İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE ZİRKONYUMA BİYO UYUMLU VE ANTİBAKTERİYEL OKSİT KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem FİDAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU

KASIM 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE ZİRKONYUMA BİYO UYUMLU VE ANTİBAKTERİYEL OKSİT KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem FİDAN
(506131432)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU

KASIM 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131432 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sinem FİDAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **" MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE ZİRKONYUMA BİYO UYUMLU VE ANTİBAKTERİYEL OKSİT KAPLANMASI "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Erdem ATAR .....
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **27 Kasım 2015**
Savunma Tarihi: **25 Aralık 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, tecrübesini benimle paylaşan ve her zaman kendimi geliştirmem için bana destek olan değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'una,

Tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan Arş. Gör. Faiz MUHAFFEL'e,

Zor anlarımda benimle olan ve beni yalnız bırakmayan Ahmet YAĞLICI, Dilara ÇELİK, Dilek TEKER ve Merve Kübra SAYGI' ya,

Tüm hayatım boyunca sevgilerini ve desteklerini eksik etmeyen babam Erkan FİDAN, annem Remziye FİDAN, kardeşim Selin FİDAN ve ağabeyim Birkan FİDAN'a ,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2015

Sinem Fidan
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. ZİRKONYUM VE ZİRKONYUM ALAŞIMLARI **3**
2.1 Tarihçe 3
2.2 Genel Özellikler 3
2.3 Genel Kullanım Alanları 5
3. ZİRKONYUM DİOKSİT(ZİRKONYA) SERAMİĞİ **7**
3.1 Genel Özellikler 7
3.2 Kristal Yapısı ve Faz Dönüşümü 8
3.2.1 Kısmi stabilize zirkonya 11
3.2.2 Yitrium katkılı tetragonal zirkonya 11
3.2.3 Kübik zirkonya 12
3.3 Sertleştirme (Transformasyon) Mekanizması 12
3.4 Diş Hekimliğinde Kullanımı 13
3.4.1 İnley ve onley restorasyonlar 14
3.4.2 Zirkonya post 14
3.4.3 Zirkonya abuntment 15
3.4.4 Zirkonya boyunlu implantlar 16
3.4.5 Zirkonya implant 17
4. ZİRONYUMUNMİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE YÜZEY MODİFİKASYONU **19**
4.1Voltaj Parametresinin Etkisi 20
4.2 Elektrolitik Çözeltinin Etkisi 22
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **27**
5.1 Numune Hazırlama İşlemleri 27
5.2 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi 27
5.3 Yüzey Karakterizasyonu 29
5.4 Biyo aktivite Analizi 29
5.4 Antibakteriyel Testler 29
6. DENEYSEL SONUÇLAR **31**
6.1 Yüzey İncelemeleri 31
6.2 Islatma ve Yüzey Pürüzlülüğü Analizleri 35
6.3 XRD Analizi 36
6.4 FT-IR Analizi 38
6.5 Yapışma Testi Analizi 39

6.6 Biyo aktivite Analizi..... 41
6.7 Antibakteriyel Testler..... 43
7. GENEL SONUÇLAR 45
KAYNAKLAR..... 47
ÖZGEÇMİŞ..... 51

KISALTMALAR

XRD	**:** X-ışınları Difraksiyonu
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	**:** Enerji Dispersif Spektrometresi
MAO	**:** Mikro Ark Oksidasyon
JIS	**:** Japanese Industrial Standards
CFU	**:** Colony Forming Unit
SBF	**:** Simulated Body Fluid

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Zirkonyumun fiziksel özellikleri. 5
Çizelge 3.1 : Zirkonyum dioksitin fazları, yoğunluğu ve faz geçiş sıcaklıkları. 8
Çizelge 3.2 : Y-TZP'nin basma dayanımı ve elastiklik modülü değerleri 12
Çizelge 4.1 : Farklı kompozisyon ve konsantrasyondaki çözeltiler kullanılarak MAO işlemi uygulanması 23
Çizelge 5.1 : MAO işleminde çözeltide kullanılan bileşenler ve miktarları..... 28
Çizelge 6.1 : Numunelerin kaplama kalınlıkları..... 31
Çizelge 6.2 : MAO işleminde kaplanmış numunenin genel EDS analizi..... 33
Çizelge 6.3 : MAO işlemiyle kaplanmış numunenin genel EDS analizi(Ag ilaveli)34
Çizelge 6.4 : MAO işlemiyle kaplanmış numunenin EDS analizi(Yitria ilaveli) 35
Çizelge 6.5 : Zirkonyum numunelerin pürüzlülük analizi sonuçları 36
Çizelge 6.6 : Zirkonyum numunelerin ıslatma analizi sonuçları..... 36
Çizelge 6.7 : MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki EDS analizi..... 41
Çizelge 6.8 : MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki EDS analizi (Ag ilaveli) 42
Çizelge 6.9 : MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki EDS analizi (Y ilaveli) 43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sıkı paket hekzagonal (SPH) yapısı……4
Şekil 3.1 : Zirkonyum dioksitin değişik fazlardaki yapılarının şematik görünümleri..9
Şekil 3.2 : ZrO_2-MgO ikili faz diyagramı..... 10
Şekil 3.3 : ZrO_2- Y_2O_3 ikili faz diyagramı. 10
Şekil 3.4 : Tetragonal-monoklinik faz döünşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi. 13
Şekil 4.1 : Tipik bir mikro ark oksidasyon düzeneği..... 19
Şekil 4.2 : MAO kaplamaların XRD analizi a)350V b)400V c)450V d)500V (□:$Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$, ★: monoclinic ZrO2)..... 21
Şekil 4.3 : MAO kaplamaların yüzey morfolojisi a)350V b)400V c)450V d)500V. 21
Şekil 4.4 : MAO kaplamaların yüzey morfolojisi a)0,2 b)0,25 c)0,3 d)0,35M..... 22
Şekil 4.5 : MAO kaplamaların XRD analizi a)0,2 b)0,25 c)0,3 d)0,35M. 23
Şekil 4.6 : MAO kaplamaların XRD analizi m:monoklinik t:tetragonal zirkonya.... 24
Şekil 4.7 : MAO kaplamaların yüzey morfolojileri..... 24
Şekil 4.8 : SBF çözeltisinde bekletilmiş numunelerin SEM görüntüleri S1-S5: MAO işlemi uygulanmış S:işlemsiz numune (48 saat sonra).. 25
Şekil 4.9 : Numunelerin ıslatma açısı değerleri..... 25
Şekil 5.1 : Mikro ark oksidasyon cihazı. 28
Şekil 6.1 : Saf zirkonyum numunelerin makro ark görüntüleri a)işlemsiz b)MAO yöntemiyle kaplanmış c)MAO yöntemiyle kaplanmış gümüş ilaveli numune d) MAO yöntemiyle kaplanmış yitriya katkılı numune. 31
Şekil 6.2 : Saf zirkonyum numunelerin MAO sonrası kesit görüntüsü..... 32
Şekil 6.3 : Saf zirkonyum numunelerin MAO sonrası kesit görüntüsü (Ag ilaveli). 32
Şekil 6.4 : Saf zirkonyum numunelerin MAO sonrası kesit görüntüsü (Y ilaveli) . 32
Şekil 6.5 : MAO işlemiyle kaplanmış numunenin yüzey SEM görüntüsü..... 33
Şekil 6.6 : MAO işlemiyle kaplanmış numunenin yüzey SEM görüntüsü (Ag ilaveli). 34
Şekil 6.7 : MAO işlemiyle kaplanmış numunenin yüzey SEM görüntüsü (Yitria ilaveli). 35
Şekil 6.8 : MAO ile kaplanmış numunenin XRD analizi. 37
Şekil 6.9 : MAO ile kaplanmış gümüş katkılı numunenin XRD analizi. 37
Şekil 6.10 : MAO ile kaplanmış yitria katkılı numunenin XRD analizi. 38
Şekil 6.11 : MAO ile kaplanmış numunelerin FT-IR analizi. 39
Şekil 6.12 : MAO ile kaplanmış numunenin Rockwell C testi sonrası yüzey görüntüleri 40
Şekil 6.13 : MAO ile kaplanmış numunenin Rockwell C testi sonrası yüzey görüntüleri (Ag ilaveli) 40
Şekil 6.14 : MAO ile kaplanmış numunenin Rockwell C testi sonrası yüzey görüntüleri (Y ilaveli) 40

Şekil 6.15 : MAO ile kaplanmış numunenin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki yüzey morfolojileri 41
Şekil 6.16 : MAO ile kaplanmış numunenin SBF çözeltisinde bekledildikten sonraki yüzey morfolojileri (Ag ilaveli) 42
Şekil 6.17 : MAO ile kaplanmış numunenin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki yüzey morfolojileri (Y katkılı) 43
Şekil 6.18 : JIS testi sonucu agar besiyeri üzerindeki bakteri kolonisi oluşumu (soldaki kontrol). 44
Şekil 6.19 : Çizik analizi bakteri koloni oluşumu (soldaki kontrol). 44

MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE ZİRKONYUMUN BİYO AKTİF VE ANTİBAKTERİYEL OKSİTLE KAPLANMASI

ÖZET

Titanyum ve alaşımları, mükemmel mekanik özellikleri, yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluk ile dental ve medikal uygulamalarda geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

Diğer taraftan zirkonyum ve alaşımları, periyodik tabloda aynı grup olan titanyumla benzer kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olmakla beraber, düşük elastiklik modülü ve düşük magnetik duyarlılığa da sahiptir.

Mikro ark oksidasyon işlemi hafif metaların yüzey modifikasyonu için kullanılan elektrokimyasal esaslı bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Mikro ark oksidasyon yöntemi geleneksel anodizasyon yöntemine benzemektedir ancak işlem parametreleri ve kullanılan yüksek akım/voltaj sayesinde daha gelişmiş kaplamalar elde edilebilmektedir. Bir elektrolit çözeltisi içerisine yerleştirilen anot numuneye yüksek değerlerde voltaj verildiğine malzeme yüzeyinde oksit tabakası oluşumu başlar. Bu geleneksel bir anodik oksidasyon işlemidir. Yükselen voltaj ile birlikte kritik bir voltaj değerine ulaşılır. Bu değer aşıldığında malzeme yüzeyinde mikro boyutlarda arklar oluşmaya başlar. Bu işlem mikro ark oksidasyon işlemi olarak tanımlanır. Diğer kaplama yöntemlerine göre oluşturduğu oksit tabakasının kalınlığı, yüksek yapışma kuvveti, porozite miktarı, düşük maliyeti ve çevreye zararsızlığı ile avantajlı bir görünüm sergilemektedir.

Bu çalışmada, mikro ark yöntemiyle zirkonyum implant malzemesinin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Mikro ark oksidasyon çözeltisi içine gümüş asetat katılarak antibakteriyel etkinin incelenmesinde S. Aureus bakterileri kullanılmıştır.

BIO ACTIVE AND ANTIBACKTERIAL OXIDE LAYERS ON ZIRCONIUM BIOMETARIALS USING MICRO ARC OXIDATION TREATMENT

SUMMARY

Titanium and Ti alloys are widely used as both orthopedic and dental implants because of their excellent mechanical properties, high corroison resistance and biocompatibility.

On the other hand, zirconium belongs to same group as Ti in the periodic table and shows many similar mechanical and chemical properties to Ti has also low Young's Modulus and low magnetic susceptibility.

Micro arc oxidation process is used for surface modification via electrochemical reactions. This method is similar to conventional anodization process but forms advanced coatings owing to the utilization of high voltage, current density and other process parameters. High voltage is applied to the anode in an electrolytic solution, an oxide layer start to form on the specimen surface. This is a conventional anodic oxidation process occurred above critical voltage. When this critical voltage is exceeded, micro arcs start to occur on the surface of the material. This process is defined as micro arc oxidation process. According to other coating technologies, this process shows some advantages as high layer thickness, high adhesion strength, porosity structure, low cost and friendly to the environment.

In this study, the aim is to modify the surface of Zr implant material with micro-arc method. The chemical composition and structural properties of the oxide layer and the voltage dependence of the process are examined. In order to achieve an anti-bacterial oxide layer, silver acetate added to micro arc oxidation solution and examined the anti-bacterial effect of silver concentration. Antibacterial tests are performed by S. Aureus bacterias.

1. GİRİŞ

Zirkonyum ve alaşımları yüksek mekanik özellikleri, yüksek korozyon dirençleri, düşük elastik modülü ve biyouyumlulukları gibi özellikleri sayesinde gelecekte dental ve ortopedik uygulamalarda alternatif malzeme olarak kullanılması düşünülmektedir [1].

Zirkonyum oksitle kaplanmış implantlarla ilgili in vitro ve hayvan deneyleri yapılmıştır. İlk defa zirkonyum oksitle kaplanmış implantlarla ilgili çalışmalar Ichikawa ve ark tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar, zirkonyum ve ya alüminyum oksitle kaplanmış implantlar arasında önemli bir fark bulamamışlar ve iki malzemenin doku uyumunun birbirine benzediğini, zirkonyum seramiğinin alüminyum oksite göre iki kat daha fazla dayanıklı olduğunu, bunun nedeninin de zirkonyumun tetragonal yapısından kaynaklandığını belirtmişlerdir [2,3].

Zirkonyum oksitle ilgili ilk hayvan deneyi Akagawa ve ark. tarafından 1998 yılında yapılmıştır. Akagawa ve ark., zirkonyum oksit kaplı implantların, implant kemik birleşiminin çok iyi olduğunu, abunmant hazırlanması sırasında da zirkonyumun kolayca şekillendirilebileceğini belirtmişlerdir[4].

Oksit tabakasının biyo-aktif olmasını ve istenilen özellikleri sağlaması amacıyla günümüzde birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Bunlar anodizasyon, iyon sıçratma, kimyasal dağlama, sol-gel, elektrolitik biriktirme, plazma püskürtme, mikro ark oksidasyon yöntemleridir[5].

Mikro ark yöntemi, tuz çözeltisi içinde anot malzemenin yüzeyinde yüksek voltajdan dolayı mikro arklar oluşması prensibine dayanır. MAO yöntemiyle elde edilen oksit kaplamalar pürüzlü, poroz ve altlık katman ile kuvvetli bağ yapan bir karakterdedir. Aynı zamanda elektrolitik çözelti içine eklenen çeşitli iyonların kaplama içine nüfuz etmesini sağlarız[5].

İmplant malzemelerinin mekanik özellikleri, biyo-uyumlulukları ve biyo-aktiflikleri geliştirilirken üzerinde durulması gereken bir diğer konu da yüzeyin anti-bakteriyel özellik göstermesidir. İmplantasyon sonrası meydana gelen enfeksiyonlar, hastanın

iyileşme süresini uzatmakta hatta implantasyonun başarısız olmasına sebep olmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde (ABD) implantasyon sonrası meydana gelen enfeksiyonların oranı % 4,3 seviyesindedir[6].

Yapılan birçok çalışmada kaplama üzerinde gümüş, bakır, çinko gibi anti-bakteriyel özellik gösteren metaller biriktirilmeye çalışmıştır. Bunlar içinde gümüş yüzyıllardır bilinen en önemli anti-bakteriyel metallerden biridir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar ortaya çıkarmıştır ki gümüş iyonları bakterilerin yüzey proteinleri ile reaksiyona girip onları inaktif hale getirmektedir. Ayrıca bakteri hücresi içine giren gümüş iyonları proteinlerin thiol gruplarıyla etkileşime girerek DNA bölünmesini durdurmaktadır[7].

Bu çalışmada mikro ark yöntemiyle Zr implant malzemesinin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Mikro ark oksidasyon çözeltisi içine gümüş asetat katılarak antibakteriyel bir oksit tabakası oluşturulmuştur.

2. ZİRKONYUM VE ZİRKONYUM ALAŞIMLARI

2.1 Tarihçe

Zirkonyum ismi Arapça 'altın renginde' anlamındaki 'Zargon' kelimesinden gelmektedir. 'Zargon' kelimesi ise Farsça Zar (altın) ve Gun (renk) kelimelerinden türemiştir. 'Zargun' ya da diğer adıyla 'Jargon', binlerce yıldan beri bilinen ve mücevher olarak kullanılan değerli bir taştır. Bu değerli taş ilk olarak 1789 yılında Alman kimyacı olan Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiştir. Zirkonyum ilk kez 1824 yılında İsveç'te ise Jons Jacop Berzelius tarafından potasyumla işlenerek saflaştırılmıştır. Bilinen mineralleri zircon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2)'tir. Baddeleyet'in (1892'de Sri Lanka'da keşfeden Joseph Baddeley'in isminden) eş anlamlıları zirkonyum oksit, zirkonyum dioksit ve zirkonyadır. Dolayısıyla kelime yapısı itibariyle benzeşen, ancak farklı kimyasal komposizyonlar olan zirkon ve zirkonya birbirlerine karıştırılmamalıdır[8,9].

Zirkonyumun başlıca elde edildiği kaynak zirkon madenleri olup, bunlar Avusturalya, Brezilya, Hindistan, Rusya ve ABD'dedir. Zirkon içerisinde her zaman 50/1 oranında Hf (hafnium) elementi de bulunur. Yer kabuğunda ağırlıkça % 0,02-0,03 oranında bulunur[8].

2.2 Genel Özellikleri

Zirkonyum, sembolü Zr, atom numarası 40, atomik ağırlığı 92.22 olan periyodik cetvelin IV B grubunda yer alan bir kimyasal elementtir. 2. geçiş serisinin elementlerinden biridir. Elektronik konfigürasyonunda tamamlanmamış iki tane 4d elementi vardır[8].

Zirkonyum, hafniyum ve titanyuma benzer özellikler göstermektedir. Hafniyum ve titanyum gibi zirkonyum elementi de iki tane 3d ve 5d elektronuna sahiptir. Bu üç elementin kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine benzer, aralarındaki fark çekirdek yapılarından kaynaklanmaktadır[9].

Külrengi beyaz renkte katı bir elementtir. Çok reaktif bir madde olup, havada ve sıvı içerisinde oksitle kaplanır ve korozyona dirençli hale gelir. Metal olarak dökümü

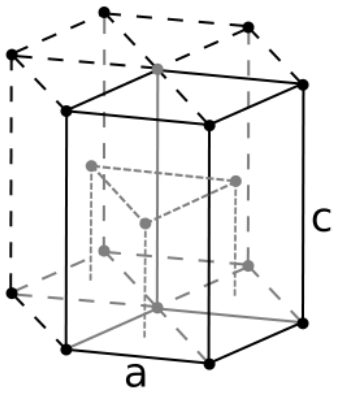
sırasında havadaki oksijen ve azotla etkileşmemesi gerekmekte bu nedenle titanyum teknolojisinde olduğu gibi özel fırınlarda işlenilebilmektedir. Zirkonyum eldesi $ZrCl_4$ bileşiğinin magnezyum veya kalsiyum ile indirgenmesiyle elde edilir. Baddeleyit mineralinin aşağıdaki reaksiyonu sonucunda $ZrCl_4$ bileşiği elde edilir[10].

$ZrO4 + 2\ Cl_2 + 2\ C\ (900°C)\ ZrCl4 + 2\ CO$ **(2.1)**

$ZrCl4 + 2\ Mg\ (1100°C)\ 2\ MgCl_2 + Zr$ **(2.2)**

Zirkonyum en çok yıldızlarda ve gök taşlarında bulunur. Ay'dan getirilen kaya örneklerinde dünyadakilerden çok daha yüksek zirkonyum oksit içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Zirkonyum, Sıkı Paket Hekzagonal kristal formunda bir yapı gösterir[10].



Şekil 2.1: Sıkı Paket Hekzagonal (SPH) yapısı[10].

Zirkonyum ve alaşımları yüksek mekanik özellikleri, yüksek korozyon dirençleri, düşük elastik modülü ve biyouyumlulukları gibi özellikleri sayesinde gelecekte dental ve ortopedik uygulamalarda alternatif malzeme olarak kullanılması düşünülmektedir[10].

Çizelge 2.1 : Zirkonyumun fiziksel özellikleri[10].

Fiziksel Özellikleri	Zirkonyum
Erime Noktası	1855 °C, 3371 °F, 2128 K
Kaynama Noktası	4409 °C, 7968 °F, 4682 K
Yoğunluk	6.52 g·cm3
Isıl İletkenlik	22.6 W·m-1·K-1
Termal Genleşme	(25 °C) 5.7 µm·m-1·K-1
Çekme Mukavemeti	230 MPa
Molar Isı Kapasitesi	25.36 J·mol-1·K-1
Elastiklik Modülü	88 GPa
Kayma Modülü	33 GPa
Poison Oranı	0.34
Mohs Sertliği	5
Vickers Sertliği	903 MPa
Brinell Sertliği	650

2.3 Kullanım Alanları

Zirkonyum metali korozyona dayanıklılığı nedeniyle bombaların yapısında, flaşlarda ve nükleer sanayi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır[9].

- Zirkonyum metali korozyona dayanıklılığı ve nötron absorblama özelliğinin az olmasından nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak,
- Yanıcı özelliğinden dolayı askeriye de,
- ZrO2, erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde,
- Düşük sıcaklıklara süper iletken özelliği nedeniyle zirkonyum-niyobyum alaşımları süper iletken mıknatısların yapımında,
- Korozyona dayanıklılığı nedeniyle birçok aletin yapımında,
- Rengi dolayısıyla estetik diş hekimliği uygulamalarında alt yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

3. ZİRKONYUM DİOKSİT

3.1 Genel Özellikleri

Zirkonya, erime sıcaklığının yüksek olması (2680±15°C) asidik kimyasal maddelere karşı direncinin yüksek olması, korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması), kırılma indisinin yüksek olması ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması gibi özellikleri ile ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmiş ve çeşitli endüstri dallarında kullanılmaya başlanmıştır.[11]

Kimyasal ve boyutsal stabilite, mekanik güç ve sertliğinin oldukça iyi olmasının yanı sıra biyouyumluluğu, elastik modülünün paslanmaz çelikle benzer olması zirkonyanın seramik biyomateryal olarak kullanılmasına imkan vermektedir. Zirkonya yukarıda belitrtilen üstün özelliklerinden dolayı günümüzüde,

- Refrakter malzemesi olarak
- Isıtıcı eleman olarak
- İzolasyon malzemesi olarak
- Abrasiv olarak ve kesici aletlerin üretiminde
- Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçaları üretiminde
- Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amacıyla yapılan seramik kaplama malzemesi olarak
- Seramik filtre üretiminde
- Yakıt hücrelerinde
- Piezoelektrik ve elektrooptik devrelerde, kapasitörlerde
- Katı elektrolit olarak, oksijen sensör imalinde
- Dizel ve ısı motorlarında, türbin kanatlarında kullanılmaktadır[11].

Zirkonyanın biyomedikal kullanımı ilk kez 1960 yılında Helmer ve Driskel tarafından yapılmış, tüm kalça replasmanı için üretimi üzerine yayınlanmıştır. Zirkonyanın güncel kalça replasmanındaki kullanımı ise ilk olarak Christel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir[12].

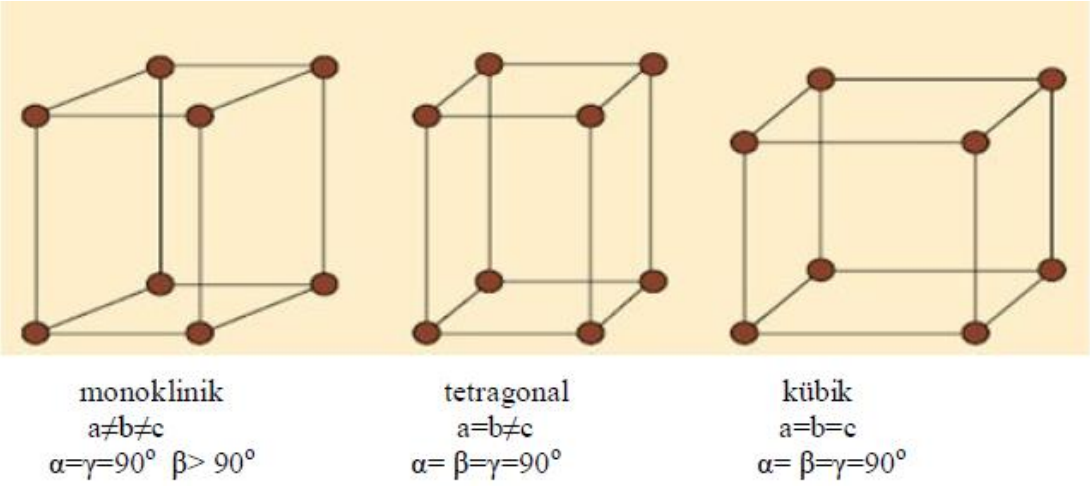
Diş hekimliğinde ise ilk olarak 1990'ların başında kullanılmaya başlanmıştır. Fakat, zirkonyum mineralleri yapılarını renklendiren metal elementleri ve bünyelerindeki doğal radyoaktif çekirdekler nedeniyle diş hekimliğinde direkt olarak kullanılamazlar. Materyalin seramik biyomateryali olarak kullanılabilmesi için çeşitli işlemlerden geçirilerek saflaştırılması gerekmektedir. Zirkonya seramiği endodontik braketlerde, tam seramik restorasyonların alt yapılarında, implant materyalinde ve inley-onleylerde kullanılmaktadır[11].

3.2 Kristal Yapısı ve Faz Dönüşümü

Zirkonyum dioksit oldukça küçük çaplı taneciklerden (<0,5–0,6 μm) oluşur ve allotropik özellik gösteren hekzagonal formda bir seramiktir. Yani sıcaklık değişimi sonucunda kristal kafes parametreleri değişime uğrar. Saf zirkonyum dioksit monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal fazda bulunur. Oda sıcaklığındaki tabii formu monoklinik fazdır ve 1170°C ye kadar kararlıdır. 2370°C'ye kadar tetragonal faz kararlıdır. 2370°C'den ergime sıcaklığı olan 2680°C'ye kadar ise kübik fazda kalır. Bu üç faz denge şartlarında sıcaklık ve kompozisyona bağlı olarak elde edilebilirler, ayrıca benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Çizelge 3.1'de zirkonyum dioksitin (ZrO_2) fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları verilmiştir. Şekil 3.1'de zirkonyanın değişik fazlardaki kristal yapılarının şematik görünümleri verilmiştir [12,15].

Çizelge 3.1: Zirkonyum dioksitin (ZrO_2) fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları[12].

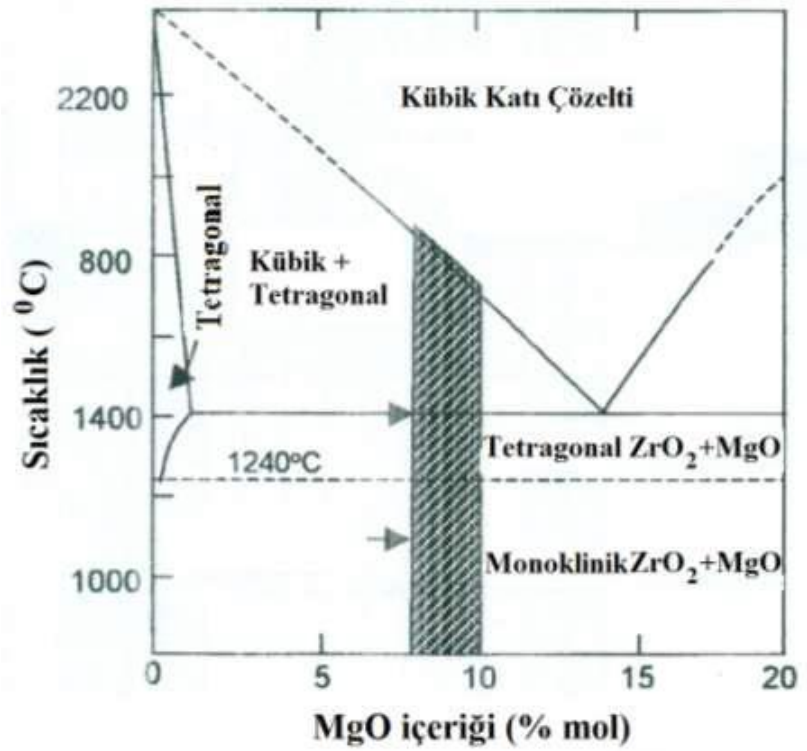
Kristal form	Yoğunluk gr/cm^3	Geçiş sıcaklığı °C
Monoklinik	5,830	<1170
Tetragonal	6,100	1170-2370
Kübik	6,090	2370-2680



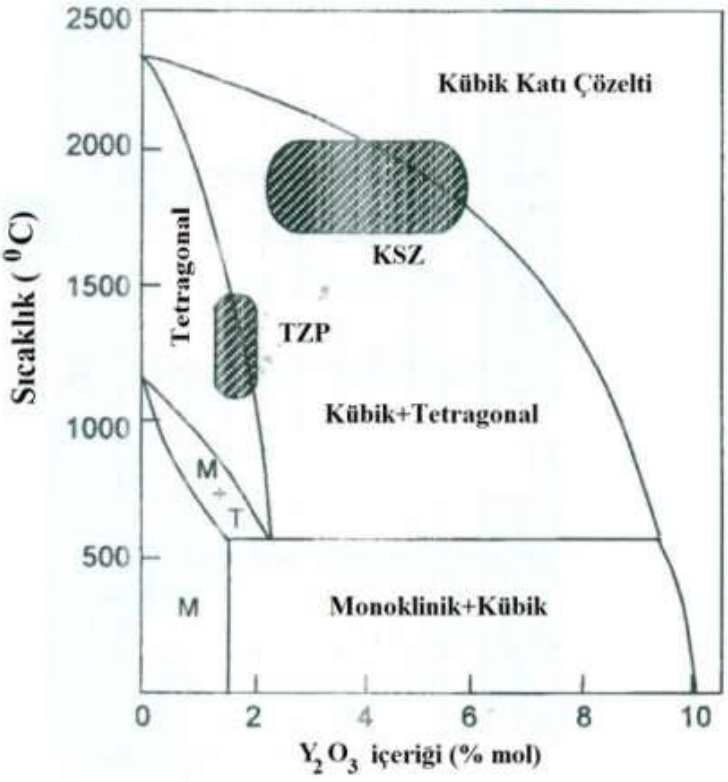
Şekil 3.1: ZrO2'in değişik fazlardaki yapılarının şematik görünümleri[15].

Faz dönüşümü mekanizması zirkonyum dioksitin üç fazda bulunan polimorfik yapısı sonucu meydana gelmektedir. Saf zirkonyum dioksitte 1170 ˚C'de meydana gelen m-t (monoklinik-tetragonal) faz dönüşümü esnasında seramiğin hacminde ortalama %5'lik bir azalma oluşur. Soğuma sırasında ise 100 ˚C- 1070 ˚C arasında bir noktada t-m (tetragonal- monoklinik) dönüşümü oluşur ve bu geçiş sonucu %3-5'lik bir hacim artışı olur. Böylece seramik içinde iç gerilmeler ve çatlamalar oluşur. Bu özellik zirkonyum dioksitin saf olarak kullanılmasını engellemektedir[14,15].

Saf zirkonyum dioksiti oda sıcaklığında tetragonal fazda stabilize etmek için yapıya kalsiyum, magnezyum, seryum veya yitrium gibi metal oksitler ilave edilir. CaO, MgO ve CeO_2 ilaveleri ile karma fazlar elde edilir. Yani bu stabilize edici oksitlerin eklenmesi ile oda sıcaklığında majör fazdaki kübik zirkonya ve minör fazdaki monoklinik ve tetragonal zirkonya çökeltilerinden meydana gelen 'Kısmen Stabilize Edilmiş' adıyla bilinen multifaz materyallerin oluşması sağlanır[14].



Şekil 3.2: ZrO_2-MgO ikili faz diyagramı[16].



Şekil 3.3: ZrO_2- Y_2O_3 ikili faz diyagramı[16].

3.2.1 Kısmi stabilize zirkonya

Saf zirkonyum dioksiti oda sıcaklığında tetragonal fazda stabilize etmek için yapıya kalsiyum, magnezyum, seryum veya yitrium gibi metal oksitler eklenir. Ancak, kübik zirkonyum dioksitin tamamen stabil hale getirilebilmesi için gereken miktardan daha düşük konsantrasyonlarda eklenir. Dolayısıyla yapıda karma fazlar, yani oda sıcaklığında majör fazdaki kübik zirkonya ve minör fazdaki monoklinik ve tetragonal zirkonya çökeltilerinin bulunduğu multifaz materyalleri oluşur. Bu seramik türünde tam anlamıyla bir stabilizasyon gerçekleşemediğinden 'Kısmen Stabilize Edilmiş' tanımı kullanılmaktadır. Molce %3-6 aralığında Y_2O_3 ilavesi ile kısmen stabilize edilmiş ZrO_2 elde etmek mümkündür[17,18].

3.2.2 Yitrium katkılı tetragonal zirkonya (Y-TZP)

Saf zirkonya ağırlığının % 2-3'ü oranında yitriyum oksidin (Y_2O_3) ilave edilmesiyle elde edilen yitriyum-tetragonal zirkonya polikristal (Y-TZP) dir. Diş hekimliğinde stabilize edilen zirkonya materyalleri arasında biyomateryal olarak en çok kullanılan seramik tipidir[14].

Zirkonyayı oda sıcaklığında t-fazında tutan faktörler, işlem sıcaklığı, Y_2O_3 içeriği ve tanecik boyutudur. Materyalin oda sıcaklığında tetragonal yapıda stabil kalabilmesi için tanecik boyutunun 0,8 µm'den küçük olması gerekir. Tanecik boyutu belirli bir büyüklügün üzerinde olan Y-TZP'nin stabilitesi azdır ve hiçbir dış etken olmaksızın tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşebilmektedir. Buna karşılık tanecik boyutunun çok küçük olması (<1µm) durumlarında faz değiştirme eğilimi azalmakta ve buna bağlı olarak materyalin kırılma sertliği azalmaktadır. Ayrıca, sinterizasyon sıcaklığı ve süresi Y-TZP kitlesini oluşturan tanecik boyutunu etkilemektedir. Yüksek sinterizasyon sıcaklığı ve uzun sinterizasyon süresi daha büyük taneciklerin oluşmasına neden olur. Sonuç olarak, sinterizasyon sıcaklığı ve süresi, Y_2O_3 içeriği ve tanecik boyutu materyalin stabilitesi ve mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptirler[14].

Çizelge 3.2: Y-TZP'nin yoğunluk, basma dayanımı ve elastiklik modülü değerleri[14].

Özellik	Y-TZP
Yoğunluk	>6 gr/cm^3
Basma Dayanımı	2000 MPa
Elastiklik Modülü	210 GPa
Kopma Dayanımı	7-10 MPam^{-1}
Isıl Genleşme Katsayısı	$11 \times 10^{-6}K^{-1}$
Sertlik Derecesi	1200 HV

3.2.3 Kübik zirkonya (CZ)

Kübik zirkonya, sinterleme sonucu mono kristal fazdan polikristalin kübik forma dönüşen zirkonya derivesidir. Kuyumculukta terminoloji hatası olarak kübik zirkonya yerine zirkon tabiri yerleşmiştir. Halbuki zirkonyum oksit yani zirkonya (ZrO_2) derivesidir. Asıl rengi kahverengi olup, kullanım için genelde ısıtılarak şeffaf ve renksiz hale getirilir[21].

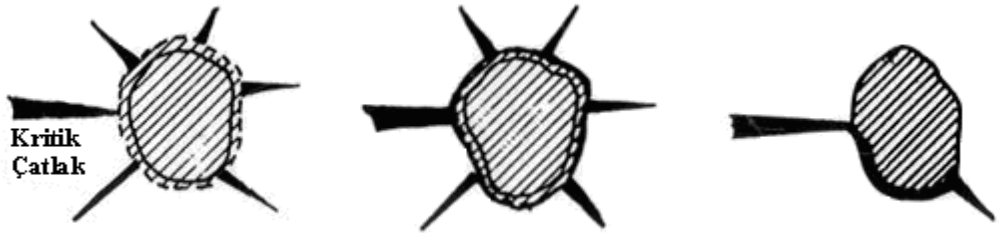
3.3 Sertleştirme (Transformasyon) Mekanizması

Sertleştirme mekanizması zirkonyum dioksite dış mekanik kuvvetler uygulanması (aşındırma, soğutma vb.) sonucu grenlerinin enerjiyi absorbe ettiği ve kristallerinin tetragonal fazdan monoklinik faza dönüştüğü bir çatlak iyileştirme prosedürüdür. Zirkonyum dioksitin bu dönüşümüne ''martensitik transformasyon" da denilmektedir [19].

Zirkonyum dioksitin 'sertleştirme mekanizması' ilk olarak Garvie, Hannink ve Pascoes'nin 'Ceramic Steel' başlıklı makalelerinde bildirilmiştir.(Garvie ve ark 1975). Zirkonyum dioksit esaslı alaşımlar demir esaslı alaşımlarla benzer özellikler göstermektedirler, ısıl genleşme katsayısı ve elastik modülü ise çeliğinkine benzer.. Zirkonyum dioksitte meydana gelen t→m dönüşümü materyalin dayanıklılığını ve kırılma tokluğunu arttırır.

Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü esnasında zirkonyum tanelerinde %3-5'lik bir hacim artışı oluşur. Dönüşüme uğrayan parçacıkların etrafında oluşan teğetsel gerilimler zirkonyum taneleri çevresinde mikro çatlakların oluşumuna neden olur.

Oluşan bu mikro çatlaklar ilerleyen bir çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak çatlağın yön değiştirmesine veya dallanmasına ve böylece seramik malzemenin dayanıklığının artmasına neden olur.



Şekil 3.4: Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumuve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi[17].

Diğer taraftan, gerilim stresleri, aşındırma ve yüksek kuvvetler gibi dış streslerin sebep olduğu bir çatlağın ilerlerken, seramik grenlerinde meydana getirdiği stres, çatlak etrafındaki tetragonal taneciklerin monoklinik faza dönüşmesine sebep olmaktadır. Aynı şekilde meydana gelen %3-5'lik hacim artışı, çatlağın başlangıcında sıkıştırıcı stresler ortaya çıkarmakta ve dış streslerın nötralize edilmesini sağlamaktadır. Böylece başlangıç aşamasında olan çatlağın ilerlemesi durdurulmaktadır. Bu mekanizma sayesinde zirkonyum dioksit oldukça yüksek kırılma sertliği ve esneme dayanıklılığına sahip olur[20].

3.4 Diş Hekimliğinde Kullanımı

Dayanıklılık ve korozyona karşı direnç özelliklerinden dolayı zirkonyum, diş hekimliğinde birçok alanda kullanılabilmektedir. İmplantolojide implant ara parçası olarak, ortodontik tedavide ortodontik braket yapımında, protetik restarasyonlarda post kor materyali olarak ve kron köprü restorasyonlarında alt yapıyı kuvvetlendirmek, tedavide kompozit reçine içine farklı oranlarda ilave edilerek kompozit materyalini güçlendirmek için kullanılmaktadır[21].

3.4.1 İnley ve Onley restorasyonlar

Seramik inley restorasyonlar, optimal estetik, biyouyumluluk ve uzun ömürlülük sunarlar. Adeziv bağlantı ve rezin kompozitlerin tanıtılması ve simantasyonda kullanılması ile birlikte klinik başarı ve kırılma dirençleri önemli derecede artmıştır[23].

Günümüzde zirkonya seramiği mekanik özellikleri itibariyle, kuvvetli yüklere maruz kalınan posterior bölgede çok üyeli köprü metaryali olarak kullanımı oldukça uygundur. Zirkonyanın grenlerinin boyu 0.4 µm olup, homojen özellikteki ince grenli bu mikroyapı restorasyonlar için üstün mekanik kaliteden sorumludur[24].

Zirkonya inley ve onley restorasyonlarında, zirkonyum kron ve köprü restorasyonlarında olduğu gibi preperasyon ve ölçü işlemi tamamlandıktan sonra daylı model hazırlanır ve model üzerinde otopelimerizan akrilik yada kompozit rezinden altyapı hazırlanır. Daha sonra hasta ağzında prova edilen ve kenar uyumu kontrol edilen bu altyapı kopya-freze makinasının kazıma tablasına yerleştirilerek sinterlenmemiş zirkon bloktan kazınır. Zirkonyum altyapının sinterleme işlemide yapıldıktan sonra üst yapı seramiği feldspatik porselenle bitirilir[24,25].

3.4.2 Zirkonya postlar

Genellikle mekanik özelliklerinden dolayı postlar metallerden oluşturulur. Ancak, metalik renkleri kök yüzeyi ve bunun neticesinde dişetinde renk değişikliğine yol açar ve buda anterior dişlerde özellikle de yüksek dudak çizgisine sahip hastalarda, gingival ve servikal bölgelerde estetik problemlere neden olabilir. Bu durum anterior dişlerde estetik yönden dezavantaj oluşturabilir. Metalik olmayan postlar, seramik full kronlarla kombine kullanılarak estetik yönden tercih edilebilir. Hazır seramik postlar, %3 mol Y_2O_3 ile stebilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristallerinden oluşmuştur. 1993'te Luthy ve ark yüksek eğilme mukavemeti (1400MPa) olan tetragonal zirkonya polikristallerinden (TZP-$\mathbf{ZrO_2}$) oluşan post materyallerini geliştirmiştir. Mekanik ve biyolojik olarak uyumlu özelliklere sahip hazır seramik postlar, kök içerisine direkt olarak yapıştırılabilir. Böylece yukarıda bahsedilen estetik sıkıntı, hızlı ve basit bir şekilde klinik olarak çözümlenebilir[26].

Postların simantasyonunda konvansiyonel simanların uygulanımı kolaydır ve uzun süreli başarı geçmişleri vardır. Ancak rijiditesi az olan sistemlerle uygulandıkları zaman konvansiyonel dental simanlar gelecek gerilme kuvvetleri etkisinde başarısızlığa uğrayacaktır. Adeziv rezin simanların kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri kullanılsn materyale göre ilave retansiyon sağlamasıdır. Ek olarak komposit resin uygulanan pasif bir post, aktif bir post kadar etikili olabilir[25].

3.4.3 Zirkonya abunment

İlk seramik abunment küçük ve büyük çaplarda 1993'te üretildi. Bu abunment metal seramik kronların kırılma tokluğuna ulaşan alümina seramiklerin prototipiydi. Metal abuntmentlerle karşılaştırıldığında bu abuntmentler optik olarak istenen özelliklere sahip, yüksek korozyon direnci, yüksek biyouyumluluk ve düşük termal genleşme potansiyeline sahipti. Geleneksel olarak elde edilen seramik abuntmentler alüminyum blokların frezlenmesiyle elde ediliyordu. Günümüzde seramik abuntment üreticilerin pek çoğu Y-TZP kullanarak kullanarak abuntment üretmektedirler. CAD-CAM teknolojisi kullanılarak zirkonya abuntment üretmek mümkündür. Mukozanın kalınlığı 2,5 mm'den daha kalın ise abuntmentin rengi mukozanın rengini negatif olarak etkilemez. Mukoza kalınlığı 2,5 mm'nin altında olduğu durumlarda seramik abuntmentlerin kullanımı estetik tedavi sonucunu olumlu yönde etkiler[27].

Zirkonya abuntmetler, periodonsuyum ve etrafını çevreleyen oral dokularla iyi uyum gösterirler. Ağzın estetik alanlarında, implant abuntmentinin rengi optik görünümü ve reklektif karakteriyle birlikte restorasyonların servikal bölgelerinde diş etinden ışığın geçişini arttırır. Bu durum diş etinin ince ve translusent olduğu durumlarda oldukça önemlidir. Estetik profil özelliğini vermek için doğal diş yapısını andırmaktadır. Yüksek polisajlanabilme özelliğinden dolayı enflamatuar yanıt görülmez. Böylece implant çevresindeki mukoza sağlıklı gözlenir[25].

Abunment çalışmalarının tümü için abutment ve uyumlanmamış sabit yapı arasındaki boşluğun 3º'den daha az olduğunu göstermişlerdir. Bir başka çalışmada, işlenmiş titanyum alt yapılı zirkonya abuntmentin 3º'den daha az gevşekliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Dahası CAD-CAM sistemi kullanılarak şekillendirilen abuntmentler en iyi uyum için klinisyenler tarafından modifiye edilebilir. 54 adet zirkonya implant abunmenti ile yapılan çalışmada 4 yıllık takipte iyi peri implant doku sağlığı ile beraber hiçbirinde yapısal bir hata gözlenmemiştir[26].

Bu çalışmalar zirkonya abuntmentlerin tek diş implant yerleştirilmelerinde klinik olarak uygun olabileceklerini göstermelerine rağmen bazı yönleri değerlendirilmelidir. Özellikle titanyum eksternal bağlantı ve zirkon abuntment arasındaki implant abuntment ara yüzünde yük altındaki muhtemel dayanıklılığı araştırılmalıdır. Ayrıca abuntmentin yerleştirilmesinde zirkonyanın dayanıklılığıda değerlendirilmelidir. Abuntment duvarının en uygun yerleşimi için en ince seviyede olması gerekmektedir. Butz ve arkadaşları bu tür implantların başarı oranını kırılmaya karşı direncini ve hata çeşitlerini değerlendirmişler ve çiğneme simülasyonu ve kırılma yüklemesinden sonra zirkonya abuntmentlerin titanyum numunelerle benzeşebildiği sonucuna varmışlardır. Ayrıca zirkonya abuntmentlerin kırılma oranları da titanyum numunelerde benzerdir. Marjinal infiltrasyon ya da periodontal değişimler olmaksızın zirkonya restorasyonların devamlılığını sağlamak için önemli bir faktör olan bakteriyel tutulum başarılı bir şekilde araştırılmıştır. Scarano ve arkadaşları zirkonyada %12,1 titanyumda %19,3 bakteriyel tutulum oranı rapor etmiştir. Rimondini ve arkadaşları Y-TZP'de titanyum numuneden bakterilerin toplam sayısı değerlendirildiğinde daha az bakteri birikimini ve rod gibi yapılarda potansiyel patojen bakterilerin varlığının daha az olduğunu öne süren çalışmasıyla bu durumu doğrulamıştır[27].

Bu çalışmalar, zirkonyum oksitin implant abuntmenti için uygun olabileceğini göstermektedir. Fakat uzun bir dönemde zirkonya abuntmentlerin tam olarak özelliklerini anlayabilmek için daha fazla klinik ve mekanik çalışmaya ihtiyaç vardır.

3.4.4 Zirkonya boyunlu implantlar

Bu implantlarda en önemli özellik, bir yüzük gibi implantın boyun kısmını saran zirkonya halkadır. Bu zirkonya boyun halka titanyum ile soğuk füzyon tekniği ile bağlantılı ve yüksek dayanıklılığı ile okluzal ve lateral kuvvetlerde dirençlidir. Bu kombinasyonun amacı güvenli olan titanyumla zirkonyanın estetik niteliklerini birleştirmektedir. Bir deneysel çalışmada zirkonya implantların çiğneme streslerine karşı koyabildiği vurgulanmıştır. Seramik restorasyonlu zirkonya implantlarla geleneksel implant protetik restorasyonların döngüsel mekanik dayanıklılığı karşılaştırılmıştır. Metalik altyapılı porselen titanyum restorasyonlarda döngüsel stresten sonra kırılma yükü 668 N iken, full seramik restorasyonlu zirkonya implantlarda kırılma yaklaşık 555 N'da gerçekleşmiştir[28].

Klinik uygulamalarda sçık gülüş hattı olan veya ön bölge implantlarında dişeti altından titanyumun gri metalik yansıması özelliklere estetik kayıplara yol açmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde diş rengine çok yakın bir tonda olan zirkonya bu bölgelerde çok daha doğal bir görünüm sağlamaktadır. Zirkonya boyunlu implantın bir diğer avantajı da, zirkonya yüzeyin titanyum ve diş yüzeyine oranla çok daha az bakteri kolonizasyonuna müsaade ettiğidir. Bu peri-implant dokuların uzun dönem stabil bir şekilde sağlığını idame etmesine destek olmaktadır[29].

Zirkonya boyunlu implantların konvansiyonel titanyum implantlara göre avantajlarını özetleyecek olursak, güvenli ve kanıtlanmış osseointegrasyon özellikleri ile titanyum olmasını istediğimiz kemikle temasta olan kısımda titanyum, ayrıca doğal görünümü ve düşük kolonizasyon özellkleri istediğimiz boyun kısmında da ziryonyanın özelliklerinden faydalanılmaktadır[25].

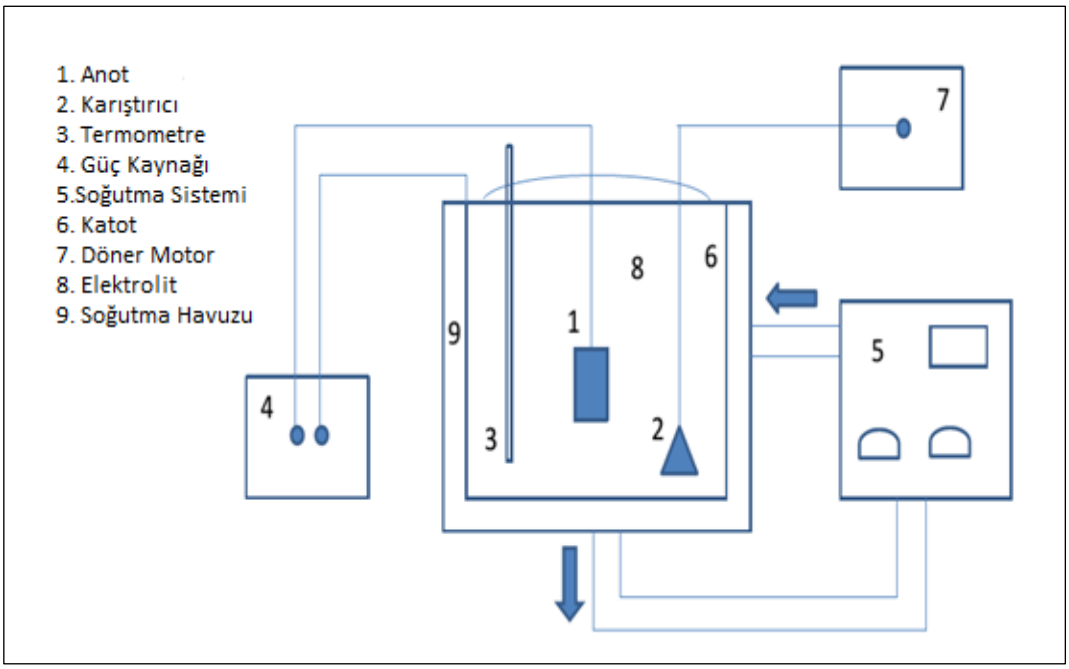
3.4.5 Zirkonya implant

Zirkonya implantlar şuan varılan son noktadır. Bir klinik vakada Khoal tek diş tedavisi için full seramikten üretilmiş zirkonya implant kron sistemini rapor etmiştir. Zirkonyanın implant materyali olarak kullanımı, 20 yıldır yapılan değişik çalışmalarla araştırılmıştır ve ilk zirkonya implantlar 2004 yılında tanıtılmıştır[29].

Zirkonya implantlar mükemmel biyouyumluluğa sahiptir ve titanyumla kıyaslandığında hem yumuşak hemde sert doku ile çok daha iyi reaksiyona girmektedir. Yüzey modifiye zirkonya implantlar, tavşan kemik dokusunda incelenmiş, 6 haftadan sonra yüksek biyouyumluluk gösterdiği rapor edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda zirkonya implantların osseointegrasyonları incelenmiş, kemik ve implant materyali arasında direkt bağlantı sağlandığı gözlenmiştir[30].

4. ZİRKONYUMUN MİKRO ARK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE YÜZEY MODİFİKASYONU

Mikro ark oksidasyon işlemi en basit haliyle bir güç kaynağı, bir elektrolit banyosu, anot, katot ve soğutma sisteminden meydana gelmektedir. Tipik bir mikro ark oksidasyon işlem düzeneği Şekil 4.1'de verilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi, elektrolit içerisine daldırılmış anot numuneye negatif voltaj, katoda ise pozitif voltaj verilmesi ile anot üzerinde ark oluşturulması ve numune yüzeyinin oksit kaplanması olarak tanımlanabilir[31].



Şekil 4.1: Tipik bir mikro ark oksidasyon düzeneği[31].

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitler genellikle bazik karakterlidir. Elektrot sıcaklığı, 10-60 °C aralığında kontrol edilmektedir. Mikro ark oksidasyon işleminde, yüksek voltaj ve akım değerlerine ulaşıldığından, banyo sıcaklığının belli bir aralıkta tutulabilmesi için, bir soğutma ünitesine de gerek duyulmaktadır. Anot olan numuneye negatif voltaj uygulanması ile malzeme yüzeyinde oksit filmi oluşumu başlamaktadır. Bu aşama klasik anodik oksidasyon işlemidir. Ancak, uygulanan voltaj belli bir kritik değeri aştığında, malzeme yüzeyinde bu mikro

boyuttaki arkların oluştuğu voltaj değeri, bozunum voltajı olarak tanımlanmaktadır. Bozunum voltajı değerinde, malzeme yüzeyinde metal iyonları ile hidroksil iyonları zıt yönlere hareket ederek oksit oluşumunu başlatırlar[32].

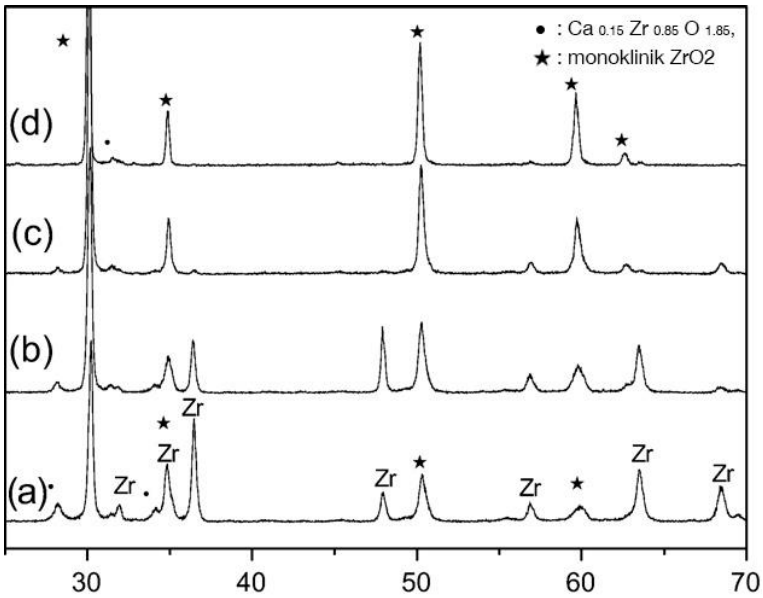
Elektrolit kompozisyonu, pH, iletkenlik gibi çözeltiden kaynaklanan etkilerle birlikte mikro ark oksidasyonu parametreleri gibi diğer etkenler oluşan oksit tabakasının yapısını morfolojisini ve komposizyonunu değiştirmektedir. Yapılan çalışmalarda çözeltinin kompozisyonu ve konsantrasyonu ile elektriksel parametrelerin (voltaj, akım, süre) oksit yapısı üzerinde önemli değişikliklere neden olduğu gözlemlenmiştir[33].

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, zirkonyum metalinin votaj parametresinin etkisi ve kullanılan elektrolit çözeltisinin etkisi incelenmiştir. Antibakteriyel etkisiyle ilgili çalışmalar henüz yapılmamıştır.

4.1 Voltaj Parametresinin Etkisi

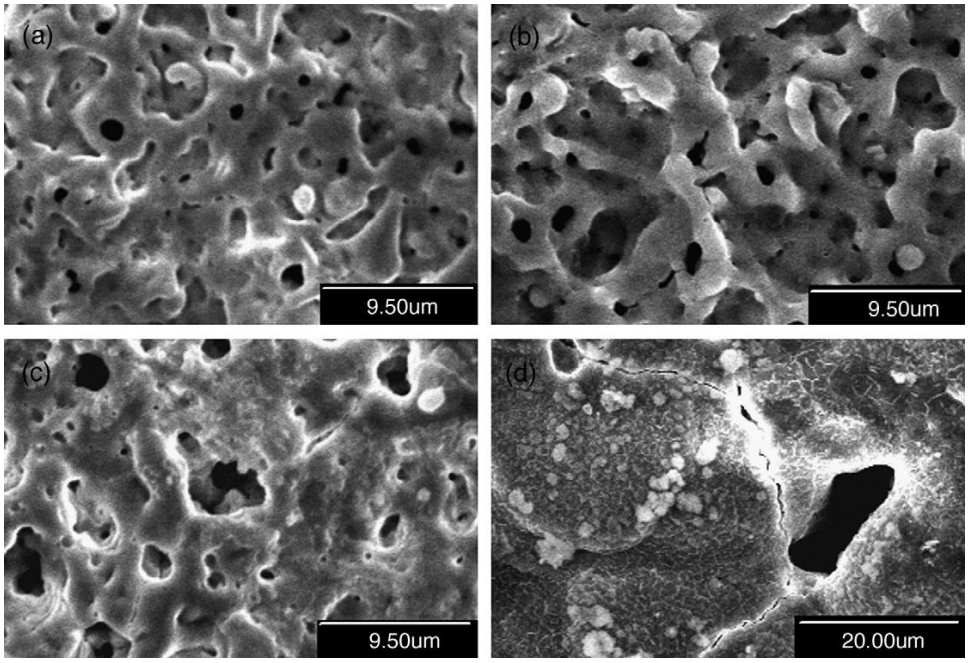
Titanyum ve alaşımlarının mikro ark oksidasyonunda değişen voltajla beraber farklı morfolojiler ve kompozisyonlar oluşabilmektedir. Uygulanacak voltaj aralığı teorik olarak, pozitif için 150-1000 V arası negatif voltaj için 0-100 aralığında değişmektedir[32].

Yapılan çalışmalarda, saf zirkonyumun 350-500 pozitif voltaj aralığında mikro ark oksidasyon sonucu oluşan oksit tabakasının morfoloji ve kimyasal kompozisyonu incelenmiştir. Oluşan bütün oksit tabakalarında poroz, $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ bileşiği ve az oranda monoklinik zirkonya elde edilmiştir[34].



Şekil 4.2: MAO kaplamalarının XRD analizi a) 350 V b) 400 V c) 450 V d)500 V[34].

Poroz miktarı ve $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ miktarının uygulanan voltajın artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir.



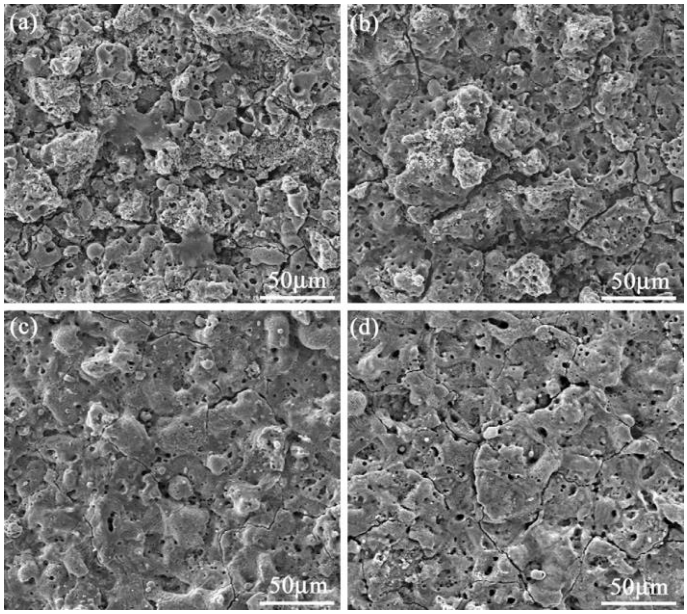
Şekil 4.3: MAO kaplamaların yüzey morfolojisi a) 350, V b) 400, V c) 450 V, d)500 V [34].

4.2 Elektrolitik Çözeltinin Etkisi

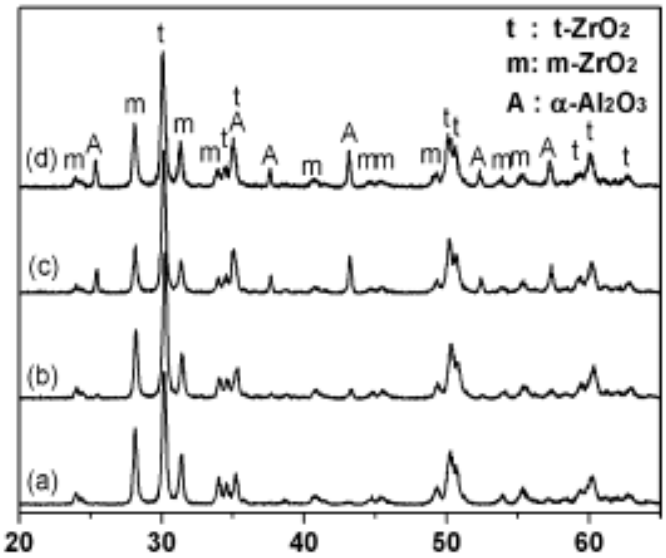
Mikro ark oksidasyon işleminin en önemli parametrelerinden biri kullanılan elektrolit çözeltisinin kompozisyonudur. Kullanılan çözeltinin içeriği oluşan oksit tabakasının kompozisyonunu belirlemektedir.

Yapılan çalışmada, $\mathbf{NaAlO_2}$ çözeltisi 0,2-0,35 M oranlarında eklenip, oksit tabakası üzerindeki etkisi incelenmiştir. MAO yöntemiyle yüzeyde oluşturulan $\mathbf{Al_2O_3/NaAlO_2}$ komposit oksit tabakasının değişen konsantrasyonla; yüzey morfolojisinin, faz bileşiminin, bağ mukavemetinin mikro sertliğin, korozyon direncinin değiştiği gözlenmiştir[35].

$NaAlO_2$ konsantrasyonu 0.2 M'dan 0.35 M'a arttığı zaman, kaplamanın daha yoğun ve kalın, daha fazla iğnemsi yapıdaki α-Al_2O_3 and t-ZrO2 bileşimi içerdiği, daha yüksek bağ mukavemetine, mikro sertliğe ve korozyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir[35].



Şekil 4.4: MAO kaplamaların yüzey morfolojisi a) 0,2 M, b) 0,25M, c) 0,3 M, d) 0,35 M[35].

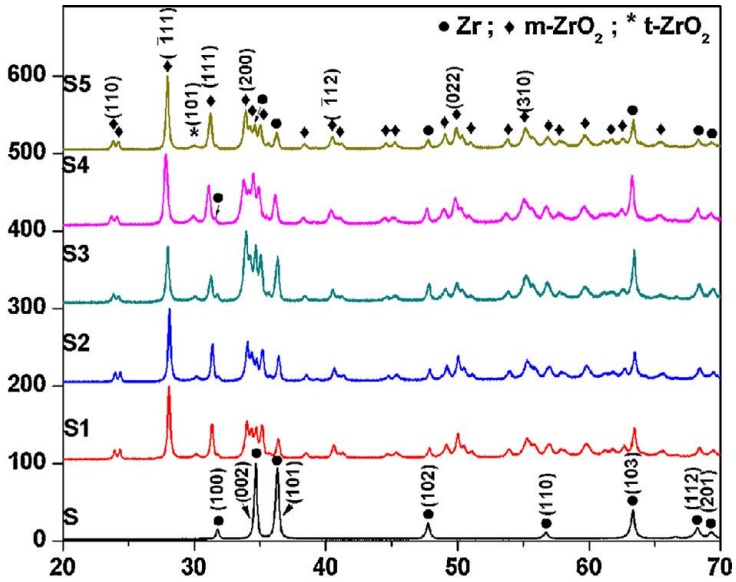


Şekil 4.5: MAO kaplamanın XRD analizi a) 0,2, b) 0,25, c) 0,3, d) 0,35 M[35].

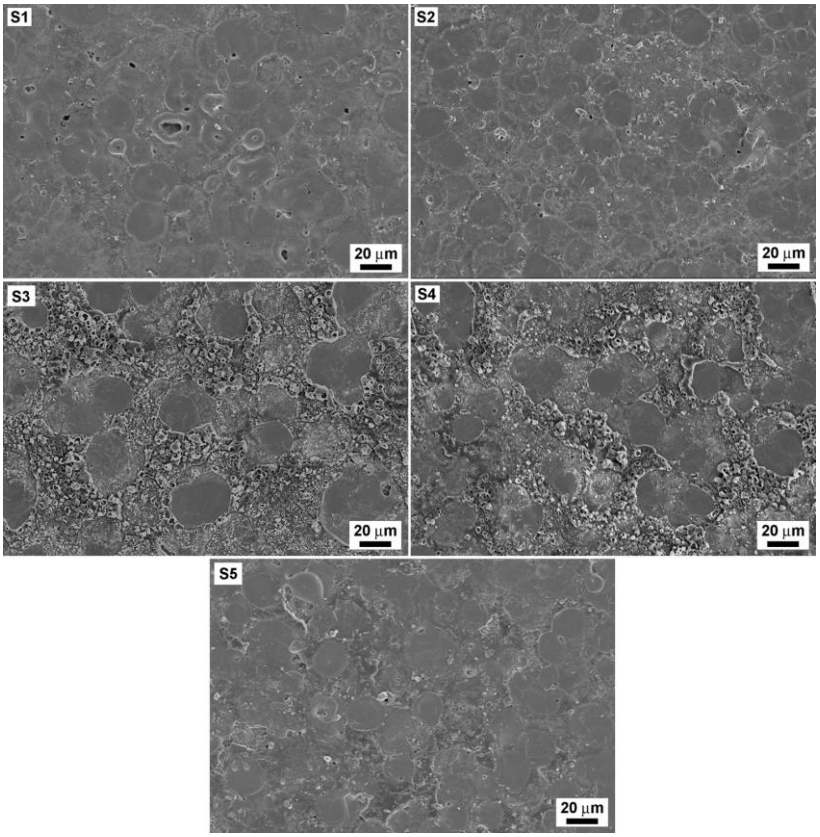
Yapılan diğer bir çalışmada, farklı konsantrasyonlarda olan aynı ve farklı içerikteki çözeltilerin oksit tabakası üzerindeki etkisi incelenmiştir. Na_3PO_4 ve Na_2SiO_3 çözeltileri kullanılmıştır[36].

Çizelge 4.1: Farklı komposizyon ve konsantrasyondaki çözeltiler kullanılarak MAO işlemi uygulanması[36].

Numune No	Elektrolitik komposizyon	Elektrolit konsantrasyonu	Numune kodu
1	$Na_3PO_4.12H_2O$	13 g/l	S1
2	$Na_3PO_4.12H_2O + KOH$	10 g/l+3 g/l	S2
3	$Na_2SiO_3.9H_2O$	13 g/l	S3
4	$Na_2SiO_3.9H_2O + KOH$	10 g/l+3 g/l	S4
5	$Na_3PO_4.12H_2O + Na_2SiO_3.9H_2O + KOH$	5 g/l+5 g/l + 3 g/l	S5



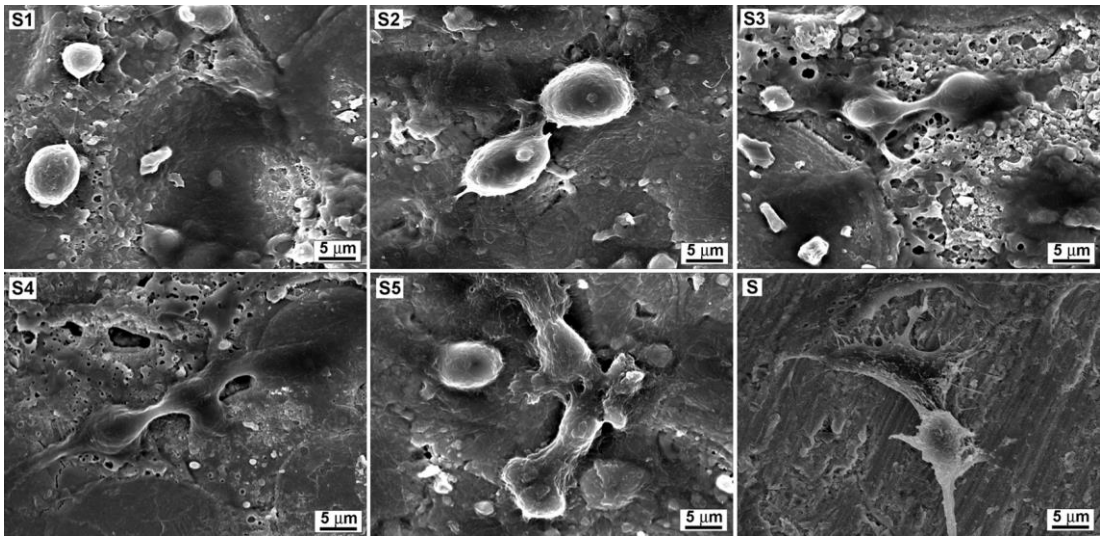
Şekil 4.6: MAO Kaplamanın XRD analizi[36].



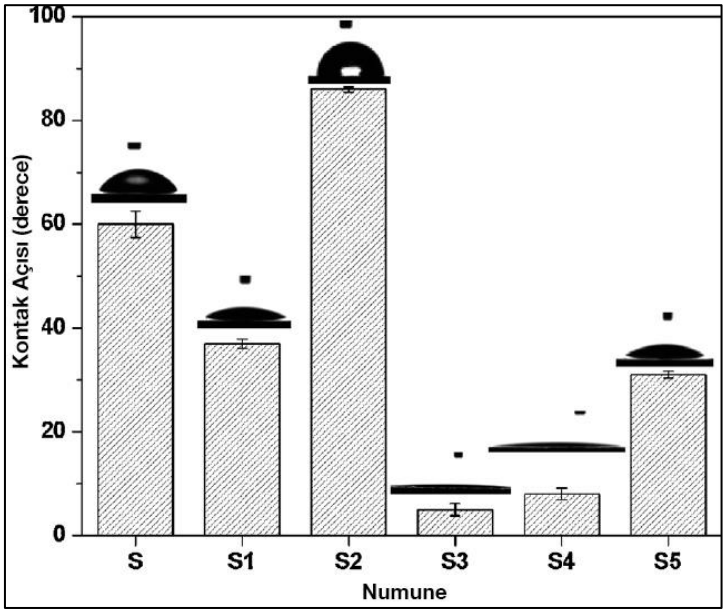
Şekil 4.7: MAO Kaplamaların yüzey morfolojileri[36].

Porozite ve pürüzlülük kıyaslandığında, fosfat çözeltisiyle elde edilen oksit tabakasının silikat çözeltisine kıyasla daha düşük değerde olduğu saptanmıştır.

Elektrolitik çözeltisine ilave edilen KOH da ayrıca porozite ve pürüzlülük değerlerini düşürmüştür. Islatma testine bakıldığında, silikatlı kaplamanın daha yüksek değerde olduğu görülmüştür. Fosfat ve fosfat ve potasyum hidroksit çözelitsiyle kaplanmış numuneler, en yüksek elektrokimyasal kararlılık göstermiştir. Diğer yandan, silikat ve silikat potasyum hidroksit çözeltisiyle kaplanmış numuneler, biyouyumluluk göstermiştir.



Şekil 4.8: SBF çözeltisinde bekletilmiş numunelerin SEM görüntüleri S1-S5: MAO işlemi uygulanmış S: işlemsiz numune[36].



Şekil 4.9 : Numunelerin ıslatma açısı değerleri[36].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada saf zirkonyumun mikro ark oksidasyon işlemlerinde ve sonrasında biyo uyumluluk ve antibakteriyel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Antibakteriyel özellik kazandırmak için çözelti içine gümüş asetat ilave edilmiş ve oksit tabakası içerisinde gümüş partikülleri oluşturulması amaçlanmıştır.

Bu tezk kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar;

- Numune hazırlama işlemleri
- Mikro ark oksidasyon
- Yüzey karakterizasyonu
- Biyo aktivite testleri
- Antibakteriyel testler

Olmak üzere dört grupta toplanmıştır.

5.1 Numune Hazırlama İşlemleri

Saf zirkonyum metalinden 3 mm kalınlığında numuneler kesilmiştir. Bu numuneler 600-2000 mesh arasındaki SiC zımparalarla zımparalanmıştır. Numuneler asetonla temizlenip ardından saf su ile yıkanıp, kurutulmuşlardır.

5.2 Mikro Ark Oksidasyon

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan cihaz şekil 5.1'de görülmektedir. Cihaz 30 KW gücünde olup alternatif akımla çalışmaktadır. Çalışma sırasında mikro ark oksidasyon işlemleri pozitif 400 V, negatif 80 V'da 3 dk süreyle yapılmıştır. Kullanılan elektrolitik çözelti içerisinde sodyum silikat bileşikleri bulunmaktadır.

Şekil 5.1: Mikro ark oksidasyon cihazı.

Gümüş asetat ilave edilen çözeltide mikro ark oksidasyon işlemi yapılarak, gümüş miktarıyla antibakteriyel özelliklerin değişimi incelenmiştir.

Çizelge 5.1 : MAO işleminde çözeltide kullanılan bileşenler ve miktarları.

Kullanılan Solüsyon	Kütlece Ağırlık(gr/lt)
Çözelti 1	15 gr/l $NaSiO_3$ +2 g/l NaOH
Çözelti 2	15 gr/l $NaSiO_3$ +2 g/l NaOH + $AgC_2H_3O_2$
Çözelti 3	15 gr/l $NaSiO_3$ +2 g/l NaOH + 3gr/l $Y(00CCH_3)_3.4H_2O$

Üç çeşit solüsyon hazırlanmıştır ve kullanılan solüsyonun yüzey morfolojisine etkisi incelenmiştir. Bütün numuneler sodyum silikat ve sodyum hidroksitli çözelti kaplanmıştır. Ancak bazı numunelere gümüş asetat veya yitrium asetat eklenerek etkileri incelenmiştir.

5.3 Yüzey Karakterizasyonu

Mikro ark işlemleri sonrasında yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri; makro ve mikro yüzey incelemeleri, pürüzlülük incelemeleri, kesit incelemeleri, XRD incelemeleri, EDS, sertlik, ıslanabilirlik testleridir.

Makro ve mikro yüzey incelemeleri çıplak gözle ve tarama elektron mikroskopu kullanılarak yapılmıştır. X ışınları incelemeleri, GBC MMA 027 model X-ışınları cihazında 28,8 mA, 25 kV güç değerinde CuKα kullanarak, 0-100 º arasında 0,2º'lik artışlar ile taranarak gerçekleştirilmiştir. Islanabilirlik testleri, KSV Cam 200 cihazında hava ortamında su kullanılarak yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü testleri Veeco Dectac 6M profilometre cihazında 5 mg yük altında 3000 µm mesafede gerçekleştirilmiştir. Rockwell C yapışma testi Zwick Rockwell sertlik cihazında 150 kg yük ile yapılmış, Leica optik mikroskop ile oluşan izlerin incelemesi yapılmıştır.

5.4 Biyo aktivite Analizi

Mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplanan numunelerin biyo aktivitesini analiz etmek amacıyla SBF çözeltisi hazırlanmıştır. SBF çözeltisi için 1,5X kullanılmıştır ve numuneler SBF çözeltisi içerisinde 1 ve 2 hafta boyunca 36.5 ºC 'deki banyoda bekletilmiştir.

5.5 Antibakteriyel Testler

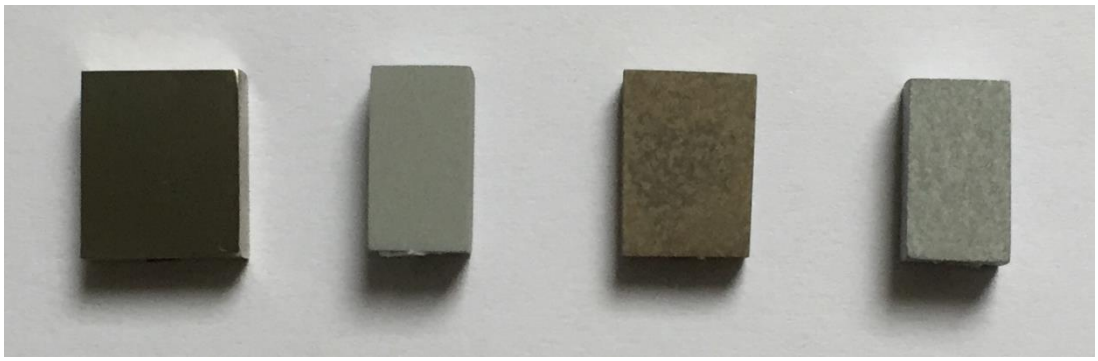
Anitbakteriyel testler, IPROMEDAI Cost Action projesi kapsamında Amsterdamda yapılmıştır. JIS Z2801:2000 testi kullanılarak S.aureus bakterisine karşı gümüş katkılı zirkonyum dioksit tabakasının antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır. $\mathbf{8 \times 10^5}$ CFU/ml S.aureus inokulum içerisinde, işlemsiz ve oksitle kaplanmış numuneler inoküle edilmiştir. Daha sonra bakteri süspansiyonu agar besiyeri üzerine steril drigalski spatülü kullanılarak tüm petri yüzeyine yayılmıştır. Diğer bir agar besiyerine ise inokuluma $\mathbf{10^{-1}, 10^{-2}}$ **ve** $\mathbf{10^{-3}}$ seyreltme işlemi yapılarak sırayla çizgi şeklinde petri yüzeyine konulmuştur. Petriler 24 saat süre ile 37 °C'de inkübe edilmiştir.

Gümüş katkılı zirkonyum dioksit tabakasının antibakteriyel etkisi çizgi sayım yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Yüzey İncelemeleri

Bu çalışmada kullanılan Zr702 saf zirkonyum numunelerin yüzeylerinde 400 V pozitif, 80 V negatifte mikro ark işlem sonrası makro görünümleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Mikro ark işlemleri sonrasında numunelerin yüzeylerinin rengi mat gri gözükmektedir. Ancak ilave edilen gümüşün, yüzey renginde değişime yol açtığı ve renginin koyulaştığı görülmektedir. Mikro ark işlem sonrasında numunelerin göz ile incelemesi yapıldığında, tüm numune yüzeylerinin homojen şekilde oksit filmi ile kaplandığı görülmüştür.

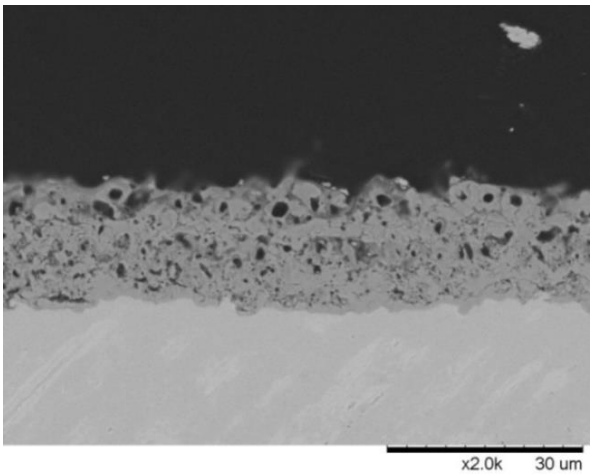


Şekil 6.1: Saf zirkonyum numunelerin makro görüntüleri a) işlemsiz b) MAO yöntemiyle kaplanmış c) MAO yöntemiyle kaplanmış gümüş ilaveli numune d)MAO yöntemiyle kaplanmış yitriya katkılı numune.

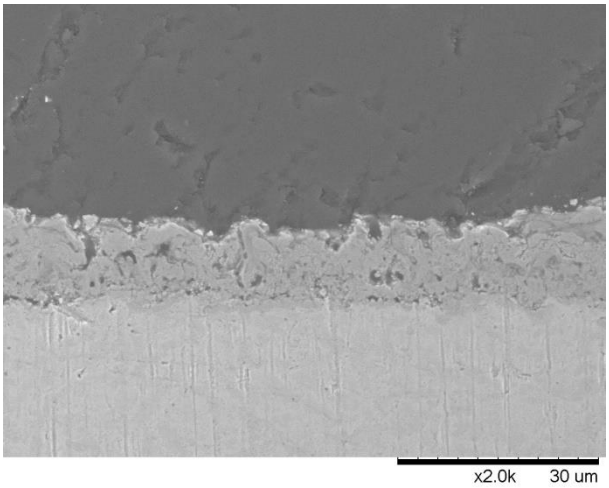
Yapılan kesit analizi sonucunda kaplamaların görünümleri ve kaplama kalınlıkları aşağıda verilmektedir.

Çizelge 6.1 : Numunelerin kaplama kalınlıkları.

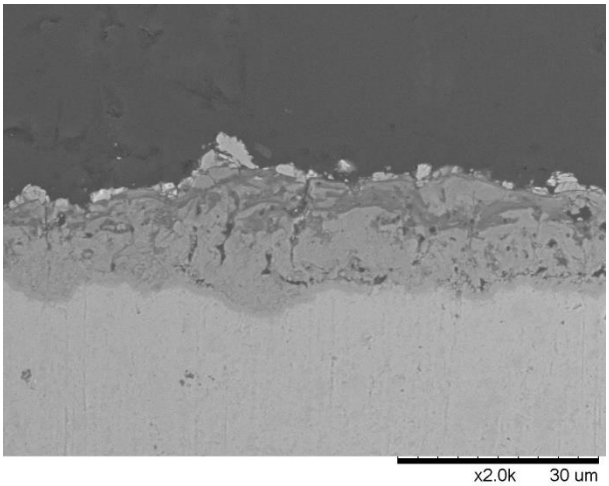
Numune	Kaplama kalınlığı(μm)
MAO	16,35 ± 2,39
MAO-Ag	14,11 ± 1,45
MAO-Y	16,54 ± 1,98



Şekil 6.2: Saf zirkonyum numunelerin MAO sonrası kesit görüntüsü.

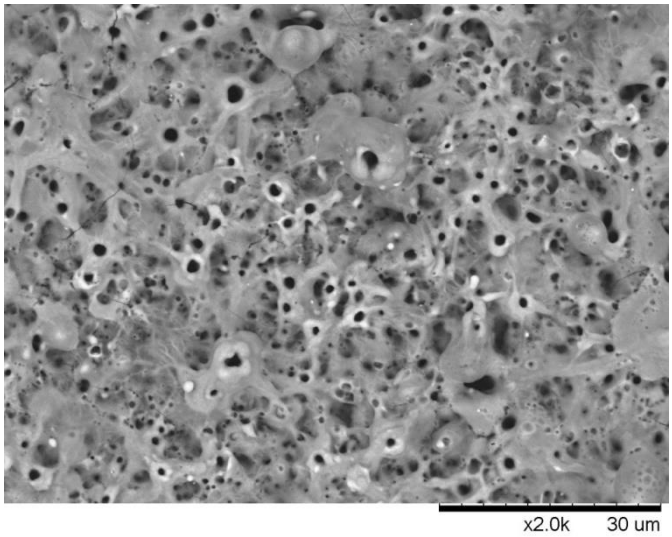


Şekil 6.3: Saf zirkonyum numunelerin MAO sonrası kesit görüntüsü (Ag ilaveli)



Şekil 6.4: Saf zirkonyum numunelerin MAO sonrası kesit görüntüsü (Yitriya ilaveli)

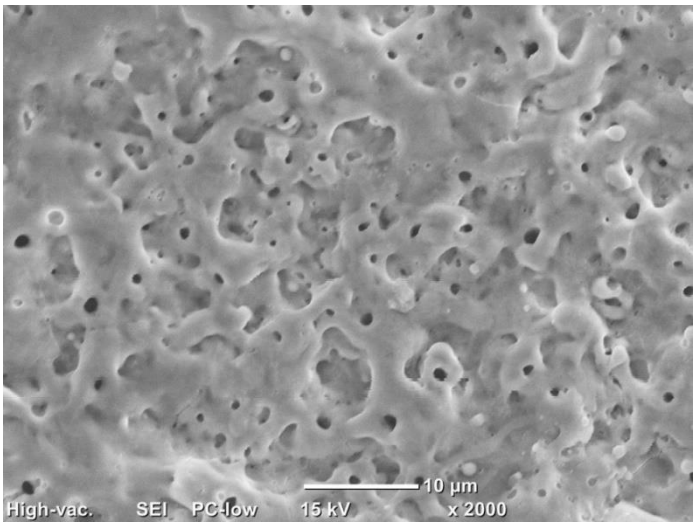
Mikro ark işlem sonrası homojen, poroz ve pürüzlü bir yapıda kaplama oluşmuştur. Şekil 6.3 ve 6.4'de SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde ilave edilen yitriyanın kaplamada çatlağa sebep olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda Si, Zr, O, Na bulunmuştur. Ayrıca yapılan genel EDS analizi sonucunda, gümüş ilaveli numunede Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi % 0.35 oranında gümüş saptanmıştır.



Şekil 6.5: MAO işlemiyle kaplanmış nunumenin yüzey SEM görüntüsü.

Çizelge 6.2 : MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin genel EDS analizi.

Element	Kütlece Ağırlık%
Silisyum	15.6
Sodyum	0.69
Zirkonyum	33.18
Oksijen	50.89

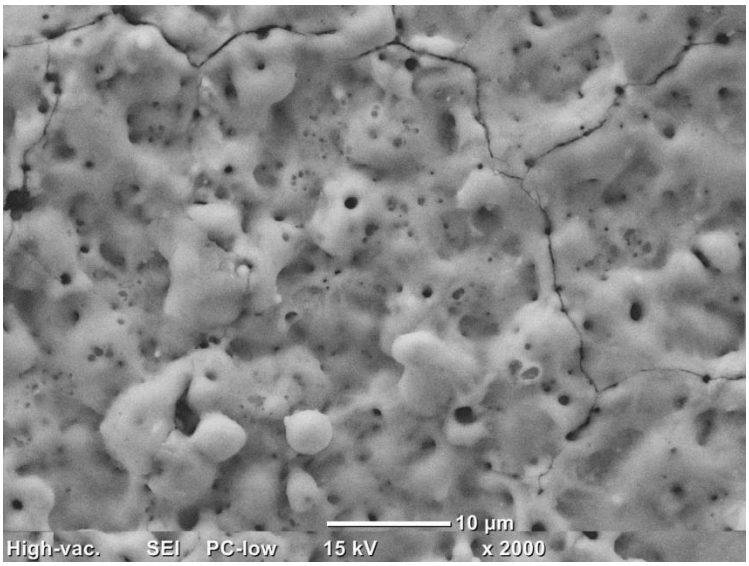


Şekil 6.6: MAO işlemiyle kaplanmış numunenin yüzey SEM görüntüsü (Ag ilaveli).

Çizelge 6.3 : MAO işlemiyle kaplanmış numunenin genel EDS analizi (Ag ilaveli).

Element	Kütlece Ağırlık%
Silisyum	14.36
Sodyum	0.66
Zirkonyum	33.07
Gümüş	0.35
Oksijen	50.76

Yttrium asetat ilave edilen solüsyola kaplanan numunelerde yapıda tetragonal faz oluşturularak mekanik özelliklerin arttırılması amaçlanmıştır. Çizelge 6.2'de yitria katkılı kaplanmış numunenin EDS analizi sonucu % 3.9 yitria içerdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.7: MAO işlemiyle kaplanmış numunenin yüzey SEM görüntüsü (Yitria ilaveli).

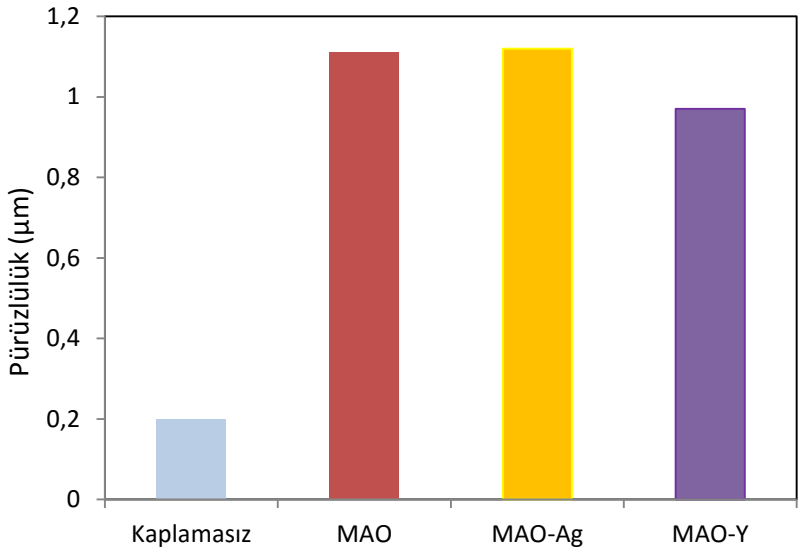
Çizelge 6.4 : MAO işlemiyle kaplanmış numunenin EDS analizi(Yitria ilaveli).

Element	Kütlece Ağırlık%
Silisyum	19.45
Sodyum	1.42
Zirkonyum	24.06
Yitria	3.90
Oksijen	51.08

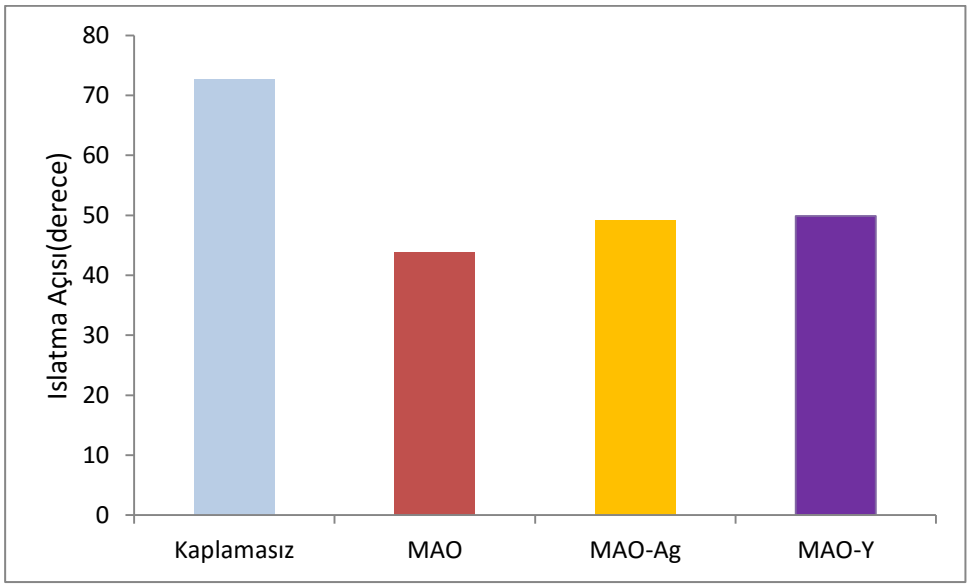
6.2 Islatma ve Yüzey Pürüzlülüğü Analizleri

Zirkonyumun biyo uyumlu ve biyo aktif olması için poroz, pürüzlü ve vücut sıvısıyla uyum içinde olması gerekmektedir. Bu sebeple yapılan mikro ark işlemi sonrasında yapılan pürüzlülük testi sonucunda, pürüzlülüğün önemli oranda arttığı görülmüştür. Ayrıca yapılan ıslanabilirlik testinde de ıslatma açısının önemli oranda düştüğü görülmektedir.

Çizelge 6.5 : Zirkonyum numunelerin pürüzlülük analizi sonuçları.

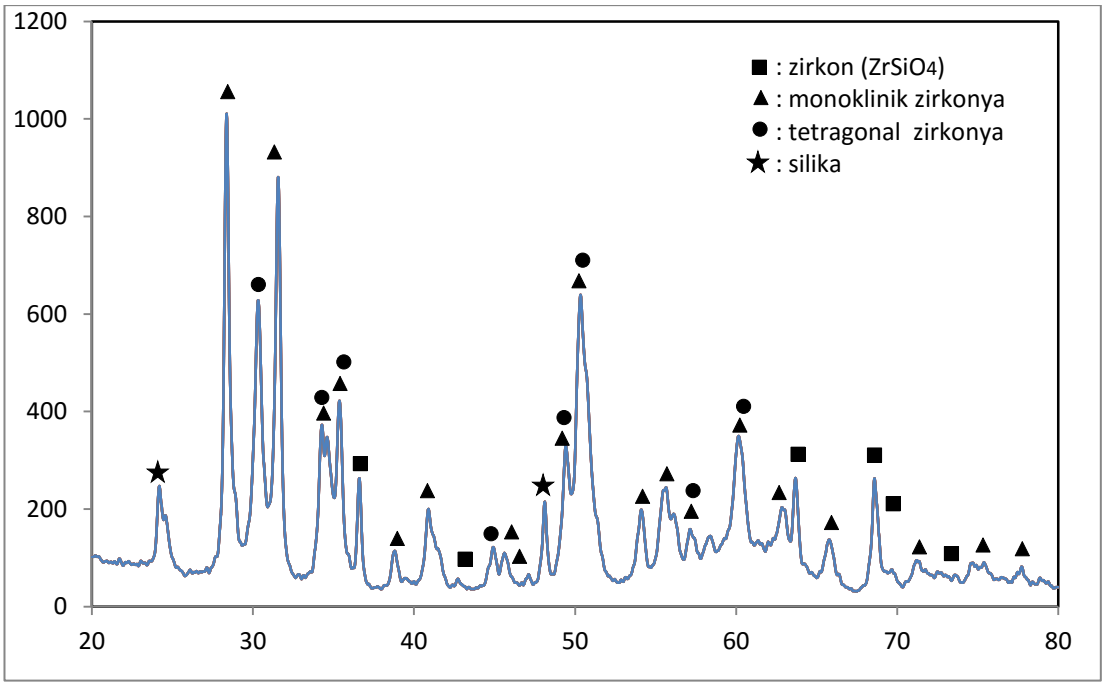


Çizelge 6.6 : Zirkonyum numunelerin ıslatma analizi sonuçları.



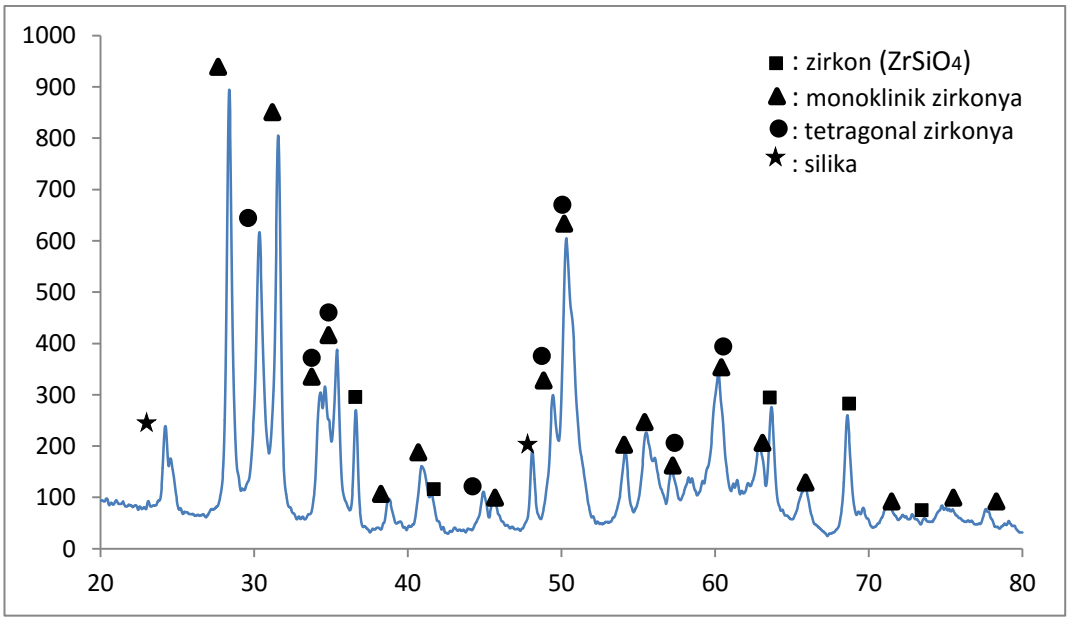
6.3 XRD Analizi

Yapılan XRD analizi sonucunda sodyumsilikatlı çözeltiyle kaplanan numunelerde yapıda monoklinik ve tetragonal zirkonya, zirkon ve az miktarda silika tespit edilmiştir. Şekil 6.8'da çözelti 1 ile kaplanan numunelerin yapılarındaki fazlar gösterilmektedir.



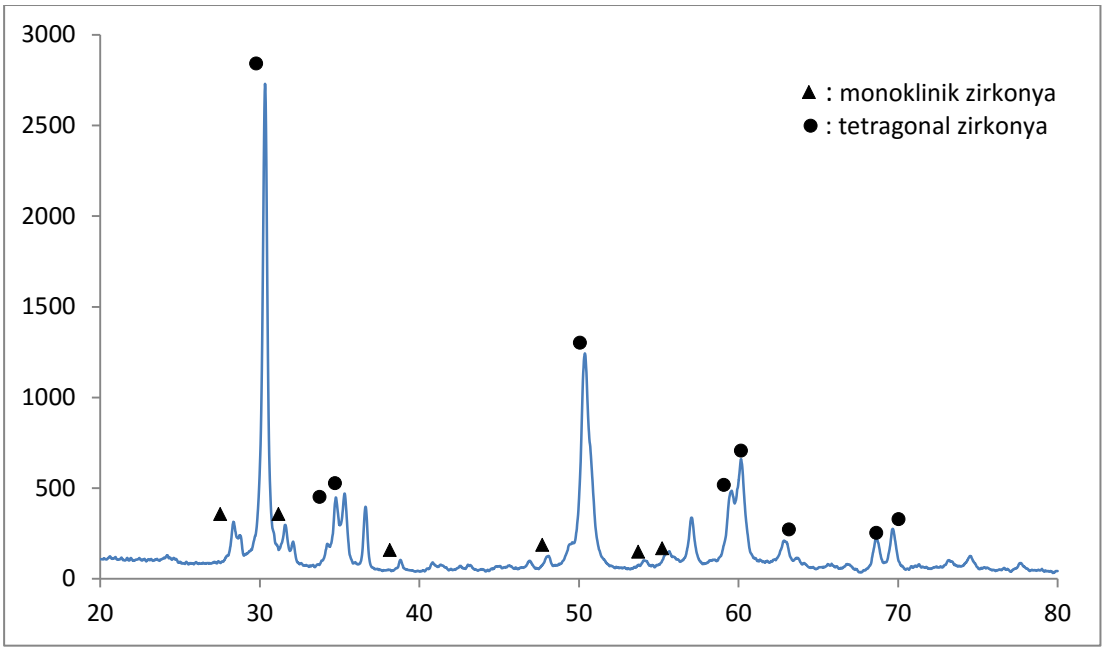
Şekil 6.8: MAO ile kaplanmış numunenin XRD analizi sonucu.

Gümüş ilave edilen numunelerde yapılan XRD incelemelerindei ise yine aynı fazlar tespit edilmiştir. Şekil 6.9'de çözelti 2 ile kaplanan numunelerin yapılarındaki fazlar gösterilmektedir. Çözeltiye gümüş çok az miktarda ilave edildiği için gümüş, XRD incelemelerinde saptanamamaktadır. Ancak EDS analizinde elementel olarak analiz edilimiştir.



Şekil 6.9: MAO yöntemiyle kaplanmış gümüş katkılı numunenin XRD analizi.

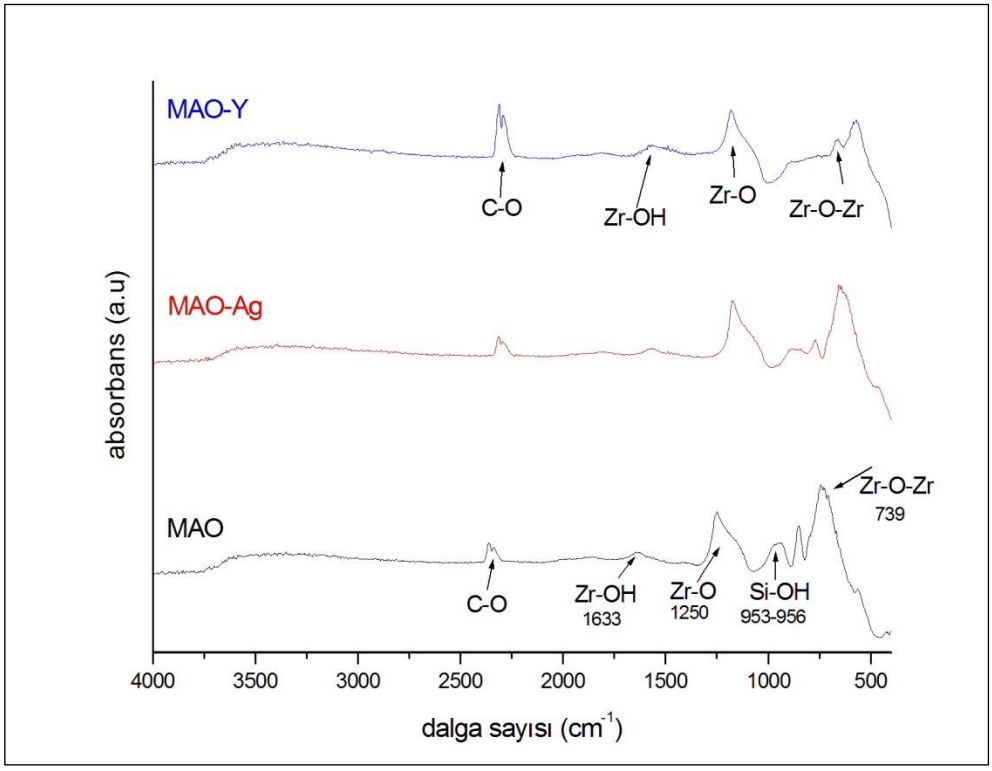
Yitriyum asetat ilave edilen numunelerde ise, tetragonal fazın arttığı gözlemlenmiştir.Bu çalışmada yitrium asetat ilave edilmesinin sebebi, kısmi stabilize zirkonyada oluşan tetragonal fazı arttırıp böylece kırılma tokluğunu arttırmaktır.



Şekil 6.10: MAO ile kaplanmış yitria katkılı numunenin XRD analizi.

6.4FT-IR Analizi

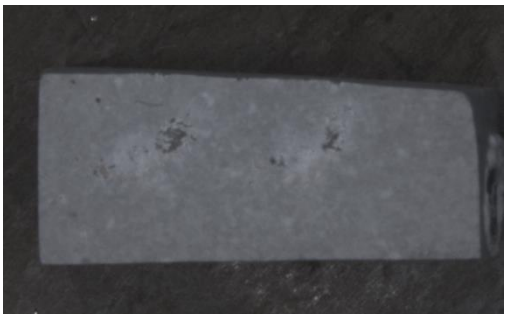
FT-IR analizi sonucunda yapıda Si-OH, Zr-O, Zr-OH, Zr-O-Zr ve C-O bağları gözlemlenmiştir. Yapıda görülen C-O bağının ortamdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözelti 1 ve 2 ile kaplanan numunelerde aynı pikler görülmüştür. Çözelti 3 ile kaplanmış numunede ise, Si-OH piklerinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin yüksek sıcaklık dolayısıyla dehidrasyon gerçekleştiği düşünülmektedir.



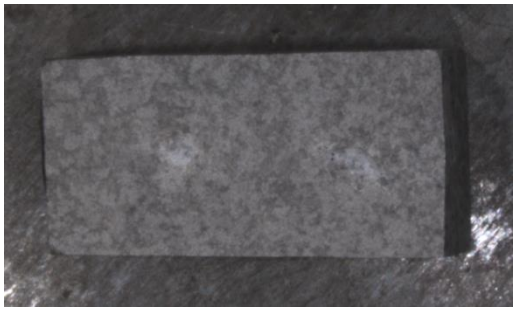
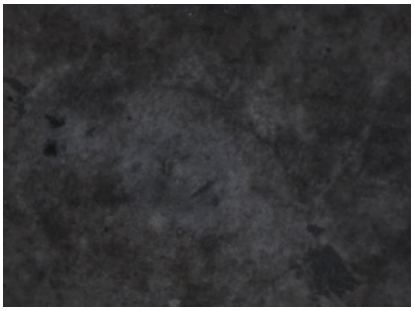
Şekil 6.11: MAO yöntemiyle kaplanmış numunlerin FT-IR analizi.

6.5 Yapışma Testi Analizi

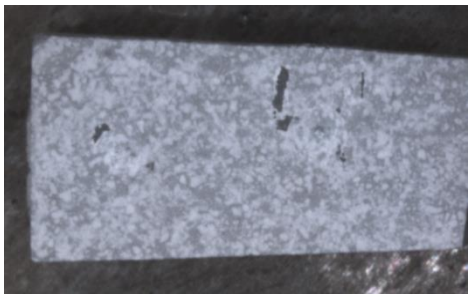
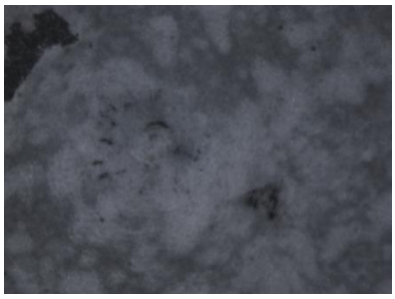
Yapılan Rockwell C testi sonucunda, kaplamaların yüzeye yapışmalarının iyi olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.12, 6.13 ve 6.14'te görüldüğü gibi yükün uygulandığı bölgede aşınma ve bir kısmında kalkma görülmektedir ancak altlık malzeme görülmemektedir. Bu da kaplamanın yüzeye çok iyi yapıştığını göstermektedir. En fazla deformasyon, sadece sodyum silikatlı çözeltiyle (çözelti 1) kaplanan numunede gözlemlennmiştir. Şekil 6.13'de gümüş ilaveli numuneye bakıldığında daha az aşınma ve deformasyon gözlemlenmiştir. Bunun ilave edilen gümüşün katkısı oluduğu düşünülmektedir.

MAO- 10X	MAO-50X
	

Şekil 6.12: MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin Rockwell C testi sonrası yüzey görüntüleri.

MAO-Ag- 10X	MAO-Ag-50X
	

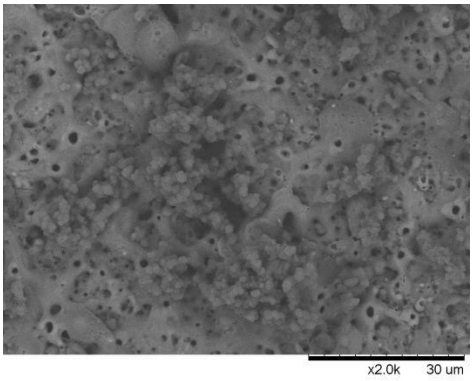
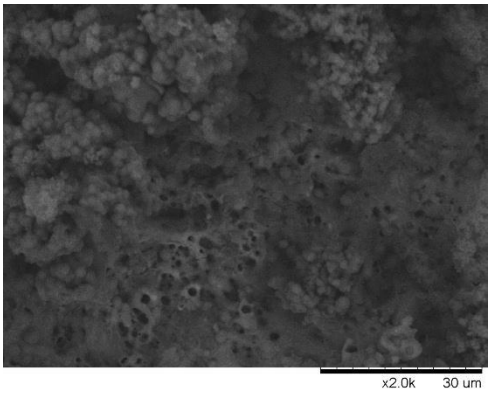
Şekil 6.13: MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin Rockwell C testi sonrası yüzey görüntüleri(Ag ilaveli).

MAO-Y- 10X	MAO-Y-50X
	

Şekil 6.14: MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin Rockwell C testi sonrası yüzey görüntüleri(Y ilaveli).

6.6 Biyo aktivite Testleri

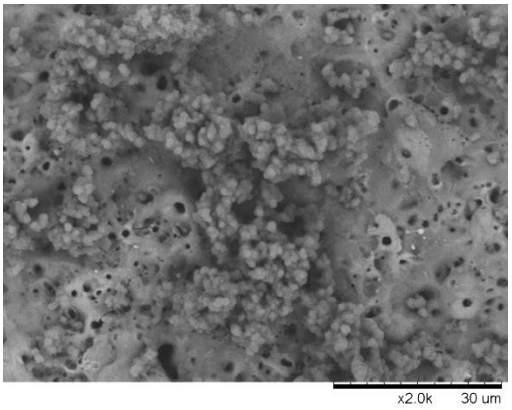
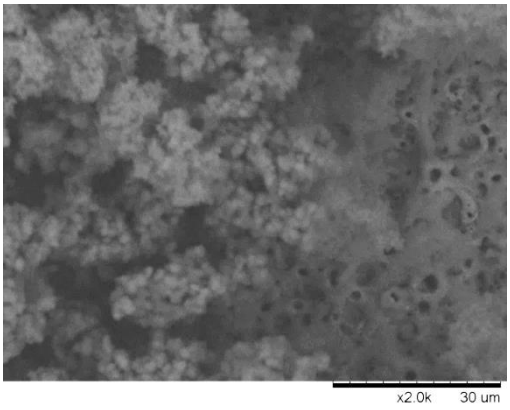
SBF çözeltisinde 1 ve 2 hafta boyunca bekletildikten sonra SEM'de yüzey morfolojisine bakıldığında kaplama üzerinde HA oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan EDS analizi sonucunda, kaplama yüzeylerinde Ca ve P tespit edilmiştir. Çözelti 2 (Ag ilaveli) ile kaplanan numunelerde daha homojen bir kaplama gözlemlenmiştir. Kaplama süresi arttıkça oluşan tabakanın kalınlaştığı görülmüştür.

MAO- 1 hafta	MAO- 2 hafta
	

Şekil 6.15: MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki yüzey morfolojileri.

Çizelge 6.7 : MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki EDS analizi.

Element	Kütlece Ağırlık % 1 hafta	Kütlece Ağırlık % 2 hafta
Silisyum	13.1	0.1
Sodyum	1.6	5.3
Zirkonyum	47.7	6.9
Fosfor	5.7	17.1
Kalsiyum	32	70.6

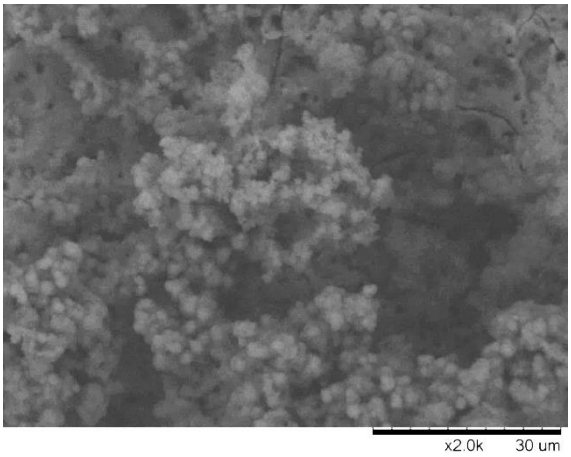
MAO-Ag- 1 hafta	MAO-Ag- 2 hafta
	

Şekil 6.16: MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki yüzey morfolojileri(Ag katkılı).

Çizelge 6.8 : MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF sonrası EDS analizi(Ag ilaveli).

Element	Kütlece Ağırlık % 1 hafta	Kütlece Ağırlık % 2 hafta
Silisyum	18.5	3.8
Sodyum	1.4	0.4
Zirkonyum	61.8	7.2
Fosfor	0.3	18.1
Kalsiyum	16.1	69.4

Şekil 6.15, 6.16 ve 6.17’de kaplama üzerinde HA fazlar çok net görülmektedir.2 hafta sonunda kaplama yüzeyinde yoğun bir HA oluştuğu için daha fazla bekletilmesine gerek duyulmamıştır.

MAO-Y- 2 hafta


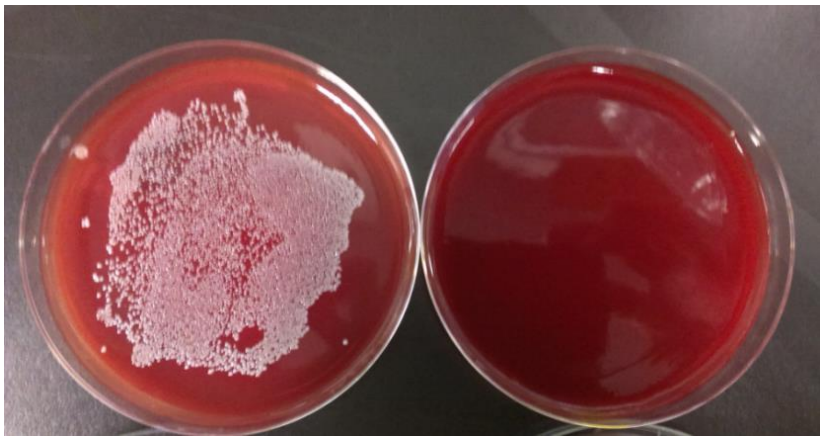
Şekil 6.17: MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletildikten sonraki yüzey morfolojileri(Y katkılı).

Çizelge 6.9 : MAO yöntemiyle kaplanmış numunelerin SBF sonrası EDS analizi (Y ilaveli).

Element	Kütlece Ağırlık % 2 hafta
Silisyum	13.2
Sodyum	0.9
Zirkonyum	8.8
Fosfor	18.9
Kalsiyum	58.2

6.7 Antibakteriyel Testler

Yapılan JIS testi sonucunda kontrol numunesi ve MAO yöntemiyle kaplanan gümüş ilaveli antibakteriyel numune kıyaslandığında bakterilerin tümünün öldüğü Şekil 6.14’de görülmektedir.



Şekil 6.18: JIS testi sonucu agar besiyeri üzerindeki bakteri kolonisi oluşumu(soldaki kontrol).

Yapılan çizik analizi sonucunda, Şekil 6.15'te görüldüğü gibi kontrol numunesinde $1{,}6 \times 10^4$ CFU/numune S.aureus bakterisi tespit edilmiştir. Ancak MAO yöntemi kullanılarak kaplanmış olan Ag ilaveli numunede yapılan çizik testi sonucuda da bakteri kolonisine saptanmamıştır.

Şekil 6.19: Çizik analizi bakteri koloni oluşumu (soldaki kontrol).

7. GENEL SONUÇLAR

Saf zirkonyum numunelerin yüzeyleri, mikro ark oksidasyon metodu kullanılarak poroz, pürüzlü, antibakteriyel ve biyo uyumlu oksit tabakasıyla kaplanmıştır. Bu çalışmada çıkarılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Oksit, homojen bir şekilde numune yüzeyine kaplanmıştır ve poroz ve pürüzlü bir oksit tabakası elde edilmiştir.
2. Yapılan XRD analizleri sonucunda çözelti 1 ve 2 ile kaplanan numunelerin morfolojisinin; zirkon, monoklinik ve tetragonal zirkonya olduğu görülmüştür. Kullanılan çözeltiye bağlı olarak monoklinik ve tetragonal yüzdeleri değişiklik göstermiştir. İlave edilen Yitria ile tetragonal zirkonya fazı arttırılmıştır.
3. Yapılan Rockwell C testi sonucunda oksitin numune yüzeyine iyi yapıştığı gözlemlenmiştir.
4. Yapılan SBF analizi sonucunda, numunenin yüzeyinde kalın bir biyomimetik apatit tabakası oluşmuş ve artan süreyle beraber bu tabaka kalınlaşmıştır.
5. İlave edilen gümüş sayesinde kaplama antibakteriyel özellik kazanmıştır. Genel EDS analizinde kütlece % 0,35 Ag bulunmasına rağmen yapılan antibakteriyel testi sonucunda bütün bakterilerin öldüğü görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **T. Hanawa, E.Masuhara, S. Ohkawa, S.Kondou, M.J.J. Ota.** (1992). Dent. Mater. 11 (469)

[2] **Boening K.W, Wolf B.H, Schmidt A.E, Kastner K, Walter M.H.** (2000). Clinical fit of Procera AllCeram crowmns. The Journal of Prosthetic Dentistry, 84, 419-424.

[3] **Ichikawa Y., Akagawa Y., Nikai H., Tsuru H.** (1992). Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo, J. Prosthet Dent, 68, 322-326.

[4] **Akagawa Y, Hosokawa R, Sato Y, Kamayama K.** (1998). Comparison between freestanding and toothconnected partially stabilized zirconia implnats after two years function in monkey, A clinical and histologic study, J. Prosthet Dent, 80, 551-558

[5] **Paital S., and Dahotre N. (**2009). Calcium phosphate coatings for bio-implant applications, Materials, performance factors and methodologies, Materials Science and Engineering R, 66, 1-70.

[6] **Li B., Liu X., Meng F., Chang J., and Ding C.,** (2009). Preparation and antibacterial properties of plasma sprayed nano-titania/silver coating, Materials Chemistry and Physics, **118**, 99-104.

[7] **Necula B., Fratila-Apachitei L., Zaat S., Apachitei I., and Duszczyk J.** (2009). In vitro antibacterial activity of porous TiO2-Ag composite layers against methicillin-resistant Staphylococcus, Acta Biomaterialia, **5**, 3573-3580.

[8]**Url-1** <http://www.chemistry.pomona.edu/chemistry/periodic_table/elements/zirconium/zirconium.htm>, alındığı tarih: 02.10.2015

[9] **Url-2** <https://www.americanelements.com/zr.html>alındığı tarih: 15.09.2015.

[10]**Url-3** <https://www.mineralseducationcoalition.org/minerals/zirconium alındığı tarih: 10.09.2015.

[11] **Geçkinli, A.** (1992). İleri Teknoloji Malzemeleri. İstanbul, Türkiye: İTÜ Matbaası.

[12] **Manicone, P. F., Iommetti, P. R. ve Raffaelli, L.** (2007). An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications, Journal of Dentistry, **35**, 819-826.

[13] **Helmer JD, Driskell TD.** (1969). Research on bioseramics, Symp on Use of Ceramic as Surgical Implants, South Carolina (USA), Clemson University

[14] **Piconni C, Maccauro G**. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomater, 20, 1-25.

[15] **Ardlin BI**. (2002). Transformation-toughened zirconia for dental inleys, crowns and bridges: chemical stability and effect of low- temperature aging on flexural strength and surface structure, Dent Mater, 18,590-595

[16] **Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle B.C.**. (2000). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 83; 461-487

[17] **Mochales C., Maerten A., Rack A., Cloetens P., Mueller W.D., Zaslansky P., Fleck C**. (2011). Monoclinicphase transfromations of zirconia based dental prosthesis, induced by clinically practiced surface manipulations, Acta Biomaterialia 7, 2994-3002

[18] **Casellas D., Cumbrera F. l., Sanches-Bajo F., Forsling W., Llanes L., Anglada M.** (2001). On the transformation toughening of Y-ZrO2 Ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures, Journal of European Ceramic Society, 21; 765-777

[19] **McLaren EA, Giordano RA.** (2005). Zirconia-Based Ceramics: Materials Properties, Esthetics and Layering Techniques of a New Veneering Porcelain, VM9. QDT, 99-111

[20] **Yılmaz Ş.** (2000). YSZ esaslı mühendislik seramiklerinin enjeksiyon döküm yöntemiyle üretim süreçlerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi; 69-73

[21] **Akagawa Y., Ichikawa Y., Nikai H, Tsuru.** (1993). Interface histology of unloaded and early I loaded partially stabilized zirconia endosseous implant in initial bone healing, J. Prosthet Dent,69, 599-604

[22] **Kisi, E. H. ve Howard, C. J.** (1998). Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation, Key Engineering Materials, 153-154, 1-36.

[23] **Blatz MB.** (2002). Long term clinical success of all ceramic posterior restorations, Quintessence Int. 33, 415-426

[24] **Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H.** (2001). Fracture resistance of lithium disilicate, alumina and zirconia based threeunit fixed partial dentures: a laboratory study. Int J Proshodont 14; 231-8

[25] **Malkoç Arslan M.,Sevimay M.** (2009). Protetik diş hekimliğinde zirkonyum ve kullanım alanları, Selçuk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 18;208-216

[26] **Kakehashi Y, Lüthy H, Naef R, Wohlwend A, Scharer P A.** (1998). New all ceramic post and core system: Clinical, technical, and in-vitro results. Int J Periodontics Restorative Dent, 18; 586-93

[27] **Hermann JS, Buser D, Schenk RK, Cochran DL, .** (2000). Crestal bone changes around titanium implants, A histometric evaluation of unloaded non-submerged and submerged implants in the canine mandible. J Periodontol, 71; 1412-24

[28] **Bianchi AE, Bosetti M, Dolci Jr G, Sberna MT, Sanfilippo F, Cannas M.** (2004). In vitro and in vivo follow-up of titanium transmucosal implants with a zirconia collar, Journal of Applied Biomaterials and Biomechanic, 2; 143-50

[29] **Kohal RJ, Klaus G, Strub JR.** (2006). Zirconia-implant-supported allceramic crowns withstand long-term load: a pilot investigation. Clinical Oral Implants Research 17; 565-71

[30] **Kohal RJ, Att W, Bachle M, Butz F.** (2006). Ceramic abutments and ceramic oral implants. 47; 224-43

[31] **Li J., Wan L, and Feng J.** (2004). Study on prepation of titania films for phptpcatalytic application by micro-arc oxidation, Solar Energy Materials and Solar Cells.

[32]**Özkara M.** (2009). 2024 Alüminyum alaşımının mikro ark oksidasiyon yötemiyle kaplanması ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[33] **Wang Y., Lei T., Jiang B., and Guo L.,** 2004, Growth microstructure and mechanical properties of micro arc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution, *Applied Surface Science*, 233, 258–267.

[34] **Yuanyuan Yan, Yong Han.** (2006), Structure and Bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films, State-Key Laboratuary for Mechanical Behaviour of Materials, China.

[35] **Yuanyuan Yan, Yong Han, Dichen Li, J. Huang, Qin Lian.** (2010), Effect of $NaAlO_2$ concentrations on microstructure and corroison resistance of $Al_2O_3/NaAlO_2$ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation, State-Key Laboratuary for Mechanical Behaviour of Materials, China.

[36] **Sandhyarani M, Prasadrao T, Rameshbabu N.** (2014), Role of electrolyte composition on structural, morphological and in-vitro biological properties of plasma electrolytic oxidation films formed on zirconium, Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology, India.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Sinem FİDAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Lüleburgaz/Kırklareli, 04 Mart 1990

E-Posta : sinemfdn@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği