



Elektroforetik Yöntem Kullanılarak Mg-AZ 31 Alaşımının Go/Hap ile Kaplanması ve Sinterleme Sıcaklığının Yüzeyin Mikroyapısına Etkilerinin İncelenmesi

Erkan BAHÇE*

İnönü Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya

erkan.bahce@inonu.edu.tr ORCID: 0000-0001-5389-5571, Tel: (422) 377 30 00 (4810)

Geliş: 02.02.2019, Revizyon: 19.03.2019, Kabul Tarihi: 29.04.2019

Öz

Mg ve alaşımları, sahip oldukları yüksek biyouyumluluk, kemiğe yakın elastisite modülü, kemik gelişimine yardımcı olması, gibi özellikleri nedeniyle biyomedikal alanda kullanım açısından ilgi çekmektedir. Ancak Mg elementinin korozyona olan yüksek afinitesi, vücut sıvısı içerisinde bu alaşımların uzun süreli kalıcı implant malzemesi olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle bu alaşımların biyomalzeme olarak uzun süreli kullanımlarını sağlayabilmek ve biyouyumluluk, biyoaktivite gibi özelliklerini geliştirmek için yüzeyleri kaplanmaktadır. Bu çalışmada Mg AZ31 alaşımı üzerine korozyon dayanımını ve biyoaktivitesini artırmak amaçlı elektroforetik yöntemle (Hidroksi apatit) HAp/ GO (Grafen oksit) kompoziti kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrası 3 farklı sıcaklıkta sinterleme yapılarak sinterleme sıcaklığının film tabakasının mikroyapısı üzerindeki etkileri SEM, XRD ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mg-AZ31, Elektroforetik, Sinterleme, Grafen oksit, Hidroksi apatit

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

Magnezyum insan vücudunda belli bir oranda bulunan ve büyük bir kısmı kemik dokuda depolanan elementtir (Narayanan vd., 2015). Magnezyum elementinin kemik gelişimine olan katkısı, üstün biyoyumluluk özelliği, vücut içinde düşük toksik özelliğinden ve vücuttan doğal yollarla atılabilmesinden dolayı biyomalzeme olarak kullanımını açısından ilgi çekmektedir (Virtanen , 2011). Buna ek olarak, magnezyumun biyomalzeme olarak belki de en çarpıcı özelliği kemik dokusundaki hidroksiapatit kristallerinde kalsiyumun yerine geçebilmesi ve böylelikle kemik büyümesine yardımcı olmasıdır (Saris vd, 2000; Staiger vd, 2006). İmplant malzemesi olarak en yaygın kullanılan metal alaşımları olan 316 L paslanmaz çeliği, Ti ve alaşımları, CoCr alaşımlarının kullanım yerine göre birbirine üstünlükleri ve tercih edilme nedenleri varken üçünün de özellikle yük taşıyıcı/ iletici implant malzemesi olarak kullanımında kemiğinkine kıyasla oldukça yüksek değerlerde elastikiyet modülü değerlerine sahip olmaları oldukça büyük bir dezavantaj olmaktadır (Park vd, 2007). Kemik için bu değer 35-40 GPa iken Ti ve alaşımlarında bu değer 110 GPa, CoCr alaşımlarında 220 GPa ve 316 L paslanmaz çeliğinde ise 190 GPa olmaktadır. Kemik ve implant malzemesinin elastikiyet modülü arasındaki farkın bu denli büyük olması gerilme kalkını etkisi yaratmaktadır. Bu durumda implantın erken gevşemesinde önemli bir rol oynamaktadır (Affatato, 2012). Bu açıdan da magnezyum ve alaşımlarının implant malzemesi olarak kullanılan diğer alaşımlara göre daha düşük elastisite modülüne sahip olması onun implant malzemesi olarak kullanımını çekici hale getirmektedir (Seyeraoufi vd, 2015). Fakat magnezyum ve alaşımlarının vücut sıvısının korozif ortamına maruz kaldıklarında bir biyomedikal malzemedan beklenen yüksek korozyon direncini sağlayamadığı, hızlı bir şekilde korozyona uğradığı ve kemik gelişimine destek olurken çözünerek hidrojen gazını oluşturduğu yapılan çalışmalar sonucu

görölmüştür. Bu istenmeyen özellikten dolayı geçmişte özellikle üstün korozyon direnci ve yük taşıma kabiliyeti isteyen implant malzemesi olarak magnezyum ve alaşımlarının kullanım alanını daralmıştır. Günümüzde ise biyomalzemelerin yüzeyleri, korozyon direncini arttırmak, sürtünme katsayısını düşürerek aşınma direncini arttırmak için koruyucu film kaplamalar yapılmaktadır (Narayanan vd, 2015).

Biyomalzemelerin ince film kaplamaları uygulamalarında fiziksel buhar biriktirme yöntemi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi gibi kaplama yöntemleri ile istenilen kalınlıkta, yüksek adhezyona sahip, düşük sürtünme katsayıları, yüksek korozyon ve aşınma dayanımı veren kaplamalar yapılabilmektedir (Glocker vd, 2016). Ancak bu tekniklerin gerek cihaz kurulum maliyetlerinin gerekse işletme maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle Sol-Jel, Biyomimetik, elektroforetik kaplama gibi görece daha ucuz maliyetli kaplama yöntemleri de biyomalzemelerin yüzey kaplama işlemlerinde kullanılmaktadır (Wen, 2015). Elektroforetik kaplama prosesi bir süspansiyon içerisine kaplama bileşeni olarak kullanılacak olan malzemelerin çeşitli işlemlerle homojen dağılımının sağlanarak, bir kutuba kaplanacak malzemeyi diğer kutuba iletken bir başka metalin elektrot bağlanarak süspansiyon içerisine daldırılıp bir doğru akım güç kaynağından potansiyel fark uygulanarak süspansiyon içerisinde ki yüklü partiküllerin zıt yüklenmiş malzeme üzerine film şeklinde biriktirilmesinden ibarettir (Besra vd, 2007). Kaplama prosesi sonrasında yüzeyde biriken filmlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlı olarak sinterleme işlemi yapılır. Yapılan sinterleme işlemiyle film tabakasını oluşturan nano ve mikron boyuttaki partiküller arasındaki bağ kuvvetleri gelişimiyle kaplamanın yüzey bütünlüğü artırılır, poroziteler azaltılır, sertlik ve elastikiyet modülü artırılır. Bunun sonucunda film tabakasının altlık malzemeye adhezyonu artırılır ve yüzeyin sürtünme özellikleri, korozyon direnci, aşınma direnci artırılmış olur (Besra vd, 2007; Sarkar, 2002).

Metalik biyomalzemelerin korozyon direncin arttırmak osseointegrasyon sağlamak için yüzeyleri ince HAp tabakası ile kaplanabilir (Wen vd, 2015). HAp vücudun doğal sert dokularındaki biyolojik apatite olan kimyasal ve yapısal benzerliği nedeniyle kemik gelişimini ve hızla iyileşmesini sağlar (Mucalo, 2015). Bu nedenle biyomedikal alanda implant yüzeylerin kaplanmasında kullanım alanı oldukça geniştir. Ayrıca hidroksiapatitin içerisine, karbon atomlarının kovalent bağlarla birbirine bağlı olan, farklı altlık malzemelere transfer edilebilir eşsiz özelliklere sahip grafen oksit (GO) ilave edilerek kaplama bileşenlerinden üstün mekanik ve fiziksel özellikler elde edilebilir (Jankovic vd, 2015).

Grafen oksitin HAp 'e geniş tutunma yüzeyleri sağlayarak Grafen oksit ilaveli hidroksiapatit kaplamalarda mikrosertlik, elastik modülü, kırılma tokluğu ve korozyon dayanımının arttığı yapılan çalışmalar ve araştırmalarda görülmüştür (Baradaran vd, 2014; Li, 2014; Dosic vd, 2017). Mg alaşımlarının biyomedikal alanda implant malzemesi olarak kullanımını arttırmaya yönelik çeşitli yüzey kaplama çalışmaları yapılmıştır. Kaplama uygulamalarında fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri, sol-jel, elektroforetik kaplama gibi farklı metotlar kullanılmıştır (Narayanan vd, 2015). H. Hornberger ve arkadaşları 2012 yılında Mg alaşımlarının yüzeylerinin biyomedikal kaplanmaları üzerine kapsamlı bir araştırma yapmışlardır (Hornberger vd, 2012). Bu alanda, Mg alaşımlarının elektroforetik yöntemle kaplama çalışmalarında ön plana çıkan çalışmaların bir literatür özeti aşağıda verilmiştir. Sun, Mg alaşımı yüzeyini kendi-kendine monte olan kolodyal partikülleriyle elektroforetik yöntemle kaplamışlar ve kaplamanın malzemenin sitouyumluluk, anti-bakteryel özellikleri ve korozyon dayanımına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda korozyon direnci değerlerinde belirgin artış elde etmişlerdir. Ayrıca elde ettikleri kaplamanın hücre tutunumu ve gelişimi için kararlı ve bütünlüklü bir yüzey sağladığını belirtmişlerdir

(Sun vd, 2016). Amiri, Mg-AZ91 alaşımı üzerine nano boyutlu zirkonya film tabakasını elektroforetik yöntemle biriktirmişlerdir (Amiri vd, 2017). Kaplama proses parametrelerinin kaplamanın adhezyonu, morfolojisi ve kalınlığı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca elektrokimyasal korozyon deneyleriyle kaplamaların korozyon davranışını inceleyerek elde edilen film tabakasının alaşımın biobozunurluğuna etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda optimize ettikleri kaplama parametreleriyle Zirkonya kaplamaların malzemenin korozyon direncini belirgin biçimde artırdığını ve malzemedeki iyon salınımına karşı film tabakasının aktif bir bariyer görevi görebildiğini tespit etmişlerdir (Amiri, 2017).

Heise vd. Mg alaşımı (WE43) üzerine, kitosan/45S5 biyoaktif cam kompozitini elektroforetik yöntemle kaplamışlar ve kaplamanın alaşımın korozyon davranışına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda yaklaşık olarak 2 µm kalınlığında elde ettikleri film tabakalarının simüle vücut sıvısı içinde korozyon davranışı ve biyoaktivitesini artırdığını tespit etmişlerdir (Heise, 2017). Kumar Mg-3Zn alaşımının ortopedik uygulamalarda kullanılabilirliğini geliştirmek için yüzeyine hidroksi apatit film tabakasını elektroforetik yöntemle kaplamışlardır (Kumar vd, 2016). Kaplama işlemi sonrasında yaşlandırma ve kurutma sonrası numunelere 300 ve 400°C'de sinterleme yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda çatlaksız üniform film tabakasının düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip altlık malzeme ile yüksek sinterleme sıcaklığında elde edildiği sonucuna varmışlardır. Ayrıca alaşımın korozyon dayanımını da HAp kaplama ile 25 kat arttığını bulmuşlardır (Kumar vd, 2016). Asl vd. Mg-AZ31 alaşımı üzerine elektroforetik yöntemle HAp kaplamaları değişen potansiyel farklar uygulayarak yapmışlardır. Kaplama işlemleri sonrasında 300 °C sıcaklıkta sinterleme işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon deneyleri sonucunda artan potansiyel farkla beraber kaplama kalınlıklarının arttığını böylece de korozyon dayanımının arttığını tespit etmişlerdir.

Ancak kaplamaların altlık malzemeye adhezyonun zayıf olduğunu belirlemişlerdir (Asl vd, 2014).

Chong , Mg-AZ31 alaşımı üzerine sabit gerilimle bir tek tabakalı HAp, bir de aynı gerilimde ancak daha kısa sürelerde 5 tabakalı HAp kaplama yapmışlar ve kaplamaların mikroyapılarını incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda çok tabakalı kaplamalarda tek tabakalıya kıyasla çok daha yoğun, daha homojen, daha iyi adhezyona sahip ve çatlakların hem sayısı hem de çaplarının çok azaldığı bir kaplama elde etmişlerdir (Chong, 2015). Rojae vd. kaplama öncesinde mikro ark oksidasyonu (MAO) ve MgF₂ konversiyon yüzey işlemleri uyguladıkları Mg-AZ91 alaşımı yüzeyini elektroforetik yöntemle HAp kaplamışlardır. Çalışmaları sonucunda MAO/HAp kaplamalı Mg-AZ91 alaşımının yüksek biyouyumluluklu düşük bozunma hızını sağlayan düşük korozyon akımı değerleri verdiği sonucuna ulaşmışlardır (Rojae vd, 2013). Sreekanth Mg-AZ31 alaşımının yüzeyini MgO/HAp kompozitiyle plazma elektrolit oksidasyon ve elektroforetik yöntemle kaplamışlardır. Yaptıkları korozyon deneyleri sonucunda MgO/HAp kaplamanın Mg-AZ 31 alaşımının korozyon direncini belirgin biçimde artırdığı sonucuna varmışlardır (Sreekanth vd, 2012).

Yapılan literatür araştırmalarında Mg alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımını artırmak için yapılan elektroforetik yöntemle kaplama çalışmalarında, elektroforetik yöntemde önemli bir aşama olan sinterleme aşamasının birçok çalışmada yapılmadığı veya yapılan çalışmalarda da düşük sıcaklıklarda yapıldığı görülmüştür. Bu çalışmada Mg-AZ 31 alaşımı elektroforetik yöntemle GO/HAp kompoziti ile kaplanmıştır. Elektroforetik yöntemle yapılan kaplamalar sonrası farklı sıcaklıklarda uygulanan sinterleme işleminin film tabakasının mikroyapısı üzerine etkileri incelenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Materyal

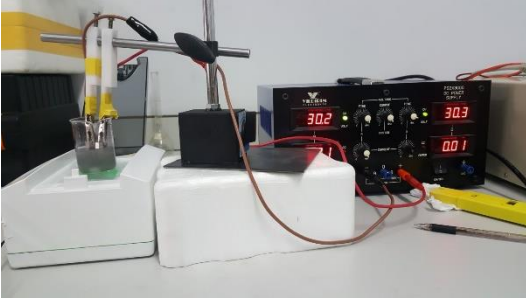
Çalışmada yüzey özellikleri geliştirmek üzere kaplanacak altlık malzeme olarak yüksek biyouyumluluk, düşük elastisite modülü ve düşük toksisite özelliklerine sahip, geniş bir kullanım alanı olan Mg-AZ31 alaşımı kullanılmıştır. Alaşımın mekanik özellikleri Tablo 1 'de verilmiştir. Altlık malzemeler 5mm kalınlığındaki levhalardan lazer kesim yöntemiyle 20x15 mm boyutlarında kesilerek elde edilmiştir. Kaplama da kullanılan HAp tozları (Nanokar AŞ.) hazır olarak satın alındı. Grafen oksit için ise 0.5 mg/mL konsantrasyonunda 3-6 katmanlı nano boyutlu grafen oksit içeren hazır süspansiyon (Hazerfen Kimya A.Ş.) kullanıldı. Kaplama prosesinde kullanılacak ana süspansiyon olarak literatür araştırmalarına dayanarak etanol (%97,9 saflıkta) seçildi (Ricardis, 2012; Besra, 2007; Dickerson vd, 2012).

Tablo 1. Mg AZ-31 alaşımının bazı mekanik özellikleri

| Malzeme | Yoğunluk (g/cm ³) | Elastisite Modülü (GPa) | Kırılma Tokluğu (MPa) |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Mg-AZ31 alaşımı | 1.74 – 2.0 | 41-45 | 15-40 |

Yöntem

Mg-AZ31 alaşımı levhalardan 20x15 mm boyutlarında kesilmiş numuneler kaplama prosesi öncesinde sırasıyla 240, 400 ve 600 mesh zımpara ile parlatıldı. Yüzeyleri parlatılan numuneler aseton içerisinde 10 dakika bekletildikten sonra saf su ile yıkandı. Ve son olarak kaplama prosesine kadar etanol içinde bekletildi. Kaplamaların yapılacağı süspansiyon sıvısı olarak %97,9 saflıkta etil alkol kullanıldı. Süspansiyon hazırlanırken önce tüm süspansiyona oranla ağırlıkça %0.01 oranında GO olacak şekilde hazır etanol-GO süspansiyonu etanol içerisine karıştırıldı. Daha sonra karışım manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılırken tüm süspansiyona oranla ağırlıkça %1 olacak şekilde nano boyuttaki toz HAp eklenildi. Süspansiyon manyetik karıştırıcıda 30 dk karıştırıldıktan sonra kaplama işlemine geçildi.



Şekil 1. Elektroforetik Kaplama Düzeneği

Süspansiyonun homojenliğinin sürdürülebilmesi için kaplama işlemi manyetik karıştırıcıyla karıştırma işlemi devam ettirilerek yapıldı. Şekil 1’de kaplama prosesinin fotoğrafı verilmiştir. DA güç kaynağının elektrotlarının bir ucuna kaplanacak olan malzeme bağlandıktan sonra karşıt elektrot olarak ise yine Mg-AZ31 alaşımı kullanılmıştır. Katot ve anot uçları arasındaki mesafe 10 mm olarak sabitlenerek süspansiyon içerisine daldırılmıştır. Elektroforetik kaplama prosesi 60 Volt potansiyel fark uygulanarak 5 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan potansiyel fark ve kaplama süreleri deneyler yapılarak elde edilmiş optimum değerlerdir. Daha sonra kaplanmış numuneler süspansiyon içerisinden dikkatli bir şekilde çıkarıldıktan sonra oda şartlarında 1 gün süreyle kurumaya bırakılmıştır.

Yüzeyi GO/HAP kompoziti ile kaplanmış numuneler sinterleme işlemi için kapaklı kroze içerisine dikkatlice yerleştirilerek ısıtılma işlemi fırınına (Protherm DC-1010) konulmuştur. Kaplamanın mikroyapısına etkilerini incelemek amacıyla sırasıyla 150, 300 ve 450 °C’de 2 saat süreyle ısıtılma tabii tutulmuşlardır. 150 °C’de sinterlenen numuneler A1, 300 °C’de sinterlenen numuneler A2 ve 450 °C’de sinterlenen numuneler A3 olarak kodlanmıştır.

Karakterizasyon

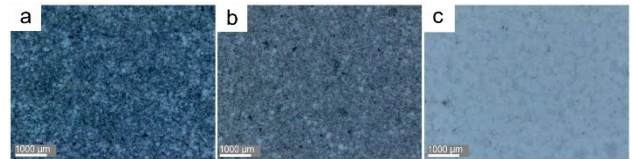
Mg-AZ31 alaşımının yüzeyinin elektroforetik yöntemle kaplanması sonrası uygulanan sinterleme işleminin kaplamanın mikroyapısına etkilerinin incelenmesi için (Leica Dm 4000 m) marka optik mikroskopunda 5x ve 20x boyutlarında görüntüler alınmıştır. Yine İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarlarında bulunan Leo marka SEM

cihazında kaplamaların mikroyapısının incelenmesi, kaplama kalınlıklarının tespiti için görüntüler alınmıştır. Kaplama tabakası üzerinde meydana gelen fazların tayini için XRD (Rigaku) analizleri yapılmıştır.

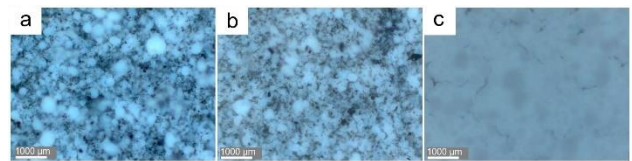
Bulgular ve Tartışmalar

Optik Mikroskop İncelemeleri:

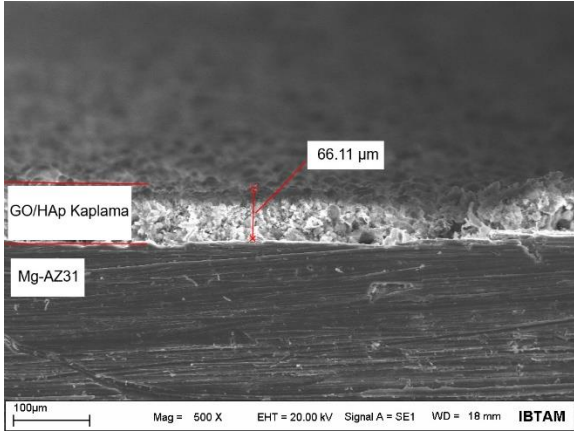
Aşağıda Şekil 1’de yapılan kaplamaların 5X büyütmede sırasıyla soldan sağa doğru 150, 300 ve 450 °C’de sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. A resminde 150°C’de 2 saat sinterlenmiş numune de porozitelerin sayısı fazla ve yapıya yayılmış durumda olduğu görülürken, b resminde sıcaklığın 300 °C’ye çıkarılmasının etkisiyle mikroyapıdaki porozitelerin azaldığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının 450 °C’ye çıkarılmasıyla kaplama yapısındaki gözeneklerin diğer iki kaplamaya göre oldukça azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum 20X büyütmede alınmış görüntülerin verildiği Şekil 2’de daha belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 2. Kaplamaların optik mikroskopta 5x büyütmede alınmış görüntüleri a) A1 b) A2 c) A3



Şekil 3. Kaplamaların optik mikroskopta 20x büyütmede alınmış görüntüleri a) A1 b) A2 c) A3

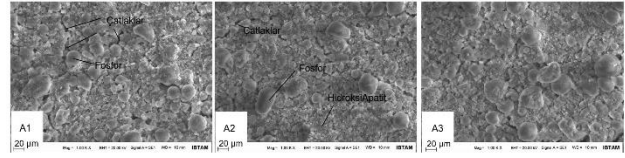


Şekil 4. A2 numunesinde kaplamanın kalınlığı ve enine yapısı

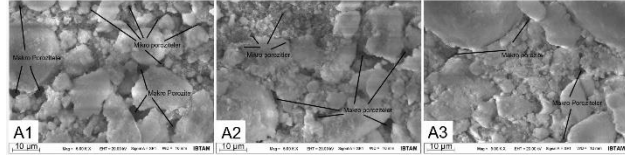
Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Kaplamaların mikroyapılarının daha ayrıntılı incelenebilmesi için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4'de 300 °C'de 2 saat sinterlenmiş A2 numunesi üzerindeki kaplamanın kesit SEM görüntüsü verilmiştir. Kaplamaların kalınlıklarının analizi için numunelerin belirli bölgelerinden ölçümler yapılmış ve ortalama olarak yaklaşık 60 µm kalınlık değeri tesbit edilmiştir. Bu kalınlık değeri başlangıç tozlarının nano boyutları düşünüldüğünde kalın bir kaplama değeri olduğu düşünülmektedir. Kaplama proses parametrelerinden sürede bir azaltmaya gidilerek kalınlık değeri azaltılabilir. Ayrıca yine Şekil 3'de görülebildiği üzere kaplama kalınlıkları her bölgede aynı değildir. Bu durumda da artan kaplama kalınlığının yüklü partiküllerin altlık malzemeye yapışma iletkenliğini azalttığı düşünülebilir.

Aşağıda Şekil 4'de kaplamaların 1000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. A3 kaplamasının yüzeyinde A1 ve A2 'ye oranla çok daha az çatlak oluşumu olduğu göze çarpmaktadır. Kaplama kalitesinde önemli bir parametre olan kaplamanın yüzey bütünlüğünde çatlakların az olması beklenilmektedir. Yine A2 kaplamasının da A1' e oranla daha az çatlaklar meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 5. Numunelerin 1000X SEM Görüntüleri

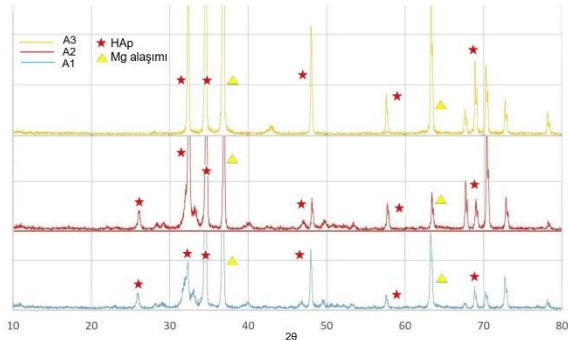


Şekil 6. Numunelerin 5000X SEM görüntüleri

Şekil 5 kaplamaların 5000x büyütmede alınmış SEM görüntülerini göstermektedir. 150°C'de sinterlenen A1 numunesinin kaplama yüzeyinde görece düşük sıcaklıkta sinterleme yapıldığı için mikro ve makro porozitelerin sayısının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber HAp tanecikleri arasında tane sınırlarının gelişmesi sonucunda bu porozitelerin çaplarında ve sayısında belirgin azalma meydana geldiği A2 kaplama görüntüsünde görülebilmektedir. Sıcaklığın 450°C'ye çıkmasıyla ise makro porozitelerin sayısının oldukça azaldığı taneler arası bağların geliştiği görülebilmektedir. Ancak yine de mikro yapıda poroziteler mevcut olduğunda görülmektedir. Bu noktada bir seramik olan HAp kristallerinin sinterleme için çok daha yüksek sıcaklıklara ihtiyacı olmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

XRD İncelemeleri

Şekil 7'de numunelerin X ışınımı karakterizasyon sonuçları bir arada verilmiştir. Grafik incelendiğinde HAp fazlarının A1 numunesi üzerinde pikleri düşük iken yapılan sinterlemenin sıcaklığının artırılmasıyla beraber A2 ve A3 numunelerinde daha yüksek pikler yaptıkları görülmektedir. Her üç numunede de Mg piklerinin benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. Yapılan sinterleme işleminde artan sıcaklığın etkisiyle A3 numunesinde; A1 ve A2 numunelerinde meydana gelen kimi fazların görülmediği tespit edilmiştir. A3 numunesinin faz analizinde diğer iki numuneye kıyasla dalgalanmalar artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak azalmıştır.



Şekil 7. Numunelerin XRD faz analizleri

Sonuçlar

Bu çalışmada Mg-AZ31 alaşımı üzerine GO/HAp kompoziti elektroforetik yöntemle başarılı bir şekilde kaplanarak kaplamanın mikroyapısı üzerine sinterleme sıcaklığının etkisi incelenmiştir. İncelemelerin sonucunda;

-Mg-AZ31 alaşımının yüzeyinin GO/HAp kompoziti ile kaplanması sonrası 450 °C sıcaklıkta Mg alaşımının yapısının bozulmadan sinterlenebildiği görülmüştür.

-Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kaplama mikroyapısında mikro ve makro gözeneklerin hem sayılarında hem de çaplarında azalma meydana geldiği, kaplamanın daha homojen bir yapıya kavuştuğu görülmüştür, bu sonuç literatür çalışmalarında ki sonuçlarla uyumlu çıkmıştır (Jafar vd, 2017; Aminatun vd, 2017).

-Elektroforetik yöntemle kaplamalar sonrası yapıda meydana gelen çatlaklar kaplamanın kalitesini olumsuz yönde etkileyen bir parametre olduğu bilinmektedir. Yüksek sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapıda meydana gelen tane irileşmeleri sayesinde çatlakların sayısının düşük sıcaklıklarda sinterlenen kaplamaya göre oldukça azaldığı tespit edilmiştir.

-Ancak yine de gerek yapıda mevcut porozitelerin daha da azaltılması gerekse daha ince homojen bir film eldesi için kaplama proses parametreleri ve sonrasında yapılacak sinterleme

sıcaklık ve süreleri üzerine çalışmalar yapılması gerektiği düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Affatato, S. (2012). Wear of orthopaedic implants and artificial joints, Woodhead Publ. Limited, Cambridge, UK
- Aminatun, A., Hikmawati, D., Yasin, M. (2017). The Effect of Sintering Temperature to the Quality of Hydroxyapatite Coating on Cobalt Alloys as the Candidate of Bone Implant Prosthesis, Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering, 32, 59-68
- Amiri, H., Mohammadi, I., Afhsar, A. (2017). Electrophoretic deposition of nano-zirconia coating on AZ91D magnesium alloy for bio-corrosion control purposes, Surface & Coatings Technology, 311, 182–190
- Asl, S.K.F., Nemeth, S., Tan, M.J. (2014), Review: Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on AZ31 magnesium substrate for biodegradable implant applications, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 60, 74-79
- Baradaran, S., Moghaddam, E., Basirun, W.J., Mehrli, M., Sookhakian, M., Hamdi, M., Moghaddam, M.R.N., Alias, Y. (2014). Mechanical properties and biomedical applications of a nanotube hydroxyapatite-reduced graphene oxide composite, CARBON, 69, 32-45
- Besra, L., Miu, L. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Progress in Materials Science, 52, 1–61
- Chong, C.Y., Bakar, T.A.A., Fadi, N.A., Hussain, R. (2015). Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings on AZ31: The Effect of Nanoparticle Multiple Coating Approach, Advanced Materials Research, 1125, 484-488
- Dickerson, J.H., Boccaccini, A.R. (2012). Electrophoretic Deposition of Nanomaterials, Springer Science Business Media, New York, USA
- Dosic, M., Erakovic, S., Jankovic, A., Sekulic, M.V., Matic, I.Z., Stojanovic, J., Rhee, K.Y., M.V., Stankovic, Park, S.J. (2017). In vitro investigation of electrophoretically deposited bioactive hydroxyapatite/chitosan coatings reinforced by graphene, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 47, 336-347
- Glocker, D., Ranade, S. (2016). Medical Coatings and Deposition Technologies, Scrivener Publ., Beverly, USA

- Heise, S Heise, S., Höhlinger, M., Hernandez, Y.T., Palacio, J.J.P., Ortiz, J.A.R., Wagener, V., Virtanen, S., Boccacini, A.R. (2017). Electrophoretic deposition and characterization of chitosan/bioactive glass composite coatings on Mg alloy substrates, *Electrochimica ACTA*, 232, 456-464
- Hornberger, H., Virtanen, S., Boccaccini, A.R. (2012). Biomedical coatings on magnesium alloys – A review, *ACTA BIOMATERIALIA*, 8(7), 2442–2455
- Jafar, N.M., Abubakar, T., Chong, C.Y., Ahmad, N.H. (2017). Effect of Sintering Temperature on the Morphology and Adhesion Strength of Eggshell Coating on Mild Steel, *Solid State Phenomena*, 264, 190-193
- Jankovic, A., Erakovic, S., Sekulic, M.V., Stankovic, V.M., Park, S.J., Rheec, K.Y. (2015). Graphene-based antibacterial composite coatings electrodeposited on titanium for biomedical application, *Progress in Organic Coatings*, 83, 1–10
- Kumar, R.M., Kuntal, K.K., Singh, S., Gupta, P., Bhushan, B., Gopinath, P., Lahiri, D. (2016). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating on Mg–3Zn alloy for orthopaedic application”, *Surface & Coatings Technology*, 287, 82–92
- Li, M., Liu, Q., Jia, Z., Xu, X., Cheng, Y., Zheng, Y., Xi, T., Wei, S. (2014). Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological application, *CARBON*, 67, 185–197
- Mucalo, M. (2015). Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications, “Woodhead Publ., Cambridge, UK
- Narayanan, T.S.N.S., Song, I, S. and Lee, Min-Ho. (2015). Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications Volume 2: Modification and Coating techniques, Woodhead Publ., Cambridge, UK
- Park, J., Lakes, R.S. (2007). *Biomaterials, An Introduction*, Springer Science, Business Media, New York, USA
- Riccardis, M.F.D. (2012). Ceramic Coatings Obtained by Electrophoretic Deposition: Fundamentals, Models, Post-Deposition Processes and Applications, *Ceramic Coatings - Applications in Engineering*, 43-68
- Rojaee, R., Fathi, M., Raeissi, K. (2013). Electrophoretic deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 magnesium alloy implants with different surface treatments, *Applied Surface Science*, 285, 664– 673
- Saris, N-E.L., Mervaala, E., Karppanen, H., Khawaja, J.A., Lewenstam, A. (2000). Review: Magnesium An update on physiological, clinical and analytical aspects, *CLIN. CHIM. ACTA*, 294, 1–26.
- Sarkar, P. (2002). Synthesis and microstructural manipulation of ceramics by electrophoretic deposition, *Proceedings of The Electrochemical Society on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications*, 2002- 21, Pennington, USA, 2002, 71–78.
- Seyedraoufi, Z. S., Mirdamadi, S. (2015). In vitro biodegradability and biocompatibility of porous Mg–Zn scaffolds coated with nano hydroxyapatite via pulse electrodeposition, *trans. Nonferrous met. Soc. China*, 25, 4018–4027
- Sreekanth, D., Rameshbabu, N. (2012). Development and characterization of MgO/hydroxyapatite composite coating on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition, *Materials Letters*, 68, 439–442
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*, 27, 1728–1734.
- Sun, J., Zhu, Y., Meng, L., Chen, P., Shi, T., Liu, X., Zheng, Y. (2016). “Electrophoretic deposition of colloidal particles on Mg with cytocompatibility, antibacterial performance, and corrosion resistance”, *ACTA BIOMATERIALIA*, 45, 387–398
- Virtanen, S. (2011). Biodegradable Mg and Mg alloys: corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering: B*. 176, 1600-1608.
- Wen, C. (2015). *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Woodhead Publ., Cambridge, UK

Investigation of The Effect of The Sintering Temperature on The Microstructure of The Go/Hap Composite Film Electrophoretically Deposited on The Mg-AZ31 Alloy Surface

Extended abstract

Magnesium is an element found in a certain proportion in the human body and most of it is stored in the bone tissue. Using as a biomaterial is of great interest due to its contribution to bone development, its superior biocompatibility, low toxicity in the body and can be removed naturally from the body. In addition, the most striking feature of magnesium as a biomaterial is that it is ability to substitute calcium in hydroxyapatite crystals in bone tissue, thus helping bone growth. The fact that magnesium and its alloys have a lower modulus of elasticity than other alloys used as implant materials makes it attractive for use as an implant material. However, previous studies showed that, when Mg and its alloys exposed to the corrosive environment of the body fluid, it showed low corrosion resistance, rapidly corroded and cause to hydrogen gas release while supporting the bone growth. The use of magnesium and its alloys as permanent implant material has limited due to these undesirable features. They are mostly preferred in the applications of the temporary implants. Nowadays, in order to increase the corrosion and wear resistance, protective coating films are applied on the surface of the biomaterials.

When the previous electrophoretic coating studies based on to increase the use of Mg alloys as a biomedical permanent implant material is studied, it is observed that in a lot of studies, sintering step has not applied after electrophoretic deposition and a little number researcher has sintered at low temperatures. In this study, Mg-AZ 31 alloy was coated with GO / HAp composite by electrophoretic method. Effect of various sintering temperatures on the microstructure of the deposited films on the alloy

was investigated. As a result of the studies; it was seen that coated Mg alloy was sintered successfully at 450 C temperature without any structural deterioration. By increasing sintering temperature, the number and the diameters of the pores was decreased and thus more homogeneous coating structure was formed. This result is consistent with the literature data. It is known that the cracks formed in the coating structure after the electrophoretic method are an undesirable feature which affects the quality of the coating. Thanks to grain growth which was formed as a result of high sintering temperatures, the number of the cracks was found very low for high temperature sintered coatings compared to low temperature sintered samples. Future studies should be focused on the optimizing the process parameters in order to obtain a film structure with more homogenous and less porosity.

Keywords: Mg-AZ31, Electrophoretic, Sintering, Graphene Oxide, Hydroxyapatite