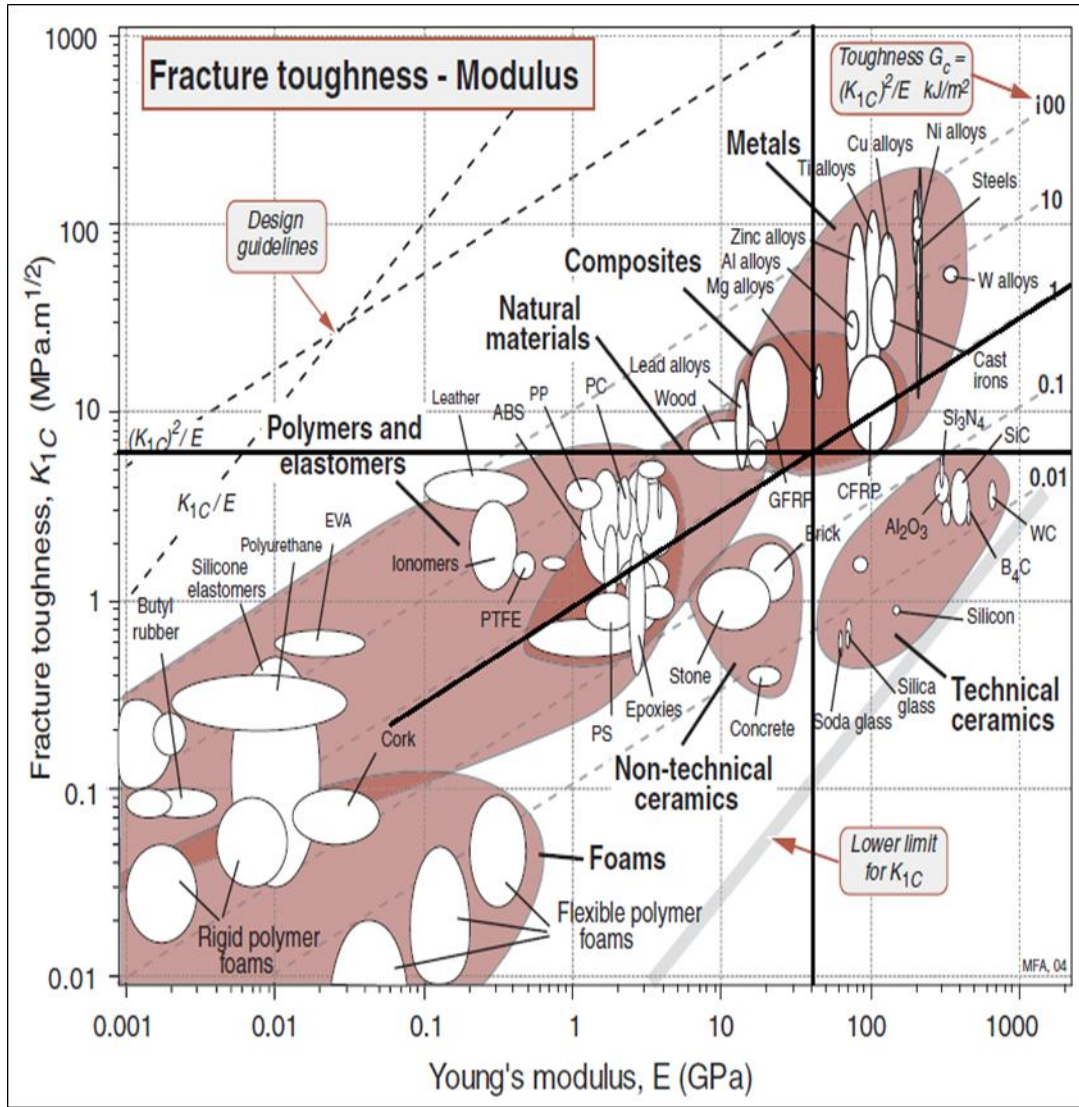
Denklem 3.4'te gösterilen doğru referans doğru olarak alınmıştır. Şekil 2.5'e göre Ölgül modül Ölgül dayanç bakımından inceleme yapıldığında Kullanılması en uygun olan malzemeler Mg alaşımları, Ti alaşımları, çelikler ve Al alaşımlarıdır.



Şekil 2.5: Özgül modül – özgül dayanç arasındaki ilişki [52].

$$(\mathbf{K}_{1c})^2 / E = C \text{ (sabit tokluk çizgisi, kırılma enerjisi)} \quad (3.5)$$

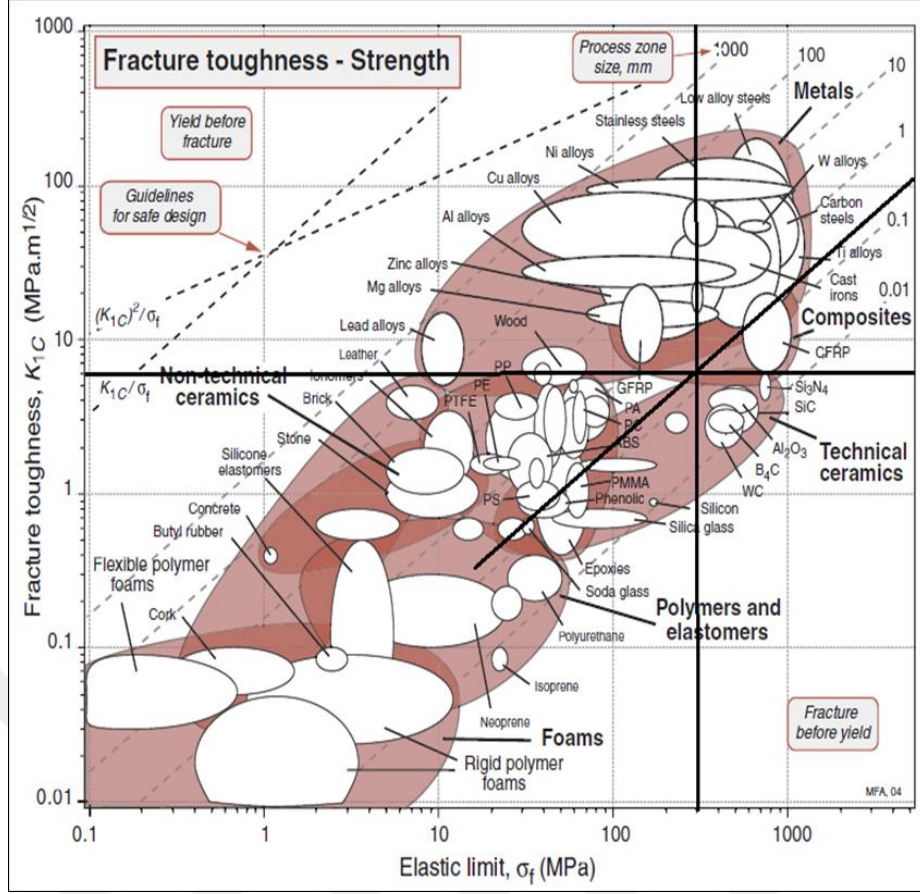
Denklem 3.5'te gösterilen doğru referans doğru olarak alınmıştır. Kırılma tokluğu yüksek ve Elastisite modülü düşük malzemelerin kullanılması en uygundur. Referans doğrunun üstünde kalan malzemelerin kullanılmaları gerekmektedir. Bu incelemeye göre en uygun malzemeler Mg alaşımları, Al alaşımları ve Zn alaşımlarıdır.



Şekil 2.6: Kırılma tokluğu – elastisite modülü ilişkisi [52].

$$K_{1C} / \sigma_f = C \text{ (kırılma öncesi akma)} \quad (3.6)$$

Denklem 3.6’da gösterilen doğru referans doğru olarak alınmıştır. Hem kırılma tokluğu yüksek hem de çekme dayanımı yüksek malzemelerin kullanılması uygundur. Referans doğrunun üstünde kalan malzemelerin kullanılmaları gerekmektedir. Bu incelemeye göre en uygun malzemeler yumuşak çelikler, paslanmaz çelikler, Ti alaşımları ve Ni alaşımlarıdır.



Şekil 2.7: Kırılma tokluğu – çekme dayanımı arasındaki ilişki [52].

Çizelge 2.2 de her bir kriter için uygun malzemeler gösterilmiştir. Mg alaşımları ve Ti alaşımları 6 kriter içinde uygun iken Çelikler 5 kriter için uygun dayanç-yoğunluk ilişkisine göre uygun değildir.

Çizelge 2.2: Her bir kriter için uygun malzemeler.

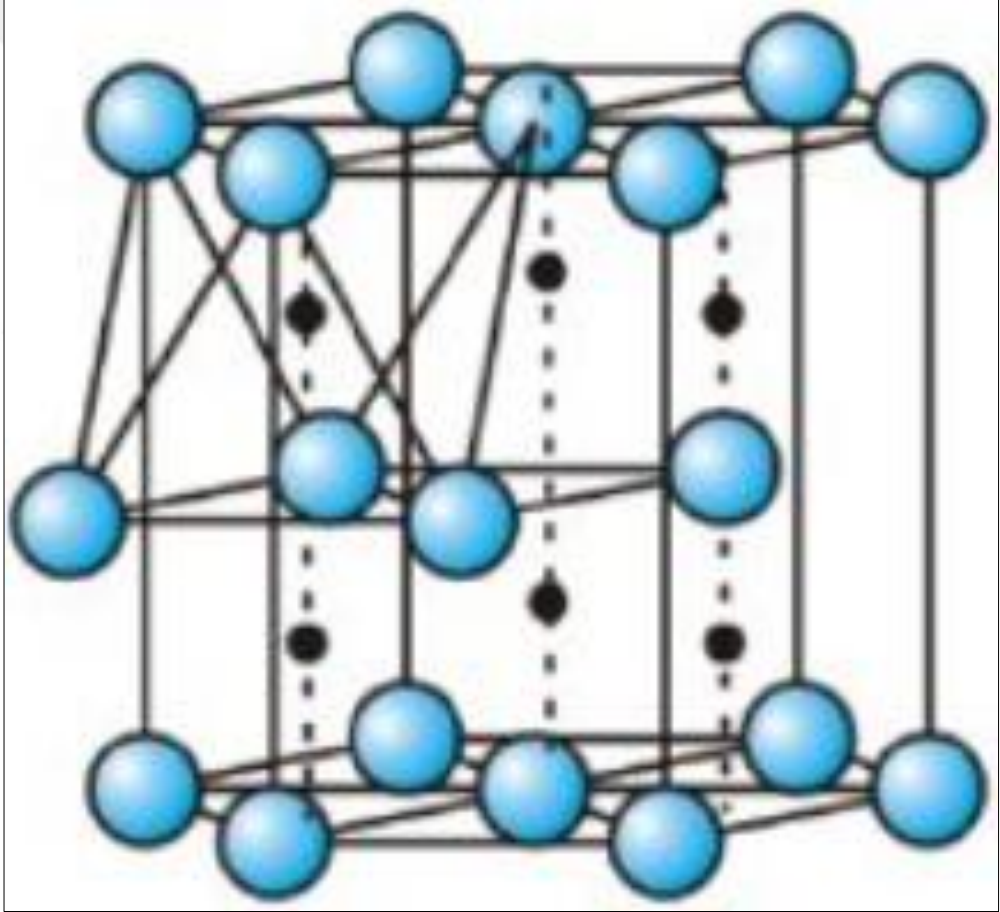
Modül-yoğunluk	Dayanç-yoğunluk	Modül-dayanç	Özgül modül-ölgül dayanç	Kırılma tok. - modül	Kırılma tok. - dayanım
Çelikler		Çelikler	Çelikler	Çelikler	Çelikler
Ti alaşımları	Ti alaşımları	Ti alaşımları	Ti alaşımları	Ti alaşımları	Ti alaşımları
Mg alaşımları	Mg alaşımları	Mg alaşımları	Mg alaşımları	Mg alaşımları	Mg alaşımları
Ni alaşımları	SiC	W alaşımları	CFRP	Cu alaşımları	Ni alaşımları
Cu alaşımları	CFRP	Cu alaşımları	Al alaşımları	Al alaşımları	Dökme demir
Al alaşımları	Si ₃ N ₄	CFRP	Dökme demir	W alaşımları	W alaşımları
WC		Zn alaşımları	Ahşap	Dökme demir	Cu alaşımları
W alaşımları		Dökme demir		Zn alaşımları	Zn alaşımları
Zn alaşımları				Ni alaşımları	

Günümüzde 316l pasmanmaz çelik ve Ti_6Al_4V sıklıkla kullanılan sert doku değişimi implant malzemeleridir. Ancak Mg ve alaşımları yüksek korozyon hızları nedeniyle geleneksel olarak kullanılan implant malzemeleri değildir. Mg ve alaşımları biyobozunur implant malzemesi olarak önemli bir adaydır. Mg insan vücudunda bulunan bir mineraldir ve kemik gelişimi açısından gereklidir. Alaşımlama ve yüzey modifikasyonu ile korozyon hızı istenen seviyeye getirildiğinde sert doku değişimlerinde stress shielding'e sebep olmaksızın ve 2. Bir cerrahi müdahaleye gerek kalmaksızın kullanılabilecektir.



3. MAGNEZYUM ve ALAŞIMLARI

Magnezyum sıkı paket Hegzanonel kafes yapısında, latis parametreleri 0,32 ve 0,52 nm olan gri renkli yapısal metalik malzemedir. Atom numarası 12'dir. Periyodik tabloda 2A grubunda yer alır. Toprak alkali metaldir, sıkı paket hekzagonal yapıdadır. Malzemenin kristalin konfigürasyonu Şekil 3.1'de gösterilmiştir Alkali ve toprak alkali metaller içerisinde yapı metali olarak kullanılan tek metaldir. Elastisite modülü 45 GPa'dır. Çizelge 3.1'de en önemli özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Mg metali kristal kafesi.

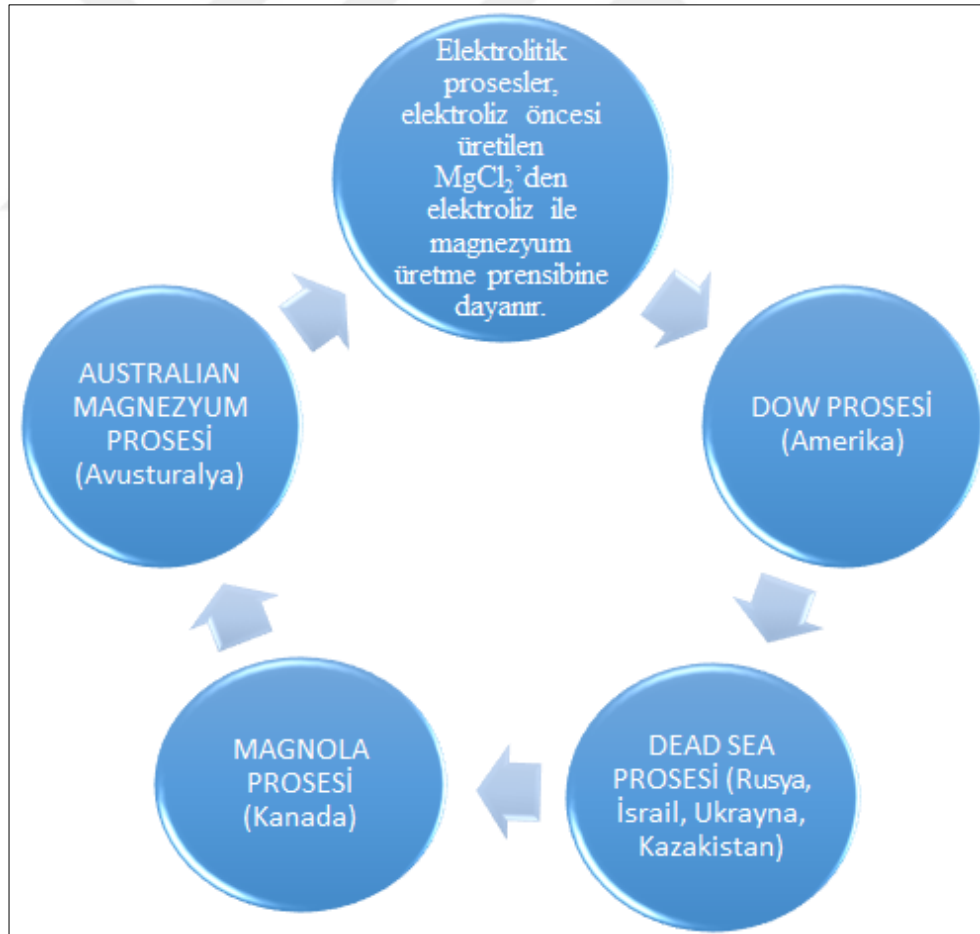
Çizelge 3.1: Magnezyumun önemli özellikleri [54], [55].

Özellik	Değer
Kristal Yapısı	Hekzagonal Sıkı Paket
Yoğunluk	1,738g/cm ³
Elastisite Modülü	45Gpa
Çekme Dayanımı	80-180 Mpa
Kopma Uzaması	1-12 %
Ergime Noktası	650 °C
Kaynama Noktası	1090 °C
Spesifik Isı Kapasitesi	1,05 kJ/(kg K)
Isıl İletkenlik	156 W/(m.K) (RT)
Büzülme	4,2 %
Spesifik Elektrik İletkenliği	22,4 m/(Ωmm ⁻²) (RT)
Normal Potansiyel	-2,37 V
Sertlik	30 HB

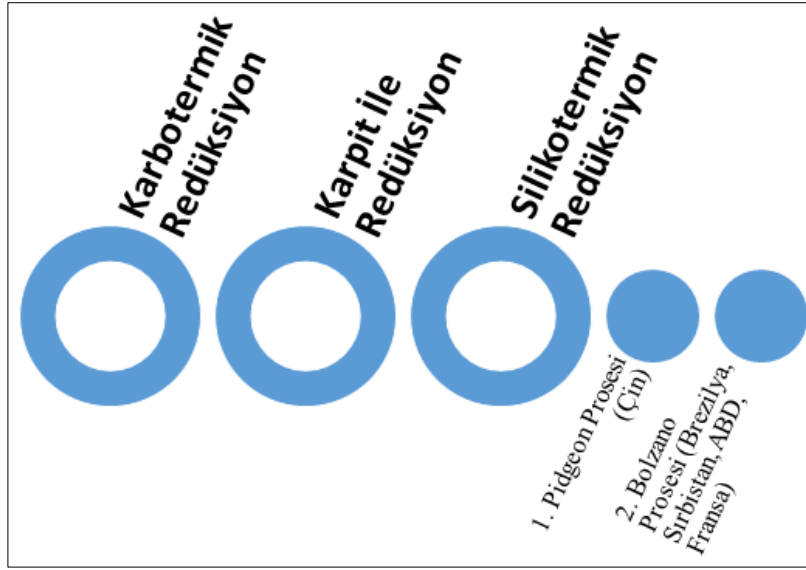
Magnezyum metal üretiminde dolomit, manyezit, karnalit ya da deniz suyu gibi hammaddeler kullanılmaktadır. Üretim, Ergimiş Tuz Elektrolizi ve Termal Redüksiyon (Metalotermik) olmak üzere iki temel ve farklı yöntemle yapılmaktadır. Ergimiş tuz elektrolizi ile yapılan üretimler Şekil 3.2’de gösterilirken, termal üretim yöntemleri Şekil 3.3’te gösterilmiştir. Elektrolitik proseslerin üretim akışı Çizelge 3.2’de sunulmuştur [55].

Çizelge 3.2: Elektrolitik Mg üretim prosesleri [54]–[57].

Proses	Hammadde	Basit Akış Diyagramı
Dead Sea Prosesi	Lut Gölü Suyu	KARNALİT PROSESİ → DEHİDRATASYON → KLORLAMA → ELEKTROLİZ → RAFİNASYON
Dow Prosesi	Deniz Suyu	HİDROKSİT ÇÖKTÜRME → FİLTRASYON → NÖTRALİZASYON → ÇÖZELTİ BUHARLAŞTIRMA → DEHİDRATASYON → ELEKTROLİZ
Magnola Prosesi	Asbest Tailingi	LİÇ → SX → DEHİDRATASYON → KLORLAMA → ELEKTROLİZ
Australian Mag. Prosesi	Manyezit	LİÇ → ÇÖZELTİ TEMİZLEME → FİLTRASYON → SUSUZLAŞTIRMA → KRİSTALİZASYON → KALSİNASYON → ELEKTROLİZ



Şekil 3.2: Elektrolitik magnezyum üretim yöntemleri.



Şekil 3.3: Termal magnezyum üretim yöntemleri.

Kalsine dolomitin hammadde, ferrosilisyumun redükleyici olarak kullanıldığı metalotermik yöntemler ise magnezyumun buhar halinde oluştuğu ve sürekli olarak uzaklaştırıldığı yüksek sıcaklık reaksiyonlarına dayanmaktadır. Metalotermik yöntemle; sabit retortların kullanıldığı Pidgeon Prosesi ve elektrik ark fırını destekli Magnatherm Prosesi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [58], [59].

3.1 Magnezyumun Tarihçesi

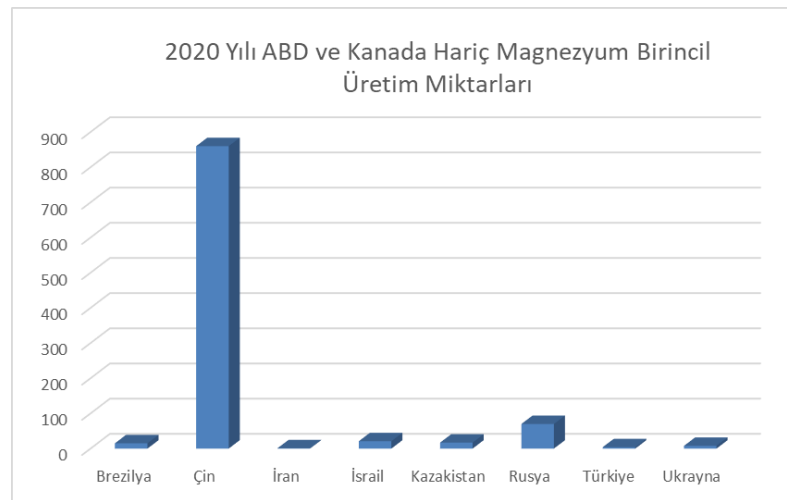
Magnezyum dünya kabuğunda en çok bulunan sekizinci element (% 2 Mg), deniz suyunda en çok bulunan üçüncü elemendir (% 0.13 Mg). Bu yüksek konsantrasyonlara rağmen, oksijene ve klora karşı olan yüksek ilgisi nedeniyle 19 yüzyıl başlarına kadar metalik halde elde edilememiştir. 1700’lerin sonlarına doğru magnezyum ve alüminyum metallerinin oksitlerinin birer metalik bileşik taşıyan yapılar oldukları tahmin ediliyordu. Antoine Lavoisier in “Alüminanın karbon veya diğer redükleyici maddelerle indirgenemeyecek, oksijenle son derece kuvvetli bir bağ yapmış metal oksit olduğu” teorisi bu döneme aittir. Sir Humphry Davy’de magnezya için benzer görüşlere sahipti ve metal üretimi için alternatif yöntemler aramaktaydı. 1808 yılında magnezyum oksit ve su karışımından elektrolitik yöntemle elde edilen magnezyum cıva amalgamından cıvayı uçurarak ayırmayı başarak teorisini ispatlamıştır. Bir sene sonra Davy, alüminyum metalini de aynı şekilde üretmiştir. Bu yıllardan sonraki ilk keşif, 1827 yılında Frederich Wohler’in laboratuvar ortamında susuz alüminyum klorürü potasyum ile direkt reaksiyona sokarak alüminyum üretmesi olmuştur. Bir yıl

sonra A.Bussy aynı işlemi tekrarlamış ve magnezyum klorürü potasyum buharı ile reaksiyona sokarak ergitmiş ve magnezyum metali elde etmiştir. 1852 yılında günümüz elektrolitik magnezyum üretiminin atası olan hücreler Robert Bunsen tarafından yapılmıştır. İlk ticari magnezyum fabrikası ise 1886 yılında Almanya’da Griesheim Elektron tarafından kurulmuştur. Bu sistem daha sonra I. G. Farbenindustrie tarafından susuz magnezyum üretim prosesinin sürekli olarak üretilbildiği bir sisteme eklenerek üretime devam edilmiştir [60].

Magnezyumun termik olarak üretimi ikinci dünya savaşı yıllarına kadar başlamamıştır. Bu yıllardan sonra Amati-Ravelli prosesi geliştirilmiştir. Bu proseste içten ısıtmalı vakum fırınlarında ferrosilisyum ile dolomit redüklenmiştir. Aynı yıllarda Avusturya’da karbon ile magnezyanın redüklenmesi esasına dayanan Hansgirg metodu bulunmuştur. Kanada’da ise Dr. Pidgeon tarafından dıştan ısıtmalı vakum retortlarında ferrosilisyum ile dolomit redüklenerek magnezyum üretilmiştir. 1963’te ise Pechiney-Ugine Kuhlman tarafından ferrosilisyumun redükleyici olarak kullanıldığı ve elektrik ark fırınında alümina mevcudiyetinde sıvı curuf oluşturularak gerçekleştirilen Magnetherm prosesi işletmeye alınmıştır [60].

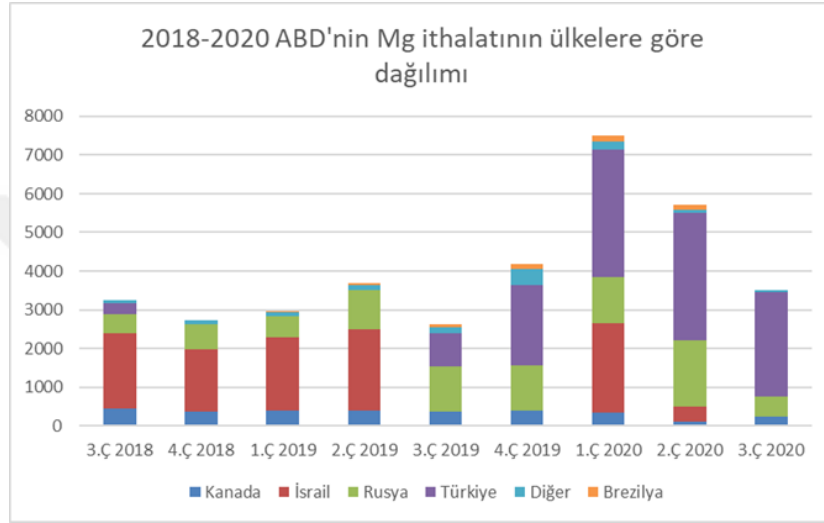
3.2 Magnezyum Üretim Miktarları

Magnezyum üretiminde ABD, Kanada ve Çin en önemli üreticilerdir. Son yıllarda kurulan tesisler ile Türkiye’de kendi Mg ihtiyacını karşılayacak üretimi yapmaya başlamıştır. Şekil 3.4’te 2020 yılı Magnezyum üretim miktarları gösterilmiştir.



Şekil 3.4: 2020 yılı ABD ve Kanada hariç Mg birincil üretim miktarları [61].

Çin Magnezyum üretiminde son derece yüksek bir paya sahiptir. Mg deniz suyu, dolomit, karnalit, manyezit ya da seperntineden üretilebilir. Türkiye’de birincil üretim yapan tesis el değiştirerek 1 yıl aradan sonra yeniden üretime başlamıştır. Ülkemizde muhtemel ve görünür olmak üzere yaklaşık 19 milyar tonluk dolomit rezervi bulunmaktadır. Dolayısı ile artan dünyada artan Mg ihtiyacını karşılamak için birincil üretim ile Mg üretilmesi son derece elzemdir. Şekil 3.5’te ABD’nin 2018 3. çeyreğinden 2020 3. çeyreğine kadar ithal ettiği Mg miktarları verilmiştir.



Şekil 3.5: 2018-2020 ABD'nin Mg ithalatının ülkelere göre dağılımı [61].

3.3 Magnezyum Metalinin Özellikleri

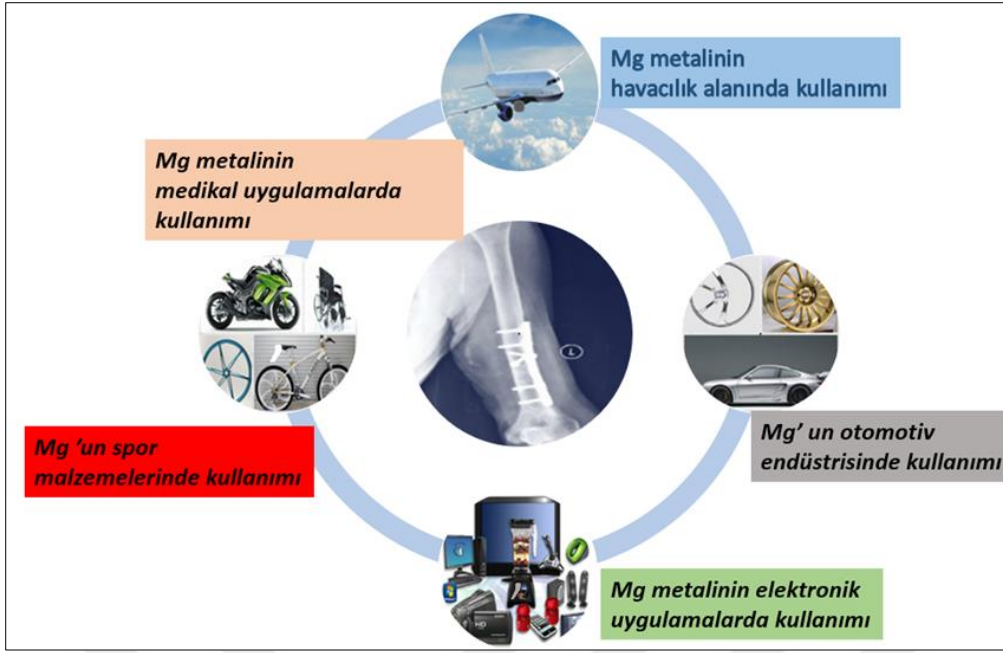
Yeryüzünde en sık rastlanan sekizinci element olan, gümüş–beyaz renkli, Mg sembolü ile gösterilen magnezyum en hafif metalik mühendislik malzemesi olarak bilinmektedir. Özgül ağırlığı 1.74 g/cm^3 , ergime sıcaklığı $651 \text{ }^\circ\text{C}$ ve buharlaşma sıcaklığı $1107 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Döküm magnezyumun çekme gerilmesi $9.652 \times 10^7 \text{ Pa}$ 'dır. Haddelenmiş metalin çekme gerilmesi $1.72 \times 10^8 \text{ Pa}$ ve yüzde uzaması % 4'dür. Dövülmüş magnezyumda mukavemet daha da artar. Magnezyumun sıkı paketlenmiş hegzagonal yapısı soğuk haddelenmesini zorlaştırır. Ayrıca dar plastik deformasyon aralığından dolayı dövme işlemi dikkatli yapılmalıdır. Genellikle sıcak işlem uygulanır ve $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de diğer metallere göre daha iyi derin çekme işlemi uygulanabilmektedir. Metaller arasında plastik şekil vermenin en kolay olduğu metaldir. Isı iletimi alüminyumun yarısı olmakla beraber yüksek damping kapasitesine sahiptir. Elektrolitik magnezyum % 99.8 saf iken ferrosilisyum ile üretiminde % 99.95 safiyete ulaşılabilir. Magnezyumun fiziksel özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Magnezyumun fiziksel özellikleri[56], [59], [62], [63].

Özellik	Değer
Atom Numarası	12
Atom Ağırlığı	24,31 g
Sertlik (500 kg yük, 10 mm'lik bilya)	2,0 Mohs (30 Brinel)
Yanma Isısı	25020 kJ.kg ⁻¹
Alev Sıcaklığı	~ 2880 °C
Ergime Isısı	368 kJ.kg ⁻¹
Buharlaştırma Isısı	5272 kJ.kg ⁻¹
Özgül Isı	1025 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹ 20 °C'de
Buhar Basıncı	527 °C'de (katı) 20 Pa
	650 °C'de (sıvı) 360 Pa
	727 °C'de 1400 Pa
Valans Durumu	Mg ²⁺
Viskozite	1,25 cp 650 °C'de (l)

3.4 Magnezyumun Metalinin Kullanım Alanları

Magnezyum başlıca yapısal metal ve alaşımlarında, çeliğin kükürdünün uzaklaştırılmasında (desülfürizasyon), elektro kimyasal ve kimyasal proseslerde, metal redüksiyonunda, küresel grafitli dökme demir üretiminde kullanılmaktadır.[65], [66]. Magnezyum kullanım alanları Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Mg kullanım alanları.

Alüminyum alaşımları magnezyumun en büyük kullanım alanlarından birini oluşturmaktadır. Alüminyuma katılan az miktarlardaki magnezyum, alüminyumun korozyon dayanımı ve mukavemetini artırmaktadır. Alüminyum alaşımlarının dörtte üçü belirli miktarlarda magnezyum içermektedir.[67], [68]

İkinci dünya savaşından sonraki dönemde magnezyum tüketiminin en çok olduğu ürünler arasında alüminyum içecek kapları gelmektedir. Her geçen gün pazarı artan bu alüminyum alaşımları (%1 Mg içeren 3004 alaşımı gövde, % 4.8 Mg içeren 5182 alaşımı kapak için) günümüzde başarı ile geri dönüştürülebilmektedir [56], [69].

Taşıma sektöründe hafifleştirici bileşenlere ihtiyacın giderek artması, magnezyum basınçlı döküm uygulamalarının miktarının 2000li yıllardan sonra hem desülfürizasyon hem de alüminyum alaşımlarındaki önüne geçmesini sağlamıştır [68], [70], [71].

Magnezyum için büyümekte olan bir diğer kullanım alanı desülfürizasyon dur. Kükürdün, çeliklerin özelliklerini olumsuz etkilemesi ve çelik pazarının daha düşük kükürt oranları talep etmesi sonucu çelik üreticileri kalitelerini artırmak zorunluluğu içine girmişlerdir. Magnezyumun kükürde olan afinitesi nedeni ile sıvı ham demir içine katıldığı zaman kükürt oranlarını etkin olarak düşürmektedir. Ergimiş demire düşük miktarlarda katıldığında magnezyum demir içindeki karbonun küresel (Nodüler dökme demir) halinde çekirdeklenmesini sağlamaktadır [72], [73].

Magnezyum, kimya sektöründe de yaygın olarak kullanılmaktadır. Magnezyumun anot olarak galvanik korozyona karşı kullanılması bu alan için önemli bir örnektir. Bir diğer kullanım alanı ise; bor, berilyum, hafniyum, titanyum, zirkonyum ve uranyumun üretiminde redükleyici madde olarak kullanılmasıdır [55], [59], [74].

Magnezyum için gelişen bir diğer pazar ise, 1980 'lerin başlarında geliştirilen korozyona dayanıklı yüksek saflıktaki alaşımlardır. Bu alaşımlar bilgisayar bileşenleri, cep telefonları, bavul iskeletleri, tenis raketleri gibi hafifliğin istendiği durumlarda kullanılmaktadır [55].

Magnezyum için bir diğer kullanım alanı ise Biyobozunur implant malzemesi olarak kullanımıdır. Özellikle son 10 yıldır kardiyovasküler sistemlerde stent olarak ve iskelet sisteminde sert doku değişimlerinde kullanımı üzerine son derece ciddi araştırmalar yapılmaktadır [12], [16], [42], [44], [49], [75]–[85].

3.5 Magnezyum Alaşımları

Endüstride en çok kullanılan magnezyum alaşımları AZ91D, AM60B, AM50 ve AS41B dir. Magnezyum alaşımlarını kısa ifade etmek için kullanılan uluslararası bir sistem mevcut değildir. Yaygın olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) standartları kullanılmaktadır. Burada isimlendirmede kullanılan harfler sırasıyla alaşım elementlerini, rakamlar da bu elementlerin yuvarlatılmış yüzdelerini ifade etmektedir. En sondaki harf de alaşımın saflık derecesini belirtmektedir. Çizelge 3.4'te magnezyum alaşımlarını isimlendirmede kullanılan kod harfleri verilmiştir [54]–[56], [69].

Magnezyum alaşımlarının istenilen özellikleri sağlaması için, empürite (safsızlık) değerlerinin belli seviyelerin altında tutulması gerekmektedir. Çizelge 3.5'te en sık kullanılan magnezyum alaşımlarının maksimum safsızlık değerleri verilmiştir. Bahsedilen safsızlıklardan özellikle demir magnezyumun korozyon hızını arttırmaktadır.

Çizelge 3.4: Magnezyum alaşımlarının isimlendirmesinde kullanılan harfler [54]–[56], [69].

Harf	Alaşım Elementi
A	Alüminyum
B	Bizmut
C	Bakır
D	Kadmiyum
E	Nadir Toprak Elementleri
F	Demir
H	Toryum
J	Stronsiyum
K	Zirkonyum
L	Lityum
M	Manganez
N	Nikel
P	Kurşun
Q	Gümüş
S	Silisyum
T	Kalay
W	İtriyum
Y	Antimon
X	Kalsiyum
Z	Çinko

Çizelge 3.5: Yüksek saflıktaki magnezyum alaşımlarının safsızlık sınırları [57], [64], [86].

Alaşım	% Fe	% Si	% Cu	% Ni
AZ91	0,004	0,05	0,025	0,001
AM60B	0,004	0,05	0,008	0,001
AM50A	0,004	0,05	0,008	0,001
AM20HP	0,004	0,05	0,008	0,001
AS41B	0,0035	0,6-1,4	0,015	0,001
AS21	0,004	0,7-1,2	0,015	0,001
AE42X1	0,004	0,040	0,004	0,004

Çizelge 3.6’da alaşım elementlerinin Mg üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Buna göre Alüminyum ve Çinko ile yapılan alaşımları Mekanik özelliklerinin iyileşmesi ve ticari olarak bulunabilirliğinin kolaylığı sebebiyle pek çok alanda kullanılmaktadır.

Çizelge 3.6: Alaşım elementlerinin Mg üzerindeki etkileri [54], [62], [87]–[90].

Alaşım Elementi	Özellik
Aluminyum	Magnezyum alaşımlarının alüminyum ile fizik özelliklerin geliştirilmesi 1920'lerde ortaya çıkmıştır. Bu alaşımlarda alüminyum çekme mukavemetini arttırmaktadır, $Mg_{17}Al_{12}$ 'nin çökelti fazının neden olduğu sertlikteki yükseliş, 120°C sıcaklıkta ortaya çıkmaktadır. Bu alaşımlar, genellikle işlenirken T6 ısıtılmasına tabi tutulurlar. Mekanik özelliklerin geliştirilmesinin yanı sıra, daha iyi döküm kabiliyeti (ötektik sistem $T_e = 437^\circ\text{C}$) büyük avantaj sağlanmaktadır. Bu alaşımlarda oluşan en büyük problem, mikro gözenek oluşumuna olan eğilimdir.
Berilyum	Berilyum sadece eriyik içine az miktarlarda (<30 ppm) eklenir; eriyik oksidasyonunu yüksek oranda azaltır.
Kalsiyum	Kalsiyumun tane inceltme ve sürünme direnci üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Diğer bir taraftan, kalsiyum döküm esnasında adhezyona ve sıcak parçalanmaya neden olabilir.
Lityum	Lityum, ortam sıcaklığındaki katı çözeltinin, yoğunluğun azalmasına ve sünekliğinin artmasına yol açar. Bununla birlikte, yanma kayıplarına ve buharlaşmaya neden olur. Alaşımın korozyon davranışları daha da kötüleşir, % 30'un üzerindeki Li içeriği, kafes yapısını kübik yüzey merkeze dönüştürür.
Manganez	Magnezyum-manganez alaşımlarında % 1,5'un üzerinde manganez ilavesi, çekme mukavemeti artırır. Manganez ile alaşımlama, daha iyi korozyon direnci, tanecik incilmesi ve kaynaklanabilirlik kabiliyetine neden olur.
Nadir Toprak	Bütün nadir toprak elementlerinin magnezyum ile ötektik sistemlerinde sınırlı çözünürlükleri vardır. Bu nedenle çökelti sertleştirme prosesi ile üretimleri mümkündür. Çökelti kararlıdır, sürünme direncini, korozyon direncini ve yüksek sıcaklık direncini artırır. Bu proseste kullanılan teknik alaşım elementleri; yitriyum, neodmiyum ve seryumdur. Yüksek maliyet nedeniyle, bu elementler esas olarak yüksek teknoloji alaşımlarında kullanılır.
Silisyum	Silisyum döküm kabiliyetini azaltır, ancak sürünme direncini artırıcı bir etkisi vardır.
Gümüş	Gümüş nadir toprak elementleriyle beraber yüksek sıcaklık direncini ve sürünme direncini artırır, bununla birlikte korozyon direncini düşüren bir etkiye sahiptir.
Toryum	Magnezyum alaşım elementleri arasında toryum, sürünme direncini arttırmak ve yüksek sıcaklık direnci özelliklerini geliştirmek üzerinde en yüksek etkiye sahip malzemedir. Ancak radyoaktif bir malzeme olması kullanım oranını düşürmektedir.
Çinko	Magnezyuma çinko ilavesinin alüminyum ilavesiyle benzer etkileri vardır; çinko, döküm ve dayanım kabiliyetlerini geliştirir. %3'e kadar yapılan Zn ilaveleri büzülme neden olur bu durum çekme mukavemetini artırır. Alüminyum alaşımlarında olduğu gibi bu alaşımlarda da oluşan en büyük problem, mikro gözenek oluşumuna olan eğilimdir.
Zirkonyum	Zirkonyum ilavesi, yoğunluk kaybı olmadan çekme dayanımını artırır, çünkü zirkonyum oksijen afinitesi yüksek bir elementtir. Bu alaşımlarda oluşan oksit bazlı zirkonyum taneleri tane incelmeye neden olarak dayanımı artırır. Zirkonyum alüminyum ve silisyum içeren bileşenlerde kullanımı mümkün değildir.



4. HİDROKSİAPATİT VE ÖZELLİKLERİ

Hidroksiapatit insan vücudunda bulunan apatit yapısına çok benzer yapıda olduğu için insan vücudunda kullanım için son derece uygundur. Biyomedikal alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Biyoalaşımların kaplanması için en çok kullanılan biyoaktif seramiktir [12], [26], [37].

4.1 Hidroksiapatitin Genel Özellikleri

Hidroksiapatit biyomedikal alanda çok farklı amaçlarla kullanılan ve ilgi gören bir malzemedir. mükemmel biyouyumlulukları, osteokondüktif özellikleri ve insan kemiklerinin inorganik bileşenine benzerlikleri nedeniyle kemik dolguları, kemik dokusu mühendisliği iskeleleri, biyoaktif kaplamalar, yumuşak doku onarımları, ilaç / protein / gen yükleme ve dağıtım sistemleri gibi kullanımları mevcuttur [34].

Saf Hidroksiapatit, normal sıcaklıklarda ve pH 4 ile 12 arasında en kararlı kalsiyum fosfat tuzu olan 1.67 Ca / P molar oranına sahip stokiometrik bir apatit fazıdır. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ kimyasal formülüne sahiptir.

Hidroksiapatitin en sık karşılaşılan kristal yapısı hegzagonal yapıdır. P63/m uzay grubu simetrisine sahiptir ve kafes parametreleri $a=b=9.432$, $c=6.881$ Å ve $\gamma=120^\circ$ [34].

Yapı, aralarına serpiştirilmiş Ca iyonları tarafından bir arada tutulan bir dizi PO_4 tetrahedradan oluşur. Ca iyonları, iki belirgin farklı bölgede, doğru şekilde hizalanmış, sütunlarda (Ca (I)) ve karşı doğrultuda OH iyonları konumlanmıştır.

Hidroksiapatit biyouyumluluk ve biyoaktivite özellikleri iyi olan bir malzemedir. Biyouyumluluk, bir materyalin performansı sırasında bulunduğu dokudan uygun yanıt alması iken, biyoaktivite malzemenin canlı bir dokuya yapışma kabiliyetini ifade eder. Bununla birlikte, hidroksiapatitin dezavantajları, gözenekli yapısı ve zayıf mekanik özelliklerinden kaynaklanmaktadır [34].

4.2 Hidroksiapatitin Kullanım Alanları

4.2.1 Sert doku değişimleri

Sert doku değişimlerinde tek başına kullanılabilmesi için gerekli mekanik özelliklere sahip olmadığı için Hidroksiapatit genellikle metalik bir implantın yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu sayede hem metalik implanta kısmı osteointegriti kazandırmış olur hemde implantı vücudun tanımasını kolaylaştırarak yabancı cisim olarak görmesini engeller. Ayrıca poroz yapısıyla implantın vucuda tutunmasını kolaylaştıracak yüzey pürüzlülüğünü sağlar. Sadece iskelet sistemi için değil aynı zamanda dental [14], [22], [34].

4.2.2 Yumuşak doku değişimleri

Hidroksiapatit çok iyi biyouyumluluğa sahip olduğu için yumuşak doku rejenerasyonunda sıklıkla kullanılır. Özellikle cilt, kas ve diş etleri gibi yumuşak dokularda kullanılır. Fibroblastları aktive edebilir ve damar endotel hücrelerini biriktirebilir ve böylece cilt yaralarının iyileşmesini destekleyebilir. Cilt dokusuna sıkıca tutunması sonucunda bakteriyel enjeksiyon oluşumunu önler. Bazı çalışmalar Hidroksiapatit nanopartiküllerin aksiyonel büyümeyi uyardığı ve bu sebeple sinir hasarının tedavisi ve önlenmesinde yeni bir yaklaşım sağlayabileceğini öngörmektedir [14], [22].

4.2.3 İlaç/protein iletimi ve gen tedavisi

Hidroksiapatit mükemmel biyouyumluluğu, kolayca ayarlanabilen fiziksel-kimyasal özellikleri (örn. boyut, morfoloji, gözenekli yapı ve yüzey bileşimi), düşük toksisitelesi, düşük üretim maliyeti, mükemmel depolama stabilitesi, mikrobiyal bozunmaya karşı inertliği ve pH'a bağlı çözünme nedeniyle ilaç / protein iletimi ve gen tedavisi için taşıyıcı görevi görebilir. PH değerinin alkaliden asidik koşullara düşmesi ile hidroksiapatitin bozunma hızı belirgin bir şekilde artar, bu da ilaç moleküllerinin hidroksiapatit yüzeylerinden salınmasını hızlandırır [14].

5. Mg ALAŞIMLARININ HİDROKSİAPATİT KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Paslanmaz çelikler, Titanyum alaşımları gibi geleneksel implant malzemelerinin hidroksiapatit kaplanması üzerine yıllardır süregelen pek çok çalışma yapılmış ve temel bazı yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin hepsi Mg üzerine uygulanamaz bunun sebebi Mg'un ergime sıcaklığının diğer bahsi geçenlere göre (316L ~1400 °C, Ti₆Al₄V ~1660 °C Mg ~650 °C) çok daha düşük olmasıdır. Dolayısıyla yüksek sıcaklık gerektiren kaplama yöntemlerinin kullanımı mümkün olmamaktadır [91]–[95].

5.1 Elektroforetik Kaplama

Geleneksel elektroforetik kaplama (EPD) 2 adımlı bir süreçtir. İlk adım, içinde nano HA partiküllerinin bulunduğu süspansiyonu hazırlamaktır. Bu işlemde, Nano-HA partikülleri uygun bir sıvının içinde (izopropanol, metanol, asetik anhidrit veya etanol) çözülür. Sonrasında karışıma, sadece HA kullanılabileceği miktarda karbon karası ilave edilir. Bundan sonra bu süspansiyon 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır ve ultrasonik olarak disperse edilir. Ardından 1 saat dinlendirilir (sadece HA kullanılırsa partiküllerin çökmesi için). İkinci adım olarak bu süspansiyon bir hücreye konulur. Biyoalaşım levha bu hücreye katot olarak bağlanır. Aynı biyoalaşımın daha küçük bir levha anot olarak bağlanır. Bu hücreye gerilim uygulanır. Pozitif yüklü nano HA partikülleri katotta yoğun bir kaplama oluşturacak biçimde toplanır. Karakterizasyondan önce kaplanmış katot bir işleme daha tabi tutulur. Bu işlem için sıklıkla kullanılan 4 tane yöntem vardır. 1)Kaplanmış numune ya oda sıcaklığında havada ya da nemli ocakta 60 °C 24 boyunca kurutulur. 2) Kaplanmış numune kurutulup sinterlenir. 3) Kaplanmış elektrot 800 °C'de 1 saat sinterlenir veya önceden gazı alınmış fırında 800 °C ye ısıtılıp, sonrasında argon atmosferinde sıcaklık 1000 °C ye gelene kadar bekletilir, numuneler 1000 °C'de 1 saat tutulur ve fırının içinde yavaşça soğumaya bırakılır. Numuneler oda sıcaklığına ulaştıktan sonra çıkartılır (argon sinterleme) veya gazı alınmış fırında 800 °C çıkartılıp sonra vakumda 1040 °C ısıtılır. 1040 °C 1 saat bekletilir. Sonra fırında soğutulur. Sonra alınır. (vakum

sinterleme). 4) Oda sıcaklığında 24 saat kurutulur. Argon atmosferinde 900 °C’de 1.5 saat sinterlenir. AZ91 numunelerinde kaplama pratik olarak çatlaksız homojen ve yüzey pürüzlüğü iyidir. (adhezyonu destekler ve büyümeyi destekler. Hücre çimlenmesi ve yüksek kemik entegrasyonu sağlar) Korozyon testlerinin sonuçları korozyon hızında önemli düşüş göstermiştir. Kaplanmış numuneler kaplanmamış numunelerle karşılaştırıldığında %90 korozyon hızında azalma görülmüştür. Bu sonuçlar kaplamanın korozyonu efektif olarak önlediğini göstermektedir [31].

5.2 Sol-Jel Biriktirme

2 aşamalı bir prosestir. Öncelikle Sol-jel solüsyonu hazırlanıp karıştırılır. Daha sonra alaşım dik olarak daldırılır. Solüsyonun içinde 2000 devir/dakika hızla döndürülür ve sonrasında numune dışarı alınır. 2. Aşamada kaplanmış numune oda sıcaklığında 24 saat bekletiler yada 100 °C’nin altında bir sıcaklıkta fırında kurutulur. Sonrasında alaşıma uygun sıcaklıkta sinterlenir. Bu yöntemde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kaplama kalınlığı, homojenlik ve kristallik derecesi değişmektedir [22], [31], [37].

5.3 Ani Voltaj Değişimli Elektrokaplama

3 adımlı bir prosestir. Öncelikle elektrolit hazırlanır. Elektrolit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ve H_2O_2 içeren bir solüsyondur. Solüsyonun pH’ı 4.5’e getirilir ve 400devir/dakika hızla uniform hale gelene kadar karıştırılır. 2. Adımda hazırlanan karışım implantın katot, platin elektrodun anot ve referans elektrodun olduğu bir hücreye alınır. 3. Aşamada voltaj jeneratörü yardımıyla ani voltaj değişimi sağlanarak kaplama yapılır [22], [31], [37].

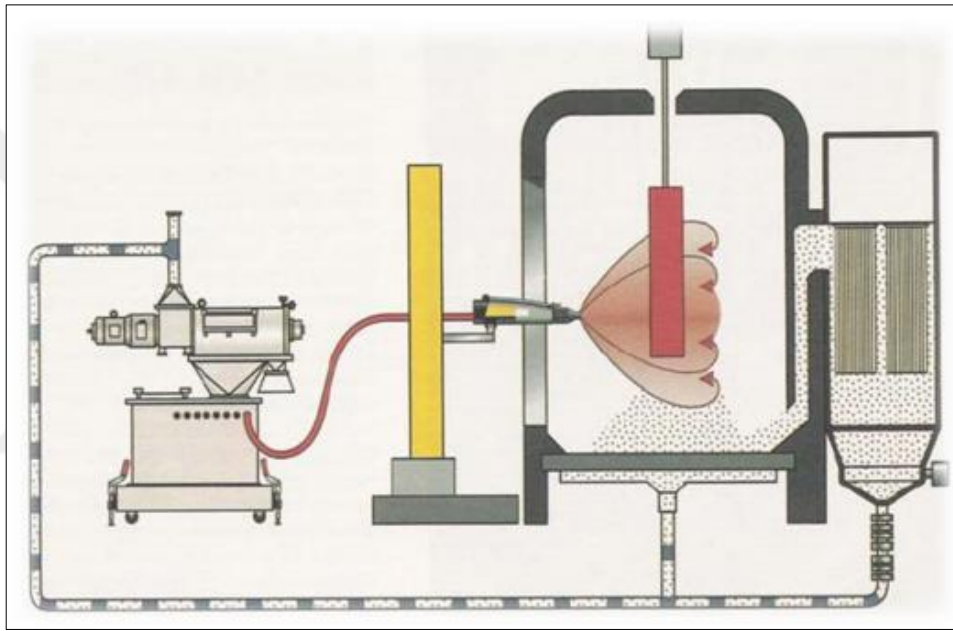
Radyofrekanslı Megnetron Püskürtme

Radyofrekanslı Megnetron kaynağı yardımıyla kaplanacak partiküller numune yüzeyine püskürtülerek kaplama yapılır, Bu işlem argon atmosferinde gerçekleştirilir ve genellikle Radyofrekanslı 500W seviyesindedir [22], [31], [37].

5.4 Elektrostatik Sprey Kaplama

2 farklı şekilde uygulanabilecek bir yöntemdir. İlk yöntemde Kristal haldeki hidroksiapatit tozları numune yüzeyine spreylenebilir. Bu tozlar elektrostatik alana maruz kalır ve onları yüklü hale getirir. Bu yüklü partiküller elektrik alan çizgilerini izleyerek

topraklanmış haldeki alaşımın üzerine yol alır ve burada birikmeye başlar. Ardından kaplanmış numuneler Mikrodalga fırında sinterlenir. 2. Yöntemde ise hidroksiapatit süspansiyonu etanol içinde hazırlanır. Süspansiyon peristaltic pompa aracılığı ile kılcal boruya beslenir. Tüp ve topraklanmış altlık malzemeye voltaj uygulanır ve süspansiyonun atomize alması sağlanır. Böylece damlacıklar alaşım yüzeyine yönlendir ve süspansiyonun buharlaşmasının ardından numune yüzeyinde kaplama tabakası bırakır. Son adım olarak numune deiyonize suyla yıkanır ve oda sıcaklığında kurutulur. Bağlanma kuvvetini arttırmak için ısıl işlem yapılabilir. Şekil 5.1’de elektrostatik sprej kaplama şematik olarak gösterilmiştir [22], [31].

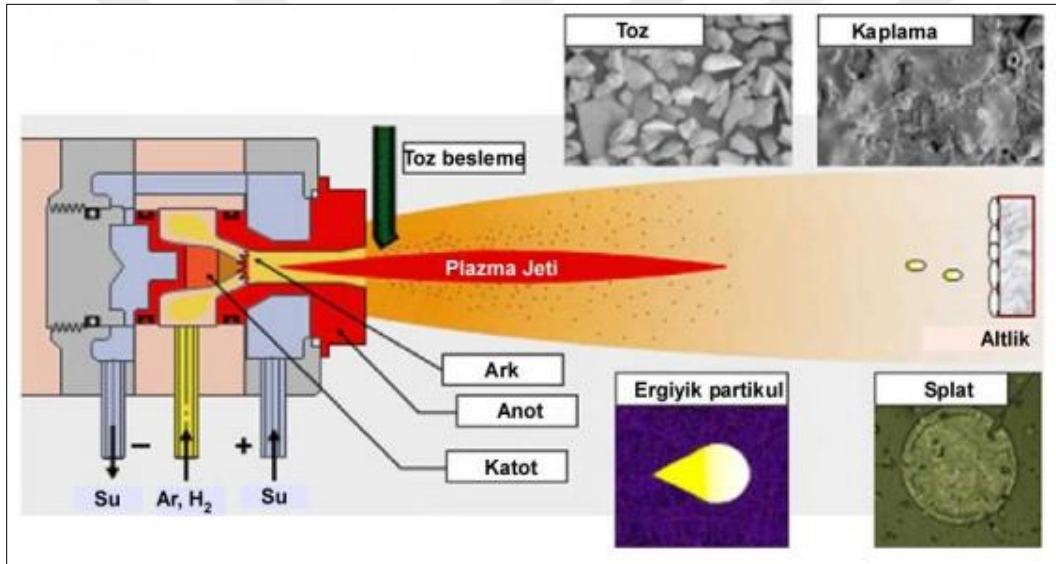


Şekil 5.1: Elektrostatik sprej kaplamanın şematik gösterimi.

5.5 Plazma Sprej Kaplama

İşlemi uygulamanın kolaylığı, yüksek biriktirme oranları, altlık malzemenin çok fazla ısınmaması ve ekonomik olarak uygun olması sebebiyle ortopedik cerrahide kullanılan implantların kaplanması için son derece uygun bir yöntemdir. Özellikle Altlık malzemenin sıcaklığının çok fazla yükselmemesi sebebi ile Mg gibi görece düşük ergime sıcaklığına sahip metallerin kaplanması için en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır. Plazma püskürtme işleminde, kaplama, erimiş veya ısıyla yumuşatılmış hidroksiapatit partiküllerinin bir metalik substrat üzerine püskürtülmesiyle oluşturulur. Tipik olarak He, Ar, N₂, H₂ ve bu gazların bir karışımı plazma gazı olarak kullanılırken, Ar genellikle ana gaz olarak seçilir. Hidroksiapatit kaplama için iki ana

tip plazma kullanılır. Radyo frekansı (RF) ve Doğru akım (DC). Torç içinde üretilen plazma jeti, elektrotlar arasında akan gazı 6000–10.000 K'ye kadar ısıtabilir. DC plazmalara kıyasla, RF plazma daha homojen plazma sıcaklığı ve partikül hızı dağılımları sağlar, göreceli olarak temassız işlem nedeniyle daha yüksek saflıkta bir kaplama sağlar elektrotlara ve daha düşük plazma hızlarının bir sonucu olarak plazmada partiküllerin daha uzun kalma süresine neden olur. Bununla birlikte, DC plazmanın, kurulum maliyeti daha düşüktür ve kullanımı kolaydır. Bu kaplama işleminde numunenin tek bir yüzeyi kaplanabilir. Bu sebeple diğer yüzeyler için işlem tekrar uygulanmalıdır. İşlem tek basamakta yapılamadığı için farklı yüzeylerde farklı kaplama kalınlığı gözlemlenebilir. Şekil 5.2de plazma spray kaplama prosesinin şematik gösterimi verilmiştir [22], [37].



Şekil 5.2: Plazma spray kaplama prosesinin şematik gösterimi.

Çizelge 5.1’de bazı özellikleri bakımından farklı kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Kaplama kalınlığı, avantajları ve dezavantajları ayrı ayrı kıyaslanmıştır.

Bu yöntemlerden plazma spray kaplama, elektrostatik spray kaplama ve sol-jel kaplama benzeri olan daldırma kaplama yöntemleri tez kapsamında uygulanacak yöntemler olarak belirlenmiş ve uygulanmıştır. Plazma spray kaplama ve elektrostatik spray kaplama yöntemlerinin işlem hızı ve uygulama kolaylığı bu seçimlerde son derece önemli olmuştur. Ayrıca Ti alaşımları ve paslanmaz çelik üzerine yapılan araştırmalarda elektroforetik kaplama pek çok kez yapılmış ve yeni trend olarak plazma spray kaplama önerilmektedir. Mg alaşımları üzerine elektroforetik kaplama

örneklerine rastlanmakta birlikte plazma sprej kaplama ve elektrostatik sprej kaplama yöntemlerinin uygulamaları son derece sınırlıdır. Bu çalışmayla birlikte literatürdeki bu boşluğun doldurulması hedeflenmektedir.

Çizelge 5.1: Bazı kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması [2], [5], [13], [21], [22], [31], [37].

Kaplama Yöntemi	Kaplama Kalınlığı	Avantajları	Dezavantajları
Plazma Sprej Kaplama	~30-300µm	-Yüksek biriktirme oranlarında kalın tabakalar kaplanabilir. -Biyouyumluluk, aşınma ve korozyon dayanımını artırır.	-Tek yüzeye kaplama yapılabilmesi. -Hızlı soğuma sebebiyle yüzey çatlakları oluşabilmesi.
Elektroforetik Kaplama	~0.1-2mm	-Hızlı kaplama. -Kompleks yüzeyler kaplanabilir.	-Çatlaksız kaplama yapmak çok zordur. -Yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirir.
Sol-Gel Kaplama	<1µm	-Kompleks yüzeyler kaplanabilir. -Düşük işlem sıcaklığı. -İnce film kaplama.	-Atmosfer kontrolü gerektirir. -Hammaddeleri oldukça pahalıdır.
Elektrostatik Sprej Kaplama	~1-200µm	-Uygulama kolaylığı -Hızlı kaplama -Yüksek biriktirme oranları	-Uniform kaplama kalınlığı eldesi çok güç -Yüksek Sinterleme sıcaklığı



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

AZ31 ve AZ91 Magnezyum alaşımlarının plazma sprej kaplama, elektrostatik sprej kaplama ve daldırma kaplama yöntemleri ile hidroksiapatit kaplama işlemleri yapılmış, ardından ASTM G31-72 Metallerin laboratuvar ortamında daldırma korozyon hızı uygulaması standardına göre korozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında yöntemler kendi aralarında kıyaslanmıştır.

6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada kullanılan Mg alaşımları Luoyang Magnezyum Gurnee Metal Material Co., Ltd. tarafından sağlanmıştır. Bu malzemelerin kimyasal bileşimleri EDS tekniği ile analiz edilmiş ve sonuçlar çizelge 6.1'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan plakalar 50 x 10 x 2 mm boyutlarında kesilmiş ve kaplamalar kesilmiş Mg plakaları üzerine yapılmıştır.

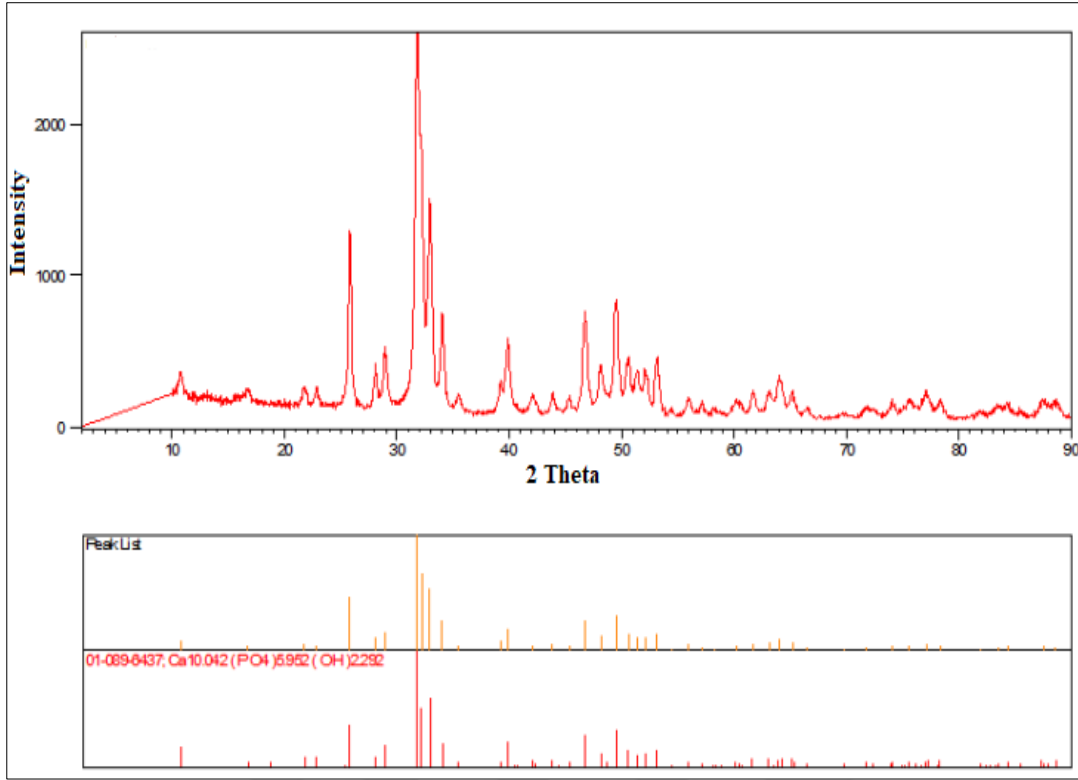
Çizelge 6.1: AZ31 ve AZ91 Mg alaşımlarının EDS Sonuçları.

	Mg	Al	Zn
AZ31	96,54	2,49	0,96
AZ91	91,32	7,69	0,99

Bu çalışmada kaplama malzemesi % 99 saflıkta Hidroksiapatit. Hidroksiapatit, Xi'an Realin Biotechnology Co., Ltd tarafından sağlanmıştır. Malzemedeki safsızlıklar Çizelge 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.2'de Hidroksiapatitin XRD analizi verilmiştir.

Çizelge 6.2: Hidroksiapatit kimyasal özellikleri.

Sulfat, %	Klorür, %	Ağır Metaller
<0,048	<0,05	<10(ppm)



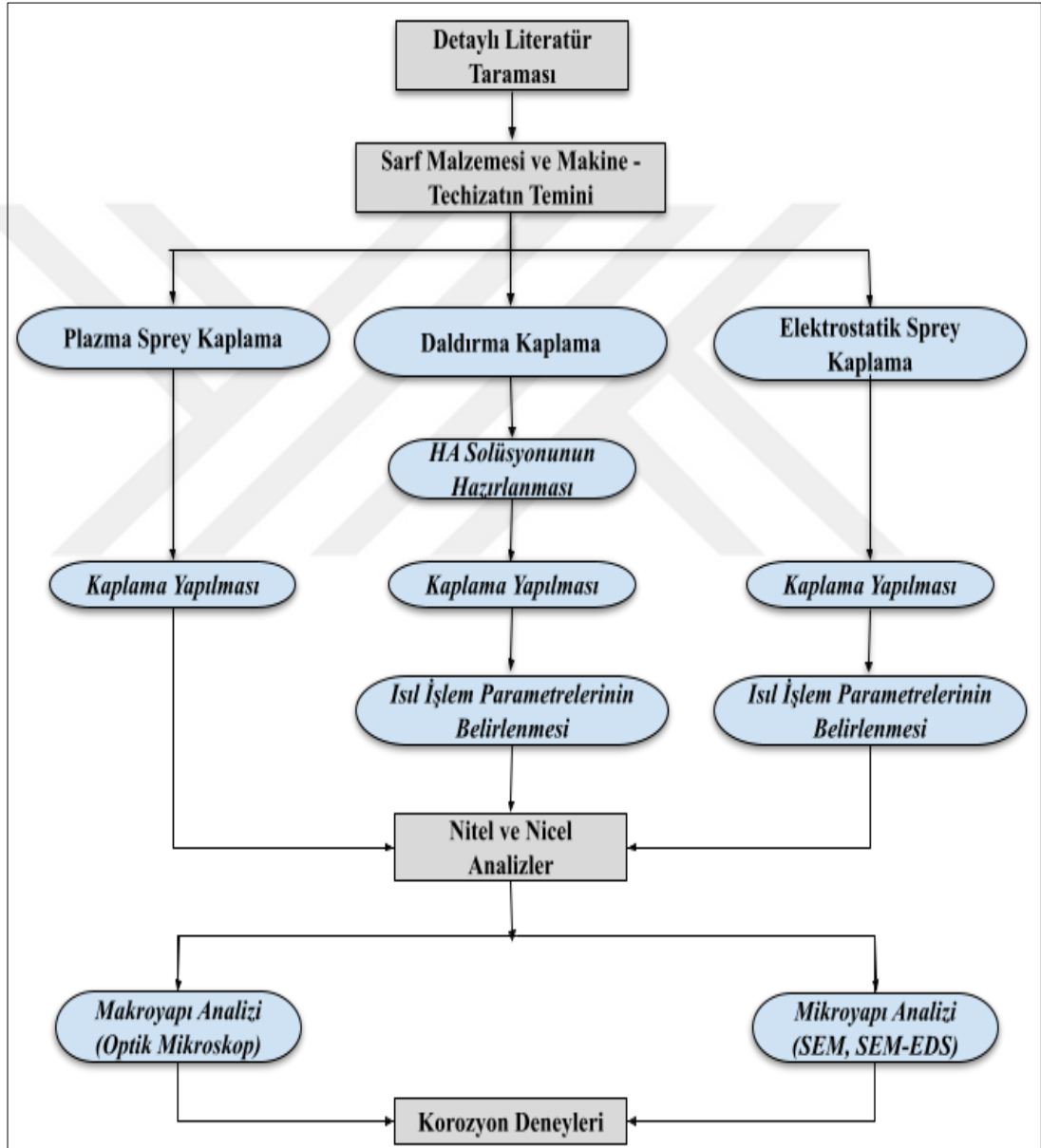
Şekil 6.1: Hidroksiapatitin XRD analizi.

6.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Mikro yapı incelemeleri için taramalı elektrok mikroskobu (SEM), faz analizleri için X ışını difraktometresi(XRD), kaplama kalınlığı ölçümü için Stereo mikroskop kullanılmıştır. Kaplamalar için elektrostatik sprej aparatı ve Atmosferik plazma sprej aparatı kullanılmıştır. Ayrıca Daldırma kaplama için Manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kurutma için etüv fırını ve ölçümler için hassas terazi kullanılmıştır. Ayrıca sinter fırını da elektrostatik kaplama ve daldırma kaplama deneylerinde kaplamaların sinterlenmesi için kullanılmıştır. Mikroyapı analizleri Zeiss GeminiSEM 500 alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. XRD analizleri PHILIPS PANalytical - PW 3060/40 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin XRD'leri çekilmiş ardından X'pert score analiz yazılımı ile değerlendirilmiştir. Kapsama kalınlığını ölçmek için Bestscope Trinoküler Stereo Mikroskop kullanılmıştır. Atmosferik plazma sprej kaplama için Sulzer&Metco (9MB) plazma sprej tabancası kullanılmıştır.

6.3 Deneysel Çalışmaların Genel Akışı

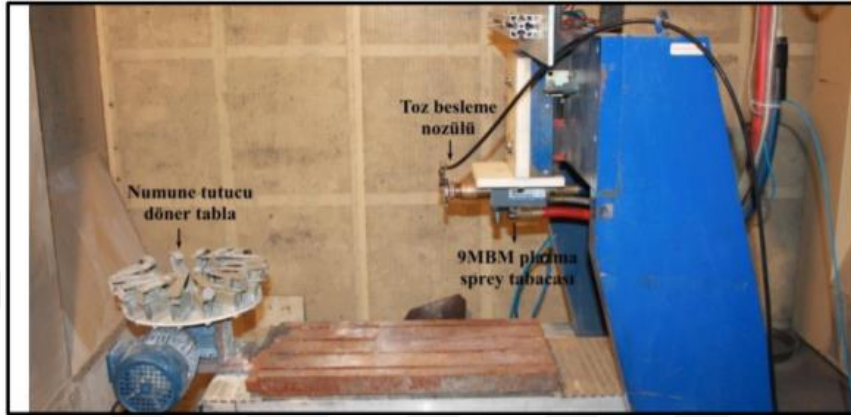
AZ31 ve AZ91 Mg alaşımları Atmosferik Plazma Sprey yöntemi, Elektrostatik spre ve Daldırma yöntemleri ile Hidroksiapatit kaplanmıştır. Daha sonra korozyon deneyleri yapılarak korozyon hızları her bir alaşım için ayrı ayrı kaplanmış ve kaplanmamış numuneler için bulunmuş ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Şekil 6.2’de Yapılan işlemlerin akım şeması verilmiştir.



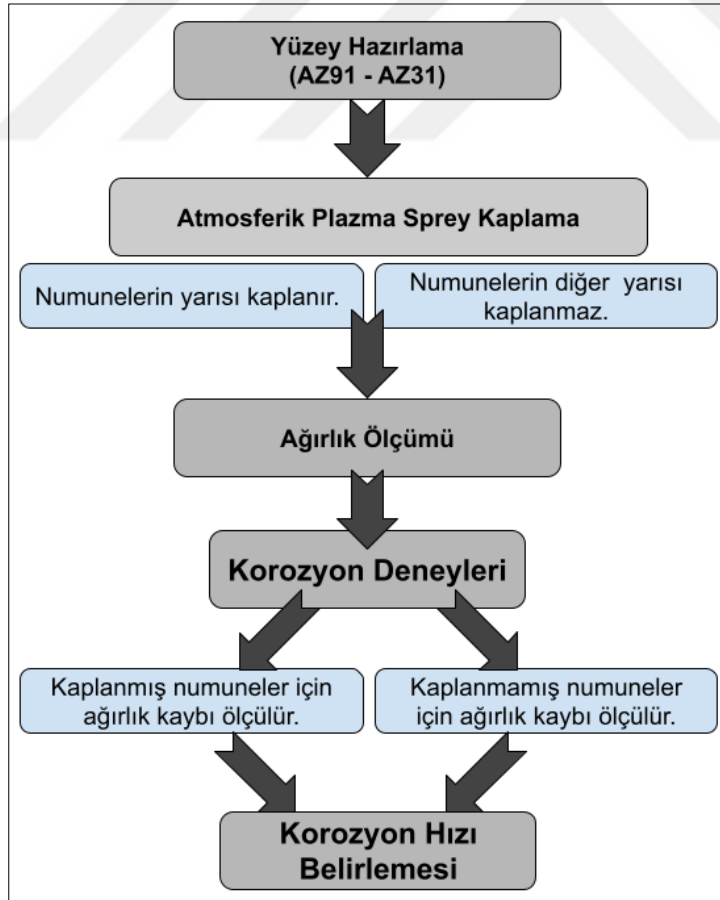
Şekil 6.2: Tezin genel akım şeması.

6.4 Atmosferik Plazma Sprey Kaplama

Atmosferik plazma sprey kaplamalar yapılırken toz besleme ile plazma sprey tabancasından altlık malzeme üzerine hidroksiapatit partikülleri püskürtülmüştür. Şekil 6.3'te kullanılan düzeneğin görüntüsü verilmiştir. Şekil 6.4'te Atmosferik plazma sprey kaplamanın genel akım şeması verilmiştir.



Şekil 6.3: Kullanılan atmosferik plazma sprey kaplama düzeneği.



Şekil 6.4: Plazma sprey kaplamanın işlem basamakları.

6.5 Elektrostatik Kaplama

Elektrostatik kaplama yaparken , Mg alaşımları üzerinde Hidroksiapatit tozlarının birikebilmesi en az yerçekimi kuvvetini yenebilecek büyüklükte elektrostatik çekim olması gerekir. Deneyler sırasında Kapalı bir kabin içinde 20cm, 40cm ve 60cm uzaklıklardan spreyleme gerçekleştirilmiştir. Ardından numuneler ısıtılma tabi tutulmuştur.

Isıl işlem 400 °C, 500 °C ve 600 °C’de denenmiş 600°C’de altlık malzemenin yandığı, 400 °C’de ise gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Daha sonra 460 °C de denenmiş ancak altlık malzemede yanma izleri gözlenmiştir. Bu sebeple tüm ısıtılma deneyleri 450 °C’de gerçekleştirilmiştir.

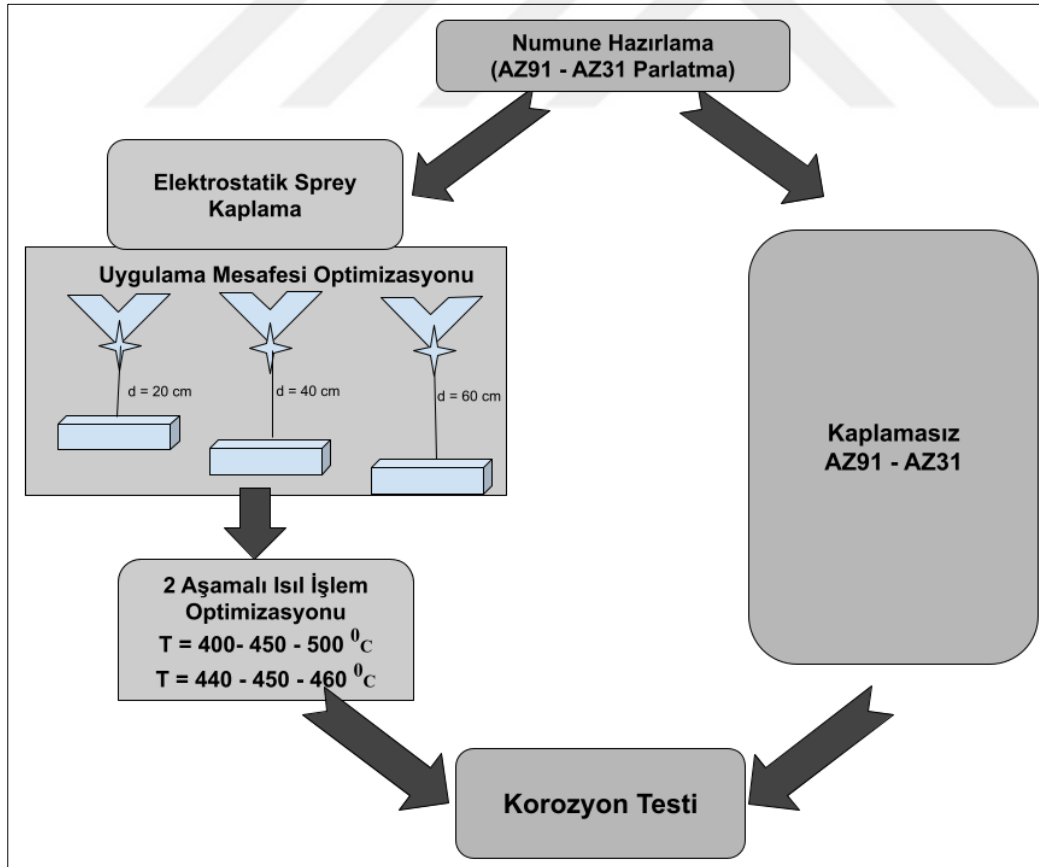
Şekil 6.5’te Elektrostatik kaplamanın uygulanmasını, şekil 6.6’da ise elektrostatik kaplama kabini görülmektedir. Şekil 6.7’de elektrostatik kaplamanın işlem basamakları görülmektedir.



Şekil 6.5: Elektrostatik kaplamanın uygulanması.



Şekil 6.6: Elektrostatik kaplama kabini.

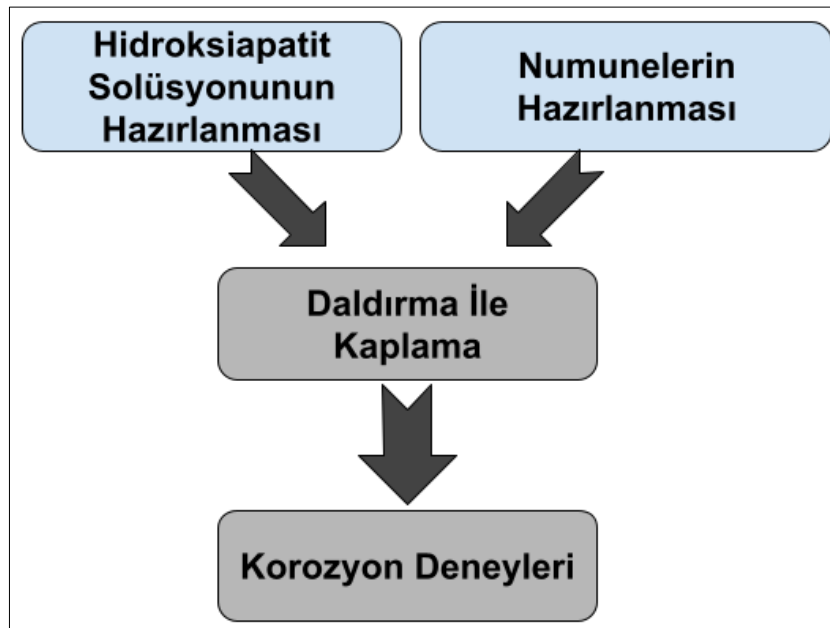


Şekil 6.7: Elektrostatik kaplamanın işlem basamakları.

6.6 Daldırma Kaplama

Bu yöntem ile kaplama yaparken öncelikle hidroksiapatit kristal tanelerinin izopropil alkol içinde tamamen disperse olmasını sağlamak gerekmektedir. Bu sebeple hidroksiapatit tozu izopropil alkol içerisinde 24 saat 2000 devir/dk ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hemen ardından 15dk ultrasonik olarak disperse edildi. Bu sayede solüsyon hazırlanış oldu. Numunelere kaplamanın daha iyi tutunabilmesini sağlamak açısından yeterli yüzey pürüzlülüğü kazandırıldı. Numuneler türbülansı önleyecek şekilde kaba yerleştirilip 24 saat 2000 devir/dk ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından 24 saat oda sıcaklığında kuruması için bekletildi. Ardından 24 saat 450 °C’de sinterlendi ve korozyon deneylerine alındı.

Numunelerin sulu ortamda kaplanması ve sonrasında bekletilmesi sebebiyle kaplamaların yönlü olarak kalınlık ve tutunmalarının değiştiği gözlemlendi. Isıl işlem aşaması elektrostatik kaplama ile aynı olmasına rağmen alınan sonuçlar çok farklı oldu. Korozyon deneyi için yapay vucut sıvısına atıldığında bazı bölgelerden por yolu boyunca numunenin korozyona uğramaya başladığı buna bağlı olarak kaplamanın koruyuculuğunun kalmadığı gözlemlendi. Bu yöntemin kullanılabilmesi için kurutma ve sinterleme aşamalarında numunelerin transferi ve bulundukları konumlar oldukça büyük önem arz etmektedir. Şekil 6.8’de daldırma kaplamanın akım şeması verilmiştir.



Şekil 6.8: Daldırma kaplamanın işlem basamakları.

6.7 Korozyon Deneyleri

Kaplama deneylerinden sonra korozyon testleri başlatılmıştır. Proses, ASTM G31-72 Metallerin Laboratuvar Daldırma Korozyon Testi için Standart Uygulamaya göre gerçekleştirilmiştir. Bu standart sayesinde elde edilen ağırlık kaybı değerleri ortalama korozyon hızına çevrilmiştir [48].

Korozyon deneylerinde yapay vücut sıvısı olarak %0,9 izotonik serum kullanılmıştır. Standart gereği test çözeltisinin hacmi 0,2 ml/mm²- 0,4 ml/mm² aralığında olmalıdır. Bu sebeple tüm korozyon deneylerinde 200 ml test çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon deneyleri sabit 37,5 °C’de gerçekleştirilmiştir.

Korozyon hızı hesaplanırken ağırlık kaybı eşitlik (6.1)e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Korozyon Hızı} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (6.1)$$

K = sabit

T = saat olarak maruz kalma süresi

A = cm² cinsinden alan

W = g cinsinden kilo kaybı

D = g / cm³ cinsinden yoğunluk

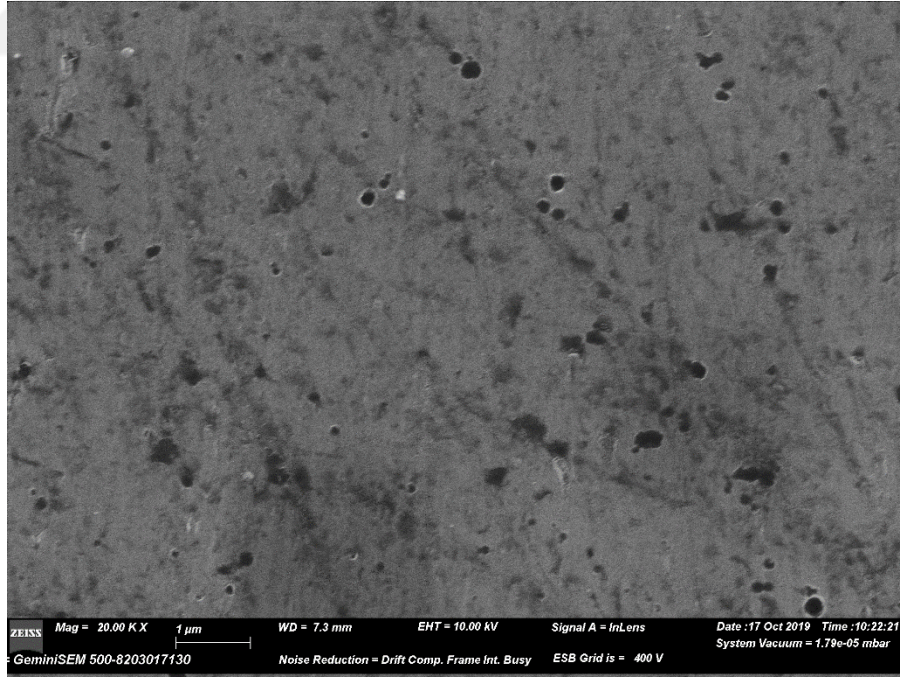
K, 8.76 x10⁴ (mm / y) olarak alınır.

7. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde plazma sprej kaplama, elektrostatik sprej kaplama ve daldırma ile kaplama yöntemleriyle hidroksiapatit kaplanmış numunelerin yüzey morfolojileri ve kaplama kalınlıkları incelenmiş ardından korozyon deneyleri sonucunda kaplamaların korozyon hızlarını ne kadar azalttığı belirtilmiştir.

7.1 Plazma Sprej Kaplamanın Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlığı

Plazma sprej kaplama ile AZ31 ve AZ91 alaşımlarına ayrı ayrı yapılmıştır. Şekil 7.1’de AZ31 Mg alaşımının kaplama öncesi yüzey morfolojisi verilmiştir. Burada görülen ince çizikler ve siyah noktalar zımparalama ile oluşturulmuştur. Çünkü kaplamaların daha iyi tutunabilmesi için kasıtlı olarak yüzey pürüzlülüğü oluşturulmak istenmiştir.

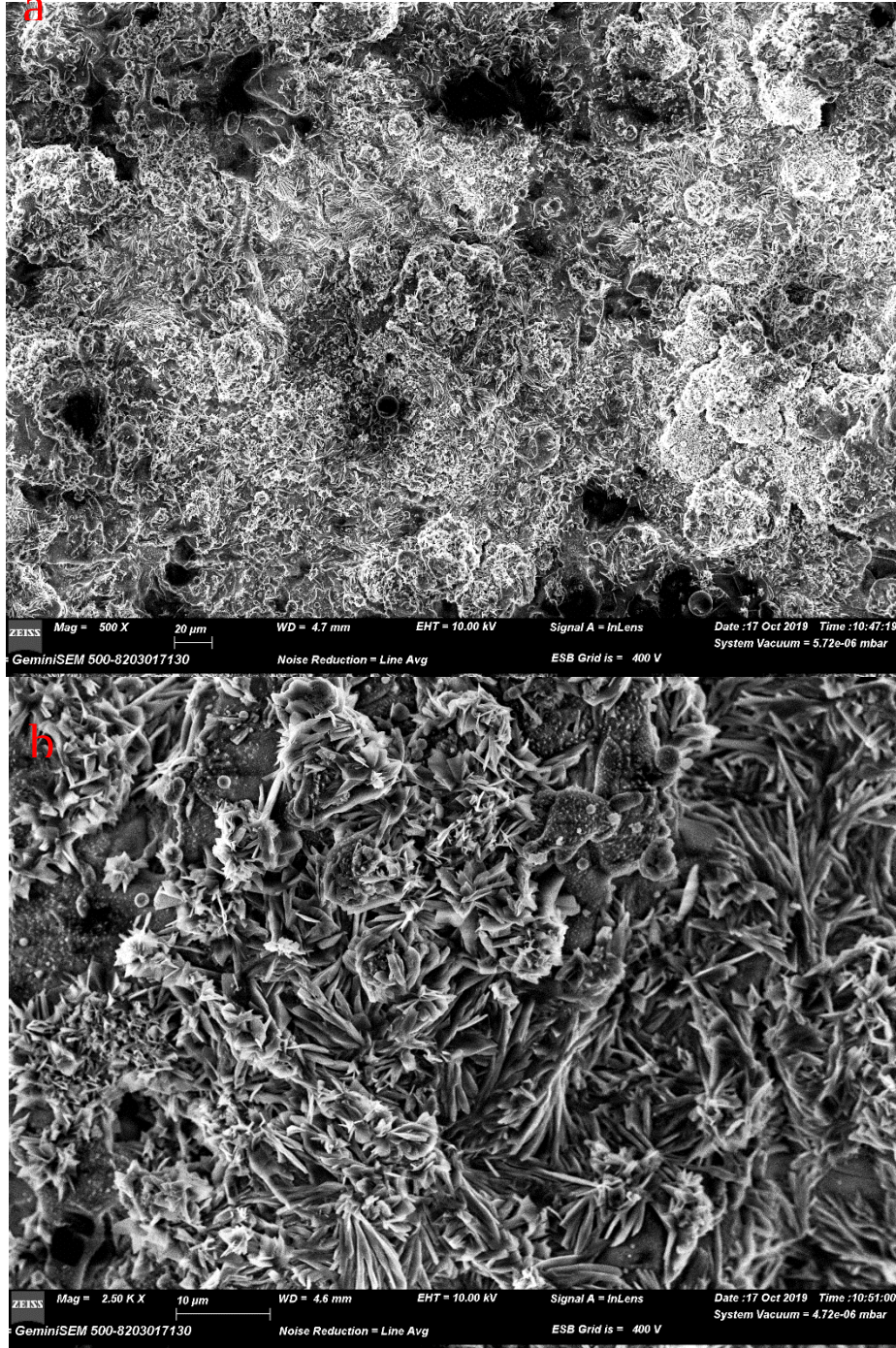


Şekil 7.1: AZ31 Mg alaşımının kaplama öncesi yüzey morfolojisi (20k X).

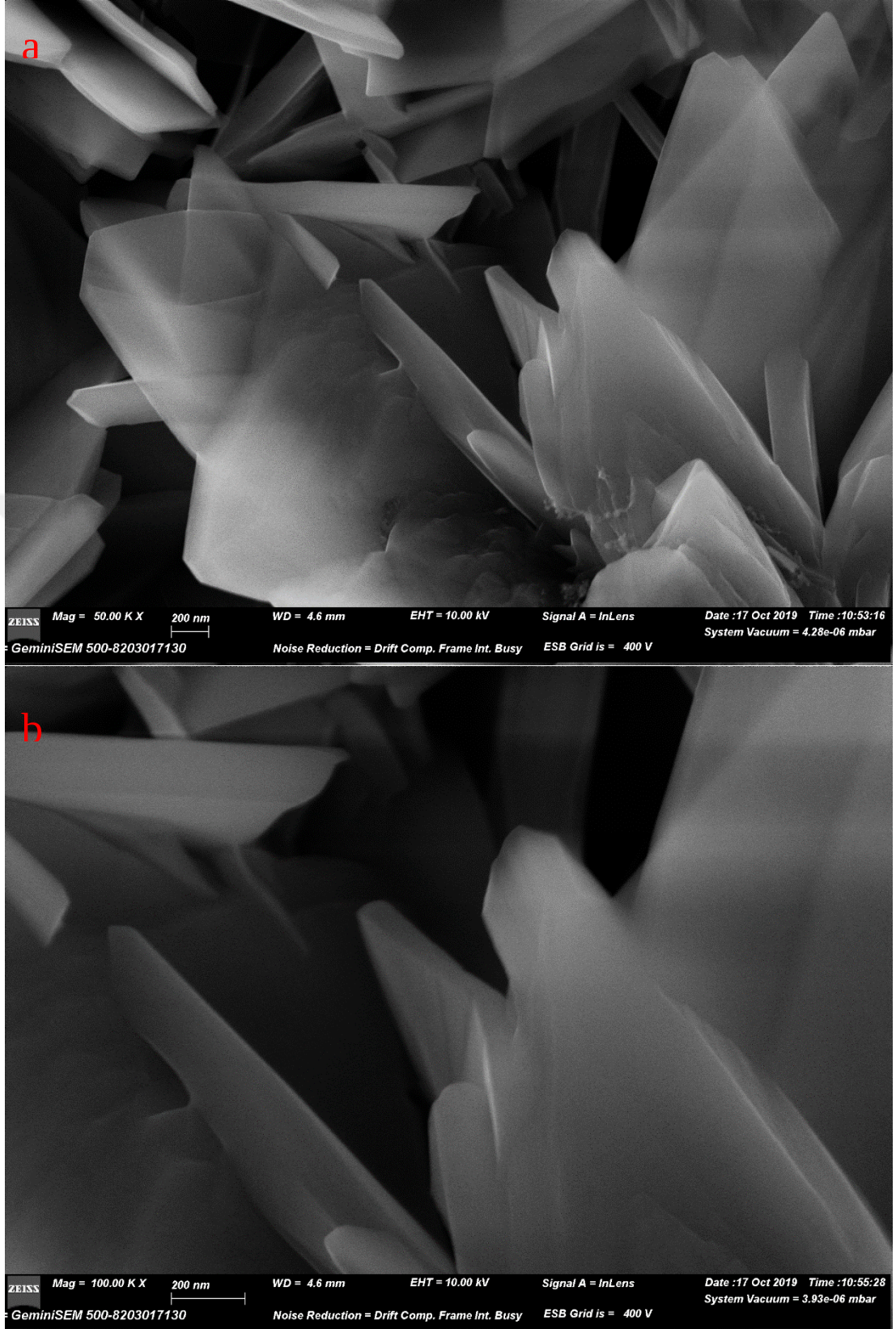
Şekil 7.2’de AZ31 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma sprej kaplama sonrası 500 ve 2500 büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. 500 büyütmede kaplamanın poroz yapısı görüntülenebilmektedir. Her ne kadar küresel şekilli görünsede 2500

büyütmede aslında tanelerin iğnemsı geometrisi görülmektedir. Bu durum son derece önemlidir. Tutunma açısından ciddi avantaj sağlamaktadır.

Şekil 7.3'te AZ31 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma sprej kaplama sonrası 50000 ve 100000 büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Burada kristal tanelerinin ve tek bir kristalin yakından görüntüsü mevcuttur.

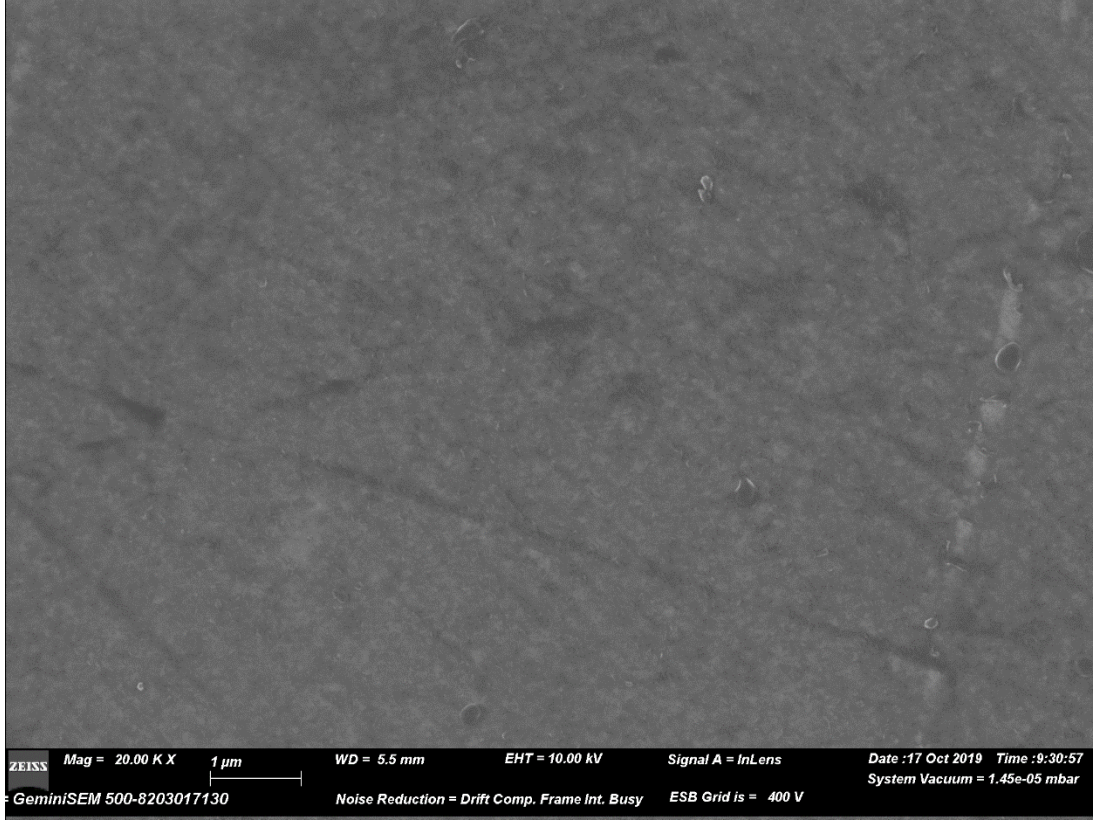


Şekil 7.2: AZ31 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma sprej kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.



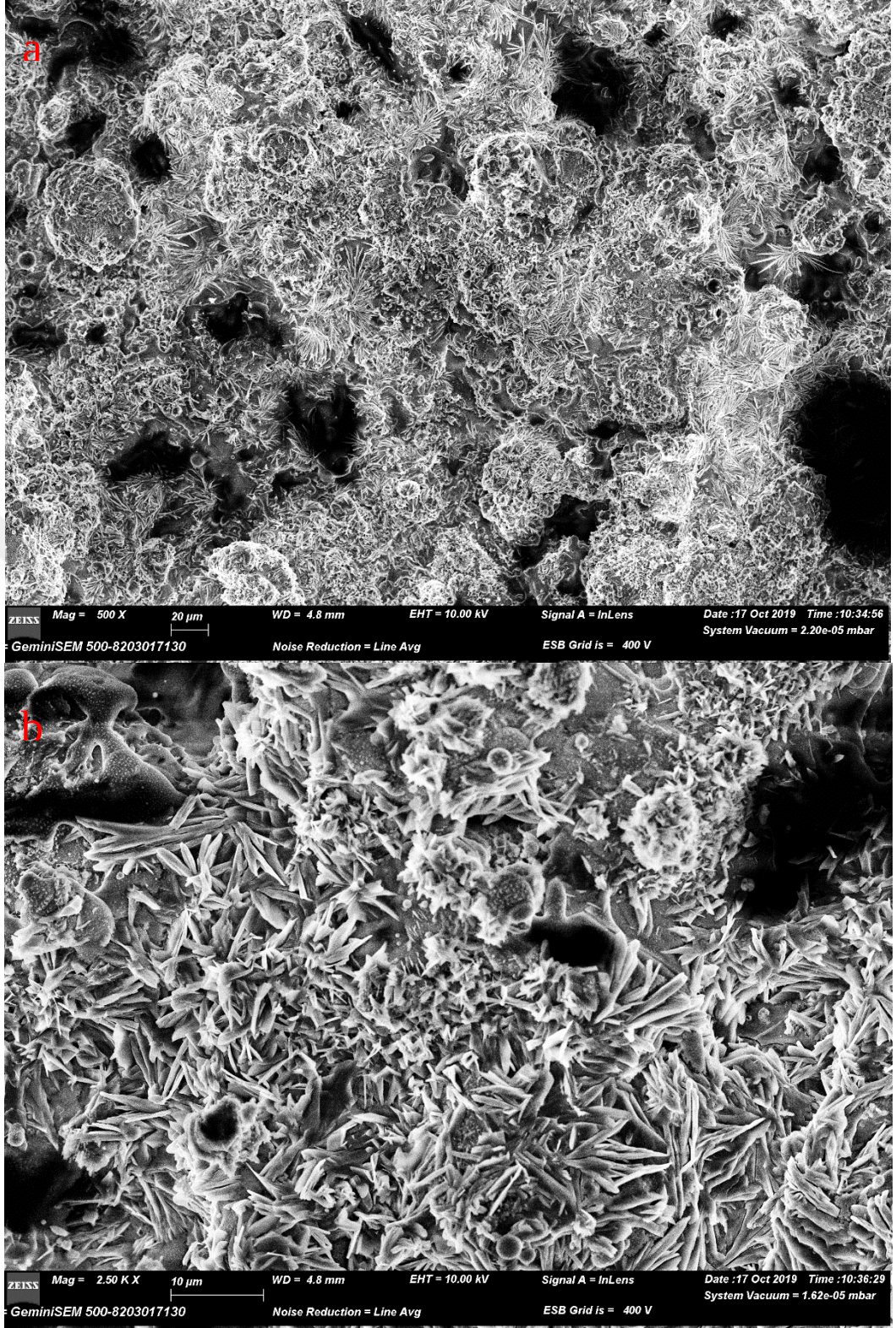
Şekil 7.3: AZ31 Mg alaşıımı üzerine uygulanmış plazma sprey kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 50k X (b) 100k X.

Şekil 7.4'te AZ91 Mg alaşımının kaplama öncesi Mikroyapısı gösterilmiştir. Burada görülen Yüzey pürüzlülükleri zımparalama ile oluşturulmuştur. Çünkü kaplamaların tutunabilmesi için yüzey pürüzlülüğü önem arz etmektedir.

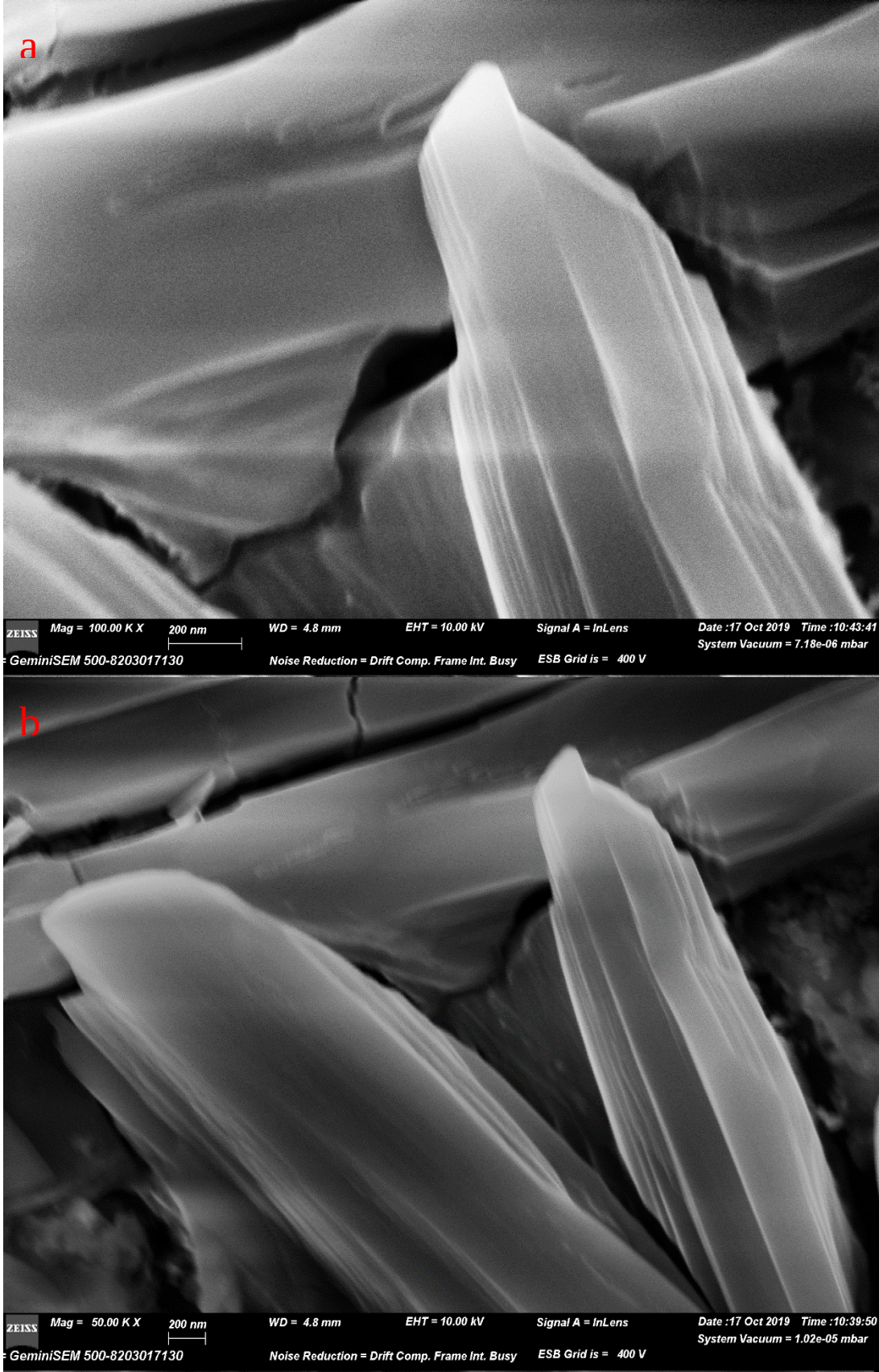


Şekil 7.4: AZ91 Mg alaşımının kaplama öncesi yüzey morfolojisi (20k X).

Şekil 7.5’de AZ91 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma spreylere kaplama sonrası 500 ve 2500 büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Küçük büyütme ölçeklerinde küresel şekilli görünen hidroksiapatit tanelerinin büyük büyütme ölçeklerinde aslında daha iğnesel halde bulunduğu görülmektedir. Plazma spreylere kaplama yapılırken tozun akışı önemli bir parametre olduğu için küresel şekilli hidroksiapatit tercih edilmesine rağmen plazma sonrası yüzeyde iğnesel tanelerin görülmesi son derece önemlidir. Kaplamanın tutunma açısından avantaj sağlamaktadır. Şekil 7.6’da AZ91 Mg alaşımı için uygulanan plazma spreylere kaplama sonrası 500k X ve 100k X büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Burada hidroksiapatit kristallerinin yakından görüntüsü mevcuttur.

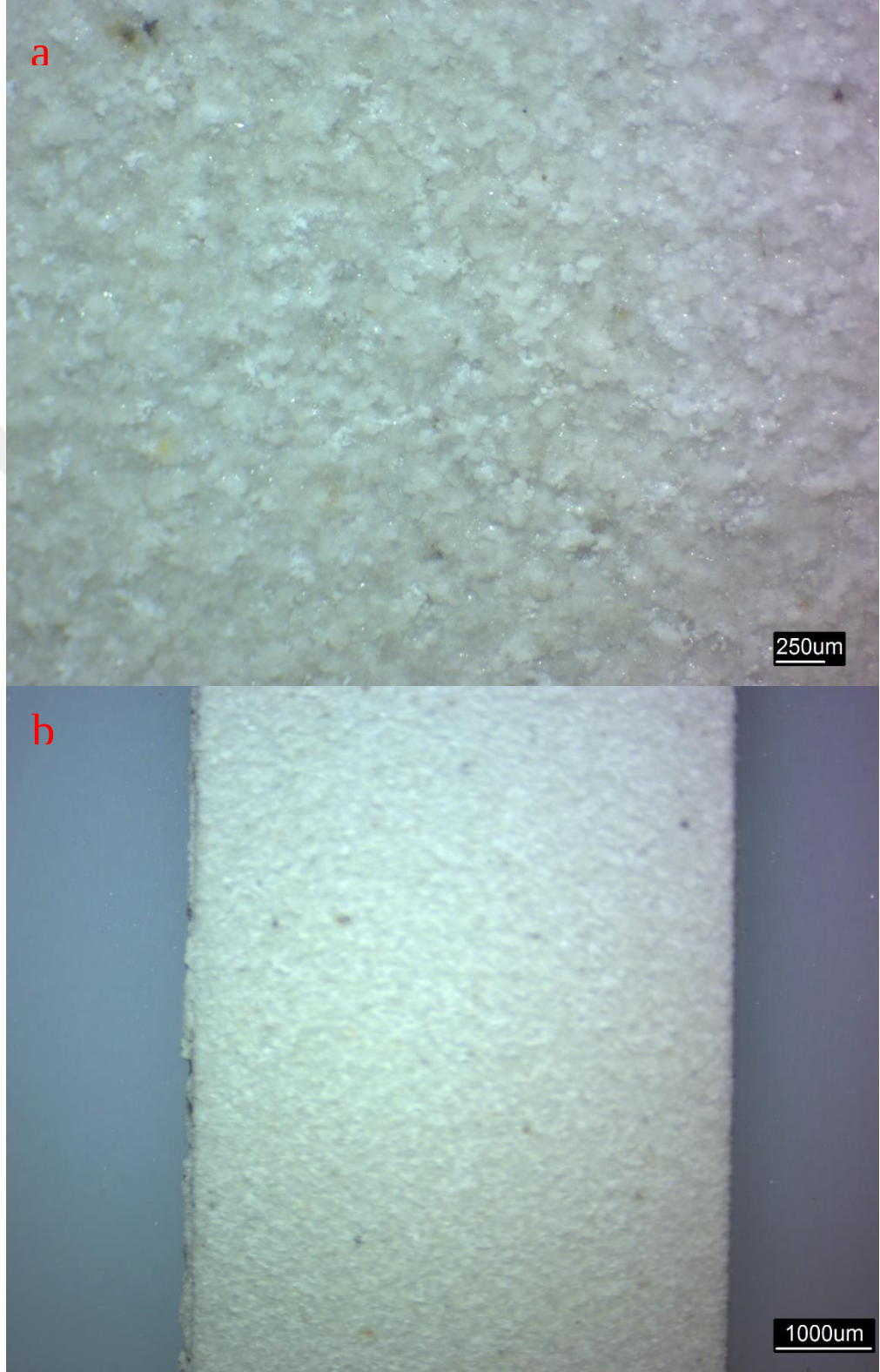


Şekil 7.5: AZ91 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma spreyl kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.



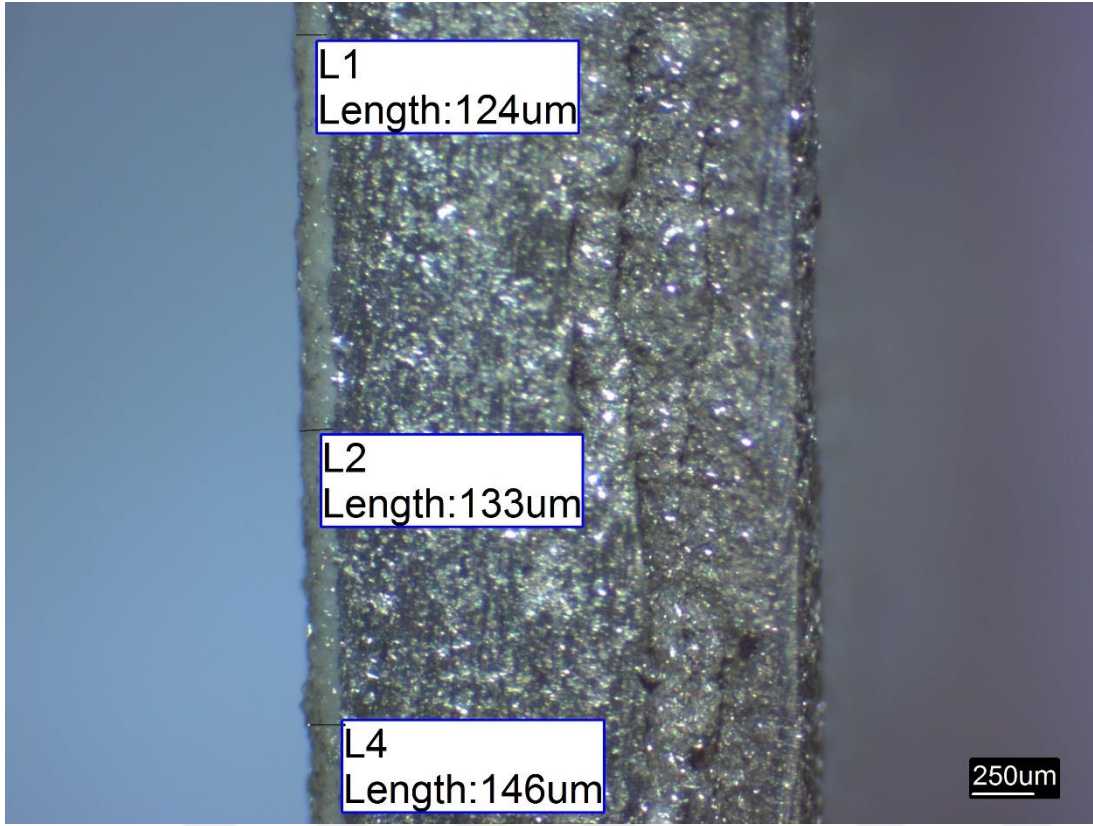
Şekil 7.6: AZ91 Mg alaşımı üzerine uygulanmış plazma sprey kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) 50k X (b) 100k X.

Şekil 7.7’de AZ31 Mg alaşımının kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir. Burada kaplamanın homojen ve sürekli olduğu görülmektedir.



Şekil 7.7: AZ31 Mg alaşımının plazma sprej kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri (a) 250µm ölçü çubuğu (b) 1000 µm ölçü çubuğu.

Şekil 7.8’de AZ31 için kaplama kalınlılarının ölçümü verilmiştir. Burada kaplama kalınlıkları 120µm’nin üzerindedir.



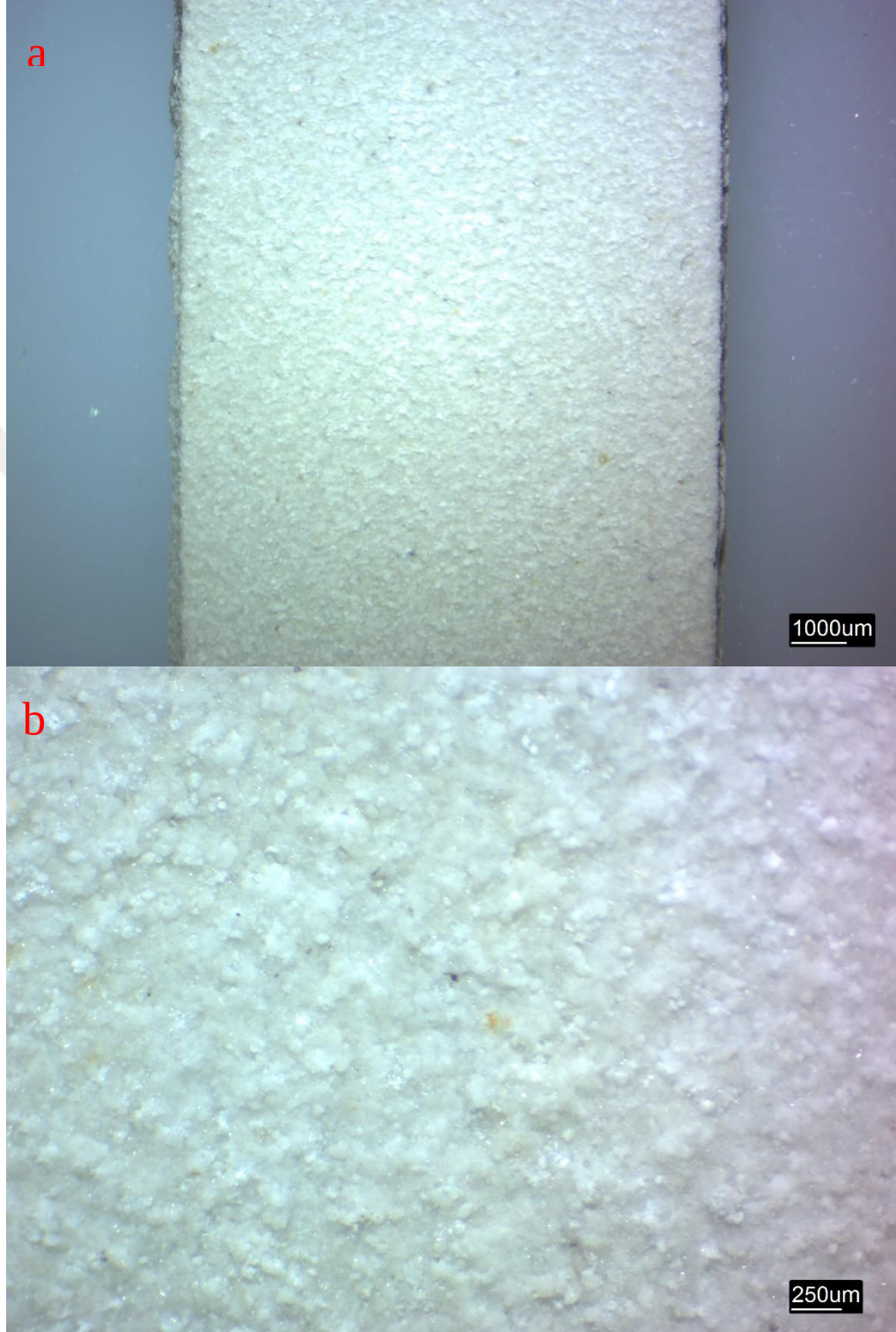
Şekil 7.8: AZ31 Mg alaşımlarının plazma sprey kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.

Şekil 7.9’da AZ91 Mg alaşımlarının plazma sprey yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir. Burada kaplamanın ve sürekli olduğu homojen görülmektedir.

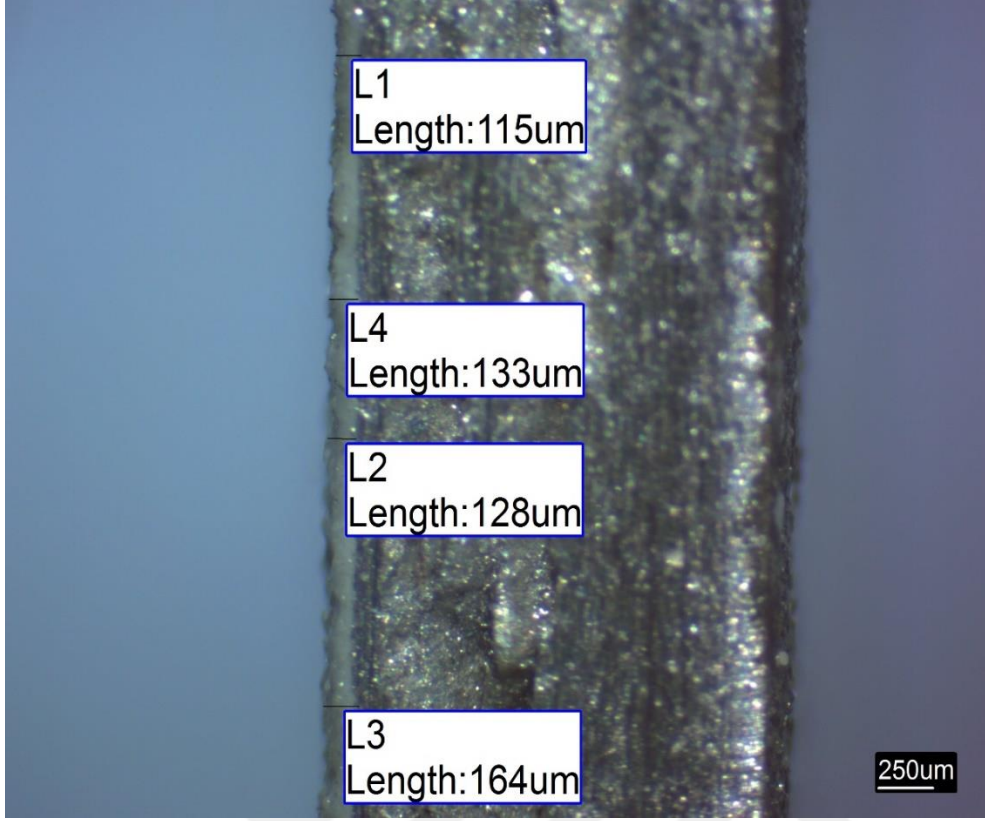
Şekil 7.10’da AZ91 için kaplama kalınlılarının ölçümü verilmiştir. Burada kaplama kalınlıkları yaklaşık 120 µm’dir.

Her 2 numune içinde plazma sprey kaplama sonuçları değerlendirildiğinde homojen, temiz yüzeyli, yüzey pürüzlülüğüne sahip ve mikro ölçekte incelendiğinde poroz kaplamalar yapıldığı görülmektedir. Kaplanmış numuneler artık korozyon deneylerinde kullanılacaktır. Kaplamalar her ne kadar poroz olsada por yollarının altında numunelerin hidroksiapatitle kaplı olduğu görülmektedir. Eğerki por yollarının sonunda solüsyon direkt olarak numune ile temas eder ise bu bölgelerde mikro galvanik çiftlerin ve anod katot bölgelerinin oluşması sonucunda korozyondan korumanın aksine çok hızlı korozyona uğrayan çukurlar oluşması mümkün olabilir idi.

Ancak mikro ve makro çölçekte yapılan analizler sonucunda bu durumun kaplanmış numunelerimiz için söz konusu olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.9: AZ91 Mg alaşımının plazma spray yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri.



Şekil 7.10: AZ91 Mg alaşımlarının plazma sprey kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.

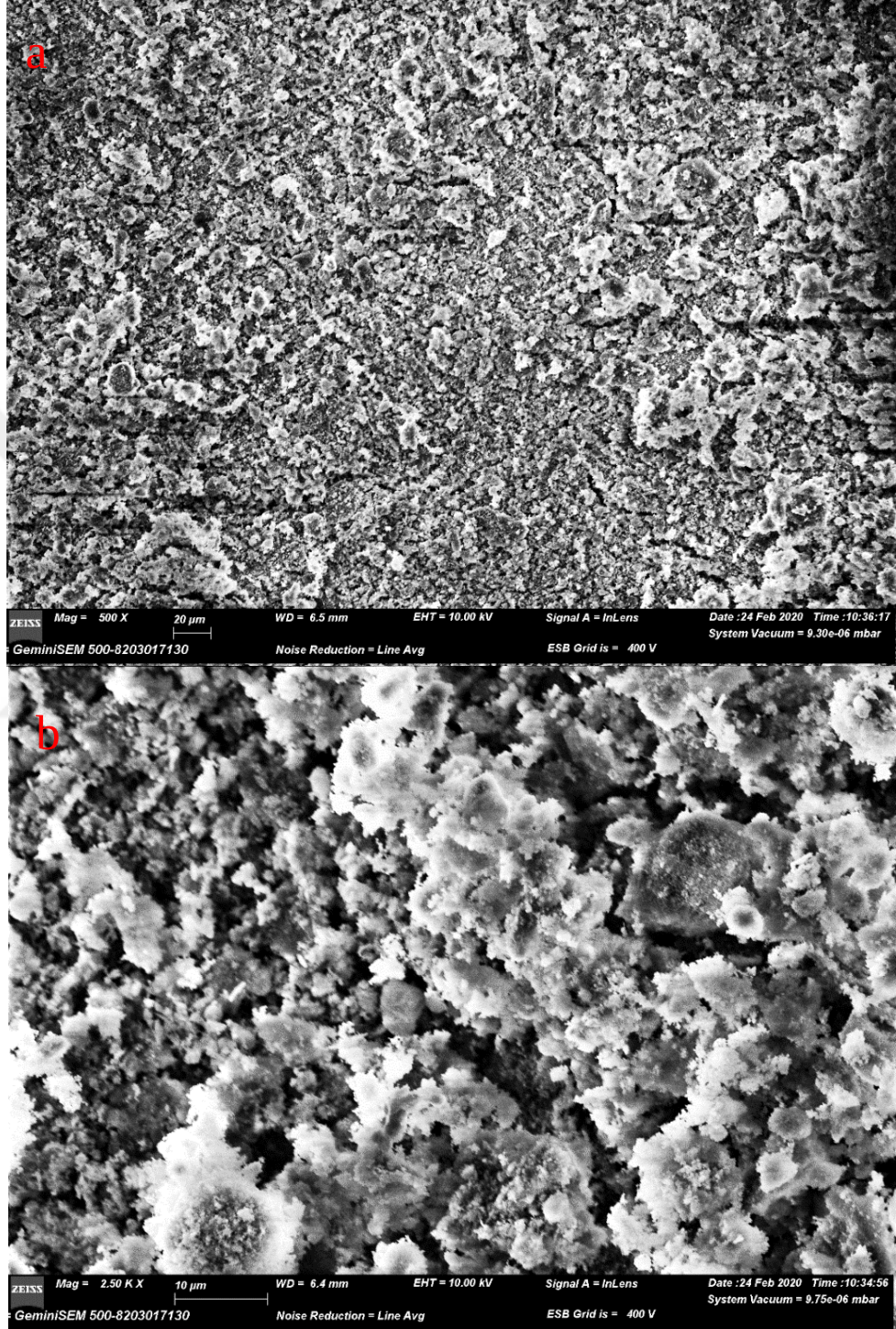
7.2 Elektrostatik Sprey Kaplamanın Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlığı

Elektrostatik kaplama yöntemiyle kaplama yaparken önemli parametrelerden biri uygulama mesafesi ve uygulama sayısıdır. Yapmış olduğumuz ön deneylerde uygulama sayısının 1den fazla olması halinde kaplama kalınlığının çok fazla olduğu ve dolayısı ile bağlanmanın yeterince gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Bu sebeple kaplama yapılırken tek sefer uygulama yapılmıştır. 20cm, 40cm ve 60cm uzaklıklardan hem AZ31 hem AZ91 üzerine kaplama yapılmıştır.

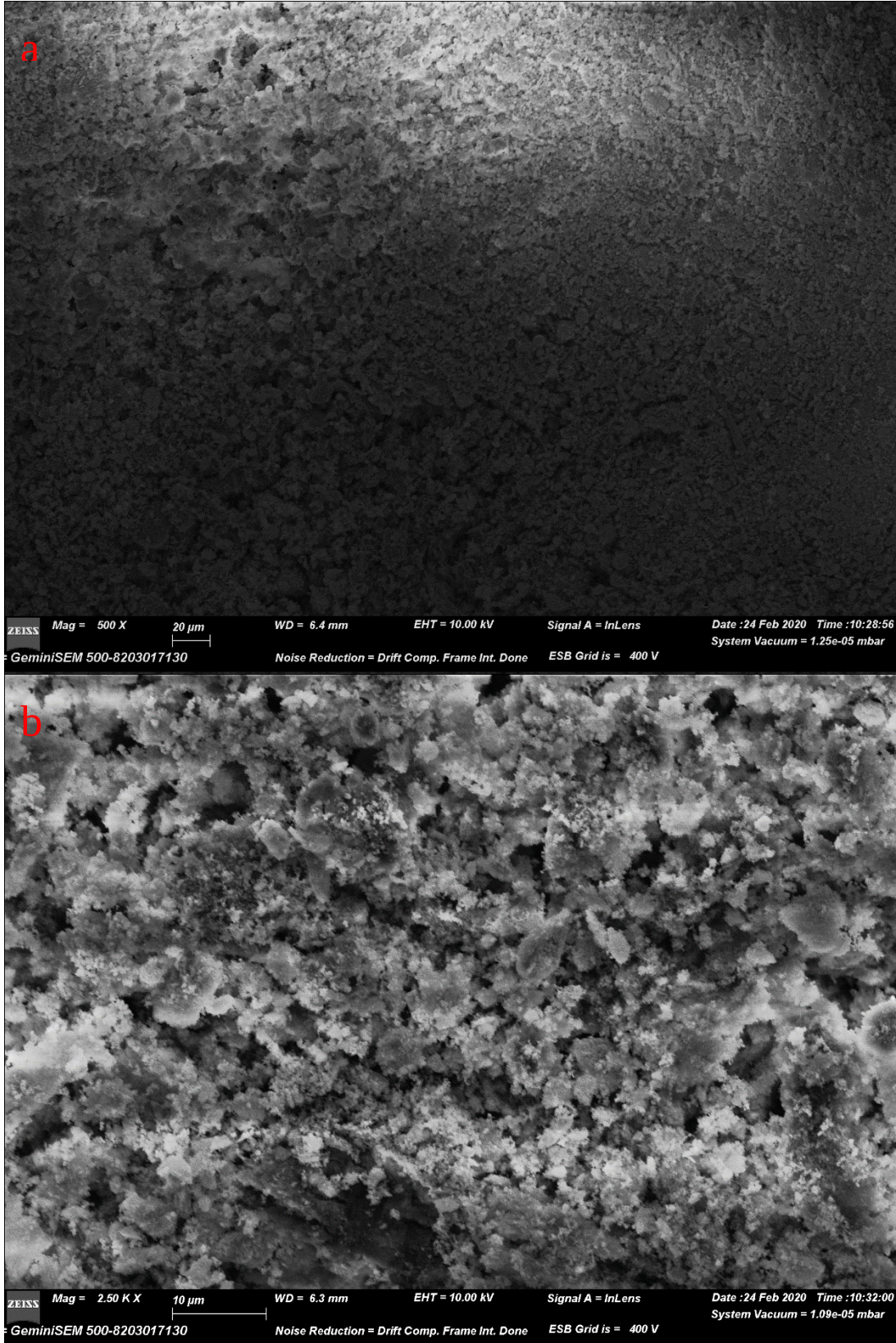
Kaplama işlemini sonuçlandırmak için Numunelerin sinterlenmesi gerekmektedir. Sinter sıcaklığı belirlenirken hem Mg alaşımlarının ergime sıcaklığı hem de hidroksiapatitin sinterlenme sıcaklığı dikkate alınmalıdır. Yapılan denemeler sonucunda 450 °C ve 24 saat sürenin optimum olduğu belirlenmiştir. Sinterlemeler bu sıcaklık ve sürelerde yapılmıştır.

Şekil 7.11’de Elektrostatik kaplama yöntemiyle 20cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.12’de Elektrostatik kaplama yöntemiyle 40cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin

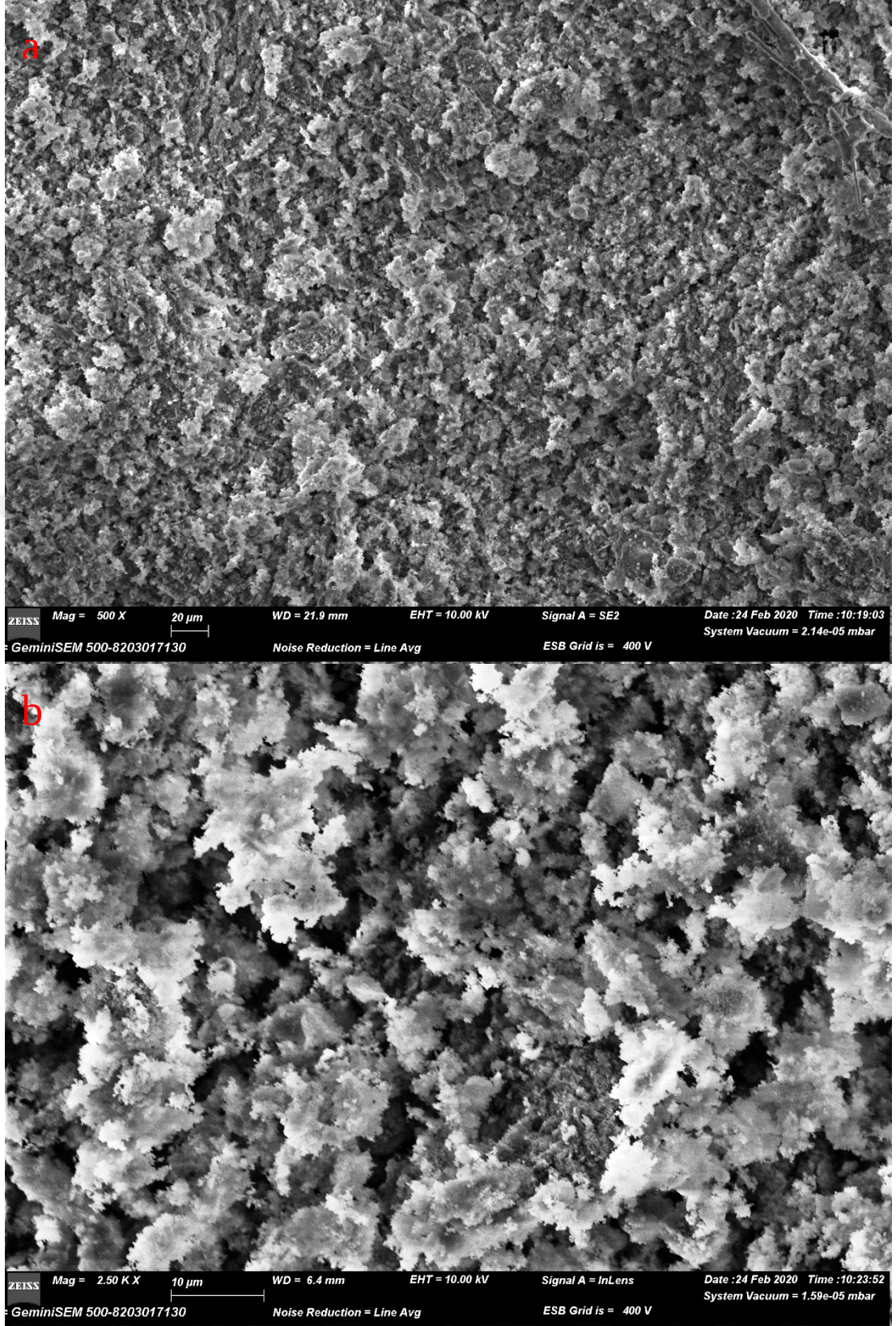
SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.13'te Elektrostatik kaplama yöntemiyle 60cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri verilmiştir. Her 3 mesafeden uygulanan kaplamada da etkili sonuçlar alınmıştır.



Şekil 7.11: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 20cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.

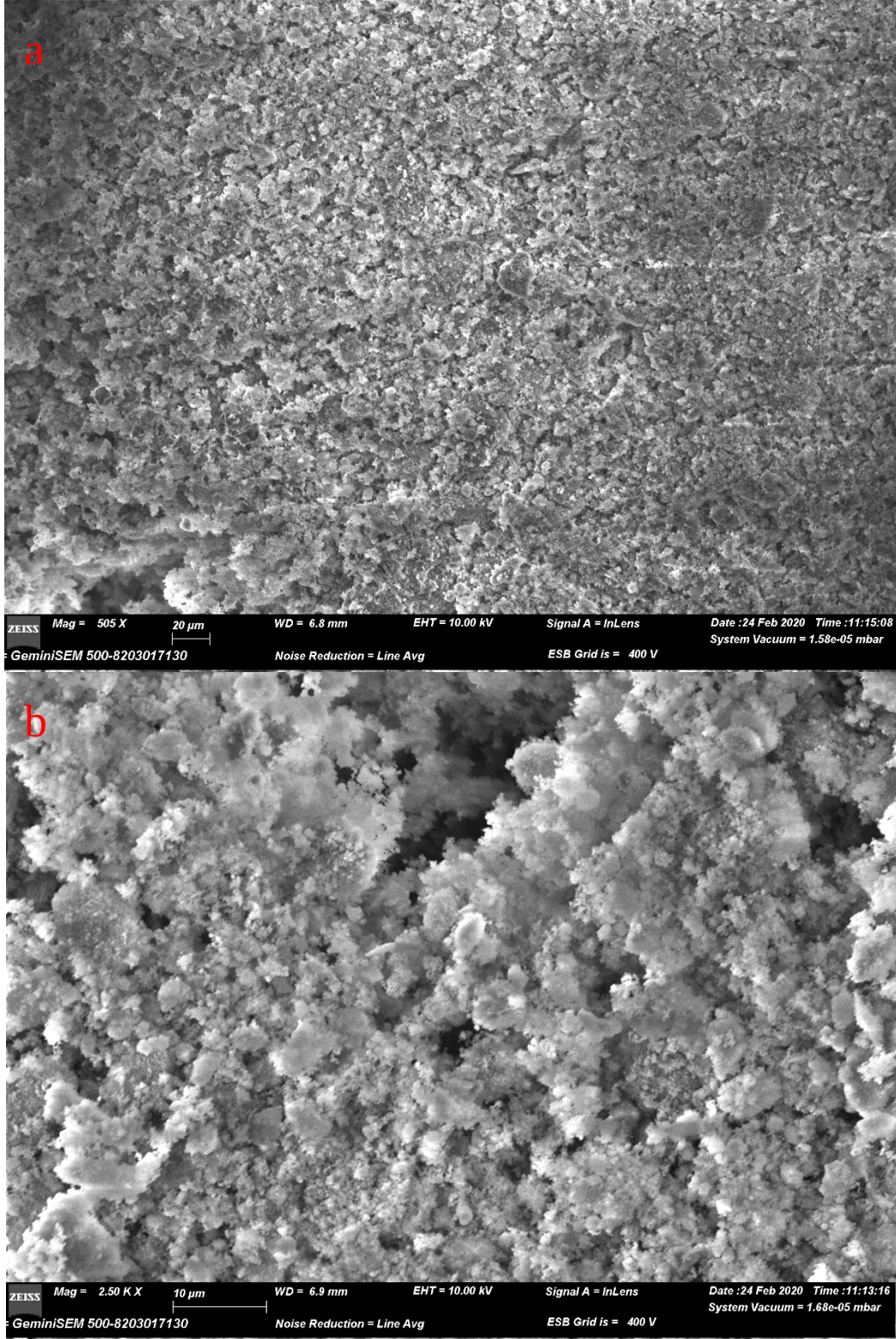


Şekil 7.12: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 40cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.



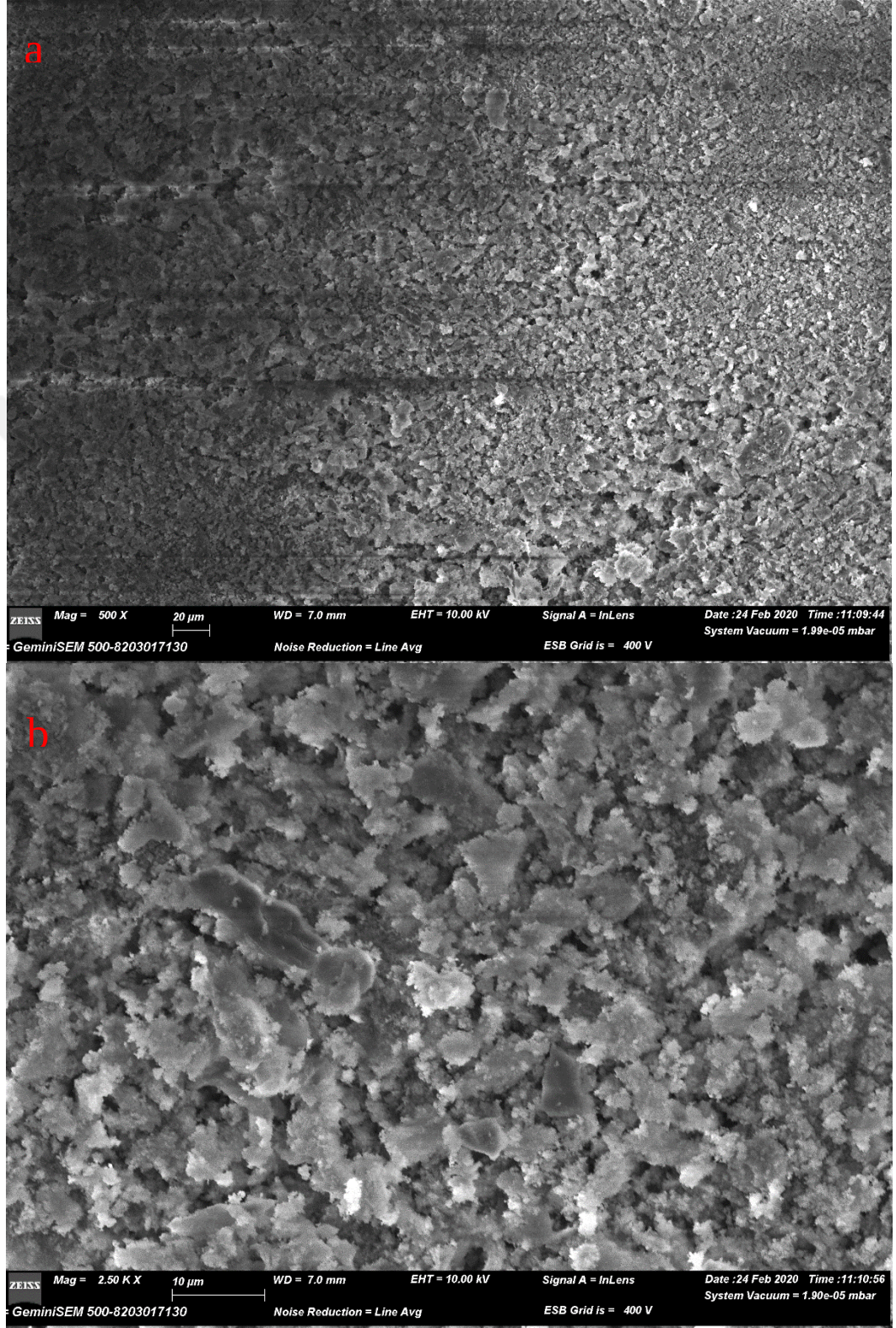
Şekil 7.13: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 60cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ31 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.

Şekil 7.14'te Elektrostatik kaplama yöntemiyle 20cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri verilmiştir.



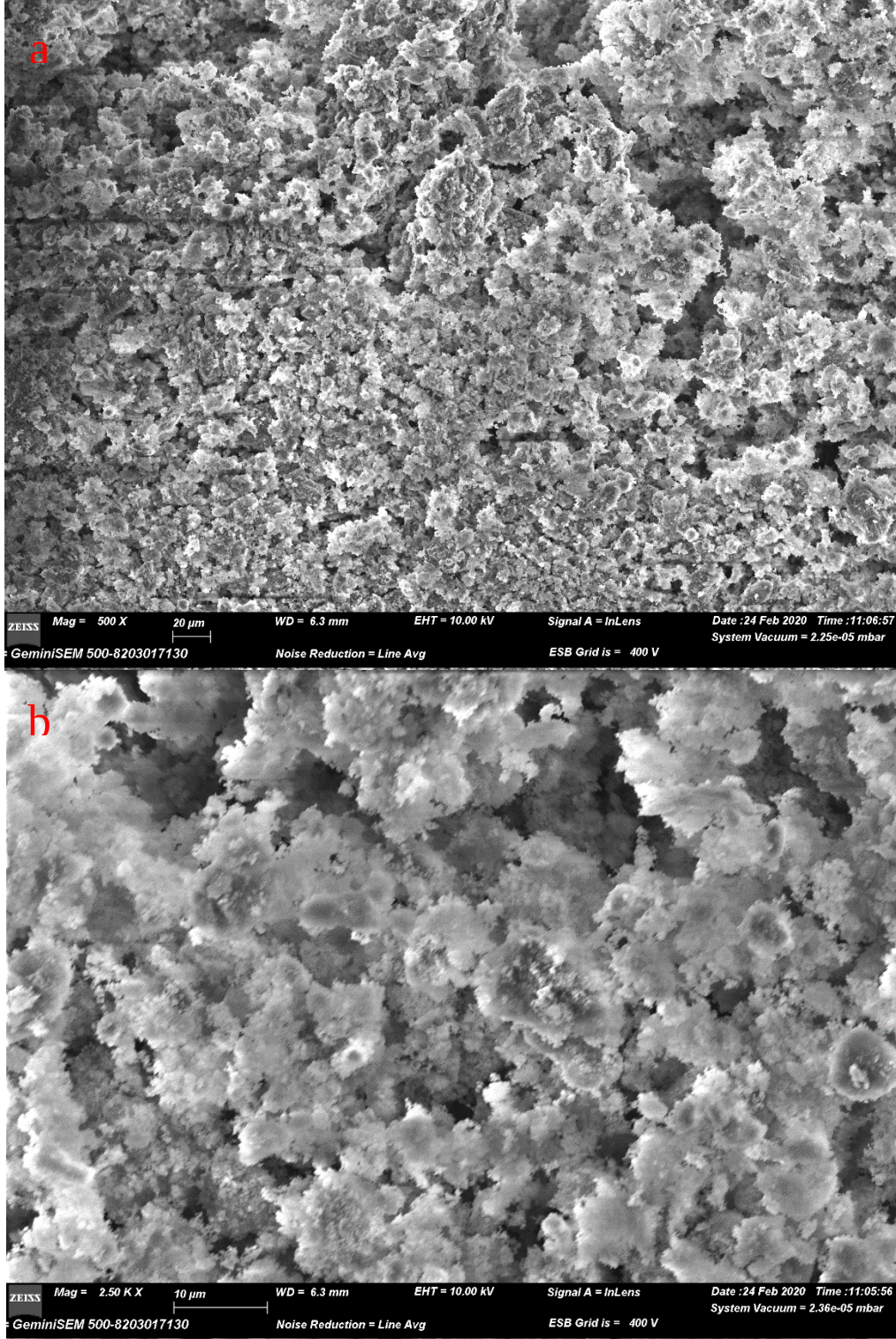
Şekil 7.14: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 20cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.

Şekil 7.15’de Elektrostatik kaplama yöntemiyle 40cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7.15: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 40cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.

Şekil 7.16’da Elektrostatik kaplama yöntemiyle 60cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri verilmiştir. Her 3 mesafeden uygulanan kaplamada da etkili sonuçlar alınmıştır.



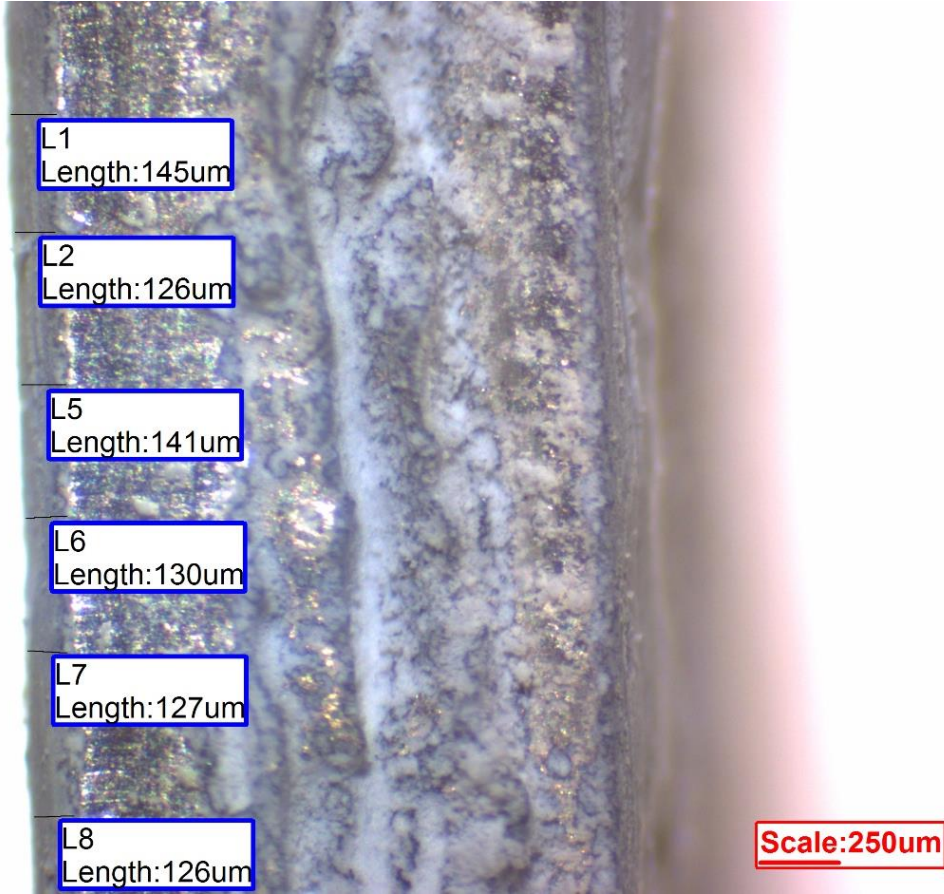
Şekil 7.16: Elektrostatik kaplama yöntemiyle 60cm mesafeden hidroksiapatit kaplanmış AZ91 numunenin SEM görüntüleri (a) 500X (b) 2500X.

En iyi sonuçları veren 20cm'den yapılan kaplamaların kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Şekil 7.17'de AZ91 Mg alaşımının elektrostatik spreyle yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir. Burada kaplamanın sürekli ve homojen olduğu görülmektedir. Şekil 7.18'de AZ91 için kaplama kalınlıklarının ölçümü verilmiştir. Burada kaplama kalınlıkları yaklaşık 120 μm 'dir.

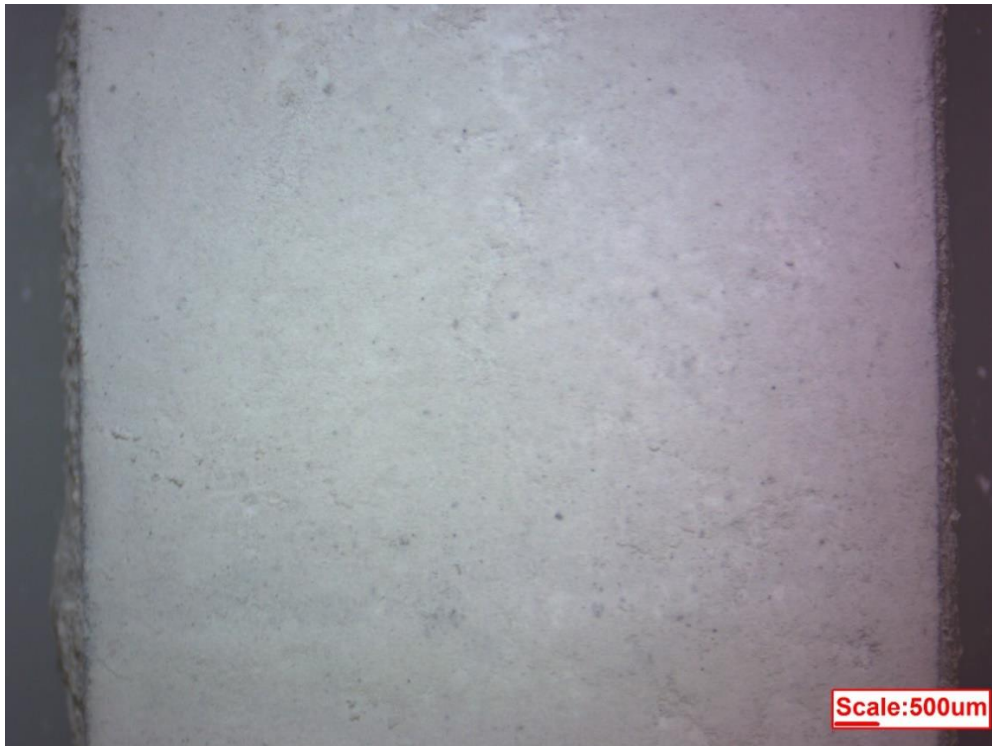


Şekil 7.17: AZ91 Mg alaşımının elektrostatik spreyle yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüsü.

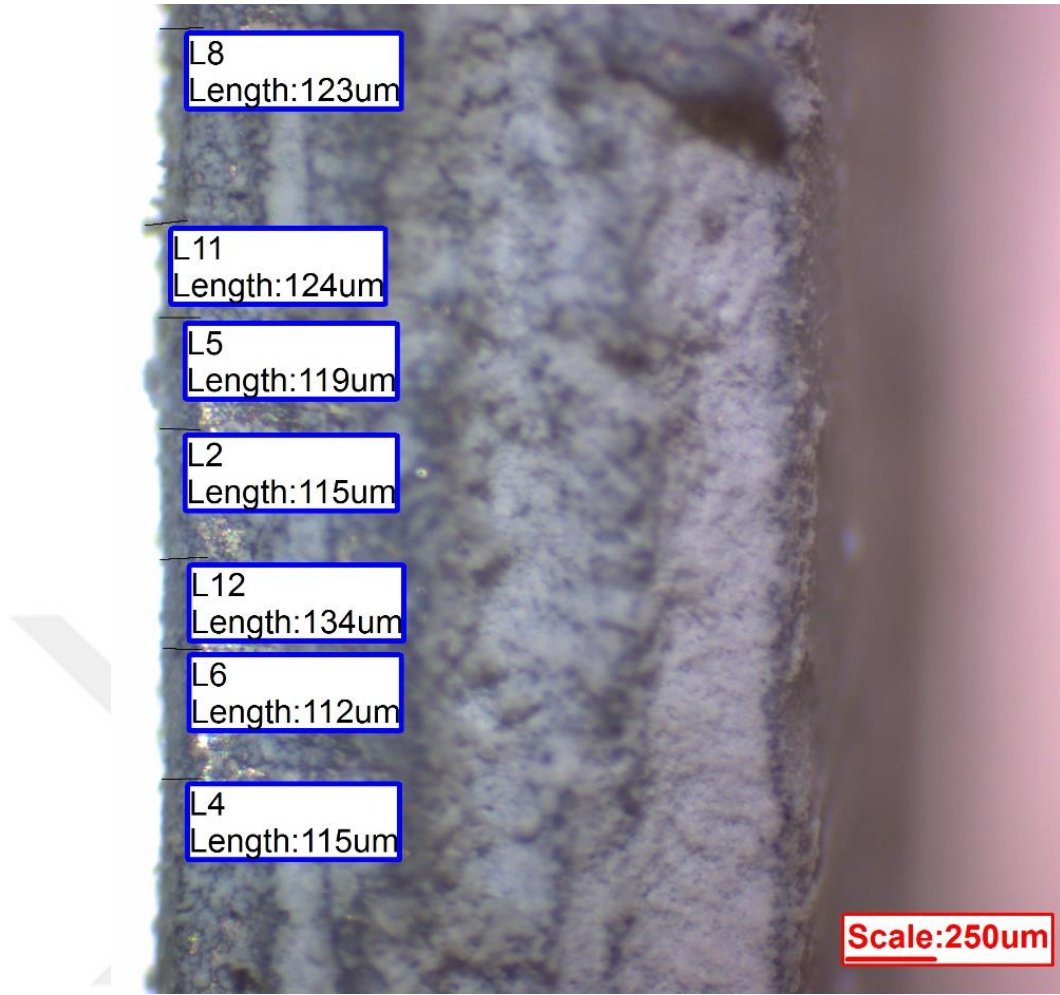
Şekil 7.19'da AZ31 Mg alaşımının elektrostatik spreyle yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir. Burada kaplamanın sürekli ve homojen olduğu görülmektedir. Şekil 7.20'de AZ31 için kaplama kalınlıklarının ölçümü verilmiştir. Burada kaplama kalınlıkları yaklaşık 115 μm 'dir. Şekil 7.21'de AZ31 için kaplamanın kesiti verilmiştir. Burada kaplamanın sürekli olduğu görülmektedir. Kaplama kalınlığının yaklaşık 120 μm olduğu görülmektedir. Altlık ile kaplama arasında bağ olduğu görülmektedir.



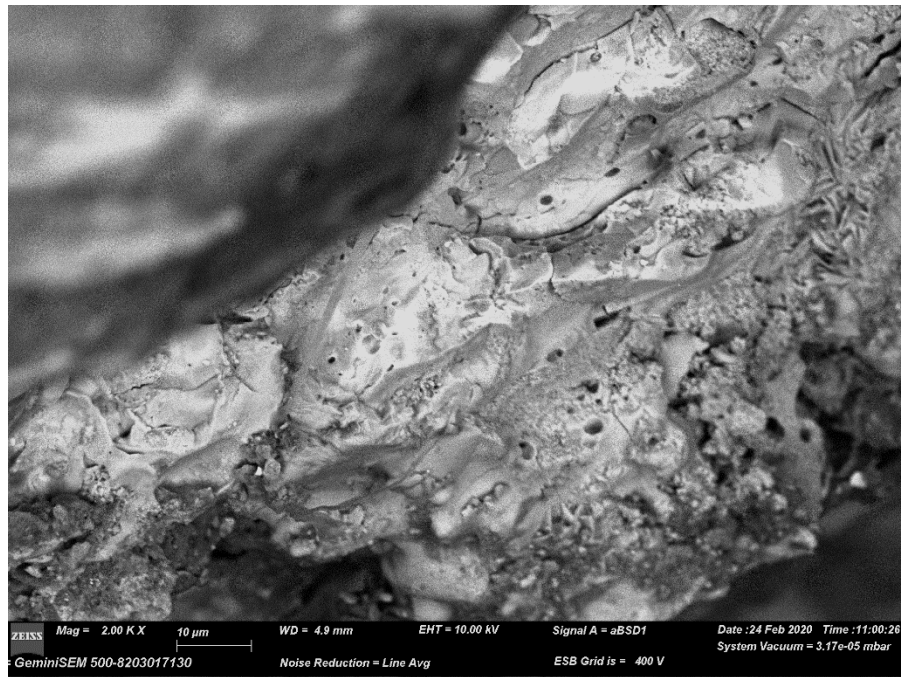
Şekil 7.18: AZ91 Mg alaşımlarının elektrostatik sprey kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.



Şekil 7.19: AZ31 Mg alaşımlarının elektrostatik sprey yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması sonrası Stereo mikroskop görüntüsü.



Şekil 7.20: AZ31 Mg alaşıminın elektrostatik sprey kaplanması sonrası kaplama kalınlıkları.



Şekil 7.21: AZ31 Mg alaşıminın elektrostatik sprey kaplama sonrası kaplama kesiti.

7.3 Daldırma ile Kaplamanın Yüzey Morfolojisi ve Kaplama Kalınlığı

Daldırma ile yapılan kaplamalar üzerine çok fazla deneme yapılmıştır. Ancak burada temel bir sorun bulunmaktadır. Literatürde Ti alaşımları ve paslanmaz çeliklerin yanı sıra Magnezyum alaşımları içinde önerilen bir yöntem olmasına rağmen sinterlendikten sonra kaplamaların tutunmasında problem görülmektedir. Aslında elektrostatik kaplamadan sonra da sinterleme yapılmaktadır. Ancak elektrostatik kaplama sonrası hidroksiapatit taneleri ile Magnezyum alaşımı arasında zayıf Wader Wals bağları oluşmaktadır. Dolayısı ile sinterleme öncesinde zayıfta olsa bir bağ bulunmaktadır ve bu bağ sinterleme ile güçlü bir bağa dönüşmektedir. Daldırma ile kaplama yaparken solüsyon içinde dağılmış halde askıda bulunan hidroksiapatit tanelerinin hızlı bir dönme hızıyla her yüzeye çarpması ile yüzeye tutunmaktadır. Numuneleri kaplama sonrası kurutmak için Etüvlemek ya da 24 saat havada bekletmek gerekmektedir. Bu yöntemle ince kaplama kalınlıkları elde edilmektedir ve sinterleme öncesindeki süreçte hidroksiapatit taneleri yer çekiminde etkisiyle numunenin tutulma şekline bağlı olarak yukarıdan aşağıya ya da üst yüzeyden alt yüzeye doğru sürüklenmektedir. Dolayısıyla sinterleme sonrası homojen kaplama elde etmek çok zor bir hal almaktadır. Ayrıca her bir denemede farklı kaplama kalınlıkları ve yüzey kalitesi elde edilmektedir. Bu yöntemle Magnezyum alaşımları üzerine hidroksiapatit kaplanması olumlu sonuçlar vermemektedir. Dolayısıyla bu yöntemle kaplanan numunelere korozyon deneyleri yapılmamıştır.

7.4 Korozyon Deneyleri Sonuçları

Korozyon deneylerinde öncelikli olarak kaplanmamış numunelerin korozyon hızı belirlenmiştir. Bu sonuçlar farklı yöntemlerle kaplanan numunelerin korozyon hızları ile kıyaslanmış ve kaplamaların korozyon hızlarını hangi ölçüde azalttığı belirlenmiştir.

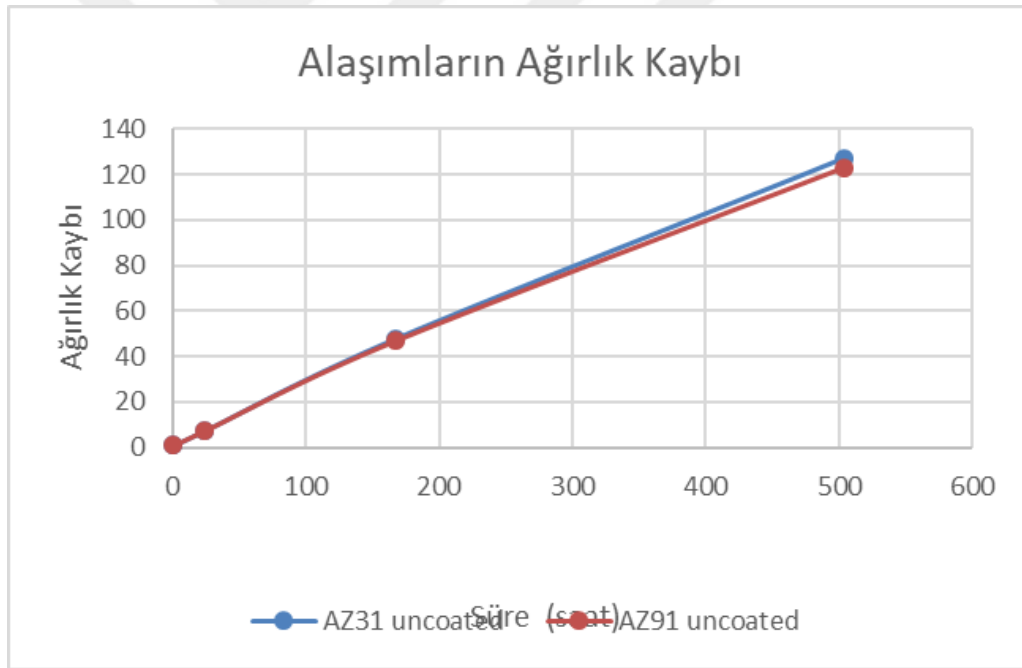
7.4.1 Kaplamasız numunelerin ağırlık kayıpları

Korozyon deneyleri ilgili stardartlara göre gerçekleştirilmiştir. Çizelge 7.1’de kaplama yapılmamış alaşımların ağırlık kayıpları gösterilmiştir.

Çizelge 7.1: Kaplama yapılmamış alaşımların ağırlık kayıpları.

Süre (Saat)	Alaşım	Ağırlık Kaybı (mg)
1	AZ31	0,8
1	AZ91	0,8
24	AZ31	7,1
24	AZ91	7,1
168	AZ31	47,8
168	AZ91	47
504	AZ31	127
504	AZ91	123,1

Şekil 7.22’de AZ31 ve AZ91 alaşımlarının ağırlık kayıplarının kıyaslaması gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi çok az da olsa AZ91 alaşımının ağırlık kaybının daha az olduğu görülmektedir. Bunun sebebi içerdiği alaşım elementi miktarının korozyon dayanımını arttırmış olması olarak yorumlanabilir.



Şekil 7.22: AZ31 ve AZ91 alaşımlarının ağırlık kayıplarının kıyaslaması.

7.4.2 Kaplamasız numunelerin korozyon hızları

Korozyon deneyleri ilgili standartlara göre gerçekleştirilmiştir. Çizelge 7.2’de kaplama yapılmamış alaşımların korozyon hızları gösterilmiştir.

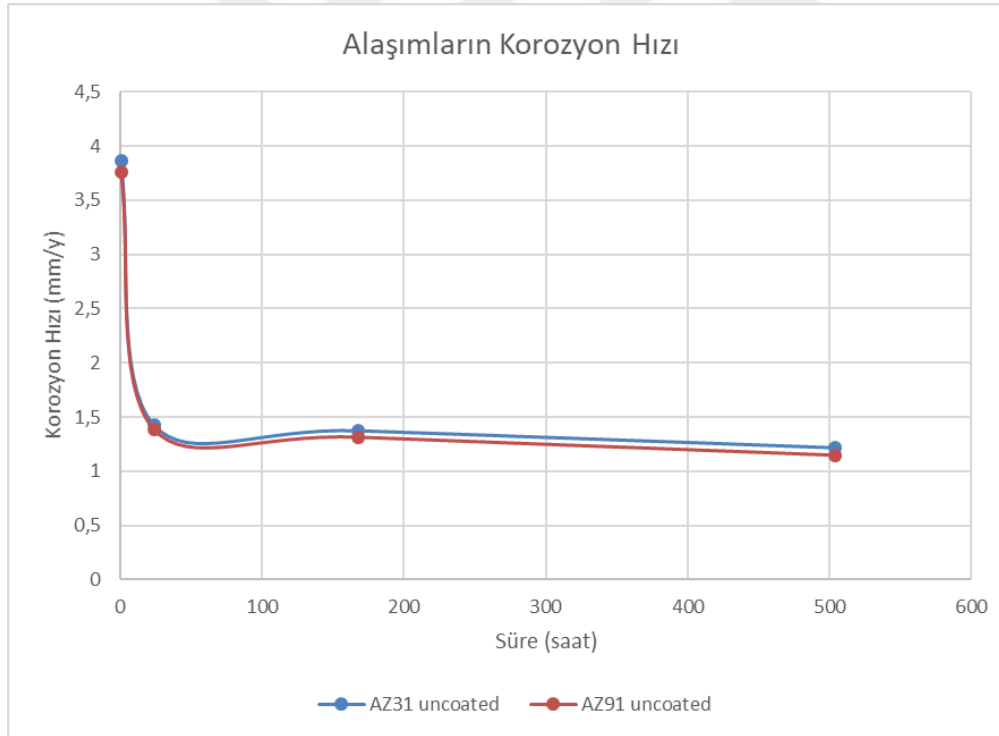
Şekil 7.23’te AZ31 ve AZ91 alaşımlarının korozyon hızları kıyaslanmıştır. 504 saatin sonunda AZ31 alaşımında 127 mg ağırlık kaybı gözlenirken, AZ91 için aynı koşullarda 123.1 mg gözlemlendi. Malzemelerin korozyon davranışları grafikte benzer

değişiklikler gösterirken, AZ91'in AZ31'e göre küçük bir farkla daha iyi koruma sağladığı görülmüştür.

Her iki alaşım içinde korozyon hızı ilk saatlerde oldukça yüksek olup 24 saatin ardından daha stabil seyretmeye başlamıştır (AZ31 için 1,21 mm / y ve AZ91 için 504 saat sonra 1,14 mm / y).

Çizelge 7.2: Kaplama yapılmamış alaşımların korozyon hızları.

Süre (Saat)	Alaşım	Korozyon Hızı (mm/y)
1	AZ31	3,8640
1	AZ91	3,7567
24	AZ31	1,4288
24	AZ91	1,3892
168	AZ31	1,3742
168	AZ91	1,3137
504	AZ31	1,2170
504	AZ91	1,1469



Şekil 7.23: AZ31 ve AZ91 alaşımlarının korozyon hızları.

7.4.3 Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları

Çizelge 7.3'te Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları verilmiştir.

Çizelge 7.3: Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları.

Süre (Saat)	Alaşım	Ağırlık Kaybı (mg)
1	AZ31	0,1
1	AZ91	0,1
24	AZ31	2,7
24	AZ91	2,8
168	AZ31	14,3
168	AZ91	13,8
504	AZ31	39,2
504	AZ91	38,8

Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.3'e göre Atmosferik plazma spreyle kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi AZ31 için şekil 7.24'de, AZ91 için şekil 7.25'de gösterilmiştir. Şekil 7.24'de AZ31 alaşımının 1, 24 168 ve 504 saat sonunda korozyon davranışları incelenmiştir. 504 saat sonra ağırlık kaybı 127 mg'dan 37,2 mg'a düşmüştür. Şekil 7.25'e göre 504 saat sonra 123.1 mg olarak belirlenen ağırlık kaybı kaplama sonrası 38.8 mg olarak ölçülmüştür. Buna göre kaplama, malzemenin korozyondan korunma potansiyelini 3.1 kat iyileştirmiştir.



Şekil 7.24: AZ31 için atmosferik plazma spreyle kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi.



Şekil 7.25: AZ91 için atmosferik plazma spreyle kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi.

7.4.4 Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları

Çizelge 7.4'te Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları verilmiştir.

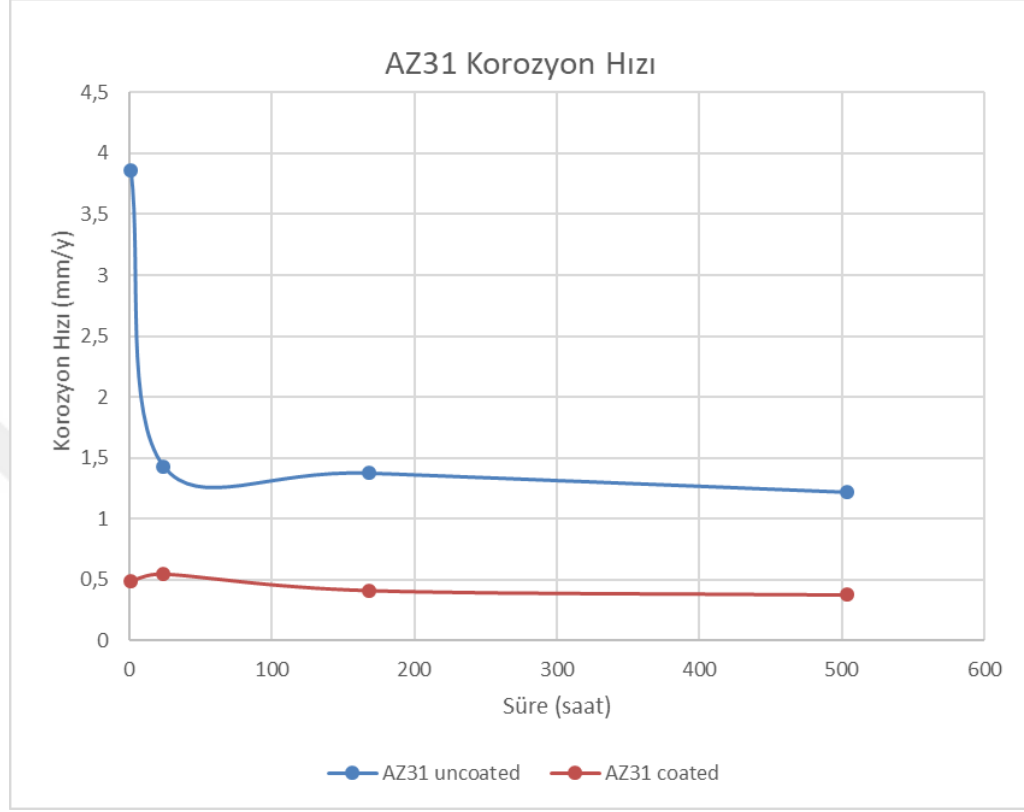
Çizelge 7.4: Atmosferik plazma spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları.

Süre (Saat)	Alaşım	Korozyon Hızı (mm/y)
1	AZ31	0,4830
1	AZ91	0,4695
24	AZ31	0,5433
24	AZ91	0,5478
168	AZ31	0,4111
168	AZ91	0,3857
504	AZ31	0,3756
504	AZ91	0,3615

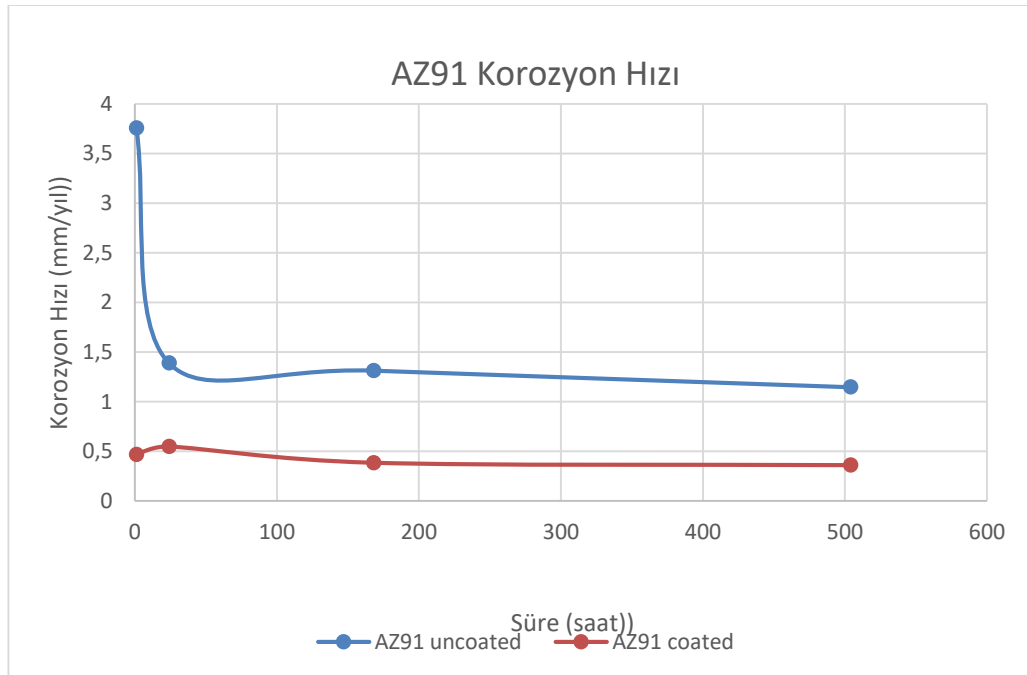
Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.4'e göre Atmosferik plazma spreyle kaplamanın korozyon hızına olan etkisi AZ31 için Şekil 7.26'da, AZ91 için Şekil 7.27'de gösterilmiştir.

Her iki grafikten de kaplamanın kaplamasız numunede 1 saat sonra oluşan üstel değişimi engellediği ve numuneyi sabit bir korozyon oranıyla koruduğu görülmektedir. Şekil 7.26'da 1 saat sonra 3,86 mm / y değerinde elde edilen korozyon

hızı kaplanmış numunede 0,48 mm / y olarak belirlenmiştir. AZ91'in korozyon davranışının incelendiği Şekil 7.27'de, kaplanmamış numunede 3,75 mm / y olan korozyon hızı, kaplanmış numunede 1 saat sonunda 0,46 mm / y'ye düşmüştür.



Şekil 7.26: AZ31 için Atmosferik plazma spray kaplamanın korozyon hızına etkisi.



Şekil 7.27: AZ91 için Atmosferik plazma spray kaplamanın korozyon hızına etkisi.

7.4.5 Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları

Çizelge 7.5'te Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları verilmiştir.

Çizelge 7.5: Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin ağırlık kayıpları.

Süre (Saat)	Alaşım	Ağırlık Kaybı (mg)
1	AZ31	0,2
1	AZ91	0,2
24	AZ31	3,7
24	AZ91	3,5
168	AZ31	17,8
168	AZ91	17,2
504	AZ31	49,6
504	AZ91	48,7

Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.5'e göre Elektrostatik spreyle kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi AZ31 için Şekil 7.28'de, AZ91 için Şekil 7.29'da gösterilmiştir. Şekil 7.28 incelendiğinde 504 saat sonra ağırlık kaybı 127 mg'dan 49,6 mg'a düşmüştür. Şekil 7.29'a göre 504 saat sonra 123.1 mg olarak belirlenen ağırlık kaybı kaplama sonrası 48,7 mg olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.28: AZ31 için elektrostatik spreyle kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi.



Şekil 7.29: AZ91 için elektrostatik spreyle kaplamanın ağırlık kaybına olan etkisi.

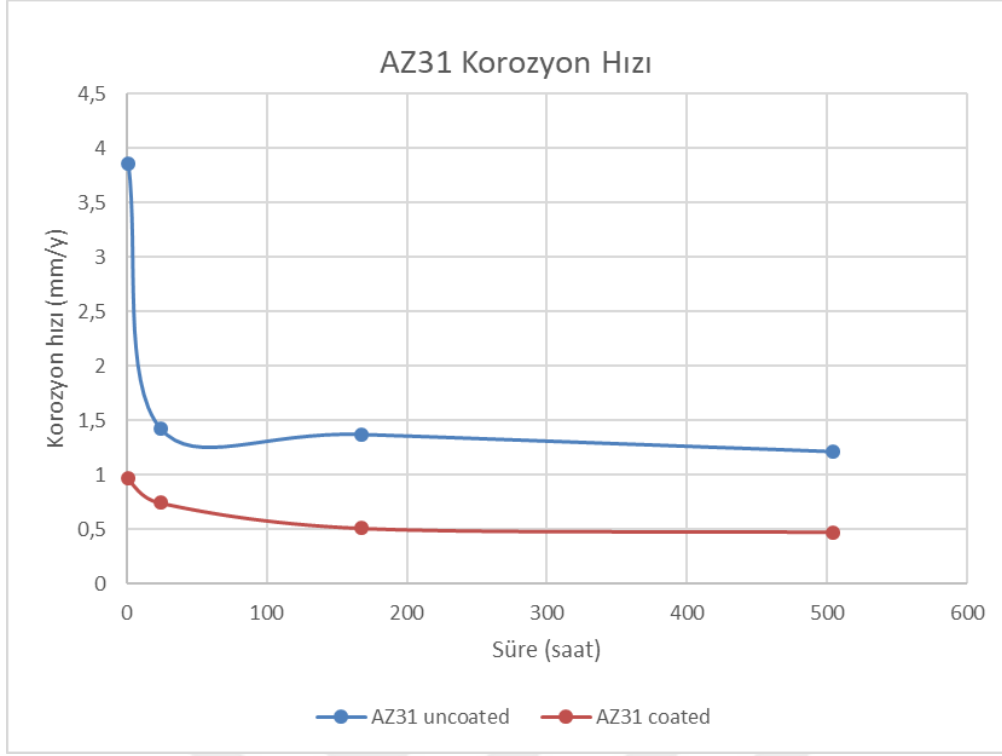
7.4.6 Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları

Çizelge 7.6’da Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları verilmiştir.

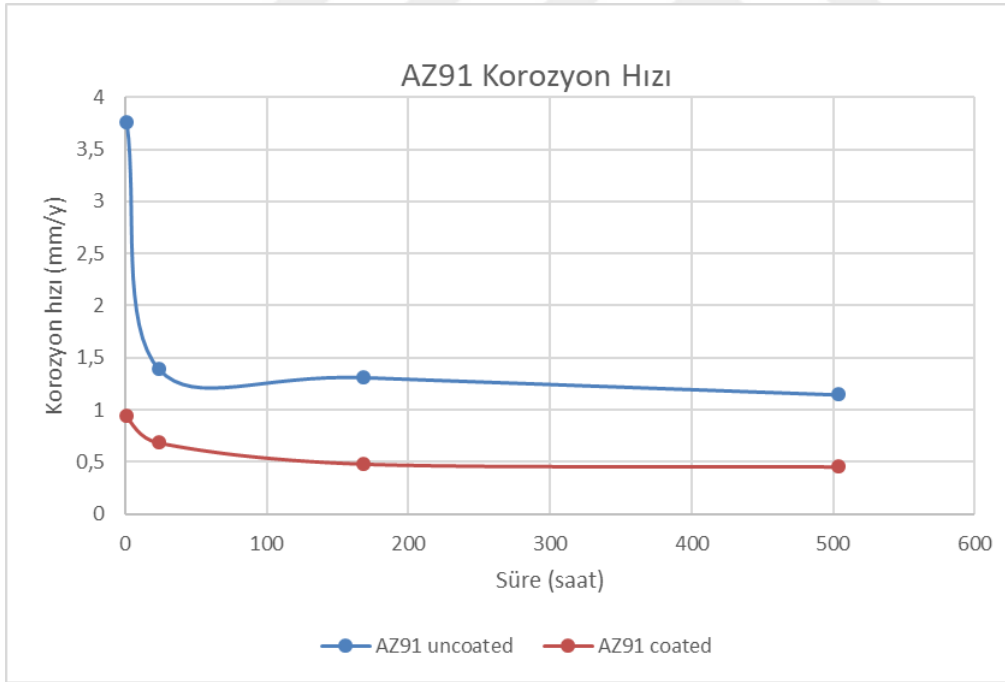
Çizelge 7.6: Elektrostatik spreyle kaplanmış numunelerin korozyon hızları.

Süre (Saat)	Alaşım	Korozyon Hızı (mm/y)
1	AZ31	0,966
1	AZ91	0,939
24	AZ31	0,745
24	AZ91	0,685
168	AZ31	0,512
168	AZ91	0,481
504	AZ31	0,475
504	AZ91	0,454

Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.6’ya göre Elektrostatik spreyle kaplamanın korozyon hızına olan etkisi AZ31 için Şekil 7.30’da, AZ91 için Şekil 7.31’de gösterilmiştir. Şekil 7.30’da 1 saat sonra 3,86 mm / y değerinde elde edilen korozyon hızı kaplanmış numunede 0,966 mm / y olarak belirlenmiştir. AZ91’in korozyon davranışının incelendiği Şekil 7.31’de, kaplanmamış numunede 3,75 mm / y olan korozyon hızı, kaplanmış numunede 1 saat sonunda 0,939mm / y’ye düşmüştür.



Şekil 7.30: AZ31 için elektrostatik sprej kaplamanın korozyon hızına etkisi.



Şekil 7.31: AZ91 için elektrostatik sprej kaplamanın korozyon hızına etkisi.

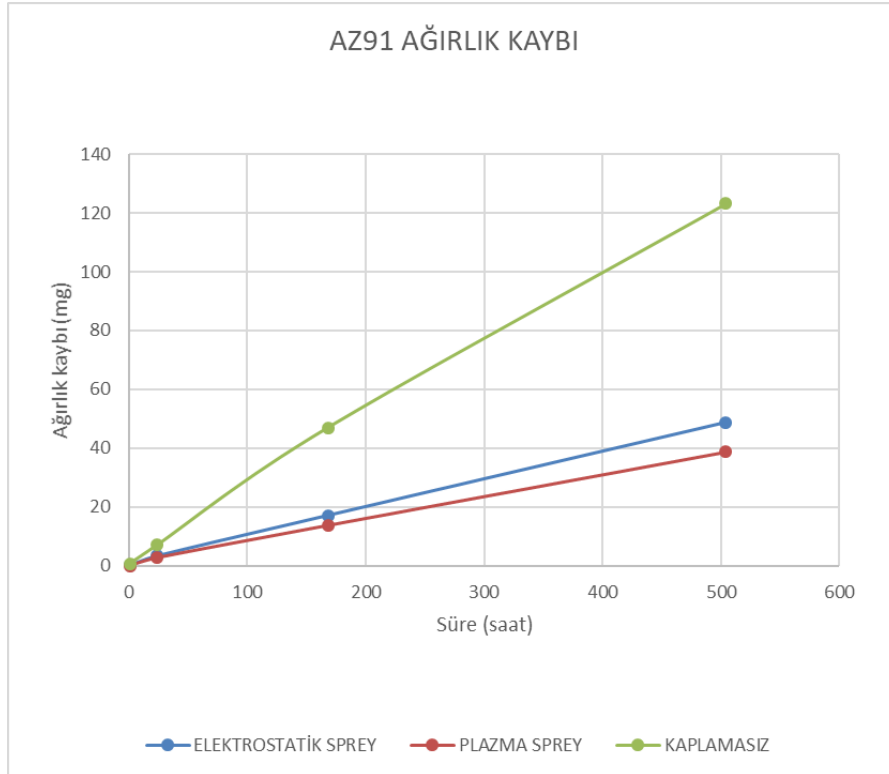
7.4.7 Kaplama yöntemlerinin ağırlık kaybına etkisi

Şekil 7.32’de Kaplama yöntemlerinin AZ31 alaşımı için ağırlık kaybına etkisi verilmiştir. Buna göre atmosferik plazma sprej kaplamanın ağırlık kaybını elektrostatik kaplamaya göre daha fazla azalttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.32: Kaplama yöntemlerinin AZ31 alaşımı için ağırlık kaybına etkisi.

Şekil 7.33'te Kaplama yöntemlerinin AZ91 alaşımı için ağırlık kaybına etkisi gösterilmiştir. Buna göre atmosferik plazma sprey kaplamanın ağırlık kaybını elektrostatik kaplamaya göre daha fazla azalttığı gözlemlenmiştir.

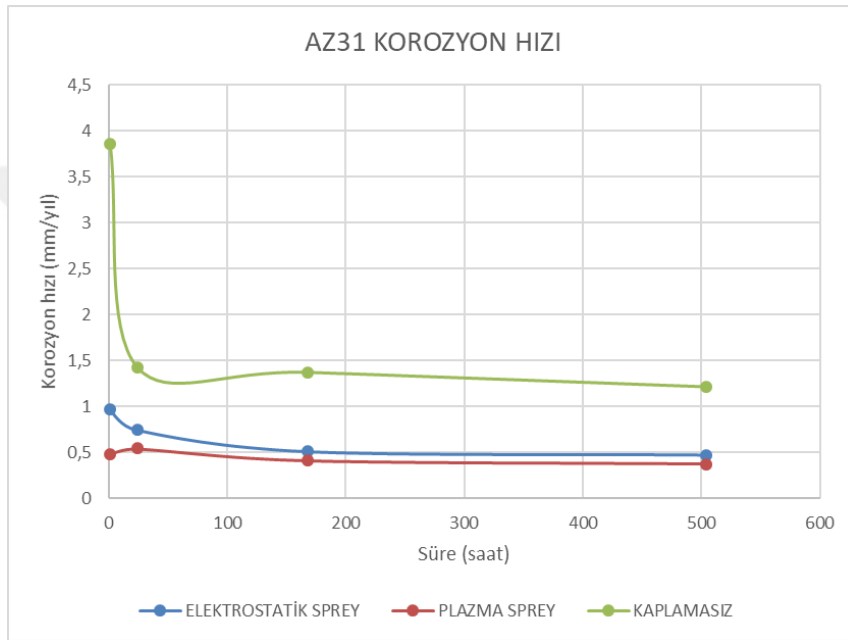


Şekil 7.33: Kaplama yöntemlerinin AZ91 alaşımı için ağırlık kaybına etkisi.

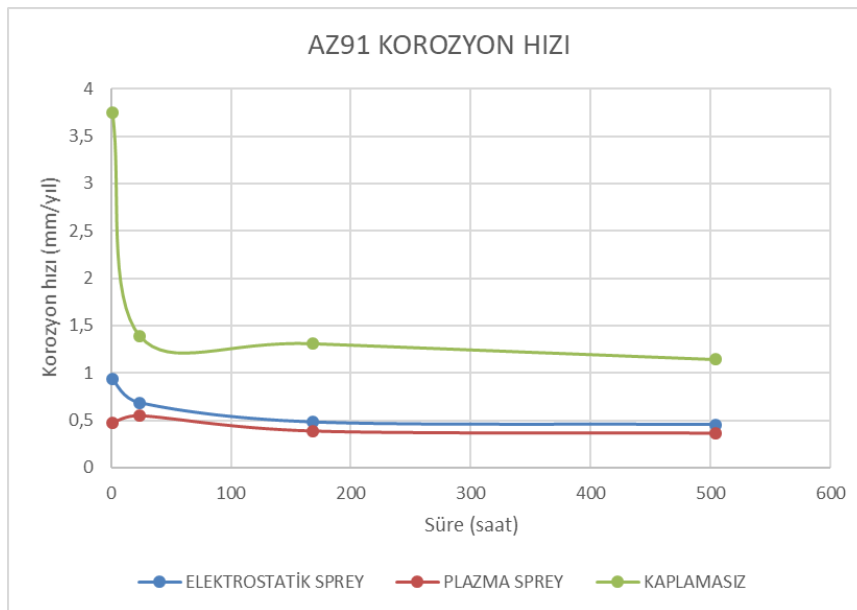
7.4.8 Kaplama yöntemlerinin korozyon hızına etkisi

Şekil 7.34'te Kaplama yöntemlerinin AZ31 alaşımı için korozyon hızına etkisi verilmiştir. Buna göre atmosferik plazma sprej kaplamanın korozyon hızını elektrostatik kaplamaya göre daha fazla azalttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 7.35'te Kaplama yöntemlerinin AZ91 alaşımı için korozyon hızına etkisi verilmiştir. Buna göre atmosferik plazma sprej kaplamanın korozyon hızını elektrostatik kaplamaya göre daha fazla azalttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.34: Kaplama yöntemlerinin AZ31 alaşımı için korozyon hızına etkisi.



Şekil 7.35: Kaplama yöntemlerinin AZ91 alaşımı için korozyon hızına etkisi.

Değerlendirilen tüm korozyon deneyi sonuçları çizelge 7.7de verilmiştir.

Çizelge 7.7: Korozyon deneyi sonuçları.

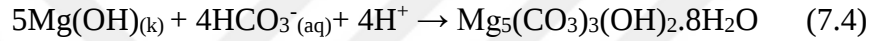
Süre	Alaşım	Kaplama Yöntemi	Ağırlık Kaybı(mg)	Korozyon Hızı (gr/mm ²)
1	AZ31	Yok	0,8	3,864
1	AZ31	Plazma Sprey	0,1	0,483
1	AZ31	Elektrostatik Sprey	0,2	0,966
1	AZ91	Yok	0,8	3,7567
1	AZ91	Plazma Sprey	0,1	0,4695
1	AZ91	Elektrostatik Sprey	0,2	0,939
24	AZ31	Yok	7,1	1,4288
24	AZ31	Plazma Sprey	2,7	0,5433
24	AZ31	Elektrostatik Sprey	3,7	0,745
24	AZ91	Yok	7,1	1,3892
24	AZ91	Plazma Sprey	2,8	0,5478
24	AZ91	Elektrostatik Sprey	3,5	0,685
168	AZ31	Yok	47,8	1,3742
168	AZ31	Plazma Sprey	14,3	0,4111
168	AZ31	Elektrostatik Sprey	17,8	0,512
168	AZ91	Yok	47	1,3137
168	AZ91	Plazma Sprey	13,8	0,3857
168	AZ91	Elektrostatik Sprey	17,2	0,481
504	AZ31	Yok	127	1,217
504	AZ31	Plazma Sprey	39,2	0,3756
504	AZ31	Elektrostatik Sprey	49,6	0,475
504	AZ91	Yok	123,1	1,1469
504	AZ91	Plazma Sprey	38,8	0,3615
504	AZ91	Elektrostatik Sprey	48,7	0,454

7.5 Korozyon Deneyleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Magnezyumun korozyon mekanizması aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca gerçekleşmektedir[96]–[102].



CO₂'nin çevrede doğal olarak bulunduğu ve yüzey elektrolitinde çözündüğü göz önüne alındığında, kendiliğinden oluşan karbonat yapısı magnezyum hidroksil karbonatlar oluşturmak için Mg(OH)₂ ile reaksiyona girer. Örneğin aşağıdaki reaksiyona göre Mg₅(CO₃)₃(OH)₂.8H₂O oluşmaktadır[101].



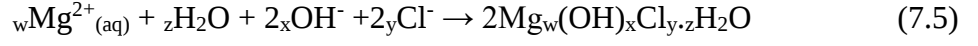
Bu ürünler iletken değildir ve katodik reaksiyon için bir yüzey görevi görürken, anodik alanları bloke ederek korozyonu geciktirmeleri beklenir. Böylece pasifleştirme bölgesinde klorür kaynaklı korozyon, Mg₅(CO₃)₃(OH)₂.8H₂O ürününün oluşumu ile engellenir[101].

Mg(OH)₂, korozyon bölgesinde baskın üründür. Mg(OH)₂ (brusit) hegzagonal bir kristal yapıya sahiptir, kolayca bazal bölünmeye uğrarak filmin çatlamasına ve kırılmasına neden olur[101].

AZ31 alaşımı üzerinde Mg(OH)₂ oluşumu ve yüzey bileşenlerinin daha yüksek hidrasyonu pasif filmleri bozar ve metal yüzeyinde sürekli bir korozyona sebep olur[103].

Oksitlerin hidrasyonu, kübik oksidin, orijinal oksidin iki katı hacme sahip olan hegzagonal magnezyum hidroksite dönüştürürken, filmde önemli bir bozulmaya yol açar[101], [103], [104].

AZ91 alaşımında korozyon bölgesinde seyreltik klorür çözeltisi bulunması durumunda hidroksit filme Cl⁻ iyonlarının nüfuz etmesiyle metal – hidroksil – klorür kompleks bileşiklerinin oluşumu çukurların oluşmasına ve korozyon hızının artmasına sebep olmaktadır [101].



Yapmış olduğumuz kaplamaların sürekli olması sebebiyle Cl^- iyonlarının alایشım yüzeyinde birikimi önlenmiş ve bu sayede çukur oluşumu görülmemiştir. Bu da yapılan kaplamaların korozyon hızlarını azaltmasının temel sebebi olarak görülmektedir.

Plazma sprej ile elde edilen kaplamaların korozyon hızının 1 saatten 24 saate kadar arttığı görülmüştür. Plazma sprej ile elde edilen kaplamanın ilk 1 saatte difüzyonu oldukça yavaşlatması, yüzeydeki klor konsantrasyonunu azaltmıştır. Daha sonra 24 saat sonuna kadar yüzeydeki klor konsantrasyonunun artması nedeniyle korozyon hızı artmıştır. Bu nedenle ilk 1 saatte korozyon hızı 24 saate göre daha düşüktür. Yüzeyde oluşan koruyucu tabaka nedeniyle korozyon hızı 24 saatten sonra azalma eğilimi göstermiştir.

Elektrostatik kaplama ile elde edilen numunelerin korozyon hızının ilk 1 saat sonunda en yüksek olduğu ve zamanla korozyon hızının azaldığı görülmüştür. Bu durum ilk 1 saat sonunda koruyucu tabakanın oluştuğunu göstermektedir.

Farklı kaplama yöntemlerinin ilk 1 saatteki korozyon hızları karşılaştırıldığında, plazma sprej ile elde edilen numunelerin korozyon hızının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, plazma sprej ile elde edilen kaplamanın, klorun yüzeye difüzyonunu elektrostatik kaplamaya göre oldukça yavaşlattığını göstermektedir. Ek olarak korozyon hızlarının davranışı, elektrostatik kaplamada ilk 1 saatte oluşan koruyucu tabakanın plazma sprej kaplamada oluşan tabakada ilk 24 saatte oluştuğunu göstermektedir. Bu farklılık, plazma sprej ile elde edilen kaplamaların devamlılığının elektrostatik kaplamalara göre daha yüksek olması nedeniyle klor difüzyonunu daha fazla yavaşlattığını göstermektedir.

Ayrıca her iki yöntemde de kaplamaların bozulmaması, koruyucu tabakanın hala bozulmadığını ve çukur oluşmadığını göstermektedir. Bu durumun, kaplamanın klor difüzyonunu oldukça yavaşlatarak klor konsantrasyonu belli bir düzeyin altında tutmasından kaynaklanmaktadır.



8. SONUÇLAR

Bu çalışmada AZ31 ve AZ91 Magnezyum alaşımları kullanılmıştır. Korozyon deneyi sonuçlarına göre AZ31 için ağırlık kaybı 504 saat sonra 127 mg iken AZ91 için 123,1 mg olarak bulunmuştur. Alaşımda Al miktarının artması korozyon dayanımını arttırmaktadır.

AZ31 üzerine hidroksiapatitin elektrostatik kaplama ile kaplanması sonrası ağırlık kaybını 504 saat sonunda 127 mg'dan 49,6 mg düşürdüğü görülmüştür. Plazma sprey ile kaplanması sonrası ise ağırlık kaybını 504 saat sonunda 39,2 mg'a düşürdüğü görülmüştür.

AZ91 üzerine hidroksiapatitin elektrostatik kaplama ile kaplanması sonrası ağırlık kaybını 504 saat sonunda 123,1 mg'dan 48,7 mg'a düşürdüğü görülmüştür. Plazma sprey kaplama sonrası ise ağırlık kaybını 504 saat sonunda 38,8 mg'a düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuçlara göre elektrostatik kaplama ağırlık kaybını 2,52 kat, plazma sprey kaplama ise 3,17 kat azaltmıştır.

Korozyon deneyi sonuçlarına göre AZ31 için korozyon hızı 504 saat sonra 1,217 mm/yıl iken AZ91 için 1,1469 mm/yıl olarak bulunmuştur. Alaşımda Al miktarının artması korozyon dayanımını arttırmaktadır.

AZ31 üzerine hidroksiapatitin elektrostatik kaplama ile kaplanması sonrası korozyon hızını 504 saat sonunda 1,217 mm/yıl'dan 0,475 mm/yıl'a düşürdüğü görülmüştür. Plazma sprey ile kaplanması sonrası ise korozyon hızını 504 saat sonunda 0,3756 mm/yıl'a düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuçlara göre elektrostatik kaplama korozyon hızını 2,56 kat, plazma sprey kaplama ise 3,24 kat azaltmıştır.

AZ91 üzerine hidroksiapatitin elektrostatik kaplama ile kaplanması sonrası korozyon hızını 504 saat sonunda 1,1469 mm/yıl'dan 0,454 mm/yıl'a düşürdüğü görülmüştür. Plazma sprey kaplama sonrası ise korozyon hızını 504 saat sonunda 0,36158 mm/yıl'a

düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuçlara göre elektrostatik kaplama ağırlık kaybını 2,52 kat, plazma sprej kaplama ise 3,17 kat azaltmıştır.

Kaplama yöntemleri kıyaslandığında plazma sprej kaplamanın elektrostatik kaplamaya göre korozyon dayanımını daha fazla arttırdığı görülmüştür. Bunun temel sebebi plazma sprej kaplama ile yapılan kaplamaların daha sürekli ve homojen olmasıdır.



KAYNAKLAR

- [1] Hagihara, K., Fujii, K., Matsugaki, A., & Nakano, T. (2013). Possibility of Mg- and Ca-based intermetallic compounds as new biodegradable implant materials, *Materials Science and Engineering: C*, 33(7), 4101–4111. doi: 10.1016/j.msec.2013.05.055.
- [2] Wen, C., Guan, S., Peng, L., Ren, C., Wang, X., & Hu, Z. (2009). Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications, *Applied Surface Science*, 255(13–14), 6433–6438. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.09.078.
- [3] Watanabe, T., Yamashita, S., & Hiraishi, M. (2001). Effect of surface treatment on the ultrasonic weldability of AZ31B magnesium alloy plate, *Keikinzoku/Journal of Japan Institute of Light Metals*, 51(10), 521–527. doi: 10.2464/jilm.51.521.
- [4] Vignesh, R. V., Padmanaban R., & Govindaraju M. (2020). Study on the corrosion and wear characteristics of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluids, *Bulletin of Materials Science*, 43(1), 2–12, doi: 10.1007/s12034-019-1973-3.
- [5] Wang, Y., Wei, M., & Gao, J. (2009). Improve corrosion resistance of magnesium in simulated body fluid by dicalcium phosphate dihydrate coating, *Materials Science and Engineering: C*, 29(4), 1311–1316. doi: 10.1016/j.msec.2008.09.051.
- [6] Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H. A., Kaese, V., Pisch, A., Beckmann, F., & Windhagen, H. (2006). In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys, *Biomaterials*, 27(7), 1013–1018. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.037.
- [7] Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., & Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.
- [8] Kannan, M. B., & Raman, R. K. S. (2008). In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid, *Biomaterials*, 29(15), 2306–2314. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.02.003.
- [9] Mumjitha, M., & Raj V. (2015). Fabrication of TiO₂-SiO₂ bioceramic coatings on Ti alloy and its synergetic effect on biocompatibility and corrosion resistance, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 46(1), 205–221. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.02.006.
- [10] Gu, X., Zheng, Y., Cheng, Y., Zhong, S., & Xi, T. (2009). In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys, *Biomaterials*, 30(4), 484–498. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.021.

- [11] **Hermawan, H., Alamdari, H., Mantovani, D., & Dubé, D.** (2008). Iron-manganese: New class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 51(1), 38–45. doi: 10.1179/174329008X284868.
- [12] **Li, Z., Gu, X., Lou, S., & Zheng, Y.** (2008). The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, *Biomaterials*, 29(10), 1329-1344. doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.12.021.
- [13] **Bigi, A., Fini, M., Bracci, B., Boanini, E., Torricelli, P., Giavaresi, G., Aldini, N., Facchini, A., Sbaiz, F., & Giardino, R.** (2008). The response of bone to nanocrystalline hydroxyapatite-coated Ti₁₃Nb₁₁Zr alloy in an animal model, *Biomaterials*, 29(11), 1730–1736. doi: 10.1016/j.biomaterials. 2007.12.011.
- [14] **Hayakawa, S.** (2015). In vitro degradation behavior of hydroxyapatite, *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*, Elsevier Inc.
- [15] **Onder, S., Calikoglu Koyuncu, A., Kazmanli, K., Urgan, M., Torun Kose, G., & Kok, F.** (2015). Behavior of mammalian cells on magnesium substituted bare and hydroxyapatite deposited (Ti,Mg)N coatings, *New Biotechnology*, 32(6), 747–755. doi: 10.1016/j.nbt.2014.11.006.
- [16] **Zheng, Y. F., Gu, X. N., & Witte, F.** (2014). Biodegradable metals, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 1(1), 1–34. doi: 10.1016/j.mser. 2014.01.001.
- [17] **Kayali, Y., Aslan, O., Karabaş, M., & Talaş, Ş.** (2016). Corrosion behaviour of single and double layer hydroxyapatite coatings on 316L stainless steel by plasma spray, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(6), 1079–1085. doi: 10.1134/S2070205116060113.
- [18] **Hahn, B. D., Cho, Y. L., Park, D. S., Choi, J. J., Ryu, J., Kim, J. W., Ahn, J. W., Park, C., Kim, H. E., & Kim S. G.** (2013). Effect of fluorine addition on the biological performance of hydroxyapatite coatings on Ti by aerosol deposition, *Journal of Biomaterials Applications*, 27(5), 587–594. doi: 10.1177/0885328211415723.
- [19] **Jo, J. H., Kang, B. G., Shin, K. S., Kim, H. E., Hahn, B. D., Park, D. S., & Koh, Y. H.** (2011). Hydroxyapatite coating on magnesium with MgF₂ interlayer for enhanced corrosion resistance and biocompatibility, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(11), 2437–2447. doi: 10.1007/s10856-011-4431-3.
- [20] **Kamrani, S., & Fleck, C.** (2019). Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review, *BioMetals*, 32(2), 185–193. doi: 10.1007/s10534-019-00170-y.
- [21] **Xu, L., Pan, F., Yu, G., Yang, L., Zhang, E., & Yang, K.** (2009). In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy, *Biomaterials*, 30(8), 1512–1523. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.12.001.
- [22] **Kannan, M. B.** (2015). Hydroxyapatite coating on biodegradable magnesium and magnesium-based alloys, *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*, Elsevier Inc.

- [23] Guan, K., Zhang, L., Zhu, F., Li, H., Sheng, H., & Guo, Y. (2020). Multi-layer SiC-graphene oxide-hydroxyapatite bioactive coating for carbon/carbon composites, *Journal of Alloys and Compounds* 821(1), 153543. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153543.
- [24] Tahmasebifar, A., Kayhan, S. M., Evis, Z., Tezcaner, A., Çinici, H., & Koç, M. (2016). Mechanical, electrochemical and biocompatibility evaluation of AZ91D magnesium alloy as a biomaterial,” *Journal of Alloys and Compounds*, 687(1), 906–919. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.256.
- [25] Chen, X., Zhang, M., Pu, X., Yin, G., Liao, X., Huang, Z., & Yao, Y. (2014). Characteristics of heat-treated plasma-sprayed CaO-MgO-SiO₂-based bioactive glass-ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, 249(1), 97–103. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.056.
- [26] Shikinami, Y., & Okuno, M. (2001). Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly L-lactide (PLLA). Part II: Practical properties of miniscrews and miniplates, *Biomaterials*, 22(23), 3197–3211. doi: 10.1016/S0142-9612(01)00072-2.
- [27] Zhao, G. L., Xia, L., Zhong, B., Wu, S. S., Song, L., & Wen, G. W. (2015). Effect of alkali treatments on apatite formation of microarc-oxidized coating on titanium alloy surface, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(4), 1151–1157. doi: 10.1016/S1003-6326(15)63710-4.
- [28] Lakstein, D., Kopelovitch, W., Barkay, Z., Bahaa, M., Hendel, D., & Eliaz, N. (2009). Enhanced osseointegration of grit-blasted, NaOH-treated and electrochemically hydroxyapatite-coated Ti-6Al-4V implants in rabbits, *Acta Biomaterialia*, 5(6), 2258–2269. doi: 10.1016/j.actbio.2009.01.033.
- [29] Zakiiuddin, A., & Lee, K. (2015). Effect of a small addition of zinc and manganese to Mg-Ca based alloys on degradation behavior in physiological media, *Journal of Alloys and Compounds*, 629(1), 274–283. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.181.
- [30] Choi, H. Y., & Kim, W. J. (2015). Effect of thermal treatment on the bio-corrosion and mechanical properties of ultrafine-grained ZK60 magnesium alloy, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 51(1), 291–301. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.07.019.
- [31] Lewis, G. (2017). Nanostructured Hydroxyapatite Coating on Bioalloy Substrates: Current Status and Future Directions, *Journal of Advances in Nanomaterials*, 2(1), 65–82. doi: 10.22606/jan.2017.21007.
- [32] Schinhammer, M., Hänzi, A. C., Löffler, J. F., & Uggowitzer, P. J. (2010). Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications, *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1705–1713. doi: 10.1016/j.actbio.2009.07.039.

- [33] **Chiu, K. Y., Wong, M. H., Cheng, F. T., & Man, H. C.** (2007). Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants, *Surface and Coatings Technology*, 202(3), 590–598. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.035.
- [34] **Lin, K., & Chang, J.** (2015). Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications, *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*, Elsevier Inc.
- [35] **Song, G., & Song, S.** (2007). A possible biodegradable magnesium implant material, *Advanced Engineering Materials*, 9(4), 298–302. doi: 10.1002/adem.200600252.
- [36] **Hélary, G., Noircière, F., Mayingi, J., & Migonney, V.** (2009). A new approach to graft bioactive polymer on titanium implants: Improvement of MG 63 cell differentiation onto this coating, *Acta Biomaterialia*, 5(1), 124–133. doi: 10.1016/j.actbio.2008.07.037.
- [37] **Bose, S., Tarafder, S., & Bandyopadhyay, A.** (2015). Hydroxyapatite coatings for metallic implants, *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*, Elsevier Inc.
- [38] **Chen, X. B., Birbilis, N., & Abbott, T. B.** (2011). A simple route towards a hydroxyapatite-Mg(OH)₂ conversion coating for magnesium, *Corrosion Science*, 53(6), 2263–2268. doi: 10.1016/j.corsci.2011.03.008.
- [39] **Khalajabadi, S. Z., Abdul Kadir, M. R., Izman, S., & Ebrahimi-Kahrizsangi, R.** (2015). Fabrication, bio-corrosion behavior and mechanical properties of a Mg/HA/MgO nanocomposite for biomedical applications, *Materials & Design*, 88(1), 1223–1233. doi: 10.1016/j.matdes.2015.09.065.
- [40] **Zhang, Y., Zhang, G., & Wei, M.** (2009). Controlling the biodegradation rate of magnesium using biomimetic apatite coating,” *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 89(2), 408–414. doi: 10.1002/jbm.b.31228.
- [41] **Ye, X., Chen, M., Yang, M., Wei, J., & Liu, D.** (2010). In vitro corrosion resistance and cytocompatibility of nano-hydroxyapatite reinforced Mg-Zn-Zr composites, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21(4), 1321–1328. doi: 10.1007/s10856-009-3954-3.
- [42] **Chen, Y., Xu, Z., Smith, C., & Sankar, J.** (2014). Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta Biomaterialia*, 10(11), 4561–4573. doi: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
- [43] **Rudd, A. L., Breslin, C. B., & Mansfeld, F.** (2000). The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium, *Corrosion Science*, 42(2), 275–288. doi: 10.1016/S0010-938X(99)00076-1.
- [44] **Atrens, A., Liu, M., & Zainal Abidin, N. I.** (2011). Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(20), 1609–1636. doi: 10.1016/j.mseb.2010.12.017.

- [45] **Cao, F., Shi, Z., Song, G., Liu, M., & Atrens, A.** (2013). Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-X alloys: X=Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr, *Corrosion Science*, 76(1), 60–97. doi: 10.1016/j.corsci.2013.06.030.
- [46] **Walker, J., Shadanbaz, S., Kirkland, N., Stace, E., Woodfield, T., Staiger, M., & Dias, G.** (2012). Magnesium alloys: Predicting in vivo corrosion with in vitro immersion testing, *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 100(4), 1134-1141. doi: 10.1002/jbm.b.32680.
- [47] **Alvarez-Lopez, M., Pereda, M., Del Valle, J., Fernandez-Lorenzo, M., Garcia-Alonso, M., Ruano, O., & Escudero, M.** (2010). Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids, *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1763-1771. doi: 10.1016/j.actbio.2009.04.041.
- [48] **ASTM** (2012) *Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals*, (ASTM G31 - 21) <https://www.astm.org/Standards/G31>
- [49] **Witte, F., Feyerabend, F., Maier, P., Fischer, J., Störmer, M., Blawert, C., Dietzel, W., Hort, N.** (2007). Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites,” *Biomaterials*, 28(13), 2163-2174. doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.12.027.
- [50] **Singh, I., Singh, M., & Das, S. A.** (2015). Comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution, *Journal of Magnesium and Alloys*, 3(2), 142-148. doi: 10.1016/j.jma.2015.02.004.
- [51] **Aung, N., & Zhou, W.** (2010). Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Science*, 52(2), 589-594. doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.018.
- [52] **Ashby, M. F.** (2005). *Materials selection in mechanical design third edition*, Butterworth-Heinemann
- [53] **Ashby, M. F.** (1992). *Materials selection in mechanical design Second Edition*, Butterworth-Heinemann
- [54] **Dieringa, H., & Kainer, K.** (2018). Magnesium and magnesium alloys, *Springer Handbook of Materials Data* (147-155). Springer
- [55] **Pekguleryuz, M., Kainer, K., & Kaya A. A.** (2013). *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*, Elsevier Inc.
- [56] **Sillekens, W., Agnew, S., Neelameggham, N., & Mathaudhu, S.** (2011). *Magnesium Technology*, John Wiley and Sons
- [57] **Aghion, E., & G. Golub,** (2006). Production technologies of magnesium, *Magnesium Technology*, Springer Berlin Heidelberg
- [58] **Froes, F.H., Eliezer, D., & Aghion, E.** (1998). The science, technology, and applications of magnesium, *Journal of Alloys and Compounds*, 50(1), 30–34. doi: 10.1007/s11837-998-0411-6.
- [59] **Polmear, I. J.** (1994). Magnesium alloys and applications, *Materials Science and Technology*, 10(1), 1-16. doi: 10.1179/026708394790163401.

- [60] **Kuck, P. H.** (2006). 2006 Minerals Yearbook, *USGS US Geological Survey*
- [61] **Url-1** < <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mcs-2018-mgmet.pdf>.> erişim:12.01.2021
- [62] **Kaneko, T., & Suzuki, M.** (2003). Automotive applications of magnesium alloys, *Materials Science Forum*, 419–422(1), 67–72. Trans Tech Publications Ltd.
- [63] **Tabacaru, V., & Oancea, N.** (2001). Sheet metal forming of magnesium wrought alloys - Formability and process technology, *Journal of Materials Processing Technology*, 115(1), 14–19. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00760-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00760-9)
- [64] **Vert, P., Niu, X., Stickler, A., Zaton, W., & Aghion, E.** (2004). Comparative evaluation of automotive oil pans fabricated by creep resistant magnesium alloy and aluminum alloy, *SAE International*, doi: 10.4271/2004-01-0658.
- [65] **Irons, G. A., & Guthrie, R. I. L.** (1981). Kinetic aspects of magnesium desulphurization of blast furnace iron, *Ironmaking and Steelmaking*, 8(3), 114–121.
- [66] **Gadson, B., & Han, X.** (2009). Hot metal desulfurization benefits of magnesium lime Co-injection, *Kang T'ieh/Iron and Steel*, 44(7), 96–100.
- [67] **Edwards, G. A., Stiller, K., Dunlop, G. L., & Couper, M. J.** (1998). The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys, *Acta Materialia*, 46(11), 3893–3904. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00059-7)
- [68] **Sjölander, E., & Seifeddine, S.** (2010). The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 210(10), 1249–1259. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.03.020>
- [69] **Wulandari, W., Brooks, G. A., Rhamdhani, M. A., & Monaghan, B. J.** (2008). Magnesium : Current and Alternative Production Routes, *Chemeca: Engineering at the Edge*
- [70] **Caceres, C. H., Davidson, C. J., Griffiths, J. R., & Wang, Q. G.** (1999). The effect of Mg on the microstructure and mechanical behavior of Al-Si-Mg casting alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 30(10), 2611–2618. doi: 10.1007/s11661-999-0301-8.
- [71] **Syahid, M., Sofyan, B. T., Basuki, S. G., & Adam, B.** (2013). Characterization of Al-7Si-Mg-Cu turbine impeller produced by investment casting, *Advanced Materials Research*, 789(1), 324–329. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.789.324.
- [72] **Visser, H. J., & Boom, R.** (2006). Advanced process modelling of hot metal desulphurisation by injection of Mg and CaO, *ISIJ International*, 46(1), 1771–1777. doi: 10.2355/isijinternational.46.1771.
- [73] **Diao, J., Xie, B., & Wang, S. S.** (2009). Research on slag modifying agents for CaO-Mg based hot metal desulphurisation, *Ironmaking and Steelmaking*, 36(7), 543–547. doi: 10.1179/174328109X445642.

- [74] Baril, G., & Pébère, N. (2001). Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, *Corrosion Science*, 43(3), 471–484. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00095-0)
- [75] Manivasagam, G., & Suwas, S. (2014). Biodegradable Mg and Mg based alloys for biomedical implants, *Materials Science and Technology*, 30(5), 515-520. doi: 10.1179/1743284713Y.00000000500
- [76] Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., & Jaiswal, S. (2016). Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications, *Materials Science and Engineering C*, 68(1), 948-963. doi: 10.1016/j.msec.2016.06.020.
- [77] Salahshoor, M., & Guo, Y. (2012). Biodegradable Orthopedic Magnesium-Calcium (MgCa) Alloys, Processing, and Corrosion Performance, *Materials*, 5(1) 135-155, doi: 10.3390/ma5010135.
- [78] Tie, D., Feyerabend, F., Müller, W. D., Schade, R., Liefeth, K., Kainer, K. U., & Willumeit, R. (2012) Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys, *European Cells and Materials*, 25(1), 284–298.
- [79] Yun, Y. H., Dong, Z., Yang, D., Schulz, M. J., Shanov, V. N., Yarmolenko, S., Sfeir, C. (2009). Biodegradable Mg corrosion and osteoblast cell culture studies, *Materials Science and Engineering C*, 29(6), 1814–1821. doi: 10.1016/j.msec.2009.02.008.
- [80] Dorozhkin, S. V. (2014). Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys, *Acta Biomaterialia*, 7(4), 2919-2934. doi: 10.1016/j.actbio.2014.02.026.
- [81] Virtanen, S. (2011). Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(1), 1600–1608. doi: 10.1016/j.mseb.2011.05.028.
- [82] Gu, X. N., & Zheng, Y. F. (2010). A review on magnesium alloys as biodegradable materials, *Front. Mater. Sci. China*, 4(1), 111–115. doi: 10.1007/s11706-010-0024-1.
- [83] Li, H., Zheng, Y., & Qin, L. (2014). Progress of biodegradable metals, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(5), 414-422. doi: 10.1016/j.pnsc.2014.08.014.
- [84] Li, Y., Wen, C., Mushahary, D., Sravanthi, R., Harishankar, N., Pande, G., & Hodgson, P. (2012). Mg-Zr-Sr alloys as biodegradable implant materials, *Acta Biomaterialia*, 8(8), 3177–3188. doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.028.
- [85] Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S., Johansson, L. G. (2017). Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Progress in Materials Science*, 89(1), 92-193. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.
- [86] Eliezer, D., Aghion, E., & Froes, F. H. (1998). Magnesium science, technology and applications, *Advanced Performance Materials*, 5(3), 201–212. doi: 10.1023/A:1008682415141.

- [87] Wang, X. J., Xu, D. K., Wu, R. Z., Chen, X. B., Peng, Q. M., Jin, L., Wang, H. Y. (2018). What is going on in magnesium alloys?, *Journal of Materials Science and Technology*, 34(2), 245–247. doi: 10.1016/j.jmst.2017.07.019.
- [88] Pan, F., Yang, M., & Chen, X. (2016). A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys, *Journal of Materials Science and Technology*, 32(12), 1211–1221. doi: 10.1016/j.jmst.2016.07.001.
- [89] Ding, Y., Wen, C., Hodgson, P., & Li, Y. (2014). Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review, *Journal of Materials Chemistry B*, 2(14), 1912–1933. <https://doi.org/10.1039/c3tb21746a>
- [90] Buğdaycı, M. (2017). Mg-Sr alaşımları üretimi amacıyla MgO, SrO sisteminin redüksiyon koşullarının incelenmesi. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [91] Ali, M., Hussein, M. A., & Al-Aqeeli, N. (2019). Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 792(1), 1162–1190. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.080.
- [92] Zieliński, A., & Sobieszczyk, S. (2008). Corrosion of titanium biomaterials, mechanisms, effects and modelisation. *Corrosion Reviews*, 26(1), 1–22. doi: 10.1515/correv.2008.1.
- [93] Zielinski, A., & Sobieszczyk, S. (2008). Corrosion and fracture of Ti bioalloys. In *17th European Conference on Fracture 2008: Multilevel Approach to Fracture of Materials, Components and Structures*, 2(1), 1225–1232.
- [94] Mollaei, N., Fatemi, S. M., Abutalebi, M. R., & Razavi, S. H. (2020). Zinc based bioalloys processed by severe plastic deformation – A review. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 53(1), 39–47.
- [95] Vasilescu, E., Popa, M., Demetrescu, I., Drop, P., Ionita, D., Vasilescu, C. (2006). Study of the Passive Films on Titanium Bioalloys, *ECS Meet. Abstr.* doi: 10.1149/ma2006-01/6/307.
- [96] Demiray, Y. (2008). Yerli Kaynaklardan Rafine Magnezyum Metal İngot Üretimi. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] Xin, Y., Liu, C., Huo, K., Tang, G., Tian, X., & Chu, P. K. (2009). Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 203(17–18), 2554–2557. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.074.
- [98] Zhou, W., Aung, N. N., & Sun, Y. (2009). Effect of antimony, bismuth and calcium addition on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91 magnesium alloy. *Corrosion Science*, 51(2), 403–408. doi: 10.1016/j.corsci.2008.11.006.

- [99] **Razavi, M., Fathi, M. H., & Meratian, M.** (2010). Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion evaluation of biodegradable AZ91-FA nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A*, 527(26), 6938–6944. doi: 10.1016/j.msea.2010.07.063.
- [100] **Feliy, S., Merino, M. C., Arrabal, R., Coy, A. E., & Matykina, E.** (2009). XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy. *Surface and Interface Analysis*, 41(3), 143–150. doi: 10.1002/sia.3004.
- [101] **Wang, L., Zhang, B. P., & Shinohara, T.** (2010). Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials and Design*, 31(2), 857–863. doi: 10.1016/j.matdes.2009.07.049.
- [102] **Correa, P. S., Malfatti, C. F., & Azambuja, D. S.** (2011). Corrosion behavior study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions. *Progress in Organic Coatings*, 72(4), 739–747. doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.08.005.
- [103] **Wang, L., Shinohara, T., Zhang, B. P., & Iwai, H.** (2009). Characterization of surface products on AZ31 magnesium alloy in dilute NaCl solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1–2), 747–752. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.071.
- [104] **Wang, L., Shinohara, T., & Zhang, B. P.** (2010). Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1–2), 500–507. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.088.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Serkan BAŞLAYICI

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : (2012), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya- Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : (2014), İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği , Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2015 yılından beri İstanbul Medipol Üniversitesi Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Baslayici, S.,** Bugdayci, M., Acma, M. E. 2021. Corrosion Behaviour of Hydroxyapatite Coatings on AZ31 And AZ91 Magnesium Alloys By Plasma Spray *Journal Of Ceramic Processing Research*, 22 (1), 98-105

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Baslayici S.,** Oncel L., Acma M. E. (2018) Hot Flue Gas Desulphurization by Calcined Dolomite. *IMMC2018 Proceeding book*, 377, September 25-27 2018 İstanbul/Beylikdüzü.

- Coban O., **Baslayici S.**, Acma M. E. (2018) Nickel and Cobalt Extraction from Caldag Lateritic Nickel Ores by Hydrometallurgical Processes. *IMMC2018 Proceeding book* , 284, September 25-27 2018 İstanbul/Beylikdüzü.
- **Baslayici, S.**, Bugdayci, M.,Turan A., Oncel L., Acma, M. E. 2019 Flue Gas Desulfurization by Using Calcined Dolomite, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 614(1), 1-8.
- **Baslayici S.**, Baran P., Gülen B., Buğdaycı M. (2020) Ball Milled Silicon Carbide-Hydroxyapatite Composites for Tetracycline Adsorption. *ICENTE20 Proceeding Book*, November 19 - 21, 2020 207-209, Konya.
- Coban O., **Baslayici S.**, Bugdayci, M., Acma M. E. 2021 Hydrometallurgical Nickel and Cobalt Production From Lateritic Ores: Optimization and Comparison Of Atmospheric Pressure Leaching And Pug-Roast-Leaching Processes, *Acta Metalurgica Slovaca*, 27(1), 17-22.

