T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMALZEME OLARAK Mg-Sn-X (X=Mn, Ca) ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ, MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE KAPLANMASI VE BİYOÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ALİ EMRE GÜLEÇ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMALZEME OLARAK Mg-Sn-X (X=Mn, Ca) ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ, MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE KAPLANMASI VE BİYOÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ALİ EMRE GÜLEÇ

DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. MEHMET TARAKÇI

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PRODUCTION OF Mg-Sn-X (X = Mn, Ca) ALLOYS AS A BIOMATERIALS, COATING BY MICRO ARC OXIDATION METHOD AND SEARCHING FOR BIODEGRADABLE PROPERTIES

ALİ EMRE GÜLEÇ

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. MEHMET TARAKÇI

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/03/2019 tarih ve 2019/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/03/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ali Emre GÜLEÇ'in tez çalışması, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI
ÜYE	: Prof. Dr. Yücel GENÇER
ÜYE	: Prof. Dr. Recep ARTIR
ÜYE	: Doç. Dr. Mediha İPEK
ÜYE	: Prof. Dr. Osman ÖZTÜRK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ..... Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasında, yapay vücut sıvısı (YVS) içinde, vücut içinde kullanılabilme limitinden daha hızlı çözünen, potansiyel bir biyomalzeme olarak magnezyumun biyoçözünürlük özelliklerine, alaşımlandırma ve Mikro Ark Oksidasyon (MAO) yöntemiyle kaplamanın etkisi incelenmiştir. Öncelikle saf Mg, Mg-Sn-Ca ve Mg-Sn-Mn üçlü alaşımları döküm yoluyla hazırlanmıştır. Ön karakterizasyon işlemlerinin ardından, bu alaşımlar MAO yöntemiyle 5 dakika süreyle kaplanmıştır. MAO kaplamanın morfolojisi, faz dağılımı ve kimyasal bileşimleri incelenmiştir. Alaşımlar ve MAO kaplanan alaşımlar 1-4 hafta süre ile YVS içerisinde teste tabi tutulmuş ve kütle değişimi ile biyoçözünürlük davranışları incelenmiştir. Ayrıca hem YVS testleri öncesinde hem de YVS testleri sonrasında kaplamanın ve yüzeyde oluşan yeni yapıların yüzey morfolojisi ve kimyasal özellikleri XRD, SEM, SEM-EDS, FTIR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Mg-Sn-Mn alaşımlarında sadece Mg fazı, Mg-Sn-Ca alaşımlarında ise Mg, CaMgSn ve Mg_2Ca fazları oluşmuştur. MAO kaplama sonrasında her iki alaşım grubunda da ayrıca MgO fazı oluşmuştur. YVS testleri sonunda bazı kaplamalarda ve alaşımlarda $CaCO_3$ ve $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroksiapatit) fazları tespit edilmiştir. YVS testi yapılan numunelerin kesitten yapılan incelemelerinde numunenin dış bölgelerinin Ca ve P açısından zengin olduğu, iç bölgelerinde ise Mg ve alaşım elementlerinin yoğun olduğu bulunmuştur. Mg-Sn-Ca alaşımlarında, saf Mg ve Mg-Sn-Mn alaşımına göre daha kalın bir MAO kaplama oluşmuştur. Yüksek miktarda Ca içeren alaşımların biyoçözünürlüğünün en fazla olduğu tespit edilmiştir. Kısa süreli YVS testlerinde kütle kaybı düşükken, YVS testi süresinin uzamasıyla kütle kayıplarında artış gözlenmiştir. Ca ve Mn ile alaşımlandırmanın genel olarak korozyon direncini artıran gözle görünür bir katkısı tespit edilemese de hem Mn içerikli alaşımlarda hem de Ca içerikli alaşımlarda atomik olarak %1 civarında yapılan Ca ve Mn ilavesinin en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir. Bununla beraber, MAO kaplamanın bütün alaşımlarda YVS çözeltisi içerisindeki korozyon direncini, kayda değer bir şekilde artırdığı tespit edilmiştir.

SUMMARY

In this thesis, the effect of alloying and micro arc oxidation (MAO) method over the biodegradability properties of magnesium as a potential biomaterial (which is soluble in simulated body fluid (SBF) faster than the limit of usability in the body) was investigated. Firstly, pure Mg, Mg-Sn-Ca and Mg-Sn-Mn ternary alloys were prepared by casting. After pre-characterization, these alloys were coated with MAO for 5 minutes. The morphology, phase distribution and chemical composition of the MAO coating were investigated. Alloys and MAO coated alloys were tested in SBF for 1-4 weeks and biodegradability behaviors were examined by using mass change method. In addition, both surface morphology and chemical properties of the coating and new structures formed on the surface before and after SBF tests were characterized by XRD, SEM, SEM-EDS, FTIR methods. While only Mg phase was detected in Mg-Sn-Mn alloys, Mg, CaMgSn and Mg_2Ca phases were determined in Mg-Sn-Ca alloys. After the MAO coating, the MgO phase was formed in both alloy groups. At the end of SBF tests, $CaCO_3$ and $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hydroxyapatite) phases were determined in some coatings and alloys. SBF test samples were examined from the cross-section and found that outer region of the layer is rich in Ca and P. Mg and alloy elements were detected enormously inner region of the layer. A thicker MAO coating was formed in Mg-Sn-Ca alloys than the pure Mg and Mg-Sn-Mn alloys. The maximum biodegradability has been determined in the alloys of containing high amounts of Ca. While the mass loss was limited in short-term SBF tests, mass loss increased with prolongation of SBF test period. Although alloying with Ca and Mn was not developed corrosion resistance, it has been found that the addition of Ca and Mn, about 1% atomically, in both Mn-containing alloys and Ca-containing alloys give the best results in corrosion resistance. Moreover, it was determined that the MAO coating significantly increased the corrosion resistance in the SBF solution for all the alloys.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam öncesinde ve sırasında, uzun yıllardır tüm görüşlerini, bilgi ve deneyimleriyle benimle paylaşan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü öğretim üyesi ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, her konuda destek olan kıymetli hocam Doç. Dr. Yücel GENÇER'e teşekkür ederim.

Tez İzleme Kurulu'nda yer alarak deneyimlerini ve fikirlerini esirgemeyen Marmara Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Recep ARTIR'a teşekkür ederim. Ayrıca tez jürimde yer alan, Sakarya Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mediha İPEK'e ve GTÜ Öğretim Üyesi Prof. Dr. Osman ÖZTÜRK'e teşekkürü borç bilirim.

Gebze Teknik Üniversitesi ile henüz lisans eğitimimin başında tanışmama ve tercih etmeme sebep olan, ayrıca eğitimim süresince devamlı yol gösteren kıymetli hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan çalışma grubu arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Sezgin CENGİZ'e, Öğr. Gör. Dr. Kerem Özgür GÜNDÜZ'e, Dr. Yunus AZAKLI'ya, Mehmet YAZICI'ya ve Zafer Çağatay ÖTER'e; analiz cihazlarının kullanılmasında büyük katkıları olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli büyüklerim Öğr. Gör. Ahmet NAZIM'a ve Tekniker Adem ŞEN'e şükranlarımı sunarım.

Tez dönemimde, dostluklarıyla her an bana destek olan Arş. Gör. Ebubekir Sıddık AYDIN'a ve Arş. Gör. Mehmet Türker TAKCI'ya teşekkür ederim.

Üzerimde büyük emekleri olan, zor bir hayatta her türlü fedakarlığı gösteren, hakkı hiçbir koşulda ödenemeyecek olan sevgili annem Fatma UÇARLAR'a, beni her şartta destekleyen ağabeyim Emrah GÜLEÇ'e, teşekkür ederim.

Ayrıca, varlığı ile hayatıma büyük anlam katan, her zaman moral ve destek veren sevgili hayat arkadaşım Nazlı İrem AZAK'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, bu doktora tez çalışmasını "2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı" kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a da desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tez Çalışmasının Çıkış Noktası	1
1.2. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	4
2. KONU, KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ	6
2.1. Konu ve Kapsam	6
2.2. MAO PROSESİ	9
2.2.1. MAO İşleminin Uygulama Alanları	12
2.2.2. MAO Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları	13
2.2.3. MAO Prosesi İçin Gerekli Ekipmanlar	14
2.2.4. MAO Prosesinin Akım – Voltaj Dinamiği	15
2.2.5. MAO ile Kaplamada Deşarj Oluşumu Mekanizması	18
2.2.6. Kaplama Oluşum Mekanizması	19
2.2.7. MAO Prosesini Etkileyen Parametreler	21
2.2.8. Mg ve Mg Alaşımları Üzerine Yapılan MAO Çalışmaları	25
2.3. Biyoçözünür Metalik Malzemeler	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	36
3.1. Alaşım Hazırlama	37

3.1.1. Mg-Sn-Ca Alaşımlarının Hazırlanması 37
3.1.2. Mg-Sn-Mn Alaşımlarının Hazırlanması 38
3.2. Alaşımların Boyutlandırılması 40
3.3. Kaplama Öncesi Ön Karakterizasyon İşlemleri 41
3.3.1. Alaşımları Zımparalama ve Delik Delme 41
3.3.2. Alaşımların Kimyasal Analizi 41
3.3.3. X Işınları Analizi (XRD) 42
3.3.4. Alaşımların Mikroyapı Analizi 42
3.4. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) ile Kaplama 43
3.4.1. Çözelti Hazırlama 43
3.4.2. Yüzey Kaplama İşlemi 43
3.5. Kaplama Sonrası İşlemler 46
3.5.1. Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi 46
3.5.2. Yapay Vücut Sıvısı Testleri 46
3.5.3. Kütle Değişimi Ölçümü 48
3.5.4. FTIR 49
4. DENEYSEL SONUÇLAR 50
4.1. Kimyasal Analiz Sonuçları 50
4.1.1. Mg-Sn-Ca Serisi Alaşımlarının Kimyasal Analiz Sonuçları 50
4.1.2. Mg-Sn-Mn Serisi Alaşımlarının Kimyasal Analiz Sonuçları 57
4.2. Yapay Vücut Sıvısının pH Değişimi 61
4.3. Kütle Değişimi Ölçümü 62
4.4. XRD Analizi Sonuçları 68
4.5. Saf Mg ve Alaşımların Mikroyapı İncelemesi Sonuçları 84
4.5.1. Saf Mg'nin Mikroyapı İncelemesi 85
4.5.2. Ca Serisi Alaşımlarının Mikroyapı İncelemesi 85
4.5.3. Mn Serisi Alaşımlarının Mikroyapı İncelemesi 89

4.6. MAO Kaplamaların Kesit SEM İncelemesi Sonuçları 92
4.6.1. MAO Kaplı Saf Mg'nin Kesit SEM İncelemesi 92
4.6.2. MAO Kaplı Ca Serisi Alaşımların Kesit SEM İncelemesi 93
4.6.3. MAO Kaplı Mn Serisi Alaşımların Kesit SEM İncelemesi 96
4.7. YVS Testleri Sonrası Yapılan Yüzey SEM İncelemesi Sonuçları 99
4.7.1. MAO ile Kaplanmamış Ca Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi 99
4.7.2. MAO Kaplı Ca Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi 114
4.7.3. Mn Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi 132
4.7.4. MAO Kaplı Mn Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi 147
4.8. EDS Analizi Sonuçları 164
4.9. YVS Testi Sonrası Numunelerin Kesit SEM ve SEM-EDS İncelemesi Sonuçları 174
4.10. YVS Testi Sonrası FTIR İncelemesi Sonuçları 196
5. TARTIŞMA 198
6. GENEL SONUÇLAR 207

KAYNAKLAR 209
ÖZGEÇMİŞ 224
EKLER 225

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
µm	:	Mikrometre
µs	:	Mikro saniye
°C	:	Santigrat derece
Al	:	Alüminyum
$Al_6Si_2O_{13}$	:	Müllit
Ca	:	Kalsiyum
$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	:	Hidroksiapatit
g	:	Gram
l	:	Litre
Mg	:	Magnezyum
Mn	:	Manganez
Na_2SiO_3	:	Sodyum silikat
O	:	Oksijen
P	:	Fosfor
t	:	Süre
V	:	Volt
DC	:	Doğru akım
dak.	:	Dakika
HA	:	Hidroksiapatit
Hz	:	Hertz
KOH	:	Potasyum hidroksit
MAO	:	Mikro Ark Oksidasyon
PEO	:	Plazma Elektrolitik Oksidasyon
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:	X-ışınları Kırınımı
YVS	:	Yapay Vücut Sıvısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	MAO işlemi sırasında çözelti içerisinde gerçekleşen olaylar ve reaksiyonlar.	11
2.2:	MAO sisteminin şematik görüntüsü.	15
2.3:	MAO prosesinde gözlenen akım-voltaj eğrileri.	16
2.4:	MAO prosesi sırasında malzeme yüzeyinde oluşan kıvılcımlar.	17
2.5:	Deşarj kanallarının kesitten şematik görünümü.	18
2.6:	MAO işleminde kaplama oluşum mekanizmasının aşamaları.	20
3.1:	Bu tez çalışmasında takip edilen deneysel iş akış şeması.	36
3.2:	Külçe halinden itibaren alaşımların boyutlandırılmasının şematik gösterimi.	40
3.3:	MAO kaplama ünitesinin şematik gösterimi. 1. Darbeli güç kaynağı, 2. Osiloskop, 3. Bilgisayar kontrol ünitesi, 4. Çelik kazan, 5. Hava karıştırıcısı, 6. Numune.	44
3.4:	MAO kaplamada uygulanan elektriksel parametrelerin grafiksel gösterimi, a) Şematik voltaj-süre eğrisi, b) Osiloskop görüntüsü.	45
4.1:	Yapay vücut sıvısının pH değişimi grafiği; a) Saf Mg ve alaşımlar için, b) MAO kaplı saf Mg ve alaşımlar için.	61
4.2:	4 haftalık YVS testi sonucunda saf Mg'nin ağırlık değişim grafiği.	63
4.3:	4 haftalık YVS testi sonucunda alaşımların ağırlık değişimleri; a) Ca Serisi alaşımlar, b) MAO kaplı Ca serisi alaşımlar.	64
4.4:	4 haftalık YVS testi sonucunda alaşımların ağırlık değişimleri; a) Mn Serisi alaşımlar, b) MAO kaplı Mn serisi alaşımlar.	66
4.5:	MAO ile kaplanmamış ve kaplanmış saf Mg'nin 4 hafta süreye kadar yapılan YVS testlerinin ardından yapılan XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Saf Mg, b) MAO ile kaplanmış saf Mg.	68
4.6:	MAO ile kaplanmamış ve kaplanmış alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımları, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn serisi alaşımlar.	70

4.7: Bir hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi. 73

4.8: İki hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi. 76

4.9: Üç hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi. 79

4.10: Şekil 4.10: Dört hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi. 82

4.11: Saf Mg'nin mikroyapı görüntüsü a) optik mikroskop, b) SEM. 85

4.12: Ca serisi alaşımların OM ve SEM'de çekilen mikroyapı görüntüleri, a) Ca022-OM, b) Ca022-SEM, c) Ca054-OM, d) Ca054-SEM, e) Ca086-OM, f) Ca086-SEM, g) Ca112-OM, h) Ca112-SEM, i) Ca2-OM, j) Ca2-SEM, k) Ca4-OM, l) Ca4-SEM. 85

4.13: Mn serisi alaşımların OM ve SEM'de çekilen mikroyapı görüntüleri; a) Mn022-OM, b) Mn022-SEM, c) Mn054-OM, d) Mn054-SEM, e) Mn086-OM, f) Mn086-SEM, g) Mn112-OM, h) Mn112-SEM, i) Mn2-OM, j) Mn2-SEM. 89

4.14: MAO ile kaplanmış saf Mg'nin kesit SEM görüntüsü a) 500 büyütme, b) 2000 büyütme. 92

4.15: MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımların farklı büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüsü a, b) Ca022, c, d) Ca054, e, f) Ca086, g, h) Ca112, i, j) Ca2, k,l) Ca4. 93

4.16: MAO ile kaplanmış Mn serisi alaşımların farklı büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüsü a, b) Mn022, c, d) Mn054, e, f) Mn086, g, h) Mn112, i, j) Mn2. 96

4.17: Ca022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 99
4.18: Ca054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 102
4.19: Ca086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 105
4.20: Ca112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 108
4.21: Ca2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 111
4.22: MAO ile kaplanmış Ca022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 114
4.23: MAO ile kaplanmış Ca054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 118
4.24: MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 121
4.25: MAO ile kaplanmış Ca112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 125
4.26: MAO ile kaplanmış Ca2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta, f) b numunesinin yakınlaştırılmış görüntüsü. 128
4.27: Mn022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 132
4.28: Mn054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 135
4.29: Mn086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 138
4.30: Mn112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 141

4.31: Mn2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta. 144
4.32: MAO ile kaplanmış Mn022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 147
4.33: MAO ile kaplanmış Mn054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 151
4.34: MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 154
4.35: MAO ile kaplanmış Mn112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 158
4.36: MAO ile kaplanmış Mn2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta. 161
4.37: Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü. 165
4.38: MAO ile kaplanmış Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü. 166
4.39: Mn086 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü. 168
4.40: MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü. 160
4.41: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan Ca086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme. 174

4.42: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu. 177

4.43: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn. 178

4.44: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme, c) b fotoğrafındaki mavi renk ile işaretlen alanın büyütülmüş fotoğrafı. 179

4.45: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu. 182

4.46: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn. 183

4.47: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan Mn086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme. 185

4.48: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu. 187

4.49: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn, g) Mn. 188

4.50: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme, c) b fotoğrafındaki mavi renk ile işaretlen alanın büyütülmüş fotoğrafı. 190

4.51: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu. 193

4.52: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn, g) Mn. 194

4.53: 4.53: Saf Mg ve MAO ile kaplanmış Mg'nin farklı sürelerdeki YVS testi ardından yapılan FTIR analizi sonuçları, a) 1 hafta, b) 4 hafta. 196

4.54: 1 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış Ca serisi ve Mn serisi alaşımların FTIR analizi sonuçları, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi, c) MAO ile kaplanmamış Mn Serisi, d) MAO ile kaplanmış Mn serisi. 196

4.55: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış Ca serisi ve Mn serisi alaşımların FTIR analizi sonuçları, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi, c) MAO ile kaplanmamış Mn Serisi, d) MAO ile kaplanmış Mn serisi. 197

5.1: Mg-Sn ve Mg-Ca ikili faz diyagramları, a) Mg-Sn, b) Mg-Ca. 199

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Ca-P bazlı kaplama oluşturma yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları ile dezavantajları.	8
2.2:	Magnezyum ve alaşımları üzerine yapılan başlıca MAO çalışmalarında kullanılan proses değişkenleri ve elde edilen fazlar.	26
3.1:	Ca serisi alaşımların, numune kodları ve hedeflenen alaşım kompozisyonları.	37
3.2:	Mn serisi alaşımların, numune kodları ve hedeflenen alaşım kompozisyonları.	39
3.3:	İnsan plazması ile Kokubo ve Taş'ın hazırladığı YVS'nin iyon konsantrasyonu.	47
3.4:	250 ml YVS için oluşturulmuş bir reçete.	47
4.1:	Üretilen ilk Mg-Sn-Ca serisi alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları.	51
4.2:	Alaşımlardaki Sn oranını hedeflenen orana ulaştırmak için deneme amaçlı hazırlanan Ca4 alaşımının kimyasal analiz sonucu.	54
4.3:	Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları.	55
4.4:	Mg-Sn-Mn üçlü alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları.	58
4.5:	Şekil 4.12'de "1" ve "2" olarak gösterilen bölgelerden yapılan EDS analizi sonucu.	88
4.6:	Şekil 4.13'te "1" ve "2" olarak gösterilen bölgelerden yapılan EDS analizi sonucu.	91
4.7:	Şekil 4.14.b'de işaretlenen üç bölgeden yapılan EDS analizi sonucu.	92
4.8:	Şekil 4.15'te işaretlenen üç bölgeden yapılan EDS analizi sonucu.	95
4.9:	Şekil 4.16'da işaretlenen üç bölgeden yapılan EDS analizi sonucu	98
4.10:	Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 30'da gösterilen iki farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.	165

4.11:	MAO ile kaplanmış Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 4.38'de gösterilen iki farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.	167
4.12:	Mn054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 4.39'da gösterilen üç farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.	168
4.13:	MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 4.40'da gösterilen iki farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.	169
4.14:	Ca Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.	170
4.15:	MAO ile kaplanmış Ca Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.	171
4.16:	Mn Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.	172
4.17:	MAO ile kaplanmış Mn Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.	173
4.18:	Şekil 4.41.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.	176
4.19:	Şekil 4.44.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.	181
4.20:	Şekil 4.47.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.	186
4.21:	Şekil 4.50.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.	192

1. GİRİŞ

1.1. Tez Çalışmasının Çıkış Noktası

Magnezyum, ağırlığına göre yüksek mukavemet gösterebilen, yüksek ısıl ve elektriksel iletkenliği olan titreşim ve şok emiş gücü çok yüksek olan en hafif metaldir [1-2] . Sahip olduğu düşük yoğunluk (1,74 g/cm^3) ile alüminyumdan (2,7 g/cm^3) % 35, çelikten (7,86 g/cm^3) ise 4 kat daha hafiftir [3]. Bu özelliklerinden dolayı magnezyum alaşımları, son yıllarda mühendislik ve uzay uygulamalarında alüminyum alaşımlarının yerini almaya başlamıştır [4-6]. Magnezyumun elastik modülüsünün
kemiğe yakın olması ve vücut içerisinde biyoçözünür davranmasından dolayı, magnezyum ve alaşımlarının gelecekte tıp alanında implant malzeme olarak kullanılabilme beklentisi çok yüksektir [7-11].

İnsan vücudundaki fizyolojik fonksiyonların gerçekleşebilmesi için günde 250 - 500 mg aralığında magnezyum iyonu gereklidir. Ortalama 70 kg ağırlığındaki bir insan vücudunda yaklaşık 20 g Mg bulunmaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının implant malzemesi olarak kullanılmasına dair çalışmalar 1878 yılında başlamış, ancak henüz ticari anlamda tıbbi bir ürün ortaya konamamıştır [12].

Günümüzde, ortalama yaşam süresinin artması, özellikle ileri yaşlarda insanların iskelet sistemlerinde bozulmalara yol açabilmektedir. Bu bozulmalar neticesinde vücutta oluşabilecek kırılmaları tedavi edebilecek doğal yollarla üretilen, vücut ile uyumlu biyomalzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca gelişen teknoloji ve insanların sosyal hayata daha fazla katılmalarıyla artan iş ve spor kazalarında, insan vücutlarında, tedavisi mümkün olan bazı hasarlar da oluşturabilmektedir. Bu ve benzeri birçok durumda, özellikle de kemik kırılmalarında insan vücudunda kalarak, bu kırılmaları onarmaya yardım edebilecek implant malzemelere ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaca binaen geçmişten günümüze pek çok metalik malzeme biyomalzeme olarak denenmiş ve halen de kullanılmaya davam etmektedir. Bunların başında titanyum alaşımları (Ti6Al4Nb, Ti6Al4V), paslanmaz çelikler (316, 316L) ve kobalt alaşımları (Co28CrMo) gelmektedir [13-15]. Ancak kullanılan bu biyomalzemelerin vücut içerisinde belli bir ömürleri vardır ve ömrü tükenen malzemeler vücut içerisinde çözünmelere başlayarak risk oluşturur. Bu riskin önüne geçmek için, vücut içerisinde

vazifesini ve ömrünü tamamlamış olan biyomalzemelerin, ikinci bir operasyon ile vücuttan çıkarılması gerekmektedir. Bu durum ise ikinci bir ameliyat riskini ve maliyetini doğurmaktadır. İkinci bir ameliyat riskinin ve maliyetinin önüne geçmek adına bu ve benzeri pek çok durumda, insan vücudunun belli bir süre vücutta kalan ve daha sonrasında kaybolabilen implantlara ya da cihazlara ihtiyacı vardır. Bu implant malzemelerin vücut içerisinde herhangi bir komplikasyona mahal vermeyecek, enfeksiyon ya da iltihaplanma oluşturmayacak, vücut dokuları ile uyum sağlayacak niteliklerde olması yani biyouyumlu ve biyoaktif olması gerekmektedir. Bu özellikteki malzemeler biyoçözünür malzeme olarak bilinir ve kalıcı olanlara göre daha iyi bir sonuç göstermektedir. Kemik yenilenmesi sürecinde kullanılacak olan ideal biyoçözünür malzeme, yeterli mekanik özelliğe, tamamen çözünerek vücutta uzun süreler kalmama ve yeni kemik dokusuyla tamamen yer değiştirebilme özelliklerine sahip olmalıdır [7].

Biyoçözünür malzemeler, cerrahi dikişler, antibakteriyel kaplamalar, sabitleme cihazları ve doku değişiklik bileşenleri gibi pek çok çeşitli uygulamada tercih edilen malzemelerdir. Mg alaşımları ise biyouyumluluğu yanı sıra, biyoçözünürlüğü ve mekanik özellikleri sayesinde iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Magnezyum ve alaşımları yaklaşık olarak 1,7 g/cm^3 özgül yoğunlukla insan kemiğinin sahip olduğu özgül yoğunluğa (1,75 g/cm^3) en yakın element veya alaşım grubudur. Ayrıca saf magnezyum ile insan kemiğinin elastik modülü değerleri de birbirine oldukça yakındır. Saf magnezyumun elastik modülü değeri 45 GPa iken, insan kemiğinin elastik modülü 40-57 GPa arasındadır. Bu değerler, Ti6Al4V alaşımının elastik modülü değerinin (100-110 GPa) yarısı seviyesindedir. Bu yüzden magnezyum, ortopedik uygulamalarda ilgi çekici bir element olarak araştırılmaya devam etmektedir [12, 16-17].

Magnezyum alaşımlarından yapılabilecek tıbbi implant malzemelerinin önündeki en büyük engel, magnezyum alaşımlarının korozyon davranışıdır. Bu alaşımların, korozyon hızı biyoçözünür malzemelerde olması istenenden çok daha fazladır. Bununla beraber Mg alaşımlarının, bölgesel olarak korozyona uğrama eğilimleri oldukça güçlü olduğu için, alaşımların korozyonu homojen değildir. Diğer iletken metaller ile olan galvanik temas korozyonu engellenebilmesine rağmen, birçok empürite ya da alaşım elementleri ile zenginleştirilmiş ikincil fazlar iç

galvanik korozyona, homojen olmayan bir korozyon etkisine ve dolayısıyla zarar verici etkiye neden olur [18].

Mg ve alaşımlarının korozyon davranışını kontrol edebilmek için genellikle iki yönteme başvurulur.

i) Altlık malzemenin üretim yöntemlerini optimize ederek [19] ve alaşımlandırma [20] ile tane boyutu [21] ve tekstürü [22] değiştirmek.
ii) Malzeme yüzeyinde korozyona karşı koruyucu seramik, polimer ya da kompozit koruyucu kaplama meydana getirmek [23].

Literatürde, Mg alaşımları için yapılan birçok kaplama tıbbi uygulamalar için geliştirilmemiştir ve biyomedikal cihaz sektöründe henüz ticari bir ürün yoktur. Biyomedikal uygulama kaplamaları, korozyon korumasının yanı sıra başka özellikleri de gösterebilmelidir. Bunlar biyouyumluluğu artırıcı, biyoaktif ve antibakteriyel yeterlilikte olması gibi özelliklerdir. Bununla beraber, kaplamalar istenilen hızda biyoçözünürlüğe sahip olmalı ve sınırlı düzeyde bir bariyer özelliği göstermelidir [7].

Genellikle kaplamalar dönüşümlü kaplamalar (conversion coatings) ve biriktirmeli kaplamalar (deposited coatings) olmak üzere ikiye ayrılır. Dönüşümlü kaplamalar, altlık malzeme ile ortam arasında gerçekleşen özel reaksiyonlar sonucunda meydana gelen kaplamalardır [7]. Kimyasal dönüşümlü kaplamalar, altlık malzemenin banyo içerisine daldırılmasıyla oluşturulur ve kaplamada magnezyum oksit ve magnezyum hidroksitin yanı sıra, banyoda çözünmüş halde olan iyonlardan gelen diğer metal oksit ve hidroksit karışımları gözlenir. Dönüşümlü kaplamalarda altlık ile kaplama yapışması genellikle çok iyidir. Bu tür kaplamalar magnezyum alaşımlarının korozyon direncini artırıcı yönde verimli bir seçenektir [24]. Kimyasal daldırma yöntemine ek olarak atmosferik ve sıcaklık etkileriyle oksidasyon prosesi üretmek mümkündür. Anotlama sırasında magnezyum alaşımı elektrolite daldırılır ve bileşenler güç kaynağına bağlanarak genelde 100 V'a kadar gerilim uygulanır [25]. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) yöntemi ise özel bir teknik olup daha yüksek gerilimlerde çalışılır [25-27]. Son senelerde yapılan çalışmalar Mg ve alaşımlarının zayıf olan korozyon dirençlerinin MAO ile kaplama yöntemi kullanılarak geliştirilebileceğini ve Mg ve alaşımlarının potansiyel bir biyomalzeme olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

1.2. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Tez çalışmasında Mg-Sn-Mn ve Mg-Sn-Ca olmak üzere iki tip üçlü alaşım hazırlanacaktır. Mg-Sn-Mn alaşımında kullanılacak olan Sn, magnezyum alaşımları için yaşlandırma mukavemetlendirilmesinde kullanılan en önemli alaşım elementidir. Sn, yapıda Mg_2Sn çökeltisi oluşturur. Magnezyum alaşımlarında temel alaşım elementi olarak kullanıldığında ise korozyon direncini artırmaktadır [28]. Sn, insan vücudunda az miktarda olmasına rağmen, vücuttaki toksikliği ve çeşitli enzimlerin aktivitesini düzenlemede oldukça önemli bir rol oynar. Sn; Zn, Cu ve Ca'nın metabolizmasına karışarak bu elementlerin doku konsantrasyonunu olumlu yönde etkiler [29].

Mn, üçüncül alaşım elementi olup, intermetalik oluşturarak magnezyum alaşımlarının mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirdiği için seçilmiştir [30]. Mn, çekme mukavemetine çok büyük etkide bulunmamasına rağmen, akma noktasını nispeten yükseltir. Mn, bununla birlikte magnezyum alaşımlarının tuzlu su korozyon direncini, demir ve diğer ağır metal elementlerini uzaklaştırarak artırır. Mn'nin toksik etkisi yoktur ve hidroliz, transferaz, dekarboksilaz ve mitokondriyal solunum gibi çoklu enzim sistemlerinin aktivasyonunda birincil derecede önemli rol oynarlar [31].

Tez çalışmasında hazırlanacak ve MAO ile kaplanacak bir diğer alaşım da Mg-Sn-Ca alaşımıdır. Mg-Ca ikili alaşımı çok iyi biyoaktif özellik gösterir ve üzerine kemik formasyonu rahatlıkla oluşturabilir [32]. Kalsiyum aynı zamanda insan kemiklerinin en büyük bileşenidir [33]. Bunun yanı sıra kemik dokusunun iyileşmesi için magnezyum-kalsiyum yardımlaşmasından faydalanabilir [34]. Mg-Ca alaşımları, kemik implantları için en iyi alternatiftir. Ancak uygun olmayan korozyon hızı, mekanik özelliklere zarar verdiğinden dolayı, biyoçözünür ortopedik uygulamalarda kullanımı kısıtlanmaktadır [17].

Daha önce Mg-3Sn-0,5Mn biyoçözünür alaşımı üzerine bir çalışma yapılmış, sadece altlık malzeme üzerine yapılan bu çalışmada, alaşımın biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlayabilecek seviyede korozyon direnci elde edilememiştir [35]. Ancak henüz Mg-Sn-Ca üçlü alaşımı üzerine yapılan bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. MAO yöntemi ile kaplamaya uygun olan her iki alaşım da bu yöntem ile kaplanarak korozyon direnci artırılmaya çalışılacaktır. Çalışmanın başarıya ulaşması durumunda magnezyum ve alaşımlarının implant malzemesi

olarak kullanılmasına dair 1878 yılından beri yapılan ancak henüz ticari anlamda tıbbi bir ürün ortaya konulamayan çalışmalarda önemli bir aşama kaydedilmiş olacaktır.

Bu tez çalışmasında, kemiğe çok yakın mekanik özellikleri olan, biyoçözünür bir malzeme olarak Mg-Sn-X (X= Mn, Ca) üçlü alaşımlarının yüzeyinde farklı proses şartlarında oksit esaslı kaplama biriktirilerek, mekanik özellikleri kemikle uyumlu, biyoçözünür özellikte potansiyel bir implant malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda ana hatlarıyla aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir:

- Farklı bileşimlere sahip Mg-Sn-Mn ve Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının koruyucu gaz altında ergitilerek külçe halinde hazırlanması,
- Tez çalışmasında biyoçözünür malzeme olarak kullanılacak olan magnezyum alaşımlarının yüzeylerinin maliyeti düşük, karmaşık olmayan ve kolay uygulanabilir bir kaplama yöntemi olan MAO ile kaplanması,
- Kaplama sırasındaki farklı proses değişkenlerinin, kaplamanın mekanik özelliklerine, faz yapısına, kimyasal bileşimine ve morfolojisine etkisinin tespit edilmesi.
- Alaşımların ve alaşımlar üzerinde oluşturulan kaplamaların yapay vücut sıvısı (YVS) içerisinde biyouyumluluk bakımından karakterizasyonu.
- Üretilen numunelerin farklı karakterizasyon teknikleriyle incelenmesi

2. KONU, KAPSAM VE LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Konu ve Kapsam

Bu tez çalışmasında magnezyumun, biyoçözünür özellikte bir biyomalzeme olarak kullanımını sınırlayan problemlerin, alaşımlandırma ve MAO ile kaplama yöntemleri ile giderilerek, potansiyel bir implant malzemesi olarak geliştirilmesine katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Günümüzde, ortalama yaşam süresinin artması, özellikle insanların iskelet sistemlerinde bozulmalara yol açabilmektedir. Bunun yanında iş hayatında yaşanan kazalar, spor sakatlanmaları, savaşlar ya da sosyal hayatta meydana gelebilecek bazı sakatlanmalar sonucu iskelet sisteminin bazı bölgelerinde kırılmalar yaşanabilmektedir. Bu bozulmalar neticesinde vücutta oluşabilecek kırılmaları onarabilecek bazı operasyonlara ve ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır. İnsan vücudunda, kol, bacak, kalça gibi bölgelerde meydana gelebilecek kemik kırılmalarında, kırılan kemiğin tedavi sürecinde vücuda yerleştirilen ve kemiklerin yeniden birbirine kaynaşması sürecinde kemikleri bir arada tutan malzemelere biyomalzeme adı verilmektedir. Bu tür kırılmalarda, geçmişten günümüze pek çok metalik malzeme biyomalzeme olarak denenmiş ve halen de kullanılmaya davam etmektedir. Bunların başında titanyum alaşımları (Ti6Al4Nb, Ti6Al4V), paslanmaz çelikler (316, 316L) ve kobalt alaşımları (Co28CrMo) gelmektedir [13-15].

Ancak kullanılan bu biyomalzemelerin vücut içerisinde belli bir ömrünün olması, ömrünü tamamlayan biyomalzemelerin vücuttan ikinci bir ameliyat ile çıkarılması zaruriyeti ve bu zaruriyetin doğurduğu riskler ve maliyet, vücutta çözünebilen ve çözünürken de vücuda zarar vermeyen biyoçözünür implant malzemelerin araştırılmasına sebep olmuştur. Magnezyum ve alaşımları ise biyouyumluğu ve mekanik özellikleri ile iyi bir biyoçözünür malzeme olarak alternatif sunmaktadır. Özellikle kemiğe yakın yoğunluğu ve elastik modül değeri ile mevcut kullanılan implant malzemelere göre çok daha fazla ilgi çekmekte ve araştırmaların odağında olmayı sürdürmektedir. Ancak, magnezyum ve alaşımlarının zayıf korozyon direnci, biyo uygulamalarda yetersiz kalmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla magnezyumun biyoçözünür bir biyomalzeme olarak istenilen seviyelerde kullanılabilmesi için özelliklerinin geliştirilmesinin gerekliliği bu tez çalışmasına

ilham kaynağı olmuştur ve tez çalışması kapsamında hazırlanan magnezyum alaşımlarının yüzey özellikleri, kullanım amacına göre modifiye edilmiştir.

Magnezyum ve alaşımları son zamanlarda üstün yük sönümleme kapasiteleri, düşük yoğunluğu, kemiğe yakın elastik modülüsü gibi biyoaktiviteleri, mekanik özellikleri ve eşsiz biyoçözünür özellikleri sayesinde, biyoçözünür ortopedik metalik implant uygulamalarında büyük ilgi çekmektedir [36-39]. Titanyum alaşımları ya da paslanmaz çelik gibi diğer metalik implant malzemeleri ile kıyaslandığında, Mg alaşımlarının insan vücudu içerisindeki biyoçözünürlüğü, Mg alaşımlarının öne çıkan en önemli avantajıdır. Mg ve alaşımlarının mükemmel biyouyumluluğu da yaygın olarak ispatlanmıştır [36, 39-40]. Ancak, olumlu görünen bu özelliklerine rağmen, hızlı korozyon ve fizyolojik koşullar altındaki bozulma oranları klinik uygulamalarını sınırlandırmaktadır ve kendini çevreleyen dokuları zararlı hale getirmektedir [37]. Vücut içerisinde yapılan in-vivo çalışmalarında, magnezyum bazlı implant malzemenin, vücuda yerleştirildiği ilk andan itibaren çok hızlı bir şekilde çözünmeye başladığı rapor edilmiştir. İlerleyen zamanla birlikte korozyon hızı, korozyon ürünlerinin oluşmasıyla birlikte düşer ve çözünme hızı yavaşlar [41]. Bununla beraber pek çok çalışma da Mg yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin, implantasyon sırasında magnezyumun kaybolmasını tamamen engelleyemediğini ortaya koymuştur [39-43]. Bu yüzden, magnezyum bazlı biyomalzemelerin klinik ortamlarda kullanılabilmesi için yeni stratejiler geliştirmek oldukça önemlidir.

Biyomalzeme olarak kullanılacak olan malzemelerin, çalışma ömürlerinin yeterince uzun, çalışma sürelerinin sorunsuz olması ve biyomalzeme olabilmenin temel şartlarını yerine getirebilmeleri, malzemelerin yüzey özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Buradan hareketle biyomalzeme olarak kullanılması düşünülen malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi konusunda sıklıkla çalışılmaktadır. Biyomalzeme olabilmenin temel şartları arasında malzemenin biyouyumlu ve biyoaktif olması gerekliliği gelir. Biyouyumlu ve biyoaktif bir malzeme hem vücut dokusu ile kolayca uyum sağlar hem de hücre gelişimine katkı sağlar. Malzemenin biyoaktifliğini geliştirme noktasında, kemik dokusunda da bulunan ve apatit adı verilen Ca-P bazlı yapıların, malzeme üzerinde bazı yüzey karakterizasyon yöntemleri ile oluşturulması oldukça önemlidir. Literatürde, biyomalzeme üzerinde Ca-P bazlı kaplamaların oluşturulması için sol-jel, sıçratarak kaplama, termal sprey, daldırarak kaplama gibi yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerde altlık ile kaplama

arasında iyi yapışma olmaması, maliyetin fazla olması, yük taşıma kapasitesinin yetersiz olması gibi olumsuzluklar rapor edilmiştir. Tablo 2.1'de Ca-P bazlı kaplama oluşturma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları bir arada verilmiştir.

Tablo 2.1: Ca-P bazlı kaplama oluşturma yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları ile dezavantajları.

Kaplama Yöntemi	**Avantajları**	**Dezavantajları**
Sıçratarak Kaplama [44-46]	i) Yoğun kaplama ii) Karmaşık olmayan yüzeylerde homojen kaplama	i) Kaplama süresi uzun ii) Maliyeti yüksek iii) Tüm yüzeyi değil, sadece bir kısmı kaplayabilir
Sol-jel [47-49]	i) 1µm altı kaplama yapılabilir. ii) Karmaşık şekillere de uygulanabilir.	i) Gerekli hammaddelerin maliyetli olması ii) Kontrollü atmosfer ya da temiz odaya ihtiyaç duyulması
Termal sprey [50-51]	i) Nispeten ucuz bir yöntem. ii) Biriktirme hızı yüksek.	i) Karmaşık parçalara uygulanamaz. ii) Sıcaklık değişimlerinden dolayı kaplama amorf olur.
Elektroforetik Biriktirme [52-53]	i) Biriktirme hızı yüksek ii) Kaplama kalınlığı homojen	i) Yüzeyin genellikle çatlaklı olması. ii) Yüksek sinterleme sıcaklığının gerekmesi.
Daldırarak Kaplama [54-55]	i) Karmaşık şekillere uygulanabilir. ii) Maliyeti düşüktür.	i) Yüksek sinterleme sıcaklığının gerekmesi. ii) Altlık ve kaplama arasında termal genleşme uyumsuzluğu

Tablo 2.1'de verilen proseslerin dezavantajlarından dolayı daha farklı ve alternatif kaplama yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemlere alternatif bir kaplama tekniği olarak, Mg, Al, Ti, Zr, Nb gibi hafif metallerin ve bu metallerin alaşımlarının rahatlıkla kaplanabileceği, iyi bir kaplama-altlık malzeme yapışması sunan ve düşük maliyetle yapılabilen MAO ile kaplama yöntemi öne çıkmaktadır. Elektrokimyasal temellere dayanan MAO yönteminde 300µm kalınlığa kadar kaplama elde etmek mümkündür. Ayrıca, MAO ile elde edilen kaplamaların korozyon dayanımı yüksektir. Yoğun veya gözenekli kaplamalar elde edebilmek mümkündür [56-61].

2.2. MAO PROSESİ

Günümüzde, ilerleyen teknoloji ile birlikte Mg, Al, Zr, Ti ve Nb gibi hafif metaller pek çok mühendislik uygulamasında sıklıkla tercih edilmeye başlanmıştır. Ancak pek çok metal gibi, bahsi geçen hafif metallerin de aşınma ve korozyon dirençlerinin zayıf olması, mühendislik uygulamalarında tek başlarına kullanılmalarını güçleştirmektedir. Dolayısıyla hafif metaller, uygulama alanlarına göre istenilen özelliklere kavuşabilmesi için kimi zaman alaşımlandırılmakta, bazen ısıl işleme tabi tutulmakta ya da yüzeylerine kaplama yapılmaktadır. Seramik kaplamalar, metalleri korozyondan, yüksek sıcaklıktan ve aşınmadan koruduklarından yüzey kaplanmasında sıkça tercih edilmektedir. Bu kaplamalar sayesinde hem seramiğin bu üstün koruyucu özelliklerinden faydalanılmakta hem de metallerin kolay şekillendirilebilme, tokluk gibi özellikleri kaybedilmemektedir.

MAO tekniği de, metal üzerine seramik kaplama yöntemlerden bir tanesidir ve son yıllarda uygulanma sıklığı artmaktadır. Bu yöntem, literatürde "Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO)" olarak da bilinmektedir [11, 25].

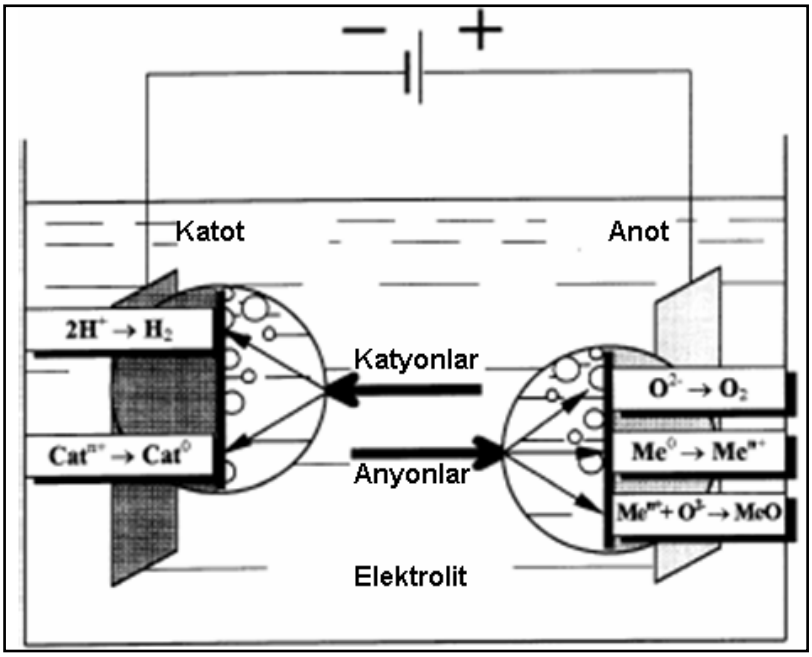
Mg, Al, Zr, Ti, Nb gibi metaller ile bu metallerin alaşımları, yüzeylerinde oluşturdukları kararlı oksit filmin, dielektrik bariyer tabaka olarak direnç yaratması ve bu sayede anotlamaya imkân tanıması açısından MAO yöntemi ile kaplanmaya uygundur. Bu metallerin kendi oluşturdukları oksitler açık devre şartlarında kararlıdırlar ve korozyona uğramaları zordur. Metale akım uygulanarak metal elektrodun potansiyeli pozitif doğrultuda arttırılırsa devreden geçen akımın neredeyse tamamı yüzeydeki oksit filmin büyümesi ile tüketilmektedir [62]. MAO ile kaplamada, hafif metallerin ya da alaşımların yüzeyleri üzerinde oksit tabaka biriktirilmektedir. Proseste, elektrolitik solüsyon içindeki ortalama voltajlı kıvılcım davranışını, elektrokimyasal oksidasyon ile birleştirip metal bazlı alaşımların yüzeylerine oksit kaplama yapılmaktadır. MAO ile kaplama, yüksek voltaj kıvılcımları ile düzenlenmiş, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal bir prosestir [63-65].

MAO prosesi, zehirli olmayan, seyreltik ve bazik karakterli elektrolitik bir solüsyon ile yapıldığı için hem çevreye duyarlı hem de güvenli bir kaplama tekniğidir. Kaplama öncesi yapılan ön işlemler oldukça sade olup, kaplanacak olan

yüzeyin, zımparalama işlemleri ile kirden, pastan ve yağdan arındırılması yeterli olmaktadır.

Mg alaşımları üzerinde gözenekli kaplama büyütme yöntemlerinden birisi olan MAO, Mg alaşımlarına uygulanan ticari anlamda en koruyucu kaplama yöntemidir. Ticari ismi ile keronit kaplamalar buna örnektir. MAO sistemi, elektrolitik bir banyo, Mg alaşımıyla elektriksel temas halinde bir elektrot ve paslanmaz çelikten (elektrolitin bulunduğu kap) meydana gelen bir karşı-elektrottan oluşur. Kaplama tabakasının kalitesi ve özelliği banyo, alaşım özellikleri, kaplama süresi, uygulanan gerilim gibi proses parametreleri ile belirlenir. Uygulanan gerilim büyüyen oksit filmin dielektrik bozunum voltajından daha yüksek olup genellikle 300 V'a [25-26] kadar bazen de 400 ve 500 V'a [27, 66] kadardır.

MAO yöntemi ile kaplama iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, bir yandan çözelti ortamında elektroliz olayı gerçekleşir. Ardından gerçekleşen ikinci aşamada ise metal çevresinde oluşan elektriksel deşarjlar sonucu metal, oksit ile kaplanır. Elektroliz aşamasında çözelti içerisine daldırılan iki elektrot arasında uygulanan voltajdan dolayı oluşan potansiyel fark sayesinde elektrik alan oluşur. Bundan dolayı çözeltideki pozitif yüklü iyonlar elektrik alan ile aynı yönde, negatif yüklü iyonlar ise elektrik alana zıt yönde hareket eder. Bu aşamada gaz halindeki oksijen serbest hale geçmesiyle birlikte anodik yüzeyde metal oksidasyonu meydana gelir. Elektrolitik solüsyonun kimyasal aktivitesine bağlı olarak metal yüzeyinde oksit film tabakası veya yüzeyde çözünmeler gözlenebilir. Gaz halindeki hidrojenin serbest kalması ile katyon indirgenmesi katodik yüzeyde oluşmaktadır. Yukarıda anlatılan, çözelti içerisinde gerçekleşen olayın ve reaksiyonların şematik çizimi Şekil 2.1'de verilmiştir [58].



Şekil 2.1: MAO işlemi sırasında çözelti içerisinde gerçekleşen olaylar ve reaksiyonlar.

MAO ile ilgili ilk çalışmalar, Amerikalı araştırmacılar W. McNeil ve L. Gruss tarafından 1950'lerde ve 1960'larda yapılmıştır. Bu iki araştırmacı, altlık malzemenin bileşenlerinden ve elektrolitten kompleks oksit kaplama sentezlemek için kıvılcım (spark) kullanmışlardır. Bu yöntem kullanılarak yapılan ilk başarılı ve kapsamlı çalışma 1976'da Sovyetler Birliği'nde yapılmış ve 1980'lerin sonunda MAO işlemi tüm dünyada tanınan bir proses haline gelmiştir. MAO yöntemi, hâlâ gelişmekte olan bir yüzey işlemidir [67-70]. MAO işlemi magnezyumun ve alaşımlarının yanı sıra, alüminyum, titanyum gibi hafif metallere ve alaşımlarına da uygulanabilmektedir. MAO yöntemi ile bahsedilen metaller ve alaşımları istenilen kalınlıkta oksit tabakası ile kaplanabilmektedir. Ayrıca altlık malzeme ile kaplama arasında kuvvetli bağlar oluşmaktadır [71].

MAO tekniği ile yapılan kaplamalarda kaplamanın kalitesini ve özelliklerini belirleyen bazı parametreler vardır. Bu parametreler genel olarak proses süresi, anot - katot arası mesafe, altlık malzemenin kompozisyonu, elektrolitin kompozisyonu, çözeltinin sıcaklığı, akım ve voltaj gibi elektriksel değerlerdir. Bu parametrelerde yapılan değişikliklerle birlikte kaplamanın morfolojisi, kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, sertliği ve aşınma ile korozyon direnci gibi pek çok özelliği değişiklik göstermektedir. Bilim insanları da MAO ile ilgili yaptıkları çalışmalarda proses özelliklerinin kaplamaya etkisini araştırmaktadırlar.

2.2.1. MAO İşleminin Uygulama Alanları

MAO yöntemi ile kaplanmış parçalar, tekstil, uzay sanayi, otomotiv sanayi ve askeri alanlar olmak üzere birçok alanda tercih edilmektedirler. MAO prosesi sonucu, metal yüzeyinde oluşan kalın seramik tabaka tercih edilişin en önemli nedenidir. MAO kaplama sonucu oluşan pürüzlü yüzey, kaplama işlemi sonrasında yapılacak olan boyama ya da kaplama üzerine biriktirme gibi olaylarda da kolaylık sağlamaktadır.

Metal yüzeyi üzerine sıkı bir bağ ile kaplanan kalın seramik tabaka sebebiyle parçalar, üstün dielektrik özellik gösterir. Dolayısıyla bu parçalar elektriksel yalıtkanlığın istenildiği ortamlarda kullanılabilir. Seramik tabakası yüksek sıcaklığa dayanan bir özellikte olduğu için bu tür kaplamalar uzay sanayisinde de sıklıkla tercih nedeni olabilmektedir [72]. MAO prosesinde, elektrolitik çözeltiye eklenen ilaveler sayesinde farklı renklerde kaplamalar elde etmek de mümkündür. Bu sayede ortaya çıkan farklı renkteki kaplamalar görsel alanlarda ve mimari amaçlarla kullanılabilmektedir [73].

MAO tekniği ile kaplama yapılan parçaların kullanıldığı alanlar ve kaplama özellikleri şu şekildedir:

i) Mekanik Uygulamalar: MAO kaplama neticesinde oluşan seramik kaplamaların sertlikleri genel olarak 1000 HV'den daha fazladır. Bu yüzden MAO kaplamalar, malzemelerin aşınma direncini artırır.

ii) Kimyasal Uygulamalar: MAO kaplamalar asitlere ve bazlara karşı iyi direnç gösterirler. Bu özellikleriyle pek çok kimyasal uygulamada kullanılabilirler.

iii) Elektriksel Uygulamalar: Oluşan seramik kaplamanın dielektrik özelliği sayesinde, MAO kaplı parçalar elektriksel yalıtkanlığın istendiği ortamlarda ve elektronik cihaz bileşenlerinde kullanılabilirler.

iv) Isıl Uygulamalar: MAO kaplama sonucu oluşan seramik kaplamanın ısıl iletkenliği düşüktür. Bu yüzden sıcaklık değişimlerinin aniden ve fazla olabileceği sistemlerde termal şok dayanımını yükseltmek amacıyla MAO kaplamalar kullanılabilirler.

v) Biyo Uygulamalar: Gözenekli MAO yüzeyinde hidroksiapatit benzeri yapılar kolay tutunabilir ve büyür. Ayrıca biyoçözünürlüğün fazla olduğu durumlarda,

korozyon hızını düşürücü yönde biyouyumlu ve biyoaktif kaplamalar yapılabilmektedir [74].

2.2.2. MAO Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

MAO yöntemi üzerine yapılan çalışmalarda, oluşan seramik kaplamanın özellikleri irdelenmiş ve buna bağlı olarak da kaplamanın bazı avantajlarının ve dezavantajlarının olduğu belirtilmiştir.

MAO yönteminin en avantajlı kısımlarından birisi, numune hazırlama işleminin sade ve kolay olmasıdır. Numunenin kaplamaya hazır hale gelmesi için, MAO kaplama öncesi metal yüzeylerinin kirden, yağdan ve oksit tabakalardan arınmış olması yeterlidir. Bunun için de genellikle SiC zımpara kağıtları ile zımparalama tekniği kullanılır. Dolayısıyla yüzey hazırlama işlemi, herhangi bir kimyasal madde kullanılmadan yapıldığı için çevre dostu ve sağlığa zararsızdır.

MAO ile kaplama yönteminin magnezyum ve alüminyum başta olmak üzere pek çok hafif metale uygulanabiliyor olması, bu metallerin kaplanabileceği farklı bir teknik olan geleneksel anotlama yöntemine göre çok daha iyi bir alternatif sunar. Çünkü yüksek miktarda silisyum ve bakır içeren alüminyum alaşımları anotlama yöntemi ile kaplanamazlar. MAO yöntemiyle ise bu parçalar üzerinde 300 μm'ye kadar kalınlıkta seramik kaplamalar biriktirilebilmektedir [72, 75].

MAO yöntemiyle üretilen kaplamanın yüzeyi, mikro seviyede pürüzlülüğe sahip olduğundan dekoratif veya işlevsel amaçlı ikincil kaplamaların yüzeylerine uygulanmasına da imkân vermektedir. Bu açıdan sol-jel, CVD, PVD, Akımsız Ni kaplama gibi kaplama yapılmış yüzeylere de MAO kaplama yapılabilmektedir [75].

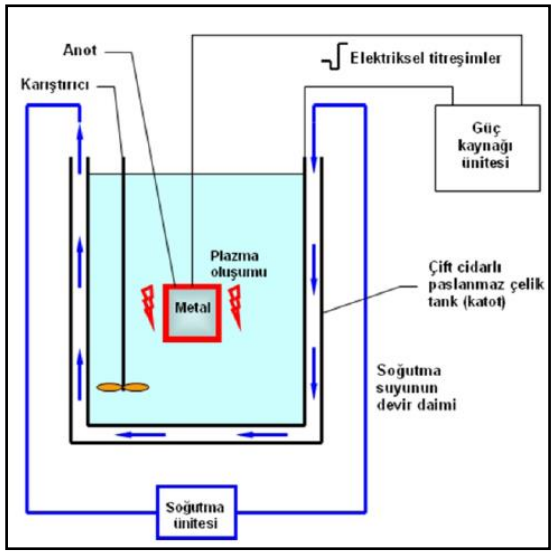
Özellikle MAO ile üretilmiş olan kaplamalar oldukça kararlı ve korozyonu engellemede kimyasal dönüşümle oluşturulan kaplamalardan çok daha başarılıdır [76]. MAO kaplamalar kararlı, sert ve aşınma ile korozyona karşı dirençlidir. Ortopedik implantlar için bu kaplamalar, korozyon hızını düşürücü ve biyoaktif yüzey oluşturucu yönde (hidroksiapatit oluşturucu) yönde etki eder. Bu yüzden MAO kaplamalar, kaplama yapışmasını destekleyici ve daha sonra yapılacak kaplama prosesleri ile birlikte altlık malzemeyi korumada kullanılmalıdır [7].

Avantaj olarak nitelendirilebilecek bu olumlu özelliklerinin yanı sıra, MAO kaplamaların bazı olumsuz yönleri ve bu kaplamayı yapmayı sınırlandıracak bazı şartlarda bulunmaktadır.

MAO yönteminde seçilen elektriksel parametrelere, kaplama süresine ve parçanın büyüklüğüne göre sarf edilen enerji miktarı artabilmektedir. Dolayısıyla bu yöntem yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca yüksek voltajın kullanıldığı bir kaplama yöntemi olmasında dolayı da kısmen tehlikeli bir kaplama yöntemidir. Bununla birlikte kaplama sırasında numune yüzeyinde oluşan arklardan dolayı ısınan çözeltiyi soğutmak amacıyla yüksek kapasiteli bir soğutucu da gereklidir. MAO ile oluşan kaplamaların dış kısımları çok gözeneklidir. Bu durum mekanik özellikler açısından olumsuz olsa da hidroksiapatit gibi canlı dokuların yüzeyde büyümesi için ideal bir çekirdekleşme merkezi olarak davranmaktadır [72].

2.2.3. MAO Prosesi İçin Gerekli Ekipmanlar

Tipik bir MAO sistemi beş ana unsurdan meydana gelir. Bunlar; güç kaynağı, eletrolitik çözelti, anot, katot ve soğutma sistemidir. Bu beş ana elemanı barındıran bir MAO sisteminin şematik görüntüsü Şekil 2.2'de paylaşılmıştır. MAO yönteminde, üzeri kaplanacak olan metal, güç kaynağına anot olarak bağlanır. Yağ ve kirlerinden arındırılmış olan metalik malzeme, elektriksel olarak izole edilmiş bir çubuğun ucuna takılarak çözeltinin tam ortasında kalacak şekilde daldırılır. Elektrolitin içerisinde bulunduğu kazan ise katot vazifesi görür. Bu kazan genellikle paslanmaz çelikten üretilir. Çözeltinin homojenliğini ve çökmemesini sağlamak için çelik kazan içerisindeki çözelti sürekli olarak karıştırılır. Karıştırma yöntemi olarak farklı tasarımlar mevcuttur. Kaplama işlemi sırasında metal üzerinde oluşan kıvılcımlardan dolayı metal çevresinde oluşan yüksek sıcaklık yüzünden çözeltinin ısınma ihtimaline önlem olarak çift cidarlı çelik kazan içerisinde soğutma suyu devir daim yapar [75].



Şekil 2.2: MAO sisteminin şematik görüntüsü.

Elektrolitik çözelti, altlık alaşım ile uyumlu olmalı ve istenilen kaplama özelliklerine göre seçilmelidir. MAO kaplamalarda çözelti genellikle sodyum fosfat veya sodyum silikat (2-12 g/lt) ile bunun yanında düşük konsantrasyonda sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksit (1-5 g/lt) bileşenlerinden meydana gelir. Sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit elektrolitin elektriksel iletkenliğini artırıcı yönde etki yapmakta ve çözeltinin pH dengesini ayarlamaktadır. Fosfat bileşenleri, daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzey ile kaplamaya sertlik kazandırmaktadır. Silikatlar ise metal üzerinde oksit tabaka birikim oranını artırmakta ve kaplamada gözenek oluşumuna sebebiyet vermektedir [77].

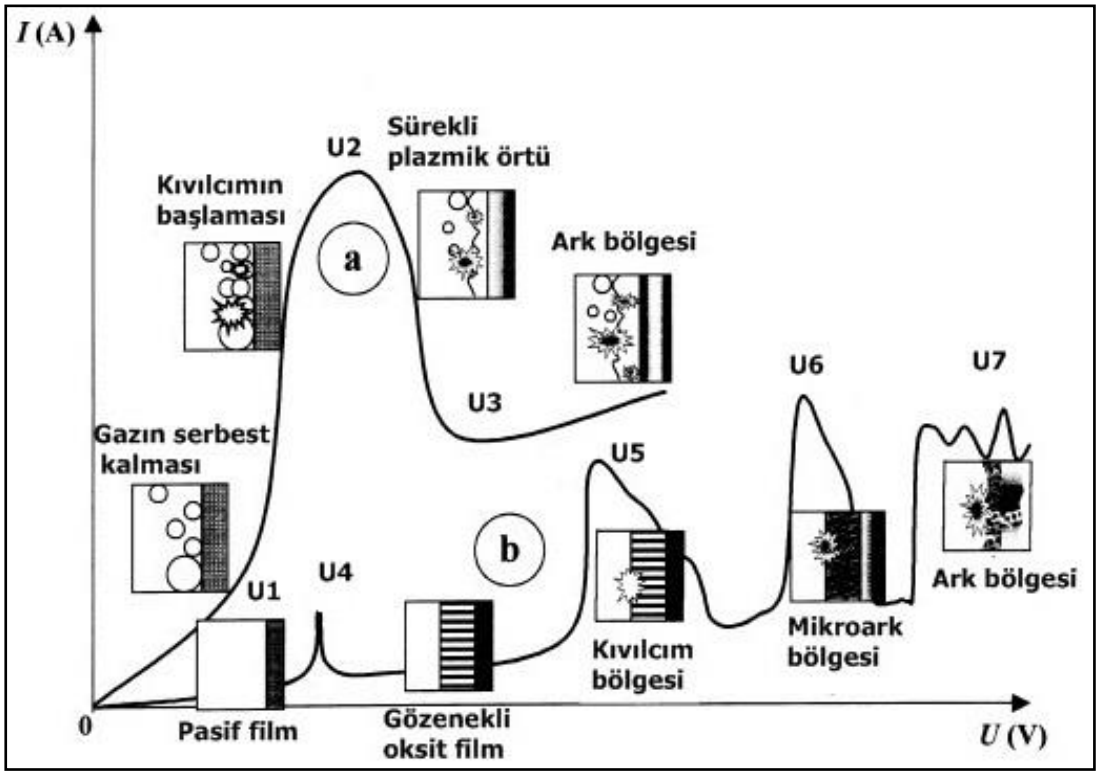
Çözeltinin sıcaklığı aktif bileşenlerin yüzeye daha kolay etki etmesi sebebiyle kaplamayı kolaylaştırıcı bir etken olmasına karşın, çözelti içindeki aktif bileşenlerin daha hızlı tükenmesi nedeniyle çözeltinin daha hızlı tükenmesine yol açar. Bu yüzden çözeltinin ömrünün uzun olması için, oda sıcaklığında olması tercih edilir. Çözeltinin sıcaklığı, çift cidarlı kazan içerisinde dolaştırılan soğutma suyu sayesinde, proses süresince sabit tutulmaya çalışılır [77].

2.2.4. MAO Prosesinin Akım – Voltaj Dinamiği

MAO yöntemi ile kaplama, elektrik gücünden faydalanılarak yapılan bir kaplama tekniğidir ve iki farklı türde akım-voltaj eğrisi oluşmaktadır. Şekil 2.3'te "A" ve "B" olmak üzere ifade edilen eğrilerin A tipi, anodik veya katodik yüzeyde

gaz oluşumuyla ilerleyen metal-elektrolit sistemini gösterir. B tipi akım-voltaj eğrisi ise oksit filmin oluştuğu bir sistemi açıklar.

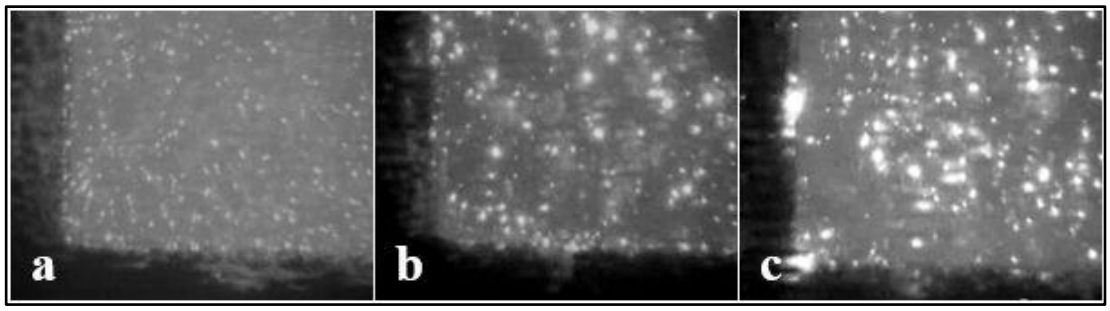
A tipi akım-voltaj eğrisinde U_1 - U_2 arasındaki elektrot ile elektrolitin birbirine temas ettikleri bölgede potansiyeldeki artış ile birlikte akımda da artışa gözlenir. Bu bölgede akım yoğunluğunun artması sonucu, elektrolitte bölgesel sıcaklık artışları ve kaynamalar meydana gelir. Akım U_2'ye çıktığında ise elektrot, gaz buhar plazması ile çevrelenir. Bu aşamada neredeyse bütün voltaj, elektrot üstündeki bölgeye düşer. U_2 - U_3 arasındaki bölgede akım hidrodinamik kararlılık nedeniyle düşer ve U_3 noktasından itibaren parlak deşarjlar yerine kuvvetli kıvılcımlara gözlenmeye başlar.



Şekil 2.3: MAO prosesinde gözlenen akım-voltaj eğrileri.

B tipi akım-voltaj eğrisinde, daha önceden var olan pasif film tabakası U_4 noktasında çözünür ve ardından U_4 - U_5 arasındaki bölgede gözenekli oksit film oluşur. Akım U_5 değerine yükseldiğinde, bu gözenekli oksit filmi bozan küçük kıvılcımlar gözlenir. Bu kıvılcımlar genellikle beyaz renklidirler (Şekil 2.4.a). Bu küçük kıvılcımlar, U_6 akımı seviyesinde daha da büyüyerek mikro arkları oluşturmaya başlar. Bu seviyede, beyaz renkli kıvılcımlar, aniden parlayan ve sönen çok parçalı sarı kıvılcımlara dönüşür (Şekil 2.4.b.). Göreceli olarak düşük güç ve

düşük süreli ark deşarjıyla sonuçlanan mikro-deşarjlar, “mikro ark” olarak adlandırılır [78]. Mikro arkların kuvvetlenmesiyle, U_6 ile U_7 arasındaki bölgede film tabakası giderek ergiyerek elektrolitik çözelti içerisine karışır. U_7 bölgesinde ise gözenekli film içerisinden metal yüzeyine doğru mikro ark boşalmaları olur ve kıvılcımlar çok şiddetlenir. İyice şiddetlenen kıvılcımlar yüzeyde hareket eden, çok az sayıda kırmızı renkli kıvılcımlar olarak gözlenir (Şekil 2.4.c.). [58]. MAO prosesi esnasında malzeme yüzeyinde oluşan kıvılcımlara ait fotoğraflar Şekil 2.4’te paylaşılmıştır [59].



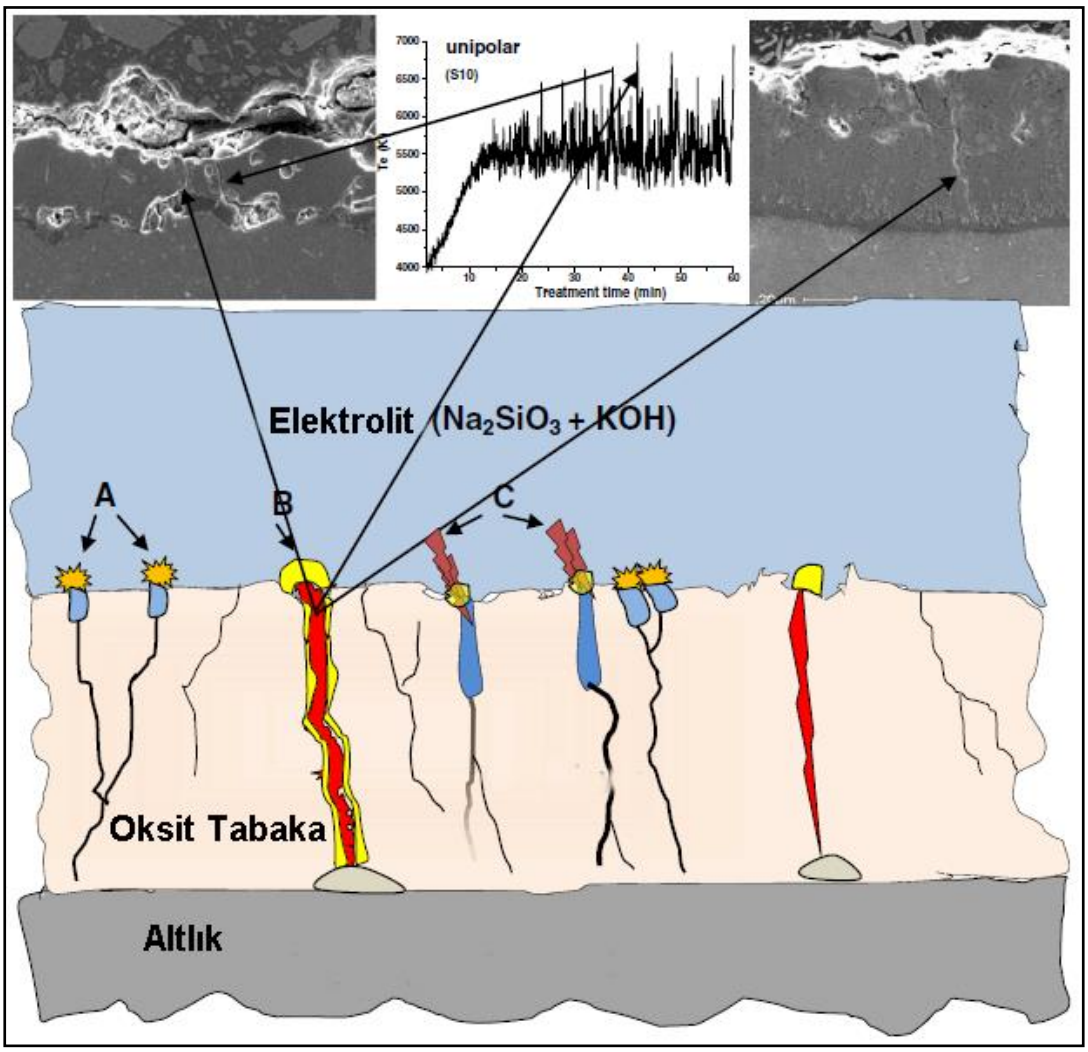
Şekil 2.4: MAO prosesi sırasında malzeme yüzeyinde oluşan kıvılcımlar.

MAO kaplama prosesinin ilk aşamalarında çok gözenekli oksit tabaka, oldukça hızlı bir şekilde metal üzerinde oluşur. Bu gözenekler, voltaj eşik değeri aştığı anda kırılır ve kıvılcım boşalmaları yaşanır. Bu sırada anlık sıcaklık 2000°C'ye ulaşır. Kaplama tabakasının iç katmanları ile dış yüzeyi farklı hızlarda soğuduğu için, kaplamada farklı fazla meydana gelir [79].

Uygulama anında yukarıdaki işlemlerinin birçoğu, elektrot yüzeyine komşu bölgelerde uygun bir şekilde ve aynı zamanda gerçekleşir. Özellikle sistemin U_1 ve U_5 kritik voltajlarının üzerinde çalışması düşünüldüğünde normal olarak geleneksel elektrolizde karşılaşılan basit iki-fazlı elektrot-elektrolit model, karışık dört-fazlı sistemle (metal - dielektrik - gaz - elektrolit) değiştirilmek zorundadır. Esas voltaj düşmesinin yoğunlaştığı yerde düşük iletkenli iki faz oluşur (dielektrik ve gaz). Bu fazların direnci sürekli olarak değiştiğinden iyonlaşma olayının hangi fazdan başladığını fark etmek oldukça zordur. Bu sebeple, elektrokimyasal sistemlerin iki tipe ayrıldığı fark edilmez [58, 80].

2.2.5. MAO ile Kaplamada Deşarj Oluşumu Mekanizması

MAO ile kaplama sürecinin daha anlaşılır olabilmesi için oksit yüzeyli kaplama oluşum mekanizmasının ortaya konulması gereklidir. Günümüze kadar yapılan araştırmalarda farklı mekanizmalar ortaya konulmuş ve üç farklı deşarj oluşum modelinden bahsedilmiştir. Bu modellere ilişkin şematik gösterim Şekil 2.5'te verilmiştir [81].



Şekil 2.5: Deşarj kanallarının kesitten şematik görünümü.

Modellerden ilkini oluşturan Albella ve ekibi, yaptıkları çalışmada deşarj kanallarının oksit filmin yüksek elektriksel alanda kırılması sonucunda oluştuğu belirtilmiştir [82]. Bu çalışma Şekil 2.5'te B ile gösterilen şematik çizimde modellenmiştir. MAO işlemi sırasında oksit tabakası içinde, belli bir eşik değere

ulaşan elektrik alan kuvveti nedeniyle, bölgesel ergime kanalları içerisinde plazma reaksiyonları gerçekleşir. Deşarj kanalları içindeki elektrik alan daha sonra 10^{-6} - 10^{-4} saniye elektron ömrüne yakın rahatlama zamanıyla birlikte azalır. Yüksek sıcaklığın ve elektrik alanın etkisiyle ergimiş alüminyum kaplama ara yüzeyinden, kaplama yüzeyine doğru atılır. Bu şekilde oluşumu zor olan Al^{+2} iyonu oluşur [81, 83-85].

Bir diğer modelde ise deşarj kanallarının mikro-gözeneklerin dibindeki oksit tabakanın kırılması sonucunda oluşan gaz deşarjıyla birlikte olduğu savunulmuştur. A tipi deşarj kanalları, yüzeye yakın yerlerdeki küçük gözenekler içinde oluşurken, C tipi deşarj kanalları ise daha derin yüzeylerin altındaki mikro gözenekler içinde meydana gelir [85]. Bu deşarjlar boyunca, sıcaklık, faz dönüşümüne yeterli olacak miktarda yükselir. Bununla beraber, Al^{+2}'nin yoğunluğu ilk duruma göre çok daha azdır ve bu A, C pozisyonlarında daha zayıf deşarjların olduğunu göstermektedir.

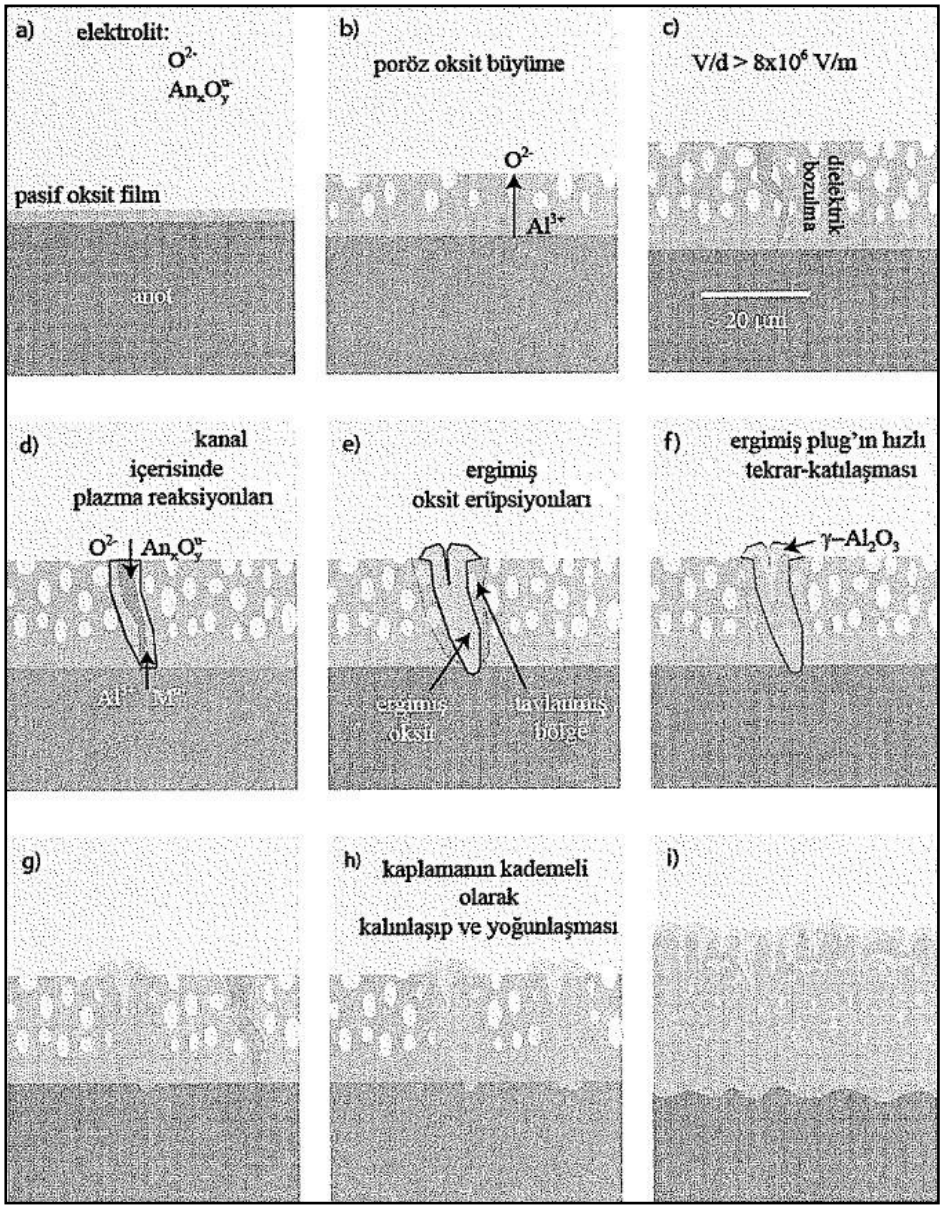
Son modellemede ise kaplama işleminin U_5 ve U_6 aşamalarında oluşan kıvılcımların sıcaklıkta ani ve büyük değişimlere yol açtığı belirtilmiştir. Ani sıcaklık değişimleriyle birlikte, oksit tabakanın ergimesi ve soğuması sonucunda gaz ortamında serbest elektron oluşumu sayesinde bu kanalların oluştuğu belirtilmiştir [65, 81, 84-85].

2.2.6. Kaplama Oluşum Mekanizması

MAO yöntemi ile kaplamada kaplama oluşma mekanizmasına ait aşamalar şematik olarak Şekil 2.6'da paylaşılmıştır [77]. Şekil 2.6.'da A ile gösterilen pasif film, sisteme ilk voltajın verilmesiyle birlikte oluşur. Bu film, nanometre mertebelerinde, oksit bir filmdir. Bu aşamanın ardından uygulanacak olan en ufak bir anodik potansiyel, nanometreler seviyesindeki pasif filmin büyümesini sağlar. Bu büyüme uygulanan voltajın şiddetiyle doğru orantılıdır. Uygulanan voltaj ne kadar büyükse kaplama kalınlığı da o oranda artacaktır (Şekil 2.6.b-c). MAO prosesinde kaplama çift taraflı büyür. Hem altlık metal ile oksit kaplama arasında hem de çözelti ile oksit kaplama arasında seçilen altlık metalin katyonları (Al, Mg, Ti) ile oksijen iyonları birbirlerine doğru karşılıklı olarak hareket eder. Oluşan bu pasif film oldukça gözeneklidir ve filmin mekanik özellikleri zayıftır [86-87]. Yaklaşık 200 V seviyelerinde dielektrik alan, oksidin bozulma alanına ulaşır ve kırılma meydana

gelir. Bunun üzerine oluşmaya başlayan sert oksit kaplama sayesinde kaplamanın mekanik özellikleri gelişmeye başlar.

Bozulma alan mukavemeti (yaklaşık 8 V/μm) aşıldığında oksit kaplamaya doğru yoğun bir elektron akışı meydana gelir ve bu durum geride 1-10 μm çapında bir boşaltım kanalı oluşturur. Bu kanallara deşarj kanalı adı verilir. Bu kanallar vasıtasıyla hem yüzeyden çözeltiye hem de çözeltiden yüzeye doğru taşınım sağlanır. Deşarj kanallarında malzeme 10^4 K sıcaklığa kadar 10^8 K/s hızında ve 100 MPa civarında lokal bir basınçla ısıtıldığı rapor edilmiştir [58, 88]. Bu sırada iyonlar plazma haline dönüşür ve plazma-kimyasal reaksiyonlar meydana gelir (Şekil 2.6.d).



Şekil 2.6: MAO işleminde kaplama oluşum mekanizmasının aşamaları.

Güçlü elektrik alan sayesinde altlık malzeme içerisindeki alaşımı oluşturan elementler, metalden kanala doğru taşınırlarken, anyonik bileşenler çözeltiden kanala doğru taşınır. Bölgesel sıcaklık artışları nedeniyle, ısınmanın gerçekleştiği kısımlardaki oksitlerde ergime, yoğunlaşma, kristalleşme, sinterleme ve tavlama mekanizmaları gözlenebilir [89]. Ergimiş oksit tabaka ile diğer bileşenler deşarj kanalından çözeltiye doğru akar. Bileşenler burada çözelti ile karşılaşırlar ve ani bir şekilde soğurlar. Böylelikle oksit tabaka volkanik bir görüntü oluşturarak katılaşır (Şekil 2.6.e). Yoğunlaşan bazı malzemeler, deşarj kanallarının duvarlarına yapışarak kalır. Volkanik görünümlü çıkıntı ile deşarj kanalı çok gözenekli kaplama şeklinde yeniden katılaşır (Şekil 2.6.f). Sözü edilen bu olaylar, malzeme yüzeyindeki binlerce, milyonlarca deşarj kanalında, malzemenin bütün yüzeyi boyunca müstakil olarak gerçekleşir. Tekrarlanan bu olaylar neticesinde tüm kaplama yoğun bir malzemeye dönüştür ve kaplama kalınlığı artar (Şekil 2.6.g-i).

Kaplama kalınlığının artması, oksit tabakanın bozulması ve kırılması için gerekli olan potansiyelin artması ve aynı şekilde boşaltım enerjilerinin de artması anlamına gelmektedir. Bu enerji, belli bir kaplama kalınlığından sonra o kadar artar ki o seviyeden sonra kaplama kalınlaşmayıp aynı bölgelerde katılaşmaya başlar. Üniform büyüme bozulur, bölgesel ve kısmi hatalar oluşmaya başlar. Bu durum işlem süresinde, uygulanan akımda, gerilimde, frekansta kısacası MAO prosesini etkileyen diğer parametrelerde kısıtlamalar oluşturur. Çok kalın kaplamalar yapılırsa kaplama, altlık malzemeden ayrılma ve dökülme eğilimi gösterir [77].

2.2.7. MAO Prosesini Etkileyen Parametreler

MAO prosesini ve MAO prosesi ardından oluşan oksit kaplamanın özelliklerini etkileyen çok sayıda parametre vardır. Bu parametrelerin altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu, kaplama süresi, elektrolitin kompozisyonu ve elektriksel parametreler olduğu yapılan pek çok çalışmada ortaya konmuştur [56-58, 60-61, 81, 85, 90-92].

2.2.7.1. Altlık Malzemenin (Alaşımın) Etkisi

MAO yöntemi ile kaplanacak olan altlık malzemenin kimyasal bileşimi kaplamanın özelliklerini ve karakterini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Kaplama sonucunda kullanılan altlık malzemenin ana elementinin oksit fazı kaplamanın büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Bu faz, altlık malzemenin türüne göre MgO, Al_2O_3, ZrO_2 ve TiO olarak değişmektedir [5, 61, 88, 93]. Bu fazların yanı sıra altlık malzemenin bileşiminde bulunan diğer elementler de kaplama içerisinde bileşikler oluşturarak, kaplamanın faz bileşiminde tespit edilmektedir [5, 61, 88, 94]

Gencer ve Gulec, yaptıkları çalışmada ağırlıkça %1 ile %33 arasında değişken miktarlarda Zn içeren Al-Zn ikili alaşımlarını 120 dakika süre ile MAO prosesine tabi tutarak kaplama yapmışlardır. Yapılan çalışma neticesinde altlık malzeme kompozisyonundaki Zn artışı yüzeyin kabalaşmasına ve pürüzlülüğünün artmasına sebep olmuştur. Müllit ve ɣ-Al_2O_3 fazları bütün alaşımlarda gözlenirken α-Al_2O_3 fazı MAO kaplı saf Al ile, ağırlıkça %1-10 aralığında Z içeriğine sahip MAO kaplı Al-Zn alaşımlarında görülmüştür. α-Al_2O_3 çökeltileri kaplamanın iç kısmında, bir band halinde gözlenirken, alaşım içerisindeki Zn miktarı azaldıkça çökelti miktarı da azalmış ve nihayetinde %33 oranında Zn içeren Al-Zn alaşımında tamamen kaybolmuştur. Kaplama kalınlığı, alaşım içerisindeki Zn artışıyla birlikte artarken, yüksek miktarda Zn içeren alaşımlarda α-Al_2O_3 fazının azalmasına bağlı olarak kaplamanın sertliği düşmüştür [94].

Güleç ve arkadaşları Al-Si ikili alaşımlarında, Si artışına bağlı olarak MAO kaplama karakterini incelemiş, bunun için de atomik olarak %1 ile %32 arasında değişen oranlarda Si içeren Al-Si ikili alaşımlarını 120 dakika süreyle MAO yöntemini kullanarak kaplamışlardır. Sonuç olarak, α-Al_2O_3 fazının kaplamanın iç kısımlarında ve sadece %2'ye kadar Si içeren alaşımlarda gözlendiğini, buna karşın müllit ve ɣ-Al_2O_3 fazlarının bütün alaşımlarda gözlendiği rapor edilmiştir. Ayrıca alaşımdaki Si oranı artışının kaplama kalınlığında ve sertlikte düşüşe sebep olduğu gözlenmiştir. Kaplamaların kesitten ve yüzeyden yapılan mikroyapıları incelemelerinde, alaşımdaki silisyum miktarının artmasıyla kaplama yüzeyinde baskın camsı yapılar gözlemlendiği ve kaplama içerisinde hapsolan gözeneklerin büyüdüğü belirtilmiştir [61].

2.2.7.2. Kaplama Süresinin Etkisi

Kaplama süresi, kaplamada oluşan fazları ve yüzey morfolojisini etkileyen değişkenlerden bir tanesidir. Yapılan çalışmalarda genellikle, kaplama süresinin artması ile birlikte kaplama kalınlığı da artmaktadır.

Monfort ve çalışma arkadaşları, saf alüminyum üzerine yaptıkları çalışmada kaplama süresinin kaplama özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında saf alüminyum 1 dakika ile 90 dakika arasında çeşitli sürelerde MAO yöntemi ile kaplanmıştır. Sonuç olarak 1 dakika kaplamada 0,5 µm kaplama kalınlığı elde edilirken, 90 dakika sonunda kaplama kalınlığı 51,7 µm olarak ölçülmüştür. Ayrıca artan kaplama süresi ile birlikte, düşük sürelerde elde edilemeyen α-Al_2O_3 fazı kaplamada görülmüştür [95].

Zhang ve ekibi Mg üzerine yaptıkları çalışmada 3 ve 6 dakika süreyle kaplamalar yapmışlardır. Kaplama solüsyonu olarak 4 g/l $Na_2Al_2O_4$ ve KOH seçilmiştir. Kaplama kalınlığı 3 dakika süreli olan proseste 2 µm olarak ölçülürken, 6 dakika süreyle yapılan kaplamada ise 6 µm'ye çıkmıştır. Bununla beraber sürenin artmasıyla kaplama büyüme hızı da artmıştır [96].

2.2.7.3. Kaplama Solüsyonunun Etkisi

MAO kaplama işleminde, özellikle kaplamadaki fazların dağılımını etkileyen önemli unsurlardan birisi kaplama solüsyonudur. Yapılan çalışmalarda kullanılan solüsyon bileşenleri ikiye ayrılabilir. İlki kaplamanın büyüme hızını ve kalınlığını artıran silikatlı ya da alüminatlı bileşenlerdir. Diğer grup ise pH kontrolünü ve çözeltinin iletkenliğini sağlayan hidroksil içeren bileşenlerdir.

Zhang ve ekibi, değişen oranlarda sodyum alüminat içeren kaplama solüsyonu içerisinde Mg üzerine MAO yöntemi ile kaplama yapmıştır. Solüsyon içerisindeki sodyum alüminat miktarı 4 g/l'den 8 g/l'ye yükseldiğinde kaplama kalınlığı 2 µm'den 8 µm'ye çıkmıştır. Bununla beraber kaplama büyüme hızı da 0,67 µm/dak.'dan 2,67 µm/dak.'ya yükselmiştir. Ayrıca malzemelerin korozyon direncinin, artan kaplama kalınlığı ile doğru orantılı olduğu vurgulanmıştır [96].

Monfort ve çalışma arkadaşları saf Al üzerine yaptıkları çalışmada kaplama solüsyonu olarak KOH ve Na_2SiO_3 kullanmışlardır. Çalışmada solüsyon içerisindeki

KOH miktarı 0,05 M olarak sabit tutulurken, Na_2SiO_3 miktarı en az 0,025 M olmak üzere artırılmıştır. 30 dakikalık kaplama işleminin ardından kaplama kalınlığının, solüsyondaki silikat miktarının artışına bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Tam tersi olarak solüsyondaki Na_2SiO_3 miktarı 0,025 M değerinde sabitlenip, KOH miktarı 0,025 M'den 0,2 M'ye kadar artırıldığında ise kaplama kalınlığında önemli bir değişiklik olmayıp, yaklaşık 10 μm ölçülmüştür [95].

2.2.7.4. Elektriksel Parametrelerin Etkisi

MAO kaplamanın özelliklerini etkileyen elektriksel parametreler, potansiyel fark, akım yoğunluğu ve frekanstır. Bu değişkenler, MAO kaplamanın gözenekliğini, morfolojisini, yüzeyin pürüzlülüğünü ve pek çok özelliğini etkilemektedir.

Gu ve çalışma arkadaşları Mg-Ca alaşımını 10 dakika sabit süreyle farklı elektriksel parametrelerde, MAO yöntemi ile kaplamıştır. 300 V ile 400 V arasında yapılan kaplama işlemleri neticesinde, artan gerilimin kaplama kalınlığını artırdığı ve kaplamada daha büyük gözeneklerin oluştuğu vurgulanmıştır [27].

Srinivasan ve ekibi Mg alaşımı üzerine yaptıkları kaplamada akım yoğunluğunun kaplamanın özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Bunun için, 15 ile 75 mA/cm^2 akım yoğunluğu arasında değişen değerlerde kaplamalar yapılmıştır. Çalışma neticesinde akım yoğunluğunun artması ile birlikte hem yüzey pürüzlülüğünün hem de kaplama kalınlığının arttığı rapor edilmiştir. Bununla beraber artan akım yoğunluğunun yüzeyde büyük gözenekler oluşturduğu ve bu gözeneklerin korozyon direncini düşürdüğü vurgulanmıştır [66].

Yang ve çalışma arkadaşları ise frekansın kaplama özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Bunun için, AZ91D magnezyum alaşımını, 20 g/l $NaAlO_2$, 3 g/l NaOH ve 2 g/l SiC nano parçacıklar içeren çözelti içerisinde 500, 700 ve 900 Hz frekans değerlerinde MAO yöntemi ile kaplamıştır. Çalışmada sonuç olarak 900 Hz frekansta yapılan kaplamanın, diğer kaplamalara göre çok daha iyi bir aşınma direnci gösterdiği rapor edilmiştir [97].

2.2.8. Mg ve Mg Alaşımları Üzerine Yapılan MAO Çalışmaları

Magnezyum ve alaşımlarının MAO ile kaplanması üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Öne çıkan çalışmalarda kullanılan parametreler (altlık malzeme, kullanılan elektrolit bileşimi, elektriksel parametreler, kaplama süresi) ve oluşan fazlar Tablo 2.2'de özetlenmiştir. Magnezyum üzerine yapılan MAO kaplama çalışmalarında, yaygın olarak kullanılan kimyasallar sodyum silikat ile sodyum fosfattan oluşmaktadır. Silikatlı kaplamalarda bazı mikro gözenekler oluşur. Bu mikro gözenekler her ne kadar tüm seramik kaplamanın içine nüfuz etmese de, reaktif elektrolitlerin kaplama içlerine nüfuz etmesi ve magnezyum altlık ile reaksiyona girmesi noktasında bir köprü görevi görür [27, 98] Sodyum fosfat içerikli elektrolit ile yapılan kaplamalarda benzer gözenekler göze çarpar. Kaplama büyüme mekanizmasına göre PEO kaplamalar aynı anda zıt yönlere doğru büyür. Hem içe doğru yani elektrolitten kaplamaya doğru bir büyüme söz konusu iken hem de dışa doğru yani metal-kaplama arayüzeyinden solüsyona doğru bir büyüme gerçekleşir. İçeri doğru büyüme, oksijenin Mg altlığa doğru difüzyonuna bağlanırken, kalınlıktaki dışa doğru artış, ergimiş malzemenin kaplama yüzeyi üzerinde sürekli enjeksiyonundan ve bunu müteakiben ergimiş malzemenin bölgesel olarak katılaşmasından kaynaklanmaktadır. Her iki yönün büyüme dinamikleri farklı olduğu için, kaplamanın arayüzeye yakın kısmında, gözeneklerin olduğu ince bir bölge oluşur. Dış katman, arayüzeydeki gözenekli bölge ve bu bölgenin üzerindeki orta katmandan genellikle çok daha kalındır ve kaplama kalınlığının yarısından fazlasını alır. Bununla birlikte, nispeten düşük bir büyütmede, gözle görülür birçok kusur gözlemlenebilir. Genel olarak, bu kusurlar, kısa ömürlü kıvılcımlar ve elektrolitin hızlı soğuması ile oluşan deşarj kanalları, sıkışmış gaz gözenekleri ve açık gözeneklerdir. Dolayısıyla, bu dış katmanın, alt tabaka korozyonuna karşı yeterli koruma sağlayamayacağı belirtilmektedir. Aksine, iç katman çok ince olsa bile, bu katmanda altlık-kaplama sınırında çok az hata gözlenir. Bu nedenle, MAO kaplamaların alt tabakaya iyi bir şekilde tutunması ve nispeten kompakt bu iç tabakanın koruması nedeniyle, aşınmaya ve korozyona dirençli oldukları anlaşılabilir. Her iki solüsyon tipinde de ana faz olarak MgO fazının oluştuğu rapor edilmektedir [99-100].

Magnezyumun biyo uygulamalarında pek çok farklı magnezyum alaşımı tercih edilmiştir. Sıklıkla kullanılan Mg-Al-Zn bazlı AZ31 ve AZ91, Mg-Al-Mn içerikli AM50 ve Mg-Zn-Zr içerikli ZK60 ve ZK61 alaşımlarının yanı sıra Ce, Ca ve Sn elementini içeren magnezyum alaşımları da magnezyumun biyouygulamalarında çalışılan alaşım türleri olmuştur. Yapılan çalışmalarda, kaplamanın faz kompozisyonunda genel olarak Mg ve MgO fazları rastlanmış, alaşım elementi olarak alaşıma dahil edilen metaller, kaplamada XRD ile tespit edilememiştir [11, 53, 66, 101-104].

Vücut içerisine eklenecek bir materyalin yüzeyinin, vücut dokusu ile en iyi şekilde etkileşimde olabilmesi için yani vücut dokusunun bu malzemeyi kabul edebilmesi için dokunun kendisine benzer bir kimyasal yapılı yüzey ile karşılaşması önemlidir. Biyo uygulamalarda implant olarak kullanılması düşünülen malzemenin biyouyumlu ve biyoaktif olması bu yüzden çok önemlidir. Buradan hareketle apatit benzeri Ca-P bazlı yapıların implant malzeme üzerinde oluşturulabilmesi biyomalzemelerin yüzey özelliklerinin biyoaktiflik açısından geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Kaplama yüzeyindeki kompozisyonun ağırlıkça Ca/P oranı kemiğe benzer bir şekilde ve yaygın bir şekilde kabul edilen 1,67 olması durumunda, kaplama yüzeyi ile kemik dokusu arasındaki etkileşimin artmasını ve implant malzemenin vücut tarafından daha kolay kabul edilebilir olmasını sağlar [105-107]. MAO ile kaplanmış Mg alaşımlarında genel olarak ilk aşamada bu oran sağlanamazken, belli sürelerde YVS testine tabi tutulmuş veya MAO üzerine başka bir biriktirme yöntemiyle hidroksiapatit kaplanmış alaşımlarda bu oran ya yakalanmış ya da çok yakın seviyelere yaklaşılmıştır [108-110].

Tablo 2.2: Magnezyum ve alaşımları üzerine yapılan başlıca MAO çalışmalarında kullanılan proses değişkenleri ve elde edilen fazlar.

Çalışmayı Yapan Ekip	Altlık Malzeme	Elektrolitin Kompozisyonu	Elektriksel Parametre	Kaplama Süresi	Kaplamanın Faz Kompozisyonu
Z. Yao [11]	AZ91D	4 g/l NaOH, 2 g/l $(NaPO_3)_6$ 0-0,6 g/l $CaH_2O_4P_2$	400 V	10 dak.	Mg MgO
H. Ma [103]	AZ31	5 g/l $Na_2SiO_3.9H_2O$ 6 g/l NaOH 2-10 g/l $(NaPO_3)_6$	440 V	10 dak.	Mg MgO $Mg_3(PO_4)_2$ Mg_2SiO_4

Tablo 2.2: Devam.

S.V. Gnedenkov [102]	Mg-Mn-Ce	25 g/l $(C_3H_7O_6P)Ca \cdot 2H_2O$ 5g/l NaF	540 V	5 dak.	Mg MgO $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
F. Muhaffel [111]	Mg-Al-Mn-Ce	15 g/l Na_2SiO_3 2 g/l KOH	+420 V -84 V	10 dak.	Mg MgO Mg_2SiO_4
J. Dou [101]	Mg-Zn-Ca	15 g/l $Na_2SiO_3.9H_2O$ 5 g/l KOH	400 V	10 dak.	Mg MgO Mg_2SiO_4
P. Srinivasan [66]	AM50	2 g/l $Ca(OH)_2$ 5 g /l Na_3PO_4	Sabit akım, 30mA/cm^2	15 dak.	Mg MgO $Mg_3(PO_4)_2$
		2 g/l $Ca(OH)_2$ 10 g /l Na_3PO_4			
		2 g/l $Ca(OH)_2$ 15 g /l Na_3PO_4			Mg MgO $Mg_3(PO_4)_2$ $CaH(PO_4)_2$ CaO_2
S. Stojadinovic [104]	AZ31	4 g/l $Na_2SiO_3.5H_2O$ 4 g/l KOH 0,5 g/l NaF	DC	1-5 dak.	Mg MgO MgF_2
				10 dak.	Mg MgO MgF_2 Mg_2SiO_4
M. Razavi [53]	AZ91	200 g/l NaOH 200 g /l Na_2SiO_3	60 V	30 dak.	Mg MgO Mg_2SiO_4
D. Luo [112]	Mg-5Sn-1Zn	6 g/l Na_2SiO_3 1,2 g/l NaOH 35 g/l $NaPO_3$ 6 g/l Na_2WO_4	300 V 400 V 500 V	5,10 dak.	Mg MgO
L. Zhao [98]	Mg	30 g/l NaOH 160 g/l $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 160 g/l $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 8 g/l HA tozu	DC 40 mA/cm^2	10 dak.	Mg MgO HA
S. Chen [113]	Mg-Zn-Ca	0,05 mol/l $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 0,3 mol/l NaOH, 0,04 mol/l $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	220 V	15 dak.	Mg MgO CaO

Tablo 2.2: Devam.

Y. Pan [114]	Mg-Ca	2,8525 g/l $(C_6H_5O_7)_2Ca_3.4H_2O$ 1,9007 g/l Na_3PO_4 5 g/l KOH 7 g/l NH_4HF_2 5 ml/l $C_3H_8O_3$ 5 ml/l $N(CH_2CH_2OH)_3$ 7,5 ml/l H_2O_2	450 V	10 dak.	Mg MgO MgF_2 CaO CaF_2 $Ca_2P_2O_7$
F. Tijang [115]	Mg	2 g/l NaOH 6g/l K_2ZrF_6 $NaAlO_2$ Na_2SiO_3 5 g/l $Na_6O_{18}P_6$ 3 g/l NaF	DC	60 dak.	Mg MgO $Mg_2Zr_5O_{12}$ t-ZrO_2
D. Sreekanth [116]	AZ31	10 g/l $Na_2SiO_3.9H_2O$ 4 g/l of KOH	650 V	10 dak.	Mg MgO Mg_2SiO_4
L. White [117]	AZ31	0,08 M Na_2SiO_3 0,05 M NaOH 0,1 M KF 0,04 M NaH_2PO_4	118 mA/cm^2	2 dak.	Mg MgO
J. Dou [118]	Mg-Zn-Ca	15 g/l $Na_2SiO_3.9H_2O$ 7 g/l KOH 5 g/l NH_4HF_2 10ml/l $C_3H_8O_3$	350 V	5 dak.	Mg MgF_2 Mg_2SiO_4 SiO_2
R.F. Zhang [119]	Mg-1Ca	5 g/l $CaCO_3$	Sabit Akım, 40 mA/cm^2	5 dak.	Mg MgO $(Ca,Mg)CO_3$
Y. Pan [120]	Mg-Ca-Zn	0,005 mol/l $(C_6H_5O_7)_2Ca_3\cdot4H_2O$ 0,005 mol/l Na_3PO_4 0,0891 mol/l KOH 0,1227 mol/l NH_4HF_2 %0,5 $C_3H_8O_3$ %0,5 $N(CH_2CH_2OH)_3$ %0,75 H_2O_2	450 V 0V	10 dak.	Mg MgO MgF_2 CaF_2 CaO ZnO ZnF_2
J. Yang [99]	Ticari Mg	2 g/l KOH 10 g/l Na_3PO_4 20 g/l HA tozu	DC 50 mA/cm^2	10 dak.	Mg MgO $Na_2CaMg_7(PO_4)_6$
Z. Qiu [121]	ZK60	20 g/l Na_2SiO_3 7 g/l KOH 1 g/l NaF	Sabit Akım 0,6A/dm^2	1600 san.	Mg MgO Mg_2SiO_4

2.3. Biyoçözünür Metalik Malzemeler

Biyoçözünürlük kavramı tıp alanında, klinik uygulamalarda vücut içerisinde kendiliğinden çözünen polimer iplikler ile sıklıkla pratikte kullanılmaya başlamıştır. Ancak metalik malzemelerin de biyoçözünür davranış gösteriyor olması, metallerin de potansiyel bir implant malzemesi olarak vücut içerisinde kullanılabilirliğinin yolunu açmıştır.

Demir ve alaşımları da biyoçözünür özellik göstermesinden dolayı son yıllarda biyo uygulamalar için çalışılan alaşım gruplarından olmuşlardır. Demire eklenen alaşım elementlerinin, demirin YVS içerisindeki çözünme hızına etkisi yapılan çalışmalar ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Hermawan ve çalışma arkadaşları, Fe-Mn alaşımlarını incelemiş ve ağırlıkça %20 ile %35 arasında değişen oranlarda Mn elementinin Fe ile alaşımlandırmıştır. Demire mangan ilavesinin, saf demire kıyasla korozyon hızını artırdığını tespit etmişlerdir. Ayrıca bu alaşımların mekanik özellikleri ve biyoçözünme hızları açısından biyoçözünür stent uygulamaları için istenen özelliklere yakın özelliklerde olduğu vurgulanmıştır [122].

Huang, arkadaşları ile yapmış olduğu çalışmada saf demirin düşük olan korozyon hızını hızlandırabilmek için saf demiri, gümüş iyonları ile katkılandırmıştır. Yapılan çalışma sonucunda saf demirin korozyon hızının arttığı vurgulanmış ancak bu katkılandırmada olumsuz bir yön olarak, kan pıhtılaşma riskinin artabileceğini belirtmiştir [123].

Lui ve ekibi, Fe30Mn6Si alaşımının potansiyel bir biyoçözünür implant malzeme olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Ekip, Fe30Mn6Si alaşımının korozyon hızının hem saf demirden hem de Fe30Mn alaşımından daha yüksek olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca, üçlü alaşımın mekanik özelliklerinin de iyileştiği vurgulanmıştır. Çalışmada Fe30Mn6Si alaşımının damar içi biyo uygulamalarda iyi bir sonuç verebileceği ve biyoçözünür bir biyomalzeme olarak kullanılabileceği öngörülmüştür [124].

Kocijan ve çalışma arkadaşları döküm halindeki ve sıcak haddelenerek, tavlanmış Fe-17Mn alaşımının biyoçözünürlük hızlarını kıyaslamıştır. Alaşımlandırmanın biyoçözünürlüğü demir açısından olumlu etkilediği ve çözünme hızını artırdığı vurgulanan çalışmada ayrıca, sıcak haddelemenin de biyoçözünürlük

hızını artırıcı yönde etkide bulunduğu belirtilmiştir. Tavlama işlemi ise biyoçözünürlüğü azaltmıştır [125].

Xie ve çalışma ekibi, Mg-Fe alaşımı geliştirmiş ve bu alaşımın biyoçözünürlüğünü incelemişlerdir. Geliştirilen alaşımın sertlik, mukavemet gibi mekanik özelliklerinin ve biyoçözünürlük hızının, saf demire kıyasla bir biyomalzemede istenen özelliklere çok daha yakın olduğu belirtilmiştir [126].

Kraus ve arkadaşları vücut içerisinde saf demir ile Fe-21Mn-0,7C-1Pd ve Fe-10Mn-1Pd alaşımlarının performansını 4 hafta ile 52 hafta arasında değerlendirmiştir. Bunun için kobay farenin femur kemiğine bu alaşımlar implant olarak takılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde ekip çalışanları hem saf demirin hem de alaşımların biyoçözünürlüğünün, birbirlerinden ayırt edilmeyecek derecede, oldukça yavaş olduğunu ve hem saf demirin hem de demir alaşımlarının bu sebeple biyoçözünür implant olarak uygunluğunun tartışmalı bir konu olduğunu ifade etmişlerdir [127].

Demir ve alaşımları üzerine yapılan çalışmalarda genel olarak alaşımlandırma veya ısıl işlem, haddeleme gibi işlemler ile demir ve alaşımlarının oldukça yavaş olan biyoçözünürlük hızı hızlandırılmaya çalışılmıştır. Bazı çalışmalarda biyoçözünürlük hızında artışta başarı sağlansa da bu artış henüz biyo uygulamalarda kullanılabilecek seviyelerde değildir. Özellikle vücut içi uygulamalarda, demir ve alaşımlarının biyoçözünür bir implant malzeme olup olamayacağı tartışılmaya devam etmektedir.

Demir ve alaşımları üzerine böyle bir perspektif varken, alternatif bir biyoçözünür malzeme olarak karşımıza magnezyum çıkmaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere magnezyumun kemiğe yakın mekanik ve fiziksel özellikleri bu konuda en cazip noktalardır. Ancak demirdekinin aksine magnezyumda biyoçözünme hızı oldukça hızlı seyretmektedir. Bu durum da magnezyumun biyoçözünür bir implant malzeme olarak kullanılmasını engellemektedir. Dolayısıyla, magnezyumdaki biyoçözünme hızını kontrol ederek yavaşlatmak amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır.

MAO uygulanmış Mg alaşımlarının Hanks çözeltisindeki korozyonu ilk olarak Zhang ve ekibi tarafından çalışılmıştır. AZ91D alaşımının kullanıldığı çalışmada MAO kaplı ve alaşım halindeki numunelerin biyo uygulamalara uygunluğu kıyaslanmıştır. Hank’s çözeltisinde 21 güne kadar yapılan daldırma testleri

neticesinde MAO kaplamanın biyoçözünme hızını düşürdüğü tespit edilmiştir. 21 gün sonunda alaşım halindeki AZ91D alaşımında 18,83 mg seviyesinde bir çözünme gözlenirken, MAO kaplı AZ91D alaşımında ise çözünme sadece 1,24 mg olarak ölçülmüştür [128].

Jo ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, saf Mg üzerine yapılan MAO işleminin malzemenin biyo özelliklerine etkisini incelemişlerdir. MAO prosesinde elektrolit olarak 1M KOH, 0,6M KF ve 0,21M Na_3PO_4'ün kullanıldığı uygulamada, sabit voltaj olarak seçilen 70V gerilimde kaplama yapılmıştır. Kaplama sonucunda yapılan XRD testlerinde Mg ve MgO fazları tespit edilmiştir. Yapılan YVS testlerinde Kokubo'nun hazırlamış olduğu reçete kullanılmıştır. 10 güne kadar yapılan pH ölçümlerinde saf Mg'nin içinde bulunduğu YVS'nin pH'ı ilk gün 8,3 olarak tespit edilirken, MAO kaplı Mg'nin bulunduğu YVS'nin pH'ı 9,0 olarak ölçülmüştür. İlk günün ardından her iki pH değeri de düşmeye başlamıştır. Ancak saf Mg'nin içinde bulunduğu YVS'nin pH'ı daha yavaş bir düşüş sergilerken, MAO kaplı Mg'nin içinde bulunduğu YVS'nin pH'ı hızlı bir düşüş göstermiştir. Her iki pH değeri de 6. günde 8,0 ölçülerek eşitlenmiş, 10.gün sonunda ise MAO kaplı Mg'nin içerisinde bulunduğu YVS'nin pH'ı, saf Mg'nin içinde bulunduğu YVS'nin pH değerinden 0,1 daha az ölçülmüştür. YVS içerisinde yapılan korozyon testleri sonucunda, MAO kaplamanın biyoçözünmeyi yavaşlatan etkisi ortaya koyulmuştur [129].

Gu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada uygulanan voltajın MAO kaplamanın morfolojisine etkisini göstermiştir. Hazırlanan Mg-1Ca alaşımı, 10g/l Na_2SiO_3 ve 3,5 g/l NaOH elektroliti içerisinde, 10 dakika süreyle 300-400V aralığındaki çeşitli gerilimlerle MAO yöntemiyle kaplanmıştır. Yapılan faz analizi sonucunda Mg, MgO, Mg_2SiO_4 ve Mg_2Ca fazları tespit edilmiştir. MAO kaplı numunelerin, 50 gün süreyle Hank's çözeltisindeki performansı gözlenmiştir. 50 gün süreli Hank's çözeltisinde yapılan testlerin ardından ise Mg, $Mg(OH)_2$ ve $Ca_2P_2O_7$ fazları gözlenmiştir. Artan voltaj ile birlikte kaplama kalınlığı artmış bununla beraber yüzeydeki gözeneklerin çapı da artmıştır. Voltajın fazlaca artmasıyla birlikte, yüzey ergiyik halini almış ve ergiyik kütle deşarj kanalları çevresinde birikmiş, gaz kabarcıkları hapsolmuştur. Korozyon direnci, anodizasyon voltajı 360 V olana kadar yükselmiş, daha yüksek voltajlarda ise düşmüş ve daha çok gaz meydana gelmiştir. Yazarlar bu çalışmayı literatürde bulunan diğer daldırma çalışmaları ile kıyaslamış

ve korozyon hızını düşürmek için en etkili yöntemin MAO kaplama olduğu sonucuna ulaşmışlardır. MAO kaplama, korozyon hızında %90'dan fazla azalma sağlamıştır [27].

Gao ve arkadaşları MAO kaplı Mg-Zn-Ca alaşımının biyoçözünürlüğünü incelemişlerdir. Alaşımlar, 0,1 mol/l $Na_3PO_4.12H_2O$, 0,05 mol/l NaOH ve 0,01 mol/l $Na_2SiO_3.9H_2O$ içeren elektrolitte 185-195 V gerilimde 30 dakika süreyle kaplanmıştır. Kaplama işleminin ardından 5 gün süreyle YVS testi yapılmıştır. İlk 1 gün içerisinde 7,8 seviyelerine çıkan pH değeri, ardından düşüşe geçmiş ve beşinci gün sonunda 7,65 olarak ölçülmüştür. MAO kaplı olmayan alaşımın içerisinde bulunduğu YVS'nin pH değeri nispeten daha yüksek ölçülmüştür. Magnezyum alaşımının YVS içerisinde çözünürken ortama saldığı OH^- iyonları, testin ilk aşamalarında pH seviyesinin aniden artmasına sebep olur. Bunun nedeni Mg alaşımının, kaplamadaki gözenekler ya da çatlaklar yüzünden, MAO kaplama ile altlık malzeme arasına sızan YVS tarafından korozyona uğramasıdır [130].

Ly ve çalışma arkadaşları farklı elektriksel modlarda MAO kapladıkları Mg-Zn-Ca alaşımının Hank's çözeltisi içerisindeki korozyon davranışını incelemişlerdir. Alaşım, 4 g/l NaOH ve 20 g/l Na_2SiO_3 içeren çözeltide, unipolar, bipolar ve her ikisinin karışımı olmak üzere üç farklı elektriksel modda kaplanmıştır. Kaplama sonucunda MgO ve Mg_2SiO_4 fazlarının elde edildiği proseste, numuneler 36 gün süreyle Hank's çözeltisinde deneye tabi tutulmuş ve çözelti her iki günde bir yenilenmiştir. 36 gün sonunda MAO kaplı olmayan alaşımın yüzeyi neredeyse tamamen korozyona uğramıştır. Buna sebep olarak $Ca_2Mg_6Zn_3$ fazı ve α-Mg fazının galvanik çift oluşturması gösterilmiştir. MAO kaplı alaşımlarda ise sadece birkaç korozyon çukurcuğu gözükmüş ve MAO kaplamanın magnezyum matrisi verimli bir şekilde koruduğu vurgulanmıştır. MAO kaplı olmayan alaşım 36 gün sonunda %30 civarında ağırlık kaybına uğrarken, MAO kaplı alaşımlarda, ağırlık kaybı %10 seviyesinin altında ölçülmüştür. Ayrıca 36 günlük daldırma testi sonunda yapılan XRD analizinde hidroksiapatit fazına rastlanılmıştır [131].

Dou ve çalışma ekibi, Mg-Zn-Ca alaşımını iki aşamalı bir şekilde MAO ile kaplayarak, korozyon özelliklerini incelemiştir. İlk aşamada silikatlı bir çözelti kullanan ekip, altlık malzeme üzerine kaplama oluşturduktan sonra ikinci aşamada bu kaplamanın üzerine fosfat bazlı bir solüsyonla ikinci kez MAO prosesini uygulamıştır. İlk aşamada 400 V gerilimde kaplama yapılırken, ikinci aşamada ise

400-500 V gerilimde kaplama yapılmıştır. Kaplama süresi olarak da 5 dakika seçilmiştir. MAO kaplı alaşımlar 18 gün süreyle YVS testine tabi tutulmuştur. İlk birkaç günde MAO kaplı olmayan alaşımın bulunduğu YVS 'nin pH değeri 9,0 seviyelerine ulaşırken, MAO kaplı alaşımların bulunduğu YVS'nin pH değeri 7,8 dolaylarında ölçülmüştür. Ancak 18 gün sonunda tüm pH değerleri 7,6 ile 8,0 arasında toplanmıştır. Buradan hareketle MAO kaplamanın vücut dokusu içerisinde Mg'yi koruyabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca MAO kaplı olmayan alaşımın, MAO kaplı alaşımlara göre daha hızlı korozyona uğradığı da tespit edilmiştir [132].

Xu ve arkadaşları, biyoçözünür ZK60 Mg alaşımını MAO ile kaplayarak, mikroyapıda ve korozyon özelliklerinde voltajın etkisini araştırmışlardır. 0,05 mol/l KOH, 0,05 mol/l Na_3PO_4 ve 0,02 mol/l $Na_2B_4O_7$ kullanılarak hazırlanan çözeltide, 15 dakika süreyle 250 V – 400 V arasında gerilimlerle kaplamalar üretilmiştir. Yapılan XRD analizinde Mg ve MgO fazları oluşmuştur. Artan voltaj ile birlikte kaplama kalınlığının arttığı vurgulanmıştır. 14 gün süreyle yapılan YVS testi sonucunda, alaşımın içerisinde bulunduğu YVS'nin pH değeri 10,2 olarak ölçülürken, MAO kaplı alaşımların içerisinde bulunduğu YVS'nin pH değeri 9,0 olarak ölçülmüştür. MAO kaplı ve alaşım halindeki ZK60 alaşımları kıyaslandığında, MAO kaplamanın YVS içerisindeki korozyon direncini artırdığı sonucuna ulaşılmıştır [133].

Yazıcı ve arkadaşları, gümüş içerikli hidroksiapatit tozu içeren bir solüsyonda Mg-Sr-Ca alaşımını MAO ile kaplamış ve kaplamanın biyoçözünürlük ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Mg-3Sr-6Ca üçlü alaşımı, 2 g/l KOH, 10 g/l Na_3PO_4 içeren ve bu çözeltiye eklenen 1-10 g/l arasında eklenen gümüş içerikli hidroksiapatit tozunun karışımıyla oluşan bir çözeltide 5 dakika süre ile kaplanmıştır. Kaplamalar 15 güne kadar YVS testine tabi tutulmuş, ayrıca antibakteriyel test de yapılmıştır. YVS testinde, artan süreyle birlikte çözünme de hızlanmıştır. Solüsyona eklenen hidroksiapatit parçacıkları ne kadar fazla ise çözünme de o derece artmıştır. MAO kaplamaların yapılan XRD analizlerinde hidroksiapatit gözlenmemesine rağmen, FTIR analizinde $(PO_4)^{-3}$ pikine rastlanılmış, bunun da yapıda hidroksiapatit oluşumunu kanıtladığı vurgulanmıştır. İçeriğinde hidroksiapatit tozu bulunan solüsyon ile yapılan kaplamaların çözünürlük direnci azalmıştır. 15 gün süreyle yapılan YVS testinin ardından uygulanan XRD analizde yüzeyde hidroksiapatit fazları gözlenmiştir [134].

Tang ve çalışma ekibi, AZ31 alaşımını, 4g/l NaOH ve 6,3 g/l $C_3H_7CaO_6P$ içeren solüsyonda, 400 V gerilimde, 5-60 dakika arasında sürelerde MAO ile kaplayarak, kaplamanın korozyon davranışını incelemişlerdir. Proses süresiyle kaplama kalınlığı arasında doğru orantı olduğunun vurgulandığı çalışmada, kaplamaların tümünde XRD analizi sonucu hidroksiapatit fazı tespit edilmiştir. Ayrıca tüm MAO kaplı alaşımların korozyon potansiyeli, MAO kaplanmayan AZ31 alaşımından daha düşük hesaplanmıştır [135].

Chen ve arkadaşları, AZ31B alaşımını, 425V gerilim, 3 dakika süre şartlarında, $NaAlO_2$, NaOH, $(NaPO_3)_6$ ve hidroksiapatit tozu içeren solüsyonda MAO yöntemi ile kaplamışlardır. Yapılan kaplama sonrasında numunelerin mekanik özelliklerinde ve sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Solüsyona hidroksiapatit tozu eklemek, kaplamanın sertliğini artırmıştır. Bununla birlikte 6 gün süreyle yapılan YVS testi sonucunda MAO ile kaplanmamış alaşımın, MAO ile kaplanmış alaşıma göre yaklaşık 3 kat daha hızlı çözünerek, ağırlık kaybettiği tespit edilmiştir. Solüsyona hidroksiapatit eklemek, alaşımın, elektrokimyasal direncini yükseltmiştir [136].

Tian ve çalışma ekibi Mg-Y-Zn alaşımını MAO yöntemi ile kaplayarak YVS içerisindeki korozyon davranışını incelemişlerdir. 250V gerilimde 3,5 dakika süreyle yapılan kaplamanın ardından, alaşımlar Kokubo'nun reçetesine uygun hazırlanan YVS çözeltisine daldırılmıştır. 1 günün ardından yüzey kabalaşmaya başlamış, korozyon ilerledikçe, malzeme yüzeyinden dökülmeler başlamış ve numuneler zayıflamıştır. En nihayetinde birkaç gün sonunda alaşımların yüzeyleri parçalanmış ve kaplama katmanları silinmiştir. Ancak MAO kaplanmayan alaşımın çok daha hızlı aşındığı ve MAO kaplamanın korozyonu geciktirdiği gözlenmiştir [137].

Tüm bu araştırmalar gösteriyor ki, Mg ve alaşımlarının MAO ile kaplanması ve MAO kaplı alaşımların biyo özelliklerinin tespiti üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir. Yapılan çalışmalarda MAO kaplamanın, alaşıma kıyasla korozyon dayanımını artırdığı açıkça ortaya koyulmuştur. Ancak henüz, Mg alaşımlarının ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlayacak netlikte sonuçlara erişilememiştir. Yapılan çalışmalarda, genellikle bir alaşım seçilmiş ve sadece bu alaşımın biyo özellikleri incelenmiştir. Ancak literatürde şu ana kadar, alaşım içerisindeki artan alaşım elementinin, biyo özelliklere etkisini ortaya koyan sistematik bir çalışma yapılmamıştır. Literatürdeki bu boşluğu doldurmak için, bu tez çalışmasında, Mg-Sn-xCa ve Mg-Sn-xMn (x= % at. 0,22;

0,54; 0,86; 1,12; 2; 4) üçlü alaşımları üretilerek MAO ile kaplanmış ve incelenmiştir. Ayrıca MAO proses parametrelerinden, altlık malzemenin kompozisyonunun kaplama morfolojisine ve kaplamanın biyo özelliklilerine etkisi araştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez çalışması Mg-0,45Sn-xMn ve Mg-0,45Sn-xCa serisi üçlü alaşımlarının hazırlanması, alaşımların MAO yöntemi ile kaplanması, kaplamaların XRD, FTIR, SEM, SEM-EDS ile karakterizasyonu, kaplamaların yapay vücut sıvısı içindeki testleri, son olarak da yapay vücut sıvısı testlerinden sonra yapılacak karakterizasyon işlemlerini içermektedir. Yapılan bu deneysel çalışmaların iş akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Bu tez çalışmasında takip edilen deneysel iş akış şeması.

3.1. Alaşım Hazırlama

Alaşım hazırlama işleminde, Alfa Aesar'den edinilmiş yüksek saflıkta Mg (%99,9), Mn (%99, 5) ve Ca (%99,5) ile Marmara Metal'den sağlanan Sn (%99,5) metalleri kullanılmıştır. Külçe halinde bulunan Mg metali aşındırıcı diskli kesme cihazı kullanılarak kesilmiştir. Küçük dilimlere ayrılan Mg metali daha sonra kaba zımpara ile zımpara işlemine tabi tutularak oksit tabakasından arındırılmış, yeniden oksitlenmesini önlemek amacıyla alkol ile yıkanıp kurutulmuştur. Çubuk şeklindeki Sn, ince plakalar halindeki Mn ve granül halindeki Ca ise doğrudan istenen boyutlara getirilerek kullanılmıştır. Alaşım hazırlama işlemi, Mg-Sn-Mn ve Mg-Sn-Ca serisi üçlü alaşımlar için farklı yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Mg-Sn-Ca Alaşımlarının Hazırlanması

Bu çalışmada, incelenmesi hedeflenen Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının kompozisyon bilgileri Tablo 3.1'de verilmiştir. Bu alaşım grubunun hazırlanmasında indüksiyonla ergitme yöntemi kullanılmıştır. Alaşım içeriğindeki Sn içeriği sabit tutulmak kaydıyla, değişken oranlarda Mg ve Ca içeren toplam 6 farklı kompozisyonda Mg-Sn-Ca (Ca serisi) üçlü alaşımı hazırlanmıştır.

Tablo 3.1: Ca serisi alaşımların, numune kodları ve hedeflenen alaşım kompozisyonları.

Numune Kodu		**Alaşım Kompozisyonu (%at.)**		
Kaplama Öncesi	**Kaplama Sonrası**	**Mg**	**Sn**	**Ca**
Ca022	CaM022	99,78	0,45	0,22
Ca054	CaM054	99,01	0,45	0,54
Ca086	CaM086	98,69	0,45	0,86
Ca112	CaM112	98,43	0,45	1,12
Ca2	CaM2	97,55	0,45	2
Ca4	CaM4	95,55	0,45	4

Alaşımlarda kullanılan Mg, Sn ve Ca yüksek oranda saflıkta seçilmiştir. Alaşımlar ergidiklerinde yaklaşık 45-50 cm^3'lük bir hacme sahip olacak şekilde, yaklaşık 80 gram metalden elde edilmiştir. Uygun oranlarda, hassas terazide (Sartorious CPA225D) tartılan Mg, Sn ve Ca metalleri düzgün bir şekilde, grafit potaya yerleştirilmiştir. Atmosfer kontrollü indüksiyon fırınında (Ambrell) yapılan ergitme işlemi sırasında metallerin oksitlenmesini engellemek için ortama argon gazı verilmiştir. Grafit pota içerisinde ergiyen sıvı metal, kimyasal homojenliğin sağlanabilmesi için 1 dakika boyunca grafit çubuk ile karıştırılmıştır. Daha sonra sıvı alaşım, potanın tabanında yer alan grafit stoperin yukarı doğru çekilmesi ve potanın hemen altında yer alan, bakırdan üretilmiş 30mmx20mmx100mm boyutlarındaki, döküm boşluğuna dökülmesi suretiyle katılaştırılmıştır. Döküm işleminin ardından alaşımın daha da hızlı soğumasını sağlamak amacıyla alaşım, bakır kalıp ile birlikte suya daldırılarak soğutuldu. Alaşım hazırlama ve döküm işleminin ardından, dökülen alaşımların kompozisyonlarının Tablo 3.1'de verilen kompozisyonları sağlayıp sağlamadığı SEM-EDS analizi ile tespit edildi. Hedeflenen kompozisyonun sağlanmasının ardından altlık malzemelerin boyutlandırılması işlemine geçildi. Alaşımlarda hedeflenen kompozisyonun sağlanamaması halinde, yeni baştan metaller tartılarak ergitme işlemi tekrarlandı.

3.1.2. Mg-Sn-Mn Alaşımlarının Hazırlanması

Mg-Sn-Mn alaşımları da Mg-Sn-Ca alaşım grubuna benzer olarak kompozisyondaki Sn içeriği sabit tutulmak kaydıyla, değişken oranlarda Mg ve Mn içeren toplam 6 farklı kompozisyonda hazırlanmıştır. Bu alaşımların hedeflenen kompozisyon bilgileri ve numune kodları Tablo 3.2'de verilmiştir.

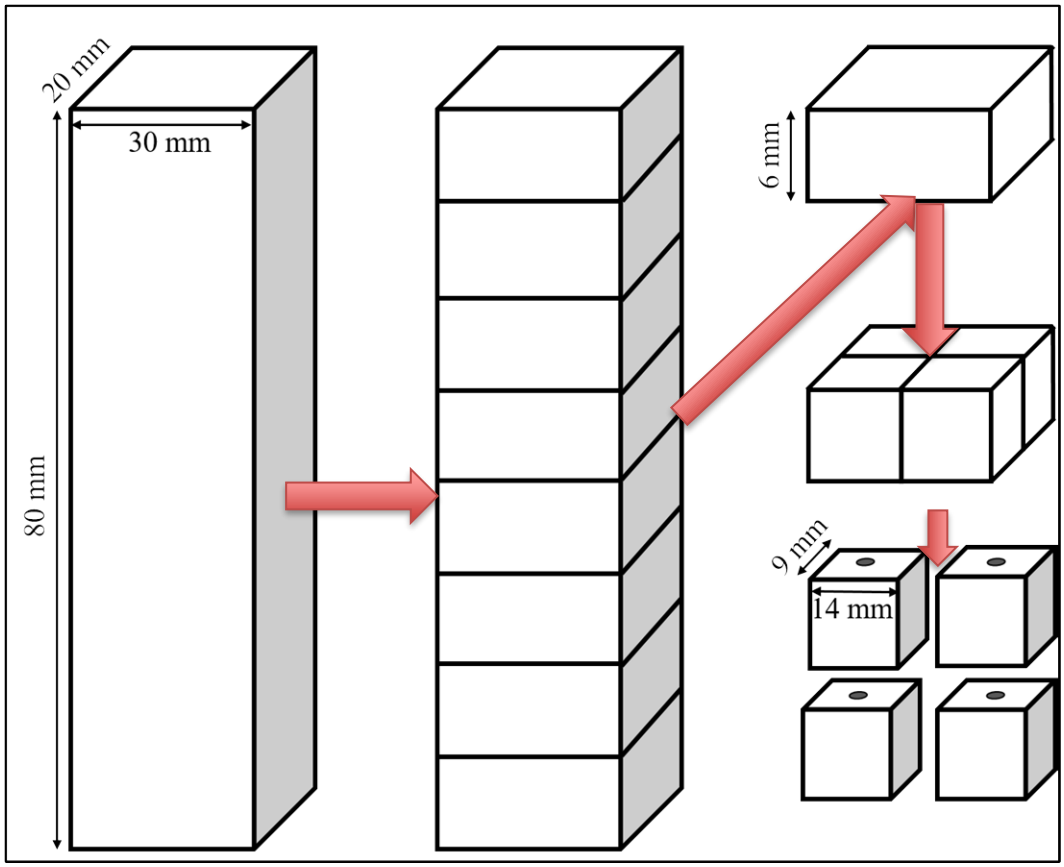
Tablo 3.2: Mn serisi alaşımların, numune kodları ve hedeflenen alaşım kompozisyonları.

Numune Kodu		**Alaşım Kompozisyonu (%at.)**		
Kaplama Öncesi	**Kaplama Sonrası**	**Mg**	**Sn**	**Mn**
Mn022	MnM022	99,78	0,45	0,22
Mn054	MnM054	99,01	0,45	0,54
Mn086	MnM086	98,69	0,45	0,86
Mn112	MnM112	98,43	0,45	1,12
Mn2	MnM2	97,55	0,45	2
Mn4	MnM4	95,55	0,45	4

Mg-Sn-Mn alaşım grubu, Mg-Sn-Ca alaşım grubundan farklı olarak iki aşamada dökülerek hazırlanmıştır. İlk aşamada Sn-Mn ikili ön alaşımları hazırlanmıştır. Alaşım için gerekli olan Sn ve Mn metalleri uygun oranda tartılarak, vakumlu ark ergitme fırınına (Edmund Bühler Arc Melter AM) yerleştirilerek ön alaşım haline getirilmiştir. Ardından Sn-Mn ön alaşımı mekanik olarak öğütülerek yaklaşık 500 μm boyutunda toz haline getirildi. Toz haline getirilmiş olan ön alaşım, ortası delinerek hazırlanmış bir Mg metal parçasının içerisine yerleştirildi. Mg parçaları ve ön alaşım düzgün bir şekilde grafit potaya yerleştirilerek, atmosfer kontrollü indüksiyon fırınında ergitildi. Ergitme işlemi sırasında metallerdeki oksitelenmeyi engellemek için ortama argon gazı verildi. Daha sonra sıvı alaşım, 1 dakika boyunca grafit çubuk ile karıştırıldı. Ardından, sıvı alaşım potanın altındaki grafit stoperin yukarı doğru çekilmesiyle 30mmx20mmx100mm boyutlarındaki bakırdan üretilmiş döküm boşluğuna dökülerek Mg-Sn-Mn üçlü alaşımı haline getirildi. Döküm işleminin ardından alaşımlara anında su verilerek, alaşımın daha hızlı soğutulması ve homojen olması sağlandı. Dökülen alaşımların kompozisyonları SEM-EDS analizi ile test edilerek, Tablo 3.2'deki hedeflenen kompozisyonları sağlaması halinde alaşımların boyutlandırılması işlemine geçildi. Hedefi sağlanamayan kompozisyonlar için ergitme işlemi, yeniden saf metaller kullanılarak tekrarlandı.

3.2. Alaşımların Boyutlandırılması

Külçe halindeki 30 mm x 20 mm x 80 mm boyutlarındaki alaşımlar, kaba kesici (Struers Discotoms) ile her biri 20 mm x 30 mm x 6 mm olan dilimlere ayrıldı. Bu dilimler hassas kesici (Buehler Isomet 1000) ile dört parçaya ayrıldı. Küçük parçaların her birinin yüzey alanının yaklaşık 5 cm^2 olmasına dikkat edildi. Alaşımların külçe halinden itibaren boyutlandırılmasına ilişkin şematik çizim Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Külçe halinden itibaren alaşımların boyutlandırılmasının şematik gösterimi.

3.3. Kaplama Öncesi Ön Karakterizasyon İşlemleri

3.3.1. Alaşımları Zımparalama ve Delik Delme

MAO yöntemi ile kaplanacak malzemede kaplamanın yüzeye iyi yapışması için numune yüzeyinin olabildiğince pürüzsüz, parlak ve yabancı maddelerden arınmış olması gerekir. Bu yüzden alaşımlar, zımparalama işleminden geçirilmelidir. Zımparalama işlemi otomatik parlatma cihazında (Struers Labopol-5) gerçekleştirilmiştir. Zımpara işleminde 80, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı SiC zımpara kâğıtları kullanılmıştır. Zımparalanan tüm alaşımların son yüzey boyutlarının dijital kumpas ile ölçülerek yaklaşık 5 cm^2 olması sağlandı. Alaşımların yüzey alanlarının aynı olması, MAO işlemi sırasında elektriksel parametrelerin yakın seyretmesi ve YVS testleri sırasında kıyas açısından önemlidir. Zımparalama işleminin bitiminden sonra tüm numunelerin birer yüzeyine matkapla kör delik açıldı. Bu delikler aracılığı ile dışı izole edilmiş Al tele bağlanan numunelerin elektriksel bağlantısı gerçekleştirilerek MAO kaplamaya hazır hale getirildi.

3.3.2. Alaşımların Kimyasal Analizi

Hazırlanan alaşımların kimyasal analiz tespiti, taramalı elektron mikroskobuna bağlı olarak bulunan enerji dağılımlı spektrometre (EDS) kullanılarak gerçekleştirildi. Dökülen her alaşım kütüğünün, bakır kalıba ilk dokunduğu, alt yüzeyinden bir dilim atılarak, dilimlenen kalan kütüğün alt, üst ve orta bölgelerinden EDS aracılığı ile kimyasal analiz yapıldı. Analiz öncesinde numune yüzeyleri SiC zımpara kâğıdı kullanılarak 1200 numaraya kadar zımparalandı. 250 büyütmede alınan ölçümlerde, her bir alaşım dilimi için döküm kesitinin beş farklı bölgesinden analiz yapıldı. Böylece analiz sonuçları neticesinde, hedeflenen kompozisyona ne kadar doğrulukla ulaşılabildiği tayin edilmiş oldu. Hedeflenen kompozisyona ulaşılamaması halinde, ergitme ve kimyasal analiz işlemleri tekrarlandı.

3.3.3. X Işınları Analizi (XRD)

Numunelerin içerdiği fazları tespit etmek amacıyla, saf magnezyum, Mg-Sn-Mn ve Mg-Sn-Ca üçlü alaşımları, X ışınları kırınım cihazında (Bruker D8 Advanced) analize tabi tutuldu. Analiz, Cu-K_α ışını (40 kV, 40mA, 0,02°/adım) kullanılarak oda sıcaklığında, 10°-90° arasında, 1°/dak tarama hızıyla yapıldı. Analizden önce; numuneler 1200'lük SiC zımpara kağıdına kadar zımpara işleminden geçirildi. Ardından oluşan düzgün yüzey, ultrasonik banyoda temizlenerek, etanol ile yıkanıp kurutuldu. Böylece numune üzerindeki muhtemel kalıntılar giderilmiş oldu.

3.3.4. Alaşımların Mikroyapı Analizi

Alaşımların mikroyapı incelemeleri hem optik mikroskop ile hem de taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Yüzey incelemeleri öncesinde numuneler, 1200'lük zımparaya kadar zımparalanmış ve 3-1 µm alümina solüsyon kullanılarak çuha yüzeyinde parlatılmıştır. Ardından numune yüzeyleri su ve alkol ile yıkanarak kurutuldu. Parlatılmış numuneler, 1 ml nitrik asit, 20 ml asetik asit, 20 ml saf su ve 60 ml etilen glikol içeriğine sahip solüsyon ile dağlanmıştır. Dağlama işlemi ardından numuneler saf su ile yıkanıp, alkol ve ılık hava üflenerek kurutulmuştur.

Bu alaşımların optik mikroskop (Nikon Eclipse L150) ile incelemeleri 5x, 10x, 20x, 50x ve 100x büyütmelerinde yapılmış ve mikroyapı görüntüleri alınmıştır.

SEM incelemesinde (Philips XL30 SFEG) ise analiz öncesinde, numunelerin bir köşesine ve epoksi kalıbın altına gümüş pasta sürülerek iletkenlik sağlanmıştır. İlave olarak, gümüş pasta kuruduktan sonra, numune yüzeyi iletkenliğin sağlanması ve yüksek çözünürlüğe ulaşmak için 3 dakika süreyle altın ile kaplanmıştır. Altın kaplanan numuneler SEM cihazına yerleştirilmiş ve numune incelemesine başlanmıştır. Her bir numune için uygun büyütmelerde BSE ve SE modlarında görüntüleme yapılmış, gerekli hallerde EDS analizi gerçekleştirilmiştir.

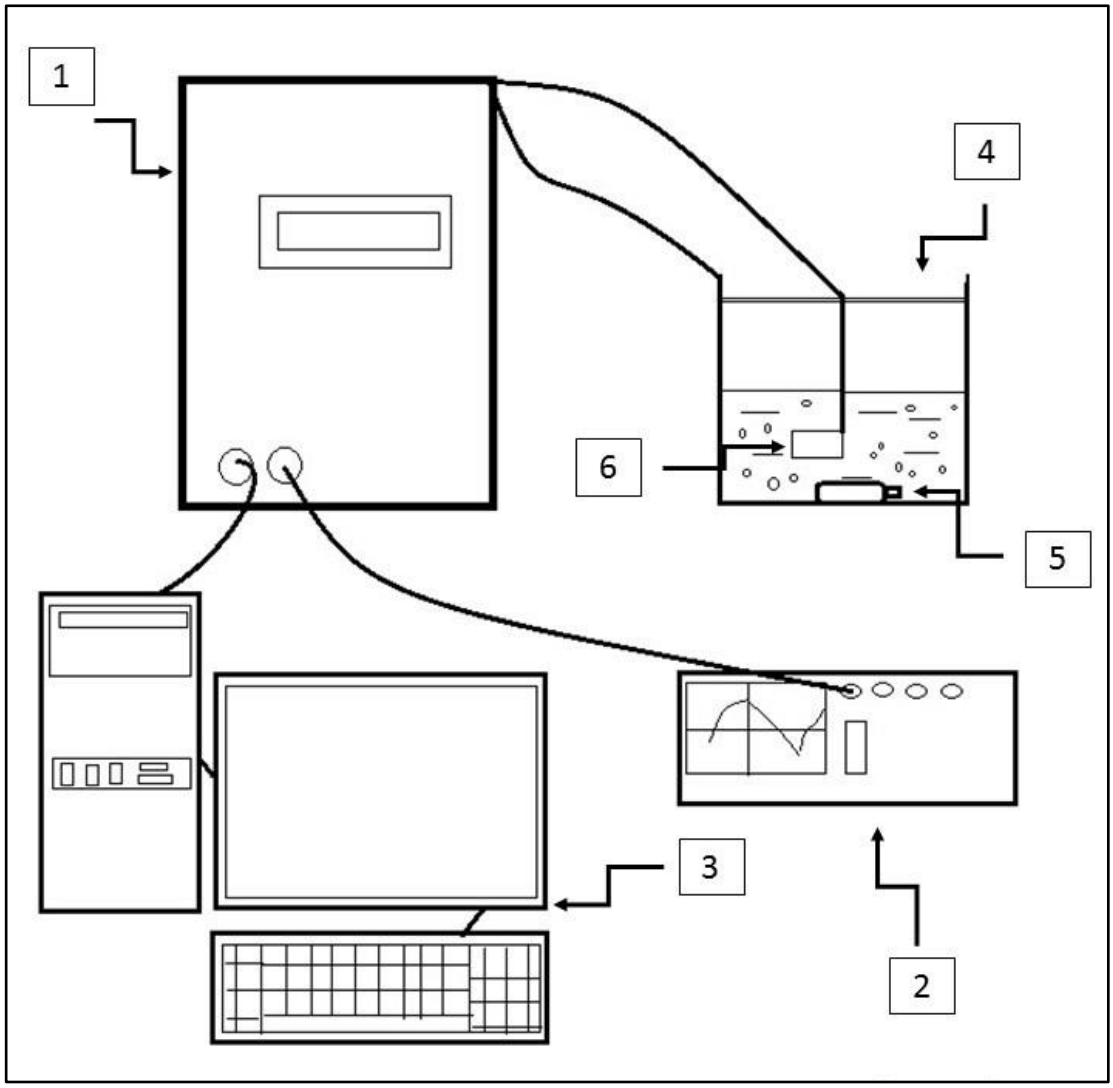
3.4. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) ile Kaplama

3.4.1. Çözelti Hazırlama

Kaplama işleminde çözelti hazırlamak için Na_3PO_4 ve KOH kullanılmıştır. Bir litre saf suda 10 g Na_3PO_4 ve 2 g KOH olacak şekilde çözelti bileşenleri tartılarak saf suya kademeli olarak eklenmiştir. Kimyasalların, su içerisinde tam olarak çözünmeleri için mekanik karıştırıcı ile 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti kaplama hücresine boşaltılmadan önce pH'ı ölçülmüş ve 12,3 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, çözeltinin bazik karakterli olduğunu göstermektedir. Çözelti, toplam 10 litre olacak şekilde hazırlanmıştır.

3.4.2. Yüzey Kaplama İşlemi

Ön karakterizasyon işlemleri tamamlanan numuneler, MAO yöntemi ile kaplanmaya hazır hale gelmiştir. MAO ile kaplama için 10 kVA güç kapasitesinde ve DC modunda darbeli olarak akım uygulama kapasitesine sahip özel tasarım bir cihaz kullanılmıştır. Bu cihazın şematik görüntüsü Şekil 3.3'te paylaşılmıştır [138]. Numunelerin kaplama işlemi 10 litre hacme sahip olan paslanmaz çelik kazan içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolitin homojenliğinin korunabilmesi için kazan içerisindeki bir pompa yardımıyla elektrolit devamlı olarak karıştırılmıştır. MAO kaplama cihazı bir bilgisayar yardımıyla kontrol edilebilmekte ve bu sayede elektriksel parametreler, istenen şekilde değiştirilebilmektedir. Elektrolit sıcaklığı ve elektriksel parametreler, yazılım sayesinde kayıt altında tutulabilmektedir. Ayrıca cihaza bağlı olan osiloskop (Tektronix TDS 2024C) yardımıyla da elektriksel parametrelerin değişimi gözlenebilmektedir.

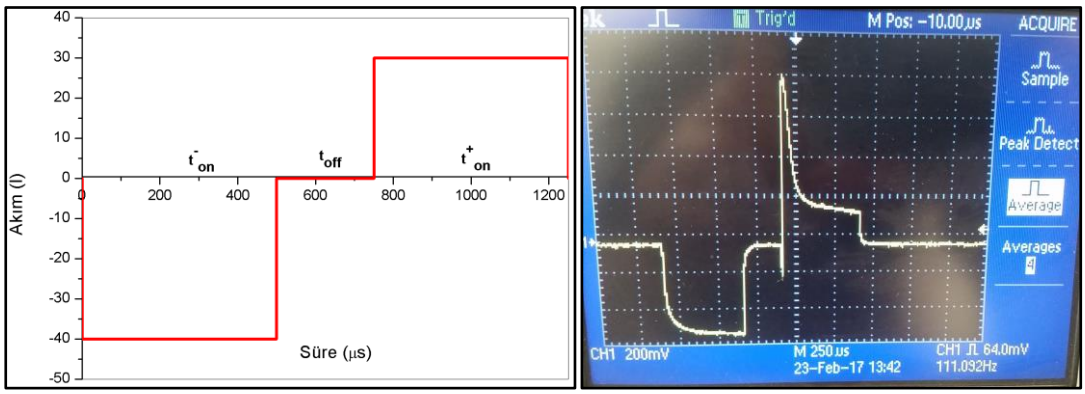


Şekil 3.3: MAO kaplama ünitesinin şematik gösterimi. 1. Darbeli güç kaynağı, 2. Osiloskop, 3. Bilgisayar kontrol ünitesi, 4. Çelik kazan, 5. Hava karıştırıcısı, 6. Numune.

Çift cidarlı su soğutmalı paslanmaz çelik kazana önceden hazırlanan 10 g/l Na_3PO_4 ve 2 g/l KOH içeren elektrolitik çözelti boşaltıldı. Kaplanacak numune, daha önce yüzeyi delinmiş olan delikten, dış kısmı plastikle izole edilmiş alüminyum tele tutturularak elektriksel bağlantısı gerçekleştirildi. Al tel ile tutturulan kaplama numunesi banyo içerisindeki elektrolitik çözeltinin tam ortasına ve kazanın tüm kenarlara eşit uzaklıkta olacak şekilde banyoya daldırıldı ve kaplama cihazı ile elektriksel bağlantısı gerçekleştirildi. Hazırlanan çözeltinin kaplama süresi boyunca homojen kalması için sürekli karıştırılması gerekir. Bunu da sağlamak için banyoya daldırılmış bir pompa yardımıyla çözeltinin karıştırılarak çözeltinin homojen olması sağlandı. Numune anot, paslanmaz çelik kazan ise katot olacak şekilde güç ve

kontrol ünitesine bağlanarak her bir numune 5 dakika süreyle kaplandı. Kaplama sabit voltaj I_a (Anot akımı) 40 A, I_k (Katot akımı) 30 A olacak şekilde seçildi. Elektrolitik çözeltinin sıcaklığı, proses süresince cihaza entegre edilmiş soğutma sistemi ile 11°C ile 15°C arasında sabit tutuldu. Proses süresince, çözeltinin pH'ı her kaplama işlemi öncesi ve sonrasında ölçülerek kaydedildi. Proses sırasındaki tüm elektriksel veriler, cihaz yazılımı sayesinde kayıt altına alındı.

Kaplama optimizasyonu sırasında denenen pek çok elektriksel parametrenin nihayetinde, kaplamanın şu değişkenler kullanılarak yapılmasına karar verildi: t^-_{on} ve t^+_{on} 500 µs olarak seçilirken bu iki darbe arasında 250 µs süresinde bir duraklama yapıldı. Anot akımının 40V, katot akımının ise 30V olarak seçildiği proseste, bu uygulanan parametreleri gösteren şematik voltaj-akım grafiği ve osiloskop görüntüsü Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4: MAO kaplamada uygulanan elektriksel parametrelerin grafiksel gösterimi, a) Şematik voltaj-süre eğrisi, b) Osiloskop görüntüsü.

Kaplanan numuneler, yüzeyindeki çözelti kalıntılarının uzaklaştırılması ve üzerinde kalan kimyasal kalıntılarından arındırılması için bol suyla yıkandı ve bağlanmış olduğu izole alüminyum telden çıkartılıp ultrasonik banyo cihazında (Bandelin Sonorex), etanol ile yaklaşık 5'er dakika süre ile temizlendi. Kaplanmış olan alaşımlar SEM, XRD, Yapay vücut sıvısı (YVS) analizlerinde kullanılmak üzere hazırlandı.

3.5. Kaplama Sonrası İşlemler

3.5.1. Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi

Kaplama kalınlığı, Eddy Akımı yöntemi ile belirlenmiştir. Bu yöntem ile yüzeyde bulunan süreksizlikleri tespit etmek mümkündür. Ferrit çekirdek etrafına sarılı iletken tele akım uygulandığında eksene paralel manyetik alan, eksene dik doğrultuda ise Eddy (Girdap) akımları oluşur. Girdap akımları üreten bir uç, malzeme yüzeyinde hareket ettirildiğinde Eddy akımları yüzeye akarak şiddeti bitene kadar yüzeyde yayılmasına devam eder. Eğer bir süreksizlik ile karşılaşır ise bir ses veya sinyal ile uyarıda bulunur. MAO ile kaplanmış her numunenin kalınlığı Eddy akımı yöntemiyle çalışan kalınlık ölçüm cihazı (Fischer) ile ölçülmüştür.

3.5.2. Yapay Vücut Sıvısı Testleri

3.5.2.1. Yapay Vücut Sıvısını Hazırlama

Yarı kararlı tampon çözelti olarak bilinen ve iyon konsantrasyonu açısından, insan kan plazmasına eşdeğer kimyasal yapıda olan yapay vücut sıvısının (YVS) hazırlanması için literatürde farklı şekillerde hazırlanmış reçeteler vardır. Taş, Kokubo'nun hazırlamış olduğu YVS'deki HCO^{3-} ve Cl^{-} değerlerinde değişiklik yaparak, kan plazmasındaki iyon konsantrasyonuna daha uygun YVS elde etmiştir. Tablo 3.3'te insan plazması ile Kokubo ve Taş'ın hazırladığı YVS'nin iyon konsantrasyonu görülmektedir [139-140].

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan YVS, Taş tarafından belirlenen reçete dikkate alınarak hazırlandı. YVS'de NaCl, $NaHCO_3$, KCl, $Na_2HPO_42H_2O$, $MgCl_26H_2O$, $(CH_2OH)_3CNH_2$, $CaCl_2H_2O$, Na_2SO_4 ve HCl bulunmaktadır.

Tablo 3.3: İnsan plazması ile Kokubo ve Taş'ın hazırladığı YVS'nin iyon konsantrasyonu.

İyon	**Kokubo (mM)**	**Taş (mM)**	**İnsan Plazması (mM)**
Na^{+}	142,0	142,0	142,0
Cl^{-}	147,8	125,0	103,0
HCO^{-3}	4,2	27,0	27,0
K^{+}	5,0	5,0	5,0
Mg^{+2}	1,5	1,5	1,5
Ca^{+2}	2,5	2,5	2,5
HPO_4^{-2}	1,0	1,0	1,0
SO_4^{-2}	0,5	0,5	0,5
pH	7,25	7,4	7,20-7,40

Tablo 3.4'te verilen kimyasal maddeler, verilen sırada ultra saf suya eklenerek çözüldü ve çözeltinin sıcaklığı ortam sıcaklığından vücut sıcaklığı olan 37°C'ye yükseltildi. Bu sıcaklıkta, 1 M HCl, YVS'nin pH'ını 7,4 değerinde sabit tutacak miktarda eklenerek YVS hazırlandı. Tablo 3.4'te 250 ml YVS için oluşturulmuş bir reçete verilmiştir.

Tablo 3.4: 250 ml YVS için oluşturulmuş bir reçete.

No	**Kimyasal Madde**	**g/l**	**mg**
1	NaCl	6.547	1.6368
2	$NaHCO_3$	2.268	0.5670
3	KCl	0.378	0.0933
4	$Na_2HPO_42H_2O$	0.178	0.0445
5	$MgCl_26H_2O$	0.305	0.0763
6	$CaCl_2H_2O$	0.368	0.0920
7	Na_2SO_4	0.071	0.0178
8	$(CH_2OH)_3CNH_2$	6.057	1.5143

3.5.2.2. Yapay Vücut Sıvısı İçinde Bekletme

Saf Mg, MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış bütün alaşımlar, literatürde belirtildiği şekilde yüzey alanlarının 10 katı hacimce hazırlanan YVS içine daldırılmıştır. Her bir numunenin yüzey alanı yaklaşık olarak 5 cm^2 olduğu için her numune, içinde 50 cc'lik YVS bulunan tüplere daldırılmıştır. Numunenin daldırıldığı YVS, iki günde bir yenisi ile değiştirilerek çözeltinin içerisindeki iyon konsantrasyonu deney süresince sabit tutulmaya çalışılmıştır. YVS'ye daldırılan numuneler 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta süreyle 37°C sabit sıcaklıkta, çalkalamalı banyoda (Wisebath) tutulmuştur. Her iki günde bir yapılan YVS değişimleri sırasında, iki gün boyunca pH ve iletkenlikte meydana gelen değişimler, ölçülerek test edilmiştir.

3.5.3. Kütle Değişimi Ölçümü

Saf Mg, MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış bütün alaşımlar, YVS işlemine tabi tutulmadan önce hassas terazide (Sartorius CPA225D) tartıldı. Bütün numunelerin ağırlık ölçümleri haftada bir yapılarak, ağırlık kazanımı ya da kaybı olup olmadığı kaydedildi. Ölçüm öncesinde YVS'den çıkan numuneler ılık hava ile kurutuldu. Alaşımların kütle değişimleri eşitlik (3.1)'deki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$\%\, Kütle\ Değişimi = \frac{M_{ilk} - M_{son}}{M_{ilk}}\ x\ 100 \tag{3.1}$$

Bu eşitlikte M_{ilk} alaşımın ilk kütlesini (g), M_{son} ise alaşımın son kütlesini (g) ifade etmektedir. M_{son} değeri (g), YVS testi sonucu kazanılan kütle ile YVS testi sırasında kaybedilen kütlenin toplamını ifade etmektedir. Ancak YVS testi süresince kazanılan ve kaybedilen kütle miktarlarını ayrı ayrı hesaplamak mümkün olmamıştır.

3.5.4. FTIR

MAO Kaplama ve YVS testlerinin ardından alaşım yüzeylerinde oluşabilecek kristal olmayan amorf fazların belirlenmesi için XRD analizi yöntemi yetersiz kaldığı için FTIR analiz tekniği kullanılmıştır. FTIR cihazında (Parkin Elmer Spectrum 100) yapılan analiz sonucunda yüzeydeki amorf fazlar veya fonksiyonel bileşiklerin tespiti sağlanmıştır. FTIR analizinde çözünürlük sınırı 4 cm^{-1}, dalga boyu ise 500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} seçilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

4.1.1. Mg-Sn-Ca Serisi Alaşımlarının Kimyasal Analiz Sonuçları

Mg-Sn-Ca serisi alaşımların hedeflenen kompozisyonda hazırlanması sürecinde, birden fazla deneme dökümü yapılmıştır. Bu gruptaki ilk alaşım denemesine ait SEM-EDS aracılığı ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1'de paylaşılmıştır. Bu sonuçlara göre Ca112 alaşımında, kompozisyon içerisindeki hedeflenen Ca oranına yaklaşılmıştır. Ancak diğer alaşımlarda Ca miktarının istenilen hedeften fazla ve Sn miktarının istenenden az olması sebebiyle, diğer alaşım grupları için kompozisyondaki Ca ve Sn elementlerinin miktarları yeniden gözden geçirilerek tekrar bir deneme yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Tablo 4.1: Üretilen ilk Mg-Sn-Ca serisi alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları.

Mg -0,45Sn – 0,22 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	97,28	99,13
	Sn	1,97	0,41
	Ca	0,74	0,46
2	Mg	97,27	99,11
	Sn	1,93	0,40
	Ca	0,79	0,49
3	Mg	97,34	99,12
	Sn	1,85	0,39
	Ca	0,80	0,50
4	Mg	97,30	99,11
	Sn	1,90	0,40
	Ca	0,81	0,50
5	Mg	97,32	99,11
	Sn	1,87	0,39
	Ca	0,80	0,50
Ortalama	Mg	97,30	**99,12**
	Sn	1,90	**0,40**
	Ca	0,79	**0,49**

Mg -0,45Sn – 0,54 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	97,09	98,96
	Sn	1,86	0,39
	Ca	1,05	0,65
2	Mg	97,13	98,95
	Sn	1,78	0,37
	Ca	1,09	0,67
3	Mg	97,10	98,95
	Sn	1,82	0,38
	Ca	1,08	0,67
4	Mg	97,09	98,96
	Sn	1,84	0,38
	Ca	1,07	0,66
5	Mg	97,09	98,94
	Sn	1,80	0,38
	Ca	1,11	0,69
Ortalama	Mg	97,10	**98,95**
	Sn	1,82	**0,38**
	Ca	1,08	**0,67**

Tablo 4.1: Devam.

Mg -0,45Sn – 0,86 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	96,24	98,46
	Sn	1,92	0,40
	Ca	1,84	1,14
2	Mg	96,23	98,48
	Sn	2,01	0,42
	Ca	1,76	1,10
3	Mg	96,43	98,50
	Sn	1,74	0,36
	Ca	1,83	1,13
4	Mg	96,44	98,49
	Sn	1,70	0,36
	Ca	1,86	1,15
5	Mg	96,43	98,51
	Sn	1,76	0,37
	Ca	1,81	1,12
Ortalama	Mg	96,35	**98,49**
	Sn	1,83	**0,38**
	Ca	1,82	**1,13**

Mg -0,45Sn – 1,12 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	96,40	98,48
	Sn	1,72	0,36
	Ca	1,88	1,16
2	Mg	96,49	98,51
	Sn	1,67	0,35
	Ca	1,85	1,14
3	Mg	96,62	98,55
	Sn	1,56	0,33
	Ca	1,82	1,12
4	Mg	96,45	98,49
	Sn	1,68	0,35
	Ca	1,87	1,16
5	Mg	96,39	98,47
	Sn	1,71	0,36
	Ca	1,90	1,18
Ortalama	Mg	96,47	**98,50**
	Sn	1,67	**0,35**
	Ca	1,86	**1,15**

Tablo 4.1: Devam.

Mg -0,45Sn – 2 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	94,87	97,44
	Sn	1,54	0,32
	Ca	3,60	2,24
2	Mg	95,30	97,60
	Sn	1,26	0,26
	Ca	3,44	2,14
3	Mg	95,48	97,71
	Sn	1,25	0,26
	Ca	3,27	2,03
4	Mg	95,01	97,53
	Sn	1,53	0,32
	Ca	3,46	2,15
5	Mg	95,13	97,55
	Sn	1,40	0,29
	Ca	3,47	2,16
Ortalama	Mg	95,16	**97,57**
	Sn	1,40	**0,29**
	Ca	3,45	**2,14**

Mg -0,45Sn – 4 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	91,21	95,11
	Sn	1,60	0,34
	Ca	7,20	4,55
2	Mg	91,74	95,26
	Sn	1,12	0,24
	Ca	7,14	4,50
3	Mg	91,53	95,24
	Sn	1,38	0,30
	Ca	7,08	4,47
4	Mg	92,08	95,51
	Sn	1,18	0,25
	Ca	6,74	4,24
5	Mg	91,67	95,21
	Sn	1,08	0,23
	Ca	7,24	4,56
Ortalama	Mg	91,65	**95,27**
	Sn	1,27	**0,27**
	Ca	7,08	**4,46**

Tablo 4.1'deki analiz sonuçlarında hedeflenen kompozisyondaki Sn oranlarından çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Tüm alaşımlar stokiyometrik olarak aynı şekilde tartılarak ve ergitilerek hazırlanmasına rağmen, alaşım içerisindeki Ca oranının artmasına bağlı olarak, Sn miktarının giderek azaldığı görülmüştür. Bu yüzden daha sonraki denemelerde hedeflenen Sn oranına ulaşabilmek için ergitme işleminden önce daha fazla miktarda Sn eklemek gerektiği ortaya çıkmıştır. Yeni denemede, Tablo 4.1'deki analiz sonuçlarında, eksik gelen Sn oranın yarısı oranda fazla Sn, ergitme işlemi öncesinde tartılarak deneme yapılmıştır. Öncelikle bu şekilde Ca4 alaşımı hazırlanmış ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.1 ile Tablo 4.2'deki Ca4 numunelerinin analiz sonuçları kıyaslandğında, alaşım içerisinde ortalama %0,27 olan Sn oranı, %0,40'a kadar arttığı görülmektedir. Bu yöntemin başarılı sonuç

verdiği görülerek, benzer şekilde diğer alaşımlarda da ergitme öncesi Sn oranlarında artışa gidilerek denemeler yapılmıştır.

Tablo 4.2: Alaşımlardaki Sn oranını hedeflenen orana ulaştırmak için deneme amaçlı hazırlanan Ca4 alaşımının kimyasal analiz sonucu.

Mg -0,45Sn – 4 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	90,93	95,13
	Sn	2,12	0,45
	Ca	6,95	4,41
2	Mg	91,50	95,32
	Sn	1,66	0,35
	Ca	6,84	4,32
3	Mg	91,45	95,33
	Sn	1,76	0,38
	Ca	6,79	4,29
4	Mg	91,21	95,20
	Sn	1,83	0,39
	Ca	6,96	4,40
5	Mg	91,23	95,27
	Sn	1,97	0,42
	Ca	6,81	4,31
Ortalama	Mg	91,26	**95,25**
	Sn	1,87	**0,40**
	Ca	6,87	**4,35**

Tablo 4.2'de analiz sonuçları verilen yöntemle diğer alaşımlar da dökülmüş ve sonuçları Tablo 4.3'te paylaşılmıştır. Tablo 4.3 incelendiğinde hem Sn hem Ca oranlarında hedefe ya ulaşılmış ya da hedeflenen değerler küçük sapmalar ile elde edilmiştir. Bu haliye hedeflenen kompozisyonlara, bu denemeler sonucunda ulaşıldığı kabul edilmiştir.

Tablo 4.3: Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları.

Mg -0,45Sn – 0,22 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	97,35	99,29
	Sn	2,28	0,48
	Ca	0,37	0,23
2	Mg	97,60	99,29
	Sn	1,88	0,39
	Ca	0,51	0,32
3	Mg	97,58	99,31
	Sn	1,97	0,41
	Ca	0,45	0,28
4	Mg	97,67	99,36
	Sn	1,94	0,40
	Ca	0,39	0,24
5	Mg	97,62	99,34
	Sn	1,98	0,41
	Ca	0,40	0,25
Ortalama	Mg	97,56	**99,32**
	Sn	2,01	**0,42**
	Ca	0,42	**0,26**

Mg -0,45Sn – 0,54 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	97,08	99,01
	Sn	1,99	0,41
	Ca	0,94	0,58
2	Mg	97,10	99,03
	Sn	2,01	0,42
	Ca	0,89	0,55
3	Mg	97,19	99,06
	Sn	1,95	0,41
	Ca	0,87	0,54
4	Mg	97,24	99,06
	Sn	1,89	0,39
	Ca	0,88	0,54
5	Mg	97,15	99,07
	Sn	2,02	0,42
	Ca	0,83	0,51
Ortalama	Mg	97,15	**99,05**
	Sn	1,97	**0,41**
	Ca	0,88	**0,54**

Tablo 4.3: Devam.

Mg -0,45Sn – 0,86 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	96,76	98,78
	Sn	1,90	0,40
	Ca	1,34	0,83
2	Mg	96,70	98,75
	Sn	1,95	0,41
	Ca	1,36	0,84
3	Mg	96,76	98,75
	Sn	1,84	0,38
	Ca	1,40	0,87
4	Mg	96,67	98,71
	Sn	1,88	0,39
	Ca	1,45	0,90
5	Mg	96,54	98,77
	Sn	2,23	0,47
	Ca	1,23	0,76
Ortalama	Mg	96,69	**98,75**
	Sn	1,96	**0,41**
	Ca	1,36	**0,84**

Mg -0,45Sn – 1,12 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	96,36	98,50
	Sn	1,85	0,39
	Ca	1,79	1,11
2	Mg	96,06	98,48
	Sn	2,27	0,48
	Ca	1,67	1,04
3	Mg	96,42	98,55
	Sn	1,89	0,39
	Ca	1,69	1,05
4	Mg	96,34	98,49
	Sn	1,87	0,39
	Ca	1,80	1,12
5	Mg	96,41	98,54
	Sn	1,86	0,39
	Ca	1,73	1,07
Ortalama	Mg	96,32	**98,51**
	Sn	1,95	**0,41**
	Ca	1,74	**1,08**

Tablo 4.3: Devam.

Mg -0,45Sn – 2 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	95,68	97,77
	Sn	1,09	0,23
	Ca	3,22	2,00
2	Mg	94,51	97,50
	Sn	2,26	0,48
	Ca	3,23	2,02
3	Mg	94,51	97,50
	Sn	2,26	0,48
	Ca	3,23	2,02
4	Mg	95,08	97,55
	Sn	1,49	0,31
	Ca	3,43	2,14
5	Mg	95,54	97,73
	Sn	1,20	0,25
	Ca	3,26	2,02
Ortalama	Mg	95,06	**97,61**
	Sn	1,66	**0,35**
	Ca	3,27	**2,04**

Mg -0,45Sn – 4 Ca (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	91,50	95,50
	Sn	2,10	0,45
	Ca	6,40	4,05
2	Mg	91,30	95,46
	Sn	2,32	0,50
	Ca	6,37	4,04
3	Mg	91,89	95,67
	Sn	1,89	0,40
	Ca	6,22	3,93
4	Mg	92,01	95,57
	Sn	1,46	0,31
	Ca	6,54	4,12
5	Mg	92,09	95,63
	Sn	1,48	0,32
	Ca	6,43	4,05
Ortalama	Mg	91,76	**95,57**
	Sn	1,85	**0,40**
	Ca	6,39	**4,04**

4.1.2. Mg-Sn-Mn Serisi Alaşımlarının Kimyasal Analiz Sonuçları

Bu alaşım grubuna ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde Mn022, Mn054, Mn086 ve Mn112 alaşımlarında kimyasal analiz sonuçları hedeflenen kompozisyona oldukça yakın ve kabul edilebilir sapmalar dahilindedir. Mn2 ve Mn4 alaşımlarında ise 6'şar döküm denemesi yapılmasına rağmen, istenilen kompozisyon sağlanamamıştır. Atomik olarak %2 oranında Mn içermesi hedeflenen Mn2 alaşımında, alınan 5 ölçümün sonuçları da %1,54 - %1,71 arasındadır. Ölçüm sonuçları birbirine yakın olması dolayısıyla homojen bir alaşımın hazırlandığı düşünülmüş ve bu alaşımın bu şekilde

kullanılmasına karar verilmiştir. Atomik olarak %4 oranında Mn içermesi hedeflenen Mn4 alaşımdan ise, analiz sonuçlarının ortalaması kabul edilebilir olmasına rağmen, ölçümler arasındaki tutarsızlık, alaşımın homojen olmadığı noktasında fikir vermiştir. Bu alaşımlarda, Mn kompozisyonu %3,86 - %5,04 aralığında değişmektedir. Dolayısıyla tez çalışmasında başarılı bir şekilde üretilemeyen bu alaşım devre dışı bırakılmıştır.

Tablo 4.4: Mg-Sn-Mn üçlü alaşımlarının kimyasal analiz sonuçları.

Mg -0,45Sn – 0,22 Mn (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	97,24	99,28
	Sn	2,16	0,45
	Mn	0,60	0,27
2	Mg	96,84	99,14
	Sn	2,33	0,49
	Mn	0,82	0,37
3	Mg	97,41	99,32
	Sn	2,02	0,42
	Mn	0,56	0,25
4	Mg	97,33	99,29
	Sn	2,03	0,43
	Mn	0,64	0,29
5	Mg	97,34	99,30
	Sn	2,08	0,44
	Mn	0,58	0,26
Ortalama	Mg	97,23	**99,27**
	Sn	2,12	**0,45**
	Mn	0,64	**0,29**

Mg -0,45Sn – 0,54 Mn (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	96,95	99,09
	Sn	1,93	0,40
	Mn	1,13	0,51
2	Mg	96,57	98,97
	Sn	2,14	0,45
	Mn	1,28	0,58
3	Mg	96,58	98,96
	Sn	2,11	0,44
	Mn	1,31	0,59
4	Mg	96,64	98,98
	Sn	2,09	0,44
	Mn	1,27	0,58
5	Mg	96,89	99,09
	Sn	2,04	0,43
	Mn	1,07	0,49
Ortalama	Mg	96,73	**99,02**
	Sn	2,06	**0,43**
	Mn	1,21	**0,55**

Tablo 4.4: Devam.

Mg -0,45Sn – 0,86 Mn (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	96,22	98,79
	Sn	2,09	0,44
	Mn	1,70	0,77
2	Mg	96,22	98,77
	Sn	2,00	0,42
	Mn	1,77	0,81
3	Mg	96,20	98,77
	Sn	2,02	0,43
	Mn	1,78	0,81
4	Mg	96,11	98,74
	Sn	2,06	0,43
	Mn	1,83	0,83
5	Mg	96,07	98,72
	Sn	2,09	0,44
	Mn	1,84	0,84
Ortalama	Mg	96,16	**98,76**
	Sn	2,05	**0,43**
	Mn	1,78	**0,81**

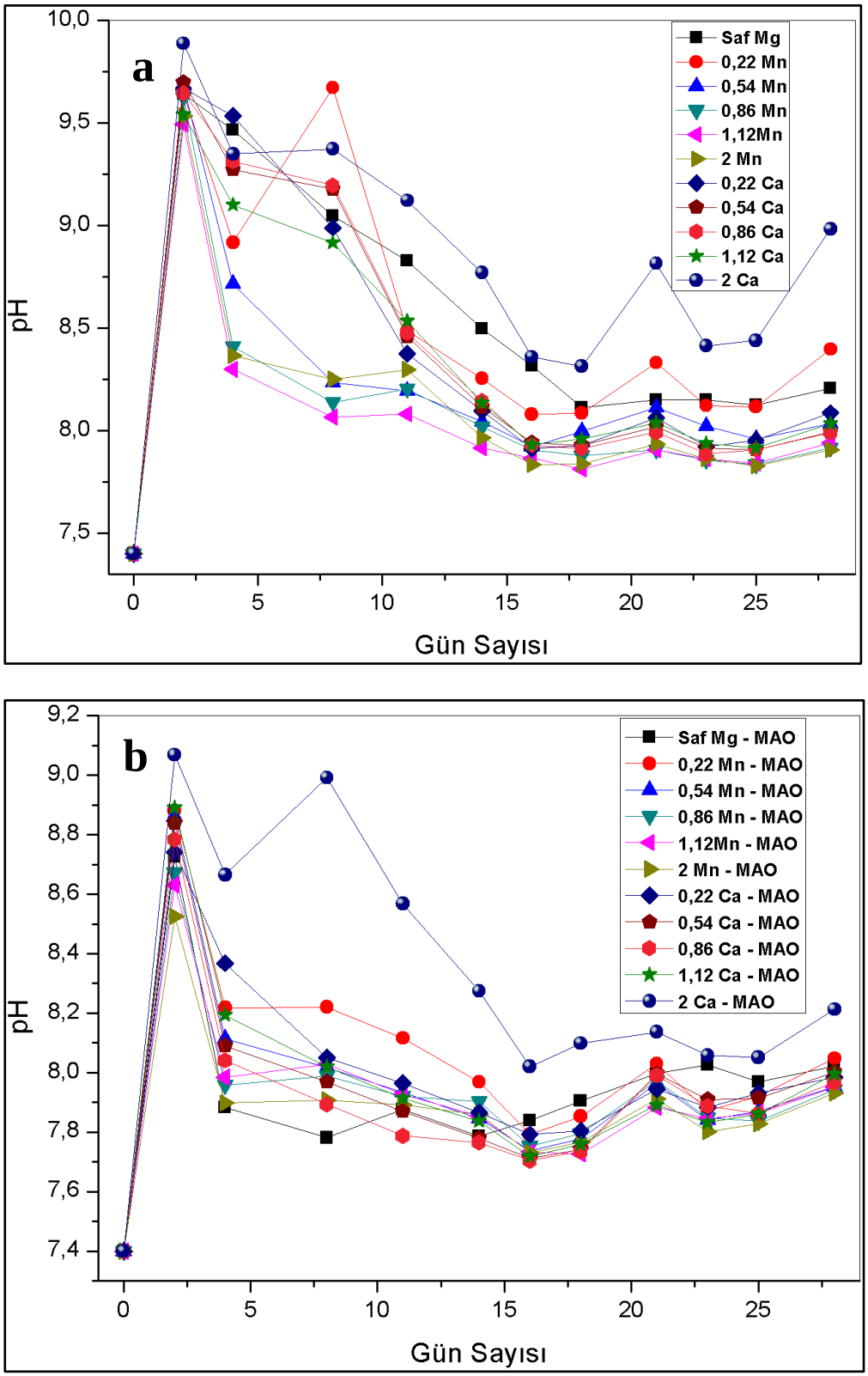
Mg -0,45Sn – 1,12 Mn (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	95,99	98,64
	Sn	1,92	0,40
	Mn	2,09	0,95
2	Mg	95,72	98,54
	Sn	2,00	0,42
	Mn	2,28	1,04
3	Mg	95,21	98,36
	Sn	2,24	0,47
	Mn	2,55	1,17
4	Mg	95,91	98,62
	Sn	1,97	0,41
	Mn	2,13	0,97
5	Mg	95,79	98,58
	Sn	2,03	0,43
	Mn	2,18	0,99
Ortalama	Mg	95,72	**98,55**
	Sn	2,03	**0,43**
	Mn	2,25	**1,02**

Tablo 4.4: Devam.

Mg -0,45Sn – 2 Mn (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	94,60	97,98
	Sn	1,84	0,39
	Mn	3,56	1,63
2	Mg	94,28	97,90
	Sn	2,14	0,45
	Mn	3,58	1,64
3	Mg	94,28	97,87
	Sn	2,00	0,43
	Mn	3,71	1,71
4	Mg	94,44	97,92
	Sn	1,90	0,40
	Mn	3,66	1,68
5	Mg	94,74	98,06
	Sn	1,90	0,40
	Mn	3,36	1,54
Ortalama	Mg	94,47	**97,95**
	Sn	1,96	**0,41**
	Mn	3,57	**1,64**

Mg -0,45Sn – 4 Mn (atomik)			
Ölçüm No	Element	Ağırlıkça Yüzde	Atomik Yüzde
1	Mg	87,52	94,53
	Sn	1,93	0,43
	Mn	10,55	5,04
2	Mg	88,66	95,13
	Sn	2,00	0,44
	Mn	9,34	4,44
3	Mg	88,11	94,84
	Sn	1,94	0,43
	Mn	9,94	4,74
4	Mg	89,66	95,64
	Sn	2,05	0,45
	Mn	8,28	3,91
5	Mg	89,71	95,68
	Sn	2,11	0,46
	Mn	8,18	3,86
Ortalama	Mg	88,73	**95,16**
	Sn	2,01	**0,44**
	Mn	9,26	**4,40**

4.2. Yapay Vücut Sıvısının pH Değişimi



Şekil 4.1: Yapay vücut sıvısının pH değişimi grafiği; a) Saf Mg ve alaşımlar için, b) MAO kaplı saf Mg ve alaşımlar için.

Tablo 3.4'te yer alan kompozisyona göre hazırlanan Yapay Vücut Sıvısı (YVS) kullanılarak, Ca ve Mn içerikli Mg alaşımlarının ve bu alaşımların MAO ile kaplanmış hallerinin performansına bakıldı. 28 günlük süre içerisinde, YVS'nin pH değerinde meydana gelen değişim Şekil 4.1'de grafik olarak verildi. Saf Mg ve MAO ile kaplanmayan alaşımların teste tabi tutulduğu YVS'nin pH değişimi Şekil 4.1.a'da gösterildi. 7,4 seviyesinden başlayan pH değeri ilk 2-3 gün seviyesinde bütün numuneler için yaklaşık olarak 9,4-9,8 seviyelerine kadar yükselmiştir. İlerleyen test süresiyle birlikte, alaşımların pH değerleri düşmüştür. Alaşım elementine bağlı olarak, alaşım içerisindeki Mn oranı arttıkça YVS'nin pH değeri daha düşük seyretmiştir. Buna karşım alaşımdaki Ca miktarının artmasına bağlı olarak yüksek Ca içeren alaşımların YVS'lerinin pH değeri daha yüksek seviyelerde seyretmiştir. Sonuç olarak, 28 gün sonunda Ca2 alaşımı hariç diğer alaşımların YVS'lerini pH değerleri 8,05-8,2 arasında olarak ölçülmüştür. Ca2 alaşımında ise genel eğilimden farklı olarak, alaşımın içerisinde bulunduğu YVS'nin pH değeri, 8,984 olarak tespit edilmiştir.

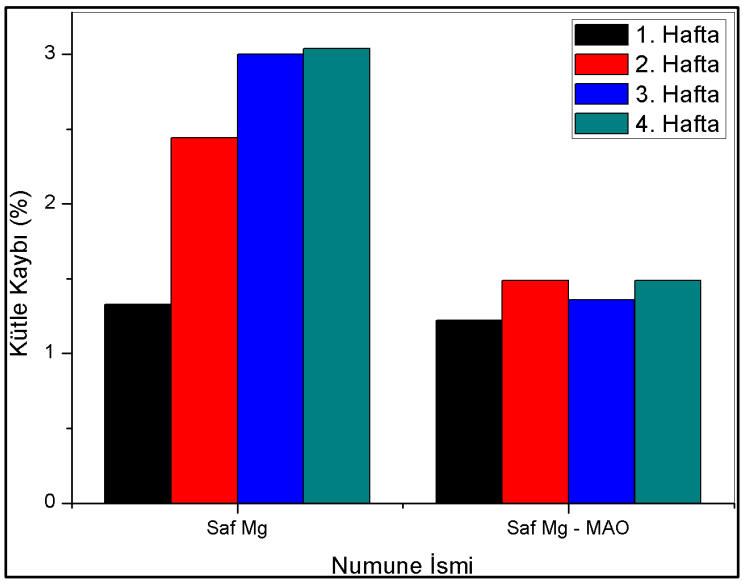
Şekil 4.1.b.'de MAO ile kaplanmış olan Saf Mg ile Ca ve Mn içeriğine sahip Mg alaşımlarının YVS testinde kullanılan sıvının 28 günlük pH değişim grafiği gösterilmiştir. 7,4'ten başlayan pH değeri ilk ölçümün alındığı 2.gün sonunda, genel olarak 8,5 ile 8,9 aralığında değişmektedir. Ancak yüksek oranda Ca içeriğine sahip, CaM2 alaşımında ise bu değer 9,069 olarak kaydedilmiştir. 28 gün sonunda ise hemen hemen bütün YVS'lerin pH değeri 7,9 ile 8 arasında değişmekte iken MAO ile kaplanmış Ca2 alaşımının içerisinde olduğu YVS'nin pH değeri 8,213 olarak bulunmuştur. Çok belirgin olmamakla beraber, kaplama öncesinde olduğu gibi kaplama sonrasında da alaşımdaki Mn miktarının artması, YVS'nin pH değerinin daha düşük seviyelerde seyretmesine sebep olurken, Ca miktarının artışı pH seviyesinin daha yüksek değerlerde seyretmesine yol açmaktadır.

4.3. Kütle Değişimi Ölçümü

Saf Mg, tüm alaşımlar ve MAO ile kaplanmış alaşımlar, YVS işlemine tabi tutulmadan önce hassas terazide tartıldı. 4 haftaya kadar yapılan YVS testlerinde, her hafta sonunda, her numunenin ağırlıkları ölçülerek, kütle kazanımı ya da kaybı olup

olmadığı kaydedildi. Alaşımların kütle değişimleri eşitlik (3.1)'deki denklem kullanılarak hesaplandı.

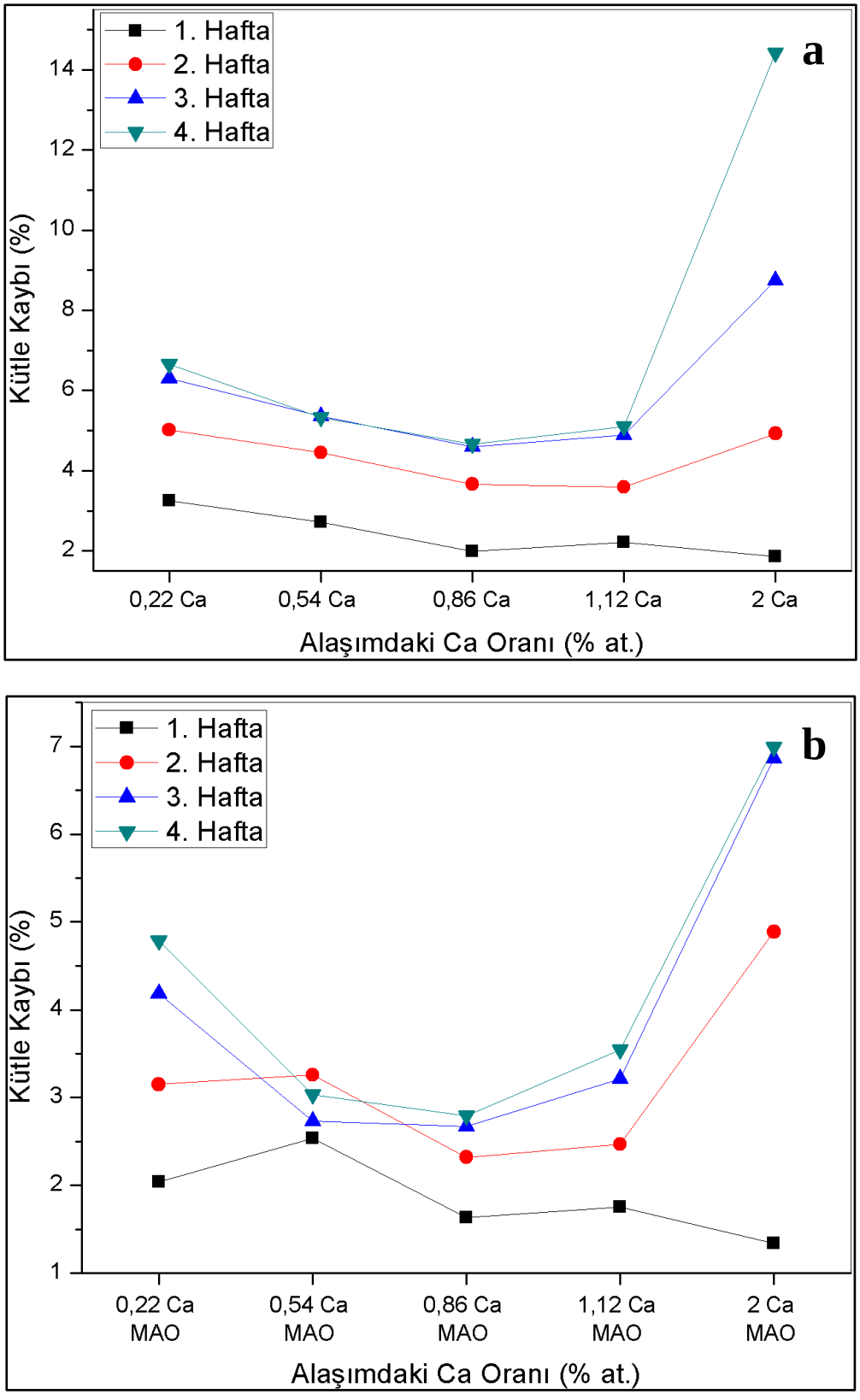
Kütle değişimi, YVS testi sonucu kazanılan kütle ile YVS testi sırasında kaybedilen kütlenin toplamını ifade etmektedir. Ancak YVS testi süresince kazanılan ve kaybedilen kütle miktarlarını ayrı ayrı hesaplamak mümkün olmamıştır. YVS testindeki kütle değişimine dair sonuçlar, grafik olarak Şekil 4.2, 4,3 ve 4,4'te paylaşılmıştır.



Şekil 4.2: 4 haftalık YVS testi sonucunda saf Mg'nin ağırlık değişim grafiği.

Şekil 4.2'de MAO ile kaplanmış ve alaşım halindeki saf Mg'nin, 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ağırlığında meydana gelen değişim gösterilmiştir. MAO ile kaplanmış saf Mg'nin ağırlığında ilk hafta %1,22'lik bir kayıp olmuştur. Ancak bu haftadan itibaren çözünme hızı yavaşlamış ve ikinci haftadan sonra durağan bir noktaya gelmiştir. 4.hafta bitiminde ise MAO ile kaplanmış saf Mg'nin ağırlık kaybı %1,49 olarak ölçülmüştür.

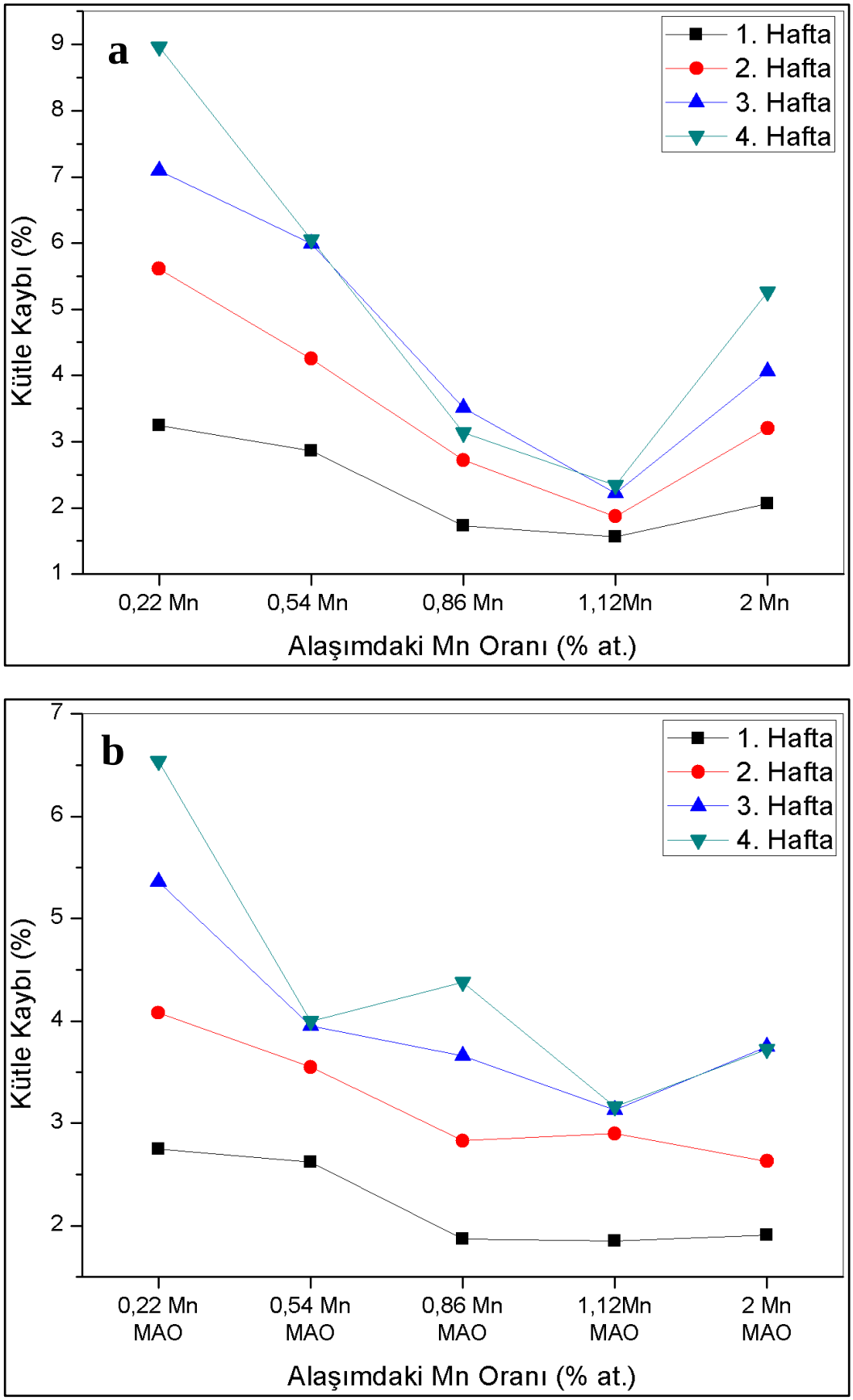
MAO ile kaplanmayan saf Mg'de ise ilk hafta bitiminde %1,33 olarak ölçülen ağırlık kaybı ilerleyen haftalarda artarak devam etmiştir. Üçüncü ve dördüncü hafta arasında çözünme hızında düşüş gözlense de dördüncü hafta sonunda alaşımın ağırlığı %3,04 oranında azalmıştır. MAO kaplama, saf Mg'nin YVS içerisindeki çözünme direncini artırmıştır.



Şekil 4.3: 4 haftalık YVS testi sonucunda alaşımların ağırlık değişimleri (a) Ca Serisi alaşımlar, (b) MAO kaplı Ca serisi alaşımlar.

Ca içerikli Mg alaşımlarına ait 4 haftalık YVS testi sırasında yapılan ağırlık ölçümlerine ilişkin, alaşımların oransal olarak ağırlık değişimleri Şekil 4.3.a.'da verilmiştir. Buna göre, Ca022 alaşımından Ca086 alaşımına kadar ağırlık kaybı azalmış ve Ca086 alaşımında en düşük noktayı görmüştür. Bu oran 4 hafta sonunda %4,66'dır. Ca086 alaşımından sonra, kompozisyondaki Ca oranı arttıkça YVS içerisindeki ağırlık kaybı artmıştır. 4 hafta sonunda en büyük ağırlık kaybı, en fazla Ca içeriğine sahip olan Ca2 alaşımında, %14,42 olarak ölçülmüştür. Ca2 alaşımı hariç, diğer alaşımlarda 3. ve 4. haftalar arasında ağırlık kaybı neredeyse durmuş veya çok az seviyelere inmiştir. Ca2 alaşımında ise alaşımdaki kayıp şiddetli bir şekilde devam etmiştir.

Şekil 4.3.b.'de MAO ile kaplanmış, Ca içerikli Mg alaşımlarının 4 haftalık YVS testi süresince ağırlıklarında meydana gelen değişim, oransal olarak gösterilmiştir. Şekil 4.3.a ile kıyaslandığında MAO kaplama etkisiyle ağırlık kayıplarının azaldığı gözlenmektedir. 4 haftayı baz aldığımızda, ağırlık kayıplarının Ca022 alaşımı için, %6,66'dan %4,79'a; Ca054 alaşımı için %5,33'ten %3,03'e; Ca086 alaşımı için %4,66'dan %2,79'a; Ca112 alaşımı için %5,1'den %3,54'e ve son olarak Ca2 alaşımı için %14,42'den %6,99'a düştüğü gözlenmiştir. CaM086 alaşımı en az kayba uğrayan alaşım olarak tespit edilmiştir. CaM054 alaşımında ise 1. ve 2. haftada gözlenen ağırlık kaybının ardından, 3. ve 4. Haftalarda ağırlıkça bir eksilme olmayıp az bir miktarda birikme olduğu gözlenmektedir. Ancak bu durum genel bir eğilim olmayıp, deneysel hata sınırları çerçevesinde değerlendirilebilecek bir seviyededir. CaM2 alaşımında ise 3. haftadan sonra yenim neredeyse durmuştur.

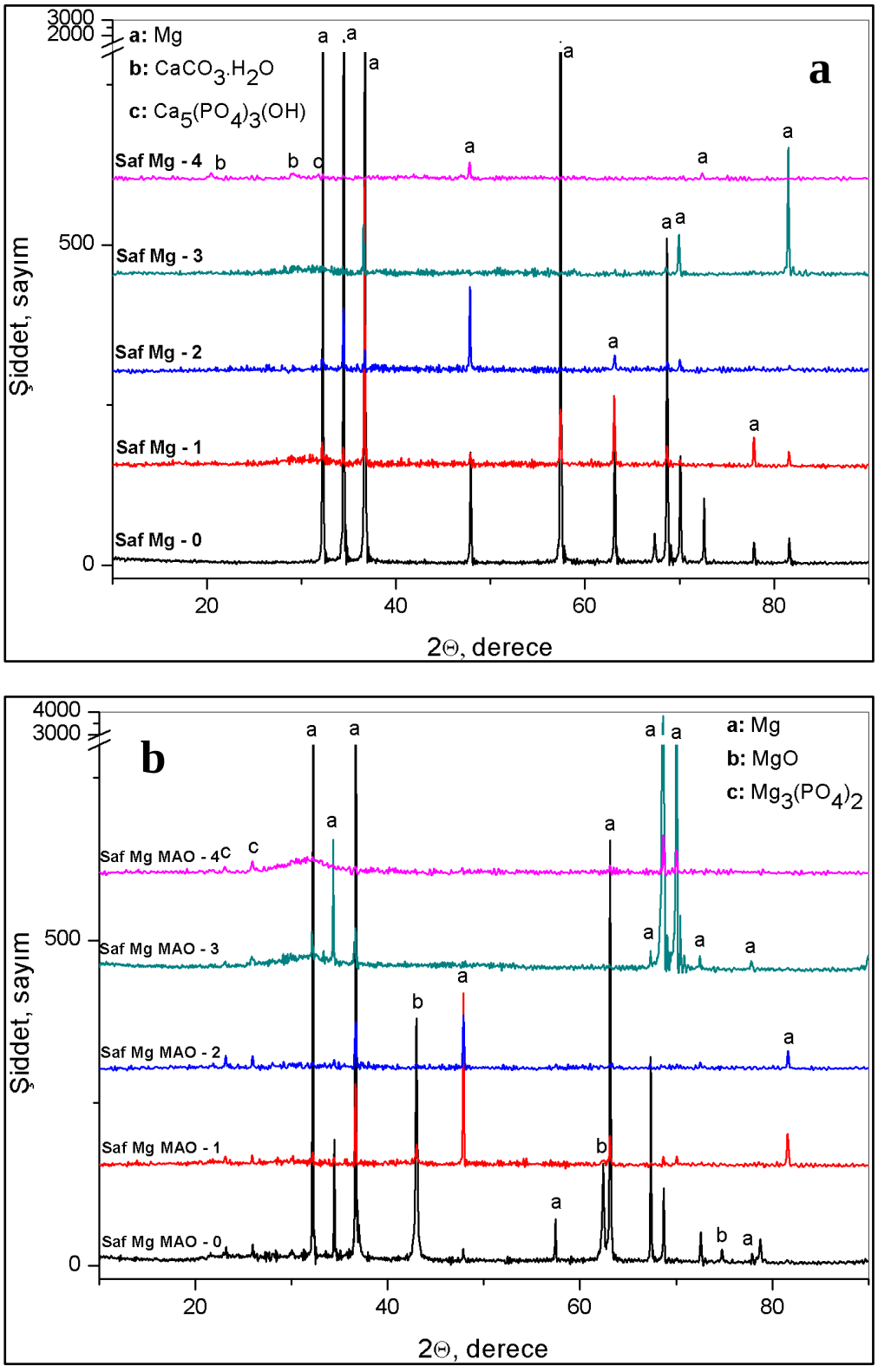


Şekil 4.4: 4 haftalık YVS testi sonucunda alaşımların ağırlık değişimleri (a) Mn Serisi alaşımlar, (b) MAO kaplı Mn serisi alaşımlar.

4 hafta süreyle YVS testi uygulanan Mn içerikli Mg alaşımlarında, YVS testi boyunca meydana gelen oransal ağırlık değişimleri Şekil 4.4.a.'da yer almaktadır. 4 hafta sonu itibariyle en büyük ağırlık kaybı en az Mn içeriğine sahip alaşım olan Mn022 alaşımında görülmüştür. Bu oran %8,96 olarak ölçülmüştür. Bu noktadan itibaren alaşım içerisindeki Mn oranı artıkça ağırlık kayıpları azalmış ve en az ağırlık kaybı %2,22 ile Mn112 alaşımında tespit edilmiştir. En az ağırlık kaybının yaşandığı bu noktadan sonra ise ağırlık kaybı yeninden artmış ve Mn2 alaşımında %5,26'ya ulaşmıştır. Mn086 alaşımında ilk 3 haftaya kadar ağırlıkta azalma tespit edilmiş, son hafta ise ağırlık kaybı %3,51'den %3,13'e gerileyerek bir miktar kazanım gözlenmiştir.

MAO ile kaplanmış Mn içerikli Mg alaşımlarına ait 4 haftalık YVS testi sırasında yapılan ağırlık ölçümlerine ilişkin, alaşımların oransal olarak ağırlık değişimleri Şekil 4.4.b.'de verilmiştir. Genel itibariyle MAO kaplama sayesinde ağırlık kayıplarında azalma gelmesine rağmen MnM086 ve MnM112 alaşımlarında MAO kaplama tam bir koruyucu özellik gösterememiştir. En fazla ağırlık kaybı %6,54 ile MnM022 alaşımında ölçülmüştür. Ağırlık kaybı en az %3,16 ile MnM112 alaşımında ölçülmüştür. Kısa süreli YVS testlerinde kütle kaybı düşükken, YVS testi süresinin uzamasıyla kütle kayıplarında artış gözlenmektedir. Ayrıca kısa süreli testlerde artan Mn oranıyla kütle kaybı yavaşça azalırken, uzun süreli YVS testlerinde artan Mn oranıyla birlikte kütle kaybı çok ani bir şekilde azalmaktadır.

4.4. XRD Analizi Sonuçları

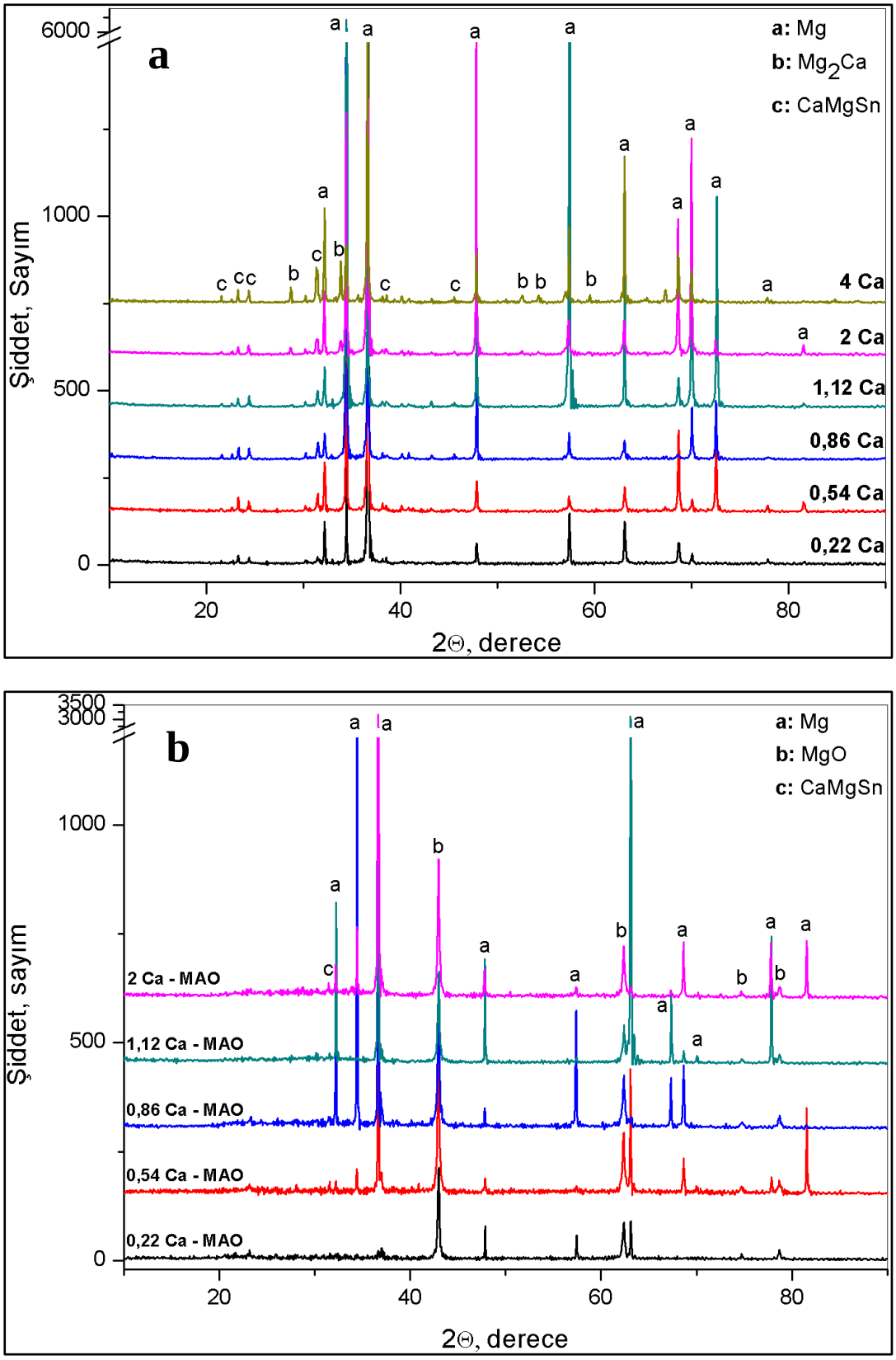


Şekil 4.5: MAO ile kaplanmamış ve kaplanmış saf Mg'nin 4 hafta süreye kadar yapılan YVS testlerinin ardından yapılan XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Saf Mg, b) MAO ile kaplanmış saf Mg.

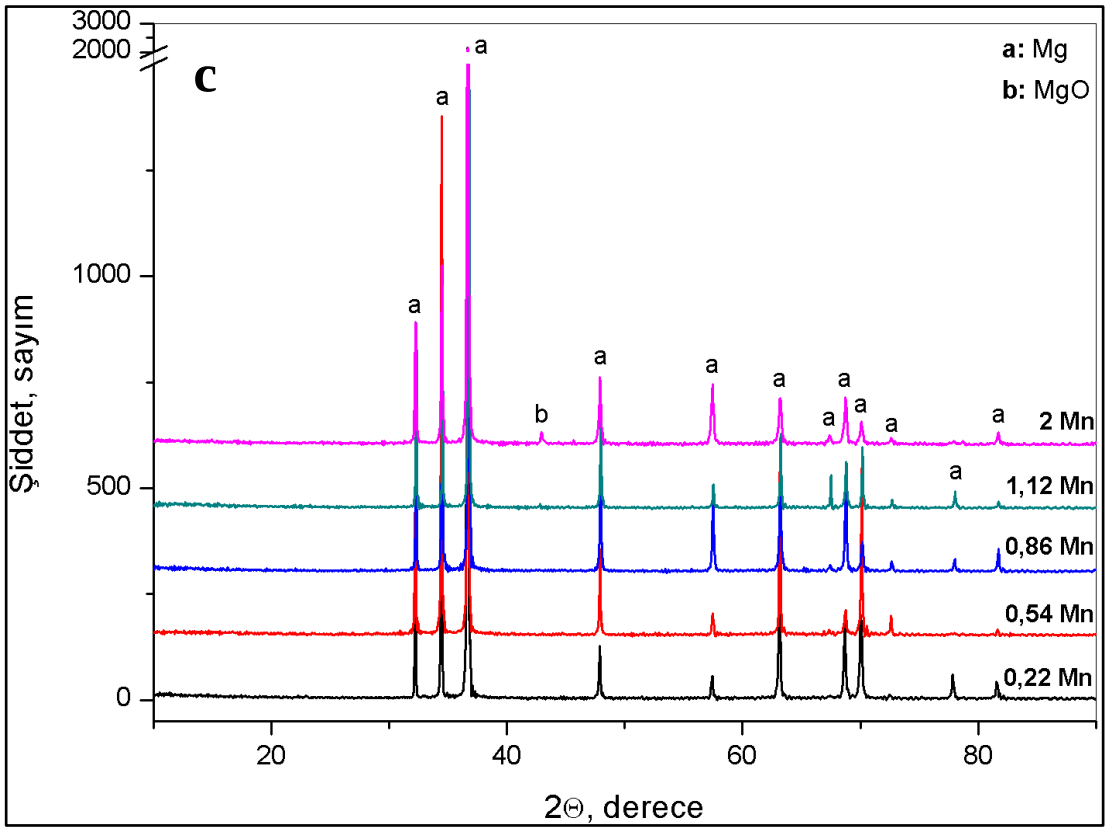
Faz kompozisyonu, kaplama özelliklerinin tespitinde önemli etkenlerden biridir. XRD analizlerinde, öncelikle Ca ve Mn serisi kaplanmamış alaşımların içerisindeki faz yapıları tespit edilmiştir. Ayrıca, Mg alaşımları ve alaşımlardan oluşan altlık malzemeler üzerinde MAO yöntemi ile oluşturulan kaplamalarda alaşım içerisindeki Ca ve Mn miktarı değişikliğinin kaplama faz yapısına etkisi de incelenmiştir.

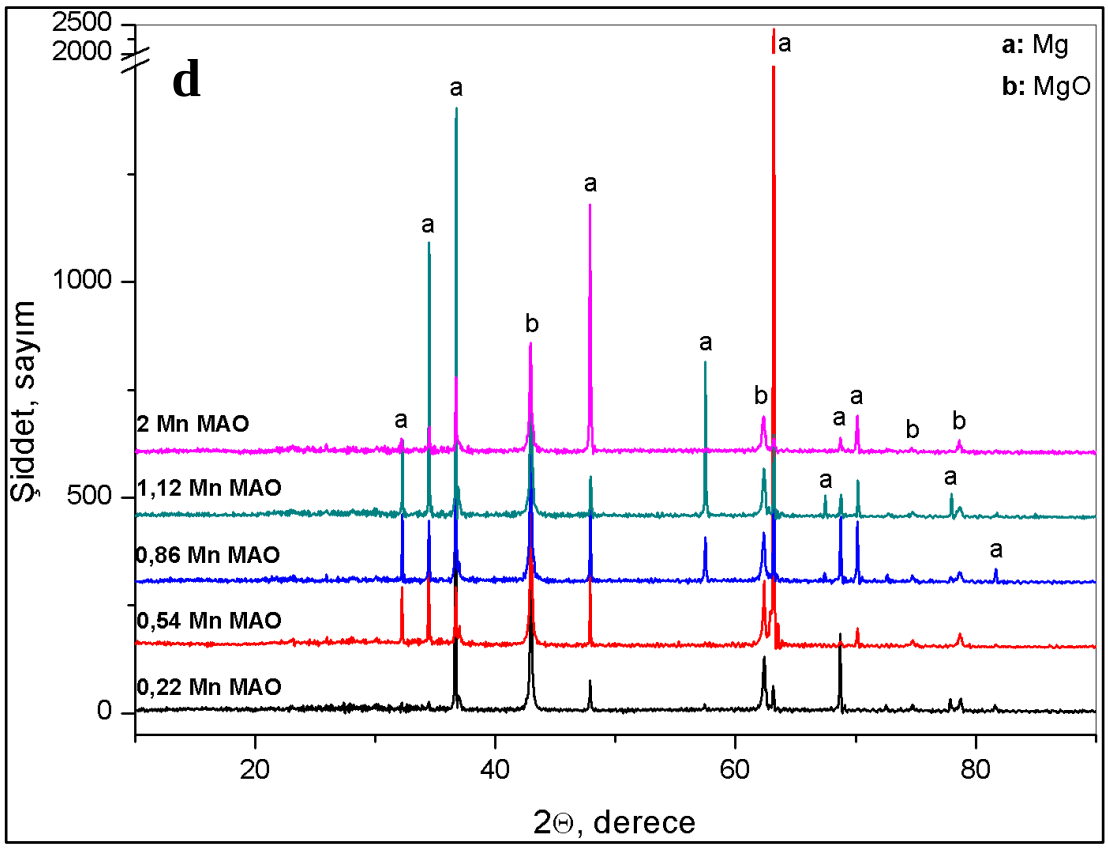
Saf Mg ve MAO ile kaplanmış Mg numunelerine ait YVS testi sonrası yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5.a.'da hiç YVS testi yapılmamış (Saf Mg - 0) ve 4 haftaya kadar YVS testi yapılmış (Saf Mg – 1/2/3/4) Mg numunelerinin, YVS testi tamamlandıktan sonra yapılan XRD testlerinin sonucu bulunmaktadır. YVS yapılmayan Saf Mg'de (Saf Mg – 0) doğal olarak tespit edilen tek faz Mg'dir. 3 haftaya kadar yapılan YVS testleri ardından XRD analizinde henüz yeni bir faz tespit edilememiştir. Ancak 4 haftalık YVS testinin ardından düşük şiddetlerde $CaCO_3.H_2O$ ve hidroksiapatit fazlarına rastlanılmıştır.

MAO kaplı saf Mg'nin YVS testi öncesi (Saf Mg MAO – 0) ve 4 haftaya kadar yapılan YVS testi sonrası (Saf Mg MAO - 1/2/3/4) yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.5.b.'de sunulmuştur. YVS testi yapılmayan MAO kaplı Saf Mg'de (Saf Mg MAO – 0) Mg, MgO ve $Mg_3(PO_4)_2$ fazlarına rastlanılmıştır. MgO fazı 1. hafta sonunda da gözlenebilirken, Mg ve $Mg_3(PO_4)_2$ fazları, dört hafta boyunca varlığını sürdürmüştür.



Şekil 4.6: MAO ile kaplanmamış ve kaplanmış alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımları, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn serisi alaşımlar.





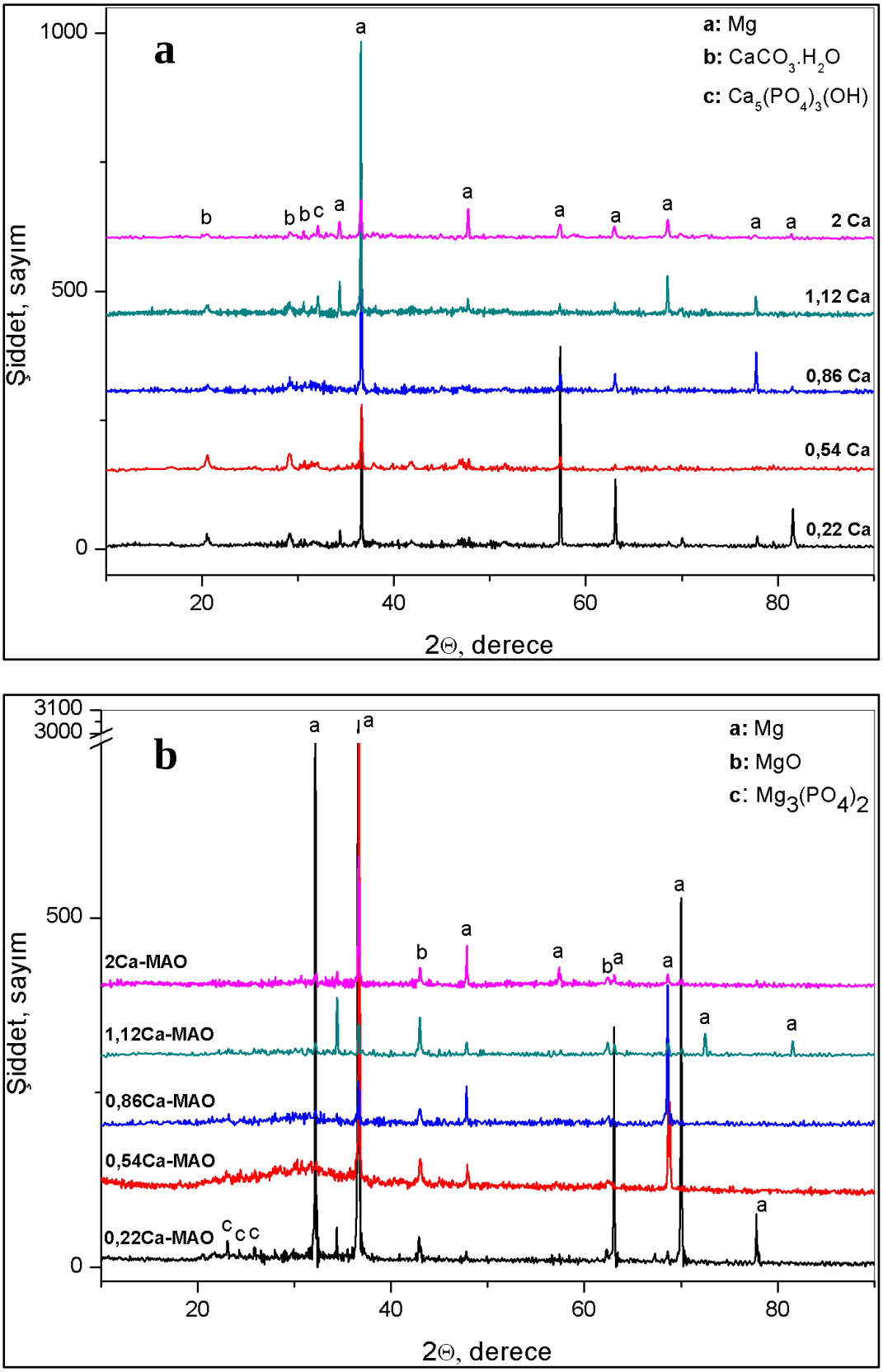
Şekil 4.6: Devam.

Şekil 4.6.a.'da artan Ca oranına göre Mg-Sn-Ca alaşımlarının XRD analizi sonuçları verildi. Alaşımın ana elementi olan Mg, bütün alaşımlarda baskın faz olarak görülmektedir. Yine benzer şekilde Mg, Sn ve Ca intermetaliği olan CaMgSn intermetalik fazı da bütün Ca serisi alaşımlarda tespit edildi. Ayrıca, Ca oranının diğer hazırlanan alaşımlardan daha fazla olduğu atomik olarak % 2 Ca (Ca2) ve % 4 Ca (Ca4) içeren alaşımlarda görece az miktarda Mg_2Ca fazına da rastlanıldı.

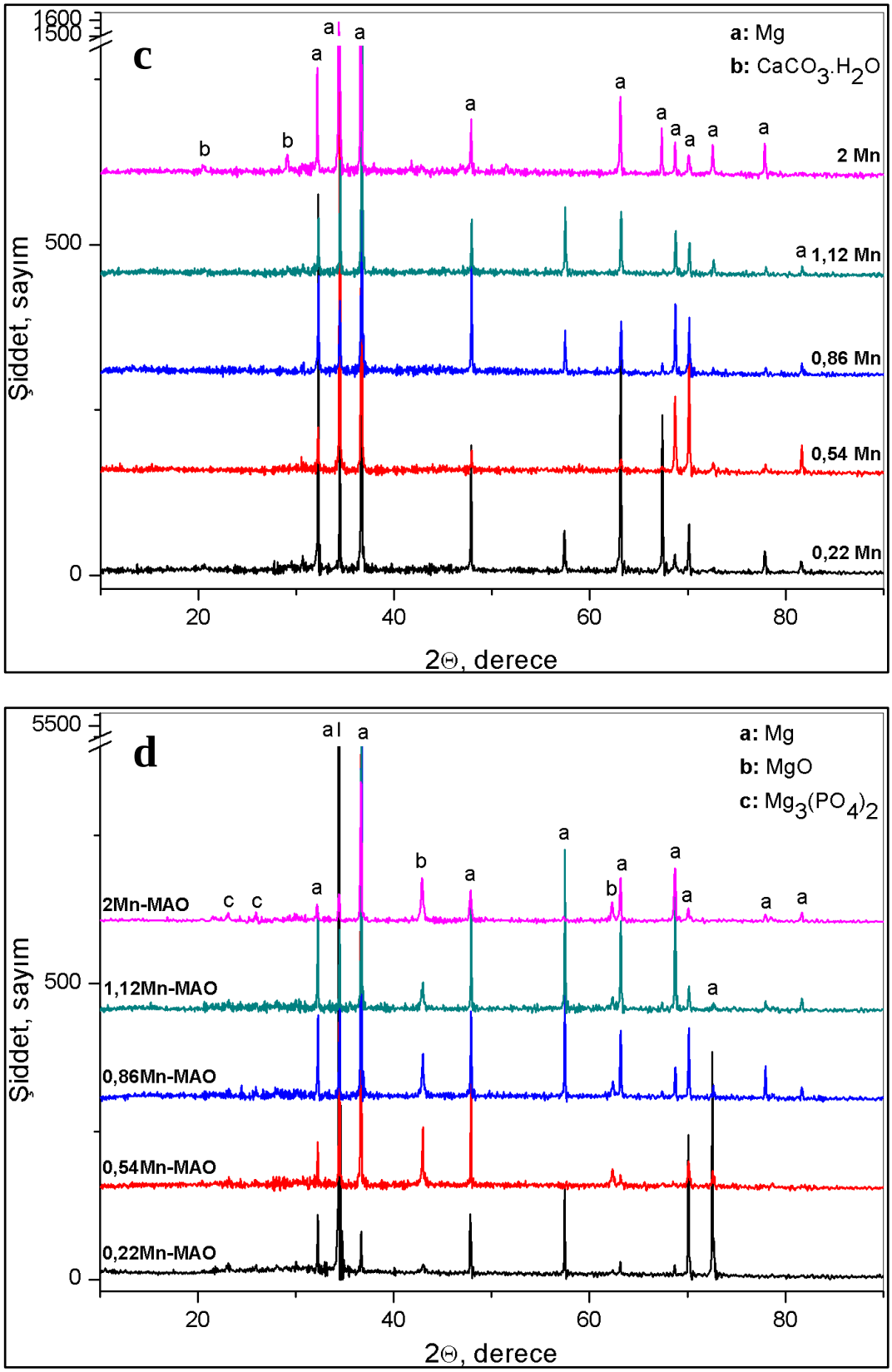
Ca serisi alaşımlarının MAO ile kaplanmasının ardından yüzeyden yapılan XRD analizlerinin sonucu Şekil 4.6.b.'de verilmiştir. Kaplama işleminin ardından kaplanmış bütün yüzeylerde MgO fazına rastlanılmıştır. Ayrıca, altlıktan gelen Mg fazına ait XRD pikleri de belirgin bir şekilde görülmektedir. Benzer şekilde, yine altlıktan gelen CaMgSn inermetalik fazına ait XRD piki, atomik olarak %2 oranda Ca içeren alaşımda (CaM2), gözlenmiştir.

Şekil 4.6.c.'de artan Mn oranına göre Mg-Sn-Mn alaşımlarının XRD analizi sonuçları verildi. Analiz sonuçları incelendiğinde alaşım elementi olan Sn ve Mn'nin, bu elementlerin kendi arasında ya da matris elementiyle yapmış oldukları herhangi bir faza rastlanılmamıştır. Tüm Mn serisi alaşımlarında gözlenen ortak faz Mg olmuştur. Sadece %2 oranında Mn içeren Mn2 alaşımında MgO fazı gözlenmiştir.

MAO ile kaplanmış olan Mn serisi alaşımların XRD analizi grafikleri Şekil 4.6.d.'de verilmiştir. Fazların şiddetleri değişmekle beraber MAO ile kaplanmış bütün Mg-Sn-Mn üçlü alaşımlarında Mg ve MgO fazları net bir şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 4.7: Bir hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi.



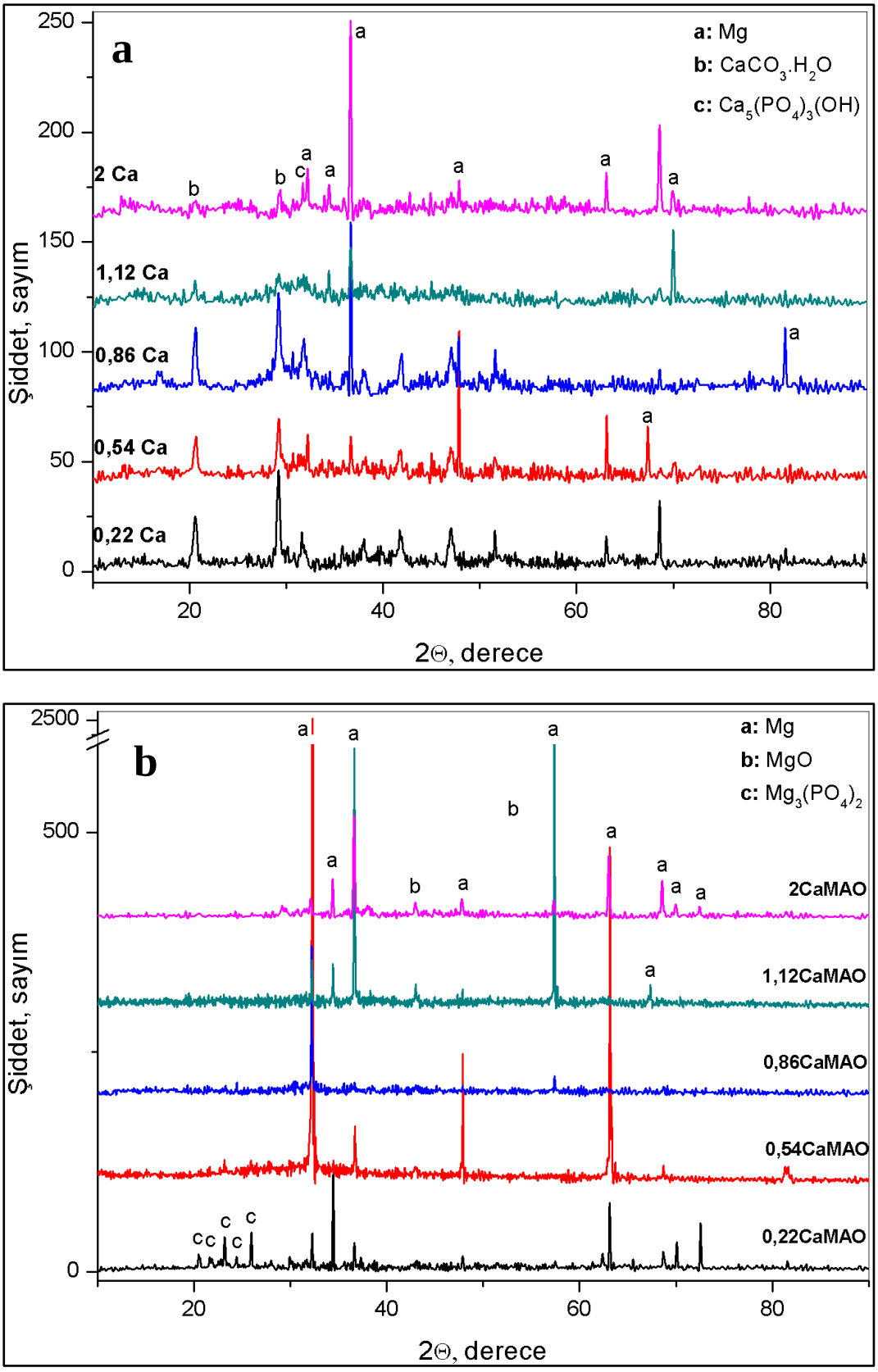
Şekil 4.7: Devam.

MAO ile kaplanmış ve alaşım halindeki Mg-Sn-Mn ile Mg-Sn-Ca alaşımları, 4 haftaya kadar Yapay Vücut Sıvısı (YVS) Testine tabi tutulmuş ve 1 hafta sonunda yapılan XRD analizinin sonuçları Şekil 4.7'de grafiksel olarak raporlanmıştır. Mg-Sn-Ca alaşımlarına 1 hafta süreyle uygulanan YVS testi sonucunda, metalik Mg fazı ile birlikte yüzeyde $CaCO_3.H_2O$ fazına rastlanılmıştır. Ayrıca alaşımdaki Ca oranının daha yüksek olduğu Ca112 ve Ca2 numunelerinde düşük şiddetli hidroksiapatit fazı da [Ca5(PO4)3(OH)] tespit edilmiştir (Şekil 4.7.a.).

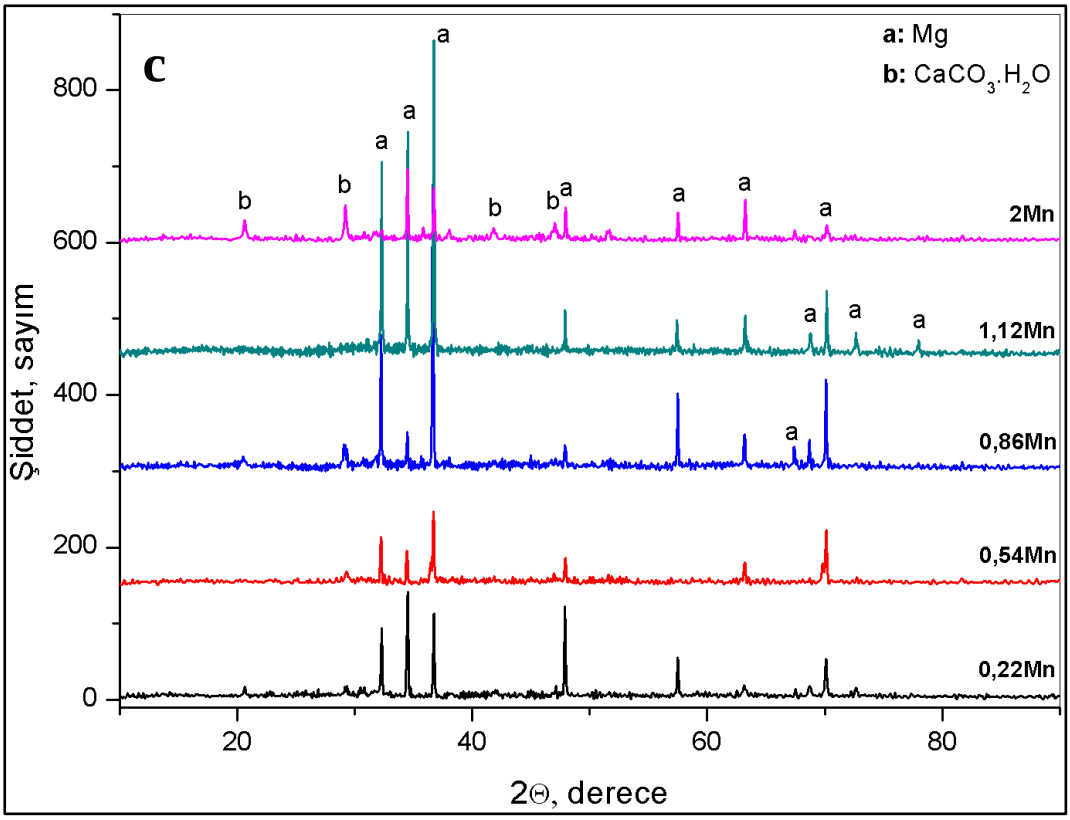
1 hafta süreyle YVS testi uygulanmış, MAO kaplı Mg-Sn-Ca alaşımlarının XRD analizi sonuçları Şekil 4.7.b.'de verilmiştir. Bütün kompozisyonlarda metalik Mg fazı ve MAO kaplamayla birlikte oluşan MgO fazları göze çarpmaktadır. Bunun yanı sıra atomik olarak %0,22 oranında Ca içeren CaM022 alaşımında ise $Mg_3(PO4)_2$ fazına rastlanılmıştır.

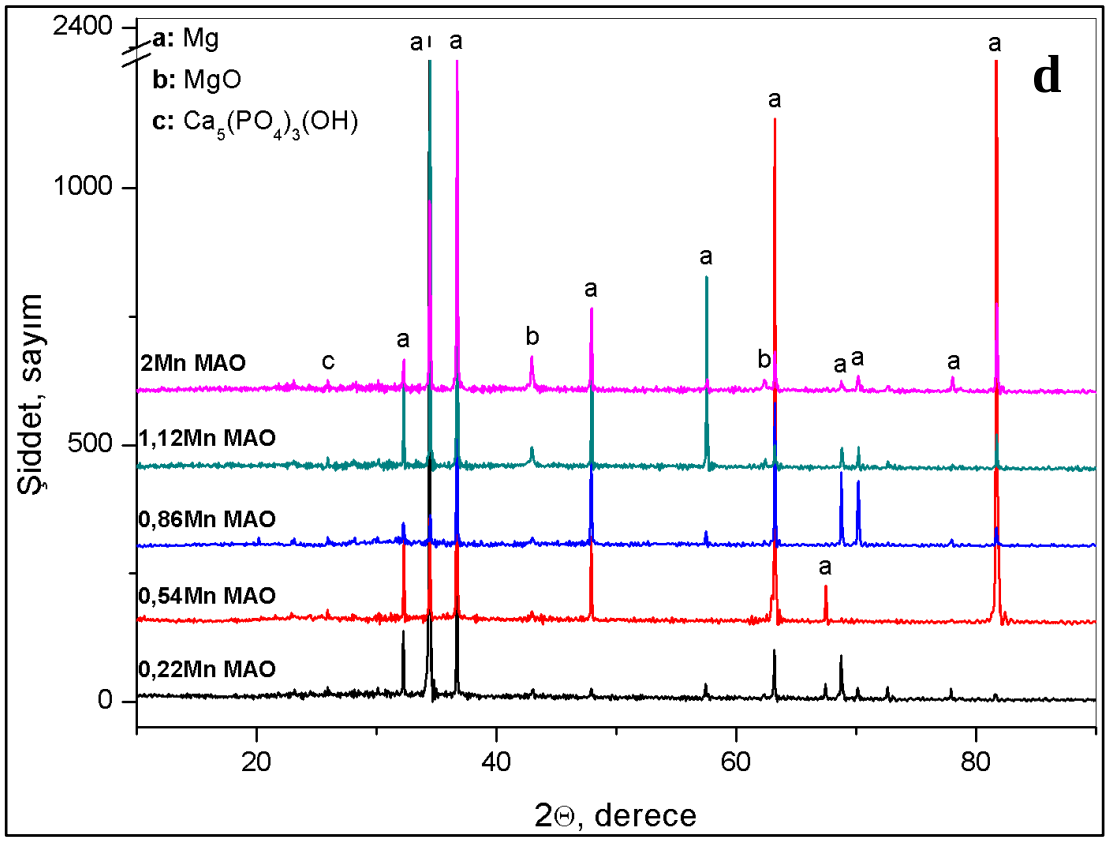
Şekil 4.7.c.'de 1 hafta süreyle YVS testi yapılmış, Mg-Sn-Mn alaşım grubuna ait XRD analizi sonuçları grafiklenmiştir. Buna göre, sadece en çok Mn içeren numune olan Mn2 alaşımında $CaCO_3.H_2O$ fazı ve Mg fazı bir arada tespit edilmiş, kalan bütün alaşımlarda yalnızca Mg fazına rastlanılmıştır.

MAO ile kaplanmış Mg-Sn-Mn üçlü alaşımlarının 1 hafta süreyle YVS testi yapılmasının ardından alınan XRD sonuçları Şekil 4.7.d.'de verilmiştir. Oluşan faz çeşitliliği Şekil 4.7.b.'deki faz çeşitliliğine benzerdir. Bütün kompozisyonlarda altlık alaşımdan gelen Mg fazı ve MAO sonrası oluşan MgO fazları görülmüştür. Bununla birlikte atomik olarak %2 oranında Mn içeren MAO ile kaplanmış Mg-Sn-Mn üçlü alaşımında (MnM2), $Mg_3(PO_4)_2$ fazı da tespit edilmiştir.



Şekil 4.8: İki hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi.





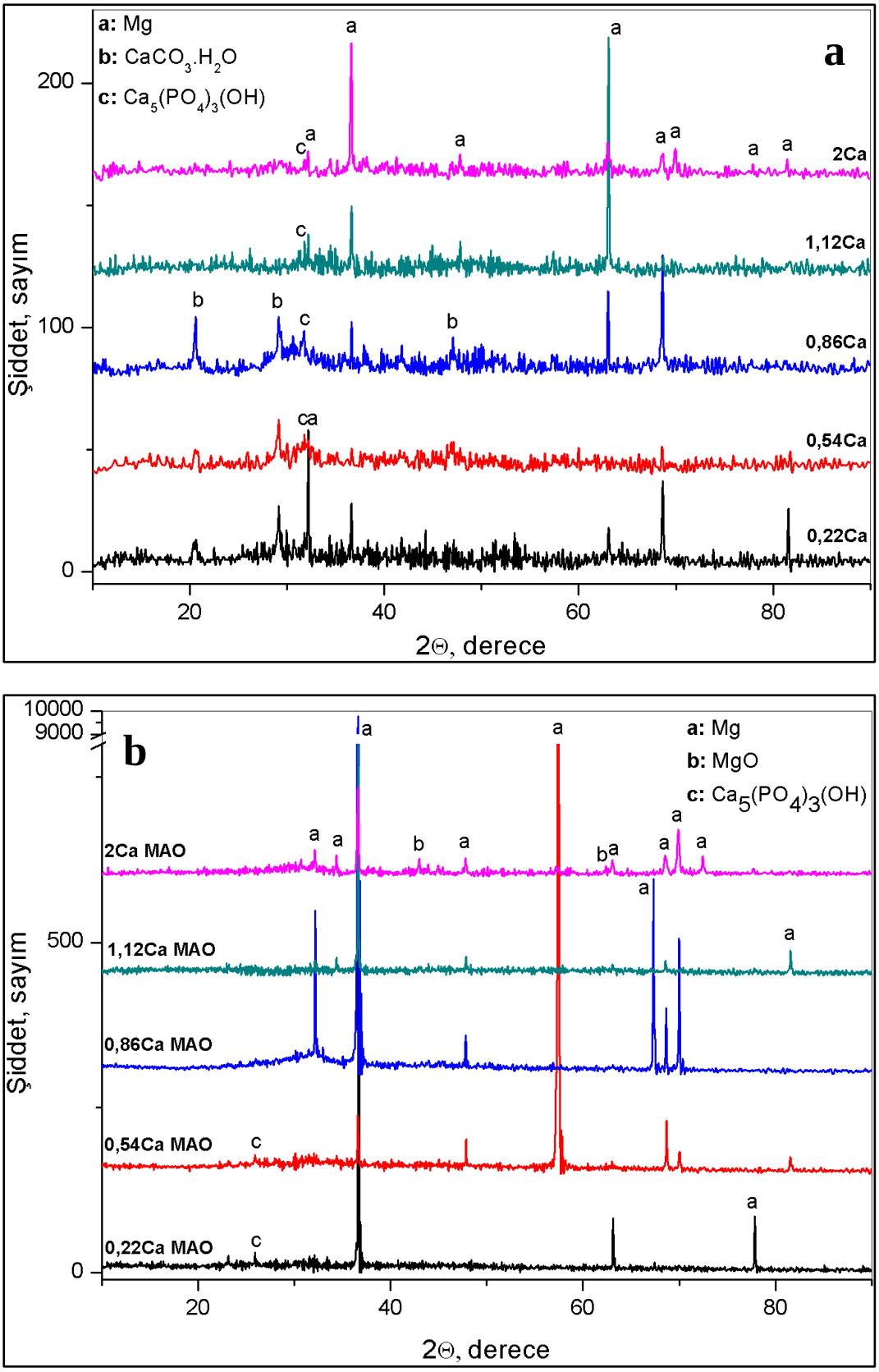
Şekil 4.8: Devam.

Alaşım halindeki ve MAO ile kaplanmış Ca ve Mn alaşımlarının 2 hafta YVS testine tabi tutulduktan sonra yapılan XRD analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekil 4.8.a.'da artan Ca oranına bağlı olarak faz değişimleri gösterilmiştir. 2 haftalık YVS testinin ardından yapılan XRD analizi sonucunda tespit edilen fazların dağılımı, 1 haftalık YVS sonucunda yapılan XRD analizinde tespit edilen fazların dağılımına benzerlik göstermektedir. Alaşımların ana elementi olan Mg, tüm alaşımlarında net bir şekilde gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, $CaCO_3.H_2O$ fazı da bütün Ca alaşımlarında varlığını korumaktadır. Ayrıca, atomik olarak %2 oranında Ca içeren Ca2 alaşımında hidroksiapatit fazına rastlanılmıştır.

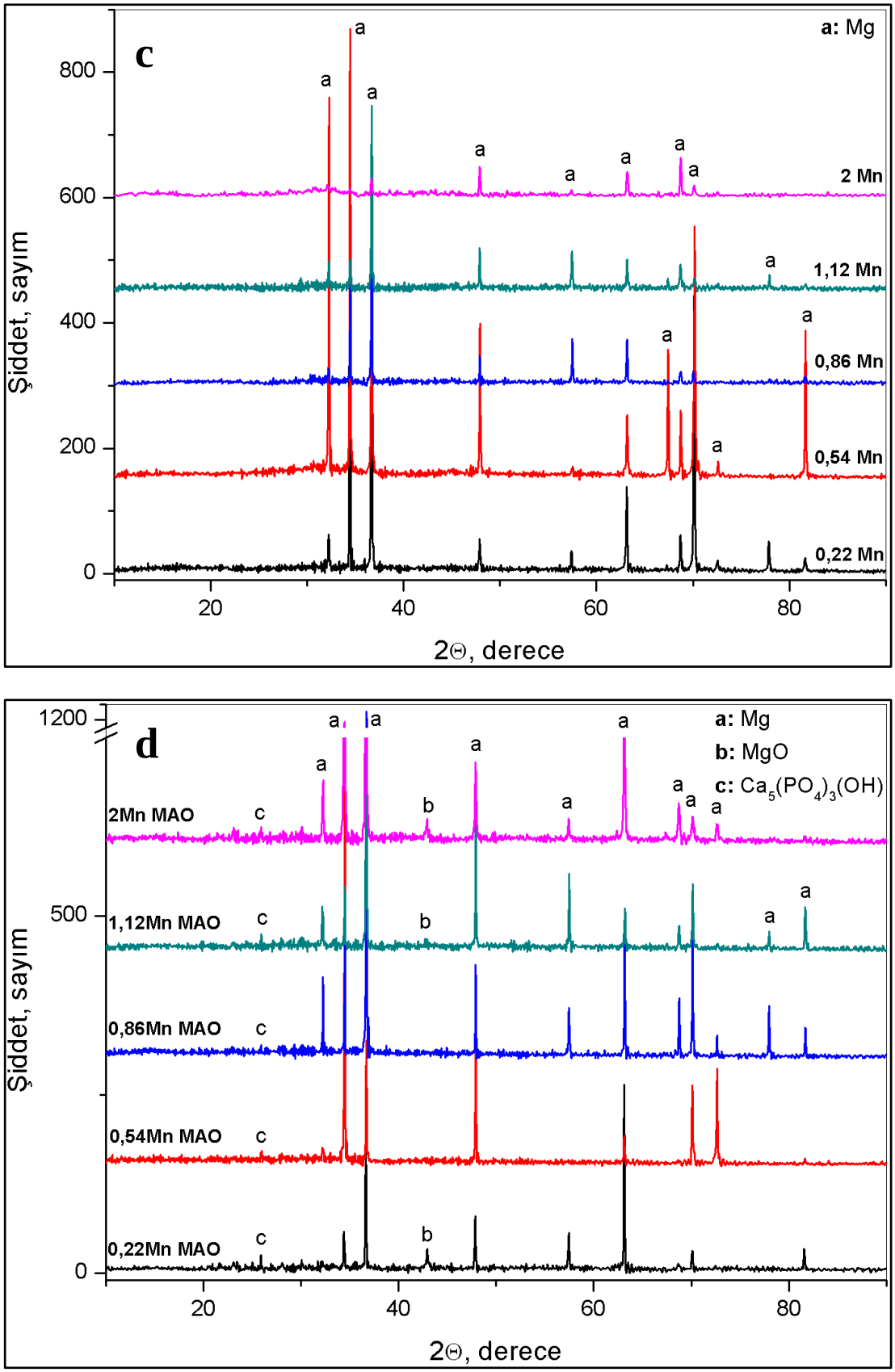
MAO ile kaplanmış olan Ca alaşımlarına ait 2 haftalık YVS testi sonunda yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 4.8.b.'de verilmiştir. MAO ila kaplanmış tüm Ca alaşımlarında Mg fazı açıkça tespit edilmiştir. Bununla beraber en az oranda Ca içeren (atomik olarak % 0,22) Ca alaşımda ise Şekil 4.7.b. de olduğu gibi $Mg_3(PO4)_2$ fazı varlığını korumaktadır. Ancak, Şekil 4.7.b. de yer alan 1 haftalık YVS testi ardından yapılan XRD testi sonucunda her alaşımda tespit edilen MgO fazı, 2 hafta sonucunda yalnızca görece daha fazla Ca içeren Ca112 ve Ca2 alaşımlarında tespit edilmiştir.

2 hafta süre ile YVS testi yapılmış Mn alaşımlarına ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.8.c.'de verilmiştir. Bütün alaşımlarda Mg fazı gözlenmiştir. Ayrıca 1 hafta süreyle YVS testi yapılan alaşımların XRD analizinde (Şekil 4.7.c.), sadece Mn2 alaşımında gözlenen $CaCO_3.H_2O$ alaşımı, 2 hafta sonunda genele yayılmış ve Mn112 hariç bütün alaşımlarda (Mn022, Mn054, Mn086, Mn2) tespit edilmiştir.

MAO ile kaplanmış Mn alaşımlarının 2 haftalık YVS testi sonrasında alınan XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.8.d.'de verilmiştir. 1 hafta sonucunda yapılan XRD analizine (Şekil 4.7.d.) benzer bir şekilde tüm alaşımlarda Mg ve MgO fazları aynı şekilde tespit edilmiştir. Bu fazların yanı sıra yine MAO kaplı bütün Mn serisi alaşımlarda net bir şekilde hidroksiapatit fazının oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9: Üç hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi.



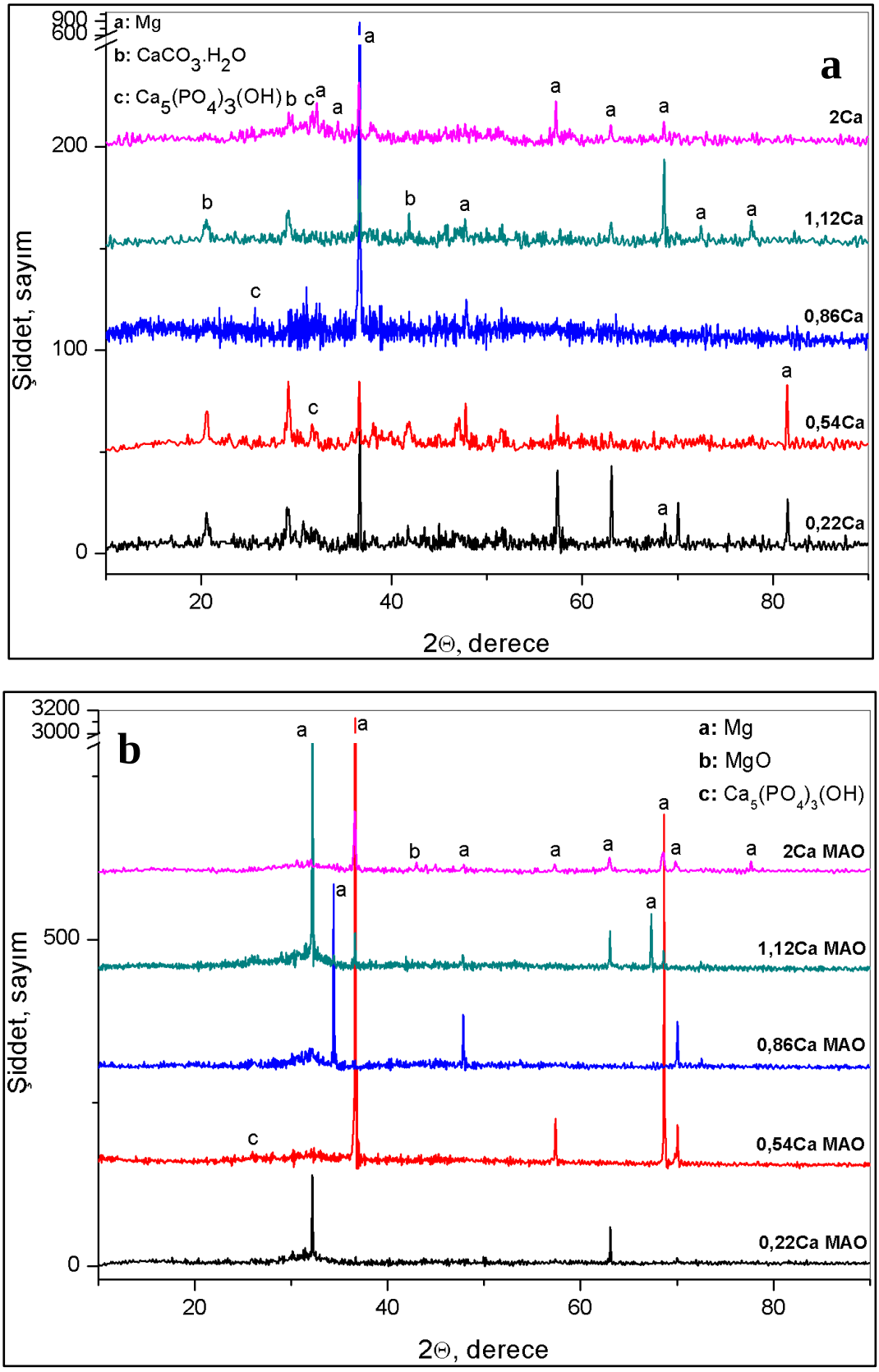
Şekil 4.9: Devam.

Alaşım halindeki ve MAO ile kaplanmış olan Ca ve Mn serilerinin 3 hafta süreyle YVS testine tabi tutulduktan sonra yapılan XRD analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.9'de paylaşılmıştır. Değişen Ca oranlarına bağlı olarak YVS testinden sonra oluşan fazlar Şekil 4.9.a'da verilmiştir. Ca serisi alaşımların tümünde, alaşımın ana elementi olan Mg pikine rastlanılmıştır. Bununla birlikte 2 haftalık YVS testinin ardından yapılan XRD testinde (Şekil 4.8.a.) tespit edilen $CaCO_3.H_2O$ fazı varlığını sürdürmekte ancak, her alaşımda gözlenmemektedir. Ca içeriğinin görece fazla olduğu Ca112 ve Ca2 alaşımlarında $CaCO_3.H_2O$ fazına rastlanılmamıştır. Ayrıca hidroksiapatit fazının görünürlüğü artmış, en az Ca içeriğine sahip Ca022 alaşımı hariç diğer bütün alaşımlarda hidroksiapatit fazı tespit edilmiştir.

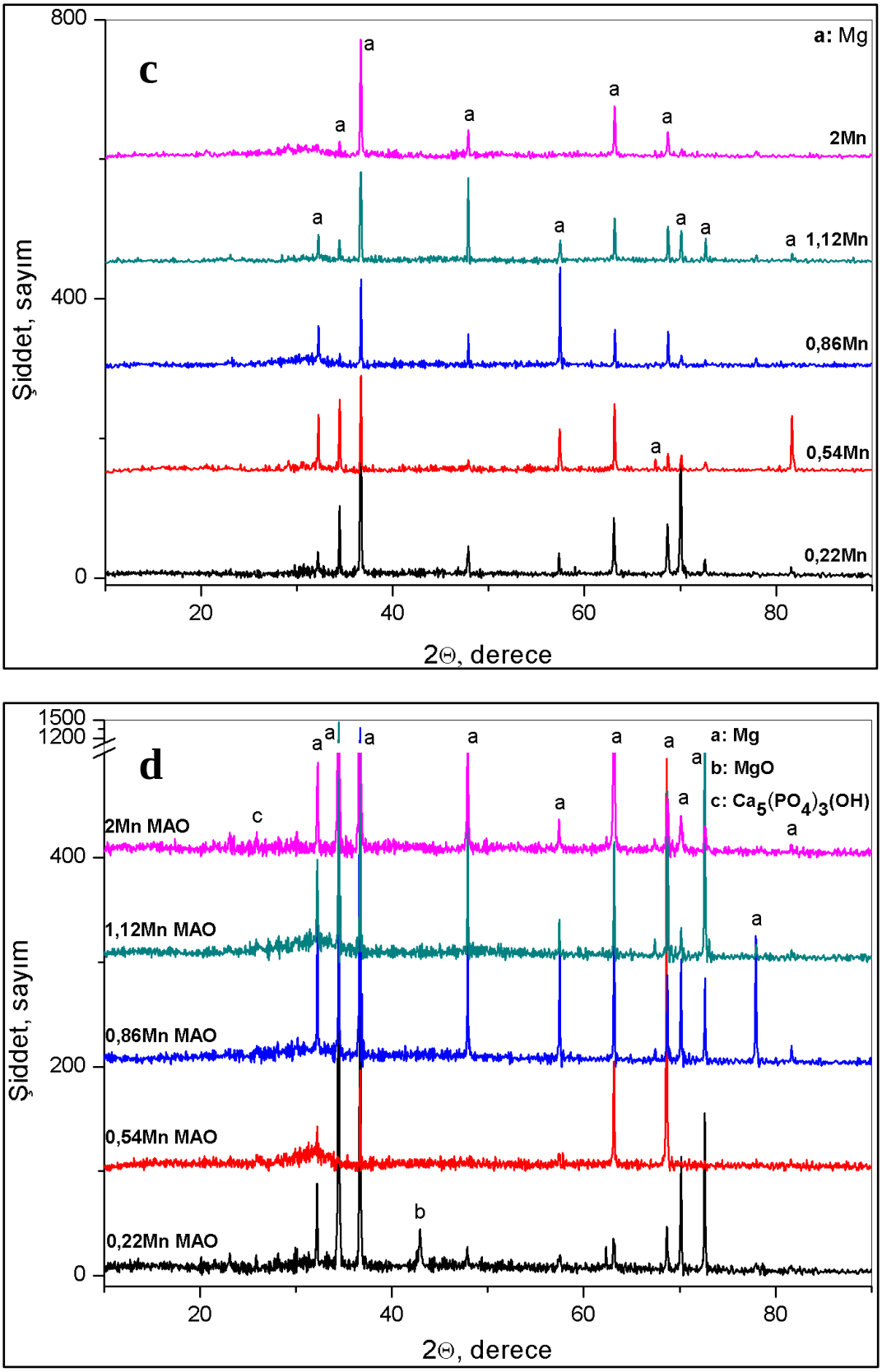
MAO kaplı Ca serisi alaşımlarının 3 haftalık YVS testinin ardından yapılmış XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.9.b.'de verilmiştir. Tüm sonuçlar da olduğu gibi burada da Mg fazı en görünür faz olarak, tüm alaşımlarda tespit edilmiştir. Bununla beraber MgO fazı giderek azalmış, sadece en çok Ca içeren alaşım olan CaM2 alaşımında görülebilmiştir. Bununla birlikte MAO kaplı Ca serisi alaşımlarında hidroksiapatit fazı ilk olarak 3. hafta sonunda tespit edilebilmiştir. Görece az miktarda Ca içeren CaM022 ve CaM054 alaşımlarında hidroksiapatit fazı kaydedilmiştir.

3 hafta süreyle YVS testine tabi tutulan Mn serisi alaşımlarının, test sonrası yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.9.c.'de paylaşılmıştır. 1. ve 2. haftalarda tespit edilen MgO ve $CaCO_3.H_2O$ fazları, 3. haftada tamamen kaybolmuş ve bütün alaşımlarında sadece Mg piklerine rastlanılmıştır.

MAO ile kaplanmış olan Mn serisi alaşımların 3 haftalık YVS testinin ardından yapılan XRD analizi sonuçları ise Şekil 4.9.d.'de verilmiştir. 1. ve 2. hafta sonuçlarında çoğunlukla görülen MgO fazı, giderek kaybolmuş, MnM022 ve MnM2 alaşımlarında belirgin, MnM112 alaşımında ise daha düşük şiddette gözlenebilmiştir. Alaşımın ana elementi olan Mg fazı bütün kompozisyonlarda net bir şekilde tespit edilmiştir. 2. haftadan itibaren XRD analizlerinde tespit edilmeye başlanan hidroksiapatit fazı da aynı şekilde bütün alaşımlarda varlığını devam ettirmektedir.



Şekil 4.10: Dört hafta süreyle YVS testi yapılmış olan alaşımların XRD analizi, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi alaşımlar, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlar, c) MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlar, d) MAO ile kaplanmış Mn alaşımları serisi.



Şekil 4.10: Devam.

4 hafta süreyle YVS testine tabi tutulan altlık alaşım ve MAO ile kaplanmış olan Ca ve Mn serilerinin XRD analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.10'da paylaşılmıştır. Farklı Ca oranlarındaki Ca serisi alaşımların, 4 haftalık YVS testinin ardından yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 4.10.a.'dadır. Sonuçlar incelendiğinde, alaşımın ana elementi olan Mg'nin yanı sıra, $CaCO_3.H_2O$ ve hidroksiapatit pikleri göze çarpmaktadır. Mg fazı bütün alaşımlarda gözlenmiştir. Ca086 ve Ca2 alaşımları hariç, $CaCO_3.H_2O$ fazına rastlanılırken, hidroksiapatit fazı Ca054, Ca086 ve Ca2 alaşımlarında tespit edilmiştir.

Şekil 4.10.b'de MAO ile kaplanmış olan Ca serisi alaşımların, 4 haftalık YVS testinin ardından yapılan XRD testi sonuçları verilmiştir. 4 haftalık sonuçlar, 3 haftalık sonuçlar (Şekil 4.9.b) ile benzerlik göstermektedir. Mg fazı bütün MAO kaplı alaşımlarda gözlendiği gibi burada da tespit edilmiştir. MgO fazı, 3 haftalık testin ardında yapılan XRD analizinde olduğu gibi, 4 hafta sonucunda da sadece en çok Ca içeren CaM2 alaşımında bulunmuştur. Bu seride gözlenen diğer faz olan hidroksiapatit fazı ise düşük bir şiddette CaM054 alaşımında tespit edilebilmiştir.

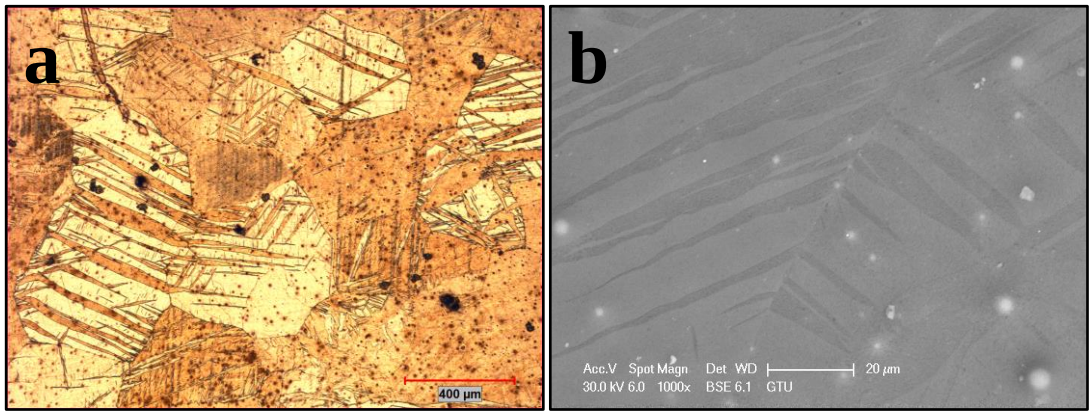
Mn serisi alaşımlarının 4 haftalık YVS testinin ardından yapılan XRD incelemesi sonuçları Şekil 4.10.c'de yer almaktadır. Bu sonuçlar 3 haftalık sonuçlar (Şekil 4.9.c) ile birebir paralellik göstermektedir. İlk iki haftada tespit edilen fazlar, kaybolmuş, sadece alaşımın ana elementi olan Mg fazı varlığını sürdürmeye devam etmiştir.

MAO ile kaplanmış ve 4 hafta süreyle YVS testine tabi tutulmuş Mn serisi alaşımların, XRD analizi sonuçları Şekil 4.10.d'de verilmiştir. Alaşımın ana elementi olan Mg fazı bütün numunelerde net bir şekilde tespit edilmiştir. Bunun yanında hidroksiapatit fazı da her numunede görülürken, MgO fazı sadece en az oranda Mn içeren MnM022 alaşımında tespit edilmiştir.

4.5. Saf Mg ve Alaşımların Mikroyapı İncelemesi Sonuçları

Saf Mg ile Mg-Sn-Mn ve Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının mikroyapıları hakkında bilgi sahibi olabilmek için hem optik mikroskopta (OM) hem de SEM'de inceleme yapıldı. Mikroyapıdaki yapıların kimyasal dağılımı konusunda fikir sahibi olmak için ise mikroyapıdaki gerekli görülen noktalardan alan ve nokta EDS incelmesi gerçekleştirildi.

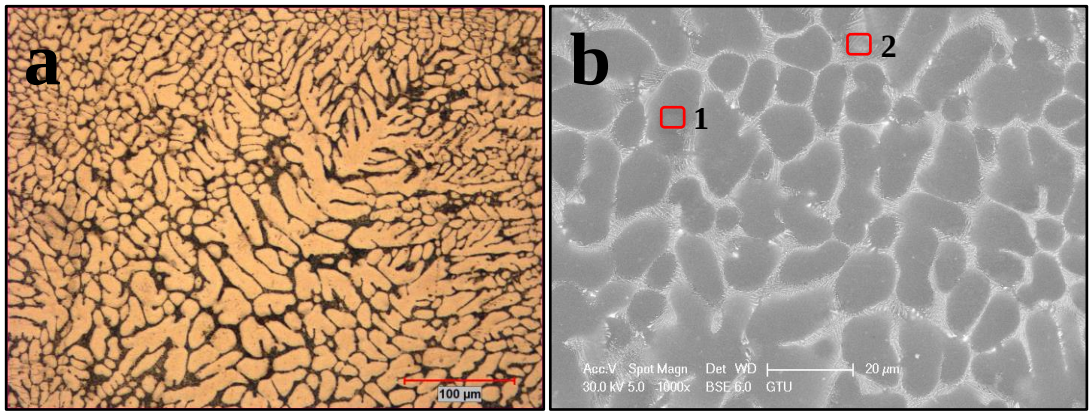
4.5.1. Saf Mg'nin Mikroyapı İncelemesi



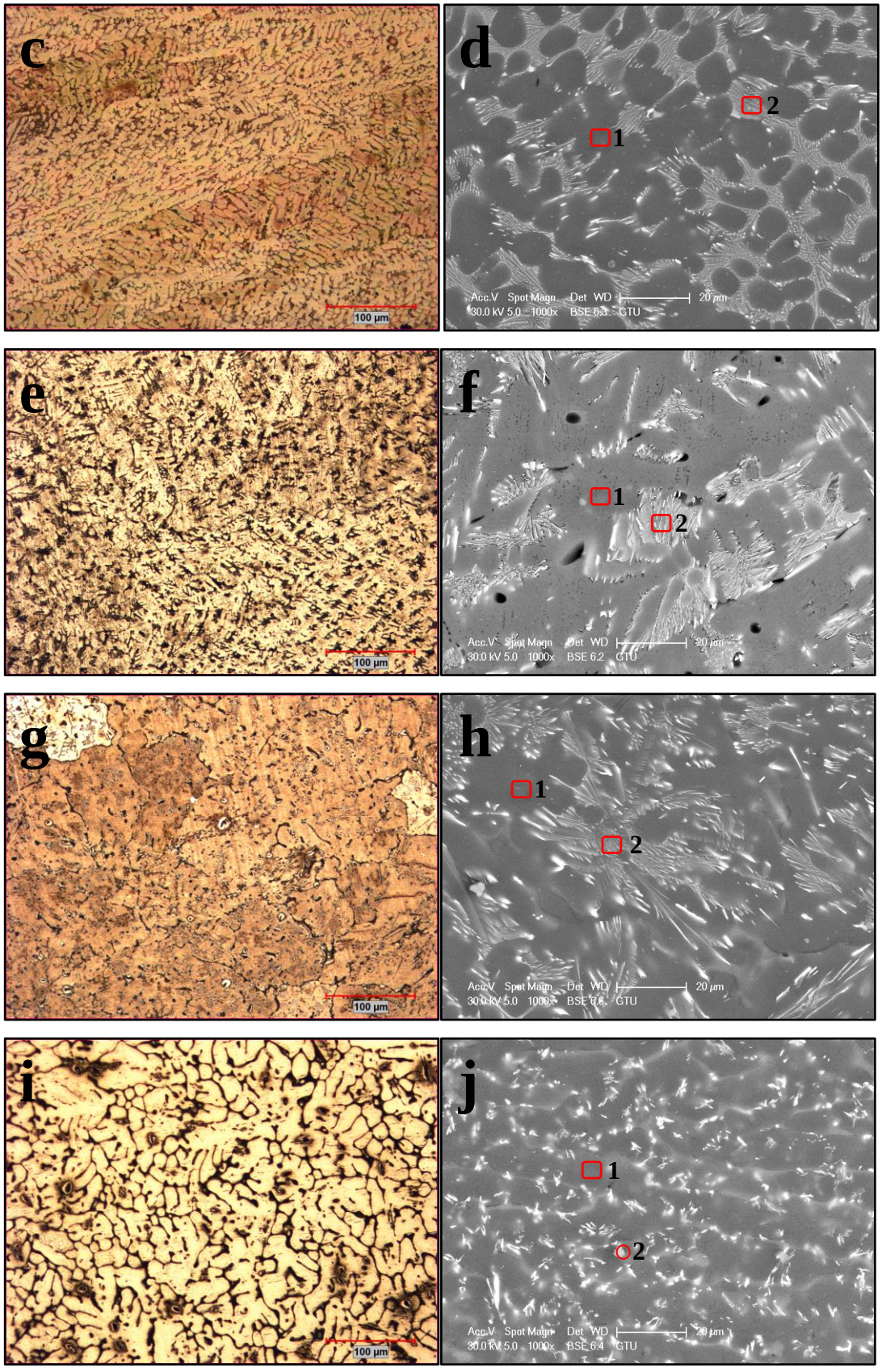
Şekil 4.11: Saf Mg'nin mikroyapı görüntüsü a) optik mikroskop, b) SEM.

Şekil 4.11'de saf magnezyumun optik mikroskop ve SEM'de çekilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Mikroyapının, optik mikroskop fotoğrafından rahatça görülebilen, boyutu 400 µm'den büyük olan, iri tanelerden oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, mikroyapıda bant şeklinde görülen yapıların ikizlenme mekanizması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Bu yapılar, Şekil 4.11.b'deki SEM görüntüsünde de net bir şekilde görülmektedir.

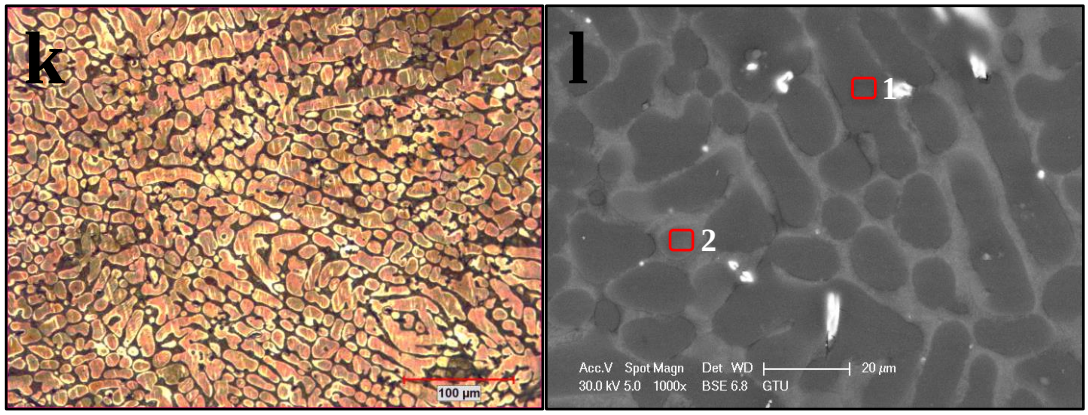
4.5.2. Ca Serisi Alaşımlarının Mikroyapı İncelemesi



Şekil 4.12: Ca serisi alaşımların OM ve SEM'de çekilen mikroyapı görüntüleri, a) Ca022-OM, b) Ca022-SEM, c) Ca054-OM, d) Ca054-SEM, e) Ca086-OM, f) Ca086-SEM, g) Ca112-OM, h) Ca112-SEM, i) Ca2-OM, j) Ca2-SEM, k) Ca4-OM, l) Ca4-SEM.



Şekil 4.12: Devam.



Şekil 4.12: Devam.

Şekil 4.12'de Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının OM ve SEM görüntüleri yer almaktadır. İlk katılaşan ve sonradan katılaşan bölgeler farklı renklerde gözükmektedir. Soğuma esnasında ilk katılaşan bölgeler SEM fotoğraflarında koyu renk ile gözükürken, daha geç katılaşan bölgeler ise açık renkli bölgeleri oluşturmuştur. Düşük miktarda Ca içeren Ca022 ve Ca054 alaşımlarında hücresel büyüme göze çarpmaktadır (Şekil 4.12.a-d). Ca086 alaşımında, morfolojide iğnesel büyüyen yapılar saptanmıştır (Şekil 4.12.e-f). Alaşımdaki Ca oranının maksimuma ulaştığı Ca4 alaşımında ise hücreler en net şekliyle yeniden ortaya çıkmıştır (Şekil 4.12.k-l).

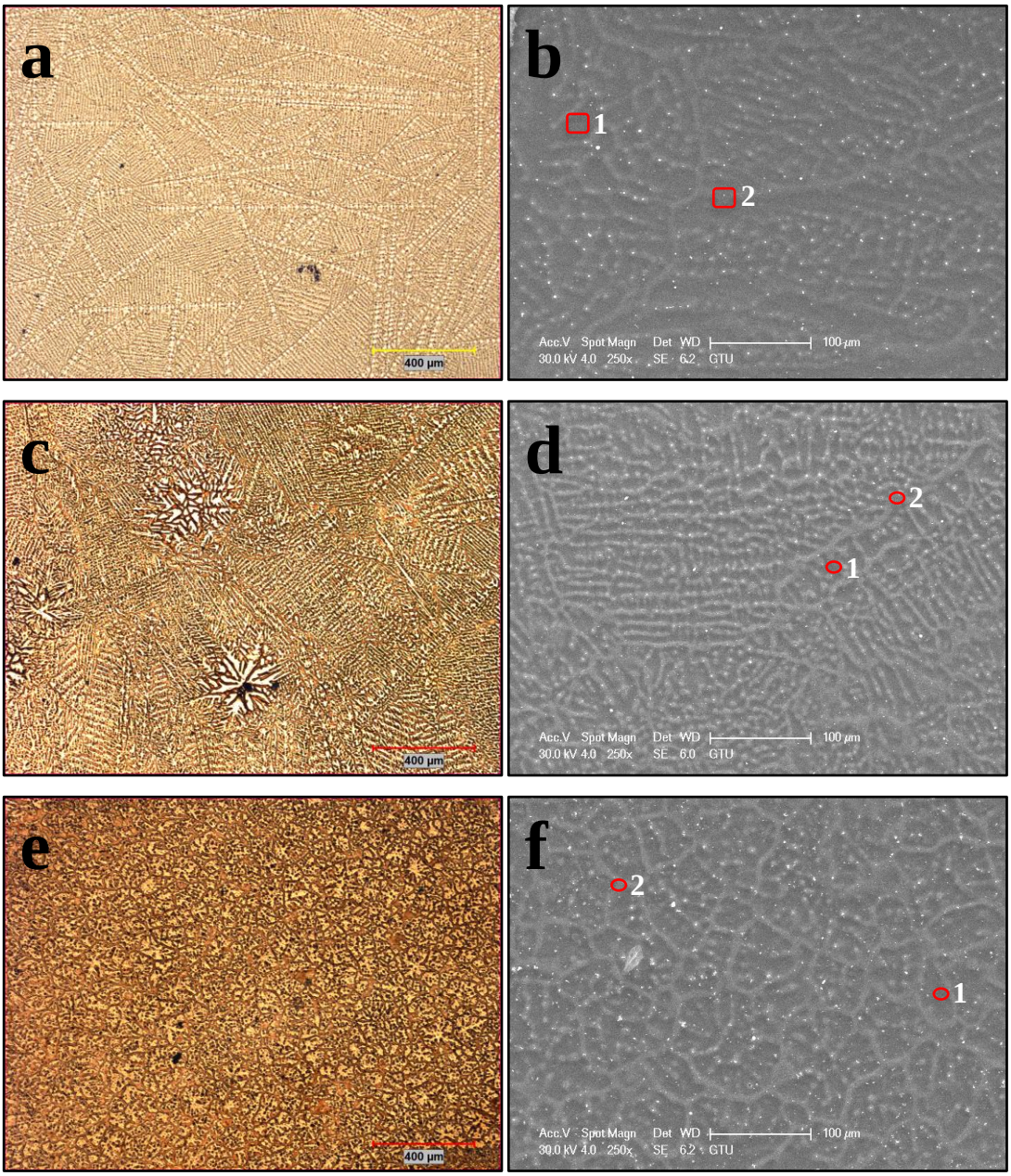
SEM fotoğraflarında "1" ve "2" şeklinde işaretlenmiş olan bölgelerden EDS analizi yapılarak, o bölgelerin kimyasal kompozisyonu ortaya konmuşur. Seçilen bölgelerde, "1" olarak işaretlenen yerler matrisi, "2" olarak işaretlenen kısımlar ise tane sınırlarını ya da mikroyapıdaki çökeltileri göstermektedir. Alaşımlardaki bu bölgelerin EDS analiz sonucu Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Şekil 4.12'de "1" ve "2" olarak gösterilen bölgelerden yapılan EDS analizi sonucu.

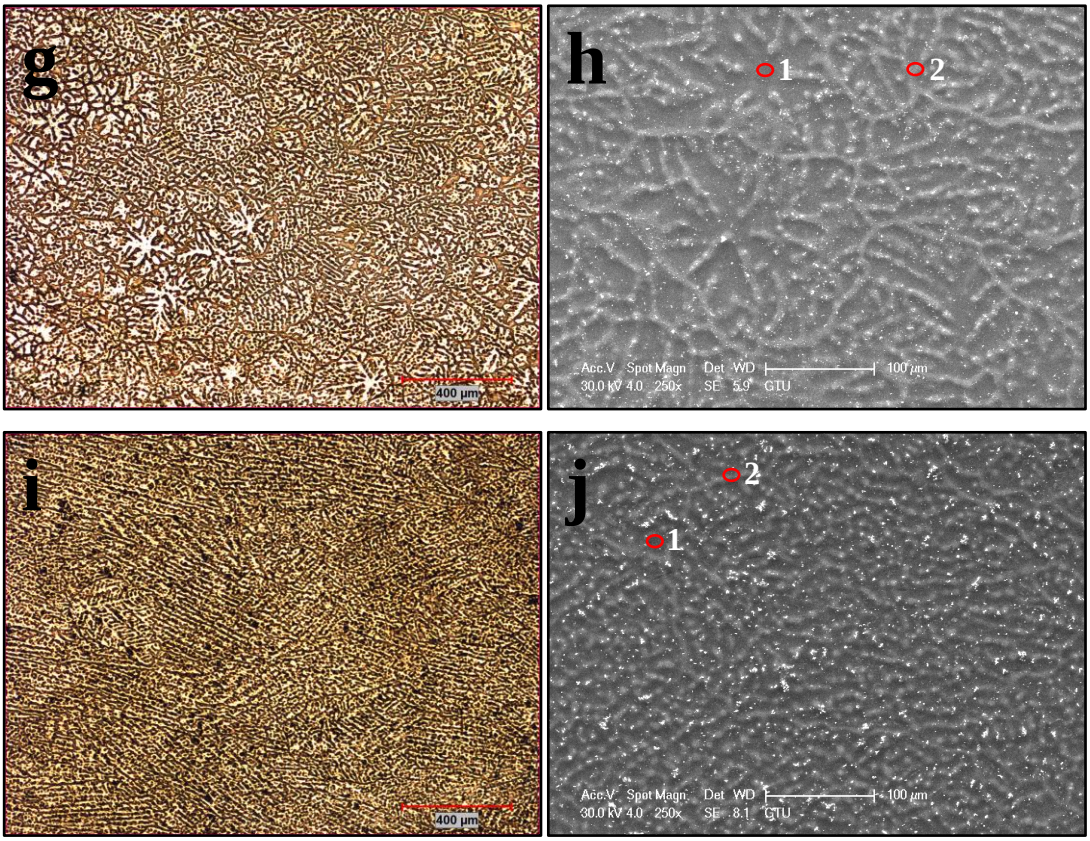
Alaşım Kodu	EDS Yapılan Yer	Mg (%at.)	Sn (%at.)	Ca (%at.)
Ca022	1. Bölge	99,63	0,27	0,11
	2. Bölge	98,85	0,59	0,55
Ca054	1. Bölge	99,44	0,28	0,28
	2. Bölge	97,63	0,86	1,51
Ca086	1. Bölge	99,22	0,18	0,59
	2. Bölge	98,04	0,81	1,15
Ca112	1. Bölge	99,37	0,19	0,44
	2. Bölge	97,11	0,78	2,11
Ca2	1. Bölge	98,71	0,14	1,15
	2. Bölge	95,12	1,85	3,03
Ca4	1. Bölge	98,61	0,05	1,34
	2. Bölge	88,96	2,80	8,23

Alaşımların kompozisyonları göz önüne alındığında, mikroyapılarda "1" olarak işaretlenen matris bölgelerinde, alaşımın genel ortalamasından çok daha az miktarda Sn ve Ca tespit edilmiştir. Ca22 alaşımından hareketle, bu alaşımın Tablo 4.3'te verilen kimyasal analiz sonuçlarında alaşımın genel ortalamasında atomik olarak %0,42 oranında Sn, %0,26 oranında Ca varken, "1" numaralı bölgede Sn oranı %0,27; Ca oranı ise %0,11 olarak tespit edilmiştir. Matris bölgeleri magnezyumca zengindir. Benzer durum tüm Ca serisi alaşımlarda geçerlidir. Alaşımlarda "2" numara ile işaretlenen tane sınırları ya da, matriste çökelti olarak gözlenen yapılar ise Sn ve Ca açısından zengin bölgelerdir. Yine Ca022 alaşımından örnek vermek gerekirse, bu alaşımın tane sınırı bölgesi olan, "2" numaralı bölgesinde, %0,59 oranında Sn, %0,55 oranında ise Ca tespit edilmiştir. Diğer alaşımlarda da aynı durum geçerlidir. Ayrıca alaşımdaki Ca artışı ile birlikte tane sınırlarında yoğunlaşan Sn miktarını da artırmıştır. En az oranda Ca içeren Ca022 alaşımında tane sınırlarında %0,59 oranında Sn tespit edilirken, en çok Ca içeriğine sahip Ca4 alaşımının tane sınırlarında %2,8 oranında Sn ölçülmüştür.

4.5.3. Mn Serisi Alaşımlarının Mikroyapı İncelemesi



Şekil 4.13: Mn serisi alaşımların OM ve SEM'de çekilen mikroyapı görüntüleri; a) Mn022-OM, b) Mn022-SEM, c) Mn054-OM, d) Mn054-SEM, e) Mn086-OM, f) Mn086-SEM, g) Mn112-OM, h) Mn112-SEM, i) Mn2-OM, j) Mn2-SEM.



Şekil 4.13: Devam.

Mg-Sn-Mn üçlü alaşımlarının optik mikroskop ve SEM ile çekilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Mikroyapıyı, tipik dendrit yapıları oluşturmaktadır. Dendrit kollarının uzunluğu, alaşım içerisindeki Mn oranının miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. En uzun dendrit kolları, Mn022 alaşımının optik mikroskop aracılığı ile alınan mikroyapı görüntüsünde görülmüştür (Şekil 4.13.a.). Dendrit kolları, Mn oranının arttığı Mn112 ve Mn2 alaşımlarında giderek kısalmıştır (Şekil 4.13.g ve Şekil 4.13.i). Mn086 alaşımının mikroyapısı, diğerlerinden farklılık göstermektedir. Mn086 alaşımının mikroyapısında diğerleri gibi dendritler yerine daha çok eş eksenli dendritik yapılar bulunmaktadır (Şekil 4.13.e.).

SEM fotoğraflarında "1" ve "2" şeklinde işaretlenmiş olan bölgelerden EDS analizi yapılarak, o bölgelerin kimyasal kompozisyonu ortaya konmuşur. Seçilen bölgelerde, "1" olarak işaretlenen yerler matrisi, "2" olarak işaretlenen kısımlar ise mikroyapıdaki dendrit kollarını göstermektedir. Alaşımlardaki bu bölgelerin EDS analiz sonucu Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Şekil 4.13'te "1" ve "2" olarak gösterilen bölgelerden yapılan EDS analizi sonucu.

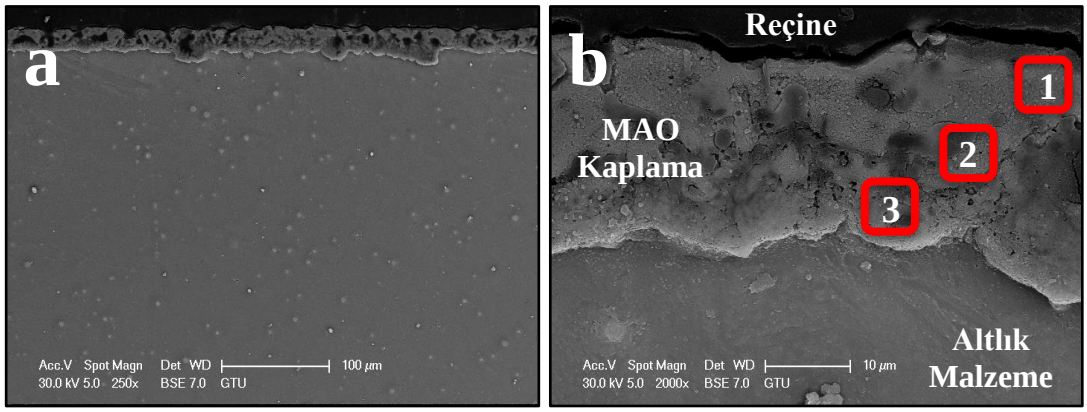
Alaşım Kodu	EDS Yapılan Yer	Mg (%at.)	Sn (%at.)	Mn (%at.)
Mn022	1. Bölge	99,57	0,16	0,27
	2. Bölge	99,03	0,78	0,20
Mn054	1. Bölge	99,12	0,28	0,59
	2. Bölge	98,70	0,89	0,41
Mn086	1. Bölge	99,05	0,21	0,75
	2. Bölge	97,35	1,93	0,72
Mn112	1. Bölge	98,64	0,32	1,04
	2. Bölge	95,60	3,44	0,95
Mn2	1. Bölge	98,56	0,28	1,16
	2. Bölge	98,50	0,48	1,03

Alaşımların kompozisyonoları göz önüne alındığında, mikroyapılarda "1" olarak işaretlenen matris bölgelerinde, alaşımın genel ortalamasından çok daha az miktarda Sn tespit edilmiştir. Bu bölgelerde ölçülen Mn miktarı, alaşımın genel ortalamasına yakındır. "1" numaralı ve "2" numaralı bölgelerdeki Mn oranları da çok büyük farklılıklar göstermemektedir. Bu bölgeler arasındaki esas farklılık Sn elementi miktarında yaşanmaktadır. Mn022 alaşımından hareketle, bu alaşımın Tablo 4.4'te verilen kimyasal analiz sonuçlarında alaşımın genel ortalamasında atomik olarak %0,45 oranında Sn varken, matris bölgesi olan, "1" numaralı bölgede %0,16 oranında Sn'ye rastlanılmıştır. Bu durum diğer alaşımlar için de geçerlidir. Ayrıca alaşımdaki Mn oranı arttıkça, dendritler Sn bakımından zenginleşmektedir. %0,22 oranında Mn içeren Mn022 alaşımının dendritinde %0,78 oranında bulunan Sn %1,12 oranında Mn içeren Mn112 alaşımında %3,44'e kadar yükselmiştir. Ancak, Mn2 alaşımında ise "1" ve "2" numaralı bölgeler arasında çok büyük kimyasal kompozisyon farklılıkları gözlenmemektedir.

4.6. MAO Kaplamaların Kesit SEM İncelemesi Sonuçları

Saf Mg ile Mg-Sn-Mn ve Mg-Sn-Ca üçlü alaşımları, MAO yöntemi ile kaplandıktan sonra, kesitlerinden SEM ile incelenmiştir. Böylece kaplamanın yapısı ve kompozisyonu hakkında fikir sahibi olunmuştur.

4.6.1. MAO Kaplı Saf Mg'nin Kesit SEM İncelemesi



Şekil 4.14. MAO ile kaplanmış saf Mg'nin kesit SEM görüntüsü a) 500 büyütme, b) 2000 büyütme.

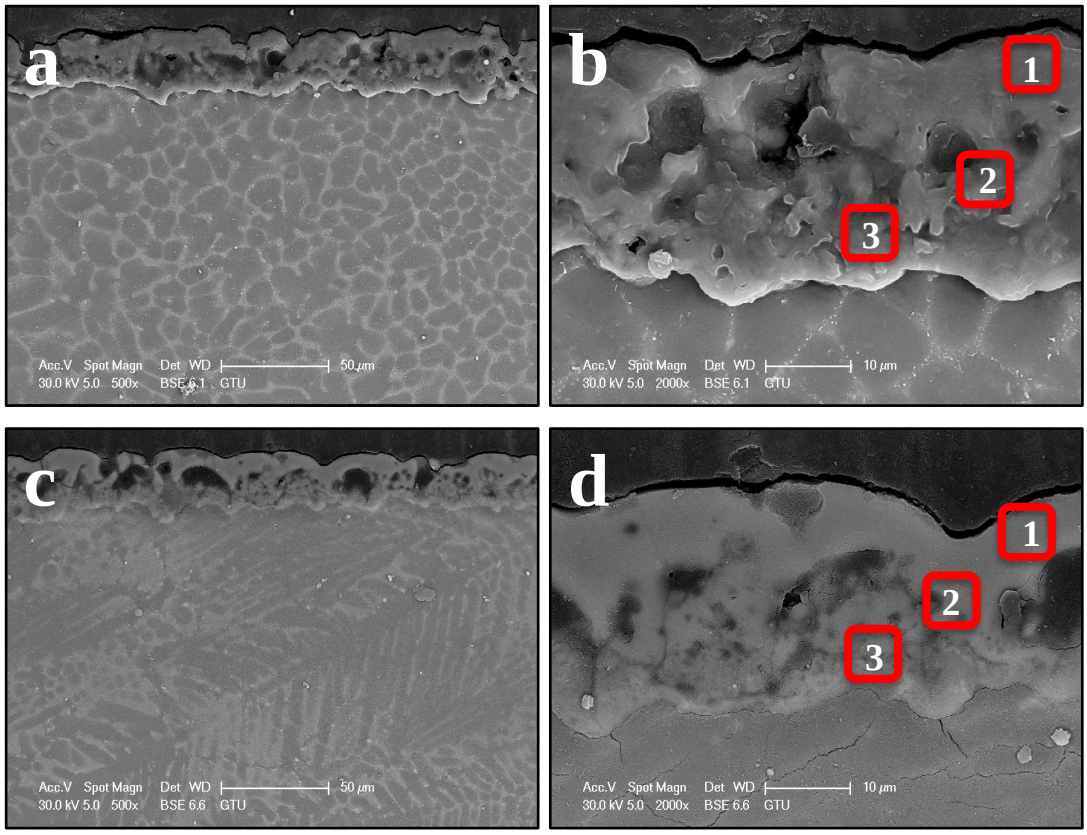
MAO ile kaplanmış saf Mg'nin kesit SEM görüntüsü Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil üzerinde ayrıca altlık malzeme, kaplama ve numunenin kalıba alındığı reçine bölgesi açıkça görülmektedir. Altlık üzerinde sürekli bir kaplama bulunmaktadır. Kaplamanın orta ve dış kısımlarında gözenekler bulunmaktadır. Kaplama-altlık arayüzeyi net bir şekilde gözükmektedir. MAO kaplamanın kalınlığı ortalama 26±4µm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.14.b'de işaretlenen bölgelerden kaplamanın kompozisyonu hakkında bilgi edinebilmek için EDS analizi yapılmıştır. Yapılan bu EDS analizinin sonuçları Tablo 4.7'de paylaşılmıştır.

Tablo 4.7: Şekil 4.14.b'de işaretlenen üç bölgeden yapılan EDS analizi sonucu.

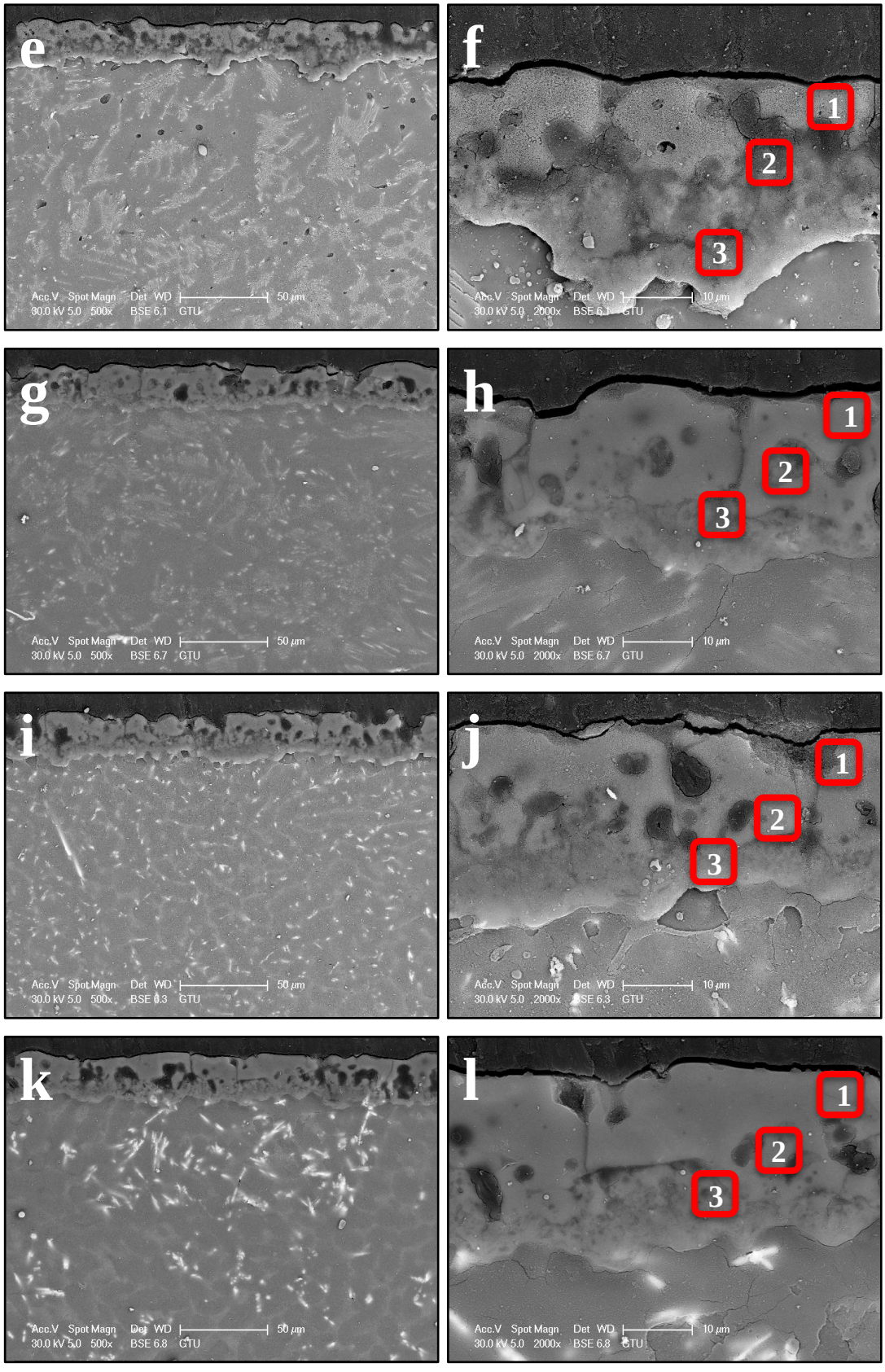
EDS Yapılan Bölge	O (%at.)	Na (%at.)	Mg (%at.)	P (%at.)	K (%at.)
1. Bölge	47,36	4,56	32,88	14,72	0,48
2. Bölge	43,91	1,24	41,77	12,85	0,24
3. Bölge	43,02	0,81	45,68	10,14	0,35

EDS analizi sonucunda, yoğun miktarda Mg ve O'nun yanı sıra, kaplamada P, Na ve K'nın da olduğu tespit edilmiştir. Kaplamadaki Mg oranı, kaplama-altlık ara yüzeyinden, kaplamanın dış kısımlarına doğru giderek azalmaktadır. Kaplamanın iç bölgesinde %45,68 olarak ölçülen Mg oranı, dış bölgede %32,88'e kadar düşmüştür. Mg'nin değişimine zıt bir şekilde, kaplamanın dış kısmından iç kısmına doğru gittikçe de kaplamadaki Na ve P miktarlarının azaldığı gözlenmektedir. Kaplamanın dış bölgesinde %4,56 olarak ölçülen Na, iç bölgede %0,81'e; %14,72 olarak ölçülen P ise, %10,14'e gerilemiştir.

4.6.2. MAO Kaplı Ca Serisi Alaşımların Kesit SEM İncelemesi



Şekil 4.15: MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımların farklı büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüsü a, b) Ca022, c, d) Ca054, e, f) Ca086, g, h) Ca112, i, j) Ca2, k,l) Ca4.



Şekil 4.15: Devam.

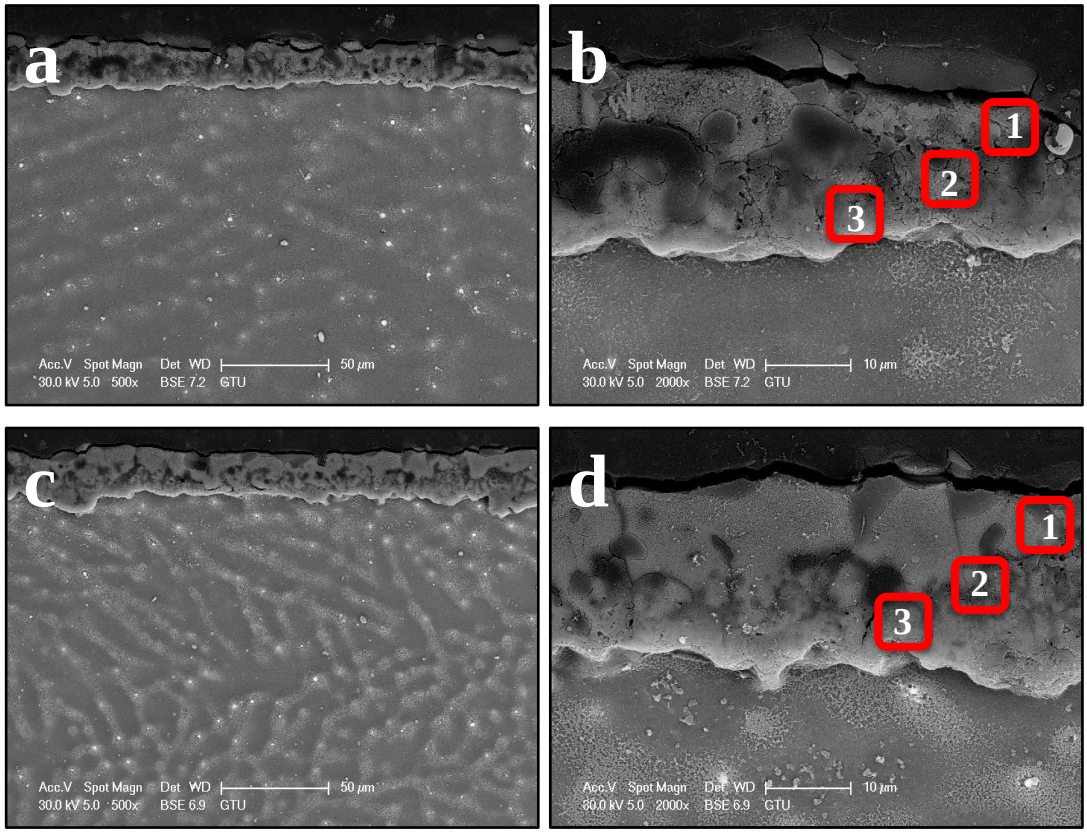
Şekil 4.15'te MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımların kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Kaplamaların ara yüzey boyunca sürekli bir şekilde uzandığı görülmektedir. Kaplamanın orta ve dış kısımlarında irili ufaklı gözenekler bulunmaktadır, ancak iç kısımlarında nispeten yoğun bir kaplama vardır. Kaplama kalınlığı saf Mg'ye kıyasla artmış, ortalama 30µm civarındadır. Alaşımdaki Ca elementi artışına bağlı olarak, MAO kaplamanın kalınlığında dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Kaplamanın kompozisyonunu belirleyebilmek için, mikroyapı fotoğraflarında işaretli olan bölgelerden EDS analizi yapılmış ve bu analizin sonuçları Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Şekil 4.15'te işaretlenen üç bölgeden yapılan EDS analizi sonucu.

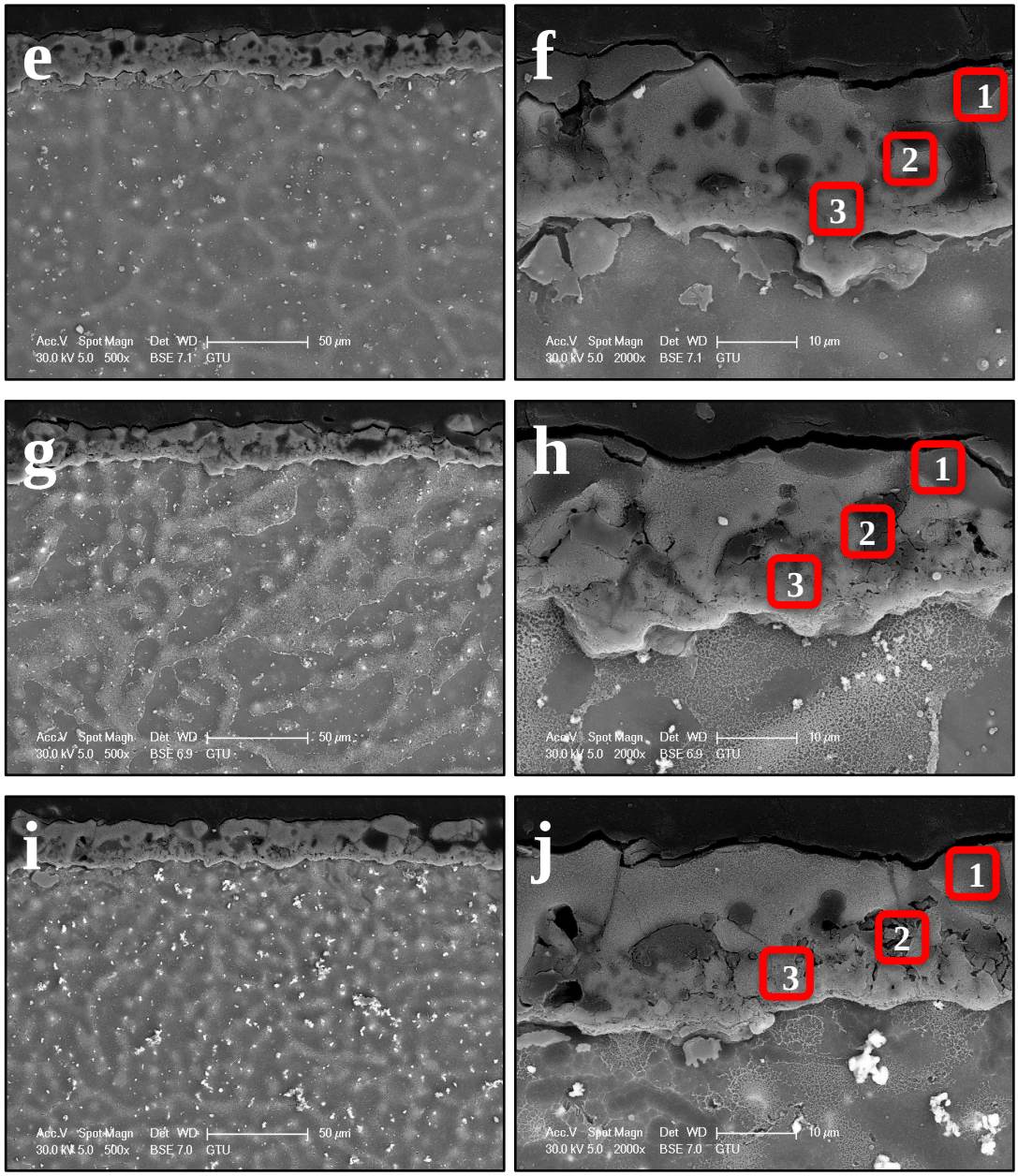
Numune Kodu	**EDS Yapılan Bölge**	**O (%at.)**	**Na (%at.)**	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**K (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**
Ca022	**1. Bölge**	41,86	5,41	34,76	17,26	0,52	0,08	0,11
	2. Bölge	35,79	2,04	43,15	17,53	0,89	0,26	0,35
	3. Bölge	36,04	0,10	54,81	8,51	0,11	0,27	0,16
Ca054	**1. Bölge**	46,35	5,70	32,16	14,96	0,52	0,05	0,26
	2. Bölge	40,24	0,17	47,71	11,26	0,25	0,019	0,18
	3. Bölge	37,28	0,19	52,75	9,06	0,22	0,29	0,20
Ca086	**1. Bölge**	48,62	4,62	32,17	13,98	0,35	0,03	0,22
	2. Bölge	44,85	2,53	36,93	15,01	0,35	0,04	0,29
	3. Bölge	39,36	1,85	44,90	12,66	0,80	0,11	0,32
Ca112	**1. Bölge**	47,29	4,73	32,72	14,42	0,32	0,05	0,46
	2. Bölge	42,22	2,21	36,86	17,40	0,30	0,03	0,98
	3. Bölge	38,38	0,27	52,74	7,73	0,22	0,10	0,56
Ca2	**1. Bölge**	48,77	6,10	30,10	13,86	0,38	0,03	0,75
	2. Bölge	42,42	3,37	37,50	13,80	0,47	0,03	2,41
	3. Bölge	33,52	0,20	58,62	7,080	0,07	0,05	0,47
Ca4	**1. Bölge**	46,96	5,64	30,83	14,68	0,44	0,02	1,43
	2. Bölge	42,14	2,85	36,91	14,98	0,41	0,01	2,69
	3. Bölge	39,07	2,62	44,49	10,32	0,37	0,02	3,12

EDS analizi sonucunda kaplamada, alaşım elementleri olan Mg, Sn ve Ca'nın yanı sıra, elektrolitten kaplamaya karışan Na, P, O ve K elementleri de tespit edilmiştir. Kaplamalardaki genel eğilimi incelendiğinde, kaplamaya elektrolitten katılan Na, P, O ve K elementleri kaplamanın dış kısmında çokça bulunurken, kaplamanın iç kısımlarında miktarları azalmıştır. Bunun aksine altlık malzemeyi oluşturan ana element olan Mg miktarı ise kaplamanın iç kısımlarında dış kısımlarına göre çok daha fazladır. Diğer alaşım elementleri olan Sn ve Ca için, alaşım elementinde az miktarda bulundukları için, sergiledikleri eğilim konusunda çok net bir yargı ortaya koymak mümkün değildir. Ancak Ca miktarının en yüksek olduğu Ca4 alaşımında da Ca miktarı kaplamanın, altlığa yakın olan kısımlarında, dış kısımlara göre daha fazla tespit edilmiştir.

4.6.3. MAO Kaplı Mn Serisi Alaşımların Kesit SEM İncelemesi



Şekil 4.16: MAO ile kaplanmış Mn serisi alaşımların farklı büyütmelerde alınan kesit SEM görüntüsü a, b) Mn022, c, d) Mn054, e, f) Mn086, g, h) Mn112, i, j) Mn2.



Şekil 4.16: Devam.

Şekil 4.16'da MAO ile kaplanmış Mg-Sn-Mn üçlü alaşımlarının kesitten SEM ile alınmış mikroyapı fotoğrafları yer almaktadır. Altlık malzeme üzerinde sürekli bir kaplama vardır. Kaplama-altlık ara yüzeyi net bir şekilde gözükmektedir. Kaplamanın gözenekli olan orta ve dış kısımlarına kıyasla iç kısımlar daha yoğundur. Mn serisi alaşımlarda ölçülen maksimum kaplama kalınlığı 20µm civarındadır. Sabit elektriksel parametrelerle, 5 dakika gibi kısa bir sürede yapılan MAO kaplamada, alaşımdaki Mn artışına bağlı olarak, kaplama kalınlığında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Kaplamanın kimyasal kompozisyonunu tayin edebilmek için,

mikroyapı fotoğraflarındaki işaretli kısımlardan EDS analizi yapılmıştır. Yapılan EDS analizinin sonuçları Tablo 4.9'da paylaşılmıştır.

Tablo 4.9: Şekil 4.16'da işaretlenen üç bölgeden yapılan EDS analizi sonucu.

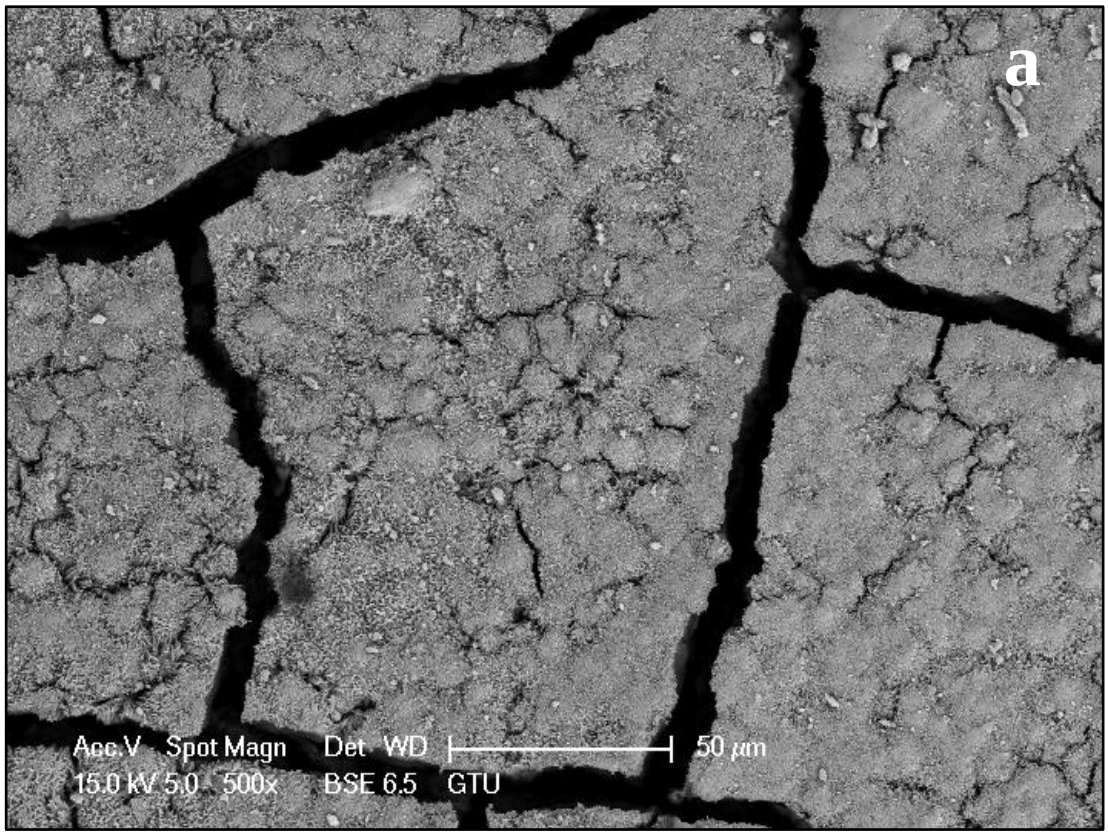
Numune Kodu	EDS Yapılan Bölge	O (%at.)	Na (%at.)	Mg (%at.)	P (%at.)	K (%at.)	Sn (%at.)	Mn (%at.)
Mn022	**1. Bölge**	49,28	6,17	30,91	13,03	0,52	0,05	0,05
	2. Bölge	38,99	2,59	35,68	21,68	0,79	0,12	0,15
	3. Bölge	39,55	1,22	47,91	10,50	0,39	0,21	0,21
Mn054	**1. Bölge**	48,10	5,48	32,75	12,97	0,48	0,07	0,15
	2. Bölge	43,59	2,53	40,55	12,42	0,61	0,09	0,23
	3. Bölge	37,58	0,77	51,51	9,18	0,26	0,30	0,40
Mn086	**1. Bölge**	48,76	4,38	33,30	12,98	0,29	0,06	0,23
	2. Bölge	42,90	2,67	38,23	15,29	0,38	0,07	0,44
	3. Bölge	40,10	0,73	45,88	12,27	0,30	0,20	0,53
Mn112	**1. Bölge**	48,83	4,15	32,83	13,57	0,29	0,07	0,26
	2. Bölge	46,21	2,10	34,63	16,48	0,16	0,03	0,38
	3. Bölge	41,73	1,11	44,66	11,40	0,19	0,19	0,71
Mn2	**1. Bölge**	47,75	4,87	30,50	15,73	0,49	0,07	0,59
	2. Bölge	47,69	2,05	34,90	14,28	0,34	0,07	0,67
	3. Bölge	40,73	1,32	46,54	10,12	0,16	0,35	0,77

EDS incelemesi sonucunda kaplamada, alaşımı oluşturan Mg, Sn ve Mn elementleri dışında, kaplama solüsyonundan gelen Na, P, O ve K elementlerine de rastlanılmıştır. Bu elementlerin genel dağılımına bakılırsa, altlık malzemeyi oluşturan Mg, Sn ve Mn elementlerinin, kaplamanın altlığa yakın olan kısımlarında, kaplama-altlık arayüzeyinde, kaplamanın dış kısımlarına göre çok daha yoğun olduğu görülür. Tam tersi olarak, kaplama solüsyonunun içeriğinden kaplamaya dahil olan Na, P, O ve K elementleri ise kaplamanın dış kısımlarında, iç kısımlara kıyasla çok daha yoğun bir şekilde bulunmaktadır.

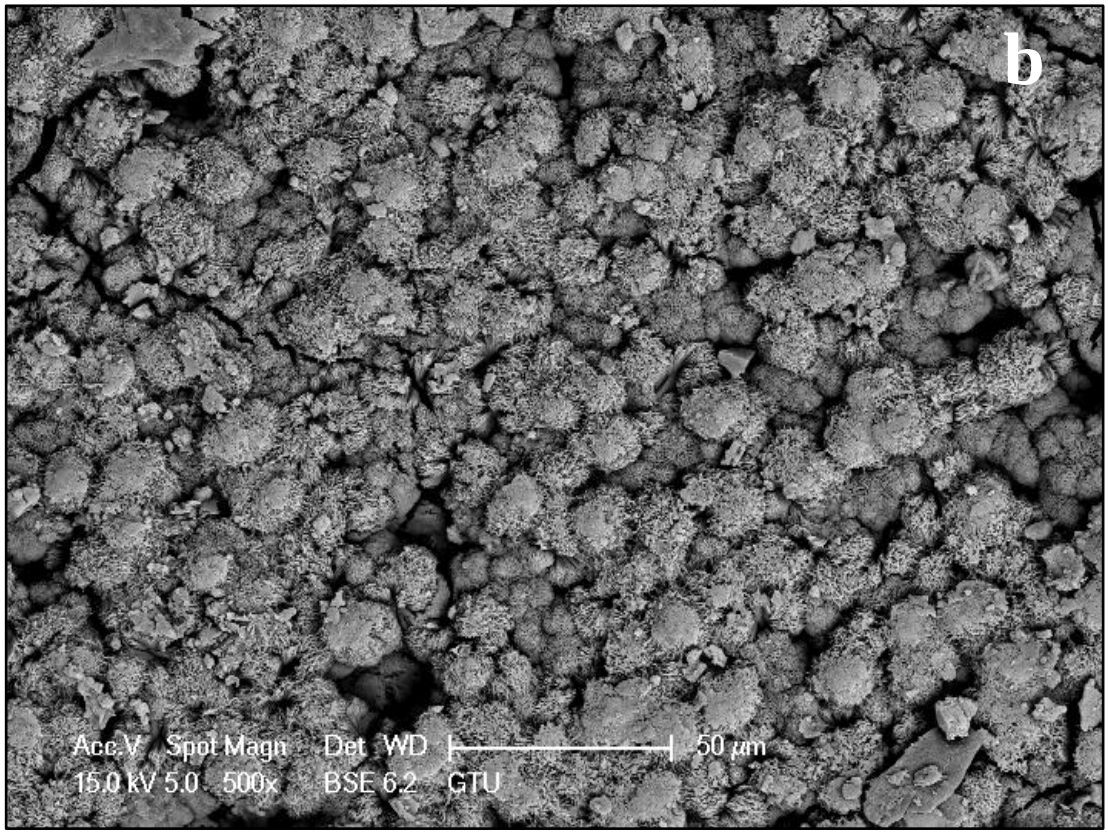
4.7. YVS Testleri Sonrası Yapılan Yüzey SEM İncelemesi Sonuçları

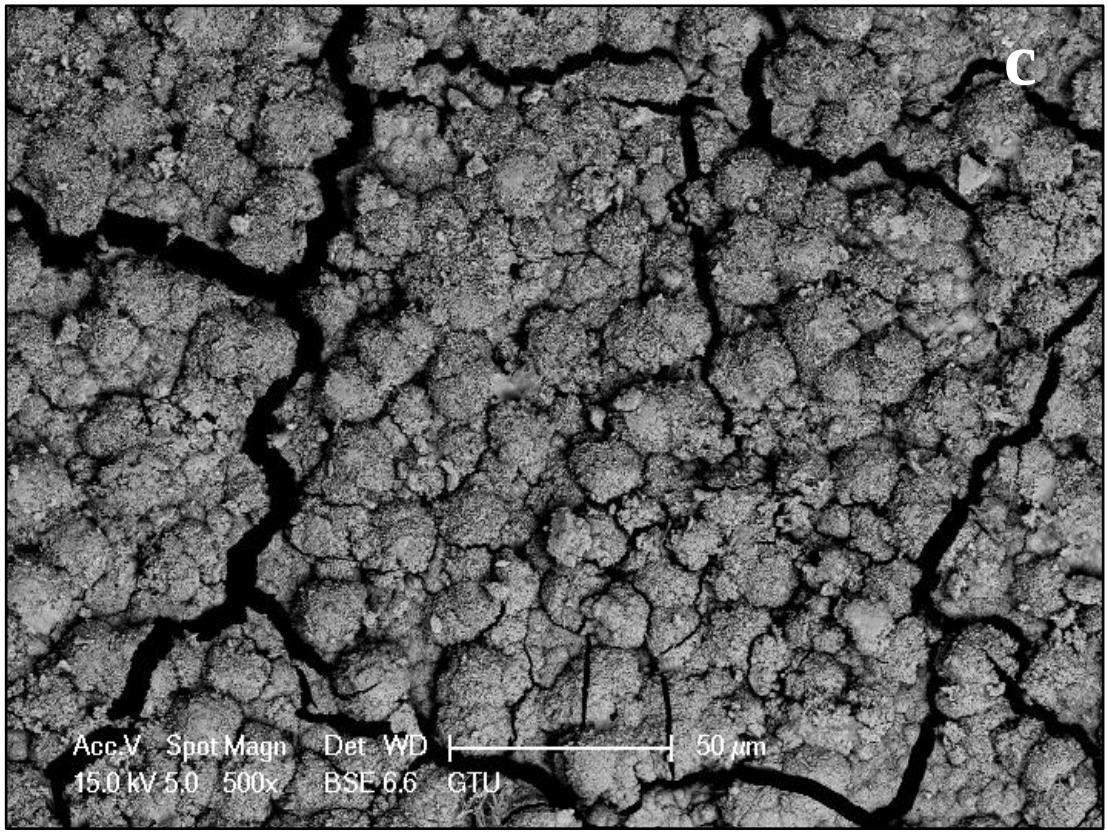
Saf Mg ile Mg-Sn-Ca ve Mg-Sn-Mn üçlü alaşımlarında, 4 hafta süreye kadar yapılan YVS testlerinin, saf Mg'nin, alaşımların ve kaplamaların yüzeyine yapmış olduğu etkiyi incelemek için SEM kullanıldı. Görüntüler, numunenin genel yapısını yansıtması açısından genellikle düşük büyütmede (500X) verilmiştir.

4.7.1. MAO ile Kaplanmamış Ca Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi

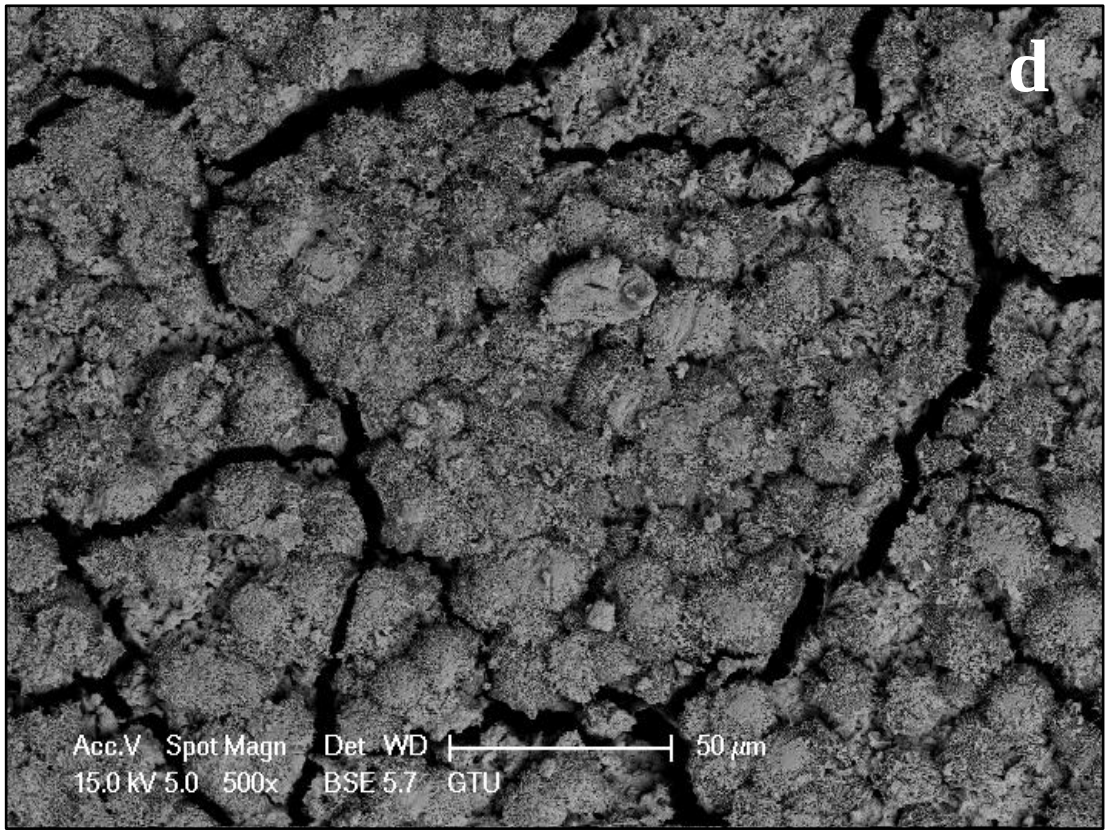


Şekil 4.17: Ca022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.





Şekil 4.17: Devam.



Şekil 4.17: Devam.

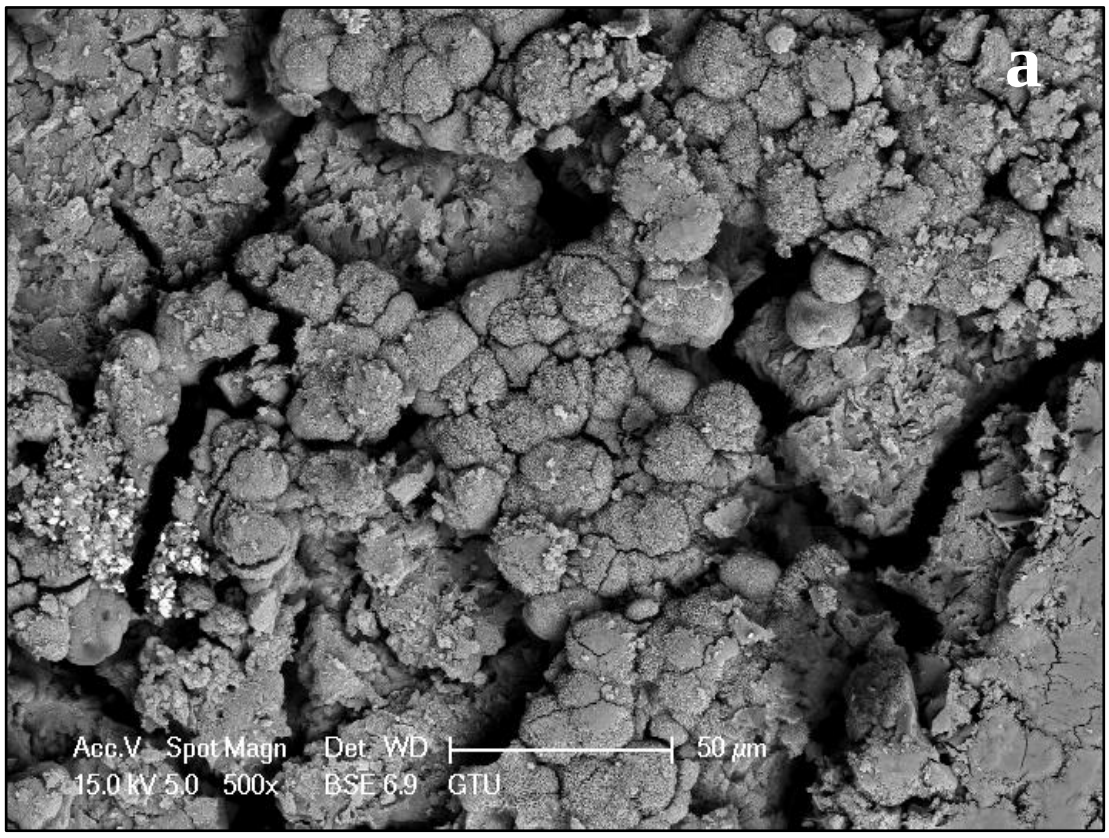
Atomik olarak %0,22 oranında Ca içeriğiyle en az Ca içeriğine sahip olan Mg-Sn-Ca üçlü alaşımına (Ca022), 4 hafta süreyle uygulanan YVS testlerinin ardından yapılan SEM incelemesine ait sonuçlar Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17.a.'da 1 hafta süreyle yapılan YVS testi ardından Ca022 alaşımının yüzey mikroyapı görüntüsü görülmektedir. Birbirine oldukça benzeyen, öbek öbek bir arada bulunan yapılar, oldukça belirgin, derin ve uzun çatlaklar ile birbirinden ayrılmaktadır. Yüzeyde küreselleşmeye başlayan ve başlamak üzere olan yeni yapıların oluşumu gözlenmektedir.

2 hafta süreyle YVS testine tabi tutulan Ca022 alaşımının yüzey SEM görüntüsünde ise küresel formdaki yapıların homojen bir şekilde bütün yüzeyi kapsadığı görülmektedir (Şekil 4.17.b.) Bu yapılar arasında kimi yerlerde yükseklik farkı da olduğu, üst üste ve katman katman birikmelerin gerçekleştiği gözlenmektedir. Ayrıca aşırı olmamakla birlikte yüzeyde kılcal çatlaklar mevcuttur.

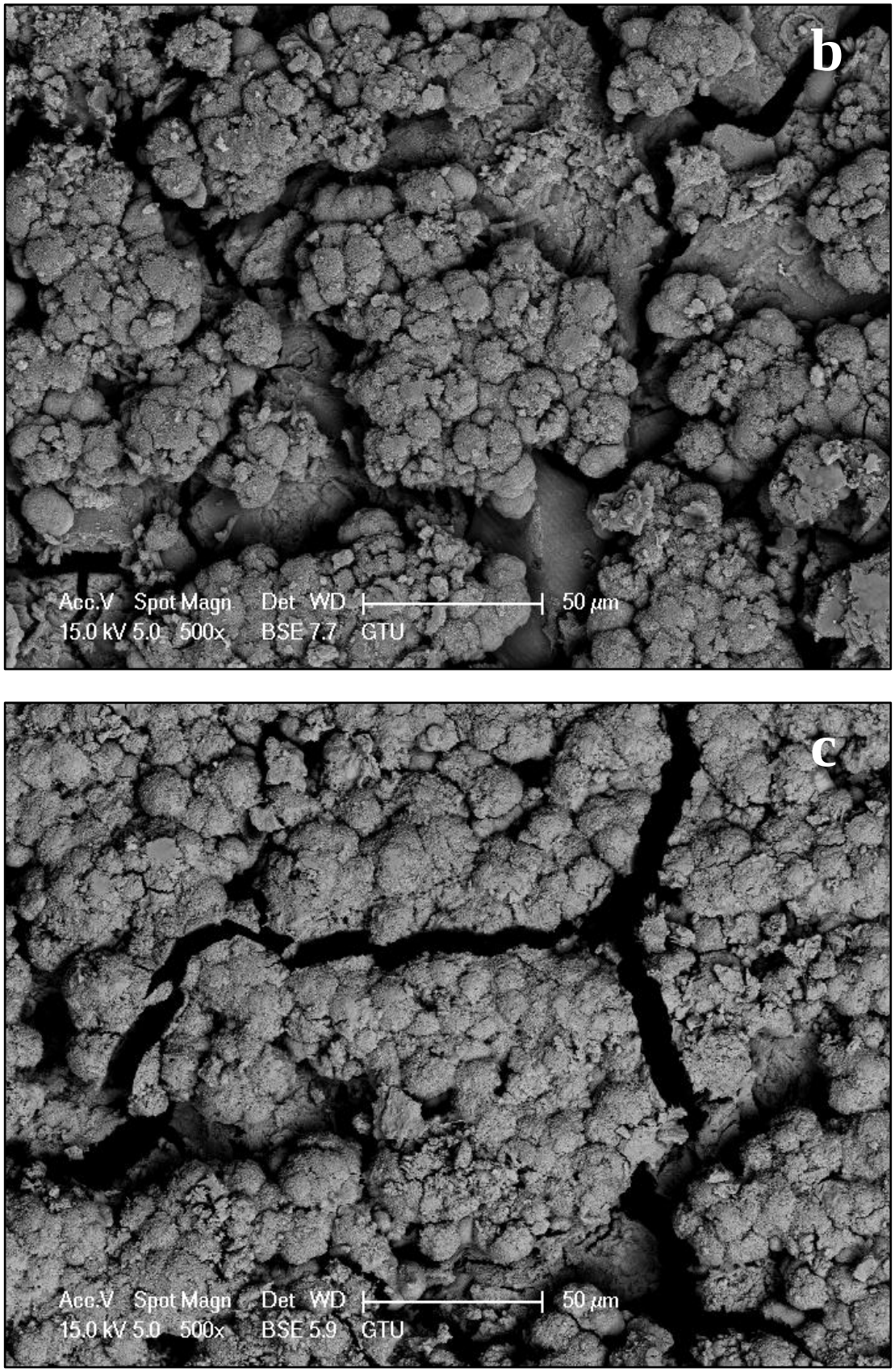
Şekil 4.17.c'de Ca022 alaşımının üç hafta süreyle YVS testi uygulandıktan sonra yapılan yüzey SEM analizinin görüntüsü yer almaktadır. Çatlakların dağılımı olarak Şekil 4.17.a.'ya oldukça benzeyen bir yapıya sahiptir. Ancak bununla birlikte

Şekil 4.17.a'nın aksine yüzeyde küresel formdaki yapılar tamamen oluşmuştur. Hatta bazı küresel yapıların üzerinde de mikroçatlakların var olduğu gözlenmiştir.

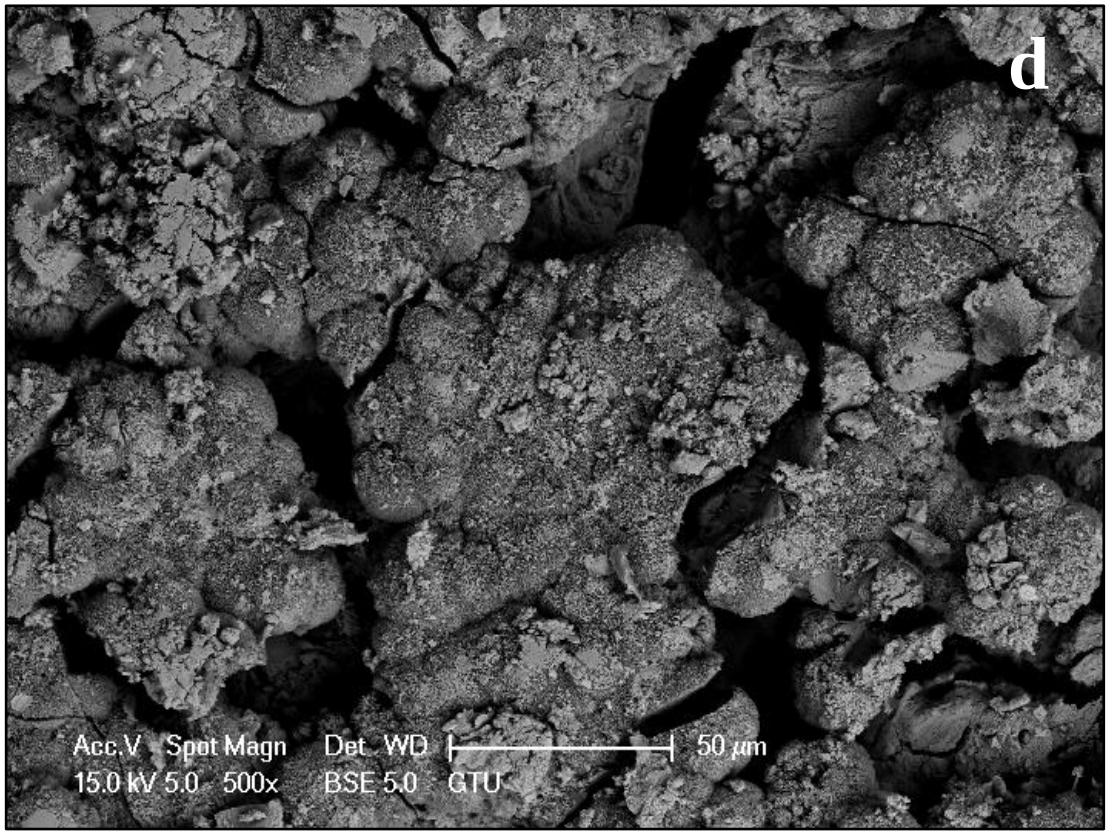
4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yapılan SEM incelemesinde ise yüzeyin yoğun bir şekilde küresel şekilli yapılar ile kaplı olduğu görülmektedir. Ancak bazı bölgelerde küresel yapıların ezildiği, bazı yerlerde ise iğnesel forma dönüştüğü göze çarpmaktadır. Yüzeyde çatlakların varlığı devam etmektedir (Şekil 4.17.d.).



Şekil 4.18: Ca054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.



Şekil 4.18: Devam.



Şekil 4.18: Devam.

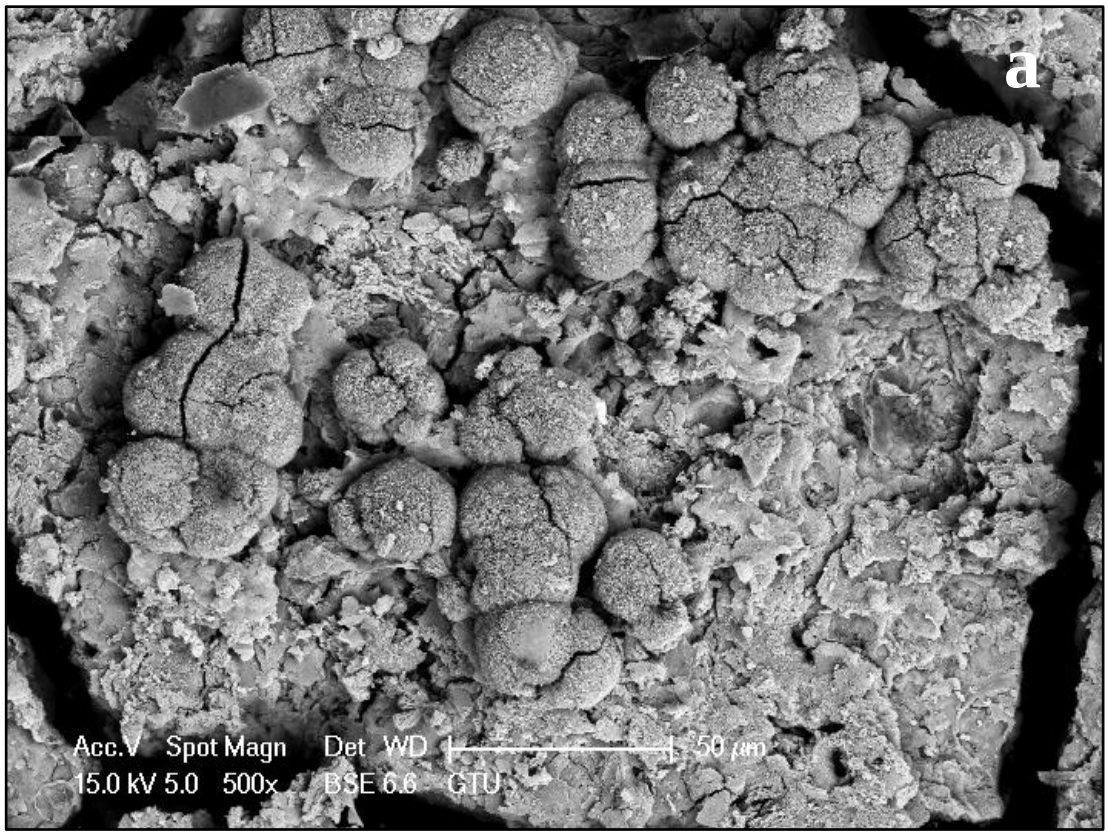
Atomik olarak %0,54 oranında Ca içeren Mg-Sn-Ca alaşımına (Ca054), 4 hafta süreyle YVS testi uygulandıktan sonra yapılan yüzey SEM incelemesinin sonuçları Şekil 4.18'de paylaşılmıştır. Genel olarak yüzey iki kat şeklinde gözlenmektedir. İlk katta daha çok köşeli geometrilere sahip düzlemsel bir tabaka bulunmaktadır. Bu tabakanın üzerinde ise küresel geometriye sahip, öbekleşmiş, karnabaharı andıran yapılar bulunmaktadır.

Şekil 4.18.a, 1 hafta süreli YVS testinin ardından yüzeyden alınan SEM görüntüsüdür. 1 haftalık YVS testinin ardından, Şekil 4.17'de verilen Ca022 numunesinin SEM sonuçlarına kıyasla yüzeydeki birikmenin daha hızlı başladığı tespit edilmiştir. Görüntün sağ alt kısmında bazı küresel yapıların ezildiği de gözlenmiştir. Bu durumun SEM görüntüleri öncesinde uygulanan FTIR analizi sırasında numunelerin yüzeyine yapılan fiziksel temas sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

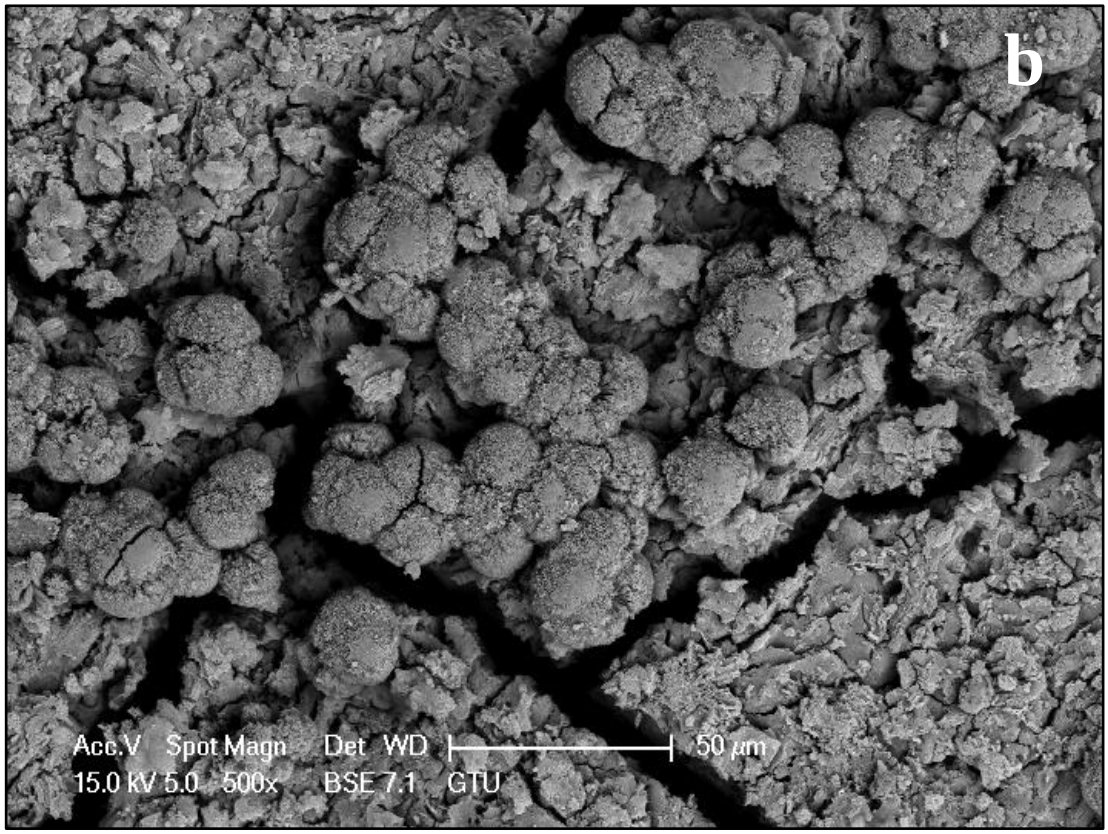
2 hafta süreli YVS testinin ardından ise yüzeydeki birikmenin hemen hemen bir haftayla aynı homojenlikte ve dağılımda olduğu gözlenmiştir. Yüzey yapısı da oldukça benzerdir (Şekil 4.18.b).

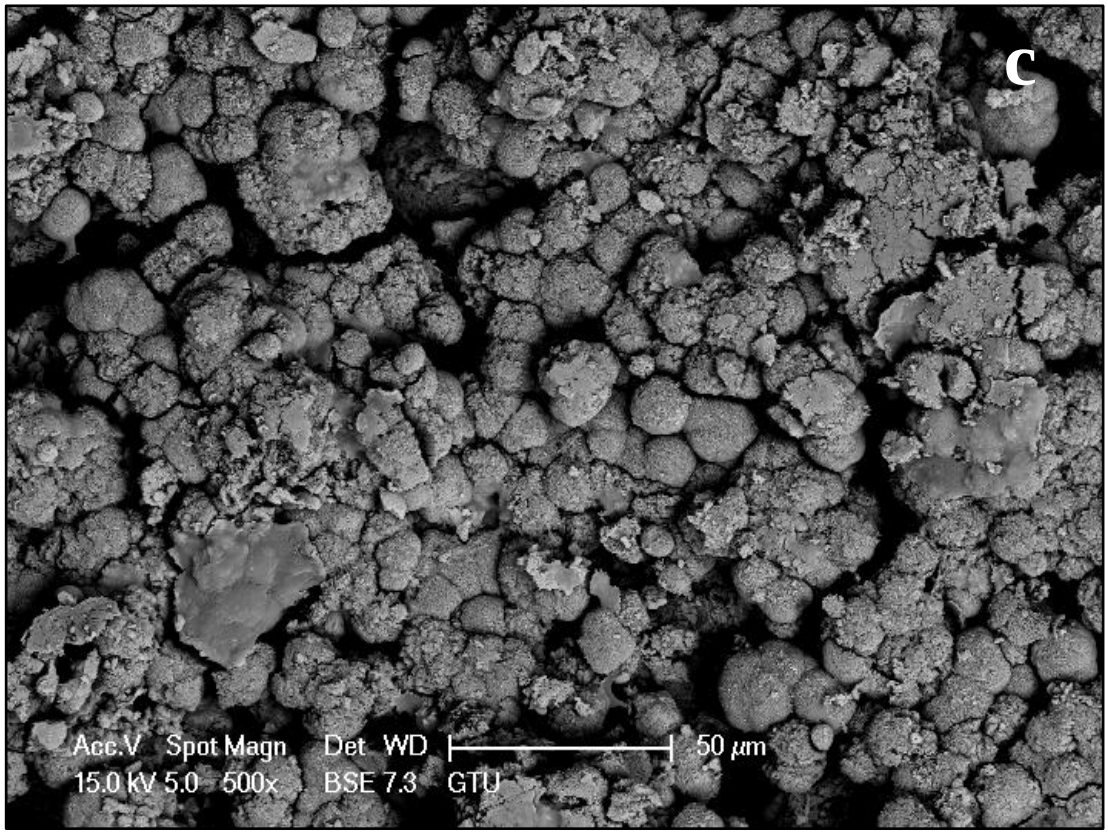
3 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeyde belirgin ve derin çatlaklar meydana gelmiştir. Yüzeydeki iki katlı görüntü kaybolmuş, küresel şekilli yapılar bütün yüzeyi kaplamıştır (Şekil 4.18.c).

Şekil 4.18.d.'de 4 hafta süreyle YVS testi yapılan Ca022 alaşımlarının yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Yüzeyde yer alan küresel geometriler varlığını sürdürmüş, ancak kür yüzeyleri daha önceki haftalardaki gibi net olmamakla beraber, iğnesel bir görünüme sahip olmuştur. Bazı bölgelerdeki küresel yapılar ise ezilmişlerdir.

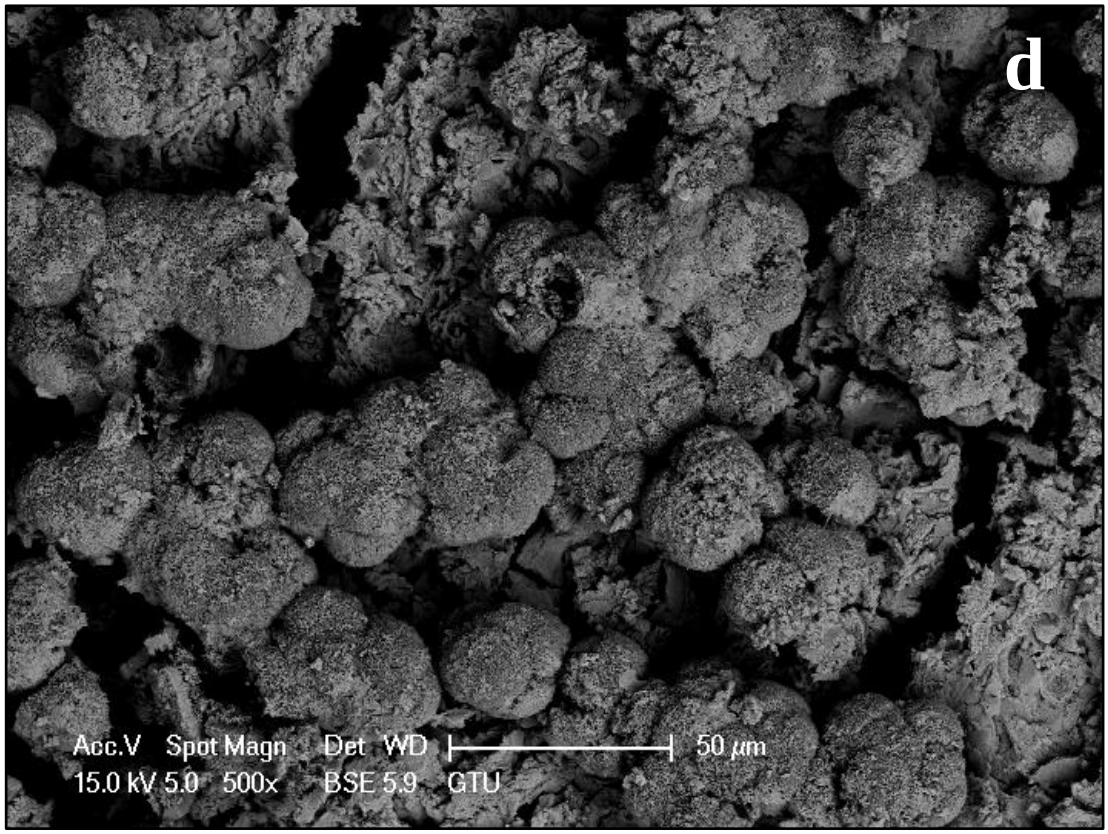


Şekil 4.19: Ca086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.





Şekil 4.19: Devam.



Şekil 4.19: Devam.

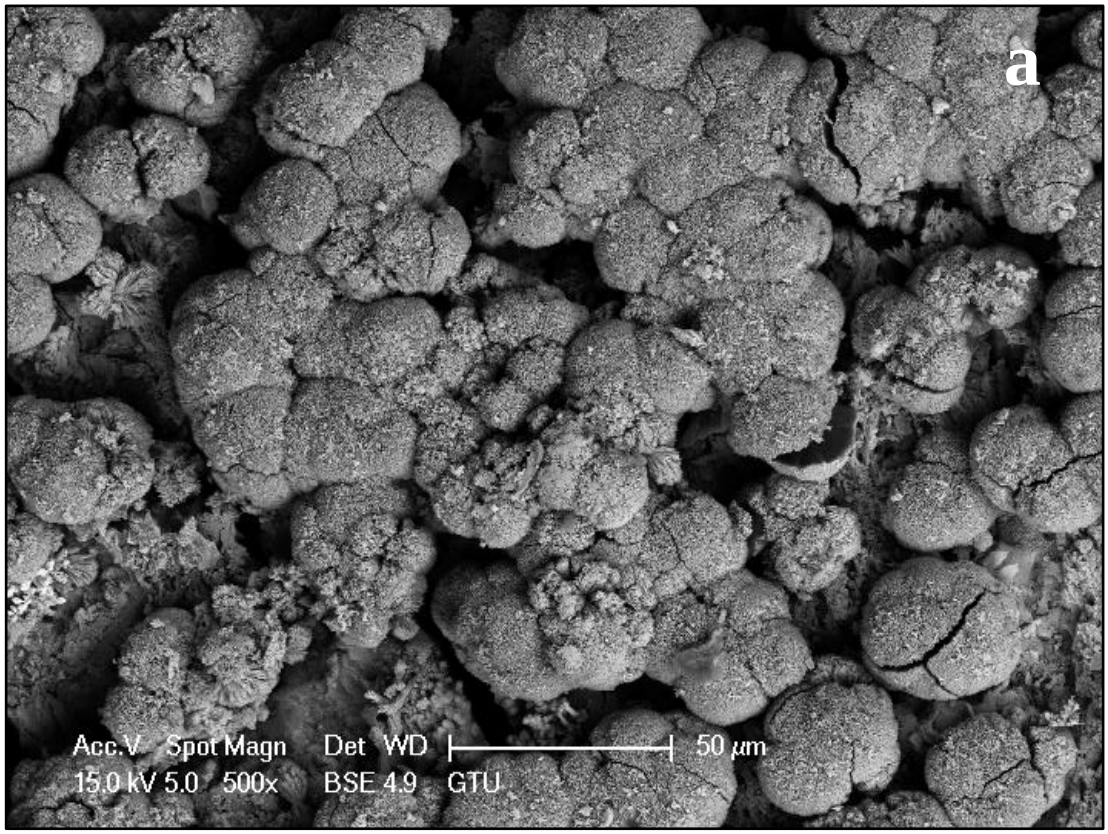
Kompozisyonunda atomik olarak %0,86 oranında Ca içeren Mg-Sn-Ca alaşımının (Ca086) 4 hafta süreyle uygulanan YVS testlerinin ardından yapılan yüzey SEM incelemelerine ilişkin mikroyapı fotoğrafları Şekil 4,19'da paylaşılmıştır. YVS süresinin uzamasıyla beraber yüzeyde meydana gelen küresel geometriye sahip yapılarda artış gözlenmiştir.

Şekil 4.19.a.'da 1 hafta süreyle, Şekil 4.19.b.'de ise 2 hafta süreyle YVS testi yapılan Ca086 alaşımlarının yüzeyden SEM ile alınan mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. İlk iki haftada yer alan mikroyapı görüntüleri oldukça benzer özellikler göstermektedir. Yüzeyde iki katlı denebilecek bir oluşum meydan gelmiştir. Alt katta, yaprak veya pul şeklinde karmaşık geometriye sahip sürekli bir tabaka vardır. Bunun üzerinde ise küresel şekilde, birbirine yapışık ve bazı bölgelerde öbek öbek toplanmış yapılar mevcuttur. Bu yapıların uçları daha çok iğnesel görünümdedir ve yapıların üzerinde mikroçatlaklar vardır. Ayrıca yüzeyde geniş çatlaklar görülmektedir.

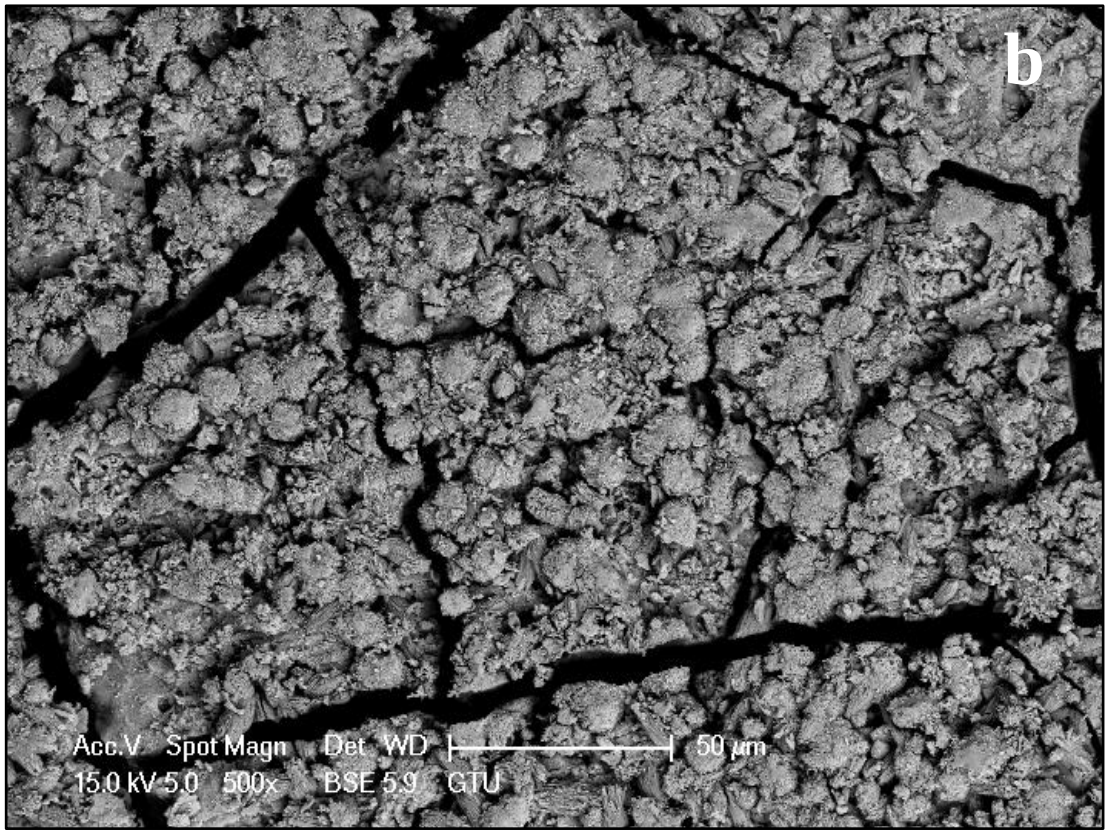
3 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yapılan yüzey SEM incelemesinden alınan mikroyapı fotoğrafı Şekil 4.19.c.'de verilmiştir. İlk iki haftaya

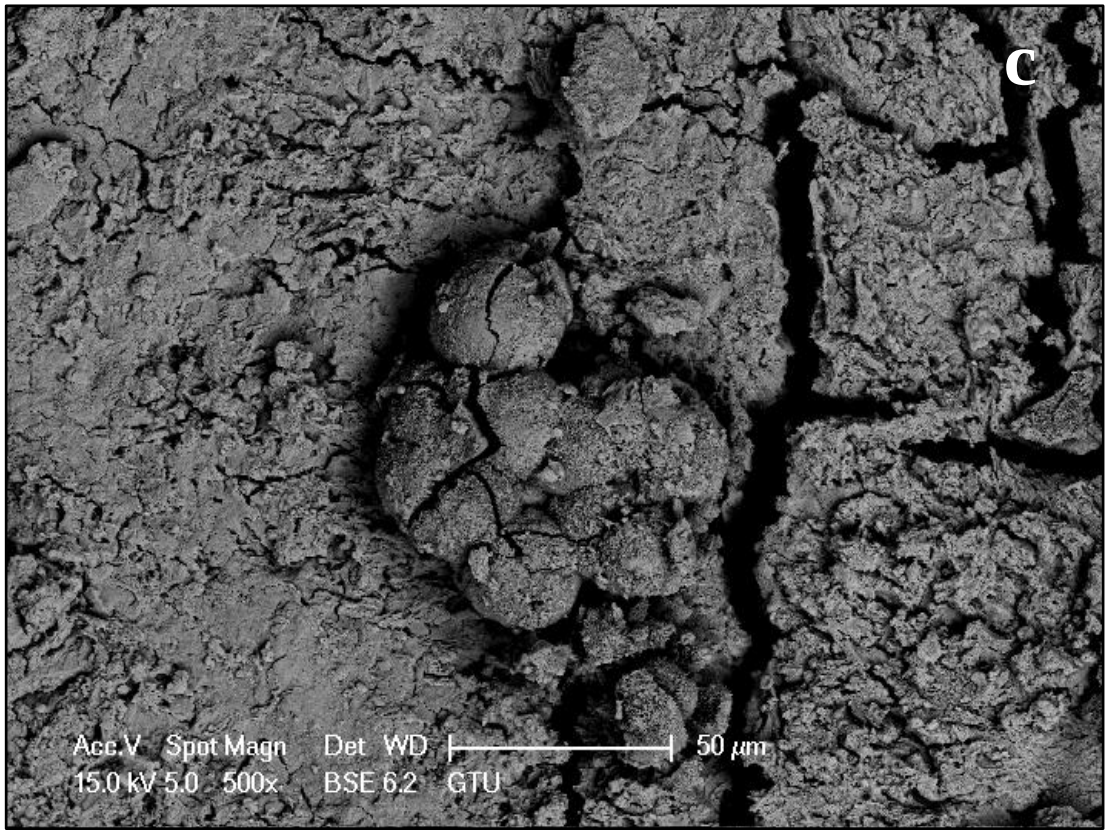
kıyasla burada yer alan küresel şekilli yapılar daha küçük çaptadır. Yaprak şeklindeki sürekli tabaka yok olmuş ve yüzey tamamen küresel yapılarla kaplanmıştır. Diğer bazı numunelerde de gözlendiği gibi, kimi bölgelerde bu yapıların ezildiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.19.d.'de, 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından Ca086 alaşımının yüzeyinden alınan SEM görüntüsü paylaşılmıştır. Burada da hem düz ve sürekli tabaka hem de küresel yapılar bir arada bulunmaktadır. Rastgele yönlerde büyüyen, iğnesel morfolojiye sahip birçok yapının gittikçe kabalaşarak, daha yoğun küresel geometride yapıları oluşturduğu anlaşılmaktadır.

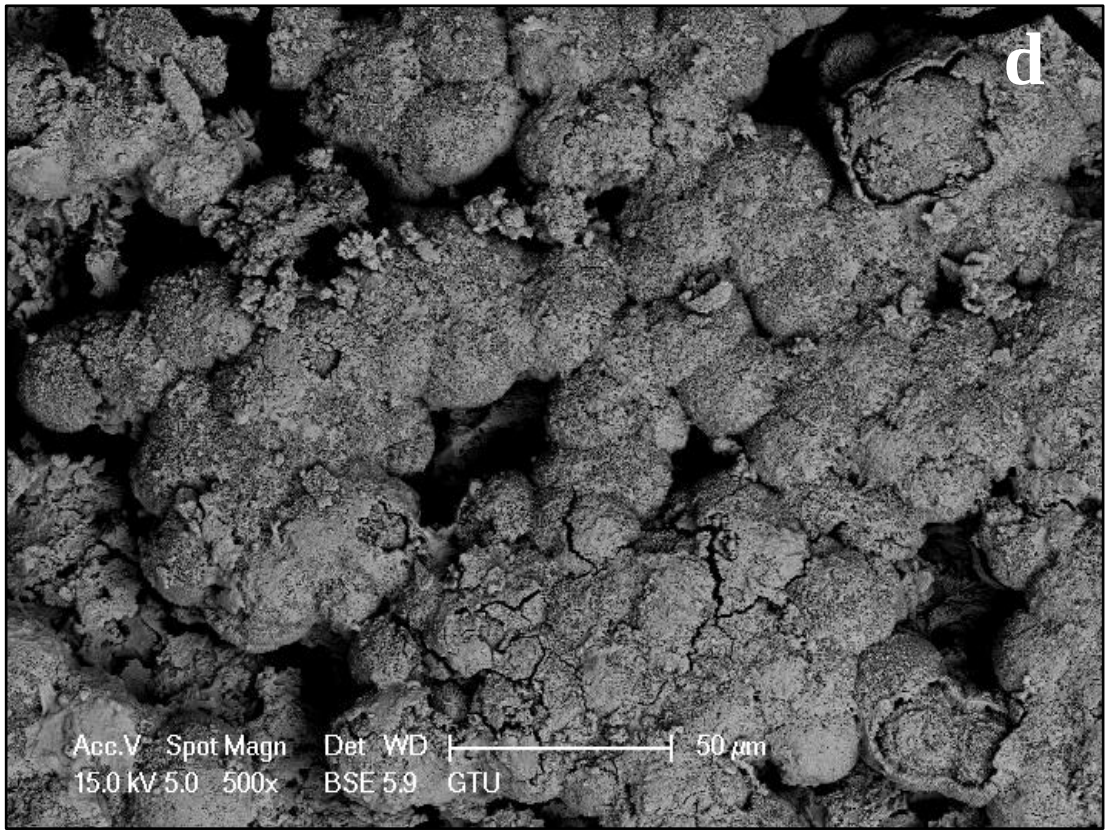


Şekil 4.20: Ca112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.





Şekil 4.20: Devam.



Şekil 4.20: Devam.

Atomik olarak %1,12 oranında Ca içeriğine sahip olan Mg-Sn-Ca alaşımının (Ca112), 4 hafta süreyle yapılan YVS testlerinin ardından uygulanan SEM incelemesine ait mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.20'de verilmiştir.

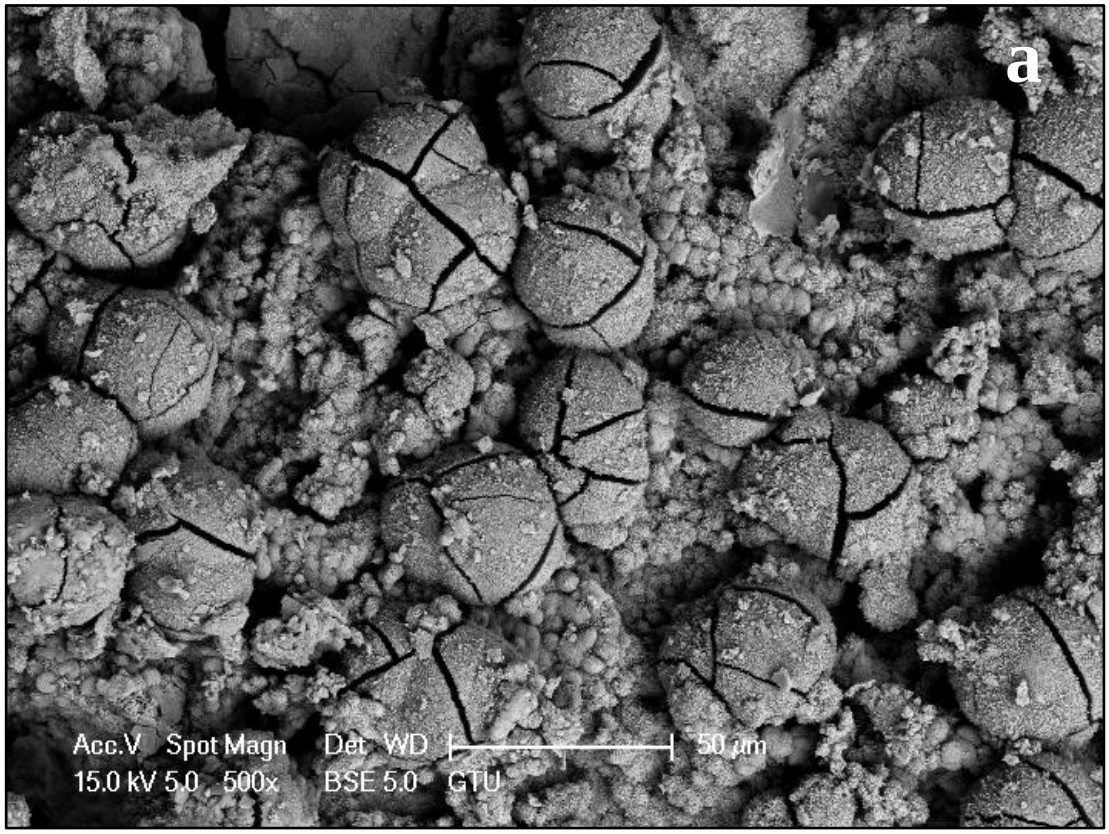
1 haftanın ardından yüzeyde oldukça yoğun ve büyük öbekler halinde, küresel geometriye sahip olan yapıları görmek mümkündür. Bazı küresel yapıların üzerinde çatlaklar mevcuttur (Şekil 4.20.a).

Şekil 4.20.b.'de 2 hafta süreyle YVS testi yapılan Ca112 alaşımının yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. 1 haftalık YVS testine kıyasla yüzeydeki küresel şekilli yapıların neredeyse kaybolduğunu, onların yerini, sürekli bir plaka halinde uzanan, yaprak veya pul şekline sahip yapıların aldığını söylemek mümkündür. Bu yapıların arasında boyutça küçük, sayıca az miktarda küresel geometriye sahip yapılar da vardır. Yüzeyde var olan çatlaklar da dikkat çekmektedir.

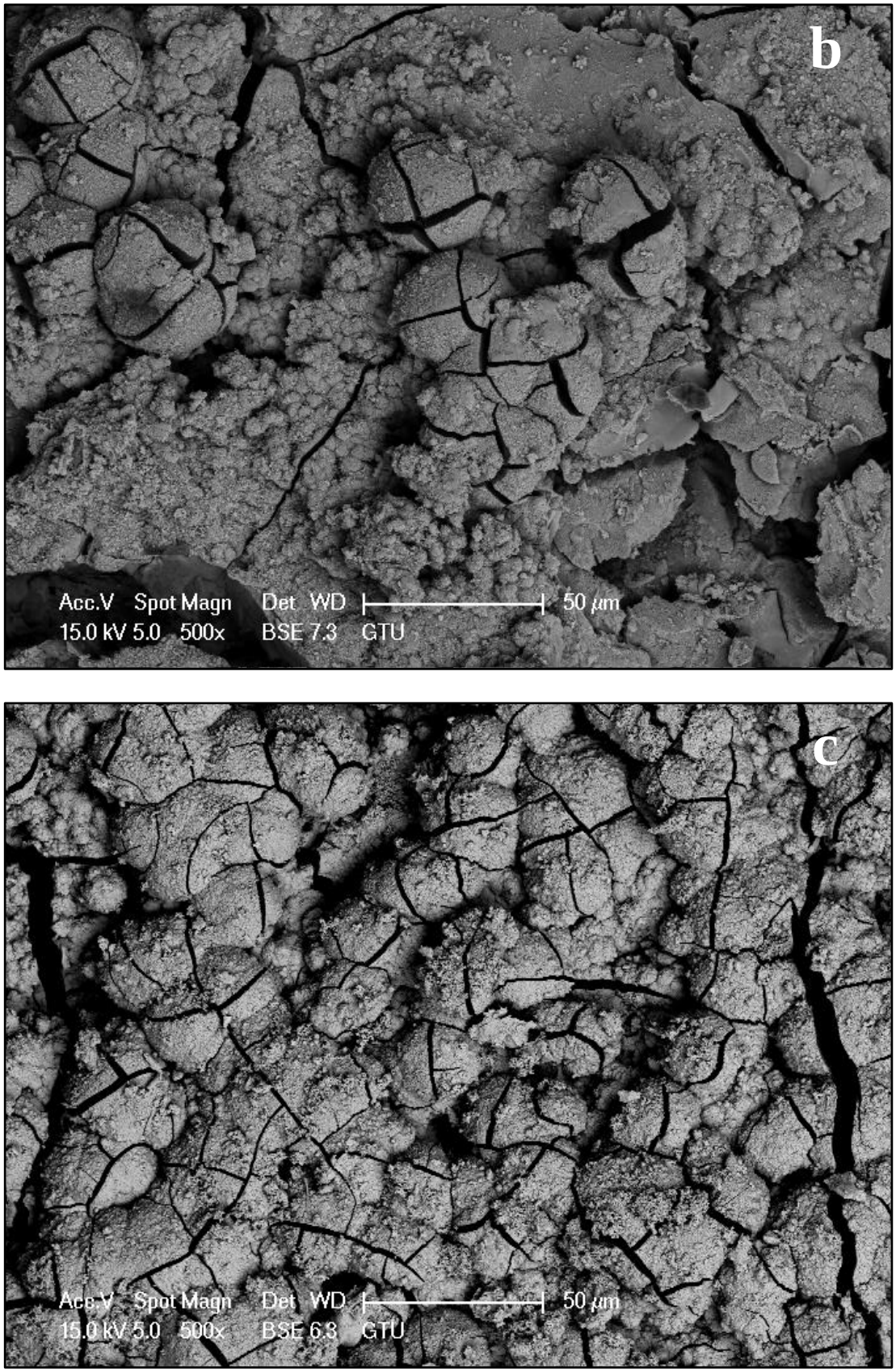
3 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından uygulanan yüzey SEM incelemesinde ise hem yaprakçık şeklinde uzanan yapılar hem de küresel geometriye sahip yapılar bir arada görülmüştür. Yüzeyde, yaprakçık şeklindeki yapıların olduğu

bölgelerde, küresel geometrili yapıların dökülmüş olabileceği düşünülmektedir. Diğer numunelerde olduğu gibi mikroyapıda çatlaklar da bulunmaktadır.

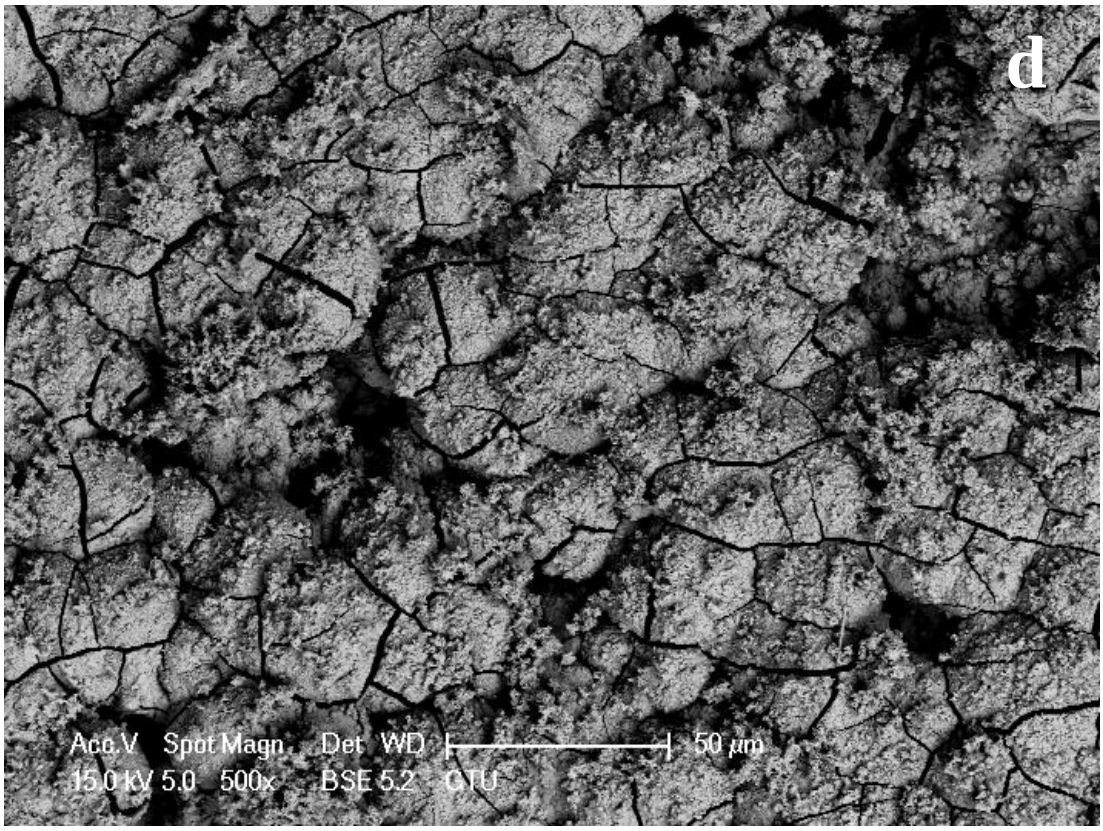
Şekil 4.20.d.'de ise 4 hafta süreyle YVS testinin ardından yüzey SEM incelemesi yapılan Ca112 alaşımının mikroyapı fotoğrafı paylaşılmıştır. Burada yüzey neredeyse tamamen küresel şekle sahip yapılar ile yoğun bir şekilde kaplanmıştır. Bu yapıların yüzeyi daha çok iğnesel bir formdadır. Bazı küresel şekilli yapılar ise ezilmiştir.



Şekil 4.21: Ca2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.



Şekil 4.21: Devam.



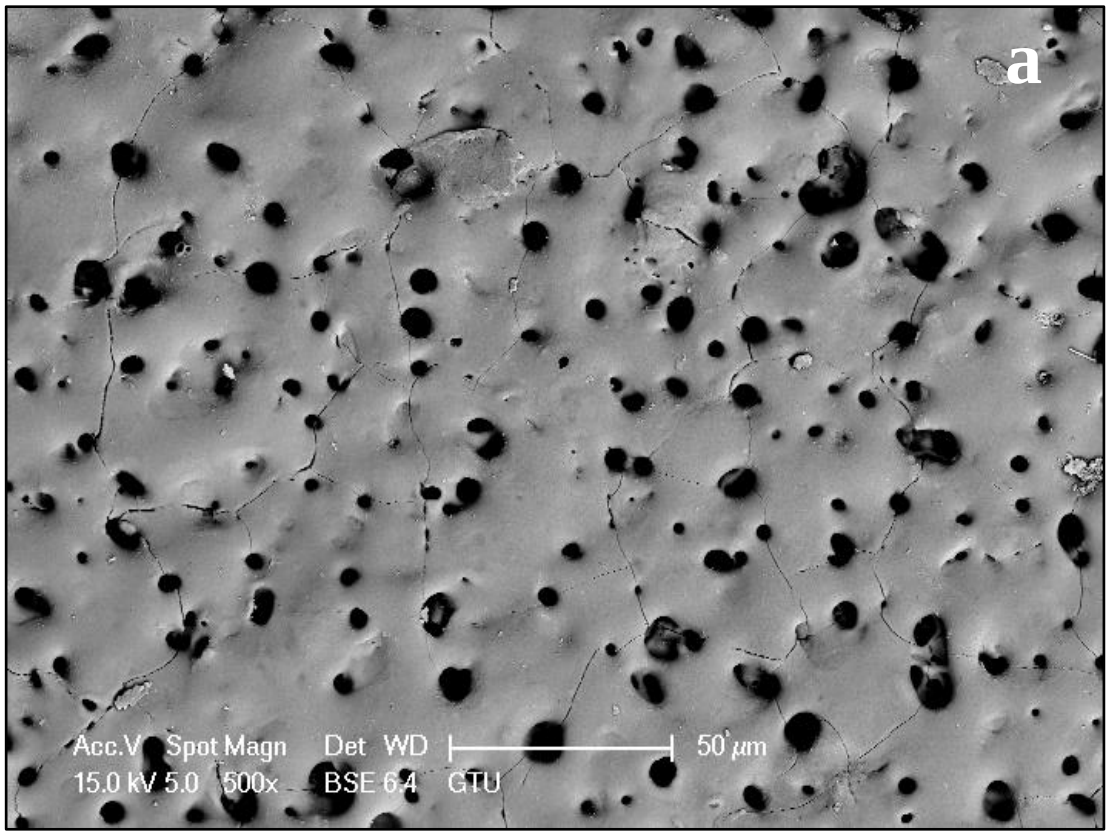
Şekil 4.21: Devam.

Kompozisyonunda atomik olarak %2 oranında Ca içererek, en zengin Ca içeriğine sahip olan Mg-Sn-Ca üçlü alaşımının (Ca2), 4 hafta süreyle YVS testine tabi tutulmasının ardından yüzeyden yapılan SEM incelemelerine ilişkin elde edilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.21'de sunulmuştur. Diğer kompozisyondaki yüzey görüntülerinden farklı olarak Ca2 alaşımında yüzeyde oluşan küresel yapılar biraz daha birbirinden ayrılarak, daha büyük bir hal almıştır.

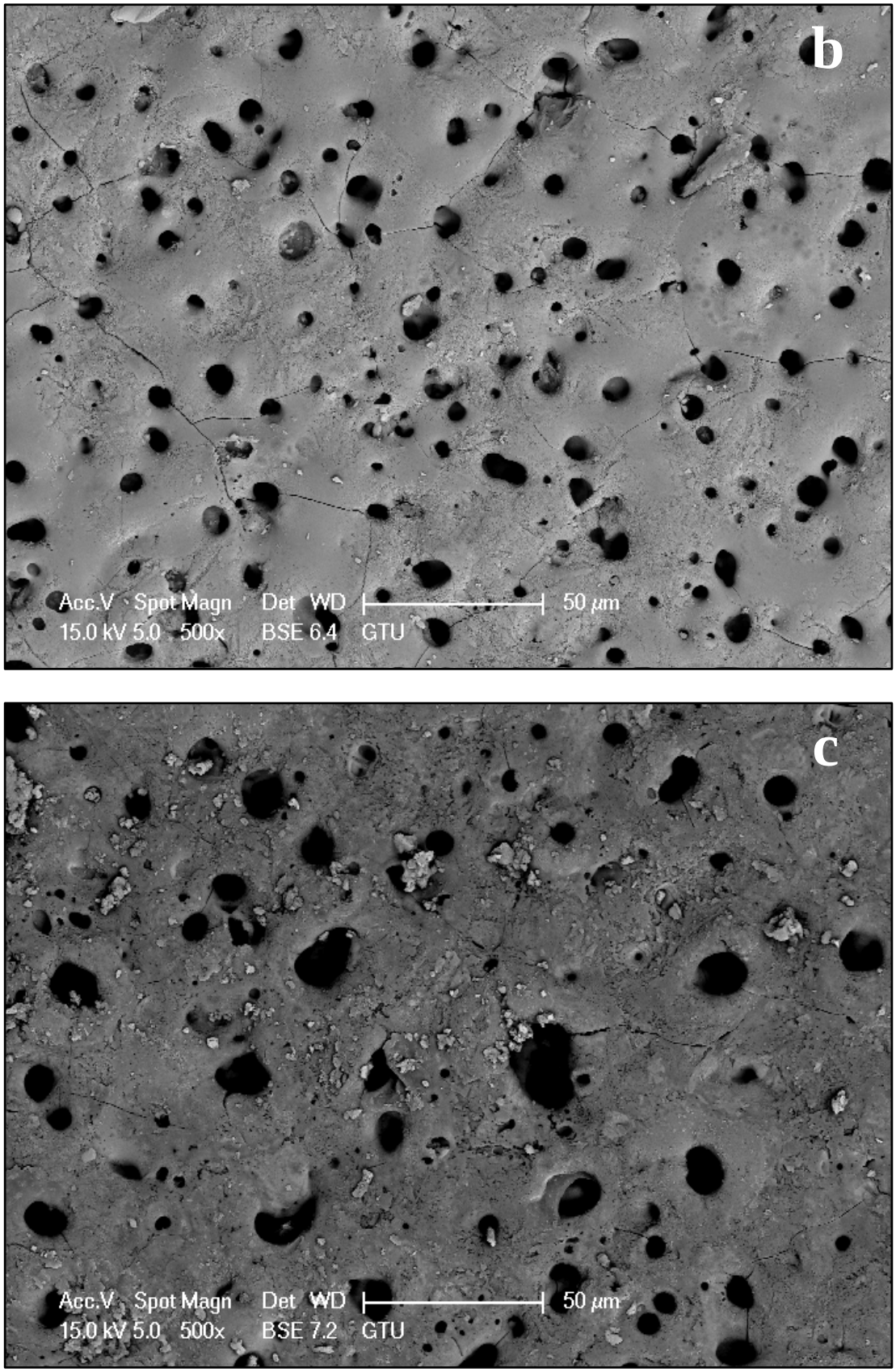
1 hafta ve 2 hafta süreyle YVS testi yapılmış Ca2 alaşımlarının morfolojileri benzerdir. Şekil 4.21.a'da, 1 hafta süreyle, Şekil 4.21.b.'de ise 2 hafta süreyle YVS testi uygulanmış ve ardından yüzey SEM incelemesi yapılmış Ca2 alaşımının mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Daha önceki görüntülerde karnabahar görüntüsü olarak tanımlanan küresel geometrili şekiller burada varlığını sürdürmüş ancak, birbirlerinden ayrılarak daha müstakil bir küre halini almış, adeta kurabiyeye benzemektedirler. Küresel geometriye sahip yapıların üzerinde çatlaklar mevcuttur. Ancak düşük Ca oranına sahip alaşımların yüzeyinde gözlenen iri çatlaklara, Ca2 alaşımında rastlanılmamaktadır. Bu küresel yapıların hemen çevresinde, bazılarının ise üzerinde noktasal yapılar bulunmaktadır.

Ca2 alaşımına 3 hafta ve 4 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından yapılan yüzey SEM incelemeleri sırasıyla Şekil 4.21.c. ve Şekil 4.21.d' de verilmiştir. Birbirine benzeyen bu iki mikroyapıda, ilk iki haftaya kıyasla küresel geometrili yapıların sınırları daha belirsizdir. Bu yapıların etrafında ve hatta üzerlerinde küçük, ince yapılı ve şekilsiz birikintiler mevcuttur. Küresel şekilli yapıların boyutları küçülmüş, sayıları ise artmıştır.

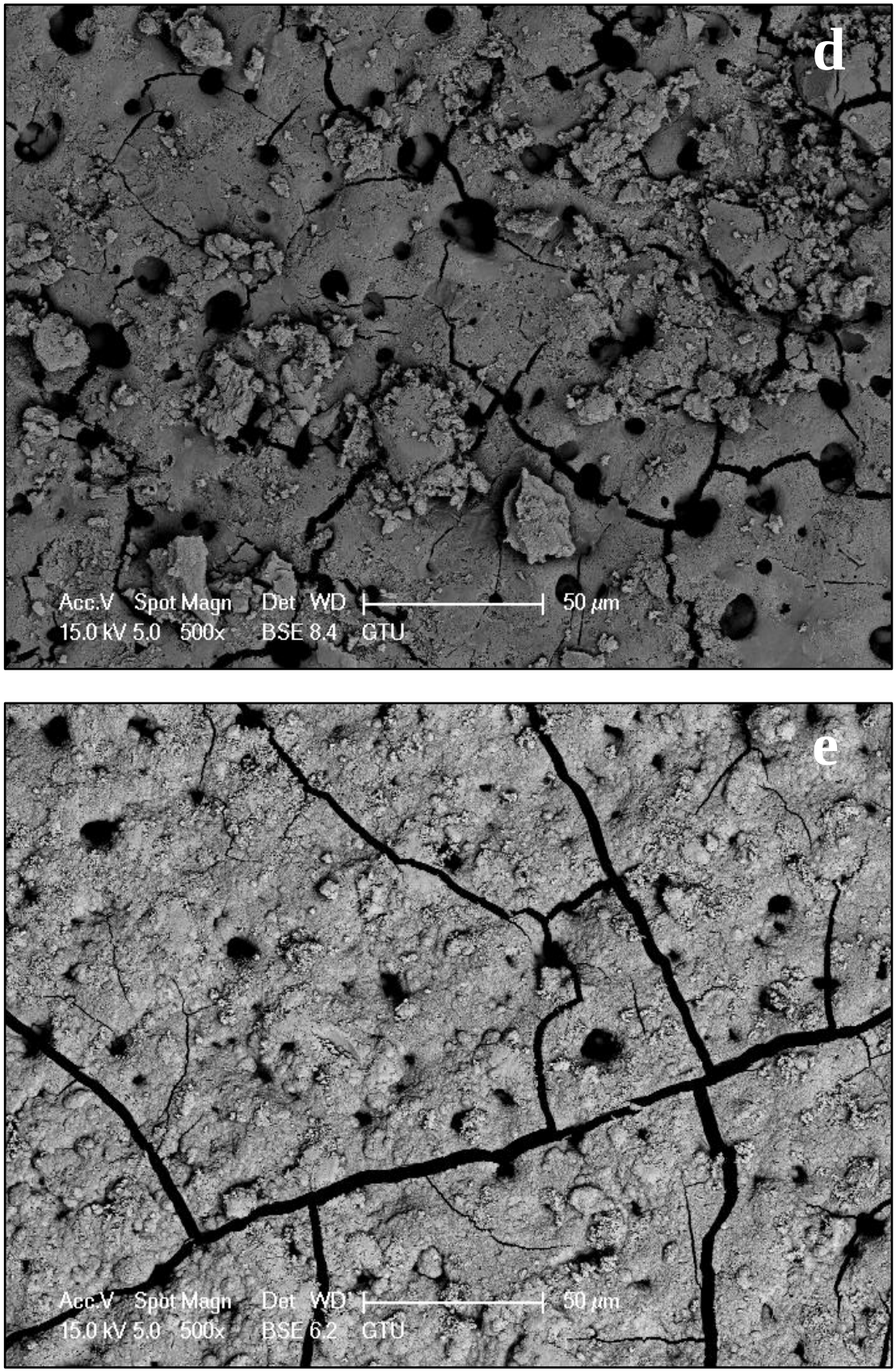
4.7.2. MAO Kaplı Ca Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi



Şekil 4.22: MAO ile kaplanmış Ca022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.22: Devam.



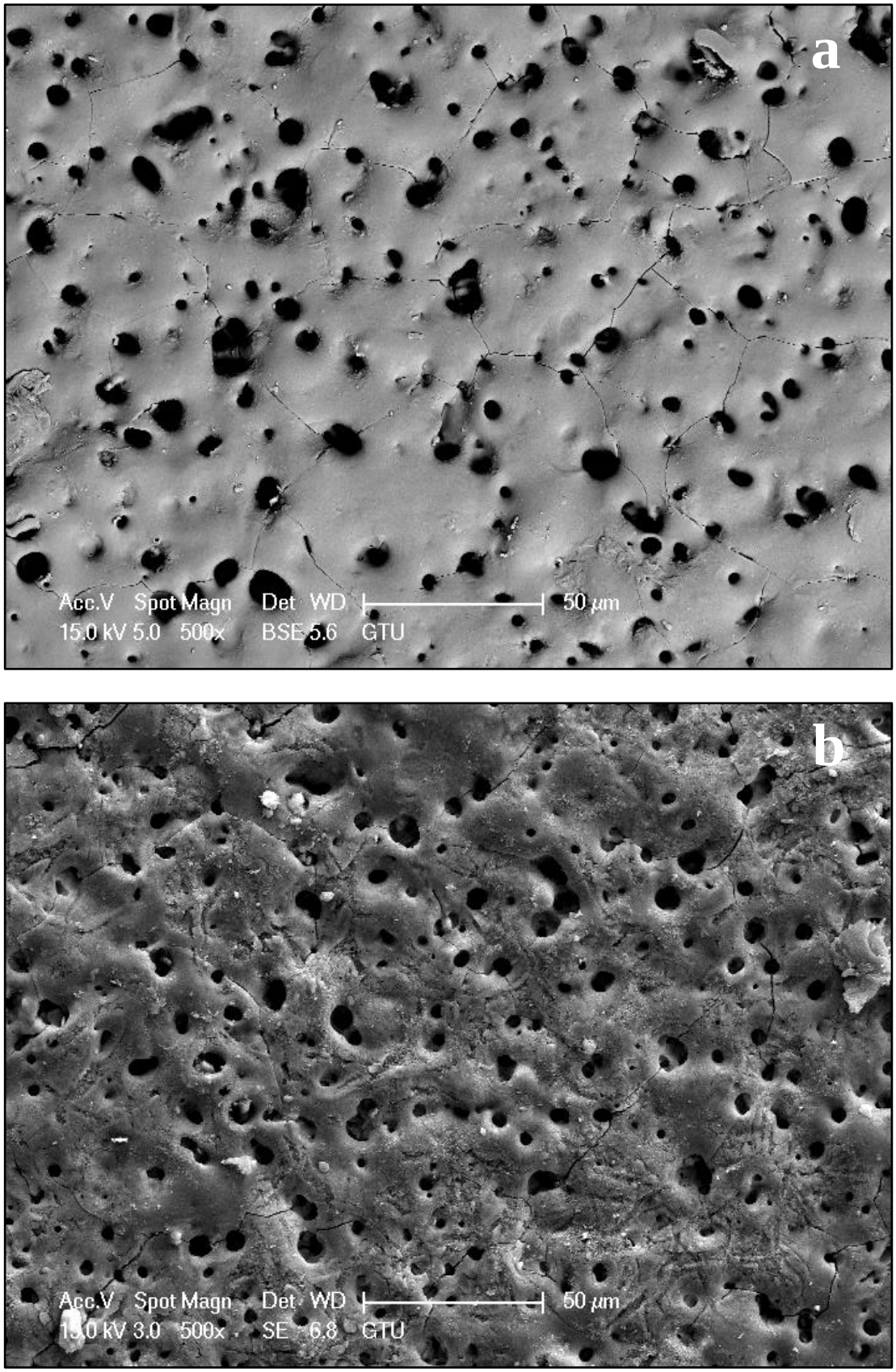
Şekil 4.22: Devam.

MAO ile kaplanmış, kompozisyonunda atomik olarak %0,22 oranında Ca içeren Mg-Sn-Ca alaşımının (CaM022), YVS testi öncesi ve 4 hafta süreyle yapılan YVS testi sonrası, yüzeyden alınan SEM görüntüleri Şekil 4,22'de verilmiştir.

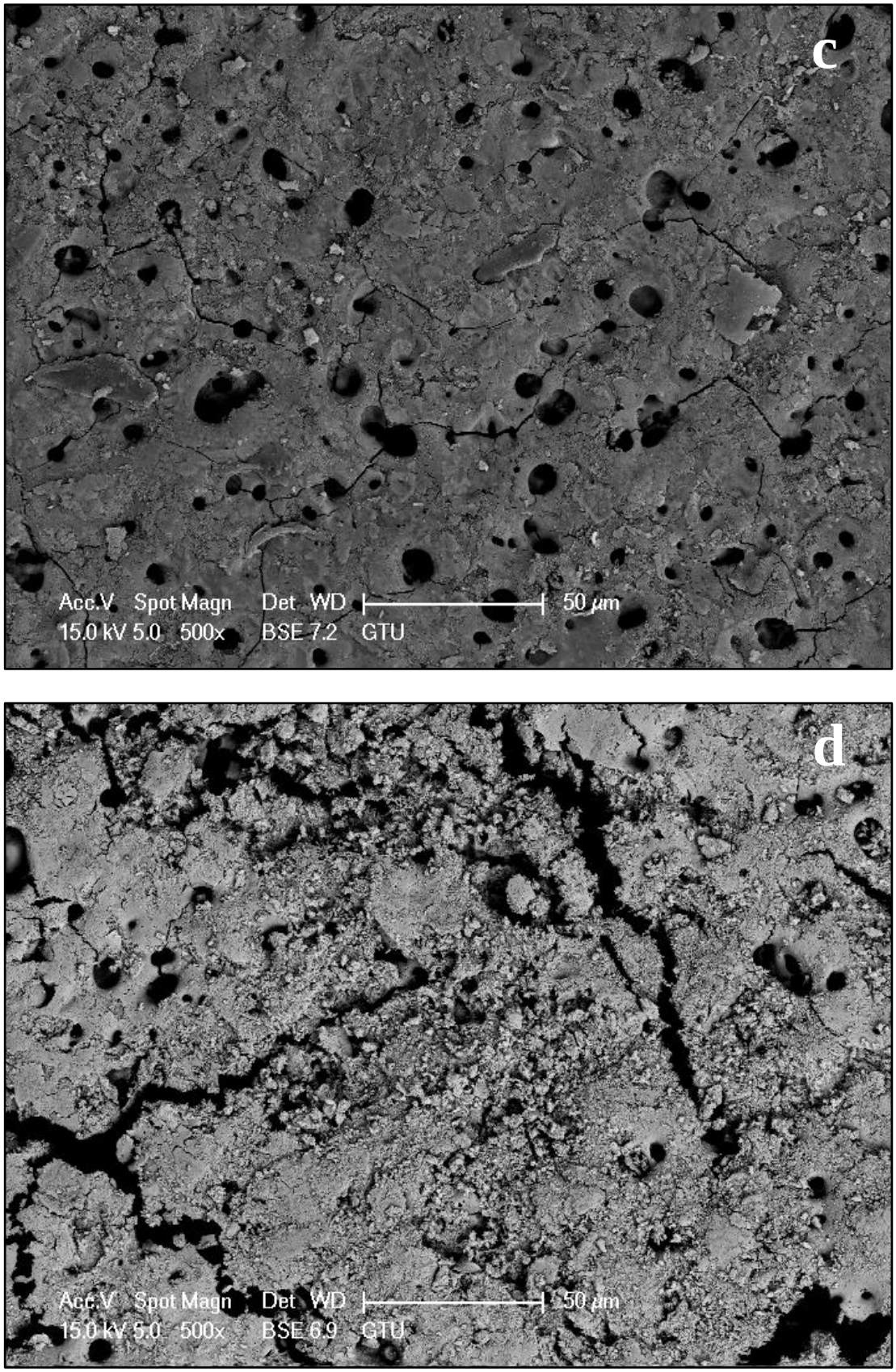
MAO ile kaplanan ve herhangi bir YVS testine tabi tutulmayan CaM022 alaşımının yüzeyi, görece parlak ve az pürüzlüdür. Yüzeyde çok sayıda, farkı boyutlarda ama küçük gözenekler vardır. Kaplamada, mikro çatlaklar gözlenmektedir (Şekil 4.22.a). Bu alaşıma 1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeydeki çatlakların ve gözeneklerin dağılımında çok büyük değişiklikler olmamıştır. Ancak mikroskobik olarak yüzey pürüzlülüğünün bozulduğu görülmektedir. Ayrıca genellikle gözeneklerin etrafında, yüzeyde yeni yapıların oluşmaya başladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.22.b).

İki hafta süreyle YVS testine tabi tutulan CaM022 alaşımının yüzeyinden yapılan SEM incelemesine dair mikroyapı fotoğrafı Şekil 4.22.c.'de paylaşılmıştır. MAO kaplama sonrası yüzeyde göze çarpan mikroçatlaklar, neredeyse kaybolmuştur. 1.hafta sonunda oluşmaya başlayan yeni yapılar, daha net bir şekilde görünmeye başlamış ve çökelti halini almıştır.

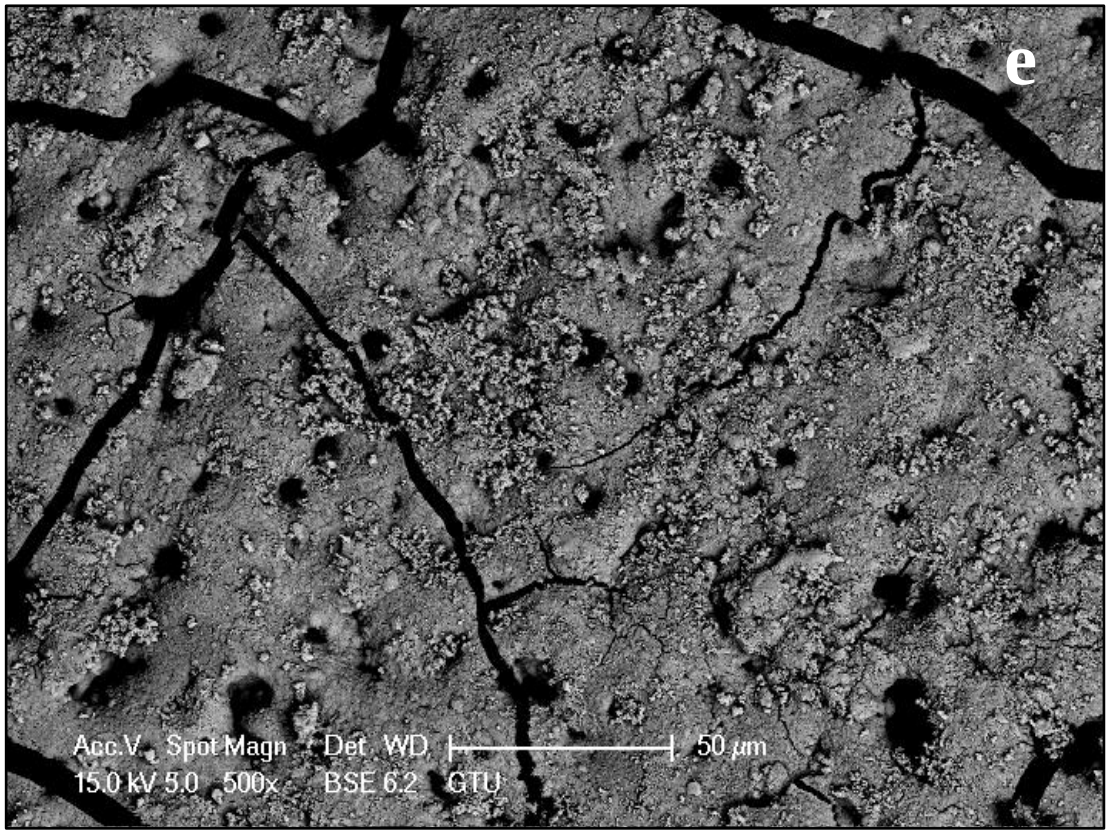
CaM022 alaşımının 3 hafta ve 4 hafta süreyle YVS testine tabi tutulduktan sonra SEM ile yapılan yüzey incelemesine ilişkin görüntüler, sırasıyla Şekil 4.22.d. ve Şekil 4.22.e.'de verilmiştir. 3 hafta sonunda yüzeyde ince film şeklinde yeni bir tabaka oluşmuştur. Oluşan bu tabakada kaplamadaki mikroçatlakların aksine, daha görünür ve derin çatlaklar meydana gelmiştir. Ayrıca yüzeyi tamamen kaplayan irili ufaklı ve oldukça net görülen çökeltiler mevcuttur (Şekil 4.22.d). 4 hafta süreli YVS testinin ardından ise yüzeydeki çatlakların uzunluğu, belirginliği ve derinliği artmıştır. Yüzeydeki kaplamadan kaynaklı gözenekler küçülmüş, sayıları azalmıştır. Yüzey, MAO kaplama yüzeyinden tamamen farklı olan bir film ile homojen bir şekilde sarılmıştır. MAO ile kaplanmayan Ca serisi alaşımlarında çoğu zaman ilk haftadan itibaren gözlenmeye başlanan karnabahar benzeri küresel morfolojideki yapıların, MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlarda 4 hafta sonunda belli belirsiz yeni oluşmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.22.e).



Şekil 4.23: MAO ile kaplanmış Ca054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.23: Devam.



Şekil 4.23: Devam.

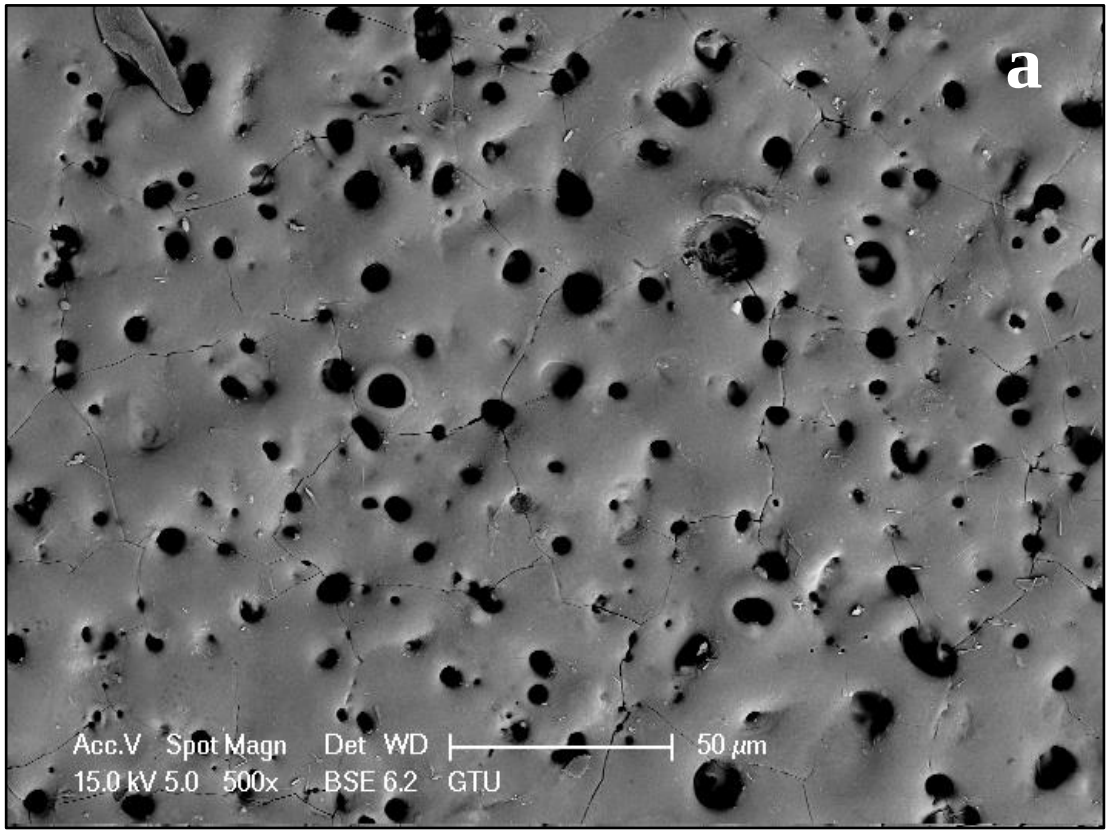
Kompozisyonunda atomik olarak %0,54 oranın Ca bulunan MAO ile kaplanmış Mg-Sn-Ca üçlü alaşımının (CaM054), YVS testi öncesi ve 4 hafta süreyle yapılan YVS testi sonrası alınan yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.23'te paylaşılmıştır.

Şekil 4.23.a, MAO ile kaplanmış CaM054 alaşımının SEM ile çekilmiş yüzey görüntüsüdür ve tipik bir MAO kaplı alaşım morfolojisine sahiptir. Yüzey, parlak ve gözeneklidir. Gözeneklerin boyutları küçük, sayıları ise fazladır. Yüzeyde, kılcal çatlaklar gözükmektedir.

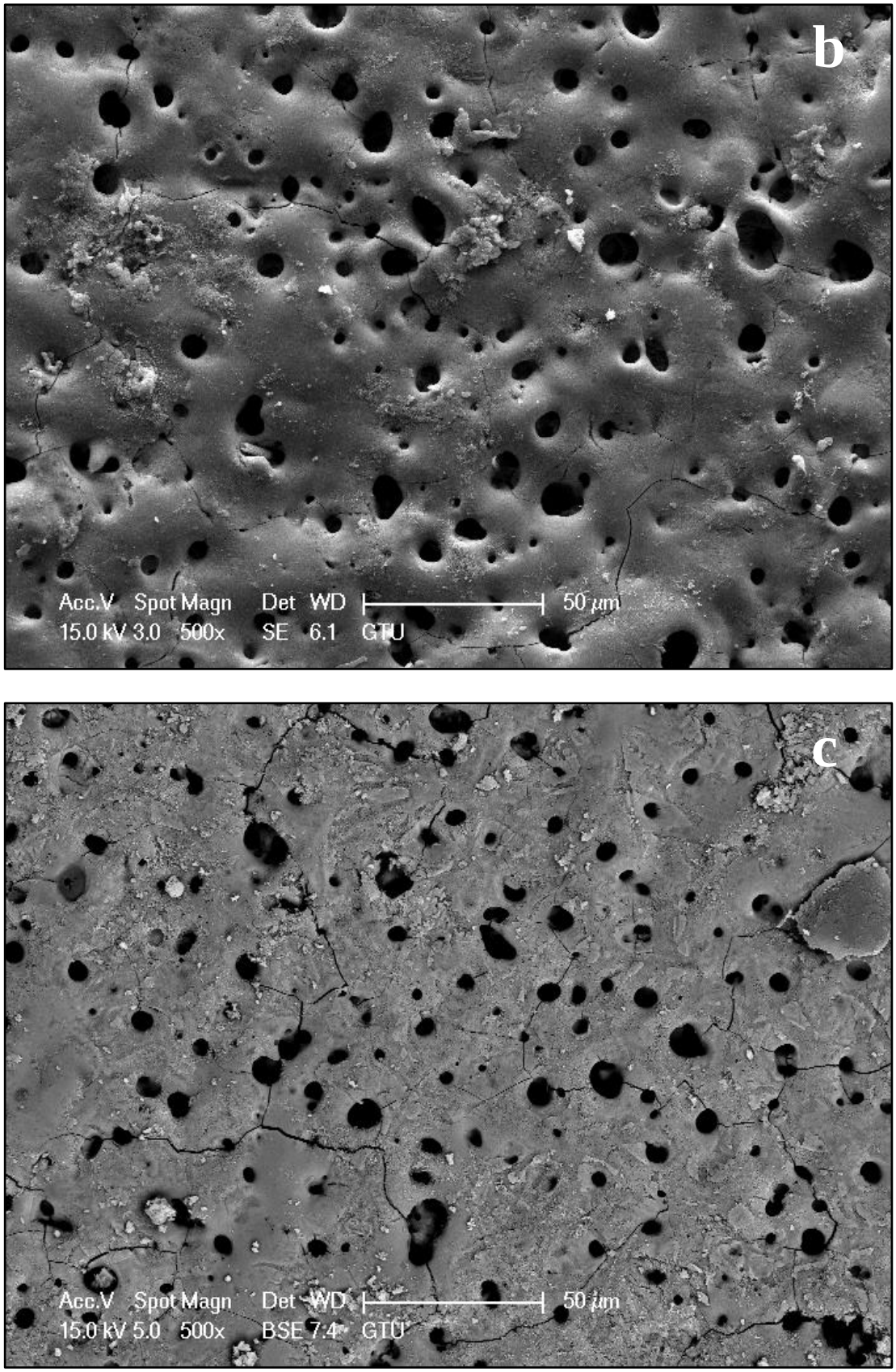
Bir hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yapılan SEM incelemesinde, yüzeydeki birikinti dolayısıyla, tipik MAO kaplı alaşım görüntüsünün bozulduğu gözlenmiştir. Yüzey pürüzlüdür, gözenekler daha da küçülmüştür. Yüzeydeki kılcal çatlaklar neredeyse kaybolmuştur. (Şekil 4.23.b.) İki hafta sonunda ise kılcal çatlakların yeniden oluşmaya başladığı ve yüzeyde küçük çökeltilerin oluşmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.23.c)

CaM054 alaşımının 3 hafta süreyle yapılan YVS testinden sonra yüzeyden alınan görüntüsü Şekil 4.23.d.'de, 4 hafta sonundaki yüzey SEM görüntüsü ise Şekil 4.23.e.'de verilmiştir. Birbirine benzer olan bu her iki görüntüde de yüzeydeki

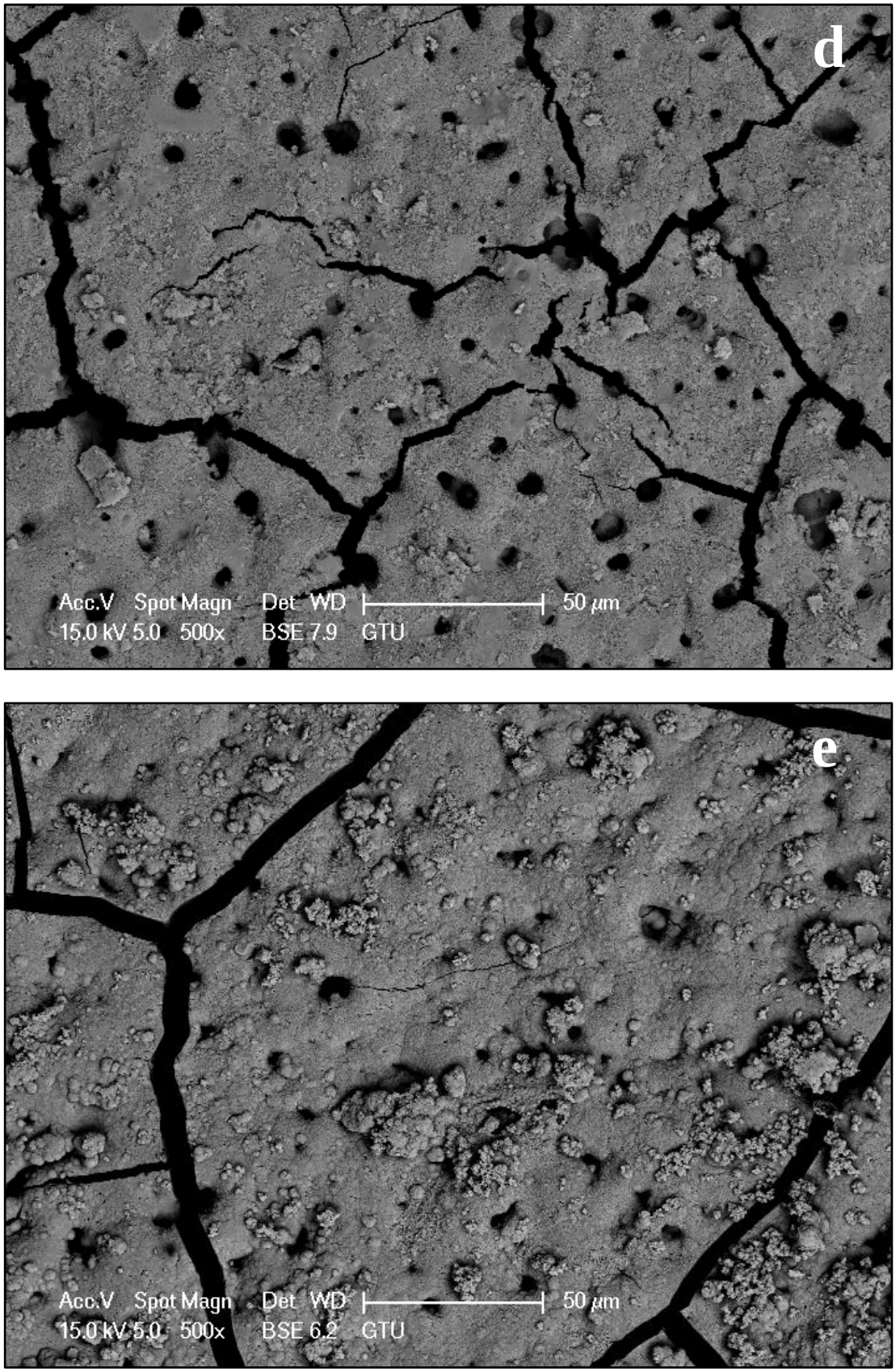
çatlaklar belirginleşmiş ve derinleşmiştir. Yüzeye fiziksel olarak bağlı ve tamamen şekilsiz, küçük, ince yapılı çökeltiler tüm mikroyapıyı kaplamıştır.



Şekil 4.24: MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.24: Devam.



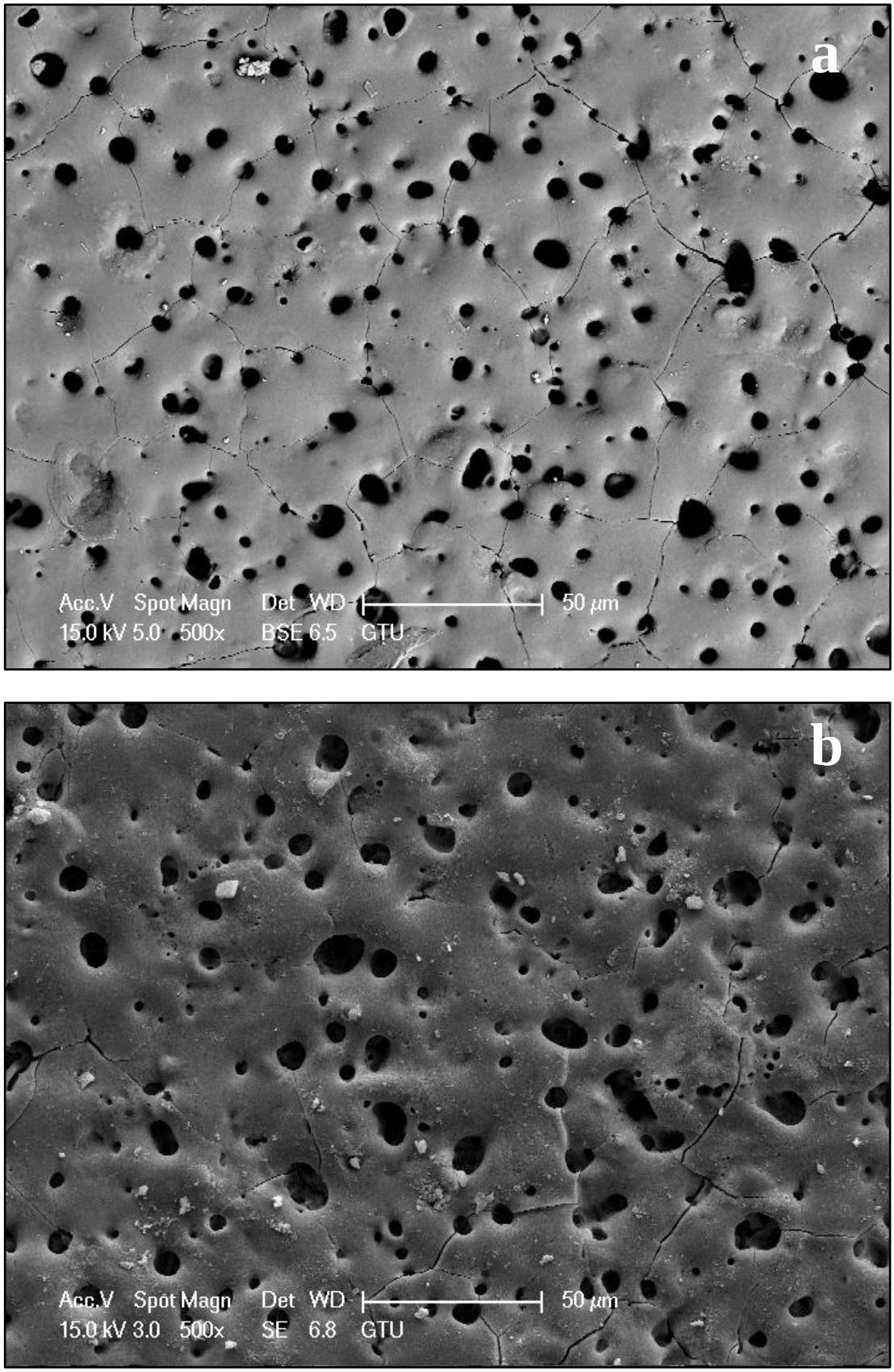
Şekil 4.24: Devam.

MAO ile kaplanmış ve kompozisyonunda atomik olarak %0,86 oranında Ca içeren Mg-Sn-Ca üçlü alaşımının (CaM086) YVS testi öncesinde ve 1-4 hafta arasında yapılan YVS testi sonrasında yüzeyden yapılan SEM incelemelerine ilişkin mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.24'te paylaşılmıştır.

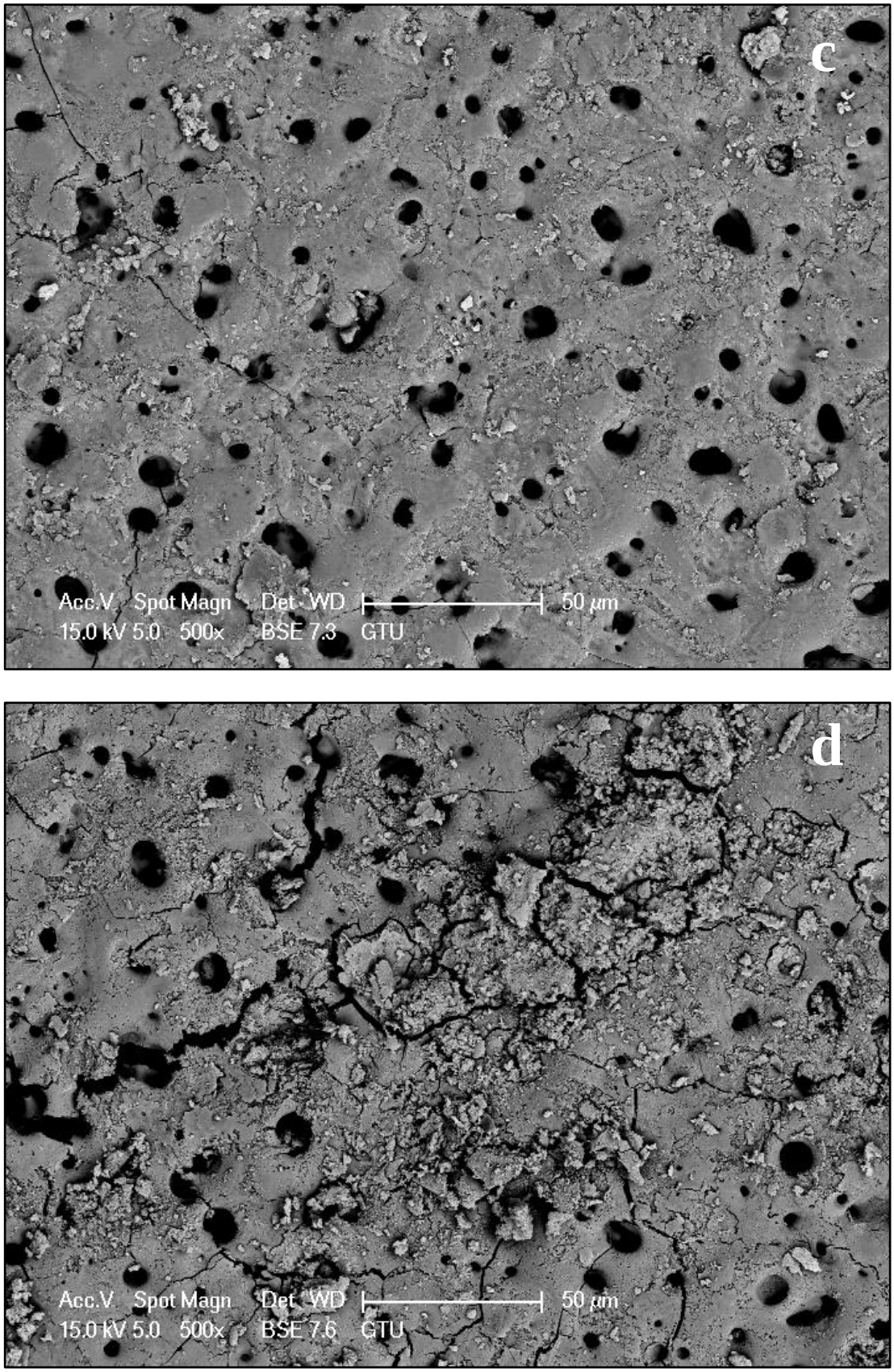
YVS testi yapılmamış olan CaM086 alaşımında yüzey oldukça temizdir ve herhangi bir çökelti yoktur. Yüzeyde sadece mikroçatlaklar ve boyutları 5μm'nin altında olan gözenekler vardır (Şekil 4.24.a). Ancak, 1 hafta süreli YVS testinin ardından yüzeyin pürüzlülüğünde görünür bir değişme gözlenmiş ve bazı bölgelerinde çökeltiler oluşmaya başlamıştır. Bunun dışında yüzeyde büyük bir farklılık henüz oluşmamıştır (Şekil 4.24.b).

İki hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise, yüzey tipik MAO kaplama görüntüsünden çıkmış, adeta daha farklı bir ince film ile kaplanmıştır. Yüzeyde irili ufaklı çökeltiler ve mikroçatlaklar gözlenmektedir (Şekil 4.24.c). YVS testi 3 hafta süreyle uygulandığında ise yüzeydeki mikroçatlakların derinleştiğini, giderek belirginleştiğini ve makroçatlaklar halini aldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.24.d).

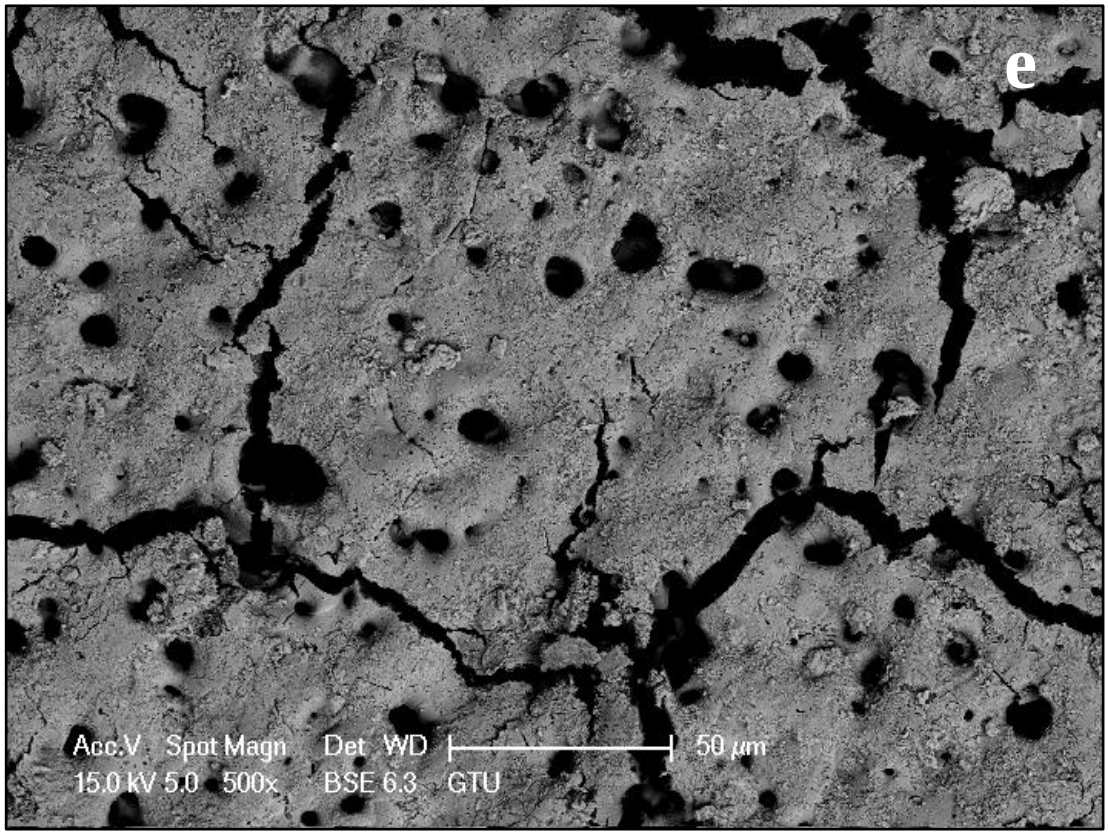
Şekil 4.24.e.'de dört haftaya kadar YVS testi yapılmış olan CaM086 alaşımının yüzey SEM mikroyapısı paylaşılmıştır. Burada çatlaklar daha belirgin ve keskin bir hal almış, çatlakların birbirinden ayırdığı büyük levha şeklindeki parçaların üzerinde ise çok sayıda küresel geometriye benzer yeni çökeltiler meydana gelmiştir.



Şekil 4.25: MAO ile kaplanmış Ca112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.25: Devam.



Şekil 4.25: Devam.

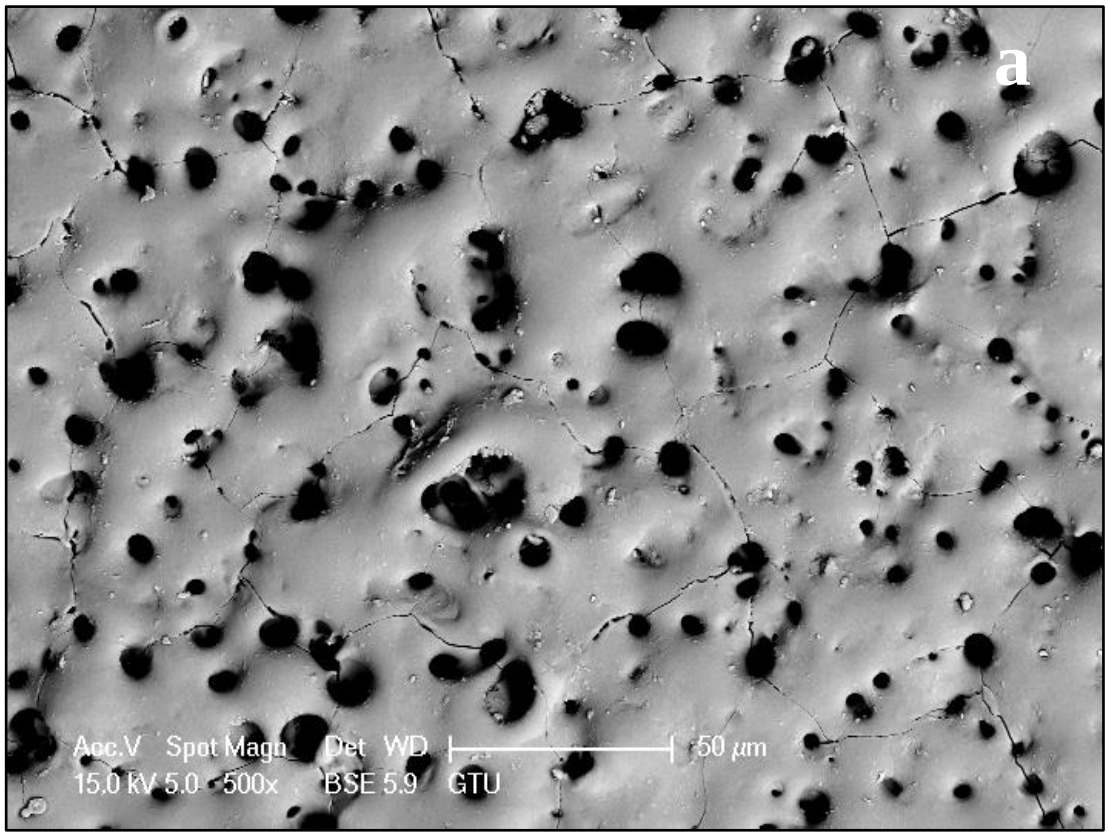
Kompozisyonunda atomik olarak %1,12 oranında Ca içeren MAO kaplı Ca-Sn-Mn üçlü alaşımının (CaM112) YVS testi öncesinde ve 4 haftaya kadar yapılan YVS testleri sonrasında, yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü Şekil 4.25'te verilmiştir.

CaM112 alaşımının YVS testi öncesi (Şekil 4.25.a) ve 1 hafta süreli YVS testi sonrası (Şekil 4.25.b.) yüzey SEM görüntülerinde çok büyük bir değişim gözlenmemektedir. Geçen bir hafta sonunda yüzeydeki mikroçatlaklarda bir miktar azalma olmuş ve yüzeyde kısmen çökeltiler meydana gelmiştir. Her iki mikroyapı fotoğrafında da küçük boyutlu gözenekler vardır.

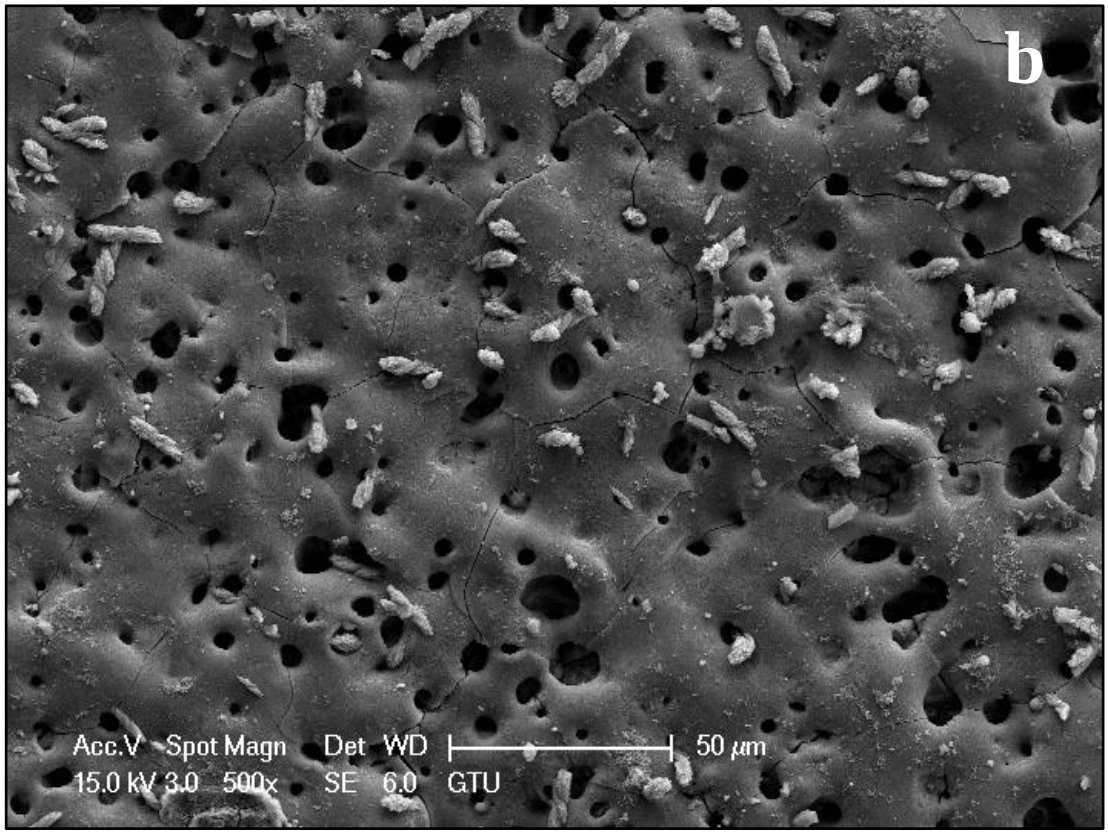
YVS testinin ikinci haftasının sonunda yüzeydeki mikroçatlaklar neredeyse kaybolmuş, yüzey sanki ince bir film ile kaplanmış görünümündedir. MAO ile kaplanmış alaşımın klasik yüzey görüntüsünden uzaklaşılmıştır. Küçük çökeltiler daha da belirgin hale gelmiş ve sayıca da artmıştır (Şekil 4.25.c).

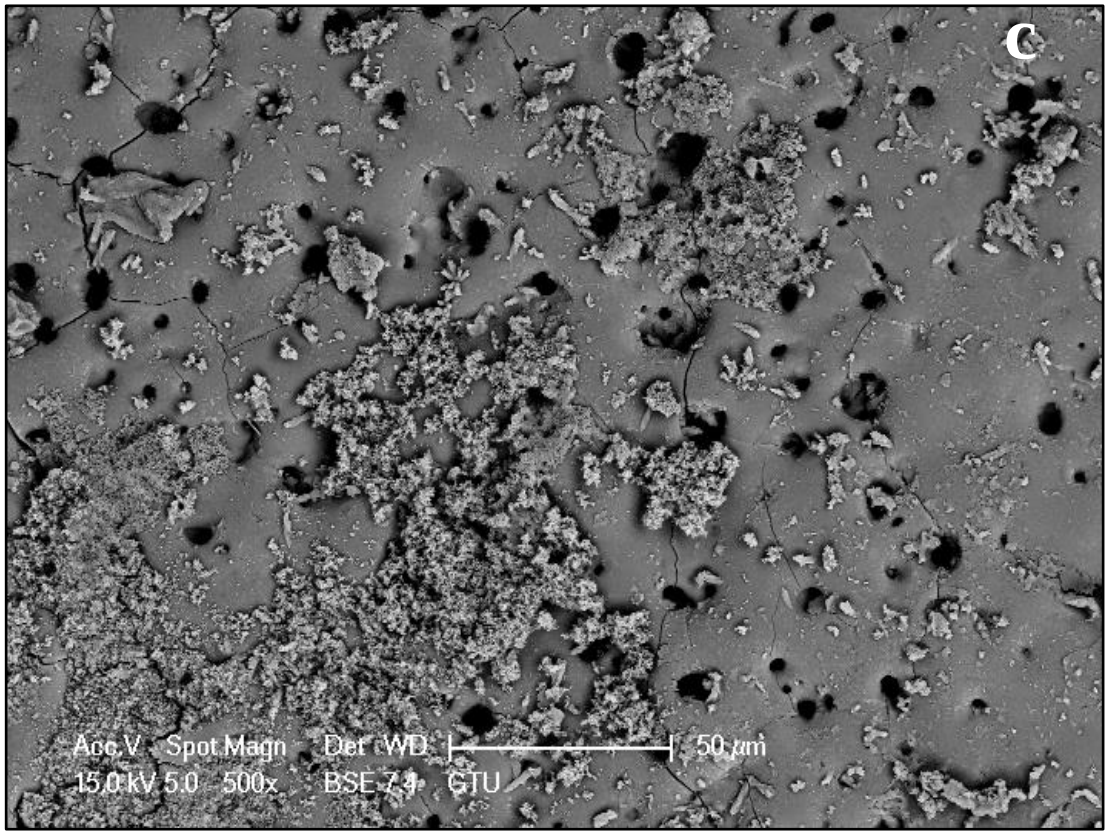
CaM112 alaşımının 3 hafta süreyle YVS testi sonrasında alınan yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.25.d'de paylaşılırken, 4 hafta süre sonunda yapılan incelemenin fotoğrafı Şekil 4.25.e.'de verilmiştir. Üç hafta sonunda bir öbek halinde, küçük

çökeltilerin birleşmesiyle oluşan büyük çökeltiler göze çarpmaktadır. Bu çökeltiler yüzeyin her yerinde yoğun ya da az yoğun olarak bulunmaktadır. 4.hafta bitiminde ise yüzeyde, belirgin ve derin çatlaklar mevcuttur.

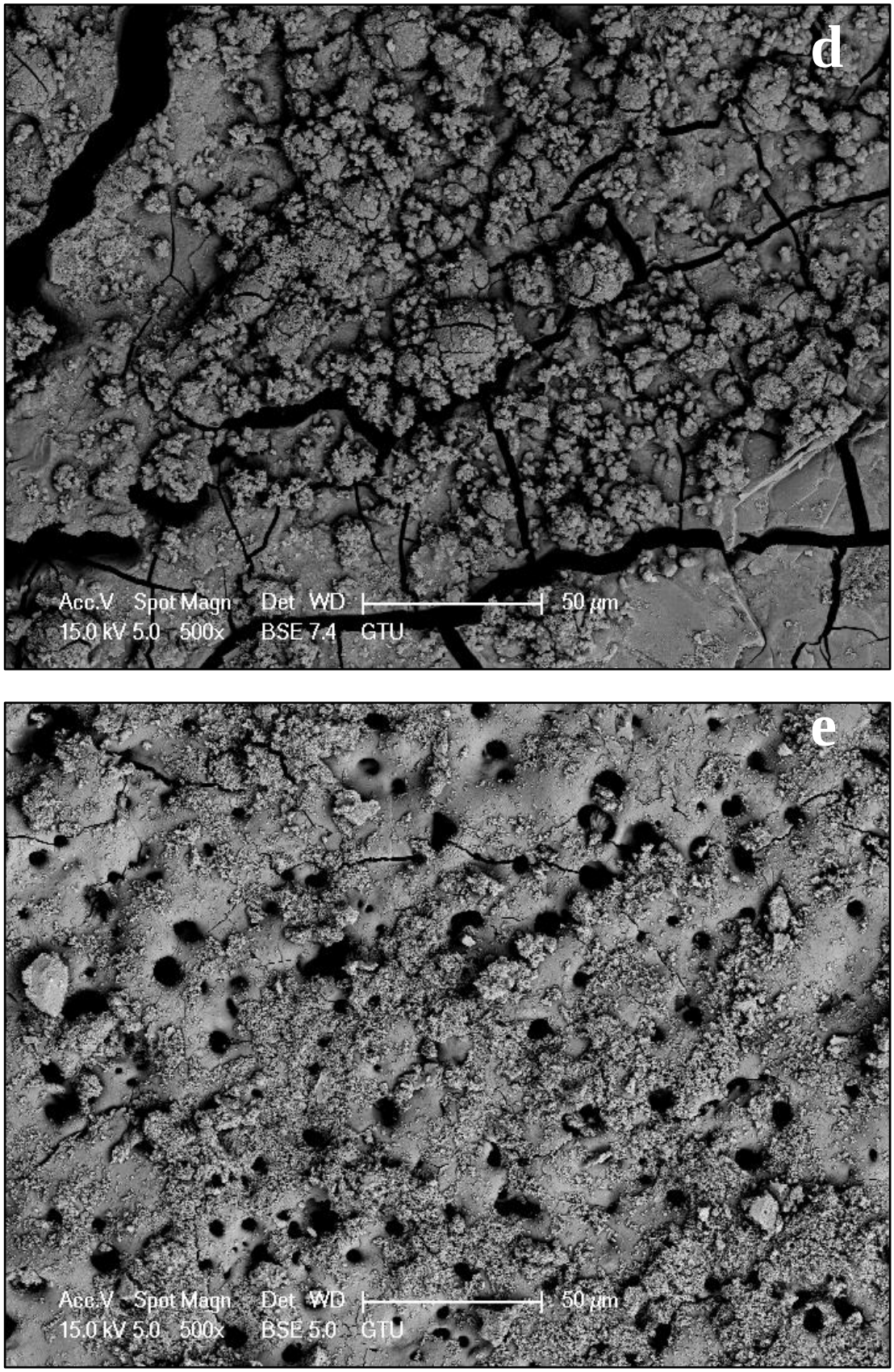


Şekil 4.26: MAO ile kaplanmış Ca2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta, f) b numunesinin yakınlaştırılmış görüntüsü.

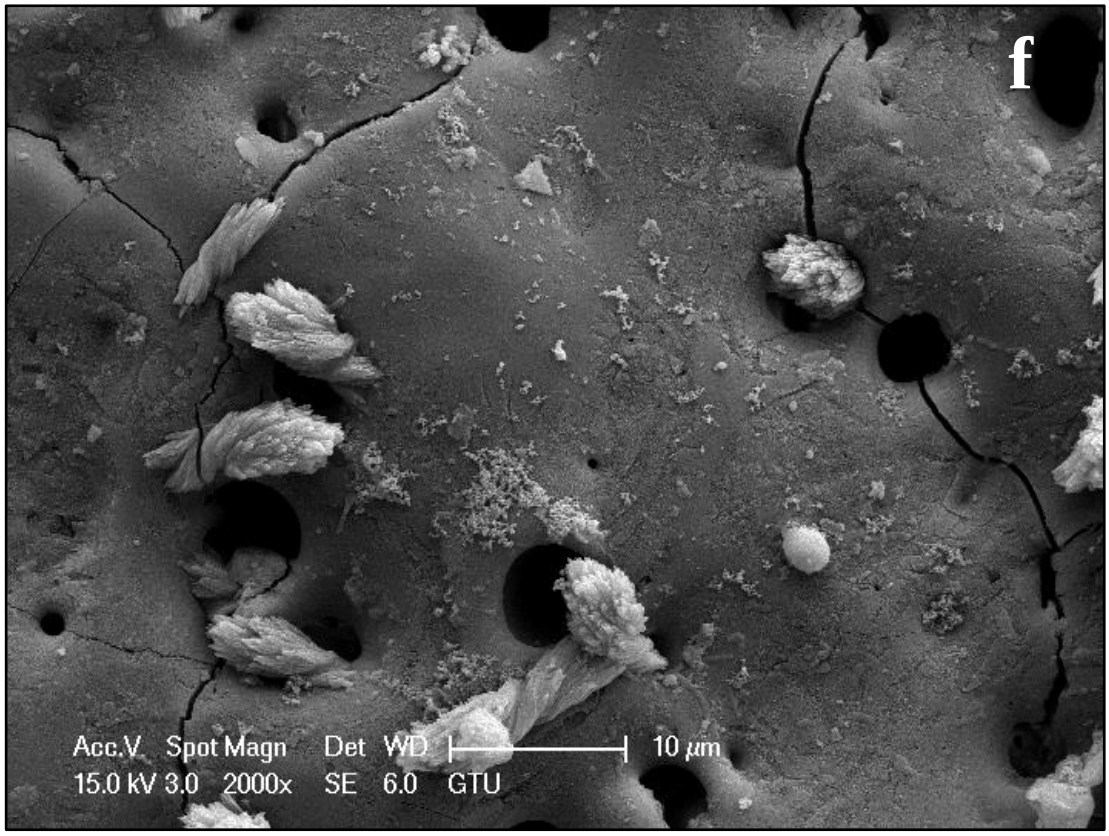




Şekil 4.26: Devam.



Şekil 4.26: Devam.



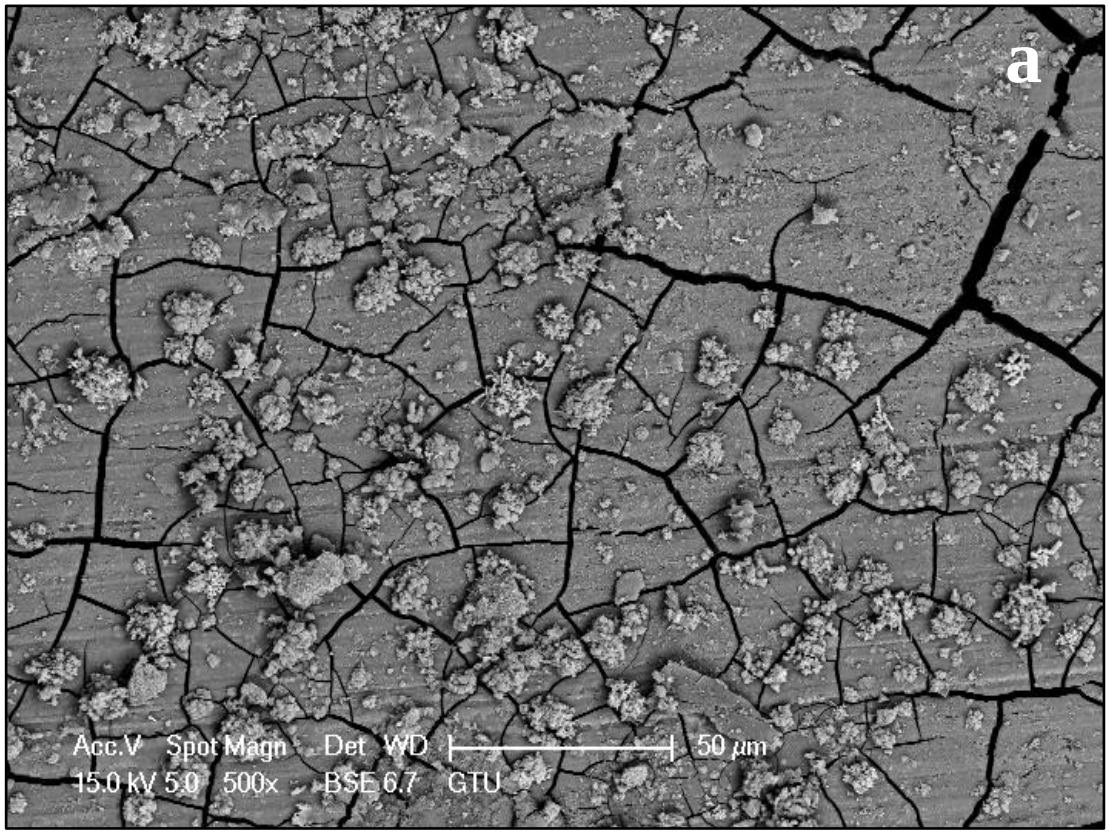
Şekil 4.26: Devam.

Atomik olarak %2 oranında Ca içeren ve MAO ile kaplanmış Mg-Sn-Ca üçlü alaşımının (CaM2), YVS testi öncesi ve 4 haftaya kadar yapılan YVS testi sonrasında yüzeyden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.26'da paylaşılmıştır.

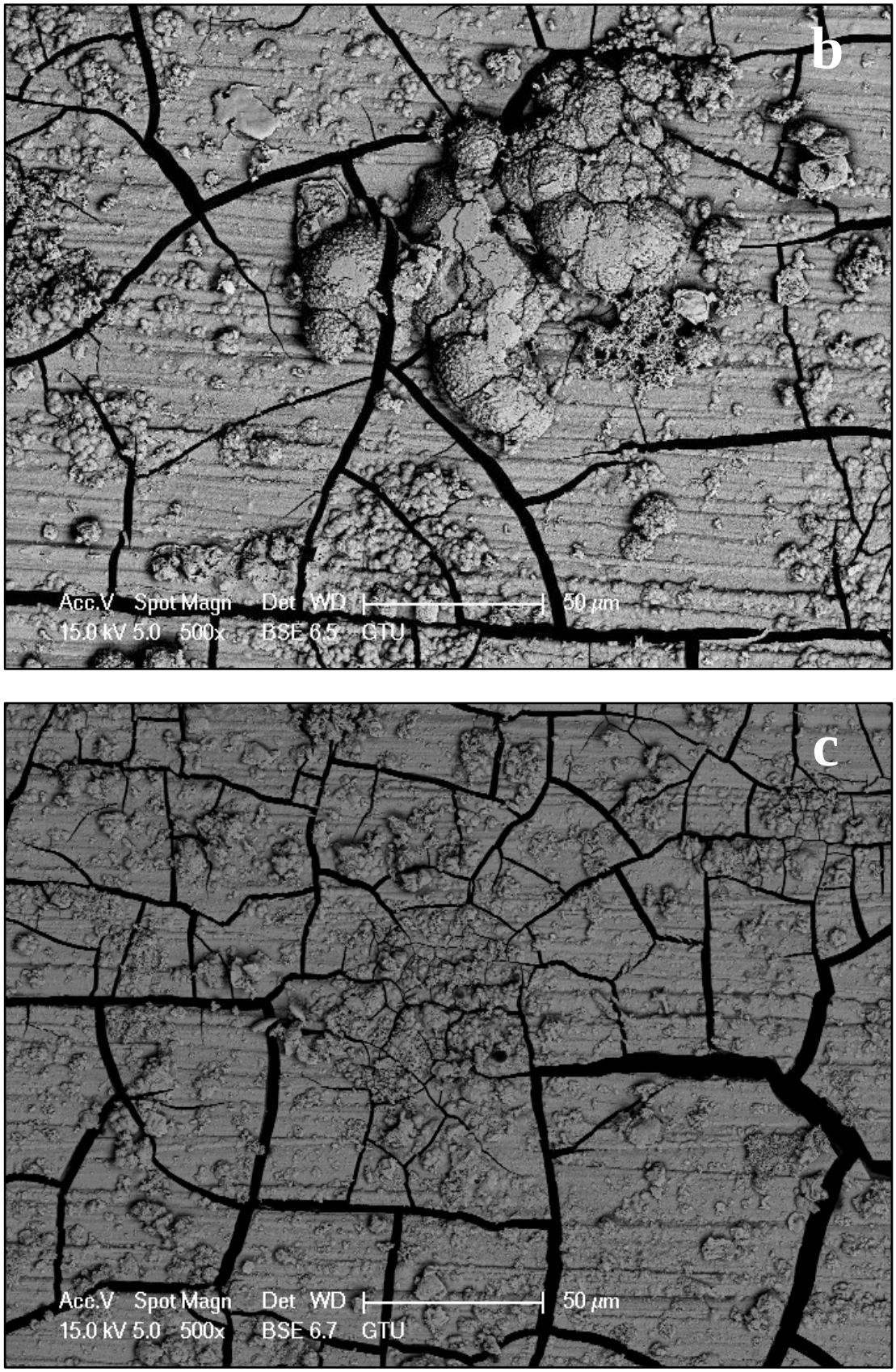
YVS testi yapılmamış olan CaM2 alaşımının yüzeyi parlak, gözenekli ve az pürüzlüdür. Bunun dışında yüzeyde ince çatlaklar mevcuttur (Şekil 4.26.a). 1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından, yüzey morfolojisindeki çatlaklar ve gözenekler varlığını korumaktadır. Yüzeyde bazı çökeltilerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.26.b). Bu çökeltilerin yakından çekilmiş görüntüsü, Şekil 4.26.f.'de verilmiştir. Bu yapılar yakından incelendiğinde bir çiçek buketine ya da başak tanesine benzetilebilir. Sarmal bir şekilde ve iğnesel özellikte büyüyen bu yapıların diğer mikroyapılarda da görmüş olduğumuz çökeltilerin oluşumunun ilk safhası olduğu düşünülmektedir. İki hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeydeki çökeltilerin fazlalaştığı görülmektedir. Hem 1 hafta süreyle yapılan YVS testi ardından gözlenen tekil çökeltiler de hem de şekilsiz, ince morfolojiye sahip yapılar, bütün yüzeye yayılmış olarak bir arada bulunmaktadır (Şekil 4.26.c).

CaM2 alaşımına 3 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından MAO kaplı alaşımın yüzeyden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.26.d.'de verilmiştir. Yüzeydeki MAO kaplı alaşım görüntüsü tamamen kaybolmuş, mikroçatlaklar, derin ve oldukça belirgin makroçatlakalra dönüşmüştür. Çökeltiler bir araya toplanarak, bütün yüzeye dağılmış ve giderek kabalaşmıştır. Çökeltilerin bazıları küresel geometriye sahiptir. 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeyin tamamı şekilsiz ve ince geometrili çökeltilerden oluşmaktadır. Yüzeyde gözenekler ve mikroçatlaklar varlığını sürdürmektedir (Şekil 4.26.e).

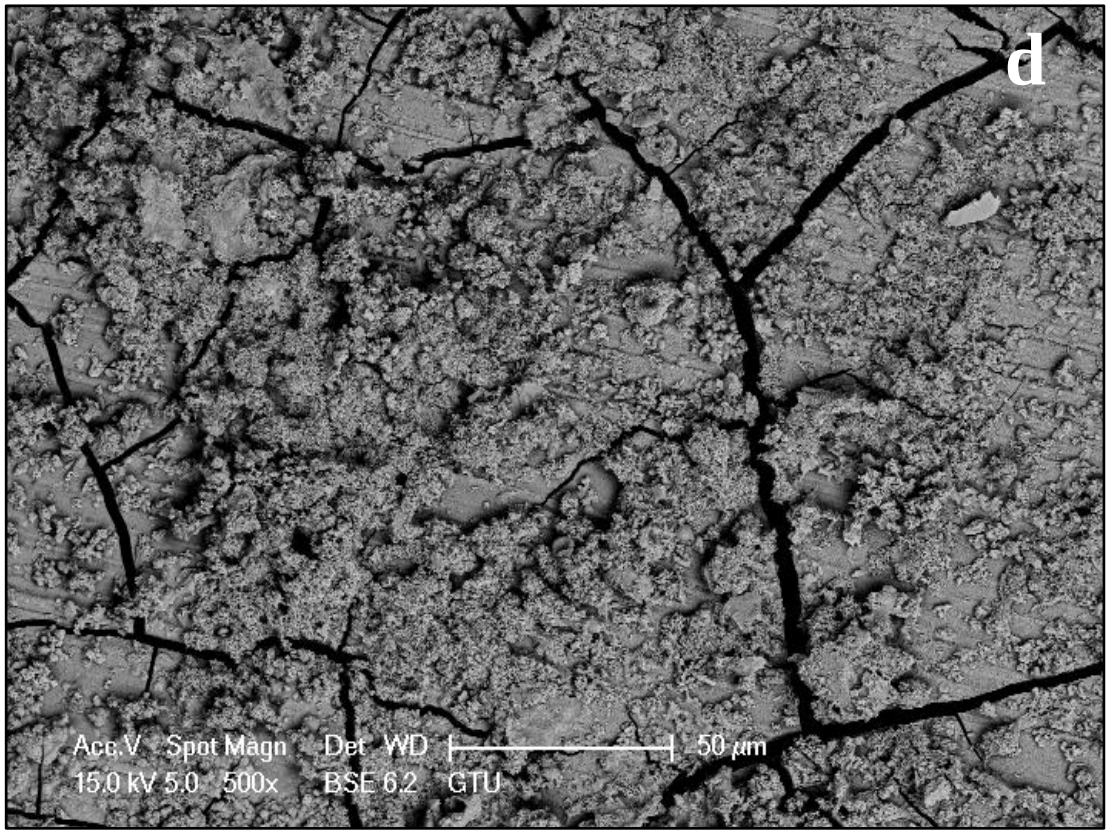
4.7.3. Mn Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi



Şekil 4.27: Mn022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.



Şekil 4.27: Devam.



Şekil 4.27: Devam.

Atomik olarak %0,22 oranında Mn içeriğiyle en az Mn içeren Mg-Sn-Mn üçlü alaşımına (Mn022), 4 hafta süreyle YVS testi uygulanmasının ardından yüzeyden yapılan SEM incelemelerinin sonuçları Şekil 4.27'de paylaşılmıştır.

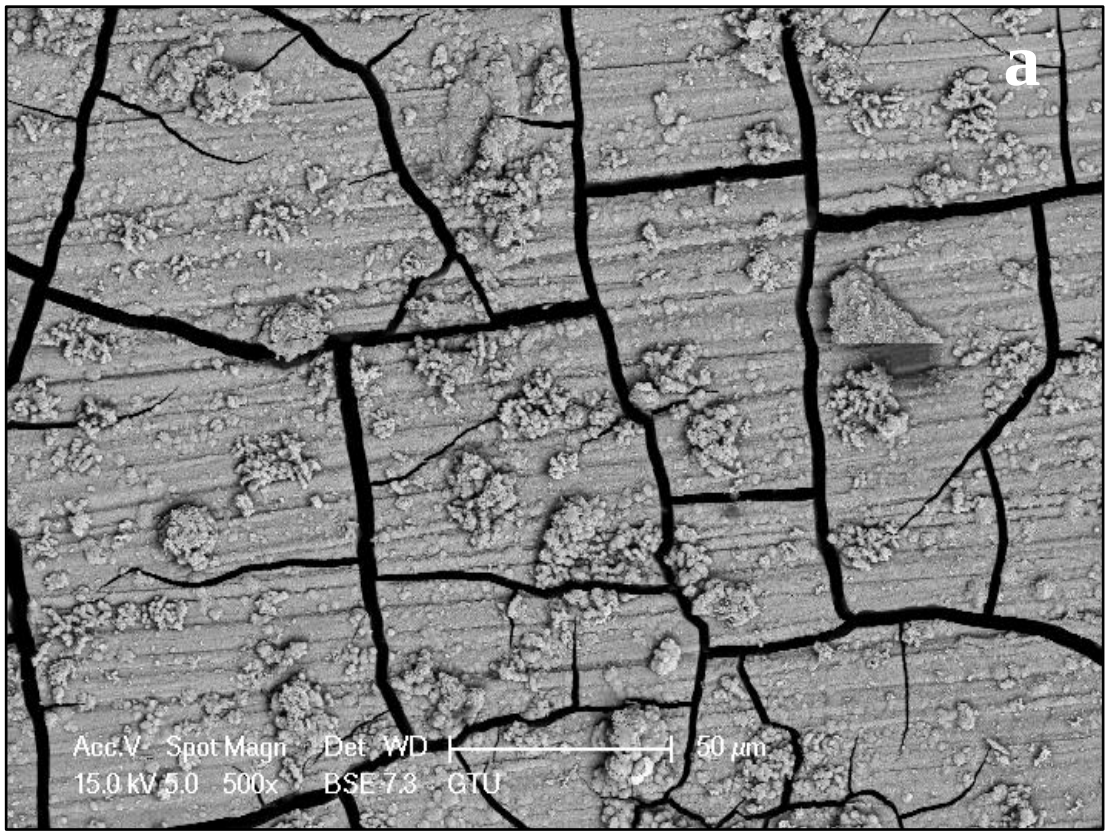
1 hafta süreli YVS testinin ardından yüzeyden yapılan SEM incelemesinde yüzeyde irili ufaklı, çok sayıda, mikro ve makro çatlaklara rastlanılmıştır. Ayrıca bütün yüzeyi kaplayan ince ve şekilsiz yapıların oluştuğu Şekil 4.27.a.'dan görülebilmektedir.

Şekil 4.27.b.'de 2 hafta süreyle YVS testi yapılan Mn022 alaşımın yüzey SEM incelemesine ait mikroyapı fotoğrafı görülmektedir. Yüzeydeki çatlaklar varlığını korumakta, ancak yüzeyi kaplayan ince, şekilsiz yapılar azalarak küresel forma dönüşmüştür. Küresel geometrideki yapılarda, fiziksel temastan kaynaklı olarak bazı ezilmeler gözlenmektedir.

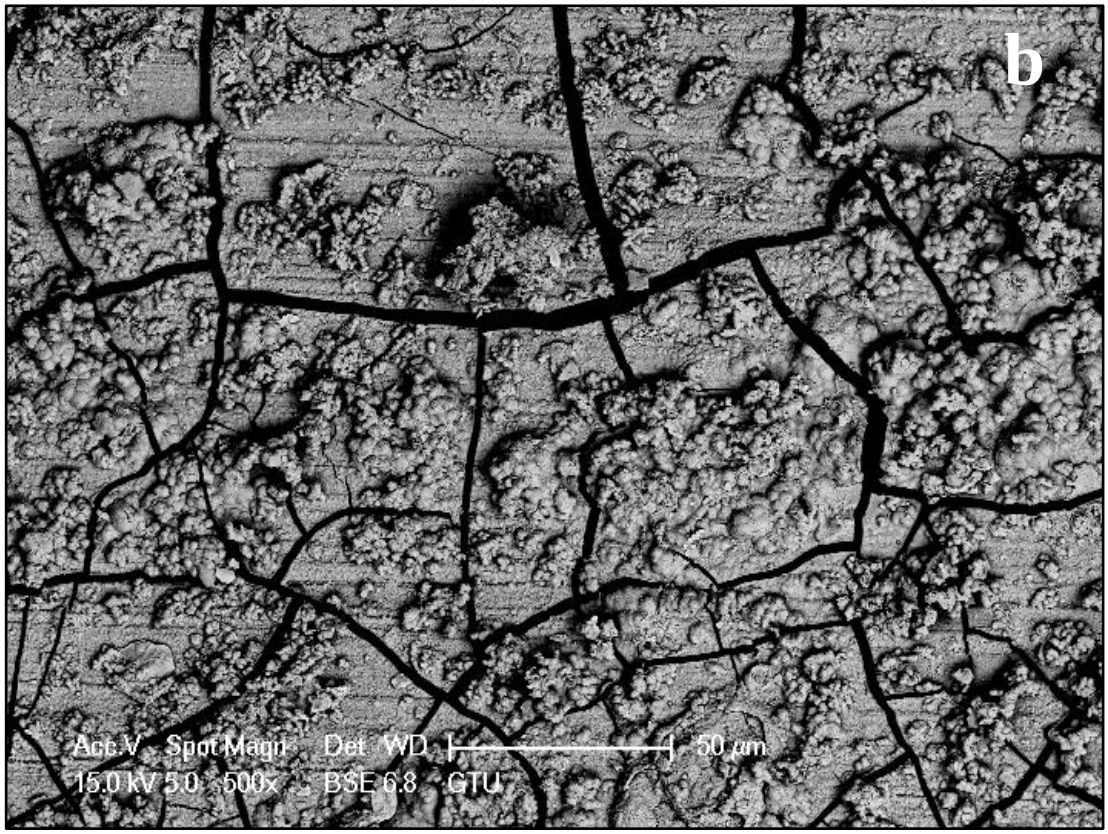
3 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından Mn022 alaşımının yüzey morfolojisi SEM incelemesi ile tespit edilmiş ve mikroyapı fotoğrafı Şekil 4.27.c.'de paylaşılmıştır. Yüzey adeta bir kurumuş toprağı andırmaktadır. Geniş ve dar, uzun ve

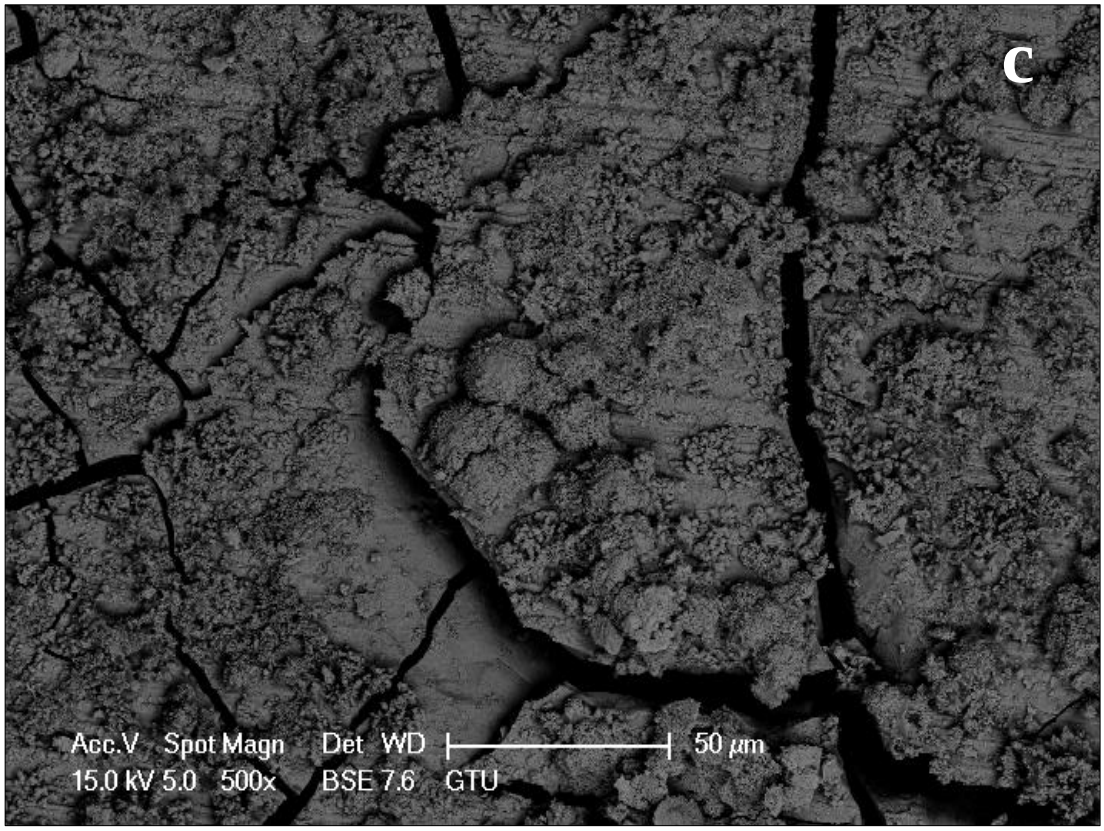
kısa pek çok çatlak bir arada bulunmaktadır. Yüzeyde çok küçük küresel taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşmuş öbek halinde duran çökeltiler bulunmaktadır.

Şekil 4.27.d.'de ise 4 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Mn022 alaşımının yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı paylaşılmıştır. Burada yüzeydeki çatlaklar sayıca azalmış ve çatlakların genişlikleri daralmıştır. Çatlaklarla birbirinden ayrılan büyük yüzölçümüne sahip adacıklar vardır. Bu adacıkların üzerinde ise bazı bölgelerde minik kürecikler şeklinde bazı bölgelerde ise kepek şeklini andıran ve tüm yüzeyi kaplayan çökeltiler bulunmaktadır.

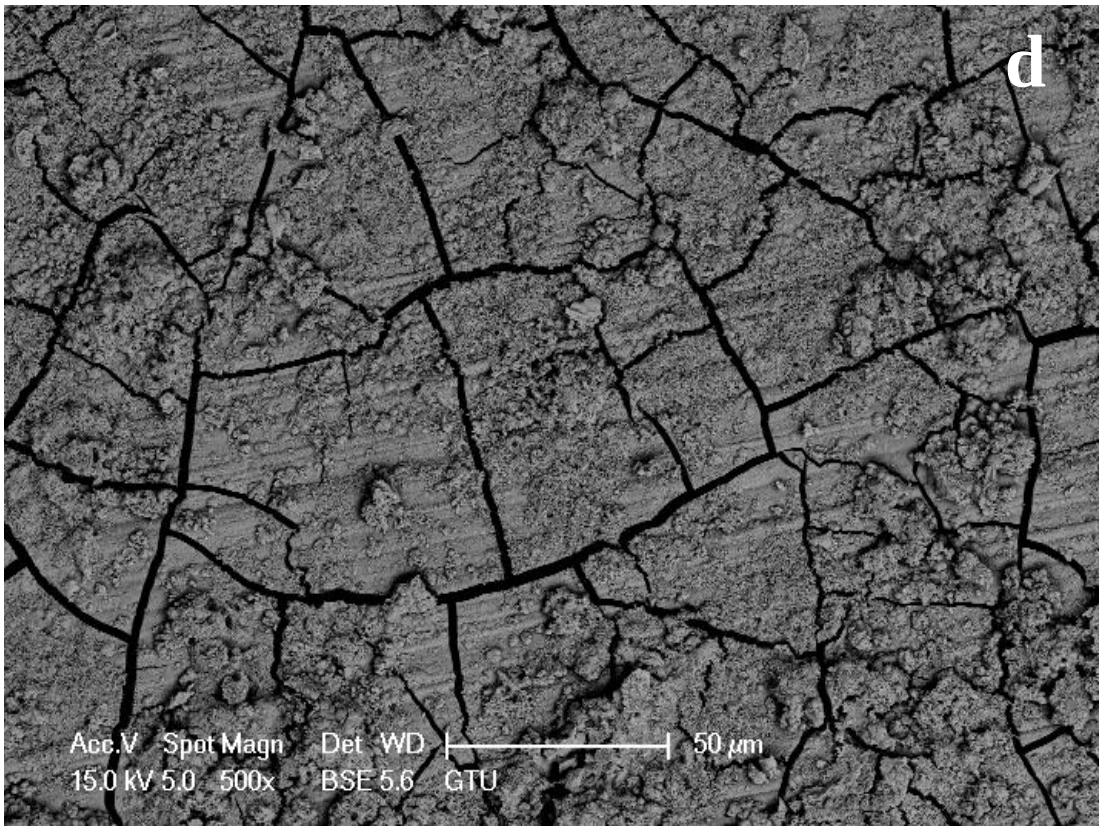


Şekil 4.28: Mn054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.





Şekil 4.28: Devam.



Şekil 4.28: Devam.

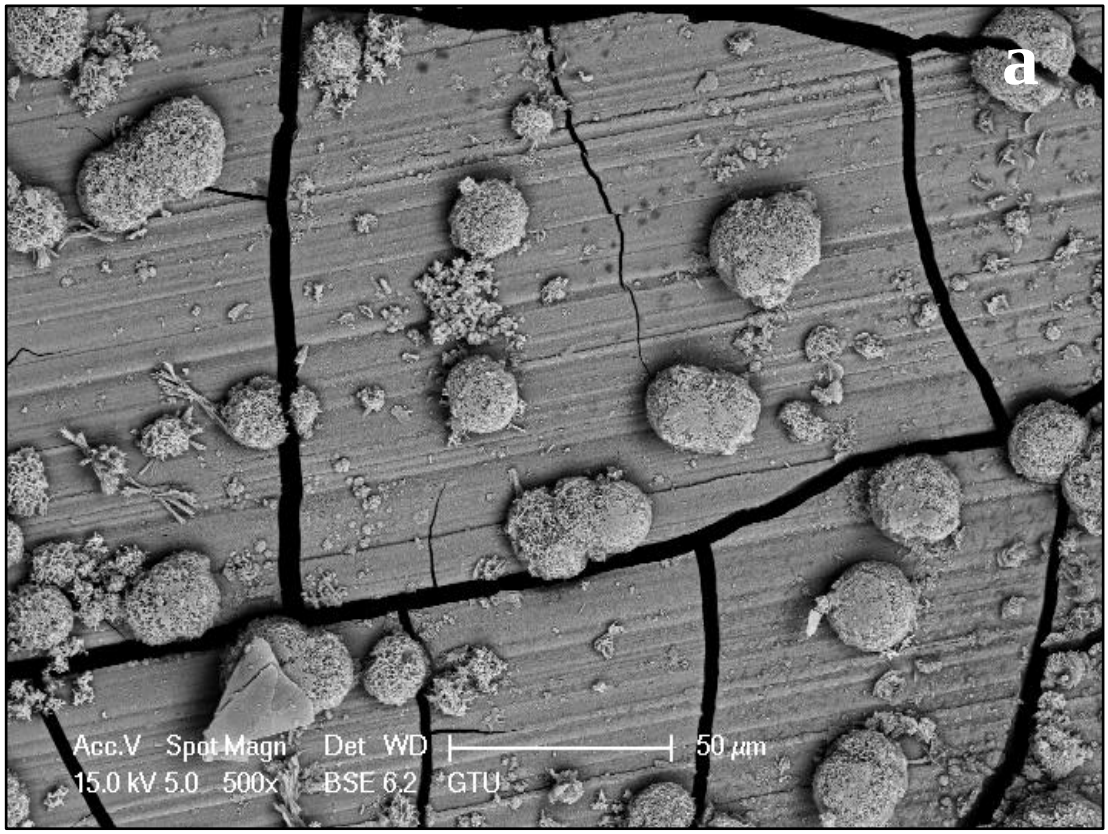
Kompozisyonunda atomik olarak %0,54 oranında Mn bulunan Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (Mn054), YVS testi öncesinde ve YVS testinin ardından yüzeyden alınan SEM mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.28'de verilmiştir.

1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından, Mn054 alaşımını yüzeyi kurumuş bir toprağı andırmaktadır. Yüzeydeki çatlaklar oldukça belirgin ve derindir. Çatlakların birbirinden ayırdığı büyük adacık şeklindeki yüzeylerde, küçük küçük çökeltiler oluşmaya başlamıştır (Şekil 4.28.a.). İkinci haftanın sonunda ise bu çökeltiler sayıca artmış, daha yoğun ve kaba bir hal almıştır. Çökeltiler daha çok küresel geometriye sahiptir (Şekil 4.28.b.).

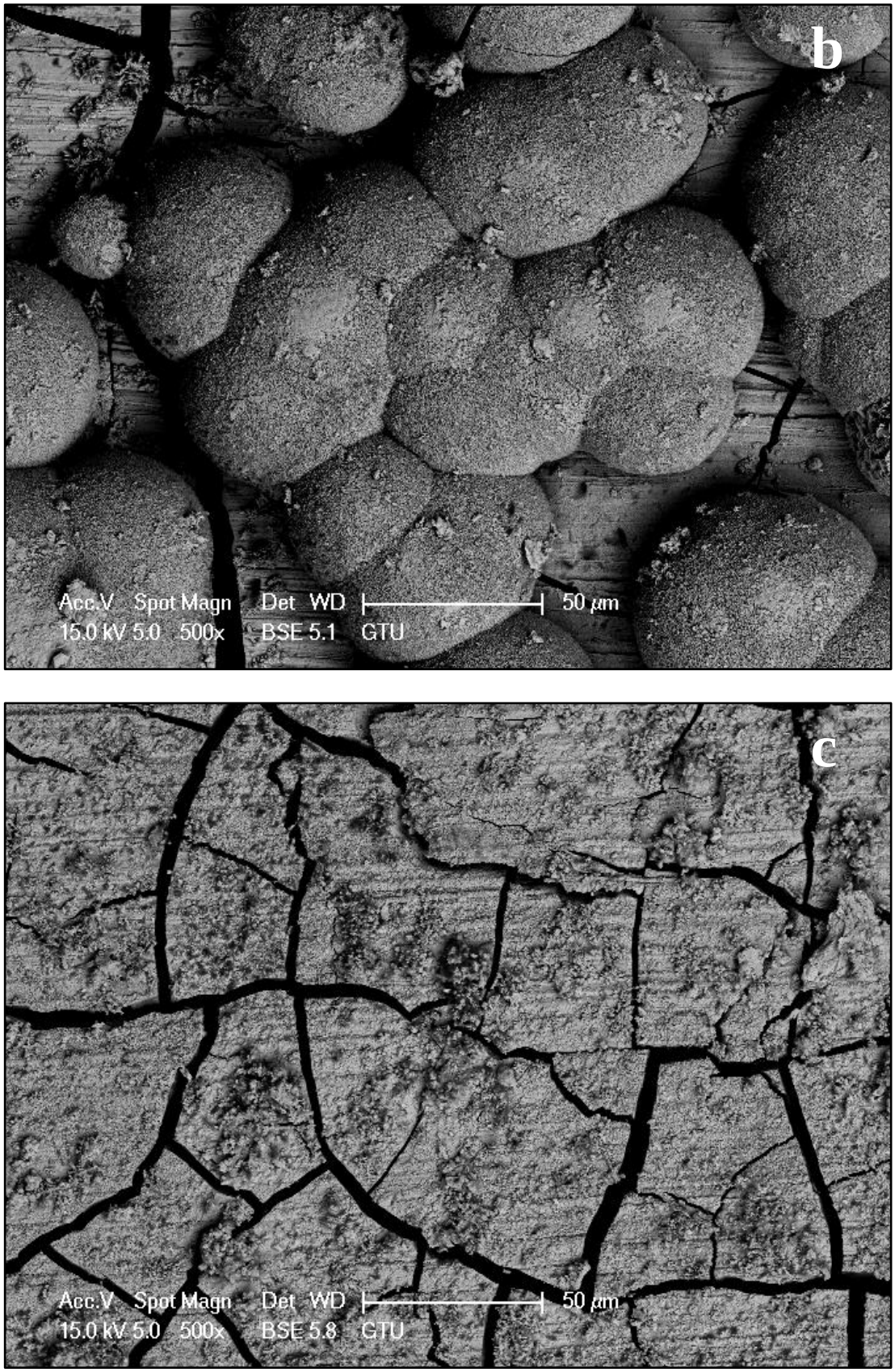
Şekil 4.28.c'de 3 hafta süreyle YVS testi yapılan Mn054 alaşımına ait yüzey SEM fotoğrafı verilmiştir. 3 haftanın sonunda, çökeltiler hemen hemen bütün yüzeyi kaplamıştır. Çökeltilerin küresel geometrisi bazı bölgelerde bozulmuştur. Yüzeydeki makroçatlaklar varlığını sürdürmektedir.

4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından Mn054 alaşımının yüzeyden yapılan SEM incelemesinde, alaşımın yüzey mikroyapı görüntüsü Şekil 4.28.d.'de paylaşılmıştır. Yüzeydeki çatlakların dağılımı ve yüzey morfolojisi, bir hafta süreyle

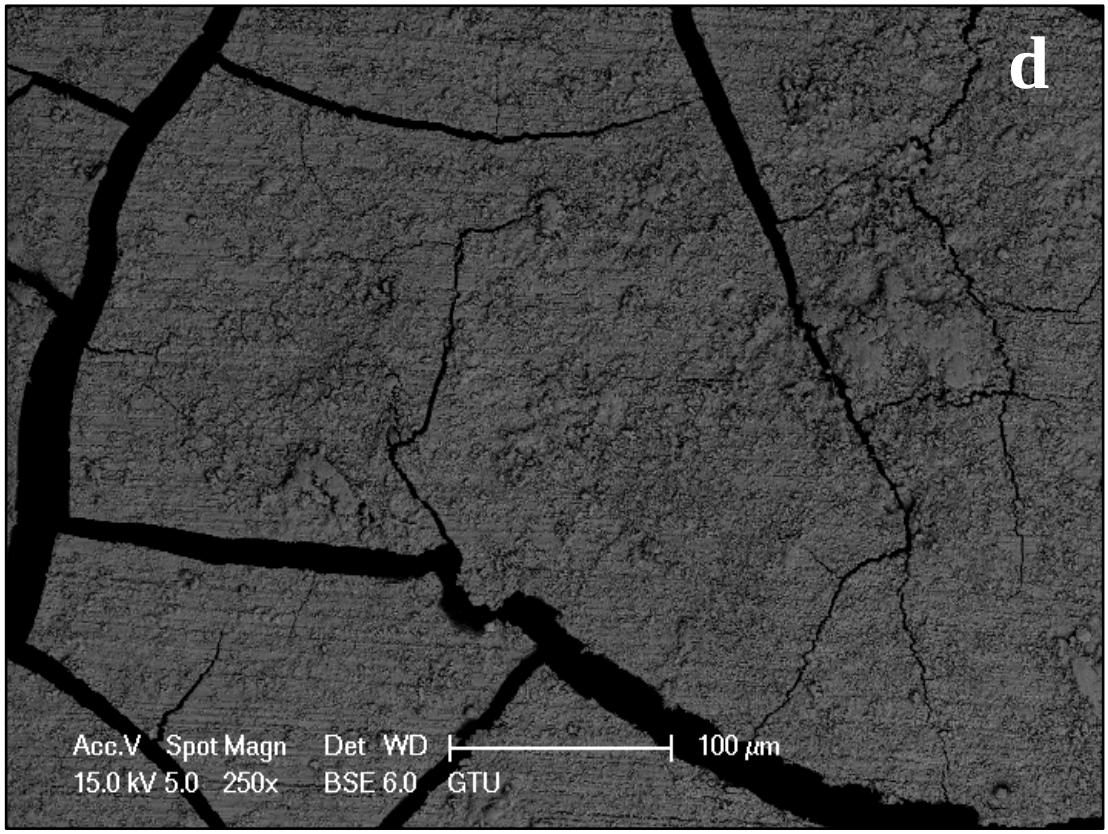
YVS yapılan alaşımın (Şekil 4.28.a) yüzey morfolojisine benzerdir. Ancak yüzeyi baştan başa kaplayan ince yapılı ve karmaşık geometrili çökeltiler gözlenmektedir. Bazı bölgelerde bu çökeltiler toparlanarak, yoğunlaşmış, kabalaşmış ve küresel geometriye sahip olmuştur.



Şekil 4.29: Mn086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.



Şekil 4.29: Devam.



Şekil 4.29: Devam.

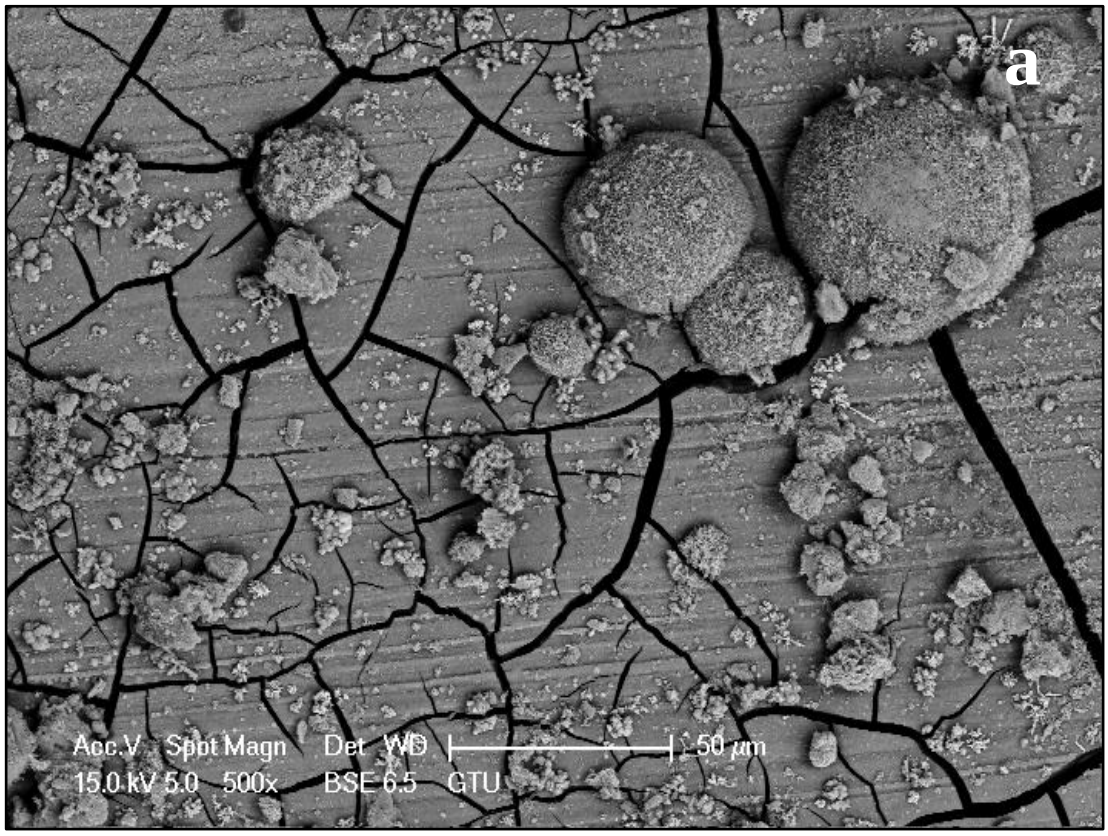
Kompozisyonunda atomik olarak %0,86 oranında Mn bulunan Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (Mn086), YVS testi uygulanmadan önce ve 4 haftaya kadar uygulanan YVS testlerinin ardından yapılan yüzey SEM incelemesine ait mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.29'da paylaşılmıştır.

1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından parlak bir yüzeyde oluşmuş, derin ve belirgin çatlaklar göze çarpmaktadır. Parlak yüzeyin üzerinde birbirinden ayrık konumda küçük ve büyük çökeltiler göze çarpmaktadır. Büyük çökeltiler küresel formadırlar ve çapları yaklaşık 15 µm civarındadır (Şekil 4.29.a).

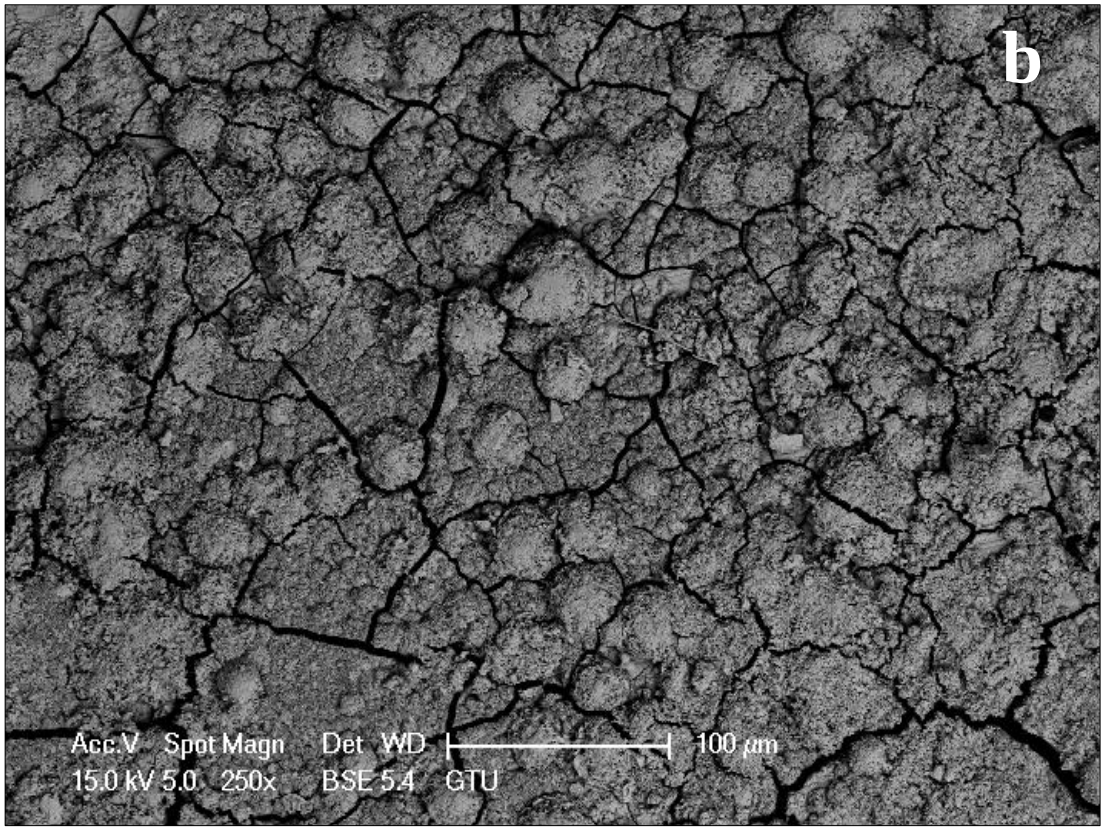
YVS testinin ikinci haftasının sonunda ise yüzeydeki küresel geometriye sahip olan çökeltiler oldukça kabalaşmıştır ve çapları yaklaşık 50 µm civarına ulaşmıştır. Kabalaşan küresel formdaki çökeltiler birbirleri ile temas halinde bir arada bulunmaktadır. Küresel geometrideki geven otuna benzeyen çökeltilerin yüzeyi pürüzlüdür. Bunun sebebi, küresel geometrinin, iğnesel uzantıların birleşmesi sonucu oluşmasıdır (Şekil 4.29.b.).

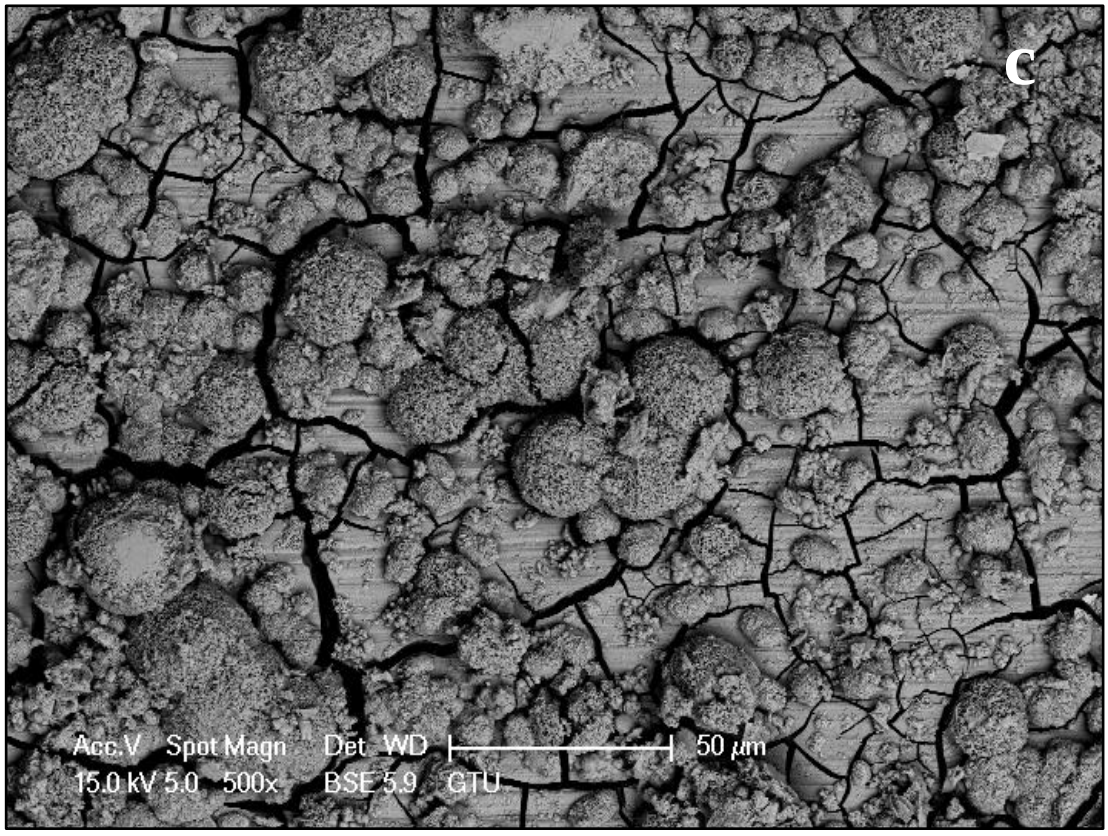
YVS testinin üçüncü haftasında ve dördüncü haftasında yüzeyden alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.29.c. ve Şekil 4.29.d.'de verilmiştir. İlk iki haftaya

kıyasla, her iki yüzeyde de küresel çökeltilerin kaybolmasının dökülmeden kaynaklı olduğunu söylemek mümkündür. Şekil 4.29.c.'de yüzeydeki çökeltiler, Şekil 4.29.d.'ye göre daha kabacadır. Yüzeydeki çatlaklar daha derindir. Şekil 4.29.d.'de ise bütün yüzeyi kuşatmış ve yapışmış, ince bir çökelti filmi gözlenmektedir. Büyük ve derin makro çatlaklar ile kılcal görünümlü mikroçatlaklar bir arada bulunmaktadır.

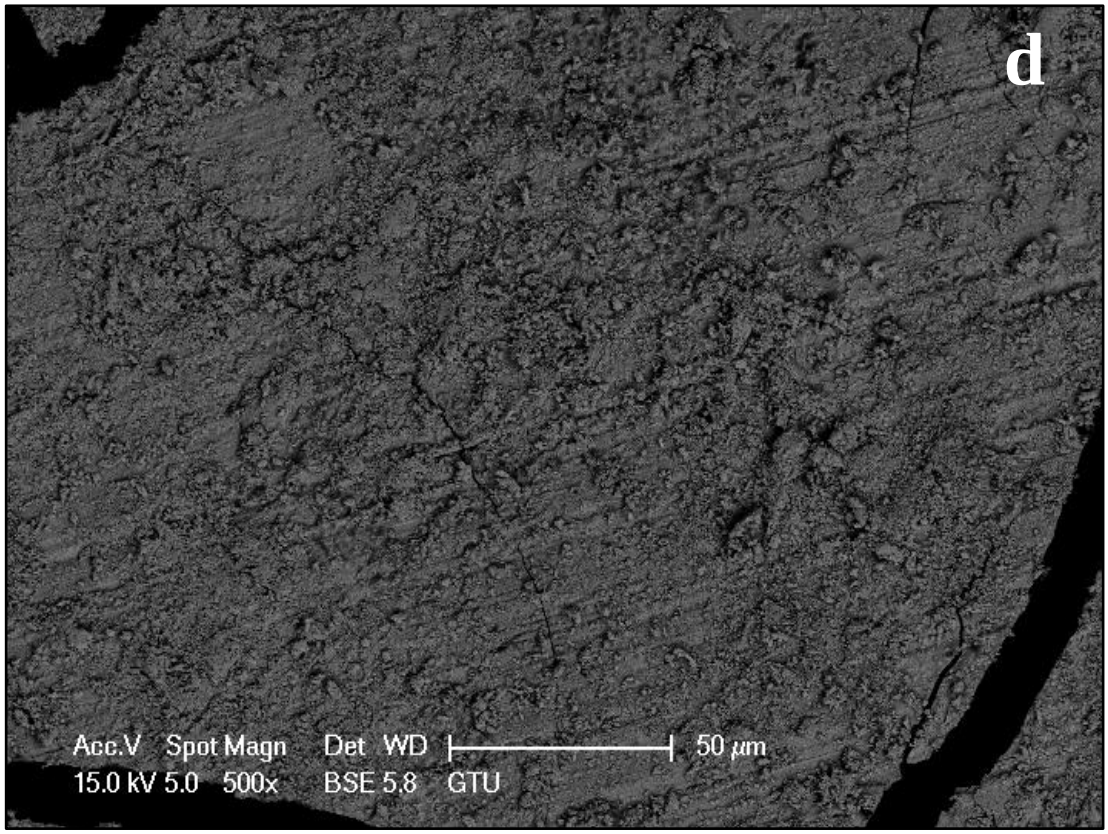


Şekil 4.30: Mn112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.





Şekil 4.30: Devam.



Şekil 4.30: Devam.

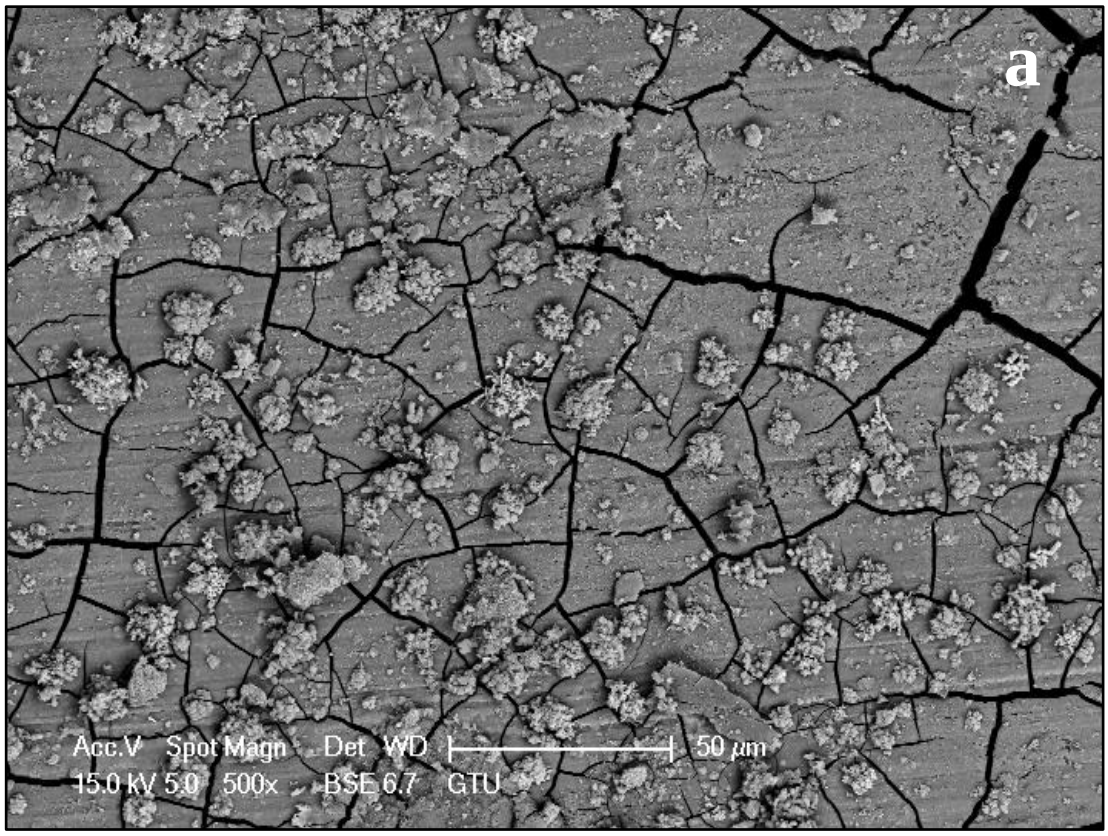
Atomik olarak %1,12 oranında Mn içeren Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (Mn112), YVS testi öncesi ve 1 ile 4 hafta arasında yapılan YVS testlerinin ardından yüzeyden yapılan SEM incelemelerine ilişkin mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.30'da verilmiştir.

1 hafta süreyle YVS testi uygulanan Mn112 alaşımının yüzeyi (Şekil 4.30.a), Mn086 alaşımının yüzeyine benzerlik göstermektedir (Şekil 4.29.a.). Parlak bir yüzeyde çok sayıda çatlağın bulunduğu yüzey görüntüsünde irili ufaklı, daha çok müstakil halde bulunan pek çok çökelti bulunmaktadır. Bazı çökeltiler oldukça kabalaşmış ve geven otu benzeri küresel geometriye sahiptir. Bu çökeltilerin tane boyutu 50 µm'ye kadar çıkmaktadır.

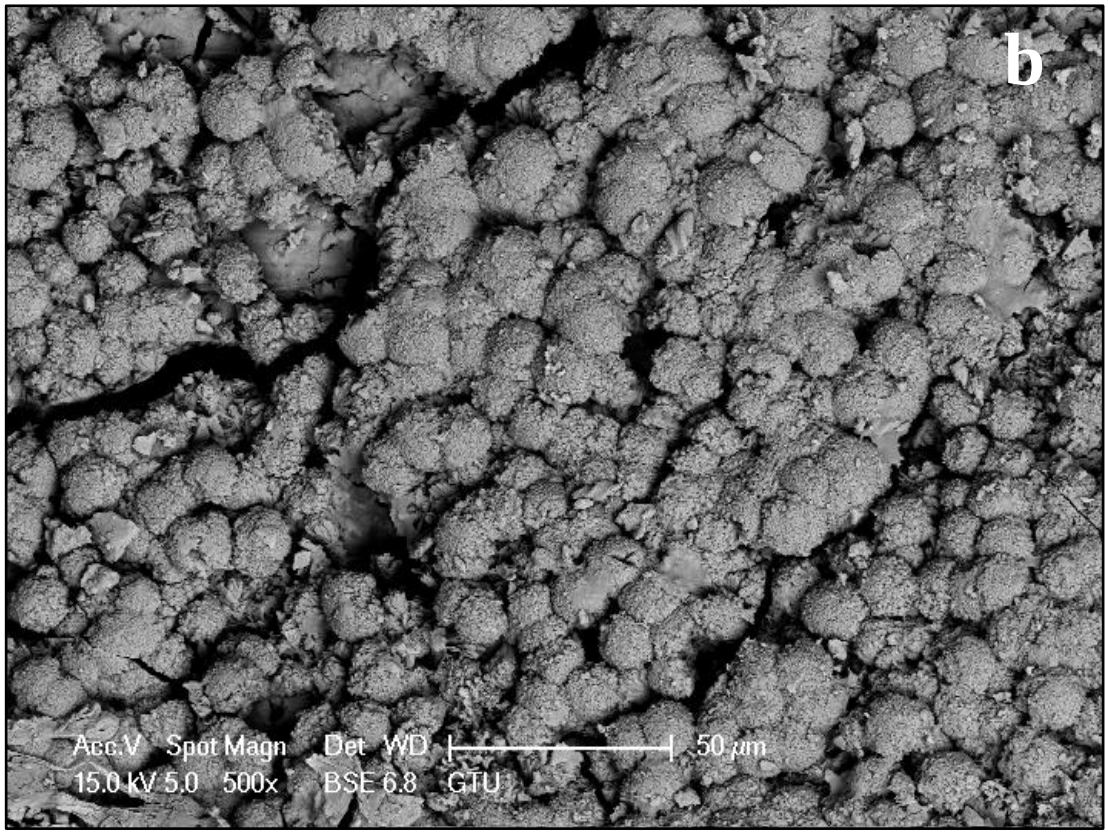
2 hafta ve 3 hafta süreyle YVS testi yapılan Mn112 alaşımının, YVS testi sonrası yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.30.b. ve Şekil 4.30.c'de verilmiştir. Her iki görüntüde de yüzeyde kurumuş toprak görüntüsü ve bunun üzerinde yer alan küresel geometriye sahip çökeltiler bulunmaktadır. Bu çökeltilerin bazılarının üzerlerinde ezilmeler gözlenmiştir. Üç hafta süreyle yapılan

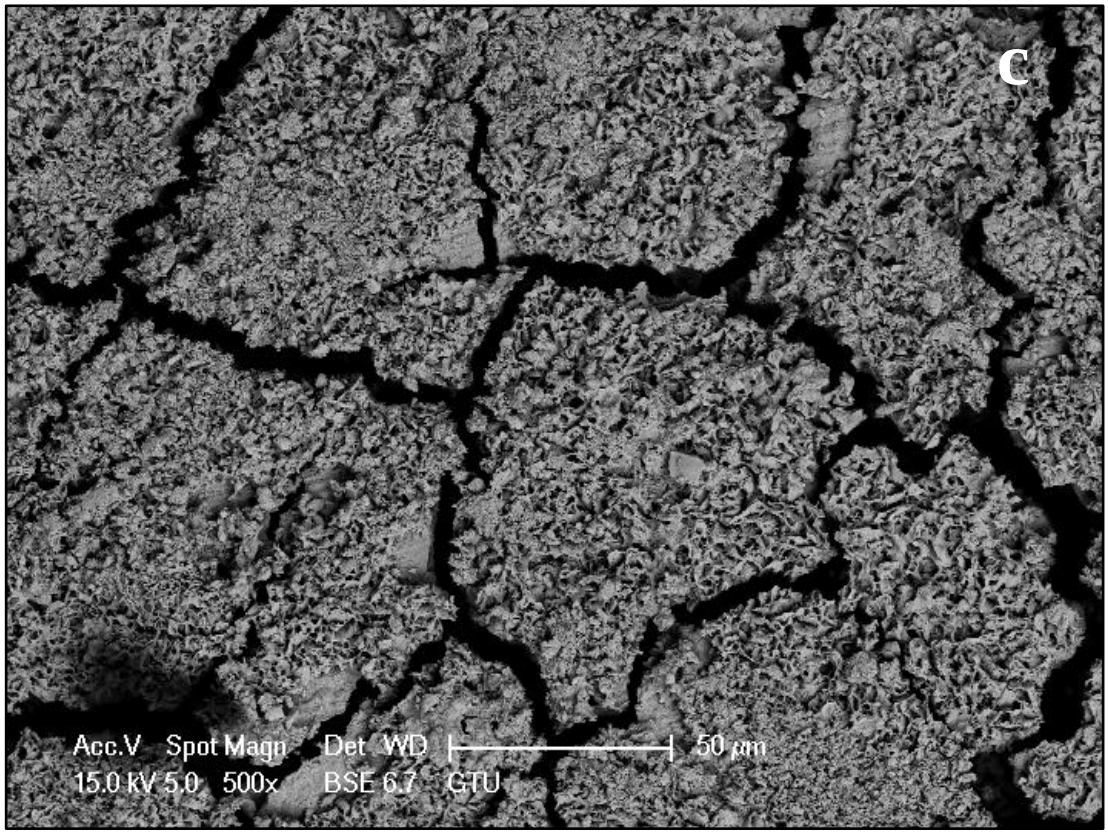
YVS testinin ardından, Şekil 4.30.c.'de küresel geometrili çökeltilerin çaplarının biraz daha büyük olduğu göze çarpmaktadır.

Şekil 4.30.d.'de ise 4 hafta süreyle YVS testi uygulanan Mn112 alaşımının YVS testi sonrasında yüzeyden alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Çatlakların çok daha fazla belirginleştiği ve derinleştiği göze çarpmaktadır. Yüzeyde oluşan kaplama tabakası, birbirinden derin çatlaklarla ayrılmıştır. İki çatlak arası mesafe artmış, 250 μm ve üzerine ulaşmıştır. Bütün yüzeyi kaplayan ince ve şekilsiz çökeltiler mevcuttur.

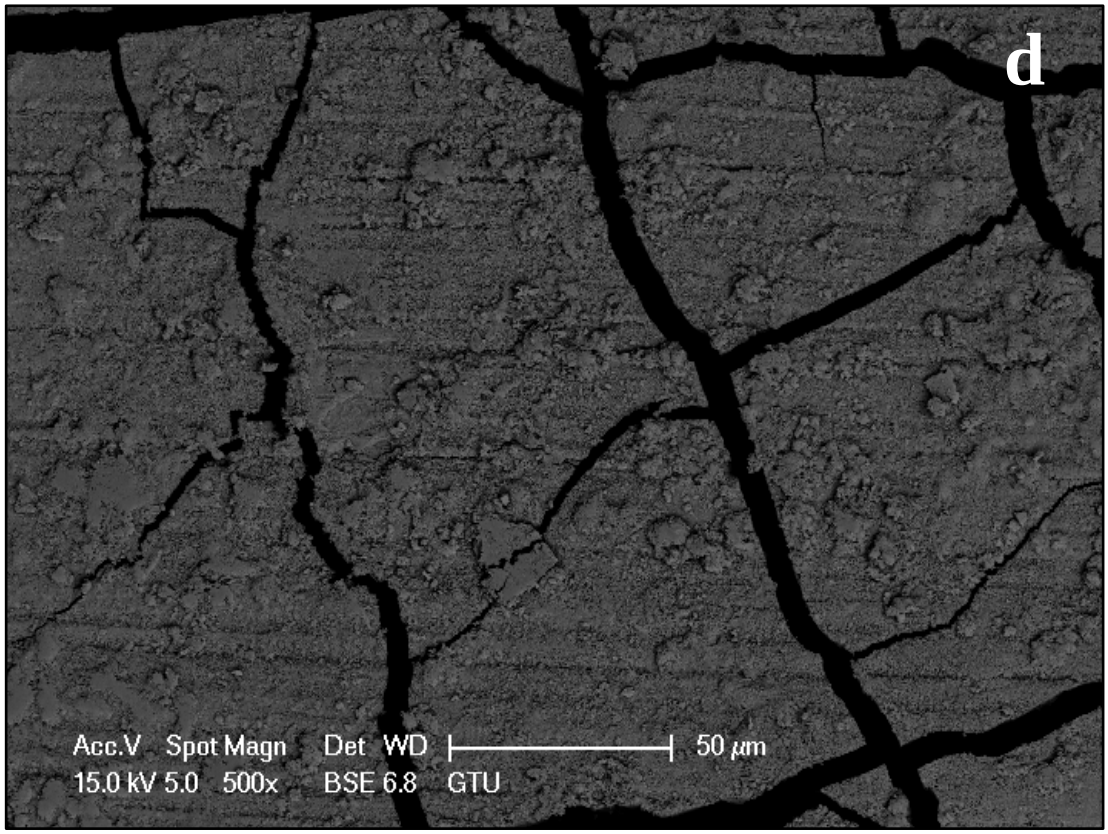


Şekil 4.31: Mn2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 1 hafta, b) 2 hafta, c) 3 hafta, d) 4 hafta.





Şekil 4.31: Devam.



Şekil 4.31: Devam.

Atomik olarak %2 ile en fazla oranda Ca içeriğine sahip olan Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (Mn2) YVS testi öncesinde ve 4 hafta süreye kadar yapılan YVS testleri sonrasında, yüzeylerinden SEM ile yapılan incelemenin ardından çekilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.31'de verilmiştir.

1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından, yüzeyin oldukça fazla çatlakla kaplandığını görülmektedir. Çatlakların birbirinden ayırdığı taneler kimi yerlerde oldukça küçük, kimi yerlerde ise daha büyüktür. Yüzeyi kaplayan, çok sayıda çökelti mevcuttur. Çökeltiler küçüktür ve birbirlerinden ayrı olarak konumlanmıştır (Şekil 4.31.a.).

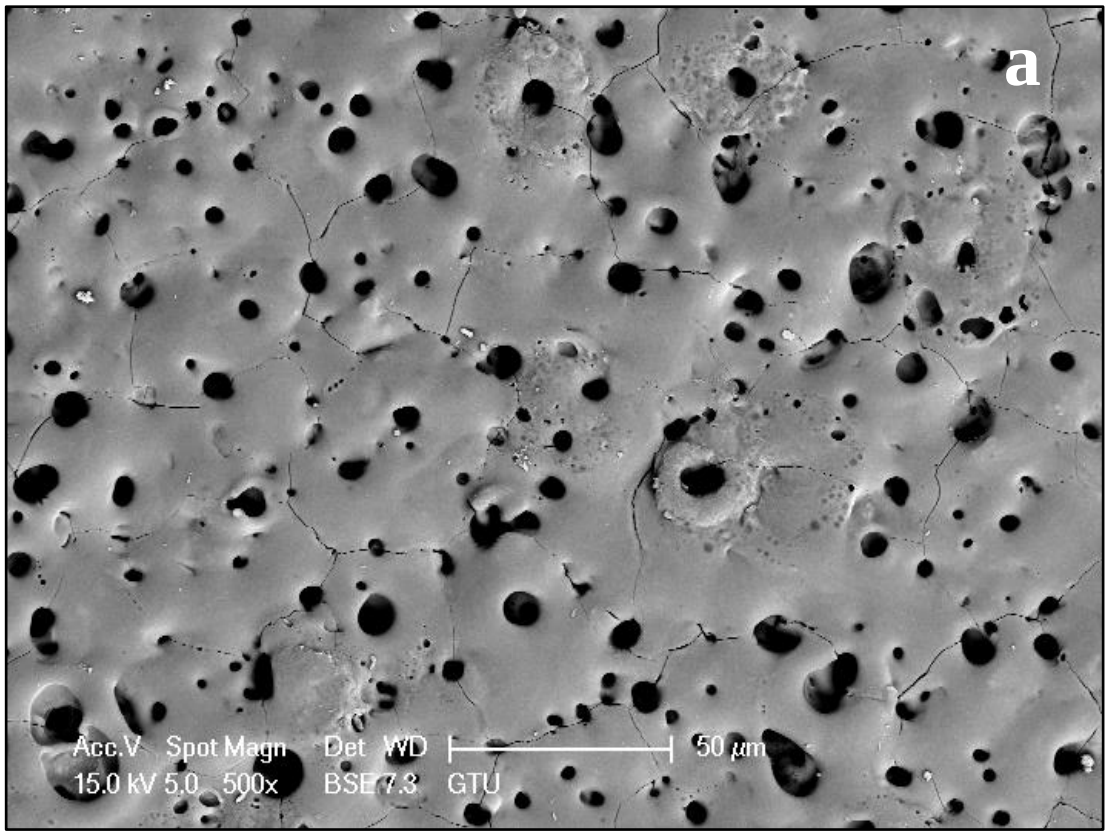
2 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeydeki çatlaklar neredeyse görülemeyecek hale gelmiştir. Yüzeyi oldukça yoğun bir şekilde çökeltiler kaplamıştır. Çökeltilerin şekli küresel geometridedir. Bütün çökeltiler birbirlerine yapışmış ve bir öbek halinde durmaktadır (Şekil 4.31.b.).

3 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından Mn2 alaşımının yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.31.c'de verilmiştir. Yüzeydeki çatlaklar belirgin bir şekilde yeniden ortaya çıkmıştır. Çatlakların birbirlerinden ayırdığı taneler,

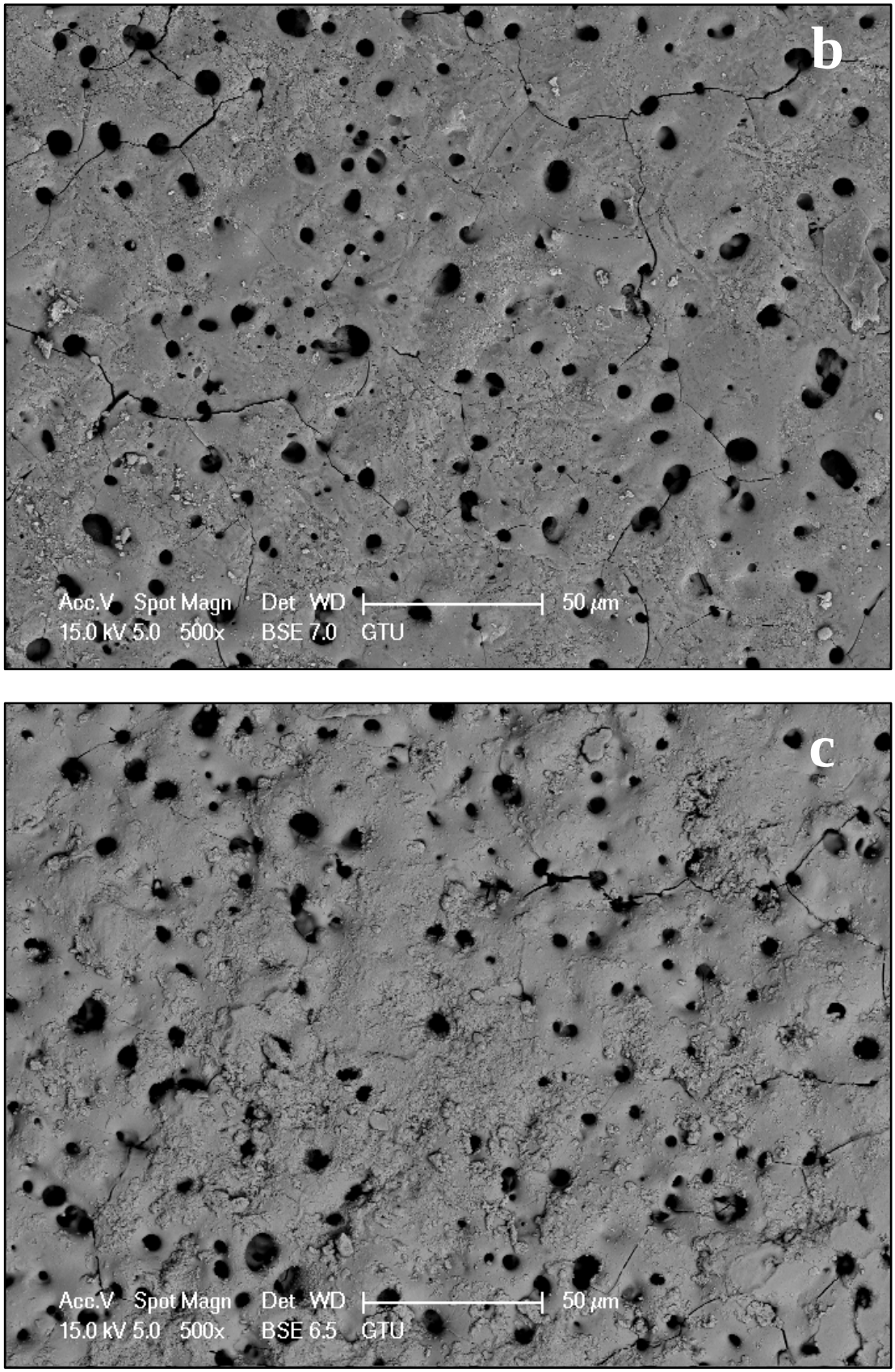
adacıkları oluşturmuştur. Her adanın yüzeyini tamamen kaplayan ve aynı görünüme sahip çökeltiler vardır.

Şekil 4.31.d.'de ise 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından Mn2 alaşımının SEM aracılığı ile yüzeyden alınan mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Yüzeydeki çatlakların boyu ve derinliği artmış, çok daha belirgin makroçatlaklar oluşmuştur. Önceki haftalarda oluşan yapıların yüzeyden döküldüğü, bütün yüzeyi kaplayan ince ve şekilsiz görünümlü çökeltilerin oluştuğu görülmektedir.

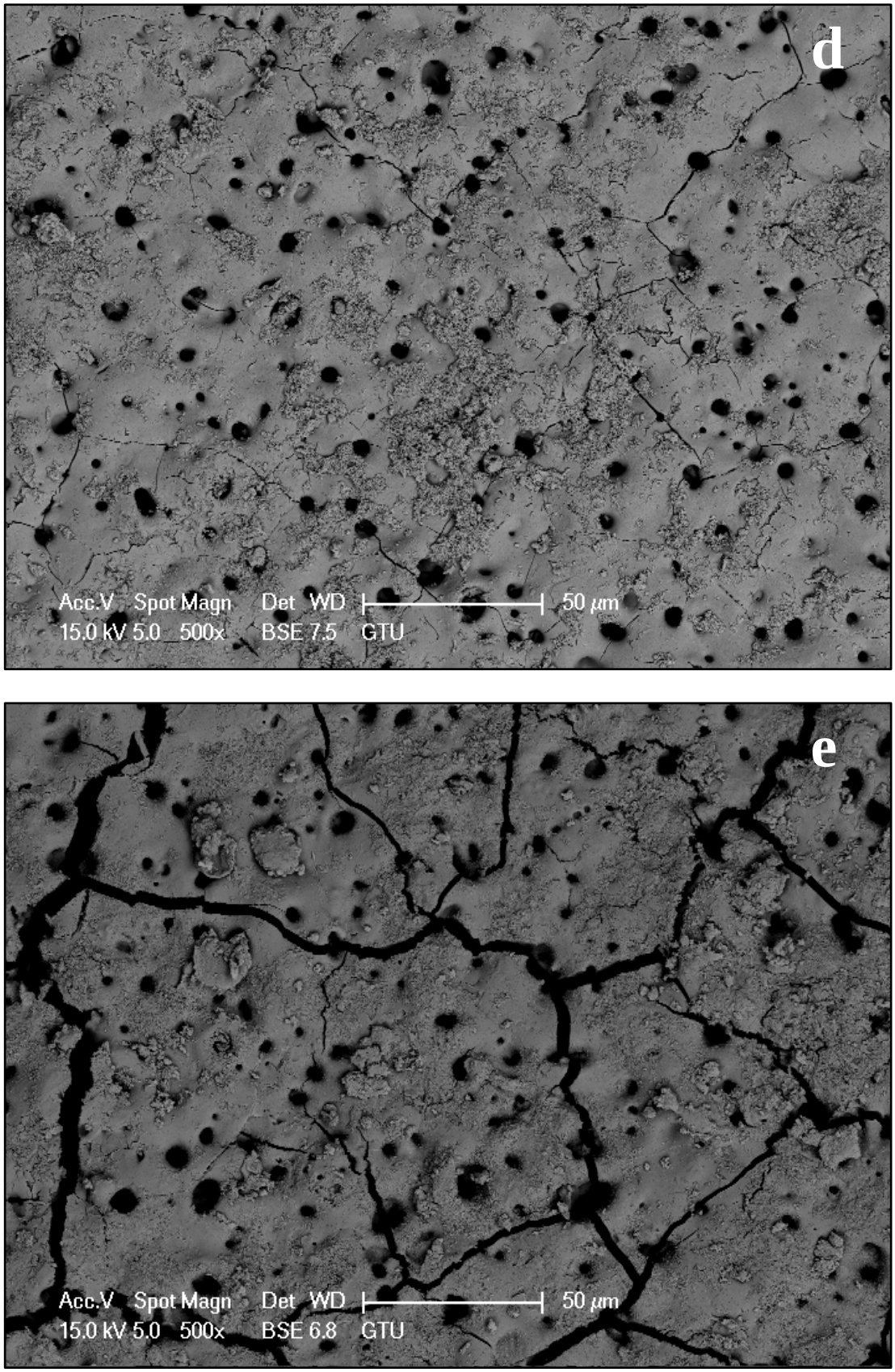
4.7.4. MAO Kaplı Mn Serisi Alaşımların Yüzey SEM İncelemesi



Şekil 4.32: MAO ile kaplanmış Mn022 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.32: Devam.



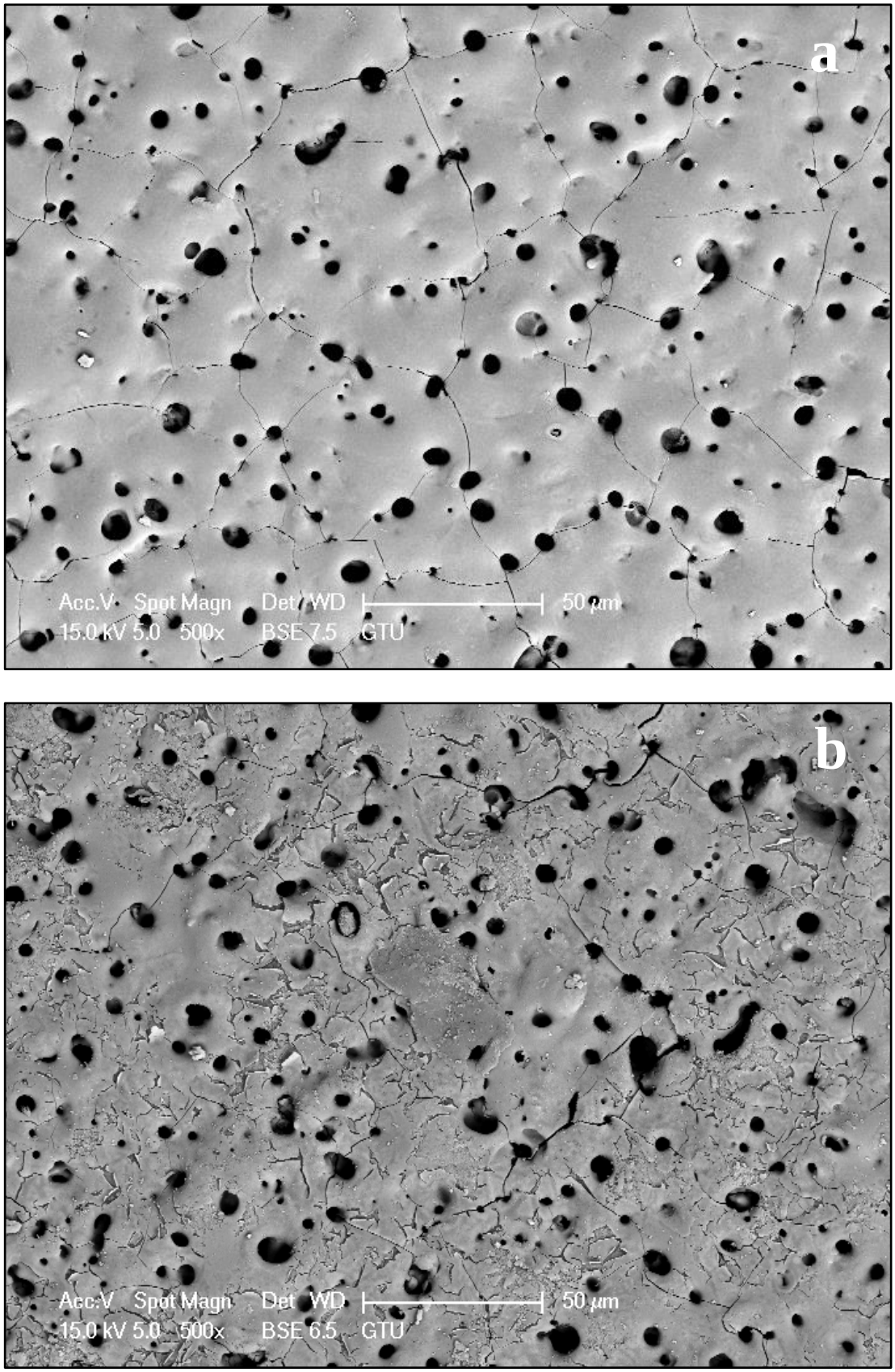
Şekil 4.32: Devam.

Atomik olarak %0,22 oranında Mn içeren ve MAO ile kaplanmış olan Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (MnM022), YVS testi öncesinde ve 1 ile 4 hafta arasında yapılan YVS testi sonrasında, SEM aracılığı ile yüzeyden yapılan mikroyapı incelemelerine ilişkin fotoğraflar Şekil 4.32'de paylaşılmıştır.

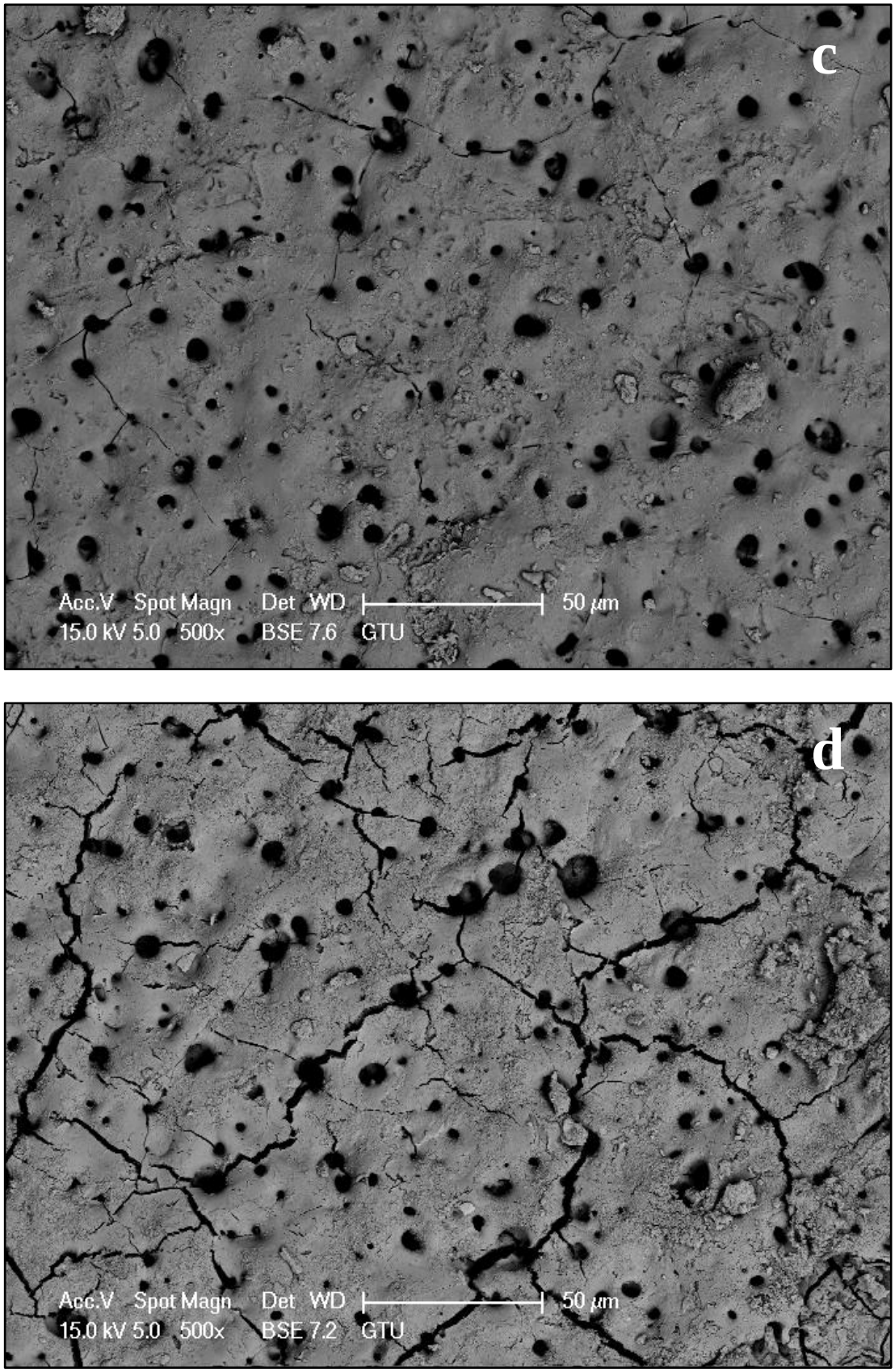
MAO kaplı MnM022 alaşımının yüzeyi, parlak ve gözeneklidir. Yüzeyde mikro düzeyde çatlaklar bulunmaktadır. Yüzey, tipik bir MAO kaplı alaşım özelliği sergilemektedir (Şekil 4.32.a). Bu alaşıma 1 hafta süreyle YVS testi yapıldıktan sonra ise yüzeyde çok büyük bozulmalar gerçekleşmese de yüzeyin yapısının değişmeye başladığı aşikardır. Yüzeyin pürüzlülüğü görünür derecede artmıştır. Gözenekler ve mikroçatlaklar varlığını sürdürmektedir. Yüzeyin bazı bölgelerinde, yeni yapıların oluşmaya başladığı görülmektedir (Şekil 4.32.b).

2 hafta ve 3 hafta süreyle YVS testi yapılan MnM022 alaşımının YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.32.c. ve Şekil 4.32.d.'de paylaşılmıştır. Her iki görüntüde de yüzeydeki çökeltilerin artık belirgin bir hal aldığını söylemek mümkündür. İlk 3 hafta içerisinde en çok çökelti 3 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından gözlenmiştir. Yüzeydeki gözeneklerin boyutlarında küçülme meydana gelmiştir. Yüzeyde MAO kaplamadan kaynaklı mikroçatlaklar halen bulunmaktadır.

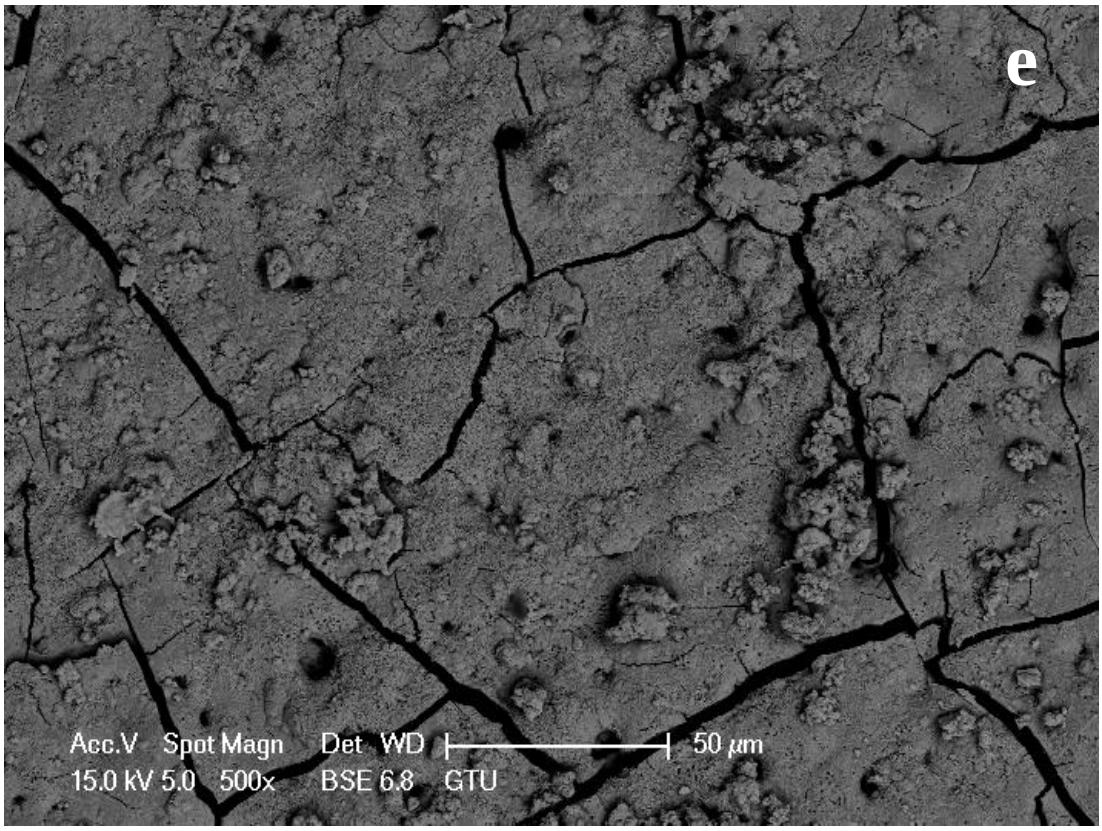
Şekil 4.32.e.'de ise 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından MnM022 alaşımının yüzey mikroyapı fotoğrafı bulunmaktadır. İlk 3 haftada yüzeyde gözlenen mikroçatlaklar artık derinleşmiş, birikmeden kaynaklı makroçatlak halini almıştır. Yüzey, karakteristik MAO kaplı yüzey morfolojisinden uzaklaşmıştır. Yüzeyi kaplayan çökeltilerin bazıları bir araya gelmiş ve daha büyük bir birikinti halini almıştır.



Şekil 4.33: MAO ile kaplanmış Mn054 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.33: Devam.



Şekil 4.33: Devam.

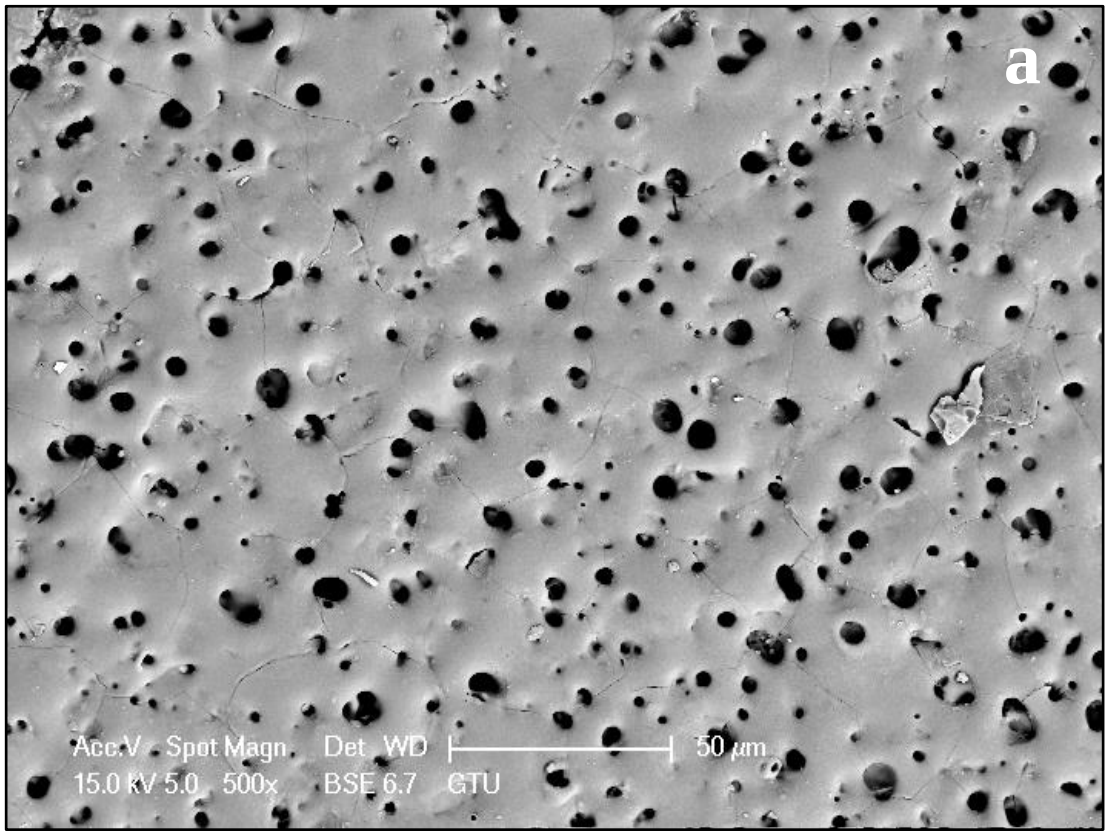
Atomik olarak %0,54 oranında Mn içeriğine sahip MAO kaplı Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (MnM054), YVS testi öncesinde ve 4 haftaya kadar uygulanan YVS testi sonrasında yüzeyinden alınan SEM mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.33'te verilmiştir.

Şekil 4.33.a.'da YVS testi öncesi MnM054 alaşımının yüzey mikroyapı fotoğrafı verilmiştir. Yüzey oldukça temiz ve parlaktır. Yüzeyin pürüzlülüğünün düşük olduğu düşünülmektedir. Yüzeyde kılcal, mikro seviyede çatlaklar bulunmaktadır. Boyutu 5 μm'yi geçmeyen gözenekler mevcuttur.

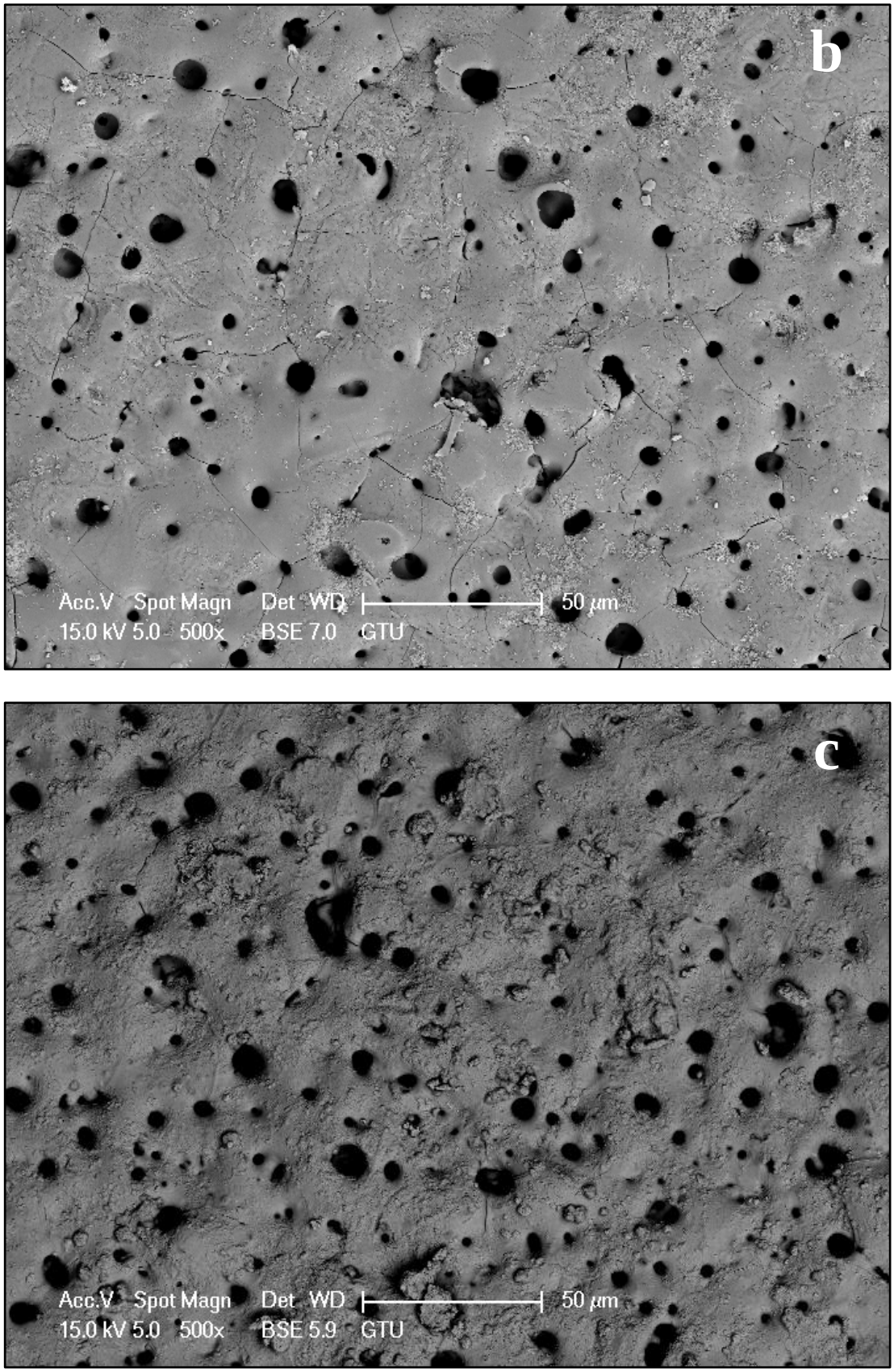
1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeyde bozulmalar meydana gelmeye başlamıştır. Yüzey sanki kabuk bağlamış gibidir. Yüzeydeki gözenekler ve çatlaklar varlığını sürdürmektedir. Az belirgin bir şekilde yüzeyde yeni çökeltilerin oluşmaya başladığı gözlenmiştir (Şekil 4.33.b.). İkinci haftanın sonunda ise çökeltilerin varlığından kesin olarak söz etmek mümkündür. Yüzeyde belli bir formu olmayan, ince ve şekilsiz çökelti bölgeleri bulunmaktadır (Şekil 4.33.c.).

3 hafta ve 4 hafta süreyle YVS testi yapılmış olan MnM054 alaşımlarının yüzeyden alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.33.d. ve Şekil 4.33.e.'de paylaşılmıştır. Bu seviyeden itibaren yüzeydeki tipik MAO kaplanmış alaşım

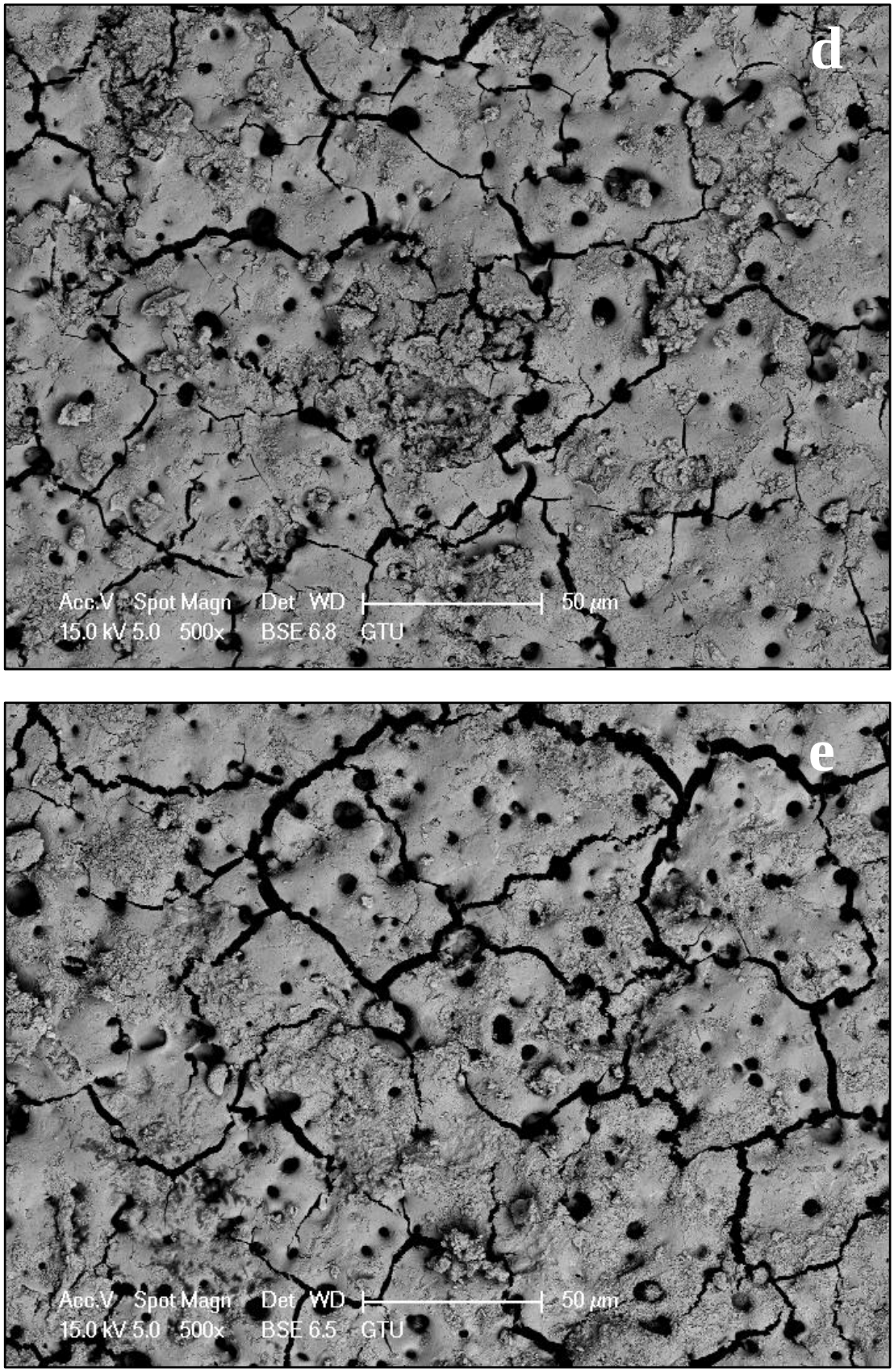
görüntüsünden uzaklaşılmıştır. MAO kaynaklı mikroçatlaklar kaybolmuş, onun yerine birikmeden kaynaklı olarak makroçatlaklar oluşmuştur. 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yüzeyde daha fazla çökeltiye rastlanılmıştır. Çökeltiler yüzeyin belli başlı bazı bölgelerinde bir araya gelerek küçük öbekler oluşturmuştur. Yine 4 hafta sonunda yüzeydeki gözenekler oldukça azalmış, üzerleri kapanmış ve neredeyse kaybolmuştur.



Şekil 4.34: MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.34: Devam.



Şekil 4.34: Devam.

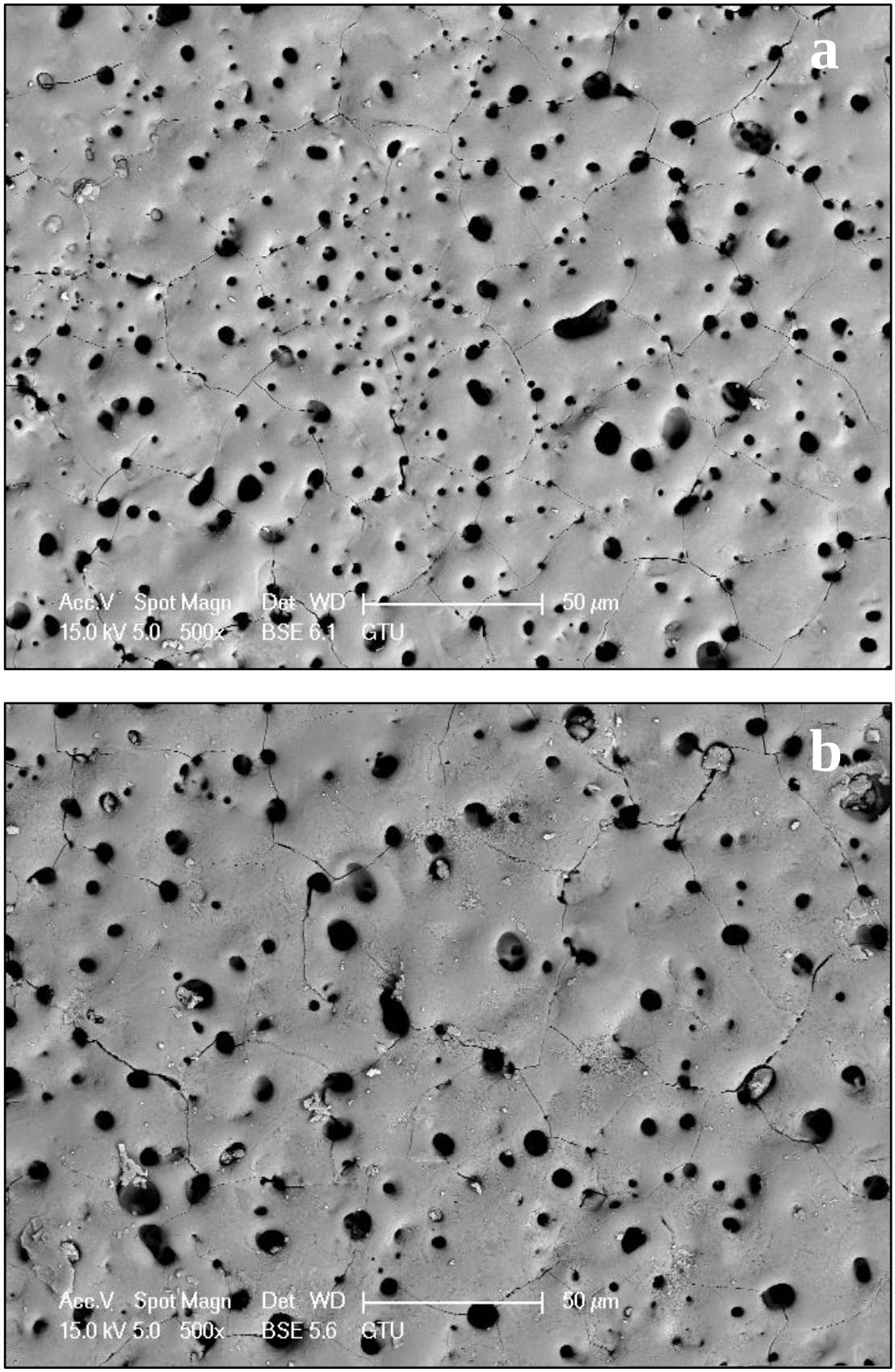
Atomik olarak %0,86 oranında Mn içeren, MAO yöntemiyle kaplanmış Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (MnM086), YVS testi öncesinde ve 1 ile 4 hafta arasındaki sürelerde uygulanan YVS testi sonrasında yüzeyden yapılan SEM incelemesi sonucunda elde edilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.34'te verilmiştir.

YVS testi öncesinde yüzey oldukça temizdir. Yüzeyde belli belirsiz çatlaklar ve bolca gözenek vardır. Gözeneklerin boyutu 5µm'yi geçmemektedir. Yüzey oldukça parlak ve pürüzsüzdür (Şekil 4.34.a.).

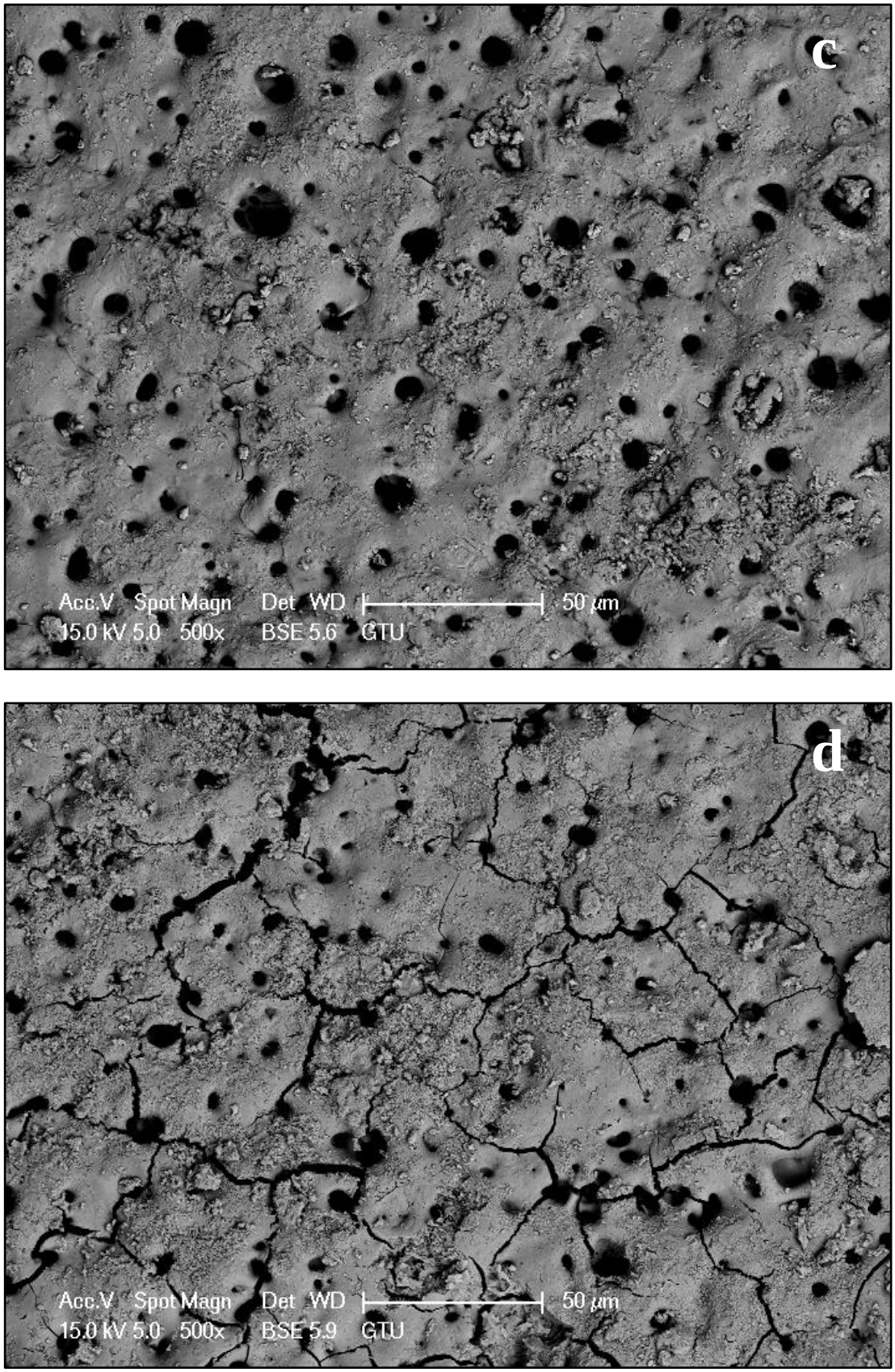
1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeyde bir miktar değişmeler meydana gelmiştir. Yüzeydeki mikroçatlaklar biraz daha belirginleşmiş, yüzeyin parlak ve pürüzsüz yapısında bozulmalar gözlenmiştir. Yüzeyde çökeltilerin oluşmaya başladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.34.b.)

Şekil 4.34.c.'de 2 hafta süreyle YVS testi yapılan MnM086 alaşımının yüzey SEM görüntüsü paylaşılmıştır. Yüzeyin giderek kabalaştığı ve pürüzlülüğünün arttığı aşikardır. Bununla beraber, yüzeyde yer alan çökeltiler daha belirgin hale gelmişlerdir. MAO kaplamadan kaynaklı mikroçatlaklar neredeyse görünmez olmuştur.

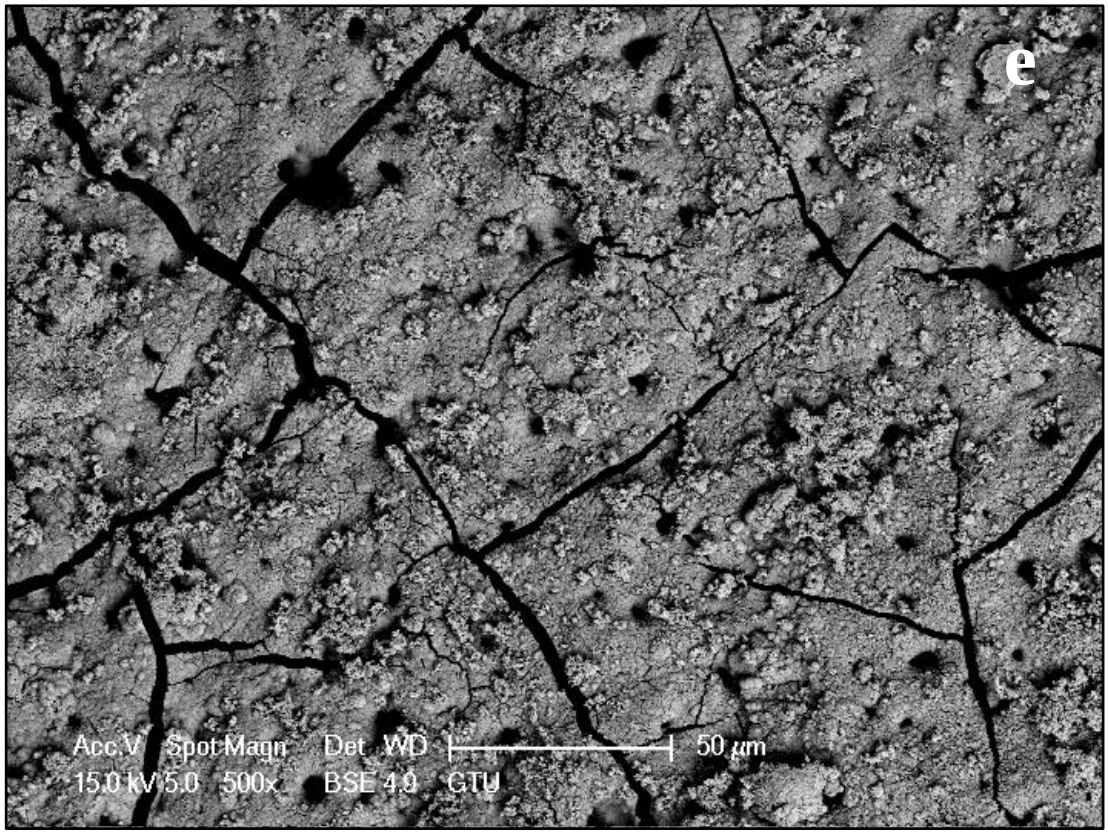
MnM086 alaşımının 3 hafta süreyle ve 4 hafta süreyle yapılan YVS testlerinin ardından SEM aracılığı ile yapılan yüzey incelemesine dair mikroyapı fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.34.d. ve Şekil 4.34.e.'de verilmiştir. Her iki mikroyapı görüntüsü de oldukça benzerdir. Yüzeyde kurumuş toprak görüntüsüne yol açan, birikmeden kaynaklı derin ve belirgin çatlaklar mevcuttur. MAO kaplama ile birlikte oluşan gözenekler, 4.hafta sonu itibariyle hala belirgin bir şekilde görülmektedir. Bununla beraber her iki görüntüde de çökeltiler oldukça belirgin, yüzey oldukça pürüzlüdür.



Şekil 4.35: MAO ile kaplanmış Mn112 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.35: Devam.



Şekil 4.35: Devam.

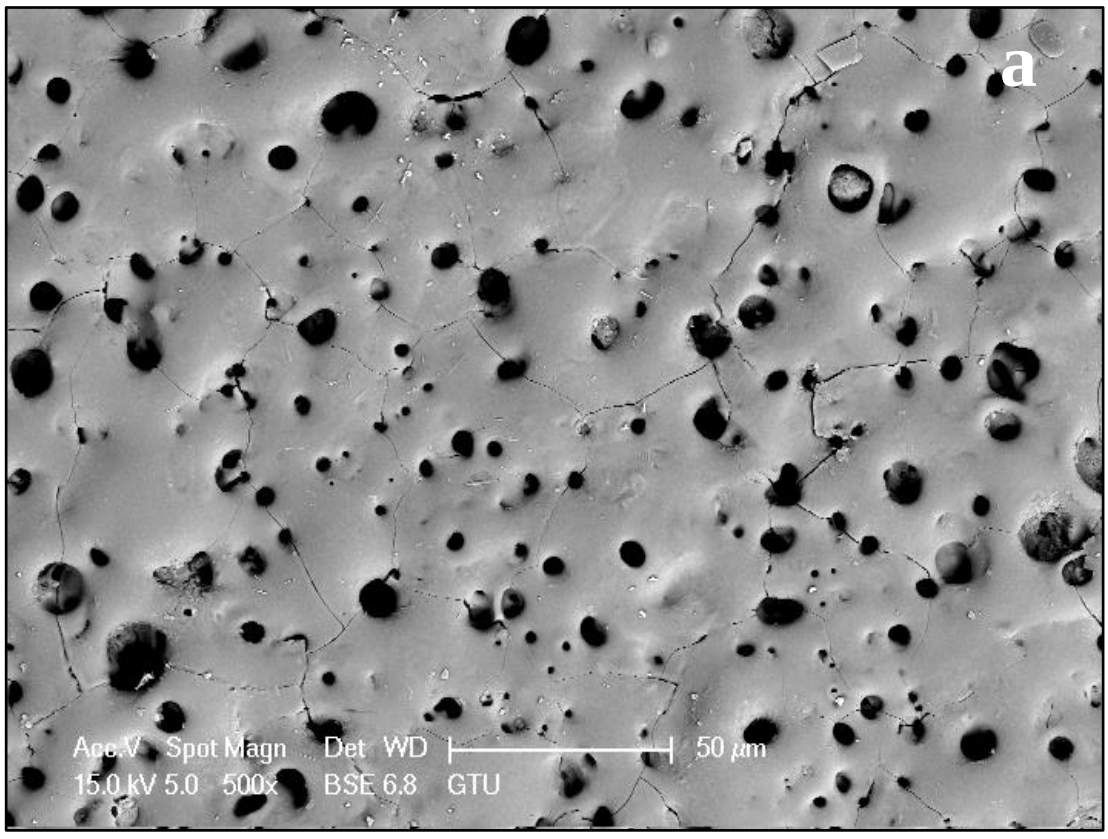
Kompozisyonunda atomik olarak %1,12 oranında Mn içeren MAO kaplı Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (MnM112), YVS testi öncesinde ve 4 haftaya kadar yapılan YVS testleri sonrasında, alaşım yüzeyinden SEM aracılığı ile alınan mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.35'de paylaşılmıştır.

MAO kaplı yüzey, YVS testi öncesinde oldukça parlak ve az pürüzlü bir haldedir. 1µm ile 5µm arasında değişen gözenek boyutları vardır. Yüzeyde mikroçatlaklar göze çarpmaktadır (Şekil 4.35.a.). 1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise henüz yüzeyde büyük değişimler gözlenmemiştir. Gözenekler ve mikroçatlaklar varlığını sürdürmüştür. Yüzeyde bir miktar çökeltilerin oluşmaya başladığı belli belirsiz bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.35.b.)

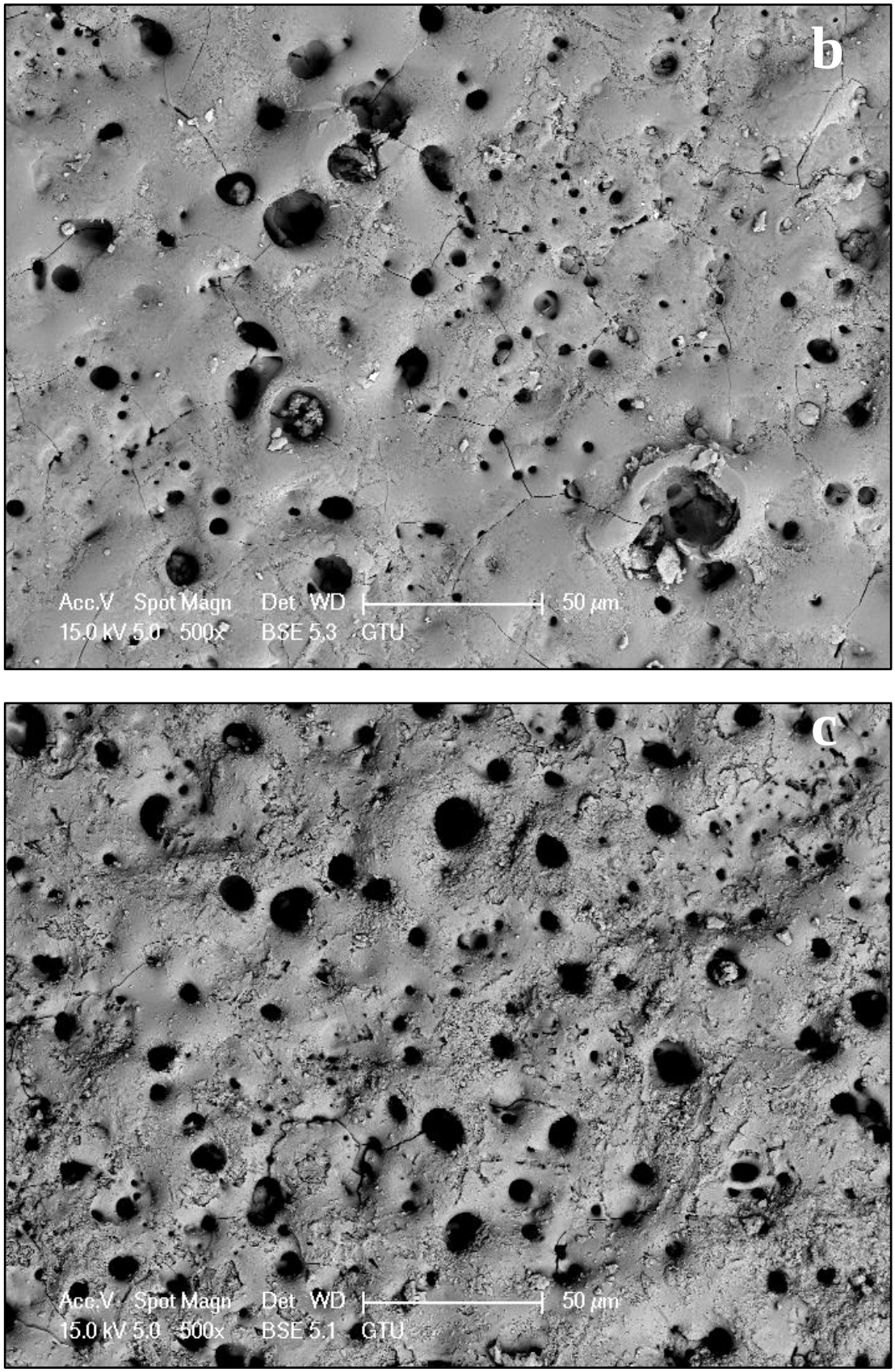
Üç hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yüzeyden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.35.c.'de verilmiştir. Yüzeyde YVS testi öncesine ve 1 hafta süreyle yapılan YVS testi sonucuna kıyasla büyük oranda bir farklılaşma söz konusudur. Yüzey pürüzlülüğü artmıştır. İnce, şekilsiz çökeltilerin oldukça belirgin bir şekilde yüzeyde toplandığı gözlenmektedir. MAO kaplama sonrası oluşan

mikroçatlaklar kaybolmuştur. Küçük gözeneklerin yanı sıra, boyutları 10 μm'ye ulaşan gözenekler de bulunmaktadır.

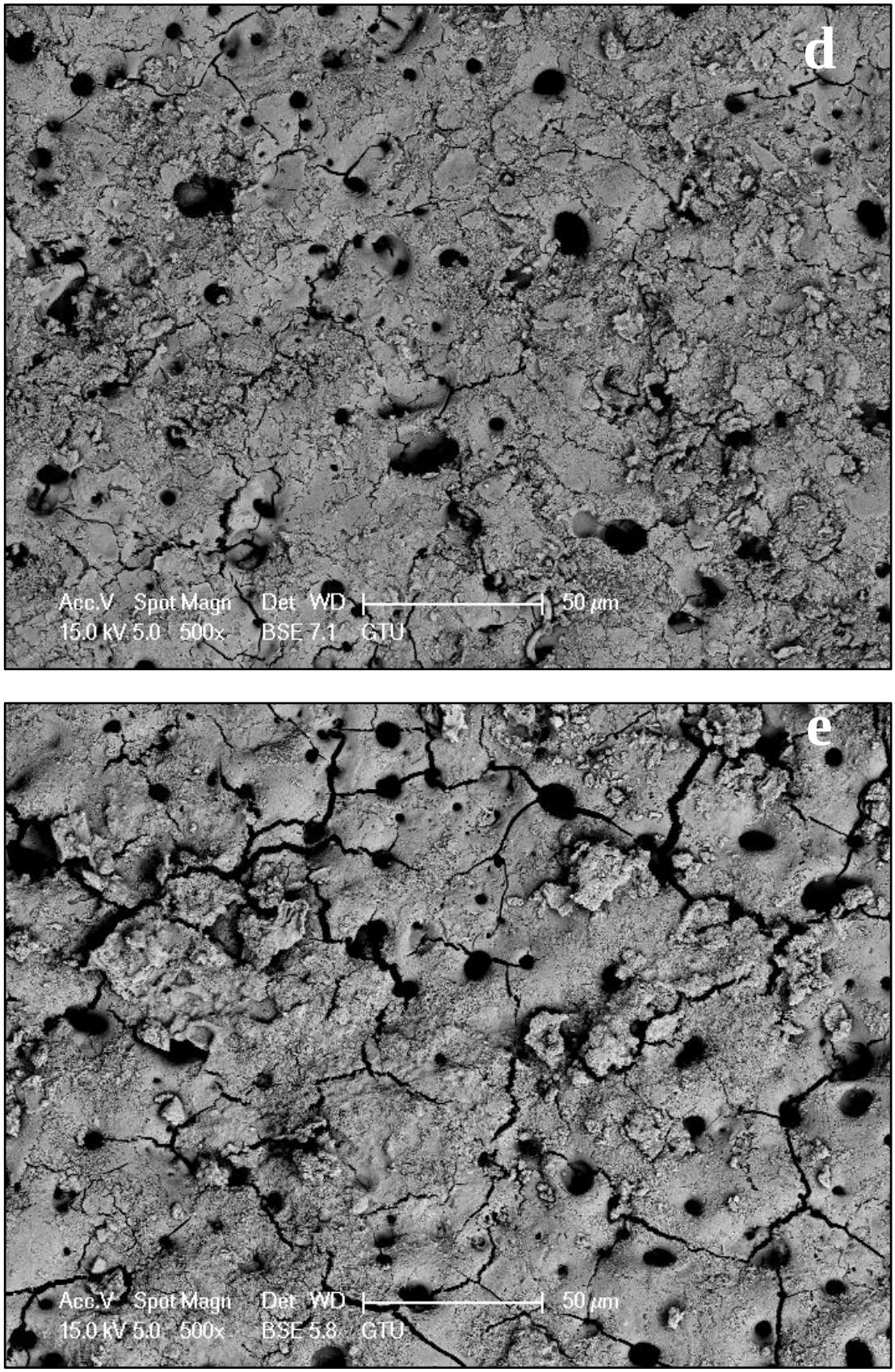
Şekil 4.35.d. ve Şekil 4.35.e.'de sırasıyla 3 hafta ve 4 hafta süreyle YVS testi yapılan MnM112 alaşımının yüzey SEM görüntüleri paylaşılmıştır. Her iki SEM görüntüsünde de birikmeden kaynaklı yüzey çatlaklarının oluştuğunu ve yüzeyin kurumuş toprak görüntüsünü andırdığını söylemek mümkündür. 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yüzeyde daha fazla çökelti meydana gelmiştir. Çökeltiler, ince ve şekilsiz bir geometride olup yüzeye yayılmıştır. Yine benzer şekilde 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yüzeyde oluşan çatlakların çevrelemiş olduğu taneler, 3 hafta süreyle yapılan YVS testine kıyasla çok daha büyüktür. 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından yüzeydeki gözenekler neredeyse kapanmıştır.



Şekil 4.36: MAO ile kaplanmış Mn2 alaşımına ait, farklı sürelerde YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü, a) 0 hafta, b) 1 hafta, c) 2 hafta, d) 3 hafta, e) 4 hafta.



Şekil 4.36: Devam.



Şekil 4.36: Devam.

Atomik olarak %2 ile en fazla miktarda Mn içeren MAO kaplı Mg-Sn-Mn üçlü alaşımının (MnM2), YVS testi yapılmadan ve 1'den 4 haftaya kadar yapılan YVS testlerinin ardından, SEM ile yüzeyden alınan mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.36'da verilmiştir.

MAO kaplı MnM2 alaşımının YVS testi öncesi yüzey mikroyapı görüntüsü mikroskobik olarak oldukça parlak bir yüzeye sahiptir. Küçük çaplı çok sayıda gözeneğin olduğu yüzeyde mikroçatlaklar bulunmaktadır. Tipik bir MAO kaplı alaşım yüzeyi görüntüsünün olduğu mikroyapıda pürüzlülüğün düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.36.a.)

1 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından ise yüzeyin pürüzsüz ve parlak halinin kaybolmaya başladığını söylemek mümkündür. Yüzeydeki gözenekler ve MAO kaplamadan kaynaklı mikroçatlaklar varlıklarını devam ettirirken, yüzeyin pürüzlülüğünün arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.36.b.). YVS testinin ikinci haftasının sonunda ise yüzeyde belirgin bir şekilde çökeltiler oluşmuştur. Oluşan bu çökeltilerle birlikte yüzeyin mikroskobik olarak parlak ve görece pürüzsüz yapısı ortadan kaybolmuştur (Şekil 4.36.c.)

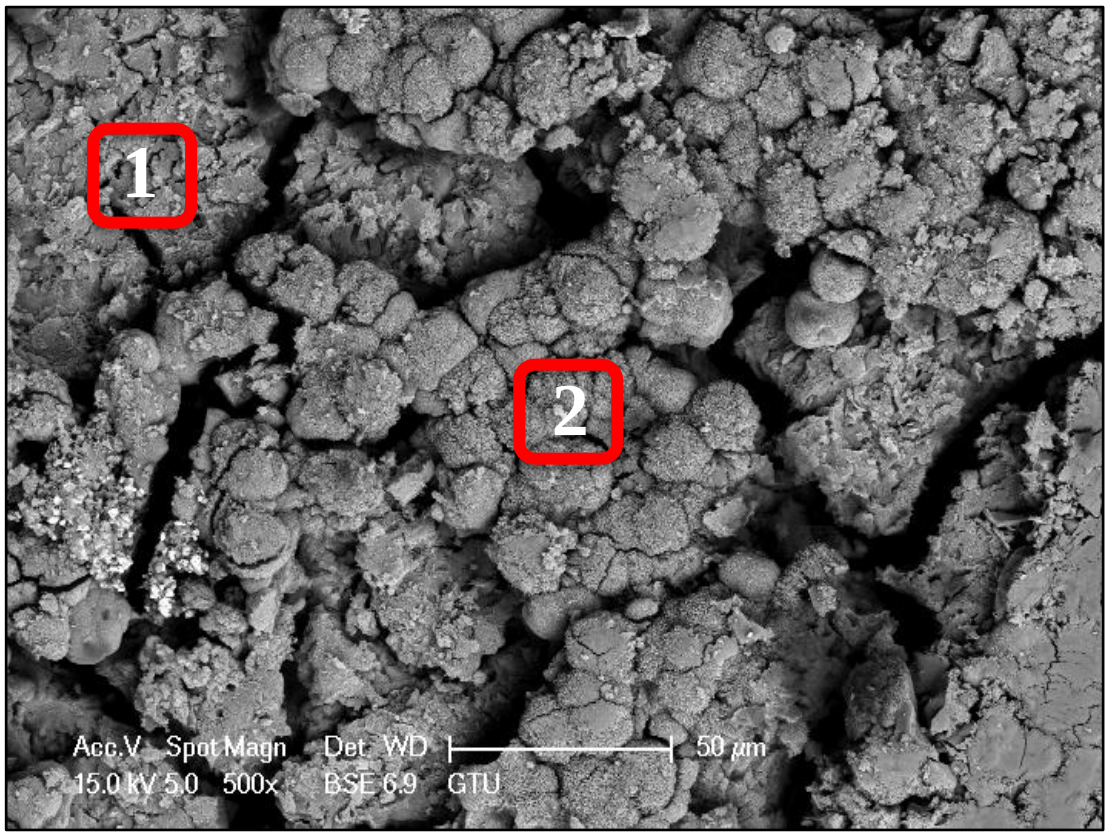
Üç hafta süreyle yapılan YVS testinin sonucunda ise yüzey tamamen, adeta bir ince film gibi sürekli bir şekilde çökeltiler ile kaplanmıştır. Bu çökeltilerin aralarında kılcal görünümlü mikroçatlaklar gözlenmektedir. MAO kaplamadan kaynaklı gözenekler sayıca azalmış ve boyutları küçülmüştür (Şekil 4.36.d.).

4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından MnM2 alaşımının SEM ile alınan yüzey mikroyapı fotoğrafı Şekil 4.36.e.'de verilmiştir. 3 haftanın ardından oluşmuş olan ince film şeklindeki sürekli uzanan çökeltiler arasındaki mikroçatlaklar kabalaşmış ve iyice belirginleşmiştir. Çatlakların bu derece belirginleşmesinde, yüzeyde biriken çökelti tabakasındaki kalınlık artışının sebep olduğu düşünülmektedir. Yüzeydeki yapılar kabalaşmış, yüzey oldukça pürüzlü bir hal almıştır.

4.8. EDS Analizi Sonuçları

Mikroyapı görüntüsünün elementel açıdan incelenmesi, YVS testi sonrasında yüzeyde oluşan yapıların elementel profilini çıkarmak açısından önem arz etmektedir. EDS, kaplamayı oluşturan; altlıktan gelen elementler, elektrolitik

çözeltiyi oluşturan elementler ve YVS testi solüsyonundan gelen elementlerin davranışını anlamamız açısından kritiktir. Çalışmada bütün numunelerin yüzeyinden EDS analizi yapılmasına rağmen, sadece her seriden birer tane MAO kaplı ve alaşım halindeki numunelerin, 1 hafta süreyle YVS testinin ardından yapılan EDS analizleri daha detaylı olarak açıklanmıştır. Bunun sebebi, YVS testi süresinin artmasıyla birlikte yüzeyin tamamen aynı karakteristik özelliğe sahip yapılardan ibaret olmasıdır. Dolayısıyla bu yapılar arasında EDS analizlerinde büyük farklılıklar görülmediğinden kısa süreli YVS testi sonrasındaki EDS analizi sonuçları verilmiştir. Geri kalanların sonuçları ise bölümün sonunda yer alan Tablo 4.14, Tablo 4.15, Tablo 4.16 ve Tablo 4.17'de verilmiştir.

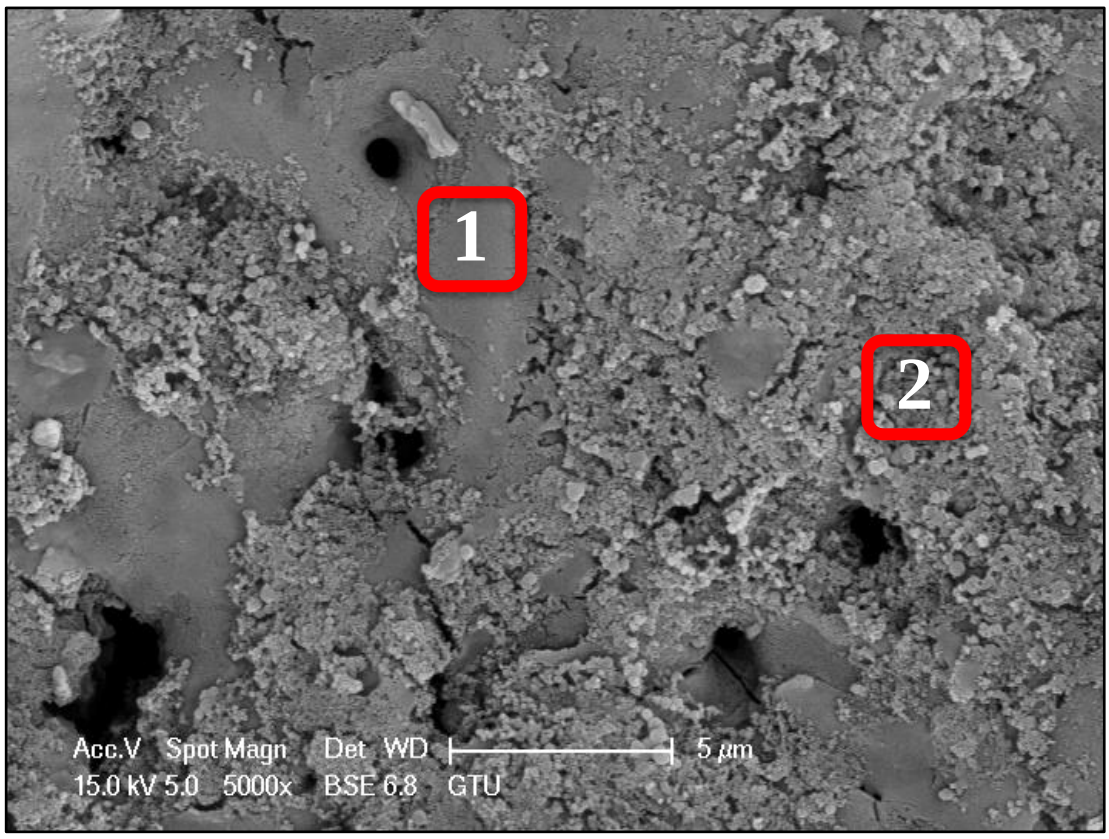


Şekil 4.37: Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü.

Tablo 4.10: Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 30'da gösterilen iki farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.

	O (%at.)	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**
1. Bölge	49,46	12,72	15,90	1,14	20,78
2. Bölge	57,9	12,46	14,10	0,76	14,77

Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle YVS testi uygulandıktan sonra yüzeyden alınan SEM mikroyapı görüntüsü Şekil 4.37'de, bu görüntü üzerinde işaretlenen bölgelerin EDS analizi sonuçları ise Tablo 4.10'da paylaşılmıştır. 2 numaralı bölge, küresel geometrili çökeltilerin bir arada bulunduğu bölgeyi temsil ederken, 1 numaralı bölge ise bu bölgenin dışında yer alan yüzeydeki herhangi bir alanı göstermektedir. Alaşım kompozisyonunda atomik olarak %0,45 oranında bulunan Sn elementi, 1 numaralı bölgede %1,14; 2 numaralı bölgede ise %0,76 oranında tespit edilmiştir. Böylelikle yüzeyde biriken malzeme içerisinde, alaşımdaki Sn oranından çok daha fazla oranda Sn gözlenmiştir. 1. ve 2. Bölge arasında Mg ve P oranları arasında büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Mg, %12 civarlarında P ise %14-16 aralığında tespit edilmiştir. Ancak 1.bölgeden 2.bölgeye geçişte Ca oranı %20,78'den %14,77'ye azalarak yaklaşık 6 puanlık bir düşüş göstermiştir. Alaşımda %0,54 oranında Ca olmasına rağmen, yüzeyde biriken yapılarda en az gözlenen Ca oranı %14,77 olarak tespit edilmiştir.

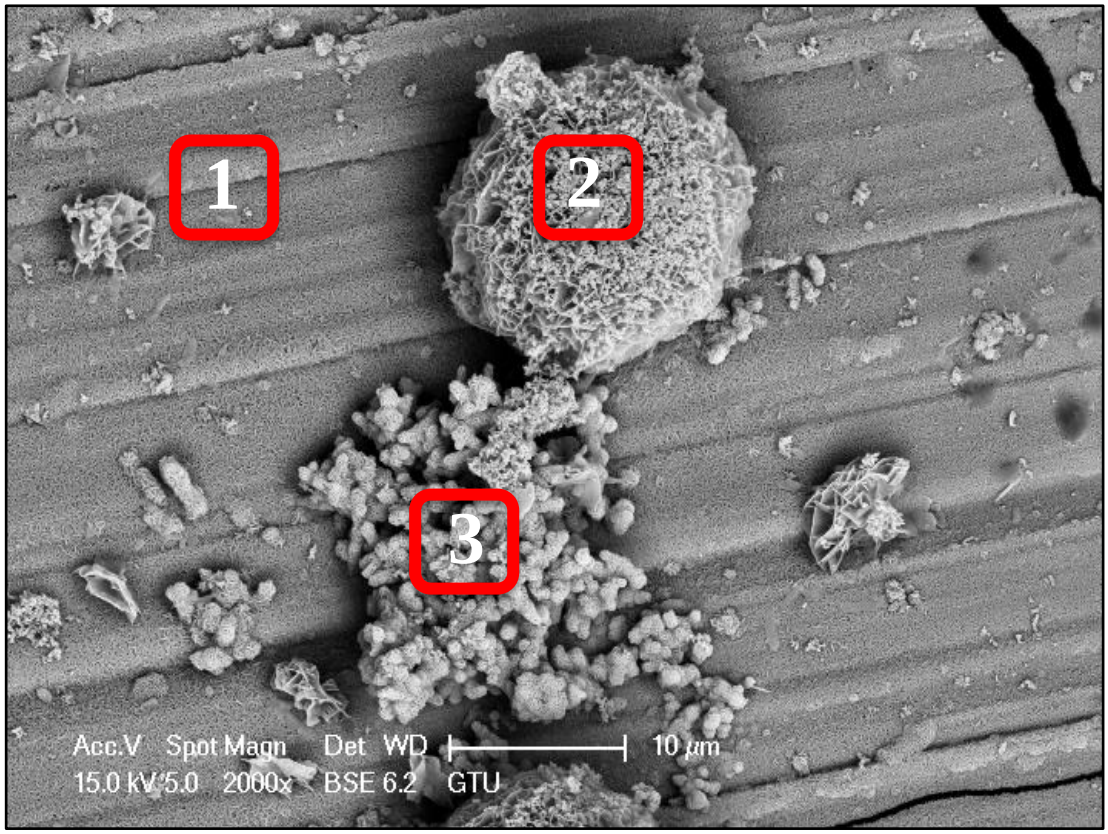


Şekil 4.38: MAO ile kaplanmış Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü.

Tablo 4.11: MAO ile kaplanmış Ca054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 4.38'de gösterilen iki farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.

	O (%at.)	**Na (%at.)**	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**K (%at.)**	**Ca (%at.)**
1. Bölge	40,72	4,50	27,79	24,41	0,94	1,64
2. Bölge	53,51	5,40	19,07	17,06	0,71	4,24

Şekil 4.38'de MAO ile kaplı CaM054 alaşımına 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından, alaşımın yüzeyinden alınan SEM görüntüsünü, Tablo 4.11'de ise mikroyapı fotoğrafı üzerindeki işaretli bölgelerin EDS analizi sonuçları verilmiştir. Mikroyapı fotoğrafında 1 numaralı bölge yüzeyde çökeltinin olmadığı bir bölgeyi, 2 numaralı bölge ise çökeltilerin yoğunlaştığı bölgeyi temsil etmektedir. Yüzey analizinde, alaşım elementleri haricinde Na ve K elementlerine de rastlanılmıştır. Na ve K'da iki bölge arasında oransal olarak büyük değişimler gözlenmemiştir. Ancak çökeltinin yoğunlaştığı 2 numaralı bölgede Mg oranı %27,79'dan %19,07'ye; P oranı ise %24,41'den %17,06'ya gerilemiştir. Bu iki elementten farklı olarak ise çökeltinin yoğun olduğu 2 numaralı bölgede, Ca oranında artış gözlenmiştir. Bu bölgedeki Ca oranı %4,24 olarak tespit edilmiştir.



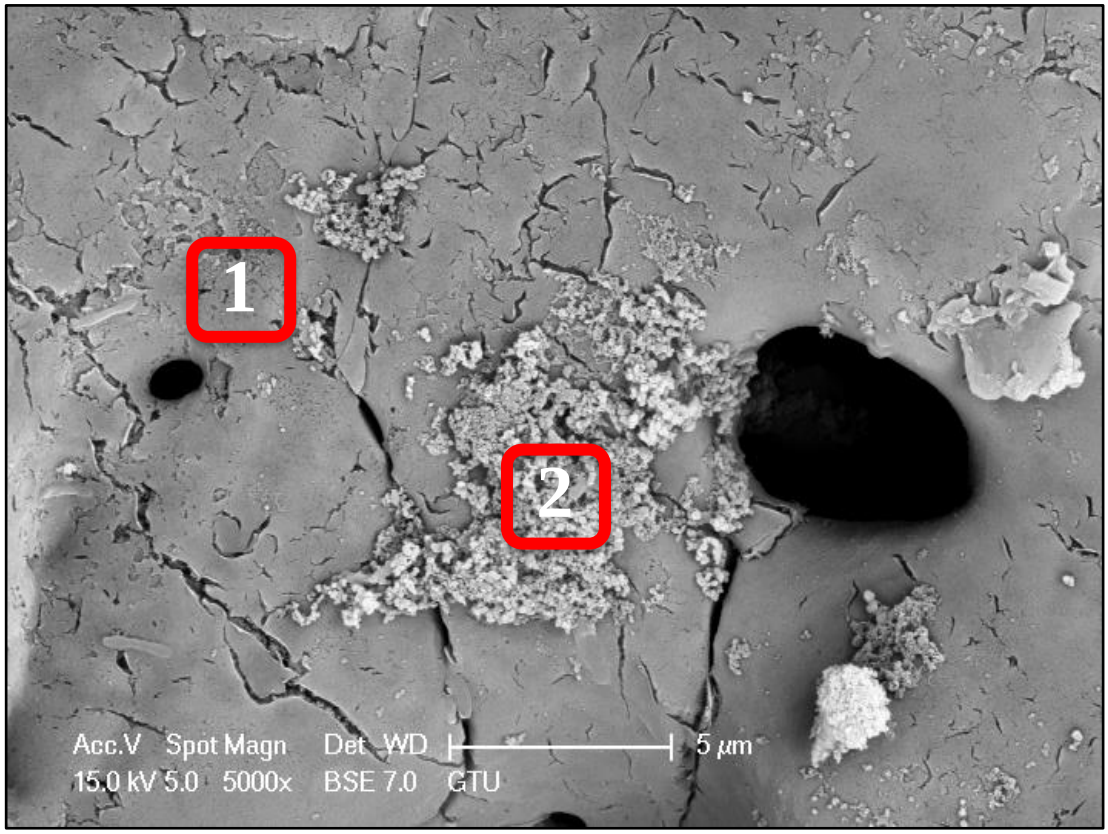
Şekil 4.39: Mn086 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü.

Tablo 4.12: Mn054 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 4.39'da gösterilen üç farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.

	O (%at.)	**Na (%at.)**	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**	**Mn (%at.)**
1. Bölge	59,96	4,75	7,57	13,79	0,42	12,58	0,92
2. Bölge	53,95	8,20	9,27	14,62	0,56	12,58	0,83
3. Bölge	54,94	3,32	6,84	14,76	4,14	14,72	1,28

Atomik olarak %0,86 oranında Mn içeren Mn086 alaşımının 1 hafta süreyle YVS işlemine tabi tutulduktan sonra yüzeyinden SEM aracılığı ile alınan mikroyapı görüntüsü Şekil 4.39'da, bu görüntü üzerinde işaretli olarak gösterilen bölgelerin EDS analizi sonuçları ise Tablo 4.12'de paylaşılmıştır. Mikroyapı fotoğrafında 1 numaralı bölge çökeltilerin olmadığı kısmı, 2 numaralı bölge küresel halde bir öbek halinde ve tek parça olarak yer alan çökeltiyi, 3 numaralı bölge ise küçük parçaların bir araya gelmesiyle oluşan çökelti bölgesini temsil etmektedir. EDS analizleri neticesinde bölgeler arasında elementel oran açısından büyük farklılıklar gözlenmemektedir. Sadece 3 numaralı bölgede, diğer bölgelerde %1'in altında olan

Sn oranı, %4,14 olarak tespit edilmiş, Sn'de büyük bir artış gözlenmiştir. P oranları %13-14 aralığında, Ca oranları ise %12-14 aralığında değişkenlik göstermektedir.



Şekil 4.40: MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından EDS analizinin yapıldığı bölgeleri gösteren yüzey SEM görüntüsü.

Tablo 4.13: MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımının 1 hafta süreyle uygulanan YVS testinin ardından Şekil 4.40'da gösterilen iki farklı bölgesinden yapılan EDS analizi sonucu.

	O (%at.)	**Na (%at.)**	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**K (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**	**Mn (%at)**
1. Bölge	40,06	5,83	31,27	20,61	0,83	0,09	1,00	0,30
2. Bölge	53,27	5,46	20,65	14,21	0,44	0,37	4,91	0,69

MnM086 alaşımının 1 hafta süreyle YVS testine tutulduktan sonra yüzeyden yapılan SEM incelemesinde alınan 5000 büyütmeli mikroyapı fotoğrafı Şekil 4.40'ta, bu mikroyapı fotoğrafı üzerinde işaretlenen bölgelerin EDS analizi sonuçları ise Tablo 4.13'te verilmiştir. Mikroyapı fotoğrafında 1 numaralı bölge çökeltinin olmadığı kısmı, 2 numaralı bölge ise çökeltinin olduğu kısmı göstermektedir.

Çökeltinin olduğu 2 numaralı bölgede 1 numaralı bölgeye kıyasla, Ca oranının %1'den %4,91'e yükseldiği gözlenirken yine aynı bölgede P oranı %20,61'den %14,21'e gerilemiştir. K, Sn ve Mn oranları %1'in altında tespit edilmiştir. Na oranı her iki bölgede de %5 civarında hesaplanırken, çökeltinin olduğu bölgede Mg oranı, çökeltinin olmadığı bölgeye kıyasla daha az tespit edilmiştir.

Tablo 4.14: Ca Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.

Alaşım Kodu	**Element**	**1. hafta (%at.)**	**2. hafta (%at.)**	**3. hafta (%at.)**	**4. hafta (%at.)**
Ca022	O	64,79	63,3	55,77	58,77
	Mg	8,51	5,79	5,79	3,99
	P	10,38	11,20	17,04	15,29
	Sn	3,22	0,82	0,77	0,70
	Ca	27,76	18,90	20,63	21,25
Ca054	O	64,18	65,29	55,24	60,82
	Mg	10,42	7,55	6,26	4,08
	P	10,36	10,91	18,41	11,57
	Sn	0,71	0,70	0,89	0,76
	Ca	25,41	15,55	19,21	22,76
Ca086	O	66,85	65,79	63,76	60,15
	Mg	7,76	6,26	4,68	3,68
	P	8,26	9,55	9,99	13,08
	Sn	0,68	0,94	0,78	0,91
	Ca	16,46	17,28	20,79	22,18
Ca112	O	61,61	63,82	54,66	59,38
	Mg	10,14	5,74	5,78	4,80
	P	10,79	10,60	18,07	14,83
	Sn	0,90	0,90	1,24	0,80
	Ca	16,56	18,93	20,25	20,20
Ca2	O	61,55	63,58	53,50	56,02
	Mg	10,64	7,44	6,38	7,63
	P	12,25	12,46	19,45	18,95
	Sn	0,48	0,73	0,49	0,35
	Ca	15,08	15,79	20,18	17,05

Tablo 4.15: MAO ile kaplanmış Ca Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.

Alaşım Kodu	Element	0. hafta (%at.)	1. hafta (%at.)	2. hafta (%at.)	3. hafta (%at.)	4. hafta (%at.)
CaM022	O	40,70	47,78	45,15	52,61	46,86
	Na	6,40	5,93	4,12	1,88	4,76
	Mg	32,37	23,33	23,07	8,87	3,86
	P	19,20	19,80	22,38	19,71	23,42
	K	0,86	0,87	0,42	0,21	0,06
	Sn	0,11	0,16	0,22	0,47	0,32
	Ca	0,36	2,14	4,64	16,25	20,73
CaM054	O	38,23	50,96	53,56	50,4	52,12
	Na	6,55	6,02	4,10	2,15	3,48
	Mg	32,10	20,66	18,41	7,95	3,90
	P	21,47	18,19	17,40	21,90	19,56
	K	0,90	0,86	0,40	0,18	0,07
	Sn	0,14	0,18	0,24	0,33	0,24
	Ca	0,61	3,13	5,90	17,08	20,62
CaM086	O	46,87	47,91	52,03	54,64	48,90
	Na	6,89	6,24	4,84	1,77	3,91
	Mg	29,79	24,95	19,35	6,63	3,46
	P	14,85	18,42	18,13	18,12	21,95
	K	0,78	0,77	0,53	0,32	0,03
	Sn	0,12	0,14	0,17	0,18	0,15
	Ca	0,69	1,57	4,96	18,34	21,61
CaM112	O	42,70	48,53	52,04	47,98	47,75
	Na	6,32	6,47	4,76	3,25	7,02
	Mg	31,13	23,53	19,98	14,30	11,17
	P	18,11	18,37	18,01	22,31	21,78
	K	0,80	0,86	0,54	0,28	0,19
	Sn	0,03	0,12	0,18	0,55	0,69
	Ca	0,90	2,11	4,59	11,33	11,40
CaM2	O	36,94	48,08	53,08	51,71	41,94
	Na	5,73	6,37	5,58	4,60	8,22
	Mg	31,37	22,06	19,38	14,15	13,84
	P	23,14	18,31	14,59	17,10	26,64
	K	0,99	0,88	0,59	0,52	0,44
	Sn	0,10	0,18	0,20	0,52	0,54
	Ca	1,73	4,11	6,57	11,4	8,36

Tablo 4.16: Mn Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.

Alaşım Kodu	Element	1. hafta (%at.)	2. hafta (%at.)	3. hafta (%at.)	4. hafta (%at.)
Mn022	O	62,37	45,74	49,41	56,19
	Na	2,71	4,58	4,35	3,88
	Mg	7,93	7,40	9,08	6,50
	P	11,65	22,52	19,12	17,48
	Sn	0,69	0,97	0,66	3,69
	Ca	14,23	18,05	16,99	31,24
	Mn	0,40	0,74	0,70	1,08
Mn054	O	61,87	48,41	53,95	52,61
	Na	3,16	4,10	7,21	6,18
	Mg	7,99	10,43	8,02	7,52
	P	12,02	20,05	15,79	17,20
	Sn	0,69	0,98	0,73	0,30
	Ca	13,40	14,46	13,18	14,97
	Mn	0,87	1,57	1,12	1,22
Mn086	O	58,71	48,64	49,77	46,63
	Na	8,14	8,47	12,06	10,01
	Mg	6,80	6,92	7,73	6,87
	P	12,23	18,17	17,41	19,60
	Sn	0,64	0,77	0,75	1,73
	Ca	12,38	15,05	10,16	13,46
	Mn	1,10	1,97	2,12	1,70
Mn112	O	61,73	48,67	51,20	51,03
	Na	3,96	1,59	2,17	2,25
	Mg	11,33	6,00	8,08	6,67
	P	8,81	22,85	19,73	20,98
	Sn	0,62	0,28	0,33	0,83
	Ca	11,89	18,49	16,27	16,96
	Mn	1,66	2,14	2,21	1,88
Mn2	O	60,77	60,55	49,96	55,34
	Na	3,78	1,75	2,80	2,00
	Mg	11,59	3,05	5,47	6,69
	P	7,9	9,59	21,36	17,12
	Sn	1,10	0,22	0,45	0,86
	Ca	11,45	22,98	16,85	15,19
	Mn	3,41	1,86	3,10	2,80

Tablo 4.17: MAO ile kaplanmış Mn Serisi Alaşımların EDS Analizi Sonuçları.

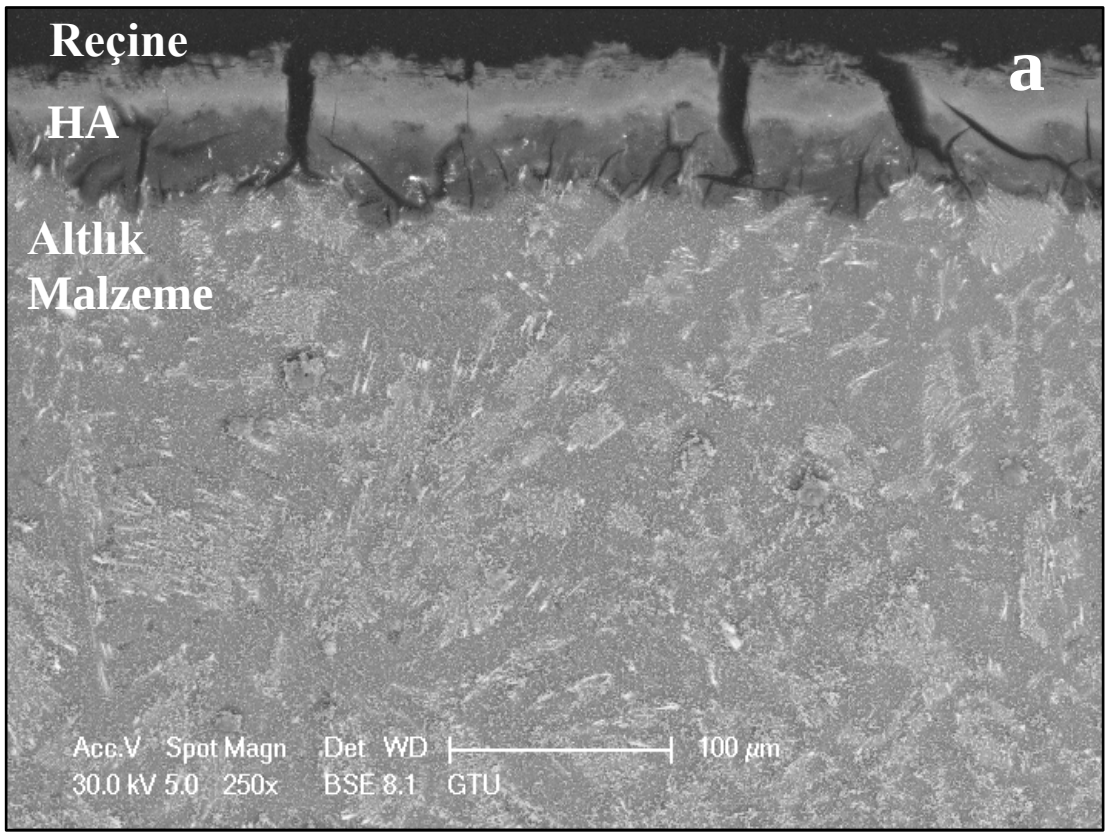
Alaşım Kodu	Element	0. hafta (%at.)	1. hafta (%at.)	2. hafta (%at.)	3. hafta (%at.)	4. hafta (%at.)
MnM022	O	48,61	49,32	28,90	35,15	48,90
	Na	6,76	6,75	4,44	4,89	5,05
	Mg	29,80	21,99	20,55	18,56	6,39
	P	13,65	18,46	37,61	32,59	21,05
	K	0,61	0,74	0,67	0,52	0,44
	Sn	0,08	0,15	0,29	0,10	0,35
	Ca	0,40	2,50	7,05	7,75	17,37
	Mn	0,10	0,10	0,49	0,43	0,45
MnM054	O	46,60	46,12	33,82	40,62	46,19
	Na	7,23	7,48	4,01	4,17	4,22
	Mg	29,70	21,81	18,98	10,48	4,02
	P	14,89	19,46	33,71	28,07	22,77
	K	0,77	0,76	0,44	0,23	0,18
	Sn	0,10	0,15	0,26	0,28	0,11
	Ca	0,53	3,83	8,21	15,42	21,9
	Mn	0,19	0,38	0,57	0,72	0,62
MnM086	O	44,44	46,99	29,80	39,45	44,11
	Na	6,56	6,81	2,54	5,24	3,07
	Mg	30,66	24,46	13,73	11,96	10,43
	P	16,55	18,54	41,1	27,59	25,54
	K	0,95	0,74	0,25	0,36	0,22
	Sn	0,04	0,10	0,23	0,49	0,25
	Ca	0,52	2,05	10,94	13,46	15,59
	Mn	0,26	0,31	1,42	1,44	0,79
MnM112	O	45,74	45,20	35,28	43,14	50,15
	Na	7,24	7,08	5,00	4,67	4,51
	Mg	29,65	24,74	19,07	10,57	7,66
	P	15,55	19,73	30,54	25,33	19,32
	K	0,91	0,92	0,47	0,28	0,23
	Sn	0,08	0,07	0,29	0,18	0,12
	Ca	0,47	1,81	8,28	14,49	17,16
	Mn	0,37	0,46	1,09	1,34	0,85

Tablo 4.17: Devam.

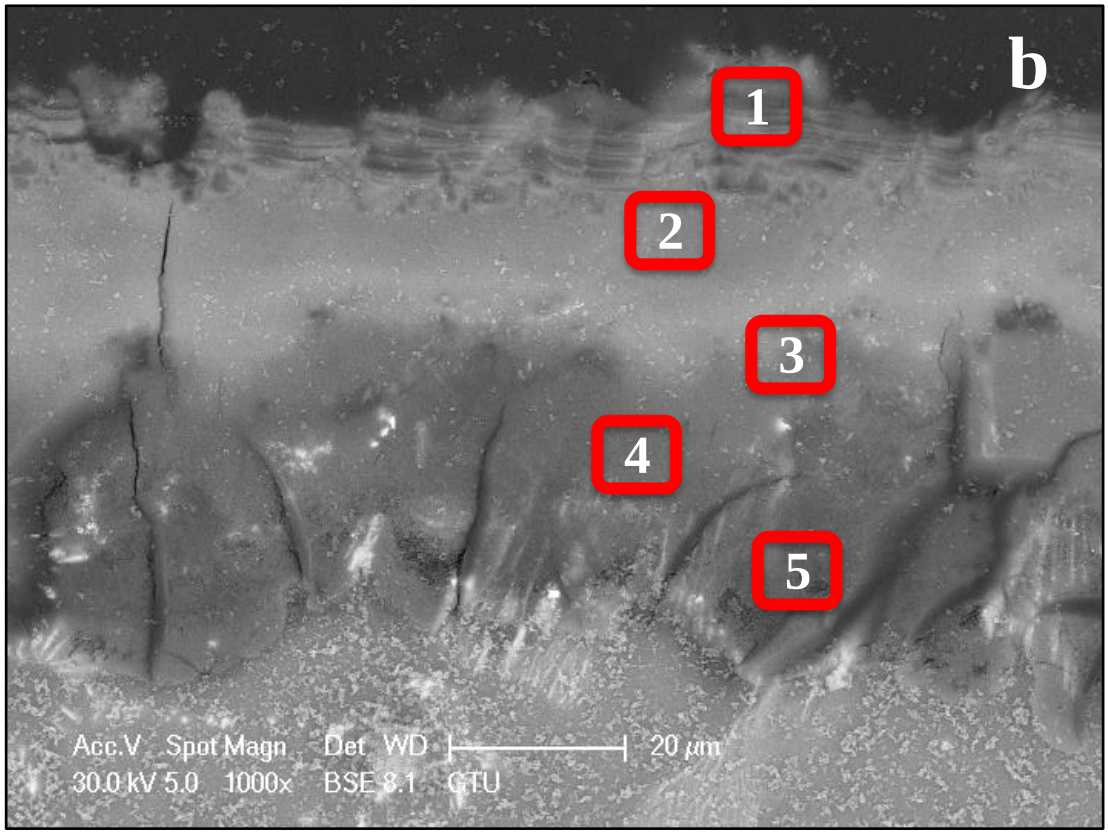
MnM2	O	42,55	46,14	31,4	46,57	50,32
	Na	6,82	6,89	6,76	4,50	4,45
	Mg	30,56	24,83	20,16	13,83	15,09
	P	18,28	19,26	34,89	22,28	18,09
	K	0,89	0,76	0,54	0,29	0,21
	Sn	0,08	0,06	0,12	0,30	0,26
	Ca	0,23	1,28	4,44	10,52	10,12
	Mn	0,59	0,78	1,68	1,71	1,46

4.9. YVS Testi Sonrası Numunelerin Kesit SEM ve SEM-EDS İncelemesi Sonuçları

YVS Testlerinin ardından, numunelerin yüzeyinde biriken yapıların morfolojisini ve kimyasal dağılımını incelemek için seçilen bazı alaşımlar kesitten incelendi. Bu çalışma için, 4 hafta süreyle YVS testine tabi tutulan MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış Ca086 ve Mn086 alaşımları seçildi.



Şekil 4.41: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan Ca086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme.



Şekil 4.41: Devam.

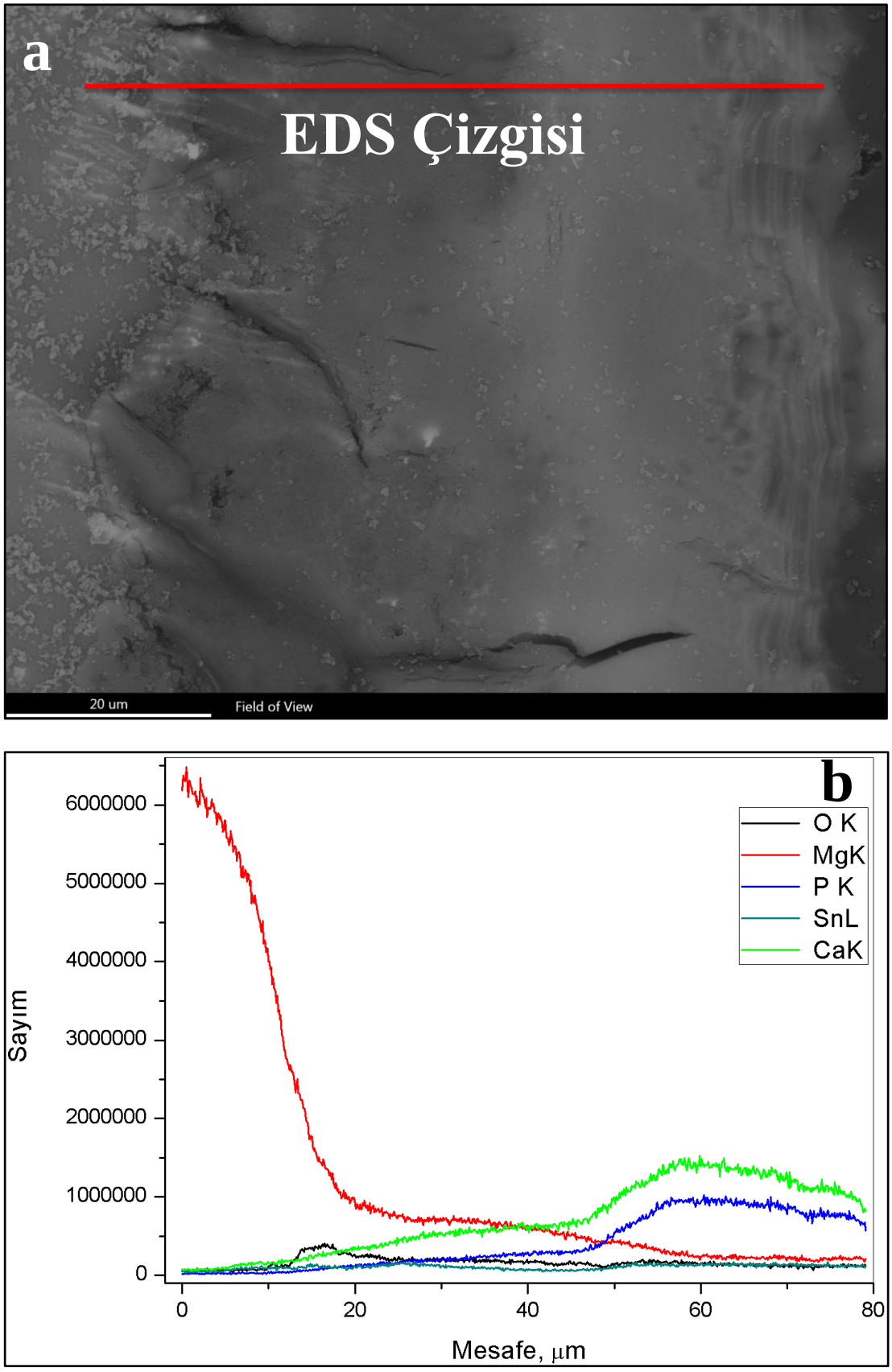
Şekil 4.41'de 4 hafta süreyle YVS testi uygulanmış Ca086 alaşımının kesit SEM incelemesi sonucu elde edilen mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Mikroyapı görüntüsünde, altlık malzemenin üzerinde birikmiş olan yaklaşık 60 µm kalınlığa sahip bir hidroksiapatit tabakası görülmektedir. Bu tabaka, ara yüzey boyunca sürekli bir şekilde uzanmaktadır. Tabakanın iç kısımları koyu renkte, dış kısımları ise açık renktedir. Tabakanın dış kısımlarında, ara yüzeyden başlayan iri çatlaklar, iç kısımlarında ise kılcal çatlaklar göze çarpmaktadır. Şekil 4.41.b. üzerinde işaretlenmiş alanlarda EDS yapılmış ve sonucu Tablo 4.18'de paylaşılmıştır.

Tablo 4.18'de verilen alan EDS analizi sonuçlarına göre Ca086 alaşımının üzerinde biriken tabakanın açık renkli olan dış kısımlarında Ca ve P yüksek miktarda bulunurken, koyu renkli olan iç kısmında ise Mg oranı artmaktadır. İç ve dış bölgeler arasında O elementinin miktarında önemli bir değişiklik yoktur. Alaşım elementi olan Sn ise tabakanın dış bölgelerinden iç bölgelerine doğru azalırken, ara yüzeyde yeniden artmıştır. Tabakanın dış bölgelerinde %15-16 civarında tespit edilen Ca ve P, iç bölgelerde %3 seviyelerine düşmüştür.

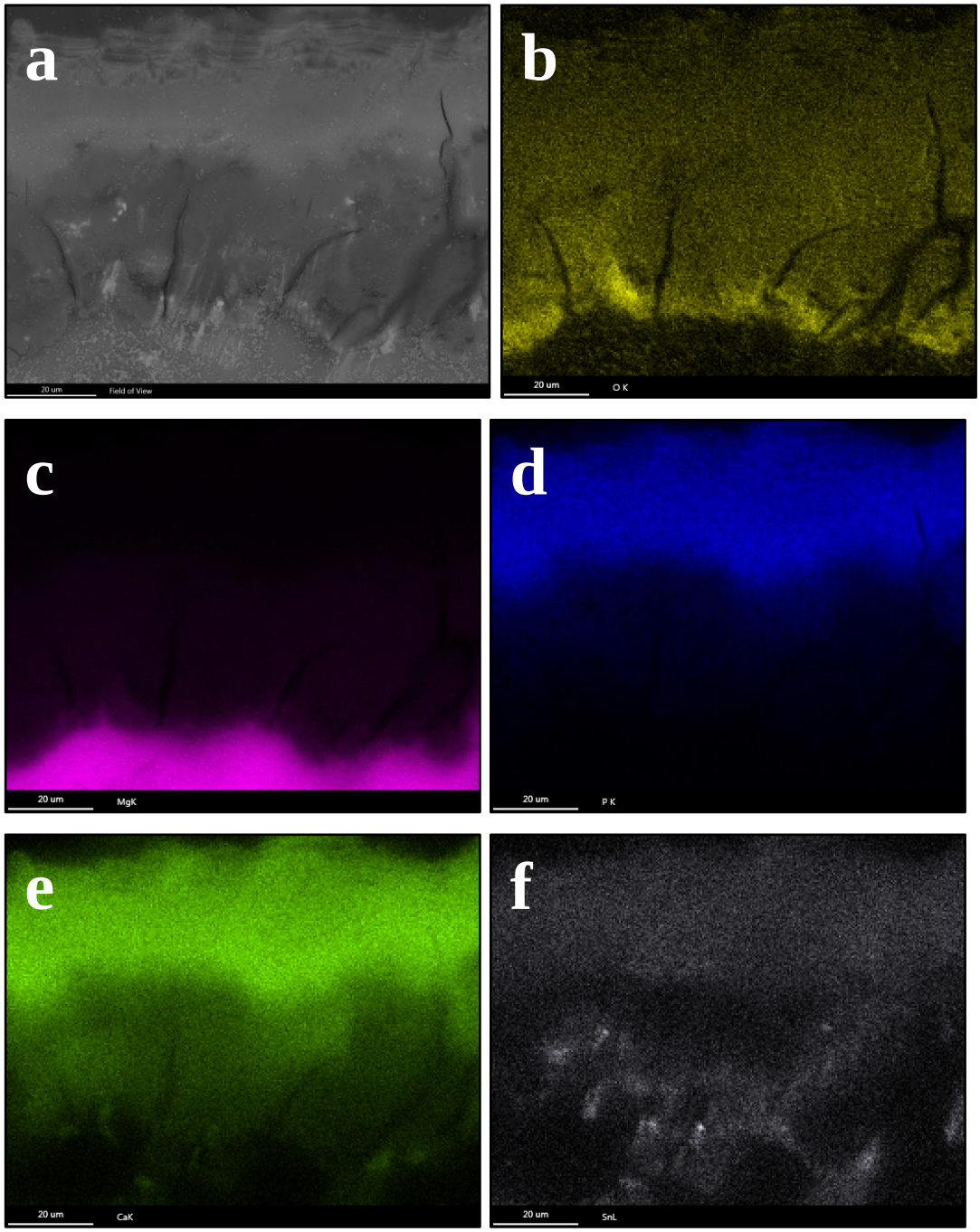
Tablo 4.18: Şekil 4.41.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.

	O (%at.)	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**
1. Bölge	59,33	8,00	15,26	0,98	16,43
2. Bölge	62,05	7,24	14,34	0,74	15,64
3. Bölge	61,58	17,79	8,97	0,46	11,20
4. Bölge	61,51	22,37	6,69	0,30	9,13
5. Bölge	61,17	30,89	3,14	0,94	3,86

Şekil 4.42'de 4 hafta süreyle YVS testi uygulanan Ca086 alaşımının kesit SEM görüntüsü ve kesit görüntüsünde işaretlenen çizgi boyunca yapılan EDS analizi sonucu verilmiştir. Şekil 4.42.b incelendiğinde altlık malzemede oldukça yüksek oranda tespit edilen Mg, ara yüzeye gelinmesiyle birlikte azalmaya başlamıştır. Altlık malzeme üzerinde biriken tabakanın dış kısımlarına doğru ise en az seviyeye ulaşmıştır. Altlıkta hiç bulunmayan P ve çok az tespit edilen Ca ise, tabakanın iç kısımlarından itibaren artmaya başlamış ve kaplamanın dış kısımlarında, iç kısımlarına göre çok daha yüksek miktarda tespit edilmiştir.



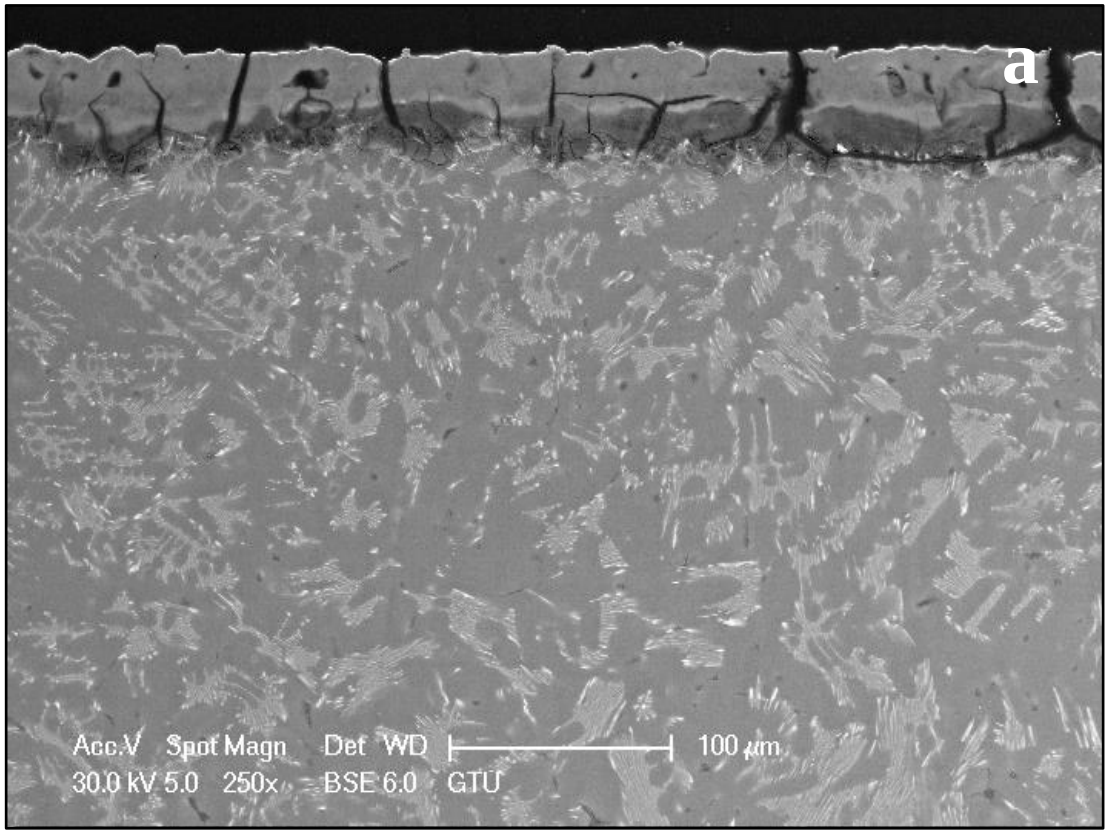
Şekil 4.42: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu.



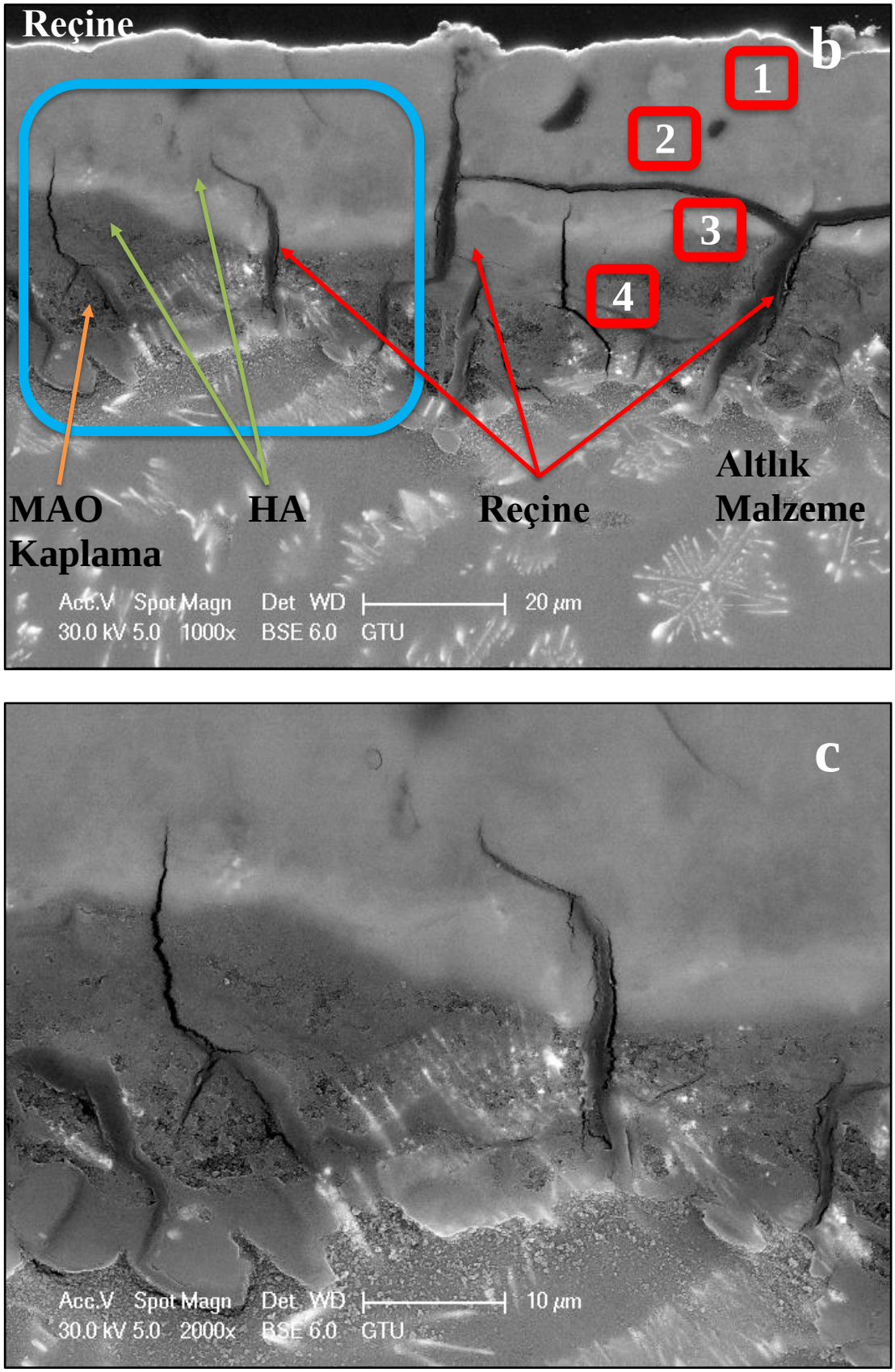
Şekil 4.43: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn.

Şekil 4.43'te 4 hafta süreyle YVS testi uygulanan Ca086 alaşımının kesit SEM görüntüsü ve harita EDS analizi sonuçları verilmiştir. Altlık üzerinde biriken tabakanın tamamında O var olmasına rağmen iç kısımlarda bir miktar daha çoktur (Şekil 4.43.b). Altlıkta oldukça fazla miktarda olan Mg, tabakanın iç kısımlarından itibaren azalmaya başlamış ve dış kısımlarında en az miktarda tespit edilmiştir (Şekil

4.43.c). Altlık malzemede hiç bulunmayan P, 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından, altlık üzerinde oluşan tabakanın dış kısımlarında yoğun bir miktarda tespit edilmiştir (Şekil 4.43.d.). Altlık malzemede çok az görülen Ca, tabakanın iç kısımlarında varlığını göstermiş, tabakanın ortalarından itibaren dış kısma kadar yoğun bir şekilde görülmüştür (Şekil 4.43.e.). Alaşım elementi olan Sn ise altlık malzemenin yanı sıra, altlık malzeme üzerinde oluşan tabakanın dış kısımlarında ve ara yüzeye yakın bölgelerde gözlenmiştir (Şekil 4.43.f.).



Şekil 4.44: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme, c) b fotoğrafındaki mavi renk ile işaretlen alanın büyütülmüş fotoğrafı.



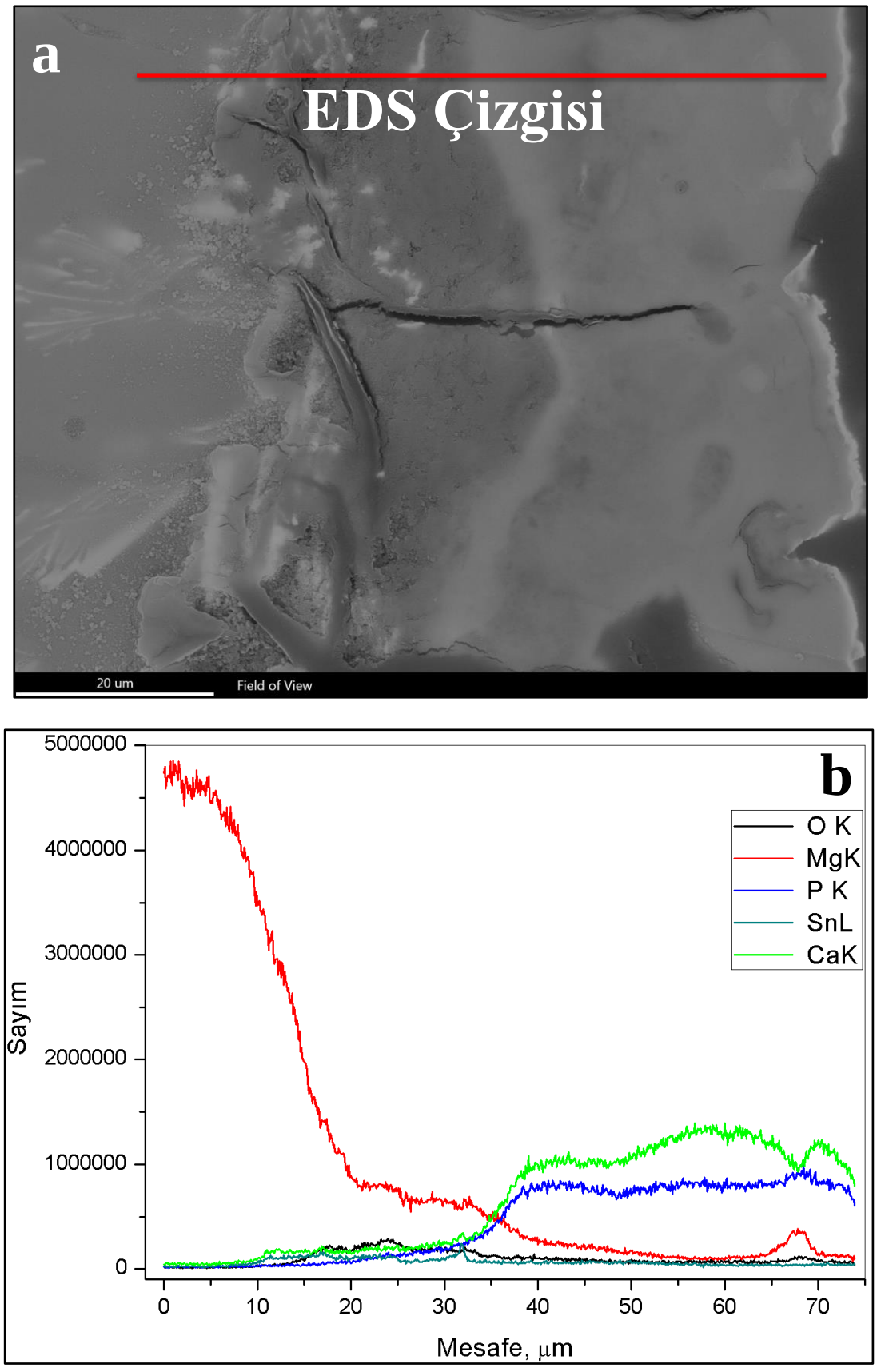
Şekil 4.44: Devam.

Şekil 4.44'te MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımının, 4 hafta süreyle YVS testinin ardından kesitten yapılan SEM incelemesi sonucunda elde edilen mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. Alaşımın üzerinde boydan boya uzanan sürekli bir tabaka vardır. Bununla birlikte tabakanın bazı bölgelerinde ayrılmalar gözlenmiştir. İç kısımlarda kılcal olan bu çatlaklar, tabakanın dış kısımlarında daha büyük bir şekildedir. Bu çatlaklardan tabaka aralarına epoksi reçine dolmuştur. Tabaka iki farklı renkten oluşmaktadır. İç kısımlar koyu renkli iken, tabakanın dış kısımları beyaz renklidir. İç kısımlarda MAO kaplamanın gözenekli yapısı gözükmektedir. Dış kısımlar ise MAO kaplama üzerinde büyümüş hidroksiapatit tabakasıdır. Ayrıca MAO kaplamanın gözeneklerinden de iç bölgelere kadar girmiş hidroksiapatiti tabakaları da vardır. Şekil 4.44.b'de kırmızı renk ile işaretlenmiş bölgelerden alan EDS incelemesi yapılmış ve sonuçları Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.19: Şekil 4.44.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.

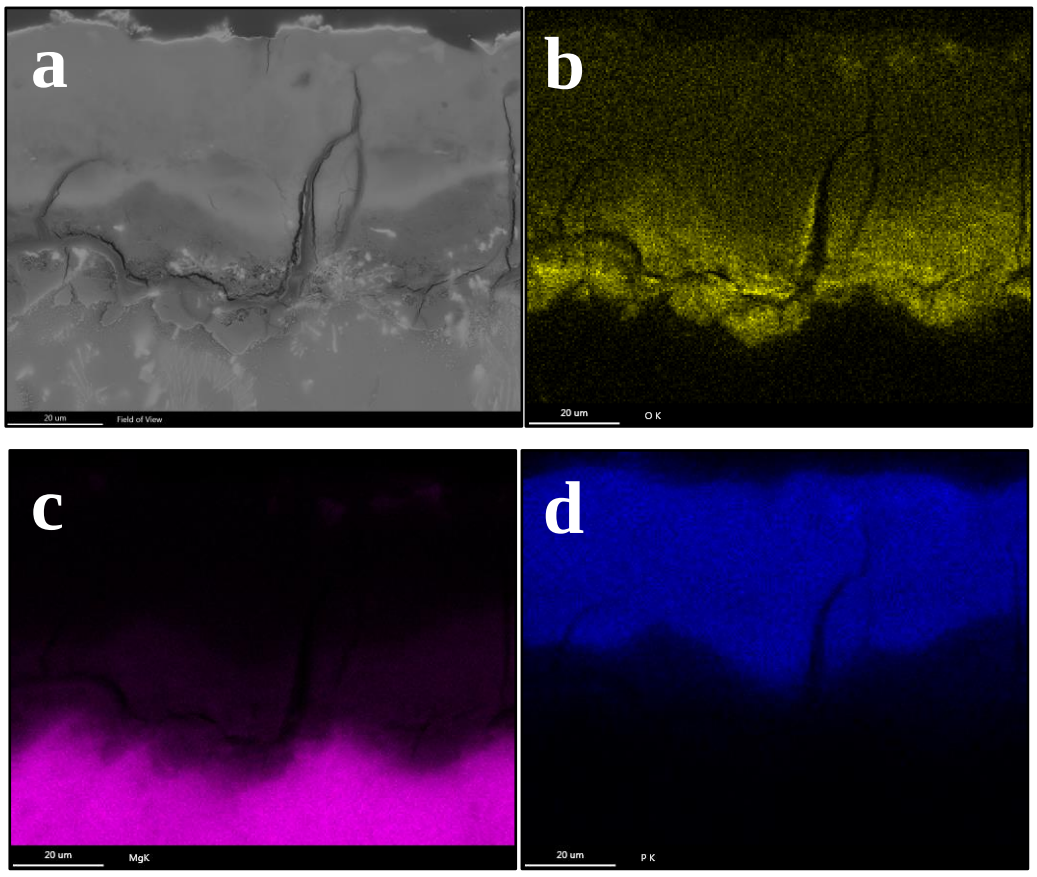
	O (%at.)	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**
1. Bölge	57,26	4,10	18,05	0,18	20,40
2. Bölge	55,51	5,11	17,90	0,21	21,27
3. Bölge	58,84	23,22	10,71	0,29	6,93
4. Bölge	55,85	33,99	6,33	0,86	2,97

Tablo 4.19'da yer alan EDS analiz sonuçlarına göre tabakanın dış kısımları Ca ve P bakımından zengindir. Tabakanın iç kısımlarında sırasıyla %6,33 ve %2,97 oranında tespit edilen P ve Ca, dış kısımlarda %18 ve %20 seviyelerine yükselmiştir. Mg ise bu eğilimin tam tersini göstermiştir. Tabakanın dış kısmında %4,11 olarak tespit edilen Mg, ara yüzeye en yakın yerde %33,99'a yükselmiştir. O seviyelerinde önemli bir değişiklik olmazken alaşım elementi olan Sn, tabakanın dış kısmından iç kısmına doğru sistematik bir şekilde artış sergilemiştir.

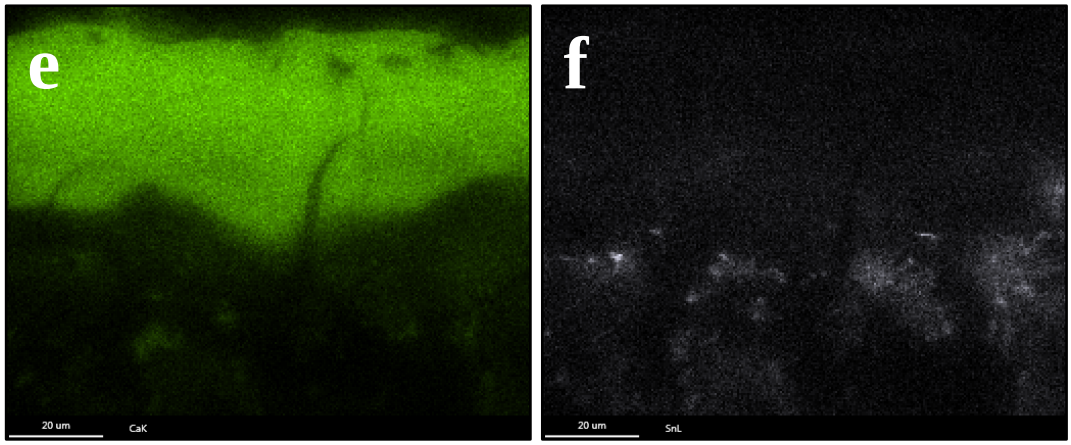


Şekil 4.45: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu.

Şekil 4.45'te MAO ile kaplanmış ve ardından 4 hafta süreyle YVS testi yapılmış olan Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve bu görüntü üzerinde işaretlenen kısımdan yapılan çizgi EDS analizi sonucu verilmiştir. Alaşım kısmında bol miktarda gözlenen Mg, alaşım üzerinde oluşan kaplama ve tabakalı bölgeye girilmesiyle birlikte azalmaya başlamıştır. Tabakanın ilk 20 µm'lik kısmında nispeten yine fazla miktarda tespit edilen Mg, bu aşamanın ardından düşüşe geçmiştir ve kaplamanın dış kısımlarında az miktarda tespit edilmiştir. Tabakada tespit edilen O miktarı da, Mg'nin değişimine benzerlik gösterir. İlk 20 µm'lik kısımda nispeten yüksek olan O, tabakanın dış kısımlarında azalmıştır. Dikkat edilmesi gereken bir başka nokta da, tabakanın dış kısmındaki bir bölgede Mg'nin ve O'nun aniden artıp, Ca'nın azaldığı yerdir. Bu da alaşımın üzerinde, kaplamanın ve hidroksiapatit tabakasının bir arada ve bazı yerlerde birbirine geçmiş bir şekilde olduğu bir tabakanın oluştuğunu gösterir. Tespit edilen Ca ve P ise tabakanın dış kısımlarında, iç kısımlarına göre çok daha yoğundur.

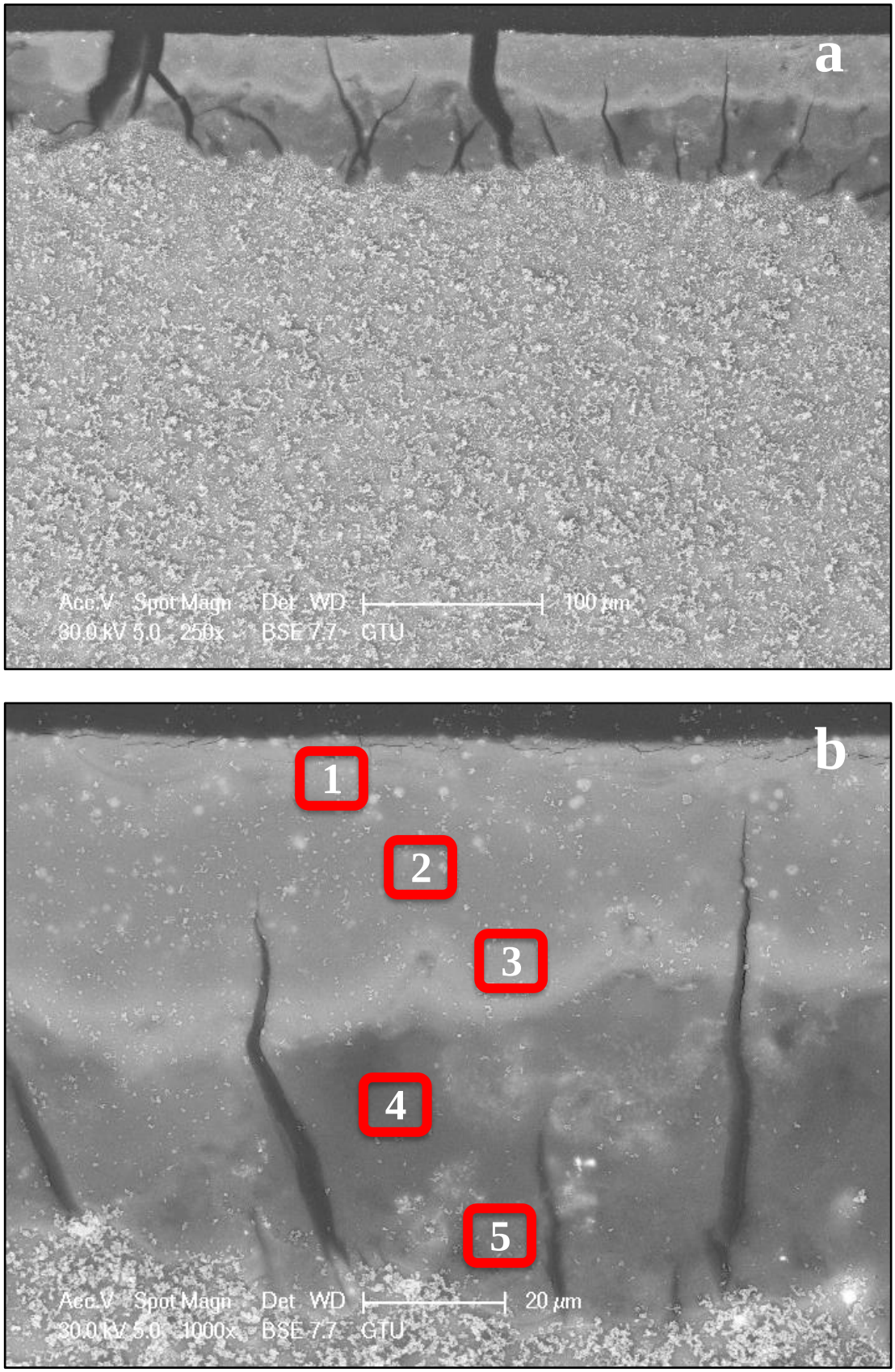


Şekil 4.46: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn.



Şekil 4.46: Devam.

Şekil 4.46'da 4 hafta süreyle YVS testi uygulanan, MAO ile kaplanmış Ca086 alaşımının kesit SEM görüntüsü ve harita EDS analizi sonuçları verilmiştir. Tabakanın geneline yayılan O, iç kesimlerde dış kesimlere göre daha fazla yer almaktadır. Sarı rengin tonunun değiştiği bölge, tam da mikroyapıdaki koyu bölge ile açık bölgenin sınırları ile örtüşmektedir. Buradan hareketle koyu renkli bölgede MAO kaplama etkisinin yoğun olduğunu söylemek mümkün olabilir (Şekil 4.46.b.). Altlık malzemede yoğun olan Mg, tabakanın iç kısımlarında da yüksek miktarda tespit edilmiştir ancak tabakanın dış kısımlarında az miktarda gözlenmiştir (Şekil 4.46.c.). P ve Ca ise tabakanın dış kısımlarında fazlaca miktarda bulunmaktadır (Şekil 4.46.d-e). Alaşım elementi olan Sn, tabakanın iç kısımlarında daha fazla miktarda gözlenmiştir (Şekil 4.46.f.)



Şekil 4.47: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan Mn086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme.

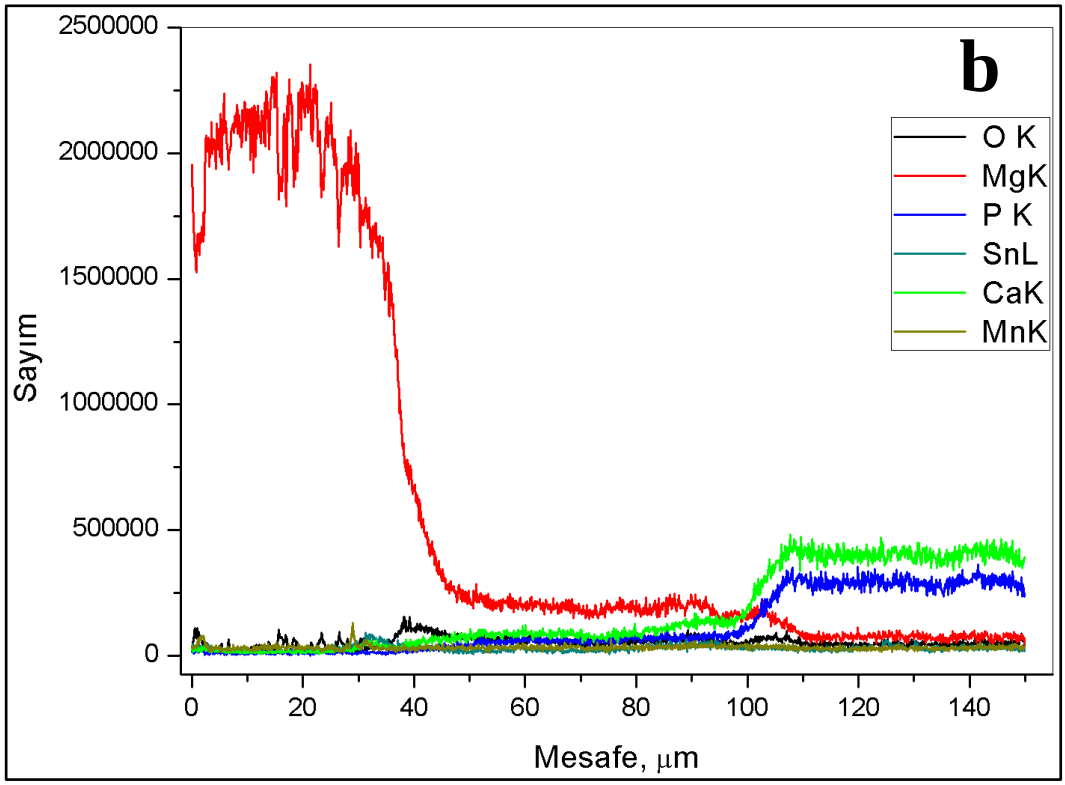
Şekil 4.47'de 4 hafta süreyle YVS testinin ardından kesit SEM incelemesi yapılan Mn086 alaşımının mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Alaşım üzerinde sürekli bir tabaka birikmiştir. Biriken tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak 80 µm seviyelerindedir. Tabakanın bazı bölgelerinde derin bazı bölgelerinde ise kılcal çatlaklar vardır. Bu çatlaklardan içeriye epoksi reçine dolmuştur. Tabakanın iç kısımları koyu, dış kısımları ise açık renktedir. Şekil 4.47.b.'de gösterilen bölgelerden alan EDS analizi yapılmış ve bu analizin sonuçları Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20: Şekil 4.47.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.

	O (%at.)	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**	**Mn (%at.)**
1. Bölge	62,3	8,35	13,9	0,47	13,85	1,13
2. Bölge	59,61	8,70	15,00	0,48	15,24	0,97
3. Bölge	63,16	11,8	12,16	0,27	11,66	0,94
4. Bölge	54,38	33,46	6,04	1,04	3,40	1,68
5. Bölge	55,13	34,96	4,37	0,25	3,66	1,63

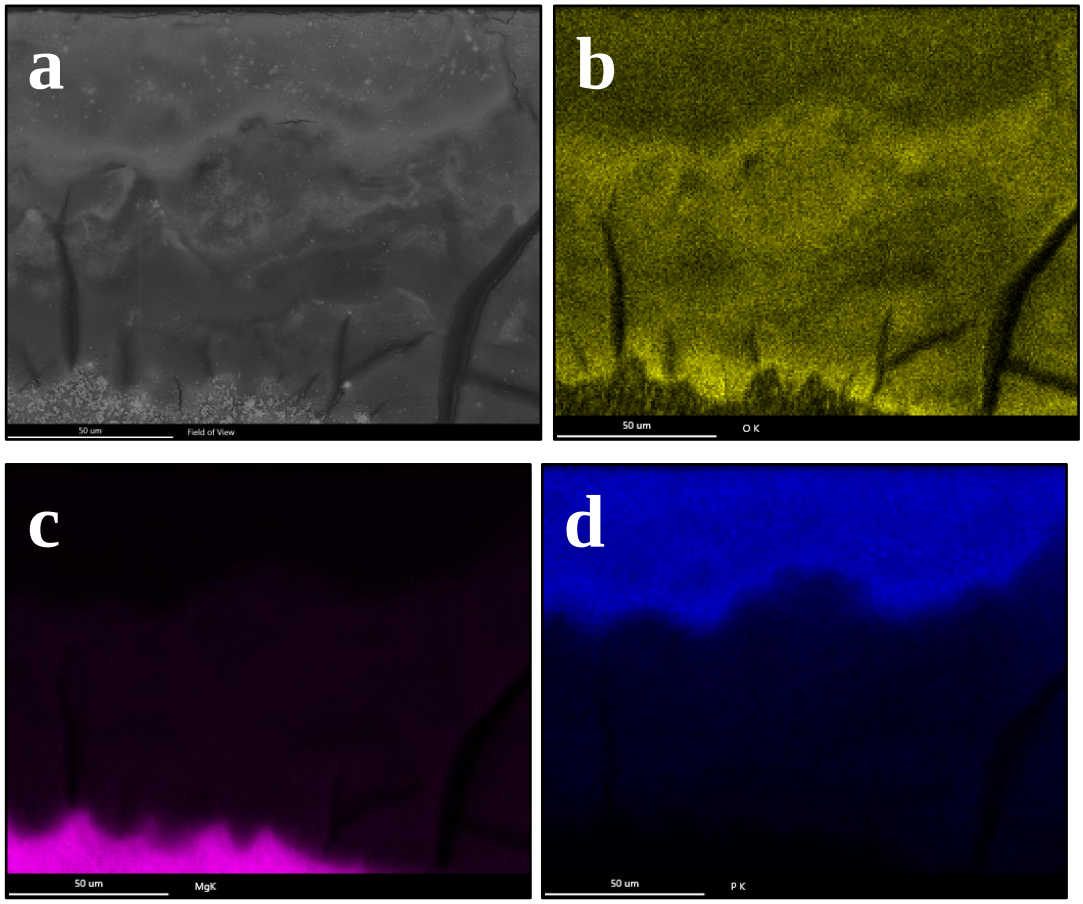
Tablo 4.20'de verilen analiz sonuçları incelendiğinde, tabakanın en iç kısmında %34,96 olarak tespit edilen Mg'nin en dış kısımda %8,35'e kadar düştüğü görülmektedir. Buna karşın iç kısımda, %3-4 aralığında tespit edilen Ca ve P'nin tabakanın dış bölgelerinde %13 seviyelerine çıktığı göze çarpmaktadır. Tabakanın orta bölgelerinde Sn miktarında artış gözlenmektedir. Mn ise ara yüzeye yakın bölgelerde daha çok bulunmaktadır. Tabaka içerisindeki O miktarı, %54-63 aralığında değişkenlik göstermektedir.



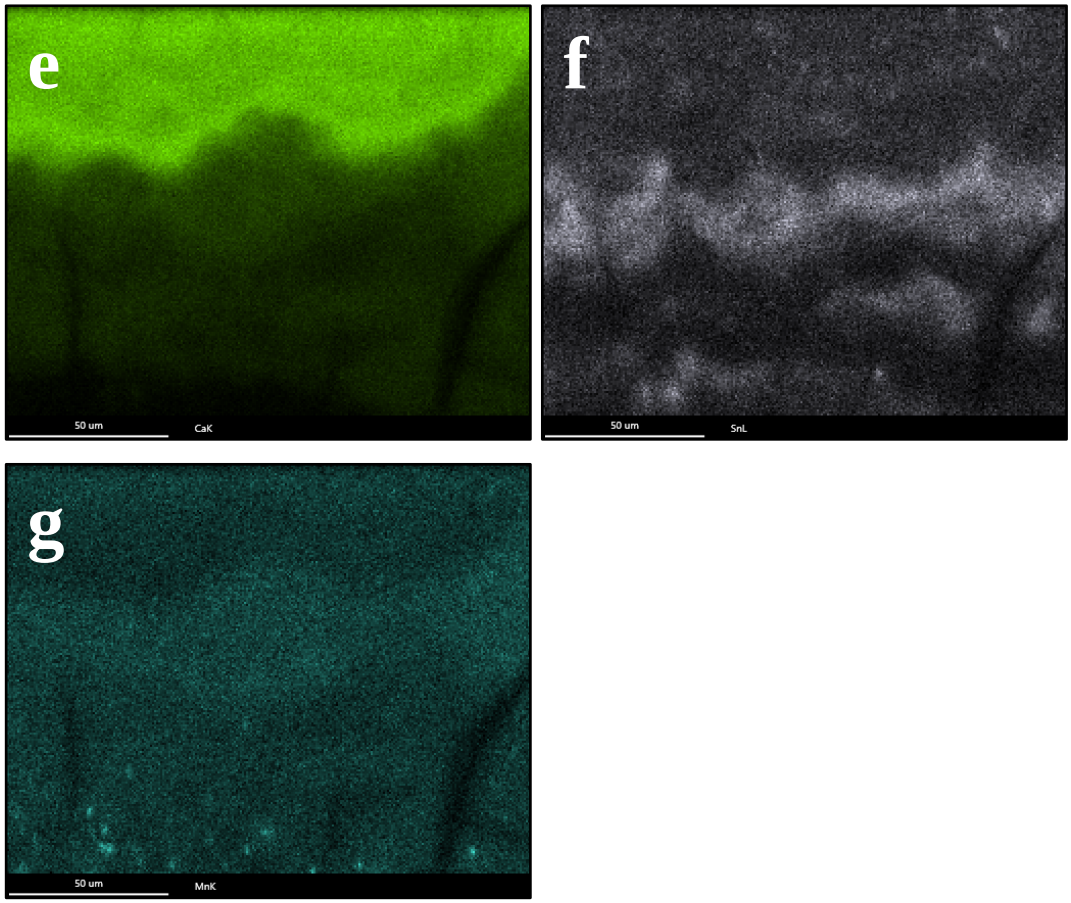


Şekil 4.48: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu.

Şekil 4.48'de 4 hafta süreyle YVS testi yapılmış olan Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve bu görüntü üzerinde işaretlenen kısımdan yapılan çizgi EDS analizi sonucu verilmiştir. Altlık malzemede yüksek miktarda tespit edilen Mg, altlık malzeme üzerinde biriken tabakada daha az miktarda gözlenir. Tabaka-altlık ara yüzeyinden itibaren azalmaya başlayan Mg, tabakanın dış kısımlarında en az seviyeye düşer. Tam ters bir eğilim gösteren Ca ve P, altlık malzeme üzerinde hiç bulunmazken, her iki elementin miktarı ara yüzeyden itibaren yükselmeye başlar ve en yüksek noktaya tabakanın dış bölgelerinde ulaşır. Mn, S ve O miktarlarında, çizgi EDS analizine göre büyük değişimler gözlenmemektedir.

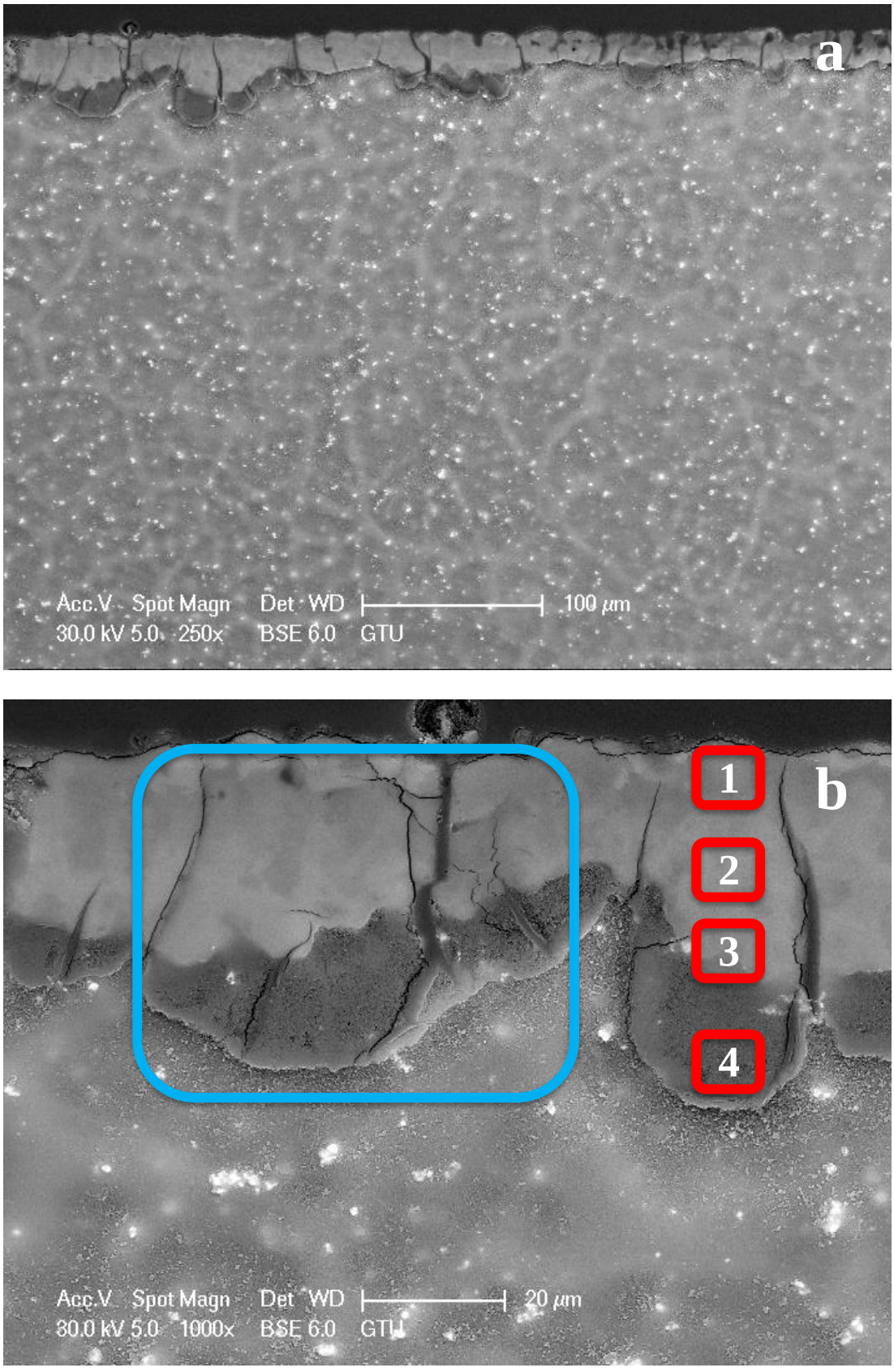


Şekil 4.49: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn, g) Mn.

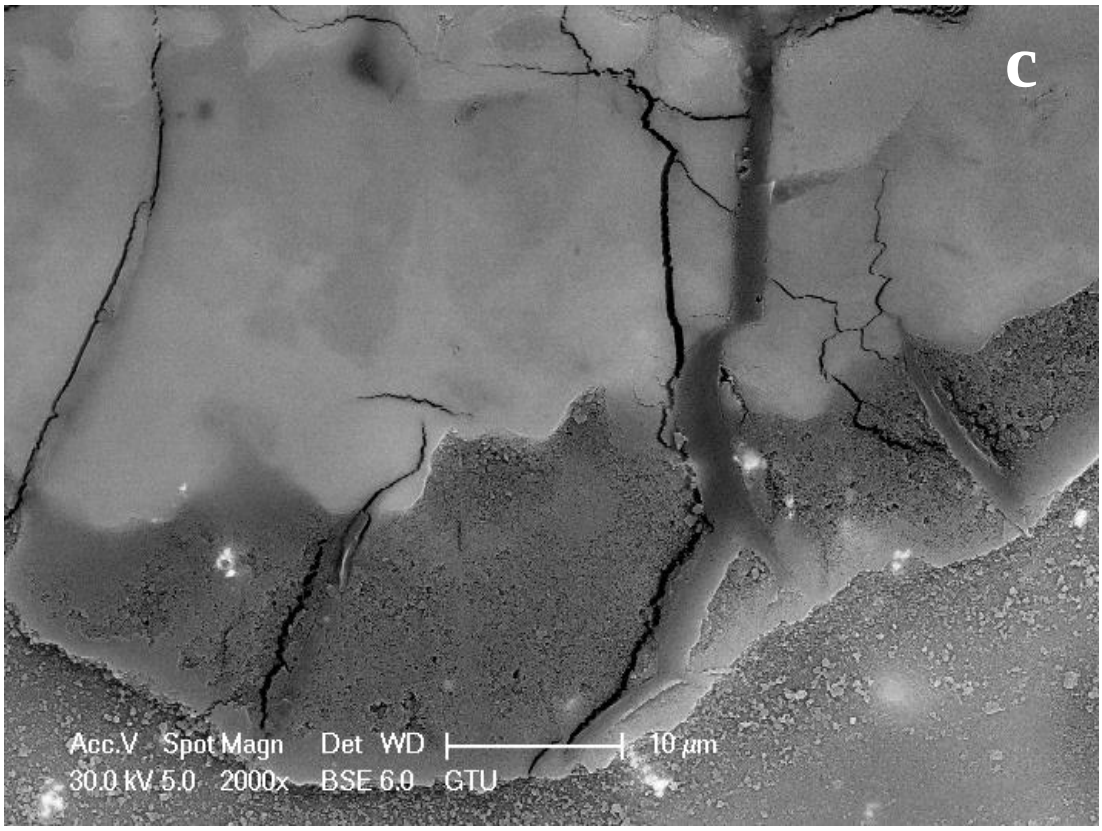


Şekil 4.49: Devam.

Şekil 4.49'da 4 hafta süreyle YVS testi uygulanan, Mn086 alaşımının kesit SEM görüntüsü ve harita EDS analizi sonuçları verilmiştir. Tabakanın her yerinde tespit edilen O, homojene yakın bir dağılım sergilemiştir (Şekil 4.49.b). Altlıkta oldukça yüksek miktarda gözlenen Mg, tabakanın iç kesimlerinden dışına doğru sistematik bir şekilde azalma göstermiştir (Şekil 4.49.c.). Ca ve P benzer bir dağılım göstermiş ve altlıkta hiç tespit edilemeyip, tabakanın iç bölgelerinden dışına doğru artmıştır (Şekil 4.49.d-e). Alaşım elementi olan Sn, tabakanın orta bölgelerinde zenginleşmiş, iç ve dış bölgelerinde ise daha az miktarda tespit edilmiştir (Şekil 4.49.f.). Bir diğer alaşım elementi olan Mn ise, altlık ile tabaka ara yüzeyine yakın bölgelerde daha çok gözlenmiştir (Şekil 4.49.g.).



Şekil 4.50: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımının SEM ile kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü; a) 250 büyütme, b)1000 büyütme, c) b fotoğrafındaki mavi renk ile işaretlen alanın büyütülmüş fotoğrafı.



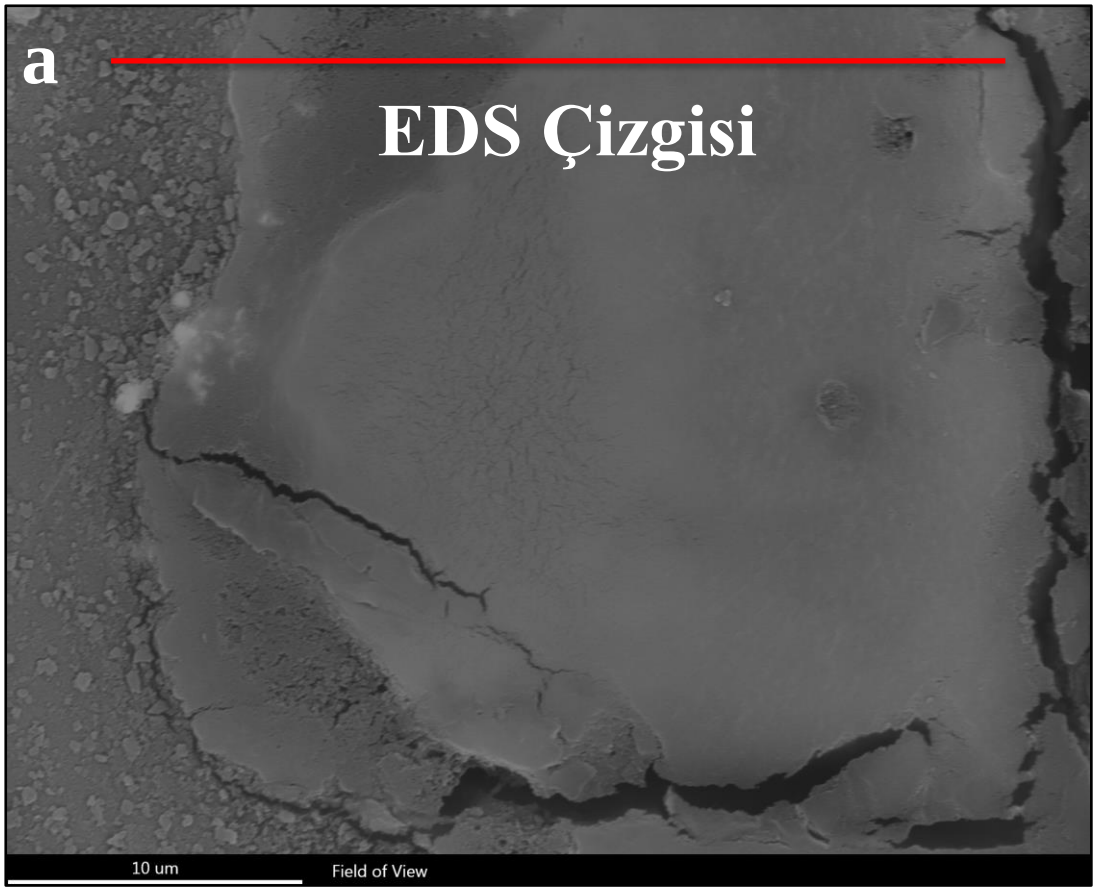
Şekil 4.50: Devam.

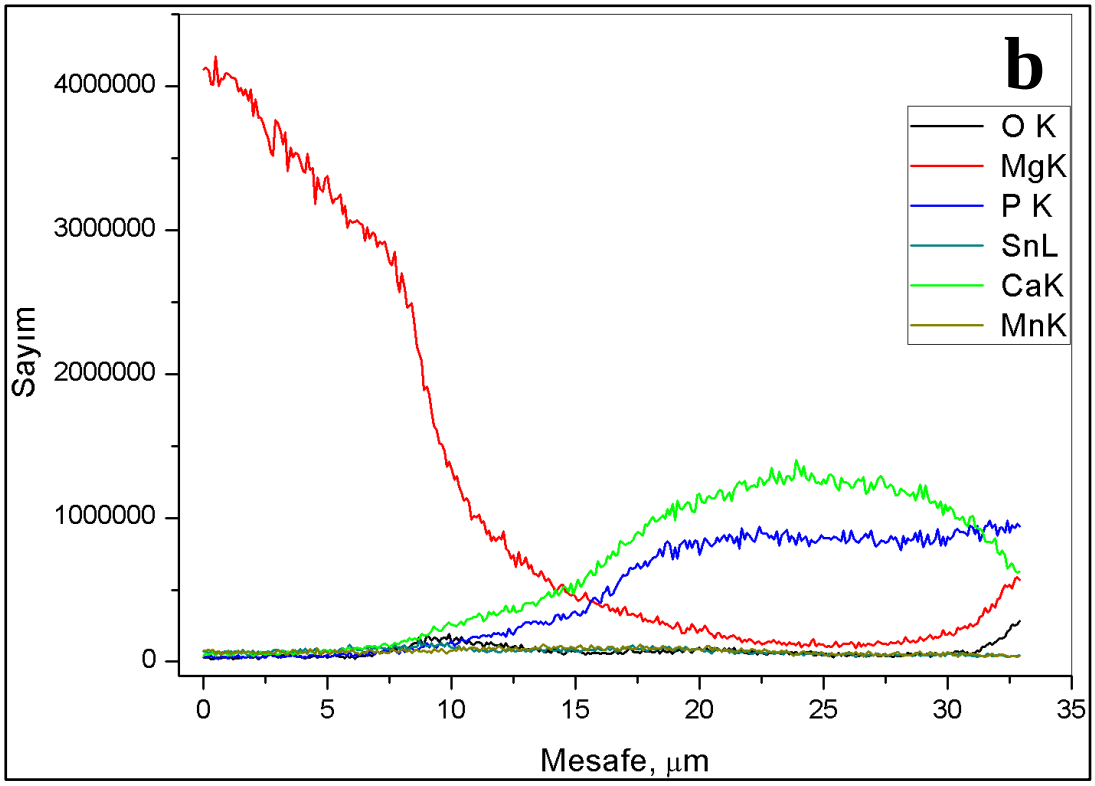
Şekil 4.50’de, MAO ile kaplanmış ve ardından 4 hafta süreyle YVS testine tabi tutulmuş olan Mn086 alaşımının kesit SEM incelemesinde çekilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Alaşımın üzerinde sürekli uzanan boydan boya bir tabaka vardır. Tabakanın bazı bölgelerinde dikey çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar bazı bölgelerde daha büyükken, kimi yerlerde kılcal seviyelerdedir. Çatlaklardan içeriye doğru, numuneyi kalıba alma işlemi sırasında epoksi reçine dolmuştur. Tabakanın iç kısımları koyu, dış kısımları ise açık renklidir. Şekil 4.50.b.’de kırmızı renkli olarak işaretlenmiş bölgelerden alan EDS analizi yapılmış ve analiz sonuçları Tablo 4.21’de paylaşılmıştır.

Tablo 4.21: Şekil 4.50.b'de işaretlenmiş bölgelerden yapılan alan EDS analizi sonuçları.

	O (%at.)	**Mg (%at.)**	**P (%at.)**	**Sn (%at.)**	**Ca (%at.)**	**Mn (%at.)**
1. Bölge	55,36	6,68	18,28	0,23	18,89	0,57
2. Bölge	51,27	15,33	17,20	0,37	14,17	1,65
3. Bölge	58,16	26,56	7,37	0,29	5,93	1,69
4. Bölge	52,85	40,93	2,54	0,22	2,29	1,17

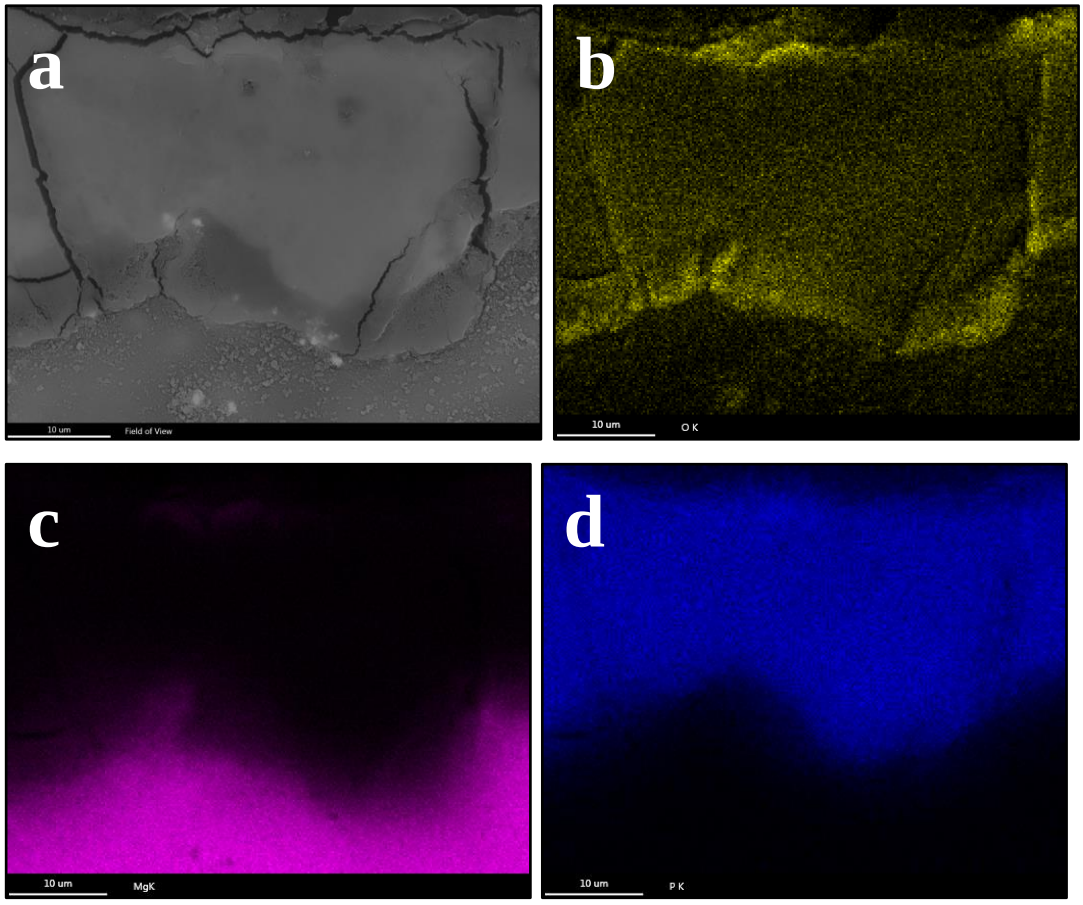
Tablo 4.21'de verilen analiz sonuçları incelendiğinde, tabakanın dış bölgesinde %18 seviyelerinde ölçülen Ca ve P'nin tabaka-altlık malzeme ara yüzeyine yakın bölgelerde %2-3'e kadar düştüğünü görmek mümkündür. Bu eğilimin aksine, Mg ise tabakanın dış bölgelerinden iç bölgesine doğru artış göstermektedir. Dış bölgede %6,68 oranında tespit edilen Mg, iç bölgede %40,93'e kadar yükselmiştir. Tabaka içerisindeki O miktarı %51-58 aralığında değişkenlik gösterirken, Mn ise altlık malzemeye yakın olan tabakanın iç bölgelerinde daha çok miktarda bulunmaktadır.



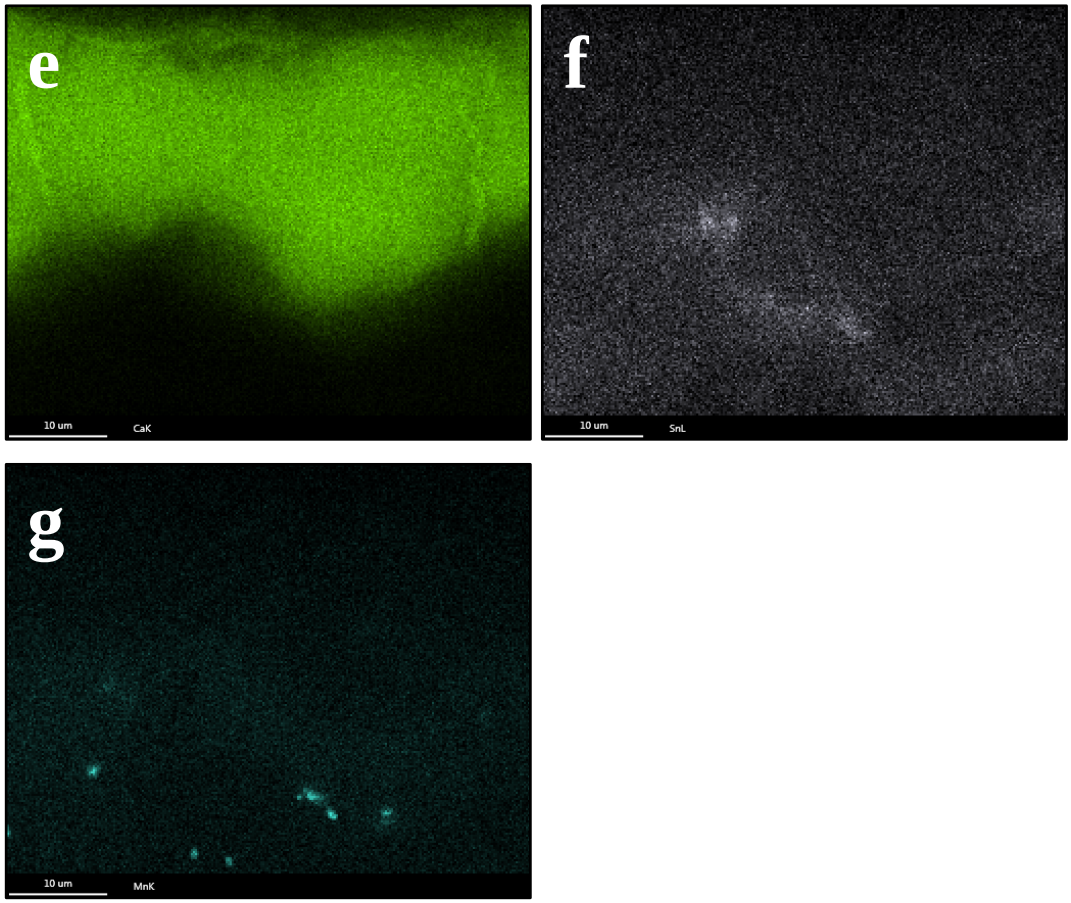


Şekil 4.51: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve çizgi EDS sonucu: a) kesit SEM görüntüsü, b) çizgi EDS sonucu.

Şekil 4.51'de 4 hafta süreyle YVS testi yapılmış, MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve bu görüntü üzerinde işaretlenen kısımdan yapılan çizgi EDS analizi sonucu verilmiştir. Altlık malzemede yüksek oranda bulunan Mg, MAO kaplama ve YVS testi sonucu oluşan tabaka bölgesinde daha az miktarda bulunmaktadır. Altlık malzeme-tabaka ara yüzeyinden itibaren azalan Mg miktarı tabakanın orta bölgelerinde minimum seviyeye düşmüş, tabakanın dış bölgesinde küçük bir alanda yeninden artış göstermiştir. Mg elementin artışının yaşandığı bölgede aynı şekilde O elementi de artış göstermiştir. Buradan hareketle alaşımın üzerinde, MAO ile birlikte hidroksiapatit tabakasının hem ayrı ayrı hem de birbirine karışmış bir şekilde bulunduğu söylenebilir. Ca ve P elementleri ara yüzeyden itibaren artışa geçmiştir. P, tabakanın dış bölgesinde en yüksek miktarda bulunmaktadır. Mg miktarının ani olarak artışa geçtiği dış bölgedeki kısmi bir alanda Ca oranında da düşüş gözlenmiştir.



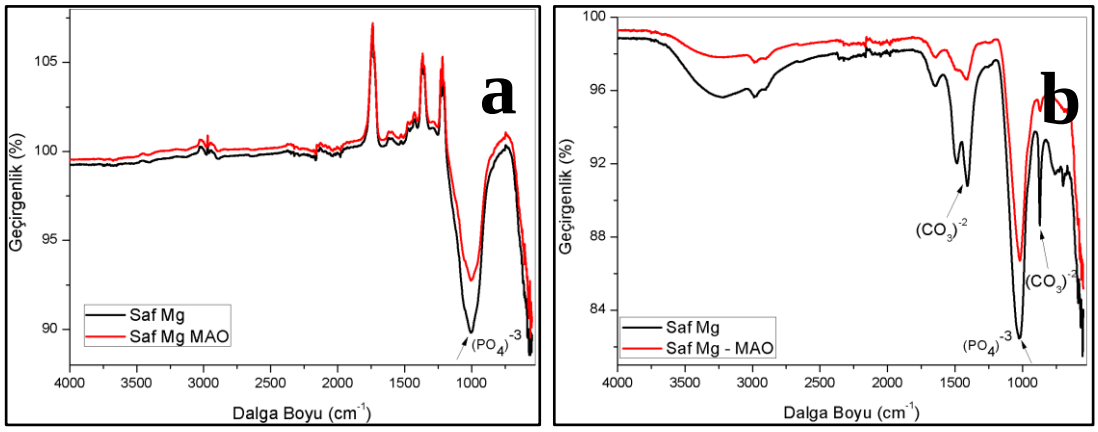
Şekil 4.52: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan, MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımına ait kesit SEM görüntüsü ve harita EDS sonucu: a) Kesit SEM görüntüsü, b) O, c) Mg, d) P, e) Ca, f) Sn, g) Mn.



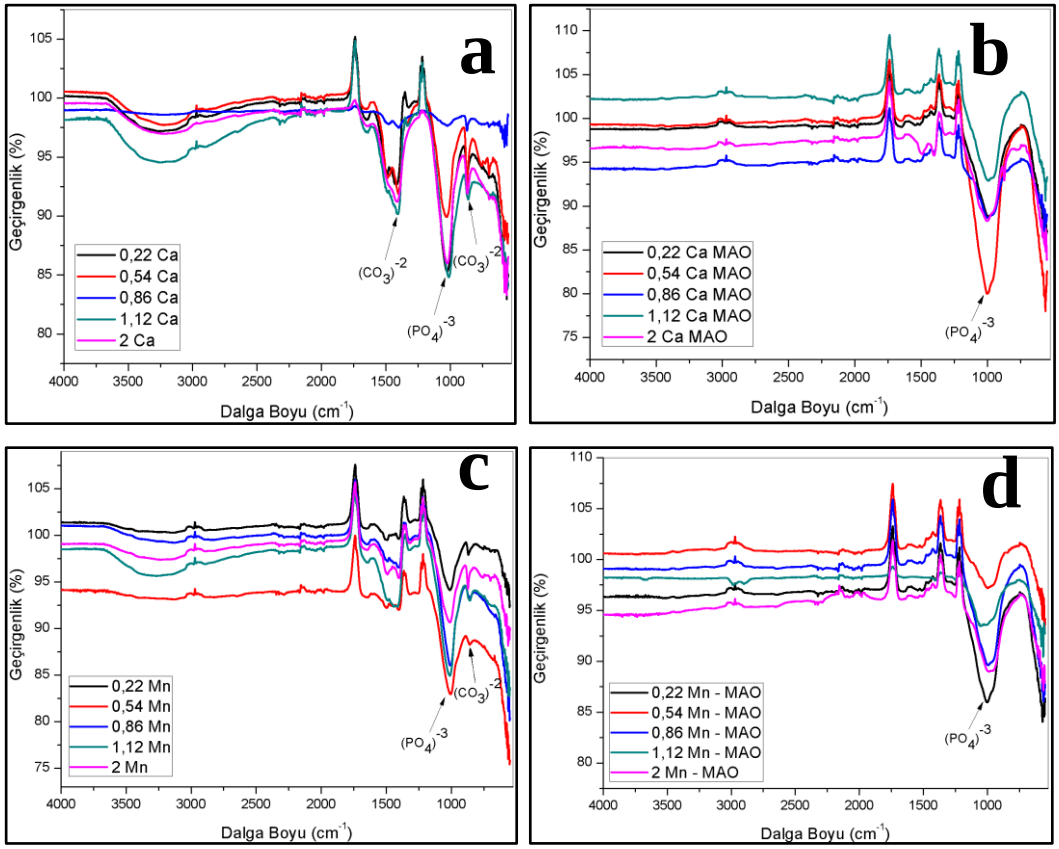
Şekil 4.52: Devam.

Şekil 4.52'de 4 hafta süreyle YVS testi uygulanan, MAO ile kaplanmış Mn086 alaşımının kesit SEM görüntüsü ve harita EDS analizi sonuçları verilmiştir. Tabakanın tümüne yayılmış olan O, arayüzeye yakın bölgelerde nispeten daha fazladır. Ayrıca tabakanın dış kısmında kısmi bir bölgede de daha fazla miktarda O'ya rastlanmaktadır (Şekil 4.52.b.). Altlık malzemede yoğun bir miktarda bulunan Mg, tabakada daha azdır. Tabakanın iç kısımlarında daha çok görülen Mg, dış kısımlara doğru azalmaktadır. Ancak, oksijende de olduğu gibi, tabakanın dış kısmındaki küçük bir bölgede Mg miktarında artış gözlenmektedir (Şekil 4.52.c.). P ve Ca'nın tabaka içerisindeki dağılımı benzerdir. Her ikisinin miktarı, tabakanın iç bölgelerinden dış bölgelerine doğru sistematik bir atış sergilerler. Ancak Mg ve O'nun kısmı olarak artış yaşadığı tabakanın dış bölgesinde, Ca miktarında nispeten bir düşüş görülmektedir (Şekil 4.52.d-e). Alaşım elementleri olan Sn ve Mn ise tabaka-altlık malzeme ara yüzeyine yakın bölgelerde, diğer bölgelere kıyasla daha fazla miktarda bulunmaktadır (Şekil 4.52.f-g).

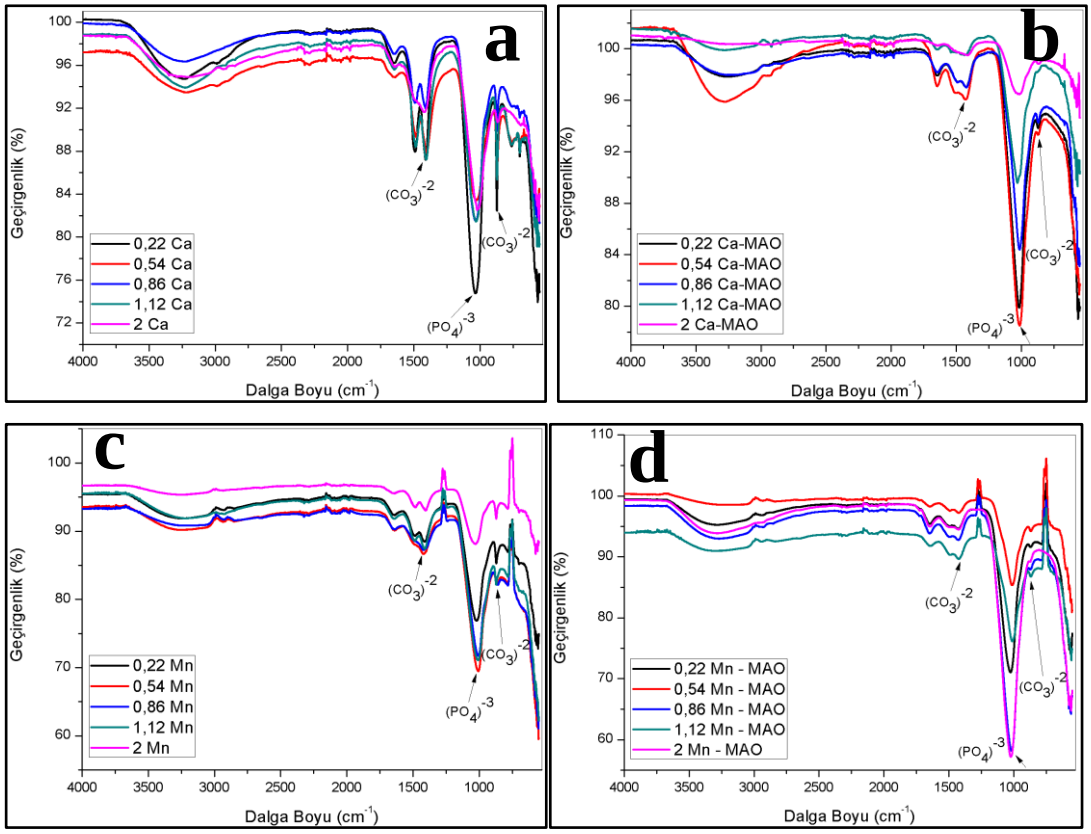
4.10. YVS Testi Sonrası FTIR İncelemesi Sonuçları



Şekil 4.53: Saf Mg ve MAO ile kaplanmış Mg'nin farklı sürelerdeki YVS testi ardından yapılan FTIR analizi sonuçları, a) 1 hafta, b) 4 hafta.



Şekil 4.54: 1 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış Ca serisi ve Mn serisi alaşımların FTIR analizi sonuçları, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi, c) MAO ile kaplanmamış Mn Serisi, d) MAO ile kaplanmış Mn serisi.



Şekil 4.55: 4 hafta süreyle YVS testi yapılan MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış Ca serisi ve Mn serisi alaşımların FTIR analizi sonuçları, a) MAO ile kaplanmamış Ca serisi, b) MAO ile kaplanmış Ca serisi, c) MAO ile kaplanmamış Mn Serisi, d) MAO ile kaplanmış Mn serisi.

Şekil 4.53, Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te saf Mg ile Ca serisi ve Mn serisi alaşımların hem MAO kaplı hem de kaplanmamış hallerinin, 1 ve 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından uygulanan FTIR analizinin sonucu verilmiştir. Grafiklerde 3500-3000 cm^{-1} dalga boyu seviyelerinde aşağı yönlü çukurlaşmalar (kamburlaşmalar) gözlenmiştir. Bu çukurlaşmaların sebebi hidroksiapatit içinde var olan OH^- grubudur [141]. Ayrıca, 1027 cm^{-1} değerindeki pik, $(PO_4^-)^3$ grubuna aittir. Bu pik, yapıda hidroksiapatit fazının varlığını ispat etmektedir [142].

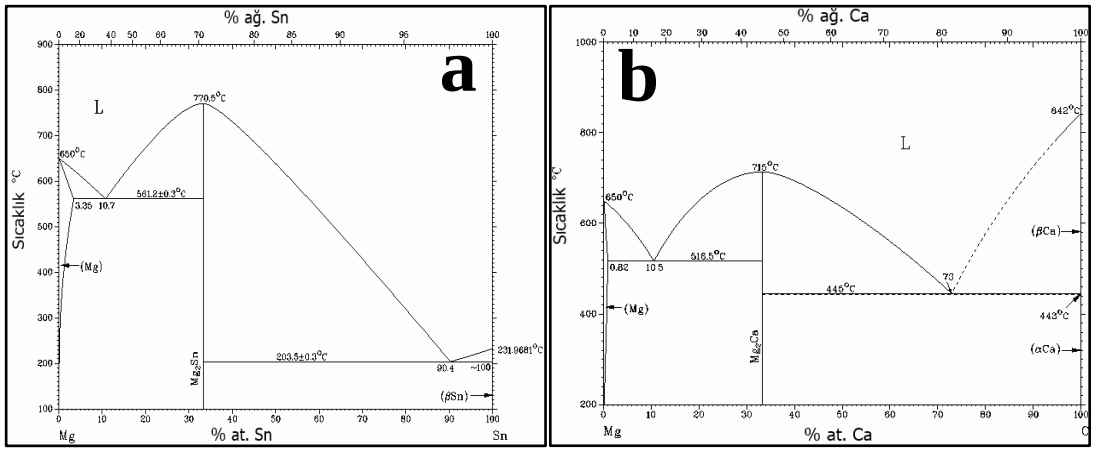
5. TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, Mg-Sn-xMn ve Mg-Sn-xCa (x=0,22; 0,54; 0,86; 1,12; 2 ve 4) üçlü alaşımları üretilmiş ve yüzeyleri MAO yöntemi ile kaplanmıştır. Tüm numuneler XRD, OM, SEM, SEM-EDS, FTIR analizlerine tabi tutulmuştur. Hem MAO kaplı alaşımlar hem de MAO ile kaplanmayan alaşımlara 4 hafta süreye kadar YVS testi yapılmış, kaplamalara uygulanan karakterizasyon testleri YVS testinin ardından tekrarlanmıştır. Bununla beraber kontrol numunesi olarak da saf Mg ve MAO ile kaplanmış saf Mg de deney çalışmasına dahil edilerek benzer işlemlerden geçirilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında Mg-Sn-Mn ve Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının döküm işlemi gerçekleştirilmiş ve alaşımların döküm sonrası karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Yapılan mikroyapı incelemelerinde, özellikle de optik mikroskop fotoğraflarından da net bir şekilde görülebileceği üzere, içerisinde Mn alaşım elementi bulunan mikroyapılar dendritik bir karakter gösterirken, Ca serisi alaşımların mikroyapısı daha çok eş eksenli bir görünümdedir (Şekil 4.12). Mn serisi alaşımlar, tane sınırları boyunca dağıtılmış belirli miktar intermetalik içeren dendrit bir mikro yapıya sahiptir. Bu intermetallikler, muhtemelen denge dışı katılaşmaya bağlı ötektik reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Ötektik reaksiyon sonucu oluşan yapılar, tane sınırları boyunca yerleşerek bir ağ yapısı oluşturur. Ötektik yapıdaki intermetalikler, lamel morfolojisine sahiptir [143]. Döküm halindeki alaşımların XRD analizlerinde görülemeyen intermetalikler, yapılan ısıl işlemler sonucu tespit edilebilmektedir [144]. Mn serisi alaşımların SEM fotoğraflarında da net bir şekilde görülebileceği gibi tüm mikroyapı ağ şeklinde dendrit kolları ile sarılmıştır (Şekil 4.13). Tablo 4.6'daki EDS analizi sonuçları ışığında, bu dendrit kolları Sn bakımından zengin bölgelerdir. Matriste alaşımın ortalama değerinden çok daha az Sn varken, dendritlerde alaşımın ortalama değerinden çok daha fazla Sn vardır. Dolayısıyla yapılan XRD ve EDS analizleri ile OM ve SEM mikroyapıları birlikte değerlendirildiğinde, tane sınırlarına çokça dağılmış olan ve az miktarda da tane içlerinde gözlenen intermetalik bileşiklerin Mg_2Sn olduğu anlaşılmaktadır [145-146].

Mg-Sn-Ca üçlü alaşımlarının mikroyapılarının alaşım içerisindeki elementlerin dağılımından etkilendiğini söylemek mümkündür. Alaşım içerisindeki Ca oranının artmasıyla Mg_2Ca fazının miktarı, düşük Ca içeren alaşımlarda gözükmezken, Ca

oranının artmasıyla birlikte XRD pikinin şiddetinden anlaşıldığı üzere artmıştır. CaMgSn fazı tüm alaşımlarda gözlenirken, belirgin bir Mg_2Sn fazına rastlanılmamıştır. Yapılan çalışmalarda, Sn/Ca kütlesel oranının Mg-Sn-Ca alaşımlarında oluşan faz kompozisyonunu etkilediği rapor edilmiştir [147-149]. Sn/Ca oranının 3 dolaylarında olduğu durumda, neredeyse yapıdaki bütün Ca, MgSnCa fazının yapısına katılır. Bu oran, 2,5'ten az olursa tane sınırlarında Mg_2Ca fazı oluşur. Sn/Ca oranı 3'ten büyük olursa Mg_2Sn fazı gözlenir. Tez çalışmasında hazırlanan alaşımlardan Ca022 alaşımının Sn/Ca oranı 3'ten büyüktür (Sn/Ca=6,14). XRD neticesinde tespit edilen CaMgSn fazının yanı sıra Mg_2Sn fazının da yapıda olması muhtemeldir ancak bu pik, hızlı soğutma ve düşük fraksiyon sebebiyle XRD analizinde tespit edilememiştir (Şekil 4.6.a). Ancak olası ısıl işlemler neticesinde bu fazı tespit etmek mümkündür. Ca086 (Sn/Ca=1,55), Ca112 (Sn/Ca=1,37), Ca2 (Sn/Ca=0,66) ve Ca4 (Sn/Ca=0,33) alaşımlarında Sn/Ca oranı 2,5'ten düşüktür. Bu da yapıda CaMgSn fazının yanı sıra Mg_2Ca fazının varlığını işaret etmektedir. XRD grafiklerinde açıkça Ca2 ve Ca4 alaşımlarında Mg_2Ca fazı tespit edilebilmiştir. Ca086 ve Ca112 alaşımlarında ise düşük miktarda Mg_2Ca fazı oluştuğu için tespit edilememiştir. Ancak literatürde de belirtildiği gibi, Ca086 ve Ca112 alaşımlarının OM görüntülerinde net bir şekilde gözüken kılcal yapılar, Mg_2Ca fazıdır (Şekil 4.12.e, g). Aynı alaşımların SEM görüntülerinde net olarak gözüken, iğnesel olarak büyümüş yapılar ise MgSnCa fazıdır (Şekil 4.12.f, h) [148].



Şekil 5.1: Mg-Sn ve Mg-Ca ikili faz diyagramları, a) Mg-Sn, b) Mg-Ca.

Şekil 5.1'de verilmiş olan Mg-Ca faz diyagramından hareketle, soğuma esnasında ilk olarak katılaşan bölgelerin Mg olacağı, ardından hâlâ sıvı olarak kalan kısmın Ca içeriği bakımından zenginleşerek, ikincil katılaşan bölgelerde Mg_2Ca fazını oluşturacağı görülmektedir. Benzer durum, Mg_2Sn fazının oluşumu için de geçerlidir. Ancak, soğuma esnasında Sn açısından yeterince zenginleşme olmadığından veya az miktarda intermetalikler oluştuğundan dolayı XRD analizlerinde tespit edilememiştir.

MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış alaşımlar ile saf Mg'nin YVS içerisinde, 4 hafta süreye kadar yapılan daldırma testlerinde, ilk iki gün içerisinde YVS çözeltisinin pH değerinin bir anda arttığı ancak sonrasında yeniden düşerek belli bir değerde sabitlendiği görülmüştür (Şekil 4.1.). MAO ile kaplanmadan YVS çözeltisine daldırılmış olan saf Mg ile Mg alaşımlarında, YVS çözeltisinin pH değeri ilk iki günde 7,4'ten 9,8'e kadar çıkmış, sonrasında özellikle 15. günden sonra stabil bir hal alarak 8,05 civarında dengelenmiştir (Şekil 4.1.a). MAO ile kaplanmayan, alaşım halindeki Mg alaşımları ve saf Mg, YVS çözeltisiyle hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu reaksiyon neticesinde çok miktarda Mg^{+2} iyonu ortama geçer. Bu da çözeltideki OH^- konsantrasyonunda bir artışa sebep olur ve çözeltinin pH değerinde keskin bir yükselme görülür. Ardından, $Mg(OH)_2$ kristalleri yavaş yavaş numune yüzeyinde birikir. $Mg(OH)_2$ ile aynı anda kalsiyum fosfat da numune yüzeyinde birikmeye başlar. Dolayısıyla çözelti sistemi OH^- konsantrasyonu açısından yeniden kararlı hale geldiği için pH değeri belli bir seviyede dengeye ulaşır.

MAO ile kaplanmış Mg alaşımları ve saf Mg'de ise ilk iki günde pH değeri 7,4'ten 8,9'a yükselmiş, ardından stabil bir hal alarak 28.gün sonunda 7,9-8,0 arasında toplanmıştır (Şekil 4.1.b). YVS içerisine daldırma testlerinde, MAO ile kaplanmış alaşımların yüzeyindeki gözeneklere sızan YVS çözeltisi içindeki Cl^- iyonları, serbest Mg^{+2} iyonlarını oluşturmak üzere, doğrudan magnezyum oksit iç tabakası ile reaksiyona girer. YVS çözeltisindeki Mg^{+2} konsantrasyonunun artmasıyla, çözeltideki OH^- konsantrasyonu artar ve reaksiyonda oluşan $Mg(OH)_2$, MAO kaplamanın gözeneklerinde birikir. Böylece numunelerin YVS çözeltisi tarafından aşınmasına mümkün mertebede engel olur. Ayrıca kalsiyum fosfatın birikimi de numune yüzeyini kaplar ve numuneyi daldırma süresince korozyona karşı korur. $Mg(OH)_2$ ve kalsiyum fosfatın birikimi, MAO kaplamalı numuneler için, YVS

çözeltisinin, MAO kaplı olmayanlara kıyasla daha düşük pH değerinde seyretmesini ve daha az kütle kaybı yaşanmasını sağlar. MAO ile kaplanmamış alaşımlar ile karşılaştırıldığında MAO ile kaplama, alaşımların YVS çözeltisi içerisindeki korozyon direncini önemli ölçüde iyileştirmiştir [133, 150].

MAO ile kaplanmış Mg alaşımlarının YVS içerisindeki korozyonu şu şekilde gerçekleşir. MAO kaplamada, dış tabaka birçok derin gözeneklere sahiptir. Buna karşılık, iç tabaka yoğundur ve gözenek yok denecek kadar azdır. MAO kaplı numune YVS çözeltisine daldırıldığında, ilk yarım saat içinde, aşındırıcı elektrolit gözeneklerden dış tabakaya emilir. Aşındırıcı elektrolit dış katmandan geçerek, dış katman ile iç katman arasında bir ara yüzeye ulaşır. 3 güne kadar uzayan daldırma sürelerinde, aşındırıcı çözelti, bu bölgeyi de geçerek iç katmana, altlık-kaplama ara yüzeyine ulaşır. Bu aşamada, daldırma süresinin artmasına bağlı olarak, korozyon direncinin azaldığı gözlenir. Çünkü, MAO kaplamadaki MgO fazı YVS çözeltisinde stabil değildir ve $Mg(OH)_2$ oluşturmaya eğilimlidir [151-152]. Kaplamadaki MgO'nun bozulması, kompakt tabakada kusurların oluşmasına yol açabilir. Daldırma süresinin 24 güne uzamasıyla, iç katman da aşındırıcı çözeltiye doyar ve bu katmandaki zayıf bölgeler kırılmaya başlar. Yüzey, korozif çözeltiyle temas etmeye başlar. Korozif çözelti Mg alaşımı altlık ile temas etmeye başladığında, YVS çözeltisinde magnezyumun kimyasal aktivitesinin yüksek olması nedeniyle, alaşım hızlı bir şekilde korozyona uğramaya başlar. Aynı zamanda, MAO kaplamanın koruması nedeniyle, kaplamanın hasar görmemiş alanı alt tabakayı etkin bir şekilde koruyabilir. Bu arada, aşındırıcı çözeltinin saldırganlığı nedeniyle, kaplamanın altındaki metal hızla çözünerek, kaplamadaki kusurlu bölgelerin daha da genişlemesine sebebiyet verir. Böylece, kaplamanın koruması uzayan daldırma süresi ile daha da bozulur. Bu aşama, kaplamanın ve alt tabakanın bozulması olarak tanımlanabilir. Daldırma süresi 30 günden fazla olduğunda, kaplamanın direnci açıkça azalır. Bu aşamada, kaplamanın kompakt yapısı tahrip olur, birçok geçiş kanalı oluşur ve kaplama koruyucu özelliklerini kaybeder. Dolayısıyla bu aşama, alt tabakanın bozulması olarak tanımlanabilir [135]. Dolayısıyla MAO kaplı olmayan alaşımlarda, aşındırıcı nitelikteki YVS çözeltisi doğrudan metal yüzeyi ile temas edeceği için, MAO ile kaplanmış olan alaşımlara göre çok daha hızlı bir şekilde korozyona uğrar ve kütle kaybı yaşar (Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4).

Alaşımların YVS içerisindeki kütle değişimleri incelendiğinde, alaşım içerisindeki Ca oranının atomik olarak % 1,12'ye kadar arttığı koşulda, kütle kaybının, çok az da olsa genel bir azalma eğiliminde olduğu, bu noktadan sonra ise kütle kaybının şiddetli bir şekilde arttığı görülmüştür (Şekil 4.3). Bu durum ile ilgili olarak, alaşım içerisindeki Ca'nın düşük sayılabilecek miktarlarında, yapıdaki empüriteleri tutarak, bu empüritelerin katot gibi davranmasını engellediği düşünülmektedir. Dolayısıyla YVS içerisindeki kütle kaybı sınırlı bir seviyede kalmıştır. Ancak, % 2 oranında Ca içeren alaşımda ise korozyon mekanizması değişmiş, galvanik seride Mg'ye göre (E°= -2,37 V) daha fazla elektronegatrif olan Ca (E°= -2,87 V), şiddetli bir şekilde çözünmeye başlamıştır. Ayrıca yüksek Ca içeren alaşımlarda gözlenen Mg_2Ca intermetalik fazının da korozyon davranışını kötü etkilemesi muhtemeldir. Mg_2Ca fazlarının Mg alaşımının korozyon davranışları üzerindeki etkisi iki yönlüdür. Bir yandan, Mg_2Ca fazları, α-Mg matrisi ile ikinci fazlar arasında galvanik hücre oluşumu nedeniyle Mg alaşımlarında çukurcuk korozyonuna neden olur. Ca içeriği arttıkça, daha şiddetli galvanik reaksiyon meydana gelir ve karşılık gelen korozyon direnci bozulur [153-154]. Öte yandan, Mg_2Ca fazının potansiyeli α-Mg matrisinden daha düşüktür, bu nedenle Mg_2Ca fazı anot gibi davranır ve tercih edilir şekilde aşınır [155].

Mn serisi alaşımlarında ise, alaşımdaki Mn oranı % 1,12'ye ulaşıncaya kadar kütle kaybı şiddetli bir şekilde düşmüş, %1,12 değerinde maksimum çözünme direncine ulaşılmış, bu noktadan sonra alaşımdaki Mn oranı arttıkça, YVS içerisindeki kütle kaybı yeniden artışa geçmiştir (Şekil 4.4). % 1,12 değerine kadar Mn'nin alaşım yüzeyinde toplanarak veya YVS sonucu oluşan korozyon ürünlerinin yüzeyde tutunarak, pasif bir film oluşturduğu, bu pasif filmin çözünmeyi engelleyerek, YVS içerisinde kütle kaybını azalttığı düşünülebilir. %1,12 Mn değerinden sonra ise alaşımın korozyon mekanizması değişmiş ve galvanik seri de Mn'ye göre (E°= +1,51 V) daha elekronegatif olan Mg'nin (E°= -2,37 V) çözünmesi suretiyle şiddetli bir kütle kaybı görülmüştür.

İmplant olarak kullanılması planlanan bir malzemenin her şeyden önce temas ettiği doku ile sorunsuz bir şekilde etkileşimde bulunması istenir. Bu etkileşimin istenen şekilde olması, implant malzemenin yüzeyinin ya da yüzeyindeki kaplamanın morfolojisine ve kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. MAO prosesi sırasında oluşan arklar, MAO çözeltisi içerisindeki Na, P, O, K gibi elementleri, kaplama yüzeyine

taşır. Kaplama bünyesinde bu elementlerin oluşturacağı fazlar ya da bazı fonksiyonel gruplar, daha sonradan yapılan YVS testleri sırasında MAO kaplama yüzeyinde apatit yapılarının daha kolay çekirdeklenmesini sağlar. Kokubo, yaptığı çalışmada kaplamada oluşturulan fonksiyonel grupların (Si-OH, Ti-OH), YVS testi süresince kaplama yüzeyinde apatit benzeri yapıların oluşması için çekirdekleştirici gibi davranarak yeni alanlar oluşturduğunu söylemiştir [156]. Yapılan bir çalışmada Yazıcı ve arkadaşları, kaplama solüsyonuna hidroksiapatit tozları karıştırarak, MAO yöntemi sonrasında hidroksiapatit fazını, MgO fazı ile birlikte kaplama içerisinde oluşturmayı başarmıştır [134]. Benzer bir düşünce de Zr metali üzerine yapılmış, kaplama solüsyonuna hidroksiapatit tozu eklenmiş ve MAO kaplama sonucu kaplamada ZrO_2 ve hidroksiapatit fazları bir arada bulunmuştur. Çalışmada bu yapının, yeni apatit benzeri yapıların oluşumu için uygun bir alan oluşturduğu raporlanmıştır [157]. YVS içerisine daldırma testlerinde de benzer bir şekilde yüzeyde çekirdekleştirici alanlar oluşturmak mümkündür. YVS çözeltisindeki serbest Ca^{+2}, Na^{+}, PO_4^{-2}, K^{+} ve diğer iyonlar, kaplama yüzeyinde kimyasal veya fiziksel olarak toplanmaya ve bağlanmaya başlar. Bu iyonların yüzeyde birikmesi, apatitin çekirdekleşmesine neden olur. YVS, apatit oluşumunu destekleyen iyonların aşırı doymuş bir çözeltisi olduğu için, çekirdekleşen apatit YVS çözeltisinde hızlıca büyür. XRD sonuçlarından hareketle, alaşım içerisindeki Ca miktarının artması, artan YVS testi süresinin de katkısıyla yüzeyde kristalin halde hidroksiapatit fazının oluşumunu artırır. Bu durumda Ca, hidroksiapatit için bir tür çekirdekleştirici alan gibi davranır. MAO ile kaplanan Ca serisi alaşımlarında ise yüksek Ca içeren alaşım gruplarında kristalin halde hidroksiapatit fazı oluşmaz. Mn serisi alaşımlar için ise durumun tam tersi olduğunu söylemek mümkündür. MAO ile kaplanmamış, alaşım halindeki Mn içerikli alaşım gruplarında, 4 hafta süreye kadar yapılan YVS testleri sonucunda, XRD analizlerinde yüzeyde kristalin bir formda hidroksiapatit fazına rastlanılmamıştır. Bu alaşımların MAO ile kaplanması sonucunda ise, 2 hafta süreyle yapılan YVS testlerinden itibaren tüm alaşımlarda kristalin hidroksiapatit oluşmuştur. Bu noktadan hareketle, Mn katkılı bir MgO tabakasının, yüzeyde hidroksiapatit büyümesi için çekirdekleştirici bir alan oluşturduğu düşünülürken, Ca ile modifiye edilmiş bir MgO tabakasının, kristalin bir hidroksiapatit oluşumunu engellediği düşünülmektedir. Bir başka düşünceye göre de MAO kaplama sırasında çözeltide yer alan iyonlar ile Ca'nın oluşturmuş olabileceği kompleks fonksiyonel

gruplar neticesinde, YVS sonrasında Ca'nın kristalin bir hidroksiapatit oluşturma pozisyonu kaybolmuş olabilir. Mn'nin, MAO kaplama sırasında Ca'ya göre daha kompleks yapılara girmeyen daha müstakil bir şekilde kalabildiği düşünülmektedir. Kristalin halde hidroksiapatit fazının görülmediği alaşımlarda da amorf halde hidroksiapatitin yüzeyde oluştuğu yapılan FTIR analizi sonuçlarından tespit edilmiştir. Kaydedilen FTIR spektrumları, 625 cm^{-1}'de OH^- ve 1027 cm^{-1}'de PO_4^{-3} tepelerine karşılık gelen ve kaplamalarda apatit varlığını doğrulayan birkaç pik sergilemiştir [158-159]. YVS testi yapılmış MAO ile kaplanmış ve kaplanmamış bütün alaşımlar ile saf Mg'de hidroksiapatite ait pikleri vardır. FTIR spektrumları hidroksiapatit yapısını ortaya koyarken, XRD analizinde ya kristalin olmadıkları için ya da XRD'nin tespit limiti altında az miktarda oluştuğu için hidroksiapatit fazı bütün alaşımlarda tespit edilememiştir. Bununla birlikte, FTIR sonuçlarına göre, 1000 cm^{-1} ile 1030 cm^{-1} arasındaki geniş pikler, amorf hidroksiapatit fazının varlığına işaret eder [160].

Yüzey SEM fotoğrafları incelendiğinde, ilerleyen YVS testi süresine bağlı olarak yüzeydeki çökeltilerin kabalaştığı görülebilmektedir. Çökeltiler, ilk aşamada genellikle başak tanesine benzetilebilecek şekilde, sarmal ya da iğnesel görünümdedir. İlerleyen haftalarda bu yapılar büyüyerek ve birleşerek küresel geometride, geven otu ya da karnabahar benzeri yapılar oluşturur. Rastgele yönlerde büyüyen, iğnesel morfolojiye sahip birçok yapının gittikçe kabalaşarak, daha yoğun küresel geometride yapıları oluşturduğu anlaşılmaktadır. Küresel haldeki bu yapılar üzerinde yapılan EDS incelemeleri sonucunda bu bölgelerin Ca ve P elementleri açısından zengin olduğu ortaya çıkmıştır. Literatürdeki sonuçlar ile de eşleşen bu durum neticesinde SEM fotoğraflarında net bir şekilde görülen küresel çökeltili yapılar hidroksiapatittir [134, 161-162].

MAO kaplamanın dış kısımlarının MAO çözeltisinde bulunan elementlerce daha zengin olduğu, iç kısımlarında ise altlık malzemeden gelen elementlerin artış gösterdiği vurgulanmıştır [94, 163]. Bu çalışmada da hem Ca serisi hem de Mn serisi alaşımların MAO ile kaplanması sonucu yapılan kesit SEM-EDS analizlerinde, kaplamanın dış bölgeleri Na, P, O, K açısından zengin iken, iç kısımları ise Mg, Sn, Ca ve Mn açısından daha zengindir.

YVS testinin ilerleyen zamanlarında yüzeydeki çatlaklar derinleşmiş ve belirginleşmiştir. Çatlakların bu derece belirginleşmesine, yüzeyde biriken

hidroksiapatit tabakasındaki kalınlık artışının sebep olduğu düşünülmektedir. Kalınlık artışı sonucu gerilmelerin artması yüzeyde çatlakların oluşmasına sebep olmuştur. Ayrıca YVS içinden çıkan numunelerin kuruma etkisiyle de yüzeyde çatlamalar meydana gelmektedir. Öte yandan hidroksiapatit içerisindeki OH^- iyonlarının yüzeyden uzaklaşması da yüzey çatlaklarına sebep olan bir diğer etkendir [164]. Kesitten yapılan SEM incelemelerinde, 4 hafta süreyle yapılan YVS testinin ardından, yüzeyde biriken tabakanın 60-80 μm arasında olduğu görülmüştür. Bu kalınlık, MAO kaplama sonucu elde edilen 20-30 μm arası kalınlığın 3-4 katıdır. Yüzeyde biriken tabakanın kalınlığı arttıkça, yüzeydeki boyutsal gerilimlerin artmasına bağlı olarak bu çatlaklarda artış görülmüştür. Hem MAO ile kaplanmış alaşımların hem de MAO ile kaplanmamış alaşımların 4 hafta süreyle yapılan YVS testlerinin ardından yapılan kesit SEM ve EDS incelemelerinde, altlık malzeme üzerinde biriken tabakanın iki renkli bir tabaka olduğu; tabakanın iç kısımlarının koyu, dış kısımlarının ise açık renkli olduğu görülmüştür. Açık renkli bölgelerin, alaşımların dış tarafında YVS çözeltisi ile sürekli temas eden kısımlar olduğu düşünüldüğünde, buraların YVS çözeltisinden yüzeye geçmesi muhtemel olan Ca ve P elementlerince daha zengin olması beklenir. Yapılan çizgi, alan ve harita EDS analizlerinde de sonuç bu yönde olmuştur. Altlık malzeme üzerinde oluşan tabakada, altlık malzeme ile tabaka arasındaki ara yüzeyde alaşım elementinin ana elementi Mg, zengin bir şekilde bulunurken, dış kısımlara doğru bu elementin etkisi azalarak, Ca ve P elementleri zenginleşmeye başlamıştır.

MAO ile kaplanmamış Mn serisi alaşımlarının YVS testi sonrasında Mn, test sonrası alaşım yüzeyinde oluşan tabakanın altlığa yakın olan ara yüzeyinde daha çok miktarda bulunurken, MAO ile kaplanmış alaşımın YVS testi sonrası EDS analizinde, tabakanın orta bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Bu durum, MAO kaplama tabakasına alaşım elementi Mn'nin geçiş yaptığını göstermektedir. Ca ise hem Ca serisi alaşımlarda hem de Mn serisi alaşımlarda tabakanın dış bölgesinden iç bölgesine doğru düşüş göstermiştir. Ancak bu düşüş MAO ile kaplanmış alaşım gruplarında çok daha keskin iken, MAO ile kaplanmayan alaşım gruplarında daha yumuşak bir geçiş şeklindedir. Sn için çok kesin bir yargıya varılamamak ile birlikte, hem MAO kaplı hem de alaşım halindeki numunelerin üzerindeki YVS testi sonrası oluşan tabakanın her bölgesine yayılmış olduğu söylenebilir. Sn'nin alaşımların üzerinde, YVS testi sonrası oluşan tabakanın kimi zaman orta bölgesinde, kimi

zaman ise dış ve iç bölgelerinde miktarının artabildiği tespit edilmiştir. MAO ile kaplanmış olan alaşımlarda, 4 haftalık YVS testi sebebiyle bazı kısımlarda MAO kaplama, korozyon sonucu yüzeyden uzaklaşmış, bu kısımlarda da hidroksiapatit tabakası oluşmuştur. Bu alaşımların bazı bölgelerinde MAO kaplama ile hidroksiapatit tabakası bir arada bulunmaktadır. Hidroksiapatitin çekirdekleşmesi ve büyümesi, YVS'nin nüfuz edebileceği deşarj kanalları boyunca derinlerden başlar. Bu durum, literatürde yer alan, MAO kaplı saf Zr'nin, YVS testi sonrası yapılan kesit SEM-EDS incelemesinde, hidroksiapatitin hem kaplamanın içerisinde hem de kaplamanın üzerinde ayrı bir tabaka olarak oluştuğunun tespit edildiği çalışmaya, benzer bir sonuç ortaya koymuştur [161]. Kaplama yüzeyindeki kompozisyonun ağırlıkça Ca/P oranı kemiğe benzer bir şekilde ve yaygın bir şekilde kabul edilen 1,67 olması durumunda, kaplama yüzeyi ile kemik dokusu arasındaki etkileşimin artmasını ve implant malzemenin vücut tarafından daha kolay kabul edilebilir olmasını sağlar [105-107]. Yapılan harita EDS analizi sonuçlarında Ca/P oranları 1,33-1,68 arasında çıkmış, kabul edilen orana en yakın performansı atomik olarak %0,86 oranında Ca içeren Ca086 alaşımı göstermiştir.

MAO ile kaplanmamış alaşımların, YVS testi sonrasında yüzeyden yapılan SEM-EDS incelemelerinde, alaşım elementi artışına bağlı olarak yüzey kompozisyonu, MAO ile kaplanmış alaşımlara göre alaşım elementince nispeten daha zengindir.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, Mg-Sn-xMn ve Mg-Sn-xCa (x=0,22; 0,54; 0,86; 1,12; 2 ve 4) üçlü alaşımları üretilmiş ve yüzeyleri MAO yöntemi ile kaplanmıştır. Tüm numuneler XRD, OM, SEM, SEM-EDS, FTIR analizlerine tabi tutulmuştur. Hem MAO kaplı alaşımlar hem de MAO ile kaplanmayan alaşımlara 4 hafta süreye kadar YVS testi yapılmış, kaplamalara uygulanan karakterizasyon testleri YVS testinin ardından tekrarlanmıştır. Bununla beraber kontrol numunesi olarak da saf Mg ve MAO ile kaplanmış saf Mg de deney çalışmasına dahil edilerek benzer işlemlerden geçirilmiştir. Yapılan bu deneysel çalışmaların neticesinde elde edilen genel sonuçlar şu şekildedir:

- MAO kaplama, saf Mg'nin ve alaşımların YVS içerisindeki çözünme direncini artırmıştır.
- Magnezyumu Ca ve Mn ile alaşımlandırmak, YVS testleri içerisindeki çözünme direncini artırıcı yönde bir etki sunmaz.
- Magnezyumu, atomik olarak %1,12'ye kadar Ca ile alaşımlandırmak, nispeten düşük miktarda çözünme direncine katkı sağlasa da %1,12'den fazla Ca ile alaşımlandırmak çözünme direncinde şiddetli bir düşüşe sebep olur.
- Magnezyumu atomik olarak %1,12'ye kadar Mn ile alaşımlandırmak, çözünme direncinde önemli bir artışa sebep olurken, %1,12'den fazla Mn ile alaşımlandırmak, çözünme direncinde yeniden bir zayıflamaya neden olur.
- MAO ile kaplanmayan Mn serisi alaşımlarda YVS testi sonrasında kristalin halde hidroksiapatit oluşmazken, Ca serisi alaşımlarda kristalin halde hidroksiapatit fazı görülmüştür. MAO ile kaplama sonucunda ise Mn serisi alaşımlarda kristalin hidroksiapatit oluşumu meydana gelmiştir.
- Mn katkılı bir MgO tabakasının, yüzeyde hidroksiapatit büyümesi için çekirdekleştirici bir alan oluşturduğu düşünülürken, Ca ile modifiye edilmiş bir MgO tabakasının, kristalin bir hidroksiapatit oluşumunu engellediği düşünülmektedir.
- XRD analizleri sonucu kristalin halde hidroksiapatit tespit edilemeyen alaşımlarda, amorf halde hidroksiapatit oluştuğu yapılan FTIR incelemeleri sonucu ortaya konulmuştur.

- Magnezyumu Mn ile alaşımlandırmak, saf Mg'ye göre MAO kaplama kalınlığını azaltırken, Ca ile alaşımlandırmak MAO kaplama kalınlığını artırmıştır.
- MAO kaplamada, kaplamanın dış bölgeleri Na, P, O, K açısından zengin iken, iç kısımları ise Mg, Sn, Ca ve Mn açısından daha zengindir.
- YVS testleri sonrası yapılan kesit incelemelerinde Mn serisi alaşımların üzerinde, Ca serisi alaşımlara kıyasla daha kalın hidroksiapatit tabakası oluşmuştur.
- Hem Mn hem de Ca serisi alaşımlarda YVS testi sonrası oluşan tabakaların dış kısımları Ca ve P elementlerince zengin iken, iç kısımlarda Mg ve Mn daha çok bulunur. Sn ise YVS sonrası oluşan tabakanın çeşitli yerlerine dağılmıştır.
- MAO ile kaplanmamış alaşımların, YVS testi sonrasında yüzeyden yapılan SEM-EDS incelemelerinde, alaşım elementi artışına bağlı olarak yüzey kompozisyonu, MAO ile kaplanmış alaşımlara göre, alaşım elementince nispeten daha zengindir.

KAYNAKLAR

[1] Eliezer D., Aghion E., Froes F. H., (1998), "Magnesium science, technology and applications", Advanced Performance Materials, 5 (3), 201-212.

[2] Lin B. T., Kuo C. C., (2009), "Application of an integrated RE/RP/CAD/CAE/CAM system for magnesium alloy shell of mobile phone", Journal of Materials Processing Technology, 209 (6), 2818-2830.

[3] Kulekci M. K., (2008), "Magnesium and its alloys applications in automotive industry", International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 39 (9-10), 851-865.

[4] Liang J., Guo B. G., Tian J., Liu H. W., Zhou J. F., Liu W. M., Xu T., (2005), "Effects of NaAlO2 on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte", Surface & Coatings Technology, 199 (2-3), 121-126.

[5] Duan H. P., Du K. Q., Yan C. W., Wang F. H., (2006), "Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D", Electrochimica Acta, 51 (14), 2898-2908.

[6] Yerokhin A. L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Leyland A., Matthews A., (2004), "Fatigue properties of Keronite((R)) coatings on a magnesium alloy", Surface & Coatings Technology, 182 (1), 78-84.

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

[8] Li W., Guan S. K., Chen J., Hu J. H., Chen S., Wang L. G., Zhu S. J., (2011), "Preparation and in vitro degradation of the composite coating with high adhesion strength on biodegradable Mg-Zn-Ca alloy", Materials Characterization, 62 (12), 1158-1165.

[9] Seyfoori A., Mirdamadi S., Khavandi A., Raufi Z. S., (2012), "Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes", Applied Surface Science, 261, 92-100.

[10] Shadanbaz S., Dias G. J., (2012), "Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review", Acta Biomaterialia, 8 (1), 20-30.

[11] Yao Z. P., Li L. L., Jiang Z. H., (2009), "Adjustment of the ratio of Ca/P in the ceramic coating on Mg alloy by plasma electrolytic oxidation", Applied Surface Science, 255 (13-14), 6724-6728.

[12] Witte F., (2010), "The history of biodegradable magnesium implants: A review", Acta Biomaterialia, 6 (5), 1680-1692.

[13] Eisenbarth E., Velten D., Muller M., Thull R., Breme J., (2004), "Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys", Biomaterials, 25 (26), 5705-5713.

[14] Oh K. T., Choo S. U., Kim K. M., Kim K. N., (2005), "A stainless steel bracket for orthodontic application", European Journal of Orthodontics, 27 (3), 237-244.

[15] Shanbhag A., Yang J., Lilien J., Black J., (1992), "Decreased Neutrophil Respiratory Burst on Exposure to Cobalt-Chrome Alloy and Polystyrene Invitro", Journal of Biomedical Materials Research, 26 (2), 185-195.

[16] Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K. U., Willumeit R., Feyerabend F., (2008), "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion", Current Opinion in Solid State & Materials Science, 12 (5-6), 63-72.

[17] Zeng R. C., Dietzel W., Witte F., Hort N., Blawert C., (2008), "Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials", Advanced Engineering Materials, 10 (8), B3-B14.

[18] Song G. L., Atrens A., Wu X. L., Zhang B., (1998), "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride", Corrosion Science, 40 (10), 1769-1791.

[19] Hort N., Huang Y., Fechner D., Stormer M., Blawert C., Witte F., Vogt C., Drucker H., Willumeit R., Kainer K. U., andFeyerabend F., (2010), "Magnesium alloys as implant materials - Principles of property design for Mg-RE alloys", Acta Biomaterialia, 6 (5), 1714-1725.

[20] Kaesel V. T., Tai P. T., Bach F. W., Haferkamp H., Witte F., Windhagen H., (2004), "Approach to control the corrosion of magnesium by alloying.", Proceedings of the sixth international conference magnesium alloys and their applications.

[21] Wang H., Estrin Y., Zuberova Z., (2008), "Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories", Materials Letters, 62 (15), 2476-2479.

[22] Xin R. L., Wang M. Y., Gao J. C., Liu P., Liu Q., (2009), "Effect of Microstructure and Texture on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy", Materials Research, Pts 1 and 2, 610-613, 1160-1163.

[23] Gray J. E., Luan B., (2002), "Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review", Journal of Alloys and Compounds, 336 (1-2), 88-113.

[24] Liu Z. M., Gao W., (2006), "Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate", Surface & Coatings Technology, 200 (16-17), 5087-5093.

[25] Walsh F. C., Low C. T. J., Wood R. J. K., Stevens K. T., Archer J., Poeton A. R., Ryder A., (2009), "Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys", Transactions of the Institute of Metal Finishing, 87 (3), 122-135.

[26] Gnedenkov S. V., Khrisanfova O. A., Zavidnaya A. G., Sinebryukhov S. L., Egorkin V. S., Nistratova M. V., Yerokhin A., Matthews A., (2010), "PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes", Surface & Coatings Technology, 204 (14), 2316-2322.

[27] Gu X. N., Li N., Zhou W. R., Zheng Y. F., Zhao X., Cai Q. Z., Ruan L. Q., (2011), "Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg-Ca alloy", Acta Biomaterialia, 7 (4), 1880-1889.

[28] Liu H. M., Chen Y. G., Tang Y. B., Wei S. H., Niu G., (2007), "The microstructure, tensile properties, and creep behavior of as-cast Mg-(1-10)% Sn alloys", Journal of Alloys and Compounds, 440 (1-2), 122-126.

[29] World Health Organization, (1996), "Trace Elements in Human Nutrition and Health", Geneva.

[30] Park K. C., Kim B. H., Kimura H., Park Y. H., Park I. M., (2010), "Microstructure and Corrosion Properties of Mg-xSn-5Al-1Zn (x=0, 1, 5 and 9 mass%) Alloys", Materials Transactions, 51 (3), 472-476.

[31] Zhang E. L., Yin D. S., Xu L. P., Yang L., Yang K., (2009), "Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Mn alloys for biomedical application", Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 29 (3), 987-993.

[32] Li Z. J., Gu X. N., Lou S. Q., Zheng Y. F., (2008), "The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone", Biomaterials, 29 (10), 1329-1344.

[33] Ilich J. Z., Kerstetter J. E., (2000), "Nutrition in bone health revisited: A story beyond calcium", Journal of the American College of Nutrition, 19 (6), 715-737.

[34] Serre C. M., Papillard M., Chavassieux P., Voegel J. C., Boivin G., (1998), "Influence of magnesium substitution on a collagen-apatite biomaterial on the production of a calcifying matrix by human osteoblasts", Journal of Biomedical Materials Research, 42 (4), 626-633.

[35] Zhen Z., Xi T. F., Zheng Y. F., Li L., Li L. G., (2014), "In Vitro Study on Mg-Sn-Mn Alloy as Biodegradable Metals", Journal of Materials Science & Technology, 30 (7), 675-685.

[36] Abdal-Hay A., Hasan A., Yu-Kyoung, Lee M. H., Hamdy A. S., Khalil K. A., (2016), "Biocorrosion behavior of biodegradable nanocomposite fibers coated layer-by-layer on AM50 magnesium implant", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 58, 1232-1241.

[37] Zberg B., Uggowitzer P. J., Loffler J. F., (2009), "MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants", Nature Materials, 8 (11), 887-891.

[38] Pompa L., Rahman Z. U., Munoz E., Haider W., (2015), "Surface characterization and cytotoxicity response of biodegradable magnesium alloys", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 49, 761-768.

[39] Gao Y. H., Yerokhin A., Matthews A., (2015), "Mechanical behaviour of cp-magnesium with duplex hydroxyapatite and PEO coatings", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 49, 190-200.

[40] Gu X. N., Zheng Y. F., Zhong S. P., Xi T. F., Wang J. Q., Wang W. H., (2010), "Corrosion of, and cellular responses to Mg-Zn-Ca bulk metallic glasses", Biomaterials, 31 (6), 1093-1103.

[41] Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth C. J., Windhagen H., (2005), "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response", Biomaterials, 26 (17), 3557-3563.

[42] Alvarez-Lopez M., Pereda M. D., del Valle J. A., Fernandez-Lorenzo M., Garcia-Alonso M. C., Ruano O. A., Escudero M. L., (2010), "Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids", Acta Biomaterialia, 6 (5), 1763-1771.

[43] Ren Y. F., Zhou H., Nabiyouni M., Bhaduri S. B., (2015), "Rapid coating of AZ31 magnesium alloy with calcium deficient hydroxyapatite using microwave energy", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 49, 364-372.

[44] Hamdi D. A., Jiang Z. T., No K., Rahman M. M., Lee P. C., Truc L. N. T., Kim J., Altarawneh M., Thair L., Jumaa T. A. J., andDlugogorski B. Z., (2019), "Biocompatibility study of multi-layered hydroxyapatite coatings synthesized on Ti-6Al-4V alloys by RF magnetron sputtering for prosthetic-orthopaedic implant applications", Applied Surface Science, 463, 292-299.

[45] Yang Y. Z., Kim K. H., Ong J. L., (2005), "Review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process - an alternative to plasma spraying", Biomaterials, 26 (3), 327-337.

[46] Wolke J. G. C., Vandenbulcke E., van Oirschot B., Jansen J. A., (2005), "A study to the surface characteristics of RF magnetron sputtered bioglass - and calcium phosphate coatings", Bioceramics, Vol 17, 284-286, 187-190.

[47] Li P., deGroot K., Kokubo T., (1996), "Bioactive Ca-10(PO4)(6)(OH)2-TiO2 composite coating prepared by sol-gel process", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 7 (1-2), 27-34.

[48] Liu D. M., Yang Q. Z., Troczynski T., (2002), "Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates", Biomaterials, 23 (3), 691-698.

[49] Jonauske V., Prichodko A., Skaudzius R., Kareiva A., (2016), "Sol-gel derived calcium hydroxyapatite thin films on 316L stainless steel substrate: comparison of spin-coating and dip-coating techniques", Chemija, 27 (4), 192-201.

[50] Jiang G. W., Shi D. G., (1998), "Coating of hydroxyapatite on highly porous Al2O3 substrate for bone substitutes", Journal of Biomedical Materials Research, 43 (1), 77-81.

[51] Han Y., Xu K. W., Lu J. A., Wu Z., (1999), "The structural characteristics and mechanical behaviors of nonstoichiometric apatite coatings sintered in air atmosphere", Journal of Biomedical Materials Research, 45 (3), 198-203.

[52] Nie X., Leyland A., Matthews A., Jiang J. C., Meletis E. I., (2001), "Effects of solution pH and electrical parameters on hydroxyapatite coatings deposited by a plasma-assisted electrophoresis technique", Journal of Biomedical Materials Research, 57 (4), 612-618.

[53] Razavi M., Fathi M., Savabi O., Beni B. H., Razavi S. M., Vashaee D., Tayebi L., (2014), "Coating of biodegradable magnesium alloy bone implants using nanostructured diopside (CaMgSi2O6)", Applied Surface Science, 288, 130-137.

[54] Stankeviciute Z., Malakauskaite M., Beganskiene A., Kareiva A., (2013), "Sol-gel synthesis of calcium phosphate coatings on Ti substrate using dip-coating technique", Chemija, 24 (4), 288-295.

[55] Zyman Z., Weng J., Liu X., Li X., Zhang X., (1994), "Phase and Structural-Changes in Hydroxyapatite Coatings under Heat-Treatment", Biomaterials, 15 (2), 151-155.

[56] Khan R. H. U., Yerokhin A., Li X., Dong H., Matthews A., (2010), "Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy Effect of current density and electrolyte concentration", Surface & Coatings Technology, 205 (6), 1679-1688.

[57] Khan R. H. U., Yerokhin A. L., Matthews A., (2008), "Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation", Philosophical Magazine, 88 (6), 795-807.

[58] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J., (1999), "Plasma electrolysis for surface engineering", Surface & Coatings Technology, 122 (2-3), 73-93.

[59] Yerokhin A. L., Snizhko L. O., Gurevina N. L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A., (2004), "Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy", Surface & Coatings Technology, 177, 779-783.

[60] Zhang R. F., Zhang S. F., (2009), "Formation of micro-arc oxidation coatings on AZ91HP magnesium alloys", Corrosion Science, 51 (12), 2820-2825.

[61] Gulec A. E., Gencer Y., Tarakci M., (2015), "The characterization of oxide based ceramic coating synthesized on Al-Si binary alloys by microarc oxidation", Surface & Coatings Technology, 269, 100-107.

[62] Bayramoğlu S., (2010), "AZ31 Magnezyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Yüzey Kaplanması", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[63] Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G. E., (2009), "Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium", Electrochimica Acta, 54 (27), 6767-6778.

[64] Sundararajan G., Krishna L. R., (2003), "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", Surface & Coatings Technology, 167 (2-3), 269-277.

[65] Yerokhin L., Snizhko L. O., Gurevina N. L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A., (2003), "Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium", Journal of Physics D-Applied Physics, 36 (17), 2110-2120.

[66] Srinivasan P. B., Liang J., Blawert C., Stormer M., Dietzel W., (2010), "Characterization of calcium containing plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy", Applied Surface Science, 256 (12), 4017-4022.

[67] L. L Gruss, W.McNeil, (1963), "Anodic spark reaction products in aluminate, tungstate, and silicate solutions", Electrochemichal Technology, 9/10, 283-287.

[68] W.McNeil, Gruss L. L., (1963), "Anodic Film Growth by Anion Deposition in Aluminate, Tungstate, and Phosphate Solutions", Journal of Electrochemical Society, 8, 853-855.

[69] Markov G. A., Terleeva O. P., Shulepko E. K., (1985), "Microarc and Arc Methods of Applying Protective Coatings", Proc. Symposium, Moscow.

[70] W.McNeil, Markov G. A., Pishchevitskii B. N., (1977), "New phenomenon in electrolysis", Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. Nauk, 5, 32-33.

[71] Krishna L. R., Purnima A. S., Sundararajan G., (2006), "A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings", Wear, 261 (10), 1095-1101.

[72] Gunyuz M., (2007), "Titanyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Yöntemiyle Kaplanması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[73] Gnedenkov S. V., Khrisanfova O. A., Zavidnaya A. G., Sinebrukhov S. L., Gordienko P. S., Iwatsubo S., Matsui A., (2001), "Composition and adhesion of protective coatings on aluminum", Surface & Coatings Technology, 145 (1-3), 146-151.

[74] Sun X. T., Jiang Z. H., Xin S. G., Yao Z. P., (2005), "Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing alpha-Al2O3 produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V alloy", Thin Solid Films, 471 (1-2), 194-199.

[75] Tekin K. C., Çakmak E., Malayoğlu U., (2008), "Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle Hafif Metallerin Kaplanması", Mühendis ve Makina, 49 (582), 3-9.

[76] Blawert C., Dietzel W., Ghali E., Song G. L., (2006), "Anodizing treatments for magnesium alloys and their effecton corrosion resistance in various environments", Advanced Engineering Materials, 8 (6), 511-533.

[77] Kalkancı Başak N. H., (2008), "Plazma Elektrolitik Oksidasyon Teknolojisi Uygulanan 6082 Alüminyum Alaşımının Özelliklerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

[78] Markov G. A., Tatarchuk V. V., Mironova M. K., (1983), "Microarc Oxidation of Aluminum in the Concentrated Sulfuric-Acid", Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk Sssr Seriya Khimicheskikh Nauk, (3), 34-37.

[79] Tian J., Luo Z. Z., Qi S. K., Sun X. J., (2002), "Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy", Surface & Coatings Technology, 154 (1), 1-7.

[80] Krysmann W., Kurze P., Dittrich K. H., Schneider H. G., (1984), "Process Characteristics and Parameters of Anodic-Oxidation by Spark Discharge (Anof)", Crystal Research and Technology, 19 (7), 973-979.

[81] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., Yerokhin A., Matthews A., (2010), "Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process", Journal of Physics D-Applied Physics, 43 (10).

[82] Albella J. M., Montero I., Martinezduart J. M., (1987), "A Theory of Avalanche Breakdown during Anodic-Oxidation", Electrochimica Acta, 32 (2), 255-258.

[83] Dunleavy C. S., Golosnoy I. O., Curran J. A., Clyne T. W., (2009), "Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation", Surface & Coatings Technology, 203 (22), 3410-3419.

[84] Hussein R., Northwood D. O., Nie X., (2010), "Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process", Journal of Vacuum Science & Technology A, 28 (4), 766-773.

[85] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., (2010), "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure", Surface & Coatings Technology, 205 (6), 1659-1667.

[86] Alcala G., Skeldon P., Thompson G. E., Mann A. B., Habazaki H., Shimizu K., (2002), "Mechanical properties of amorphous anodic alumina and tantala films using nanoindentation", Nanotechnology, 13 (4), 451-455.

[87] Miney P. G., Colavita P. E., Schiza M. V., Priore R. J., Haibach F. G., Myrick M. L., (2003), "Growth and characterization of a porous aluminum oxide film formed on an electrically insulating support", Electrochemical and Solid State Letters, 6 (10), B42-B45.

[88] Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., (2000), "Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy", Surface & Coatings Technology, 130 (2-3), 195-206.

[89] Snezhko L. A., Tchernenko, V.I., (1983), "Elektron Obrabot", Materialov, 25.

[90] Brown S. D., Kuna K. J., Tranbaov., (1971), "Anodic Spark Deposition from Aqueous Solutions of Naa1o2 and Na2sio3", Journal of the American Ceramic Society, 54 (8), 384-&.

[91] Krishna L. R., Somaraju K. R. C., Sundararajan G., (2003), "The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation", Surface & Coatings Technology, 163, 484-490.

[92] Oh Y. J., Mun J. I., Kim J. H., (2009), "Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al2O3 coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis", Surface & Coatings Technology, 204 (1-2), 141-148.

[93] Cengiz S., Gencer Y., (2014), "The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation", Surface & Coatings Technology, 242, 132-140.

[94] Gencer Y., Gulec A. E., (2012), "The effect of Zn on the microarc oxidation coating behavior of synthetic Al-Zn binary alloys", Journal of Alloys and Compounds, 525, 159-165.

[95] Monfort F., Berkani A., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H., Shimizu K., (2007), "Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte", Corrosion Science, 49 (2), 672-693.

[96] Zhang P., Nie X., Northwood D. O., (2009), "Influence of coating thickness on the galvanic corrosion properties of Mg oxide in an engine coolant", Surface & Coatings Technology, 203 (20-21), 3271-3277.

[97] Yang Y., Wu H., (2010), "Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy", Journal of Materials Science & Technology, 26 (10), 865-871.

[98] Zhao L. C., Cui C. X., Wang X., Liu S. J., Bu S. J., Wang Q. Z., Qi Y. M., (2015), "Corrosion resistance and calcium-phosphorus precipitation of micro-arc oxidized magnesium for biomedical applications", Applied Surface Science, 330, 431-438.

[99] Yang J. J., Lu X. P., Blawert C., Di S. C., Zheludkevich M. L., (2017), "Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation", Surface & Coatings Technology, 319, 359-369.

[100] Hussein R. O., Nie X., Northwood D. O., (2013), "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing", Electrochimica Acta, 112, 111-119.

[101] Dou J. H., Gu G. C., Chen C. Z., Pan Y. K., (2016), "Characterization and biodegradation behavior of micro-arc oxidation coatings formed on Mg-Zn-Ca alloys in two different electrolytes", Rsc Advances, 6 (106), 104808-104818.

[102] Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Puz' A. V., Mashtalyar D. V., Zavidnaya A. G., Podgorbunsky A. B., (2016), "Anticorrosion composite coatings on biodegradable Mg alloys: Electrochemical studies", Russian Journal of Inorganic Chemistry, 61 (2), 135-141.

[103] Ma H. J., Li D. L., Liu C., Huang Z. Q., He D. L., Yan Q., Liu P., Nash P., Shen D. J., (2015), "An investigation of (NaPO3)(6) effects and mechanisms during micro-arc oxidation of AZ31 magnesium alloy", Surface & Coatings Technology, 266, 151-159.

[104] Stojadinovic S., Vasilic R., Radic-Peric J., Peric M., (2015), "Characterization of plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy AZ31 in alkaline solution containing fluoride", Surface & Coatings Technology, 273, 1-11.

[105] Wen L., Wang Y. M., Liu Y., Zhou Y., Guo L. X., Ouyang J. H., Jia D. C., (2011), "EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating", Corrosion Science, 53 (2), 618-623.

[106] Zhang H. Q., Darvell B. W., (2011), "Morphology and structural characteristics of hydroxyapatite whiskers: Effect of the initial Ca concentration, Ca/P ratio and pH", Acta Biomaterialia, 7 (7), 2960-2968.

[107] Carayon M. T., Lacout J. L., (2003), "Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings", Journal of Solid State Chemistry, 172 (2), 339-350.

[108] Gu Y. H., Bandopadhyay S., Chen C. F., Guo Y. J., Ning C. Y., (2012), "Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid", Journal of Alloys and Compounds, 543, 109-117.

[109] Zhao Q. M., Guo X., Dang X. Q., Hao J. M., Lai J. H., Wang K. Z., (2013), "Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy", Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 102, 321-326.

[110] Gu Y. H., Bandopadhyay S., Chen C. F., Ning C. Y., Guo Y. J., (2013), "Long-term corrosion inhibition mechanism of microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications", Materials & Design, 46, 66-75.

[111] Muhaffel F., Mert F., Cimenoglu H., Hoche D., Zheludkevich M. L., Blawert C., (2015), "Characterisation and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on high pressure die cast Mg-5Al-0.4Mn-xCe (x=0, 0.5, 1) alloys", Surface & Coatings Technology, 269, 200-211.

[112] Luo D., Liu Y., Yin X. M., Wang H. Y., Han Z. W., Ren L. Q., (2018), "Corrosion inhibition of hydrophobic coatings fabricated by micro-arc oxidation on an extruded Mg-5Sn-1Zn alloy substrate", Journal of Alloys and Compounds, 731, 731-738.

[113] Chen S. S., Tu J. X., Hu Q., Xiong X. B., Wu J. J., Zou J. Z., Zeng X. R., (2017), "Corrosion resistance and in vitro bioactivity of Si-containing coating prepared on a biodegradable Mg-Zn-Ca bulk metallic glass by micro-arc oxidation", Journal of Non-Crystalline Solids, 456, 125-131.

[114] Pan Y. K., Chen C. Z., Feng R., Cui H. W., Gong B. K., Zheng T. T., Ji Y. R., (2018), "Effect of calcium on the microstructure and corrosion behavior of microarc oxidized Mg-xCa alloys", Biointerphases, 13 (1).

[115] Tjiang F., Ye L. W., Huang Y. J., Chou C. C., Tsai D. S., (2017), "Effect of processing parameters on soft regime behavior of plasma electrolytic oxidation of magnesium", Ceramics International, 43, S567-S572.

[116] Sreekanth D., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., (2012), "Effect of various additives on morphology and corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", Ceramics International, 38 (6), 4607-4615.

[117] White L., Koo Y., Neralla S., Sankar J., Yun Y., (2016), "Enhanced mechanical properties and increased corrosion resistance of a biodegradable magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO)", Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 208, 39-46.

[118] Dou J. H., Wang C. Y., Gu G. C., Chen C. Z., (2018), "Formation of silicon-calcium-phosphate-containing coating on Mg-Zn-Ca alloy by a two-step micro-arc oxidation technique", Materials Letters, 212, 37-40.

[119] Zhang R. F., Zhang Y. Q., Zhang S. F., Qu B., Guo S. B., Xiang J. H., (2015), "Formation process of micro arc oxidation coatings obtained in a sodium phytate containing solution with and without CaCO3 on binary Mg-1.0Ca alloy", Applied Surface Science, 325, 79-85.

[120] Pan Y. K., He S. Y., Wang D. G., Huang D. L., Zheng T. T., Wang S. Q., Dong P., Chen C. Z., (2015), "In vitro degradation and electrochemical corrosion evaluations of microarc oxidized pure Mg, Mg-Ca and Mg-Ca-Zn alloys for biomedical applications", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 47, 85-96.

[121] Qiu Z. Z., Wang R., Zhang Y. S., Qu Y. F., Wu X. H., (2015), "Study of Coating Growth Behavior During the Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium Alloy ZK60", Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (4), 1483-1491.

[122] Hermawan H., Dube D., Mantovani D., (2010), "Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents", Journal of Biomedical Materials Research Part A, 93a (1), 1-11.

[123] Huang T., Cheng Y., Zheng Y. F., (2016), "In vitro studies on silver implanted pure iron by metal vapor vacuum arc technique", Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 142, 20-29.

[124] Liu B., Zheng Y. F., Ruan L. Q., (2011), "In vitro investigation of Fe30Mn6Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material", Materials Letters, 65 (3), 540-543.

[125] Kocijan A., Paulin I., Donik C., Hocevar M., Zelic K., Godec M., (2016), "Influence of Different Production Processes on the Biodegradability of an FeMn17 Alloy", Materiali in Tehnologije, 50 (5), 805-811.

[126] Xie G. Q., Takada H., Kanetaka H., (2016), "Development of high performance MgFe alloy as potential biodegradable materials", Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 671, 48-53.

[127] Kraus T., Moszner F., Fischerauer S., Fiedler M., Martinelli E., Eichler J., Witte F., Willbold E., Schinhammer M., Meischel M., Uggowitzer P. J., Loeffler J. F., andWeinberg A., (2014), "Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: Outcome of an in vivo study after 52 weeks", Acta Biomaterialia, 10 (7), 3346-3353.

[128] Zhang X. P., Zhao Z. P., Wu F. M., Wang Y. L., Wu J., (2007), "Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution", Journal of Materials Science, 42 (20), 8523-8528.

[129] Jo J. H., Hong J. Y., Shin K. S., Kim H. E., Koh Y. H., (2012), "Enhancing biocompatibility and corrosion resistance of Mg implants via surface treatments", Journal of Biomaterials Applications, 27 (4), 469-476.

[130] Gao J. H., Shi X. Y., Yang B., Hou S. S., Meng E. C., Guan F. X., Guan S. K., (2011), "Fabrication and characterization of bioactive composite coatings on Mg-Zn-Ca alloy by MAO/sol-gel", Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 22 (7), 1681-1687.

[131] Ly X. N., Yang S., (2019), "Influence of current mode on microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation (MAO) biodegradable Mg-Zn-Ca alloy in Hank's solution", Surface & Coatings Technology, 358, 331-339.

[132] Dou J. H., Zhao Y. P., Lu L., Gu G. C., Yu H. J., Chen C. Z., (2018), "Effect of the second-step voltages on the structural and corrosion properties of silicon-calcium-phosphate (Si-CaP) coatings on Mg-Zn-Ca alloy", Royal Society Open Science, 5 (10).

[133] Xu C. F., Yan X. Y., Yang H. W., Yan H., (2018), "Effect of Voltage on the Microstructure and Corrosion Properties of MAO Coatings on Biodegradable ZK60 Mg Alloys", International Journal of Electrochemical Science, 13 (4), 3555-3565.

[134] Yazici M., Gulec A. E., Gurbuz M., Gencer Y., Tarakci M., (2017), "Biodegradability and antibacterial properties of MAO coatings formed on Mg-Sr-Ca alloys in an electrolyte containing Ag doped hydroxyapatite", Thin Solid Films, 644, 92-98.

[135] Tang H., Wu T., Wang H., Jian X., Wu Y. F., (2017), "Corrosion behavior of HA containing ceramic coated magnesium alloy in Hank's solution", Journal of Alloys and Compounds, 698, 643-653.

[136] Chen L. L., Gu Y. H., Chen F., Yue W., Wang H. D., Zhang L., (2016), "Influence of HA in the electrolyte on the properties and corrosion behavior of MAO Ca/P coating", Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 67 (7), 702-709.

[137] Tian F., Yin K., Sun B., Dong Q., Chen B., (2012), "Effects of micro-arc oxidation coating on corrosion behavior of Mg-Y-Zn in simulated body fluid", 17 (6), 668-672.

[138] Cengiz S., (2018), "Zirkonyum yüzeyinin oksit esaslı kaplama ile modifiye edilerek implant malzemesi olarak geliştirilmesi", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[139] Kokubo T., Takadama H., (2006), "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", Biomaterials, 27 (15), 2907-2915.

[140] Tas A. C., (2000), "Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids", Biomaterials, 21 (14), 1429-1438.

[141] Slosarczyk A., Paszkiewicz Z., Paluszkiewicz C., (2005), "FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods", Journal of Molecular Structure, 744, 657-661.

[142] Fleet M. E., Liu X. Y., (2004), "Location of type B carbonate ion in type A-B carbonate apatite synthesized at high pressure", Journal of Solid State Chemistry, 177 (9), 3174-3182.

[143] Huang X. F., Zhang W. Z., (2012), "Improved age-hardening behavior of Mg-Sn-Mn alloy by addition of Ag and Zn", Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 552, 211-221.

[144] Gulec A. E., Oter Z. C., Gunduz K. O., Tarakci M., Gencer Y., (2016), "Characterization of Ternary Mg-Sn-Mn Alloys", Acta Physica Polonica A, 129 (4), 596-599.

[145] Yang M. B., Qin C. Y., Pan F. S., (2011), "Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-1Mn magnesium alloy", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21 (10), 2168-2174.

[146] Pan F. S., Yang M. B., (2011), "Preliminary investigations about effects of Zr, Sc and Ce additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-1 Mn (wt.%) magnesium alloy", Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 528 (15), 4973-4981.

[147] Hort N., Huang Y. D., Abu Leil T., Maier P., Kainer K. U., (2006), "Microstructural investigations of the Mg-Sn-xCa system", Advanced Engineering Materials, 8 (5), 359-364.

[148] Rao K. P., Prasad Y. V. R. K., Suresh K., Hort N., Kainer K. U., (2012), "Hot deformation behavior of Mg-2Sn-2Ca alloy in as-cast condition and after homogenization", Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 552, 444-450.

[149] Zhao C. Y., Pan F. S., Pan H. C., (2016), "Microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of as-extruded Mg-Sn-Ca alloys", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26 (6), 1574-1582.

[150] Lu W., Chen Z., Huang P., Yan B. A., (2012), "Microstructure, Corrosion Resistance and Biocompatibility of Biomimetic HA-Based Ca-P Coatings on ZK60 Magnesium Alloy", International Journal of Electrochemical Science, 7 (12), 12668-12679.

[151] Zhang L., Zhang J. Q., Chen C. F., Gu Y. H., (2015), "Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications", Corrosion Science, 91, 7-28.

[152] Khalajabadi S. Z., Kadir M. R. A., Izman S., Marvibaigi M., (2016), "The effect of MgO on the biodegradation, physical properties and biocompatibility of a Mg/HA/MgO nanoComposite manufactured by powder metallurgy method", Journal of Alloys and Compounds, 655, 266-280.

[153] Zeng R. C., Qi W. C., Cui H. Z., Zhang F., Li S. Q., Han E. H., (2015), "In vitro corrosion of as-extruded Mg-Ca alloys-The influence of Ca concentration", Corrosion Science, 96, 23-31.

[154] Wan D. Q., Luo X., Liu Y. J., Yu T., (2015), "Quasicrystal dissolution and performance of isothermally heat-treated Mg-Zn-Y alloy", Rare Metals, 34 (7), 452-456.

[155] Kirkland N. T., Birbilis N., Walker J., Woodfield T., Dies G. J., Steiger M. P., (2010), "In-vitro dissolution of magnesium-calcium binary alloys: Clarifying the unique role of calcium additions in bioresorbable magnesium implant alloys", Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 95b (1), 91-100.

[156] Kokubo T., (1996), "Formation of biologically active bone-like apatite on metals and polymers by a biomimetic process", Thermochimica Acta, 280, 479-490.

[157] Sandhyarani M., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., Krishna L. R., (2014), "Fabrication, characterization and in-vitro evaluation of nanostructured zirconia/hydroxyapatite composite film on zirconium", Surface & Coatings Technology, 238, 58-67.

[158] Cengiz S., Uzunoglu A., Stanciu L., Tarakci M., Gencer Y., (2018), "Direct fabrication of crystalline hydroxyapatite coating on zirconium by single-step plasma electrolytic oxidation process (vol 301, pg 74, 2016)", Surface & Coatings Technology, 337, 562-565.

[159] Nayak Y., Rana R., Pratihar S., Bhattacharyya S., (2008), "Low-temperature processing of dense hydroxyapatite-zirconia composites", International Journal of Applied Ceramic Technology, 5 (1), 29-36.

[160] Li H., Khor K. A., Cheang P., (2002), "Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray", Biomaterials, 23 (10), 2105-2112.

[161] Cengiz S., Azakli Y., Tarakci M., Stanciu L., Gencer Y., (2017), "Microarc oxidation discharge types and bio properties of the coating synthesized on zirconium", Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 77, 374-383.

[162] Kokubo T., Kim H. M., Kawashita M., (2003), "Novel bioactive materials with different mechanical properties", Biomaterials, 24 (13), 2161-2175.

[163] Yu H. J., Dong Q., Doug J. H., Pan Y. K., Chen C. Z., (2016), "Structure and in vitro bioactivity of ceramic coatings on magnesium alloys by microarc oxidation", Applied Surface Science, 388, 114-119.

[164] Chatterji S., (1995), "Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO", Cement and Concrete Research, 25, 51-56.

ÖZGEÇMİŞ

Ali Emre Güleç, 09.04.1986 tarihinde Isparta'da doğdu. Burdur Anadolu Öğretmen Lisesi'nden mezun olduktan sonra Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü kazandı. 2010 senesinde lisans derecesinden mezun olduktan sonra aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Bu süreçte özel sektörde bir firmada mühendis olarak görev yaptı. 2012 yılında yüksek lisans eğitiminden mezun olduktan sonra aynı sene Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. 2019 yılında doktorasını başarıyla tamamlayan Ali Emre Güleç, halen Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Gulec A. E*., Oter Z. C., Gunduz K. O., Tarakci M., Gencer Y., (2016), "Characterization of Ternary Mg-Sn-Mn Alloys", Acta Physica Polonica A, 129 (4), 596-599.

Ek B: Açıklamalar

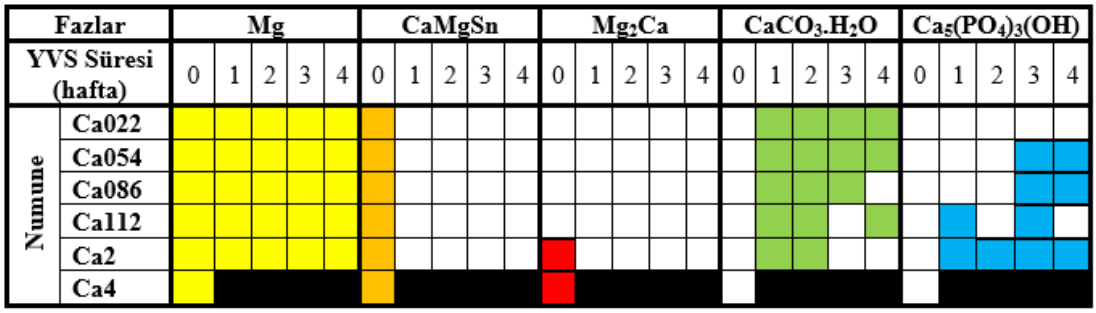
XRD analizleri sonucunda tespit edilen fazların, kart numaraları Tablo B.1'de verilmiştir.

Tablo B1.1: XRD analizlerinde tespit edilen fazların kart numaraları.

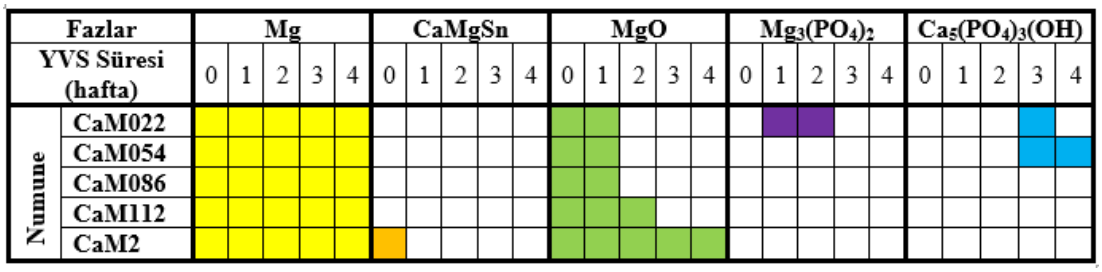
Fazın Kompozisyonu	**Kart Numarası**
Mg	00-035-0821
CaMgSn	01-089-2119
Mg_2Ca	03-065-3583
$CaCO_3.H_2O$	00-029-0306
$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	00-009-0432
MgO	00-045-0946
$Mg_3(PO_4)_2$	00-033-0876

XRD analizleri sonucunda, alaşım gruplarında hangi fazların oluştuğunu bir arada gösteren özet, Tablo B.2, Tablo B.3, Tablo B.4 ve Tablo B.5 'te verilmiştir.

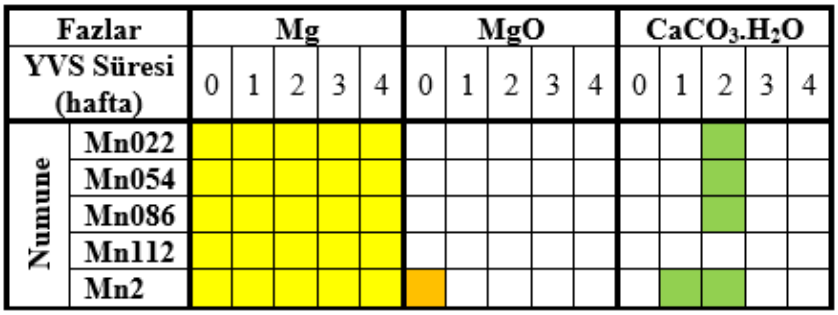
Tablo B1.2: Ca serisi alaşımlarda tespit edilen fazlar.



Tablo B1.3: MAO ile kaplanmış Ca serisi alaşımlarda tespit edilen fazlar.



Tablo B1.4: Mn serisi alaşımlarda tespit edilen fazlar.



Tablo B1.5: MAO ile kaplanmış Mn serisi alaşımlarda tespit edilen fazlar.

