T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ÇİNKO ALAŞIMLARININ MEKANİK ve KOROZYON ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Uğur ALEV

DANIŞMAN
Prof. Dr. İlven MUTLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Programı

Temmuz, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Uğur ALEV tarafından, **Prof. Dr. İlven MUTLU** danışmanlığında hazırlanan "Üretim Parametrelerinin Çinko Alaşımlarının Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **27/07/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora 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	Prof. Dr. ----- ----- -----		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. ---- İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Dr. Öğr. Üyesi ----- ------ ------		☒ Kabul ☐ Ret

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ÇİNKO ALAŞIMLARININ MEKANİK ve KOROZYON ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 36217

TEŞEKKÜR

Birlikte çalışmış olmaktan çok büyük gurur duyduğum, tezimin başarılı ile sonuçlanması adına büyük fedakârlık gösteren, değerli bilgi ve deneyimlerini daima benim ile paylaşan kıymetli danışman hocam Prof. Dr. İlven MUTLU'ya,

Üzerimde çok büyük emekleri olan değerli hocalarım Prof. Dr. Cem KAHRUMAN'a ve Doç. Dr. Derya DIŞPINAR'a

Süreç boyunca sundukları olanak ve destekten dolayı bütün Mesan Plastik ve Metal A.Ş. ailesine,

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği çatısı altında bulunduğum süre zarfı içinde kendilerinden çok şey öğrendiğim değerli bölüm hocalarıma,

Hayatım boyunca akademik kariyer hedeflerime olan çabalarımda beni sürekli motive eden, maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen ve her zaman sabırla yanımda olan sevgili anneme, babama ve ablama tüm kalbimle teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2023 **Uğur ALEV**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiii**
ABSTRACT ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. BİYOMALZEMELER 3
2.2. TOZ METALURJİSİ 10
2.3. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
2.4. ÇİNKO VE ALAŞIMLARI 17
2.5. LİTERATÜR TARAMASI 19
3. YÖNTEM **21**
3.1. TOZ METALURJİSİ İLE NUMUNE ÜRETİMİ ... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
3.2. DÖKÜM İLE NUMUNE ÜRETİMİ 28
3.3. KARAKTERİZASYON 33
4. BULGULAR **37**
4.1. MİKROYAPI 37
4.2. MEKANİK ÖZELLİKLER 45
4.3. BİYOBOZUNURLUK SONUÇLARI 52
4.4. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON SONUÇLARI 58
5. TARTIŞMA **71**
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **77**

KAYNAKLAR **80**
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI **84**
ETİK KURUL İZİN YAZISI **85**
KURUM İZNİ YAZILARI **85**
ÖZGEÇMİŞ **87**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1**:** Mg alaşımı bir interferans vidasının bozunma davranışı [1]. 6

Şekil 2.2: Kırık kemik implantlar [8]. 8

Şekil 2.3: İnterferans vidası [2]. 9

Şekil 2.4: Kompresyon vidası [2]. 9

Şekil 2.5: Bilyalı değirmen [21]. 11

Şekil 2.6: Mekanik alaşımlama ile tozlarda meydana gelen değişimler [21]. 12

Şekil 2.7: Mekanik Alaşımla sonunda elde edilen mikroyapı [22]. 12

Şekil 2.8: Metallerin Korozyon Mekanizması [24]. 15

Şekil 2.9: Sulu ortamda Zn'nun Pourbaix diyagramı [25]. 16

Şekil 2.10: Biyomedikal ve endüstriyel uygulamalar için kullanılan mevcut Zn alaşımları.... 18

Şekil 3.1: a) Mekanik alaşımlama cihazı, b) pres, c) sinterleme fırını. 22

Şekil 3.2: Toz karışımlarının hazırlanması. ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

Şekil 3.3: Bilyalı değirmen. 24

Şekil 3.4: PVA hazırlanması. 24

Şekil 3.5: Tek eksenli hidrolik pres ve kalıplar. 26

Şekil 3.6: Sinterleme fırını. 27

Şekil 3.7: Konvansiyonel kalıp tasarımına sahip metal enjeksiyon makinesinin görseli [44]. 30

Şekil 3.8: Sıcak kamaralı basınçlı döküm makinesinde ergimiş metal. 30

Şekil 3.9: Yolluk içerisinde oluşan laminer (a) ve türbülanslı (b) akış [44]. 73

Şekil 3.10: Zn Döküm alaşımda bulunan porozitenin SEM görüntüsü [43]. 73

Şekil 3.11:Sıcak yolluk sistemine ait ısıtıcı komponent görseli. 31

Şekil 3.12: Ultrasonik test cihazı ……..……..…34

Şekil 3.13: Girdap akımları cihazı. 34
Şekil 3.14: Elektrokimyasal korozyon testi çalışma prensibi ve korozyon hücresi 30
Şekil 4.1: Geleneksel toz metalurjisi üretim yönteminin işlem adımları. 36
Şekil 4.2: Toz karışımlarının hazırlanması. 38
Şekil 4.3: Bilyalı değirmen. 39
Şekil 4.4: PVA hazırlanması. 40
Şekil 4.5: Tek eksenli hidrolik pres ve kalıplar. 41
Şekil 4.6: Sinterleme fırını. 42
Şekil 4.7: Zn alaşımı numunelerin mikroyapılarının SEM fotoğrafları. 43
Şekil 4.8: Zn alaşımı numunelerin mikroyapılarının optik mikroskop fotoğrafları. 44
Şekil 4.9: Tafel eğrileri a) Zn-Fe, b) Zn-Mn alaşımları 60
Şekil 4.10: Tafel eğrileri a) Zn-Al, b) Zn-Cu alaşımları 61
Şekil 4.11: Çevrimsel polarizasyon eğrileri a) Zn-Fe, b) Zn-Mn alaşımları. 62
Şekil 4.12: Çevrimsel polarizasyon eğrileri a) Zn-Al, b) Zn-Cu alaşımları ……..…63
Şekil 4.13 Tafel eğrileri a) Zamak-8, b) Zamak-5 66
Şekil 4.14: Çevrimsel polarizasyon eğrileri a) Zamak-8, b) Zamak-5 30
Şekil 4.15: Dijitalradyografi sonucu 70
Şekil 5.1: Yolluk içerisinde oluşan laminer (a) ve türbülanslı (b) akış. 72
Şekil 5.2: Zn Döküm alaşımda bulunan porozitenin SEM görüntüsü ……...…72

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Toz Metalurjisi yöntemi ile hazırlanan alaşımlar. 23

Tablo 3.2: Zamak alaşımlarının kimyasal bileşimi. 28

Tablo 4.1: Toz metalurjisi laşımların yoğunluk değerleri 45

Tablo 4.2: Toz metalürjisi Zn alaşımı numunelerin elastisite modülleri. 28

Tablo 4.3: Toz metalürjisi alaşımların iletkenlik değerleri. 49

Tablo 4.4: Toz metalürjisi alaşımların aşınma değerleri 50

Tablo 4.5: Toz metalürjisi alaşımların sertlik değerleri 51

Tablo 4.6: Alaşımların elastisite modülünün biyobounma sürecinde değişimi. 52

Tablo 4.7: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde Fe iyon salınımı. 23

Tablo 4.8: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde ağırlık değişimi değerleri. 28

Tablo 4.9: Toz metalürjisi alaşımların elektrokimyasal korozyon hızı değerleri. 58

Tablo 4.10: Döküm alaşımların mekanik özellikleri 64

Tablo 4.11: Döküm alaşımların kimyasal özellikleri. 65

Tablo 4.12: Zn alaşımlarının sitotoksisite sonuçları 68

Tablo 4.13: Zn alaşımlarının ıslatma açısı sonuçları. 69

Tablo 6.1: Alaşımların genel değerlendirilmesi 78

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C	**:** Celsius
º	**:** Derece

Kısaltmalar	Açıklama
Al	**:** Alüminyum
Cr	**:** Krom
Fe	**:** Demir
Mo	**:** Molibden
Ti	**:** Titanyum
rpm	**:** Dakikadaki Devir Sayısı
MPa	**:** Mega Pascal
Zn	**:** Çinko

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ÇİNKO ALAŞIMLARININ MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

UĞUR ALEV

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. İlven MUTLU Bir öğe seçin.

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur çinko (Zn) esaslı alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile ve döküm (metal enjeksiyon) yöntemi ile üretilmiştir. Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım mekanik olarak alaşımlanmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir ve ardından, ham numuneler 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. Çeşitli alaşım elementlerinin alaşımlarının mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Ayrıca, döküm (metal enjeksiyon) yöntemi ile üretim yapılarakçinko esaslı Zamak-5 ve Zamak-8 alaşımları üretilmiştir. Bu çalışma kapsamında; geleneksel yolluk ile sağlanabilen tek noktadan enjeksiyon dezavantajını

çok noktadan ve homojen enjeksiyon şeklinde dönüştürerek çinko alaşımı ürün kalitesinde iyileşmeler ve düşük porozite sağlamaktır.

Temmuz 2023 , 103. sayfa.

Anahtar kelimeler: Zn alaşımı, Biyobozunurluk, Toz metalurjisi

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF PRODUCTION PARAMETERS ON MECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES OF ZINC ALLOYS

Uğur ALEV

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, nonmagnetic and biodegradable zinc (Zn) based alloys for temporary biomedical implant for bone fracture applications were fabricated by mechanical alloying-powder metallurgy method and casting (metal injection) 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. 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 alloys were investigated in simulated body fluid. Mechanical properties (elastic modulus) of the alloys specimens were monitored during the biodegradation tests. Effect of alloying elements on the mechanical, physical and chemical properties of the alloys was comparatively determined. In addition, zinc based Zamak-5 and Zamak-8 alloy

specimens were manufactured by casting (metal injetion) method. Zn alloys have advantages for the casting method such as castability, low melting temperature, low cost. In this study, multipoint injection method was used insetad of traditional single point injection casting method in order to enhance product quality and decrease porosity level of the znc alloy

July 2023, 103 pages.

Keywords: Zn alloy, Biodegradable, Powder metallurgy

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur çinko (Zn) esaslı alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile ve döküm (metal enjeksiyon) yöntemi ile üretilmiştir. Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım mekanik olarak alaşımlanmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir ve ardından, ham numuneler 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. Çeşitli alaşım elementlerinin alaşımlarının mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Döküm (metal enjeksiyon) ile üretim yapılarak; geleneksel yolluk sistemlerinin hafiflemesi, kalıp içerisindeki akış mesafesisin kısalması, daha fazla parça üretilmesi, imalat sürelerinin kısalması amaçlanmaktadır. Sıcak yolluk sistemleri; döküm hatası olarak karşımıza çıkan toplam porozite miktarının azaltılmasına, üretim verimliliğinin artmasına imkan sağlayabilecek niteliktedir. Zn-Al (Zamak) alaşımları yüksek döküm kabiliyetleri, düşük ergime sıcaklıkları, düşük maliyetli üretim özellikleri gibi avantaları ile basınçlı döküm yönteminde tercih edilmektedir. Zamak alaşımları otomotivden aksesuar sektörüne birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Zamak alaşımlarının dökümünde kullanılan ve metalin döküm kalıbına transferini sağlayan geleneksel yolluk sistemleri enjeksiyon yönteminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak bu yolluk sistemleri teknolojik gelişimlerini tamamladığından, farklı tasarımların kullanılması ihtiyacı kaçınılmaz bir hal almıştır. Yüksek teknolojili sıcak yolluk sistemlerinin geliştirilmesi, geleneksel yolluk sistemlerinin sınırlı performansları ve ürün kalitesinde istenilen seviyeye ulaşma konusundaki yetersizlikleri sebebiyle önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında; geleneksel yolluk sistemleri ile sağlanabilen tek noktadan enjeksiyon

dezavantajını çok noktadan ve homojen enjeksiyon şeklinde dönüştürerek ürün kalitesinde iyileşmeler sağlamaktır. Böylelikle kalıplardaki gravür sayıları artabilecek, metalin akış mesafesi kısalacak ve kalıp başına üretilen parça sayısı artabilecektir. Sıvı metalin farklı noktalardan kalıp boşluğuna enjeksiyonu sayesinde, kalıbın uzak bölgesine kadar metal akışını sağlama konusunda yaşanan eksik dolum ve porozite oluşumu gibi problemlerin azaltılması ve mekanik özelliklerinin arttırılması amaçlanmaktadır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1 BİYOMALZEMELER

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.

Antik Mısırda bulunan mumyalarda yapay göz, burun ve dişler bulunmuş olması biyomalzemelerin kullanımlarının çok eskilere dayandığının birer kanıtıdır. Ayrıca bronz ve bakır implantların da eski zamanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde biyomalzemeler tıp alanından doku mühendisliğine, biyokimyadan fizik alanına kadar birçok işbirliği içerisinde ilerleyen çok geniş kapsamlı ve gelecek vaat eden teknolojik bir alandır.

İmplant olarak kullanılacak olan bir biyomalzemenin, uzun süre vücutta kullanılabilmesi için bazı önemli özelliklere sahip olması gerekir. Biyouyumluluk; bir materyalin, biyolojik bir organizmada güvenli bir şekilde kullanılması için sahip olması gereken bazı özellikleri ifade eder. Malzeme; yaşayan sistemle uyumlu ve adapte olmuş bir şekilde işlevini sürdürmeli ve kanserojen, pirojenik, toksik, allerjenik ve iltihap yapıcı özellik göstermemelidir. Bu tanımdan yola çıkarak implant olarak kullanılacak biyomalzemenin biyouyumluluk göstermesi beklenir.

Canlı dokuya yerleştirilmiş tüm malzemeler, bu dokudan tepki alırlar. Çeşitli faktörlere bağlı olarak implant malzemeye olan doku cevabının dört türünden bahsedilebilir. Malzeme toksik ise, çevresindeki doku ölür. Malzeme toksik değil biyoinert ise, değişik kalınlıkta fibröz doku oluşur. Malzeme toksik değil de biyoaktif ise, doku implant ara yüzeyinde bağlama gerçekleşir. Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

Biyomalzemeler doku ile etkileşimlerine göre biyoinert, biyoaktif, biyobozunur malzemeler olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Biyoinert malzemelerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ

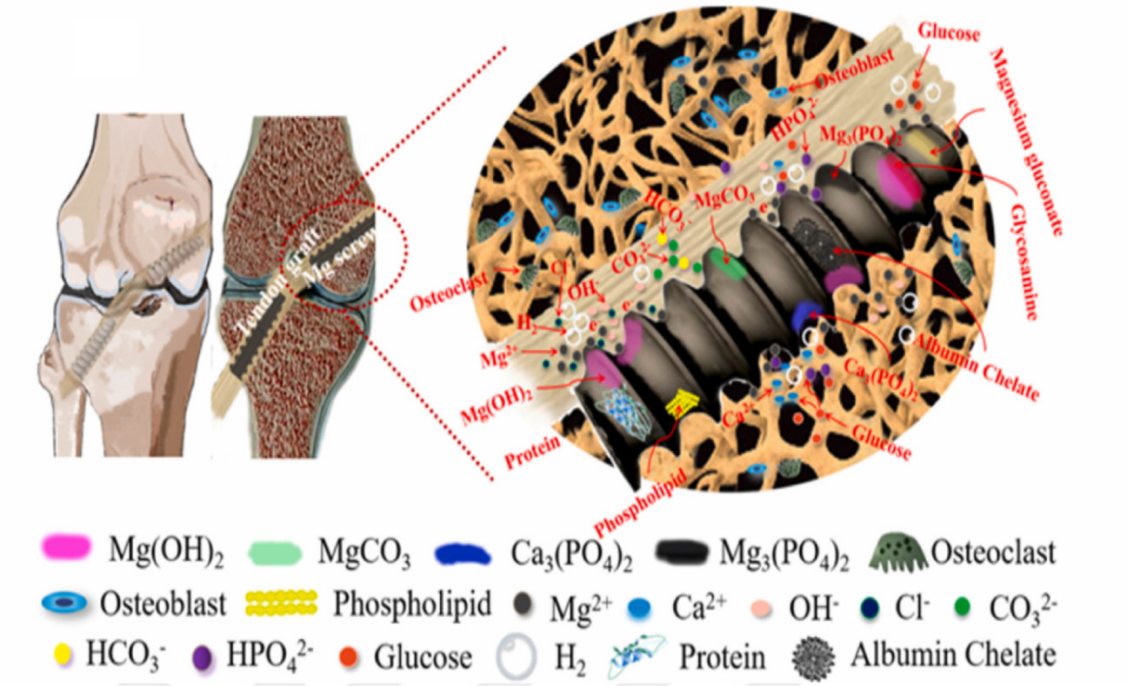
şeklindedir. Mekanik bağ biyoinert malzemenin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir. Biyoaktif malzemeler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yaparak etkileşirler. Biyobozunur malzemeler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir [1-5].

Biyobozunur Metaller

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].

Günümüzde, ortopedik ve kardiyovasküler uygulamalarda yaygın olarak kullanılan biyolojik olarak parçalanabilen metallere olan ilgi giderek artmaktadır. Titanyum ve alaşımları, kobalt-krom alaşımları ve paslanmaz çelik gibi biyobozunur özellik göstermeyen metalik biyomalzemelere göre birçok avanataja sahip olan Biyobozunur metaller ikinci bir cerrahi müdahaleye ihtiyaç duyulmadan vücut sıvısı içerisinde kontrolü bir şekilde korozyona uğrarlar. Ayrıca Biyobozunur metallerin Elastik modülünün paslanmaz çelik, Co-Cr ve Ti alaşımlarına göre kemiğin Elastik modülene daha yakın olması sebebi ile Biyobozunur metaller kemik üzerinde daha az stres kalkanı oluşturur ve kemiğin iyileşme sürecini destekler.

Son yıllarda magnezyum, demir, çinko ve alaşımları biyolojik olarak vücut sıvısı içinde parçalanmaya olan yatkınlarından dolayı geniş çaplı olarak incelenmişlerdir. Mg, -2.37 V standart denge potansiyeline sahip ve oldukça reaktiftir bir metaldir. Asidik, nötr ve zayıf alkali ortamlarda bozunabilir. Bozunma ile oluşan Mg^{2+}, karmaşık metabolik süreçleri tamamlamak için vücuttaki çeşitli enzimleri aktive edebilir ve ayrıca vücutta enerji transferini, depolanmasını ve kullanımını teşvik edebilir. Ek olarak, vücut sıvıları içinde Mg ve alaşımlarının yüzeyinde oluşan ince ve gözenekli oksit yapılar daha yüksek kimyasal ve elektrokimyasal aktiviteleri ifade eden Cl^- içeren aşındırıcı ortamlarda bir koruyucu oksit tabaksını özelliği gösteremez ve bu oksit yapısı katyon difüzyonunu destekler, korozyon akımını arttırır ve saf Mg veya Mg alaşımının korozyonunu daha da hızlandırır. Bu nedenle, Mg alaşımları biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler olarak adlandırılabilinir.



Şekil 2.1. Mg alaşımı bir interferans vidasının bozunma davranışı [1].

Şekil 2.1'de Mg alaşımı vidaların bozunma davranışını gösterilmiştir. Tüm süreç boyunca, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $Ca3(PO_4)_2$ ve $Mg_3(PO_4)_2$ içeren inorganik maddelerin ve Mg glukonat, glikoaminden oluşan organik ürünlerin oluşumu esnasında Mg^{2+}, H_2 ve OH^- iyonları salınabilir. Özellikle vücut sıvısı içinde parçalanması esnasında H_2 salınımı pH' artışına ve deri altı kabarcık oluşumuna sebep olabilir. Bu da kan yollarının tıkanmasına ve H_2 birikimi ile birlikte doku nekrozuna neden olabilir. Bu sebeple Mg'nin hidrojen birikiminin eşlik ettiği hızlı korozyon hızı, Mg esaslı alaşımların klinik uygulamalarını engellemektedir. Öte yandan Fe esaslı alaşımlar, mükemmel mekanik özellikler sahip olmalarına rağmen, yüksek korozyon direncine, yüksek elastik modüle ve nispeten yavaş bozunma hızlarına sahip olmalarından dolayı kullanımları kısıtlı kalmaktadır. Hem Mg hem de Fe alaşımlarının kullanımında karşılaşılan bu zorluklar, Zn ve Zn esaslı alaşımların yeni metalik biyolojik parçalanabilir malzemeler olarak çalışılmasına ilham kaynağı olmuştur [8-18].

Geçici İmplantlar

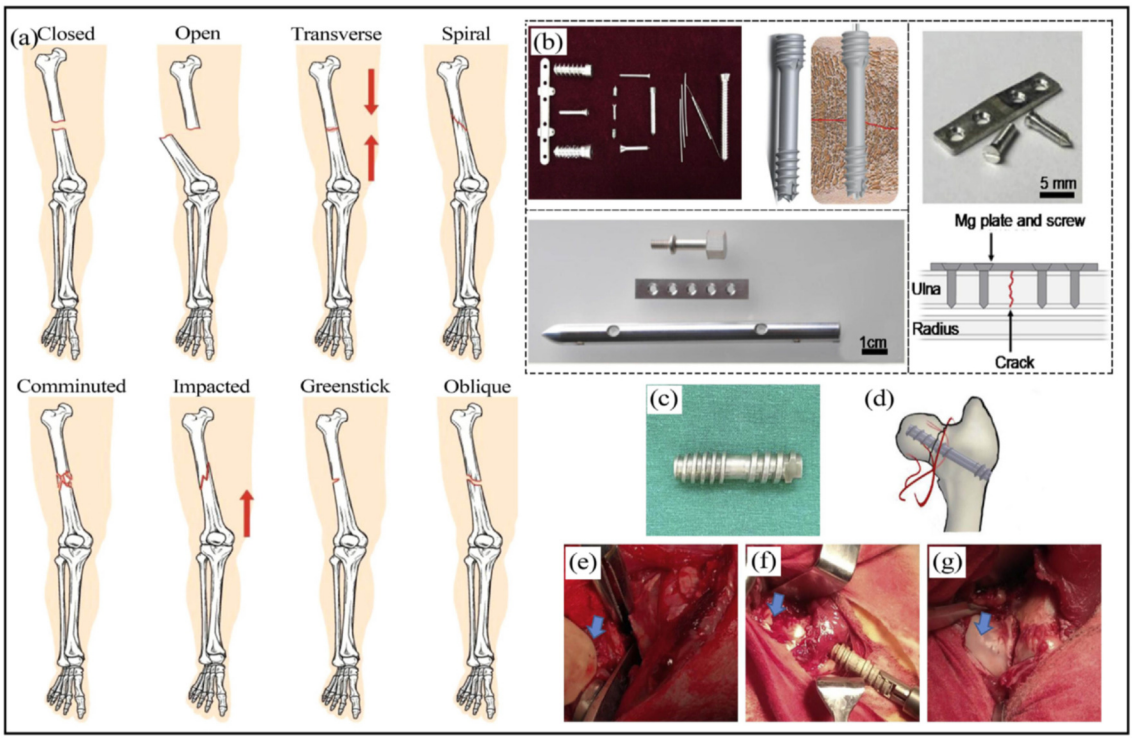
Ortopedik implantlar geçici ve kalıcı olmak üzere iki kategoriye ayrılmıştır. Geçici implantlar genel olarak kırık tespitinde kullanılır. Fonksiyonları birleşme gerçekleşene kadar kırık kemikler arasında köprü görevi yapmaktır. Hizmet süresi birkaç ayı geçmez. Kalıcı implantlar ise zarar görmüş eklemlerin yerini almak için tasarlanmıştır ve kullanım süresi hastanın geriye kalan ömrü kadardır. Uzun süreli tedavi gerektirmeyen kemik tramvalarında vücut içerisinde biyobozunur karakteristiklerinden dolayı polimerler, magnezyum alaşımları ve seramik biyomalzemeler oldukça dikkat çekmektedir.

Otogreft kemik, allogreft kemik ve yapay sentezlenmiş malzemeler başlıca kemik tedavi malzemeleridir. Otogreft kemikler, kemik tedavilerinde ideal malzeme olmalarına rağmen bu malzemelerin kaynağı sınırlıdır ve ikinci ameliyatları hastaların ağrılarını artırmaktadır. Esnekliği ve tasarımdaki kolaylığı nedeniyle yapay sentezlenmiş kemik tedavi malzemeleri hastaların daha çok tercih etmesinin başında gelmektedir. Sonuç itibariyle var olan kemik doku malzemelerinin geliştirilmesi veya yeni malzemeler üretilmesi çok yeni araştırma alanlarını ortaya çıkarmıştır. Bozunma performansına göre kemik tedavi malzemeleri biyoinert ve biyobozunur malzemeler olarak iki gruba ayrılır.

Günümüzde özgün bozunma karakteristiklerine sahip olmasından dolayı biyobozunur malzemeler dikkat çekmektedir. İmplantların 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 devam etmektedir.

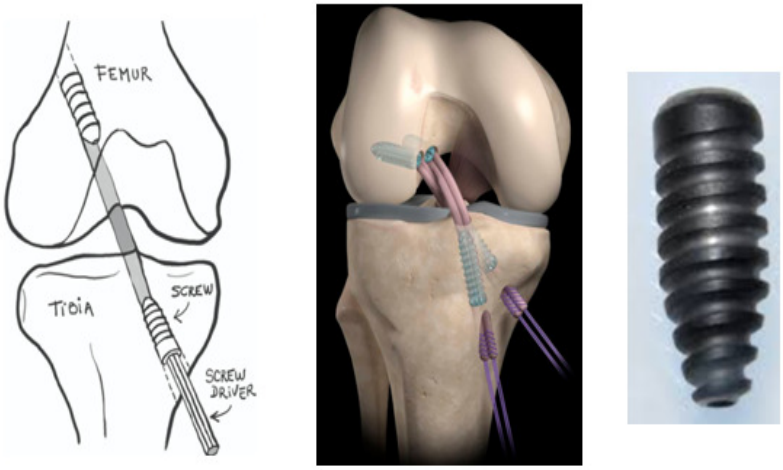
Biyobozunur Interferans Vidası

Ön çapraz bağ, diz ekleminde bulunan femur ve tibia kemiklerini birbirine bağlamakla görevli yapıdır. Ön çapraz bağlar, dizin normal işlevini görmesi açısından oldukça önemlidir. Dizin ortasında bulunan ön çapraz bağ, dizin anormal şekilde öne doğru kaymasını engeller. Transplantların güvenli şekilde sabitlenmesi için, eksiksiz bir vida ve alet çeşitliliği sunar. Vida ameliyat sonrasında 8-10 ay boyunca kararlıdır, iyi iyileşme sağlar ve ileride yapılacak her türlü revizyonu kolaylaştırır. Daha sonra kademeli olarak dokudan gelen su ile hidrolize olur ve 24 ay sonrasında tamamen sağlıklı kemik ile yer değiştirir. Avantajları kontrollü bozunma, yüksek bükülme dayanımı ve kendinden yiv yeri açma özelliğine sahiptir. Ayrıca rezorbe olabilir ve kullanımı kolaydır.



Şekil 2.2. Kırık kemik implantlar [8].

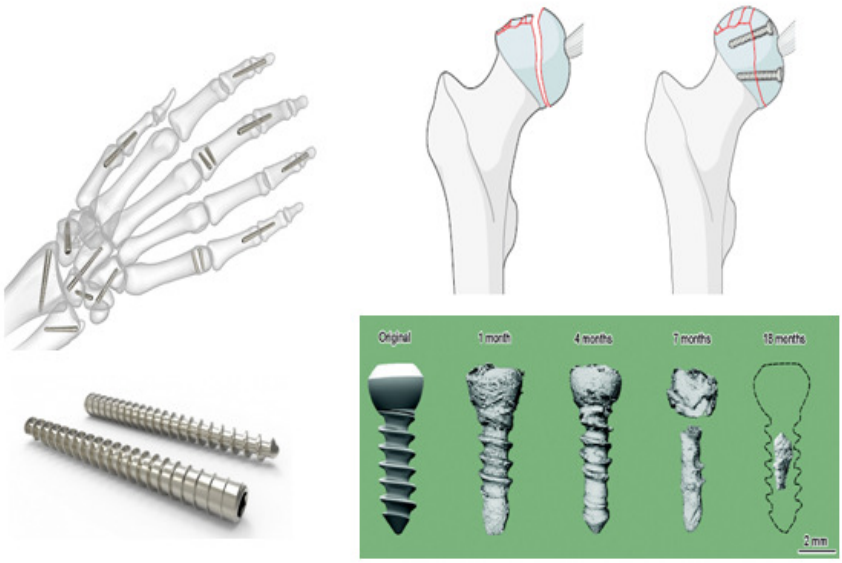
Şekil 2.2'de kırık kemik implantları görülmektedir. Şekil 2.2'de, a) Yaygın olarak gözlenen femur şaft kırıkları; (b) kemik sabitleme aletleri ve yüksek saflıkta Mg içeren vida: (c) Yüksek saflıkta Mg İmplantasyon vidaları (şaft Ø=6,0mm ve uzunluk=40 mm), (d) keçi femur boyun kırığının şematik diyagramı ve tespit modeli, (e) açığa çıkmış ve kesilmiş femur boynu, (f) implante edilen vida, (g) femur boyun kırığı sabitlenmesi (mavi ok femur başını gösterir) görülmektedir.



Şekil 2.3: İnterferans vidası [2].

Biyobozunur Kompresyon Vidası

İki kemiğin birbirine basınç yapılarak tespitini sağlayan aynı zamanda resorbe olan konüllü konik başsız bir kompresyon vidasıdır. Kompresyon vidaları tüm vida tipleri arasında kendisine özgü tasarımı ve tekniği ile bu alanda önemli bir yere sahiptir. Bu vidalar konik gövdeli, yivli, değişken vida adımlı ve başsızdır. Vidalar kılavuz tel ile kırık bölgeye tespit edilir, kolay uygulanması için içi kanallıdır.



Şekil 2.4: Kompresyon vidası [2].

2.2 TOZ METALURJİSİ

Toz Metalurjisi, Seramik ve metal parçaları imal etmek için kullanılan bir üretim tekniğidir ve temel olarak aşağıdaki sıralamayı esas alarak uygulanır [19-23]:

• Metal veya seramikten toz elde edinimi,

• Tozların karıştırılması veya harmanlanması,

• Presleme

• Sinterleme

Toz metalurjisinin başlıca avantajları, yüksek ergime noktasına sahip malzemelerin, hammaddelerin eritilmesine gerek kalmadan nihai bileşen halinde şekillendirilebilmesini ve kontrollü gözenekliliğe sahip parçaların üretilebilinmesini sağlamaktadır. Bu üretim tekniğinin kullanımında karşılaşılan en büyük zorlukları ise; toz üretiminin, pres kalıplarının maliyetli olması ve parça sıkıştırıldıktan sonra kalıptan çıkarılabilir olma zorunluluğudur. Yine de bu kullanım sınırlamalarına rağmen toz metalurjisi hassas ve karmaşık geometriye sahip parçalarının üretilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Granüler bir katının toz olarak tanımlanabilmesi için parçacık boyutunun yaklaşık 1 mm'nin (1000 µm) altında olması gerektiği genel olarak kabul edilmektedir. Toz metalürjisi üretim tekniği için, yaklaşık olarak 150 µm'nin üzerinde tane boyutuna sahip tozlar için kaba taneli tozlar tanımı kullanılmaktadır. Klasik toz metalurjisi (soğuk presleme ve sinterleme) yönteminde genellikle <150 µm altı tozlar tercih edilirken 250 µm'ye kadar tane boyutuna sahip tozlar da kullanılabilmektedir.

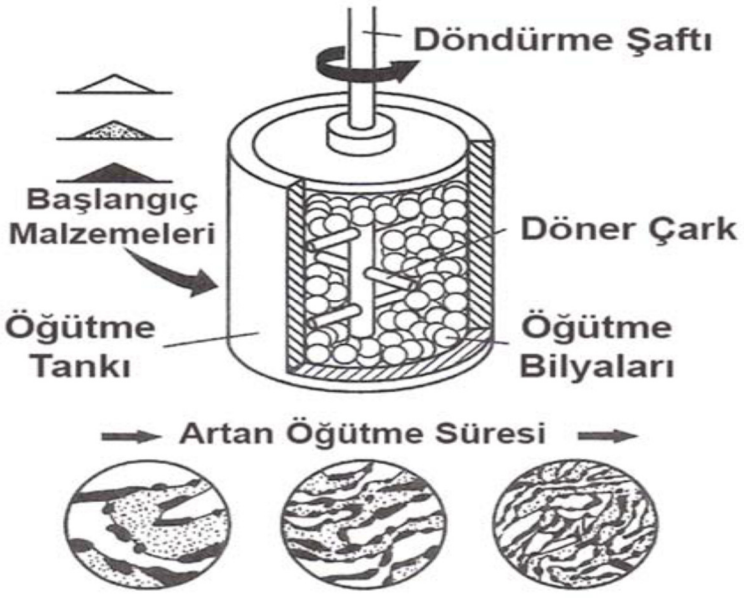
Tozların Karıştırılması

Tozların Karıştırılması, metalik toz partiküllerinin takviye partiküller ile harmanlandığı toz metalurjisi aşamalarından biridir. Toz metalurjisi tekniklerinin avantajı, matriks metalinin ve takviyesinin katı halde karıştırılmasıdır. Bu nedenle, döküm yöntemlerindeki mevcut problemlerden olan takviyeler ve sıvı metal arasında gerçekleşen ıslanamama etkisi bu yöntemde olasılık dışıdır ve takviyelerin kısmen düzgün dağılımı kolayca elde edilebilmektedir. Homojen bir takviye dağılımı elde etmek için genellikle bilyalı öğütücüler kullanılır. Dağıtma amacıyla 20-30 saat gibi uzun sürelerde öğütme yapabilmek için yüksek enerjili bilyalı

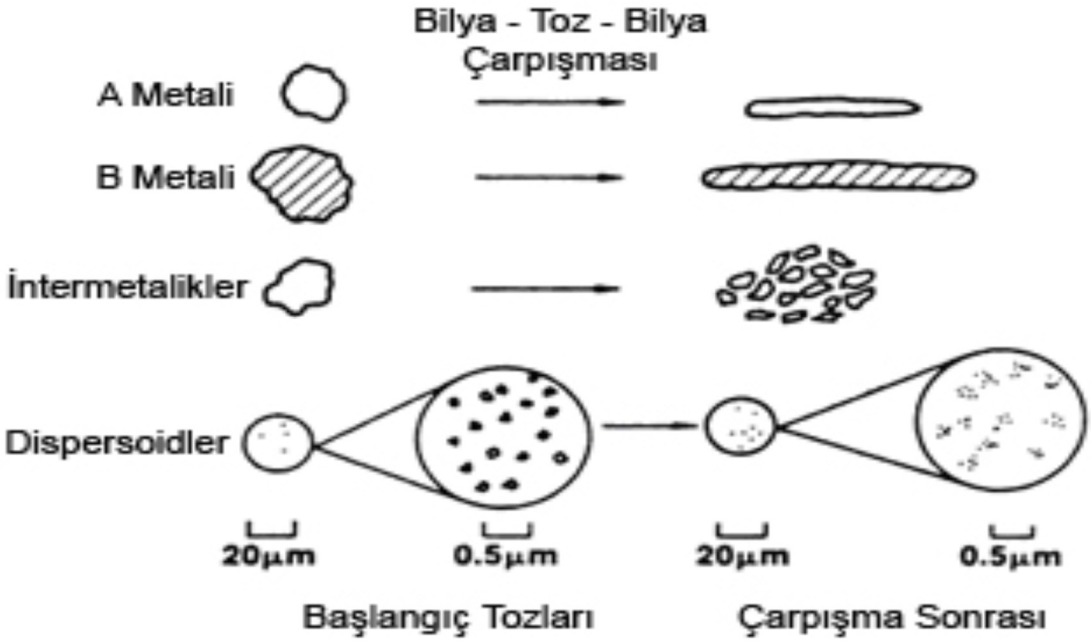
öğütücüler kullanılmaktadır. Bu işlem toz metalurjisi kapsamında mekanik alaşımlama olarak adlandırılmaktadır.

Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama (MA), metal ve seramik tozlarının genellikle inert atmosfer altında ve katı halde yüksek enerjili bilyalı değirmenler içerisinde işlenmesinin genel adıdır. MA, karışmayan sıvılardan veya katılardan, uyumsuz ergiyen ara metaliklerden ve yarı kararlı fazlardan alaşımların geliştirilmesi için kullanılmaktadır. Döküm tekniği ile sıvı hale getirilmiş alaşımların geliştirilmesi en pratik ve ucuz olan yöntemdir. Ancak döküm yöntemi ile homojen bir alaşımın oluşturulamadığı durumlarda toz metalurjisi alternatif üretim yöntemi olarak kullanılabilmektedir. Mekanik alaşımlama bu noktada devreye girerek iki metalin katı çözelti oluşturuyorsa bu işlemin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlar. MA yönteminde yüksek enerjili bilyalı değirmen olan atritör tipi öğütücü sayesinde toz parçacıkları aralıksız olarak ezilir, soğuk kaynaklanır, kırılır ve yeniden kaynaklanır (Şekil 2.5) ve başlangıç tozlarının mekanik alaşımlama esnasında uğradıkları deformasyon Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

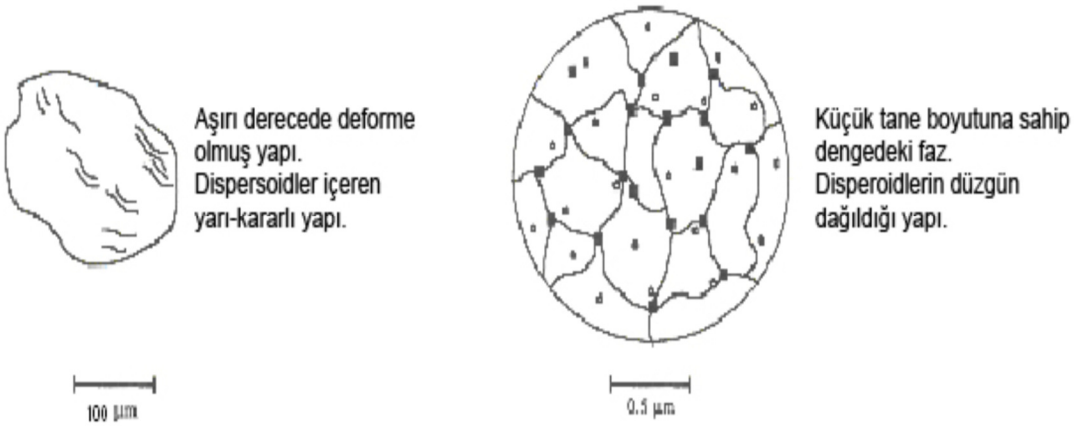


Şekil 2.5: Bilyalı değirmen [21].



Şekil 2.6: Mekanik alaşımlama ile tozlarda meydana gelen değişimler [21].

MA süreci boyunca devamlı olarak kırılma ve kaynama sonucu tozlar deformasyon sertleşmesine maruz kalmış ve pekiştirici fazlar sürekli bir hal almış olur. Partikül boyutunda oluşan azalma dolayısı ile mikroyapıdaki karışma hızlandırılmış olur. MA prosesinde kullanılan bilyaların absorbladığı kinetik enerjinin etkisi ve ısı artışı ile metalik matriks te çözünme ortaya çıkar. Bu aşamada atomik düzeyde difüzyonun artması ile yeni fazlar oluşabilmektedir. Bu süreç sonunda elde edilen düzenli yapı sayesinde parçacık boyutu homojen hale gelmiş olur. Şekil 2.7'de mekanik alaşımlama sürecinin sonunda oluşan toz yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Mekanik Alaşımla sonunda elde edilen mikroyapı [22].

Presleme

Kırma ve Öğütme aşamalarından sonra tozlar sinterleme öncesi şekil verilmek amacı ile presleme işlemine tabi tutulur. Bu aşama Toz Metalurjisi prosesinin en kritik aşaması olup nihai ürünün yoğunluğunun ve mekanik özelliklerinin belirlendiği aşamadır. Presleme il birlikte artan basınç sayesinde tozlar arası boşluklar azalmış ve istenilen şekil verilmiş olur.

Sinterleme

Sinterleme, preslenmiş olan tozlara $T>0,5T_m$ (K) sıcaklıklarda uygulanan bir ısıl işlemdir. Sinterleme işlemi, preslenme etkisi ile birbiriyle temas içinde bulunan partiküllerin veya tanelerin artan sıcaklık etkisiyle özellikle yüksek sıcaklıklarda atomlararası difüzyonun meydana geldiği katı halde veya kapiler kuvvetlerin etkisi ile oluşan sıvı fazla birbirine bağlanmasını sağlar. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atomlar arası difüzyon hareketleriyle oluşabilir. Sinterleme işlemi sonucunda sıkıştırılmış tozun yoğunluğu ve ortalama tane boyutu artar.

2.3 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON

Korozyon, bir metal veya metal alaşımı ile çevresi arasındaki elektrokimyasal 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, metallerin çıkarıldığı minerallere benzer veya hatta aynı olan kimyasal bileşiklerde birleşik durumuna döndürür. Bu nedenle korozyon, tersine ekstraktif metalurji olarak adlandırılmıştır.

Neredeyse bütün metalik korozyon süreçleri sulu çözeltilerde elektron transferi esasına dayanmaktadır. Aşağıdaki genel reaksiyonla gösterilen çinko ve hidroklorik asit arasındaki korozyon örneğini ele alırsak;

$$Zn + 2HCI \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \quad (2.1)$$

Çinko metali, Hidroklorik asit ile reaksiyona girdiğinde çözülebilir Çinko Klorür ve yüzeyden gaz halinde çıkan Hidrojen oluşur. Bu örnekte olduğu gibi bu tür reaksiyonlar bir metalin yüzeyinin temizliği için de kullanılabilinir. Bu reaksiyon iyonik formda ise şu şekilde yazılır:

$$Zn + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^- + H_2 \quad (2.2)$$

Reaksiyonun iki tarafından Cl^- iyonu elimize edildiğinde,

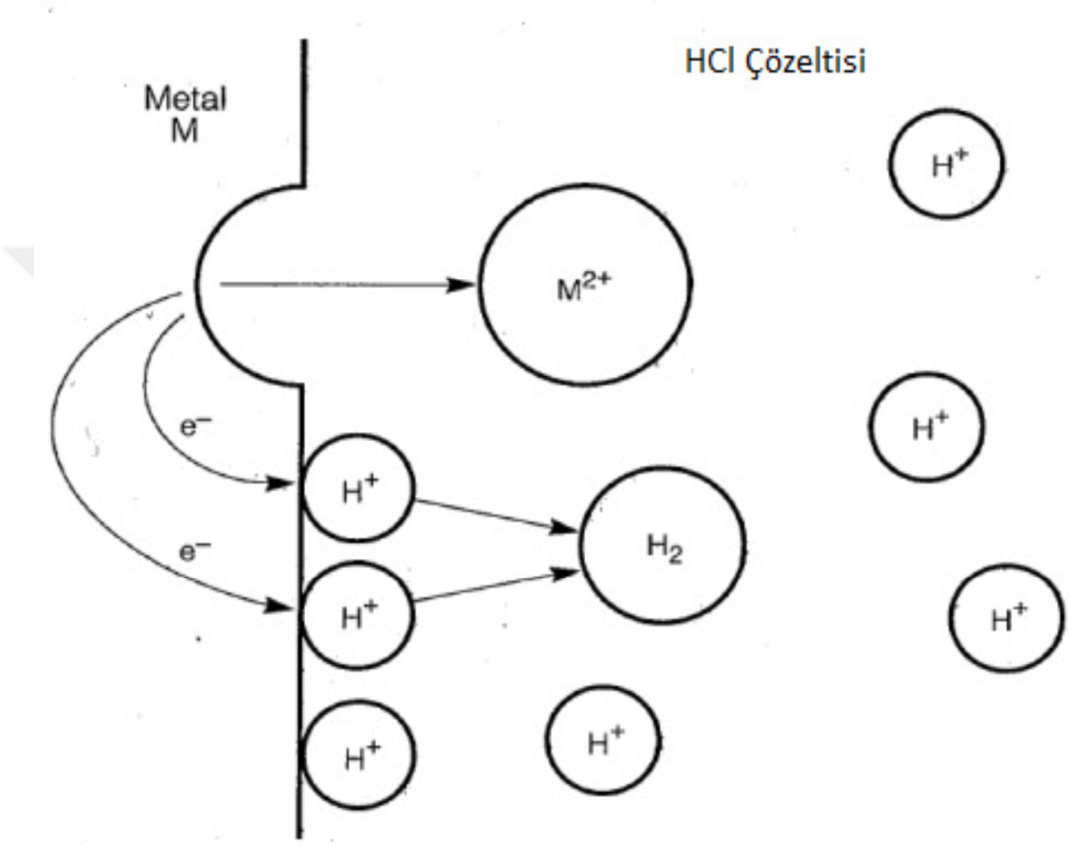
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn_2+ + H_2 \quad (2.3)$$

Yukarıdaki reaksiyon Anodik ve Katodik reaksiyon olarak ayrıştırıldığında ise,

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \text{ (Anodik reaksiyon)} \quad (2.4)$$

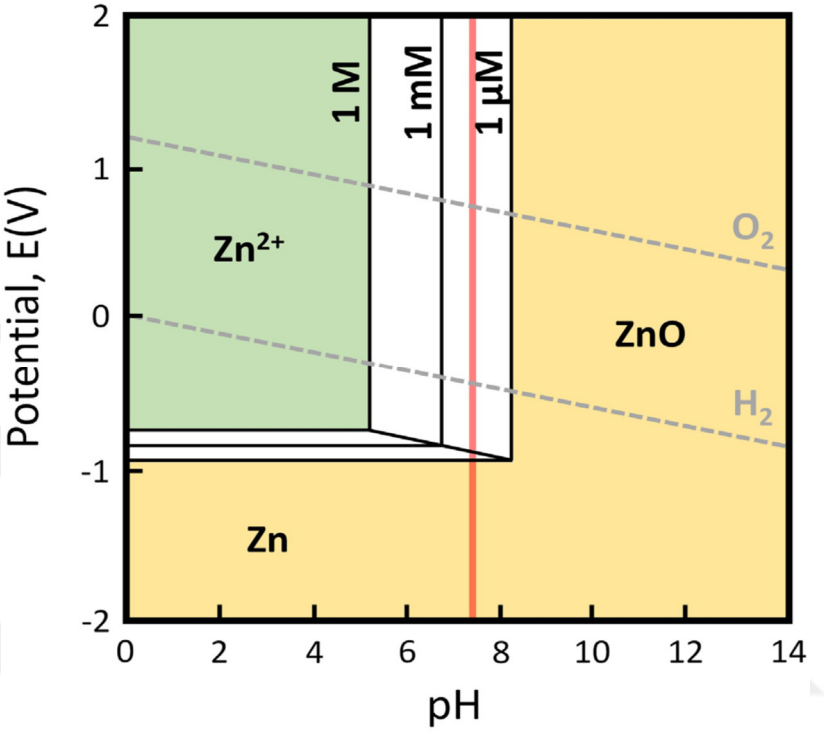
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (Katodik reaksiyon)} \quad (2.5)$$

Anodik reaksiyon olarak tanımlanan reaksiyon (2.4), çinko değerinin 0'dan +2'ye yükseldiği, elektronların serbest kaldığı bir oksidasyon reaksiyonudur. Katodik reaksiyon olarak tanımlanan (2.5), hidrojeni +1'den 0'a düşüren, elektron tüketen indirgenme reaksiyonudur. Yük transferini veya elektron değişimini içeren reaksiyonlar, Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8**:** Metallerin Korozyon Mekanizması [24].

Şekil 2.9'da Çinkonun sulu ortamda Pourbaix (potansiyel/pH) diyagramı gösterilmiştir. Şekildeki kırmızı dikey çizgi vücut sıvısının pH değerini göstermektedir. Pourbaix diyagramına bakıldığında, çinkonun asidik ortamda yüzeyinde hiçbir oksidinin kararlı olmadığı görülüyorken, nötr veya hafifi bazik ortamda pasivasyon eğilimde olduğu görülmektedir.



Şekil 2.9**:** Sulu ortamda Zn'nun Pourbaix diyagramı [25].

Saf çinko (Zn) aktif bir metal olup sulu çözeltilerde aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünür.

$$Zn + OH^- = Zn(OH)_{adsorb} + e^- \quad (2.1)$$

$$Zn(OH)_{adsob} + 2OH^- = Zn(OH)^{-3} + e^- \quad (2.2)$$

Nötr ortamlarda çinko aşağıdaki reaksiyona göre tetrahedral $Zn(OH)_4^{2-}$ olarak bulunur.

$$Zn(OH)^{-3} + OH^- = Zn(OH)_4^{2-} \quad (2.3)$$

$$Zn(OH)_4^{2-} = Zn(OH)_2 + 2OH^- \quad (2.4)$$

$$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e^- \quad (2.5)$$

$$Zn + 2OH^- = ZnO + H_2O + 2e^- \quad (2.5)$$

2.4 ÇİNKO ALAŞIMLARI

Çinko 419 ºC 'de ergiyen, döküm kabiliyeti yüksek ve atmosferik korozyonuna karşı direnci iyi olan, 7.14 g/cm^3 yoğunluğunda ağır bir metaldir. Hegzagonal kafes yapısına sahip olan çinko, plastik şekil değişimine karşı pek elverişli değildir. Yeniden kristalleşme sıcaklığı düşüktür.

Çinkonun elektrokimyasal gerilim serisindeki konumu asallıktan uzak olduğundan, nemli havanın veya suyun etkisiyle yüzeyinde hidroksit ve karbonat karışımı koruyucu tabaka oluşur. Korozyon hızını azaltan bu tabaka nedeni ile çelik ve dökme demirler çinko ile kaplanabilirler. Asit ve kuvvetli alkali çözeltilerinde, damıtık veya yoğuşmuş su ile su buharı gibi ortamlarda çinkonun korozyona uğrama tehlikesi vardır. Sulu çözeltilerde demire kıyasla elektrokimyasal geriliminin daha negatif oluşu ve çözeltiye geçme davranışının uygunluğu nedeniyle çinko, çeliğin katodik korunmasında harcanabilir anot görevi görür. Yüksek sıcaklığa ısınması sakıncalı ana malzemelerde elektrolitik yönteme başvurulur. Böylece, ara tabakasız ve daha üniform bir kaplama elde edilebilir.

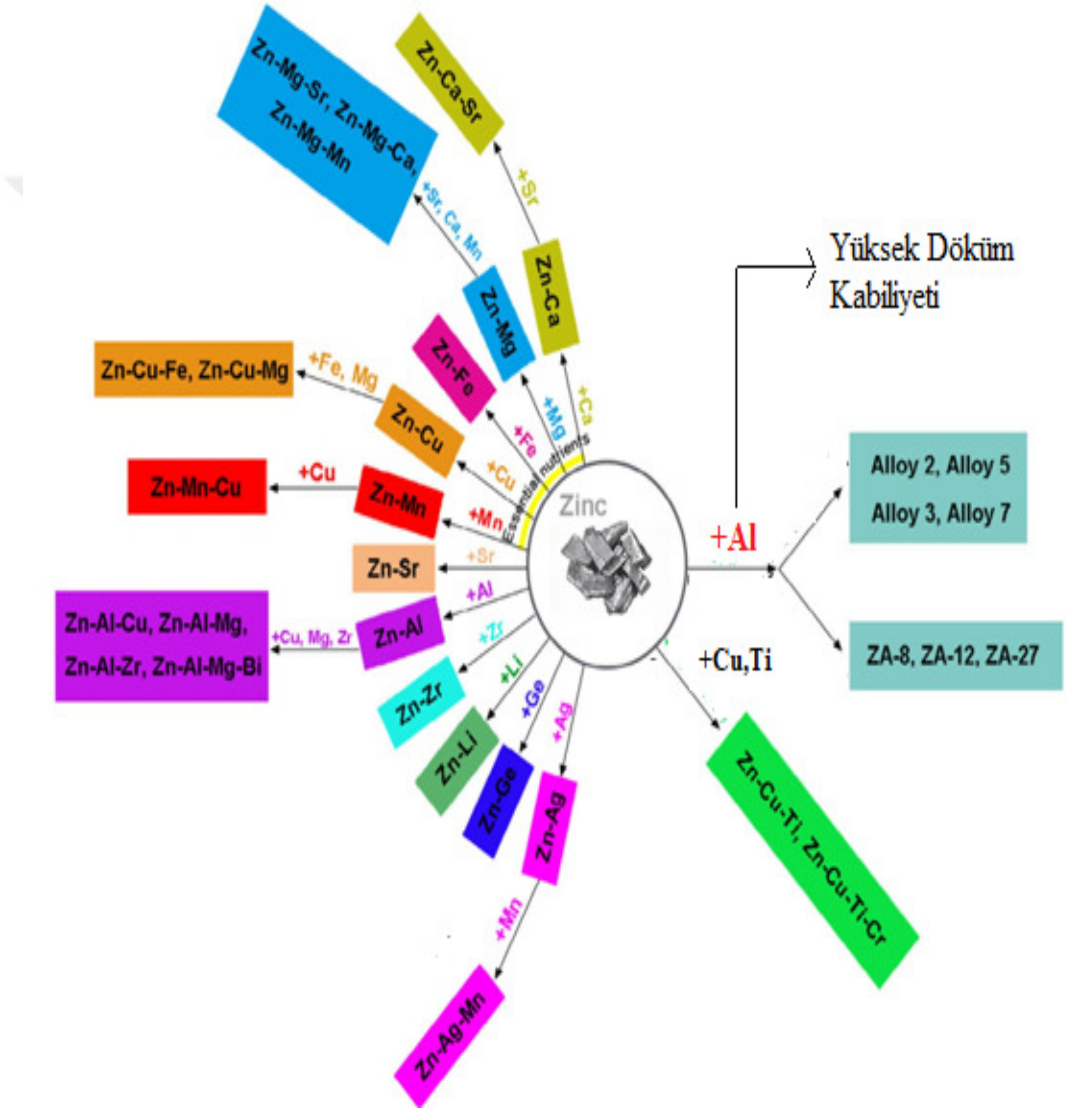
Çinko insan vücudunda demirden sonra en çok bulunan ikinci iz elementtir ve vücutta 300'den fazla enzimin fonksiyonu için gereklidir. Protein ve nükleik asit sentezi, gen ekspresyonu, DNA sentezi, enzimatik kataliz, hormonların depolanması ve salınımı, nörotransmisyon, hafıza ve görme, büyüme ve gelişme, tat ve koku duyusu gibi pek çok metabolik olaya katılmaktadır.[1] Son yıllarda, çinko ve çinko alaşımlarının mükemmel biyouyumluluğa sahip olduğunu gösteren araştırmalar yapılmıştır. Bu nedenle, çeşitli biyolojik olarak parçalanabilen implant malzemelerinin kaynağı olarak çinko alaşımları önerilir.

Biyolojik olarak parçalanabilen saf Zn ve Zn alaşımları son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir. Günümüzde, çinko (Zn) esaslı malzemeler, daha düşük korozyon hızı ve biyolojik olarak parçalanabilen magnezyum (Mg) alaşımlarından daha yüksek mukavemeti nedeniyle yeni nesil biyolojik olarak parçalanabilen metal implantlar olarak ortaya çıkmıştır. Zn, Mg (2.37V) ve Fe (0,44V) arasında standart bir potansiyele (0.763V) sahiptir.

Zn, insan vücudunun temel bir unsurudur ve insan sağlığında vazgeçilmez bir rol oynar. Yetişkin insanların vücudunda yaklaşık olarak 2-3 gr Zn bulunmaktadır. İnsanlarda ortalama günlük çinko alımı ise 4–14 mg/gün'dür. Ancak önerilen günlük dozun 10 katının alınması

durumunda bile birkaç semptoma yol açtığı yapılan çalışmalarda belirtildiği için Zn toksisitesi yok denilecek kadar azdır.

Saf Zn kırılgandır ve 200 Mpa altında maksimum çekme mukavemeti göstermesinden dolayı yük talep edilen uygulamalar için mekanik dayanımı yetersizdir. Bu sebeple diğer biyouyumlu elementler ile alaşımlandırılmalıdır. Şekil 2.10'da Biyomedikal ve diğer uygulamalar için Zn alaşımlarına yer verilmiştir [26-28].



Şekil 2.10: Biyomedikal ve endüstriyel uygulamalar için kullanılan mevcut Zn alaşımları [28].

2.5 LİTERATÜRÜN DURUMU

Çinko ve alaşımlarının mekanik özelliklerine iyileştirme için döküm, ektrüzyon, haddeleme gibi farklı üretim teknikleri kullanılmasına rağmen toz metalurjisi üretim tekniği ile ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Kolawole[29] saf Zn toz ile farklı oranlarda (%1, %2, %3, %6) Mg tozunu karıştırmıştır. Karıştırdığı tozları 300 MPa basınç altında preslemiş ve 350 °C'de sinterlemiştir. Hazırladığı numunelerin mekanik özelliklerini incelediğinde, Mg'nin mekanik özellikleri iyileştirdiğini ve optimum sonucu Zn-2Mg alaşımının gösterdiğini tespit etmiştir.

Qinglin Li[30] döküm yöntemi ile Zn-1Mg ve Zn-1Mg-xCa (x = 0.3 wt% ve 0.5 wt%) alaşımları üretmiştir. Ca'nın modifikasyonun Hank vücut sıvı içinde korozyona etkisini ve mikroyapısal değişimlere olan etkisini incelemiştir. Ca modifikasyonunun dentritik α-Zn yapısını eş eksenli yapıya dönüştürdüğünü tespit etmiştir. Ayrıca artan Ca miktarına bağlı olarak korozyon hızının da arttığını görmüştür.

Kafri[31] saf Zn ve Zn-1.3Fe alaşımını gravity döküm tekniği ile üretmiştir. Ürettiği numuneleri PBS çözeltisi içinde 37 °C'de, 7.4 pH seviyesinde korozyon testine tabi tutmuştur. Fe modifikasyonunun $Zn_{11}Fe$ fazını oluşturduğunu ve korozyon hızını iki kata kadar arttırdığını tespit etmiştir.

Tang[32] yapmış olduğu çalışmada Zn-3Cu-xMg (x = 0, 0.1, 0.5 ve 1.0 wt.%) alaşımlarını, potansiyel biyolojik olarak parçalanabilen metalik malzemeler olarak hazırlamıştır. Zn-3Cu-xMg alaşımlarının mekanik özellikleri, korozyon davranışları ve in vitro hücre uyumlulukları incelenmiştir. Döküm ve ekstrüde olarak üretilmiş Zn-3Cu alaşımındaki ikincil faz, CuZn5 fazı iken, Mg ilavesi ile Mg_2Zn_{11} fazı da oluşmaktadır. Mg_2Zn_{11} fazının hacim fraksiyonu, artan Mg konsantrasyonuyla birlikte kademeli olarak artmaktadır. Sonuç olarak, artan Mg'ye bağlı olarak mekanik özelliklerin ve korozyon hızının arttığı tespit edilmiştir.

Uzun bir süredir Al metalinin insan vücudu için nörotoksin özellikte olabileceği ve Alzheimer hastalığı ile ilişkili olabileceği bilimsel olarak düşünülmektedir [33]. Bununla birlikte, İnsan vücudunun günlük 1-10 mg düzeyinde doğal yoldan Al aldığı belirtilmiştir [34]. Bu nedenle Bowen [35], yaklaşık 50 mg ağırlığında Zn-Al alaşımı stent biyomalzemeyi göz önüne aldığında tamamen degradasyonunun 12 ay sürdüğünü varsayarsak, emilen günlük Al dozunun insan sağlığı için izin verilen maksimum Al alım değerin çok altında olacağını ortaya koymaktadır (0.006 mg, ağırlıkça %5 Zn alaşımı için). Bu nedenle Al, oldukça uzun bir

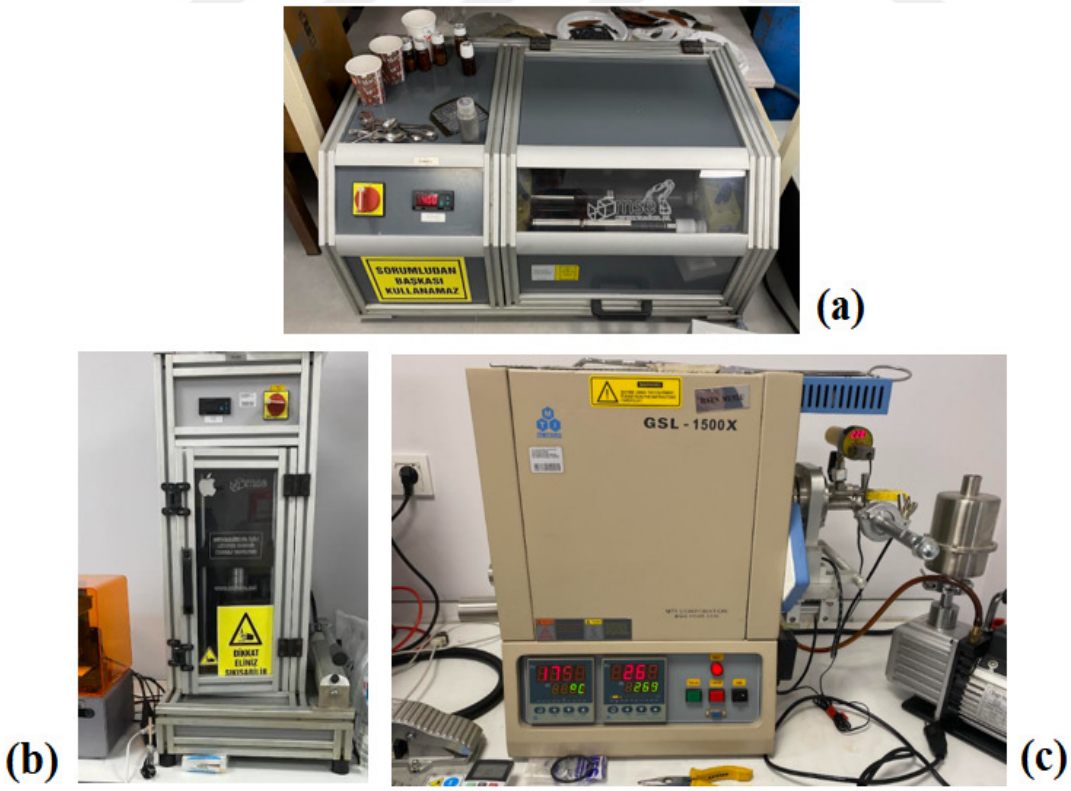
bozunma süresine sahip küçük bir stentte bir alaşım elementi olarak kullanılmasının herhangi bir zararlı etkisinin olamayacağını söylemektedir. Alaneme [36] Zn-Cu alaşımına Al'nin etkisini araştırmıştır. Döküm üretim yöntemi ile Zn-3Cu-xAl (ağırlıkça %0, 1 ve 2) alaşımları hazırlamış ve Al ilavesinin mekanik özelliklere etkisini araştırmıştır. Artan Al miktarına bağlı olarak malzemenin sertliğinin ve çekme dayanımının arttığını, yüzde uzamada ise değerin düştüğünü tespit etmiştir.

Bagha [37] literatürde Toz Metalurjisi tekniği ile üretilmiş biyobozunur Zn-Mn alaşımı üzerine herhangi bir çalışma olmadığını ifade etmiş ve yapmış olduğu çalışmada, nanoyapılı biyolojik olarak parçalanabilen saf Zn, Zn-4Mn ve Zn-24Mn alaşımlarını 20 saat mekanik alaşımlama ve ardından soğuk presleme ve sinterleme ile üretmiştir. 20 saatlik öğütme sonrasında sentezlenen alaşımların tane boyutunun 40 nm'nin altında olduğunu ve 1 saat sinterleme sonrasında 80 nm'nin altında kaldığını tespit etmiştir. Alaşımların mikroyapısını incelediğinde mekanik ve korozyon özelliklerini etkileyen ikinci faz olarak adlandırılan $MnZn_{13}$ içerdiğini söylemiştir. Zn, Zn-4Mn ve Zn-24Mn alaşımlarının basma akma dayanımları sırası ile 33 ila 290 ve 132 MPa şeklindedir. Zn-4Mn'nin korozyon hızı 0,72 mm/yıl olarak bulunmuştur.

3. YÖNTEM

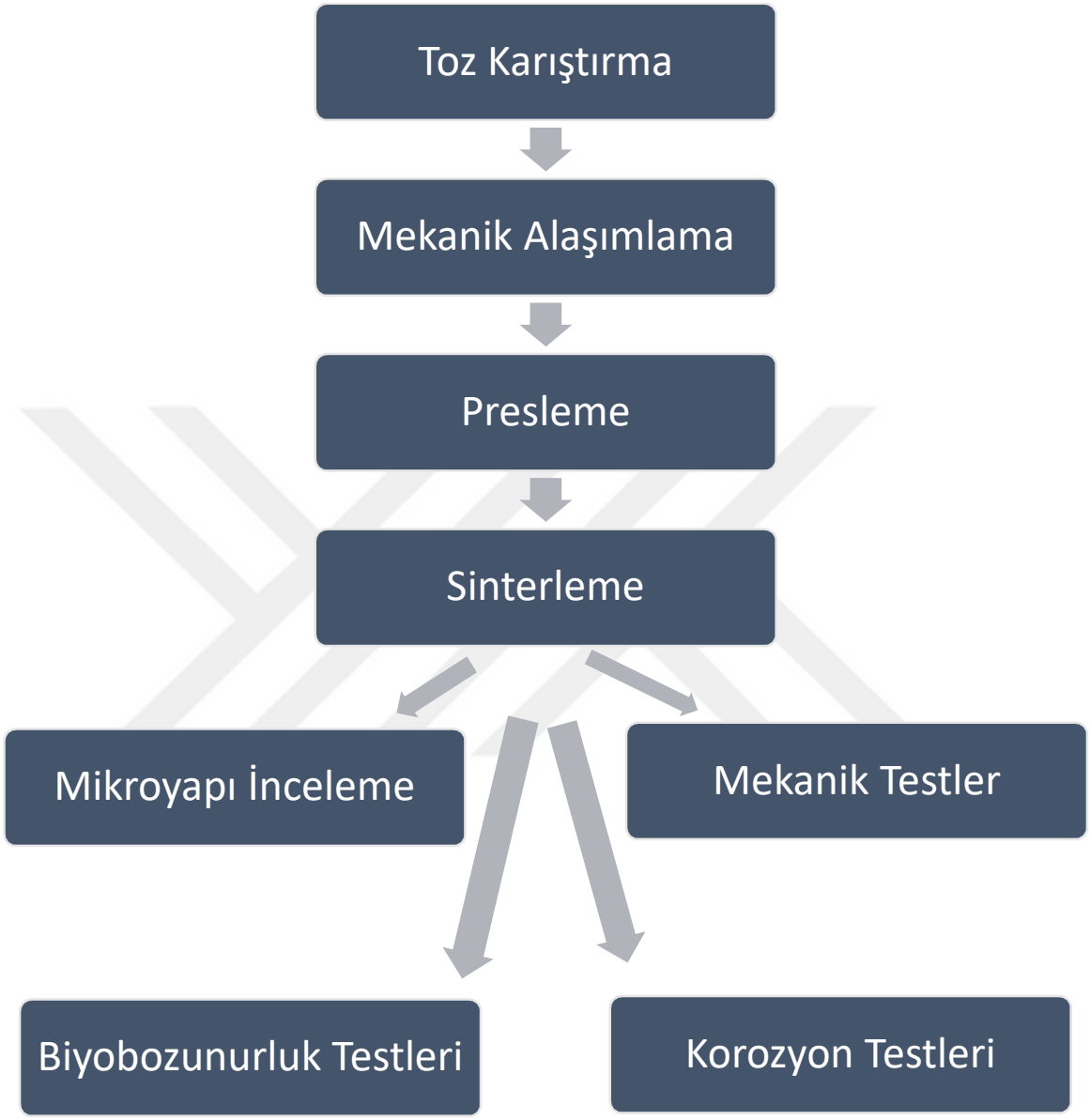
3.1 TOZ METALURJİSİ İLE NUMUNE ÜRETİMİ

Bu tez çalışması kapsamında çinko esaslı 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. Mekanik alaşımlama ile bilyeli değirmende 6 mm zirkonya bilyeler kullanılarak hazırlanan alaşım tozları 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneer üretilmiş ve ardından ham numuneler vakum ortamında 60 dakika süre ile sinterlenmiştir.



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

Şekil 3.2'deki tez kapsamında gerçekleştirilen üretim ve karakterizasyon esaslı deneysel çalışmalar özet olarak verilmektedir.



Şekil 3.2**:** Geleneksel toz metalurjisi üretim yönteminin işlem adımları.

Metal Tozu Karışımı Hazırlama

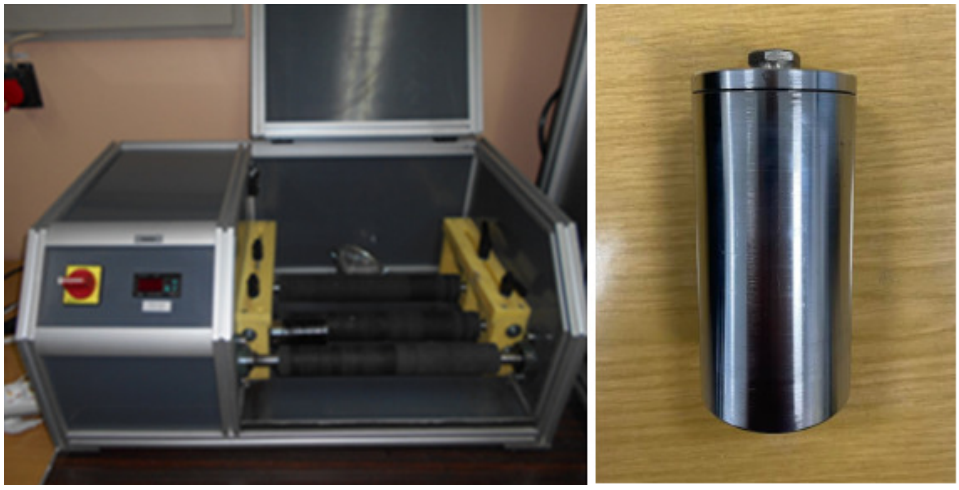
Numune üretiminde yaklaşık 30-40 µm boyutunda Zn, Mg, Fe, Al, Cu, Sn, Co, Mn, tozları kullanılarak Zn Alaşımları elde edilmiştir. Tablo 1'de hazırlanan toz karışımları verilmektedir.

Tablo 3.1: Toz metalurjisi yöntemi ile hazırlanan alaşımlar.

Alaşım	Zn	Al	Cu	Fe	Mn	Mg	Sn	Co
Zn-3Fe	97			3				
Zn-5Fe	95			5				
Zn-15Fe	85			15				
Zn-20Fe	80			20				
Zn-6Fe-6Sn	88			6			6	
Zn-6Fe-4Sn	90			6			4	
Zn-6Fe-6Mg	88			6		6		
Zn-5Fe-5Co	90			5				5
Zn-5Fe-5Al	90	5		5				
Zn-3Fe-2Al	95	2		3				
Zn-2Al	98	2						
Zn-5Al	95	5						
Zn-10Al	90	10						
Zn-15Al	85	15						
Zn-4Al-1Cu	95	4	1					
Zn-6Al-1Cu	93	6	1					
Zn-6Al-4Sn	90	6					4	
Zn-8Al-1Cu	91	8	1					
Zn-8Al-2Cu	90	8	2					
Zn-4Al-2Cu	94	4	2					
Zn-4Al-1Mg	95	4				1		
Zn-4Al-4Mg	92	4				4		4
Zn-4Cu	96		4					
Zn-5Cu	95		5					
Zn-15Cu	85		15					
Zn-20Cu	80		20					
Zn-4Cu-1Mg	95		4			1		
Zn-4Cu-6Mg	90		4			6		
Zn-4Cu-2Co	94		4					2
Zn-4Cu-4Fe	92		4	4				
Zn-4Cu-4Sn	92		4				4	
Zn-4Cu-6Sn	90		4				6	
Zn-3Mn	97				3			
Zn-8Mn	92				8			
Zn-10Mn	90				10			
Zn-15Mn	85				15			
Zn-10Mn-5Fe	85			5	10			
Zn-10Mn-5Cu	85		5		10			
Zn-10Mn-5Sn	85				10		5	
Zn-10Mn-5Co	85				10			5
Zn-10Mn-8Mg	82				10	8		
Zn-10Mn-5Mg	85				10	5		

Mekanik Alaşımlama

Belirlenen miktarlarda tartılan metal tozları, uygun bir kap içerisine metal tozu/bilye oranı 1/10 olacak şekilde konulmuştur. Öğütme ortamı olarak 6 mm zirkonya bilye kullanılmıştır. Mekanik alaşımlama işlemi toplam 30 saat boyunca 400 rpm dönme hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında bilye olarak 6 mm çaplı ZrO_2 (zirkonya) bilye kullanılmıştır. Genel olarak, ağır bilyeler daha fazla çarpışma enerjisini tozlara ileteceğinden, öğütme ve mekanik alaşımlamada büyük boyutlu bilyelerin kullanılması daha avantajlıdır. Küçük bilyelerin, sürtünme kuvveti meydana getirdiği için amorf faz oluşumunu artırdığı bilinmektedir. Genel olarak, yumuşak mekanik alaşımlama şartlarının (küçük bilye boyutlu, düşük enerjili ve düşük bilye-toz oranı) amorflaşma oluşumunu artırdığı sonucuna varılmıştır. Dönme hızı olarak 400 devir/dakika dönme hızının optimum olduğuna karar verilmiştir. Daha yüksek hızlarda aşırı yüksek merkezkaç kuvvetinin oluştuğu ve istenilen seviyede bilye-toz çarpışmasının meydana gelmediği görülmüştür. Düşük dönme hızlarında ise bilyelerin yeterli enerji kazanamadıkları ve yeterli düzeyde bilye-toz çarpışmasının meydana gelmediği anlaşılmıştır. Döndürme hızının çok artmasıyla bilyelerin hareket hızı da artmakta, bilyeler kavanozun iç duvarlarına çivilenmekte ve aşağıya düşmediklerinden istenilen bilye-toz çarpışmaları meydana gelmemektedir. Bu nedenle dönme hızının, maksimum yükseklikten düşerek maksimum çarpışma enerjisi meydana getirebilmesi için kritik hız değerinin altında olması gerekir. Yüksek hızlar için bir diğer sınırlama ise kavanoz sıcaklığının yüksek hızlara çıkıldıkça artmasıdır. Yüksek sıcaklıklar da tozlardaki kirlenme oranı artabilir. Ayrıca çok yüksek hızlarda olumsuz sonuçlara yol açabilecek aşırı titreşim meydana gelebilmektedir.



Şekil 3.1: Bilyeli değirmen.

Alaşımların Bağlayıcı ile Karıştırılması

Bu aşamada bağlayıcı olarak PVA (polivinilalkol) kullanılmıştır. PVA, toz numunelerinin şekillerini korumaları ve ham numunelerde sinterleme işlemi öncesi yeterli mukavemetin sağlanması amacı ile kullanılmaktadır. PVA, kimyasal çözücülere dayanıklı, kokusuz, hidrofilik, toksik olmayan, yapışkanlığı ve film oluşturma kabiliyeti yüksek bir polimerdir. Bu çalışmada kullanılan PVA, Merck firmasından temin edilmiştir. PVA'nın çözeltisi hazırlanırken çözücü olarak su kullanılmıştır. PVA'nın yüksek bağlayıcılık özelliği ve biyouyumluluğu vardır. Kimyasal formulü $(CH_2CHOH)_n$ şeklinde olan PVA'nın erime noktası 160-240 °C, camsı geçiş sıcaklığı 85 °C olup yoğunluğu 1.19-1.31 g cm^{-3} 'tür.

PVA çözeltisi, 70 ºC sıcaklıktaki saf suya ağırlıkça % 2.5 PVA olacak şekilde katı PVA ilave edip manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Bağlayıcı alaşımlara çözeltileri halinde katılmıştır. Daha sonra 70 ºC sıcaklıktaki çözeltiden pipet yardımıyla 5 mL alınıp 60 g alaşımlara ağırlıkça % 6 olacak şekilde ilave edilmiş ve karışım bir beher içerisinde karıştırılmıştır.

Tek Eksenli Presleme

Alaşımlar bağlayıcı ile karıştırıldıktan sonra elde edilen homojen karışımlar, Şekil 15'de görülen pres kaplarının içerisine uygun miktarlar da konulup 250 MPa basınç altında hidrolik preste preslenmiştir ve silindirik ham numuneler üretilmiştir. Toz karışımı ile kalıp yüzeyi arasındaki sürtünmeyi en az seviyeye indirmek için kalıp yüzeyleri yağlayıcı ile yağlanmıştır. Yağlayıcı olarak Zn-stearat/etilalkol çözeltisi kullanılmıştır. Presleme esnasında alt baskı parçası ve dişi kalıp hareketsiz, üst baskı parçası ise hareketlidir. Dişi kalıp içerisinde bulunan toz karışımını düşey yönde sıkıştırmaktadır. Sıkıştırma işleminden sonra dişi kalıp ters çevrilerek ham numune alttan uygulanan kuvvetle kalıbın dışına çıkarılmaktadır.



Şekil 3.4: Tek eksenli hidrolik pres ve kalıplar.

Sinterleme

Sinterleme işlemi, ergime sıcaklığının altında ve genellikle malzemenin oksitlenebilme ihtimalinden dolayı vakum ortamında gerçekleştirilir. Sinterleme boru tipi yatay fırında (MTI) 300-320 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemi için hazırlanan numuneler alümina kayıkçık içerisine yerleştirilmiştir. Numunelerin kayıkçığa yapışmasını önlemek için kayıkçık içine alümina tozu serpilmiştir. Sinterleme işlemi, ilk olarak 7°C/dk ısıtma hızında bağlayıcı giderme sıcaklığına kadar yapılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilerek bağlayıcı giderme işlemi yapılmıştır. Isıtma hızı, bağlayıcının parçalanması sırasında çıkan gazdan dolayı, olası çatlamaları önlemek için mümkün olduğunca düşük tutulmuştur. Numuneler daha sonra 12 ºC/dk hızında sinterleme sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilerek sinterlemeleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler doğal soğutmayla fırın ortamında oda sıcaklığına kadar bekletildikten sonra dış ortama alınmıştır.



Şekil 3.5: Sinterleme fırını.

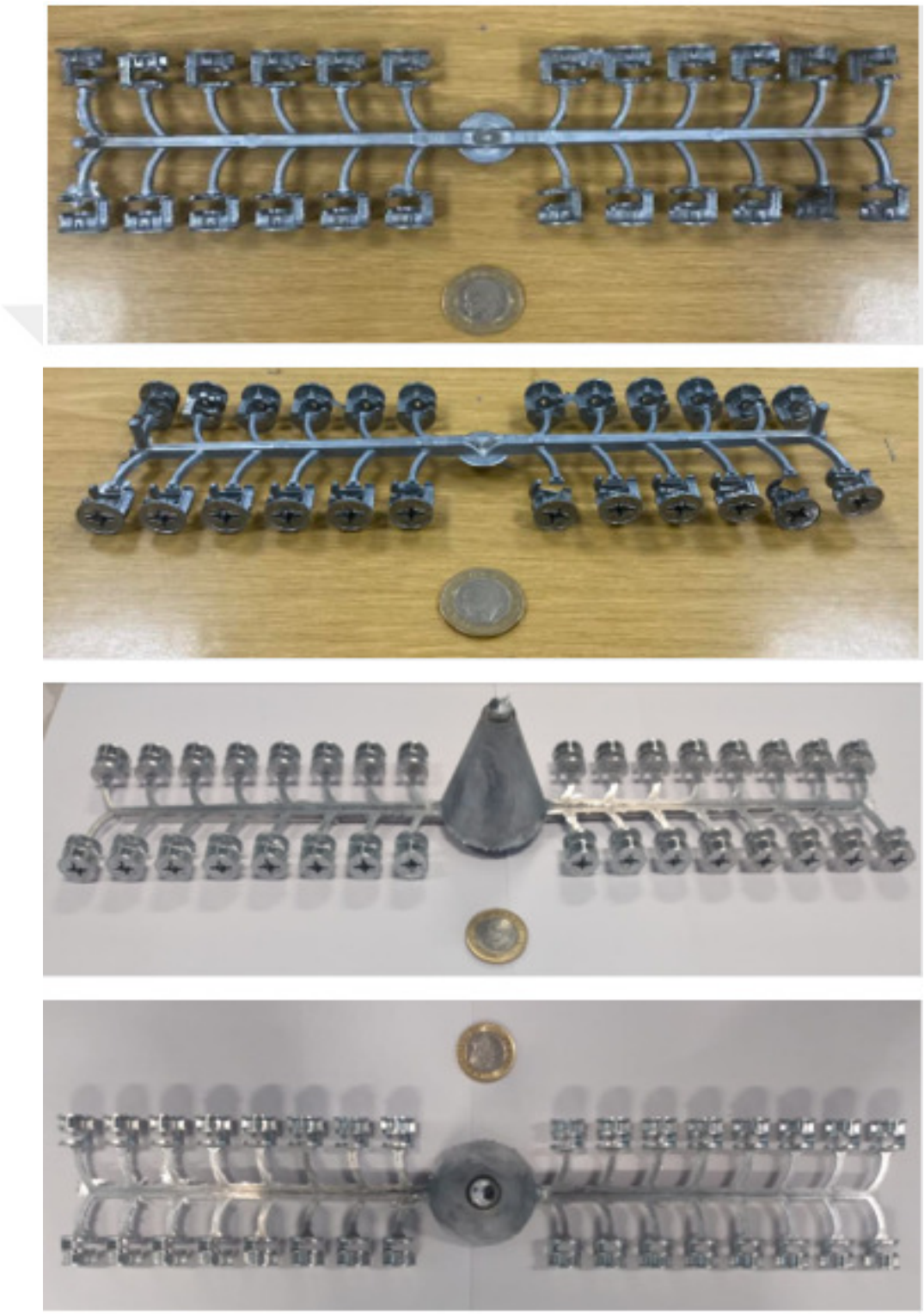
3.2 DÖKÜM İLE NUMUNE ÜRETİMİ

Döküm yöntemi ile numune üretimi Mesan Plastik ve Metal A.Ş. bünyesinde bulunan 80 ton kapasiteli sıcak kamaralı Oskar Frech marka metal enjeksiyon makinesinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan alaşımlar ticari ismi ile Zamak 5 (Zn4AlCu veya ZA-5) ve Zamak 8 (Zn8AlCu veya ZA-8) olarak adlandırılan Zn alaşımlarıdır. Genel olarak zamak, Zn, Mg, Al ve Cu içeren ticari Zn alaşımlarıdır. Genellikle metal enjeksiyon (pres döküm) yöntemi ile üretilmektedir. Tez kapsamında üretilen alaşımların kimyasal analizi Tablo 2'de belirtilmiştir.

Tablo 3.1: Zamak alaşımlarının kimyasal bileşimi.

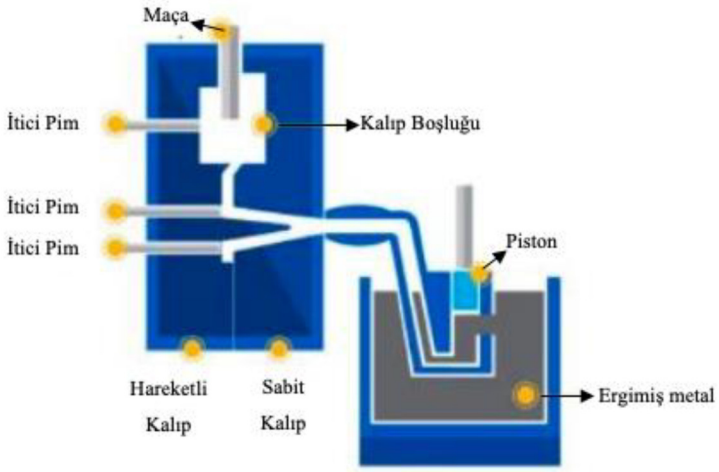
	Element (ağ. %)			
	Zn	**Al**	**Cu**	**Mg**
Zamak 8	90,5	8.2	1.1	0.03
Zamak 5	95,3	3,8	0,78	0,04

Aşağıdaki şekilde enjeksiyon döküm yöntemi ile Mesan Metal Plastik San A.Ş. bünyesinde üretilmiş üstteki fotoğrafta sıcak yolluk Zn alaşımları (Zamak 5) ve alttaki fotoğrafta normal yolluk (Zamak 8) numunelerin fotoğrafları görülmektedir.



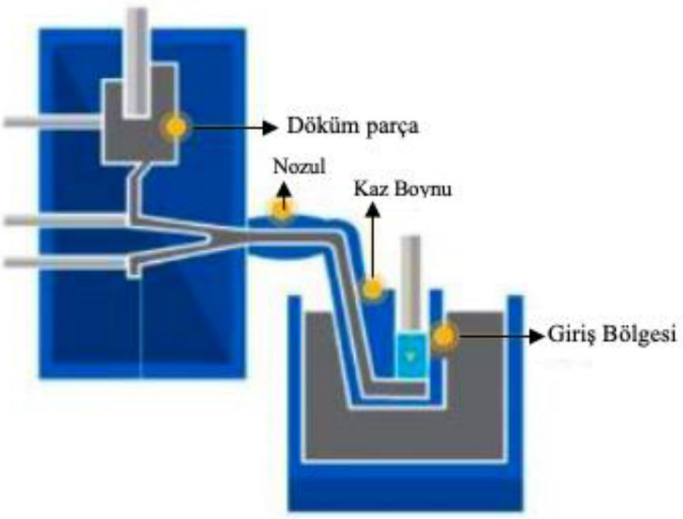
Şekil 3.6. Enjeksiyon döküm ile üretilmiş Zn alaşımı numunelerin fotoğrafları

Numune üretimi için kullanılan metal enjeksiyon kalıbı alışılagelmişin dışında konvansiyonel yolluk yerine sıcak yolluk sistemine sahiptir. Şekil 3.7'de konvansiyonel yolluk sistemine sahip kalıp ve makine görünümü gösterilmiştir. Bu görselde ergimiş metali kalıp boşluğuna basınç ile itilmesini sağlayacak piston en üst konumdadır. Piston bu konumda iken sıvı metal silindirin içine dolmaktadır.



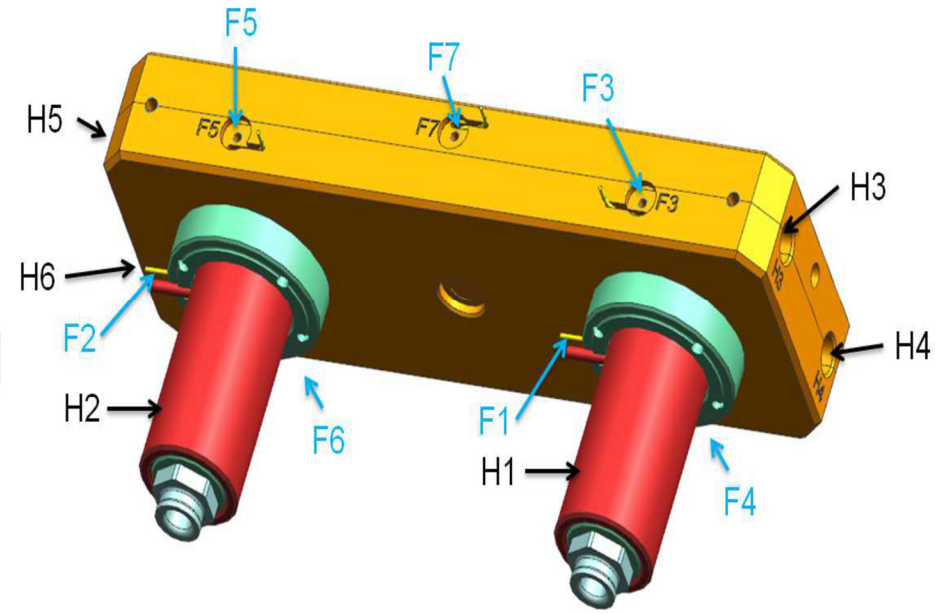
Şekil 3.2: Konvansiyonel kalıp tasarımına sahip metal enjeksiyon makinesinin görseli [44].

Ergimiş metal silindir haznesine dolduktan sonra piston aşağıya doğru hareket ederek ergimiş metalin kaz boynu boyunca hareket etmesini sağlamaktadır (Şekil 3.8). Bu şekilde ergimiş metalin kalıp boşluğuna doldurulması sağlanmış olunur.



Şekil 3.3: Sıcak kamaralı basınçlı döküm makinesinde metalin kalıp boşluğunu doldurması [44].

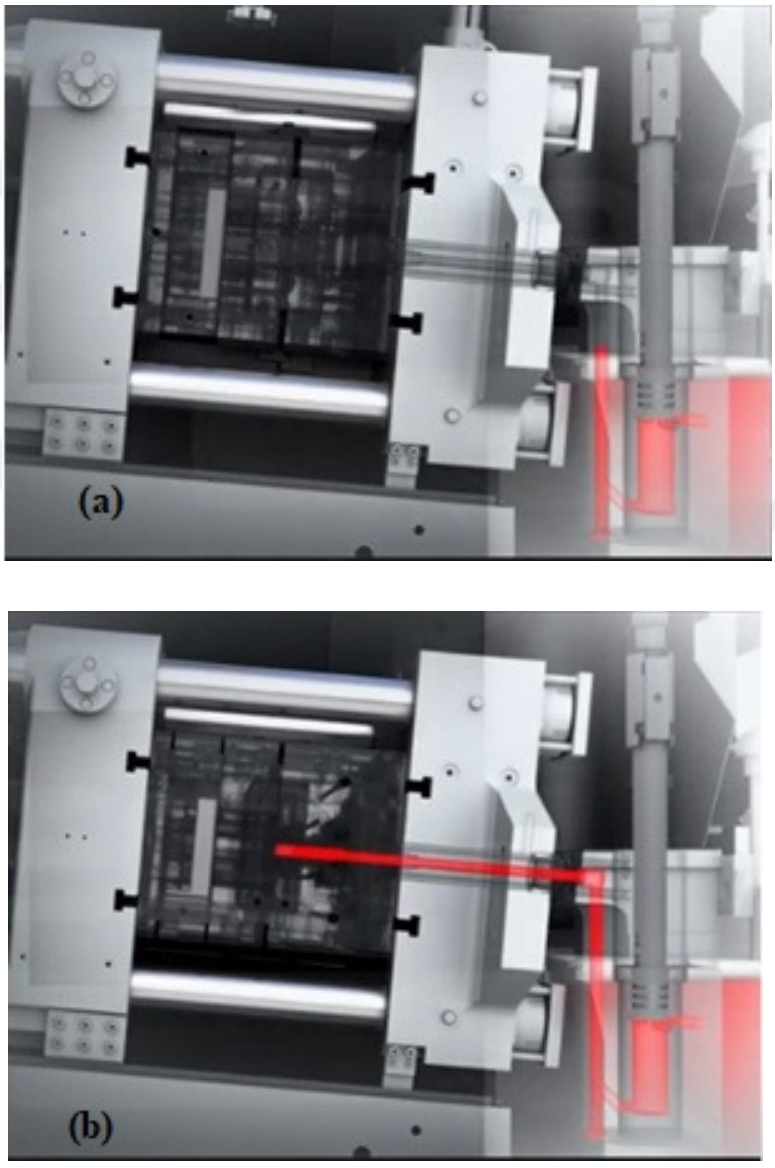
Sıcak yolluk sistemine sahip kalıplarda ise ergiyik metal, kalıp boşluğundaki yolluk girişine ısıtıcı bir komponent vasıtası ile geleneksel uygulamalardan farklı olarak çok daha yakın bir konumda bekletilebilmektedir. Ayrıca yine ısıtıcı komponent vasıtası ile kalıp boşluğuna ergiyik metal sadece tek noktadan değil çoklu noktalardan da transfer edilebilmektedir.





Şekil 3.9. Sıcak yolluk sistemine ait ısıtıcı komponent görseli.

Sıcak yolluk sisteminin sağladığı bu avantajlar sayesinde yolluk sisteminde bulunan toplam hava miktarının büyük bir kısmında sıvı metal sürekli olarak bulunduğundan, sıvı metalin enjeksiyon sistemi içerisinde yol alacağı mesafe de kısalacağından oluşabilecek türbülans etkisi en düşük seviyede olmaktadır. Bu sayede döküm parçalarında karşılaşılan porozite seviyesi de ciddi oranda düşürülmektedir. Aşaıdaki şekilde konvansiyonel (a) ve sıcak yolluk sisteminde (b) kalıplarda piston en üst konumda iken metalin konumu görülmektedir.



Şekil 3.4: Piston en üstte iken metalin konumu a) Konvansiyonel, b) sıcak yolluk.

3.3 KARAKTERİZASYON

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

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

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).

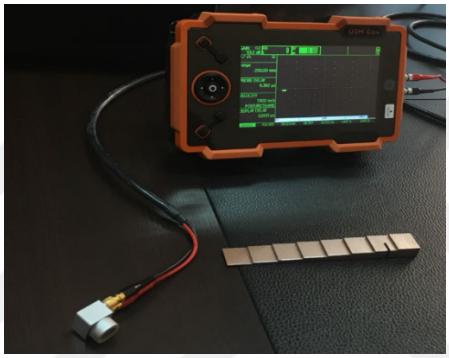


Şekil 3.11: a) Sertlik cihazı, b) basma cihazı, c) aşınma cihazı

Ultrasonik Hız Ölçümü

Nikel esaslı süperalaşım numunelerin elastisite modüllerini belirlemek için ultrasonik hız testi gerçekleştirilmiştir. (General Electric, USM Go). Sinterlenmiş nikel esaslı süperalaşım numunelerin elastisite modülü (E) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (V_T ve V_L ultrasonik boyuna/enine hız, ρ ise yoğunluktur).

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



Şekil 3.12: Ultrasonik test cihazı

Girdap Akımları İletkenlik Testi

Üretilen süperalaşımların elektirksel iletkenlikleri % IACS (uluslararası tavlanmış bakır standardı) biriminden girdap akımları cihazı (EtherCheck, Ether NDE) kullanarak belirlenmiştir. Aşağıdaki şekilde girdap akımları (eddy current) cihazı görülmektedir.



Şekil 3.13: Girdap akımları cihazı

Sitotoksisite Testi

Çalışma kapsamında üretilen çinko alaşımı numunelerin biyouyumlulukları ACTV Biyoteknoloji Laboratuvar San. Tic. A.Ş. firmasının TÜRKAK tarafından akredite edilmiş laboratuvarında gerçekleştirilen in vitro sitotoksisite testleri ile incelenmiştir.

Nötral kırmızısı alımı (NKA) sitotoksisite testi, supravital nötral kırmızı boyasının canlı hücrelere bağlanmasını temel alan, hücre canlılık kemosensitivite testidir. Ektraksiyon esaslı bir testtir. Test numunesi, pozitif ve negatif kontrol numuneleri referans alınmaktadır. Polar ve polar olmayan özütleme aracının ikisinin de kullanılması gerekmektedir. Özütleme aracı olarak serumlu kültür vasatı kullanılmıştır.

Düşük canlılık değeri yüksek sitotoksisite potansiyelianlamına gelmektedir. Numunenin canlılığı, kontro numunesinin % 70 değerinden az ise numune sitotoksiktir.

Biyobozunurluk

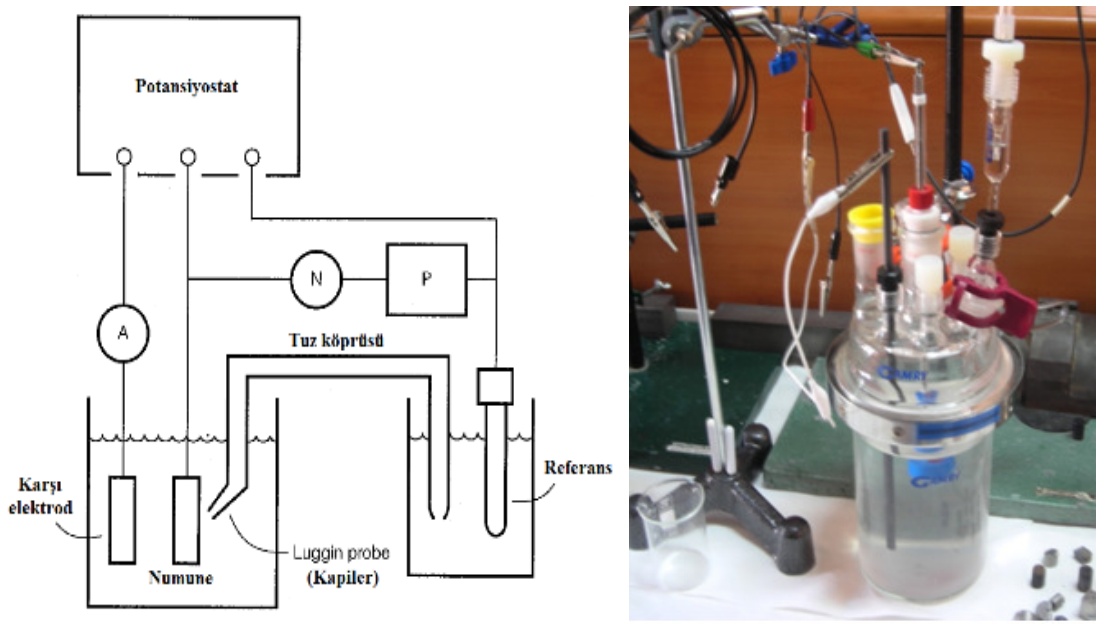
Çinko alaşımlarının biyobozunurluk davranışı yapay vücut sıvısı ortamında statik daldırma testleri ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler öncelikle tartılmış ardından taze üretilen yapay vücut sıvısı içerisine daldırılarak belirlenen süre bekletilmiştir. Çözeltiye geçen metal iyon miktarı ICP-MS (Thermo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

Islatılabilirlik (Temas Açısı)

Alaşımların ıslatılabilirliği (temas açısı) optik tensiyometre yardımıyla araştırılmıştır. Numune yüzeyine çeşitli noktalarda 5 µL su damlacıkları damlatılmıştır. Damlacık etrafında Young-Laplace denklemi kullanılarak statik temas açısı belirlenmiştir.

Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Tez kapsamında üretilen çinko 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). Öncelikle Tafel deneyleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin bölgesel oyuk (pitting) korozyonuna karşı dayanımlarını belirlemek için çevrimsel polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel polarizasyon testinde numuneler -500 mV den bir maksimum potansiyeline polarize edilip daha sonra polarizasyon ters yönde polarize edilmiştir. İleri ve geri polarizasyon eğrilerinde görülen kapalı ilmek, oyuklaşma korozyonunun belirtisi olarak değerlendirilmiştir.



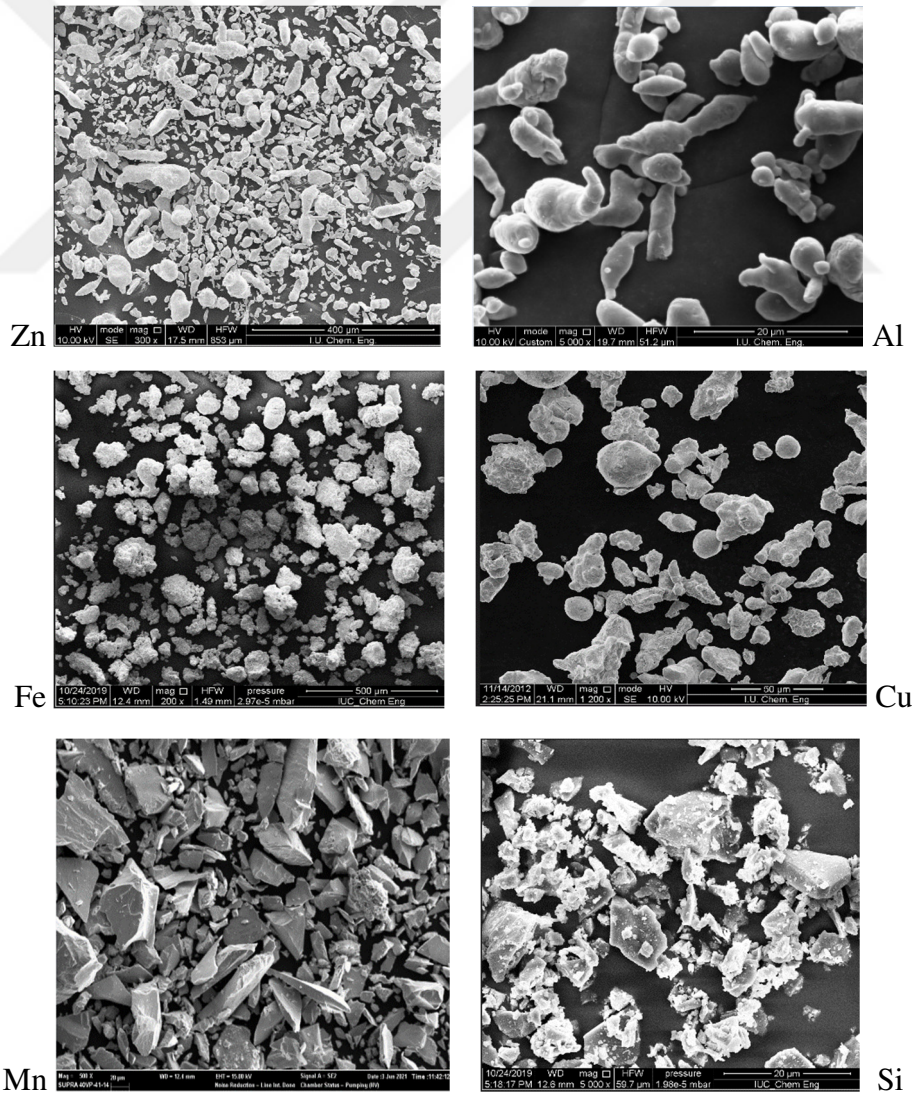
Şekil 3.14 Elektrokimyasal korozyon testi çalışma prensibi ve korozyon hücresi

4 BULGULAR

4.1 MİKROYAPI

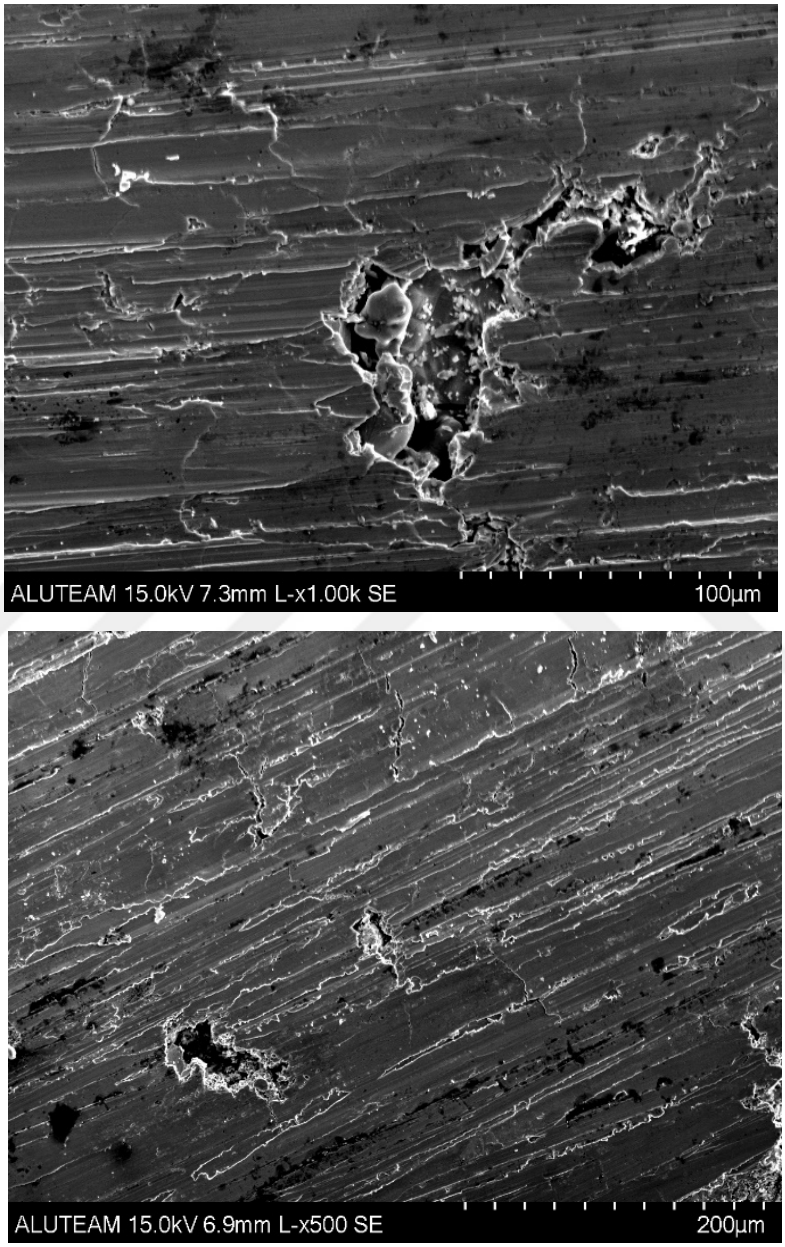
Toz Metalurjisi Numuneler

Aşağıdaki şekilde numune üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan metal tozları görülmektedir. Genel olarak kullanılan metal tozları karmaşık şekilli olup, homojen boyut dağılımına sahip oldukları söylenebilir.



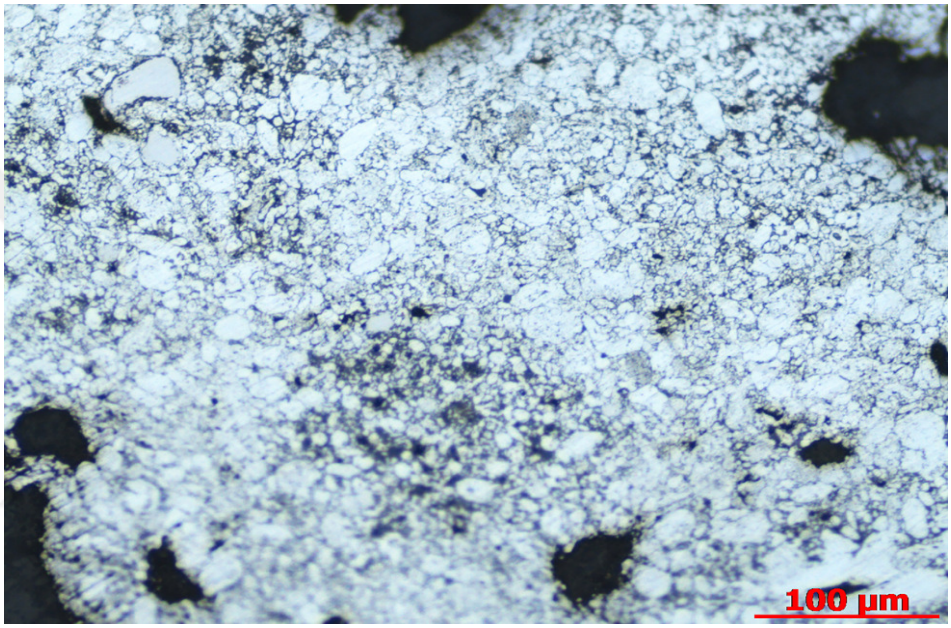
Şekil 4.1: Alaşım elementlerinin SEM fotoğrafları a) Zn, b) Al, c) Fe, d) Cu, e) Mn, f) Si

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Zn alaşımlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları 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.



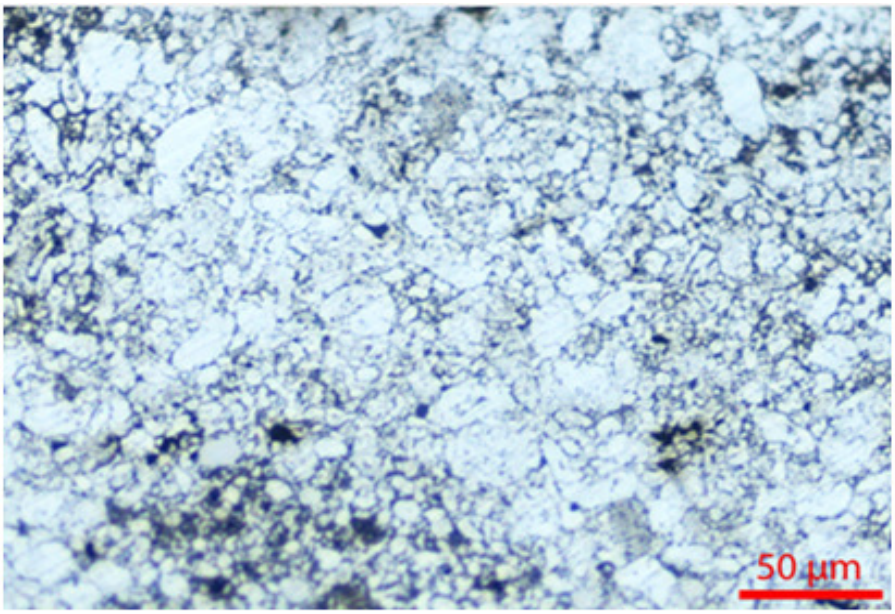
Şekil 4.2: Alaşımların SEM fotoğrafları a) Zn-Mn, b) Zn-Al

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Zn-Mn alaşımının 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 Zn matris fazını içermektedir. Ayrıca mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşik görülmektedir. Mikroyapı Zn matris (α) fazı ve bir miktar mangan içeren çökelti içermektedir.



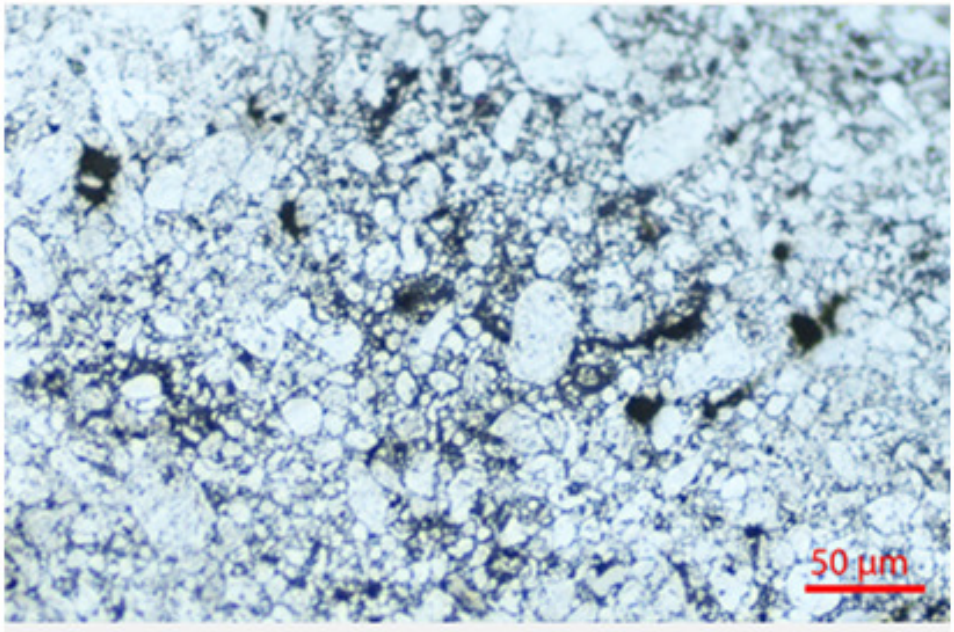
Şekil 4.3: Sinterlenmiş Zn-Mn alaşımının optik mikroskop fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Zn-Al alaşımının 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. Mikroyapı Zn matris fazını içermektedir. Ayrıca tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşik görülmektedir. Mikroyapı Zn matris (α) fazı ve bir miktar alüminyum içeren çökelti içermektedir.



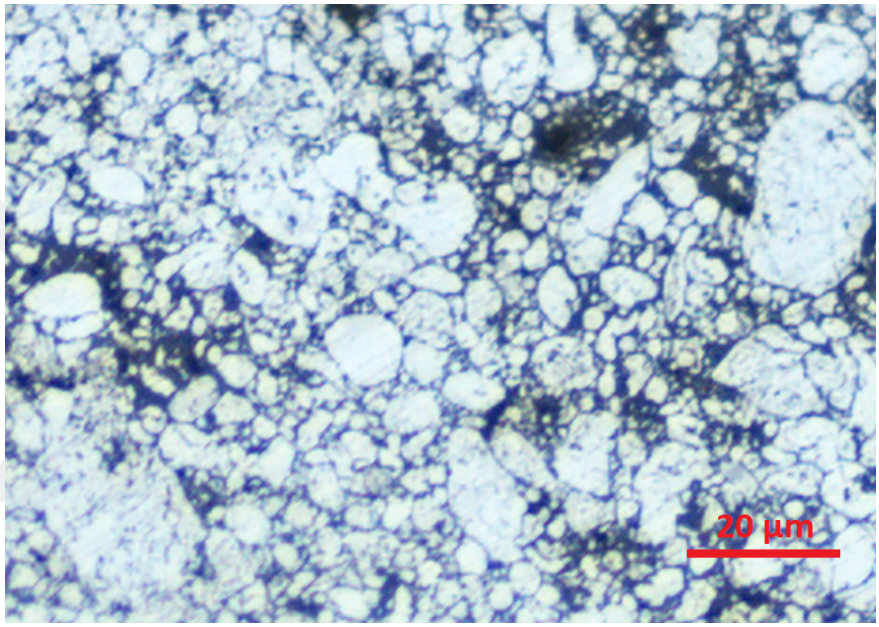
Şekil 4.4: Sinterlenmiş Zn-Al alaşımının optik mikroskop fotoğrafları

Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Zn-Cu alaşımının 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 Zn matris fazını içermektedir.. Ayrıca mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşik görülmektedir. Mikroyapı Zn matris (α) fazı ve bir miktar bakırca zengin ε-fazı ($CuZn_4$) içermektedir. Düşük miktarlarda Cu atomları, Zn matris fazı içerisinde katı çözelti olarak çözünmektedir.



Şekil 4.5: Sinterlenmiş Zn-Cu alaşımının optik mikroskop fotoğrafları

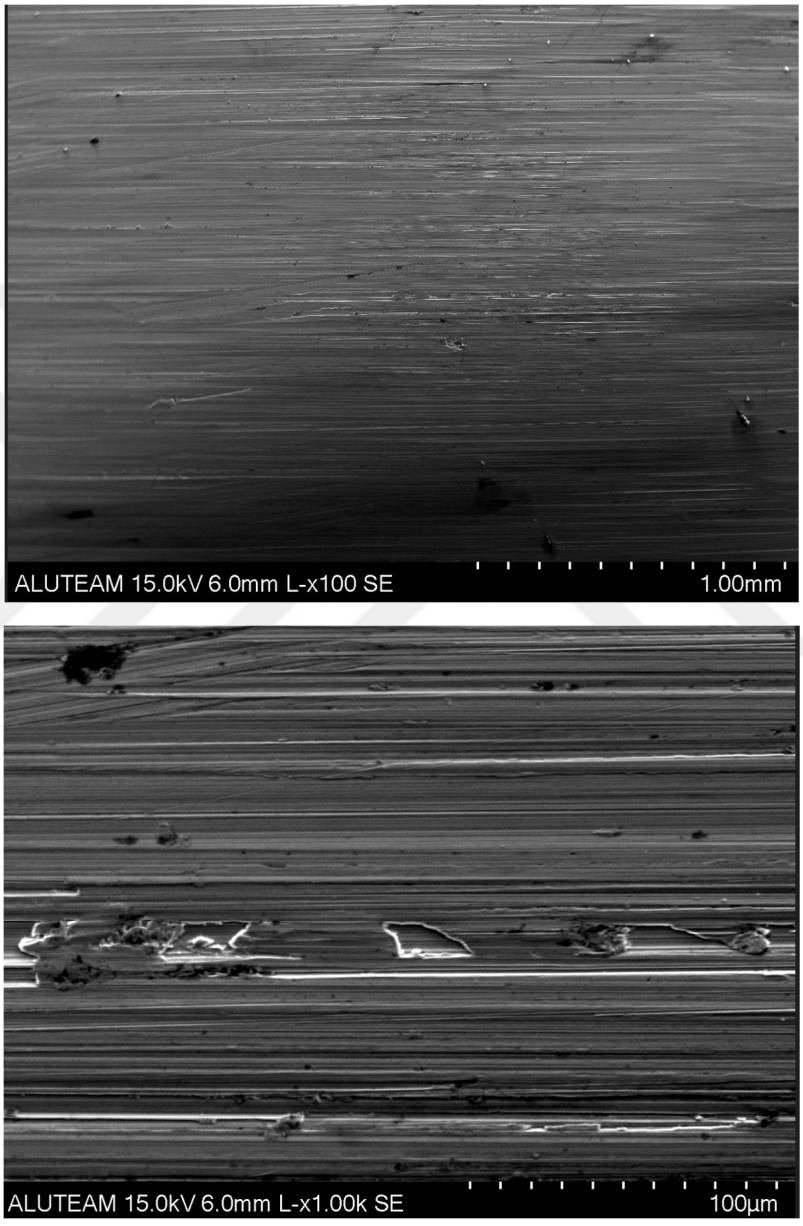
Aşağıdaki şekilde sinterlenmiş Zn-Fe alaşımının optik mikroskop fotoğrafları görülmektedir. Optik mikroskop fotoğraflarından da görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. Sonuç olarak yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir. Genel olarak mikroyapı Zn matris fazını içermektedir. Ayrıca mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında tane sınırlarında bir miktar intermetalik bileşik görülmektedir. Mikroyapı Zn matris (α) fazı ve bir miktar demir içeren çökelti içermektedir.



Şekil 4.6: Sinterlenmiş Zn-Fe alaşımının optik mikroskop fotoğrafları

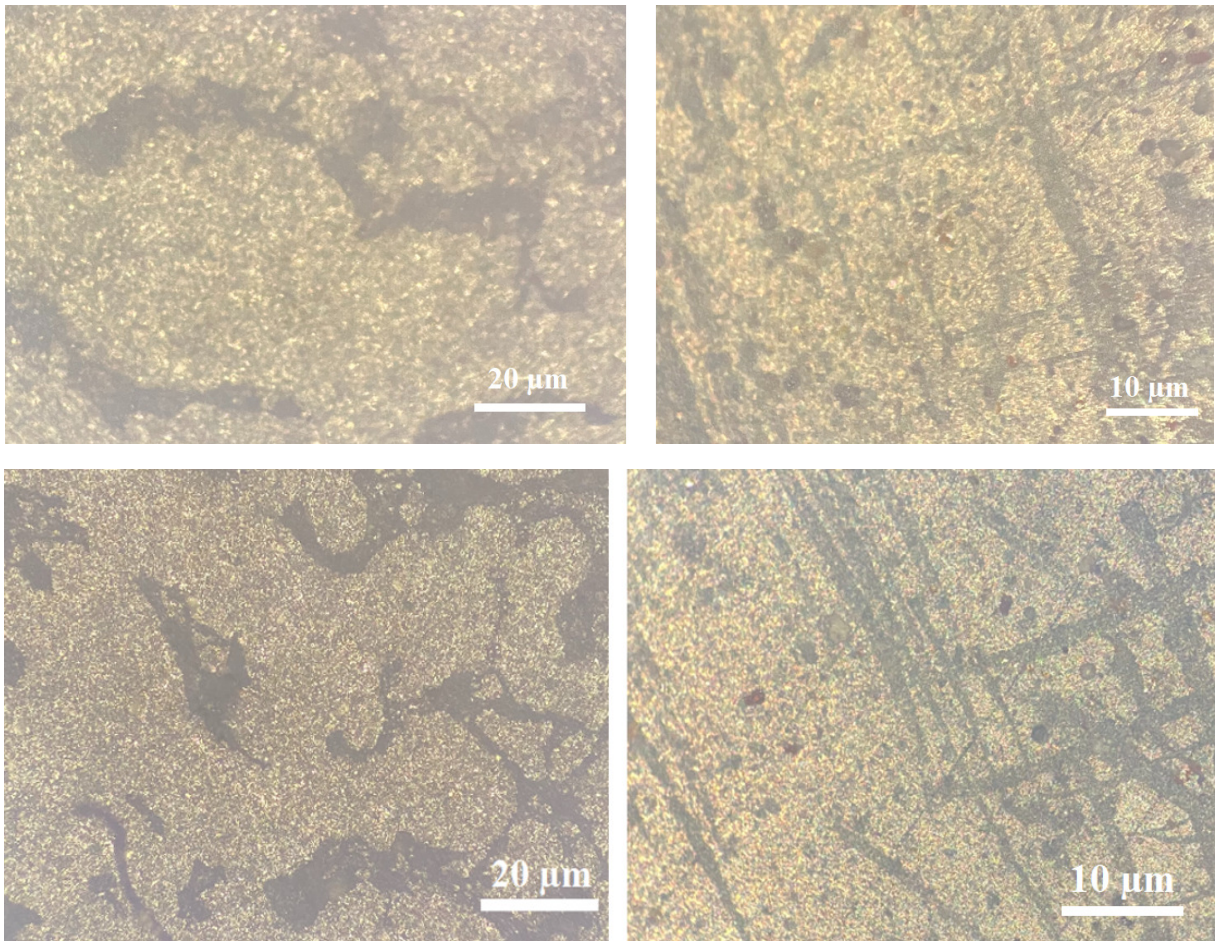
Döküm Numuneler

Aşağıdak şekilde Zn alaşımı numunelerin (Zamak-8 ve Zamak-5) mikroyapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilmiş fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.7. Zn alaşımı numunelerin mikroyapılarının SEM fotoğrafları

Aşağıdak şekilde döküm yöntemiyle üretilmiş Zn alaşımı numunelerin (Zamak-8 ve Zamak-5) mikroyapılarının optik mikroskop ile çekilmiş fotoğrafı görülmektedir. Hipoötektik bir alaşım olup, mikroyapı Zn matris (α) fazı ve bir miktar α-β ötektik (Zn-Al) fazdan oluşmaktadır. Cu atomları, Zamak alaşımlarında, Zn matris fazı içerisinde katı çözelti olarak çözünmektedir. Siyah noktalar döküm kusurlarını göstermektedir. Hiperötektik bir alaşım olup, öncelikle Al katılaşmaktadır. Mikroyapı Zn matris (α) fazı ve bir miktar α-β ötektik (Zn-Al) fazdan oluşmakta olup Zamak-5 alaşımına göre bir miktar daha incedir. Cu atomları, Zamak alaşımlarında, Zn matris fazı içerisinde katı çözelti olarak çözünmektedir. Siyah noktalar döküm kusurlarını göstermektedir.



Şekil 4.8. Döküm numunelerin optik mikroskop fotoğrafları a) Zamak-5, b) Zamak-8

4.2 MEKANİK ÖZELLİKLER

Aşağıdaki tabloda üretilen ham numunelerin ve sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri görülmektedir.

Tablo 4.1. Toz metalurjisi alaşımların yoğunluk değerleri

Alaşım	Ham Yoğunluk (g/cm^3)	Sinter Yoğunluğu (g/cm^3)
Zn-3Fe	5.9	6.3
Zn-5Fe	5.9	6.2
Zn-15Fe	6.0	6.4
Zn-20Fe	6.2	6.7
Zn-6Fe-6Sn	5.7	6.1
Zn-6Fe-4Sn	5.7	6.1
Zn-6Fe-6Mg	5.4	5.8
Zn-5Fe-5Co	6.1	6.4
Zn-5Fe-5Al	5.6	5.8
Zn-3Fe-2Al	5.6	5.9
Zn-2Al	5.9	6.3
Zn-5Al	5.7	6.0
Zn-10Al	5.5	5.8
Zn-15Al	5.4	5.7
Zn-4Al-1Cu	5.8	6.0
Zn-6Al-1Cu	5.7	6.0
Zn-6Al-4Sn	5.7	6.0
Zn-8Al-1Cu	5.6	5.9
Zn-8Al-2Cu	5.7	5.9
Zn-4Al-2Cu	5.8	6.0
Zn-4Al-1Mg	5.6	5.9
Zn-4Al-4Mg	5.5	5.9
Zn-4Cu	5.9	6.2
Zn-5Cu	6.0	6.5
Zn-15Cu	6.2	6.7
Zn-20Cu	6.4	6.8
Zn-4Cu-1Mg	5.7	5.9
Zn-4Cu-6Mg	5.6	6.0
Zn-4Cu-2Co	5.9	6.2
Zn-4Cu-4Fe	6.0	6.5
Zn-4Cu-4Sn	5.8	6.2
Zn-4Cu-6Sn	5.8	6.2
Zn-3Mn	5.9	6.3
Zn-8Mn	5.9	6.2
Zn-10Mn	5.7	6.1
Zn-15Mn	5.6	5.9
Zn-10Mn-5Fe	5.8	6.1
Zn-10Mn-5Cu	5.8	6.0
Zn-10Mn-5Sn	5.6	6.0
Zn-10Mn-5Co	5.7	5.9
Zn-10Mn-8Mg	5.5	5.8
Zn-10Mn-5Mg	5.6	5.9

Fiziksel özelliklerin belirlenmesi kapsamında geometrik yöntem kullanılarak sinterlenmemiş ham numunelerin ve sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları belirlenmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi en yüksek yoğunluk değeri Zn-20Fe, Zn-15Cu ve Zn-20Cu alaşımlarında elde edilmiştir. Genel olarak iyobozunurluk hzını azaltmak amacıyla Zn alaşımlarına yapılan Fe ilavesi yoğunlukta artışa neden olduğu söylenebilir.

Tablodan görüldüğü gibi en düşük yoğunluk değeri Zn-10Mn-8Mg ve Zn-15 Al alaşımlarında elde edilmiştir. Genel olarak Al ve Mg ilavesinin yoğunlukta azalmaya neden olduğu söylenebilir.

Genel olarak ham numunelerin yoğunluk değerleri ile sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri arasınd sinterleme işleminde meydana gelen yoğunlaşmadan kaynaklanan % 1.-6 arasında artış bulunmaktadır.

Genel olarak Zn-Fe ve Zn-Cu esaslı alaşımların yoğunluk değerleri beklenildiği gibi Zn-Al ve Zn-Mn esaslı alaşımların yoğunluk değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Aşağıdaki tabloda üretilen alaşımların tahribatlı basma testi ile ve tahribatsız ultrasonik test ile belirlenmiş elastisite modülü değerleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

Şekil 4.2. Toz metalürjisi Zn alaşımı numunelerin elastisite modülleri

Alaşım	**Elastisite Modülü (GPa)** *Basma*	**Elastisite Modülü (GPa)** *Ultrasonik*
Zn-3Fe	91	95
Zn-5Fe	95	92
Zn-15Fe	99	98
Zn-20Fe	100	103
Zn-6Fe-6Sn	91	94
Zn-6Fe-4Sn	91	90
Zn-6Fe-6Mg	87	86
Zn-5Fe-5Co	92	90
Zn-5Fe-5Al	88	87
Zn-3Fe-2Al	88	90
Zn-2Al	86	89
Zn-5Al	80	76
Zn-10Al	78	77
Zn-15Al	77	79
Zn-4Al-1Cu	80	78
Zn-6Al-1Cu	79	77
Zn-6Al-4Sn	75	74
Zn-8Al-1Cu	79	76
Zn-8Al-2Cu	77	73
Zn-4Al-2Cu	77	75
Zn-4Al-1Mg	77	75
Zn-4Al-4Mg	76	80
Zn-4Cu	97	100
Zn-5Cu	100	106
Zn-15Cu	103	100
Zn-20Cu	105	100
Zn-4Cu-1Mg	97	95
Zn-4Cu-6Mg	95	97
Zn-4Cu-2Co	98	97
Zn-4Cu-4Fe	99	96
Zn-4Cu-4Sn	96	95
Zn-4Cu-6Sn	96	93
Zn-3Mn	82	80
Zn-8Mn	82	85
Zn-10Mn	84	85
Zn-15Mn	86	88
Zn-10Mn-5Fe	88	89
Zn-10Mn-5Cu	89	86
Zn-10Mn-5Sn	80	83
Zn-10Mn-5Co	83	80
Zn-10Mn-8Mg	77	80
Zn-10Mn-5Mg	77	74

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

Genel olarak tablo incelendiğinde, en yüksek elastisite modülü Zn-20Fe, Zn-15Cu, Zn-20Cu alaşımlarında elde edilmiştir. Fe ve Cu ilavesinin Zn alaşımlarının elastisite modülünü arttırdığı söylenebilir.

Genel olarak tablo incelendiğinde, en düşük elastisite modülü Zn-15Al, Zn-4Al-4Mg, Zn-10Mn-8Mg alaşımlarında elde edilmiştir. Al ve Mg ilavesinin Zn alaşımlarının elastisite modülünü düşürdüğü söylenebilir.

Genel olarak Zn-Fe ve Zn-Cu esaslı alaşımların elastisite modülü değerleri beklenildiği gibi Zn-Al ve Zn-Mn esaslı alaşımların elastisite modülü değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen alaşımların girdap akımları cihazı ile tespit edilen elektriksel iletkenlik değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek iletkenlik yüksek Cu ve Al içeren alaşımda tespit edilmiştir. Genel olarak Zn-Al ve Zn-Cu esaslı alaşımların iletkenlik değerleri beklenildiği gibi Zn-Fe ve Zn-Mn esaslı alaşımların iletkenlik değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.3. Toz metalürjisi alaşımların iletkenlik değerleri

Alaşım	İletkenlik (%IACS)
Zn-3Fe	33
Zn-5Fe	30
Zn-15Fe	23
Zn-20Fe	21
Zn-6Fe-6Sn	22
Zn-6Fe-4Sn	21
Zn-6Fe-6Mg	23
Zn-5Fe-5Co	24
Zn-5Fe-5Al	30
Zn-3Fe-2Al	27
Zn-2Al	31
Zn-5Al	35
Zn-10Al	47
Zn-15Al	49
Zn-4Al-1Cu	35
Zn-6Al-1Cu	37
Zn-6Al-4Sn	33
Zn-8Al-1Cu	49
Zn-8Al-2Cu	51
Zn-4Al-2Cu	39
Zn-4Al-1Mg	33
Zn-4Al-4Mg	32
Zn-4Cu	35
Zn-5Cu	39
Zn-15Cu	50
Zn-20Cu	54
Zn-4Cu-1Mg	35
Zn-4Cu-6Mg	37
Zn-4Cu-2Co	36
Zn-4Cu-4Fe	36
Zn-4Cu-4Sn	31
Zn-4Cu-6Sn	30
Zn-3Mn	30
Zn-8Mn	37
Zn-10Mn	38
Zn-15Mn	39
Zn-10Mn-5Fe	30
Zn-10Mn-5Cu	42
Zn-10Mn-5Sn	33
Zn-10Mn-5Co	41
Zn-10Mn-8Mg	40
Zn-10Mn-5Mg	39

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen alaşımların aşınma değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi en düşük aşınma hızı Zn-Al alaşımında elde edilmiştir. Cu elementinin ilavesi aşınma direncini arttırmıştır. Mg ilavesinin aşınma direncini azalttığı söylenebilir.

Tablo 4.4: Toz metalürjisi alaşımların aşınma değerleri

Alaşım	Aşınma (%)
Zn-3Fe	0.9
Zn-5Fe	0.7
Zn-15Fe	0.6
Zn-20Fe	0.3
Zn-6Fe-6Sn	1.0
Zn-6Fe-4Sn	1.1
Zn-6Fe-6Mg	1.1
Zn-5Fe-5Co	0.9
Zn-5Fe-5Al	1.0
Zn-3Fe-2Al	1.1
Zn-2Al	1.1
Zn-5Al	1.1
Zn-10Al	1.0
Zn-15Al	0.9
Zn-4Al-1Cu	1.0
Zn-6Al-1Cu	1.1
Zn-6Al-4Sn	1.2
Zn-8Al-1Cu	1.1
Zn-8Al-2Cu	1.2
Zn-4Al-2Cu	1.2
Zn-4Al-1Mg	1.2
Zn-4Al-4Mg	1.1
Zn-4Cu	1.0
Zn-5Cu	0.6
Zn-15Cu	0.2
Zn-20Cu	0.2
Zn-4Cu-1Mg	1.1
Zn-4Cu-6Mg	1.2
Zn-4Cu-2Co	0.9
Zn-4Cu-4Fe	1.0
Zn-4Cu-4Sn	1.1
Zn-4Cu-6Sn	1.2
Zn-3Mn	1.2
Zn-8Mn	1.0
Zn-10Mn	0.9
Zn-15Mn	0.8
Zn-10Mn-5Fe	0.8
Zn-10Mn-5Cu	0.7
Zn-10Mn-5Sn	1.0
Zn-10Mn-5Co	0.6
Zn-10Mn-8Mg	1.1
Zn-10Mn-5Mg	1.1

Aşağıdaki tabloda tez kapsamında üretilen alaşımların sertlik değerleri (HV10) görülmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek sertlik değeri Zn-Cu alaşımında elde edilmiştir. Cu elementinin ilavesi sertlik değerini arttırmıştır. Mg ilavesinin sertlik değerini azalttığı söylenebilir.

Tablo 4.5: Toz metalürjisi alaşımların sertlik değerleri

Alaşım	Sertlik (HV10)
Zn-3Fe	355
Zn-5Fe	366
Zn-15Fe	370
Zn-20Fe	376
Zn-6Fe-6Sn	350
Zn-6Fe-4Sn	355
Zn-6Fe-6Mg	344
Zn-5Fe-5Co	373
Zn-5Fe-5Al	345
Zn-3Fe-2Al	340
Zn-2Al	310
Zn-5Al	312
Zn-10Al	309
Zn-15Al	319
Zn-4Al-1Cu	320
Zn-6Al-1Cu	318
Zn-6Al-4Sn	308
Zn-8Al-1Cu	320
Zn-8Al-2Cu	332
Zn-4Al-2Cu	340
Zn-4Al-1Mg	305
Zn-4Al-4Mg	300
Zn-4Cu	398
Zn-5Cu	400
Zn-15Cu	404
Zn-20Cu	412
Zn-4Cu-1Mg	401
Zn-4Cu-6Mg	393
Zn-4Cu-2Co	405
Zn-4Cu-4Fe	410
Zn-4Cu-4Sn	399
Zn-4Cu-6Sn	397
Zn-3Mn	300
Zn-8Mn	302
Zn-10Mn	305
Zn-15Mn	310
Zn-10Mn-5Fe	310
Zn-10Mn-5Cu	312
Zn-10Mn-5Sn	309
Zn-10Mn-5Co	315
Zn-10Mn-8Mg	300
Zn-10Mn-5Mg	301

4.3 BİYOBOZUNURLUK SONUÇLARI

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen biyobozunma testleri (statik daldırma) süresince elastisite modülü değerlerinin süreye bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Tablo 4.6: Alaşımların elastisite modülünün biyobounma sürecinde değişimi

Alaşım	7 gün	14 gün	21 gün	28 gün
Zn-3Fe	92	91	87	81
Zn-5Fe	90	87	80	78
Zn-15Fe	92	90	87	84
Zn-20Fe	100	100	93	90
Zn-6Fe-6Sn	88	87	84	77
Zn-6Fe-4Sn	91	83	79	76
Zn-6Fe-6Mg	85	83	77	73
Zn-5Fe-5Co	92	90	88	84
Zn-5Fe-5Al	86	80	78	74
Zn-3Fe-2Al	87	85	80	77
Zn-2Al	84	84	80	79
Zn-5Al	79	78	73	70
Zn-10Al	78	77	75	69
Zn-15Al	75	73	71	63
Zn-4Al-1Cu	79	77	70	68
Zn-6Al-1Cu	78	75	70	67
Zn-6Al-4Sn	71	70	66	60
Zn-8Al-1Cu	77	74	72	60
Zn-8Al-2Cu	76	73	71	65
Zn-4Al-2Cu	75	72	69	64
Zn-4Al-1Mg	74	72	67	61
Zn-4Al-4Mg	73	72	70	60
Zn-4Cu	94	94	92	90
Zn-5Cu	99	98	97	93
Zn-15Cu	99	99	92	90
Zn-20Cu	100	99	95	91
Zn-4Cu-1Mg	95	94	90	90
Zn-4Cu-6Mg	93	91	90	88
Zn-4Cu-2Co	97	96	94	90
Zn-4Cu-4Fe	95	94	93	91
Zn-4Cu-4Sn	90	90	86	76
Zn-4Cu-6Sn	90	87	80	75
Zn-3Mn	77	77	74	70
Zn-8Mn	80	79	72	71
Zn-10Mn	82	82	79	71
Zn-15Mn	83	81	80	75
Zn-10Mn-5Fe	85	84	81	77
Zn-10Mn-5Cu	87	85	80	77
Zn-10Mn-5Sn	78	77	74	70
Zn-10Mn-5Co	80	69	66	72
Zn-10Mn-8Mg	74	71	69	66
Zn-10Mn-5Mg	74	72	70	63

Genel olarak biyobozunma sırasında implant malzemelerinin mekanik özelliklerinin kontrollü bir şekilde azalması önemlidir. Özellikle kemik iyileşme aşamasında mekanik özelliklerde nispeten düşük bir düşüş olması beklenmektedir. Daha sonraki aşamalarda artan biyobozunma hızı ile beraber mekanik özelliklerde düşüşün artması gerekmektedir.

Tablodan görüldüğü gibi 28 gün süre sonunda Zn alaşımlarında elastisite modülü değerlerinde yaşanan düşüşün yaklaşık olarak % 3-5 aralığında olduğu anlaşılmaktadır.

Genel olarak Zn-Fe ve Zn-Cu esaslı alaşımların elastisite modülü değerlerinde meydana gelen düşüş beklenildiği gibi Zn-Al ve Zn-Mn esaslı alaşımların elastisite modülü değerlerinde meydana gelen düşüşten daha azdır.

Genel olarak en büyük düşüşün yüksek miktarda Mg içeren alaşımlarda meydana geldiği söylenebilir.

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen biyobozunma testlerinde (statik daldırma) çözeltiye gerçekleşen metal iyon salınımı değerleri görülmektedir.

Tablo 4.7: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde iyon salınımı

Alaşım	Zn (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)	Mn (ppm)
Zn-3Fe	167	1			
Zn-5Fe	165	1			
Zn-15Fe	166	3			
Zn-20Fe	160	3			
Zn-6Fe-6Sn	170	2			
Zn-6Fe-4Sn	170	1			
Zn-6Fe-6Mg	180	3			
Zn-5Fe-5Co	166	1			
Zn-5Fe-5Al	169	2			
Zn-3Fe-2Al	170	2			
Zn-2Al	179			7	
Zn-5Al	180			8	
Zn-10Al	178			8	
Zn-15Al	182			9	
Zn-4Al-1Cu	176			7	
Zn-6Al-1Cu	178			9	
Zn-6Al-4Sn	185			11	
Zn-8Al-1Cu	176			9	
Zn-8Al-2Cu	174			7	
Zn-4Al-2Cu	172			5	
Zn-4Al-1Mg	179			8	
Zn-4Al-4Mg	187			12	
Zn-4Cu	155		2		
Zn-5Cu	154		1		
Zn-15Cu	155		2		
Zn-20Cu	154		4		
Zn-4Cu-1Mg	161		4		
Zn-4Cu-6Mg	170		11		
Zn-4Cu-2Co	150		1		
Zn-4Cu-4Fe	149		2		
Zn-4Cu-4Sn	159		5		
Zn-4Cu-6Sn	163		8		
Zn-3Mn	165				6
Zn-8Mn	166				8
Zn-10Mn	164				7
Zn-15Mn	165				8
Zn-10Mn-5Fe	161				5
Zn-10Mn-5Cu	160				5
Zn-10Mn-5Sn	169				10
Zn-10Mn-5Co	160				6
Zn-10Mn-8Mg	179				19
Zn-10Mn-5Mg	190				17

Biyobozunma sırasında metalik implant malzemelerinden vücut sıvılarına kontrollü miktarda ve toksik eşik değerini aşmayacak miktarda metal iyon salınımı olması gerekmektedir.

Genel olarak salınan metal iyon değerleri incelendiğinde, salınan metal iyon miktarının insan vücudu için günlük toksik eşikten düşük olduğu ve tehlike arz etmediği ifade edilebilir.

En yüksek Zn iyon salınımı Zn-Al esaslı alaşımlarda tespit edilmiştir.

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen biyobozunma testlerinde (statik daldırma) ağırlık değişimi değerleri toplu olarak görülmektedir.

Tablo 4.8: Alaşımlardan biyobozunma sürecinde ağırlık değişimi değerleri

Alaşım	7 gün	28 gün
Zn-3Fe	4	12
Zn-5Fe	3	12
Zn-15Fe	3	11
Zn-20Fe	1	8
Zn-6Fe-6Sn	5	13
Zn-6Fe-4Sn	4	11
Zn-6Fe-6Mg	7	15
Zn-5Fe-5Co	5	14
Zn-5Fe-5Al	4	16
Zn-3Fe-2Al	4	14
Zn-2Al	4	11
Zn-5Al	4	15
Zn-10Al	7	16
Zn-15Al	8	15
Zn-4Al-1Cu	4	12
Zn-6Al-1Cu	4	14
Zn-6Al-4Sn	6	13
Zn-8Al-1Cu	3	9
Zn-8Al-2Cu	1	8
Zn-4Al-2Cu	1	7
Zn-4Al-1Mg	5	12
Zn-4Al-4Mg	10	18
Zn-4Cu	1	5
Zn-5Cu	1	6
Zn-15Cu	1	6
Zn-20Cu	1	7
Zn-4Cu-1Mg	2	7
Zn-4Cu-6Mg	3	9
Zn-4Cu-2Co	1	5
Zn-4Cu-4Fe	1	6
Zn-4Cu-4Sn	1	6
Zn-4Cu-6Sn	1	5
Zn-3Mn	7	12
Zn-8Mn	7	13
Zn-10Mn	8	13
Zn-15Mn	8	14
Zn-10Mn-5Fe	7	12
Zn-10Mn-5Cu	7	13
Zn-10Mn-5Sn	11	16
Zn-10Mn-5Co	8	14
Zn-10Mn-8Mg	13	22
Zn-10Mn-5Mg	12	

Genel olarak biyobozunma sırasında implant malzemelerinin ağırlık değişiminin kontrollü olması önemlidir. Özellikle kemik iyileşme aşamasında mekanik özelliklerde ve buna bağlı olarak ağırlık değişiminde nispeten düşük bir düşüş olması beklenmektedir. Daha sonraki aşamalarda iyileşmenin tamamlanmasından sonra artan biyobozunma hızı ile beraber ağırlık değiminin artması gerekmektedir.

En yüksek ağırlık değişiminin Zn-Al alaşımında olduğu görülmektedir. Mg ilavesinin elektrokimyasal korozyon direnci azalttığı ve korozyon hızını arttırdığı ifade edilebilir.

En yüksek biyobozunma oranı Zn-Al esaslı alaşımlarda tespit edilmiştir.

Genel olarak en büyük biyobozunmanın yüksek miktarda Mg içeren alaşımlarda meydana geldiği söylenebilir.

4.4 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON SONUÇLARI

Aşağıdaki tabloda çalışma kapsamında üretilen alaşımların yapay vücut sıvısı çözeltisi ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri ile tespit edilen korozyon hızı değerleri görülmektedir.

Tablo 4.9: Toz metalürjisi alaşımların elektrokimyasal korozyon hızı değerleri

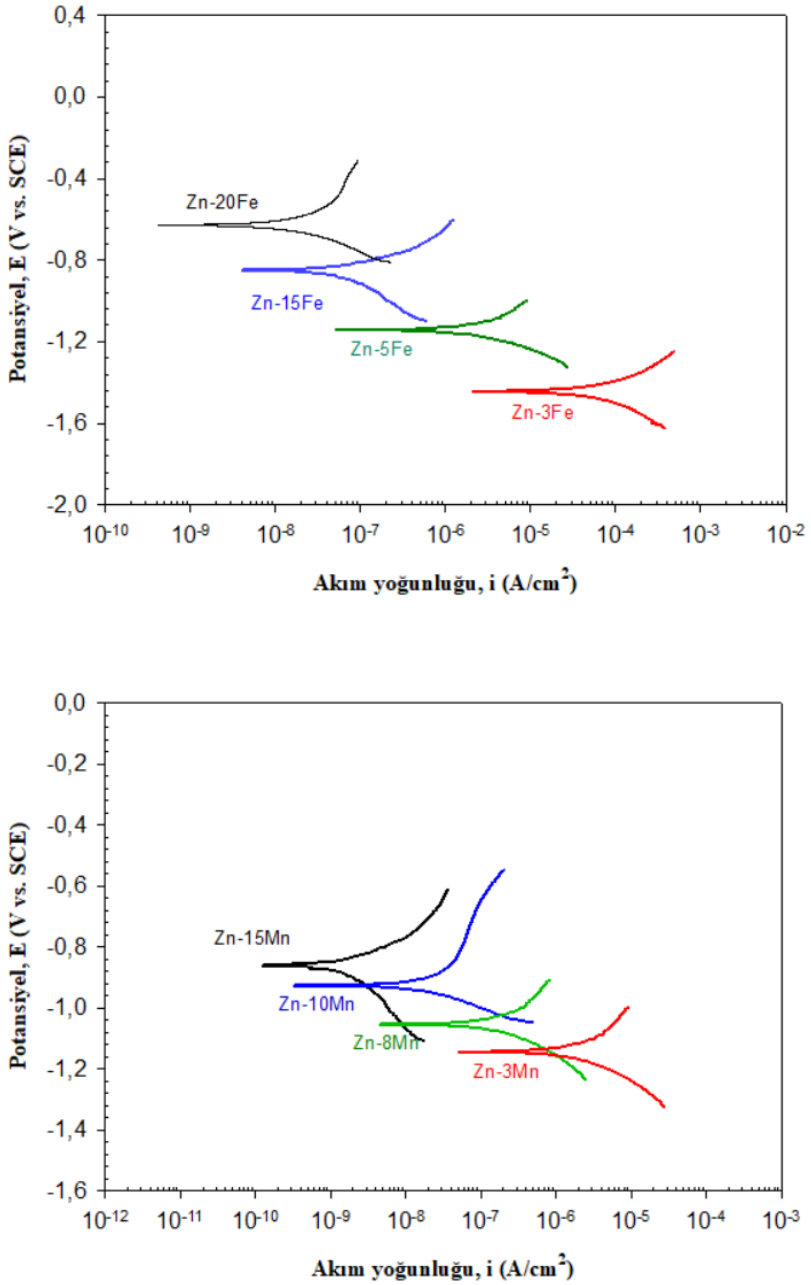
Alaşım	Korozyon Hızı (mm/yıl)
Zn-3Fe	0.33
Zn-5Fe	0.18
Zn-15Fe	0.15
Zn-20Fe	0.13
Zn-6Fe-6Sn	0.22
Zn-6Fe-4Sn	0.20
Zn-6Fe-6Mg	0.34
Zn-5Fe-5Co	0.12
Zn-5Fe-5Al	0.30
Zn-3Fe-2Al	0.35
Zn-2Al	0.44
Zn-5Al	0.49
Zn-10Al	0.52
Zn-15Al	0.55
Zn-4Al-1Cu	0.45
Zn-6Al-1Cu	0.47
Zn-6Al-4Sn	0.50
Zn-8Al-1Cu	0.49
Zn-8Al-2Cu	0.45
Zn-4Al-2Cu	0.38
Zn-4Al-1Mg	0.50
Zn-4Al-4Mg	0.55
Zn-4Cu	0.07
Zn-5Cu	0.09
Zn-15Cu	0.06
Zn-20Cu	0.05
Zn-4Cu-1Mg	0.16
Zn-4Cu-6Mg	0.20
Zn-4Cu-2Co	0.06
Zn-4Cu-4Fe	0.09
Zn-4Cu-4Sn	0.15
Zn-4Cu-6Sn	0.18
Zn-3Mn	0.29
Zn-8Mn	0.24
Zn-10Mn	0.22
Zn-15Mn	0.21
Zn-10Mn-5Fe	0.18
Zn-10Mn-5Cu	0.17
Zn-10Mn-5Sn	0.25
Zn-10Mn-5Co	0.16
Zn-10Mn-8Mg	0.31
Zn-10Mn-5Mg	0.30

Elektrokimyasal korozyon testleri alaşımların biyobozunurlukları hakkında da kalitatif ve kantitatif bilgiler vermektedir. Görüldüğü gibi en yüksek korozyon hızı Zn-Al alaşımında tespit edilmiştir. En düşük korozyon hızının Zn-Al alaşımında olduğu tespit edilmiştir.

En yüksek elektrokimyasal korozyon hızı Zn-Al esaslı alaşımlarda tespit edilmiştir.

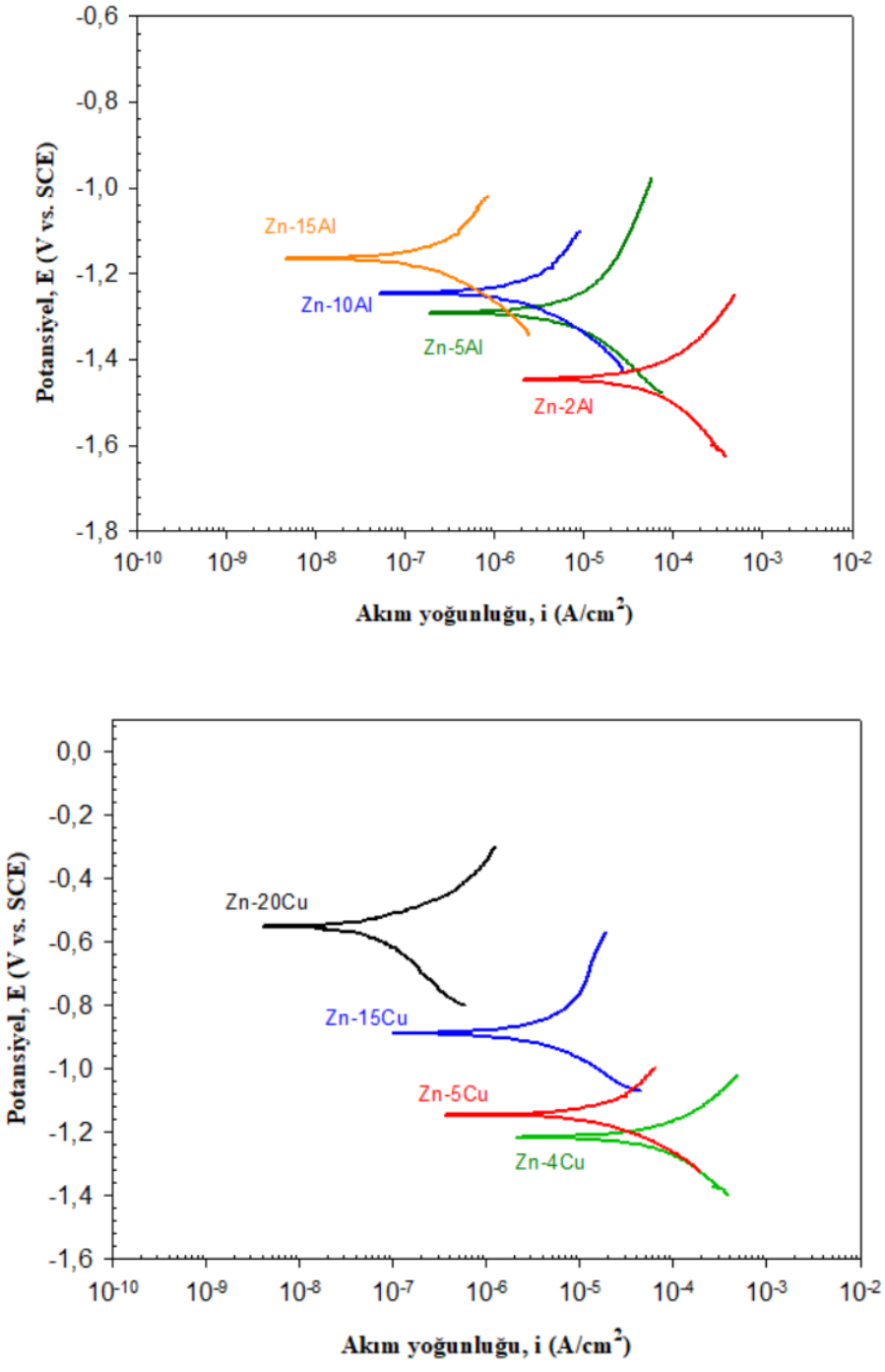
Genel olarak en büyük elektrokimyasal korozyon hızlarının yüksek miktarda Mg içeren alaşımlarda meydana geldiği söylenebilir.

Aşağıdaki şekilde a) Zn-Fe esaslı alaşımların Tafel eğrileri, b) Zn-Mn esaslı alaşımların Tafel eğrileri görülmektedir. Fe ilavesi ile korozyon akım yoğunluğunda daha düşük değerler ve korozyon potansiyelinde daha pozitif değerler elde edilmiştir. Aynı şekilde, Mn ilavesi ile korozyon akım yoğunluğunda daha düşük değerler ve korozyon potansiyelinde daha pozitif değerler elde edilmiştir. Fe ve Mn ilavesinin Zn alaşımlarının korozyon direncini arttırdığı söylenebilir.



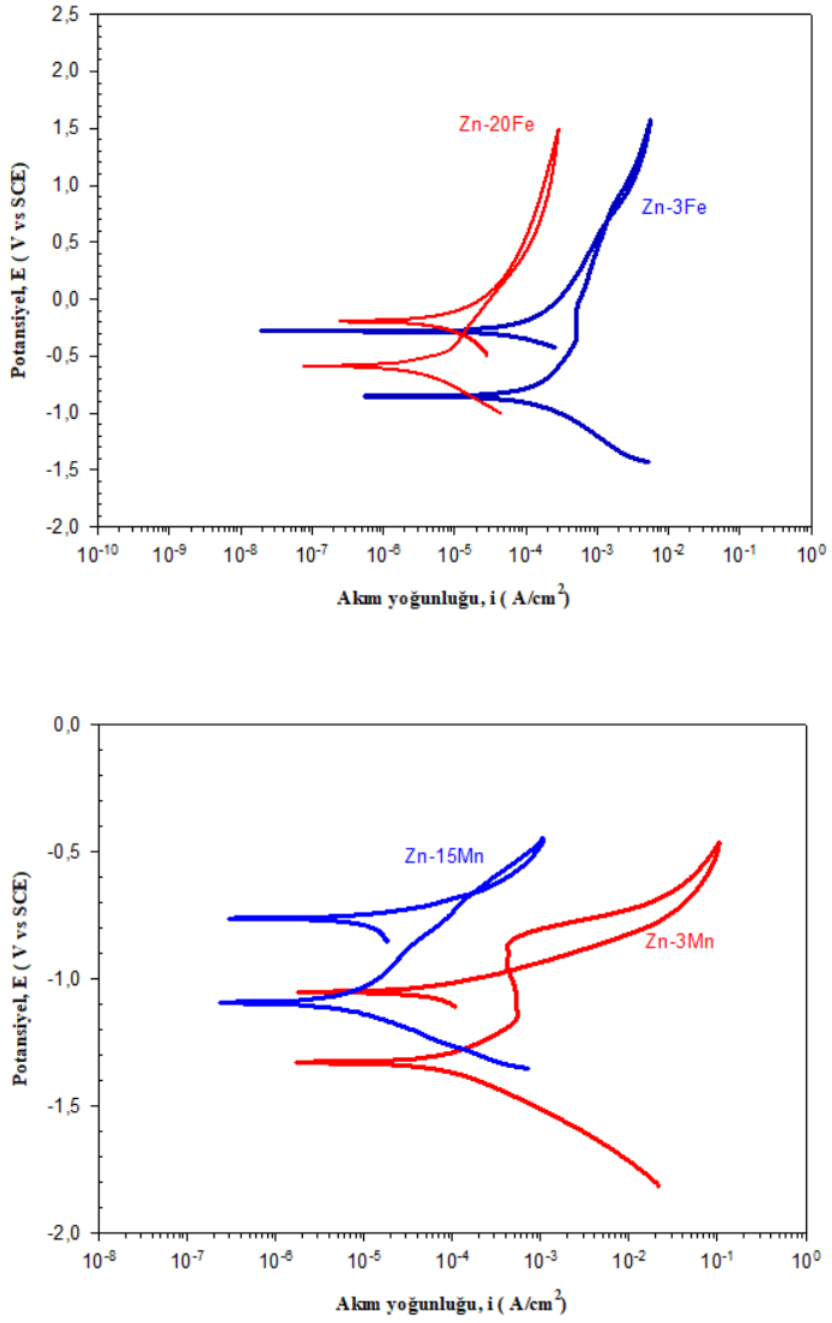
Şekil 4.9: Tafel eğrileri a) Zn-Fe, b) Zn-Mn alaşımları

Aşağıdaki şekilde a) Zn-Al esaslı alaşımların Tafel eğrileri, b) Zn-Cu esaslı alaşımların Tafel eğrileri görülmektedir. Cu ilavesi ile korozyon akım yoğunluğunda daha düşük değerler ve korozyon potansiyelinde daha pozitif değerler elde edilmiştir. Aynı şekilde, Al ilavesi ile korozyon akım yoğunluğunda az da olsa daha düşük değerler ve korozyon potansiyelinde daha pozitif değerler elde edilmiştir. Cu ve Al ilavesinin Zn alaşımlarının korozyon direncini arttırdığı söylenebilir.



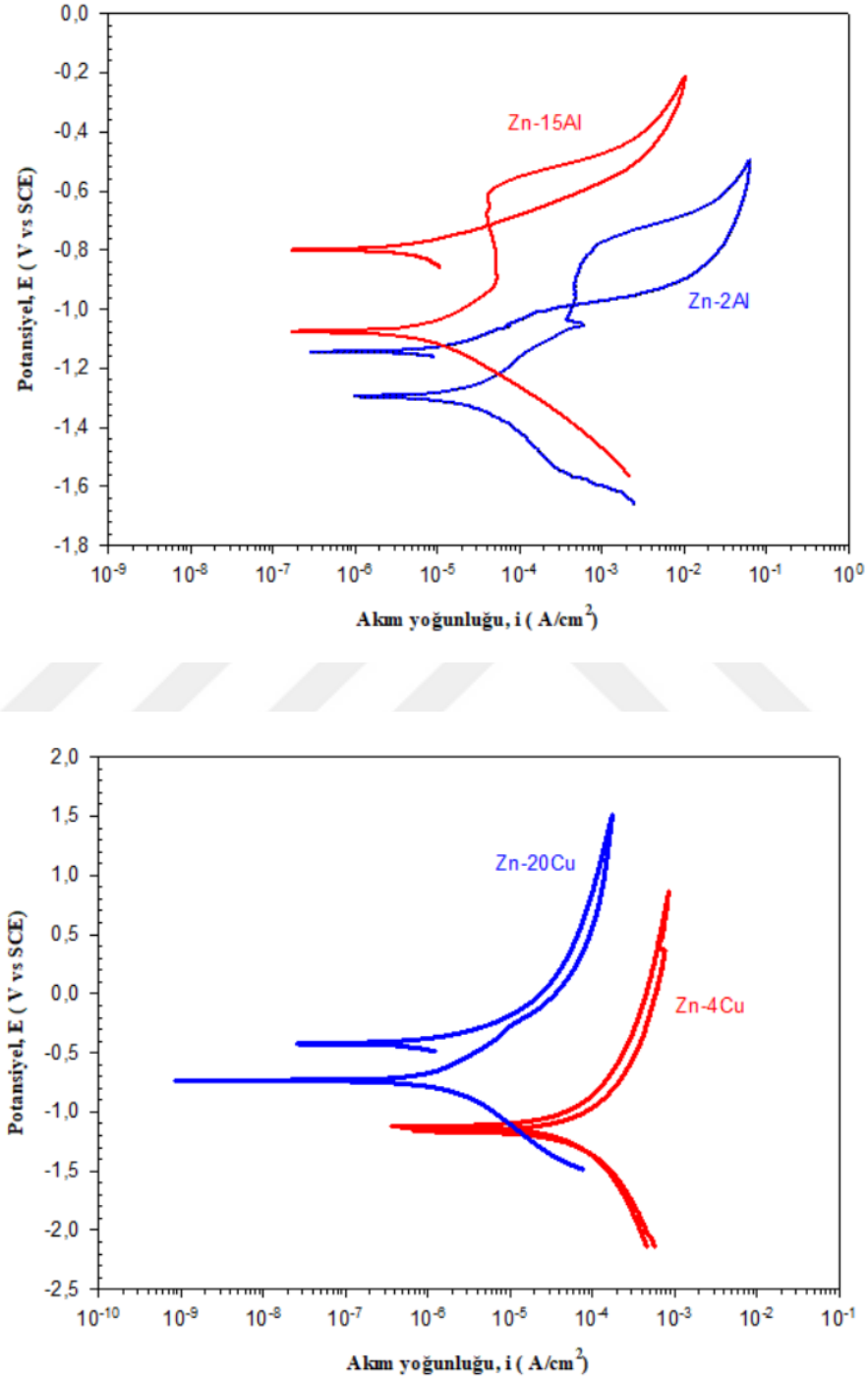
Şekil 4.10: Tafel eğrileri a) Zn-Al, b) Zn-Cu alaşımları

Numunelerin bölgesel oyukçuk (pitting) korozyonuna karşı dayanımlarını belirlemek için çevrimsel polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel polarizasyonda numuneler bir maksimum potansiyele polarize edilip daha sonra ters yönde polarize edilmiştir. İleri ve geri polarizasyon eğrilerinde görülen kapalı ilmek, oyuklaşma korozyonunun belirtisi olarak değerlendirilmiştir. Aşağıdaki şekilde a) Zn-Fe esaslı alaşımların çevrimesel polarizasyon eğrileri, b) Zn-Mn esaslı alaşımların çevrimesel polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.11: Çevrimsel polarizasyon eğrileri a) Zn-Fe, b) Zn-Mn alaşımları

Aşağıdaki şekilde a) Zn-Al esaslı alaşımların çevrimesel polarizasyon eğrileri, b) Zn-Cu esaslı alaşımların çevrimesel polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.12: Çevrimsel polarizasyon eğrileri a) Zn-Al, b) Zn-Cu alaşımları

Döküm Alaşımları

Mekanik ve Fiziksel Özellikler

Aşağıdaki tablolarda Zamak-8 ve Zamak-5 döküm alaşımlarının sertlik ve elektrik iletkenlik test sonuçları görülmektedir.

Tablo 4.10: Döküm alaşımların mekanik özellikleri

	Elastisite Modülü (GPa)	Sertlik (HV10)	Aşınma (%)	İletkenlik (%IACS)
Normal (Soğuk) Yolluk - Zamak 8	79	355	1.0	33
Normal (Soğuk) Yolluk – Zamak 5	77	358	1.1	29
Sıcak Yolluk - Zamak 5	80	366	1.0	30

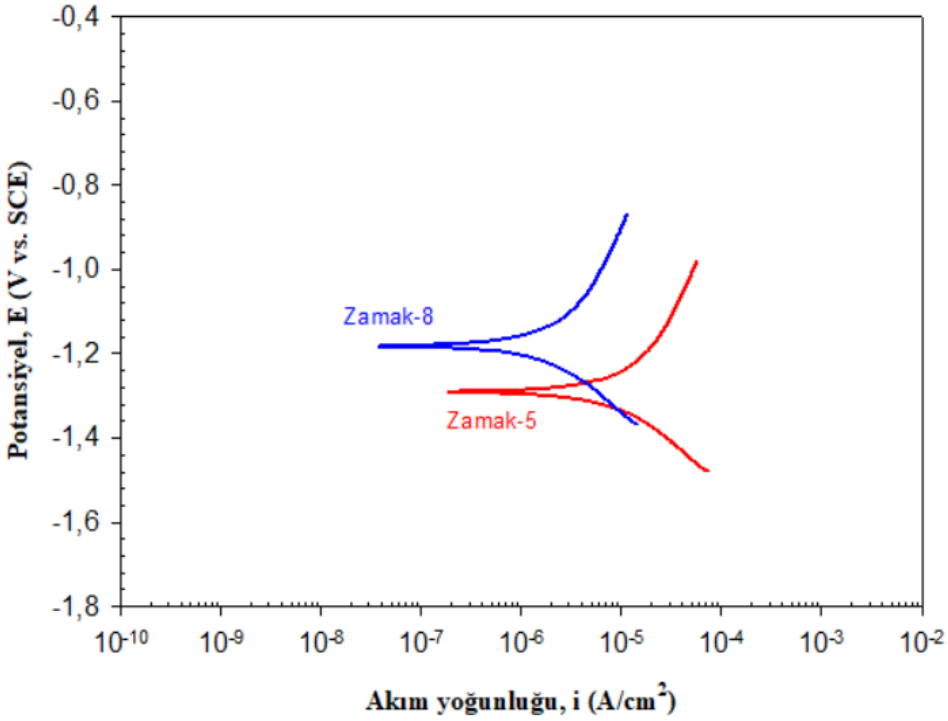
Biyobozunurluk ve Elektrokimyasal Korozyon Özellikleri

Aşağıdaki tablolarda Zamak-8 ve Zamak-5 döküm alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde iyon salım, ağırlık değişim ve elektrokimyasal korozyon test sonuçları görülmektedir.

Tablo 4.11: Döküm alaşımların kimyasal özellikleri

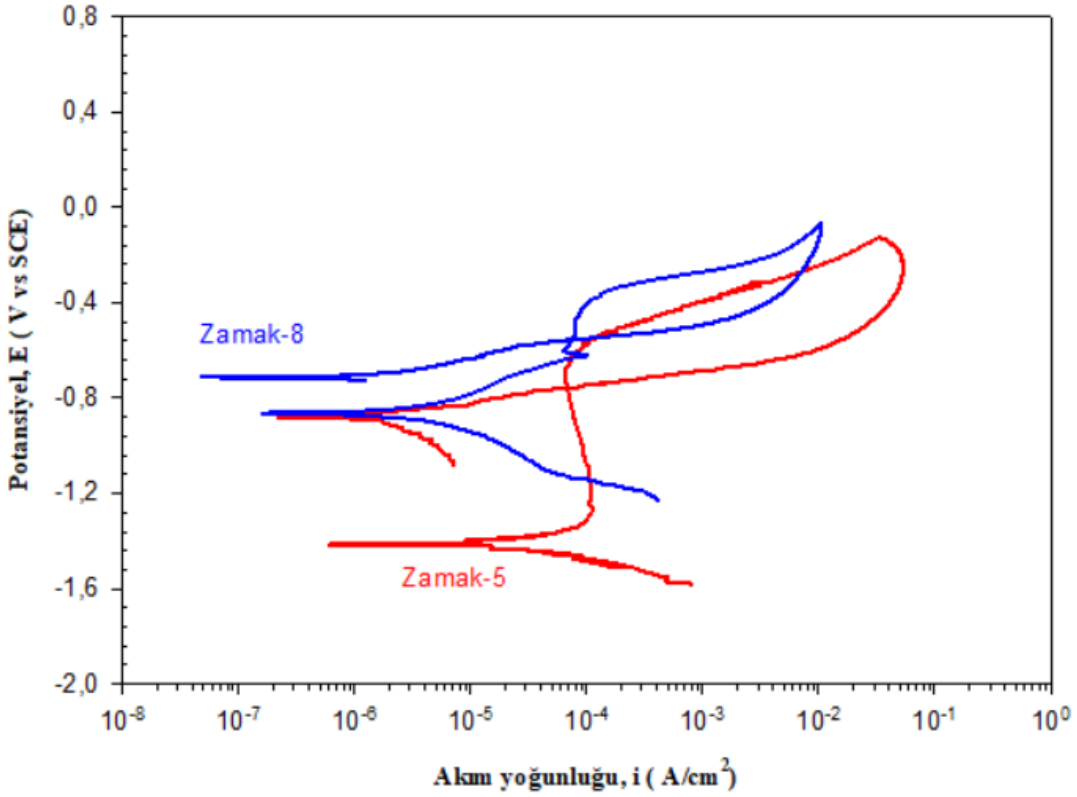
	Zn İyon Salımı (ppm)	Ağırlık Değişimi (%)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
Normal (Soğuk) Yolluk - Zamak 8	167	12	0.18
Normal (Soğuk) Yolluk - Zamak 5	-	13	-
Sıcak Yolluk - Zamak 5	165	12	0.33

Aşağıdaki şekilde döküm yöntemiyle üretilmiş Zamak-5 ve Zamak-8 alaşımların Tafel eğrileri görülmektedir. Zamak-8 alaşımının korozyon akım yoğunluğu daha düşük ve korozyon potansiyeli daha pozitif olduğundan, Zamak-8 alaşımının korozyon açısından Zamank-5 alaşımına göre nispeten daha üstün olduğu söylenebilir.



Şekil 4.13: Tafel eğrileri a) Zamak-8, b) Zamak-5

Numunelerin bölgesel oyukçuk (pitting) korozyonuna karşı dayanımlarını belirlemek için çevrimsel polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. İleri ve geri polarizasyon eğrilerinde görülen kapalı ilmek, oyuklaşma korozyonunun belirtisi olarak değerlendirilmiştir. Aşağıdaki şekilde Zamak-8 ve Zaman-5 alaşımlarının çevrimesel polarizasyon eğrileri, görülmektedir. Büyük fark olmamakla beraber, Zamak-8 alaşımının ilmek bölgesi daha ufak ve daha pozitif potansiyel değerlerde olduğundan, Zamak-8 alaşımının oyukçuk korozyonuna karşı direncinin Zamak-5 alaşımına göre daha üstün olduğu söylenebilir.



Şekil 4.14: Çevrimsel polarizasyon eğrileri a) Zamak-8, b) Zamak-5

Sitotoksisite Testi Sonuçları

Aşağıdaki Tabloda toz metalürjisi ve döküm yöntemleri ile üretilmiş Zn alaşımlarının in vitro sitotoksisite test sonuçları (% canlılık) görülmektedir. Düşük canlılık değeri yüksek sitotoksisite değerini ifade etmektedir. Test numunesinin canlılık değeri, kontrol numunesinin canlılık değerinin %70'inden az ise numunenin sitotoksik olduğu söylenebilir.

Tablo 4.12: Zn alaşımlarının sitotoksisite sonuçları

Alaşım	**Canlılık (%)**
Zamak-8	40
Zamak-5	41
Zn-5Fe	59
Zn-5Al	54
Zn-5Cu	59
Zn-3Mn	60
Zn-4Al-1Cu	59

Islatılabilirlik Testi Sonuçları

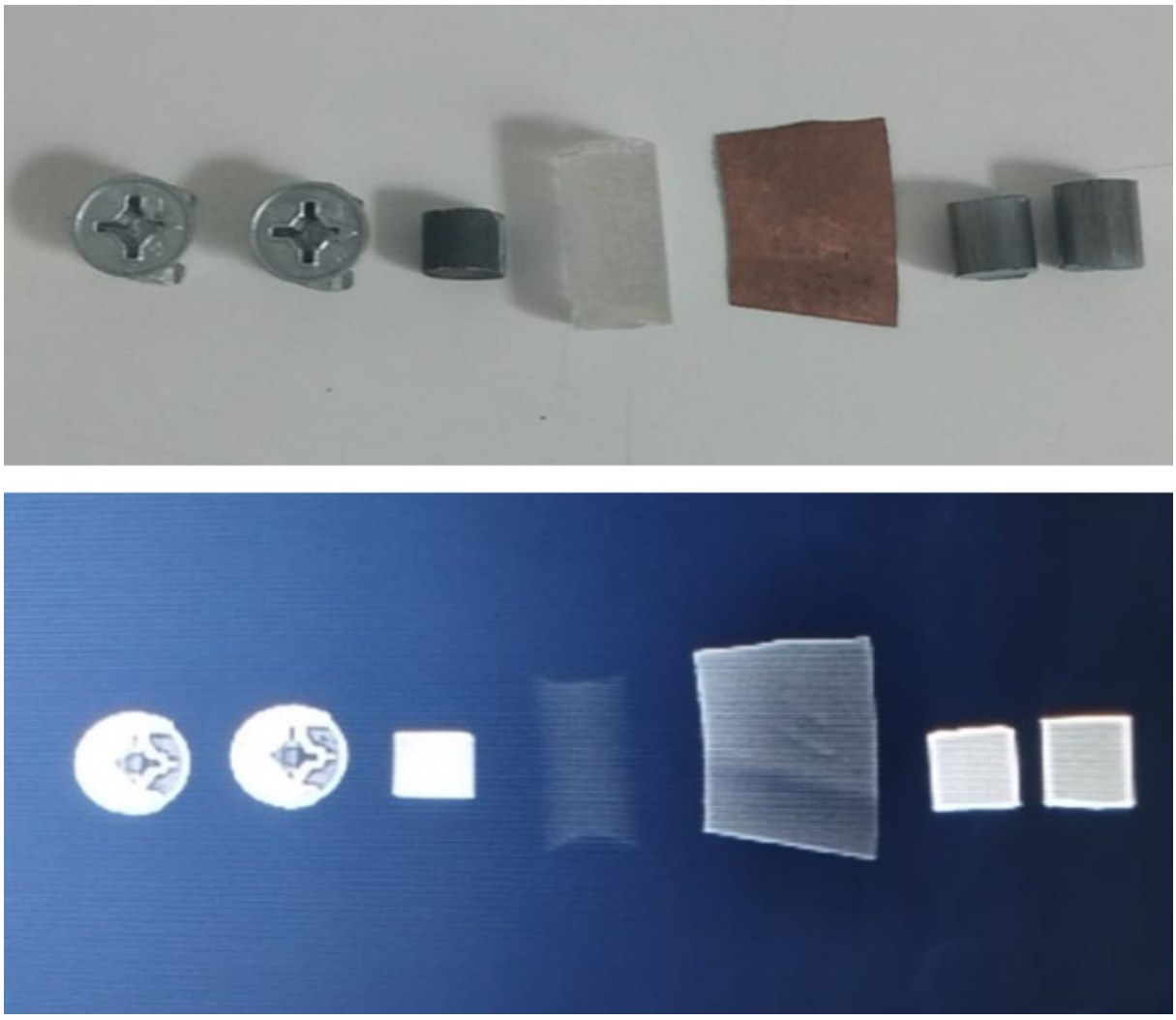
Aşağıdaki Tabloda toz metalürjisi ve döküm yöntemleri ile üretilmiş Zn alaşımlarının ıslatılabilirlik testi sonuçları ıslatma açısı) görülmektedir. Düşük ve 90 dereceden küçük ıslatma açısı yüksek ıslatılabilirliği ifade etmekteir.

Tablo 4.13: Zn alaşımlarının ıslatılabilirlik sonuçları

Alaşım	**Islatma Açısı (°)**
Zamak-8	93
Zamak-5	94
Zn-5Fe	82
Zn-5Al	88
Zn-5Cu	82
Zn-3Mn	84
Zn-4Al-1Cu	88

Dijital Radyografi (DR)

Aşağıdaki şekilde çeşitli malzemelerin (döküm zamak-3, döküm zamak-5, toz metalurjisi titanyum, epoksi, dövme bakır, toz metalurjisi Zn-Al alaşımı, toz metalurjisi Zn-Al-Cu alaşımı) dijital radyografi sonucu görülmektedir. Toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş Zn alaşımlarının titanyum alaşımına yakın ve biyomedikal uygulamalar açısından yeterli bir radyopasite gösterdikleri söylenebilir. Döküm ve toz metalürjisi esaslı Zn alaşımlarının radyopasiteleri arasında önemli bir fark bulunmadığı söylenebilir.



Şekil 4.15: Dijital radyografi sonucu

5 TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur çinko (Zn) esaslı alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile ve döküm (metal enjeksiyon) yöntemi ile üretilmiştir. Genel olarak, Zn ve Zn alaşımları biyobozunur geçici ortopedik implant olarak kırık kemik tedavisi uygulamalarında kullanılabilir. Genel olarak, uygun alaşımlama ile Zn alaşımlarının biyobozunma hızları istenilen aralıklara getirilebilir. Genel olarak, Zn alaşımları geniş bir kimyasal kompozisyon aralığında mekanik alaşımlama-toz metalutjisi yöntemi ile sorunsuz bir şekilde üretilebilmektedir. Döküm yöntemi ile üretilemeyecek denge dışı alaşımların da üretilmesi mümkün olabilmektedir.

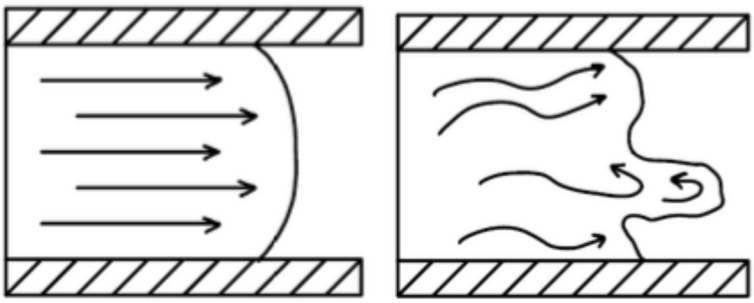
Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım mekanik olarak alaşımlanmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir ve ardından, ham numuneler 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. Çeşitli alaşım elementlerinin alaşımlarının mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Döküm (metal enjeksiyon) ile üretim yapılarak; geleneksel yolluk sistemlerinin hafiflemesi, kalıp içerisindeki akış mesafesisin kısalması, daha fazla parça üretilmesi, imalat sürelerinin kısalması amaçlanmaktadır. Sıcak yolluk sistemleri; döküm hatası olarak karşımıza çıkan toplam porozite miktarının azaltılmasına, üretim verimliliğinin artmasına imkan sağlayabilecek niteliktedir. Zn-Al (Zamak) alaşımları yüksek döküm kabiliyetleri, düşük ergime sıcaklıkları, düşük maliyetli üretim özellikleri gibi avantaları ile basınçlı döküm yönteminde tercih edilmektedir. Zamak alaşımları otomotivden aksesuar sektörüne birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Zamak alaşımlarının dökümünde kullanılan ve metalin döküm kalıbına transferini sağlayan geleneksel yolluk sistemleri enjeksiyon yönteminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak bu yolluk

sistemleri teknolojik gelişimlerini tamamladığından, farklı tasarımların kullanılması ihtiyacı kaçınılmaz bir hal almıştır. Yüksek teknolojili sıcak yolluk sistemlerinin geliştirilmesi, geleneksel yolluk sistemlerinin sınırlı performansları ve ürün kalitesinde istenilen seviyeye ulaşma konusundaki yetersizlikleri sebebiyle önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında; geleneksel yolluk sistemleri ile sağlanabilen tek noktadan enjeksiyon dezavantajını çok noktadan ve homojen enjeksiyon şeklinde dönüştürerek ürün kalitesinde iyileşmeler sağlamaktır. Böylelikle kalıplardaki gravür sayıları artabilecek, metalin akış mesafesi kısalacak ve kalıp başına üretilen parça sayısı artabilecektir. Sıvı metalin farklı noktalardan kalıp boşluğuna enjeksiyonu sayesinde, kalıbın uzak bölgesine kadar metal akışını sağlama konusunda yaşanan eksik dolum ve porozite oluşumu gibi problemlerin azaltılması ve mekanik özelliklerinin arttırılması amaçlanmaktadır.

Mekanik alaşımlama-toz metalürjisi yöntemi ile numune üretiminde yaklaşık 30-40 µm boyutunda Zn, Mg, Fe, Al, Cu, Sn, Co, Mn, tozları kullanılarak Zn Alaşımları elde edilmiştir. 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.

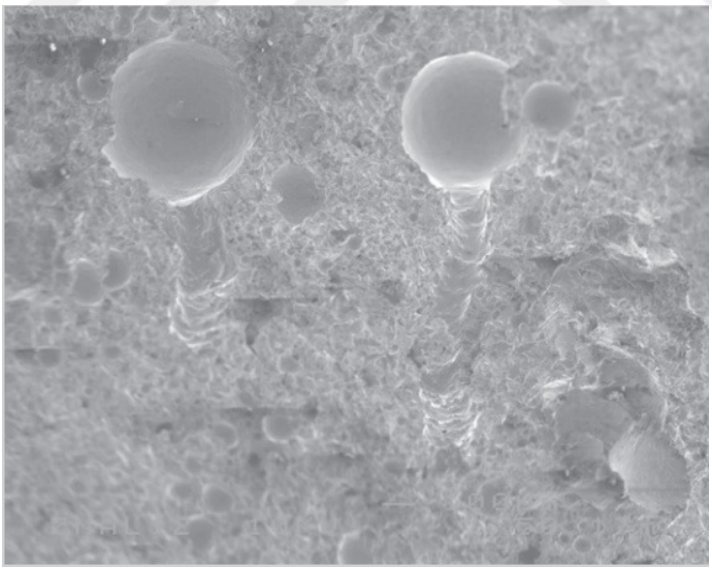
Döküm yöntemi ile numune üretimi Mesan Plastik ve Metal A.Ş. bünyesinde bulunan 80 ton kapasiteli sıcak kamaralı Oskar Frech marka metal enjeksiyon makinesinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan alaşımlar ticari ismi ile Zamak 5 ve Zamak 8 olarak adlandırılan Zn alaşımlarıdır.

Bir döküm parçasının kalitesini belirleyen en önemli etkenlerden biri içerdiği porozite miktarı ve yapısıdır. Döküm parçası içerisinde porozite miktarı ve yapısal büyüklüğü arttıkça parçasının mekanik özelliklerinin olumsuz etkileneceği belirtilmiştir. Porozite oluşumuna sebep olabilecek etkenlerden biri ise döküm esnasında ergimiş metalin kalıp içerisinde laminer bir akışa sahip olmayıp türbülanslı şekilde ilerlemesidir. Bu esnada sıvı metalin yüzey oksidinin türbülans etkisi ile bir miktar hava da kaparak katlanması sonucu porozite oluşumu meydana gelmektedir [38-44].



(a) (b)

Şekil 5.1: Yolluk içerisinde oluşan laminer (a) ve türbülanslı (b) akış [44].



Şekil 5.2: Zn Döküm alaşımda bulunan porozitenin SEM görüntüsü [43].

Zn alaşımlarının SEM fotoğrafından görüldüğü gibi yapıda makro ve mikro çatlaklar bulunmamaktadır. Ayrıca mikroyapıda gözenek bulunmadığı da görülmektedir. Sonuç olarak yeterli bir sinterlenme meydana geldiği söylenebilir. Zn alaşımlarının 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.

Zn alaşımlarının fiziksel özelliklerin belirlenmesi kapsamında geometrik yöntem kullanılarak sinterlenmemiş ham numunelerin ve sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk değeri Zn-20Fe, Zn-15Cu ve Zn-20Cu alaşımlarında elde edilmiştir. Genel olarak iyobozunurluk hzını azaltmak amacıyla Zn alaşımlarına yapılan Fe ilavesi yoğunlukta artışa neden olduğu söylenebilir. En düşük yoğunluk değeri Zn-10Mn-8Mg ve Zn-15 Al alaşımlarında elde edilmiştir. Genel olarak Al ve Mg ilavesinin yoğunlukta azalmaya neden olduğu söylenebilir. Genel olarak ham numunelerin yoğunluk değerleri ile sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri arasınd sinterleme işleminde meydana gelen yoğunlaşmadan kaynaklanan % 1.-6 arasında artış bulunmaktadır. Genel olarak Zn-Fe ve Zn-Cu esaslı alaşımların yoğunluk değerleri beklenildiği gibi Zn-Al ve Zn-Mn esaslı alaşımların yoğunluk değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Zn esaslı alaşımların tahribatlı basma testi ile ve tahribatsız ultrasonik test ile belirlenmiş elastisite modülü değerleri arasında % 5-10 fark bulunmakta olup bu durumda tahribatlı ve hızlı bir yöntem olan ultrasonik testin elastisite modülünün belirlenmesinde oldukça avantajlı olduğu söylenebilir. Genel olarak en yüksek elastisite modülü Zn-20Fe, Zn-15Cu, Zn-20Cu alaşımlarında elde edilmiştir. Fe ve Cu ilavesinin Zn alaşımlarının elastisite modülünü arttırdığı söylenebilir. En düşük elastisite modülü Zn-15Al, Zn-4Al-4Mg, Zn-10Mn-8Mg alaşımlarında elde edilmiştir. Al ve Mg ilavesinin Zn alaşımlarının elastisite modülünü düşürdüğü söylenebilir. Zn-Fe ve Zn-Cu esaslı alaşımların elastisite modülü değerleri beklenildiği gibi Zn-Al ve Zn-Mn esaslı alaşımların elastisite modülü değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Tez kapsamında üretilen alaşımların elektriksel iletkenlik değerleri girdap akımları cihazı ile tespit edilmiştir. En yüksek iletkenlik yüksek Cu ve Al içeren alaşımda tespit edilmiştir. Zn-Al

ve Zn-Cu esaslı alaşımların iletkenlik değerleri beklenildiği gibi Zn-Fe ve Zn-Mn esaslı alaşımların iletkenlik değerlerinden yüksek bulunmuştur.

Genel olarak biyobozunma sırasında implant malzemelerinin mekanik özelliklerinin kontrollü bir şekilde azalması önemlidir. Özellikle kemik iyileşme aşamasında mekanik özelliklerde nispeten düşük bir düşüş olması beklenmektedir. Daha sonraki aşamalarda artan biyobozunma hızı ile beraber mekanik özelliklerde düşüşün artması gerekmektedir. Biyobozunurluk (statik daldırma) testleri esnasında 28 gün süre sonunda Zn alaşımlarında elastisite modülü değerlerinde yaşanan düşüşün yaklaşık olarak % 3-5 aralığında olduğu anlaşılmaktadır. Genel olarak Zn-Fe ve Zn-Cu esaslı alaşımların elastisite modülü değerlerinde meydana gelen düşüş beklenildiği gibi Zn-Al ve Zn-Mn esaslı alaşımların elastisite modülü değerlerinde meydana gelen düşüşten daha azdır. Genel olarak en büyük düşüşün yüksek miktarda Mg içeren alaşımlarda meydana geldiği söylenebilir.

Biyobozunma sırasında metalik implant malzemelerinden vücut sıvılarına kontrollü miktarda ve toksik eşik değerini aşmayacak miktarda metal iyon salınımı olması gerekmektedir. Genel olarak salınan metal iyon değerleri incelendiğinde, salınan metal iyon miktarının insan vücudu için günlük toksik eşikten düşük olduğu ve tehlike arz etmediği ifade edilebilir. En yüksek Zn iyon salınımı Zn-Al esaslı alaşımlarda tespit edilmiştir.

Genel olarak biyobozunma sırasında implant malzemelerinin ağırlık değişiminin kontrollü olması önemlidir. Özellikle kemik iyileşme aşamasında mekanik özelliklerde ve buna bağlı olarak ağırlık değişiminde nispeten düşük bir düşüş olması beklenmektedir. Daha sonraki aşamalarda iyileşmenin tamamlanmasından sonra artan biyobozunma hızı ile beraber ağırlık değiminin artması gerekmektedir. En yüksek ağırlık değişiminin Zn-Al alaşımında olduğu görülmektedir. Mg ilavesinin elektrokimyasal korozyon direnci azalttığı ve korozyon hızını arttırdığı ifade edilebilir. En yüksek biyobozunma oranı Zn-Al esaslı alaşımlarda tespit edilmiştir. Genel olarak en büyük biyobozunmanın yüksek miktarda Mg içeren alaşımlarda meydana geldiği söylenebilir.

Elektrokimyasal korozyon testleri alaşımların biyobozunurlukları hakkında da kalitatif ve kantitatif bilgiler vermektedir. Görüldüğü gibi en yüksek korozyon hızı Zn-Al alaşımında tespit edilmiştir. En düşük korozyon hızının Zn-Al alaşımında olduğu tespit edilmiştir. En yüksek

elektrokimyasal korozyon hızı Zn-Al esaslı alaşımlarda tespit edilmiştir. Genel olarak en büyük elektrokimyasal korozyon hızlarının yüksek miktarda Mg içeren alaşımlarda meydana geldiği söylenebilir

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, kırık kemik uygulamalarında kullanılan geçici implant amaçlı biyobozunur çinko (Zn) esaslı alaşımlar mekanik alaşımlama-toz metalurjisi yöntemi ile ve döküm (metal enjeksiyon) yöntemi ile üretilmiştir. Biyobozunur alaşımlar kemiğe yakın mekanik özelliklere (elastisite modülü), doku (kemik) iyileşme hızına yakın biyobozunma hızına ve yeterli seviyede biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Metal tozları ve polimer bağlayıcıdan oluşan karışım mekanik olarak alaşımlanmış, 250 MPa basınçta preslenerek ham numuneler üretilmiştir ve ardından, ham numuneler 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. Çeşitli alaşım elementlerinin alaşımlarının mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Döküm (metal enjeksiyon) ile üretim yapılarak; geleneksel yolluk sistemlerinin hafiflemesi, kalıp içerisindeki akış mesafesisin kısalması, daha fazla parça üretilmesi, imalat sürelerinin kısalması amaçlanmaktadır. Sıcak yolluk sistemleri; döküm hatası olarak karşımıza çıkan toplam porozite miktarının azaltılmasına, üretim verimliliğinin artmasına imkan sağlayabilecek niteliktedir. Zn-Al (Zamak) alaşımları yüksek döküm kabiliyetleri, düşük ergime sıcaklıkları, düşük maliyetli üretim özellikleri gibi avantaları ile basınçlı döküm yönteminde tercih edilmektedir. Zamak alaşımları otomotivden aksesuar sektörüne birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Zamak alaşımlarının dökümünde kullanılan ve metalin döküm kalıbına transferini sağlayan geleneksel yolluk sistemleri enjeksiyon yönteminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak bu yolluk sistemleri teknolojik gelişimlerini tamamladığından, farklı tasarımların kullanılması ihtiyacı kaçınılmaz bir hal almıştır. Yüksek teknolojili sıcak yolluk sistemlerinin geliştirilmesi, geleneksel yolluk sistemlerinin sınırlı performansları ve ürün kalitesinde istenilen seviyeye ulaşma konusundaki yetersizlikleri sebebiyle önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında; geleneksel yolluk sistemleri ile sağlanabilen tek noktadan enjeksiyon dezavantajını çok

noktadan ve homojen enjeksiyon şeklinde dönüştürerek ürün kalitesinde iyileşmeler sağlamaktır. Böylelikle kalıplardaki gravür sayıları artabilecek, metalin akış mesafesi kısalacak ve kalıp başına üretilen parça sayısı artabilecektir. Sıvı metalin farklı noktalardan kalıp boşluğuna enjeksiyonu sayesinde, kalıbın uzak bölgesine kadar metal akışını sağlama konusunda yaşanan eksik dolum ve porozite oluşumu gibi problemlerin azaltılması ve mekanik özelliklerinin arttırılması amaçlanmaktadır.

Tablo 6.1: Alaşımların genel değerlendirilmesi

	Korozyon	Elastisite Modülü	Sitotoksisite	Islatma	Aşınma	Bozunma Hızı	Sertlik
Zamak-5							
Zamak-8							
Zn-Fe							
Zn-Al							
Zn-Cu							
Zn-Mn							
Zn-Al-Cu							

(Kırmızı: kötü, Yeşil: iyi)

Genel Sonuçlar:

- Genel olarak, Zn ve Zn alaşımları biyobozunur geçici ortopedik implant olarak kırık kemik tedavisi uygulamalarında kullanılabilir.

- Genel olarak, uygun alaşımlama ile Zn alaşımlarının biyobozunma hızları istenilen aralıklara getirilebilir.

- Genel olarak, Zn alaşımları geniş bir kimyasal kompozisyon aralığında mekanik alaşımlama-toz metalutjisi yöntemi ile sorunsuz bir şekilde üretilebilmektedir. Döküm yöntemi ile üretilemeyecek denge dışı alaşımların da üretilmesi mümkün olabilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Beskan, U**.,** 2018. Yeni Bir Biyonanokompozit ile Modifiye Edilmiş Titanyum İmplant Alaşımlarının Biyouyumluluk, Yüzey ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

[2] Demir, G**.,** 2021. Toz Metalurjisi Yöntemiyle Biyobozunur İmplant Üretimi Ve İncelenmesi Yüzey ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik

[3]. Williams, D. F. 1988., Consensus and definitions in biomaterials. Advances in Biomaterials, 8, 11-16.

[4]. Navarro, M. M. A., Castano, O. and Planell, J. A., 2008. Biomaterials in orthopaedics. Journal of The Royal Society Interface, 5 (27), 1137-1158.

[5]. Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R. and Gogia, A. K., 2009. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review. Progress in Materials Science, 54, 397-425.

[6]. Shi, Z. Z., Gao, X. X., Zhang, H. J., Liu, X. F., Li, H. Y., Zhou, C., 2020. Design biodegradable Zn alloys: Second phases and their significant influences on alloy properties. Bioactive materials, 5(2), 210-218.

[7]. Kabir, H., Munir, K., Wen, C., & Li, Y., 2021. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives. Bioactive materials, 6(3), 836-879.

[8]. Wang, J., Dou, J., Wang, Z., Hu, C., Yu, H., & Chen, C., 2022. Research progress of biodegradable magnesium-based biomedical materials: A review. Journal of Alloys and Compounds, 166377.

[9] Zhou, H., Li, J., Li, J., Ruan, Q., Peng, X., Li, S., ... & Li, W., 2021. A composite coating with physical interlocking and chemical bonding on WE43 magnesium alloy for corrosion protection and cytocompatibility enhancement. Surface and Coatings Technology, 412, 127078.

[10] He, L. J., Shao, Y., Li, S. Q., Cui, L. Y., Ji, X. J., Zhao, Y. B., & Zeng, R. C., 2021. Advances in layer-by-layer self-assembled coatings upon biodegradable magnesium alloys. Science China Materials, 64(9), 2093-2106.

[11] Zhang, Y., Huang, Y., Feyerabend, F., Blawert, C., Gan, W., Maawad, E., ... & Hort, N., 2021. Influence of the amount of intermetallics on the degradation of Mg-Nd alloys under physiological conditions. Acta biomaterialia, 121, 695-712.

[12] Sarian, M. N., Iqbal, N., Sotoudehbagha, P., Razavi, M., Ahmed, Q. U., Sukotjo, C., & Hermawan, H., 2022. Potential bioactive coating system for high-performance absorbable magnesium bone implants. Bioactive Materials, 12, 42-63.

[13] Dong, J., Lin, T., Shao, H., Wang, H., Wang, X., Song, K., & Li, Q., 2022. Advances in degradation behavior of biomedical magnesium alloys: A review. Journal of Alloys and Compounds, 164600.

[14] Xin, Y., Huo, K., Tao, H., Tang, G., & Chu, P. K., 2008. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment. Acta biomaterialia, 4(6).

[15] Yamamoto, A., & Hiromoto, S. (2009). Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro. Materials Science and Engineering: C, 29(5), 1559-1568.

[16] Lévesque, J., Hermawan, H., Dubé, D., & Mantovani, D. (2008). Design of a pseudo-physiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials. Acta biomaterialia, 4(2), 284-295.

[17] Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R., & Feyerabend, F. 2008. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. Current opinion in solid state and materials science, 12(5-6), 63-72.

[18] Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C. J., & Windhagen, H. 2005. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. Biomaterials, 26(17), 3557-3563.

[19] German, R.M. 1996. *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc.

[20] German, R. M., & Munir, Z. 1982. Activated sintering of refractory metals by transition metal additions. *Rev. Powder Metall. Phys. Ceram.*, *2*(1), 9-43.

[21] Gökçe, H**.,** 2013. Mekanik Alaşımlama Süreçleri İle Al-20Si Esaslı Toz Ve Sinter kompozitlerin Geliştirilmesi Ve Karakterizasyon Çalışmaları. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[22] Erdoğan, E**.,** 2016. Niyobyum Borür Katkılı Al5Si Hibrit Tozların Ve Kompozitlerin Mekanik Alaşımlama ve Basınçsız Sinterleme Yöntemleriyle Geliştirilmesi ve

Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[23] Jahangiri, H**.,** 2016. Characterization Investigations of W-xTi Alloys and W-xTi/2 Wt% Lab6 Composites Fabricated by Mechanical Alloying And Sintered Using Pressureless Sintering or Spark Plasma Sintering Techniques. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[24] Jones, D. A., 1996. Principles and prevention. *Corrosion*, *2*, 168.

[25] Törne, K., Larsson, M., Norlin, A., & Weissenrieder, J., 2016. Degradation of zinc in saline solutions, plasma, and whole blood. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, *104*(6), 1141-1151.

[26] Su, Y., Cockerill, I., Wang, Y., Qin, Y. X., Chang, L., Zheng, Y., & Zhu, D. 2019. Zinc-based biomaterials for regeneration and therapy. *Trends in biotechnology*, *37*(4), 428-441.

[27] Akdeniz, V., KINIK, Ö., Yerlikaya, O., & Ecem, A. K. A. N., 2016. İnsan sağlığı ve beslenme fizyolojisi açısından çinkonun önemi. Akademik Gıda, 14(3), 307-314.

[28] Li, G., Yang, H., Zheng, Y., Chen, X. H., Yang, J. A., Zhu, D., ... & Takashima, K., 2019. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility. *Acta biomaterialia*, *97*, 23-45.

[29] Kolawole, M. Y., Aweda, J. O., Iqbal, F., Ali, A., & Abdulkareem, S., 2019. Mechanical properties of powder metallurgy processed biodegradable Zn-based alloy for biomedical application. *Int. J. Mater. Metall. Eng*, *13*(12), 558-563.

[30] Li, Q., Wei, M., Yang, J., Zhao, Z., Ma, J., Liu, D., & Lan, Y., 2021. Effect of Ca addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion rate of degradable Zn-1Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, *887*, 161255.

[31] Kafri, A., Ovadia, S., Goldman, J., Drelich, J., & Aghion, E. (2018). The suitability of Zn–1.3% Fe alloy as a biodegradable implant material. *Metals*, *8*(3), 153.

[32] Tang, Z., Huang, H., Niu, J., Zhang, L., Zhang, H., Pei, J., ... & Yuan, G., 2017. Design and characterizations of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants. *Materials & Design*, *117*, 84-94.

[33] Das, N., Raymick, J., & Sarkar, S., 2021. Role of metals in Alzheimer's disease. *Metabolic brain disease*, *36*(7), 1627-1639.

[34] Mostaed, E., Sikora-Jasinska, M., Drelich, J. W., & Vedani, M., 2018. Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications. *Acta biomaterialia*, *71*, 1-23.

[35] Bowen, P. K., Seitz, J. M., Guillory, R. J., Braykovich, J. P., Zhao, S., Goldman, J., & Drelich, J. W., 2018. Evaluation of wrought Zn–Al alloys (1, 3, and 5 wt% Al) through mechanical and in vivo testing for stent applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, *106*(1), 245-258.

[36] Alaneme, K. K., & Edwin-Ezeh, J. C., 2022. Mechanical characteristics and biocorrosion behaviour of AS-CAST Zn-3Cu-Al alloys for cardiovascular bioabsorbable devices. *Materials Today: Proceedings*, *62*, S49-S56.

[37] Bagha, P. S., Khaleghpanah, S., Sheibani, S., Khakbiz, M., & Zakeri, A., 2018. Characterization of nanostructured biodegradable Zn-Mn alloy synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, *735*, 1319-1327.

[38] Campbell, J., *Castings*, 2003, Butterworth-Heinemann, Oxford.

[39] Campbell, J, 2004. *Castings practice: the ten rules of castings*. Elsevier.

[40] Dispinar, D., Campbell, J., 2007, Effect of casting conditions on aluminium metal quality, *Journal of materials processing technology*, 182 (1), 405-410.

[41]. Dispinar, D., Campbell, J., 2013, Critical assessment of reduced pressure test. Part 1: Porosity phenomena*, International journal of cast metals research*, (17) 5, 280-286.

[42]. Dispinar, D., Campbell, J., 2004, Critical assessment of reduced pressure test. Part 2: Quantification*, International journal of cast metals research*, 17 (5), 287-294.

[43] Jolly, M, 2005. Prof. John Campbell's ten rules for making reliable castings. *Jom*, *57*, 19-28.

[44] Aydın, A**.,** 2022. Yüksek Basınçlı Döküm Prosesinde Ürün Kalitesine Etki Eden Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

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.**

Uğur ALEV
(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.**

Uğur ALEV
(İmza)