T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN METAL MATRİSLİ KOMPOZİT BİYOMALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

Muhammet BAYRAK

DANIŞMAN
Prof. Dr. İlven MUTLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Programı

Kasım, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Muhammet BAYRAK tarafından, **Prof. Dr. İlven MUTLU** danışmanlığında hazırlanan **"İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN METAL MATRİSLİ KOMPOZİT BİYOMALZEMELERİN ÜRETİLMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **28/11/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN METAL MATRİSLİ KOMPOZİT BİYOMALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 36212

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvi**
ABSTRACT ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **2**
2.1. BİYOMALZEMELER 2
2.2. KOROZYON 12
2.3. METAL MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELER 13
2.4. TOZ METALURJİSİİ 15
2.5. MEKANİK ALAŞIMLAMA 21
2.6. HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ 22
2.7. LİTERATÜR TARAMASI 23
3. YÖNTEM **23**
3.1. TOZ METALURJİSİ İLE NUMUNE ÜRETİMİ 23
3.2. KARAKTERİZASYON 32
3.3. HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ 37
4. BULGULAR **40**
4.1. MİKROYAPI 40
4.2. MEKANİK ÖZELLİKLER 59
4.3. BİYOBOZUNURLUK SONUÇLARI 66

4.4. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON SONUÇLARI 69
4.5. HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ SONUÇLARI 74
4.5.1. Hesaplamalı Faz Diyagramları (CALPHAD)..... 74
4.5.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)..... 79
4.5.3. Moleküler Dinamik..... 86
5. TARTIŞMA 89
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 90
KAYNAKLAR 94
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 96
ETİK KURUL İZİN YAZISI 97
KURUM İZNİ YAZILARI 98
ÖZGEÇMİŞ 99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Biyomalzemeler alanının interdisipliner yapısı [1]……..3
Şekil 2.2. Biyomalzemeleri taşıması gereken özellikler [1]…….4
Şekil 2.3. Doğal biyomalzemeleri taşıması gereken özellikler [1]…….…5
Şekil 2.4. İmplant-doku etkileşimi [2]……..6
Şekil 2.5. Biyomalzemelerin kullanım yerleri [1]…….…..…..7
Şekil 2.6. Doğal biyomalzemelerin kullanım alanları [1]……..…..….8
Şekil 2.7. Enfeksiyon, çoğalma ve rejenerasyon döngüsü [2]……..….9.
Şekil 2.8. Vücut içinde elementlerin fonsiyonlarına göre gruplandırılması [3]……..…..…..10
Şekil 2.9: Kilitmeleli ve kilitlemesiz kırık vidaları [5]……11
Şekil 2.10: Kırık kemik amaçlı plaka-vida. [5]……11
Şekil 2.11: Çinko alaşaımlarının biyouyumluluk seviyeleri. [6]……..…12
Şekil 2.12: Su için Pourbaix diyagramı [8]……..16
Şekil 2.13: Çinkonun Pourbaix diagramı ve klorlu ortamda korozyon ürünleri [10]……..18
Şekil 2.14: Demirin Pourbaix diagramı [10]……...……20
Şekil 2.15: Magnezyumun Pourbaix diagramı [25]……..…21
Şekil 2.16: Magnezyum korozyon mekanizması [9]……....22
Şekil 2.17: Takviyelerin elastisite modülüne etkisi görülmektedir [17]……..23
Şekil 2.18: Metal matrisli kompozitlerin sınıflandırılması ve parçacık şekilleri [17]…….….24
Şekil 2.19: Geleneksel toz metalurjisi prosesi [20]……..……25
Şekil 2.20: Tek eksenli ve çift eksenli presleme [23]……...…26
Şekil 2.21: sinterleme prosesinde gözenek yapısının değişimi [23]…….27
Şekil 2.22: Sıvı ve katılarda serbest enerji-sıcaklık ilişkisi [21]……..…28
Şekil 2.23: (a) ötektik diyagram, (b) serbest enerji grafiği [21]……...29
Şekil 2.24: Mekanik alaşımlama işleminde serbest enerji ve fazlar [21]…….30
Şekil 2.25: a) Bilyeli değirmen ve b) toz boyutunun değişimi [21]…….…33
Şekil 2.26. Hesaplamalı malzeme biliminde temel yaklaşımlar [33]…….….33
Şekil 2.27. Moleküler dinamik [33]……..…34

Şekil 2.28. İlk prensipler yaklaşımı [33]……..…35
Şekil 2.29. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) [33, 34]……36
Şekil 3.1: a) Mekanik alaşımlama cihazı, b) pres, c) sinterleme fırını…….....….23
Şekil 3.2: Sinterlenmiş numunelerin fotoğrafları…….....…..24
Şekil 3.3: Bilyeli değirmen (mekanik alaşımlama)……..…...…29
Şekil 3.4: Pres cihazı…….....….30
Şekil 3.5: Sinterleme fırını……...31
Şekil 3.6: a) Sertlik cihazı, b) basma cihazı, c) aşınma cihazı…….…….…..32
Şekil 3.7: Ultrasonik test cihazı…….....33
Şekil 3.8: Elektrokimyasal korozyon testi prensibi, hücre, eşdeğer elektrik devresi …….....36
Şekil 3.9: Kafes oluşturma ve atom ekleme adımları…….….37
Şekil 3.10: Hesaplama ve analiz adımları……..….38
Şekil 3.11: Faz diyagramı oluşturma…….…..39
Şekil 4.1: Ni-Ti alaşımı hammaddelerinin SEM fotoğrafları a) Fe, b) Mg, c) Zn……..…..…40
Şekil 4.2: TiO2 SEM fotoğrafları…….…41
Şekil 4.1: Hammaddelerinin SEM fotoğrafları a) Fe, b) Mg, c) Zn…….…56
Şekil 4.2: a) TiO_2, b) TCP, c) bor, d) karbon nanotüp tozu SEM fotoğrafları…….……57
Şekil 4.3: Zn Alaşımların SEM fotoğrafları……....58
Şekil 4.4: Fe Alaşımların SEM fotoğrafları ……..…..59
Şekil 4.5: Mg Alaşımların SEM fotoğrafları ……..60
Şekil 4.6: Zn alaşımlarının optik mikroskop fotoğrafları…….61
Şekil 4.7: Mg alaşımlarının optik mikroskop fotoğrafları……62
Şekil 4.8: Fe alaşımlarının alaşımının optik mikroskop fotoğrafları…….……..63
Şekil 4.9: XRD, a) Fe, b) Mg, c) Zn, d) TCP, e) TiO2 ……...64
Şekil 4.10: XRD, a) Fe-Zn, b) Fe-Mg, c) Zn-Fe, d) Zn-Mg, e) Mg-Fe, g) Mg-Zn……..65
Şekil 4.11: Zn alaşımlarının yoğunluk değerleri……..66
Şekil 4.12: Fe alaşımlarının yoğunluk değerleri……..……...67
Şekil 4.13: Mg alaşımlarının yoğunluk değerleri……..…..68
Şekil 4.14: Zn alaşımlarının aşınma değerleri……..69
Şekil 4.15: Fe alaşımlarının aşınma değerleri…….….70
Şekil 4.16: Mg alaşımlarının aşınma değerleri……..…..71
Şekil 4.17: Zn alaşımlarının sertlik değerleri……72
Şekil 4.18: Fe alaşımlarının sertlik değerleri……73

Şekil 4.19: Mg alaşımlarının sertlik değerleri……..…74
Şekil 4.21: Zn alaşımlarının elastisite modülü değerleri…….….75
Şekil 4.22: Fe alaşımlarının elastisite modülü değerleri…….…..76
Şekil 4.23: Mg alaşımlarının elastisite modülü değerleri…….....77
Şekil 4.24: Zn alaşımlarının iletkenlik değerleri…….….78
Şekil 4.25: Fe alaşımlarının iletkenlik değerleri……..…….79
Şekil 4.26: Mg alaşımlarının iletkenlik değerleri…….…..….80
Şekil 4.27: Zn alaşımlarının ağırlık değişimi değerleri…….…..81
Şekil 4.28: Fe alaşımlarının ağırlık değişimi değerleri…….…..….82
Şekil 4.29: Mg alaşımlarının ağırlık değişimi değerleri……..……83
Şekil 4.30: Zn alaşımlarının korozyon hızı değerleri……..…84
Şekil 4.31: Fe alaşımlarının korozyon hızı değerleri **……...…85**
Şekil 4.32: Mg alaşımlarının korozyon hızı değerleri…….86
Şekil 4.33: Alaşımlarının çevrimsel korozyon grafikleri…….…87
Şekil 4.34: Alaşımların sitotoksisite değerleri…….….88
Şekil 4.35: Fe-Zn, ikili faz diyagramı **……...…..89**
Şekil 4.36: Fe-Mg, ikili faz diyagramı……..…..….90
Şekil 4.37: Fe-Mg, ikili faz diyagramı……..…...91
Şekil 4.38: Fe-Zn-Mg üçlü faz diyagramı izotermal kesitler a) 1000 °C, b) 30 °C……..…...92
Şekil 4.39: Elementlerin Pourbaix diyagramları a) Fe, b) Mg, c) Zn……...93
Şekil 4.40: Alaşımların Pourbaix diyagramları a) Fe-Mg, b) Fe-Zn, c) Zn-Mg……..94
Şekil 4.41. Birim kafes ve süperlatis a) Fe-Zn, b) Fe-Mg……95
Şekil 4.42. Birim kafes ve süperlatis a) Zn-Fe, b) Zn-Mg……..…..…96
Şekil 4.43. Birim kafes ve süperlatis a) Mg-Fe **…….……98**
Şekil 4.44. Bor birim hücre ve politerrahedra yapısı…….….99
Şekil 4.45. TCP birim hücre ve politerrahedra yapısı **…….….100**
Şekil 4.46. TiO2 birim hücre ve politerrahedra yapısı a) rutil, b) anataz…….….101
Şekil 4.47. CNT birim hücre ve politerrahedra yapısı…….…….102
Şekil 4.48. Zn alaşımlarının elastik sabitleri…….…105
Şekil 4.49. Fe alaşımlarının elastik sabitleri…….…106
Şekil 4.50. Mg alaşımlarının elastik sabitleri……..…..107
Şekil 4.51. Zn alaşımlarının elastik, bulk ve kayma modülleri……..……109
Şekil 4.52. Fe alaşımlarının elastik, bulk ve kayma modülleri……...110

Şekil 4.53. Mg alaşımlarının elastik, bulk ve kayma modülleri……..111
Şekil 4.54. Zn alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri…….112
Şekil 4.55. Fe alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri……....….113
Şekil 4.56. Mg alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri……114
Şekil 4.57: Zn alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri……..…....115
Şekil 4.58: Fe alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri……..….116
Şekil 4.59: Mg alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri **……..…..117**
Şekil 4.60: Alaşımlarının durum yoğunluğu (DOS) grafikleri a) Fe, b) Zn, c) Mg…….118
Şekil 4.61: Alaşımlarının spin-antispin grafikleri a) Fe, b) Zn, c) Mg……..…..119

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Zn, Fe ve Mg alaşaımlarının korozyon değerleri……...…11
Tablo 2.2: Standart elektrot potansiyelleri (indirgeme)…….…….…13
Tablo 2.3: Deniz suyu ortamında galvanik seri ……..……14
Tablo 2.4: Çinkonun reaksiyonları …….…….…...15
Tablo 2.5: Demirin su ve vücut sıvısı ortamlarında reaksiyonları …….…....16
Tablo 2.6: Magnezyumun reaksiyonları ……..…….…….17
Tablo 3.1: Zn alaşımlarının kimyasal bileşimi……35
Tablo 3.2: Fe alaşımlarının kimyasal bileşimi…….……...26
Tablo 3.3: Mg alaşımlarının kimyasal bileşimi……..……27
Tablo 3.4: Mekanik Alaşımlama Parametreleri……..…....….29
Tablo 4.1: Zn alaşımlarının yoğunlukları……..…..….54
Tablo 4.2: Fe alaşımlarının yoğunlukları……....……55
Tablo 4.3: Mg alaşımlarının yoğunlukları……...56
Tablo 4.4: Zn alaşımlarının aşınma değerleri……..…….…...57
Tablo 4.5: Fe alaşımlarının aşınma değerleri……..…….…...58
Tablo 4.6: Mg alaşımlarının aşınma değerleri…….59
Tablo 4.7: Zn alaşımlarının sertlik değerleri……..……..60
Tablo 4.8: Fe alaşımlarının sertlik değerleri……..……..61
Tablo 4.9: Mg alaşımlarının sertlik değerleri……...……62
Tablo 4.10: Zn alaşımlarının elastisite modülü değerleri……...……..63
Tablo 4.11: Fe alaşımlarının elastisite modülü değerleri…….……64
Tablo 4.12: Mg alaşımlarının elastisite modülü değerleri……..…….65
Tablo 4.13: Zn alaşımlarının biyobozunurluk değerleri…….…….66
Tablo 4.14: Fe alaşımlarının biyobozunurluk değerleri……..……..…67
Tablo 4.15: Mg alaşımlarının biyobozunurluk değerleri…….68
Tablo 4.16: Zn alaşımlarının korozyon hızı değerleri……..……69
Tablo 4.17: Fe alaşımlarının korozyon hızı değerleri…….….70

Tablo 4.18: Mg alaşımlarının korozyon hızı değerleri……..…71
Tablo 4.19: Zn alaşımlarının korozyon hızı değerleri……..73
Tablo 5.1: Zn esaslı malzemelerin karşılaştırılması…….…….118
Tablo 5.2: Fe esaslı malzemelerin karşılaştırılması……..119
Tablo 5.3: Mg esaslı malzemelerin karşılaştırılması……..121
Tablo 5.4: Alaşımlarının karşılaştırılması…….……122
Tablo 5.5: Takviye maddelerinin etkilerinin karşılaştırılması…….……..…123

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

C **:** Celsius
º **:** Derece

Kısaltmalar **Açıklama**

CNT **:** Karbon nanotüp
Co **:** Kobalt
Cr **:** Krom
Cu **:** Bakır
DFT **:** Yoğunluk fonksiyonel teorisi
IACS **:** Uluslararası Tavlanmış Bakır Standardı
Fe **:** Demir
MD **:** Moleküler dinamik
TCP **:** Trikalsiyumfosfat
Ti **:** Titanyum
rpm **:** Dakikadaki Devir Sayısı
MPa **:** Mega Pascal

ÖZET

DOKTORA TEZİ

İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN METAL MATRİSLİ KOMPOZİT BİYOMALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

MUHAMMET BAYRAK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. İlven MUTLUBir öğe seçin.

Bu tez çalışmasında, geçici biyomedikal implant (sert doku) uygulamalar için biyobozunur (biyoçözünür) özellikte yenilikçi parçacık takviyeli Fe, Zn, Mg metal matrisli kompozit malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında Mg, Zn ve Fe esaslı TCP, TiO_2, karbon nanotüp ve bor tozu katkılı metal matrisli kompozit numuneler üretilmiştir.

Tez kapsamında, Mg, Zn ve Fe esaslı TCP, TiO_2, bor ve karbon nanotüp tozu katkılı kompozit numuneler geleneksel toz metalurjisi (presleme-sinterleme) yöntemi ile üretilmiş olup; alaşım tozları elementel metal tozları kullanılarak mekanik alaşımlama (bilyeli değirmen) yöntemi ile hazırlanmıştır. Toz karışımlarının hazırlanmasının ardından, presleme ile ham numuneler üretilmiştir. Daha sonra Fe alaşımları 1250 °C, Zn alaşımları 320 °C, ve Mg alaşımları 500 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile vakum atmosferinde sinterlenmiştir. Tez kapsamında, Fe, Mg ve Zn tozu içerisine ilave edilen alaşım elementlerinin ve parçacık katkı tozlarının malzemenin özelliklere etkileri karşılaştırmalı olarak incelmiştir. Üretilen malzemelerin mikroyapısı tahribatlı (aşınma, sertlik) ve tahribatsız (ultrasonik test) testler ile araştırılmıştır. Fe, Mg, Zn

matrisli metal matrisli kompozit malzemelerin biyobozunurluk (ağırlık değişimi) davranışları pH 6.6 değerindeki yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisi içerisinde statik daldırma testi ile araştırılmıştır. Ayrıca Fe, Mg, Zn matrisli kompozit malzemelerin elektrokimyasal korozyon davranışları pH 6.6 değerindeki yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisi içerisinde açık devre potansiyel, Tafel, lineer polarizasyon direnci yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca Fe, Zn ve Mg esaslı alaşımları biyouyumlulukları (sitotoksisiteleri) karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır.

Tez kapsamında çalışılan Fe, Mg, Zn matrisli parçacık takviyeli kompozit malzemelerin çeşitli özellikleri hesaplamalı malzeme bilimi esaslı yazılımlar (CASTEP, LAMMPS ve Thermo-Calc) kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Mekanik özellikler için Kuantum mekaniği yasalarını kullanan ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılım programı ve Newton yasalarını kullanan moleküler dinamik esaslı LAMMPS yazılım programı kullanılmıştır. İlk prensipler yaklaşımı sadece çekirdek ve elektronları dikkate almakta ve etkileşimleri sadece atom altı ölçeğinde araştırmaktadır. Moleküler dinamik temel parçacık olarak atomları göz önüne almakta, çekirdek ve elektronları göz ününe almamaktadır. Moleküler dinamikte atom-atom etkileşimleri yer almakta olup Newton hareket yasaları kullanılmaktadır. Faz diyagramları için ise hesaplamalı faz diyagramları (CALPHAD) esaslı Thermo-Calc yazılım programı kullanılmıştır

Kasım 2025 , 175. sayfa.

Anahtar kelimeler: Kompozit, Zn alaşımı, Fe alaşımı, Mg alaşımı, Toz metalurjisi

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

PRODUCTION OF METAL MATRIX COMPOSITE BIOMATERIALS FOR IMPLANT APPLICATIONS

Muhammet BAYRAK

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metalurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. İlven MUTLU

In this thesis, the production and characterization of biodegradable (bioresorbable) novel particule reinforced Fe, Mg, Zn metal matrix composites for biomedical implant (hard tissue) applications were carried out. In this thesis, Fe, Zn, Mg based TiO_2, TCP, boron, and carbon nanotube particule reinforced metal matrix composites were prepared. Fe, Zn, Mg based TiO_2, TCP, boron and carbon nanotube particule reinforced metal matrix composites were prepared by traditional powder metallurgy (press-sintering) method. In this thesis, elemental Fe, Mg, Zn alloy powders and TiO_2, TCP, boron and carbon nanotube particule reinforced metal matrix composites were prepared by mechanical alloying (ball mill) method. Then, the green composite specimens were prepared by hydraulic pressing. Then, the green compacts were sintered at 1250 °C (Fe alloys), or 320 °C (Zn alloys), or 500 °C (Mg alloys) for 1 hou in vacuumr. The effects of alloying elements and particule reinforcements on the several properties of the particule reinforced Fe, Mg or Zn metal matrix composite specimens were investigated. The microstructureand mechanical properties of the produced composite specimens was investigated using destructive (wear test, hardness test) and non-destructive

(ultrasonic testing,) tests. Biodegradation (weight loss) behaviour of the Fe, Mg, and Zn matrix composite materials was investigated in simulated body fluid (SBF) solution with pH of 6.6 by using static immersion tests. Additionally, the electrochemical corrosion behaviour of the Fe, Mg, and Zn matrix composite materials was investigated in simulated body fluid (SBF) solution with pH of 6.6 by using open circuit potential, Tafel and linear polarization tests. Biocompatibility of the Fe, Mg and Zn based metal matrix composite materials was also studied. Properties of the Fe, Mg, Zn matrixcomposite specimens was investigated by computational materials science based programmes (CASTEP, LAMMPS and Thermo-Calc). Mechaical properties were studied by Quantum mechanics based first principles and density functional theory based CASTEP software programme and Newton mechanics based molecular Dynamics based LAMMPS software programme. First principles theory considers only electrons and atom core. Molecular Dynamics theory considers atoms as a base particle, do not consider electrons and atom core. Phase diagrams of the materials were studied by calculated phase diagrams (CALPHAD) based Thermo-Calc software programme..

November 2025, 175 pages.

Keywords: Composite, Zn alloy, Fe alloy, Mg alloy, Powder metallurgy

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, geçici biyomedikal implant uygulamalar için biyobozunur parçacık takviyeli Fe, Zn, Mg metal matrisli kompozit malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mg, Zn ve Fe esaslı TCP, TiO_2, karbon nanotüp ve bor tozu katkılı metal matrisli kompozit numuneler üretilmiştir. Mg, Zn ve Fe esaslı TCP, TiO_2, bor ve karbon nanotüp tozu katkılı kompozit numuneler geleneksel toz metalurjisi (yöntemi ile üretilmiş olup; alaşım tozları elementel metal tozları kullanılarak mekanik alaşımlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Toz karışımlarının hazırlanmasının ardından, presleme ile ham numuneler üretilmiştir. Daha sonra Fe alaşımları 1250 °C, Zn alaşımları 320 °C, ve Mg alaşımları 500 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile vakum atmosferinde sinterlenmiştir. Tez kapsamında, Fe, Mg ve Zn tozu içerisine ilave edilen alaşım elementlerinin ve parçacık katkı tozlarının malzemenin özelliklere etkileri karşılaştırmalı olarak incelmiştir. Üretilen malzemelerin mikroyapısı tahribatlı (aşınma, sertlik) ve tahribatsız (ultrasonik test) testler ile araştırılmıştır. Fe, Mg, Zn matrisli metal matrisli kompozit malzemelerin biyobozunurluk (ağırlık değişimi) davranışları pH 6.6 değerindeki yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisi içerisinde statik daldırma testi ile araştırılmıştır. Ayrıca Fe, Mg, Zn matrisli kompozit malzemelerin elektrokimyasal korozyon davranışları pH 6.6 değerindeki SBF çözeltisi içerisinde açık devre potansiyel, Tafel, lineer polarizasyon direnci yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca Fe, Zn ve Mg esaslı alaşımları biyouyumlulukları (sitotoksisiteleri) karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Çalışılan Fe, Mg, Zn matrisli parçacık takviyeli kompozit malzemelerin çeşitli özellikleri hesaplamalı malzeme bilimi esaslı yazılımlar (CASTEP, LAMMPS) kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Mekanik özellikler için Kuantum mekaniği yasalarını kullanan ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılım programı ve Newton yasalarını kullanan moleküler dinamik esaslı LAMMPS yazılım programı kullanılmıştır. İlk prensipler yaklaşımı çekirdek ve elektronları dikkate almakta ve etkileşimleri sadece atom altı ölçeğinde araştırmaktadır. Moleküler dinamik temel parçacık olarak atomları göz önüne almakta, çekirdek ve elektronları göz ününe almamaktadır. Moleküler dinamikte atom-atom etkileşimleri yer almakta olup Newton hareket yasaları kullanılmaktadır. .

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

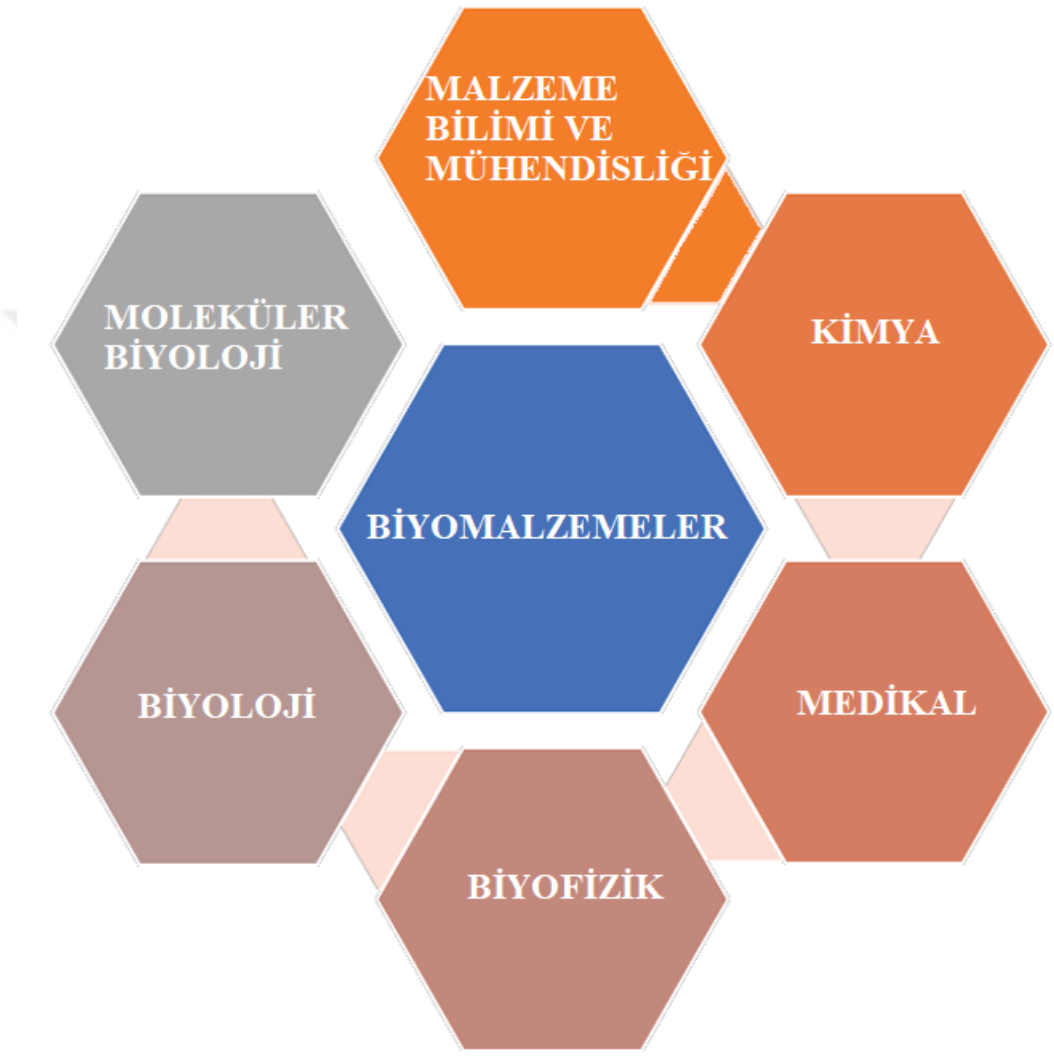
2.1 BİYOMALZEMELER

Genel olarak tanımlanacak olursa, vücut içinde kullanılan çeşitli ekipmanların ve aletlerin imalatında kullanılan metal, seramik, polimer veya kompozit esaslı cansız malzemelere biyomalzeme denilmektedir [1-7].

Bir biyomalzemenin taşıması gereken temel özellikler:

- Biyouyumluluk, en önemli özelliği olup çok genel olarak etrafındaki canlı dokuya zarar vermeme olarak tanımlanabilir
- Toksik olmamak, sitotoksisiteye sahip olmamak biyomalzemelerin sahip olması gereken önemli özelliklerdendir.
- Ağız ve mide gibi düşük pH değerine sahip olabilen vücut sıvılarına dayanacak yeterli seviyede elektrokimyasal korozyon direnci
- Yeterli seviyede ve kemik dokusuna yakın değerde mekanik mukavemet ve kemik dokusuna yakın uygun değerde elastisite modülü. Gerilim gevşemesi etkisinin (stress shielding) önlenmesi açısından elastisite modülü mümkün olduğu kadar düşük ve kemiğe yakın olmak zorundadır.
- Kullanım sırasında tekrarlı periyodik yüklere yeterli seviyede dayanım (yorulma dayanımı).
- Kolayca, malzemeye zarar vermeden ve düşük maliyetle sterilize edilebilme özelliği.
- Nispeten uygun maliyete sahip bir malzeme ve uygun maliyete sahip ve pratik bir üretim/şekillendirme prosesi
- Şekil verme, imalat süreçlerinin nispeten kolay ve hızlı olması
- Metalik biyomalzemeler genellikle biyoinert olduklarından etraflarındaki doku ile osseointegrasyonu geliştirecek şekilde yüzey pürüzlülüğü veya açık gözenekli bir yapı gereklidir.

Aşağıda görülen Şekil 2.1'de biyomalzemeler bilim alanının interdisipliner yapısı ve bağlantılı olduğu temel disiplinler görülmektedir. Genel olarak biyomalzemeler alanı, malzeme bilimi, malzeme mühendisliği, kimya, biyoloji, tıp, medikal, biyomedikal, moleküler biyoloji, biyofizik gibi çeşitli disiplinler ile iç içedir. Yeni biyomalzemelerin, biyomedikal implantların veya medikal ekipmanların geliştirilmesi için çeşitli bilim dallarında bilgiye gereksinim vardır.



Şekil 2.1. Biyomalzemeler alanının interdisipliner yapısı [1]

Aşağıda görülen Şekil 2.2'de genel olarak kompozit, metal, seramik veya polimer sert doku veya yumuşak doku amaçlı biyomalzemelerin taşıması gereken başlıca özellikleri görülmektedir. Bir malzemenin biyomalzeme olabilmesi için öncelikle biyouyumluluk olmak üzere çeşitli özelliklere mutlaka sahip olması gerekmektedir.



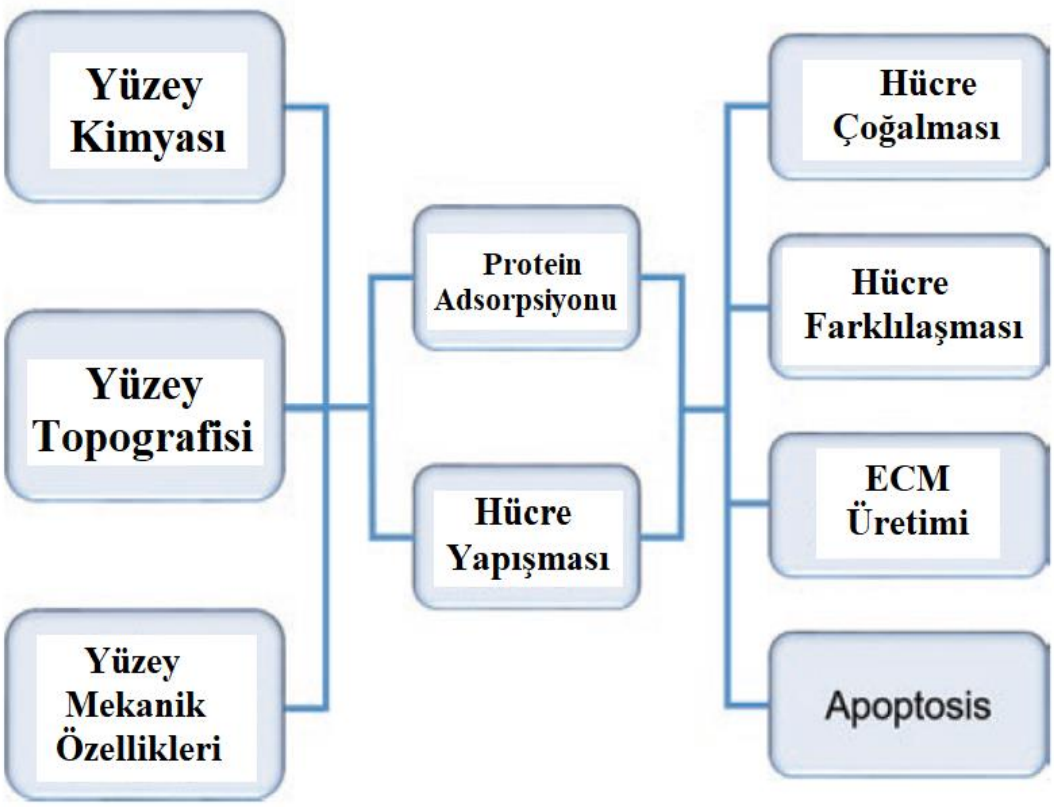
Şekil 2.2. Biyomalzemeleri taşıması gereken özellikler [1]

Aşağıda görülen Şekil 2.3'de doğal biyomalzemelerin uygun bir kullanım açısından mutlaka taşıması gereken başlıca özellikler görülmektedir.



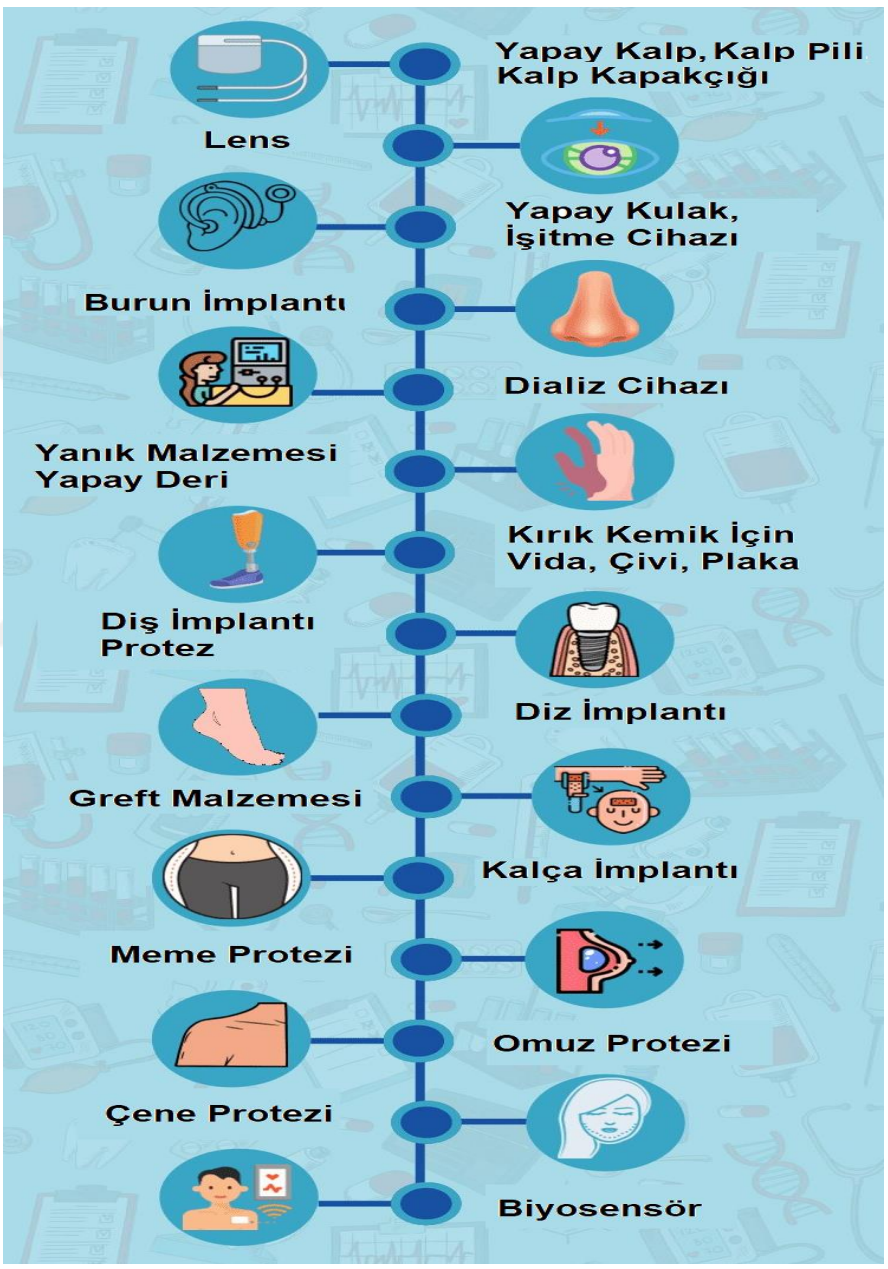
Şekil 2.3. Doğal biyomalzemeleri taşıması gereken özellikler [1]

Aşağıda görülen Şekil 2.4'de implant (biyomalzeme) ve etrafında bulunan canlı doku arasındaki olası olaylar ve dikkate alınması gereken temel parametreler şematik olarak görülmektedir. Özellikle genellikle titanyum, paslanmaz çelik, kobalt alaşımları gibi biyoinert olan metalik biyomalzemelerde yüzey topografisi (pürüzlülük) kemik dokusu ile tutunmanın (osseointegrasyon) oluşması için çok önemli ve gereklidir. Yüzey kimyası biyomalzemenin vücut sıvısı ile iyon değişimi göstermesi ve bunun sonucu biyomalzemenin biyoaktivite göstermesi açısından önem taşımaktadır.



Şekil 2.4. İmplant-doku etkileşimi [2]

Aşağıda görülen Şekil 2.5'de biyomalzemelerin en yaygın kullanım yerleri şematik olarak görülmektedir. Genel olarak metalik biyomalzemeler en yaygın olarak kalça implantı, diz implantı, diş implantı, kırık kemik vidası, kırık kemik çivileri gibi sert doku (kemik) ve eklem uygulamalarında kullanılmaktadır. Polimer biyomalzemeler kontakt lens, yapay deri, yanık malzemesi, meme protezi, dikiş ipliği gibi yumuşak doku uygulamalarında kullanılmaktadır. Seramik biyomalzemeler metalik kaplamalarda veya diz impantı ve kalça implantının aşınan kısımlarında kullanılmaktadır.



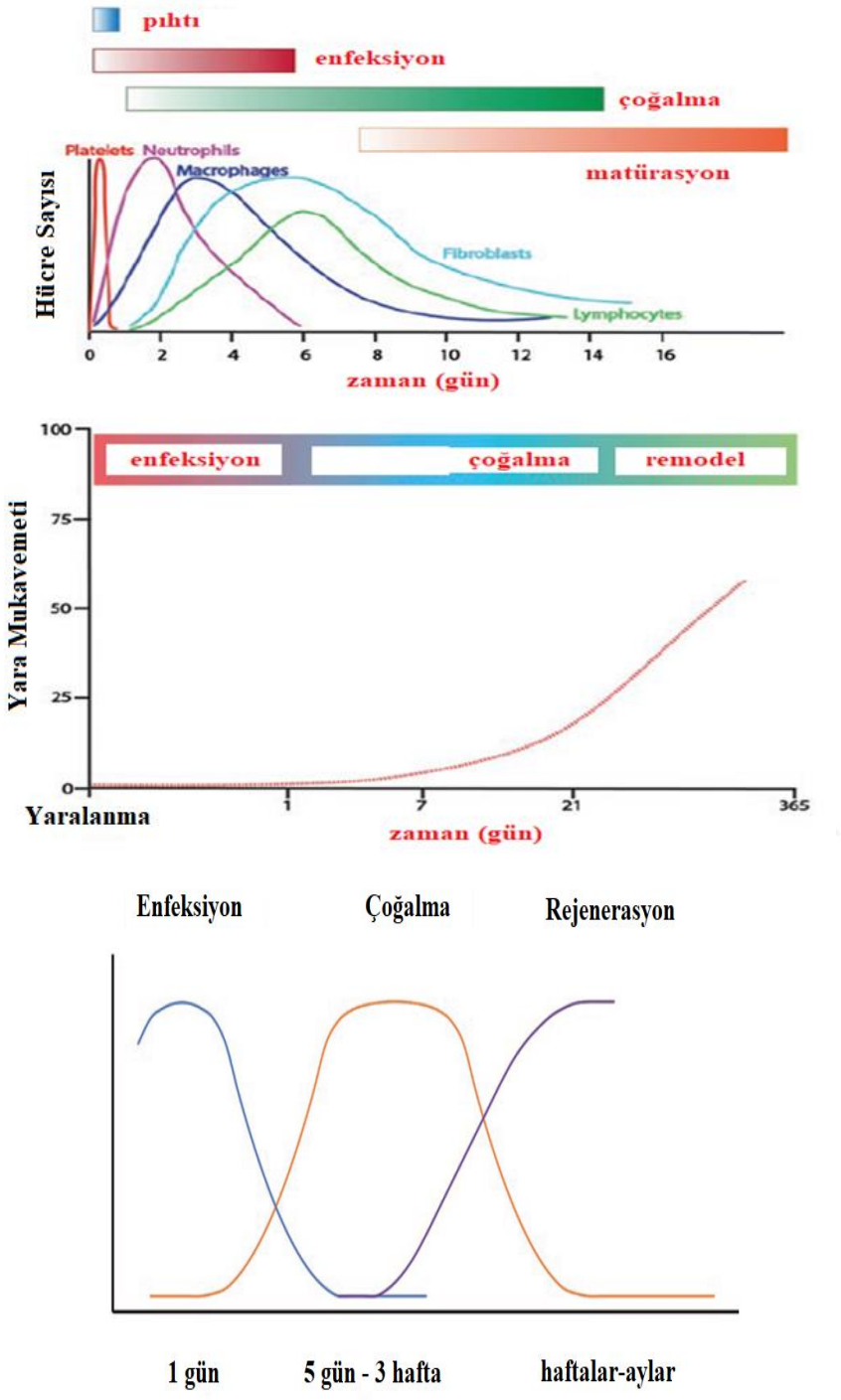
Şekil 2.5. Biyomalzemelerin kullanım yerleri [1]

Aşağıda görülen Şekil 2.6'da doğal biyomalzemelerin temel kullanım alanları şematik olarak görülmektedir. Genellikle doğal biyomalzemeler çok fazla yükün olmadığı implantlar, genellikle biyobozunur olan dikiş iplikleri, biyobozunur özellikte doku greftleri, doku mühendisliğinde kullanılan doku iskelesi (scaffold) üretiminde kullanılmaktadır. En önemli avantajları biyobozunur olmaları, doğal olmalarıdır. Kötü yönleri ise oldukça düşük olan mekanik özellikleri ve kimyasal bileşimlerinin genellikle değişken olmalarıdır.



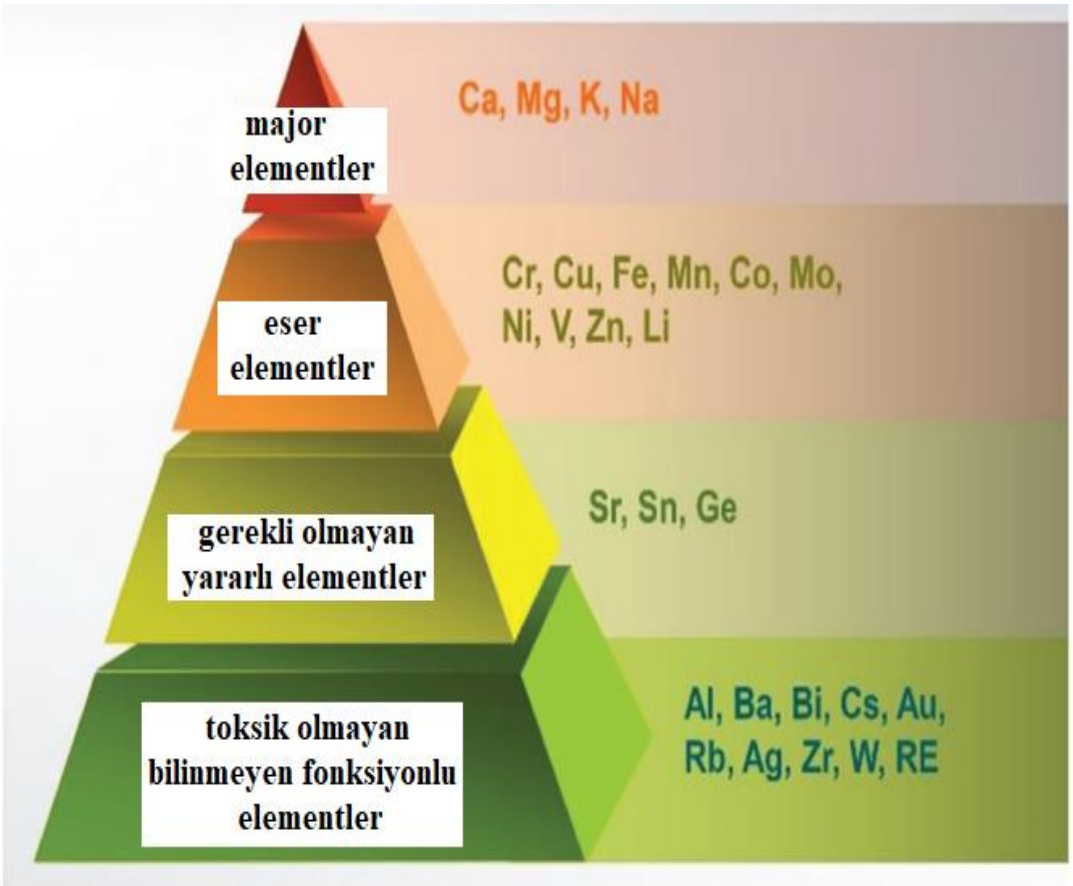
Şekil 2.6. Doğal biyomalzemelerin kullanım alanları [1]

Aşağıda görülen Şekil 2.7'de biyomalzemelerin vücut içerisine implante edildikten sonra gerçekleşen hücre sayısının değişimi ve enfeksiyon, çoğalma, rejenerasyon döngüsü görülmektedir.



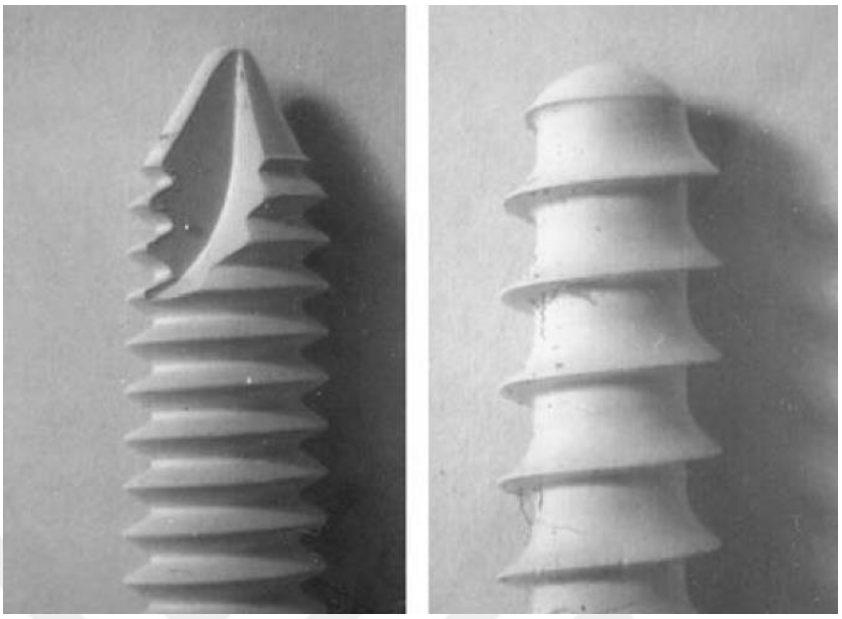
Şekil 2.7. Enfeksiyon, çoğalma ve rejenerasyon döngüsü [2]

Aşağıda görülen Şekil 2.8'da çeşitli metalik elementlerin insan vücudundaki etki ve davranışlarına ve fonksiyonlarına göre dört temel grubu ve bu gruplarda yer alan elementler görülmektedir. İnsan vücudu açısından kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum temel elementler olarak sınıflandırılmaktadır. Krom, bakır, demir, mangan, kobalt, molibden, çinko gibi elementler vücut içerisinde eser miktarda yer almaktadırlar. Kalat, stronsyum genellikle yararlı etkileri olan fakat mutlaka alınması gerekmeyen elementlerdir.



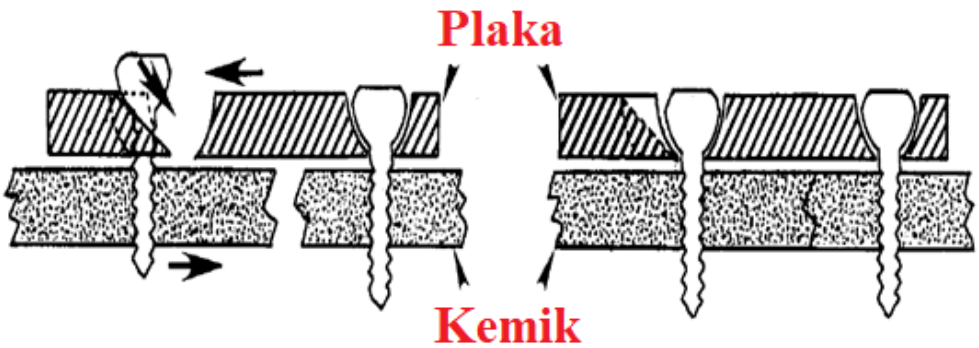
Şekil 2.8. Vücut içinde elementlerin fonsiyonlarına göre gruplandırılması [3]

Aşağıda görülen Şekil 2.9'de kilitlemesiz ve kilitlemeli kırık kemik implantı tasarımlarının fotoğrafları görülmektedir. Kırık kemik implantları kemik kırığı iyileşmesinde doku içinde kalmakta ve ayrıca kırık sabitleme plakasının sabit durmasını temin etmektedir.



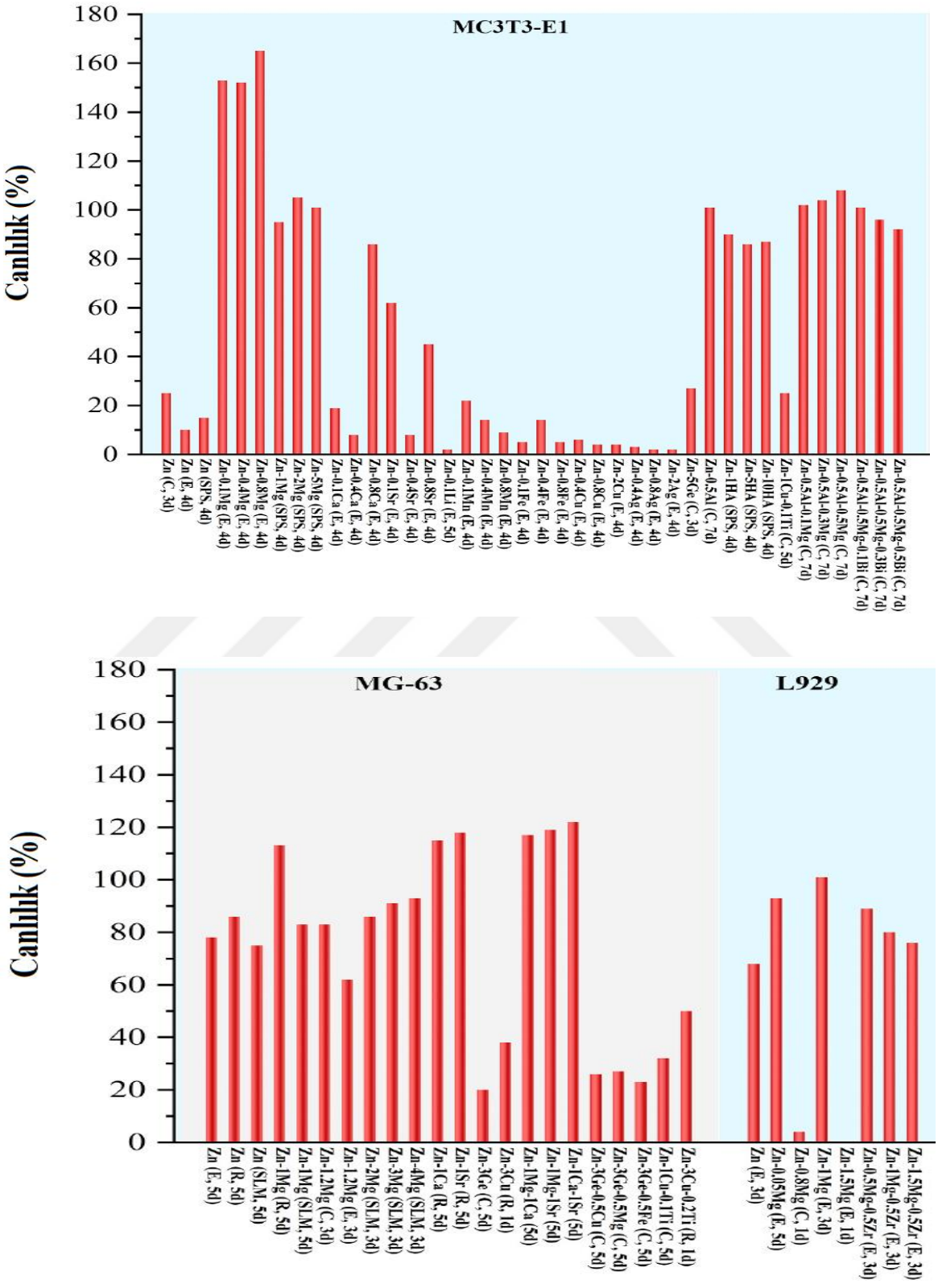
Şekil 2.9: Kilitmeleli ve kilitlemesiz kırık vidaları [5]

Aşağıda görülen Şekil 2.10'de kırık kemik dokusu iyileşmesi amaçlı kompresyon plakası mekanizması görülmektedir. Kırık alanına sabitlenen plaka-vida, kırık kemik bölgelerine kuvvet uygulayarak kırık kemik kısımlarını kaynama gerçekleşene kadar oynamamasını temin etmektedir.



Şekil 2.10: Kırık kemik amaçlı plaka-vida. [5]

Aşağıda görülen Şekil 2.11'da çeşitli çinko alaşımlarının farklı fizyolojik ortamlarda biyouyumlulukları (canlılık değerleri) karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Mg (magnezyum) katkılı alaşımı en yüksek canlılık değeri göstermiştir. Ag (gümüş) katkılı alaşımı en düşük canlılık değeri göstermiştir.



Şekil 2.11: Çinko alaşaımlarının biyouyumluluk seviyeleri. [6]

Aşağıda görülen Tablo 2.1'de Zn, Fe ve Mg alaşımlarının korozyon değerleri karşılaştırmalı olarak in vitro ve in vivo şartlar için verilmektedir. Çinko alaşımları en düşük, demir alaşımları orta seviyede, magnezyum alaşımları ise en yüksek seviyede korozyon hızına sahiptir (in vivo ve in vitro ortamlarda). Daldırma sonuçlarına göre çinko alaşımları en düşük, demir alaşımları orta seviye, magnezyum alaşımları en yüksektir.

Tablo 2.1: Zn, Fe ve Mg alaşaımlarının korozyon değerleri. [7]

Alaşım		in vitro (mm/yıl)		in vivo (mm/yıl)
		Elektrokimyasal Test	Daldırma	
Mg	Mg	0.20	0.10 ± 0.07	
	Mg–6Zn	0.16	0.07 ± 0.02	2.32 ± 0.11
	Mg–1Ca		12.56	1.27
	LAE442	6.9	5.535	0.46 ± 0.11
	Mg–10Gd		1.25 ± 0.2	
	Mg–8Y	2.17 ± 0.23		
	Mg–0.8Ca			0.39 ± 0.1
	Mg–2Sr	0.87 ± 0.08	0.37 ± 0.05	1.01 ± 0.07
Fe	Fe	0.105	0.012	
	Fe–2W	0.075	0.026	
	Fe–0.5CNT	0.099	0.048	
	Fe–Mn	0.105	0.0018	
	Fe–W	0.151	0.016	
Zn	Zn		0.08	0.02
	Zn–1Mg		0.09	

2.2 KOROZYON

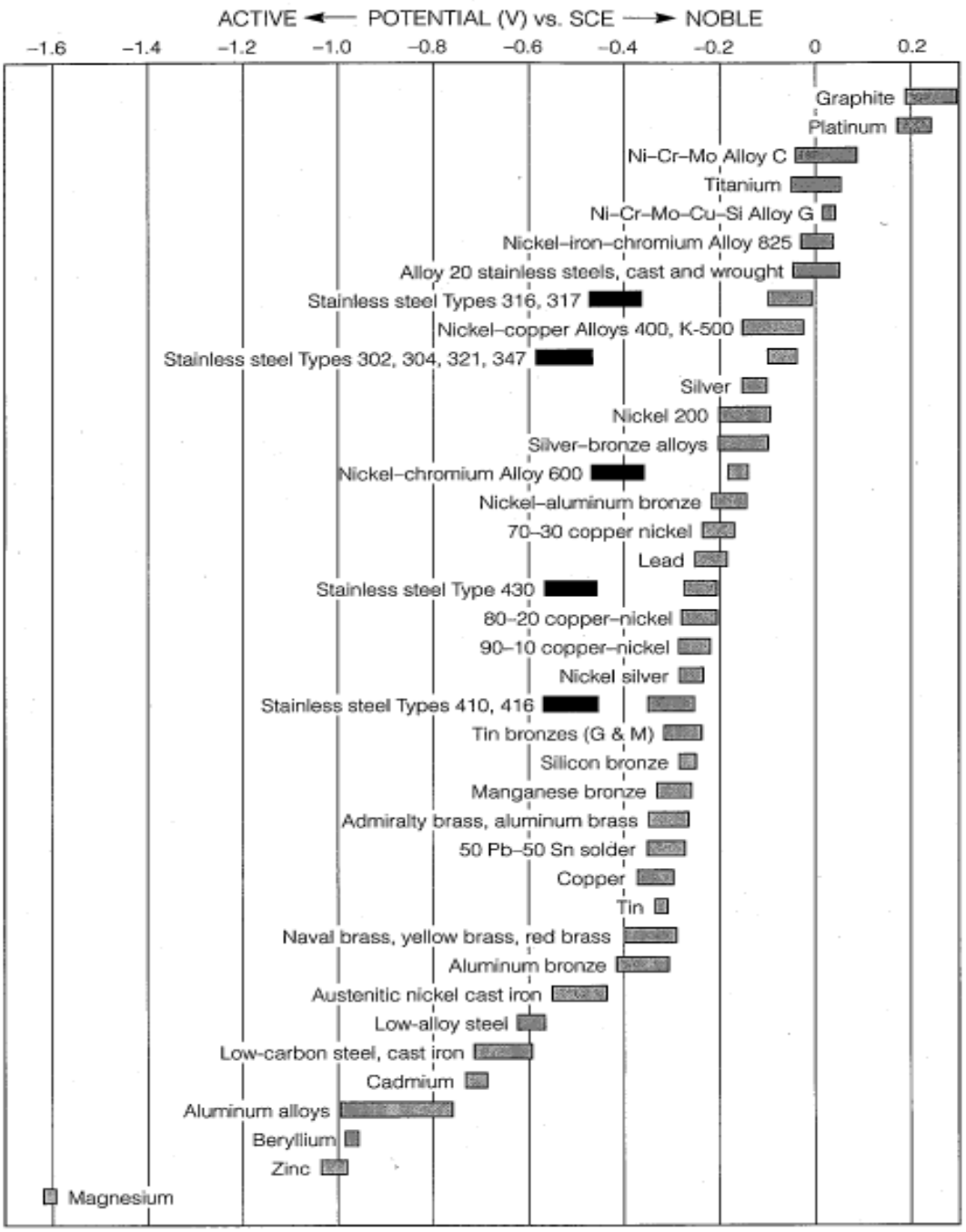
Korozyon, bir metalik malzemenin çevresi ile çeşitli elektrokimyasal reaksiyonlara girmesine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin (genellikle mekanik özellikler) kullanım açısından istenmeyen şekilde bozulmasıdır. Genel olarak elektrokimyasal korozyonun gerçekleşebilmesi için anot, katod, elektron iletimi (metalik temas), iyon iletimi (elektrolik), anot ve katod arasında bir potansiyel farkı gerekmektedir. Standart elektrot potansiyeli daha yüksek olan metal daha soy olup katod olarak davranmaktadır. Standart elektrot potansiyeli daha düşük olan metal daha aktif olup anot olarak davranmaktadır ve korozyona uğramaktadır. Aşağıda görülen Tablo 2.2'de metalik elementlerin standart elektrot potansiyel serisi verilmektedir [8-14].

Tablo 2.2: Standart elektrot potansiyelleri (indirgeme) [8]

	Reaksiyon	Standart Potansiyel
Soy	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498
	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1.358
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (pH 0)	+1.229
	$Pt^{2+} + 3e^- = Pt$	+1.118
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0.957
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 7)a	+0.82
	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799
	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0.799
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 14)	+0.401
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.342
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.15
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0.138
	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0.250
	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0.403
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH 7)^a	−0.413
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0.447
	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	−0.744
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0.762
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH 14)	−0.828
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2.372
Aktif	$Na^+ + e^- = Na$	−2.71
	$K^+ + e^- = K$	−2.931

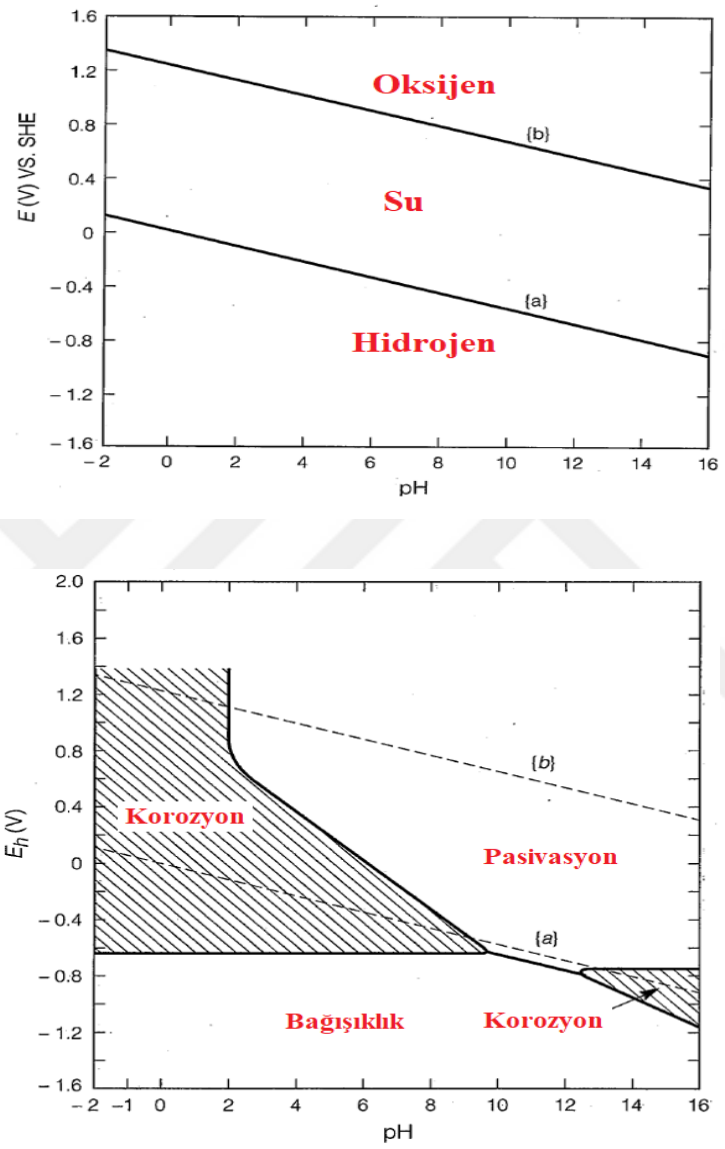
Genellikle standart elektrod potansiyelleri serisi pasifleşme ve kinetik faktörler nedeni ile her zaman gerçekçi sonuçlar vermemektedir. Titanyum, paslanmaz çelik ve alüminyum gibi pasifleşen metaller oldukça aktif olmalarına rağmen korozyon hızları oldukça düşüktür. Aşağıda görülen Tablo 2.3'de deniz suyu içerisinde metallerin korozyon hızları verilmektedir. Genel olarak galvanik seri, standart elektrot potansiyelleri serisine göre daha gerçekçi sonuçlar vermektedir.

Tablo 2.3: Deniz suyu ortamında galvanik seri [8]



Pourbaix Diyagramları (pH-Potansiyel Diyagramları)

Metallerin elektrokimyasal korozyon davranışları hakkında önemli bilgiler Pourbaix diyagramları ile elde edilir. Aşağıda görülen şekil 2.12'da (a) su için genel bir Pourbaix diyagramı ve (b) bir metalin Pourbaix diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.12: Su için Pourbaix diyagramı [8]

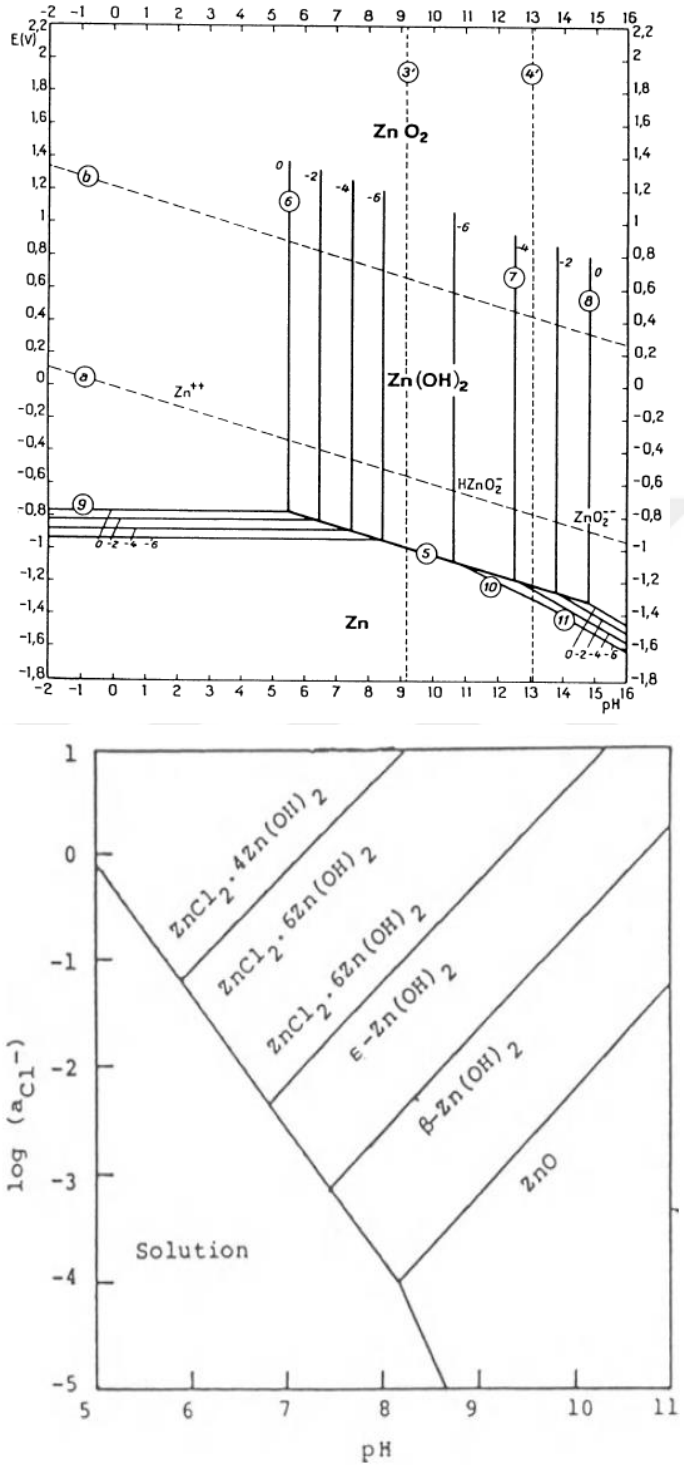
Çinko Alaşımları

Aşağıdaki şekilde çinkonun elektrokimyasal korozyon reaksiyonları farklı durumlar dikkate alınarak özet olarak görülmektedir.

Tablo 2.4: Çinkonun reaksiyonları [10]

Reaksiyon	Denge	Standart Potansiyel
Çözünmüş iki madde		
1	$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$	$\log (ZnOH^+)/(Zn^{2+}) = -9.67 + pH$
2	$ZnOH^+ + H_2O = HZnO_2^- + 2H^+$	$\log (HZnO_2^-)/(ZnOH^+) = -17.97 + 2pH$
3	$Zn^{2+} + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+$	$\log (HZnO_2^-)/(Zn^{2+}) = -27.63 + 3pH$
4	$HZnO_2^- = ZnO_2^{2-} + H^+$	$\log (ZnO_2^{2-})/(HZnO_2^-) = -13.17 + pH$
İki katı madde		
5	$Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = -0.439 - 0.0591\ pH$
Bir katı bir çözünmüş madde		
6	$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$	$\log(Zn^{2+}) = 10.96 - 2pH$
7	$ZnO + H_2O = HZnO_2^- + H^+$	$\log(HZnO_2^-) = -16.68 + pH$
8	$ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+$	$\log(ZnO_2^{2-}) = -29.78 + 2pH$
9	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	$E_0 = -0.763 + 0.0295 \log(Zn^{2+})$
10	$Zn + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0.054 - 0.0886pH + 0.0295 \log(HZnO_2^-)$
11	$Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0.441 - 0.1182\ pH + 0.0295 \log(ZnO_2^{2-})$
Su kararlılığı		
(a)	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0.000 - 0.0591\ pH$
(b)	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$E_0 = 1.228 - 0.0591\ pH$

Aşağıdaki şekilde çinkonun Pourbaix diyagramı ve çinkonun klorlu ortamda korozyon ürünleri görülmektedir.



Şekil 2.13: Çinkonun Pourbaix diagramı ve klorlu ortamda korozyon ürünleri [10]

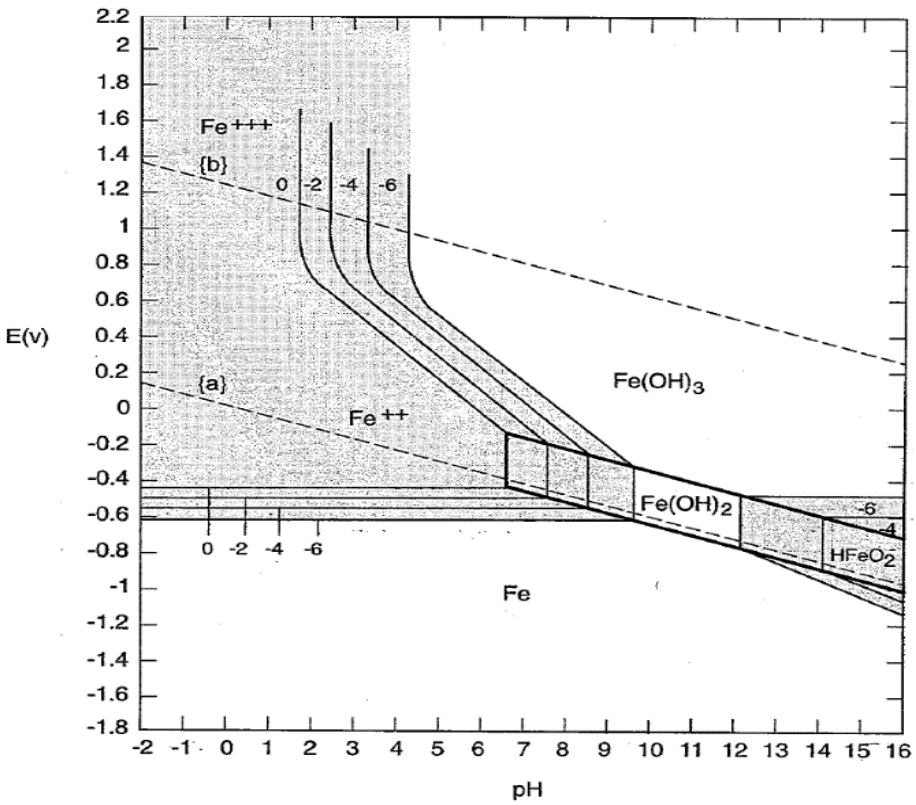
Demir Alaşımları

Aşağıdaki tabloda demirin su ve vücut sıvısı ortamlarında reaksiyonları görülmektedir.

Tablo 2.5: Demirin su ve vücut sıvısı ortamlarında reaksiyonları [8]

$Fe + Cl^- \rightarrow FeCl^-_{ads}$	$Fe + OH^- = FeOH + e^-$
$FeCl^-_{ads} \rightarrow FeCl_{ads} + e^-$	$FeOH = FeOH^+ + e^-$
$Fe + Cl^- \rightarrow FeCl_{ads} + e^-$	$FeOH^+ = Fe^{2+} + OH^-$
$FeCl_{ads} \rightarrow FeCl^+ + e^-$	$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e^-$
$FeCl^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + Cl^-$	$4Fe(OH)_2 + O_2 = 2Fe_2O_3H_2O + 2H_2O$
$M^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow M_3(PO_4)_2$	$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3$
$M^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MCO_3$	

Aşağıdaki şekilde demirin Pourbaix diagramı görülmektedir.



Şekil 2.14: Demirin Pourbaix diagramı [10]

Aşağıdaki tabloda Magnezyumun reaksiyonları görülmektedir.

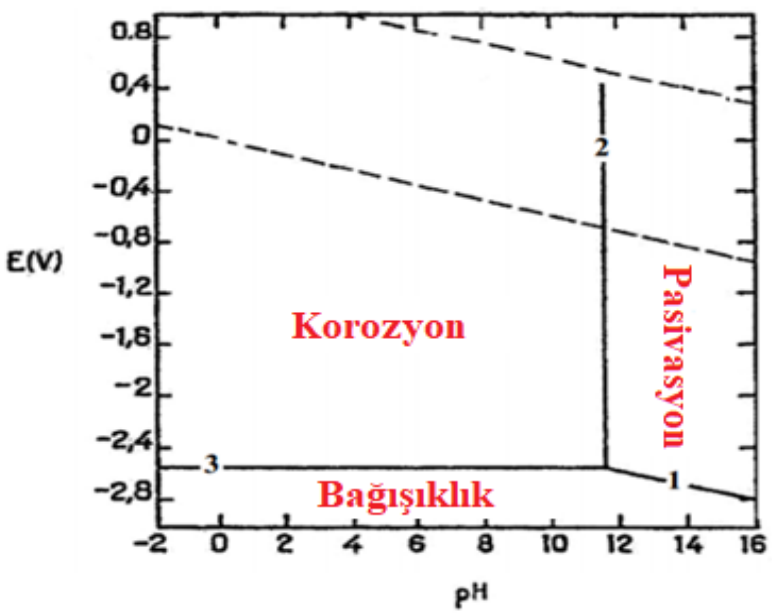
Tablo 2.6: Magnezyumun reaksiyonları [9]

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

$$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$$

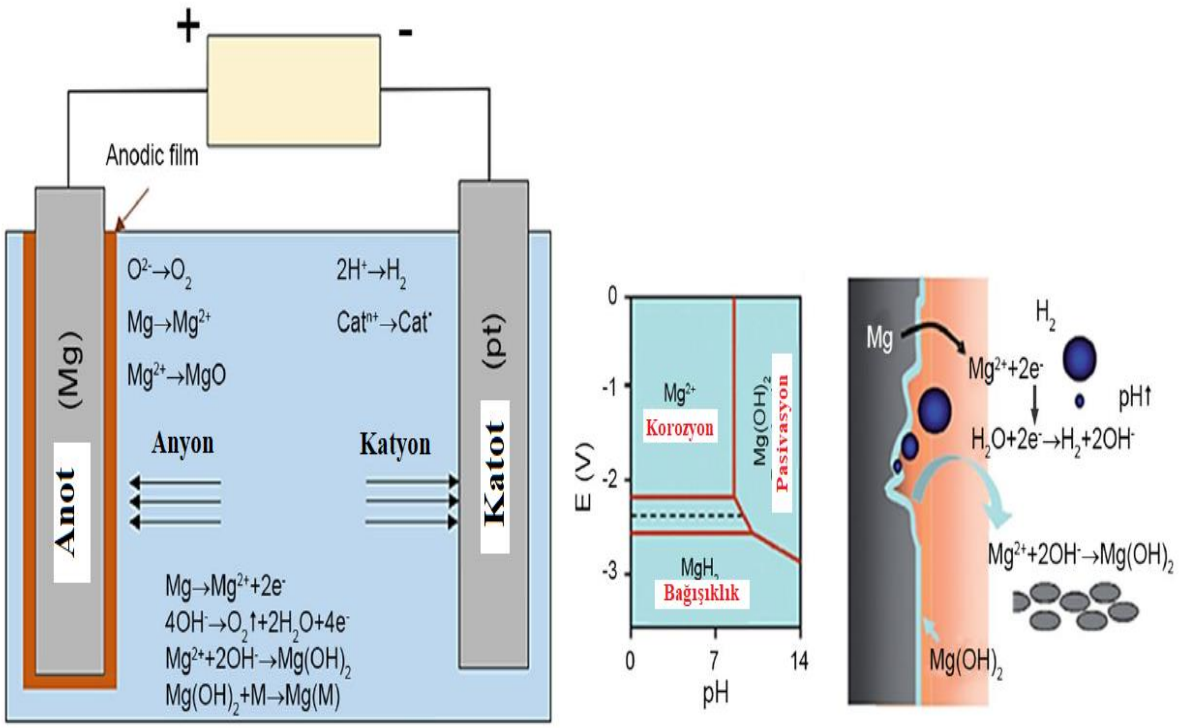
$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$$



Şekil 2.15: Magnezyumun Pourbaix diagramı [25]

Aşağıdaki şekilde magnezyum metalinin elektrokimyasal korozyon mekanizması şematik olarak görülmektedir. Görüldüğü gibi platine göre oldukça aktif olan anot olarak davranan magnezyum öncelikle çözünmekte daha sonra MgO ve $Mg(OH)_2$ gibi ürünler meydana gelmektedir. Pourbaix diyagramına göre magnezyum geniş bir pH ve V aralığında korozyona uğramaktadır. Bağışıklık göstermesi için oldukça düşük bir potansiyel olması gerekmektedir. Pasivasyon göstermesi de oldukça yüksek pH değerlerinde olabilmektedir.



Şekil 2.16: Magnezyum korozyon mekanizması [9]

2.3 METAL MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELER

Metalik malzemelerin kompozit malzemelerde matris malzemesi olarak kullanılmalarının temel avantajları şunlardır [15-19]:

• Yüksek sıcaklık dayanımı.

• Yüksek rijitlik ve mukavemet.

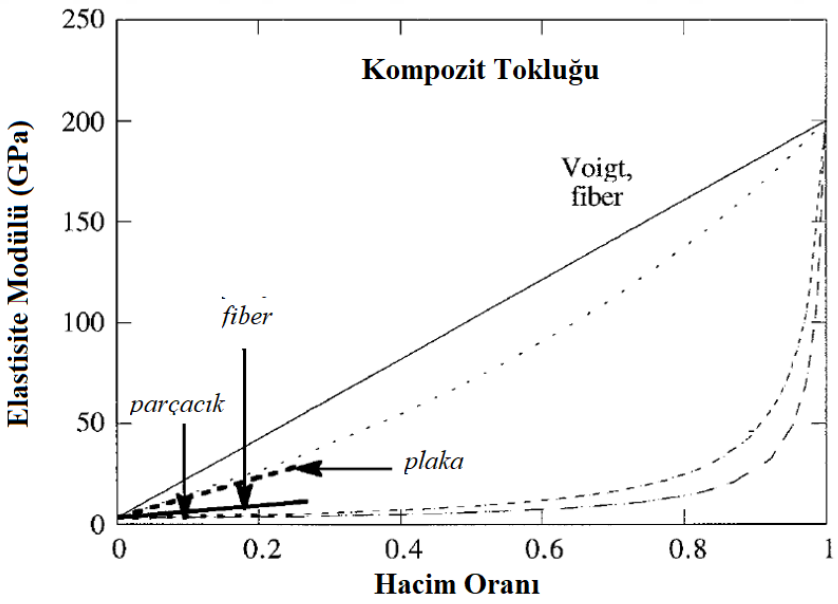
• Yüksek tokluk.

• Yüksek elektrik ve termal iletkenlik

• Yüksek mukavemet-yoğunluk oranı,

• Üretim ve şekillendirilme kolaylığı

Aşağıdaki şekilde fiber (elyaf) takviyelerin kompozit malzemenin elastisite modülü değerinene etkisi görülmektedir.



Şekil 2.17: Takviyelerin elastisite modülüne etkisi görülmektedir [17]

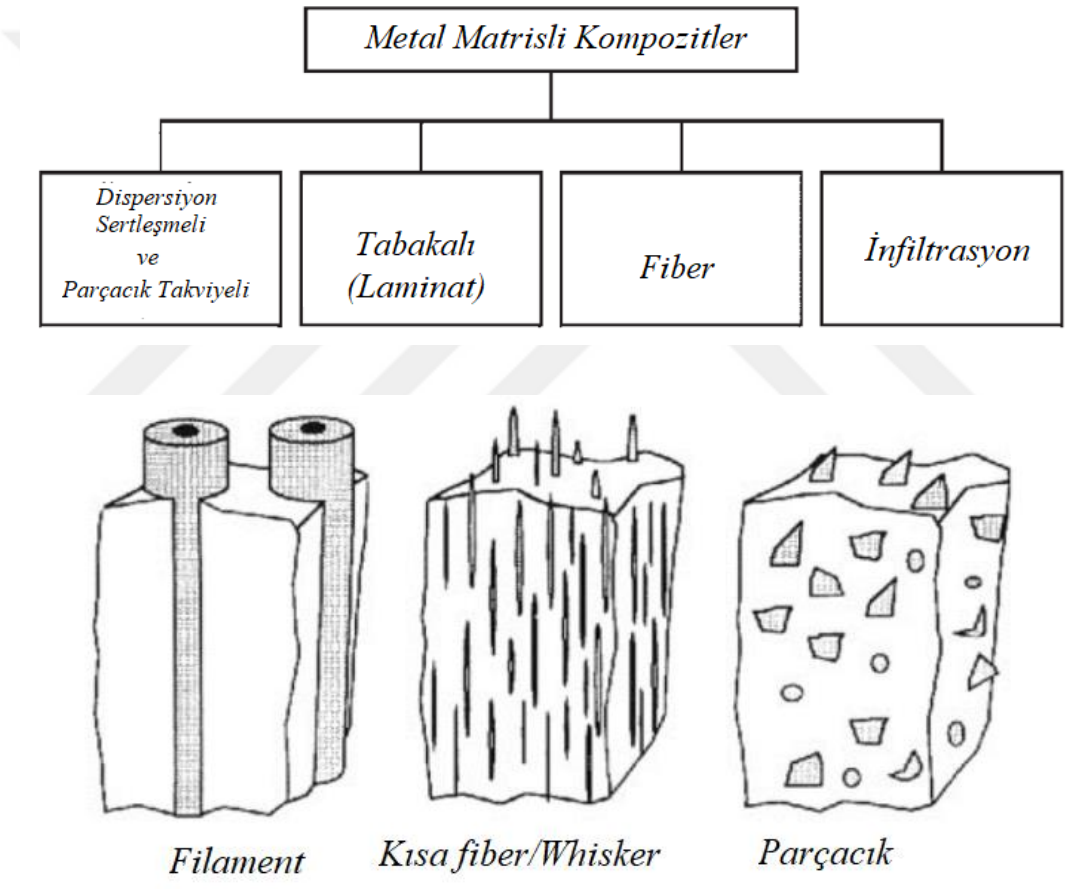
Metal matrisli kompozitler (MMK) aşağıdaki gibi takviye maddesinin şekline göre dört grupta sınıflandırılmaktadır:

(i) Parçacık (toz) takviyeli metal matrisli kompozitler

(ii) Kısa (kesikli veya kırpılmış) fiber takviyeli metal matrisli kompozitler

(iii) Uzun (sürekli) fiber takviyeli metal matrisli kompozitler

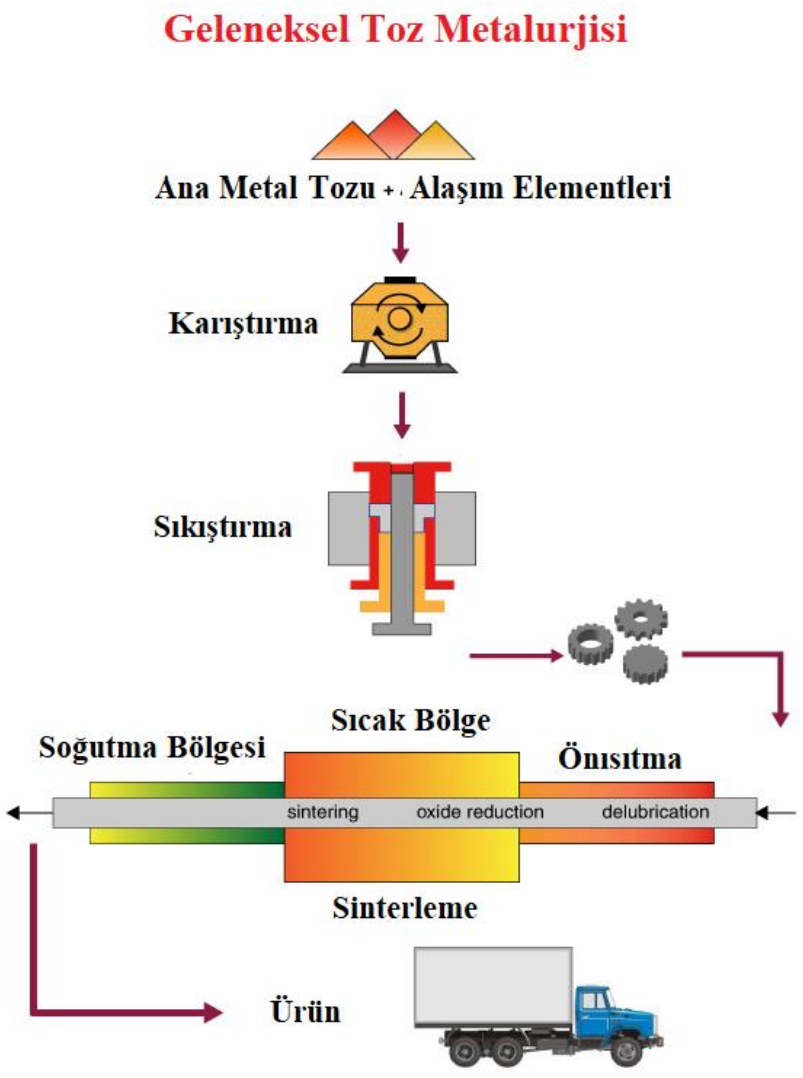
(iv) Tabakalı metal matrisli kompozitler



Şekil 2.18: Metal matrisli kompozitlerin sınıflandırılması ve parçacık şekilleri [17]

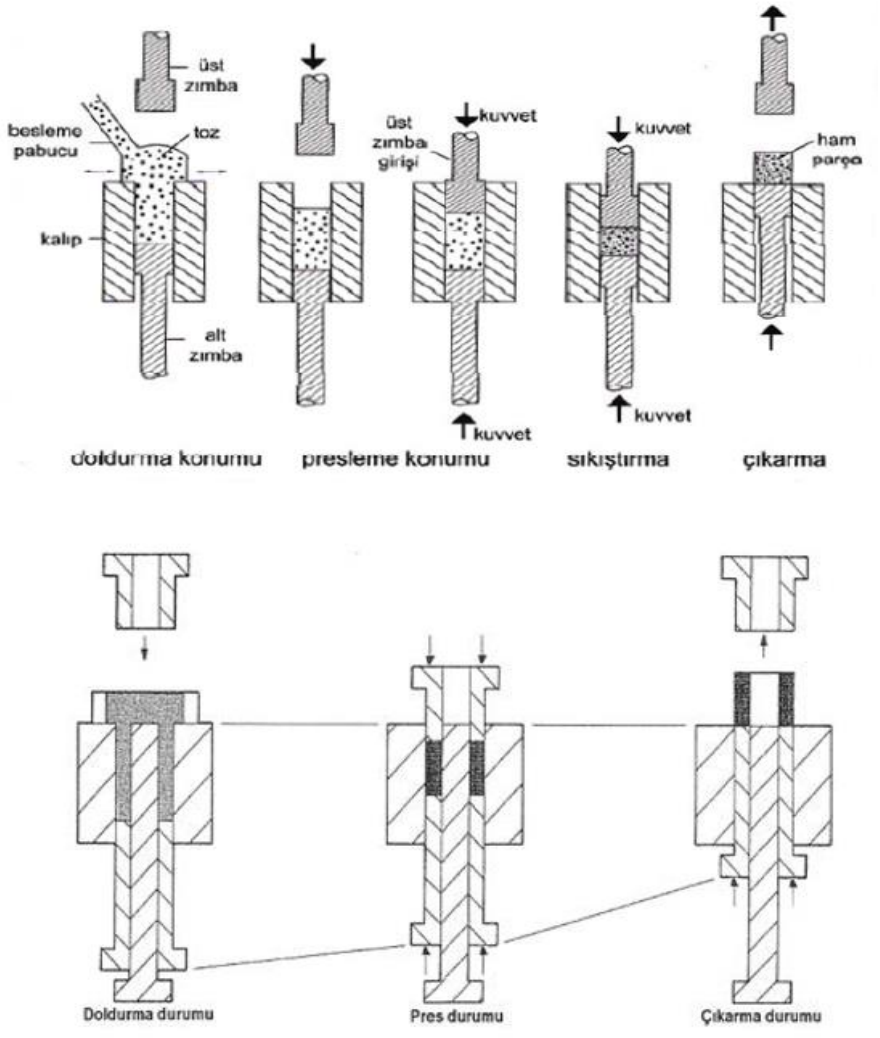
2.4 TOZ METALURJİSİ

Geleneksel toz metalurjisi (presleme-sinterleme) yöntemi üç temel adımdan oluşmakta olup toz karıştırma, presleme ve sinterleme adımlarından oluşur [20-31]. Aşağıdaki şekilde geleneksel toz metalürji yönteminin temel aşamaları özet olarak görülmektedir.



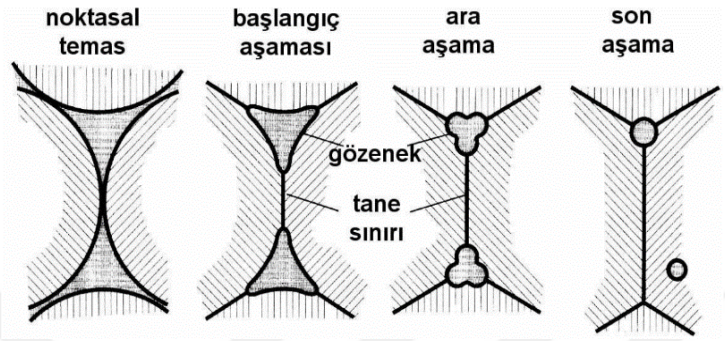
Şekil 2.19: Geleneksel toz metalurjisi prosesi [20]

Aşağıda görülen Şekil 2.20'de, tek eksenli presleme ve çift eksenli presleme prosesleri görülmektedir. Genel olarak toz doldurma, presleme/sıkıştırma ve son olarak çıkarma olmak üzere üç adımda gerçekleşmekte ve ham parça (green product) üretilmiş olmaktadır. Tozların akıcılığı kalıbın doldurulması açısından önem taşımaktadır. Genellikle küresel tozların akıcılığı ve sıkışma kabiliyeti karmaşık şekilli tozlardan daha iyidir [23].



Şekil 2.20: Tek eksenli ve çift eksenli presleme [23]

Aşağıda görülen Şekil 2.21'da, sinterleme ısıl işlemi sırasında parça içerisinde yer alan gözenek yapısının değişimi zamana bağlı olarak verilmektedir. Genel olarak sinterleme işlemi ana alaşım elementinin erime sıcaklığının % 70-80 değerinde gerçekleştirilir. Çoğu durumda geleneksel toz metalürjisi işlemlerinde sinterlenmiş numunede % 5-10 arasında gözenek kalmaktadır. Tam yoğunluklara erişmek için sıcak izostatik presleme ve sıcak pres gibi ileri toz metalurjisi yöntemleri kullanılmaktadır [23].



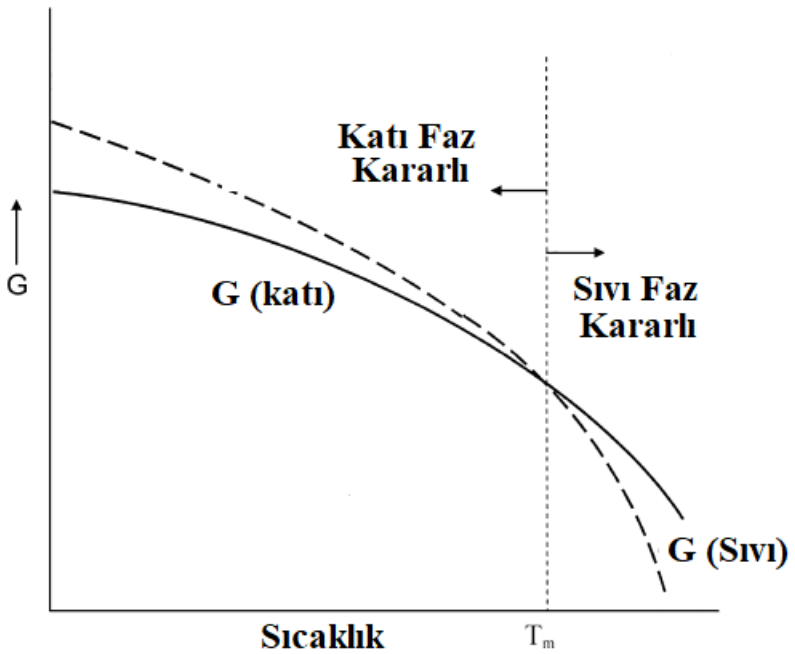
Şekil 2.21: sinterleme prosesinde gözenek yapısının değişimi [23]

2.5 MEKANİK ALAŞIMLAMA

Genel olarak bir fazın belirli bir sıcaklık ve basınçta kararlılığı aşağıdaki bağıntı ile belirlenmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Yukarıdaki bağıntıda G serbest enerji, S entropi, T mutlak sıcaklık olup bir fazın kararlı olması için Gibbs serbest enerji değeri (G) minimum değerde olmalıdır. Bir fazın kararlılığı entropinin (S) yükseltilmesi veya entalpinin (H) azaltılması ile veya her ikisi ile gerçekleşir. Düşük sıcaklıklarda en yüksek bağ enerjisine ve kuvvetli bağlara sahip olduklarından düşük entalpi değeri gösteren katılar en kararlıdır. Yüksek sıcaklıklarda (-TS) değeri baskın olmakta ve sıvılar veya gazlar kararlı faz olmaktadır. Katı hal dönüşümlerinde düşük sıcaklıklarda sıkı paket kristal kafes daha kararlı olup yüksek sıcaklıklarda paketlenme değeri daha düşük olan kristal kafes kararlıdır. Bir faz diğer bir faza ΔG değeri negatif olduğunda dönüşebilir. Aşağıdaki şekilde sıvı ve katılarda serbest enerji-sıcaklık ilişkisi görülmektedir.

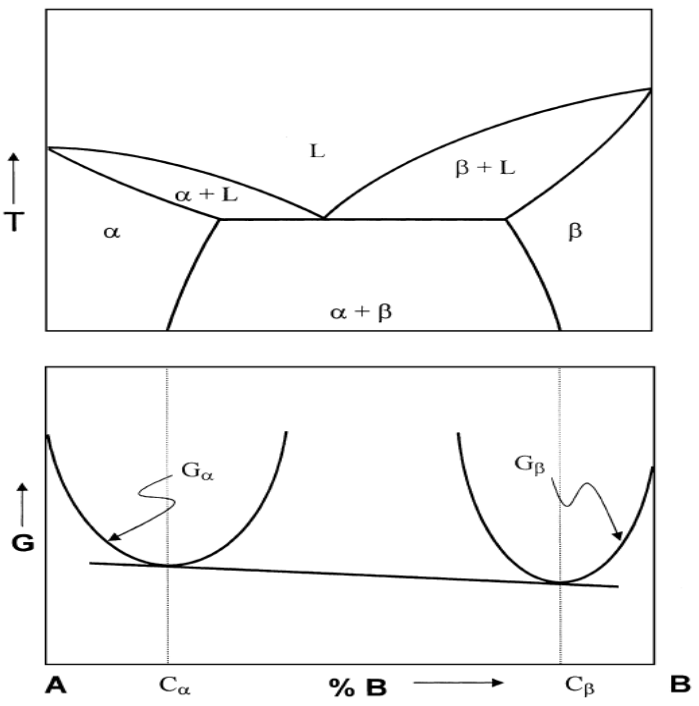


Şekil 2.22: Sıvı ve katılarda serbest enerji-sıcaklık ilişkisi [21]

Aşağıdaki şekilde (a) sınırlı çözünürlük gösteren ötektik faz diyagramı, (b) serbest enerjinin bileşim ile değişimi ve (c) mekanik alaşımlama konsepti görülmektedir. (Ca dan düşük bileşimde alfa fazı, Cb den yüksek bileşimde beta fazı homojen olarak bulunmaktadır. Ca-Cb arasında karışım bulunmaktadır.

Bir fazın denge dışı veya metastabil olması demek Gibbs serbest enerji değerinin belirli bir kimyasal kompozisyon için denge serbest enerjisinden daha yüksek olması anlamına gelmektedir.

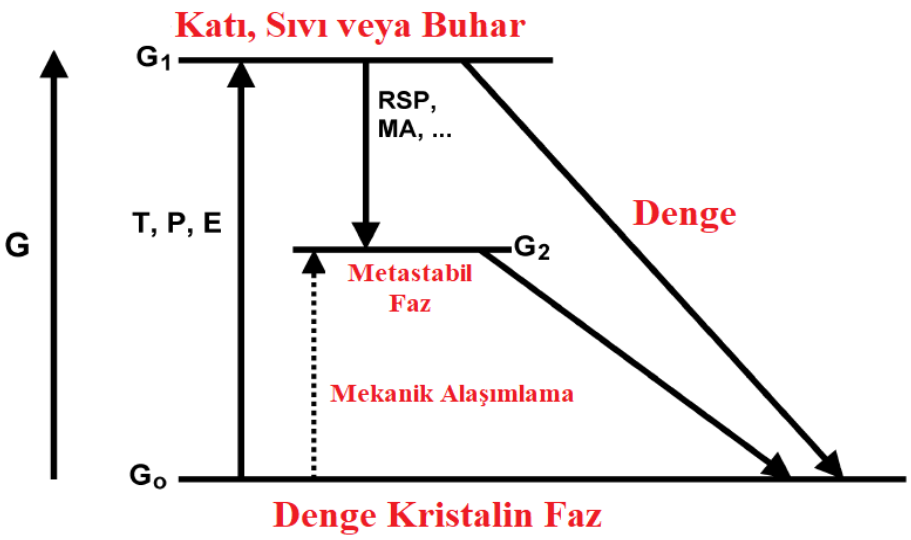
Denge dışı veya metastabil fazlar, denge fazının serbest enerjisinin belirli sıcaklık ve basınç için yükseltilmesi ile üretilebilir veya sentezlenebilir. Ayrıca kinetik faktörler de önemli bir rol oynamaktadır. Kararlı fazların oluşması için gerekli kinetik şartlar uygun değilse, denge dışı veya metastabil fazlar oluşabilmektedir.



Şekil 2.23: (a) ötektik diyagram, (b) serbest enerji grafiği [21]

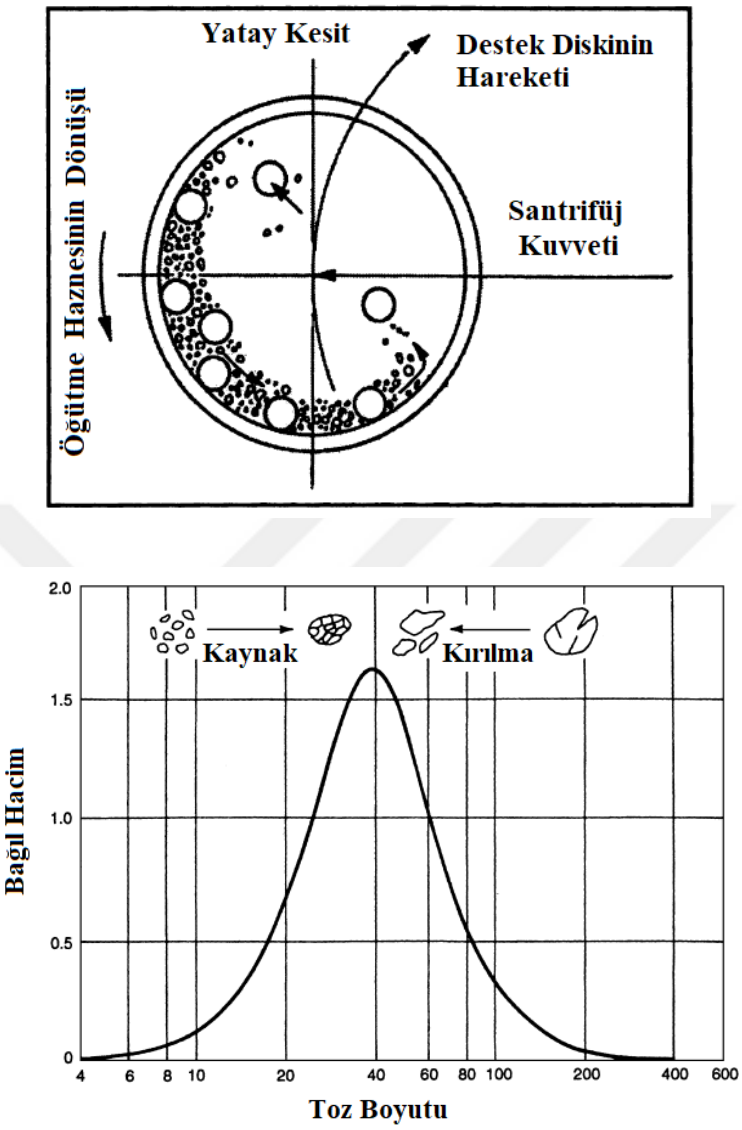
Genel olarak denge dışı veya metastabil fazlar enerji artışı ve su verme (energize and quenching) ile mümkün olmaktadır. Aşağıdaki şekilde mekanik alaşımlama işleminde serbest enerji ve fazlar ilişkisi şematik olarak görülmektedir.

Bir denge dışı proses tekniği olan mekanik alaşımlama, metalik toz parçacıklarının yüksek enerjisi bir bilyeli değirmen içerisinde tekrarlanan soğuk kaynaklanması, kırılması ve tekrar kaynaklanması adımlarını içermektedir ve alaşım oluşumu ile sonuçlanmaktadır [21].



Şekil 2.24: Mekanik alaşımlama işleminde serbest enerji ve fazlar [21]

Aşağıda görülen Şekil 2.25'de a) Bilyeli değirmen içerisinde gerçekleşen olaylar ve b) toz (parçacık) boyutunun kaynak ve kırılmalara bağlı olarak değişimi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.25: a) Bilyeli değirmen ve b) toz boyutunun değişimi [21]

2.6 HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ

Hesaplamalı malzeme bilimi, malzemeler ile ilgili problemleri çözmek amacıyla çeşitli boyut ve zaman skalalarında hesaplama ve analiz yöntemlerini içermektedir [32-36].

Maddeye etki eden temel etkiler şunlardır

- Elektromanyetik
- Yer çekimi
- Zayıf nükleer
- Kuvvetli nükleer

Malzeme biliminde araştırmacılar elektromanyetik etkileşimlerin maddeye etkilerini araştırmakta yer çekiminin, zayıf nükleer kuvvetlerin ve kuvvetli nükleer kuvvetlerin maddeye etkilerini araştırmamaktadır. Tablo 2.7'de temel yaklaşımlar verilmektedir.

Tablo 2.7. Malzeme biliminde yaklaşımlar [32]

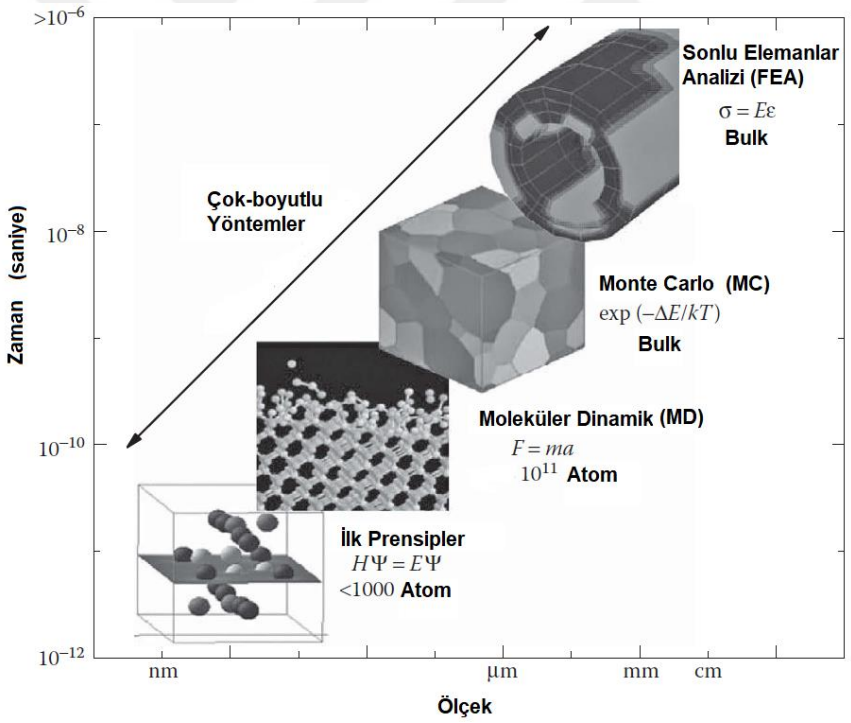
Birim	Boyut	Zaman	Mekanik
Kompleks Yapı	10^{3} m	10^{6} s	Yapısal Mekanik
Basit Yapı	10^{1} m	10^{3} s	Kırılma Mekaniği
Komponent	10^{-1} m	10^{0} s	Sürekli-ortam Mekaniği
Tane Yapısı	10^{-3} m	10^{-3} s	Kristal Plsatisitesi
Dislokasyon Mikroyapısı	10^{-5} m	10^{-6} s	Mikromekanik
Tek Dislokasyon	10^{-7} m	10^{-9} s	Dislokasyon Dinamiği
Atomik	10^{-9} m	10^{-12} s	Moleküler Dinamik
Elektron Orbitalleri	10^{-11} m	10^{-15} s	Kuantum Mekaniği

Aşağıda görülen Tablo 2.8'de hesaplamalı malzeme biliminde kullanılan temel yötemler karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 2.2. Hesaplamalı malzeme biliminde yöntemler [33]

Yöntem	Ölçek	Atom Sayısı (N)
Schrödinger	$O(e^N)$	1
Hartree–Fock	$O(N^4)$	~50
DFT	$O(N) \sim O(N^3)$	~200
MD	$O(N)$	10^{7-11}

Aşağıdaki Şekil 2.26'da hesaplamalı malzeme biliminde kullanılan temel yaklaşımlar karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 2.26. Hesaplamalı malzeme biliminde temel yaklaşımlar [33]

Hesaplamalı malzeme biliminde kullanılan temel yaklaşımlar;

(1) İlk Prensipler

İlk prensipler yaklaşımı sadece çekirdek ve elektronları dikkate göz önüne almakta ve etkileşimleri sadece atom altı ölçeğinde araştırmaktadır. İlk prensipler yaklaşımı sadece incelenen maddenin atom numarasına bağlıdır.

(2) Moleküler Dinamik

Aşağıda görülen şekil 2.27'de moleküler dinamik yaklaşımı şematik olarak verilmektedir. Moleküler dinamik (MD) yaklaşımı temel parçacık olarak atomları göz önüne almakta, çekirdek ve elektron gibi parçacıkları göz ününe almamaktadır. Moleküler dinamik yaklaşımında atom-atom etkileşimleri yer almakta olup Newton hareket yasaları kullanılmaktadır.

(3) Sonlu Elemanlar

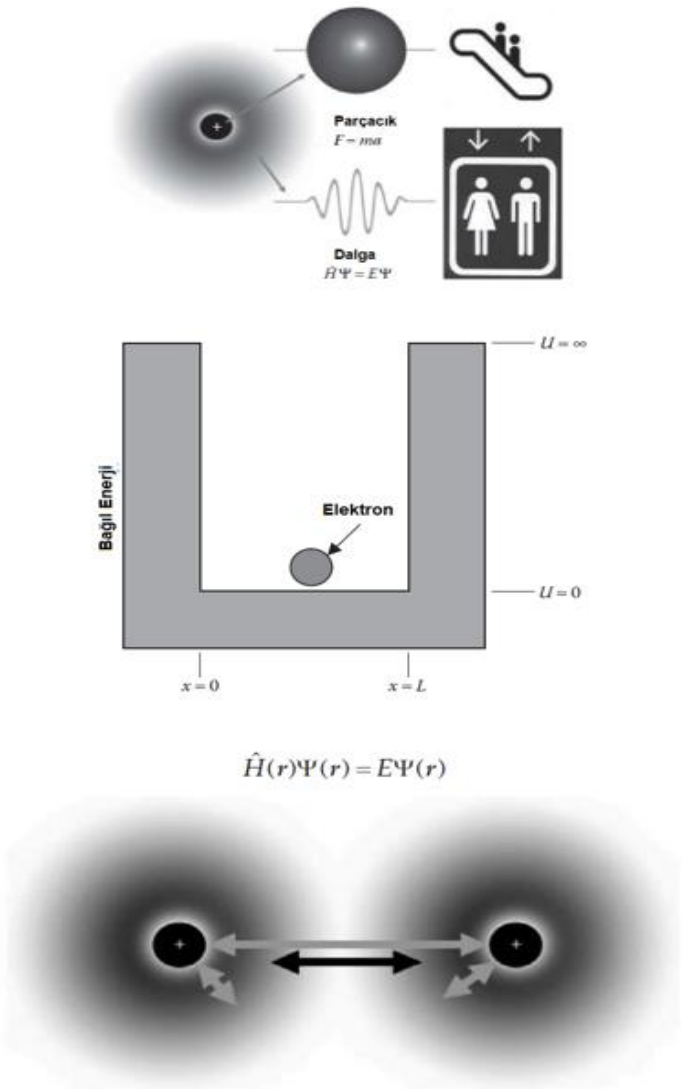
Sonlu elemanlar yöntemi araştırılan maddeyi küçük elemanlara böler ve çeşitli dış değişkenleri ile maddenin (kuvvet, deformasyon, sıcaklık, akış, basınç) etkileşimini inceler.

(4) Monte Carlo

Monte Carlo yaklaşımı genel olarak Boltzmann faktörünü ($\exp(-U/kBT)$) kullanan bir istatiksel yöntemdir. Monte Carlo yaklaşımı sadece atomların gelişigüzel sıçramaları ve minimum enerji seviyesini yakalamalarını ele alır. Monte Carlo yaklaşımı dinamik analize gerek duymaz.

İlk Prensipler (ab initio) Yöntemi

Aşağıda görülen şekil 2.28'de ilk prensipler yaklaşımı şematik olarak verilmektedir. İlk prensipler yaklaşımı sadece çekirdek ve elektronları dikkate göz önüne almakta ve etkileşimleri sadece atom altı ölçeğinde araştırmaktadır. İlk prensipler yaklaşımı sadece incelenen maddenin atom numarasına bağlıdır.



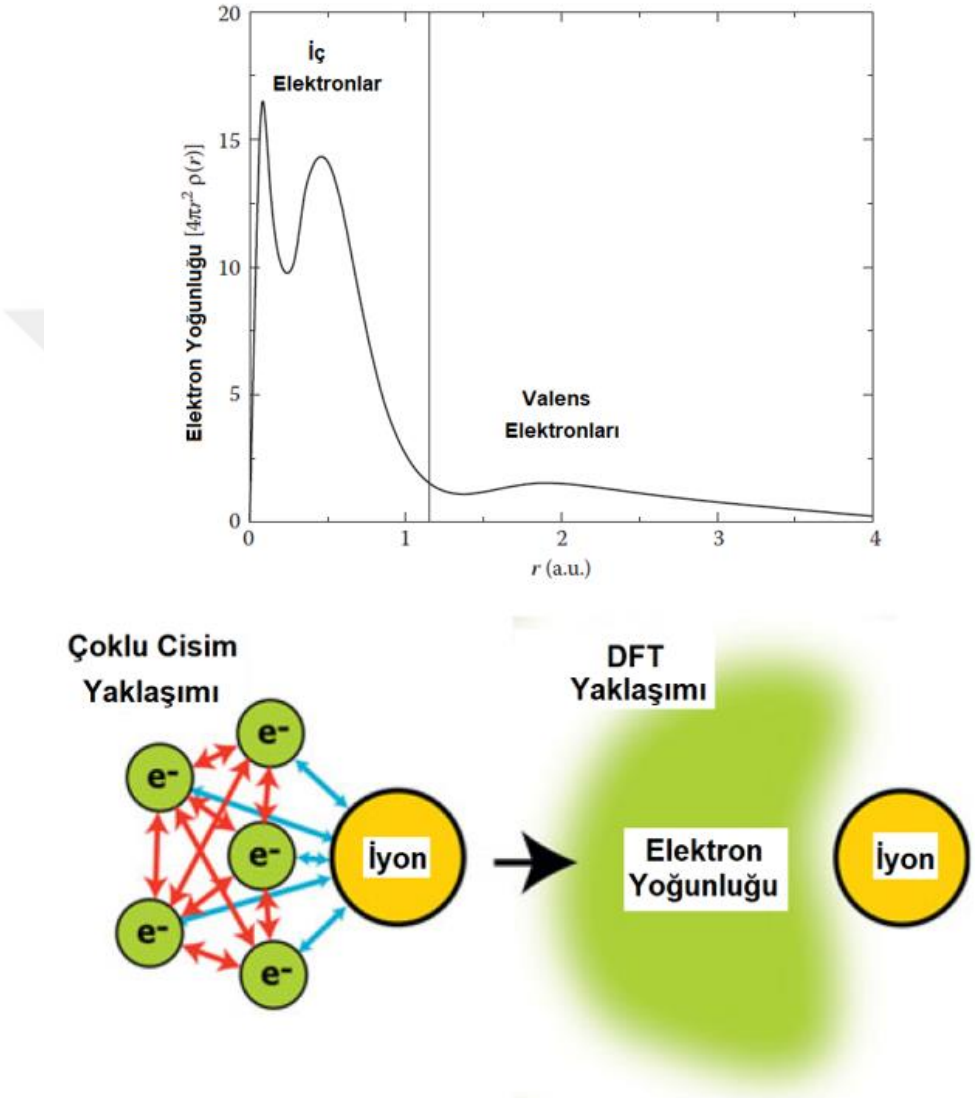
Şekil 2.27. İlk prensipler yaklaşımı [33]

İlk Prensipler*de *Hesaplamaları Kolaylaştıran Yaklaşımlar

- *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)*
- Kohn-Sham Yaklaşımı
- *Değişim Korelasyon Fonksyonu* (XC)
- *Düzlem Dalga Yaklaşımı*
- *Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı*
- *Psödopotansiyel Yaklaşımı*

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Aşağıda görülen şekil 2.29'da yoğunluk fonksiyonel teorisi şematik olarak verilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kuantum mekaniği temelli oldukça yaygın olarak kullanılan bir hesaplamalı malzeme mühendisliği yöntemidir.



Şekil 2.28. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) [33, 34]

Kohn-Sham, her biri tek elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklem setinin çözümü ile elektron yoğunluğunun elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bu denklem, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içerir

Düzlem dalga yaklaşımı, ters uzayda tanımlanan integralleri, Brillouin bölgesi içerisindeki izinli değerleri üzerinden alınabilmesine imkan sağlar. Düzlem dalgalar, herhangi bir yöne dik düzlemler şeklinde hareket eder.

Değişim-korelasyon fonksiyonu (XC) elektronların birbirleriyle kuantum mekaniği kurallarına uygun nasıl etkileştiğini tanımlar.

Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA), bir noktadaki elektron yoğunluğunu bir gadyent ile tanımlar.

Pseudopotansiyel yaklaşımı, elektronları valans ve kor elektronları şeklinde iki kısma ayırmaktadır. valans elektronların hesaba katılıp, çekirdek ile kor elektronlarının etkisi göz ardı edilmektedir**.**

Moleküler Dinamik Yöntemi

Moleküler dinamik temel parçacık olarak atomları göz önüne almakta, çekirdek ve elektronları göz ününe almamaktadır. Moleküler dinamikte atom-atom etkileşimleri yer almakta olup Newton hareket yasaları kullanılmaktadır.

Moleküler dinamik, başlangıç pozisyon ve hızları ayarlandıktan sonra, sistem dengeye gelene kadar ya da bir sıcaklığa ulaşana kadar parçacıkların konum ve hızlarını hesaplamak için Newton hareket denkleminin çözüldüğü, potansiyel enerji fonksiyonundan kuvvet ve ivmenin hesaplandığı döngüden oluşur.

Simülasyonda atomların hareketleri zaman içinde adım adım izlenmektedir. Bu işlem için sayısal integrasyon kullanılmaktadır. Velocity-Verlet integrasyon algoritması, en yaygın algoritmadır:

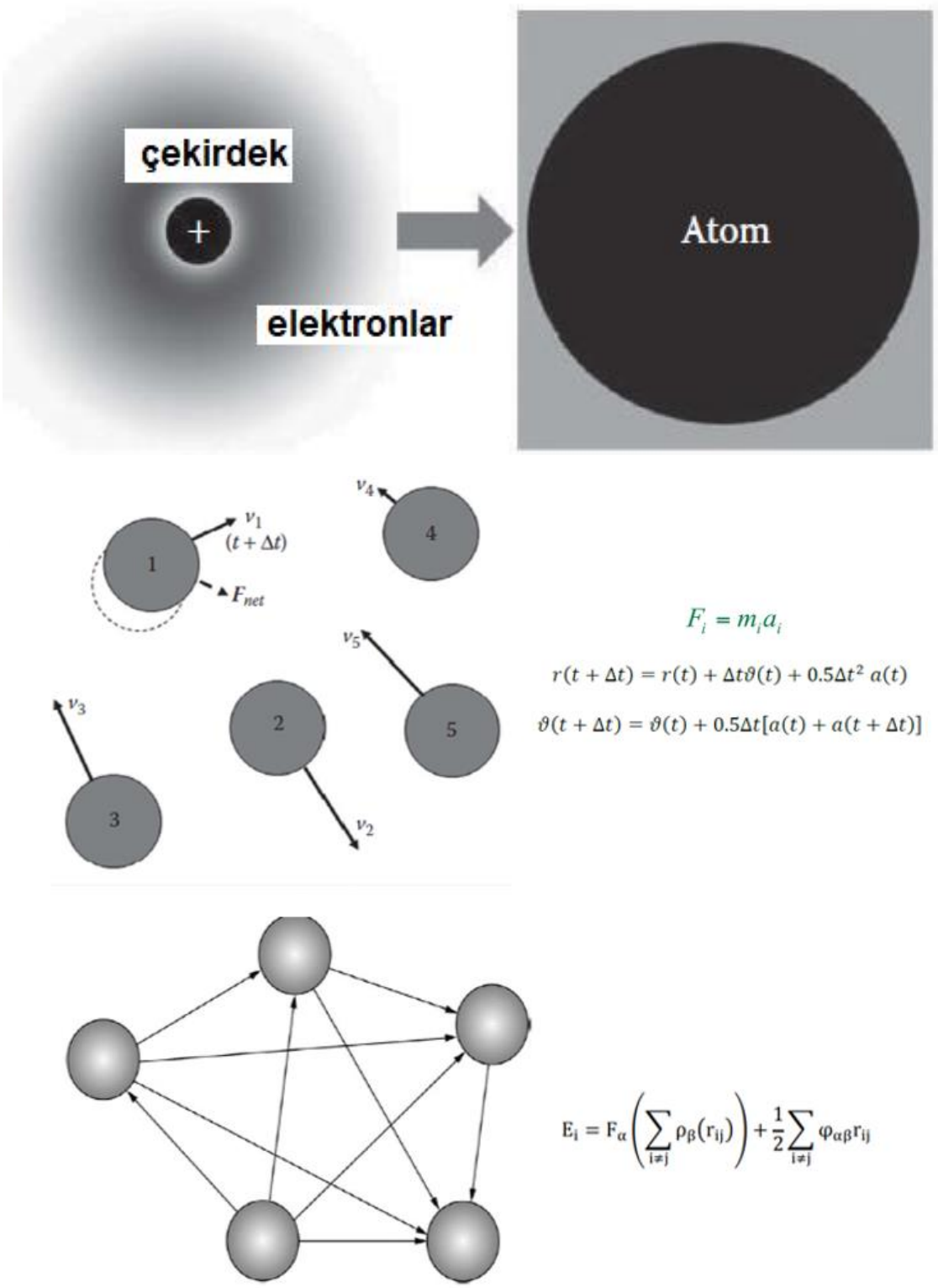
Moleküler Dinamikde, parçacıklara etki eden kuvvet, atomlar arasındaki etkileşme potansiyeline bağlıdır.

Birçok potansiyel türü vardır.

- Lennard Jones Potansiyeli (LJ). Van der Waals sistemler için ikili etkileşme potansiyelidir. Gazlar ve basit sistemlere uygundur.
- Gömülü Atom Metodu (EAM). Bazı metal ve bunların alaşımları için uygulanabilir

Parçacıklara etki eden kuvvet, atomlar arasındaki etkileşme potansiyeline bağlıdır. Toplam potansiyel enerji, bağlanmış ve bağlanmamış atomlar arası etkileşimleri kapsamaktadır

Moleküler dinamik simülasyonlarda, sınırlı bir hacimdeki bir sistemin sonsuz bir ortamı taklit edebilmesi için periyodik sınır koşulları kullanılmaktadır



Şekil 2.29. Moleküler dinamik teorisi, kuvvet alanı, gömülü atom modeli [33]

2.7 LİTERATÜR TARAMASI

Birgin [37] Doktora tez çalışmasında, üstün mekanik, fiziksel, kimyasal özelliklere sahip Pb içermeyen seramik tozu katkılı pirinç matrisli kompozit malzeme üretmiş ve incelemiştir. Geleneksel fırın, ergitme ocağı, farklı ortamlarda yatay tüp fırınlar içerisinde pirinç matrisli kompozit malzemeler elde edilmiştir. Optimumi üretim yönteminin SPS yöntemi olduğu vurgulanmıştır.

Bülbül [38] Yüksek Lisans tez çalışmasında, %10 Ni ve %90 Al içeren Al-Ni matris içerisine TiO2 ve GO katarak AlAl-Ni/TiO2 ve Al-Ni/GO kompozit malzemeleri hazırlamıştır. Farklı katkı miktarları ve değişen öğütme zamanlarında mekanik alaşımlama yöntemi ile kompozit parçacıklar hazırlanmıştır. Presleme aşamasından sonra sinterlenmiştir. TiO2 katkılı Al- kompozitlerin mekanik özelliklerinin GO katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yıldırım [39] Doktora çalışmasında, toz metalürjisi esaslı mekanik alaşımlama yöntemi ile 7075 alüminyum alaşımı matris içerisine karbon nanotüp katısı yapıp parçacık takviyeli alüminyum matrisli kompozit malzeme üretimi gerçekleştirmiştir. Öncelikle metal matris malzemesi olan 7075 alüminyum tozları preslenmiş ve sintelenmiştir. Ardından çökelme sertleşmesi ısıl işlemi uygulanmış ve çökelme sertleşmesi parametrelerinin ve çökelti boyutunun etkileri araştırılmıştır. 7075 alüminyum alaşımına % 0.5-4 arasında değişen farklı oranlarda karbon nano tüp katkısının etkileri araştırılmıştır.

Bozukluoğlu [40] Yüksek Lisans tezinde, Al-Si-Fe metal alaşımına karbon nanotüp (CNT) ilave ederek metal matris kompozit elde etmiş ve incelemiştir. Metal matrisli kompozitlerin üretiminde, mekanik alaşımlama-toz metalürjisi yöntemi kullanılmıştır. Mekanik alaşımlama hızı ve süresinin ve karbon nanotüp ilavesinin, metal matrisli kompozit malzemenin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Karbon nanotüp katkısının metal matrisli kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttırdığı ifade edilmiştir.

Güleryüz [41] Yüksek Lisans çalışmasında B4C katkılı Al-B4C esaslı metal matrisli kompozit malzemenin mikro yapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Farklı toz boyutlarında ve farklı katkı oranlarında B4C katkılı Al-B4C kompozitler toz metalürjisi yöntemi ile üretilmiş ve incelenmiştir.

Kaftelen [42] doktora tezinde, % 10 oranında ZrC ve TiC katkılı Al-Cu matrisli kompozit malzeme tozları, üretilmiş ve incelenmiştir. Mekanik alasımlama ile üretilmiş alaşım tozlarının sertlikleri 3 saat sonunda sabitlenmiş olup daha fazla artış meydana gelmemiştir. 3 saat mekanik alasımlanmış Al-Cu tozları, preslenmiş ve sinterlenmistir. ZrC katkılı kompozit malzemede parçacıklar kümelenme göstermiştir. Diğer yandan karbur tozlarının homojen dağıldığı ifade edilmiştir. Karbur tozu ve metal

matris arasında meydana gelen zayıf bağlanmaya yol açan topaklanmadan dolayı, ZrC takviyeli metal matrisli kompozitin asınma direnci düşük bulunmuştur.

Bulutsuz ve diğ. [43] % 10 HA-TCP içeren Fe matrisli biyobozunur kompozit üretmişler ve biyobozunur geçici implant uygulamaları açısından çeşitli özelliklerini incelemişlerdir. Kompozit tozlar mekanik alaşımlama ile bilyeli değirmende hazırlanmış, yüksek basınçlı burma (HPT) yöntemi ile şekil verilmiş ve son olarak sinterlenmiştir.

Xie ve diğ. [44] Fe ve Zn katkılı beta trikalsiyum fosfat (beta-TCP) biyo kompozitleri kemik tamir uygulamaları için üretmişler ve kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini incelemişlerdir.

Dong ve diğ. [45] Mg-Zn matrisli biyoseramik esaslı kompozit malzemeleri ekstrüzyon esaslı eklemeli imalat yöntemi ile üretmişler ve kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini incelemişlerdir. Seramik parçacık ilave ederek Mg ve Zn metallerinin biyobozunma hızları kontrol edilmeye çalışılmıştır. Katkı olarak Mg ve Zn matris içerisine % 5-15 oranında beta-TCP tozu ilave edilmiştir. 28 gün sonunda biyobozunma ve ağırlık değişimi değerleri incelenmiştir.

Kumar ve diğ. [46] nano boyutlu TiO_2 tozu katkılı Mg matrisli biyokompozit malzemeleri biyomedikal implant uygulamaları için üretmişler ve incelemişlerdir. Kompozit malzemeler toz metalürjisi yöntemi ile üretilmiştir. Sıkıştırma soğuk izostatik presleme (CIP) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. % 4-20 arasında değişen oranlarda TiO_2 tozu ilave edilerek çeşitli özelliklere etkileri incelenmiştir.

Afzali ve diğ. [47] anotsuz Li-iyon pil (AFLBs) uygulamaları için karbon nanotüp (CNT) ve grafen oksit (GO) takviyeli Zn matrisli kompozit malzeme üretmişler ve incelemilerdir. Numuneler tek adımlı elektrokaplama (elektrobiriktirme) tekniği kullanılarak üretilmiştir. Zn-C esaslı kaplamalar Cu üzerine elektrobiriktirme tekniği ile kaplanmıştır. Üretilen kompozit numunelerin çeşitli özellikleri incelenmiştir.

Sun ve diğ. [48] B-Mg kompozit malzemesini üretmiş ve oksidasyon, tutuşma ve yanma gibi çeşitli özelliklerini incelemiştir. Hammadde olarak amorf bor ve Mg tozu kullanılmıştır. Yöntem olarak toz metalürjisi kullanılmıştır.

Chen ve diğ. [49] Mg-B kompozit tozlarını kriyo-öğütme (criomilling) ile hazırlamışlardır. Bor tozu olarak 3 mm ve 40 mm olmak üzere iki farklı boyutta toz kullanmışlardır. Mg oranının ekzometrmik pik sıcaklığına, tutuşma ve yanma olayına etkisi araştırılmıştır.

Sun ve diğ. [50] Co-Zn-B/grafen kompozit malzemesini üretmişler ve incelemişlerdir. Elde edilen kompozit sodyum hidroksit ile muamele edilmiş ve alkali sodyum borhidürün hidrolizi ile hidrojen elde edilmesi işlemini araştırmışlardır.

Zhou ve diğ. [51] mekanik alaşımlama-toz metalürjisi yöntemiyle Fe-CNT kompozit malzemelerini üretmişlerdir. Fe içerisine % 1, 2 ve 3 oranında CNT tozu ilave edilmiştir. CNT oranı arttıkça Fe tane boyutunun arttığı tespit edilmiş olup bu durum Fe-C bileşiklerinin oluşumuna bağlanmıştır. Fe-CNT kompozit malzemesi saf demire göre % 2.25 doygunluk manyetizasyon göstermiştir.

Ulum ve diğ. [52] Fe-HA, Fe-TCP ve Fe-BCP kompozitlerini biyomedikal uygulamalar için üretmişler ve saf Fe ve 316 paslanmaz çeliği ile karşılaştırmışlardır. 35 gün sonunda Fe-HA numunede 30 µm, Fe-TCP numunede 23 µm, Fe-BCP numunede 43 µm, saf Fe numunede 41 µm, 316 numunede 12 µm azalma (biyobozunma) tespit etmişlerdir.

Xie ve diğ. [53] Fe-TCP ve Zn-TCP biyokompozit malzemelerinin yapay kemik uygulamaları için üretmişler ve yapay vücut sıvısın içerisinde incelemişlerdir. Numuneler in vitro sitotoksisite göstermemiştir. 21 gün vücut sıvısın içerisinde bekletme sonucunda % 8-10 ağırlık değişimi gözlenmiştir.

Gupta ve diğ. [54] Mg-TiO_2 kompozit malzemeleri biyomedikal uygulamalar için üretmiştir. Mg-TiO2 kompozitlerin mukavemet değeri 300 MPa olarak tespit edilmiştir.

Celebi ve diğ. [55] borun antibakteriyel özelliklerini ve biyofilm oluşumuna neden olan patojenlere karşı etkilerini incelemiştir. Çalışma kapsamında, kan serumundan izole edilen bakteriler farklı bor türevlerine maruz bırakılmıştır. Çalışmada 1 µg/L bor konsantrasyonunun L929 insan hücrelerine toksik etki göstermediğini ve antibakteriyel etki göstererek biyofilm oluşumunu 2-4 saat süre içerisinde engellediğini tespit etmişlerdir.

Aydın ve diğ. [56] bor katkılı HA kompozitlerde % 1, 5, 10 bor ilavesinin antibakteriyel etki ve sitotoksisite özelliklerini incelemişlerdir. HA-B kompozit malzemelerin sitotoksisite göstermediğini ve antibakteriyel etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Jafari ve diğ. [57] TiO2 tozlarının biyomedikal uygulamalarda patojen mikroorganizmalara karşı kullanılabilirliğini araştırmışlardır. TiO2 tozlarının sitotoksisite testlerine göre toksik olmadığı ve antibakteriyel özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Uysal ve diğ. [58] bor ilavesi ile HA-B kompozitler üretmişler ve HA içerisine bor katkısının biyouyumluluk, biyobozunurluk, toksisite ve antibakteriyel etki özelliklerini incelemişlerdir. Bor katkısının biyobozunma hızını, biyouyumluluğu ve hücre çoğalmasını geliştirdiğini tespit etmişlerdir.

Sopchenski ve diğ. [59] bor ve TiO2 içeren kompozit kaplamanın antibakteriyel özelliklerini ve biyouyumluluğunu incelemişlerdir. Bor ve TiO2 içeren kompozit kaplama titanyum metali yüzeyine plazma yöntemi ile kaplanmıştır.

Wang ve diğ. [60] biyomodikal uygulamalar için karbon nanotüp (CNT) katklı kompozitlerin uygunluğunu mekanik özellikler ve biyouyumluluk açısından araştırmışlardır. Karbon nanotüp (CNT) katklı kompozitlerde in vitro sitotoksisite tespit edilmemiş olup mekanik özellikler geliştirilmiştir. HA-CNT kompozit malzemeler önemli oranda össeointegrasyon göstermiştir.

Luna ve diği. [61] Mg-TCP kompozit malzemeyi biyobozunur sert doku implantı uygulamaları için üretmişler ve incelemişlerdir. Biyobozunurluk özellikleri statik daldırma testi ile incelenmiştir. Mg-TCP kompozitin biyobozunma hızı saf Mg ile kıyaslandığında ilk 24 saat bekletme için daha düşük bulunmuştur.

Vlasa ve diğ. [62] çelik yüzey üzerine saf Zn ve Zn-TiO2 kaplama gerçekleştirmişler ve kaplamanın çelik yüzeyin elektrokimyasal korozyon direncine etkisini incelemişlerdir. Zn-TiO2 kompozit kaplamanın elektrokimyasal korozyon direnci saf Zn kaplamaya göre daha yüksek bulunmuştur.

Meenashisundaram ve diğ. [63] biyomedikal uygulamalar için Mg-TiO2 kompozitleri ergitme-sıcak ekstrüzyon yöntemi ile üretmişler ve mekanik özelliklerini implant uygulamaları açısından incelemişlerdir. Ayrıca malzemelerin mikroyapısı araştırılmıştır.

Rahmani ve diğ. [64] Mg-TiO2 kompozit malzemeleri toz metalürjisi yöntemi ile üretmişler ve mekanik özellikleri ile tribolojik özelliklerini incelemişlerdir.

Gong ve diğ. [65] biomedikal implant uygulamaları için biyobozunur özellikte Zn-2Mg alaşımını sıcak ekstrüzyon yöntemi ile üretmişler ve mekanik özellikleri ile biyobozunurluk özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlarını saf Mg ve RE elementleri içeren geleneksel WE43 alaşımı ile karşılaştırmışlardır. Sitotoksisite testine göre Zn-2Mg alaşımının toksik olmadığı ve biyyouyumlu olduğu ortaya konulmuştur. Korozyon hızı 12 mpy olarak bulunmuştur.

He ve diğ. [66] biomedikal implant uygulamaları için biyobozunur özellikte Zn-Fe alaşımını elektrokaplama yöntemi ile üretmişler ve mekanik özellikleri ile biyobozunurluk özelliklerini incelemişlerdir. Zn içerisine 1-8 arasında Fe ilave etmişlerdir. Zn-Fe alaşımının biyouyumlu olduğu ve toksik etki göstermediği bulunmuştur. Korozyon hızının 10.1 mpy olduğu tespit edilmiştir.

Yang ve diğ. [67] biomedikal implant uygulamaları için biyobozunur özellikte Fe-Zn alaşımını elektrokaplama yöntemi ile üretmişler ve mekanik özellikleri ile biyobozunurluk özelliklerini incelemişlerdir.

Chen ve diğ. [68] geçici implant uygulamaları için biyobozunur Mg-Zn alaşımını üretmişler ve mekanik özellikleri ile biyobozunurluk özelliklerini incelemişlerdir. Biyobozunurluk özellikleri in vitro ve in vivo testler ile incelenmiştir. Mg-Zn alaşımının biyouyumlu olduğu ve toksik etki göstermediği bulunmuştur.

Kafri ve diğ. [69] geçici implant uygulamaları için biyobozunur Zn-Fe alaşımını döküm yöntemi ile üretmişler ve mekanik özellikleri ile biyobozunurluk özelliklerini incelemişlerdir. Alaşım in vivo ve in vitro testler ile incelenmiştir. Korozyon hızı 40 mpy olarak tespit edilmiştir.

Yuan ve diğ. [70] biyobozunur Zn alaşımına Li, Mg, Al, Mn, Cu ve Ag ilavesinin katı eriyik sertleşmesine etkisini ilk prensipler esaslı yoğunluk fonksiyonel teorisi ile teorik olarak incelemişlerdir. Alaşım elementi katkısının latis parametreleri ve elastisite modülüne etkileri araştırılmıştır. Latis parametresine en büyük etkiyi Mn katkısının gerçekleştirdiğini, Mg ve Al ilavesinin en düşük katkıyı gerçekleştirdiğini tespit etmişlerdir. Mukavemet artışı açısından gerçekleşen etkilerine göre Mn>Li>Cu>Ag>Mg>Al şeklinde bulunmuştur. Mukavemet artışlarında gerçekleşen farklılıklar elementlerin farklı valans elektron yapılarına ve sayılarına bağlanmıştır.

Kumta ve diğ. [71] biyobozunur Fe ve Mg esaslı alaşımlara Ca, Zn, Li, Zr, Y, Sr, Mn, Ag, RE ilavesinin elastisite modülü, kayma modülü, bulk modülü, Poisson oranına etkisini ilk prensipler esaslı yoğunluk fonkdiyonel teorisiesaslı VASP yazılımı ile teorik olarak incelemişlerdir.

Laksono ve diğ. [72] Mg-Ca alaşımlarını moleküler dinamik teorisi esaslı LAMMPS ve OVITO yazılımlarını kullanarak teorik olarak incelemişlerdir. Alaşımların erime sıcaklığını ve kristal yapılarını araştırmışlardır. LAMMPS kodu esaslı gömülü atom metodu ile Mg ve Ca atomları arasındaki etkileşim araştırılmıştır. Ca ilavesi alaşımın erime sıcaklığını azaltmıştır.

Growtham [73] Mg metaline % 0.3 Ca ve % 1.8 Zn ilavesinin mekanik özelliklere etkisini moleküler dinamik teorisi ile teorik olarak incelemiştir. Karakterizasyon işlemleri 300 K, 400 K ve 500 K sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir.

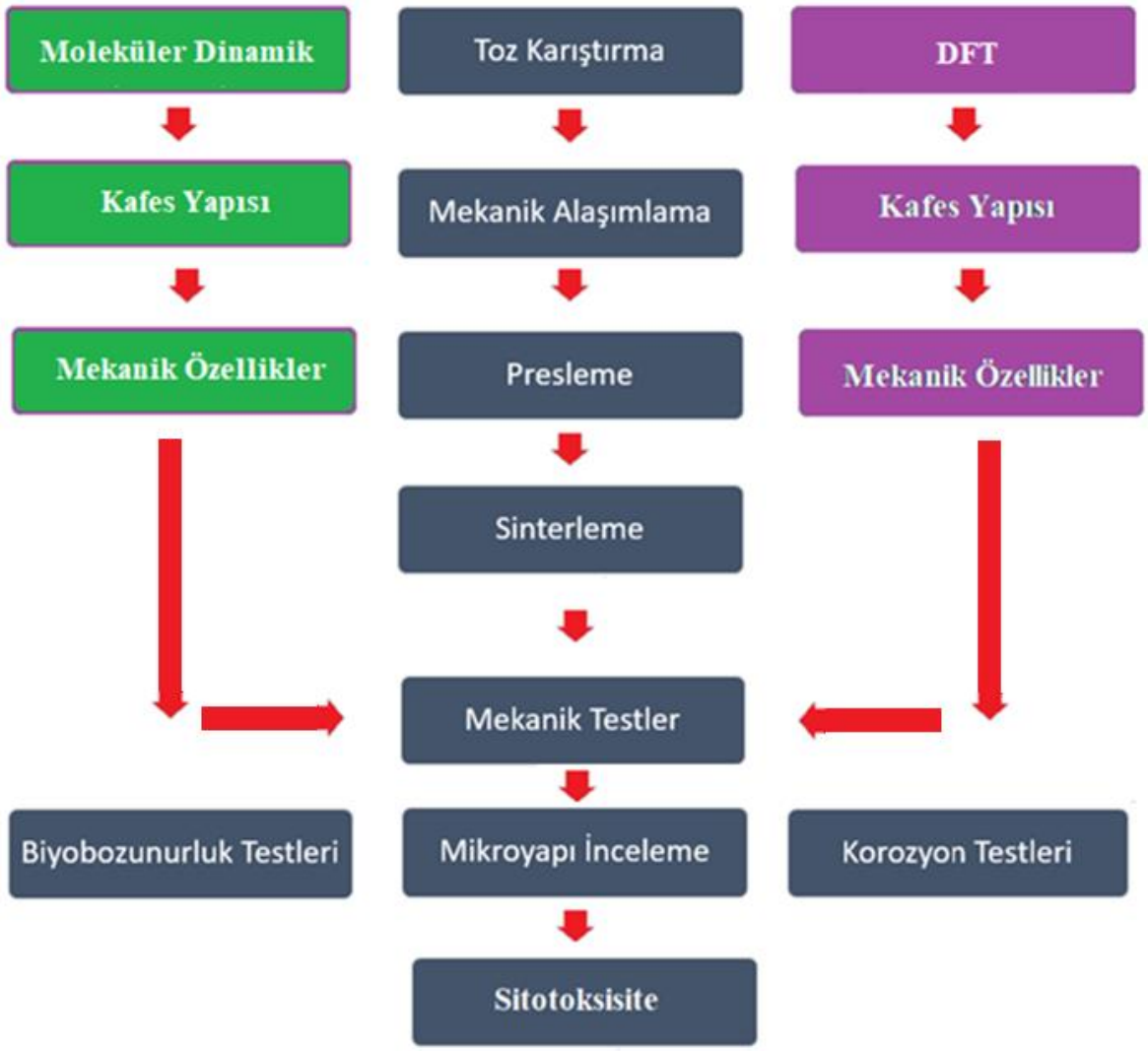
Ren ve diği. [74] Fe-Co alaşımını moleküler dinamik teorisi ile teorik olarak incelemişlerdir. Moleküler dinamik analizi ile faz dönüşümünün incelenmesi esnasında atomik küme genleşmesi (atomic cluster expansion, ACE) kuvvet alanları ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.3. Literatürde yer alan tez konusu ile ilgili çeşitli çalışmaların özeti

Referans	Malzeme	Üretim Yöntemi	İncelenen Parametreler
37	Metal matrisli kompozit	SPS	Mekanik özellikler
38	Al-Ni/TiO_2	Mekanik alaşımlama	Mekanik özellikler
39	7075-CNT (Al-CNT)	Mekanik alaşımlama	Mekanik özellikler
40	Al-Si-Fe-CNT	Toz metalurjisi	Mekanik özellikler
41	Al-B_4C	Toz metalurjisi	Mekanik özellikler
42	Al-Cu/TiC	Toz metalurjisi	Mekanik özellikler
43	Fe/HA-TCP	Mekanik alaşımlama	Biyobozunurluk
44	Fe-TCP ve Zn-TCP	Mekanik alaşımlama	Biyobozunurluk
45	Mg-Zn/TCP	Ektrüzyon	Biyobozunurluk
46	Mg-TiO_2	Soğuk izostatik presleme	Biyobozunurluk
47	Zn-CNT ve Zn-GO	Elektrokaplama	Korozyon
48	Mg-B	Toz metalurjisi	Oksidasyon
49	Mg-B	Kriyoöğütme	Yanma
50	Co-Zn-B/Grafen	Döküm	Hidrojen üretimi
51	Fe-CNT	Toz metalurjisi	Mikroyapı
52	Fe-HA, Fe-TCP	Toz metalurjisi	Biyobozunurluk
53	Fe-TCP ve Zn-TCP	Toz metalurjisi	Sitotoksisite
54	Mg-TiO_2	Döküm	Mekanik özellikler
55	Bor	Toz	Antibakteriyel özellik
56	HA-Bor	Toz	Antibakteriyel özellik
57	TiO_2	Toz	Sitotoksisite
58	HA-Bor	Toz	Antibakteriyel özellik
59	B-TiO2	Plazma kaplama	Sitotoksisite
60	HA-CNT	Mekanik alaşımlama	Osseointegrasyon
61	Mg-TCP	Mekanik alaşımlama	Biyobozunurluk
62	Zn-TiO2 kaplama	Çelik yüzeye kaplama	Korozyon
63	Mg-TiO2	Sıcak ekstrüzyon	Mekanik özellikler
64	Mg-TiO2	Toz metalurjisi	Mekanik özellikler
65	Zn-2Mg	Sıcak ekstrüzyon	Korozyon (12 mpy)
66	Zn-Fe	Elektrokaplama	Korozyon (10 mpy)
67	Fe-Zn	Eletrokaplama	Biyobozunurluk
68	Mg-Zn	Döküm	Toksik değil
69	Zn-Fe	Döküm	Korozyon (40 mpy)
70	Zn	DFT	Elastisite modülü (140 GPa)
71	Mg ve Fe	DFT	Elastisite modülü (240/80 GPa)
72	Mg-Ca	Moleküler Dinamik	Erime sıcaklığı
73	Mg-0.3Ca-1.8Zn	Moleküler Dinamik	Mukavemet-Sıcaklık
74	Fe-Co	Moleküler Dinamik	Faz dönüşümü

3. YÖNTEM

3.1 TOZ METALURJİSİ İLE NUMUNE ÜRETİMİ



Şekil 3.1: Tez kapsamında yapılan çalışmalar

Geleneksel Biyobozunur Metallerde Problemler

- ***Saf Fe***

  Aşırı duşuk biyobozunurluk hızı, Ferromanyetik,

- ***Saf Zn***

  Duşuk biyouyumluluk, Gevrek,

- ***Saf Mg***

  Aşırı yuksek biyobozunurluk hızı, Gaz (H_2) çıkışı

Fe, Mg ve Zn içerisine ilave edilen katkılardan amaçlananlar.

- ***Trikalsiyum fosfat (TCP)***

  Biyouyumluluk, Biyobozunurluk

- ***TiO_2***

  Biyouyumluluk, Antiferromanyetik, Hemozstaz, Hücre çoğalması

- ***Bor (B)***

  Antibakteriyel, Antiferromanyetik

- ***Tek duvarlı karbon nanotüp (SW-CNT)***

  Antibakteriyel, Biokatalist

Tez kapsamında üretilen biyobozunur malzemeler için hedeflenen parametreler.

- İlk 28-40 hafta vidada bozunma ve mekanik gevşeme (>5 GPa) olmaması
- 100-120 hafta sonunda (kemik iyileşmesi) parçanın tamamen bozunması.
- Biyobozunma (emilme) hızı katkılama ve bileşim değiştirilerek kontrol edilecektir.

Üretilen Malzemelerin Kompozisyonu

Tablo 3.1: Zn esaslı malzemelerin kimyasal bileşimi

Malzeme	Zn	TCP	Fe	Mg	TiO_2	B	CNT
Zn-1TCP	99	1					
Zn-3TCP	97	3					
Zn-5TCP	95	5					
Zn-7TCP	93	7					
Zn-1Fe	99		1				
Zn-3Fe	97		3				
Zn-5Fe	95		5				
Zn-7Fe	93		7				
Zn-1Mg	99			1			
Zn-3Mg	97			3			
Zn-5Mg	95			5			
Zn-7Mg	93			7			
Zn-1TiO_2	99				1		
Zn-3TiO_2	97				3		
Zn-5TiO_2	95				5		
Zn-7TiO_2	93				7		
Zn-1B	99					1	
Zn-3B	97					3	
Zn-5B	95					5	
Zn-7B	93					7	
Zn-1CNT	99						1
Zn-3CNT	97						3
Zn-5CNT	95						5
Zn-7CNT	93						7
Zn-1Fe-5TCP	94	5	1				
Zn-3Fe-5TCP	92	5	3				
Zn-5Fe-5TCP	90	5	5				
Zn-7Fe-5TCP	88	5	7				
Zn-1Mg-5TCP	94	5		1			
Zn-3Mg-5TCP	92	5		3			
Zn-5Mg-5TCP	90	5		5			
Zn-7Mg-5TCP	88	5		7			

Tablo 3.2: Fe esaslı malzemelerin kimyasal bileşimi

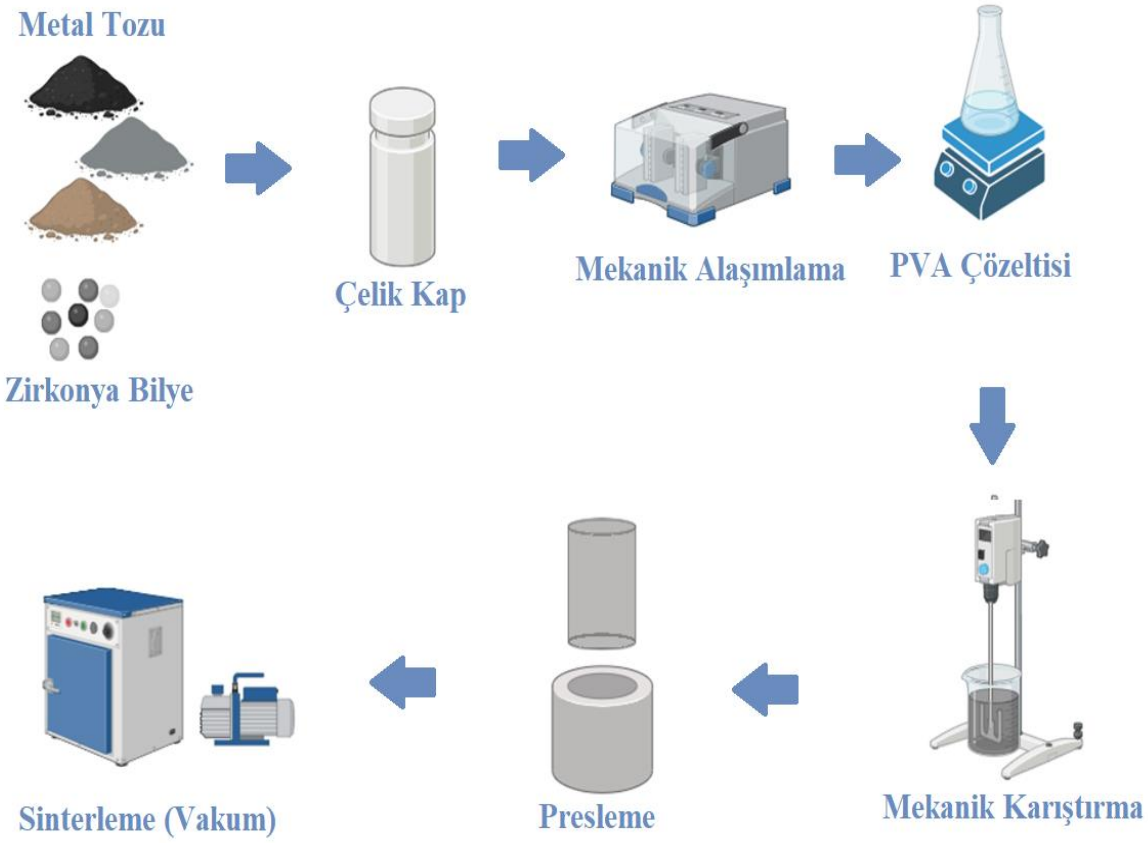
Malzeme	Fe	TCP	Zn	Mg	TiO_2	B	CNT
Fe-1TCP	99	1					
Fe-3TCP	97	3					
Fe-5TCP	95	5					
Fe-7TCP	93	7					
Fe-1Zn	99		1				
Fe-3Zn	97		3				
Fe-5Zn	95		5				
Fe-7Zn	93		7				
Fe-1Mg	99			1			
Fe-3Mg	97			3			
Fe-5Mg	95			5			
Fe-7Mg	93			7			
Fe-1TiO_2	99				1		
Fe-3TiO_2	97				3		
Fe-5TiO_2	95				5		
Fe-7TiO_2	93				7		
Fe-1B	99					1	
Fe-3B	97					3	
Fe-5B	95					5	
Fe-7B	93					7	
Fe-1CNT	99						1
Fe-3CNT	97						3
Fe-5CNT	95						5
Fe-7CNT	93						7
Fe-1Zn-5TCP	94	5	1				
Fe-3Zn-5TCP	92	5	3				
Fe-5Zn-5TCP	90	5	5				
Fe-7Zn-5TCP	88	5	7				
Fe-1Mg-5TCP	94	5		1			
Fe-3Mg-5TCP	92	5		3			
Fe-5Mg-5TCP	90	5		5			
Fe-7Mg-5TCP	88	5		7			

Tablo 3.3: Mg esaslı malzemelerin kimyasal bileşimi

Malzeme	Mg	TCP	Zn	Fe	TiO_2	B	CNT
Mg-1TCP	99	1					
Mg-3TCP	97	3					
Mg-5TCP	95	5					
Mg-7TCP	93	7					
Mg-1Zn	99		1				
Mg-3Zn	97		3				
Mg-5Zn	95		5				
Mg-7Zn	93		7				
Mg-1Fe	99			1			
Mg-3Fe	97			3			
Mg-5Fe	95			5			
Mg-7Fe	93			7			
Mg-1TiO_2	99				1		
Mg-3TiO_2	97				3		
Mg-5TiO_2	95				5		
Mg-7TiO_2	93				7		
Mg-1B	99					1	
Mg-3B	97					3	
Mg-5B	95					5	
Mg-7B	93					7	
Mg-1CNT	99						1
Mg-3CNT	97						3
Mg-5CNT	95						5
Mg-7CNT	93						7
Mg-1Zn-5TCP	94	5	1				
Mg-3Zn-5TCP	92	5	3				
Mg-5Zn-5TCP	90	5	5				
Mg-7Zn-5TCP	88	5	7				
Mg-1Fe-5TCP	94	5		1			
Mg-3Fe-5TCP	92	5		3			
Mg-5Fe-5TCP	90	5		5			
Mg-7Fe-5TCP	88	5		7			

Mekanik Alaşımlama-Toz Metalurjisi Yöntemi ile Numune Üretimi Temel Aşamaları

Bu tez çalışmasında geçici biyomedikal implant uygulamaları için biyobozunur özellikte Fe, Mg, Zn esaslı metal matrisli kompozit malzemeler mekanik alaşımlama-toz metalurjisi tekniği ile üretilmiştir. Hammadde olarak elemental metal tozları kullanılmıştır. Mekanik alaşımlama adımında bilyeli değirmende zirkonya bilyeler kullanılarak hazırlanan alaşım tozları preslenerek ham numuneler hazırlanmış ve son olarak numuneler sinterlenmiştir.



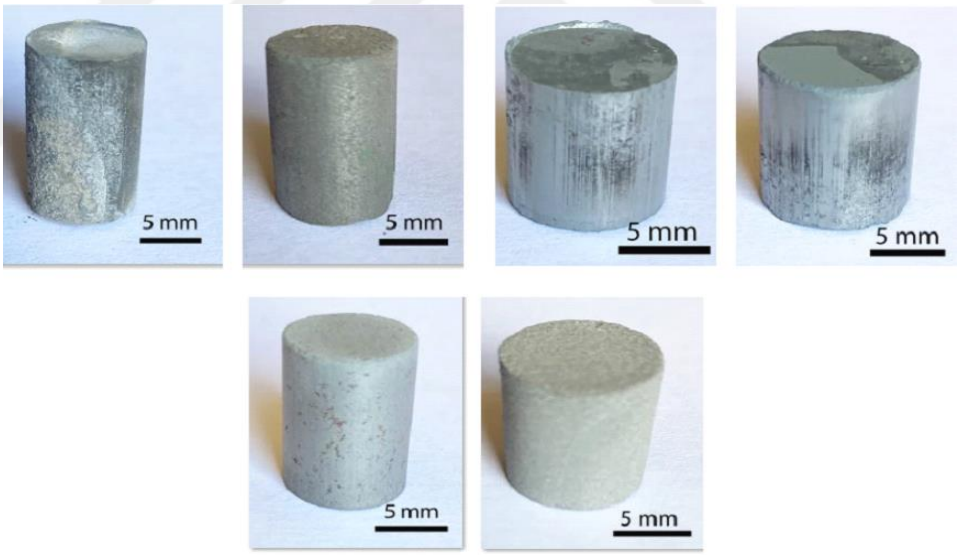
Şekil 3.2: Numune üretim akış şeması

Toz metalurjisi ile numune hazırlama kademeleri aşağıda kısaca açıklanmaktadır:

- Mekanik Alaşımlama: Mekanik alaşımlama işleminde bilyeli değirmen, zirkonya bilyeler ve paslanmaz çelik kavanoz kullanılmıştır. Bilye/toz oranı 10/1 olacak şekilde işlem yapılmıştır. Mekanik alaşımlama 30-40 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlamada dönme hızı olarak 400 devir/dakika uygulanmıştır.

- Presleme: mekanik alaşımlama ile hazırlanmış tozlara bağlayıcı olarak % 1 PVA katılmış ve ardından tozlar tek yönlü hidrolik preste, 400 MPa basınç altında preslenmiştir.

- Sinterleme: ham numuneler Fe alaşımları için 1200-1250 °C, Zn alaşımları için 300-320 °C, Mg alaşımları için 480-500 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Sinterleme boru tipi fırında (MTI, 1500X) vakum ortamında yapılmıştır.



Şekil 3.3: Sinterlenmiş numunelerin fotoğrafları

Mekanik Alaşımlama (Bilyeli Değirmen)

Mekanik alaşımlama işleminde bilyeli değirmen, zirkonya bilyeler ve paslanmaz çelik kavanoz kullanılmıştır. Bilye/toz oranı 10-1 olacak şekilde işlem yapılmıştır. Mekanik alaşımlama 30-40 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmaların da ışığı altında genel olarak 6 mm çaplı zirkonya bilyeler tercih edilmiştir.

Mekanik alaşımlamada dönme hızı olarak 400 devir/dakika uygulanmıştır. Aşırı yüksek dönme hızı merkezkaç etkisi ile tozların kavanoz duvarlarına sabitlenmesine neden olmakta ve arzu edilen çarpışma enerjisi elde edilememektedir. Ayrıca kavanozun ısınmasına ve titreşime neden olmaktadır. Çok düşük devir değerlerinde ise bilyeler yeterli seviyede hızlanamamakta ve tozları ezebilecek yeterli enerjiye sahip olamamaktadır

Bilye boyutu arttıkça bilyenin kütlesi artmakta ve aynı zamanda bilye enerjisi artmaktadır. Ek olarak küçük çaplı bilyeler daha fazla sürtünme meydana getirmekte ve amorf faz oluşumuna neden olmaktadır.

Genel olarak ön denemelerin de ışığı altında kavanozlar hacimce % 60 oranında doldurulmuş ve yeterli çarpışma meydana gelebilmesi için kavanoz içerisinde % 40 oranında boş hacim bırakılmıştır



Şekil 3.4: Bilyeli değirmen (mekanik alaşımlama).

Tablo 3.4: Mekanik alaşımlama parametreleri

Bilye Çapı	Bilye-Toz Oranı	Dönme Hızı (rpm)
3 mm	**10/1**	400
		600
	15/1	400
		600
6 mm	**10/1**	400
		600
	15/1	400
		600
10 mm	**10/1**	400
		600
	15/1	400
		600

Tek Eksenli Presleme

Öncelikle metal tozlarına ham mukavemet ve sıkıştırılabilirlik için ağırlıkça % 3 oranında bağlayıcı olarak kullanılan PVA (polivinilalkol) ilave edilmiştir. Ardından metal tozları 400 MPa basınçta sıkıştırılarak silindir şekilli ham numuneler elde edilmiştir. Presleme öncesinde Zn-stearat/etilalkol çözeltisi yağlayıcı olarak kalıp duvarlarına sürülmüştür kullanılmıştır.



Şekil 3.5: Pres cihazı

Sinterleme

Sinterleme boru tipi yatay fırında (MTI) Fe alaşımları için 1250 °C, Zn alaşımları için 320 °C, Mg alaşımları için 500 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sinterlemede öncelikle 6 °C/dakika ısıtma hızında 380 °C olan bağlayıcı giderme sıcaklığına kadar yapılmış ve 10 dakika bağlayıcı giderme uygulanmıştır. Ardından 13 ºC/dakika hızı ile sinterleme sıcaklığına çıkılmış ve 1 saat sinterleme uygulanmıştr. Son olarak numuneler fırın ortamında soğumaya bırakılmıştır



Şekil 3.6: Sinterleme fırını.

3.2. KARAKTERİZASYON

Tez kapsamında üretilen Zn, Mg ve Fe esaslı alaşımların mikroyapıları optik mikroskop (Olympus) ve taramalı electron mikroskobu (SEM) yardımı ile incelenmiştir.

Numunelerin ham ve sinterlenme sonrası yoğunlukları Arşimed yoğunluk ölçüm cihazı (Precisa 321, LS 220A) ile belirlenmiştir.

Numunelerin mekanik özellikleri (elastisite modülü) tahribatlı basma testi (Devotrans, Türkiye) ve tahribatsız ultrasonic test (General Electric, USM Go) ile incelenmiştir.

Alaşımların sertlikleri mikro Vickers sertlik yöntemiyle belirlenmiştir (Zwick Roell). Numunelerin aşınma davranışı pin-on disck yöntemiyle 20 m aşınma uzunluğu kullanılarak aşınma cihazında belirlenmiştir (Devotrans, Türkiye).

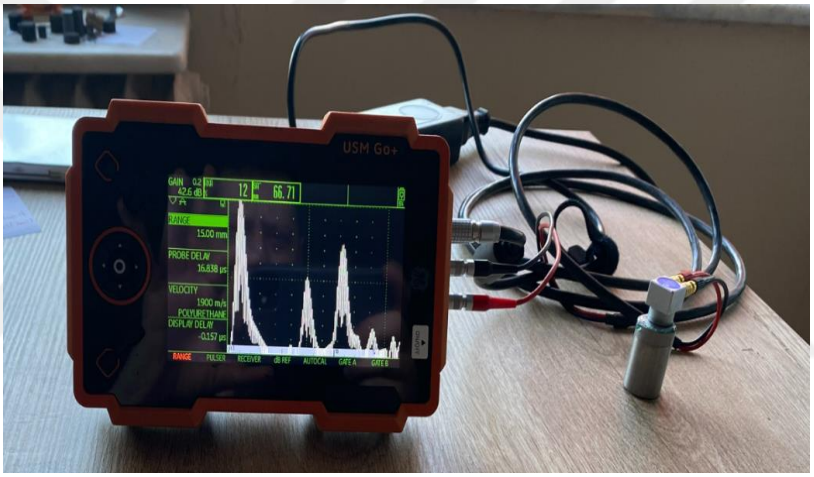


Şekil 3.7: a) Arşimed, b) sertlik, c) basma, d) aşınma

Ultrasonik Hız Ölçümü ile Elastisite Modülü Belirleme

Tez kapsamında üretilen Zn, Mg ve Fe esaslı alaşımların elastisite modüllerini (Young's modülü) belirlemek için her bir alaşımda tahribatsız muayene esaslı ultrasonik hız ölçümü yapılmıştır (General Electric, USM Go). Sinterlenmiş malzemelerin elastisite modülü değerleri eşitlik 3.1 kullanılarak. Eşitlikte 3.1'de yer alan E elastisite modülünü, V_T ultrasonik boyuna hızı, V_L ultrasonik enine hızı, ρ yoğunluğu ifade etmektedir.

$$E = \rho V_T^{\,2} \frac{3V^2_L - 4V_T^{\,2}}{V_L^{\,2} - V_T^{\,2}} \qquad (3.1)$$



Şekil 3.8: Ultrasonik test cihazı

Biyouyumluluk (Sitotoksisite) Testi

Çalışma kapsamında üretilen Zn, Mg ve Fe esaslı numunelerin biyouyumlulukları in vitro sitotoksisite testleri ile incelenmiştir. Nötral kırmızısı alımı (NKA) sitotoksisite testi, nötral kırmızı boyasının canlı hücrelere bağlanmasını temel alır. Test numunesi, pozitif ve negatif kontrol numuneleri referans alınmaktadır. Numunenin canlılığı, kontro numunesinin % 70 değerinden az ise numune sitotoksiktir.

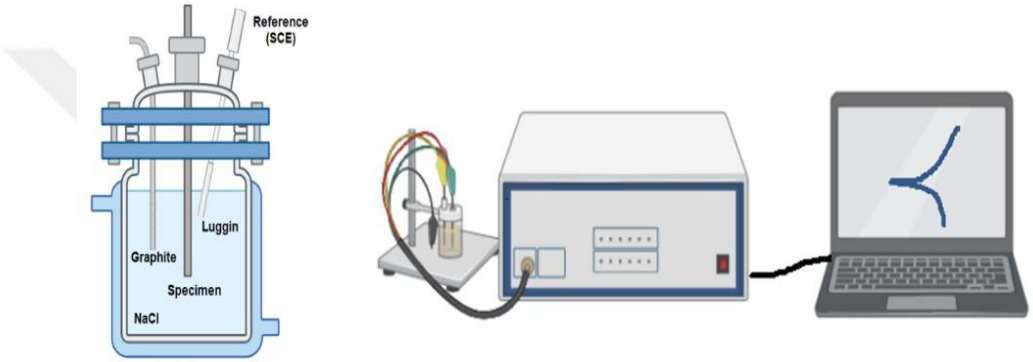
Biyobozunurluk (Statik Daldırma Testi)

Tez kapsamında üretilen Mg, Zn ve Fe esaslıu alaşımlarının biyobozunurluk davranışı yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde statik daldırma testleri ile gerçekleştirilmiştir.

Biyobozunurluk testlerinde öncelikle numuneler 0.0001 hassasiyetle tartılmış ardından taze üretilen yapay vücut sıvısı içerisine daldırılarak 28 gün süre ile bekletilmiştir. Ardından tekrar tarılarak biyobozunma miktarı (ağırlık değişimi) tespit edilmiştir.

Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Tez kapsamında üretilen Fe, Mg ve Zn alaşımlarının elektrokimyasal korozyon deneyleri yapay vücut sıvısı ortamında yapılmıştır (pH 6.6). Elektrokimyasal korozyon deneyleri 1litre hacimli korozyon hücresi içinde potansiyostat (Interface 1000, Gamry) kullanılarak yapılmıştır. Referans olarak SCE, inert (karşı) elektrot olarak yüksek yoğunluklu grafit kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak numune bağlanmıştır. Deneyler ve analizler yazılım yardımıyla yapılmıştır (Gamry Framework, Analyst). Sırayla, açık devre potansiyel, Tafel ve çevrimsel polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9: Elektrokimyasal korozyon testi prensibi, hücre, eşdeğer elektrik devresi

Aktivasyon aşırı gerilimi ile akım yoğunluğu arasındaki bağıntıları veren bağıntılara Tafel bağıntıları denir. Tafel eğri uydurma (Tafel fit komutu) yaklaşımı ile lineer-olmayan chi kare minimizasyon tekniği ile eğrinin belirli bölgesindeki data Stern-Geary denklemine uydurulur. Tafel fit komutu ile E_{corr}, I_{corr}, β_a, β_c parametrelerinin değerlerini karmaşık bir sayısal analiz esaslı minimizasyon algoritması kullanarak ayarlanır (Marquardt algoritması). Kinetik kontrollü bir elektrokimyasal reaksiyon aşağıdaki Tafel denklemi ile temsil edilir

$$I = I_0 e^{(2.3(E-E^\circ)/\beta)}$$

Butler-Volmer denklemi anot ve katod korozyonlarının reaksiyonlarının toplamıdır.

$$I = Ia + Ic = I_{corr}(e^{(2.3(E-Eoc)/\beta a)} - e^{(-2.3(E-Eoc)/\beta c)})$$

Stern-Geary denklemi

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

3.3. HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ

- Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)
- Moleküler Dinamik (MD)
- Hesaplamalı Faz Diyagramları (CALPHAD)

Tez kapsamında üretilen alaşımların teorik incelenmesi kapsamında ilk prensipler yaklaşımı temelli yoğunluk fonsiyonel teorisi (DFT) esaslı Cambridge sıralı toplam enerji paketi **(**CASTEP) programı kullanılmıştır. Tez kapsamında üretilen Mg, Fe, Zn alaşımlarının kafes parametreleri, elastik sabitleri, elastisite modülleri ve alaşımların kararlılıkları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Pseudo-potansiyeller basit kübik kristal kafes için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) ile hesaplanmıştır. Ayrıca, ultrasoft pseudo-potansiyeller kullanılmıştır. Kesilim enerjisi olarak 500 eV, k-noktaları olarak 12x12x12 kullanılmıştır.

Tez kapsamında üretilen alaşımların teorik incelenmesi kapsamında moleküler dinamik esaslı simulasyon yapan Forcite ve LAMMPS/OVITO programları kullanılmıştır. Kuvvet alanı olarak Universal ve COMPASSIII kuvvet alanları kullanılmıştır. Moleküler dinamik (MD) yaklaşımı temel parçacık olarak atomları göz önüne almakta, çekirdek ve elektron gibi parçacıkları göz ününe almamaktadır. Moleküler dinamik yaklaşımında atom-atom etkileşimleri yer almakta olup Newton hareket yasaları kullanılmaktadır.

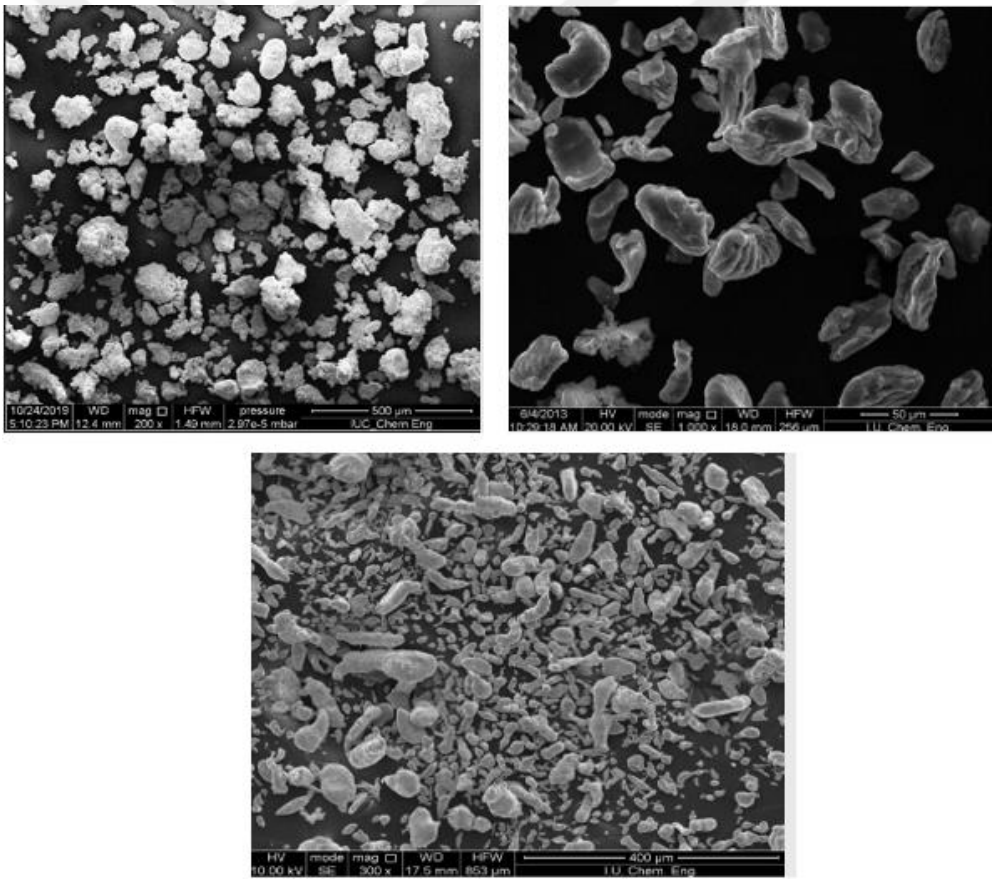
Hesaplamalı faz diyagramları *(*CALPHAD) yaklaşımı esaslı Thermo-Calc programı kullanılarak çalışma kapsamında üretilen alaşımların faz diyagramları oluşturulmuştur.

4. BULGULAR

4.1 MİKROYAPI

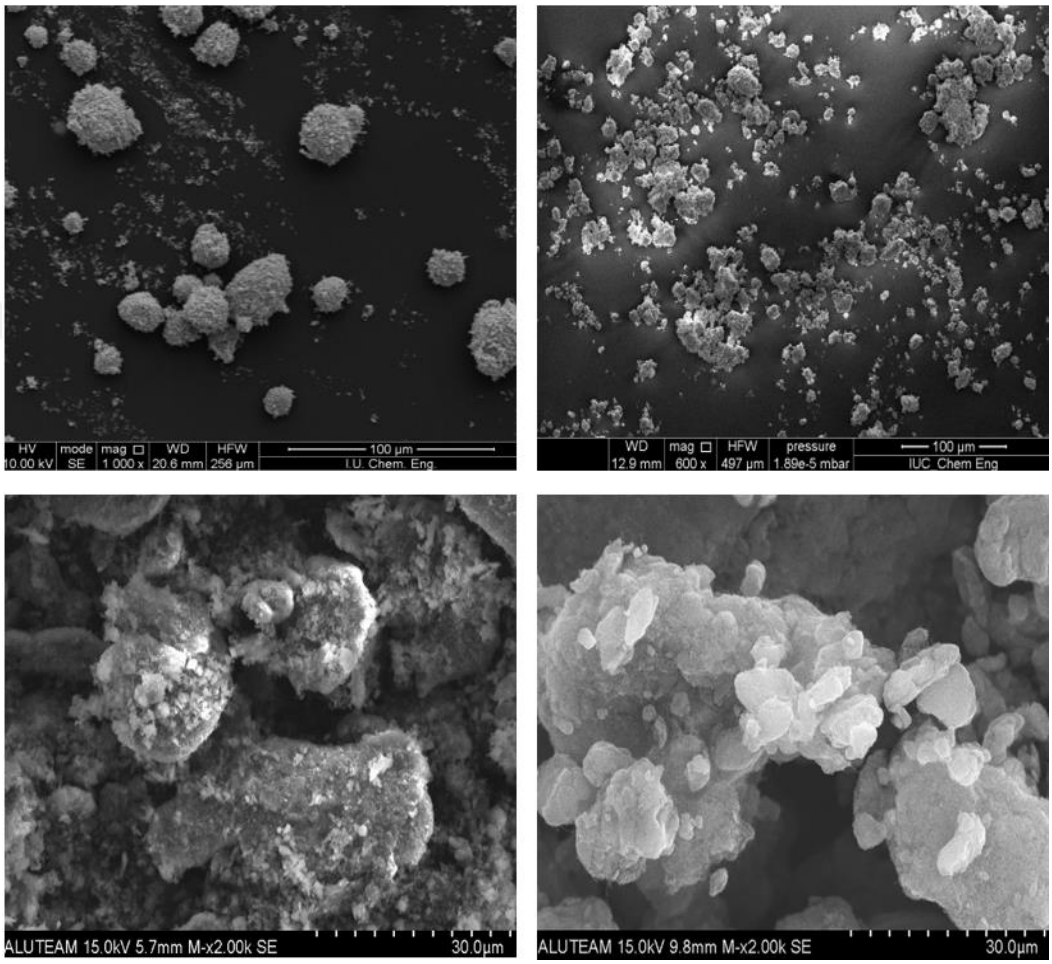
Tozların Boyut ve Morfolojilerinin İncelenmesi

Aşağıda görülen Şekil 4.1'de numune üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan ana metal tozları (Fe, Mg, Zn) görülmektedir. Görüldüğü gibi metal tozları karmaşık şekilli ve homojen boyutludur.



Şekil 4.1: Ana metallerin SEM fotoğrafları a) Fe tozu, b) Mg tozu, c) Zn tozu

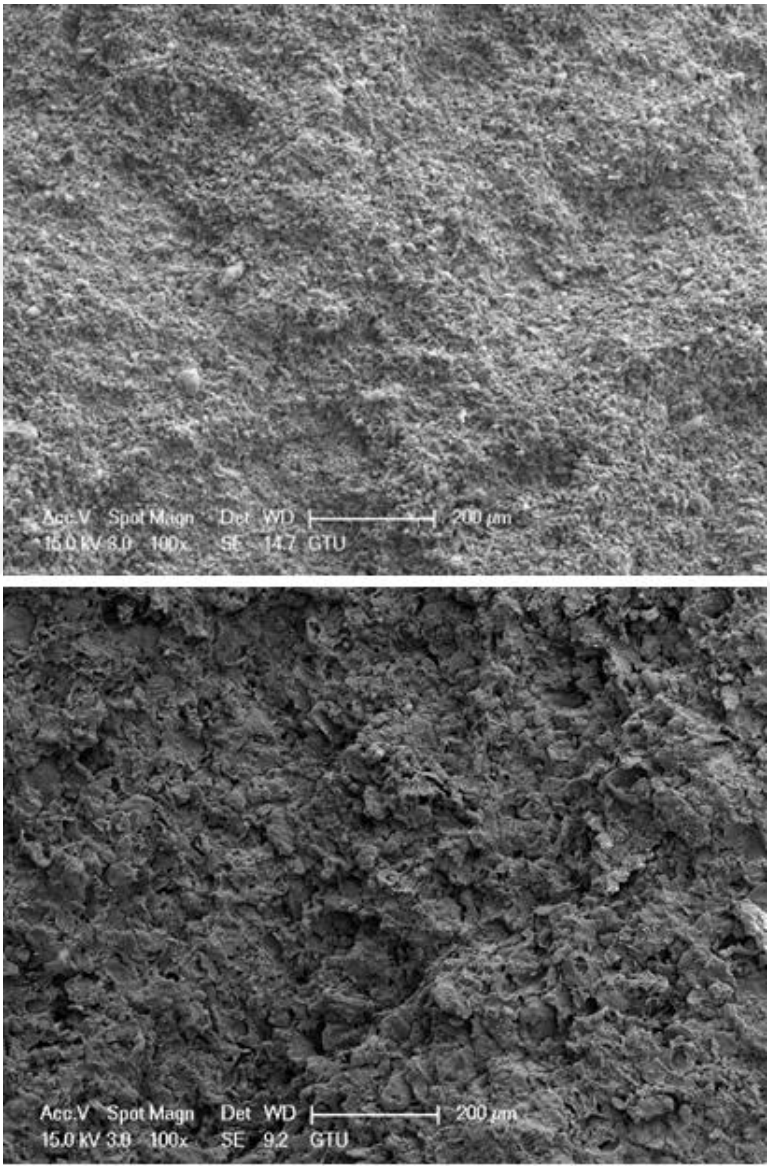
Aşağıda görülen Şekil 4.2'de parçacık takviyeli Fe, Zn ve Mg metal matrisli kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan TCP (trikalsiyumfosfat), bor, karbon nanotüp (CNT) ve TiO_2 takviye tozlarının SEM fotoğrafları görülmektedir. Görüldüğü gibi tozlar homojen boyutludur ve safsızlık görülmemektedir.



Şekil 4.2: a) TiO_2, b) TCP, c) bor, d) karbon nanotüp tozu SEM fotoğrafları

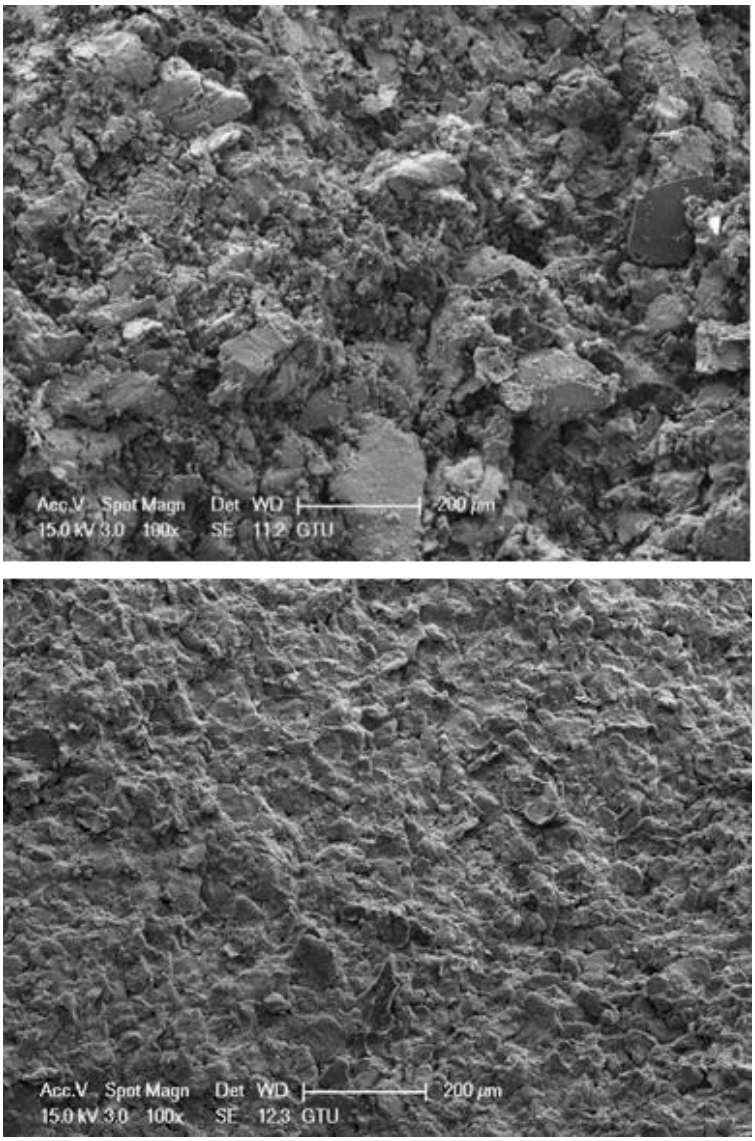
Sinterlenmiş Numunelerin SEM İncelemesi

Aşağıda görülen Şekil 4.3'de sinterlenmiş saf Zn ve TCP katkılı Zn numunenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları görülmektedir. Görüldüğü gibi makroçatlak veya mikroçatlak bulunmamakta olup, yeterli bir sinterle gerçekleştiği söylenebilir.



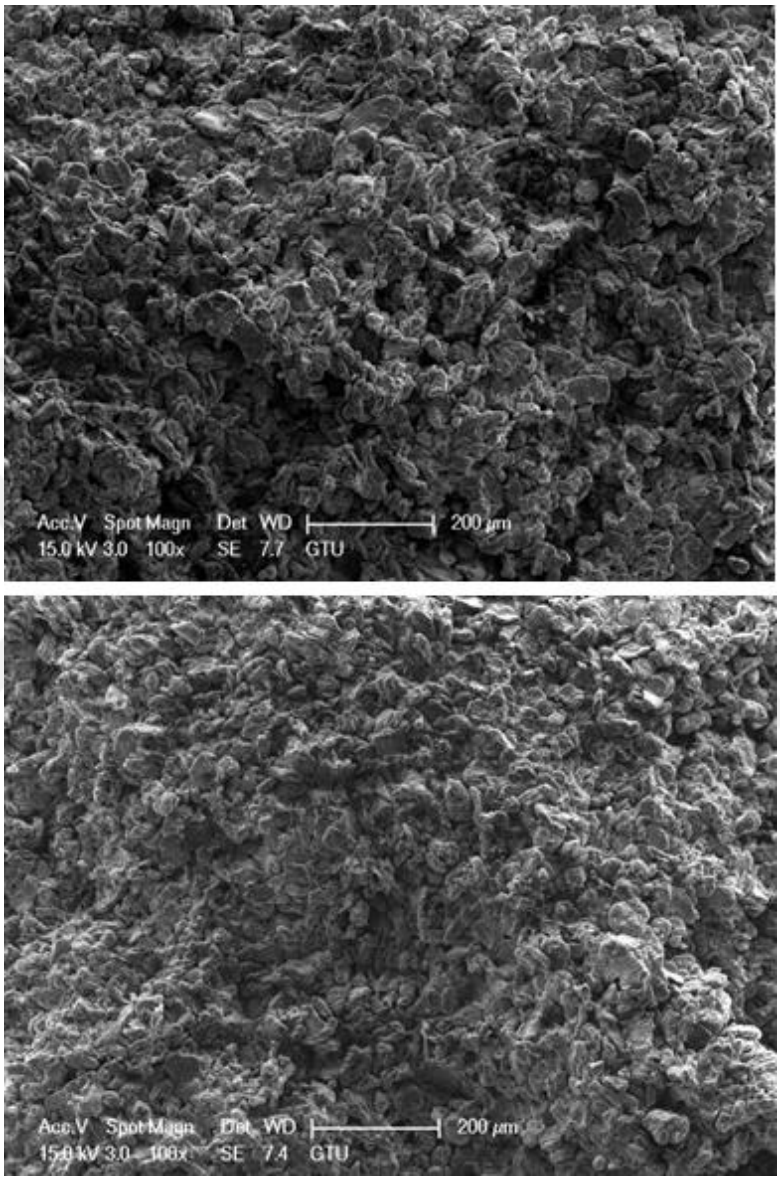
Şekil 4.3: Zn Alaşımların SEM fotoğrafları

Aşağıda görülen Şekil 4.4'de sinterlenmiş saf ve TCP katkılı Fe numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları görülmektedir. Görüldüğü gibi makroçatlak veya mikroçatlak bulunmamakta olup, yeterli bir sinterle gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.4: Fe Alaşımların SEM fotoğrafları

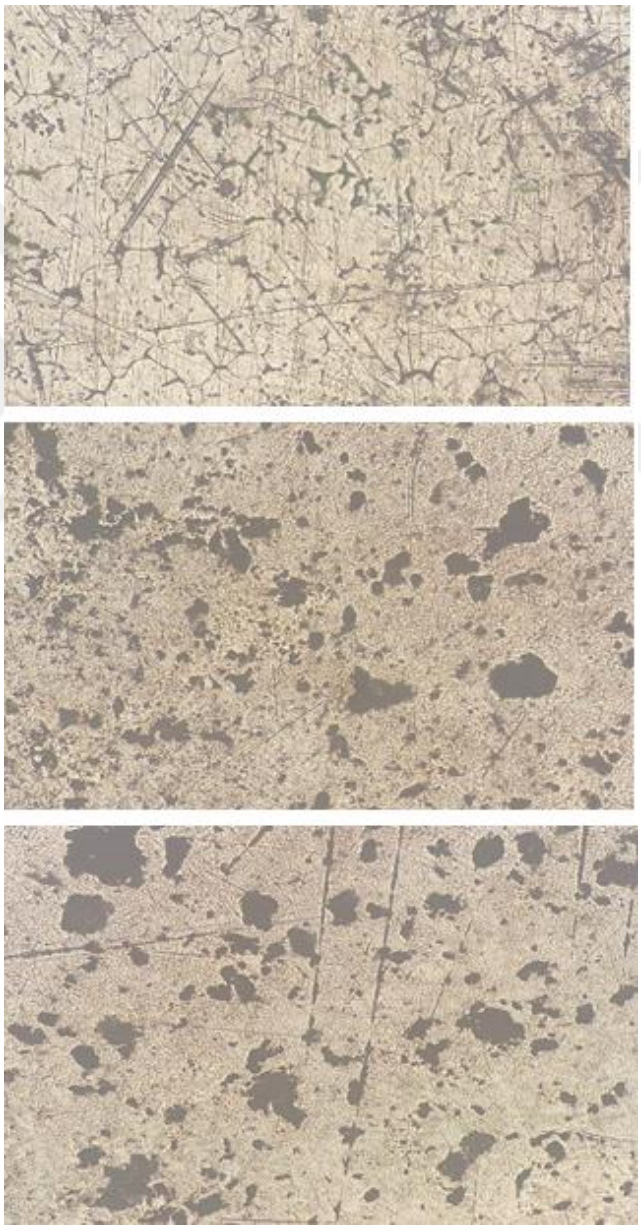
Aşağıda görülen Şekil 4.5'de sinterlenmiş saf ve TCP katkılı Mg numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları görülmektedir. Görüldüğü gibi makroçatlak veya mikroçatlak bulunmamakta olup, yeterli bir sinterle gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.5: Mg Alaşımların SEM fotoğrafları

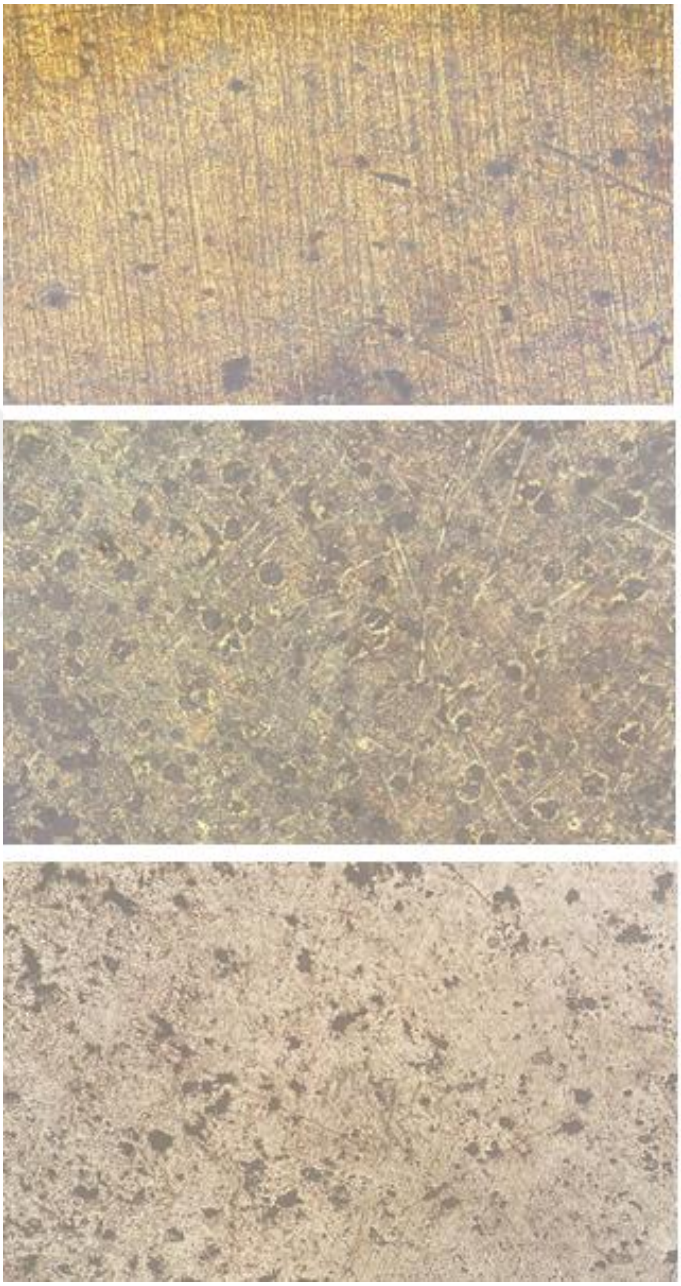
Sinterlenmiş Numunelerin Optik Mikroskop İncelemesi

Aşağıda görülen Şekil 4.6'de sinterlenmiş Zn ve Zn matrisli kompozitlerin mikroyapısının optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır. Optik mikroskop fotoğraflarından da görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da söylenebilir. Takviye malzemelerinin mikroyapıda homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Ayrıca takviye malzemelerinin boyutunun homojen olduğu görülmektedir.



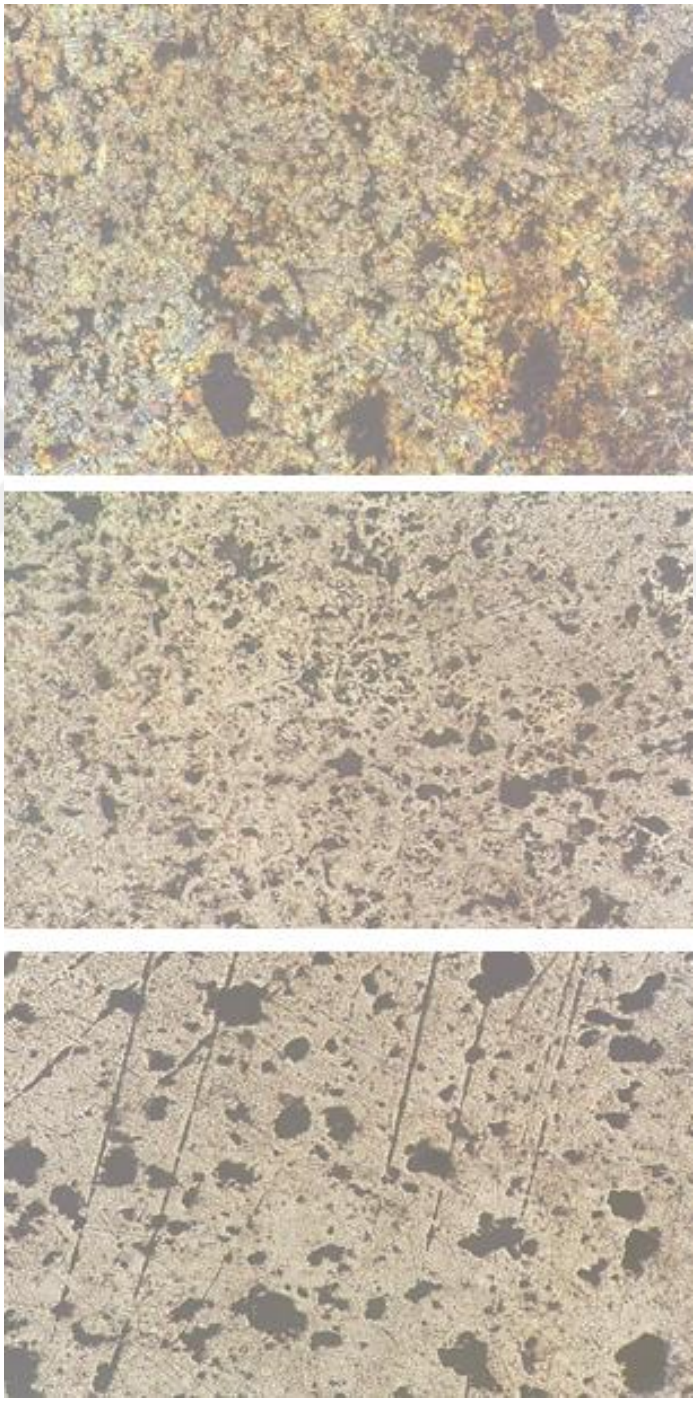
Şekil 4.6: Zn ve Zn matrisli kompozitlerin alaşımlarının optik mikroskop fotoğrafları (100x)

Aşağıda görülen Şekil 4.7'de sinterlenmiş Mg ve Mg matrisli kompozitlerin mikroyapısının optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır. Optik mikroskop fotoğraflarından da görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da söylenebilir. Takviye malzemelerinin mikroyapıda homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Ayrıca takviye malzemelerinin boyutunun homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7: Mg ve Mg matrisli kompozitlerin optik mikroskop fotoğrafları (100x)

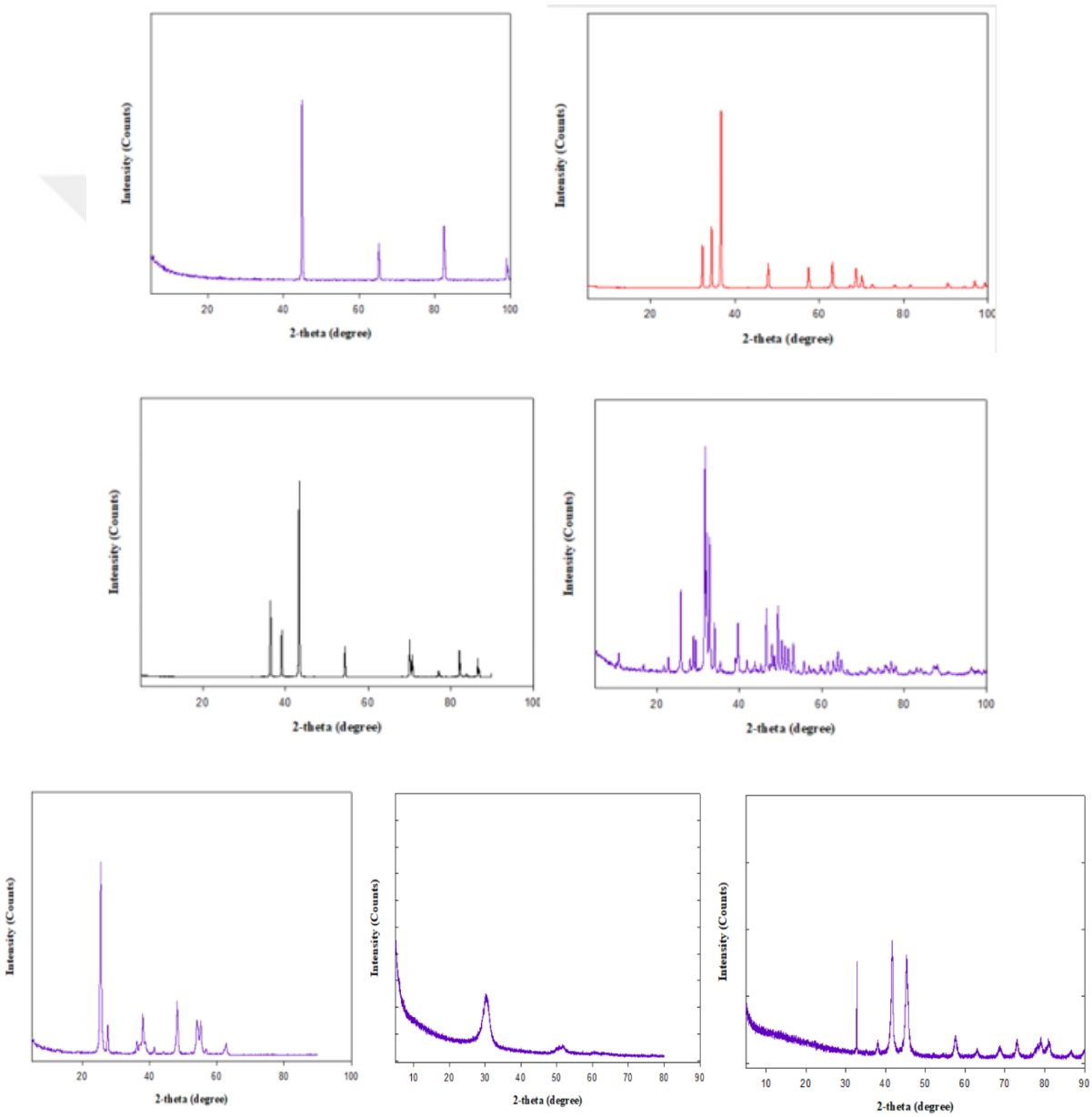
Aşağıda görülen Şekil 4.8'de sinterlenmiş Fe ve Fe matrisli kompozitlerin mikroyapısının optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır. Optik mikroskop fotoğraflarından da görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da söylenebilir. Takviye malzemelerinin mikroyapıda homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Ayrıca takviye malzemelerinin boyutunun homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8: Fe ve Fe matrisli kompozitlerin optik mikroskop fotoğrafları (100x)

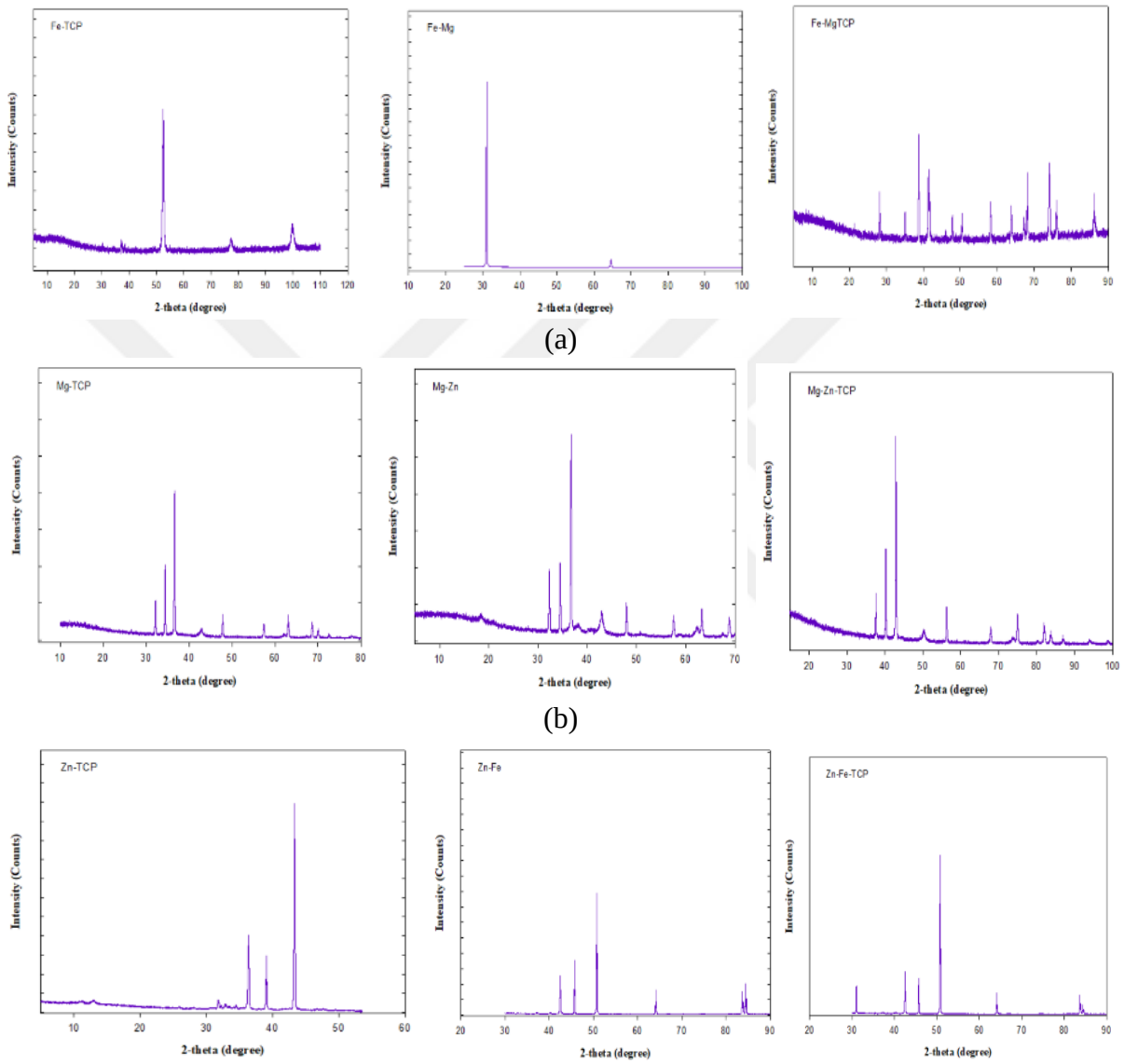
XRD İncelemesi

Aşağıda görülen Şekil 4.9'da, a) Fe tozu (00-006-0696), b) Mg tozu (00-089-4244), c) Zn tozu (00-065-3358), d) TCP tozu (00-048-0488) , e) TiO2 (00-001-1292), g) SW-CNT tozunun (00-075-0444), h) B tozunun (00-071-0157) XRD grafikleri görülmektedir. Genel olarak kullanılan hammaddelerin saf oldukları görülmüştür.



Şekil 4.9: XRD grafikleri, a) Fe, b) Mg, c) Zn, d) TCP, e) TiO2, g) CNT, h) B

Aşağıda görülen Şekil 4.10'da, a) Fe-TCP, Fe-Mg, Fe-Mg-TCP, b) Mg-TCP, Mg-Zn, Mg-Zn-TCP, c) Zn-TCP, Zn-Fe, Zn-Fe-TCP numunelerin XRD grafikleri görülmektedir. XRD grafiklerinde matris fazı (Fe, Zn, Mg) ve ilaveler görülmekte, beklenmeyen metal oksit ve intermetalik bileşik gibi fazlar görülmemektedir.

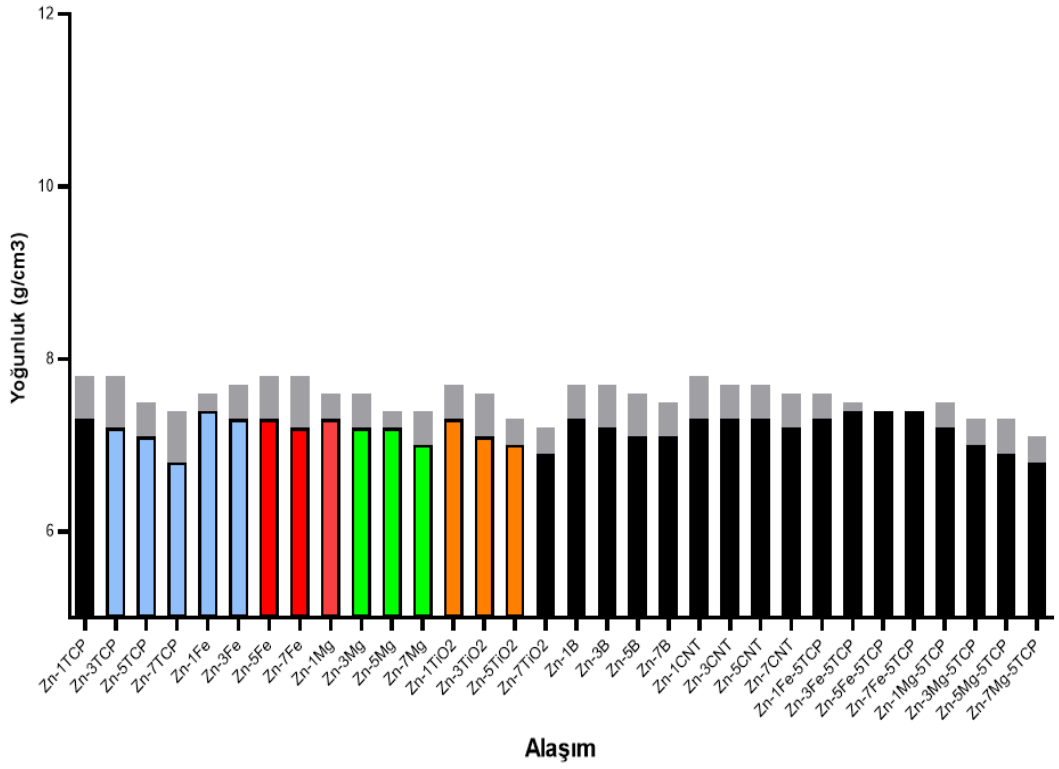


Şekil 4.10: XRD grafikleri, a) Fe esaslı numuneler, b) Mg esaslı numuneler, c) Zn esaslı numuneler

4.2 MEKANİK ÖZELLİKLER

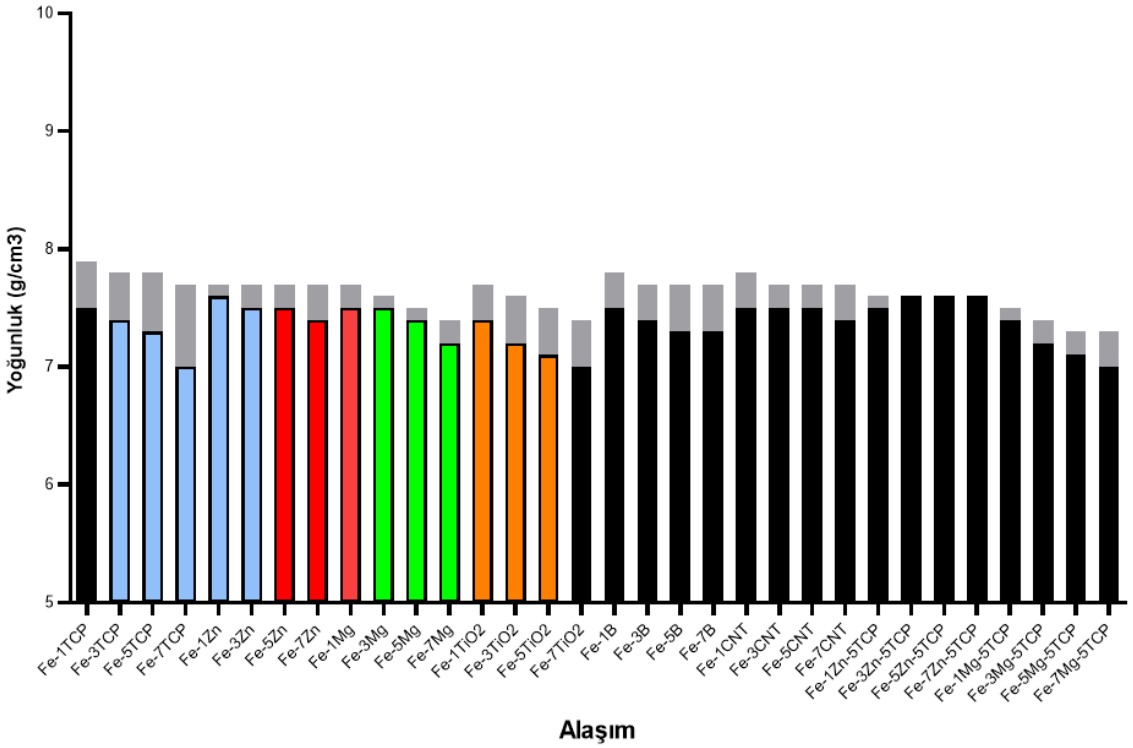
Yoğunluk Değerleri

Şekil 4.11'de sinterlenmiş Zn esaslı malzemelerin teorik (renkli alan) ve deneysel yoğunluk (gri alan) değerleri görülmektedir. Mg tozları yumuşak ve küresele yakın olduğundan Mg esaslı numunelerde teorik yoğunluğa nspeten çok yakın yoğunluklar elde edilmiştir. Fe tozları sert ve karmaşık şekilli olduğundan teorik yoğunluğa nispeten uzak sonuçlar elde edilmiştir. TCP / TiO_2 / B / CNT ilaveleri yoğunluk değerlerini azaltmıştır. Zn esaslı numunelerde teorik yoğunluğa yakın yoğunluklar elde edilmiş olup numunelerde % 5-11 gözenek bulunmaktadır. Fe ilavesinde yoğunluk değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. TCP, Mg, TiO_2, B, CNT ilaveleri yoğunluk değerlerini azaltmıştır.



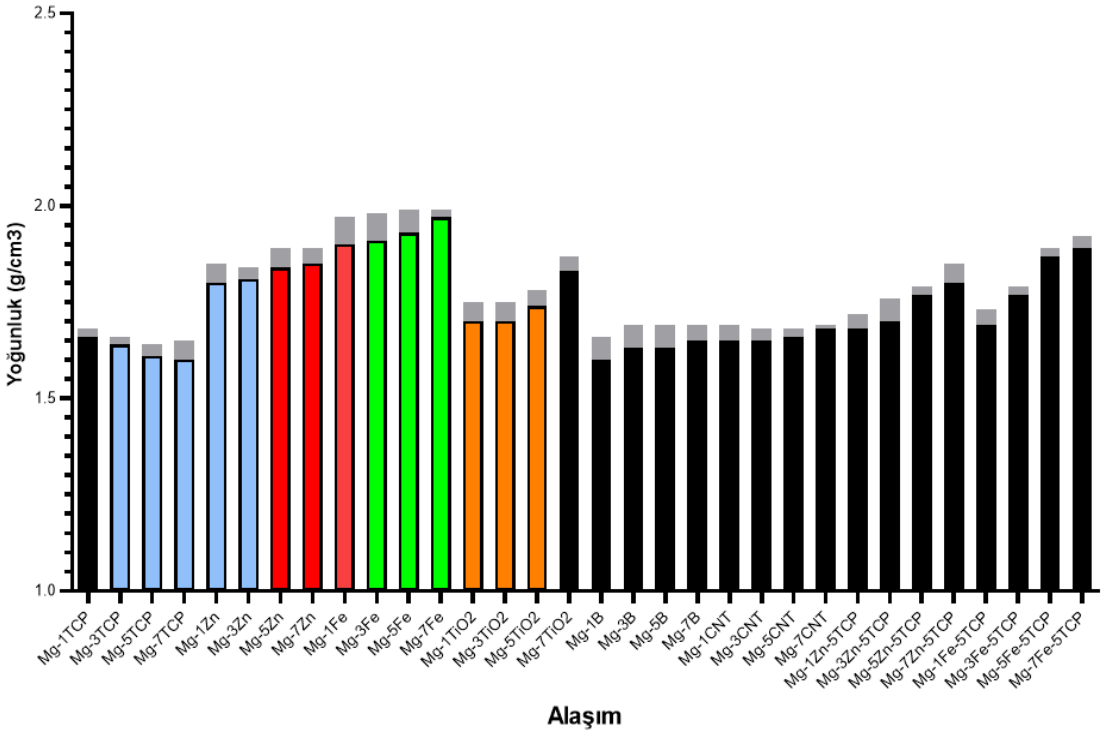
Şekil 4.11: Zn esaslı malzemelerin yoğunluk değerleri

Şekil 4.12'de sinterlenmiş Fe esaslı malzemelerin teorik ve deneysel yoğunluk (gri alan) değerleri görülmektedir. Fe esaslı numunelerde teorik yoğunluğa yakın yoğunluklar elde edilmiş olup numunelerde % 5-13 gözenek bulunmaktadır. TCP, Zn, Mg, TiO_2, B, CNT ilavesi yoğunluk değerlerini azaltmıştır.



Şekil 4.12: Fe esaslı malzemelerin yoğunluk değerleri

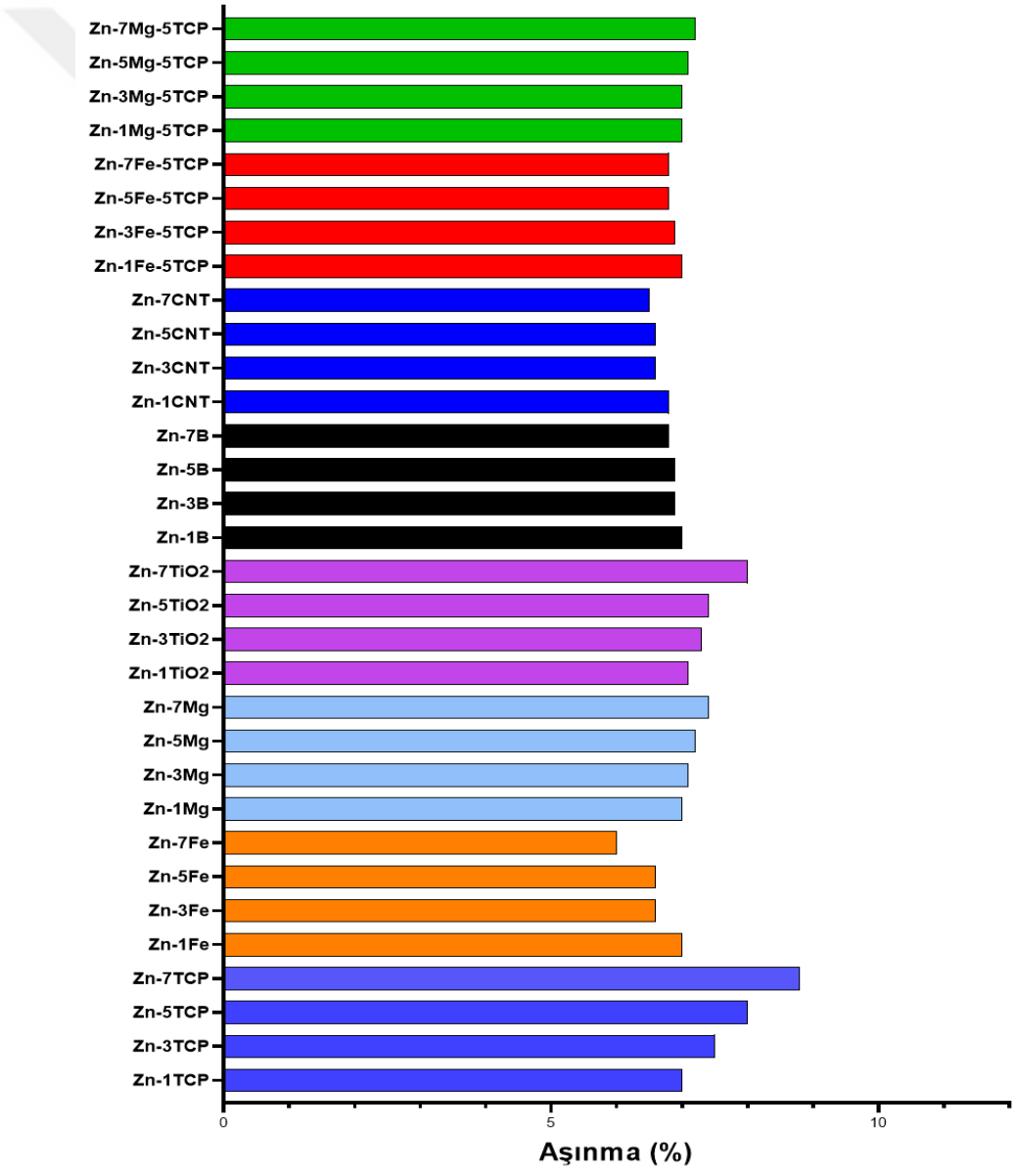
Şekil 4.13'de sinterlenmiş Mg esaslı malzemelerin teorik ve deneysel yoğunluk (gri alan) değerleri görülmektedir. Mg esaslı numunelerde teorik yoğunluğa yakın yoğunluklar elde edilmiş olup numunelerde % 1-5 gözenek bulunmaktadır. TCP ilavesi yoğunluk değerlerini az da olsa azaltmıştır. Zn ilavesinde yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. Fe ilavesinde yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. TiO_2, B, CNT ilavesinde yoğunluk değerlerinde az da olsa artış gözlenmiştir.



Şekil 4.13: Mg esaslı malzemelerin yoğunluk değerleri

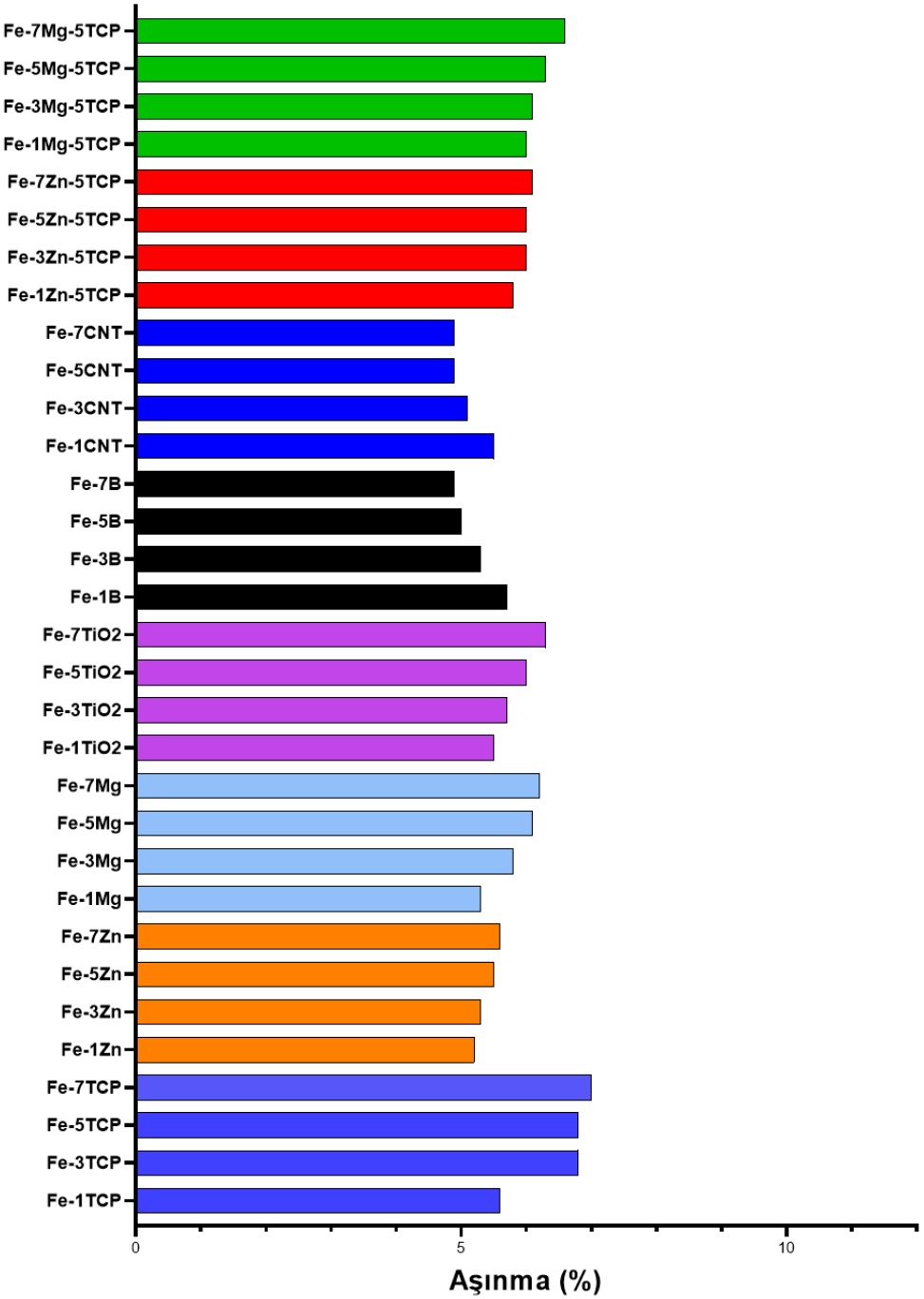
Aşınma Değerleri

Şekil 4.14'de sinterlenmiş Zn alaşımlarının aşınma değerleri görülmektedir. Mg yumuşak bir metal olduğundan Mg esaslı numunelerde aşınma değerşeri Fe ve Zn esaslı malzemelere göre en yüksek elde edilmiştir. Fe nispeten sert olduğundan aşınma değerleri Zn ve Mg esaslı malzemelere göre en düşğj elde edilmiştir. TCP ve TiO_2 ilaveleri aşınma değerini artırmış B ve CNT ilaveleri aşınma değerlerini azaltmıştır. Mg, TiO2, TCP ilavesi Zn metalinin aşınma değerlerini artırmış (aşınma direncini düşürmüştür). Fe, B, CNT ilavesi Zn metalinin aşınma değerlerini azaltmış (aşınma direncini artırmıştır).



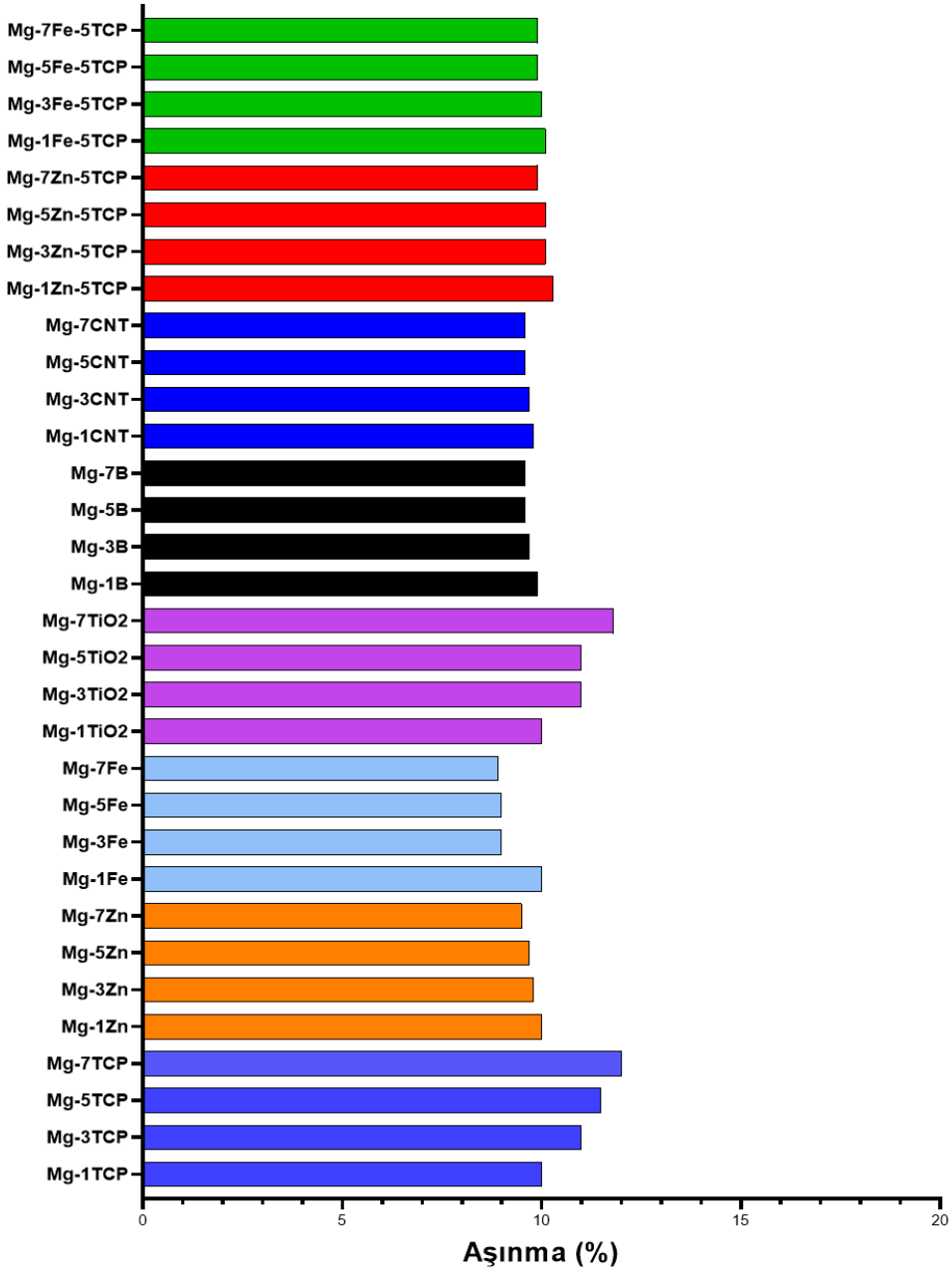
Şekil 4.14: Zn alaşımlarının aşınma değerleri

Şekil 4.15'de sinterlenmiş Fe alaşımlarının aşınma değerleri görülmektedir. Zn, Mg, TiO2, TCP ilavesi Fe metalinin aşınma değerlerini artırmış (aşınma direncini düşürmüştür). B ve CNT ilavesi Fe metalinin aşınma değerlerini azaltmış (aşınma direncini artırmıştır).



Şekil 4.15: Fe alaşımlarının aşınma değerleri

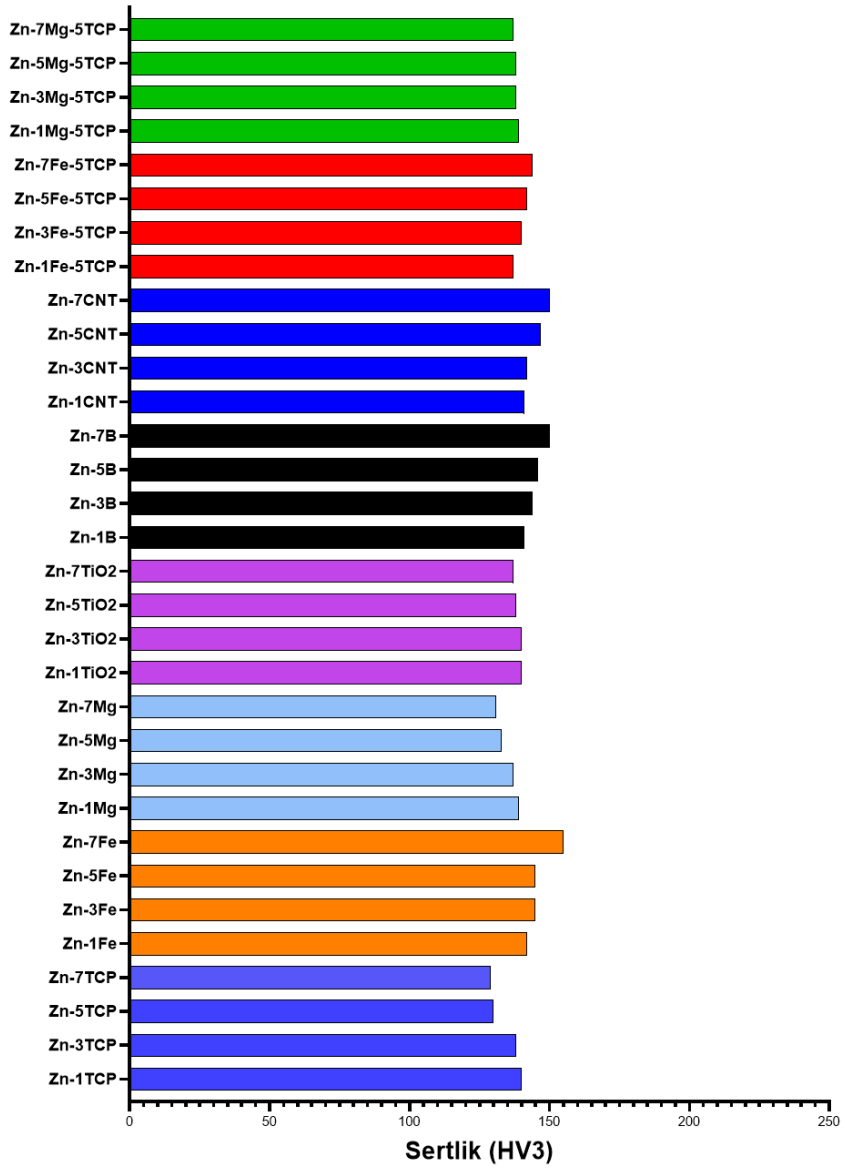
Şekil 4.16'de sinterlenmiş Mg alaşımlarının aşınma değerleri görülmektedir. Zn, TiO2, TCP ilavesi Mg metalinin aşınma değerlerini artırmış (aşınma direncini düşürmüştür). Fe, B, CNT ilavesi Mg metalinin aşınma değerlerini azaltmış (aşınma direncini artırmıştır).



Şekil 4.16: Mg alaşımlarının aşınma değerleri

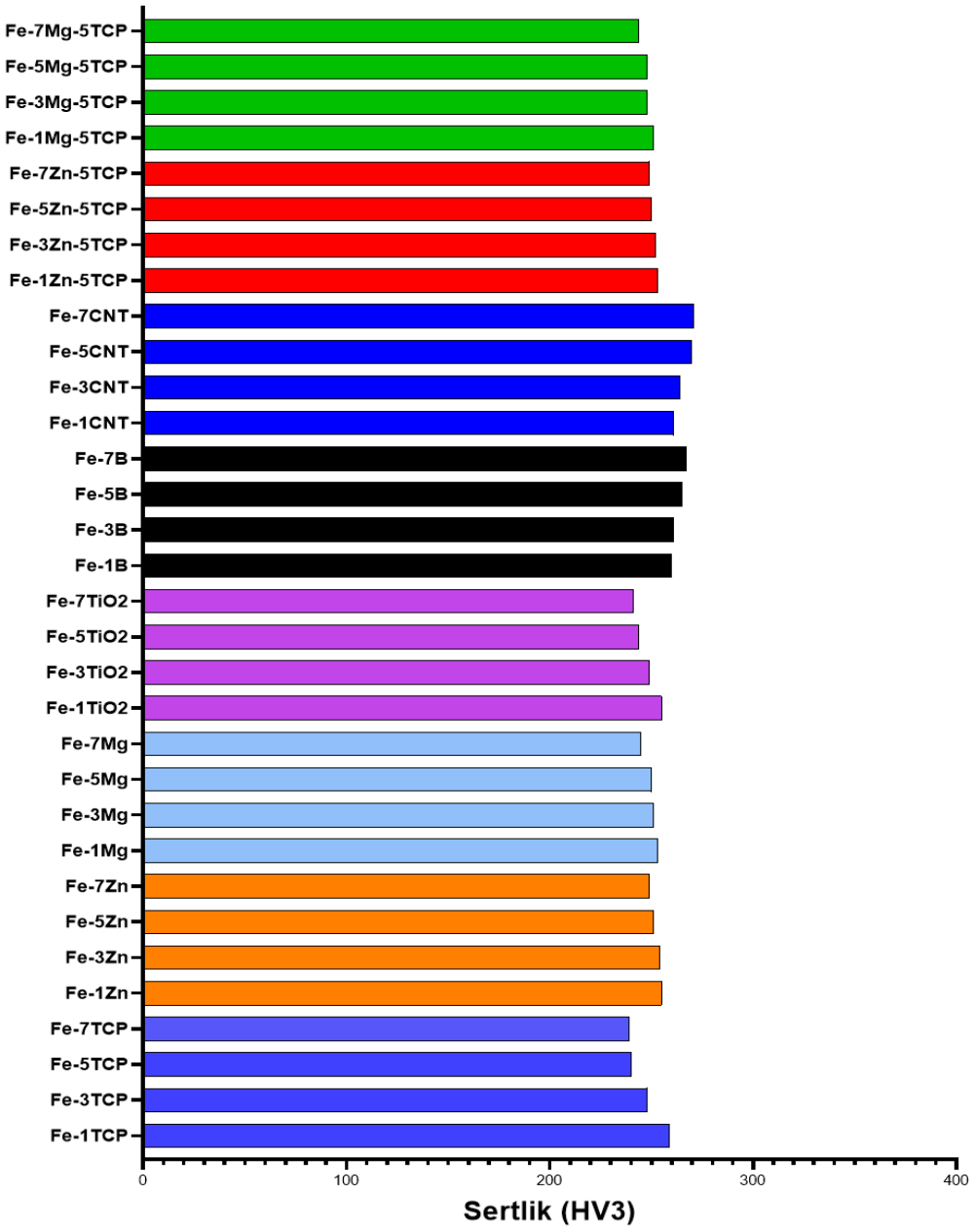
Mikrosertlik Değerleri (HV3)

Şekil 4.17'de sinterlenmiş Zn alaşımlarının sertlik değerleri görülmektedir. Mg, TiO2, TCP ilavesi mikrosertlik değerlerini azaltmıştır. Fe, B, CNT ilavesi mikrosertlik değerlerini artırmıştır.



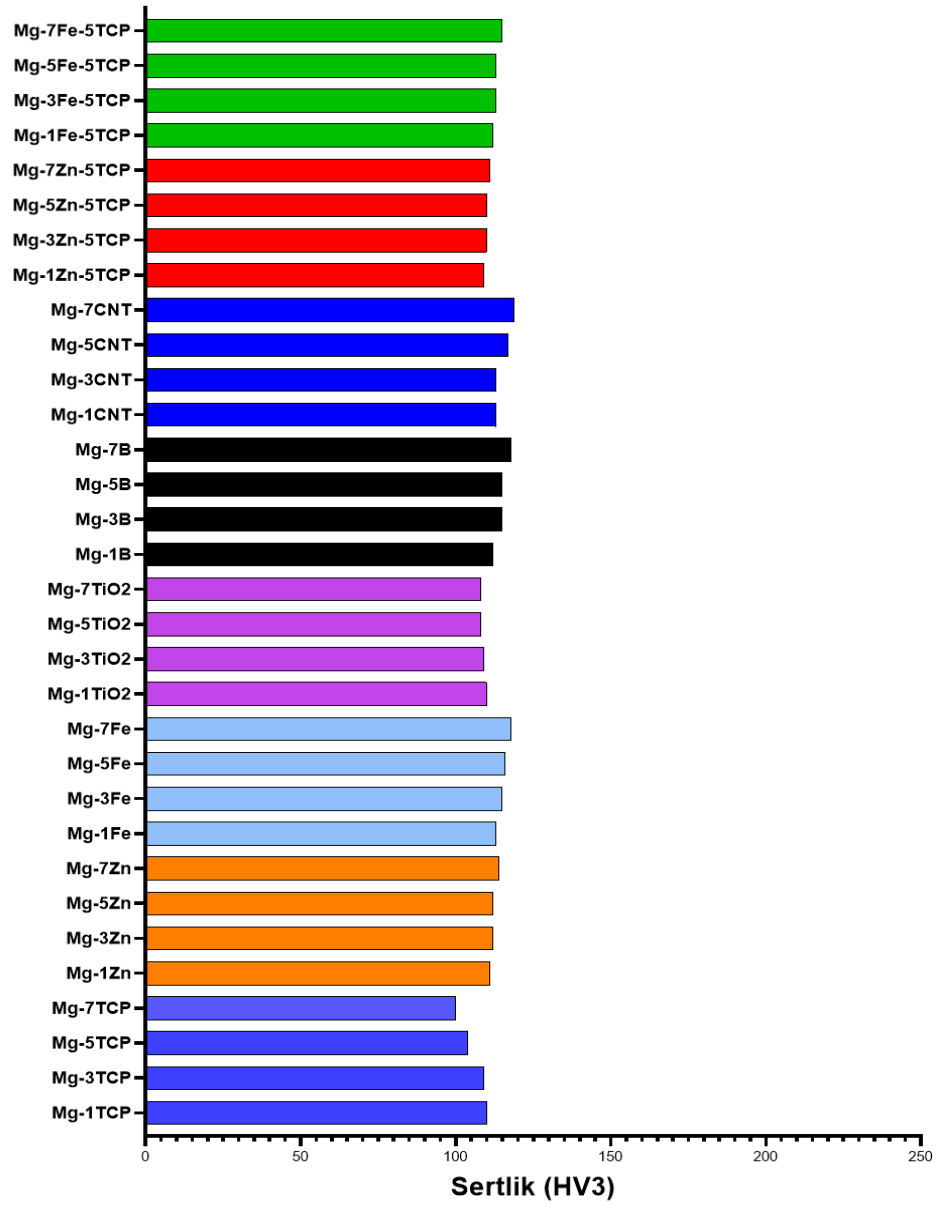
Şekil 4.17: Zn alaşımlarının sertlik değerleri

Şekil 4.18'de sinterlenmiş Fe alaşımlarının sertlik değerleri görülmektedir. Zn, Mg, TiO2, TCP ilavesi mikrosertlik değerlerini azaltmıştır. B, CNT ilavesi mikrosertlik değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.18: Fe alaşımlarının sertlik değerleri

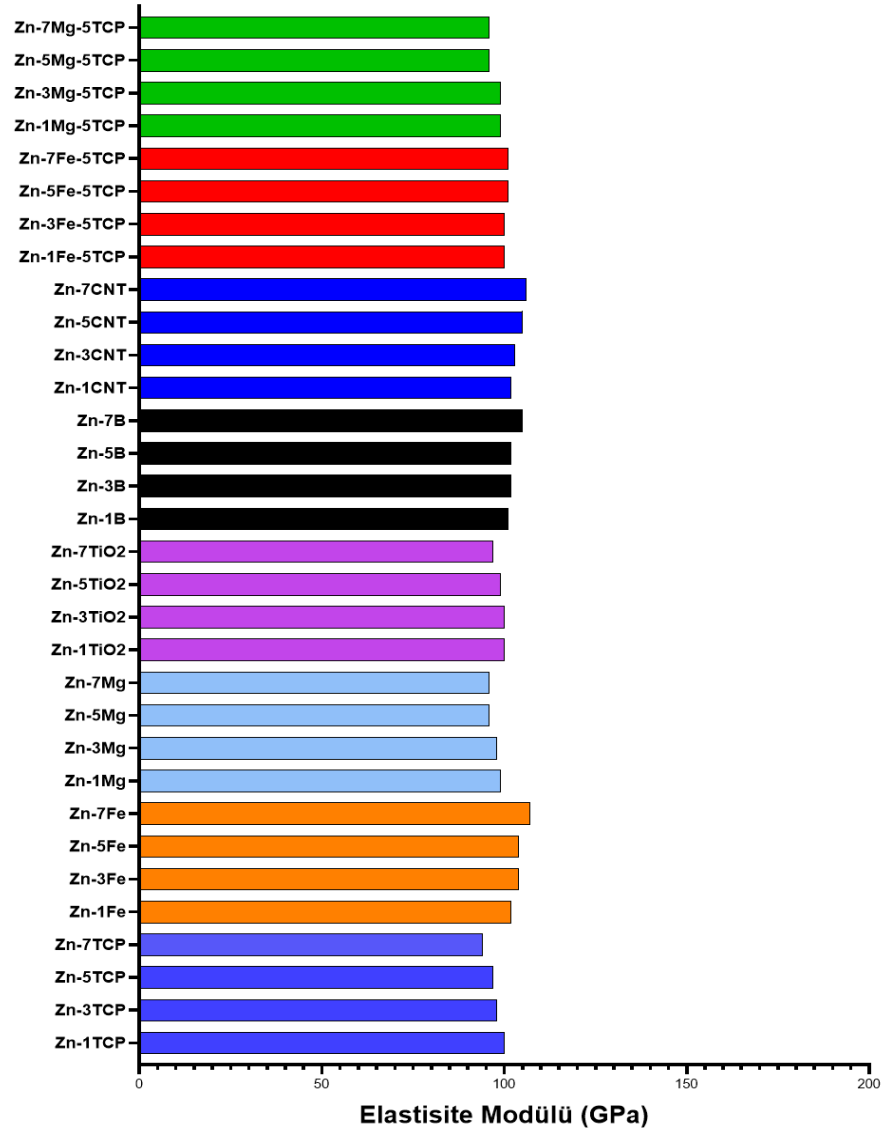
Şekil 4.19'de sinterlenmiş Mg alaşımlarının sertlik değerleri görülmektedir. TiO2, TCP ilavesi mikrosertlik değerlerini azaltmıştır. Fe, Zn, B, CNT ilavesi mikrosertlik değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.19: Mg alaşımlarının sertlik değerleri

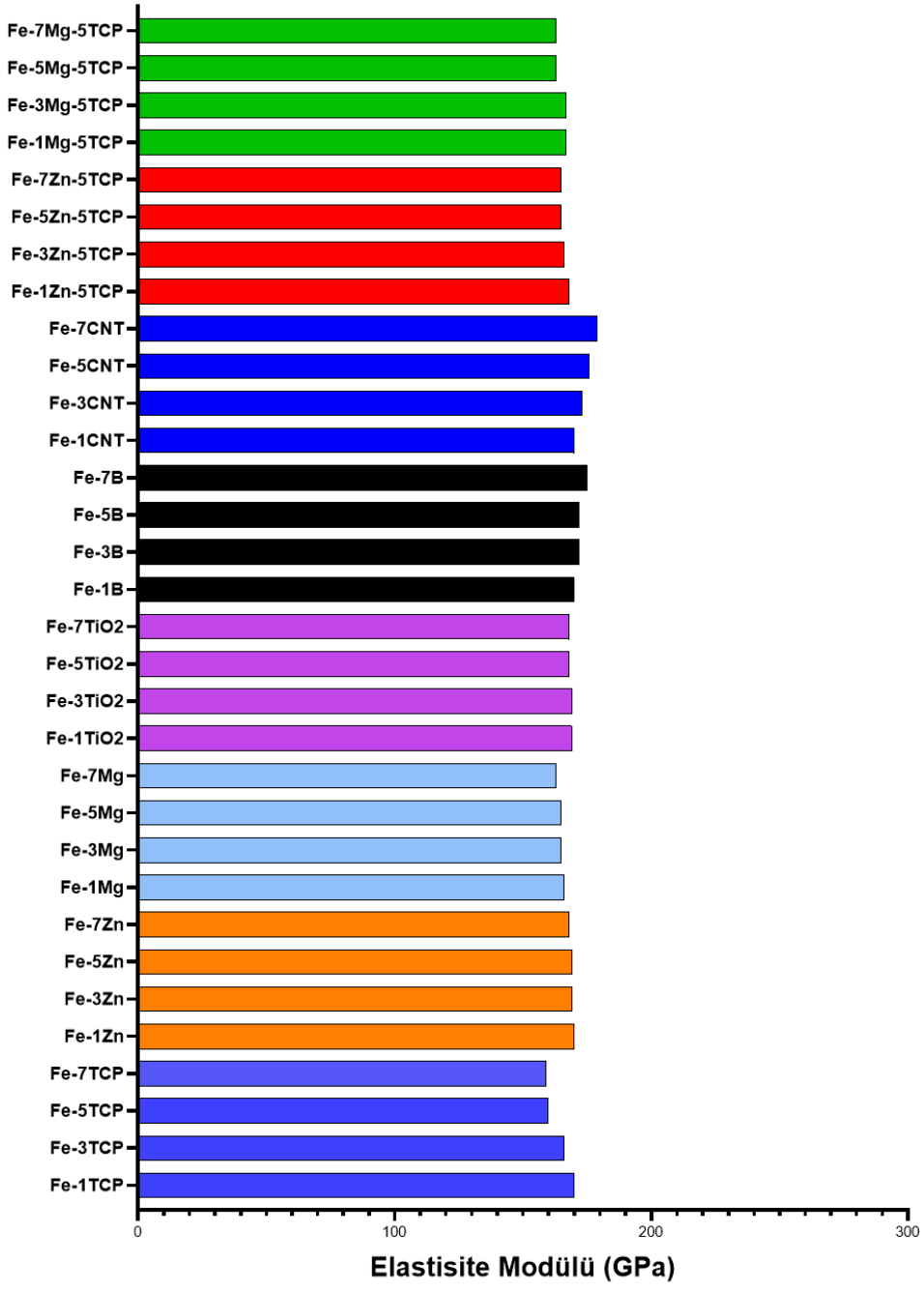
Elastisite Modülü Değerleri

Şekil 4.21'de sinterlenmiş Zn alaşımlarının elastisite modülü değerleri görülmektedir. Genel olarak en yüksek elastisite modülü Fe esaslı malzemelerde olup (163-179 GPa), daha sonra Zn esalı malzemeler gelmekte olup (94-107 GPa) en düşük elastisite modülü Mg esaslı malzemelerde görülmektedir (36-46 GPa). Kemik dokusunun elastisite modülünün 5-20 GPa aralığında olduğu göz önüne alındığında, elastisite modülü açısından Mg alaşımlarının en avantajlı olduğu söylenebilir. Mg, TiO2, TCP ilavesi Zn metalinin elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. Fe, B, CNT ilavesi Zn metalinin elastisite modülü değerlerini artırmıştır.



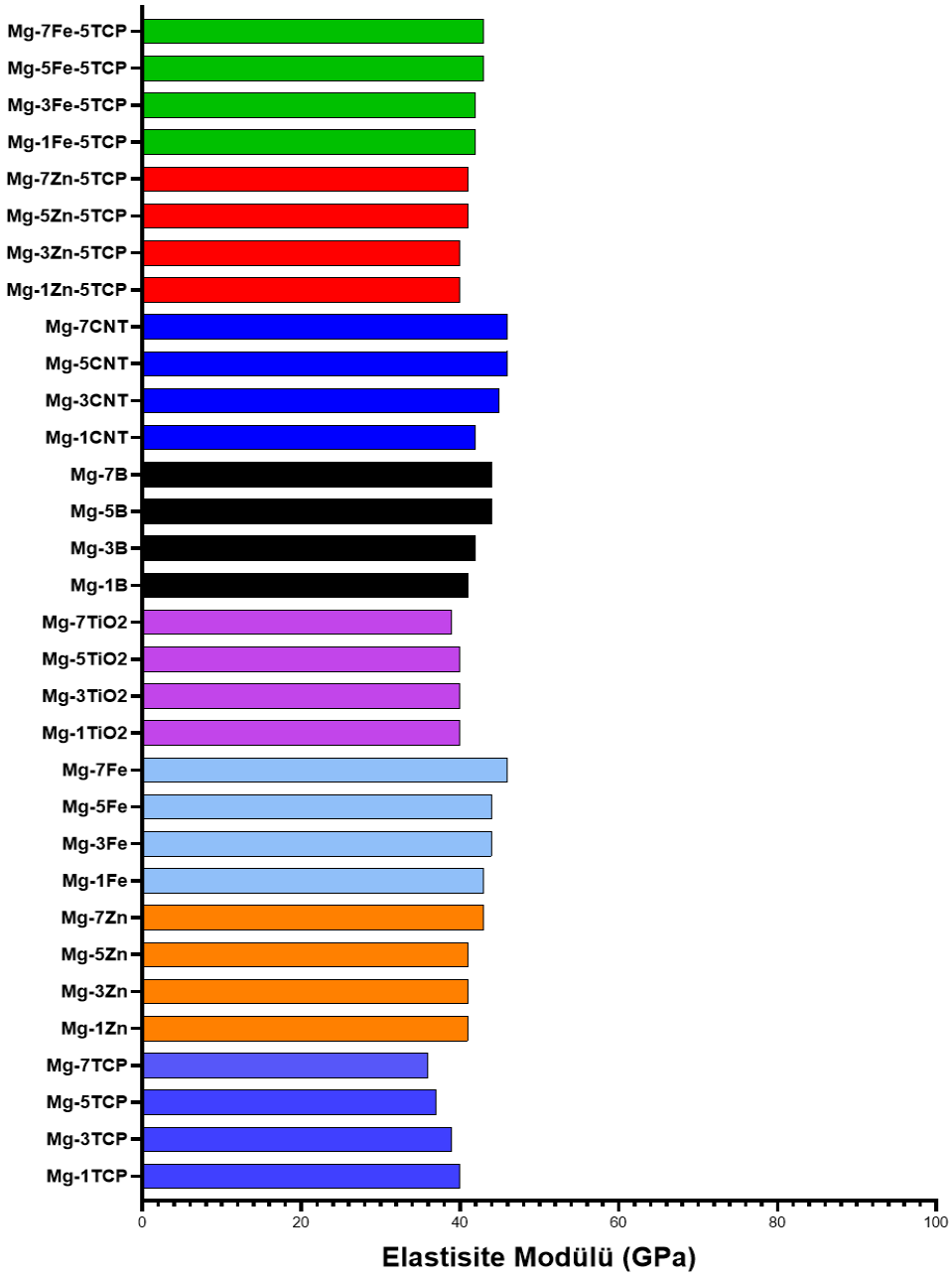
Şekil 4.21: Zn alaşımlarının elastisite modülü değerleri

Şekil 4.22'de sinterlenmiş Fe alaşımlarının elastisite modülü değerleri görülmektedir. Mg, Zn, To2, TCP ilavesi elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. CNT, B ilavesi elastisite modülü değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.22: Fe alaşımlarının elastisite modülü değerleri

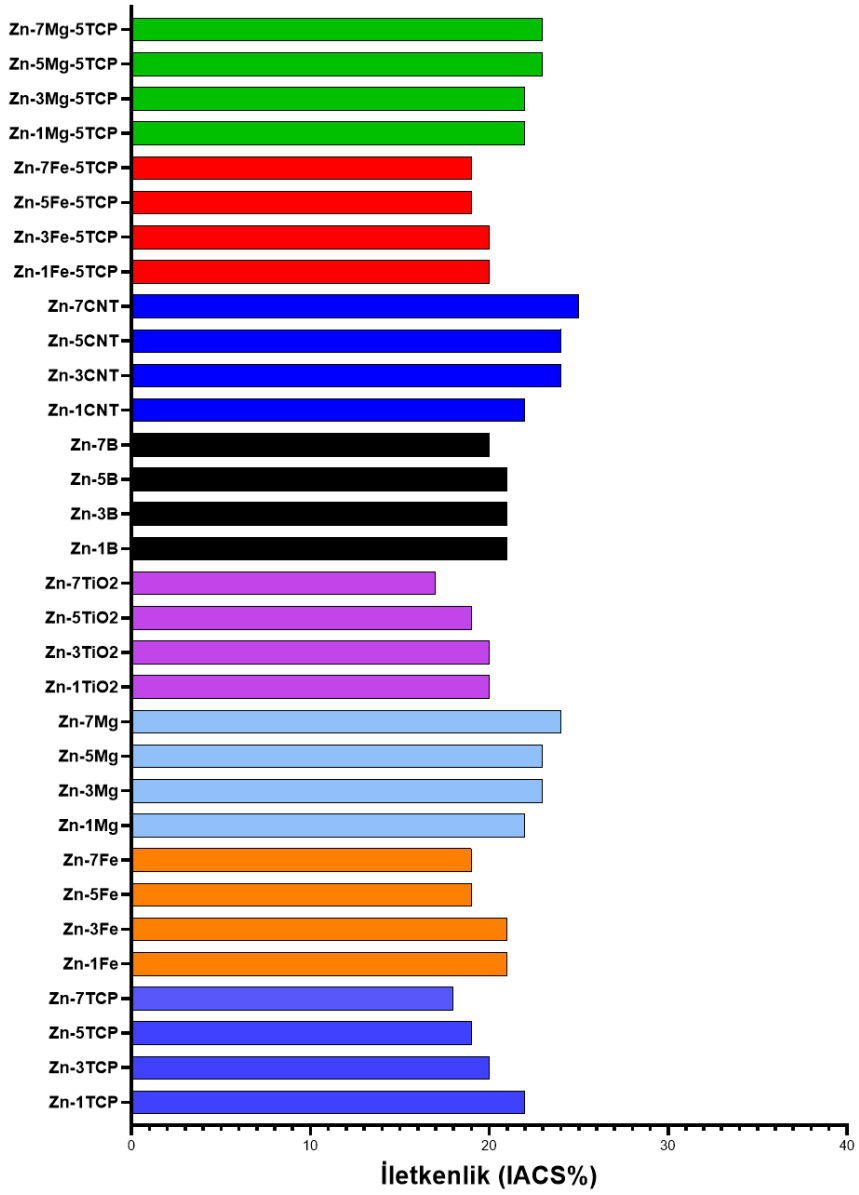
Şekil 4.23'de sinterlenmiş Mg alaşımlarının elastisite modülü değerleri görülmektedir. TiO2, TCP ilavesi elastisite modülü değerlerini azaltmıştır. B, CNT, Fe, Zn ilavesi elastisite modülü değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.23: Mg alaşımlarının elastisite modülü değerleri

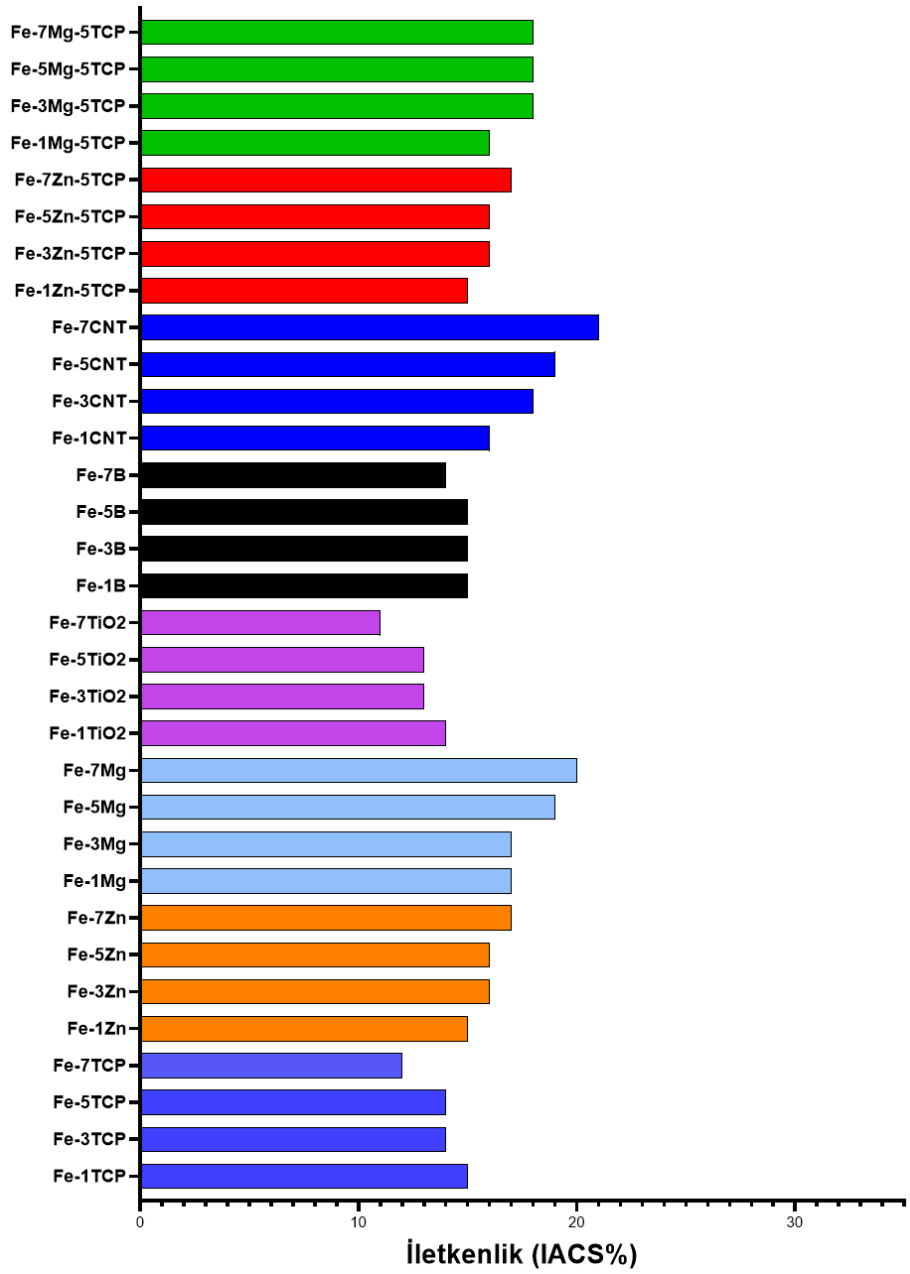
Elektrik İletkenlik

Şekil 4.24'de sinterlenmiş Zn alaşımlarının elektriksel iletkenlik değerleri görülmektedir. Fe, TiO2, B, TCP ilavesi elektrik iletkenlik değerlerini azaltmıştır. CNT, Mg ilavesi elektrik iletkenlik değerlerini artırmıştır.



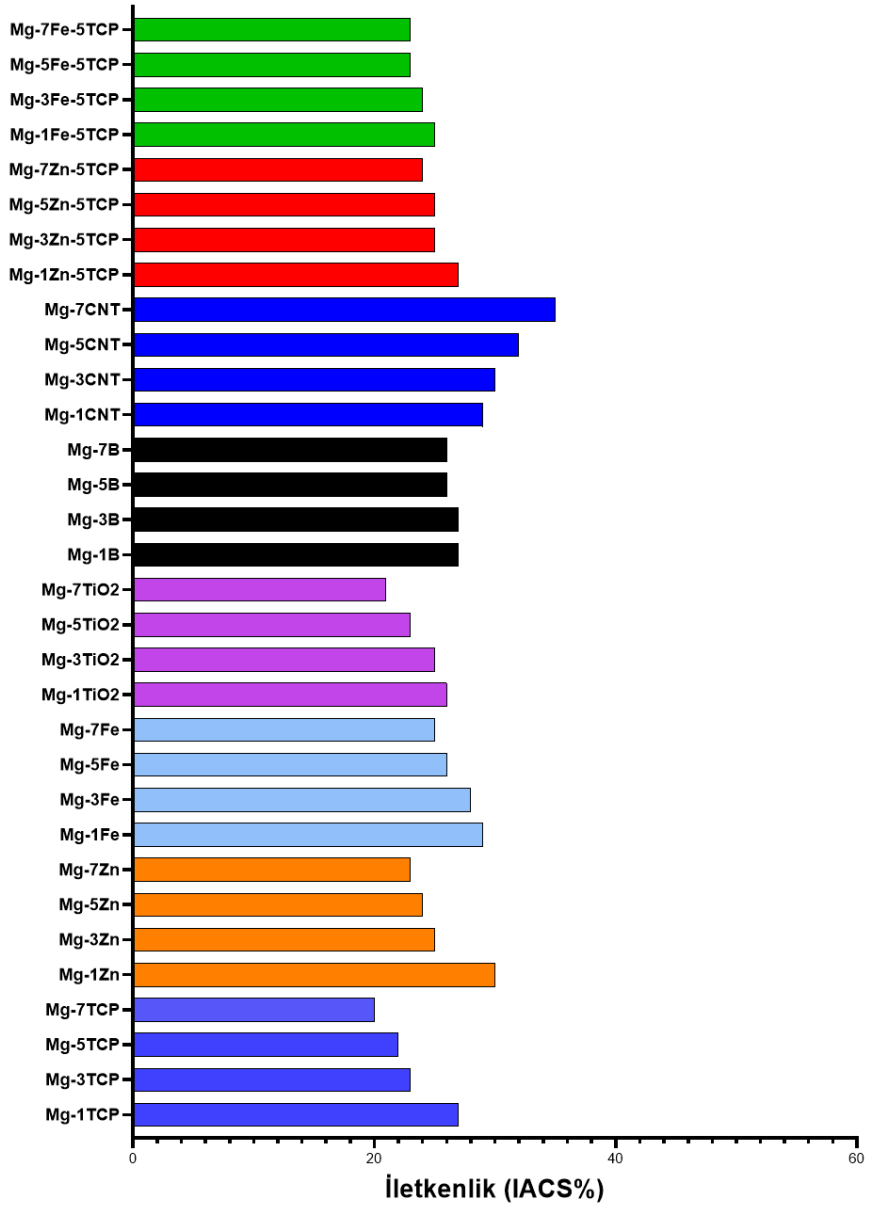
Şekil 4.24: Zn alaşımlarının iletkenlik değerleri

Şekil 4.25'de sinterlenmiş Fe alaşımlarının elektriksel iletkenlik değerleri görülmektedir. B, TiO2, TCP ilavesi elektrik iletkenlik değerlerini azaltmıştır. CNT, Mg, Zn ilavesi elektrik iletkenlik değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.25: Fe alaşımlarının iletkenlik değerleri

Şekil 4.264'de sinterlenmiş Mg alaşımlarının elektriksel iletkenlik değerleri görülmektedir. Fe, Zn, TiO2, B, TCP ilavesi elektrik iletkenlik değerlerini azaltmıştır. CNT ilavesi elastisite modülü değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.26: Mg alaşımlarının iletkenlik değerleri

4.3 BİYOBOZUNURLUK SONUÇLARI

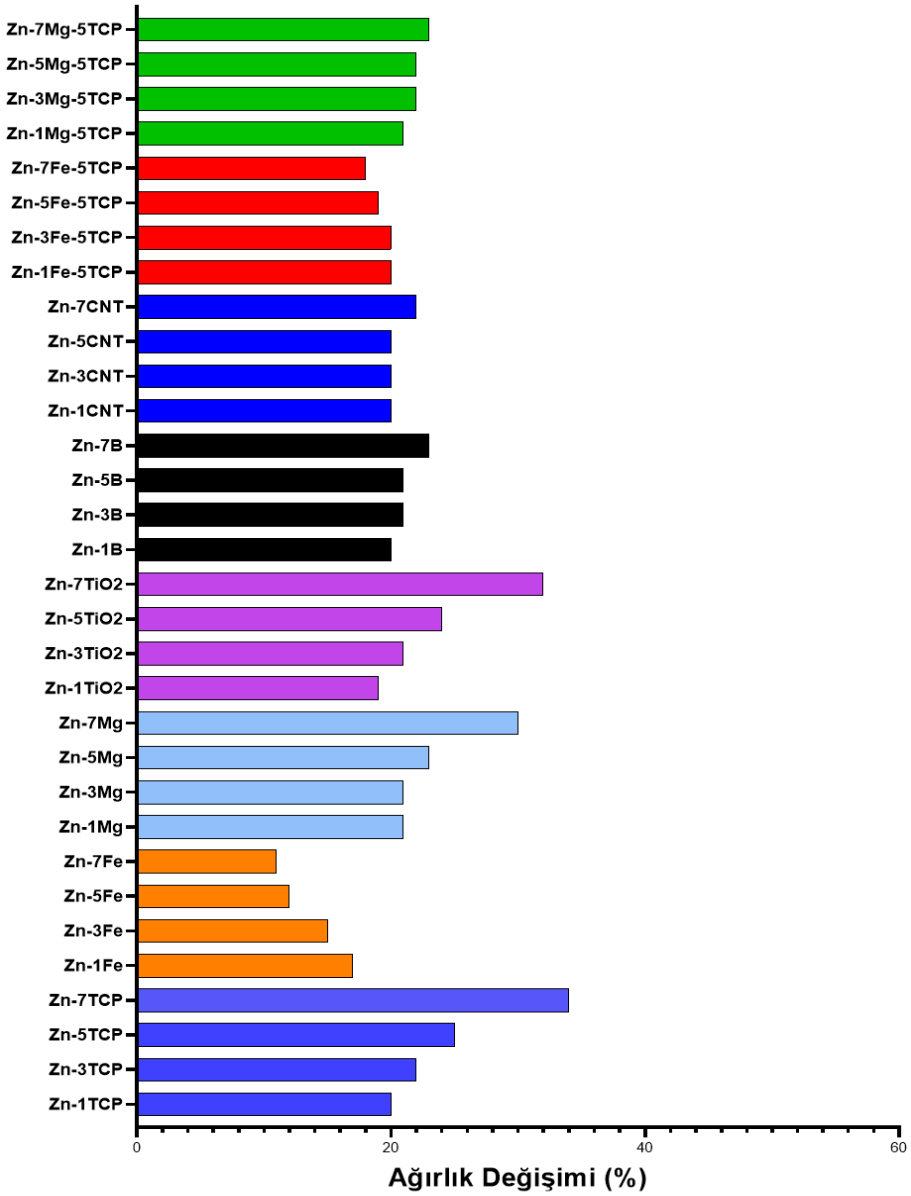
Tez kapsamında biyobozunur geçici implant (kırık kemik vidası) geliştirilmesi amaçlanmakta olup genel olarak geçici implant olarak kullanılması amaçlanan byobozunur metallere 28-30 hafta sonunda en çok % 80-84 biyobozunma (ağırlık azalması) hedeflenmiştir.

Genel olarak kemik iyileşme süreci için yaklaşık 30 hafta kadar zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Kemik iyileşme sürecinde 5-10 GPa elastisite modülü yeterli olacağından % 80 biyobozunmaya uğramış metalin yeterli bir dayanım göstereceği düşünülmüştür.

Bu bakımdan 4 hafta (28 gün) test süresi sonunda yaklaşık % 12 biyobozunma (ağırlık değişimi) temel kriter olarak kabul edilmiştir.

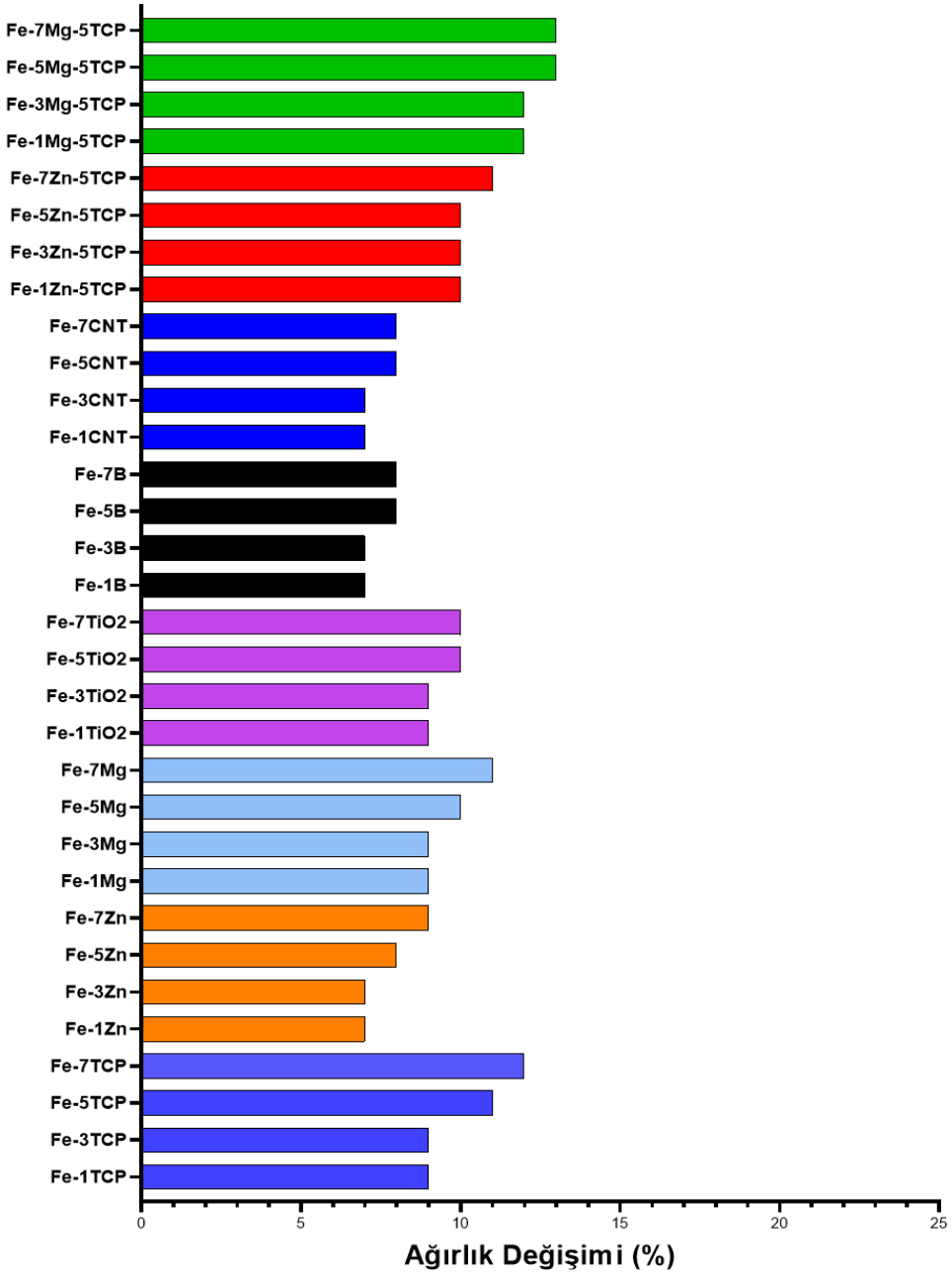
Bu arada, hesaplamaların kolaylaştırılması amacı ile biyobozunma (ağırlık değişimi) hızının lineer olduğu kabul edilmiştir. Fakat, bir çok durumda lineer olmayan ve giderek artan biyobozunma hızının olacağı açıktır.

Aşağıdaki şekilde statik daldırma testinde Zn alaşımlarının 28 gün (4 hafta) boyunca pH 6.6 olan yapay vücut sıvısı (SBF) ortamında oda sıcaklığında bekletme sonunda biyobozunurluk (ağırlık değişimi) değerleri görülmektedir. Mg, TCP, TiO2, B, CNT ilavesi Zn metalinin biyobozunurluk (ağırlık değişimi) değerlerini artırmıştır. Fe ilavesi Zn metalinin biyobozunurluk değerlerini azaltmıştır.



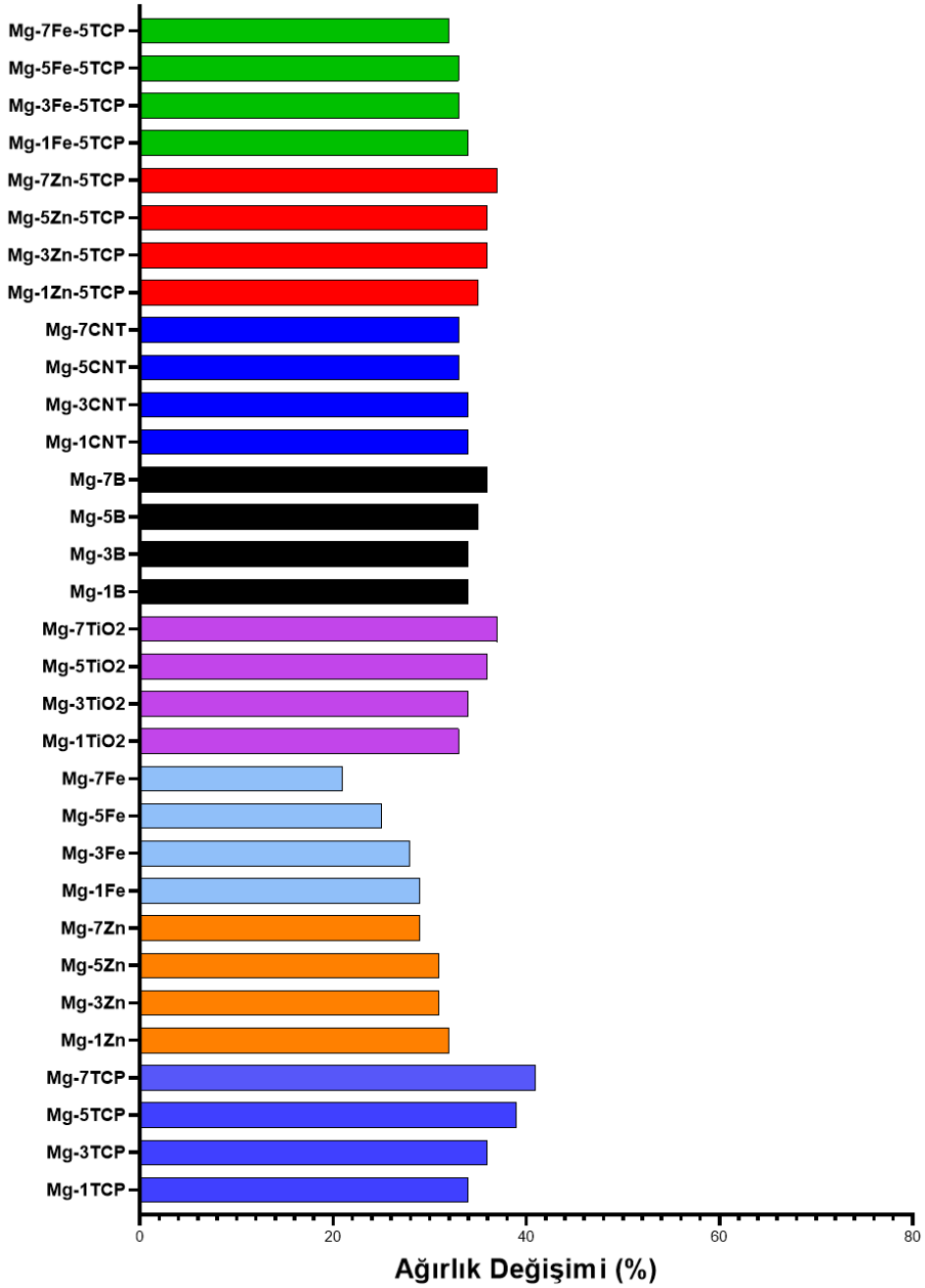
Şekil 4.27: Zn alaşımlarının ağırlık değişimi değerleri

Aşağıdaki şekilde statik daldırma testinde Fe alaşımlarının 28 gün boyunca yapay vücut sıvısı ortamında bekletme sonunda biyobozunurluk (ağırlık değişimi) değerleri görülmektedir. Zn, Mg, TiO2, B, CNT, TCP ilavesi Fe metalinin biyobozunurluk (ağırlık değişimi) değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.28: Fe alaşımlarının ağırlık değişimi değerleri

Aşağıdaki şekilde statik daldırma testinde Mg alaşımlarının 28 gün boyunca yapay vücut sıvısı ortamında bekletme sonunda biyobozunurluk (ağırlık değişimi) değerleri görülmektedir. TCP, B, TiO2 ilavesi Mg metalinin biyobozunurluk (ağırlık değişimi) değerlerini artırmıştır. Fe, Zn, CNT ilavesi Mg metalinin biyobozunurluk (ağırlık değişimi) değerlerini azaltmıştır.

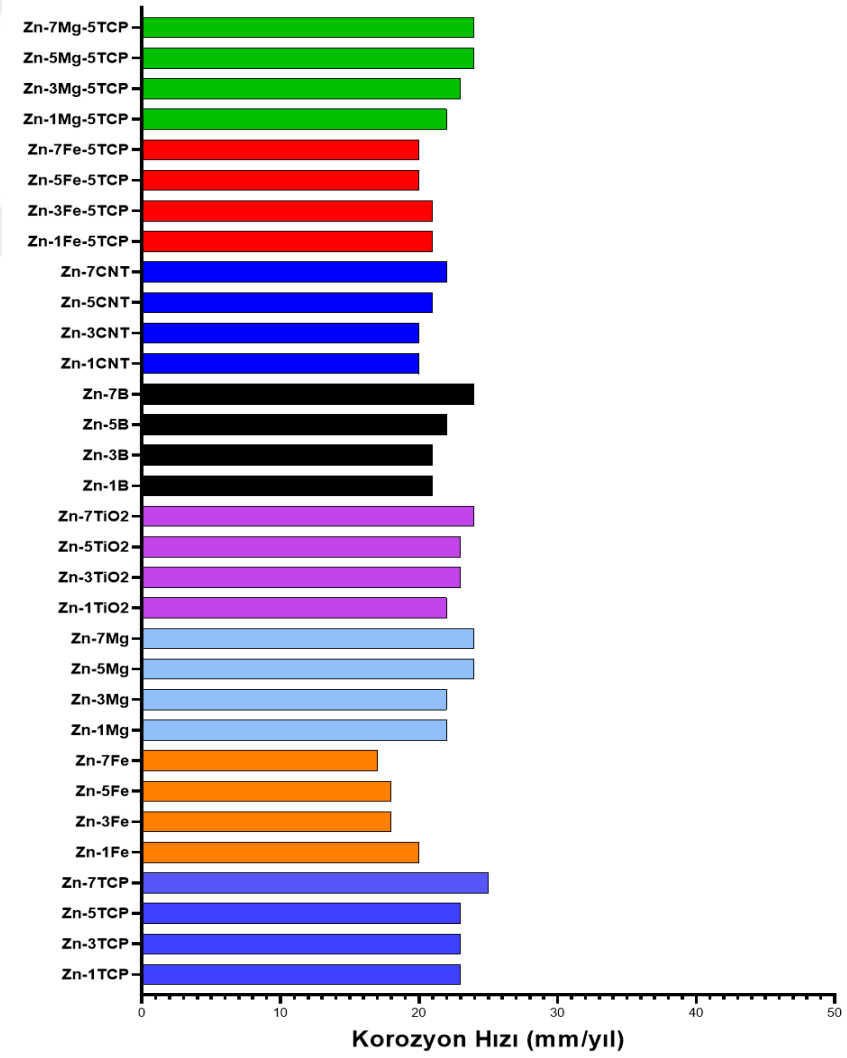


Şekil 4.29: Mg alaşımlarının ağırlık değişimi değerleri

4.4 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON SONUÇLARI

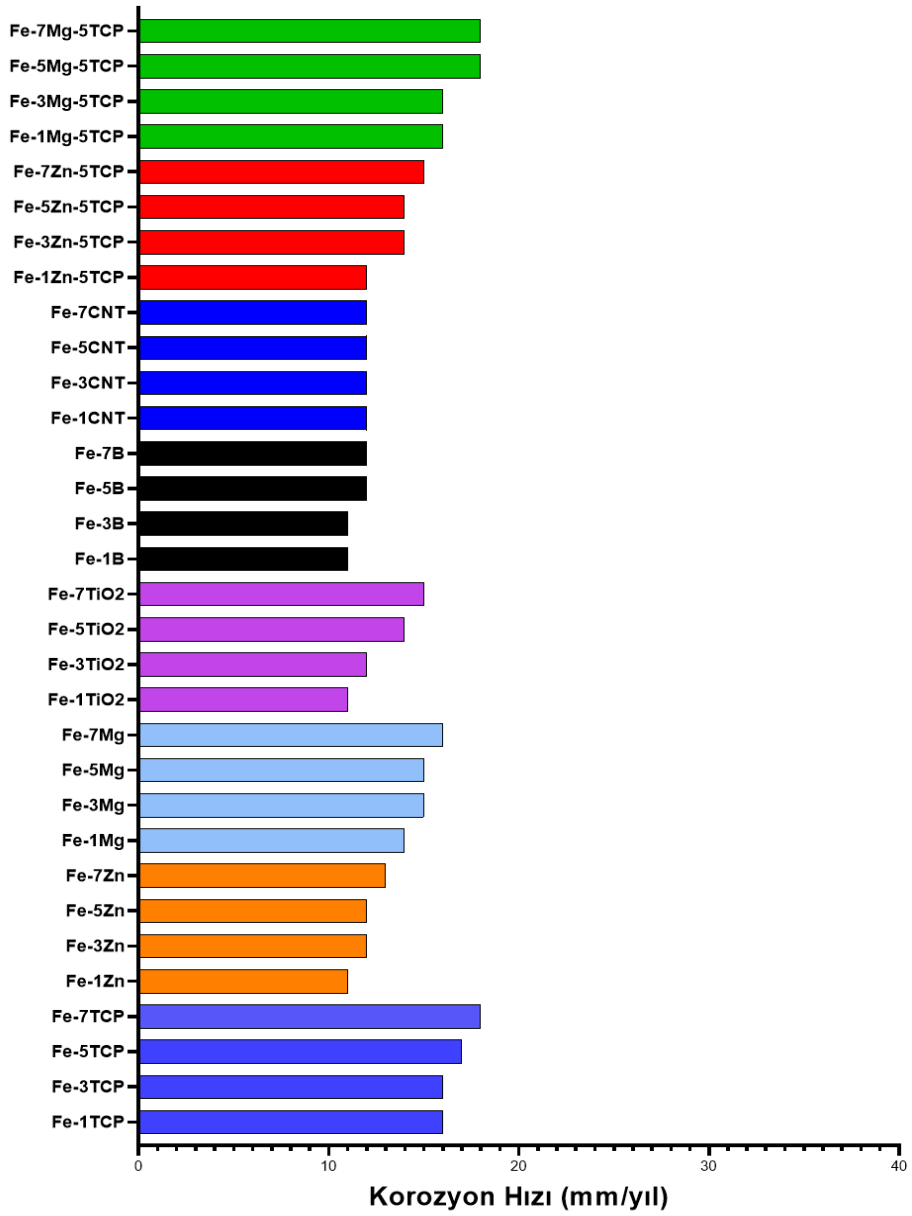
Tafel Testi Sonuçları

Tafel eğri uydurma yaklaşımı ile lineer-olmayan minimizasyon tekniği ile eğrinin belirli bölgesindeki data Stern-Geary denklemine uydurulur. Tafel fit komutu ile E_{corr}, I_{corr}, β_a, β_c parametreleri sayısal analiz esaslı minimizasyon algoritması kullanarak ayarlanır (Marquardt algoritması). Aşağıdaki şekilde Tafel testi ile belirlenmiş Zn alaşımlarının elektrokimyasal korozyon hızı değerleri görülmektedir. TCP, Mg, TiO2, CNT, B ilavesi Zn metalinin korozyon hızı değerlerini artırmıştır. Fe ilavesi ise Zn metalinin elektrokimyasal korozyon hızı değerlerini azaltmıştır.



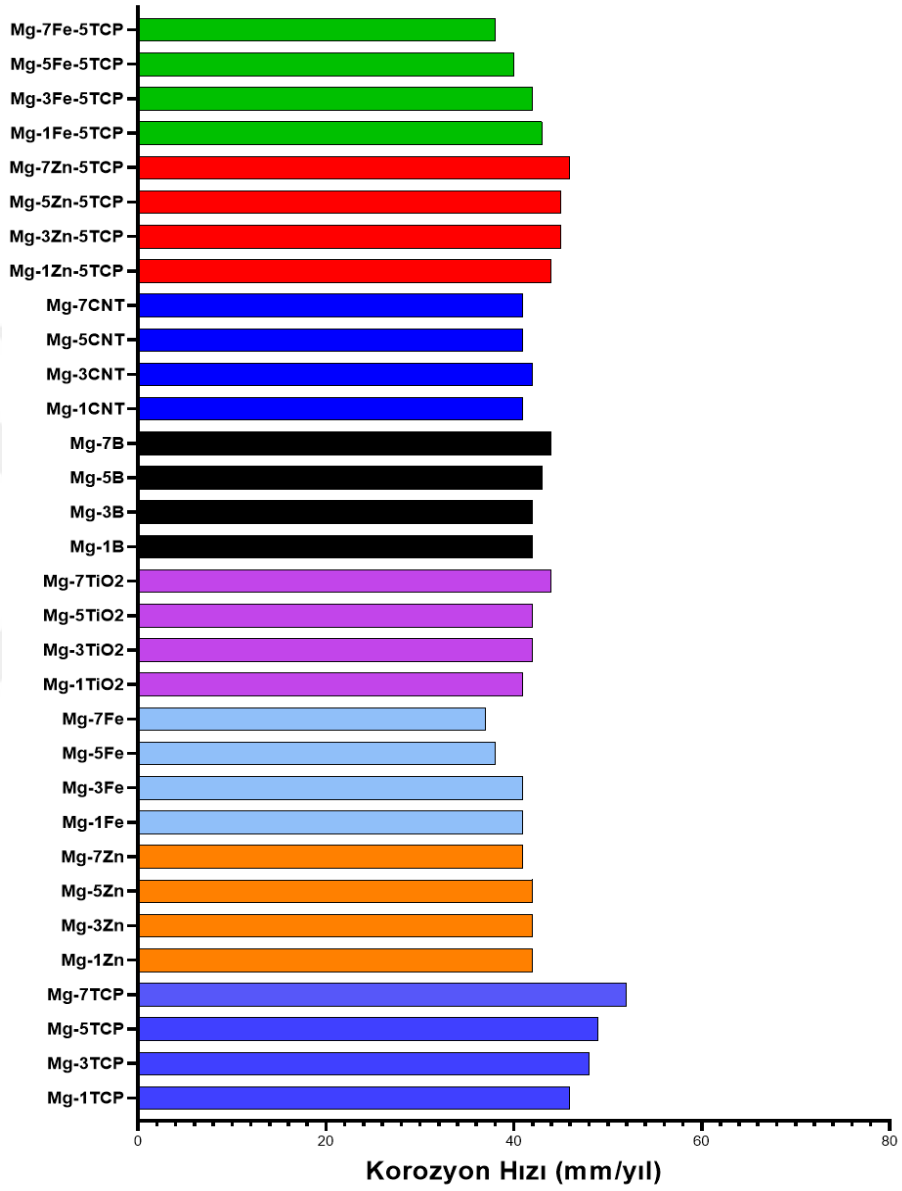
Şekil 4.30: Zn alaşımlarının korozyon hızı değerleri

Aşağıdaki şekilde Tafel testi ile belirlenmiş Fe alaşımlarının elektrokimyasal korozyon hızı değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi Zn, Mg, TiO2, B, CNT, TCP ilavesi Fe metalinin elektrokimyasal korozyon hızı değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.31: Fe alaşımlarının korozyon hızı değerleri

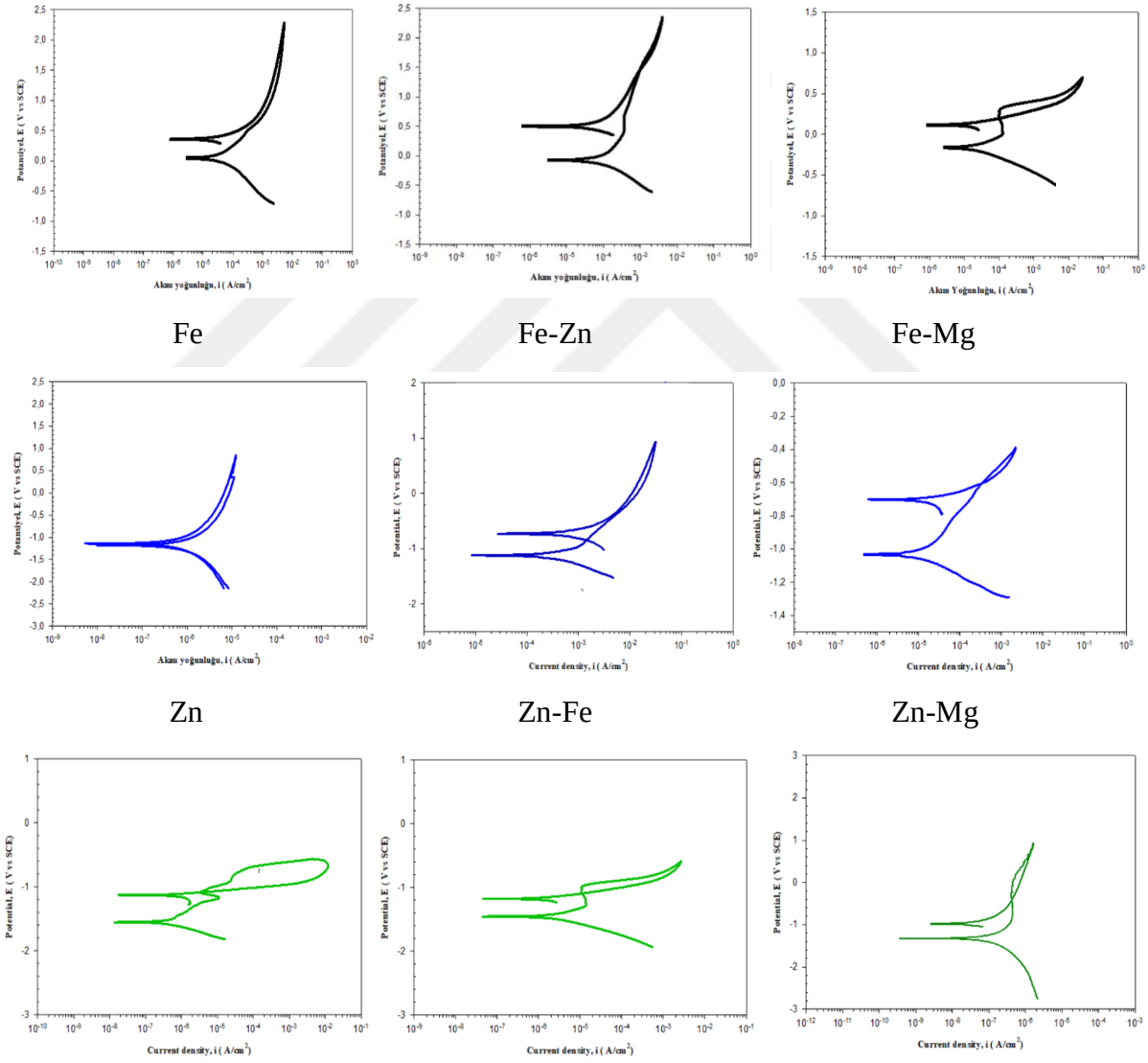
Aşağıdaki şekilde Tafel testi ile belirlenmiş Mg alaşımlarının elektrokimyasal korozyon hızı değerleri görülmektedir. TCP ve B ilavesi elektrokimyasal korozyon hızı değerlerini artırmıştır. Zn, Fe ve TO2, CNT ilavesi elektrokimyasal korozyon hızı değerlerini azaltmıştır.



Şekil 4.32: Mg alaşımlarının korozyon hızı değerleri

Çevrimsel Polarizasyon Testi Sonuçları

Aşağıdaki şekilde a) Fe alaşımlarının, b) Zn alaşımlarının, c) Mg alaşımlarının oyukçuk (pitting) korozyonu hakkında bilgi veren çevrimsel korozyon testi grafikleri görülmektedir. Çevrimsel polarizasyon eğrisinde geriye tarama sırasında eğride görülen kapalı ilmek oyukçuk (pitting) korozyonunun varlığını işaret etmektedir. Geniş ilmek oyukçuk korozyonunun fazla olduğunu ifade etmektedir. Küçük bir ilmek bulunması düşük miktarda oyukçuk korozyonunun olduğunu göstermektedir. Fe alaşımlarında oyukçuk korozyonu görünmemiş, Zn alaşımlarında düşük miktarda görünmüş, Mg alaşımlarında ise yoğun bir şekilde görülmüştür.

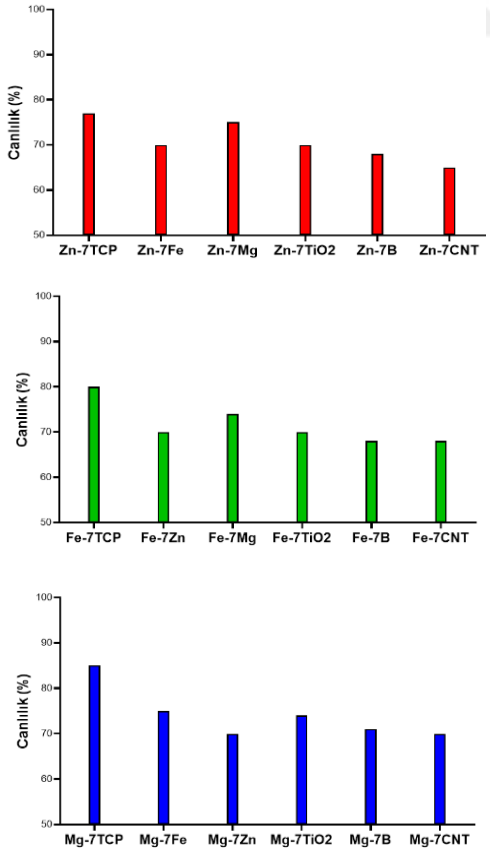


Şekil 4.33: Numunelerin çevrimsel korozyon grafikleri a) Fe, b) Zn, c) Mg

In Vitro Sitotoksisite (Canlılık) Testi Sonuçları

Aşağıdaki şekilde Fe, Zn ve Mg esaslı alaşımların canlılık (sitotoksisite) değerleri görülmektedir. % 70 canlılık seviyesi kritik seviye olarak kabul edilmekte olup daha düşük değerler toksisiteye işaret etmekte olup implant uygulamaları açısından uygun olmamaktadır.

- Zn esaslı malzemelerde TCP ve Mg ilavesi canlılık değerlerini yükseltmiş olup B ve CNT ilavesi ise kritik seviyenin altına düşürmüştür. Zn-TiO2 ise kritik eşik seviyesindedir.
- Fe esaslı malzemelerde Zn, B ve CNT ilavesi canlılık seviyesini kritik seviyenin altına düşürmüş olup TCP ve Mg ilaveli numuneler kritik seviyenin üzerindedir.
- Mg esaslı malzemelerde Zn, B ve CNT ilaveli numunelerde canlılık kritik seviye yakınlarında olup TCP, TiO2 ve Fe ilaveli numuneler kritik seviyenin oldukça üzerindedir.
- Canlılık değerleri Mg ve Fe esaslı numunelerde yüksek seviyede olup Zn esaslı numunelerde nispeten daha düşüktür. TCP ilavesi canlılık değerini ciddi bir şekilde artırmış B ve CNT ise azaltmıştır.

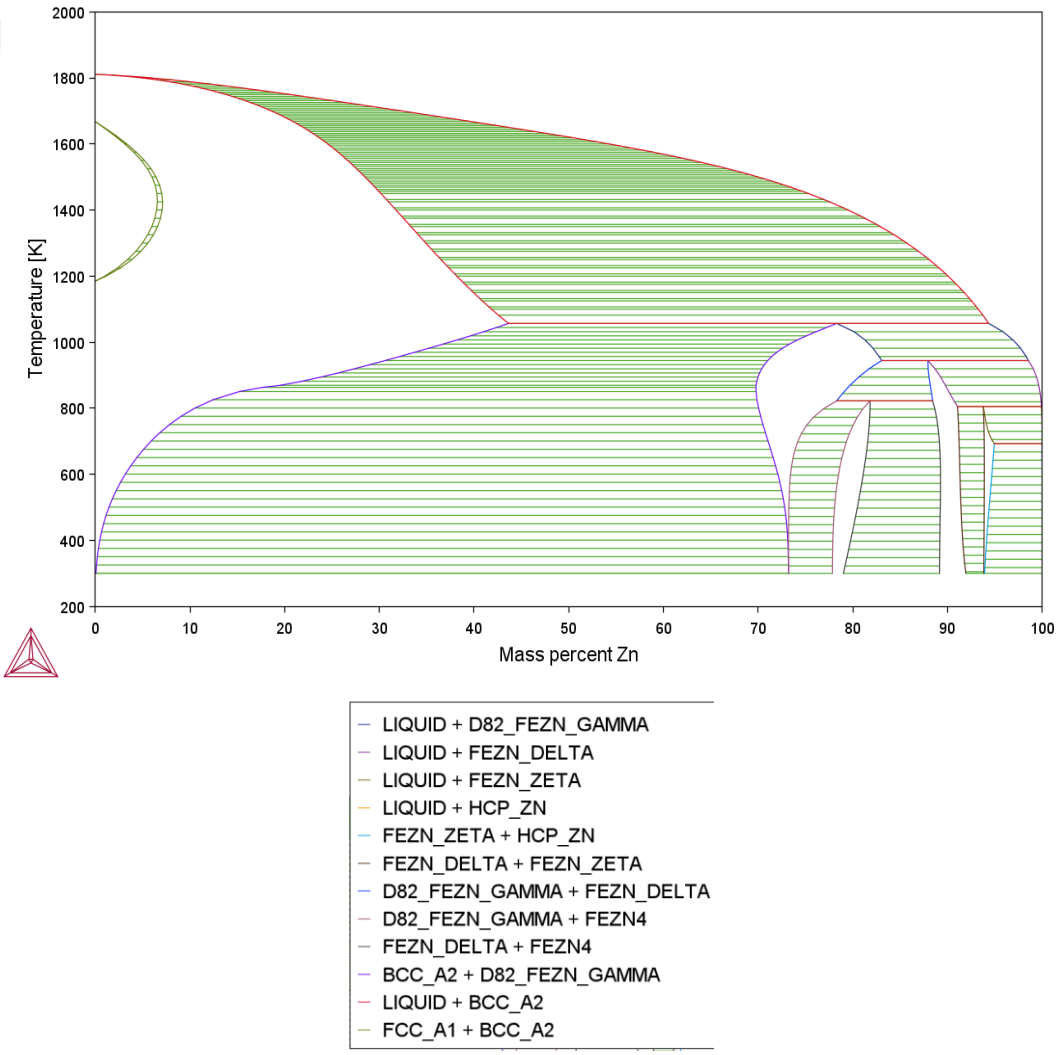


Şekil 4.34: Sitotoksisite değerleri a) Zn alaşımları, b) Fe alaşımları, c) Mg alaşımları

4.5 HESAPLAMALI MALZEME BİLİMİ SONUÇLARI

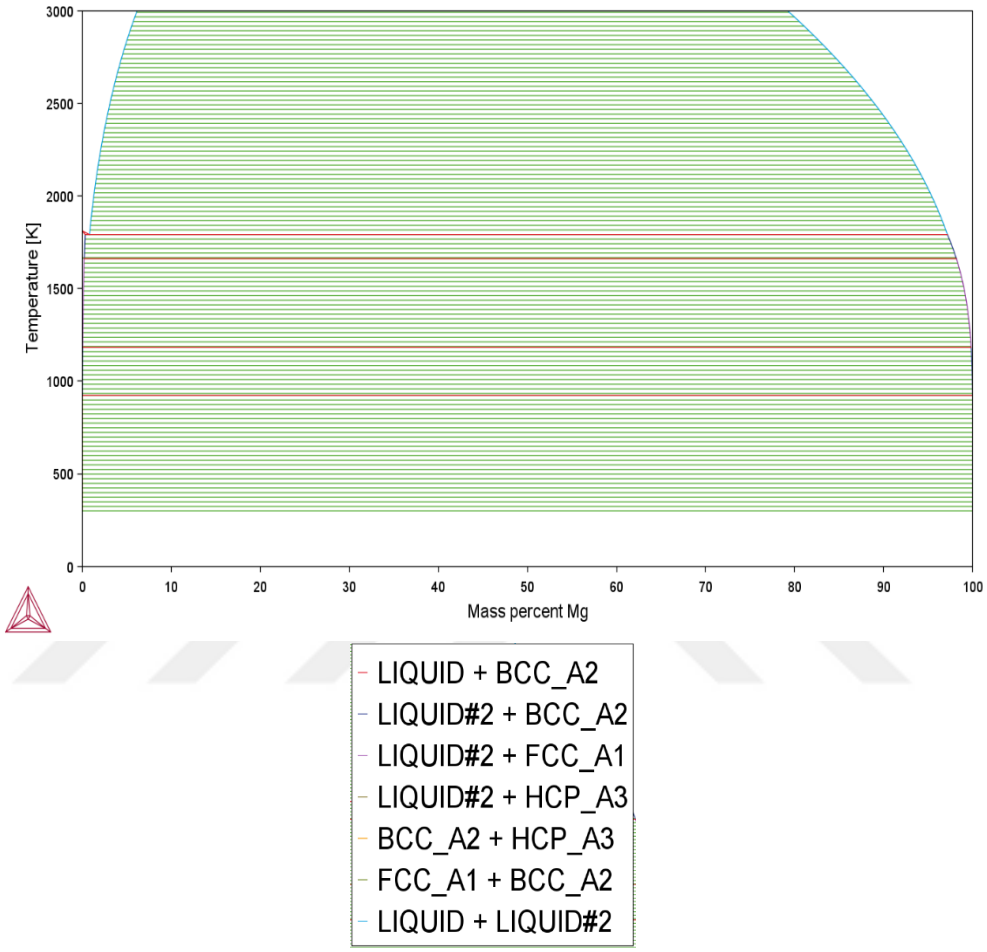
4.5.1. Hesaplamalı Faz Diyagramları (CALPHAD)

Alaşımların "*Thermo-Calc 2024b*" yazılımı ile faz diyagramları, kristal kafes yapıları elde edilmiştir. Aşağıdaki Şekil 4.20'de, Fe-Zn ikili faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramına göre Fe içerisinde Zn çözünürlüğünün oldukça düşük olduğu söylenebilir. Mikroyapısının yüzey merkezli kübik (ykm) matris (A1) ve hacim merkezli kübik (hmk) ikinci faz kalıntılarından (A2) oluştuğu görülmektedir.



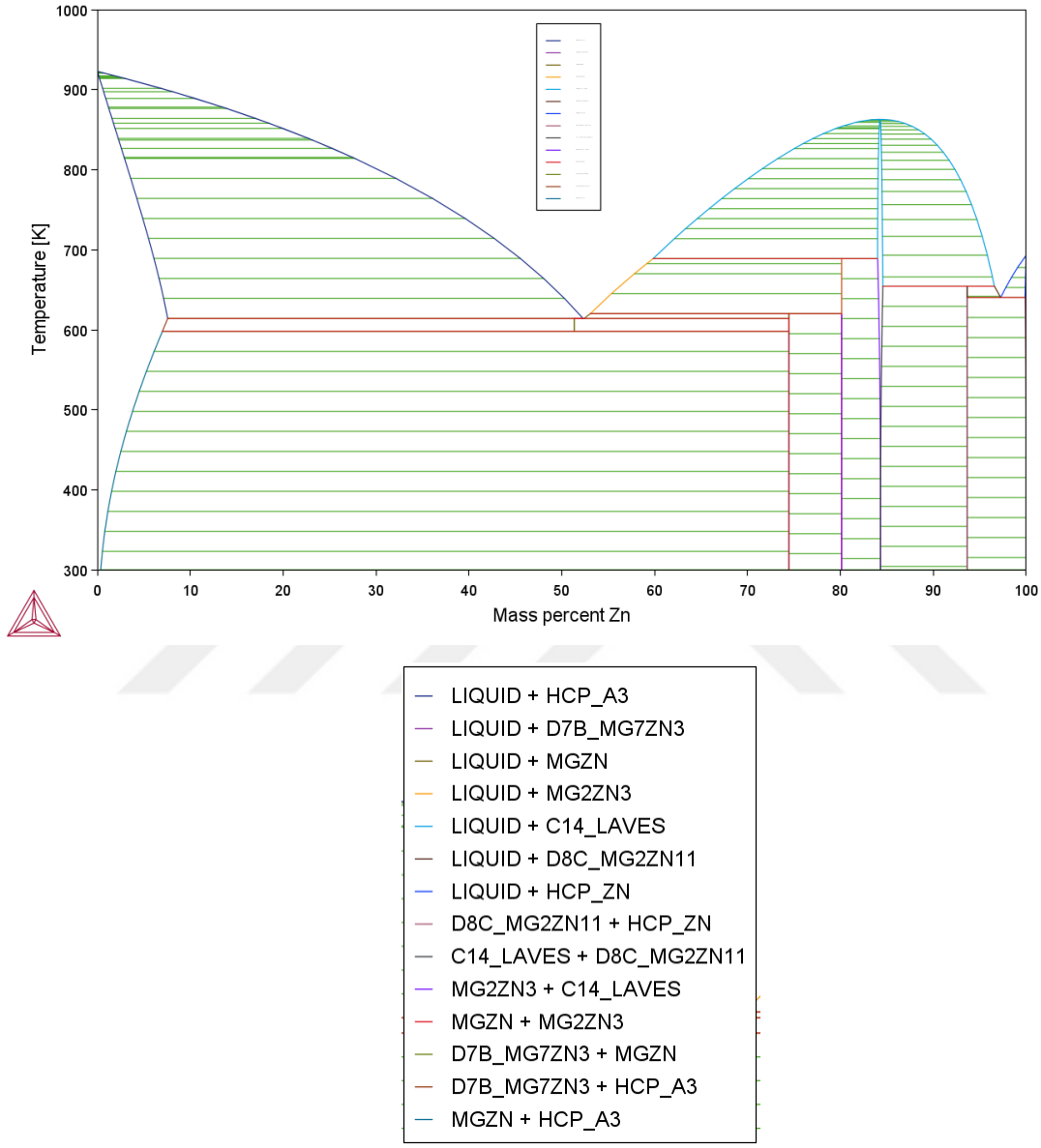
Şekil 4.35: Fe-Zn, ikili faz diyagramı

Aşağıdaki Şekil 4.21'de, Thermo-Calc 2024b yazılımı ile elde edilen Fe-Mg ikili faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramına göre Fe içerisinde Mg çözünürlüğünün oldukça düşüktür. Mikroyapısının yüzey merkezli kübik (ykm) matris (A1) ve hacim merkezli kübik (hmk) ikinci faz kalıntılarından (A2) oluştuğu görülmektedir.



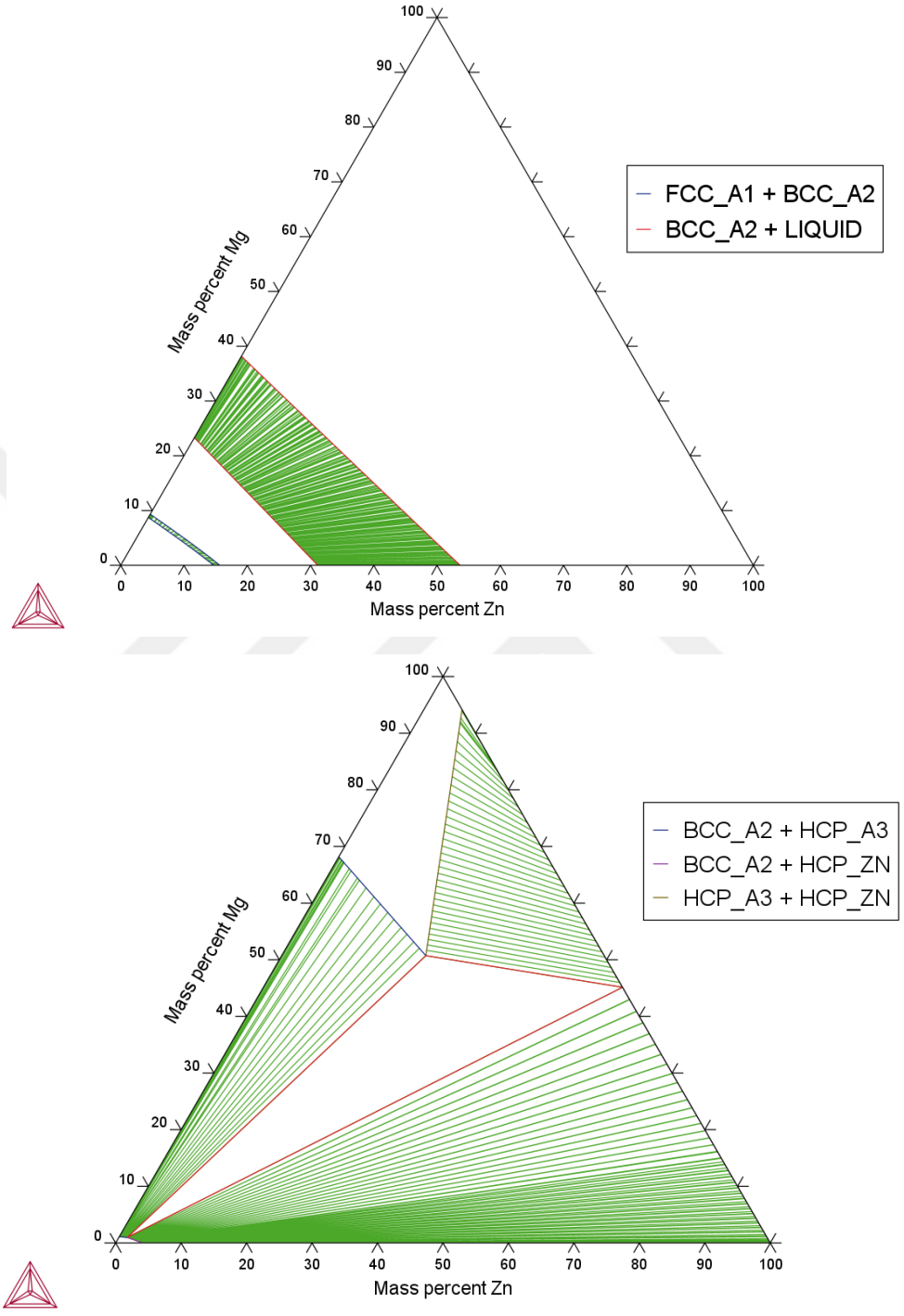
Şekil 4.36: Fe-Mg, ikili faz diyagramı

Aşağıdaki Şekil 4.23'de, Thermo-Calc 2024b yazılımı ile elde edilen Mg-Zn ikili faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramına göre Mg içerisinde Zn çözünürlüğünün düşük olduğu görülmektedir. Mikroyapısının hegzagonal sıkı paket (hcp) matris ve MgZn çökeltilerden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.37: Mg-Zn, ikili faz diyagramı

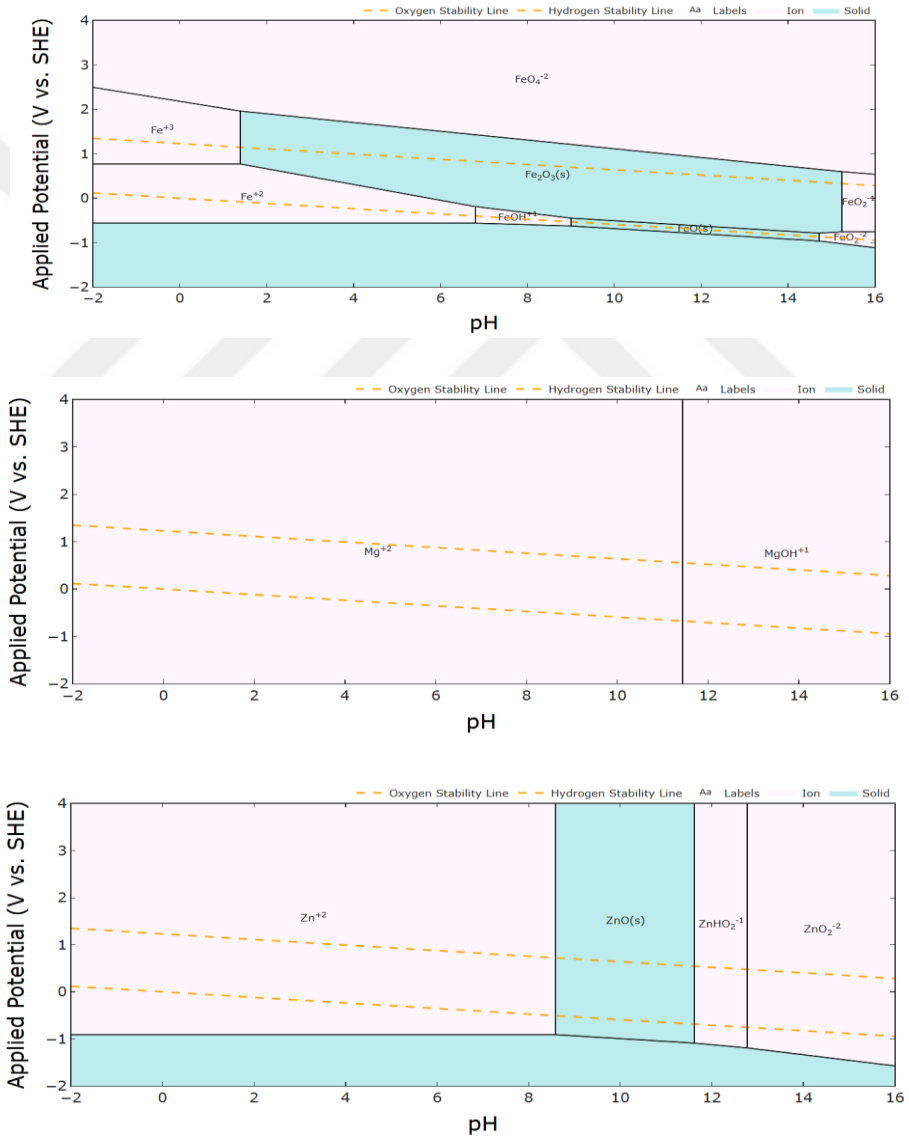
Aşağıdaki Şekilde Fe-Zn-Mg üçlü faz diyagramı (a) 1000 °C, (b) 30 °C sıcaklıklarda izotermal kesitler görülmektedir.



Şekil 4.38: Fe-Zn-Mg üçlü faz diyagramı izotermal kesitler a) 1000 °C, b) 30 °C

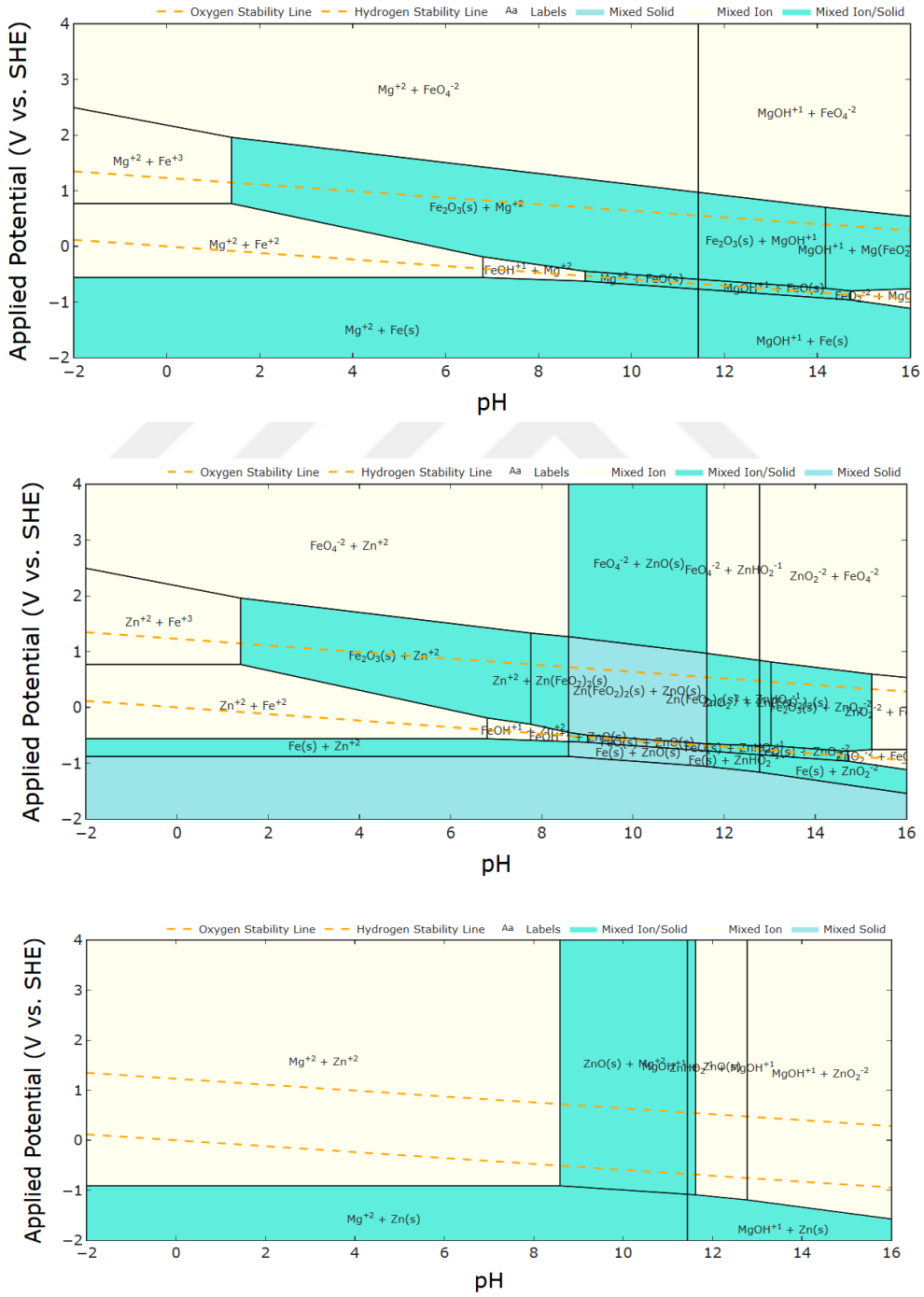
Pourbaix Diyagramları

Aşağıdaki şekilde Fe, Mg ve Zn elementlerinin Pourbaix diyagramları (pH-V diyagramları) görülmektedir. Pourbaix diyagramları bir metalin belirli pH ve poyansiyel koşullarında korozyona uğrayıp uğramayacağı ve oluşan ürünler hakkında bilgi vermektedir. Genel olarak pH 6-7 ve sıfır potansiyel koşullarında (vücut koşulları) Fe metalinin düşük miktarda Fe^{2+} olarak çözündüğü, Mg metalinin tamamen Mg^{2+} olarak çözündüğü, Zn metalinin tamamen Zn^{2+} olarak çözündüğü görülmektedir. Her üç metal bazik koşullarda oksit oluşturmakta ve korozyona uğramamaktadır.



Şekil 4.39: Elementlerin Pourbaix diyagramları a) Fe, b) Mg, c) Zn

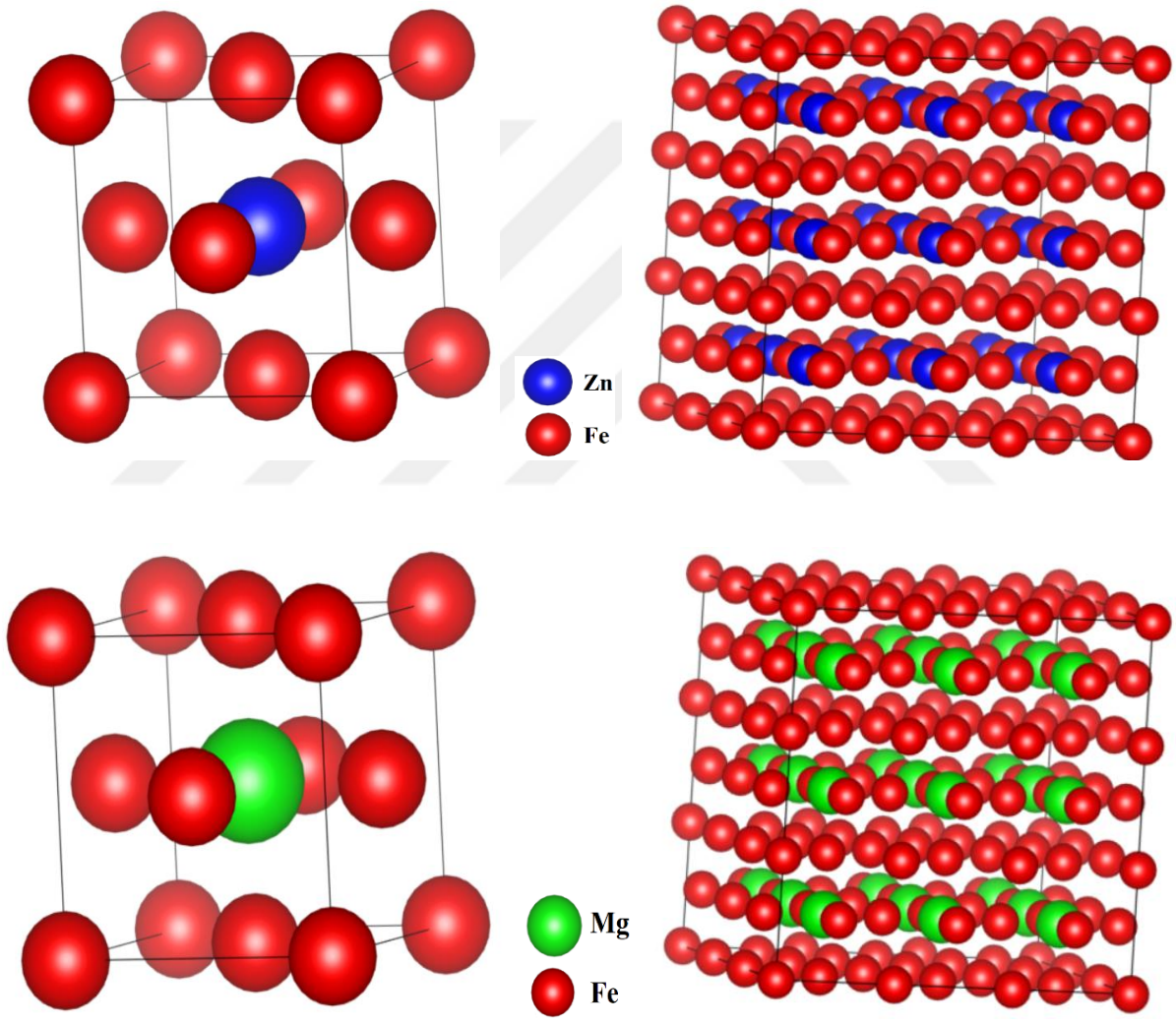
Aşağıdaki şekilde ikili Fe-Mg, Fe-Zn ve Zn-Mg alaşımlarına ait Pourbaix diyagramları (pH-V diyagramları) görülmektedir. Genel olarak pH 6-7 ve sıfır potansiyel koşullarında (vücut koşulları) Fe-Mg alaşımının düşük miktarda Fe^{2+} ve Mg^{2+} olarak çözündüğü görülmektedir. Aynı şekilde, Fe-Zn alaşımının düşük miktarda Fe^{2+} ve Zn^{2+} olarak çözündüğü görülmektedir. Mg-Zn alaşımının Mg^{2+} ve Zn^{2+} olarak tamamen çözündüğü görülmektedir. Her üç alaşımın bazik koşullarda oksit oluşturmakta ve korozyona uğramamaktadır.



Şekil 4.40: Alaşımların Pourbaix diyagramları a) Fe-Mg, b) Fe-Zn, c) Zn-Mg

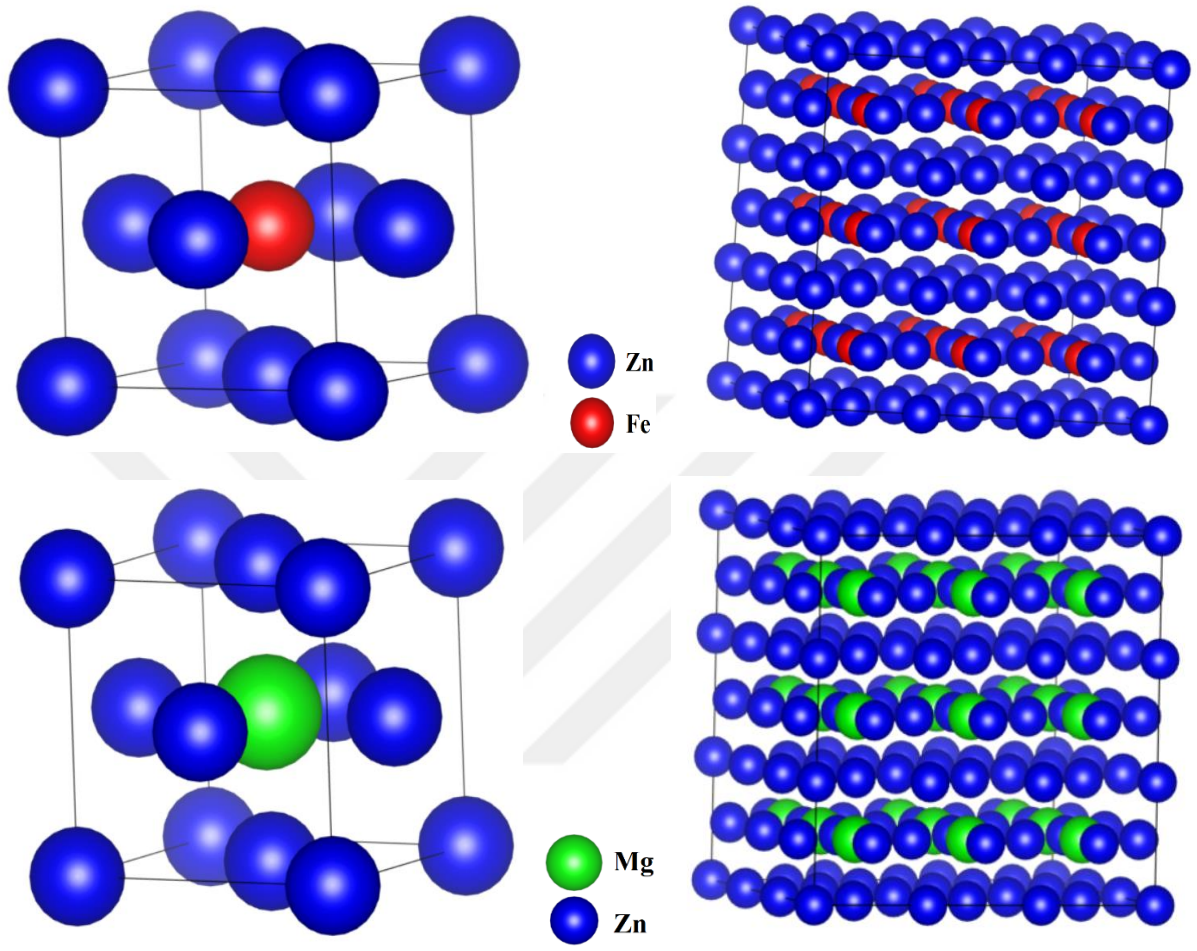
4.5.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) Sonuçları

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılımı ile inceleme kapsamında öncelikle birim hücre ve süperlatif yapısı oluşturulmuştur. Ardından geometri optimizasyonu yapılarak kafes parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra malzemelerin elastik, mekanik, manyetik ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. Şekil 4.41'de a) Fe-Zn ve b) Fe-Mg alaşımlarının DFT hesaplamalarında kullanılan birim kafes ve süperlatis yapıları görülmektedir.



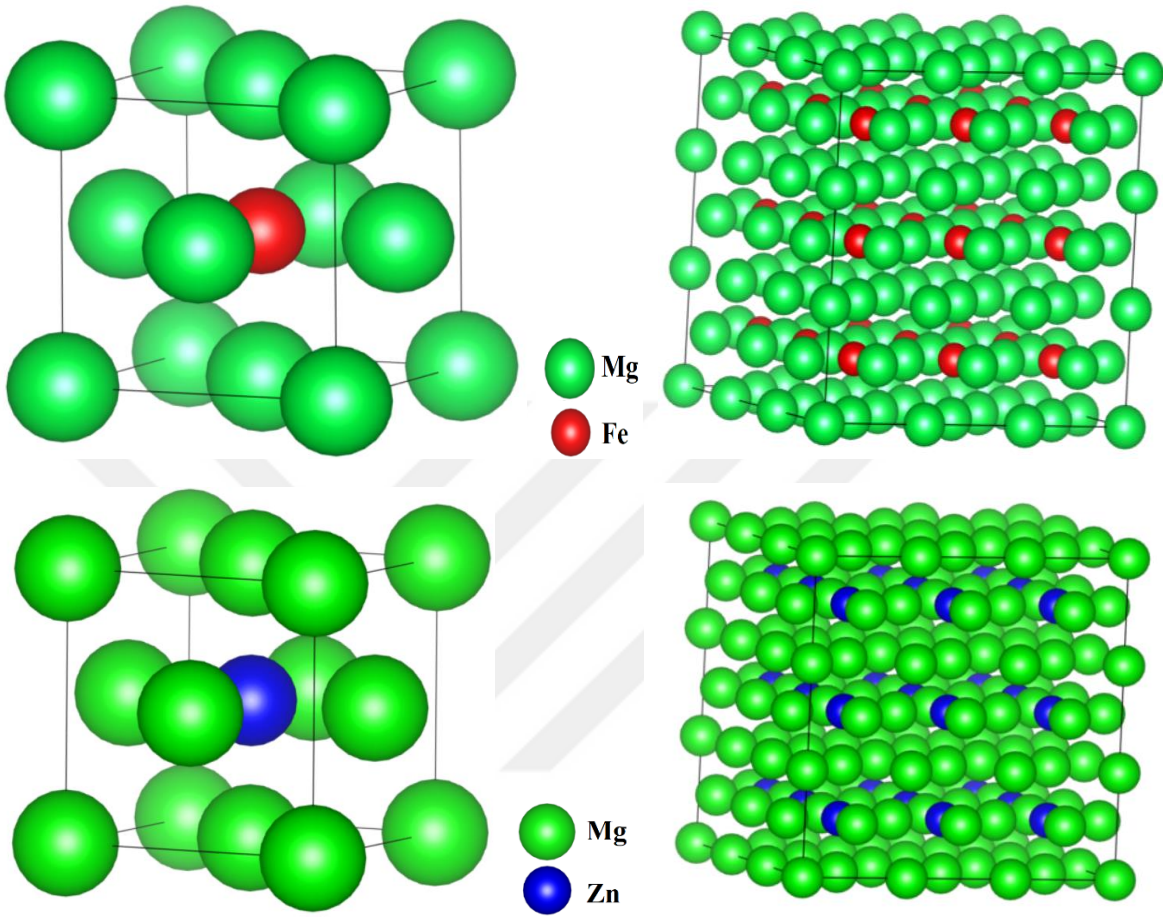
Şekil 4.41. Birim kafes ve süperlatis a) Fe-Zn, b) Fe-Mg

Şekil 4.42'de a) Zn-Fe ve b) Zn-Mg alaşımlarının DFT hesaplamalarında kullanılan birim kafes ve süperlatis yapıları görülmektedir.



Şekil 4.42. Birim kafes ve süperlatis a) Zn-Fe, b) Zn-Mg

Şekil 4.43'de a) Mg-Fe ve b) Mg-Zn alaşımlarının DFT hesaplamalarında kullanılan birim kafes ve süperlatis yapıları görülmektedir.



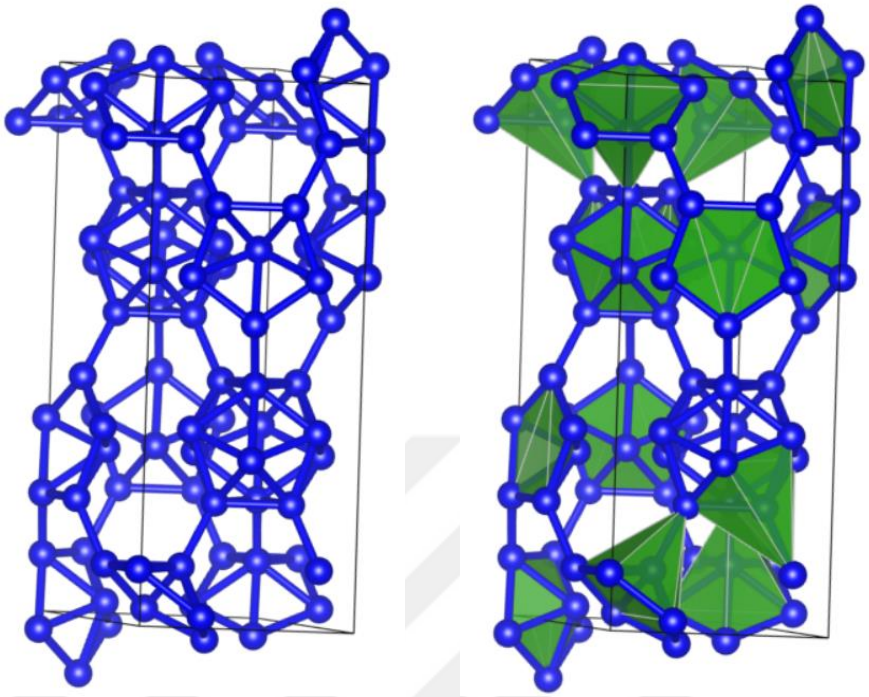
Şekil 4.43. Birim kafes ve süperlatis a) Mg-Fe, b) Mg-Zn

Tablo 4.1'de Fe, Zn, ve Mg esaslı alaşımların CASTEP yazılımı tarafından gerçekleştirilen enerji minimizasyonu esaslı geometri optimizasyonu sonucu belirlenen kafes parametreleri görülmektedir.

Tablo 4.1: Alaşımların kafes parametreleri ve birim latis hacim değerleri.

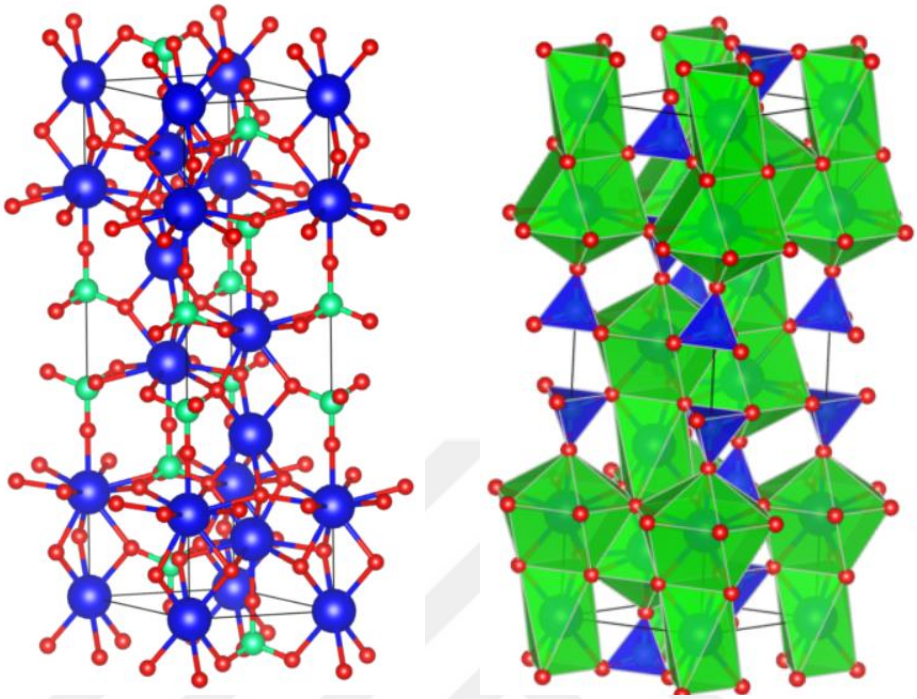
Alaşım	a (A)	b (A)	c (A)	α (°)	β (°)	γ (°)	Hacim (A)
Fe	3,014	3,014	3,014	90	90	90	27,37
Fe-Zn	3.022	3.022	3.022	90	90	90	27.59
Fe-Mg	3.063	3.063	3.063	90	90	90	28.73
Zn	3.061	3.061	3.061	90	90	90	28.68
Zn-Fe	3.052	3.052	3.052	90	90	90	28.42
Zn-Mg	3.049	3.049	3.049	90	90	90	28.34
Mg	3.041	3.041	3.041	90	90	90	28.12
Mg-Fe	3.081	3.081	3.081	90	90	90	29.24
Mg-Zn	3.033	3.033	3.033	90	90	90	27.90

Şekil 4.44’de metal yapılarına parçacık takviye olarak ilave edilen bor birim hücre ve politetrahedra yapısı görülmektedir.



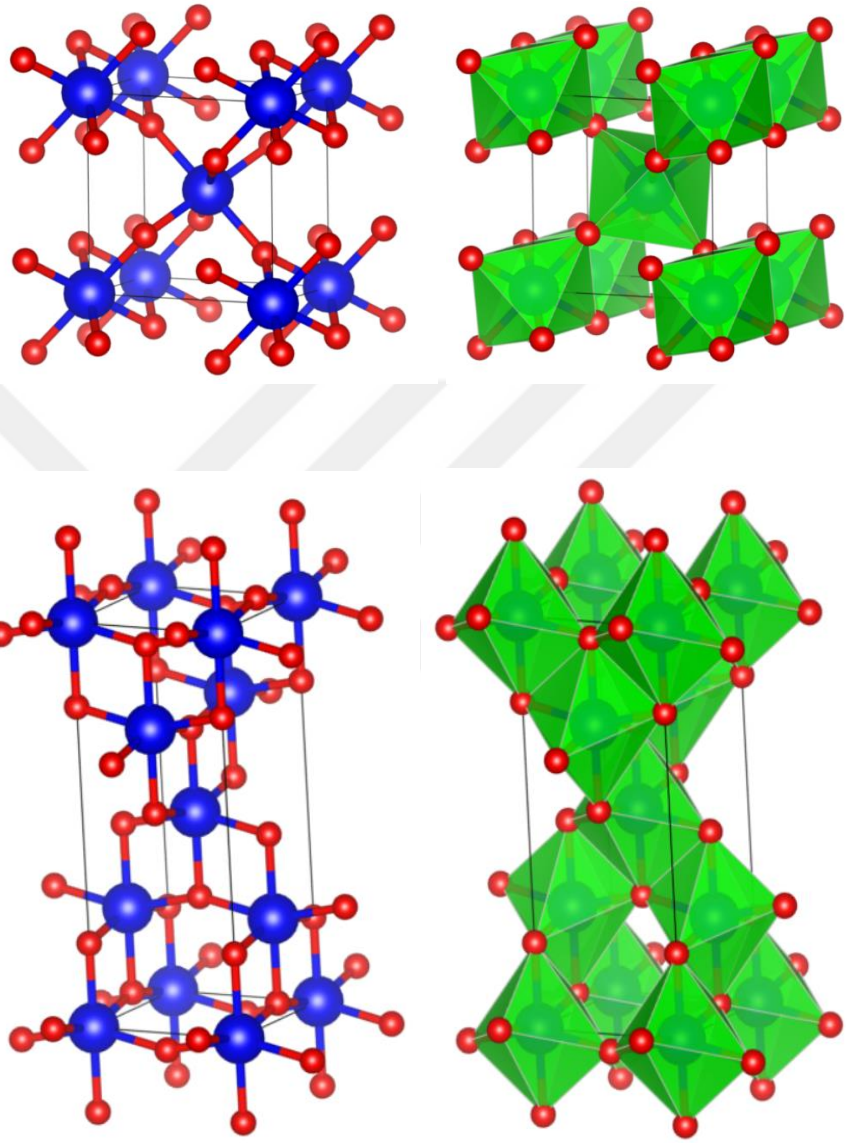
Şekil 4.44. Bor birim hücre ve politetrahedra yapısı

Şekil 4.45’de metal yapılarına parçacık takviye olarak ilave edilen TCP birim hücre ve politetrahedra yapısı görülmektedir.



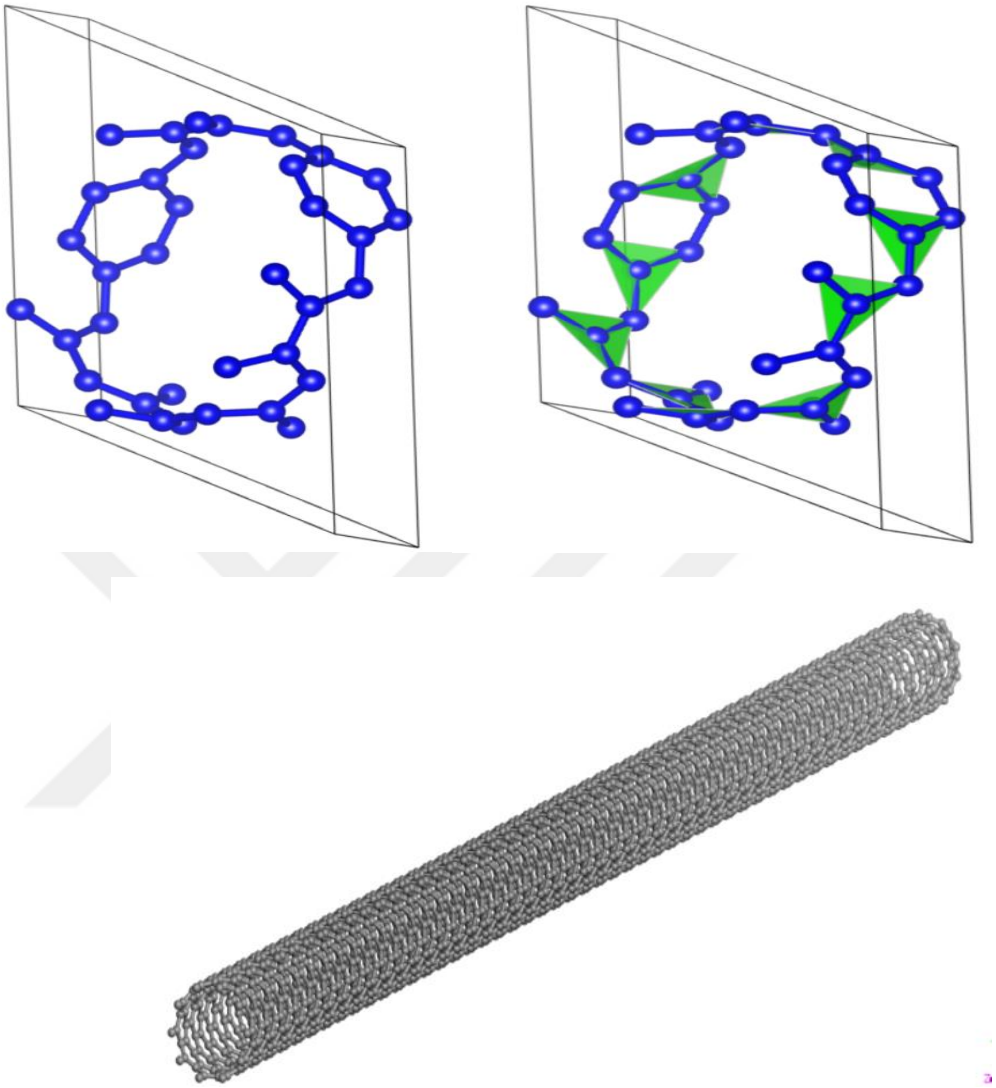
Şekil 4.45. TCP birim hücre ve politetrahedra yapısı

Şekil 4.46'de metal yapılarına parçacık takviye olarak ilave edilen TiO_2 birim hücre ve politetrahedra yapısı görülmektedir.



Şekil 4.46. TiO_2 birim hücre ve politetrahedra yapısı a) rutil, b) anataz

Şekil 4.47'de metal yapılarına parçacık takviye olarak ilave edilen tek duvarlı karbon nanotüp (SW-CNT) birim hücre ve politetrahedra yapısı görülmektedir.



Şekil 4.47. SW-CNT birim hücre ve politetrahedra yapısı

Metal Matrisli Kompozit Numunelerin İncelenmesinde Temel Adımlar

Tez kapsamında üretilen metal matrisli kompozit malzemelerin ilk prensipler temmelli yoğunluk fonsiyonel teorisi esaslı CASTEP yazılımı ile incelenmesi klivaj yüzeyi oluşturma, vakum parça oluşturma, latis parametrelerinin ayarlanması, süperlatis oluşturma, ekleme, sandviç yapı oluşturma, hesaplama adımlarından oluşmaktadır.

- *1. Adım Birim Hücre Oluşturma*
- *2. Adım Klivaj Yüzey Oluşturma (Cleave Surface)*
- *3. Adım Vakum Parça Oluşturma (Vacuum Slab)*
- *4. Adım Latis Parametrelerinin Ayarlanması*
- *5. Adım Süperlatis Oluşturma (Supercell)*
- *6. Adım Yapıştırma/Ekleme (Takviye)*
- *7. Adım Sandviç Yapı Oluştırma*
- *8. Adım Hesaplamalar*
    - ✓ *Geometri Optimizasyonu*
    - ✓ *Enerji*
    - ✓ *Elastik Sabitler*
- *9. Adım Analiz*
    - ✓ *Elastik Sabitler*
    - ✓ *Bant Yapısı*
    - ✓ *Durum Yoğunluğu*

Elastik ve Mekanik Özellikler

İncelenen alaşımların mekanik kararlılıkları Born-Huan kübik yapı mekanik kararlılık şartları dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Kübik kristal kafes için C_{11}, C_{12} ve C_{44} bağımsız elastik değişkenler olup, yapıyı tanımlamak için C_{11}, C_{12} ve C_{44} katsayılarının bilinmesi yeterlidir.

$$C^{I} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \tag{4.1}$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \tag{4.2}$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \tag{4.3}$$

$$C_{44} > 0 \tag{4.4}$$

Tez kapsamında üretilen alaşımların Bulk modülü (B), Kayma modulu (G), Young's modülü (E), Poisson oranı (ρ), değerleri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

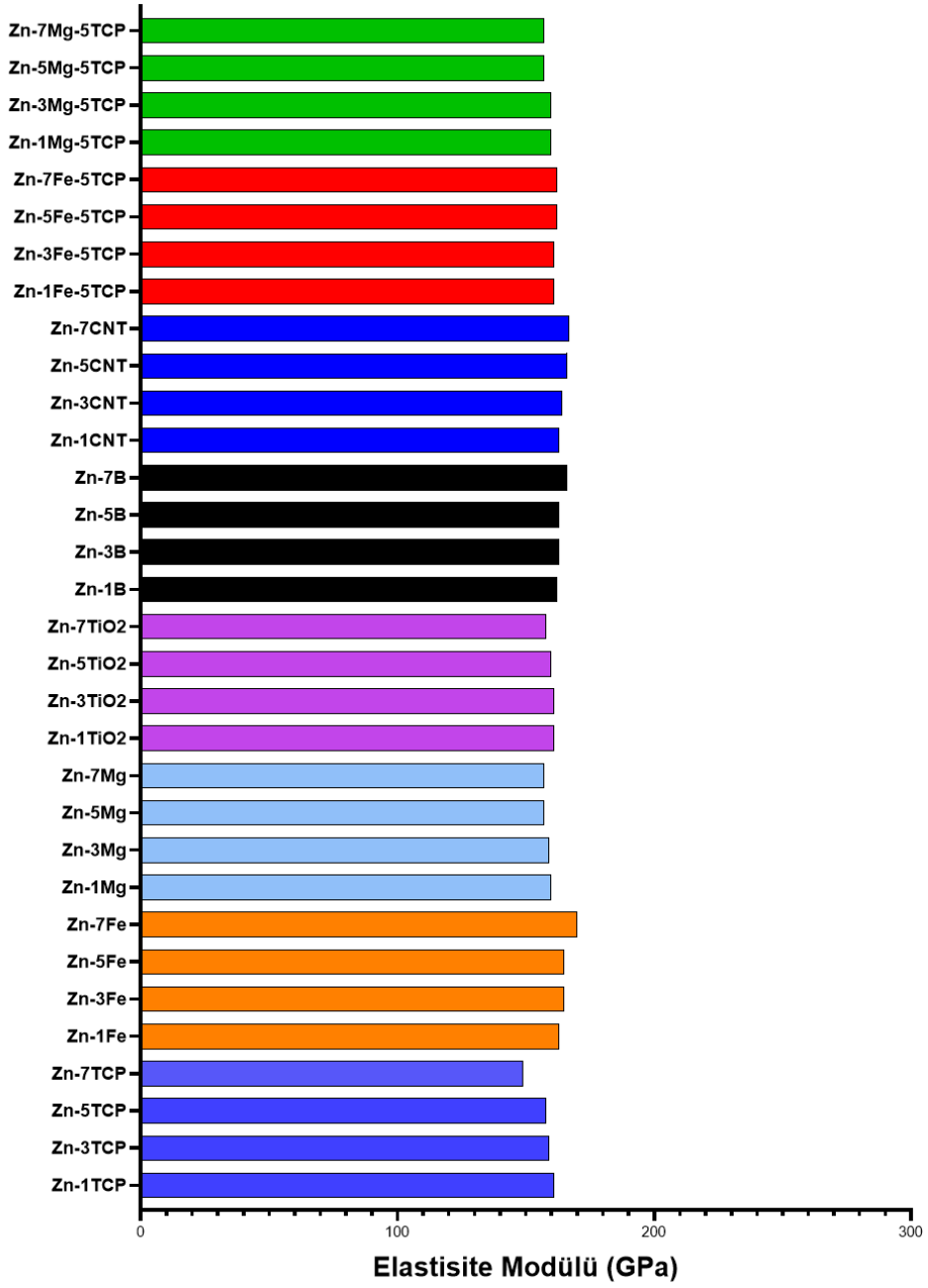
$$E = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \tag{4.5}$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{4.6}$$

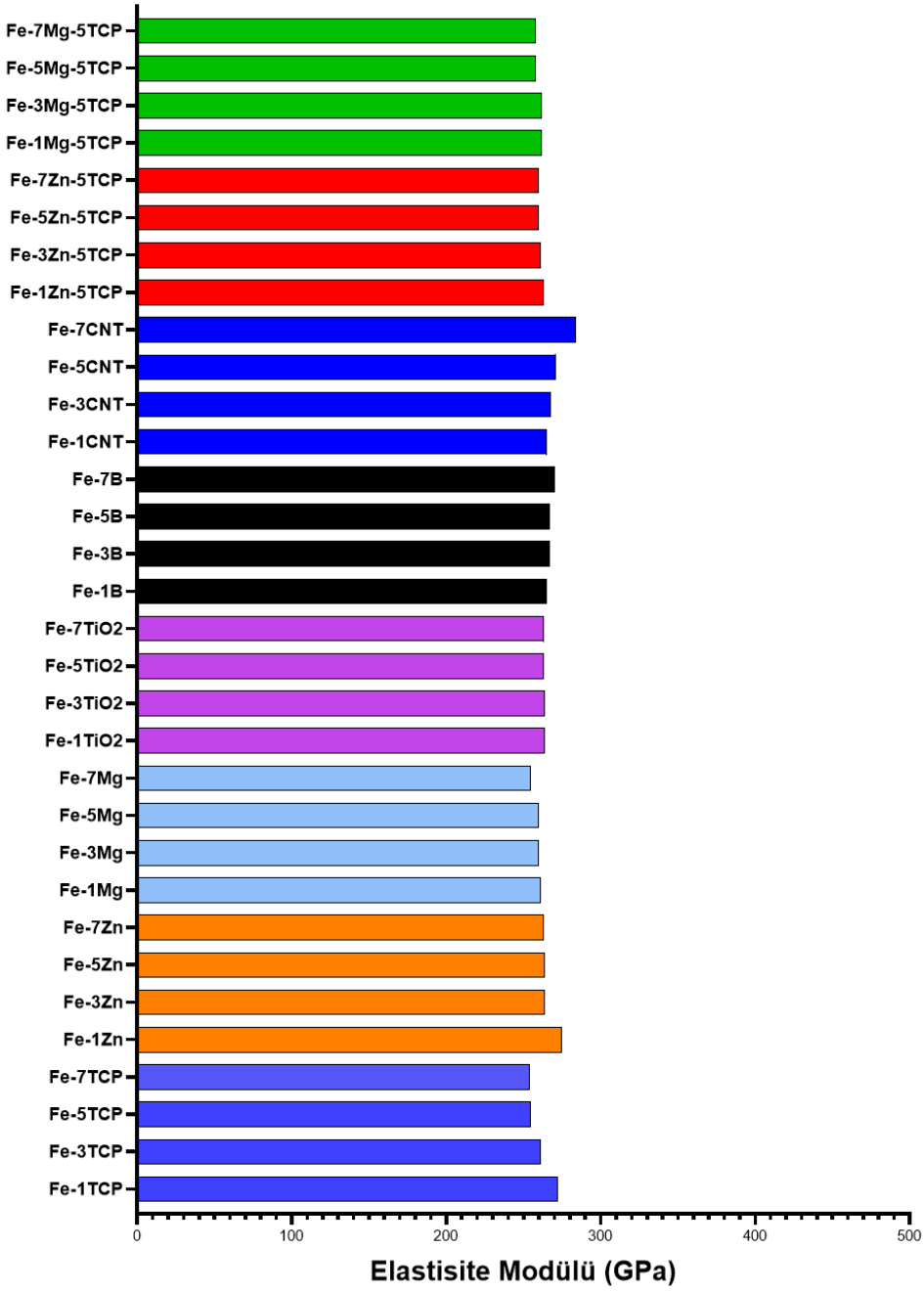
$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{4.7}$$

$$\rho = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{4.8}$$

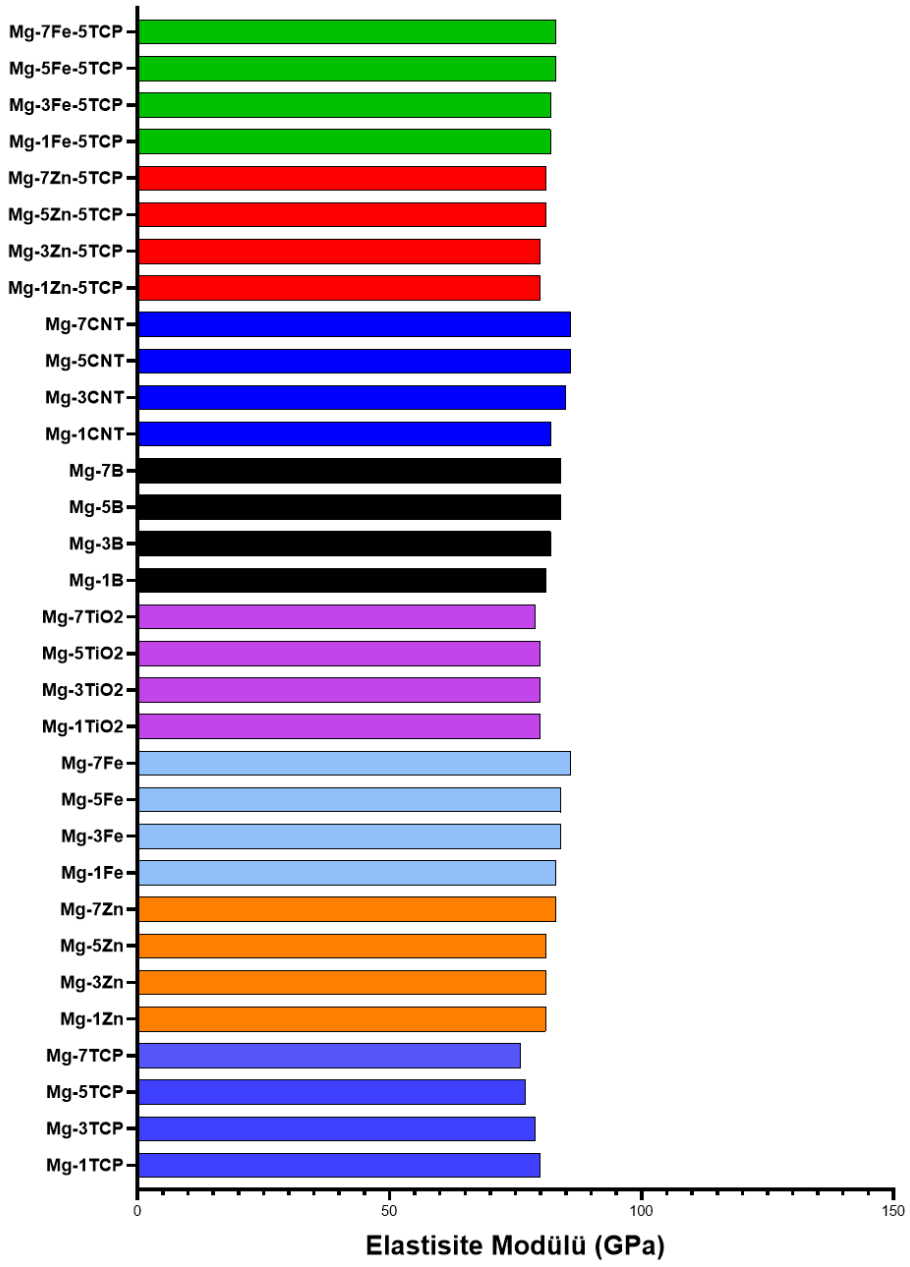
Poisson oranı 0.3 üzerinde olan metaller sünek, 0.3 değerinin altında olan metaller gevrektir. Poisson oranı iyonik bağ yapısına sahip malzemelerde 0.1, kovalent bağ yapısına sahip malzemelerde 0.2 değerindedir. Pugh değeri süneklik hakkında bilgi vermekte olup 0.57 değerinden düşük olması malzemenin sünek olduğunu göstermektedir. Anizotropi katsayısı (A), malzemenin izotropik davranışını açıklamakta olup 1.0 değeri malzemenin izotropik davranış gösterdiğini 1.0 değerinden sapma anizotropik davranışı ifade etmektedir.



Şekil 4.51. Zn alaşımlarının elastisite modülleri

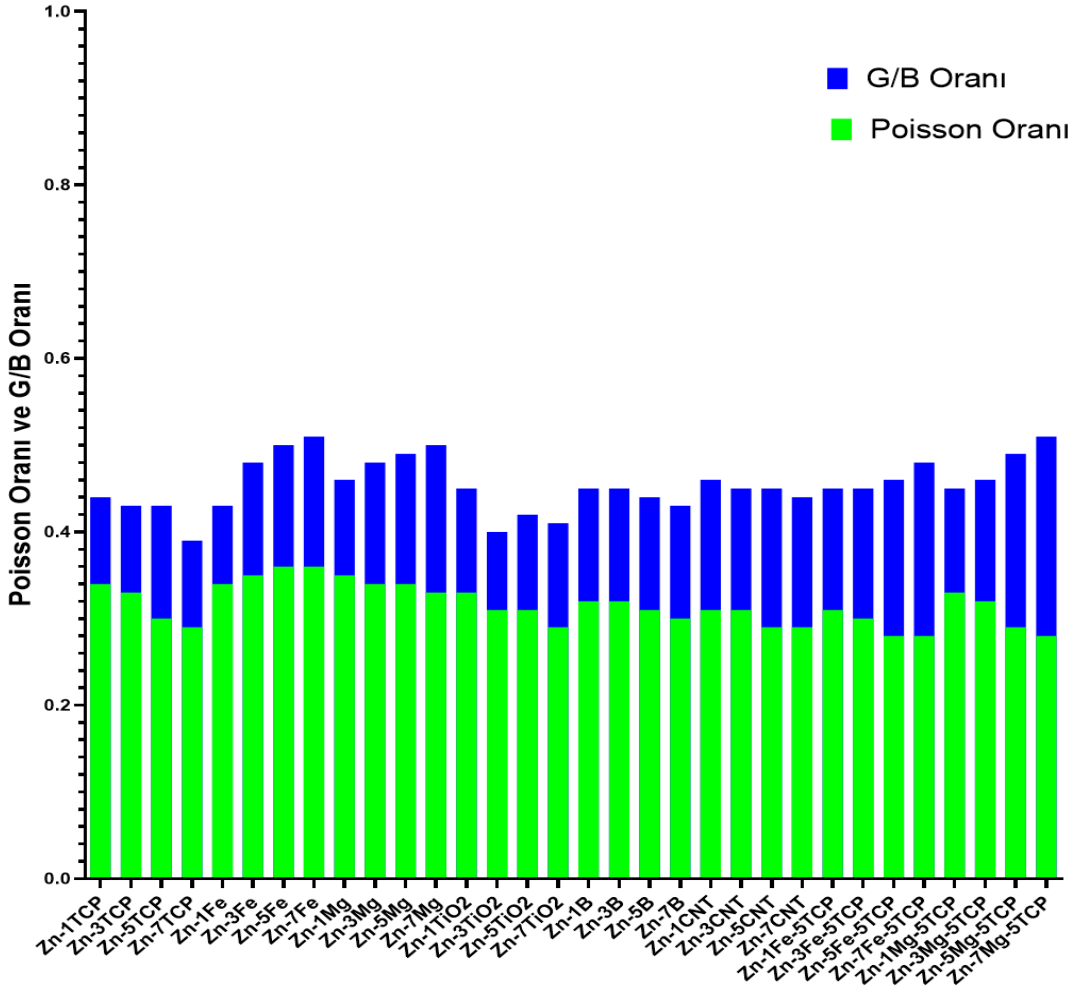


Şekil 4.52. Fe alaşımlarının elastisite modülleri



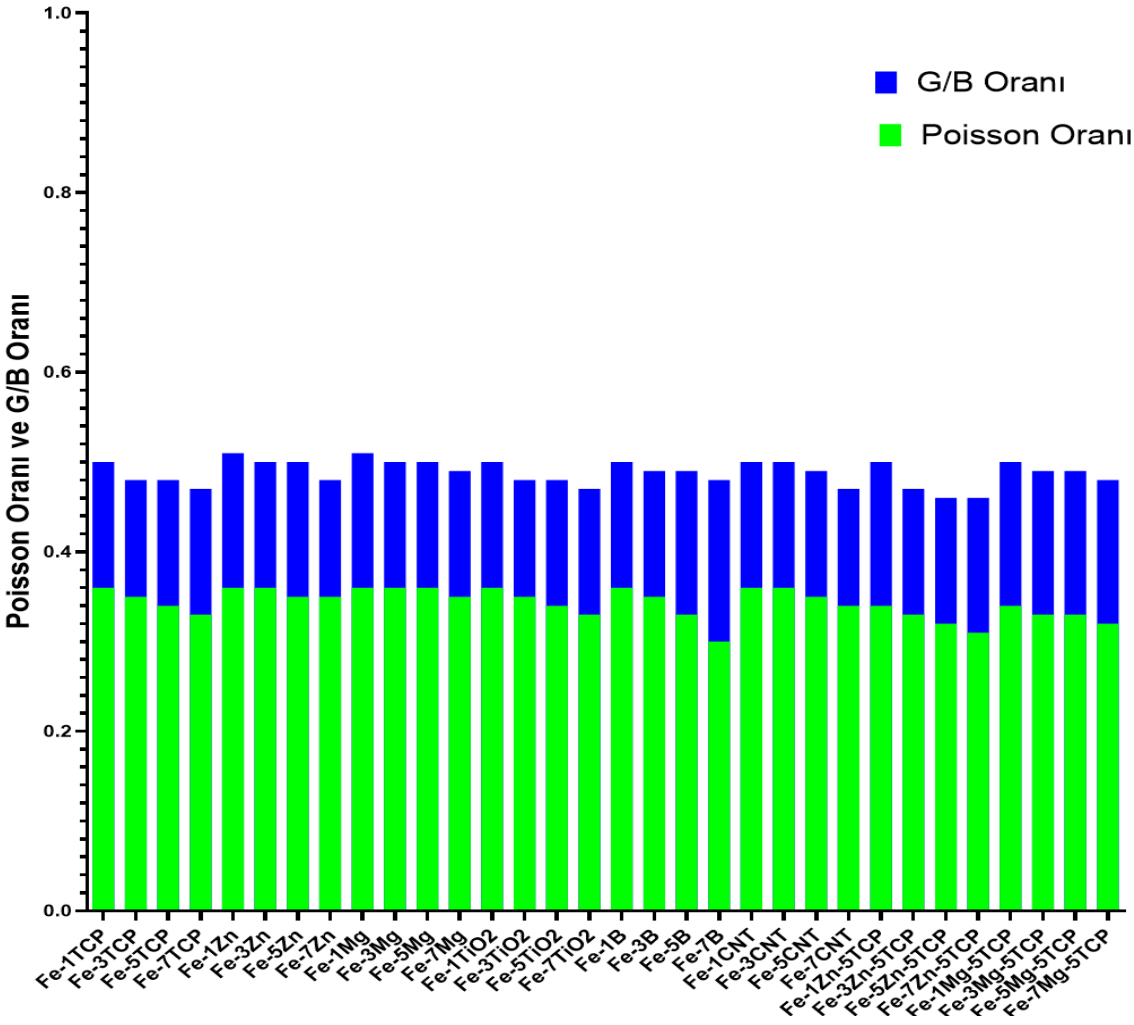
Şekil 4.53. Mg alaşımlarının elastisite modülleri

Aşağıdaki şekilde Zn alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri görülmektedir.



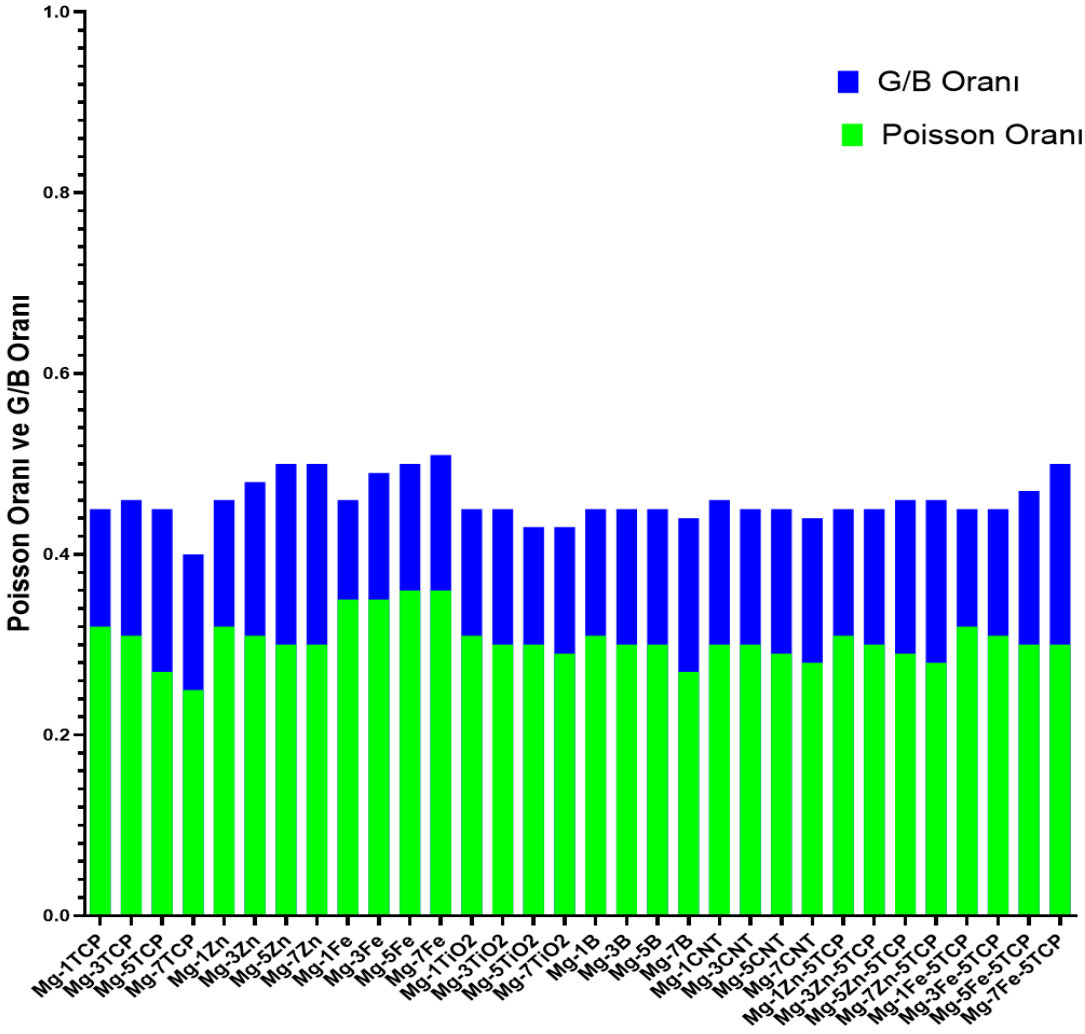
Şekil 4.54. Zn alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri

Aşağıdaki şekilde Fe alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri görülmektedir.



Şekil 4.55. Fe alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri

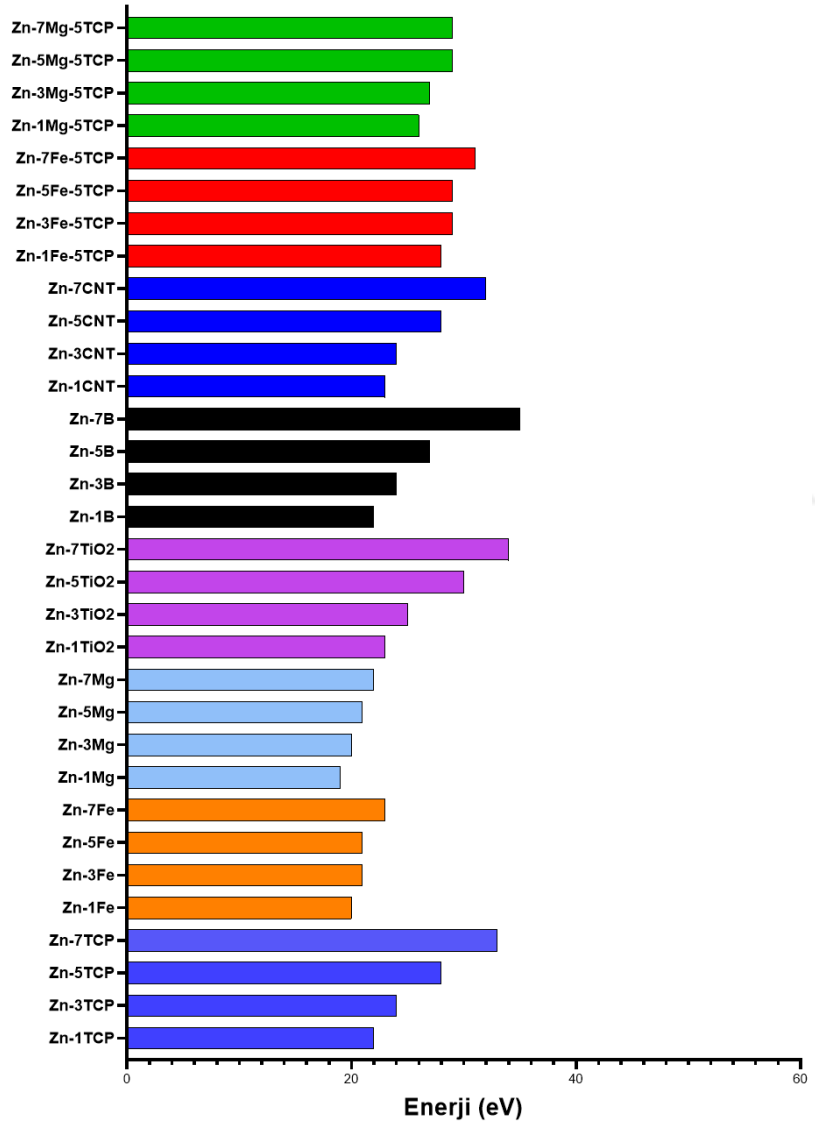
Aşağıdaki şekilde Mg alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri görülmektedir.



Şekil 4.56. Mg alaşımlarının Poisson oranı ve G/B oranı değerleri

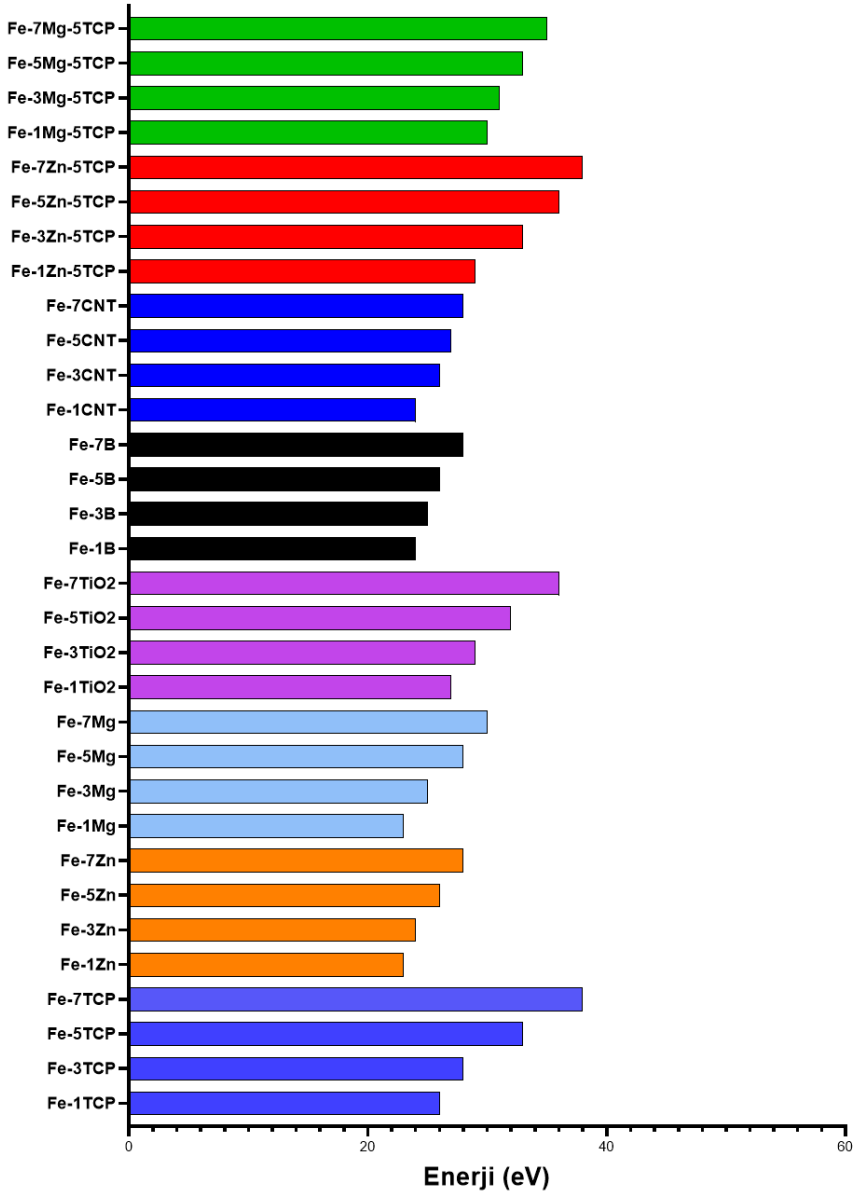
Enerji Seviyeleri

Aşağıdaki şekillerde tez kapsamında üretilen Fe, Zn ve Mg esaslı alaşımların Fermi enerji seviyesinde (E_f) enerji değerleri görülmektedir. Fermi enerji seviyesinde (E_f) enerji seviyesi düşük olan metalin daha kararlı olduğu bilinmektedir. Fe, Zn ve Mg esaslı alaşımlarda alaşım elementlerinin oranının artması kararlılığı azaltmaktadır. Aşağıdaki Şekilde Zn alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri görülmektedir.



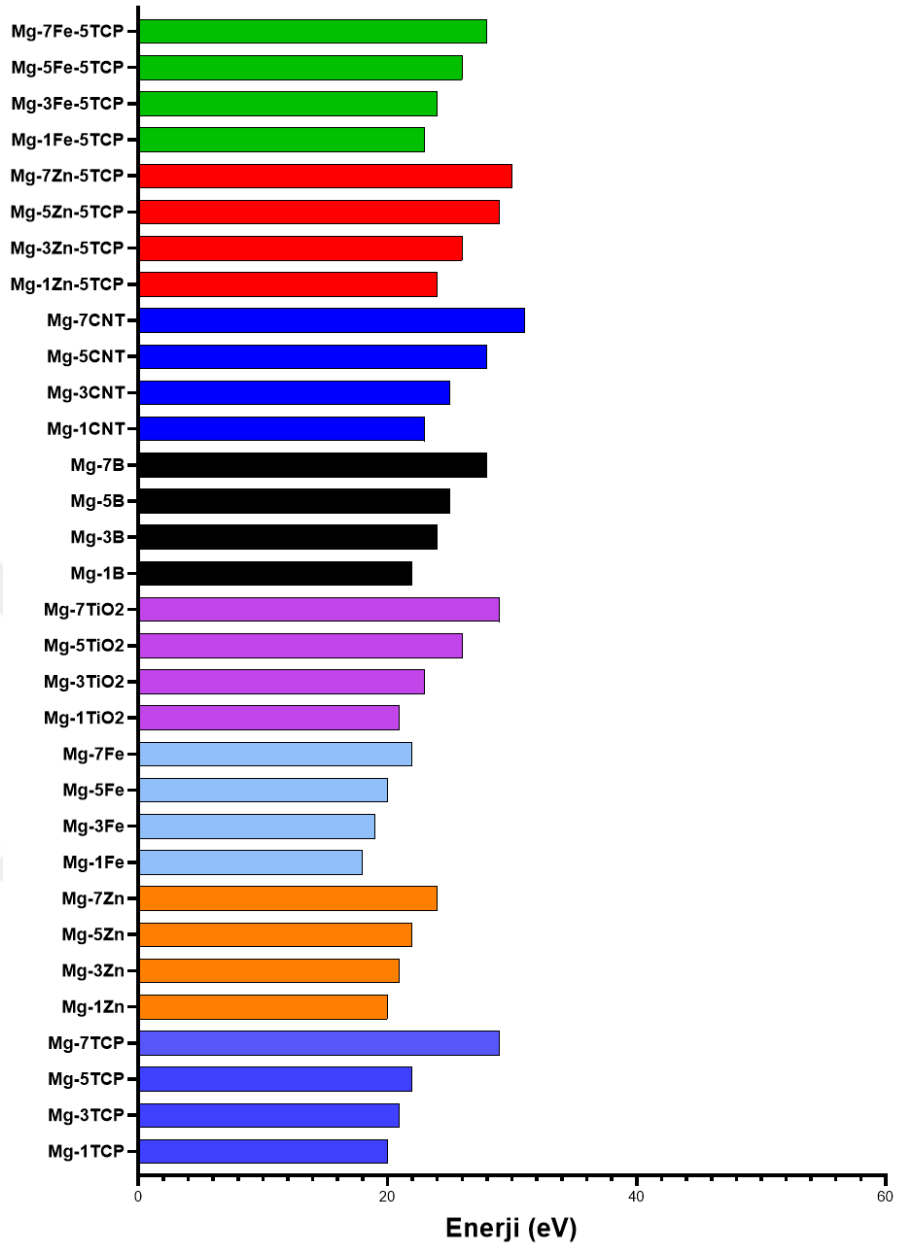
Şekil 4.57: Zn alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri

Aşağıdaki Şekilde Fe alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri görülmektedir.

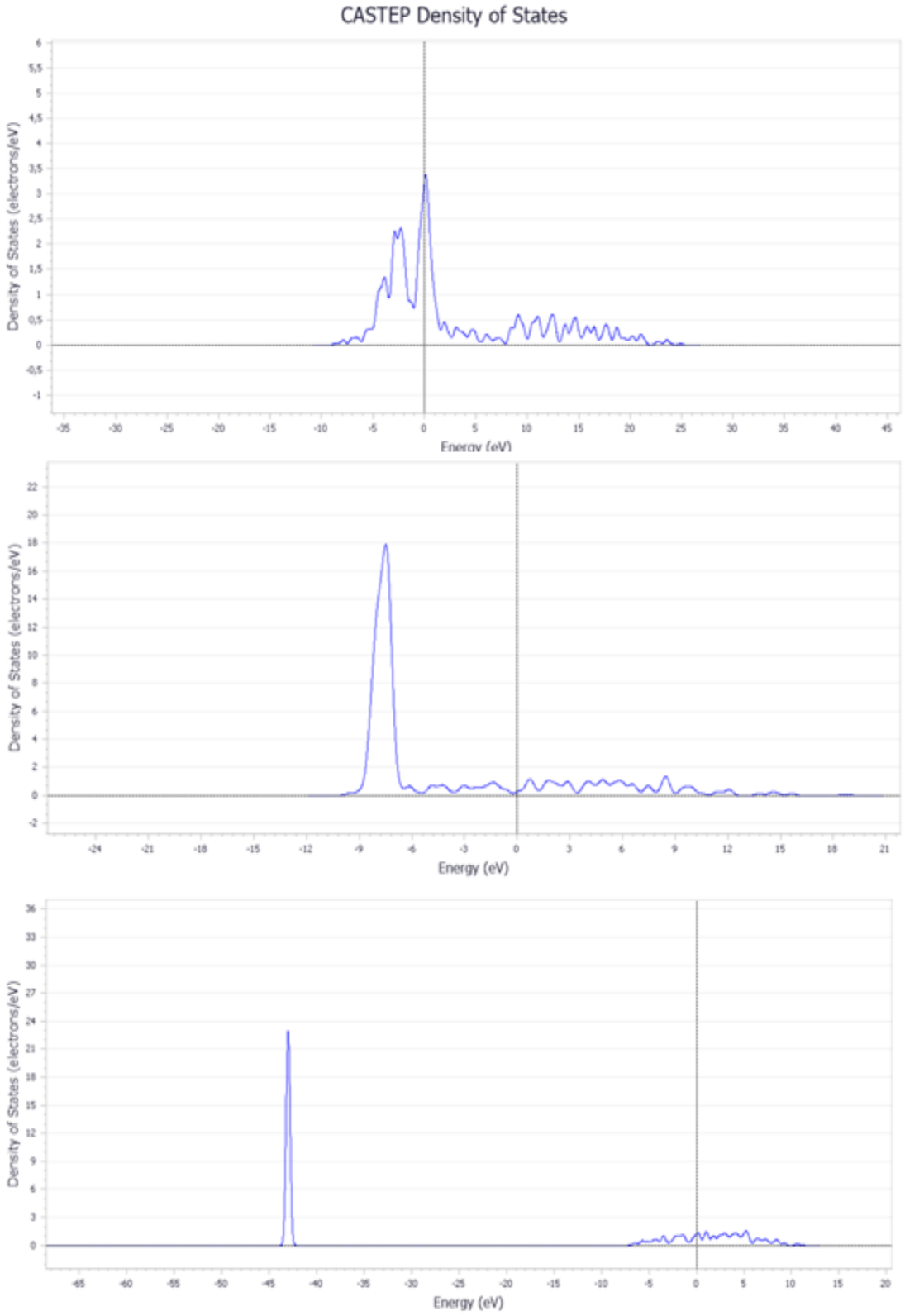


Şekil 4.58: Fe alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri

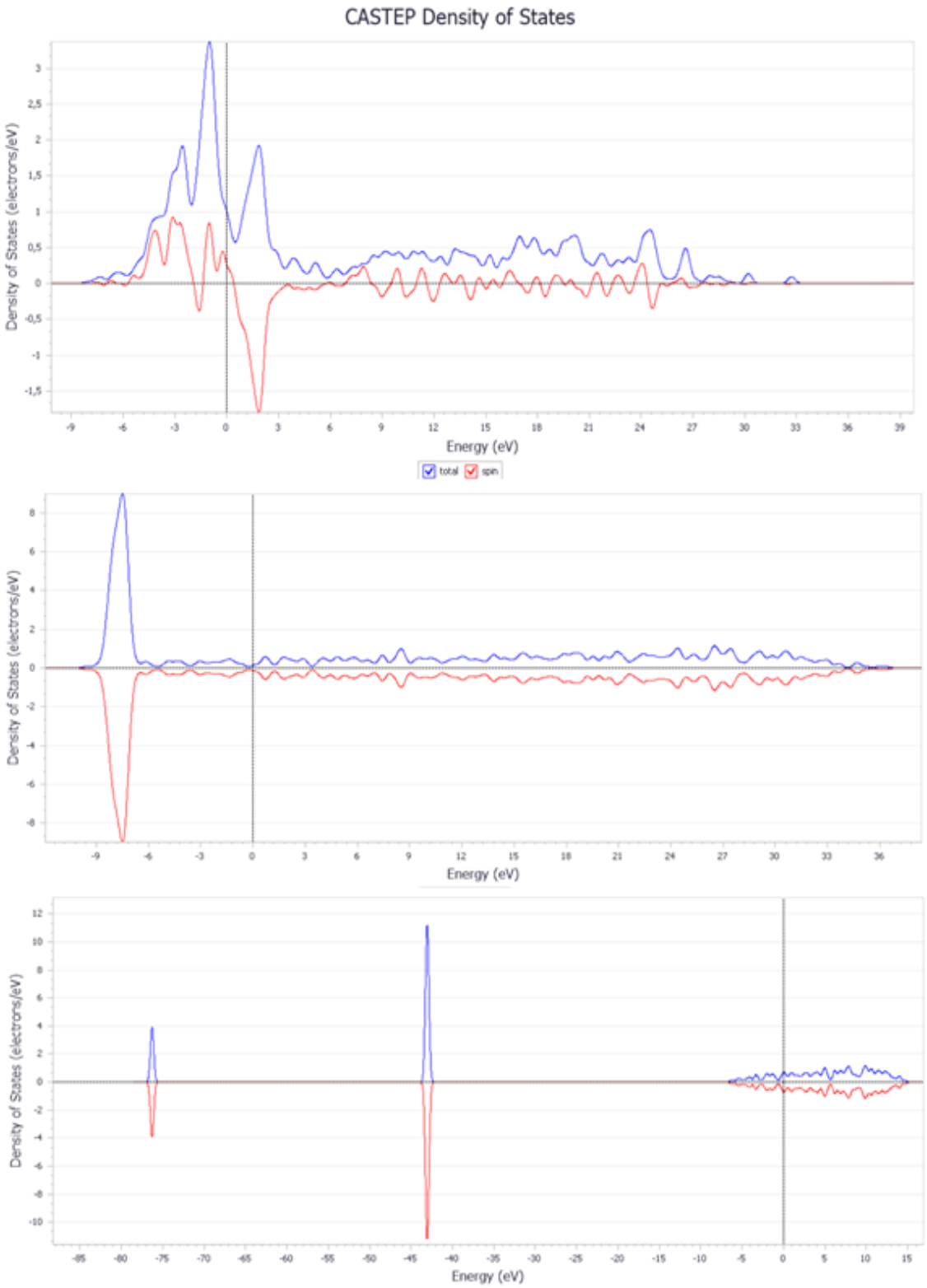
Aşağıak Şekilde Mg alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri görülmektedir.



Şekil 4.59: Mg alaşımlarının Ef seviyesinde enerji değerleri



Şekil 4.60: Alaşımlarının durum yoğunluğu (DOS) grafikleri a) Fe, b) Zn, c) Mg

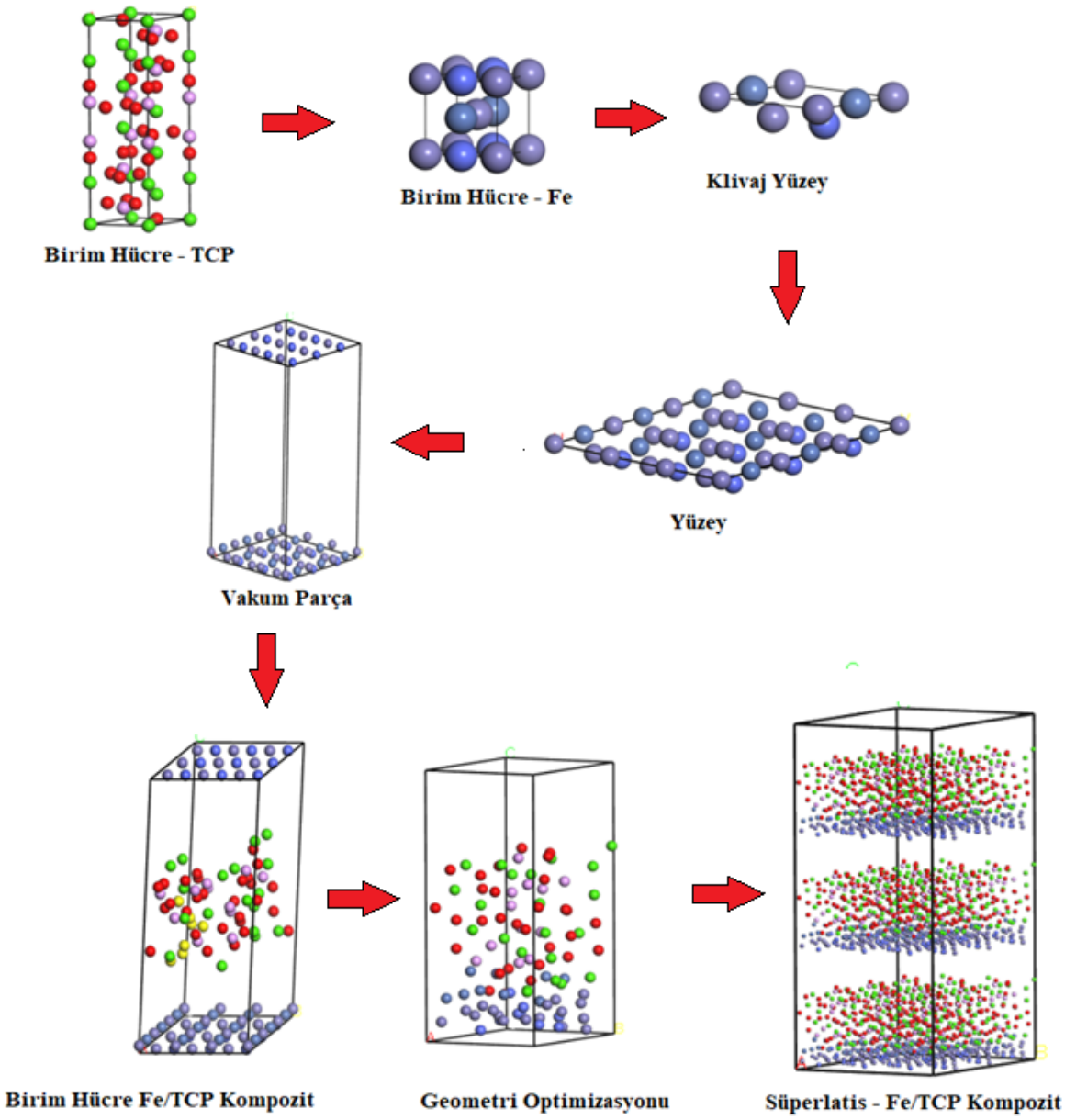


Şekil 4.61: Alaşımlarının spin-antispin grafikleri a) Fe, b) Zn, c) Mg

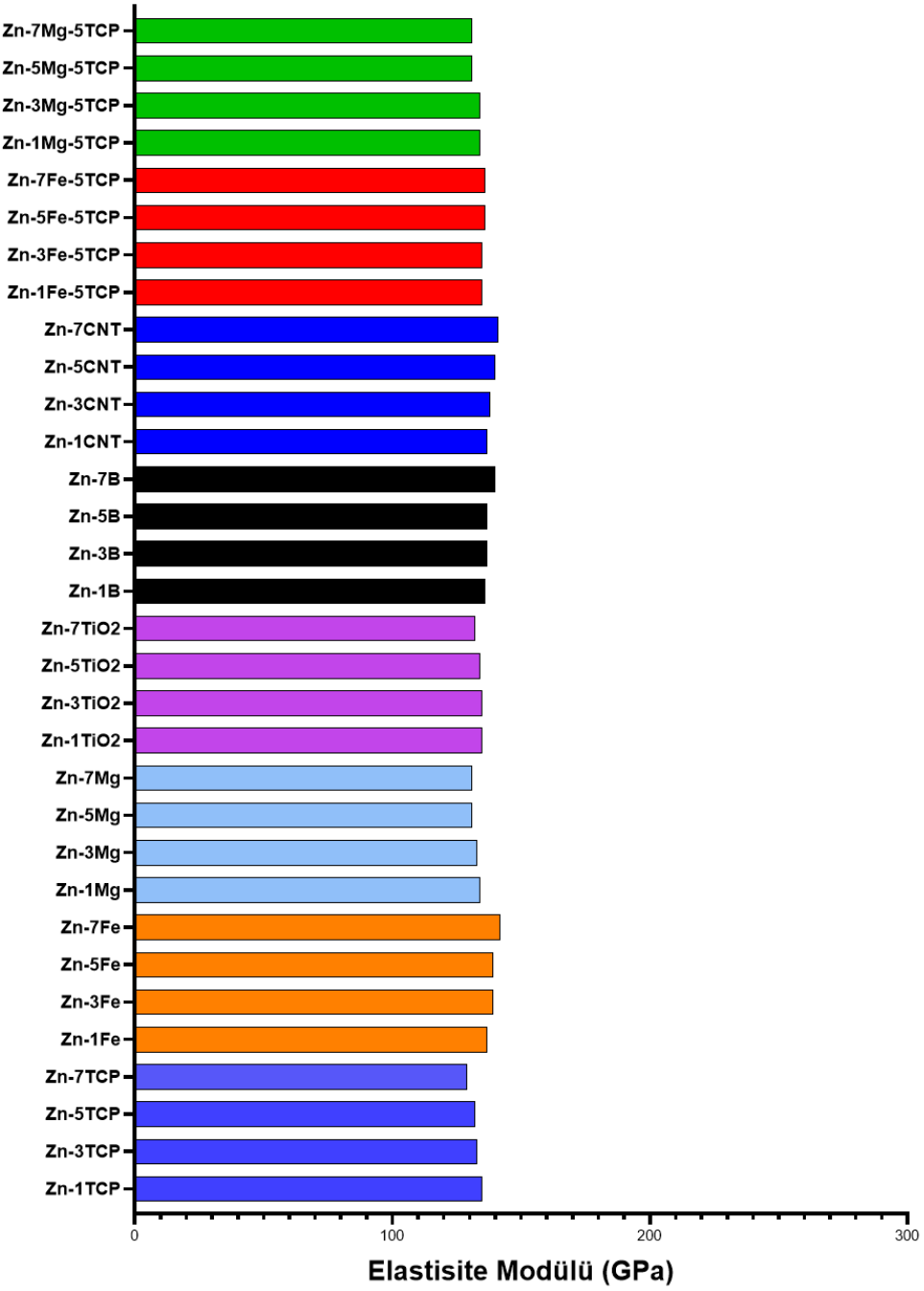
4.5.3. Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik (MD) yaklaşımı temel parçacık olarak atomları göz önüne almakta, çekirdek ve elektron gibi parçacıkları göz ününe almamaktadır. Moleküler dinamik yaklaşımında atom-atom etkileşimleri yer almakta olup Newton hareket yasaları kullanılmaktadır.

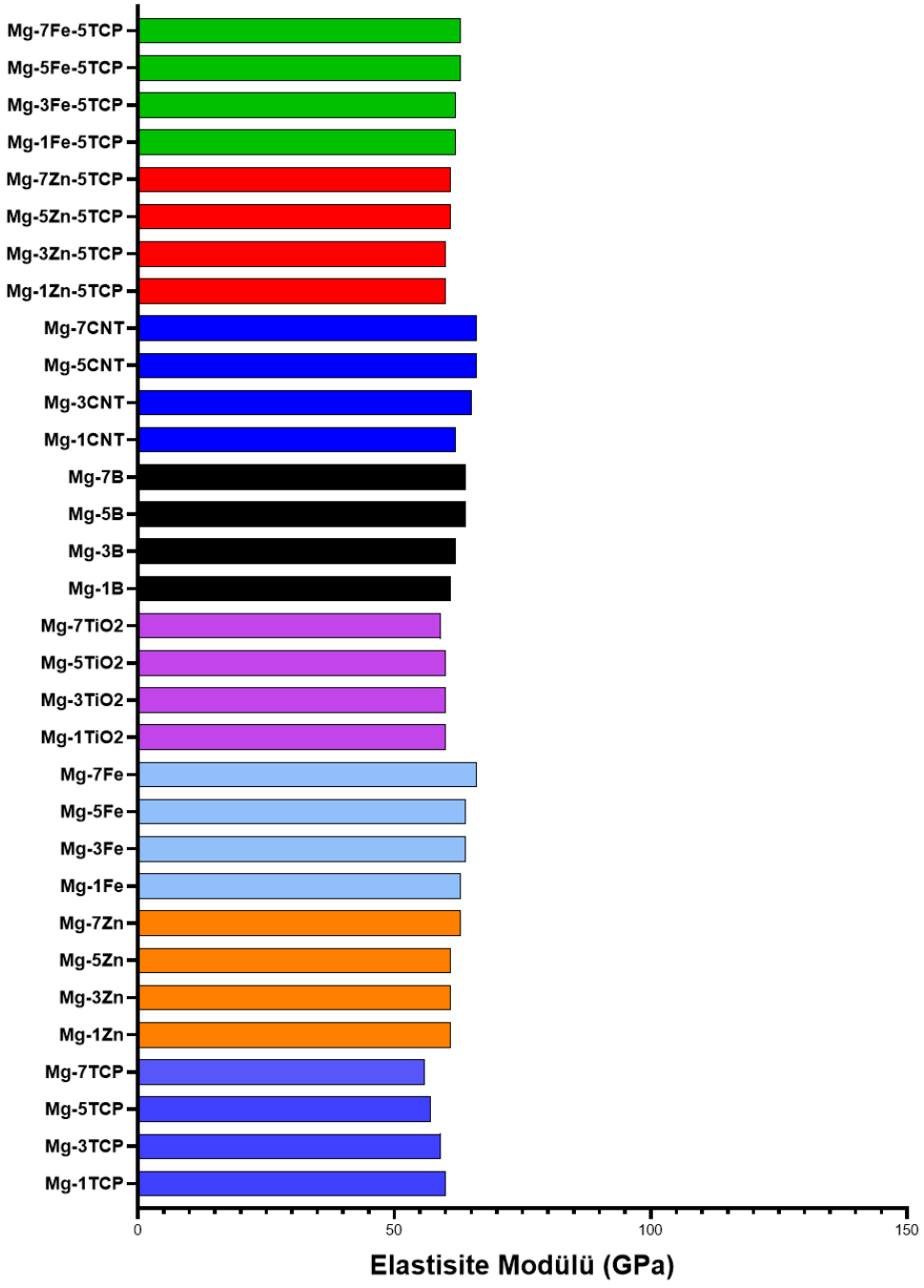
- *1. Adım Birim Hücre Oluşturma*
- *2. Adım Klivaj Yüzey Oluşturma (Cleave Surface)*
- *3. Adım Vakum Parça Oluşturma (Vacuum Slab)*
- *4. Adım Latis Parametrelerinin Ayarlanması*
- *5. Adım Süperlatis Oluşturma (Supercell)*
- *6. Adım Yapıştırma/Ekleme (Takviye)*
- *7. Adım Hesaplamalar*
    - ✓ *Geometri Optimizasyonu (universal forcefield)*
    - ✓ *Mekanik Özellikler (constant strain))*
- *8. Adım Analiz*
    - ✓ *Elastik Sabitler*



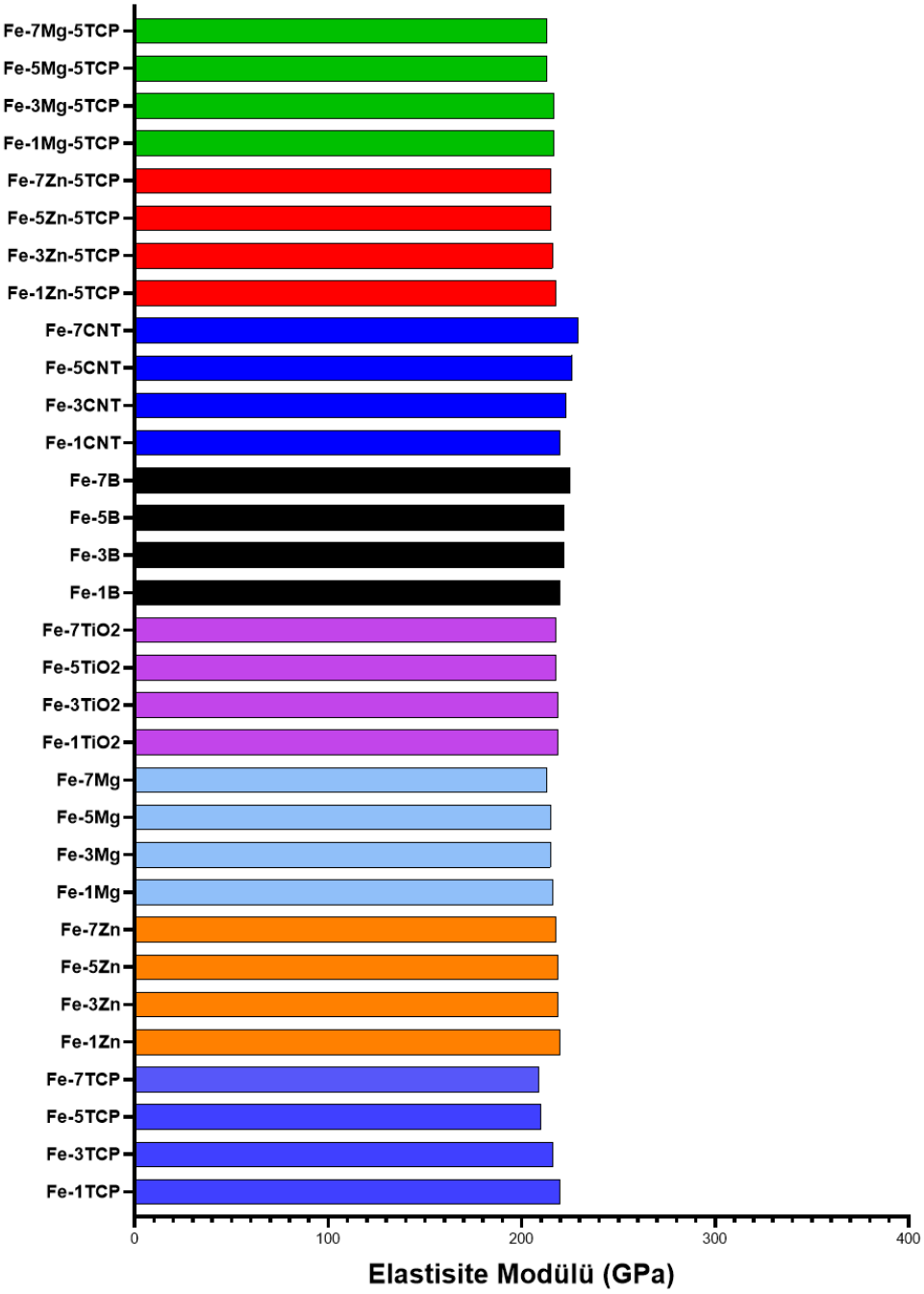
Şekil 4.62. Moleküler dinamik adımları



Şekil 4.63. Zn alaşımlarının moleküler dinamik ile hesaplanmış elastisite modülleri



Şekil 4.64. Mg alaşımlarının moleküler dinamik ile hesaplanmış elastisite modülleri



Şekil 4.65. Fe alaşımlarının moleküler dinamik ile hesaplanmış elastisite modülleri

5 TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, geçici biyomedikal implant (sert doku) uygulamalar için biyobozunur (biyoçözünür) özellikte yenilikçi parçacık takviyeli Fe, Zn, Mg metal matrisli kompozit malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında Mg, Zn ve Fe esaslı TCP, TiO_2, karbon nanotüp ve bor tozu katkılı metal matrisli kompozit numuneler üretilmiştir.

Tez kapsamında, Mg, Zn ve Fe esaslı TCP, TiO_2, bor ve karbon nanotüp tozu katkılı kompozit numuneler geleneksel toz metalurjisi (presleme-sinterleme) yöntemi ile üretilmiş olup; alaşım tozları elementel metal tozları kullanılarak mekanik alaşımlama (bilyeli değirmen) yöntemi ile hazırlanmıştır. Toz karışımlarının hazırlanmasının ardından, presleme ile ham numuneler üretilmiştir. Daha sonra Fe alaşımları 1250 °C, Zn alaşımları 320 °C, ve Mg alaşımları 500 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile vakum atmosferinde sinterlenmiştir.

Tez kapsamında çalışılan Fe, Mg, Zn matrisli parçacık takviyeli kompozit malzemelerin çeşitli özellikleri hesaplamalı malzeme bilimi esaslı yazılımlar (CASTEP, LAMMPS) kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Mekanik özellikler için Kuantum mekaniği yasalarını kullanan ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılım programı ve Newton yasalarını kullanan moleküler dinamik esaslı LAMMPS/OVITO yazılım programı kullanılmıştır. İlk prensipler yaklaşımı sadece çekirdek ve elektronları dikkate almakta ve etkileşimleri sadece atom altı ölçeğinde araştırmaktadır. Moleküler dinamik temel parçacık olarak atomları göz önüne almakta, çekirdek ve elektronları göz ününe almamaktadır. Moleküler dinamikte atom-atom etkileşimleri yer almakta olup Newton hareket yasaları kullanılmaktadır.

.

Deneysel Bulguların Literatür Işığında Değerlendirilmesi

Matris Malzemelerinin (Fe, Mg, Zn) Karşılaştırılması

Aşağıda görülen Tablo 5.1'de tez kapsamında üretilen Fe, Mg ve Zn esaslı kompozt malzemelerin kullanım alanı işe ilgili çeşitli özelliklerinin olumlu ve olumsuz olarak karşılaştırılması görülmektedir. Özellikle en önemli parametreler olan yüksek biyouyumluluk (canlılık), istenen aralıkta uygun biyobozunurluk hızı ve kemiğe yakın düşük elastisite modülü açılarından değerlendiğinde biyouyumluluk (canlılık) açısından Mg esaslı malzemeleren en yüksek canlılık, biyobozunurluk hızı açısından Zn esaslı malzemeler en uygun bozunma hızı (çok yavaş ve çok hızlı olmama açısından) ve kemiğe yakın düşük elastisite modülü açısından Mg esaslı kompozit malzemelerin optimum olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1: Tez kapsamında üretilen Fe, Mg ve Zn esaslı malzemelerin karşılaştırılması

	Fe	**Mg**	**Zn**
Canlılık	++	+++	+
Elastisite Modülü	+	+++	++
Biyobozunurluk Hızı	+	+	++
Korozyon Hızı	+	+	++
Akma Mukavemeti	+++	+	+
Aşınma Direnci	+++	+	+
Sertlik	+++	+	++
Maliyet	+++	+	+++

CNT Katkısının Etkisi

Tez kapsamında Fe, Mg ve Zn içerisine CNT ilavesi ile kompozit malzemelere antibakteriyel özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Bunun yanında CNT ilavesi ile mekanik özellikler (elastisite modülü ve akma mukavemeti) artması beklenmiştir. Deneysel sonuçlara göre % 1-7 arasında CNT ilavesi Fe, Mg ve Zn matrisli kompozitlerde elastisite modülünde artışa neden olmuştur. CNT ilavesi ile Fe esaslı malzemelerde elastisite modülü 170 GPa değerinden 179 GPa değerine, Mg esaslı malzemelerde 42 GPa değerinden 46 GPa değerine, Zn esaslı malzemelerde 102 GPa değerinden 106 GPa değerine yükselmiştir. Genel olarak elastisite modülü değerlerinin Fe, Zn ve Mg esaslı malzemeler için literatürde verilen bulgulara yakın olduğu görülmektedir. Yıldırım [39] Doktora çalışmasında, toz metalürjisi esaslı mekanik alaşımlama yöntemi ile 7075 alüminyum alaşımı matris içerisine karbon nanotüp katısı yapıp parçacık takviyeli alüminyum matrisli kompozit malzeme üretimi gerçekleştirmiştir. Öncelikle metal matris malzemesi olan 7075 alüminyum tozları preslenmiş ve sintelenmiştir. Ardından çökelme sertleşmesi ısıl işlemi uygulanmış ve çökelme sertleşmesi parametrelerinin ve çökelti boyutunun etkileri araştırılmıştır. 7075 alüminyum alaşımına % 0.5-4 arasında değişen farklı oranlarda karbon nano tüp katkısının etkileri araştırılmıştır. Zhou ve diğ. [51] mekanik alaşımlama-toz metalürjisi yöntemiyle Fe-CNT kompozit malzemelerini üretmişlerdir. Fe içerisine % 1, 2 ve 3 oranında CNT tozu ilave edilmiştir. CNT oranı arttıkça Fe tane boyutunun arttığı tespit edilmiş olup bu durum Fe-C bileşiklerinin oluşumuna bağlanmıştır. Fe-CNT kompozit malzemesi saf demire göre % 2.25 doygunluk manyetizasyon göstermiştir. Ulum ve diğ. [52] Fe-HA, Fe-TCP ve Fe-BCP kompozitlerini biyomedikal uygulamalar için üretmişler ve saf Fe ve 316 paslanmaz çeliği ile karşılaştırmışlardır. 35 gün sonunda Fe-HA numunede 30 µm, Fe-TCP numunede 23 µm, Fe-BCP numunede 43 µm, saf Fe numunede 41 µm, 316 numunede 12 µm azalma (biyobozunma) tespit etmişlerdir. Wang ve diğ. [60] biyomodikal uygulamalar için karbon nanotüp (CNT) katklı kompozitlerin uygunluğunu mekanik özellikler ve biyouyumluluk açısından araştırmışlardır. Karbon nanotüp (CNT) katklı kompozitlerde in vitro sitotoksisite tespit edilmemiş olup mekanik özellikler geliştirilmiştir. HA-CNT kompozit malzemeler önemli oranda össeointegrasyon göstermiştir.

TCP Katkısının Etkisi

Tez kapsamında TCP ilavesi ile kompozit malzemelerin (özellikle Zn) biyouyumluluk (canlılık) değerlerinin artırılması ve daha da önemlisi biyobozunurluk hızı değerlerinin artırılması (özellikle Fe ve Zn) amaçlanmıştır. Deneysel sonuçlara göre % 1-7 arasında TCP ilavesi Fe, Mg ve Zn matrisli kompozitlerde biyobozunurluk hızında (daldırma testinde ağırlık azalması) önemli miktarda artışa neden olmuştur. % 1-7 arasında TCP ilavesi ile Zn esaslı malzemelerde ağırlık değişimi % 20 değerinden % 34 değerine, Fe esaslı malzemelerde % 9 değerinden % 12 değerine, Mg esaslı malzemelerde % 34 değerinden % 41 değerine yükselmiştir. TCP ilavesi ile Fe esaslı malzemelerde elastisite modülü 170 GPa değerinden 156 GPa değerine, Mg esaslı malzemelerde 40 GPa değerinden 36 GPa değerine, Zn esaslı malzemelerde 100 GPa değerinden 94 GPa değerine düşmüştür. Genel olarak elastisite modülü ve biyobozunurluk hızı değerlerinin Fe, Zn ve Mg esaslı malzemeler için literatürde verilen bulgulara yakın olduğu görülmektedir. Xie ve diğ. [44] Fe ve Zn katkılı beta trikalsiyum fosfat (beta-TCP) biyo kompozitleri kemik tamir uygulamaları için üretmişler ve kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini incelemişlerdir. Dong ve diğ. [45] Mg-Zn matrisli biyoseramik esaslı kompozit malzemeleri ekstrüzyon esaslı eklemeli imalat yöntemi ile üretmişler ve kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini incelemişlerdir. Seramik parçacık ilave ederek Mg ve Zn metallerinin biyobozunma hızları kontrol edilmeye çalışılmıştır. Katkı olarak Mg ve Zn matris içerisine % 5-15 oranında beta-TCP tozu ilave edilmiştir. 28 gün sonunda biyobozunma ve ağırlık değişimi değerleri incelenmiştir. Xie ve diğ. [53] Fe-TCP ve Zn-TCP biyokompozit malzemelerinin yapay kemik uygulamaları için üretmişler ve yapay vücut sıvısın içerisinde incelemişlerdir. Numuneler in vitro sitotoksisite göstermemiştir. 21 gün vücut sıvısın içerisinde bekletme sonucunda % 8-10 ağırlık değişimi gözlenmiştir. Luna ve diği. [61] Mg-TCP kompozit malzemeyi biyobozunur sert doku implantı uygulamaları için üretmişler ve incelemişlerdir. Biyobozunurluk özellikleri statik daldırma testi ile incelenmiştir. Mg-TCP kompozitin biyobozunma hızı saf Mg ile kıyaslandığında ilk 24 saat bekletme için daha düşük bulunmuştur.

TiO_2 Katkısının Etkisi

Tez kapsamında TiO_2 ilavesi ile kompozit malzemelerin (özellikle Zn) biyouyumluluk değerlerinin artırılması ve ferromanyetiklerinin (özellikle Fe) azaltılarak antiferromanyetik karakter kazandırılması amaçlanmıştır. Deneysel sonuçlara göre % 1-7 arasında TiO_2 ilavesi Fe, Mg ve Zn matrisli kompozitlerde sitotoksitede azalma yaratmıştır. TiO_2 ilavesi ile elastisite modülü ve biyobozunurluk hızında kayda değer değişiklik meydana gelmemiştir. Kumar ve diğ. [46] nano boyutlu TiO_2 tozu katkılı Mg matrisli biyokompozit malzemeleri biyomedikal implant uygulamaları için üretmişler ve incelemişlerdir. Kompozit malzemeler toz metalürjisi yöntemi ile üretilmiştir. Sıkıştırma soğuk izostatik presleme (CIP) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. % 4-20 arasında değişen oranlarda TiO_2 tozu ilave edilerek çeşitli özelliklere etkileri incelenmiştir. Gupta ve diğ. [54] Mg-TiO_2 kompozit malzemeleri biyomedikal uygulamalar için üretmiştir. Mg-TiO2 kompozitlerin mukavemet değeri 300 MPa olarak tespit edilmiştir. Jafari ve diğ. [57] TiO2 tozlarının biyomedikal uygulamalarda patojen mikroorganizmalara karşı kullanılabilirliğini araştırmışlardır. TiO2 tozlarının sitotoksisite testlerine göre toksik olmadığı ve antibakteriyel özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Vlasa ve diğ. [62] çelik yüzey üzerine saf Zn ve Zn-TiO2 kaplama gerçekleştirmişler ve kaplamanın çelik yüzeyin elektrokimyasal korozyon direncine etkisini incelemişlerdir. Zn-TiO2 kompozit kaplamanın elektrokimyasal korozyon direnci saf Zn kaplamaya göre daha yüksek bulunmuştur. Meenashisundaram ve diğ. [63] biyomedikal uygulamalar için Mg-TiO2 kompozitleri ergitme-sıcak ekstrüzyon yöntemi ile üretmişler ve mekanik özelliklerini implant uygulamaları açısından incelemişlerdir. Ayrıca malzemelerin mikroyapısı araştırılmıştır. Rahmani ve diğ. [64] Mg-TiO2 kompozit malzemeleri toz metalürjisi yöntemi ile üretmişler ve mekanik özellikleri ile tribolojik özelliklerini incelemişlerdir.

Bor Katkısının Etkisi

Tez kapsamında bor (B) ilavesi ile Fe, Zn, ve Mg esaslı kompozit malzemelere antibakteriyel özellik kazandırılması ve aynı zamanda ferromanyetikliğin önlenmesi (antiferromanyetik karakter kazandırılması) amaçlanmıştır. Bunun yanında B ilavesi ile mekanik özellikler (elastisite modülü ve akma mukavemeti) artması beklenmiştir. Deneysel sonuçlara göre % 1-7 arasında B ilavesi Fe, Mg ve Zn matrisli kompozitlerde elastisite modülnde artışa neden olmuştur. B ilavesi ile Fe esaslı malzemelerde elastisite modülü 170 GPa değerinden 175 GPa değerine, Mg esaslı malzemelerde 41 GPa değerinden 44 GPa değerine, Zn esaslı malzemelerde 101 GPa değerinden 105 GPa değerine artmıştır. Genel olarak elastisite modülü değerlerinin Fe, Mg ve Zn esaslı malzemeler için literatürde verilen bulgulara yakın olduğu görülmektedir. Chen ve diğ. [49] Mg-B kompozit tozlarını kriyo-öğütme (criomilling) ile hazırlamışlardır. Bor tozu olarak 3 mm ve 40 mm olmak üzere iki farklı boyutta toz kullanmışlardır. Mg oranının ekzometrmik pik sıcaklığına, tutuşma ve yanma olayına etkisi araştırılmıştır. Celebi ve diğ. [55] borun antibakteriyel özelliklerini ve biyofilm oluşumuna neden olan patojenlere karşı etkilerini incelemiştir. Çalışma kapsamında, kan serumundan izole edilen bakteriler farklı bor türevlerine maruz bırakılmıştır. Çalışmada 1 μg/L bor konsantrasyonunun L929 insan hücrelerine toksik etki göstermediğini ve antibakteriyel etki göstererek biyofilm oluşumunu 2-4 saat süre içerisinde engellediğini tespit etmişlerdir. Aydın ve diğ. [56] bor katkılı HA kompozitlerde % 1, 5, 10 bor ilavesinin antibakteriyel etki ve sitotoksisite özelliklerini incelemişlerdir. HA-B kompozit malzemelerin sitotoksisite göstermediğini ve antibakteriyel etki gösterdiğini tespit etmişlerdir. Uysal ve diğ. [58] bor ilavesi ile HA-B kompozitler üretmişler ve HA içerisine bor katkısının biyouyumluluk, biyobozunurluk, toksisite ve antibakteriyel etki özelliklerini incelemişlerdir. Bor katkısının biyobozunma hızını, biyouyumluluğu ve hücre çoğalmasını geliştirdiğini tespit etmişlerdir. Sopchenski ve diğ. [59] bor ve TiO2 içeren kompozit kaplamanın antibakteriyel özelliklerini ve biyouyumluluğunu incelemişlerdir. Bor ve TiO2 içeren kompozit kaplama titanyum metali yüzeyine plazma yöntemi ile kaplanmıştır.

Aşağıda görülen Tablo 5.2'de tez kapsamında üretilen Fe, Mg ve Zn esaslı malzemelerde matrise ilave edilen TCP, Bor, CNT ve TiO2 toz takviyelerin Zn, Fe ve Mg esaslı malzemelerin çeşitli özelliklerine etkileri karşılaştırılı olarak görülmektedir. En önemli parametreler olan yüksek biyouyumluluk (canlılık), uygun biyobozunurluk hızı ve düşük elastisite modülü açısından değerlendiğinde biyouyumluluk (canlılık) açısından TCP katkısının, biyobozunurluk hızı açısından TCP katkısının ve düşük elastisite modülü açısından TCP katkısının optimum olduğu söylenebilir.

Tablo 5.2: Zn, Fe ve Mg alaşımlarına ileve edilen Takviye maddelerinin etkilerinin karşılaştırılması

	TiO_2	TCP	Bor	CNT
Canlılık	++	++++	-	-
Elastisite Modülü	++	++++	-	-
Biyobozunurluk Hızı	++	++++	+	+
Korozyon Hızı	++	++++	-	-
Akma Mukavemeti	-	----	++	++++
Aşınma Direnci	-	----	+++	++++
Sertlik	-	----	+++	++++
Maliyet	++++	+++	+	----

Aşağıda görülen Tablo 5.3'de tez kapsamında üretilen Fe, Mg ve Zn esaslı malzemelerde biyobozunurluk (4 hafta sonunda yaklaşık %12 ağırlık değişimi), biyouyumlululk (sitotoksisite testinde en az %70 canlılık) ve elastisite modülü (en düşük) bakımından en iyi sonuç veren malzemeler görülmektedir.

Tablo 5.3: Üretilen Zn, Fe ve Mg esaslı malzemelerde en iyi sonuç veren malzemeler

Özellik	**Malzeme**		
	Fe Esaslı	**Mg Esaslı**	**Zn Esaslı**
Biyobozunurluk Hızı (%12 ağırlık kaybı)	Fe-7TCP Fe-7Mg-5TCP Fe-5Mg-5TCP Fe-3Mg-5TCP Fe-1Mg-5TCP	Mg-7Fe	Zn-1Fe Zn-3Fe Zn-5Fe
Biyouyumluluk (Sitotoksisite yok)	Fe-7TCP Fe-7Mg	Mg-7TCP Mg-7Fe Mg-7TiO2	Zn-7TCP Zn-7Mg
Elastisite Modülü (En düşük)	Fe-7Mg-5TCP	Mg-7TCP	Zn-7Mg-5TCP

Teorik Sonuçlar ile Deneysel Sonuçların Literatür Işığında Karşılaştırılması

Tez kapsamında üretilen malzemelerin mekanik özellikleri (elastisite modülü) için Kuantum mekaniği yasalarını kullanan ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılım programı ve Newton yasalarını kullanan moleküler dinamik esaslı LAMMPS/OVITO yazılım programı kullanılmıştır.

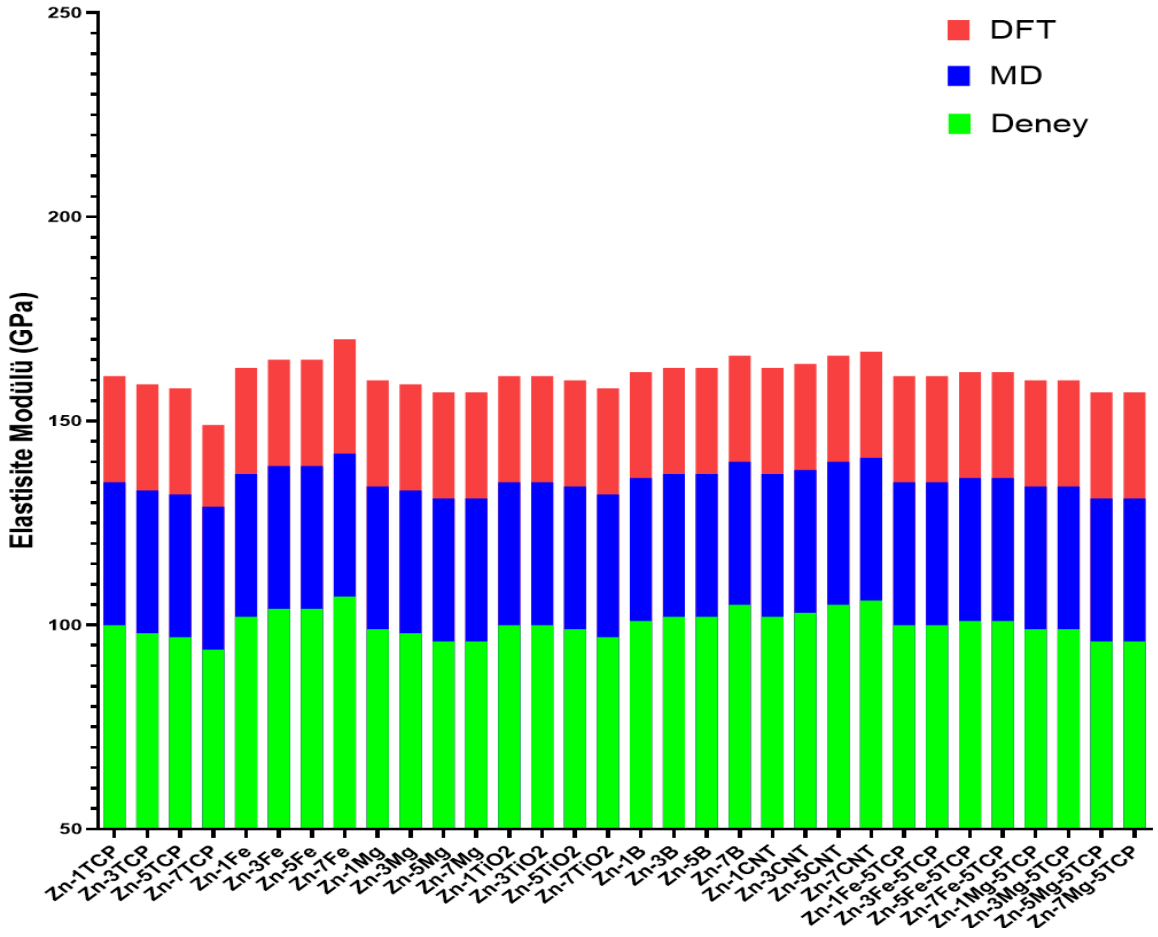
Aşağıda alaşımlarının yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılımı ve moleküler dinamik (MD) esaslı LAMMPS/OVITO yazılımı ile belirlenmiş elastisite modülleri ile üretilmiş numunelerde ultrasonik yöntem kullanılarak deneysel olarak belirlenmiş belirlenmiş elastisite modülleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Malzemelerin teorik ve deneysel elastisite modülleri arasında % 20-80 fark görülmektedir. Bilgisayar işlemci kapasitesinden kaynaklanan 10x10x10 dan büyük süperlatis hesaplanamaması nedeniyle teorik ve deneysel sonuçlar arasında fark oluşmuştur. Ek olarak deneysel olarak üretilen numunelerde mikroyapıda kalıntı fazların oluşması ve porozite, çatlak, inklüzyon gibi kafes hatalarının bulunması neticeyi etkilemiştir.

Fe esaslı malzemelerde deneysel elastisite modülleri 163 GPa ile 179 GPa arasında, moleküler dinamik (MD) teorisi kullanılarak 209 GPa ile 229 GPa arasında, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak 254 GPa ile 284 GPa arasında bulunmuştur. Mg esaslı malzemelerde deneysel elastisite modülleri 36 GPa ile 46 GPa arasında, moleküler dinamik (MD) teorisi kullanılarak 56 GPa ile 66 GPa arasında, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak 75 GPa ile 87 GPa arasında bulunmuştur. Zn esaslı malzemelerde deneysel elastisite modülleri 94 GPa ile 108 GPa arasında, moleküler dinamik (MD) teorisi kullanılarak 129 GPa ile 141 GPa arasında, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak 157 GPa ile 167 GPa arasında bulunmuştur.

Yuan ve diğ. [70] biyobozunur Zn alaşımına Li, Mg, Al, Mn, Cu ve Ag ilavesinin katı eriyik sertleşmesine etkisini ilk prensipler esaslı yoğunluk fonksiyonel teorisi ile teorik olarak incelemişlerdir. Alaşım elementi katkısının latis parametreleri ve elastisite modülüne etkileri araştırılmıştır. Latis parametresine en büyük etkiyi Mn katkısının gerçekleştirdiğini, Mg ve Al ilavesinin en düşük katkıyı gerçekleştirdiğini tespit etmişlerdir. Mukavemet artışı açısından gerçekleşen etkilerine göre Mn>Li>Cu>Ag>Mg>Al şeklinde bulunmuştur. Mukavemet

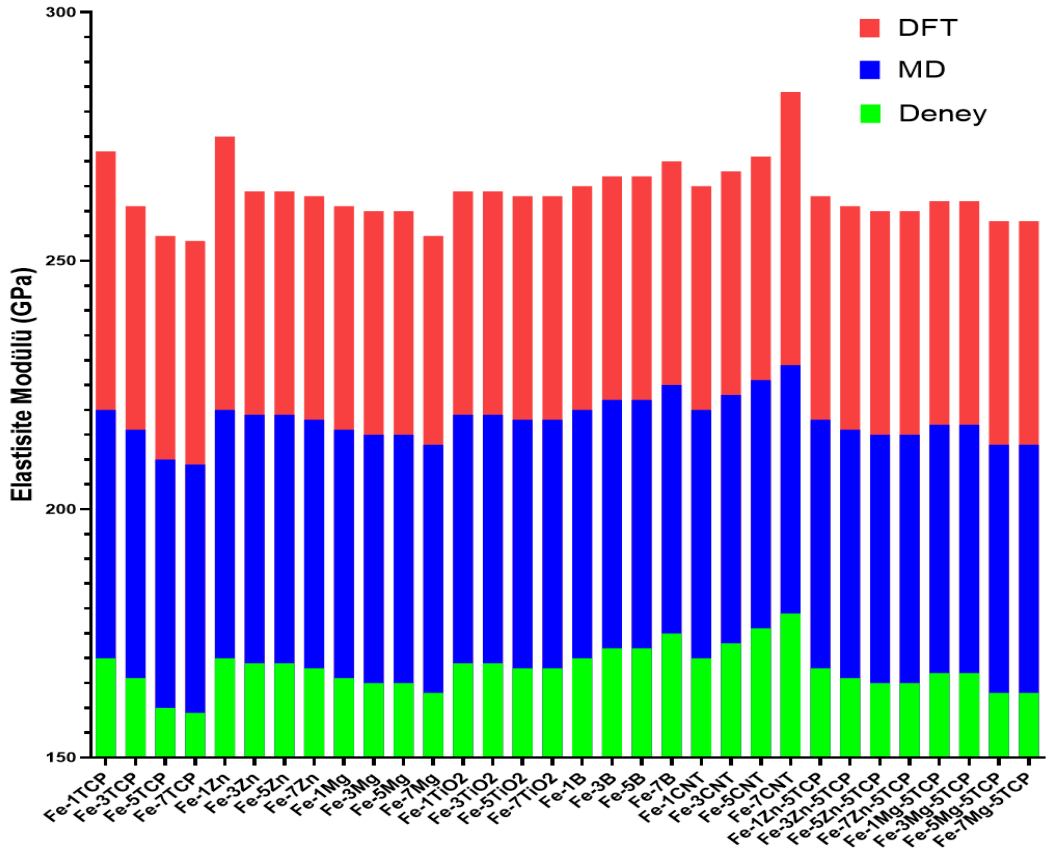
artışlarında gerçekleşen farklılıklar elementlerin farklı valans elektron yapılarına ve sayılarına bağlanmıştır. Kumta ve diğ. [71] biyobozunur Fe ve Mg esaslı alaşımlara Ca, Zn, Li, Zr, Y, Sr, Mn, Ag, RE ilavesinin elastisite modülü, kayma modülü, bulk modülü, Poisson oranına etkisini ilk prensipler esaslı yoğunluk fonkdiyonel teorisiesaslı VASP yazılımı ile teorik olarak incelemişlerdir. Laksono ve diğ. [72] Mg-Ca alaşımlarını moleküler dinamik teorisi esaslı LAMMPS ve OVITO yazılımlarını kullanarak teorik olarak incelemişlerdir. Alaşımların erime sıcaklığını ve kristal yapılarını araştırmışlardır. LAMMPS kodu esaslı gömülü atom metodu ile Mg ve Ca atomları arasındaki etkileşim araştırılmıştır. Ca ilavesi alaşımın erime sıcaklığını azaltmıştır. Growtham [73] Mg metaline % 0.3 Ca ve % 1.8 Zn ilavesinin mekanik özelliklere etkisini moleküler dinamik teorisi ile teorik olarak incelemiştir. Karakterizasyon işlemleri 300 K, 400 K ve 500 K sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ren ve diği. [74] Fe-Co alaşımını moleküler dinamik teorisi ile teorik olarak incelemişlerdir. Moleküler dinamik analizi ile faz dönüşümünün incelenmesi esnasında atomik küme genleşmesi (atomic cluster expansion, ACE) kuvvet alanları ile gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda görülen Tablo 5.1'de Zn esaslı kompozit malzemelerin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılımı ve moleküler dinamik (MD) esaslı LAMMPS/OVITO yazılımı ile teorik olarak tespit hesaplanmış elastik modül değerleri ile tahribatsız ultrasonik muayene yöntemi ile deneysel olarak bulunmuş elastik modül değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Genel olarak moleküler dinamik (MD sonuçlarının deneysel sonuçlardan bir miktar daha yüksek olduğu, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) sonuçlarının ise deneysel sonuçlar ve moleküler dinamik sonuçları ile kıyaslandığında en yüksek olduğu görülmektedir.



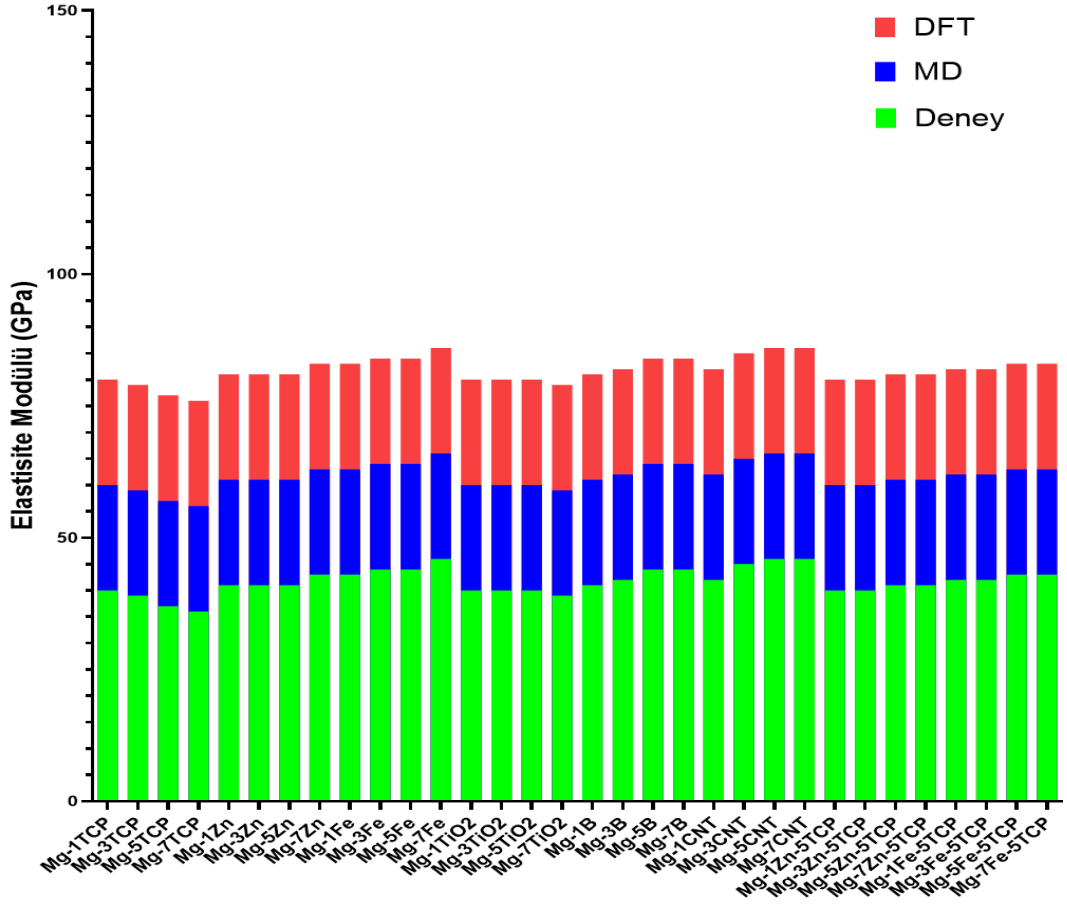
Şekil 5.1: Zn esaslı malzemelerin teorik ve deneysel elastisite modüllerinin karşılaştırılması

Aşağıda görülen Tablo 5.2'de Fe esaslı kompozit malzemelerin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılımı ve moleküler dinamik (MD) esaslı LAMMPS/OVITO yazılımı ile teorik olarak tespit hesaplanmış elastik modül değerleri ile tahribatsız ultrasonik muayene yöntemi ile deneysel olarak bulunmuş elastik modül değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Genel olarak moleküler dinamik (MD sonuçlarının deneysel sonuçlardan bir miktar daha yüksek olduğu, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) sonuçlarının ise deneysel sonuçlar ve moleküler dinamik sonuçları ile kıyaslandığında en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2: Fe esaslı malzemelerin teorik ve deneysel elastisite modüllerinin karşılaştırılması

Aşağıda görülen Tablo 5.3'de Mg esaslı kompozit malzemelerin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP yazılımı ve moleküler dinamik (MD) esaslı LAMMPS/OVITO yazılımı ile teorik olarak tespit hesaplanmış elastik modül değerleri ile tahribatsız ultrasonik muayene yöntemi ile deneysel olarak bulunmuş elastik modül değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Genel olarak moleküler dinamik (MD sonuçlarının deneysel sonuçlardan bir miktar daha yüksek olduğu, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) sonuçlarının ise deneysel sonuçlar ve moleküler dinamik sonuçları ile kıyaslandığında en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3: Mg esaslı malzemelerin teorik ve deneysel elastisite modüllerinin karşılaştırılması

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, geçici biyomedikal implant (sert doku) uygulamalar için biyobozunur (biyoçözünür) özellikte yenilikçi parçacık takviyeli Fe, Zn, Mg metal matrisli kompozit malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında Mg, Zn ve Fe esaslı TCP, TiO_2, karbon nanotüp (CNT) ve bor tozu katkılı metal matrisli kompozit numuneler üretilmiştir. Fe, Mg, Zn matrisli parçacık takviyeli kompozit malzemelerin çeşitli özellikleri hesaplamalı malzeme bilimi esaslı yazılımlar (CASTEP, LAMMPS) kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Mekanik özellikler için Kuantum mekaniği yasalarını kullanan ilk prensipler temelli yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) esaslı CASTEP programı ve Newton yasalarını kullanan moleküler dinamik esaslı LAMMPS yazılım programı kullanılmıştır.

Genel Sonuçlar:

- Fe matrisli, Mg matrisli ve Zn matrisli TiO_2, TCP, bor ve karbon nanotüp takviyeli parçacık takviyeli metal matrisli kompozit malzemeler mekanik alaşımlama ve toz metalurjisi (presleme-sinterleme) yöntemi ile çatlama/şişme/distorsiyon olmadan başarı ile üretilmiştir.

- Mg tozları yumuşak ve küresele yakın olduğundan Mg esaslı numunelerde teorik yoğunluğa çok yakın yoğunluklar elde edilmiştir. Fe tozları sert ve karmaşık şekilli olduğundan teorik yoğunluğa nispeten uzak sonuçlar elde edilmiştir. TCP / TiO_2 / B CNT ilaveleri yoğunluk değerlerini azaltmıştır.

- Genel olarak en yüksek elastisite modülü Fe esaslı malzemelerde olup (163-179 GPa), daha sonra Zn esalı malzemeler gelmekte olup (94-107 GPa) en düşük elastisite modülü Mg esaslı malzemelerde görülmektedir (36-46 GPa). Kemik dokusunun elastisite modülünün 5-20 GPa aralığında olduğu göz önüne alındığında, elastisite modülü açısından Mg alaşımlarının en avantajlı olduğu söylenebilir.

- Fe, Zn ve Mg matrisli kompozit malzemeler sert doku (kırık kemik) uygulamaları açısından uygun biyobozunurluk ve biyouyumluluk değerleri göstermiştir.

- Fe, Zn ve Mg matrisli kompozit malzemeler uygun biyouyumluluk (in vitro sitotoksisite) değerleri göstermiştir.

- En önemli parametreler olan yüksek biyouyumluluk (canlılık), uygun biyobozunurluk hızı ve düşük elastisite modülü açısından değerlendiğinde biyouyumluluk (canlılık) açısından Mg esaslı malzemeler, biyobozunurluk hızı açısından Zn esaslı malzemeler ve düşük elastisite modülü açısından Mg esaslı malzemelerin optimum olduğu söylenebilir.

- En önemli parametreler olan yüksek biyouyumluluk (canlılık), uygun biyobozunurluk hızı ve düşük elastisite modülü açısından değerlendiğinde biyouyumluluk (canlılık) açısından TCP katkısının, biyobozunurluk hızı açısından TCP katkısının ve düşük elastisite modülü açısından TCP katkısının optimum olduğu söylenebilir.

- Fe matrisli, Mg matrisli ve Zn matrisli TiO_2, TCP, bor ve karbon nanotüp takviyeli parçacık takviyeli metal matrisli kompozit malzemeler yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ile başarı ile incelenmiş ve mekanik özellikleri (elastisite modülü) tespit edilmiştir.

- Fe matrisli, Mg matrisli ve Zn matrisli TiO_2, TCP, bor ve karbon nanotüp takviyeli parçacık takviyeli metal matrisli kompozit malzemeler moleküler dinamik teorisi ile başarı ile incelenmiş ve mekanik özellikleri (elastisite modülü) tespit edilmiştir.

- Fe, Zn ve Mg esaslı alaşımlarının teorik hesaplanmış elastisite modülleri ile deneysel elastisite modülleri arasında % 30-80 fark oluşmuştur. Mevcut bilgisayar kapasitesinden dolayı belirli boyutta süperlatis üretilebilmesi ve hesaplamaların orta hassasiyet modunda gerçekleştirilmesi sonucu teorik ve deneysel veriler arasında fark oluştuğu kanaatine varılmıştır. Ayrıca deneysel alaşımlarda mikroyapıda kalıntı fazların bulunması ve tamamen homojen yapı olmaması ve kafes hatalarının bulunmasının sonuçları etkilediği söylenebilir.

- CASTEP ve LAMMPS yazılımları ile hesaplanmış elastisite modülleri ile deneysel belirlenmiş elastisite modülleri alaşım element etkisi açısından benzer eğilim göstermiştir

KAYNAKLAR

[1] https://sprintmedical.in/blog/application-of-biomaterial-in-healthcare-and-medicine [son ziyaret 09.06.2025]

[2] Hasırcı V. Hasırcı N. 2018, Fundamentals of Biomaterials. Springer, New York, USA.

[3] H. Hermawan, Biodegradable Metals, From Concepts to Applications. 2012, Springer, London, UK

[4] B. Ratner, Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, 2004, Elsevier.

[5] J.B. Park, J.D. Bronzino, Biomaterials, Principles and Applications, 2007, CRC Press, New York, USA.

[6] Wei Yuan, Dandan Xia, Shuilin Wu, Yufeng Zheng, Zhenpeng Guan, Julietta V. Rau A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals Bioactive Materials 7 (2022) 192–216

[7] Huafang Li, YufengZheng, LingQin, Progress of biodegradable metals. Progress in Natural Science: Materials International 24 (2014) 414-422.

[8] Jones, D.A., 1996. *Principles and Prevention of Corrosion*, Second Edition, Prentice Hall, USA.

[9] Meysam Nasr Azadani. Abolfazl Zahedi. Oluwole Kingsley Bowoto. Bankole Ibrahim Oladapo. A review of current challenges and prospects of magnesium and its alloy for bone implant applications. Progress in Biomaterials (2022) 11:1–26

[10] Zhang X.G. 1996, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Springer Press.

[11] R. Orinakova, A. Orinak, L. Markusova Buckova, M. Giretova, Ľ. Medvecky, E. Labbanczova, M. Kupkova, M. Hrubovcakova, Karol Koval. 2013 Iron based biodegradable Foam structures. Int. J. Electrochem. Sci., 8, 12451-12465.

[12] Francis A. Yang Y. Virtanen S. Boccaccini A.R. 2015 ıron and Iron-based alloys for temporary cardiovascular applications. J Mater Sci: Mater Med (2015) 26:138.

[13] Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte. 2014, Biodegradable metals. Materials Science and Engineering R 77, 1-34.

[14]. Koç, E., 2013, *Biyoçözünür Magnezyum Alaşımlarının Korozyona Bağlı Mekanik Davranışlarının Araştırılması*, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

[15] Yürüker E.C.. 2006, Mechanical Properties of Boron Carbide Particle Reinforced Aluminium Matrix Composites, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

[16] Kaftelen H.. 2010, Processing-Structure-Properties of Al-Based TiC and ZrC Particulate Composites, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

[17] Karl U. Kainer. 2006, Metal Matrix Composites, Wiley.

[18] Chawla N. Chawla K.K. 2006, Metal Matrix Composites, Springer.

[19] Ramakrishna S. Huang Z.M. Kumar G.V. Batchelor A.W. Mayer J. 2004, An Introduction to Biocomposites, Vol. I, Imperial College Press.

[20] https://www.mpif.org/IntrotoPM/Processes/ConventionalPowderMetallurgy.aspx .

[21] Z. Yu, Titanium alloys for biomedical development and applications, 2022, elsevier.

[22] Titanium: A Technical Guide, ASM International, 1988, Metals Park, USA

[23] S. Sarıtaş, M. Türker, N. Durlu, *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, 2008, Uyum Ajans, Ankara.

[24] Upadhyaya, G.S., 2000, Sintered Metallic and Ceramic Materials:Preparation, Properties, and Applications, Wiley, New York.

[25]. Froes F.H. 2015. Physical Metallurgy Processing and Applications ASM International.

[26]. Quian, M., Froes F.H.S., 2015. *Titanium Powder Metallurgy,* Butterworth-Heinemann, Elsevier, USA.

[27]. Lütjering, G., Williams J.C., 2003. *Titanium, Engineering Materials and Processes*, 3th Edition, Springer, New York.

[28]. Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials and Science,* 46, 1-184.

[29] Kang, S.J.L., 2005, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier.

[30] Neelakantan S, Díaz-del Castillo P.R., van der Zwaag S., Scripta Materialia 60, 2009; 611.

[31] Suryanarayana, C., 2004, Mechanical alloying and milling, marcel Dekker, New York, USA

[32] Lesar R. *Computational materials science, Fundamentals to applications*. 2013, MRS. Cambridge University Press.

[33] Lee J.G. *Computational materials science, An introduction. Second Edition*, 2017, CRC Press.

[34] Lusk M.T, Mattsson A.E. *High-performance computing for materials design to advance energy science*. 2011. MRS Bulletin

[35] https://www.castep.org/features/capabilities/electronic-properties [ziyaret: 06.01.2025]

[36] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220 (5-6), 567-570 (2005).

[37] Tokat Birgin P.Ç.. 2021, Seramik Partikül takviyeli pirinç matris kompozitlerin spark plazma sinterleme (SPS) yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

[38] Tokat Birgin P.Ç.. 2020, Al-Ni/GO ve Al-Ni/TiO2 metal matrisli kompozit malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği.

[39] Yıldırım M.. 2016. Mekanik alaşımlama yöntemi ile AA7075 karbon nanotüp takviyeli metal matris kompozit üretimi karakterizasyonu ve aşınma davranışının incelenmesi, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İmalat Mühendisliği.

[40] Bozukluoğlu S.. 2019. Bilyeli öğütme tekniği ile üretilen Al-20Si-5Fe/knt metal matris kompozitin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik.

[41] Güleryüz L.F.. 2010. Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen bor karbürle takviye edilmiş aüminyum matrisin mikroyapısı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yeditepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği.

[42] Kaftelen H.. 2010. Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen bor karbürle takviye edilmiş aüminyum matrisin mikroyapısı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği.

[43] Asli Gunay Bulutsuz, Witold Chrominski, Piotr Bazarnik, and Enrico Bruder. Development of Fe-10% (HA/β-Tricalcium Phosphate) Composite via Solid-State Manufacturing Route and Investigation of Material Properties for Biodegradable Implant Applications. Adv. Eng. Mater. 2024, 26, 2301858

[44] Lu Xie, Yuanyi Yang, Zhiqiang Fu, Yunfei Li, Jiacheng Shi, Daichuan Ma, Suilin Liue and Daibing Luo. Fe/Zn-modified tricalcium phosphate (TCP) biomaterials: preparation and biological properties. RSC Adv., 2019, 9, 781–78

[45] J. Dong, P. Lin, N.E. Putra, N. Tümer, M.A. Leeflang, Z. Huan, L.E. Fratila-Apachitei, J. Chang, A.A. Zadpoor, J. Zhou. Extrusion-based additive manufacturing of Mg-Zn/bicomposite scaffolds. Acta Biomaterialia 151 (2022) 628–646

[46] J.G. Radhakrishnan, Anirudh P V, Anujan Kumar S. Mechanical behavior of nanoparticulate TiO2 reinforced magnesium matrix composite. Materials Science and Engineering 574 (2019) 012006

[47] P. Afzali. E Gibertini. S Venugopal. Single-step electrodeposition of CNT-GO/Zn composites for enhanced stability in AFLBs. J. Materials Chemistry A 574 (2025) 13, 14229

[48] Yalun Sun, Hui Ren, Qingjie Jiao, Mirko Schoenitz, Edward L. Dreizin. Oxidation, ignition and combustion behaviors of differently prepared boron-magnesium composites. Combustion and Flame 221 (2020) 11-19

[49] Chi Zhang, Qin Wang, Liying Tang and Fei Chen. Enhanced Reactivity and Compound Mechanism of Mg/B Composite Powders Prepared by Cryomilling. Materials 2022, 15, 4618

[50] Cuili Xiang, Dadi Jiang, Zhe She, Yongjin Zou, Hailiang Chu, Shujun Qiu, Huanzhi Zhang, Fen Xu, Chengying Tang, Lixian Sun. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobaltezinceboron/ graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide. Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 13, 4111

[51] Chunxia Zhou, Liang Yan, Biao Yan, Zhiya Han, Yixiao Cao and Xinyi Xu. Structure and Magnetic Properties of CNT-Reinforced Iron Composites. Materials 2025, 18, 4600.

[52] Mokhamad F. Ulum, Ahmad K. Nasution, Abdul H. Yusop,1 Andril Arafat, Mohammed Rafiq A. Kadir, Vetnizah Juniantito, Deni Noviana, Hendra Hermawan. Evidences of in vivo bioactivity of Fe-bioceramic composites for temporary bone implants. Journal of Biomedical Materials Researc B: Applied Biomaterials, 2015 103B, Issue 7

[53] Lu Xie, Yuanyi Yang, Zhiqiang Fu, Yunfei Li, Jiacheng Shi, Daichuan Ma, Suilin Liu and Daibing Luo. Fe/Zn-modified tricalcium phosphate (TCP) biomaterials: preparation and biological properties. RSC Adv., 2019, 9, 781–789

[54] Ganesh Kumar Meenashisundaram, Mui Hoon Nai, Abdulhakim Almajid, Manoj Gupta. Development of high performance Mg–TiO2 nanocomposites targeting for biomedical/structural applications. Materials and Design 65 (2015) 104-114.

[55] Ozgur Celebi, Demet Celebi, Sumeyye Baser, Elif Aydın, Erva Rakıcı, Serpil Uğraş, Pınar Ağyar Yoldaş, Nurcan Kılıç Baygutalp, A. M. Abd El-Aty. Antibacterial Activity of Boron

Compounds Against Biofilm-Forming Pathogens. Biological Trace Element Research (2024) 202:346–359.

[56] Numan Aydın, Serpil Karaoğlanoğlu, Aysun Kılıç Süloğlu, Neslihan İdil, Merve Demir, İbrahim Hakkı Karakaş. Investigation of cytotoxicity and antibacterial effect of boron-containing nano-hydroxyapatite. Journal of Stomatology, 2024, 77, 2

[57] Sevda Jafari, Baharak Mahyad, Hadi Hashemzadeh, Sajjad Janfaza, Tooba Gholikhani, Lobat Tayebi. Biomedical Applications of TiO2 Nanostructures: Recent Advances. International Journal of Nanomedicine 2020:15 3447–3470.

[58] İdil Uysal, Bengi Yılmaz, Zafer Evis. Boron doped hydroxyapatites in biomedical applications. Boron 5 (4), 199 - 208, 2020

[59] L. Sopchenski, S. Cogo, M.F. Dias-Ntipanyj, S. Elifio-Espósito, K.C. Popat, P. Soares. Bioactive and antibacterial boron doped TiO2 coating obtained by PEO. Applied Surface Science 458 (2018) 49–58

[60] Wei Wang, Yuhe Zhu, Susan Liao, and Jiajia Li. Carbon Nanotubes Reinforced Composites for Biomedical Applications. Hindawi Publishing Corporation Bio Med Research International Volume 2014, 518609.

[61] Mariano Casas-Luna, Serhii Tkachenko, Miroslava Horynova, Lenka Klakurkova, Pavel Gejdos, Sebastian Diaz-de-la-Torre, Ladislav Celko, Jozef Kaiser, Edgar B. Montufa. Interpenetrated Magnesium–Tricalcium Phosphate Composite: Manufacture, Characterization and In Vitro Degradation Test. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2017, 30(4), 319–325

[62] Adriana Vlasa, Simona Varvara, Aurel Pop, Caius Bulea, Liana Maria Muresan. Electrodeposited Zn–TiO2 nanocomposite coatings and their corrosion behavior. J Appl Electrochem (2010) 40:1519–1527

[63] Ganesh Kumar Meenashisundaram, Mui Hoon Nai, Abdulhakim Almajid, Manoj GuptaDevelopment of high performance Mg–TiO2 nanocomposites targeting for biomedical/structural applications. Materials and Design 65 (2015) 104–114.

[64] Kaveh Rahmani. Gholamhossein Majzoobi. A Study of the Functionally Graded (Magnesium/Titanium Dioxide) Material’s Mechanical and Tribological Characteristics Fabricated at Various Compaction Loading Rates. Trans Indian Inst Met (2023) 76(11):3175–3185

[65] Haibo Gong, Kun Wang, Randy Strich, Jack G. Zhou. In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn–Mg alloy. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2015; 103(8): 1632–1640

[66] Jin He, Da-Wei Li, Feng-Li He, Yang-Yang Lia, Ya-Li Liu, Chen-Yan Zhang, Fuzeng Ren, Ya-Jing Ye, Xu-Dong Deng, Da-Chuan Yin. A study of degradation behaviour and biocompatibility of Zn—Fe alloy prepared by electrodeposition. Materials Science & Engineering C 117 (2020) 111295

[67] Shuaikang Yang, Weiqiang Wang, Yanan Xu, Yonghui Yuan and Shengzhi Hao.. Fe–Zn alloy, a new biodegradable material capable of reducing ROS and inhibiting oxidative stress. Regenerative Biomaterials, 2024, 11, rbae002

[68] Daoyun Chen, Yaohua He, Hairong Tao, Yan Zhang, Yao Jiang, Xiaonong Zhan2 and Shaoxiang Zhag. Biocompatibility of magnesium-zinc alloy in biodegradable orthopedic implants. international journal of molecular medicine 28: 343-348, 2011

[69] Alon Kafri, Shira Ovadia, Jeremy Goldman, Jaroslaw Drelich and Eli Aghion. The Suitability of Zn–1.3%Fe Alloy as a Biodegradable Implant Material. Metals 2018, 8, 153; doi:10.3390/met8030153

[70]Chun Chen, Shihao Fan, Jialin Niu, Hua Huang [a]Zhaohui Jin, Lingti Kong, Donghui Zhu , Guangyin Yuan. Alloying design strategy for biodegradable zinc alloys based on first-principles study of solid solution strengthening. Mater Design, Volume 204, (2021), 109676

[71] Oleg I. Velikokhatnyi [a d], Prashant N. Kumta. First principles study of the elastic properties of magnesium and iron based bio-resorbable alloys. Materials Science and Engineering: B. Volume 230, 2018, Pages 20-23

[72] H B Maisun, E Latifah and Y A Laksono. Investigating melting point and crystal structure of Mg-Ca alloys using parallel molecular dynamics simulations: LAMMPS and OVITO approach. Journal of Physics: Conference Series, Volume 2900, The 1st International Seminar on Physics and Its Application

[73] Gowthaman S. Molecular dynamics study on the tensile behavior and characterization of Mg-0.3Ca-1.8Zn Alloy. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 239, 18.

[74]Yongle Li, Feng Xu, Long Hou , Luchao Sun, Haijun Su, Xi Li, Wei Ren. Molecular dynamics simulation of the transformation of Fe-Co alloy by machine learning force field based on atomic cluster expansion. Chemical Physics Letters Volume 826, September 2023, 140646

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

ETİK KURUL İZİN YAZISI

KURUM İZNİ YAZILARI

ÖZGEÇMİŞ