T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOBOZUNUR ve MANYETİK OLMAYAN DEMİR ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ ve İNCELENMESİ

Sadettin NAMLISARAÇ

DANIŞMAN
Prof. Dr. İlven MUTLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Haziran, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Sadettin NAMLISARAÇ tarafından, **Prof. Dr. İlven MUTLU** danışmanlığında hazırlanan " Biyobozunur ve Manyetik Olmayan Demir Alaşımlarının Üretilmesi ve İncelenmesi " başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **23/06/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. İlven MUTLU İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. ---------- İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. ---------- ---------- ---------- Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Sadettin NAMLISARAÇ

(İmza)

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

BİYOBOZUNUR ve MANYETİK OLMAYAN DEMİR ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ ve İNCELENMESİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Tez süreci boyunca sahip olduğu deneyim ve bilgi birikimini benimle paylaştığı ve yapılan çalışmalarda verdiği desteği için danışmanım Prof. Dr. İlven MUTLU'ya, verdiği moral, destek ve önerileri için Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Enes Can ALTUN'a sonsuz teşekkür ederim.

Maddi ve manevi her konuda bana yardımcı olan canım aileme beni hep desteklediklerı ve her zaman yanımda oldukları için minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2023 **Sadettin NAMLISARAÇ**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
ABSTRACT ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **2**
2.1 BİYOMALZEMELER 2
2.2 KOROZYON 19
2.3 LİTERATÜR DURUMU 19
3. YÖNTEM **21**
3.1 NUMUNE ÜRETİMİ 21
3.2 KARAKTERİZASYON 26
4. BULGULAR **29**
5. TARTIŞMA **41**
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **45**
KAYNAKLAR **47**
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI **449**
ETİK KURUL İZİN YAZISI **50**
KURUM İZNİ YAZILARI **51**
ÖZGEÇMİŞ **52**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: İmplant yüzeyi ve vücut arasındaki etkileşim [9]**…….3.**

Şekil 2.2: Çeşitli kalça implantı parçaları [5]**…….4.**

Şekil 2.3: İltihaplanmanın zamana bağlı gelişimi [9]**…….5.**

Şekil 2.4: Zamana bağlı biyolojik tamir prosesi [9]**…….6.**

Şekil 2.5: Biyobozunurluk terimleri [11]**…….7.**

Şekil 2.6: Biyobozunur metallerde önemli parametreler [11]**….8.**

Şekil 2.7: Metallerin standart elektrot potansiyelleri ve biyobozunma ilişkisi [11]**……9.**

Şekil 2.8: Metallerin çeşitli sulu ortamlarda reaksiyon ilgileri [11]**9.**

Şekil 2.9: Metallerin Pilling-Bedworth oranları ve elektrot potansiyelleri [11]**…… ….10.**

Şekil 2.10: Metal elementlerinin vücut içinde davranışlarına göre sınıflandırılması [11]**… ..11.**

Şekil 2.11: İmplant-vucut sıvısı arasında biyobozunma (biyokorozyon) [17]**…… ….12.**

Şekil 2.12: Korozyon türlerinin şematik gösterimi [14]**…….14.**

Şekil 2.13: Su için Pourbaix diyagramı [14]**…. …….17.**

Şekil 2.14: Demir elementinin Pourbaix diyagramı [14]**…….18.**

Şekil 3.1: a) Mekanik alaşımlama cihazı, b) pres, c) sinterleme fırını **…….21.**

Şekil 3.2: Deneysel çalışmanın akış şeması **…….22.**

Şekil 3.3: Schaeffler diyagramı [22]**…….23.**

Şekil 3.4: a) Sertlik cihazı, b) basma cihazı, c) aşınma cihazı **…….....….26.**

Şekil 3.5: Elektrokimyasal korozyon testi çalışma prensibi ve korozyon hücresi **……..….28.**

Şekil 4.1: SEM fotoğrafları of a) Zn tozu, b) Fe tozu, and c) Mg tozu **……...….29.**

Şekil 4.2: Sinterlenmiş Fe-Mn-Si alaşımının SEM fotoğrafı **……..……..30.**

Şekil 4.3: Sinterlenmiş Fe-Mn-Si alaşımının optik mikroskop fotoğrafları **…….….31.**

Şekil 4.4: Sinterlenmiş Fe-Ni-Co alaşımının optik mikroskop fotoğrafları **…….….32.**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Çeşitli iyonların hücredışında ve kan plazmasında konsantrasyonları [5]…… …**13.**

Tablo 2.2: Standart eleketrot potansiyelleri (indirgeme) [14]……..……**15.**

Tablo 3.1: Üretilen alaşımların kimyasal bileşimleri …….……**25.**

Table 4.1: Üretilen alaşımlarım yoğunluk değerleri ……**33.**

Table 4.2: Üretilen alaşımların elastisite modülü değerleri …….……**34.**

Table 4.3: Alaşımların aşınma değerleri ……..……...…**35.**

Table 4.4: Alaşımların sertlik değerleri ……...…**36.**

Table 4.5: Alaşımların elastisite modülünün biyobounma sürecinde değişimi ……..…**37.**

Table 4.6: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde Fe iyon salınımı ……...…**38.**

Table 4.7: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde ağırlık değişimi değerleri ……...…**39.**

Table 4.8: Alaşımların elektrokimyasal korozyon hızı değerleri ……..…**40.**

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Fe	: Demir
Mg	: Magnezyum
Si	: Silisyum
Zn	: Çinko

Kısaltmalar	Açıklama
E	: Elastisite modülü
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
PM	: Toz Metalurjisi
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOBOZUNUR VE MANYETİK OLMAYAN DEMİR ALAŞIMLARININ ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ

SADETTİN NAMLISARAÇ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman : Prof. Dr. İlven MUTLUBir öğe seçin.

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur ve manyetik olmayan demir (Fe) esaslı alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Geçici implant olarak kullanılması düşünülen demir alaşımları dış manyetik alanlardan etkilenmemeleri için ayrıca ferromanyetik özellikte olmamalıdır. Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım mekanik olarak alaşımlanmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir ve ardından, ham numuneler 1200 °C sıcaklıkta 1 saat vakum ortamında yatay boru tipi tüp fırında sinterlenmiştir. Numunelerin mekanik özellikleri (sertlik, aşınma davranışı ve elastisite modülü) ve mikroyapıları karakterize edilmiştir. Ayrıca metal iyon salınımı ve ağırlık değişimi (biyobozunurluk) özellikleri yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde incelenmiştir. Üretilen demir alaşımların mekanik özellikleri (elastisite modülü) biyobozunma deneyleri süresince takip edilmiştir. Çeşitli alaşım elementlerinin demir

alaşımlarının mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Haziran 2023, 67. sayfa.

Anahtar kelimeler: Biyomalzeme, Biyobozunurluk, Fe alaşımı

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

PRODUCTION and CHARACTERIZATION of BIODEGRADABLE and NON-MAGNETIC IRON ALLOYS

Sadettin NALISARAÇ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Name of Programme

Supervisor: Academic Title Name SURNAME

In this thesis, nonmagnetic and biodegradable iron (Fe) based alloys for temporary biomedical implant for bone fracture applications were fabricated by mechanical alloying-powder metallurgy method. Temporary biomedical implants for hard tissue applications, must show elastic modulus close to bone, must show optimum biodegradation rate close to bone healing rate, and must have suitable biocompatibility level. In addition, iron alloys must not be ferromagnetic for prevention of the effects of external magnetic field. Initially, metal powders were mechanical alloyed, then polymer based binder was included, then the mixture was compacted and green specimens were fabricated, and lastly the green specimens were sintered. Mechanical properties (hardness, wear, elastic modulus) and microstructure properties were investigated. Electrochemical corrosion properties of the alloys were investigated in simulated body fluid with potentiostat. In addition, metal ion release and weight change properties of the iron alloys were investigated in simulated body fluid. Mechanical properties (elastic modulus) of the iron alloys specimens were monitored during the biodegradation tests. Effect of alloying

elements on the mechanical, physical and chemical properties of the iron alloys was comparatively determined.

June 2023, 67 pages.

Keywords: Biomaterial, Biodegradation, Fe alloy

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur ve manyetik olmayan demir (Fe) esaslı alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi ile üretilmiştir. Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Geçici implant olarak kullanılması düşünülen demir alaşımları dış manyetik alanlardan etkilenmemeleri için ayrıca ferromanyetik özellikte olmamalıdır. Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım karıştırılmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir. Ardından, ham numuneler 1200 °C sıcaklıkta 1 saat vakum ortamında yatay boru tipi tüp fırında sinterlenmiştir. Numunelerin mekanik özellikleri (sertlik, aşınma davranışı ve elastisite modülü) ve mikroyapıları karakterize edilmiştir. Ayrıca metal iyon salınımı ve ağırlık değişimi (biyobozunurluk) özellikleri yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde incelenmiştir. Üretilen alaşımların mekanik özellikleri (elastisite modülü) biyobozunma deneyleri süresince takip edilmiştir

Genel olarak biyobozunur (biyoemilebilir) malzeme**,** vücut içerisinde çeşitli moleküller veya enzimlerin etkisiyle zamanla bozunan (çözünen veya emilen) malzemelerdir. Biyobozunur biyometaller özellikle ortopedide, kemik cerrahisinde ve dental uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Genel olarak implantın bozunmasıyla malzemenin mukavemeti düşmekte ve implantın taşıdığı yük, kemiklere iletilmektedir. Biyobozunur implantlar ikinci bir ameliyat ile vücuttan dışarı çıkarılmasına gerek kalmamaktadır.

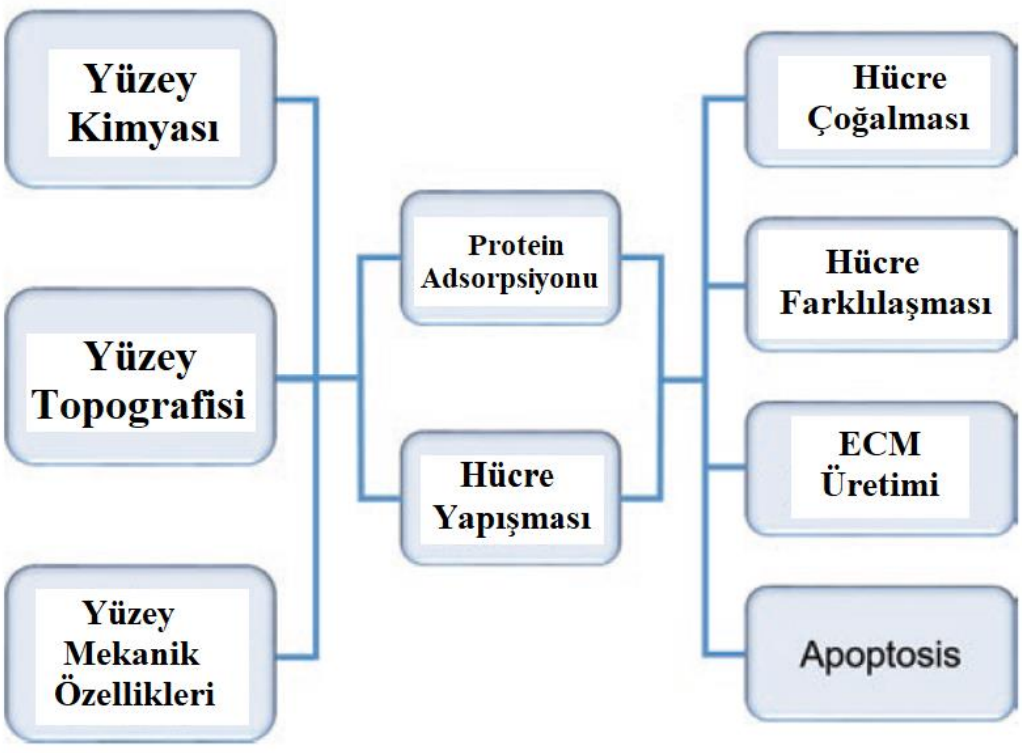
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1 BİYOMALZEMELER

Genel olarak biyobozunur (biyoemilebilir) malzeme**,** vücut içerisinde çeşitli moleküller veya enzimlerin etkisiyle zamanla bozunan (çözünen veya emilen) malzemelerdir. Biyobozunur biyometaller özellikle ortopedide, kemik cerrahisinde ve dental uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Genel olarak implantın bozunmasıyla malzemenin mukavemeti düşmekte ve implantın taşıdığı yük, kemiklere iletilmektedir. Biyobozunur implantlar ikinci bir ameliyat ile vücuttan dışarı çıkarılmasına gerek kalmamaktadır. Biyomedikal implantlar, cansız biyomalzemeler kullanılarak üretilmiş ve vücut içinde kullanılan aletlere/cihazlara kullanılan isimdir. Biyomedikal implantların amaçları çeşitli nedenlerle hasar görmüş canlı doku veya organların tamiri, desteklenmesi veya yerlerinin alınmasıdır. Biyomalzeme tanım olarak, biyolojik sistemlerle etkileşime giren, bir dokunun, organın veya vücut fonksiyonunun geliştirilmesini, tedavi edilmesini sağlayan aynı zamanda yerlerine de kullanılabilecek malzemeler olarak adlandırılır. İmplant ise vücudun içine bir doku veya organa kasıtlı olarak yerleştirilen, tamamen ya da kısmen epitel yüzey altında kalan bir ya da daha fazla biyomalzemeden üretilmiş medikal cihazdır. Biyouyumluluk, bir malzemenin uygun konak cevabı oluşturma yeteneğidir. Malzeme ve vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin fizyolojik sonuçlarının vücuda ne kadar zarar verip vermediğidir. Konak cevabı yaşayan bir sistemin bir malzemeye verdiği reaksiyondur. Biyouyumluluğun net bir tanımının olmaması, kullanılacak malzemenin hem türüne hem de vücudun neresinde ne amaçla kullanılacağına bağlı olmasından kaynaklanır. Bazı araştırmacılar biyouyumluluğu ikiye ayırmaktadır. Yüzey uyumluluğu, biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olması, Yapısal uyumluluğu, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyum olarak tanımlanmaktadır [1-9].

Canlı dokuya yerleştirilen malzemeler, bu dokudan tepki alırlar. Bu tepki doku-implant ara yüzeyinde oluşur. İmplant malzemeye olan doku cevabının dört türünden bahsedilebilir: Malzeme toksikse, çevresindeki doku ölür. Malzeme toksik değil ve biyoinertse, değişik kalınlıklarda fibröz doku oluşumu gerçekleşir. Malzeme toksik değil ve biyoaktifse, doku-implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir. Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

Genel olarak yüzey kimyası ve yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, yüzey topografisi ve pürüzlülüğü, yüzeyin mekanik özellikleri önemlidir. Ayrıca porozite, sertlik ve elastisite modülü gibi fiziksel özellikler de çok önemlidir. Hücre yapışması ve protein adsopsiyonu implantlar için önemli iki ana özelliktir. Aşağıdaki şekilde biyomedikal implant yüzeyi ve vücut arasındaki etkileşimler görülmektedir [9]. Vücut içinde kullanılacak implant malzemeleri, vücudun doğal bir elemanının yerini alacağı için biyolojik olarak vücutla uyumlu (biyouyumlu) olmalıdır. Biyomedikal uygulamalarda en önemli konu implantların biyouyumluluklarının yüksek olması, vücut içerisinde (in vivo) mükemmel bir korozyon direncine sahip olması ve kemikle hızlı bir şekilde bütünleşerek (osseointegrasyon) herhangi bir katkı maddesi kullanmaksızın (kalsiyum fosfat kristalleri, hücreler, proteinler ve kollajen gibi kemik bileşenlerinin oksite bağlanması sayesinde) kalıcı bir bağlanma sağlanabilmesidir [9].



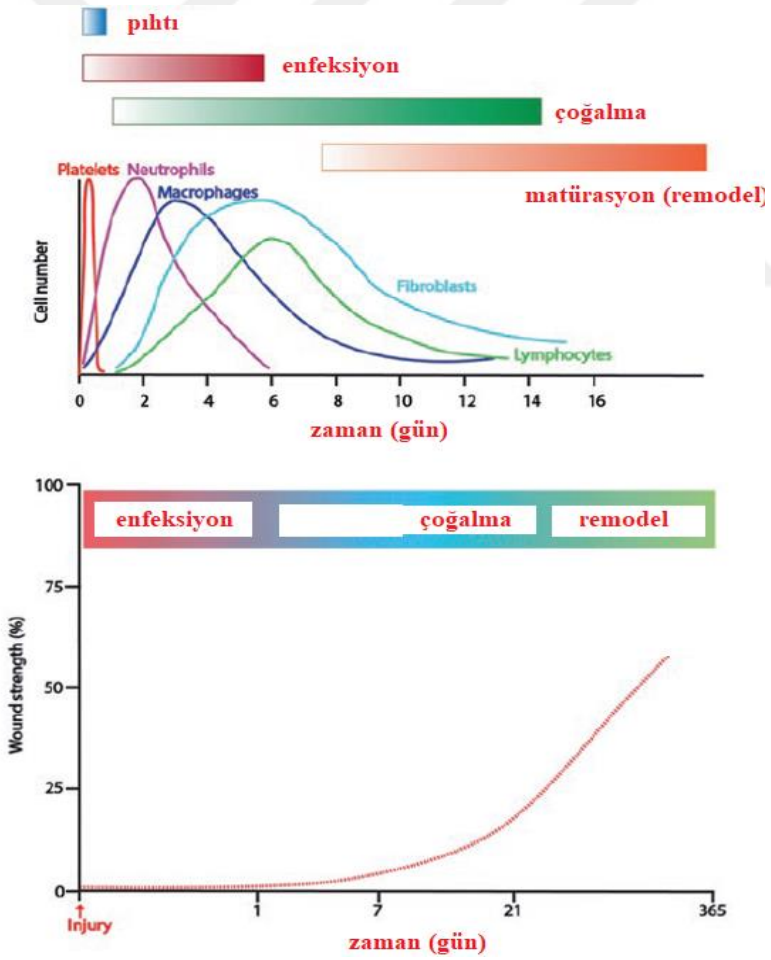
Şekil 2.1. İmplant yüzeyi ve vücut arasındaki etkileşim [9]

Ortopedik implantlar, kemik kırıkları, osteotomileri, ortopedik eklem hastalıklarından kaynaklı bozulmuş eklemleri değiştirmek gibi kemik ameliyatlarında kullanılan tıbbi cihazlardır. Ortopedik implantlar genel olarak iki gruba ayrılırlar; internal ortopedik implantlar ve eksternal ortopedik implantlar. İnternal ortopedik implantlar, kemik plakları, kemik vidaları, kemik kabloları, kemik teller, intramedüller kemik çivileri vb. Ortopedik implantlar çoğunlukla kemik fiksasyonu ve eklem protezleri için kullanılmaktadır. Çok çeşitli internal ortopedik implantlar bulunmakla birlikte, tasarımları kemiklerin anatomik yapılarına, büyüklüklerine, kırık ve osteotomilerin konfigürasyonlarına uygun olarak yapılmaktadır. Artroplasti ortopedik implantları, eklem yüzeylerini değiştirme amacı ile eklem osteoartritlerinin tedavisinde kullanılan internal ortopedik implantlardır. Diz artroplasti ve kalça artroplasti ürünleri genel olarak en fazla kullanılan artroplasti ürünleridir. Diğer artroplasti (eklem değiştirme) ürünleri, parmak eklem protezi, dirsek eklem protezi, ayak bileği eklem protezi, el bileği eklem protezi ürünleri ve radial başı eklem ptotezleridir. Aşağıdaki şekilde ortopedik uygulamalarda çok yaygın kullanılan farklı tasarımlara ve farklı yüzey özelliklerine sahip çeşitli kalça implantı parçaları görülmektedir [5].



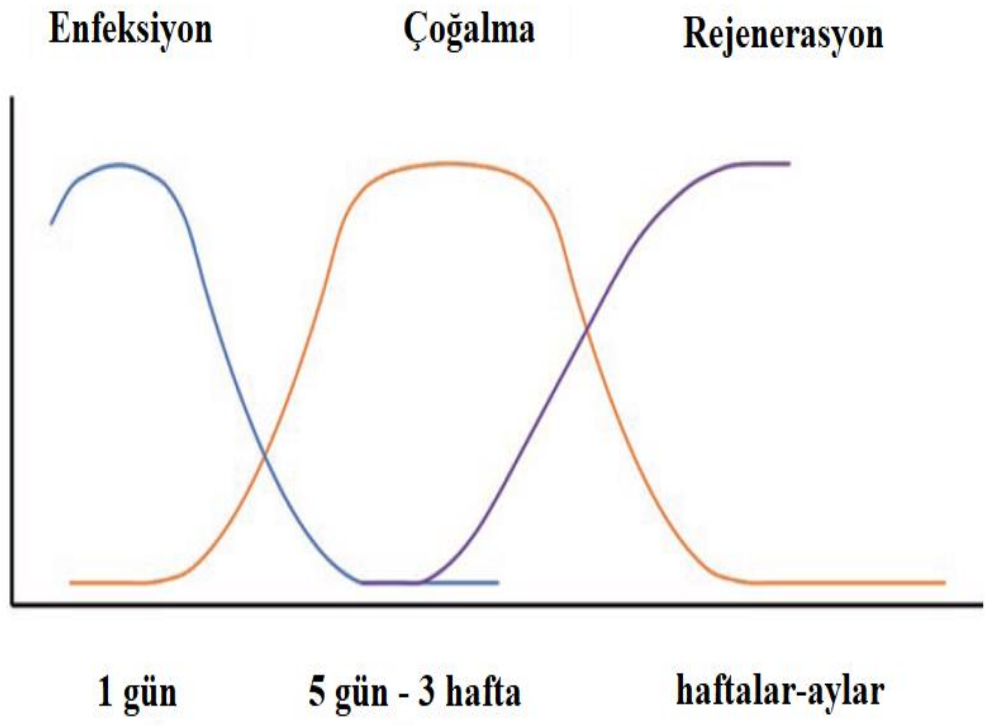
Şekil 2.2: Çeşitli kalça implantı parçaları [5]

İnflamasyon (iltihap), tahriş, yaralanma veya infeksiyona karşı vücudun tepkisi anlamına gelen tıbbi terimdir. Bulaşıcı bir organizmaya (bakteriler veya virüsler gibi), antijene (vücuttaki yabancı bir madde) veya doku yaralanmasına karşı vücudun normal koruyucu tepkisidir. İltihap (enflamasyon, yangı) vücudun bağışıklık sisteminin belli bir bölgede aktif olduğunun bir işaretidir. Aşağıdaki şekilde iltihaplanmanın zamana bağlı gelişimi ve ilerleyişi görülmektedir [9]. İnflamasyon (enflamasyon), canlı dokunun her türlü canlı, cansız yabancı etkene veya içsel/dışsal doku hasarına verdiği hücresel, sıvısal ve vasküler (damarsal) yanıttır. İnflamasyon normalde patolojik bir durum olmasına karşın, inflamatuar reaksiyon fizyolojik olarak vücudun gösterdiği bir tepkidir. Halk arasında iltihap tabiri yangı için kullanılmasına rağmen sık sık apseler için de iltihap denmesinden dolayı inflamasyon terimini kullanmak daha yerinde olacaktır [9].



Şekil 2.3. İltihaplanmanın zamana bağlı gelişimi [9]

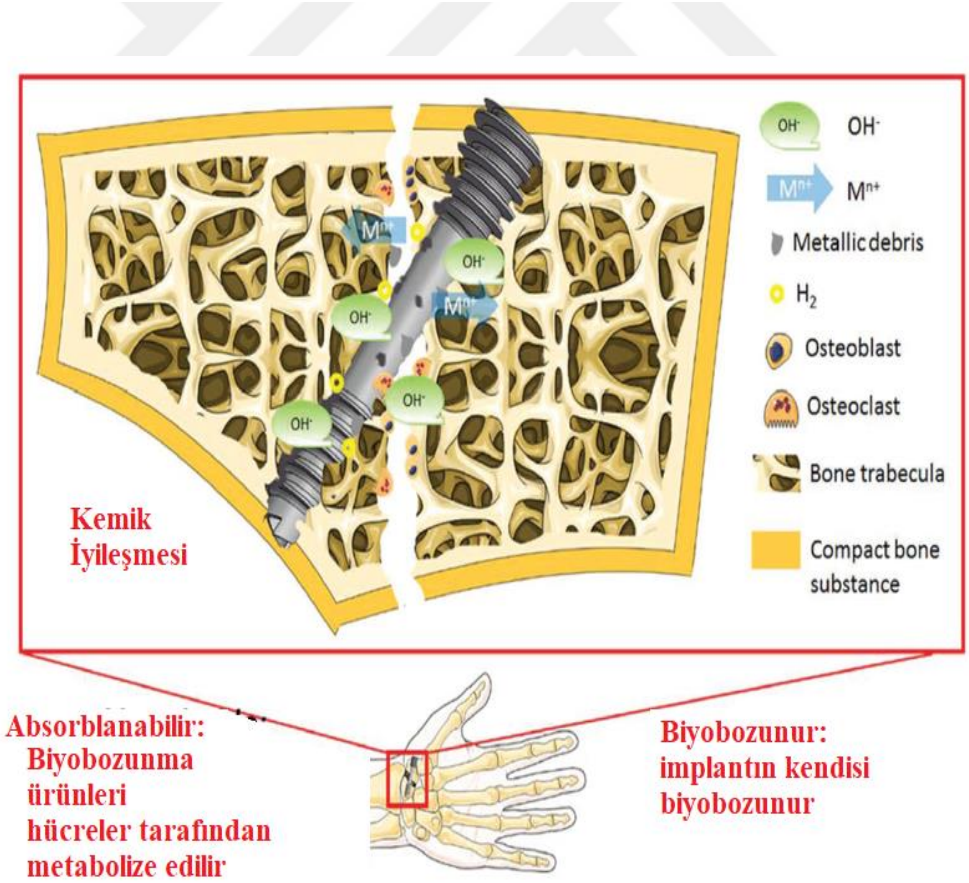
Çok hücreli canlının kopan vücut parçasının tekrar oluşmasına rejenerasyon denir. Birçok canlı, değişik nedenlerle zarar gören ya da kopan vücut parçalarını yenileme özelliğine sahiptir. Bu özelliğe rejenerasyon (yenilenme) denir. Canlının çekirdekten bölünerek iki canlı oluşturmasına ise çoğalma adını verilir. Aşağıdaki şekilde zamana bağlı biyolojik tamir prosesi (enfeksiyon, hücre çoğalması ve rejenerasyon adımları) görülmektedir [9]. Farklı dokuların ve organların rejenerasyon yetenekleri birbirinden farklı olduğu gibi canlının türüne göre de rejenerasyon yeteneği değişebilir. Farklı türlerdeki canlıların rejenerasyon yetenekleri basit yapılı canlılardan karmaşık yapılı canlılara doğru gittikçe azalır. İnsan gibi karmaşık yapılı canlılarda hücre bölünmesi sınırlı ve kontrollüdür. Vücudumuzdaki bazı dokular ve organlar, yaralanmaları ve hasarları kendi kendilerine tamamen onarabilirken bazıları bu yeteneğe sahip değildir. Hasar gören veya kaybedilen dokuların ve organların yeniden oluşmasına rejenerasyon yani yenilenme denir. İnsanlarda rejenerasyon yeteneğinin geliştirilmesi sayesinde felçli uzuvların işlevini tamamen yeniden kazanması ya da hasar görmüş iç organların yenilenmesi mümkün olabilir.



Şekil 2.4. Zamana bağlı biyolojik tamir prosesi [9]

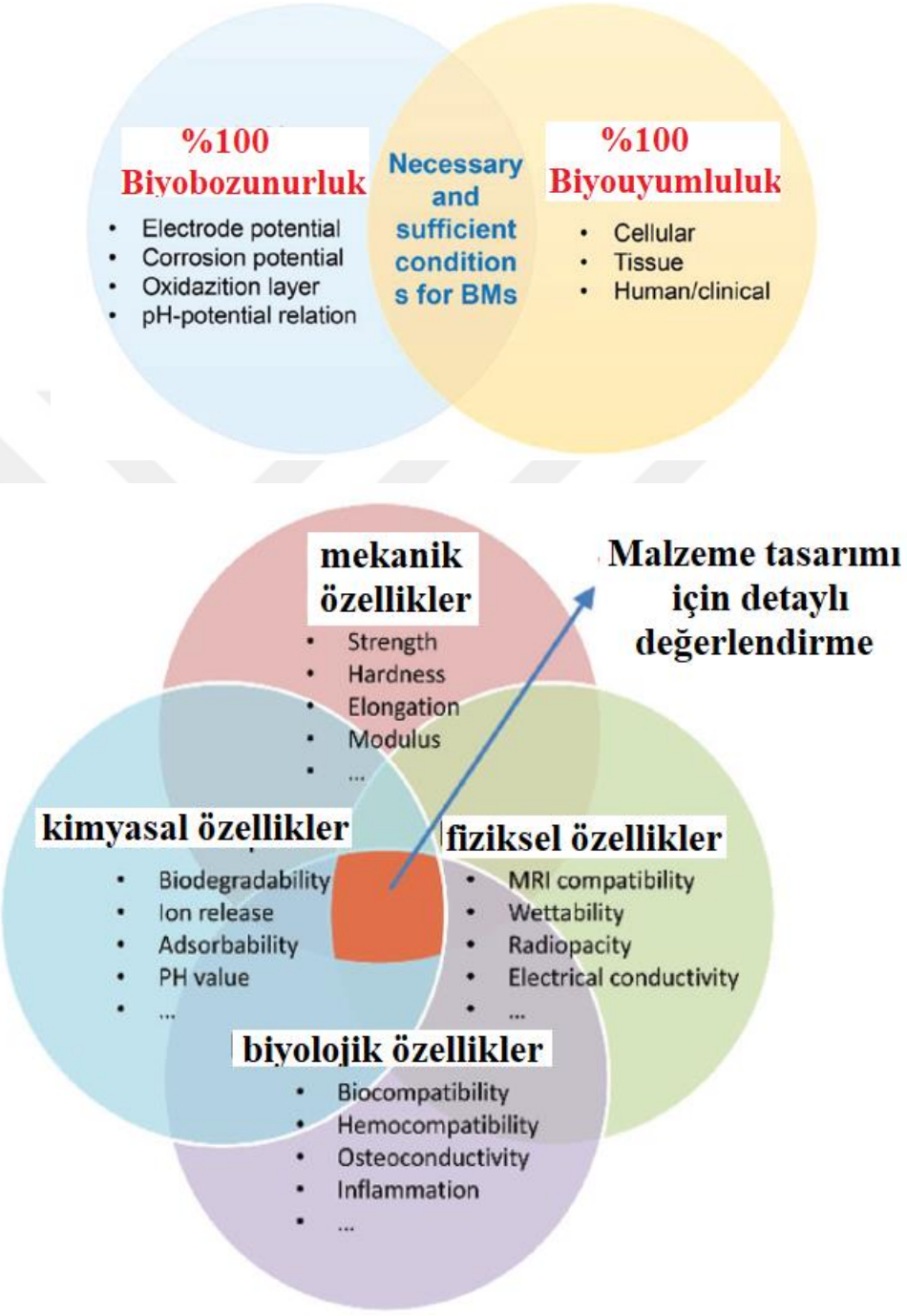
Kırık; kemikteki damarların, Haversian kanallarının, periosteum ve çevresindeki yumuşak dokunun hasarlandığı, kırık uçlarındaki kemik dokunun nekroze olduğu bir yaralanmadır. İyileşmesi birçok anatomik, biyomekanik, biyokimyasal faktörün etkileşimiyle gerçekleşir. Bu nedenle, kemik; birçok dokudan farklı olarak, hasarlı bölgenin biyokimyasal ve biyomekanik olarak tamamen yeniden şekillenmesiyle iyileşir.

Aşağıdaki şekilde temel biyomalzeme ve biyobozunurluk terimleri ve olayları şematik olarak açıklanmakta ve gösterilmektedir [11]. Genel olarak aşağıdaki şekilde kemik kırığının iyileşmesi özelinde açıklama yapılmaktadır. İmplantların vücutta bozunmasıyla implant malzemenin mekanik direnci azalmakta ve implantlara gelen yük, gerilim koruma etkisinden kaçınmak için kemiklere ve yumuşak dokulara aktarılmaktadır. Ayrıca biyobozunur implantların vücuttan alınmasına ihtiyaç duyulmaz. Çubuklar, plakalar, iğneler, vidalar, tırnaklar, dikiş iplikleri ve sabitleyiciler gibi biyobozunur implantların geliştirilmesi son yıllarda devam etmektedir.



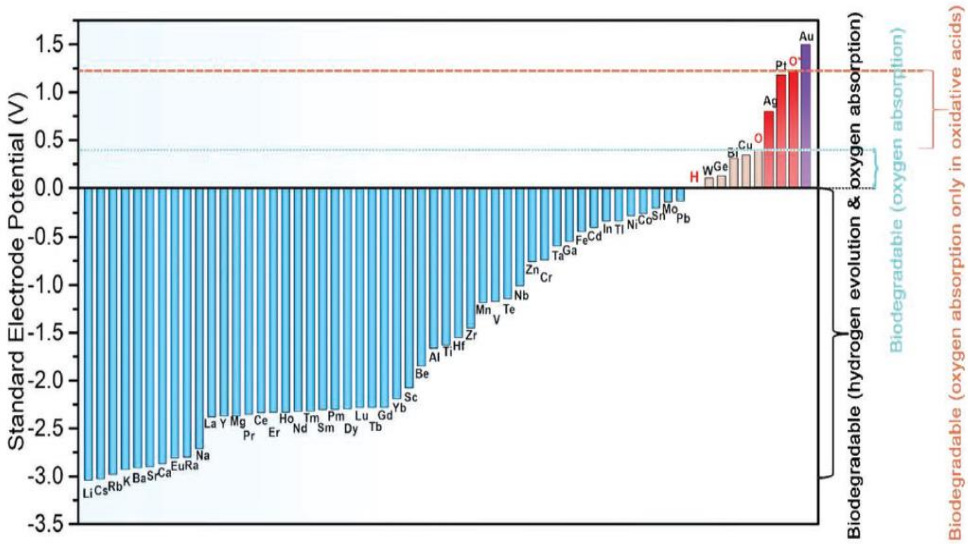
Şekil 2.5: Biyobozunurluk terimleri [11]

Aşağıdaki şekilde tasarım, malzeme seçimi ve üretim aşamalarında biyobozunur metallerde dikkate alınması gereken önemli parametreler görülmektedir [11].



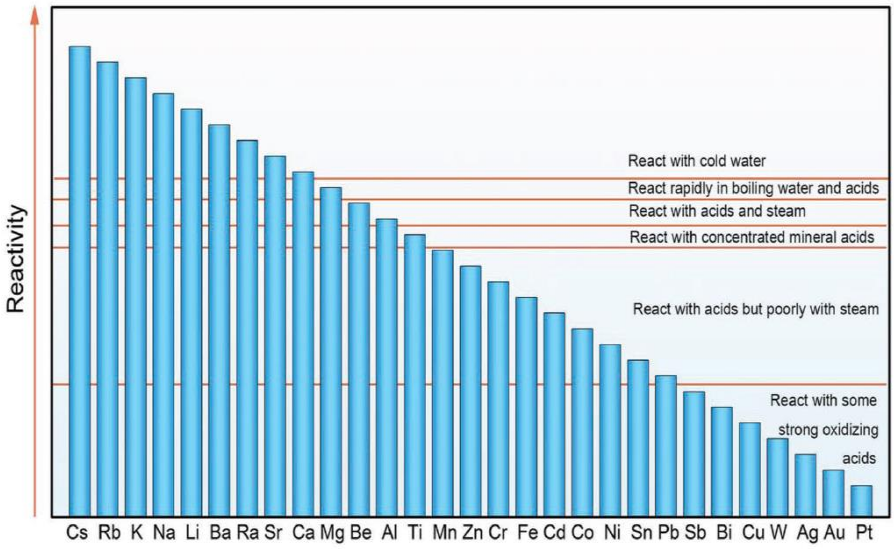
Şekil 2.6. Biyobozunur metallerde önemli parametreler [11]

Aşağıda görülen şekilde çeşitli metallerin standart elektrot potansiyelleri ve biyobozunma hızı (hidrojen çıkışı veya oksijen absorbsiyonu) ilişkisi görülmektedir [11]



Şekil 2.7. Metallerin standart elektrot potansiyelleri ve biyobozunma ilişkisi [11]

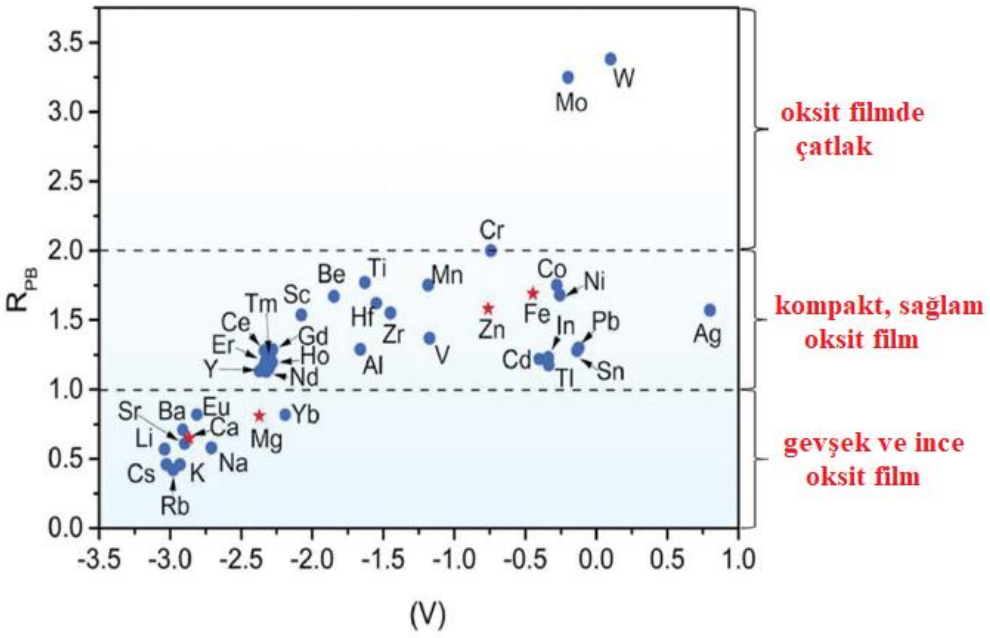
Aşağıda görülen tabloda çeşitli saf metallerin çeşitli sulu ortamlarda reaksiyon ilgileri görülmektedir [11].



Şekil 2.8. Metallerin çeşitli sulu ortamlarda reaksiyon ilgileri [11]

Bir metalin koruyucu bir oksit oluşturma eğilimi Pilling Bedworth oranı (R) olarak bilinen basit bir parametre ile belirlenebilir. Metaller oksijen ile reaksiyona girerek yüzeyde bir oksit tabakası oluştururlar. Bu reaksiyonda önemli olan, oksidasyonun hızı,tipi ve oksitlenmenin kolaylığıdır. Oksit tabakasının karakteristiğini belirlemek için Pilling-Bedworth eşitliğinden yararlanılır. Aşağıda görülen şekilde metallerin Pilling-Bedworth oranları ve elektrot potansiyelleri görülmektedir [11]. Genel olark Pilling-Bedworth oranlarına göre üç olasılık bulunmaktadır

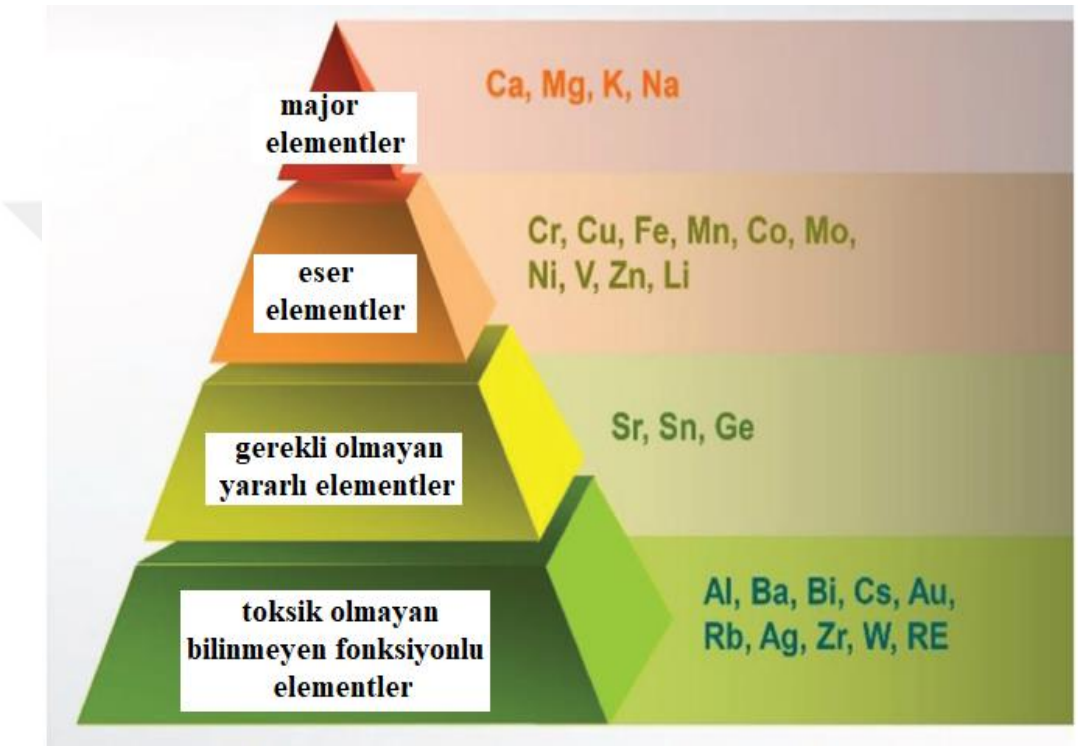
- Oksit filmde çatlak oluşumu: Pilling-Bedworth oranı (R_{PB}) en az 2.0.
- Basma gerilmeleri bulunan, gözeneksiz yoğun oksit film oluşumu: Pilling-Bedworth oranı (R_{PB}) 1.0-2.0 arası.
- Gevşek ve ince oksit film oluşumu: Pilling-Bedworth oranı (R_{PB}) en çok 1.0.



Şekil 2.9. Metallerin Pilling-Bedworth oranları ve elektrot potansiyelleri [11]

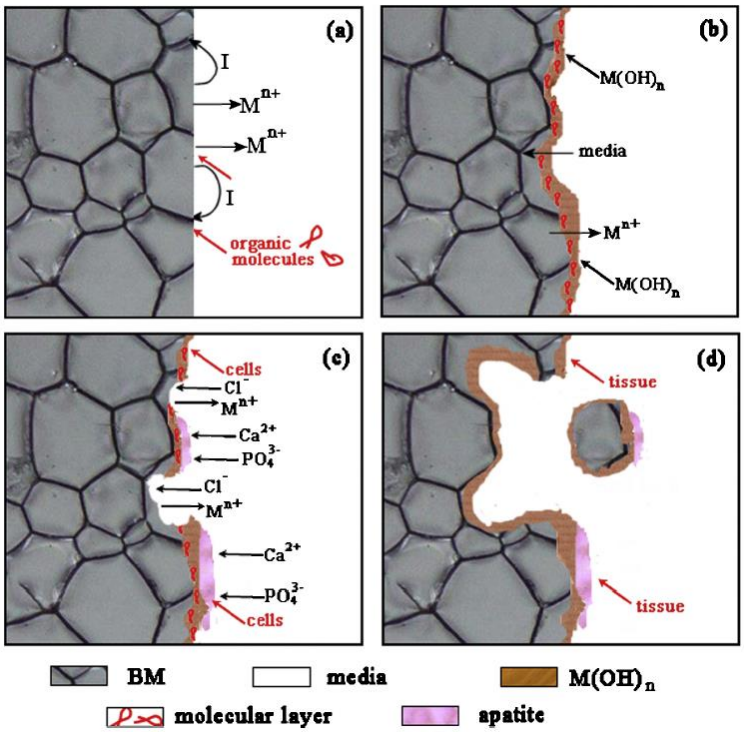
Aşağıda görülen şeklde metal elementlerinin insan vücudu içindeki davranışlarına göre genel sınıflandırılması görülmektedir.

- Temel elementler: Ca, Na, K, Mg.
- İz elementler: Cr, V, Fe, Cu, Mn, Co, Mo, Ni, Zn, Li
- Gerekli olmayan ama yararlı elementler: Sn, Sr, Ge
- Toksik olmayan fakat fonksiyonları bilinmeyen elementler: Al, Bi, RE, Au, Ag, Zr,



Şekil 2.10. Metal elementlerinin vücut içinde davranışlarına göre sınıflandırılması [11]

Aşağıda görülen şekilde biyomedikal implant (BM) ile vucut sıvısı (media) arasındaki arayüzeyde biyobozunma (biyokorozyon) olayları (reaksiyon adımları) ve apatit/metal hidroksit oluşumu şematik olarak gösterilmektedir [17].



Şekil 2.11: İmplant-vucut sıvısı arasında biyobozunma (biyokorozyon) [17]

Biyobozunma (biyoabsorpsiyon) işlemi, bir biyomalzeme insan vücut sıvıları içinde korozyona uğraması ve parçalanmasıdır. Canlı vücuduna yerleştirilen biyomalzemeler biyolojik ve fizyolojik sıvılarla temas halindedir. Vücut sıvısında bulunan su, çözünmüş oksijen, proteinler ve çeşitli iyonlar implantların elektrokimyasal olarak bozunumuna yol açar. Bu bozunumlar, polimerik malzemelerde degradasyon, seramik malzemelerde çözünme ve metalik malzemelerde korozyon ve kimyasal aşınma olarak karşımıza çıkar [6-7].

Vücut sıvıları, insan vücudunda bulunan sıvılardır. Yağsız sağlıklı yetişkin erkeklerde toplam vücut suyu, toplam vücut ağırlığının % 60'ı civarıdır; bu oran kadınlarda genellikle biraz daha azdır. Vücut ağırlığıyla ilişkili sıvının tam yüzdesi, vücut yağı yüzdesiyle ters orantılıdır. Örneğin, 70 kg olan yağsız bir erkeğin vücudunda 42 litre civarında (42-47 litre) su bulunur. Vücuttaki toplam su, hücre içi (intraselüler) sıvı (boşluk veya hacim de denir) ile hücre dışı (ekstraselüler) sıvı bölümü arasında ikiye-bir oranıyla bölünmüştür; yani 70 kilo bir insanda toplam suyun 28 litresi hücrelerin içinde ve 14 litresi hücrelerin dışında bulunur. Toplam vücut sıvısının 1/3'ünü (% 30) hücre dışı (ekstrasellüler) sıvılar oluşturur. Hücre dışı sıvılar sürekli hareket hâlindedir. Hareket kan dolaşımı ile sağlanır. Ekstrasellüler sıvıların en önemli elektrolitleri; sodyum, klor ve bikarbonattır. Hücre dışı bölüm (kompartman), hem hücrelerin hem de kan damarlarının dışında olan interstisyel sıvı hacmi ile kan damarlarının içinde olan damar içi (intravasküler) hacim (damarsal hacim ve kan plazması hacmi de denir) arasında üçe-bir oranıyla bölünmüştür; örneğin, interstisyel sıvı hacmi 12 litre civarındayken vasküler hacim 4 litre civarındadır.

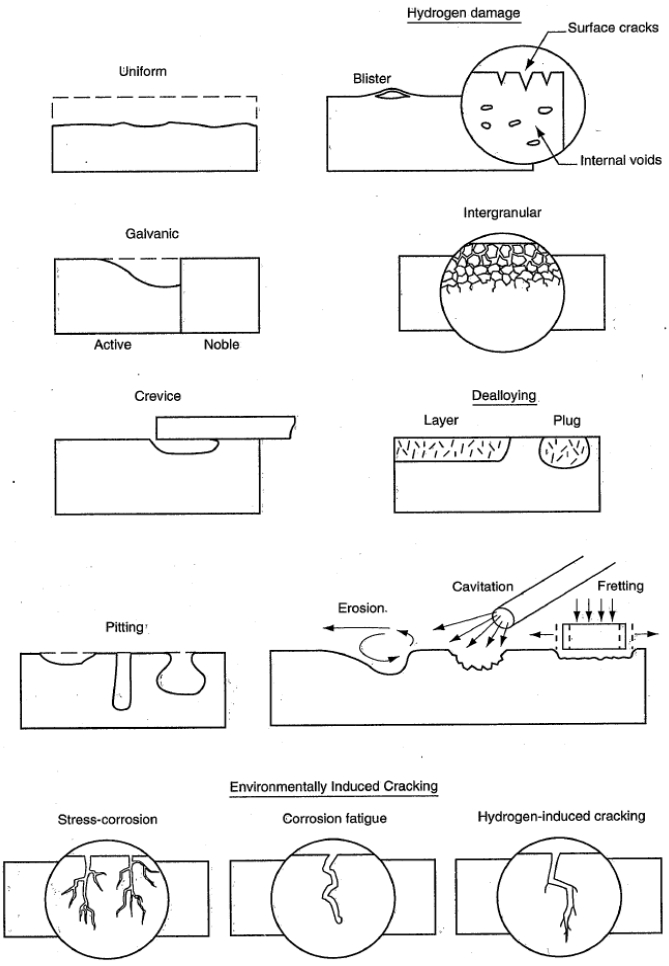
Genel olarak biyobozunur (biyoemilebilir) malzeme**,** çeşitli moleküller veya enzimlerin etkisiyle bozunan (çözünen veya emilen) malzemelerdir. Biyobozunur biyometaller özellikle ortopedide, kemik cerrahisinde ve dental uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Genel olarak implantın bozunmasıyla malzemenin mukavemeti düşmekte ve implantın taşıdığı yük, kemiklere iletilmektedir. Biyobozunur implantlar ikinci bir ameliyat ile vücuttan dışarı çıkarılmasına gerek kalmamaktadır. Aşağıda görülen tabloda vucütta buluna çeşitli iyonların hücre dışı ortamında ve kan plazması ortamındaki konsantrasyonları görülmektedir [4-10].

Tablo 2.1: Çeşitli iyonların hücredışında ve kan plazmasında konsantrasyonları [5]

Anyon, Katyon	Kan Plazması (mM)	Hücredışı Sıvı (mM)
Cl^-	96–111	112–120
HCO_3^-	16–31	25.3–29.7
HPO_4^{2-}	1–1.5	193–102
SO_4^{2-}	0.35–1	0.4
$H_2PO_4^-$	2	—
Na^+	131–155	141–15
Mg^{2+}	0.7–1.9	1.3
Ca^{2+}	1.9–3	1.4–1.55
K^+	35–5.6	3.5–4

2.2 KOROZYON

Korozyon, bir metal veya metal alaşımı ile çevresi arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu oluşan bozunmadır. Metallerin yüksek sıcaklıklarda ortamda bulunan oksijen, kükürt dioksit ve halojenlerle reaksiyona girerek oksitlenmesine kimyasal korozyon veya kuru ortam korozyonu denir. Atmosfer, toprak vb. sulu ortamlarda metal/çözelti ara yüzünde meydana gelen korozyon ise elektrokimyasal korozyondur. Korozyon, metali, çıkarıldığı minerallere benzer olan bileşiklere döndürür. Bu nedenle korozyon, tersine ekstraktif metalurji olarak adlandırılmıştır. Aşağıdaki şekilde metallerde görülen başlıca elektrokimaysal korozyon türleri şematik olarak görülmektedir. Genel olarak korozyon metalerin çevrelerininden elektrokimyasal reaksiyonlar ile olumsuz yönde etkilenmeleri olarak tanımlanabilir. Genel olarak korozyon türleri kuru (yüksek sıcaklık korozyonu veya oksidasyon) ve yaş korozyon (sulu ortam korozyonu) olarak iki ana gruba ayrılmaktadır.



Şekil 2.12: Korozyon türlerinin şematik gösterimi [14]

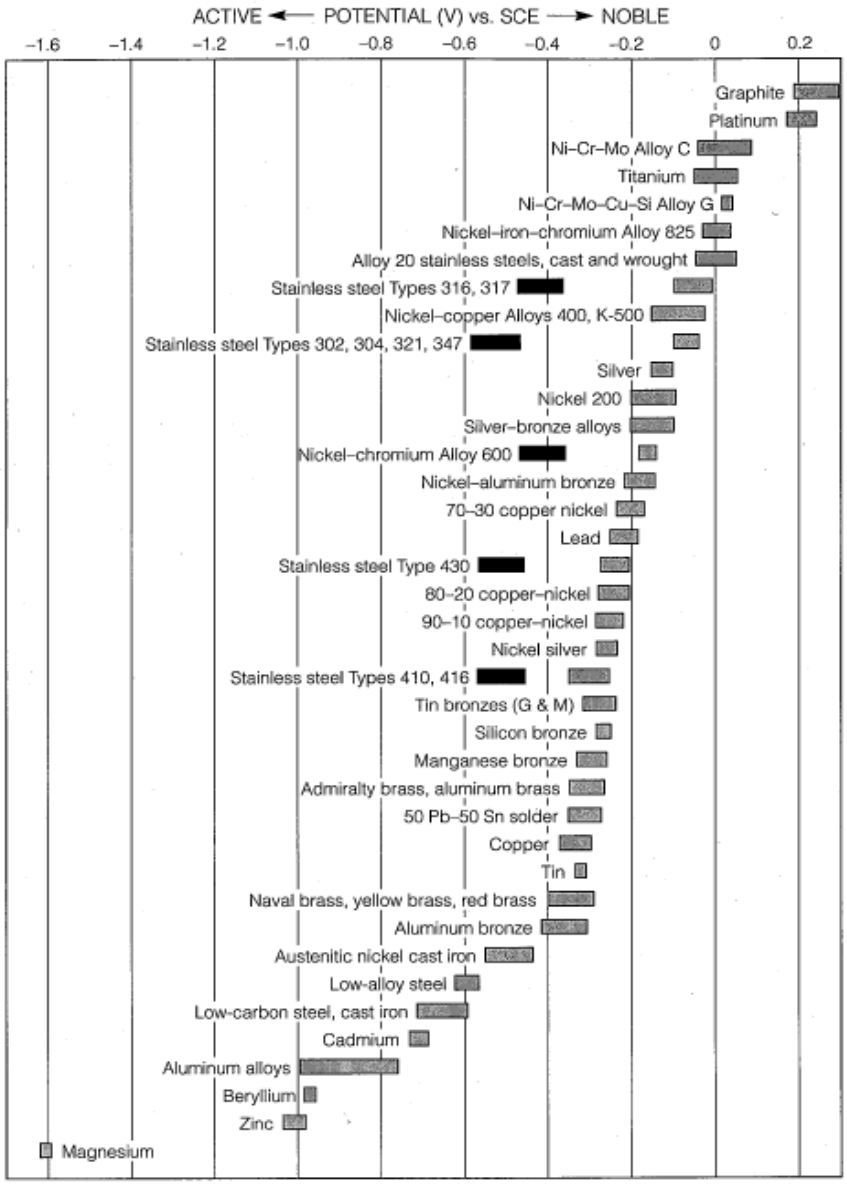
Aşağıdaki tabloda metal elementlerin standart elektrot potansiyel serisi görülmektedir. Tabloya bakıldığında en aktif metallerin sodyum (Na) ve potasyum (K) olduğu görülmektedir. Yine tabloya bakıldığında altın (Au) en soy metal olarak göze çarpmaktadır. Demir genel olarak grafiğin üst kısımlarında bulunmaktadır. Çinko genel olarak alt tafaflarda aktif metallerin içerisinde yer almaktadır.

Tablo 2.2: Standart eleketrot potansiyelleri (indirgeme) [14]

	Reaction	Standard Potential, e° (volts vs. SHE)
Noble	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+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
	$Na^+ + e^- = Na$	−2.71
Active	$K^+ + e^- = K$	−2.931

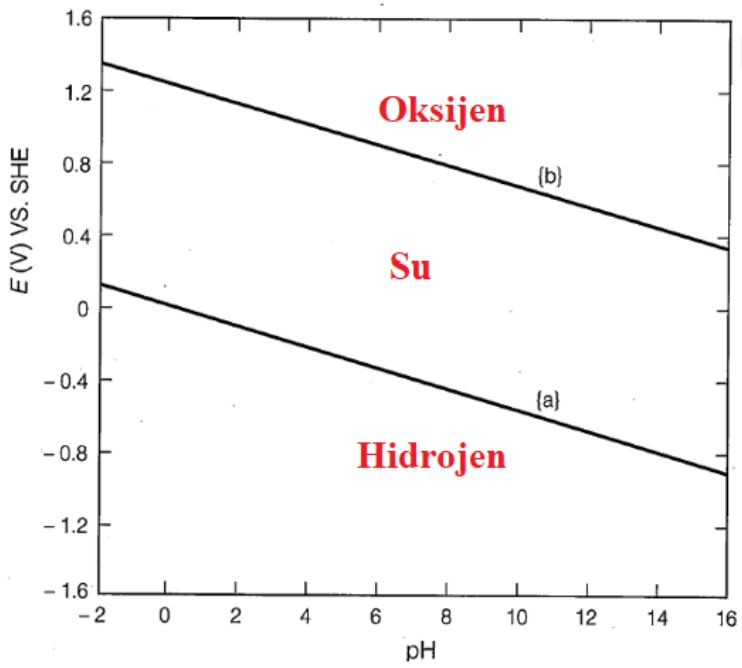
Aşağıdaki tabloda deniz suyu ortamında metallerin (saf element veya alaşım) korozyon davanışı (galvanik seri) görülmektedir. Tabloda görülen siyah kutular metallerin aktif davranış gösterdiğini vurgulamaktadır. Tabloya bakıldığında en aktif metalin magnezyum olduğu görülmektedir. Yine tabloya bakıldığında platin ve grafit en soy malzemeler olarak göze çarpmaktadır. Demir alaşımları genel olarak grafiğin üst kısımlarında bulunmaktadır. Çinko alaşımları genel olarak alt tafaflarda aktif metallerin içerisinde yer almaktadır.

Tablo 2.3: Deniz suyu ortamında galvanik seri [14]



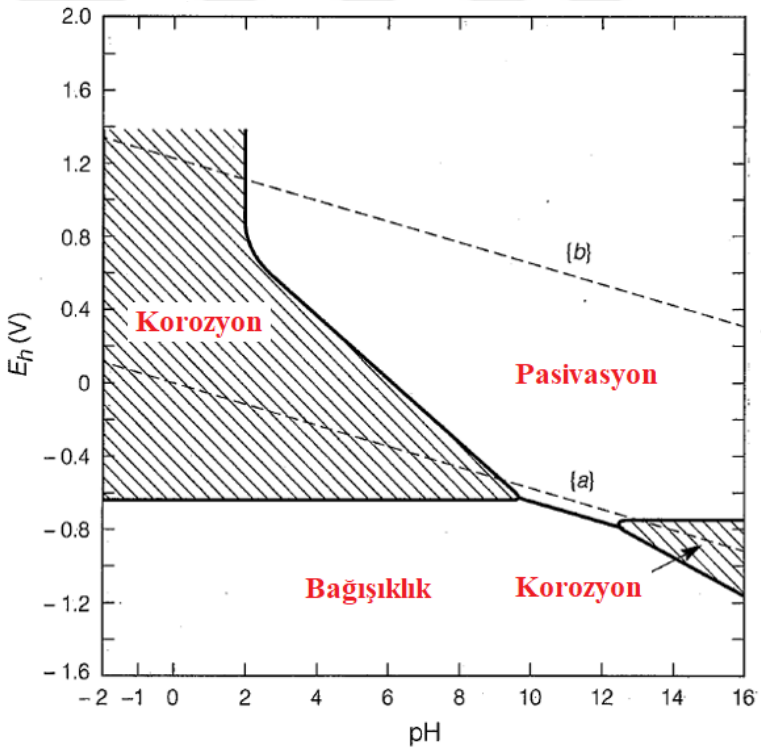
Pourbaix Diyagramları (pH-Potansiyel Diyagramları)

Aşağıdaki şekilde su ortamı için Pourbaix diyagramı (Potansiyel-pH diyagramı) görülmektedir. Diyagramda suyun kararlı olduğu şartlar (potansiyel ve pH) görülmektedir. Pourbaix diyagramı (Potansiyel-pH diyagramı) Nerst eşitliğinin çeşitli reaksiyonlar için temsil edildiği bir grafik olup metallerin korozyon davranışı (korozyona uğrama olasılığı) hakkında çok önemli bilgiler vermektedir. Pourbaix diyagramı (Potansiyel-pH diyagramı) belirli şartlarda (belirli pH ve potansiyel) bir reaksiyonun yönü hakkında bilgi vermektedir. Pourbaix diyagramı (Potansiyel-pH diyagramı) ayrıca korozyonun hangi şartlarda oluşacağı hangi şartlarda oluşmayacağı hakkında bilgi vermektedir. Pourbaix diyagramları; reaksiyonların kendiliğinden yönünü belirlemek, metalin kararlı olduğu ve korozyonun termodinamik olarak imkansız olduğu potansiyel/pH bölgelerini belirlemek, korozyonun doğasını ve bileşimini tahmin etmek için kullanılır. Potansiyel-pH diyagramları yalnızca denge termodinamik özelliklerini karakterize ettiğinden, reaksiyon hızlarını tahmin etmek için kullanılamazlar. Metaller üzerinde bariyer film oluşum koşullarını değerlendirebilirler ancak farklı ortamlarda metali korumadaki etkinliklerini belirleyemezler.



Şekil 2.13: Su için Pourbaix diyagramı [14]

Bir metalin sulu çözeltilerde çözünmesi ve ürünlerin stabilitesi; metalin doğasına, çözeltinin oksitleme gücüne ve çözeltinin pH değerine bağlıdır. Farklı metallerin kararlılığı, Marcel Pourbaix tarafından önerilen potansiyel-pH diyagramları kullanılarak belirlenmektedir. Bu diyagramlar Pourbaix Diyagramları olarak bilinmektedir. Diyagramlar, Nernst denklemine ve çeşitli metal bileşikleri için çözünürlük (aktivite) verilerine dayanan hesaplamalardan oluşturulmuştur. Bölgeler arasındaki sınır çizgileri Nernst Denklemi yardımı ile belirlenmektedir. Pourbaix diyagramları ile belirli bir elektrot potansiyeli ve pH'ta dengede bulunan metalin reaksiyon ürünleri belirlenmektedir. Diyagramı oluşturmanın tek koşulu, gerekli tüm reaksiyonların belirli bir pH'ta ve ilgilenilen bir potansiyelde olmasıdır. Metalin reaksiyona girerek karmaşık anyonlar veya oksitler oluşturduğu veya metalin korozyona karşı bağışık olduğu pH değerlerini ve potansiyel koşulları göstermektedir. Aşağıdaki şekilde demir metalinin su ortamı içerisinde Pourbaix diyagramı görülmektedir. Diyagramda demirin kararlı olduğu, pasifleştiği ve korozyona uğrayacağı şartlar (pH ve potansiyel) görülmektedir.



Şekil 2.14: Demir elementinin Pourbaix diyagramı [14]

2.3 LİTERATÜRÜN DURUMU

Yang ve diğerleri [4], fareler üzerinde biyobozunur çinko alaşımı implant (coroner stent) test etmişlerdir. Çinko esaslı biyobozunur stentler mekanik bütünlüğünü 24 hafta boyunca korumuştur. Çinko esaslı biyobozunur stentler 52 hafta sonunda % 40 oranında biyobozunmaya uğramıştır. Herhangi bir iltihaplanma veya istenmeyen durum ile karşılaşılmadığı ifade edilmiştir.

Vojtech ve diğerleri [6] biyomedikal uygulamalar için çinko-magnezyum esaslı % 3 Mg içeren biyobozunur numuneler üretmişler ve incelemişlerdir. Üretilen alaşımların elektrokimyasal korozyon hızlarının bu alanda kullanılan magnezyum alaşımlarından çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Zhao ve diğerleri [7] biyomedikal uygulamalar için çinko-linyum esaslı biyobozunur tel şeklinde numuneler üretmişler ve incelemişlerdir. Üretilen numuneleri fare aort damarına implante etmişler ve incelemişlerdir.

Bowen ve diğerleri [15] biyomedikal uygulamalar için çinko esaslı biyobozunur numuneler üretmişler ve incelemişlerdir. Numuneleri fareler üzerinde denemişler ve alaşımların biyouyumlu olduklarını tespit etmişlerdir. Alaşımların elektrokimyasal korozyon hızlarının bu alanda kullanılan magnezyum alaşımlarından çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Drelich ve diğerleri [16] biyomedikal uygulamalar için çeşitli çinko esaslı tel şeklinde biyobozunur numuneler üretmişler ve incelemişlerdir. Ürettikleri numuneleri fareler üzerinde denemişler ve alaşımların biyouyumlu olduklarını tespit etmişlerdir. Üretilen numunelerin atar damar içerisinde elektrokimyasal korozyon açısından 2 yıl boyunca kararlı hallerini koruduklarını tespit etmişlerdir. Zn esalsı stentlerin 12-24 ay arasında biyobozunmaya uğrayacağı sonucuna varmışlardır. Açık gözenekli bir yapının toz metalurjisi yöntemi ile elde edilebileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca toz metalurjisi yönteminin tekrarlanabilirliğinin geleneksel döküm yöntemine göre daha üstün olduğunu ifade etmişlerdir.

Sadighikia ve diğerleri [18] yüksek oranda ve bağlantılı (açık) gözenekli Zn köpükleri toz metalurjisi esaslı boşluk yapıcı yöntemi ile üretmişlerdir. Boşluk yapıcı malzeme olarak karbamit kullanmışlardır.

Azizi ve diğerleri [19] biyomedikal uygulamalar için yoğun ve gözenekli Zn-Al-Cu alaşımı numuneleri geleneksel toz metalurjisi yöntemi ile üretmişler ve karakterize etmişlerdir.

Berent ve diğerleri [20] biyomedikal uygulamalar için Zn-Al-Si alaşımı numuneleri döküm yöntemi ile üretmişler ve karakterize etmişlerdir. Genel olarak ötektik bileşimdeki Zn-Al bileşimini çalışmışlardır. Si ilavesinin mekanik özellikleri geliştirdiğini ve tane büyümesini durdurduğunu tespit etmişlerdir.

Kafri ve diğerleri [21] biyomedikal uygulamalar için biyobozunur metal olarak Zn-Fe alaşımı numuneleri döküm yöntemi ile üretmişler ve karakterize etmişlerdir. Zn alaşımına Fe ilavesi katodik alaşım elementi amacıyla ilave edilmiştir. Fe ilavesi biyobozunma hızını oluşan ikincil parçacıkların/fazların neden olduğu mikrogalvanik etki ile kontrol ettiği ifade edilmiştir.

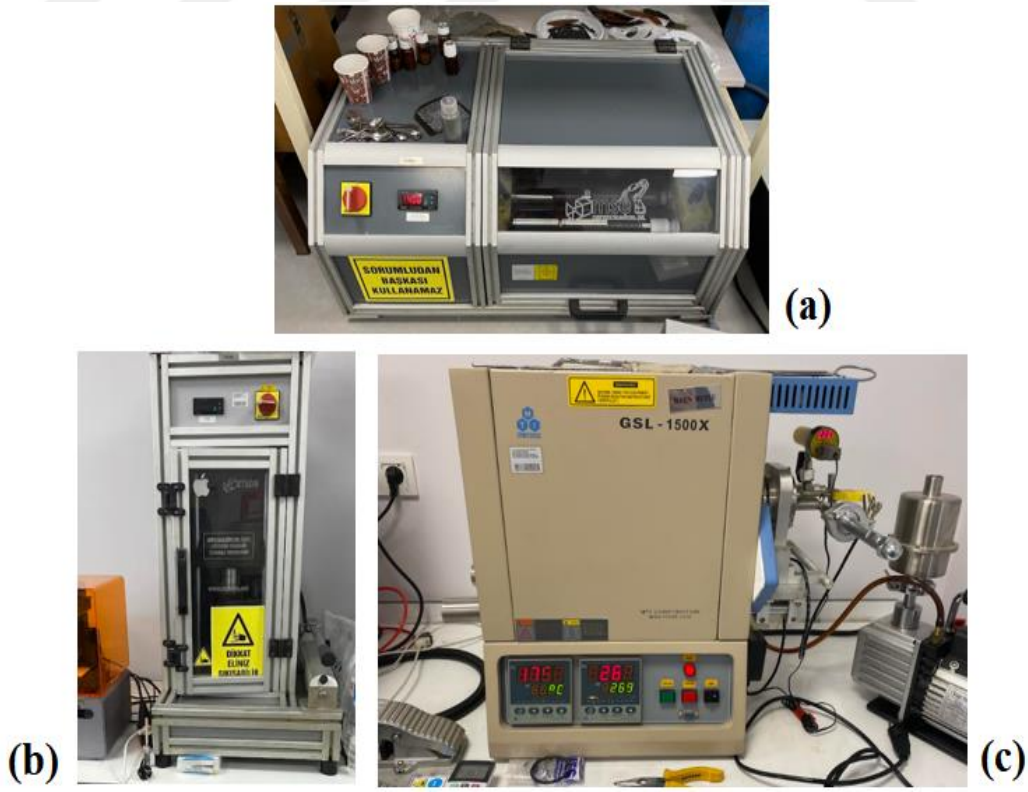
Schinhammer ve diğerleri [22], çalışmasının amacı hem saf demire kıyasla gelişmiş bir bozunma oranı hem de uygun mukavemet ve süneklik açısından geçici implant uygulamaları için uygun bir performans sunan yeni biyolojik olarak parçalanabilir Fe bazlı alaşımların geliştirilmesi için bir tasarım stratejisini açıklamaktır. Manganez ve paladyumun bu tasarım stratejisi için uygun alaşım ilaveleri olduğu gösterilmiştir. Mn standart elektrot potansiyelini düşürürken, Pd katodik bölgeler olarak işlev gören asil (Fe,Mn)Pd intermetalikleri oluşturur. Yeni geliştirilen Fe-Mn-Pd alaşımları, saf demir için gözlemlenenden daha düşük bozunma direncini ortaya koymuştur. Ek olarak, mekanik performansın sadece alaşım elementlerinin seçimi ile değil, aynı zamanda ısıl işlem prosedürleri ile de ayarlanabilir olduğu gösterilmiştir; süneklik seviyelerinde >%10'da yüksek mukavemet değerleri >1400 MPa elde edilmiştir.

Čapek ve diğerleri [23] yaptıkları çalışmada, boşluk tutucu malzeme olarak amonyum bikarbonat kullanarak toz metalurjisi ile hacimce %32-82 gözenekli demir alaşımı hazırlamışlardır. İlk toz boyutunun ve sıkıştırma basıncının numune mikroyapısı, kontaminasyon ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. ortopedik uygulamalar için uygun görünen oldukça gözenekli demir elde etmek için ince başlangıç demir tozu kullanımının gerekli olduğunu iddia etmişlerdir.

3. YÖNTEM

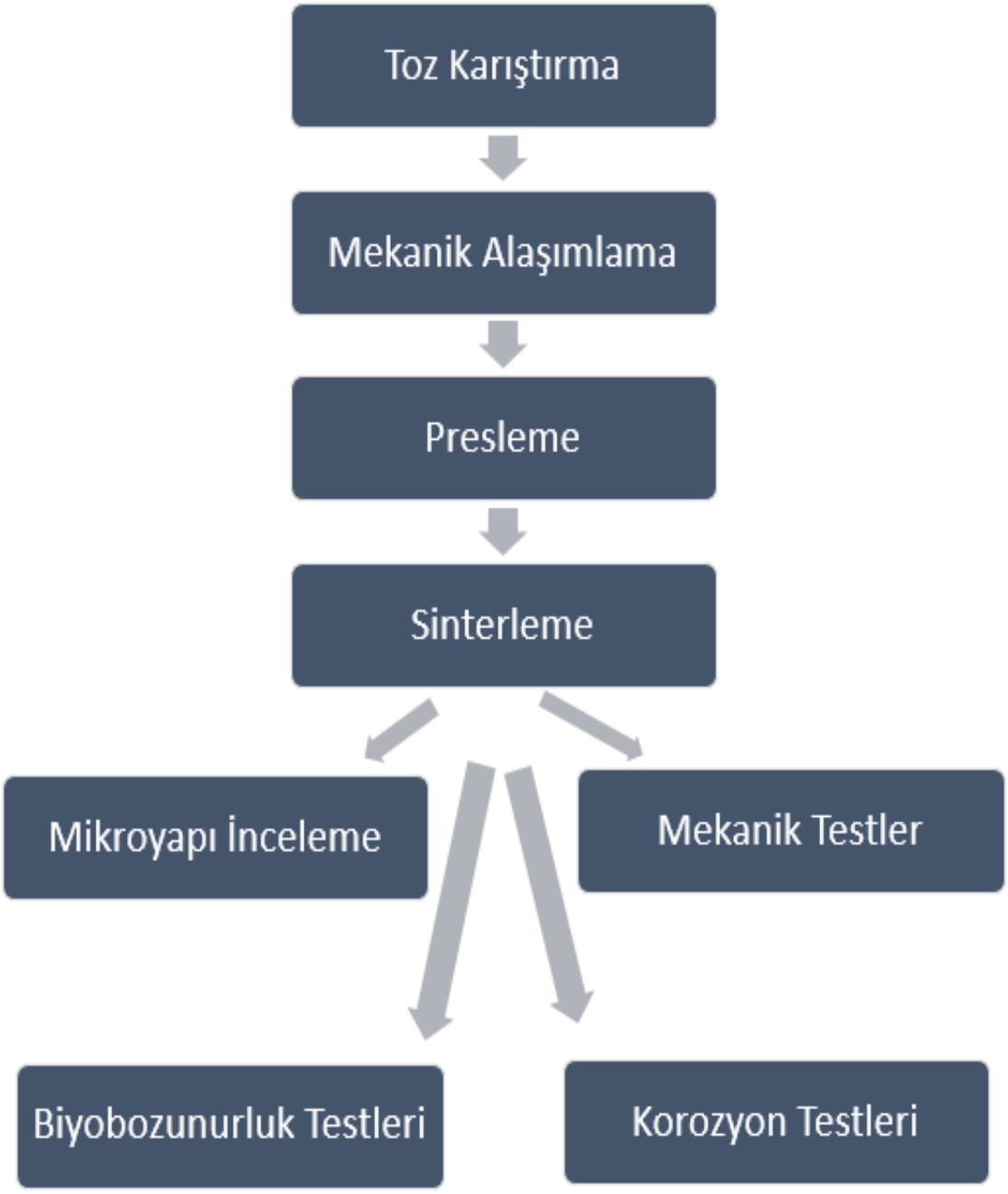
3.1 NUMUNE ÜRETİMİ

Bu tez çalışması kapsamında demir esaslı biyobozunur ve ferromanyetik olmayan alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile üreilmiştir. Numune üretiminde başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta (%99.9), ince (30-40 μm) ve karmaşık şekilli morfolojiye sahip elemental metal tozları kullanılmıştır. Toz metalurjisi yöntemi toz karıştırma, presleme ve sinterleme adımlarından oluşan bir yöntem olup geniş bir çözünürlük aralığında faz diyagramlarına bağlı kalınmadan çalışılabilmesi ve erime olmaması gibi çok önemli avantajları barındırmaktadır. Mekanik alaşımlama ile bilyeli değirmende 3 mm zirkonya bilyeler kullanılarak hazırlanan alaşım tozları 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneer üretilmiş ve ardından ham numuneler 1200 °C sıcaklıkta vakum ortamında 60 dakika süre ile sinterlenmiştir:



Şekil 3.1: a) Mekanik alaşımlama cihazı, b) pres, c) sinterleme fırını

Şekil 3.2'de gerçekleştirilen deneysel çalışmaların (üretim ve kararkterizasyon) akış şeması görülmektedir.



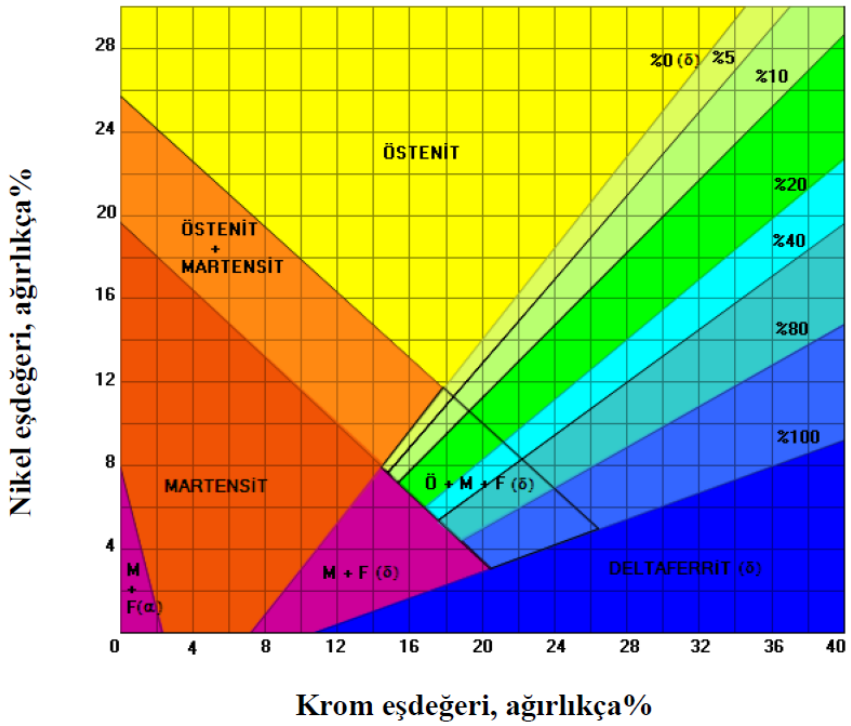
Şekil 3.2: Deneysel çalışmanın akış şeması

Paslanmaz çelik türleri açısından temel teşkil eden Schaeffler diyagramı genel olarak paslanmaz çelik ve demir alaşımlarında aşağıda verilen $Ni_{eşdeğeri}$ ve $Cr_{eşdeğer}$ değerleri hesaplanmak süretiyle alaşımın mikroyapısında oluşma olasılığı olan fazları (östenit, ferrit, delta ferrit, duplex, martenzit) tahmin etmek için yararlanılan önemli bir grafiktir.

$$\mathbf{Cr_{eşdeğeri}}=(\%Cr)+2.0(\%Si)+1.5(\%Mo)+5.0(\%V)+5.5(\%Al)+1.7(\%Nb)+1.5(\%Ti) \quad (3.1)$$

$$\mathbf{Ni_{eşdeğeri}}=(\%Ni)+1.0(\%Co)+0.5(\%Mn)+0.3(\%Cu)+25(\%N)+30(\%C) \quad (3.2)$$

Genel olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılacak metalik implantların MR uyumlu olması istendiğinden dolayı ferromanyetik özellik taşımayan östenit fazı olması gerekmektedir. Bu tez kapsamında, tamamen östenit fazı sağlamak için $Ni_{eşdeğeri}$ % 16-22 ve $Cr_{eşdeğer}$ % 10-12 değerleri elde edilecek bir alaşım kompozisyonu üretilmiştir.



Şekil 3.3: Schaeffler diyagramı [24]

Yüksek alaşımlı çeliklerin birbirleriyle ve hatta alaşımsız çeliklerle olan kaynak bağlantılarında çatlaksız kaynak dikişlerinin sağlanmasında 1949 yılında yayınından bu yana Schaeffler Diyagramı kullanılmaktadır. Schaeffler diyagramı faz bölgeleri ve izoferrit çizgilerinden oluşmaktadır

Demir alaşımlarına ilave edilen alaşım elementlerinin eklenme amaçları;

- Çinko: Biyobozunurluk hızını arttırmak amacıyla eklenmiştir.
- Magnezyum: Biyobozunurluk hızını arttırmak amacıyla eklenmiştir.
- Karbon: $Ni_{eşdeğeri}$ değerini arttırık ferromanyetiklik özelliğini azaltmak amacıyla ilave edilmiştir.
- Kobalt: Sinterleme sırasında sıvı faz oluşturarak sinterleme işlemini geliştirmek ve mekanik özellikleri arttırmak amacıyla ilave edilmiştir.
- Bakır: Sinterleme sırasında sıvı faz oluşturarak sinterleme işlemini geliştirmek ve antibakteriyel özellikler sağlamak amacıyla ilave edilmiştir.
- Mangan: Planlanan $Ni_{eşdeğeri}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir
- Silisyum: Planlanan $Cr_{eşdeğer}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir
- Nikel: Planlanan $Ni_{eşdeğeri}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir
- Krom: Planlanan $Cr_{eşdeğer}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir

Alağıdaki tabloda çalışma kapsamında mekanik alaşımlama-toz metalürjisi yöntemi ile üretilen demir esaslı alaşımların kimyasal kompozisyonları görülmektedir.

Tabl0 3.1: Üretilen alaşımların kimyasal bileşimleri

Alloy	Fe	Mn	Si	Ni	Cr	Mg	Zn	C	Co	Cu
Fe-Cr-Ni	76			12	12					
Fe-Cr-Ni-Co	72			12	12				4	
Fe-Cr-Ni-Mg	72			12	12	4				
Fe-Mn-Si	70	15	15							
Fe-Mn-Si-Cu	70	13	13							4
Fe-Mn-Si-Cu	70	12	12							6
Fe-Mn-Si-Mg	70	11	11			8				
Fe-Mn-Si-Mg-C	70	11	10			8		0.5		1
Fe-Mn-Si-Zn-C	70	11	10				8	0.5		1
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	70	11	10			4	4	0.5		1

3.2 KARAKTERİZASYON

Mikroyapı İncelemesi ve Mekanik Testler

Tez kapsamında üretilen demir esaslı alaşımların mikroyapıları optik mikroskop (Olympus) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile incelenmiştir. Numunelerin ham ve sinterlenme sonrası yoğunlukları geometrik yöntem ile belirlenmiştir.

Numunelerin mekanik özellikleri (elastisite modülü) tahribatlı basma testi (Devotrans, Türkiye) ve tahribatsız ultrasonic test (General Electric, USM Go) ile incelenmiştir. Ultrasonik test darbe-yankı yöntemi ile normal prob kullanarak 4 MHz frekansta gerçekleştirilmiştir.

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



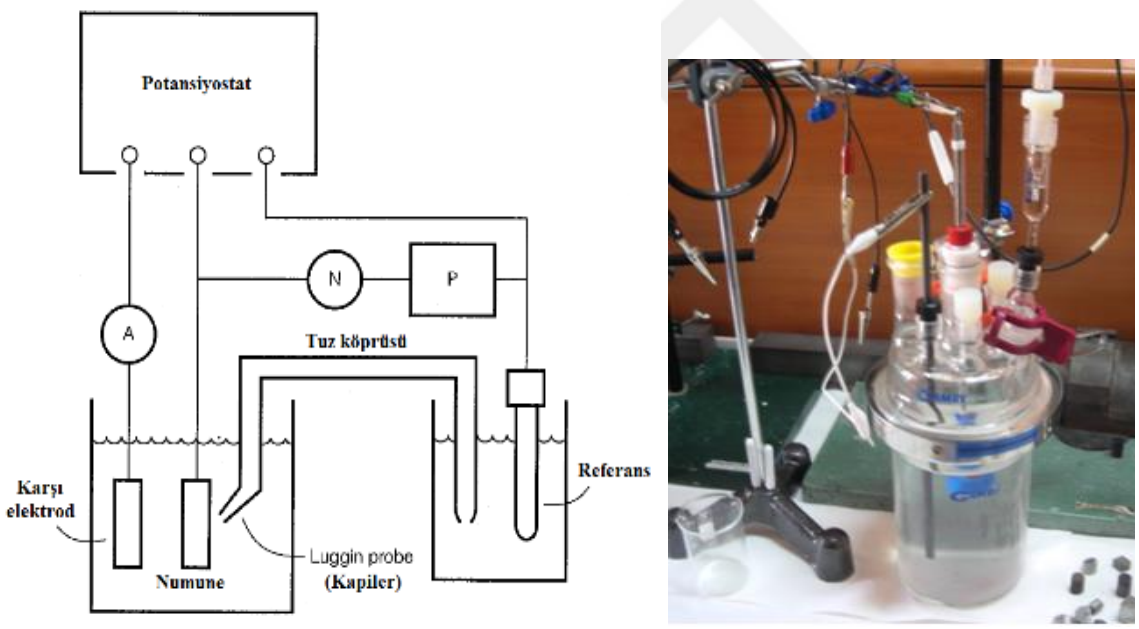
Şekil 3.4: a) Sertlik cihazı, b) basma cihazı, c) aşınma cihazı

Biyobozunurluk Testleri

Tez kapsamında üretilen demir alaşımlarının biyobozunurluk davranışı yapay vücut sıvısı ortamında statik daldırma testleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, demir alaşımı numuneler öncelikle tartılmış ardından taze üretilen yapay vücut sıvısı içerisine daldırılarak belirlenen süre bekletilmiştir. Çözeltiye geçen demir iyon miktarı ICP-MS (Thermo Scientific) analizi ile testip edilmiştir. Demir alaşımı numunelerde meydana gelen ağırlık değişimi numunelerin tartılması ile belirlenmiştir.

Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Tez kapsamında üretilen demir alaşımlarının biyobozunurluğun ölçüsü olarak değerlendirilebilecek elektrokimyasal korozyon testleri yapay vücut sıvısı ortamında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yapay vücut sıvısının pH değeri 6.6 olarak ölçülmüştür. Elektrokimyasal korozyon testleri 1litre hacimli korozyon hücresinde potansiyostat (Interface 1000, Gamry) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Referans elektrod olarak standart kalomel elektrot (SCE), karşı elektrot olarak ise yüksek yoğunluklu grafit elektrot kullanılmıştır. Numune ise çalışma elektrodu olarak hücreye bağlanmıştır. Tüm testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Testler bilgisayar yazılımı ile elde edilmiş ve analiz edilmiştir (Gamry Framework, Gamry Analyst). Aşağıdaki şekilde elektrokimyasal test düzeneğinin şematik resmi (sol) ve kullanılan korozyon test düzeneğinin fotoğrafı görülmektedir (sağ).

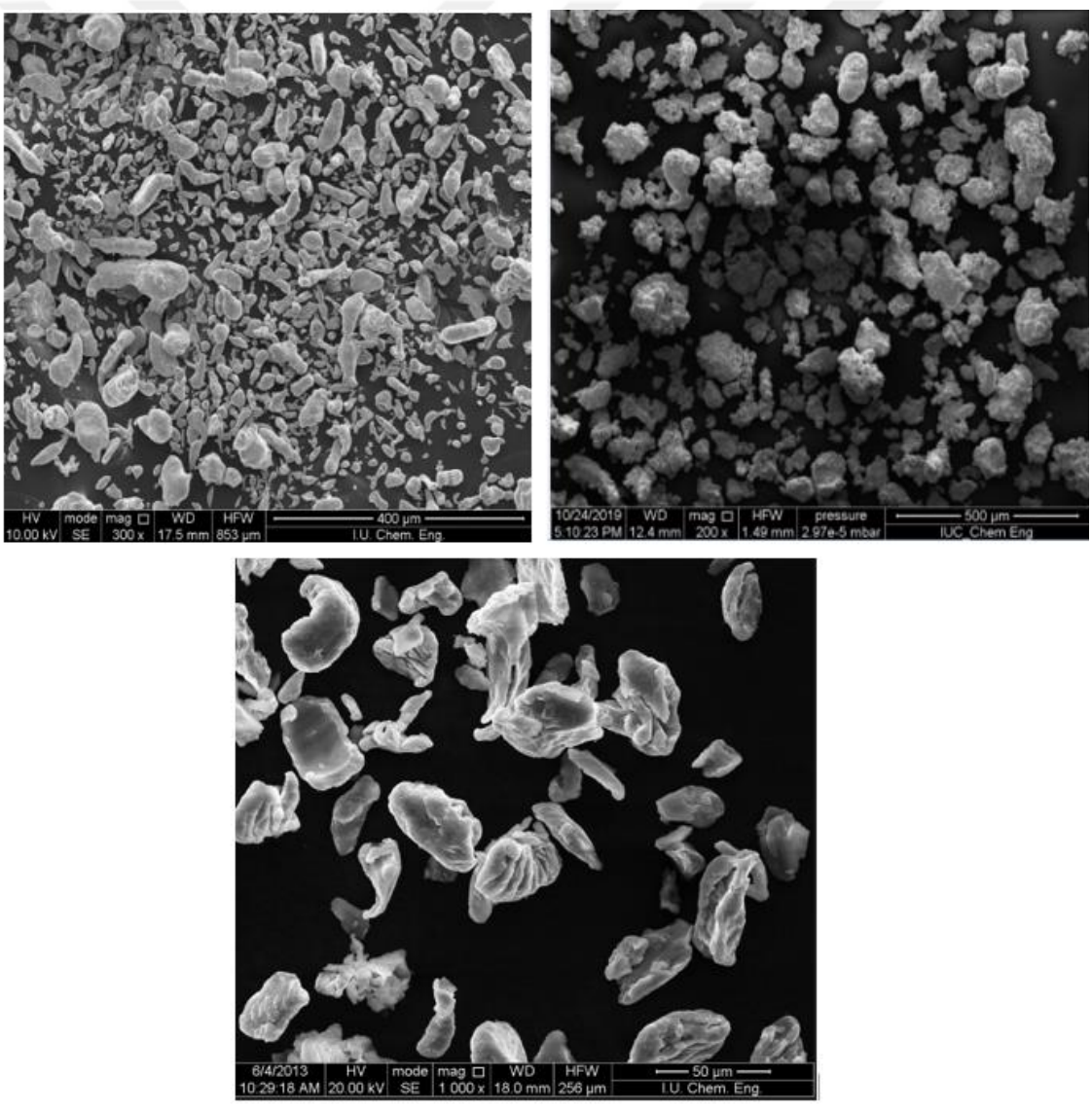


Şekil 3.5: Elektrokimyasal korozyon testi çalışma prensibi ve korozyon hücresi

4. BULGULAR

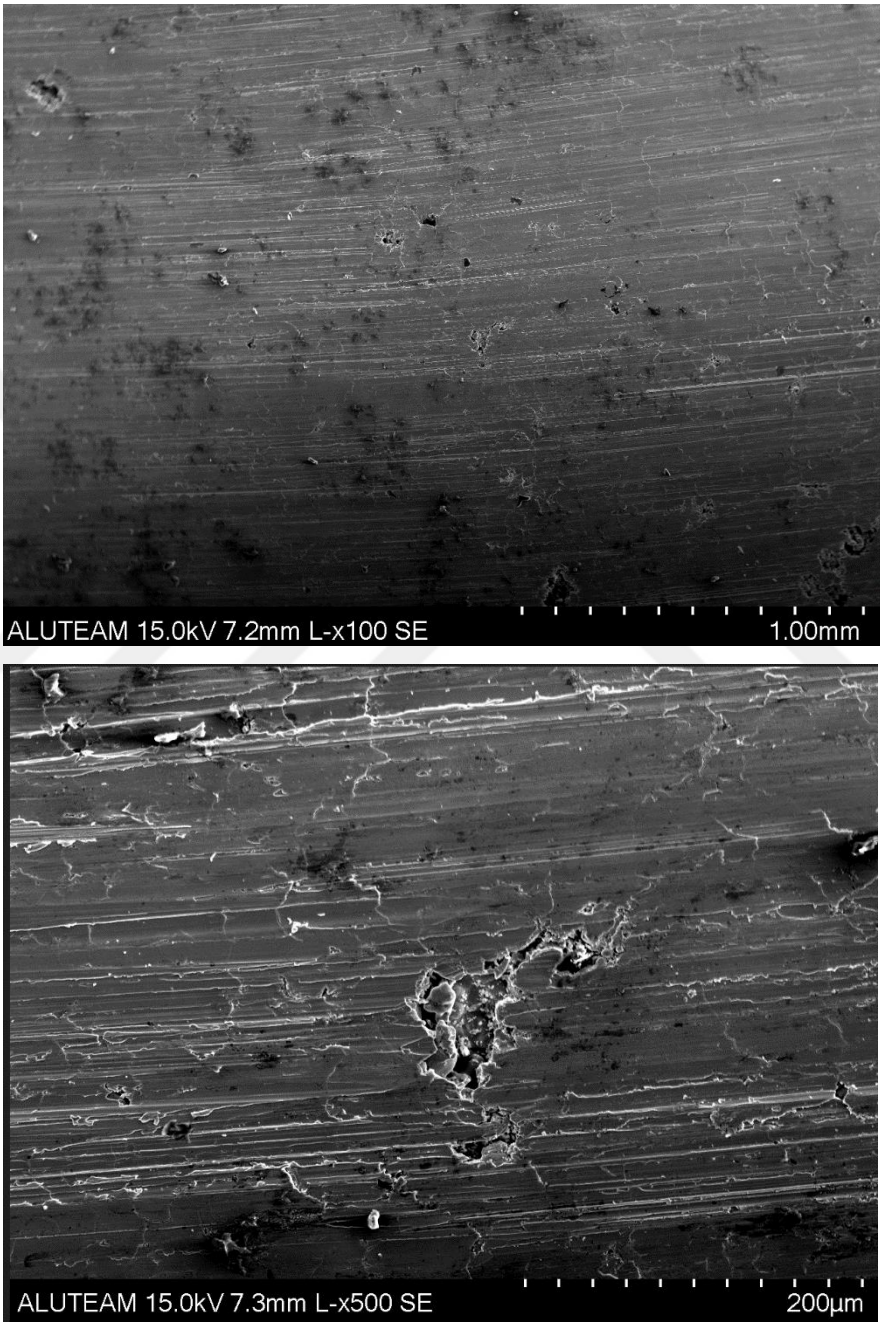
Mikroyapı

Şekil 4.1'de Fe esaslı alaşımların üretiminde hammadde olarak kullanılan başlangıç malzemelerinin (metal tozları) taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları görülmektedir. Görüldüğü gibi kullanılan tozlar ağırlıklı olarak karmaşık şekillidir ve homojen boyut aralığındadır.



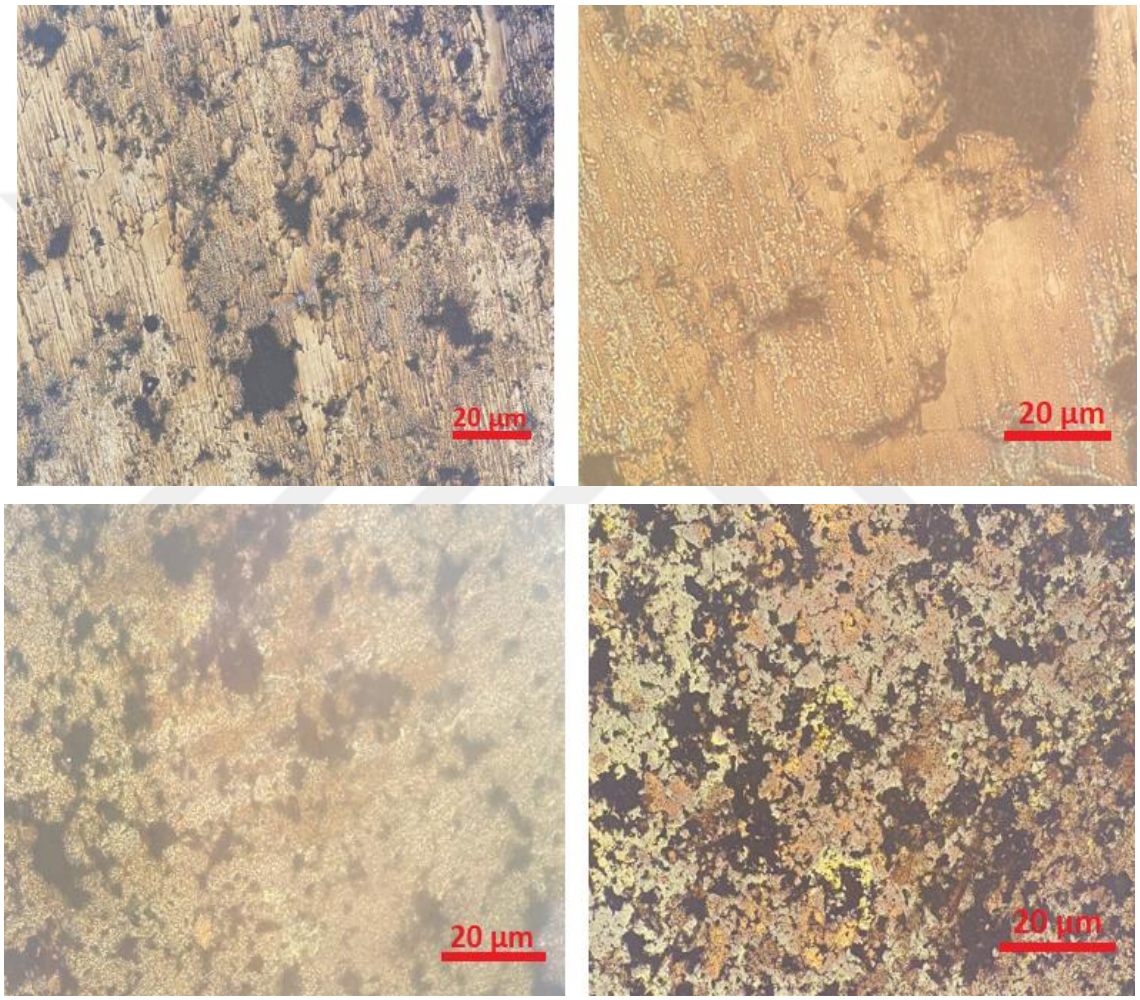
Şekil 4.1: SEM fotoğrafları of a) Zn tozu, b) Fe tozu, and c) Mg tozu

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Fe-Mn-Si ve Fe-Ni-Cr alaşımlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı görülmektedir. SEM fotoğrafından görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. Sonuç olarak yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir.



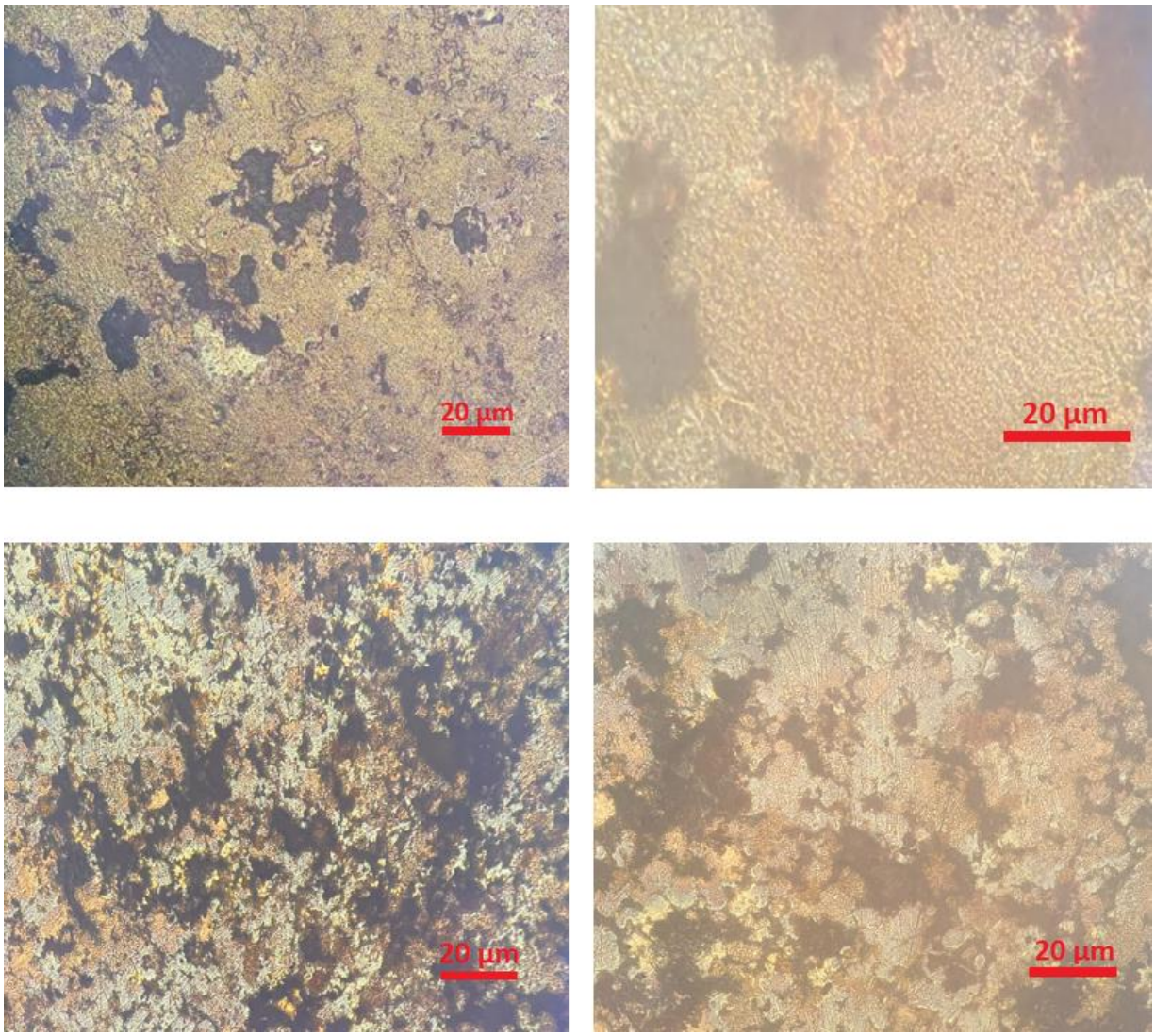
Şekil 4.2: Fe-Mn-Si ve Fe-Ni-Cr alaşımlarının SEM fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Fe-Mn-Si esaslı alaşımların optik mikroskop fotoğrafları görülmektedir. Optik mikroskop fotoğraflarından da görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. Sonuç olarak yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir. Genel olarak mikroyapı östenit ve ferrit fazlarını içermektedir. Ayrıca mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşik görülmektedir.



Şekil 4.3: Sinterlenmiş Fe-Mn-Si esaslı alaşımların optik mikroskop fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Fe-Ni-Cr esaslı alaşımların optik mikroskop fotoğrafları görülmektedir. Optik mikroskop fotoğraflarından da görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. Sonuç olarak yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir. Genel olarak mikroyapı östenit ve ferrit fazlarını içermektedir. Ayrıca mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşik görülmektedir.



Şekil 4.4: Sinterlenmiş Fe-Ni-Cr esaslı alaşımların optik mikroskop fotoğrafları

Fiziksel Özellikler

Fiziksel özelliklerin beirlenmesi kapsamında geometrik yöntem kullanılarak sinterlenmemiş ham numunelerin ve sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları belirlenmiştir. Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen Fe esaslı ham numunelerin ve sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi en yüksek yoğunluk değeri Fe-Cr-Ni-Co alaşımında elde edilmiştir. Fe alaşımına yapılan Co ilavesi sıvı faz sinterlemesi meydana getirerek sinterleme işleminde yoğunluk artışına neden olmuş ve sinterleme işlemini geliştirmiştir. Biyobozunurluk hzını arttırmak amacıyla Fe alaşımlarına yapılan Mg ilavesi yoğunlukta düşüşe neden olduğu söylenebilir.

Tablo 4.1: Üretilen alaşımlarım yoğunluk değerleri

Alaşım	Ham Yoğunluk (g/cm^3)	Sinter Yoğunluğu (g/cm^3)
Fe-Cr-Ni	5.89	5.98
Fe-Cr-Ni-Co	5.97	6.11
Fe-Cr-Ni-Mg	5.71	5.75
Fe-Mn-Si	5.77	5.86
Fe-Mn-Si-Cu	5.84	5.90
Fe-Mn-Si-Cu	5.86	5.89
Fe-Mn-Si-Mg	5.76	5.78
Fe-Mn-Si-Mg-C	5.77	5.82
Fe-Mn-Si-Zn-C	5.76	5.80
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	5.40	5.49

Mekanik Özellikler

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen Fe esaslı alaşımların tahribatlı basma testi ile ve tahribatsız ultrasonik test ile belirlenmiş elastisite modülü değerleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Fe esaslı alaşımların tahribatlı basma testi ile ve tahribatsız ultrasonik test ile belirlenmiş elastisite modülü değerleri arasında % 5-10 fark bulunmakta olup bu durumda tahribatsız ve hızlı bir yöntem olan ultrasonik testin elastisite modülünün belirlenmesinde oldukça avantajlı olduğu söylenebilir.

Tablo 4.2: Üretilen alaşımların elastisite modülü değerleri

Alaşım	**Elastisite Modülü (GPa)** *Basma*	**Elastisite Modülü (GPa)** *Ultrasonik*
Fe-Cr-Ni	190	193
Fe-Cr-Ni-Co	189	185
Fe-Cr-Ni-Mg	182	184
Fe-Mn-Si	191	194
Fe-Mn-Si-Cu	194	187
Fe-Mn-Si-Cu	195	196
Fe-Mn-Si-Mg	184	185
Fe-Mn-Si-Mg-C	183	180
Fe-Mn-Si-Zn-C	190	196
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	185	180

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen demir esaslı alaşımların aşınma değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi en düşük aşınma hızı Fe-Cr-Ni-Co alaşımında elde edilmiştir. Fe alaşımına Co elementinin ilavesi aşınma direncini arttırmıştır. Mg ve Zn ilavesinin aşınma direncini azalttığı söylenebilir.

Tablo 4.3: Alaşımların aşınma değerleri

Alaşım	Aşınma Miktarı (%)
Fe-Cr-Ni	0.65
Fe-Cr-Ni-Co	0.46
Fe-Cr-Ni-Mg	0.91
Fe-Mn-Si	0.70
Fe-Mn-Si-Cu	0.59
Fe-Mn-Si-Cu	0.58
Fe-Mn-Si-Mg	0.98
Fe-Mn-Si-Mg-C	1.03
Fe-Mn-Si-Zn-C	0.92
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	0.95

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen demir esaslı alaşımların sertlik değerleri (HV10) görülmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek sertlik değeri Fe-Cr-Ni-Co alaşımında elde edilmiştir. Fe alaşımına Co elementinin ilavesi sertlik değerini arttırmıştır. Mg ve Zn ilavesinin sertlik değerini azalttığı söylenebilir.

Tablo 4.4: Alaşımların sertlik değerleri

Alaşım	Sertlik (HV10)
Fe-Cr-Ni	475
Fe-Cr-Ni-Co	501
Fe-Cr-Ni-Mg	443
Fe-Mn-Si	459
Fe-Mn-Si-Cu	459
Fe-Mn-Si-Cu	468
Fe-Mn-Si-Mg	403
Fe-Mn-Si-Mg-C	393
Fe-Mn-Si-Zn-C	399
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	395

Biyobozunurluk Özellikleri

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen Fe esaslı alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen biyobozunma testleri (statik daldırma) süresince elastisite modülü değerlerinin süreye bağlı olarak değişimi görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi 14 gün süre sonunda Fe alaşımlarında elastisite modülü değerlerinde yaşanan düşüşün yaklaşık olarak % 3-5 aralığında olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.5: Alaşımların elastisite modülünün biyobounma sürecinde değişimi

Alaşım	1 gün	3 gün	7 gün	14 gün
Fe-Cr-Ni	190	190	188	187
Fe-Cr-Ni-Co	192	192	191	188
Fe-Cr-Ni-Mg	188	187	186	185
Fe-Mn-Si	192	190	190	186
Fe-Mn-Si-Cu	193	193	192	192
Fe-Mn-Si-Cu	192	190	189	185
Fe-Mn-Si-Mg	184	180	178	177
Fe-Mn-Si-Mg-C	186	179	174	171
Fe-Mn-Si-Zn-C	183	180	178	176
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	184	180	174	172

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen Fe esaslı alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen biyobozunma testlerinde (statik daldırma) çözeltiye gerçekleşen metal iyon (Fe^{3+}/Fe^{2+}) salınımı değerleri görülmektedir. En yüksek iyon salınımının Fe-Mn-Si-Mg-C alaşımında olduğu görülmektedir. Mg ilavesinin Fe alaşımının elektrokimyasal korozyon direncini azalttığı ve iyon salınımını arttırdığı söylenebilir. Bu arada, salınan iyon miktarının demir (Fe^{3+}/Fe^{2+}) için günlük toksik eşikten düşük olduğu ve tehlike arz etmediği ifade edilebilir.

Tablo 4.6: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde Fe iyon salınımı

Alaşım	Fe (ppm)
Fe-Cr-Ni	33
Fe-Cr-Ni-Co	35
Fe-Cr-Ni-Mg	42
Fe-Mn-Si	36
Fe-Mn-Si-Cu	33
Fe-Mn-Si-Cu	34
Fe-Mn-Si-Mg	39
Fe-Mn-Si-Mg-C	43
Fe-Mn-Si-Zn-C	38
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	39

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen Fe esaslı alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen biyobozunma testlerinde (statik daldırma) ağırlık değişimi değerleri toplu olarak görülmektedir. Görüldüğü gibi artan süreye bağlı olarak meydana gelen ağırlık değişimi değerleri artmıştır. En yüksek ağırlık değişiminin Fe-Cr-Ni-Mg alaşımında olduğu görülmektedir. Mg ilavesinin Fe alaşımının elektrokimyasal korozyon direncini azalttığı ve korozyon hızını arttırdığı ifade edilebilir.

Tablo 4.7: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde ağırlık değişimi değerleri

Alaşım	**Ağırlık Değişimi (%)**
Fe-Cr-Ni	0.5
Fe-Cr-Ni-Co	0.9
Fe-Cr-Ni-Mg	2.3
Fe-Mn-Si	0.7
Fe-Mn-Si-Cu	0.7
Fe-Mn-Si-Cu	0.6
Fe-Mn-Si-Mg	1.7
Fe-Mn-Si-Mg-C	1.5
Fe-Mn-Si-Zn-C	1.4
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	2.2

Eleketrokimyasal Korozyon Testleri

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen Fe esaslı alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri ile tespit edilen korozyon hızı değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek korozyon hızı Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C alaşımında tespit edilmiştir. Fe içerisine ilave edilen Mg ve Zn elementlerinin Fe alaşımının korozyon direncini düşürdüğü ve korozyon hızını arttırdığı söylenebilir. En düşük korozyon hızının Fe-Cr-Ni alaşımında olduğu tespit edilmiştir. Korozyon hızı elektrokimyasal kinetikten faydalanarak belirlenebilir. Korozyon olayını elektrokimyasal bir pile benzetecek olursak; devreye uygulanan direnç küçültülerek kendiliğinden yürüyen korozyon reaksiyonunun olması sağlanarak hız ve potansiyel ölçülebilir. Devreden akım geçerken ölçülen potansiyel, denge durumunda ölçülen potansiyel değerlerinden farklıdır. Bir elektroda akım verildiğinde potansiyelin değişmesi elektrodun polarize olduğunu gösterir.

Tablo 4.8: Alaşımların elektrokimyasal korozyon hızı değerleri

Alaşım	**Korozyon Hızı (mm/yıl)**
Fe-Cr-Ni	0.05
Fe-Cr-Ni-Co	0.06
Fe-Cr-Ni-Mg	0.31
Fe-Mn-Si	0.10
Fe-Mn-Si-Cu	0.09
Fe-Mn-Si-Cu	0.08
Fe-Mn-Si-Mg	0.28
Fe-Mn-Si-Mg-C	0.33
Fe-Mn-Si-Zn-C	0.22
Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C	0.45

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur ve manyetik olmayan demir (Fe) esaslı alaşımlar toz metalurjisi ile üretilmiştir. Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Geçici impalnt olarak kullanılması düşünülen demir alaşımları dış manyetik alanlardan etkilenmemeleri için ayrıca ferromanyetik özellikte olmamalıdır.

Biyomedikal implantlar, cansız biyomalzemeler kullanılarak üretilmiş ve vücut içinde kullanılan aletlere/cihazlara kullanılan isimdir. Biyomedikal implantların amaçları çeşitli nedenlerle hasar görmüş canlı doku veya organların tamiri, desteklenmesi veya yerlerinin alınmasıdır. Genel olarak biyobozunur (biyoemilebilir) malzeme**,** çeşitli moleküller veya enzimlerin etkisiyle bozunan (çözünen veya emilen) malzemelerdir. Biyobozunur biyometaller özellikle ortopedide, kemik cerrahisinde ve dental uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Genel olarak implantın bozunmasıyla malzemenin mukavemeti düşmekte ve implantın taşıdığı yük, kemiklere iletilmektedir. Biyobozunur implantlar ikinci bir ameliyat ile vücuttan dışarı çıkarılmasına gerek kalmamaktadır.

Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım karıştırılmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir. Ardından, ham numuneler 1200 °C sıcaklıkta 1 saat vakum ortamında yatay boru tipi tüp fırında sinterlenmiştir. Numunelerin mekanik özellikleri (sertlik, aşınma davranışı ve elastisite modülü) ve mikroyapıları karakterize edilmiştir. Ayrıca metal iyon salınımı ve ağırlık değişimi (biyobozunurluk) özellikleri yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde incelenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında demir esaslı biyobozunur ve ferromanyetik olamayan alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Numune üretiminde başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta (%99.9), ince (30-40 μm) ve karmaşık şekilli morfolojiye sahip elemental metal tozları kullanılmıştır. Toz metalurjisi yöntemi toz karıştırma, presleme ve sinterleme adımlarından oluşan bir yöntem olup geniş bir çözünürlük aralığında faz

diyagramlarına bağlı kalınmadan çalışılabilmesi ve erime olmaması gibi çok önemli avantajları barındırmaktadır.

Demir alaşımlarına ilave edilen alaşım elementlerinin eklenme amaçları;

- Çinko: Biyobozunurluk hızını arttırmak amacıyla eklenmiştir.
- Magnezyum: Biyobozunurluk hızını arttırmak amacıyla eklenmiştir.
- Karbon: $Ni_{eşdeğeri}$ değerini arttırık ferromanyetiklik özelliğini azaltmak amacıyla ilave edilmiştir.
- Kobalt: Sinterleme sırasında sıvı faz oluşturarak sinterleme işlemini geliştirmek ve mekanik özellikleri arttırmak amacıyla ilave edilmiştir.
- Bakır: Sinterleme sırasında sıvı faz oluşturarak sinterleme işlemini geliştirmek ve antibakteriyel özellikler sağlamak amacıyla ilave edilmiştir.
- Mangan: Planlanan $Ni_{eşdeğeri}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir
- Silisyum: Planlanan $Cr_{eşdeğer}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir
- Nikel: Planlanan $Ni_{eşdeğeri}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir
- Krom: Planlanan $Cr_{eşdeğer}$ değerlerini elde etmek amacıyla ilave edilmiştir

Paslanmaz çelik türleri açısından temel teşkil eden Schaeffler diyagramı genel olarak paslanmaz çelik ve demir alaşımlarında aşağıda verilen $Ni_{eşdeğeri}$ ve $Cr_{eşdeğer}$ değerleri hesaplanmak süretiyle alaşımın mikroyapısında oluşma olasılığı olan fazları (östenit, ferrit, delta ferrit, duplex, martenzit) tahmin etmek için yararlanılan önemli bir grafiktir.

$$\mathbf{Cr_{eşdeğeri}}=(\%Cr)+2.0(\%Si)+1.5(\%Mo)+5.0(\%V)+5.5(\%Al)+1.7(\%Nb)+1.5(\%Ti) \quad (5.1)$$

$$\mathbf{Ni_{eşdeğeri}}=(\%Ni)+1.0(\%Co)+0.5(\%Mn)+0.3(\%Cu)+25(\%N)+30(\%C) \quad (5.2)$$

Genel olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılacak metalik implantların MR uyumlu olması istendiğinden dolayı ferromanyetik özellik taşımayan östenit fazı olması gerekmektedir. Bu tez kapsamında, tamamen östenit fazı sağlamak için $Ni_{eşdeğeri}$ % 16-22 ve $Cr_{eşdeğer}$ % 10-12 değerleri elde edilecek bir alaşım kompozisyonu üretilmiştir.

Tez kapsamında üretilen demir esaslı alaşımların mikroyapıları optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile incelenmiştir. Numunelerin ham ve sinterlenme sonrası yoğunlukları geometric yöntem ile belirlenmiştir. Optik mikroskop fotoğraflarından görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. Sonuç olarak yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir. Genel olarak mikroyapı östenit ve ferrit fazlarını içermektedir. Ayrıca mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşik görülmektedir.

Fiziksel özelliklerin beirlenmesi kapsamında geometrik yöntem kullanılarak sinterlenmemiş ham numunelerin ve sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk değeri Fe-Cr-Ni-Co alaşımında elde edilmiştir. Fe alaşımına yapılan Co ilavesi sıvı faz sinterlemesi meydana getirerek sinterleme işleminde yoğunluk artışına neden olmuş ve sinterleme işlemini geliştirmiştir. Biyobozunurluk hzını arttırmak amacıyla Fe alaşımlarına yapılan Mg ilavesi yoğunlukta düşüşe neden olduğu söylenebilir.

Numunelerin mekanik özellikleri (elastisite modülü) tahribatlı basma testi ve tahribatsız ultrasonic test ile incelenmiştir. Ultrasonik test darbe-yankı yöntemi ile normal prob kullanarak 4 MHz frekansta gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sertlikleri Vickers sertlik yöntemiyle belirlenmiştir. Numunelerin aşınma davranışı pin-on disck yöntemiyle 20 m aşınma uzunluğu

kullanılarak aşınma cihazında belirlenmiştir. Fe esaslı alaşımların tahribatlı basma testi ile ve tahribatsız ultrasonik test ile belirlenmiş elastisite modülü değerleri arasında % 5-10 fark bulunmakta olup bu durumda tahribatsız ve hızlı bir yöntem olan ultrasonik testin elastisite modülünün belirlenmesinde oldukça avantajlı olduğu söylenebilir.

Tez kapsamında üretilen demir alaşımlarının biyobozunurluk davranışı yapay vücut sıvısı ortamında statik daldırma testleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, demir alaşımı numuneler öncelikle tartılmış ardından taze üretilen yapay vücut sıvısı içerisine daldırılarak belirlenen süre bekletilmiştir. Çözeltiye geçen demir iyon miktarı ICP-MS analizi ile testip edilmiştir. Demir alaşımı numunelerde meydana gelen ağırlık değişimi numunelerin tartılması ile belirlenmiştir. 14 gün süre sonunda Fe alaşımlarında elastisite modülü değerlerinde yaşanan düşüşün yaklaşık olarak % 3-5 aralığında olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek iyon salınımının Fe-Mn-Si-Mg-C alaşımında olduğu görülmektedir. Mg ilavesinin Fe alaşımının elektrokimyasal korozyon direncini azalttığı ve iyon salınımını arttırdığı söylenebilir. Bu arada, salınan iyon miktarının demir (Fe^{3+}/Fe^{2+}) için günlük toksik eşikten düşük olduğu ve tehlike arz etmediği ifade edilebilir. Süreye bağlı olarak meydana gelen ağırlık değişimi değerleri artmıştır. En yüksek ağırlık değişiminin Fe-Cr-Ni-Mg alaşımında olduğu görülmektedir. Mg ilavesinin Fe alaşımının elektrokimyasal korozyon direncini azalttığı ve korozyon hızını arttırdığı ifade edilebilir.

Tez kapsamında üretilen demir alaşımlarının biyobozunurluğun ölçüsü olarak değerlendirilebilecek elektrokimyasal korozyon testleri yapay vücut sıvısı ortamında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon testleri 1litre hacimli korozyon hücresinde potansiyostat yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Referans elektrod olarak standart kalomel elektrot (SCE), karşı elektrot olarak ise yüksek yoğunluklu grafit elektrot kullanılmıştır. Numune ise çalışma elektrodu olarak hücreye bağlanmıştır. En yüksek korozyon hızı Fe-Mn-Si-Mg-Zn-C alaşımında tespit edilmiştir. Fe içerisine ilave edilen Mg ve Zn elementlerinin Fe alaşımının korozyon direncini düşürdüğü ve korozyon hızını arttırdığı söylenebilir. En düşük korozyon hızının Fe-Cr-Ni alaşımında olduğu tespit edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur ve manyetik olmayan demir (Fe) esaslı alaşımlar toz metalurjisi ile üretilmiştir. Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Geçici impalnt olarak kullanılması düşünülen demir alaşımları dış manyetik alanlardan etkilenmemeleri için ayrıca ferromanyetik özellikte olmamalıdır.

Biyomedikal implantlar, cansız biyomalzemeler kullanılarak üretilmiş ve vücut içinde kullanılan aletlere/cihazlara kullanılan isimdir. Biyomedikal implantların amaçları çeşitli nedenlerle hasar görmüş canlı doku veya organların tamiri, desteklenmesi veya yerlerinin alınmasıdır. Genel olarak biyobozunur (biyoemilebilir) malzeme**,** çeşitli moleküller veya enzimlerin etkisiyle bozunan (çözünen veya emilen) malzemelerdir. Biyobozunur biyometaller özellikle ortopedide, kemik cerrahisinde ve dental uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Genel olarak implantın bozunmasıyla malzemenin mukavemeti düşmekte ve implantın taşıdığı yük, kemiklere iletilmektedir. Biyobozunur implantlar ikinci bir ameliyat ile vücuttan dışarı çıkarılmasına gerek kalmamaktadır.

Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım karıştırılmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir. Ardından, ham numuneler 1200 °C sıcaklıkta 1 saat vakum ortamında yatay boru tipi tüp fırında sinterlenmiştir. Numunelerin mekanik özellikleri (sertlik, aşınma davranışı ve elastisite modülü) ve mikroyapıları karakterize edilmiştir. Ayrıca metal iyon salınımı ve ağırlık değişimi (biyobozunurluk) özellikleri yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde incelenmiştir

Genel Sonuçlar:

- Biyobozunurluk hızları düşük seviyede olduğundan dolayı biyobozunur Fe ve Fe alaşımları genel olarak belirli bir seviyede yükün uygulandığı ortopedik implant (omuz, diz, kalça) uygulamalarında kullanılabilir.
- Biyobozunurluk hızları düşük seviyede olduğundan dolayı biyobozunur Fe ve Fe alaşımları genel olarak belirli bir seviyede yükün uygulandığı kırık kemik tedavilerinde vida veya plaka olarak kullanılabilir.

Gelecek çalışmalara tavsiyeler:

- Daha geniş bileşim aralığında Fe-Mn-Si ve Fe-Ni-Co alaşımları üretilmeli ve alaşım elementlerinin etkileri daha detaylı olarak incelenmelidir.
- In vitro biyouyumluluk testleri (sitotoksisite testleri) gerçekleştirilmelidir.
- In vivo hayvan deneyleri etik kuruldan izin alınıp gerçekleştirilmelidir.
- Üretilen Fe-Mn-Si ve Fe-Ni-Co alaşımlarının radyoopaklık özellikleri ve MRI cihazı uyumluluğu incelenmelidir.
- Üretilen Fe-Mn-Si ve Fe-Ni-Co alaşımlarının ferromanyetik özellikleri açısından incelenmelidir.

KAYNAKLAR

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

[2] Pruitt L, 2011, Mechanics of Biomaterials, Fundamental Principles for Implant Design. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

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

[4] Yang H, Wang C, Liu C, Chen H, Wu Y, Han J *et al* 2017 *Biomaterials* **145** 92

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

[6] Vojtech D, Kubasek J, Serak J and Novak P 2011 *Acta Biomater* **7** 3515

[7] Zhao S, Seitz J M, Eifler R, Maier H J, Guillory R J, Earley E J *et al* 2017 *Mater Sci Eng C* **76** 301

[8] Einar Bardal. 2003, Corrosion and Protection, Engineering Materials and Processes, Springer, London, UK.

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

[10] Agarwal R. Garcia A.J. 2015, Advanced Drug Delivery Reviews, 94, 53-62.

[11] Liu Y. Zheng Y, Chen C.C. Yang J. Pan H. Chen D. Wang L. Zhang J. Zhu D. Wu S. Yeung K.W.K. Zeng R. Han Y. Guan S. 2019, Biodegradable metals. Advanced Functional Materials 29, 1805402.

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

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

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

[15] Bowen P K, Guillory R J, Shearier E R, Seitz J M, Drelich J, Bocks M, *et al* 2015 *Mater Sci Eng C* **56** 467

[16] Drelich A J, Zhao S, Guillory R J, Drelich J W and Goldman J 2017 *Acta Biomater* **58** 539

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

[18] Sadighikia S, Abdolhosseinzadeh S and Asgharzadeh H 2015 *Powder Met.* 58, **1** 61

[19] Azizi A and Haghighi G G 2015 *Int J Adv Manuf Technol.* **77** 2059

[20] Berent K, Pstrus J and Gancarz T 2016 *J Mater Eng Perform* **25** 3375

[21] Kafri A, Ovadia S, Goldman J, Drelich J and Aghion E 2018 *Metals* **8** 153

[22] Schinhammer, M., Hänzi, A. C., Löffler, J. F., & Uggowitzer, P. J. (2010). Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. *Acta biomaterialia*, *6*, 1705-1713.

[23] Capek, J., & Vojtěch, D. (2014). Microstructural and mechanical characteristics of porous iron prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: C*, *43*, 494-501.

[24] https://www.magmaweld.com.tr/paslanmaz-celiklerin-kaynagi/i/235]

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Sadettin Namlısaraç Yüksek Lisans Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%14	%11	%6	%7
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%5
2	acikkaynak.bilecik.edu.tr İnternet Kaynağı	%2
3	Jianfeng Wan. "The influence of temperature on stacking fault energy in Fe-based alloys", Science in China Series E Technological Sciences, 08/2001 Yayın	%2
4	www.flamesprayusa.com İnternet Kaynağı	%1
5	G. Demir, D. Akyurek, A. Hassoun, I. Mutlu. "Production of Biodegradable Metal Foams by Powder Metallurgy Method", Physical Mesomechanics, 2023 Yayın	%1
6	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Sadettin NAMLISARAÇ
(İmza)

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Sadettin NAMLISARAÇ
(İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	❒ T.C. ❒ Diğer:
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	
Fakülte	
Bölümü	
Mezuniyet Yılı	
Yüksek Lisans	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Programı	

Makale ve Bildiriler