

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Zn-Ag-Fe NANOKRİSTAL ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLKER EMİN DAĞ

AĞUSTOS 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Zn-Ag-Fe NANOKRİSTAL ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlker Emin DAĞ

DANIŞMAN: Doç. Dr. Barış AVAR

ZONGULDAK

Ağustos 2019

KABUL:

İlker Emin DAĞ tarafından hazırlanan “Zn-Ag-Fe Nanokristal Alaşımların Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 06/08/2019

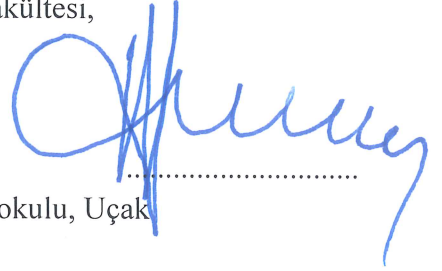
Danışman: Doç. Dr. Barış AVAR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



Üye : Prof. Dr. Baki HAZER

Kapadokya Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Uçak
Gövde Motor Bakım Bölümü



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Necati BAŞMAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Elektrik – Elektronik Mühendisliği Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../20....



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



İlker Emin DAĞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Zn-Ag-Fe NANOKRİSTAL ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlker Emin DAĞ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Barış AVAR

Ağustos 2019, 125 sayfa

Bu çalışmada, ileride implant ve stent malzemesi olarak kullanılmak üzere saf Zn, Zn-3Ag-xFe ($x=0, 1, 3, 5$) (ağ.%) nanokristal alaşımları mekanik öğütme/alaşımlama tekniği ile argon atmosferinde üretilmiştir. 5, 10 ve 20 saatlik öğütme işlemi sonrası elde edilen toz parçacıkların morfolojisi, boyutu ve yapısal değişimleri incelenmiştir. SEM analizi sonuçları, öğütme süresince başlangıç elementel toz parçacıklarının soğuk kaynaklanma mekanizmasıyla tabakalaştığını ve daha sonra gevrek kırılma ile parçalandığını göstermiştir. 20 saatlik öğütme sonrası elde edilen toz numunelerin EDX analizlerinden, yapıyı oluşturan elementlerin birbiri içerisinde homojen bir dağılıma sahip olduğu anlaşılmıştır. Lazer kırınımlı parçacık boyut analizi sonuçları; saf Zn tozlarının en iyi üniform dağılımına, Zn-3Ag-1Fe alaşımının ise en düşük homojenliğe sahip olduğunu göstermiştir. XRD analizlerinden alaşımların yapısında saf Zn fazının yanısıra $AgZn_3$ ve Fe_3Zn_{10} intermetalik fazlarının olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, toz parçacıklardaki kristalit boyutun artan öğütme süresine bağlı olarak azaldığı, örgü gerinimi değerlerinin ise plastik deformasyon sonucu attığı tespit edilmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Nanokristal tozların preslenip sinterlenmesi sonrasında alaşımların yoğunluk ve porozite değişiminin toz boyut dağılımı üniformluğuna bağlı olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, Zn-3Ag-5Fe alaşımının en yüksek sertliğe ve aşınma direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Hank's tuz çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda korozyon hızının en yavaş olduğu malzeme saf Zn olurken, Ag elementi ilavesiyle korozyon hızı artmıştır. Fe miktarının artmasıyla ise korozyon hızında düşüş meydana gelmiştir. Sitotoksite testleri sonucunda hücre canlılığının en yüksek olduğu alaşım Zn-3Ag-5Fe olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zn-esaslı alaşımlar, Nanokristal, Mekanik öğütme/alaşımlama, Biyomalzeme, Mekanik özellikler, Korozyon

Bilim Kodu:

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION OF Zn-Ag-Fe NANOCRYSTALLINE ALLOYS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

İlker Emin DAĞ

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology Engineering**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Barış AVAR

August 2019, 125 pages

In this study, pure Zn, Zn-3Ag-xFe ($x = 0, 1, 3, 5$) (wt%) nanocrystalline alloys for future use as implants and stent materials were produced under argon atmosphere by mechanical milling/alloying technique. The morphology, size, and structural changes of the powder particles for 5, 10 and 20 hours of milling were investigated. SEM analysis results showed that during the milling, the initial elemental powder particles were layered by cold welding mechanism and then broken by brittle fracture. From EDX analysis of the 20 h milled powder samples, it was understood that the elements constituting the alloy structure had a homogeneous distribution within each other. Laser diffraction particle size analysis results showed that the pure Zn powders had the best uniform distribution and Zn-3Ag-1Fe alloy had the lowest homogeneity. It was determined from XRD analysis that AgZn_3 and $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ intermetallic phases were formed in addition to pure Zn phase. However, it has been found that the crystallite size decreases with increasing milling time, and the lattice strain values increases as a result of plastic deformation.

ABSTRACT (continued)

After pressing and sintering the nanocrystalline powders, it was found that the density and porosity changes of the alloys depend on the uniformity of powder size distribution. In addition, Zn-3Ag-5Fe alloy has the highest hardness and wear resistance. As a result of the electrochemical tests in Hank's salt solution, the lowest corrosion rate was observed in pure Zn, and the corrosion rate increased with the addition of Ag element. Also, as the amount of Fe increased, the corrosion rate decreased. From the cytotoxicity test results, the Zn-3Ag-5Fe alloy was found to have the highest cell viability.

Keywords: Zn-based alloys, Nanocrystalline, Mechanical milling/alloying, Biomaterial, Mechanical properties, Corrosion

Science Code:

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminim boyunca yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen ve karşılaştığım her sorunda büyük bir özveri ile destek olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Barış AVAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.





İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 BİYOMALZEMELER	1
1.1.1 Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi	1
1.1.2 Biyomalzemelerin Kullanım Alanları.....	3
1.1.3 Biyomalzeme Karakteristikleri	6
1.1.4 Biyomalzemelerin Özellikleri.....	8
1.1.4.1 Fiziksel Özellikler	8
1.1.4.2 Kimyasal ve Biyolojik Özellikler.....	9
1.1.4.3 Mekanik Özellikler.....	11
1.2 BİYOMALZEME TÜRLERİ.....	15
1.2.1 Polimer Esaslı Biyomalzemeler.....	15
1.2.2 Seramik Esaslı Biyomalzemeler	17
1.2.3 Kompozit Esaslı Biyomalzemeler	18
1.2.4 Metal Esaslı Biyomalzemeler	21
1.3 BİYOBOZUNUR METALLER.....	26
1.4 BİYOBOZUNUR ÇİNKO ÜRETİM YÖNTEMLERİ	33
1.4.1 Döküm Yöntemi	33

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
1.4.2 Plastik Şekil Verme Teknikleri.....	34
1.4.3 Mekanik Öğütme/Alaşımılama.....	34
1.4.3.1 Alaşım Oluşum Mekanizması	34
1.4.3.2 Tozların Şekillendirilmesi ve Sinterleme	36
BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	39
2.1 BİYOBOZUNUR ÇİNKO ALAŞIM SİSTEMLERİNİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ HAKKINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	39
2.1.1 Zn-Mg Alaşımılari	39
2.1.2 Zn-Ag Alaşımılari.....	44
2.1.3 Zn-Fe Alaşımılari.....	48
2.1.4 Diğer Alaşım Sistemleri	50
2.2 ÇİNKO VE ALAŞIMLARININ BİYOBOZUNUM ÖZELLİKLERİ VE KOROZYON DAVRANIŞLARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	51
2.3 ÇİNKO VE ALAŞIMLARININ BİYOUYUMLULUĞU HAKKINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	56
BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	59
3.1 TOZ MALZEMELERİN ELDE EDİLMESİ	59
3.1.1 Mekanik Öğütme/Alaşımılama İşlemi Öncesi Metal Tozların Hazırlanması	59
3.1.2 Mekanik Öğütme/Alaşımılama.....	60
3.2 ÜRETİLEN TOZLARIN KARAKTERİZASYONU	61
3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi.....	61
3.2.2 Toz Boyut Analizi.....	61
3.2.3 X-ışını Difraksiyonu (XRD) Analizi	62
3.3 ÜRETİLEN TOZLARIN ŞEKİLLENDİRİLMESİ VE SİNERLENMESİ.....	63
3.3.1 Presleme Aşaması.....	63
3.3.2 Sinterleme	65
3.4 SİNERLENEN PELETLERİN KARAKTERİZASYONU	66

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
3.4.1 Yoğunluk ve Porozite Tayini.....	66
3.4.2 Mikroyapı ve Tane Boyut Analizleri.....	66
3.4.3 Mekanik Testler.....	68
3.4.3.1 Mikrosertlik Testi.....	68
3.4.3.2 Aşınma Testi.....	69
3.4.4 Elektrokimyasal Testler.....	70
3.4.5 İndirekt Sitotoksosite Testleri.....	72
BÖLÜM 4 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	73
4.1 ÜRETİLEN TOZLARIN KARAKTERİZASYONU.....	73
4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu/ Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM/EDX) Analizi.....	73
4.1.2 Toz Boyut Analizi.....	78
4.1.3 XRD Analizi Sonuçları.....	84
4.2 ÜRETİLEN PELETLERİN KARAKTERİZASYONU.....	93
4.2.1 Yoğunluk ve Porozite Tayini.....	93
4.2.2 Mikroyapı Analizleri.....	93
4.3 MEKANİK TESTLER.....	94
4.3.1 Mikrosertlik Testi.....	94
4.3.2 Aşınma Testleri.....	96
4.4 ELEKROKİMYASAL TESTLER.....	98
4.5 SİTOTOKSİSİTE TESTLERİ.....	100
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	103
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	125



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Diş implantı takılmış antik çağdan kalma Teotihuakan kadın iskeleti	2
Şekil 1.2 a) Mg esaslı ön çapraz bağ arayüz vidaları, b) Mg kelepçeler, c) ön çapraz bağ tedavisi için greft uygulamasında Mg vida ve kelepçelerin ortopedik olarak tedavide kullanımı	4
Şekil 1.3 Alümina esaslı seramik kalça implantı	4
Şekil 1.4 Nitinol (Ni-Ti) alaşımından yapılmış a) damar Stenti b) anevrizma Kelepçesi	4
Şekil 1.5 3 boyutlu yazıcı ile üretilmiş nanokompozit PLA/HA doku iskeleleri.....	5
Şekil 1.6 a) Yapay kornea ve b) göz içi lensleri.....	5
Şekil 1.7 Diş uygulamalarında dolgu malzemesi olarak kullanılan çeşitli biyoseramik malzemeler.....	6
Şekil 1.8 a) Diş kökü implantı ve b) yapay diş etleri	6
Şekil 1.9 Biyomalzemelerin karakteristikleri.....	7
Şekil 1.10 a) Zr diş implantı, b) çeşitli Al ₂ O ₃ biyomalzemeler ve c) HA kaplanmış Ti-6Al-4V implant	8
Şekil 1.11 a) Bazı metallerin sitotoksiklikleri ve b) polarizasyon direnciyle biyoyumluluk arasındaki ilişki.....	11
Şekil 1.12 Metal, teknik seramikler, kompozitler, ve fiber takviyeli plastiklerin kemik ile olan a) rijitlik, b) mukavemet ve c) kırılma tokluğu özelliklerinin karşılaştırılması	14
Şekil 1.13 Biyomalzeme türleri	15
Şekil 1.14 Seramik malzemelerin vücut içindeki klinik uygulamaları	18
Şekil 1.15 Takviye fazlarının özelliklerini etkileyen parametreler	19
Şekil 1.16 Kompozit takviye malzemelerin farklı şekilleri ve matris içinde bunların yönelimi; a) sürekli fiberler, b) kısa ve rastgele yönelmiş fiberler, c) yönelmiş kısa fiberler, d) iki yönlü, e) küresel partiküller ve f) pulsu şekildediler	19
Şekil 1.17 Kompozit malzemelerin vücut içindeki bazı klinik uygulamaları	21
Şekil 1.18 Bir hastada hasara uğramış paslanmaz çelik implantın radyografik görüntüsü	22
Şekil 1.19 a) Paslanmaz çelik implantların hasara uğrama sebepleri ve b) farklı anatomik pozisyonlardaki paslanmaz çelik implantların hasara uğrama yüzdesi	23
Şekil 1.20 Polimer malzemelerdeki şekil hafızası etkisi.....	24

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.21 Çeşitli Nitinol (NiTi) stentler/ filtreler; (a) Simon Nitinol Filtre (SNF), FDA onaylı 1990, (b) G2 (Bard Peripheral Vascular), FDA'den 2005'de kalıcı kullanımı onaylandı 2008'de de çıkarılabilir kullanım için onay aldı, (c) OptEase, 2002'de kalıcı kullanımı onaylandı 2004'de de çıkarılabilir kullanım için onay aldı, (d) SafeFlo, 2008'de kalıcı kullanımı onaylandı, (e) Option, (f) Vena Tech LP, FDA onaylı 2001 ve (g) Biliary stent, FDA onaylı 1999.....	25
Şekil 1.22 Metal malzemelerin vücut içindeki bazı klinik uygulamaları.....	26
Şekil 1.23 Biyobozunur metallerin bozunum mekanizması.....	28
Şekil 1.24 Biyobozunur metalik implant örnekleri	29
Şekil 1.25 Biyobozunur metal stent uygulamaları için ideal mekanik özellikler. Stent 6-8 ay süreyle damarın kendini tekrar modelleyebilmesi için korumalıdır. Aynı zamanda ortopedik implantlarda bu süre en az 3-6 ay olmalıdır	30
Şekil 1.26 Biotronik firmasının geliştirilen ticari biyobozunur Mg stent.....	31
Şekil 1.27 Yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemi.....	35
Şekil 1.28 Mekanik alaşımlama sırasında metal tozlarının öğütme süresine bağlı olarak alaşım oluşturma miktarı	35
Şekil 1.29 Öğütme süresine bağlı olarak ikili alaşım sisteminde kafes parametresinin (katı çözünürlük) değişimi	36
Şekil 1.30 Mekanik alaşımlama ile üretilen tozların basınçla sıkıştırılmasının şematik olarak gösterimi	36
Şekil 1.31 Sıkıştırma basıncı ve yoğunluk arasındaki ilişki.....	37
Şekil 1.32 Tozların presleme ve sinterleme sonrası paketlenme şekli.....	38
Şekil 2.1 Daha önce çalışılan bazı Zn alaşım sistemleri	39
Şekil 2.2 Zn-Mg ikili alaşım sistemi	40
Şekil 2.3 Dökülmüş haldeki a) Zn-0.15 Mg, b) Zn-0.5 Mg, c) Zn-1 Mg ve d) Zn-3Mg alaşımları.....	41
Şekil 2.4 Sıcak ekstrüzyonla 250 °C'de üretilmiş Zn-0.5 Mg alaşımı	42
Şekil 2.5 % 60 oranında plastik şekil değiştirmiş Zn-0.5 Mg alaşımında metal/intermetalik ara yüzeyinde mikro çatlak başlangıcı.....	42
Şekil 2.6 Zn-Ag ikili faz diyagramı	45
Şekil 2.7 Döküm sonrası a) Zn, b) Zn-2.5Ag, c) Zn-5Ag ve d) Zn-7Ag mikroyapısı.	46
Şekil 2.8 410 °C'de ısı işleme tabi tutulmuş a) Zn-7Ag 6 saat işlem sonrası b) Zn-7Ag 12 saat işlem sonrası c) Zn-2.5 Ag 6 saat işlem sonrası ve d) Zn-5Ag 6 saat işlem sonrası	46
Şekil 2.9 Döküm halindeki Zn, Zn-Mg ve Zn-Ag alaşımlarının mikrosertlik değerleri (HV)	47
Şekil 2.10 Zn-Fe faz diyagramı.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.11 a)Saf Zn b,c)Zn-1.3 Fe 1 numara ile gösterilen kısım Zn matriks 2 numaralı kısım FeZn ₁₁ intermetalik bileşiği	49
Şekil 2.12 Çinkonun in vivo bozunum mekanizmasının şematik gösterimi; a) ve b) ilk 3 aydaki endotelizasyon, c) ve d) implantasyondan sonra 3-12 ay arasındaki korozyon reaksiyonları	52
Şekil 3.1 Mekanik öğütme/alaşımlama işlemi öncesi alaşımı oluşturan elementlerin hazırlandığı eldivenli kutu (glovebox) sistemi.	60
Şekil 3.2 a) Öğütme işlemi öncesindeki paslanmaz çelik hazneler, b) Retsch PM-400 cihazı ve c) mekanik alaşımlama işlemi sonrası çelik hazne.....	60
Şekil 3.3 Quanta 450 FEG SEM cihazı.....	61
Şekil 3.4 Malvern Mastersizer 3000 cihazı.	62
Şekil 3.5 Panalytical Empyrean marka XRD cihazı.	63
Şekil 3.6 a) Tozların sıkıştırma prensibi ve b) sıkıştırma için kullanılan kalıp.	64
Şekil 3.7 Tozların sıkıştırıldığı 20 ton kapasiteli pres.....	64
Şekil 3.8 Sinterleme işleminin gerçekleştirildiği Protherm marka tüp fırın	65
Şekil 3.9 Sinterleme sonrası elde edilen peletler.....	65
Şekil 3.10 a) Metcon Ecopress 50 marka sıcak kalıplama cihazı ve b) Metcon Forcipol marka otomatik zımparalama/parlatma cihazı.....	67
Şekil 3.11 Numunelerin görüntülerinin alındığı Leica marka optik mikroskop.	67
Şekil 3.12 ASTM tane boyut numarası, ortalama tane çapı ve mm ² başına düşen tane sayısı arasındaki ilişki.....	68
Şekil 3.13 a) Elmas ucun numuneye batmasıyla oluşan miroyapı görüntüsü ve b) Shimadzu marka mikrosertlik cihazı.	69
Şekil 3.14 Aşınma testinin gerçekleştirildiği Tribotechnic marka pin-on disk cihazı.	69
Şekil 3.15 Lineer aşınma testinin şematik gösterimi.....	70
Şekil 3.16 Elektrokimyasal korozyon testi için hazırlanan deney düzeneği.	71
Şekil 4.1 Saf Zn tozlarının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.	74
Şekil 4.2 Zn-3Ag alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.	75
Şekil 4.3 Zn-3Ag-1Fe alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.....	75
Şekil 4.4 Zn-3Ag-3Fe alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.....	76
Şekil 4.5 Zn-3Ag-5Fe alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.....	76
Şekil 4.6 Zn-3Ag alaşımının 20 saat öğütme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.....	77
Şekil 4.7 Zn-3Ag-1Fe alaşımının 20 saat öğütme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.....	77
Şekil 4.8 Zn-3Ag-3Fe alaşımının 20 saat öğütme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.....	78
Şekil 4.9 Zn-3Ag-5Fe alaşımının 20 saat öğütme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.10 20 saat süreyle öğütülmüş a) saf Zn, b) Zn-3Ag, c) Zn-3Ag-1Fe, d) Zn-3Ag-3Fe ve e) Zn-3Ag-5Fe tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri.....	79
Şekil 4.11 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen saf Zn tozlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.....	81
Şekil 4.12 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.	82
Şekil 4.13 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag-1Fe toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.....	83
Şekil 4.14 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag-3Fe toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.....	84
Şekil 4.15 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag-5Fe toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.....	84
Şekil 4.16 Saf Zn tozlarının farklı öğütme süreleri sonrası XRD grafikleri.	86
Şekil 4.17 Parçacık boyutu ile kristalit boyutun karşılaştırılması	86
Şekil 4.18 Öğütme süresince saf Zn tozlarının kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişim.....	87
Şekil 4.19 Zn-3Ag alaşımının farklı öğütme süreleri sonrası; a) $2\theta=20^{\circ}-90^{\circ}$ ve b) $2\theta=35.6^{\circ}-37.6^{\circ}$ arasındaki XRD grafikleri.	88
Şekil 4.20 Öğütme süresince Zn-3Ag alaşımının kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişim.....	89
Şekil 4.21 Zn-3Ag-xFe a) x=1, b) x=3 ve c) x=5 alaşımlarının farklı öğütme süreleri sonrası XRD grafikleri.....	90
Şekil 4.22 Öğütme süresince Zn-3Ag-xFe a) x=1, b) x=3 ve c) x=5 alaşımlarının kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişimler.....	92
Şekil 4.23 Elde edilen peletlerin 100x büyütmede mikroyapı görüntüleri.	94
Şekil 4.24 Sertlik ölçümü sırasında uygulanan yükün malzemelerin yüzeyinde oluşturduğu izlerin görüntüsü.	95
Şekil 4.25 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin Vickers sertlik değerleri.	96
Şekil 4.26 Çizgisel aşınmaya uğrayan Zn ve Zn-3Ag-xFe (x=0, 1, 3, 5)'ye ait aşınma profilleri.	97
Şekil 4.27 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin spesifik aşınma katsayısı değişimi.....	98
Şekil 4.28 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin Tafel eğrileri.....	99
Şekil 4.29 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin korozyon hızları.....	100
Şekil 4.30 MC3T3 hücre hattındaki numunelerin indirekt sitotoksitesisi. Numuneler, 1 gün boyunca hücre kültürü ortamında inkübe edilmiştir. Örnek ekstrakt dolaylı sitotoksitesiyi değerlendirmek için MTT testi kullanılmıştır. Değerler ortalama SEM'dir; n = 2; * p <0.005, ** p <0.05.	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Biyomalzeme grupları için farklı tanımlamalar	1
Çizelge 1.2 Yıllara göre biyomalzemelerin gelişimi.....	3
Çizelge 1.3 Genel metalik implantlarda meydana gelen korozyon tipleri	9
Çizelge 1.4 Bazı metalik implant malzemeleri ve kortikal kemiğin mekanik özellikleri.....	11
Çizelge 1.5 Kalça implantlarında farklı malzeme çiftleri için aşınma ile meydana gelen yıllık malzeme kaybı.....	12
Çizelge 1.6 Çeşitli aktiviteler sonucu omurlar arasına etkiyen kuvvetler.....	13
Çizelge 1.7 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan doğal ve sentetik polimerler	16
Çizelge 1.8 Sert doku uygulamalarında kullanılan polimerlerin mekanik özellikleri.....	17
Çizelge 1.9 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan seramikler	17
Çizelge 1.10 Fiber veya partikül şeklinde kullanılan bazı biyokompozit malzeme takviyelerinin fiziksel özellikleri.....	20
Çizelge 1.11 Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve titanyumun avantaj ve dezavantajları	25
Çizelge 1.12 Biyobozunur metal tasarlarken dikkat edilmesi gereken spesifik kriterler.....	30
Çizelge 1.13 Mg, Fe ve Zn'nin biyobozunur metalik malzeme olarak avantaj ve dezavantajları.....	33
Çizelge 2.1 Literatürdeki saf Zn ve Zn-Mg alaşımlarının üretim yöntemi ve alaşım kompozisyonuna göre mekanik özelliklerinin değişimi.....	43
Çizelge 2.2 Literatürde yapılan Zn-Ag çalışmaları.....	48
Çizelge 2.3 Zn-Fe faz diyagramında oluşabilecek bazı fazlar ve sertlik değerleri	48
Çizelge 2.4 Literatürdeki Zn-Fe esaslı biyobozunur alaşım sistemleri.....	50
Çizelge 2.5 Zn ile diğer alaşım elementleri ile yapılan bazı çalışmalar ve mekanik özellikler	50
Çizelge 2.6 Çinko ve alaşımlarının biyobozunur davranışları.	54
Çizelge 3.1 Mekanik öğütme/alaşımlama için hazırlanan alaşım elementleri ve miktarları.	59
Çizelge 3.2 Polarizasyon testlerinde kullanılan Hank's çözeltisi bileşimi.....	71
Çizelge 4.1 Elde edilen peletlerin gerçek yoğunluk değerleri.	93
Çizelge 4.2 Elde edilen peletlerin teorik yoğunluk değerleri ve yüzde porozite miktarları.....	93
Çizelge 4.3 Elde edilen peletlerin ASTM tane boyut numaraları ve ortalama tane çapı değerleri.....	94



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

ph	: Hidrojen kuvveti
%	: Yüzde
atm	: Atmosfer
°	: Derece
°C	: Celcius cinsinden derece
GPa	: Gigapaskal
µm	: Mikrometre
kg	: Kilogram
MPa	: Megapaskal
N	: Newton
ε	: Epsilon
cm	: Santimetre
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
mg	: miligram
V	: Volt
dk	: Dakika
α	: Alfa
mm	: milimetre
µg	: mikrogram
β	: Beta
η	: Eta
Γ	: Gamma
δ	: Delta
ζ	: Zeta
i_{corr}	: Korozyon akım yoğunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

E_{corr}	: Korozyon potansiyeli
μA	: Mikroamper
EW	: Eşdeğer ağırlık
A	: Yüzey alanı
CR	: Korozyon hızı
g	: Gram
K	: Korozyon sabiti, biçim faktörü
t	: Zaman
W	: Ağırlık kaybı
ρ	: Yoğunluk (ro)
nm	: Nanometre
rpm	: Dakika başına dönme sayısı
kV	: Kilovolt
s	: Saniye
λ	: Dalga boyu (lamda)
% ε	: Porozite
d	: Yoğunluk
m	: Kütle
n_a	: mm ² başına düşen tane sayısı
d	: Vickers testi sonrası köşegen ortalaması
F	: Normal yük
k_i	: Spesifik aşınma katsayısı
m	: Metre
mV	: Milivolt
s	: Aşınma mesafesi
v	: Hacim
V_i	: Aşınma hacmi
μL	: Mikrolitre
ml	: Mililitre
D_v	: Parçacık boyut dağılımı
D	: Kristalit boyut
β_{hkl}	: Yarı yükseklikteki tam genişlik değeri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

β_{obs}	: Analiz edilen numunenin tam genişlik değeri
β_{std}	: Standart bir numunenin tam genişlik değeri
θ	: X-ışını ile oluşturulan pikin yansıma açısı
ε	: Örgü gerinimi

KISALTMALAR

Al	: Alüminyum
Al₂O₃	: Alümina
Ar	: Argon
ASTM	: Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
C₁₈H₃₆O₂	: Stearik asit
C₂H₄	: Polietilen
Ca	: Kalsiyum
CaCl₂	: Kalsiyum klorür
Cl	: Klor
CO₂	: Karbondioksit
CoCrMo	: Kobalt-Krom-Molibden
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
Ekst.	: Ekstrüzyon
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
Fe	: Demir
FEG	: Alan emisyon tabancası
FWHM	: Yarım maksimumdaki tam genişlik
H	: Hidrojen
H₂O	: Su
HCl	: Hidroklorik asit
ICSD	: İnorganik kristal yapı veritabanı
ISO	: Uluslararası standardizasyon kurumu
KCl	: Potasyum klorür

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KH₂PO₄	: Potasyum fosfat monobasic
Li	: Lityum
M.Ö.	: Milattan Önce
MC3T3	: Preosteoblast
Mg	: Magnezyum
MgCl₂.6H₂O	: Magnezyum klorür
MgSO₄.7H₂O	: Magnezyum sülfat
Mn	: Mangan
MR	: Manyetik rezonans görüntüleme
MTT	: Mitokondriyal aktivite testi
Na	: Sodyum
Na₂HPO₄	: Sodyum fosfat dibasic
NaCl	: Sodyum klorür
NaHCO₃	: Sodyum bikarbonat
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
Ni-Ti	: Nitinol
O	: Oksijen
OH	: Hidroksit
P	: Fosfor
PBS	: Fosfat tamponlu tuz çözeltisi
PEEK	: Polietereterketon
PEG	: Polietilenglikol
PETP	: Polietilenteraftalat
PLA/HA	: Polilaktik asit/Hidroksiapatit
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PTFE	: Politetrafloretillen
SBF	: Yapay vücut sıvısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SF₆	: Kükürthekzaflorür
Si	: Silisyum
SLM	: Seçici lazer ergitme

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Sn	: Kalay
Sr	: Stronsiyum
Ta	: Tantal
Ti	: Titanyum
Ti-6Al-4V	: Titanyum-6Alüminyum-4Vanadyum
TiO₂	: Titanyumoksit
UHMWPE	: Yüksek molekül ağırlıklı polietilen
vd.	: Ve diğerleri
W	: Volfram
XRD	: X ışınları kırınımı
Y	: İtiryum
Zn	: Çinko
Zn(OH)₂	: Çinko hidroksit
ZnO	: Zinkit
Zr	: Zirkonyum



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 BİYOMALZEMELER

1.1.1 Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi

Biyomalzemelerin tanımı kimya, malzeme bilimi ve biyoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak yıllara göre farklılık göstermiştir. En eski resmi tanımlamalardan biri Clemson Üniversitesi - Biyomalzeme Bölümü tarafından 1976 yılında “Canlı sistemler içinde implantasyon veya dokuyla etkileşim için tasarlanmış sistemsel veya farmakolojik inert bir madde” olarak betimlenmiştir [1]. Biyomalzemeler yapay organlar, iyileştirici malzemeler veya doğal vücut dokularının yerine kullanılacak implantlar şeklinde olabilirler. 1986 yılında Avrupa Biyomalzeme Topluluğu Çizelge 1.1’de gösterildiği şekliyle biyomalzeme gruplarını tanımlamıştır.

Çizelge 1.1 Biyomalzeme grupları için farklı tanımlamalar [2, 3].

Kavram	Tanımlama
Biyomalzeme	Canlı olmayan, medikal bir alette kullanılan ve biyolojik sistemlerle etkileşime geçmesi istenen malzemelere denir.
İmplant	Epitel dokunun altına tamamen veya kısmen gömülmüş, vücut içine yerleştirilmiş bir veya daha fazla malzemedan yapılmış herhangi bir tıbbi alete verilen isimdir.
Protez	Vücudun uzuv, organ veya dokusunun yerine geçen herhangi bir alettir.
Yapay Organ	Vücuttaki herhangi bir organın fonksiyonunu kısmen veya tamamen üstlenen herhangi bir medikal alettir.

Biyomalzeme üretimi ve kullanımı her ne kadar yeni bir disiplinlerarası çalışma alanı gibi gözükse de uygulamaları binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Mısır mumyaları üzerinde tespit edilen gözlük camları, metal burunlar ve fildişleri bunlara iyi birer örnektir. Antik Teotihuakandan (Meksika) 1600 yıllık bir 35-40 yaşlarında kadın iskeleti incelenildiğinde

mineral taşlarından dişlerin eksik dişler yerine Şekil 1.1’de gösterildiği gibi yapay diş olarak kullanıldıkları tespit edilmiştir.



Şekil 1.1 Diş implantı takılmış antik çağdan kalma Teotihuakan kadın iskeleti [4].

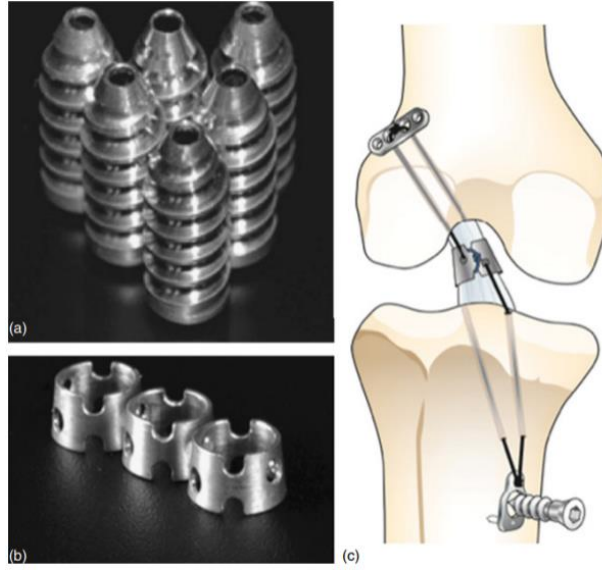
Benzer olarak M.Ö. yıllarda dizayn edilip 19. Yüzyılın ortalarına kadar kullanılmış olan insan vücuduna implante edilmiş bronz ve bakır kemik implantları eski çağlardan bu yana biyomalzeme kullanımına örnek olarak gösterilebilir. Altının, dişçilik alanında biyomalzeme olarak kullanımı M.Ö. 2000 yılına kadar giderken Hipokrat yazılarında altın tellerle dikilen yaralardan bahsetmektedir. 1880’li yıllarda ortopedi alanında kullanılan kadavra kemikleri ve fildişi de biyomalzeme sınıfına dâhil edilebilir [1]. Farklı tip biyomalzemelerin yıllara göre gelişimi ve kullanımı Çizelge 1.2’de verilmiştir. İlgili çizelgeden görülebileceği üzere ilk kullanılan biyomalzemeler korozyona uğramayan altın ve platin gibi metalik biyomalzemelerdir. 1940’lardan itibaren kontrollü polimerizasyon ve bazı kimyasallar sayesinde elastik ve camsı yapı özellikleri kazandırılmış polimerik implantlar, biyomalzeme olarak kullanılabilir hale gelmiştir. Özellikle karbon esaslı kompozit malzemeler inert özelliklere sahip olmaları dolayısıyla kanla temas eden uygulamalar için oldukça önemli hale gelmişlerdir. Tamamen implante edilebilir kalp, 1980’lerde polikarbonat gövde, pirolitik karbon kalp kapakçığı, paslanmaz çelik kapakçık çerçevesi, PETP kapakçık kelepçeleri gibi birçok malzemenin birleşmesiyle üretilmiştir. 1990’lı yıllara gelindiğinde doku mühendisliği uygulamalarında ilk biyobozunur malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Son 10 yılda ise yüzey fonksiyonelleştirmesi, ilaç salınımı ve daha önce elektronik endüstrisinde kullanılan yüzey görüntüleme teknikleriyle birlikte nanoboyutlu biyomalzemeler ve nanoteknolojik yaklaşımlar ağırlık kazanmıştır.

Çizelge 1.2 Yıllara göre biyomalzemelerin gelişimi [1].

Yıl	Uygulama	Geliştiren
M.Ö. 600	Burun rekonstrüksiyonu	Shushruta
18. yüzyıldan 19. yüzyıla kadar	Demir, altın, gümüş ve platin teller ve çivilerin kemik kırıklarının stabilizasyonunda kullanımı	-
1860-1870	Cerrahi işlemlerde sterilizasyon başlangıcı	J. Lister
1893-1912	Paslanmaz çelik çivi ve plakaların kemik kırık tedavisinde kullanılmaya başlaması	W. A. Lane
1912	Korozyona dayanıklı vanadyum paslanmaz çeliğinin tıbbi uygulamalarda kullanılmaya başlaması	W. D. Sherman
1926	Femur boynu kırığı tedavisinde ilk kez vidaların kullanılmaya başlaması	E. W. Hey-Groves
1926	Molibden içeren korozyona uğramayan alaşımların geliştirilmesi	M. Z. Large
1931	Metil çivilerin femur boynu kırığında kullanılmaları	M. N. Smith-Petersen
1936	Vitalyum paslanmaz çeliği alaşımlarının geliştirilmesi	C. S. Venable W. G. Stuck
1938	İlk kalça protezi takılması	P. Wiles
1946	Kalça protezinde uygun mekanik özelliklere sahip polimerlerin kullanımı	J. Judet,R. Judet
1952	Damar greftlerinin tekstil malzemeleriyle kullanımı	A. B. Voorhees, A. Jaretza, A. H. Blackmore
1953	Damariçi balon uygulamaları	A. Kantrowitz
1958	Akrilik kemik dolgusunun kalça protezinde kullanımı	J. Charnley
1960	Kalp kapakçığı uygulaması	A. Starr M. I. Edwards
1980'ler	Yapay kalp uygulamaları	W. J. Kolff et al.
1980'ler	Bilgisayar kontrollü aletler, elektrotlar, akıllı malzemeler	
1990'lar	Doku mühendisliği, yapay doku ve organların geliştirilmesi	
2000 ve sonrası	Nanobiyomalzemeler	

1.1.2 Biyomalzemelerin Kullanım Alanları

Günümüzde metal, seramik, polimer veya kompozit bileşimli biyomalzemeler birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Ortopedik alanda kalça, diz, omuz, el ve bilek implantı olarak kullanılan biyomalzemelerin bazı uygulamaları Şekil 1.2 ve 1.3'de gösterilmiştir.

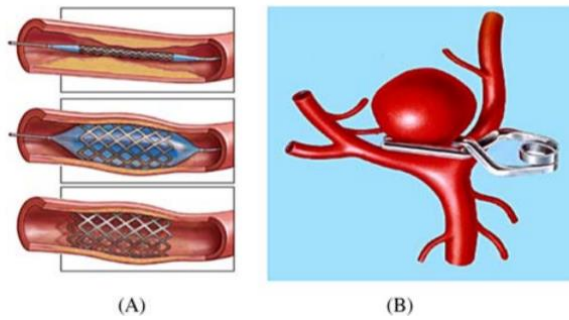


Şekil 1.2 a) Mg esaslı ön çapraz bağ arayüz vidaları, b) Mg kelepçeler, c) ön çapraz bağ tedavisi için greft uygulamasında Mg vida ve kelepçelerin ortopedik olarak tedavide kullanımı [5].



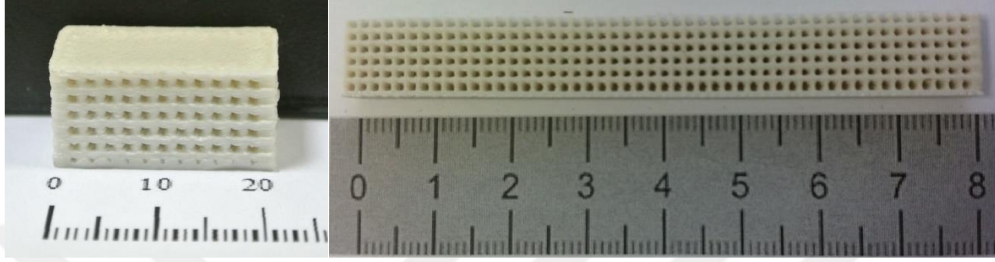
Şekil 1.3 Alümina esaslı seramik kalça implantı [6].

Kardiyovasküler alanda ise stent, stent greftleri, yapay kalp kapakçığı gibi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler Şekil 1.4’de belirtilmiştir.



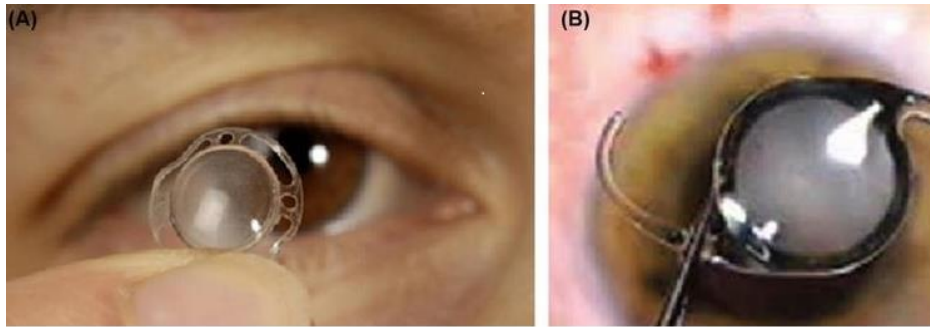
Şekil 1.4 Nitinol (Ni-Ti) alaşımından yapılmış a) damar Stenti b) anevrizma Kelepçesi [7].

Doku mühendisliği iskeleleri (scaffold), son zamanlarda 3-boyutlu yazıcı teknolojisinin gelişimiyle önem kazanmış, arzu edilen yapısal geometriye sahip malzemelerin üretilebilmesine imkân sağlamıştır. Bu biyomalzemeler hem doku iyileşimi hem de yük taşıma için mekanik destek vazifesi gören yapılar olarak kullanılabilirler. Şekil 1.5’de nanokompozit PLA/HA malzemeden 3 boyutlu yazıcı ile farklı büyüklüklerde üretilmiş doku iskeleleri görülmektedir.



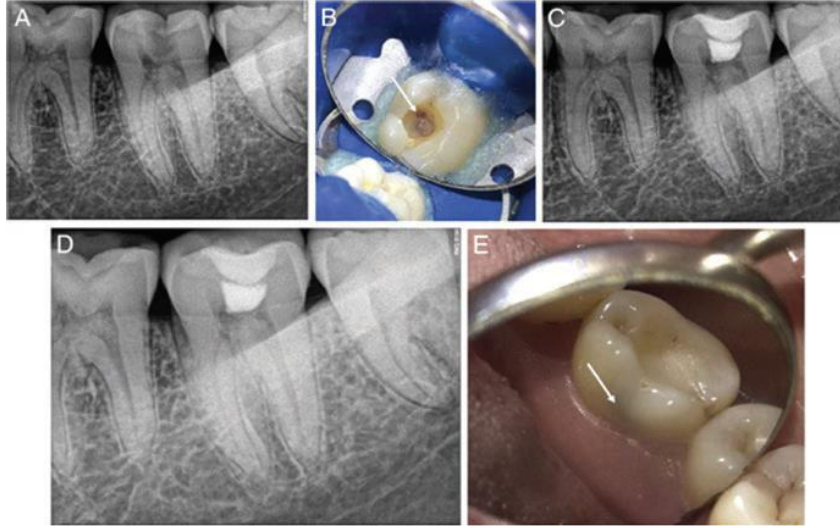
Şekil 1.5 3 boyutlu yazıcı ile üretilmiş nanokompozit PLA/HA doku iskeleleri [8].

Göz dokuları, körlüğe kadar varan rahatsızlıklardan etkilenebilir. Gözlük camından lense kadar birçok malzeme, biyomalzeme alanına dâhil edilebilirken bunların dışında yapay kornea, yapay endotel, göz içi lensleri ve glakom için implantlar, göz alanında biyomalzeme kullanımına örnek olarak gösterilebilir. Şekil 1.6’da yapay kornea ve göz içi lensler görülmektedir.

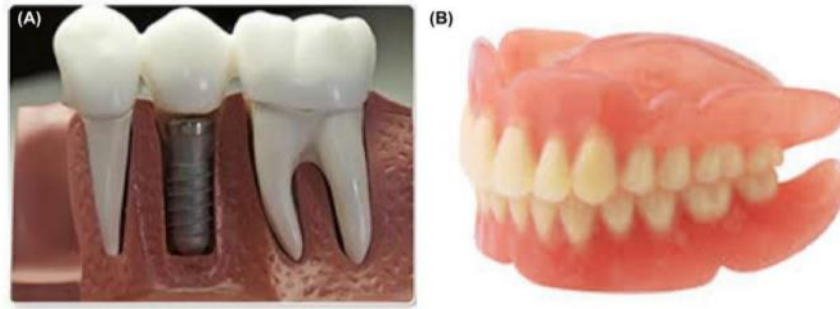


Şekil 1.6 a) Yapay kornea ve b) göz içi lensleri [9].

Yemek ve sıvılar ağız yoluyla alındığı için dişler ve destekleyici dokuların bakteriyel olarak enfekte olma ihtimali oldukça yüksektir. Bu nedenle dişlerde oluşan oyuklar, çürükler veya diş kayıpları birçok farklı diş implantıyla tedavi edilebilir. Şekil 1.7’de diş dolgusu olarak kullanılan biyoseramik malzemeler, Şekil 1.8’de de diş kökü implantı ve yapay diş etleri görülmektedir.



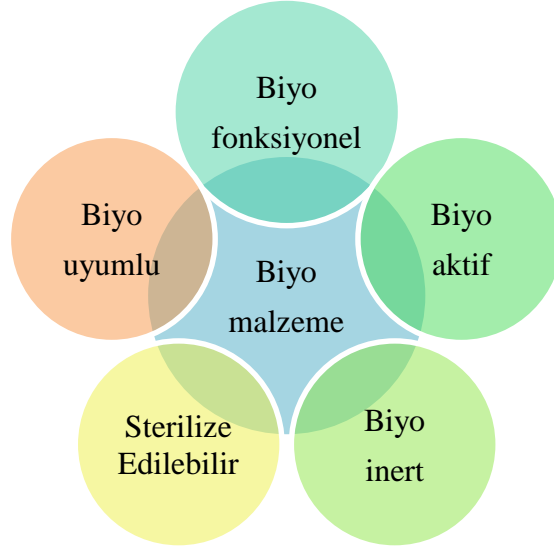
Şekil 1.7 Diş uygulamalarında dolgu malzemesi olarak kullanılan çeşitli biyoseramik malzemeler [10].



Şekil 1.8 a) Diş kökü implantı ve b) yapay diş etleri [9].

1.1.3 Biyomalzeme Karakteristikleri

İlaç salınımı, yapay deri, yapay organ gibi daha birçok alanda kullanılan biyomalzemelerin dizaynı ve seçimi; uygulama yeri, sahip olması istenen özellik ve kullanılacak süre gözönünde bulundurularak yapılmalıdır [11]. Bir malzemenin biyomalzeme olarak karakterize edilebilmesi için Şekil 1.9’da gösterildiği gibi iltihaba sebep olmaması, vücutta toksik ve alerjik reaksiyonlara yol açmaması, biyoyumlu, biyofonksiyonel, biyoaktif, biyoinert ve sterilize edilebilir özellikte olması gereklidir.



Şekil 1.9 Biyomalzemelerin karakteristikleri [12,13].

Yapay organ, doku büyümesi veya ilaç salınımında biyomalzeme olarak kullanılacak olan her malzeme vücutta alerjik reaksiyonlara veya iltihaplanmaya neden olmayacak özellikte olmalıdır. Bu yüzden biyofonksiyonellik, biyouyumluluk, kimyasal ve mekanik kararlılık biyomalzeme seçimi için oldukça önemlidir [14,15].

Bir malzemenin biyouyumluluğu “özel bir uygulamada malzemenin bulunduğu yerde uygun bir şekilde işlevini yerine getirmesi” olarak tanımlanabilir [2,16]. Bu ifade; malzemenin veya o malzemedan çıkan herhangi bir korozyon ürününün hücre ölümü, kronik iltihaplanma veya herhangi bir şekilde doku ve hücre fonksiyonlarını olumsuz bir şekilde etkilememesi anlamına gelmektedir. Biyomalzemeler sadece biyogüvenli veya sitotoksik ve bozunum açısından biyokararlı olmakla kalmayıp aynı zamanda herhangi bir yapısal biyouyumluluk için biyolojik ihtiyaçları da karşılamalıdır. Diğer bir deyişle herhangi bir amaçla kullanılacak biyomalzemenin şekli, içyapısı ve dizaynı yerleştirileceği doku, organ ve hücreler incelenerek yapılmalıdır [3].

Biyoinert malzemeler, vücuda yerleştirilen malzeme ile doku arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon olmamasını ifade etmektedir. Biyoinert malzemelere örnek olarak Şekil 1.10’da gösterilen alümina, zirkonya ve titanyum alaşımları örnek olarak verilebilir [16].



Şekil 1.10 a) Zr diş implantı [17], b) çeşitli Al_2O_3 biyomalzemeler [18] ve c) HA kaplanmış Ti-6Al-4V implant [19].

Biyoaktif malzemeler, kemik dokusuyla osseointegrasyon denilen bir bağlanma gerçekleştirir. Bu işlem sırasında kemik hücreleri, implant yüzeyini kaplayarak kemik dokusu, implant yüzeyine bağlanır. Biyoaktif malzemelere örnek olarak kalsiyum fosfat, hidroksiapatit ve vitroseramik malzemeler örnek olarak gösterilebilir [16].

Biyofonksiyonellik, bir malzemenin etkin bir şekilde dizayn edilme amacına uygun olarak yeterli sürede çalışabilmesini ifade eder. Örneğin, uzun süreli olarak dokuyla temas edecek olan biyomalzemeler bozunmamalı ve bununla beraber kullanımda olduğu süre boyunca kimyasal, mekanik ve fiziksel olarak kararlı bir yapıda kalmalıdır [14,20].

1.1.4 Biyomalzemelerin Özellikleri

1.1.4.1 Fiziksel Özellikler



Fiziksel özellikler, biyomalzemedeki hücre yapışması için temel faktördür. Hücreler, biyomalzemelerin yüzeyine yapıştıkları zaman hücre ve yüzey arasında fiziksel ve kimyasal olarak tepkime gerçekleşirken bu tepkimeler; hücre davranışı, biyomalzeme yüzey özellikleri ve çevresel faktörlerden etkilenirler. Biyomalzeme yüzey özellikleri ıslanabilirlik, pürüzlülük, sertlik ve kimyasal bileşim gibi özellikleri kapsamaktadır [21]. Islanabilirlik (hidrofobiklik/hidrofiliklik), sıvı ile katı yüzeyinde meydana gelen moleküller arası yüzey ilişkisine etki eden parametreleri belirtmektedir. Hidrofobik yüzeyler, hidrofilik yüzeylere göre daha fazla protein absorbanı olarak davranmaktadır [22]. Ayrıca malzemelerin pürüzlü veya pürüzsüz olması hücre davranışlarında etkin bir rol oynamaktadır. Pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylerin molekül ve hücrelerle farklı oranda temas oranı vardır. Bu farklılık, biyolojik birimlerin yapı ve fonksiyonlarını etkilemektedir. Genel olarak pürüzlü yüzeylerdeki hücrelerin çoğalması, pürüzsüz yüzeylerdekine göre çok daha fazladır

[21]. Düşük sürtünme istenen ortopedik eklem gibi implantlarda ise ayna parlaklığında biyomalzemeler tercih edilmektedir [23].

1.1.4.2 Kimyasal ve Biyolojik Özellikler

Biyomalzemenin kimyasal özellikleri; hücre bağlanması, malzemenin kimyasal kararlılığı ve reaktivitesini etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Biyomalzeme alanında korozyonun en tehlikeli olduğu malzemeler, metalik biyomalzemelerdir. Örneğin, açık havada inert veya pasif olan paslanmaz çelik malzemeler, genellikle uzun implantasyonlar sonucu vücutta kronik alerji ve toksik reaksiyonlara sebep olmaktadır [24–26]. Korozyon dayanımı, implantların uzun süreli kullanımını hakkında fikir verebilir. Vücudun çeşitli kısımları farklı pH değerlerine sahip olduğundan dolayı vücudun belirli bir noktasında iyi bir şekilde çalışan malzeme, başka bir kısımda asidik erozyon ve oksidasyon nedeniyle korozyona uğrayabilir. Çizelge 1.3’de vücudun farklı kısımlarında kullanılan metalik malzemeler için korozyon tipleri ve ilgili implantlar gösterilmektedir.

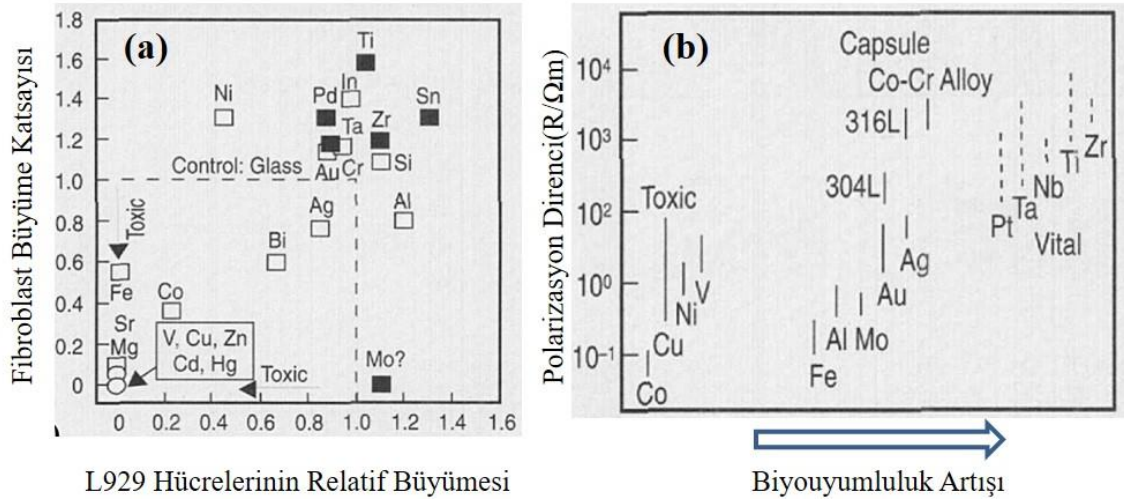
Çizelge 1.3 Genel metalik implantlarda meydana gelen korozyon tipleri [27].

Korozyon Tipi	Malzeme	İmplant Bölgesi	İmplant Şekli
Çukurcuk	304 SS, kobalt esaslı alaşım	Ortopedik/diş	
Çatlak	316L paslanmaz çelik	Kemik plaka ve vidalarında	
Gerilimli korozyon çatlaması	CoCrMo, 316L SS	Sadece laboratuvar koşullarında	-

Çizelge 1.3 (devam ediyor)

Korozyon yorulması	316 SS, CoCrNiFe	Kemik çimentosu	
Aşınma korozyonu	Ti6Al4V, CoCrSS	Bilyalı eklem parçalarında	
Galvanik korozyon	304SS/316SS, CoCr + Ti6Al4V, 316SS/Ti6Al4V veya CoCrMo	Diş implantları, vidaları ve somunları	
Seçici liç	Amalgam	Diş implantları	

Korozyon, genellikle deniz kıyılarında meydana gelen suda çözünen iyonlar tarafından hızlandırılır. Normal şartlarda insan vücut sıvıları, Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarının çoğunluğunu oluşturduğu % 0.9'luk iyon oranına sahiptir. Bu sıvılar, doğal olarak 37 °C ve 1 atm basınç altında 7.2-7.4 arasında pH oranlarına sahipken ameliyat veya yaralanma durumunda ise iltihaplı hücre salgıları nedeniyle yaklaşık 3-4 değerlerine düşebilmektedir [28]. İdeal biyomalzemeler uzun implantasyonlarda bile en zor koşullara dayanabilecek şekilde dizayn edilmelidir. Şekil 1.11'de bazı metalik biyomalzemelerin sitotoksik özellikleri ile elektrokimyasal olarak korozyon direncinin biyoyumluluğa olan etkisi gösterilmektedir.



Şekil 1.11 a) Bazı metallerin sitotoksiklikleri ve b) polarizasyon direnciyle biyoyumluluk arasındaki ilişki [29].

1.1.4.3 Mekanik Özellikler

Biyomalzemelerin mekanik özellikleri, kullanım yeri ve amacına göre büyük önem taşımaktadır. Young modülü, süneklik, çekme dayanımı, akma dayanımı, basma dayanımı, yorulma ve aşınma biyomalzemelerde etkili olan temel mekanik özelliklerdendir. Bu özellikler, insan vücudundaki her doku farklı olduğu için ayrı ayrı değerlendirilmektedir [30]. Örneğin, sıkı (kortikal) kemik dokunun Young modülü 10-30 GPa arasında değiştiğinden ideal yük taşıyıcı implant gerilim kalkanı etkisi olmaması için bu değere yakın bir değere sahip olmalıdır [3]. Ancak yük taşıyıcı olarak en çok tercih edilen bazı implant malzemeler, bu değerlerin oldukça üstündedir (Çizelge 1.4). Bununla beraber yüksek akma ve basma dayanımı, implantlarda kırılmayı önleyerek mekanik stabiliteyi sağlarken süneklik, özellikle dişçilik alanındaki biyomalzemelerde oldukça önemlidir.

Çizelge 1.4 Bazı metalik implant malzemeleri ve kortikal kemiğin mekanik özellikleri [31].

Malzeme	Elastik (Young) Modülü/GPa	Çekme Dayanımı/MPa	Kırılma Tokluğu (MPa \sqrt{m})
CoCrMo alaşımları	240	900-1540	~100
316L paslanmaz çelik	200	540-1000	~100
Ti alaşımları	105-125	900	~80
Mg alaşımları	40-45	100-250	15-40
NiTi alaşımı	30-50	1355	30-60
Sert (Kortikal) kemik	10-30	130-150	2-12

Bunların yanında sertlikteki artış, aşınmayı azaltarak implantın kırılma ihtimalini azaltmaktadır [32]. Aşınma, yakın temas halindeki iki yüzeyin hareketi sonucu malzeme yüzeyinde meydana gelen hasar olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla, malzemedeki hasar miktarı, sertliğe oldukça bağlıyken uygulanan yük miktarı ve yüzey pürüzlülüğü de aşınma hususunda etkin olan faktörlerdir [33,34]. Özellikle kalça implantları, farklı malzemelerin kaplanmasıyla üretilmektedir. Çizelge 1.5’de yüzeyi kaplanmış farklı malzemelerden üretilen kalça implantlarındaki aşınma miktarı bilgisi verilmektedir. Farklı tipte malzeme kullanımı aşınmayı arttırırken, seramik üzeri seramik veya metal üzeri metal malzemelerde aşınma miktarı azalmaktadır. Yüksek aşınma miktarı, doku iltihaplanmasına neden olabilir. İmplant yüzeyinden aşınma sonucu salınan herhangi bir partikül, dokuyla etkileşime girip vücudun bağışıklık sistemini harekete geçirerek makrofajlar tarafından implanta saldırılmasını tetikleyebilir. Bu durumda implant yüzeyi hasara uğrayarak gevşeme meydana gelecek ve implant işlevsiz kalacaktır. Bu durumu önlemek için aşınma direnci ve aynı tip metal çiftlerini kullanmak gerekmektedir [35–38].

Çizelge 1.5 Kalça implantlarında farklı malzeme çiftleri için aşınma ile meydana gelen yıllık malzeme kaybı [39, 40].

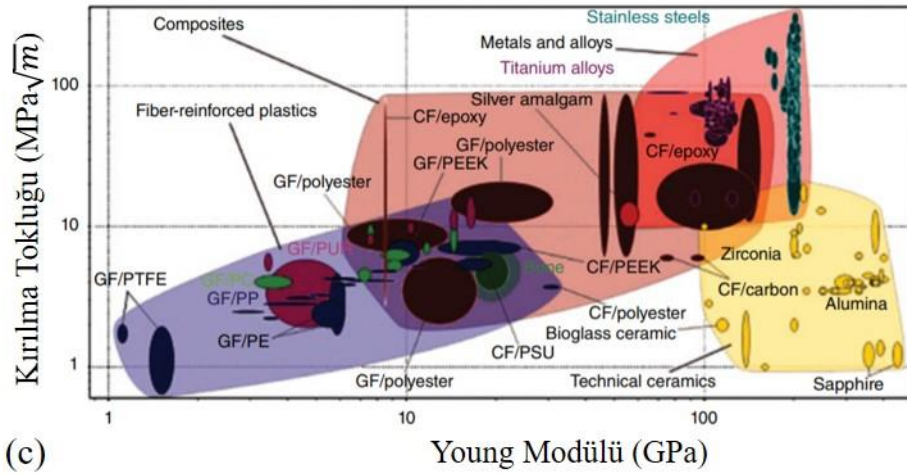
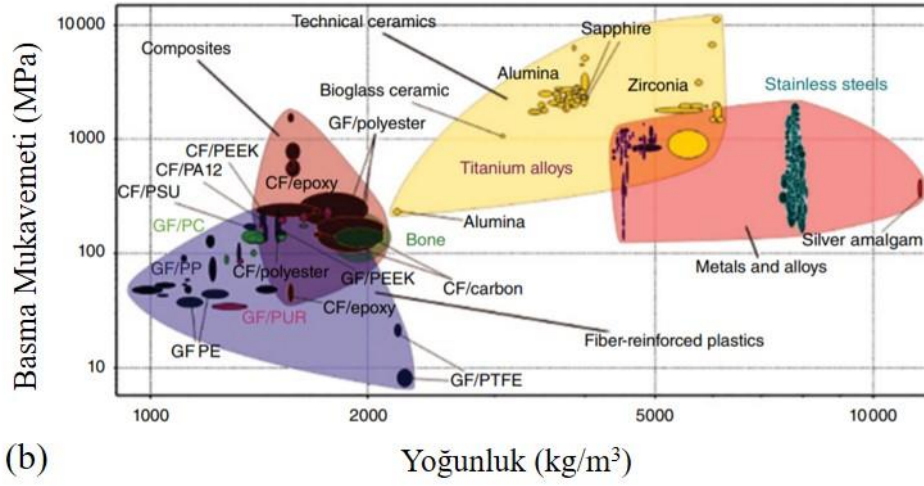
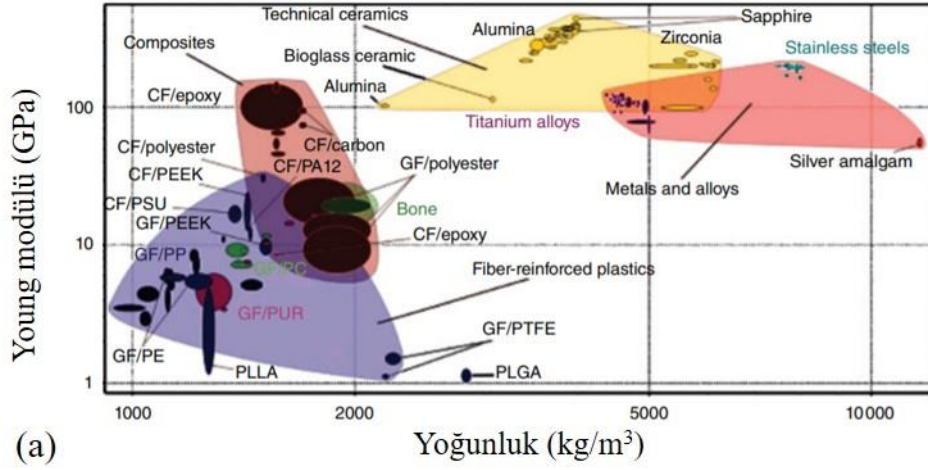
Malzeme Çifti	Abrazif Aşınma Hızı ($\mu\text{m}/\text{yıl}$)
Co-Cr-Mo / Yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE)	200
Al_2O_3 / UHMWPE)	20-130
Al_2O_3 / Al_2O_3	1-10

Ayrıca mekanik olarak kalça, eklem ve kalp kapağı implantları, çevrimsel yüklerin implant üzerinde uygulanmasıyla oluşabilecek kırılma ve bozulmaya karşı dayanıklı olmalıdır. Çevrimsel yüklerin genliği yüksek olursa bu malzemedeki yorulma sonucu hasara neden olabilir [12]. Omurlar arasındaki disklerde kullanılacak olan biyomalzemeler, vücut ağırlığının omurga kemiği ve kaslar arasındaki sıkışmaya neden olan yüklerden dolayı belirli basma mukavemetine sahip olmalıdır. Örneğin, bir yük kaldırma hareketi esnasında 2500 N değerine ulaşan kuvvet miktarı, diskler arasında yaklaşık 1 MPa basınç yaparken merdiven çıkma hareketi esnasında bu değer 0.5-0.7 MPa olarak ölçülmüştür [41]. Çizelge 1.6’da 70 kg ağırlığındaki bir insanın çeşitli aktiviteler sonucu, L-3 omuruna etkiyen kuvvetler listelenmiştir.

Çizelge 1.6 Çeşitli aktiviteler sonucu omurlar arasına etkiyen kuvvetler [42].

Aktivite	Diske Etkiyen Kuvvet (N)
Sırtüstü yatış	294
Ayakta durma	686
Yürüme	833
Öksürme	1078
Zıplama	1078
Gerinme hareketi	1176
Dizleri bükerek 20 kg yük kaldırma	2058
Dizler gergin bir halde 20 kg yük kaldırma	3332

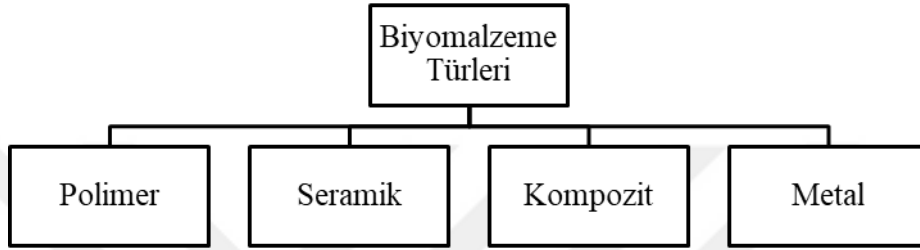
Mekanik özellikler, özellikle doku mühendisliği alanında sıkça kullanılan kök hücreler ve farklılaşan hücrelerin kullanımını açısından da önemli bir yer tutar. Kök hücreler, biyomalzemelerin matris elastikliğini hissedebilir. Bunun yanında mekanik işaretler, hücre yönelmesi, büyüme hızı ve morfolojik değişiklikler gibi fizyolojik davranışları değiştirebilir. Mekanik özellikleri doku veya organla aynı olan biyomalzemeler, özellikle hücre adaptasyonunu artırarak hızlı bir şekilde kök hücrelerin çoğalmalarını ve farklılaşmalarını teşvik eder [43]. İnsan vücudundaki dokuların farklı mekanik özellikleri, araştırmacıları en uygun malzemeyi bulmak için detaylı bir şekilde araştırma yapmaya itmiştir. Şekil 1.12’de metal, seramik, polimer, kompozit malzemeler ve kemiğin elastik modülü, yoğunluk, kırılma tokluğu ve basma mukavemeti ilişkileri gösterilmiştir.



Şekil 1.12 Metal, teknik seramikler, kompozitler, ve fiber takviyeli plastiklerin kemik ile olan a) rijitlik, b) mukavemet ve c) kırılma tokluğu özelliklerinin karşılaştırılması [44].

1.2 BİYOMALZEME TÜRLERİ

Yukarıda biyomalzemelerin dizaynında ve kullanım yerlerinde etkin olan faktörler sıralanmıştır. Biyomalzemelerin üretim sürecinde tasarım ve kullanılacak malzeme özellikleri gibi birçok faktör bulunmaktadır. Biyomalzemeleri tam olarak anlayabilmek için üretildikleri malzemenin özelliklerini kavramak gereklidir. Şekil 1.13’de gösterildiği gibi biyomalzeme türlerini temel olarak 4 farklı sınıfa ayırabiliriz.



Şekil 1.13 Biyomalzeme türleri [1].

1.2.1 Polimer Esaslı Biyomalzemeler

Polimerler, monomer denilen birçok ufak birimin kovalent bağla birleşerek uzun zincirler oluşturduğu biyoyumlu organik malzemelerdir. Biyomalzeme alanında fiziksel ve kimyasal özellikleri uygun olan polimerler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [45]. Polimerlerin karmaşık şekillerle kolayca üretilebilmesiyle beraber implant malzemesi olarak protein gibi doğal veya sentetik kaynaklardan yapılabilirler [46]. Çizelge 1.7’de doğal ve sentetik polimerler ile bunların kullanım alanları gösterilmiştir. Polimerlerin biyomalzeme olarak kullanıldığı uygulamalarda bazı noktalar çok kritiktir. Polimerler, su almaya yatkın malzemeler olduğundan yüzey kimyası değişmeye yatkındır ve kullanılan polimer, biyobozunur polimer değilse vücuda toksik içerikler barındıran malzeme salınımı yapabilir [47,48]. Polimerlerin doğal veya sentetik olmasından bağımsız olarak, belirli dokularda kullanılan polimer alt sınıfları mevcuttur. Elastomerler, düşük gerilimlerde mükemmel bir uzama gösterirken yük kaldırıldığında hızla ilk boyutlarına dönebildiklerinden doku elastikliğinin önemli olduğu kardiyovasküler uygulamalarda kullanılması uygundur [46,49]. Hidrojeller ise su emebilen ve şişen polimerler olarak özellikle yumuşak doku uygulamalarında kullanılırlar [49]. Pratik uygulamalarda malzemelerin kullanımında belirgin bir ayrım yoktur. Örneğin, bir kalp kapağı metal, seramik veya polimer bir malzemedan yapılabilirken kalça implantları metal altlık üzerinden polimer

vasıtasıyla kemiğe bağlanabilir [3, 50]. Ancak tek bir araştırmacının dizayn, üretim ve uygulamaları yapması imkansız olacağından Ratner vd., biyomalzemeleri çoğunlukla dişçilik ve ortopedik alanda kullanılan sert doku biyomalzemeleri (metaller ve seramikler) ve kardiyovasküler ve plastik cerrahi alanda kullanılan yumuşak doku malzemeleri (genelde polimerler) olarak sınıflandırmıştır [50]. Her ne kadar yumuşak doku malzemeleri olarak sınıflandırılrsa da bazı polimerler yük taşıma için sert doku uygulamalarında kullanılabilir. Çizelge 1.8’de yük taşıyıcı bazı sert doku polimerleri ve özellikleri gösterilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), yüksek rijitliği ve dayanımı sayesinde kalça implantı gibi eklem implantlarında baş kısma yerleştirilir [3]. Polimetilmetakrilat (PMMA) ise sahip olduğu yüksek sertlik ve mukavemete istinaden implant kemik arasına sünger kemik dokuyla kortikal kemik doku arasındaki mekanik özelliklerinden dolayı dişçilik ve kalça protezi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [51–53]. Polietereterketon (PEEK); çok yönlü, biyouyumlu ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip bir polimerdir. Özellikle karbon fiberle güçlendirilmiş PEEK seramik esaslı kalça implantlarının doku ile temas eden kısımlarında yüksek mukavemetlerinden dolayı tercih edilir [54–56].

Çizelge 1.7 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan doğal ve sentetik polimerler [3,46].

Sentetik Polimer Tipi	Uygulaması
Polietilen	Ortopedik eklem implantları
Polipropilen	Kalp kapağı, dikiş, şırınga
Polidimetilsiloksan	Göğüs implantlarında, kontak lenslerde, bilek implantlarda, yapay kalplerde, kalp kapağında
Polietilenteraftalat	Damar greftlerinde, dikişlerde, kan taşıma ünitelerinde
Polimetilmetakrilat	Diş implantlarında
Polietilenglikol	Yara bandajlarında
Poly-ε-kaprolakton	İlaç salınım aletlerinde
Doğal Polimer Tipi	Uygulaması
Kollajen	Ortopedik iyileşme matrisi, doku mühendisliği matrislerinde
Hyaluronik asit	Ortopedik iyileşme matrisi
Glikosaminoglikan	Ortopedik iyileşme matrisi
Elastin	Deri iyileşme matrisi
Fibrin	Hemostatik ürünler, doku sızdırmazlık maddeleri
Kitosan	Yara bandajlarında
Alginat	Yara bandajlarında

Çizelge 1.8 Sert doku uygulamalarında kullanılan polimerlerin mekanik özellikleri [51–56].

Özellik	UHMWPE	PMMA	PEEK	%30 karbon fiberli PEEK
Young modülü (GPa)	0.8-2.7	3.3	3.6	13-21
Çekme mukavemeti (MPa)	41	80	9.2	210
Kopma uzaması (%)	450	5.5	50	1.3
Su alma oranı (%)	0.0-1	0.35	0.5	0.15

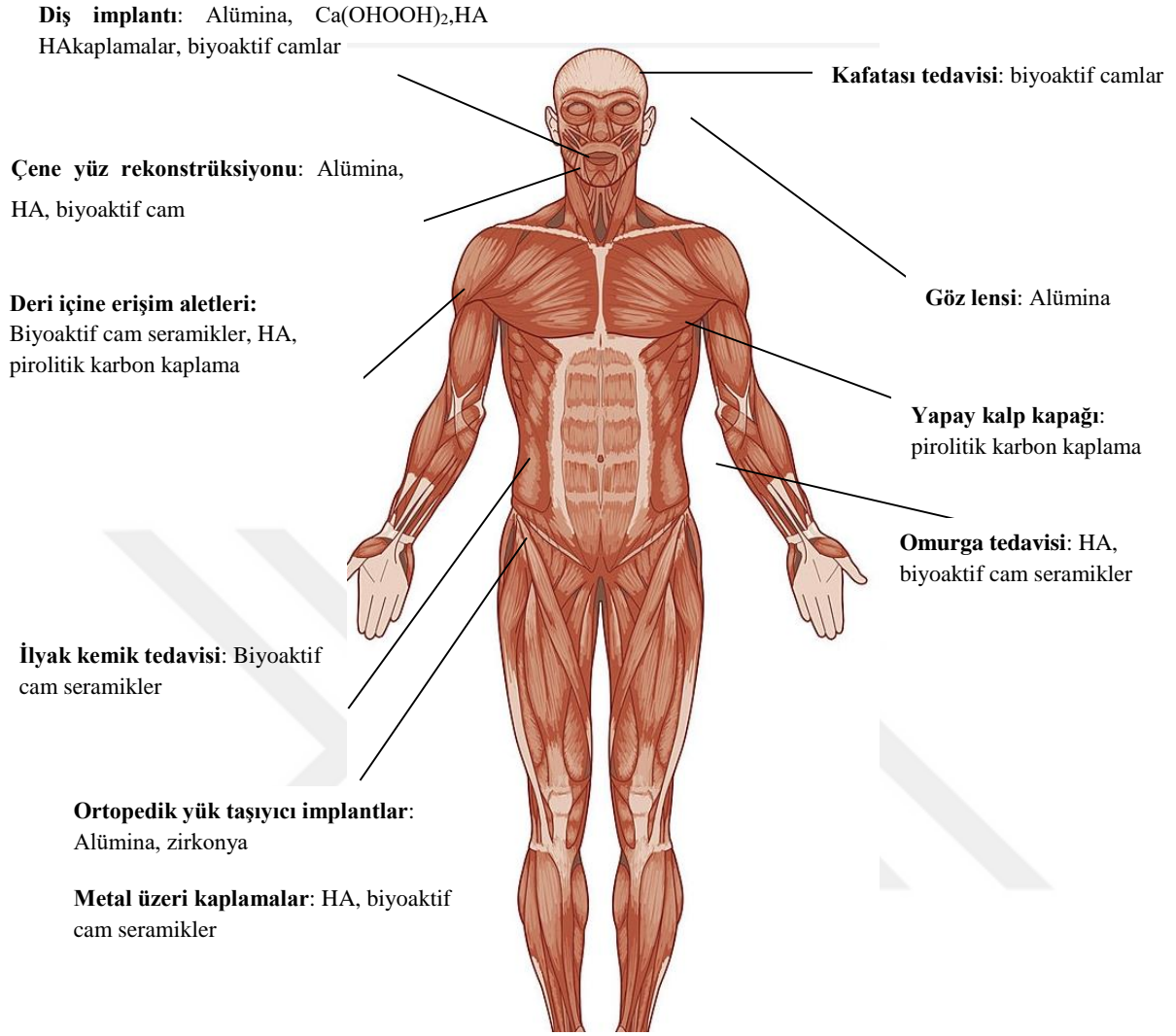
1.2.2 Seramik Esaslı Biyomalzemeler

Seramikler, genellikle yüksek sıcaklıklarda şekillendirilen iyonik veya kovalent bağla birbirine bağlanmış inorganik malzemelerdir. Biyouyumlu seramik malzemeler sınıflandırıldığında alümina, zirkonya, kalsiyum fosfatlar, biyoaktif camlar ve cam seramiklerden oluştuğu görülür [57, 58]. Temel olarak kullanılan biyoseramikler Çizelge 1.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 1.9 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan seramikler [39,46].

Seramik Türü	Uygulaması
Alümina	Ortopedik eklemler, ortopedik yük taşıyıcı implantlar, implant kaplamaları, diş implantları
Zirkonya	Ortopedik eklem ve diş implantları
Kalsiyum fosfatlar	Ortopedik ve diş implant kaplamaları, diş implant malzemeleri, kemik greft malzemesi
Biyoaktif camlar	Ortopedik ve diş implantı kaplamaları, diş implantları, yüz rekonstrüksiyon parçaları, kemik greft malzemesi, kemik çimentosu

Seramikler metallere göre korozyona çok daha dayanıklı sert malzemelerdir. Ancak iyonik bağların doğalarından dolayı oldukça kırılabilirler. Seramiklerle doğal kemiklerin benzer kimyaya sahip olmaları onların ortopedik implantlarda ve diş malzemelerinde kullanımını yaygınlaştırmaktadır [46]. Çoğunlukla biyouyumlu seramikler insan iskeleti, kemikleri, eklemleri ve dişlerinin uyumuna bağlı olarak kullanılmaktadır. Seramik malzemeler dişçilikte yapay diş olarak kullanılır. Yüksek aşınma dayanımları sayesinde metalik implantlarda kaplama malzemesi olarak da yer alırlar [39,46]. Seramik malzemelerin vücut içerisindeki klinik uygulamaları Şekil 1.14’de gösterilmiştir.

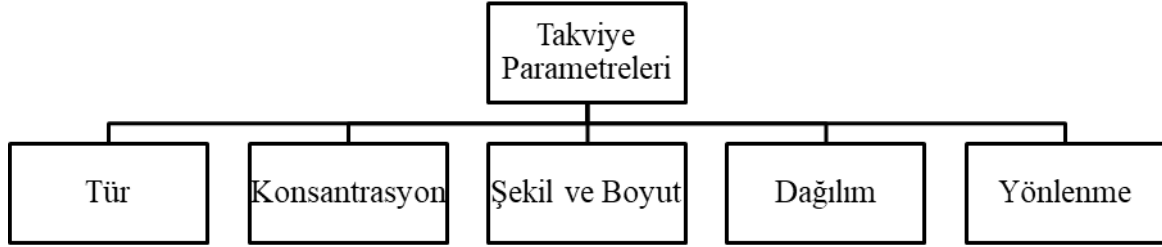


Şekil 1.14 Seramik malzemelerin vücut içindeki klinik uygulamaları [59].

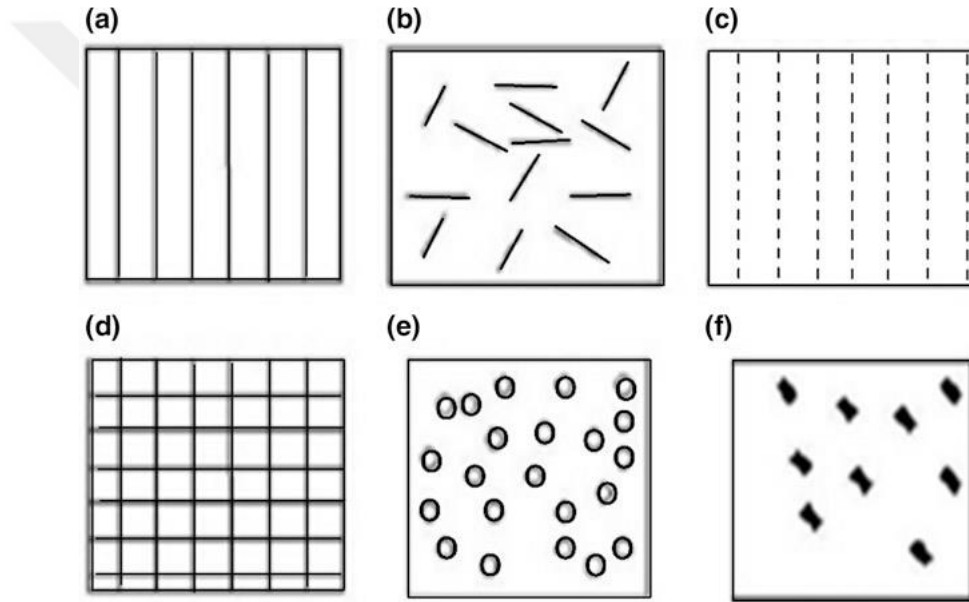
1.2.3 Kompozit Esaslı Biyomalzemeler

Kompozit bir malzeme, ASTM D3878-15 standardına göre en az iki malzemedan oluşan birbiri içinde çözünmeyen malzemelerin birleştirildiğinde belirli bir özellik kazanarak mühendislik uygulamalarında kullanılması olarak tanımlanır [60]. Örneğin, bir malzeme polimer kompozit diye adlandırılırsa bu polimer malzemedan oluşan sürekli bir matriks fazı ve başka bir malzemedan yapılmış sürekli bir faz halinde olmayan takviye fazını ifade eder [61]. Kompozit biyomalzemelerde matriks fazı olarak daha çok polimer malzemeler kullanılmaktadır. Kompozit malzemelerde sürekli matriks fazının rolü malzemenin mukavemetini belirlemekten ziyade mekanik yükleri süreksiz takviye fazına iletmektir. Bu nedenle takviye fazının mekanik

özellikleri oldukça önemlidir. Takviye fazının özelliklerini etkileyen parametreler ile farklı şekle ve yöne sahip takviye fazları, Şekil 1.15 ve 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.15 Takviye fazlarının özelliklerini etkileyen parametreler [61].



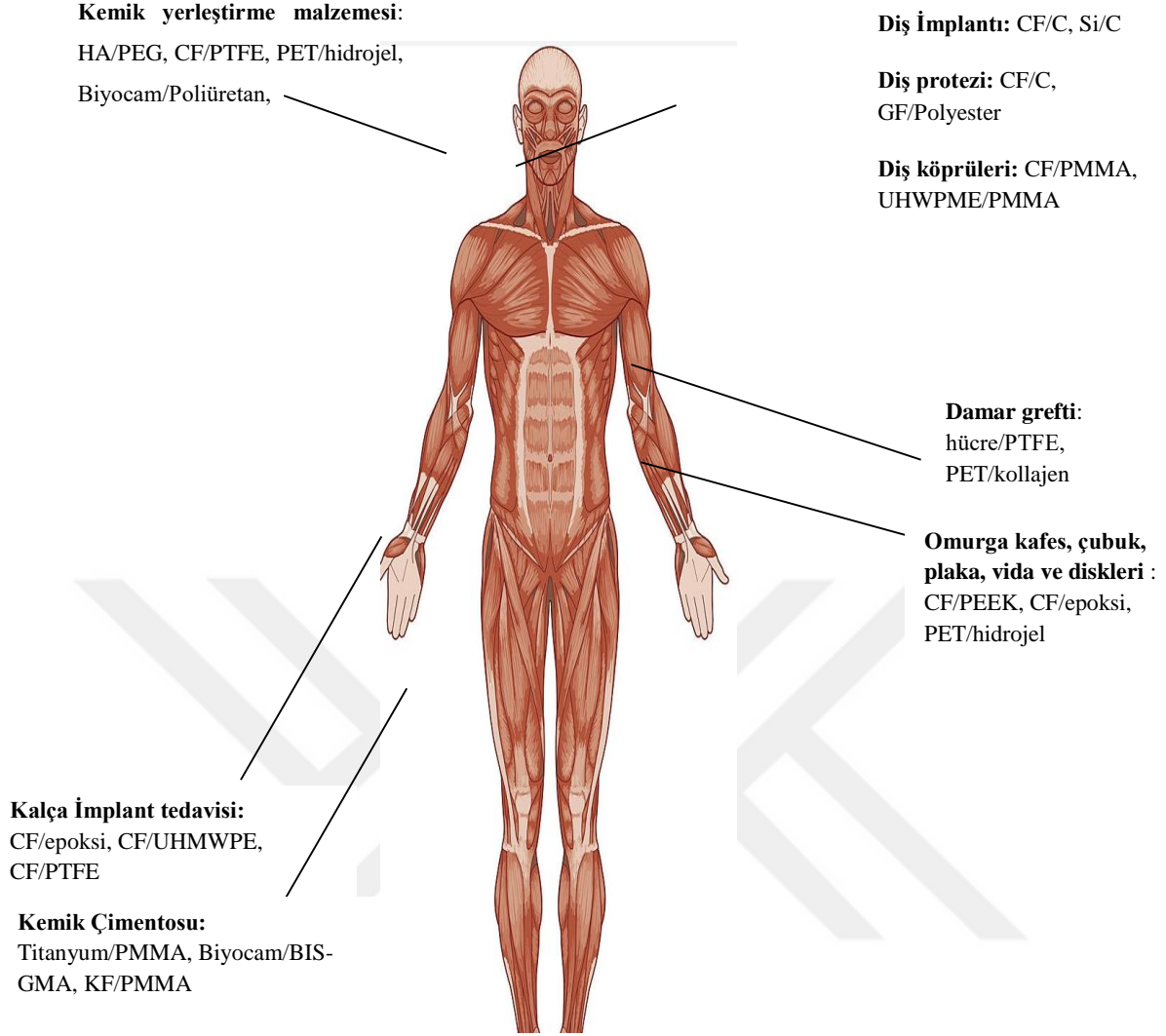
Şekil 1.16 Kompozit takviye malzemelerin farklı şekilleri ve matriks içinde bunların yönlenimi; a) sürekli fiberler, b) kısa ve rastgele yönlendirilmiş fiberler, c) yönlendirilmiş kısa fiberler, d) iki yönlü, e) küresel partiküller ve f) pulsu şeklindekiler [62].

Biyomalzemelerde en çok kullanılan takviye elemanları karbon fiber, polimer fiber, seramik partiküller, cam fiberler ve partikülleridir. Çizelge 1.10'a göre bazı takviye elemanlarının mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca son yıllarda takviye elemanı olarak karbon nanotüp, nanokil, silika, hidroksiapatit nanopartikülleri olarak eklenerek nanokompozit uygulamaları da yaygınlaşmaktadır [59].

Çizelge 1.10 Fiber veya partikül şeklinde kullanılan bazı biyokompozit malzeme takviyelerinin fiziksel özellikleri [63].

Takviye malzemesi	Çekme elastik modülü (GPa)	Çekme dayanımı (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
Çelik fiber	200	2.8	7.8
Karbon fiber	585	3.8	1.94
Aramid-kevlar fiber	185	3.4	1.47
UHMWPE fiber	172	3	1
Naylon fiber	6	1	1.14
Polyester fiber	12	1.2	1.39
Hidroksiapatit partikül	95	0.07	3.16
Biyocam 45S5 partikül	35	0.04	2.66
Cam fiber	72.5	3.45	2.5

Biyokompozit malzemelerde matriks fazı olarak polimer, metal ve seramik esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Polisülfon ve polieterketonun (PEEK) yüksek termal, mekanik ve kimyasal dayanım özellikleriyle uygun aşınma ve işlenebilme davranışlarıyla cerrahi implantlarda kompozit matrisi olarak kullanımları yaygındır [64]. Yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) $[C_2H_4]_n$ monomerinin n sayıda polimerizasyonu ile oluşur ve yine ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılır [65, 66]. Şekil 1.17’de vücutta kullanılan bazı kompozit malzeme türleri ve yerleri gösterilmiştir.



Şekil 1.17 Kompozit malzemelerin vücut içindeki bazı klinik uygulamaları [33].

1.2.4 Metal Esaslı Biyomalzemeler

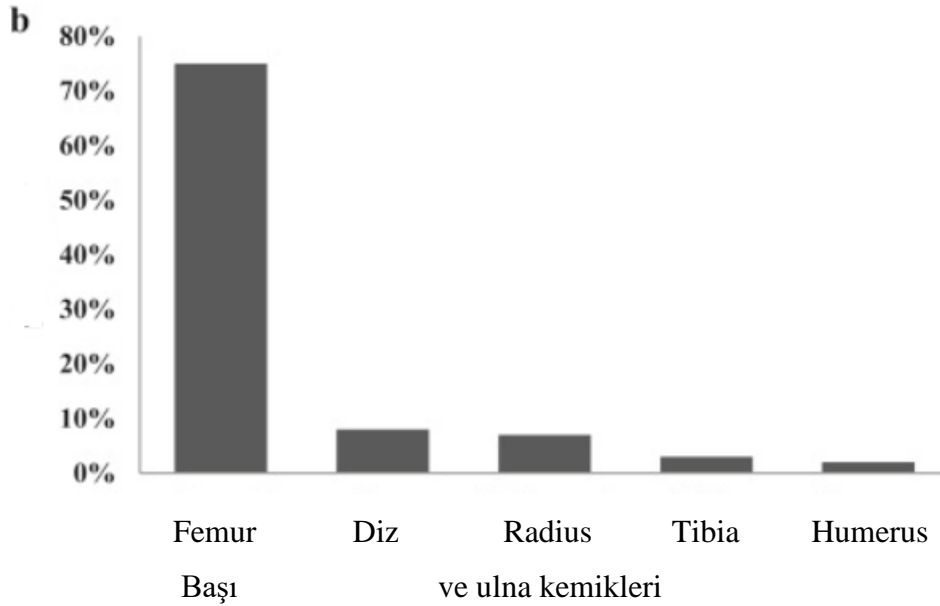
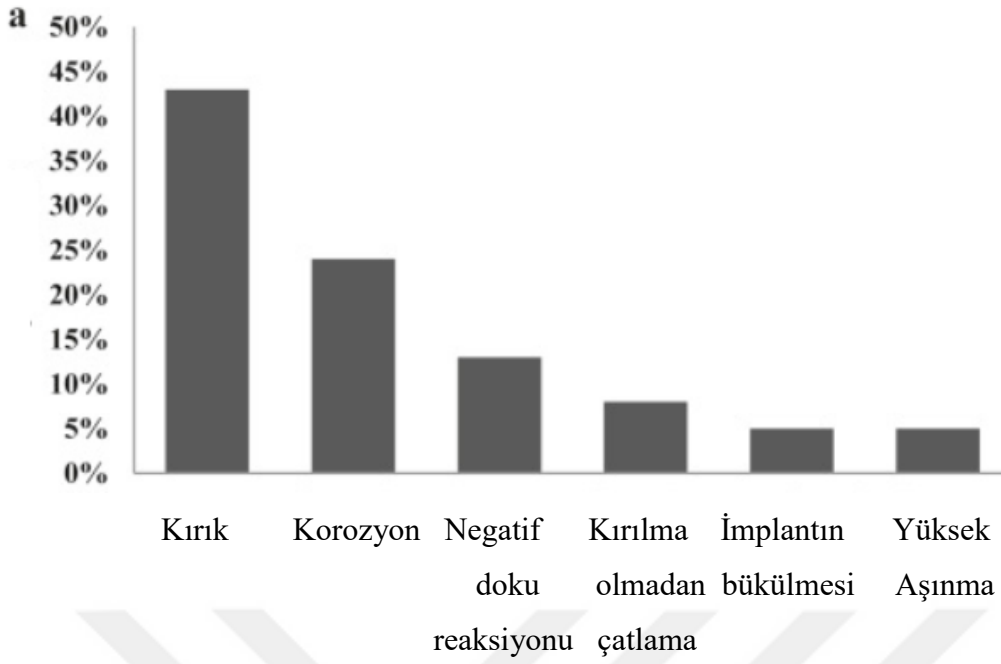
Metaller uzun süredir medikal alanda kullanılmaktadır. Metallerin ilgi çekmesi onların eşsiz mekanik dayanım, süneklik, tokluk, aşınma dayanımı ve şekil alabilirlik özelliklerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Biyouyumluluk açısından bakıldığında metallerin tarih boyunca her zaman fizyolojik ortamlarda inert davranış göstermeleri arzu edilmiştir. Bu konuda en çok kullanılan metalik malzemeler, paslanmaz çelikler (316 L gibi), kobalt-krom alaşımları ve titanyum alaşımlarıdır [32,67–72].

Paslanmaz çelik malzemeler, yüksek mekanik özelliklere ve diğer metallere göre düşük maliyete sahiptir. Özellikle yük ve mukavemet gerektiren uygulamalarda temel olarak

kullanılan malzemeler arasındadır. Bileşiminde demir ve en az %12 Cr içeren alaşımlardır [73,74]. 316 L paslanmaz çeliği eser miktarda karbon oranına sahip olduğundan krom karbür oluşturma ihtimali çok düşüktür. Sahip oldukları bu özellik paslanmaz çelik türleri içerisinde biyomalzeme olarak tercih edilme sebebidir [75]. Ortopedik alanında kullanım için mekanik özellikleri yeterli olmasına karşın paslanmaz çelik malzemeler insan vücudunda düşük biyouyumluluğa sahiptir. Düşük osteointegrasyon ve enfeksiyonlar paslanmaz çeliklerin en büyük sıkıntılarındandır [76]. Vücut içerisinde klorlü çevreden dolayı çukurcuk korozyonuna uğrayan bu çelik malzemeler nikel, krom gibi iyonları vücuda salarak alerjik reaksiyonlara sebep olurlar. Korozyon bölgesinde mekanik özellikler düşerek implantın kırılması oldukça olası hale gelir [77]. Şekil 1.18’de hasara uğramış bir paslanmaz çelik implantla Şekil 1.19’da paslanmaz çeliklerin implant türüne göre başarı oranları gösterilmiştir.



Şekil 1.18 Bir hastada hasara uğramış paslanmaz çelik implantın radyografik görüntüsü [78].

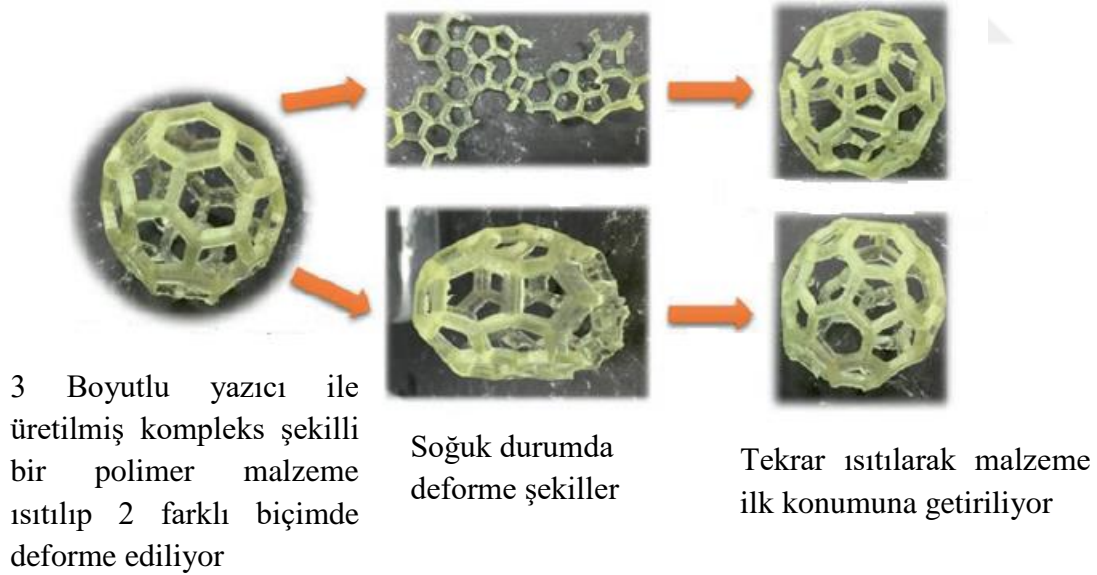


Şekil 1.19 a) Paslanmaz çelik implantların hasara uğrama sebepleri ve b) farklı anatomik pozisyonlardaki paslanmaz çelik implantların hasara uğrama yüzdesi [79].

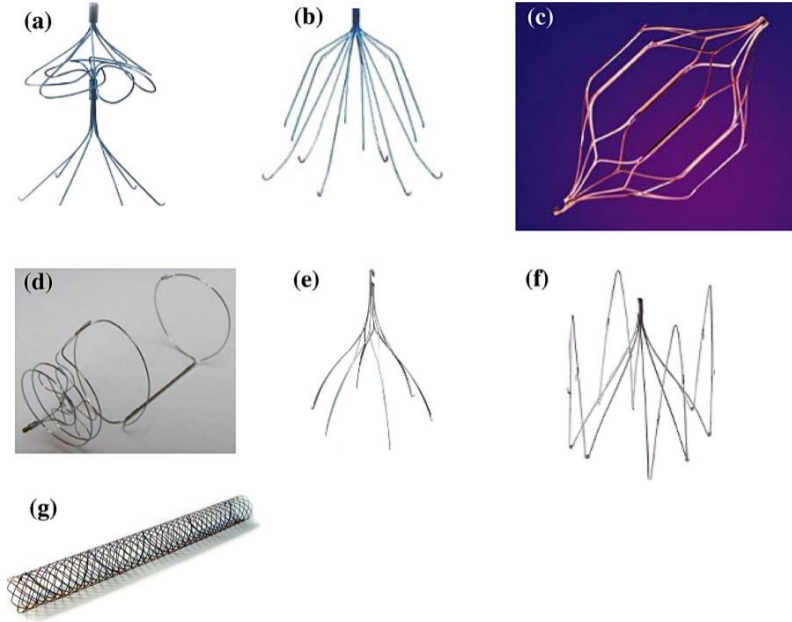
Kobalt-krom alaşımları özellikle ortopedik alanda diz, omuz, kalça, kırık tedavi implantları, çene ve diş implantlarında kullanılmaktadır [80,81]. Bu alaşımların aşınma dayanımı paslanmaz çelikler ve titanyum alaşımlarının çok üzerindedir. Ancak düşük işlenebilirliğe ve stres kalkanı etkisiyle doku ile uyumsuzluk gibi negatif özelliklere sahiptirler [82].

Titanyum ve alaşımları; paslanmaz çeliğe göre yüksek biyouyumlulukları, düşük yoğunlukları, düşük Young modülleri ve mükemmel korozyon dirençleri nedeniyle biyomalzeme alanında

özellikle protez, damar implantları, kırık tedavi implantları gibi alanlarda oldukça fazla yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, titanyum osteointegrasyona yatkın bir malzeme olduğu için uzun süreli implantasyonlarda başarı ihtimali diğer geleneksel metalik biyomalzemelere göre çok daha yüksektir [11]. Titanyum implante edildiği komşu dokuyla nanokalinlıkta oluşturduğu TiO_2 oksit filmi sayesinde reaksiyon vermez ve pasifleşme özelliği göstererek alerjik ve toksik reaksiyon oluşumunu engeller [83,84]. Saf titanyumun biyouyumluluğu çok yüksek olmasına rağmen sertlik ve buna bağlı olarak aşınma dayanımı çok düşük olduğundan özellikle yük taşıma gerektiren uygulamalarda kullanılamamaktadır [84]. Birçok titanyum alaşımı içerisinde Ni-Ti alaşımları şekil hafızalı, süperelastik, yorulma ve bükme mukavemeti yüksek alaşımlar olarak ayrılmaktadırlar. Şekil hafızası malzemenin sıcaklıkla deformasyona uğratılması sonucu tekrar orijinal şeklini kazanabilme yeteneğidir. Nitinol ilk şeklinden 20 kat daha fazla deformasyona uğramasına rağmen başlangıçtaki boyutlarına dönebilmektedir. Ni-Ti alaşımlarının bu üstün özelliği sayesinde ortodontik kemerlerde, rehber tellerde, stentlerde ve ortopedik kelepçe gibi malzemelerde kullanılır [11,82,83]. Şekil 1.20 ve 1.21’de şekil hafızası etkisi ve medikal alanda Amerika Birleşik Devletleri Sağlık Bakanlığı’na bağlı Gıda ve İlaç Kurumunca (FDA) onaylanmış farklı tipte Ni-Ti biyomalzemeler görülmektedir.



Şekil 1.20 Polimer malzemelerdeki şekil hafızası etkisi [85].

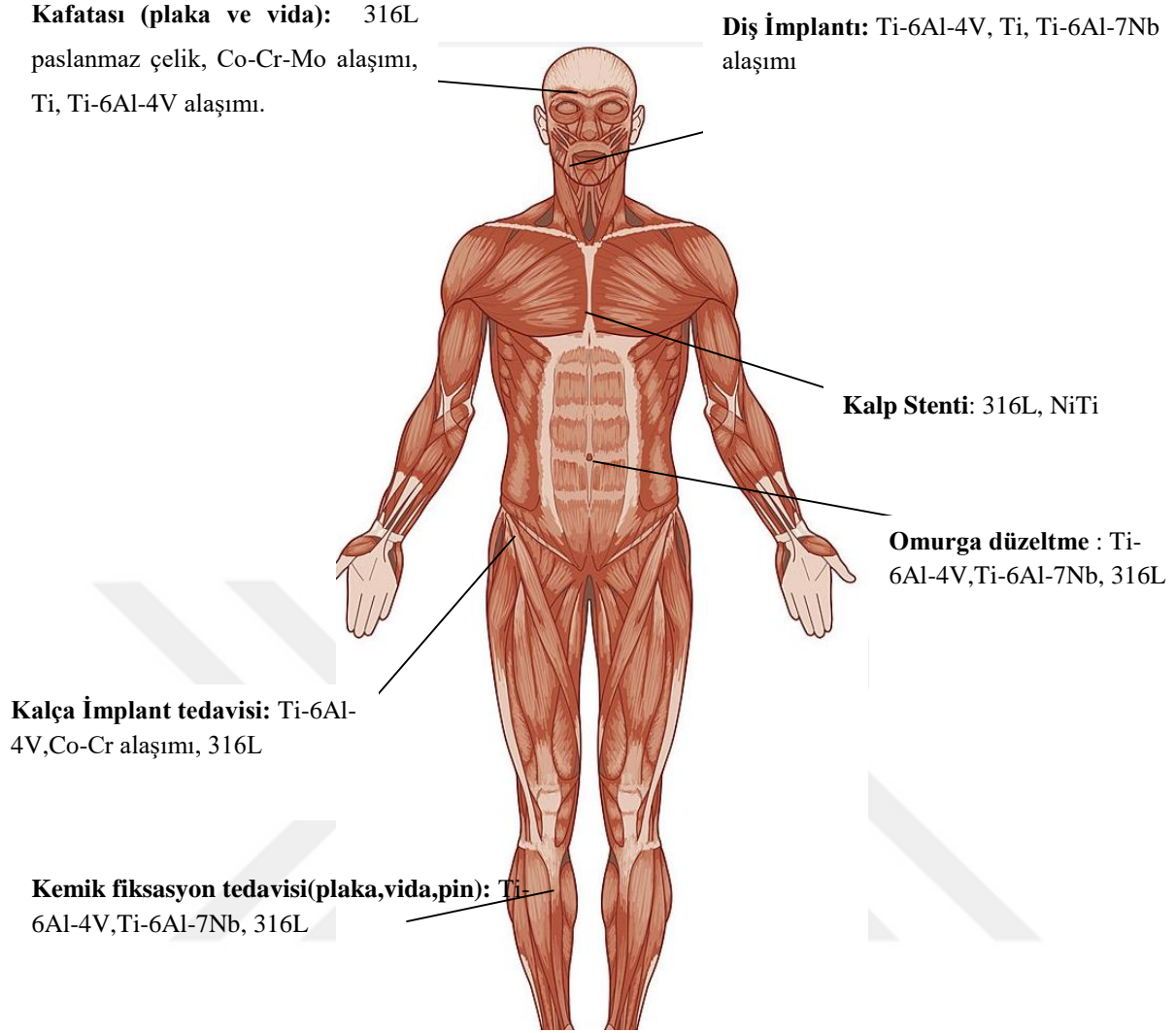


Şekil 1.21 Çeşitli Nitinol (NiTi) stentler/ filtreler; (a) Simon Nitinol Filtre (SNF), FDA onaylı 1990, (b) G2 (Bard Peripheral Vascular), FDA'den 2005'de kalıcı kullanımı onaylandı 2008'de de çıkarılabilir kullanım için onay aldı, (c) OptEase, 2002'de kalıcı kullanımı onaylandı 2004'de de çıkarılabilir kullanım için onay aldı, (d) SafeFlo, 2008'de kalıcı kullanımı onaylandı, (e) Option, (f) Vena Tech LP, FDA onaylı 2001 ve (g) Biliary stent, FDA onaylı 1999 [86].

Metallerde biyoinert metalik malzeme olarak en çok kullanılan paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve Ti alaşımlarının birbirlerine göre özelliklerinin karşılaştırmaları Çizelge 1.11'de ve bu malzemelerin vücut içerisinde kullanıldıkları yerler Şekil 1.22'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.11 Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve titanyumun avantaj ve dezavantajları [87].

Alaşım	Avantajları	Dezavantajları	Tipik Uygulamaları
316L Paslanmaz Çelik	*Kısa süreler için yüksek korozyon direnci *Düşük Maliyet *Kolay üretilebilir	*Uzun süreli uygulamalarda korozyona uğrama *Yüksek Young modülü (stres kalkanı etkisi) *Ni ve Cr alerjisi	*Geçici implantlar
Co-Cr bazlı	*Uzun süreler için yüksek korozyon direnci *Mükemmel aşınma ve yorulma dayanımı *Biyouyumluluk	*Ni ve Cr alerjisi *Üretimi zor *Yüksek Young modülü (stres kalkanı etkisi)	*Kalıcı implantlar
Ti bazlı	*Hafif *En iyi korozyon direnci *Mükemmel biyouyumluluk *Göreceli olarak düşük Young modülü	*Düşük kayma mukavemeti *Düşük aşınma dayanımı *Pahalı *Yüksek Young modülü (stres kalkanı etkisi)	*Kalça protezi *Diş vidaları

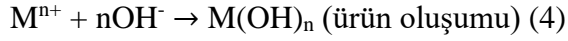
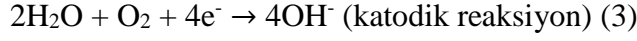
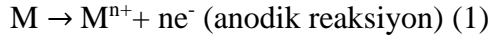


Şekil 1.22 Metal malzemelerin vücut içindeki bazı klinik uygulamaları [33].

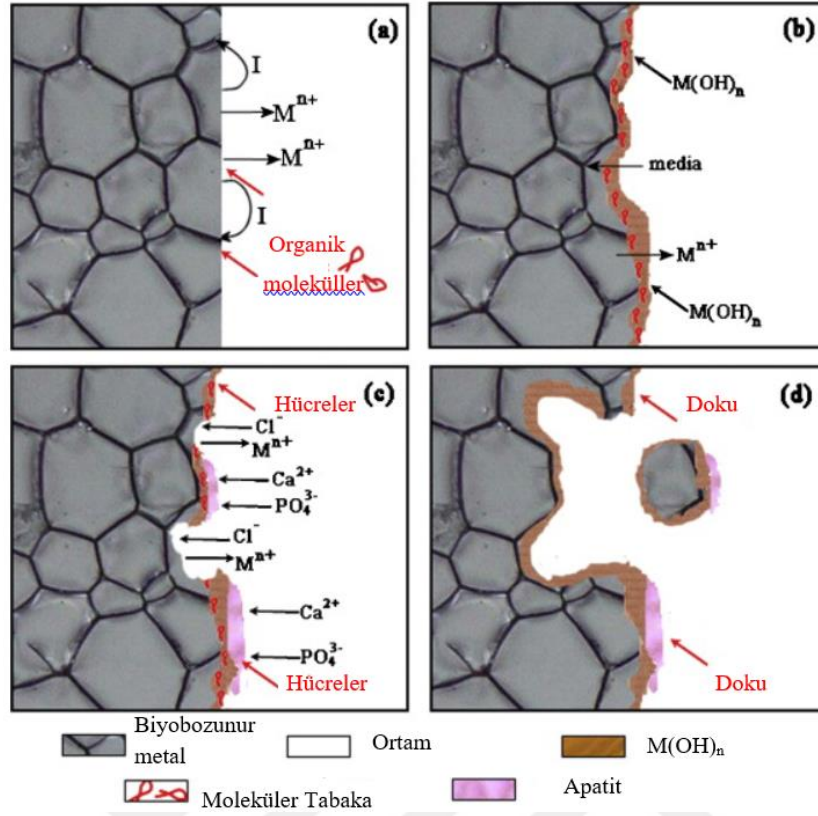
1.3 BİYOBOZUNUR METALLER

Biyobozunur metaller; vücutta korozyona uğramaları istenen, korozyon ürünleri vücutta toksik etki yaratmayacak ve doku iyileşmesini sağladıktan sonra vücutta herhangi bir kalıntı malzeme bırakmayacak nitelikte olması arzu edilen metallerdir. Biyobozunur metalleri karakterize eden iki temel özellik vardır. Bunlar; geçici destek ve bozunum özellikleridir. Bu yüzden implantlar vücutta geçici desteği sağlamalı ve bunun yanında bozunum ürünleri insan metabolizması tarafından özüksenebilen ve insan vücudunda bulunan elementlerden oluşmalıdır [88]. Bu yüzden biyobozunur metal olarak insan vücudunda yardımcı element olarak yer alan Fe, Mg, ve Zn esaslı malzemeler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır [19].

Biyobozunurluk aslında anodik ve katodik reaksiyonların olduğu klasik bir korozyon prosesidir. Bu korozyon prosesi aşağıdaki eşitliklerde olduğu gibi meydana gelmektedir.



Şekil 1.23’de biyobozunur malzemelerin fizyolojik ortam koşullarında bozunum mekanizması gösterilmektedir. Eşitlik (1)’deki gibi metalik biyobozunur malzemeler, anodik olarak yükseltgenir. Katodik reaksiyonda ise Mg esaslı malzemelerde eşitlik (2)’deki gibi su redüksiyonu olurken, Fe esaslı malzemelerde eşitlik (3)’deki gibi oksijen redüksiyonu olmaktadır. Çözünme intermalik fazlarla metal matriks arasındaki galvanik fazlardan oluşurken eşitlik (4)’deki korozyon ürün oluşumunun Şekil 1.23(a) ve (b)’deki gibi olması beklenir. Ancak implant çevresindeki fizyolojik ortamda bulunan yoğun miktardaki Cl^{-} iyonları özellikle demir esaslı alaşımlarda $M(OH)_n$ tabakasını kırarak Şekil 1.23 (c)’deki gibi çukurcuk korozyonuna neden olur. Genellikle demir esaslı malzemelerde çukurlarda klor iyonları birikerek ortamın da pH’ını değiştirmektedir [89]. Mg-esaslı biyomalzemelerde ise hızlı bir şekilde bölgesel olarak alkalileşme ve sonra tekrar pasifleşme davranışı görülür. Hızlı alkalileşen bölgelerde Ca^{+} ve P^{-} iyonları korozyon ürünlerinde birikerek apatit formunda oluşmaktadır. Ancak bu tarz oluşumlar implantın entegrasyonunu veya mekanik özelliklerini bozarak Şekil 1.23(d)’deki gibi bir bozunmayla implant entegrasyonunu iyileşme olmadan yok edebilir [90].

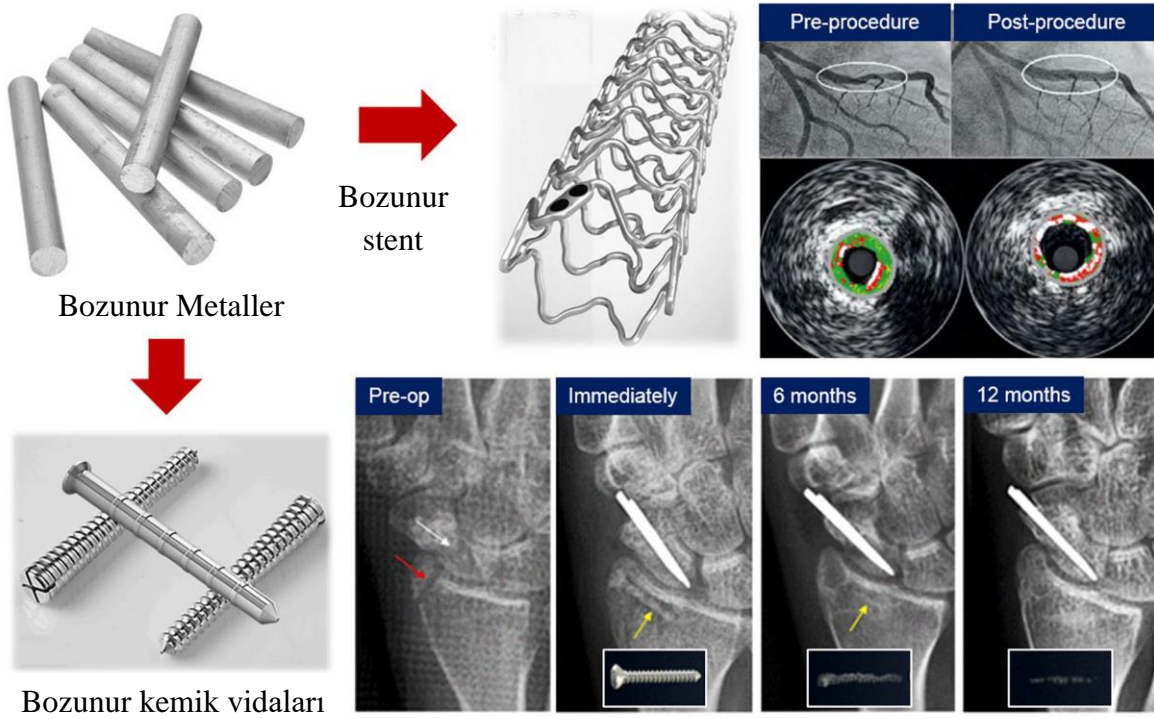


Şekil 1.23 Biyobozunur metallerin bozunum mekanizması [88].

Biyobozunur metaller, medikal anlamda daha çok stent ve ortopedik alanda kemik tedavisi için incelenmişlerdir. Şekil 1.24’de stent ve vida olarak kullanılan aynı tip metalin bozunumu X-ışını görüntüleriyle gösterilmiştir. Stentler, içi boş gövde şeklindedir ve ana fonksiyonları damar tedavilerinde içi boş yapı gövdesini muhafaza ederek damar daralması ve tıkanmasını önlemektir. Günümüzde metalik stent malzemesi olarak en çok 316L paslanmaz çelik, nitinol (Ni-Ti alaşımı), Co-Cr ile Ta alaşımları kullanılmaktadır [82,91]. Ancak bu metaller vücutta kalıcı oldukları için uzun süreli kullanımlarında restenoz denilen ve stent etrafında boş kanalların dolmasıyla sonuçlanan doku büyümesi meydana gelir. Buna benzer biçimde geç stent trombozu denilen ve tedavisi uzun süren (kan damarının kan pıhtısı veya trombosit ile engellenmesi) hastalığı da meydana gelmektedir. Bu hastalıkları önlemek için biyobozunur metaller düşünülmüş ve biyobozunur metallerin stent malzemesi olarak kullanıldıklarında;

- düşük miktarda pıhtı birikimi ve trombosit çoğalması,
- kafes kırılması sonucu olası restenozun önlenmesi,
- aynı damarda tedavi tekrarının ikincil bir işlem olmadan yapılabilmesi a, b ve c maddelerindeki sorunları giderebilirler [92,93].

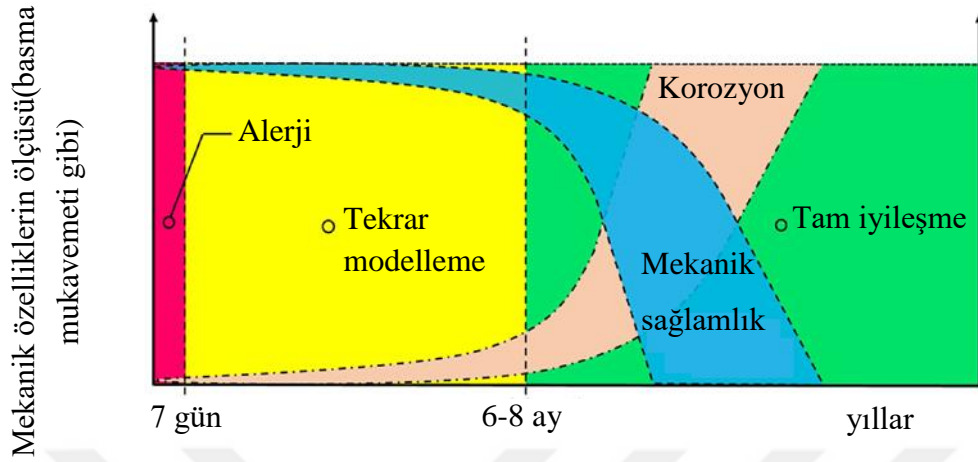
Ortopedik alanda implantlar kırılmış kemiğin sabit durmasını ve herhangi bir hareket veya yük oluşması durumunda mekanik destek sağlayıp kemiğin kendini hızlı bir biçimde tedavi etmesini sağlamaktadır. Ortopedik implantlar plaka, vida, tel veya çivi şeklinde olabilirler [94]. Ortopedik implant malzemesi olarak kullanılan paslanmaz çelikler, kobalt alaşımları, Ti ve alaşımları gerilim kalkanı (stress shielding), korozyon ve gerilimli korozyon çatlaması, metallerin dokularda birikimi, implantın çıkarılması için tekrar ikincil ameliyat zorunluluğu gibi sorunlara sahiptir. Bunların içinde en büyük sorun hastaya yapılacak olan ikincil bir ameliyatın varlığı ve oluşturduğu risklerdir [73,95]. Biyobozunur metaller ikincil bir ameliyatın varlığını önlemek için dizayn edilmişlerdir.



Şekil 1.24 Biyobozunur metalik implant örnekleri [96].

Biyobozunur metaller, kullandıkları yerlere göre belirli mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalıdırlar [97]. Ayrıca bozunum ürünleri zararsız olmalı ve fizyolojik çevreyle uyumlu olmalıdır. Örneğin, biyobozunur stentler minimum 3-6 ay mekanik özelliklerini korumalı, yavaşça çözülmeli, 12-24 ay arasında tamamen yok olmalı, 300 MPa'dan fazla çekme mukavemetine sahip olmalıdır. Özellikle 316L paslanmaz çeliğinin sahip olduğu mekanik özellikler stent dizaynında altın özellik olarak kabul edilmektedir. Biyobozunur olarak optimum stent özellikleri, grafiksel olarak Şekil 1.25'de gösterilmiştir. Kemik implantlarının mekanik özellikleri, instentlere göre daha

uzun süre korumalı ve özellikle elastik modülleri gerilim kalkanı etkisini yok etmek için kortikal kemiğe yakın olmalıdır [98–103].



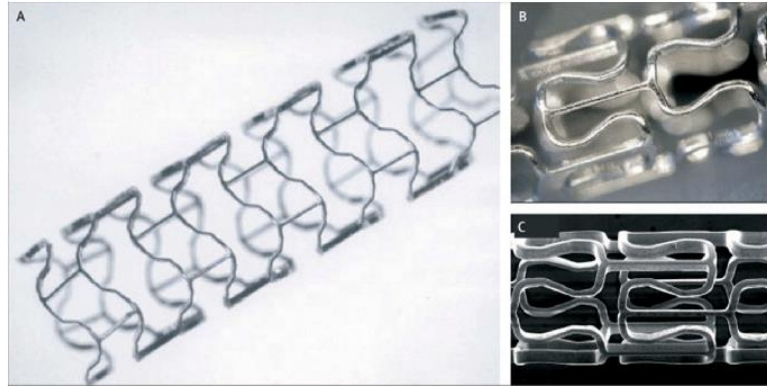
Şekil 1.25 Biyobozunur metal stent uygulamaları için ideal mekanik özellikler. Stent 6-8 ay süreyle damarın kendini tekrar modelleyebilmesi için korumalıdır. Aynı zamanda ortopedik implantlarda bu süre en az 3-6 ay olmalıdır [88].

Çizelge 1.12’de stent ve ortopedik kemik implantları için ideal biyoyumluluk, mekanik özellikleri koruma süresi, başlangıçtaki mekanik özellikler ve korozyon özellikleri ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Biyobozunur metalik malzemeler dizayn edilirken bu standartlara uyum sağlayıp sağlamadığına bakılmalıdır.

Çizelge 1.12 Biyobozunur metal tasarlarken dikkat edilmesi gereken spesifik kriterler [98,104,107].

Kriter	Stent	Ortopedik İmplant
Biyoyumluluk	*Toksik olmamalı, iltihap yol açmamalı, alerjik olmamalı *Zararlı iyon veya partikül bozunumu olmamalı *Endotel hücrelerin bağlanması sağlanırken yumuşak kas hücre bağlanması önlenmeli	*Toksik olmamalı, iltihap yol açmamalı, alerjik olmamalı *Zararlı iyon veya partikül bozunumu olmamalı *Östeoblast ve osteoclast bağlanmasını sağlamalı
Mekanik özelliklerini koruma ve absorbe olma süresi	*Mekanik özellikler en az 6-8 ay korunmalı *1-2 yıl arasında tamamen absorbe olmalıdır	*Mekanik özellikler; Plaka ve vidalar için en az 6 ay osteotomi zımbaları için 3 ay süreyle korunmalı *1-2 yıl arasında tamamen absorbe olmalıdır
Başlangıç mekanik özellikleri	*Akma mukavemeti > 200 MPa *Çekme mukavemeti >300 MPa *Kopma uzaması > %15-18	*Akma mukavemeti > 230 MPa *Çekme mukavemeti >300 MPa *Kopma uzaması > %15-18 *Elastik modülü kortikal kemiğe yakın olmalı (10-20 GPa arasında)
Korozyon davranışı	*Korozyon hızı < 20µm/yıl *Hidrojen üretimi <10µL/cm ² gün olmalı	*Korozyon hızı plaka ve vidalar için 500 µm/yıl olmalı *Hidrojen üretimi <10µL/cm ² gün olmalı

Çizelge 1.12’de gösterilen optimum özellikte biyobozunur metalik implantlar, vücuttaki temel mikrobeseleyici elementlerden Mg, Fe ve Zn alaşımlarından tasarlanmaktadır. Bu üç metal, günlük belirli dozajlarla vücuda alınmalıdır. Bu dozajların miktarı metalin biyoyumluluğunu gözlemlememizde temel kriterlerden biridir [88]. Magnezyum eski uygulamalarında biyobozunur malzeme olduğu için kullanılmamıştır. Ancak değişen ihtiyaçlarla birlikte magnezyum uzun süredir biyobozunur malzeme olarak araştırılmaktadır [88]. Magnezyum günlük insan vücutu için tavsiye edilen yüksek miktarıyla mükemmel bir biyoyumluluğa sahiptir. İnsan kemiğine yakın elastik modülü ve genel olarak iyi mekanik özellikleri sayesinde araştırmaya değer bir biyobozunur metal olarak görülmüştür. Magnezyumun; Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Si, Mg-Sn, Mg-Zr, Mg-Al, Mg-Y ve Mg-Nadir toprak elementi alaşımları biyobozunur Mg alaşımları içerisinde en çok umut vaat eden alaşımlardır [88,108–110]. 2016 yılında Biotronik firması ilk kez klinik olarak test edilmiş Şekil 1.26’daki biyobozunur magnezyum stentlerini ticari olarak satışa çıkarmıştır. Magnezyumun yukarıda sayılan tüm olumlu özelliklerine rağmen bozunum hızı çok yüksektir ve fizyolojik ortamlarda mekanik kararlılığını kısa sürede yitirebilmektedir [104]. Ayrıca magnezyumun bozunum mekanizmasından dolayı korozyon ürünü olarak hidrojen gazı açığa çıkabilmekte ve bu hem implantın etrafında gaz cepleri oluşturup mekanik özelliklerin zayıflamasına hem de vücut pH’ını değiştirip iyileşme yerine alerjik reaksiyonlara sebebiyet verebilmektedir [111, 112].



Şekil 1.26 Biotronik firmasınınca geliştirilen ticari biyobozunur Mg stent [113, 114].

Bozunabilir demir de en eski biyobozunabilir metal uygulamalarında kullanılan malzemelerden biridir [115]. Biyobozunur metal olarak daha çok son zamanlarda saf Fe, Fe-Mn, Fe-W ve Fe-Mg alaşımları çalışılmaktadır [116–118]. Fe, mükemmel mekanik dayanıma, sünekliğe, işlenebilirliğe ve iyi bir biyoyumluluğa sahiptir. Son zamanlarda Lifetech Scientific firması ticari olarak satışa çıkarmak için geliştirdiği Fe-esaslı koroner stenti insanlar üzerinde

denemektedir [119]. Her ne kadar biyobozunur metal olarak demirin yukarıda belirtilen avantajları olsa da oldukça yavaş bir korozyon hızına sahiptir ve bazı korozyon ürünleri biyouyumlu olsalar da vücut içerisinde çözünmeyip kalmaktadır [88, 120, 121]. Uzun süreli bozunmayan demir ve çözünmeyen korozyon ürünleri damar fonksiyonlarını olumsuz yönde etkileyebilmektedir [122].

Son yıllarda ise araştırmalar Zn esaslı biyobozunur metaller üzerine yoğunlaşmış bulunmaktadır. Çinkonun bozunum hızı incelendiğinde; sahip olduğu -0.76 V potansiyel ile -0.44 V elektrokimyasal korozyon potansiyeline sahip demirden fazla ve -2.37 V potansiyele sahip Mg'dan daha yavaş orta seviyede bir bozunum hızına sahip olduğu görülmektedir. Çinko, vücutta en fazla bulunan ikinci geçiş metalidir ve hücre çoğalmasından, bağışıklık ve sinir sistemlerinde rol almaya kadar birçok hayati olayda etkilidir [123,124]. Çinko ayrıca büyümeyi, yaraların iyileşmesini tat ve koku duyularının alınma etkisini geliştirici etki yapmaktadır [112]. Çinkonun toksiklik seviyesi olan (100-150 mg/gün) değeri, Mg'a (375-500 mg/gün) göre oldukça düşük olmasına rağmen bu durum stent gibi ufak boyutlu metallerde çok büyük bir sorun teşkil etmemektedir. Ayrıca Zn malzemeler Mg'a göre 420 °C gibi düşük bir sıcaklıkta ergirken hava koşullarında Mg'un aksine rahatça üretilebilmektedir [104,125]. Çinko malzemelerin bu avantajlarına rağmen dezavantajları da mevcuttur. Çinkonun en zayıf yönü Mg ve Fe biyobozunur metallerine göre çok daha düşük mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Düşük mukavemet, yüklerin düzgün dağıtılmamasına ve yapısal uyumsuzluğa sebep olarak implantasyonun başarısızlığına yol açabilir. Biyouyum açısından Mg'den daha düşük olsa da Çizelge 1.13'den görülebileceği gibi Fe ile benzer özelliklere sahiptir. Eğer korozyon hızı toksiklik seviyesini aşarsa çinko mide bulantısı, kusma, karın ağrısı, ishal, halsizlik ve bakır eksikliği gibi hastalıklara sebep olabilir [126]. Çizelge 1.13'de Fe, Mg ve Zn metallerinin biyobozunur malzeme olarak avantaj ve dezavantajları gösterilmiştir.

Çizelge 1.13 Mg, Fe ve Zn'nin biyobozunur metalik malzeme olarak avantaj ve dezavantajları [88,96,106,125,127,128].

Biyobozunur metal	Günlük önerilen alım miktarı (mg)	Avantajları	Dezavantajları
Mg	375-700	*Mükemmel biyoyumluluk *Sıkı korozyon ürünü *İyi dayanım *Düşük yoğunluk ve elastik modülü (kemiğe yakın) *MR'a uyumlu	*Aşırı korozyon hızı *Vücut içerisinde düşük dayanım ve sınırlı şekillendirilebilirlik *Hidrojen gazı çıkışı *Mekanik entegrasyonunu çok çabuk kaybetmesi *İstenmeyen pH artışı
Fe	10-20	*İyi biyoyumluluk *Mükemmel dayanım ve şekillenebilirlik *MR'a uyumlu(östenitik fazda) *Bozunma sırasında gaz çıkışı yok	*Gerilimli korozyon çatlaması ihtimali fazla *Büyük korozyon ürünlerinin çözünmemesi ve dokularda birikmesi
Zn	6,5-15	*İyi biyoyumluluk *Korozyon hızı Mg ve Fe arasında *Gaz çıkışı yok *Düşük ergime sıcaklığı ve reaktivite	*Aşırı zayıf mekanik özellikler

Zn-esaslı malzemelerin en büyük dezavantajı, mekanik özellikleridir. 2. Bölüm'de biyobozunur çinko esaslı malzemeler hakkında yapılan literatür çalışmaları yer almaktadır. Son yıllarda Çizelge 1.12'de belirtilen mekanik ve korozif kriterler doğrultusunda çinko esaslı malzemelerin üretimi ve incelemesi büyük önem kazanmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında çinko esaslı malzemelerin farklı imalat yöntemleriyle üretilmesi sonucunda sahip oldukları farklı özellikler hakkında araştırmaların olduğu görülmektedir. 2. Bölümde belirtilen üretim tekniğinin çinkonun özelliklerine olan etkisini anlayabilmek için bu üretim yöntemlerini genel hatlarıyla bilmek gereklidir.

1.4 BİYOBOZUNUR ÇİNKO ÜRETİM YÖNTEMLERİ

1.4.1 Döküm Yöntemi

Çinko alaşımları için en yaygın olarak kullanılan imalat yöntemi, alaşımların kolayca oluşmasına imkân verdiği için döküm yöntemidir. Döküm yönteminde koruyucu bir atmosferde (Ar, SF₆, CO₂ veya vakumlu) ısıtılan metal (470-750 °C arası) çelik veya grafit kalıplara dökülerek üretim yapılır. Birçok çalışmanın amacı biyomedikal implant üretmek olduğu için üretilen metaller belirli formlarda olmalıdır. Örneğin, kemik için kullanılacak potansiyel

bir plaka yassı şekilde olmalıdır. Yassı şekilde olmayan bir döküm implant hassas şekilli olmayacak ve mekanik özellikler konusunda bize net bilgi sağlamayacaktır. Döküm ile üretilen parçalar genellikle plastik şekil değiştirme veya diğer yöntemlerle istenen forma getirilir [129-133].

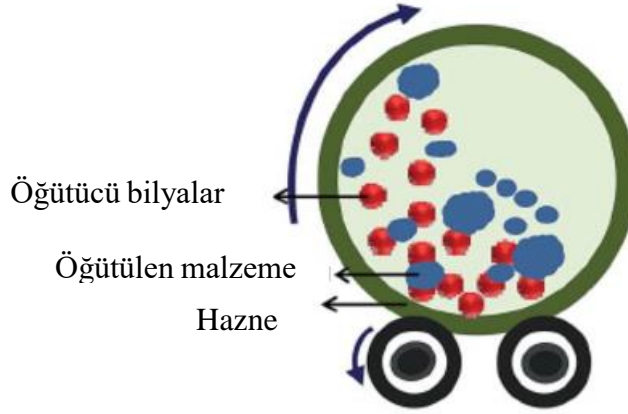
1.4.2 Plastik Şekil Verme Teknikleri

Plastik şekil verme tekniğinde metallere elastik mukavemetlerinin üzerinde uygulanan kuvvet sonucunda metal malzeme istenilen şekle getirilir [134]. Eğer şekillendirme rekristalizasyon sıcaklığının (genellikle metalin ergime sıcaklığının 0.4 katı) üzerinde ise sıcak, altında ise soğuk şekillendirme olarak adlandırılır. Zn alaşımları için en çok kullanılan plastik şekil değiştirme yöntemleri haddeleme, ekstrüzyon ve tel çekmedir. Birçok Zn çalışmasında haddeleme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, yassı ürünler üretmek için kullanılırken işlem en az iki veya daha fazla dönen merdane arasından metalin geçirilmesi şeklinde yapılır. Haddeden önce dökülmüş metallerin homojenizasyonu için 30-180 dk arasında sürelerle 250-350 °C arasında homojenizasyon işlemi yapılır. Homojenizasyon işleminden sonra haddelemeyle yassı mamül olarak 300 µm kalınlığa kadar Zn üretilebilir [130,135–137]. Stent olarak kullanılacak içi boş tüp malzemeler ise ekstrüzyon veya tel çekme işlemleriyle üretilirler. Ekstrüzyon metalin istenilen şekle gelmesi için bir kalıp içerisinde itme esasına dayanır. Genellikle Zn, 180-300 °C arasında sıcaklıkta 30 dk bekletildikten sonra bu işleme geçilir [138].

1.4.3 Mekanik Öğütme/Alaşımlama

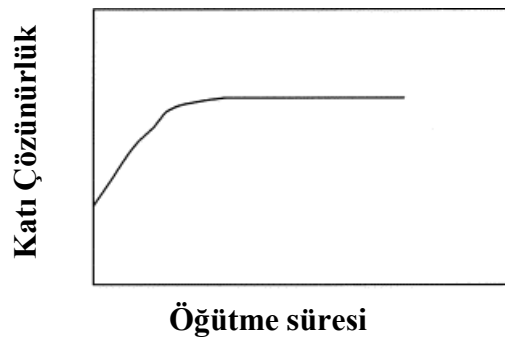
1.4.3.1 Alaşım Oluşum Mekanizması

Mekanik alaşımlama/yüksek enerjili bilyalı öğütme işleminde Şekil 1.27’de gösterildiği gibi belirli bir dönme hareketine maruz bırakılan hazneler içerisinde alaşım oluşturulması istenen tozlar ve bilyalar konulur. Öğütme işlemi sırasında toz partikülleri birçok kez yassı hale gelir, soğuk kaynaklanır, kırılır ve tekrar soğuk kaynaklanır. Bilyalar tarafından sıkıştırılmış partiküller, plastik şekil değiştirip sertleşir ve sert partiküller tekrar kırılır.

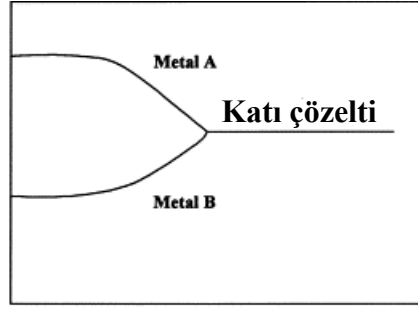


Şekil 1.27 Yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemi

Mekanik öğütme/alaşımlama işlemi temel olarak üç aşamada meydana gelir. İlk aşamada metal partiküller yumuşak olduğundan kaynaklanma ve yığılma eğilimindedir. Soğuk kaynaklanma malzemede topaklanmaya sebep olur. Partiküller kaynaklanırken arayüzeyde düşük miktarda bir metalin diğerinde çözünmesi sonucu intermetalik fazlar, katı çözeltili şeklinde birikebilir. İkinci aşamada ise soğuk kaynaktan ziyade plastik şekil değişiminden dolayı topaklanan tozların kırılması baskındır. Tozlar kırıldıkça tane boyutları düşer ve bilyalar ve tozlar arasındaki sürtünmeden dolayı ısı artışı meydana gelir. Bu ısı artışıyla beraber toz boyutu azalarak yüzey alanı artar, atomlar arasındaki difüzyon mesafesi ve aktivasyon enerjisi düşerek yeni fazlar oluşur. Son aşamada ise kırılma ve soğuk kaynaklanma arasında denge kurulur ve ilk aşamaya göre ufalan taneler kırılmaya karşı mukavemet kazanırlar. Bu aşamada partikül boyutu görece homojenleşir. Yani ilk aşamada artan katı çözünebilirlik ve alaşım miktarı son aşamada sabit hale gelip homojenleşir. Bu durum Şekil 1.28 ve 1.29’da gösterilmiştir [139].



Şekil 1.28 Mekanik alaşımlama sırasında metal tozlarının öğütme süresine bağlı olarak alaşım oluşturma miktarı [139].

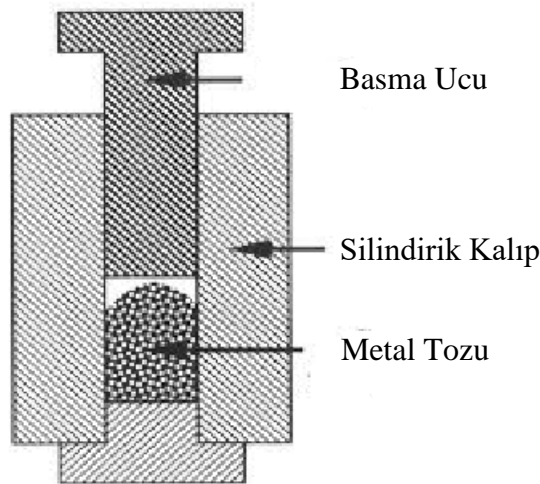


Bileşim

Şekil 1.29 Öğütme süresine bağlı olarak ikili alaşım sisteminde kafes parametresinin (katı çözünürlük) değişimi [139].

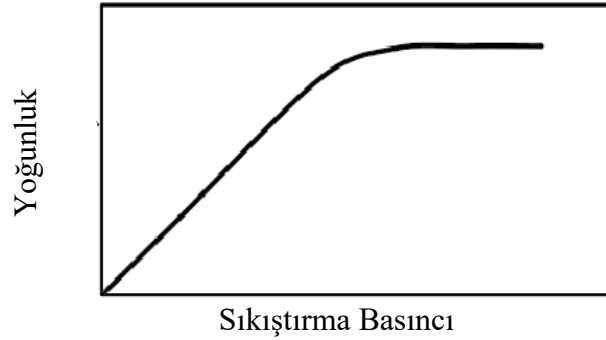
1.4.3.2 Tozların Şekillendirilmesi ve Sinterleme

Mekanik öğütme/alaşımlama ile üretilen tozlar basınç uygulanarak sıkıştırılır. İlk adımda partiküller biraraya getirilir ve yüksek basınç uygulanarak deformasyona tabi tutulur. Eğer düşük basınç uygulanırsa tozlar tekrar biraraya gelebilir veya düşük yoğunlukta malzemeler üretilebilir. Basınç artışıyla tozlardaki plastik şekil değiştirme oranı artarak tozların bağlanma oranı artmaktadır. Tozların sıkışması, Şekil 1.30'daki gibi alt kısmı sabit olan bir kalıba üstten koyulan tozlara basınç uygulanarak yapılır. Basınçla sıkıştırılan tozların şekli, boyutu ve kalıbın türü, yoğunluk ve mukavemette oldukça etkilidir [140,141].



Şekil 1.30 Mekanik alaşımlama ile üretilen tozların basınçla sıkıştırılmasının şematik olarak gösterimi [142].

Sıkıştırılma sonrası toz yoğunluğu, basınç arttıkça toz partikülleri arasındaki temas alanı artacağından artmaktadır. Basınç - yoğunluk ilişkisi Şekil 1.31’de gösterilmiştir.

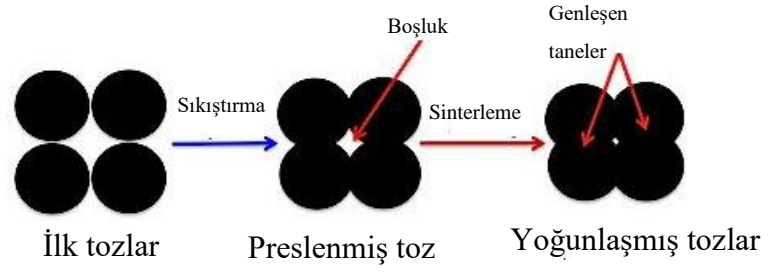


Şekil 1.31 Sıkıştırma basıncı ve yoğunluk arasındaki ilişki [143].

Tozların preslenmesindeki bir diğer önemli faktör de tozların mekanik özellikleridir. Bu durum, toz sertliği ile ilgilidir [141]. Sert tozların sıkıştırılmaları zorken, yumuşak tozlar kolayca üretilebilir [144]. Aynı şekilde yüksek basınç, orta sertlikteki metal tozlarını daha yoğun bir formda sıkıştırır. Tozlar yüksek yoğunlukta sıkışsa da mekanik özellikleri ve yoğunluğu yeterli değildir. Bu yüzden tozlar yüksek basınç altında sıkıştırıldıktan sonra sinterleme prosesi uygulanır.

Sinterleme, tozların ergime derecesinin altında yapılan bir ısı işlem prosesidir. Şekil 1.32’de sinterleme sonucu tozlarda meydana gelen değişim gösterilmektedir. Sinterleme prosesinde sıkıştırılmış partiküller genişler ve por boyutu düşerek yoğunluk artışı sağlanır. Ayrıca atom hareketinden dolayı tane büyümesi gözlenir.

Mekanik alaşımlama ile çinko esaslı malzeme üretimi hakkında literatürde tek bir çalışmaya rastlanmıştır. 2018 yılında Bagha vd. tarafından yapılan çalışmada mekanik öğütme/alaşımlama ile biyobozunur Zn ve Zn-Mn alaşımları üretilmiştir. Ancak literatürde detaylı çalışma olmadığı için potansiyel biyobozunur Zn uygulamaları için mekanik öğütme/alaşımlama yönteminin etkisi tam olarak bilinmemektedir [145]. Bu çalışmada incelenen Zn alaşımları mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilmiş olup literatürde eksik görülen alaşımlar hakkında çalışmalar yapılmıştır.



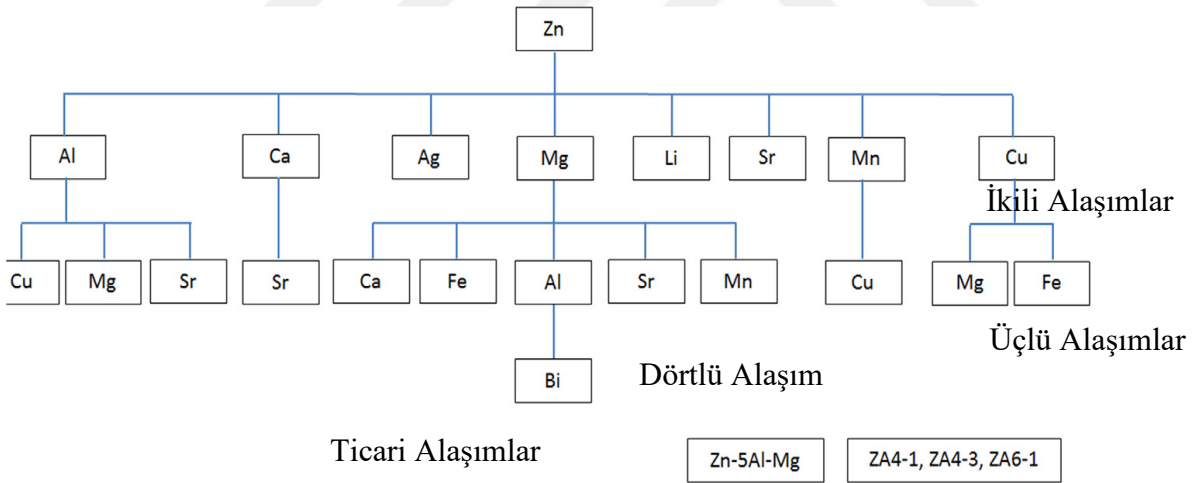
Şekil 1.32 Tozların presleme ve sinterleme sonrası paketlenme şekli [140].

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 BİYOBOZUNUR ÇİNKO ALAŞIM SİSTEMLERİNİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ HAKKINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

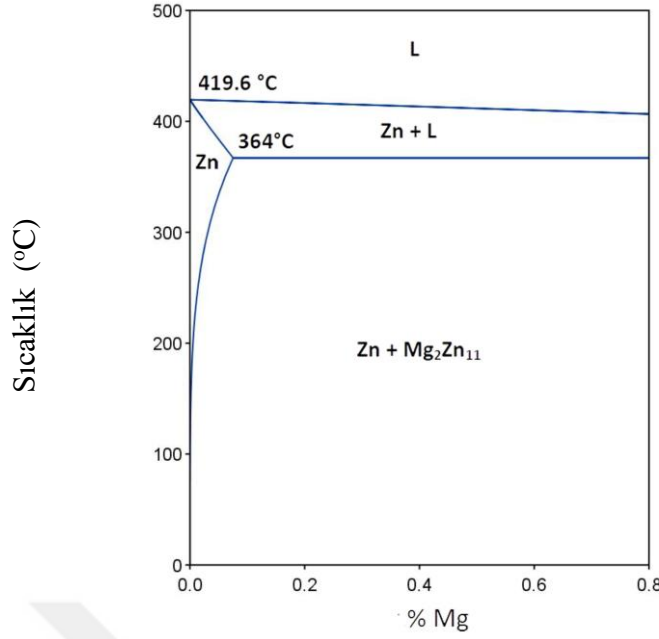
Biyobozunur alaşımlar hakkındaki çalışmalar incelendiğinde, bu malzemelerin ikili, üçlü ve dördü sistemler olarak üretildikleri görülmüştür. Şekil 2.1’de literatürde bulunan ikili, üçlü, dördü ve ticari biyobozunur çinko (Zn) alaşım sistemleri gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda öncelikle alaşım elementlerinin çinkonun mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmişken biyobozunurluk davranışları için de korozyon testleri yapılmıştır.



Şekil 2.1 Daha önce çalışılan bazı Zn alaşım sistemleri [146].

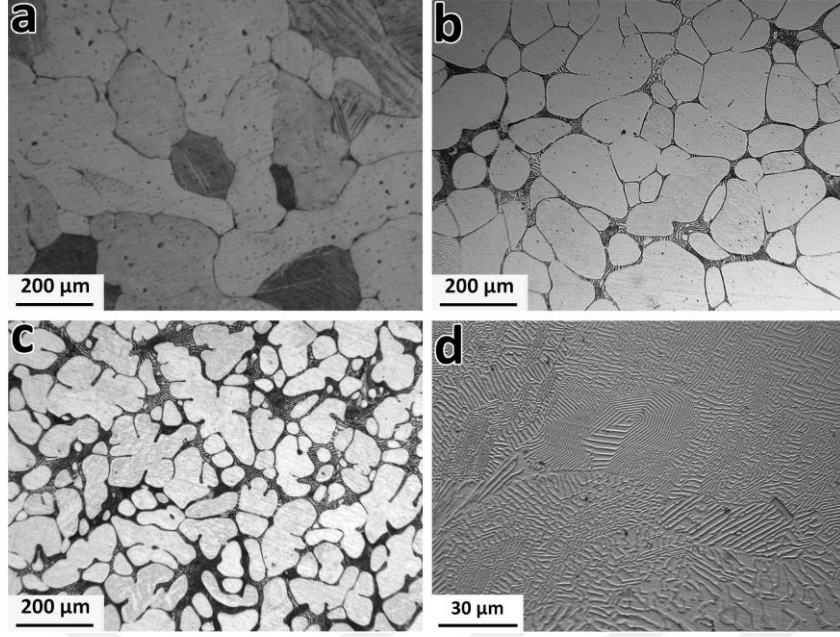
2.1.1 Zn-Mg Alaşımları

Magnezyumun biyoyumluluğu hakkında Çizelge 1.13’de bahsedilmiştir. Yüksek biyoyuma sahip Mg; Zn ile ikili alaşım oluşturduğu zaman mekanik özellikleri yükseltmektedir. Literatürde çinko ile ilgili en çok çalışma magnezyumla ilgili yapılmıştır. Mg, Zn içerisinde Şekil 2.2’de gösterildiği gibi maksimum % 0.1 oranında 364 °C’de çözünür.



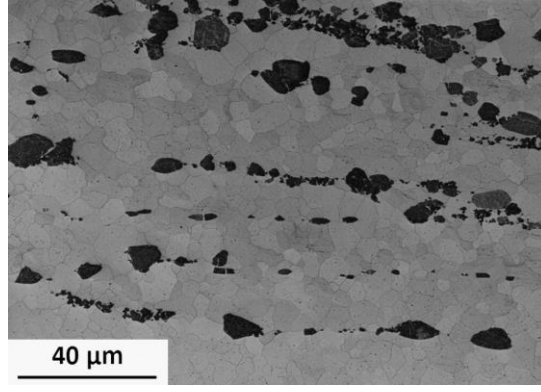
Şekil 2.2 Zn-Mg ikili alaşım sistemi [147].

Mostaed vd. yaptıkları çalışmada Mg içeriğini ağırlıkça % 0.15'den % 3 ötektik alaşımına kadar değiştirmişler ve Şekil 2.3 a-c'de görüldüğü gibi ötektik altı mikroyapıların primer α dentritik taneleriyle tane sınırlarında $Zn+Mg_2Zn_{11}$ ötektik fazını tespit etmişlerdir. Mg içeriği arttıkça artan ötektik faz miktarı tane boyutunu küçülmüştür. Şekil 2.3 d'de tam ötektik karışım olan Zn-3Mg alaşımının mikroyapısı gösterilmiştir [148]. Benzer biçimde Vojtech vd. de döküm halindeki Zn-Mg alaşımlarını potansiyel ortopedik uygulamalar için denemişlerdir. Saf çinkoya % 1 Mg eklenmesi sonucu mekanik dayanımın ötektik fazı oluşumu ile 20 MPa'dan 190 MPa'a çıktığını tespit etmişler ancak dayanım artışına rağmen kopma uzaması % 2'nin altında kaldığından ortopedik uygulamalar için mekanik olarak yetersiz bir malzeme elde etmişlerdir [129]. Shen vd. yaptıkları çalışmada Zn-1.2 Mg alaşımının mekanik özelliklerini araştırmış Vojtech vd.'nin sonuçlarına benzer biçimde mekanik dayanımın 130 MPa ve kopma uzamasının da % 1.4 kırılğan ötektik fazın sünekliği düşürmesinden dolayı olduğunu tespit etmişlerdir [149]. Birçok çalışmada Ca, Sr ve Mn; Zn-Mg ikili alaşım sistemine eklenip etkisi incelenmiştir [150–152]. Liu vd. Zn-1.5 Mg alaşımına % 0.1 oranında Ca ve Sr ekledikten sonra alaşımın mekanik özelliklerini incelediklerinde çekme dayanımının Sr için 151 MPa'dan 209 MPa'a, Ca için ise 241 MPa'a yükselmiş olduğunu gözlemlemiş olmalarına karşın kopma uzaması değeri önceki çalışmada olduğu gibi % 2'nin altında kalmıştır [151].

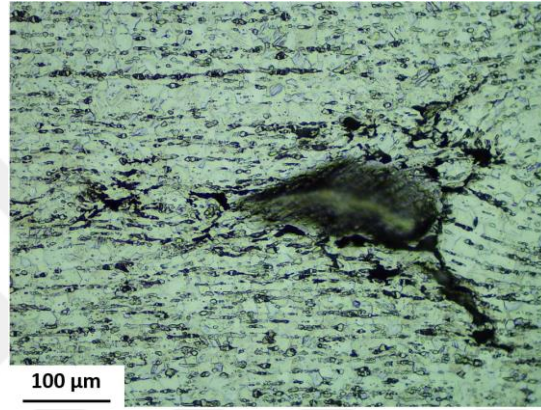


Şekil 2.3 Dökülmüş haldeki a) Zn-0.15 Mg, b) Zn-0.5 Mg, c) Zn-1 Mg ve d) Zn-3Mg alaşımları [148].

Süneklik özelliği gözönüne alındığında, döküm alaşımları için yukarıda sayılan sınırlamalar üretimten sonraki termomekanik işlemlerle değiştirilebilir. Li vd. Zn-1Mg-0.1 Mn alaşımını sıcak haddelemeyle ürettiklerinde döküm halindeyken 130 MPa dayanım ve % 1 uzamaya sahip alaşımın 298 MPa dayanıma ve % 26 uzamaya sahip olduğunu gözlemladiler [150]. Mostaed vd. de Zn-Mg alaşımlarına sıcak ekstrüzyon uyguladıklarında Şekil 2.4’de görüldüğü gibi Zn ve Mg_2Zn_{11} fazlarının eş eksenli ve ince taneler halinde olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıcak ekstrüzyonun intermetalik fazı parçalayamasa da 1-20 μm arasında partiküllere ayırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca sıcak ekstrüzyonla üretilmiş Zn-0.5 Mg alaşımının % 13 kopma uzamasıyla stent uygulamaları için en çok umut vaat eden alaşım olduğunu gösterdiler. Bununla beraber alaşım soğuk şekillendirmeye tabi tutulursa özellikle büyük boyutlu intermetalik fazlarda % 60 oranında soğuk şekil değişiminden sonra Şekil 2.5’de gösterildiği şekliyle mikro çatlakların Zn matriksiyle Mg_2Zn_{11} intermetalik ara yüzeyinde başladığı gözlemlendi [148].



Şekil 2.4 Sıcak ekstrüzyonla 250 °C’de üretilmiş Zn-0.5 Mg alaşımı [148].



Şekil 2.5 % 60 oranında plastik şekil değiştirmiş Zn-0.5 Mg alaşımında metal/intermetalik ara yüzeyinde mikro çatlak başlangıcı [148].

Zn-Mg alaşımlarının yukarıda gösterildiği gibi tel çekme yöntemiyle soğuk şekillendirildiğinde mikroçatlak oluşumunu önlemek için, farklı araştırmacılar Mg ile mikroalaşımlama yapıp soğuk deformasyonun bu alaşıma olan etkilerini incelemişlerdir. Jin vd. Zn-0.002Mg, Zn-0.05Mg ve Zn-0.08Mg alaşımlarını 10 mm çapında çubuklar şeklinde üretip soğuk tel çekme yöntemi ile çubukların çapını 0.25 mm’ye düşürmüşlerdir. Araştırma ekibi malzemenin ilk olarak maksimum dayanımını 266 MPa, bir gün sonra ise dayanımın 483 MPa’a çıktığını gözlemlemişlerdir [153]. Benzer şekilde Wang vd. de Zn-0.02 Mg alaşımına % 97 oranında soğuk tel çekme işlemini uyguladıklarında dayanımın 167 MPa’dan 455 MPa’a çıktığını belirtmişlerdir [154]. Çinkonun düşük rekristalizasyon sıcaklığından dolayı yüksek soğuk şekil değişimi 1 μm büyüklüğünde taneler ortaya çıkarmış ve mikroalaşımlama ile çökeltiler küçük taneler halinde oda sıcaklığında kendiliğinden doğal yaşlanma ısıl işlemi ile sertleşmiş ve mukavemetleri artmıştır. Çizelge 2.1’de şu ana kadar üretilen saf Zn ve Zn-Mg ikili alaşım sistemlerinin üretim yöntemleri ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1 Literatürdeki saf Zn ve Zn-Mg alaşımlarının üretim yöntemi ve alaşım kompozisyonuna göre mekanik özelliklerinin değişimi.

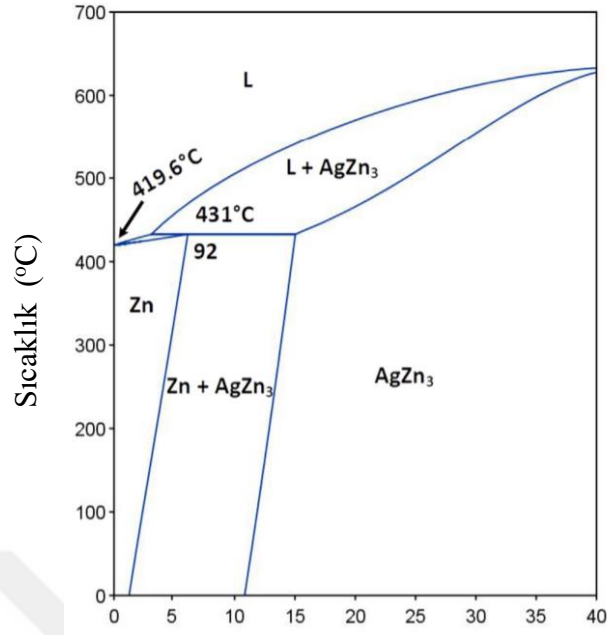
Alaşım	Üretim Yöntemi	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Yapılan Çalışma
Çinko	Ekstrüzyon	-	24	0.3	[129]
Çinko	Döküm	-	20	0.3	[131]
Çinko	Döküm	32	31	2.7	[133]
Çinko	Döküm	23	30	3.3	[150]
Çinko	Sıcak haddeleme	109	140	37	[136]
Çinko	Ekstrüzyon	55	111	64	[155]
Çinko	Toz metalurjisi	-	33	16	[145]
Zn-1Mg	Ekstrüzyon	90	155	1.8	[129]
Zn-1.5 Mg	Ekstrüzyon	-	150	0.5	
Zn-3Mg	Ekstrüzyon	-	32	0.2	
Zn-1Mg	Döküm	-	153	1.5	[131]
Zn-1.5 Mg	Döküm	-	147	0.4	
Zn-3Mg	Döküm	-	28	0.2	
Zn-1Mg	Döküm	88	-	-	[156]
Zn-2Mg	Döküm	143	-	-	
Zn-3Mg	Döküm	165	-	-	
Zn-5Mg	Döküm	250	-	-	
Zn-1Mg	Döküm	92	138	0.5	[132]
	Ekstrüzyon	182	255	11.5	
Zn-1Mg	Döküm	128	185	1.8	[130]
	Sıcak haddeleme	181	253	11.8	
	Ekstrüzyon	205	266	8.4	
Zn-0.5 Mg	Döküm	67	134	4.8	[133]
Zn-1 Mg	Döküm	74	143	3.3	
Zn-2 Mg	Döküm	96	154	2.2	
Zn-5 Mg	Döküm	101	-	-	
Zn-0.15 Mg	Ekstrüzyon	114	250	22	[148]
Zn-0.5Mg	Ekstrüzyon	159	297	13	
Zn-1Mg	Ekstrüzyon	180	340	6	
Zn-3Mg	Ekstrüzyon	291	399	1	
Zn-0.002Mg	Ekst. +Tel çekme	34	63	17	[153]
Zn-0.05 Mg	Ekst. +Tel çekme	93	202	28	
Zn-0.08	Ekst. +Tel çekme	221	339	40	

Çizelge 2.1 (devam ediyor)

Zn-0.02 Mg	Ekstrüzyon	136	167	27	[157]
	Ekst. +Tel çekme	388	455	5.4	
Zn-1Mg-1Ca	Döküm	80	131	1	[158]
	Sıcak haddeleme	135	194	8.5	
	Ekstrüzyon	205	257	5.3	
Zn-1Mg0.1Sr	Döküm	103	133	1.4	[152]
Zn-1Mg0.5Sr	Döküm	129	144	1.1	
Zn-1Mg0.1Sr	Sıcak haddeleme	197	300	22.5	

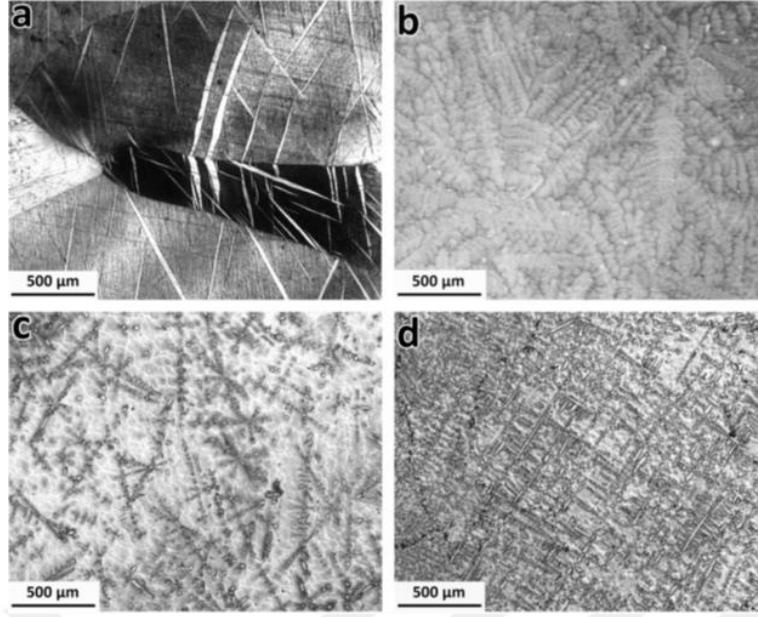
2.1.2 Zn-Ag Alaşımları

Gümüş antimikrobiyal özellikleri sayesinde insanoğlu tarafından binlerce yıldır kullanılmaktadır. Hatta yüksek antibakteriyel özelliği sayesinde bazı antibiyotiklerin yok edemediği zararlı bakterileri ortadan kaldırmada bile etkilidir [159]. İnsanların günlük gümüş kullanım oranı 0.4-27 µg/gün olarak tanımlanmıştır [160]. Gümüş özellikle yanık tedavileri ve yaralanmalarda birçok farklı medikal uygulamada [161,162] ve diş implantlarında sıklıkla kullanılmaktadır [163]. Birçok çalışma gümüşün uygulanan implantı bakteriyel etkilerden ve enfeksiyonlardan koruduğunu, böylece implantasyonun başarısız olma riskini ortadan kaldırdığını göstermiştir [163,164]. İmplantasyonların başarısız olması durumunda meydana gelen maddi zararın yanı sıra özellikle oluşabilecek enfeksiyonlar, kalp stent uygulamalarında ölüme varan sonuçlar doğurabilir. Bu yüzden potansiyel çinko stentlere alaşım elementi olarak gümüş eklemek oldukça iyi sonuçlar doğurabilir [165]. Şekil 2.6'da Zn-Ag faz diyagramı gösterilmiştir. 431 °C sıcaklıkta %8 Ag içeren alaşımda peritektik reaksiyon β -AgZn₃ fazı ile sıvı fazın reaksiyonu sonucu η -Zn katı çözeltisi oluşmaktadır. Peritektik faz dönüşümü aralarında yüksek sıcaklık farkı olan iki metal alaşımlandırılmak istendiğinde meydana gelmektedir.



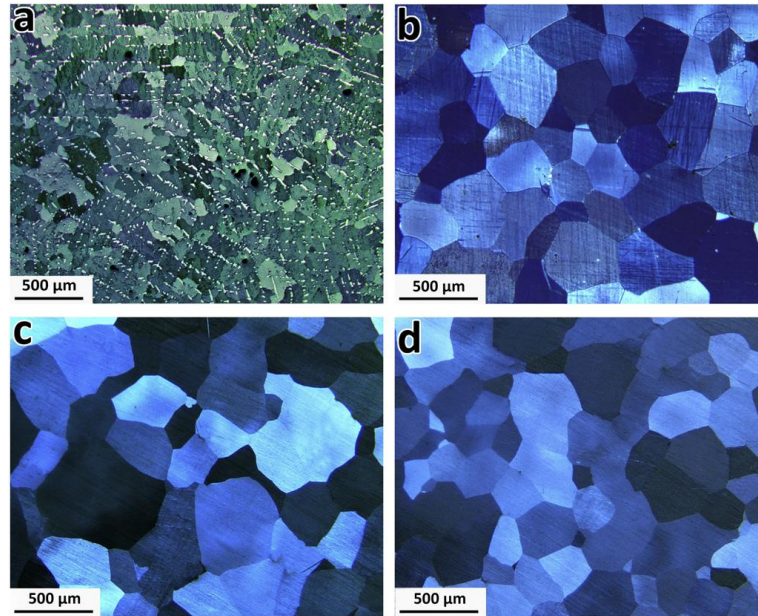
Şekil 2.6 Zn-Ag ikili faz diyagramı [147].

Ag, Zn içerisinde oldukça yüksek bir çözünürlüğe sahiptir ve bu da intermetalik faz oluşumu yerine öncelik olarak katı çözeltili oluşumunu teşvik ettiğinden mikrogalvanik korozyon etkilerini minimuma indirir. Şu ana kadar Zn-Ag alaşımları hakkında üç farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk çalışmada Sikora vd. Zn-2.5Ag, Zn-5Ag ve Zn-7Ag alaşımlarını döküm yöntemiyle üretmiş olup, daha sonra üretmiş oldukları malzemeleri 410 °C’de homojenizasyon işlemine 6 saat ve 12 saat süreyle tabi tutarak döküm öncesi ve sonrası malzemelerin mikroyapılarını incelemişlerdir. Dentritik formda ϵ -AgZn₃ intermetalik bileşiği, Şekil 2.7 b, c, ve d’de belli olmaktadır. Saf Zn’nin tane boyutu 1 mm’nin üzerinde ölçülmüş olup, gümüş elementi eklenmesi tane boyutunun küçülmesine sebep olmuştur



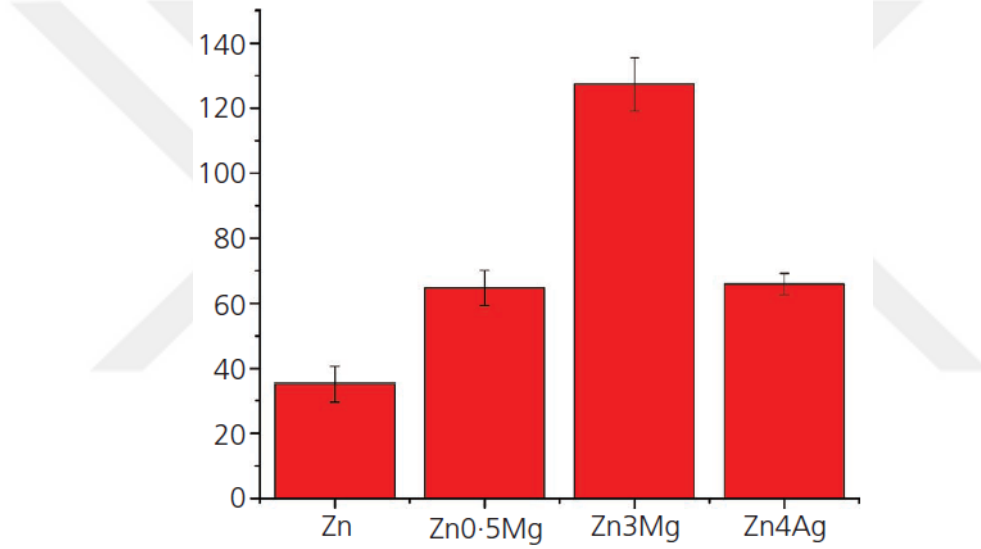
Şekil 2.7 Döküm sonrası a) Zn, b) Zn-2.5Ag, c) Zn-5Ag ve d) Zn-7Ag mikroyapısı [155].

Çalışmanın sonraki aşamasında döküm alaşımları 410 °C’de 6 saat ve 12 saat süreyle homojenizasyon ısıl işleme tabi tutulmuş ve ϵ -AgZn₃ intermetalik dentritlerin Zn-2.5Ag ve Zn-5 Ag alaşımları için 6 saatte Zn-7 Ag alaşımı için ise 12 saatte çözüldüğü Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 410 °C’de ısıl işleme tabi tutulmuş a) Zn-7Ag 6 saat işlem sonrası b) Zn-7Ag 12 saat işlem sonrası c) Zn-2.5 Ag 6 saat işlem sonrası ve d) Zn-5Ag 6 saat işlem sonrası [155].

Homojenizasyon ısıtıl işlemini takiben, her bir parçayı sıcak ekstrüzyonla şekillendirmeleri mekanik özelliklerin artışına sebep olduğu gözlemlenmiş, tane boyutu ise ϵ -AgZn₃ miktarı fazla olan Zn-7Ag alaşımında yaklaşık 1.5 μ m civarında ölçülmüş, mekanik dayanımı ise yaklaşık 287 MPa değerinde bulunmuştur [155]. 2017 yılında Törne vd., Zn-4Ag alaşımı ile Zn-3Mg ve Zn-0.5 Mg alaşımlarını döküm yöntemiyle üreterek mekanik ve bozunma davranışları ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Mekanik davranışları incelemeye önce üretilen alaşımların kompozisyonu ICP-OES ile belirlendiğinde Mg oranlarının % 0.62 ve % 2.6 olduğu görülürken gümüş oranı ise yaklaşık % 4,4'e çıkmıştır. Daha sonra alaşımların sertlikleri incelenmiş ve Zn-0.5 Mg ile Zn-4Ag alaşımlarının sertlik değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu gözlemlenmiştir [166].



Şekil 2.9 Döküm halindeki Zn, Zn-Mg ve Zn-Ag alaşımlarının mikrosertlik değerleri (HV) [166].

2018 yılında Li vd., Zn-Ag biyobozunur alaşımını araştırmıştır. Yapılan çalışmada diğerlerinden farklı olarak döküm işlemi yapılan alaşıma termomekanik işlem sonrası çökelti sertleştirilmesi ısıtıl işemi uygulanıp mekanik özellikleri incelenmiştir. 100 °C'de 10 dakika çökelti sertleştirilmesi, sertliği kısmen artırırken akma ve çekme dayanımını düşürmüştür [167]. Çizelge 2.2'de şimdiye kadar yapılmış olan Zn-Ag alaşımlarının mekanik özellikleri, üretim yöntemi ve alaşım kompozisyonları gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Literatürde yapılan Zn-Ag çalışmaları.

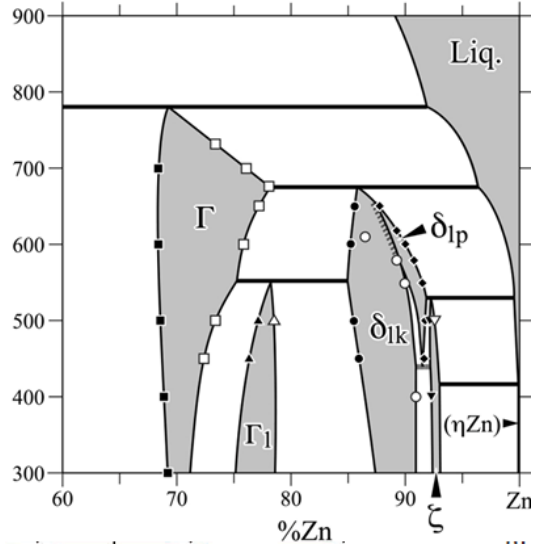
Alaşım	Üretim yöntemi	Akma dayanımı (MPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Mikrosertlik (HV)	Yapılan çalışma
Zn-4Ag	Termomekanik işlem	157	261	37	73	[167]
	Termomekanik işleme ek olarak yaşlanma	149	215	24	82	
Zn-2.5Ag	Ekstrüzyon	147	203	35	-	[155]
Zn-5Ag		205	253	36	-	
Zn-7Ag		236	287	32	-	
Zn-4Ag	Döküm	-	-	-	66	[166]

2.1.3 Zn-Fe Alaşımları

Demirin biyoyumlu ve biyobozunur bir metal olduğu hakkında biyobozunur metaller başlığı altında bahsedilmiştir. Şekil 2.10'da Zn-Fe faz diyagramında belirtilen faz sertlikleri ve bileşimleri, Çizelge 2.3'de gösterilmiştir. Zn-Fe faz diyagramında peritektik ve peritektoid fazların çoğunlukta olduğu görülmektedir. Bu durum iki metal arasındaki ergime derecesi farkının yüksek olması nedeniyle meydana gelmiştir.

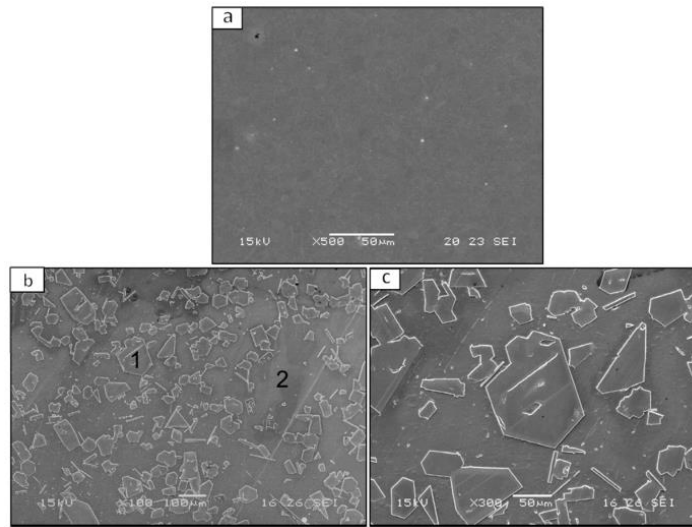
Çizelge 2.3 Zn-Fe faz diyagramında oluşabilecek bazı fazlar ve sertlik değerleri [168].

Faz	Bileşim	Sertlik (HV)
η (eta)	Zn	37
ζ (zeta)	FeZn ₁₃	270
δ (delta)	FeZn ₁₀	450-470
Γ (gamma)	Fe ₃ Zn ₁₀ veya Fe ₅ Zn ₂₁	150



Şekil 2.10 Zn-Fe faz diyagramı [169].

Zn-Fe ile ilgili literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu sistem hakkında literatürdeki tüm çalışmalar, Kafri vd. tarafından gerçekleştirilmiştir. 2018 yılında Zn ve Zn-1.3Fe alaşımını döküm ve ardından ekstrüzyon yöntemiyle üreten araştırmacılar, yapılan alaşımlandırmanın sertlik ve mekanik özellikleri arttırdığını bildirmişlerdir. Şekil 2.11'deki EDS analiziyle yapıda bulunan Zeta(η) ve demirce zengin delta fazı, saf Zn'yi yaklaşık 40 ± 3 HV sertlik değerinden 56 ± 2 HV sertlik değerine çıkarmıştır. Aynı zamanda intermetalik bileşik, farelere takılan implantlarda korozyon hızını arttırmıştır [170]. Çizelge 2.4'de Kafri vd.'nin yapmış oldukları çalışmalar sonucu elde ettikleri mekanik özellikler listelenmiştir.



Şekil 2.11 a)Saf Zn b,c)Zn-1.3 Fe 1 numara ile gösterilen kısım Zn matrisi 2 numaralı kısım $FeZn_{11}$ intermetalik bileşiği [170].

Çizelge 2.4 Literatürdeki Zn-Fe esaslı biyobozunur alaşım sistemleri

Alaşım	Üretim yöntemi	Akma dayanımı (MPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Mikrosertlik (HV)	Yapılan çalışma
Zn-1.3Fe	Döküm	80	135	2	56 ± 2	[170]
Zn-2Fe	Döküm	-	--	-	64 ± 2,2	[171]
Zn-4Fe	Döküm	96	126	12.4	87 ± 4	[172]

2.1.4 Diğer Alaşım Sistemleri

Zn ve diğer alaşım sistemleri de sıklıkla çalışılmıştır. Çizelge 2.5’de yukarıda sayılan alaşım sistemlerinden farklı sistemler ve özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Zn ile diğer alaşım elementleri ile yapılan bazı çalışmalar ve mekanik özellikler

Alaşım	Üretim yöntemi	Akma dayanımı (MPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Yapılan çalışma
Zn-1Ca	Döküm	119	165	2,1	[130]
	Sıcak haddeleme	196	242	12,6	
	Ekstrüzyon	200	241	7,7	
Zn-4 Cu	Ekstrüzyon	250	270	51	[173]
Zn-3Cu	Ekstrüzyon	247	288	45,9	[174]
Zn-3Cu	Sıcak presleme (%68porozite)	11	-	-	[175]
Zn-2Li	Sıcak haddeleme	241	367	14	[135]
Zn-4Li	Sıcak haddeleme	428	446	13,8	
Zn-6Li	Sıcak haddeleme	478	569	2,4	
Zn-4Mn	Mekanik alaşımlama	-	290.8	14,9	[145]
Zn-24 Mn		-	132.4	16,7	
Zn-4Al-1Cu	Ekstrüzyon	171	210	1	[129]
Zn-3Cu-0.5Fe	Ekstrüzyon	231	284	32,7	[174]
Zn-3Cu-1Fe		221	272	19,6	

2.2 ÇİNKO VE ALAŞIMLARININ BİYOBOZUNUM ÖZELLİKLERİ VE KOROZYON DAVRANIŞLARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Metaller vücutta belirli çevresel koşullara maruz kalırlar. Doyısıyla, bir metalin normal şartlardaki korozyon veya bozunma davranışı vücut içerisinde olumlu veya olumsuz yönde davranış gösterilebilir. İmplantların karşılaşabileceği vücut içerisindeki korozif ortamlarda;

- i) kanda bulunan farklı tuzlar,
- ii) normal değerlerin üzerindeki sıcaklık,
- iii) implantın davranışına göre değişebilen nötr pH değeri,
- iv) vücudun farklı bölgelerinde değişiklik gösteren oksijen miktarı gibi faktörler metalin korozyon davranışını etkileyebilir [176].

Bu hususlar ışığında Zheng vd., çinkonun insan vücudunda bozunum mekanizmasını aşağıdaki şekilde formüle etmişlerdir.

Öncelikle anodik ve katodik reaksiyonlar aşağıdaki denklemlere göre oluşur.



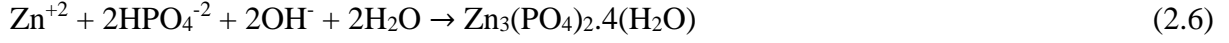
Daha sonra ürün oluşum reaksiyonları başlar.



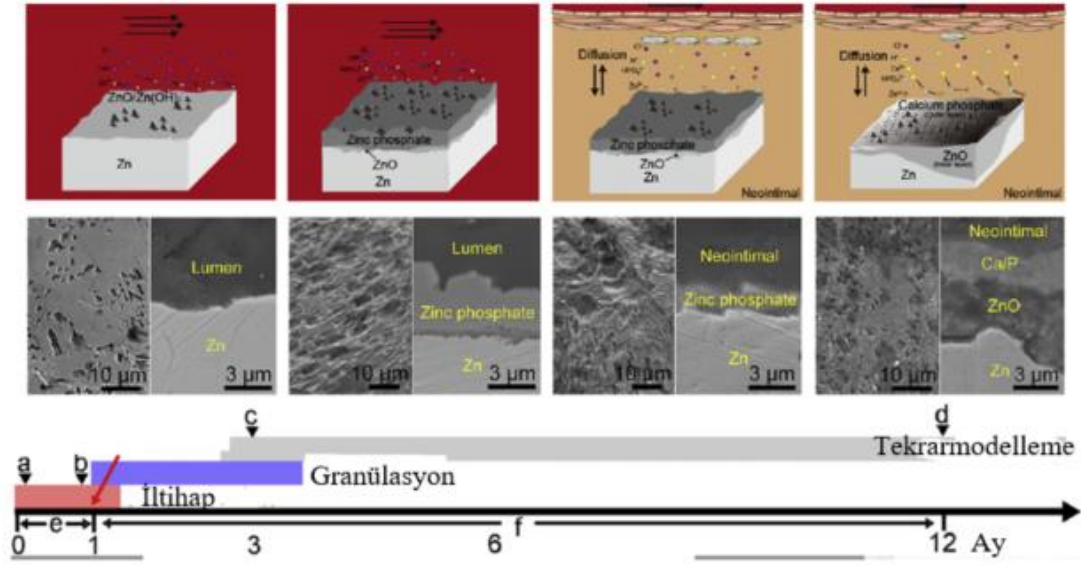
Zinkitin (ZnO) çinko hidroksite (Zn(OH)₂) göre fizyolojik şartlar için termodinamik olarak daha kararlı olduğu için yapıda daha çok bulunur. Bununla birlikte, Zn(OH)₂ klor iyonları saldırısı sonucu çinko hidroksit aşağıdaki reaksiyona göre çözünebilir ve;



Çinko iyonu salınımı sonucu, bu iyonlar fosfat iyonlarıyla aşağıdaki şekilde bileşik oluşturabilir.



Yukarıda belirtilen reaksiyon bütünü çinkonun biyolojik sıvıda in vitro testlerde bozunum ürünü olarak hidrojen gazı açığa çıkarmadığını ve Mg'a göre oldukça avantajlı olduğunu göstermektedir [88]. Bunun yanında 2017 yılında yapılan bir çalışmada elde edilen çinkonun tavşan aortunda stent malzemesi olarak kullanılması sonucu meydana gelen korozyon ürünleri ve mekanizması Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Çinkonun in vivo bozunum mekanizmasının şematik gösterimi; a) ve b) ilk 3 aydaki endotelizasyon, c) ve d) implantasyondan sonra 3-12 ay arasındaki korozyon reaksiyonları [177].

Zn ve alaşımlarının biyobozunum hızı in vitro (laboratuvar ortamında) olarak iki farklı yöntemle hesaplanır. Bunlar, potansiyodinamik polarizasyon ve daldırma testleridir. Potansiyodinamik polarizasyon testinde çalışma elektrodu (test edilecek malzeme), referans elektrot (standart kalomel elektrot) ve karşı elektrot (grafit gibi) yer alan bir sistem mevcuttur. Genellikle test ortamı vücudu taklit edecek şekilde Hanks' ve Ringer gibi tuz çözeltileri, PBS gibi fosfatlı çözeltiler ve yapay vücut sıvısından oluşmaktadır [157]. Bazı bozunum testlerinde gerçek insan kanı ve plazması da kullanılmıştır [178]. Bu yöntem çalışma elektroduna potansiyel gerilim uygulanması sonucu ortaya çıkan akım değerinin ölçülmesi sonucu korozyon hızının hesaplanmasına olanak sağlar. Çalışma elektroduna potansiyel belirli bir aralıkta ve tarama hızıyla uygulanır. Bu testte potansiyele karşılık akım verileri koordinat düzleminde elde edilir ve korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) ve korozyon hızı mm/yıl

cinsinden belirlenebilir. Buna göre korozyon hızı ASTM G59-97 standardında aşağıdaki formüle göre bulunur [179].

$$CR=3.27 \times 10^3 \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (2.7)$$

Burada i_{corr} =Korozyon akım yoğunluğu ($\mu A.cm^{-2}$), EW =Eşdeğer ağırlık($g.eq^{-1}$) ve ρ =Yoğunluk($g cm^{-3}$) ifade eder.

Daldırma testi için takip edilecek yöntem; adından anlaşılacağı gibi istenilen şartları sağlayan bir çözelti içine daldırılan metal, belirlenen zaman aralığının sonunda, sıvıdan çıkarılıp korozyon ürünleri temizlenir, korozyon ürünlerinden arındırılmış olan malzeme tartılır ve ağırlık farkı ölçülür. Elde edilen ağırlık kaybına göre korozyon hızı hesaplanabilir. ASTM G31-72 standardına göre korozyon hızı aşağıdaki formülle hesaplanır [180].

$$CR=K \frac{W}{At\rho} \quad (2.8)$$

Burada K bir sabit, W=ağırlık kaybı (g), A=yüzey alanı (cm^2), t=zaman (saat) ve ρ =yoğunluk ($g cm^{-3}$) ifade eder.

Biyobozunum hızı önceki bölümlerde belirtildiği gibi biyobozunur metallerin mekanik integrasyonunu koruması, toksik etki ve diğer işlevlerini yerine getirebilmesi açısından biyobozunur metaller için hayati önem taşımaktadır. Yukarıda gösterilen in vitro biyobozunum testleri araştırmacılar tarafından farklı alaşımlar üzerinde korozyon davranışını ölçebilmek için uygulanmıştır. Alaşım elementlerinin metallerde mekanik özelliklerdeki gibi (alaşım elementleri genellikle çinkonun mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir) korozyon hızına kesin olarak artan veya azalan yöndeki etkisi belirlenememiştir. Aynı alaşım elementi için bile çelişkili birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, Kubasek vd. gerçekleştirdikleri çalışmada döküm yöntemiyle üretilen Zn-0.8Mg alaşımının korozyon hızının, Zn-esaslı alaşıma göre daha düşük olduğunu ifade etmişlerdir [128]. Bu özelliğin yük taşıyıcı implantlarda istenilen bir özellik olduğunu belirtirken, benzer şekilde Yang vd. üç boyutlu yazıcı ile ürettikleri Zn malzemelerde Mg eklemenin korozyon hızını düşürdüğünü gözlemlemişlerdir [181]. Ancak bu çalışmaların ortaya koyduğu sonuçlara tamamen zıt olarak, Mostaed vd. ile Vojtech vd. yapmış oldukları çalışmalar sonucunda Mg eklemenin korozyon hızını arttırdığını gözlemlemişlerdir

[129, 148]. Mostaed vd. ile Vojtech vd., Zn-xMg alaşımlarında alaşım içeriğinin korozyon hızına etkisi konusunda da çelişkiye dűřmektedirler. Mostaed vd. yaptıkları çalışmada Zn-xMg alaşımlarında (x=0.15, 0.5, 1, 3) % 1'e kadar Mg artışının korozyonu hızlandırdığı % 1'in űstündeki değerlerde ise artan % Mg oranının korozyonu dűřürdűđünü ifade etmişlerdir. Vojtech vd. ise, potansiyodinamik polarizasyon testi yűntemiyle yaptıkları çalışmada Mostaed vd.'nin elde etmiş oldukları sonuçlar ile uyumlu sonuçlar elde etmiş olmalarına karşın daldırma testi yűntemi kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada tam tersi sonuçlar bulmuşlardır [129, 148]. űlü alaşımlar incelendiğinde Zn-Al-xMg ve Zn-Mn-xMg alaşımlarında artan Mg korozyon hızını arttırır etki gűsterirken Zn-3Cu-xMg alaşımında artan Mg, korozyon hızını dűřürür yűnde etki gűsterdiđi gűzlemlenmiřtir [150,182,183]. Ayrıca, Zn-xCu (x=1, 2, 3, 4) alaşımlarında Cu oranı arttıa korozyon hızının azaldığı gűzlemlenmiřtir. Zn-xAg (x=2.5, 5, 7) alaşımlarında ise Ag artışı korozyon hızını arttırdığı belirtilmiştir [155,184]. Zn-3Cu-xFe (x=0.5 ve 1) alaşımlarında artan Fe içeriğinin korozyon hızını arttırdığı gűzlemlenmiřtir. Buna karşın, Goldman vd. ile Kafri vd.'nin yapmış oldukları çalışmalarda Zn-1.3Fe ve Zn-4Fe için yaklaşık aynı korozyon hızlarını tespit etmişlerdir. Fe miktarının artışının korozyon hızına olan etkisinin başlangıç korozyon hızını değiştirmediğini gűstermiřlerdir [170,172,174]. Çizelge 2.6'da bazı Zn ve alaşımlarının űretim yűntemi ve alaşıma bağlı olarak daldırma ve elektrokimyasal korozyon testleriyle elde edilen in vitro bozunum hızları gűsterilmiřtir.

Çizelge 2.6 inko ve alaşımlarının biyobozunum davranışları.

Alaşım	űretim yűntemi	Test sıvısı	Polarizasyon testi CR $\mu\text{m}/\text{yıl}$ (korozyon akım yoğunluğu , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Daldırma testi CR $\mu\text{m}/\text{yıl}$ (daldırma zamanı, gűn)	Yapılan alışma
Çinko	Ekstrűzyon	Yapay vűcut sıvısı (SBF)	(9.7)	62(14)	[129]
Çinko	Ekstrűzyon	Hank's űzeltisi	131 (9.0)	74(14)	[148]
Çinko	Ekstrűzyon	Hank's űzeltisi	(8.9)	77 (14)	[155]
Çinko	Ekstrűzyon	Yapay vűcut sıvısı (SBF)	-	22 (20)	[184]

Çizelge 2.6 (devam ediyor)

Alaşım	Üretim yöntemi	Test sıvısı	Polarizasyon testi CR $\mu\text{m}/\text{yıl}$ (korozyon akım yoğunluğu , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Daldırma testi CR $\mu\text{m}/\text{yıl}$ (daldırma zamanı, gün)	Yapılan çalışma
Çinko	SLM	Yapay vücut sıvısı (SBF)	-	180(28)	[181]
Çinko	Mekanik alaşımlama	Hank's çözeltisi	2710(138)	-	[145]
Zn-1Mg	Ekstrüzyon	Yapay vücut sıvısı (SBF))	(1.2)	70(14)	[129]
Zn-1.5 Mg			(8.8)	63	
Zn-3Mg			7.4)	70	
Zn-0.15 Mg	Ekstrüzyon	Hank's çözeltisi	162(11)	79(14)	[150]
Zn-0.5Mg	Ekstrüzyon		162(11)	81	
Zn-1Mg	Ekstrüzyon		166(11.3)	83	
Zn-3Mg	Ekstrüzyon		125(8.6)	76	
Zn-1Mg	SLM	SBF	-	140(28)	[181]
Zn-2Mg			-	130	
Zn-3Mg			-	100	
Zn-4Mg			-	110	
Zn-1Cu	Ekstrüzyon	SBF	-	33(20)	[184]
Zn-2Cu			-	27	
Zn-3Cu			-	30	
Zn-4Cu			-	25.5	
Zn-4Mn	Toz metalurjisi (Mekanik alaşımlama)	Hank's çözeltisi	720(4.8)	-	[145]
Zn-24Mn			20(2.1)	-	
Zn-3Cu	Ekstrüzyon	Hank's çözeltisi	6(0.4)	11(20)	[182]
Zn-3Cu	Ekstrüzyon	Yapay vücut sıvısı (SBF)	85(5.8)	45(20)	[174]
Zn-0.5Al	Ekstrüzyon	Hank's çözeltisi	140(9.6)	79	[148]
Zn1Al			141(9.7)	78	
Zn-1Mg 0.1Mn	Döküm	Hank's çözeltisi	260(17.2)	120(30) 50(90)	[150]
Zn-1.5Mg 0.1Mn	Döküm		140(9.3)	90(30) 59(90)	
Zn-1Mg 0.1Mn	Sıcak haddeleme		250(16.8)	112(30) 64(90)	
Zn-3Cu-0.1 Mg	Ekstrüzyon	Hank's çözeltisi	18(1.2)	22(20)	[182]
Zn-3Cu-0.5 Mg			24(1.6)	30	
Zn-3Cu-1 Mg			180(12.4)	43	
Zn-3Cu-0.5Fe	Ekstrüzyon	SBF	105(7.1)	64(20)	[174]
Zn-3Cu-1Fe			130(8.8)	69	
Zn-4Ag	Termo mekanik işlem	Hücre kültür sıvısı	-	110	[167]
Zn-2.5Ag	Ekstrüzyon	Hank's çözeltisi	(9.2)	79	[155]
Zn-5 Ag			(9.7)	81	
Zn-7 Ag			(9.9)	84	
Zn-4Ag	Döküm	Ringer çözeltisi	160	-	[168]
Zn-1.3Fe	Döküm	PBS	-	300(10) 500(20)	[170]
Zn-4Fe	Döküm	PBS	-	300(10) 200(20) 150(30)	[172]

2.3 ÇİNKO VE ALAŞIMLARININ BİYUYUMLULUĞU HAKKINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Zn ve alaşımlarının biyoyumluluğu hakkında birçok test yapılmıştır. Biyobozunur metallere en çok uygulanan sitotoksik testler, malzemenin yaşayan hücrelere verdiği zararın bir ölçüsü iken kan uyumluluğu testleri, malzeme ve kan arasındaki ilişkiyi değerlendirir. Antibakteriyel testler de Cu ve Ag gibi elementler içeren Zn alaşımlarına uygulanmaktadır. Bunların yanı sıra genotoksisite, hücre fonksiyonelliği ve iltihaplanma ile ilgili testler, biyobozunur Zn alaşımlarına uygulanmaktadır. Zn için hücre yaşayabilirlik veya sitotoksik testleri için insan (aort, osteoblast, fibroblast, endotel, osteosarkoma) veya fare (fibroblast, osteoblast) hücreleri kullanılır. Uygulancak implant için doğru hücre seçimi oldukça önemlidir [185]. Örneğin, Cheng vd. gerçekleştirdikleri çalışmada Zn malzemesi, insan endotel hücreleriyle sitotoksik teste tabi tutulmuş ve Zn metalinin kardiyovasküler uygulamalarda biyoyumlu olduğunu ifade etmişlerdir [186]. Sitotoksik testler, iki biçimde yapılmaktadır. Birinci sitotoksik test - ekstrakt testinde implanttan salınan malzemelerin toksiklikleri ölçülürken, ikinci sitotoksik test - doğrudan testte ise implantla temas halindeki hücre büyümesi incelenmektedir. Sitotoksik testler, 1-7 gün arasında gerçekleşme sürelerine sahiptirler [187]. Kan uyumu testlerinde ise implantlar insan kanına maruz bırakılarak hemoliz hızı, kırmızı kan hücrelerinin yıkımı, trombosit morfolojisi ve yapışması gibi parametreler elde edilebilir. Saf Zn metali hakkında birçok in vitro biyoyumluluk çalışması yapılmış olmakla beraber bunlar, korozyon testleri gibi tam olarak birbiri içerisinde tutarlı değildir. Liu vd., Hiebl vd., Li vd. ve Kannan vd., saf Zn metali için % 100 ekstrakt konsantrasyonunda bile kesinlikle sitotoksiklik tespit edememişlerdir [158,188–190]. Bu çalışmaların aksine, Yang vd., Kubasek vd., Xiao vd., Murni vd., Tang vd. ve Wang vd. ise Zn metalinin % 100 ekstrakt konsantrasyonu için toksik olduğunu % 50 ekstrakt ve altı konsantrasyon değerleri için sitotoksik özellikler göstermediğini bildirmişlerdir [128,157,181,184,191,192]. Karşılaşılan bu çelişkili sonuçların sebebinin test parametrelerinden hücre türü, süre, ekstrakt konsantrasyonu ve ortamı gibi etkenler arasındaki ufak farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir [128,187]. Zn metalinin bu toksik özelliğini azaltmak ve doku oluşumunu teşvik edici bir implant haline getirmek için alaşım elementleri, saf Zn'ye eklenip biyoyumluluk testleri yapılmıştır. Bazı araştırmacılar, Zn-Mg alaşımlarının % 100 ekstrakt konsantrasyonunda sitotoksik etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bunun sebebi olarak, ISO 10993 standardı gibi standartların biyobozunur metaller için sitotoksik deney standartlarının uygun olmaması düşünülmektedir [128,157,191]. Murni vd., Zn-3Mg alaşımının uygun bir toksik özelliği gösterdiğini söylerken Xiao vd. ise Zn-

0.05Mg alaşımının E.coli ve S.aureus'a karşı uygun antibakteriyel özellik gösterdiğini belirtmişlerdir [157,191]. Ayrıca birkaç çalışmada Li vd. ile Alves vd., Zn'ye Mg eklenmesinin kemik gelişimi ve entegrasyonunu geliştirdiğini göstermişlerdir [130,193]. Zn metaline eklenen Ca ve Sr gibi IIA grubu elementleri, MG63 hücreleriyle yapılan çalışma sonucu saf Zn elementine kıyasla çok daha iyi biyoyumluluk davranışları sergilediği gözlemlenmiştir [130,158]. Zn-Cu alaşımlarının sitotoksiklik açıdan Zn-Mg alaşımlarına benzer davranışlar gösterdiği tesbit edilmistir. Tang vd. gerçekleştirdikleri çalışmalarında bakırın bazı antibakteriyel davranışları olumlu yönde etkilediğini göstermişlerdir [184,194]. Bagha vd., mekanik alaşımlama yöntemiyle ürettikleri Zn-4Mn ve Zn-24Mn alaşımlarının sitotoksikliklerini MC3T3-E1 steoblast hücreleriyle incelediklerinde Zn-24Mn alaşımının biyoyumluluğunun yüksek olduğunu görmekle beraber % 100 ekstrakt konsantrasyonunda her iki alaşımın da sitotoksik olduğunu belirtmişlerdir [145]. Li vd., Zn-4Ag alaşımının fare fibroblast (L929) hücreleri ve insan primer steosarkoma (Saos-2) hücreleriyle yapmış olduğu çalışmada Ag'nin Zn'ye biyoyumluluk ve sitotoksiklik yönünden herhangi bir etkisi olmadığını belirtmekle beraber antibakteriyel özellikler açısından ise Zn-4Ag alaşımının saf Zn'ye göre S.gordonii bakterisine karşı çok daha iyi antibakteriyel özellikler gösterdiğini bildirmişlerdir [167].



BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

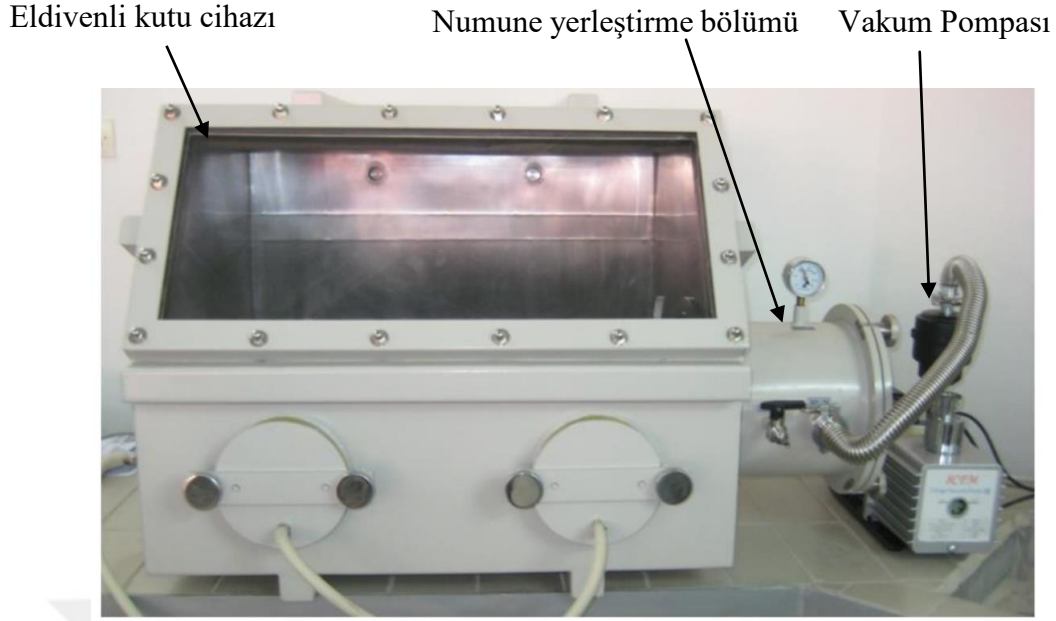
3.1 TOZ MALZEMELERİN ELDE EDİLMESİ

3.1.1 Mekanik Öğütme/Alaşımlama İşlemi Öncesi Metal Tozların Hazırlanması

Tez çalışması için belirlenen Zn-Ag-Fe alaşım sistemini oluşturan elementlerden Zn; % 99.99 saflıkta ve toz boyutu < 44 µm şeklinde Nanokar firmasından, Fe; % 99 saflıkta ve toz boyutu < 60 µm şeklinde Sigma-Aldrich firmasından, Ag; % 99.99 saflıkta ve toz boyutu < 20 nm şeklinde Molchem UK firmasından temin edilmiştir. Toz alaşımların mekanik öğütme/alaşımlama yöntemiyle elde edilebilmesi için elementel toz malzemeler, Şekil 3.1'deki eldivenli kutu (glovebox) cihazı içerisinde hazırlanmıştır. Mekanik alaşımlama işlemi öncesinde cihaz, üç kez vakumla havası boşaltılarak içi tamamen argon gazı ile doldurulmuştur. Bu sayede oksijensiz ortamda ve inert bir gaz atmosferinde tartım ve numune alma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1'de tez kapsamında incelenen alaşım kompozisyonları ve kütlece ağırlık bilgisi verilmiştir. Ayrıca, mekanik alaşımlama işlemi esnasında metal tozların birbirlerine soğuk kaynaklanma yapmasını önlemek için her bir alaşıma ağırlıkça % 1 oranında C₁₈H₃₆O₂ (stearik asit) eklenmiştir.

Çizelge 3.1 Mekanik öğütme/alaşımlama için hazırlanan alaşım elementleri ve miktarları.

Element	Saf Zn	Zn-3Ag (ağ.%)	Zn-3Ag-1Fe (ağ.%)	Zn-3Ag-3Fe (ağ.%)	Zn-3Ag-5Fe (ağ.%)
Zn (g)	20	19.4	19.2	18.8	18.4
Ag (g)	-	0.6	0.6	0.6	0.6
Fe (g)	-	-	0.2	0.6	1
Toplam (g)	20	20	20	20	20



Şekil 3.1 Mekanik öğütme/alaşımlama işlemi öncesi alaşımı oluşturan elementlerin hazırlandığı eldivenli kutu (glovebox) sistemi.

3.1.2 Mekanik Öğütme/Alaşımlama

Çizelge 3.1’de belirtilen toz malzemeler, eldivenli kutu içerisinde tartılıp Şekil 3.2’deki paslanmaz çelik haznelere yerleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama işlemi süresince tozların oksidasyonunu önlemek amacıyla çelik haznelerin kapakları, vida sistemiyle sıkıştırılarak oksijensiz ortamın muhafazası sağlanmış oldu. Paslanmaz çelik haznelere; 20 g toz malzeme ve 0.2 g stearik asitin yanı sıra 50’şer adet 4’er gram ağırlıkta paslanmaz çelik bilyalar toz:bilya ağırlık oranı 1:10 olacak şekilde yerleştirilmiştir. Gezegensel dönme hareketi yapan Şekil 3.2’deki Retsch PM-400 cihazı, 200 rpm hıza ayarlanarak öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.



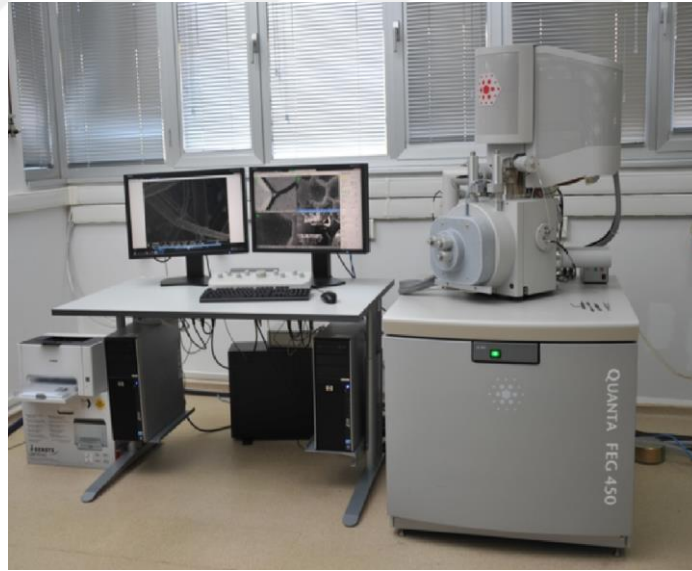
Şekil 3.2 a) Öğütme işlemi öncesindeki paslanmaz çelik hazneler, b) Retsch PM-400 cihazı ve c) mekanik alaşımlama işlemi sonrası çelik hazne.

Toz öğütme süresi; Bölüm 1’de bahsedildiği üzere alaşımlama mekanizmasını, toz tane boyutunu ve yapıda bulunan intermetalik bileşikleri etkileyebileceğinden dolayı, öğütme işlemi başladıktan 5 saat ve 10 saat sonraki aralıklarda ilerideki karakterizasyon işlemleri için hazneden belirli miktarda toz örnekler alınmıştır. Bu işlem toz malzemelerin oksidasyona uğramaması için argon gazıyla numune alma haznesi doldurulan eldivenli kutuda gerçekleştirilmiştir.

3.2 ÜRETİLEN TOZLARIN KARAKTERİZASYONU

3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi

Tez kapsamında elde edilen toz malzemeler, Şekil 3.3’de gösterilen Quanta 450 Field Emission Gun (FEG) SEM kullanılarak farklı büyütme oranlarında tozların morfolojilerindeki ve parçacık boyutlarındaki değişim incelenmiştir. Ayrıca 20 saatlik öğütme işlemi sonunda elde edilen tozların enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) yöntemiyle kimyasal değişimleri, elementel haritalama belirlenmiştir.



Şekil 3.3 Quanta 450 FEG SEM cihazı

3.2.2 Toz Boyut Analizi

Numunelerin toz boyut dağılımı ve analizleri, Malvern Mastersizer 3000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın toz boyut ölçüm kapasitesi 0.01-3500 μm arasında olup,

analizlerde dispersan olarak saf su kullanılmıştır. 633 nm dalga boyuna sahip lazer ışığının dispersanda dağıtılmış sıvıdaki toz tanelerinden yansıma açısına göre kırılan lazer ışığı küçük boyutlu tozlarda büyük, büyük boyutlu tozlarda ise küçük açılarda kırınım yapar. Bu ışığın şiddet ve açısı detektör tarafından incelenerek toz boyut aralığı, ortalama toz boyutu, en düşük ve en yüksek toz boyutları ile toz boyut dağılımının homojenliği gibi veriler tespit edilir.



Şekil 3.4 Malvern Mastersizer 3000 cihazı.

3.2.3 X-ışını Difraksiyonu (XRD) Analizi

Mekanik alaşımlama ile üretilen toz malzemelerin faz analizlerinin ve kristal boyutunun belirlenebilmesi için Şekil 3.4'deki Panalytical Empryean marka XRD cihazı, 45 kV ve 40 mA olarak ayarlı, monokromotik $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) altında kullanılmıştır. XRD analizleri tüm numuneler için tarama açısı 20° 'den 100° 'ye kadar 0.013° adım aralığında ve her adımda 97.92 s bekletilerek ölçümler alınmıştır. Numune kabı olarak, zero-background olarak adlandırılan XRD sonucu hiçbir pik vermeyen numune kabı kullanılmıştır.

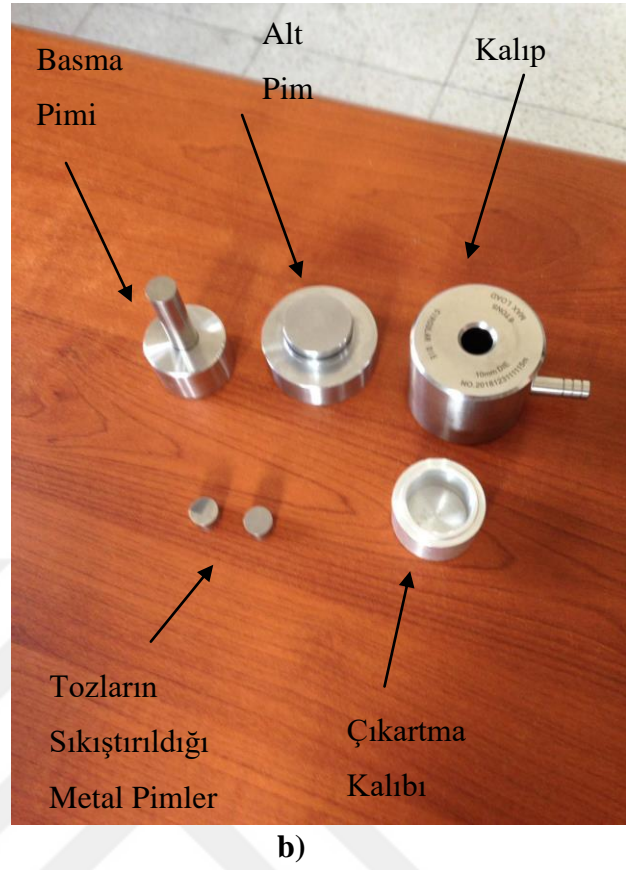
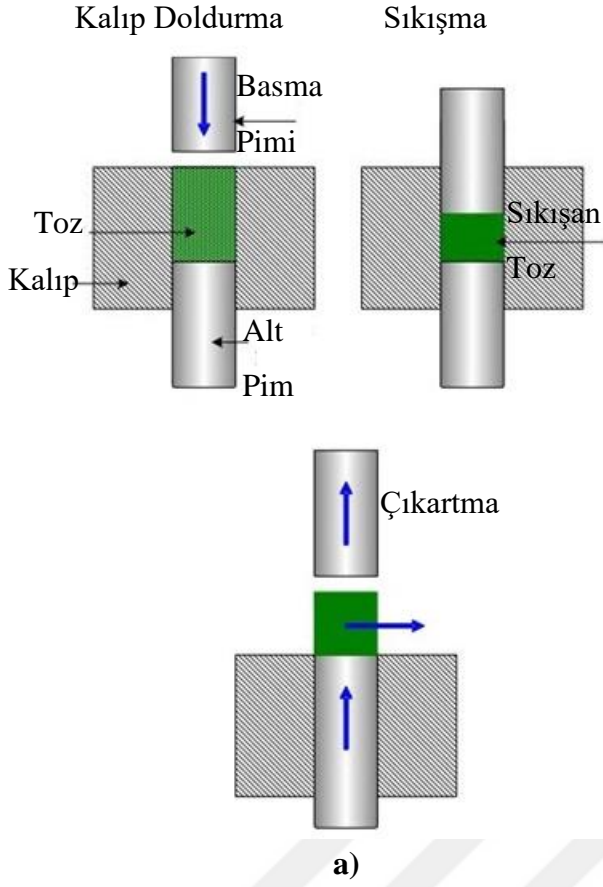


Şekil 3.5 Panalytical Empyrean marka XRD cihazı.

3.3 ÜRETİLEN TOZLARIN ŞEKİLLENDİRİLMESİ VE SİNTERLENMESİ

3.3.1 Presleme Aşaması

Mekanik alaşımlama ile 20 saat sonunda elde edilen toz numunler, Şekil 3.7'deki yüksek mukavemetli Assab-17 takım çeliğinden imal edilmiş kalıpta preslenerek metalik forma getirilmiştir. Toz sıkıştırma işlemi için öncelikle alt pim ve kalıp birleştirilmiştir. Daha sonra tozların sıkıştırılacağı metal pimlerden biri parlak yüzeyi üste gelecek şekilde yerleştirilip bu pimin üzerine yaklaşık 1 g metal tozu koyulmuştur. Daha sonra diğer metal pim de bu tozların üzerine koyularak basma pimi kalıba girecek şekilde yerleştirilmiştir. Sıkıştırma için hazırlanmış olan kalıba Şekil 3.8'de görülen hidrolik pres yardımıyla 6 tonluk yük 5 dakika boyunca uygulandı. Her bir numuneye yaklaşık 750 MPa basınç uygulanmıştır.



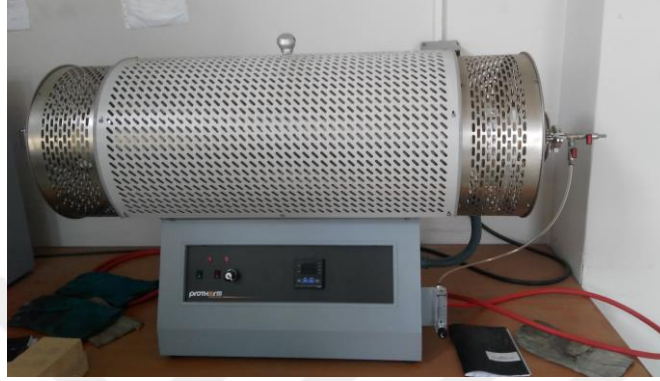
Şekil 3.6 a) Tozların sıkıştırma prensibi ve b) sıkıştırma için kullanılan kalıp.



Şekil 3.7 Tozların sıkıştırıldığı 20 ton kapasiteli pres.

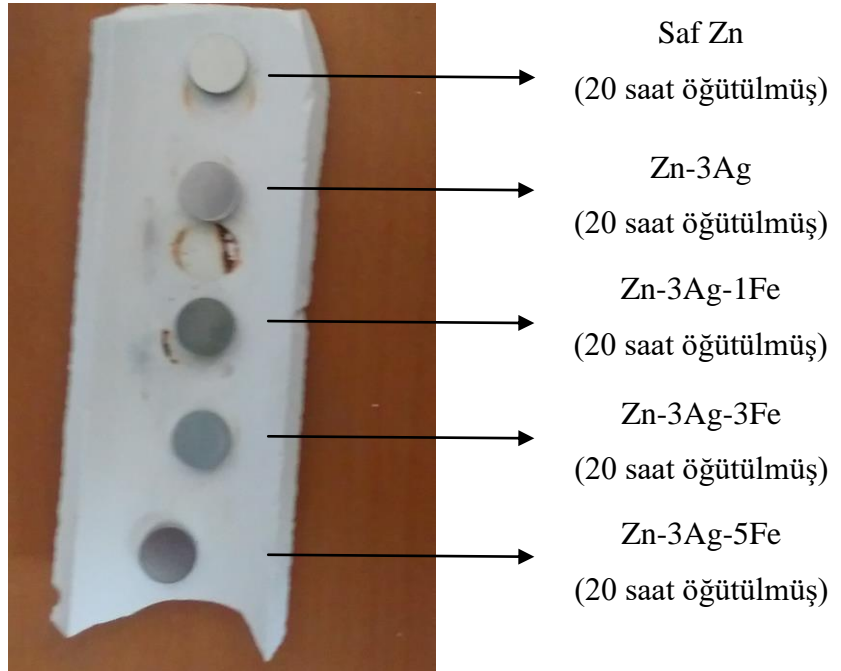
3.3.2 Sinterleme

Sinterleme işlemi, preslenen 20 saat öğütülmüş tozların yoğunluğunu ve mukavemetini arttırmak üzere Protherm marka tüp fırında 280 °C'de 1 saat süreyle önceden vakumlanan ve argon gazı ile doldurulmuş bir atmosferde Al₂O₃ kroze üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 Sinterleme işleminin gerçekleştirildiği Protherm marka tüp fırın.

Şekil 3.10'da Al₂O₃ kroze üzerinde gerçekleştirilen sinterlenme işlemi sonunda elde edilen pelet numuneler görülmektedir. Sinterleme sonrası, Ag ve Fe içeren peletlerin renginin değiştiği fark edilmiştir.



Şekil 3.9 Sinterleme sonrası elde edilen peletler.

3.4 SİNERLENEN PELETLERİN KARAKTERİZASYONU

3.4.1 Yoğunluk ve Porozite Tayini

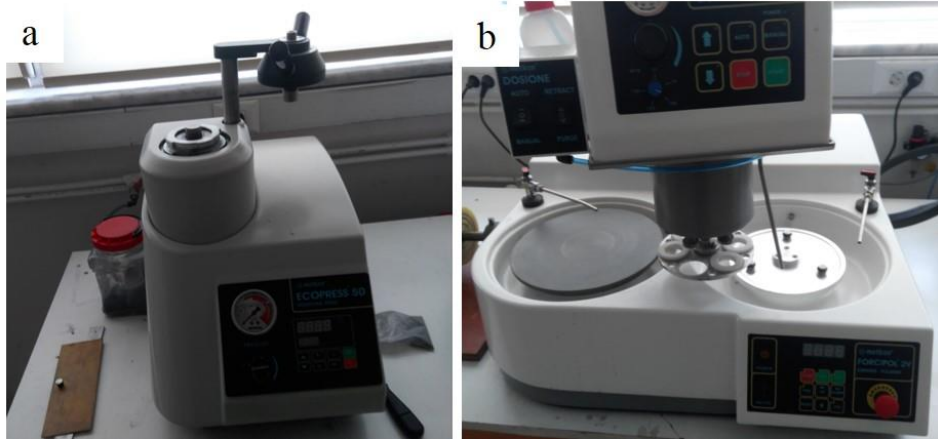
Numunelerin yoğunlukları, Helyum piknometresi ayrıca $d=m/v$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik yoğunluğu ve gerçek yoğunluğu bilinen numunelerin genel poroziteleri Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \varepsilon = \left\{ 1 - \frac{d}{d_0} \right\} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; % ε =porozite, d =numunelerin hesaplanan yoğunluğunu ve d_0 =teorik yoğunluğu ifade etmektedir.

3.4.2 Mikroyapı ve Tane Boyut Analizleri

Sinterlenen numunelerin metalografik işlemleri için için numuneler öncelikle bakalite alınmıştır. Bunun için her bir numune Şekil 3.10a'da görülen Metcon Ecopress 50 marka sıcak bakalite alma cihazıyla kalıplanmıştır. Bakalite alma cihazıyla kalıplanan numuneler, Şekil 3.10b'de görülen otomatik zımparalama/parlatma cihazında sırasıyla 400, 800, 1200 ve 2000 gritlik zımparalarla zımparalama yapıldıktan sonra 6 μm 'lik elmas süspansiyonuyla parlatılarak dağlama öncesi ayna parlaklığına getirildi. Yüzeyi parlatılan numuneler, ultrasonik temizleyicide 5 dakika süreyle izopropanol içerisinde temizlendikten sonra %2'lik HCl dağlayıcısında 2 dakika süreyle bekletildi. Bu işlem sürecunda tane sınırları ortaya çıkarılmış oldu. Yüzeyleri dağlanan numunelerin görüntüleri, Şekil 3.11'deki Leica marka optik mikroskopla 50x, 100x, 200x ve 500x büyütmelemlerde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10 a) Metcon Ecopress 50 marka sıcak kalıplama cihazı ve b) Metcon Forcipol marka otomatik zımparalama/parlatma cihazı.

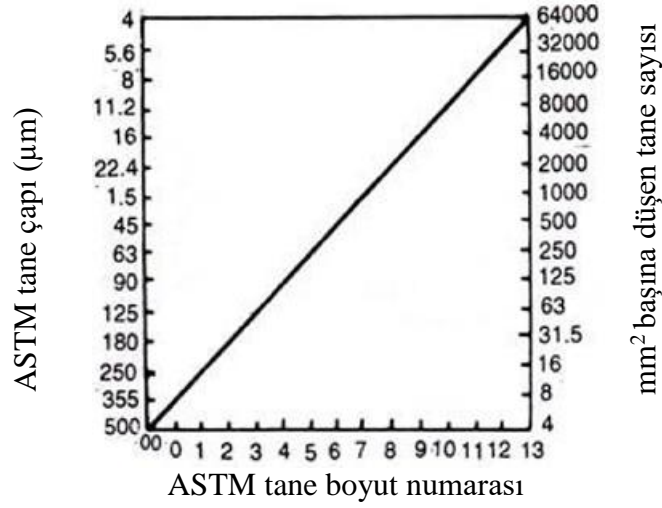


Şekil 3.11 Numunelerin görüntülerinin alındığı Leica marka optik mikroskop.

50x ve 100x büyütmede elde edilen optik görüntülerden ASTM E 112-1985 standardı kullanılarak Eşitlik 3.2'ye göre her bir numunenin ASTM tane boyut numarası hesaplanmıştır

$$G = -2.9542 + 1.4427 \ln n_a \quad (3.2)$$

Burada, G=ASTM tane boyutu numarası ve $n_a = \text{mm}^2$ başına düşen tane sayısını ifade etmektedir. Böylece ASTM ortalama tane çapı (μm), Şekil 3.12'deki tabloya göre belirlenmiştir.



Şekil 3.12 ASTM tane boyut numarası, ortalama tane çapı ve mm² başına düşen tane sayısı arasındaki ilişki.

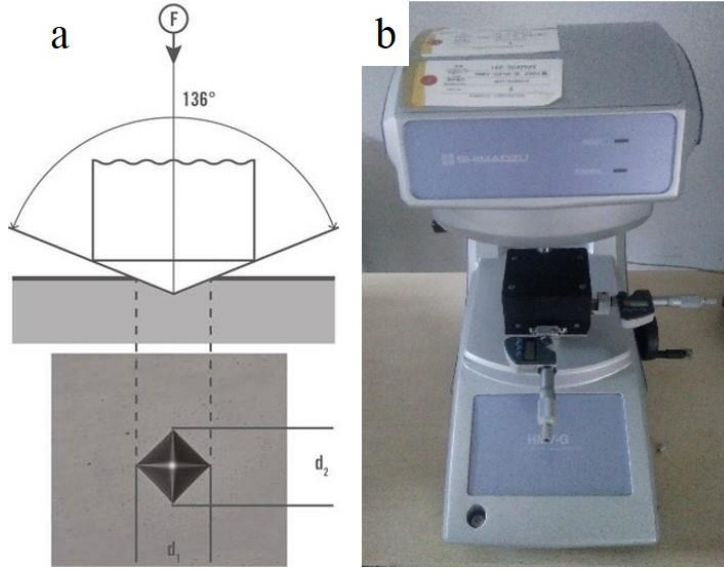
3.4.3 Mekanik Testler

3.4.3.1 Mikrosertlik Testi

Mikrosertlik testleri, ISO 6507 standardına göre Şekil 3.13'de görülen Shimadzu marka mikrosertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelere 980 mN kuvvetin 30 s süreyle uygulanması sonucu mikroyapı görüntülerinden elde edilen elmas piramit ucun köşegenlerinin ortalamasının Eşitlik 3.2'deki formülde yerine koyulmasıyla Vickers sertlik değeri hesaplanmıştır.

$$HV = 0.1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (3.3)$$

Burada; HV=Vickers sertliği, F=yük (N) ve d= (d1+d2)/2 sertlik testi sonrası köşegenlerin ortalamasını (mm) belirtmektedir.



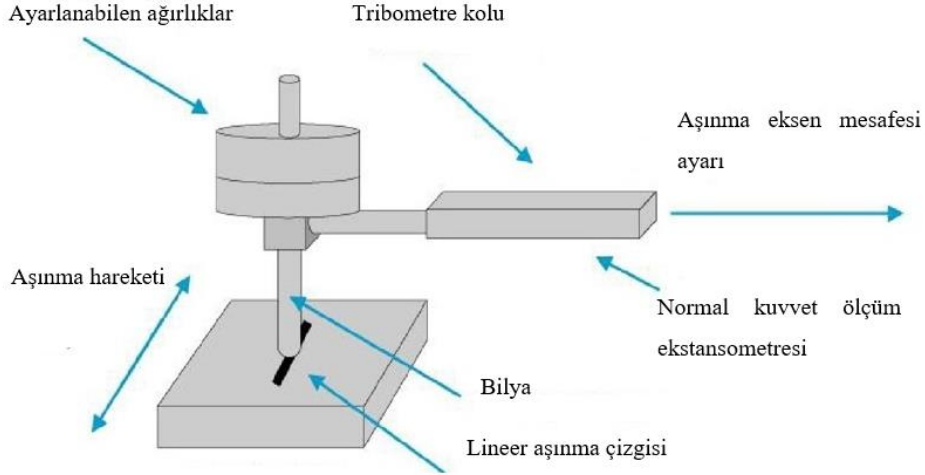
Şekil 3.13 a) Elmas ucun numuneye batmasıyla oluşan miroyapı görüntüsü ve b) Shimadzu marka mikrosertlik cihazı.

3.4.3.2 Aşınma Testi

Aşınma dayanımı, biyomalzemelerde özellikle sertliğin artışıyla doğru orantılı olarak mekanik stabilitenin bir ölçüsüdür. Başka bir deyişle mekanik kararlılık, aşınma dayanımının yüksek olduğu nispette uzun sürecektir. Aşınma testi, Tribo Technic marka pin-on disk tipi aşınma cihazı (Şekil 3.14) kullanılarak 5 mm'lik bir lineer hareketle numune yüzeyinde sürtünen 100 Cr6 çelik bilya vasıtası ile gerçekleştirilmiştir. Lineer aşınma testi, Şekil 3.15'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Aşınma testinin gerçekleştirildiği Tribotechnic marka pin-on disk cihazı.



Şekil 3.15 Lineer aşınma testinin şematik gösterimi

Aşınma testleri, ASTM G133-05 standardında 2 N kuvvetle 5 mm eksenli lineer aşınma testi 50 m mesafe için gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için sürtünme katsayısı ve spesifik aşınma katsayısı belirlendi. Spesifik aşınma katsayısı, Archard vd.'nin geliştirmiş oldukları hacim değişim formülü (Eşitlik 3.4) kullanılarak hesaplanmıştır [195]. Ayrıca numunelerde gerçekleşen aşınma hacmi, Taylor Hobson marka Surtronic model profilemetre ile belirlenmiştir.

$$V_i = k_i \cdot x \cdot F \cdot s \quad (3.4)$$

Burada; F=normal yük (N), s=aşınma mesafesi (m), V_i =aşınma hacmi (mm^3) ve k_i =spesifik aşınma katsayısını (mm^3/Nm) ifade etmektedir.

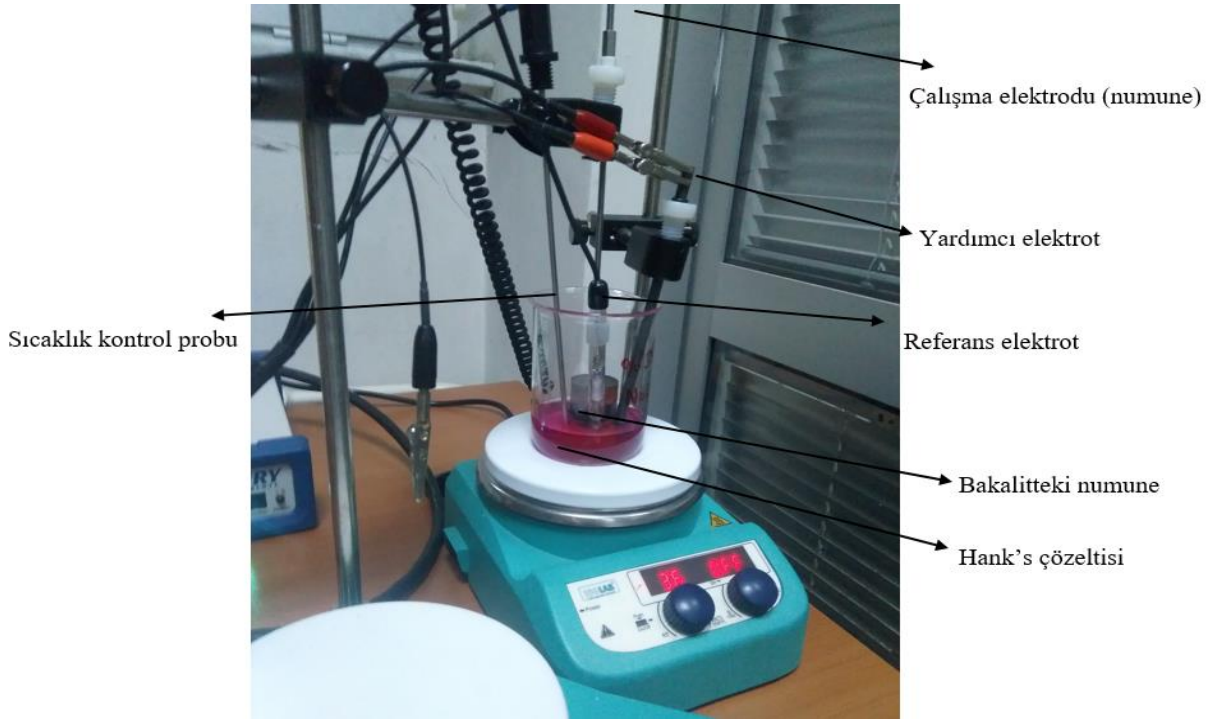
3.4.4 Elektrokimyasal Testler

Şekil 3.16'da elektrokimyasal testler için kurulan düzenek ve düzenek bileşenleri gösterilmiştir. Elektrokimyasal testler, üçlü elektrot sistemiyle yapılmıştır. Doymuş kalomel elektrot referans elektrot olarak seçilmiştir. Yardımcı elektrot olarak grafit elektrot ve analizin yapıldığı malzeme elektrotu (çalışma elektrotu) olarak kullanılmıştır. Referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyel fark, potansiyostat yardımıyla bulunmuştur. Polarizasyon testleri, bileşimi Çizelge 3.2'de belirtilmiş olan Hank's tuz çözeltisi içerisinde, 1 saat ön bekletmeden sonra referans elektroda karşı -500 mV ile -2000 mV arasında 0.5 mV/s hızıyla Gamry marka Interface 1010 model cihazda yapılarak Tafel eğrileri elde edilmiştir. $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

sıcaklıkta yapılan testlerde korozyon hızı, ASTM G59-97 standardında Eşitlik 3.4'e göre bulunmuştur [179].

$$CR = 3.27 \times 10^3 \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (3.5)$$

Burada; i_{corr} =korozyon akım yoğunluğu ($\mu A.cm^{-2}$), EW =eşdeğer ağırlık ($g.eq^{-1}$) ve ρ =yoğunluk ($g.cm^{-3}$) değerlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.16 Elektrokimyasal korozyon testi için hazırlanan deney düzeneği.

Çizelge 3.2 Polarizasyon testlerinde kullanılan Hank's çözeltisi bileşimi [196].

Bileşen	Konsantrasyon (mM)
NaCl	138
KCl	5.33
Na ₂ HPO ₄	0.3
KH ₂ PO ₄	0.44
CaCl ₂	1.3
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.41
NaHCO ₃	4
C ₆ H ₁₂ O ₆	5.6
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.5

3.4.5 İndirekt Sitotoksite Testleri

Değerlendirme mitokondriyal aktivitenin ölçülmesi bazlı MTT (3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5 diphenyl tetrazolium bromide) testi ile yapılmıştır. Numuneler 37 °C’de 1 gece boyunca MC3T3 besi yerinde bekletilmiştir. MC3T3 hücreleri 96-well kuyucuklarına düşük konsantrasyonda ekilerek (5000 hücre/kuyucuk), bir gece boyunca yüzeye yapışması sağlanmış ve formülasyonlar, hücre ekilmiş 96 well kuyucuklarına 200 µl pipetlenmiştir. 24 saat sonra besiyeri uzaklaştırılmış ve her bir kuyucuğa 200 µl (5µg/ml, fenol redsiz RPMI 1640 ile seyreltilmiş) MTT solüsyonu eklenmiştir. 96 well 3 saat boyunca karanlıkta bekletilmiş ve sonrasında MTT formazan kristallerini çözmek için 200 µl izopropil alkol-HCL solüsyonu eklenmiştir. 96 well plağı 570 nm’de Elisa Reader’da okutulmuştur. Polistren 96 well kuyucuğu %100 kabul edilerek hücre canlılığı bu değer üzerinden hesaplanmıştır.

$$\text{Hücre yaşayabilirliği (\%)} = [\text{OD 570(numune)/OD 570(kontrol)}] \times 100 \quad (3.6)$$

BÖLÜM 4

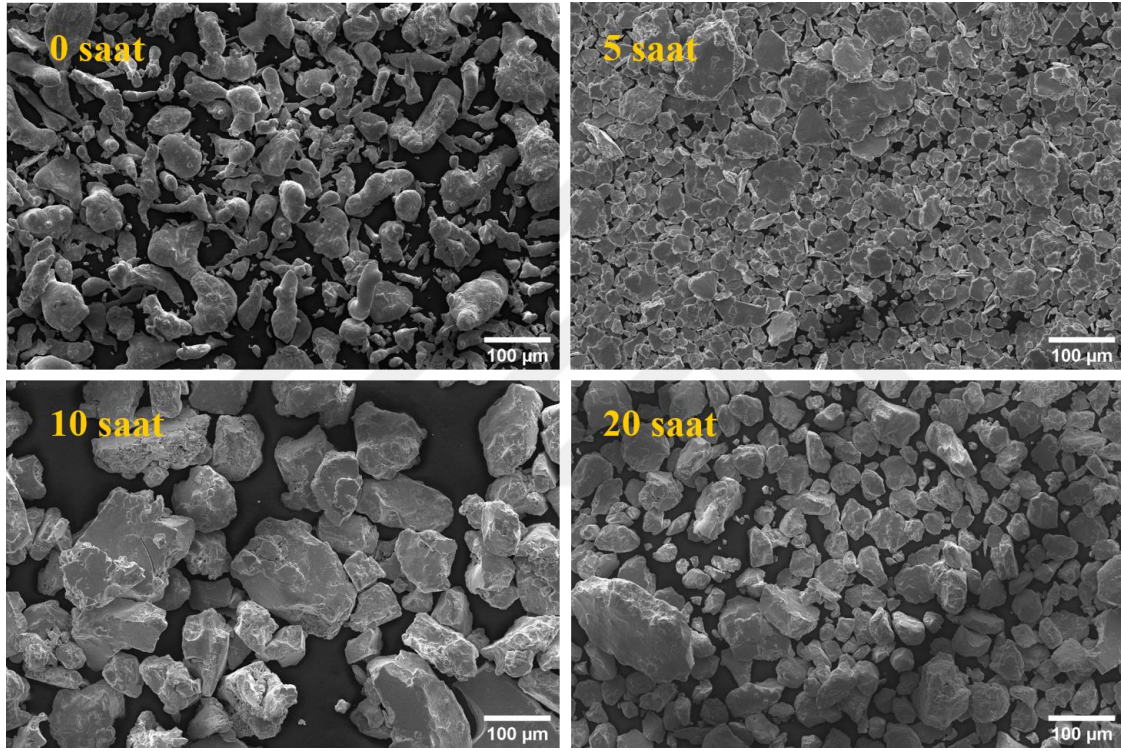
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 ÜRETİLEN TOZLARIN KARAKTERİZASYONU

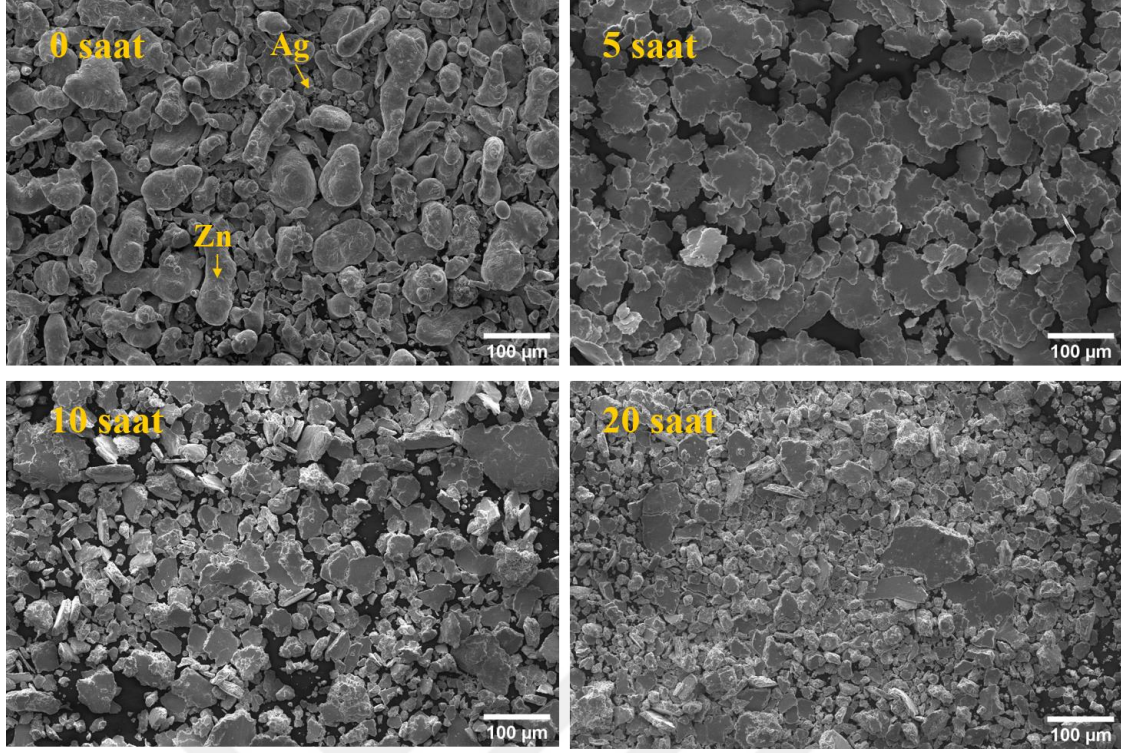
4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu/ Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM/EDX) Analizi

Mekanik öğütme/alaşımlama işlemi süresinde saf Zn ve Zn-3Ag-xFe (x=0, 1, 3, 5) toz parçacıkların morfolojik özelliklerinde meydana gelen değişimler SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.1'de başlangıçta uzun ince taneli halde bulunan saf Zn parçacıklarının soğuk kaynaklanma mekanizmasıyla birbirleriyle kaynaştığı ve iri taneli tabakalı bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Artan öğütme süresiyle beraber oluşan bu tabakalı yapı kırılıp, parçalanmaya başlamıştır. 20 saatlik öğütme sonucunda Zn gibi gevrek malzemelerin öğütme mekanizması; i) bölgesel sıcaklık artışı, ii) şekli değişmemiş tozlarda meydana gelen mikro deformasyon, iii) yüzey deformasyonu ve iv) öğütme işlemi esnasında tozlarda hidrostatik gerilme gibi sebeplerden dolayı soğuk kaynaklanmayla iri halde olan parçacıkların boyutları gevrek kırılmayla azalmıştır. Ayrıca parçacıkların şekil ve boyutları daha homojen hale gelmiştir. [197]. Şekil 4.2'de Zn'ye % 3 Ag eklenmesiyle öğütme işlemi süresince toz parçacıklarda meydana gelen değişim, saf Zn'ninkine benzemektedir. Ag, sünek bir malzeme olduğundan kısa süreli öğütmelerde hızlı bir biçimde soğuk kaynaklanma meydana gelmiştir. Zn-3Ag alaşımının 10 saat süreyle öğütülmüş hali incelendiğinde iri taneli tabakalı bir yapıda olan toz parçacıkları kırılarak tane boyutu azalmıştır. 20 saat süreyle öğütülen tozların tane boyutunda belirgin bir değişim olmamakla beraber daha homojen bir yapının oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.3-4.5'deki sırasıyla Zn-3Ag-1Fe, Zn-3Ag-3Fe ve Zn-3Ag-5Fe alaşımlarının SEM sonuçları da benzer bir mekanizmaya sahiptir. Mekanik öğütme/alaşımlama işleminin başlangıcında toz parçacıklar, birbirleriyle ve bilyelerle çarpışması sonucu elementel tozlar deformasyona uğrar, morfolojik yapıları bozulur ve birbirlerine yapışarak kümeleşmeye başlarlar. Bu olay soğuk kaynaklanma (cold-welding) olarak adlandırılır. Bunun sonucu oluşan

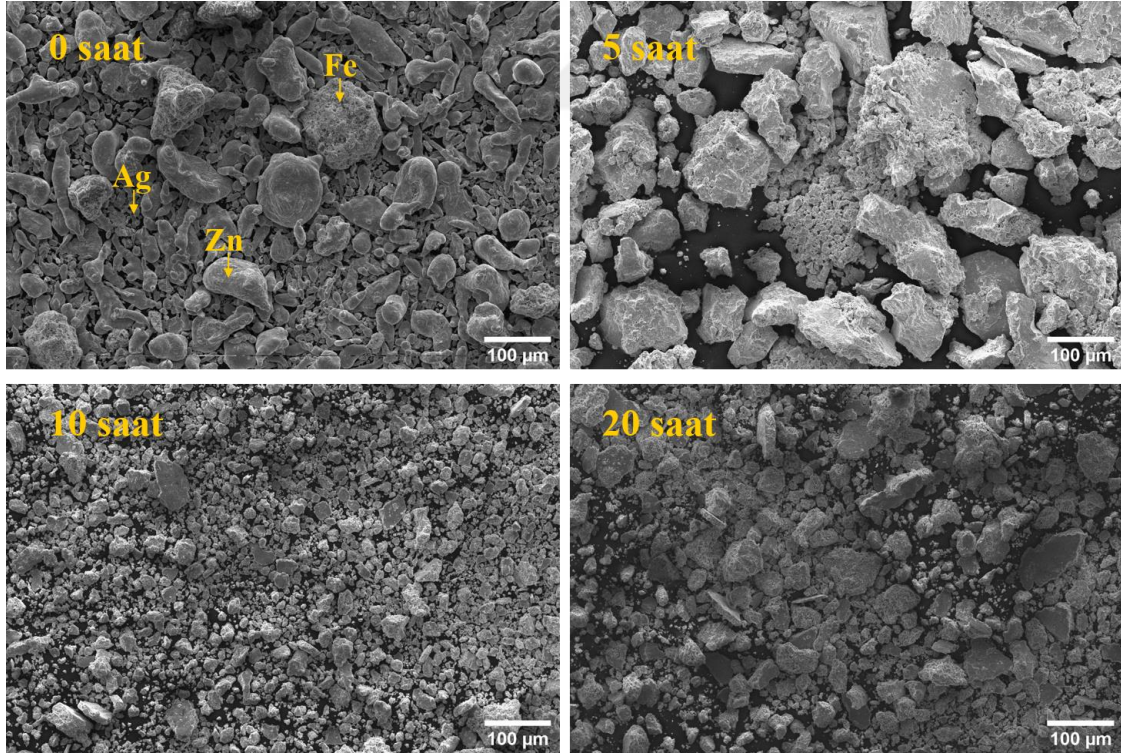
kümelerde bir artış ve büyüme gözlenir. Belli bir büyüklüğe ulaşan parçacıklar, deformasyon sertleşmesi nedeniyle gevrek hale gelerek parçalanmaya başlar. Bu durum; kırılma, parçalanma (fracturing) olarak adlandırılır. Böylece parçacıkların geometrik yapısında belli bir azalma meydana gelir. Bu azalma belli bir süre devam eder, parçacık boyutları belli bir küçüklüğe geldiğinde artık daha fazla kırılma ve bölünme olmadığından parçacıkların boyutları sabitleşir. Bunun yanı sıra, öğütme süresinin artmasıyla gevrek kırılma yaşanan toz parçacıklarda tekrar soğuk kaynaklama oluşarak toz boyutu artabilir. Toz boyutu dağılımı analiziyle yukarıda belirtilen morfolojik değişimler, Bölüm 4.1.2’de belirtilmiştir.



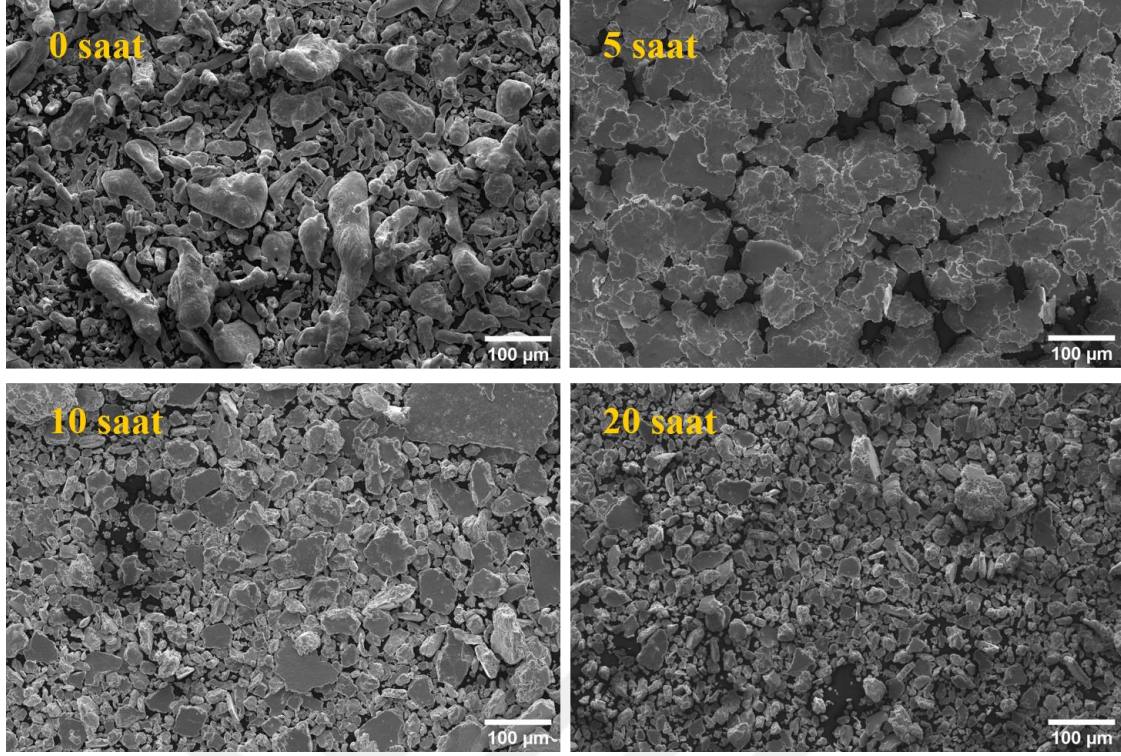
Şekil 4.1 Saf Zn tozlarının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.



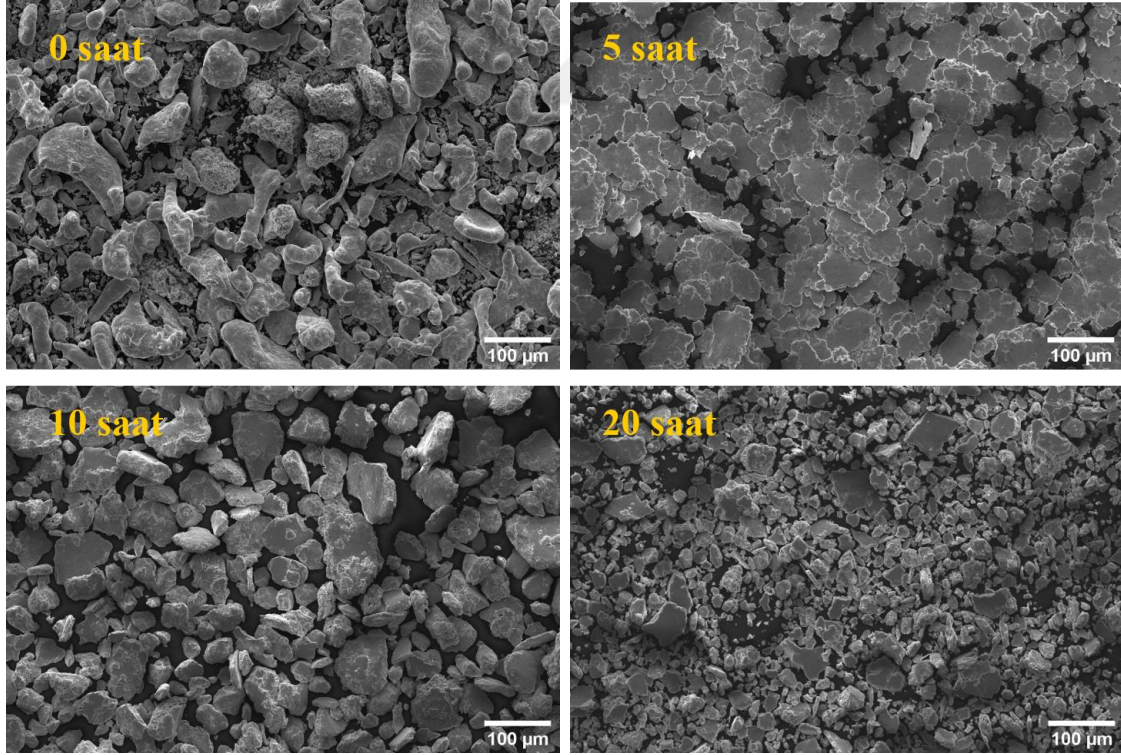
Şekil 4.2 Zn-3Ag alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 4.3 Zn-3Ag-1Fe alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.

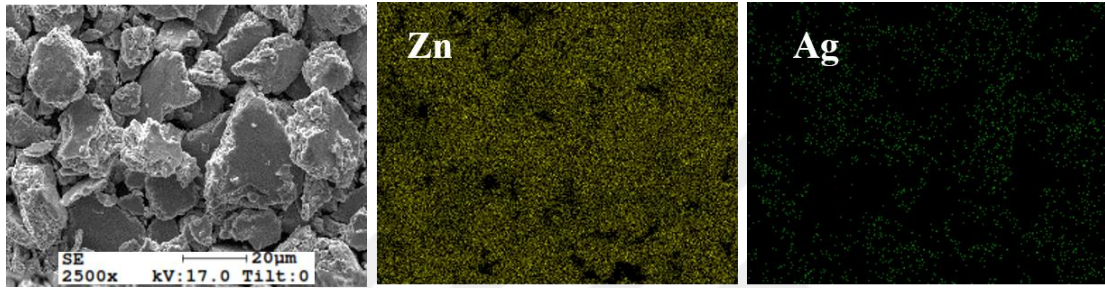


Şekil 4.4 Zn-3Ag-3Fe alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.

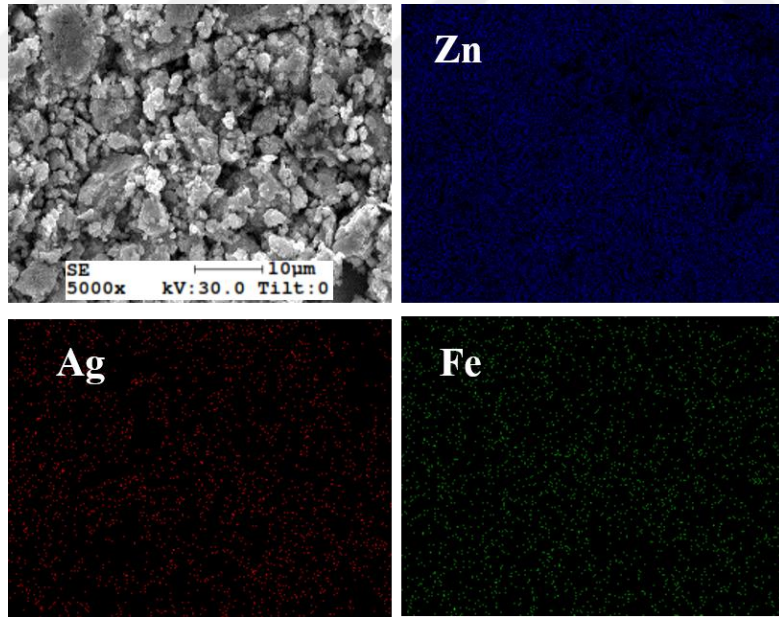


Şekil 4.5 Zn-3Ag-5Fe alaşımının farklı öğütme sürelerinden sonraki SEM görüntüleri.

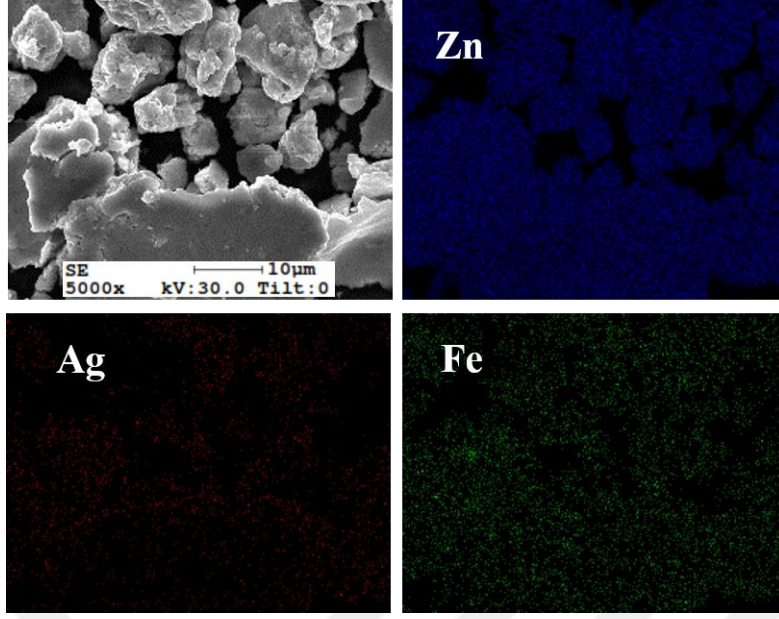
Bununla birlikte, 20 saatlik mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulan toz alaşımlardaki elementlerin dağılımlarını ortaya çıkarmak için EDX analizi ile renkli haritalandırma yapılmıştır. Saf Zn, Ag ve Fe elementleri, haritalama analizi için belirli renklerle temsil edilmiştir. Zn-3Ag-xFe (x=0, 1, 3, 5) alaşımlarının Şekil 4.6 ile 4.9 arasındaki görüntülerinden, yapıyı oluşturan elementlerin birbiri içerisinde homojen bir dağılıma sahip olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, hedeflenen homojen bir yapının oluşmasıyla beraber bilyelerden ve gtc haznedeki kaynaklanabilecek olan safsızlığı önlemek amacıyla mekanik alaşımlama işlemine 20 saat sonrasında devam edilmemiştir.



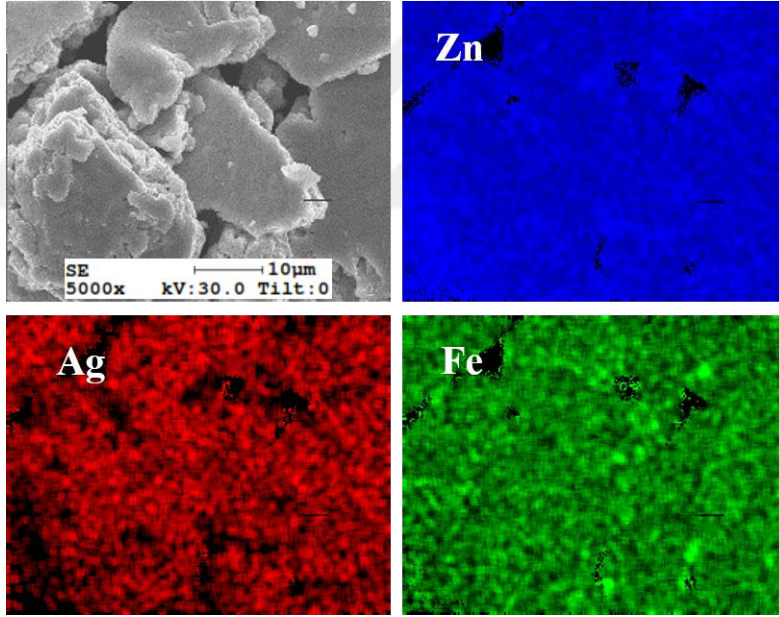
Şekil 4.6 Zn-3Ag alaşımının 20 saat gtme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.



Şekil 4.7 Zn-3Ag-1Fe alaşımının 20 saat gtme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.



Şekil 4.8 Zn-3Ag-3Fe alaşımının 20 saat öğütme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.

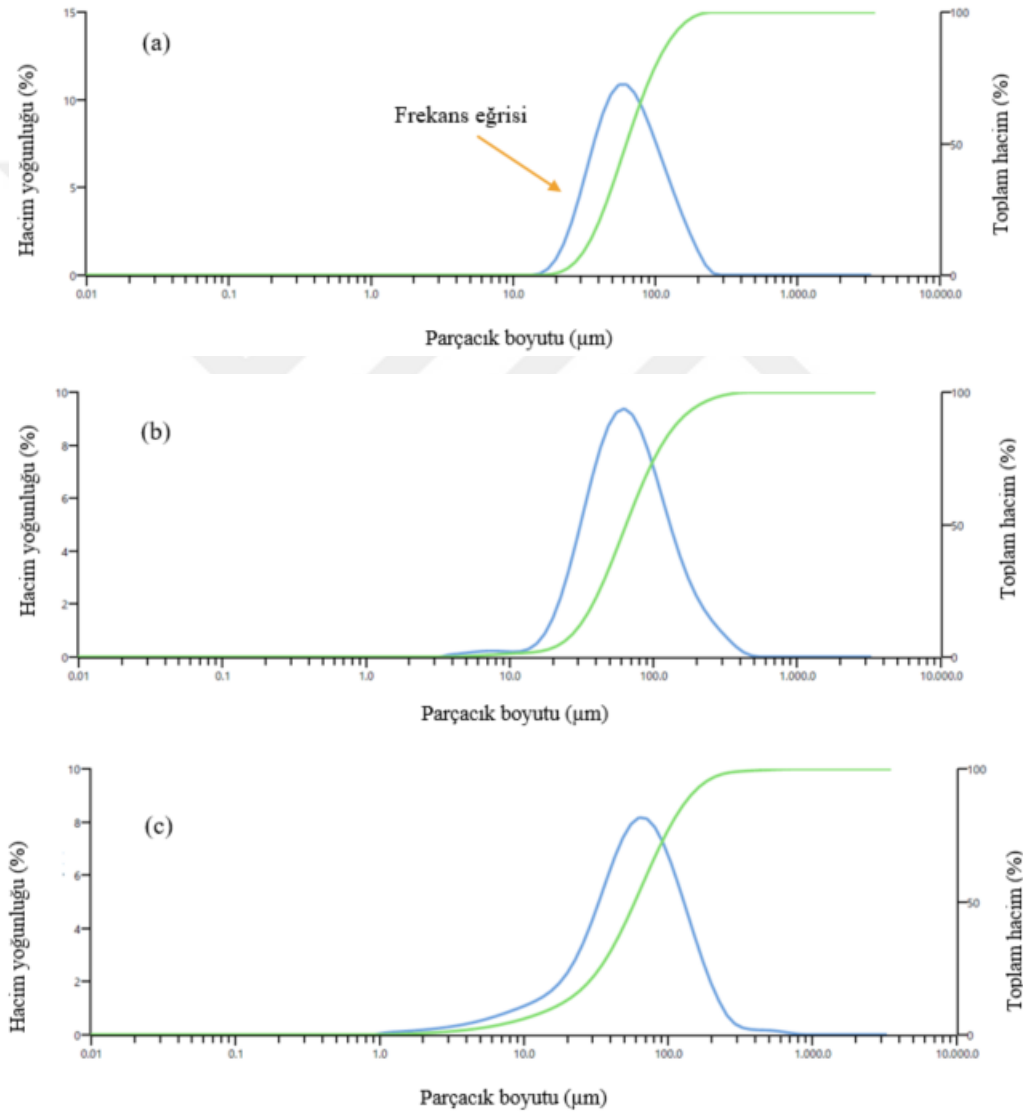


Şekil 4.9 Zn-3Ag-5Fe alaşımının 20 saat öğütme sonundaki EDX elementel haritalama görüntüleri.

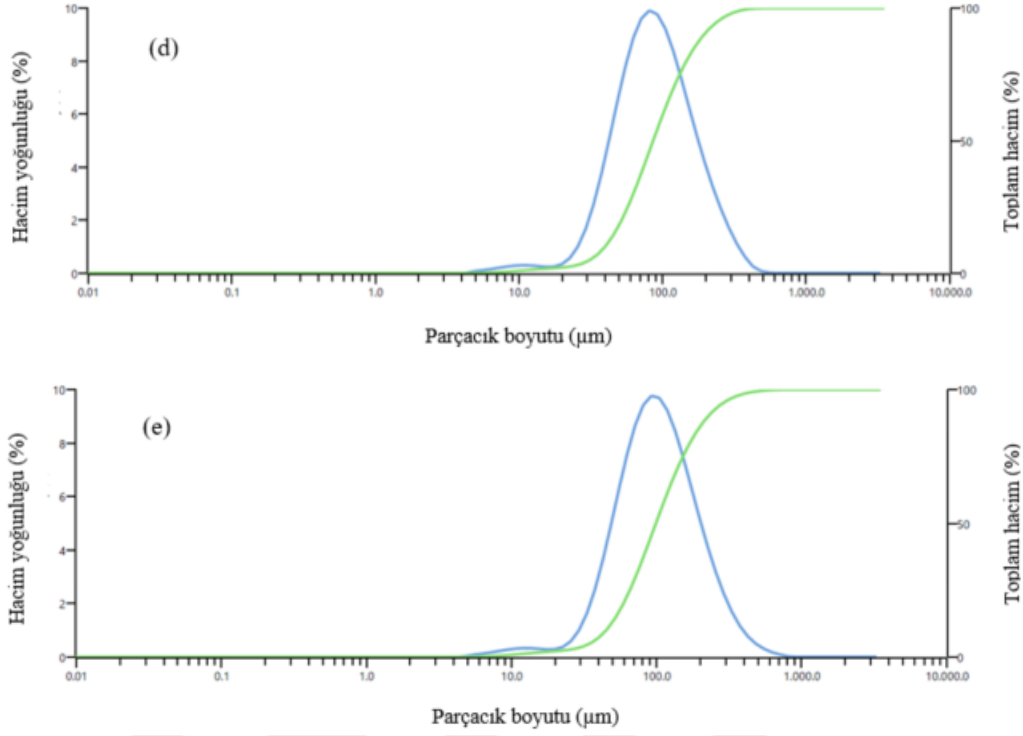
4.1.2 Toz Boyut Analizi

Saf Zn ve Zn-3Ag-xFe (x=0, 1, 3, 5) toz parçacıklarının farklı sürelerdeki öğütme işleminden sonrasındaki toz boyutu dağılımı analizlerinden parçacık boyutu farklılaşmaları, en yüksek ve en düşük yüzdeli tane boyut aralıkları ve ortalama tane boyut dağılımları tespit edilmiştir.

Parçacıkların şekli ve boyutunun tozların paketlenabilirliğine etkisini incelemek için Şekil 4.10'da 20 saat süreyle öğütülmüş alaşımların toz boyut dağılımları gösterilmiştir. Toz boyut dağılımları incelendiğinde frekans eğrilerinin kolları arasındaki fark miktarı ve eğrilerdeki pik noktası değerindeki artış, toz boyut üniformluğunu belirtir. Bu şekillerdeki eğrilerin kolları arasındaki fark ve eğrilerin pik noktaları göz önüne alındığında, tozların boyutsal olarak eş dağılımı relatif olarak $Zn > Zn-3Ag-3Fe > Zn-3Ag-5Fe > Zn-3Ag > Zn-3Ag-1Fe$ şeklinde sıralanmıştır.



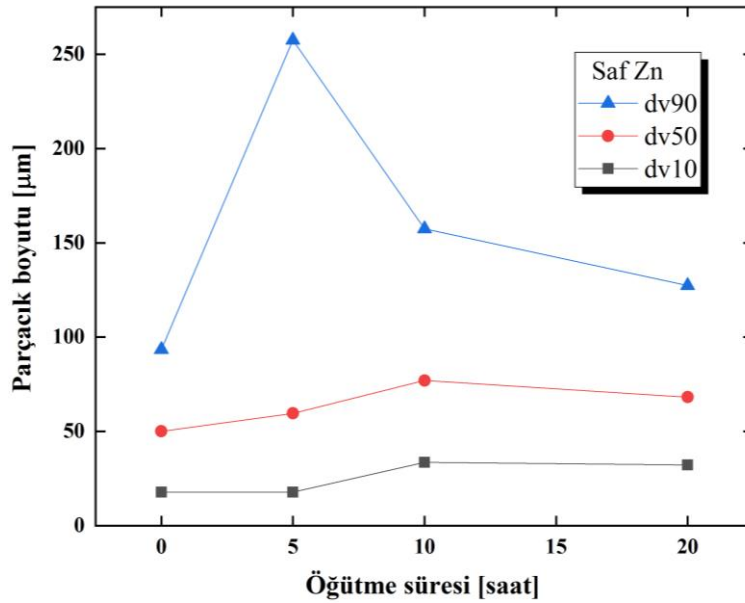
Şekil 4.10 20 saat süreyle öğütülmüş a) saf Zn, b) Zn-3Ag, c) Zn-3Ag-1Fe, d) Zn-3Ag-3Fe ve e) Zn-3Ag-5Fe tozlarının parçacık boyutu dağılım eğrileri.



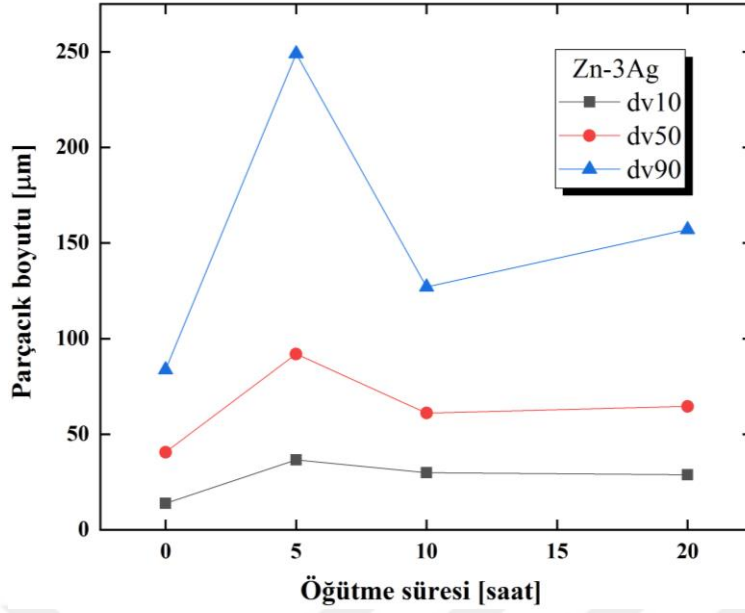
Şekil 4.10 (devam ediyor)

Parçacık boyutu dağılımı eğrilerinden hesaplanan $D_v(10)$, $D_v(50)$ ve $D_v(90)$ değerlerine ait grafikler Şekil 4.11 ile Şekil 4.15 arasında görülmektedir. Tozların % 10'unun belirtilen parçacık boyutunun altında olduğunu $D_v(10)$ değeri, % 50'sinin belirtilen boyutun altında ve geriye kalan miktarın da üzerinde olduğunu ifade eden ortalama toz boyutunu belirten $D_v(50)$ değeri ile tozların %10'unun belirtilen toz boyut değerinin üzerinde olduğunu $D_v(90)$ değeri belirtmektedir. 20 saat süreyle öğütülmüş tozların üniformal dağılımı incelendiğinde en dar boyut aralığı saf Zn'de görülürken, boyut dağılımı en düzensiz Zn-3Ag-1Fe alaşımında tespit edilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde saf Zn toz parçacıklarının 5 saatlik öğütme sonrasında $D_v(90)$ değerinin hızlı bir şekilde artarak $95 \mu\text{m}$ değerinden $259 \mu\text{m}$ 'ye çıktığı görülmektedir. Büyük taneli toz parçacıkların boyutunda meydana gelen bu hızlı artış, ilk 5 saatlik öğütmede Şekil 4.1'deki SEM görüntülerinden de anlaşılabilceği gibi parçacıklarda soğuk kaynaklanma etkisiyle meydana gelen tabakalı yapıdan dolayıdır. Bu esnada $D_v(10)$ değerinden görülebileceği üzere küçük parçacıklarda birleşme meydana gelmemiş iri parçacıklar ortalama toz boyutunda önemli oranda değişikliğe sebep olmamıştır. Öğütme süresinin artmasıyla beraber deformasyon sertleşmesine uğrayan büyük boyutlu parçacıklar, 5 saatlik öğütmede meydana gelen tabakalı yapının aksine gevrek kırılma davranışı gösterip kırılarak $D_v(10)$ değerinde düşüşe neden olmuşlardır. 5 saatlik öğütme sonucunda sabit boyutta kalan küçük parçacıklar ise artan öğütme süresiyle beraber bölgesel olarak meydana gelen sıcaklık artışıyla

sünek bir davranış göstererek birleşmiş ve $Dv(10)$ değerinde artış meydana gelmiştir. Büyük boyutlu parçacıklarda meydana gelen gevrek kırılmaya rağmen ortalama toz boyutu küçük parçacıklardaki soğuk kaynaklanma etkisi ile artış göstermiştir. 20 saatlik öğütme sonunda küçük parçacıkların boyutunda değişim gözlenmezken büyük parçacıkların kırılma eğilimi devam ederek $Dv(90)$ değeri $159 \mu\text{m}$ 'den $129 \mu\text{m}$ 'ye düşmüştür. Bu düşüş ortalama toz boyut değerini son olarak $71.3 \mu\text{m}$ 'den 62.5 değerine getirmiştir. Şekil 4.12'de Zn-3Ag alaşımında öğütme süresine bağlı olarak meydana gelen değişim saf Zn'ya göre bazı farklılıklar göstermektedir. Toz parçacıkların $Dv(10)$ değeri, 5 saat öğütme sonrasında saf Zn tozlarının aksine hızlı bir artış gösterirken, bu durum kübik yüzey merkezli kristal kafes yapısına sahip sünek bir malzeme olan Ag toz parçacıklarının hızlı bir biçimde birleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ag toz parçacıklarının aglomere hale gelmesi Şekil 4.2'deki SEM görüntülerinden de açık bir şekilde görülebilmektedir. Düşük ve büyük boyutlu parçacıkların 5 saatlik öğütmeyle hızlı bir biçimde birleşerek aglomere hale gelmesi, ortalama toz boyutunu arttırırken deformasyon sertleşmesiyle sertleşen parçacıkların kırılmasıyla saf Zn'deki 10 saatlik öğütme davranışının aksine ortalama toz boyutu yaklaşık $92 \mu\text{m}$ değerinden $61.1 \mu\text{m}$ değerine düşmüştür. Bununla birlikte gevrek kırılan parçacıklarda devam eden öğütmeyle beraber özellikle büyük parçacıklar, bölgesel sıcaklık artışı etkisiyle tekrar kısmi miktarda birleşerek $Dv(90)$ değeri $127 \mu\text{m}$ 'den $157 \mu\text{m}$ değerine artmıştır. Ayrıca ortalama parçacık boyutu değeri de $61.1 \mu\text{m}$ 'den $64.6 \mu\text{m}$ değerine yükselmiştir.

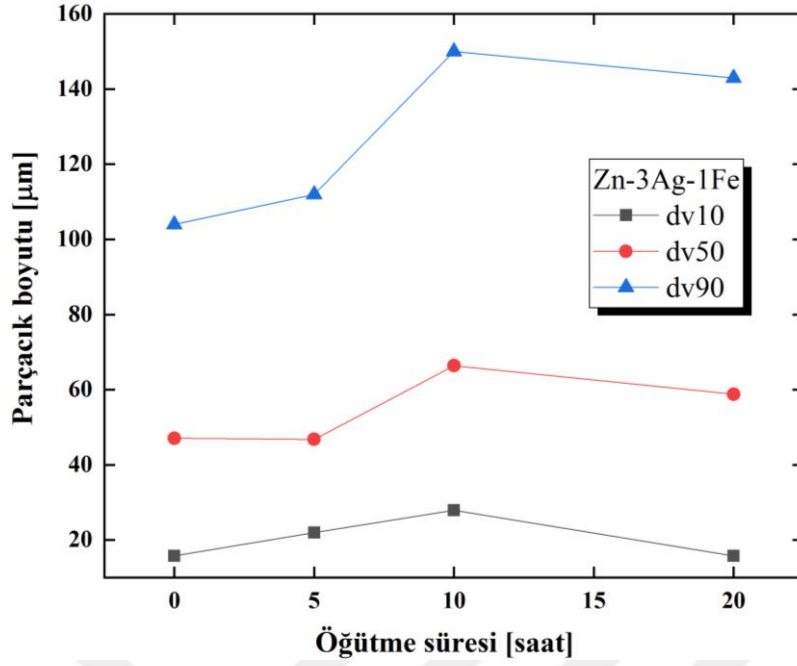


Şekil 4.11 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen saf Zn tozlarının $Dv(10)$, $Dv(50)$ ve $Dv(90)$ değerleri.



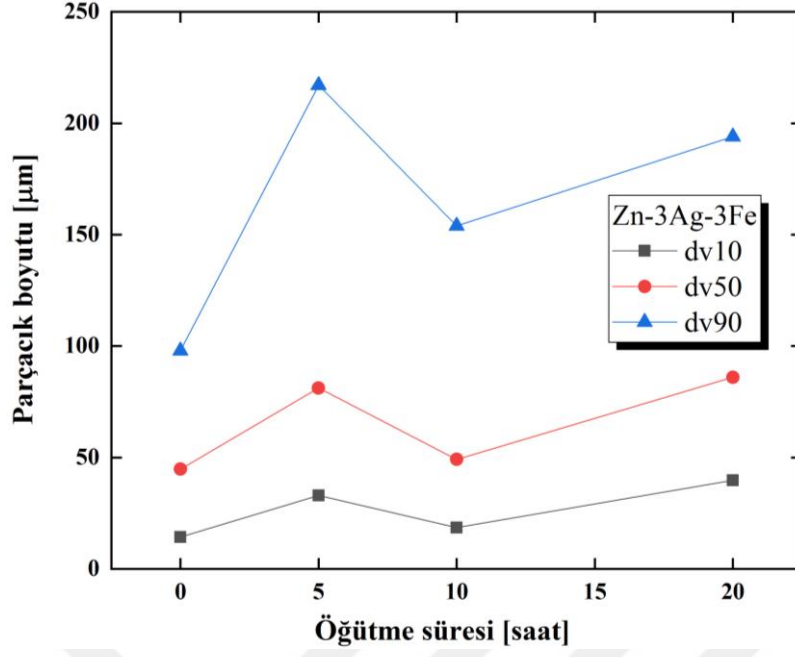
Şekil 4.12 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.

Zn-3Ag-1Fe alaşımının öğütme süresine bağlı olarak parçacık boyutlarındaki değişim Şekil 4.13’de incelenmiştir. Fe, kübik hacim merkezli kristal yapısına sahip ve Zn’ye göre sünek, Ag’ye göre ise gevrek davranış gösteren bir metaldir. Ag ve Fe birbiri içerisinde çözünmezken her ikisi de Zn içerisinde çözünebilir. Soğuk kaynaklanma ilk 5 saatlik öğütmede küçük ve büyük parçacıklarda etkili olurken parçacık boyutu ortalaması azalmıştır. Bu durum, düşük oranda Fe eklenmesinin Zn-3Ag alaşımının öğütme davranışını değiştirdiğini belirtmektedir. 10 saatlik öğütme işlemi, tüm parçacıkların boyutunda artışa neden olurken devam eden öğütme işlemi, soğuk kaynaklanan numunelerin düşük miktarda gevrek kırılma davranışıyla sonuçlanmıştır. Böylece Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerlerinde az miktarlarda düşüş gözlenmiştir.

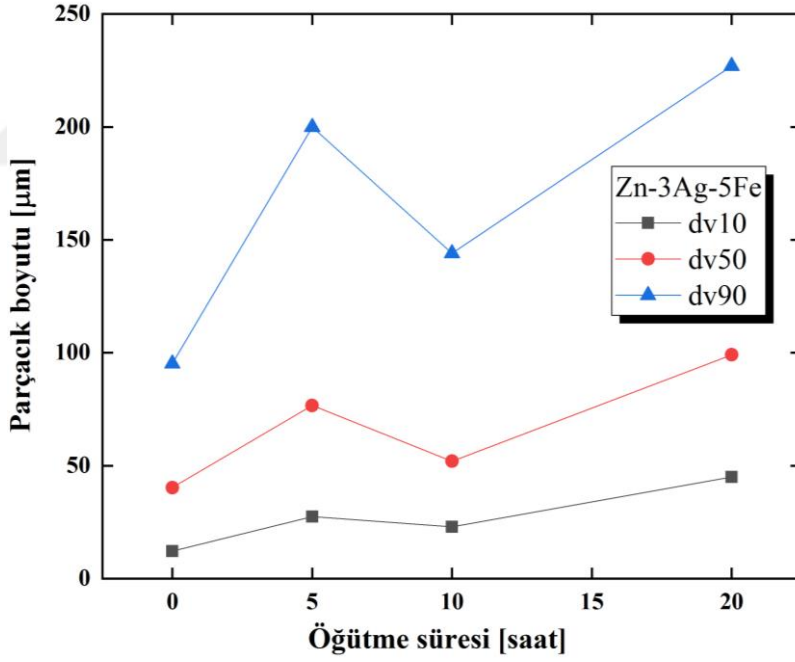


Şekil 4.13 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag-1Fe toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.

Şekil 4.14 ve 4.15’de Zn-3Ag-3Fe ile Zn-3Ag-5Fe alaşımlarının öğütme süresine bağlı olarak Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerlerinin benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum, her iki alaşımın toz morfolojisinin birbirine oldukça benzer olması ile ilgilidir. İlk 5 saatlik öğütme işlemi toz parçacıkların birleşerek soğuk kaynaklanıp, deformasyon sertleşmesine uğramalarına sebep olmuştur. Dolayısıyla her iki alaşımda küçük boyutlu parçacıklarda, yüksek boyutlu parçacıklarda ve ortalama parçacık boyutlarının dağılımında artış meydana gelmiştir. Hızlı bir biçimde plastik şekil değiştirip sertleşen toz parçacıklar, öğütme işlemi devam ettikçe kırılarak boyutları neredeyse öğütme öncesi değerlerine ulaşmıştır. Devam eden öğütme işlemiyle beraber bu parçacıkların kırılmasıyla yeni oluşan yüzeyler, soğuk kaynaklanarak Zn-3Ag alaşımına benzer biçimde toz parçacık boyutunda artışa neden olmuştur.



Şekil 4.14 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag-3Fe toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.



Şekil 4.15 Farklı öğütme sürelerinden sonra elde edilen Zn-3Ag-5Fe toz alaşımlarının Dv(10), Dv(50) ve Dv(90) değerleri.

4.1.3 XRD Analizi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında öncelikle saf Zn tozları mekanik öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Toz parçacıkların mikroyapısında meydana gelen değişimi anlayabilmek için 5, 10 ve 20 saatlik

öğütme sürelerinde öğütme haznesi argon atmosferi altında eldivenli kutu içerisinde açılarak numuneler alınmıştır. Saf Zn toz parçacıklarında meydana gelen yapısal değişimler X-ışını difraksiyonu (XRD) ile incelenmiştir. Şekil 4.16'dan görüldüğü üzere, hcp-Zn fazına ait karakteristik piklerin (ICSD ref.no: 98-018-1734), öğütme süresinin artmasıyla birlikte şiddetlerinde azalma ve genişlemelerin olduğu gözlemlenmiştir. XRD piklerinde meydana gelen bu değişiklik, Şekil 4.17'de belirtilen kristalit boyutundaki küçülmeyi ifade etmektedir [198,199]. Burada parçacık boyutu, bir metal tozdaki altyapının çapını tanımlamada kullanılırken kristalit boyut terimi, bu altyapıyı oluşturan kristallerin boyutu ile ilgilidir. Ayrıca parçacık boyutu, genellikle bir mikroskop veya lazer ışını saçılımı tekniği kullanılarak görüntülenebilirken kristalit boyut ise XRD grafiklerinden yapılan hesaplamalarla bulunabilir [200]. Saf Zn toz parçacıkların kristalit boyutları, Eşitlik 4.1'de verilen Debye-Scherer formülü ile hesaplanmıştır [201].

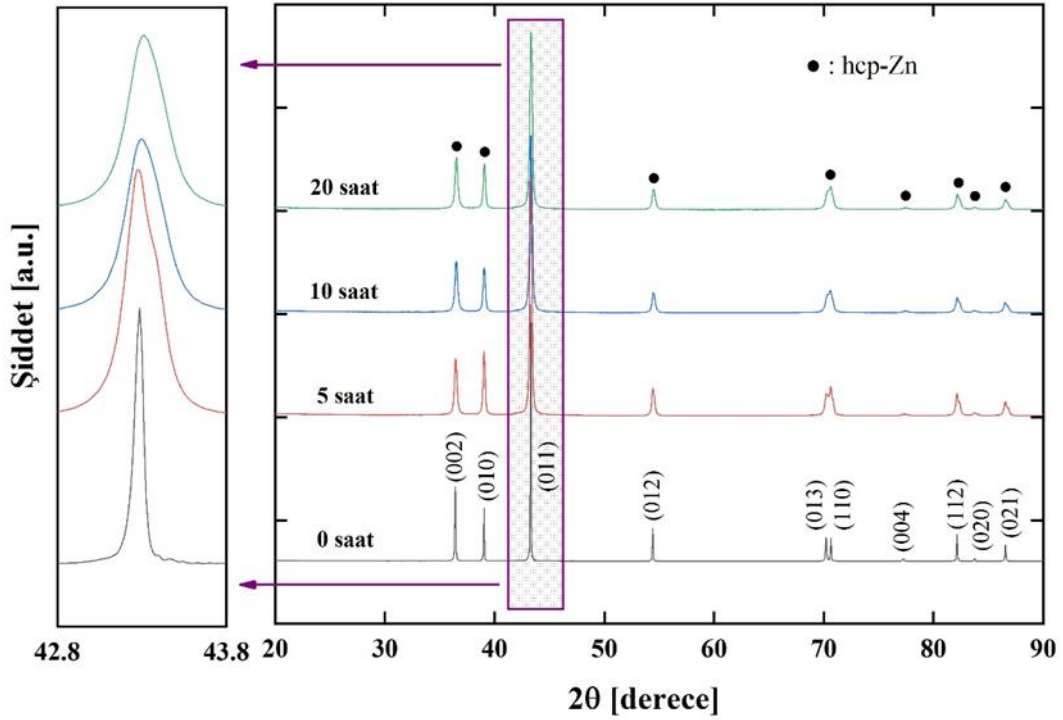
$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (4.1)$$

Burada; D=kristalit boyut, K=biçim faktörü (0.9) ve λ =X-ışınının dalga boyudur ($\lambda_{CuK\alpha} = 0.154056$ nm). θ , pikin yansıma açısını ve β_{hkl} ise pikin yarı yükseklikteki tam genişlik değerini temsil etmektedir (FWHM). Buradaki pik genişlemesi $\beta_{hkl} = \beta_{obs} - \beta_{std}$ ile bulunur. β_{obs} , analiz edilen numunenin β_{std} ise standart bir numunenin FWHM değerleridir. Ayrıca öğütme süresince kristal kusur ve bozukluklardan kaynaklanan toz parçacıklarındaki örgü gerinimi, Eşitlik 4.2'deki formül ile hesaplanmıştır [201].

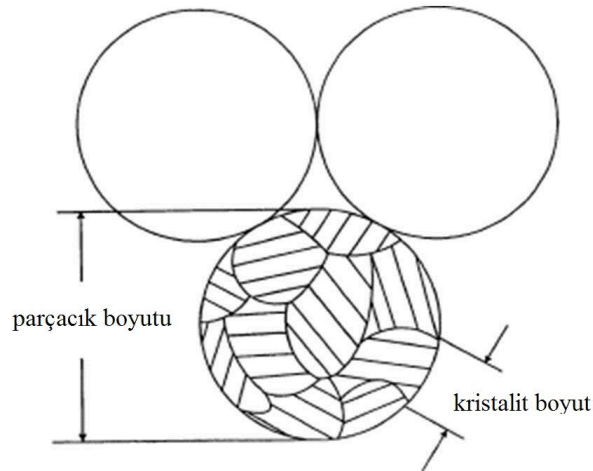
$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (4.2)$$

Buradaki pik genişlemesi ise $\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2}$ ile bulunmuştur. Şekil 4.18'de saf Zn toz parçacıkların öğütme işlemi süresince kristalit boyutundaki ve örgü gerinimindeki değişimler görülmektedir. XRD analizinde $2\theta \approx 43^\circ$ yansıma açısında görülen en şiddetli pikin FWHM değerlerine göre hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.18'den görüldüğü gibi Zn toz parçacıkların kristalit boyutları ilk 5 saatlik öğütme işleminde çok hızlı bir şekilde 57 nm'ye düşmekte ve daha sonra yaklaşık olarak 43 nm civarında gittikçe azalmaktadır. Bununla birlikte, öğütme süresinin artmasıyla örgü gerinimi değerleri artmaktadır. Bu durum, mekanik

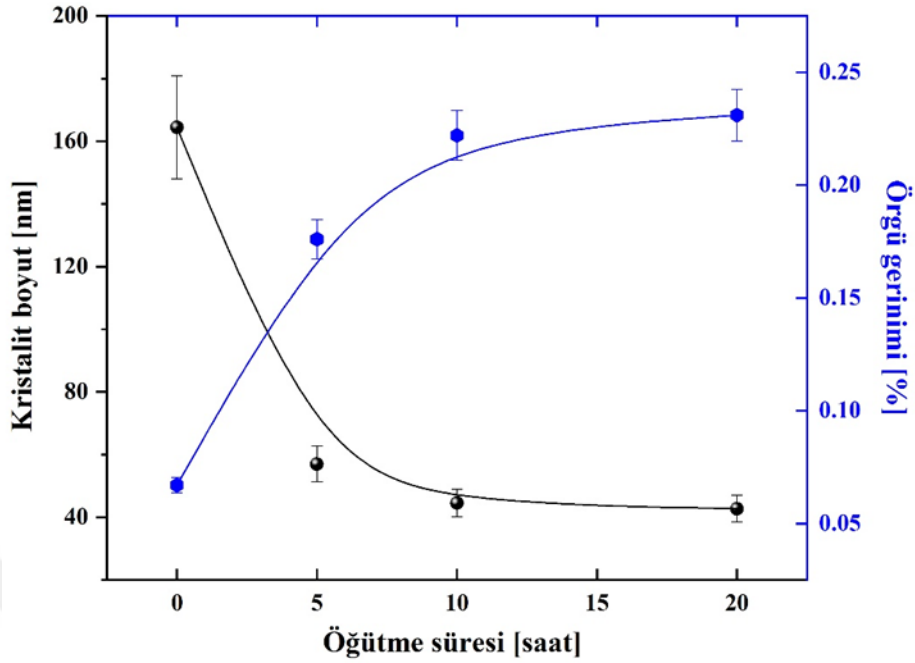
öğütme/alaşımlama işlemi için genel bir durumdur [139]. Öğütme işlemi esnasında toz parçacıklar, devamlı olarak soğuk kaynaklanma, kırılma ve parçalanma gibi deformasyonlara maruz kalmaktadırlar. Böylelikle öğütülmüş olan toz parçacıklarında saklı olan enerji atışı ortaya çıkmış olur. Ayrıca öğütme işlemi süresince öğütücü bilyelerin oluşturduğu darbe etkisiyle toz parçacıklarının boyutu azalırken örgü gerinimi değerleri de artmaktadır [139,202]. Zn toz parçacıklarının 20 saatlik öğütme işlemi sonunda örgü gerinimi değeri yaklaşık % 0.23 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.16 Saf Zn tozlarının farklı öğütme süreleri sonrası XRD grafikleri.



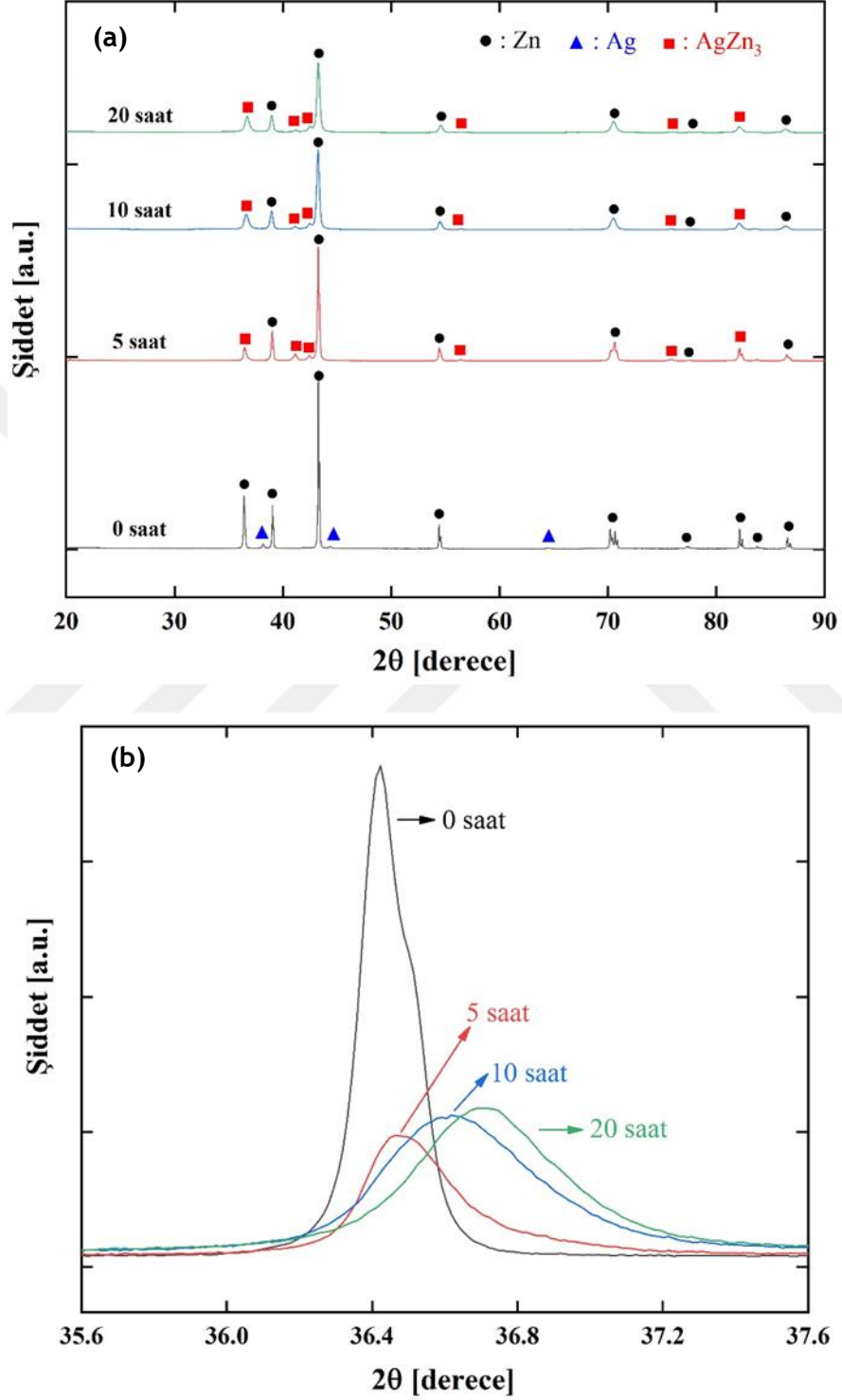
Şekil 4.17 Parçacık boyutu ile kristalit boyutun karşılaştırılması [199].



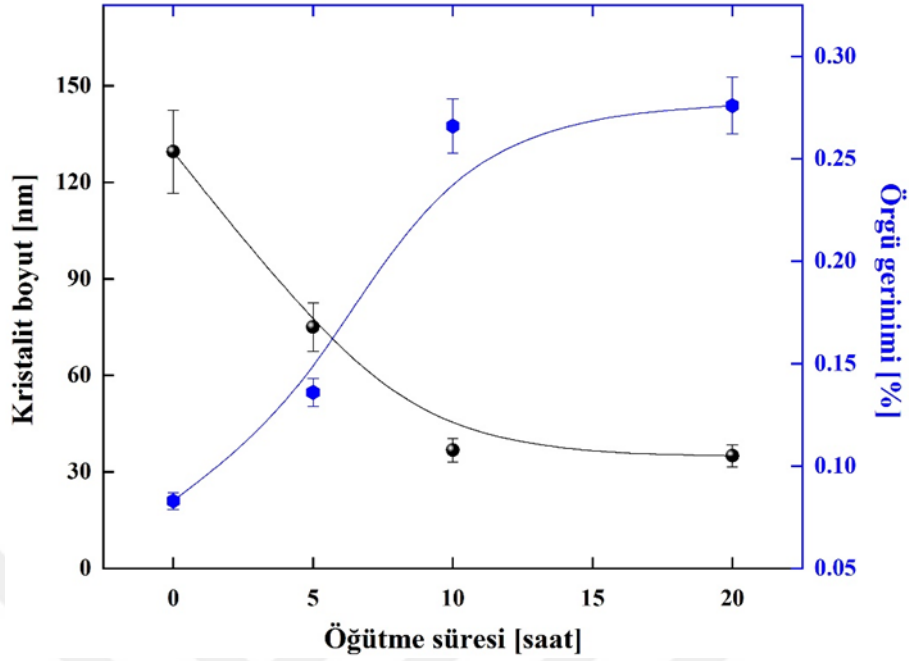
Şekil 4.18 Öğütme süresince saf Zn tozlarının kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişim.

Mekanik alaşımlama işlemi ile üretilen Zn-3Ag ikili alaşımların XRD sonuçları, Şekil 4.19(a)'da görülmektedir. Mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmayan Zn-3Ag tozlarının XRD grafiğinde beklenildiği üzere Zn (ICSD ref.no: 98-024-7159) ve Ag (ICSD ref.no: 01-087-0717) elementlerinin kırınım pikleri yer almaktadır. 5 saatlik alaşımlama işlemi sonrasında Zn'ye ait elementel piklerin şiddetlerinin azaldığı, Ag'ye ait piklerin tamamen kaybolduğu ve yeni bir $AgZn_3$ intermetalik fazının (ICSD ref.no: 00-025-1325) oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.19(b)'den görüleceği üzere, $2\theta \approx 36.4^\circ$ yansıma açısına karşılık gelen karakteristik Zn pikinin öğütme süresinin artmasıyla beraber pik şiddetinin azalarak genişlediği görülmektedir. Aynı zamanda öğütme işleminin devam etmesiyle bu pik, daha büyük yansıma açılarında doğru kaymaktadır. Bu durum, $AgZn_3$ fazının oluşumunu belirtmektedir. 10 ve 20 saatlik alaşımlama işlemi sonrasında kadar Zn ve $AgZn_3$ fazları, alaşımlama yapısında görülmektedir. Liu vd. [203] yaptıkları çalışmada $AgZn_3$ fazının, Ag içeriği % 3.5'tan düşük olan Zn-Ag ikili alaşımlarında gözlenemediğini bildirmiştir. Sikora-Jasinska vd. [155] ise $AgZn_3$ fazını, Zn'ye % 5 ve 7 Ag eklenmesi sonucu elde etmişlerdir. Literatürden farklı olarak bu çalışmada $AgZn_3$ fazı, mekanik alaşımlama işlemi ile Zn-3Ag kompozisyonunda elde edilmiştir. Şekil 4.20'de öğütme işlemi süresince, XRD analizlerinde en şiddetli pik olan $2\theta \approx 43.5^\circ$ yansıma açısında görülen Zn fazına ait en şiddetli pikin kristalit boyutundaki ve örgü gerinimindeki değişimler görülmektedir. İlk 5 saat sonunda kristalit boyut değeri 130 nm'den 75 nm'ye düştüğü, 20 saatlik öğütme sonunda

ise 35 nm'ye ulaştığı belirlenmiştir. Öğütme işlemi süresince toz parçacıklar arasında gerçekleşen plastik deformasyondan dolayı örgü gerinimi değeri, öğütme işlemi sonunda % 0.28 olarak tespit edilmiştir.

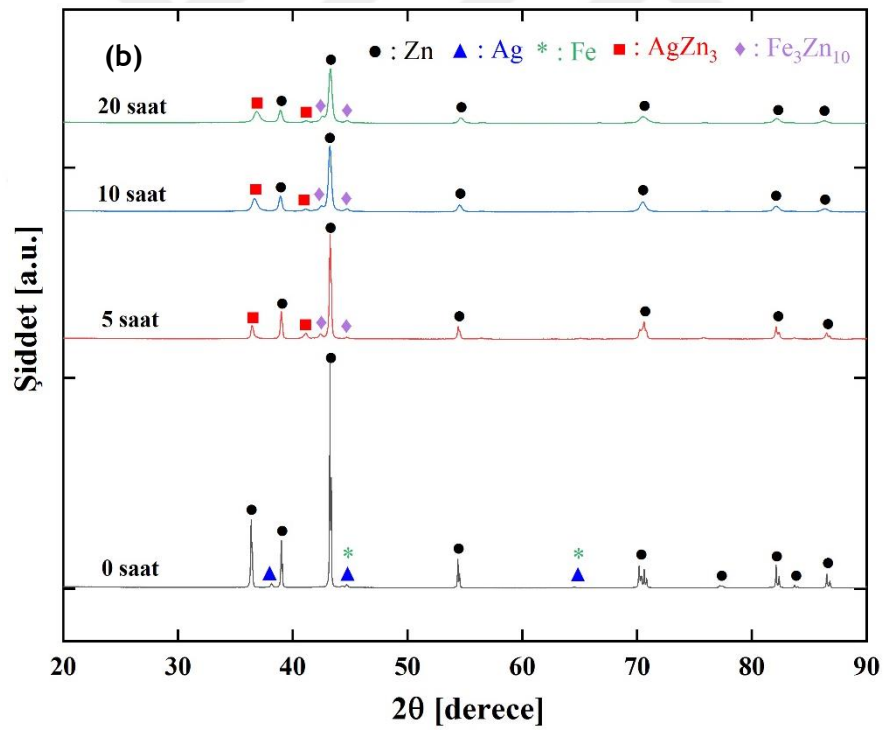
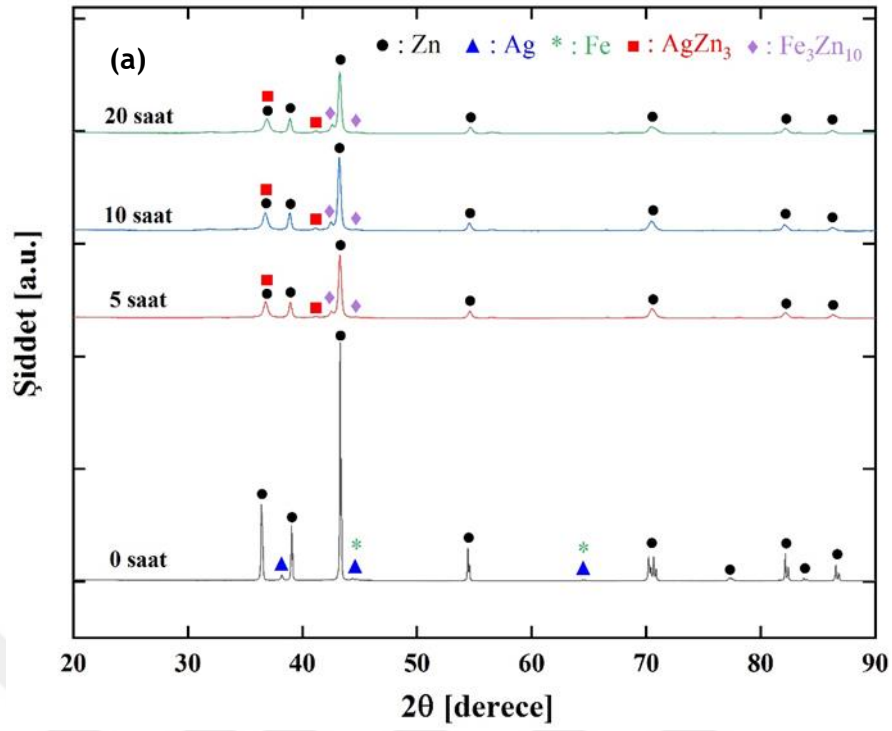


Şekil 4.19 Zn-3Ag alaşımının farklı öğütme süreleri sonrası; a) $2\theta=20^\circ-90^\circ$ ve b) $2\theta=35.6^\circ-37.6^\circ$ arasındaki XRD grafikleri.

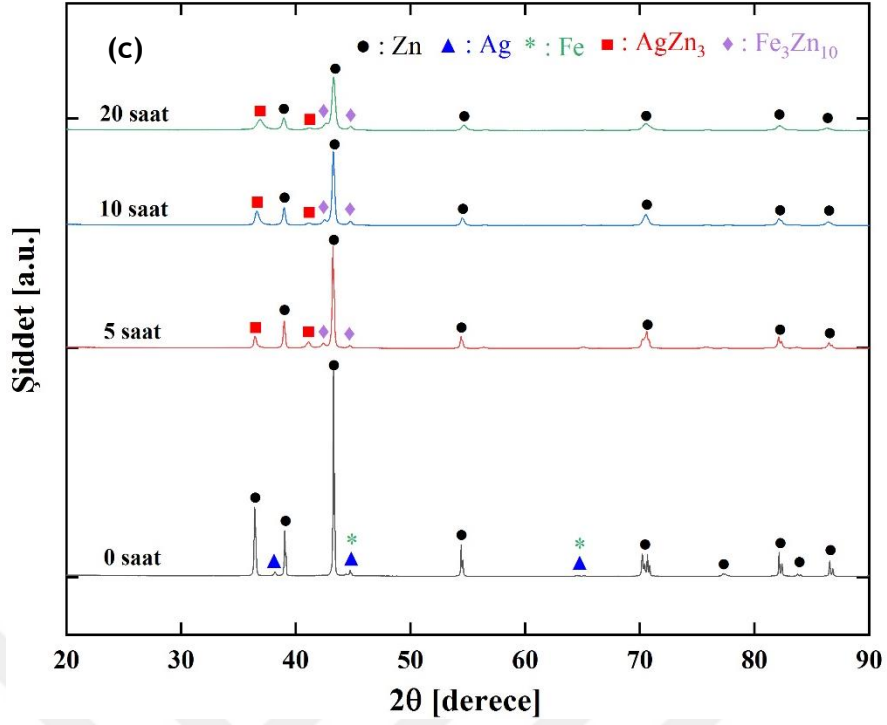


Şekil 4.20 Öğütme süresince Zn-3Ag alaşımının kristalit boyut ve örgü gerimindeki değişim.

Mekanik alaşımlama tekniği ile üretilen Zn-3Ag-xFe (x=1, 3, 5) üçlü alaşımlarının XRD sonuçları Şekil 4.21’de görülmektedir. Alaşımların XRD grafikleri incelendiğinde birbirleri ile benzerlik gösterdikleri anlaşılmaktadır. Hiçbir mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmayan tozların XRD sonucunda Zn (ICSD ref.no: 98-024-7159), Ag (ICSD ref.no: 01-087-0717) ve Fe (ICSD ref.no: 98-018-5748) elementlerinden yansıyan pikler bulunmaktadır. Bu elementel piklerin bazılarının aynı 2θ açısından yansıdığı ve üst-üste geldiği görülmektedir. 5 saatlik alaşımlama işlemi sonunda, yüzde miktar olarak alaşımın yapısında fazlaca bulunan Zn elementine ait piklerin şiddetlerinin azaldığı, Ag ve Fe’ye ait piklerin ise kaybolduğu görülmektedir. Bununla birlikte, alaşımın yapısında $AgZn_3$ (ICSD ref.no: 00-025-1325) ve Fe_3Zn_{10} (ICSD ref.no: 01-071-0399) intermetalik fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Artan öğütme süresiyle birlikte, alaşımın yapısında Zn, $AgZn_3$ ve Fe_3Zn_{10} fazlarının sabit kaldığı ve başka bir faza dönüşmediği gözlenmiştir.

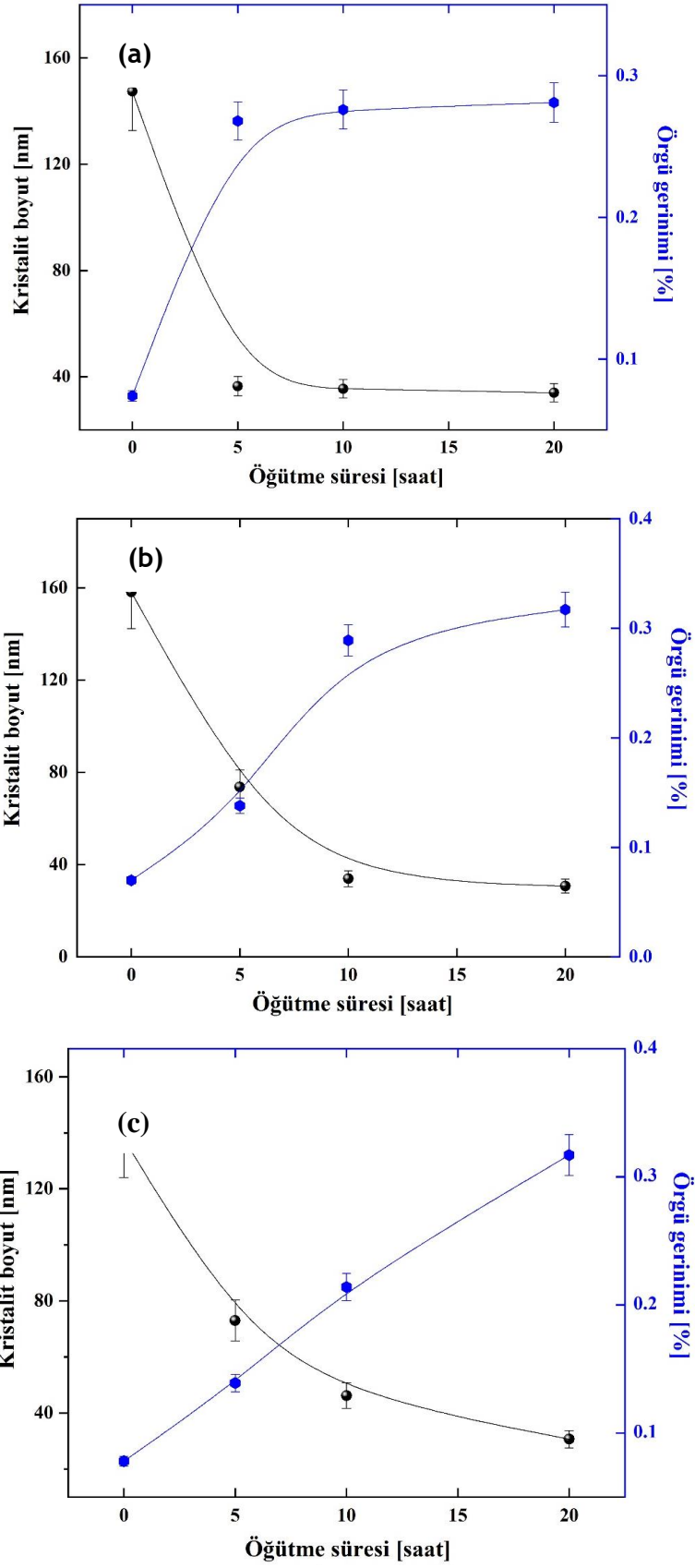


Şekil 4.21 Zn-3Ag-xFe a) x=1, b) x=3 ve c) x=5 alaşımlarının farklı öğütme süreleri sonrası XRD grafikleri.



Şekil 4.21 (devam ediyor)

Şekil 4.22'deki grafiklerde, Zn-3Ag-xFe ($x=1, 3, 5$) alaşımlarının mekanik alaşımlama işlemi süresince kristalit boyutlarındaki ve örgü gerinimlerindeki değişimler görülmektedir. Alaşımlarının XRD grafiklerinde $2\theta \approx 43^\circ$ 'de görülen pike karşılık gelen hegzagonal yapıya sahip Zn fazı esas alınmıştır. Şekil 4.22(a)'dan görüldüğü gibi, Zn-3Ag-1Fe alaşımlarının kristalit boyutları öğütme işleminin başlangıcında çok hızlı bir şekilde düşmekte ve daha sonra yaklaşık olarak sabit bir değerde kalacak şekilde gittikçe azalmaktadır. Zn-3Ag-1Fe alaşımında ilk 5 saatlik öğütme sonrasında kristalit boyut değeri yaklaşık 36.5 nm olurken, 20 saatlik öğütme sonrasındaki kristalit boyut değeri yaklaşık 34 nm olarak bulunmuştur. Buna karşın, Şekil 4.22(b) ve (c)'den görüldüğü üzere, Zn-3Ag-3Fe ve Zn-3Ag-5Fe alaşımlarının kristalit boyutu ilk 5 saat sonunda yaklaşık 73 nm'ye ve 20 saat sonunda yaklaşık 30 nm'ye düşmektedir. Bununla birlikte, grafiklerde görüldüğü gibi artan öğütme süresiyle beraber kristalit boyutlardaki azalmayla birlikte örgü gerinimi değerleri de artmaktadır. Devam eden öğütme süresince öğütücü bilyelerin darbe etkisinden dolayı kaynaklanan plastik deformasyon sonucu, örgü gerinimi değerleri artmaktadır [139]. Maksimum örgü gerinimi değeri, Zn-3Ag-1Fe alaşımı için yaklaşık % 0.28 iken, Zn-3Ag-3Fe ve Zn-3Ag-5Fe alaşımlarında yaklaşık % 0.32 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22 Öğütme süresince Zn-3Ag-xFe a) x=1, b) x=3 ve c) x=5 alaşımlarının kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişimler.

4.2 ÜRETİLEN PELETLERİN KARAKTERİZASYONU

4.2.1 Yoğunluk ve Porozite Tayini

20 saatlik öğütme sonrasında elde edilen toz malzemeler, 750 MPa basınç altında preslenerek 280 °C’de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Pelet halinde elde edilen numunelerin gerçek yoğunluğu, teorik yoğunluğu ve açık+kapalı poroziteleri, Çizelge 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir. Bölüm 4.1.2’de 20 saat süreyle öğütme işlemine tabi tutulan tozların boyutsal olarak üniform dağılım sıralaması $Zn > Zn-3Ag-3Fe > Zn-3Ag-5Fe > Zn-3Ag > Zn-3Ag-1Fe$ şeklinde belirtilmiştir. Tozların üniform dağılımı, üretilen peletlerin porozite miktarlarına doğrudan etki etmiştir. En yüksek yoğunluk değeri, teorik olarak daha düşük yoğunluğa sahip olan saf Zn numunesinde elde edilmiştir. Bu sonuç, toz boyut analizi sonucu olan üniformal dağılımın paketlenabilirliğe olan etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.1 Elde edilen peletlerin gerçek yoğunluk değerleri.

Malzeme	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Ağırlık (g)	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)
Zn	10.03	2.14	1.0847	6.415
Zn-3Ag	10.04	2.48	1.0034	5.11
Zn-3Ag-1Fe	10	2.72	1.0252	4.798
Zn-3Ag-3Fe	10.07	2.38	1.0318	5.443
Zn-3Ag-5Fe	10.06	2.38	1.0205	5.394

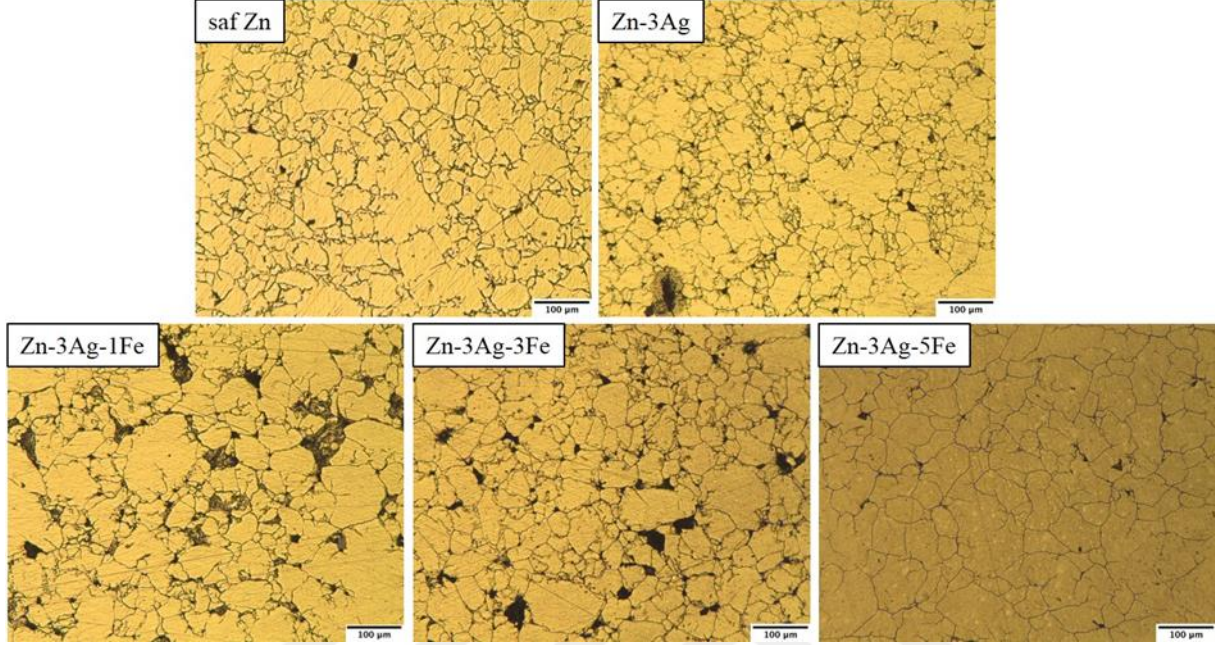
Çizelge 4.2 Elde edilen peletlerin teorik yoğunluk değerleri ve yüzde porozite miktarları.

Malzeme	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Teorik yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)
Zn	6.415	7.14	10.15406
Zn-3Ag	5.11	7.2405	29.42476
Zn-3Ag-1Fe	4.798	7.24784	33.80097
Zn-3Ag-3Fe	5.443	7.26252	25.05356
Zn-3Ag-5Fe	5.394	7.2772	25.87808

4.2.2 Mikroyapı Analizleri

2 molarlık HCl çözeltisiyle dağılanan Zn-esaslı pelet numunelerin 100x büyütmedeki mikroyapı görüntüleri, Şekil 4.23’de gösterilmiştir. Zn’ye Ag eklenmesi tane boyutunu küçültmüş, ancak

Zn-3Ag alaşımına eklenen Fe miktarı arttıkça tane boyutunda büyüme gözlenmiştir. Çizelge 4.3’de, ASTM E 112- 1985 standardına göre mm^2 başına düşen tane sayısı bulunarak, Eşitlik 3.2’den hesaplanan ASTM tane boyutu numarası ve ortalama tane boyutu gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Elde edilen peletlerin 100x büyütmede mikroyapı görüntüleri.

Çizelge 4.3 Elde edilen peletlerin ASTM tane boyut numaraları ve ortalama tane çapı değerleri.

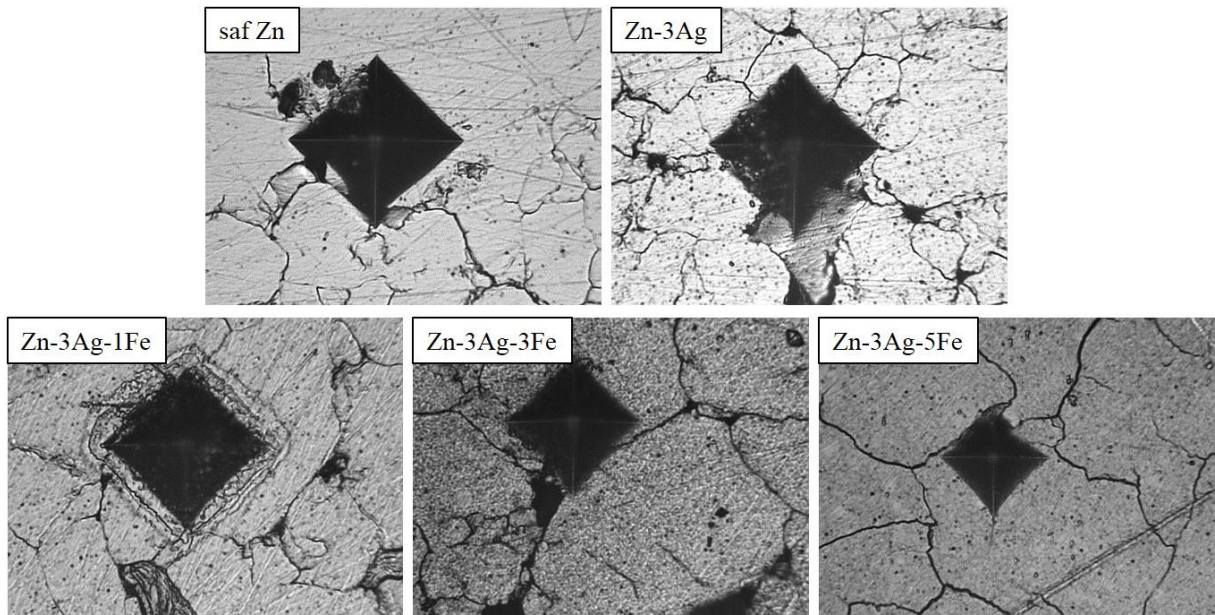
Malzeme	ASTM tane boyut numarası	Ortalama tane çapı (μm)
Zn	6.45	39.15
Zn-3Ag	6.99	32.1
Zn-3Ag-1Fe	6.36	40.32
Zn-3Ag-3Fe	5.73	50.4
Zn-3Ag-5Fe	5.038	64.2

4.3 MEKANİK TESTLER

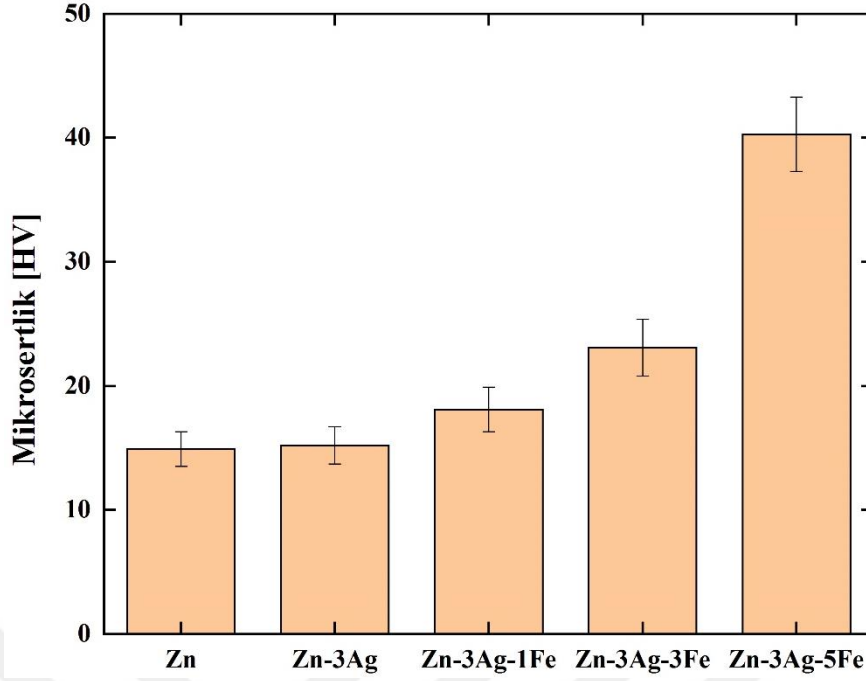
4.3.1 Mikrosertlik Testi

20 saatlik öğütme sonunda elde edilen Zn, Zn-3Ag-xFe ($x=0, 1, 3, 5$) nanokristal toz parçacıkları preslenerek $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen pelet halindeki numunelere, mikrosertlik testi için Bölüm 3.4.2’de anlatılan metalografik işlemler uygulanmıştır. Mikrosertlik testleri, herbir numune için farklı bölgelerden 980 mN kuvvet

uygulanarak yapılmıştır. Elmas piramit ucun oluşturduğu izler tespit edilerek sertlik değerleri elde edilmiştir. Tane boyutu küçülmesi, aynı tip malzemeler için sertlik ve mukavemet gibi mekanik özelliklerin artmasına sebep olmaktadır. Ancak, Şekil 4.24’de elmas ucun numuneler üzerinde oluşturduğu izler ve Şekil 4.25’de bu izlerden elde edilen değerler incelendiğinde; sertlik üzerinde alaşım elementleri etkisinin çok daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle Zn-3Ag alaşımına eklenen Fe içeriği arttıkça, mikrosertliğin belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Zn-3Ag-5Fe alaşımının en yüksek sertliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Alaşım elementlerinin Zn-esaslı malzemede sertlik artışını sağlamasının sebebi, yapı içerisinde oluşan Fe_3Zn_{10} intermetalik bileşiğinin varlığıdır (Şekil 4.21). Çizelge 2.3’de bu intermetalik fazın sertlik değeri verilmiştir. Zn-Ag-Fe alaşımı içerisindeki bu fazın sertlik değeri, saf Zn’ye yakın η (eta) fazının sertliğinden yüksektir. Ayrıca, Şekil 2.6’daki Zn-Ag ikili faz diyagramında görülen $AgZn_3$ intermetalik fazı, mekanik alaşımlama işlemi sonucu elde edilen Zn-3Ag alaşımlarının XRD grafiklerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.19). Saf Zn malzemesinin 14.9 ± 1.4 HV olan sertlik değerine karşılık, Zn-3Ag alaşımının ortalama mikrosertlik değeri yaklaşık 15.1 ± 1.4 HV olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, Zn-3Ag alaşım sisteminde Zn oranı azaltılıp, ağırlık % 1, 3 ve 5 oranlarında Fe eklenmesiyle sertlik değerleri sırasıyla, 18.1 ± 1.8 , 23.1 ± 2.3 ve 40.3 ± 3 HV olarak elde edilmiştir. Bu durum, Şekil 4.24’de görülen izlerin büyüklüklerinden anlaşılmaktadır. Eşitlik 3.2’deki formüle göre sertlik testi sonrası oluşan izin büyüklüğü küçüldükçe Vickers sertlik değeri artmaktadır.



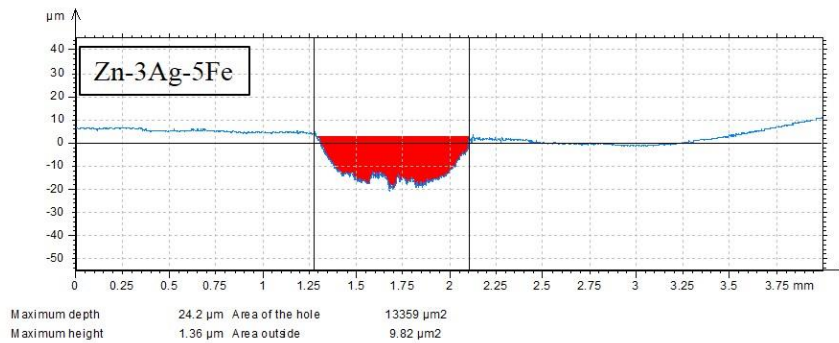
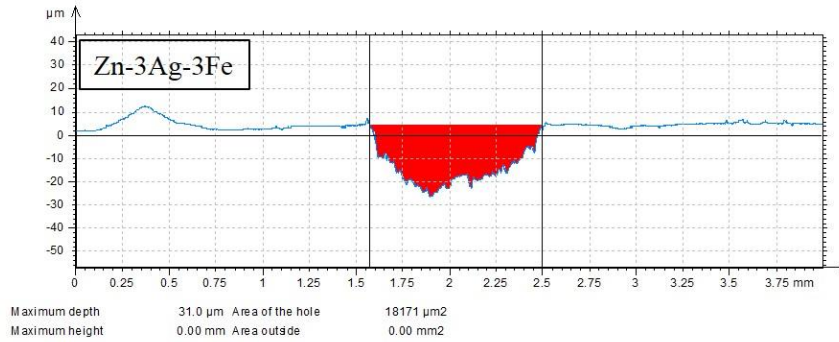
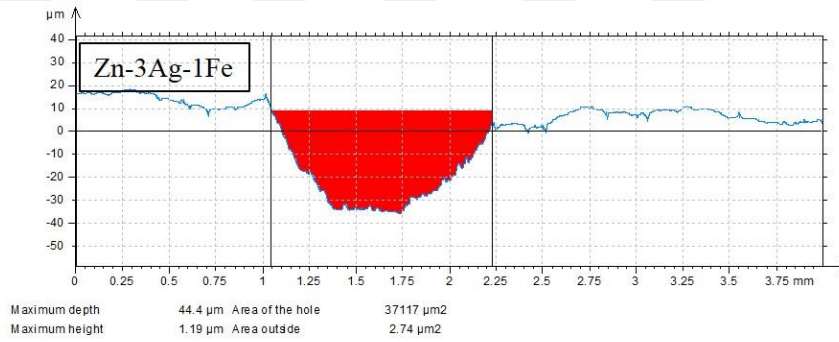
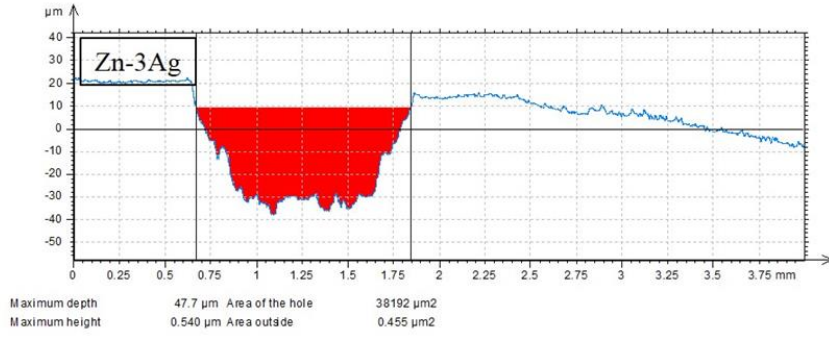
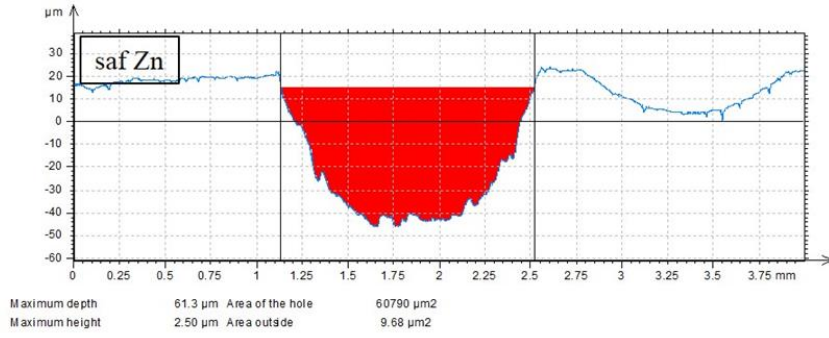
Şekil 4.24 Sertlik ölçümü sırasında uygulanan yükün malzemelerin yüzeyinde oluşturduğu izlerin görüntüsü.



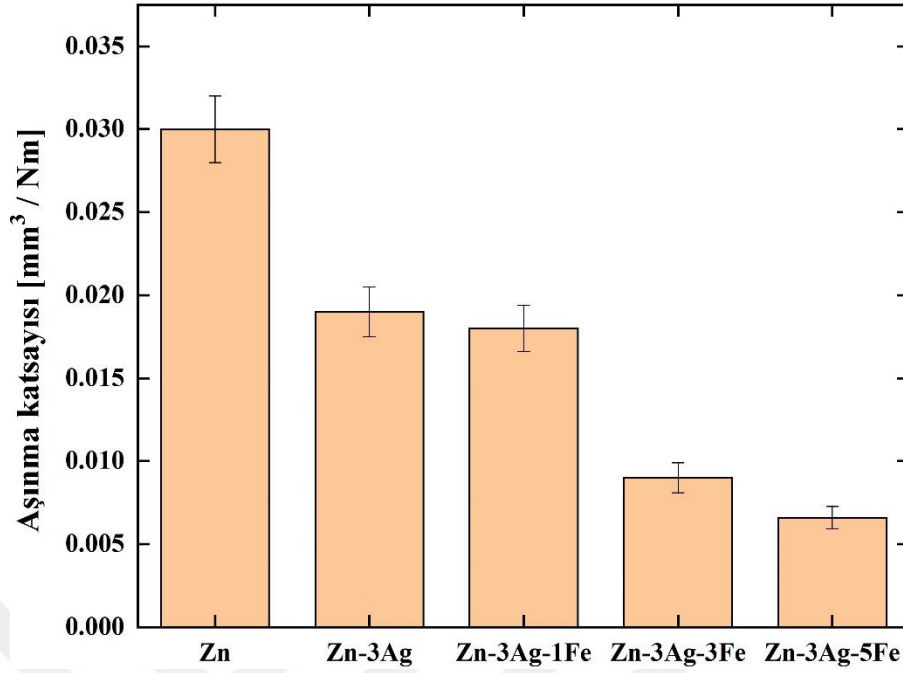
Şekil 4.25 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin Vickers sertlik değerleri.

4.3.2 Aşınma Testleri

Alaşımın aşınma davranışları özellikle yük taşıyan implantlarda sürtünme sonucu oluşan malzeme hasarı açısından kritik bir öneme sahiptir. Aşınma testlerinin hacim kaybına göre yapılabilmesi için maksimum aşınma derinliği ve aşınan kısmın alanı, profilometre yardımıyla tespit edilmiştir. 50 m'lik toplam aşınma mesafesi sonucunda oluşan yüzey alanları, Şekil 4.26'da kırmızı alan ile gösterilmektedir. Grafikler incelendiğinde, Zn'ye Ag ve Fe eklenmesiyle birlikte aşınma alanının azaldığı fark edilmektedir. Bunun sebebi, malzemelerin mikrosertlik değişimleri ile ilgilidir (Şekil 4.25). Artan sertlik değerlerine paralel olarak malzemelerin aşınma direnci artmış ve daha düşük bir aşınma alanına sahip olmuştur. Ayrıca, Zn-3Ag alaşım sistemine eklenen Fe miktarı arttıkça aşınma direnci de artmıştır. Aşınma alanları bulunan malzemelerin özgül aşınma katsayıları, Eşitlik 3.4'den hesaplanmıştır. Şekil 4.26'daki değişimler incelendiğinde, sertlik ve mukavemeti artan malzemelerin aşınmaya karşı dirençleri de attığından dolayı, bu malzemelerin spesifik aşınma katsayıları azalmıştır.



Şekil 4.26 Çizgisel aşınmaya uğrayan Zn ve Zn-3Ag-xFe (x=0, 1, 3, 5)'ye ait aşınma profilleri.

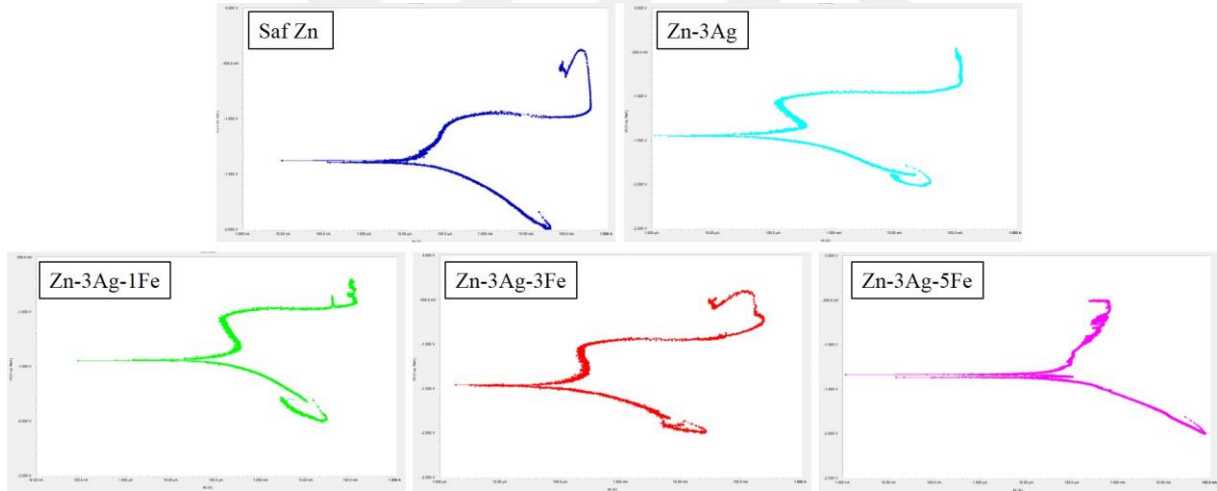


Şekil 4.27 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin spesifik aşınma katsayısı değişimi.

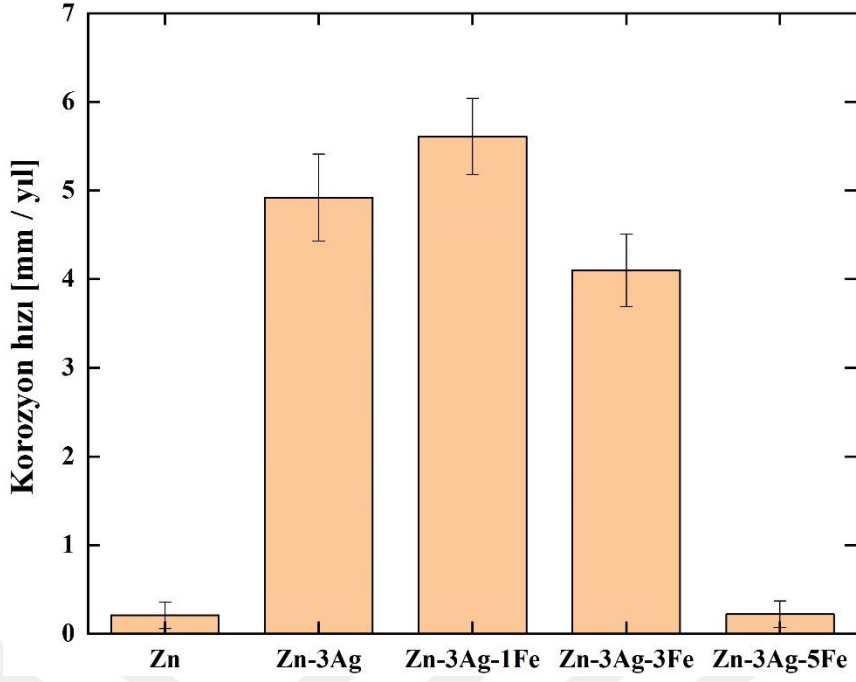
4.4 ELEKROKİMYASAL TESTLER

Polarizasyon eğrilerinden elde edilen I_{corr} değerleriyle korozyon hızları hesaplanmıştır. Şekil 4.34’de her bir numune için polarizasyon eğrileri sırasıyla Zn, Zn-3Ag, Zn-3Ag-1Fe, Zn-3Ag-3Fe ve Zn-3Ag-5Fe için gösterilmektedir. Tafel eğrilerinden elde edilen I_{corr} değerleriyle Eşitlik 3.5’e göre alaşımların korozyon hızları hesaplanmıştır. Şekil 4.29’daki korozyon değerleri incelendiğinde, saf Zn’nin korozyon hızının yaklaşık 0.21 mm/yıl ile literatürle uyum içerisinde [135,178,204]. Ancak Bagha vd. [145] yaptıkları çalışmada, saf Zn’nin korozyon hızını 2.71 mm/yıl olarak bildirmişlerdir. Bu durum, uygulanan farklı sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklığının numunenin yoğunluk ve tane boyutuna olan etkisiyle açıklanabilir. Zn-3Ag alaşımında ise, Ag ilavesinin korozyon hızını mikrogalvanik etkiler, tane boyutu küçülmesi ve artan porozite oranı nedeniyle yaklaşık 4.92 mm/yıl hızına yükseltmiştir. Alaşıma eklenen Ag’nin korozyon hızını arttırması, M. Sikora vd. [155] yapmış olduğu çalışma ile uyumlu olsa da, ilgili çalışmaya göre çok daha yüksek bir korozyon hızına sahiptir. Bunun sebebi ise üretilen Zn-3Ag alaşımının sahip olduğu yüksek porozite oranının yanı sıra, tane boyutunun azalmasıyla mikrogalvanik etki yapan tane sınırı oranının artmasıdır. Literatürde Zn’ye Fe ilavesinin elektrokimyasal testle korozyon hızına olan etkisi ile ilgili bir çalışmaya

rastlanılmamasıyla beraber, Goldman vd. [170] 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada daldırma testiyle Zn-1.3Fe alaşımının korozyon hızını belirlemişlerdir. 2019 yılında Kafri vd. [172], Zn-4Fe alaşımının korozyon özelliklerini aynı yöntemle incelemişlerdir. Her iki alaşımın yapılan 10 günlük korozyon deneyinde yaklaşık aynı korozyon hızına sahip olduğu görülürken, 20 günlük korozyon deneyinde ise Fe oranının artmasıyla korozyon hızının azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte tez kapsamında gerçekleştirilen deneyde Zn-3Ag alaşımına % 1 Fe ilavesinin korozyon hızını arttırdığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, Zn-3Ag-1Fe alaşımının en yüksek porozite oranına sahip olması gösterilebilir (Çizelge 4.2). Korozyon hızına etki eden diğer bir faktör de tane boyutu değeridir. Şekil 4.35'den görüldüğü üzere, artan Fe miktarıyla korozyon hızı değeri azalmıştır. Bununla beraber, artan Fe miktarıyla ortalama tane boyutunun arttığı Çizelge 4.3'den bilinmektedir. Artan tane boyutu malzemede mikrogalvanik etki sebebiyle anot katot reaksiyonlarının artışına neden olan tane sınırlarının sayısını azaltmış ve korozyon hızını düşmüştür. Elde edilen bu sonuçlar, Goldman vd. [170] ve Kafri vd. [172] tarafından bildirilen korozyon mekanizmalarıyla tutarlıdır.



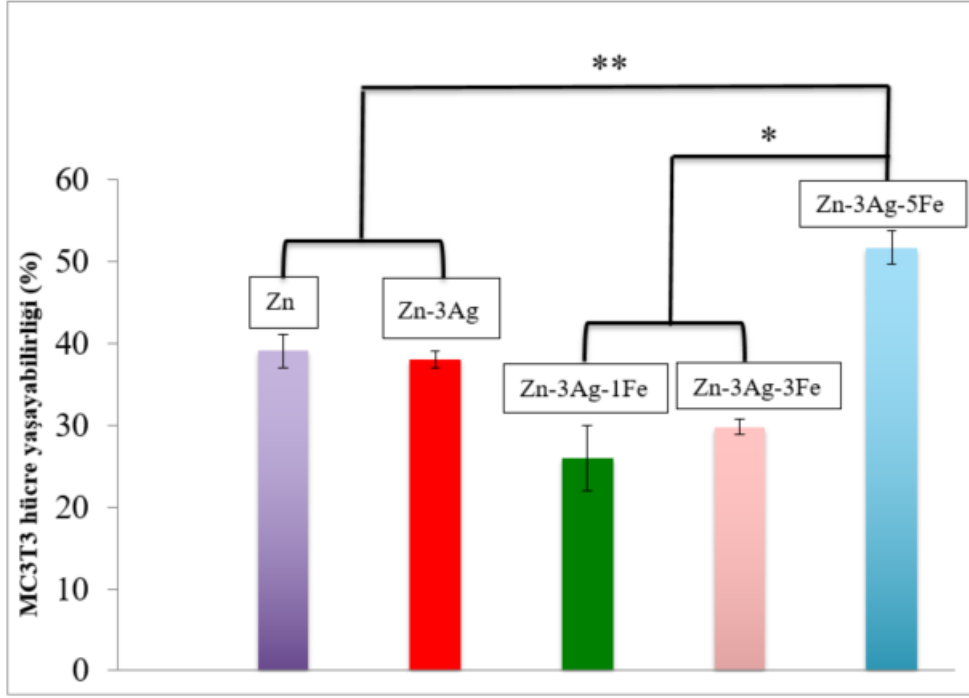
Şekil 4.28 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin Tafel eğrileri.



Şekil 4.29 Mekanik öğütme/alaşımlama ile elde edilen malzemelerin korozyon hızları.

4.5 SİTOTOKSİSİTE TESTLERİ

Şekil 4.30'da görüldüğü gibi Zn, Zn-3Ag, Zn-3Ag-1Fe ve Zn-3Ag-3Fe alaşımları hücre canlılığını % 50'nin altında MC3T3 (preosteoblast) düşürürken, Zn-3Ag-5Fe alaşımı hücre canlılığını % 51.66 oranında sağlayarak en az toksik olan alaşım olarak tespit edilmiştir. % 100 konsantrasyonlu besi ortamında yapılan literatürdeki hücre yaşayabilirliği çalışmaları incelendiğinde; Wang vd. [192], saf Zn'nin hücre canlılığını % 17 olarak bulurken Jablonska vd. [205], Zn-1.5Mg alaşımında % 21 hücre canlılığı tespit etmişlerdir. Niu vd. [173], Zn-4Cu alaşımında % 10'un, Bagha vd. [145] ise Zn-4Mn alaşımında % 25'in altında hücre canlılığı tespit etmişlerdir. Bu tez kapsamında incelenen Zn-esaslı nanokristal alaşımların % 100 konsantrasyonlu besi ortamında 24 saat sonrasındaki hücre canlılığı değerleri, literatürdeki çalışmalara kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.30 MC3T3 hücre hattındaki numunelerin indirekt sitotoksitesi. Numuneler, 1 gün boyunca hücre kültürü ortamında inkübe edilmiştir. Örnek ekstrakt dolaylı sitotoksiteyi değerlendirmek için MTT testi kullanılmıştır. Değerler ortalama SEM'dir; n = 2; * p < 0.005, ** p < 0.05.



BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, saf Zn ve Zn-3Ag-xFe (x=0, 1, 3, 5) nanokristal tozları mekanik öğütme/alaşımlama işlemi ile elde edilmiştir. Zn-esaslı toz malzemelerin morfolojisi, boyutu ve yapısal değişimleri öğütme süresine bağlı olarak incelenmiştir. 20 saat süreyle mekanik öğütme/alaşımlama yapılan tozlar daha sonra preslenip sinterlenerek yoğunluk, mikroyapı, mekanik, elektrokimyasal ve sitotoksik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalardan elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

- SEM görüntülerine göre, başlangıçta uzun ince taneli halde bulunan saf Zn toz parçacıkları öğütme süresinin artmasıyla beraber öncelikle soğuk kaynaklanarak tabakalı bir yapı oluşturmuştur. Devam eden öğütme süresi ile bu tabakalı yapı, gevrek kırılmayla parçalanarak homojen bir yapı sağlanmıştır. Zn-3Ag alaşımında da benzer bir mekanizma görülmesine rağmen öğütme süresinin artmasıyla ilk olarak tabakalı yapı parçalanmasıyla, daha sonra bu parçalanmış kısımda kısmi tabakalaşmalar ortaya çıkmıştır. Zn-3Ag-xFe (x=1, 3, 5) alaşımlarında bu mekanizma çok daha belirgin hale gelmiştir. 5 saatlik sürede tabakalaşmış toz parçacıklar, 10 saatlik öğütmeyle gevrek kırılmaya maruz kalmıştır. Ancak artan alaşımlama süresi tozlarda topaklanmaya sebep olarak toz boyutunu arttırmıştır. EDX yöntemiyle 20 saat süreyle öğütülen tozlardaki elementel dağılım haritalaması yapılmıştır. Buna göre, toz parçacıklarının homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir.
- Üretilen tüm tozların parçacık boyutu farklılaşmaları, üniformal toz boyut dağılımı ve ortalama tane boyutları lazer kırınımlı sıvı ortamda tane boyut analizi yöntemiyle tespit edilmiştir. Toz boyut dağılımları incelendiğinde üniformal dağılım Zn>Zn-3Ag-3Fe>Zn-3Ag-5Fe>Zn-3Ag>Zn-3Ag-1Fe şeklinde sıralanmıştır. 20 saatlik öğütme sonunda ortalama parçacık boyutu incelendiğinde ise 58.8 µm ortalama tane boyutuna sahip Zn-3Ag-1Fe alaşımı en düşük parçacık boyutuna sahipken, 99.1 µm tane boyutuna sahip Zn-3Ag-5Fe alaşımı en büyük parçacık boyutu değerine ulaşmıştır.

- Üretilen tozların XRD analizleri kapsamında, saf Zn tozlarının öğütme süresine bağlı olarak hcp-Zn fazına ait pikleri, kristalit boyuttaki küçülmeye bağlı olarak azalıp genişlemiştir. 5 saatlik öğütmeyle 57 nm kristalit boyuta sahip Zn tozu, 20 saatlik öğütme sonunda yaklaşık 43 nm'ye düşmüştür. Zn-3Ag tozları başlangıçta sadece beklenildiği gibi saf Zn ve Ag elementlerinin kırınım pikleri verse de 5 saatlik öğütmeyle, elementel Ag'ye ait bir pikler yok olup, Zn'ye ait piklerin şiddeti azalmıştır. 5,10 ve 20 saatlik alaşımlama sonucu yapıda saf Zn fazı ile AgZn₃ intermetalik fazı tespit edilmiştir. İlk 5 saat sonunda 130 nm'den 75 nm'ye düşen kristalit boyutu 20 saatlik alaşımlama sonucunda ise yaklaşık olarak 35 nm'ye ulaşmıştır. Zn-3Ag-xFe (x=1, 3, 5) üçlü alaşımlarının XRD sonuçları incelendiğinde başlangıçta Zn, Ag ve Fe elementlerine ait pikler tespit edilmiştir. 5 saatlik alaşımlama işlemi sonunda, yüzde miktar olarak alaşımın yapısında fazlaca bulunan Zn elementine ait piklerin şiddetlerinin azaldığı, Ag ve Fe'ye ait piklerin ise kaybolduğu görülmüştür. Bununla birlikte, alaşımın yapısında AgZn₃ ve Fe₃Zn₁₀ intermetalik fazlarının olduğu belirlenmiştir. Zn-3Ag-1Fe alaşımında ilk 5 saatlik öğütme sonrasında kristalit boyut değeri yaklaşık 36.5 nm olurken, 20 saatlik öğütme sonrasındaki kristalit boyut değeri yaklaşık 34 nm olarak bulunmuştur. Zn-3Ag-3Fe ve Zn-3Ag-5Fe alaşımlarının kristalit boyutu ilk 5 saat sonunda yaklaşık 73 nm'ye ve 20 saat sonunda yaklaşık 30 nm'ye düşmektedir.
- 20 saat süreyle öğütülen/alaşımlanan tozlar 750 MPa basınç ile soğuk preslenip, 280 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Daha sonra yoğunluk ve porozite oranlarına bakılan peletlerin bu değerleri toz boyut analizindeki, üniformal dağılım oranıyla paralellik göstermiştir. En yoğun ve porozitesi en düşük olan malzeme 6.415 g/cm³ ve % 10.15 değeriyle 20 saat süreyle öğütülmüş saf Zn olurken, 4.798 g/cm³ yoğunluk ve % 33.8 poroziteyle en düşük yoğunluk ve en yüksek poroziteye sahip olan malzeme; en az üniformal dağılıma sahip, 20 saat süreyle mekanik alaşımlanmış Zn-3Ag-1Fe pelet alaşımı olmuştur.
- 2 molarlık HCl çözeltisiyle dağlanan pelet alaşımların tane boyut analizleri yapılmıştır. Ortalama tane çapı, 32.1 µm değeriyle en düşük Zn-3Ag alaşımında görülürken, Fe elementi tane boyutunu arttırıcı etki yapmış ve en büyük ortalama tane çapı Zn-3Ag-5Fe alaşımında 64.2 µm değeriyle tespit edilmiştir.
- Pelet halindeki malzemelerin mikrosertlik testlerinden, alaşımların yapısında oluşan AgZn₃ ve Fe₃Zn₁₀ intermetalik fazlarının malzemelerin sertliğini arttırdığı tespit edilmiştir. 14.9 HV sertliğine sahip saf Zn nanokristal tozundan üretilen peletin sertliği, ağırlık % 3 Ag

ve ağ. % 5 Fe ilavesiyle 40.3 HV değerine kadar yükselmiştir. Alaşım elementi ilavesiyle sertlik değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

- Aşınma testleri 2N kuvvetle 50 m boyunca yapılmıştır. Malzemelerin sertliği arttıkça aşınma sonucu oluşan yüzey hacimleri azalma göstermiştir. Saf Zn malzemesinde spesifik aşınma katsayısı 0.03 mm³/Nm değerine sahipken, maksimum sertliğe sahip olan Zn-3Ag-5Fe alaşımı 0.0066 mm³/Nm değeriyle en düşük aşınma katsayısına sahip alaşım olarak tespit edilmiştir.
- Elektrokimyasal korozyon testine göre; tane boyutu, alaşım elementi ve porozite değerleri malzemelerin bozunum hızına etki etmiştir. En yoğun malzeme olan saf Zn, 0.21 mm/yıl korozyon hızıyla en düşük bozunum değerine sahipken, porozite değeri en yüksek olan Zn-3Ag-1Fe alaşımının bozunum değeri 5.61 mm/yıl'dır. Tane boyutu arttıkça, tane sınırlarının mikrogalvanik etkileri düşeceğinden korozyon hızı da düşmüştür. Zn-3Ag alaşımı en küçük tane boyutuna sahipken korozyon hızı 4.92 mm/yıl değerine sahiptir. En büyük tane boyutuna sahip Zn-3Ag-5Fe alaşımının korozyon hızı ise 0.22 mm/yıl değerine düşmüştür.
- İndirekt sitotoksikite testlerine göre; Zn, Zn-3Ag, Zn-3Ag-1Fe ve Zn-3Ag-3Fe alaşımları hücre canlılığını % 50'nin altına MC3T3 (preosteoblast) düşürürken, Zn-3Ag-5Fe alaşımı hücre canlılığını % 51.66 oranında sağlayarak en az toksik olan alaşım olarak tespit edilmiştir.

Bu tez kapsamındaki elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bu konuda çalışma yapmak isteyenlere aşığdaki önerilerde bulunulabilir:

- Bu çalışmadaki mekanik öğütme/alaşımleme süresinin toz boyut ve şekline olan etkisi incelenerek, farklı öğütme parametreleri uygulanabilir.
- %3 Ag ve değişen oranlarda Fe elementlerinin mekanik alaşımleme işlemindeki tane boyutları incelenerek bu elementlerin farklı oranlardaki bileşimi ile üretilecek yeni alaşımın tane boyutları hakkında bir öngörü yapılabilir.
- Üretilen alaşımındaki sıkıştırma ve sinterleme parametreleri ile oluşan mikrosertlik ve aşınma değerlerinin alaşım elementi oranına göre değişim değerleri incelenerek gelecekte üretilecek alaşımındaki sertlik ve aşınma değerleri tasarlanabilir.

- Literatürde mekanik öğütme/alaşımlama ile üretilmiş Zn-Ag ve Zn-Ag-xFe alaşımları ile ilgili yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmadığından, yapılan bu tez çalışması doğrultusunda alaşım elementleri ve öğütme sonrasındaki işlemlerin parametreleri değiştirilebilir.
- Elde edilen sitotoksosite değerleri gözönüne alınarak bundan sonraki çalışmalar için farklı Ag ve Fe oranlarında üretilmiş alaşımların sitotoksosite aktiviteleri ölçülebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Hasirci V and Hasirci N** (2018) *Fundamentals of Biomaterials Springer*
- [2] **Williams D F** (1987) Consensus and definitions in biomaterials. *Advances in biomaterials Amsterdam: Elsevier* 11–6.
- [3] **Wintermantel E and Ha Suk-Woo** (2002) *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren. überarb und erwAufl ed Berlin [u.a]: Springer; 3:*
- [4] **Goguitchaichvili A, Ortega V, Archer J, Morales J and Guerrero A T** (2017) Absolute geomagnetic intensity record from pre-Columbian pottery dates elite Tlailotlacan Woman in ancient Teotihuacan. *Journal of Archaeological Science: Reports* 14:146–151. <https://doi.org/10.1016/J.JASREP.2017.05.030>
- [5] **Farraro K F, Kim K E, Woo S L-Y, Flowers J R and McCullough M B** (2014) Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering. *Journal of Biomechanics* 47:1979–1986. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOMECH.2013.12.003>
- [6] **Dorozhkin S V and Epple M** (2002) Biological and medical significance of calcium phosphates. *Angew Chem Int Ed* 41:3130–3146
- [7] **Stolyarov V V, Prokof'Ev E A, Prokoshkin S D, Dobatkin S B, Trubitsyna I B, Khmelevskaya I Y, Pushin V G and Valiev R Z** (2005) Structural features, mechanical properties, and the shape-memory effect in TiNi alloys subjected to equal-channel angular pressing. *Physics of Metals and Metallography* 100:608–618
- [8] **Niaza K V, Senatov F S, Kaloshkin S D, Maksimkin A V and Chukov D I** (2016) 3D-printed scaffolds based on PLA/HA nanocomposites for trabecular bone reconstruction. *Journal of Physics: Conference Series* 741:.. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012068>
- [9] **Raghavendra G M, Varaprasad K and Jayaramudu T** (2015) Biomaterials: Design, Development and Biomedical Applications. *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering* 21–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-32889-0.00002-9>
- [10] **Linu S, Lekshmi M S, Varunkumar V S and Sam Joseph V G** (2017) Treatment Outcome Following Direct Pulp Capping Using Bioceramic Materials in Mature Permanent Teeth with Carious Exposure: A Pilot Retrospective Study. *Journal of Endodontics* 43:1635–1639. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2017.06.017>
- [11] **Chen Q and Thouas G A** (2015) Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R: Reports* 87:1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [12] **Bauer S, Schmuki P, von der Mark K and Park J** (2013) Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. *Progress in Materials Science* 58:261–326. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.09.001>
- [13] **Domanska A and Boczkowska A** (2014) Biodegradable polyurethanes from crystalline prepolymers. *Polymer Degradation and Stability* 108:175–181. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.017>
- [14] **Ravaglioli A and Krajewski A** (1992) Bioceramics—Materials, Properties Applications. *Chapman Hall*, New York
- [15] **Silver F and Doillon C** (1989) Biocompatibility: interactions of biological and implantable materials. *VCH*, New York
- [16] **Hench L L and Wilson J** (1999) An Introduction to Bioceramics. *World Scientific Publishing* Singapore
- [17] **Sevilla P, Sandino C, Arciniegas M, Martínez-gomis J, Peraire M and Javier F** (2010) Evaluating mechanical properties and degradation of YTZP dental implants. *Materials Science and Engineering: C* 30:14–19. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.08.002>
- [18] **Bergschmidt P, Bader R, Kluess D, Zietz C and Mittelmeier W** (2012) The all-ceramic knee endoprosthesis—the gap between expectation and experience with ceramic implants. *Semin Arthroplast* 23(4): 262–267
- [19] **Balakrishnan P, Sreekala S M and Thomas S** (2018) *Metals, Fundamental Biomaterials*
- [20] **Oréface R L, Pereira M, de M and Mansur H S** (2006) Biomateriais Fundam e aplicações *Cult Médica*, Rio Janeiro
- [21] **Wang B H-I C and Y** (2011) Cell Responses to Surface and Architecture of Tissue Engineering Scaffolds. *D. Regenerative Medicine and Tissue Engineering Cells and Biomaterials*, pp 569–588 INTECH, Croatia
- [22] **Xu L C and Siedlecki C A** (2007) Effects of surface wettability and contact time on protein adhesion to biomaterial surfaces. *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.032>
- [23] **da Silva** (2006) M.H.P.: Apostila de biomateriais. *CBPF*, Rio Janeiro
- [24] **Jacobs J J, Skipor A K , Patteson L M , Hallab N J, Paprosky W G , Black J and Galante J O** (1998). Metal release in patients who have had a primary total hip arthroplasty. *J. Bone Joint Surg. Am.* 80A 1447–1458.
- [25] **Jacobs J J, Silvertson C, Hallab N J, Skipor A K, Patterson L, Black J and Galante J O** (1999). Metal release and excretion from cementless titanium alloy total knee replacements. *Clinical Orthopaedics and Related Research* 173–180. C O 358

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [26] **Brayda-Bruno M, Fini M, Pierini G, Giavaresi G, Rocca M and Giardino R** (2001) Evaluation of Systemic Metal Diffusion after Spinal Pedicular Fixation with Titanium Alloy and Stainless Steel System: A 36-month Experimental Study in Sheep
The International Journal of Artificial Organs 24 41–49
- [27] **Manivasagam G, Dhinasekaran D and Rajamanickam A** (2010) Biomedical Implants : Corrosion and its Prevention - A Review. *Recent Patents on Corrosion Science* 2, 40–54
- [28] **Sumita M, Hanawa T, Ohnishi I and Yoneyama T** (2003) Failure Processes in Biometallic Materials. *Comprehensive Structural Integrity* 131–167. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043749-4/09143-6>
- [29] **Niinomi M** (1999) Recent titanium R&D for biomedical applications in japan. *JOM* 51:32–34. <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0091-x>
- [30] **Rehfeldt F, Engler A J, Eckhardt A, Ahmed F and Discher D E** (2007) Cell responses to the mechanochemical microenvironment—Implications for regenerative medicine and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 59:1329–1339. <https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2007.08.007>
- [31] **Long M and Rack H J** (1998) Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective *Biomaterials*-19 1621–1639
- [32] **Saini M, Singh Y, Arora P, Arora V and Jain K** (2015) Implant biomaterials: A comprehensive review. *World journal of clinical cases* 3:52–57. <https://doi.org/10.12998/wjcc.v3.i1.52>
- [33] **Park J and Lakes R S** (2007) Biomaterials an introduction. *Springer*
- [34] **Bills P, Blunt L and Jiang X** (2007) Development of a technique for accurately determining clinical wear in explanted total hip replacements. *Wear* 263:1133–1137. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2007.01.054>
- [35] **Ingham E and Fisher J** (2000) Biological reactions to wear debris in total joint replacement. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* 214:21–37. <https://doi.org/10.1243/0954411001535219>
- [36] **Hernandez-Rodriguez MAL, Mercado-Solis R D, Perez-Unzueta A, Martinez-Delgado and Martinez Delgado D I** (2005) Wear of cast metal–metal pairs for total replacement hip prostheses. *Wear* 259:958–63.
- [37] **Wang A, Yue S, Bobyn JD, Chan FW and Medley J B** (1999) Surface characterization of metal-on-metal hip implants tested in a hip simulator. *Wear* 225:708–15

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [38] **Affatato S, Goldoni M, Testoni M, and Toni A** (2001) Mixed oxides prosthetic ceramic ball heads. Part 3: effect of the ZrO₂ fraction on the wear of ceramic on ceramic hip joint prostheses. A long-term in vitro wear study. *Biomaterials* 22:717–723. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00235-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00235-0)
- [39] **Hulbert S F** (1993) The use of alumina and zirconia in surgical implants. In: Hench LL, Wilson June, editors. An introduction to bioceramics. Singapore; River Edge, NJ: *World Scientific*; 25–40
- [40] **Dörre E** (1992) Problems concerning the industrial production of alumina ceramic components for hip joint prosthesis. In: Ravaglioli Antonio, Krajewski A, editors. Istituto di ricerche tecnologiche per la ceramica (Italy), Agenzia Polo Ceramico. Bioceramics and the human . *Elsevier Science Pub Co* 454–60
- [41] **Walter B A, Illien-Jünger S, Nasser P R, Hecht A and Iatridis J C** (2014) Development and validation of a bioreactor system for dynamic loading and mechanical characterization of whole human intervertebral discs in organ culture. *Journal of Biomechanics* 47:2095–2101. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOMECH.2014.03.015>
- [42] **Hamill J and Kwutzen K** (1999) Bases biomecânicas do movimento humano. *Manole*, São Paulo
- [43] **Wang Y** (2016) Bioadaptability: An Innovative Concept for Biomaterials. *Journal of Materials Science & Technology* 32:801–809. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2016.08.002>
- [44] **Mantripragada V P, Lecka-Czernik B, Ebraheim N A and Jayasuriya A C** (2013) An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 101:3349–3364. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34605>
- [45] **Mark J E** (1996) Physical properties of polymers handbook. *AIP Press* Woodbury, NY
- [46] **Temenoff J S and Mikos A G** (2008) Biomaterials: the intersection of biology and materials science. *NJ Pearson/Prentice Hall* Up Saddle River
- [47] **Georg M** (1985) Werkstoffkunde der Kunststoffe. München: *Hanser*
- [48] **Williams D F** (1981) The toxicology of additives in medical plastics. In: Williams DF, editor. Systemic aspects of biocompatibility. Boca Raton, Fla: *CRC Press*; 145–57.
- [49] **Williams D F** (1999) The Williams dictionary of biomaterials. Liverpool *Liverpool Univ Press*
- [50] **Ratner B D** (1996) Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. In: Ratner BD, Hoffmann AS, Schoen FJ, Lemons JE, editors. An interdisciplinary endeavour. ; 1996. p. xi,. *San Diego: Academic Press* 484 p.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [51] **Franck A and Biederbick K** (1988) Kunststoff-Kompendium. Würzburg. *Vogel*
- [52] **Jones D W** (1992) Materials for fixed and removable prosthodontics. In: Chan RW, Haasen P, Kramer EJ, editors. Materials science and technology. *Weinheim: Wiley*; 429–57.
- [53] **Miller D and Mark D** (2008) Review of orthopaedics. fifth ed. *Saunders*
- [54] **Wenz L M, Merritt K, Brown S A, Moet A S A** (1990) In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites. *Journal of biomedical materials research* 24:207–15
- [55] **Williams D F, Mcnamara A and Turner R M** (1987) Potential of polyetheretherketone (PeeK) and carbon-fiber-reinforced peek in medical applications. *Journal of Materials Science Letters* 6:188–90
- [56] **Scholes S C and Unsworth A** (2008) Wear studies on the likely performance of CFR-PEEK/CoCrMo for use as artificial joint bearing materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 20:163. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3558-3>
- [57] **Cao W P and Hench L L** (1996) Bioactive materials. *Ceramic International* 22:493–507
- [58] **Hench L L** (1998) Bioceramics. *J Am Ceram Soc* 81:1705–28
- [59] **Ratner B D, Hoffman A S, Schoen F J and Lemons J E** (2013) Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 3rd edn *Acad Press* Amsterdam
- [60] **ASTM** (2015) ASTM D 3878 Standard Terminology for Composite Materials. *EUA*
- [61] **Neto F L and Pardini L C** (2006) Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnol *Edgard Blücher*, São Paulo
- [62] **Ventura A M F M** (2009) Os compósitos e sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. *C Tecn Mat* 21(3–4):10–19
- [63] **Peters S T** (1998) Handbook of composites, 2nd edn. *Chapman & Hall*, London
- [64] **ASTM** (2014) ASTM F2026—Standard Specification for Poly ether ether ketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant Applications. *EUA* 2014
- [65] **Li S and Burstein A H** (1994) Current concepts review: Ultra high molecular weight polyethylene. *J Bone Joint Surg Am* 76A, 1080–1090
- [66] **Kurtz S** (2004) The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. *Acad Press* New York
- [67] **Fraker A C and Ruff A W** (1977) Metallurgical Surgical Implant. *State of the Art* 29:2–28

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [68] **Gotman I** (1997) Characteristics of metals used in implants, 11 (1997) 383–389. *J Endourol* 11:383–389
- [69] **Triclot P** (2011) Metal-on-metal: history, state of the art (2010). *International orthopaedics* 35:201–206. <https://doi.org/10.1007/s00264-010-1180-8>
- [70] **Hermawan H, Ramdan D and Djuansjah J R P** (2011) Metals for Biomedical Applications. *INTECH* Open Access Publication
- [71] **Manam N S, Harun W S W, Shri D N A, Ghani S A C, Kurniawan T, Ismail M H, and Ibrahim M H I** (2017) Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 701:698–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.196>
- [72] **Sykaras N, Iacopino A M, Marker V A, Triplett R G and Woody R D** (2000) Woody, Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review,. *Int J Oral Maxillofac Implants* 15:675–690
- [73] **Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J and Dias G** (2006) Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* 27:1728–1734. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.10.003>
- [74] **Heublein B, Rohde R, Kaese V, Niemeyer M, Hartung W and Haverich A** (2003) Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? *Heart (British Cardiac Society)* 89:651–656. <https://doi.org/10.1136/heart.89.6.651>
- [75] **Hench L L** (1991) Bioceramics: From Concept to Clinic. *Journal of American Ceramic Society* 74:1487–1510
- [76] **Kurtz S** (2007) Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. *J Bone Joint Surgery _ Series A* 89:780–5
- [77] **Nie F L, Zheng Y F, Wei S C, Hu C and Yang G** (2010) In vitro corrosion, cytotoxicity and hemocompatibility of bulk nanocrystalline pure iron. *Biomedical materials* (Bristol, England) 5:65015. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/6/065015>
- [78] **Tavares S S M, Mainier F B, Zimmerman F, Freitas R and Ajus C M I** (2010) Characterization of prematurely failed stainless steel orthopedic implants. *Engineering Failure Analysis* 17:1246–1253. <https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2010.02.003>
- [79] **Sivakumar M, Kumar Dhanadurai K S, Rajeswari S and Thulasiraman V** (1995) Failures in stainless steel orthopaedic implant devices: A survey. *Journal of Materials Science Letters* 14:351–354. <https://doi.org/10.1007/BF00592147>
- [80] **Marti A** (2000) Cobalt-base alloys used in bone surgery. *Injury* 4:18–21

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [81] **Paital S R and Dahotre N B** (2009) Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 66:1–70. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2009.05.001>
- [82] **Hanawa T** (2009) Materials for metallic stents. *Journal of Artificial Organs* 12:73–79. <https://doi.org/10.1007/s10047-008-0456-x>
- [83] **Liu X, Chu P K and Ding C** (2004) Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 47:49–121. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2004.11.001>
- [84] **Holzapfel B M, Reichert J C, Schantz J-T, Gbureck U, Rackwitz L, Nöth U, Jakob F, Rudert M, Groll J and Hutmacher D W** (2013) How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view. *Advanced Drug Delivery Reviews* 65:581–603. <https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2012.07.009>
- [85] **Choong Y Y C, Maleksaedi S, Eng H, Wei J and Su P C** (2017) 4D printing of high performance shape memory polymer using stereolithography. *Materials & Design* 126:219–225. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.049>
- [86] **A brief history of inferior vena cava filters and analysis of current devices** (22.03.2012), *whichmedicaldevice* <https://www.whichmedicaldevice.com/editorial/article/104/a-brief-history-of-inferior-vena-cava-filters-and-analysis-of-current-devices>
- [87] **Davies J R** (2003) Metallic materials,, *Handbook of Materials for Medical Devices*,. *ASM International, Materials Park, Ohio*, 21–50
- [88] **Zheng Y F, Gu X N and Witte F** (2014) Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 77:1–34. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2014.01.001>
- [89] **Song G and Shayan A** (1998) Corrosion of steel in concrete: causes, detection and prediction, A state-of-the-art review. Rev Rep 4, *ARRB Transp Res Ltd*, Victoria, Vermont
- [90] **Zhang E, Chen H and Shen F** Materials in Medicine. *Journal of Materials Science* 21:2151–2163
- [91] **Moravej M and Mantovani D** (2011) Biodegradable metals for cardiovascular stent application: interests and new opportunities. *International journal of molecular sciences* 12:4250–4270. <https://doi.org/10.3390/ijms12074250>
- [92] **Garg S and Serruys P W** (2010) Coronary stents: Current status. *Journal of the American College of Cardiology* 56:S1–S42. <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2010.06.007>
- [93] **Ormiston J A and Patrick W S** (2009) Bioabsorbable coronary stents. *Circulation: Cardiovascular Interventions* 2:255–260. <https://doi.org/10.1161/Circinterventions.109.859173>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [94] **R Lakatos, Herbenick M A** (2015) General Principles of Internal Fixation in 2015. *Medscape*
- [95] **Dhillon M S, Prabhakar S and Prasanna C** (2008) Preliminary experience with biodegradable implants for fracture fixation. *Indian journal of orthopaedics* 42:319–322. <https://doi.org/10.4103/0019-5413.41856>
- [96] **Hermawan H** (2018) Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications. *Progress in Biomaterials* 7:93–110. <https://doi.org/10.1007/s40204-018-0091-4>
- [97] **Chen C-H and Kirtane A J** (2018) Stents, Restenosis, and Stent Thrombosis. *The Interventional Cardiac Catheterization Handbook* 179–199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47671-3.00006-5>
- [98] **Drelich J W, Goldman J, Shearier E R, Zhao F, Zhao S, Bowen P K and Guillory R J** (2016) Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: from Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys. *Advanced Healthcare Materials* 5:1121–1140. <https://doi.org/10.1002/adhm.201501019>
- [99] **Hermawan H** (2012) Biodegradable Metals: From Concept to Applications. Springer, Berlin, Heidelberg,
- [100] **R. Waksman** (2006) Biodegradable stents: they do their job and disappear., *J Invasive Cardiol* 18:70–74
- [101] **Onuma Y, Ormiston J and Serruys P W** (2011) Bioresorbable Scaffold Technologies. *Circulation Journal* 75:509–520. <https://doi.org/10.1253/circj.CJ-10-1135>
- [102] **Balcon R, Beyar R, Chierchia S, De Scheerder I, Hugenholtz P G, Kiemeneij F, Meier B, Meyer J and Monassier J P** (1997) Recommendations on stent manufacture, implantation and utilization. *European Heart Journal* 18:1536–1547. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.eurheartj.a015133>
- [103] **Hofmann G O and Wagner F D** (1993) New implant designs for bioresorbable devices in orthopaedic surgery. *Clinical Materials* 14:207–215. [https://doi.org/10.1016/0267-6605\(93\)90004-Q](https://doi.org/10.1016/0267-6605(93)90004-Q)
- [104] **Bowen P K, Drelich J and Goldman J** (2013) Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. *Advanced Materials* 25:2577–2582. <https://doi.org/10.1002/adma.201300226>
- [105] **Werkhoven R J, Sillekens W H and van Lieshout J B J M** (2011) Processing aspects of magnesium alloy stent tube, in: Magnesium Technology 2011, , 2011. *John Wiley & Sons, Inc* 419–424

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [106] **Emily Walker and Heiden M** (2015) Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation - A Review. *Journal of Biotechnology & Biomaterials* 05: <https://doi.org/10.4172/2155-952x.1000178>
- [107] **Barca F and Busa R** (1997) Resorbable poly-l-lactic acid mini-staples for the fixation of Akin osteotomies. *The Journal of Foot and Ankle Surgery* 36:106–111. [https://doi.org/10.1016/S1067-2516\(97\)80054-3](https://doi.org/10.1016/S1067-2516(97)80054-3)
- [108] **Witte F** (2010) The history of biodegradable magnesium implants: A review. *Acta Biomaterialia* 6:1680–1692. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2010.02.028>
- [109] **Persaud-Sharma D and McGoron A** (2012) Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications. *Journal of biomimetics, biomaterials, and tissue engineering* 12:25–39. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBBTE.12.25>
- [110] **Agarwal S, Curtin J, Duffy B and Jaiswal S** (2016) Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering: C* 68:948–963. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.06.020>
- [111] **Witte F, Fischer J, Nellesen J, Crostack H-A, Kaese V, Pisch A, Beckmann F and Windhagen H** (2006) In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials* 27:1013–1018. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.07.037>
- [112] **Zhang S, Zhang X, Zhao C, Li J, Song Y, Xie C, Tao H, Zhang Y, He Y, Jiang Y, and Bian Y** (2010) Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia* 6:626–640. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2009.06.028>
- [113] **Rapetto C, and Leoncini M** (2017) Magmaris: A new generation metallic sirolimus-eluting fully bioresorbable scaffold: Present status and future perspectives. *Journal of Thoracic Disease* 9:S903–S913. <https://doi.org/10.21037/jtd.2017.06.34>
- [114] **Barlas Z** (2018) BIOTRONIK Succesfully Concludes Magmaris 2,000 Program at Two Years Since CE Mark, in, BIOTRONIK. *BIOTRONIK*
- [115] **Peuster M** (2001) A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal---results 6-18 months after implantation into New Zealand white rabbits. *Heart* 86:563–569. <https://doi.org/10.1136/heart.86.5.563>
- [116] **Francis A, Yang Y, Virtanen S and Boccaccini A R** (2015) Iron and iron-based alloys for temporary cardiovascular applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 26:1–16. <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5473-8>
- [117] **He J, He F-L, Li D-W, Liu Y-L, Liu Y-Y, Ye Y-J and Yin D-C** (2016) Advances in Fe-based biodegradable metallic materials. *RSC Adv* 6:112819–112838. <https://doi.org/10.1039/C6RA20594A>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [118] **Hermawan H, Purnama A, Dube D and Couet J** (2010) Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies. *Acta Biomaterialia* 6:1852–1860. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2009.11.025>
- [119] **D. Zhang and W. Lin H Q** (2017) IBS bioresorbable scaffold by Lifetech, in: Y. Onuma, P. W.J.C. Serruys (Eds.), *Bioresorbable Scaffolds: From Basic Concept to Clinical Applications*. *CRS Press*
- [120] **Peuster M, Hesse C, Schloo T, Fink C, Beerbaum P and von Schnakenburg C** (2006) Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta. *Biomaterials* 27:4955–4962. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2006.05.029>
- [121] **Kraus T, Moszner F, Fischerauer S, Fiedler M, Martinelli E, Eichler J, Witte F, Willbold E, Schinhammer M, Meischel M, Uggowitz P J, Löffler J F and Weinberg A** (2014) Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: Outcome of an in vivo study after 52 weeks. *Acta Biomaterialia* 10:3346–3353. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2014.04.007>
- [122] **Pierson D, Edick J, Tauscher A, Pokorney E, Bowen P, Gelbaugh J, Stinson J, Getty H, Lee C H, Drelich J and Goldman J** (2012) A simplified in vivo approach for evaluating the bioabsorbable behavior of candidate stent materials. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 100 B:58–67. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31922>
- [123] **Tapiero H and Tew K D** (2003) Trace elements in human physiology and pathology: Zinc and metallothioneins. *Biomedicine and Pharmacotherapy* 57:399–411. [https://doi.org/10.1016/S0753-3322\(03\)00081-7](https://doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00081-7)
- [124] **Hambidge M** (2000) Zinc and Health : Current Status and Future Directions Human Zinc Deficiency. *The Journal of Nutrition* 130:1344–1349
- [125] **Seitz J M, Durisin M, Goldman J and Drelich J W** (2015) Recent Advances in Biodegradable Metals for Medical Sutures: A Critical Review. *Advanced Healthcare Materials* 4:1915–1936. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500189>
- [126] **Fosmire G J** (1990) Zinc toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition* 51:225–227. <https://doi.org/10.1093/ajcn/51.2.225>
- [127] **Mostaed E, Sikora-Jasinska M, Drelich J W and Vedani M** (2018) Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications. *Acta Biomaterialia* 71:1–23. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.005>
- [128] **Kubásek J, Vojtěch D, Jablonská E, Pospíšilová I, Lipov J and Ruml T** (2016) Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn–Mg alloys. *Materials Science and Engineering: C* 58:24–35. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.08.015>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [129] **Vojtěch D, Kubásek J, Šerák J and Novák P** (2011) Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. *Acta Biomaterialia* 7:3515–3522. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.008>
- [130] **Li H F, Qiu K J, Wang X, Huang L, Xie X H, Zhou F Y, Tian L, Cong Y, Chen S H, Zheng Y F and Qin L** (2015) Development of biodegradable Zn-IX binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. *Scientific Reports* 5:1–14. <https://doi.org/10.1038/srep10719>
- [131] **Kubásek J and Vojtěch D** (2012) Zn-based alloys as an alternative biodegradable materials. *Metal* 23:
- [132] **Gong H, Wang K, Strich R and Zhou J G** (2015) In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 103:1632–1640. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33341>
- [133] **Galib R H and Sharif A** (2016) Development of Zn-Mg Alloys as a Degradable Biomaterial. 1:1–7. <https://doi.org/10.7726/aac.2016.1001>
- [134] **Kalpajian S and Schmidt S R** (2014) Manufacturing Engineering and Technology, 7th ed., *Prentice Hall*, Up Saddle River, NJ, USA
- [135] **Zhao S, Mcnamara C T, Bowen P K, Verhun N, Braykovich J P, Goldman J and Drelich J W** (2016) Structural Characteristics and In Vitro Biodegradation of a Novel Zn-Li Alloy Prepared by Induction Melting and Hot Rolling. *Metallurgical and Materials Transactions A* 48:1204–1215. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3901-0>
- [136] **Braykovich J P, Guillory R J, Drelich J W, Zhao S, Seitz J-M, Goldman J and Bowen P K** (2017) Evaluation of wrought Zn-Al alloys (1, 3, and 5 wt % Al) through mechanical and in vivo testing for stent applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 106:245–258. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33850>
- [137] **Shi Z Z, Yu J, Liu X F and Wang L N** (2018) Fabrication and characterization of novel biodegradable Zn-Mn-Cu alloys. *Journal of Materials Science and Technology* 34:1008–1015. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.026>
- [138] **Wang C, Yu Z, Cui Y, Zhang Y, Yu S, Qu G and Gong H** (2016) Processing of a Novel Zn Alloy Micro-Tube for Biodegradable Vascular Stent Application. *Journal of Materials Science & Technology* 32:925–929. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2016.08.008>
- [139] **Suryanarayana C** (2001) Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46:1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- [140] **Arzt H and Exner E** (1990) Sintering processes. Netherlands, *Springer*

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [141] **Smith L N, Midha P S and Graham A D** (1998) Simulation of metal powder compaction , for the development of a knowledge based powder metallurgy process advisor. *Journal of Materials Processing Technology* 79:94–100
- [142] **Glass S J and Ewsuk K G** (1997) Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin* 22:24–28. <https://doi.org/DOI: 10.1557/S0883769400034709>
- [143] **Čapek J and Vojtěch D** (2014) Effect of sintering conditions on the microstructural and mechanical characteristics of porous magnesium materials prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: C* 35:21–28. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2013.10.014>
- [144] **Andersson D C, Lindskog P, Staf H and Larsson P L** (2014) A Numerical Study of Material Parameter Sensitivity in the Production of Hard Metal Components Using Powder Compaction. *Journal of materials engineering and performance (Print)* 23:2199–2208. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0989-5>
- [145] **Sotoudeh Bagha P, Khaleghpanah S, Sheibani S, Khakbiz M and Zakeri A** (2018) Characterization of nanostructured biodegradable Zn-Mn alloy synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 735:1319–1327. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.155>
- [146] **Venezuela J and Dargusch M S** (2019) The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review. *Acta Biomaterialia* 87:1–40. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.035>
- [147] **Smithells C J, Gale W F and Totemeier T C** (2004) Equilibrium diagrams. *Smithells Metals Reference Book* 11–1. Amsterdam ; Boston : *Elsevier Butterworth-Heinemann* <https://doi.org/10.1016/B978-075067509-3/50014-2>
- [148] **Mostaed E, Sikora-Jasinska M, Mostaed A, Loffredo S, Demir A G, Previtali B, Mantovani D, Beanland R and Vedani M** (2016) Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 60:581–602. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.03.018>
- [149] **Shen C, Liu X, Fan B, Lan P, Zhou F, Li X, Wang H, Xiao X, Li L, Zhao S, Guo Z, Pu Z and Zheng Y** (2016) Mechanical properties, In vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn-1.2Mg alloy for biodegradable implants. *RSC Advances* 6:86410–86419. <https://doi.org/10.1039/c6ra14300h>
- [150] **Liu X, Sun J, Zhou F, Yang Y, Chang R, Qiu K, Pu Z, Li L and Zheng Y** (2016) Micro-alloying with Mn in Zn-Mg alloy for future biodegradable metals application. *Materials and Design* 94:95–104. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.128>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [151] Sun J, Li L, Yang Y, Pu Z, Zheng Y, Qiu K and Liu X (2015) Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn–1.5Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 664:444–452. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.116>
- [152] Liu X, Sun J, Yang Y, Zhou F, Pu Z, Li L and Zheng Y (2016) Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and hemocompatibility of novel Zn–Mg–Sr alloys as biodegradable metals. *Materials Letters* 162:242–245. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2015.07.151>
- [153] Jin H, Zhao S, Guillory R, Bowen P K, Yin Z, Griebel A, Schaffer J, Earley E J, Goldman J and Drelich J W (2018) Novel high-strength, low-alloys Zn-Mg (*Materials Science and Engineering: C* 84:67–79. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2017.11.021>
- [154] Wang L, He Y, Zhao H, Xie H, Li S, Ren Y and Qin G (2018) Effect of cumulative strain on the microstructural and mechanical properties of Zn-0.02 wt%Mg alloy wires during room-temperature drawing process. *Journal of Alloys and Compounds* 740:949–957. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.059>
- [155] Sikora-Jasinska M, Mostaed E, Mostaed A, Beanland R, Mantovani D and Vedani M (2017) Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn[sbnd]Ag alloys for degradable implant applications. *Materials Science and Engineering C* 77:1170–1181. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.023>
- [156] Yao C, Wang Z, Tay S L, Zhu T and Gao W (2014) Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn–Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 602:101–107. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.03.025>
- [157] Xiao C, Wang L, Ren Y, Sun S, Zhang E, Yan C, Liu Q, Sun X, Shou F, Duan J, Wang H and Qin G (2018) Indirectly extruded biodegradable Zn-0.05wt%Mg alloy with improved strength and ductility: In vitro and in vivo studies. *Journal of Materials Science and Technology* 34:1618–1627. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.01.006>
- [158] Li H, Yang H, Zheng Y, Zhou F, Qiu K and Wang X (2015) Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. *Materials and Design* 83:95–102. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.089>
- [159] Tie D, Feyerabend F, Müller W D, Schade R, Liefeth K, Kainer K U and Willumeit R (2012) Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys. *European Cells and Materials* 25:284–298. <https://doi.org/10.22203/eCM.v025a20>
- [160] Hadrup N and Lam H R (2014) Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 68:1–7. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2013.11.002>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [161] **Chernousova S and Epple M** (2013) Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angewandte Chemie - International Edition* 52:1636–1653. <https://doi.org/10.1002/anie.201205923>
- [162] **VanOosten S K, Yuca E, Karaca B T, Boone K, Snead M L, Spencer P and Tamerler C** (2016) Biosilver nanoparticle interface offers improved cell viability. *Surface Innovations* 4:121–132. <https://doi.org/10.1680/jsuin.16.00010>
- [163] **Zhang B B, Zheng Y F and Liu Y** (2009) Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti–Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dental Materials* 25:672–677. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2008.10.016>
- [164] **Simchi A, Tamjid E, Pishbin F and Boccaccini A R** (2011) Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 7:22–39. <https://doi.org/10.1016/J.NANO.2010.10.005>
- [165] **Darouiche R O** (2004) Treatment of Infections Associated with Surgical Implants: Current concepts. *New England Journal of Medicine* 350:1422–1429. <https://doi.org/10.1056/NEJMra035415>
- [166] **Törne K B, Khan FA, Örnberg A and Weissenrieder J** (2017) Zn – Mg and Zn – Ag degradation mechanism under biologically relevant conditions. *Surface Innovations*, Volume 5, Issue 4, 1 Dec 2017 (221–231)
- [167] **Schweizer E, Klotz U E, Geis-Gerstorfer J, Scheideler L, Rupp F, Schille C, Legner C, Heiss A and Li P** (2018) Mechanical Characteristics, In Vitro Degradation, Cytotoxicity, and Antibacterial Evaluation of Zn-4.0Ag Alloy as a Biodegradable Material. *International Journal of Molecular Sciences* 19:755. <https://doi.org/10.3390/ijms19030755>
- [168] **Marder A R** (2000) The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science* 45:191–271. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
- [169] **Han K, Ohnuma I, Okuda K and Kainuma R** (2018) Experimental determination of phase diagram in the Zn-Fe binary system. *Journal of Alloys and Compounds* 737:490–504. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.320>
- [170] **Goldman J, Kafri A, Aghion E, Ovadia S and Drelich J** (2018) The Suitability of Zn–1.3%Fe Alloy as a Biodegradable Implant Material. *Metals* 8:153. <https://doi.org/10.3390/met8030153>
- [171] **Kafri A, Ovadia S, Yosafovich-Doitch G and Aghion E** (2018) In vivo performances of pure Zn and Zn–Fe alloy as biodegradable implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 29:. <https://doi.org/10.1007/s10856-018-6096-7>
- [172] **Kafri A, Ovadia S, Yosafovich-Doitch G and Aghion E** (2019) The Effects of 4%Fe on the Performance of Pure Zinc as Biodegradable Implant Material. *Annals of Biomedical Engineering* 47:1400–1408. <https://doi.org/10.1007/s10439-019-02245-w>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [173] **Niu J, Tang Z, Huang H, Pei J, Zhang H, Yuan G and Ding W** (2016) Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application. *Materials Science and Engineering: C* 69:407–413. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.06.082>
- [174] **Yue R, Huang H, Ke G, Zhang H, Pei J, Xue G and Yuan G** (2017) Microstructure, mechanical properties and in vitro degradation behavior of novel Zn-Cu-Fe alloys. *Materials Characterization* 134:114–122. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.10.015>
- [175] **Hou Y, Jia G, Yue R, Chen C, Pei J, Zhang H, Huang H, Xiong M, and Yuan G** (2018) Synthesis of biodegradable Zn-based scaffolds using NaCl templates: Relationship between porosity, compressive properties and degradation behavior. *Materials Characterization* 137:162–169. <https://doi.org/10.1016/J.Matchar.2018.01.033>
- [176] **Hansen D C** (2008) Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario. *Electrochemical Society Interface* 17:31–34
- [177] **Yang H, Wang C, Liu C, Chen H, Wu Y, Han J, Jia Z, Lin W, Zhang D, Li W, Yuan W, Guo H, Li H, Yang G, Kong D, Zhu D, Takashima K, Ruan L, et al** (2017) Evolution of the degradation mechanism of pure zinc stent in the one-year study of rabbit abdominal aorta model. *Biomaterials* 145:92–105. <https://doi.org/10.1016/J.Biomaterials.2017.08.022>
- [178] **Törne K, Larsson M, Norlin A and Weissenrieder J** (2016) Degradation of zinc in saline solutions, plasma, and whole blood. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 104:1141–1151. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33458>
- [179] **ASTM** (2014) ASTM G59-97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM Int West Conshohocken, PA,
- [180] **ASTM** (2004) ASTM G31-72 Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. in, ASTM Int West Conshohocken, PA,
- [181] **Yang Y, Yuan F, Gao C, Feng P, Xue L, He S and Shuai C** (2018) A combined strategy to enhance the properties of Zn by laser rapid solidification and laser alloying. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 82:51–60. <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2018.03.018>
- [182] **Tang Z, Huang H, Niu J, Zhang L, Zhang H, Pei J, Tan J and Yuan G** (2017) Design and characterizations of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants. *Materials and Design* 117:84–94. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.075>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [183] **Bakhsheshi-Rad H R, Hamzah E, Low H T, Cho M H, Kasiri-Asgarani M, Farahany S, Mostafa A and Medraj M** (2017) Thermal Characteristics, Mechanical Properties, In Vitro Degradation and Cytotoxicity of Novel Biodegradable Zn–Al–Mg and Zn–Al–Mg–xBi Alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 30:201–211. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0534-2>
- [184] **Tang Z, Niu J, Huang H, Zhang H, Pei J, Ou J and Yuan G** (2017) Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 72:182–191. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.05.013>
- [185] **Anderson J M** (2016) Future challenges in the in vitro and in vivo evaluation of biomaterial biocompatibility. *Regenerative Biomaterials* 3:73–77. <https://doi.org/10.1093/rb/rbw001>
- [186] **Cheng J, Liu B, Wu Y H and Zheng Y F** (2013) Comparative in vitro Study on Pure Metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as Biodegradable Metals. *Journal of Materials Science & Technology* 29:619–627. <https://doi.org/10.1016/J.Jmst.2013.03.019>
- [187] **Li W, Zhou J and Xu Y** (2015) Study of the in vitro cytotoxicity testing of medical devices (Review). 617–620. <https://doi.org/10.3892/br.2015.481>
- [188] **Liu X, Sun J, Yang Y, Pu Z, and Zheng Y** (2015) In vitro investigation of ultra-pure Zn and its mini-tube as potential bioabsorbable stent material. *Materials Letters* 161:53–56. <https://doi.org/10.1016/J.Matlet.2015.06.107>
- [189] **Hiebl B, Nennig E, Schiestel S, Kovacs A, Jung F, and Fischer H** (2015) Biocompatibility of a novel zinc stent with a closed-cell-design. *Clinical Hemorheology and Microcirculation* 61:205–211. <https://doi.org/10.3233/CH-151983>
- [190] **Kannan M B, Moore C, Saptarshi S, Somasundaram S, Rahuma M and Lopata A L** (2017) Biocompatibility and biodegradation studies of a commercial zinc alloy for temporary mini-implant applications. *Scientific Reports* 7:1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15873-w>
- [191] **Murni N S, Dambatta M S, Yeap S K, Froemming G R A and Hermawan H** (2015) Cytotoxicity evaluation of biodegradable Zn–3Mg alloy toward normal human osteoblast cells. *Materials Science and Engineering: C* 49:560–566. <https://doi.org/10.1016/J.Msec.2015.01.056>
- [192] **Wang C, Yang H T, Li X and Zheng Y F** (2016) In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn Alloys as Biodegradable Metals. *Journal of Materials Science and Technology* 32:909–918. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.06.003>
- [193] **Alves M M, Prošek T, Santos C F and Montemor M F** (2017) Evolution of the: In vitro degradation of Zn-Mg alloys under simulated physiological conditions. *RSC Advances* 7:28224–28233. <https://doi.org/10.1039/c6ra28542b>

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [194] **Yuan G, Ding W, Niu J, Huang H, Zhang H, Pei J, and Tang Z** (2016) Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application. *Materials Science and Engineering: C* 69:407–413. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.082>
- [195] **Archard J F** (1953) Contact and Rubbing of Flat Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24:981–988
- [196] **Biological Industries** (2016) Catalog Number: 02-015-1 *BI* <https://www.bioind.com/worldwide/support/media-formulations/media-formulation-hbss/>
- [197] **Soni P R** (2001) Mechanical Alloying; Fundamentals and Applications. *Cambridge Int Sci Publ* Cambridge
- [198] **Suryanarayana C and Norton M G** (1998). X-Ray Diffraction - A Practical Approach 273s *Plenum Press* New York, USA
- [199] **X-ray Diffraction for powder sample** *Rigaku Corporation* http://homepage.ntu.edu.tw/~kcyuan/form/For_Rigaku-Upload_powder.pdf
- [200] **Avar B** Nanoyapılı Metalik Alaşımlar. Doktora Tezi,. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş s.14
- [201] **Cullity B D and Stock S R** (2001) Elements of x-ray diffraction. *Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall*, USA 664s
- [202] **Avar B and Musa G** “Mekanik Alaşımlama Süresince Al85Co7Y8 Alaşımının Faz Değişimi.” *Marmara Fen Bilimleri Dergisi* 29:2:54–59
- [203] **Liu Z, Qiu D, Wang F, Taylor J A and Zhang M** (2014) The grain refining mechanism of cast zinc through silver inoculation. *Acta Materialia* 79:315–326. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.026>
- [204] **Liu L, Meng Y, Dong C, Yan Y, Volinsky A A and Wang L-N** (2018) Initial formation of corrosion products on pure zinc in simulated body fluid. *Journal of Materials Science & Technology* 34:2271–2282. <https://doi.org/10.1016/J.Jmst.2018.05.005>
- [205] **Jablonská E, Vojtěch D, Fousová M, Kubásek J, Lipov J, Fojt J and Ruml T** (2016) Influence of surface pre-treatment on the cytocompatibility of a novel biodegradable ZnMg alloy. *Materials Science and Engineering C* 68:198–204. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.114>



ÖZGEÇMİŞ

İlker Emin DAĞ, 1990 yılı İstanbul doğumludur. 2015 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2016 yılından beri Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES:

E-Posta: ilkeremin.dag@gmail.com