GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN ZK60 MG ALAŞIMININ NANOKOMPOZİT KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Canser GÜL

DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞUSTOS 2024

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Canser GÜL

05/08/2024

BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN ZK60 MG ALAŞIMININ NANOKOMPOZİT KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

(Doktora Tezi)

Canser GÜL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2024

ÖZET

Biyomalzemeler insan vücudunda hasarlı doku ve organların yerine veya onlara yardımcı olmak amacıyla geliştirilen malzemelerdir. ZK60 magnezyum alaşımı, biyouyumluluğu ve düşük yoğunluğu nedeni ile kalıcı implant uygulamalarında kullanıma uygun bir alaşım olsa da düşük korozyon dayanımları kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Korozyon dayanımının arttırılması durumunda büyük bir potansiyele sahiptir ve gerçekleştirilen doktora tez çalışması kapsamında altlık alaşım olarak kullanılmıştır. ZK60 Mg alaşımının korozyon hızının minimize edilmesi ve literatüre antibakteriyel özellikli, kemik ile benzer yoğunlukta bir biyomalzeme kazandırılması amacıyla temin edilen ZK60 Mg alaşımlarının yüzeyleri farklı pürüzlülük değerlerinde hazırlanmış ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve süspansiyon plazma sprey (SPS) yöntemleri ve bu yöntemlerin kombinasyonları ile, ZrO_2 ve Ta_2O_5 tabakaları ve bunların tabakalı kompozit kaplamaları uygulanarak numuneler elde edilmiştir. Numunelerin karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılım spektrometreli (EDS) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey profilometresi kullanılmıştır. Korozyon deneyleri elektrokimyasal potansiyodinamik korozyon deney ünitesi kullanılarak, hazırlanan yapay vücut sıvısı (SBF) içinde gerçekleştirilmiştir. Kuru kayma koşullarında aşınma deneyleri gerçekleştirilmiş ve aşınma izlerinin stereo mikroskop ve SEM görüntüleri alınmıştır. Aşınma sonrası izlerin 2D ve 3D profilometre ölçümleri yapılmış ve hacim kaybı hesapları ve numunelerin yüzey sertlikleri değerlendirilmiştir. Yüzey özelliklerinin tespiti için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca antibakteriyel özellik tespiti için gram pozitif *S.Aureus* bakteri grubu kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, Ta_2O_5 içerikli kaplanmış numunelerde üstün antibakteriyel özellik tespit edilmiştir. SPS yöntemi ile uygulanan kaplamalarda aşınma dayanımı, mekanik ve antibakteriyel özellikler daha üstün elde edilirken, PVD yöntemi ile uygulanan kaplamaların korozyon dayanımları daha yüksektir. Daha düşük pürüzlülük değerlerine sahip, hidrofilik özellikli yüzeylerin daha çok bakteri tutma eğiliminde olduğu fakat bu yüzeylerin korozyon dayanımlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Hidrofobik özellikte elde edilen yüzeylerde geniş bir zone oluşumu gözlemlenmiş fakat pürüzlülüğün yüksek olması lokalize korozyonu arttırması nedeni ile korozyon dayanımlarını bir miktar düşürmüştür.

Bilim Kodu	:	91501
Anahtar Kelimeler	:	Biyomalzeme, magnezyum alaşımı, tantal oksit, zirkonyum oksit, korozyon, aşınma, antibakteriyel özellik
Sayfa Adedi	:	169
Danışman	:	Doç. Dr. Hanifi ÇİNİCİ

NANOCOMPOSITE COATING AND CHARACTERIZATION OF ZK60 MG ALLOY USED AS A BIOMATERIAL

(Ph. D. Thesis)

Canser GÜL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2024

ABSTRACT

Biomaterials are materials developed to replace or assist damaged tissues and organs in the human body. Although the ZK60 Magnesium alloy is an alloy suitable for permanent implant applications due to its biocompatibility and low density, its low corrosion resistance limits its use. If the corrosion resistance is increased, it has great potential, and within the scope of the doctoral thesis study, it was used as a substrate alloy. To minimize the corrosion rate of the ZK60 Mg alloy and to introduce an antibacterial material with density similar to bone into the literature, the surfaces of the ZK60 Mg alloys were prepared at different roughness values, and samples were obtained by applying ZrO_2 and Ta_2O_5 layers and their layered composite coatings using Physical Vapor Deposition (PVD) and Suspension Plasma Spraying (SPS) methods and combinations of these methods. For the characterization of the samples, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive spectroscopy (EDS), and surface profilometry were used. Corrosion tests were carried out in simulated body fluid (SBF) using an electrochemical potentiodynamic corrosion test unit. Wear tests were conducted under dry sliding conditions, and wear track images were taken using stereo microscopy and SEM. 2D and 3D profilometry measurements of the wear tracks were made, volume loss calculations were performed, and the surface hardness of the samples was evaluated. Contact angle measurements were conducted to determine surface properties. Additionally, the Gram-positive S. Aureus bacteria group was used to determine antibacterial properties. As a result of the study, superior antibacterial properties were identified in Ta_2O_5 coated samples. In coatings applied by the SPS method, wear resistance, mechanical, and antibacterial properties were superior, while coatings applied by the PVD method exhibited higher corrosion resistance. It was determined that surfaces with lower roughness values and hydrophilic properties tend to retain more bacteria, but these surfaces also have higher corrosion resistance. On surfaces obtained with hydrophobic properties, a broad zone formation was observed, but the high roughness increased localized corrosion, thereby slightly reducing corrosion resistance.

Science Code	:	91501
Key Words	:	Biomaterials, magnesium alloys, tantalum oxide, zirconium oxide, corrosion, wear, antibacterial properties
Page Number	:	169
Supervisor	:	Assoc. Prof. Dr. Hanifi ÇİNİCİ

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde, hazırlanmasında ve çalışmalar süresince her türlü imkânı sağlayan, yardım ve ilgisini esirgemeyen, her konuda bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hanifi ÇİNİCİ'ye sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Doktora sürecinde bana bilgi ve birikimleri ile katkıda bulunan tez izleme komitesi üyelerim Prof. Dr. Bülent BOSTAN ve Doç. Dr. Kubilay KARACİF'e teşekkür ederim.

Doktora süreci içerisinde Kanada'da University of Toronto'da çalışmalarımı 12+4 ay boyunca 1059B142100537 numaralı TÜBİTAK- BİDEB 2214/A 2021-1 Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu kapsamında destekleyen, burs ve ulaşım desteği sağlayan, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Toronto'da çalışmalarıma ev sahipliği ve danışmanlık yapan, görüş ve önerileri ile bana yol gösteren, laboratuvar ve çalışma imkanı sağlayan hocam University of Toronto Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Javad MOSTAGHIMI'ye, University of Toronto Centre for Advanced Coating Technologies ekibine ve Dr. Larry PERSHIN'e sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar ve çalışma imkânı sağlayan tüm bölüm hocalarıma, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Hülya DURMUŞ'a ve Ege Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Nilay ÇÖMEZ'e, TOBB Üniversitesi Arş. Gör. Merve ÇELİK'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım boyunca karşılaştığım problemlerin çözümünde, yardım ve destekleriyle yanımda olan sevgili iş arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Sevda ALBAYRAK, Dr. Öğr. Üyesi İrem Burcu ALGAN ŞİMŞEK, Dr. Öğr. Üyesi Tuğçe YAĞCI ve Shanlı SHALAHI'ye şükranlarımı sunarım.

Bu tez Doktora Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi tarafından Doktora Tez Projesi kapsamında FDK-2022-8087 proje numarası ile desteklenmiştir, desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Her şeyden önemlisi doktora sürecim ve hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, daima yanımda olan ve bana güvenen canım aileme ve en büyük destekçim, sevgili Eşim Serkan GÜL'e sabır, anlayış ve desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xxi

SİMGELER VE KISALTMALAR xxiii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 5

2.1. Biyomalzemeler 5

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması 5

2.2.1. Metalik Biyomalzemeler 5

2.2.2. Seramik Biyomalzemeler 8

2.2.3. Polimerik Biyomalzemeler 10

2.2.4. Kompozit Biyomalzemeler 11

2.3. Magnezyum Alaşımları 13

2.4. Magnezyum Alaşımlarında Korozyon 18

2.5. Fiziksel Buhar Biriktirme Kaplama Yöntemi 20

2.6. Plazma Sprey Yöntemleri 22

2.6.1. Atmosferik plazma püskürtme yöntemi 23

2.6.2. Düşük basınçlı plazma püskürtme yöntemi 24

2.6.3. Yüksek basınçlı vakum plazma püskürtme yöntemi (VPS) 24

Sayfa

2.6.4. Süspansiyon Öncüllü ve Solüsyon Plazma Püskürtme Yöntemleri 24

2.6.5. Plazma püskürtme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları 27

2.6.6. SPS ve SPPS yöntemlerinde kontrol edilebilir parametreler 27

2.7. Kaplama Yöntemi Literatürü 31

3. DENEYSEL ÇALIŞMA 39

3.1. ZK60 Mg Alaşım Altlıkların Hazırlanması 39

3.2. Numune İsimlendirme ve Gruplandırma 41

3.3. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Kaplama Uygulamaları 42

3.4. Süspansiyon Plazma Sprey Yöntemi ile Kaplama Uygulamaları 43

3.5. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri 50

3.6. Kaplamaların Yapısal Analizleri 51

3.7. Aşınma Deneyleri ve Sertlik Ölçümleri 52

3.8. Korozyon Deneyleri 53

3.9. Temas Açısı Ölçümleri 54

3.10. Mikrobiyoloji, Bakteri Deneyleri 55

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI 57

4.1. Altlık Alaşımın Karakterizasyonu 57

4.2. Kaplama Uygulamalarında Kullanılan Süspansiyon, Toz ve Hedeflerin Karakterizasyonu 61

4.3. Yüzey Pürüzlülük Sonuçları 65

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Dağılım Spektroskopi (EDS) Analizi 71

4.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi 86

4.6. Korozyon Deney Sonuçları 91

4.7. Sertlik Deney Sonuçları 108

Sayfa

4.8. Aşınma Deney Sonuçları 110

4.9. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları 134

4.10. Mikrobiyoloji Analiz Sonuçları 138

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 147

KAYNAKLAR 151

ÖZGEÇMİŞ 169

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Metalik biyomalzemelerin türleri ve uygulamaları 6

Çizelge 2.2. %99,9 Saflıkta Magnezyumun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri 14

Çizelge 3.1. ZK60 Mg alaşım altlıkların kimyasal bileşimi 39

Çizelge 3.2. Numunelerin incelenen parametrelere göre isimlendirilmesi..... 42

Çizelge 3.3. Temin edilen tantal oksit ve zirkonyum oksit tozların özellikleri 45

Çizelge 3.4. Süspansiyon bileşimleri..... 46

Çizelge 4.1. Tüm numunelerin EDS sonuçları 85

Çizelge 4.2. Numunelerin Mikro Vickers Sertlik Sonuçları..... 109

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. (a) Vasküler stent ve (b) anevrizma klipsi uygulamaları için NiTi alaşımı ... 7

Şekil 2.2. Biyoseramiklerin insan vücudunda uygulanması 9

Şekil 2.3. Biyopolimerlerin tıbbi uygulamaları 11

Şekil 2.4. Biyokompozitlerin biyomedikal uygulamaları 12

Şekil 2.5. Mg-Al Alaşımlarının 25 °C'deki Potansiyel-pH Diyagramı 18

Şekil 2.6. Torç içinden enjekte edilen bir süspansiyonun altlık ile buluşması sürecinin şematik gösterimi 26

Şekil 2.7. a) Geleneksel yöntemde kullanılan plazma püskürtme torç ve plazma oluşumu (toz besleyicili) ve b) eş eksenli çift katotlu plazma püskürtme torçları (Süspansiyon beslemeli) şematik gösterimi 32

Şekil 2.8. SPS yöntemi şematik gösterimi 33

Şekil 2.9. SPS yöntemi ile gerçekleştirilen süperhidrofobik Yb_2O_3 tabakası..... 34

Şekil 2.10. Hidrofobiklik, temas açısı ve antibakteriyel özellikleri gösteren grafik..... 37

Şekil 3.1. Numunelerin gruplandırılması ve isimlendirilmesi..... 41

Şekil 3.2. PVD kaplama şematik gösterimi 44

Şekil 3.3. Dağıtıcı ve sürfaktanın kimyasal formülleri a) PEI, b) Surfynol® 440 45

Şekil 3.4. SPS kaplama prosedürü şematik gösterimi..... 47

Şekil 3.5. Aşınma deneyi sonrası pürüzlülük cihazı ile yüzey profili haritalama gösterimi ve hacim kaybı hesabı 53

Şekil 4.1. Kumlanmış ve parlatılmış numunelerin yüzey profili ve yüzey pürüzlülüğü 57

Şekil 4.2. Parlatılmış yüzeylerin kaplama öncesi SEM görüntüleri, a) 100X, b) 500X, c) 1 000X, d) EDS analizi 58

Şekil 4.3. Kaplama öncesinde kumlama yapılmış yüzeylerin SEM görüntüleri (Çalışma Mesafesi: 13.7mm, 15kV, SE) a) 100X, b) 500X, c) 1 000X, d) EDS analizi..... 59

Şekil 4.4. Kumlama ve parlatma numunelerinin XRD analiz sonuçları..... 59

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.5. Kaplama öncesi temas açıları 61

Şekil 4.6. Tozların taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri a)Ta_2O_5-4000X, b)Ta_2O_5-10000X, c)ZrO_2-4000X,d)ZrO_2-10000X..... 61

Şekil 4.7. Kaplama üretiminde kullanılan Ta_2O_5 ve ZrO_2 tozlarının XRD grafikleri 62

Şekil 4.8. Toz partikül dağılımları a)Ta_2O_5, b)ZrO_2..... 63

Şekil 4.9. Ta_2O_5 tozlarının farklı süspansiyonlardaki zeta potansiyelleri 64

Şekil 4.10. ZrO_2 tozlarının farklı süspansiyonlardaki zeta potansiyelleri 64

Şekil 4.11. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri 66

Şekil 4.12. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının yüzey profilleri 66

Şekil 4.13. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının yüzey profilleri..... 67

Şekil 4.14. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri..... 68

Şekil 4.15. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri..... 69

Şekil 4.16. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri 69

Şekil 4.17. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri 70

Şekil 4.18. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri 71

Şekil 4.19. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri 72

Şekil 4.20. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının 500X büyütmeli SEM görüntüleri 72

Şekil 4.21. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının 5000X büyütmeli SEM görüntüleri 73

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.22. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının 500X büyütmeli SEM görüntüleri 73

Şekil 4.23. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının 5000X büyütmeli SEM görüntüleri 74

Şekil 4.24. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerinin 500X büyütmeli alınan SEM görüntüleri 74

Şekil 4.25. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli alınan SEM görüntüleri 75

Şekil 4.26. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri 75

Şekil 4.27. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri 76

Şekil 4.28. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerinin 500X büyütmeli alınan SEM görüntüleri 76

Şekil 4.29. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerinin 5000X büyütmeli alınan SEM görüntüleri 77

Şekil 4.30. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri 78

Şekil 4.31. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri 79

Şekil 4.32. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numuneleri kaplama kalınlıkları ölçümleri 80

Şekil 4.33. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının kaplama kalınlıkları 81

Şekil 4.34. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının kaplama kalınlıkları 81

Şekil 4.35. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları 82

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.36. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları 82

Şekil 4.37. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları 83

Şekil 4.38. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları 84

Şekil 4.39. Kaplama yapılmamış ve SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 kaplanmış numunelerin XRD grafikleri 87

Şekil 4.40. Kaplama yapılmamış ve SPS ve PVD yöntemleri ile Ta_2O_5 kaplanmış numunelerin XRD grafikleri 87

Şekil 4.41. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının XRD grafikleri 88

Şekil 4.42. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının XRD grafikleri 89

Şekil 4.43. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin XRD grafikleri 89

Şekil 4.44. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin XRD grafikleri 90

Şekil 4.45. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları kullanılarak ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerinin XRD grafikleri 90

Şekil 4.46. Kaplanmamış ve ZrO_2 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli 91

Şekil 4.47. Kaplanmamış ve Ta_2O_5 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli 92

Şekil 4.48. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli 93

Şekil 4.49. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli 93

Şekil 4.50. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin açık devre potansiyeli 94

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.51. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin açık devre potansiyeli..... 94

Şekil 4.52. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin açık devre potansiyeli 95

Şekil 4.53. Kaplanmamış ve ZrO_2 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları 96

Şekil 4.54. Kaplanmamış ve Ta_2O_5 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları 97

Şekil 4.55. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları..... 98

Şekil 4.56. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları..... 99

Şekil 4.57. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları 100

Şekil 4.58. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları 101

Şekil 4.59. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları..... 102

Şekil 4.60. Kaplanmamış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon deneyleri sonrası alınan SEM görüntüleri..... 103

Şekil 4.61. SPS yöntemi ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri..... 103

Şekil 4.62. Değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri 104

Şekil 4.63. Değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri 104

Şekil 4.64. PVD yöntemi ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri..... 105

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.65. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin korozyon sonrası alınan SEM görüntüleri 105

Şekil 4.66. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin korozyon sonrası alınan SEM görüntüleri 106

Şekil 4.67. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin korozyon sonrası SEM görüntüleri 107

Şekil 4.68. Kaplanmamış ve SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 10x büyütmeyle alınan stereo mikroskop görüntüleri 110

Şekil 4.69. Kaplanmamış ve SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 30x büyütmeyle alınan stereo mikroskop görüntüleri 111

Şekil 4.70. Kaplanmamış ve SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası SEM görüntüleri 111

Şekil 4.71. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 10x büyütmeyle alınan stereo mikroskop görüntüleri 112

Şekil 4.72. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 30x büyütmeyle alınan stereo mikroskop görüntüleri 112

Şekil 4.73. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası SEM görüntüleri 113

Şekil 4.74. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 10x büyütmeyle alınan stereo mikroskop görüntüleri 113

Şekil 4.75. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 30x büyütmeyle alınan stereo mikroskop görüntüleri 114

Şekil 4.76. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası SEM görüntüleri 114

Şekil 4.77. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 115

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.78. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 115

Şekil 4.79. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri. 116

Şekil 4.80. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 116

Şekil 4.81. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 117

Şekil 4.82. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri 117

Şekil 4.83. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 118

Şekil 4.84. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 118

Şekil 4.85. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerinin aşınma sonrası alınan SEM görüntüleri 119

Şekil 4.86. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 120

Şekil 4.87. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri 121

Şekil 4.88. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri 122

Şekil 4.89. Parlatılmış ve kumlanmış kaplanmamış ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 123

Şekil 4.90. Parlatılmış ve kumlanmış kaplanmamış ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 123

Şekil 4.91. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 123

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.92. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 124

Şekil 4.93. SPS ve PVD yöntemleri ile Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 124

Şekil 4.94. SPS ve PVD yöntemleri ile Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 125

Şekil 4.95. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 125

Şekil 4.96. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 126

Şekil 4.97. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 126

Şekil 4.98. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 127

Şekil 4.99. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 127

Şekil 4.100. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 128

Şekil 4.101. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 128

Şekil 4.102. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 129

Şekil 4.103. PVD ve SPS yöntemleri kombinasyonu ile ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri 130

Şekil 4.104. PVD ve SPS yöntemleri kombinasyonu ile ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri 131

Şekil 4.105. Kaplanmamış ve tek tabaka kaplanmış numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği 132

Şekil 4.106. Paso sayısının kaplamaların aşınma dayanımına etkisi, numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği 132

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.107. Tabakalı kaplanmış numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği 133

Şekil 4.108. Farklı yöntemler ile tabakalı kaplanan numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği 133

Şekil 4.109. Parlatılmış ve kumlanmış kaplanmamış ZK60 Mg alaşım numunelerin temas açısı ölçümleri 134

Şekil 4.110. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri 134

Şekil 4.111. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri 135

Şekil 4.112. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri 135

Şekil 4.113. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri 136

Şekil 4.114. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri 137

Şekil 4.115. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri 137

Şekil 4.116. SPS ve PVD yöntemlerinin her ikisi de kullanılarak ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri 138

Şekil 4.117. Kaplanmamış numunelerin *S.Aureus* bakterisi ile etkileşimi 138

Şekil 4.118. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 tek tabaka kaplanan numunelerin *S.Aureus* bakterisi ile etkileşimi 139

Şekil 4.119. SPS yönteminde Ta_2O_5 kaplamalarda paso sayısının *S.Aureus* bakterisi etkileşimine etkisi 139

Şekil 4.120. SPS yöntemi ile tabakalı kaplanan numunelerde *S.Aureus* bakterisi etkileşimi 140

Şekil 4.121. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 tek tabaka kaplanan numunelerin *S.Aureus* bakterisi ile etkileşimi 140

Şekil 4.122. PVD yöntemi ile tabakalı kaplanan numunelerde *S.Aureus* bakterisi etkileşimi 141

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.123. SPS ve PVD yöntemlerinin her ikisi de kullanılarak ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış tabakalı kaplanan numunelerde *S.Aureus* bakterisi etkileşimi 142

Şekil 4.124. Kaplanmamış ve tek tabaka ZrO_2 kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği 142

Şekil 4.125. Kaplanmamış ve tek tabaka Ta_2O_5 kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği 143

Şekil 4.126. Ta_2O_5 kaplamalarda kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği 143

Şekil 4.127. SPS yöntemi ile tabakalı kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği 144

Şekil 4.128. PVD yöntemi ile tabakalı kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği 145

Şekil 4.129. Her iki yöntem de kullanılarak tabakalı kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği 145

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Hassas kesme cihazı 39

Resim 3.2. Kesilen ZK60 numuneler..... 39

Resim 3.3. Metalografik numune zımparalama cihazı 40

Resim 3.4. Laboratuvar tipi kumlama cihazı..... 40

Resim 3.5. Ultrasonik banyo..... 40

Resim 3.6. Kaplama öncesi hazırlanan numuneler..... 41

Resim 3.7. Hedef malzemeler a) Ta_2O_5, b)ZrO_2..... 42

Resim 3.8. PVD kaplama cihazı ve bölümleri 43

Resim 3.9. Tedarik edilen tozlar ve kimyasallar..... 44

Resim 3.10. Toz partikül boyut ölçüm cihazı..... 45

Resim 3.11. Hazırlanan süspansiyonlar a) Ta_2O_5, b)ZrO_2..... 46

Resim 3.12. Süspansiyon pompa sistemi..... 47

Resim 3.13. SPS Torç bağlantısı..... 48

Resim 3.14. a) SPS torç bağlantısı, b) enjektör 48

Resim 3.15. a) Torç ve robot kol, b) Süspansiyon pompa sistemi, c)Numuneler ve numune tutucu, d)Numune ve plazma arasındaki mesafe 49

Resim 3.16. Kaplama işlemi sırasında alınan bir görüntü 49

Resim 3.17. Yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanılan optik ve stereo mikroskop 50

Resim 3.18. Yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu 50

Resim 3.19. Pürüzlülük ölçüm düzeneği 51

Resim 3.20. Kullanılan X-Işını difraksiyonu cihazı 51

Resim 3.21. Vickers sertlik cihazı 52

Resim 3.22. a) Aşınma deney düzeneği b) Aşınma deneyi şematik gösterimi..... 52

Resim **Sayfa**

Resim 3.23. 3D Profilometre 53

Resim 3.24. Korozyon deney düzeneği 54

Resim 3.25. Temas açısı ölçüm düzeneği ve ölçüm metodu 54

Resim 3.26. Bakteri deney düzeneği..... 55

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

A	Akım (Amper)
Å	Angstrom
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli
GPa	Giga paskal
HV	Vickers Sertliği
I_{kor}	Akım Yoğunluğu
MPa	Megapaskal
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
V	Potansiyel (Volt)

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
EDS	Elektron Dağılım Spektrometresi
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
Ra	Pürüzlülük değerleri aritmetik ortalaması
RF	Radyo Frekans
Rz	Ortalama pürüzlülük derinliği
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SPS	Süspansiyon Plazma Sprey
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde, biyomalzemelerin üretimi ve geliştirilmesine yönelik araştırmalar, sağlık sektöründe önemli bir yer tutmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücuduyla etkileşim halinde olan malzemelerdir ve genellikle vücutta işlevini yerine getiremeyen, hastalıklı veya zarar görmüş organ veya dokuyu destekleme veya bu organ ve dokuların yerini alma amacıyla kullanılmaktadır (Ibrahim, Sarhan, Yusuf, ve Hamdi, 2017; Manivasagam, Dhinasekaran, ve Rajamanickam, 2010).

Bu malzemeler, modern tıbbın birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, protezler, ameliyat iplikleri, vidalar, kalp pilleri, işitme cihazları, omurga fiksatörleri, diş telleri, silikon uygulamaları, endoskopi cihazları ve biyosensörler gibi ürünlerde sıkça karşımıza çıkarlar. Ayrıca, vücutla etkileşim halindeki cihazlar, ekipmanlar ve teşhis kitlerinde de biyomalzemelerin kullanımı oldukça yaygındır (Ramakrishna, Mayer, Wintermantel, ve Kam, 2001). Ancak, biyomalzemelerin insan vücudunda kullanılabilmesi için sağlıklı, etkili ve güvenilir olması gerekmektedir. Bu nedenle, bir biyomalzemenin üretimi ve karakterizasyonu uzun bir süreç gerektirir. Bu süreç, malzeme seçiminden tasarım ve üretime, mekanik deneylerden korozyon deneylerine, antibakteriyel özellik incelemelerinden denek hayvanlar üzerinde denemelere kadar çeşitli adımları içerir. Yeni bir biyomalzeme geliştirebilmek için disiplinler arası bir yaklaşım gereklidir. Bu genellikle malzeme bilimi mühendisleri, biyomedikal mühendisleri, klinik uzmanlar ve patologlar arasında gerçekleşir. Bu şekilde, sağlık alanında kullanılan biyomalzemelerin kalitesi ve etkinliği artırılarak, hastaların yaşam kalitesi iyileştirilmeye çalışılmaktadır (Ramakrishna, Huang, Kumar, Batchelor, ve Mayer, 2003).

Biyomalzemeler metalik, seramik, polimerik veya kompozit olabilir. Bir biyomalzemenin vücut içerisinde uzun süre kalabilmesi için bazı mekanik özelliklere, yüksek aşınma direncine, biyoinertliğe (vücut sıvısı içinde korozyona dayanıklı olma), biyouyumluluğa ve osseointegrasyon (kemik dokusu ile bağ yapabilme) özelliğine sahip olması gerekmektedir. İstenilen bu özelliklerin çoğu kullanım yerine göre değişir. Örneğin vücut içinde pH değeri dokulara göre 1 ile 9 arasında değişkenlik gösterebilir. Kullanılacak olan biyomalzemenin o bölgedeki pH değerine uyum sağlaması önemlidir (Kokubo, Kim, ve Kawashita, 2003; Manivasagam ve diğerleri, 2010). Buna benzer şekilde günlük yaşantımızda vücudumuzun

farklı bölgeleri, farklı türde ve şiddette gerilmelere maruz kalabilir. Örneğin; kemikler yaklaşık 4 MPa basma gerilmesine maruz kalırken, tendonlar 40 ile 80 MPa arasında çekme gerilmelerine maruz kalabilir. Sıçrama gibi faaliyetler yaparken ise bu gerilmeler yerine göre vücut ağırlığının 10 katına kadar çıkabilir (Ramakrishna ve diğerleri, 2001). Kullanılacak biyomalzemenin sertlik, elastisite modülü, mukavemet değerleri önemlidir. Bunun yanında belirli aralıklarla veya sürekli yük taşıyacak biyomalzemeler için yorulma dayanımı da önemli bir parametredir (Li, Chu, ve Chu, 2016).

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

Mg alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek ve biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamak amacıyla fiziksel buhar biriktirme (Gray ve Luan, 2002), iyon implantasyonu (Hiromoto, Inoue, Taguchi, Yamane, ve Ohtsu, 2015; Hornberger, Virtanen, ve Boccaccini, 2012), mikro ark oksidasyonu (Zhang ve diğerleri, 2015), plazma elektrolitik oksidasyon (Hornberger ve diğerleri, 2012), elektroforetik (Manoj Kumar, Kuntal, Singh, Gupta ve diğerleri, 2016; Xiong, Lu, Wang, ve Song, 2015), sol-jel (Agarwal, Curtin, Duffy, ve

Jaiswal, 2016; Rojaee, Fathi, ve Raeissi, 2014), sıçratma (Kiahosseini, Afshar, Mojtahedzadeh Larijani, ve Yousefpour, 2017) teknikleri kullanılarak yapılan seramik, polimerik ve metalik esaslı kaplamalar mevcuttur.

Tantal, Ti alaşımlarına az miktarda eklenerek veya çeşitli yöntemlerle biyomalzemeler üzerine kaplanarak kullanılan, korozyon ve aşınma dayanımı yüksek, optik ve görüntülenme özellikleri iyi (MRI uyumlu) ve antibakteriyel özellik gösteren bir malzemedir (Chang, Huang, Chen, Lai, ve Wen, 2014; Zhou ve diğerleri, 2013). Vücut içinde kullanıma uygun, biyoinert ve insan vücudunda toksik etkiye neden olmayan bir malzemedir (Chang ve diğerleri, 2014; Frandsen, Brammer, Noh, Johnston, ve Jin, 2014; Rahmati ve diğerleri, 2015a; Sun, Chang, ve Huang, 2013; Rahmati ve diğerleri, 2015b). Günümüzde biyomalzeme sektöründe kullanılmakta olan alaşımlara ilave element olarak veya oksitli formda kullanımları mevcuttur. Literatürdeki çalışmalarda Ta_2O_5 kaplama uygulamaları titanyum ve alaşımları üzerine uygulanmış ve sınırlı sayıda çalışmaya uygulanan bu seramik tabakanın nihai biyomalzemeye antibakteriyel özellik kazandırdığını ve bakteri tutulumunu sınırlandırdığını göstermiştir. Ayrıca bulk malzeme olarak kullanımda da, NiTi alaşım grubunun üzerine kaplama tabakası olarak kullanımda da MRI uyumluluğunu arttırdığı ve alaşımı X-Işınları altında daha görünür kıldığını göstermiştir. Bu durum özellikle stent ve implant uygulamalarında iyileşme takibinin yapılabilmesi için önem arz etmektedir.

Zirkonyum, genelde oksitkli formada kullanılan, biyomalzeme sektöründe özellikle diş protez ve kaplama uygulamalarında tercih edilen, rengi ve dokusu nedeni ile uygulamalarda estetik bir görünüş kazandıran aynı zamanda mekanik özelliklerinin üstün olması sebebi ile farklı kuvvetler altında ufalanmadan veya kırılmadan çalışmaya imkan veren özelliklere sahiptir. Literatürdeki çalışmalarda ZrO_2 kaplama tabakasının biyomalzeme uygulamalarında kullanımına yönelik çalışmalar, titanyum ve alaşımlarının biyouyumluluk özelliklerini arttırdığı yönünde olumlu sonuçlar göstermiştir (Kumari ve Majumdar 2017; Kumar ve diğerleri, 2022).

Yapılan tez çalışmasında, ZK60 Mg alaşımının korozyon hızının minimize edilmesi ve literatüre antibakteriyel özellikli, kemik ile benzer yoğunlukta bir biyomalzeme kazandırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, temin edilen ZK60 Mg alaşımlarının yüzeyleri farklı pürüzlülük değerlerinde hazırlanmış ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve süspansiyon plazma sprey (SPS) yöntemleri ve bu yöntemlerin kombinasyonları ile, ZrO_2

ve Ta_2O_5 tabakaları ve bunların tabakalı kompozit kaplamaları uygulanarak numuneler elde edilmiştir. ZK60 Mg alaşımlarında kaplama işlemleri öncesinde her iki yöntem için de yüzey pürüzlülüklerindeki farklılıkların kaplama morfolojisine, elektrokimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklere etkisinin incelenmesi; tercih edilen kaplama tabakalarının tek tabaka ve tabakalı olarak kaplama uygulamalarında morfolojik, mekanik, elektrokimyasal ve biyolojik özelliklerdeki değişimin tespiti; kullanılan yöntemlerin birbirine göre avantaj ve dezavantajlarının biyomalzeme uygulamalarında kullanımı için değerlendirilmesi hedeflenerek incelemeler yapılmıştır. İlk olarak kumlama ve parlatma yüzey işlemleri kullanılarak ZK60 Mg alaşım yüzeyleri hazırlanmıştır. Bu alaşım yüzeylerine PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplamalar, SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplamalar, her iki yöntemle de uygulanan PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonu ile tabakalı kaplamalar ve her iki yöntemin kombinasyonları ZrO_2 ve Ta_2O_5 tabakalı kaplamalar üretilmiştir. Aynı zamanda literatürde sınırlı çalışmanın bulunduğu SPS yöntemine yönelik paso sayılarının kaplama morfolojik, elektrokimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerinin değerlendirilebilmesi amacı ile hem ZrO_2 hem de Ta_2O_5 kaplamalarda değişen paso sayılarında kaplama uygulamaları da gerçekleştirilmiştir. Altlık olarak kullanılacak ZK60 Mg alaşımlarının, SPS yönteminde kullanılması planlanan tozların ve PVD yönteminde kullanılacak hedeflerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kaplamaların üretimleri gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış numunelerin karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılım spektrometreli (EDS) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey profilometresi kullanılmıştır. Korozyon deneyleri elektrokimyasal potansiyodinamik korozyon deney ünitesi kullanılarak, hazırlanan yapay vücut sıvısı (SBF; simulated body fluid) içinde gerçekleştirilmiştir. Kuru kayma koşullarında aşınma deneyleri gerçekleştirilmiş ve aşınma izlerinin stereo mikroskop ve SEM görüntüleri alınmıştır. Aşınma sonrası izlerin 2D ve 3D profilometre ölçümleri yapılmış ve hacim kaybı hesapları değerlendirilmiştir. Kaplanmış numunelerin sertlik deneyleri gerçekleştirilmiştir ve numunelerin aşınma oranları ile sertlikleri tartışılmıştır. Yüzey özelliklerinin tespiti için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca antibakteriyel özellik tespiti için gram pozitif *S.Aureus* bakteri grubu kullanılarak bakteri deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomalzemeler

"Biyomalzemeler" terimi, hastalıkların tedavisinde uygulanabilecek ve canlı dokular ile uyumlu malzemeleri ifade etmektedir (Hench ve Thompson, 2010). Bu malzemeler yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi, biyouyumluluk ve biyobozunabilirlik gibi özel niteliklere sahiptirler (Lucas ve Lemons 1992). Rejeneratif tıp, doku mühendisliği ve tıbbi cihazların geliştirilmesinde biyomalzemeler, doku büyümesini teşvik etmesi ve hasta sonuçlarını iyileştirmesi sebebi ile kritik öneme sahiptirler (Peppas ve Langer 1994). Biyomalzemeler, doğal kaynaklardan türetilebildikleri gibi laboratuvar ortamında metaller ve alaşımları, polimerler, seramikler, kompozit malzemeler gibi çeşitli materyaller kullanılarak sentezlenebilirler ve bu durum onlara çeşitli yapısal özellikler kazandırır. Biyomalzemeler, canlı sistemlerin tamamını veya bir kısmını etkileyerek, insan fizyolojisinin doğal işlevlerini destekleyerek, geliştirerek veya yerine koyarak tıbbi amaçlar için kullanılmaktadır (Mohammed, Qadir, Ahmed, Mohammedamin ve Ahmed, 2023).

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler genel olarak doğal ve sentetik olmak üzere iki temel kategoriye ayrılır. Doğal biyomalzemeler arasında kollajen, ipek, hijalüronik asit ve kitosan gibi malzemeler yer alır. Bu malzemeler genellikle hayvanlardan veya bitkilerden elde edilir ve biyouyumluluk ile biyobozunurluk özellikleri açısından üst düzeyde performans sergilerler. Ancak sentetik biyomalzemeler doğal kaynaklardan elde edilemez; genellikle kimyasal sentez yoluyla üretilirler. Biyomalzemeler, biyoseramikler, metalik biyomalzemeler, biyopolimerler ve biyokompozitler olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadırlar (Zarrintaj ve diğerleri, 2023; Asri ve diğerleri, 2017).

2.2.1. Metalik Biyomalzemeler

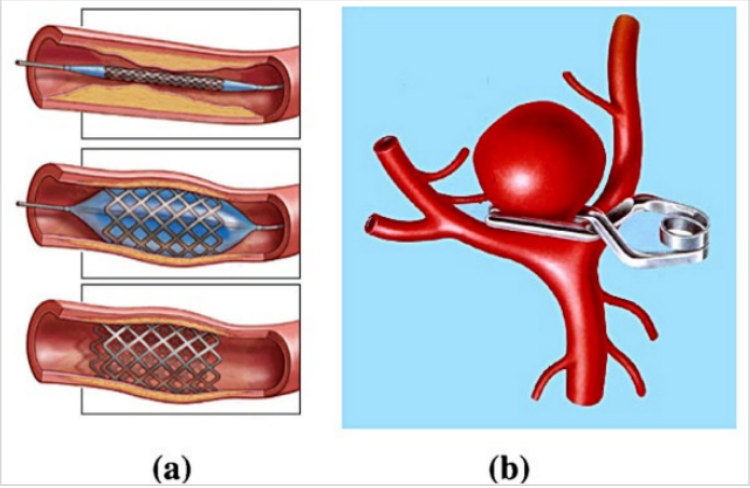
Metalik biyomalzemeler, genellikle biyomedikal uygulamalar için tasarlanmış ve metalik özelliklere sahip malzemelerdir. Bu tür malzemeler ortopedik implantlar, dental implantlar ve kardiyovasküler stentler gibi çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metalik

biyomalzemelerin mekanik mukavemeti ve dayanıklılığı, bu malzemelerin temel avantajlarındandır (Niinomi 2008; Oshida, 2007). Bunun yanısıra, metalik biyomalzemeler vücudun gerilim ve streslerine dayanabilirler, uzun süreli ve güvenilir destek sağlarlar. Ayrıca, genellikle biyoinert olmamaları sebebiyle canlı hücrelere ve organlara zarar vermezler (Aherwar, Singh ve Patnaik, 2016; Niinomi, 2002).

Çizelge 2.1. Metalik biyomalzemelerin türleri ve uygulamaları (FDA, Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi).

Malzeme Türü	Birincil Kullanım Alanları
Paslanmaz çelikler	Geçici cihazlar (kırık plakaları, vidalar, kalça çivileri) (Class II) (Nouri ve Wen, 2021; Narayan, 2012) Total kalça protezleri (Class II) (Ghalme vd., 2016; Nuno vd., 2006)
Co bazlı alaşımlar	Total eklem protezleri (dövme alaşımlar) (Aherwar ve diğerleri, 2016; Yan, Neville ve Dowson, 2007) Dişçilik dökümleri (Class II) (Galo vd., 2014; Al Jabbari, 2014)
Ti bazlı alaşımlar	CoCrMo veya seramik femur başları ile toplam kalça protezlerinin sapı ve kupası (Class II) Yang vd., 2014, Jain ve Parashar, 2022; Gepreel ve Niinomi, 2013) Başka tür kalıcı cihazlar (çiviler, kalp pilleri) (Class III) (Geetha, Singh, Asokamani ve Gogia, 2009)
NiTi	Ortodontik diş ark telleri (Class I) (Yoneyama ve diğerleri, 1992; Eliades, Eliades, Athanasiou ve Bradley, 2000; Pandis ve Bourauel, 2010; Abdelrahman, Al-Nimri, Al Maaitah, 2015) Damar stentleri (Class III) (Chun, Levi, Mohanchandra, Fishbein ve Carman, 2010; Plant, Grant ve Leach, 2005) Vena kava filtresi (Class III) (Duerig, 2002; Wayman, 1980) İntrakraniyal anevrizma klipsleri (Class II) (Yoo ve diğerleri, 2016) Yapay kalp için kasılabilir yapay kaslar (Class III) (Potnuru ve diğerleri, 2014) Ortopedik zımbalar (Class I) (Machado ve Savi, 2003; Mereau ve Ford, 2006; Kuo ve diğerleri, 2013)
Mg	Biyobozunur ortopedik implantlar (Class III) (Tsakiris, Tardei ve Clicinschi, 2021)
Ta	Plastik cerrahi ve beyin cerrahisi için tel dikişler (Class III) (Fox, 1949) Bir radyografik işaretleyici (Class II) (Aronson Aronson, Jonsson ve Alberius, 1985)

Metalik biyomalzemeler, uzun vadeli implant uygulamaları için kullanılan biyomalzemelerin önemli bir özelliği olan korozyona karşı yüksek direnç göstermektedir. Metalik biyomalzemelerin bir diğer avantajı işlevselliklerini ve biyouyumluluklarını artırmak için seramik veya polimer kaplamalar gibi biyomedikal uygulamalarda daha kolay ve kullanışlı hale getiren özelleştirilebilir olmalarıdır (Zindani, Kumar ve Davim 2019). Tıp alanında metalik biyomalzemeler, implant yapıları veya cerrahi implantlar gibi tıbbi cihazların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler üstün mekanik özellikleri (yorulma ve aşınma dayanımı, korozyon direnci) özellikleri nedeniyle yük taşıyan ortopedik ve dental uygulamalar için uygundur. Metalik biyomalzemelerin ana türleri ve tıp alanındaki temel uygulamaları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Okazaki ve Gotoh, 2008; Oshida 2007). Bu uygulamalar arasından NiTi uygulamalarına yönelik bir örnek ise Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. (a) Vasküler stent ve (b) anevrizma klipsi uygulamaları için NiTi alaşımı (Dai vd., 2016)

En yaygın olarak kullanılan biyo-inert metaller arasında cerrahi paslanmaz çelik (316L), kobalt-krom (CoCr) alaşımları ve titanyum (Ti) alaşımları bulunmaktadır. Bu metaller, üstün mekanik özelliklere, yorulma dayanımı, aşınma ve korozyon direncine sahiptirler. Özellikle Ti6Al4V alaşımı (Zakaria, Hamdi, Todoh, Yusof ve Arai, 2024), 316L paslanmaz çelik (SS) (Clemow ve Daniell, 1979), Co-Cr-Mo (Al Jabbari, 2014) ve nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımı (NiTi-SMA) (Mohammed, Balci, Dagdelen, Saydam, 2022; Abdullah vd., 2023), diğer biyomalzemeler olan polimerler ve seramiklere kıyasla daha sık tercih edilmektedir.

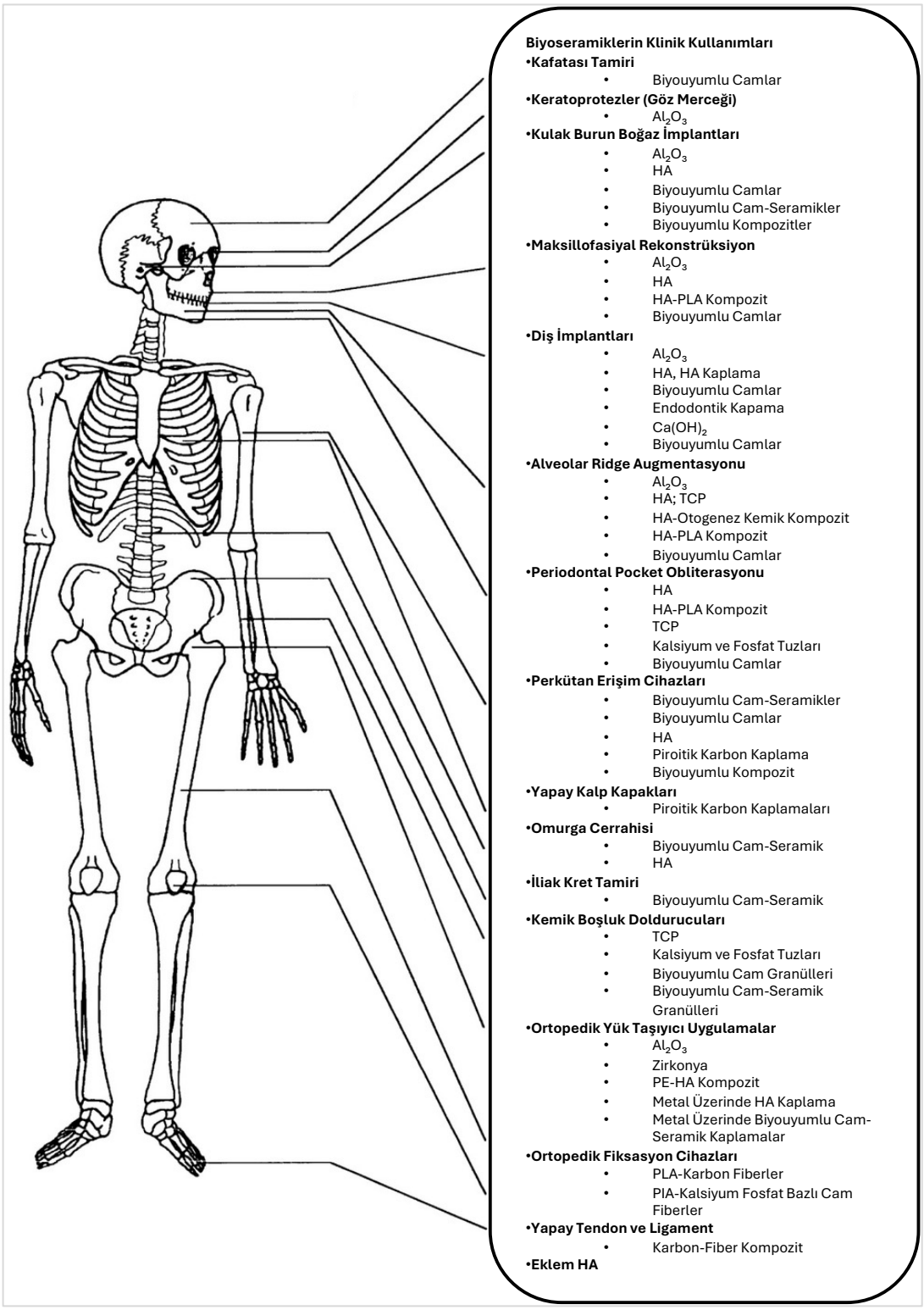
2.2.2. Seramik Biyomalzemeler

Biyoseramikler, tıbbi uygulamalar için biyolojik sistemler ile etkileşime girmeyi amaçlayan seramik malzemelerdir. Bu malzemeler biyobozunabilirlikleri, mekanik özellikleri ve doku onarım yetenekleri nedeniyle biyomalzemeler alanında büyük ilgi görmektedir (Ravaglioli ve Krajewski, 1991). Seramikler, tıbbi tedavi amaçlı olarak insan vücudunun çeşitli bölgelerine implant edilen seramik malzemelerdir. Biyoseramiklerin insan vücudunda kullanımına yönelik bir görsel Şekil 2.2'de verilmiştir. Biyo-aktif ve biyo-inert seramikler, insan sert dokularının yerine kullanılan biyoseramiklerin iki temel grubunu oluşturur. Yüzey biyoaktif seramikler ve biyobozunur seramikler (hücreler tarafından parçalanıp emilerek biyolojik dokular tarafından yerine konulabilen seramikler), biyoaktif seramiklerin birer türüdür (Hench, 1991).

Biyo-inert seramik malzemeler, hastanın vücuduna implant edildikten sonra kimyasal olarak stabil kalan malzemelerdir; yani özelliklerinde olumsuz değişiklikler olmaz ve yan etkilere neden olmazlar. Biyoseramikler, doku hücreleri tarafından emilmeden önce insan dokuları tarafından çevrelenir. Bu malzemeler genellikle cam, karbon, pirolitik karbon ve α-Al_2O_3'ten oluşur (Hussain ve Al-Sarraf, 2022). Bir biyoseramik malzemesi, biyolojik bir ortamda hücreler tarafından kısmen veya tamamen çözündüğü veya emildiği ardından kemik ile güçlü bir bağ oluşturmak üzere entegre olduğu durumda "biyoaktif seramikler" olarak adlandırılır. Bu malzemeler genellikle trikalsiyum fosfat, hidroksiapatit ve kalsiyum fosfat camı içerir (Ducheyne, 1994). Alümina, zirkonya, hidroksiapatit, biyoaktif cam ve kalsiyum fosfat seramikleri biyoseramikler arasında en yaygın kullanılanlardandır. Alümina ve zirkonya, mükemmel dayanıklılıkları ve aşınma dirençleri nedeniyle diş hekimliği ve ortopedik implantasyon için ideal malzemeler olarak bilinmektedir (Gül, Albayrak ve Çinici, 2020; Dorozhkin, 2018)

Hidroksiapatitin kemik mineral bileşenine güçlü benzerliği ve osseointegrasyonu kolaylaştırma yeteneği nedeniyle implant kaplama ve kemik greftlemesi için sıkça kullanıldığı bilinmektedir (Block ve diğerleri, 1996). Biyoaktif cam, kemik büyümesini engelleyen iyonları yakalayıp yok edebilir böylece enfeksiyonu önleyebilir (Jones vd., Jones, Brauer, Hupa ve Greenspan, 2016). Biyobozunur kalsiyum fosfat seramikler ise kemik yenilenmesini destekler (Dorozhkin, 2018). Ayrıca cam-seramikler, karbon bazlı biyoseramikler, silika bazlı biyoseramikler ve polimerlerden türetilmiş seramikler gibi

çeşitli diğer biyoseramik türleri diş restorasyonları, ilaç taşıma sistemleri, doku mühendisliği iskeleleri ve biyosensörler gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarında kullanılabilir (Kokubo 2008; Mohammed ve diğerleri, 2023).



Şekil 2.2. Biyoseramiklerin insan vücudunda uygulanması (Dorozhkin, 2018).

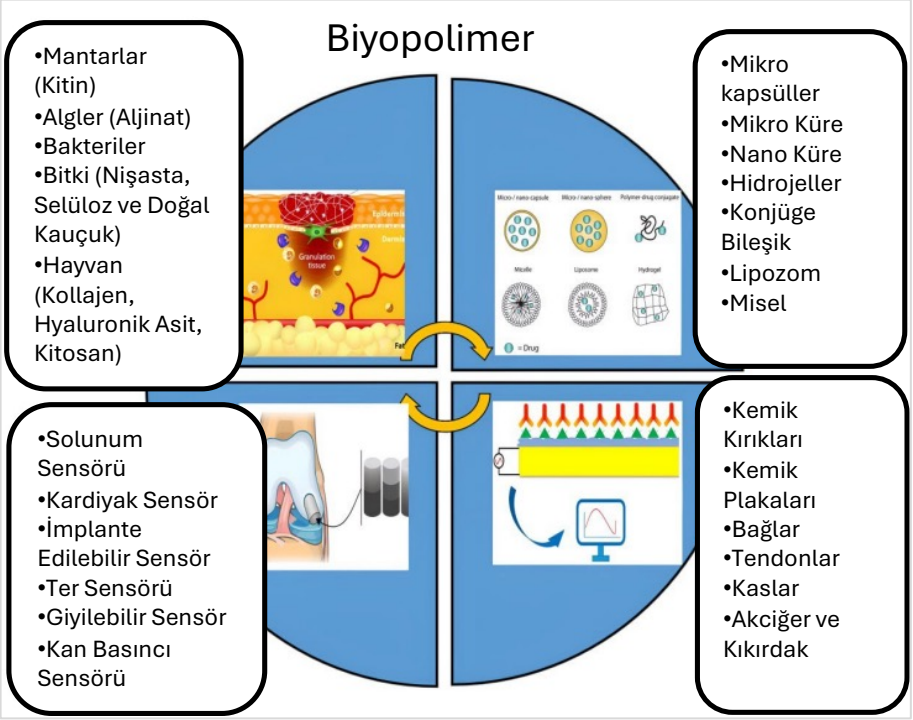
2.2.3. Polimerik Biyomalzemeler

Biyopolimerler, doğal olarak üretilen ve bitkiler, hayvanlar veya mikroorganizmalar gibi canlılardan elde edilen organik malzemelerdir. Biyobozunur ve toksik olmayan yapıları ile sentetik polimerlere kıyasla daha küçük bir karbon ayak izine sahip olduklarından daha çevre dostu seçenekler olarak değerlendirilmektedirler. Biyopolimerler, her biri kendine özgü özelliklere ve kullanım alanlarına sahip çeşitli formlarda bulunur. Yaygın olarak kullanılan örnekler arasında DNA, proteinler, karbonhidratlar ve selüloz bulunmaktadır. Bu tür polimerler tekstiller, tıbbi cihazlar, ambalaj ürünleri ve yapıştırıcılar gibi çeşitli malzemelerin üretiminde kullanılabilir. Biyopolimerler, geniş bir uygulama yelpazesinde değerlendirilmektedir; örneğin, tıp endüstrisi kolajen ve kitosan gibi biyopolimerleri ilaç taşıma sistemleri ve doku mühendisliği alanlarında kullanmaktadır (Jithendra ve diğerleri, 2023).

Biyopolimerler, üç ana gruba ayrılmaktadır. Tıbbi tedavide kullanılan malzemelerin, hastanın vücudunda herhangi bir yan etkiye neden olmamak için biyouyumlu olması gerekmektedir. Çoğu biyopolimer, yüksek biyouyumluluğa sahip biyomalzemeler olup, hem implantlar olarak hem de tıbbi cihazların üretiminde önemli ve yaygın kullanımlara sahiptir. Biyouyumluluğun yanı sıra, biyopolimerler biyoaktivite, uzun vadeli stabilite, biyobozunma ve toksik olmama gibi birçok benzersiz özelliğe sahiptir. Bu özellikler, biyopolimerleri birçok alanda, özellikle tıpta, cazip hale getirmektedir (Mohammed ve diğerleri, 2023).

Şekil 2.3, biyopolimerlerin yaygın tıbbi uygulamalarını göstermektedir ve bu uygulamalar literatüre dayalı olarak açıklanmıştır. Doku mühendisliğinde, biyopolimerler hücre ve dokuların büyümesine yardımcı olabilen iskelelerin oluşturulmasında kullanılır. Biyopolimerler ile yapay organlar, deri, kemik ve kıkırdak üretilebilir (Zarrintaj ve diğerleri, 2023). Kitosan, aljinat, kolajen ve hiyalüronik asit gibi biyopolimerler, doku mühendisliğinde sıkça kullanılan malzemelerdir (Biswal 2021, Stoppel, Ghezzi, McNamara, Iii ve Kaplan, 2015). Bu malzemeler, dikiş, sabitleme, yapışma, kaplama, oklüzyon, izolasyon, temas inhibisyonu, hücre çoğalması, doku rehberliği ve kontrollü ilaç teslimi gibi çeşitli doku mühendisliği uygulamalarında başarıyla kullanılmışlardır. Tıbbi cihazların üretiminde bile, biyopolimerler bileşen malzemesi olarak kullanılabilir. Molekül ağırlığı, kayganlık, malzeme kimyası, su emilimi ve bozulma, form ve yapı, çözünürlük, hidrofiliklik/hidrofobiklik, erozyon süreci ve yüzey enerjisi, bu biyomalzemelerin tıbbi

cihazlarda kullanılmasını tavsiye etmek için en uygun özelliklerdir (Gheorghita, Anchidin-Norocel, Filip, Dimian, Covasa, 2021). İmplantlar, yara örtüsü, doku iskeleleri ve ilaç taşıma sistemleri, biyopolimerler temelinde üretilen yaygın tıbbi cihazlardandır (Rebelo, Fernandes ve Fangueiro, 2017).



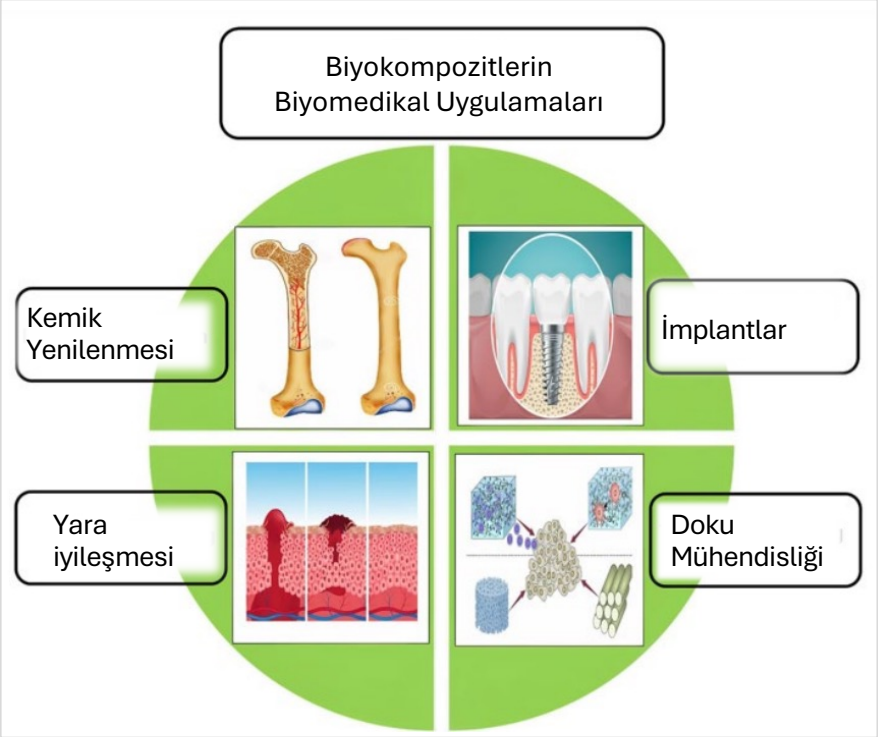
Şekil 2.3. Biyopolimerlerin tıbbi uygulamaları (Biswas ve diğerleri, 2021)

Yara iyileşmesi alanında alginate, kitosan, kolajen, hyalüronik asit ve ipek fibroin gibi biyopolimer tipleri en uygun olarak kabul edilir. Bu biyopolimerler yara örtüleri, hidrojeller ve doku iskeleleri gibi ürünlerde yara iyileşmesini teşvik etmek için kullanılmaktadırlar. İlaç taşıma alanında ise biyopolimerler esneklikleri, biyouyumlulukları ve düşük toksisiteleri sayesinde kapsülleme ajanları ve katı monolitik matris sistemleri gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar (Gheorghita ve diğerleri, 2021; Singh, 2011; Abbasi, Panda, Arora, Layek ve Bera, 2021).

2.2.4. Kompozit Biyomalzemeler

Biyokompozitler, hem biyolojik hem de biyolojik olmayan bileşenler içeren kompozit malzemelerdir. Bu malzemeler genellikle, doğal liflerin (örneğin, bitki veya ahşap lifleri) bir polimer matrisi ile birleştirilmesiyle oluşturulurlar. Doğal lifler kompozite güç ve sertlik

kazandırırken, polimer matrisi bağlayıcı malzeme olarak işlev görür. Biyokompozitler inşaat malzemeleri, otomotiv bileşenleri, biyouygulamalar ve tüketici ürünleri gibi geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Standart kompozitlerle karşılaştırıldığında, biyokompozitlerin daha düşük ağırlık, artırılmış sürdürülebilirlik ve çevreye daha az zararlı etkiler gibi birkaç avantajı vardır. Ayrıca, biyokompozitlerin biyobozunur olma potansiyeli, onları sentetik kompozitlere kıyasen daha çevre dostu bir alternatif haline getirmektedir (Fowler, Hughes ve Elias, 2016). Biyokompozitlerin çeşitli türleri bulunmaktadır (Mohammed ve diğerleri, 2023; Sapuan, Nukman, Osman ve Ilyas, 2020). Biyokompozitlerin biyomedikal uygulamalarına örnekler Şekil 2.4'te verilmiştir. Görselde kemik yenilenmesi için kemik yapıları, ortopedik/dental implantlar için diş implantları, yara iyileşmesi için yara kapanma süreci ve doku mühendisliği için hücre ve doku yapılarına ait uygulamalar gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Biyokompozitlerin biyomedikal uygulamaları (Valente ve diğerleri, 2020).

Temel biyomalzemelerden, Polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA) ve polikaprolakton (PCL) gibi biyomalzemeler, biyokompozitlerin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşenler, biyouyumluluk ve biyobozunabilirlik özellikleri sayesinde tıbbi implantlarda kullanım için uygundur. İpek fibroin/alginat karışımı sünger türünde biyokompozitler, doku mühendisliği ve yara iyileşmesi uygulamalarında önemli rol

oynamaktadır. İpek fibroin, mekanik dayanım sağlarken, alginat hücre gelişimi için hidrofilik bir ortam sunar. Doğal lif takviyeli biyokompozitler, selüloz, kitin ve lignin gibi doğal lifler içeren biyokompozitler, düşük maliyet, düşük yoğunluk ve biyobozunabilirlik özellikleri ile dikkat çeker. Bu özellikler, onları tıbbi implantlarda kullanım için ideal hale getirir. Organik/inorganik hibrit biyokompozitler grubunda hidroksiapatit ve kolajen gibi kemik rejenerasyonu ve ortopedik implantlarda kullanıma uygun olan biyokompozitler bulunur. Bu tür biyokompozitler, hem organik hem de inorganik bileşenlerin avantajlarını bir araya getirir. Selüloz nanolifleri ile polimer matrikslerden oluşan nanoselüloz kompozitler ise biyokompozitler, yara iyileşmesi ve doku mühendisliği gibi uygulama alanlarında kullanılabilirler. Nanoselüloz kompozitler, yüksek mekanik dayanım ve biyouyumluluk özellikleri ile öne çıkmaktadır (Fowler ve diğerleri, 2016; Ramakrishna ve diğerleri, 2003; Valente, Brolo ve Suleman, 2020).

2.3. Magnezyum Alaşımları

Magnezyum alaşımları; mukavemetini arttıracak bazı alaşım elementlerini bünyesinde barındıran, uygulamalarda kullanılan diğer metallere göre daha düşük özgül ağırlıklara sahip alaşımlar olup, “hafif metaller” olarak ifade edilen gruptadır. Günümüzde başta alüminyum ve magnezyum olmak üzere hafif metallerin farklı uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmaktadır (Brandes ve Brook, 1998; Westengen, 2001; Tokunaga, Sotomoto, Ohno ve Matsuura, 2020). Magnezyum elementi, ilk olarak 1808 yılında keşfedilmiş, dünyamızda fazlaca bulunan toprak alkali bir elementtir. Hekzagonal sıkı paket yapıya sahiptir ve oda sıcaklığındaki yoğunluğu 1,738 g/cm^3’tür (Westengen, 2001). Magnezyumun özgül ağırlığı çelik ve alüminyum ile karşılaştırıldığında alüminyumdan %33 ve çelikten %77 oranında daha düşüktür (Brandes ve Brook, 1998; Haghshenas, 2017; Tokunaga ve diğerleri, 2020). Yüksek termal iletkenliğe, iyi işlenebilirliğe sahiptir ve kolaylıkla geri dönüştürülebilir (Gray ve Luan, 2002; Kainer, 2003). Saf magnezyuma ait fiziksel ve mekanik özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir. Magnezyuma çeşitli ilave elementler eklenerek farklı özellik kombinasyonları elde edilebilir.

Çizelge 2.2. %99,9 Saflıkta Magnezyumun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri (Smith, 1994; Westengen, 2001)

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

Birçok element gibi magnezyum da saf halde uygulamalarda kullanım için yeterli mukavemete, korozyon ve aşınma dayanımına sahip değildir (Tokunaga ve diğerleri, 2020). Uygulamalarda kullanım için bazı özelliklerinin geliştirilmesi gerekir. Bünyesine eklenen alaşım elementleri ile magnezyumun mekanik dayanımı arttırılabilir ve bu, magnezyumun dayanımını arttırmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştiren ana mekanizmalar katı eriyik sertleşmesi ve çökelme sertleşmesi şeklindedir. Katı eriyik sertleşmesinde alaşım elementlerinin atom çaplarının farklılığından kaynaklı, kafes gerilmeleri ve dislokasyon hareketinin engellenmesi etkili olmaktadır. Çökelme sertleşmesinde ise alaşım elementinin düşük sıcaklıklardaki çözünürlüğü ile alakalıdır ve aşırı doymuş katı çözelti fazından zaman ve sıcaklığın fonksiyou olarak intermetalik bir fazın çok küçük boyutlarda ve homojen çökelmesi sonucunda malzemenin sertlik ve mukavemeti artar. Bu uygulama en yaygın Al, Mg ve Ti alaşımlarında kullanılır (Nie and Wang, 2019). Mevcut intermetalik fazın Mg içeriği ve uygulama sıcaklığındaki kararlılığı önemlidir (Kainer, 2003).

Günümüzde, magnezyum ve alaşımları çeşitli avantajlara sahiptir. Yerkabuğunda oldukça fazla bulunuyor olması, kolay dökülebilir ve yüksek hızlarda işlenebilir olmaları, ses ve darbe sönümleme özelliklerinin iyi olması ve kontrollü atmosfer altında iyi kaynak edilebilirliklerinin olması magnezyum ve alaşımlarının avantajları olarak sıralanabilir (Gray ve Luan, 2002; Pan, Yang ve Chen, 2016; Staiger, Pietak, Huadmai ve Dias, 2006). Fakat

bu avantajların yanında bazı dezavantajları da elbette mevcuttur. Hegzagonal sıkı paket yapıda olmaları soğuk şekillendirilebilirliklerini sınırlandırır. Yorulma ve sürünme dayanımları düşüktür (Gray ve Luan, 2002). Ayrıca Mg ve alaşımları özellikle flor, klor gibi iyonların bulunduğu ortamlarda çok düşük korozyon dayanımına sahiptir (Song vd., 2011).

Döküm, toz metalürjisi ve ekstrüzyon yöntemleri Mg alaşımları için sıklıkla kullanılan üretim yöntemlerindendir (Kainer, 2003). Magnezyum ve alaşımları ASTM A275 standardına göre harf kodları ile isimlendirilir. Bu harf kodları içerdikleri alaşım elementlerini temsil eder. Örneğin sıklıkla kullanılan "A" harf kodu alüminyum alaşım elementine, "Z" harf kodu çinko elementine, "K" harf kodu zirkonyum elementine, "W" harfi itriyum elementine aittir. Nadir toprak elementleri ise "E" harf kodu ile temsil edilir. Alaşımın içerdiği bu alaşım elementlerinin miktarları ise harf kodlarından sonra rakam ile bu elementlerin yüzdelerini gösterecek şekilde yazılır. Yani ZK60 alaşımı için Z, Çinko elementinin varlığını ve K, Zirkonyum elementinin varlığını gösterir. Çinko ve zirkonyum alaşım içinde en fazla miktarda bulunan iki elementi ifade eder ve bu miktarlar ise devamındaki rakamlar ile belirtilmiştir. ZK60 alaşımı %5-6 Zn ve %0,3-0,9 Zr içerir (Gupta ve Sharon, 2010).

Bünyeye ilave edilen alaşım elementleri magnezyuma farklı özellikler kazandırır. Al ve Mn içeren AM serisi alaşımlar, yüksek darbe dayanımları ve toklukları nedeni ile kullanılır. Al ve Si elementlerini içeren AS serisi alaşımların aşınma dayanımları diğer alaşım gruplarına göre daha yüksektir. AZ serisi Al ve Zn alaşım elementlerini içeren alaşımlar ise magnezyum alaşımları arasında en yüksek korozyon dayanımına sahip olan alaşım serisidir. Her alaşım grubu özelliklerine göre, aktarım yapan parçalarda, otomotiv ve havacılık uygulamalarında, farklı alanlarda kullanılabilir (Baker ve Williams, 1955; Gupta ve Sharon, 2010; Song, 2011; Song ve Atrens, 1999). İçerdiği alaşım elementine göre çok farklı özellikler sergileyebilen Magnezyum alaşımları otomotiv, havacılık, elektronik, savunma, enerji ve biyomalzeme gibi pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanımı tercih edilmektedir. Ancak yüksek kimyasal reaktivitesi, diğer metallerde de olduğu gibi agresif ortamlarda uygulanabilirliğini son derece sınırlamakta olup korozyondan koruyacak yüzey işlemleri geliştirilmeye çalışılmaktadır (Predko ve diğerleri, 2021; Čermák ve Kral, 2008; Tokunaga ve diğerleri, 2020; Zheng, 2015; Li, Wang, Wang ve Liang, 2021; Zheng, Lai ve Zhao, 2021).

Otomotiv sektöründe özellikle hafifliği ve titreşim sönümlemesi yüksek gerinim sertleştirme oranları ve plastik gerinim oranları nedeniyle magnezyum alaşımları, bilinen diğer birçok hafif metale tercih edilen bir hafif alaşımdır (Balaji ve diğerleri, 2021; Predko ve diğerleri, 2021). Bu gibi alanlarda kullanılan malzeme ne kadar yüksek özgül dayanıma sahip olursa o denli az yakıt tüketimi ve buna bağlı olarak da daha az CO_2 ve NO_X gaz yayılımına sebep olurlar. Hafif alaşımlar içerisinde Mg, Al 'ye kıyasla üretim süreçlerinde daha az CO_2 emisyonuna sebep olduğundan daha çevre dostu bir alaşım olarak kabul edilmektedir ve bu sebeple üzerinde daha çok çalışmalar yapılmaktadır (Predko ve diğerleri, 2021).

Hafifliği nedeniyle otomotiv sektöründe ilgi odağı olan Mg alaşımları yine bu sektörle bağlantılı olan enerji depolama konusunda da odak noktası haline gelmiştir. Alternatif enerji arayışı sonucu hidrojene olan ilgi gittikçe artmış ve yakıt olarak kullanılması ve bunun depolanabilmesi üzerine çalışmalar yön bulmuştur. Mg ve bazı Mg alaşımları hidrojen depolama konusunda uygun malzemeler olarak görülmeye başlamıştır. Mg'nin yeryüzünde en çok bulunan elementlerden biri olması da ekstra avantaj anlamına gelir. (Čermák ve Kral, 2008). Mg alaşımları, Al ve çeliğe kıyasla daha yüksek enerji emme kapasitesine sahiptir (Predko ve diğerleri, 2021). Balcerzak, Nowak ve Jurczyk, (2017) La–Mg–Ni elementleri ile denedikleri üçlü sistemlerde Mg oranındaki artış sonucu hidrojen depolama ve elektrokimyasal deşarj kapasitesinin arttığını vurgulamışlardır.

Magnezyum alaşımlarının en önemli özelliklerinden biri de yüksek sönümleme kapasitesine sahip olmasıdır. Son yıllarda önemli çevre sorunlarından biri haline gelen gürültü kirliliğinin azaltılabilmesi açısından yapısal malzemelerde Mg alaşımlarının kullanımı, bu problemle başa çıkılabilmesi adına önemli bir adımdır. Mg-Zr, Mg-Si ve Mg-Ni alaşımları yüksek sönümleme kapasitesine sahip Mg alaşımlarındandır. Yapılan çalışmalara göre çözünen element miktarı çok düşük olduğunda sönümleme kapasitesi daha iyi hale gelmektedir (Diqing, Jincheng, Gaifang ve Gencang, 2009).

Literatürde özellikle biyobozunurluk çalışmaları uzun zamandır yapılmakta olan Mg ve alaşımları kemik ile yakın benzerliği nedeniyle son yıllarda kalıcı implantların geliştirilebilmesi adına da üzerinde çalışılan bir konu haline gelmiştir. Genellikle biyobozunurluk çalışmalarında kırıkların onarılmasında kullanılan fiksasyon amaçlı vidaların Mg içerikli yapılarak iyileşme sürecini tamamlayana kadar vücutta kalıp, iyileşme tamamlandıktan sonra çözünerek vücuttan boşaltım yoluyla atılması ve ikincil bir operasyon

ile yerleştirilen destek materyalinin alınması ihtiyacını ortadan kaldırmayı amaçlamaktadır. Kalıcı implant olarak kullanılmasında ise özellikle korozyon özelliklerinin iyileştirilerek vücutta kalmaya uygun hale getirilmesi ilk hedeftir. Her iki durumda da odak noktası korozyonun kontrol altında tutulmasıdır (Razavi, Fathi, Savabi, Vashae ve Tayebi, 2015; Kumar ve diğerleri, 2016; Kayhan ve diğerleri, 2016).

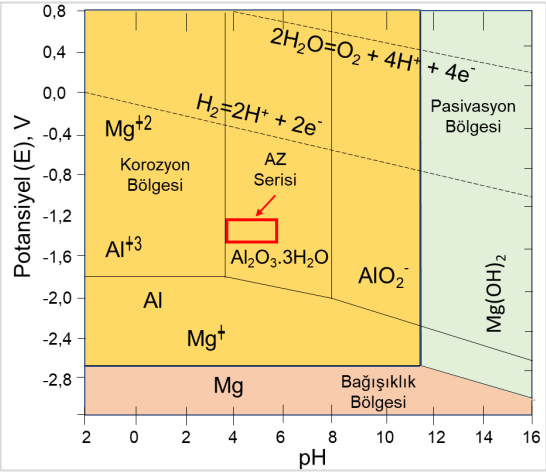
Çeşitli özelliklerine göre pek çok alanda tercih edilen bir malzeme olmasına rağmen korozyon özellikleri Mg alaşımlarının kullanımını sınırlayan bir faktördür. Böyle hafif ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç nedeniyle de Mg alaşımlarının korozyon dayanımını arttıracak, korozyondan koruyacak çalışmalar elzem hale gelmiştir. Şu an için düşünüldüğünde Mg ve alaşımlarının Avrupa'da ulaşım (otomotiv) alanında %44, paketlemede %19, yapı malzemesi olarak %12, kükürt giderme amacıyla %11 ve diğer alanlarda ise %10 oranında kullanıldığı bilinmektedir (Predko ve diğerleri, 2021). Korozyon özellikleri iyileştirildiği takdirde her alanda kullanımının daha da artacağı aşikârdır. Bu amaç doğrultusunda korozyondan korunma adına pek çok yönteme başvurulmaktadır. Önemli çalışmalardan bazıları yeni Mg alaşımları geliştirmek üzerine iken, bazıları da dışarıdan alaşım elementi ilavesi ve yüzeye koruyucu ince film tabakalarının tatbik edilmesi veya yüzey işlemleri üzerinedir. Yüzey işlemlerinin umut vadeden performans iyileşmeleri sağladığı literatürde mevcuttur (Majumdar, Bhattacharya, Biswas ve Manna, 2008; Wang ve diğerleri, 2010; Liu, Hu, Ding e Wang, (2011); Gu ve diğerleri, 2012; Rojaee ve diğerleri, 2014)

Korozyon, mekanik ve aşınma dayanımını geliştirmek amacıyla SiC (Wang ve diğerleri, 2017), Al_2O_3 (Ahmadkhaniha, Sohi, Salehi ve Tahavvori, 2016), TiC (Sahoo ve Panigrahi, 2016) partikülleri ile Mg alaşımlarının takviye edildiği uygulamalar mevcuttur. Biyolojik uygulamalarda takviyeli yapılar, özellikle kemik iskelesi olarak kullanılmakta olup, bir yandan iskelenin boşlukları arasında hücre büyümesi teşvik edilirken, bir yandan da takviye partikülleri ile korozyon hızını yavaşlatarak iyileşme ve vücuttan atılma süreçlerinin dengelenmesi sağlanmaktadır (Chen ve diğerleri 2017). Bu tip işlemlerden ziyade, yüzey işlemlerinin yapılması korozyon hızını yavaşlatma açısından daha etkilidir. Mg alaşımları üzerine korozyonu önlemek amacı ile yapılan oksidasyon, elektroforetik depolama, biyomimetik çöktürme, sıçratma, döndürerek (spinning) kaplama, sol-jel, PVD ve CVD gibi kaplama tekniklerinin kullanımı son derece yaygındır (Majumdar ve diğerleri, 2008; Wang ve diğerleri, 2010; Liu ve diğerleri (2011); Gu ve diğerleri, 2012; Rojaee ve diğerleri, 2014).

Yapılan yüzey işlemleri ise yalnızca iyon salınımının önlenmesi amacıyla değil, malzemeye antibiyotik salınımı, biyoaktiflik ve antibakteriyel gibi çeşitli özelliklerin kazandırılması, biyouyumluluk, aşınma, kopma ve sürünme dayanımının arttırılması gibi özellikler sağlamak için de yapılmaktadır (Cheng, Cai, Li ve Zheng, 2006; Arnould ve diğerleri, 2010; Zhou ve diğerleri, 2013; Chang ve diğerleri., 2014; Hiromoto ve diğerleri, 2015; Ren ve diğerleri, 2015; Surmeneva ve diğerleri, 2015; Xu, Hu, Xie ve Munroe, 2016).

2.4. Magnezyum Alaşımlarında Korozyon

Magnezyum ve alaşımları flor, klor ve fosfat iyonlarının ve sodyum ve potasyum katyonlarının yoğun olduğu, "saldırgan" olarak nitelendirilen ortamlarda korozyona uğrar ve mekanik bütünlüklerini uzun süre koruyamazlar. Şekil 2.5'te Mg-Al alaşımlarının 25 °C'deki potansiyel-pH diyagramı bir arada verilmiştir. Kırmızı ile gösterilen kısım magnezyumun korozyon bölgesini göstermektedir. Alüminyumun korozyon bölgesi bu bölgeden daha dardır. Mavi ile gösterilen pasivasyon bölgesi ortak pasivasyon bölgesidir. Bu bölgede yüzeyde bir oksit filmi oluşur. Pembe ile gösterilen bağışıklık bölgesi ise yine ortak bağışıklık bölgesi olarak nitelendirilebilir. Pembe bölgede alaşım, korozyona karşı dayanıklıdır. AZ serisi alaşımlar magnezyum alaşımları arasında en fazla korozyon dayanımına sahip alaşımlar olsa bile yine de bahsedilen iyonları içeren saldırgan ortamlarda uzun süre dayanabilecek bir pasivasyon tabakası oluşturamazlar. Bunun sebebi, magnezyum ve alaşımlarının maruz kaldığı korozyon türleri de tartışılarak açıklanabilir (Manivasagam ve diğerleri, 2010; Xin, Liu, Zhang, Tang ve diğerleri, 2007).



Şekil 2.5. Mg-Al Alaşımlarının 25 °C'deki Potansiyel-pH Diyagramı (Ashby ve Jones, 2012; Predko ve diğerleri, 2021).

Magnezyum ve alaşımlarında saldırgan ortamlarda görülen korozyon türleri; homojen korozyon, galvanik korozyon, çukurcuk korozyonu, gerilimli ve yorulmalı korozyondur (Song, 2011; Xin, Hu ve Chu 2011b; Xin, Liu, Huo, Tang ve diğerleri 2009).

Galvanik korozyon, elektrolit görevi gören bir sıvı içerisinde aynı elektrokimyasal potansiyelde olmayan iki metalin bir arada kullanılması sonucu meydana gelir (Ahmad, 2006). Potansiyel değeri daha negatif olan harcanan (anot), daha pozitife yakın olan ise korunan ya da kaplanan (katot) olarak işlev görür. Magnezyum elementinin elektrot potansiyeli diğer metallere göre daha düşüktür. Yani 25°C sıcaklıkta diğer metaller ile kıyaslandığında daha aktiftir. Bu nedenle galvanik korozyona son derece duyarlıdır (Fontana, 1986; Gray ve Luan, 2002; Schweitzer, 2010). Galvanik korozyonun şiddeti çeşitli faktörler ile artabilir. Ortam iletkenliğinin ve/veya potansiyel farkın artması, katot yüzey alanının anota göre fazla büyük olması ya da katot ile anot arasındaki mesafenin çok yakın olması galvanik korozyonun hızını ve şiddetini arttırır (Atrens, Liu ve Zainal Abidin, 2011; Esmaily ve diğerleri, 2017; Schweitzer, 2010). Mg alaşımları korozyona o kadar duyarlıdır ki kendi içerisinde bulunan fazların da anot, katot gibi davranması söz konususur. İkincil faz çökeltileri ile ana matris arasında potansiyel fark oluşması sonucu yerel olarak mikro galvanik korozyon hücreleri oluşur ve korozyon bu şekilde ilerler (Agarwal ve diğerleri, 2016; Atrens ve diğerleri, 2011; Jamesh ve diğerleri, 2015; Song ve Atrens, 1999).

Malzemelerin yüzeyinde bulunan çok küçük bir oyuk veya çukurcuktan başlayan ve çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşarak malzeme yüzeyinin altından sinsice ilerleyen bir korozyon türü olan çukurcuk korozyonu gözle görülemeyecek şekilde ilerlediği için çok tehlikeli olarak bilinir. Zarar gören kısım çukurcuk diye adlandırılan ufak deliklerdir. Çukurların çap/derinlik oranı çok küçük olduğu için tespit edilmesi zordur ve magnezyumun oksitleyici olmayan nötr bir ortamda dahi serbest kalan iyonlara maruz kalması durumunda bu korozyon gerçekleşebilir. (Perez, 2004). Yüzeyde bulunan herhangi bir süreksizlik bu korozyonun oluşmasına sebep olabilir ve $Mg(OH)_2$ ve MgO tabakalarının parçalanmasına sebep olabilir (Schweitzer, 2010; Song, 2011). Sonuç olarak, korozyon derinlik yönüne doğru yayılarak ilerler ve geleneksel çukur korozyonu mekanizması, katotta oksijen indirgeme reaksiyonunun meydana gelmesine dayanır (Song, 2011; Song ve Atrens, 1999).

Klorür iyonları içeren ortamlar ile temas içinde olan aynı zamanda da mekanik gerilmelere maruz kalan malzemelerde sıklıkla görülen korozyon türü gerilmeli korozyondur. Duyarlı

bir malzeme, saldırgan bir ortam, çekme gerilimi ve yeterli zaman olması halinde bozunma parça yüzeyinde çukurcuk korozyonlarının dibinden veya mekanik gerilmelerin yüksek olduğu noktalardan başlayıp hızlı bir şekilde ilerleyebilir (Ahmad, 2006). Özellikle yapay vücut sıvısı (SBF) gibi saldırgan ortam içinde bu daha da hızlı olmaktadır. Magnezyum alaşımlarındaki gerilmeli korozyon çatlağı, iki mekanizma grubundan birine atfedilmiştir; oluşan çatlağın uç kısmı anot olarak davrandığından sürekli bir çözünme söz konusudur ve bu da çatlağın ilerlemesi ile sonuçlanır. Korozif ortamlarda döngüsel yüklemelere maruz kalan malzemeler için de benzer şekilde yorulmalı korozyon oluşabilir (Singh Raman, Jafari ve Harandi, 2015; Song, 2011; Ahmad, 2006).

Korozyondan korunma, tepkimeye müdahale edilmesi ile veya koruyucu tabakalar yardımıyla reaksiyonun gerçekleşeceği bölgeleri ayırma yoluyla azaltılması veya tamamen engellenmesi yöntemleriyle sağlanabilir. Günümüzde korozyon özelliklerini geliştirmek için çeşitli alaşımlama, kaplama ve yüzey oksidasyon işlemleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Agarwal ve diğerleri, 2016).

2.5. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Kaplama Yöntemi

Yüksek saflıkta kaplama eldesini sağlayabilen bir kaplama türü olan fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, altlık malzemede çok fazla sıcaklık oluşumuna mahal vermeden vakum altında koruyucu atmosfer ile uygulanabilen kaplama yöntemidir. Düz, karmaşık kesitli olmayan, yüzeylerin kaplanması için en verimli yöntemlerden biridir (Gray ve Luan, 2002).

Magnezyum alaşımları ergime sıcaklıkları düşük olduğu için altlığın fazla ısındığı uygulamalar ile kaplanmaya uygun olmamakla birlikte oksitlenmeye olan hassasiyetinden de muzdariptir. Sıcaklığın artması ile oksit oluşumu da hızla gerçekleşir. Bu durum kaplama ve altlık arayüzeyindeki bağlanmayı kaplama türüne de bağlı olarak olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle yüzeyde ısı artışının minimum olduğu kaplama türlerinden biri olan PVD yöntemi magnezyum ve alaşımlarının kaplanması için uygun kaplama yöntemlerinden biridir (Singh Raman ve diğerleri, 2015; Mao-Liang, Ze-Sheng, Xiao-Yu, Qu-Dong, Wen-Jiang, 2012).

Literatürde, iyon salınımı olan ve vücut içinde kullanıma yönelik korozyon dayanımı

geliştirilmeye çalışılan magnezyum ve titanyum alaşımlarının PVD yöntemi ile kaplanmasına ilişkin bazı çalışmalar mevcuttur. Sarraf ve diğerleri, (2017), yaptıkları çalışmada Ti-6Al-4V alaşımını PVD yöntemi kullanarak Ta_2O_5 kaplamış ve in-vitro karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirmiş ve apatit oluşumları gözlemlenmiştir. DC güç kaynağı kullanılarak uygulanan kaplamalarda 7 µm kalınlığında kaplama tabakaları elde edilmiştir. 15-25 N yük altında 150 saniye süre ile 10 Hz frekansta aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç kaplama pürüzlülükleri 22-66.7 nm ölçülen numunelerin aşınma izlerinde gözlemlenen Ra değerleri 291 ve 186 nm olarak ölçülmüştür ve sonuç olarak korozyon ve aşınma dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir. Chang ve diğerleri, (2014), yaptıkları çalışmada PVD yöntemi ile titanyum alaşımlarını tantal ve tantal oksit kaplamıştır. Çalışma sonucunda temas açısı ve bakteri performanslarını değerlendirmiştir. Kaplama kalınlıkları 0,5-0,7 µm olarak ölçülmüştür. Çalışma sonucunda kaplanmamış saf titanyum alaşımlarına ve tantal kaplanmış titanyum alaşımlarına göre Tantal oksit kaplanmış titanyum alaşımları daha antibakteriyel olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş, ortalama temas açıları 86° olarak ölçülmüş ve hidrofob özellik gösteren kaplamaların aynı zamanda antibakteriyel özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Li ve diğerleri, (2013), yapmış olduğu çalışmada, Ta kaplanan ve kaplanmayan Ti6Al4V iskelelerin üzerine keçi kemik iliği mezenkimal kök hücreleri (MSC) ekilerek kültüre alınmış ve belirli zaman noktalarında biyouyumluluk analizleri yapılmıştır. Yüzeylerdeki hücre morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile takip edilmiş olup hücreler Ta kaplı yüzeylere daha fazla oranda tutunmuştur ve yapılan hücre canlılık analizlerine göre ise yine Ta kaplı yüzeylerde hücrelerin canlılıklarını daha uzun süre devam ettirdikleri gözlemlenmiştir. Arnould ve diğerleri (2009), Tantal ve hidroksiapatit kaplamaların biyouyumluluğu arttırdığını raporlamıştır. Ding ve diğerleri, (2021), ise Ti6Al4V alaşımı üzerine tek ve çok katmanlı Ti/Ta_2O_5 kaplamalar yapmış ve bu kaplamaların titanyum alaşımının korozyon davranışlarını geliştirdiğini ve vücut içine iyon salınımını azalttığını tespit etmişlerdir. Elde ettikleri Ta_2O_5 kaplamaların kalınlıkları 6,2 µm kalınlıkta olup kaplama tabakası koruyuculuğu arttırmış ve katmanlı kaplama yapısının artmasıyla korozyon dayanımının da arttığı tespit edilmiştir. PVD yöntemi her ne kadar üstün özellikli kaplama üretiminin destekler nitelikte olsa da bazı dezavantajları mevcuttur. Seri üretim şartları ve büyük boyutta malzemeler için hem çok pahalı hem de uzun süreler gerektirmektedir. Ayrıca bu yöntem ile sol-jel yöntemine benzer şekilde 10 µm kalınlıktan az kaplamalar elde edilebilir, kaplama kalınlığının artması ile kaplamaların yüzeye tutunması zorlaşmaktadır (Aytaç ve Malayoğlu, 2018).

2.6. Plazma Sprey Yöntemleri

Aşınma veya korozyon dayanımının arttırılması amaçları ile günümüzde sıklıkla kullanılmakta olan plazma sprey yöntemleri, yüksek ve kaliteli kaplama olanağı sunması nedeni ile özellikle uçak ve türbin parçaları, petrol arıtma ekipmanları gibi metalik parça yüzeylerine etkili kaplama uygulamaları için tercih edilmektedir (Liu, Telles, Li, Li ve Guo, 2022).

Bu yöntemlerin genelinde torç içinde veya hemen önünde bir plazma jeti oluşumundan söz edilir. Torç içinden geçirilen plazma gaz karışımları bu plazmanın oluşumunda etkilidir. Bu plazma jeti ve gaz karışımı içinden geçerek kaplama yapılacak yüzeye doğru ilerleyen kaplama malzemesinin, toz, süspansiyon veya solüsyon olmasına göre ise yöntemin adı farklılık göstermektedir. Hepsinde genel prensip benzerdir. Plazma jeti içinden geçen ergimiş veya yarı ergimiş partiküller altlık yüzeyine püskürtülür (Fauchais ve Montavon, 2007).

Plazma sprey kaplamaların günümüzde başarılı bir şekilde farklı uygulamalarda kullanılması, kaplama ile altlık arasında kuvvetli metalurjik bağlar ile ilişkilendirilebilir. Bu tür kaplamalarda yüzeydeki kırıklar, pürüzler ve derin çukurlar, darbe ile yüzeye çarpan ergiyik veya yarı ergiyik malzemeler ile doldurulur. Kaplama tabakasında kısmi boşluklar ve yüzeye açık ve/veya kapalı gözenekler olması muhtemeldir. Hatta eğer altlık ile kuvvetli metalurjik bağ sağlanamamışsa ve altlık ve kaplama tabakası arasında çok farklı genleşme katsayıları farklılığı mevcutsa bu durum kaplamada dikey çatlaklar gözlemlenmesine de neden olabilir (Liu ve diğerleri, 2022). Bu nedenle altlık ve kaplama arasındaki bu uyum önemlidir. Bu uyumun sağlanması için bazı durumlarda ek ara bir katman kaplama uygulanmasına gerek duyulabilir. Altlık ve kaplama arasındaki bu termal uyumun sağlanması, kaplama kalitesini bütünüyle arttırır (Liu ve diğerleri, 2022; Lashmi, Ananthapadmanabhan, Unnikrishnan ve Aruna, 2020).

Plazma sprey yöntemleri kendi arasında atmosferik plazma sprey (APS), süspansiyon plazma sprey (SPS), solüsyon öncüllü plazma sprey (SPPS) gibi alt gruplara ayrılabilir. Nowakowska ve diğerleri (2022), çeşitli plazma sprey yöntemleri kullanarak yaptıkları çalışmada, süspansiyon içinde topaklanmadan dağılması sağlanabilen daha küçük tozlar ile gerçekleştirilen SPS yöntemi ile, tozların doğrudan plazma içinden geçirilerek yüzeye

püskürtülmesine dayanan APS yöntemi ile karşılaştırdıkları bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada özellikle kavitasyon erozyonu bakımından avantajlı olduğunu gösterdikleri SPS yönteminin daha gözeneksiz kaplama eldesini sağladığını göstermişlerdir. Püskürtme malzemesinin plazma sprey kaplamaları gruplandırmada her ne kadar etkili olduğu bilinse de, yüzeye püskürtülen basınca göre de sınıflandırma yapılabilir. Normal APS yöntemi yüksek basınçlı bir ortamda uygulandığında Yüksek Basınçlı Plazma Püskürtme (HPSS) ve düşük basınçlı bir ortamda uygulandığında Düşük Basınçlı Plazma Püskürtme (LPPS) olarak iki grupta sınıflandırılabilir (Albayrak ve Gul, 2023).

2.6.1. Atmosferik plazma püskürtme yöntemi

Atmosferik plazma püskürtme (APS), endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir termal püskürtme tekniğidir, çünkü farklı proses sıcaklıklarında etkili bir şekilde çalışabilir. Bu yöntemde, plazma ile besleme stoğu tozları malzeme yüzeyine püskürtülerek kaplama oluşturulur. Kaplama prosesi sırasında toz parçacıkları plazmadan termal enerji ve momentum kazanır, erir ve alt tabakaya hızla çarpar. Bu erimiş parçacıklar katılaşarak kaplama oluşturur, bu yapı "splat" olarak bilinir. Kaplama kalınlığı 50 μm ile birkaç mm arasında değişir ve çeşitli malzemeler, özellikle seramik ve sermet esaslı tozlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Kullanılan toz boyutları ise birkaç mikron ile birkaç yüz mikron arasında değişebilir (Lashmi ve diğerleri, 2020; Tendero, Tixier, Tristant, Desmaison ve Leprince, 2006).

APS'nin kullanıldığı diğer alanlar arasında plazma aşındırma ve yüzey temizleme süreçleri bulunmaktadır. Bu süreçler, malzeme yüzeyindeki kirleticilerin uzaklaştırılması ve yüzey özelliklerinin değiştirilmesi için plazma reaksiyonları kullanır. Plazma işlemleri, çeşitli plazma kaynakları ve frekansları kullanılarak uygulanabilir, örneğin radyo frekansı ve mikrodalga kaynakları yaygın olarak tercih edilir (Uricchio ve Fanelli, 2021; Coudert ve Rat, 2010).

DC ve düşük frekanslı plazma torçları da yüzey işlemleri için kullanılır ve sürekli veya darbeli modda çalışabilir. Darbeli mod, yüksek enerji enjeksiyonu sağlarken sistem ısısını kontrol altında tutar. Ancak, bu güç kaynakları teknik olarak daha karmaşıktır ve işlemin tekrarlanabilirliğini etkileyebilir. DC, RF ve magnetron püskürtme gibi teknikler, düşük

gözenek oranı ve yüksek saflıkta kaplamalar sağlar, ancak büyük alt tabakaların kaplanması endüstriyel ölçeklendirmede zorluklar yaratabilir, çünkü bu işlemler genellikle düşük basınç koşullarında gerçekleştirilir (Tendero ve diğerleri, 2006; Merche, Vandencasteele ve Reniers, 2012).

2.6.2. Düşük basınçlı plazma püskürtme yöntemi

Atmosferik plazma püskürtme sırasında metalik element bakıından yoğun kaplama tabakaları okside olabilir. Bu nedenle, özellikle Al, Cu, Ti ve Ni gibi metalleri içeren alaşımlar için kullanılan düşük basınçlı plazma püskürtme yöntemi mevcuttur. Bu yöntemde, çok düşük basınçlı plazma torcu ve fiziksel buhar biriktirme (PS-PVD) teknolojisi kullanılarak yarı seramik kaplamalar üretilebilir (Liu ve diğerleri, 2022). Havacılık endüstrisinde yüksek sıcaklıklara dayanıklı katmanlar oluşturmak için uygun olan bu teknoloji, atmosferik koşullara göre düşük basınç altında çalışır. Düşük basınç, plazma bulutunu genişleterek daha homojen bir partikül hızı ve sıcaklık dağılımı sağlar. Bu özellik, karmaşık geometrilere sahip parçalarda, özellikle türbin bileşenlerinde homojen kaplama kalınlığı dağılımı sağlar (von Niessen ve Gindrat, 2011).

2.6.3. Yüksek basınçlı vakum plazma püskürtme yöntemi (VPS)

Vakumlu plazma püskürtme (VPS), vakum odası basıncı 200 mbar ve üzeri olduğunda olarak adlandırılır. VPS sistemi, güç ünitesi, plazma tabancası, toz besleme ünitesi, soğutma ünitesi, vakum ünitesi ve atık uzaklaştırma ünitesinden oluşur. Vakum altında yapılan VPS işleminde oksit oluşumu minimumdur. Bu nedenle özellikle oksijen ilgisi fazla olan alaşım gruplarının kaplanması için uygun bir yöntemdir. Kabin basıncı arttıkça plazma boyu kısalır ve toz erimesi kolaylaşır. Yüksek erime sıcaklığı gerektiren seramik gibi malzemeler için uygulanan bu teknoloji, düşük gözeneklilik ve düşük oksit içeriği sağlar (Verbeek, 1992).

2.6.4. Süspansiyon Öncüllü ve Solüsyon Plazma Püskürtme Yöntemleri

Geleneksel plazma püskürtme tekniklerinde, mikron boyutundaki katı toz partikülleri plazma jetiyle yüzeye püskürtülür. Partikül boyutları 5µm'nin altına indiğinde, partiküllerin plazmaya taşınması için taşıyıcı gaz hızı artırılmalıdır. Ancak bu durum, plazma gaz akışını bozar ve kaplamaların birikme hızını ve verimini azaltabilir. Ayrıca, küçük toz boyutları

yüzey enerjisinde artışa ve tozların topaklanmasına neden olabilir. Bu durumda, kaplama yapısında tam ergimemiş partiküller ve gözenekler yaygın olarak görülür, hatta enjektör tıkanmalarına bile yol açabilir. Bu nedenlerle, plazma püskürtme yönteminde nano veya mikron altı parçacıkların kullanımı genellikle pratik değildir (Viswanathan, Laha, Balani, Agarwal ve Seal, 2006; Fauchais, Vardelle, Goutier ve Vardelle, 2015). Bu bağlamda, süspansiyon veya solüsyon öncüllü püskürtme yöntemleri geliştirilmiştir. Topaklanmayı önlemek, tozların akışını sağlamak ve kaplama ortamına enjekte edebilmek için taşıyıcı gaz yerine sıvı kullanılır (Fauchais, Haberlein ve Boulos, 2014). Mikron altı ve nano boyutlu partiküller, sıvı besleme stoğu aracılığıyla sisteme enjekte edilir ve bünyesinde topaklanma ve aglomerasyon önleyici ajanlar, sürfaktan ve dağıtıcılar içerir (Fan ve Bai, 2016; Karthikeyan, Berndt, Tikkanen, Reddy, Herman, 1997), Süspansiyon plazma püskürtme yöntemi için kullanılan ve bu topaklanmaları önlemek için tasarlanan radyo frekanslı plazma sistemleri de mevcuttur (Gitzhofer, Bouyer ve Boulos, 1997)

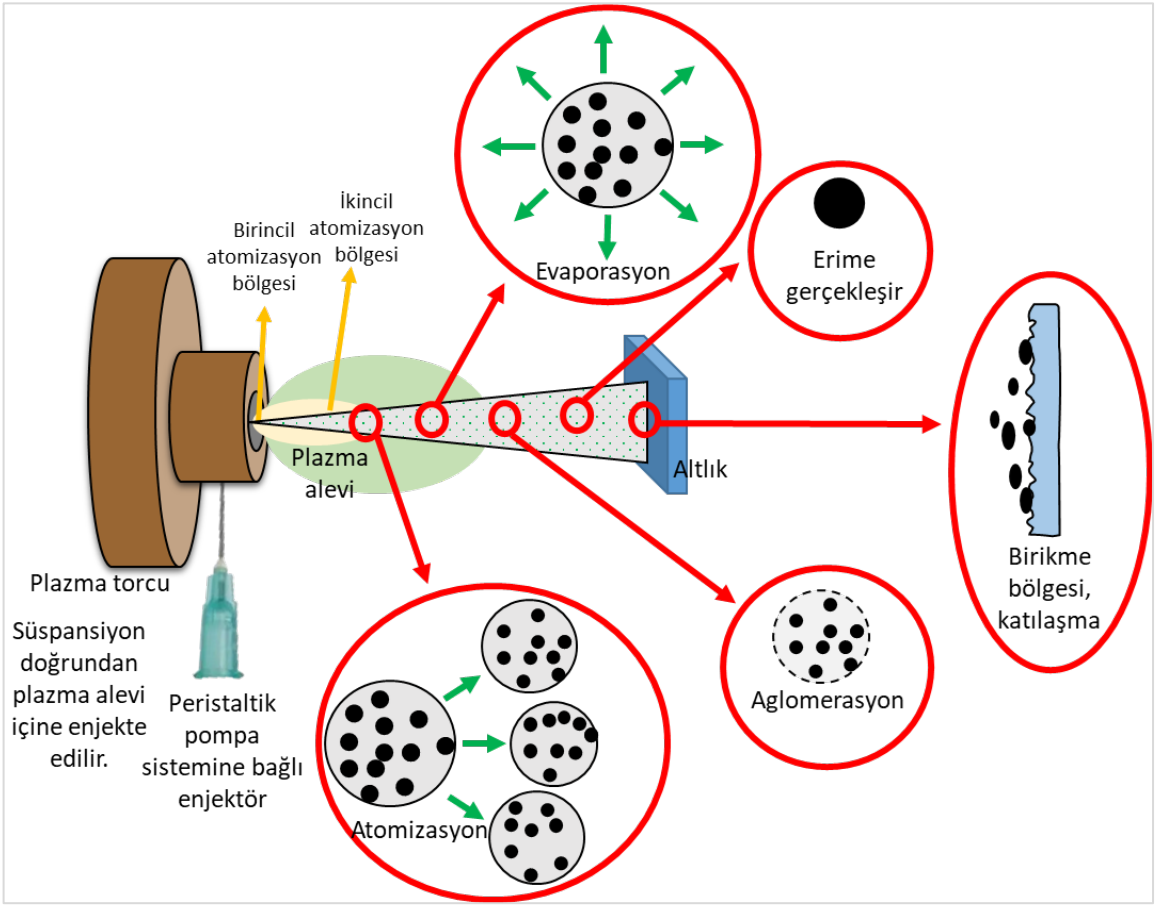
Eğer kaplama ana kimyasalı bir çözelti içinde tamamen çözündürülerek hazırlanmış ise ve plazma içinde katılaşması ve kristalize olması bekleniyorsa bu yöntem çözelti öncüllü plazma püskürtme (SPPS) olarak adlandırılır. Fakat bir çözelti içinde askıda kalmış toz parçacıklar mevcut ise yani hazırlanan sıvı stok bir solüsyon değil de bir süspansiyon ise yöntem süspansiyon plazma püskürtme (SPS) olarak adlandırılır (Vassen, Jarligo, Steinke, Mack ve Detlev, 2010; Vassen, Kassner, Mauer ve Stover, 2009; Fauchais ve diğerleri, 2015; Killinger ve diğerleri, 2011). APS yöntemlerine göre daha küçük boyutlu partiküllerin kaplanmasına olanak sağladıkları için kaplama tabakasında oluşacak muhtemel gözenekler de daha küçük elde edilebilir. Bununla birlikte yöntem, 100 μm/dk ve üzerinde biriktirme hızları ile kaplama imkanı sunan hızlı da bir yöntemdir (Jaworski ve diğerleri, 2010).

SPS ve SPPS yöntemlerinde sıvı besleme stoğu belirli ve sabit bir hız ile plazma alevi içine iletilmelidir ve bu iletim kesintisiz olmalıdır. Stabilitenin sağlanması için enjektör çapı, püskürtme basıncı ve hızı mümkün olduğunca sabit tutulmalıdır. Soğutma sırasında ani sıcaklık düşüşleri olası çatlamaların yaşanmaması için engellenmelidir (Pawlowski, 2009; Vassen ve diğerleri, 2010; Vassen ve diğerleri, 2009).

Püskürtme hız ve basıncı dışında süspansiyon da belirli standartlar dahilinde üretilmelidir. En önemlisi parçacıkların askıda kalmasının sağlanmasıdır. Çözelti genellikle topaklanma eğiliminde olmamalı ve pH değeri sabit olmalıdır. Çok yoğun toz içerikli süspansiyonlar

kullanmak enjektörün tıkanmasına veya kaplamanın kesikli olmasına neden olabilir. Bu durumlar ise kaplamalar içindeki gözenekliliği arttırıp kaplama kalitesini düşürebilir (Pawlowski, 2009; Vassen ve diğerleri, 2010; Vassen ve diğerleri, 2009; Chidambaram Seshadri, Dwivedi, Viswanathan, Sampath, 2016).

Enjektörden geçirilerek plazma alevine transfer edilen süspansiyon, damlacıklara ayrılır ve bu damlacıklar Şekil 2.6'da gösterildiği gibi bir süreç izler. Bu süreçte damlacıklar önce atomize olur, sonrasında parçalanma, ısınma ve buharlaşma gerçekleişir. Basınçlandırma ve damlacıkların parçalanması adımları ise bunu takip eder. Kalan katı partiküller ısınır, ergir ve ergiyikten buharlaşma aşaması sonra gelen aşamadır. Bu sırada altlık ile buluşmanın gerçekleşmesi gerekir ve etkileşim sonucu kaplama gerçekleşmiş olur (Pawlowski, 2009; Basu, Ürdün ve Cetegen, 2008).



Şekil 2.6. Torç içinden enjekte edilen bir süspansiyonun altlık ile buluşması sürecinin şematik gösterimi (Albayrak ve Gul, 2023)

2.6.5. Plazma püskürtme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

PVD yöntemi, homojen ve sütunlu kaplama tabakaları üretmekte ve yüksek saflıkta kaplama elde etmekte etkili bir yöntemdir, ancak maliyeti yüksektir ve bazı malzemelerle uyumsuzluk gösterebilir. Aynı zamanda tüm yüzeylere eşit oranda kaplama imkânı sunmaz. Genelde yüzeysel kaplama üretiminde etkilidir. APS yöntemi ise daha geniş bir toz besleme stoğu aralığı kullanarak çeşitli malzemelerle gözenekli veya sürekli kaplamalar üretir, PVD yöntemine göre daha ucuzdur ancak karmaşıklık ve bakım gereksinimleri gibi dezavantajlara sahiptir. SPS yöntemi, mikron altı veya nano parçacık süspansiyonları kullanarak yüksek gerilim dayanımı ve termal döngü ömrü sağlar, ancak ek sistem gereksinimleri ve süreç karmaşıklığı ile maliyetlidir. Nano malzemeler, daha yüksek sertlik ve tokluk gibi avantajlar sunarken, kaplama süreçlerinde gözeneklilik ve termal gerilim çatlakları gibi zorluklar yaratabilir. SPPS yöntemi, yüksek gerilim toleranslı kaplamalar üretir ancak kaplamada safsızlık fazlarına neden olabilen reaksiyona girmemiş çözelti öncü türlerinin varlığı gibi dezavantajları bulunur (Albayrak ve Gul, 2023; Lashmi ve diğerleri, 2020; Fauchais ve diğerleri, 2015; Farrokhpanah, Coyle ve Mostaghimi, 2017; Ashby, Ferreira ve Schodek, 2009; Viswanathan ve diğerleri, 2006).

2.6.6. SPS ve SPPS yöntemlerinde kontrol edilebilir parametreler

Püskürtme mesafesi

VanEvery, Krane ve Trice (2012) ve Tingaud ve diğerleri (2008) kısa püskürtme mesafelerinin numunede daha az gözenekliliğe yol açtığını, uzun püskürtme mesafelerinin ise daha fazla gözenek ve heterojen kaplama üst yüzeyine neden olduğunu belirtmişlerdir. Tingaud ve diğerleri, (2008), Al_2O_3 tabakalarını SPS yöntemiyle 30, 40 ve 50 mm püskürtme mesafelerinden kaplayarak gözeneklilik miktarını ve üst yüzey özelliklerini değerlendirmişlerdir. Çalışmalarının sonuçlarına göre, püskürtme mesafesi arttıkça yüzey kalitesinin bozulduğu ve gözenek miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu bağlamda, püskürtme mesafesi arttıkça, partiküllerin düşük termal ataletinden kaynaklanan kötü işlenmiş partiküllerin oranının arttığı ve sonuç olarak oluşan kaplama yüzey topolojisinin daha gözenekli ve düzensiz olduğu bulunmuştur.

Paso sayısı

Paso sayısı artışıyla birlikte, yani püskürtme süresinin uzamasıyla, numunenin sıcaklığının giderek arttığı ve 500 °C'ye kadar yükseldiği belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta daha küçük olan (<1 μm) partiküller, diğer parçacıklara yapışabilir ve sonuç olarak istif kusurları meydana getirebilir. Sonuç olarak, nihai numune yüzeyinde pürüzlülükte artış gözlenmiş ve gözenekli birikim nedeniyle birikme kalınlığının beklenenden daha fazla olmaya başladığı tespit edilmiştir. Süre arttıkça homojen büyümeden giderek uzaklaşılmaktadır (Tingaud ve diğerleri, 2008).

Püskürtme hızı

Yavaş püskürtme hızlarında, biçimsiz parçacıklar kaplama alanından daha etkin bir şekilde uzaklaştırılırken, plazmadan altlığa aktarılan yüksek ısı akışı, ardışık parçacıkları lokal olarak eritmiş veya buna benzer şekilde tutarak daha yoğun kaplamalara yol açabilir. Püskürtme hızındaki artış ise yerel erimeleri azaltacağı için bir takım ergimeden kaplanmış parçacıkların da kaplama alanında bulunmasına neden olabilir. Bu durum ise daha gözenekli ve düzensiz bir kaplama oluşmasına neden olabilir (Tingaud ve diğerleri, 2008; VanEvery ve diğerleri, 2012).

Enjektör/Nozül Çapı

Nozul boyutu, kaplama kalınlığını büyük ölçüde etkiler. Araştırmalar, aynı plazma gaz akışı hızında, küçük nozul kullanan kaplamaların, büyük nozullar kullanılarak yapılan kaplamalara göre daha yüksek yoğunluk gösterdiğini ortaya koymaktadır (Waldbilling ve Kesler, 2011; Albayrak ve Gul, 2023).

Süspansiyondaki toz miktarı

Tingaud ve diğerlerinin (2008), yaptıkları çalışmalarda, ağırlıkça %5, %10 ve %20 oranlarında Al_2O_3 süspansiyonları kullanarak kaplamalar üretmişlerdir. Bu kaplamaların yoğunluğu ve gözenek miktarı hesaplanmıştır. Ağırlıkça %10 toz içeren süspansiyonla yapılan kaplama, %5 toz içeren süspansiyonla yapılan kaplamaya göre daha yüksek yoğunlukta ve daha az gözenekli olmuştur.

Toz boyut dağılımı

Süspansiyon içinde dağılımın homojen olması, toz boyutlarının birbirine yakın olması ile doğrudan ilişkilidir. Eğer süspansiyon hazırlığında kullanılan toz dağılımı büyük olursa süspansiyon içinde parçacıkların askıda kalma oranı da değişir. Bu durum heterojen kaplama yüzeyi eldesine neden olur (Tingaud ve diğerleri, 2008; Tarasi, Medraj, Dolabati, Oberste-Berghaus ve Moreau, 2008).

Toz şekli

Şekilleri düzenli olmayan toz parçacıklarının kaplama sonrasında iyi ergimiş ve kaplanmış partiküllere oranı kaplamadaki gözenekliliğin takibi için kullanılabilir. Bu oranın yüksek olması yanı süspansiyon içinde düzensiz şekilli toz oranının fazla olması kaplama sonrası kusur ve gözeneklerin o denli yüksek olacağını gösterir. Toz şekillerinin küresel ve küresele yakın olması ise düzgün bir ergime ve kaplama sırasında yüzeyde düzgün bir splat oluşumunu sağlar. Ayrıca topaklanma ve aglomerasyon oranını da azaltan bu durum ergimemiş partiküllerin kaplanması durumunu en aza indirir (Albayrak ve Gul, 2023; Tingaud ve diğerleri, 2008).

Süspansiyon hazırlığında dağıtıcı kullanımı

Canas ve diğerleri (2022), gerçekleştirdikleri SPS kaplamalarda, süspansiyon hazırlıklarında poliakrilik asit dağıtıcı kullanmışlardır. Kullanılan dağıtıcı, süspansiyonun pH'ını ve zeta potansiyelini değiştirmiştir. Zeta potansiyeli süspansiyon içindeki tozların topaklanma eğilimi hakkında bilgi verir ve çalışma kapsamında asidik pH değerinde ağırlıkça %0,5 oranında bünyeye eklenen poliakrilik asitin pH değerlerini daha da asidik değerlere düşürdüğünü ve daha büyük zeta potansiyel değeri sağladığını belirtmiştir. Dağıtıcılar kullanarak toz parçacıkların elektriksel yükü değiştirilebilir ve parçacıkların birbirini itme ve çekme davranışları kontrol edilebilir.

Hazırlanan çözeltidelerdeki çözen sıvı türü

Çözelti veya süspansiyon hazırlığında, toz parçacıkların içinde dağılacağı uygun bir ortam bulunmalıdır. Çalışmalarda genellikle özellikle termal sprey uygulamalarına yönelik

hazırlıklarda alev sıcaklığını arttırması ve lokal entropiye olan etkisi nedeni ile etanol tercih edilir. Bunun yanı sıra etanol-su karışımları kullanımı da mevcuttur. Su kullanımı plazma bünyesinde ortam sıcaklığını bir miktar düşüreceği için toz parçacıklarının kısmi erimesine neden olabilir ve bu durum ise gözenekli kaplama eldesine neden olur (Pateyron, Calve ve Pawlowski, 2013; Chen Trice, Besser, Yang ve Sordelet 2004; Pawlowski, 2009; Chidambaram Seshadri ve diğerleri, 2016).

İşlem sıcaklığı

Termal sprey uygulamalarında altlık ısıtma uygulamaları gerekli görülmez. Uygulanan plazma alevinin altlığa yakın olması ise altlıkta bir ısınmaya neden olabilir. Püskürtme mesafesinin kısaltılması altlık bölgelerindeki yerel sıcaklığın artmasına neden olur. Bu durum altlık yüzeyinde bir miktar ergimeye, altlık ve kaplama tabakasının arasında daha kuvvetli metalürjik bağ kurulmasına neden olabilir. Fakat altlığın sıcaklıktan etkilenmesi her zaman istenmez. Mg alaşımı gibi düşük sıcaklıklarda ergiyen veya oksitlenmeye meyilli alaşımlarda altlık ısınması mümkün olduğunca en aza indirilmeye çalışılır. Bu durum ise püskürtme mesafesinin daha uzun tutulması, lokal soğutucular kullanılması veya birkaç paso uygulama yapıldıktan sonra altlığın soğuması için bir süre beklenmesi şeklinde işlem uygulamalarını gerektirebilir (Tingaud ve diğerleri, 2008; Albayrak ve Gul, 2023).

Akım ve güç seviyesi

Plazmanın karakteristiğini etkileyen sıcaklık, akım ve güç farklılıkları kaplamanın oluşumunu ve karakterini etkiler. Akım ve güç, torç soğutma sistemine de bağlı olarak, torcun yeterince soğutulduğundan emin olunan bir akım-güç ayarında ayarlanması gerekir. Kullanılan akım-güç oranları toz parçacıkların yeterince ergimesini ve yüzeye gözeneksiz kaplanmasını veya ergimeden kaplanan parçacıkların yüzeyde bulunmasını etkileyebilir (Waldbilling ve Kesler, 2011; Couder ve Rat, 2010).

Gaz akış oranı

Kaplama yoğunluğunu etkileyen bir diğer parametre de gaz akış oranıdır. Waldbilling ve Kesler, (2011), gaz akış hızındaki artışın torç gücünü ve plazma hızını arttırmaya katkı sağladığını vurgulamıştır. Benzer şekilde plazma gazlarından örneğin oksijenin plazma alevi

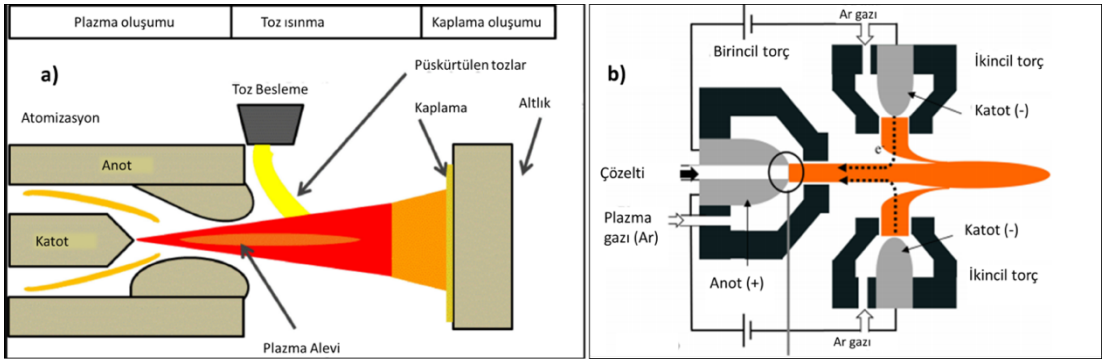
içinde fazla olması, daha yanıcı karakterde ve plazma alev sıcaklığını yükselten bir yapıda olmasını sağlar. Bu durum ise süspansiyon içindeki toz parçacıklarının lokal bölgelerde daha iyi ergimesine neden olabilir (Waldbilling ve Kesler, 2011).

Altlık pürüzlülüğü

Kaplanacak numunelerin pürüzlülükleri, süspansiyon içindeki toz parçacıklar plazma alevinden geçip yüzeye ulaşıncaya kadar etkisizdir. Fakat yüzey ile ilk birleştiği noktada altlık pürüzlülüğü doğrudan etkili bir parametre olur. Literatürde gözeneklilik, birikme hızı, kaplama sonrası oluşan mikroçatlaklar veya farklı yüzey pürüzlülükleri eldesine yönelik sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Tarasi ve diğerleri (2008), altlık pürüzlülüğünün kaplama yüzeylerini ve kaplama karakteristiğini çok da fazla etkilemediğini vurgulamıştır.

2.7. Kaplama Yöntemi Literatürü

Plazma püskürtme yöntemi (PS) toz, tel ve sıvı formda kaplama öncüleri ve plazma alevi kullanılarak kaplama tabakası oluşturmayı hedefleyen yöntemler grubudur. PS, çalışma ortamlarına göre farklı gruplar altında sıralanabilir. Bu yöntemlerden ilki atmosferik koşullarda gerçekleştirilen ark plazma püskürtme (APS) yöntemidir. Diğer bir yöntem ise düşük basınçlı bir vakum odasında koruyucu gaz atmosferinde gerçekleştirilen vakum plazma püskürtme (VPS) veya düşük basınçlı plazma püskürtme (LPPS) olarak adlandırılır (Yadav, Sankar ve Pandey, 2020; Fauchais ve diğerleri, 2008; Shahin, Munir, Wen ve Li, 2020). Bu yöntemde, tabancada metalik anot ve katot mevcuttur ve reaktif olmayan argon veya azot gibi bir plazma gazının varlığında yüksek voltaj lokal iyonizasyona neden olur. Böylece çok yüksek sıcaklıklar elde edilir ve plazma hazır olduğunda ark nozüle inerek hedef malzemeye doğru püskürtülür. Harici bir bağlantı noktasından plazma arkına doğru toz tel veya sıvı beslemesi yapılan farklı ek nozül, şırınga veya toz besleme sistemleri kullanılabilir. Nozül etrafındaki iletken olmayan soğutma gazı ise plazma ark hızını ve çevre sıcaklıkları kontrol etmek için kullanılır. Bu teknik genellikle geniş bir uygulama yelpazesi için kullanımını haklı çıkaran temiz, güçlü ve daha yoğun bir kaplama üretir. Bu işlemin dezavantajları, yüksek maliyeti ve karmaşıklığıdır (Yadav ve diğerleri, 2020).



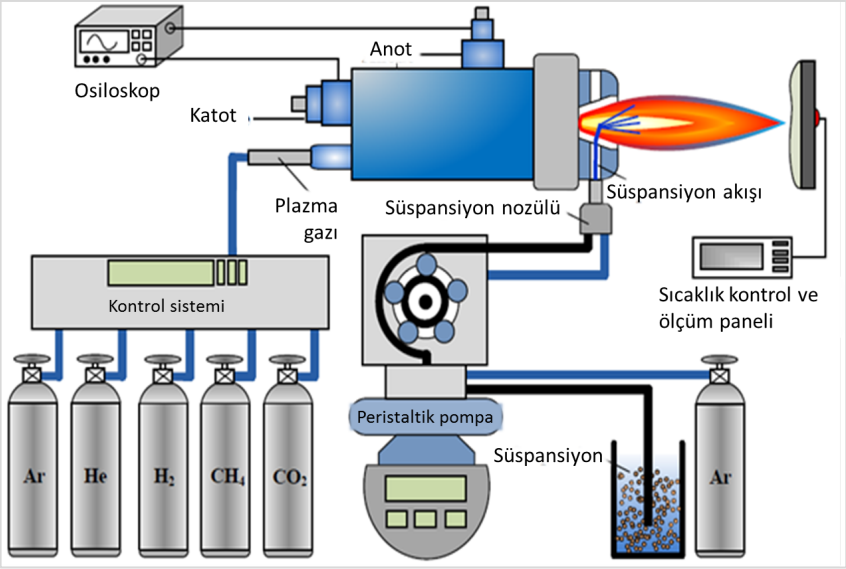
Şekil 2.7. a) Geleneksel yöntemde kullanılan plazma püskürtme torç ve plazma oluşumu (toz besleyicili) ve b) eş eksenli çift katotlu plazma püskürtme torçları (Süspansiyon beslemeli) şematik gösterimi (Yadav ve diğerleri, 2020; Shahin ve diğerleri, 2020)

PS yönteminde, plazma arkından geçerek yüzeye püskürtülen tozlar ergiyik ve yarı ergiyik formda yüzeye yapışır ve 30-100 µm kalınlıklarda kaplamalar elde edilebilir. Geleneksel toz püskürtme yönteminin dezavantajı olarak çarpmanın etkisiyle parçacıklarda oluşan makro ve mikro kırıklar, boşluklar ve tam anlamıyla ergimediği için yüzeyle iyi bir birleşme sağlayamayan parçacıklar gözlemlenebilir (Shahin ve diğerleri, 2020). Geleneksel yöntemin bir diğer dezavantajı da düşük akışkanlık ve aglomerasyon eğilimi dahil olmak üzere zayıf reolojik özelliklerinden dolayı normal toz besleyiciler tarafından plazma akışının çekirdeğine ince parçacıkların enjekte edilmesinin zorluğudur. Ayrıca, enjeksiyon sırasında, ince parçacıklar, toz besleyici ile püskürtme torcu arasındaki hortumları ve bağlantıları tıkama eğilimindedir (Fauchais ve diğerleri, 2008; Shahien ve diğerleri, 2020). Şekil 2.7'de geleneksel toz besleyicili geleneksel bir plazma püskürtme akış şeması (Şekil 2.7.a) ve çift katotlu, birincil ve ikincil torçlu süspansiyon püskürtmeli bir plazmanın şematik gösterimi (Şekil 2.7.b) verilmiştir (Yadav ve diğerleri, 2020; Shahin ve diğerleri, 2020).

Süspansiyon plazma püskürtme (SPS) tekniği, tozları etanol, su veya her ikisinin karışımı gibi sıvı bir taşıyıcı içinde süspanse ederek, bu ince parçacıkların plazmaya nüfuz etmesi için yeterli momentumu sağlamak için ve geleneksel toz püskürtme yöntemlerinde yaşanan mikrokırık ve gözenek sorununun önüne geçebilmek için geliştirilen bir yöntemdir (Dalir, Dolatabadi ve Mostaghimi, 2020). Plazma akışı içinde süspansiyon damlacıklarının taşınmasını etkileyen farklı parametreler mevcuttur. Torç geometrisi, plazma çalışma gazları, anot erozyonu, partikül boyutu dağılımı, enjektör açısı, süspansiyon konsantrasyonu, püskürtülen damlacık şekli ve ark voltajı dalgalanmaları bu parametrelerden bazılarıdır (Dalir, Dolatabadi ve Mostaghimi, 2019; Yi, Jia, Zhan, Xu, Mostaghimi, 2019; Javid, Alavi, Guo, Zabihihesari ve Mostaghimi, 2021; Xu, Meng,

Pershin, Mostaghimi ve Coyle, 2021; Jia, Liu, Zhan, Ma ve Mostaghimi, 2020). SPS yöntemi şematik olarak Şekil 2.8'de verilmiştir.

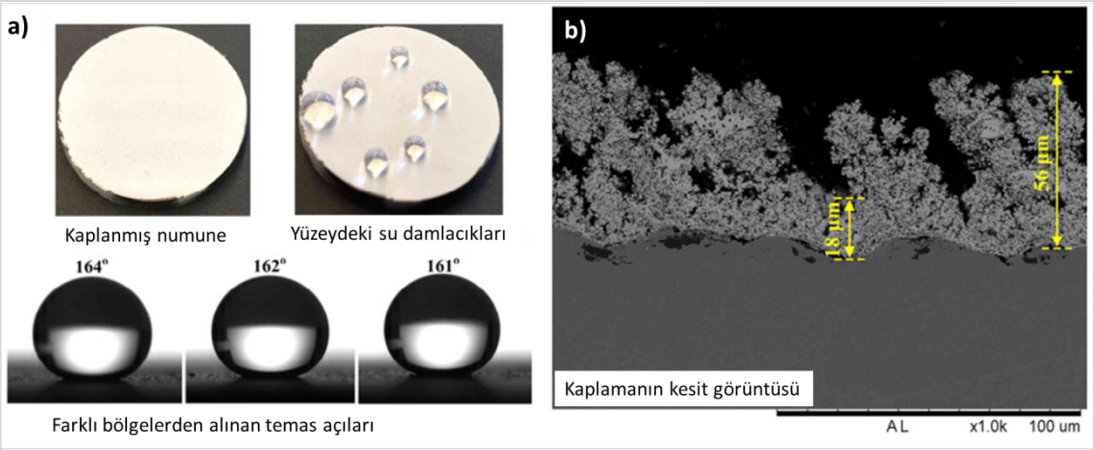
SPS ve SPPS yöntemleri, teknikleri, kara hava gaz türbinleri ve uçak motorları için dayanıklı kaplamalar, yüksek sıcaklık yakıt hücreleri bileşenleri, buzlanma önleyici ve süperhidrofobik kaplamalar, silikon içermeyen güneş pilleri, vücut içi uygulamalar için geliştirilmiş biyouyumlu kaplamalar ve termal engel kaplamalarının (TBC) üretimine odaklanmaktadır (Chidambaram Seshadri ve diğerleri, 2016; Wang, Coyle ve Zhao, 2014; Chen, Jordan ve Gell 2009; Bai, Zhou, Shi, Ma ve Liu, 2018; Sharifi, Dolabati, Pugh ve Moreau, 2019).



Şekil 2.8. SPS yöntemi şematik gösterimi (Xu ve diğerleri, 2018a; Xu ve diğerleri, 2018b)

PS yöntemi sol-jel ve PVD ile elde edilen yüksek saflıkta kaplamaların eldesine imkan sunmakta ve altlık malzeme sıcaklığını kontrol etmeye ve dengelemeye çalışan ek sistemlerin yardımıyla termal gerilim farklılıklarından dolayı oluşan çatlakları minimize etmeyi sağlayabilen bir yöntemdir. PVD yöntemi kadar yavaş değildir, büyük boyutlu parçaların kaplanmasına daha uygun bir yöntemdir (Zheng ve diğerleri, 2020; Fali, ve Junling, 2021). Fali ve Junling (2021), APS ve VPS yöntemlerini karşılamak için uyguladıkları metalik Volfram kaplama tabakalarını incelemişlerdir. Her iki yönteme de ait mikroyapı benzer olurken, VPS kaplamalar daha kristalin yapıda, daha yüksek bağlanma mukavemeti, daha düşük porozite oranı ve daha düşük oksitlenme ile elde edilebilmiştir. VPS yöntemi, bir kaplama biriktirme işlemi olarak, çeşitli altlıklar üzerinde karmaşık

geometrilere sahip yapıların hızlı bir şekilde kaplanmasına olanak sağlayan ve düşük oksit içeriği ile geliştirilmiş bir yapışma mukavemetine sahip kaplamaların üretilmesi dahil olmak üzere birçok önemli avantaja sahip bir yöntemdir (Lugscheider, Eschnauer, Hauser ve Jager, 1985; Fali, ve Junling, 2021). VPS ticari biyometalik implantlar için en yaygın kullanılan kaplama teknolojilerinden biridir ve çeşitli çalışmalar, VPS'nin, Ti6Al4V altlıklar üzerinde yüksek kaliteli Ta toz kaplamaların birikmesini sağladığını doğrulamıştır (Lugscheider ve diğerleri, 1985; Kuo, Chin, Chien ve Hsieh, 2019). VPS yöntemi kullanılarak uygulanan Ta_2O_5 ve ZrO_2 kaplamalar da mevcut olup, yöntem kullanılarak Ta_2O_5 kaplamalarda 150 µm'ye kadar ve ZrO_2 kaplamalar için 40-120 µm olarak elde edilmiştir (Zheng ve diğerleri, 2020; Carpio, Salvador, Bornell, Sanchez ve Monero, 2016).



Şekil 2.9. SPS yöntemi ile gerçekleştirilen süperhidrofobik Yb_2O_3 tabakası (Xu ve diğerleri, 2018a; Xu ve diğerleri 2018b)

SPS ve ön başlatıcılı plazma sprey kaplamaların (SPPS) kullanıldığı farklı çalışmalar incelendiğinde yöntemin süper hidrofobik kaplama oluşumunda kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Şekil 2.9'da gösterilen ve SPS yöntemi kullanılarak Yb_2O_3 öncüleri ile oluşturulan kaplama tabakası süper hidrofobik özellik göstermiştir. Yöntem ile oluşturulan kaplama kalınlıkları altlığa yakın bölümlerde 18 µm olarak ölçülürken hidrofobiklik sağlayan iğnemsi yapıların kaplama başlangıç noktasından uzunluğu yaklaşık 56 µm ölçülmüştür. Litografi veya sol-jel yöntemleri ile yapay yüzeyler oluşturulduğunda hibrofob yüzeyler elde edilebilmektedir. Fakat bu yüzeyler çalışma koşullarında yüksek sıcaklık farklı konsantrasyonda iyon içeren ortamlarda veya aşınma koşulları altında dayanımlarını koruyamamakta ve bozunmaktadır. SPS ve SPPS yöntemlerinin bir avantajı olarak bu ortamlarda dayanımlarını koruyabildikleri ve aşınmaya ve korozyona karşı dayanımlı

oldukları da yapılan farklı çalışmalarda vurgulanmıştır (Xu ve diğerleri, 2018a; Xu ve diğerleri, 2018b). Xu ve diğerleri, (2018b) çalışmasında elde edilen ve süperhidrofobik özellik gösteren bu yapıya benzer bir yapı toz metalürjisi yönteminde kalıba verilen şekil ile Tahmasebifar ve diğerleri, (2016) çalışmasında oluşturulmuştur. Temel amacı AZ91 Mg alaşımının doku ile temas eden yüzey alanını arttırmak ve artan yüzey alanının alaşımın biyoaktifliğini arttırmasına yönelik bir çalışmadır. Çalışma sonucunda farklı presleme basınçları ve sinterleme sıcaklıkları kullanılarak üretilen farklı pürüzlülük değerlerindeki yüzeyler karşılaştırılmış ve artan yüzey pürüzlülüğünün magnezyum alaşımları üzerinde apatit oluşumunu arttırdığını tespit etmiştir.

Wang ve diğerleri (2014), paslanmaz çelik alaşımları üzerine gerçekleştirdikleri farklı oranlarda Zr/La içeren kaplamalar ile bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışma kapsamında kaplamalardaki gözenek oranlarını ve kaplama kalitelerini değerlendirmiş ve termal genleşme farkları nedeni ile bazı dikey çatlak oluşumlarını gözlemlemiştir. ZrO_2 ve termal bariyer kaplamaları için uygulanan YSZ kaplamalar ile benzer sonuçlara farklı çalışmalarda ulaşılmıştır. Termal gerilmeleri en aza indirmek ve daha sürekli kaplamaların eldesini sağlamak için farklı kaplama mesafeleri, ara tabaka kullanımı veya termal genleşme katsayılarını benzer duruma getirebilecek bileşenler içeren süspansiyon veya solüsyon kullanımına yönelik farklı çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Tao ve diğerleri, 2022; Padture, Gell ve Jordan, 2002; Vassen ve diğerleri, 2010; Vassen ve diğerleri, 2009). Bir başka çalışmada Al_2O_3-ZrO_2 kaplamalar üzerinde yöntemlerin verimlilikleri üzerine çalışan Chen ve diğerleri (2009) ise SPS yönteminin APS yöntemine göre daha verimli bir şekilde kaplanabildiğini vurgulamıştır. Biyomalzeme uygulamalarında SPS kaplama yöntemine bir örnek de hidroksiapatit kaplamaların üretimine yönelik Bai ve diğerleri, (2018), tarafından gerçekleştirilen SPS kaplama çalışması gösterilebilir. Çalışmada titanyum alaşımları aynı yöntem ile farklı tabakalar kaplanarak korozyon ve antibakteriyel özellik bakımında değerlendirilmiş ve literatürdeki diğer çalışmalara göre umut vaadeden sonuçlar elde edildiği vurgulanmıştır. Benzer bir çalışma Mahmud Abir, Otsuka, Ohnuma ve Miyashita, (2022) tarafından gerçekleştirilmiş ve SPS yöntemi ile biyomalzemelerde korozyon dayanımının arttırılabileceği vurgulanmıştır. Yine titanyum alaşım yüzeylerinin ZrO_2 içerikli kaplamalar ile kaplanması ve korozyon dayanımlarının karakterize edilmesine yönelik bir çalışma literatürde mevcuttur ve Allu ve Nallu (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmada SPS yöntemi ile kaplanan alaşımların aşınma ve korozyon dayanımlarının geliştiği tespit edilmiştir. Titanyum alaşım yüzeylerine yönelik başka bir çalışma Samiksha, Gnanamoorthy

ve Otsuka, (2022) tarafından gerçekleştirilmiş ve SPS kaplamaların aşınma dayanımlarının geliştiği raporlanmıştır. Ayrıca henüz biyomalzeme alaşımları üzerinde çalışıldığına literatürde rastlanılmayan SPS kaplamalara hidrofobik özellik kazandırmaya yönelik bir çalışma da Cai, Coyle, Azimi ve Mostaghimi, (2016) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonrasında uyguladıkları vakum ve ısıl işlem kombinasyonları ile yüzeylerde 150° ve üzerinde temas açılarına ulaşabilen hidrofobik kaplama eldesi gerçekleştirilmiştir. Farklı seramik oksit kaplamaların gerçekleştirilmesine yönelik aynı çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen SPPS yöntemlerinin kullanıldığı hidrofobik yüzeylerin eldesini hedefleyen farklı çalışmalar da mevcuttur (Xu, Coyle, Pershin ve Mostaghimi, 2018a; Xu, Coyle, Pershin ve Mostaghimi, 2018b).

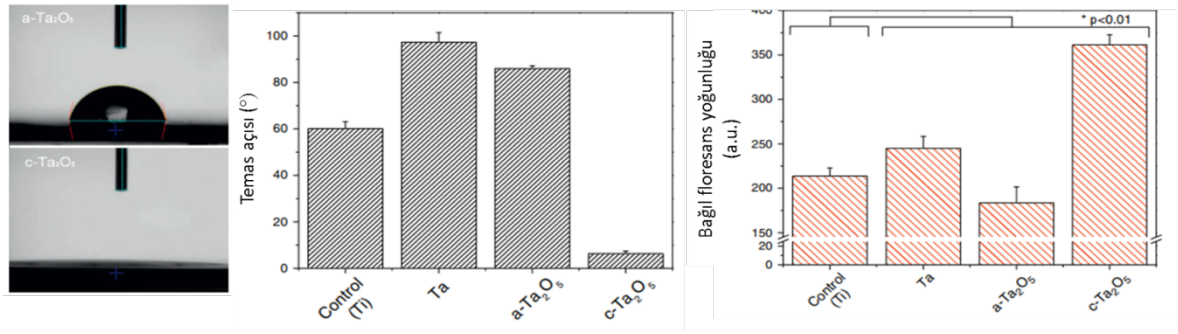
Hidrofobik özellik kazandırmaya ve bu özelliğin buzlanma karşıtı uygulamalarda kullanılmasına yönelik bir çalışma Sharifi ve diğerleri (2019), tarafından gerçekleştirilmiştir. SPS yöntemi kullanarak titanyum oksit kaplamalar gerçekleştirmiş ve 165° üzerinde süper hidrofobikliğe ulaşarak buzlanmayı azaltıcı uygulamalardaki potansiyeli ortaya koymuşlardır.

Farklı çalışma alanlarındaki literatür taramalarında SPPS yönteminin özellikle sensör uygulamalarında dikkat çektiği de görülmüştür. Karbondioksit gazı tespitine yönelik gerçekleştirdikleri çalışma ile Xu, Liu, Liao, Dosta ve Zhang, (2022), ZnO kaplamalar gerçekleştirmiştir ve başarılı sonuçlar elde etmiştir. Sensör uygulamalarına yönelik Zhang, Geng, Li, He ve diğerleri, 2015; Geng, You ve Zhang, 2016; Geng, Zhang ve Debliquy, 2016; Zhang, Geng, Li, Luo, Lu, 2017 tarafından gerçekleştirilen ilgi çekici çalışmalar da mevcuttur.

Ayrıca SPS yönteminin manyetik özelliklere etkisinin incelendiği Zhao ve diğerleri. (2022), tarafından yapılan bir başka çalışmada da yöntem ile elde edilen yüksek saflıkta kaplamaların sinterlenmiş mıknatıs üretimi için kullanılabileceği ve plazma sprey teknolojisi için farklı ve etkili bir çalışma alanı sunulabileceğinin de bir göstergesi olmuştur.

SPS yöntemi mevcut üstünlükleri nedeni ile farklı sektörlerin de dikkatini çekmiştir. Yüksek sıcaklık ve aşınmaya maruz kalan ve sıcak gazlar barındıran sistemlerde alttaki metal bileşenleri korumak için kullanılmaya başlanan bu yöntem ile uygulanan kaplamalar ile başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Yöntemin termal bariyer kaplama uygulamalarda

kullanılmasının sebebi gözlemlenen hidrofobik özellikte yapılar ve bu yapıların yüksek sıcaklıkta meydana gelen sürünme olayını engelleyebilmesidir. Yapılan çalışmalarda elde edilen yapıların, yüksek sıcaklıklarda bile aşınmaya ve korozyona karşı daha dayanıklı kalmasını sağlaması, bu yöntemi farklı sektörlerde de kullanılabilir hale getirmiştir (Hou, Veilleux, Gitzhofer ve Wang, 2020; Xie, Wei, Jiang, Tang ve Nie, 2021; Xu ve diğerleri, 2018a; Xu ve diğerleri, 2018b; Ganvir ve diğerleri, 2021). Yöntem otomotiv, uzay ve havacılık sektörlerine ilişkin geliştirilebilir, yüksek sıcaklık, korozyon ve aşınma dayanımı gerektirecek uygulamalarda kullanılmak üzere farklı altlık ve kaplama malzemeleri ile ilgili farklı özgün çalışmalar da yapılabilir.



Şekil 2.10. Hidrofobiklik, temas açısı ve antibakteriyel özellikleri gösteren grafik (Chang ve diğerleri, 2014).

Şekil 2.10'da kaplanmamış titanyum alaşımı, metalik tantal kaplanmış titanyum alaşımı, kaplanmış ve tavlanmamış-Ta_2O_5 (a-Ta_2O_5) ve kaplanmış ve tavlanmış Ta_2O_5 (c- Ta_2O_5) arasında yapılan değerlendirmede temas açıları ve hidrofobik karakteristik arasındaki ilişki incelenmiştir. PVD yöntemi ile kaplanan kaplamalarda Ta_2O_5 kaplamaların şekilde gözüktüğü gibi antibakteriyel performansı yansıtan bağıl floresans yoğunlukları (bakteri yoğunlukları) hesaplanmıştır. Hiçbir işlem görmeyen Ta_2O_5 kaplamaların ve tantal kaplamaların hidrofobiğe yakın özellik gösterdiği (temas açısı 86±1,2°) ve buna paralel olarak bakteri tutulumunun az olduğu görülmüştür. Tavlanmış Ta_2O_5 yapısının hidrofilik özellikte olduğu (temas açısı 6,3±1,1°) ve bakteri yoğunluğunun da buna bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir (Chang ve diğerleri, 2014). Çalışmanın sonucunda amorf yapıda bulunan Ta_2O_5 fazının antibakteriyel özellikte olduğu ve tavlanan ve β- Ta_2O_5 fazında olan kaplama tabakasının ise antibakteriyel özellik göstermediği tespit edilmiştir.

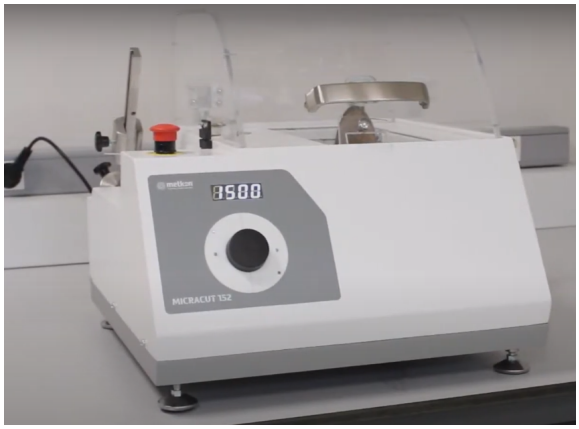
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. ZK60 Mg Alaşım Altlıkların Hazırlanması

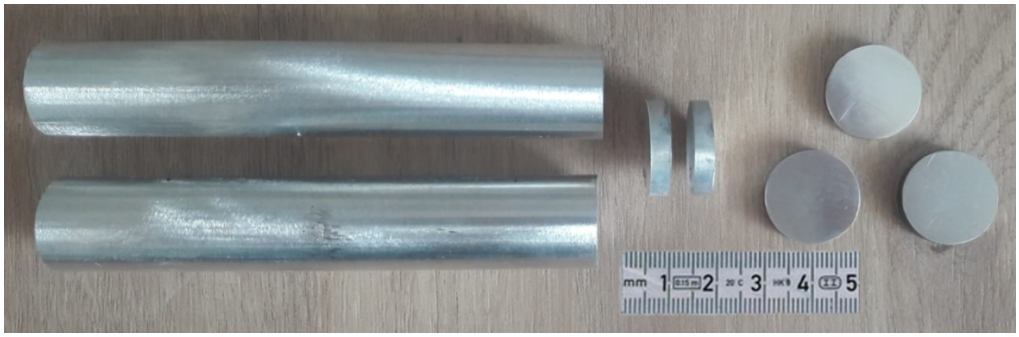
Altlık olarak kullanılacak olan ZK60 Mg alaşımları "Nanografi" Firmasından 20 mm çapında 500 mm uzunluğunda ekstrüze çubuklar halinde temin edilmiştir. Alaşıma ait kimyasal bileşim Çizelge 3.1'de verilmiştir. Temin edilen çubuk numuneler Resim 3.1'de gösterilen Metkon marka Microcut 152 hassas kesme cihazı kullanılarak 4,5 mm kalınlıkta parçalara kesilmiştir. Kesilen parçalara ait bir görsel Resim 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. ZK60 Mg alaşım altlıkların kimyasal bileşimi

Element	Zr	Zn	Si	Fe	Mn	Mg
Ağırlıkça %	0,53	6,37	0,003	0,002	0,003	Kalan



Resim 3.1. Hassas kesme cihazı



Resim 3.2. Kesilen ZK60 Mg alaşım numuneler

Kesme işlemleri sonrasında, kaplamaların yüzeye tutunabilirliğinin nasıl etkilendiğini gözlemlemek amacı ile kumlama ve parlatma yüzey işlemleri uygulanmıştır. Kesilen

parçaların yüzeyleri 800 gride kadar SiC kum zımparalar kullanılarak zımparalanmıştır (Resim 3.3). #80 Al_2O_3 kullanılarak 50 Psi basınç ile kumlama işlemi laboratuvar tipi kumlama cihazında gerçekleştirilmiştir (Resim 3.4). Sterilizasyon işlemleri Resim 3.5'te gösterilen Bandelin Sonorex Super RK-106 marka ve modelli ultrasonik banyoda etanol içinde 20 dakika olacak şekilde uygulanmıştır. Numuneler kurutulduktan sonra kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Analiz öncesi bekletilmesi gereken tüm numuneler vakumlu desikatörde muhafaza edilmiştir. Hazırlanan numunelere ait genel bir fotoğraf Resim 3.6'da verilmiştir.

Resim 3.3. Metalografik numune zımparalama cihazı

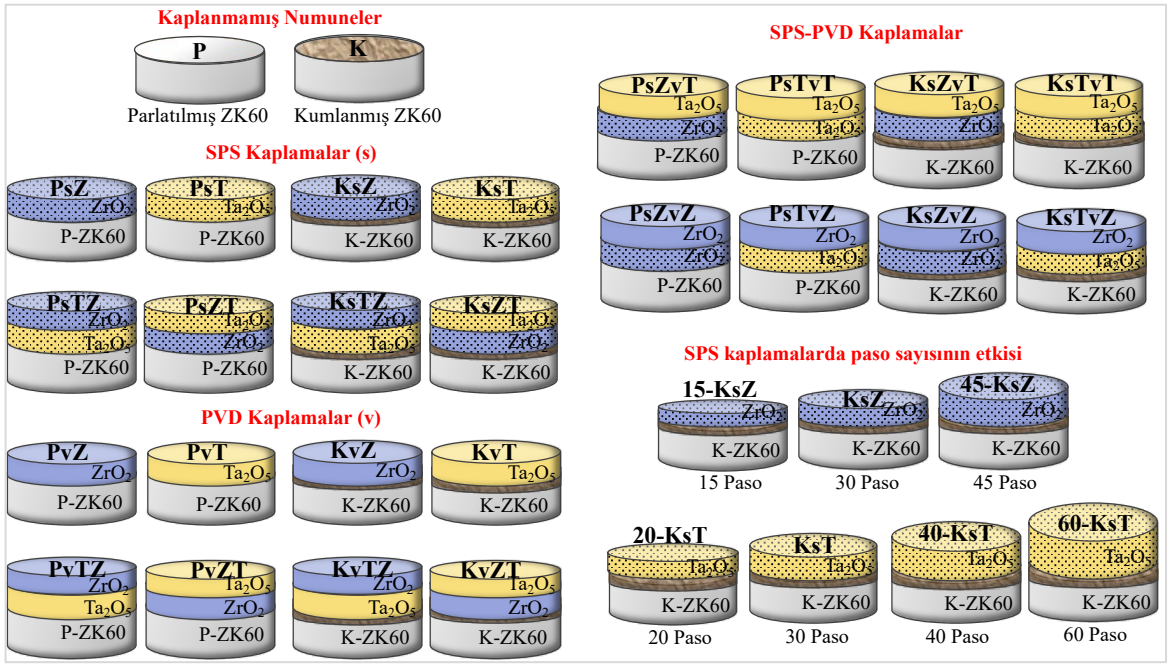
Resim 3.4. Laboratuvar tipi kumlama cihazı

Resim 3.5. Ultrasonik banyo

Resim 3.6. Kaplama öncesi hazırlanan numuneler

3.2. Numune İsimlendirme ve Gruplandırması

Farklı yüzey işlemleri uygulanan ZK60 Mg alaşımları, SPS ve PVD yöntemleri ve bu yöntemlerin kombinasyonu kullanılarak ZrO_2, Ta_2O_5 ve bu kaplamaların kombinasyonu olacak şekilde kaplanmış, Şekil 3.1'de verilen şekilde gruplandırılmış ve Çizelge 3.2'de verilen şekilde isimlendirilmiştir. Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında numunelerin isimlendirmelerinde ve yapılan tüm analizlerde bu kodlar kullanılmıştır.



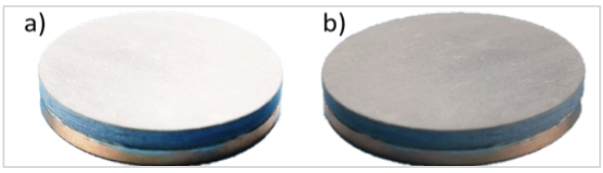
Şekil 3.1. Numunelerin gruplandırılması ve isimlendirilmesi

Çizelge 3.2. Numunelerin incelenen parametrelere göre isimlendirilmesi

Numune Adı	Kaplama içeriği	Kaplama Yöntemi	Altlık malzemesinin gördüğü işlem	Paso Sayısı
P	-	-	Parlatma	-
K	-	-	Kumlama	-
PsZ	ZrO_2	SPS	Parlatma	30
PsT	Ta_2O_5	SPS	Parlatma	30
KsZ	ZrO_2	SPS	Kumlama	30
KsT	Ta_2O_5	SPS	Kumlama	30
PsZT	ZrO_2+Ta_2O_5	SPS	Parlatma	30
PsTZ	Ta_2O_5+ZrO_2	SPS	Parlatma	30
KsZT	ZrO_2+Ta_2O_5	SPS	Kumlama	30
KsTZ	Ta_2O_5+ZrO_2	SPS	Kumlama	30
PvZ	ZrO_2	PVD	Parlatma	30
PvT	Ta_2O_5	PVD	Parlatma	30
KvZ	ZrO_2	PVD	Kumlama	30
KvT	Ta_2O_5	PVD	Kumlama	30
PvZT	ZrO_2+Ta_2O_5	PVD	Parlatma	30
PvTZ	Ta_2O_5+ZrO_2	PVD	Parlatma	30
KvZT	ZrO_2+Ta_2O_5	PVD	Kumlama	30
KvTZ	Ta_2O_5+ZrO_2	PVD	Kumlama	30
PsZvT	ZrO_2+Ta_2O_5	SPS-PVD	Parlatma	30
PsTvT	Ta_2O_5+ Ta_2O_5	SPS-PVD	Parlatma	30
KsZvZ	ZrO_2+ ZrO_2	SPS-PVD	Kumlama	30
KsTvZ	Ta_2O_5+ZrO_2	SPS-PVD	Kumlama	30
PsZvZ	ZrO_2+ ZrO_2	SPS-PVD	Parlatma	30
PsTvZ	Ta_2O_5+ZrO_2	SPS-PVD	Parlatma	30
KsZvT	ZrO_2+Ta_2O_5	SPS-PVD	Kumlama	30
KsTvT	Ta_2O_5+ Ta_2O_5	SPS-PVD	Kumlama	30
15-KsZ	ZrO_2	SPS	Kumlama	15
45-KsZ	ZrO_2	SPS	Kumlama	45
20-KsT	Ta_2O_5	SPS	Kumlama	20
40-KsT	Ta_2O_5	SPS	Kumlama	40
60-KsT	Ta_2O_5	SPS	Kumlama	60

3.3. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Kaplama Uygulamaları

Kaplamaların yapımında Resim 3.7'de gösterilen 50,8 mm çapında 3,18 mm kalınlıkta bakır plakalı 50,8 mm çapında 3,18 mm kalınlıkta ZrO_2 ve Ta_2O_5 hedef malzemeler kullanılmıştır.

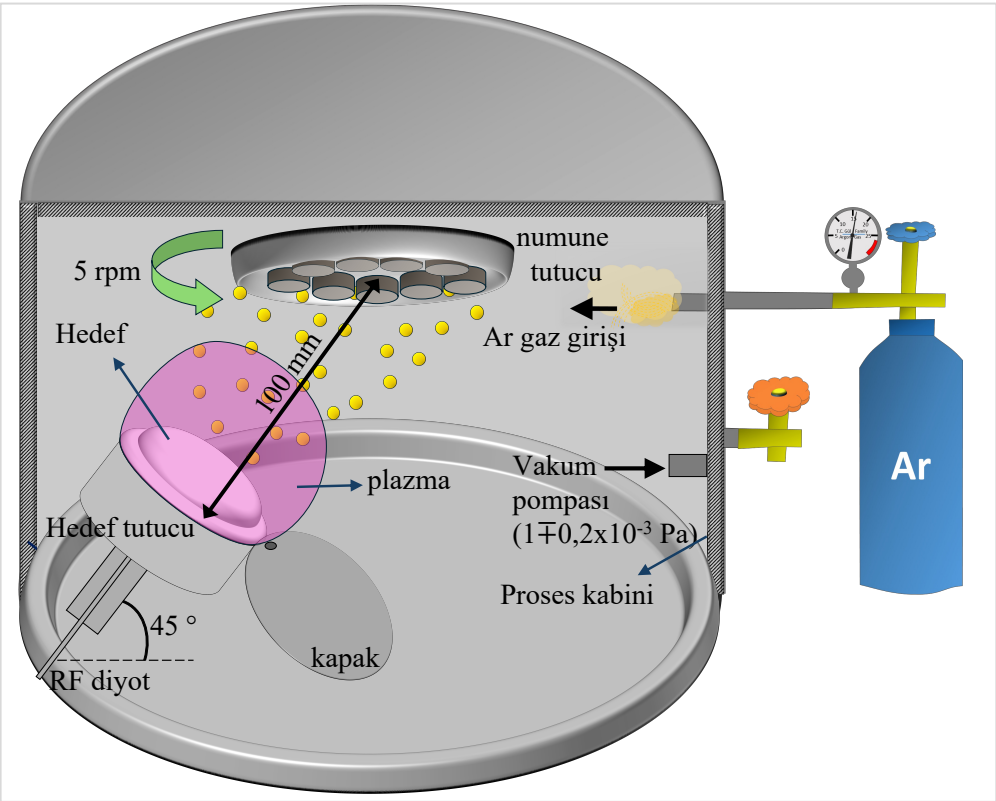


Resim 3.7. Hedef malzemeler a) Ta_2O_5, b)ZrO_2

Kaplama işlemleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan, Resim 3.8'de gösterilen Nanovak marka NVT500 modelli eş püskürtme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Resim 3.8. PVD kaplama cihazı ve bölümleri

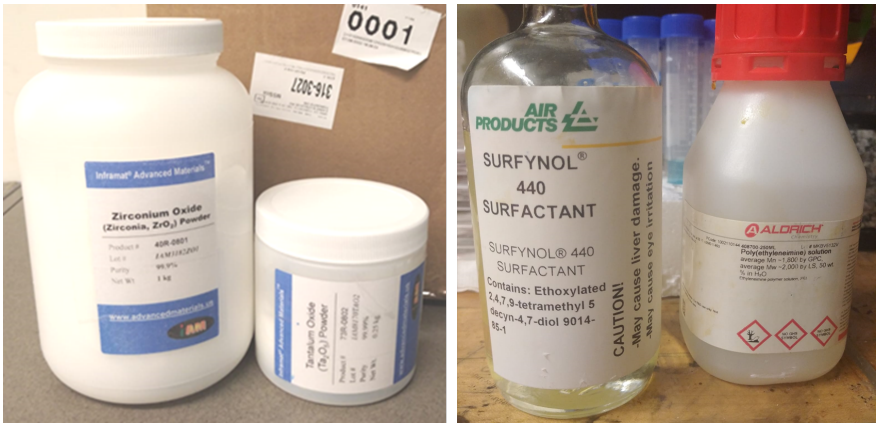
Hedef-altlık mesafesi 100 mm olarak 45° açıyla sabit tutulmuştur. Filmlerin homojenliği, altlık tutucusunun 5 rpm hızla döndürülmesiyle sağlanmıştır. Altlıkları püskürtme sistemi içine yerleştirildikten sonra vakum, yaklaşık 10^{-7} Torr taban basıncına indirilmiş ve ardından %99.995 saflıkta Ar gazı püskürtme odasına verilmiştir. Püskürtme işlemine başlamadan önce hedef, yüzeyindeki kontaminasyonları ve oksitleri temizlemek için 20 W gücünde 8 dakika süreyle ön-püskürtülmüştür. Püskürtme sırasında çalışma basıncı Ta_2O_5 kaplamalar için 10 mTorr ve ZrO_2 kaplamalar için 5 mTorr olarak tutulmuştur. Tüm püskürtmeler, altlıkların sıcaklığı oda sıcaklığında ayarlanarak gerçekleştirilmiş ve Ta_2O_5 kaplamalar için 100 W gücünde 380 dakika ve ZrO_2 kaplamalar için 110 W gücünde 1030 dakika süre boyunca uygulanmıştır. Kaplama işlemi, şematik olarak Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. PVD kaplama şematik gösterimi

3.4. Süspansiyon Plazma Sprey Yöntemi ile Kaplama Uygulamaları

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında bir grup numune ise SPS yöntemi ile kaplanmıştır. Yüzey hazırlıkları ve temizlik işlemleri gerçekleşen numuneler hazırlanan süspansiyonlar aracılığı ile tek tabaka ve tabakalı olacak şekilde SPS yöntemi ile kaplanmıştır. Süspansiyon hazırlığında Resim 3.9'da verilen Ta_2O_5 ve ZrO_2 tozları kullanılmıştır. Temin edilen tozların özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.



Resim 3.9. Tedarik edilen tozlar ve kimyasallar

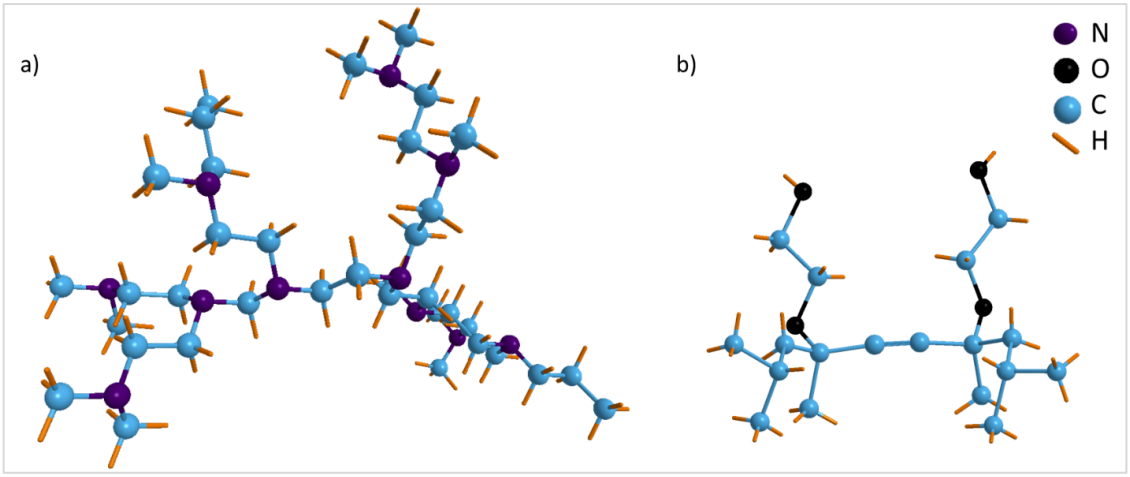
Kullanılan tozların toz boyutları ve dağılımları Resim 3.10'da gösterilen partikül boyut ölçüm cihazı (Mastersizer 3000) ile ölçülmüştür. Her bir toz için 21 farklı ölçüm alınmış ortalama değerler alınarak grafik çizdirilmiştir. Elde edilen D10, D50 ve D90 değerleri de bu 21 ölçümün ortalaması ile hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Temin edilen tantal oksit ve zirkonyum oksit tozların özellikleri

Toz adı	Partikül boyutu	Saflık	Bulk Yoğunluk
Tantal oksit (Ta_2O_5)	D_{50} 4-5 µm	99,9+%	8,2 g/cm^3
Zirkonyum oksit (ZrO_2)	D_{50} 0,3-0,7 µm	99,9+ %	5,9 g/cm^3

Süspansiyondaki tozların homojen dağılımının sağlanması, topaklanmasının engellenmesi ve ayrıca toz parçacıklarının sıvı içinde askıda kalmasının sağlanması için süspansiyona dağıtıcı ve sürfaktan eklemesi yapılmıştır. Sürfaktan olarak Surfynol® 440 ve dağıtıcı olarak polietilenimin (PEI) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallara ait formüller ChemDrive yazılımı ile çizdirilmiş ve Şekil 3.3'te verilmiştir.

Resim 3.10. Toz partikül boyut ölçüm cihazı

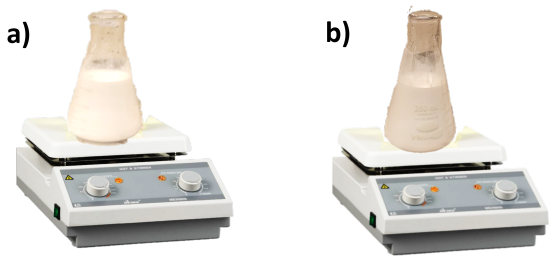


Şekil 3.3. Dağıtıcı ve sürfaktanın kimyasal formülleri a) PEI, b) Surfynol® 440

SPS kaplama uygulamalarında kullanılmak üzere Ta_2O_5 ve ZrO_2 içerikli iki farklı süspansiyon hazırlanmıştır. Her iki tozu içeren süspansiyonda bulunan toz miktarı ağırlıkça %20'dir. Hazırlanan süspansiyonların bileşimleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Hazırlanan süspansiyonların nihai hallerine ilişkin görseller ise Resim 3.11'de mevcuttur. Etanol karışımı gerçekleştirilen kaplama sırasında, plazma içindeki entalpiyi arttırır ve bu da toz parçacıkların ergimesinde etkili bir rol oynar. Daha yoğun erimiş tozun varlığı, daha yoğun ve gözeneksiz kaplamaların elde edilmesine katkı sağlar (Xu, Mostaghimi, Coyle ve Pershin, 2017; Xu ve diğerleri, 2022). Bu nedenle deney kapsamında çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Ayrıca süspansiyon stabilitesini sağlamak için süspansiyona ağ.%2 PEI dağıtıcı ilave edilmiştir. Ayrıca tozların suda askıda kalmasına yardımcı olmak ve yüzey gerilimlerini modifiye etmek amacı ile ağ.%2 oranında surfynol 440 sürfaktan, yüzey aktif madde her iki çözeltiye de eklenmiştir.

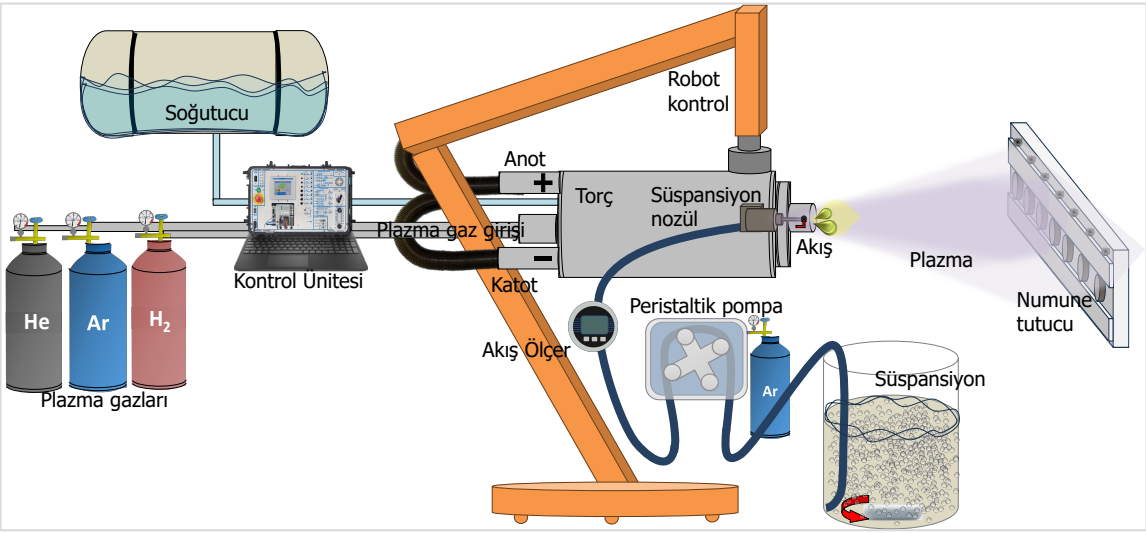
Çizelge 3.4. Süspansiyon bileşimleri

Süspansiyon adı	Toz miktarı (ağ.%)	Çözücü türü	Çözücü miktarı (ağ.%)	Dağıtıcı miktarı (ağ.%)	Yüzey aktif madde miktarı (ağ.%)
Ta_2O_5	20	Etanol	76	2	2
ZrO_2	20	Etanol	76	2	2



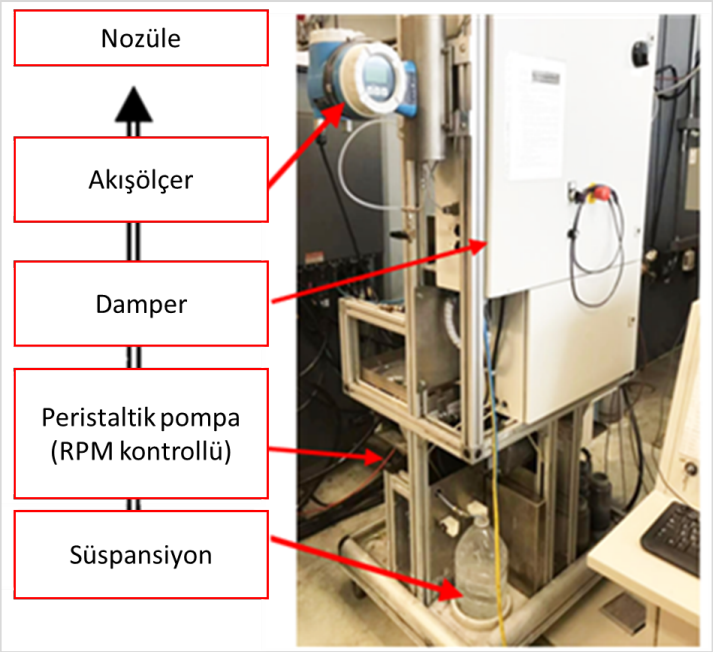
Resim 3.11. Hazırlanan süspansiyonlar a) Ta_2O_5, b)ZrO_2

Kaplama prosedürü için, SPS işleminde 700 A akım ve 44,8 kW güçte ticari F4-VB torç (Oerlikon Metco) kullanılmıştır. Plazma oluşturan gaz Ar ve H_2'nin karışımı kullanılmıştır ve bu gazların miktarı sırasıyla 57 LPM ve 3 LPM olarak seçilmiştir. Gazlar plazma oluşumu ve atomizasyonun sağlanması amacı ile kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti, enjeksiyon modülü torcun ortasından geçerek doğrudan plazmaya enjekte edilecek şekilde bir püskürtme ve peristaltik pompa ekipmanına bağlanmıştır. SPS Kaplama sistemi Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilmiştir.



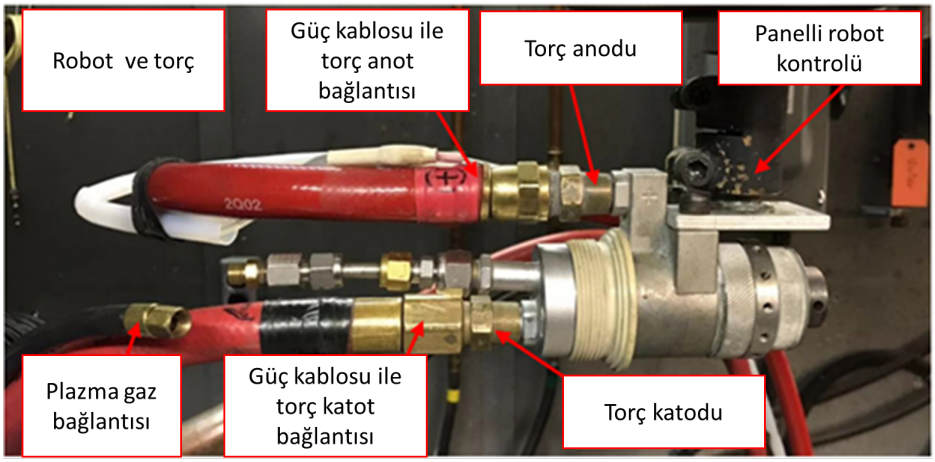
Şekil 3.4. SPS kaplama prosedürü şematik gösterimi

Plazma çalıştırılmadan önce tüm sistemler kurulmuş ve çözeltiler hazırlanmış ve sonrasında kaplama oluşturmaya yönelik denemeler gerçekleştirilmiştir. Sistemde rpm kontrollü peristaltik bir pompa bulunmaktadır ve pompa çalıştırıldığında çözelti enjektöre doğru ilerletilir. Debi miktarı da debimetre tarafından kontrol edilir ve kontrol ünitesinden rpm miktarı ayarlanarak düzenlenebilmektedir. Bu değer kaplama deneme süresi boyunca sabit tutulmuştur. Diyagramda gösterildiği gibi, çözelti peristaltik pompa, damper ve akışölçer aracılığıyla enjektöre ulaşır.



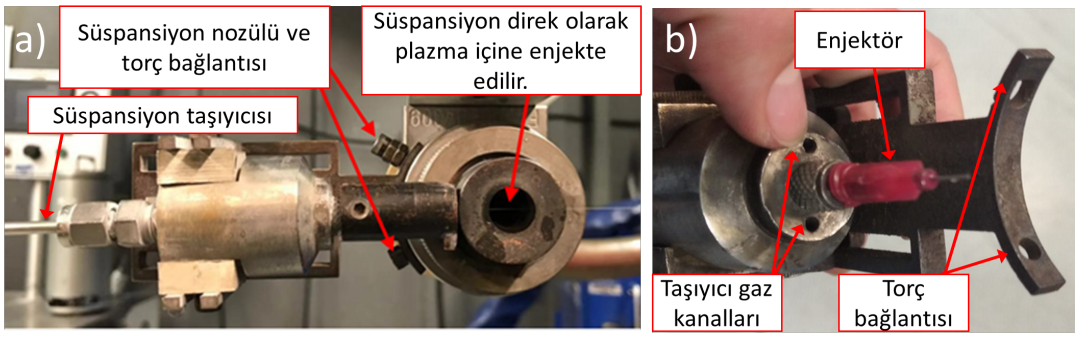
Resim 3.12. Süspansiyon pompa sistemi

Hazırlanan solüsyonlar besleme haznesine yüklendikten sonra şekilde gösterilen bileşenlerin sıvı besleme sistemine aktarılır. Uygulanan yöntemde devir kontrollü peristaltik pompa bulunmaktadır. Kontrol sisteminden girilen rpm değerine göre plazmaya beslenen sıvı değişmektedir. Beslenen değeri ölçmek için sisteme debimetre eklenmiştir. Anında beslenen sıvı g/dk olarak gözlenebilir. Stabilizasyon ve enjektörün tıkanmasını önlemek için gereken besleme miktarı 27-35 g/dk arasında değişmektedir. Peristaltik pompa sistemi Resim 3.12'de gösterilmiştir.

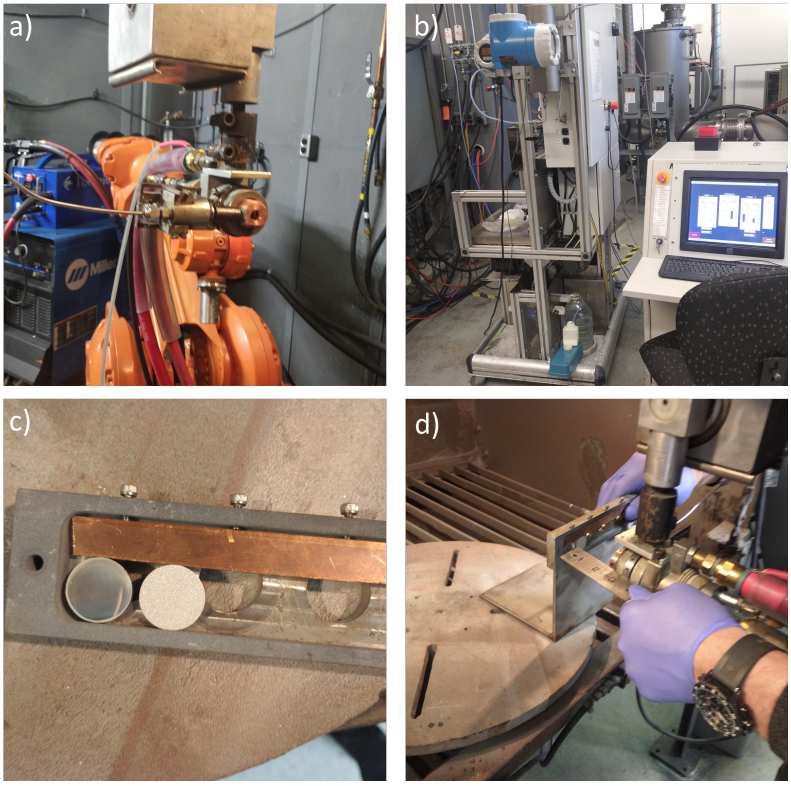


Resim 3.13. SPS Torç bağlantısı

SPS için kullanılan torcun güç bağlantıları Resim 3.13'te gösterilmiştir. Kaplamalar robot kol kullanılarak yapılmaktadır. Resim 3.14, SPS nozulu ve torç bağlantısını içerir. Süspansiyon enjektörü jet şeklinde ve yatay pozisyonda doğrudan plazmaya enjekte edilir. Pompadan taşıyıcı vasıtasıyla gelen solüsyon bu noktada plazma gazı ile atomize edilir. Resim 3.14.a bu bağlantıyı ve plazma başlamadan önce jet şeklindeki çözeltiyi içermektedir. Resim 3.14.b enjektör sistemini göstermektedir. Deneylerde iç çapı 150 µm olan enjektör kullanılmıştır.

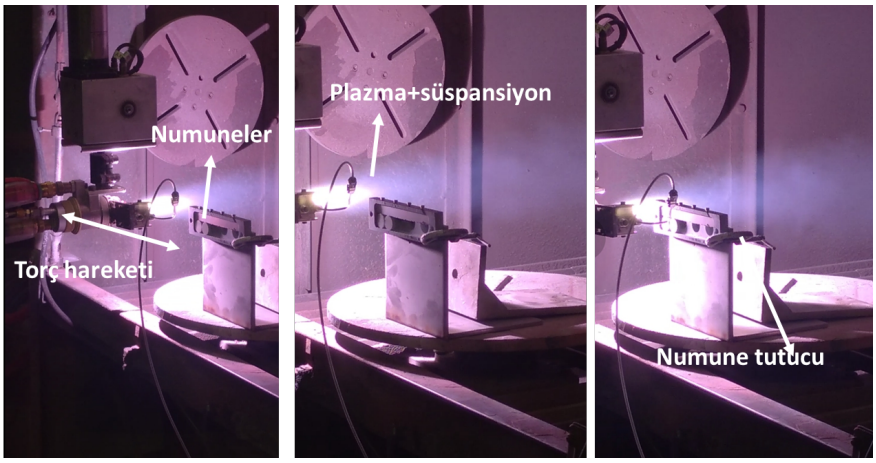


Resim 3.14. a) SPS torç bağlantısı, b) enjektör



Resim 3.15. a) Torç ve robot kol b)Süspansiyon pompa sistemi c)Numuneler ve numune tutucu d)Numune ve plazma arasındaki mesafe

Kaplama işlemine başlamadan önce tamamlanan adımlar Resim 3.15'te gösterilmiştir. Torç, robot kol ve süspansiyon sistemi bağlantısı gerçekleştirilir ve süspansiyon sitemi entegre edilir. Hazırlanan süspansiyon pompaya çekilir ve belirlenen rpm miktarı girilerek kaplama ilk başlatıldığında yüksek basınçla (ani bir tıkanmayı önlemek için) ve sonrasında standart püskürtme hızında olacak şekilde ayarlanır. Numuneler numune tutucuya yerleştirilir ve plazma ile numune arasındaki mesafe parametrelerde belirlenen şekilde ayarlanır.



Resim 3.16. SPS kaplama işlemi

Resim 3.16'da kaplama işlemi sırasında çekilen fotoğraflar verilmiştir. Torç hareketi paralel bir şekilde ayarlanmış olup 1 m/s sabit hızdadır. Paso sayısı parametrelerde verilen şekilde robot kola kaydedildikten sonra operasyon başlatılmıştır. Plazma gazı olarak yine parametreler kısmında verilen oranlarda Ar ve H_2 gaz karışımı kullanılmıştır. Kaplama işlemi bitiminde numuneler soğutulmuş ve soğuma sonrasında bekletilmeden karakterizasyon aşamasına geçilmiştir.

3.5. Kaplamaların Yüzey Morfolojileri

Kumlanan numunelerin yüzeyleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Nikon marka stereo mikroskop (Resim 3.17) ve Manisa Celal Bayar Üniversitesi Merkez Laboratuvarı DEFAM'da bulunan Zeiss Marka Gemini Sigma 300VP Modelli taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile (Resim 3.18) analiz edilmiştir. Yüzey görüntüleri faklı büyütmelerde alınmış ve görüntü alınırken 15 kV hızlandırma gerilimi kullanılmış ve yüzey morfolojileri incelenmiştir.

Resim 3.17. Yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanılan optik ve stereo mikroskop

Resim 3.18. Yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu

Numunelerin yüzey pürüzlülükleri Resim 3.19'da gösterilen Manisa Celal Bayar Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Kaynak Laboratuvarında bulunan Mitutoyo Surftest SJ-310 modelli yüzey profilometre-yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yine yüzey özelliklerini yansıtması için temas Açısı ölçümleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde saf su kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ImageJ programı ile temas açı hesapları yapılmıştır.

Resim 3.19. Pürüzlülük ölçüm düzeneği

3.6. Kaplamaların Yapısal Analizleri

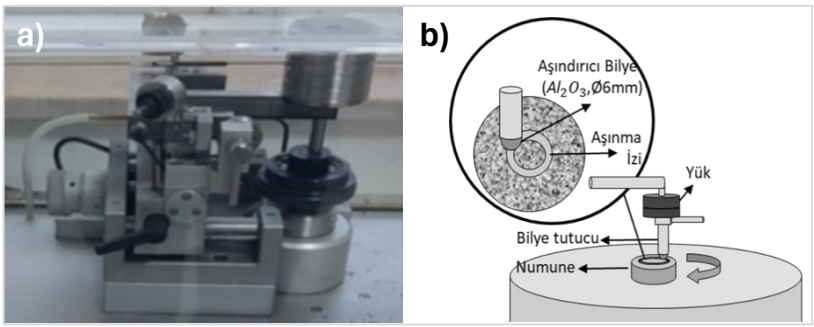
X-ışını difraksiyonu (XRD), numunelerde mevcut fazlar ve kafes yapıları ile ilgili bilgileri tespit etmemizi sağlamaktadır. Tez çalışması kapsamında, Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği XRD Laboratuvarında Bruker D8 marka ve modelli X-Işını Kırınımı (XRD) cihazı (Resim 3.20) kullanılarak saniyede 0,03° derece tarama hızında CuK_{α} ($\boldsymbol{\lambda}$=1,5418 Å) ışını ile, 40 mA akım ve 40 V voltaj kullanılarak 10-90° 2θ arasında ölçümler gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonucu elde edilen karakteristik pikler analiz edilerek oluşan yapılar belirlenmiştir.

Resim 3.20. Kullanılan X-Işını difraksiyonu cihazı

3.7. Aşınma Deneyleri ve Sertlik Ölçümleri

Kaplanmamış numunelerin ve kaplamanın sertliği Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Kaynak Ve Birleştirme Teknolojileri Uygulama Ve Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan Qness 30 CHD Master+ Vickers Sertlik Ölçüm Cihazı (Resim 3.21) ile ölçülmüştür. Ölçümler 100 g yük kullanılarak ve her numune için 12 farklı bölgeden ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir.

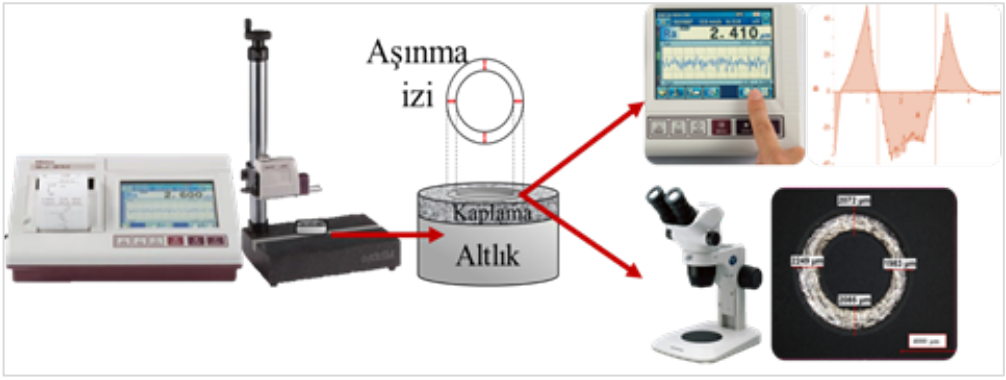
Resim 3.21. Vickers sertlik cihazı



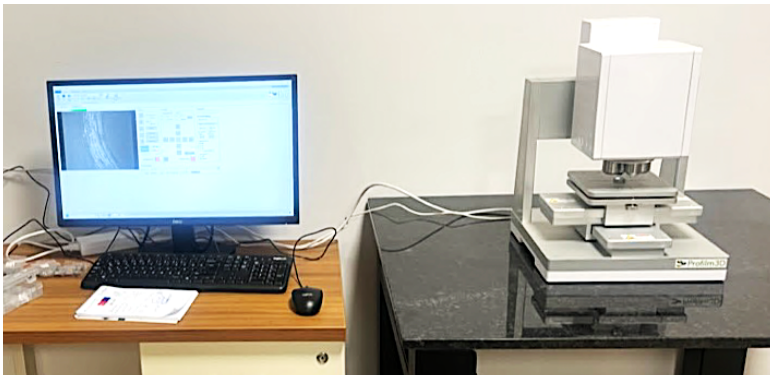
Resim 3.22. a) Aşınma deney düzeneği b) Aşınma deneyi şematik gösterimi

Üretilen tüm numunelere ball-on disk aşınma deneyi uygulanmıştır. Deneyler, Resim 3.22'de gösterilen ve Manisa Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarında bulunan CSM Tribometer ball-on disk aşınma deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri oda sıcaklığında kuru kayma koşulları altında tek tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı karşı malzeme olarak çapı 6 mm olan Al_2O_3 bilyeler kullanılmıştır. Aşınma deneyi 2,5 mm yarıçapta 2 N yük ile 50 m mesafeyi 10 cm/s hız ile aşındıracak şekilde gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyi sonrası Stereo mikroskop,

SEM ve 3 boyutlu profilometre ile ölçümleri yapılmış ve Şekil 3.5'te gösterilen şekilde hacim kayıpları hesaplanmıştır. Aşınma iz genişlikleri boyunca dört farklı bölgeden derinlik ölçümü alınmıştır. Ölçümlerin ortalamasının, aşınma iz çapı ile çarpımı sonucunda ortalama hacim kaybı değerleri elde edilmiştir. Ayrıca aşınma profilleri Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Filmmetrics Profilm 3D (Resim 3.23) profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüş ve ProfilmOnline modülü kullanılarak düzenlenmiştir.



Şekil 3.5. Aşınma deneyi sonrası pürüzlülük cihazı ile yüzey profili haritalama gösterimi ve hacim hesabı

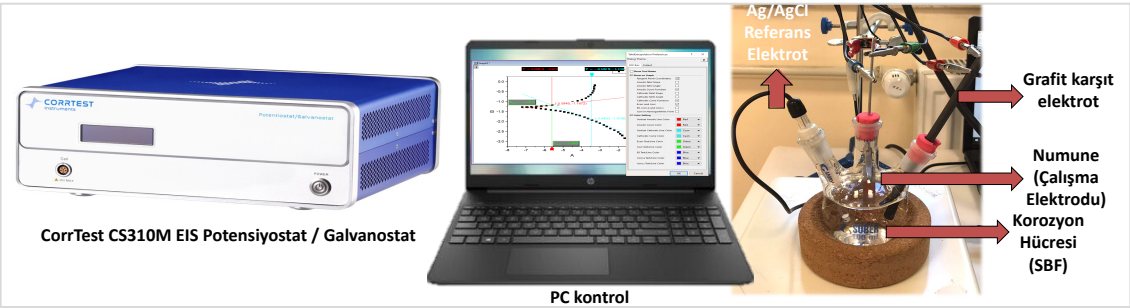


Resim 3.23. 3D Profilometre

3.8. Korozyon Deneyleri

Korozyon deneyleri üç elektrotlu korozyon hücresi içinde gerçekleştirilmiştir. 0.5 cm^2 dikdörtgen yüzey alanına sahip numune çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Numunenin diğer yüzeyleri yalıtkan bant ile kapatılmış ve çalışma elektrot alanı dışındaki tüm bölgelerin elektrolit ile teması tamamen engellenmiştir. Karşıt elektrot olarak grafit kullanılmış ve Ag/AgCl doymuş referans elektrot ile değerler okunmuştur. Korozyon deneyleri CorrTest

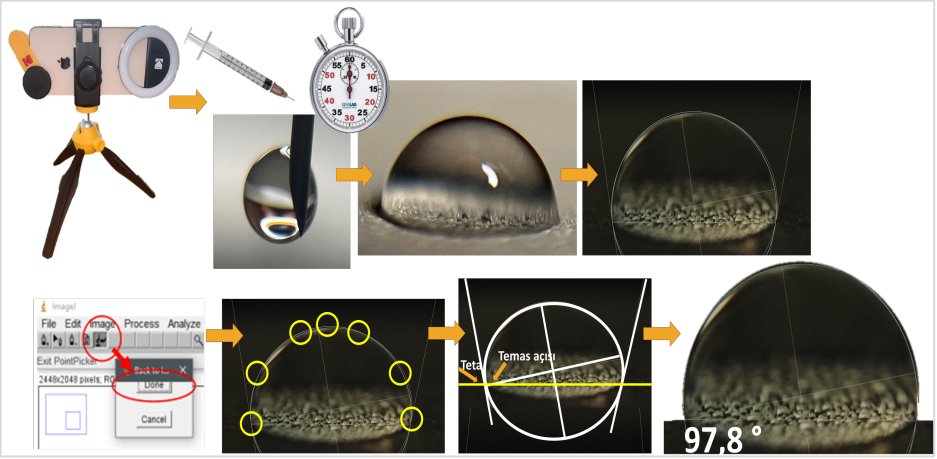
CS310M EIS Potansiyostat/Galvanostat (Resim 3.24) kullanılarak -1V ile +1V değerleri arası 0.5 mV/s tarama hızında taranarak gerçekleştirilmiştir. Korozyon çözeltisi olarak SBF kullanılmış ve korozyon deneyleri normal vücut sıcaklığı olan 37°C'ye ısıtılan hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyi öncesi pH, HCl kullanılarak 7,4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Yapay vücut sıvısı (SBF, 141mM NaCl; 4mM KCl; 0,5 mM $MgSO_4.7H_2O$; 2,5 mM $CaCl_2.2H_2O$; 1 mM KH_2PO_4; 1 mM $MgCl_2.6H_2O$; 50 mM TRİS; pH: 7.4), Pasinli, Yuksel, Celik, Sener ve Tas, (2010) tarifine uygun şekilde hazırlanmıştır. Deneysel hesaplamalar CS Studio6 (Corrtest Instruments, China) yazılımı kullanılarak yapılmış ve Tafel eğrileri OriginPro yazılımı kullanılarak çizdirilmiştir.



Resim 3.24. Korozyon deney düzeneği

3.9. Temas Açısı Ölçümleri

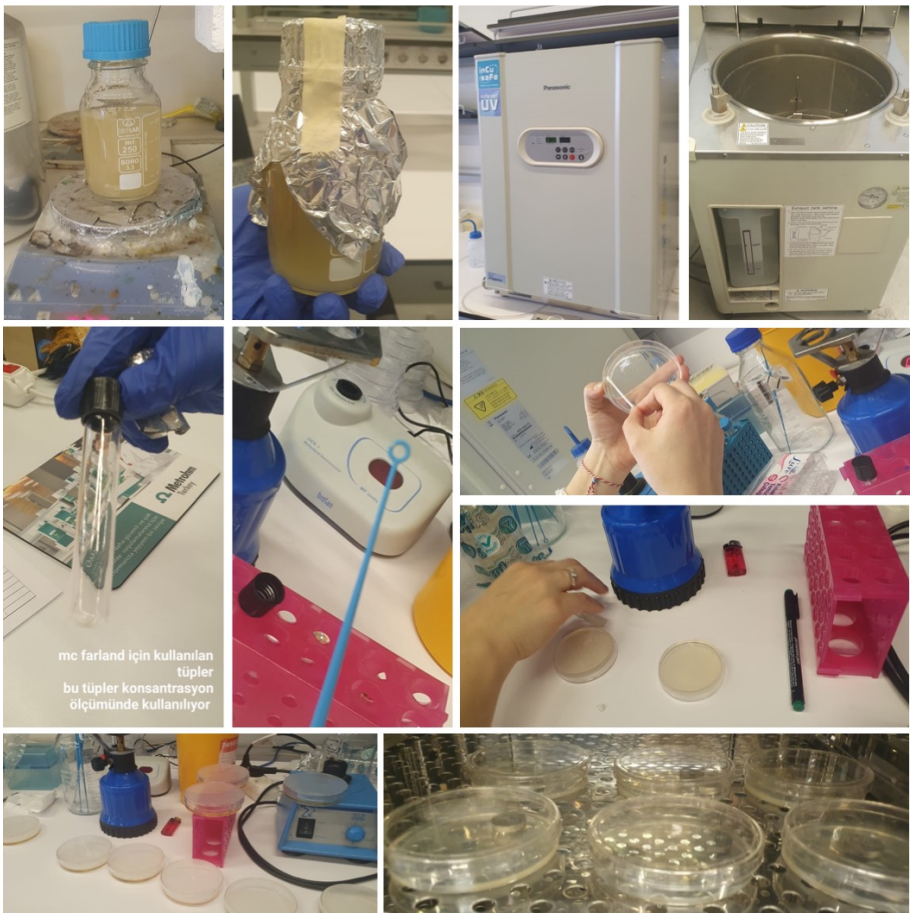
Numunelerin temas açı ölçümleri Resim 3.25'te verilen temas açısı ölçüm düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiş ve hesaplamalar Image J programı kullanılarak yapılmıştır. Deneyler saf su kullanılarak üç tekrarlı yapılmıştır.



Resim 3.25. Temas açısı ölçüm düzeneği ve ölçüm metodu

3.10. Mikrobiyoloji, Bakteri Deneyi

Antibakteriyel aktivitelerinin tespit edilmesinde *Staphylococcus Aureus* (Gram pozitif) suşu kullanılmıştır. Deneyler TOBB Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Suşlar Brain Heart Broth besiyerinde 37˚C sıcaklıkta 0,5 McFarland bulanıklığına eşit olacak şekilde (2-6 saat) inkübe edilmiştir. 100'er µl bakteri süspansiyonu Mueller Hinton Agar besiyerine ekilmiştir. Deney numuneleri, UV ışık altında 30 dakika süreyle steril edilmiştir. Deney düzeneğinin hazır hale getirilmesinin akabinde, numuneler petri yüzeyine yerleştirilmiştir ve petriler 37˚C'de 16-24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası numunelerin çevresinde oluşan inhibisyon zonları ölçülerek değerlendirilmiştir. Kurulan deney düzeneği ve ekim aşamaları Resim 3.26'da verilmiştir.



Resim 3.26. Bakteri ekim aşamaları

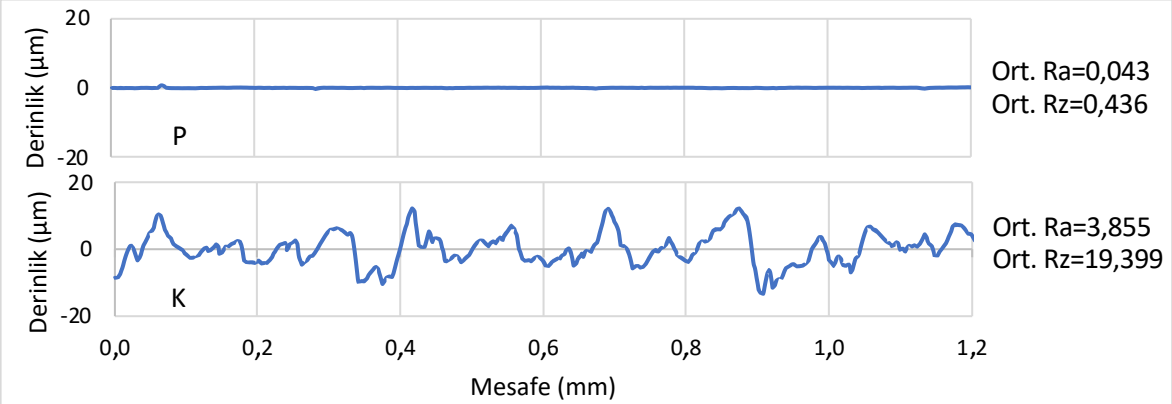
Deney sonucunda bakteri etkileşimleri çekilen fotoğraflar ile tespit edilirken, bakteri ile numunelerin etkileşimi değerlendirilirken Image J programı kullanılarak, oluşan zone alanı toplam bakteri alanı ile oranlanarak sütun grafikler elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Yüzey hazırlıkları tamamlanan ZK60 Mg alaşım yüzeylerine SPS ve PVD yöntemleri ve bu yöntemlerin kombinasyonları kullanılarak ZrO_2 ve Ta_2O_5 tabakaları ile tek tabaka ve çift tabakalı olacak şekilde kompozit kaplamalar yapılmıştır. Kaplamaların yüzey morfolojileri değerlendirilmiş, mekanik özellikleri, elektrokimyasal özellikleri ve antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve literatürdeki farklı çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Bu bölümde gerçekleştirilen doktora tez çalışması neticesinde elde edilen sonuçlara yer verilmiş ve bu sonuçlar tartışılmıştır.

4.1. Altlık Alaşımın Karakterizasyonu

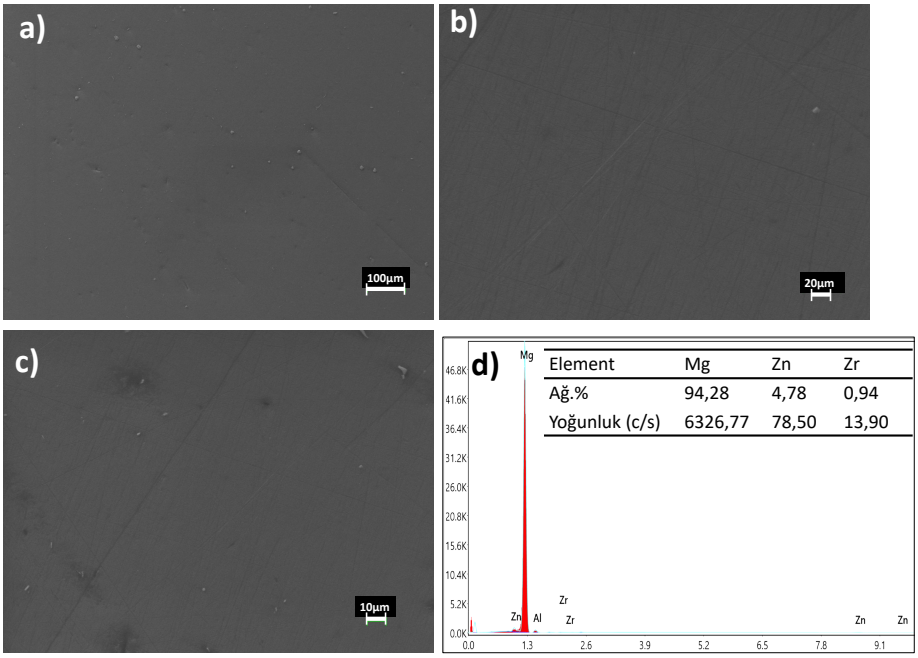
Kaplama işlemi öncesinde uygulanan yüzey işlemlerinin kaplamanın yüzeye tutunabilirliğini ve yüzeydeki aktif gruplar ile bağ yapabilme kabiliyetini doğrudan etkilediği bilinmektedir (Gül, Albayrak, Çinici ve Algan Şimşek, 2023). Kaplama sonrası gerçekleştirilen deneylerle birlikte değerlendirilmek üzere kaplama öncesi yüzey pürüzlülükleri ölçülmüş ve Şekil 4.1'de verilmiştir. Yüzey hazırlıkları gerçekleştirilen numunelerin kaplama işleminden hemen önce yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür. Kumlama işlemi uygulanan K numunesi için Ra değeri ortalama 3,86 ve Rz değeri ortalama 19,4 olarak ölçülmüştür. Parlatılmış yüzeye sahip P numunesi için ise, Ra değeri 0,043 ve Rz değeri ortalama 0,44 olarak ölçülmüştür.



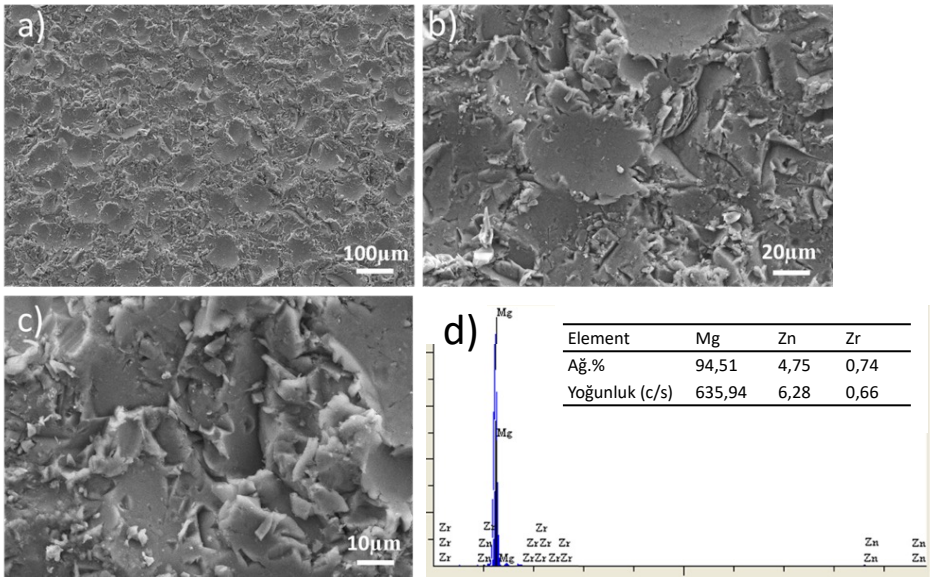
Şekil 4.1. Kumlanmış ve parlatılmış numunelerin yüzey profili ve yüzey pürüzlülüğü

Parlatılmış ve kumlama sonrası pürüzlü yüzeylere sahip numunelerin SEM görüntüleri ve yüzeylerden alınan EDS analizlerinin sonuçları P numunesi için Şekil 4.2'de ve K numunesi

için Şekil 4.3'te verilmiştir. Hazırlanan yüzeyler genel olarak homojen yapıdadır. Numune yüzeyden alınan EDS analiz sonuçları Şekil 4.2.d ve Şekil 4.3.d'de sunulmuştur. Her iki numune yüzeyinde de altlık alaşımın ana elementi olan Mg elementi yüksek oranda gözlemlenirken, Zn ve Zr elementleri ise ZK60 Mg alaşımında bulunması muhtemel oranlarda literatürle de uyumlu olarak gözlemlenmiştir (Lv ve diğerleri, 2019). Magnezyum elementi yüksek oksijen afinitesi ile bilinir (Liang ve diğerleri, 2024). Bu nedenle kumlama ve parlatma işlemleri sırasında veya sonrasında yüzeyde bir oksit tabakası oluşturabilir. Oluşan oksit tabakası çoğu zaman gözeneklidir ve tamamen pasif bir yapı olmadığı için koruyucu olarak nitelendirilemez (Liang ve diğerleri, 2024). EDS analizlerinde oksijen elementi tespit edilememiştir ve bu da yüzeylerde oksitli yapı oluşmadığı şeklinde yorumlanabilir. Bu durum, numune hazırlığı sırasında hızlı bir şekilde oksijen temasının kesilmesi, yüzey işlemleri sırasında kullanılan yağ bazlı temizleyiciler, su temasının engellenmesi, alkol ile temizlik yapılması ve saklama koşullarının uygun olması ile ilişkilendirilmiştir.

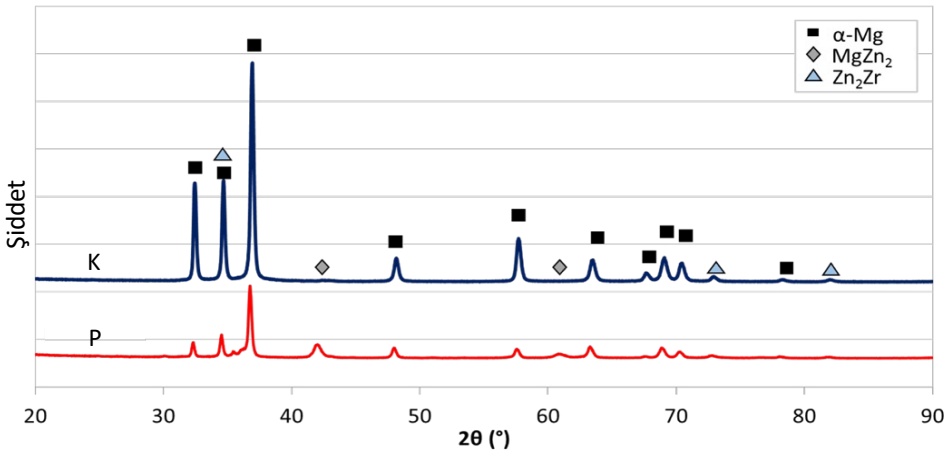


Şekil 4.2. Parlatılmış yüzeylerin kaplama öncesi SEM görüntüleri, a) 100X, b) 500X, c) 1000X, d) EDS analizi



Şekil 4.3. Kaplama öncesinde kumlama yapılmış yüzeylerin SEM görüntüleri (Çalışma Mesafesi: 13.7mm, 15kV, SE) a) 100X, b) 500X, c) 1000X, d) EDS analizi

Numunelerin XRD analiz grafikleri Şekil 4.4'te verilmiştir ve ilgili pikler işaretlenerek grafik üzerinde tanımlanmıştır. ZK60 numunelerinde ana faz α-Mg fazıdır, bu durum ile ilişkili olarak XRD analizlerinde en şiddetli pikler α-Mg'a ait pikler tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra alaşım, intermetalik bileşenler ve çökelti fazlar içermekte olup, $MgZn_2$ ve Zn_2Zr bileşikleri de gerçekleştirilen XRD analizi sonucunda gözlemlenebilmiştir. Altlık alaşımda tespit edilen pikler, literatürdeki Karparvarfard, Shaha, Behravesh, Jahed ve Williams, (2017); Huang ve diğerleri, (2015) Chen ve Thouas, 2015; Liu ve diğerleri, 2009; Lv ve diğerleri, 2019; Chen, Liu, Liu ve Pan, 2015) tarafından tespit edilen ZK60 alaşımındaki piklerle uyuşmaktadır.



Şekil 4.4. Kumlama ve parlatma numunelerinin XRD analiz sonuçları

XRD prensiplerine göre parlatılmış numunelerde daha yüksek şiddetlerde pik tespit edilmesi beklenir. Çünkü girişim ve X-ışını toplama sırasında kumlanmış numunedeki kafes düzlemlerindeki atomlardan alınan sinyaller, bozuk yüzey etkisi ile bir miktar sönümlenir ve saçılır. Fakat Şekil 4.4'te parlatılmış numuneden alınan pik şiddetlerinin, beklenenin aksine olacak şekilde daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni 32°, 35°, 37° değerlerinde tespit edilen kaymalardır. Piklerde gözlemlenen sağa ve sola kaymalar, şiddet değişikliklerine neden olmuş olabilir.

Kumlamanın yüzeyde oluşturduğu basma gerilmesinin tespit edilmesi için parlatılmış ve kumlanmış numunelerin her ikisi için de XRD analiz verileri kullanılarak dislokasyon yoğunluğu hesapları yapılmıştır. Ayrıca, kumlama etkisi nedeniyle kafes yapılarının bir miktar çarpılması söz konusudur ve basma gerilmesinin etkisi nedeni ile piklerde bir kayma da gözlemlenmiştir. Parlatılmış ve kumlama yapılan alaşım yüzeylerindeki dislokasyon yoğunluğu, Eşitlik 4.1. ve Eşitlik 4.2.'de verilen Scherer denklemine göre hesaplanmıştır. θ ve β (FWHM) değerleri, Origin Pro yazılımının yardımıyla XRD grafiklerinden elde edilmiştir. Kumlama yapılmış ve parlatılmış numunelerin dislokasyon yoğunlukları sırasıyla 67.48×10^{12} ve 8.54×10^{12} mm^{-2} olarak hesaplanmıştır.

$$D = (K.\lambda)/(\beta.\cos(\theta) \quad (4.1)$$

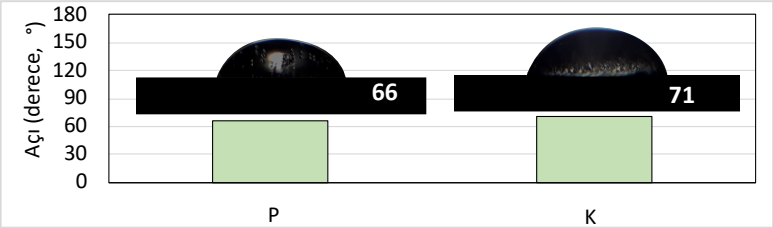
Burada;
D: kristalit boyutu, K: Scherer sabiti, λ: X-ışını dalga boyu, β: tam genişlik yarı maksimum (FWHM), θ: pik açısı

$$\delta = 1/D^2 \quad (4.2)$$

Burada:
δ: dislokasyon yoğunluğu, D: kristalit boyutu

Kaplama yapılmamış yüzeyler için temas açısı ölçümleri, parlatılmış yüzey için 66° ve kumlama yapılmış yüzeyler için ortalama 71° ölçülmüştür (Şekil 4.5). Literatürde Xu ve diğerleri, (2017), Sun ve diğerleri, (2013), Li, Yu ve Han, (2016) gibi çalışmalarda vurgulandığı gibi, daha yüksek pürüzlülüğe sahip yüzeylerin hidrofobik özelliklere sahip olma durumu literatürdeki çalışmalarda da gözlemlenen çarpıcı bir durumdur. Kumlama

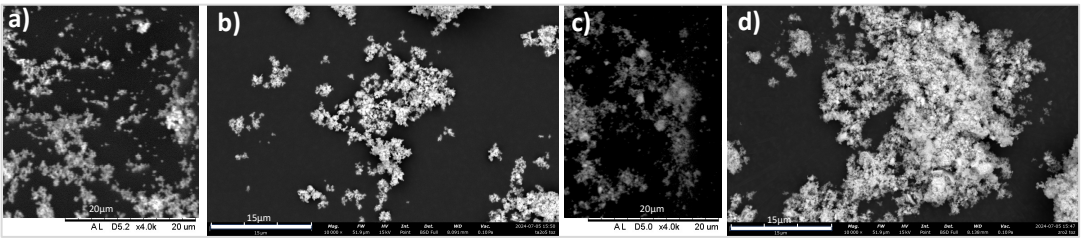
nedeniyle artan pürüzlülük değerleri temas açısını bir miktar arttırmıştır fakat iki numune arasında çok anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir.



Şekil 4.5. Kaplama öncesi temas açıları

4.2. Kaplama Uygulamalarında Kullanılan Süspansiyon, Toz ve Altlık alaşımların Karakterizasyonu

SPS kaplamalarda kullanılan tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Tozlar düzensiz şekillidir ve küresel forma yaklaşan bir yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir. Toz boyutları nedeni ile topaklanma eğilimli oldukları gözlemlenmiştir ve kuru koşullarda çekim gerçekleştirildiği için yapıda istenmeyen bazı aglomerasyonların oluşumu mevcuttur. Süspansiyon hazırlığında hem partiküllerin askıda kalmasını sağlamak hem de aglomerasyonu önlemek için, yüzey aktif maddeler karıştırma işlemleri ile birlikte kullanılmıştır. ZrO_2 tozları, Ta_2O_5 tozlarına kıyasla daha düzenli bir şekle sahiptir. Toz şekilleri küreye yakın olacak şekilde seçilmiştir. Bu da yine biriktirmeden sonra gözenekliliğin azalmasını sağlar. Toz şekilleri küresele yakındır ancak tamamen küresel olarak nitelendirilemez.

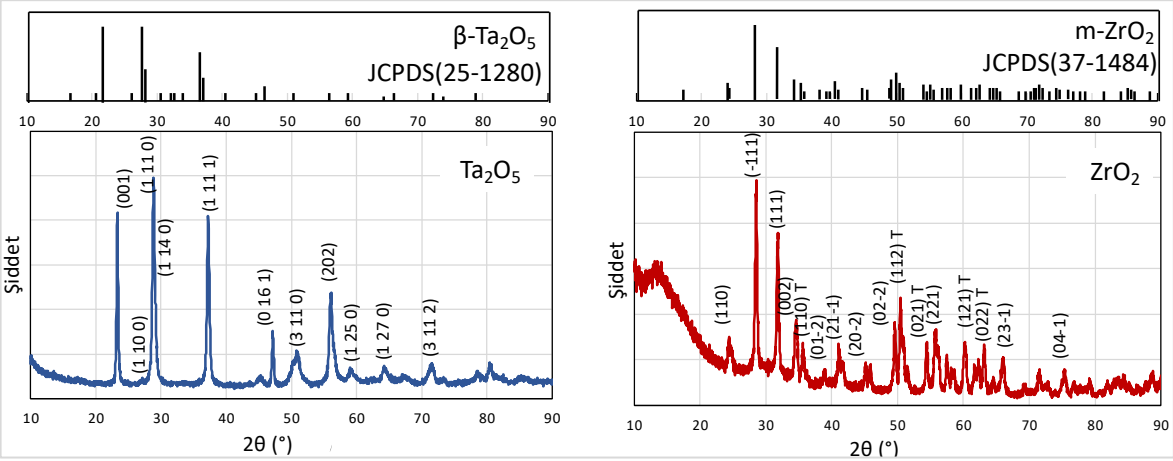


Şekil 4.6. Tozların taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri a)Ta_2O_5-4000X, b)Ta_2O_5-10000X, c)ZrO_2-4000X,d)ZrO_2-10000X

Tozların XRD analiz grafikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. XRD analizindeki pikler incelendiğinde Ta_2O_5 tozlarının 25-1280 kart numarası ile eşleşen β-Ta_2O_5 fazına ait kafes yapısına ve ZrO_2 tozlarının ise 37-1484 kart numarası ile eşleşen monoklinik, m-ZrO_2 fazına ait kafes yapısı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Ta_2O_5 fazları için ise 400°C altında tamamen amorf yapıda olan ve artan sıcaklıkla birlikte β-Ta_2O_5 yapısını oluşturmaya başladığı literatürdeki çalışmalarda vurgulanmıştır (Ta_2O_5 ICDD kart no 25-0922). Dönüşüm 700°C'de başlar ve 1300°C sıcaklık aralığında tamamen yarı kararlı ortorombik β-Ta_2O_5 yapısına sahiptir. 1300°C sıcaklık üzerinde ise Ta_2O_5 tozlarının kararlı ve tetragonal yapıya sahip α-Ta_2O_5 kafes yapısına sahip olduğu bilinmektedir (Bansal, 1994; Bansal 1993; Jiang ve diğerleri, 2002).

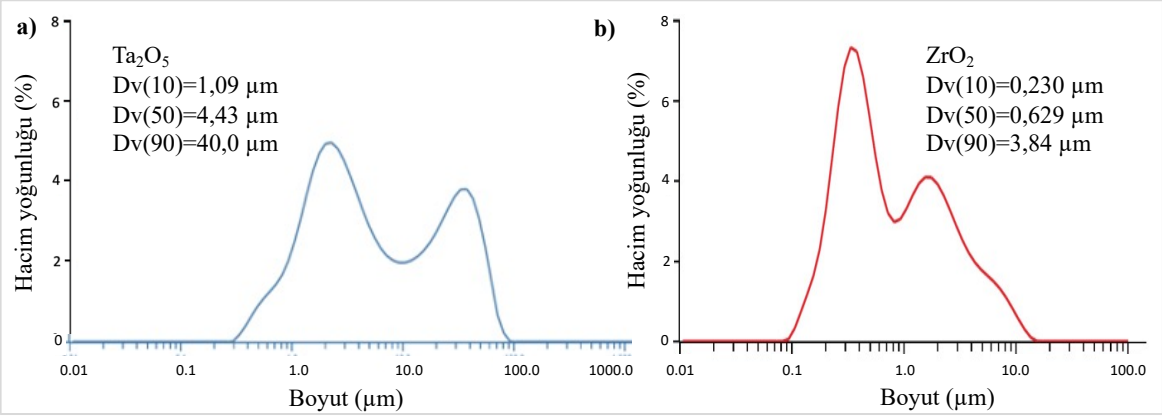
ZrO_2'nin, 1170°C altındaki sıcaklıklarda monoklinik, 1170°C -2370°C sıcaklık aralıklarında sinterlendiğinde tetragonal ve 2370°C sıcaklığın üzerinde sinterleme işlemi uygulandığında ise kübik kafes yapısına sahip olduğu bilinmektedir (Roy, Bandyopadyay ve Bose, 2017). (ZrO_2 ICDD kart numarası: 37-1484)



Şekil 4.7. Kaplama üretiminde kullanılan Ta_2O_5 ve ZrO_2 tozlarının XRD grafikleri

Her iki toz da boyutsal olarak benzer olmalarına rağmen ZrO_2 tozlarından biraz daha küçük boyuttadır. Bu durum yüzey enerjisindeki artışa bağlı olarak bu toz grubunun daha kolay flokülasyonuna neden olur. Tozların içerisinde bulunan topakların çözelti içerisinde çözünmesini sağlamak için dağıtıcı kullanılır ve topaklanmalar giderilinceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Tüm toz parçacıklarının benzer boyut aralığında olması, kaplama sırasında işlem kolaylığı ve kaplama sonrasında daha gözeneksiz bir yapı sağlar. Bu nedenle parçacık boyutu dağılımı dikkate alınması gereken kritik bir faktördür. Şekil 4.8'de toz partikül ölçüm grafikleri verilmiştir. Her iki toz grubu da bimodal bir dağılım sergilemektedir.

Ta_2O_5 tozları için, D50 değeri yaklaşık olarak 4,43 µm olarak ölçülmüştür. Toz dağılım eğrisi tepe noktaları 1 µm ve 30 µm boyutlarında iki tepe noktasına sahiptir. Ölçümlerde 1 µm'nin altında ve 100 µm'nin üzerinde toz tespit edilmemiştir. ZrO_2 tozları için, D50 yaklaşık 0,63 µm olarak ölçülmüştür ve toz boyutu dağılım eğrisi 0,5 ve 1,5 µm'de iki maksimuma sahiptir. Tüm parçacık süspansiyonları, parçacıkların en yüksek hacim yüzdesinin yaklaşık 0.5 µm civarında bir tepe noktasına sahip olduğu, ancak 0.1 µm'nin altında ve 14 µm'nin üzerinde parçacık bulunmayan bir fraksiyon içeren iki tepe noktalı bir dağılım ile karakterize edilmiştir. Toz boyut dağılımlarında bimodal olarak nitelendirilen çift tepeli bu dağılım tozların iki farklı maksimum yüzdeye sahip olacak şekilde farklı boyutlarda olduğunun bir göstergesidir. Homojen ve benzer boyut dağılımlarına sahip toz ölçümlerinde tek bir maksimum değere sahip tepe elde edilir. Süspansiyon hazırlığında homojenlik önemlidir ve bu homojenlik tüm parçacıklar arasında eşit bir dağılım ve tutarlı süspansiyon kuvvetleri sağlar, böylece homojen bir kaplamanın gelişimini teşvik eder (Tingaud ve diğerleri, 2008; Tarasi ve diğerleri, 2008). Özellikle, daha yüksek maksimum değere sahip bir parçacık boyutu dağılımı, daha yoğun kaplamalar elde etme yeteneğini belirgin şekilde artırma eğilimindedir (Fauchais, 2007).



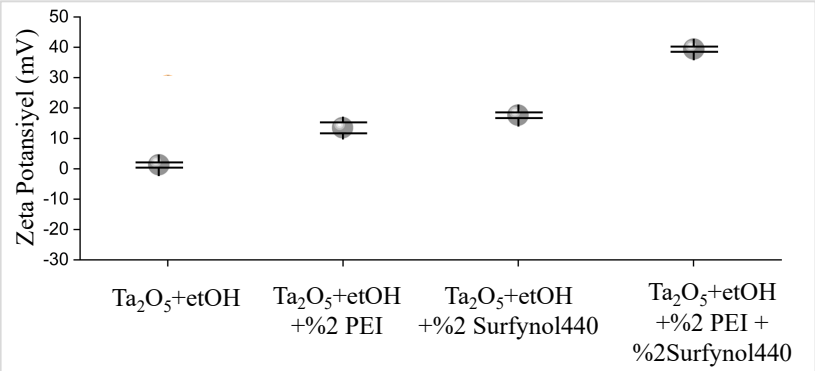
Şekil 4.8. Toz partikül dağılımları a)Ta_2O_5, b)ZrO_2

Süspansiyonların zeta potansiyelleri, kolloidal stabilitelerini analiz etmek için saf etanolde, etanol ve ağırlıkça %2 PEI karışımında, etanol ve ağırlıkça %2 yüzey aktif madde içeren karışımda ve etanol, ağırlıkça %2 PEI ve ağırlıkça %2 yüzey aktif madde içeren karışımlarda değerlendirilmiştir.

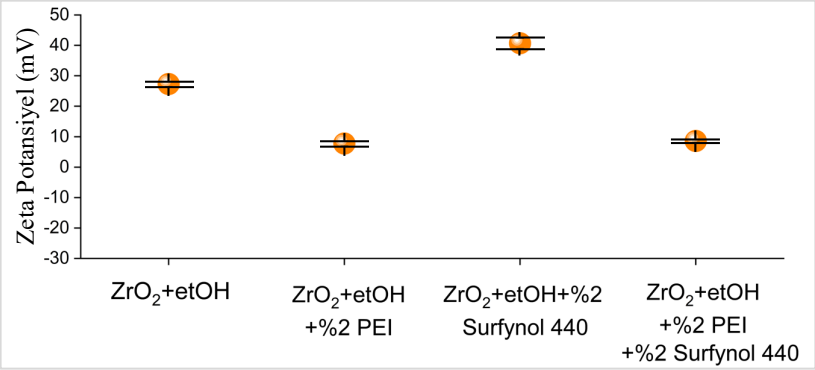
Ta_2O_5 tozlarının zeta potansiyeli Şekil 4.9'da verilmiştir. ZrO_2 tozlarının zeta potansiyeli (Şekil 4.10), etanolde 27.3 mV, %2 ağırlık polietilenimin (PEI) içeren etanol karışımında

7.75 mV, %2 ağırlık Surfynol® 440 Yüzey Aktif Madde içeren etanol karışımında 40.7 mV ve %2 ağırlık polietilenimin (PEI) ve %2 ağırlık Surfynol® 440 Yüzey Aktif Madde içeren etanol karışımında 8.61 mV olarak ölçülmüştür.

Flokülan ve yüzey aktif madde eklenmeden önce düşük zeta potansiyel değerleri, olası flokülasyon ve çökme meydana gelme ihtimalini göstermektedir. Flokülan ve yüzey aktif madde eklenmesi, formüle edilen süspansiyonun stabilitesinin arttığını gösteren daha yüksek mutlak zeta potansiyel değerlerine yol açmıştır (Rosado, Canas, Recio, Sanchez ve Moreno, 2024).



Şekil 4.9. Ta_2O_5 tozlarının farklı süspansiyonlardaki zeta potansiyelleri



Şekil 4.10. ZrO_2 tozlarının farklı süspansiyonlardaki zeta potansiyelleri

Genel olarak, sulu çözeltilerdeki seramik süspansiyonlar, seramik parçacığı çevreleyen yüklü elektrik çift tabakasındaki itici kuvvetlerin düzenlenmesi yoluyla stabiliteye ulaşır (elektrostatik stabilizasyon) ve/veya yüzeye adsorbe olmuş nötr veya yüklü polimerlerden oluşan yüzey aktif maddeler kullanılarak stabilite sağlanır; bu uygulama yaygın olarak sterik ve elektro-sterik stabilizasyon olarak bilinir (Ghiasi, Yaghtin, Hosseinabadi ve Ghalandari, 2023). Süspansiyon pH'ı asidik olduğunda, zeta potansiyel değerleri yüksek olma

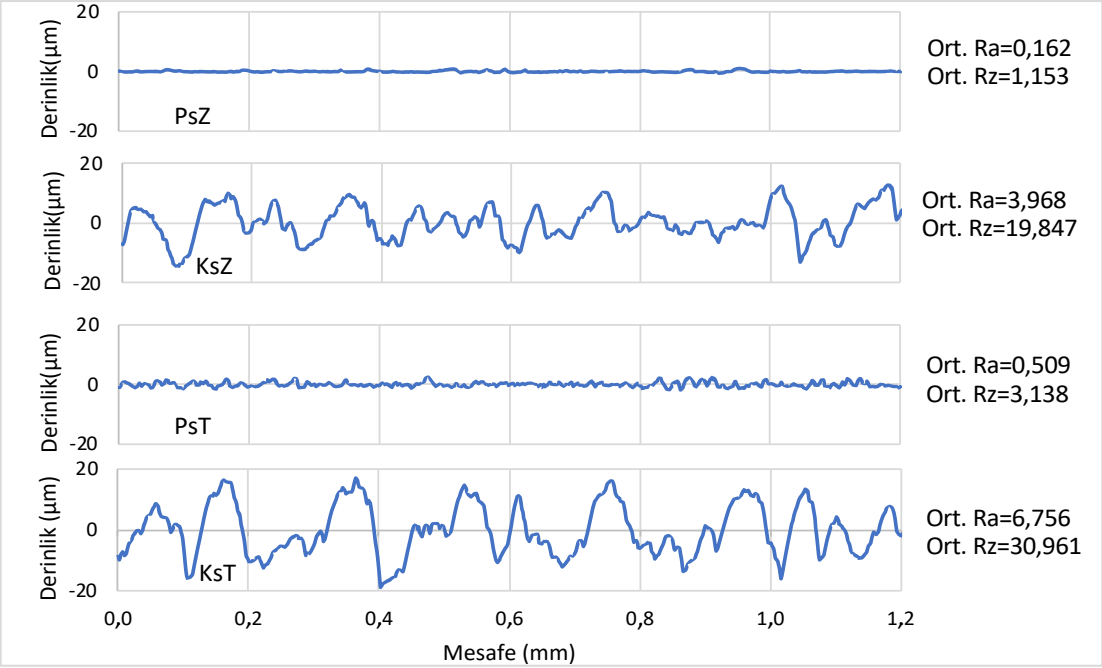
eğilimindedir, pH arttıkça zeta potansiyeli kademeli olarak azalır. Bu durum, parçacıkların daha düşük pH değerlerinde daha fazla hidrojen iyonu emme kabiliyeti ile ilişkilidir. Ayrıca, zeta potansiyel nötr pH değerlerine yakın ölçüldüğünde, sıfır olarak kaydedilir. Bu durum, parçacıkların Van der Waals kuvvetleri etkisi altında bir araya gelme ve agregat oluşturma potansiyelini gösterir (Lee, Gwon, Huang, Picha ve Wu, 2024). ZrO_2 parçacıklarının sudaki pH değeri 9,8 olarak ölçülmüş ve bu, hafif bazik bir doğayı göstermektedir. Ancak, pH kavramı alkol bazlı olmadığından alkoller için geçerli değildir.

PEI, katyonik bir dağıtıcıdır. Dağıtıcılar, katı parçacıkların dağılmasını sağlamak ve özellikle dibe çökmelerini önlemek için yaygın olarak kullanılır (Waldbilling ve Kesler, 2009; Iijima, Yamazaki, Nomura ve Kamiya, 2013). Surfynol 440 yüzey aktif madde ise, alkolde çözünür, yüzey gerilimini azaltmak ve süspansiyondaki parçacıkların dağılmasını artırmak için kullanılan non-iyonik bir yüzey aktif maddedir. Tüm süspansiyonlar için ölçülen zeta potansiyel değerlerinin pozitif olduğu gözlemlenmiştir. Süspansiyonların doğal pH değerlerindeki zeta potansiyel ölçümleri, pozitif yüzey yükünün varlığını göstermekte olup, hiçbir süspansiyonda izoelektrik nokta gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla, hiçbir süspansiyonda önemli bir aglomerasyon ve agregat oluşumu beklenmemektedir. Zeta potansiyelleri -10 ila +10 mV arasında olan nanopartiküller neredeyse nötr kabul edilir. Buna karşılık, zeta potansiyelleri +30 mV'un üzerinde veya -30 mV'un altında olanlar sırasıyla yüksek katyonik ve yüksek anyonik olarak sınıflandırılır (Clogston ve Patri, 2011). Daha büyük zeta potansiyel büyüklüğü (ζ), süspansiyon stabilitesini artırır (Dlvo ve Phys 2013; Ghiasi ve diğerleri., 2023; Lee ve diğerleri, 2024).

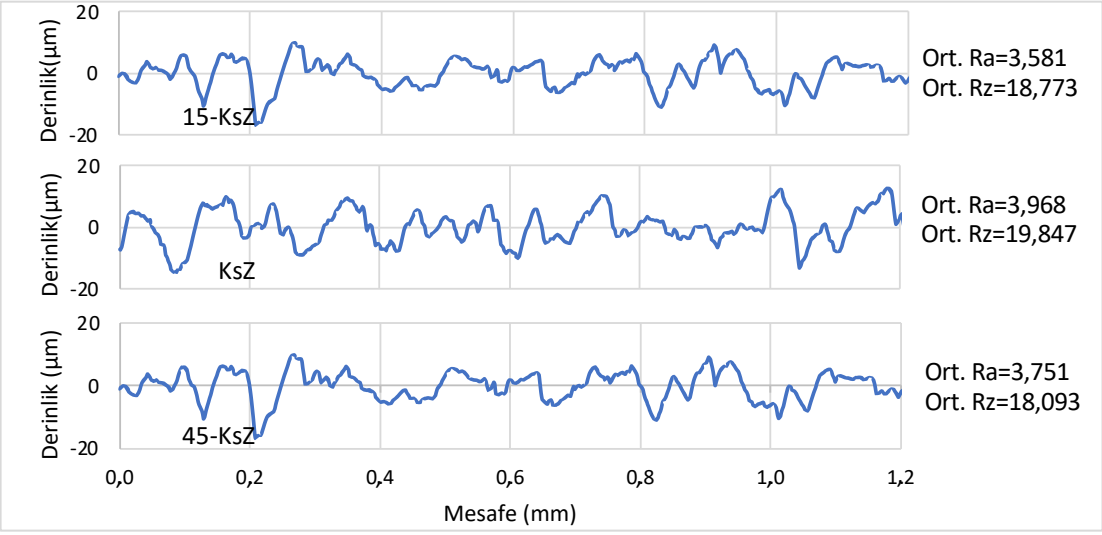
4.3. Yüzey Pürüzlülük Sonuçları

Şekil 4.11, SPS yöntemi ile tek tabaka kaplanan numunelerin yüzey profillerini içerir. Şekil 4.12, SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ve Şekil 4.13 ise SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan numunelerin yüzey profillerini göstermektedir. Kaplanmamış P numune grubu için yüzey pürüzlülüğü kaplama sonrası yaklaşık 10 kat artış göstermiştir. Bunun sebebi pürüzsüz yüzey üzerinde birikmeye başlayan ergimiş veya yarı ergimiş tozların, kaplama sonrası pürüzlü yüzeye neden olmasıdır. Fakat genel olarak kaplama sonrası yüzeyler altlık malzemenin pürüzlülük değerinden etkilenmekte olup parlatma sonrası kaplama uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülükleri kumlama sonrası kaplama uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerine kıyasla daha düşüktür.

Kumlanmış numuneler için yüzey pürüzlülük değerleri karşılaştırıldığında, kaplanmış numuneler altlık malzeme ile paralellik gösterecek şekilde büyüme sergilemiştir. Yani numune yüzeyine uygulanan kaplamalarda pürüzlülük değerleri çok fazla değişiklik göstermemekle birlikte tepe kısımlarda daha fazla birikme olması sebebi ile bir miktar pürüzlülük değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artış parlatılmış numunelerde 4 ile 10 kat arasında ve kumlanmış numunelerde ise %10 ile %30 arasındadır.

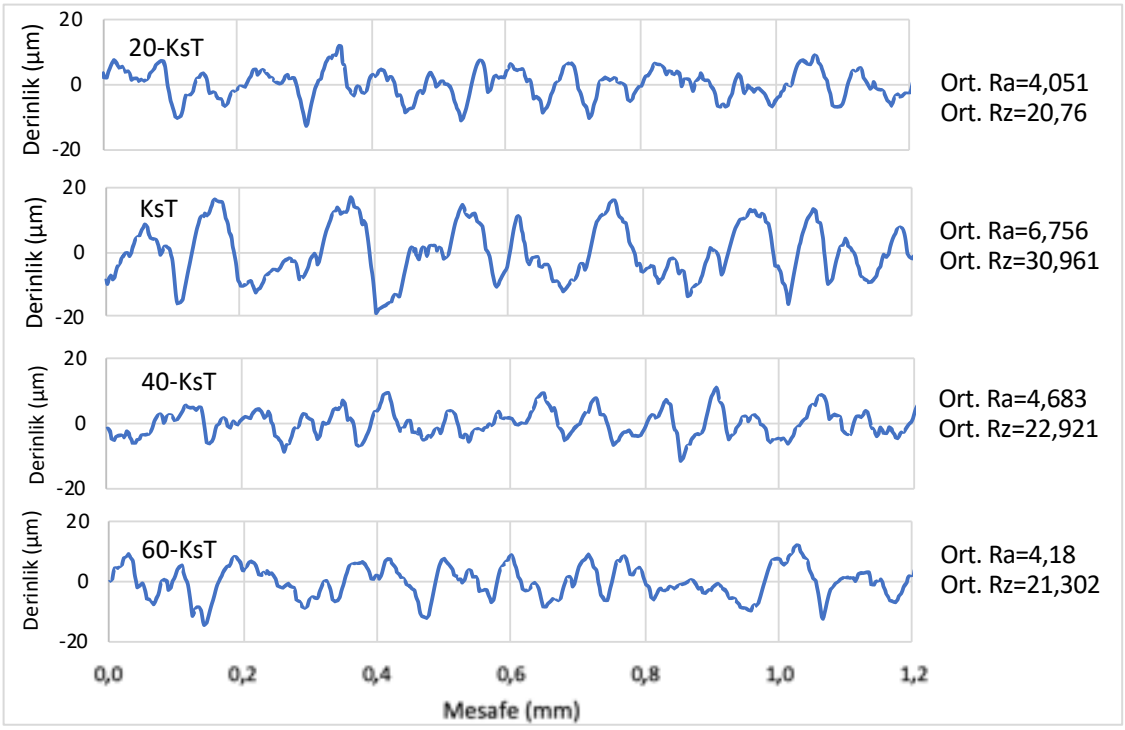


Şekil 4.11. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri

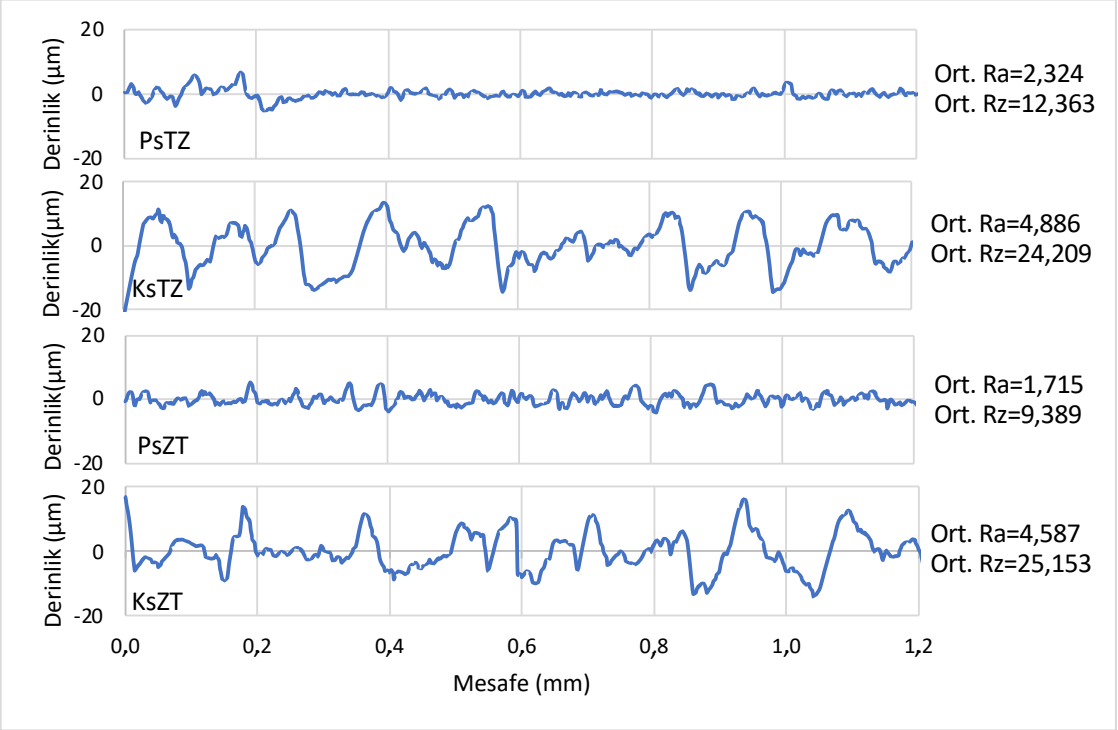


Şekil 4.12. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının yüzey profilleri

Paso sayısının artışının pürüzlük üzerindeki etkisini inceleyerek elde edilen sonuçlar dikkat çekicidir. ZrO_2 kaplamalar için 15 paso kaplanmış numune ile 30 paso kaplanmış numune arasında pürüzlülük arasında önemli bir fark vardır. Ancak, 45 paso kaplanmış numunede önemli bir değişiklik gözlemlenmemiş ve aslında %5 daha az pürüzlü olduğu ölçülmüştür. Benzer şekilde Ta_2O_5 numunelerde 30 pasoya kadar paso sayısının artması ile artan bir pürüzlülük mevcutken paso sayısının 30'dan 40'a artması ile pürüzlülük yaklaşık yüzde 25 azalmıştır ve 40 pasodan 60 pasoya çıkartıldığında neredeyse değişmemiş ve aynı değerlerde seyretmiştir. Paso sayısının artması ile yüzey pürüzlülüğü bir miktar artar ve bu durum pürüzlülükte tepe noktalarını oluşturan bölgelerde daha yoğun birikme olmasından kaynaklanır. Fakat paso sayısı arttıkça tepe noktalarının yanı sıra tepeciklerin ara kısımları da kaplanmaya başlar. Bu durum yüzeyde daha homojen kaplama eldesine neden olur ve aynı zamanda tepe ve çukur bölgeler arasındaki farklılıkların da azalması ile sonuçlanır (Xu ve diğerleri, 2018a; Xu ve diğerleri, 2018b).



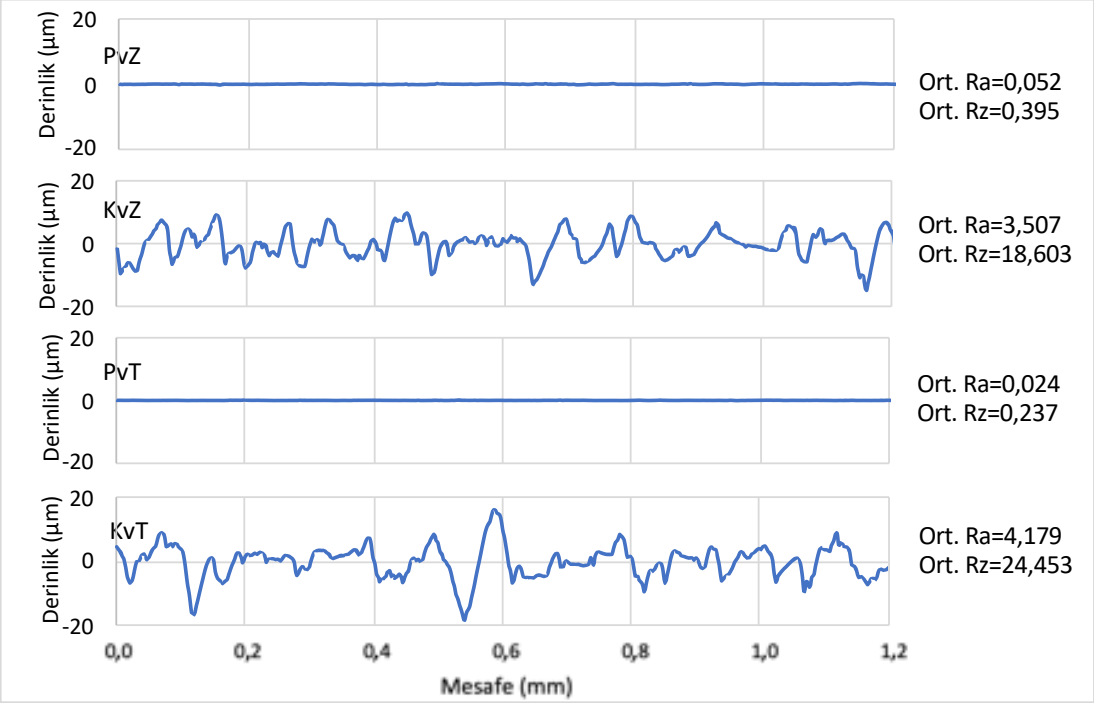
Şekil 4.13. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının yüzey profilleri



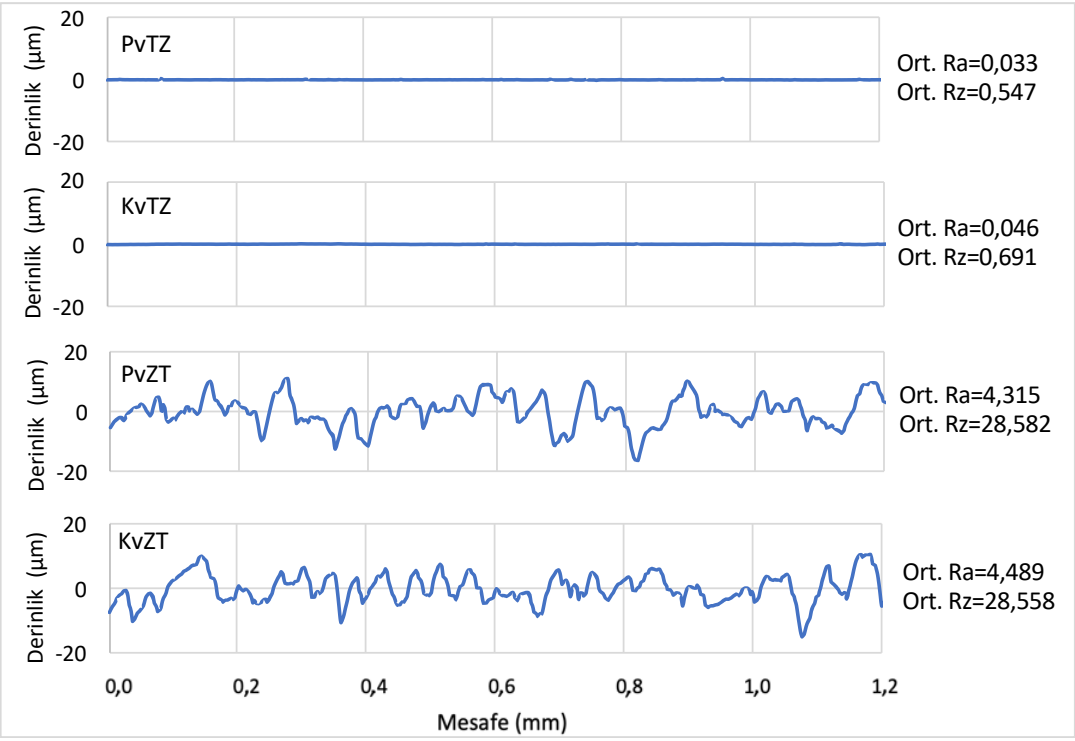
Şekil 4.14. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri

Ayrıca kumlanmış numunelerde başlangıçtaki bu heterojen bir büyüme nedeniyle kumlama daha belirgin bir pürüzlülük farkı gözlemlenmiştir. Parlatma ve kumlama sonrasında, aynı paso sayısına sahip kumlama numunelerinin pürüzlülüklerindeki artış, parlatılmış numunelerle kıyaslandığında kumlanmış numunelerde daha fazla olduğu görülmüştür. Yüzey profili incelendiğinde numuneler için başlangıçta minimum ve maksimum noktalar arasındaki farklılık artarken ilerleyen kaplama aşamalarında ve paso sayılarında kaplama minimum ve maksimum noktaları arasındaki fark azalır ve aynı zamanda maksimum noktaları arasındaki mesafenin de azaldığı görülmüştür.

Şekil 4.14, SPS yöntemi uygulanarak tabakalı kaplanan numunelerin, yüzey pürüzlülük ölçümlerini göstermektedir. Her iki süspansiyonda da kullanılan toz boyutlarının birbirine yakın olması nedeni ile farklı tabakaların altta veya üstte olması yüzey pürüzlülüğünde veya yüzey profillerinde anlamlı bir farklılığa neden olmamıştır.



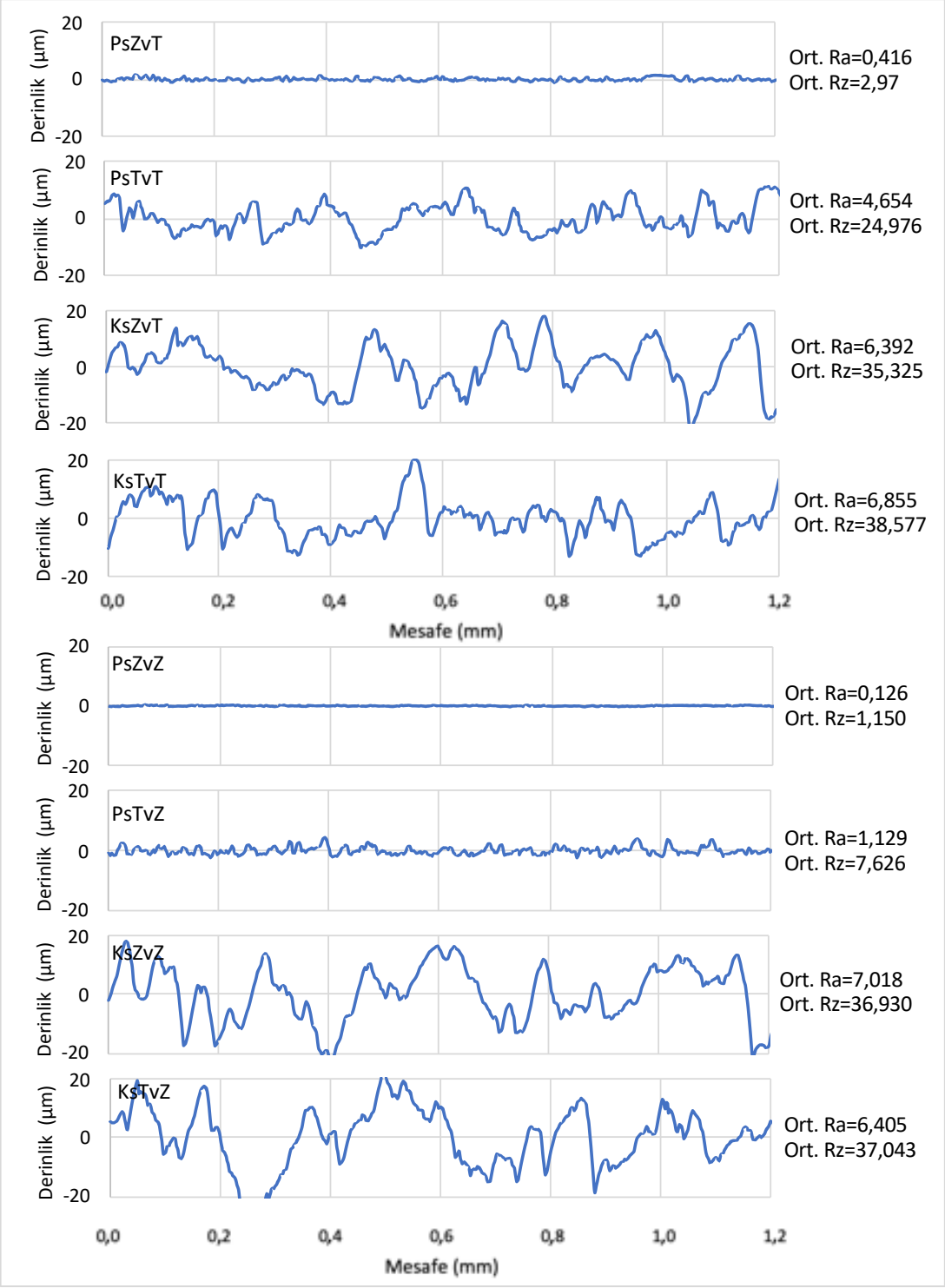
Şekil 4.15. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri



Şekil 4.16. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri

PVD yöntemi kullanılarak kaplanan tek katman ve tabakalı kaplanmış numuneler için yüzey profilleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. PVD kaplama yöntemi ile kaplanmış

numunelerde yüzey pürüzlülükleri değerleri altlık malzemelere ait değerlere paralel seyredecek şekilde büyüme göstermiştir. Dolayısıyla kaplanmamış ve bu yöntem kullanılarak kaplanmış numunelerin arasında pürüzlülük değerlerinde anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir.

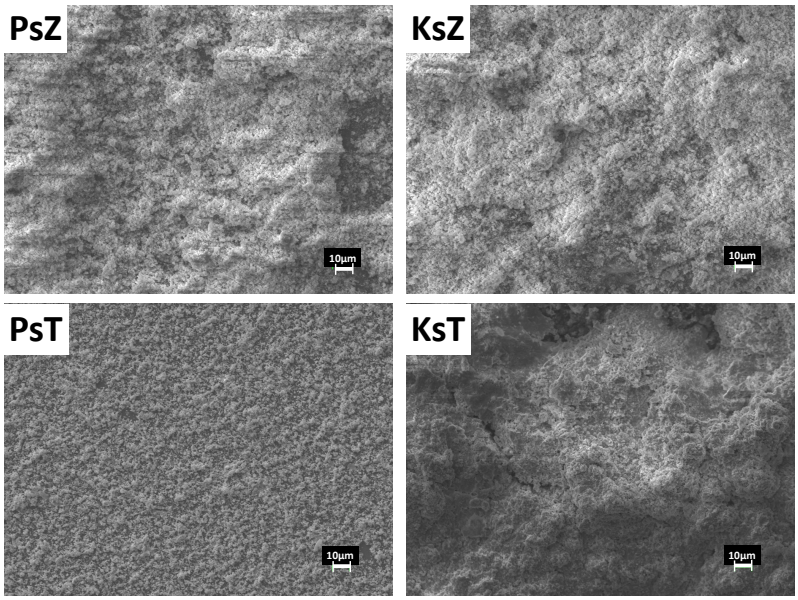


Şekil 4.17. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin yüzey profilleri

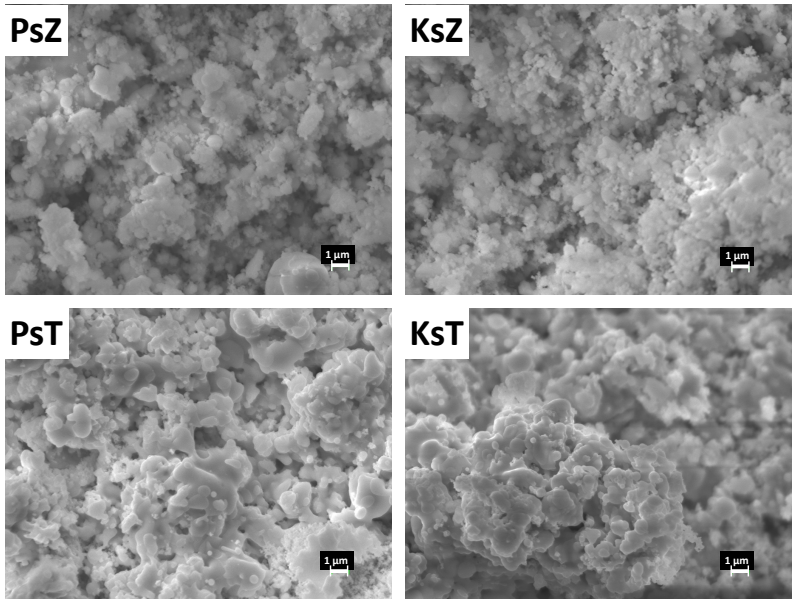
Şekil 4.17 ise SPS ve PVD yöntemi kullanılarak tabakalı kaplanan numunelerin yüzey profillerini göstermektedir. Alt tabaka olarak SPS yöntemiyle Ta_2O_5 kaplanan tüm numunelerde, alt tabakada SPS yöntemi ile ZrO_2 ile kaplanan tüm numunelere göre daha yüksek yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Bu durum ZrO_2 toz boyutlarının Ta_2O_5 toz boyutuna göre daha düşük olması ile ilişkilendirilebilir. Uygulanan SPS yönteminden sonra PVD kaplanmış numunelerde, sadece PVD kaplanmış numunelere benzerlik gösterecek şekilde aynı değerlerde seyreden pürüzlülük profilleri gözlemlenmiştir. SPS yönteminde parçacıkları doğrudan püskürtmeye dayalı bir kaplama yöntemi olduğu için heterojen büyümeler gözlemlenir ve kaplanmış numunelerin pürüzlülük değerlerinde bir artış gözlemlenmiş ve ilerleyen paso sayılarında kaplama pürüzlülük değerlerinin sabit kaldığı görülmüştür. Fakat PVD kaplama yöntemi prensibi olan atomik sıçratma kaplanması planlanan numune yüzeylerinde daha homojen büyümeler gerçekleşmesini sağlamıştır.

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Dağılım Spektroskopi (EDS) Analizi

Parlatma ve kumlama yüzey işlemleri sonrasında ZK60 Mg alaşım yüzeylerine SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplamalar tek katmanlı olarak kaplanmış ve SEM görüntüleri 500X büyütmeli Şekil 4.18'de ve 5000X büyütmeli Şekil 4.19'da sunulmuştur.

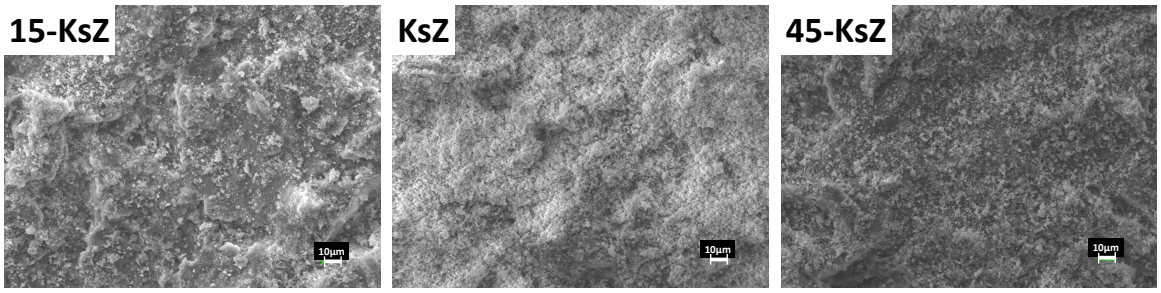


Şekil 4.18. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri



Şekil 4.19. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri

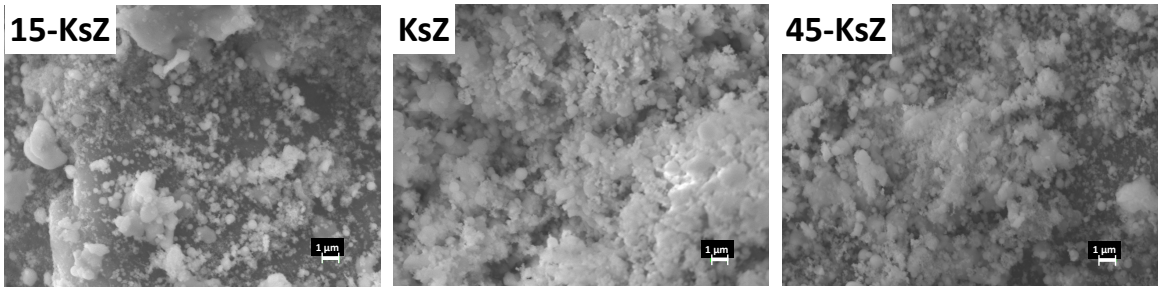
Tek tabaka olacak şekilde SPS yöntemi ile kaplanan numunelerin SEM görüntülerinde (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19), bazı bölgelerde sıvı partiküllerin etkisi ve saçılması gözlemlenmiştir. Süspansiyon içinde bulunan kısmi ergimiş ve ergimiş toz parçacıkların üst üste birikmesi sonucu kaplama tabaka yüzeyleri pürüzlü olarak elde edilmiştir. Kaplama yüzeyinde çatlak veya boşluk yapılarıyla karşılaşılmamıştır ve genel olarak homojen bir yapı mevcuttur.



Şekil 4.20. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının 500X büyütmeli SEM görüntüleri

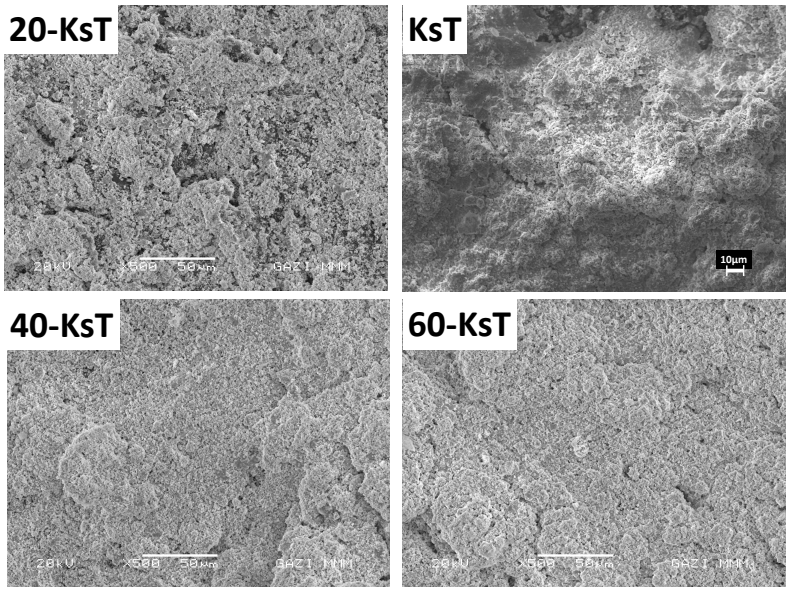
SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış numunelere ait 500X büyütmeli SEM görüntüleri Şekil 4.20'de ve 5000X büyütmeli Şekil 4.21'de sunulmuştur. Paso sayısının artması yüzey pürüzlülüklerinde önce bir artış meydana getirmiş fakat daha da artan paso sayısında tepelerin yükselmesinden ziyade vadi bölgelerin dolması sebebi ile pürüzlülükte azalma gözlemlenmişti. SEM görüntüleri de bu sonucu destekler nitelikte olup,

15-KsZ'ye göre daha pürüzlü olan KsZ numunesinin yüzeyi daha heterojen gözlemlenmiştir. 45-KsZ numunesi ise daha homojen bir yapıdadır.



Şekil 4.21. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının 5000X büyütmeli SEM görüntüleri

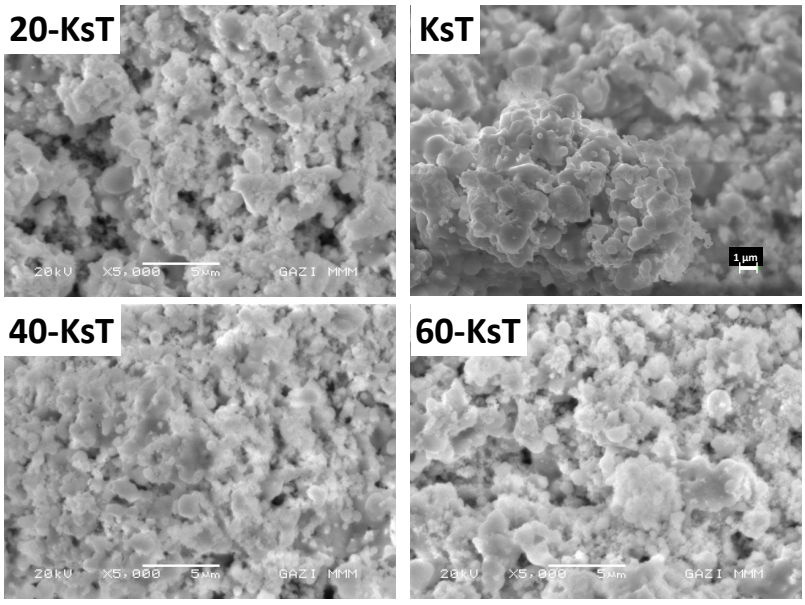
SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış numunelere ait 500X büyütmeli SEM görüntüleri Şekil 4.22'de ve 5000X büyütmeli Şekil 4.23'te sunulmuştur. Artan paso sayısı her iki kaplama türü için de yüzeylerde daha homojen ve boşluksuz kaplama tabakalarının elde edilmesini teşvik etmiştir.



Şekil 4.22. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının 500X büyütmeli SEM görüntüleri

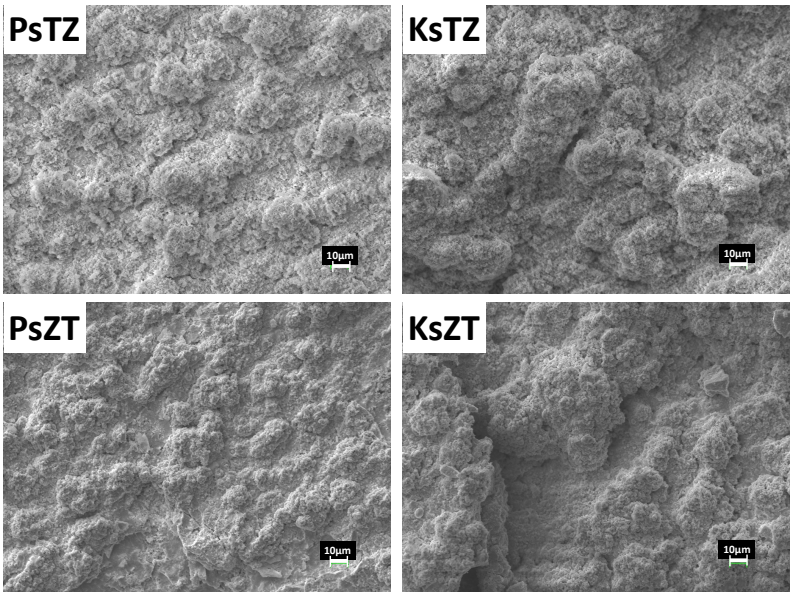
Kaplama sürecinin başlangıcında, kumlama sırasında zirvelerde kalan yapıların üzerine süspansiyonun birikme eğilimi vardır. Fakat ilerleyen paso sayılarında çukur bölgelerde de birikme olur ve yüzey düzgünleşmeye başlar. Bununla birlikte artan paso sayıları, plazmaya daha fazla maruz kalan numune yüzeyi anlamına gelir. Daha yüksek ısı ise yüzeyde ergiyik

partikül oranını artırarak pürüzlüğü azaltır. Tam ergimemiş partiküller arasında ise sinterlenmeyi destekleyerek porozite ve gözenek oluşumunu azaltır (Sun, Zhu, Luo, Yand ve Li, 2024). Bu nedenle en homojen ve gözeneksiz kaplama 60-KsT numunesidir.

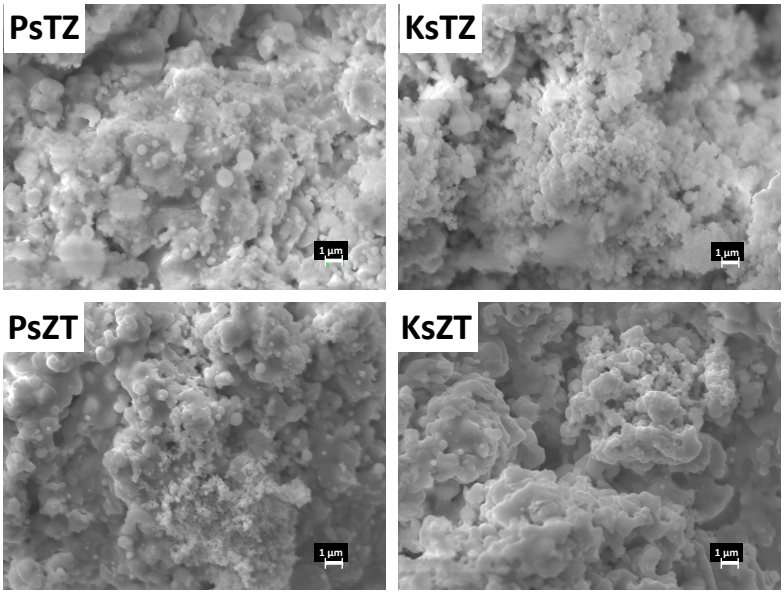


Şekil 4.23. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının 5000X büyütmeli SEM görüntüleri

SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri Şekil 4.24'te ve 5000X büyütmeli SEM görüntüleri ise Şekil 4.25'te verilmiştir.

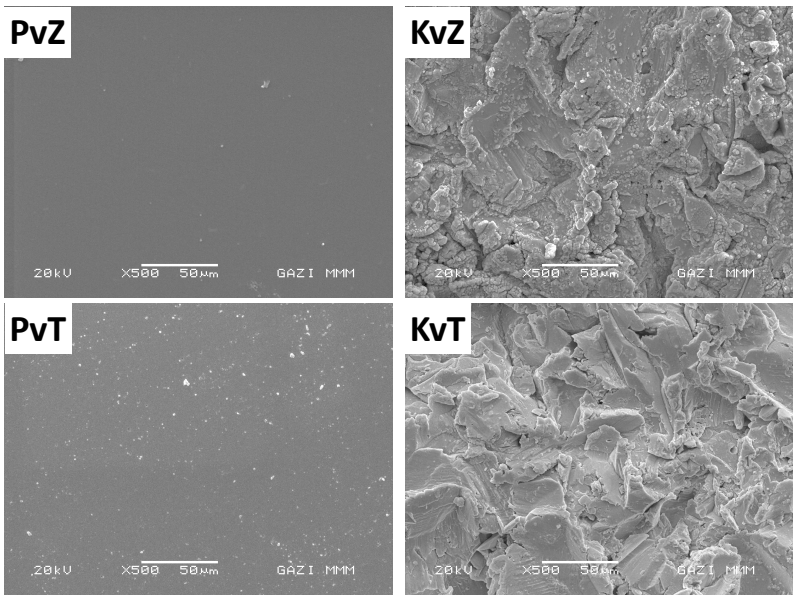


Şekil 4.24. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri

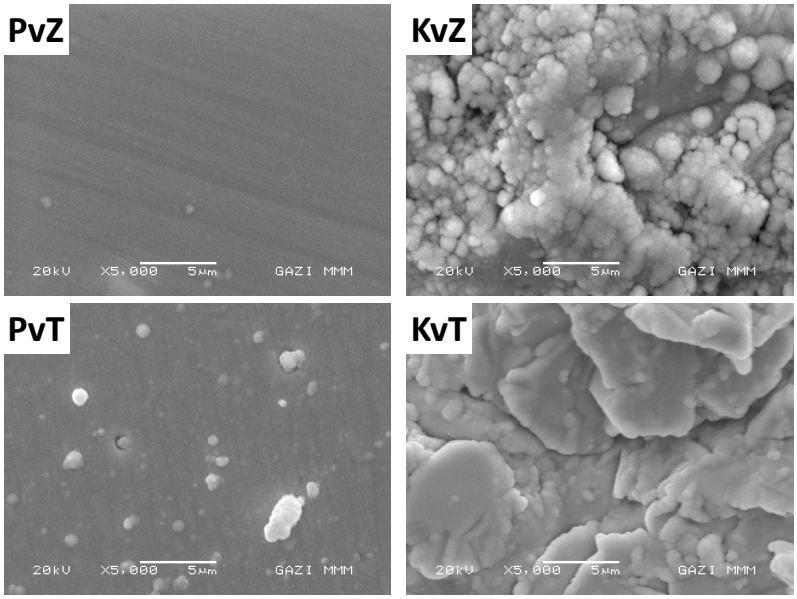


Şekil 4.25. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri

PsTZ ve PsZT numuneleri daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahiptir ve düşük yüzey pürüzlülüğü, yüzeylerde daha homojen bir kaplama tabakası görüntüsü elde edilmesini sağlamıştır. Süspansiyon hazırlığında kullanılan ZrO_2 toz tanecik boyutunun daha küçük olması, ergiyik ve yarı ergiyik partikül boyutunun da küçük olmasını sağlar. Bu nedenle büyük büyütmeli SEM görüntülerinde üst tabakada ZrO_2 kaplanmış numunelerde daha küçük damlacık izleri mevcuttur.

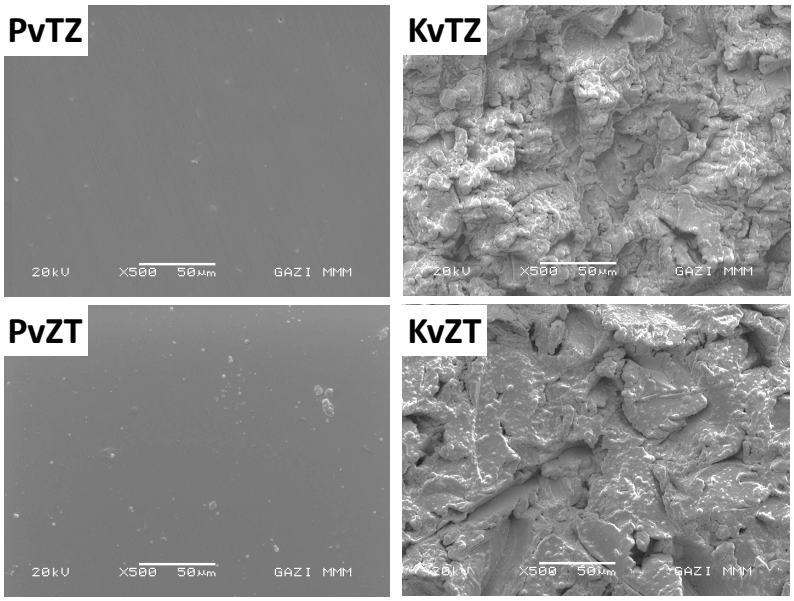


Şekil 4.26. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri

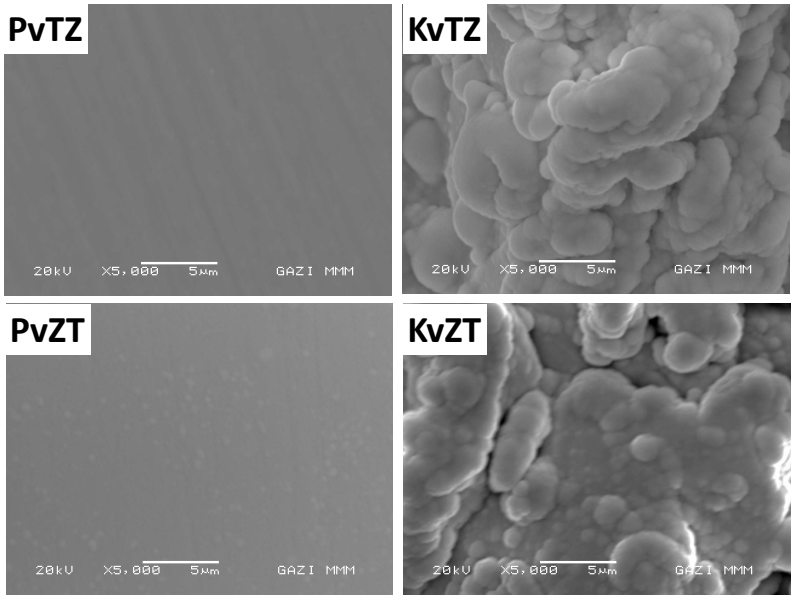


Şekil 4.27. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 4.26. ve Şekil 4.27, sırasıyla PVD yöntemi ile tek tabaka kaplanan numunelerin 500X ve 5000X büyütmeli yüzey SEM görüntülerini içerir. PVD yönteminde hedeflerden buharlaştırılan ZrO_2 ve Ta_2O_5'in bileşik formunda atomik boyutlarda numune yüzeyinde birikmesi söz konusudur. Bu durum, PVD yöntemi kullanılarak plazma sprey yöntemlerinden daha pürüzsüz bir kaplama tabakası elde edilmesini sağlar.



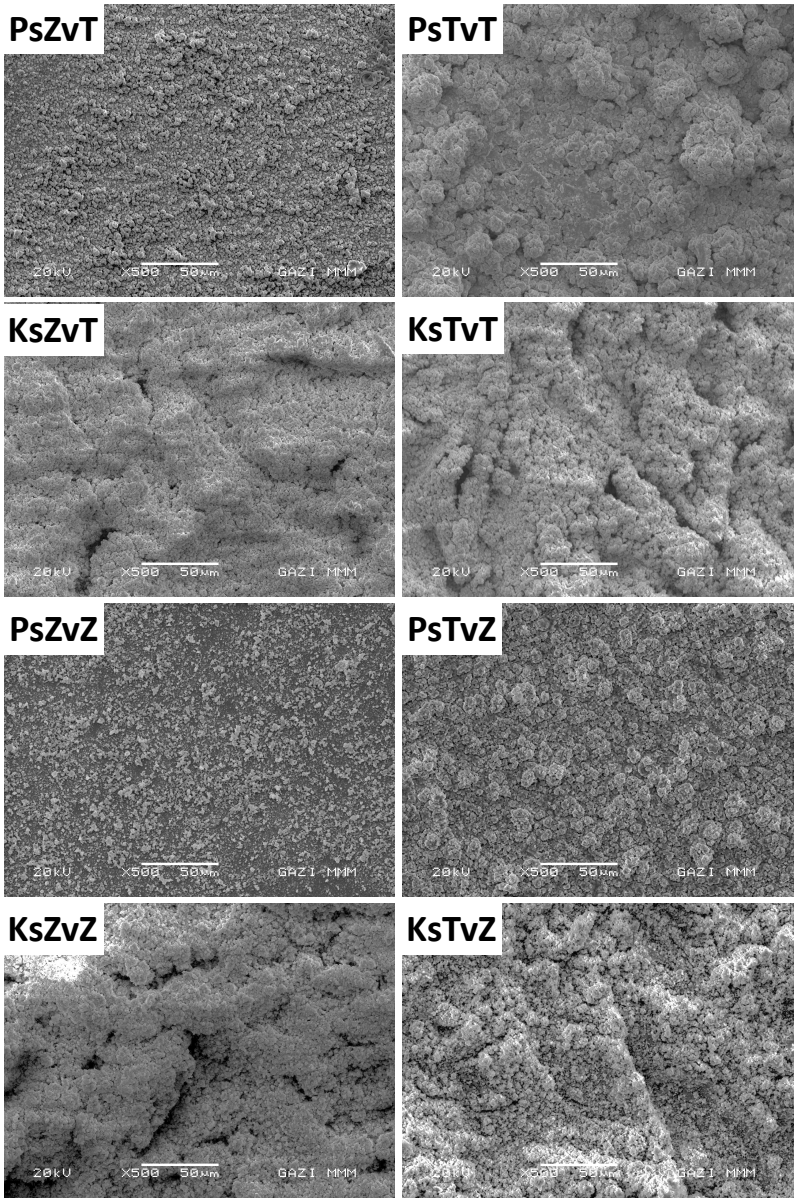
Şekil 4.28. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri



Şekil 4.29. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri

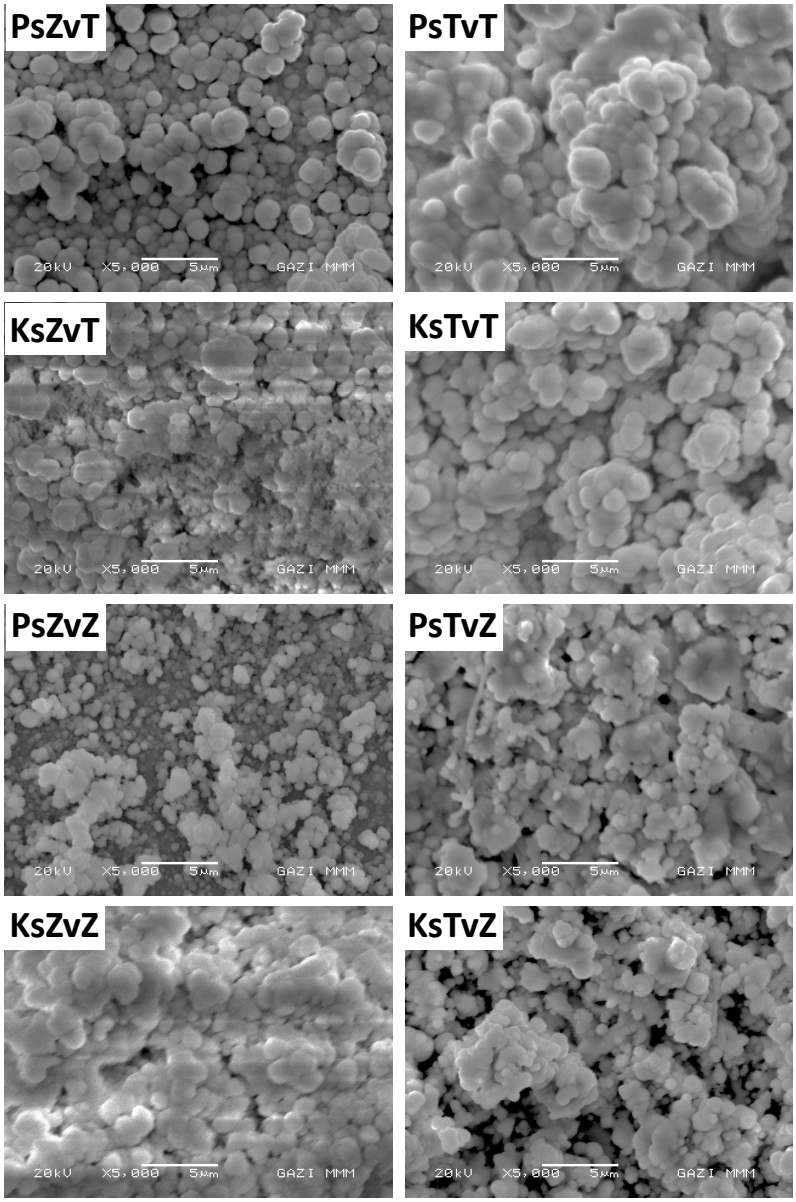
PVD yöntemi ile tabakalı kaplama yapılan numuneler Şekil 4.28'de 500X ve Şekil 4.29'da 5000X büyütmeli olarak verilmiştir. Çift tabaka olacak şekilde PVD yöntemi kullanılarak yapılan kaplamalarda, altlığın pürüzlü olması kaplama sonrası yüzeyin de pürüzlü olmasını sağlamıştı. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, kaplama sonrası kumlanmış numune yüzeyleri daha pürüzlüdür. Parlatma işlemi sonrası uygulanan PVD kaplanmış yüzeyler, çift katmanlı kaplanmış olmasına rağmen, parlatma uygulanmış bir yüzey kadar pürüzsüz görünmüştür.

Kumlama etkisi ile keskin hatlara sahip olan ve numune yüzeyinde keskin hatlar barındıran kumlanmış yüzey, tek katman PVD kaplama uygulanmış numunelerde kaplamanın etkisi ile bir miktar pürüzsüzleşmiş ve belirginliğini kaybetmeye başlamıştır. Çift katman PVD kaplama uygulanmış numunelerde ise kumlama etkisi ile oluşan keskinliklere rastlanmamış ve kaplama yüzeylerinin daha homojen olması sağlanmıştır.



Şekil 4.30. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 500X büyütmeli SEM görüntüleri

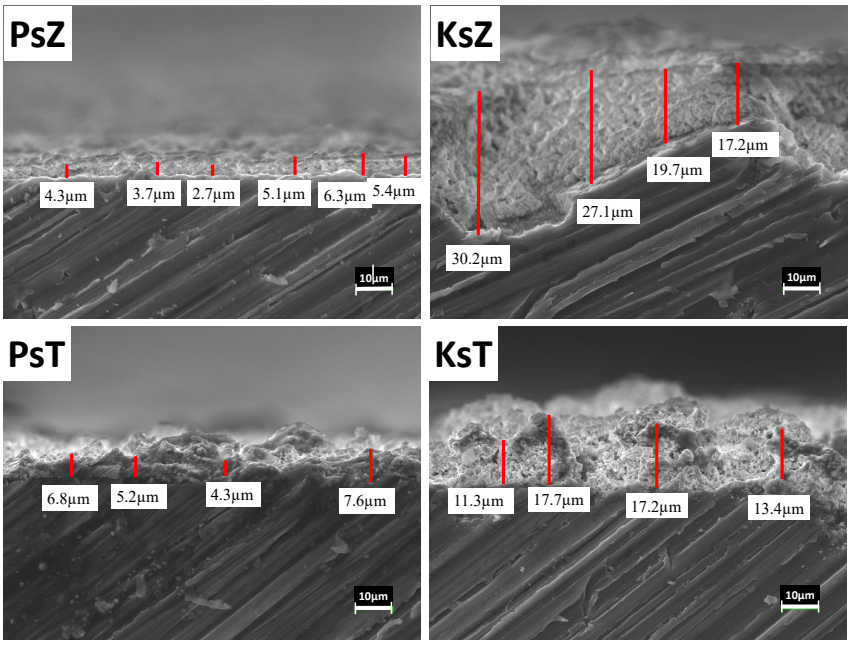
Her iki yöntem de kullanılarak kaplanan altlık alaşımların kaplama sonrası yüzey morfolojileri ise 500X büyütme ile Şekil 4.30'da ve 5000X büyütme ile Şekil 4.31'de verilmiştir. PsZvT, PsTvT, PsZvZ ve PsTvZ numuneleri Bu numune grubu arasında en homojen yüzeylere sahip numuneler olmuştur.



Şekil 4.31. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 5000X büyütmeli SEM görüntüleri

Dikey kesitlerden kaplama kalınlıklarını gösteren SPS kaplama ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.32'de verilmiştir. PsZ numuneler için ortalama kaplama kalınlığı 5,5 μm iken, KsZ numuneler için ortalama kaplama kalınlığı 23,6 μm olarak ölçülmüştür. PsT numunelesi için 6,1 μm iken, KsT numunesinin ortalama kaplama kalınlığı 14,9 μm ölçülmüştür. Bu durum SPS kaplamaları için değerlendirildiğinde, kaplama süspansiyonunun pürüzsüz yüzeylere tutunmasının diğer atmosferik plazma püskürtme yöntemlerinde de karşılaşıldığı gibi birtakım güçlükleri beraberinde getirir (Xu

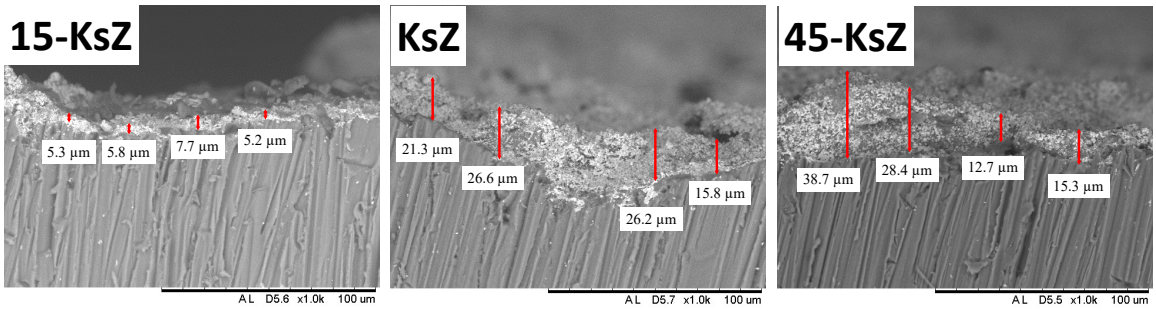
ve diğerleri, 2018a; Xu ve diğerleri, 2018b). Bu durum ise aynı paso sayısındaki kaplama tabakalarının daha ince elde edilmesine neden olmuştur.



Şekil 4.32. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numuneleri kaplama kalınlıkları ölçümleri

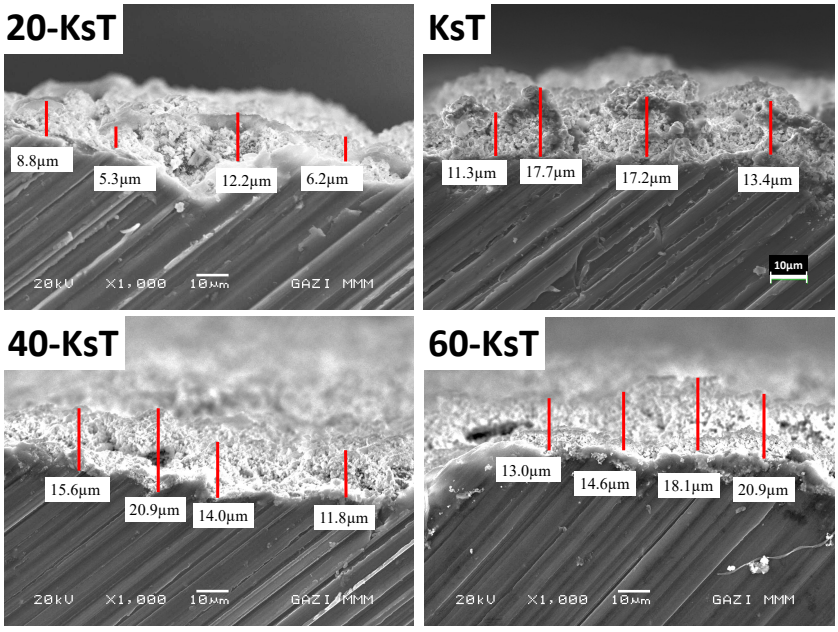
SPS paso sayısının ZrO_2 kaplamalara etkisinin gözlemlendiği numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.33'te, SPS paso sayısının Ta_2O_5 kaplamalara etkisinin gözlemlendiği numunelerin SEM görüntüleri ise Şekil 4.34'te verilmiştir. Ayrıca, 15-KsZ numunesinin ortalama kaplama kalınlığının yaklaşık 6µm olduğu ölçülmüştür. 30 paso kaplama uygulanan KsZ numunesinin ortalama kaplama kalınlığı 23,6 µm ölçülmüştür. Paso sayısı arttıkça, kaplama kalınlığının da arttığı gözlemlenmiştir. Paso sayısını iki katına çıkarmak, kaplama kalınlığını iki kattan fazla artırmıştır. 45-KsZ numunesinin ortalama kaplama kalınlığı 23,8µm olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde 20-KsT numunesi ortalama 8,1 µm, 30 paso kaplanan KsT numunesi için 14,9 µm, 40-KsT numunesi için 15,6 µm ve 60 KsT numunesi için ise 16,7 µm ölçülmüştür. Bu durumda kaplanan paso sayısının artması her ne kadar başlangıçta kaplama kalınlığını etkili bir şekilde arttırsa da ilerleyen kaplama döngülerinde kaplama kalınlığını büyük ölçüde etkilememektedir. Kaplama kalınlığının fazla artması sünek bir ara tabaka olmadan aynı seramik kaplamanın kalın bir tabaka oluşturmak amacın ile püskürtülmesi sonucunda farklı çalışmalarda benzer durum açıklanmıştır. Literatürde, seramik esaslı kaplama kalınlığının fazla artması sonucu kaplamalarda kopmalara neden olduğu ve bölgesel dökülmeler neticesinde kaplama kalınlıklarının azalma ve tekrar artma

eğilimlerinde olduğunu göstermiştir. Kaplama malzemesinin altlık alaşım yüzeyine tutunması ile seramik kaplama bünyesi yüzeyine tutunması arasında farklılıklar mevcuttur. Seramik bünye gevrek yapıda olduğu için kısmi erimiş partiküllerin yüzeye gömülmesine müsaade etmez ve sıçrama ve saçılma durumlarını tetikler (Cai ve diğerleri, 2016).

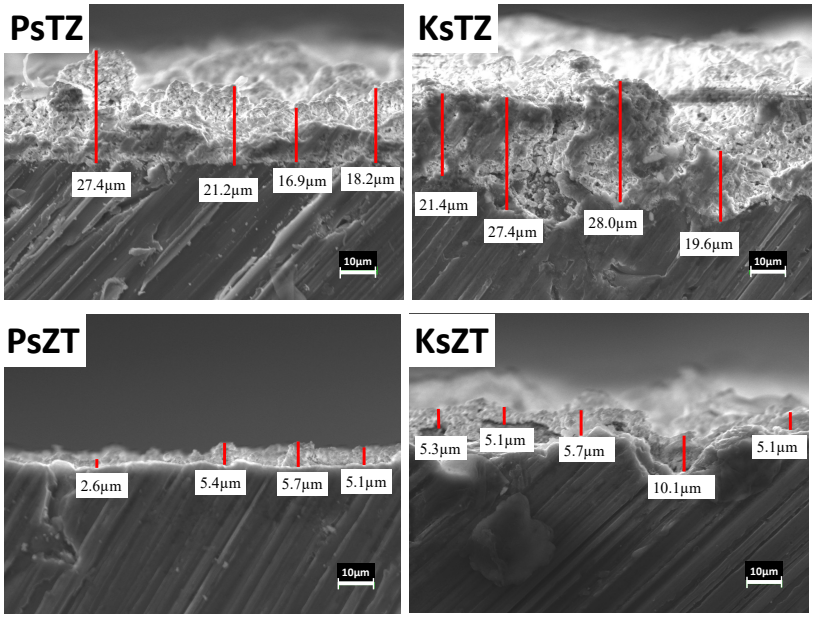


Şekil 4.33. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının kaplama kalınlıkları

SPS kaplama ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.35'te mevcuttur. Çift katmanlı kaplamalarda, PsTZ numunesi için kaplama kalınlığı 20,9 µm, KsTZ numunesi için ortalama kalınlığı 24,1 µm, PsZT numunesi için ortalama kaplama kalınlığı 4,7 µm ve KsZT için ortalama kalınlığı 6,3 µm olarak ölçülmüştür.

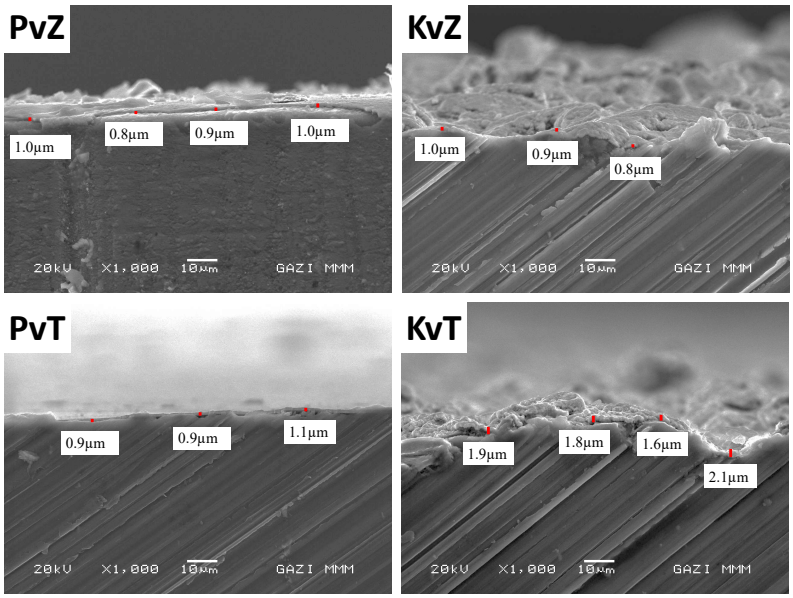


Şekil 4.34. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının kaplama kalınlıklar



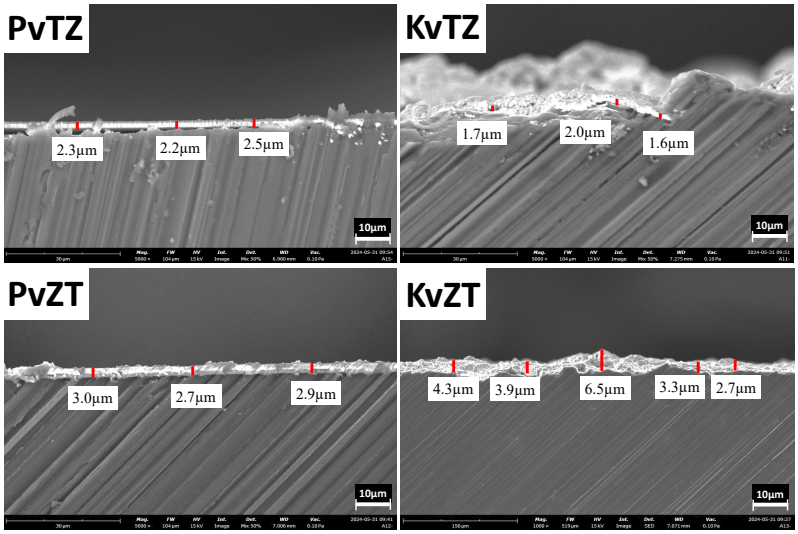
Şekil 4.35. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları

Çift katmanlı kaplamalarda her iki kaplama kombinasyonu durumu için de kumlanmış numune yüzeylerinde daha kalın kaplama tabakaları elde edilebilmiştir. Alt katmanda Ta_2O_5 uygulanan kaplama kombinasyonlarında, alt katmanda ZrO_2 içeren numunelere göre 4 kat kadar daha kalın kaplamalar elde edilmiştir. Bu nedenle tantal oksit ile kaplama, katmanlı kaplamalarda kaplama kalınlığını artırmaya katkıda bulunan bir faktör olarak tespit edilmiş ve SPS kaplama türünde daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.



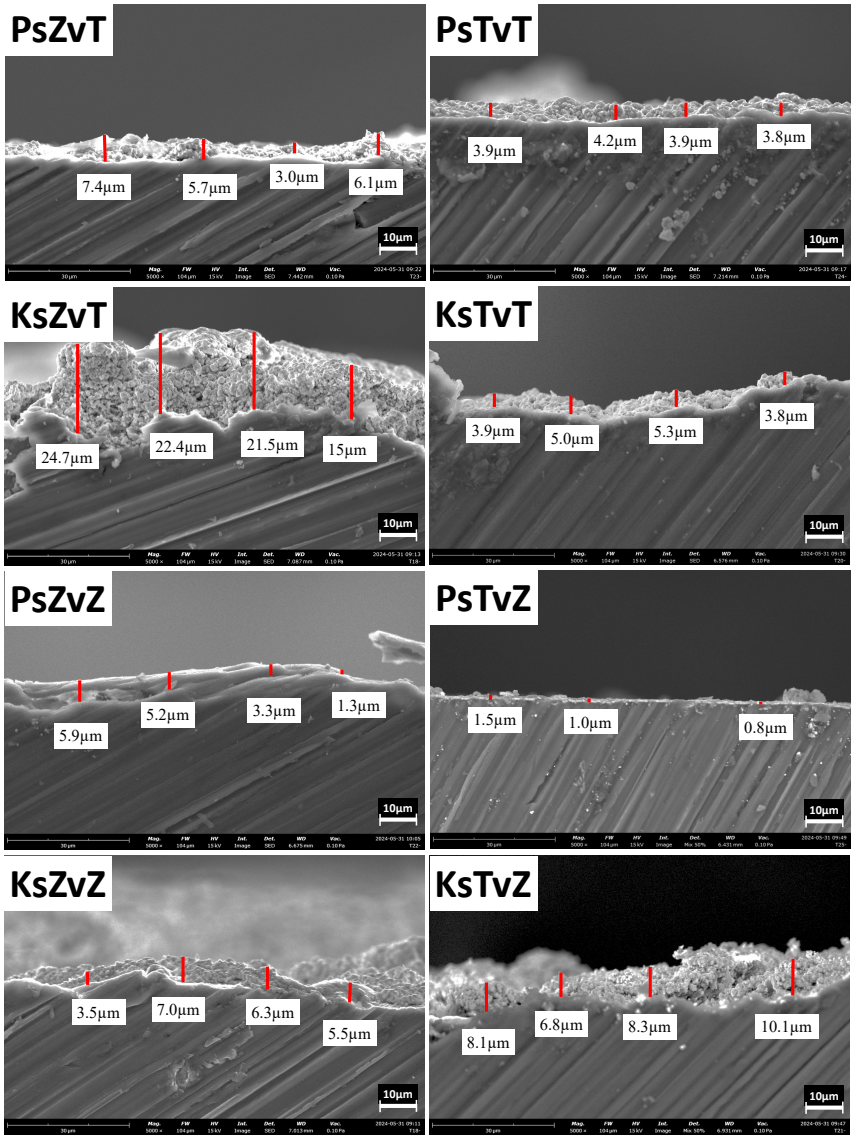
Şekil 4.36. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları

PVD kaplama ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.36'da, PVD kaplama yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri ise Şekil 4.37'de verilmiştir. PVD yöntemi ile kaplanan numunelerde hem parlatılmış hem kumlanmış yüzeyler üzerinde ortalama 1-2 µm kalınlığında tabakalar elde edilmiştir. Kaplamalar ile altlık yüzey arasında belirgin boşluklar poroziteler gözlemlenmemiştir. Kumlanmış yüzey üzerine uygulanan kaplamalarda altlık yüzeye bağlı heterojenlikler mevcuttur.



Şekil 4.37. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları

Her iki yöntemin de kombinasyonları kullanılarak ZrO_2 ve Ta_2O_5 ile tabakalı kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları Şekil 4.38'de verilmiştir. Alt tabakada ZrO_2 kaplanan numunelerde daha yüksek kaplama kalınlıklarına ulaşılabilmiştir. Önce ZrO_2 ile kaplanan parlatılmış numunede ortalama 2.9 µm ve kumlanmış numunede ortalama 4.1 µm kalınlığa ulaşılmış ve altlık ile kaplama arasında belirgin poroziteler gözlemlenmemiştir. Kumlama yapılmış numunelerde standart sapma, parlatılmış numunelerle karşılaştırıldığında daha yüksektir. Ayrıca yüzey işlemlerinden sonra önce PVD ile Ta_2O_5 ve sonrasında ZrO_2 ile kaplanan numunelerde hem daha düşük kaplama kalınlıklarına ulaşılmış hem de özellikle parlatma sonrasında kaplama işlemi uygulanan numunede arayüzeyde belirgin poroziteler mevcuttur. Arayüzeyde yapışma sağlanamadığı gözlemlenmiştir. Ta_2O_5 kaplama tabakalarının birbirlerine ve yüzeye tutunma gücü, ZrO_2 kaplamalara göre daha yüksektir. Kesitlerde dikey veya yatay çatlaklar gözlemlenmemiştir. Bu, kaplama süreci ve soğuma aşamasında termal streslere dayanıklılık gösterilebildiğini gösterir.



Şekil 4.38. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin kaplama kalınlıkları

Yüzeylerden elde edilen EDS sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Ağırlık yüzdesi olarak verilen tüm EDS değerleri, istenilen yapıların stokiyometrisi ile tutarlı olması için atom yüzdesi olarak da elde edilmiş ve doğrulukları hesaplamalarla onaylanmıştır. Kaplanmamış yüzeyler, ZK60 Mg alaşımına özgü başta Mg ve Zn ile Zr elementlerini içermektedir. Yüzeyde herhangi bir oksit tespit edilmemiştir. SPS yöntemi ile kaplanan numuneler için parlatma yüzey işlemine tabi tutulan numunelerde kaplama sonrası yüzeylerde altlık elemente ait pik gözlemlenmemiştir.

Parlatma ve kumlama işlemleri sonra yüzeyde oksit görünmemesi numunelerin korunaklı bir şekilde depolandığını ve nem temasının kesildiğini gösterebilir. Kaplama öncesinde yüzey üzerinde biriken oksitli tabaka altlık ve kaplama arasında bağ kurulmasını engelleyeceğinden genellikle yapıda istenmez. Magnezyum alaşımları gibi oksitlenme eğilimi yüksek alaşımlarda bu duruma dikkat edilmeli ve düğer tüm işlemlerde sıcaklık ve oksijen teması minimize edilmelidir.

Çizelge 4.1. Tüm numunelerin EDS sonuçları

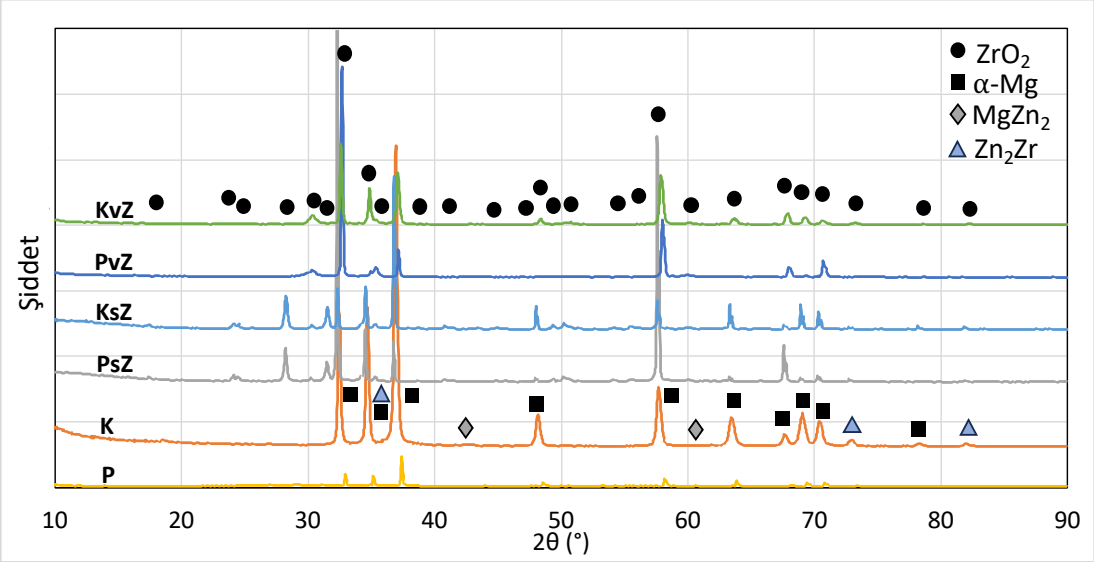
Numuneler	Elementler (%ağ.)				
	Mg	Zn	Zr	O	Ta
P	94,28	4,78	0,94	-	-
K	94,51	4,75	0,74	-	-
PsZ	-	-	66,02	33,98	-
KsZ	2,32	-	64,86	32,82	-
PsT	0,53	-	-	22,27	77,20
KsT	2,09	-	-	18,49	79,42
PsTZ	0,54	-	60,32	31,49	7,65
KsTZ	1,24	-	52,58	32,82	13,36
PsZT	0,23	-	-	17,81	81,96
KsZT	-	-	-	23,81	76,19
15-KsZ	9,55	-	66,08	24,37	-
KsZ	2,32	-	65,63	32,05	-
45-KsZ	1,21	-	70,05	28,74	-
20-KsT	3,20	0,47	-	22,70	73,63
KsT	2,09	-	-	17,58	80,33
40-KsT	0,56	0,20	-	20,00	79,24
60-KsT	0,20	0,20	-	19,20	80,40
PvZ	0,40	-	71,50	28,10	-
KvZ	0,80	-	72,67	26,53	-
PvT	0,60	0,1	-	20,06	79,24
KvT	1,81	0,1	-	24,98	73,11
PvTZ	0,50	-	61,40	28,00	10,10
KvTZ	0,60	0,20	57,50	30,50	11,20
PvZT	0,20	0,10	2,0	18,00	79,70
KvZT	0,80	0,20	-	26,70	72,30
PsZvT	0,30	0,20	3,70	19,30	76,50
PsTvT	0,90	0,10	-	22,80	76,20
KsZvT	0,40	0,10	3,62	21,61	74,27
KsTvT	0,30	0,20	3,70	19,30	76,50
PsZvZ	9,70	0,10	60,0	30,20	-
PsTvZ	0,20	0,10	54,50	28,70	16,50
KsZvZ	0,40	0,10	70,80	28,70	-
KsTvZ	0,10	0,10	50,55	27,73	21,52

Kalınlığın azaldığı lokal bölgelerde altlık malzemeden de element tespiti yapılmış olduğu düşünülmüştür. Benzer durum çok daha ince kaplama kalınlıklarında elde edilen PVD kaplamalarda da mevcuttur. PvZ,KvZ, PvT ve KvT numuneleri incelendiğinde, düşük kaplama kalınlıkları nedeni ile gözlemlendiği düşünülen Mg ve Zn elementi sinyalleri tespit edilmiştir.

Genel olarak SPS kaplama uygulanan numunelerin hepsinde kaplama tabakasına ait beklenen pikler gözlemlenmiş ve herhangi bir empürite veya yabancı element gözlemlenmemiştir. Paso sayısının etkisinin incelendiği KsT ve KsZ numunelerinde, artan paso sayısın ile artan kaplama kalınlıkları, düşük paso sayılarında gözlemlenen altlık alaşıma ait elementlerin azalmasına ve ulaşılan maksimum kaplama kalınlığı değerlerinde ise minimum değerde gözlemlenmesini sağlamıştır. Bu durum yine kaplama tabakasının koruyuculuğu ve kalınlığı ile ilişkilendirilebilir. PsZvZ numunesi hariç diğer tüm numunelerde koruyucu olabilecek nitelikte kaplama tabakaları elde edildiği gözlemlenmiştir. Fakat hem kesitlerden alınan SEM görüntüleri (Şekil 4.38) hem de EDS analiz sonuçları değerlendirildiğinde boşluklu kaplamalar elde edildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca EDS analizlerinde altlık alaşımdan da şiddetli alınan altlık alaşıma ait element sinyalleri de bu durumu destekler niteliktedir.

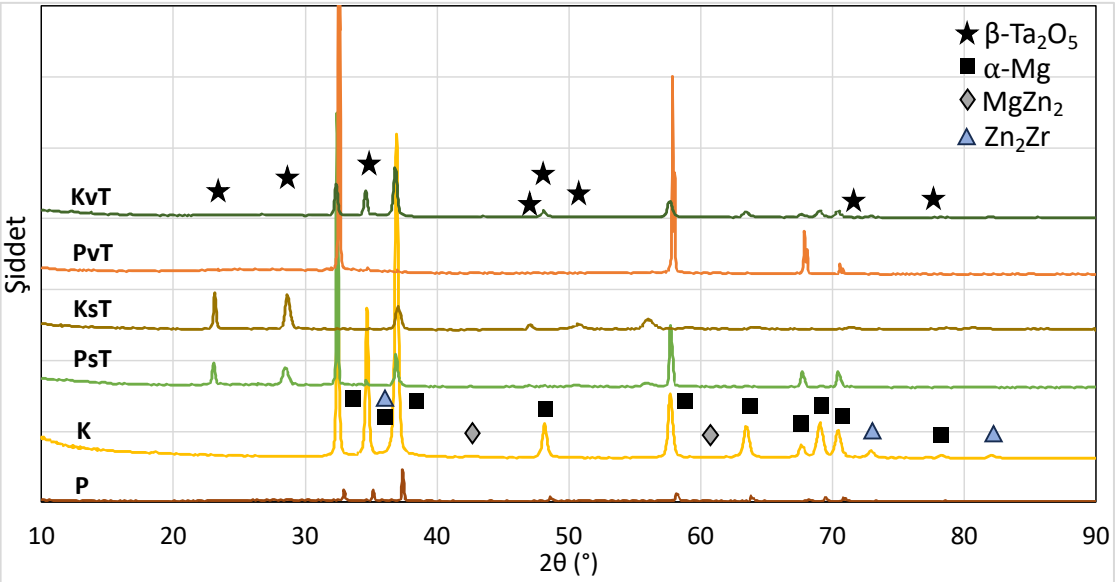
4.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

ZrO_2 kaplanmış numuneler için m-ZrO_2 ile uyumlu olduğu tespit edilen kırınım desenleri PsZ, KsZ, PvZ ve KvZ numunelerinin P ve K numuneleri ile birlikte çizdirildiği X-Işını kırınım grafiğinden tespit edilmiştir (Şekil 4.39). SPS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalarda kaplama tabakasına ait pik şiddetleri PVD yöntemi kullanılarak kaplanan numunelere göre daha fazla olarak elde edilmiştir. Bu durum ß-Ta_2O_5 yapısına ait kırınım desenlerinin gözlemlendiği Şekil 4.40'ta XRD grafikleri verilen PsT, KsT, PvTve KvT numuneleri için de geçerlidir. Aynı kaplama tabakasının SPS yöntemi ile uygulanan türleri daha şiddetli kırınım piklerine sahiptir. Bunun sebebi kesitten alınan SEM görüntüleri ile tespit edilen ve EDS analizleri ile desteklenen kaplama kalınlıklarına atfedilebilir.



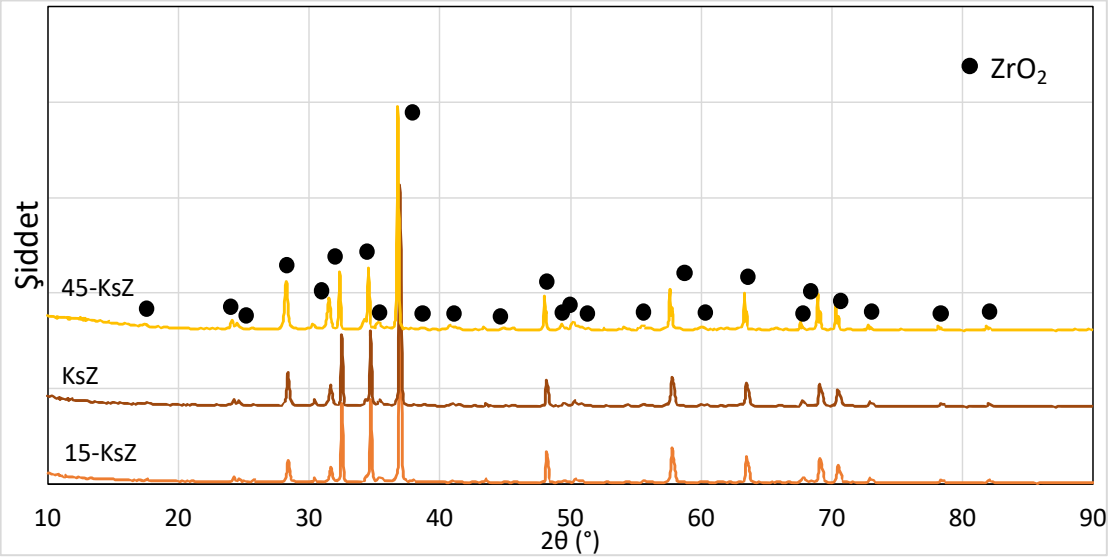
Şekil 4.39. Kaplama yapılmamış ve SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 kaplanmış numunelerin XRD grafikleri

Tüm kumlama sonrası kaplanmış numunelerde yüzeyde basma kuvvetlerinin etkisi nedeniyle piklerde ufak şiddet değişiklikleri ve kaymalar gözlemlenmiştir. Kafes yapısının bir miktar deforme olması ve mevcut kalıntı gerilmeler XRD analizlerindeki piklerde değişimlere neden olabilir (Hu, Deng, Zhao, Pan ve Peng, 2011).



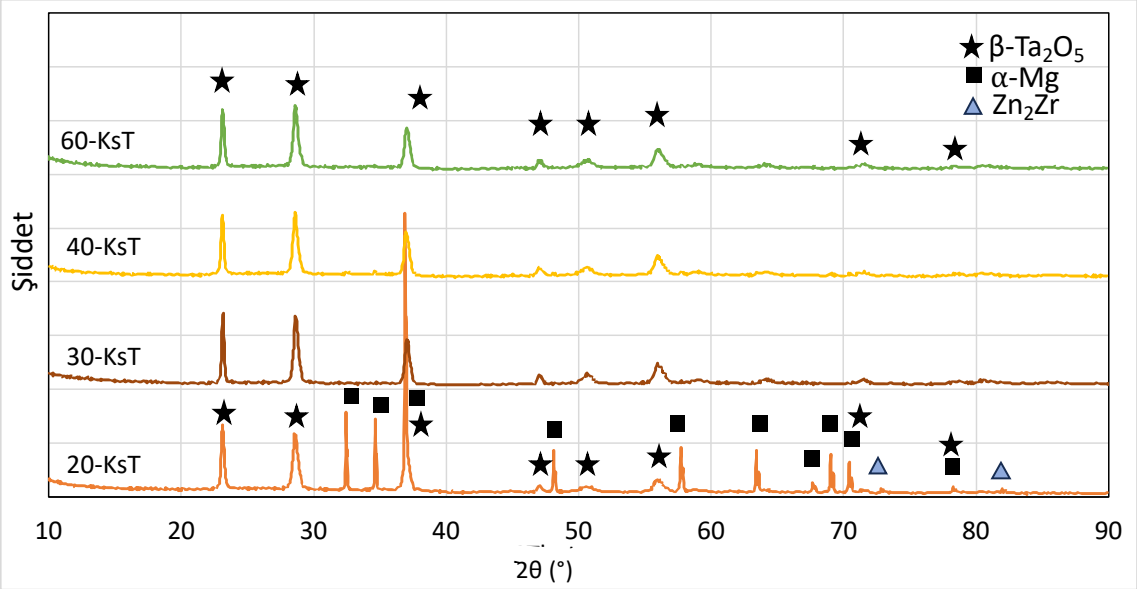
Şekil 4.40. Kaplama yapılmamış ve SPS ve PVD yöntemleri ile Ta_2O_5 kaplanmış numunelerin XRD grafikleri

Kaplanmamış numunelerde ve kaplanmış numunelerin bazılarında ZK60 alt tabakasındaki Zn_2Zr ve $MgZn_2$ çöketi fazlarına ait piklerin yanı sıra alfa-Mg fazına ait pikler de tespit edilmiştir. ZrO_2 kaplanmış numuneler için m-ZrO_2'ye karşılık gelen pikler tespit edilirken, Ta_2O_5 kaplanmış numuneler için ise stabil kabul edilen ß-Ta_2O_5 yapısına ait pikler belirlenmiştir.



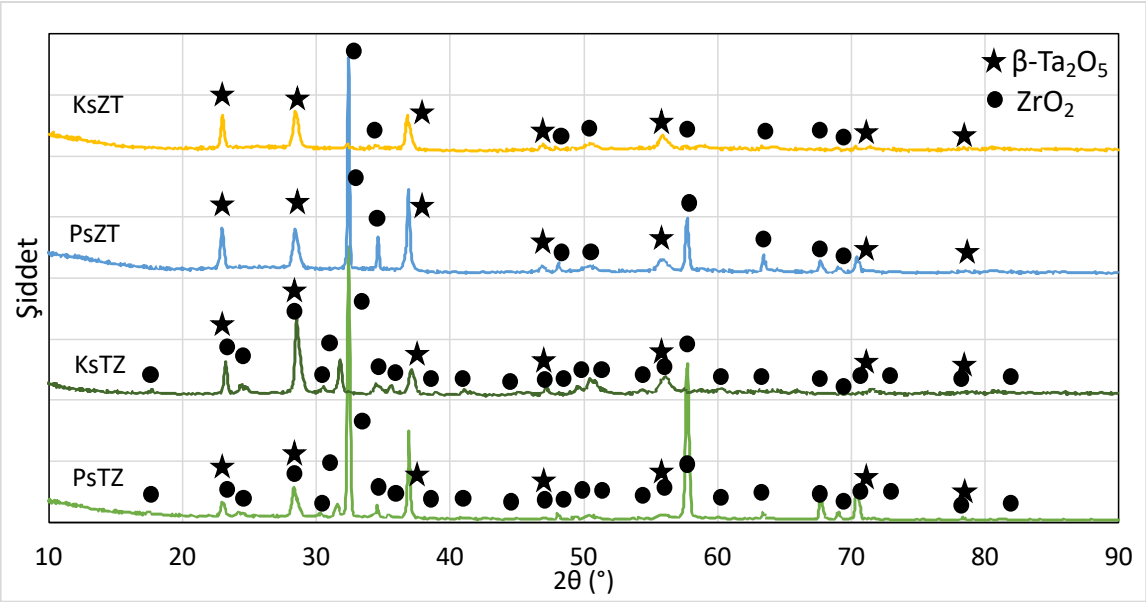
Şekil 4.41. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının XRD grafikleri

ZrO_2 kaplanmış numunelerin paso sayılarına göre farklılık gösteren grafik Şekil 4.41'de ve değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış numunelere ait XRD grafikleri Şekil 4.42'de verilmiştir. Paso sayılarındaki artışın kaplama tabakasına ait element yoğunluğunu arttırması kaplama tabakasında gözlemlenen pik yoğunluğunda bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Pik kayması belirtisi bulunmamaktadır. ZrO_2 kaplanmış numunelerde, en az kaplama kalınlığına sahip numunede bile alt tabakadan pik elde edilememiştir. Bu nedenle, kaplamaların süreklilik gösterdiği sonucuna varılabilir. Ta_2O_5 kaplanmış numuneler arasında ise 20 paso sayısına sahip kaplanmış numunede gözlemlenen altlık alaşıma ait pikler 30, 40 ve 60 paso sayılarında gözlemlenmemiştir.

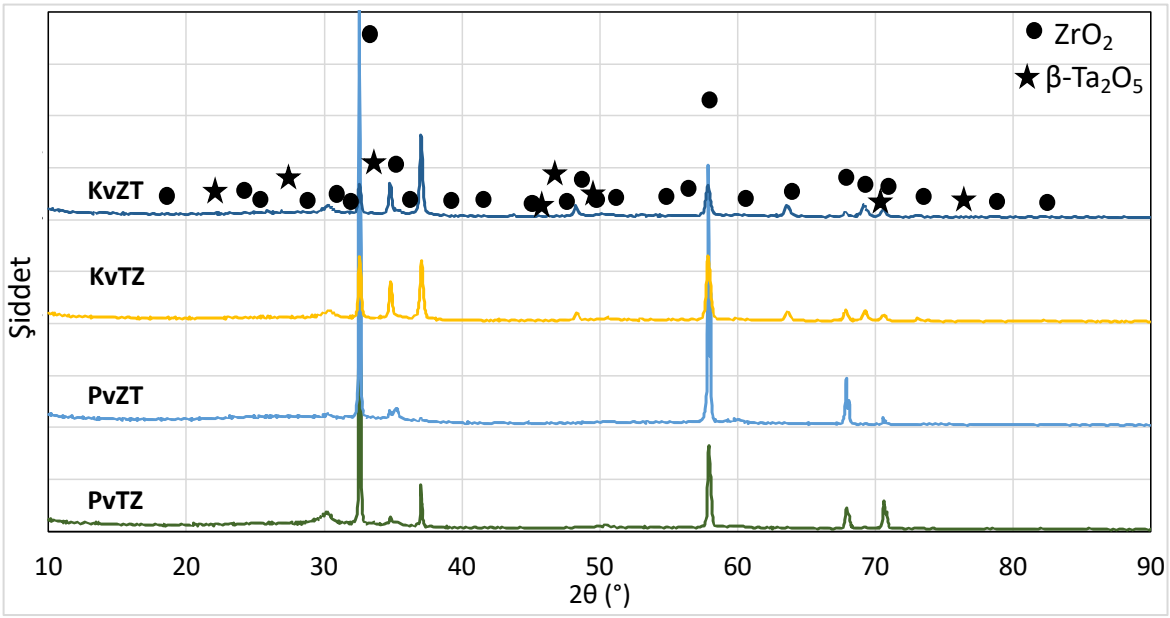


Şekil 4.42. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının XRD grafikleri

SPS yöntemi ile sırasıyla her iki süspansiyonla kaplanan numunelere ait XRD analizlerine ait grafik Şekil 4.43'te verilmiştir. Çift katmanlı kaplamalarda üstte bulunan katmandan daha fazla yansıma alındığı için üst katmana ait pik şiddetleri daha fazla gözlemlenmiştir. KsZT ve PsZT numunelerinde Ta_2O_5'e ait pikler daha şiddetli gözlemlenirken, KsTZ ve PsTZ numunelerinde ZrO_2 pikleri daha şiddetlidir.

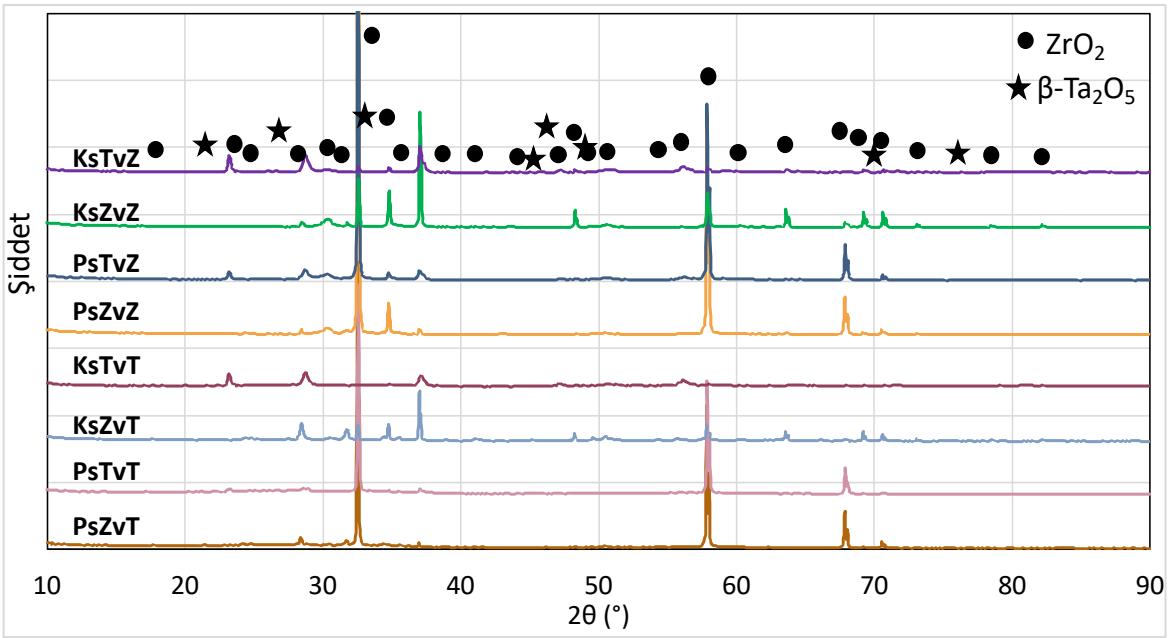


Şekil 4.43. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin XRD grafikleri



Şekil 4.44. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin XRD grafikleri

PVD yöntemi kullanılarak ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanan numunelerin XRD grafikleri Şekil 4.44'te verilmiştir. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan numunelerin XRD grafikleri ise Şekil 4.45'te verilmiştir.

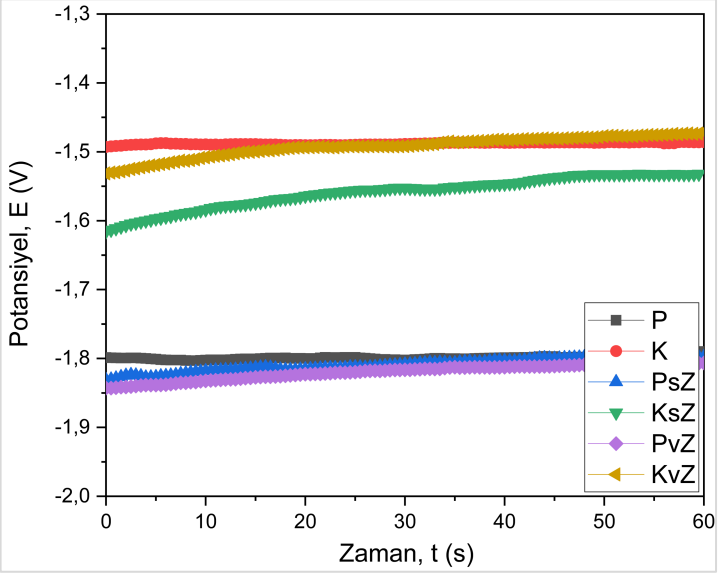


Şekil 4.45. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin XRD grafikleri

PVD kaplamanın kristalin durumu genellikle sıcaklık, voltaj ve akım gibi depozisyon parametreleri ile ilişkilidir. Bright ve diğerleri (2013), manyetron sıçratma ile hazırlanan Ta_2O_5 kaplamanın yaklaşık 800°C'de ısınmasıyla kristalleştiğini bildirmiştir. Jimmy Wu, Houng ve Huang, (2009), RF sıçratma kullanılarak biriktirme ve ısıl işlem süreçleri sonrasında kaplanan Ta_2O_5 tabakalarının kristal yapılarını incelemiştir. Kaplama sonrasında amorf bir yapı elde edildiği, 700°C'den sonra yapısal olarak kristal yapının geri dönmeye başladığını ve 800°C'de tamamen kristal bir yapıya sahip olduklarını belirtmişlerdir (ICDD kart no 25-0922). Dolayısıyla, elde edilen Ta_2O_5 yapısı beklenen kristalografiğe uygundur. Tek tabakalı ve kompozit kaplanmış ve PVD yöntemi kullanılmış herhangi bir numunede bir amorfluk gözlemlenmemiştir.

4.6. Korozyon Deney Sonuçları

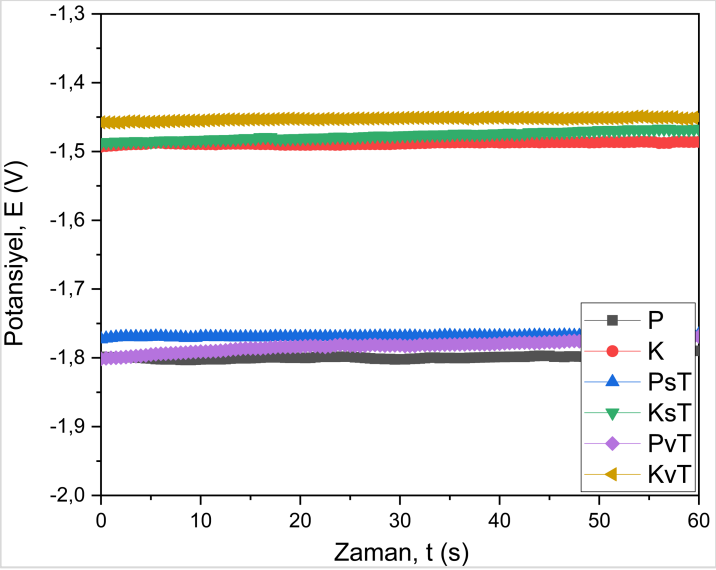
Korozyon deneyleri kapsamında tüm numunelerin hem açık devre potansiyelleri değerlendirilmiş hem de Tafel ekstrapolasyonu yöntemi kullanılarak korozyon dayanımları hesaplanmıştır. Kaplanmamış ve ZrO_2 kaplanmış numunelere ait açık devre potansiyelleri Şekil 4.46, kaplanmamış ve Ta_2O_5 kaplanmış numunelere ait açık devre potansiyelleri ise Şekil 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.46. Kaplanmamış ve ZrO_2 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli

Açık devre potansiyel ölçümleri başlangıç zamanında kaplama tabakasının korozyon çözeltisi ile ilk temas ettiği andaki davranışı hakkında bilgi verir. Bu aşamada çözeltiye

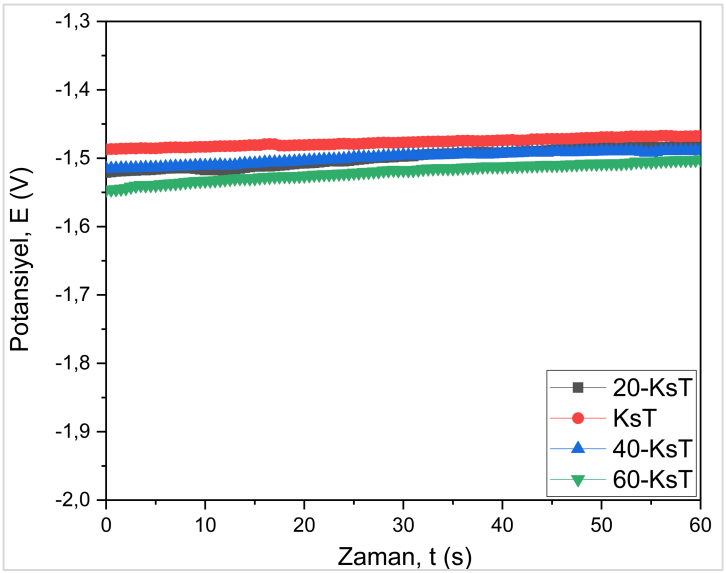
uygulanan herhangi bir akım ve bu akıma karşı potansiyel ölçümü mevcut değildir. Sadece akımsız numunenin zamana karşı potansiyelindeki değişim izlenir. Bu durum ise bize kaplama tabakasının oksitlenme ve çözünme davranışları ile ilgili bilgi verir. Numunelerin açık devre potansiyellerinin hem diğer numunelere göre daha negatif değerlerde olması hem de zaman geçtikçe negatif değerlere doğru ilerliyor olması burada yoğunlaşan ciddi bir korozyonun göstergesi olabilir (Perez, 2004).



Şekil 4.47. Kaplanmamış ve Ta_2O_5 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli

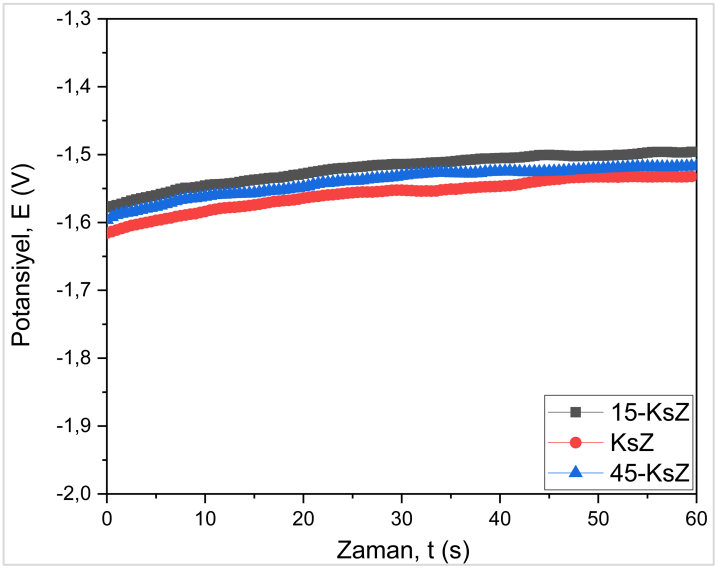
SPS yöntemi ile tek katman kaplanmış ve kaplanmamış numunelerde, kumlanmış numuneler ve kumlandıktan sonra SPS yöntemi ile kaplanmış numunelerde, diğerlerine göre her zaman daha pozitif bir açık devre potansiyeli ölçülmüştür. Bu da kumlanmış numunelerin başlangıçta pasifleşme davranışlarının daha fazla olduğunu gösterir.

Parlatma işlemi uygulanan, kaplanmamış ve parlatıldıktan sonra SPS yöntemi ile kaplanan numunelerde potansiyel değeri daha negatif ölçülmüştür. Bu durum her ne kadar eşit alan yalıtılmış ve eşit bir alan korozyona maruz bırakılmış olsa da, kumlanmış yüzey alanının vadi ve tepeleri sebebi ile daha fazla yüzey alanına sahip olması olabilir. Bu durum tüm numunelerin kumlanmış olanlarının daha pozitif açık devre potansiyeli ölçülmesini sağlamıştır.

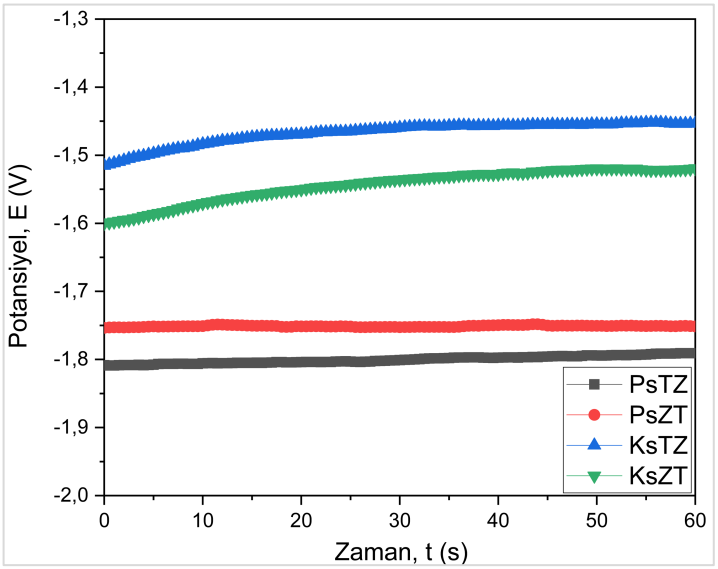


Şekil 4.48. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli

Değişen paso sayılarında kaplama tabakaları ile kaplanan numunelere ait açık devre potansiyel ölçümleri Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Ta_2O_5 kaplı numune grubunda ve ZrO_2 kaplamaların tüm paso sayılarında pasifleşme davranışından söz edilebilir.

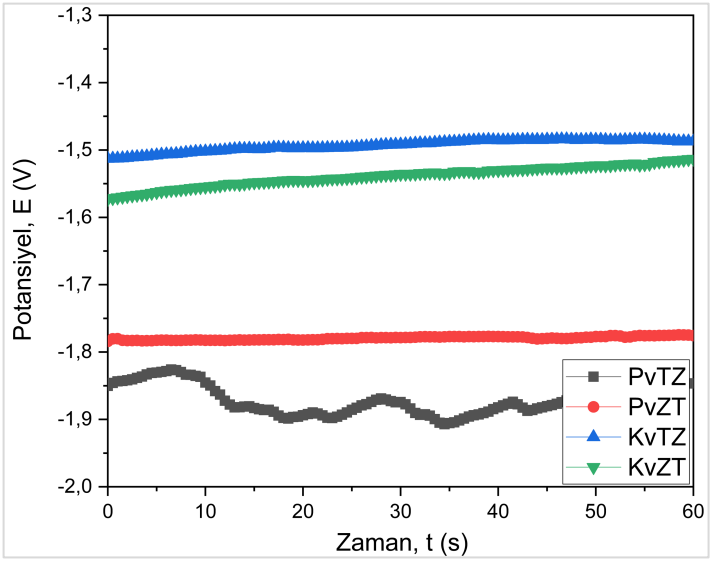


Şekil 4.49. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının açık devre potansiyeli

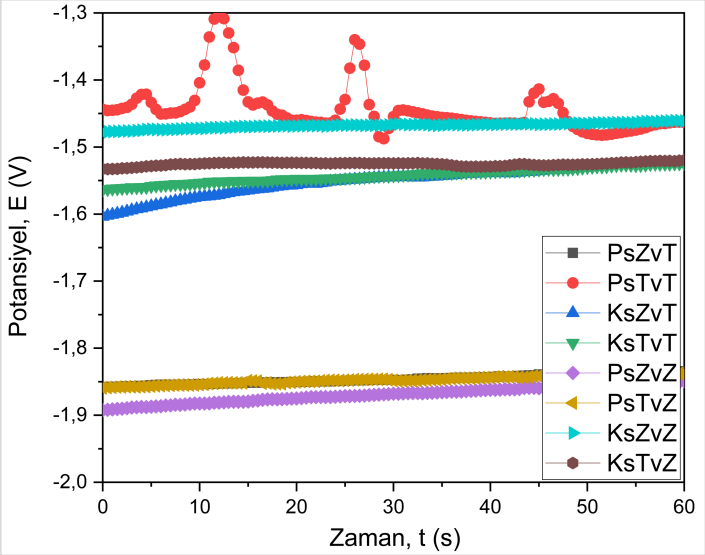


Şekil 4.50. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin açık devre potansiyeli

Şekil 4.50 SPS yöntemi ile tabakalı kaplanan ve Şekil 4.51 PVD yöntemi ile tabakalı kaplanan numunelere ait açık devre potansiyellerini içerir. Her iki grafikte de kumlanmış yüzey üzerine gerçekleştirilen kaplamalar daha pozitife yakın bir potansiyele sahiptir. Bunun yanı sıra zamanla pasifleşme davranışı gösterebilmişlerdir. Parlatma sonrası kaplanan numuneler ise hem daha negatif potansiyele sahiptir hem de herhangi bir pasifleşme davranışı göstermemiştir.



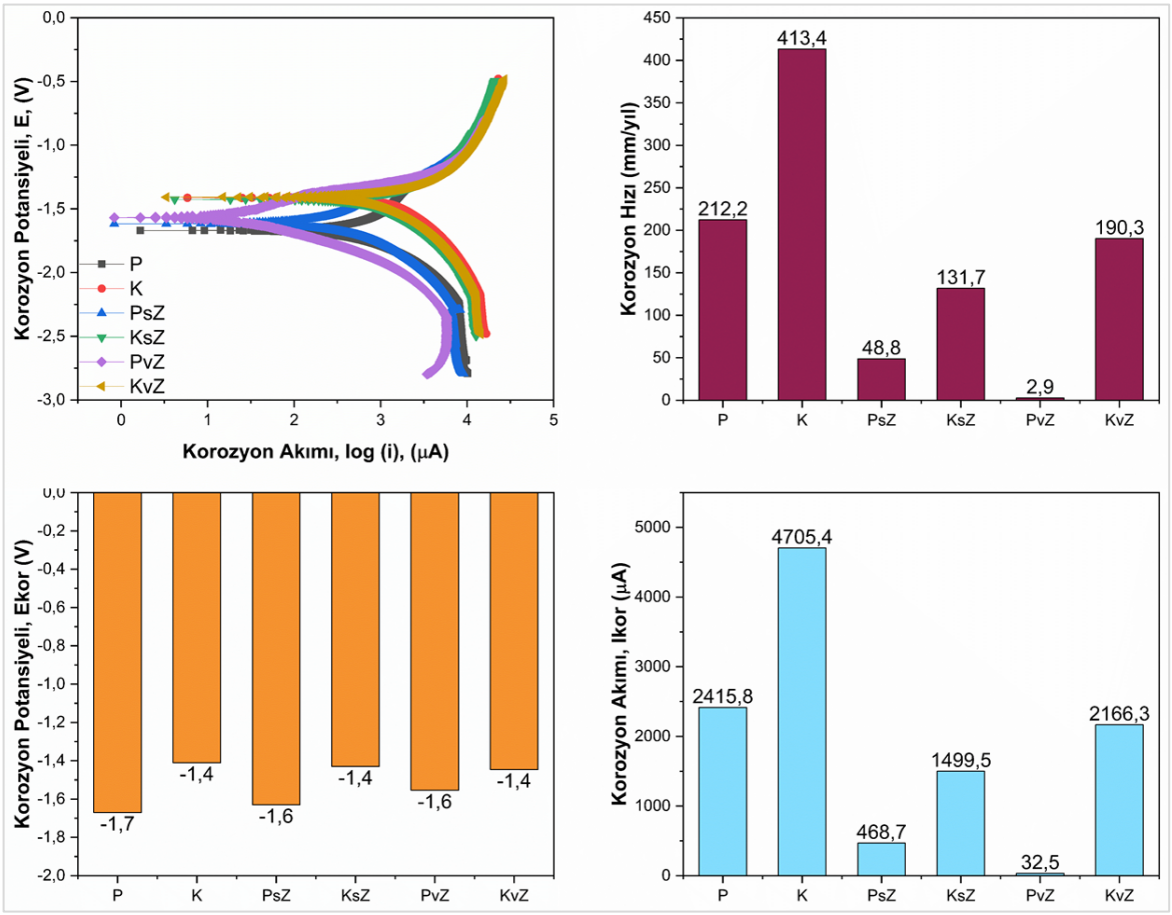
Şekil 4.51. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin açık devre potansiyeli



Şekil 4.52. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin açık devre potansiyeli

Şekil 4.52'de ise her iki yöntem kullanılarak farklı tabakalar ile gerçekleştirilen üretimler değerlendirilmiştir. En düşük korozyon potansiyeli PsZvZ, PsTvZ ve PsZvT numunelerinde gözlemlenmiştir. PsTvT numunesi ise en pozitife yakın potansiyeli göstermiş olsa da çözünme ve oksitlenme davranışlarını birlikte içerir ve bir stabilite mevcut değildir. Dolayısıyla parlatılmış ve SPS yöntemi ile çift tabaka kaplanmış numunelerin, başlangıç durumunda kumlanmış numunelere göre daha dayanıksız olduğu söylenebilir. Kumlanmış ve SPS yöntemi ile çift tabaka kaplanmış numunelerin çözücü ile ilk temas halinde pasifleşme davranışları daha kuvvetlidir.

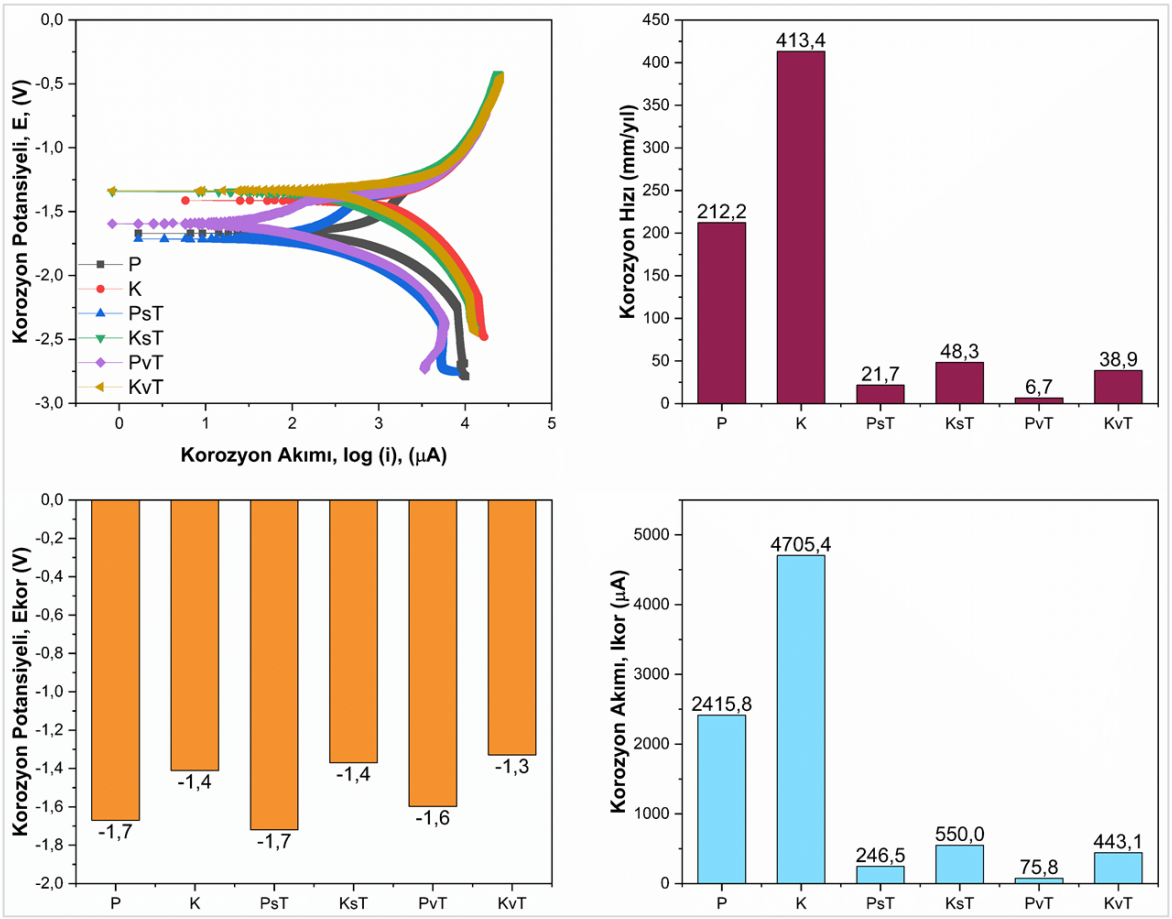
Kaplanmamış ve tek tabaka halinde kaplanmış numunelerin korozyon hesaplamaları Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'te verilmiştir. Kumlanmış kaplanmamış numuneleri 413 mm/yıl ve parlatılmış kaplanmamış numunenin ise 212 mm/yıl korozyon hızı değerleri ile beklendiği gibi en düşük korozyon dayanımını sergilemiştir.



Şekil 4.53. Kaplanmamış ve ZrO_2 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları

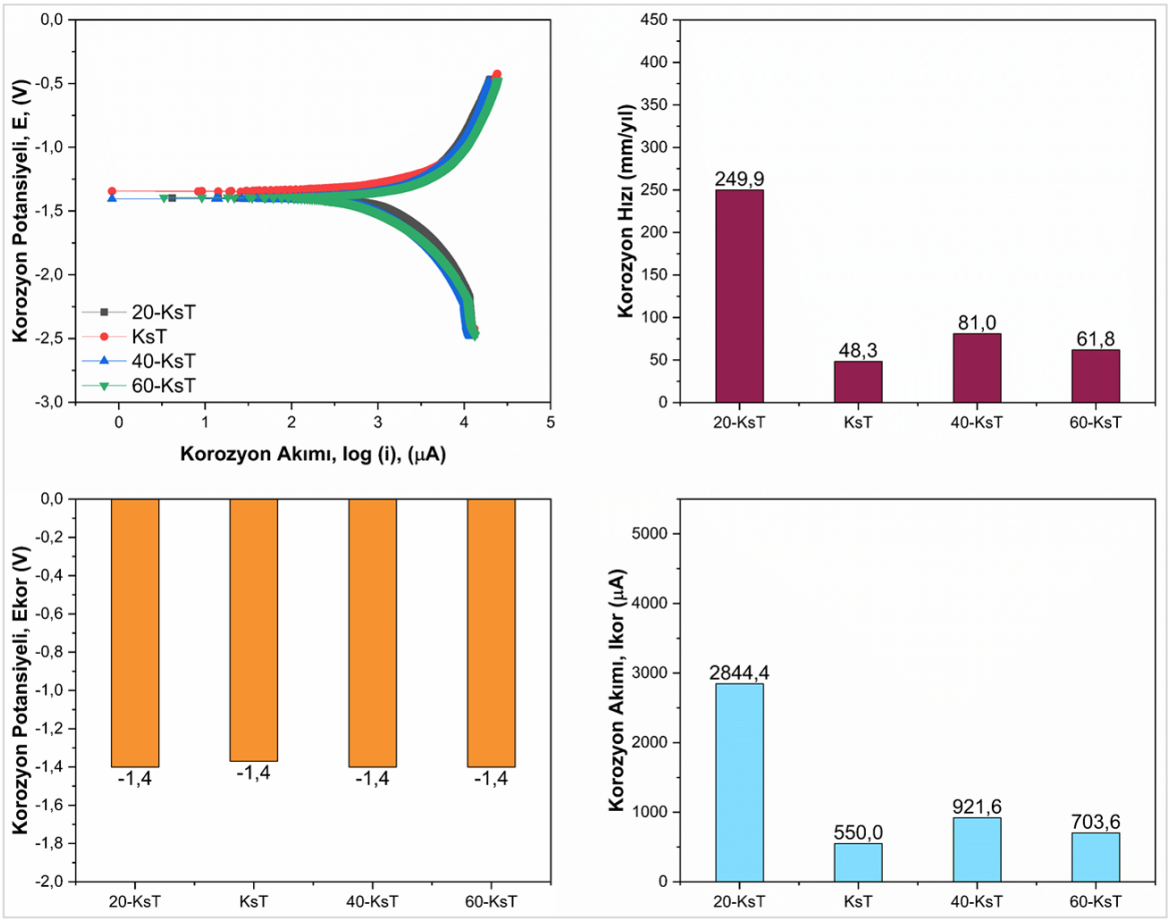
Tüm numuneler değerlendirildiğinde aynı numunelerin kumlanmış ve sonrasında kaplanmış olanları, parlatma sonrası kaplanmış olanlara göre daha düşük korozyon dayanımı sergilemiştir. Bu durum, kumlama sırasında yüzeyde oluşan derin izler ve mikro çatlaklar ve kumlama sonrası kaplanan yüzeylerin daha pürüzlü olması ile açıklanabilir. Pürüzlü yüzeylerin vadi bölgeleri lokalize korozyon başlangıcı olmuştur. Bu bölgelerde çukurcuk oluşumları daha yoğun olmuş ve bu durum korozyon dayanımını düşürmüştür.

SPS kaplama uygulanan tek katmanlı numunelerde Ta_2O_5 daha pasif yapısı nedeni ile daha yüksek korozyon dayanımı sergilemiştir (Şekil 4.54). Tek tabaka kaplanan numuneler arasında en yüksek korozyon dayanımı PvZ ve PvT numunelerinde gözlemlenmiştir ve korozyon hızı bu numunelerde sırasıyla 2.85 mm/yıl ve 6.66 mm/yıl olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.54. Kaplanmamış ve Ta_2O_5 ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları

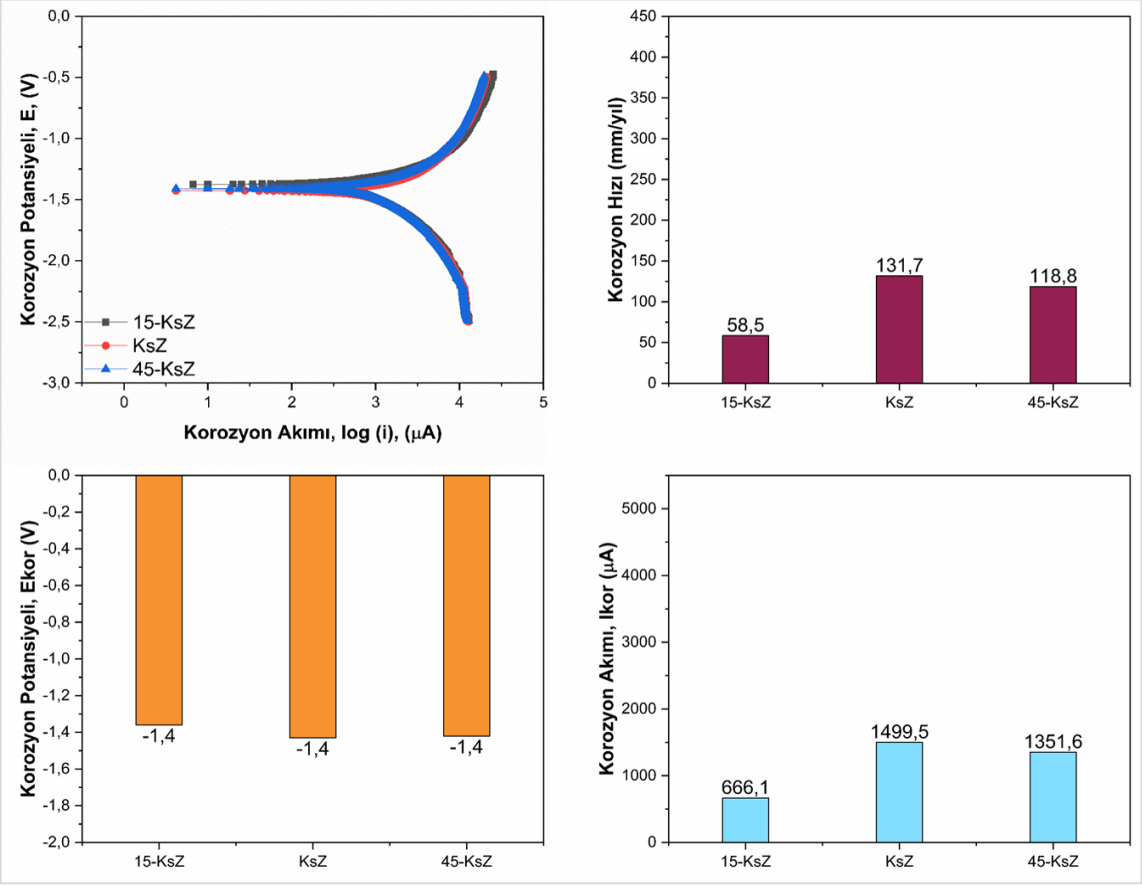
SPS kaplama uygulanan tek katmanlı numunelerde yüzey pürüzlülükleri daha düşük ölçülen parlatılmış numunelerin korozyon dayanımı, aynı tür kaplamanın kumlanmış yüzeyleri üzerine uygulananlarına göre tüm numunelerde daha düşük ölçülmüştür. Bu durum, kumlanmış numunelerdeki yüksek pürüzlülük ile ilişkilendirilebilir. Korozyon çözeltisi, bu pürüzlülüklerin vadi bölgelerinde yoğunlaşarak buralarda lokalize korozyonların başlangıcına ve çukurcuk oluşumlarına neden olmuş olabilir. Vadi bölgelerde diğer numunelere kıyasla daha düşük kaplama kalınlığına sahip olan numune yüzeyleri, bu bölgelerde yoğunlaşan korozyon karşısında hassas kalıp daha hızlı korozyona uğruyor olabilir.



Şekil 4.55. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları

Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da verilen grafik ve hesaplamalar artan paso sayılarında tek tabaka kaplanmış olan ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplamalarının Tafel eğrilerini ve hesaplarını içermektedir. Tafel eğrilerinin anodik ve katodik kısımlarında, anodik kolda daha yoğunlaştığı görülen gürültüler, yüzeyde çukurcuk korozyonunun başladığını gösterir (Perez, 2004). Tek tabaka kaplanan numunelerde özellikle anodik kısımların uçlarında gözlemlenen gürültüler çukurcuk korozyonu olduğunun bir göstergesidir.

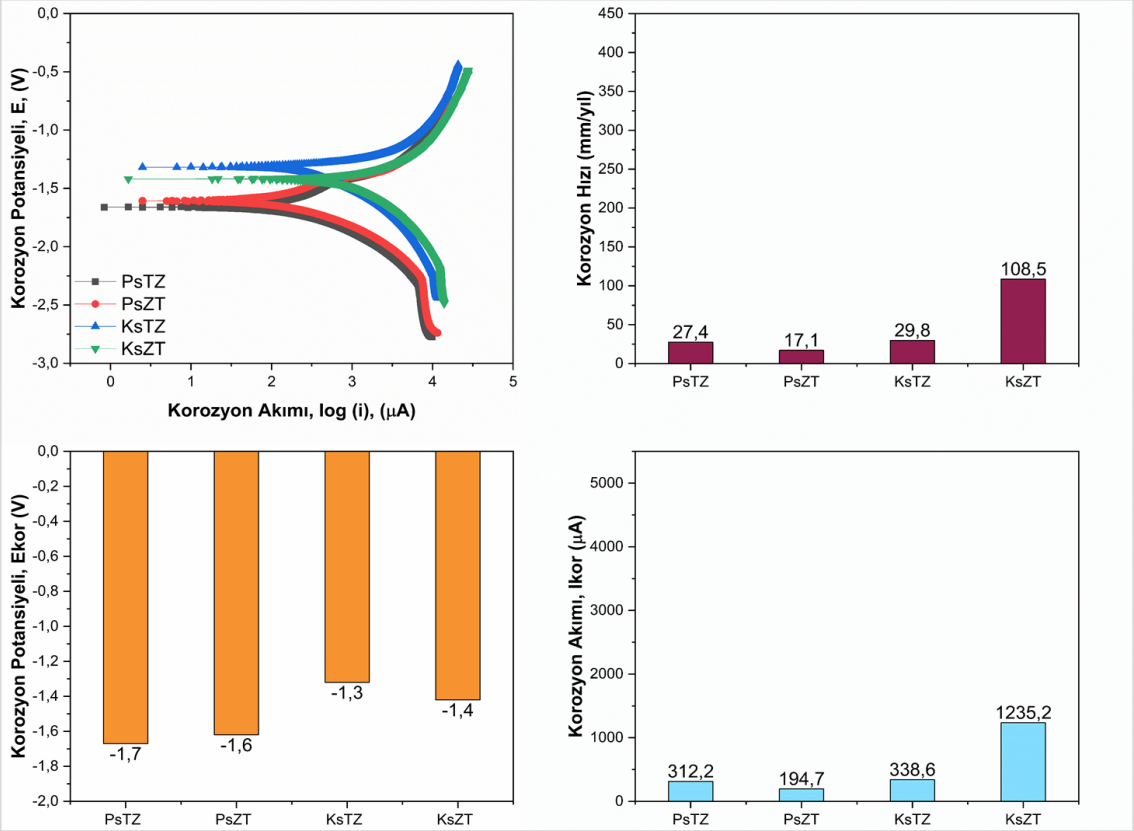
Korozyon akımının düşük olması, belirlenen ve aynı olacak şekilde etrafı yalıtılarak korozyona maruz bırakılan yüzeylerden daha az akım geçtiğini gösterir. Daha az akım geçmesi ise serbest elektronların daha az olması, çözünen iyonların azalması ve elektrik iletiminin daha yavaş olması anlamına gelir. Bu durum doğrudan korozyon hızının bir göstergesidir (Perez, 2004).



Şekil 4.56. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları

Artan paso sayılarında uygulanan kaplamaların kesit SEM görüntülerinde, yüzey pürüzlülük ölçümlerinde ve temas açısı ölçümlerinde tartışıldığı gibi bir miktar kaplama yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı ve tepe noktalarda daha fazla kaplama birikimi olmasına neden olduğu görülmüştür. Bu durum ise heterojen bölgelerdeki çukurlarda korozyonun yoğunlaşmasına neden olmuş olabilir. Pürüzlülüğün daha yüksek ölçüldüğü numunelerde bu nedenle korozyon hızı daha fazladır. KsT ve 60-KsT numuneleri hem pürüzlülük profilinin homojen olması hem de artan paso sayısı nedeni ile azalan porozitelerin dayanımı arttırması nedeni ile daha yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu görülmüştür.

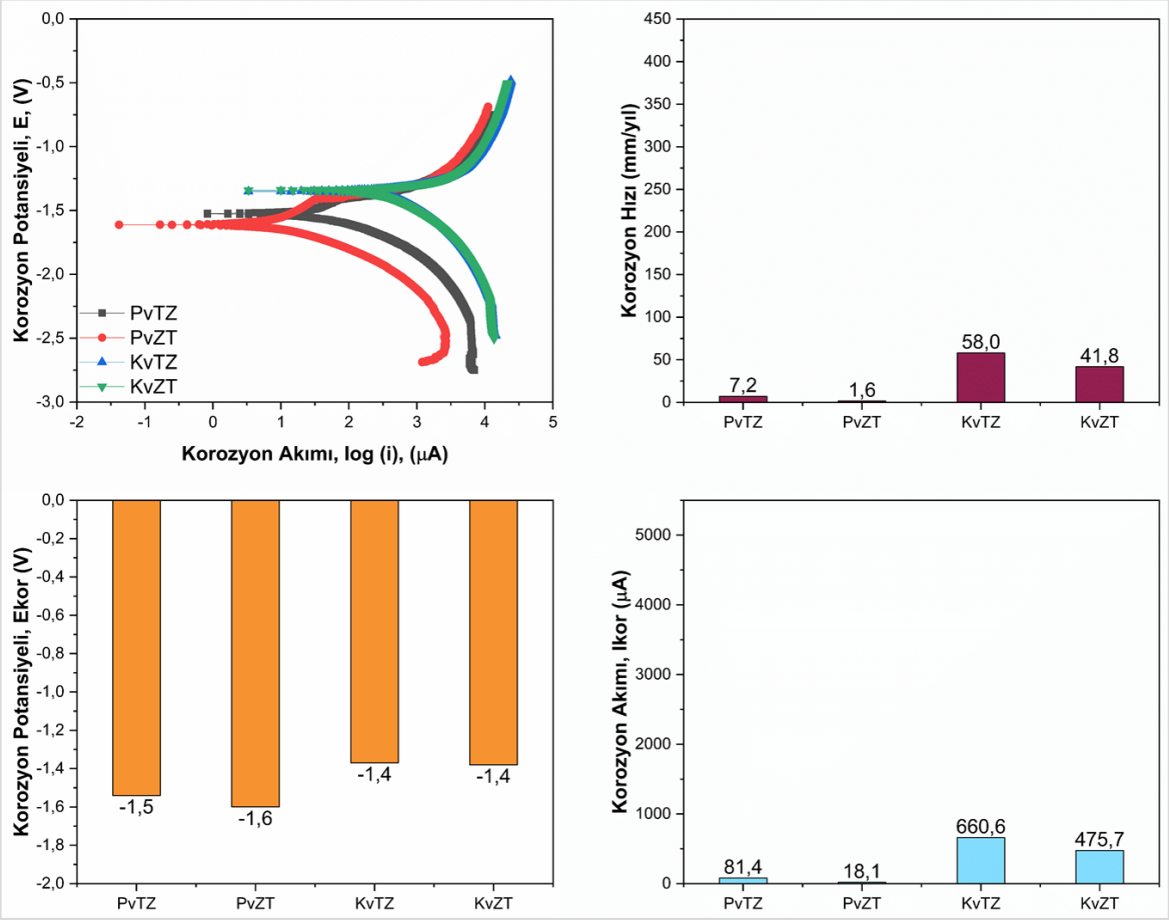
Yine artan kaplama paso sayıları ise kaplama tabakasındaki çukur bölgeleri de doldurarak daha homojen ve daha düşük hidrofobikliği sahip kaplamaların elde edilmesine imkan tanır. Bu durum ise korozyon çözeltisinin bu bölgelerde birikimini azaltacağından, numunenin korozyona karşı daha dayanıklı olmasını sağlar.



Şekil 4.57. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları

Artan paso sayısı ile birlikte artan kaplama kalınlıkları ise oluşan çukurcukların altlık malzemeye ulaşmasını zorlaştırmıştır. Bu durumda tek tabaka kaplamalarda gözlemlenen gürültüler eğrilerde gözlemlenmemiş yani kaplamadan altlık malzemeye ulaşan daha az lokal çukurcuk oluşmuştur (Perez, 2004).

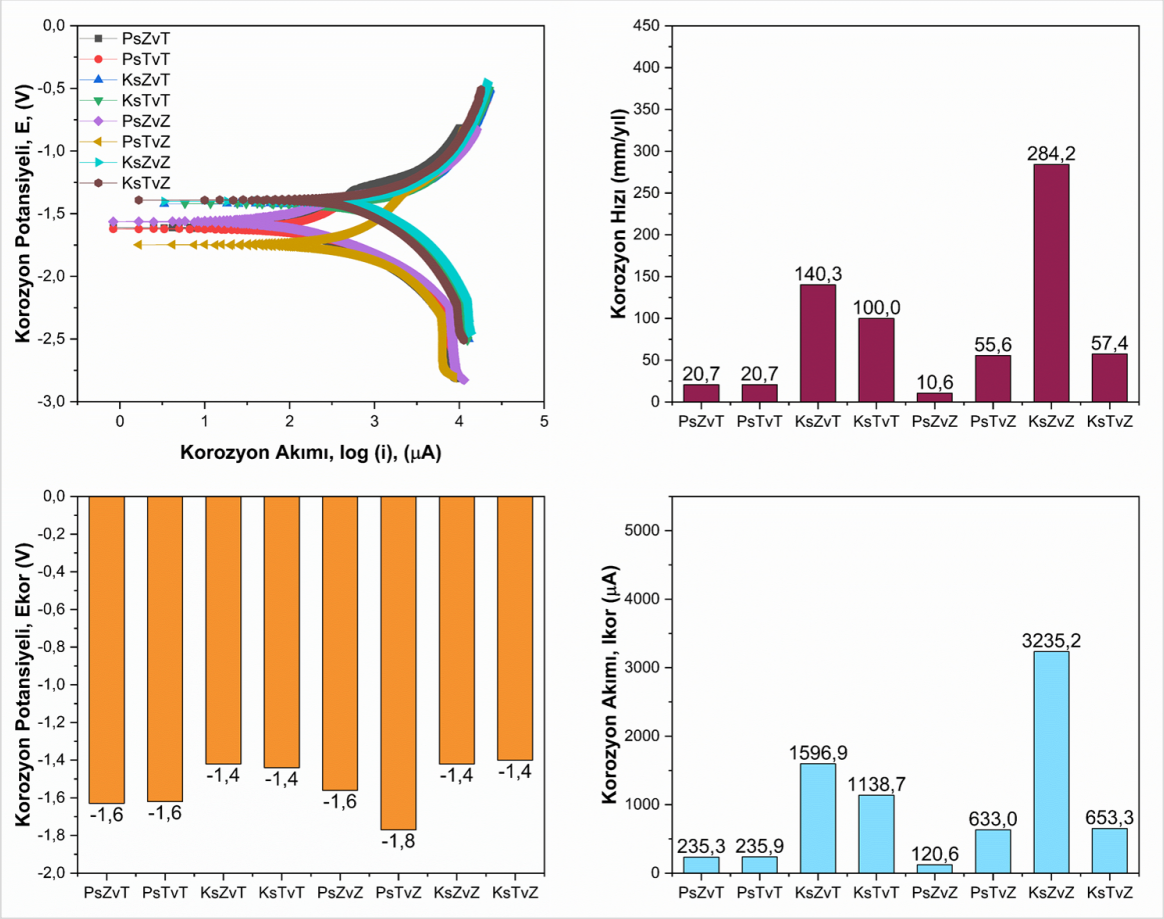
Şekil 4.57 ve Şekil 4.58, farklı yöntemler kullanılarak elde edilen tabakalı kompozit kaplamalara ait korozyon deney sonuçlarını, hesaplamalarını ve Tafel eğrilerini içermektedir. Hem PVD hem de SPS yöntemleri için kumlanmış numunelerde istenilen korozyon performansı alınamamıştır. Her iki durum için de her ne kadar kaplama kalınlıkları ince olsa da korozyon dayanımları parlak numunelerde daha yüksek olarak elde edilmiştir. Tabakalı kaplamalarda elde edilen minimum korozyon hızı değeri 1.59 mm/yıl değeri ile PvZT numunesine aittir ve bu numune grubu aynı zamanda tüm numuneler arasında en düşük korozyon hassasiyeti gösteren numune olmuştur. Tek tabaka olarak ZrO_2 kaplanan PvZ numunesi üzerine kaplanan Ta_2O_5 tabakası korozyon dayanımını 2 kata yakın arttırmıştır.



Şekil 4.58. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları

Hem farklı yöntemlerin kombinasyonları şeklinde ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan kaplanan numunelere ait hesaplamalar ve Tafel eğrileri Şekil 4.59'da verilmiştir.

Korozyon deneyleri sonucunda elde edilen Tafel eğrileri ve ekstrapolasyon sonucunda elde edilen ikor ve ekor değerleri Şekil 4.53-Şekil 4.59'da verilmiştir. Ayrıca grafikler, yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen tahmini korozyon hızlarını da içermektedir. Tafel eğrilerinde daha yüksek akım değerlerinde elde edilen potansiyeller daha düşük korozyon dayanımı olduğunun en temel göstergesidir. Bir başka gösterge olarak aynı korozyon akım değerlerinde okunan potansiyellerdir. Potansiyel değerler ne kadar pozitife yakınsa korozyon dayanımı o kadar yüksektir. Tüm numunelerde en yüksek korozyon hızı kumlanmış ve parlatılmış kaplanmayan numunelerde gözlemlenirken korozyona karşı en dayanıklı ölçülen numune grubu PvZT numunesi olmuştur.

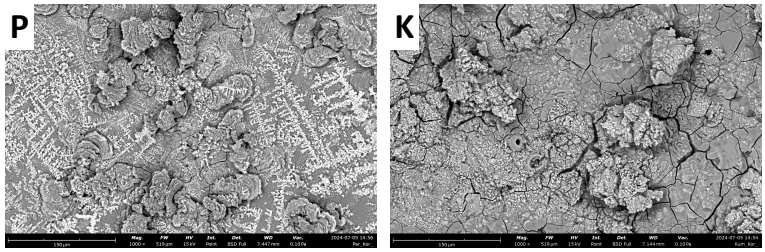


Şekil 4.59. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve hesaplama sonuçları

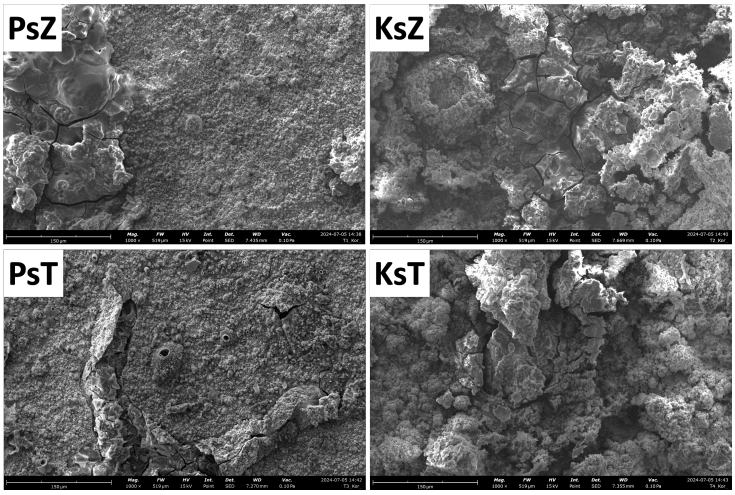
Kaplanmamış numunelerin korozyon sonrasında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.60'ta verilmiştir. Altlık malzeme yüzeylerinde korozyon ürünleri, oksitlenmiş Mg, SBF içinde bulunan tuzların çökeltileri ve büyük bir alanda yaygın bir şekilde oluştuğu gözlemlenen çukurcuklar mevcuttur. Numune yüzeylerinde çatlaklar oluşmuş ve numuneler mekanik bütünlüklerini kaybetmeye başlamışlardır.

Tüm numunelerin korozyon mekanizmaları incelendiğinde bazı yüzeylerde küçük korozyon çukurcuklarının oluştuğu ve özellikle korozyon ürünlerinin numune yüzeyine çıktığı SEM görüntülerinden de tespit edilen numuneler de ise geniş çukurluklar oluştuğu ve bu çukurların altlık numuneye uzandığı bir korozyon mekanizması aktiftir. Korozyona karşı dayanımın gözlemlendiği numunelerde ise pasif film oluşum mekanizmasından bahsedilebilir. Yüksek konsantrasyonlu iyon içeren ortamlarda kaplanmış numune yüzeyleri korozyon çözeltisi ile etkileşime girdiğinde konsantrasyon polarizasyonunve devamında

çözelti ile kaplanmış numune yüzeyi arasında pasif film oluşumuna yönelik bir korozyon mekanizması aktif olur (Guo ve diğerleri, 2024).

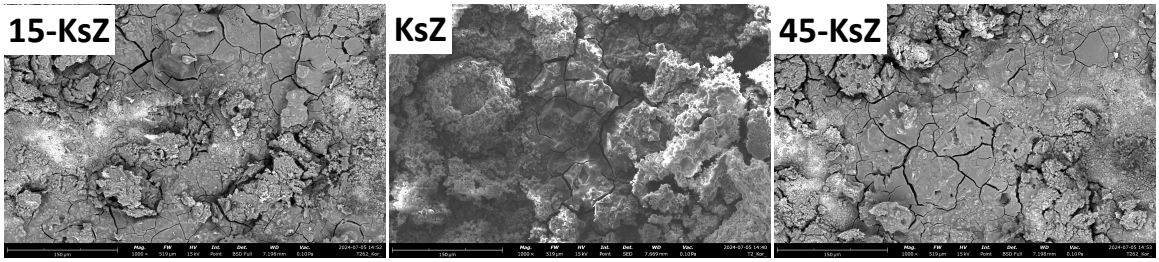


Şekil 4.60. Kaplanmamış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri



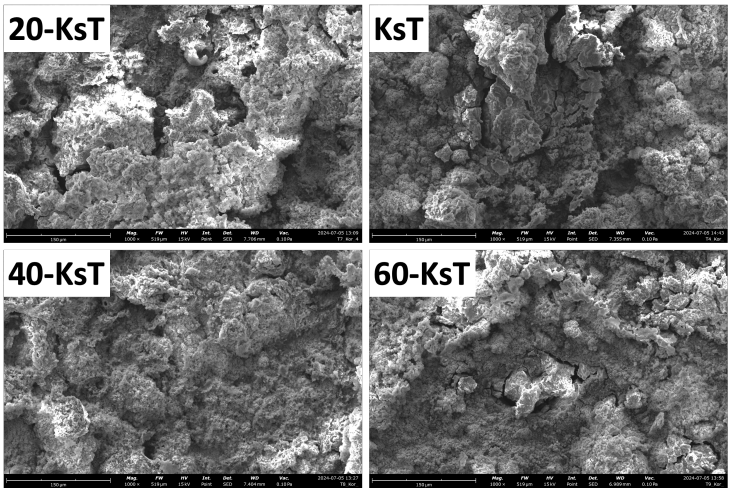
Şekil 4.61. SPS yöntemi ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri

SPS yöntemi ile tek tabaka kaplanmış numunelerin korozyon sonrası SEM analizleri Şekil 4.61'de verilmiştir. SPS kaplamalarda parlatılmış yüzeylere kaplamanın tutulumunun kumlanmış yüzeylere göre daha az olduğu kaplama kesitlerinden alınan SEM görüntüleri ile de saptanmıştı. Parlatılmış numunelerin kaplamalarında korozyon sonrası bazı kabarmalar ve az miktarda da olsa pul pul dökülmeler gözlemlenmiştir. Kumlanmış numunelerin altlık ile kurduğu bağ daha kuvvetli olduğu için ve pürüzlendirilmiş kaplama yüzeylerinde kaplamalar daha uzun süre korunabildikleri için kaplamalarda çatlamalar gözlemlense de belirgin bir dökülme gözlemlenmemiştir.

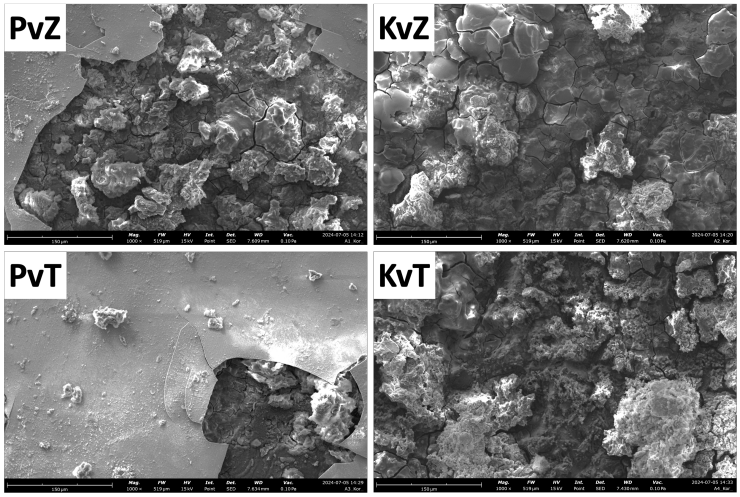


Şekil 4.62. Değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri

SPS kaplamalarda artan paso sayısının değerlendirildiği numunelere ait korozyon sonrası SEM görüntüleri ZrO_2 kaplanmış numuneler için Şekil 4.62'de ve Ta_2O_5 kaplanmış numuneler için Şekil 4.63'te verilmiştir. 15 paso ve 20 paso ZrO_2 kaplanmış numunede daha belirgin olmak üzere tüm numune yüzeylerinde korozyon ürünleri mevcuttur. Kaplama tabakasının sürekliliğini en çok koruduğu numune 45-KsZ ve 60-KsT numuneleri olmuştur. 40 ve 60 paso Ta_2O_5 kaplanan numunelerde belirgin çukurcuk oluşumları görülmemiştir.

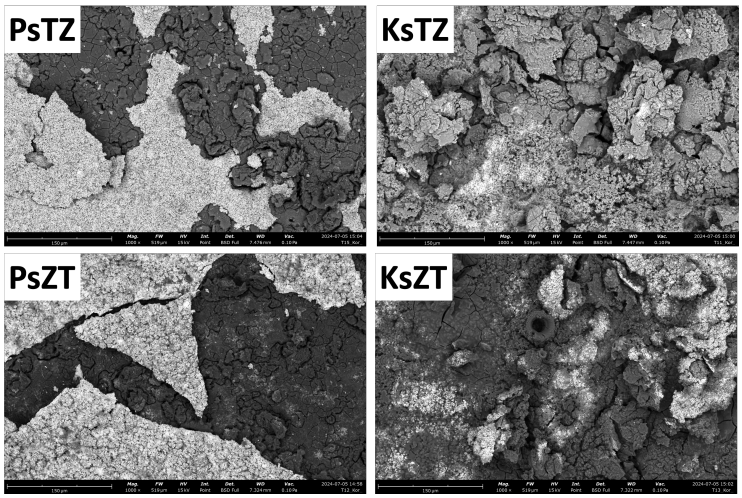


Şekil 4.63. Değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri



Şekil 4.64. PVD yöntemi ile kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri

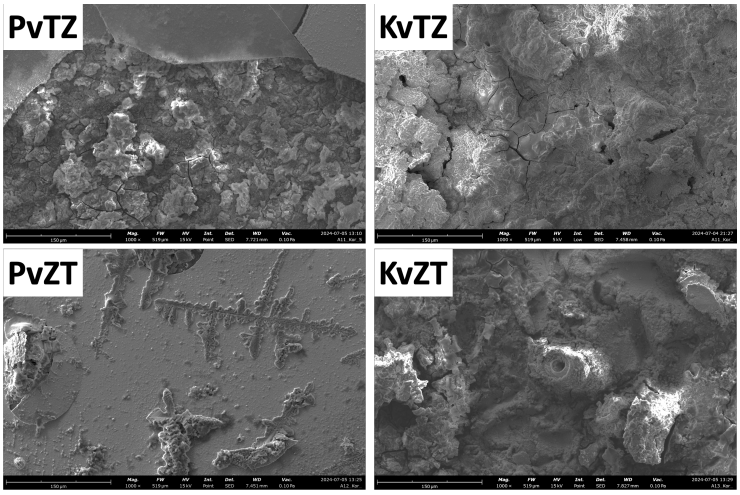
PVD yöntemi ile tek tabaka kaplanan numunelere ait korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.64'te verilmiştir. Yüzeyde mevcut ve SPS yöntemi ile kaplanan numunelere kıyasla daha düşük kaplama kalınlıklarında elde edilen kaplama tabakalarında belirgin bir korozyon durumu gözlemlenmiştir. Kaplamaların bazı bölgelerde tamamen döküldüğü hem çatlaklı bölgelerden hem de doğrudan altlık malzeme yüzeyinden korozyona uğradığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.65. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin korozyon sonrası SEM görüntüleri

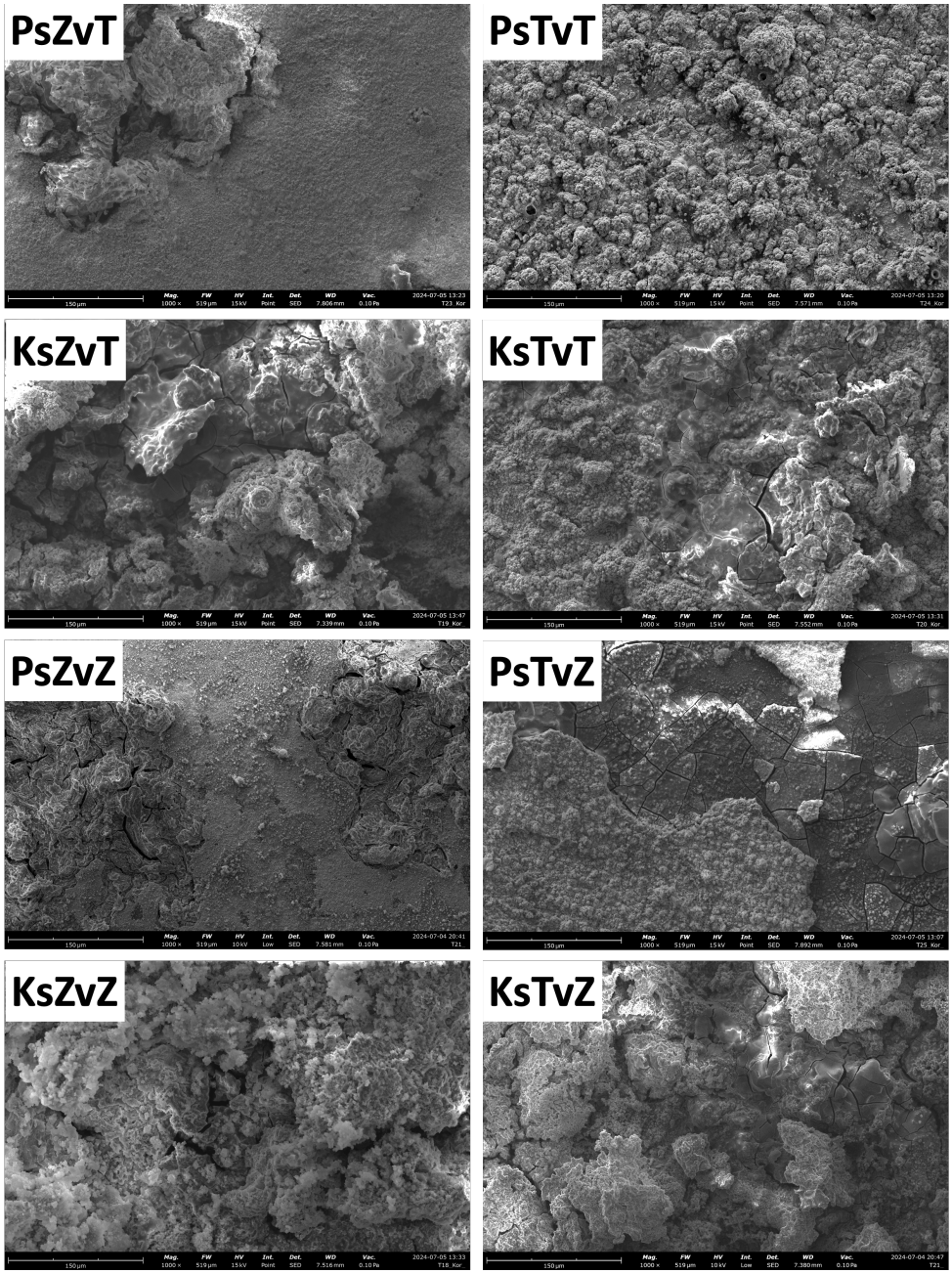
Bu numune grubu arasında en yüksek korozyon hassasiyetinin tespit edildiği numune grubu Tafel hesaplamaları neticesinde KsZT grubu olarak belirlenmişti. Yüzeyinde derin çukurcuk oluşumlarının gözlemlendiği bu numune grubu için korozyon sonrası SEM görüntülerine

göre de korozyonun en fazla yoğunlaştığı numune grubu yine KsZT numunesi olduğu söylenebilir. Bunun yanısıra nispeten ince olduğu gözlemlenen PVD kaplamalara benzer şekilde parlatılmış yüzeylere SPS yöntemi ile uygulanan kaplama tabakalarında yine korozyon sonrası parçalanmalar ve pullanmalar gözlemlenmiştir. Bu durum altlık alaşım ile teması arttırarak buralarda korozyonun yoğunlaşmasına neden olmuştur.



Şekil 4.66. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin korozyon sonrası SEM görüntüleri

PVD yöntemi ile tabakalı kaplanan yapıların korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.66'da verilmiştir. Tafel hesaplamalarını da destekleyecek şekilde en yüksek korozyon dayanımı PvZT numunesinde gözlemlenmiştir. Bu grup kaplama yüzeylerinde belirgin çukurcuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Korozyon ürünlerinin biriktiği ve kaplama tabakasının bozulduğu bazı alanlar mevcut olsa da genel olarak numunedeki kaplama tabakası bütünlüğünü korumuştur.



Şekil 4.67. SPS ve PVD yöntemleri kombinasyonları ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin korozyon sonrası SEM görüntüleri

Her iki yöntemin kombinasyonu ile uygulanan kaplamalara ait korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.67'de verilmiştir. En iyi sonuçlar önce SPS ve sonrasında da PVD kaplama uygulanmış numune gruplarında elde edilmiştir. SPS kaplamanın yapısı itibarı ile PVD kaplama yüzeylerine uygulandığında kaplama sırasında yüzeye çarpan parçacıklar alt tabakada bulunan ince PVD kaplama tabakasında mikroçatlak ve mikrokırıklara sebep oluyor ve bu durum ise alt tarafta uygulanan PVD kaplamanın etkisini yitirmesine neden oluyor olabilir. Fakat önce SPS ve sonrasında homojen bir PVD kaplama uygulandığında

altta barınan SPS kaplamayı da zedelemeyeceği için daha etkili kaplamaların elde edilmesine olanak tanıyor olabilir. Tafel hesaplamaları ile birlikte değerlendirildiğinde yine en yüksek korozyon dayanımının PsZvT, PsTvT ve PsTvZ numunelerinde olduğu görülmüştür. Tafel hesaplarına göre en düşük korozyon dayanımı KsZvZ numunesinde gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde çatlak bölgelerde altlık tabakaya da ait olduğu düşünülen yoğun korozyon birikintilerinin varlığı da bunu desteklemektedir.

4.7. Sertlik Deney Sonuçları

Çizelge 4.2'de tüm numunelerin sertlik ölçüm sonuçları verilmiştir. Kaplama işleminin kumlama sonrasında uygulandığında alt tabaka ile daha güçlü bir bağ kurduğunu gösteren bir kanıt olarak sunulabilir. ZrO_2 kaplanmış numuneler için paso sayısının artmasıyla (15, 30 ve 45 paso) en yüksek sertlik, 45 paso ZrO_2 ile kaplanmış numunede elde edilmiştir. Bunu 30 paso ZrO_2 kaplı tabaka takip etmiştir, en düşük sertlik ise 15 paso ile daha az seramik kaplama bünyesine sahip olan numunede gözlemlenmiştir. Kumlama yapılmış yüzeyin zirvelerinde daha fazla kaplama ve vadilerde daha az kaplama ile birlikte artan pürüzlük değerleri ve heterojen olarak büyüyen kaplama tabakası ile açıklanabilir. Paso sayısındaki artışla birlikte kaplama katmanları arasındaki gözeneklilik değişmiş, bu da sertliği arttırmış ve ilerleyen paso sayısında sertlik artışında bir azalmaya neden olmuştur. Paso sayısının artması ile numune plazma alevi karşısında daha uzun süreler kalır. Bu durum, numune yüzeyinde ısı artışına neden olur. Yüzeyde artan ısı, artan paso sayılarında sinterlenmenin daha etkili olmasına ve kaplama yüzeylerindeki pürüzlülüğün azalmasına neden olur ve sertlik artışını beraberinde getirir (Sun ve diğerleri, 2024). 60 KsT ve 45 KsZ numunelerinde diğer paso sayılarına göre daha yüksek sertlik elde edilmesi bu durum ile açıklanabilir.

Literatürde daha önce vakum plazma sprey yöntemi ile elde edilen Ta_2O_5 kaplamalarda 200-320 $HV_{0,1}$ (Kuo ve diğerleri, 2019), ZrO_2 içerikli kaplamalarda ise 1300-2200 $HV_{0,1}$ (Kern vd., 2015) aralığında mikrosertlik değerlerine ulaşıldığı raporlanmıştır. Altlık alaşım sertlikleri 64-68 $HV_{0,1}$ değerlerinde elde edilirken tek tabaka kaplamalarda sertlikte artış gözlemlenmiştir. Bu tabakalar arasında sertliği en yüksek elde edilen numune KsT numunesi olmuştur. Tabakalı uygulanan kaplamalarda PsZT ve KsZT numunelerinde 1200-1300 $HV_{0,1}$ değerlerine ulaşılabilmiştir. Tüm numuneler arasında en yüksek sertlik ise önce SPS sonra PVD kaplama uygulanan PsTvZ numunesi olmuştur.

Çizelge 4.2. Numunelerin Mikro Vickers Sertlik Sonuçları

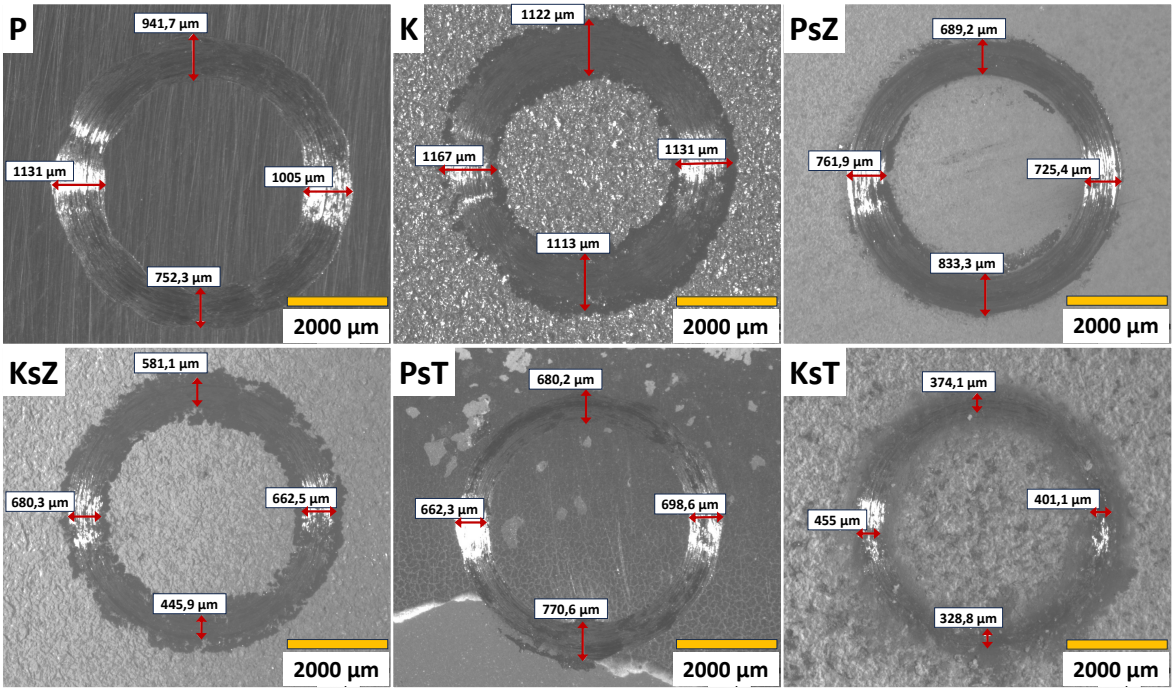
Numuneler	MicroVickers Sertliği (HV0.1)
P	68.1 ± 0.6
K	64.2 ± 0.7
PsZ	81.3 ± 11.3
KsZ	150.5 ± 26.5
PsT	91.2 ± 4.3
KsT	273.5 ± 30.5
PsTZ	75.9 ± 1.3
KsTZ	422.3 ± 66.7
PsZT	1173.0 ± 21.8
KsZT	1291.4 ± 84.1
15-KsZ	86.0 ± 35.3
45-KsZ	165.7 ± 42.3
20-KsT	285.3 ± 142.3
40-KsT	312 ± 96.1
60-KsT	1517 ± 138
PvZ	66.3 ± 0.2
KvZ	127 ± 13
PvT	63.6 ± 1.6
KvT	196 ± 4
PvTZ	65.3 ± 1.7
KvTZ	494.3 ± 146.7
PvZT	71 ± 2.5
KvZT	659 ± 7
PsZvT	85.8 ± 5.4
PsTvT	556.7 ± 27.7
KsZvT	69.4 ± 5.3
KsTvT	811 ± 50
PsZvZ	782 ± 29
PsTvZ	1889.3 ± 397.3
KsZvZ	570± 0.4
KsTvZ	405.25 ± 297.3

Sertlik yöntemlerinin güvenilirliği ile ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur (Gül, Çömez, Çivi ve Durmuş, 2019) İnce kaplama tabakasına sahip numunelerde kaplama tabakasını kırmayacak ve ölçüm sonrasında ölçüm sonucunun değerlendirilmesini sağlayacak genişlikte bir eldesi gerekmektedir. Bu nedenle fazla sayıda ölçüm alınarak ölçüm sonuçları standart sapmaları ile birlikte değerlendirilmiştir. Standart sapmanın yüksek olması deneylerin güvenilirliğini sınırlandırmaktadır. Sertlik ölçümü alınırken yüzey pürüzlülüğü değerleri önem arz etmektedir. Yüzey pürüzlülük profillerinde vadi ve tepe bölgeler

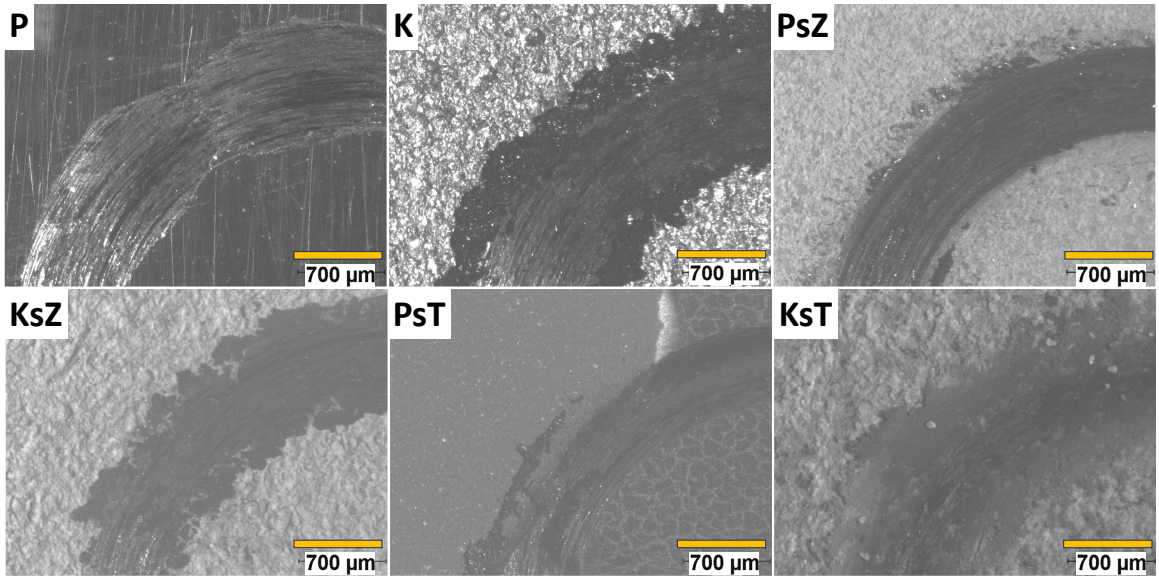
arasındaki farkın arttığı numunelerde, sertlik ölçümü ufak bir temasla başlayabilir ve aslında pürüzlülük profili nedeni ile boşluk olan bir alana yük uygulanabilir (Gül ve diğerleri, 2019). Bu durumda ise sertlik olduğundan daha düşük ölçülür. Yüksek pürüzlülük profillerine sahip numune gruplarında bu nedenle yüksek standart sapma değerleri elde edilmiştir.

4.8. Aşınma Deney Sonuçları

Aşınma sonrasında, kaplanmamış ve tek katmanlı olacak şekilde SPS yöntemi ile kaplanmış numunelerin aşınma izi görüntüleri bir stereo mikroskop ve SEM kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.68, Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'te sunulmuştur.

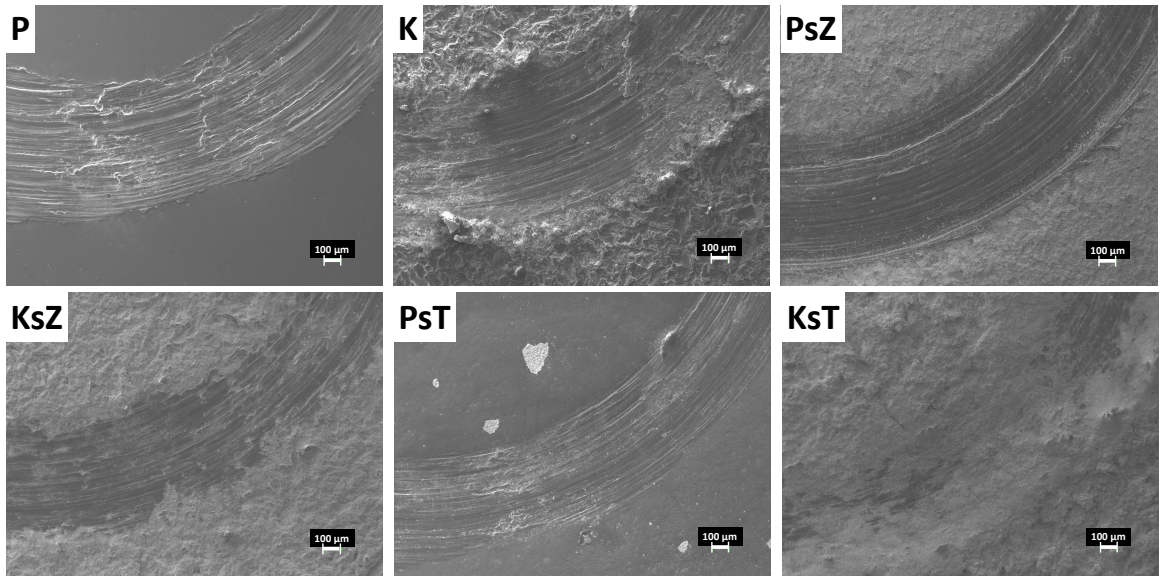


Şekil 4.68. Kaplanmamış ve SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri



Şekil 4.69. Kaplanmamış ve SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

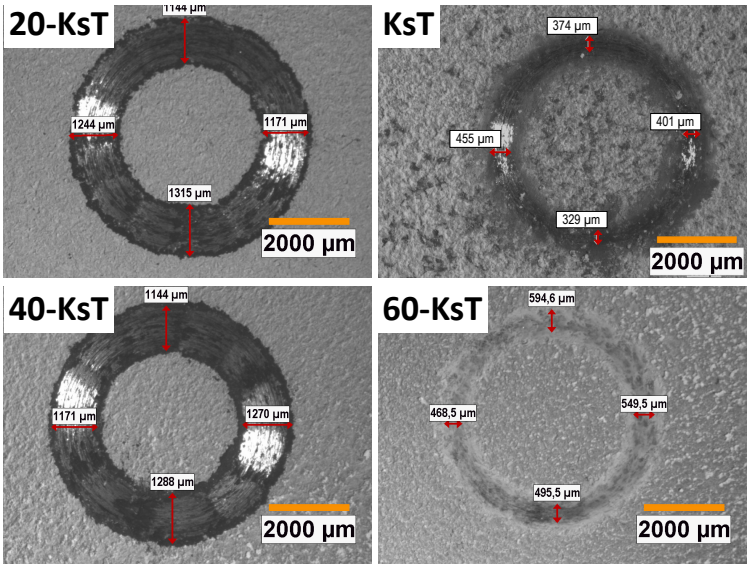
SPS yöntemi ile kaplanmış kumlanmış numunelerde abrazif aşınma gözlemlenmiştir. Aşınma iz genişlikleri değerlendirildiğinde bu numune grubu arasında KsT ve KsZ numunelerinin sırasıyla 389µm ve 592µm ile en dar ortalama aşınma iz genişliğine ve en dar ortalama hacim kayıplarına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.70. Kaplanmamış ve SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası SEM görüntüleri

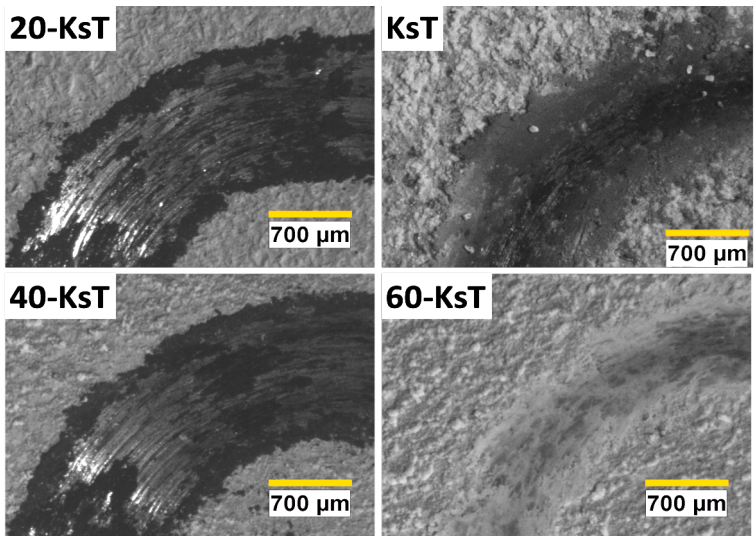
Artan paso sayısının etkilerinin incelendiği numune gruplarına ait aşınma izlerine ait mikroskop görüntüleri Şekil 4.71-4.76 arasında verilmiştir. Ta_2O_5 kaplamalarda maksimum

paso sayısının kaplandığı ve en kalın kaplama tabakasına sahip 60-KsT numunesi en yüksek aşınma dayanımını göstermiştir. Yüzeyde tantalın sünek yapısı nedeni ile daha sıvanmalı yapıda bir aşınma türü görülmüştür.



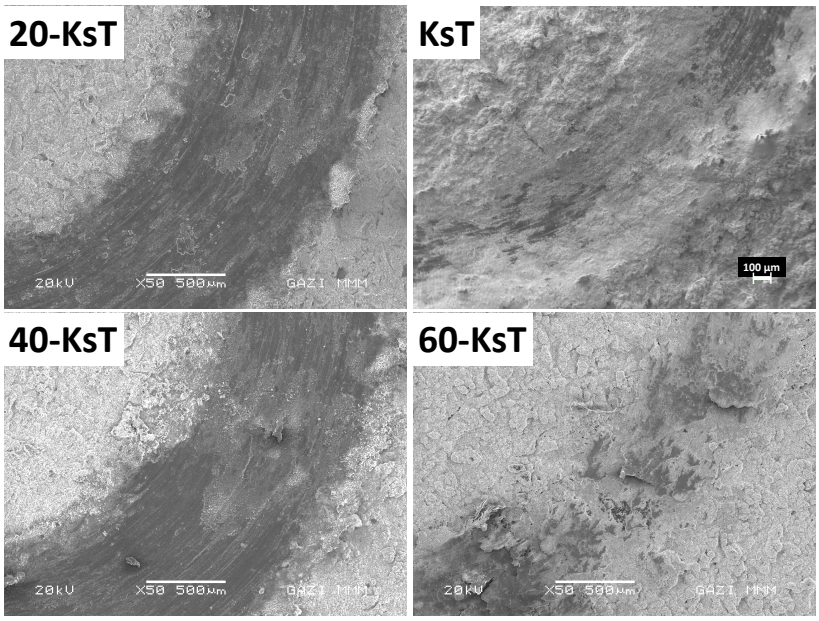
Şekil. 4.71. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

Değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan numuneler arasında KsT numunesi ve 60-KsT numunesi diğer numunelere göre daha yüksek sertliğe sahiptir. Daha yüksek sertlik, aşınma dayanımında da bir artış olmasını sağlamış ve en az aşınma 60-KsT numunesinde gözlemlenmiştir.



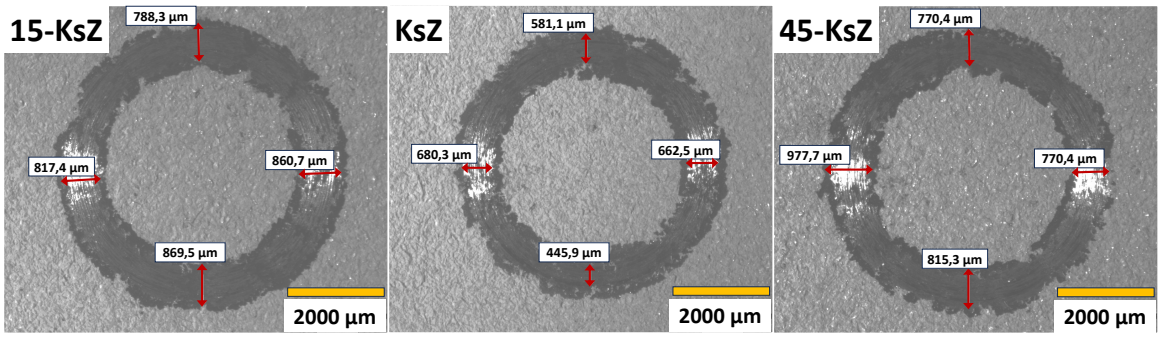
Şekil. 4.72. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

Artan paso sayılarında yüzeyde plazma alevinden kaynaklanan ısı birikimi de artar ve bu durum daha iyi sinterlenmeyi beraberinde getirir (Sun ve diğerleri, 2024). Bu durum en yüksek paso sayısına sahip numunede en yüksek sertliği ve bunu destekleyecek şekilde en yüksek aşınma dayanımını sağlamıştır.

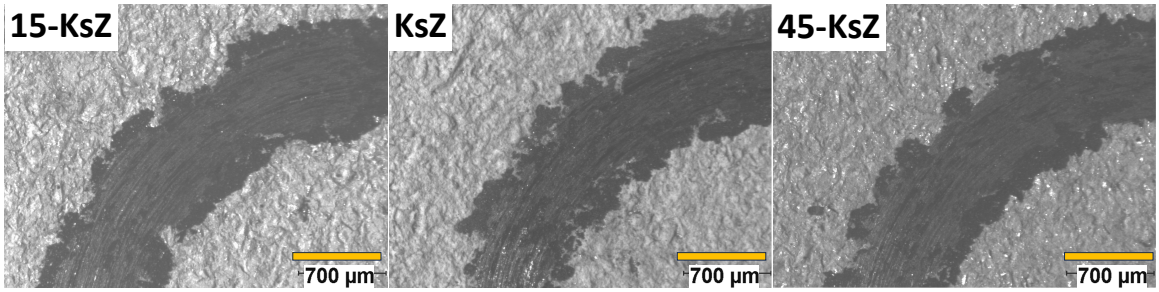


Şekil. 4.73. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası SEM görüntüleri

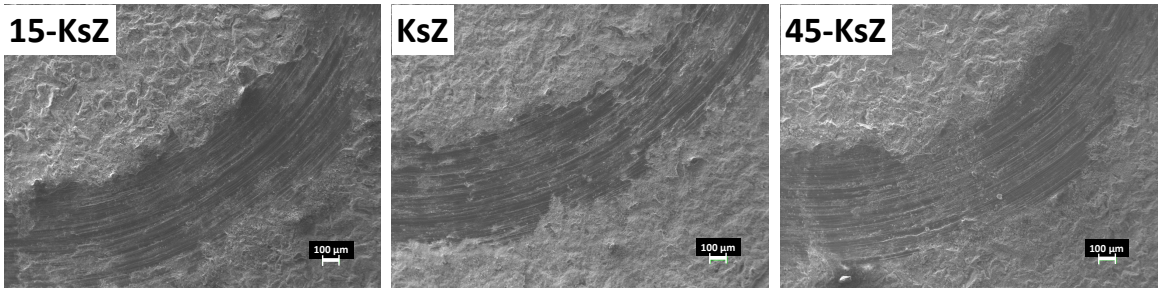
Paso sayısındaki artış, plazma alevi ile daha çok teması ve numunede ısı artışını beraberinde getirir. Bu ısı artışı ise daha iyi sinterlenmeyi sağlar. Kısmı ergimiş veya ergimemiş partiküller birbirine kenetlenir ve sinterlenme mekanizması neticesinde daha az porozite ve gözenek gözlemlenir. Bu durum ise daha yüksek sertlik ve daha iyi aşınma dayanımını sağlar (Sun ve diğerleri, 2024).



Şekil. 4.74. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri



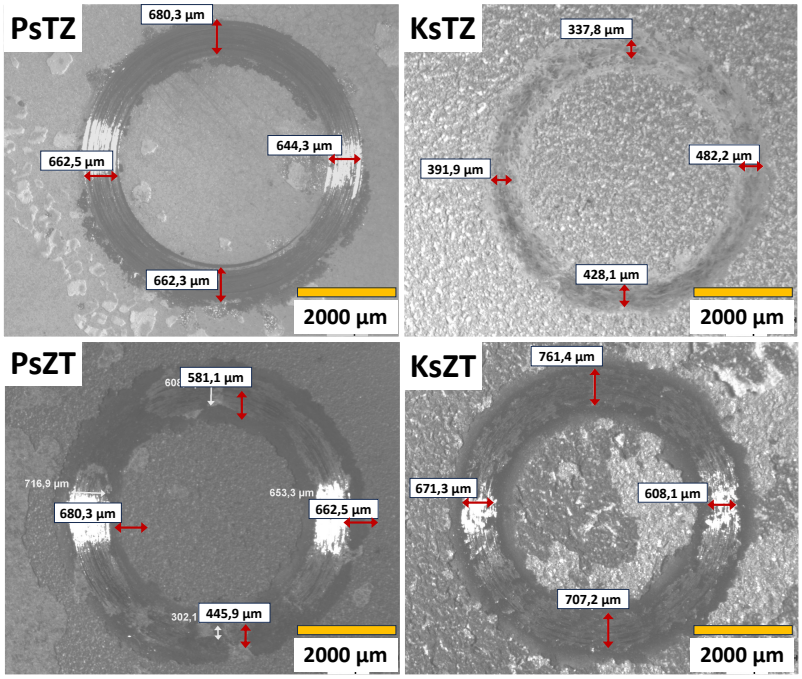
Şekil. 4.75. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri



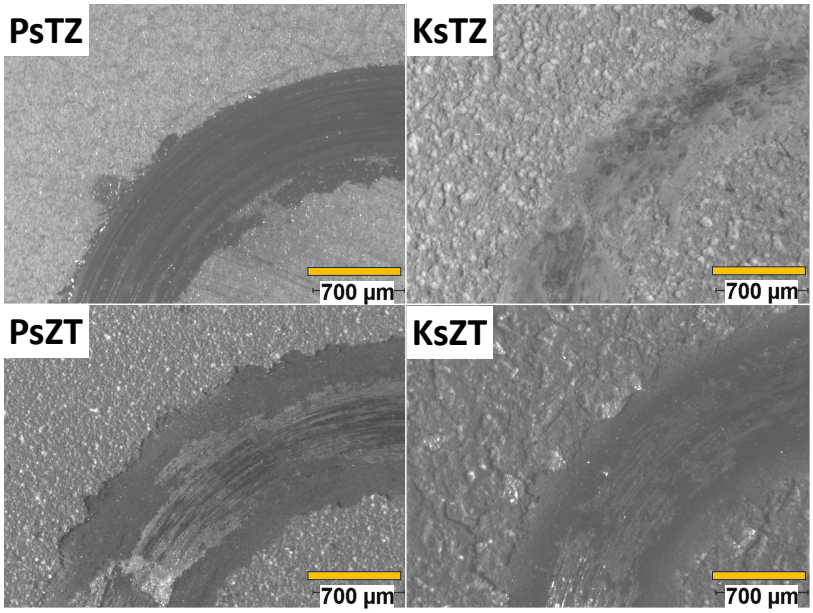
Şekil. 4.76. SPS yöntemi kullanılarak değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ZK60 Mg alaşımlarının aşınma sonrası SEM görüntüleri

60 KsT ve 45 KsZ numunelerinde diğer paso sayılarına göre daha yüksek aşınma dayanımı göstermesi, artan paso sayısı neticesinde artan ısı ile daha iyi sinterlenmeye atfedilebilir. Değişen paso sayılarının SPS yöntemi ile uygulanan ZrO_2 kaplamalarda da benzer durum gözlemlenmiştir (Şekil 4.74-Şekil 4.76).

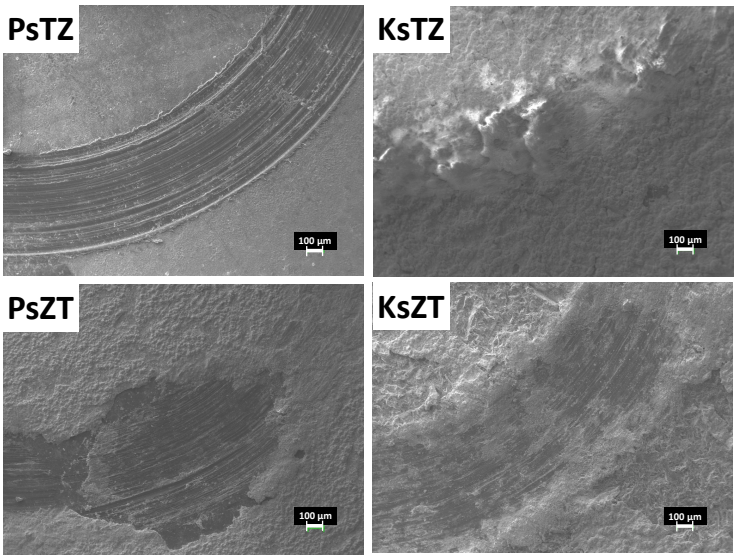
Ta_2O_5 içeren tek ve çift katmanlı kaplamalar (Şekil 4.77-4.79), aşınmaya daha iyi dayanabilmiş ve aşınma izi genişliği ve derinliği profillerini dört kat daha dar ve sığ hale getirmiştir. Ayrıca, çift katmanlı kaplamalardaki aşınma karakteristiği, adheziv ve abrazif özelliklerin bir karışımıdır. Bu, tantalın yüksek tokluğu ve kafes yapısı sayesinde, kopma sonrasında bir süre yüzeyde kalmasına izin vererek aşınma sırasında koruma sağlar.



Şekil 4.77. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

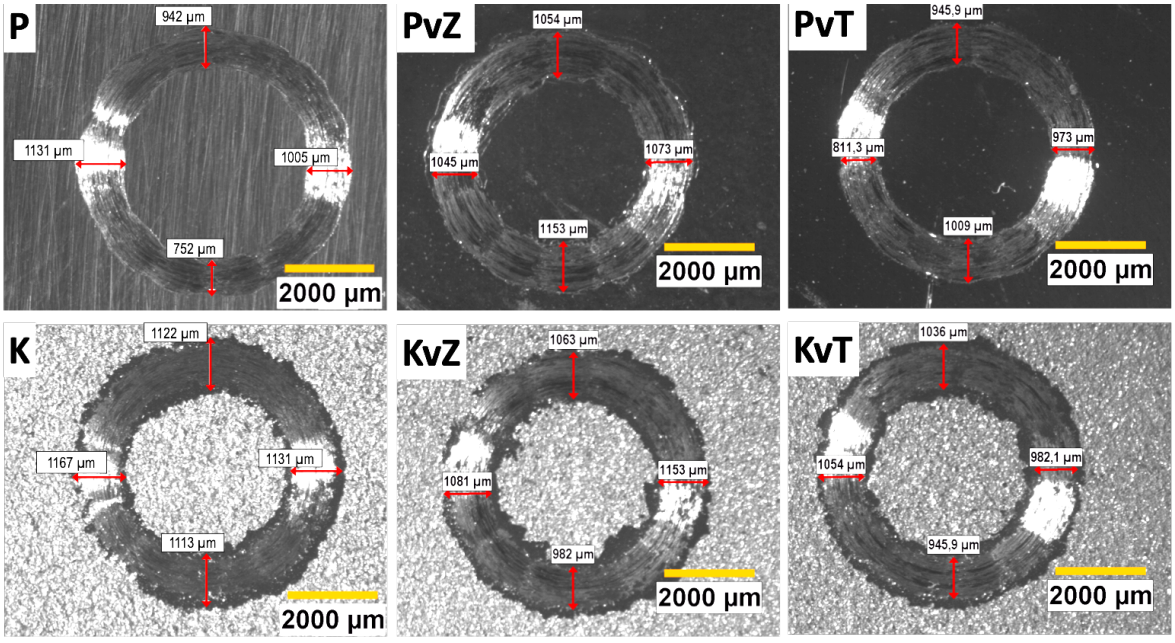


Şekil 4.78. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri



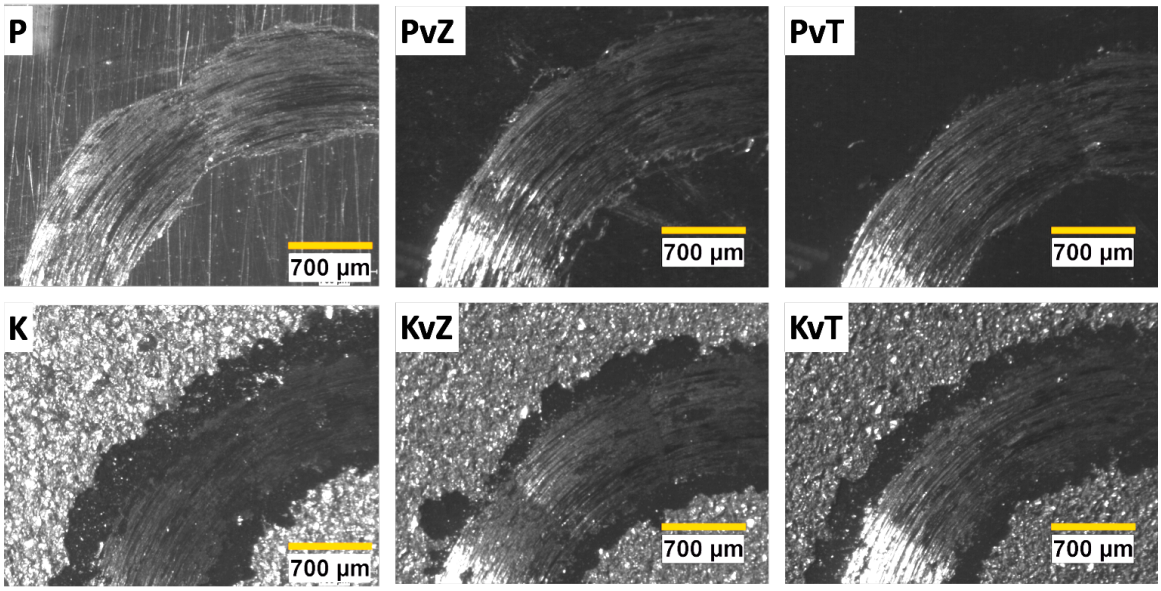
Şekil 4.79. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri

Çift katmanlı kaplama yapılan numuneler arasında, KsTZ numunesi en dayanıklı numune olarak belirlenmiştir. Diğer numunelerde, Ta_2O_5 tabakasının üstte olduğu durumlarda bazı alanlarda adheziv aşınma gözlemlenmesine rağmen, alt tabakanın abrazif aşınma nedeniyle büyük parçaların kopması, kaplamaların dökülmesine neden olarak üst tabakanın aşınma direncini azaltmıştır. Çift katmanlı kaplanmış tüm numunelerde, kumlama yapılmış numunelerin aşınma direnci parlatılmış numunelerden daha yüksektir.

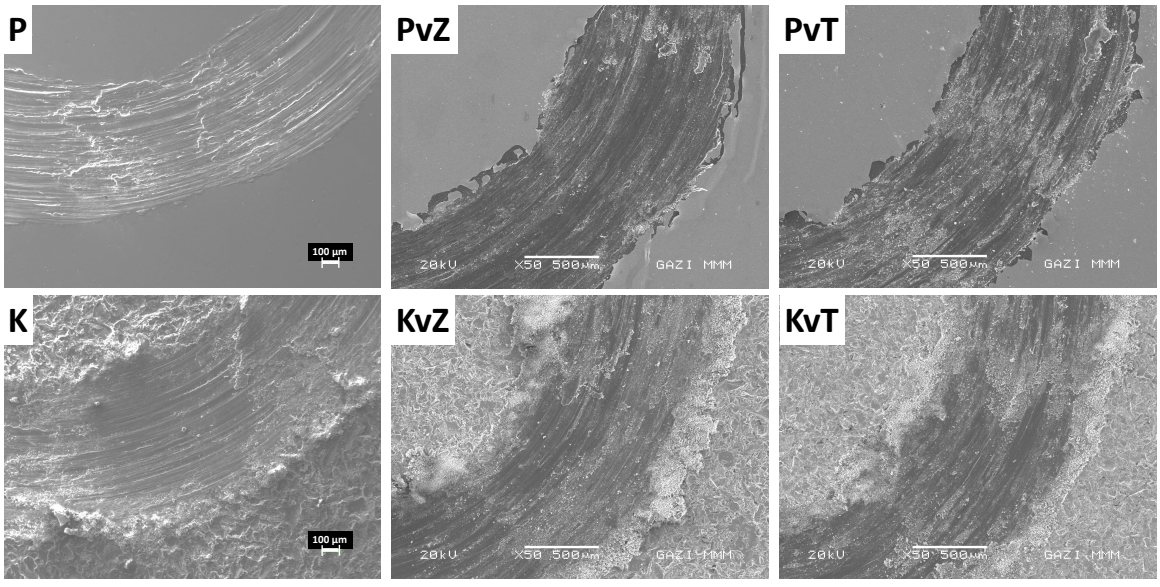


Şekil 4.80. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

PVD kaplanmış numunelerin aşınma iz görüntüleri Şekil 4.80-4.82'de sunulmuştur. Yüzeylerde PVD kaplama bulunan tüm numunelerin, kaplanmamış numunelere göre aşınmaya karşı daha dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu numune gruplarında daha dar aşınma izleri elde edilmiştir.

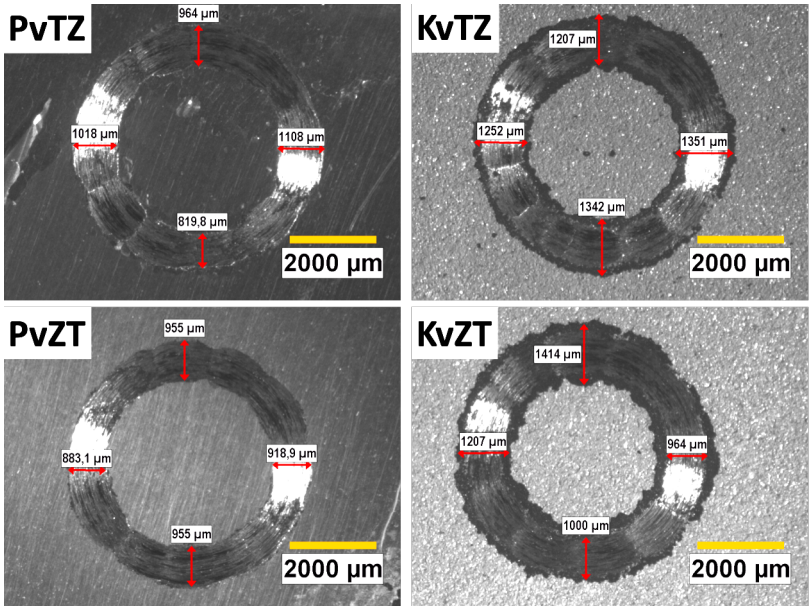


Şekil 4.81. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

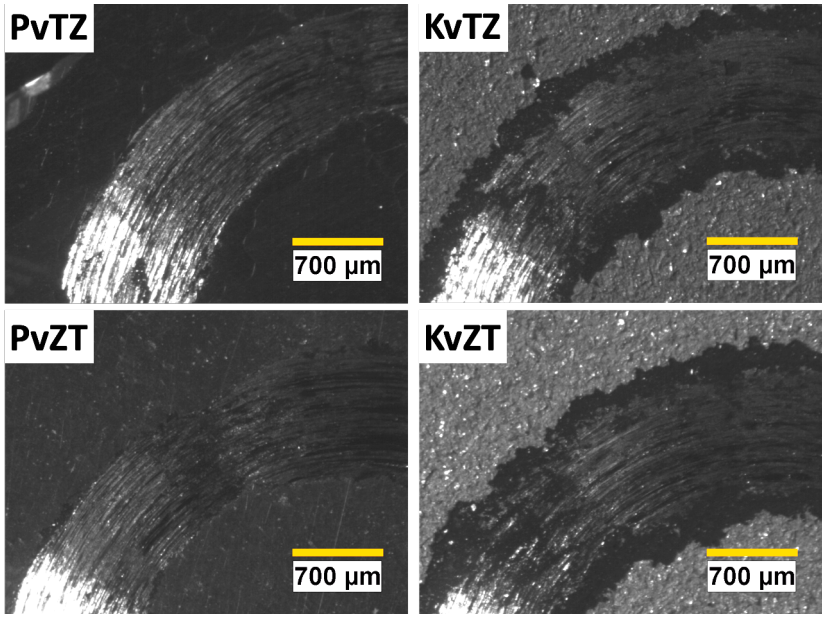


Şekil 4.82. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri

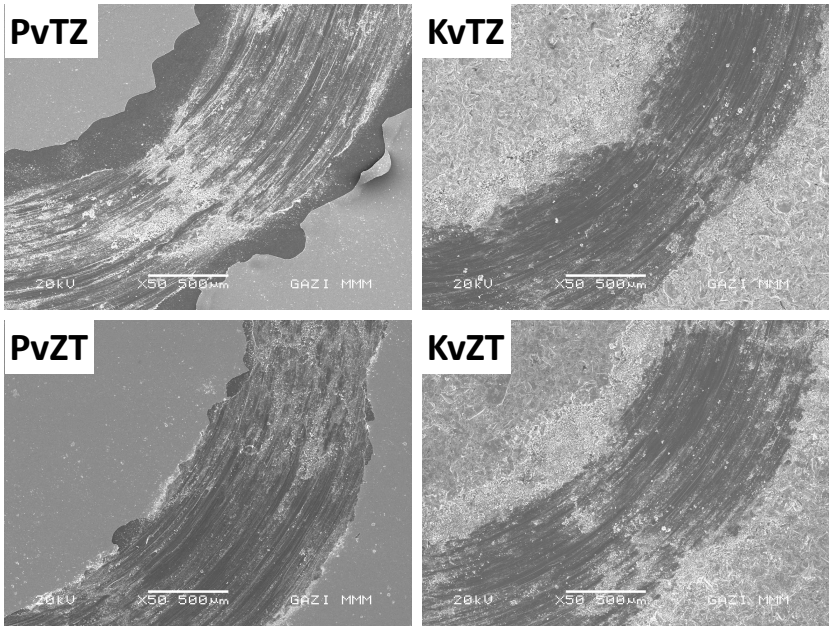
Çift katmanlı PVD kaplamaların uygulandığı numune gruplarına ait aşınma izi mikroskop görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.83-4.85) en dar aşınma izi PvZT numunesindedir.



Şekil 4.83. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri



Şekil 4.84. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

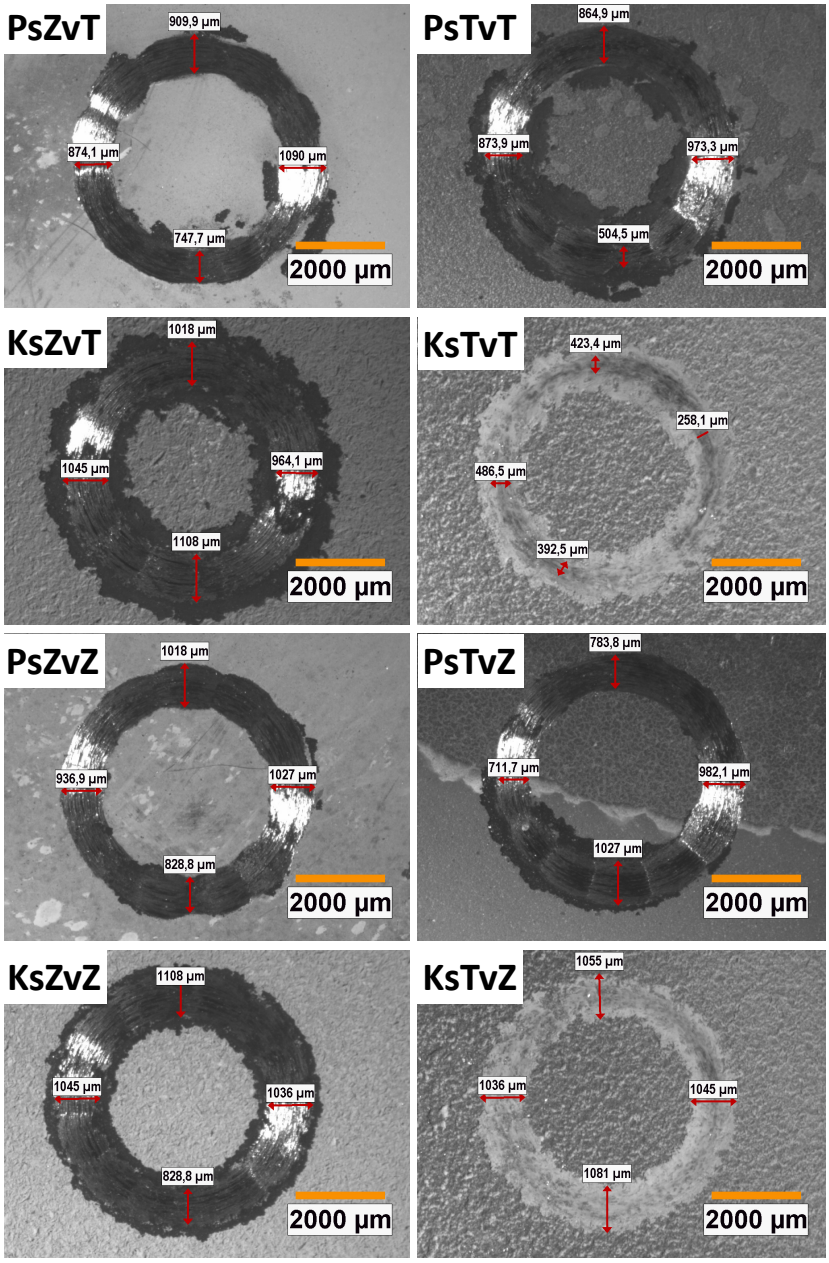


Şekil 4.85. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri

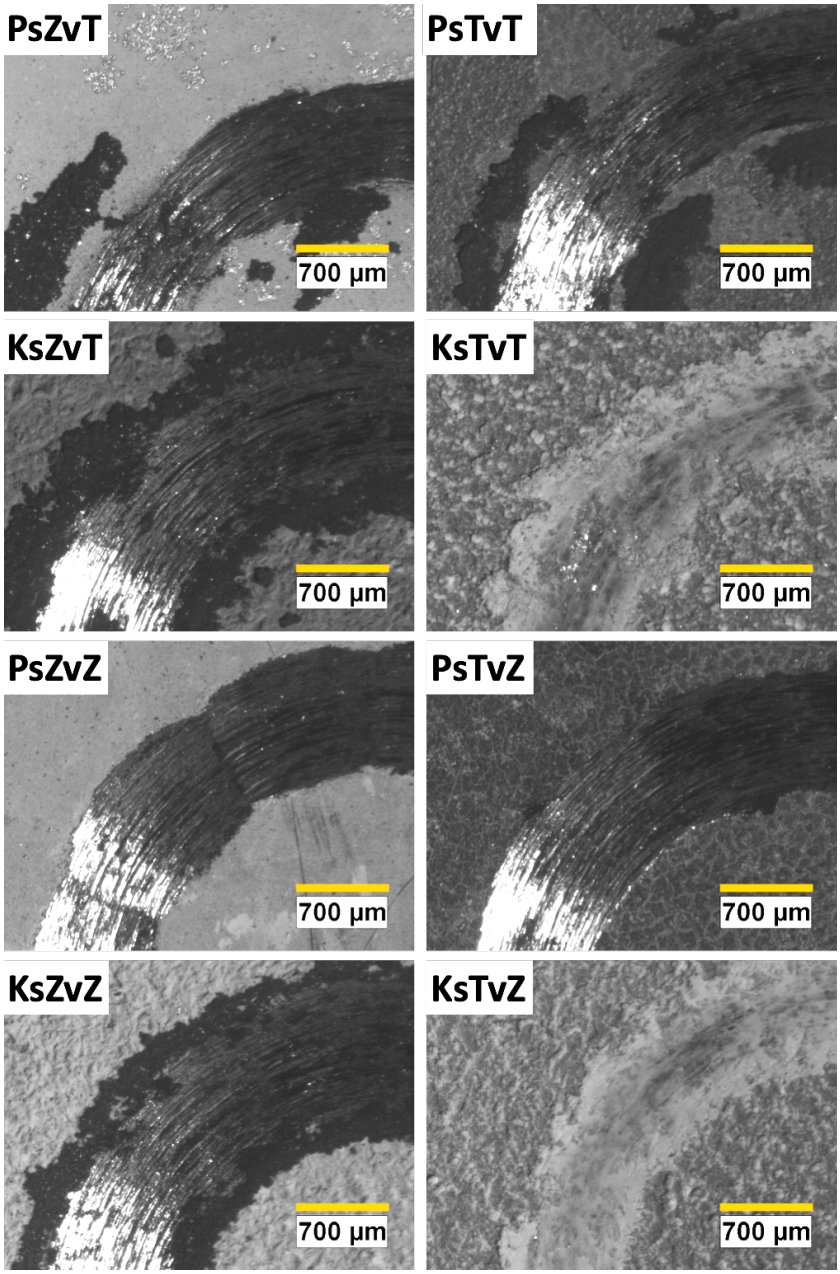
Her iki yöntemin birlikte uygulandığı numune gruplarına ait aşınma izi mikroskop görüntüleri ise Şekil 4.86-4.88 arasında verilmiştir. KsTvT ve KsTvZ numune grupları yani önce SPS yöntemi ile tantal kaplanan sonra da PVD kaplama yöntemleri uygulanan numune grupları en dar aşınma izlerine sahiptir. Bu numuneler sertlik testlerinde diğer numunelere göre daha yüksek sertlik değerlerinde elde edilmiştir. Dolayısıyla aşınma dayanımlarının yüksek olması beklenen numunelerdir.

Aşınma izlerinde kumlanmış numunelerde aşınma bölgesi etrafında aşınma iz birikintileri mevcuttur. En yüksek aşınma dayanımının gözlemlendiği bu numune gruplarında kaplama tabakalarında dağılma ve bozulma gözlemlenmemiştir. Aşınma homojen ve her bölgede eşit tahribata neden olacak şekilde elde edilmiştir.

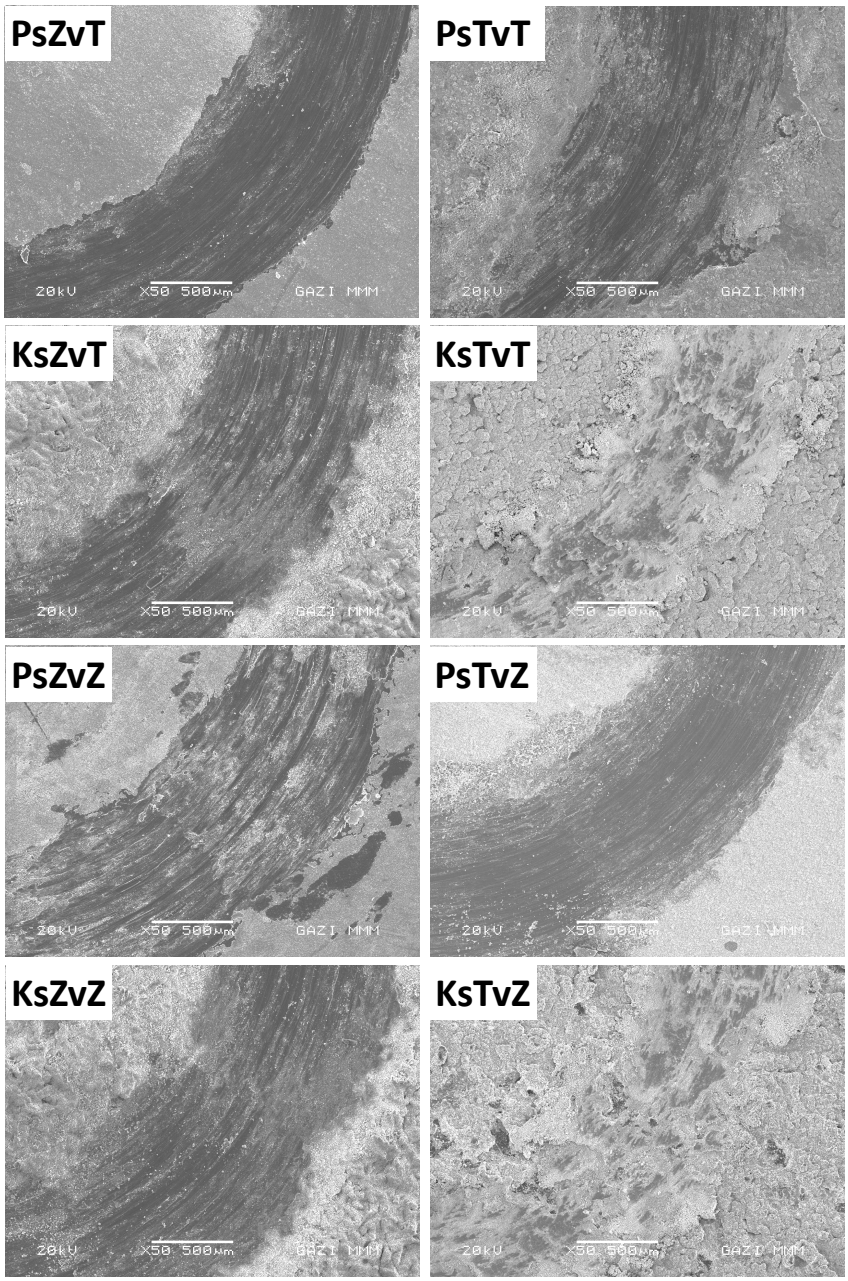
Parlatma sonrası kaplama işlemi uygulanmış numunelerden PsTvZ numunesi de yüksek sertlikte ölçülen numunelerden biridir. Fakat PVD kaplama tabakasının ince olması ve SPS yöntemine göre altlık tabaka ile daha zayıf bir metalurjik bağa sahip olması sebepleriyle yeterli aşınma dayanımı gösterememiştir.



Şekil 4.86. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 10x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

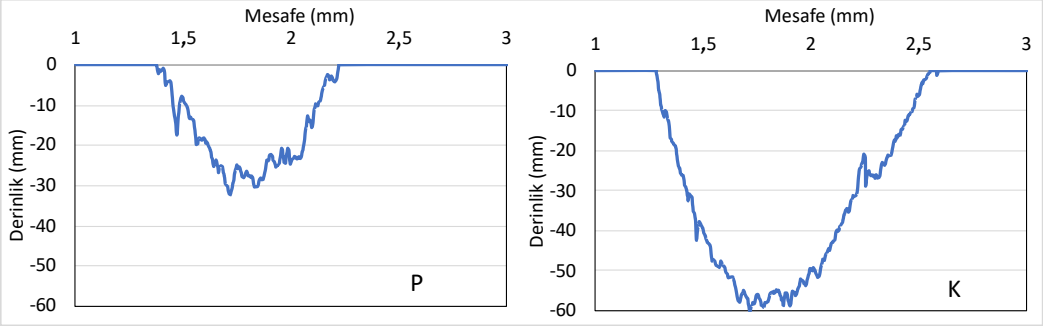


Şekil 4.87. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası 30x büyütmeyle stereo mikroskop görüntüleri

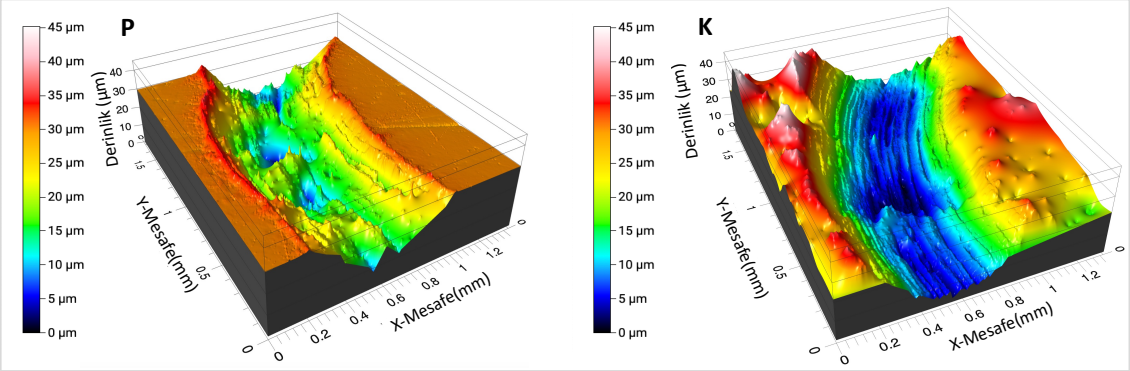


Şekil 4.88. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri

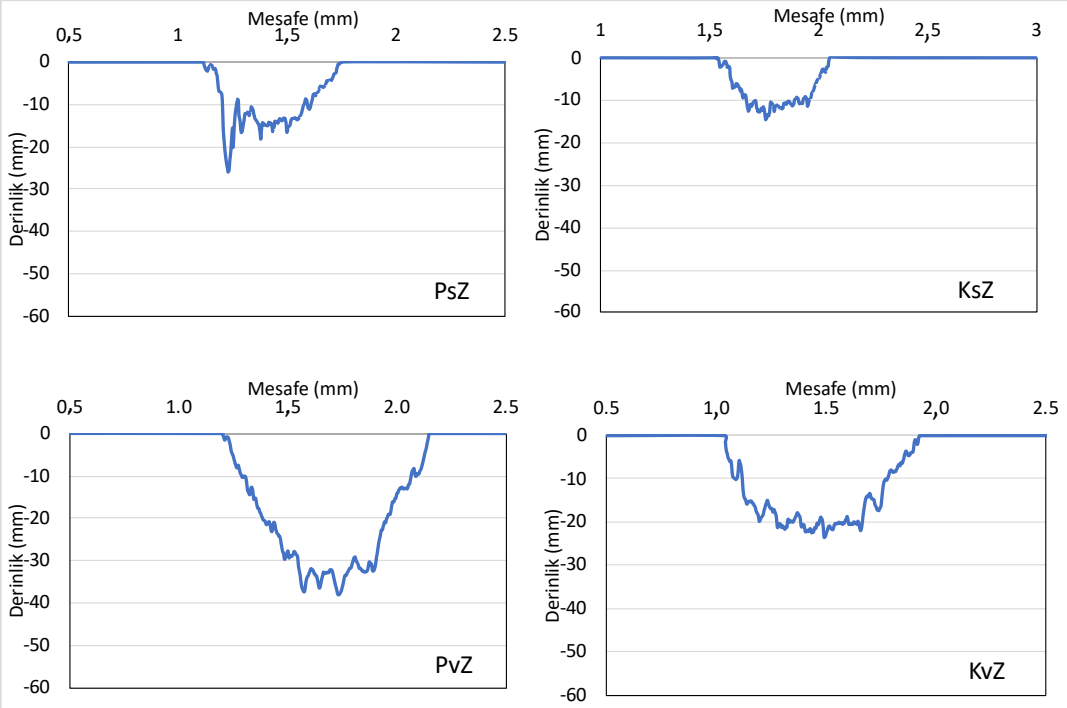
Parlatılmış ve kumlanmış kaplanmamış ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri Şekil 4.89 ve 3D aşınma profilleri Şekil 4.90'da verilmiştir. Aşınma izlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu profil ölçümleri kaplanmış numuneler için Şekil 4.91-4.104 arasında verilmiştir. Grafiklerden ve ölçüm sonuçlarına göre yapılan hesaplamalardan aşınma kayıplarına ulaşılmış ve aşınma kayıpları grafikleri oluşturularak değerlendirme yapılmıştır.



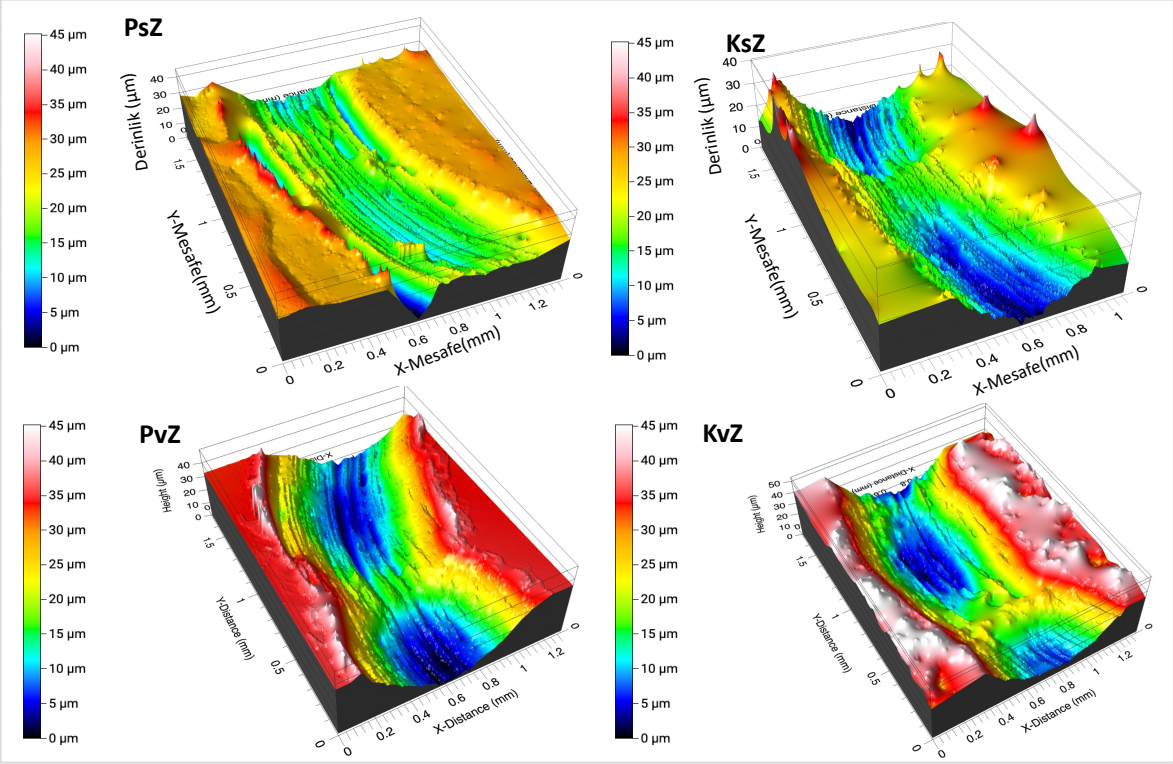
Şekil 4.89. Parlatılmış ve kumlanmış kaplanmamış ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri



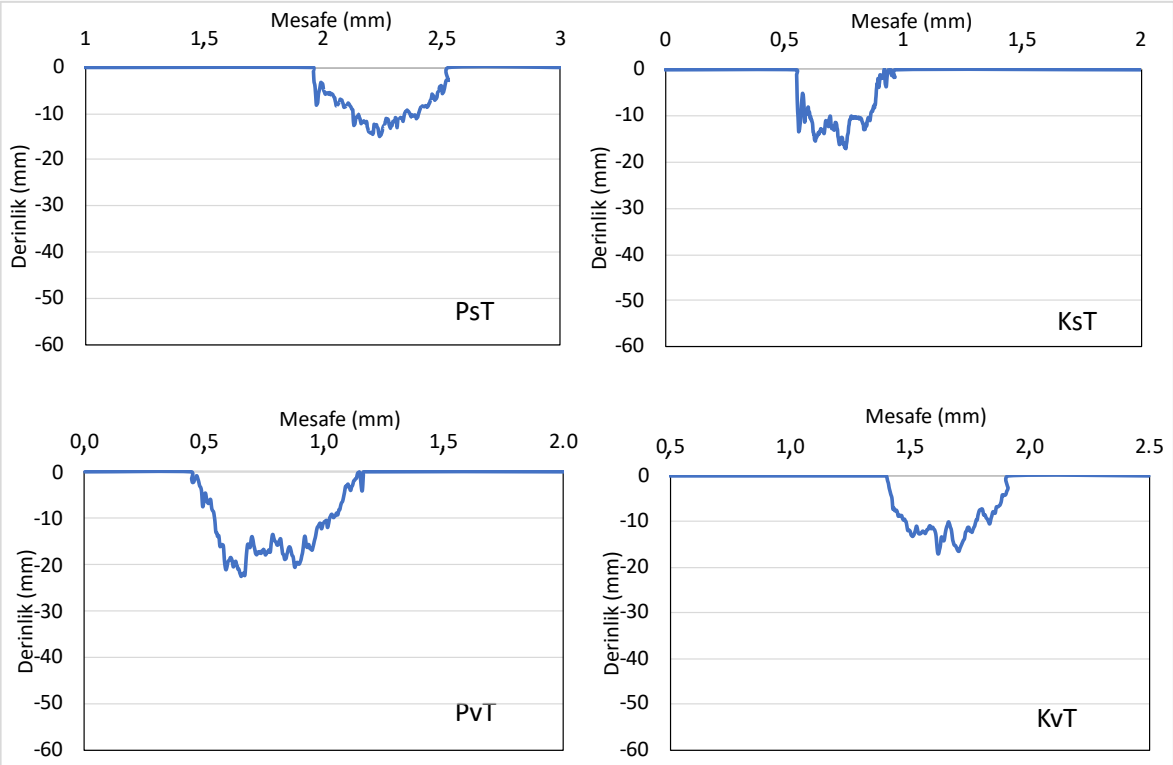
Şekil 4.90. Parlatılmış ve kumlanmış kaplanmamış ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri



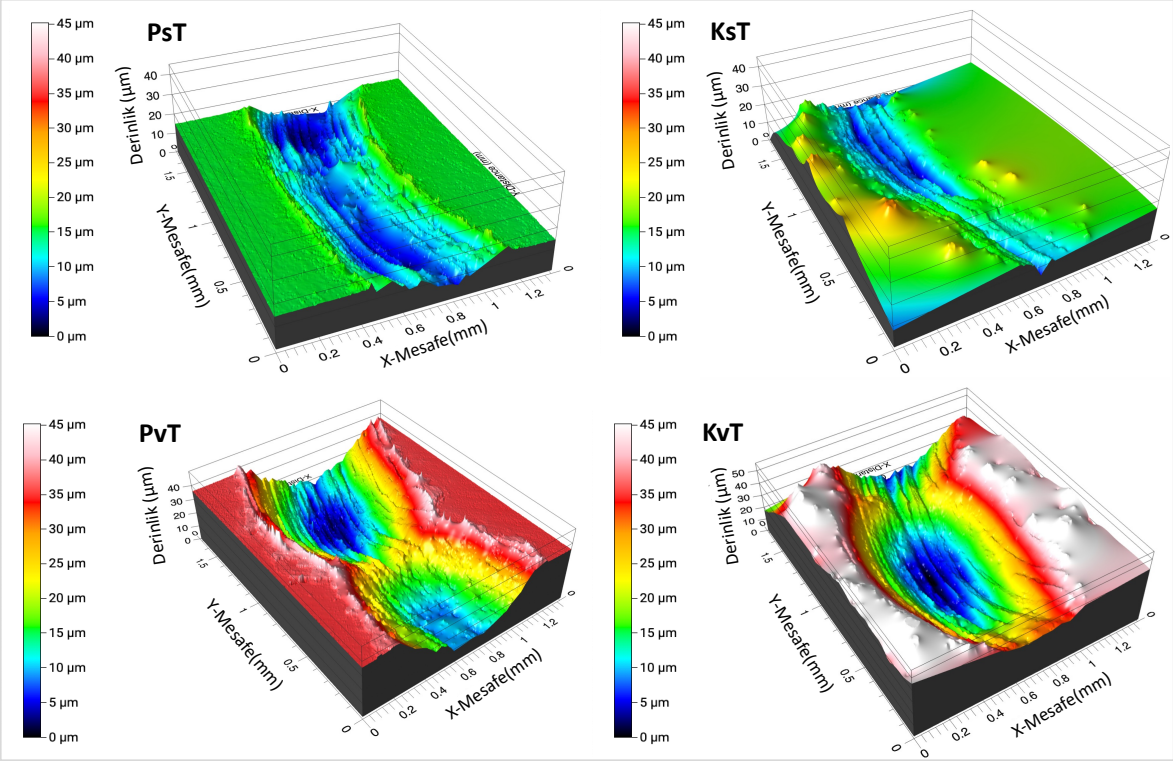
Şekil 4.91. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri



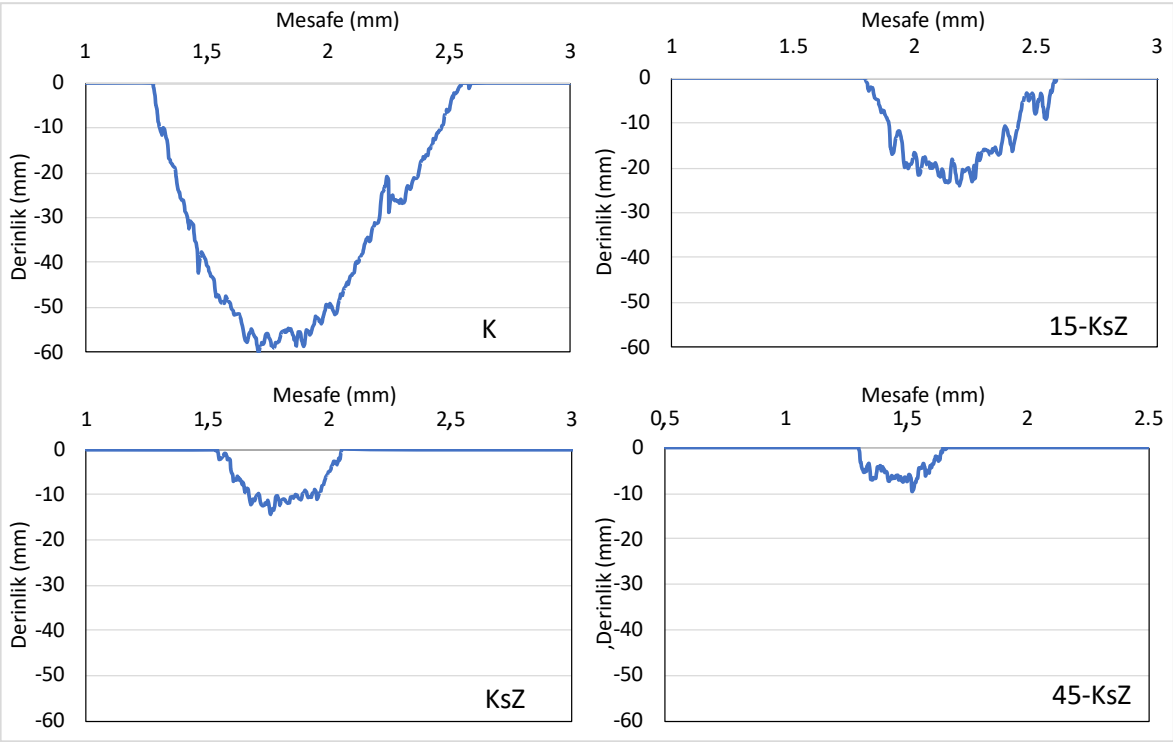
Şekil 4.92. SPS ve PVD yöntemleri ile ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri



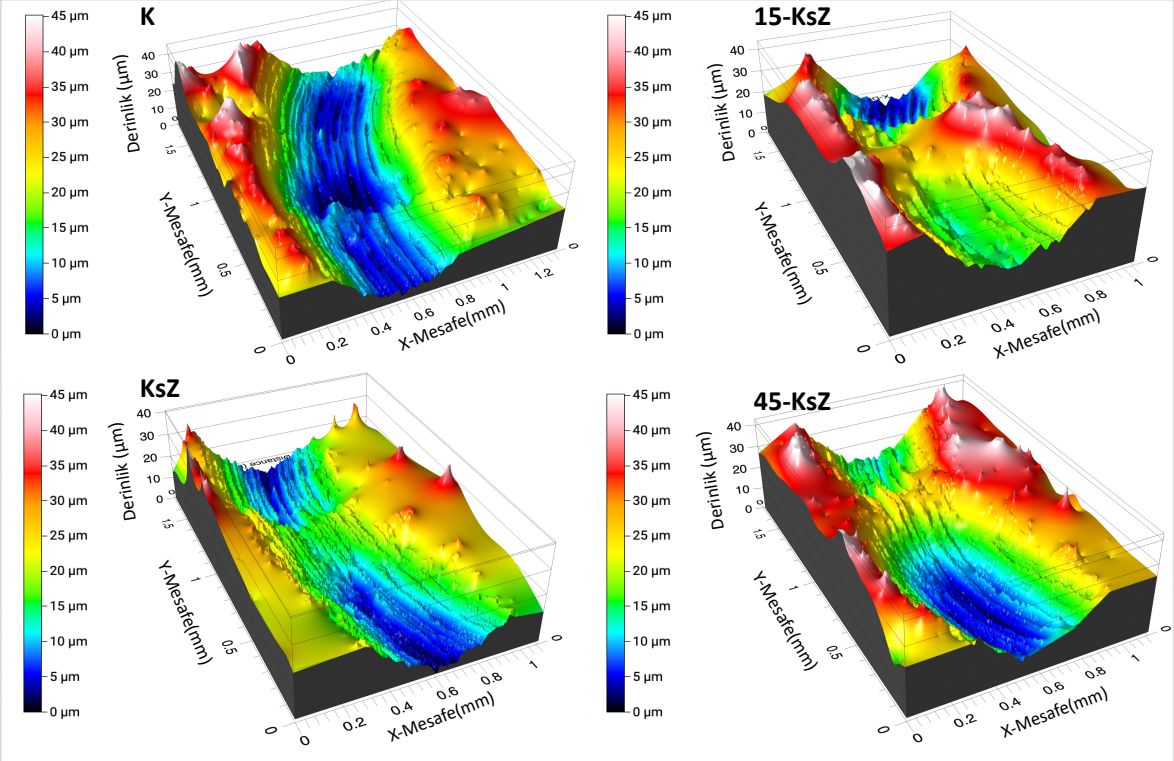
Şekil 4.93. SPS ve PVD yöntemleri ile Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri



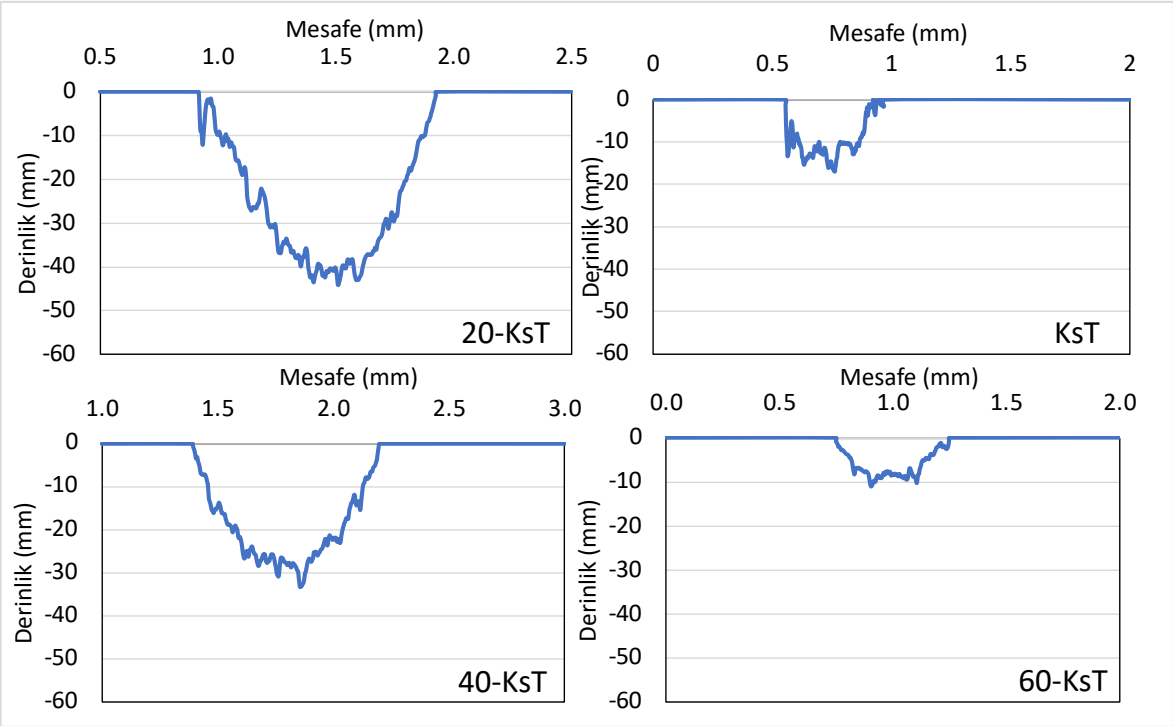
Şekil 4.94. SPS ve PVD yöntemleri ile Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri



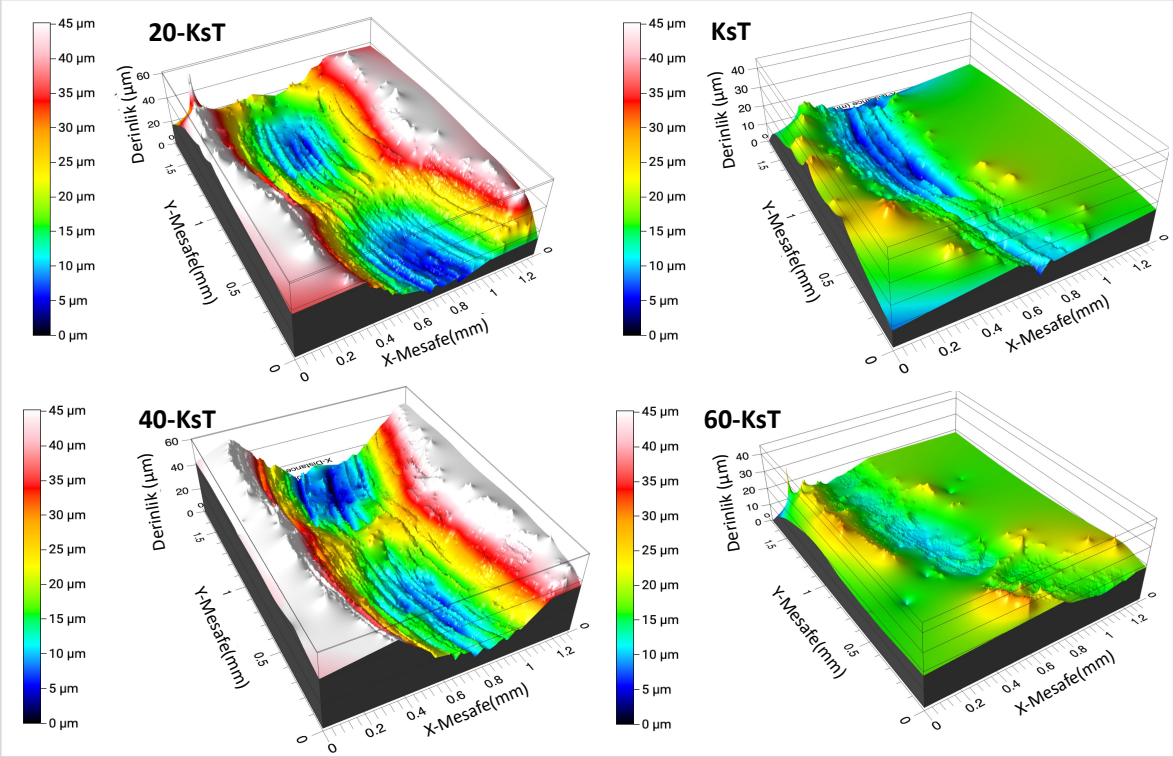
Şekil 4.95. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri



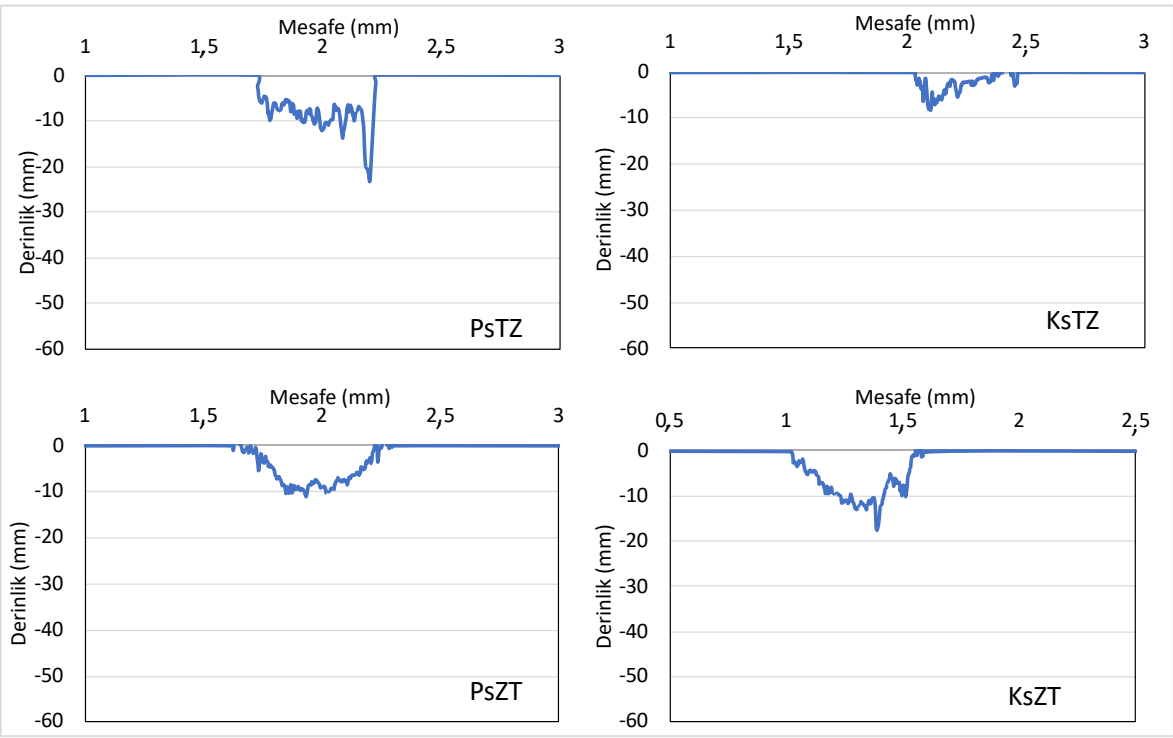
Şekil 4.96. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri



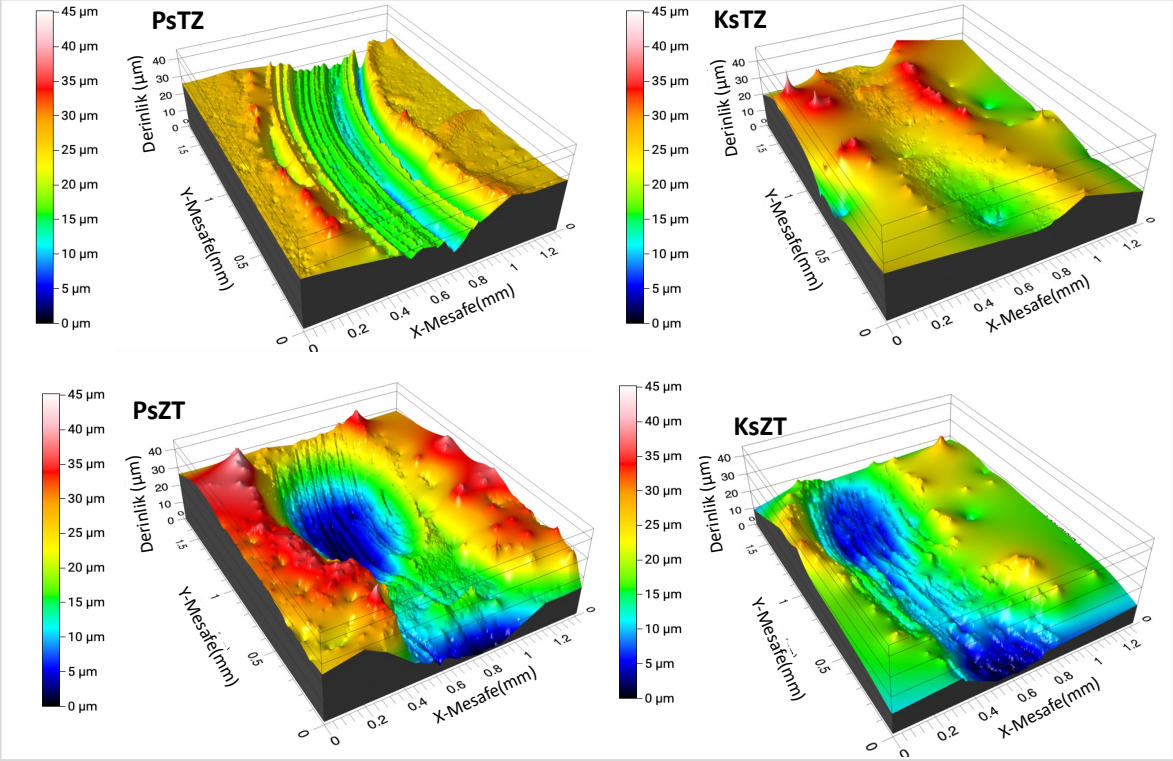
Şekil 4.97. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri



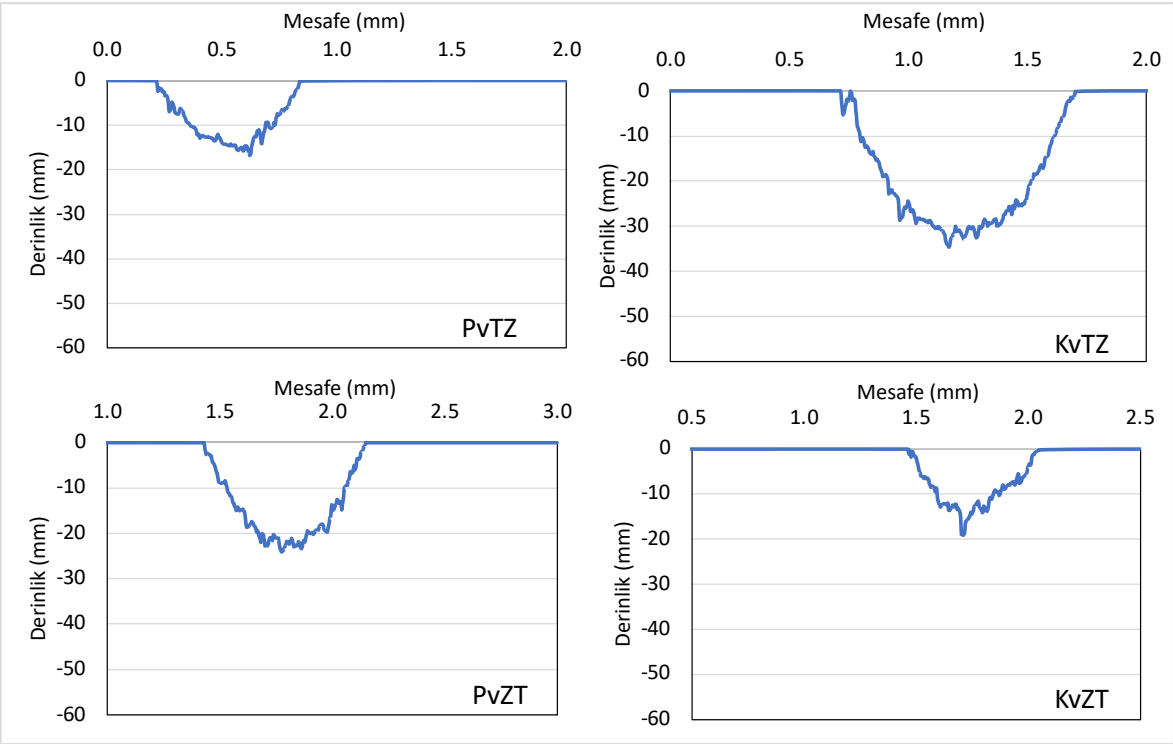
Şekil 4.98. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri



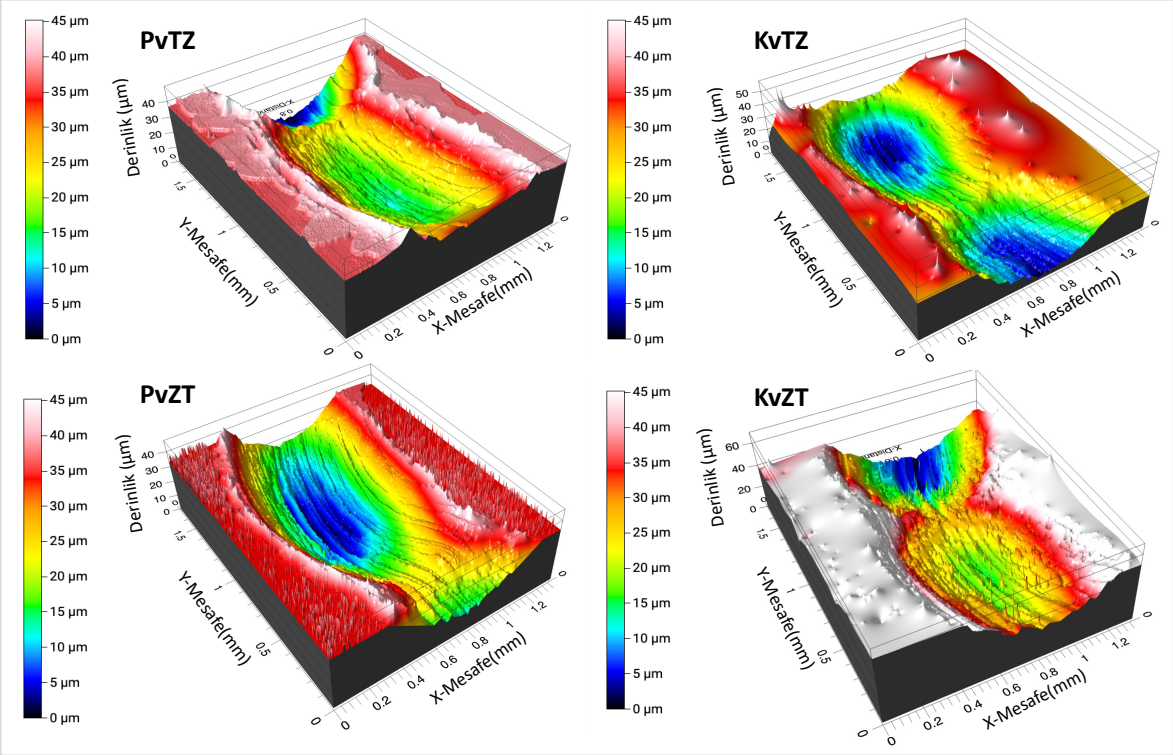
Şekil 4.99. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri



Şekil 4.100. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri

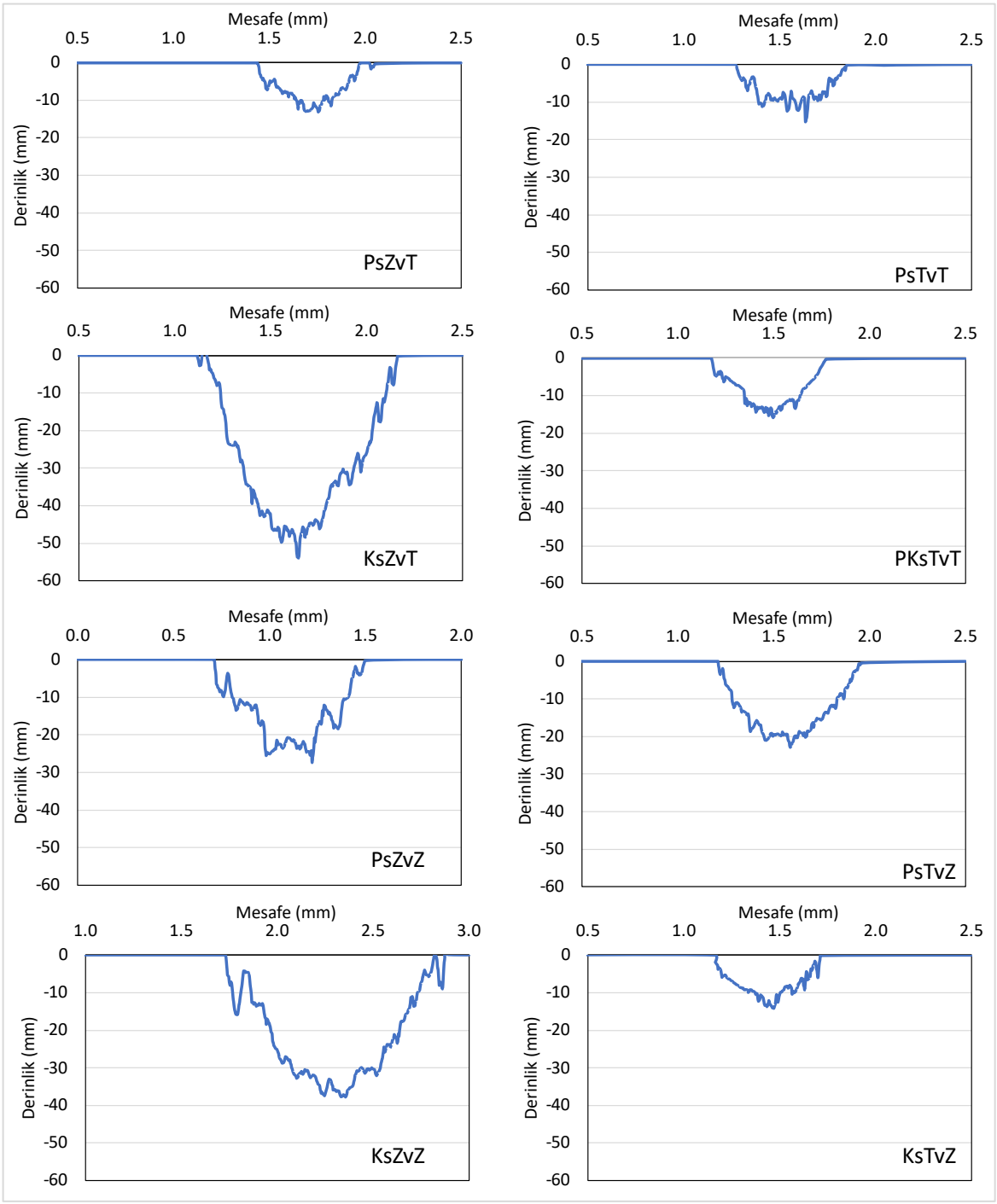


Şekil 4.101. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri

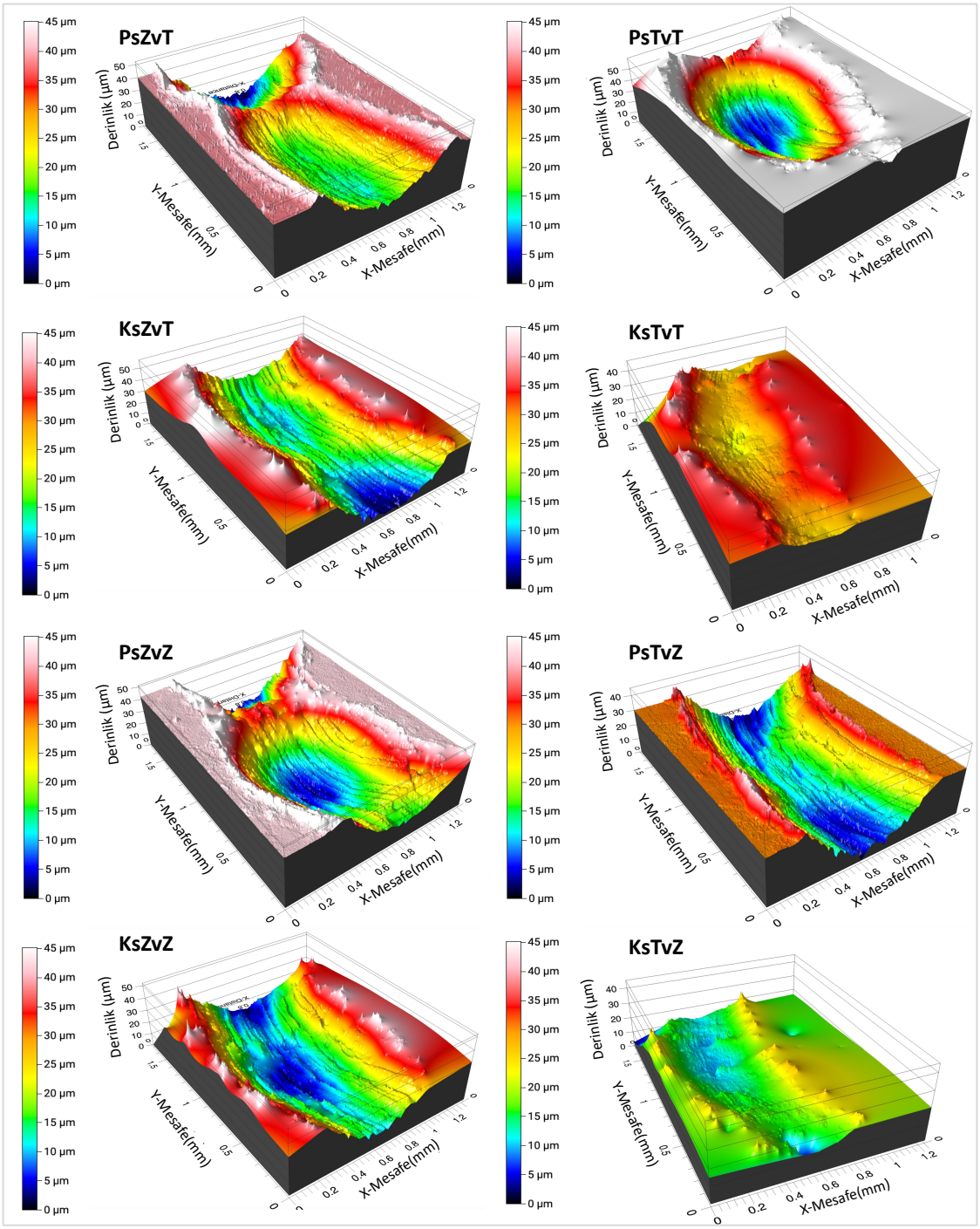


Şekil 4.102. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri

Tüm numuneler için değerlendirildiğinde iz genişlik ve derinliklerinin tutarlı oldupu tespit edilmiştir. KsT ve 60-KsT numuneleri paso sayısının artması ile artan aşınma dayanımını göstermiştir. KsZ ve KsT numuneleri SPS kaplama tabakaları arasında en yüksek aşınma dayanımı gösteren numune grupları olmuştur. En yüzeysel aşınma izleri, daha önce mikroskop görüntüleri eşliğinde de minimum aşınma gözlemlendiği tespit edilen aynı yöntem ile uygulanan SPS tabakalı kaplamalarda KsTZ ve KsZT numunelerinde, Farklı yöntemlerle uygulanan tabakalı kaplamalarda KsTvZ ve KsTvT numunelerinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.103. PVD ve SPS yöntemleri kombinasyonu ile ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 2D aşınma profilleri

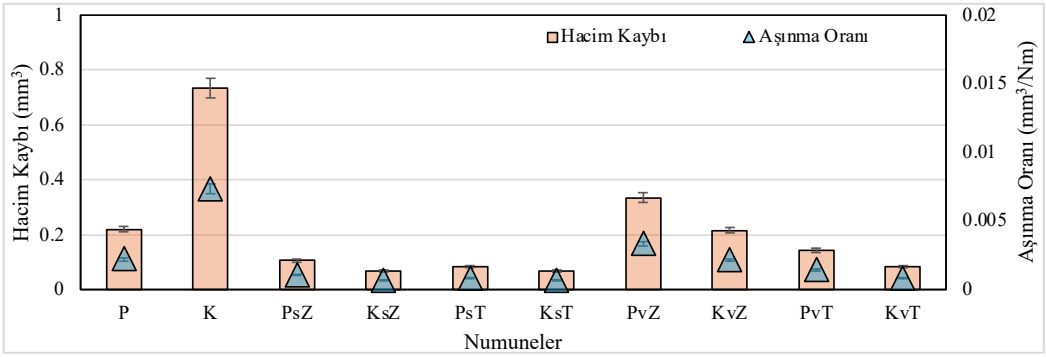


Şekil 4.104. PVD ve SPS yöntemleri kombinasyonu ile ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kompozit kaplanan ZK60 Mg alaşım numunelerin 3D aşınma profilleri

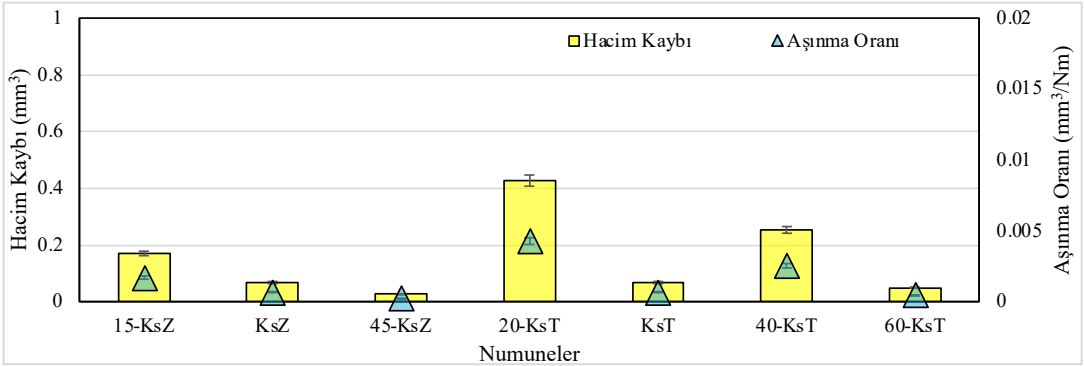
Aşınma morfolojileri ve derinlik profillerini incelediğimizde, paso sayısındaki artışın seramik esaslı kaplama tabakasının kalınlaşmasına izin verdiği, dolayısıyla aşınma direncinin arttığı ve daha ince ve daha sığ izlerin elde edildiği görülmüştür. Tüm numuneler arasında, kumlama işlemi sonrasında Ta_2O_5 ile kaplanan ve ardından ZrO_2 ile kaplanan numune en az aşınma gösteren numunedir. Bu, alttaki tok ve daha dövülebilir tantal

tabakanın (Li ve diğerleri, 2021) kumlama işlemi sırasında yüzeyle güçlü bir bağ oluşturması ve aynı zamanda hidrofilik yapısıyla ZrO_2 tabakasının kolay bir şekilde birikmesini desteklemesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Aksine, hidrofobik ZrO_2 tabakası alt tabaka olarak kullanıldığında tatmin edici aşınma sonuçları elde edilememiştir. Bu durum, zirkonyumun (Sun ve diğerleri, 2013; Xu ve diğerleri, 2016; Hu ve diğerleri, 2016) göreceli düşük tokluk ve temas açısı özelliklerine bağlanmıştır.

Hacim kayıpları ve aşınma oranları aşınma iz profil ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmış ve grafikler ile Şekil 4.105-4.108 arasında sunulmuştur. Aşınma oranları ve hacim kayıpları paralel seyretmiş ve tüm numuneler arasında en yüksek kayıp beklendiği şekilde kaplanmamış numunelerde gözlemlenmiştir. SPS yönteminin PVD yöntemine göre daha etkili bir kaplama yöntemi olduğu, aşınma deney sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Tüm PVD kaplama uygulanan numunelerin hacim kayıpları aynı kaplama türünün SPS yöntemi ile uygulanmış muadiline göre daha yüksektir.

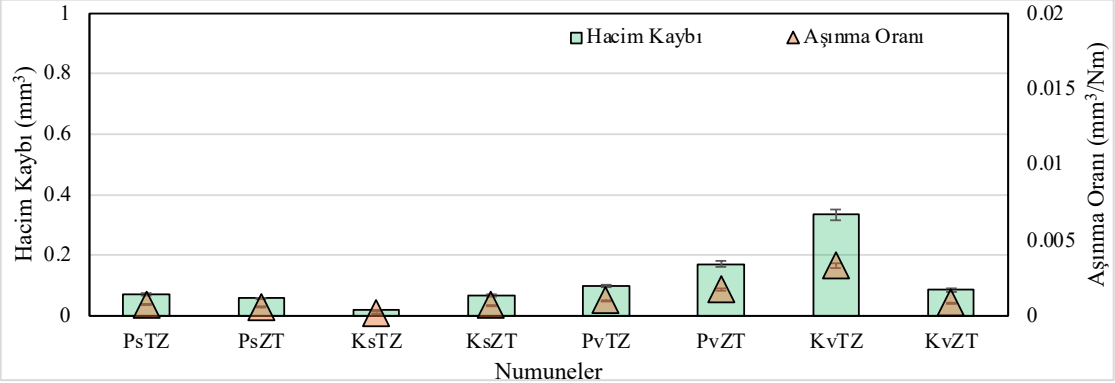


Şekil 4.105. Kaplanmamış ve tek tabaka kaplanmış numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği



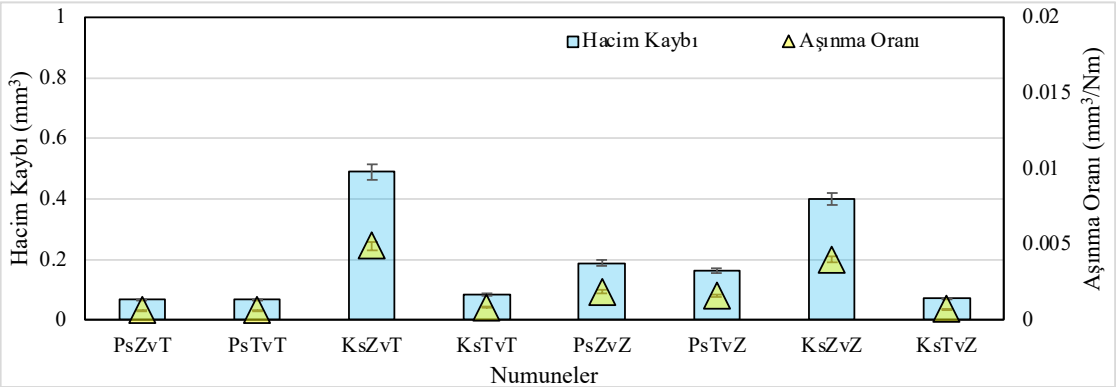
Şekil 4.106. Paso sayısının kaplamaların aşınma dayanımına etkisi, numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği

Artan paso sayısı hacim kayıplarında düşüşe neden olmuş ve en yüksek aşınma dayanımı ZrO_2 kaplamalarda 45 paso kaplamanın uygulandığı 45-KsZ numunesi ile Ta_2O_5 kaplamalarda 60 paso ile en yüksek kaplama paso sayısının uygulandığı 60-KsT numunesinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.106).



Şekil 4.107. Tabakalı kaplanmış numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği

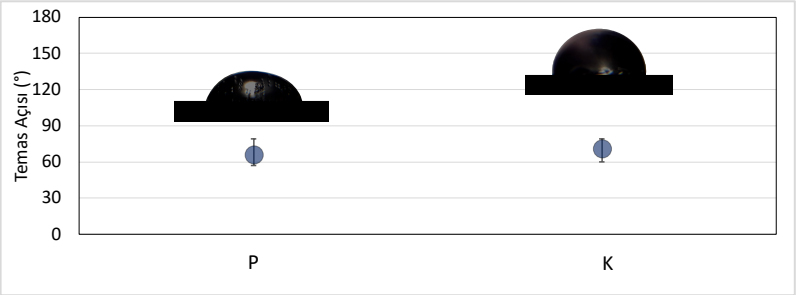
Tabakalı kaplama uygulamalarında en yüksek aşınma dayanımı, en düşük hacim kaybı ve aşınma oranının gözlemlendiği KsTZ numunesindedir (Şekil 4.107). 45 paso SPS ZrO_2 uygulanmış 45-KsZ numunesi ile 30 paso SPS ZrO_2 uygulandıktan sonra PVD ile tekrar ZrO_2 kaplanan KsZvZ numunesi karşılaştırıldığında tamamı SPS yöntemi ile uygulanmış kaplama tabakasının daha yüksek aşınma dayanımına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Farklı yöntemlerin kombinasyonu ile uygulanan kaplanmış numune grupları arasında PsZvT, PsTvT, KsTvT ve KsTvZ numune grupları en yüksek aşınma dayanımına sahip olacak şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.108. Farklı yöntemler ile tabakalı kaplanan numunelerin aşınma sonrası hacim kayıpları ve aşınma oranları grafiği

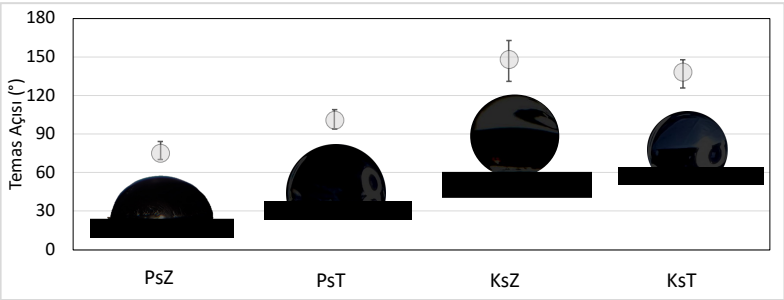
4.9. Temas Açısı Ölçümleri

Kaplama yapılarında ıslatılabilirlik özellikleri sıvı damlacık temas açısı prensibine göre belirlenmekte olup, Temas açısı 90°'den küçükse hidrofilik, 90-150° arasında ise hidrofobik ve 150° üzerinde ise süper-hidrofobik olarak isimlendirilmektedir (Kibar, 2016). Biyomalzeme uygulamalarında yüzey pürüzlülük ve temas açısının biyomalzemenin pratik kullanımına doğrudan etki edeceği düşünülmektedir (Gheorghita, ve diğerleri, 2021).



Şekil 4.109. Parlatılmış ve kumlanmış kaplanmamış ZK60 Mg alaşım numunelerin temas açısı ölçümleri

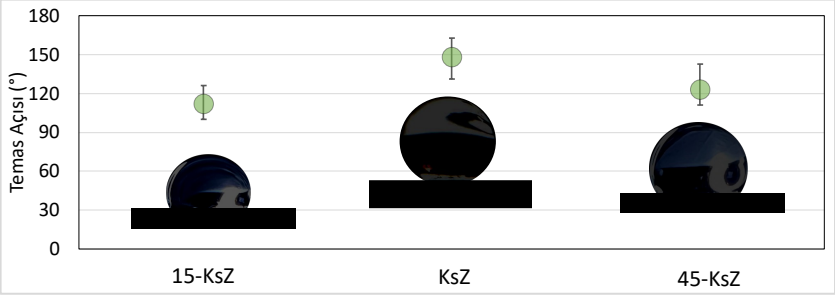
Temas açısı ölçümü sonuçları, Şekil 4.109-Şekil 4.116'da damlacık fotoğraflarıyla birlikte grafiklerde sunulmuştur. Deney sonuçlarına göre, parlatılmış P numunesi ve kumlanmış K numunesi sırasıyla 66º ve 71º temas açılarına sahiptir ve bu durum yüzeyin hidrofilik yapıda olduğunu gösterir (Şekil 109).



Şekil 4.110. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri

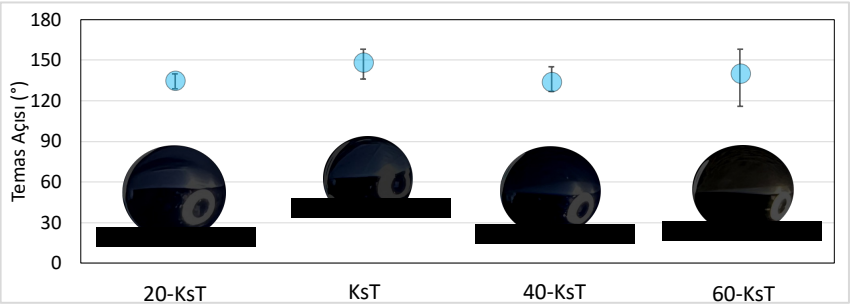
SPS yöntemi ile kaplanmış numunelerden PsZ numunesi 75º ile hidrofilik bir yüzeye sahipken PsT numunesi 101º temas açısı ile hidrofobik karakterde bir yüzeye sahiptir. Kumlanmış numunelere göre daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip numuneler, damlacık ve yüzey arasında hava kabarcığı kalmasını engellediği için yüzeyler genellikle hidrofobik

özellik gösteremediği düşünülmektedir. Aynı koşullarda kaplanmış numunelerden kumlanmış ve daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip KsT numunesinin 138º ve KsZ numunesinin 148º temas açısı ölçülmesi bu şekilde açıklanabilir. Daha yüksek yüzey pürüzlülüğü, numunelerin hidrofobik özellik göstermesini sağlamıştır (Şekil 4.110).



Şekil 4.111. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında ZrO_2 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri

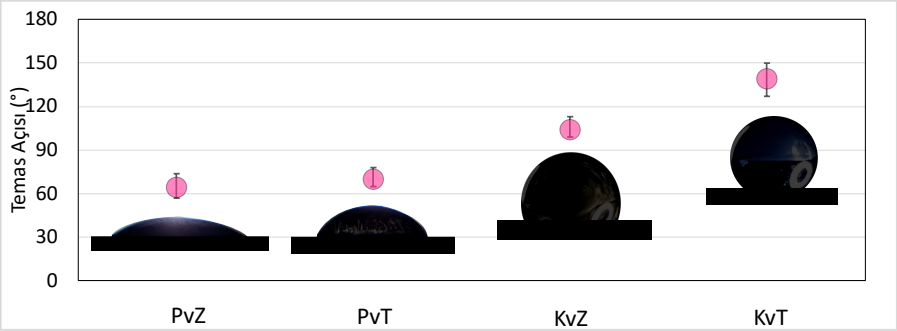
SPS yöntemi ile ZrO_2 kaplamalarda paso sayısının etkisinin incelendiği temas açıları Şekil 4.111'de verilmiştir. 15 paso kaplanan 15-KsZ numunesinin temas açısı 72º, 30 paso kaplanan KsZ numunesi için temas açısı 148º ve 45 paso kaplanan 45-KsZ numunesi için temas açısı 93º olarak ölçülmüştür. Kaplama pasosu sayısı arttıkça yüzey pürüzlülüğü önce artmış ve sonrasında bir miktar azalmıştır. Bu durum pürüzlülük testinde tepe ve çukur bölgeler olarak gözlemlenen bölgelerin kaplama işlemi ile belirginleşmesi fakat artan paso sayılarında çukur bölgelerin de dolması ile birlikte pürüzlülüğün azalmaya başlaması ile daha önce açıklanmıştı. Temas açıları da pürüzlülük profilleri ile uyumlu olacak şekilde önce artmış ve hidrofobik karakteristikte gözlemlenmiştir Artan paso sayısı ile yine hidrofobik özellik gösterse de temas açısında bir miktar azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 4.112. SPS yöntemi ile değişen paso sayılarında Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri

SPS yöntemi ile Ta_2O_5 kaplanmış numunelerde paso sayısının etkisinin incelendiği numuneler arasında da benzer bir durum söz konusudur (Şekil 4.112). Tüm numunelerde süperhidrofobik yüzeyler gözlemlenmiş olup temas açıları sırasıyla 20-KsT numunesi için 135º, KsT numunesi için 148º, 40-KsT numunesi için 134º ve 60-KsT numunesi için 140º olarak ölçülmüştür.

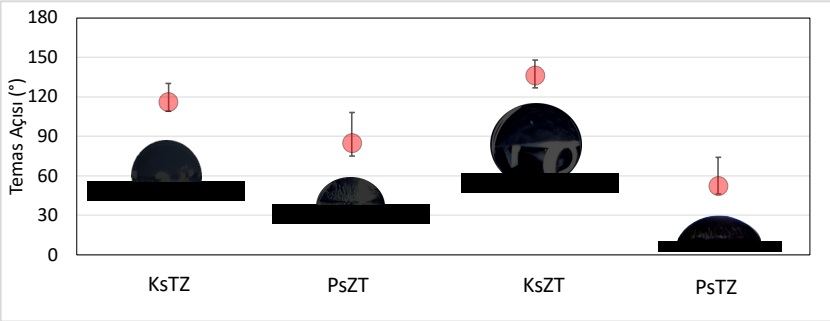
Kumlama sonrasında kaplanan numunelerin parlatma sonrasına kıyasla daha hidrofobik bir yapı sergilediği görülmüştür. Parlatılmış yüzeye sahip numuneler her iki kaplama türünde de kaplama sonrası daha düşük yüzey pürüzlülüklerine ve daha düşük temas açılarına sahiptir. Yüzey pürüzlülüğü değerleri arttıkça temas açılarının da arttığı gözlemlenmiştir. SPS kaplanmış numunelerde de gözlemlenen bu durum, PVD kaplanmış numunelerde daha belirgin bir fark ile ortaya çıkmıştır. İki yöntem karşılaştırıldığında, genelde PVD yöntemi ile kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülükleri, SPS yöntemi ile kaplanan numunelerden daha düşüktür. Bu durum temas açı ölçümlerine da yansımıştır. Kaplanmamış parlatılmış P numune yüzeyi ile benzer yüzey pürüzlülüklerine sahip olan PvZ ve PvT numunelerinin temas açıları sırasıyla 64º ve 70º olarak ölçülmüştür. KvZ ve KvT numuneleri ise sırasıyla 104º ve 139º ile parlatılmış numunelere göre daha yüksek temas açılarında ölçülmüştür (Şekil 4.113).



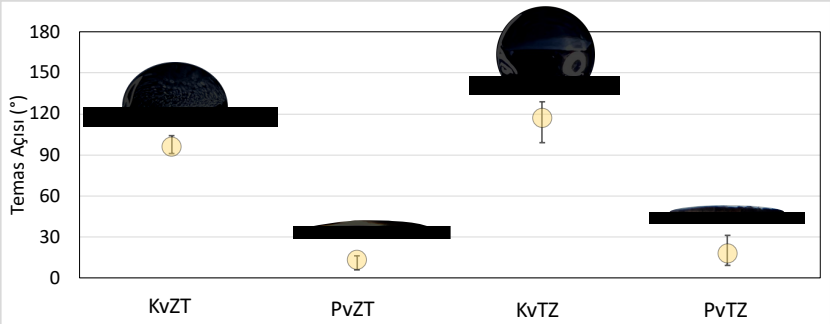
Şekil 4.113. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri

SPS yöntemi ile Ta_2O_5 üzerine ZrO_2 ve ZrO_2 kaplama tabakası üzerine ZrO_2 kaplamalarda da süperhidrofobik özellik elde edilmiştir (Şekil 4.114). Ölçülen temas açıları, KsTZ numunesi için 116º, PsTZ numunesi için 52º, KsZT numunesi için 116º ve PsZT numunesi için 85º olarak ölçülmüştür. Parlatılmış yüzeylere uygulanan çift katmanlı SPS kaplamalar hidrofiliik yapıda iken, kumlanmış yüzeyler üzerine uygulanan çift katmanlı SPS kaplamalar hidrofobiktir. Bu durum, vücut içinde kullanımda potansiyel olarak daha düşük bakteriyel

tutulum ile ilişkilendirilir (Chang ve diğerleri, 2014). Ayrıca, in-vitro deneylerde hidrofobikliğin yüksek olması bakteri tutulumunu önlediği gibi hücre tutulumunu da etkileyebileceği için apatit birikmesi daha yavaş bir hızda olabilir. Katmanlı kaplamalarda, yüzeyde yeni kaplamaların birikmesi üzerinde azaltıcı bir etkisi olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, çift katman olarak uygulanan kaplamalarda üst tabakanın alt tabaka ile oluşturduğu bağın da bu durumdan etkilenebileceği düşünülmektedir (Chang ve diğerleri, 2014; Huang, Tsai, Lin ve Chang, 2019).



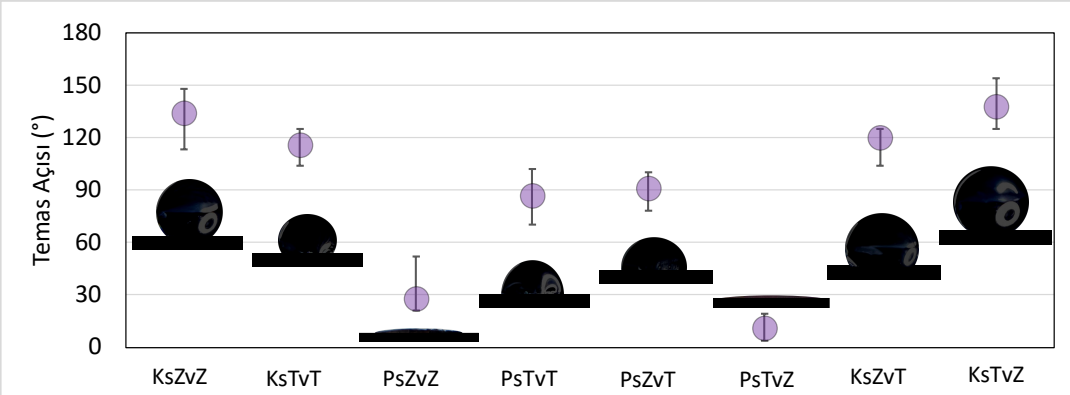
Şekil 4.114. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri



Şekil 4.115. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri

Parlatılmış ve PVD yöntemi ile kompozit kaplanmış numuneler aşırı hidrofobik özellik gösterirken kumlanmış ve PVD yöntemi ile kompozit kaplanmış numuneler hidrofobiktir. Bu durum parlatma sonrası PVD yöntemi ile kaplanan numunelerin, parlatma sonrası SPS yöntemi ile kaplanan numunelerden daha düşük pürüzlülük değerlerine sahip olacak şekilde elde edilmesi ile açıklanabilir. Yüzeyde damlacıkların tutunacağı herhangi bir pürüz olmaması, damlanın bütünlüğünü koruyamamasına, damlacık ve yüzey arasında oluşan sürtünme kuvvetinin düşük olması nedeni ile damlacığın yüzey üzerinde kolayca yayılmasına ve daha hidrofilik bir yapıda elde edilmesine neden olmuştur (Şekil 4.115).

KvZt numunesi için temas açısı 96º, PvZT numunesi için temas açısı 13º, KvTZ numunesi için temas açısı 117º ve PvTZ numunesi için temas açısı 18º olarak ölçülmüştür.

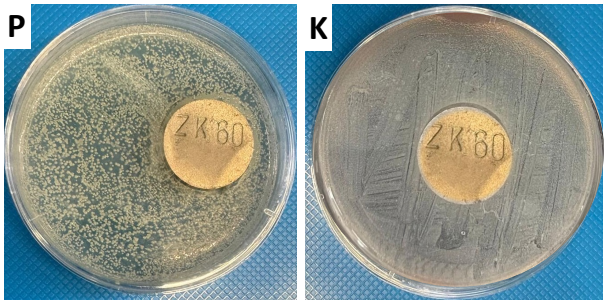


Şekil 4.116. SPS ve PVD yöntemlerinin her ikisi de kullanılarak ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarının temas açısı ölçümleri

SPS ve PVD yöntemlerinin her ikisi de kullanılarak ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış ZK60 Mg alaşımlarından PsZvZ ve PsZvT numunelerine ait temas açıları ortalaması sırasıyla 28º ve 11º'dir ve süperhidrofilik yapıdadır. 87º ve 91º ile PsTvT ve PsZvT numuneleri ise bu numuneleri takip eder ve hidrofobik yapıda değildirler. Kumlanmış ve her iki yöntem de kullanılarak kompozit kaplanmış tüm numuneler ise hidrofobik özellik göstermiştir. Ortalama temas açıları KsZvZ, KsTvT, KsZvT ve KsTvZ için sırasıyla 134º, 138º, 120º ve 116º ölçülmüştür.

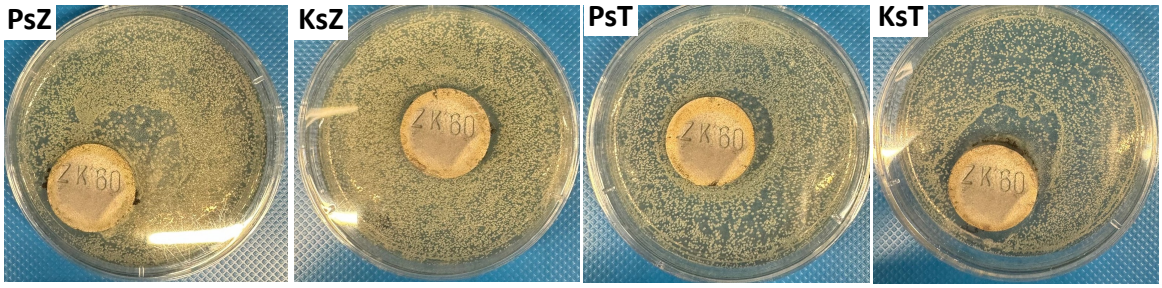
4.10. Mikrobiyoloji analizleri

Mikrobiyoloji analizlerinde tüm numunelerin inkübasyon sonrası bakteri etkileşiminin tespiti için fotoğraflar çekilmiştir. Görüntüler Şekil 4.117-4.123 arasında sunulmuştur.



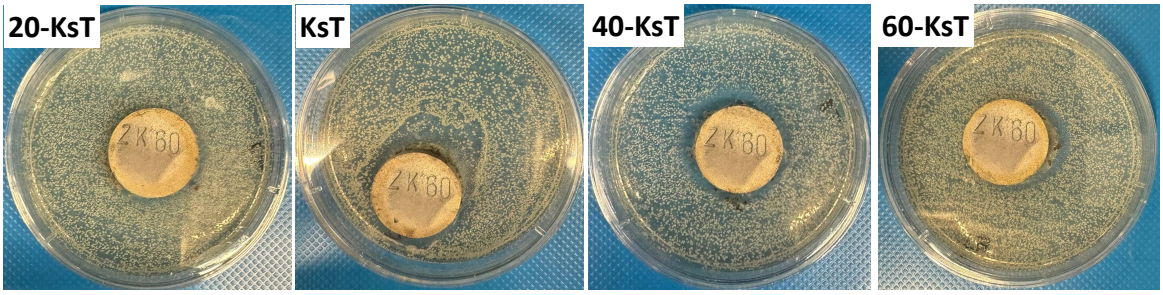
Şekil 4.117. Kaplanmamış numunelerin *S.Aureus* bakterisi ile etkileşimi

Numunelerin etrafında beliren halka şeklindeki bakterisiz alan antibakteriyel özelliğin göstergesidir. Kaplama tabakası olmayan Mg alaşımlarında bu halka gözlenememiştir. P ve K numunelerinin bulunduğu kaplarda tamamen bakteri alanı oluştuğu ve herhangi bir zone oluşmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.117).



Şekil 4.118. SPS yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 tek tabaka kaplanan numunelerin *S.Aureus* bakterisi ile etkileşimi

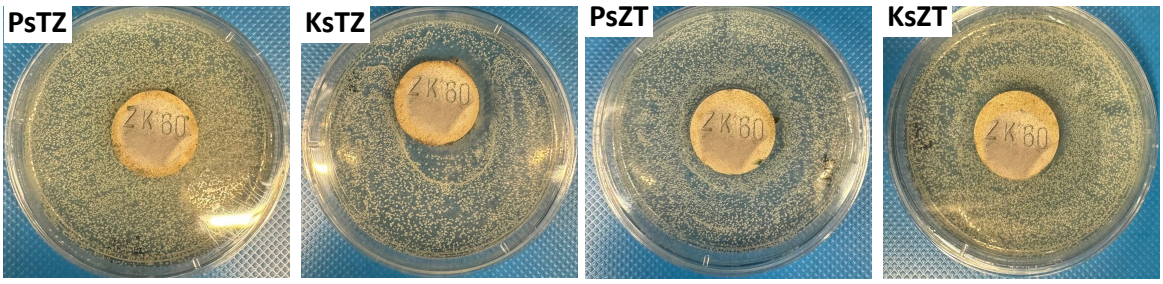
SPS kaplama yöntemi ile tek tabaka olacak şekilde kaplanan numunelerden Ta_2O_5 kaplı numunelerin her ikisinde de antibakteriyel özellik gözlemlenmiş olup, bu antibakteriyel özellik kumlanmış numunede parlatılmış numuneden daha fazla olarak gözlenmiştir. Kullanmış ve zirkonyum oksit kaplanmış KsZ numunesi ve kullandıktan sonra Ta_2O_5 kaplanmış KsT numunesi antibakteriyel özellik göstermiştir. Kumlanmış numunenin yüzey pürüzlülük değerleri parlatılmış numuneden yüksektir. Bu durum kumlanmış numune yüzeyine damlatılan damlacıkların hidrofobik özellik göstermesini sağlamış. Tespit edilen hidrofobik özellik bakteri tutulumu ile uyumlu olacak şekilde izlenmiştir. Temas açısı ölçümlerinde hidrofobik olarak gözlemlenen KST ve KSZ numuneleri etrafında antibakteriyel bir zone ölçülmüştür.



Şekil 4.119. SPS yönteminde Ta_2O_5 kaplamalarda paso sayısının *S.Aureus* bakterisi etkileşimine etkisi

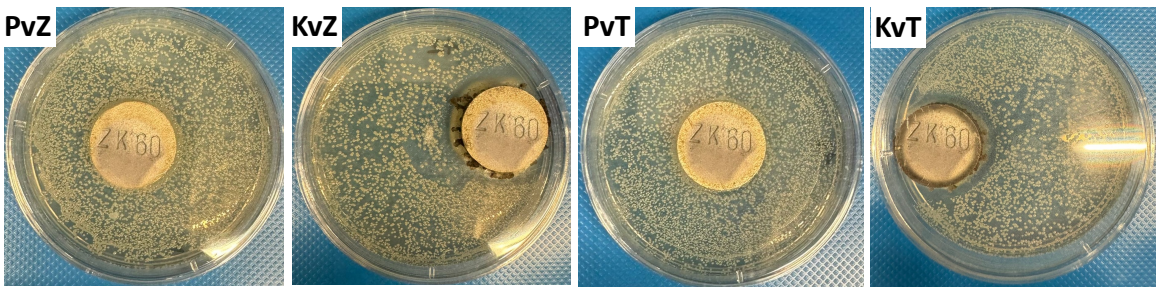
Kullandıktan sonra SPS yöntemiyle Ta_2O_5 kaplanan ve değişen paso sayısının etkisinin incelendiği numune grubuna ait antibakteriyel özellik test sonuçları Şekil 4.119'da

verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm numunelerde antibakteriyel bir zone oluşumu gözlemlenmiştir. Bu durum temas açısı ölçümleriyle uyumludur. 20 Paso, 30 paso, 40 paso ve 60 paso kaplanmış numunelerin temas açıları sırasıyla 135º 148º, 134º ve 140º olarak ölçülmüştü. Bu durumla uyumlu olacak şekilde maksimum antibakteriyel özellik KsT numunesi ve 60 KsT numunesinde gözlemlenmiştir.



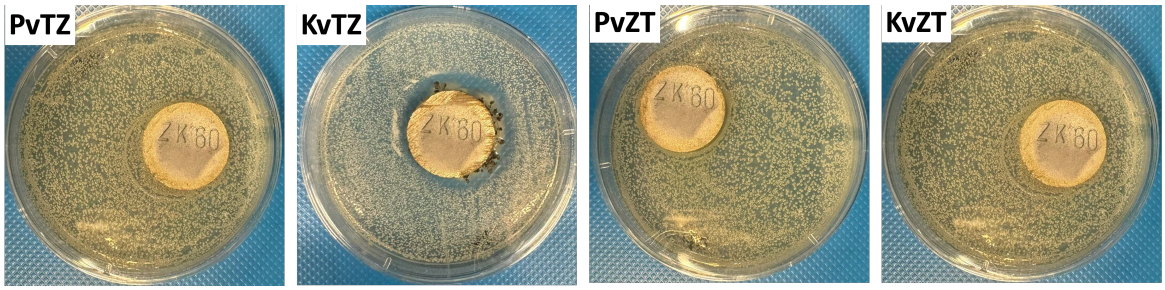
Şekil 4.120. SPS yöntemi ile tabakalı kaplanan numunelerde *S.Aureus* bakterisi etkileşimi

SPS yöntemi kullanılarak tabakalı kaplanan numunelerde bakteri etkileşimleri Şekil 4.120 verilmiştir. Numunelerin temas açıları incelendiğinde parlatılmış yüzeylere kaplama işlemi uygulanan numunelerden PsTZ'nin 52º ile hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmişti. Bu numunelerin bakteri etkileşim sonucu da temas açısıyla uyumlu olacak şekilde tespit edilmiş olup bakteri tutulumu yüksektir ve dolayısıyla antibakteriyel özellik gözlemlenmemiştir. Parlatılmış ve SPS yöntemiyle sırasıyla ZrO_2 ve Ta_2O_5 kaplanan diğer numune de ise temas açısı 85º olarak ölçülmüştü. Bunu mu ne de yüzeyde Ta_2O_5 etkili olmuş ve az da olsa numunede antibakteriyel bir zone oluşumuna katkı sağlamıştır. Dolayısıyla temas açıları yüksek hidrofobiklikte gözükmemiş olsa da bu numunede antibakteriyel bir zone gözlemlenmiştir. Kullanmış ve SPS yöntemiyle tabakalı kaplanmış her iki numunede de antibakteriyel özellik tespit edilmiştir.



Şekil 4.121. PVD yöntemi ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 tek tabaka kaplanan numunelerin *S.Aureus* bakterisi ile etkileşimi

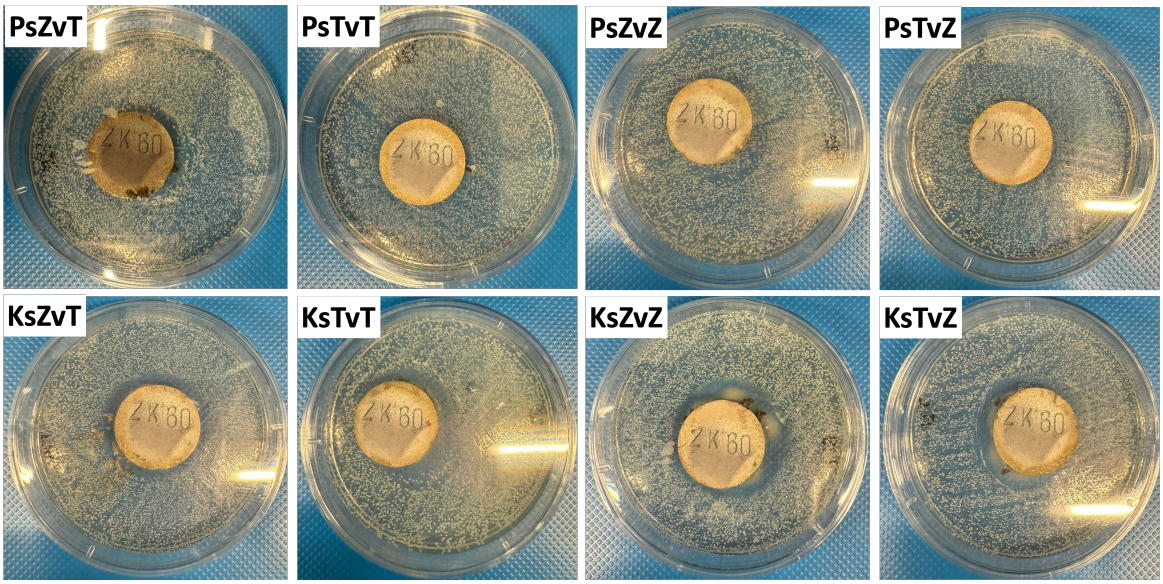
PVD yöntemi kullanılarak tek tabakalı kaplama uygulanan parlatılmış ve kullanmış numunelerin bakteri etkileşimleri şekil 4. 121'de verilmiştir. Numunelerin temas açısı ölçümlerinde parlatma sonrası kaplanan numunelerde PvZ numunesi için 64º, PvT numunesi için 70º temas açıları ölçülmüştü. Beklenen şekilde hidrofilik özellik gösteren bu numunelerde antibakteriyel bir zone oluşumu gözlemlenmemiştir. Kumlanmış ve PVD yöntemi kullanarak kaplanmış her iki numunede de bir antibakteriyel bölge oluşumu mevcuttur. Kumlama sonucu elde edilen yüzey pürüzlülüğü kaplama sonrasında da devam eden numunelerde. Pürüzlülük etkili rol oynamış ve numunelerin antibakteriyel özellik göstermesini sağlamıştır.



Şekil 4.122. PVD yöntemi ile tabakalı kaplanan numunelerde *S.Aureus* bakterisi etkileşimi

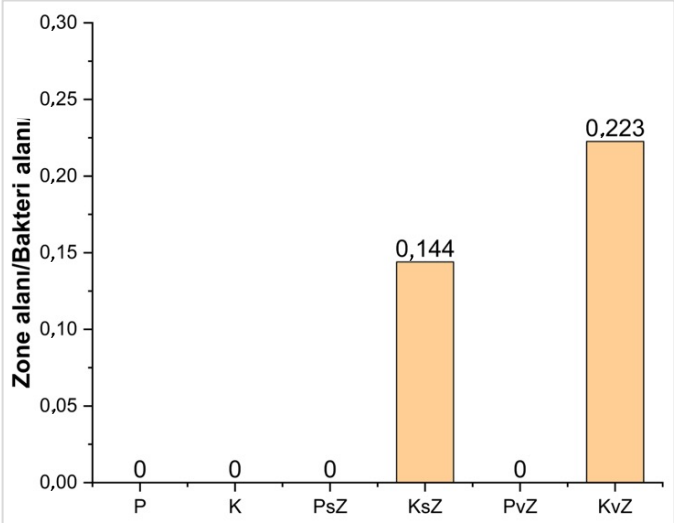
PVD yöntemiyle tabakalı kaplanmış numunelere ait bakteri etkileşimi görsellere Şekil 4. 122'de verilmiştir. Temas açıları incelendiğinde, parlatılmış numunelerin 18º ve 13º temas açılarıyla sırasıyla PvTZ ve PvZT numunelerinde ölçülmüştü. Bu numunelerde herhangi bir antibakteriyel özellik gözlenmemiş herhangi bir zone oluşumu olmamıştır. Fakat hidrofobik özellik gösteren kullanmış ve PVD yöntemi ile tabakalı kaplanmış numunelerde yine artan yüzey pürüzlülüğü etkisiyle hidrofobik özellik gözlemlenmiştir ve bu numunelerde beklenen şekilde antibakteriyel özellik tespit edilmiştir.

Her iki yöntemin kombinasyonunun uygulandığı kaplamalara sahip numunelerin bakteri etkileşimleri Şekil 4.123'te verilmiştir. Bu numuneler arasından parlatılmış olanlarda 91º, 87º, 28º ve 11º derecelik temas açılarıyla hidrofilik özellikte yüzeyler elde edilmişti. Bu numunelerden yüzeyde Ta_2O_5 olanlarda az miktarda olsa da antibakteriyel zone gözlemlenirken, diğer parlatılmış numuneler yüzeyde ZrO_2 olanlarda herhangi bir antibakteriyel zone görülmemiştir. Kumlanmış ve kumlandıktan sonra yöntemlerin kombinasyonlarıyla kaplanan üst tabakalarında Ta_2O_5 veya ZrO_2 olan numunelerin tamamında antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir.

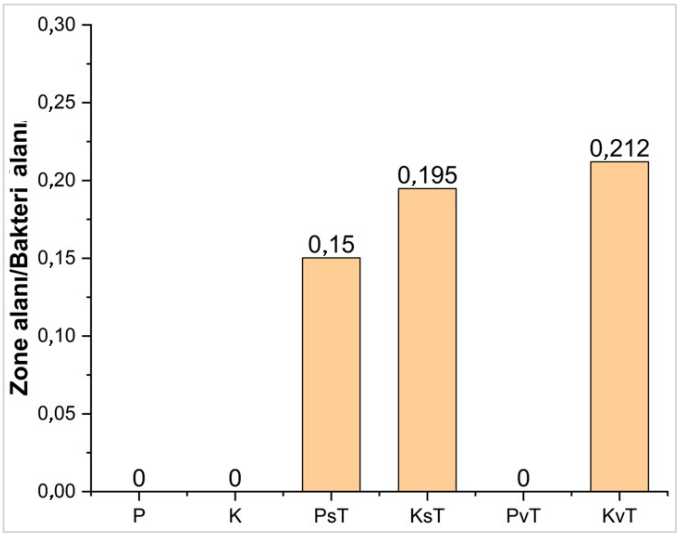


Şekil 4.123. SPS ve PVD yöntemlerinin her ikisi de kullanılarak ile ZrO_2 ve Ta_2O_5 kombinasyonları ile tabakalı kaplanmış tabakalı kaplanan numunelerde *S.Aureus* bakterisi etkileşimi

Bakterilerin numuneler ile etkileşimi, numuneler etrafında oluşan zone alanının petri kabına yayılan toplam bakteri alanına oranına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Bu oran 0 ile 1 arasında değişiklik gösteren bir orandır ve oran 0 olduğunda antibakteriyel özellikten bahsedilemez. Oluşan zone aklanının artması ile bu hesaplanan oranın 1'e yaklaşması ise antibakteriyel özelliğin artışı şeklinde yorumlanabilir.

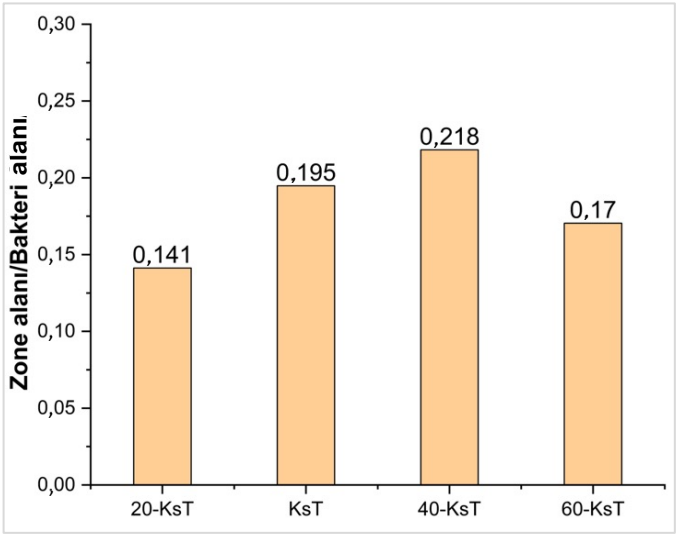


Şekil 4.124. Kaplanmamış ve tek tabaka ZrO_2 kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği



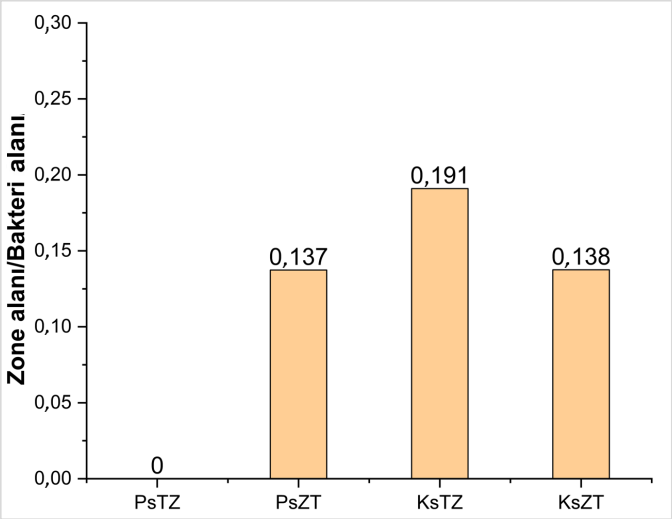
Şekil 4.125. Kaplanmamış ve tek tabaka Ta_2O_5 kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği

SPS yöntemi ve PVD yöntemi kullanılarak tek tabaka ile kaplanan numunelerin zone alanı/bakteri alanı değerleri incelendiğinde antibakteriyel özellik gösteren numuneler daha net bir şekilde tespit edilmiştir. Kaplanmamış numunelerde herhangi bir antibakteriyel özellik gözlemlenmezken, Kullanmış ve kullandıktan sonra kaplanmış numunelerin tamamında antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra parlatma işlemi uygulanan ve SPS yöntemiyle Ta_2O_5 kaplanan numune de bir miktar antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir. Bu durum Ta_2O_5'in literatürde de bahsedilen yüksek antibakteriyel özellik göstermesi ile ilişkilendirilebilir (Chang ve diğerleri, 2014).



Şekil 4.126. Ta_2O_5 kaplamalarda kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği

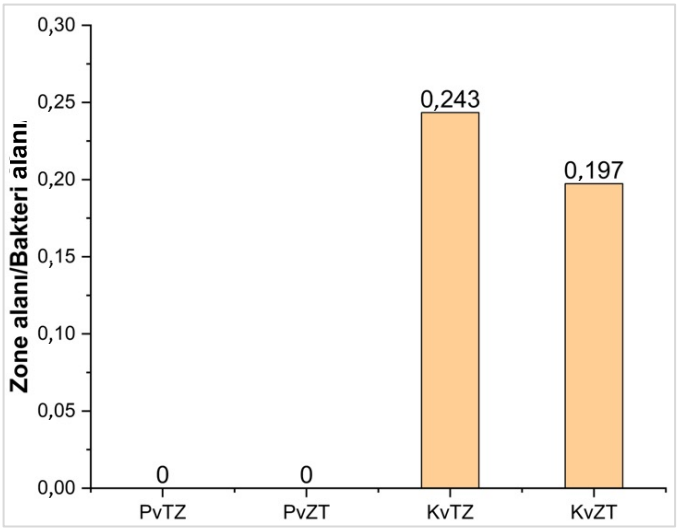
Şekil 4.126 değişen paso sayılarındaki Ta_2O_5 kaplanmış numunelerin zone alanı/bakteri alanına ait grafiği içermektedir. Grafik incelendiğinde tüm numunelerde antibakteriyel özellik gözlemlendiği, 60-KsT numunesinin ise KsT ve 40-KsT numunelerinden daha düşük seviyede antibakteriyel özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum daha önce yüzey morfolojilerinde, yüzey pürüzlülüğü bölümünde, sertlik ve aşınma dayanımlarında da ilişkilendirildiği gibi artan paso sayısı sonucunda yüzeyde biriken ısı ile daha iyi sinterleme sağlaması ve yüzeyde gözenek ve prosesleri azaltarak pürüzlülükte bir azalışa neden olması ile açıklanabilir. Yüzeyin daha pürüzsüz olması antibakteriyel özelliği bir miktar azaltabilir.



Şekil 4.127. SPS yöntemi ile tabakalı kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği

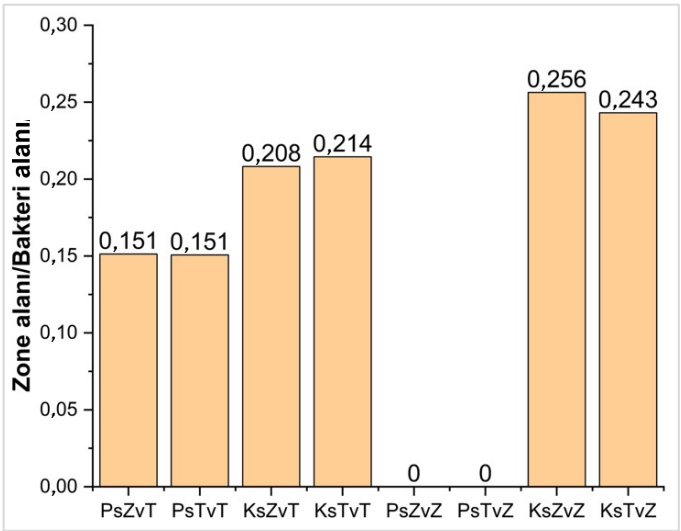
Şekil 4. 127. Esprisi yöntemiyle tabakalı kaplanan numunelere ait. Zon alanım bakteri alan oranını gösteren grafiktir. Kumlanmış ve kaplanmış numunelerin her ikisinde de antibakteriyel özellik gözlemlenirken parlatılmış numuneleri sadece yüzeyde Ta_2O_5 olan numarada antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir.

PVD yöntemiyle tabakalı kaplanan numunelerde sadece kullanmıştım numunelerde antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir. Zone alanı/bakteri alanı hesaplamasına ait grafik şekil 4.128'de verilmiştir.



Şekil 4.128. PVD yöntemi ile tabakalı kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği

Her iki yöntemin kombinasyonunun uygulandığı kaplamalara sahip numunelerin bakteri alan oranı grafiği Şekil 4.129'da verilmiştir. Bu numuneler arasından parlatılmış olanlarda temas açılarıyla hidrofilik özellikte yüzeyler elde edilmişti. Bu numunelerden yüzeyde Ta_2O_5 olanlarda az miktarda olsa da antibakteriyel zone gözlemlenirken, diğer parlatılmış numuneler yüzeyde ZrO_2 olanlarda herhangi bir antibakteriyel zone görülmemiştir. Kumlanmış ve kumlandıktan sonra yöntemlerin kombinasyonlarıyla kaplanan üst tabakalarında Ta_2O_5 veya ZrO_2 olan numunelerin tamamında antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir.



Şekil 4.129. Her iki yöntem de kullanılarak tabakalı kaplanmış numunelerin zone alanının bakteri alanına oranını gösteren sütun grafiği

Bakteri etkileşimi ve zone oranı hesaplamaları değerlendirildiğinde, tek tabaka olanlar arasında KvT ve KsT ve tabakalı kaplamalar arasında KvTZ, KsZvZ ve KsTvZ, başta olmak üzere birçok numunede antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir.

Antibakteriyel özellik gösteren numuneler, temas açısı yüksek olarak ölçülen ve hidrofobik özelliği tespit edilen numunelerdir. Numunelerde suyun yüzey ile etkileşimi ve bakterilerin yüzey ile etkileşimi benzer seyretmiştir. Literatürde temas açısının yüksek olması durumunda yüzeyde bakteri barınmasının daha zor olacağı, temas açısı düşük olan hidrofilik özellikteki malzeme yüzeylerinde ise diğer yüzeylere göre daha çok bakteri tutulumu gözlemlendiği vurgulanmıştır (Chang ve diğerleri, 2014). Literatür ile tutarlı bir şekilde tüm hidrofobik özellikteki numunelerde bir zone oluşumu gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ZK60 Mg alaşımının korozyon hızını minimize etmesi ve literatüre antibakteriyel özellikli, kemik ile benzer yoğunlukta potansiyel bir biyomalzeme kazandırılması amaçlanmıştır. ZK60 Mg alaşımlarının yüzeyleri kumlama ve parlatma yüzey işlemleri yapılarak farklı pürüzlülük değerlerinde hazırlanmıştır. Yüzeyleri hazırlanan altlık numuneler fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve süspansiyon plazma sprey (SPS) yöntemleri ve bu yöntemlerin farklı parametrelerde kombinasyonları ile, ZrO_2 ve Ta_2O_5 seramik katmanları ile tek ve tabakalı olacak şekilde kaplamaları gerçekleştirilmiştir.

ZK60 Mg alaşımlarında kaplama işlemleri öncesinde her iki yöntem için de yüzey pürüzlülüklerindeki farklılıkların kaplama morfolojisine, elektrokimyasal, mekanik ve antibakteriyel özelliklerine etkisinin incelenmesi; tercih edilen kaplama tabakalarının tek tabaka ve tabakalı olarak kaplama uygulamalarında morfolojik, mekanik, elektrokimyasal ve biyolojik özelliklerdeki değişimin tespiti; kullanılan yöntemlerin birbirine göre avantaj ve dezavantajları biyomalzeme uygulamalarında kullanımına yönelik değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

1. SPS ve PVD kaplama yöntemleriyle tek tabaka ve tabakalı kaplamalar ve aynı zamanda her iki yöntemin birlikte kullanıldığı tabakalı kaplamalar gerçekleştirilmiş ve homojen yüzey morfolojisine sahip, kaplama kalınlıkları 2µm ile 30 µm arasında değişen kaplama tabakaları elde edilmiştir.
2. Elde edilen kaplama tabakalarının kalınlıkları yüzey pürüzlülük değerlerinden doğrudan etkilenmektedir. PVD kaplama uygulamalarında parlak yüzeyler daha homojen kaplama elde edilmesini sağlarken, kaplama kalınlığının da homojen olmasını sağlamıştır. SPS kaplama uygulamaları için ise kumlanmış numune yüzeylerine uygulanan kaplamaların altlık malzeme arayüzeylerindeki birleşmenin daha kuvvetli olduğu tespit edilmiştir. ZK60 Mg alaşım yüzeyine uygulanan kumlama işleminin SPS yöntemi kullanıldığında kaplama kalitesini arttırmış, mevcut çatlakların azalmasını ve kaplamaların yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamıştır.
3. Kesitlerden alınan SEM görüntüleri artan paso sayısı ile taban malzeme ve kaplama malzemesinin birbirine daha iyi bağlandığını göstermektedir. Kaplama kalınlıkları SPS kaplamalarda artan paso sayısı ile artmıştır.

4. Artan paso sayısı yüzey pürüzlülüğünde bir miktar artışa neden olmuştur fakat artan paso sayılarında yüzey pürüzlülüğü etkisi azalmış ve kaplama yüzeyinde heterojen birikmeye neden olan parçacıkların ortaya çıkardığı pürüzlülükler etkili rol oynamaya başlamıştır.
5. XRD grafiklerinde altlık alaşıma ait Mg ve Mg elementi ile Zn ve Zr elementlerinin oluşturduğu bileşiklere ait pikler tespit edilmiştir. Kaplama tabakasının varlığı ile ve artan paso sayılarında altlık alaşımdan elde edilen pik şiddetlerinde azalma ve kaplama tabakalarına ait pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir.
6. Kaplama tabakalarından alınan genel EDS analizlerinde yapılan Ta_2O_5 ve ZrO_2 kaplamalarına ait elementel yüzdeler sitokiyometrik oranları ile örtüşmektedir. Buna ilave olarak altlıklardan herhangi bir elemente ait EDS verisi alınmamıştır. Bu durum kaplamaların yüzeyi tamamen örttüğü ve sürekli bir kaplama tabakası elde edildiğinin açık bir göstergesidir.
7. Yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilen açık devre potansiyel ölçümlerinde, kumlanmış numuneler, aynı kaplama Türünün parlatılmış numunelerinde göre. Daha pozitiftir yerlerde potansiyele sahip olduğu ve pasifler içme davranışının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Paso sayısının değerlendirildiği numunelerde artan paso sayısıyla pasifleşme davranışının sürdüğü tespit edilmiştir.
8. Korozyon analizleri sonucu elde edilen veriler ile Tafel ekstrapolasyon hesaplamaları yapılmış ve buna bağlı olarak numunelerin korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve korozyon hızları tespit edilmiştir. En düşük korozyon hızı parlatma işlemi sonrasında PVD kaplanan numunelerde gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülük değerlerinin yüksek olması korozyon ürünlerinin ve korozyon çözeltilerinin lokal bölgelerde birikmesinden ve buralarda korozyon akımının yoğunlaşması ile açıklanmıştır. Bu bölgelerde çukurcuk oluşum mekanizmaları etkili olmuş ve bu da korozyon dayanımını olumsuz etkilemiştir. Yüzey pürüzlülük değerleri daha yüksek elde edilen parlatılmış veya kumlanmış SPS kaplamalarda bu nedenle daha düşük korozyon dayanımları elde edilmiştir.
9. Aşınma deney sonuçlarından elde edilen sonuçlar, yüzey pürüzlülüklerinin ve genellikle yüzey sertliklerinin yüksek olduğu SPS yöntemi ile kaplanmış numunelerde daha yüksek aşınma dayanımları elde edildiğini göstermiştir. PVD kaplama uygulanan numunelerde elde edilen ince kaplama tabakası aşındırıcı bilye karşısında SPS kaplı numunelere göre daha fazla aşınmıştır. SPS kaplama yöntemiyle değişen paso sayısının etkisinin incelendiği numune gruplarında artan

paso sayısı sertliği arttırmış ve artan sertlik karşısında aşınma sonrası hesaplanan ortalama hacim kayıplarının azaldığı gözlemlenmiştir. Aşınma dayanımı en yüksek olan numuneler 45-KsZ ve 60-KsT numuneleri ile en yüksek paso sayılarında tek tabaka ile SPS yöntemi ile kaplanan numuneler olmuştur.

10. *S. Aureus* suşu ile gerçekleştirilen antibakteriyel analizlerde, Ta_2O_5 kaplı numuneler ZrO_2 kaplı numunelere göre daha antibakteriyel olarak tespit edilmiştir. Kumlanmış numunelerin çoğunda yüksek yüzey pürüzlülüğü, hidrofobik yapıda elde edilen yüzeyler ve bu yüzeylere ekilen bakterilerin değerlendirilmesi ile de geniş ve tutarlı bir antibakteriyel zone oluşumu gözlemlenmiştir. Parlatılmış yüzeye sahip numunelerden üst katmanda Ta_2O_5 olanlar, yüksek oranda hidrofobiklik gösteremese de antibakteriyel özellik gösterebilmiştir.
11. Tüm numuneler değerlendirildiğinde SPS yöntemiyle kaplanan numunelerin genel olarak PVD yöntemiyle kaplanan numunelere göre sertliklerinin daha yüksek elde edilebildiği, aşınma sonrası hacim kayıplarının daha düşük olduğu ve daha kalın kaplamaların elde edilebildiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra PVD yöntemiyle kaplanan numunelerde korozyon hızının, özellikle parlatılmış numunelerde daha düşük olmak üzere, tüm PVD kaplanmış numunelerde SPS yöntemleri ile kaplanan numunelere göre genellikle daha düşük korozyon hızına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kumlanmış numuneler antibakteriyel özellik göstermeye eğilimli iken, parlatma sonrası kaplanan numuneler genellikle hidrofilik özellikli olup herhangi bir antibakteriyel özellik göstermeye yatkın değildir. Buna karşın parlatılmış ve sonrasında Ta_2O_5 kaplanmış numunelerde hidrofobik özellik gözlemlenmemesine rağmen antibakteriyel özellik gözlemlenebilmiştir.
12. Kullanılan SPS yönteminde her iki kaplama tabakası için de kaplama yüzey özellikleri, aşınma özellikleri ve antibakteriyel özellikleri bakımından diğer kaplama yöntemi ile kaplanan numunelere göre üstündür. Fakat kaplama bünyesinde bulunan mikro boşluklar ise kaplamanın korozyon dayanımını olumsuz etkileyen bir rol oynamaktadır. Mevcut kaplama malzemeleri ve yöntem kullanılarak oluşan bu mikro poroziteleri gidermeye yönelik bir optimizasyon çalışması ile numuneler daha kararlı ve daha dayanıklı hale getirilebilir.
13. Vickers sertlik ölçme yöntemi her ne kadar tahribatsız bir yöntem olsa da, PVD kaplamalarda kaplama tabakalarının kırılmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda batıcı uç, özellikle pürüzlü yüzeylerde çukur bölgelerin yakınına denk geldiğinde sertliğin olduğundan çok daha düşük çıkmasına neden oluyor olabilir. Bu da yüksek

standart sapma ile sonuçların elde edilmesine neden olur. Farklı sertlik yöntemleri ile ölçüm yapılarak daha düşük standart sapmalarda sonuçlar elde edilebilinir.

14. SPS kaplamalarda küresel boyutlu toz kullanımı daha uygun ergime ve homojen kaplama sağlayacağından, küresel tozlar kullanarak kaplamaların yapılması, temas açısı ve antibakteriyel özellik bakımından üstün olan kaplamaların porozite ve gözenekliliğini azaltır ve mekanik özelliklerinin de iyileşmesini sağlayabilir.
15. Antibakteriyel özelliği tespit edilen kaplamalar için in-vitro hücre ve toksisite testleri gerçekleştirilebilir. Başarılı sonuçların eldesi durumunda in-vivo testler yapılabilir. Biyomedikal cihaz parçaları, implantlar ve sağlık hizmetlerinde kullanılan sarf malzemeler için kaplamaların gerçekleştirilmesine yönelik bir sistem tasarlanabilir. Sürekli üretimde kullanıma uygun, endüstriyel boyutta daha büyük ölçekli tasarım ve uygulamalar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Abbasi, Y. F., Panda, P., Arora, S., Layek, B., Bera, H. (2021). Introduction to tailor-made biopolymers in drug delivery applications. *Tailor-Made and Functionalized Biopolymer System*, Oxford: Woodhead Publishing.

Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., ve Jaiswal, S. (2016). Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering C*, 68, 948–963.

Aherwar, A., Singh, A. K., Patnaik, A. (2016). Cobalt Based Alloy: A Better Choice Biomaterial for Hip Implants. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 30(1), 50-55.

Ahmad, Z. (2006). *Principle of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. (First Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann.

Ahmadkhaniha, D., Sohi, M. H., Salehi, A., ve Tahavvori, R. (2016). Formations of AZ91/Al2O3 nano-composite layer by friction stir processing. *Journal of Magnesium and Alloys*, 4, 314–318.

Al Jabbari, Y. S. (2014). Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 6(2), 138-145.

Albayrak, S. ve Gul, C. (2023). *Mühendislik Alaninda Uluslararasi Teori, Araştirma ve Derlemeler, Solüsyon Plazma Püskürtme Yöntemi, Bu Yöntem Ile Uygulanan Kaplamalar Ve Kullanım Alanları. (Birinci Basım). Ankara:* Serüven Yayınevi.

Allu, H. ve Nallu, R. (2022). Tribological performance of Yttrium stabilized zirconia coatings on Ti6Al7Nb alloy in Hanks Balanced Salt. *Materials Today Proceedings, 57*(2), 515-521.

Arnould, C., Denayer, J., Planckaert, M., Delhalle, J., ve Mekhalif, Z. (2010). Bilayers coating on titanium surface: The impact on the hydroxyapatite initiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1), 75–82.

Arnould, C., Volcke, C., Lamarque, C., Thiry, P. A., Delhalle, J., ve Mekhalif, Z. (2009). Titanium modified with layer-by-layer sol-gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid: A coating for hydroxyapatite growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 497–503.

Aronson, A. S., Jonsson, N., Alberius, P. (1985). Tantalum markers in radiography: an assessment of tissue reactions. *Skeletal Radiology*, 14, 207-211.

Ashby, M. F., ve Jones, D. R. H. (2012). *Engineering Materials An Introduction to Properties, Applications, and Design*. (Fourth Edition). London: Butterworth-Heinemann, 124-159.

Ashby, M. F., Ferreira, P. J. ve Schodek, D. L. (2009). Nanomaterials Properties *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. Kidlington: Elsevier, 199-255.

Aytaç, A. ve Malayoğlu, U. (2018). Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemlerinden PVD ve JVD/DVD İnce Film Kaplamaların Karşılaştırılması ve DVD Kaplama Teknolojisinin Endüstriyel Uygulamaları Üzerine Kavramsal, *Akademik ve Teorik Bir Analiz, Savunma Bilimleri Dergisi*, 17(1), 1-34.

Bai, Y., Zhou, S.-J., Shi, L., Ma, W. ve Liu, C.-W. (2018). Fabrication and characterization of suspension plasma-sprayed fluoridated hydroxyapatite coatings for biomedical applications. *Journal of Thermal Spray Technology, 27*(1), 1322-1332.

Baker, T. W., ve Williams, J. (1955). The intermetallic compounds MgBe13 and CaBe13. *Acta Cristallographica*, 8(8), 519.

Balaji, V., Bupesh Raja, V. K., Palanikumar, K., Ponshanmugakumar, Aditya, N. ve Rohit, V. (2021). Effect of heat treatment on magnesium alloys used in automotive industry: A review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 3769-3771.

Balcerzak, M., Nowak, M., ve Jurczyk, M. (2017). Hydrogenation and electrochemical studies of La–Mg–Ni alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2), 1436-1443.

Bansal, N. P. (1993). Low Temperature Synthesis of Monolithic Transparent Ta205 Gels From Hydrolysis of Metal Alkoxide, *NASA Technical Memorandum*, 1, 106246.

Bansal, N.P. (1994). Low-temperature synthesis, pyrolysis and crystallization of tantalum oxide gels. *Journal of Materials Science, 29*, 5065–5070.

Basu, S., Ürdün, E. H., ve Cetegen, B. M. (2008). Fluid mechanics and heat transfer of liquid precursor droplets injected into high-temperature plasmas. *Journal of Thermal Spray Technology, 17*(1), 60–72.

Biswal, T. (2021). Biopolymers for tissue engineering applications: A review. Materials Today: Proceedings, 41, 397-402.

Biswas, M. C., Jony, B., Nandy, P. K., Chowdhury, R. A., Halder, S., Kumar, D., Ramakrishna, S., Hassan, M. A. ve Ahsan, M. E. (2021). Recent advancement of biopolymers and their potential biomedical applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 1, 1-24.

Block, M. S., Gardiner, D., Kent, J. N., Misiek, D. J., Finger, I. M. ve Guerra, L. (1996). Hydroxyapatite-coated cylindrical implants in the posterior mandible: 10-year observations. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 11(5), 1-12.

Brandes, E. A., ve Brook, G. B. (Editörler). (1998). *Smithells Light Metals Handbook*. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Bright, T. J., Watjen, J. I., Zhang, Z. M., Muratore, C., Voevodin, A. A., Koukis, D. I., Tanner, D. B. ve Arenas, D.J. (2013). Infrared optical properties of amorphous and nanocrystalline Ta2O5 thin films. *Journal of Applied Physics*, 114, 083515.

Cai, Y., Coyle, T.W., Azimi, G. ve Mostaghimi, J. (2016). Superhydrophobic ceramic coatings by solution precursor plasma spray. *Scientific Reports, 6*, 24670.

Canas, E., Rosado, E., Alcaazar, C., Orts, M. J., Moreno, R. ve Sanchez, E. (2022). Challenging zircon coatings by suspension plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society, 42*(10), 4369-4376.

Carpio, P., Salvador, M. D., Bornell, A., Sanchez, E. ve Monero, R. (2016). Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions, *Surface and Coatings Technology*, 307, 713-719.

Čermák, J. ve Král, L. (2008). Hydrogenation of Mg and two chosen Mg–Ni alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (24), 7464-7470.

Chang, Y. Y., Huang, H. L., Chen, H. J., Lai, C. H. ve Wen, C. Y. (2014). Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings. *Surface and Coatings Technology, 259*, 193–198.

Chen, D., Jordan, H.E., ve Gell, M. (2009). Microstructure of Suspension Plasma Spray and Air Plasma Spray Al2O3-ZrO2 Composite Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology, 18*(3), 421-426.

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

Chen, X.-H., Liu, L.-Z., Liu, J., ve Pan, F.-S. (2015). Enhanced Electromagnetic Interference Shielding of Mg–Zn–Zr Alloy by Ce Addition. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 28*(4), 492–498.

Chen, Y., Yang, Y., Zhang, W., Zhang, T., ve Wang, F. (2017). Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 92–103.

Chen, Z., Trice, R.W., Besser, M., Yang, X. ve Sordelet, D. (2004). Air-plasma spraying colloidal solutions of nanosized ceramic powders. *Journal of Materials Science, 39*(13), 4171-4178.

Cheng, Y., Cai, W., Li, H. T., ve Zheng, Y. F. (2006). Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity. *Journal of Materials Science*, 41(15), 4961–4964.

Chidambaram Seshadri, R., Dwivedi, G., Viswanathan, V., ve Sampath, S. (2016). Characterizing Suspension Plasma Spray Coating Formation Dynamics through Curvature Measurements. *Journal of Thermal Spray Technology, 25*(1), 1666-1683.

Chun, Y., Levi, D., Mohanchandra, K., Fishbein, M. ve Carman, G. (2010). Novel micro-patterning processes for thin film NiTi vascular devices. *Smart Materials and Structures*, 19(10), 105021.

Clogston, J.D. ve Patri, A.K. (2011). *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug* Delivery, New Jersey: Humana Totowa, 697.

Coudert, J. F. ve Rat, V. (2010). The role of torch instabilities in the suspension plasma spraying process. *Surface and Coatings Technology, 205*(4), 949–953.

Dai, N., Zhang, L.-C., Zhang, J., Chen Q. ve Wu, M. (2016). Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4 V alloy in NaCl solution. *Corrosion Science*. 102, 484-489.

Dalir, E., Dolatabadi, A. ve Mostaghimi, J. (2019). Modeling of Suspension Plasma Spraying Process Including Arc Movement Inside the Torch, *Journal of Thermal Spray Technologies*, 28, 1105-1125.

Dalir, E., Dolatabadi, A. ve Mostaghimi, J. (2020). Modelling the effect of droplet shape and solid concentration on the suspension plasma spraying, *International Journal of Heat and Mass Transfe*r, 161, 120317.

Ding, Z., Zhou, Q., Wang, Y., Ding, Z., Tang, Y. ve He, Q. (2021). Microstructure and properties of monolayer, bilayer and multilayer Ta2O5-based coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 47(1), 1133-1144.

Diqing, W., Jincheng, W., Gaifang, W. ve Gencang, Y. (2009). High damping properties of Mg–Si binary hypoeutectic alloys. *Materials Letters*, 63, 391-393.

Dlvo, O., ve Phys, J. C. (2013). Direct measurements of forces between different charged colloidal particles and their prediction by the theory of Derjaguin. *The Journal of Chemical Physics*, 138, 234705.

Dorozhkin, S.V. (2018), Current State of Bioceramics, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 9(4), 123242.

Ducheyne, P. (1994). Bioactive ceramics. *The Journal of Bone and Joint Surgery, British Volume*, 76(6), 861-862.

Duerig, T. (2002). The use of superelasticity in modern medicine. *MRS bulletin*, 27(2), 101-104.

Eliades, T., Eliades, G., Athanasiou, A. ve Bradley, T. G. (2000). Surface characterization of retrieved NiTi orthodontic archwires. *The European Journal of Orthodontics*, 22(3), 317-326.

Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S., ve Johansson, L. G. (2017). Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 89, 92–193.

Fali, C. ve Jungling, C. (2021). Property comparison of vacuum and air plasma sprayed tungsten coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 158422.

Fan, W. ve Bai, Y. (2016). Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings. *Ceramics International, 42*(13), 14299-14312.

Farrokhpanah, A., Coyle, T. W. ve Mostaghimi, J. (2017). Numerical Study of Suspension Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology, 26*(1), 12–36.

Fauchais, P. (2007). *Physico-chimie de la projection de suspensions*. 1 Journée Scientifique Projection Thermique de Suspension, Tours.

Fauchais, P. ve Montavon, G. (2007). Plasma Spraying: From Plasma Generation to Coating Structure. *Advances in Heat Transfer*, 40, 205-344.

Fauchais, P., Etchart-Salas, R., Rat,V., Coudert, J.-F., Caron, N. ve Wittmann-Teneze, K. (2008). Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions, *Journal of Thermal Spray Technologies*, 17(1), 31-59.

Fauchais, P., Heberlein, J. ve Boulos, M. (2014). *Thermal Spray Fundamentals*. New York: Springer.

Fauchais, P., Vardelle, M., Goutier, S. ve Vardelle, A. (2015). Key Challenges and Opportunities in Suspension and Solution Plasma Spraying. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35, 511–525.

Fontana, M. (1986). *Corrosion Engineering*. Bever, M. B. Copley, S. M., Shank, M. E., Wert, C. A. ve Wilkes G. L (Editörler). Singapore: McGraw-Hill.

Fowler, P. A., Hughes, J. M. ve Elias, R. M. (2016). Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture,* 86(12), 1781-1789.

Fox, S. L. IV (1949). Tantalum in Rhinoplastic Surgery. *Annals of Otology, Rhinology and Laryngology*, 58(1), 40-54.

Frandsen, C. J., Brammer, K. S., Noh, K., Johnston, G., ve Jin, S. (2014). Tantalum coating on TiO2 nanotubes induces superior rate of matrix mineralization and osteofunctionality in human osteoblasts. *Materials Science and Engineering C*, 37(1), 332–341.

Ganvir, A., Goel, S., Govindarajan, S., Jahagirdar,R. A., Björklund, S., Klement, U. ve Joshi, S. (2021), Tribological performance assessment of Al2O3-YSZ composite coatings deposited by hybrid powder-suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 409, 126907.

Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., ve Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials , the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425.

Geng, X., You, J. ve Zhang, C. (2016). Microstructure and Sensing Properties of CdS-ZnO1−x Coatings Deposited by Liquid Plasma Spray and Treated with Hydrogen Peroxide Solution for Nitrogen Dioxide Detection at Room Temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 286-293.

Geng, X., Zhang, C. ve Debliquy, M. (2016). Cadmium Sulfide Activated Zinc Oxide Coatings Deposited by Liquid Plasma Spray for Room Temperature Nitrogen Dioxide Detection under Visible Light Illumination. *Ceramics International, 42*(4), 4845-4852.

Gepreel, M. A.-H. ve Niinomi, M. (2013). Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, 407-415.

Gheorghita, R., Anchidin-Norocel, L., Filip, R., Dimian, M. ve Covasa, M. (2021). Applications of biopolymers for drugs and probiotics delivery. *Polymers*, 13(16), 2729.

Ghiasi, A.R., Yaghtin, A., Hosseinabadi, N. ve Ghalandari, L. (2023). Taguchi optimization of YSZ/alumina/silica colloids for suspension plasma sprayed coating process. *Ceramics International, 49*(1), 194-201.

Gitzhofer, F., Bouyer, E. ve Boulos, M.I. (1997). *Suspension Plasma Spray Deposition*. US Patent no 5609921.

Gray, J. E., ve Luan, B. (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88–113.

Gu, Y., Chen, C. F., Bandopadhyay, S., Ning, C., Zhang, Y., ve Guo, Y. (2012). Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid. *Applied Surface Science*, 258(16), 6116–6126.

Gupta, M., ve Sharon, N. M. L. (2010). *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*. Toronto: Wiley.

Guo, Y., Zhu, J., Cao, J., Qiu, Z., Chang, C., Yan, X., Yin, S., Liu, M. (2024). Pitting corrosion mechanism of BCC+FCC dual-phase structured laser cladding FeCoCrNiAl0.5Ti0.5 HEAs coating, Journal of Alloys and Compounds, 980, 173643.

Gül, C., Albayrak, S. ve Çinici, H. (2020). Characterization of tantalum oxide sol–gel-coated AZ91 Mg alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 73(5), 1249–1256.

Gül, C., Albayrak, S., Çinici, H., ve Algan Şimşek, İ. B. (2023). The effects of alkali, alkali-acid and sandblasting surface treatments applied before Tantalum-Oxide coating with magnetron sputtering on the wear behavior of 7075 Aluminum alloys. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38(2), 795-806.

Gül, C., Çömez, N., Çivi, C., ve Durmuş, H. (2019). Reliability Analysis of Brinell Hardness Results for Aged Alumix321/SiC Composites. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 72, 2311-2318.

Haghshenas, M. (2017). Mechanical characteristics of biodegradable magnesium matrix composites: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5(2), 189–201.

Hench, L. L. (1991). Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(7), 1487-1510.

Hench, L. L. ve Thompson, I. (2010). Twenty-first century challenges for biomaterials. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(4), 379-S391.

Hiromoto, S., Inoue, M., Taguchi, T., Yamane, M., ve Ohtsu, N. (2015). In vitro and in vivo biocompatibility and corrosion behaviour of a bioabsorbable magnesium alloy coated with octacalcium phosphate and hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 11(1), 520–530.

Hornberger, H., Virtanen, S., ve Boccaccini, A. R. (2012). Biomedical coatings on magnesium alloys - A review. *Acta Biomaterialia*, 8(7), 2442–2455.

Hou, H., Veilleux, J., Gitzhofer, F. ve Wang, Q. (2020). Vertical grain and columnar structured Ba(Mg1/3Ta2/3)O3 thermal barrier coating deposited by solution precursor plasma spray, *Surface and Coatings Technology*, 393, 125803.

Hu, Y.-B., Deng, J., Zhao, C., Pan, F.-S. ve Peng, J. (2011). Microstructure and mechanical properties of Mg–Gd–Zr alloys with low gadolinium contents, *Journal of Materials Science*, 46, 5838-584.

Hu, W., Xu, J., Lu, X., Hu, D., Tao, H., Munroe, P., ve Xie, Z. H. (2016). Corrosion and wear behaviours of a reactive-sputter-deposited Ta2O5 nanoceramic coating. *Applied Surface Science*, 368, 177–190.

Huang, H.-L., Tsai, M.T., Lin, Y.-J. ve Chang, Y.-Y. (2019). Antibacterial and biological characteristics of tantalum oxide coated titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation. *Thin Solid Films*, 688, 137268.

Huang, Z., Liu, W., Qi, W., Xu, W. ve Zhou, N. (2015). Effects of Bi on the microstructure and mechanical property of ZK60 alloy. *Journal of Magnesium and Alloys,* 3(1), 29-35.

Hussain, S. ve Al-Sarraf, A. (2022). Influence of Bioactive and Bio Inert Ceramic Powders on Tribology Properties of PMMA Composite Denture Base. Journal of Biomimetics, *Biomaterials and Biomedical Engineering*, 57, 1-8.

Ibrahim, M. Z., Sarhan, A. A. D., Yusuf, F. ve Hamdi, M. (2017). Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 636–667.

Iijima, M., Yamazaki, M., Nomura, Y. ve Kamiya, H. (2013). Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer-by-layer surface modification. *Chemical Engineering Science*, 85, 30-37.

Jamesh, M. I., Wu, G., Zhao, Y., McKenzie, D. R., Bilek, M. M. M., ve Chu, P. K. (2015). Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid. *Corrosion Science*, 91, 160–184.

Javid, S.M., Alavi, S., Guo, X., Zabihihesari, A., Mostaghimi, J. (2021). Torch Simulator: An analytical model for rapid prediction of inductively coupled plasma parameters, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 180, 106182.

Jaworski, R., Pawlowski, L., Pierlot, C., Roudet, F., Kozerski, S. ve Petit, F. (2010). Recent developments in suspension plasma sprayed titanium oxide and hydroxyapatite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(1-2), 240-247.

Jia, D., Liu, Y., Yi, P., Zhan, X., Ma, J. ve Mostaghimi, J. (2020). Splat formation mechanism of droplet-filled cold-textured groove during plasma spraying, *Applied Thermal Engineering*, 173, 115239.

Jiang, A., Yohannan, A., Nnolim, N. O., Tyson, T. A, Axe, L., Lee, S. L. ve Cote, P. (2002). Investigation of the structure of beta-Tantalum. *Thin Solid Films*, 437(1–2), 26.

Jimmy Wu, S.-J., Houng, B. ve Huang, B.-S. (2009). Effect of growth and annealing temperatures on crystallization of tantalum pentoxide thin film prepared by RF magnetron sputtering method. *Journal of Alloys and Compound*, 475, 488–493.

Jithendra, P., Mutlu Mohamed, J. M., Annamalai, D., Al-Serwi, R. H., Ibrahim, A. M., El-Sherbiny, M., Rajam, A. M., Eldesoqui, M. ve Mansour, N. (2023). Biopolymer collagen-chitosan scaffold containing Aloe vera for chondrogenic efficacy on cartilage tissue engineering, *International Journal of Biological Macromolecules*, 248, 125948.

Jones, J. R., Brauer, D. S., Hupa, L. ve Greenspan, D. C. (2016). Bioglass and bioactive glasses and their impact on healthcare. *International Journal of Applied Glass Science*, 7(4), 423-434.

Kainer, K. U. (Editör). (2003). *Magnesium: Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications.* Weinheim: Wiley-VCH.

Karparvarfard, S. M. H., Shaha, S.K., Behravesh, S. B., Jahed, H. ve Williams, B.W. (2017). Microstructure, texture and mechanical behavior characterization of hot forged cast ZK60 magnesium alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, 33(9), 907-918.

Karthikeyan, J., Berndt, C.C., Tikkanen, J., Reddy, S. ve Herman, H. (1997). Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits. *Materials Science and Engineering: A*, 238, 275-286.

Kayhan, S. M., Tahmasebifar, A., Koç, M., Usta, Y., Tezcaner, A. ve Evis, Z. (2016) Experimental and numerical investigations for mechanical and microstructural characterization of micro-manufactured AZ91D magnesium alloy disks for biomedical applications. *Materials and Design*, 93, 397-408.

Kern, F., Palmero, P., Garcia Marro, F. ve Mestra, A. 2015. Processing of alumina–zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. *Ceramics International*, 41(1)B, 889-898.

Kiahosseini, S. R., Afshar, A., Mojtahedzadeh Larijani, M. ve Yousefpour, M. (2017). Structural and corrosion characterization of hydroxyapatite/zirconium nitride-coated AZ91 magnesium alloy by ion beam sputtering. *Applied Surface Science*, 40,172-180.

Kibar, A. (2016). Süperhidrofobik ve hidrofobik yüzeyler üzerinde sıvı damlası gaz kabarcığı ve sıvı jeti dinamiğinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(7), 612-619.

Killinger, A., Gadow, R., Mauer, G., Guignard, A., Vassen, R. ve Stöver, D. (2011). Review of new developments in suspension and solution precursor thermal spray processes. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20(4), 677–695.

Kokubo, T. (Editör). (2008). *Bioceramics and their clinical applications*. North America: Woodhead Publishing.

Kokubo, T., Kim, H. M., ve Kawashita, M. (2003). Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, 24(13), 2161–2175.

Kumar, A. M., Khan, M. Y., Khan, A., Husseim, M. A., Dafalla, H., Jang, S. H. ve Ramakrishne, S. (2022). Novel polymer nanocomposite based on polypyrrole and ZrO2 reinforced BN nanosheets: Prospective utilization as implant coatings for TiNbZr bio-implant alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 287, 126205.

Kumar, R. M., Kuntal, K. K., Singh, S., Gupta, P., Bhushan, B., Gopinath, P. ve Lahiri, D. (2016). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating on Mg–3Zn alloy for orthopaedic application. *Surface and Coatings Technology*, 287, 82-92.

Kumari, R. ve Majumdar, J.D. (2017). Studies on corrosion resistance and bio-activity of plasma spray deposited hydroxylapatite (HA) based TiO2 and ZrO2 dispersed composite coatings on titanium alloy (Ti-6Al-4V) and the same after post spray heat treatment. *Applied Surface Science*, 420, 935-943.

Kuo, P. Yang, P.-F., Zhang, P.-J., Yang, Y.-F., Yu, H.-B., Dai, K.-R., Hong, W.-Q., Ke, M.-Z., Cai, T.-D., Tao, J.-C. (2013). The use of nickel-titanium alloy in orthopedic surgery in China. *Slack Orthopedics*, 12(1), 111-116.

Kuo, T.-Y., Chin, W.-H., Chien, C.-S., Hsieh, Y.-H. (2019). Mechanical and biological properties of graded porous tantalum coatings deposited on titanium alloy implants by vacuum plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 372, 399-409.

Lashmi, P.S., Ananthapadmanabhan, P.V., Unnikrishnan, G. ve Aruna, S.T. (2020). Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(8), 2731-2745.

Lee, D., Gwon, J., Huang, R., Picha, D.H. ve Wu, Q. (2024). Bio-based nanomaterial suspensions as sprayable coatings for maintaining blueberry postharvest quality. *Food Hydrocolloids*, 150, 109743.

Li, X., Chu, C. ve Chu, P. K. (2016). Effects of external stress on biodegradable orthopedic materials: A review. *Bioactive Materials*, 1(1), 77–84.

Li, X., Wang, L., Yu, X., Feng, Y., Wang, C., Yang, K. ve Su, D. (2013). Tantalum coating on porous Ti6Al4V scaffold using chemical vapor deposition and preliminary biological evaluation. *Materials Science and Engineering C*, 33(5), 2987–2994.

Li, X., Wang, Y., Wang, F. ve Liang, A. (2021). Ta2O5 in-situ composite Ta-based nanocrystalline coating with wonderful wear resistance and related wear mechanisms. *Materials Letters*, 298, 130000.

Liang, J., Lei, Z., Qiu, X., Xing, F., Zhang, X., Ruan, Y. ve Su, J. (2024). Study on corrosion characteristics and mechanism of laser powder bed fusion of Mg–Zn–Zr alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 30, 6366-6375.

Liu, C., Xin, Y., Tang, G., ve Chu, P. K. (2007). Influence of heat treatment on degradation behavior of bio-degradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering A*, 456(1–2), 350–357.

Liu, G. Y., Hu, J., Ding, Z. K., ve Wang, C. (2011). Formation mechanism of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1118–1124.

Liu, S.-H., Telles, J.P., Li, C.-J., Li, C.-X. ve Guo, H.-B. (2022). A review and progress of multiphase flows in atmospheric and low pressure plasma spray advanced coating. *Materials Today Physics*, 27, 100832.

Liu, W.C., Dong, J., Zhang, P., Yao, Z.Y., Zhai, C.Q. ve Ding, W.J. (2009). High cycle fatigue behavior of as-extruded ZK60 magnesium alloy. *Journal of Materials Science*, 44, 2916–2924.

Lucas, L.C. ve Lemons, J.E. (1992). Biodegradation of Restorative Metallic Systems. *Advances in Dental Research*, 6(1), 32-37.

Lugscheider, E., Eschnauer, H., Hauser, B. ve Jager, D. (1985). Vacuum plasma spraying of tantalum and niobium, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 3, 2469.

Lv, S., Meng, F., Lu, X., Yang, Q., Qiu, X., Duan, Q. ve Meng, J. (2019). Influence of Nd addition on microstructures and mechanical properties of a hot-extruded Mg−6.0Zn−0.5Zr (wt.%) alloy. *Journal of Alloys and Compounds, 806*, 1166-1179.

Machado, L. ve Savi, M. (2003). Medical applications of shape memory alloys. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 36, 683-691.

Mahmud Abir, M. M., Otsuka, Y., Ohnuma, K. ve Miyashita, Y. (2022). Effects of composition of hydroxyapatite/gray titania coating fabricated by suspension plasma spraying on mechanical and antibacterial properties. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 125, 104888.

Majumdar, J. D., Bhattacharyya, U., Biswas, A., ve Manna, I. (2008). Studies on thermal oxidation of Mg-alloy (AZ91) for improving corrosion and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 202(15), 3638–3642.

Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., ve Rajamanickam, A. (2010). Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2(1), 40–54.

Manoj Kumar, R., Kuntal, K. K., Singh, S., Gupta, P., Bhushan, B., Gopinath, P., ve Lahiri, D. (2016). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating on Mg-3Zn alloy for orthopaedic application. *Surface and Coatings Technology*, 287, 82–92.

Mao-liang, H., Ze-sheng, J., Xiao-yu, C., Qu-dong, W. ve Wen-jiang, D. (2012). Solid-state recycling of AZ91D magnesium alloy chips. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 68-73.

Merche, D., Vandencasteele, N. ve Reniers, F. (2012). Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films, 520(13)*, 4219-4236.

Mereau, T. M. ve Ford, T. C. (2006). Nitinol compression staples for bone fixation in foot surgery. *Journal of the American Podiatric Medical Association*, 96(2), 102-106.

Mohammed, S. S., Qadir, R. A., Ahmed, A. H., Mohammedamin, A. A. ve Ahmed, A. H. (2023). The development of Biomaterials in Medical Applications: A review. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 6(2), 27-39.

Mohammed, S., Balci, E., Dagdelen, F. ve Saydam, S. (2022). Comparison of Thermodynamic Parameters and Corrosion Behaviors of Ti50Ni25Nb25 and Ti50Ni25Ta25 Shape Memory Alloys. *Physics of Metals And Metallography*, 123(14), 1427-1435.

Narayan, R. J. (2012). *Materials for Medical Devices, Medical Application of Stainless Steels*., Ohio: ASM International, 23, 199-210.

Nie, J. F. ve Wang, Y. (2019). Microstructural design for advanced light metals. *MRS Bulletin*, 44, 281-286.

Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), 477–486.

Niinomi, M. (2008). Metallic biomaterials. *Journal of Artificial Organs*, 11, 105-110.

Nouri, A. ve Wen, C. (2021). *Stainless steels in orthopedics, Structural Biomaterials*, Oxford: Woodhead Publishing, 67-101.

Nowakowska, M., Latka, L., Sokolowski, P., Szala, M., Toma, F.-L. ve Walczak, M. (2022). Investigation into microstructure and mechanical properties effects on sliding wear and cavitation erosion of Al2O3–TiO2 coatings sprayed by APS, SPS and S-HVOF. *Wear*, 508-509, 204462.

Okazaki, Y. ve Gotoh, E. (2008). Metal release from stainless steel, Co–Cr–Mo–Ni–Fe and Ni–Ti alloys in vascular implants. *Corrosion Science*, 50(12), 3429-3438.

Oshida, Y. (2007). *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. (Second Edition). Indianapolis: Elsevier.

Padture, N.P., Gell, M. ve Jordan, E.H. (2002). Materials science-thermal barrier coatings for gas turbine engine applications. *Science*, 296(5566), 280–284.

Pan, F., Yang, M. ve Chen, X. (2016). A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, 32(12), 1211–1221.

Pandis, N., Bourauel, C. P. (2010). Nickel-titanium (NiTi) arch wires: the clinical significance of super elasticity. *Seminars in* Orthodontics, 16(4), 249-257.

Pasinli, A., Yuksel, M., Celik, E., Sener, S., ve Tas, A. C. (2010). A new approach in biomimetic synthesis of calcium phosphate coatings using lactic acid-Na lactate buffered body fluid solution. *Acta Biomaterialia*, 6(6), 2282–2288.

Pateyron, B., Calve, N. ve Pawłowski, L. (2013). Influence of water and ethanol on transport properties of the jets used in suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 220, 257-260.

Pawlowski, L. (2009). Suspension and solution thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203(19), 2807-2829.

Peppas, N. A. ve Langer, R. (1994). New challenges in biomaterials. *Science*, 263(5154), 1715-1720.

Perez, N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*. Boston, New York: Kluwer Academic Publishers.

Plant, S. D., Grant, D. M., Leach, L. (2005). Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy. *Biomaterials*, 26(26), 5359-5367.

Potnuru, A., Wu, L., Tadesse, Y. (2014). Artificial heart for humanoid robot. *Electroactive Polymer Actuators and Devices: Proceedings of the SPIE*, 9056, 16.

Predko, P., Rajnovic, D., Grilli, M.L., Postolnyi, B.O., Zemcenkovs, V., Rijkuris, G., Pole, E. ve Lisnanskis, M. (2021). Promising Methods for Corrosion Protection of Magnesium Alloys in the Case of Mg-Al, Mg-Mn-Ce and Mg-Zn-Zr: A Recent Progress Review. *Metals*, 11, 1133.

Rahmati, B., Sarhan, A. A. D., Zalnezhad, E., Kamiab, Z., Dabbagh, A., Choudhury, D., ve Abas, W. A. B. W. (2015a). Development of tantalum oxide (Ta-O) thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy to enhance mechanical properties and biocompatibility. *Ceramics International*, 42(1), 466–480.

Rahmati, B., Zalnezhad, E., Sarhan, A. A. D., Kamiab, Z., Nasiri Tabrizi, B., ve Abas, W. A. B. W. (2015b). Enhancing the adhesion strength of tantalum oxide ceramic thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy by thermal surface treatment. *Ceramics International*, 41(10), 13055–13063.

Ramakrishna, S., Huang, Z.-M., Kumar, G. V, Batchelor, A. W., ve Mayer, J. (2003). *An Introduction to Biocomposites - Series on Biomaterials and Bioengineering Vol.1*. South Carolina: Imperial College Press.

Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., ve Kam, W. L. (2001). Biomedical applications of polymer-composite materials : a review. *Composites Science and Technology*, 61, 1189–1224.

Ravaglioli, A. ve Krajewski, A. (1991). *Bioceramics: Materials· Properties Applications*. Dordrecht: Springer.

Razavi, M., Fathi, M., Savabi, O., Vashaee, D. ve Tayebi, L. (2015). In vivo assessments of bioabsorbable AZ91 magnesium implants coated with nanostructured fluoridated hydroxyapatite by MAO/EPD technique for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 48, 21-27.

Rebelo, R., Fernandes, M. ve Fangueiro, R. (2017). Biopolymers in medical implants: a brief review. *Procedia Engineering*, 200, 236-243.

Ren, Y., Zhou, H., Nabiyouni, M., ve Bhaduri, S. B. (2015). Rapid coating of AZ31 magnesium alloy with calcium deficient hydroxyapatite using microwave energy. *Materials Science and Engineering C*, 49, 364–372.

Rojaee, R., Fathi, M., ve Raeissi, K. (2014). Comparing nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 alloy samples via sol-gel and electrophoretic deposition for biomedical applications. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 13(4), 409–414.

Rosado, E., Canas, E., Recio, P., Sanchez, E. ve Moreno, R. (2024). ZrSiO4/ZrO2 thermal barrier coatings produced by suspension plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 44(1), 460-470.

Roy, M., Bandyopadyay, A., Bose, S. (2017). *Materials for Bone Disorders Ceramics in Bone Grafts and Coated Implants,* Washington: Academic Press,

Sahoo, B. N. ve Panigrahi, S. K. (2016). Synthesis, characterization and mechanical properties of in-situ (TiC-TiB2) reinforced magnesium matrix composite. *Materials and Design*, 109, 300-313.

Samiksha, M., Gnanamoorthy, R. ve Otsuka, Y. (2022). Fretting wear characteristics of suspension plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrate for orthopedic applications. *Journal of Materials Engineering and Performance, 31*, 7290-7301.

Sapuan, S., Nukman, Y., Osman, N. A. ve Ilyas, R. A. (2020). *Composites in biomedical applications*. Boca Reton: CRC Press.

Sarraf, M., Razak, B.A., Tabrizi, B.N., Dabbagh, A., Abu Kasim, N.H., Basirun, W.J. ve Suliman, E. B. (2017). Nanomechanical properties, wear resistance and in-vitro characterization of Ta2O5 nanotubes coating on biomedical grade Ti–6Al–4V. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 66, 159-171.

Schweitzer, P. A. (2010). *Fundamentals of Corrosion Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. London: CRC Press.

Shahin, M., Munir, K., Wen, C. ve Li, Y. (2020). Magnesium matrix nanocomposites for orthopedic applications: A review from mechanical, corrosion, and biological perspectives, *Acta Biomaterialia*, 96, 1-19.

Sharifi, N., Dolabati, A., Pugh, M. ve Moreau, C. (2019). Anti-icing performance and durability of suspension plasma sprayed TiO2 coatings. *Cold Regions Science and Technology*, 159, 1-12.

Singh Raman, R. K., Jafari, S., ve Harandi, S. E. (2015). Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. *Engineering Fracture Mechanics*, 137, 97–108.

Singh, A. V. (2011). Biopolymers in drug delivery: a review. *Pharmacologyonline*, 1, 666-674.

Song, G. L., ve Atrens, A. (1999). Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 1(1), 11–33.

Song, G.-L. (Editör). (2011). *Corrosion of magnesium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing.

Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., ve Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734. 95

Stoppel, W. L., Ghezzi, C. E., McNamara, S. L., B. Iii, L. D. ve Kaplan, D. L. (2015). Clinical applications of naturally derived biopolymer-based scaffolds for regenerative medicine. *Annals of Biomedical Engineering*, 43, 657-680.

Sun, Y. S., Chang, J. H. ve Huang, H. H. (2013). Corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface coated with amorphous tantalum pentoxide. *Thin Solid Films, 528*, 130–135.

Sun, Y.-Q., Zhu, Y.-S., Luo, X.-T., Yang, G.-J., Li, C.-J. (2024). Plasma sprayed K2Ti6O13 as thermal barrier coatings with high thermal swing for diesel piston enabled by inter-splat bonding and porosity tailoring. *Surface and Coating Technology*, 483, 130726.

Surmeneva, M. A., Tyurin, A. I., Mukhametkaliyev, T. M., Pirozhkova, T. S., Shuvarin, I. A., Syrtanov, M. S. ve Surmenev, R. A. (2015). Enhancement of the mechanical properties of AZ31 magnesium alloy via nanostructured hydroxyapatite thin films fabricated via radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 46, 127-136.

Tahmasebifar, A., Kayhan, S. M., Evis, Z., Tezcaner, A., Çinici, H., ve Koç, M. (2016). Mechanical, electrochemical and biocompatibility evaluation of AZ91D magnesium alloy as a biomaterial. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 906–919.

Tao, S., Yang, J., Shao, F., Zhao, H., Zhong, X., Zhuang, Y., Sheng, J., Ni, J. ve Li, K. (2022). Effect of cracks on thermal shock behavior of plasma-sprayed thick thermal barrier coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 32, 4998-5014.

Tarasi, F., Medraj, M., Dolabati, A., Oberste-Berghaus, J. ve Moreau, C. (2008). Effective parameters in axial injection suspension plasma spray process of alumina-zirconia ceramics. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 685-691.

Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J. ve Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1), 2-30.

Tingaud, O., Grimaud, A., Denoirajean, A., Montavon, G., Sıçan, V., Coudert, J.F., Fauchais, P., ve Chartier, T. (2008). Suspension plasma-sprayed alumina coating structures: Operating parameters versus coating architecture. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 662-670.

Tokunaga, T., Sotomoto, K., Ohno, M. ve Matsuura, K. (2020). Development of High Corrosion- and Wear-Resistant Al-Si Alloy Coating on AZ80 Mg Alloy by Hot Extrusion. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 6355–6362

Tsakiris, V., Tardei, C. ve Clicinschi, F. M. (2021). Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants–A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(6), 1884-1905.

Uricchio, A. ve Fanelli, F. (2021). Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Processes for the Deposition of Nanocomposite Coatings. *Processes*, 9(11), 2069.

Valente, K. P., Brolo, A. ve Suleman, A. (2020). From dermal patch to implants—applications of biocomposites in living tissues. *Molecules*, 25(3), 507.

VanEvery, K., Krane M. J. M. ve Trice, R. W. (2012). Parametric study of suspension plasma spray processing parameters on coating microstructures manufactured from nanoscale yttria-stabilized zirconia. *Surface and Coatings Technology*, 206(8-9), 2464–2473.

Verbeek A. T. J. (1992). *Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings: Production, Characterization and Testing*, Doktora Tezi, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands.

Vassen, R., Jarligo M.O., Steinke, T., Mack, D. ve Detlev, S. (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 205(4), 938–942.

Vassen, R., Kassner, H., Mauer, G. ve Stover, D. (2009). Suspension Plasma Spraying: Process Characteristics and Applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(1–2), 219–225.

Virtanen, S. (2011). Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(20), 1600–1608.

Viswanathan, V., Laha, T., Balani, K., Agarwal, A. ve Seal, S. (2006). *Material Science and Engineering R*, 54, 121–285.

Von Niessen, K. ve Gindrat, M. (2011). Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, 736-743.

Waldbillig, D. ve Kesler, O. (2009). The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203(15), 2098-2101.

Waldbilling, D., Kesler, O. (2011). Effect of suspension plasma spraying process parameters on YSZ coating microstructure and permeability. *Surface and Coatings Technology*, 205(23-24), 5483-5492.

Wang, J., Li, D.D., Yu, X., Jing, X.Y., Zhang, M.L., Jiang, Z.H. Hydrotalcite conversion coating on Mg alloy and its corrosion resistance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 494(1-2), 271-274.

Wang, W.Z., Coyle, T., Zhao, D. (2014). Preparation of Lanthanum Zirconate Coatings by the Solution Precursor Plasma Spray, Journal of Thermal Spray Technology, 23(5), 827-832.

Wang, X. J., Hu, X. S., Liu, W. Q., Du, J. F., Wu, K., Huang, Y. D., and Zheng, M. Y. (2017). Ageing behavior of as-cast SiCp/AZ91 Mg matrix composites. Materials Science and Engineering A, 682, 491-500.

Wayman, C. (1980). Some applications of shape-memory alloys. *JOM The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 32, 129-137.

Westengen, H. (2001). Magnesium Alloys: Properties and Applications. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 4746–4753.

Witte, F., ve Eliezer, A. (2012). Biodegradable metals. *Degradation of Implant Materials*, 77, 93–109.

Xie, H., Wei, Y., Jiang, B., Tang, C. ve Nie, C. (2021). Tribological properties of carbon nanotube/SiO2 combinations as water-based lubricant additives for magnesium alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 138–149.

Xin, Y., Hu, T., ve Chu, P. K. (2011a). In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia*, 7(4), 1452–1459.

Xin, Y., Hu, T., ve Chu, P. K. (2011b). Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO3-. *Corrosion Science*, 53(4), 1522–1528.

Xin, Y., Liu, C., Huo, K., Tang, G., Tian, X. ve Chu, P.K. (2009). Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2554-2557.

Xin, Y., Liu, C., Zhang, X., Tang, G., Tian, X., ve Chu, P. K. (2007). Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids. *Journal of Materials Research*, 22(07), 2004–2011.

Xiong, Y., Lu, C., Wang, C., ve Song, R. (2015). Degradation behavior of n-MAO/EPD bio-ceramic composite coatings on magnesium alloy in simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 258–265.

Xu, J., Hu, W., Xie, Z. H., ve Munroe, P. (2016). Reactive-sputter-deposited β-Ta2O5 and TaON nanoceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy against wear and corrosion damage. *Surface and Coatings Technology*, 296, 171–184.

Xu, K., Liu, K., Liao, H., Dosta, S. ve Zhang, C. (2022). Suspension Plasma Sprayed ZnO Coatings for CO2 Gas Detection. *Journal of Thermal Spray Technology*, 32, 72-81.

Xu, P., Coyle, T.W., Pershin, L. ve Mostaghimi, J. (2018a). Fabrication of micro-/nano-structured superhydrophobic ceramic coating with reversible wettability via a novel solution precursor vacuum plasma spray process. *Materials and Design*, 160, 974-984.

Xu, P., Coyle, T.W., Pershin, L. ve Mostaghimi, J. (2018b). Superhydrophobic ceramic coating: Fabrication by solution precursor plasma spray and investigation of wetting behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 523, 35-44.

Xu, P., Meng, G., Liu, G., Coyle, T.W., Pershin, L. ve Mostaghimi, J. (2022). Columnar-structured thermal barrier coatings deposited via the water-based suspension plasma spray process, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55, 204001.

Xu, P., Meng, G., Pershin, L., Mostaghimi, J. ve Coyle, T.W. (2021). Control of the hydrophobicity of rare earth oxide coatings deposited by solution precursor plasma spray by hydrocarbon adsorption, *Journal of Materials Science and Technology*, 62, 107–118.

Xu, P., Mostaghimi, J., Coyle, T.W. ve Pershin, L. (2017). *Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development*, *Suspension plasma spray of yttria stabilized zirconia* coatings, New York: Wiley-The American Ceramic Society.

Yadav, V.S., Sankar, M.R. ve Pandey, L.M. (2020). Coating of bioactive glass on magnesium alloys to improve its degradation behavior: Interfacial aspects, *Journal of Magnesium and Alloys*, 8, 999-1015.

Yan, Y., Neville, A. ve Dowson, D. (2007). Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments. *Wear*, 263(7-12), 1105-1111.

Yi, P., Jia, D., Zhan, X., Xu, P. ve Mostaghimi, J. (2019). Coating solidification mechanism during plasma-sprayed filling the laser textured grooves, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 142, 118451.

Yoneyama, T., Doi, H., Hamanaka, H., Okamoto, Y., Mogi, M. ve Miura, F. (1992). Super-Elasticity and thermal behavior of Ni-Ti alloy orthodontic arch wires. Dental Materials Journal, 11(1), 1-10, 111.

Yoo, C.-M., Nam, H.-G., Shin, J.-H., Hwang, M.-H., Baek, S.-M. ve Son, H.-G. (2016). Stabilization of the surface of nitinol stent for cerebral aneurysm prevention. *대한전자공학회 학술대회*, 1612-1615.

Zakaria, A., Hamdi, M., Todoh, M., Yusof, F. ve Arai, K. (2024). Development and characterization of plasma electrolytic oxidation containing hydroxyapatite coating on selective laser melted Ti6Al4V porous scaffold. *Surface and Coatings Technology*, 448, 131059.

Zarrintaj, P., Seidi, F., Azarfam, M. Y., Yazdi, M. K., Erfani, A., Barani, M., Chauhan, N. P. S., Rabiee, N., Kuang, T., Kucinska-Lipka, J., Saeb, M.R. ve Mozafari, M. (2023). Biopolymer-based composites for tissue engineering applications: A basis for future opportunities. *Composites Part B: Engineering*, 258, 110701.

Zhang, C., Geng, X., Li, H., He, P.-J., Planche, M.P., Liao, H., Olivier, H.G. ve Debliquy, M. (2015). Microstructure and Gas Sensing Properties of Solution Precursor Plasma-sprayed Zinc Oxide Coatings, *Materials Research Bulletin*, 63, 67-71.

Zhang, C., Geng, X., Li, J., Luo, Y. ve Lu, P. (2017). Role of Oxygen Vacancy in Tuning of Optical, Electrical and NO2 Sensing Properties of ZnO1-x Coatings at Room Temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 886-893.

Zhang, L., Zhang, J., Chen, C., ve Gu, Y. (2015). Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications. *Corrosion Science*, 91, 7–28.

Zhao, P., Bai, Y., Ma, W., Li, D., Wang, Y., Lou, S. ve Wang, Q. (2022). Magnetic properties and Tb diffusion of sintered Nd–Fe–B magnets by suspension plasma spraying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 557, 169497.

Zheng Y.F., Gu X.N., ve Witte F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77, 1–34.

Zheng, J., Wen, K., Liu, Y., Gao, L., Ma, Z. ve Diao, X. (2020). Laser irradiation behavior of plasma-sprayed tantalum oxide coatings. *Ceramics Internatinal*, 46, 3875-3881.

Zheng, Y. (2015). *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. Boca Raton: CRC Press.

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

Zindani, D., Kumar, K. ve Davim, J.P. (2019). *Mechanical Behaviour of Biomaterials*, *Metallic biomaterials,* Oxford: Woodhead Publishing, 83-99

Gazili olmak ayrıcalıktır