

T.C.

EGE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

**TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN MG MATRİSLİ  
BİYOBOZUNUR KOMPOZİT MALZEMENİN  
MEKANİK VE BİYOKOROZYON  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tolga BIÇAK

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Serdar KARAOĞLU




Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
Konstrüksiyon ve İmalat Yüksek Lisans Programı

İzmir  
2019



## KABUL ONAY SAYFASI

Tolga BIÇAK tarafından yüksek tezi olarak sunulan “Toz Metalurjisi ile Üretilen Mg Matrisli Biyobozunur kompozit Malzemenin Mekanik ve Biyokorozyon Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 12/09/2019 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri		İmza
Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Nurşen SAKLAKOĞLU	
Raportör Üye	: Dr.Öğr.Üyesi Serdar KARAOĞLU	
Üye	: Dr.Öğr.Üyesi Ege Anıl DİLER	



# EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Toz Metalurjisi ile Üretilen Mg Matrisli Biyobozunur kompozit Malzemenin Mekanik ve Biyokorozyon Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

12 / 09 / 2019

İmzası



Adı-Soyadı

Tolga BIÇAK



**ÖZET****TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN MG MATRİSLİ  
BİYOBOZUNUR KOMPOZİT MALZEMENİN MEKANİK VE  
BİYOKOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BIÇAK, Tolga

Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Serdar KARAOĞLU

Eylül 2019, 121 sayfa

Bu çalışmada, magnezyumun düşük mekanik ve biyokorozyon özelliklerini, biyouyumlu ve biyobozunur takviye malzemeleri ile geliştirerek, Mg esaslı biyobozunur implant malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Değişkenler arasındaki ilişkileri incelemek ve deney numunelerinin sayısını azaltmak için deney tasarımı olarak Taguchi tasarımı seçilmiştir. Magnezyumun biyokorozyon hızını azaltmak ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla çinko ve  $TiO_2$  tozları kullanılmıştır. Belirlenen numune karışımları farklı sürelerde mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında soğuk pres ile şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler argon gazı ortamında sinterlenmiştir.

Elde edilen numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için yoğunluk, mikrosertlik ve basma dayanımı testleri uygulanmıştır. Biyokorozyon direnci için yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde daldırma testi uygulanmıştır. Numunelerin mikroyapı ve gözeneklilikleri SEM incelemesiyle değerlendirilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Magnezyum, Çinko,  $TiO_2$ , Biyokorozyon, Biyouyumluluk, Biyobozunur, SBF.





## ABSTRACT

# INVESTIGATION OF MECHANICAL AND BIO-CORROSION PROPERTIES OF MG MATRIX BIODEGRADABLE COMPOSITE PRODUCED BY POWDER METALLURGY

BIÇAK, Tolga

MSc in Mechanical Eng.

Supervisor: Assoc. Dr. Serdar KARAOĞLU

September 2019, 121 pages

In this study, it is aimed to develop Mg based biodegradable implant material by improving the low mechanical and biocorrosion properties of magnesium with biocompatible and biodegradable reinforcement materials like itself.

Taguchi design was chosen in order to reduce the number of samples and to examine the relationships between the variables. Zinc and TiO<sub>2</sub> powders have been used to increase the mechanical properties of magnesium and reduce the rate of biocorrosion. The determined sample mixtures were subjected to mechanical milling at different times and then formed by cold press. Pressed samples were sintered in argon gas medium.

In order to determine the mechanical properties of the prepared samples, they were subjected to density, microhardness and compressive strength tests respectively. Immersion test was applied in SBF for biocorrosion resistance. Microstructure and porosity were evaluated by SEM.

**Keywords:** Magnesium, Zinc, TiO<sub>2</sub>, Biocorrosion, Biocompatibility, Biodegradable, SBF.



## ÖNSÖZ

Gerçekleştirilen Toz Metalurjisi ile Üretilen Mg Matrisli Biyobozunur Kompozit Malzemenin Mekanik ve Biyokorozyon Özelliklerinin İncelenmesi çalışmasında Zn ve TiO<sub>2</sub> tozları ile takviye edilen magnezyumun, toz metalurjisi yöntemi ile üretilip, mekanik ve biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir.

Çalışma boyunca Mg matris içerisine farklı takviye elemanları eklenmiş ve farklı sinterleme yöntemleri denenmiştir. Sonuç olarak bu çalışma için en uygun takviyelerin Zn ve TiO<sub>2</sub> tozları olduğu, sinterleme yönteminin de Argon ortamında klasik fırınlama olduğu kanaatine varılmıştır.

Çalışmamız Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri BAP 17-MÜH-047 tarafından desteklenmiştir.

İZMİR

12/09/2019

Adı-Soyadı

Tolga BIÇAK



**İÇİNDEKİLER**Sayfa

İÇ KAPAK .....	ii
KABUL ONAY SAYFASI.....	iv
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI .....	vi
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xvii
TABLolar DİZİNİ.....	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiv
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Kompozit Malzemeler .....	3
2.1.1. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması .....	4
2.1.2. Metal Matrisli Kompozit Malzemeler .....	6
2.2. Biyomalzemeler .....	15
2.2.1. Biyomalzemelerin tanımı .....	15

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
2.3. Biyobozunur Magnezyum Malzemeler .....	18
2.3.1. Biyobozunur Mg alaşımlarının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi .	20
2.3.2. Biyomedikal uygulamalarda Mg alaşımlarının mekanik davranışları .	30
2.3.3. Magnezyum ve alaşımlarının korozyon davranışları .....	33
3. GEREÇ VE YÖNTEM .....	37
3.1. Araç ve Gereçler .....	37
3.2. Kullanılan Yöntemler .....	38
3.2.1. Tozların kurutulması .....	39
3.2.2. Mekanik alaşımlama .....	40
3.2.3. Soğuk presleme .....	42
3.2.4. Sinterleme .....	43
3.2.5. Yoğunluk ve porozite ölçümü .....	44
3.2.6. Mikro sertlik testi .....	44
3.2.7. Basma testi .....	45
3.2.8. Bakalite alma, zımparalama ve parlatma .....	46
3.2.9. SBF hazırlama .....	47
4. BULGULAR .....	49

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
4.1. Yoğunluk ve Porozite .....	49
4.2. Mikro Sertlik Deneyi .....	51
4.3. Basma Testi.....	52
4.4. Daldırma Testi.....	56
4.5. SEM ve XRD İnceleme .....	62
5. TARTIŞMA.....	71
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	74
ÖZGEÇMİŞ .....	95





## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Takviye malzemesinin geometrisine göre metal matrisli kompozitler a) Partikül takviyeli, b) Kısa fiber takviyeli, c) Sürekli fiber takviyeli.....	7
2.2.Karıştırma döküm yöntemi.....	10
2.3. Gaz basınçlı infiltrasyon yöntemi.....	11
2.4. Sıkıştırılmalı döküm yöntemi.....	11
2.5.Difüzyon bağı yöntemi.....	12
2.6.TM üretim aşamaları.....	14
2.7. Yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler.....	15
2.8. İmplant olarak kullanılan metal biyomalzemeler.....	16
2.9. Kemik kırıklarında kullanılan plate.....	17
2.10. Diş implantları.....	17
2.11. Döküm JDBM alaşımının mikroyapısı.....	24
2.12. 6 saat katı çözelti işleminin Mg-1.5Zn ve Mg-9Zn alaşımlarının akma mukavemeti ve çekme dayanımı üzerine etkisi.....	25
2.13. Dökme Mg-1Ca alaşımı, dökme Mg-2Ca alaşımı, dökme Mg-3Ca alaşımı, haddelenmiş Mg-1Ca alaşımı ve oda sıcaklığında ekstrüde edilmiş Mg-1Ca alaşım numunelerinin gerilme özellikleri.....	27
2.14. Mg-Zn-Y-Nd alaşımının mikroyapıları: a) döküm, b) 25:1 ekstrüzyon oranı ile 543 K'de sıcak ekstrüde edilmiş alaşım, c) 543 K'de 2 kez geçirilmiş CEC..	29

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.15. Mg-2.73 Nd-0.16Zn-0.45Zr alaşımının (E) gerilme eğrileri.....	30
2.16. Biyobozunur magnezyum implantların gerçek / olası uygulamaları: a) kardiyovasküler stent (BIOTRONIC, Berlin, Almanya, klinik deneme aşamasında), b)MAGNEZIX vida ( Avrupa’da CE işareti aldı), c) Gırtlak mikrocerrahisi için mikroklipler (saf magnezyum), d) Biyobozunur ortopedik implantlar, e) Yara kapama cihazları (WZ21).....	31
3.1. Saf tozlara ve öğütülmüş tozlara ait SEM görüntüleri a)Mg tozu, b)Zn tozu, c)TiO <sub>2</sub> tozu.....	37
3.2. NUVE EV 018 vakumlu etüv.....	40
3.3. Mekanik alaşımlama. cihazı.....	42
3.4. Glove box.....	42
3.5. Soğuk presleme düzeneği.....	43
3.6. Soğuk pres sonucu elde edilen numuneler a)Ø10x15mm, b)Ø10x8mm.....	43
3.7. HV <sub>0,5</sub> için numune üzerindeki batma görüntüsü.....	45
3.8. Basma testi cihazı (SHIMADZU AG-IS 100kN).....	46
3.9. Sıcak bakalit cihazı.....	46
4.1. Faktörlerin poroziteye göre değişimi.....	49
4.2. Faktörlerin mikro sertlik değerine göre değişimi.....	51
4.3. Faktörlerin maksimum basma dayanımına göre değişimi.....	53

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4. 1. Toz karışımına ait basma testi sonuçları.....	55
4.5. 4. Toz karışımına ait basma testi sonuçları.....	55
4.6. 6. Toz karışımına ait basma testi sonuçları.....	55
4.7. Daldırma testi H <sub>2</sub> gazı nedeniyle oluşan baloncuklar.....	57
4.8. Daldırma testi sonrası numune görselleri.....	57
4.9. Daldırma testi süreleri.....	58
4.10. Faktörlerin korozyon hızına göre dağılımı.....	59
4.11. Toz karışımlarının porozite, sertlik, basma dayanımı ve korozyon oranları.....	61
4.12. Sinterlenmiş numunelere ait yüzey SEM görüntüleri a)1 nolu toz karışımı, b)2 nolu toz karışımı, c)3 nolu toz karışımı, d)4 nolu toz karışımı, e)5 nolu toz karışımı, f)6 nolu toz karışımı, g)7 nolu toz karışımı, h)8 nolu toz karışımı, i)9 nolu toz karışımı, j)10 nolu toz karışımı, k)11 nolu toz karışımı, l)12 nolu toz karışımı, m)13 nolu toz karışımı, n)14 nolu toz karışımı, o)15 nolu toz karışımı, p)16 nolu toz karışımı .....	64
4.13. Sinterlenmiş numunelere ait EDS analiz sonuçları a)1 nolu toz karışımı, b)2 nolu toz karışımı, c)3 nolu toz karışımı, d)4 nolu toz karışımı, e)5 nolu toz karışımı, f)6 nolu toz karışımı, g)7 nolu toz karışımı, h)8 nolu toz karışımı, i)9 nolu toz karışımı, j)10 nolu toz karışımı, k)11 nolu toz karışımı, l)12 nolu toz karışımı, m)13 nolu toz karışımı, n)14 nolu toz karışımı, o)15 nolu toz karışımı, p)16 nolu toz karışımı .....	67

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. Öğütülmüş tozlara ait SEM görüntüleri a)2 nolu toz karışımı, b)4 nolu toz karışımı, c)8 nolu toz karışımı, d)9 nolu toz karışımı, e)10 nolu toz karışımı, f)15 nolu toz karışımı .....	67
4.15. 2 nolu toz karışımı XRD sonucu.....	68
4.16. 4 nolu toz karışımı XRD sonucu.....	68
4.17. 8 nolu toz karışımı XRD sonucu.....	69
4.18. 9 nolu toz karışımı XRD sonucu.....	69
4.19. 10 nolu toz karışımı XRD sonucu.....	70



## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1.MMK'ların mekanik özellikleri.....	7
2.2. TM ve döküm yöntemi ile üretilen MMK'ların çekme özelliklerinin karşılaştırılması. (1)Toz metalurjisi ile üretilerek ekstrüzyona tabi tutulmuş ve ısı işlem görmüş. (2)Döküm yöntemi ile üretilerek ekstrüzyona tabi tutulmuş ve ısı işlem görmüş.....	13
2.3 Medikal metallerin mekanik özellikleri.....	20
3.1. Deney faktörleri ve seviyeleri.....	38
3.2. Taguchi tasarımına göre belirlenen deneyler.....	39
3.3. MM parametreleri.....	41
3.4. 1000ml SBF için gerekli reaktifler.....	47
4.1. Faktörlerin porozite için etki sıralaması.....	49
4.2. Ölçülen numune yoğunlukları, teorik yoğunluklar ve porozite oranı.....	50
4.3. Faktörlerin mikro sertlik için etki sıralaması.....	51
4.4. HV <sub>0,5</sub> için sertlik değerleri.....	52
4.5. Faktörlerin maksimum basma dayanımı için etki sıralaması.....	53
4.6. Maksimum basma dayanımları.....	54
4.7. Daldırma testi boyunca numunelerin pH değişimi.....	58
4.8. Faktörlerin korozyon hızı için etki sıraları.....	59

**TABLolar DİZİNİ (devam)**

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.9. Korozyon hızı değerleri (mm/yıl) ve numune ölçüleri.....	60
4.10. Genel test sonuçları ve deney formülleri.....	61



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$g$	Gram
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\text{cm}^3$	Santimetreküp
$\text{dm}^3$	Desimetreküp
kg	Kilogram
$\text{MPa}$	Megapaskal
$\text{GPa}$	Gigapaskal
$\varepsilon_m, \varepsilon_f, \varepsilon_c$	Matris, fiber, kompozit uzaması
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
$K_{\text{IC}}$	Kırılma tokluğu
<u>Kısaltmalar</u>	
TM	Toz metalurjisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Derneği
HA	Hidroksiapatit
İTÜ	İstanbul Teknik Üniversitesi





## 1.GİRİŞ

Hasarlı sert dokuların yenilenmesi ve/veya rejenerasyonu için metalik ortopedik implantlar kullanılmaktadır (Poinern et. al., 2012). Metalik implantlar, yüksek mekanik mukavemet ve tokluk sebebiyle polimer ve polimer/seramik kompozitlere göre tercih edilmektedir (Staiger et. al., 2006). Ortopedik implantlar kalıcı (omuz ve kalça protezi gibi) ve geçici (vida, pim, vb.) olmak üzere iki ana grupta incelenebilir. Paslanmaz çelik, titanyum ve kobalt-krom alaşımları gibi malzemeler kalıcı implant olarak kullanılmaktadır (Murugan and Ramakrishna, 2005; Ye et. al., 2015). Fakat kalıcı implantların kullanımı ile ilgili bazı problemler vardır (Witte, 2010; Ratner, et. al., 2004). Problemlerden biri kemik ile metallerin mekanik özelliklerinin arasındaki büyük farktan kaynaklanmaktadır (Zheng, et. al., 2014; Ye, et. al., 2015). Kemik ile implant arasındaki mekanik uyumsuzluk yükün dayanıklı olan implant tarafından taşınması sebebiyle dokunun gelişmemesine yol açan ‘‘stress shielding’’ adı verilen bir sorun yaratır (Rashmir, et. al., 1995; Nagels, et.al., 2003). Mekanik uyumsuzluğu gidermek için yapılan gözenekli metalik implantlarda da gevreklik, porozite dağılımının ve şeklinin kontrolündeki zorluklar, Cr, Ni, Co vb. toksik metal iyonlarının açığa çıkmasıyla biyouyumluluğun azalması gibi problemler ortaya çıkmaktadır (Ryan, et.al., 2006; Krishna, et.al., 2008; Lhotka, et.al., 2003). Bu sorunlar araştırmacıları, hasarlı yapının iyileşeceği belirli bir süre orada kaldıktan sonra eriyip yok olacak biyobozunur implantlara yönlendirmiştir. Biyobozunur metallerin ortopedik fiksasyonunda (vida, pim, vb) çeşitli avantajları vardır. Magnezyum (Mg) ve alaşımlarının elastisite modülü ve yoğunluk gibi özellikleri kemiğinkine yakındır. Bu değerler Fe-Mn ve Zn gibi diğer bazı biyouyumlu metallerden daha düşüktür (Staiger et.al., 2006). Ayrıca vücudun günlük Mg ihtiyacı 250-300 mg olup, bozunuma uğrayan magnezyum kemiklerde doğal olarak depolanır (Walker et.al., 2014). Yaşamsal bir element olan saf magnezyum üstün biyouyumluluğa sahiptir ve implant uygulamalarında lokal ya da sistematik bir toksisiteye rastlanmamıştır. Magnezyum implantlar kemik fikstürü olarak kullanıldığında yeni kemik oluşumunda uyarıcı etkisi olduğu gözlenmiştir (Staiger et.al., 2006; Witte et.al., 2006).

Magnezyum ve alaşımları, ortopedik uygulamalar için potansiyel biyobozunur implant materyali olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bununla birlikte, fizyolojik koşullarda Mg esaslı alaşımların hızlı korozyonu problem olmaya devam etmektedir. Korozyon hızının çok yüksek olması, henüz iyileşme tamamlanmadan, korozyon sebebiyle implantın zayıflaması ve erken

bozunumu riskine yol açmaktadır. Bu yüzden, implantın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinin yanında korozyon hızının düşürülmesi de önemlidir.

Mg-RE (nadir toprak elementleri) esaslı alaşımlar genellikle en yüksek dayanım ve en iyi uzamayı gösterir. Mekanik özellikler dışında korozyon direnci de artar. Mg-Zn alaşımları ise bir başka umut vaat eden biyobozunur malzemedir. Yüksek korozyon direnci, dayanımı ve sünekliği ile araştırmacıların yoğun olarak ilgilendikleri bir alaşımdır. Mg-Zr esaslı alaşımlar korozyon direncinin yüksek oluşu, kemiğinki ile uyumlu düşük dayanımı ve yüksek sayılabilecek sünekliği (%27) bakımından çok umut verici alaşımlardır (Chen et.al., 2014).

Silisyum (Si) insan vücudunda gerekli bir mineraldir. İyileşme sürecine yardımda büyük rol oynar ve bağışıklık sisteminin kurulmasında yardımcıdır. Mg-Si alaşımlarında, iri taneli Mg-Si oluşur. Bunu kısmen önlemek için Mg-Si alaşımına Ca eklenir. Böylece az da olsa, Mg-Si alaşımlarının dayanım ve % uzama değerleri artar. Mg-Si alaşımına, (%1,5 wt) Zn içeriği eklenmesi çok daha etkilidir (Zhang et.al., 2010).

MA ile sentezlenen biyobozunur Mg-Zn-Ca esaslı amorf alaşımların yapısal ve termal stabilitesinin araştırıldığı bir çalışmada (Dattaa et.al., 2011) 8 saat alaşımlama ile homojen bir amorf yapı elde edilmiştir. Amorf tozun, soğuk izostatik presleme (CIP) ile şekillendirildikten sonra sinterlenmesi ile elde edilen numunelerin elektrokimyasal, biyokorozyon ve toksisite deneyleri sonunda döküm saf Mg den daha iyi sonuçlara ulaşıldığı belirtilmiştir.

Khalajabadi ve arkadaşları (2004) yüksek enerjili bilyeli öğütücü kullanılarak gerçekleştirdikleri bir çalışmada, biyoaktif seramikler içeren Mg matrisin MA ile sentezlenmesiyle nano boyutlu Mg-HA-TiO<sub>2</sub>-MgO tozları üretmişlerdir. Hazırlanan karışım çeşitli süreler boyunca öğütülmüş ve ardından uygulanan tavlama işlemi sonrası elde edilen nano kompozitlerin biyokorozyon özellikleri elektrokimyasal ve daldırma testleri ile araştırılmıştır. Çalışma, toz karışımına uygulanan alaşımlama ve tavlama değişkenlerinin uygun kombinasyonu ile korozyon hızının kontrol edilebileceğini göstermiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, iki ya da daha çok malzemenin istenen özelliklerini bir malzemede toplamak amacıyla makro düzeyde birleştirilmesi sonucu elde edilen malzemelerdir (German, 2007).

Bir malzemenin kompozit olarak adlandırılabilmesi için şu özellikleri taşıması gerekir:

- Kompozit çözünen ve çözen bileşenlerden oluşmaz.
- Kompoziti oluşturan malzemeler arasında atom alışverişi bulunmaz.
- Bileşenler kimyasal olarak birbirini etkilemez.
- Malzemeler birbiri içinde çözünürse ve atom seviyesinde bir karışım olursa bu malzemeler kompozit değil, alaşım olur.
- Kompozitler genelde ana malzeme (matris) ve takviye elemanı (fiber, elyaf) adı verilen daha mukavim malzemelerle oluşturulur.
- Takviye malzemesi kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini, matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir (German, 2007).

Kompozit malzemelerin avantaj ve dezavantajları :

Kompozit malzemelerin avantajlarını,

- Yüksek mukavemet: Eğilme ve çekme mukavemetleri çoğu metallere göre daha yüksektir.
- Kolay şekillendirme: Büyük ve karmaşık parçalar tek parça kalıplanabilir. Malzeme ve işçilikten kazanç sağlanır.
- Elektriksel özellikler: Kullanılan malzemeye göre iyi elektriksel özellikler elde edilebilir.
- Isıya ve ateşe dayanıklılık: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden üretilen kompozitler, yüksek ısı altında kullanılabilir. Bazı özel katkılarla ısı dayanımları daha da arttırılabilir.

- Titreşim sönümlenme: Süneklik özellikleri sayesinde doğal bir şok yutma ve titreşim sönümlenme özelliğine sahiptirler. Bundan dolayı çatlak yürümesi olayı da engellenmiş olur.
- Korozyona ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılık: Birçok kompozit malzeme hava etkilerinden, kimyasal etkilerden ve korozyon etkilerinden zarar görmez. Bu özelliklerinden dolayı kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörleri, tekne ve deniz araçları yapımında kullanılırlar.

Kompozit malzemelerin dezavantajlarını ise şöyle sıralayabiliriz.

- Hammaddenin diğer malzemelere kıyasla pahalı olması.
- Lamine edilmiş kompozitlerin özellikleri her zaman ideal olmayabilir, kalınlık yönünde düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesme dayanımı bulunabilmektedir.
- Malzemenin kalitesi üretim yöntemlerine ve kalitesine bağlıdır (German, 2007).

### **2.1.1. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması**

Yapılarında birçok malzeme barındıran kompozit malzemelerin sınıflandırılması çok değişik şekillerde yapılabilir. Fakat en yaygın sınıflandırma şekli, yapısında bulunan matris ve takviye malzemesine göre yapılmaktadır.

#### **2.1.1.1. Matris malzemesine göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması**

Matris malzemeler kompozit malzemenin kullanım amacına ve üretim tekniğine göre metal, seramik veya polimer malzemelerden oluşabilir.

Metal matris kompozit (MMK) malzemeler:

Esas malzemeleri çeşitli metal ve metal alaşımı olan kompozitlerdir. Bu kompozitlerde metal esaslı yapı içine gömülen ikinci faz (takviye), değişik geometrik şekilde olabilir. Metal esaslı malzemeler takviye edildikleri malzemelere göre üstün özelliklere sahiptir. Seramiklerin yüksek elastik modülü ile metallerin plastik şekil değiştirme özellikleri bir araya getirilerek aşınmaya dayanıklı ve gerilme mukavemeti yüksek malzemeler elde edilebilir.

Bu kompozitler otomotiv, havacılık ve savunma sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### Seramik matrisli kompozit (SMK) malzemeler:

Seramik malzemeler yüksek sıcaklığa dayanıklı ve hafif oldukları için oldukça kullanışlıdır. Seramik esaslı kompozit malzemeler genellikle yüksek sıcaklıkta çalışması gereken parçalar için kullanılırlar. Sert ve kırılğan olduklarından çok düşük süneklik ve tokluğa sahiptirler. Ayrıca termal şoklara karşı dayanıksızdırlar. Bu nedenle çoğunlukla liflerle takviye edilirler. Buna karşılık çok yüksek elastik modülüne ve çok yüksek çalışma sıcaklıklarına sahiptirler. Seramik kompozitler, yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca elektriksel olarak çok iyi yalıtkan özelliği gösterirler.

Seramik kompozitler sandviç zırhlar, çeşitli askeri parçaların imali ve uzay araçlarında kullanılmaktadır. Alümina ve zirkonya esaslı seramik kompozitler üzerine yapılan son çalışmalar bu malzemelerin roket başlığı ve uzay araçları dışında, insan vücudunda biyomalzeme olarak da kullanılmasına sebebiyet vermiştir (German, 2007).

#### Polimer matrisli kompozit (PMK) malzemeler:

Polimer matrisli kompozitler, çoğunlukla petrokimya esaslı ürünlerdir ve günümüzde en yaygın kullanım alanı olan malzemelerdir. Polimerik kompozitler korozyona dirençli, uzun süreli kullanıma uygun, işlenmesi kolay, şekillendirilebilen, birim kütle başına yük kapasitesi yüksek malzemelerdir. PMK'ler, termoset ve termoplastik matrisli kompozitler olmak üzere ikiye ayrılır (Vasiliev ve Morozov, 2001).

Termoset matrisler; lif takviyeli kompozit yapımında daha fazla kullanılır ve sıvı halde bulunurlar. Katılaştırıcı ilavesi ile önce jel haline gelir ve sonra da katılaşırlar. Termoset reçineler izotropiktirler. Lif takviyeli kompozit yapımında genellikle düşük viskozitede olmaları tercih edilir. Poliamidler, plastikler arasında olan, şekil verilebilen, ısı direnci en yüksek polimerlerdir (Itoh vd., 2002)

Termoplastik matrisler; genellikle sünek ve ısı ile eritilebilir, soğutma ile katılaştırılırlar. Bu da onlara tekrar şekil verdirilebilme kabiliyeti sağlar.

Termoplastikler amorf veya yarı kristal yapıda olabilirler. Amorf termoplastiklerde moleküller gelişigüzel düzenlenmiş bir yapıdadır. Kristal bölgede ise moleküller sıkı paketlenmiş düzenli bir yapıdadır (Kaya, 2015).

### **2.1.2. Metal Matrisli Kompozit Malzemeler**

Metal matrisli kompozit (MMK) malzemeler, istenen ve gerekli özellikleri sağlamak üzere en az biri metal olan iki veya daha fazla farklı malzemenin sistematik birleşimiyle elde edilen malzemelerdir. MMK malzemeler tek bileşenli alaşımlar ile elde edilemeyen özellikleri sağlamak üzere, bir metal matris içinde sürekli veya kısa fiber, whisker veya partikül şeklinde takviye fazı içerir (Şahin, 2000; Cöcen ve Önel, 1996; Akgün, 2004).

Matris, takviye fazını bir arada tutmaya yarayan bağlayıcı işlevi görür. Ancak asıl işlevi katkı fazına yükü iletmektir. Kompozit malzeme tasarlanırken takviye elemanının; cinsi, şekli, boyutu, dağılımı, kimyasal kompozisyonu, yüzey özellikleri, dağılım miktarı ve homojenliği gibi özgül ve yapısal özellikleri oldukça önemlidir.

MMK malzemeler kullanılan takviye elemanlarına göre üçe ayrılır. (Bkz. Şekil 2.1.)

Partikül takviyeli MMK malzemeler:

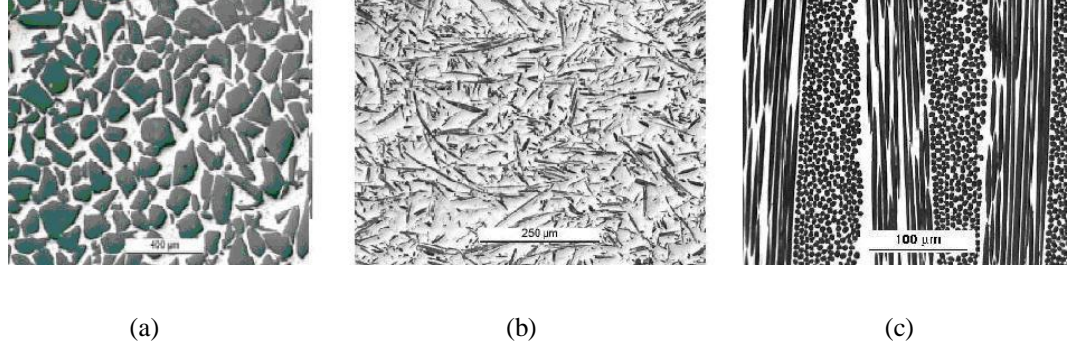
Elastik modülünün, belli oranda da mukavemetin artması amacı ile matris içine partikül şeklindeki takviye malzemesinin ilavesiyle oluşturulur. Partikül takviyeli MMK malzemeler düşük maliyetli olup, rijitlikte dikkate değer gelişme sağlamaktadır. Hemen hemen izotropik özellikler gösterir. Ancak mukavemetteki gelişme sınırlıdır. Ayrıca kopmadaki şekil değişimi ve kırılma tokluğunun düşük olması bu kompozitin zayıf yönleridir.

Whisker veya kısa fiber takviyeli MMK malzemeler:

Partikül takviyeli metal matrisli kompozitlere göre daha yüksek mukavemet ve yük iletimi özelliklerine sahiptir. Ancak partikül esaslara oranla daha yüksek maliyetlidir.

Sürekli fiber takviyeli MMK malzemeler:

Fiberin yüksek performanslı tüm özelliklerini gösterir. Elastik modül ve mukavemetin en iyi kombinasyonunu vermelerine karşın anizotropiktir. Kullanılan fiberlerin ve kompozit üretim maliyetleri oldukça yüksektir (German, 2007).



Şekil 2.1. Takviye malzemesinin geometrisine göre metal matrisli kompozitler a) Partikül takviyeli, b) Kısa fiber takviyeli, c) Sürekli fiber takviyeli (Şahin, 2000; Cöcen ve Önel,1996; Akgün, 2004).

Tablo 2.1.MMK'ların mekanik özellikleri (German, 2007).

Metal Matrisli Kompozit Malzeme	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modülü (GPa)	Kopmadaki Uzama Miktarı (%)
<b>Sürekli fiberli (fiber yönünde özellikleri)</b>			
Al 2024-T6 (%45 Bor)	1458	220	0.810
Al 6061-T6 (%51 Bor)	1417	231	0.735
Al 6061-T6 (%47 SiC)	1462	204	0.89
<b>Sürekli fiberli</b>			
Al 2124-T6 (%20 SiC)	650	127	2.4
Al 6061-T6 (%20 SiC)	480	115	5
<b>Partikül Takviyeli</b>			
Al 2124-F (%20 SiC)	552	103	7.0
Al 6061-F (%20 SiC)	496	103	5.5
<b>Güçlendirilmemiş</b>			
Al 2124-F	455	71	9
Al 6061-F	310	68.9	12

### **2.1.2.1. MMK malzemelerde kullanılan takviye malzemeleri**



Takviye elemanın doğru seçilmesi ve özelliklerinin iyi olması, MMK malzeme üretirken oldukça önemlidir. Çünkü takviye elemanın seçimi, üretim tekniği, üretim esnasında takviye elemanın matris tarafından ıslatılabilmesi, takviye elemanlarının yapısal özellikleri, kompozit malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirler.

Metal matrisli bir kompozitte kullanım yerine bağlı olarak, takviye elemanından beklenen temel özellikler şöyledir:

- Düşük yoğunluk,
- Yüksek modül ve dayanım,
- Üretim kolaylığı,
- Matris ile kimyasal uyumluluk,
- Yüksek sıcaklıkta dayanımını muhafaza etmesi,
- Ekonomik olmasıdır.

Metal matrisli kompozit malzemelerde en çok kullanılan takviye elemanları  $Al_2O_3$  (Alümina), SiC (Silisyum karbür), Bor, TiC (Titanyum karbür) ve Karbon dur.

Partikül takviyeli kompozitlerin avantajları şöyledir.

- Sürekli ve kısa fiberlilere göre daha düşük maliyetlidirler.
- Toz metalurjisi ve döküm gibi üretim teknikleri ve bunu takiben haddeleme, dövme ekstrüzyon gibi geleneksel ikincil işlemler uygulanabilir.
- İzotropik özellikler gösterirler.
- Rijitlikleri ve aşınma dayanımları iyidir.

Kısa fiberler ve whisker katkılı MMK malzemeler yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılır. Rijitlik ve mukavemetin birlikte istendiği uygulamalarda ise fiber katkılı MMK malzemeler kullanılır. Ancak bu kompozitler anizotropik özellik gösterirler ve yüksek maliyete sahiptirler (Şahin, 2000; Cöcen ve Önel, 1996; Akgün, 2004).

### **2.1.2.2. MMK malzemelerin üretim yöntemleri**

MMK malzemenin üretim tekniği; üretilecek parçanın şekline, istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere, matrise, takviye elemanı şekline ve türüne göre belirlenir. Her üretim yöntemi avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Ancak tüm kompozit malzeme üretim yöntemleri, geleneksel yöntemlere kıyasla, matris ve takviye arasındaki etkileşimden dolayı karmaşıklık gösterir (German, 2007).

Üretim yöntemleri; katı faz üretim yöntemleri ve sıvı faz üretim yöntemleri olarak sınıflandırılabilir

MMK üretim yöntemi seçiminde, üretilecek olan kompozit malzemedeki beklenen özellikler dikkate alınarak üretim yöntemi seçilir. MMK üretiminde dikkate alınacak en önemli özellikler:

- Kompozitten beklenen boyutsal özellikler,
- Kullanılacak sıcaklık aralığı,
- Takviyenin şekli,
- Matris ile takviye arasındaki uyum,
- Matris ve takviye malzemesinin ek işlem gereksinimi,
- Matris ile takviye arasında olabilecek tepkimeler,
- Takviyenin matris içinde homojen dağılımı,
- Matris ile takviye arasında oluşan arayüzey bağının tam olarak sağlanabilmesi (Kalemtaş, 2014).

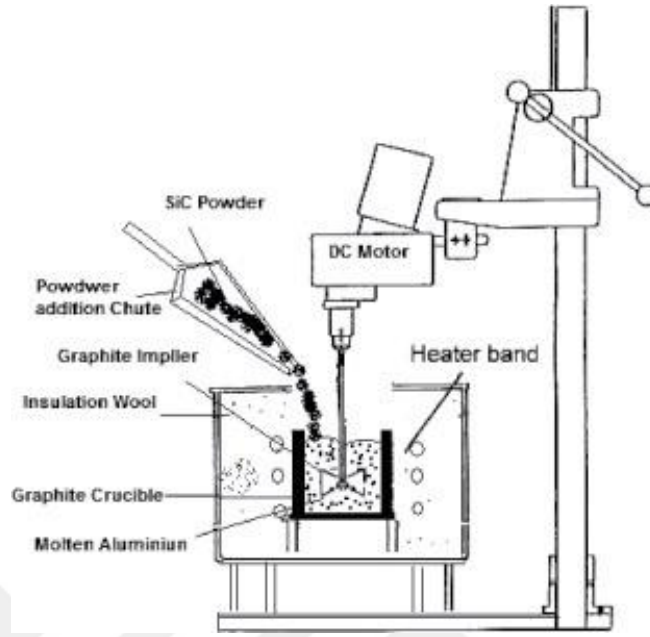
Sıvı faz üretim yöntemleri:

Bu yöntem, takviye malzemesinin eriyik matris metaline dahil edilmesi ve katılaşmasını içerir. Elde edilen kompozit malzemenin yüksek mekanik özellikler göstermesini sağlamak için takviye ile matris arasında iyi bir arayüzey bağı (ıslanma) oluşturulmalıdır. Takviye malzemesinde kaplama işlemi yapılarak oluşacak arayüzey bağında iyileşme sağlanabilir. Uygun kaplama, sadece arayüzey enerjisini azaltmakla kalmaz, takviye malzemesi ve matris malzemesi arasındaki kimyasal etkileşimi de önler (Kandpal et.al., 2014).

- Karıştırma döküm yöntemi

Bu yöntem takviye malzemelerinin (seramik partikül, kısa fiber) eriyik metal matris içerisine katılması ve mekanik olarak karıştırılması ile oluşan bir sıvı faz üretim yöntemidir. Sıvı kompozit malzeme daha sonra geleneksel döküm yöntemleri ile dökülür ve geleneksel metal şekillendirme yöntemleri ile

işlenebilir. Sıvı faz üretim yöntemleri içinde yer alan en basit ve en uygun maliyetli yöntemdir (Kandpal et.al., 2014).

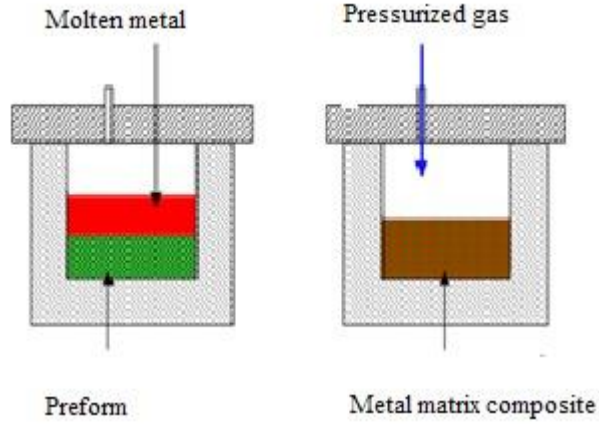


Şekil 2.2.Karıştırma döküm yöntemi (Kandpal et.al., 2014)

- İnfiltrasyon yöntemi

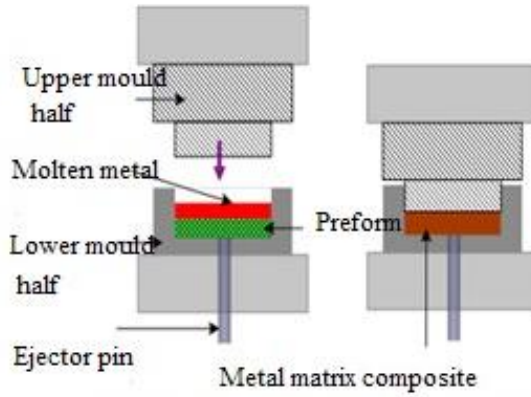
Bu yöntem ile kompozit malzeme üretiminde kullanılan takviye malzemesi önceden gözenekli yapıda şekillendirilir. Takviye malzemesi olarak seramik partiküller veya fiberler kullanılır. Gözenekli takviye malzemesi, eriyik matris metaline, boşluklar dolacak şekilde batırılır ve MMK malzeme üretilir. Eriyik metalin boşluklara sızması iki şekilde gerçekleşebilir; ya metalin boşlukları kendi akışı ile doldurması beklenir ya da gaz, mekanik, elektromanyetik, santrifüj veya ultrasonik bir dış basınç ile eriyik metal şartlandırılır.

**Gaz basınçlı infiltrasyon:** Bu yöntemde infiltrasyon için eriyik matris metaline gaz basıncı uygulanır. Uygulanan bu basınç yardımı ile eriyik metal önceden şekillendirilmiş takviye malzemesine nüfuz ettirilir. Bu yöntem geniş kompozit parçaların üretilmesinde kullanılır (Kandpal et.al., 2014).



Şekil 2.3. Gaz basınçlı infiltrasyon yöntemi (Kandpal et.al., 2014)

Sıkıştırılmalı döküm veya basınçlı kalıp infiltrasyonu: Bu yöntemde eriyik metalin gözenekli takviye malzemesine nüfuz etmesi için gerekli basınç, hareketli bir kalıp parçası ile sağlanır. Bu yöntem otomobil motor pistonları gibi küçük ve basit parçaların üretiminde kullanılır.



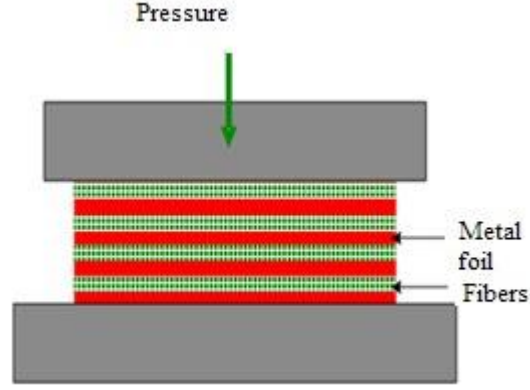
Şekil 2.4. Sıkıştırılmalı döküm yöntemi (Kandpal et.al., 2014)

Katı faz üretim yöntemleri:

Metal matrix kompozitlerin katı faz üretimi, MMK'nın , yüksek sıcaklık ve basınç altında katı halde aralarında meydana gelen karşılıklı difüzyon nedeniyle metal matrisin ve takviyenin bağlanması sonucunda oluşan bir süreçtir (Kandpal et.al., 2014).

- Difüzyon bağı yöntemi

Aynı tip veya farklı metalleri birleştirmek için yaygın kullanılan bir katı faz üretim tekniğidir. Yüksek sıcaklıklarda birbirine temas eden metallerin yüzeyleri arasında atom difüzyonu görülür. Bu da yüzeyler arasında bir bağ oluşturur. Bu yöntem metal matrisli kompozitlerin üretiminde kullanılır.



Şekil 2.5. Difüzyon bağı yöntemi

Bu tekniğin temel avantajları, fiber dizilimini ve hacim oranını kontrol edebilmek ve çok çeşitli metallerin matris olarak kullanılabilmesidir (Kandpal et.al., 2014).

- Toz metalurjisi yöntemi

MMK malzemelerin üretiminde kullanılan en yaygın üretim yöntemlerinden biri toz metalurjisi tekniğidir. Seramik partiküllerin sıvı metal içinde ıslatılmasında yaşanan sorunlar nedeniyle toz metalurjisi ile kompozit üretimi ilk geliştirilen tekniklerden olmuştur. Bu teknikte genel olarak partikül veya whisker şeklinde takviye malzemeleri ile toz haldeki metal kullanılarak MMK oluşturulur (German, 2007).

Toz metalurjisi ile üretilen parçaların genelde sıvı faz üretim yöntemleri ile üretilen parçalardan daha iyi mekanik özellikler gösterdiği bilinmektedir. Özellikler partikül takviyeli MMK üretiminde bu yöntemin kullanılma nedenleri şöyle sıralanabilir:

- TM ile üretilen MMK malzemelerin üretimi daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Bunun avantajı, matris ve takviye elemanı arasında

daha az etkileşim olmasıdır. Böylece mekanik özelliklerin azalmasına neden olan istenmeyen arayüzey reaksiyonları minimuma indirilir.

- TM yöntemi ile takviye elemanının matris içinde homojen dağılması sağlanmaktadır. Döküm metodunda tam olmayan homojen dağılım elde edildiğinden TM yöntemi tercih edilmektedir (German, 2007).

Tablo 2.2. TM ve döküm yöntemi ile üretilen MMK'ların çekme özelliklerinin karşılaştırılması.

- (1) Toz metalurjisi ile üretilerek ekstrüzyona tabi tutulmuş ve ısıl işlem görmüş.  
 (2) Döküm yöntemi ile üretilerek ekstrüzyona tabi tutulmuş ve ısıl işlem görmüş  
 (Saruhan, 2004).

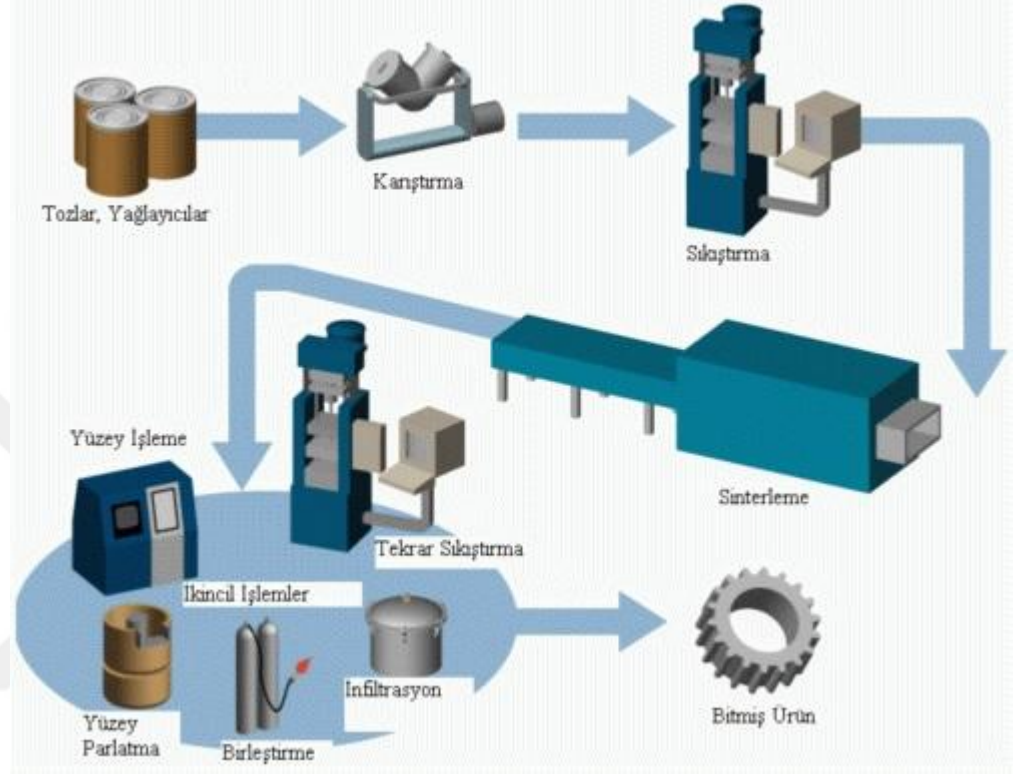
Kompozit	Elastik modül (GPa)	Akma Day. (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
%25SiC <sub>p</sub> -6061(1)	122,7	434	498	3,91
%25 SiC <sub>p</sub> -7091(1)	117	686	805	2
%25 SiC <sub>p</sub> -2124(1)	116	420	574	5,4
%20 SiC <sub>p</sub> -2024(2)	108	419	497	2,5
%15 SiC <sub>p</sub> -7075(2)	99	581	610	2,5

- Döküm tekniği yerine TM yöntemi kullanılarak parçacık veya whisker takviyeli kompozit üretimi hem daha kolay olmakta hem de daha homojen yoğunluklu kompozit parça elde edilmektedir.
- TM yöntemiyle parçacık takviyeli MMK üretiminde takviye partiküllerinin kontrolü mümkün olduğundan, yapının kontrolü de mümkündür. Çünkü yapı içine dağılmış partikül boyutları ile yapının mekanik özellikleri arasında doğrudan ilişki vardır.
- Yüksek takviye hacim oranının elde edilmesi mümkündür. Bunun sonucunda yüksek elastik modüllü, düşük termal genleşme katsayısına sahip kompozitler üretilmektedir.

TM yöntemin avantajları yanında dezavantajları da vardır. Bunlar:

- Kısa fiber takviyesinin yapıldığı uygulamalarda, karıştırma işlemi sırasında kısa fiberler kırılabilmektedir.
- Büyük parçalarda sıkıştırma işleminde, yüksek basınç gerektirdiği için maliyet artışı olur. Sıcak presleme sonrası genelde parçaya ekstrüzyon, haddeleme veya dövme gibi ikincil işlemlerle son şeklinin verilmesi gereklidir.
- Ek olarak toz kullanımı temizlik gerektirir. Aksi halde yabancı maddeler, artıklar vb. malzeme içine karışarak mekanik özellikler üzerinde olumsuz etki yapabilmektedir (German, 2007).

**Toz metalurjisi yönteminin temel basamakları:** Toz metalurjisinde temel basamaklar, toza şekil verilmesi veya sıkıştırma işlemi ve sinterleme yolu ile tozların ısıl birleştirilmesidir. TM üretim yönteminde temelde beş aşama vardır. Toz hazırlama, presleme, sinterleme, yağ emdirme ve kalibrasyon (gerekirse) ve tam yoğunluk işlemleri (Işık, 2014).



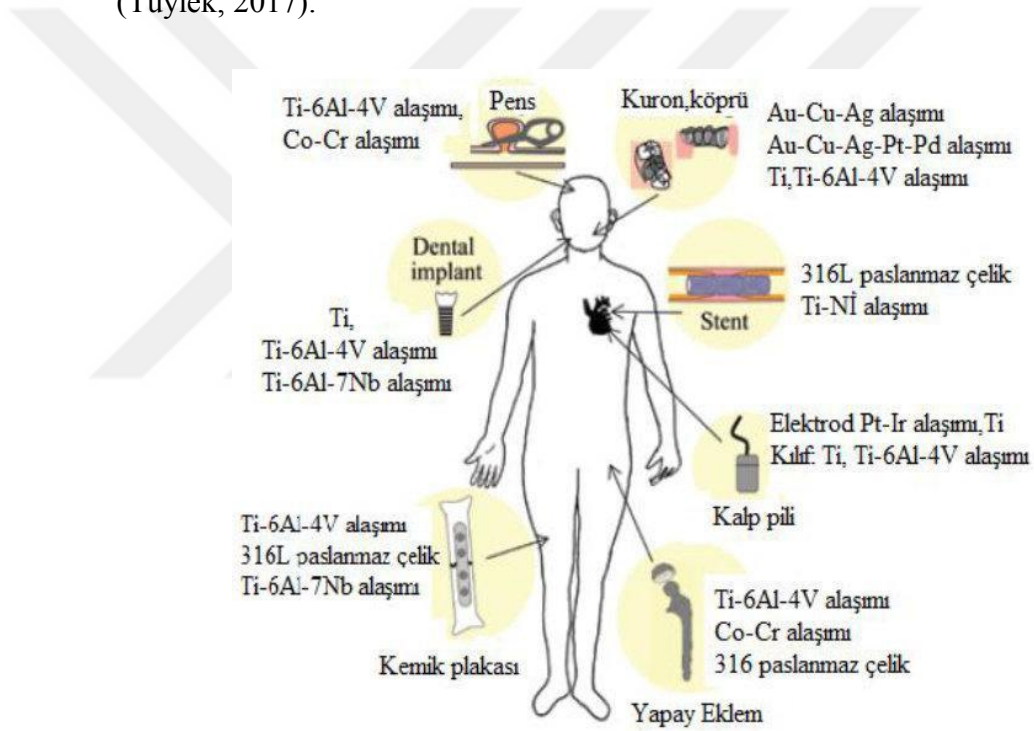
Şekil 2.6.TM üretim aşamaları

Çeşitli yöntemlerle elde edilen metal tozları, bağlayıcı ve yağlayıcı maddelerin ilavesi ile birlikte belirli bir süre karıştırılır. Uygun tekniklerle tozlar pres kalıplarında sıkıştırılarak 'green compact' haline getirilir. Parçaların preslenmiş ham halleri ile mukavemetleri çok düşüktür. Mukavemet kazandırmak için indirgeyici gaz altında uygun sıcaklıklarda sinterlenir. Preslenmiş-sinterlenmiş parçaların yoğunlukları genelde %90 ı geçmez. TM parçaların yüksek mukavemet kazanması için sinterleme işleminden sonra dövülerek yoğunluklarının artırılması gerekir (Işık, 2014).

## 2.2. Biyomalzemeler

### 2.2.1. Biyomalzemelerin tanımı

İnsan, doğası gereği sağlık sorunları ile mücadele eden bir canlı organizmadır. İnsan vücudunun koruma, önleme sistemleri ve iyileşme özellikleri olsa da çoğu zaman hastalık yapan bazı organizmalara karşı savunmasız olabilir. Bazen bunun bedeli kaybedilen bir diş, göz belki de hayat olabilir. Bu nedenle insanoğlu doğası kaynaklı zayıflıklarını en azamiye indirme veya giderme yolunu sürekli aramıştır. İnsanoğlu kaybettiği bir dişi yerine koyabilme veya kaybettiği bacağı tekrar kullanabilme çabası içinde olmuştur. Bunu yaparken de biyolojik orjinaline en yakın dokuyu, materyali elde ederek kullanımını hedeflemiştir (Tüylek, 2017).



Şekil 2.7. Yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler (Akyıldız, 2014)

Biyomalzemeler genellikle tıbbi ve tıbbi olmayan alanlar dahil farklı uygulamalarda kullanılır. Arter greftleri, dental implantlar, göz lensleri, kalça, diz ve omuz eklemleri, yapay kalp kapakçıkları, ilaç verme sistemleri ve stentler tıbbi amaçlar; biyosensörler, biyolojik ayırma ve kromatografi sistemleri, yakıt hücreleri ve nanofabrikasyonlar tıbbi olmayan amaçlar için kullanılan biyomalzemelere örnek verilebilir.



Biyomalzemeleri aralarındaki güçlü informasyonel ve metodik bağlantılara göre üç jenerasyonda sınıflandırabiliriz. Birinci jenerasyon biyo inert malzemeler, ikinci jenerasyon biyoaktif ve biyobozunur malzemeler ve üçüncü jenerasyon ise moleküler düzeyde spesifik hücresel tepkileri indükleyebilen malzemeler olarak adlandırılır. Tüm jenerasyonlar metalik, seramik, polimerik ve kompozit malzemeleri ve bunların kombinasyonlarını içerir. Polimerik biyomalzemeler istenen özelliklere göre kolayca imal edilebilir ve değiştirilebilir. Özellikle yumuşak dokularda ve ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılabilir. Diğer yandan bozulma eğilimi gösterir ve zamanla deforme olabilirler. Metalik biyomalzemeler genellikle sert doku implantlarının tasarımında kullanılır. Tokluk ve mukavet gibi güçlü mekanik özelliklere sahiptirler. Ancak korozyon sorunları ile karşılaşılabilir. Seramikler ise kırılma olmalarına ve esnek olmamalarına karşın, biyolojik olarak en uyumlu biyo inert malzeme sınıflarından biridir (Mazmanoğlu, 2014)



Şekil 2.8. İmplant olarak kullanılan metal biyomalzemeler (Sakarya üniversitesi, 2016)



Şekil 2.9. Kemik kırıklarında kullanılan plate. (Sakarya üniversitesi, 2016)



Şekil 2.10. Diş implantları (Sakarya üniversitesi, 2016)

### 2.3. Biyobozunur Magnezyum Malzemeler

Biyobozunur metaller, korozyona dayanıklı metallerin geliştirilmesiyle biyomalzemelerdeki mevcut bilgileri değiştirmektedir. Biyobozunur implantların rolü doku rejenerasyonunu desteklemek, spesifik travmayı iyileştirmek ve son olarak biyolojik ortamda degradasyon yoluyla kaybolmaktır. Son yıllarda, biyobozunur magnezyum (Mg) ve alaşımları, yeni bir malzeme sınıfı olarak kullanılmaya potansiyeli göstermekte ve biyobozunurluk (Staiger et al., 2006; Tan et al., 2013; Zhao et al., 2017), anti-enflamatuar (Mazur et al., 2007; Peng et al., 2013), antitümör etkisi (Li et al., 2014a, 2014b; Qu et al., 2013; Wang et al., 2014), antibakteriyel (Li et al., 2014a, 2014b; Ren et al., 2011; Robinson et al., 2010), osteogenez indükteflığı (Chen et al., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d; Cheng et al., 2016; Liu et al., 2016; Zhai et al., 2014) ve bazı diğler fonksiyonel özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir.

Mg, ilk kez 1878'de ligatür olarak tıbbi uygulama için rapor edildi. Doktor Edward C. Huse, 1878'de üç hastanın kanama damarlarını durdurmak için Mg tellerini kullandı (Huse, 1878). In vivo olarak Mg korozyonunun daha yavaş olduğunu ve bozulma süresinin Mg telin boyutuna bağı olduğunu gözlemledi (Huse, 1878). Ancak saf Mg tel kolayca düğümlenemeyecek kadar kırılığandı; bu nedenle sünekliliğini arttırmak için bazı elementlerle Mg alaşımlandırıldı. 1900 yılında Doktor Erwin Payr eklem hareketini yeniden kazanmak veya hareket kabiliyetini sürdürmek için hayvan eklemlerinde Mg plakalar ve tabakaların kullanılması fikrini ortaya koydu. Mg tabakaları, köpeklerin ve tavşanların diz eklemlerine uygulandı ve malzemelerin kalınlıklarına bağı olarak 18 gün veya birkaç hafta sonra tamamen korozyona uğradı gözlendi (Rostock, 1937).

Geçen yüzyılın sonundan itibaren, Mg ve alaşımlarının biyobozunur malzeme olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmalar çok ilerleme kaydetmiştir. 2013 yılında Almanya'daki Biotronic şirketi, biyobozunur Mg alaşımlı koroner stent için CE işaretini aldı ve biyobozunur metal koroner stentlerin gelişimine öncülük etti. 2013 yılında Almanya'daki Syntellix şirketi, halluks valgus cerrahisinde kullanıma hazır hale getirmek için yapılan klinik denemelerden sonra biyobozunur bir Mg alaşımlı vida için CE işareti aldı (Plaass et al., 2016; Windhagen et al., 2013). Aralık 2016'da MAGNEZIX® markalı implantlar ile dikkat çekmeye devam etti ve piyasaya önceki 2,5 yıldan sadece 12 ay içinde daha fazla implant girdi. 3.5mm çaplı MAGNEZIX® CBS çocuklarda, gençlerde ve yetişkinlerde kemik sabitlenmesi için geçici bir yük taşıma aracı olarak

kullanılabiliyor. MAGNEZIX® bası vidaları, farklı işlemler için farklı boyutlara (MAGNEZIX® CS 2.0, MAGNEZIX® CS 2.7, MAGNEZIX® CS 3.2, MAGNEZIX® CS 4.8) sahiptir (Seitz et al, 2016). Ayrıca, Magmaris (Biotronik AG, Bulach, İsviçre) stenti de 2016 yılında da CE işareti almıştır. Magmaris, daha iyi dağıtılabirlik, radyal desteğe ve hızlı bir resorpsiyon süresine sahip, sirolimus salgılayan bir biyobozunur magnezyum stenttir (Kang et al., 2017). Çin'de, vaskülarize kemik grefti implantasyonu ile kalça koruma ameliyatı için saf Mg vida kullanıldı ve 100'den fazla klinik çalışma vakasını bitirdi. Şimdiye kadar yapılan klinik uygulamalardan Mg alaşımlı vidaların ağırlıklı olarak halluks valgus, el ve el bileği kırıkları, femur başı kemik greft sabitlenmesi gibi yükün olmadığı yerlerde kullanıldığı görülmektedir. Hafif halluks valgus deformitelerinin tedavisi için bozunabilir magnezyum bazlı vidaların titanyum vidalara eşdeğer olduğu kanıtlanmıştır (Windhagen et al., 2013).

Günümüzde klinik uygulamalarda Mg alaşımlı vidalar, ağırlıklı olarak yük olmayan pozisyonlarda kullanılmasına rağmen, cerrahi bir kemik vidasının işlevi kemiği ve bir kemik plakasını birbirine kenetlemek veya kemik parçalarını sabitlemek olduğundan, implantasyon prosesinde uygulanan burulma momenti ve vida boyunca oluşan gerilmeler gibi bazı mekanik zorlamalara maruz kalmaktadırlar (Hughes and Jordan, 1972). İmplantasyondan sonra, vidaların kırılmayı düzeltilmesi ve kemiğin kayma mukavemetine maruz kalması gerekir, bu nedenle Mg alaşımlı vidalar için in vivo bozunma sırasında kırılan kemiğin iyileşme sürecini karşılamak için mekanik sabitlemeye hala ihtiyaç duyulur. Bu nedenle Mg alaşımlı implantların fizyolojik ortamdaki mekanik özellikleri ve mekanik bütünlüğü, etkili kırık sabitlemelerinde ve kardiyovasküler ameliyatlarda hayati öneme sahiptir.

İnsan vücudunda kullanılan titanyum alaşımlı, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlı mevcut kalıcı metal implantlar, yüksek Young modüllerinden dolayı stres shielding fenomenine neden olabilmektedir (Shi et al., 2011). Mg alaşımlarının ve klinik ortamda kullanılan bazı medikal malzemelerin mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.3 de verilmektedir. Bu tabloda Mg alaşımlarının elastisite modülünün insan kemiğinin elastisite modülüne, Ti ve alaşımları, paslanmaz çelik ve kobalt bazlı alaşımlar gibi biyo-inert metallerinkinden daha yakın olduğu görülmektedir. Ancak mukavemet değerleri bu bio-inert metallerden daha düşük, biyobozunur polimerlerden ise daha yüksektir. Mg alaşımlı implantların şu anda sadece yüke maruz kalmadığı uygulamalarda kullanılmasının nedeni budur ve Mg alaşımlarının mekanik

özelliklerinin, uygulama alanlarını genişletmek için daha çok geliştirmeye ihtiyacı vardır (Chen et al., 2018).

Tablo 2.3 Medikal metallerin mekanik özellikleri (Chen et al., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d; Middleton and Tipton, 2000; Yang et al., 2001).

Metals	Young's modulus (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
Stainless steel(SS316L, annealed plate, ASTM F138)	193	8	190	490	40
Co-Cr alloys (ASTM F90)	210	9.2	310	860	20
Tantalum (annealed)	185	16.6	138	207	-
Pure iron (99.8 wt%)	200	7.87	150	210	40
Mg-based alloy (WE43, ASTM B107/B107M)	44	1.84	170	220	2
DL-PLA	1.9	-	-	27-41	3-10

### 2.3.1. Biyobozunur Mg alaşımlarının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi

Mg, alaşımları üzerine geniş çalışmaları bulunan en hafif metallerden biridir. Mühendislik uygulamaları için Mg alaşımları yüksek spesifik mukavemet, süneklik ve sürünme direncine sahiptir (Zhu et al., 2015; Yuan et al., 2001). Bununla birlikte, biyobozunur bir materyal olarak Mg alaşımlarının, biyolojik olarak uyumluluğa, in vivo olarak implante edildiğinde yüksek başlangıç mukavemeti değerlerine ve bozunma sırasında bu mukavemeti koruyabilme özelliklerine sahip olması beklenmektedir. Bu nedenle, biyobozunur Mg alaşımlarının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için, biyoyumluluk ve bozunma özellikleri de dikkate alınmalıdır (Chen et al., 2018).

#### 2.3.1.1. Alaşım geliştirme

Alaşımlama, metallerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Katı eriyik sertleştirme ve ikinci faz sertleştirme yöntemleri, magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan en bilindik iki yöntemdir. Ek olarak alaşımların iyi biyoyumluluğunu sağlamak için bazı besin elementleri ilk tercih edilen alaşım elementleri olarak düşünülmüştür. Bu elementler mühendislik tasarımlarında kullanılan Mg alaşımlarından farklı olarak dayanımı geliştirmeli ve biyoyumlu Mg alaşımlarını oluşturmalıdır. Ayrıca ısı işlem ve plastik deformasyon gibi bazı işlemlerin Mg alaşımlarının mekanik özellikleri üzerinde büyük bir etkisi vardır (Chen et al., 2018).

Bozunma sonucu oluşan ürünlerin insan metabolizması ve doku üzerinde etkileri vardır. Korozyon ürünleri kemik iyileşmesini destekleyebilir (Witte et al.,

2005). Ayrıca akciğer, karaciğer, bağırsak, böbrek, pankreas ve dalak doku örnekleri üzerinde yapılan histopatolojik değerlendirmeler sonucu herhangi bir anormallik gözlenmediği bildirilmiştir (Waizy et al., 2014).

Kalsiyum (Ca), insan kemiğindeki ana metal elementlerden biridir ve kemik iyileşme sürecini hızlandırabilmektedir (Jung et al., 2012; Li et al., 2008; Renkema et al., 2008; Yin et al., 2013). Mg-Ca alaşımında  $Mg_2Ca$ , tane sınırları boyunca dağılımından dolayı mekanik özellikler üzerinde önemli bir rol oynar (Seong and Kim, 2015a). Mg içerisine Ca eklenmesi hem mukavemeti hem de tane iyileştirmesinden dolayı uzama oranını artırır (Du et al., 2016; Erdmann et al., 2011). Bununla birlikte aşırı miktarda Ca ilavesi korozyon direncini bozmaktadır. Bu nedenle Mg alaşımlarında Ca konsantrasyonu %1'den az olmalıdır (Ding et al., 2014). Seong ve ark. (Seong and Kim, 2015b)  $Mg_2Ca$  partiküllerinin her ne kadar iyi yapıda ve çökelmiş olsalar bile, yüksek hacim oranlarında olması sonucu, süneklik üzerinde olumsuz etkili olacağını ortaya koymuştur. Bunun nedeni, Mg ve  $Mg_2Ca$  arasındaki arayüzün tutarlı olmaması ve arayüzey bağının zayıf olmasıdır. Dolayısıyla plastik deformasyon sırasında arayüzlerde kolayca oyukların ve mikro çatlakların oluştuğu görülmektedir. Sonuçlar, Mg-0.4Ca alaşımının en yüksek çekme uzamasına (% 21.9) sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Zeng ve ark. (Zeng et al., 2015), Mg-0.79Ca alaşımının  $Mg_2Ca$  parçacıklarının düzgün dağılımından dolayı, Mg-0.54Ca ve Mg-1.35Ca alaşımlarına kıyasla en yüksek sertliğe (58.3 HV) ve maksimum çekme dayanımına (~ 200 MPa) sahip olduğunu bulmuştur.

Çinko (Zn), insan vücudundaki önemli eser elementlerden biridir ve kemik ve kıkırdakta enzimler için bir kofaktördür (Brandão-Neto et al., 1995; Nagata and Lönnerdal, 2011). Ayrıca Mg-Zn alaşımları iyi biyouyumluluğa sahiptir (He et al., 2009; Peng et al., 2012; Zhang et al., 2010a, 2010b). Zn, magnezyumda nispeten yüksek bir çözünürlüğe sahiptir (ağırlıkça% 6.2) ve hem katı çözelti hem de çökeltme sertleştirmesinde rol oynayabilmektedir (Li et al., 2008; Rosalbino et al., 2013). Zn ayrıca, intermetalik bileşikler ürettiği ve tane büyüklüğünü iyileştirdiği için yaşlandırma sertleştirmesine karşı tepkisini arttırabilmektedir (Li and Zheng, 2013; Su et al., 2013). İkili döküm Mg-Zn alaşımının mikro yapısı, primer  $\alpha$ -Mg matrisi ve tane sınırı boyunca dağılan Mg-Zn intermetalik fazından oluşmaktadır (Kubasek and Vojtech, 2013; Kubasek et al., 2012). Mg-Zn alaşımının mukavemetinin, Zn içeriğinin artmasıyla arttığı kanıtlanmıştır (Cai et al., 2012). Ancak uzama değeri Zn içeriğinin artması ile azalmaktadır. Zn içeriği %5 üzerine çıktığında, çok fazla MgZn fazı Mg matrisinden tane sınırları boyunca

çökelmektedir ki bu da çökeltme sertleşmesinden dolayı Mg-Zn alaşımının mukavemetini arttırmaktadır.

Sr, biyobozunur magnezyum alaşımlarında kullanılan başka bir besleyici elementidir ve osteoblast oluşumuna yardımcı olur (Atkins et al., 2009; Landi et al., 2008; Marie, 2005; Marie, 2004). Stronsiyum ranelat (SR) kemik gücünü ve kemik mineral yoğunluğunu artırabilir ve osteoporoz tedavisinde kullanılır. Ayrıca SR, osteoblast aktivitesini azaltmakta ve osteoblast hücrelerinin replikasyonunu arttırmaktadır. Böylece kemik oluşumunu uyarırken, kemik doku erimesini azaltmaktadır (Dahl et al., 2001). Mg-Sr ikili alaşımının metalografik mikro yapısı esas olarak  $\alpha$ -Mg tanelerinden ve tane sınırları boyunca çökelen  $Mg_{17}Sr_2$  ikinci fazından oluşur (Aydin et al., 2013). Sr, tane iyileştirme etkisine sahiptir. İyileşen ötektik yapılar güçlü dispersiyon sertleşmesini sağlamaktadır. Ancak %3'ten daha fazla Sr ilavesi, intermetalik yapının daha az olması nedeniyle Mg-Sr alaşımının mekanik özelliklerini bozmaktadır. Haddelenmiş Mg-2 Sr alaşımı, UTS için 213 MPa ve uzama için %3.2 değerleriyle en iyi mukavemet ve süneklik kombinasyonunu göstermiştir (Gu et al., 2012; He et al., 2013). Brar et al. (Brar et al., 2012) Mg-Sr ve Mg-Zn-Sr alaşımlarının mekanik özelliklerini sistematik olarak araştırmıştır. Hem mekanik hem de bozunma davranışları için optimize edilmiş Mg-Sr alaşımı, sırasıyla 142 MPa ve 169 MPa'lık çekme dayanımı elde edilen Mg-2.0Zn-0.5 Sr ve Mg-4.0Zn-0.5 Sr alaşımlarıdır.

Silisyum (Si), insan vücudu için gerekli temel bir mineral olarak kabul edilir. Kemik iyileşme sürecinde önemli bir rol oynar ve bağışıklık sisteminin kurulmasına yardımcı olur. Kemik ve bağ dokusunun büyümesi ve gelişmesi için de iyi olabilir (Zhang et al., 2010a, 2010b). Mg alaşımlarına Si eklenmesi,  $Mg_2Si$  çökeltmelerinin oluşumuna yol açar (Gil-Santos et al., 2017) ve Mg-Si alaşımı, iri  $Mg_2Si$  varlığına bağlı olarak düşük bir süneklik göstermektedir. Düşük korozyon direnci ve mekanik özellikleri nedeniyle Si içeren magnezyum alaşımları hakkında sadece birkaç çalışma vardır. Zn'nin, Mg-Si alaşımlarının mekanik özelliklerini iyileştirmek için çok etkili bir alaşım elementi olduğu bulunmuştur (Ben-Hamu et al., 2008; Zhang et al., 2010a, 2010b). Mg-0.6Si alaşımına % 1.6 Zn ilavesinin,  $Mg_2Si$  fazının morfolojisini açıkça ötektik yapıdan küçük bir noktaya veya kısa çubuk şekline getirdiği görülmüştür. Sonuç olarak, gerilme mukavemeti, uzama ve biyo-korozyon direncinin önemli ölçüde geliştiği; özellikle uzamanın, %115,7 oranında arttığı görülmüştür. Çekme mukavemeti 182 MPa'a, uzama yüzdesi % 14'e ulaşmıştır.

Yukarıda bahsedildiği gibi besleyici elementler ile alaşım özelliklerinin geliştirilmesi, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinin sadece bir yoludur. Daha yüksek mekanik özelliklere ulaşmak için, Al, RE (nadir toprak) ve daha az biyouyumluluğa ya da bilinmeyen biyolojik özelliklere sahip diğer elementler de biyobozunur Mg alaşımları gelişiminde üzerinde çalışma yapılan elementlerdir. Her ne kadar bu alaşımlar hakkında bir düşünce bu elementlerin çok düşük miktarda kullanımını kabul edebiliyor olsa da, biyogüvenliği kanıtlamak için yeterli araştırma mevcut değildir. Feyerabend ve diğ. (Feyerabend et al., 2010) Y, Nd, Dy, Pr, Gd, La, Ce, Eu, Li ve Zr'nin in vitro sitotoksitesini değerlendirmiş ve bu elementlerin sitotoksitesinin iyonik yarıçaplarıyla ilişkili olduğunu ortaya çıkarmıştır. La ve Ce, analiz edilen elementler içinde en yüksek sitotoksiteyi göstermiştir. İlginç şekilde piyasadaki CE işaretli Mg alaşımları, besin elementli alaşımlar değil, WE43 alaşımlarıdır. Bunun sebebi, besin elementleri ile elde edilen alaşımların korozyon direncinin istenilen düzeyde olmaması ve yüksek bozunma hızı sonucu iyi biyouyumluluğa sahip olmamaları olarak açıklanabilir. Ancak MgYREZr (WE43) alaşımı, RE (nadir toprak) elementleri ilavesi ve iyi işlenebilirlik özelliğinden dolayı iyi korozyon direncine (Kalb et al., 2012) ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu nedenle MgYREZr alaşımının implant malzemesi olarak kullanımını başarılıdır.

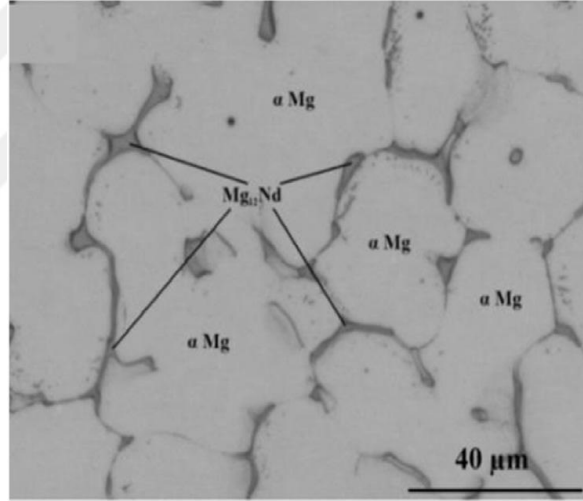
Yapı malzemesi olarak kullanım alanında çok fazla çalışmanın yapıldığı Alüminyum (Al), Mg alaşımlarında mekanik özelliklerin ve korozyon direncinin geliştirilmesi için kullanılan etkili bir alaşım elementidir (Alvarez-Lopez et al., 2010; Song et al., 1998; Abidin et al., 2011). Son yıllarda, birçok araştırmacı potansiyel biyobozunur implant uygulamaları için AZ31 ve AZ91 gibi AZ serisi magnezyum alaşımları üzerinde çalışmışlardır (Alvarez-Lopez et al., 2010; Kannan, 2010; Sunil et al., 2016; Song et al., 2008; Tian et al., 2016; Wen et al., 2009; Witte et al., 2005). Al içeriği% 2'nin üzerinde olduğunda, ana ikinci fazlar  $Mg_{17}Al_{12}$  veya  $Mg_4Al_3$ 'tür.  $Mg_{17}Al_{12}$  fazının sürekli ağ formunda tane sınırları boyunca dağılması Mg alaşımının mekanik özelliklerini ve korozyon direncini arttırmaktadır. Ancak Al, Alzheimer hastalığı ile ilgili beyinde sinir toksitesine ve yüksek  $Al^{3+}$  konsantrasyonuna neden olabilir (Bakhsheshi-Rad et al., 2014). Bu nedenle biyobozunur malzeme olarak kullanılacak Al-içeren Mg alaşımlarının potansiyel toksitesinin ayrıca incelenmesi gerekir.

RE metal element katkısı Mg alaşımlarının yapı malzemesi olarak kullanım alanlarında yapılan araştırmalarla kanıtlandığı üzere mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde yararlı olmuştur (Chang et al., 2008; Peng et al., 2010; Wu and



Xia, 2007; Zhang et al., 2008). Nadir toprak metalleri, katı çözeltili ve çökelme sertleşmesinden dolayı tane iyileşmesini ve mekanik özelliklerin gelişmesini sağlayabilir.

Mg-Gd alaşımının mukavemeti, Gd nin miktarının artması ile  $\alpha$  matris içindeki katı eriyikle arttırılabilir. Icosahedral quasicrystalline fazı da (I-faz) Mg-1.50Zn-0.25Gd (% at) alaşımının güçlendirilmesinde ortaya çıkmaktadır. LPSO (long period stacking ordered) yapısı, Mg-5Gd-1Zn-0.6Zr alaşımının mekanik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Akma dayanımının 214 MPa'a ve uzama miktarının % 30,7'ye ulaştığı görülmüştür (Zhang et al., 2016a, 2016b). Nd, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılan bir başka elementtir. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi Mg<sub>12</sub>Nd'nin intermetalik oluşumundan dolayı çekme mukavemeti ve sürünme direnci gelişmektedir (Zhang et al., 2012c).



Şekil 2.11. Döküm JDBM alaşımının mikroyapısı (Zhang et al., 2012c).

Zong ve diğ. (Zong et al., 2012) Mg-(2-4.0)Nd-(0.1-0.5)Zn-(0.3-0.6)Zr alaşımının 200-380 MPa aralığında akma dayanımına ve %8-32 uzama değerine sahip olduğunu göstermiştir. Y elementi magnezyum içerisinde %12,5 gibi bir orana kadar çözünebilirliğe sahiptir. Ayrıca yaşlandırma sertleşmesinin iyileşmesini sağlamaktadır. Hânzi ve diğ. (Hânzi et al., 2009), ekstrüzyon işleminden geçirilen Mg-Y-Zn alaşımının yüksek süneklik (homojen uzama: %17-20) ve yüksek mukavemet (çekme mukavemeti: 250-270 MPa) sergilediğini buldu. Bununla birlikte, nadir toprak elementlerinin belirli toksik etkilere sahip olduğu bildirilmektedir (Feyerabend et al., 2010; Myrissa et al., 2017). Bu

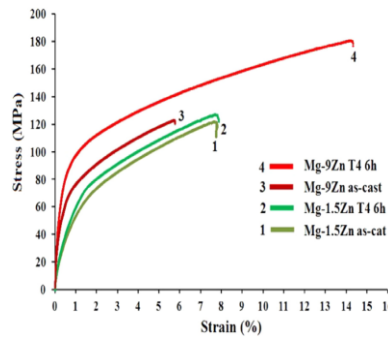
nedenle, nadir toprak elementlerinin belirsiz toksisitesi daha fazla araştırmaya ihtiyaç duymaktadır.

Alaşımlama yöntemi, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanışlı bir yoldur. Biyobozunur Mg alaşımlarının alaşım elementlerinin sadece birincil mekanik özelliklerini iyileştirmesi değil, aynı zamanda alaşımların korozyon direncini artırarak mekanik bütünlüğünü in vivo olarak daha uzun süre muhafaza etmesi beklenmektedir (Chen et al., 2018).

### **2.3.1.2. Isıl işlem**

Bazı alaşım elementlerinin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişmesi durumunda Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için ısıl işlem uygulanır. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, ısıl işlem genellikle malzemelerin şeklini veya kimyasal bileşimini değiştirmez, fakat malzemelerin mikro yapısını değiştirir. İnce tane sertleştirme ve ikinci faz sertleştirme, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini iyileştirmenin iki ana yoludur. Mg alaşımlarında yaygın olarak kullanılan ısıl işlemler; katı çözelti (T4), yaşlandırma (T5) ve katı çözelti + yaşlandırma (T6) dir (Blake and Caceres, 2005; Maier et al., 2016; Yu et al., 2017).

Mg-Zn alaşımlarının mekanik özellikleri genellikle Zn'nin magnezyumdaki yüksek çözünürlüğüne bağlı olarak ısıl işlemle iyileştirilebilmektedir (Chen et al., 2009, 2016, 2011; Yuan et al., 2016). Lotfabadi ve diğ. (Lotfabadi et al., 2016) 340°C'de 6 saat boyunca T4 işleminin, Mg-1,5Zn alaşımının mukavemetini ve uzama oranını az da olsa arttırdığını bulmuştur. Şekil 2.12'de görüldüğü üzere, tane sınırlarında artık  $Mg_{51}Zn_{20}$  ve  $Mg_{12}Zn_{13}$  ikinci fazlarının varlığı sebebiyle Mg-9Zn alaşımının mukavemet ve uzama miktarı önemli ölçüde artmıştır.



Şekil 2.12. 6 saat katı çözelti işleminin Mg-1.5Zn ve Mg-9Zn alaşımlarının akma mukavemeti ve çekme dayanımı üzerine etkisi (Lotfabadi et al., 2016).

Nadir toprak (RE) metalleri içeren Mg alaşımları 500-530°C sıcaklıkta ısıtılardan sonra aşırı doymuş çözeltiler haline gelmektedir. Daha sonra, alaşımlar 150-250°C sıcaklıkta yaşlandırma (T5) yoluyla önemli yaşlandırma sertleşmesi etkisine sahip olacaktır. Orta yaşlandırma aşamasında, RE içeren Mg alaşımları en yüksek mukavemet değerini elde eder. Zhang ve diğ. (Zhang et al., 2012b), 10 saat boyunca 200°C'de yaşlandırıldıktan sonra ekstrüde edilmiş Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr alaşımının mekanik özelliklerinin, esasen çökelme sertleştirmesinden dolayı büyük ölçüde geliştirilebileceğini keşfetmiştir. Çekme dayanımı 243 MPa, akma mukavemeti 189 MPa ve uzama miktarı %21 olarak ölçülmüştür. Maier ve diğ. (Maier et al., 2016), Mg-Y-Nd alaşımının mekanik özelliklerinin, 133.3 MPa akma dayanımı, 235.5 MPa çekme dayanımı ve % 15.4'lük uzama ile çökelme sertleşmesine bağlı olarak T6 işlemiyle artırılabilirliğini buldu.

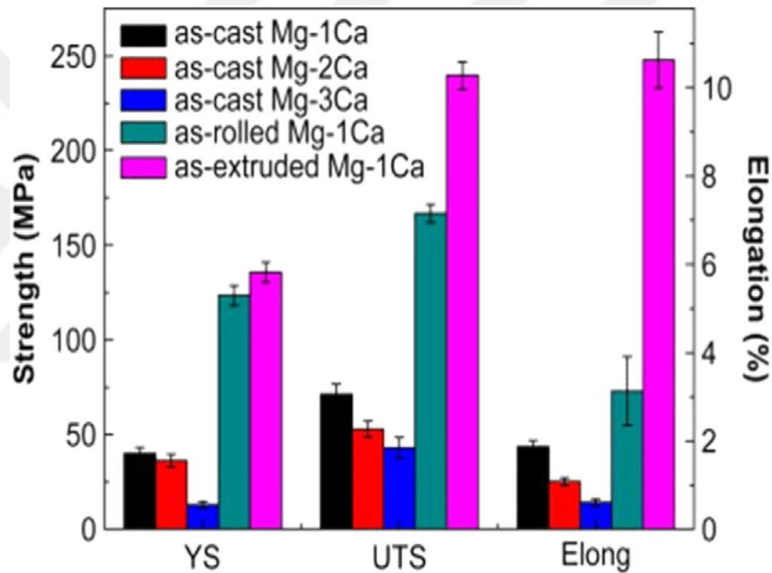
Sonuçta, ısıtıl işlem magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerini ve biyobozunurluk özelliklerini geliştirmek için etkili bir yöntemdir. Magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri ile yakından ilgili olan ısıtıl işlemden sonra mikroyapı ve ikinci faz dağılımı değişmektedir.

### **2.3.1.3. Plastik deformasyon**

Plastik deformasyon sürecinde, Mg alaşımlarının dislokasyon yoğunluğu artar ve tane incelmesinin etkileri görülür (Chen et al., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d; Lu et al., 2015). Sonuç olarak, Mg alaşımlarının mukavemeti dislokasyon hareketine gösterdiği direnç nedeniyle artmaktadır. Genellikle, magnezyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri, ekstrüzyon, haddeleme, çekme ve dövme gibi plastik deformasyon işlemleri ile büyük ölçüde geliştirilebilir. Ekstrüzyon işlemi, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için en yaygın kullanılan plastik deformasyon işlemidir. Zhang ve diğ. (Zhang et al., 2012) ekstrüzyon oranının Mg-Nd-Zn-Zr alaşımının mekanik özellikleri üzerindeki etkileriyle ilgili çalışmalar yapmıştır. Sonuçlar düşük ekstrüzyon oranının ince tanelere ve yüksek mukavemete ( 312 MPa çekme dayanımı) ancak düşük uzamaya (%2,2); yüksek ekstrüzyon oranının ise kaba tanelere ve düşük mukavemete (233 MPa çekme dayanımı) ancak yüksek uzamaya (%25,9) neden olduğunu göstermiştir. ZK serisi magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri de ekstrüzyondan sonra büyük ölçüde iyileştirilebilmektedir (Fereshteh-Saniee et al., 2016; Qiu et al., 2016).

Haddeleme yöntemi, tane inceltme yoluyla Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılan başka bir yöntemdir. Li ve

diğ. (Li et al., 2008) sıcak haddeleme ve sıcak ekstrüzyon işlemlerinden sonra, Şekil 2.13'de görüldüğü üzere, mikroyapı inceliği nedeniyle döküm ile üretilen Mg-1Ca alaşımının çekme mukavemeti (71 MPa) ve uzamasının (%1,9) oldukça arttığını bulmuştur. Ayrıca sıcak haddelemenin Mg-1Ca alaşımının mekanik gelişimi üzerinde sıcak ekstrüzyondan daha az etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, Wang ve ark. (Wang et al., 2007), haddeleme işleminin AZ31 alaşımının yorulma özelliklerini de artırabileceğini bulmuştur. Sıkıştırma döküm (SC) AZ31 alaşımı yaklaşık 40 MPa dayanma sınırında ( $10^7$  döngüdeki stres genliği) en düşük yorulma dayanımını göstermektedir. Sıcak haddeleme (HR) işlemi SC AZ31 alaşımının yorulma dayanımını geliştirmektedir. Ayrıca HR AZ31 alaşımının dayanma sınırı (95 MPa), SC alaşımlarının iki katından fazladır. Hatta ECAP (eşit kanallı açılal presleme) alaşımlarınınkinden bile yüksektir.



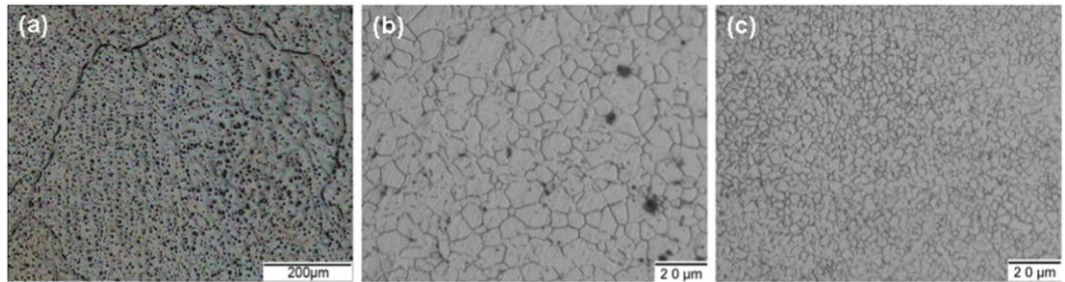
Şekil 2.13. Dökme Mg-1Ca alaşımı, dökme Mg-2Ca alaşımı, dökme Mg-3Ca alaşımı, haddelenmiş Mg-1Ca alaşımı ve oda sıcaklığında ekstrüde edilmiş Mg-1Ca alaşım numunelerinin gerilme özellikleri (Li et al., 2008).

Katı plastik deformasyon (SPD) yöntemi ile metal malzemelerin işlenmesi yöntemi son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Bu yöntem yüksek basınçlı burulma (HPT), bükümlü ekstrüzyon (TE), çok yönlü dövme (MDF), eşit kanallı açılal presleme (ECAP), akümülatif roll bonding (ARB), döngüsel ekstrüzyon ve sıkıştırma (CEC) ve tekrarlayan oluklanma ve doğrultma (RCS) gibi geleneksel termo mekanik işleme teknikleri ile elde edilen ince tanelerden daha küçük ve ince taneler üretme imkanı sağlayabilir (Valiev et al., 2006).

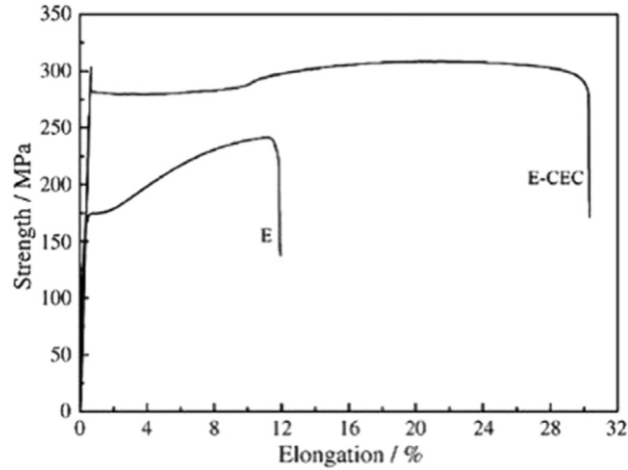
ECAP, tüm SPD yöntemleri içerisinde Mg alaşımları için üzerinde en çok çalışmanın yapıldığı tekniktir. ECAP işlemi sırasında, yığın halindeki numune bir kalıp içine doğru preslenir. Bu presleme işlemi, parçanın üzerinde kesit alanı değişmeden bir gerinime neden olur. ECAP işleminde, başlangıç tane inceliği 46  $\mu\text{m}$  olan döküm alaşımının, kalıptan 4. geçirilişinden sonra tane inceliği 1–5  $\mu\text{m}$ 'ye kadar düşmektedir. Bu yöntemle korozyon direnci ve mekanik özelliklerin geliştiği açıkça görülmektedir (Gzyl et al., 2015; Sunil et al., 2016). ECAP işleminin son aşamasından sonra LAE442 alaşımının tane boyutları ortalama ~1.7  $\mu\text{m}$ 'ye kadar düşmektedir. ECAP sonrası ZK60 alaşımının sünekliği, tane incilmesi ve yapı dönüşümü nedeniyle ilk (işlenmemiş) hali ile karşılaştırıldığında iki kat artmıştır (Dumitru et al., 2016). Peter Minárik ve ark. (Minárik et al., 2016a, 2016b) ECAP yöntemi ile işlenen AE21, AE42 ve LAE442 magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri üzerinde, yapı dönüşümü, dislokasyon yoğunluğu artışı ve tane incelmesinin ne gibi etkiler yaptığını detaylıca araştırmıştır. Sonuçlar mikro sertliğin, dislokasyon yoğunluğunun gelişimi ve Hall-Petch ilişkisine göre tane boyutuyla bağlantılı olduğunu göstermektedir. Çekme akma mukavemeti ve tek ekseninde basma deformasyonu, alaşımın yapısı ile belirlenmektedir.

HPT işleminde numune, yüksek basınçta burulma zorlanmasına maruz kalır. HPT'den sonra magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri ve korozyon direnci büyük ölçüde iyileştirilebilir (Kulyasova et al., 2015; Lukyanova et al., 2016; Zhang et al., 2016a, 2016b). Mg-Zn-Ca alaşımının ultra ince taneli yapıya (1  $\mu\text{m}$ ) sahip olduğu görüldü. Tanecik sınırlarından ziyade tanelerin içlerinde çok sayıda dispersiv ikinci faz nanoparçacıkları bulunmaktadır ve alaşımın mikro sertliğinin, döküm alaşımlarla karşılaştırıldığında yaklaşık 3 kat arttığı görülmektedir (Guan et al., 2012). Sıcak ekstrüzyon işleminden sonra Mg-ağırlıkça %2,5 Zn-ağırlıkça %1 Ca alaşımının mekanik özellikleri artış göstermektedir. İçi boş tüp şeklindeki alaşımları stent üretimi için oldukça uygundur (Liu et al., 2015). Ayrıca HPT tekniği ile işlenen AZ31 alaşımı nispeten düşük bir test sıcaklığı olan 423 K de, yaklaşık ~ % 400 maksimum uzama miktarı ile yüksek süneklik sergilemektedir (Xu et al., 2015). HPT ile işlenmiş magnezyum alaşımlarının mukavemeti yaşlandırma ile daha da arttırılabilir (Dobatkin et al., 2016). ECAP ve HPT yöntemlerinin dezavantajı, mekanik özellik artışlarının yalnızca küçük parçalarda elde ediliyor olmasıdır. Bu nedenle hala düşük maliyetli tane inceltme tekniklerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

CEC yöntemi,  $D_0$  çaplı numunenin, benzer çaplı, daha düşük bir  $d$  kesit alanlı boyun parçası ile birbirine bağlanmış iki silindirik kanal boyunca preslenmesi işlemidir. Bu yöntem ile ultra ince taneler elde edilebilir ve taneler içerisinde nanoparçacıkların üniform şekilde dağılması sağlanabilir. Son zamanlarda CEC yöntemi ile AZ31 ve ZK60 alaşımlarından ultra ince taneli yapıya sahip çeşitli metalik malzemeler başarıyla üretilmiştir (Chen et al., 2008; Lin et al., 2010). Wu ve diğ. (Wu et al., 2012; Zhu et al., 2013) Mg-Zn-Y-Nd alaşımını CEC yöntemi ile ultra ince mikroyapılı ve homojen şekilde dağılmış nanoparçacıklı hale getirmiş ve bu alaşımı koroner stent üretiminde kullanmıştır (Şekil 2.14). CEC ile işlenmiş numunelerin uzaması (% 30.2), dökme alaşımdan yaklaşık 2 kat, ekstrüde edilmiş alaşımdan yaklaşık 1 kat daha yüksektir. CEC işlemi Mg-Nd-Zn-Zr alaşımında tanelerin inceltmesinde kullanılmıştır. CEC işleminden geçirilmiş alaşımın ( ECEC ) akma mukavemeti yaklaşık %71, çekme mukavemeti ise yaklaşık %28 oranında artmıştır. Şekil 2.15'te CEC işleminin mukavemet gelişimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu görülmektedir (Zhang et al., 2012d). CEC işlemi sırasında, Mg-1.5Zn-0.25Gd (% olarak) alaşımının mikro yapısının, dinamik rekristalizasyon ile büyük ölçüde incelendiği, çok sayıda I-faz partikülünün çökeldiği ve sonra büyüdüğü ve alaşımın yapısının açıkça zayıfladı görülmektedir. Mikroyapıdaki bu değişiklikler alaşımın mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedir. 8 kez CEC işleminden geçirilmiş alaşım %31.4 gibi üstün plastiklik ve 161 MPa gibi orta seviyeli bir akma mukavemeti sergilemektedir (Tian et al., 2015).



Şekil 2.14. Mg-Zn-Y-Nd alaşımının mikroyapıları: a) döküm, b) 25:1 ekstrüzyon oranı ile 543 K'de sıcak ekstrüze edilmiş alaşım, c) 543 K'de 2 kez geçirilmiş CEC (Wu et al., 2012).



Şekil 2.15. Mg-2.73 Nd-0.16Zn-0.45Zr alaşımının (E) gerilme eğrileri (Zhang et al., 2012d).

Çekme ve dövme gibi diğer işleme yöntemleri de magnezyum alaşımlarının mikro yapılarını değiştirerek mekanik özelliklerinin geliştirilmesini sağlayabilir. Oishi ve ark. (Oishi et al., 2003) yapmış olduğu çalışmalara göre çekme yöntemi ile işlenmiş telin, ekstrüde edilmiş tele göre çekme mukavemetlerinin 1.4 kat, akma mukavemetlerinin 1.9 kat daha iyi olduğu görülmüştür. Ancak çekme telin uzaması ekstrüde telin uzamasından daha azdır. Seitz ve ark. (Seitz et al., 2010; Seitz et al., 2011) ZEK100 filamentinin, 1.2 mm çapında tanelere sahip olduğunda en iyi mikroyapıyı gösterdiğini bulmuştur. ZEK100 alaşımı, geleneksel polimer bazlı dikiş malzemeleriyle karşılaştırılabilecek kadar yüksek çekme dayanımı (monofilament için 550 MPa'ya kadar) ve kırılma gerinimi (poli-filament için % 30'a kadar) ile iyi mekanik özelliklere sahiptir.

Dövme yöntemi, yüksek ürün verimliliği, iyi boyutsal stabilite ve iyi mekanik özellikler gibi birçok avantaja sahiptir. Harandi ve ark. (Harandi et al., 2011) dövme işlemi ile Mg-1Ca alaşımının Vickers sertliğinin arttığını bulmuştur. En yüksek sertlik değeri, 350° C'de 65 spm (stock per minute) ile elde edilmiştir.

Yüksek mekanik özelliklere sahip magnezyum alaşımlarını üretmek için, alaşımlama, ısıl işlem ve plastik deformasyon yöntemleri genellikle birlikte kullanılır.

### 2.3.2. Biyomedikal uygulamalarda Mg alaşımlarının mekanik davranışları

Magnezyum ve alaşımları biyomalzeme olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Şekil 2.16 biyobozunur magnezyum implantlarının bazı gerçek / olası uygulamalarını göstermektedir (Chen et al., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d). Günümüzde biyobozunur magnezyum ve alaşımları esas olarak stent ve ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır. Mg alaşımlarının bozunma hızını ve bozunma sırasında mekanik özelliklerinin değişimini etkileyen birçok faktör vardır: (1) impurity'ler (Fe, Ni, Cu) (2) klorid, karbonat, fosfat ve sülfat gibi agresif iyonlar (Xin et al., 2008; Yamasaki et al., 2007; (3) protein ve glukoz varlığı (Choudhary and Singh Raman, 2015); (4) galvanik korozyon; (5) stres korozyonu (Gu et al., 2010; McCormack et al., 1998) vb.



Şekil 2.16. Biyobozunur magnezyum implantların gerçek / olası uygulamaları: a) kardiyovasküler stent (BIOTRONIC, Berlin, Almanya, klinik deneme aşamasında), b)MAGNEZIX vida ( Avrupa'da CE işareti aldı), c) Gırtlak mikrocerrahisi için mikroklipsler (saf magnezyum), d) Biyobozunur ortopedik implantlar, e) Yara kapama cihazları (WZ21) (Chen et al., 2014).

### 2.3.2.1. Mg-Ca alaşımları

Mg-Ca alaşımları, iç kırık fiksasyonu için kemik vidaları olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Erdmann ve diğ. (Erdmann et al., 2011) tavşan arka bacaklarında, MgCa0.8 alaşımdan yapılmış vidaların biyomekanik davranışını ve



bozunmasını araştırmıştır. Farklı uygulama sürelerinden sonra bu vidalara tek eksende pull-out testi uygulanmıştır. Ameliyattan 2 hafta sonra çıkarılan MgCa0.8 ve S316L vidaları üzerinde yapılan pull-out testi sonucunda çekme kuvvetleri arasında bir fark görülmemiştir. Ameliyattan 6 hafta sonra yapılan testte ise MgCa0.8'in çekme kuvvetinde bir miktar azalma görülmüştür. Buna karşılık S316L'nin çekme kuvveti zamanla artmıştır. Ayrıca vidanın kan damarları ve vücut sıvısı ile yakın temasta bulunan kısımlarının bozulmasının kortikal kemikte bulunan vida kısımlarınınkinden daha fazla olduğu gözlenmiştir. MgCa0.8 alaşımının bozunmasıyla, vidayı çevreleyen doku tarafından kemik oluşumu ve entegrasyonu gözlenmiştir.

### **2.3.2.2. Mg-Zn alaşımları**

Mg-Zn bazlı alaşımlar ortopedik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahiptir (Singh et al., 2015). Sun ve ark. (Sun et al., 2012) ekstrüde edilmiş Mg-4Zn-0.2Ca alaşımının başlangıç mekanik özelliklerini 297 MPa çekme dayanımı, 240 MPa akma mukavemeti, %21.3 uzama ve 45 GPa elastikiyet modülü olarak belirlemiş ve 30 gün simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) çözeltisi içerisinde daldırma testi uyguladıktan sonra çekme mukavemetinin 220 MPa'a, akma mukavemetinin 160 MPa'a, uzama değerinin %8,5'e ve elastikiyet modülünün 40 GPa'a düştüğünü bulmuştur. ZK30 ve ZK60 alaşımları dolaylı temas ile kültüre yatırıldığında, hücre çoğalması üzerinde uyarıcı bir etkisi olduğu görülmüştür. Hemoliz ve hücre yapışması in vitro ortamda yapılan testlerde Mg-Zn alaşımlarının iyi biyouyumluluğa sahip olduğunu göstermektedir (Huan et al., 2010; S. Zhang et al., 2009). Ayrıca, Mg-Zn alaşımları cerrahi iplik materyali, bağırsak yolu ve safra onarım materyali olarak kullanılma potansiyeline sahiptir (Chen et al., 2014a, 2014b, 2014c, 2014d; Seitz et al., 2011; Yan et al., 2013).

### **2.3.2.3. Mg-Sr alaşımları**

Sr kimyasal ve fiziksel olarak Ca ile yakından ilişkilidir. İskelette, özellikle yeni oluşan trabeküler kemiklerde, biriken doğal bir kemik elementidir (Dahl et al., 2001). İkili Mg-Sr alaşımları iskelet uygulamalarında kullanılmak için iyi bir potansiyele sahiptir. En uygun Sr içeriği ağırlıkça %2 olarak belirlenmiştir. Sr konsantrasyonu ağırlıkça %2'nin altındaki Sr konsantrasyonu magnezyumun korozyon direncini ve mukavemetini artırır. Buna karşılık aşırı Sr katkısı haddelenmiş Mg-Sr alaşımının korozyon hızını arttırmasının yanında daha zayıf mekanik özelliklere neden olmaktadır. In vivo testler (fare femur kemiğine

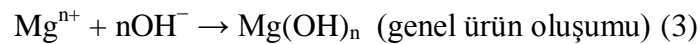
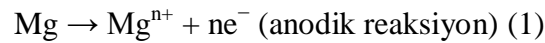
yerleştirilen) göstermektedir ki haddelenmiş Mg-2Sr alaşımı, herhangi bir önemli yan etki yaratmadan kemik mineralizasyonunu ve yeni kemik oluşumunu desteklemektedir (Gu et al., 2012).

#### **2.3.2.4. Mg-RE alaşımları**

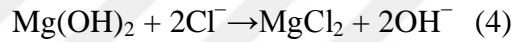
WE43 ve Mg-Nd-Zn-Zr (JDBM) alaşımları tıbbi uygulamalar için genişçe bir alanda çalışılmıştır. WE43 alaşımı klinik ortamda stent ve vida olarak kullanılmaktadır (Erbel et al., 2007; Plaass et al., 2016). Mg-Nd-Zn-Zr alaşımları Shanghai Jiao Tong Üniversitesi tarafından keşfedildi. Bu alaşımları birçok tıbbi uygulamada kullanmaya çalıştılar. Mao ve ark.(Mao et al., 2015; Mao et al., 2013) Mg-Nd-Zn-Zr alaşımını kullanarak bir kardiyovasküler stent ürettiler ve bu stenti in vivo ortamda uzun süreli değerlendirebilmek için bir hayvana yerleştirdiler. Sonuçlar in vivo ortamda bozunma hızının azaldığını, mükemmel doku uyumluluğunu ve uzun vadeli yapısal ve mekanik dayanıklılığı doğruladı. Liao ve diğ. (Liao et al., 2013), çok gözenekli magnezyum alaşımlı yapı iskeletlerini imal etmiştir. Çok gözenekli yapı iskeleti, insan süngerimsi kemiği ile benzer elastik modül ve basınç dayanımına sahiptir. 8 hafta sonunda CaHP04 kaplamalı JDBM köpüğü mekanik bütünlüğünü korurken, kaplanmamış yapı iskeletlerinin parçalandığı görülmüştür. CaHPO4 kaplı JDBM iskelet in vivo uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir. Ayrıca, vida olarak imal edilen JDBM alaşımı, tavşan çene kemiklerine yerleştirilmiştir (Niu et al., 2016). 18 ayda vida hacminin yaklaşık ~%90 azaldığı görülmüş ve iyi osteointegrasyon sergilemiştir.

#### **2.3.3. Magnezyum ve alaşımlarının korozyon davranışları**

Biyomedikal metallerin olağan bozulması, korozyon işleminden geçer. Genellikle korozyon prosesi, oksitler, hidroksitler ve H<sub>2</sub> gaz türlerinin üretilmesini sağlayan elektrokimyasal reaksiyonları içerir. Fizyolojik koşullarda Mg ve alaşımlarını kapsayan biyobozunur metal korozyon reaksiyonları, metallerin anodik çözünmesini ve katodik indirgenme reaksiyonlarını içerir (Zheng et.al., 2014).



Genel olarak, nem / vücut sıvılarıyla temastan hemen sonra Mg, anodik bir reaksiyonun (denklem 1) ardından kationlar oluşturmak üzere oksitlenir. Üretilen elektronlar, katodik reaksiyonlara karşılık gelen suyun indirgenmesi için tüketilir (denklem 2). Bu reaksiyonlar, biyobozunur Mg ve alaşımlarının çözülmesini sağlayan yüzeylerde absorbe edilmiş organik moleküllerle veya intermetalik fazlar ve metal matris arasındaki elektrokimyasal potansiyel farklılıklarından dolayı galvanik çiftlerin olduğu tüm yüzey boyunca rastgele meydana gelmektedir (Song, 2005). Ayrıca, çözülmüş oksijen, proteinler ve elektrolitik iyonlar ( klorür ve hidroksit iyonları) gibi fizyolojik koşullar Mg ve alaşımları için son derece korozif ortamlardır (Zhang, 2010). Bu ortamlarda saf Mg, metal yüzeyden sıvıya iyon geçişi ile sonuçlanan yüksek elektrokimyasal potansiyeli nedeniyle korozyona karşı hassastır. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar, Mg ve alaşımlarının yüzeyinde hidroksit tabakasının ( $Mg(OH)_n$ ) (denklem 3) oluşmasına neden olur. Bu metal oksit tüm yüzeyi kapladığında pasif bir tabaka veya kinetik bariyer görevi görür. Bu tabaka metal yüzey üzerinden kimyasal reaksiyonları veya iyon geçişini önler (Zhang, 2010). Ancak bu tabaka özellikle klorür iyonlarının varlığında kırılmaya karşı hassas ve az oranda çözülebilir ki bu da daha sonra pitting korozyonuna (denklem 4) yol açmaktadır (Song et. al., 2012).



Ek olarak, Mg ve alaşımlarının korozyonu  $H_2$  gazı üretir. Başlangıçta zengin klorür ortamından dolayı deri altında hızlı bir  $H_2$  gazı baloncukları oluşur. Bu gaz oluşumu ameliyattan sonraki ilk haftada kaybolabilir (Witte et. al., 2005). Song ve ark.  $0.01 \text{ mL.cm}^{-2}.\text{gün}^{-1}$  hidrojen salınım oranının vücut tarafından tolere edilebileceğini ve ciddi bir tehdit oluşturmayacağını öne sürmüştür (Song, 2007). Vücut sıvıları içerisinde korozyon pH, iyon konsantrasyonu ve tipi, ortopedik implantlarda protein absorpsiyonu ve dokunun biyokimyasal aktivitesinin etkileri gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Xin et. al., 2011, 2008).

### **2.3.3.1. Galvanik korozyon**

Galvanik korozyon elektrolit varlığında iki farklı elektrokimyasal potansiyele sahip iki farklı metalin birbirleriyle temas etmesi sonucu oluşur (Poinern et. al., 2012). Daha az tepkisiz metal, temas alanı çevresinde hızla yan ürünler üreten, korozyona neden olan bir anot görevi görür (Zeng et. al., 2008). Mg'nin galvanik korozyonu ortopedik uygulamalar için birincil sorundur. Galvanik serilerde Mg en aktif metaldir ve eğer daha yüksek potansiyelli

metallerle ( katot) temas ederse, genellikle aktif bir anot görevi görür (Zeng et. al., 2008, 2006). Sonuç olarak, Mg alaşım implantlar aşınır. Hatta galvanik korozyon, Mg matrisinde bulunan yabancı maddelerin veya intermetalik elementlerin varlığından da kaynaklanabilir.

### **2.3.3.2. İntergranüler korozyon**

İkincil fazların çökmesinden dolayı tane sınırlarında, intergranüler korozyon (IGC) meydana gelir (Zeng et. al., 2006). Geleneksel metal alaşımlarında ikincil faz, tanenin iç kısmından daha aktiftir, böylece korozyon oluşur (Ghali, 2010). Örneğin, bazı Alüminyum (Al) ve paslanmaz çelik alaşımları IGC'ye karşı hassastır (Ghali, 2010). Bununla birlikte, Mg alaşımlarının bu aşınmaya maruz kaldığı ya da kalmadığı tartışılmaktadır (Zeng et. al., 2006). Song ve diğ. bu tip intergranüler korozyonun bazı Mg alaşımlarında meydana gelmediğini belirtti (Song and Atrens, 2003). Bu korozyon, tane sınırları boyunca dağılmış intergranüler fazın, Mg alaşım matrisinden daha fazla korozyon direnci göstermesiyle oluşur. Bazen tane inceltici olarak Zr elementi katılmış bazı Mg alaşımlarının tane sınırlarının yanındaki matriste şiddetli şekilde korozyona uğradığı gözlenmiştir (Ghali, 2010). Ancak bu, intergranüler (ikincil) fazların hala sağlam olmasından dolayı gerçek bir intergranüler korozyon değildir. Ghali ve ark. IGC oluşumunu AE81 alaşımında göstermektedir (Ghali et. al., 2004). Düşük Al konsantrasyonlu tane sınırları, diğer Mg-Al alaşımlarında da görülebileceği gibi, alüminyumca zengin bölgelerde olduğundan daha hızlı aşınır. Başka bir çalışma AZ80 Mg alaşımının 1 saat boyunca %3.5 NaCl çözeltisi içerisindeki intergranüler korozyonunu göstermektedir (Zeng et. al., 2006). Yaşlanmanın AZ80'deki  $\alpha$ -matris içinde bulunan Al konsantrasyonunun azalmasıyla sonuçlanması, yüzeyde zayıf bir koruyucu oksit filmi oluşturur ve bozulmaya yol açar (Song and Atrens, 2003). Sonuç olarak,  $\alpha$ -matrisindeki korozyon, yaşlandırılmış AZ80'in  $\beta$ -fazı yanında başlar. Bu nedenle, tane sınırları boyunca Al konsantrasyonunun, Mg alaşımlarının IGC'sini etkilediği görülebilmektedir.

### **2.3.3.3. Pitting korozyonu**

Pitting, lokal bir korozyon şeklidir ve agresif ortamda pasivasyon tabakasının parçalanması ile ilişkilidir (Zeng et. al., 2008). Korozyon ürünlerinin varlığından dolayı yüzey çukurlarının gözlemlenmesi zor olduğundan, diğer korozyonlara kıyasla ciddi bir korozyon şeklidir (Ghali et. al., 2004). Çukurlar (pit) oldukça aşındırıcı, küçük ve metal matrisi delmektedir. Genel olarak,

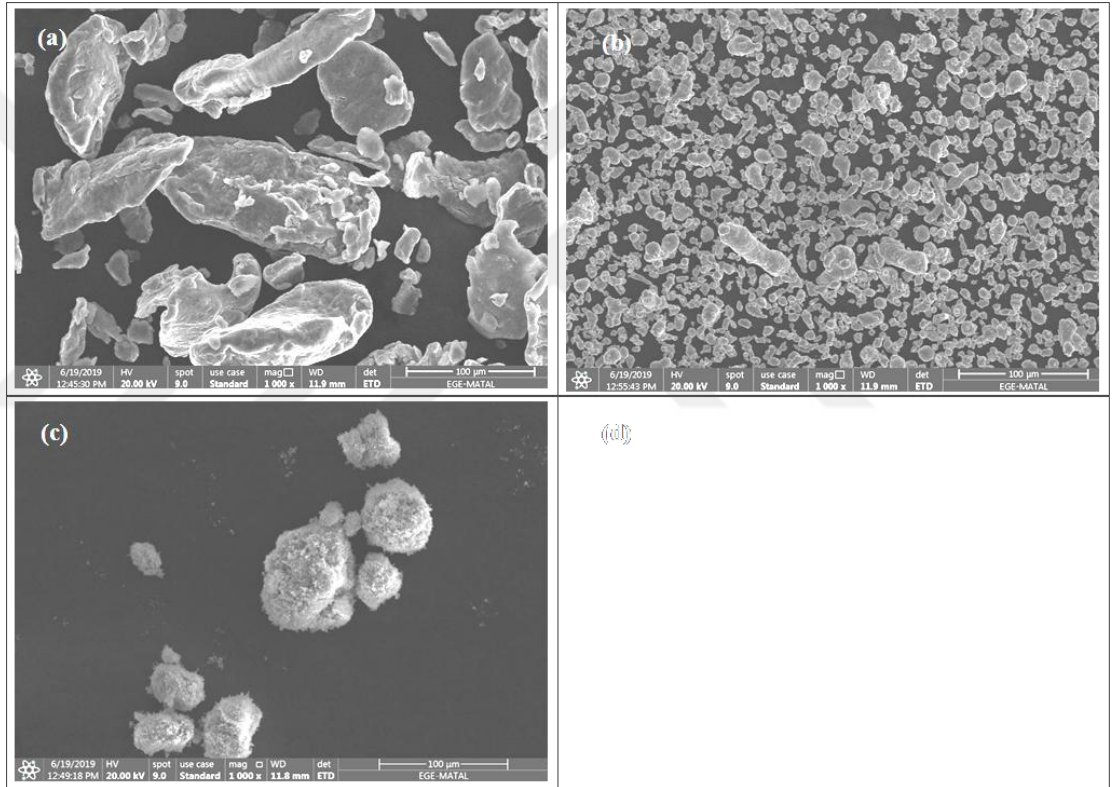
yüzeydeki ilk çekirdeklenmeden sonra, Mg alaşımı mikro yapısındaki yabancı maddeler, malzemelerdeki galvanik farklılıklar nedeniyle daha fazla korozyona neden olur (Liu et. al., 2009). Ayrıca, vücut sıvıları ve Mg iyonlarının klorür ortamı ile anodik çözünme türlerinden oluşan kombinasyon, çukurun büyümesini daha da hızlandırır (Liu et. al., 2009). Çukurlaşma başladığında, Mg bileşeni çok kısa bir süre içerisinde aşınabilir, bu da ortopedik uygulamalarda implantların yük taşıma kapasitesini azaltır. Ek olarak çukurlaşma, çatlak oluşumu potansiyeline sahip yerel gerilmelerin artmasına neden olur (Poinern et. al., 2012). Çukurlarda gerilme korozyonu çatlama (SCC) ve metal yorulma çatlaklarının gelişimi normal yükleme koşullarında implantın fail olmasına neden olabilir.



### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1. Araç ve Gereçler

Çalışma için gerekli numunelerin hazırlanmasında  $\geq$  % 97 saflıkta, tane boyutu  $<$  0.1 mm Magnezyum tozu; %99.8 saflıkta, anatase Titanyum dioksit tozu; tane boyutu  $<$  45  $\mu$ m Çinko tozu kullanılmıştır. Tozlar Merck ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Şekil 3.1. Mg, TiO<sub>2</sub> ve Zn tozlarına ait SEM görüntülerini göstermektedir. Magnezyumun öğütülmeden önce yuvarlak hatlara sahip çeşitli boyutlarda tanelerden oluştuğu görülmektedir. Yine Zn ve TiO<sub>2</sub> tozları çeşitli boyutlarda dairesel tanelere sahiptir.



Şekil 3.1 Saf tozlara ve öğütülmüş tozlara ait SEM görüntüleri a)Mg tozu, b)Zn tozu, c)TiO<sub>2</sub> tozu

Mekanik alaşımlama işlemi için poliamid (PA) kap ve Zirkonya bilyeler kullanılmıştır. Alaşımlama işlemi sırasında tozların PA kaba ve bilyelere yapışmasını önlemek için %3 n-heptan çözeltisi kullanılmıştır.

Daldırma testi için kullanılan SBF çözeltisi için gerekli kimyasallar NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, HCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve TRIS (hydroxylmethyl aminomethane) Ege Üniversitesi Makine Mühendisliği, Kimya

Mühendisliği ve Biyomühendislik bölümlerinden temin edilmiştir.

### 3.2. Kullanılan Yöntemler

Geleneksel deneyler zaman kaybına ve yüksek maliyete sebep olmaktadır. Her bir faktörün etkisini görebilmek için diğer bütün faktörler sabit tutularak her seferinde bir faktör denenir. Bu faktörlerin de kendi içinde seviyeleri olduğu düşünüldüğünde numune sayısı oldukça fazla olmaktadır. Örneğin 3 değişken faktör ve her bir faktörde 4 seviye olduğunu düşünürsek  $4^3 = 64$  adet deneye ihtiyaç vardır. Test sonuçlarının doğruluğu için deney tekrarı yapılacağı da düşünüldüğünde numune sayısı daha da artmaktadır. Bu durum maliyetlerin yüksek olmasına ve zaman kaybına neden olmaktadır.

Bu çalışmada numune sayısını minimumda tutmak, maliyetleri azaltmak ve değişken faktörlerin birbirleri ile olan etkileşimlerini istatistiksel olarak görebilmek için Taguchi Deney Tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Taguchi yaklaşımında ortogonal dizilimler kullanılmaktadır. Ortogonal dizilimler kullanılarak hangi denemede hangi faktörün hangi düzeyinin kullanılacağı belirlenmesi Taguchi metodunun özünü oluşturur. Ortogonal düzenin en önemli özelliği, birçok faktörün minimum sayıda test ile değerlendirilmesini sağlaması ve klasik metottan farklı olarak kademelerini teker teker değiştirmek yerine eş zamanlı olarak değiştirme yapmayı önermesidir. Örneğin 3 değişkenli ve 4 seviyeli bir deney için Taguchi deney tasarımı kullanıldığında L16 ortogonal dizilimi seçilir ve bu dizilimde  $L16(3^4) = 16$  adet deney yeterli olmaktadır.

Tablo 3.1. de bu çalışma için kullanılacak değişken faktörler ve seviyeleri verilmiştir. Deneyde Zn oranının, TiO<sub>2</sub> oranının ve mekanik alaşımlama süresinin Mg metal matrisli kompozit malzemenin mekanik ve biyokorozyon özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Tablo 3.1. Deney faktörleri ve seviyeleri

Değişken faktörler	Seviyeler			
	1. Seviye	2. Seviye	3. Seviye	4. Seviye
Zn Oranı (%)	0%	3,5%	6,5%	9,5%
TiO <sub>2</sub> Oranı (%)	0%	4%	8%	12%
M.M. Süre (h)	0	2	4	6

3 değişken faktör ve 4 seviye için Taguchi tasarımında L16 ortogonal

dizilimi seçilmiştir. Bu dizilime göre 16 adet deney tasarlanmıştır. Tablo 3.2 bu deney tasarımlarının içeriklerini göstermektedir.

Tablo 3.2. Taguchi tasarımına göre belirlenen deneyler

Deney	Zn Oranı (%)	TiO <sub>2</sub> Oranı (%)	M.A. Süre (s)
1	0	0	0
2	0	4	2
3	0	8	4
4	0	12	6
5	3.5	0	2
6	3.5	4	0
7	3.5	8	6
8	3.5	12	4
9	6.5	0	4
10	6.5	4	6
11	6.5	8	0
12	6.5	12	2
13	9.5	0	6
14	9.5	4	4
15	9.5	8	2
16	9.5	12	0

### 3.2.1. Tozların kurutulması

Magnezyum suya ve neme karşı hassastır. Bu durum magnezyumun korozyon dayanımını etkilemektedir. Çalışma sırasında bu etkileri en aza indirmek için kullanılan tozlar ve hazırlanan numuneler mümkün olduğunca suyla ve hava ile temas ettirilmemiştir. Tozlarda mevcut olabilecek nemin alınabilmesi için de kurutma işlemi uygulanmıştır.

Mg, TiO<sub>2</sub> ve Zn tozları deneylerde yer alan miktarlarına göre hassas terazide (PRECISA XB 220A) tartılmış ve ayrı ayrı kaplara koyulup, Şekil 3.2’de yer alan vakumlu etüvde (NUVE EV 018) kurutulmuştur. Kurutma işlemi ortalama 0,7 bar vakumlu ortamda, 110 °C’de 6 saat bekletilerek uygulanmıştır.





Şekil 3.2. NUVE EV 018 vakumlu etüv

### 3.2.2. Mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama (MA) tozların, bir matris içerisinde homojen alaşımlı bir mikroyapı oluşturmak için öğütme ortamında sürekli olarak deforme olduğu, kırıldığı ve kaynaklandığı yüksek enerjili bir bilyeli öğütme işlemidir (Suryanarayana, 2001). Öğütme işleminin temel amacı parçacık boyutlarını azaltmak, tozları karıştırmak ve parçacıkları şekillendirmektir. Bu işlem, bağlayıcı ya da matris olarak işlev görmesi için en az bir yumuşak metale ihtiyaç duyar. MA'da, iyi kontrol edilmiş mikroyapı ve morfolojiye sahip kaliteli tozların üretilmesi için ana işlem, reaktif karışık tozların tekrarlanan kaynak, kırılma ve yeniden işlenmesidir (Benjamin, 1992). Mekanik olarak başarılı bir şekilde alaşım yapmak için kırılma ve soğuk kaynak arasında bir denge kurmak çok önemlidir.

Soğuk kaynağı azaltmak ve kırılmayı arttırmak için iki teknik önerilmektedir. İlk teknik, soğuk kaynak için gerekli olan metal-metal temasını engelleyen uygun bir proses kontrol maddesinin (PCA) eklenmesiyle deforme olan parçacık yüzeylerinin modifiye edilmesidir. İkinci teknik, soğuk kaynak ve düzleştirme için gerekli geniş bası gerinimleri oluşturması amacıyla toz parçacıklarının deformasyon biçimini modifiye etmektir (Zehetbauer and Zhu, 2009).

İki öğütme bilyesi her çarpıştığında, aralarına az miktarda toz sıkışır. Genel olarak her çarpışmada, toplam ağırlığı yaklaşık 0,2 mg olan yaklaşık 1000 parçacık, bilyeler arasında sıkışır (White, 1979). Bu işlem sırasında, toz morfolojisi değiştirilebilir. Yumuşak tozlar için, düzleştirilmiş katmanlar üst üste gelir ve soğuk kaynaklar oluşturur. Bu durum, başlangıç bileşenlerinin çeşitli kombinasyonlarından oluşan katmanlı kompozit toz parçacıklarının oluşumuna

yol açar (Schwarz and Koch, 1986). Sertleştirilmiş elementler veya kompozit toz partikülleri aynı anda kırılabilir. Bu soğuk kaynak ve kırılma olayları öğütme süresi boyunca tekrarlayarak devam eder. Son olarak, iyileştirilmiş ve homojenleştirilmiş bir mikroyapı elde edilebilir ve toz parçacıklarının bileşimi, başlangıç bileşen tozlarının oranı ile aynıdır (El-Eskandarany, 2001). Yukarıda açıklanan soğuk kaynak olayının yanı sıra, bazı tozlar öğütme ortamını ve / veya kabın iç duvarlarını da kaplayabilir. İnce bir kaplama tabakası, öğütme ortamının aşınmasının ve yırtılmasının önlenmesinde ve ayrıca öğütülmüş tozun debrisler ile kirlenmesinin önlenmesinde yararlıdır.

Kurutma işleminden sonra tozlar hemen mekanik alaşımlama işlemine alınmıştır. Kurutma fırınından çıkarılan tozlar PA kaplara alınmıştır. Tozların PA kaba ve Zirkonya bilyelere yapışmasını önlemek için karışımlara %3 n-heptan çözültüsü eklenmiştir. Tablo 3.3. MA işlemi sırasında kullanılan parametreleri göstermektedir. Toz karışımları, proses kontrol maddesi ve bilyeler kaplara yerleştirilerek alaşımlama işlemleri yapılmıştır. Alaşımlama işlemi 30 dakika dönme, 30 dakika bekleme şeklinde gerçekleşmiştir. Alaşımlama işlemi için kullanılan cihaz Şekil 3.3'te görülmektedir.

Tablo 3.3. MA parametreleri

<b>M.A. kap malzemesi</b>	PA
<b>Proses kontrol maddesi</b>	%3 n-heptan
<b>Bilye toz oranı</b>	1 : 10
<b>Bilye çapı</b>	10 mm
<b>Bilye malzemesi</b>	Zirkonya
<b>Dönme hızı</b>	200 rpm

Mg oksijene karşı duyarlı bir elementtir. Hava ile temas ettiğinde kolaylıkla alev alabilmektedir. Alaşımlama işleminde Mg tozlarının yüzey alanları azalacağı için bu hassaslık önemli bir sorun oluşturmaktadır. Mg' nin alev almasını önlemek için alaşımlama işlemine başlamadan önce PA kapların içine argon gazı basılmıştır. Alaşımlama işlemi tamamlandığında tozların kaplardan çıkarılma işlemi yine argon ortamında Şekil 3.4'te görülen "glove box" içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Mekanik alaşımlama cihazı



Şekil 3.4. Glove box

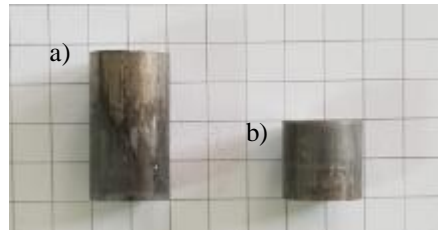
### 3.2.3. Soğuk presleme

Öğütülen tozların sinterleme işleminden önce istenen ölçülerde şekillendirilmesi gerekmektedir. Bu şekillendirme işlemi için soğuk presleme yöntemi seçilmiştir. Numune ölçüleri testlerde kullanılması gereken boyutlara

göre belirlenmiştir. Mikrosertlik, yoğunluk ölçümü ve daldırma testleri için  $\text{Ø}10\text{mm}$  çapında 8mm yüksekliğinde; basma testi için ise  $\text{Ø}10\text{mm}$  çapında 15mm yüksekliğinde numuneler hazırlanmıştır. Soğuk presleme işlemi için Hidroliksan marka 80 tonluk hidrolik pres, çelik punch ve çelik kalıp kullanılmıştır. Presleme işleminde sıkışan tozların kalıba yapışmasını önlemek ve numunenin kalıptan rahat çıkabilmesini sağlamak amacıyla kalıp ve punch uçlarına çinko stearat sürülmüştür. Pres basıncı 400 MPa olarak seçilmiş ve numuneler 2 dakika boyunca bu basınçta tutulmuştur.



Şekil 3.5. Soğuk presleme düzeneği



Şekil 3.6. Soğuk pres sonucu elde edilen numuneler a)  $\text{Ø}10 \times 15\text{mm}$ , b)  $\text{Ø}10 \times 8\text{mm}$

### 3.2.4. Sinterleme

Salleh ve ark. (Salleh et.al., 2018) yaptığı çalışmada Mg-Zn ikili faz diyagramına göre, Zn'nin Mg matrisinde maksimum katı çözünebilirliğini  $340^\circ\text{C}$ 'de ağırlıkça % 6.2 olarak vermiştir. Bu çalışmaya dayanarak sinterleme sıcaklığı  $360^\circ\text{C}$  olarak seçilmiştir. Sinterleme işleminde numuneler  $220^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika

bekletilmiştir. Bu bekletmenin amacı numune içerisinde ve dışında kalan n-heptan, çinko stearat ve nemin yavaşça buharlaşmasını sağlamak ve numunelerin bütünlüğünün korunmasını sağlamaktır. 220° C’de 15 dakika bekleyen numuneler 360° C’ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Sinterleme işlemi süresince numunelerin bulunduğu kabın içerisine 3 litre/dakika debide argon gazı basılmıştır. Sinterleme işlemi sonrasında numuneler fırın kapağı açık vaziyette soğumaya bırakılmıştır.

Hazırlanan numuneler test işlemlerine kadar vakumlu desikatör içerisinde saklanmıştır.

### 3.2.5. Yoğunluk ve porozite ölçümü

Yoğunluk ölçümlerinde, her toz karışımı için 3’er adet numune kullanılmıştır. Bu 3 numunenin çapları, yükseklikleri ve ağırlıkları ölçülerek ortalamaları alınmıştır. Yoğunluklar, kütle ve hacim değerlerinden hesaplanmıştır.

Porozite hesabı için karışımlar kuralına göre her toz karışımının teorik yoğunluğu hesaplanmış ve ölçülen yoğunluklarla oranlanıp porozite bulunmuştur. Karışımlar kuralı;

$$d_c = d_m * V_m + d_{f1} * V_{f1} + d_{f2} * V_{f2} \quad (5)$$

$d_c$  kompozit yoğunluğu,  $d_m$  matris yoğunluğu,  $d_{f1}$  birinci takviye malzemesi yoğunluğu,  $d_{f2}$  ikinci takviye malzemesi yoğunluğu,  $V_m$  matris hacmi yüzdesi,  $V_{f1}$  birinci takviye malzemesi hacmi yüzdesi,  $V_{f2}$  ikinci takviye malzemesi hacmi yüzdesi olarak verilmiştir. Ayrıca  $V_m + V_{f1} + V_{f2} = 1$  olmalıdır. Porozite ise;

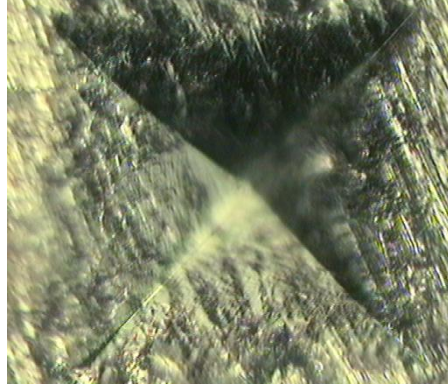
$$(1 - \rho / d_c) \times 100 \quad (6)$$

Formülü ile % olarak bulunur.

### 3.2.6. Mikro sertlik testi

Sertlik ölçümü için mikrovickers sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları için her toz karışımından 3’er adet numune seçilmiştir. Her numuneden de 3 ölçüm alınıp, ortalama değerler hesaplanmıştır. Numunelerin ölçüm yapılacak uçları sırasıyla 500 ve 2000 grid zımparalarla el ile zımparalanmıştır. Mikrovickers sertlik değeri için  $HV_{0,5}$  seçilmiştir. Bu değerde numune üzerine 10

saniye boyunca 4,903 Newton kuvvet uygulanmıştır. Kuvvet kaldırıldıktan sonra 40x optik büyütme altında, ucun köşeleri arasındaki mesafenin, dikey ve yatay olarak boyları ölçülmüş ve sertlik değeri cihaz tarafından hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. HV<sub>0,5</sub> için numune üzerindeki batma görüntüsü

### 3.2.7. Basma testi

Basma testi için Ø10x15 mm ölçülerinde hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Sonuçların doğruluğu için her toz karışımına ait 2'şer numune test edilmiş, sonuçların ortalaması alınmıştır. Basma testi için SHIMADZU marka AG-IS 100 kN model cihaz kullanılmıştır. Testten önce basma ayaklarının pürüzsüz ve temiz olmasına dikkat edilmiştir. Test sırasında numunenin üzerine gelen dikey kuvvetin eksen kayması sonucu yatay gerilmeye neden olmaması için numunenin alt ve üst ucuna çinko stearat sürülmüştür. Çinko stearat numunenin çenelere yapışmasını engellemektedir Ayrıca iki çene arasında numunenin hareket edip, kuvvetin mümkün olduğu kadar dikey ekseninde gelmesini sağlamaktadır.

Basma testi için cihaz hızı 0,5 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar maksimum basma dayanımını vermektedir.



Şekil 3.8. Basma testi cihazı (SHIMADZU AG-IS 100kN)

### 3.2.8. Bakalite alma, zımparalama ve parlatma

Mikroyapı incelemesi için SEM yöntemi kullanılmıştır. SEM için kullanılacak numuneler bakalite alma, zımparalama ve parlatma işlemlerinden geçirilmiştir.

Bakalite alma işleminin amacı numunelerin daha iyi tutulabilmesi ve zımparalama/parlatma işlemlerinde daha iyi yüzey sonuçları elde etmektir. Soğuk ve sıcak bakalite alma olmak üzere iki yöntem mevcuttur. Bu çalışmada sıcak bakalite alma işlemi uygulanmıştır. Numuneler öncelikle bakalit cihazının içindeki hazneye yerleştirilir ve ardından kalıbı oluşturacak reçine granül halinde bu hazneye eklenir. Üstten kapatılan hazne alttan sıkıştırılarak basınç altına alınır. Cihaz yaklaşık 150-155° C'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 15 dk beklenir. Daha sonra numune çıkarılır ve soğumaya bırakılır.



Şekil 3.9. Sıcak bakalit cihazı

Bakalite alınan numuneler zımparalama işlemine alınmıştır. Zımparala işlemi sırasında magnezyumun suya karşı hassas olması nedeniyle su kullanılmamıştır. Zımparala işlemi kuru yapılmıştır. Sırasıyla 500, 1000, 1500 ve 2000 grid kağıt zımparalar kullanılmıştır.

Parlatma işlemi için yaklaşık 400 d/dk da dönen parlatma cihazı, çuha ve su içermeyen solüsyonlar kullanılmıştır. Solüsyonlar hem yağlayıcı özellikte olup hem de parlatma özelliğine sahiptir. Sırasıyla 3 µm polikristelli elmas içeren solüsyon ve 1 µm polikristelli elmas içeren solüsyon kullanılmıştır. Numunelerin yüzeylerindeki çizikler optik mikroskopta incelenip, mümkün olan en az çizige sahip olacak şekilde parlatma işlemi uygulanmıştır.

### 3.2.9. SBF hazırlama

Yaşayan vücut içerisinde biyoaktif seramiklerde apatit oluşumunun üretilebilir olduğu görülmüştür. Bu apatit oluşumu hemen hemen insan kan plazmasına eşit iyon konsantrasyonlu, hücresiz yapay vücut sıvılarında (SBF) bile sağlanabilmektedir. SBF, yapay malzemelerin biyoaktivitesinin, sıvıda apatit oluşturma yeteneklerini inceleyerek in vitro olarak değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada hazırlanan numunelerin biyokorozyon dayanımlarını ölçebilmek için daldırma testi uygulanmıştır. Daldırma testi için gerekli olan SBF hazırlanmıştır. Tablo 3.4. 1000ml SBF için kullanılan reaktifleri ve miktarlarını göstermektedir.

Tablo 3.4. 1000ml SBF için gerekli reaktifler (Oyane et al, 2002)

Reagents	Saflık (%)	Birim Ölçü (g)
NaCl	> 99,5	8,036
NaHCO <sub>3</sub>	> 99,5	0,352
KCl	> 99,5	0,225
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . 3H <sub>2</sub> O	> 99,0	0,176
MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	> 98,0	0,311
1.0 M - HCl		40,2 mL
CaCl <sub>2</sub>	> 95,0	0,293
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	> 99,0	0,072
TRIS=tris(hydroxymethyl)aminomethane	> 99,9	6,063



SBF hazırlamaya başlamadan önce kullanılacak kaplar ve manyetik karıştırıcı saf su ve etil alkolle temizlenmiştir. 1000 ml hacimli bir beher içerisine 700 ml saf su koyulup manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı cihaz yardımı ile saf su 36 – 37° C aralığında ısıtılmıştır. Tablo 6.4.'te verilen reaktifler, tablodaki sıra ile verilen miktarlarda saf suya eklenmiştir. Reaktifler, çökelme oluşmasını engellemek için tek tek saf su içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözdürülmüştür. Tüm reaktifler eklendikten sonra SBF 7.40 pH değerine gelene kadar 1.0 M HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Tüm işlemler bittikten sonra SBF cam bir kaba alınıp, yaklaşık 20° C'ye kadar soğuması beklenmiştir. Soğuma işleminden sonra hazırlanan SBF, saf su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır.

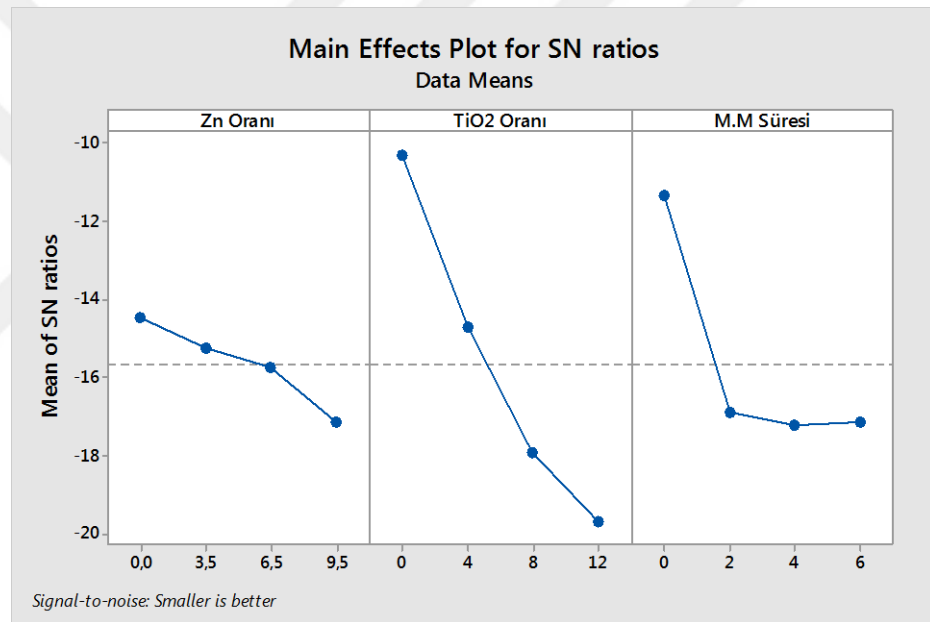


## 4. BULGULAR

### 4.1. Yoğunluk ve Porozite

Deney formüllerine göre hazırlanan numunelerde yapılan yoğunluk ölçüm, teorik yoğunluk hesap ve % porozite oranı sonuçları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Teorik yoğunluk hesaplanırken Mg için 1,74 g/cm<sup>3</sup>, Zn için 7,133 g/cm<sup>3</sup> ve TiO<sub>2</sub> için 3,9 g/cm<sup>3</sup> değerleri alınmıştır. Bu değerler tozların tedarik edildiği SIGMA ALDRICH ve MERCK firmalarının hazırladığı analiz sertifikalarından alınmıştır.

Deney değişkenleri Zn oranı, TiO<sub>2</sub> oranı ve MA süresinin poroziteye göre değişimi Minitab 17 deney tasarım programına girilerek belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Faktörlerin poroziteye göre değişimi.

Faktörler arasındaki önem sıralaması yine Minitab 17 programı ile belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Faktörlerin porozite için etki sıralaması

Level	Zn Oranı (%)	TiO <sub>2</sub> Oranı (%)	M.M Süresi
1	-14,47	-10,28	-11,33
2	-15,24	-14,72	-16,9
3	-15,74	-17,9	-17,23
4	-17,16	-19,71	-17,15
Delta	2,69	9,43	5,9
Rank	3	1	2

Tablo 4.2. incelendiğinde en düşük porozite oranının %1,72 ile 1. toz karışımına, en yüksek porozite oranının ise %11,48 ile 15. toz karışımı ait olduğu görülmektedir.

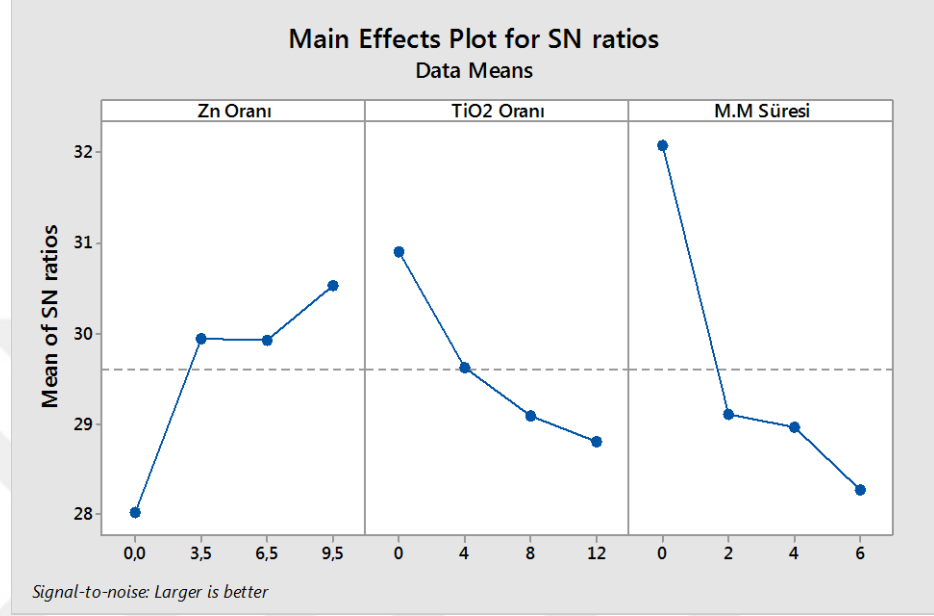
Tablo 4.2. Ölçülen numune yoğunlukları, teorik yoğunluklar ve porozite oranı.

		ÇAP (mm)	YÜKSEKLİK (mm)	AĞIRLIK (gr)	Ö. YOĞUNLUK (gr/cm <sup>3</sup> )	ORT. Ö. YOĞUNLUK (gr/cm <sup>3</sup> )	TEORİK YOĞUNLUK (gr/cm <sup>3</sup> )	POROZİTE (%)
1. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,04	8,084	1,0965	1,7133	1,7101	1,74	1,72%
	2. ÖLÇÜM	10,041	8,122	1,0956	1,7035			
	3. ÖLÇÜM	10,04	8,105	1,0996	1,7137			
2. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,045	8,363	1,1148	1,6821	1,6838	1,7794	5,37%
	2. ÖLÇÜM	10,048	8,358	1,1161	1,6840			
	3. ÖLÇÜM	10,044	8,355	1,1157	1,6854			
3. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,042	8,567	1,1414	1,6822	1,6789	1,8207	7,79%
	2. ÖLÇÜM	10,047	8,569	1,1377	1,6747			
	3. ÖLÇÜM	10,04	8,558	1,1381	1,6798			
4. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,058	8,879	1,1709	1,6597	1,6610	1,8639	10,89%
	2. ÖLÇÜM	10,06	8,881	1,1736	1,6625			
	3. ÖLÇÜM	10,059	8,864	1,1698	1,6607			
5. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,051	8,2	1,1175	1,7176	1,7241	1,7873	3,53%
	2. ÖLÇÜM	10,046	8,2	1,124	1,7293			
	3. ÖLÇÜM	10,047	8,188	1,1201	1,7255			
6. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,052	8,175	1,1481	1,7697	1,7684	1,8289	3,31%
	2. ÖLÇÜM	10,051	8,208	1,1493	1,7648			
	3. ÖLÇÜM	10,05	8,189	1,1502	1,7706			
7. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,048	8,659	1,1748	1,7110	1,7102	1,8725	8,67%
	2. ÖLÇÜM	10,049	8,667	1,1733	1,7069			
	3. ÖLÇÜM	10,042	8,641	1,1722	1,7128			
8. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,056	8,86	1,2004	1,7059	1,7069	1,9183	11,02%
	2. ÖLÇÜM	10,053	8,862	1,2	1,7060			
	3. ÖLÇÜM	10,054	8,838	1,199	1,7088			
9. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,045	8,198	1,1432	1,7596	1,7542	1,8299	4,13%
	2. ÖLÇÜM	10,042	8,226	1,1437	1,7555			
	3. ÖLÇÜM	10,051	8,233	1,1416	1,7476			
10. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,04	8,47	1,1753	1,7527	1,7558	1,8736	6,29%
	2. ÖLÇÜM	10,039	8,446	1,1748	1,7573			
	3. ÖLÇÜM	10,042	8,44	1,1747	1,7573			
11. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,053	8,312	1,2043	1,8254	1,8252	1,9194	4,91%
	2. ÖLÇÜM	10,053	8,338	1,2062	1,8225			
	3. ÖLÇÜM	10,052	8,317	1,2064	1,8278			
12. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,073	8,848	1,2313	1,7463	1,7504	1,9674	11,03%
	2. ÖLÇÜM	10,068	8,854	1,2358	1,7532			
	3. ÖLÇÜM	10,073	8,856	1,2362	1,7516			
13. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,058	8,267	1,1761	1,7905	1,7897	1,8746	4,53%
	2. ÖLÇÜM	10,045	8,239	1,1729	1,7964			
	3. ÖLÇÜM	10,059	8,293	1,1746	1,7823			
14. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,061	8,555	1,1987	1,7625	1,7693	1,9205	7,87%
	2. ÖLÇÜM	10,056	8,533	1,203	1,7751			
	3. ÖLÇÜM	10,062	8,532	1,201	1,7702			
15. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,12	8,801	1,2353	1,7450	1,7427	1,9686	11,48%
	2. ÖLÇÜM	10,118	8,832	1,2353	1,7395			
	3. ÖLÇÜM	10,122	8,798	1,2343	1,7435			
16. DENEY	1. ÖLÇÜM	10,067	8,438	1,2674	1,8871	1,8859	2,0192	6,60%
	2. ÖLÇÜM	10,067	8,442	1,2673	1,8860			
	3. ÖLÇÜM	10,067	8,446	1,2669	1,8845			

Yukarıdaki tablolardan anlaşılacağı gibi poroziteyi etkileyen birinci derece değişken 9,43 delta değeri ile TiO<sub>2</sub> oranı olmuştur. Poroziteyi olumsuz yönde en çok etkileyen seviye ise %12 TiO<sub>2</sub> katkısı olmuştur.

## 4.2. Mikro Sertlik Deneyi

Deney formüllerine ait mikrovickers sertlik ölçüm sonuçları Tablo 4.4.'te verilmiştir. Bu sonuçlar baz alınarak Minitab 17 deney tasarım programında deney değişkenlerinin mikro sertlik üzerinde etkisi değerlendirilmiştir.



Şekil 4.2. Faktörlerin mikro sertlik değerine göre değişimi

Faktörler arasındaki önem sıralaması yine Minitab 17 programı ile belirlenmiştir.

Tablo 4.3. Faktörlerin mikro sertlik için etki sıralaması

Level	Zn Oranı (%)	TiO2 Oranı (%)	M.M Süresi
1	28,02	30,92	32,09
2	29,95	29,63	29,1
3	29,93	29,09	28,97
4	30,53	28,8	28,27
<b>Delta</b>	2,51	2,11	3,83
<b>Rank</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>

Tablo 4.4. incelendiğinde en düşük sertlik değerinin 18 HV ile 4. toz karışımına, en yüksek sertlik değerinin ise 44 HV ile 16. toz karışımına ait olduğu görülmektedir. Saf Mg'dan üretilen 1. Deney numunesinin 33 HV sertlik değerine sahip olduğu göz önüne alındığında sertlik değerinin arttırıldığı görülmektedir.

Tablo 4.4. HV<sub>0,5</sub> için sertlik değerleri

			ORT. SERTLİK				ORT. SERTLİK
1. DENEY	1. ÖLÇÜM	33,1	33	9. DENEY	1. ÖLÇÜM	31,6	33
	2. ÖLÇÜM	34,9			2. ÖLÇÜM	34,3	
	3. ÖLÇÜM	32,4			3. ÖLÇÜM	31,9	
2. DENEY	1. ÖLÇÜM	26,6	27	10. DENEY	1. ÖLÇÜM	25,8	25
	2. ÖLÇÜM	25,3			2. ÖLÇÜM	26,3	
	3. ÖLÇÜM	28,1			3. ÖLÇÜM	23,8	
3. DENEY	1. ÖLÇÜM	22,7	25	11. DENEY	1. ÖLÇÜM	42,5	42
	2. ÖLÇÜM	26,6			2. ÖLÇÜM	40,4	
	3. ÖLÇÜM	25,4			3. ÖLÇÜM	42,3	
4. DENEY	1. ÖLÇÜM	18,3	18	12. DENEY	1. ÖLÇÜM	26,8	28
	2. ÖLÇÜM	17,5			2. ÖLÇÜM	30,1	
	3. ÖLÇÜM	17,2			3. ÖLÇÜM	28,5	
5. DENEY	1. ÖLÇÜM	35,1	35	13. DENEY	1. ÖLÇÜM	39,2	40
	2. ÖLÇÜM	34,7			2. ÖLÇÜM	44,6	
	3. ÖLÇÜM	34			3. ÖLÇÜM	36,9	
6. DENEY	1. ÖLÇÜM	39,9	43	14. DENEY	1. ÖLÇÜM	28,4	29
	2. ÖLÇÜM	45,1			2. ÖLÇÜM	29	
	3. ÖLÇÜM	44,1			3. ÖLÇÜM	30,8	
7. DENEY	1. ÖLÇÜM	24,5	25	15. DENEY	1. ÖLÇÜM	25,2	25
	2. ÖLÇÜM	24,2			2. ÖLÇÜM	24	
	3. ÖLÇÜM	25,6			3. ÖLÇÜM	26,3	
8. DENEY	1. ÖLÇÜM	28,5	26	16. DENEY	1. ÖLÇÜM	41,8	44
	2. ÖLÇÜM	25,9			2. ÖLÇÜM	44,5	
	3. ÖLÇÜM	24,5			3. ÖLÇÜM	44,2	

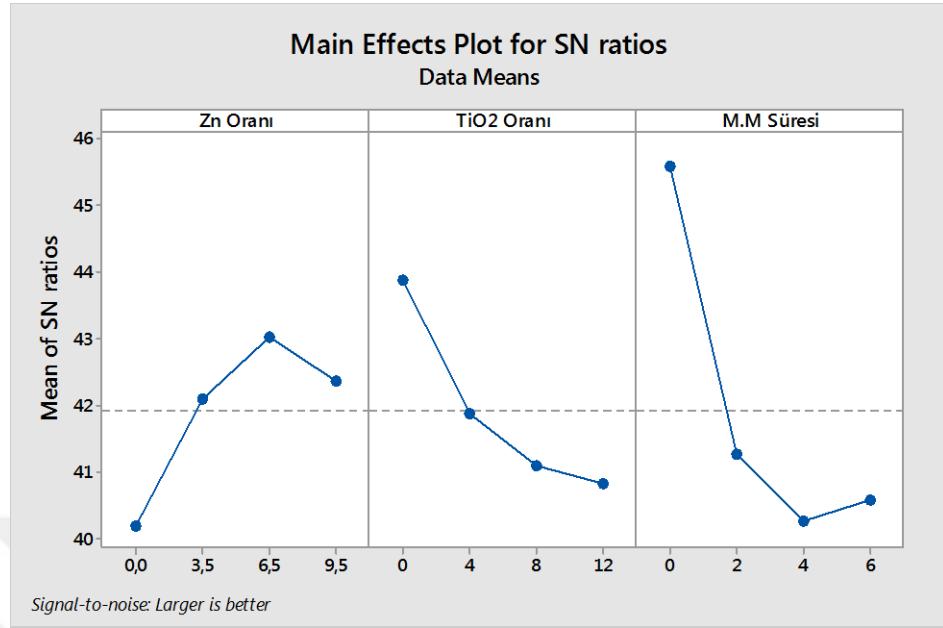
Yukarıdaki tablolardan anlaşılacağı gibi sertlik değerini etkileyen birinci derece faktör 3,83 delta değeri ile mekanik alaşımlama olmuştur. 0 (sıfır) saat alaşımlama yapılan numuneler en iyi sertlik değerlerini vermiştir. Bu sonuç mekanik alaşımlama işleminin mikro sertlik değerini olumsuz etkilediğini göstermektedir.

### 4.3. Basma Testi

Ortopedik implant malzemeleri kullanıldıkları bölgelerde çok fazla çekme kuvvetine maruz kalmazlar. Bunun yerine yük taşıma görevi üstlenirler. Bu nedenden dolayı bu çalışmada basma testi ile numunelerin maksimum basma dayanımı ölçülmüştür.

Deney formüllerine ait basma testi sonuçları Tablo 4.6.'da verilmiştir. Bu sonuçlar baz alınarak Minitab 17 deney tasarım programında deney

değişkenlerinin maksimum basma dayanımı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir



Şekil 4.3. Faktörlerin maksimum basma dayanımına göre değişimi

Faktörler arasındaki önem sıralaması yine Minitab 17 programı ile belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Faktörlerin maksimum basma dayanımı için etki sıralaması

Level	Zn Oranı (%)	TiO2 Oranı (%)	M.M Süresi
1	40,19	43,88	45,6
2	42,09	41,88	41,25
3	43,03	41,1	40,25
4	42,36	40,82	40,57
<b>Delta</b>	2,84	3,06	5,35
<b>Rank</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>

Tablo 4.6. incelendiğinde en yüksek maksimum basma dayanımı 217,59 MPa ile 6. toz karışımına, en düşük maksimum basma dayanımı ise 77,53 MPa ile 4. toz karışımına ait olduğu görülmektedir. Saf Mg'dan üretilen 1. Deney numunesinin 177,86 MPa maksimum basma dayanımına sahip olduğu göz önüne alındığında maksimum basma dayanımında artış sağlandığı görülmektedir. Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6. da 1., 4. ve 6. Deney formüllerine ait basma test sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.6. Maksimum basma dayanımları

<b>DENEY</b>	<b>Zn Oranı</b>	<b>TiO2 Oranı</b>	<b>M.A Süresi</b>	<b>Basma Dayanımı (MPa)</b>
<b>1</b>	0	0	0	<b>177,86</b>
<b>2</b>	0	4	2	<b>94,17</b>
<b>3</b>	0	8	4	<b>84,18</b>
<b>4</b>	0	12	6	<b>77,53</b>
<b>5</b>	3,5	0	2	<b>144,48</b>
<b>6</b>	3,5	4	0	<b>217,59</b>
<b>7</b>	3,5	8	6	<b>90,73</b>
<b>8</b>	3,5	12	4	<b>91,7</b>
<b>9</b>	6,5	0	4	<b>145,56</b>
<b>10</b>	6,5	4	6	<b>116,04</b>
<b>11</b>	6,5	8	0	<b>199,43</b>
<b>12</b>	6,5	12	2	<b>120,08</b>
<b>13</b>	9,5	0	6	<b>159,62</b>
<b>14</b>	9,5	4	4	<b>99,92</b>
<b>15</b>	9,5	8	2	<b>108,92</b>
<b>16</b>	9,5	12	0	<b>170,57</b>

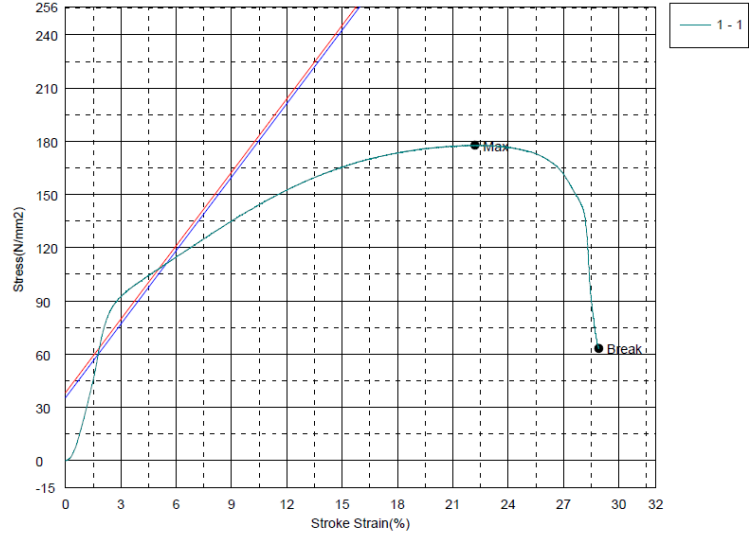
Yukarıdaki tablolardan anlaşılacağı gibi maksimum basma dayanımı değerini olumlu yönde etkilenen birinci derece faktör 5,35 delta değeri ile mekanik alaşımlama süresi olmuştur. 0 (sıfır) saat alaşımlama yapılan numuneler en iyi maksimum basma dayanımı değerlerini vermiştir.

Shape: Rod

	Diameter	Height
Units	mm	mm
1 - 1	10.0500	15.2600

Name	Max Force	Max Stress	Max Strain	Break Force	Break Stress
Units	N	N/mm2	%	N	N/mm2
1 - 1	14109.4	177.863	22.2018	5015.63	63.2271

Name	Break Strain	Elastic	YS1 Stress
Parameter		20, 120 N/mm2	0.2 %
Units	%	N/mm2	N/mm2
1 - 1	28.9187	1380.92	120.072



Comment

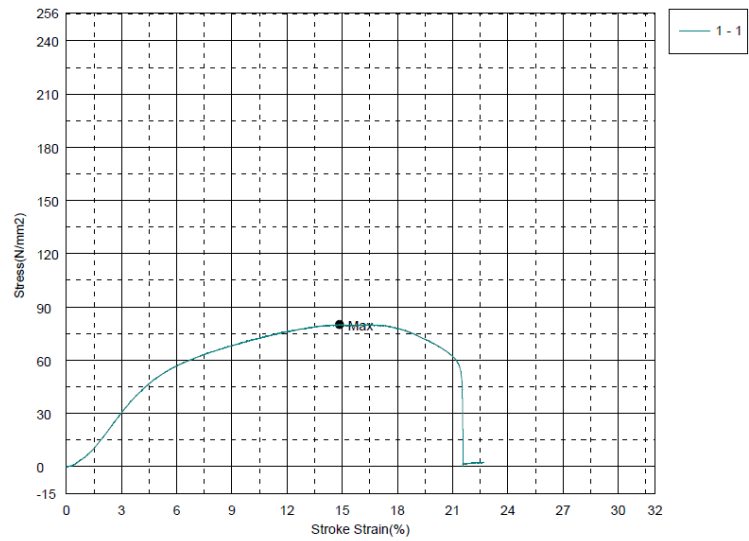
Şekil 4.4. 1. toz karışımına ait basma testi sonuçları

Shape: Rod

	Diameter	Height
Units	mm	mm
1 - 1	10.0500	16.6400

Name	Max Force	Max Stress	Max Strain	Break Force	Break Stress
Units	N	N/mm2	%	N	N/mm2
1 - 1	6356.25	80.1270	14.8498	--	--

Name	Break Strain	Elastic	YS1 Stress
Parameter		20, 120 N/mm2	0.2 %
Units	%	N/mm2	N/mm2
1 - 1	--	--	--



Comment

Şekil 4.5. 4. toz karışımına ait basma testi sonuçları

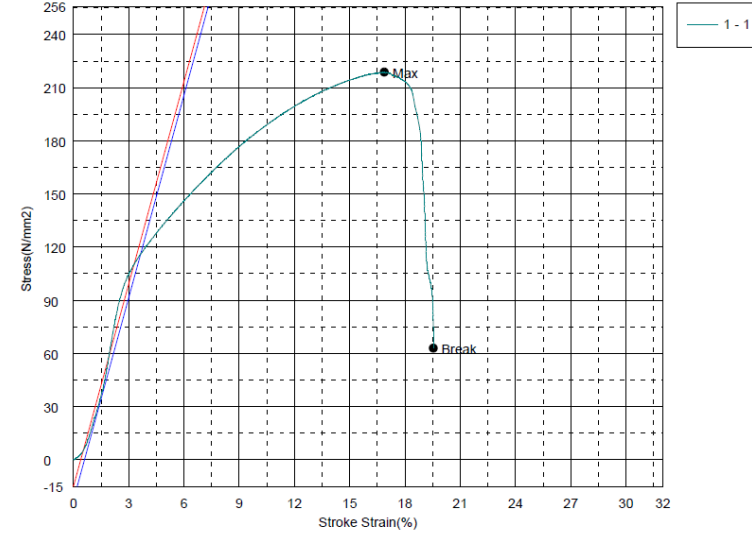


Shape: Rod

	Diameter	Height
Units	mm	mm
1 - 1	10.0700	15.4700

Name	Max Force	Max Stress	Max Strain	Break Force	Break Stress
Units	N	N/mm2	%	N	N/mm2
1 - 1	17428.1	218.828	16.8778	5018.75	63.0154

Name	Break Strain	Elastic	YS1 Stress
Parameter		20, 120 N/mm2	0.2 %
Units	%	N/mm2	N/mm2
1 - 1	19.5410	3810.10	120.067



Comment

Şekil 4.6. 6. toz karışımına ait basma testi sonuçları

#### 4.4. Daldırma Testi

Daldırma testiyle, hazırlanan numunelerin vücut içerisinde nasıl bir korozyon davranışı sergileyeceği değerlendirilmek istenmiştir. Bu test numunelerin  $37 \pm 1^\circ \text{C}$  sıcaklıkta sabit tutulup SBF çözeltisi içerisinde bekletilmesi ile yapılmıştır. Numunelerin korozyon miktarlarının hesaplanması ve içerisine koyulacağı SBF çözeltisi miktarı, ASTM G31-72 standardına göre belirlenmiştir. Bu standardın 8.9.2. maddesine göre kullanılacak minimum SBF miktarı 0,20 ml/mm<sup>2</sup> olmalıdır. Korozyon hızını hesaplama için 11.2. ve 11.2.1. maddelerde verilen formül ise;

$$\text{Korozyon Hızı} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (7)$$

Şeklinde dir. Burada K değeri  $8,76 \times 10^4$ , W (g) değeri korozyon sırasında kaybedilen kütle, A (cm<sup>2</sup>) numunenin SBF ile temas eden alanı, T (s) SBF ile temas süresi, D (g/cm<sup>3</sup>) numune yoğunluğudur.

Test için gerekli SBF miktarı her numune için ortalama minimum 85 ml olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada SBF miktarı olarak her numune için 100 ml

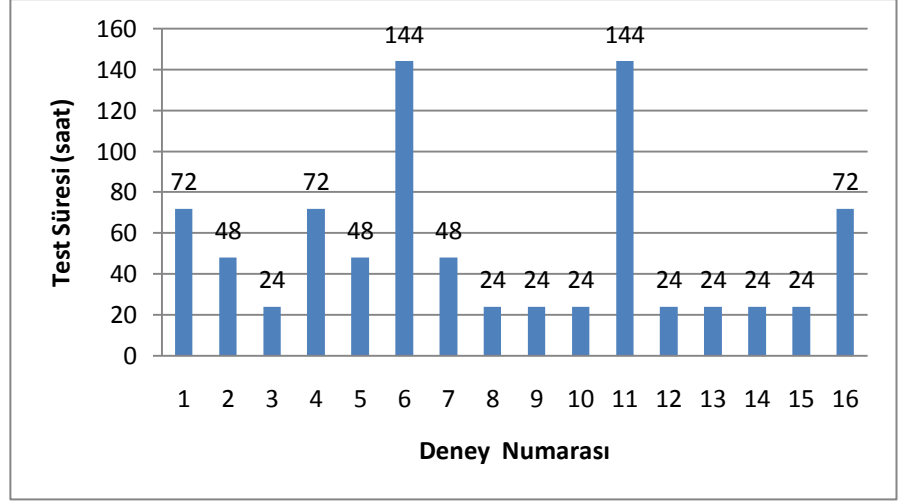
olarak kullanılmıştır. Tüm numuneler ayrı ayrı cam kaplara koyulup,  $37 \pm 1^\circ \text{C}$  sıcaklıkta SBF içerisinde bekletilmiştir. Numuneler SBF ile ilk temas ettiği andan itibaren baloncuk çıkışı gözlenmiştir. Bu baloncukların sebebinin kimyasal reaksiyon sonucu oluşan  $\text{H}_2$  gazı olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.7). Numuneler 24 – 144 saat aralığında bütünlüğünü kaybetmeye başlamıştır. Bazı numunelerin test sonrası görselleri Şekil 4.8. 'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Daldırma testi  $\text{H}_2$  gazı nedeniyle oluşan baloncuklar



Şekil 4.8. Daldırma testi sonrası numune görselleri



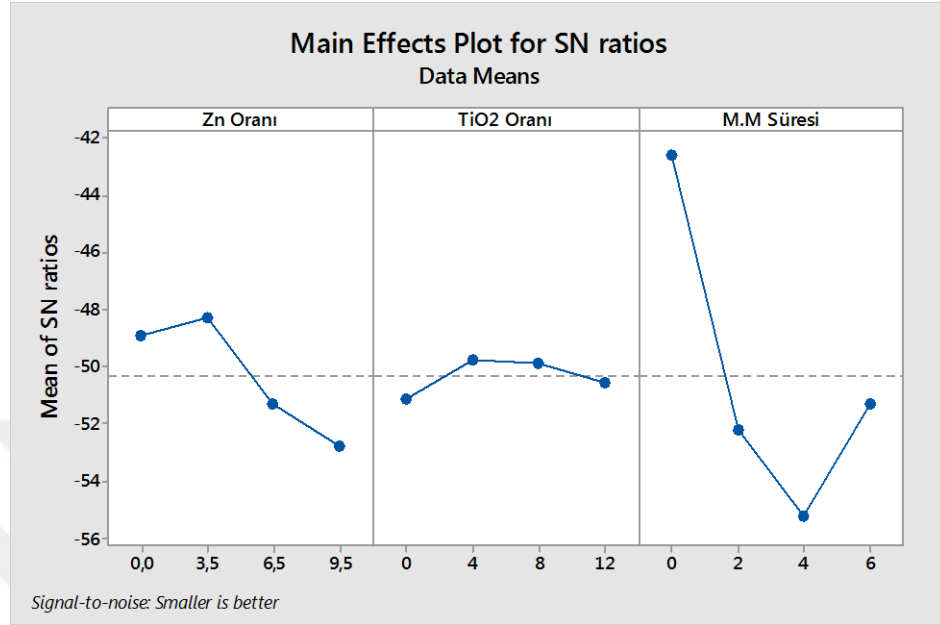
Şekil 4.9. Daldırma testi süreleri

Daldırma testi boyunca numunelerin pH değerleri de ölçülmüştür. pH değeri testin başlangıcından itibaren yükselmeye başlamıştır. Bunun sebebi olarak H<sub>2</sub> gazı oluşumunun SBF içerisindeki (H<sup>+</sup>) ve (OH<sup>-</sup>) dengesini bozması olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.7. Daldırma testi boyunca numunelerin pH değişimi

	SÜRE (Saat)	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
		Gün	Gün	Gün	Gün	Gün	Gün	Gün
		pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
1. DENEY	72	7,36	8,04	9,48	FAIL			
2. DENEY	48	7,34	9,45	FAIL				
3. DENEY	24	7,34	FAIL					
4. DENEY	72	7,35	8,29	9,06				
5. DENEY	48	7,35	8,15	FAIL				
6. DENEY	144	7,36	8,09	8,89	9,43	9,55	9,61	FAIL
7. DENEY	48	7,46	8,51	FAIL				
8. DENEY	24	7,4	FAIL					
9. DENEY	24	7,28	FAIL					
10. DENEY	24	7,28	FAIL					
11. DENEY	144	7,29	8,64	9,6	9,67	9,71	9,8	FAIL
12. DENEY	24	7,26	FAIL					
13. DENEY	24	7,25	FAIL					
14. DENEY	24	7,24	FAIL					
15. DENEY	24	7,24	FAIL					
16. DENEY	72	7,28	8,84	9,4	FAIL			

Deney formüllerine ait daldırma testi sonuçları Tablo 4.8.'de verilmiştir. Bu sonuçlar baz alınarak Minitab 17 deney tasarım programında deney değişkenlerinin daldırma testi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.



Şekil 4.10. Faktörlerin korozyon hızına göre dağılımı

Faktörler arasındaki önem sıralaması yine Minitab 17 programı ile belirlenmiştir.

Tablo 4.8. Faktörlerin korozyon hızı için etki sıraları

Level	Zn Oranı (%)	TiO2 Oranı (%)	M.M Süresi
1	-48,9	-51,14	-42,58
2	-48,31	-49,74	-52,21
3	-51,31	-49,87	-55,2
4	-52,81	-50,57	-51,32
<b>Delta</b>	4,5	1,39	12,62
<b>Rank</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>

Tablo 4.9. incelendiğinde en iyi korozyon hızının 95 mm/yıl değeri ile 6. toz karışımına, en kötü korozyon hızının 589 mm/yıl değeri ile 12. toz karışımına ait olduğu görülmektedir. Saf Mg'dan üretilen 1. Deney numunesinin 188 mm/yıl korozyon hızına sahip olduğu göz önüne alındığında 95 mm/yıl ile 6. toz karışımında ve 96 mm/yıl ile 11. toz karışımında iyileşme sağlandığı görülmektedir.

Tablo 4.9. Korozyon hızı değerleri (mm/yıl) ve numune ölçüleri

	Korozyon Oranı (mm/y)	Test sonrası ağırlık (g)	Kütle kaybı (g)	Ağırlık (g)	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Toplam Yüzey Alanı (cm <sup>2</sup> )
1. DENEY	188	0	1,0939	1,0939	10,04	8,13	4,15
2. DENEY	285	0	1,1096	1,1096	10,03	8,36	4,21
3. DENEY	576	0	1,1375	1,1375	10,04	8,58	4,29
4. DENEY	195	0	1,1649	1,1649	10,06	8,8	4,37
5. DENEY	281	0	1,1039	1,1039	10,03	8,16	4,15
6. DENEY	95	0	1,1484	1,1484	10,03	8,16	4,15
7. DENEY	291	0	1,167	1,167	10,03	8,56	4,28
8. DENEY	588	0	1,1976	1,1976	10,03	8,8	4,35
9. DENEY	565	0	1,1316	1,1316	10,03	8,2	4,16
10. DENEY	572	0	1,1594	1,1594	10,03	8,35	4,21
11. DENEY	96	0	1,2047	1,2047	10,04	8,27	4,19
12. DENEY	589	0	1,2324	1,2324	10,04	8,82	4,37
13. DENEY	566	0	1,1593	1,1593	10,06	8,19	4,18
14. DENEY	572	0	1,1852	1,1852	10,05	8,51	4,27
15. DENEY	585	0	1,2244	1,2244	10,11	8,74	4,38
16. DENEY	192	0	1,2644	1,2644	10,06	8,4	4,24

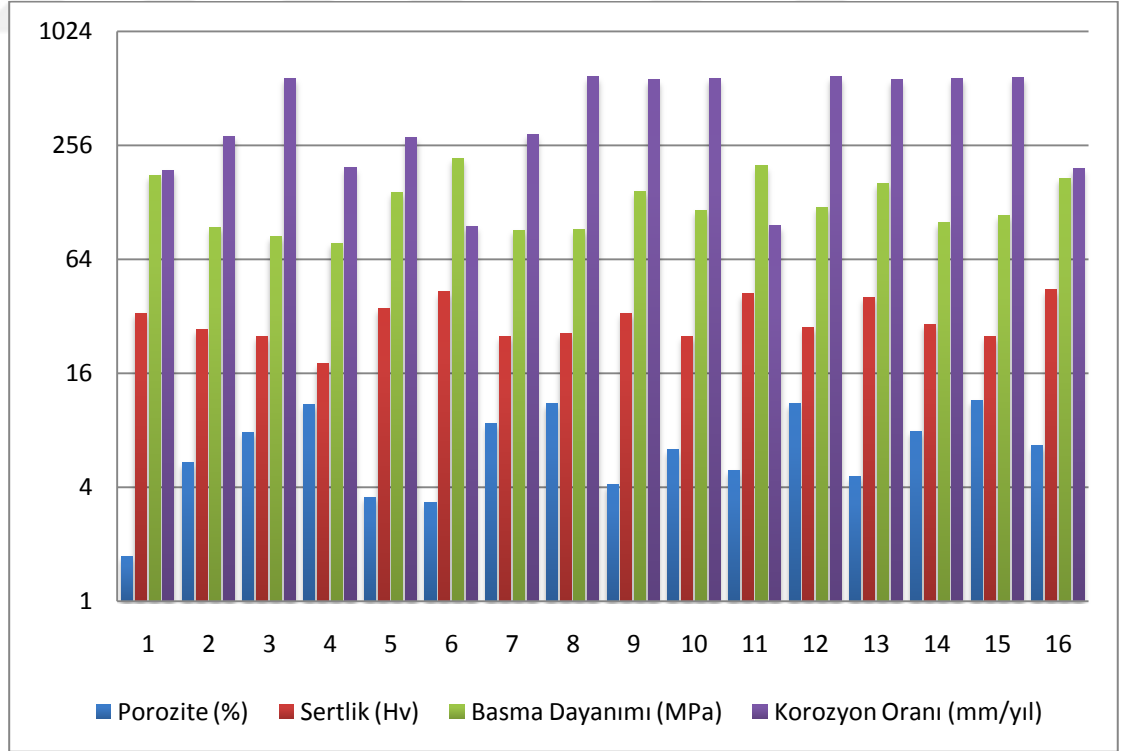
Yukarıdaki tablolardan anlaşılacağı gibi korozyon hızı değerini olumsuz yönde etkileyen birinci derece faktör 12,62 delta değeri ile mekanik alaşımlama süresi olmuştur. 4 (dört) saat alaşımlama yapılan numuneler en kötü korozyon hızı değerlerini vermiştir.

Elde edilen tüm test sonuçlarına göre Tablo 4.10. ve Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi 6 ve 11 nolu toz karışımlarının olumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. Her iki toz karışımı da mekanik alaşımlama yapılmamış saf Mg içeren 1 nolu toz karışımı ile karşılaştırıldığında sertlik, basma dayanımı ve

korozyon hızı açısından gelişme göstermiştir.

Tablo 4.10. Genel test sonuçları ve deney formülleri

DENEY	Zn Oranı	TiO2 Oranı	M.A Süresi	Porozite (%)	Sertlik (Hv0,5)	Basma Dayanımı (MPa)	Korozyon Oranı (mm/yıl)
1	0	0	0	1,72	33	177,86	188
2	0	4	2	5,37	27	94,17	285
3	0	8	4	7,79	25	84,18	576
4	0	12	6	10,89	18	77,53	195
5	3,5	0	2	3,53	35	144,48	281
6	3,5	4	0	3,31	43	217,59	95
7	3,5	8	6	8,67	25	90,73	291
8	3,5	12	4	11,02	26	91,7	588
9	6,5	0	4	4,13	33	145,56	565
10	6,5	4	6	6,29	25	116,04	572
11	6,5	8	0	4,91	42	199,43	96
12	6,5	12	2	11,03	28	120,08	589
13	9,5	0	6	4,53	40	159,62	566
14	9,5	4	4	7,87	29	99,92	572
15	9,5	8	2	11,48	25	108,92	585
16	9,5	12	0	6,6	44	170,57	192

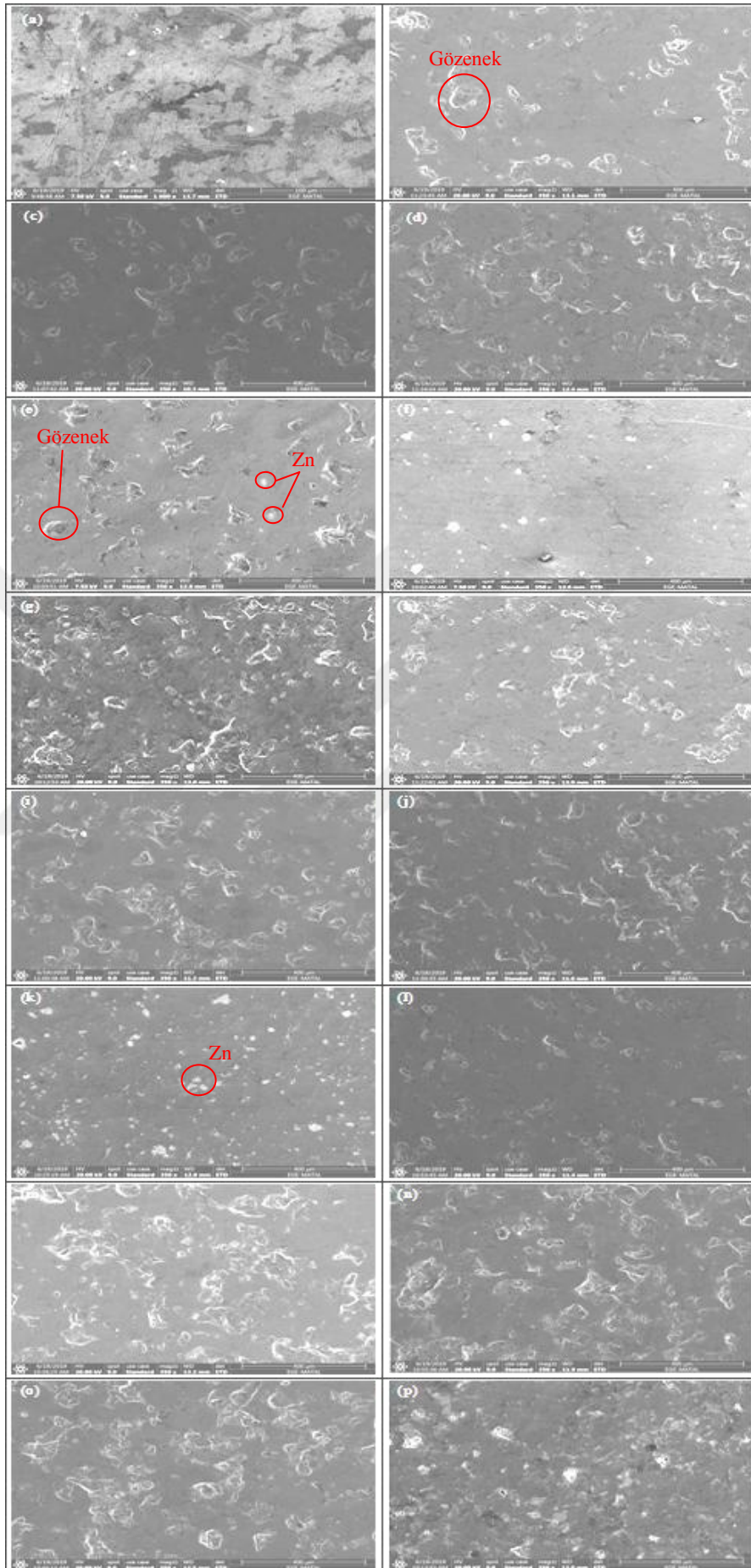


Şekil 4.11. Toz karışımlarının porozite, sertlik, basma dayanımı ve korozyon oranları.

#### 4.5. SEM ve XRD İnceleme

Şekil 4.12.'de sinterlenmiş numunelere ait yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. Porozitenin yüksek olduğu numunelerde oluşan gözenekler beyaz olarak görülmektedir. Zn parçaları ise gri renkte görülebilmektedir.  $\text{TiO}_2$ 'in belirlenmesi için Şekil 4.13'de yer alan EDS mapping sonuçları SEM görüntülerinden daha açıklayıcı olmaktadır.





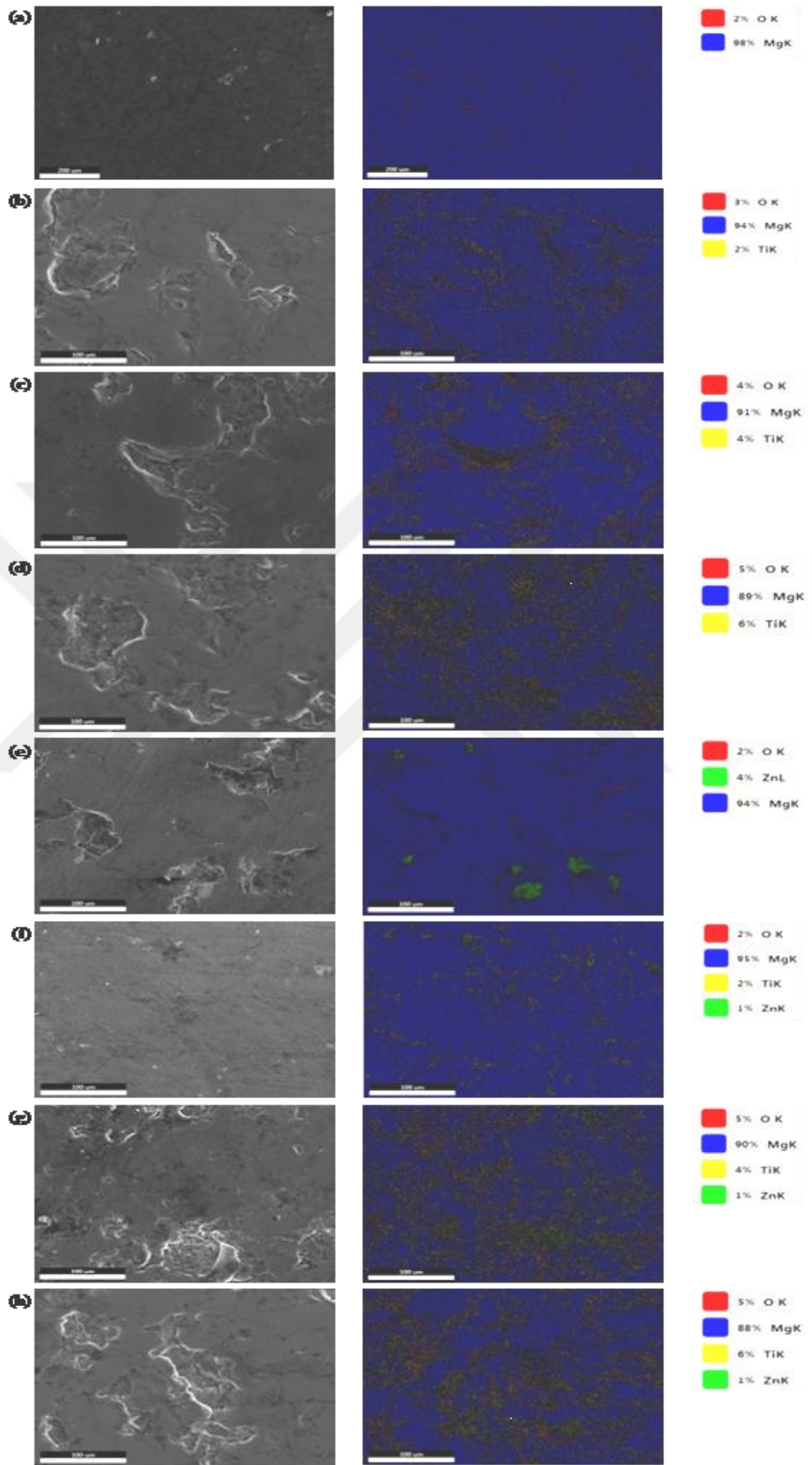


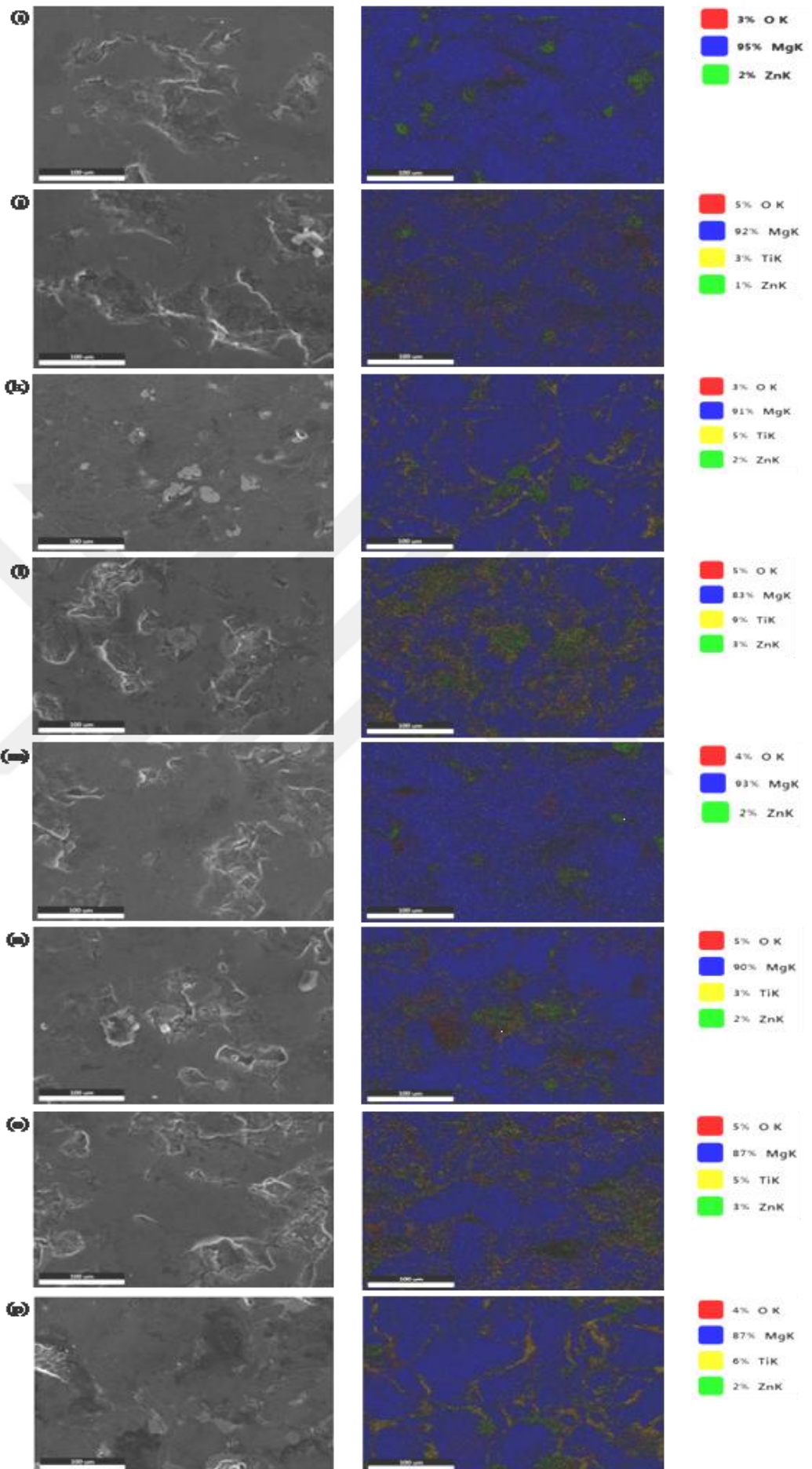
Şekil 4.12 Sinterlenmiş numunelere ait yüzey SEM görüntüleri a)1 nolu toz karışımı, b)2 nolu toz karışımı, c)3 nolu toz karışımı, d)4 nolu toz karışımı, e)5 nolu toz karışımı, f)6 nolu toz karışımı, g)7 nolu toz karışımı, h)8 nolu toz karışımı, i)9 nolu toz karışımı, j)10 nolu toz karışımı, k)11 nolu toz karışımı, l)12 nolu toz karışımı, m)13 nolu toz karışımı, n)14 nolu toz karışımı, o)15 nolu toz karışımı, p)16 nolu toz karışımı

Şekil 4.13 de numunelere ait EDS analizleri görülmektedir. Yüzeyde yer alan elementler mapping yöntemi ile belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda numuneleri oluşturan elementler dışında bir elemente rastlanmamıştır. Bu durum, üretim işlemleri sırasında numunelerin kontamine olmadığını göstermektedir. Yapılan çalışmanın insan vücudunda kullanılacak alternatif bir implant malzemesi üzerine olduğu göz önüne alındığında numunelerin kontamine olmaması oldukça önemlidir.

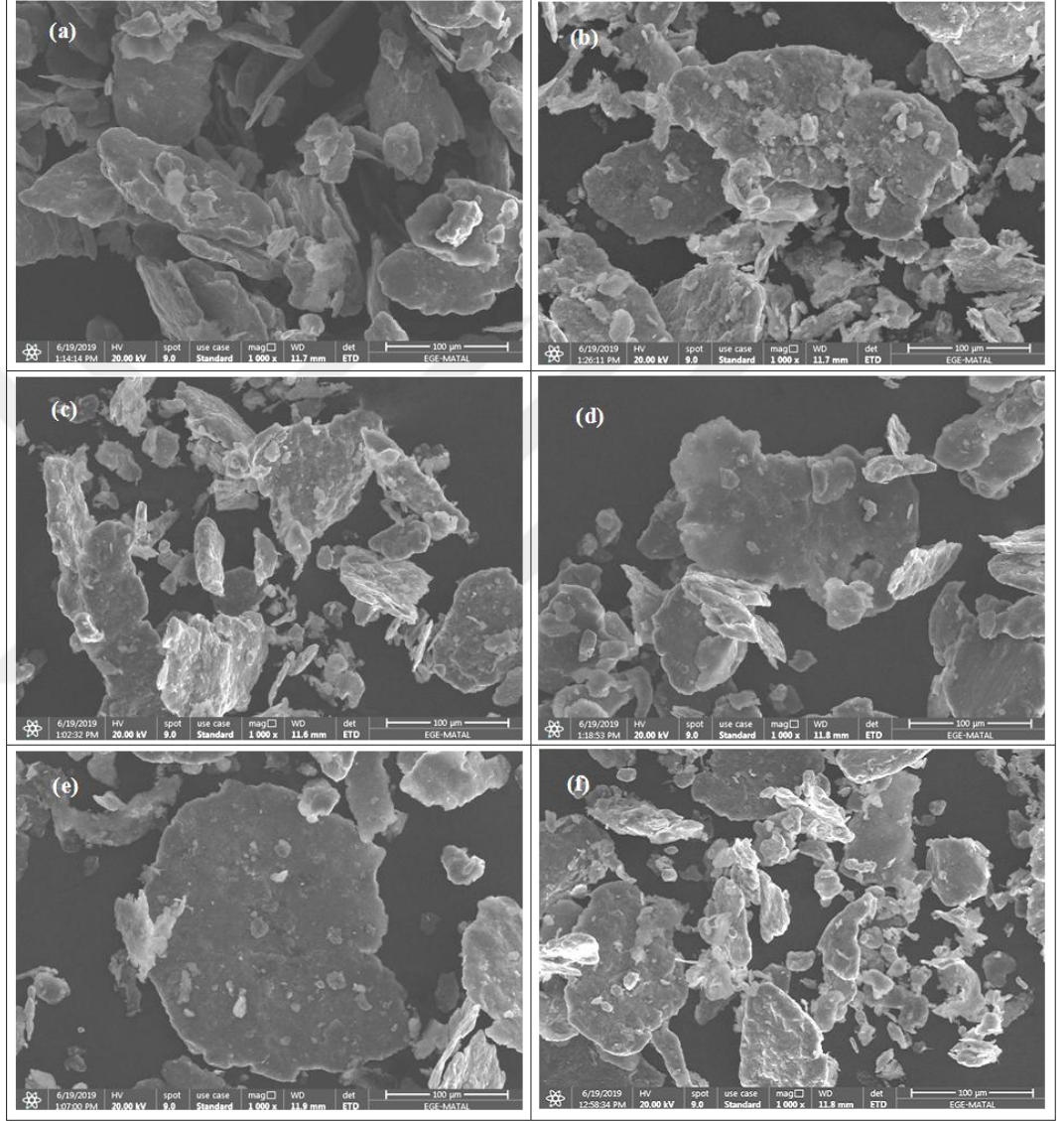
EDS analizinde oksijen kırmızı, magnezyum mavi, titanyum sarı ve çinko yeşil renk ile temsil edilmiştir. Görüntüler incelendiğinde Zn tanelerinin dairesele yakın yapıda olduğu ve Mg matris içinde dağıldığı görülmektedir. Titanyum ise ince uzun yapıda Mg matris içerisinde dağılmaktadır.

Şekil 4.14 2, 4, 6 saat öğütülmüş toz karışımlarının tane şekillerini göstermektedir. 2, 4 ve 6 saat mekanik alaşımlama işleminden geçirilen toz karışımları kaynak ile birbirine bağlanmış ve tekrar kırılmıştır. Bu proses sırasında ise oluşmasını istemediğimiz 100 mikrondan büyük boyutlu, keskin köşelere sahip, düz yüzeyli taneler olduğu görülmektedir. Uygulanan testler sonucunda da en mukavemetli deney formüllerinin mekanik alaşımlama işleminden geçirilmemiş numuneler olduğu belirlenmiştir. Alaşımlama işleminde oluşan bu istenmeyen tane yapıları numunelerin mukavemetini olumsuz etkilemiştir.





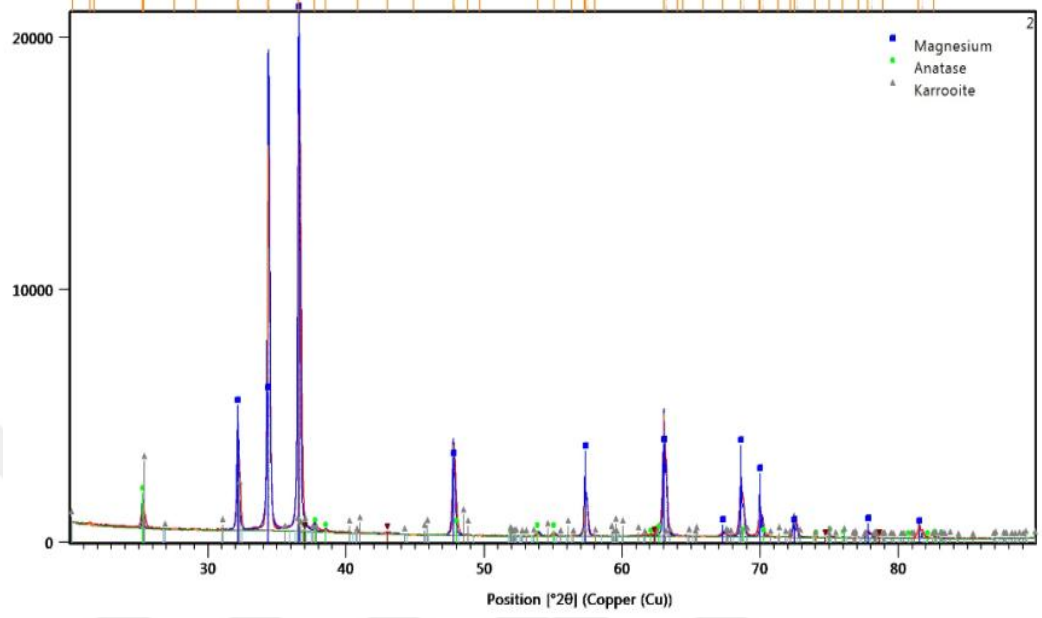
Şekil 4.13 Sinterlenmiş numunelere ait EDS analiz sonuçları a)1 nolu toz karışımı, b)2 nolu toz karışımı, c)3 nolu toz karışımı, d)4 nolu toz karışımı, e)5 nolu toz karışımı, f)6 nolu toz karışımı, g)7 nolu toz karışımı, h)8 nolu toz karışımı, i)9 nolu toz karışımı, j)10 nolu toz karışımı, k)11 nolu toz karışımı, l)12 nolu toz karışımı, m)13 nolu toz karışımı, n)14 nolu toz karışımı, o)15 nolu toz karışımı, p)16 nolu toz karışımı



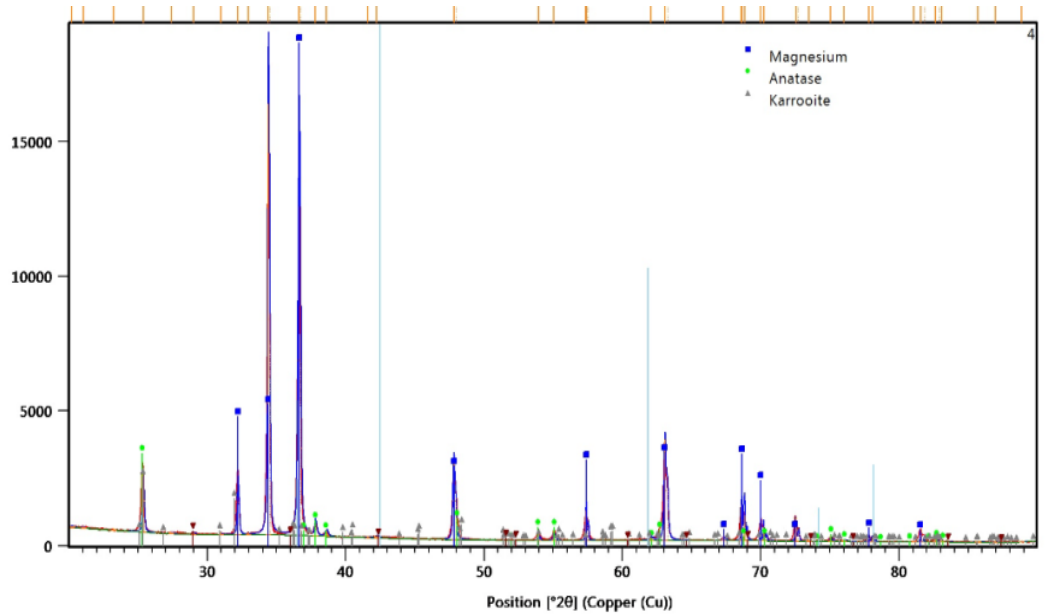
Şekil 4.14 Öğütülmüş tozlara ait SEM görüntüleri a)2 nolu toz karışımı, b)4 nolu toz karışımı, c)8 nolu toz karışımı, d)9 nolu toz karışımı, e)10 nolu toz karışımı, f)15 nolu toz karışımı.

XRD analizi için 2, 4 ve 6 saat mekanik alaşımlama işleminden geçirilmiş 2, 4, 8, 9 ve 10 nolu deney formüllerine ait toz karışımları seçilmiştir. Analiz sonucunda beklenildiği gibi elde edilen grafiklerde tepe noktalarını Mg, Anatase  $TiO_2$  ve Zn oluşturmaktadır. Bu yapılar ek olarak  $TiO_2$  in bulunduğu 2, 4, 8 ve 10 nolu formüllerde karrooite ( $MgO_5Ti_2$ ) oluşumu gözlenmiştir. Ağırlıkça % 6,5

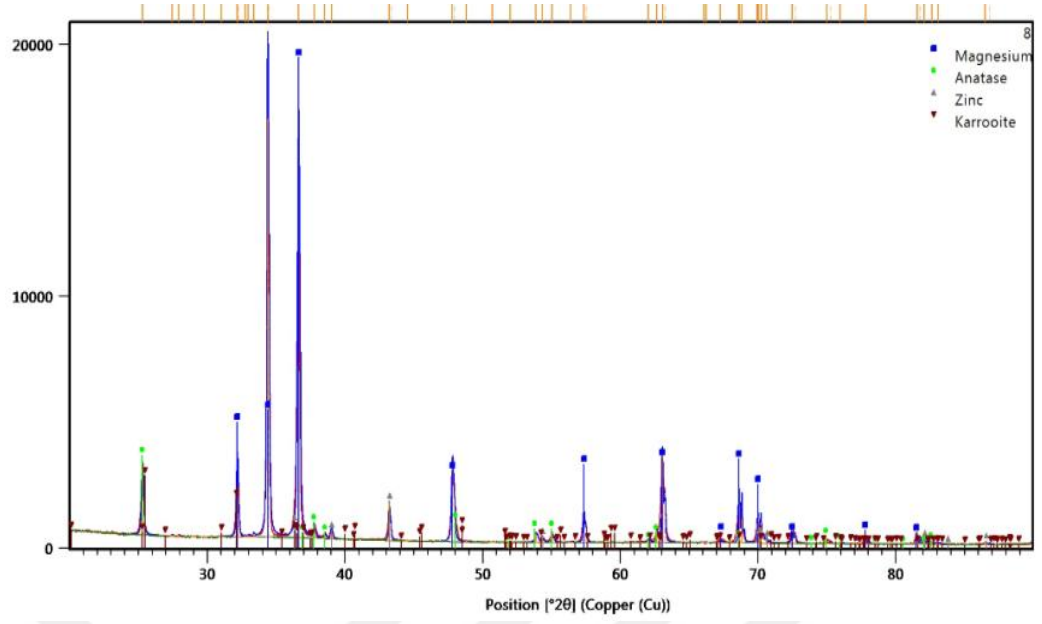
Zn içeren 9 ve 10 nolu toz karışımlarında az miktarda magnezyum çinko oksit oluşumu mevcuttur. Ayrıca 9 nolu toz karışımında az miktarda ZnO oluşumu da görülmüştür. Şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19 2, 4, 8, 9 ve 10 nolu toz karışımlarına ait XRD sonuçlarını göstermektedir.



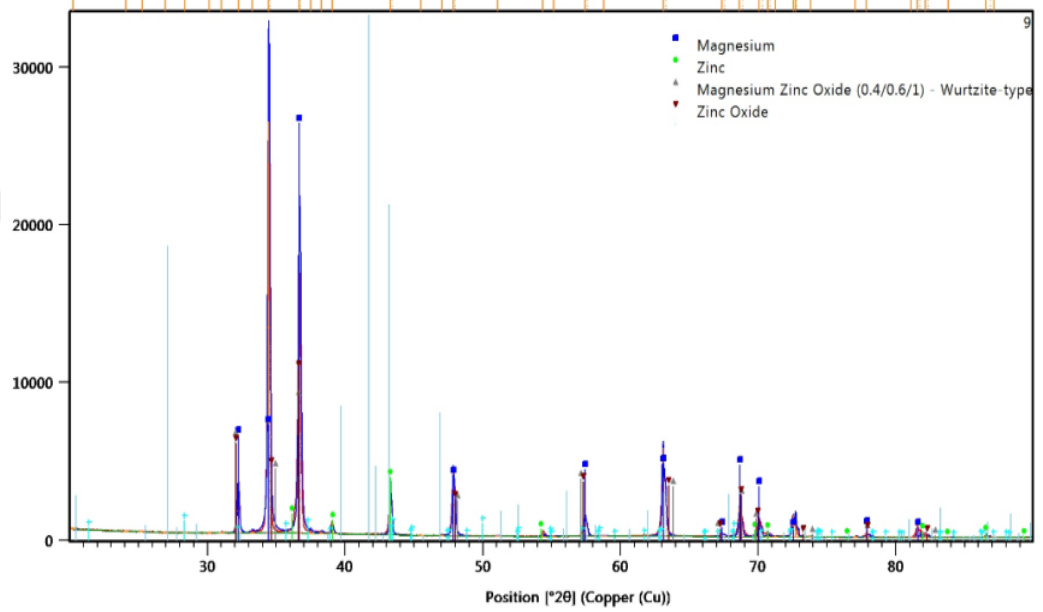
Şekil 4.15 2 nolu toz karışımı XRD sonucu



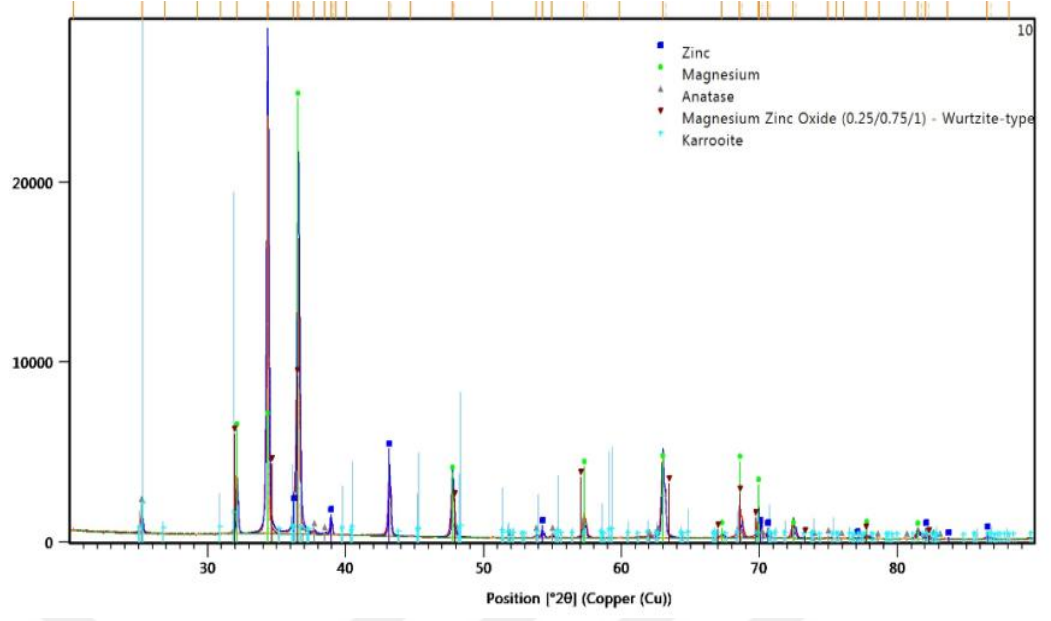
Şekil 4.16 4 nolu toz karışımı XRD sonucu



Şekil 4.17 8 nolu toz karışımı XRD sonucu



Şekil 4.18 9 nolu toz karışımı XRD sonucu



Şekil 4.19 10 nolu toz karışımı XRD sonucu

## 5. TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı biyobozunur implant malzemesi olarak kullanılan Mg elementinin toz metalurjisi ile üretilmesi; mekanik ve biyokorozyon özelliklerinin Zn ve TiO<sub>2</sub> katkılarıyla artırılmasıdır.

Bu çalışmada, farklı oranlarda Zn ve TiO<sub>2</sub> içeren numuneler, farklı sürelerde mekanik alaşımlama işleminden geçirilmiş ve klasik toz metalürjisi yoluyla, soğuk presleme ve sinterleme ile üretilmiştir. Üretilen bu kompozit numunelerin yoğunlukları ölçülüp, porozite oranına bakılmış, mikrovickers sertlik değerleri ölçülmüş ve basma testi ile maksimum basma dayanımı belirlenmiştir. Biyokorozyon testi için SBF çözeltisi içerisinde daldırma testi uygulanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda:

- Taguchi deney tasarımına göre hazırlanan 16 toz karışımı içerisinde en düşük porozite oranı %1,72 ile 1 nolu toz karışımına aittir. 1 nolu deney, referans olarak kullanılmış ve mekanik alaşımlama işleminden geçmemiş saf Mg'dan üretilmiştir. En yüksek porozite oranı ise %11,48 ile 15 nolu toz karışımına aittir. Bu formül 2 saat mekanik alaşımlama işleminden geçirilmiş, %9,5 Zn ve %8 TiO<sub>2</sub> içermektedir. Minitab 17 programı ile yapılan analiz sonucunda poroziteyi olumsuz etkileyen birinci derece faktör TiO<sub>2</sub> oranı olarak bulunmuştur. TiO<sub>2</sub>'in en yüksek oranda olduğu deney numuneleri en yüksek porozite oranlarını göstermektedir. Bunun sebebi TiO<sub>2</sub>'in sert bir seramik olduğu için ezilmeyip taneler arasında boşluk oluşturması olarak düşünülmektedir.
- Mikro sertlik ölçümünde en yüksek değer 44 HV ile 16 nolu toz karışımında, en düşük değer ise 18 HV ile 4 nolu toz karışımında görülmektedir. En düşük sertlik değerine sahip 4 nolu toz karışımı 6 saat mekanik alaşımlama işleminden geçirilmiş ve %12 TiO<sub>2</sub> içermektedir. Minitab 17 programı ile yapılan analiz sonucunda sertlik değerini en kötü etkileyen faktör TiO<sub>2</sub> oranı bulunmuş ve en kötü sonuçların %12 TiO<sub>2</sub> içeren numunelerde görüldüğü belirlenmiştir. Meenashisundaram ve ark. yapmış olduğu çalışmada hacimce %2,5'a kadar TiO<sub>2</sub> katkısının sertlik değerini arttırdığını belirtmiştir (Meenashisundaram et.al., 2014). Bu çalışmada ise sertlik değerini olumsuz etkilediği görülmektedir. Bunun sebebi yüksek TiO<sub>2</sub> içeren deney numunelerinin yüksek poroziteye sahip



olması olarak düşünülmektedir.

- Basma testinde en yüksek maksimum basma dayanımı 217,59 MPa ile 6 nolu toz karışımına, en düşük maksimum basma dayanımı ise 77,53 MPa ile 4 nolu toz karışımına aittir. Minitab 17 programında yapılan analiz sonucunda maksimum basma dayanımını etkileyen birinci faktör mekanik alaşımlama işlemidir. Mekanik alaşımlama işlemi yapılmayan formüller en iyi değerleri vermekte, alaşımlama işlemi süresi arttıkça basma dayanımı olumsuz etkilenmektedir.
- Biyokorozyon davranışının görülmesi için yapılan daldırma testi sonucunda en iyi korozyon hızı 95 mm/yıl ile 6 nolu toz karışımına, en kötü korozyon hızı ise 589 mm/yıl ile 12 nolu toz karışımına ait olduğu görülmüştür. 12 nolu toz karışımı 2 saat mekanik öğütülmüştür ve %12 TiO<sub>2</sub>; %6,5 Zn oranına sahiptir. Minitab 17 programı ile yapılan analiz sonucunda korozyon hızını birinci derece mekanik alaşımlama süresi etkilemektedir. 4 saat yapılan MA işlemi numuneleri en fazla olumsuz etkileyen faktör olmuştur.
- Tablo 4.7. SBF çözeltisinin her numune için başlangıç pH değerlerini ve zaman içerisindeki pH artışını göstermektedir. Burada görülen pH artışı H<sub>2</sub> gazının neden olduğu (H<sup>+</sup>) ve (OH<sup>-</sup>) dengesizliğinden kaynaklanmaktadır. 6 nolu ve 11 nolu numunelerde sırasıyla 3. gün ve 4. gün yapılan pH ölçümlerinde, pH değerinin 9,6 – 9,8 aralığında sabitlendiği görülmektedir. Bunun sebebinin korozyon sırasında oluşan kimyasal reaksiyonların bitmesi veya yavaşlaması olduğu düşünülmektedir. Ek olarak test başlangıcında görülen baloncuk çıkışının zamanla durma noktasına geldiği görülmüştür.
- Bütün test sonuçları göz önüne alındığında Tablo 4.10 da görüldüğü gibi 6 nolu (%3,5 Zn - %4 TiO<sub>2</sub> – 0 saat MA) ve 11 nolu (%6,5 Zn - %8 TiO<sub>2</sub> – 0 saat MA) deney formülleri saf Mg (1 nolu toz karışımı) ile karşılaştırıldığında umut vaat etmektedir. Her iki numune için dikkat çeken nokta MA işleminden geçmemiş olmalarıdır. Bu deney için MA işleminin, tozların sertliğini arttırdığı ve atmosfer kontrolünün yetersizliğinden dolayı tozların oksitlendiği; bu sebeple 400 MPa soğuk pres basıncının yeterli olmadığı düşünülmektedir. Ayrıca sertleşen tozlar presleme işleminde ezilmediği için poroziteyi arttırmış ve sinterleme

işleminde tanecikler arası bağların oluşumunu olumsuz etkilemiştir. Soğuk pres basıncı artırılıp, sinterleme sıcaklığı yükseltirse daha iyi korozyon ve mekanik özellikler elde edilebileceği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abidin, N.I.Z., Atrens, A.D., Martin, D., Atrens, A.**, 2011. Corrosion of high purity Mg, Mg<sub>2</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn, ZE41 and AZ91 in Hank's solution at 37°C. *Corros. Sci.* 53, 3542–3556 pp.
- Akgün, S., Şahin, S., Ukzut, M., ve Köksal, S.**, 2004, T/M Yöntemi ile Üretilmiş Al Esaslı SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Takviyeli Kompozitlerin Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, 10.Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 443-444.
- Akyıldız, E.**, 2014, Ticari Hidroksiapatit Esaslı Üç Bileşenli Kompozit Biyomalzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 77s (yayımlanmamış).
- Alvarez-Lopez, M., Pereda, M.D., del Valle, J.A., Fernandez-Lorenzo, M., Garcia-Alonso, M.C., Ruano, O.A., Escudero, M.L.**, 2010, Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids, *Acta Biomater.* 6:1763–1771 pp.
- Aydın, D.S., Bayindir, Z., Pekguleryuz, M.O.**, 2013, The effect of strontium (Sr) on the ignition temperature of magnesium (Mg): a look at the pre-ignition stage of Mg-6 wt % Sr, *J. Mater. Sci.*, 48:8117–8132 pp.
- Bakhsheshi-Rad, H.R., Idris, M.H., Abdul-Kadir, M.R., Ourdjini, A., Medraj, M., Daroonparvar, M., Hamzah, E.**, 2014, Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg-Ca-Mn-Zn alloys compared with binary Mg-Ca alloys, *Mater. Des.*, 53:283–292 pp.
- Ben-Hamu, G., Eliezer, D., Shin, K.S.**, 2008, The role of Mg<sub>2</sub>Si on the corrosion behavior of wrought Mg-Zn-Mn alloy, *Intermetallics*, 16:860–867 pp.
- Benjamin, J.S.**, 1992, Mechanical alloying - history and future potential, *Advances in Powder Metallurgy* 7:155-168 pp.
- Blake, A.H., Caceres, C.H.**, 2005, Solid solution effects on the tensile behaviour of concentrated Mg-Zn alloys, *Magnes. Technol.* 2005, 403–407 pp.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Brandão-Neto, J., Mendonça, S.V., Bloise, B.B., Castro, W., A. V. B.**, 1995, The essential role of zinc in growth, *Nutr. Res.*, 15:335–358 pp.
- Brar, H.S., Wong, J., Manuel, M.V.**, 2012, Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg-Sr and Mg-Zn-Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials, *J. Mech. Behav. Biomed.*, 7:87–95 pp.
- Cai, S.H., Lei, T., Li, N.F., Feng, F.F.**, 2012, Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys, *Mat. Sci. Eng. C.-Mater.*, 32:2570–2577 pp.
- Chang, J.W., Guo, X.W., He, S.M., Fu, P.H., Peng, L.M., Ding, W.J.**, 2008, Investigation of the corrosion for Mg-xGd-3Y-0.4Zr (x=6,8,10,12 wt%) alloys in a peak-aged condition, *Corros. Sci.*, 50:166–177 pp.
- Chen, J.Y., Chen, X.B., Li, J.L., Tang, B., Birbilis, H. and Wang, X.**, 2014, Electrospayed PLGA smart containers for active anti-corrosion coating on magnesium alloy AMLite, *Journal of Materials Chemistry A*, 2:5738-5743 pp.
- Chen, H.M., Kang, S.B., Yu, H.S., Cho, J., Kim, H.W., Min, G.H.**, 2009, Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of twin roll cast and sequential warm rolled ZK60 alloy sheets, *J. Alloy Compd.*, 476:324–328 pp.
- Chen, X.H., Pan, F.S., Mao, J.J., Wang, J.F., Zhang, D.F., Tang, A.T., Peng, J.A.**, 2011, Effect of heat treatment on strain hardening of ZK60 Mg alloy, *Mater. Des.*, 32:1526–1530 pp.
- Chen, Y.G., Yan, J., Wang, Z.G., Yu, S., Wang, X.H., Yuan, Z.M., Zhang, X.N., Zhao, C.L., Zheng, Q.**, 2014a, In vitro and in vivo corrosion measurements of Mg-6Zn alloys in the bile., *Mat. Sci. Eng. C.-Mater.*, 42:116–123 pp.
- Chen, Y.J., Wang, Q.D., Lin, J.B., Liu, M.P., Hjelen, J., Roven, H.J.**, 2014a, Grain refinement of magnesium alloys processed by severe plastic deformation, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 24:3747–3754 pp.

- Chen, Y.J., Wang, Q.D., Roven, H.J., Karlsen, M., Yu, Y.D., Liu, M.P., Hjelen, J.,** 2008, Microstructure evolution in magnesium alloy AZ31 during cyclic extrusion compression, *J. Alloy Compd.*, 462:192–200.
- Chen, Y.J., Xu, Z.G., Smith, C., Sankar, J.,** 2014b, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta Biomater.*, 10:4561–4573 pp.
- Chen, Z.T., Mao, X.L., Tan, L.L., Friis, T., Wu, C.T., Crawford, R., Xiao, Y.,** 2014d, Osteoimmunomodulatory properties of magnesium scaffolds coated with beta-tricalcium phosphate, *Biomaterials*, 35:8553–8565 pp.
- Cheng, M.Q., Wahafu, T.E.H.J., Jiang, G.F., Liu, W., Qiao, Y.Q., Peng, X.C., Cheng, T., Zhang, X.L., He, G., Liu, X.Y.,** 2016, A novel open-porous magnesium scaffold with controllable microstructures and properties for bone regeneration, *Sci. Rep.-Uk.*, 6:24134 pp.
- Choudhary, L., Singh Raman, R.K.,** 2015, Mechanical integrity of magnesium alloys for biomedical applications. *Surf. Modif. Magnes. its Alloy, Biomed. Appl.: Biol. Interact., Mech. Prop. Test*, 179–204 pp.
- Cöcen, Ü. ve Önel, K.,** 1996, Metal Matrisli Kompozitler: Özellikleri ve Uygulamaları, *Metalurji Dergisi*, 20, 104:18-31
- Dahl, S.G., Allain, P., Marie, P.J., Mauras, Y., Boivin, G., Ammann, P., Tsouderos, Y., Delmas, P.D., Christiansen, C.,** 2001, Incorporation and distribution of strontium in bone, *Bone*, 28:446–453 pp.
- Ding, Y., Wen, C., Hodgson, P., Li, Y.C.,** 2014, Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review, *J. Mater. Chem. B*, 2:1912–1933 pp.
- Dobatkin, S.V., Rokhlin, L.L., Lukyanova, E.A., Murashkin, M.Y., Dobatkina, T.V., Tabachkova, N.Y.,** 2016, Structure and mechanical properties of the Mg-Y-Gd-Zr alloy after high pressure torsion, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 667:217–223 pp.
- Dumitru, F.D., Deák, G., Higuera-Cobos, O.F., Cabrera-Marrero, J.M.,** 2016, Effect of severe plastic deformation on an extruded ZK60

magnesium alloy, (MRS Proceedings). Cambridge University Press, 1818 pp.

**Dattaa, M.K., Chou, D.T., Honga, D., Saha, P., Chung, S.J., Lee, B., Sirinterlikci, A., Ramanathan, M., Roy, A. and Kumta, P.N.,** 2011, Structure and thermal stability of biodegradable Mg-Zn-Ca based amorphous alloys synthesized by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering B*, 176:1637-1643 pp.

**El-Eskandarany, M.S.,** 2010, Mechanical alloying, for fabrications of advanced engineering materials, William Andrew.

**Erbel, R., Di Mario, C., Bartunek, J., Bonnier, J., de Bruyne, B., Eberli, F.R., Erne, P., Haude, M., Heublein, B., Horrigan, M., Ilsley, C., Bose, D., Koolen, J., Luscher, T.F., Weissman, N., Waksman, R.,** 2007, Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial, *Lancet*, 369:1869–1875 pp.

**Erdmann, N., Angrisani, N., Reifenrath, J., Lucas, A., Thorey, F., Bormann, D., Meyer-Lindenberg, A.,** 2011, Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0.8 alloy screws: a comparative in vivo study in rabbits, *Acta Biomater.*, 7:1421–1428 pp.

**Fereshteh-Saniee, F., Fakhar, N., Karami, F., Mahmudi, R.,** 2016, Superior ductility and strength enhancement of ZK60 magnesium sheets processed by a combination of repeated upsetting and forward extrusion, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 673:450–457 pp.

**Feyerabend, F., Fischer, J., Holtz, J., Witte, F., Willumeit, R., Drucker, H., Vogt, C., Hort, N.,** 2010, Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines, *Acta Biomater.*, 6:1834–1842 pp.

**German, M. R.,** 2007, Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Türkiye Toz metalurjisi Derneği, Ankara, 574 s.

**Ghali, E.,** 2010, Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing, John Wiley & Sons.

- Ghali, E., Dietzel, W. and Kainer, K.U.**, 2004, General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review, *J. Mater. Eng. Perform.*, 13:7–23 pp.
- Gil-Santos, A., Marco, I., Moelans, N., Hort, N., Van der Biest, O.**, 2017, Microstructure and degradation performance of biodegradable Mg-Si-Sr implant alloys, *Mat. Sci. Eng. C-Mater.*, 71:25–34 pp.
- Gu, X.N., Xie, X.H., Li, N., Zheng, Y.F., Qin, L.**, 2012, In vitro and in vivo studies on a Mg-Sr binary alloy system developed as a new kind of biodegradable metal, *Acta Biomater.*, 8:2360–2374 pp.
- Gu, X.N., Zhou, W.R., Zheng, Y.F., Cheng, Y., Wei, S.C., Zhong, S.P., Xi, T.F., Chen, L.J.**, 2010, Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys - AZ91D and WE43 - In simulated body fluid, *Acta Biomater.*, 6:4605–4613 pp.
- Guan, S.K., Ren, Z.W., Gao, J.H., Sun, Y.F., Zhu, S.J., Wang, L.G.**, 2012, In Vitro degradation of Ultrafine Grained Mg-Zn-Ca Alloy by High-Pressure Torsion in Simulated Body Fluid, *Mater. Sci. Forum* 706–709, 504–509 pp.
- Gzyl, M., Rosochowski, A., Boczkal, S., Olejnik, L.**, 2015, The role of microstructure and texture in controlling mechanical properties of AZ31B magnesium alloy processed by I-ECAP, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 638:20–29 pp.
- Hänzi, A.C., S.A.S, Uggowitzer, P.J.**, 2009, Design strategy for new biodegradable Mg-YZn alloys for medical applications, *Int. J. Mater. Res.*, 100:1127–1136 pp.
- Harandi, S.E., Hasbullah Idris, M., Jafari, H.**, 2011, Effect of forging process on microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg-1Ca alloy, *Mater. Des.*, 32:2596–2603 pp.
- He, X., Chen, J.H., Yan, H.G., Su, B., Zhang, G.H., Miao, C.M.**, 2013, Effects of minor Sr addition on microstructure and mechanical properties of the as-cast Mg-4.5Zn-4.5Sn-2Al-based alloy system, *J. Alloy Compd.*, 579:39–44 pp.

- He, Y.H., Tao, H.R., Zhang, Y., Jiang, Y., Zhang, S.X., Zhao, C.L., Li, J.N., Zhang, B.L., Song, Y., Zhang, X.N.,** 2009, Biocompatibility of bio-Mg-Zn alloy within bone with heart, liver, kidney and spleen, Chinese. Sci. Bull., 54:484–491 pp.
- Huan, Z.G., Leeftang, M.A., Zhou, J., Fratila-Apachitei, L.E., Duszczek, J.,** 2010, In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg-Zn-Zr alloys, J. Mater. Sci. -Mater. M., 21:2623–2635 pp.
- Hughes, A.N., Jordan, B.A.,** 1972, The mechanical properties of surgical bone screws and some aspects of insertion practice, Injury, 4:25–38 pp.
- Huse, E.,** 1878, A new ligature., Chic. Med. J. Exam, 172 pp.
- Itoh, M., Inoue, K., Hirayama, N., Sugimoto, M., and Seguchi, T.,** 2002, Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer. Journal of materials science, 37 (17), 3795-3801.
- Işık, E.,** 2014, SiC takviyeli Al-12Si matrisli kompozitin toz metalurjisi yöntemiyle üretimi ve aşınma davranışının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s (yayımlanmamış).
- Jung, J.Y., Kwon, S.J., Han, H.S., Lee, J.Y., Ahn, G.P., Yang, S.G., Cho, S.Y., Cha, P.R., Kim, Y.C., Seok, H.K.,** 2012, In vivo corrosion mechanism by elemental interdiffusion of biodegradable Mg-Ca alloy, J. Biomed. Mater. Res. B, 100:2251–2260 pp.
- Kalb, H., Rzany, A., Hensel, B.,** 2012, Impact of microgalvanic corrosion on the degradation morphology of WE43 and pure magnesium under exposure to simulated body fluid, Corros. Sci., 57:122–13 pp.
- Kalemtaş, A.,** 2014, ‘‘Metal matrisli Kompozitlere Genel Bir Bakış’’, Putech ve Composites Dergisi, 13:18-30s.
- Kandpal, B.C., Kumar, J. and Singh, H.,** 2014, Production Technologies of Metal Matrix Composite: A review, *International journal of Research in Mechanical Engineering and Technology*, 4(6):2249-5762 pp.
- Kang, J., Han, J.K., Yang, H.M., Park, K.W., Kang, H.J., Koo, B.K., Kim, H.S.,** 2017, Bioresorbable Vascular Scaffolds-Are We Facing a Time of Crisis or One of Breakthrough?, Circ. J., 81:1065–1074 pp.



- Kannan, M.B.**, 2010, Influence of microstructure on the in-vitro degradation behaviour of magnesium alloys, *Mater. Lett.*, 64:739–742 pp.
- Kaya, A.İ.**, 1995, Atık Kâğıtlardan Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora tezi), Isparta, 239p.
- Krishna, B.V., Xue, W., Bose, S. and Bandyopadhyay, A.**, 2008, Engineered porous metals for implants, *JOM*, 60:45-48 pp.
- Kubasek, J., Vojtech, D.**, 2013, Structural characteristics and corrosion behavior of biodegradable Mg-Zn, Mg-Zn-Gd alloys, *J. Mater. Sci. -Mater. M.*, 24:1615–1626 pp.
- Kubasek, J., Vojtech, D., Pospisilova, I.**, 2012, Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-Zn alloy castings, *Kov. Mater.*, 50:415–424 pp.
- Kulyasova, O.B., Islamgaliev, R.K., Zhao, Y.H., Valiev, R.Z.**, 2015, Enhancement of the Mechanical Properties of an Mg-Zn-Ca Alloy Using High-Pressure Torsion, *Adv. Eng. Mater.*, 17:1738–1741 pp.
- Landi, E., Sprio, S., Sandri, M., Celotti, G., Tampieri, A.**, 2008, Development of Sr and CO<sub>3</sub> co-substituted hydroxyapatites for biomedical applications, *Acta Biomater.*, 4:656–663 pp.
- Lhotka, C., Szekeres, T., Steffan, I., Zhuber, K. and Zweymüller, K.**, 2003, Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements, *Journal of Orthopaedic Research*, 21:189-195 pp.
- Li, M., Ren, L., Li, L.H., He, P., Lan, G.B., Zhang, Y., Yang, K.**, 2014a, Cytotoxic Effect on Osteosarcoma MG-63 Cells by Degradation of Magnesium, *J. Mater. Sci. Technol.*, 30,:888–893 pp.
- Li, N., Zheng, Y.F.**, 2013, Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, *J. Mater. Sci. Technol.*, 29:489–502 pp.
- Li, Y., Liu, G.W., Zhai, Z.J., Liu, L.N., Li, H.W., Yang, K., Tan, L.L., Wan, P., Liu, X.Q., Ouyang, Z.X., Yu, Z.F., Tang, T.T., Zhu, Z.N., Qu, X.H., Dai, K.R.**, 2014b, Antibacterial properties of magnesium in vitro and in an

in vivo model of implant-associated methicillin-resistant staphylococcus aureus infection, *Antimicrob. Agents Ch.*, 58:7586–7591 pp.

**Li, Z.J., Gu, X.N., Lou, S.Q., Zheng, Y.F.**, 2008, The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, *Biomaterials*, 29:1329–1344 pp.

**Liao, Y., Chen, D., Niu, J., Zhang, J., Wang, Y.P., Zhu, Z.J., Yuan, G.Y., He, Y.H., Jiang, Y.**, 2013, In vitro degradation and mechanical properties of polyporous CaHPO<sub>4</sub>-coated Mg-Nd-Zn-Zr alloy as potential tissue engineering scaffold, *Mater. Lett.*, 100:306–308 pp.

**Lin, J.B., Wang, Q.D., Chen, Y.J., Liu, M.P., Roven, H.J.**, 2010, Microstructure and texture characteristics of ZK60 Mg alloy processed by cyclic extrusion and compression, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 20:2081–2085 pp.

**Liu, C., Fu, X.K., Pan, H.B., Wan, P., Wang, L., Tan, L.L., Wang, K.H., Zhao, Y., Yang, K., Chu, P.K.**, 2016, Biodegradable Mg-Cu alloys with enhanced osteogenesis, angiogenesis, and long-lasting antibacterial effects, *Sci. Rep. -Uk.*, 6:27374 pp.

**Liu, D.H., Guo, C.G., Chai, L.Q., Sherman, V.R., Qin, X.Q., Ding, Y.T., Meyers, M.A.**, 2015, Mechanical properties and corrosion resistance of hot extruded Mg-2.5Zn-1Ca alloy, *Mater. Sci. Eng. B-Solid*, 195:50–58 pp.

**Liu, L.J. and Schlesinger, M.**, 2009, Corrosion of magnesium and its alloys, *Corros. Sci.*, 51:1733–1737 pp.

**Lotfabadi, A.F., Bakhsheshi-Rad, H.R., Idris, M.H., Hamzah, E., Kasiri-Asgarani, M.**, 2016, The role of solution heat treatment on corrosion and mechanical behaviour of Mg-Zn biodegradable alloys, *Can. Metall. Quart.*, 55:53–64 pp.

**Lu, L.W., Liu, C.M., Zhao, J., Zeng, W.B., Wang, Z.C.**, 2015, Modification of grain refinement and texture in AZ31 Mg alloy by a new plastic deformation method, *J. Alloy Compd.*, 628:130–134 pp.

**Lukyanova, E.A., Martynenko, N.S., Shakhova, I., Belyakov, A.N., Rokhlin, L.L., Dobatkin, S.V., Estrin, Y.Z.**, 2016, Strengthening of age-hardenable

WE43 magnesium alloy processed by high pressure torsion, *Mater. Lett.*, 170:5–9 pp.

**Maier, P., Peters, R., Mendis, C., Muller, S., Hort, N.**, 2016, Influence of precipitation hardening in Mg-Y-Nd on mechanical and corrosion properties, *Jom. -Us.*, 68:1183–1190 pp.

**Mao, L., Shen, L., Chen, J., Wu, Y., Kwak, M., Lu, Y., Xue, Q., Pei, J., Zhang, L., Yuan, G.Y., Fan, R., Ge, J.B., Ding, W.J.**, 2015, Enhanced bioactivity of Mg-Nd-Zn-Zr alloy achieved with nanoscale MgF<sub>2</sub> surface for vascular stent application, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 7:5320–5330 pp.

**Mao, L., Shen, L., Niu, J., Zhang, J., Ding, W.J., Wu, Y., Fan, R., Yuan, G.Y.**, 2013, Nanophasic biodegradation enhances the durability and biocompatibility of magnesium alloys for the next-generation vascular stents, *Nanoscale*, 5: 9517–9522 pp.

**Marie, P.**, 2005, Strontium as therapy for osteoporosis, *Curr. Opin. Pharmacol.*, 5:633–636 pp.

**Marie, P.J.**, 2004, A novel mode of action optimizing bone formation and bone resorption, *Osteoporos. Int.*, 15:141-141 pp.

**Mazmanoglu, O.**, 2014, Surface Modification of Titanium Hard Tissue Implants By Magnesium Doping, MSc. Thesis, Molecular Biology Genetics and Biotechnology Department, 80p (unpublished)

**Mazur, A., Maier, J.A., Rock, E., Gueux, E., Nowacki, W., Rayssiguier, Y.**, 2007, Magnesium and the inflammatory response: potential physiopathological implications, *Arch. Biochem Biophys.*, 458:48–56 pp.

**Meenashisundaram, G.K., Nai, M.H., Almajid, A. and Gupta, M.**, 2014, Development of high performance Mg-TiO<sub>2</sub> nanocomposites targeting for biomedical / structural applications, *Materials and Design*, 65:104-114 pp.

**McCormack, B.A.O., Walsh, C.D., Wilson, S.P., Prendergast, P.J.**, 1998, A statistical analysis of microcrack accumulation in PMMA under fatigue loading: applications to orthopaedic implant fixation, *Int. J. Fatigue*, 20:581–593 pp.

- Middleton, J.C., Tipton, A.J.**, 2000, Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices, *Biomaterials*, 21:2335–2346 pp.
- Minárik, P., Král, R., Čížek, J., Chmelik, F.**, 2016a, Effect of different c / a ratio on the microstructure and mechanical properties in magnesium alloys processed by ECAP, *Acta Mater.*, 107:83–95 pp.
- Minárik, P., Král, R., Pešička, J., Danis, S., Janecek, M.**, 2016b, Microstructure characterization of LAE442 magnesium alloy processed by extrusion and ECAP, *Mater. Charact.*, 112:1–10 pp.
- Murugan, R. and Ramakrishna, S.**, 2005, Development of nanocomposites for bone grafting, *Composites Science and technology*, 65:2385-2406 pp.
- Myrissa, A., Braeuer, S., Martinelli, E., Willumeit-Romer, R., Goessler, W., Weinberg, A.M.**, 2017, Gadolinium accumulation in organs of Sprague–Dawley® rats after implantation of a biodegradable magnesium–gadolinium alloy, *Acta Biomater.*, 48:521–529 pp.
- Nagata, M., Lönnerdal, B.**, 2011, Role of zinc in cellular zinc trafficking and mineralization in a murine osteoblast-like cell line, *J. Nutr. Biochem.*, 22:172–178 pp.
- Nagels, J., Stokdijk, M. and Rozing, P.M.**, 2003, Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty, *Journal of Shoulder and Elbow Surgery*, 12:35-39 pp.
- Niu, J., Xiong, M., Guan, X., Zhang, J., Huang, H., Pei, J., Yuan, G.Y.**, 2016, The in vivo degradation and bone-implant interface of Mg-Nd-Zn-Zr alloy screws: 18 months post-operation results, *Corros. Sci.*, 113:183–187 pp.
- Oishi, Y.K.N., Hoshima, A., Okazaki, Y., Kishimoto, A.**, 2003, Development of high strength magnesium alloy wire, *Sei Tech. Rev.- Engl. Ed.*, 54–58 pp.
- Oyane, A., Kim, H., Furuya, T., Kokubo, T., Miyazaki, T., Nakamura, T.**, 2002, Preparation and assessment of revised simulated body fluids, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 65(2):188-95 pp.

- Peng, Q.M., Li, K., Han, Z.S., Wang, E.D., Xu, Z.G., Liu, R.P., Tian, Y.J.,** 2013, Degradable magnesium-based implant materials with anti-inflammatory activity, *J. Biomed. Mater. Res., A* 101:1898–1906 pp.
- Peng, Q.M., Huang, Y.D., Zhou, L., Hort, N., Kainer, K.U.,** 2010, Preparation and properties of high purity Mg-Y biomaterials, *Biomaterials*, 31:398–403 pp.
- Peng, Q.M., Li, X.J., Ma, N., Liu, R.P., Zhang, H.J.,** 2012, Effects of backward extrusion on mechanical and degradation properties of Mg-Zn biomaterial, *J. Mech. Behav. Biomed.*, 10:128–137 pp.
- Plaass, C., Ettinger, S., Sonnow, L., Koenneker, S., Noll, Y., Weizbauer, A., Reifenrath, J., Claassen, L., Daniilidis, K., Stukenborg-Colsman, C., Windhagen, H.,** 2016, Early results using a biodegradable magnesium screw for modified chevron osteotomies, *J. Orthop. Res.*, 34:2207–2214 pp.
- Poinern, G.E.J., Brundavanam, S. and Fawcett, D.,** 2012, Biomedical magnesium alloys: A review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant, *American journal of Biomedical Engineering*, 2:218-240 pp.
- Qiu, X., Yang, Q., Cao, Z.Y., Liu, Y.B., Meng, J.,** 2016, Microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–(Nd)–Zr alloys with different extrusion processes, *Rare Met.*, 35:841–849 pp.
- Qu, X.H., Jin, F.C., Hao, Y.Q., Zhu, Z.A., Li, H.W., Tang, T.T., Dai, K.R.,** 2013, Nonlinear association between magnesium intake and the risk of colorectal cancer, *Eur. J. Gastroen. Hepat.*, 25:309–318 pp.
- Rashmir Raven, A.M., Richardson, D., Aberman, h. and De Young, D.J.,** 1995, The response of cancellous and cortical canine bone to hydroxylapatite coated and uncoated titanium rods, *Journal of Applied Biomaterials*, 6:237-242 pp.
- Ryan, G., Pandit, A. and Apatsidis, D.P.,** 2006, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications, *Biomaterials*, 27:2651-2670 pp.

- Ren, L., Lin, X., Tan, L.L., Yang, K.,** 2011, Effect of surface coating on antibacterial behavior of magnesium based metals, *Mater. Lett.*, 65:3509–3511 pp.
- Renkema, K.Y., Alexander, R.T., Bindels, R.J., Hoenderop, J.G.,** 2008, Calcium and phosphate homeostasis: concerted interplay of new regulators, *Ann. Med.*, 40:82–91 pp.
- Robinson, D.A., Griffith, R.W., Shechtman, D., Evans, R.B., Conzemius, M.G.,** 2010. In vitro antibacterial properties of magnesium metal against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*, *Acta Biomater.*, 6:1869–1877 pp.
- Rosalbino, F., De Negri, S., Scavino, G., Saccone, A.,** 2013, Microstructure and in vitro degradation performance of Mg-Zn-Mn alloys for biomedical application, *J. Biomed. Mater. Res., A* 101:704–711 pp.
- Rostock, P.,** 1937, Ist das magnesium als Naht-und Schienungsmaterial für Knochenoperationen geeignet?, *Arch. Orthop. Traum Su.*, 38:486–492 pp.
- Sakarya Üniversitesi,** 2016, ‘‘Biyomedikal Malzemelerdeki Gelişmeler’’, [http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48944/42410/3\\_hafta\\_02\\_03\\_2016\).pdf](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48944/42410/3_hafta_02_03_2016).pdf) (21 Mart 2019)
- Saruhan, H.,** 2004, Alüminyum Esaslı Metal Matris Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri, *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(8):167-173s.
- Seitz, J.M., Wulf, E., Freytag, P., Bormann, D., Bach, F.W.,** 2010, The manufacture of resorbable suture material from magnesium, *Adv. Eng. Mater.*, 12:1099–1105 pp.
- Seitz, J.M., Lucas, A., Kirschner, M.,** 2016, Magnesium-based compression screws: a novelty in the clinical use of implants, *Jom. -J. Min. Met. Mat. S.*, 68:1177–1182 pp.
- Seitz, J.M., Utermohlen, D., Wulf, E., Klose, C., Bach, F.W.,** 2011, The manufacture of resorbable suture material from magnesium - drawing and stranding of thin wires, *Adv. Eng. Mater.*, 13:1087–1095 pp.
- Seong, J.W., Kim, W.J.,** 2015a, Development of biodegradable Mg-Ca alloy sheets with enhanced strength and corrosion properties through the

refinement and uniform dispersion of the Mg<sub>2</sub>Ca phase by high-ratio differential speed rolling, *Acta Biomater.*, 11:531–542 pp.

**Seong, J.W., Kim, W.J.**, 2015b, Mg-Ca binary alloy sheets with Ca contents of  $\leq 1$  wt. % with high corrosion resistance and high toughness, *Corros. Sci.*, 98:372–381 pp.

**Shi, Y., Qi, M., Chen, Y., Shi, P.**, 2011, MAO-DCPD composite coating on Mg alloy for degradable implant applications, *Mater. Lett.*, 65:2201–2204 pp.

**Schwarz, R.B. and Koch, C.C.**, 1986, Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics, *Applied Physics Letters* 49/3:146-148.

**Singh, S., Manoj Kumar, R., Kuntal, K.K., Gupta, P., Das, S., Jayaganthan, R., Roy, P., Lahiri, D.**, 2015, Sol-gel derived hydroxyapatite coating on Mg-3Zn alloy for orthopedic application, *Jom. -J. Min. Met. Mat. S.*, 67:702–712 pp.

**Song, G.L., Atrens, A., Wu, X.L., Zhang, B.**, 1998, Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride, *Corros. Sci.*, 40:1769–1791 pp.

**Song, Y.W., Shan, D.Y., Han, E.H.**, 2008, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application, *Mater. Lett.*, 62:3276–3279 pp.

**Song, G.**, 2005, Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys, *Adv. Eng. Mater.*, 7:563–586 pp.

**Song, S., Song, G.L., Shen, W. and Liu, M.**, 2012, Corrosion and electrochemical evaluation of coated magnesium alloys, *Corros. J. Sci. Eng.*, 68:15005–15011 pp.

**Song, G.**, 2007, Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys, *Corros. Sci.*, 49:1696–1701 pp.

**Song, G. and Atrens, A.**, 2003, Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance, *Adv. Eng. Mater.*, 5:837–858 pp.

- Staiger, M.P., Pietak, A.M., huadmai, J. and Dias, G.,** 2006, Magnesium and its alloys orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*, 27:1728-1734 pp.
- Su, Z.J., Liu, C.M., Wan, Y.C.,** 2013, Microstructures and mechanical properties of high performance Mg-4Y-2.4Nd-0.2Zn-0.4Zr alloy, *Mater. Des.*, 45:466–472 pp.
- Sun, Y., Zhang, B.P., Wang, Y., Geng, L., Jiao, X.H.,** 2012, Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy, *Mater. Des.*, 34:58–64 pp.
- Sunil, B.R., Kumar, T.S.S., Chakkingal, U., Nandakumar, V., Doble, M., Prasad, V.D., Raghunath, M.,** 2016, In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing, *Mat. Sci. Eng. C.- Mater.*, 59:356–367 pp.
- Suryanarayana, C.,** 2001, Mechanical alloying and milling, *progress in Materials Science*, 46:1-184 pp.
- Şahin, Y.,** 2000. Kompozit Malzemelere Giriş, 1, Gazi Kitabevi, Ankara, 3, 52s.
- Tan, L.L., Yu, X.M., Wan, P., Yang, K.,** 2013, Biodegradable materials for bone repairs: a review, *J. Mater. Sci. Technol.*, 29:503–513 pp.
- Tian, P., Xu, D., Liu, X.,** 2016, Mussel-inspired functionalization of PEO/PCL composite coating on a biodegradable AZ31 magnesium alloy, *Colloid Surf., B* 141:327–337 pp.
- Tian, Y., Huang, H., Yuan, G.Y., Ding, W.J.,** 2015, Microstructure evolution and mechanical properties of quasicrystal-reinforced Mg-Zn-Gd alloy processed by cyclic extrusion and compression, *J. Alloy Compd.*, 626:42-48 pp.
- Tüylek, Z.,** 2017, Biyomateryaller ve Sağlıkta Kullanımı, *Bozok Tıp Dergisi*, 7(4):80-9 s.
- Valiev, R.Z., Estrin, Y., Horita, Z., Langdon, T.G., Zehetbauer, M.J., Zhu, Y.T.,** 2006, Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation, *Jom-U.S.*, 58:33–39 pp.



- Vasiliev, V. V., and Morozov, E.,** 2001, Mechanics and analysis of composite materials, Elsevier Publ., 424p.
- Waizy, H., Diekmann, J., Weizbauer, A., Reifenrath, J., Bartsch, I., Neubert, V., Schavan, R., Windhagen, H.,** 2014, In vivo study of a biodegradable orthopedic screw (MgYREZr-alloy) in a rabbit model for up to 12 months, *J. Biomater. Appl.*, 28:667–675 pp.
- Walker, J., Shadanbaz, S., Woddfield, T.B., Staiger, M.P. and Dias, G.J.,** 2014, Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 102:1316-1331 pp.
- Wan, P., Wu, J.Y., Tan, L.L., Zhang, B.C., Yang, K.,** 2013, Research on super-hydrophobic surface of biodegradable magnesium alloys used for vascular stents, *Mat. Sci. Eng. C.- Mater.*, 33:2885–2890 pp.
- Wang, H., Estrin, Y., Fu, H., Song, G., Zuberova, Z.,** 2007, The effect of pre-processing and grain structure on the bio-corrosion and fatigue resistance of magnesium alloy AZ31, *Adv. Eng. Mater.*, 9:967–972 pp.
- Wang, Q., Jin, S., Lin, X., Zhang, Y., Ren, L., Yang, K.,** 2014, Cytotoxic effects of biodegradation of pure Mg and MAO-Mg on tumor cells of MG63 and KB, *J. Mater. Sci., Technol.*, 30:487–492 pp.
- Wen, Z.H., Wu, C.J., Dai, C.S., Yang, F.X.,** 2009, Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid, *J. Alloy Compd.*, 488:392–399 pp.
- White, R.L.,** 1979, The use of mechanical alloying in the manufacture of multifilamentary superconductor wire, Ph.D. Thesis, Stanford University, USA.
- Windhagen, H., Radtke, K., Weizbauer, A., Diekmann, J., Noll, Y., Kreimeyer, U., Schavan, R., Stukenborg-Colsman, C., Waizy, H.,** 2013, Biodegradable magnesiumbased screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study, *BioMed. Eng. OnLine*, 12:62 pp.

- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C.J., Wu, A.R., Xia, C.Q.**, 2007, Study of the microstructure and mechanical properties of Mg-rare earth alloys, *Mater. Des.*, 28:1963–1967 pp.
- Witte, F.**, 2010, The history of biodegradable magnesium implants: A review, *Acta Biomaterialia*, 6:1680-1692 pp.
- 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 pp.
- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C.J. and Windhagen, H.**, 2005, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, 26:3557–3563 pp.
- Wu, G., Chan, K.-C., Zhu, L., Sun, L.G., Lu, J.**, 2017, Dual-phase nanostructuring as a route to high-strength magnesium alloys, *Nature*, 545:80–83 pp.
- Wu, Q., Zhu, S.J., Wang, L.G., Liu, Q., Yue, G.C., Wang, J., Guan, S.K.**, 2012, The microstructure and properties of cyclic extrusion compression treated Mg-Zn-Y-Nd alloy for vascular stent application, *J. Mech. Behav. Biomed.*, 8:1–7 pp.
- Xin, Y.C., Huo, K.F., Tao, H., Tang, G.Y., Chu, P.K.**, 2008, Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomater.*, 4:2008–2015 pp.
- Xin, Y., Hu, T. and Chu, P.K.**, 2011, In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review, *Acta Biomater.*, 7:1452–1459 pp.
- Xin, Y., Huo, K., Tao, H., Tang, G. and Chu, P.K.**, 2008, Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomater.*, 4:2008–2015 pp.
- Xu, J., Wang, X., Shirooyeh, M., Xing, G.N., Shan, D.B., Guo, B., Langdon, T.G.**, 2015, Microhardness, microstructure and tensile behavior of an

AZ31 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Sci.*, 50:7424–7436 pp.

**Yamasaki, M., Hayashi, N., Izumi, S., Kawamura, Y.**, 2007, Corrosion behavior of rapidly solidified Mg-Zn-rare earth element alloys in NaCl solution, *Corros. Sci.*, 49:255–262 pp.

**Yan, J., Chen, Y., Yuan, Q., Yu, S., Qiu, W.C., Yang, C.G., Wang, Z.G., Gong, J.F., Ai, K.X., Zheng, Q., Li, J.N., Zhang, S.X., Zhang, X.N.**, 2013, Comparison of the effects of Mg-6Zn and titanium on intestinal tract in vivo, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 24:1515–1525 pp.

**Yang, S., Leong, K.F., Du, Z., Chua, C.K.**, 2001, The design of scaffolds for use in tissue engineering Part I. Traditional factors, *Tissue Eng.*, 7:679-689 pp.

**Ye, X., Tse, Z.T.H., Tang, G. and Song, G.**, 2015, Mechanical properties and phase transition of biomedical titanium alloy strips with initial quasi-single phase state under high energy electropulses, *journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 42:100-115 pp.

**Ye, X., Wang, L., Tse, Z.T.H., Tang, G. Song, G.**, 2015, Effects of high-energy electro-pulsing treatment on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy, *Materials Science and Engineering: C*, 49:851-860 pp.

**Yin, P., Li, N.F., Lei, T., Liu, L., Ouyang, C.**, 2013, Effects of Ca on microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Ca alloys, *J. Mater. Sci. -Mater. M.*, 24:1365–1373 pp.

**Yu, D.L., Zhang, D.F., Sun, J., Luo, Y.X., Xu, J.Y., Zhang, H.J., Pan, F.S.**, 2017, Improving mechanical properties of ZM61 magnesium alloy by aging before extrusion, *J. Alloy Compd.*, 690:553–560 pp.

**Yuan, G.Y., Sun, Y.S., Ding, W.J.**, 2001, Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy, *Mat. Sci. Eng. AStruct.*, 308:38–44 pp.

**Yuan, Y.C., Ma, A.B., Gou, X.F., Jiang, J.H., Arhin, G., Song, D., Liu, H.**, 2016, Effect of heat treatment and deformation temperature on the

mechanical properties of ECAP processed ZK60 magnesium alloy, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 677:125–132 pp.

**Zehetbauer, M.J. and Zhu, Y.T.**, 2009, *Bulk nanostructured materials*, Wiley-VCH.

**Zeng, J.H., Ren, L., Yuan, Y.J., Wang, Y.S., Zhao, J.B., Zeng, R.M., Yang, K., Mei, X.F.**, 2013, Short-term effect of magnesium implantation on the osteomyelitis modeled animals induced by *Staphylococcus aureus*, *J. Mater. Sci. -Mater. M.*, 24:2405–2416 pp.

**Zeng, R.C., Qi, W.C., Cui, H.Z., Zhang, F., Li, S.Q., Han, E.H.**, 2015, In vitro corrosion of as-extruded Mg-Ca alloys-The influence of Ca concentration, *Corros. Sci.*, 96:23–31 pp.

**Zeng, R., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N. and Blawert, C.**, 2008, Progress and challenge formagnesium alloys as biomaterials, *Adv. Eng. Mater.*, 10:B3–B14 pp.

**Zeng, R.C., Zhang, J., Huang, W.J., Dietzel, W., Kainer, K.U., Blawert, C. and Wei, K.E.**, 2006, Review of studies on corrosion of magnesium alloys, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 16:763–771 pp.

**Zhai, Z.J., Qu, X.H., Li, H.W., Yang, K., Wan, P., Tan, L.L., Ouyang, Z.X., Liu, X.Q., Tian, B., Xiao, F., Wang, W.G., Jiang, C., Tang, T.T., Fan, Q.M., Qin, A., Dai, K.R.**, 2014, The effect of metallic magnesium degradation products on osteoclast-induced osteolysis and attenuation of NF-kappa B and NFATc1 signaling, *Biomaterials*, 35:6299–6310 pp.

**Zhang, C.Z., Zhu, S.J., Wang, L.G., Guo, R.M., Yue, G.C., Guan, S.K.**, 2016a, Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg-Zn-Ca alloy processed by high pressure torsion, *Mater. Des.*, 96:54–62 pp.

**Zhang, E.L., Yang, L., Xu, J.W., Chen, H.Y.**, 2010a, Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Si(-Ca, Zn) alloy for biomedical application, *Acta Biomater.*, 6:1756–1762 pp.

**Zhang, J., Wang, J., Qiu, X., Zhang, D.P., Tian, Z., Niu, X.D., Tang, D.X., Meng, J.**, 2008, Effect of Nd on the microstructure, mechanical properties

and corrosion behavior of die-cast Mg-4Al-based alloy, *J. Alloy Compd.*, 464:556–564 pp.

**Zhang, S., Li, J., Song, Y., Zhao, C.L., Zhang, X.N., Xie, C.Y., Zhang, Y., Tao, H.R., He, Y.H., Jiang, Y., Bian, Y.J.**, 2009, In vitro degradation, hemolysis and MC3T3-E1 cell adhesion of biodegradable Mg-Zn alloy, *Mat. Sci. Eng. C-Mater.*, 29:1907–1912 pp.

**Zhang, X.B., Ba, Z.X., Wang, Z.Z., Wu, Y.J., Xue, Y.J.**, 2016b, Effect of LPSO structure on mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded GZ51K magnesium alloy, *Mater. Lett.*, 163:250–253 pp.

**Zhang, X.B., Wu, Y.J., Xue, Y.J., Wang, Z.Z., Yang, L.**, 2012a, Biocorrosion behavior and cytotoxicity of a Mg-Gd-Zn-Zr alloy with long period stacking ordered structure, *Mater. Lett.*, 86:42–45 pp.

**Zhang, X.B., Yuan, G.Y., Mao, L., Niu, J.L., Fu, P.H., Ding, W.J.**, 2012b, Effects of extrusion and heat treatment on the mechanical properties and biocorrosion behaviors of a Mg-Nd-Zn-Zr alloy, *J. Mech. Behav. Biomed.*, 7:77–86 pp.

**Zhang, X.B., Yuan, G.Y., Niu, J.L., Fu, P.H., Ding, W.J.**, 2012c, Microstructure, mechanical properties, biocorrosion behavior, and cytotoxicity of as-extruded Mg-Nd-Zn-Zr alloy with different extrusion ratios, *J. Mech. Behav. Biomed.*, 9:153–162 pp.

**Zhang, X.B., Yuan, G.Y., Wang, Z.Z.**, 2012d, Mechanical properties and biocorrosion resistance of Mg-Nd-Zn-Zr alloy improved by cyclic extrusion and compression, *Mater. Lett.*, 74:128–131 pp.

**Zhang, E., Chen, H. and Shen, F.**, 2010, Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 21:2151–2163 pp.

**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 biodegradable biomaterial, *Acta Biomaterialia*, 6:626–640 pp.

**Zhao, D.W., Witte, F., Lu, F.Q., Wang, J.L., Li, J.L., Qin, L.**, 2017, Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: a

review from clinical translational perspective, *Biomaterials*, 112:287–302 pp.

**Zheng, Y.F., Gu, X. and Witte, F.**, 2014, Biodegradable metals, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.*, 77:1–34 pp.

**Zheng, Y.F., Gu, X. and Witte, F.**, 2014, Biodegradable metals, *materials Science and Engineering: R: Reports*, 77:1-34 pp.

**Zhu, S.J., Wu, Q., Wang, L.G., Liu, Q., Yue, G.C., Guan, S.K.**, 2013, Effect of hot extrusion and cyclic extrusion compression progress on the microstructures and properties of Mg-Zn-Y-Nd alloy, *Mater. Sci. Forum*, 745–746, 28–32 pp.

**Zhu, S.M., Easton, M.A., Abbott, T.B., Nie, J.F., Dargusch, M.S., Hort, N., Gibson, M.A.**, 2015, Evaluation of magnesium die-casting alloys for elevated temperature applications: microstructure, tensile properties, and creep resistance, *Metall. Mater. Trans., A* 46:3543–3554 pp.

**Zong, Y., Yuan, G.Y., Zhang, X.B., Mao, L., Niu, J.L., Ding, W.J.**, 2012, Comparison of biodegradable behaviors of AZ31 and Mg-Nd-Zn-Zr alloys in Hank's physiological solution, *Mater. Sci. Eng. B-Solid*, 177:395–401 pp.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma süresince tez danışmanlığımı üstlenen, bilgisini, sabrını ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Serdar KARAOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Çalışmamız Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri BAP 17-MÜH-047 tarafından desteklenmiştir.

12 / 09 / 2019

İmzası



Adı-Soyadı

Tolga BİÇAK

## ÖZGEÇMİŞ



- İsim Soyad** : Tolga BIÇAK
- E-mail** : [tolgabicak35@gmail.com](mailto:tolgabicak35@gmail.com)
- Doğum Tarihi** : 17.06.1990
- Doğum Yeri** : İZMİR
- Uyruk** : T.C.
- Askerlik** : Yapıldı
- Sürücü Belgesi** : B sınıfı sürücü belgesi
- Yüksek Lisans** : Ege Üniversitesi Makine Müh. Kon. ve İmalat ABD
- Lisans** : Kütahya Dumlupınar Üni. Mak. Müh. (2008-2012)
- Yabancı Dil** : İngilizce (İyi seviye)
- Bilgisayar Bilgisi** : MS Office (Word, Excel, Powerpoint), Solidworks (3D-2D), CANİAS ERP, Ansys
- İş Deneyimi** : **NUCLEOSS Dental implant**  
ARGE Mühendisi (05.2019)  
**Dikkan Kablo A.Ş.**  
Kalite Mühendisi (05.2017 – 09.2018)  
Üretim Metot Mühendisi (07.2016 – 05.2017)  
**Egeplast A.Ş.**  
PVC Ekstrüzyon Üretim Müh. (06.2014 – 03.2016)  
**Ege Fan Vantilatör San.**  
Üretim Mühendisi (09.2012 – 09.2013)
- Staj Deneyimi** : **Doğu İklimlendirme San. Tic. A.Ş.**  
İşletme ve Organizasyon (2012 – 30 iş günü)



**İmeksan Menfez Klima San. Tic. A.Ş**

Üretim Yöntemleri (2011 – 30 iş günü)

**İnci Akü Sanayi ve Tic. A.Ş.**

Üretim Yöntemleri (2010 – 30 iş günü)

**Sertifika Bilgisi** : Değişim ve Sürekli İyileştirme (KAİZEN) –  
ELGİNKAN Mes. ve Tek. Eğitim Merkezi (2014)  
KOSGEB Destek Programları Proje Hazırlama ve  
Uygulama Eğitimi – ESİGEM (2013)

**Burslar / Projeler** : Yüksek Lisans Projesi (BAP)  
“ Toz Metalurjisi İle Üretilen Mg Matrisli  
Biyobozunur Kompozit Malzemenin Mekanik Ve  
Biyokorozyon özelliklerinin İncelenmesi”  
Proje HAZİRAN 2017’ de başlamıştır.

