

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe-Co-Mn ALAŞIMLARININ BİYOBOZUNURLUK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

BİLAL GAYRETLİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe-Co-Mn ALAŞIMLARININ
BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

BİLAL GAYRETLİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. YÜCEL GENÇER

GEBZE
2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION AND
CHARACTERIZATION OF
BIODEGRADABLE PROPERTIES OF Fe-Co-
Mn ALLOYS**

BİLAL GAYRETLİ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. YÜCEL GENÇER

GEBZE

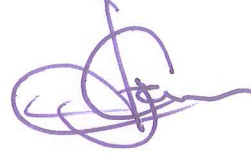
2018

GTÜ Fen BilimleriEnstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2018 tarih ve 2018/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/07/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Bilal GAYRETLİ'nin tez çalışması Malzeme bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Yücel Gençer



ÜYE

: Doç. Dr. Mehmet Tarakçı



ÜYE

: Prof. Dr Sakin Zeytin



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Deneysel çalışmaları genel olarak üç aşamadan oluşan bu tezde, ticari olarak kullanılmaya başlanılan FeMn alaşımlarının biyoçözünürlük özeliğine kobaltın etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmaların birinci aşamasında saf Fe ve farklı oranlarda Mn içeren FeMn alaşımları hazırlanarak 7, 14, 28 ve 70 gün YVS testine tabi tutulmuş ve ağırlık değişimi ile korozyon hızı tespit edilmiştir. Yapılan YVS testleri sonrasında at. % 30 Mn içeren FeMn alaşımının biyoçözünürlük açısından en iyi olduğu sonucuna varılmıştır. İkinci aşamada ise, at. % 1, 4 ve 8 Co ilave edilen Fe₃₀MnCo alaşımları 7, 14, 28 ve 70 gün YVS testine tabi tutularak ağırlık değişimi ile korozyon hızı tespit edilmiştir. Üçüncü aşamada, saf Fe ile FeMn ve Fe₃₀MnCo alaşımları YVS testi sonrası mikrosertlik, ağırlık değişimi, X-ray kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar YVS öncesi sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Numunelerin YVS içerisinde hem korozyona uğradıkları hem de yüzeylerinde genelde HA(hidroksiapatit) yapısının biriktiği belirlenmiştir. Genelde çukurcuk korozyonu bölgelerinde biriken HA yapısından kaynaklı ağırlık değişimleri numunelerin kimyasal bileşimleriyle ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. 70 günlük YVS testleri sonucunda en fazla birikmenin % 8 Co içeren numunede olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fe, Fe-Mn, Fe-Mn-Co, Biyoçözünür, YVS, korozyon hızı.

SUMMARY

In this thesis, which consists of three stages of experimental studies in general, the effect of cobalt on biodegradability of FeMn alloys which have been started to be used commercially has been investigated. FeMn alloys containing Mn at different ratios and pure Fe were prepared in the first stage of the experimental studies, subjected to YVS test for 7, 14, 28 and 70 days and the corrosion rate was determined by weight change. At the end of the YVS tests, it was concluded that FeMn alloy containing 30 at. % Mn is the best in terms of biodegradability. In the second stage, the Fe₃₀MnCo alloys containing 1, 4 and 8 at.% Co were subjected to YVS test for 7, 14, 28 and 70 days and the corrosion rate was determined by weight change. In the third step, pure Fe, Fe-Mn and Fe₃₀MnCo alloys were characterized by microhardness measurements, weight change, X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The results obtained after YVS tests were compared with the results obtained before YVS. It was determined that the samples were both corroded in the YVS and that the HA (hydroxyapatite) structure was deposited on their surfaces. It was attempted to relate the weight changes originating from the HA structure accumulated in the pitting corrosion zones with the chemical composition of the sample. As a result of the 70 day YVS tests, it was determined that the maximum accumulation was in the sample containing 8 at. % Co.

Key Words: Iron, Iron-manganese, Iron-manganese-cobalt, SBF, Corrosion rate.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini, bilgi ve deneyimleriyle benimle paylaşan, danışmanım Doç. Dr. Yücel GENÇER'e ve Doç. Dr. Mehmet Tarakçı'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan abilerim Arş. Gör. Sezgin CENGİZ'e, Arş. Gör. Yunus AZAKLI'ya, Arş. Gör. Ali Emre GÜLEÇ'e, Öğr. Gör. Kerem Özgür GÜNDÜZ'e, Uzman Ahmet Nazım'a ve Uzman Adem ŞEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Beni maddi ve manevi olarak destekleyen anneme, babama, ağabeyime ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. BİYOMALZEMELER	3
2.1. Biyomalzemelerin Tarihçesi	3
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	4
2.2.1. Biyoseramik Malzemeler	5
2.2.2. Biyopolimer Malzemeler	6
2.2.3. Biyokompozit Malzemeler	8
2.2.4. Metalik Biyomalzemeler	9
2.3. Biyouyumluluk	12
2.4. Biyoaktiflik	14
2.5. Biyoçözünürlük ve Fe Esaslı Biyomalzemelerin Biyoçözünürlüğü	14
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1. FeMn ve Fe ₃₀ MnCo Alaşımlarının Hazırlanması	23
3.2. Numunelerin Metalografik Olarak Hazırlanması	25
3.3. Mikrosertlik Ölçümü	25
3.4. YVS Testleri	26
3.4.1. YVS'nin Hazırlanması	26
3.4.2. YVS Testinin Yapılışı	26
3.4.3. Ağırlık Değişiminin Belirlenmesi	28
3.4.4. Yüzey XRD Analizi	28
3.4.5. FTIR Analizi	29
3.4.6. SEM ve SEM-EDS Analizleri	29

4. DENEYSEL SONUÇLAR	30
4.1. Alaşımların Karakterizasyonu	30
4.1.1. Fe ve FeMn İkili Alaşımları	30
4.1.1.1. Kimyasal Analiz Sonuçları	30
4.1.1.2. XRD Analiz Sonuçları	30
4.1.1.3. Mikrosertlik Analiz Sonuçları	31
4.1.2. Fe ₃₀ MnCo Üçlü Alaşımları	31
4.1.2.1. Kimyasal Analiz Sonuçları	32
4.1.2.2. XRD Analiz Sonuçları	33
4.1.2.3. Mikrosertlik Analiz Sonuçları	34
4.2. YVS Testi Sonrası Karakterizasyon	35
4.2.1. Saf Demir	35
4.2.1.1. Ağırlık Değişimi	35
4.2.1.2. XRD Analiz Sonuçları	36
4.2.1.3. FTIR Analiz Sonuçları	37
4.2.1.4. SEM Analiz Sonuçları	38
4.2.1.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları	43
4.2.2. FeMn İkili Alaşımları	46
4.2.2.1. Ağırlık Değişimi	46
4.2.2.2. XRD Analiz Sonuçları	47
4.2.2.3. FTIR Analiz Sonuçları	51
4.2.2.4. SEM Analiz Sonuçları	59
4.2.2.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları	65
4.2.3. Manganın FeMn İkili Alaşımlarının Biyoçözünürlük Özelliklerine Etkisi	68
4.2.4. Fe ₃₀ MnCo Üçlü Alaşımları	73
4.2.4.1. Ağırlık Değişimi	73
4.2.4.2. XRD Analiz Sonuçları	74
4.2.4.3. FTIR Analiz Sonuçları	78
4.2.4.4. SEM Analiz Sonuçları	81
4.2.4.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları	89

4.2.5. Kobaltın Fe ₃₀ MnCo Üçlü Alaşımlarının Biyoçözünürlük Özelliklerine Etkisi	92
5. TARTIŞMA	98
5.1. Manganın FeMn Alaşımlarına Etkisinin Belirlenmesi	98
5.1.1. Kimyasal Özelliklere Etkisi	98
5.1.2. Mikroyapı Özelliklerine Etkisi	99
5.1.3. Manganın Ağırlık Değişimine Etkisi	101
5.1.4. Mekanik Özelliklere Etkisi	102
5.2. Kobaltın Fe ₃₀ MnCo Alaşımlarına Etkisinin Belirlenmesi	102
5.2.1. Kimyasal Özelliklere Etkisi	102
5.2.2. Mikroyapı Özelliklerine Etkisi	103
5.2.3. Kobaltın Ağırlık Değişimine Etkisi	104
5.2.4. Mekanik Özelliklere Etkisi	104
6. GENEL SONUÇLAR	105
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	113

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	: Yüzde
°	: Derece
at	: Atomca
diğ	: Diğerleri
dk	: Dakika
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
HA	: Hidroksiapatit
HV	: Vickers sertlik
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM-EDS	: Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılımı Spektrometresi
YVS	: Yapay Vücut Sıvısı
XRD	: X Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım bölgeleri.	5
2.2 : Polarizasyon direnci ile saf metaller, Co-Cr alaşımı ve paslanmaz çeliklerin biyouyumluluk arasındaki ilişki.	10
3.1 : Yapılan deneysel çalışmaların akış diyagramı.	23
3.2 : Sıcaklık kontrollü havuz.	27
3.3 : Ultrasonic banyoda temizlenmiş çubuklar.	27
3.4 : Numunelerin içerisinde olduğu tüp.	28
4.1 : YVS testi öncesi Fe, FeMn alaşımlarına ait XRD analizi sonuçları.	31
4.2 : YVS testi öncesi Fe ve FeMn alaşımlarına ait mikrosertlik değerleri.	32
4.3 : YVS testi öncesi Fe ₃₀ MnCo alaşımlarına ait XRD analizi sonuçları.	34
4.4 : YVS öncesi Fe ₃₀ MnCo alaşımlarına ait sertlik değerleri.	35
4.5 : Saf demir numunenin YVS test süresine bağlı olarak ağırlık değişimi.	36
4.6 : Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan saf demirin XRD analizi sonuçları.	37
4.7 : Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan saf Fe'nin FTIR analizi sonuçları.	38
4.8 : Saf demirin 7 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan 125X'deki SEM görüntüsü.	39
4.9 : Saf demirin 14 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)1000X'deki büyütme.	40
4.10: Saf demirin 28 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)2000X'deki büyütme.	41
4.11: Saf demirin 70 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)1000X, c)2000X'deki büyütme.	42
4.12: Saf demirin 7 günlük YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan bölgeler.	44
4.13: Saf demirin 70 günlük YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan bölgeler.	45

4.14:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe ve FeMn alaşımlarının süreye bağlı olarak ağırlık değişimi.	47
4.15:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe5Mn alaşımının yüzey XRD sonuçları.	48
4.16:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe10Mn alaşımının yüzey XRD sonuçları.	49
4.17:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe20Mn alaşımının yüzey XRD sonuçları.	50
4.18:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe30Mn alaşımının yüzey XRD sonuçları.	51
4.19:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe5Mn'nin FTIR analizi sonuçları.	52
4.20:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe10Mn'nin FTIR analizi sonuçları.	53
4.21:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe20Mn'nin FTIR analizi sonuçları.	54
4.22:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe30Mn'nin FTIR analizi sonuçları.	55
4.23:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 7 günlük FTIR analizi sonuçları.	56
4.24:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 14 günlük FTIR analizi sonuçları.	57
4.25:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 28 günlük FTIR analizi sonuçları.	58
4.26:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 70 günlük FTIR analizi sonuçları.	59
4.27:	Fe30Mn'nin 7 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)2000X, c)5000X'deki büyütmesi.	60
4.28:	Fe30Mn'nin 14 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)500X'deki büyütmesi.	62
4.29:	Fe30Mn'nin 28 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)250X'deki büyütmesi.	63

4.30:	Fe ₃₀ Mn'nin 70 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)500X, c)5000X'deki büyütmesi.	64
4.31:	7 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn'nin yüzey SEM-EDS görüntüsü.	66
4.32:	70 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn'nin yüzey SEM-EDS görüntüsü.	67
4.33:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 7 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.	69
4.34:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 14 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.	70
4.35:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 28 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.	72
4.36:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 70 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.	73
4.37:	Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının süreye bağlı olarak ağırlık değişimi.	74
4.38:	Farklı sürelerde YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn1Co alaşımının yüzey XRD analizi sonuçları.	75
4.39:	Farklı sürelerde YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn4Co alaşımının yüzey XRD analizi sonuçları.	76
4.40:	Farklı sürelerde YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn8Co alaşımının yüzey XRD analizi sonuçları.	77
4.41:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının 7 günlük FTIR analiz sonuçları.	78
4.42:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının 14 günlük FTIR analiz sonuçları.	79
4.43:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının 28 günlük FTIR analiz sonuçları.	80
4.44:	Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının 70 günlük FTIR analiz sonuçları.	81
4.45:	Fe ₃₀ Mn8Co'nun 7 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)500X c)2000X'deki büyütme.	82
4.46:	Fe ₃₀ Mn8Co'nun 14 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)1000X c)5000X'deki büyütme.	84

4.47:	Fe ₃₀ Mn ₈ Co'nun 28 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)500X c)2000X'deki büyütme.	86
4.48:	Fe ₃₀ Mn ₈ Co'nun 70 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü; a)125X, b)500X c)2000X'deki büyütme.	88
4.49:	7 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn ₁ Co'ının yüzey SEM-EDS görüntüsü.	90
4.50:	70 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn ₁ Co'ının yüzey SEM-EDS görüntüsü.	91
4.51:	7 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.	93
4.52:	14 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.	94
4.53:	8 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.	96
4.54:	70 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.	97
5.1 :	FeMn alaşımlarının korozyon mekanizması: a)korozyon başlangıç reaksiyonu, b)hidroksi katmanının oluşumu, c)çukurcuk oluşumu ve d)kalsiyum/fosfor tabakası oluşumu.	101

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İmplant uygulamalarında kullanılan malzemeler.	4
2.2: Biyoseramik malzemelerin türleri ve uygulama alanları.	6
2.3: Biyopolimer malzemelerin kullanım alanları.	7
2.4: Biyomedikal polimerler için gereken özellikler.	8
2.5: Bazı biyokompozit biyomedikal malzemelerin uygulama alanları.	9
2.6: Ortopedik metalik implant malzemelerinin bazı özellikleri.	12
3.1: İndüksiyon ergitme yöntemiyle alaşım hazırlamak için kullanılan Fe, Mn ve Co parçacıklarının atomik miktarları ve yüzdesi.	24
3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin kodlama isimleri.	25
3.3: YVS hazırlanmasında kullanılan etken maddeler ve miktarları	26
4.1: YVS testi öncesi Fe-Mn ikili alaşımlarının SEM-EDS'den elde edilen kimyasal bileşimleri.	30
4.2: YVS testi öncesi Fe ₃₀ MnCo üçlü alaşımlarının SEM-EDS'den elde edilen kimyasal bileşimleri.	33
4.3: Saf demirin yüzeyinden 7 günlük YVS testi sonrası elde edilen SEM-EDS elementel analiz sonuçları.	45
4.4: Saf demirin yüzeyinden 70 günlük YVS testi sonrası elde edilen SEM-EDS elementel analiz sonuçları.	46
4.5: 7 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn'ın yüzeyin alınan elementel analiz sonuçları.	66
4.6: 70 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn'ın yüzeyin alınan elementel analiz sonuçları.	68
4.7: 7 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn ₁ Co'ın yüzeyin alınan elementel analiz sonuçları.	91
4.8: 70 günlük YVS testi sonrası Fe ₃₀ Mn ₁ Co'ın yüzeyin alınan elementel analiz sonuçları.	92

1. GİRİŞ

Kazalar ve yaşlılık çeşitli organların kaybedilmesi ve/veya görevlerini tam olarak yerine getirememesine sebep olabilmektedir. Dolayısıyla insan hayatındaki bu sorunları gidermek ve hayat kalitesini arttırmak amacıyla biyomalzemeleri geliştirmek veya yeni biyomalzemeler tasarlamak oldukça önemlidir. Biyomalzemeler, vücut içerisindeki kullanımına, tedavi türüne, uygulanan kişinin yaşına bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Birçok biyomalzeme uygulamasında implantın görevini tamamladıktan sonra vücut içerisinden çıkarılabilmesi için cerrahi operasyon gerekebilmektedir[1].

Biyočözünür yani biyolojik olarak çözünebilen implantlar, son birkaç yıldır ilgi çekmiştir. Bu malzeme sınıfı kalıcı implantların klinik fonksiyonunun elde edilmesini sağlamakla birlikte doku iyileştikten sonra implantın çıkarılması için gereken ameliyatın ortadan kaldırmasıdır. Dolayısıyla, kalıcı implantların neden olduğu yaşam boyunca devam eden problemlerin azaltılması ve kalıcı fiziksel tahriş ve kronik ateşli reaksiyonları azaltması veya ortadan kaldırması beklenmektedir[2-4]. Mevcut medikal pazarda biyočözünür malzeme olarak polimerler yaygın olarak kullanılmasına rağmen, Mg esaslı, Fe esaslı ve Zn esaslı metalik malzemeler, yük taşıyıcı uygulamalar için mekanik özelliklerinin daha iyi olmasından dolayı biyočözünür malzeme olarak gelecek vaat etmektedirler[1].

Vasküler müdahale ve osteosentez de geçici implant materyali olarak çözünebilir metalik materyallere ilgi son birkaç yıldır sürekli artmaktadır[2, 5-10]. Mg ve alaşımları bu tür uygulamalar için umut verici olarak kabul edilmektedir ve bu klinik çalışmalarda yapay vücut sıvısı(YVS)'nda yapılan testlerde olumlu sonuçlar vermiştir[11-14]. Bununla birlikte, implantların büyük olduğu durumlar gibi bir takım biyomedikal uygulama için, Mg esaslı alaşımların mekanik özellikleri, (mukavemet ve süneklik özellikle kopma uzaması) her zaman tatmin edici sonuç vermemektedir. Ayrıca Mg esaslı biyomalzemeler vücut içerisinde gereğinden daha hızlı çözünmektedir[15].

Demir, biyolojik olarak çözünebilen implant malzemesi olarak kullanımı ilginç bir aday olarak kabul edilir[8, 10, 16-18]. Daha önce yapılan in vivo çalışmalar, demirin tıbbi uygulamalar için çözünebilir potansiyeli olduğunu göstermiştir: domuzun aort damarına yerleştirilmiş saf demirden yapılmış stentler lokal veya

sistematik herhangi bir toksisite oluşturmamıştır. Bununla birlikte, fizyolojik ortamda saf demirin çözünme oranının çok düşük olması sebebiyle, bu tür implantların kalıcı uygulamalarda bulunanlara benzer reaksiyonlar meydana getirdiği düşünülmektedir[17]. Fe esaslı malzemelerin çözünme hızını arttırmak için Hermawan ve diğ.[8, 10], saf demire göre daha hızlı çözünme gösteren Fe-35Mn alaşımını geliştirmiştir[6]. Bununla birlikte, magnezyum alaşımlarına kıyasla, Fe-35Mn'nin çözünme hızının hala düşük olduğu ve birçok geçici implant uygulaması için gerekli sürede çözünmediği kabul edilir[15, 19]. Söz konusu çalışmada malzemenin çözünürlük özellikleri ve karakterizasyonu üzerinde durulmuştur. Tıbbi açıdan stent uygulamaları için 12-24 aylık bir çözünme periyodu önerilmiştir[20]. Sonuç olarak, biyoçözünür malzemelerin vücutta beklenen ideal çözünme hızları, Mg alaşımlarının çözünme hızı ile Fe-35Mn alaşımının çözünme hızının arasında bulunur. Mekanik açıdan ise, 316L tipi paslanmaz çeliğin özelliklerine yakın olması amaçlanmıştır. Bu malzeme, sıklıkla kalıcı implant uygulamalarında kullanılır ve yüksek uzamada 230 MPa'lık bir akma gerilimine sahiptir[10]. Toz metalürjisiyle üretilmiş olan Fe-35Mn alaşımının mekanik özellikleri 316L çeliğine benzerdir. Bu hususları hesaba katarak, çözünebilir stent malzemeleri için mevcut Fe alaşımlarına kıyasla korozyona duyarlılığı ve iyileştirilmiş mekanik özellikler ve uygun çözünme hızına sahip Fe esaslı alaşımlar talep edilmektedir[21].

Bu çalışmada, öncelikle demir elementine çeşitli oranlarda (5-10-20-30) mangan ilavesiyle manganın demirin biyobozunurluk özelliklerine etkisinin belirlenerek optimum Mn oranı tespit edilerek sonrasında bu FeMn alaşımına %1, 4 ve 8 ilave edilerek biyobozunurluk özelliklerine Co'nun etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. BİYOMALZEMELER

2.1. Biyomalzemelerin Tarihçesi

Biyomalzeme, vücut toleranslarının dışında zarar vermeden, insan vücudundaki dokular ile bunların gelişiminde değişim meydana getirmeyen malzemelerdir[22]. Yirmi birinci yüzyılda, biyomalzemeler tıp, diş hekimliği ve biyoteknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 1940'ların öncesinde biyomalzemeler düşündüğümüz gibi değildi. "Biyomalzeme" tabiri kullanılmamıştı. Tıbbi cihaz üreticileri yoktu(harici protezler, uzuvlar ve cam gözler hariç) ve yasal onay prosedürleri, biyoyumluluk anlayışı ve biyomalzeme üzerine akademik dersler yoktu. Bununla birlikte, genel olarak tarih boyunca işlenmemiş biyomalzemelerle yetersiz ve karışık sonuçlar elde edilmiştir[23].

Biyomalzemeler, insan sağlığını, ekonomiyi ve birçok bilimsel alanı önemli derece etkilemektedir. Biyomalzemeler ve tıbbi cihazlar, kardiyovasküler, ortopedik, diş, göz tedavisi ve estetik ameliyatlarda, cerrahi dikişler, biyo yapıştırıcılar ve diğer müdahalelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeleri çekici kılan, milyonlarca insanın hayatını kurtarması ve bu malzemelerden üretilen cihazlarla insanların yaşam kalitesinin artmasıdır. Kabul görmüş tıbbi ve bilimsel ilkelere dayanan ilk tıbbi cihazların 1940'ların sonlarında ve 1950'lerin başında kullanıma girmesinden bu yana biyomalzeme alanlarının genişlemesi hızlanmıştır. Ve bu alanların artması, yaşlanan nüfus ile birlikte gelişmekte olan ülkelerdeki yaşam standardı ve daha önce tedavi edilemeyen tıbbi sorunların çözülmesini sağlamaktadır[23].

Biyomalzeme kullanımı tarihin eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyaları bunun en güzel kanıtıdır. Altının diş implantı olarak kullanımı 2000 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. Bakır kullanımı alternatif malzeme olmadığından 19. Yüzyılın ortasına kadar kullanılmıştır. 19. Yüzyılın ortasında vücut içerisinde kullanılacak malzemeler hakkında ilerlemeler olmuştur. 1880 yılında vücuda fil dişi protezler yerleştirilmiştir. İlk metal protez, vitalyum alaşımından 1938 yılında üretilmiştir. Bu protezler 1960 yılına kadar kullanılmış ve daha sonra korozyon direncinin düşük olması sebebiyle vücutta bir takım komplikasyonlara neden olmuştur. 1972 yılında ise alümina ve zirkonya seramikleri vücut içerisinde

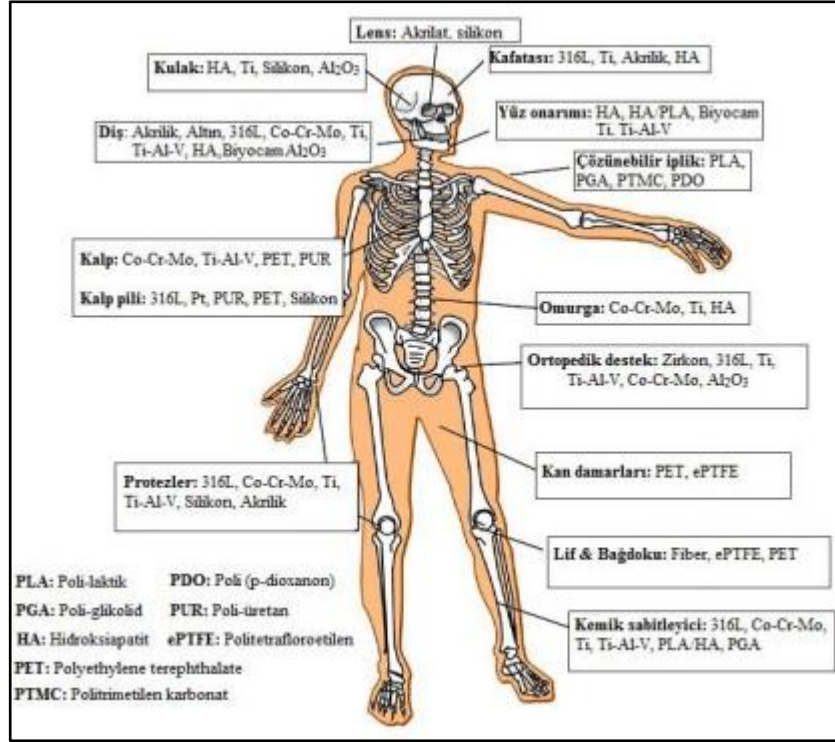
kullanılmaya başlamıştır. İlk başarılı sentetik implantlar kemik plakaları olmuştur. Bunu kan damarı ve yapay kalp vanaları 1960 larda kalça protezlerinin gelişimi izlemiştir. Bunun yanı sıra, ilk olarak 1937’de diş hekimliğinde poli(metilmetakrilat) yani diş akriliği ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen kalça protezi yerine kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra, Vinyon N adıyla bilinen poliamid damar protezinde kullanılmıştır. 1970’lerde ilk sentetik, biyoçözünür ameliyat ipliği, poli(glikolik asit)’den üretilmiştir. Kısaca, son 50 yılda 40’ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40’dan fazla yerinde uzuvların onarımı ve yenilenmesi için kullanılmıştır[24].

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeleri metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak 4 gruba ayırmak mümkündür. Bu bağlamda biyomalzemelerin rolü, malzeme ve beden arasındaki etkileşim, vücut ortamının malzeme üzerindeki etkisi ve malzemenin vücut üzerindeki etkisi belirler. Tablo 2.1’de implant uygulamalarında kullanılan malzemeler, Şekil1’de ise biyomalzemelerin insan vücudunda kullanım bölgeleri şematik olarak gösterilmiştir[22, 25, 26].

Tablo 2.1: İmplant uygulamalarında kullanılan malzemeler.

Uygulama Alanı	İmplant Malzemesi
<u>İskelet sistemi</u> Eklemeler, Kırık kemik ucu tamirati, Kemik dolgu malzemesi, Yapay tendon ve bağlar, Diş implantları,	Ti ve Ti alaşımları (Ti-Al-V), Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımlar, Polimetil metakrilat (PMMA), Teflon, Polietilen tereftalat (PET), Ti, Al ₂ O ₃ , Kalsiyum fosfat (Ca ₃ (PO ₄) ₂),
<u>Kalp damar sistemi</u> Kan damarı protezleri, Kalp kapakçıkları, Kataterler,	Teflon, Poliüretan (PUR), Ti, Paslanmaz çelik, karbon, Silikon kauçuk, Polietilen Teraftalat Poliüretan,
<u>Orqanlar</u> Yapay kalp,	Poliüretan,
<u>Duyu organları</u> İç kulak kanalında, Göz içi lensler, Kontakt lensler,	Platin elektrotlar, PMMA, Silikon kauçuk, Hidrojeller, Silikon akrilat, Kolajen,



Şekil 2.1: Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım bölgeleri.

2.2.1. Biyoseramik Malzemeler

Seramikler, insanlar tarafından binlerce yıldır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gevrek, gözenekli veya mikroçatlaklı, düşük çekme gerilmesi ve düşük darbe direnci nedeniyle yakın bir zamana kadar kullanımları sınırlıydı. Bununla birlikte, son yüzyılda gelişen teknolojilere paralel olarak seramiklerin “yüksek teknoloji” malzemeler olarak kullanılmasına yol açmıştır. Son yıllarda insanlar, seramiklerin ve seramik esaslı kompozitlerinin insan vücudunun çeşitli bölgelerinde özellikle de kemiğin büyümesi veya kemiğin değiştirilmesi için kullanılabileceğini fark etmişlerdir. Böylece, seramiklerin biyomalzeme olarak kullanılması ile biyoseramikler ortaya çıktı. Biyoseramikler vücut sıvılarında nispeten inert olmaları, sahip oldukları yüksek basma mukavemetleri ve estetik açıdan hoş görünmeleri nedeniyle diş hekimliğinde diş kronları olarak kullanılmaya başlamıştır. Yüksek spesifik mukavemetleri nedeniyle lifler ve biyoyumlulukları nedeniyle, seramikler kompozit implant malzemelerinin takviye bileşeni olarak ve yapay tendonlar ve bağlar gibi yük çeken uygulamalar içinde kullanılmaktadır[25].

İnsan vücudundaki sert dokuların yerine bir çok farklı biyoseramik türü geliştirilmiştir. Bu, hastalık, travma veya yaşlanma sürecinin etkileri sonucunda

onarım veya değiştirme için gerekli olabilir. Alternatif olarak, kaplamalarda olduğu gibi, protez ara yüzeyinde kemik büyümesini ve doğrudan kemik üzerinde kaymayı arttıran bir malzeme olarak kullanılabilirler. Dolayısıyla bir çok farklı türde biyoseramik şu anda çeşitli uygulamalarda ve cihazlarda kullanılmaktadır[27].

Biyoseramik malzemeler absorbe olmayan(inert), biyoaktif(yarı inert) ve biyoçözünür(inert olmayan) olarak sınıflandırılabilir. Tablo 2.2’de biyoseramiklerin türleri ve kullanım alanları verilmiştir[28].

Tablo 2.2: Biyoseramik malzemelerin türleri ve uygulama alanları.

Biyoseramik Türü	rnekler	Uygulama Alanları
Inert	Alümina(Al_2O_3), Zirkonya(ZrO_2)	Yapay kalça, diz, omuz, omurga, diş implantı, vidalar, sterilizasyon cihazları
Biyoaktif	Biyocamlar	Protez kaplamaları, vida, dolgu malzemesi
Biyoçözünür	Kalsiyum-fosfat bileşikleri (Hidroksiapatit)	Kemik hastalığı ve travmalarında, dolgu malzemesi, ilaç salınım sisteminde

2.2.2. Biyopolimer Malzemeler

Sentetik polimer malzemeler, tıbbi atılabilir malzemeler, protez malzemeleri, diş malzemeleri, implantlar, kapsüller, polimerik ilaç dağıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik biyomalzemeler metal veya seramik ile karşılaştırıldığında temel avantajları, çeşitli şekiller(lateks, film, tabaka vb.), üretim kolaylığı ikincil işlenebilirlik kolaylığı, makul maliyet ve istenilen mekanik ve fiziksel özellikleridir. Polimer biyomalzemelerde aranan özellikler diğer biyomalzemelerle paralellik göstermekte olup bu özelliklerde Tablo 2.3’te verilmiştir[25].

Ancak genel olarak Biyomalzemelerin mekanik özellikleri memetalik ve seramik biyomalzemeler ile kıyaslandıklarında zayıftır. Yük taşıyacak uygulamalarda(kalça, diz ve eklem implantı gibi) polimerik biyomalzemeler yetersiz kalmaktadır. Ayrıca harekete bağlı srtn ve aşınmanın yüksek olduğu eklemlerde kullanılacak olan implant malzemesinin iyi bir aşınma direncine sahip olması

gerektiği için polimerik biyomalzeme tercihinde, söz konusu alanlar bakımından yoğun değildir. Polimerik malzemelerin mukavemetinin moleküler yapıya bağlı olduğunu belirtmek gerekir ve bazı polimerlerin yukarıda sayılan özelliklerin dışındadır. Örneğin, ultra yüksek molekül ağırlıklı ve yoğunluklu polietilen (UHMWPE) gibi polimerler, kristalin yapılarından ötürü çok daha iyi mekanik özellik gösterirler. Yarı kristalin yapıdaki polimerler ise amorf polimerik malzemelere göre daha yüksek elastik modüle, yorulma direncine, sertliğe ve daha düşük süneklığe sahiptir. Çok düzenli bir zincir mimarisi, polimerlerin yapısındaki kristallik oranını arttırmakta ve bu sayede malzemeye mekanik özelliklerinin iyileşmesi şeklinde görülmektedir[25, 29].

Polimerik biyomalzemeler, sıvıları emerek şişme özelliğine sahiptir. Bazı durumlarda bu özellik, malzemenin istenmeyen sıvıları bünyesine alıp, insan sağlığını etkilemektedir. Bu durum polimerik biyomalzemelerin dezavantajı olarak bilinmektedir. Tablo 2.4’de biyopolimer malzemelerin kullanıldıkları alanlar gösterilmiştir[25].

Tablo 2.4: Biyomedikal polimerler için gereken özellikler.

Özellik	Tanım
Biyouyumluluk	Karsinogenez olmayan, projenit olmayan, toksik olmayan, alerjik olmayan
Steril edilebilirlik	Otoklav, kuru ısıtma, etilenoksit gazı, radyasyon
Fiziksel Özellik	Mukavemet, Young Modülü, mukavemet
İşlenebilirlik	İşleme, kalıplama, ekstrüzyon, şekillendirme

Tablo 2.4: Biyopolimer malzemelerin kullanım alanları.

Biyopolimerler	Uygulama Alanları
Polietilen (PE)	Ortopedi cerrahisi uygulamaları (kemik dolgu maddesi, kalça implantları, parmak eklemleri, yapay kaslar ve tendonlar)
Polipropilen (PP) Silikon kauçuk ve poliamidler Polipropilen (PP) Silikon kauçuk ve poliamidler Polivinil klorür (PVC) Politetrafloroetilen (PTFE) Polietilen tereftalat (PET) Hidrojeller	Teşhis, tedavi ve iyileşme sürecinde kullanılan araçlar ve aletler (Enjektörler, sondalar serum ve kan torbaları, ameliyat iplikleri, kateterler, dikiş iplikleri, diyaliz cihazı parçaları, paketleme filmleri, yapay damar ve işitme protezleri)
Polimetil metakrilat (PMMA)	Oftalmoloji uygulamaları (kontakt lensler, göz- içi lensler, gözlük camları)

2.2.3. Biyokompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla bölge veya faz içeren katılardır. “Kompozit” terimi, genellikle, farklı fazlar ile ayrılır ve elastik modül gibi özellikler homojen bir malzemeye kıyasla kayda değer şekilde değiştirir. Bu yaklaşıma göre fibreglas gibi güçlendirilmiş polimerlerin yanı sıra kemik gibi doğal malzemeler kompozit malzeme olarak sayılmakta fakat pirinç gibi alaşımlar kompozit malzeme olarak addedilmemektedir. Doğal kompozit malzemeler arasında kemik, ahşap, dentin, kıkırdak ve cilt bulunur. Doğal kompozit malzemeler arasında akciğer, kemik ve ahşap bulunur. Doğal kompozitler genelde gözenekli, parçacıklı ve lifli yapısal özelliklerin görüldüğü hiyerarşik yapılardır[25].

Kompozit malzemeler, homojen malzemelerle karşılaştırıldığında çeşitli avantajları vardır. Mukavemetli, yoğun ve hafif malzemeler olduğu gibi sünek ve uyumlu malzemelerdir. Biyomalzemelerde, kompozitin her bir bileşeninin biyouyumlu olması önemlidir. Ayrıca, arayüzey vücut ortamında çözünmemelidir. Kompozit malzemeler, yüksek dayanıma ve düşük elastisite modülüne sahip

olduklarından, ortopedik uygulamalarda tercih edilmektedirler. Kompozit biyomalzemelerin kullanım alanları; dental dolgu kompozitleri, metil metakrilat(PMMA) güçlendirilmiş kemik çimentosu gözenek yüzeyli ortopedik implantlardır. Tablo 2.5’te bazı kompozit malzemelerin biyomedikal uygulamaları verilmiştir[25].

Tablo 2.5: Bazı biyokompozit biyomedikal malzemelerin uygulama alanları.

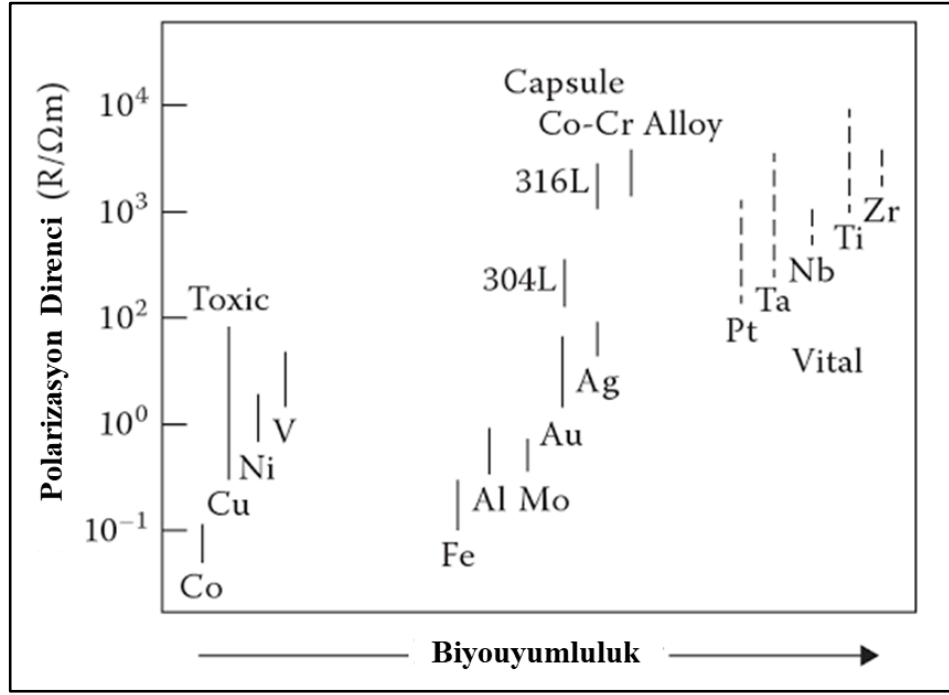
Uygulama Alanı	Destek
Kemik kırıklarında sabitleyici tabaka ve vidalar	Polilaktik asit/hidroksiapatit, Polimetilmetakrilat/karbon fiber
Omurga cerrahisi	Poliüretan/biyocam, Polisülfon/biyocam
Kemik çimentosu	Polimetilmetakrilat/hidroksiapatit
Kalça protez sapları	Polieterimid/karbon fiber
Kemik dolgular	Polietilen glikol/hidroksiapatit
Tendon ve lifler	Hidrojel/polietilen
Damar parçaları	PELA/poliüretan
Dental çimento ve diğer dental uygulamalar	Polimetilmetakrilat/karbon fiber

2.2.4. Metalik Biyomalzemeler

Metaller iyi elektriksel, termal iletkenlik ve mekanik özelliklerinden dolayı biyomalzeme olarak kullanılırlar. Metallerde bulunan metalik bağ yönsüz olduğu için, metal iyonlarının konumu kristal yapıyı bozmadan değiştirilebilir ve bu da plastik şekil vermeyi kolaylaştıran bir yapı oluşturur[25].

Metalik biyomalzemeler uzun yıllardır başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Endüstriyel kullanımda nispeten az sayıda metal, biyolojik olarak uyumludur ve vücuda bir implant olarak uzun vadeli bir başarı sağlayabilmektedir. Biyomedikal alaşımlar geliştirilirken, toksik olmayan elementler alaşım elementi olarak seçilmelidir. Saf metallerin biyoyumluluğu ve bazı metalik biyomedikal alaşımlar Şekil 2.2’de karşılaştırılmıştır[30]. Vücuttaki uygulamalar için (örneğin kalça, diz, ayak bileği, omuz, bilek, parmak için implantlar) ana metaller paslanmaz çelikler, kobalt esaslı alaşımlar ve titanyum esaslı alaşımlardır. Önemli yük taşıma, yorulma

direnci ve kopmadan önce plastik deformasyona uğramaları nedeniyle bu metaller popülerdir. İmplant edilebilir cihazlarda kullanılan diğer metaller ve alaşımlar saf titanyum(CP-Ti), şekil hafızalı alaşımlar(Ni-Ti ikili sistemine dayananan), zirkonyum alaşımları, tantal(ve daha az ölçüde niyobyum) ve değerli metaller ve alaşımlardır.



Şekil 2.2: Polarizasyon direnci ile saf metaller, Co-Cr alaşımı ve paslanmaz çeliklerin biyoyumluluk arasındaki ilişki.

Bazı metaller, kalça ve diz eklemleri gibi sert doku yerine, kemik plakaları ve vidalar gibi kırık iyileştirme yardımcıları, sabitleme cihazları ve diş implantları için iyi mekanik özellikleri ve korozyon direnci nedeniyle kullanılırlar. Bazı metalik alaşımlar vasküler stent, kateter(vücut içinde veya dışında sıvıları taşıyan esnek kanal) kılavuz telleri, ortodontik teller ve koklea(kulak salyangozu) implantları gibi cihazlarda önemli rol oynarlar[25].

İnsan vücudu içerisinde kullanılan ilk metal alaşımı, kemik kırılmalarında ve vidaların üretiminde kullanılan “vanadyum çeliği”dir. Demir (Fe), krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), titanyum (Ti), tantal (Ta), niyobyum (Nb), molibden (Mo) ve tungsten (W) gibi bir çok metal implant yapımında kullanılmıştır. Ancak bunları vücut az tolere edebildiği gözlemlenmiştir. Bazen doğal olarak bulunan bu metalik elementler, kırmızı kan hücresi fonksiyonlarında(Fe) veya B12 vitamini(Co)

sentezinde önemlidir. Ancak vücutta büyük miktarlarda tolere edilemezler. Metalik implantların biyouyumluluk derecesi oldukça önemlidir çünkü bu implantları vücut ortamında korozyona uğrayabilirler. Korozyonun sonucu olarak implant malzemesinin zayıflaması ve parçalanması ve korozyon ürünlerinin çevresindeki dokular ve organlar üzerindeki zararlı etkisidir[25].

Her bir alaşım elementi farklı mekanik özelliklere sahiptir ve farklı uygulamalar için tercih edilirler. Paslanmaz çelik 316L(SS316L), Co-Cr, Ti alaşımları ve Nitinol en yaygın olanlarıdır[31].

SS316L, çivi, vida ve plaka gibi küçük sabitleme cihazları için kullanılan mukavemeti yüksek bir malzemedir. Başlangıçta kalça ve diz için kullanılmıştır. Ancak daha sonra hafif alaşımların yaygın kullanımından dolayı pazarda ki yeri azalmıştır. Bu malzeme %66 Fe, %19 Cr, %9 Ni, %3 Mo, ve %2 Mn ve düşük miktarda S ve C içerir. SS316L'nin oksit yüzeyi ağırlıklı olarak Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 den oluşur. Yüzey kusurlarının en büyük nedeni çukurcuk korozyonuna duyarlı olmasıdır. Korozyondan sonra Ni iyonları vücuda salınabilir. Eğer Ni iyonları bir organda toplanırsa toksisite sorun haline gelebilmektedir. Bu nedenle, Ni'nin yerini alacak başka alternatifler araştırılmaktadır[31].

W, Mo veya diğer metallerle alaşımlanmış Co-Cr alaşımları, hem ağırlık taşıyan hem de ağırlık taşımayan uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu malzemeler kalça protezlerinde ve diz protezlerinde sıkça kullanılır. Yorulma ve aşınma Co-Cr alaşımlarıyla ilgili bir sorundur. Bu nedenle, metal-metal(temas halinde) uygulamaları sınırlıdır ve Co-Cr metal-polimer uygulamalarında veya bir implantın bir kısmında kullanılır. Bu alaşım sınıfı atar damar uygulamalarında yaygındır. Aşınmanın sorunlarının sonucu olarak Cr iyonu toksisitede azalmaya neden olmuştur[31].

Titanyum ve alaşımları, en yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemelerdir. Ti_6Al_4V alaşımı dizler, kalçalar ve omur protezleri cihazlarında kullanılır. Uygun Young modülü ile hafif bir malzemedir. Oksit yüzeyi ağırlıklı olarak TiO_2 ve Al_2O_3 halde bulunur ve yaklaşık olarak işlem görmemiş haliyle aynı yüzde de bulunurlar. TiO_2 elektrokimyasal ve fizyolojik koşullar altında son derece kararlı ve pasif bir oksit olup, yüksek sürtünme katsayısı ile birlikte ideal bir protez haline getirilir ve metal-metal uygulamalarda kullanılır. Yüzeyde tespit edilebilir miktarda V mevcut olmasa da, V toksisitesi ile ilgili endişelerden dolayı V yerine Ta veya Nb kullanılmıştır. Nitinol(%50 Ni-%50 Ti), stent ve ortodontik uygulamalarda

kullanılan şekil hafızalı alaşımdır. Bu alaşımın yüzeyi genellikle TiO_2 olarak kabul edilir. Bu alaşımlarda inert oksit yüzeyi önemlidir, çünkü uygulamalarında çevre doku içine implantasyonu kritik değildir ve bazı durumlarda istenmemektedir. Bu avantajları nedeniyle Ti alaşımları biyomalzemeler pazarında önemli yer tutmaktadır. Ortopedik metalik implant malzemelerinin bazı özellikleri Tablo 2.6’da verilmiştir[32].

Tablo 2.6: Ortopedik metalik implant malzemelerinin bazı özellikleri.

	Paslanmaz Çelikler	Co-Cr Alaşımları	Titanyum Alaşımları
Ana Alaşım Elementleri(ağ. %)	Fe(Deng.), Cr(17-20), Ni(12-14), Mo(2-4),	Co(Deng.), Cr(19-30), Mo(0-10), Ni(0-37),	Ti(Deng.), Al(6), V(4), Nb(7),
Avantajları	Fiyat, uygulanabilirlik, proses kolaylığı,	Yüksek aşınma direnci, korozyon direnci, yorulma direnci,	Biyouyumluluk, Yüksek korozyon direnci, düşük elastik modül, yorulma direnci,
Dezavantajları	Uzun vadeli uygulamalar, yüksek elastik modül,	Yüksek elastik modül, biyouyumluluk,	Düşük aşınma direnci, düşük kayma dayanımı,
Uygulama Alanları	Kalça implantı, vidalar, çiviler,	Dişçilikte kalıplarda, protez gövdelerinde, yük taşıyıcı bağlantı parçalarında,	Kalça implantı kafalarında, uzun kullanımlı cihazlarda(kalp cihazları gibi)

2.3. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk kelimesi malzeme ile biyolojik sistem arasındaki uyumluluk olarak tanımlana bilmektedir. Biyouyumluluk ile ilgili en iyi tanım 1986 yılında biyomalzemelerde ki tanımlar konferansında üzerinde anlaşmaya varılan(Avrupa Biyomalzemeler Derneği), spesifik bir uygulamada malzemenin uygun bir yanıt verme kabiliyetidir. Bunun sonucunda uygulanacak test yöntemi biyomalzemenin

fonksiyona bağılı olmasıdır. Daha sonra test stratejisi için malzemenin biyolojik ortamdaki durumunun hesaba katmak gerektiğı açıkça görölmektedir. Biyolojik durum, etkilenen doku veya organın türüne, malzemenin fizikokimyasal özelliklerine ve implant süresine bağılı olarak etkilenir[27].

Biyouyumluluk konsepti iki ana unsuru içermektedir. İlki sitotoksosite etkisi ve ikincisi de fonksiyonelliğidir. Sitotoksosite esas olarak hücrelerin hayatta kalması ve spesifik bir materyalin ve / veya bozunma ürünlerinin etkisi altındaki hücresel fonksiyonlardır. İşlevsellik Biyomalzemelerin biyolojik sistem(doku veya organ) ile bütünleşmesidir. İşlevsellik aynı zamanda hücresel işlevde bozulma olmadığını kabul eder ve malzemenin mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin hücreye özgü işlevlerin gerçekleştirilmesi için yeterli olmasını gerektirir. Hücresel işlevlerin biyomalzemenin neden olduğu modifikasyonlar birikebileceğinden veya eş zamanlı olarak hareket edebileceğinden, hücre etkileşimleri, implant uyumu ve uzun süreli kararlılık açısından zararlı etkilere neden olabilmektedir[27].

Vücut içerisine dahil olan malzemeler vücutta ardışık olaylar oluşturur ve temel olarak bu olay implant malzemesi ile doku ara yüzeyini yabancı madde olarak tanınmasına neden olur. Bu fizyolojik tepki implantasyonun konumuna, malzemenin bileşimine ve mekanik özelliklerine bağılıdır. Bu yüzden, vücudun implanta verdiği tepki çeşitli faktörlerden etkilenir. Beklenmeyen veya istenilmeyen yan etkileri azaltmak ve değerlendirmek için, yeni biyomalzemeler ve biyomedikal cihazlar biyouyumluluk testine tabi tutulurlar. Malzemenin güvenliğinin biyolojik olarak değerlendirilmesi tıp, biyoloji, patoloji, mühendislik ve malzeme bilimleri arasındaki disiplinli bir bilgi gerektirdiğinden karmaşık bir görevdir[27].

İmplantasyonun yapılabilmesi ve implant malzemesinin seçiminde, kemğin mekanik ve fiziksel özelliklerinin bilinmesi gerekir. Yürüyüş sırasında kalça kemiğı üzerine 3kN yük uygulanmakta olduğu söylenilmektedir ve seçilen implant malzemelerinin de bu yükü taşıması gerekir. Bu yükün 100 mm² kesitteki kemikte yaklaşık 30MPa gerilme oluşturacağı düşünölmektedir. İmplant malzemesi ile onu çevreleyen doku daima etkileşim içindedirler. İmplant ile kemik arasındaki mukavemet, bu etkileşime bağılıdır. İmplant uygulamalarında kullanılan biyomalzemeler, yük taşıma, yük iletmenin yanında biyouyumluluk gibi gereksinimleri de karşılamalıdır. Ortopedik amaçla kullanılan implant malzemelerinin biyouyumluluk ve korozyon özellikleri; malzeme cinsi, kimyasal kompozisyon ve üretim yöntemi ile alakalıdır[33].

2.4. Biyoaktiflik

Biyoaktif malzemeler, geleneksel biyo-inert biyomalzelerden farklı bir nesli temsil eder. Geleneksel olarak, cansız bir malzeme olarak kabul edilir ve biyolojik sistemle etkileşime girebilecek biyomalzeme olarak kabul edilir. Biyomalzemeler, fizyolojik ortamda güvenli, etkili ve güvenilir kullanımı uygun hale getiren kimyasal, mekanik, fiziksel ve biyolojik özelliklerde dahil olmak üzere bu özelliklerin kombinasyonuna sahip oldukları için diğer malzemelerden ayırt edilebilirler[34]. Bununla birlikte, 1999 yılına kadar bir biyomalzeme; herhangi bir doku, organ veya vücudun işlevini iyileştirmek, tedavi etmek veya değiştirmek için biyolojik sistemler ile bir ara yüzey oluşturmayı amaçlayan malzeme olarak tanımlanmıştır[35]. Bu ise geleneksel biyo-inert malzemelerden biyoaktif malzemelere doğru geçiş eğiliminin arttığını göstermektedir.

Biyoaktif malzemeler başlangıçta, ana doku ve implant arasında mekanik olarak güçlü bir ara yüzey bağı oluşturur. Bu şekilde malzemeyi çevreleyen doku ile reaksiyona girmiş ve kemik dokusu onarımı ve implant değişimi yapılmıştır[36]. Tanım gereği, biyoaktif malzeme, doku ve malzeme arasında bir bağ oluşturmasıyla sonuçlanan malzemenin ara yüzeyinde spesifik bir biyolojik tepkimeye neden olan bir maddedir. Günümüzde, biyoaktif malzeme terimi, genel olarak biyolojik sistem ile etkileşim anında tepki verme gücünden bahseder. Bunlar aşağıdaki biyoaktifliğe veya fonksiyonlara sahiptirler[37]:

- Hücre farklılaşmasını ve çoğalmasını uyarır,
- Gen ve doku yenilenmesini uyarır,
- Organların bozulmuş işlevselliğini restore etmek veya onarmak için aktif ve etkili bir şekilde vücuda cevap vermek için biyoaktif molekülleri serbest bırakır.

2.5. Biyoçözünürlük ve Fe Esaslı Biyomalzemelerin Biyoçözünürlüğü

Toplumun gelişimi ve yaşam standartlarının iyileşmesi ile insanlar daha iyi bir yaşam kalitesi beklemektedir. Araştırmacılar, yeni malzemeler ve teknolojiler ile

daha yüksek klinik performanslı implantları elde edilebileceğini söylemektedirler. Klinik uygulamalarda, bazı spesifik klinik problemlerin(kemik kırığı ve damar tıkanıkları gibi) dokuların iyileşmesi için geçici desteğe ihtiyacı vardır. Bu geçici destek, implantın işlevini yerine getirdikten sonra kademeli olarak azalmasına izin veren yani biyoçözünür malzemeden yapılmış bir implant ile sağlanabilmektedir. Tıbbi uygulamalarda biyoçözünürlük kavramı uzun sürede çözünen polimer iplikleri olarak bilinmektedir. Ancak, özellikle metal ve alaşımlarından meydana gelen çözünebilir implantları yeni bir kavram olarak düşünmüş ve “metalik biyomalzemeler korozyona karşı dirençli olmalıdır” paradigmasını kırmıştır. Biyoçözünür metal ve alaşımları şu şekilde tanımlanmıştır: İn-vivo ortamında yavaş yavaş çözünmesi beklenen metaller, serbest kalan korozyon ürünlerinin vücut ortamına uygun tepkisi ile, daha sonra dokunun iyileşmesine yardımcı olup tamamen çözünmesidir. Bu nedenle, biyoçözünür metal ve alaşımları insan vücudu tarafından tolere edilebilen hızda ve değerde olmalıdırlar[38, 39].

Biyoçözünür yada biyobozunur yani biyolojik olarak çözünebilir biyomalzemeler, son birkaç yıldır ilgi çekmiş ve araştırmalara konu olmuştur. Biyobozunur malzemeler kalıcı implantların klinik fonksiyonunun elde edilmesini sağlamakla birlikte doku iyileştikten sonra implantın çıkarılması için gereken ameliyatın ortadan kaldırmasıdır.

Biyoçözünür Mg ve alaşımları iyi mekanik özellikleri ve biyoyumlulukları nedeniyle biyoçözünür implantları için uygundur. Mg-Ca, Mg-Sr, MG-Zn, Mg-Si, MG-Sn, Mg-Mn, Mg-RE ve Mg-Ag alaşımları geliştirilmiştir. Bu alaşımların mikroyapıları, mekanik özellikleri, çözünürlük davranışı, iyon salınımı, in-vitro ve in-vivo hayvan biyoyumluluk çalışmaları ve klinik denemeler, biyomedikal amaçlar için geniş çapta araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Mg-esaslı alaşımların kalıcı biyomalzemeler için alternatif olduğunu göstermiştir. Bununla beraber, Mg-esaslı biyoçözünür malzemelerin vücut sıvısı içerisinde hızlı çözünme oranlarına sahiptir. Hızlı çözünme nedeniyle implant malzemesi olarak kısa sürede mekanik özelliğini tamamıyla kaybetmesinden uygulanmasını sınırlandırmaktadır. Bu kısa sürede vücut sıvısı içerisindeki çözünmesi nedeniyle hidrojen gazı açığa çıkmakta ve bu dokunun iyileşme sürecini olumsuz etkiler ve vücutta çeşitli komplikasyonlar meydana getirmektedir[15, 38, 40].

Son yıllarda demir ve alaşımlarının YVS testi ile demire katılan alaşım elementlerinin demirin bozunma hızına olan etkileri açıklanmaya çalışılmıştır. Bunun

yanı sıra literatürde korozyon davranışı, mikroyapı ve mekanik özellikleri, hemoliz testleri ve toksisite testleri yapılarak demir ve alaşımlarının YVS da ki davranışı araştırılmıştır[19, 41-46]. YVS testinde değişen işlem parametreleri etkisinin demirin bozunma hızına olan etkisi kısmen incelenmiştir. Son yıllarda demir ve alaşımları ile ilgili yapılan çalışmaları şöyle özetlemek mümkündür:

B. Lui ve diğerlerinin yaptığı çalışmada Mn, Co, Al, W, B, C ve S gibi alaşım elementlerinin demirin biyouyumluluk ve biyobozunur davranışını SEM, XRD, metalografik inceleme, çekme testi, mikrosertlik testi, elektrokimyasal test, statik(6 ay) ve dinamik(çeşitli çözünmüş oksijen konsantrasyonları ile) sıvıya daldırma testi, toksisite testi, hemoliz ve levha yapışma testi yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Kalay dışında katılan bütün alaşım elementleri haddelemeden sonra demirin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. Fe-Mn alaşımı dışındaki alaşımlarda korozyon hızında önemli derecede düşüş ve diğer Fe-X alaşımlarının korozyon hızının saf demirin korozyon hızına yakın olduğu gözlemlenmiştir. Saf demir ile karşılaştırıldığında, bütün Fe-X ikili alaşımlarının L929 hücresinin canlılığını azaltmış, alaşım elementlerinin hiçbirisi düz kas hücrelerinin yaşaya bilirliliğinin önemli ölçüde azaltmadığını ve Mn dışındaki bütün alaşım elementlerinin ECV304 hücre yaşaya bilirliliğini arttırdığını bulmuşlardır. Sonuç olarak, Co, W, C ve S elementlerinin biyobozunur demir alaşımı olarak kullanılabileceğini önermişlerdir[47].

Hendra Hermawan ve diğerlerinin yaptığı çalışmada Fe-Mn alaşımlarının YVS içerisinde bozunma karakteristiğini incelemişlerdir Koroner atardamarındaki akış sırasındaki biyobozunmayı incelemek için özel bir test düzeneği kullanılmıştır. Alaşımların biyobozunur ürünlerinin fibroblast hücrelerindeki yaşayabilirliğe etkisi incelenmiştir. Bu testler alaşımların korozyon mekanizmasını ortaya çıkarmıştır. Bozunma ürünleri metal hidroksitler ve kasliyum/fosfor katmanlarından oluşmuştur. Alaşımlar fibroblast hücreleri için düşük inhibisyon göstermişlerdir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, bozunabilir metalik biyomalzemelerin geliştirilebileceğini ortaya çıkarmıştır[46].

B. Lui ve diğerleri, Fe₃₀Mn₆Si alaşımının biyobozunur metal alaşımı olma potansiyelini araştırmışlardır. Mikroyapı, mekanik özellikler, şekil hafızası etkisi, korozyon davranışı ve YVS biyouyumluluk testi XRD, SEM, çekme testleri, elektro kimyasal testler, Hank çözeltisindeki daldırma testleri, sitotoksisite ve hemoliz testleri ile değerlendirilmiştir. Fe₃₀Mn₆Si alaşımının oda sıcaklığında ϵ -martenzit ve

γ -östenitten oluştuğu bulunmuş Fe₃₀Mn₆Si alaşımasının mekanik özelliğinin saf demirinkinden daha iyi olduğu ve Fe₃₀Mn₆Si alaşımasının korozyon hızının Fe₃₀Mn alaşımında göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Fe₃₀Mn₆Si alaşımasının kan damarlarıyla ilgili hücresel uygulama için iyi performans göstermiştir. Sonuç olarak, Fe₃₀Mn₆Si alaşımı şekil hafızalı metalik biyobozunur bir malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır[48].

J. Hufenbach ve diğerleri, Fe-30Mn-1C ve Fe-30Mn-1C-0.025S alaşımlarını ince taneli östenitik matris elde etmek için hızlı soğutma koşulları altında hazırlanmışlardır. Alaşım elementi olarak sülfürün olduğu alaşımda ince MnS çökeltilerinin olduğu geri yansımali elektron kırınımı ile kanıtlanmışlardır. Bu çökeltiler, klinik uygulamalı 316L'ye kıyasla akma ve nihai mukavemetini arttırmış ve korozyon mekanizmasında değişikliğe yol açtığını tespit etmişlerdir[42].

Jaroslav C. ve diğerleri, sıcak dövülmüş FeMn₃₀ alaşım hazırlamışlar ve bu alaşımın mikroyapı özellikleri, mekanik özellikleri ve korozyon karakteristiği ile birlikte farenin L 929 fibroblast sitotoksitesini incelemişler ve elde edilen sonuçları saf demir ile karşılaştırmışlardır. Fe₃₀Mn alaşımasının, antiferromanyetik γ -östenit ve ϵ -martenzit fazlarından oluştuğunu ve mekanik özelliklerinin saf demirden hatta paslanmaz çelikten(316L) daha iyi olduğunu raporlamışlardır. YVS testlerinin potansiyodinamik ölçümleri, manganez alaşımlarının demir ile karşılaştırıldığında serbest korozyon potansiyelini düşürdüğünü ve korozyon hızını arttırdığını göstermişlerdir. Diğer taraftan, yarı statik daldırma testinde numune çevresindeki daha yüksek alkalileşme sebebiyle FeMn₃₀'un korozyon hızının demirden daha düşük olduğunu bulmuşlardır[19].

Essowe Mouzou ve diğerleri, ticari Hank, modifiye Hank ve albümin açısından zengin Dulbecco gibi çözeltilerde 14 günlük YVS testler gerçekleştirmişlerdir. Korozyon ürünleri XRD, SEM ve FTIR ile karakterize etmişlerdir. HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , Ca^{+2} veya fosfat gruplarının varlığına bağlı olarak, malzemenin bozunma hızını ve bozunma ürünlerinin test ortamına bağlı olduğunu göstermiştir. Hem ticari Hank çözeltisi hem de modifiye Hank çözeltisinde artan HCO_3^- iyonlarının yüzeyler üzerinde MnCO_3 kristalinin büyümesini teşvik ettiğini ve albümin ve fosfat iyonlarının yüksek miktarda bulunmasının fosfat, demir ve manganez bakımından zengini bir amorf tabakası oluşumunu teşvik ettiğini bulmuşlardır[44].

F. Moszner ve diğerkleri, geçici biyolojik olarak parçalanabilir demir bazlı alaşımların, geçici implant uygulamalarının gerekliliğini yerine getirmek için geliştirilen çökeltinin kontrollü sertleşmesinin fenomenolojik olarak tasvir etmişlerdir. Ferrit-östenit faz sahası içerisindeki sıcaklıklarda izotermal yaşlanma ile muamele edilmiş martenzitik Fe-10Mn-1Pd alaşımlarının mukavemetinde belirgin bir artış gözlemlenmiş ve bunu termal olarak aktive edilmiş plaka benzeri Pd'ce zengin çökelti oluşumuna dayandırmışlardır. Alaşımların bozunmasının başlangıcı ve erken safhalarını, TEM ve üç boyutlu atom prob analizli ile incelemişlerdir[45].

Hendra Hermawan ve diğerkleri, üretim, karakterizasyon ve biyobozunur Fe-Mn alaşımlı stentleri teste tabi tutulmuşlar ve proses parametrelerinin stentlerin fiziksel, metalürjik ve mekanik özelliklerine ve üretilen stentlerin kalitesine etkisini araştırmışlardır. Lazerle kesme gibi standart işlemlerin bazı adımlarının doğrudan uygulanabileceği ancak tavlama parametrelerine gerekli değişikliklerin yapılması gerektiği ve elektroparlatmaya alternatiflerin gerekli olduğunu belirtmişlerdir[49].

Guoqiang Xie ve diğerkleri, Mg ve Fe alaşımlarını düzenleyerek yeni bir tür Mg-Fe alaşımı tasarlamış ve geliştirmişlerdir. Proses, bilyalı öğütme değirmeni ile Mg-Fe alaşımını tozlarının hazırlanmasını ve ardından öğütülmüş tozların spark plazma sinterleme prosesi metodu kullanılarak sinterlenmesini gerektirmiştir. Geliştirilen Mg-Fe alaşımları, mükemmel biyolojik bozunma hızı ile birlikte, yüksek dayanım ve yüksek sertlik ile mükemmel mekanik özellikler ortaya koymuştur[50].

Tao Huang ve diğerkleri, saf demirin yüzey bozunmasını hızlandırmak için gümüş iyonlarını saf demirin içerisine katkılandırmıştır. Katkılandırma etkisi 2×10^{17} iyon/cm²'ye kadar olmuştur. Ag iyonu katkılandırılmış saf demirin kompozisyonu ve derinlik profilleri, korozyon davranışı ve biyoyumlulukları araştırılmıştır. Ag elementi en dıştaki katmanda Ag₂O olarak bulunmuş, daha sonra derinlik artışı ile yavaş yavaş sıfır değerlilikli metal atomlarına geçmiştir. Ag iyonlarının katkılandırılması, saf demirin korozyon hızını arttırmış ve daha çok homojen bir korozyon davranışı sergilemesine neden olmuştur. Ag iyonlarının katkılandırılması sitotoksiste testinde yaşayabilirliği biraz azaltmıştır. Ag iyonu katkılandırılan saf demirin kan pıhtılaşması riskini arttırabileceğini belirtilmiştir[41].

Orinakova ve diğerkleri, demir fosfat kaplı karbonil demir tozu(Fe/P) yi fosfatlama yöntemi ile hazırlamışlardır. Ayrıca Fe/P-Mn alaşımı manganez tozu ile karıştırılmış Fe/P tozunun sinterlenmesi ile üretilmiştir. Saf karbonil demir numuneleri, Fe/P ve Fe/P-Mn sinterlenmiş numuneler mikroyapı, sitotoksiste ve

hemokompabilite açısından değerlendirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerinin mikroyapıları optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Korozyon davranışı, Hank çözeltisi içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon ile değerlendirilmiştir. İn vitro biyouyumluluk, sitotoksosite ve hemoliz testleri ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Mn eklenmesinin yüksek yüzey homojenliği, gözeneklilik ve pürüzlülük ile birlikte artmış sitotoksosite ile sonuçlandığını ortaya koymuştur. Fosfat kaplamanın sitotoksosite üzerinde olumsuz etki ettiği anlaşılmıştır. Tafel eğrilerinden belirlenen korozyon oranları sırasıyla: Fe/P-Mn, Fe, Fe/P yüksekten düşüğe doğru verilmiştir. Deneysel örneklerin hemokompabilitesi sırayla: Fe/P, Fe/P-Mn, Fe yüksekten düşüğe doğru verilmiştir. Tüm numunelerin kan ile uyumlu olduğu bulunmuştur[51].

Capek ve diğerleri, dolgu malzemesi olarak amonyum bikarbonat kullanarak toz metalürjisi ile %32-82 olan gözenekli bir demir hazırlanmıştır. İlk toz boyutunu ve sıkıştırma basıncının numunenin mikroyapı, kontaminasyon ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Artan sıkıştırma basıncının gözenekliliği azalttığı halde, daha ince demir tozu gözeneklilikte artışa sebep olmuştur. İlk karışımdaki dolgu malzemesinin miktarının artırılması toplam gözenekliliği ve sıkışa bilirliliği arttırmış ve sonuç olarak kusurlu sıkıştırmadan kaynaklanan gözenekleri azaltmıştır. Yüksek sıkıştırma basıncı ve daha ince toz kullanımı, hem eğilme hem de sıkıştırma özelliklerini geliştirmiştir. İnce taneli demir tozuyla hazırlanmış en gözenekli numuneler bile insanın süngerimsi kemiğinin özelliklerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlara dayanarak, ortopedik uygulamalara uygun gibi görünen yüksek oranda gözenekli demir elde etmek için başlangıç demir tozunun ince boyutta kullanımının gerekli olduğunu iddia etmişlerdir[15].

Mouzou ve diğerleri, modifiye Hank çözeltisinde Fe-21Mn-1C alaşımının statik bozunumu üzerindeki CO₂ etkisini araştırmışlardır. CO₂ varlığı, farklı bozulma şekillerine ve oranlarına yol açtığı raporlanmıştır. Aslında, %5 CO₂ atmosferinde, bozunma tabakası homojen, kompakt ve yoğun olmasına rağmen çevre atmosferde, amorf demir fosforlu bileşikler baskın hale gelmiştir[52].

Kraus ve diğerleri, büyüyen fare iskeletindeki 3 farklı demir alaşımının 1 yıllık bozunma performansını araştırmışlardır. Saf ve iki demir alaşımı(Fe-10Mn-1Pd ve Fe-21Mn-0,7C-1Pd) pimleri, 38 Sprague-Dawley faresini femuruna implante edilmiş ve 4, 12, 24 ve 52 haftalık sürelerde kontrol etmişlerdir. Değerlendirme, ex-vivo mikro odaklı bilgisayarlı tomografi ile, kilo kaybı tayini, eksplante edilen pimlerin yüzey analizi ve doku analizi yapmışlardır. İncelenen malzemeler bozunma

belirtileri göstermiş, ancak bozunma oldukça yavaş ilerlemiş ve malzemeler arasında önemli bir fark tespit edememişlerdir. İmplant yüzeyinde korozyon ürünleri yoğun bir katman oluşturmuş ve oksijen taşınımına karşı bariyer olarak görev yapmıştır. Hem saf demir hem de Fe bazlı alaşımların yavaş bozunması nedeniyle, osteosentez uygulamalarında olduğu gibi geçici implantlara uygunluğunun tartışmalı olduğunu öne sürmüşlerdir[53].

Schinhammer ve diğerleri, YVS testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile Fe-Mn-C(-Pd) alaşımlarının bozunma performanslarını değerlendirmişlerdir. Fe-Mn-C(-Pd) alaşımları, her iki test sonuçlarına göre saf demire kıyasla bozunma hızı artmıştır. Bu çalışma ile elektrokimyasal testin biyobozunma davranışı için hassas bir ölçme aracı olduğu da ortaya çıkarılmıştır. [54].

Schinhammer ve diğerleri, bir başka çalışmalarında biyobozunur Fe-Mn-C-Pd alaşımlarının geliştirilmesinde uygulanan tasarım stratejisini özetlemiş ve bunları tıbbi uygulamalar için uygun hale getiren temel faktörleri tanımlamışlardır. Araştırmanın sonuçlarını, Fe ve Mn ana alaşım elementleri için doz yanıt eğrileri kullanılarak değerlendirilmiştir. Alaşımların sitokompabilitesini ağırlıklı olarak Mn sınırladığını kanıtlamışlardır. Bu çalışma aynı zamanda alaşım elementlerinin metabolik süreçler üzerindeki etkisini göstermişlerdir. Geliştirilen Fe-bazlı alaşımlar, bozunabilir implant malzemesi olarak ilginç kılan, mikroyapısal, mekanik ve biyolojik özelliklerin avantajlı bir kombinasyon olduğunu göstermişlerdir[55].

Heiden ve diğerleri, Fe-Mn alaşımlarının farklı deformasyon işlemlerinin anlık bozunma hızlarını nasıl etkileyeceğini incelemek için potansiyostatik polarizasyon testleri uygulamışlardır. Fe-Mn alaşımının bozunma özelliklerini değiştirmek için ağır plastik deformasyon (SPD) ve geniş gerinme işleme tekniğini (LSM) kullanmışlardır. LSM'den sonra Fe-33Mn'nin tırmık açısı 0^0 (efektif gerinim=2,85) olan dökülmüş, tavllanmış ve deforme edilmiş numunelere kıyasla aynı alaşımda bozunma hızında kayda değer bir hız artışı tespit etmişlerdir[56].

Heiden ve diğerleri bir başka çalışmalarında, Fe-Mn alaşımlarının (özellikle Fe-20Mn), yüzey kinetiğini ve sert dokular için kırık sabitleme implantlarının bozunma kinetiğini anlamayı amaçlamışlardır. Bu çalışmada ergitilmiş Fe-20Mn içeren disklerin statik, kemik oluşumu sağlayacak bir hücrede 3 ay süreyle nasıl bozunmaya nasıl uğradığını açıklamışlardır. Bu alaşımların bozunma davranışı, uzun süreli korozyon hızı ölçümleri için kütle kaybı ve potansiyostatik testler kullanılarak

araştırılmıştır. %77'ye kadar soğuk haddelenmiş Fe-20Mndöküm yapısına kıyasla ani korozyon hızını önlediğini raporlamışlardır. Ayrıca, bu alaşımların yüzeyinde demirce zengin oksit tabasının oluştuğunun ve alaşımların istenilen şekle işlenmesi ve parçalanması sırasında alaşımların dış yüzeyinde oluşan oksit tabakasının morfolojisini etkileyebileceğini de belirlemişlerdir[57].

Kocijan ve diğerleri, sıcak haddelenmiş ve tavllanmış Fe-17Mn alaşımının sadece dökülmüş numuneye kıyasla biyobozunurluğunu değerlendirmişlerdir. Korozyon davranışı ve in-vitro biyobozunabilirliği, ışık mikroskobu, SEM, XRD ve Hank çözeltisine daldırma testi ile incelemişlerdir. Saf demir ile karşılaştırıldığında, dökülmüş Fe-17Mn(% ağırlıkça) alaşımı daha iyi biyobozunurluğa sahip olduğunu bulmuşlardır. Tavlama işleminin biyobozunurluğu azaltırken, sıcak haddelemenin biyobozunurluğu Fe-17Mn(% ağırlıkça) alaşımı için iyileştirdiği gözlemlenmiştir[58].

Hermawan ve diğerleri, Mn içeriği % ağırlıkça sırasıyla 20, 25, 30 ve 35 olan dört alaşımı karşılaştırmışlardır. Mikroyapıları, mekanik özellikleri, manyetik özellikleri ve bozunma davranışları araştırmışlardır. Sonuçlar, bu alaşımların mikroyapılarının, daha düşük Mn içeriğine sahip alaşımlarda γ -östenit fazı ve bu faz içerisinde dağılmış ε -martenzit olduğunu göstermiştir. Alaşımların akma mukavemeti ve uzaması, Fe-35Mn alaşımı için 234 MPa ve %32, Fe-20Mn alaşımı için 421 MPa ve %7,5 olarak bulmuşlardır. Tüm alaşımlara su verildiğinde benzer manyetik duyarlılık($\sim 1,8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$) göstermiştir. Bu manyetik duyarlılık, test edilen bütün numuneler için plastik deformasyon sonrasında Fe-20Mn dışındaki numunelerde sabit kalmıştır. Bütün numunelerin korozyon hızının saf demirden daha yüksek olduğu saptamışlardır. Bu çalışmada incelenen alaşımlar arasında, biyobozunur stent uygulamaları için gerekli olana yakın mekanik özellikler ve bozunma davranışını göstermiştir[8].

Son birkaç yılda demir ve alaşımlarının YVS testlerinde önemli ilerlemeler olmasına karşın, biyomedikal ve endüstriyel uygulamalar için demir ve alaşımlarının hangisinin insan vücudunda optimum sürede bozunacağı tam olarak belirlenememiştir. Yukarıdaki literatür özetinde; birkaç farklı çözeltielerde, farklı ısı işlemler görmüş Fe-M(Mn, Al, W, B, C, S, Si, P, Ag, Pd) alaşımlarının; mekanik özellikleri, korozyon davranışı, elementel analizi, mikroyapısı ve oluşan fazlar incelenmiştir. Demir ve alaşımlarının vücut içerisindeki korozyon prosesini daha iyi anlayabilmek ve daha iyi sonuçlar ortaya koymak için bu çalışmada YVS test süresi

ve alaşım elementi miktarı değiştirilmiş ve diğer proses parametreleri sabit tutulmuştur. Bu proseste hem güne bağlı olarak aynı alaşımın hem de aynı gün sayısı kadar YVS testine tabi tutulan farklı miktarlarda alaşım elementi içeren numuneler oluşturulmuştur. Elde edilen numunelerin; mikroyapısı, fazların oluşumu ve dağılımı, yüzey morfolojisi ve elementlerin dağılımı incelenmiştir.

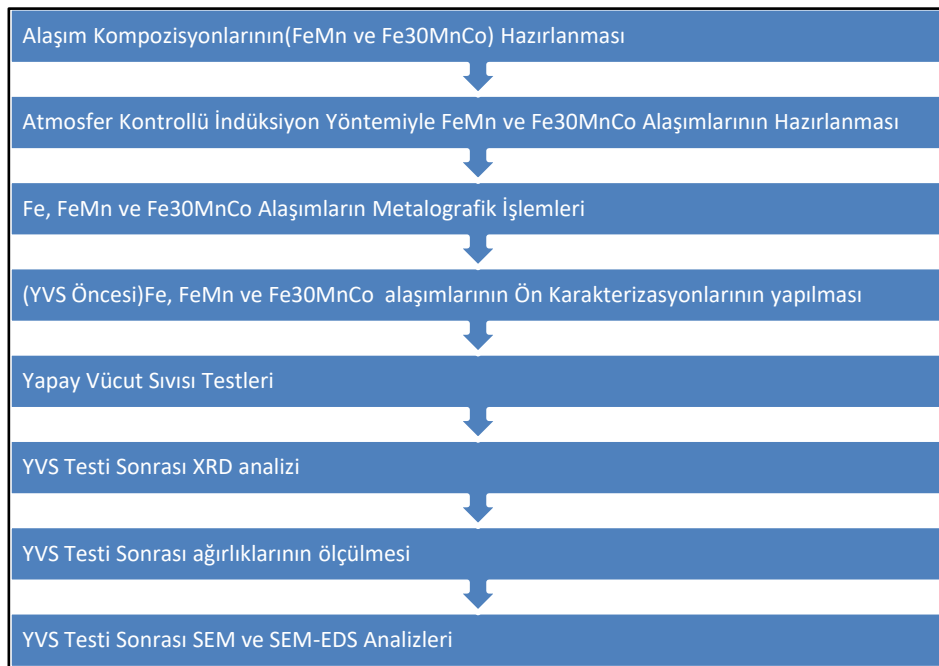
Fe30Mn alaşımlarının (ağ. %30 Mn) biyoçözünürlük açısından belirli uygulamalar için şu ana kadar en iyi sonuç verdiği raporlanmakla beraber Mn'ın etkisine dair kısıtlı çalışmalar vardır. Ayrıca FeMn alaşımlarına biyoçözünürlük açısından üçüncü bir elementin ilave edilmesinin etkisi de sistematik olarak araştırılmamıştır.

Dolayısıyla bu çalışmada, öncelikle demir elementine çeşitli oranlarda mangan ilavesiyle manganın demirin biyobozunurluk özelliklerine etkisi belirlenmiştir. İkinic aşamada biyoçözünürlük açısından tespit edilen optimum Mn oranına sahip FeMn alaşımına at.% 1, 4 ve 8 kobalt ilave edilerek biyobozunurluk zelliklerine Co'ın etkisi belirlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ağırlıkça %5-%30 arasında mangan içeren FeMn ikili alaşımları atmosfer kontrollü indüksiyon ergitme sistemiyle hazırlanmış ve biyoçözünürlük testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak ağırlıkça %1-%8 kobalt içeren Fe₃₀MnCo üçlü alaşımları atmosfer kontrollü indüksiyon ergitme sistemiyle hazırlanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalara ait akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Yapılan deneysel çalışmaların akış diyagramı.

3.1. FeMn ve Fe₃₀MnCo Alaşımlarının Hazırlanması

Alfa Aesar firmasından temin edilen %99,97 saflıkta Fe ve %99,9 saflıktaki Mn parçacıkları atomca sırasıyla %5, %10, %20 ve %30 mangan içerecek şekilde tartılmıştır. Ayrıca bir miktar saf demir de saf Fe numune hazırlamak için tartılmıştır. Yine Alfa Aesar firmasından temin edilen %99,9 saflıkta Co parçacıkları da atomca %1, %4 ve %8 Co içerecek şekilde Fe₃₀MnCo numuneleri hazırlamak üzere tartılmıştır. Alaşımlama için hazırlanan demir ve mangan metallerinin ağırlıkları ve manganın ağırlıkça oranı, numunelere verilen isimler ile birlikte Tablo 3’te

verilmiştir. Tartılan metaller Tablo 3'te isimleri ve kimyasal bileşimi verilen FeMn ve Fe30MnCo alaşımlarını hazırlamak üzere, ilgili metaller alümina pota içerisine konularak, indüksiyon bobini içerisine yerleştirilmiştir. Özel tasarımla atmosfer kontrolü sağlanan bu indüksiyon sistemi içerisinden 120l t/sa akış hızı ile yüksek saflıkta argon (Ar) gazı geçirilerek sistem içerisindeki atmosferik gazların sistemden uzaklaştırılması sağlanıp, ergitme işleminin atmosfer kontrollü olarak gerçekleştirilmesine hazır hale getirilmiştir. FeMn ve Fe30MnCo alaışımının karışımının homojen olduğundan emin olmak için ergitme işleminden sonra 3 dk boyunca elektriksel güç uygulanmaya devam edilerek, sıvı metal karışımı bir alümina çubuk yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra bu sıvı metal karışımı yaklaşık 15 mm x 70 mm boyutlarında numuneler elde edilecek şekilde kalıba dökülmüştür. Aynı boyutlarda saf Fe numuneler benzer şekilde aynı sistemde hazırlanmıştır.

Tablo 3.1: İndüksiyon ergitme yöntemiyle alaşım hazırlamak için kullanılan Fe, Mn ve Co parçacıklarının atomik miktarları ve yüzdesi.

Numune	Fe(gr)	Mn(gr)	Co(gr)	Toplam(gr)	Mn(at.%)	Co(at.%)
Fe	100	0	0	100	0	0
Fe5Mn	95	5	0	100	5	0
Fe10Mn	90	10	0	100	10	0
Fe20Mn	80	20	0	100	20	0
Fe30Mn	70	30	0	100	30	0
Fe30Mn1Co	69	30	1	100	30	1
Fe30Mn4Co	66	30	4	100	30	4
Fe30Mn8Co	62	30	8	100	30	8

Tablo 3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin kodlama isimleri.

Elementler (at.%)			YVS Test Süresi(Gün)				
Fe	Mn	Co	0	7	14	28	70
100	0	0	Fe	Fe-7	Fe-14	Fe-28	Fe-70
95	5	0	Fe5Mn	Fe5Mn-7	Fe5Mn-14	Fe5Mn-28	Fe5Mn-70
90	10	0	Fe10Mn	Fe10Mn-7	Fe10Mn-14	Fe10Mn-28	Fe10Mn-70
80	20	0	Fe20Mn	Fe20Mn-7	Fe20Mn-14	Fe20Mn-28	Fe20Mn-70
70	30	0	Fe30Mn	Fe30Mn-7	Fe30Mn-14	Fe30Mn-28	Fe30Mn-70
69	30	1	Fe30Mn1Co	Fe30Mn1Co-7	Fe30Mn1Co-14	Fe30Mn1Co-28	Fe30Mn1Co-70
66	30	4	Fe30Mn4Co	Fe30Mn4Co-7	Fe30Mn4Co-14	Fe30Mn4Co-28	Fe30Mn4Co-70
62	30	8	Fe30Mn8Co	Fe30Mn8Co-7	Fe30Mn8Co-14	Fe30Mn8Co-28	Fe30Mn8Co-70

3.2. Numunelerin Metalografik Olarak Hazırlanması

Çubuk şeklinde hazırlanan Fe, FeMn ve Fe30MnCo numuneler, Struers Discotom-5 marka kaba kesici ile dilimlenerek 15 mm x 20 mm boyutlarında YVS numuneleri elde edilmiştir. İstenilen boyutlarda kesilen numuneleri YVS testine hazırlamak için her iki yüzeyleri sırası ile 60, 80, 120, 240, 320, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Daha sonra tüm numunelerin yüzeyindeki muhtemel kalıntıları gidermek için ultrason banyosunda etil alkol içerisinde 3 dk. bekletildikten sonra sıcak hava akımında kurutulmuştur.

3.3. Mikrosertlik Ölçümü

Mikrosertlik ölçümleri Mitutoyo HM-200 marka mikrosertlik cihazında gerçekleştirilmiştir. Elmas kare piramit ucu ile 100 gr yükün 5 s uygulanması ile Vickers izleri oluşturularak mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Numunenin mikrosertlik ölçümleri yapılırken numunenin en dış cidarından merkezine kadar eşit aralıklar olacak şekilde 5 adet mikrosertlik izi oluşturulmuş ve elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak mikrosertlik değerleri tespit edilmiştir.

3.4. YVS Testleri

3.4.1. YVS'nin Hazırlanması

Deneysel çalışmada, Tablo 3.3'te bileşimi verilen kimyasallar kullanılarak YVS hazırlanmıştır[59]. Bu kimyasallar belirli bir sıraya göre sıcaklık kontrollü bir ısıtıcı yardımıyla sıcaklığı 37°C'de sabit tutulan ultra saf suyun içerisine katılmıştır. Elektrolitin homojenliğini sağlamak için bir büyük kaşık yardımıyla devam olarak karıştırılmıştır. Çözelti pH'ını ayarlamak için ise; 1 M HCl kullanılmıştır.

Tablo 3.3: YVS hazırlanmasında kullanılan etken maddeler ve miktarları.

Etken Madde	Miktar (g/l)
NaCl	6,547
NaHCO ₃	2,268
KCl	0,373
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,178
MgCl ₂ .6HO	0,305
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,368
Na ₂ .SO ₄	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057

3.4.2. YVS Testinin Yapılışı

Testler 50 mL YVS (37°C ±0,2 °C, pH, ~ 7,40) içeren tüplerde yapılmıştır. Elektrolitin sıcaklığını 37 °C'de sabit tutmak için numuneler sıcaklık kontrollü Wisebath WSB-18 marka havuz içerisine yerleştirilmiştir. Şekil 3.2'de sıcaklık kontrollü havuzun resmi görülmektedir.



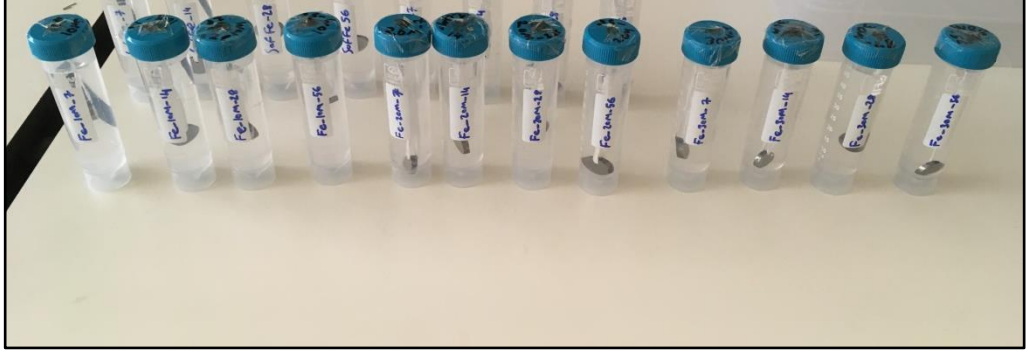
Şekil 3.2: Sıcaklık kontrollü havuz.

Şekil 3.3'te resmi verilen silindirik çubuklar kullanılarak deney yapılmıştır. Numuneler sırasıyla saf su, etanol ve 3'er dakika ultrasonik banyoda temizlenmiş ve kurutulmuştur.



Şekil 3.3: Ultrasonik banyoda temizlenmiş çubuklar.

Deney numunelerinde Şekil 3.4'te gösterildiği gibi tüpün içerisinde numunenin her bölgesinin YVS ile homojen temasının sağlanması için tüpün içerisinde askıda kalacak şekilde teflon ile sabitlenmiştir. Bu havuzda tüplerin sıcaklığı (37°C) sabit olup, 7 günden 70 güne kadar sürelerde bekletilmiştir. Tüpün içerisindeki numunelerin çözünme durumlarına göre zamanla oluşacak reaksiyonlar sebebiyle pH değeri periyodik aralıklarla kontrol edilerek YVS yenilenmesi yapılmıştır.



Şekil 3.4: Numunelerin içerisinde olduğu tüp.

Toplam 5 farklı alaşım 7 günden, 70 güne kadar farklı sürelerde solüsyonda bekletilmiştir. Örneğin; 7 günlük biyoçözünürlük deneyinde bir alaşım için 4 adet numune, 5 farklı alaşım için $5 \times 4 = 20$ adet numune sıvıda bekletilmiştir. Tüpün içerisindeki numunelerin çözünme durumlarına göre zamanla oluşacak reaksiyonlar sebebiyle pH değeri periyodik aralıklarla kontrol edilerek YVS yenilenmesi yapılmıştır

3.4.3. Ağırlık Değişiminin Belirlenmesi

YVS testi öncesi ve sonrası YVS testine tabi tutulan numunelerin ağırlıkları 0,00001 mg hassasiyete sahip Sartorius CPA225D marka elektronik terazi ile ölçülmüştür. YVS testi öncesi ölçülen ağırlığın YVS testi sonrası ölçülen ağırlıktan çıkarılması ile ağırlık değişimi belirlenmiştir. Numunelerdeki ağırlık değişimi, her bir numune için ayrı ayrı belirlenmiştir.

3.4.4. Yüzey XRD Analizi

YVS testi öncesi ve sonrası numunelerin yüzeyinde oluşan fazları belirlemek için Brukers D8 (40 kW, 40 mA) marka cihaz ile Cu-K α radyasyonu altında 10°-90° tarama açısı aralığında, 1°/dk tarama hızıyla XRD analizi yapılmıştır. Oluşan fazların tayini el de edilen XRD desenlerinin bilgisayar destekli bir yazılım aracılığı analizi ile yapılmıştır. Ayrıca XRD desenlerindeki pikler, muhtemel olarak oluşabilecek fazlara ait difraksiyon data kartları yardımı ile kontrol edilmiştir.

3.4.5. FTIR Analizi

YVS testleri sonrasında oluşan yüzeylerin mevcut kristalin fazların tayininde XRD cihazı ile yapılmasına rağmen yüzeyde oluşabilecek amorf fazların ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde XRD yöntemi yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden FTIR analiz tekniği kullanılarak yüzeydeki fonksiyonel bileşiklerin tespiti yapılmıştır. Yapıların belirlenmesinde Parkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Çalışma dalga boyu aralığı 520 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} ve çözünürlük sınırı ise 4 cm^{-1} olarak seçilmiştir.

3.4.6. SEM ve SEM-EDS Analizleri

7 günlük ve 70 günlük YVS biyoçözünürlük testine tabi tutulan numuneler YVS testi sonrası numunelerin yüzeyleri PHILIPS marka XL 30 model, enerji dağılımlı element analizi (EDS) aparatına sahip taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir.

YVS testi sonrası yüzey mikroyapılarının incelenmesi Philips XL 30 FEG marka SEM ile BSE detektörleri kullanılarak yapılmıştır. SEM analizleri oluşan fazların morfolojisini, oluşan fazların şeklini ve dağılımını, oluşan çökeltilerin boyutlarını, dağılımını ve morfolojisini belirlemek amacıyla SEM karakterizasyonu yapılmıştır.

YVS testi sonrası numunelerin elementel analizi Philips XL 30 SEM'e bağlı enerji dağılım spektroskopisi detektörü (EDS) ile yapıldı. Bu analizin yapılmasının sebebi yüzeydeki çökeltilere benzer yapıların elementel kompozisyonlarının ve elementlerin atomik dağılımının nasıl değiştiğini belirlemektir. Bu amaçla numunelerin yüzeyinde farklı bölgelere alan ve nokta SEM-EDS analizi yapılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Alaşımların Karakterizasyonu

4.1.1. Fe ve FeMn İkili Alaşımları

4.1.1.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

YVS testi öncesi Fe ve FeMn ikili alaşımların kimyasal bileşimlerini belirlemek amacı ile yapılan SEM-EDS analizi sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

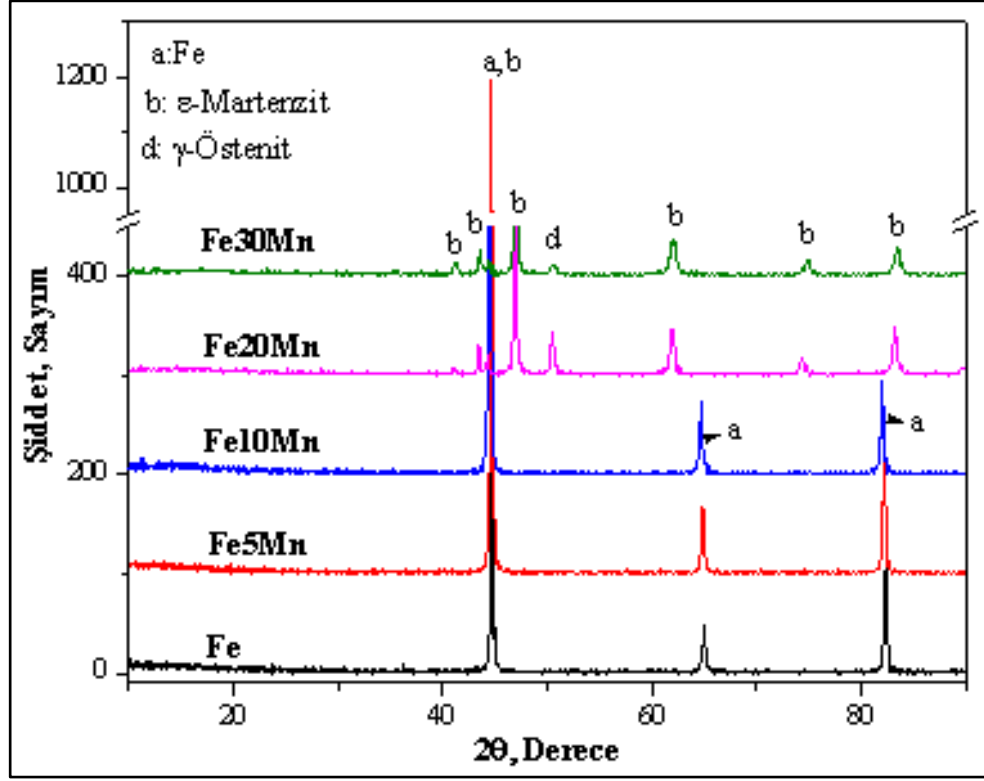
Tablo 4.1: YVS testi öncesi FeMn ikili alaşımlarının SEM-EDS analizi sonucu elde edilen kimyasal bileşimleri.

Element(at.%)/ Numune Kodu	Fe	Fe5Mn	Fe10Mn	Fe20Mn	Fe30Mn
Mn	0	5,01	9,60	20,27	32,12
Fe	100	94,99	90,40	79,73	67,88

4.1.1.2. XRD Analiz Sonuçları

YVS testi öncesi Fe ve FeMn numunelerin yüzeyinden elde edilen XRD desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu XRD desenler incelendiğinde ve ilgili literatür de göz önünde bulundurulduğunda saf Fe ve FeMn ikili alaşım numunelerinde Fe, ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazlarının oluştuğu anlaşılmaktadır[60]. Şekil 4.1 incelendiğinde tüm numunelerde yalnızca 44°’deki Fe ve ϵ -Martenzit fazlarına ait pikler gözlemlenmiştir. 64° ve 82°’lerdeki pikler demir için ayırt edici olup, bu pikler %5Mn ve %10Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmiştir. Ancak daha fazla Mn içeren(%20Mn ve %30Mn) alaşımlarda ise demire ait bu piklerin kaybolduğu, 41°, 43°, 47°, 62°, 74° ve 83°’lerdeki ayırt edici pikler göz önünde bulundurulduğunda ϵ -Martenzit oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, artan Mn miktarı ile birlikte %20Mn ve %30Mn içeren FeMn alaşımlarında yeni fazların(ϵ -Martenzit ve γ -Östenit) oluştuğu

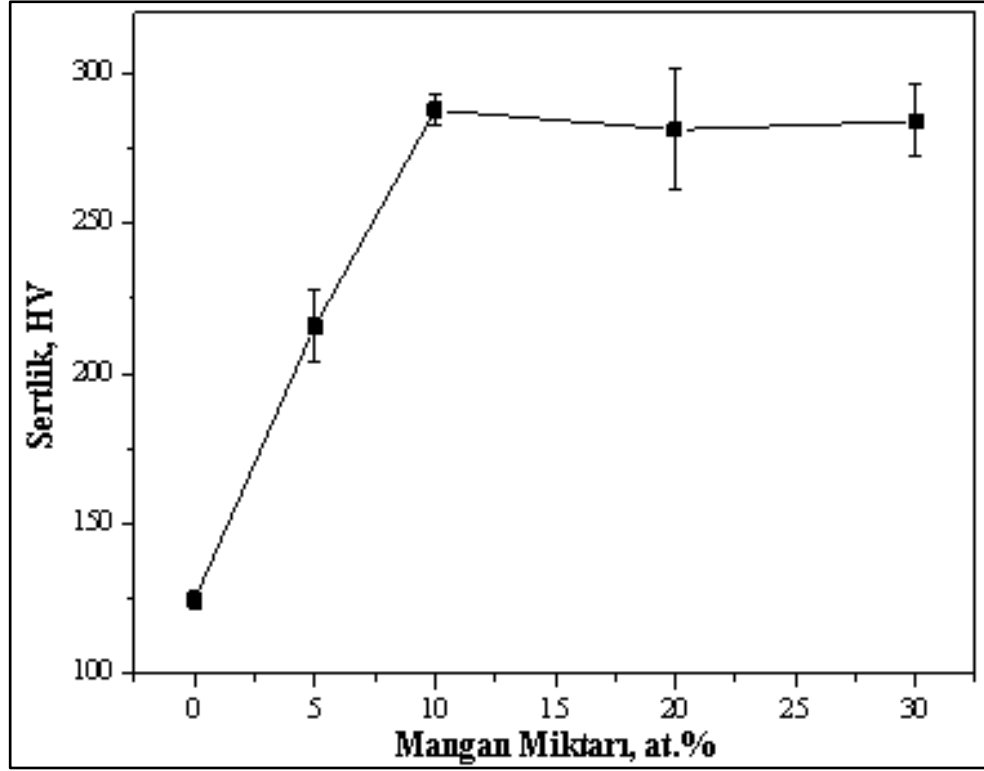
anlaşılmaktadır. %20Mn ve %30Mn içeren FeMn alaşımlarının 47°’deki ϵ -Martenzit fazına ait pikinin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte azaldığı, 50°’deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin de artan Mn miktarı ile birlikte azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.1: YVS testi öncesi Fe, FeMn alaşımlarına ait XRD analizi sonuçları.

4.1.1.3. Mikrosertlik Analiz Sonuçları

Şekil 4.2’de Fe ve FeMn alaşım numunelerinin Vickers mikrosertlik yöntemiyle elde edilen mikrosertlik değerleri verilmiştir. En yüksek mikrosertlik değeri yaklaşık 290 HV (Fe10Mn) olarak ölçülmüştür. FeMn ikili alaşımlarının mikrosertlik değerlerinin saf demirin mikrosertlik değerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Sertlik değeri belirli Mn oranına (Fe10Mn) kadar artarken, daha fazla oranda mangan artışı sertlik değerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.



Şekil 4.2: YVS testi öncesi FeMn alaşımlarının mikrosertlik değerlerinin Mn miktarı ile değişimi.

4.1.2. Fe₃₀MnCo Üçlü Alaşımları

4.1.2.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

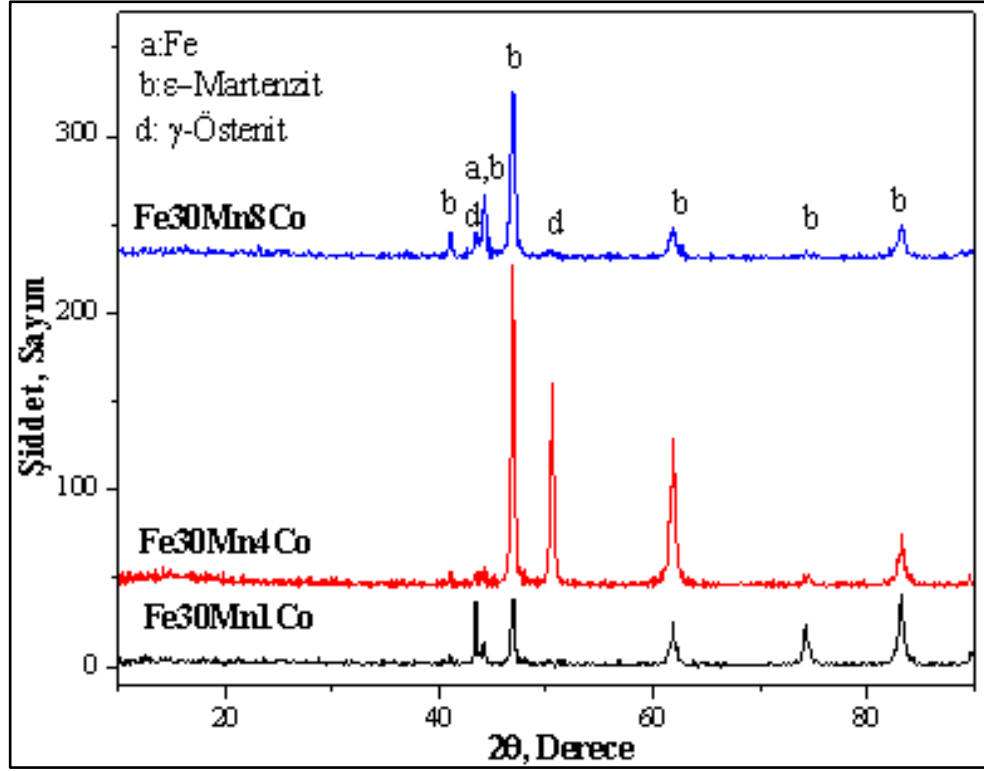
YVS testi öncesi Fe₃₀MnCo üçlü alaşımların kimyasal bileşimlerini belirlemek amacı ile yapılan SEM-EDS analizi sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: YVS testi öncesi Fe₃₀MnCo üçlü alaşımlarının SEM-EDS analizi sonucu elde edilen kimyasal bileşimleri.

Element(at. %)/ Numune Kodu	Fe ₃₀ Mn ₁ Co	Fe ₃₀ Mn ₄ Co	Fe ₃₀ Mn ₈ Co
Mn	31,44	31,94	31,99
Fe	67,75	64,99	61,46
Co	0,81	3,06	6,55

4.1.2.2. XRD Analiz Sonuçları

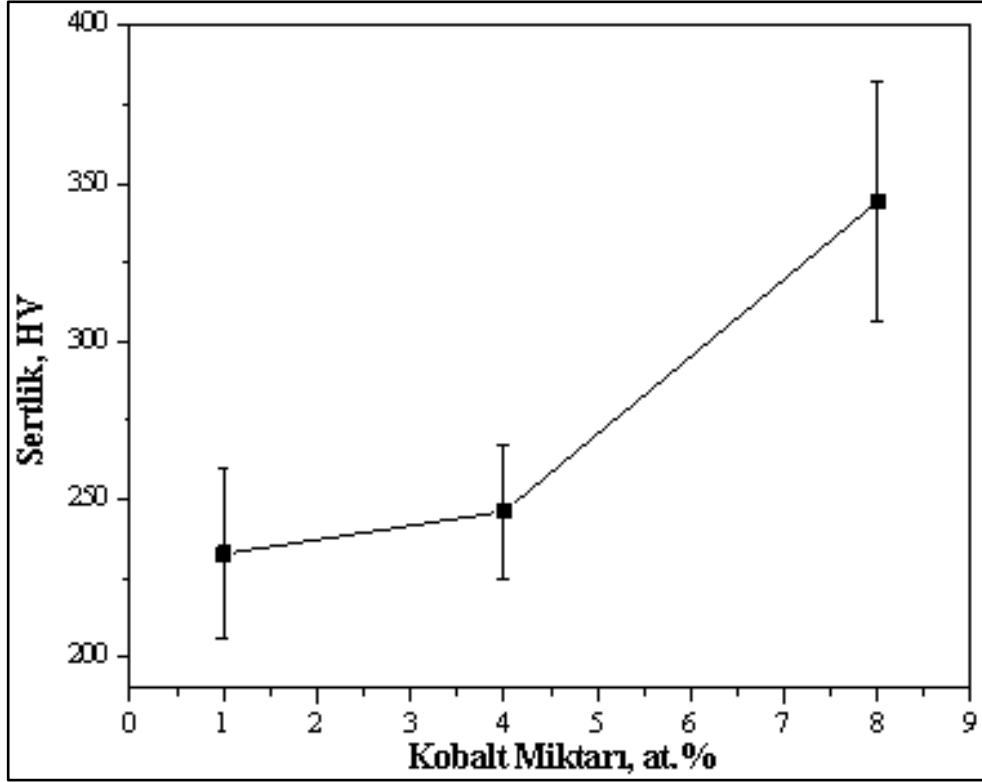
YVS testi öncesi Fe₃₀MnCo numunelerin yüzeyinden elde edilen XRD desenleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Bu XRD desenleri incelendiğinde ve ilgili literatür de göz önünde bulundurulduğunda Fe₃₀MnCo üçlü alaşım numunelerinde Fe, ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazlarının oluştuğu anlaşılmaktadır[60]. Şekil 4.3 incelendiğinde 41°, 44°, 47°, 62°, 74° ve 83°’lerdeki piklerin ϵ -Martenzit’e ait olduğu görülmektedir. 43° ve 50°’lerdeki piklerin ise γ -Östenit’e ait olduğu görülmektedir. 41°’deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarında değişmediği, fakat %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise arttığı görülmektedir. 44°’deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında azaldığı, %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise arttığı görülmektedir. 47°’deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında arttığı, %8Co içeren alaşımda ise azaldığı görülmektedir. 62°’deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında arttığı, %8Co kobalt içeren alaşımda ise azaldığı görülmektedir. 74°’deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin %4Co içeren Fe₃₀MnCo azaldığı, %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise neredeyse kaybolduğu görülmektedir. 83°’deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan kobalt oranı ile beraber %4Co ve %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarında azaldığı görülmektedir. 43°’deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında azaldığı, %8Co içeren alaşımda ise arttığı görülmektedir. 50°’deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında arttığı, %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise neredeyse kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.3: YVS testi öncesi Fe30MnCo alaşımlarına ait XRD analizi sonuçları.

4.1.2.3. Mikrosertlik Analiz Sonuçları

Şekil 4.4'te Fe30MnCo alaşımlarının numunelerinin Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemiyle elde edilen mikrosertlik değerleri verilmiştir. Ölçülen en yüksek mikrosertlik değeri yaklaşık 290 HV (Fe30Mn8Co) olarak ölçülmüştür. Mn ve Co içeren tüm numunelerden elde edilen mikrosertlik değerlerinin saf demirin mikrosertlik değerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere artan kobalt oranıyla beraber alaşımların mikrosertlik değerleri artmıştır.



Şekil 4.4: YVS öncesi Fe₃₀MnCo alaşımlarına ait sertlik değerleri.

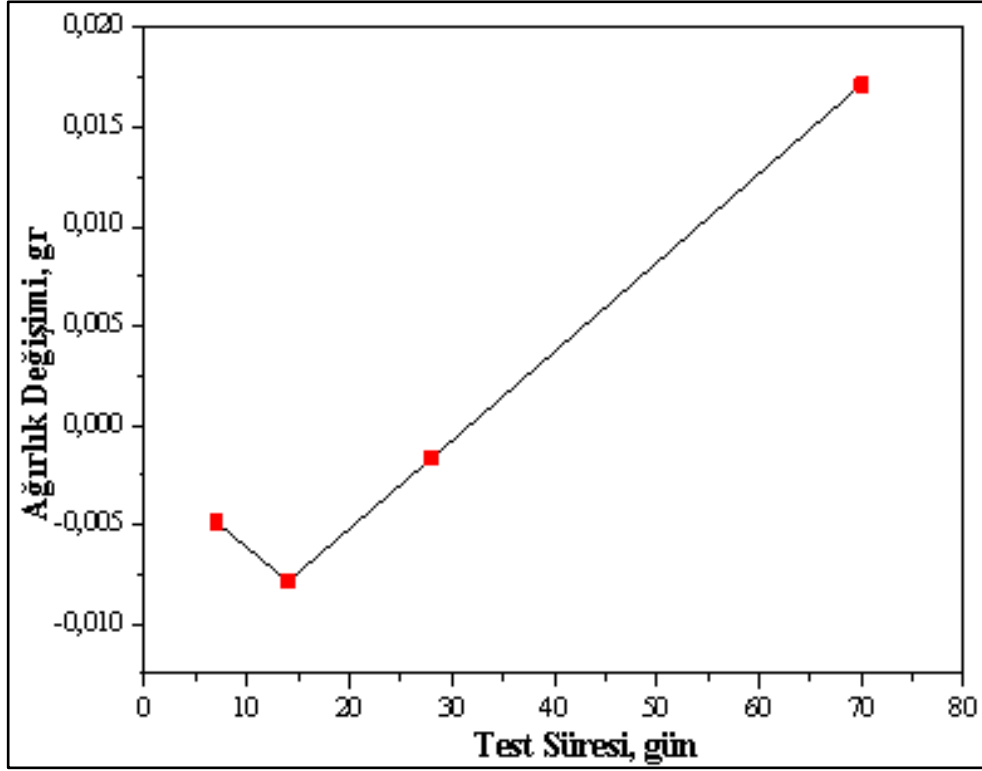
4.2. YVS Testi Sonrası Karakterizasyon

4.2.1. Saf Demir

4.2.1.1. Ağırlık Değişimi

Farklı sürelerde (7, 14, 28 ve 70 gün) YVS testine tabi tutulan saf demir numunelerin test süresine bağlı olarak ağırlık değişimi Şekil 4.5’de verilmiştir.

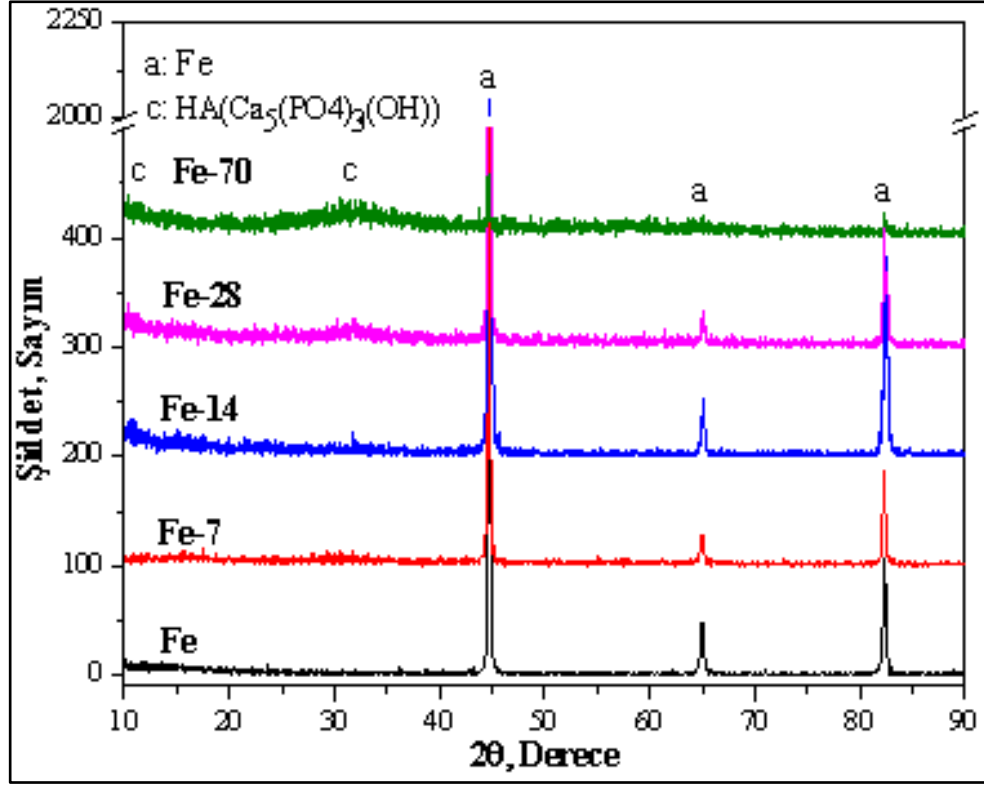
7 günlük YVS testinde ağırlık değişiminin yaklaşık olarak $2,96 \times 10^{-3}$ gram azaldığı görülmektedir. YVS test süresi 14 gün olduğunda ağırlık değişiminin azaldığı fakat daha sonra sistematik bir şekilde 70 güne kadar yapılan YVS testlerinde arttığı görülmektedir.



Şekil 4.5: Saf demir numunenin YVS test süresine bağlı olarak ağırlık değişimi.

4.2.1.2. XRD Analiz Sonuçları

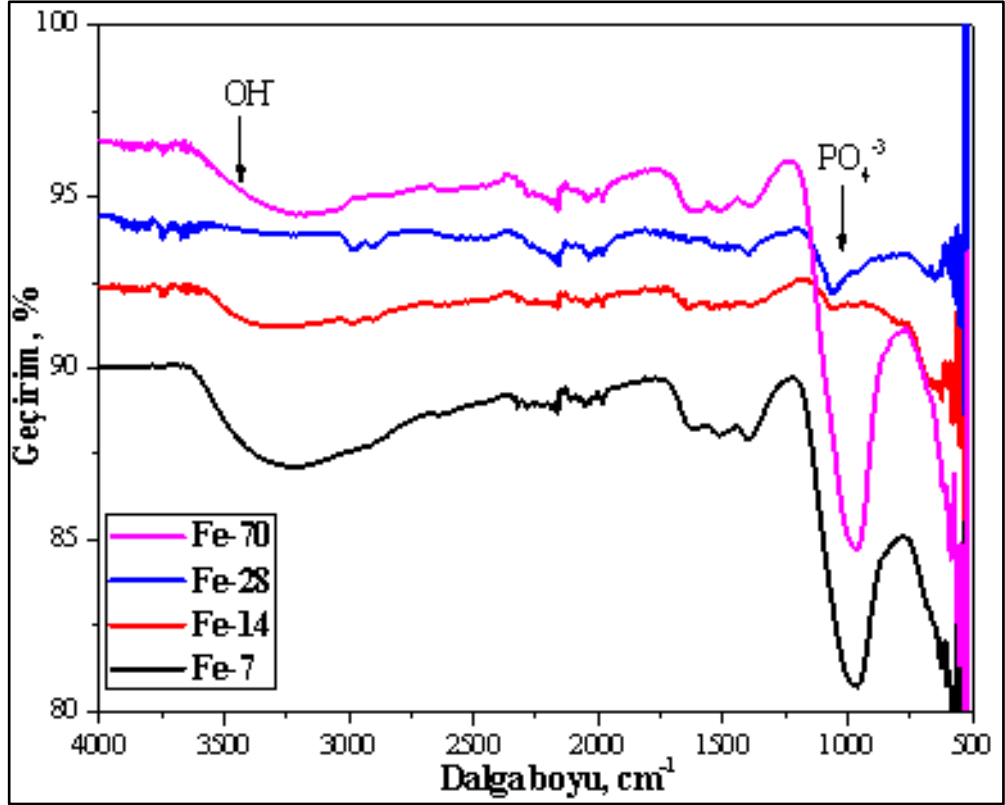
Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan ve YVS testine tabi tutulmayan saf demir numune yüzeylerinden elde edilen XRD desenleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde 44° , 65° ve 82° ’lerdeki Fe fazına ait pikler bütün numunelerde tespit edilmiştir. 11° ve 31° ’lerdeki HA fazının ise YVS testine tabi tutulmayan saf demir hariç bütün numunelerde tespit edilmiştir. 11° ’deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan gün sayısı ile birlikte 14 günlük numunede arttığı, 28 ve 70 günlük numunede ise değişmediği görülmektedir. 31° ’deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan gün sayısı ile birlikte kayda değer bir değişim görülmemektedir. 44° ve 82° ’lerdeki Fe fazına ait pikin şiddetinin artan gün sayısı ile birlikte 7, 14 ve 28 günlük numunelerde değişmemiş olup, 70 günlük numunede ise azaldığı görülmektedir. 65° ’deki Fe fazına ait pikin şiddetinin artan gün sayısı ile birlikte 7 günlük numunede azaldığı, 14 günlük numunede arttığı 28 ve 70 günlük numunelerde ise tekrar azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.6: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan saf demirin XRD analizi sonuçları.

4.2.1.3. FTIR Analiz Sonuçları

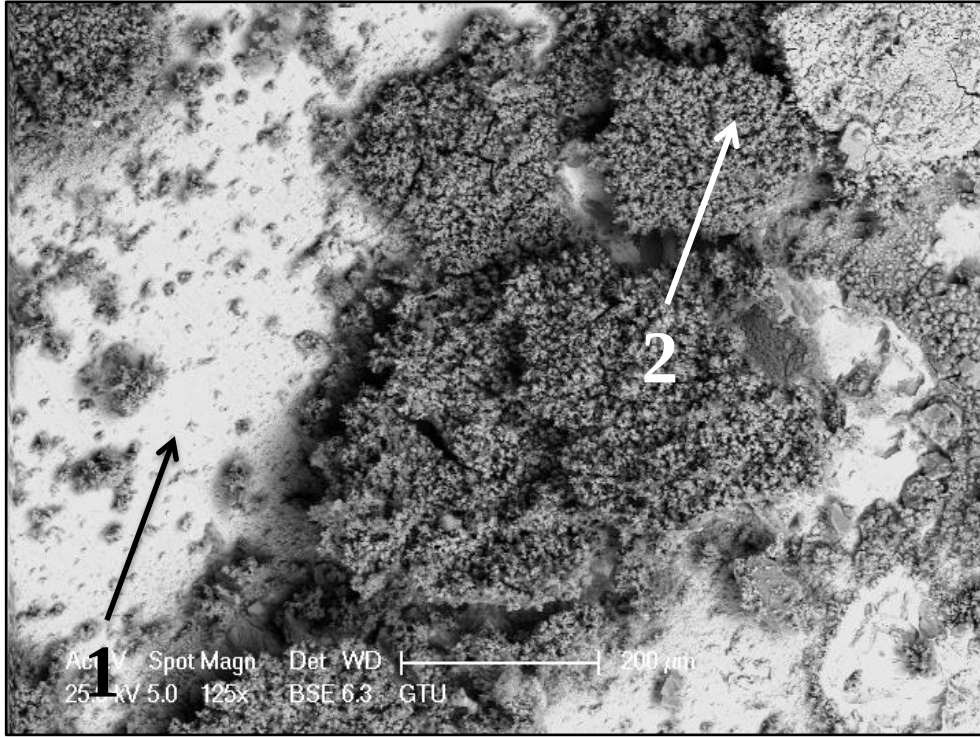
Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan saf demirin yüzeyinden elde edilen FTIR sonuçları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Şekil 4.7’de gösterilen OH^- ve PO_4^{3-} piklerinin dalga boyları sırasıyla 3569 cm^{-1} ve $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ ’dir[61-63]. OH^- pikinin şiddetinin 14 ve 28 günlük numunelerde azaldığı, 70 günlük numunede ise arttığı görülmektedir. PO_4^{3-} pikinin şiddetinin 14 günlük numunede azaldığı, 28 ve 70 günlük numunelerde ise arttığı görülmektedir.



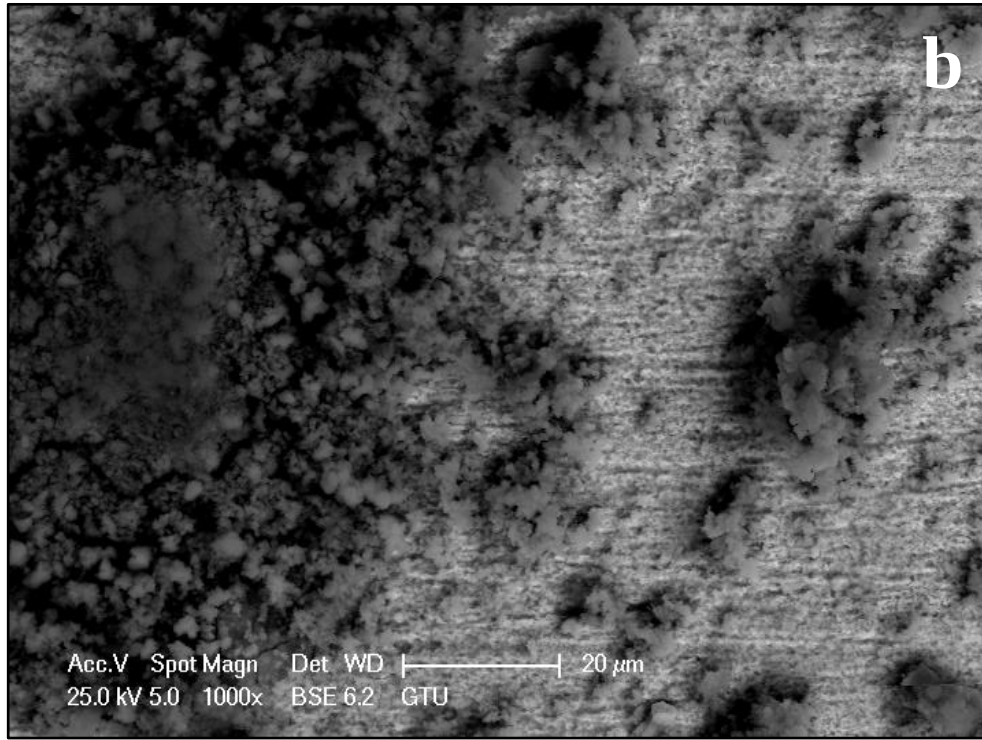
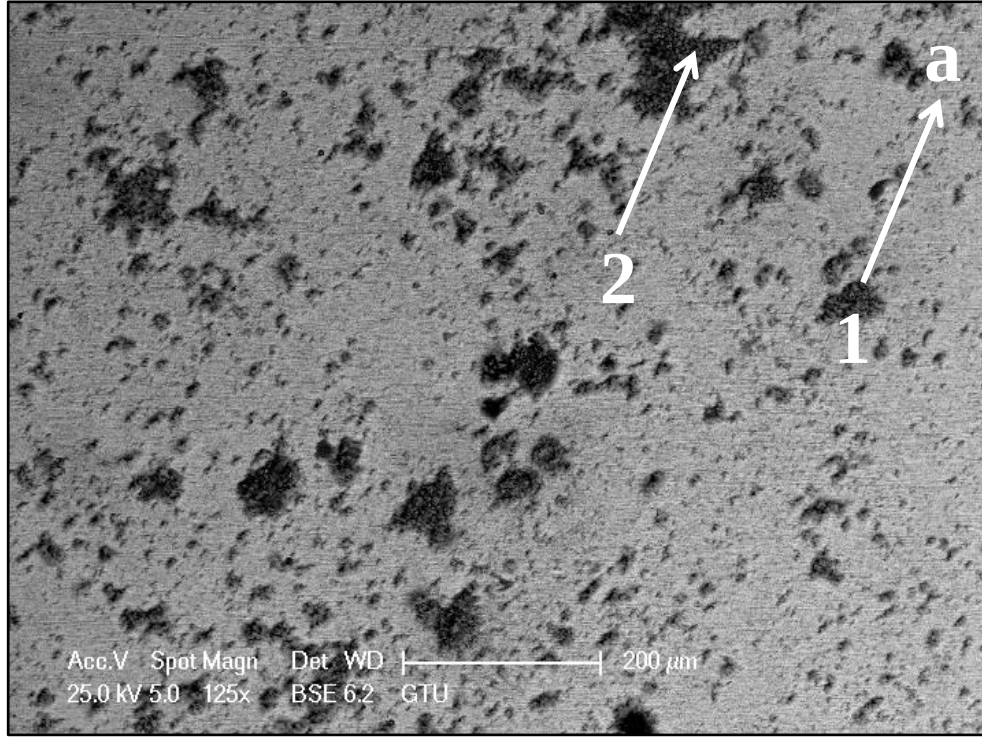
Şekil 4.7: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan saf Fe'nin FTIR analizi sonuçları.

4.2.1.4. SEM Analiz Sonuçları

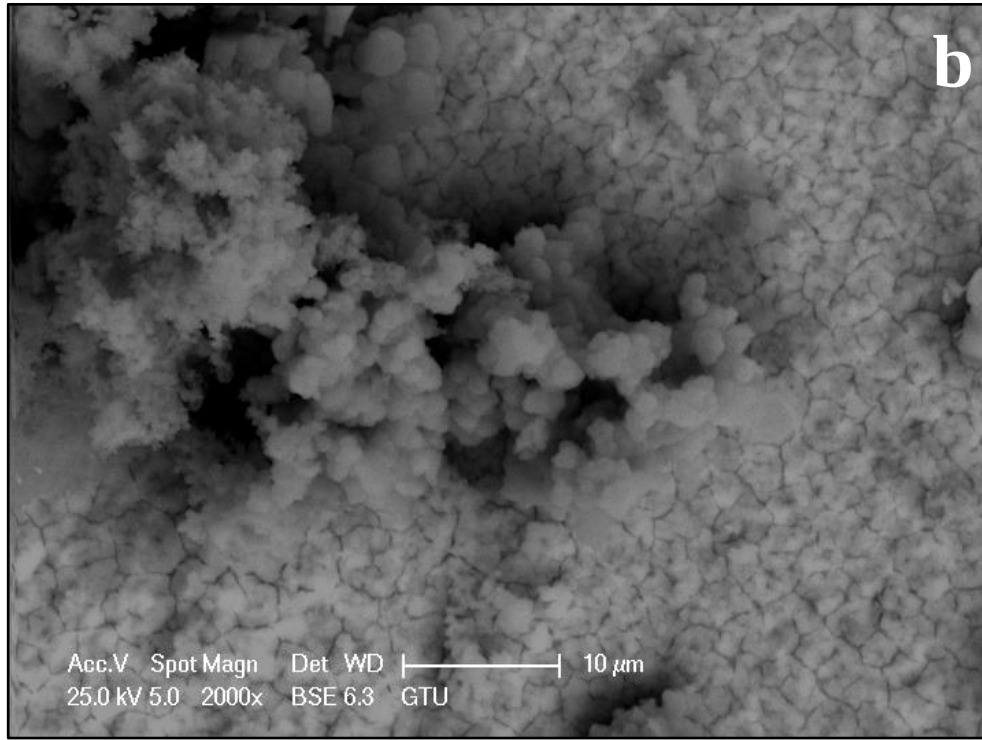
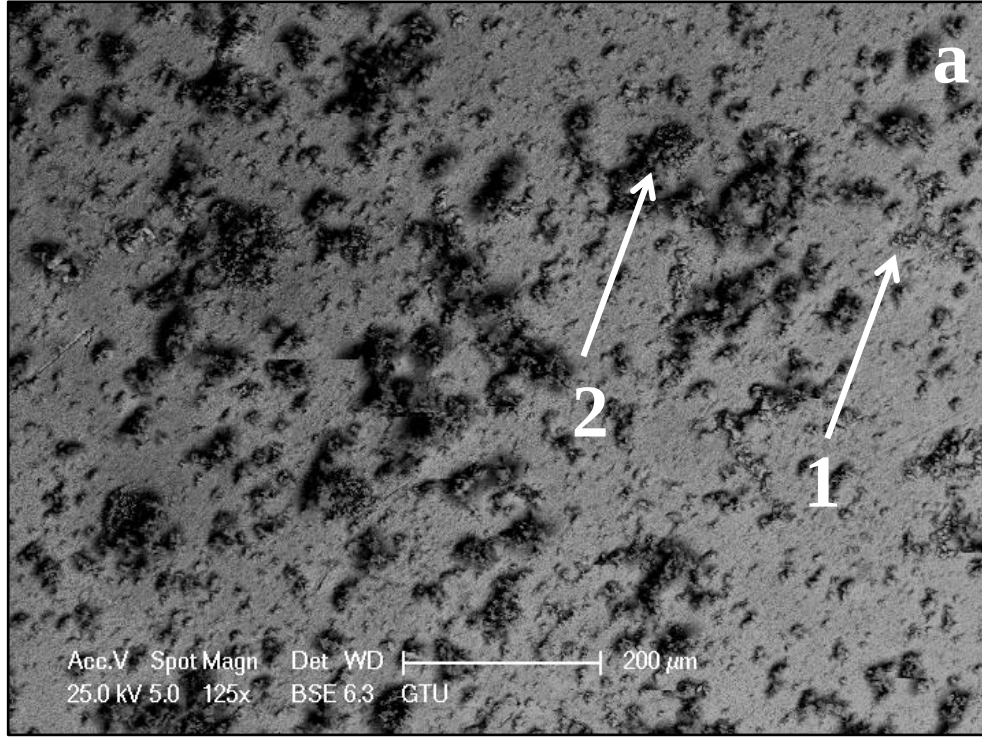
Şekil 4.8-4.11'de 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası saf demirin yüzeyinden alınan SEM resimleri verilmiştir. Bu numunelerde genel olarak tipik iki farklı bölge tespit edilmiştir. Şekil 4.8'de 1'nolu açık renkli bölge altlığı 2'nolu koyu renkli bölge ise YVS testi sonrası malzeme yüzeyinde biriken ürünleri temsil etmektedir [55]. Şekil 4.8-11'lerdeki 2 nolu bölge tipik olup YVS testi sonrası tüm numune yüzeylerinde tespit edilmiştir. 28 ve 70 günlük numunelerin yüzeyinde YVS testi sonrası çatlakların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu ürünlerin SEM-EDS analizi ile elde edilen kimyasal içeriği bir sonraki bölümde (4.2.1.5.) değerlendirilecektir.



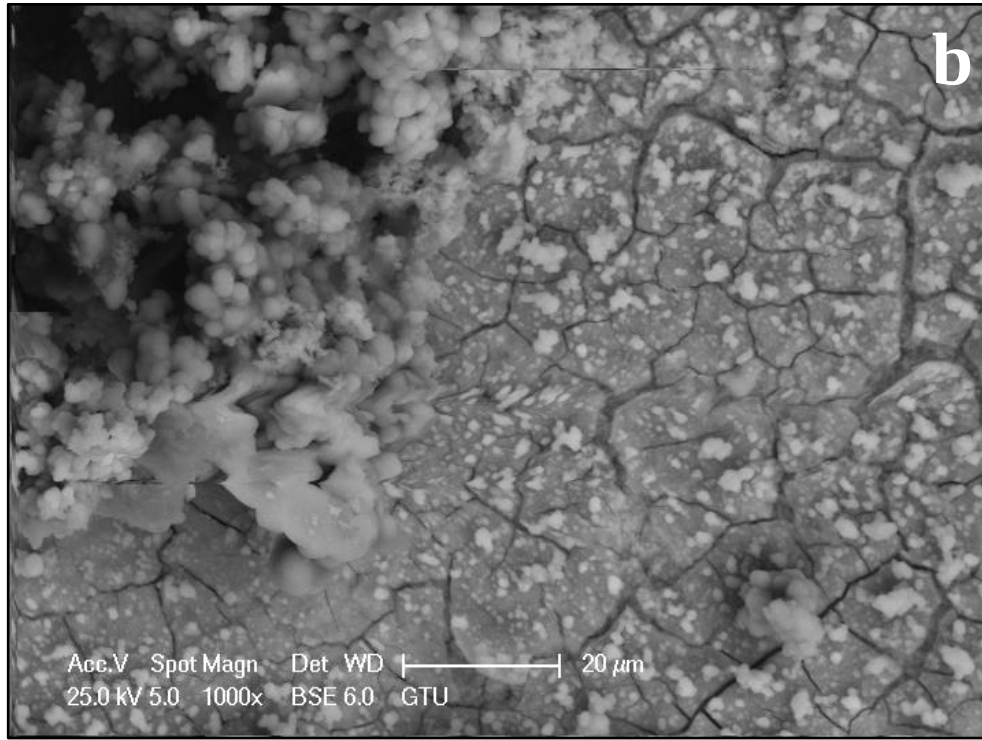
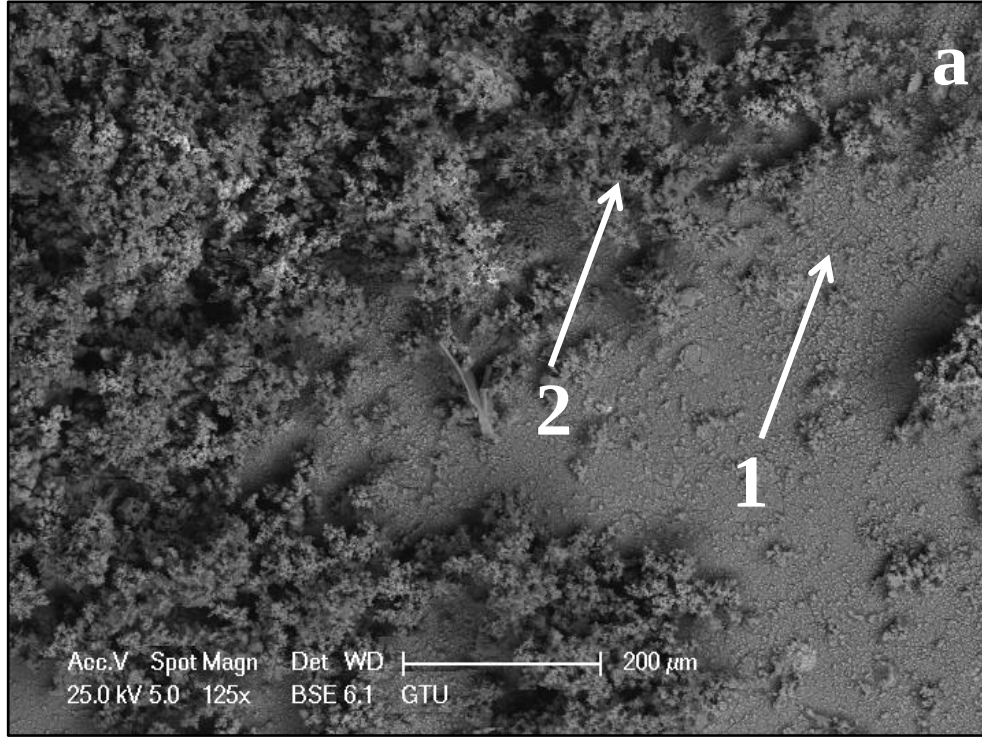
Şekil 4.8: Saf demirin 7 günlük YVS testi sonrası yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.



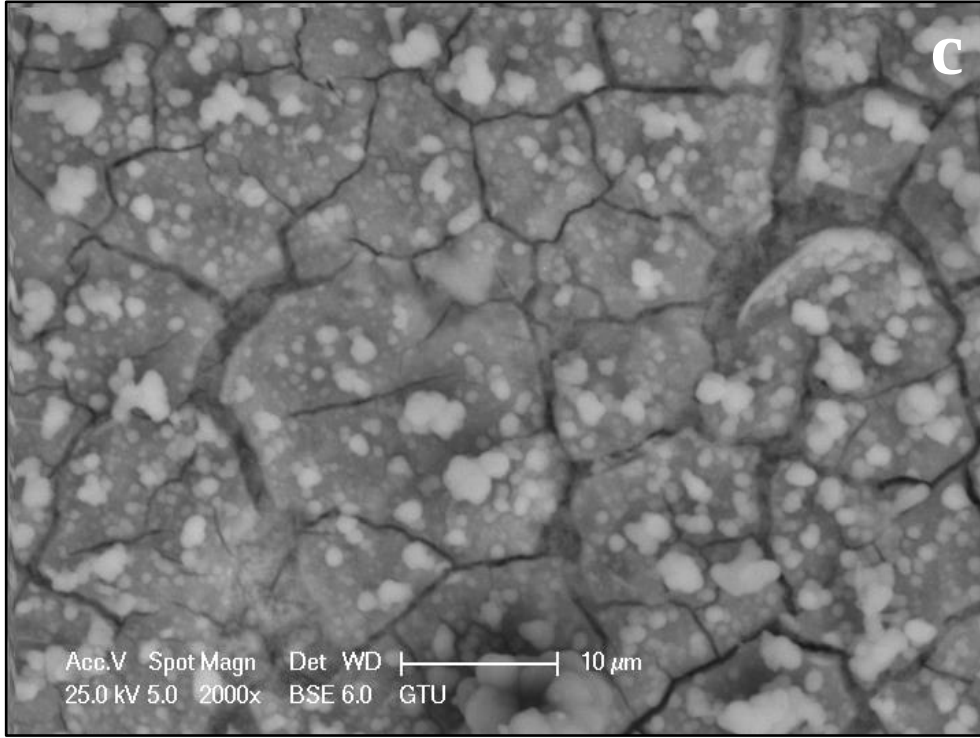
Şekil 4.9: Saf demirin yüzeyinden 14 günlük YVS testi sonrası farklı büyütmelemlerde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)1000X.



Şekil 4.10: Saf demirin yüzeyinden 28 günlük YVS testi sonrası farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)2000X.



Şekil 4.11: Saf demirin yüzeyinden 70 günlük YVS testi sonrası farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)1000X, c)2000X.



Şekil 4.11: Devam.

4.2.1.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları

7 gün ve 70 gün YVS testine tabi tutulan saf demirin SEM görüntüleri yüzeyinden yapılan SEM-EDS bölgeleri işaretlenmiş olarak Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir. İşaretli bu bölgelerden elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları ise Tablo 4.3 ve Tablo 4.4 de verilmiştir. 14 ve 28 günlük YVS testi sonucu elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları 7 günlük YVS testi sonuçlarına benzer olduğundan ayrıca verilmemiştir.



Şekil 4.12: Saf demirin 7 günlük YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü ve işaretlenmiş SEM-EDS analizi yapılan bölgeler.

Yukarıdaki 7 günlük YVS testi sonrası saf demirden alınan yüzey SEM şekilde 3, 4 ve 5 nolu bölgelerdeki değerler bir birlerine yakın olduğundan dolayı aşağıdaki Tablo 4.3’de bu bölgeleri temsilen 3 nolu bölgeden alınan elementel analiz sonucu verilmiştir. Bu tablodan 1 ve 3(4 ve 5 nolu) nolu bölgeler P ve Ca açısından fakir olan ve 2 nolu bölge ise P ve Ca açısından zengin bölgeler olduğu anlaşılmaktadır. Birlikte değerlendirildiğinde P ve Ca oranları HA oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

HA bakımından fakir bölgeleri 2 nolu bölge ise HA bakımından zengin bölgeyi temsil etmektedir. Tablo 4.2’de bu yüzeyden alınan elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.3: Saf demirin yüzeyinden 7 günlük YVS testi sonrası elde edilen SEM-EDS elementel analiz sonuçları.

Element(at.%)/ Bölge No	1	2	3
O	59,76	60,85	6,83
P	40,24	9,99	0,73
Ca	0	3,32	1,80
Fe	0	25,83	90,64



Şekil 4.13: Saf demirin 70 günlük YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan bölgeler.

Yukarıdaki 70 günlük YVS testi sonrası saf demirden alınana yüzey SEM resimdeki 1 nolu bölge P ve Ca açısından fakir olan 2 nolu bölge ise P ve Ca açısından zengin olan bölgeyi temsil etmektedir. XRD ve FTIR sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde P ve Ca oranları HA oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Tablo 4.4'te bu yüzeyden alınan elementel analiz sonuçları verilmiştir.

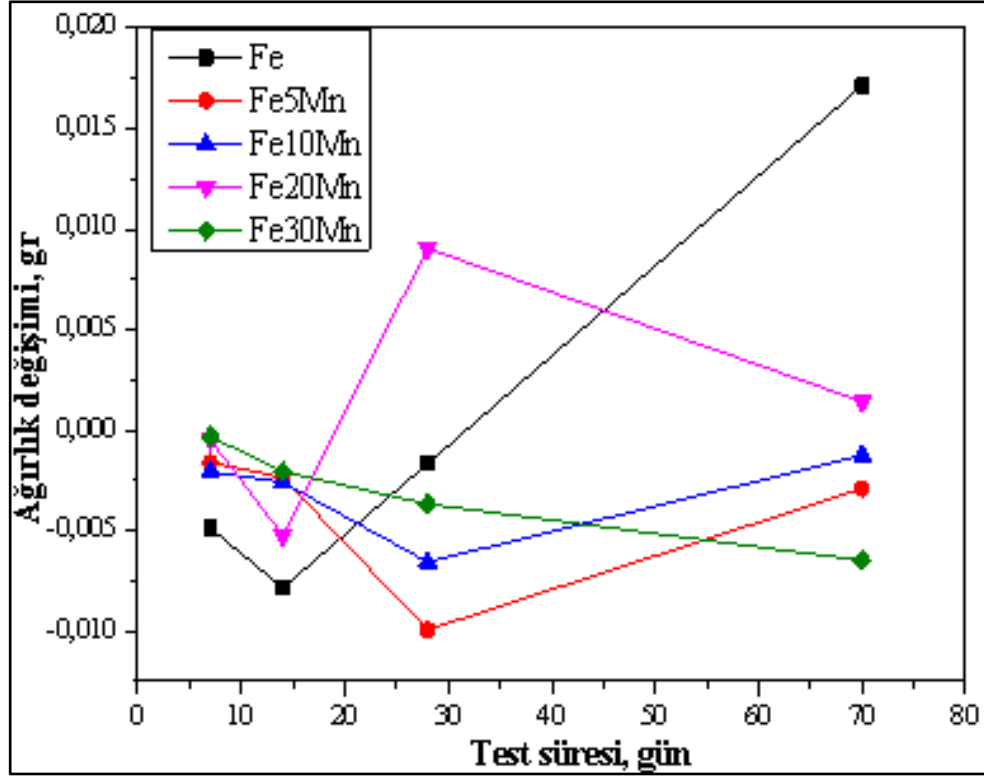
Tablo 4.4: Saf demirin yüzeyinden 70 günlük YVS testi sonrası elde edilen SEM-EDS elementel analiz sonuçları.

Element(at. %)/ Bölge No	1	2
O	66,58	77,78
P	0,30	8,97
Ca	0,25	3,71
Fe	32,86	9,54

4.2.2. FeMn İkili Alaşımları

4.2.2.1. Ağırlık Değişimi

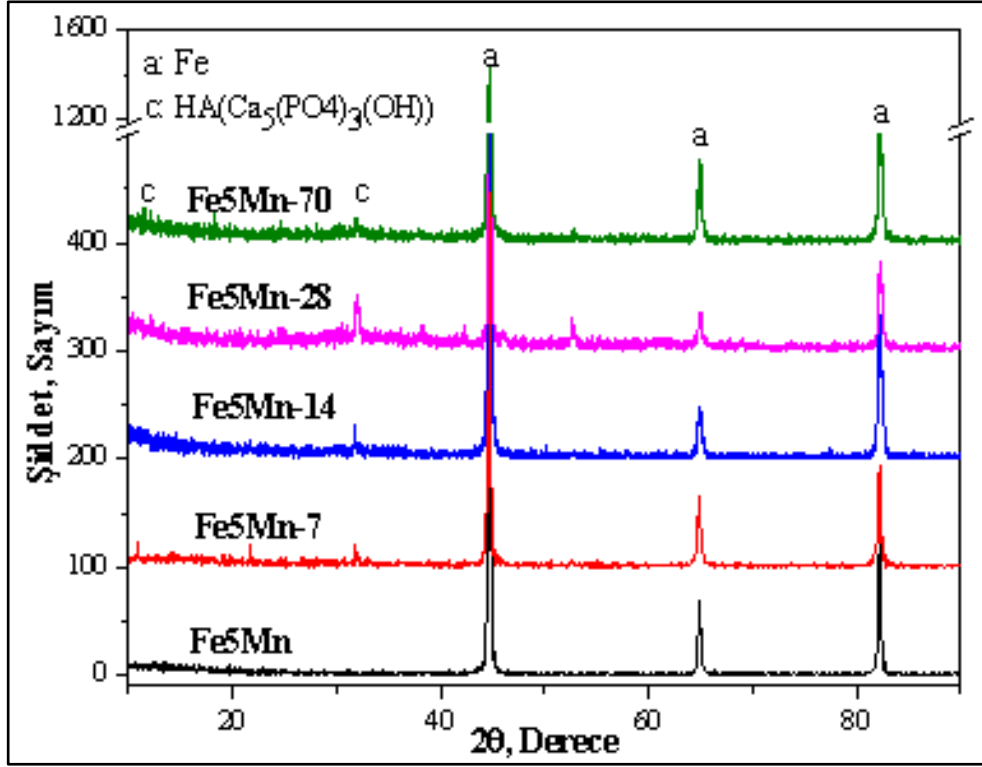
Farklı sürelerde (7, 14, 28 ve 70 gün) YVS testine tabi tutulan saf Fe ve FeMn alaşımlarının test süresine bağlı olarak ağırlık değişimi Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Saf Fe'nin ağırlık değişiminin 14 günlük YVS testi sonrası azaldığı fakat daha sonra YVS süresine bağlı olarak arttığı görülmektedir. %5Mn içeren FeMn alaşımlarının ağırlığının 14 ve 28 günlük YVS testi sonrası azaldığı, 70 günlük YVS testi sonrası arttığı görülmektedir. %10Mn içeren FeMn alaşımlarının ağırlığının 14 ve 28 günlük YVS testi sonrası azaldığı, 70 günlük YVS testi sonrası arttığı görülmektedir. %20Mn içeren FeMn alaşımlarının ağırlığının 14 günlük YVS testi sonrası azaldığı, 28 günlük YVS testi sonrası arttığı, 70 günlük YVS testi sonrası azaldığı görülmektedir. %30Mn içeren FeMn alaşımlarının ağırlığının 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası sistematik bir şekilde azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.14: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe ve FeMn alaşımlarının süreye bağlı olarak ağırlık değişimi.

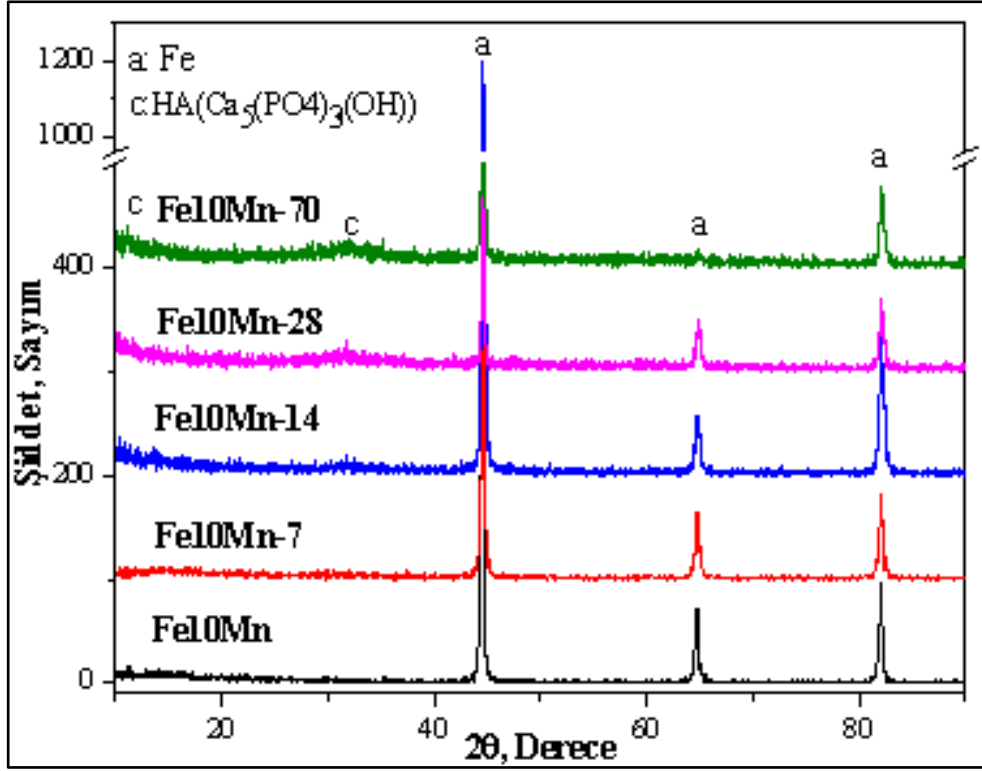
4.2.2.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.15-4.18’de YVS testi öncesi ve farklı sürelerde yapılan YVS testi sonrası FeMn alaşımlarının yüzeylerinden elde edilen XRD desenleri verilmiştir. Şekil 4.15 incelendiğinde 44° , 65° ve 82° ’lerdeki Fe fazına ait pikler bütün numunelerde tespit edilmiştir. 11° ve 31° ’lerdeki HA fazına ait piklerin ise YVS testi öncesi FeMn alaşımı hariç bütün numunelerde tespit edilmiştir. 31° ’deki HA fazına ait pikin şiddetinin 7, 14 ve 28 günlük %5Mn içeren FeMn alaşımlarında arttığı, 70 günlük %5Mn içeren FeMn alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 44° , 65° ve 82° ’lerdeki Fe fazına ait piklerin şiddetlerinde 7, 14, 28 ve 70 günlük %5Mn içeren FeMn alaşımlarında kayda değer bir değişme görülmemektedir.



Şekil 4.15: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe5Mn alaşımlarının yüzey XRD sonuçları.

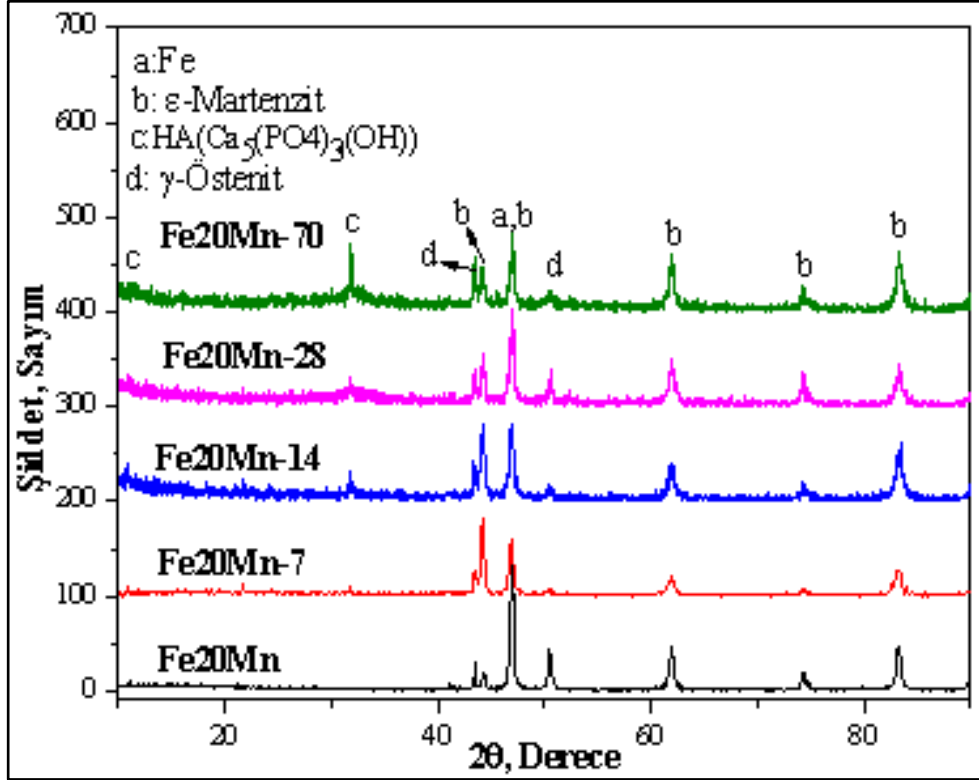
Şekil 0.16 incelendiğinde 44° , 65° ve 82° 'lerdeki Fe fazına ait piklerin bütün numunelerde tespit edilmiştir. 11° ve 31° 'lerdeki HA fazına ait pikler ise YVS testi öncesi FeMn alaşımı hariç bütün numunelerde tespit edilmiştir. 11° ve 31° 'lerdeki HA fazına ait pikin şiddetlerinde 7, 14, 28 ve 70 günlük %10Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 44° ve 82° 'deki Fe fazına ait piklerin şiddetlerinde 7, 14, 28 ve 70 günlük %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında kayda değer bir değişme görülmemektedir. 65° 'deki Fe fazına ait pikin şiddetinin 7, 14 ve 28 günlük %10Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği, 70 günlük %10Mn içeren FeMn alaşımında ise neredeyse kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.16: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe10Mn alaşımlarının yüzey XRD sonuçları.

Şekil 0.17 incelendiğinde 43°, 44°, 47°, 50°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin bütün numunelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu piklerden 43° ve 50°'lerdeki piklerin γ -Östenit fazına, 47°'deki pikin Fe fazına, 44°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ise ϵ -Martenzit fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 11° ve 31°'lerdeki piklerin ise HA fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 11°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin 7, 14, 28 ve 70 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte değişmediği görülmektedir. 31°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin 7, 14 ve 28 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte değişmediği, 70 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımında ise arttığı gözlemlenmiştir. 43°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin 7, 14, 28 ve 70 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte arttığı görülmektedir. 44°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin 7, 14, 28 ve 70 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte azaldığı görülmektedir. 47°'deki Fe ve ϵ -Martenzit fazlarına ait pikin şiddetinin 7, 14, 28 ve 70 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte önemli derece bir değişiklik görülmemektedir. 50°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin 7, 14 ve 28 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımlarında azaldığı, 70 günlük %20Mn

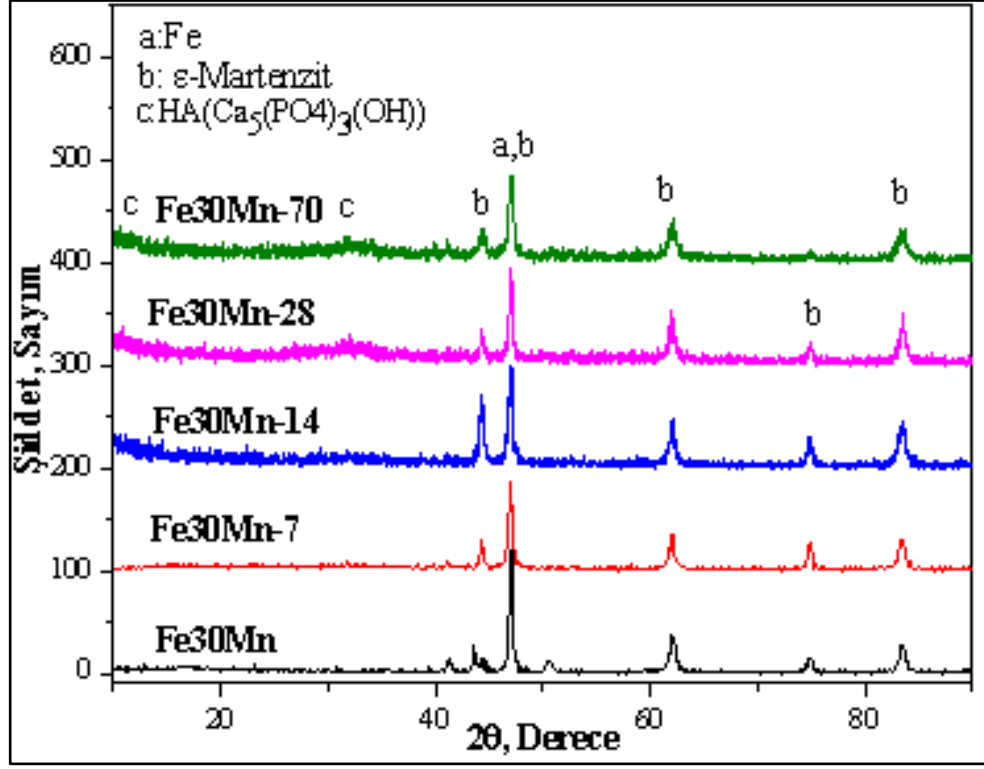
içeren FeMn alaşımlarında ise arttığı görülmektedir. 62°, 75° ve 83°'lerdeki ϵ -Martenzit fazına ait piklerin şiddetlerinin 7, 14, 28 ve 70 günlük %20Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.17: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe20Mn alaşımlarının yüzey XRD sonuçları.

Şekil 0.18 incelendiğinde 44°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin bütün numunelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu piklerden 43° ve 50°'lerdeki piklerin γ -Östenit fazına, 47°'deki pikin Fe fazına, 44°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu, 11° ve 31°'lerdeki piklerin ise HA fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 11° ve 31°'lerdeki HA fazına ait piklerin şiddetlerinin 7, 14, 28 ve 70 günlük %30Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte değişmediği görülmektedir. 44°'deki ϵ -Martenzit fazına pikin şiddetinin 14 günlük %30Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte arttığı, 28 ve 70 günlük %30Mn içeren FeMn alaşımlarında ise değişmediği görülmektedir. 47°'deki Fe ve ϵ -Martenzit fazlarına ait pikin şiddetinin 7, 14, 28 ve 70 günlük %30Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte önemli derece bir değişiklik görülmemektedir. 62° ve 83°'lerdeki ϵ -Martenzit fazına ait piklerin şiddetlerinin 7, 14, 28 ve 70 günlük

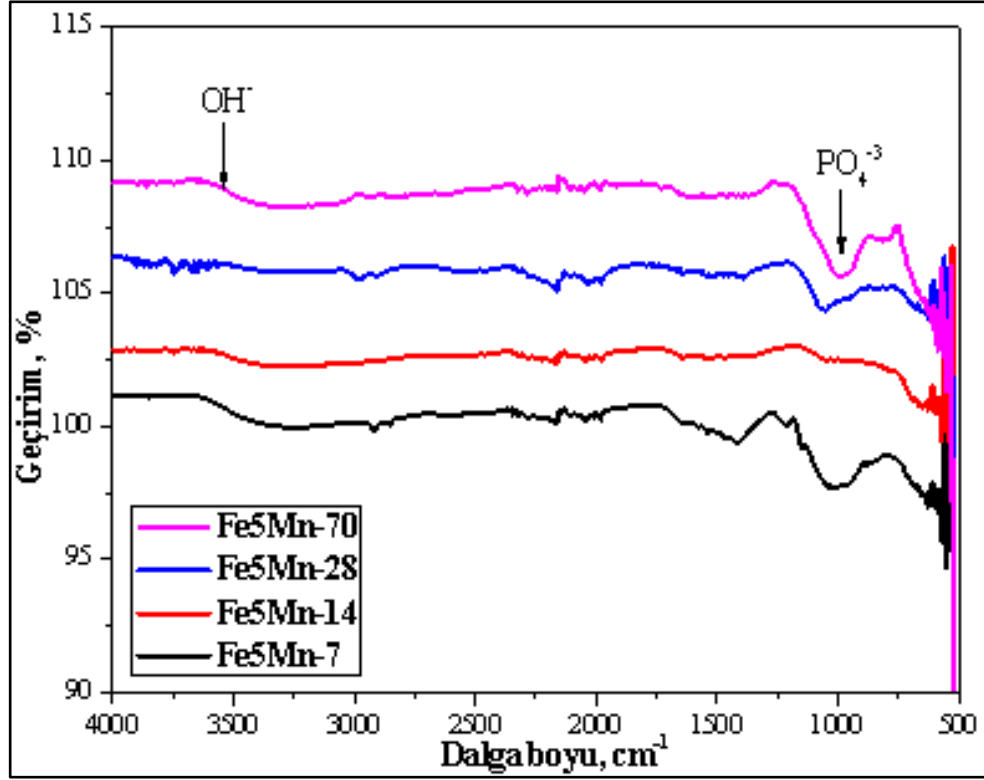
%30Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte değişmediği görülmektedir. 75'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin 7, 14 ve 28 günlük %30Mn içeren FeMn alaşımlarında artan süre ile birlikte değişmediği, 70 günlük %30Mn içeren FeMn alaşımında ise yok olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe30Mn alaşımlarının yüzey XRD sonuçları.

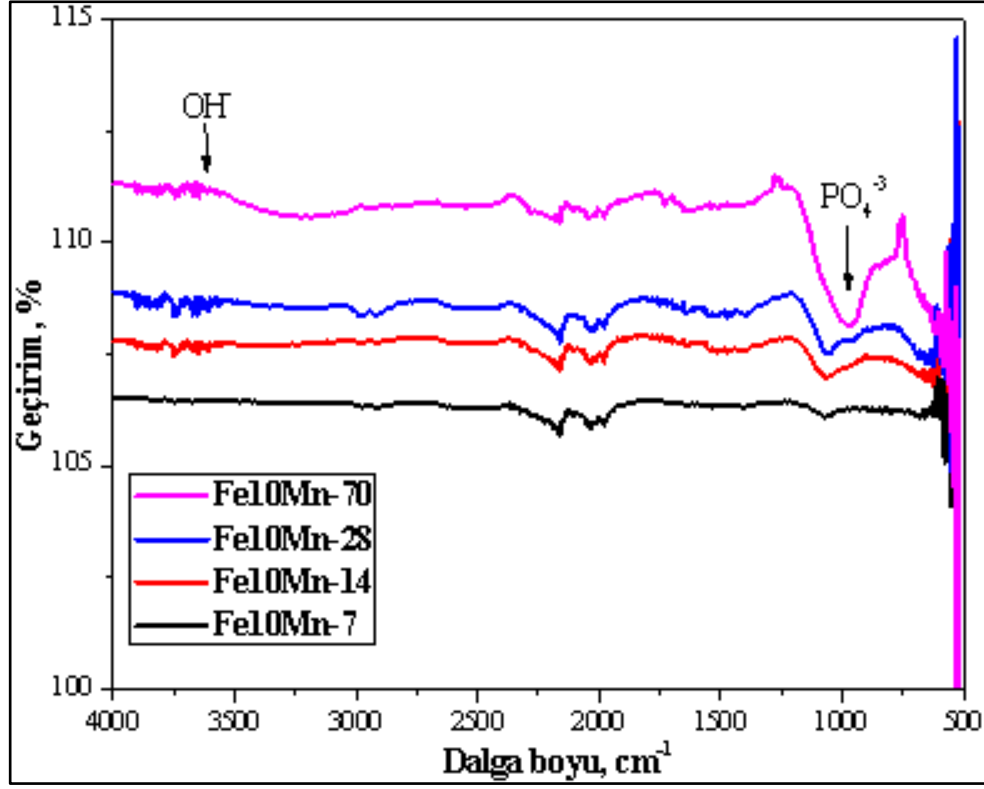
4.2.2.3. FTIR Analiz Sonuçları

YVS testi sonrası FeMn alaşımlarının yüzeyinde oluşan ürünleri tespit etmek üzere yapılan FTIR analiz sonuçları Şekil 4.19-4.26'da verilmiştir. Şekil 4.19'da farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe5Mn alaşımlarının FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Fe5Mn alaşımlarının OH⁻ pikinin YVS test süresinin artışı ile beraber şiddetinde önemli bir değişim olmamıştır. YVS test süresinin 7 günden 14 güne artması ile PO₄⁻³ pikinin şiddeti ise azalmıştır, YVS test süresi 70 güne kadar arttığında ise PO₄⁻³ pikinin şiddetinde bir değişim olmamıştır.



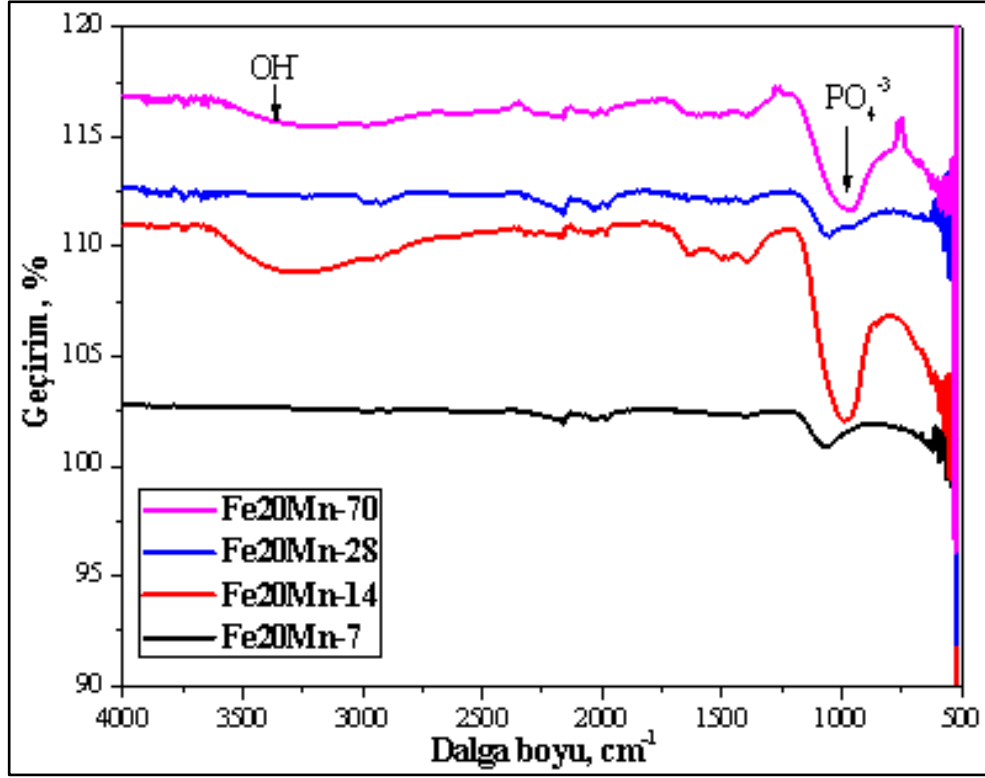
Şekil 4.19: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe5Mn'nin FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.20'de farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe10Mn alaşımasının FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Fe10Mn alaşımasının OH⁻ pikinin YVS test süresinin artışı ile beraber şiddetinde 28 güne kadar önemli derece bir değişiklik olmadığı, fakat 28 günden fazla test süresinde pik şiddetinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. PO₄⁻³ pikinde ise YVS test süresi artışı ile birlikte pik şiddetinde bir artış gözlemlenmemiştir.



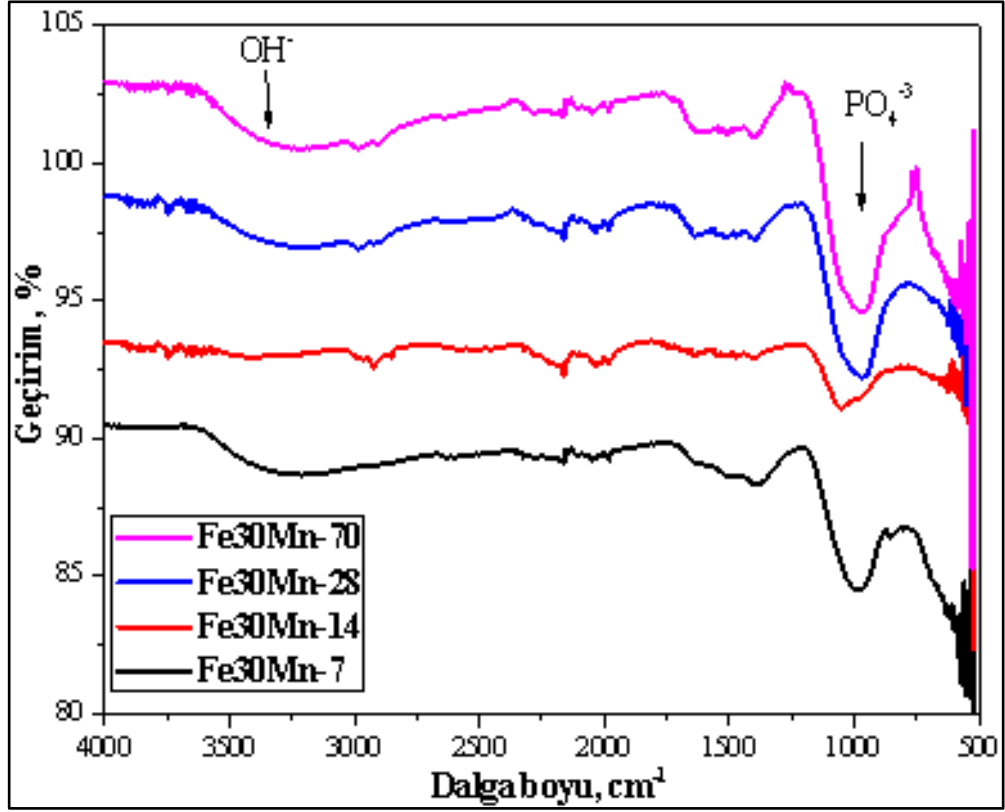
Şekil 4.20: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe10Mn'nin FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.21'de farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe20Mn alaşımasının FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Fe20Mn alaşımasının OH⁻ pikinin YVS test süresinin 7 günden 14 güne artması ile beraber şiddeti artmış, 14 günden 28 güne kadar azalmış ve 28 günden 70 güne kadar ise kısmen artmıştır. YVS test süresi 7 günden 14 güne kadar PO₄⁻³ pikinin şiddeti artmış, 14 günden 28 güne kadar azalmış ve 28 günden 70 güne kadar ise tekrar artmıştır.



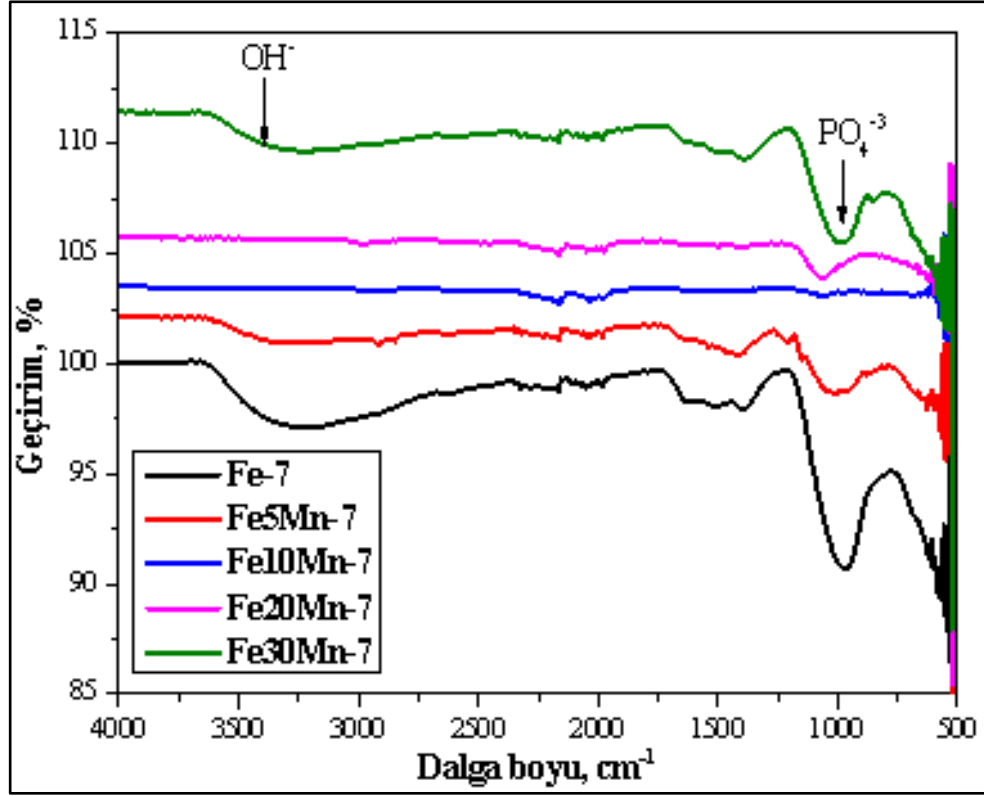
Şekil 4.21: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe20Mn'nin FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.22'de farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe5Mn alaşımasının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. Fe30Mn alaşımasının YVS test süresinin 7 günden 14 güne kadar artması ile OH⁻ pikinin şiddetinin azalmış, 14 günden 28 güne artması ile OH⁻ pikinin şiddeti artmış ve 28 günden 70 güne kadar artması ile OH⁻ pikinin şiddetinde bir değişiklik olmamıştır. YVS test süresinin 7 günden 14 güne kadar artması ile PO₄⁻³ pikinin şiddeti azalmış, YVS test süresi 70 güne kadar artması ile PO₄⁻³ pikinin şiddeti artmıştır.



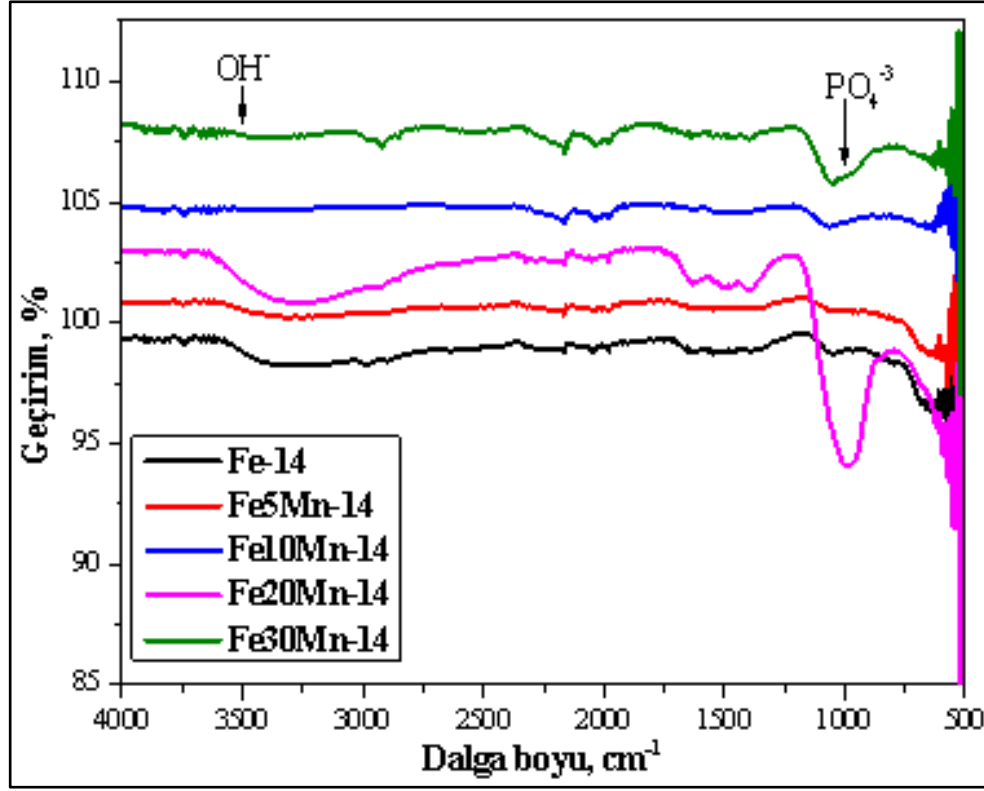
Şekil 4.22: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe30Mn'nin FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.23'te 7 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 7 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının OH^- pikinin şiddetinin %10 Mn içeren FeMn alaşımına kadar azalmış, %20Mn içeren FeMn alaşımında değişmemiş ve %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise artmıştır. 7 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının PO_4^{3-} pikinin şiddetinin %10Mn içeren FeMn alaşımına kadar azalmış ve %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında artmıştır.



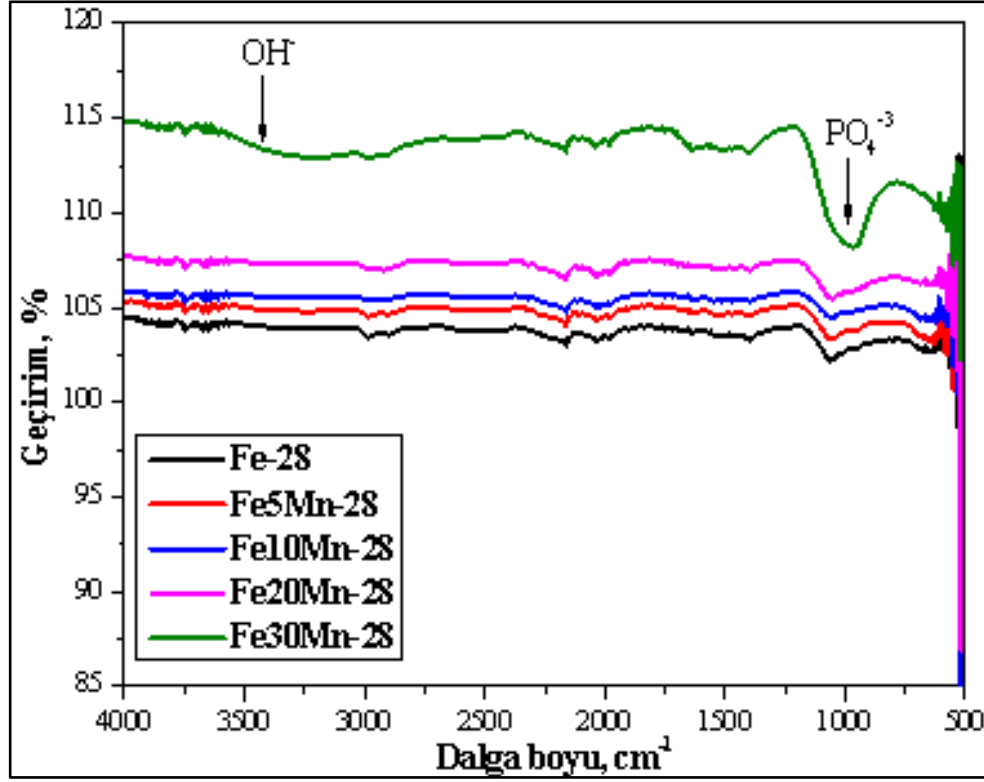
Şekil 4.23: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan saf demir ve FeMn alaşımlarının 7 günlük FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.24'te 14 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 14 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının OH⁻ pikinin şiddeti %5Mn ve %10Mn içeren FeMn alaşımlarında azalmış, %20Mn içeren FeMn alaşımında artmış ve %30Mn içeren FeMn alaşımında ise artmıştır. PO₄⁻³ pikinin şiddetinin 20 mangana kadar arttığı, daha sonra 30 manga kadar ise azaldığı gözlemlenmiştir. 14 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının PO₄⁻³ pikinin şiddeti %5 Mn, %10 Mn ve %20 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmemiş, %20 Mn içeren FeMn alaşımında artmış ve %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise azalmıştır.



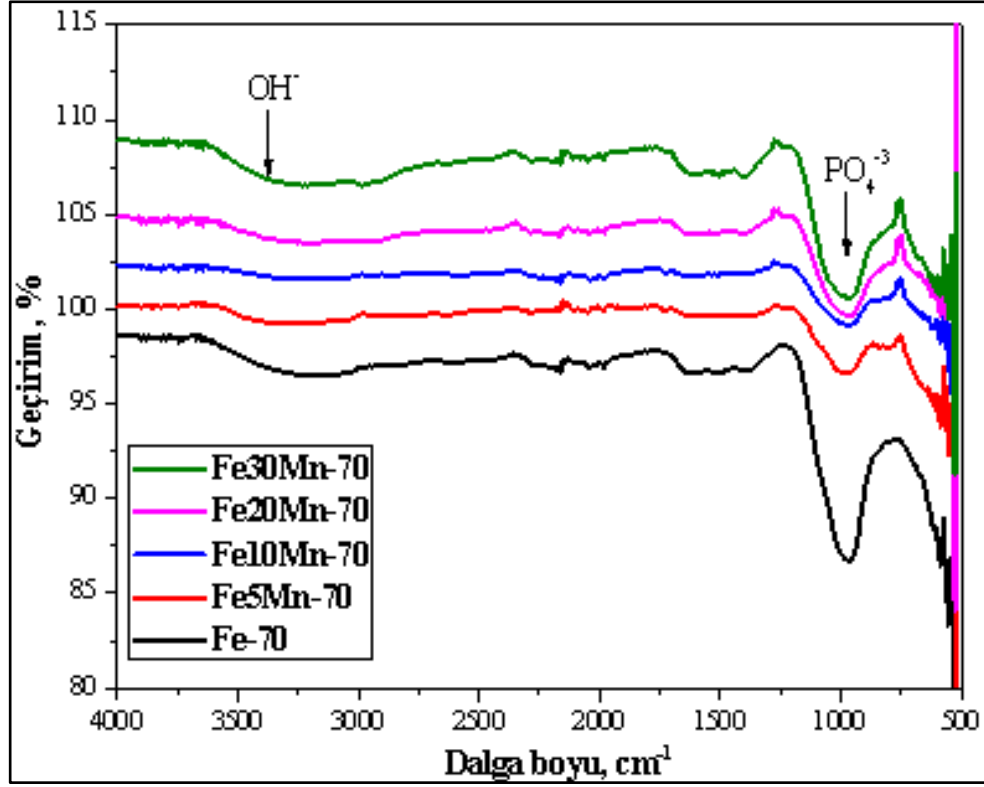
Şekil 4.24: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan saf demir ve FeMn alaşımlarının 14 günlük FTIR analizi sonuçları.

Şekil 4.25'te 28 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 28 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının OH⁻ pikinin şiddeti %5 Mn, %10 Mn ve %20 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmemiş ve %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise artmıştır. 28 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının PO₄⁻³ pikinin şiddeti %5 Mn, %10 Mn ve %20 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmemiş ve %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise artmıştır.



Şekil 4.25: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan saf demir ve FeMn alaşımlarının 28 günlük FTIR analizi sonuçları.

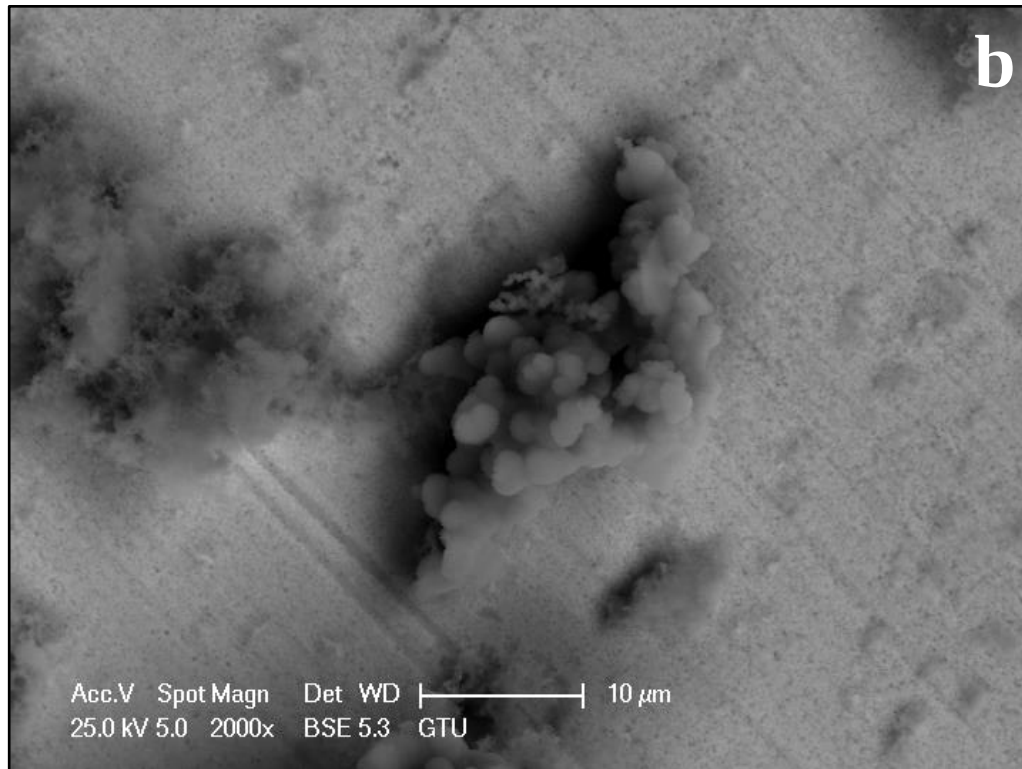
Şekil 4.26’da 70 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 70 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının OH⁻ pikinin şiddeti %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında azalmış, %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında ise artmıştır. 70 günlük YVS testine tabi tutulan FeMn alaşımlarının PO₄⁻³ pikinin şiddeti %5 Mn içeren FeMn alaşımında azalmış, %10 Mn içeren FeMn alaşımında değişmemiş, %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında ise artmıştır.



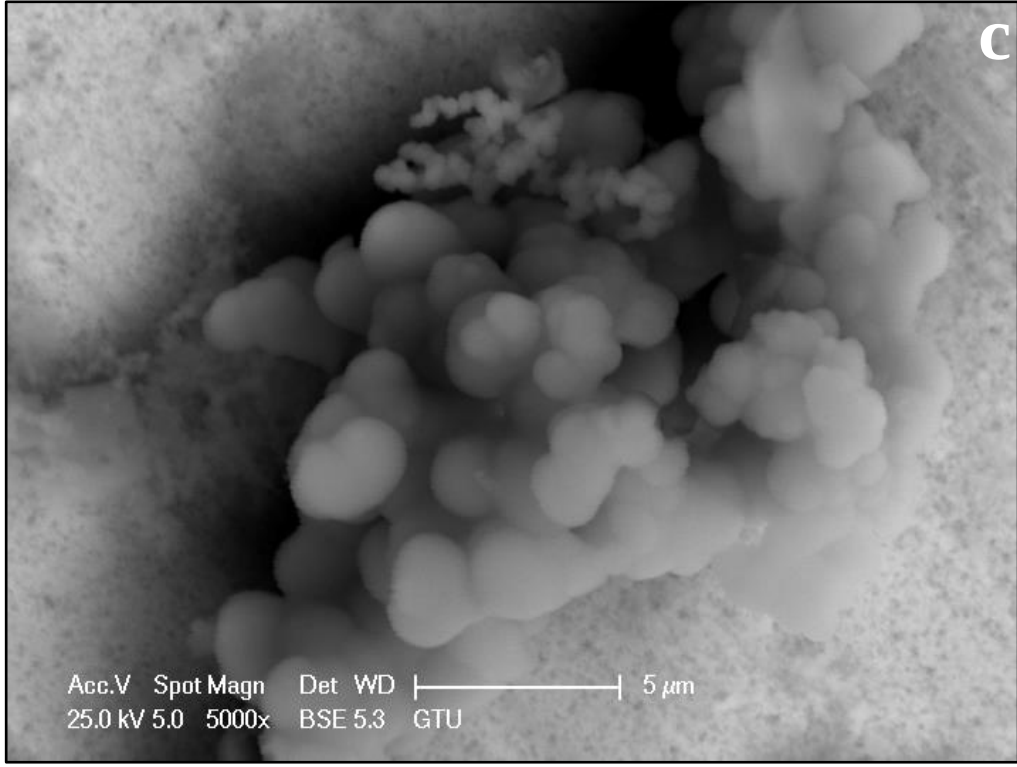
Şekil 4.26: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan saf demir ve FeMn alaşımlarının 70 günlük FTIR analizi sonuçları.

4.2.2.4. SEM Analiz Sonuçları

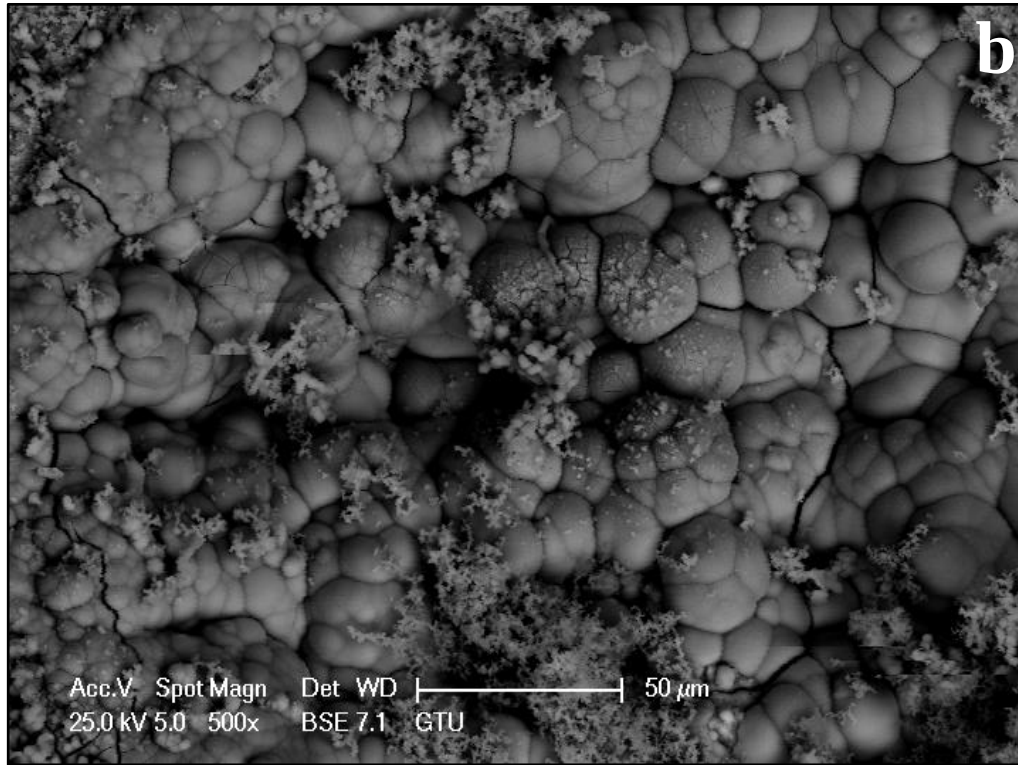
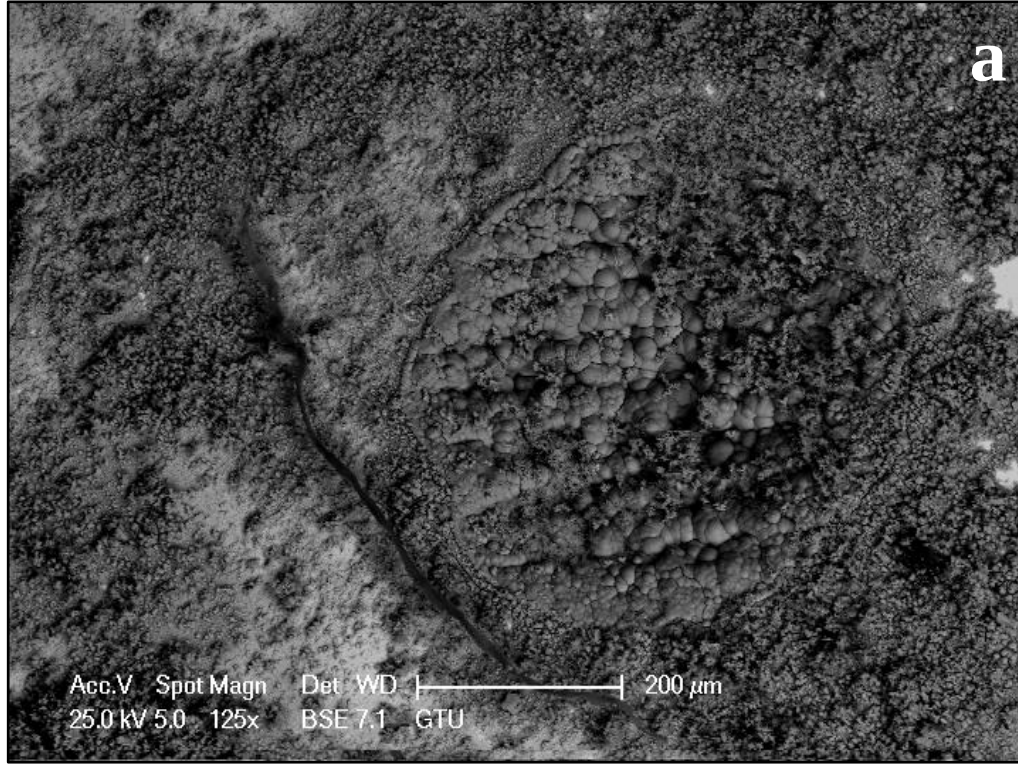
Şekil 4.27-4.30'da 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn alaşımının yüzeyinden elde edilen SEM resimleri verilmiştir. Bu numunelerde tipik iki farklı bölge tespit edilmiştir. Şekil 4.27'de, 1 nolu açık renkli bölge altlığı temsil etmekte, 2 nolu koyu renkli bölge ise YVS testi sonrası malzeme yüzeyinde biriken ürünleri temsil etmektedir [55]. 2nolu bölge farklı sürelerde YVS testi sonrası tüm numune yüzeylerinden tespit edilmiştir (Şekil 4.27-4.30). YVS testi sonrası oluşan bu ürünlerin kimyasal içeriği SEM-EDS analiz sonuçları bölümünde verilecektir. Ayrıca 14, 28 ve 70 gün YVS testine tabi tutulan numunelerin yüzeyinde çatlakların olduğu tespit edilmiştir.



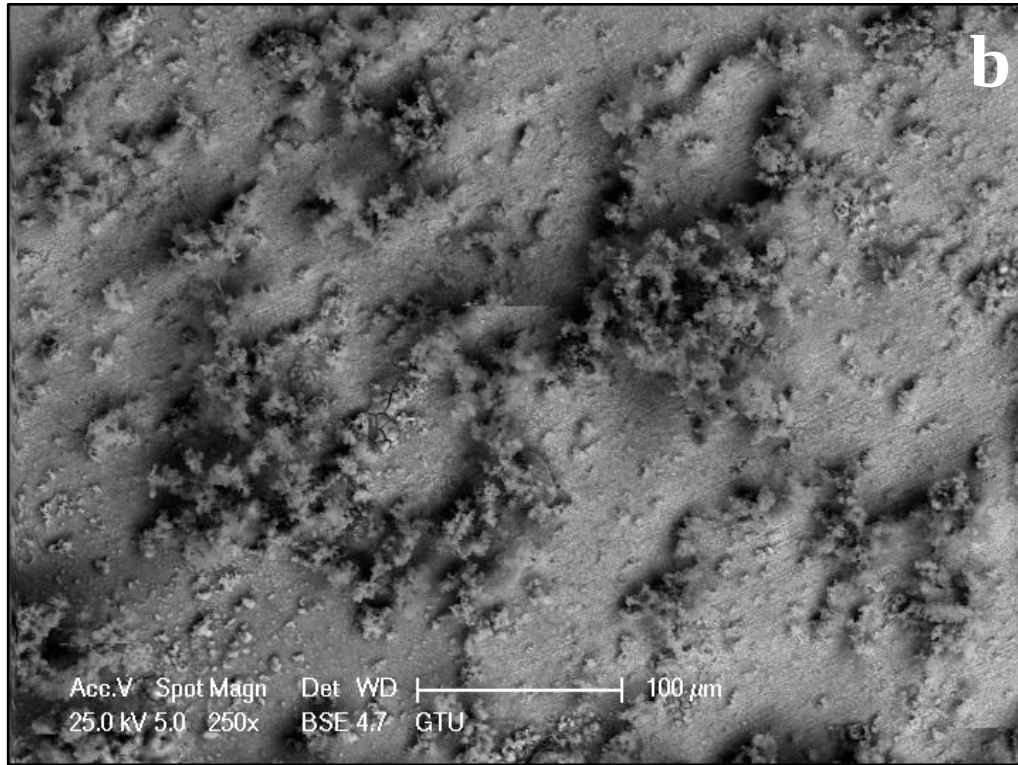
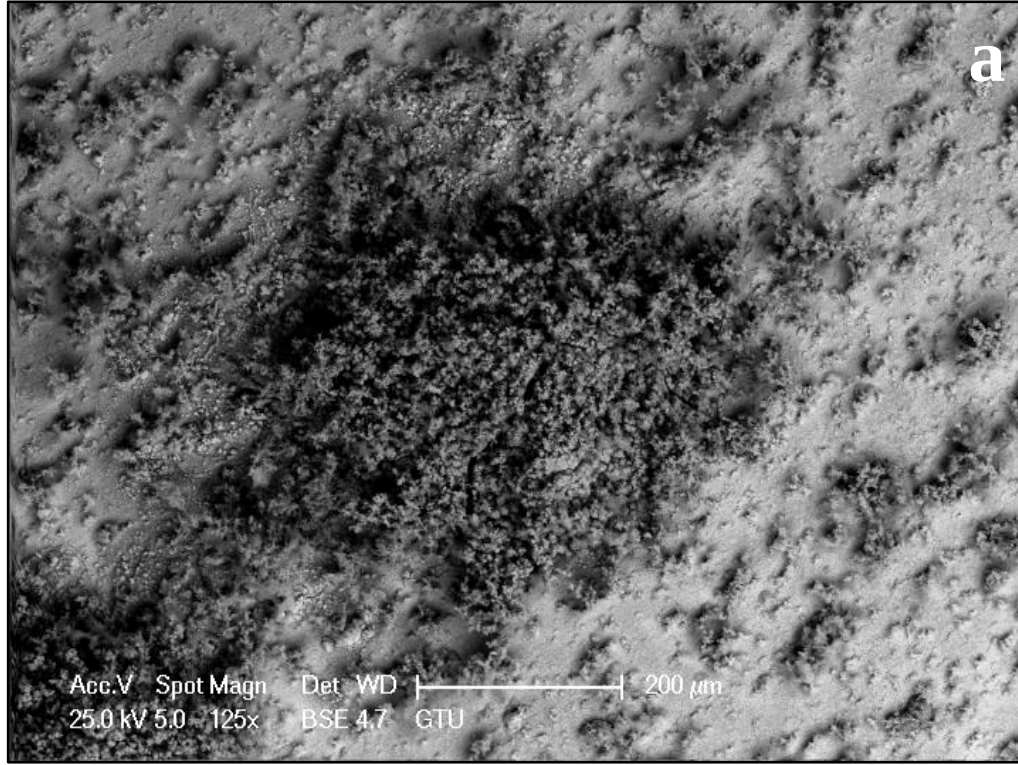
Şekil 4.27: 7 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn alaşımı yüzeyinden farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)2000X ve c)5000X.



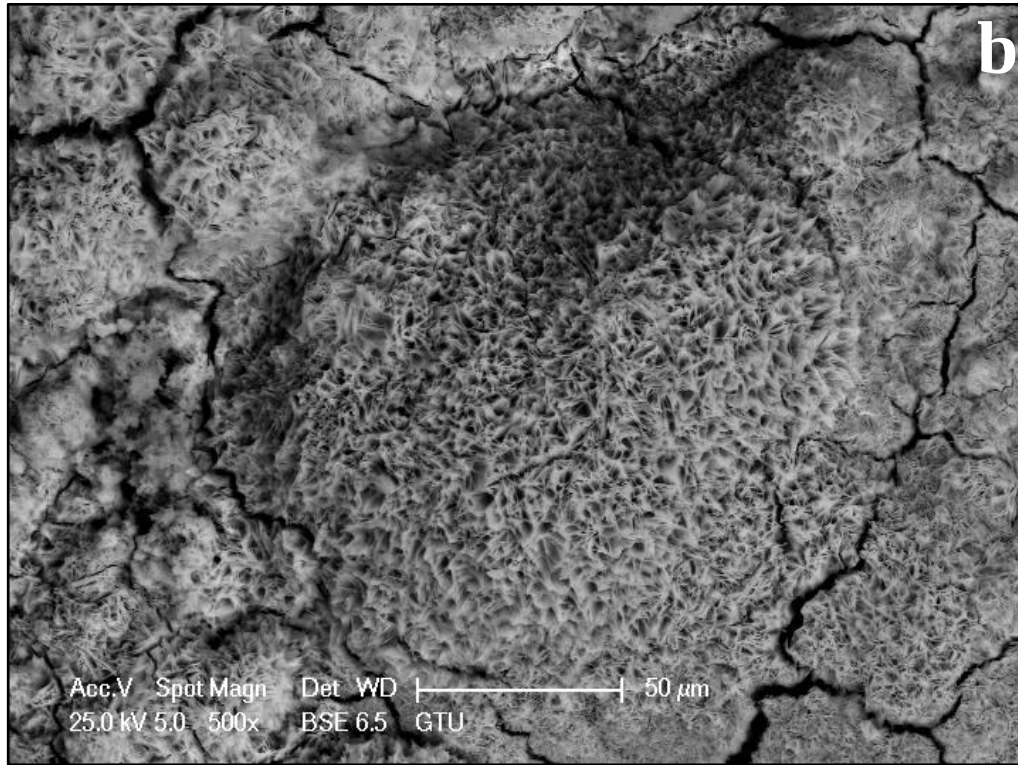
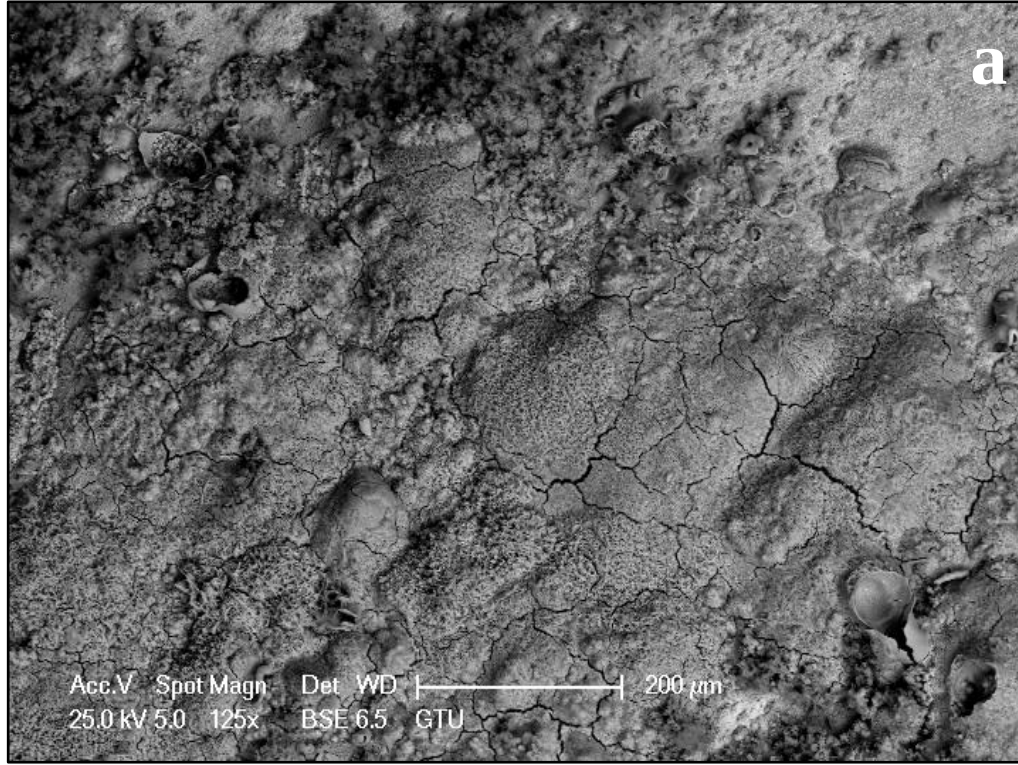
Şekil 4.27: Devam.



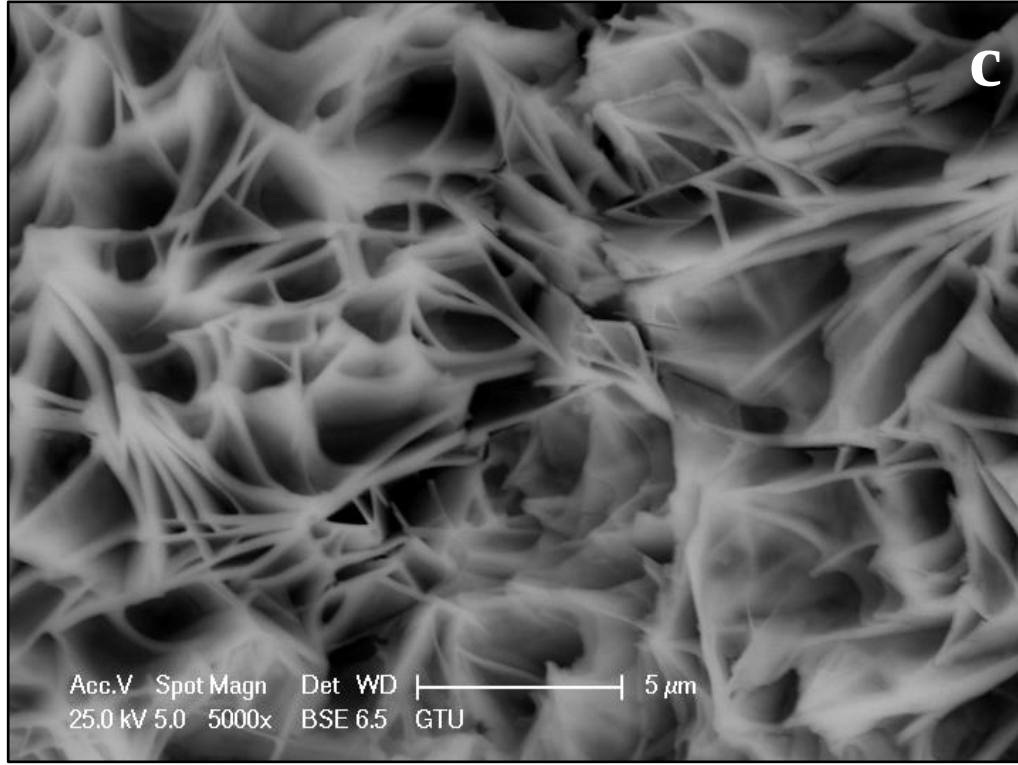
Şekil 4.28: 14 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn alaşımı yüzeyinden farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri; a)125X ve b)500X.



Şekil 4.29: 28 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn alaşımı yüzeyinden farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)250X.



Şekil 4.30: 70 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀Mn alaşımı yüzeyinden farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)500X, c)5000X.



Şekil 4.30: Devam.

4.2.2.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları

Tüm FeMn alaşımlarının 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası yüzeylerinden elde edilen SEM-EDS elementel analizi yapılmış fakat Fe(5,10 ve 20)Mn'nin 14 ve 28 günlük analizlerinin sonuçlarının benzer olduğundan dolayı SEM-EDS analiz sonuçları verilmemiştir. 7 ve 70 günlük YVS testi sonrası yapılan elementel analiz şekilleri Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verilmiştir. Bu analiz sonuçları ise Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

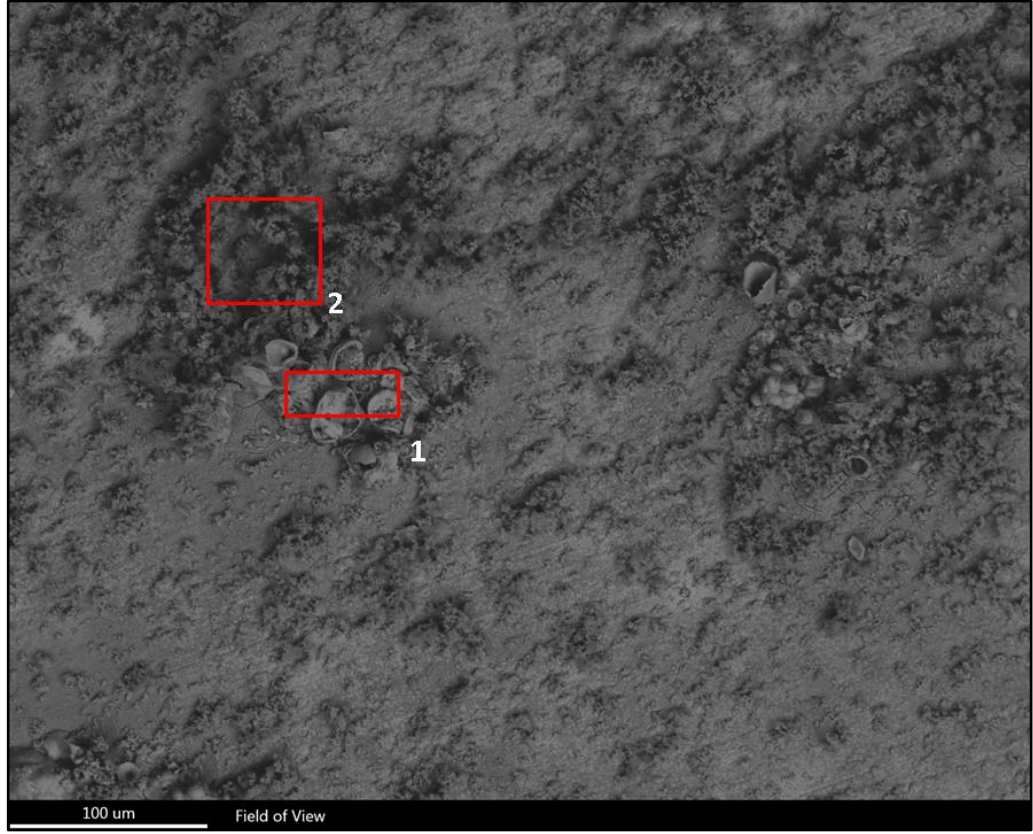


Şekil 4.30: Fe30Mn alaşımasının 7 günlük YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan bölgeler.

7 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn alaşım yüzey SEM mikrofrafında gösterilen 1 nolu bölge P ve Ca açısından fakir, 2 nolu bölge ise P ve Ca açısından zengin olan bölgeyi temsil etmektedir. Tablo 4.5'te bu bölgelerden alınan elementel analiz sonuçları verilmiştir. XRD ve FTIR sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde P ve Ca oranları HA oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 4.5: 7 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn alaşımasının yüzeyinin belirli bölgelerinden(Şekil 4.31) elde edilen SEM-EDS elementel analiz sonuçları.

Element(at. %)/ Bölge No	1	2
O	18,66	60,90
P	1,56	6,34
Ca	0,81	5,02
Mn	16,28	5,21
Fe	62,70	22,53



Şekil 4.32: Fe30Mn alaşımasının 70 günlük YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan bölgeler.

Yukarıda 70 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn alaşım yüzey SEM mikrogramında (Şekil 4.32) gösterilen 1 nolu bölge P ve Ca açısından fakir, 2 nolu bölge ise P ve Ca açısından zengin olan bölgeyi temsil etmektedir. Tablo 4.5'te bu bölgelerden alınan elementel analiz sonuçları verilmiştir. XRD ve FTIR sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde P ve Ca oranları HA oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Dolayısıyla 70 günlük YVS testi sonrası 1 nolu bölge HA bakımından fakir, olan 2 nolu bölge ise HA bakımından zengin olan bölgeyi temsil etmektediriolduğu anlaşılmaktadır. Tablo 4.5'te bu yüzeyden alınan elementel analiz sonuçları verilmiştir.

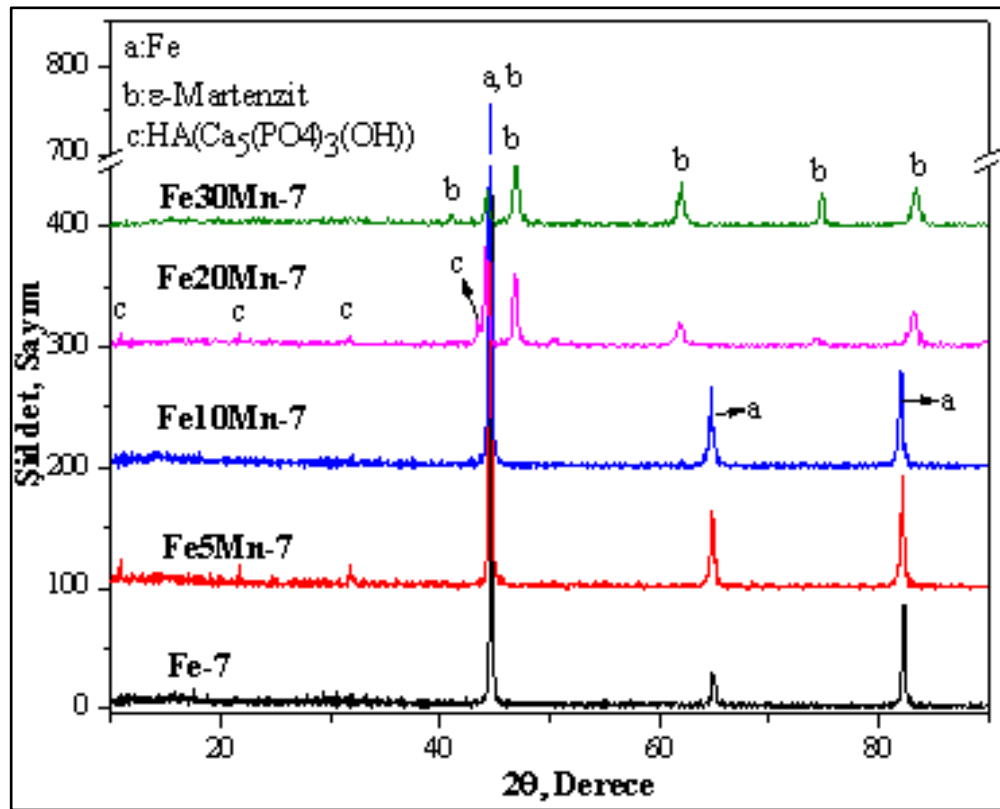
Tablo 4.6: 70 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn'ın yüzeyinin belirli bölgelerinden(Şekil 4.32) alınan SEM-EDS elementel analiz sonuçları.

Element(at.%)/ Bölge No	1	2
O	49,66	50,00
P	1,13	10,97
Ca	1,21	7,43
Mn	15,09	5,53
Fe	32,91	26,06

4.2.3. Manganın FeMn İkili Alaşımlarının Biyoçözünürlük Özelliklerine Etkisi

Şekil 4.33-4.36'da 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası numunelere ait XRD desenleri verilmiştir. Şekil 4.33 incelendiğinde 41°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu, 44°'deki pikin ise Fe ve ϵ -Martenzit fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 64° ve 82°'lerdeki pikler demir için ayırt edici olup, bu pikler %5Mn ve %10Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmiştir. Ancak daha fazla Mn içeren(%20Mn ve %30Mn) alaşımlarda ise demire ait bu piklerin kaybolduğu, 41°, 47°, 62°, 74° ve 83°'lerdeki ayırt edici pikler göz önünde bulundurulduğunda ϵ -Martenzit fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında yeni fazların(ϵ -Martenzit ve γ -Östenit) oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu durum aşağıdaki gelecek 14, 28 ve 70 günlük numunelerin XRD desenlerinde aynı şekilde görülmektedir(Şekil 4.34-4.36). 11°, 22°, 31° ve 43°'lerdeki piklerin ise HA fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 11°, 22°, 31° ve 43°'lerdeki HA fazına ait piklerin şiddetlerinin artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn, %10 Mn ve %20 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği, %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 47°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında bir değişiklik görülmemektedir. 62°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30

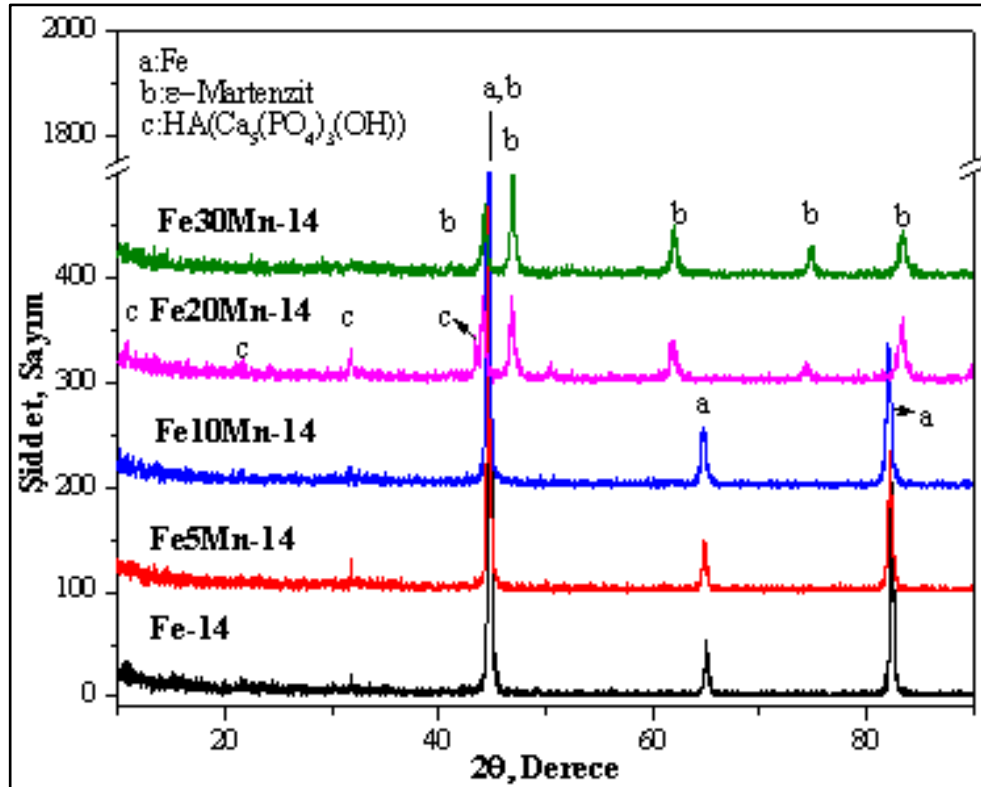
Mn içeren FeMn alaşımlarında arttığı görülmektedir. 75°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında arttığı gözlemlenmiştir. 83°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin %5Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği gözlemlenmiştir. 65°'deki Fe fazına ait pik şiddetinin %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmiş ve artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 82°'deki Fe fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmiş ve artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında pik şiddetinin değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.33: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Saf demir ve FeMn alaşımlarının 7 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.

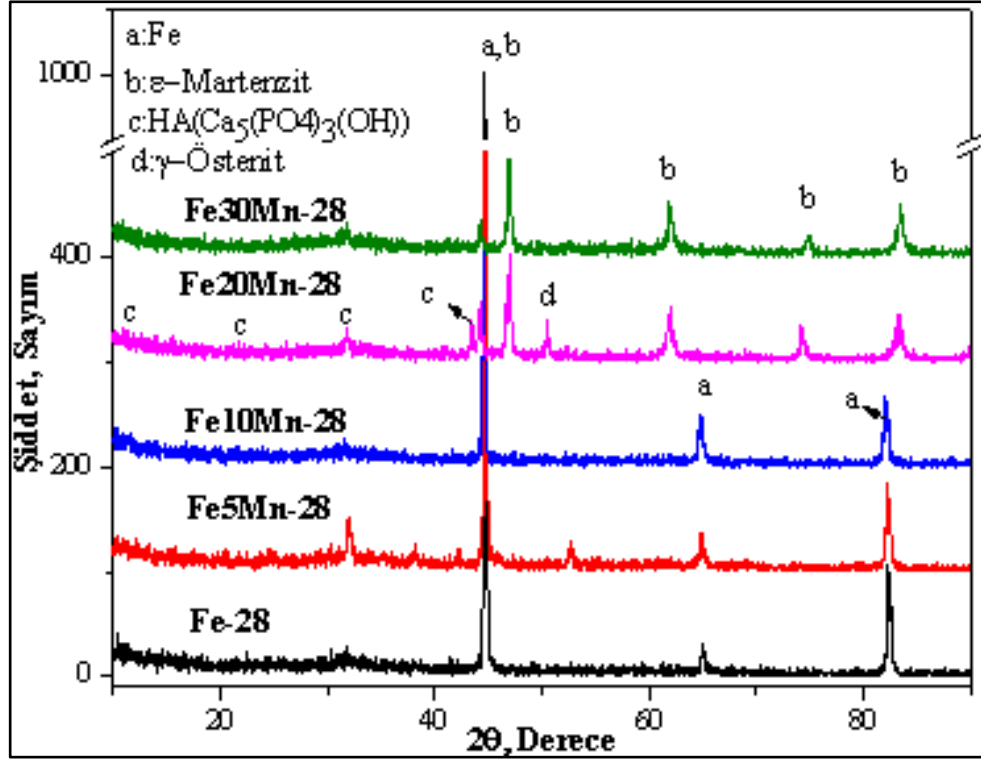
Şekil 4.34 incelendiğinde 41°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu, 44°'teki pikin ise Fe ve ϵ -Martenzit fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 65° ve 82°'lerdeki piklerin ise Fe fazına ait olduğu

gözlemlenmiştir. 11° , 22° , 31° ve 43° 'lerdeki pikin ise HA fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 11° , 22° , 31° ve 43° 'lerdeki HA fazlarına ait piklerin şiddetlerinin artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn, %10 Mn ve %20 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği, %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 47° 'deki ϵ -Martenzit fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren Fe-Mn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında bir değişiklik görülmemektedir. 62° ve 83° 'lerdeki ϵ -Martenzit fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 75° 'deki ϵ -Martenzit fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %30Mn içeren FeMn alaşımında arttığı görülmektedir. 65° ve 82° 'lerdeki Fe fazına ait pik %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.34: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan saf demir ve FeMn alaşımlarının 14 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.

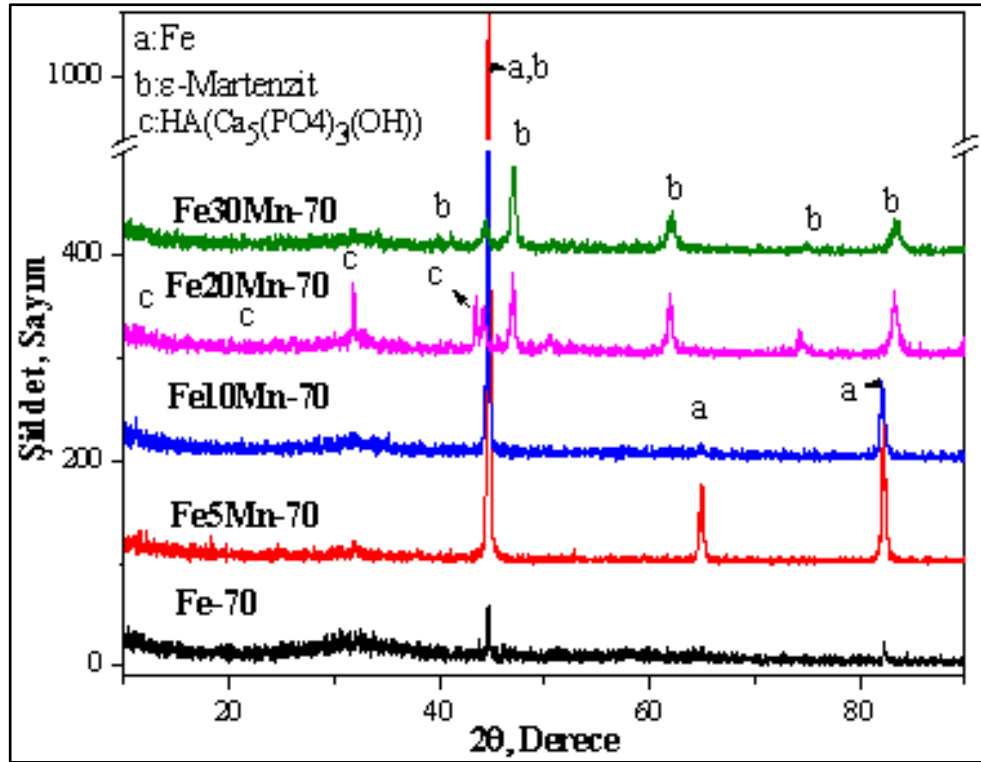
Şekil 4.35 incelendiğinde 41°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu, 44°'deki pikin ise Fe ve ϵ -Martenzit fazlarına ait olduğu gözlemlenmiştir. 65° ve 82°'lerdeki piklerin ise Fe fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 11°, 22°, 31° ve 43°'lerdeki pikin ise HA fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 50°'deki pikin γ -Östenit'e ait olduğu gözlemlenmiştir. 11°, 22°, 31° ve 43°'lerdeki HA fazlarına ait piklerin şiddetlerinin artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn, %10 Mn ve %20 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği, %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 47°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren Fe-Mn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında bir değişiklik görülmemektedir. 62° ve 83°'lerdeki ϵ -Martenzit fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 75°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %30 Mn içeren FeMn alaşımında azaldığı görülmektedir. 50°'deki γ -Östenit'e pik %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %30 Mn içeren FeMn alaşımında kaybolduğu görülmektedir. 65° ve 82°'lerdeki Fe fazına ait pik %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn ve %10 Mn içeren alaşımlarda değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.35: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan saf demir ve FeMn alaşımlarının 28 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.36 incelendiğinde 41° , 47° , 62° , 75° ve 83° 'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu, 44° 'deki pikin ise Fe ve ϵ -Martenzit fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 65° ve 82° 'lerdeki piklerin ise Fe fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 11° , 22° , 31° ve 43° 'lerdeki pikin ise HA fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 11° , 22° ve 43° 'lerdeki HA fazlarına ait piklerin şiddetlerinin artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn, %10 Mn ve %20 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği, %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 31° 'deki HA fazına ait piklerin şiddetlerinin artan Mn miktarı ile birlikte %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği, %20 Mn içeren FeMn alaşımında arttığı, %30 Mn içeren FeMn alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 47° 'deki ϵ -Martenzit fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren Fe-Mn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında bir değişiklik görülmemektedir. 62° ve 83° 'lerdeki ϵ -Martenzit fazına ait pik % 5Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %20Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 75° 'deki ϵ -Martenzit

fazına ait pik %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %30 Mn içeren FeMn alaşımında azaldığı görülmektedir. 65°’deki Fe fazına ait pik %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %10 Mn içeren FeMn alaşımında azaldığı görülmektedir. 82°’deki Fe fazına ait pik %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında gözlemlenmemiş ve bu pikin şiddetinin artan Mn miktarı ile birlikte %10 Mn içeren FeMn alaşımında azaldığı görülmektedir.



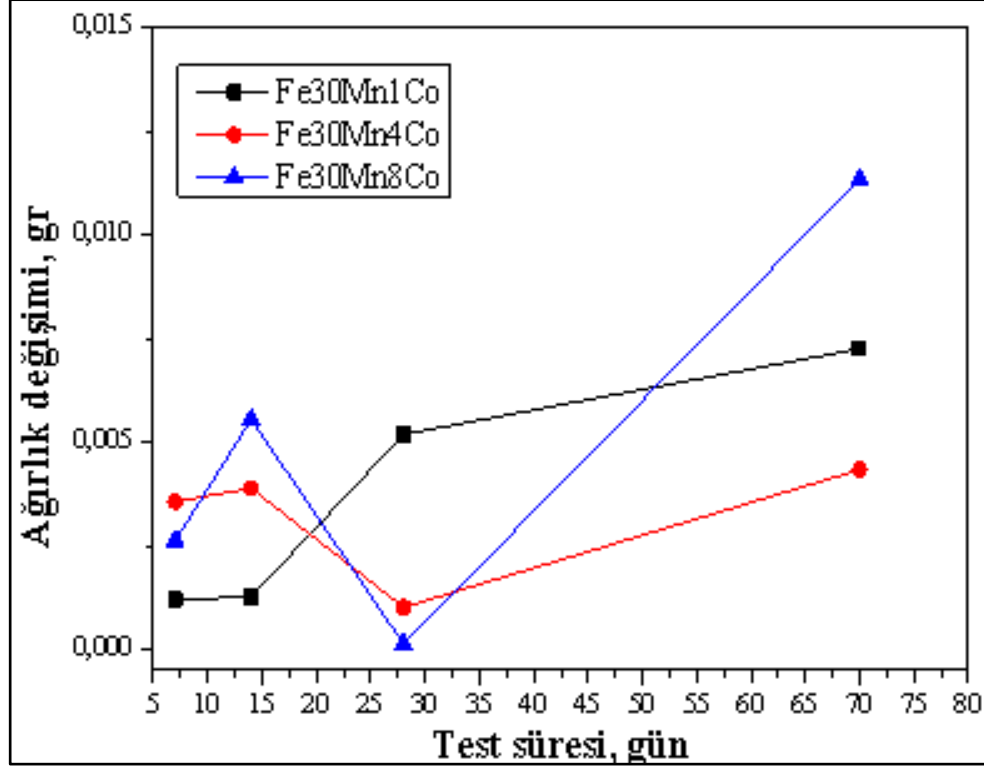
Şekil 4.36: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan saf demir ve FeMn alaşımlarının 70 günlük yüzey XRD analizi sonuçları.

4.2.4. Fe30MnCo Üçlü Alaşımları

4.2.4.1. Ağırlık Değişimi

Farklı sürelerde (7, 14, 28 ve 70 gün) YVS testine tabi tutulan Fe30MnCo alaşımlarının test süresine bağlı olarak ağırlık değişimi Şekil 4.37’de gösterilmiştir.

%1 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarının ağırlığının 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası arttığı görülmektedir. %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarının ağırlığının 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası arttığı görülmektedir. %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarının ağırlığının 7 ve 14 günlük YVS testi sonrası arttığı, 28 günlük YVS testi sonrası azaldığı, 70 günlük YVS testi sonrası arttığı görülmektedir.

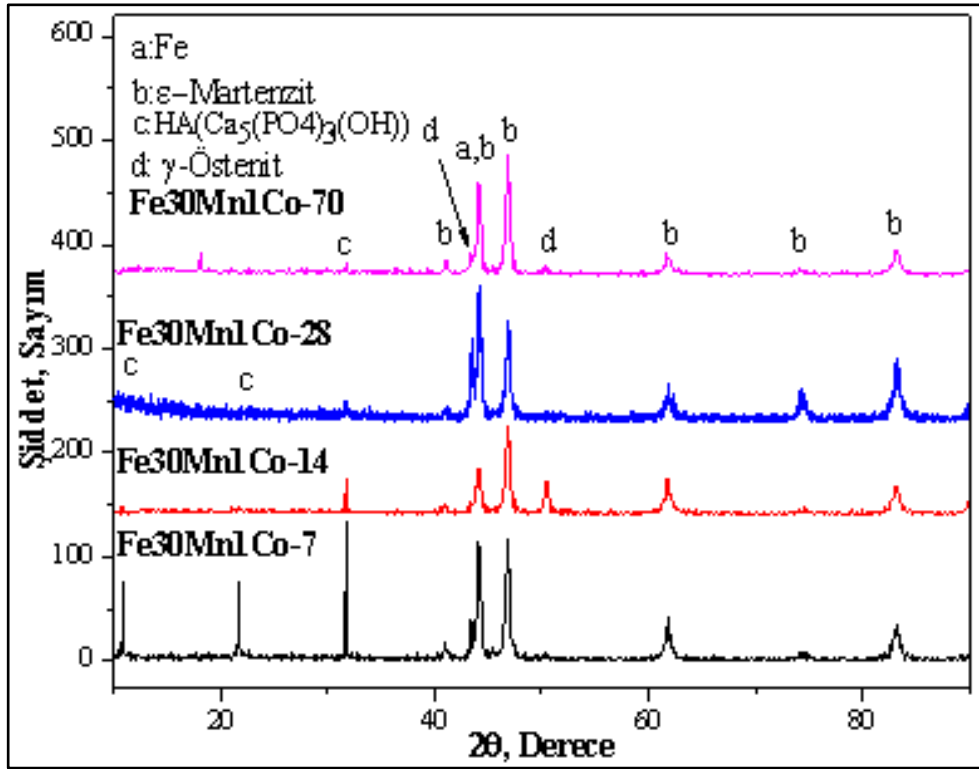


Şekil 4.37: Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe₃₀MnCo alaşımlarının süreye bağlı olarak ağırlık değişimi.

4.2.4.2. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.38-4.40'ta farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan Fe₃₀MnCo alaşımlarının yüzeylerinden elde edilen XRD desenleri verilmiştir. Şekil 4.38 incelendiğinde 11°, 22° ve 31°'lerdeki piklerin HA fazına ait olduğu, 41°, 44°, 47°, 62°, 74° ve 83°'lerdeki piklerin ε-Martenzit fazına ait olduğu, 43° ve 50°'lerdeki piklerin γ-Östenit fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 11° ve 22°'deki HA fazına ait piklerin şiddetinin artan süre ile birlikte 14 ve 28 günlük %1Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarında azaldığı, 70 günlük %1 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 31°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 14, 28 ve 70 günlük %1 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarda azaldığı ve

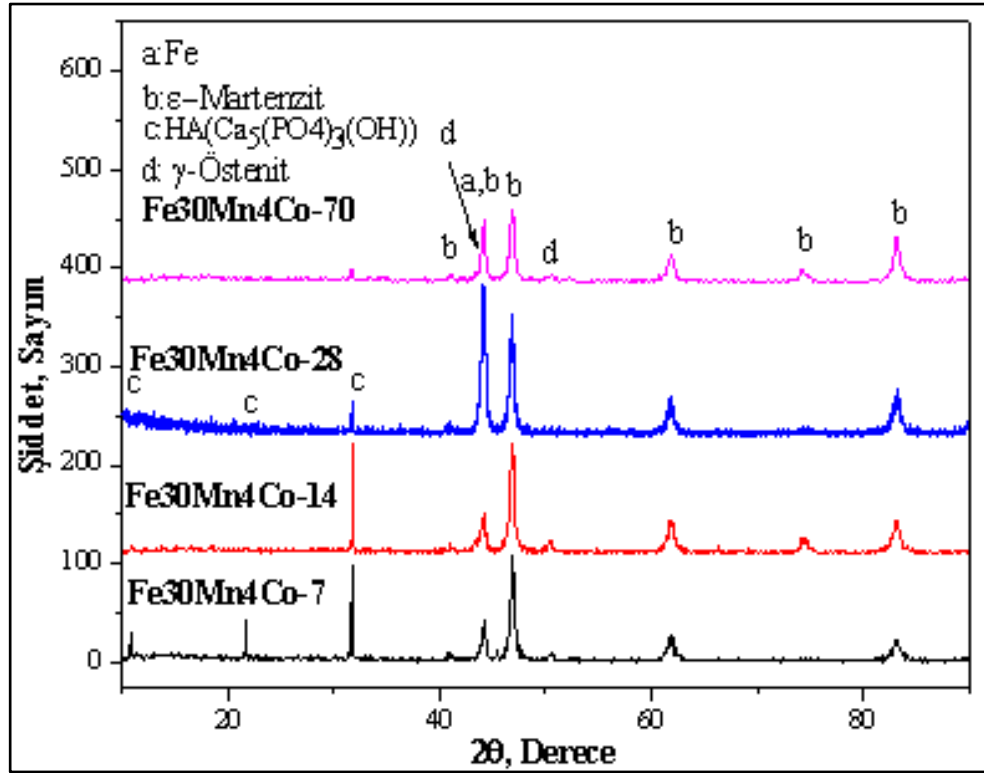
neredeyse kaybolduğu görülmektedir. 41°,44°,47°, 62° ve 83°'lerdeki ϵ -Martenzit fazına ait piklerin şiddetinin artan süre ile birlikte 7, 14, 28 ve 70 günlük %1 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 74°deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 7 ve 14 günlük %1 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği, 28 günlük %1 Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı, 70 günlük %1 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 43°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 14, 28 ve 70 günlük %1Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 50°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 14 günlük %1 Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı, 28 ve 70 günlük %1 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında ise neredeyse kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.38: Farklı sürelerde YVS testi sonrası Fe30Mn1Co alaşımının yüzey XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.39 incelendiğinde 11°, 22° ve 31°'lerdeki piklerin HA fazına ait olduğu, 41°, 44°, 47°, 62°, 74° ve 83°'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu, 43° ve 50°'lerdeki piklerin γ -Östenit fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 11° ve 22°'deki HA fazına ait piklerin şiddetinin artan süre ile birlikte 14 ve 28 günlük %4

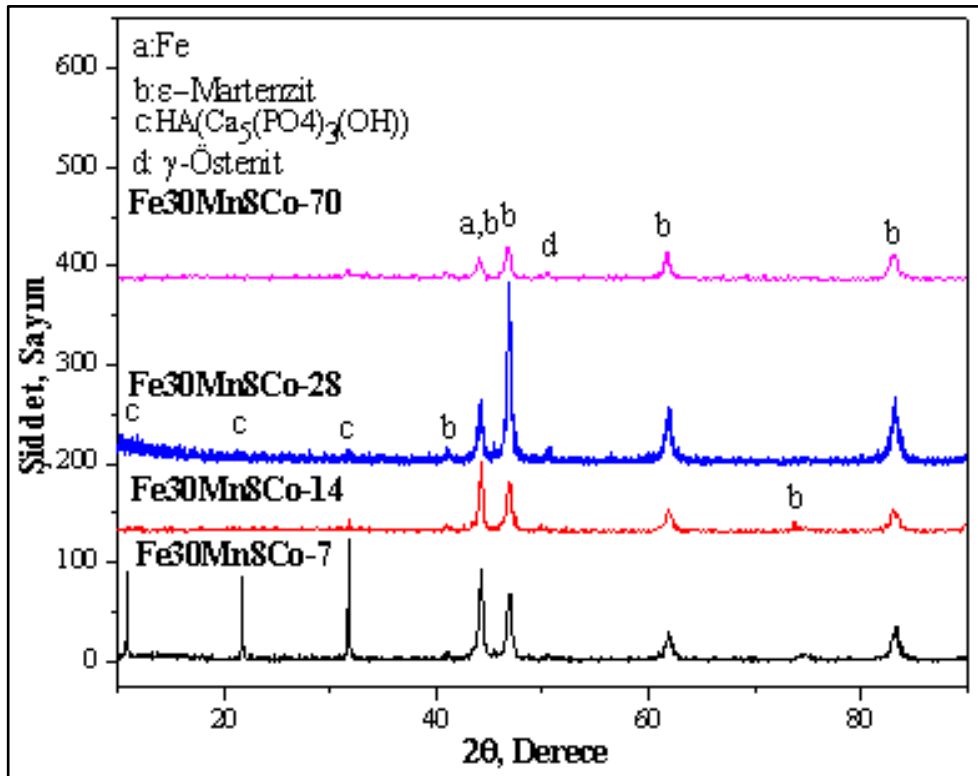
Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında azaldığı, 70 günlük %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 31°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 14 günlük %4Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı, 28 ve 70 günlük %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında ise azaldığı görülmektedir. 41°, 47°, 62°, 74° ve 83°'lerdeki ε-Martenzit fazına ait piklerin şiddetlerinin artan süre ile birlikte 14, 28 ve 70 günlük %4Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği görülmektedir. 43° ve 50°'lerdeki γ-Östenit fazlarına ait piklerin şiddetinin artan süre ile birlikte 7, 14, 28 ve 70 günlük %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.39: Farklı sürelerde YVS testi sonrası Fe30Mn4Co alaşımının yüzey XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.40 incelendiğinde 11°, 22° ve 31°'lerdeki piklerin HA fazına ait olduğu, 41°, 44°, 47°, 62°, 74° ve 83°'lerdeki piklerin ε-Martenzit fazına ait olduğu, 50°'deki piklerin γ-Östenit fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 11°, 22° ve 31°'lerdeki HA fazına ait piklerin şiddetlerinin artan süre ile birlikte 14 ve 28 günlük %8Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında azaldığı, 70 günlük %8Co içeren Fe30MnCo

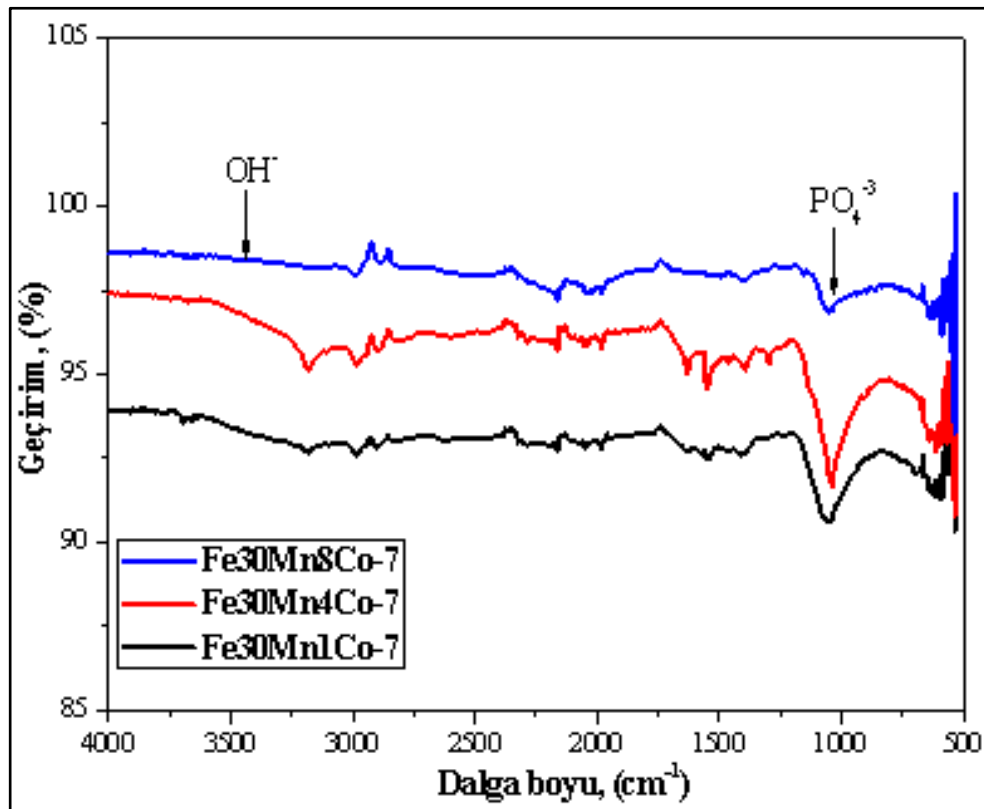
alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 41°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 7, 14 ve 28 günlük %8Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği, 70 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 44°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 7, 14 ve 28 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği, 70 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 47°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 7 ve 14 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarda değişmediği, 28 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı, 70 günlük %8Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 62° ve 83°'lerdeki ϵ -Martenzit fazına ait piklerin şiddetlerinin artan süre ile birlikte 7, 14, 28 ve 70 günlük %8Co içeren Fe30MnCo alaşımlarda değişmediği görülmektedir. 74°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 14 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı, 28 ve 70 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında ise kaybolduğu görülmektedir. 50°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin artan süre ile birlikte 7, 14, 28 ve 70 günlük %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.40: Farklı sürelerde YVS testi sonrası Fe₃₀Mn₈Co alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.

4.2.4.3. FTIR Analiz Sonuçları

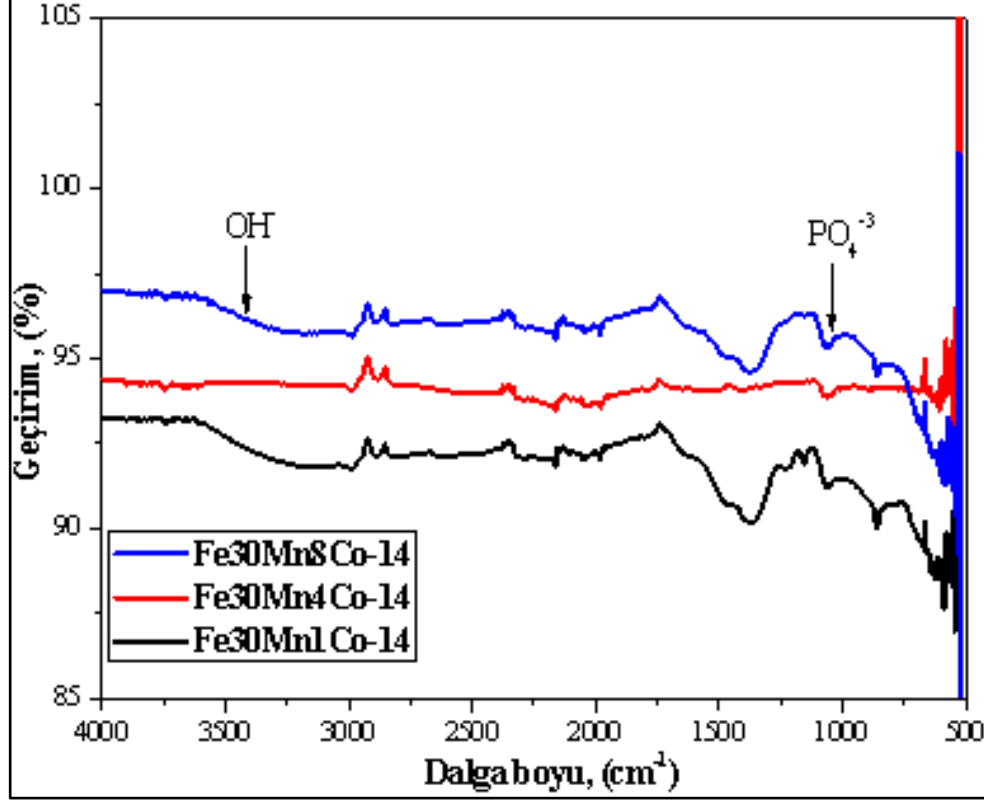
YVS testi sonrası Fe₃₀MnCo alaşımlarının yüzeyinde oluşan ürünleri tespit etmek üzere yapılan FTIR analiz sonuçları Şekil 4.41-4.44'te verilmiştir. Şekil 4.41'de aynı sürede YVS testine tabi tutulan Fe₃₀MnCo alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 7 günlük Fe₃₀MnCo alaşımlarının OH⁻ pikinin şiddeti %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımına kadar artmış %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise azalmıştır. 7 günlük Fe₃₀MnCo alaşımlarının PO₄⁻³ pikinin şiddeti %4 Co içeren 7 günlük Fe₃₀MnCo alaşımına kadar artmış %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise azalmıştır.



Şekil 4.41: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe₃₀MnCo alaşımlarının 7 günlük FTIR analiz sonuçları.

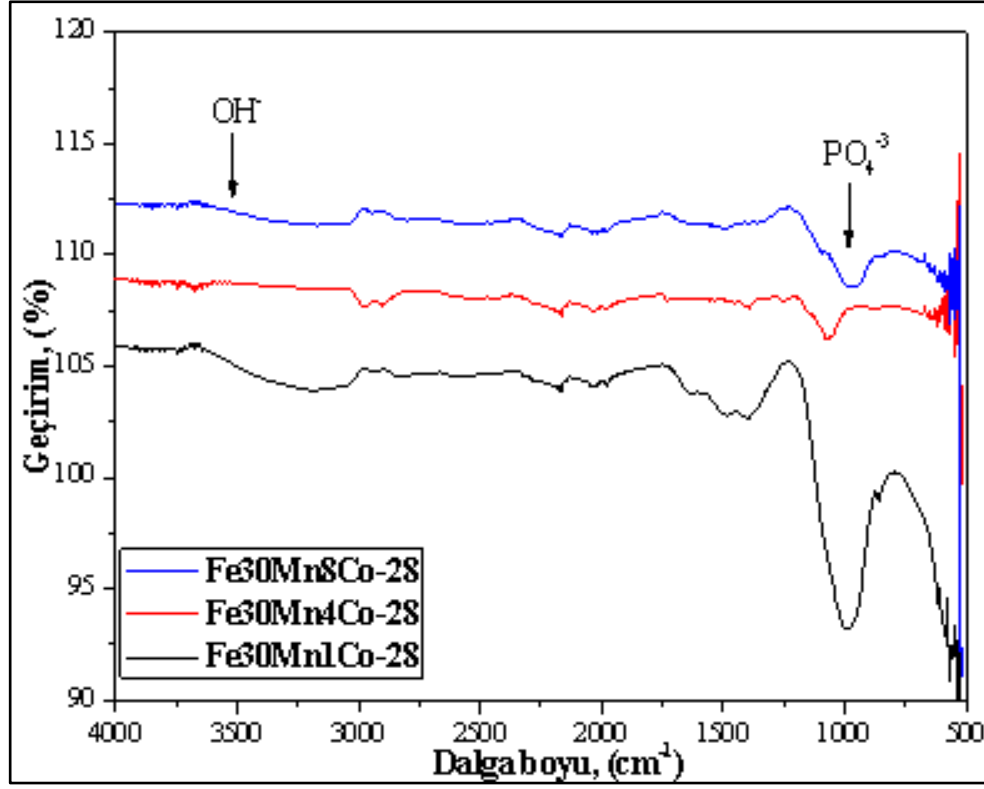
Şekil 4.42'de aynı sürede YVS testine tabi tutulan Fe₃₀MnCo alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 14 günlük Fe₃₀MnCo alaşımlarının OH⁻ pikinin şiddeti %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında azalmış %8 Co içeren Fe₃₀MnCo

alaşımında artmıştır. 14 günlük Fe30MnCo alaşımlarının PO_4^{-3} pikinin şiddeti %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında azalmış %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise artmıştır.



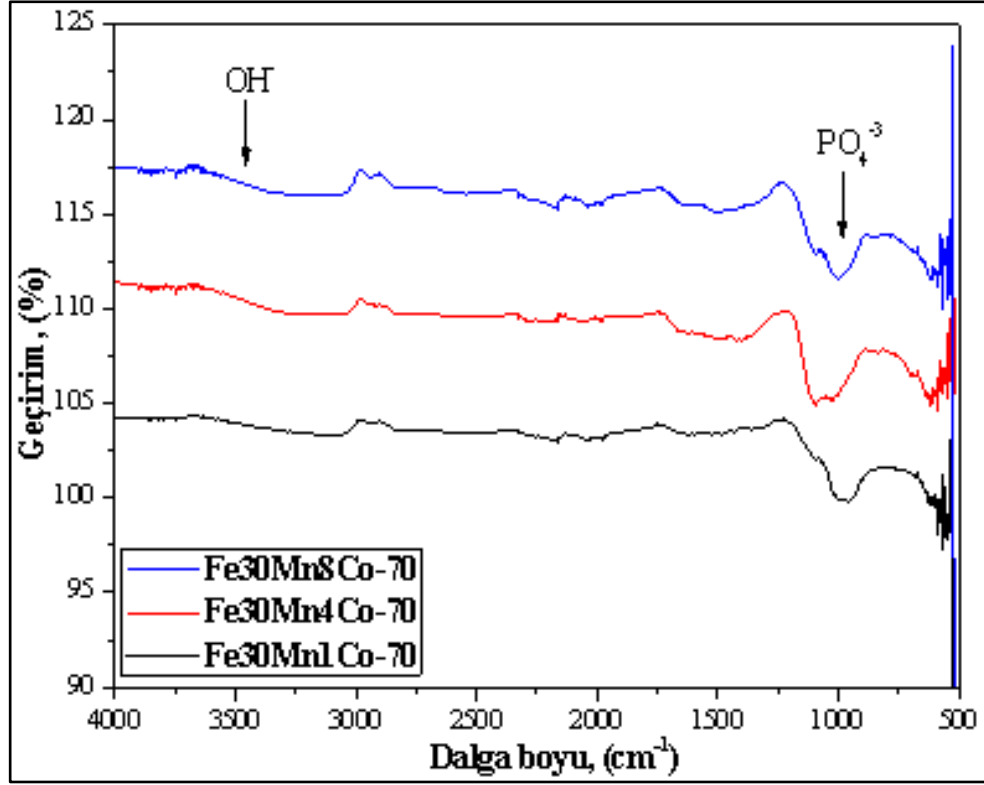
Şekil 4.42: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe30MnCo alaşımlarının 14 günlük FTIR analiz sonuçları.

Şekil 4.43'te aynı sürede YVS testine tabi tutulan Fe30MnCo alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 28 günlük Fe30MnCo alaşımlarının OH^- pikinin şiddeti %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında azalmış %8Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise artmıştır. 28 günlük Fe30MnCo alaşımlarının PO_4^{-3} pikinin şiddeti %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında azalmış %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise değişmemiştir.



Şekil 4.43: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe30MnCo alaşımlarının 28 günlük FTIR analiz sonuçları.

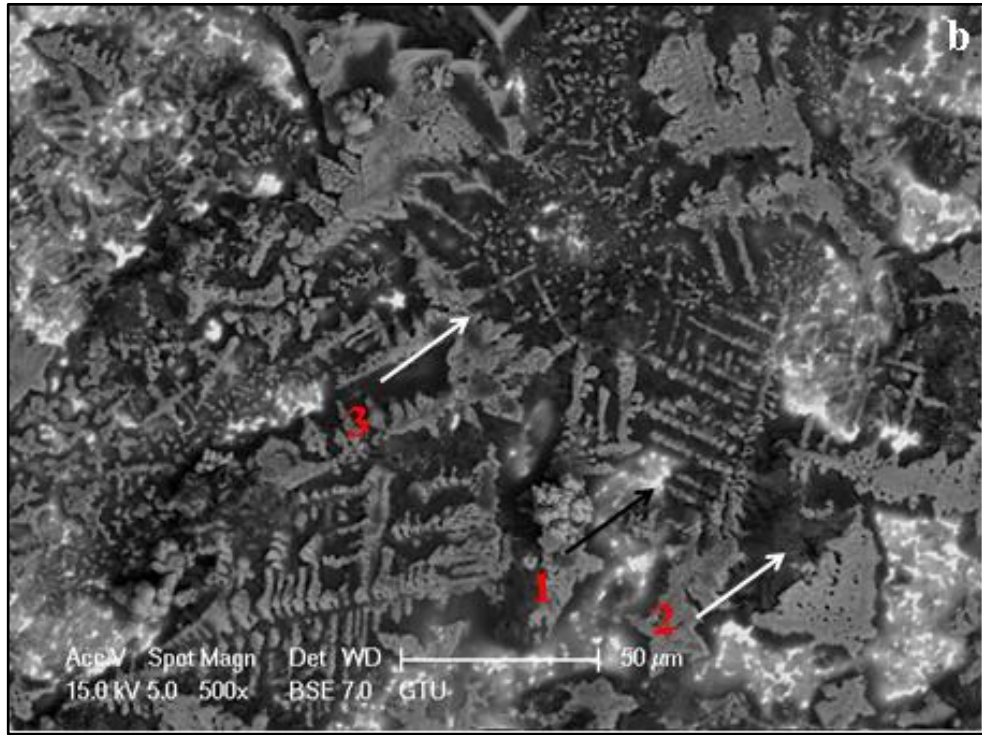
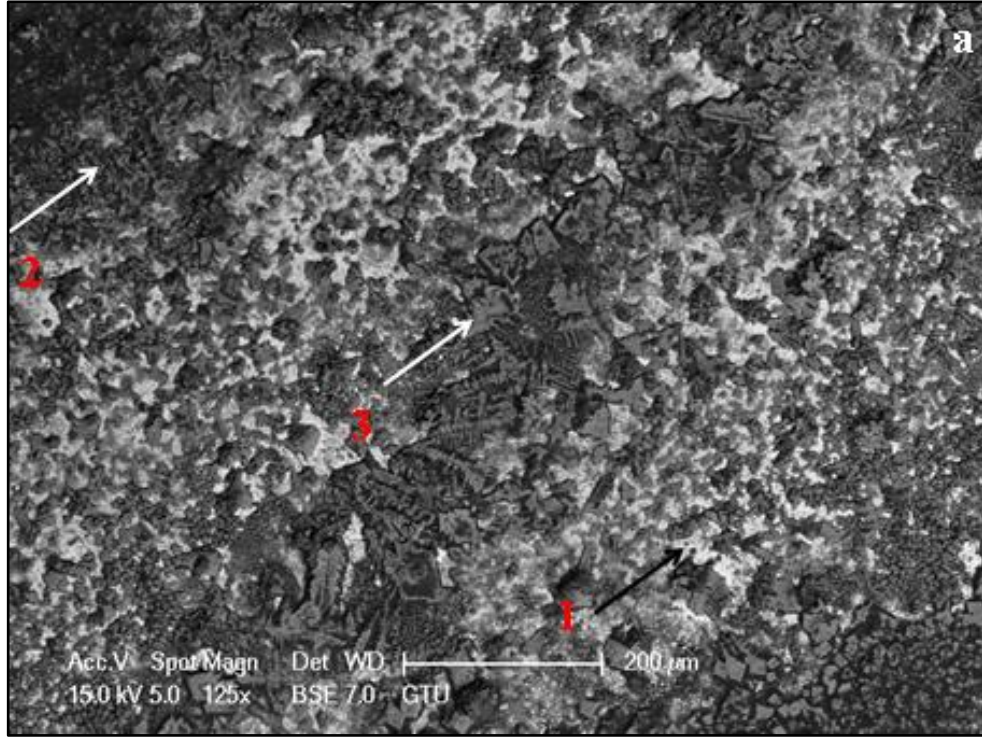
Şekil 4.44 aynı sürede YVS testine tabi tutulan Fe30MnCo alaşımlarının FTIR analizi sonuçları verilmiştir. 70 günlük Fe30MnCo alaşımlarının OH⁻ pikinin şiddeti %1 Co, %4 Co ve %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımlarında değişmemiştir. 70 günlük Fe30MnCo alaşımlarının PO₄⁻³ pikinin şiddeti %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında artmış %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise değişmemiştir.



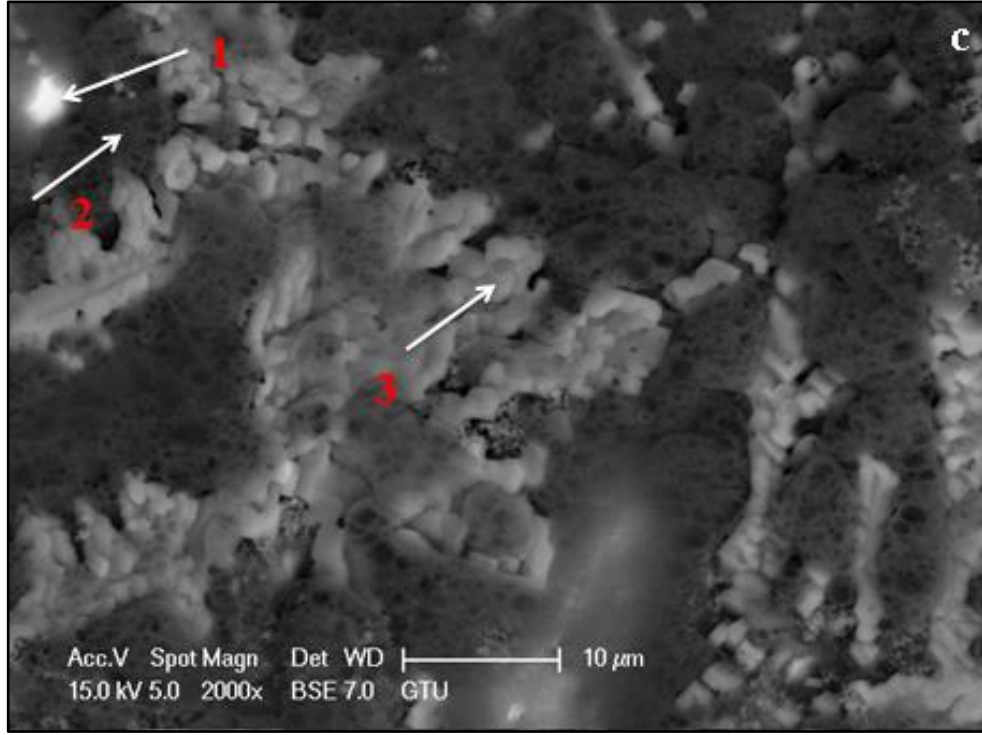
Şekil 4.44: Farklı oranlarda YVS testine tabi tutulan Fe30MnCo alaşımlarının 70 günlük FTIR analiz sonuçları.

4.2.4.4. SEM Analiz Sonuçları

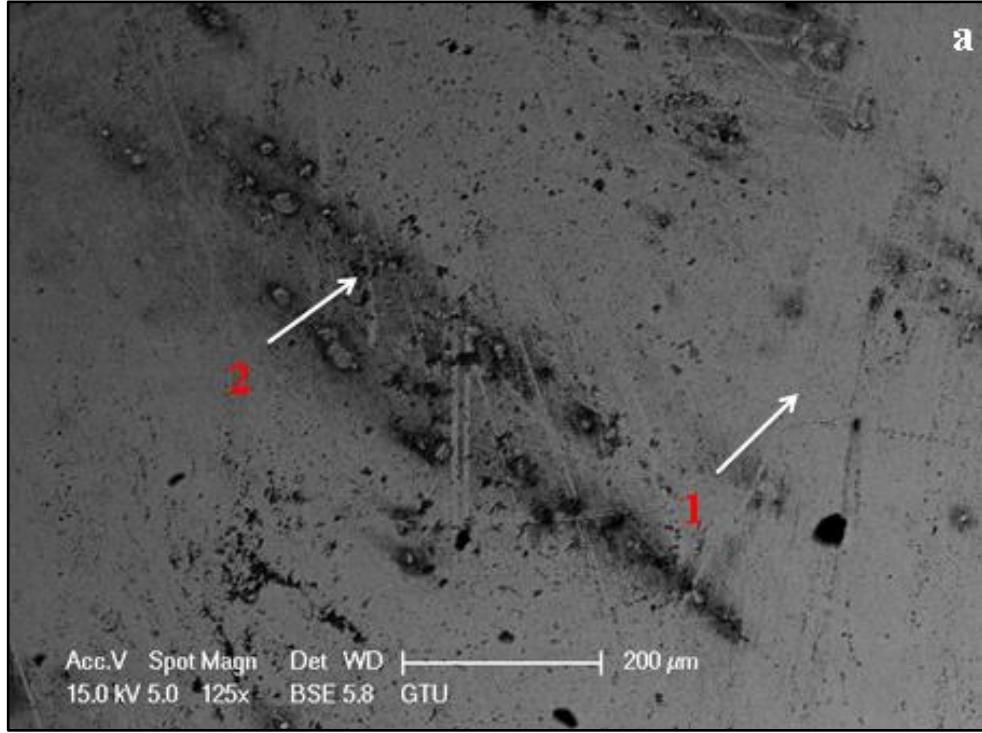
Şekil 4.45-4.48'de 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası Fe30MnCo alaşımlarının yüzeyinden elde edilen SEM resimleri verilmiştir. Bu numunelerde tipik iki farklı bölge tespit edilmiştir. Şekil 4.6'da 1 nolu açık renkli bölge altlığı temsil etmekte 2 nolu koyu renkli bölge ise YVS testi sonrası malzeme yüzeyinde biriken korozyon ürünlerini temsil etmekte 3 nolu hafif koyu bölge ise sodyum ve klorca zengin olan bölgeyi temsil etmektedir [55]. 2nolu bölge farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan tüm numune yüzeyleri için tipik olduğu tespit edilmiştir(Şekil 4.45-48). YVS testi sonrası oluşan bu ürünlerin kimyasal içeriği SEM-EDS analiz sonuçları bölümünde verilecektir. Ayrıca 14, 28 ve 70 gün YVS testine tabi tutulan numunenin yüzeyinde çatlakların olduğu tespit edilmiştir.



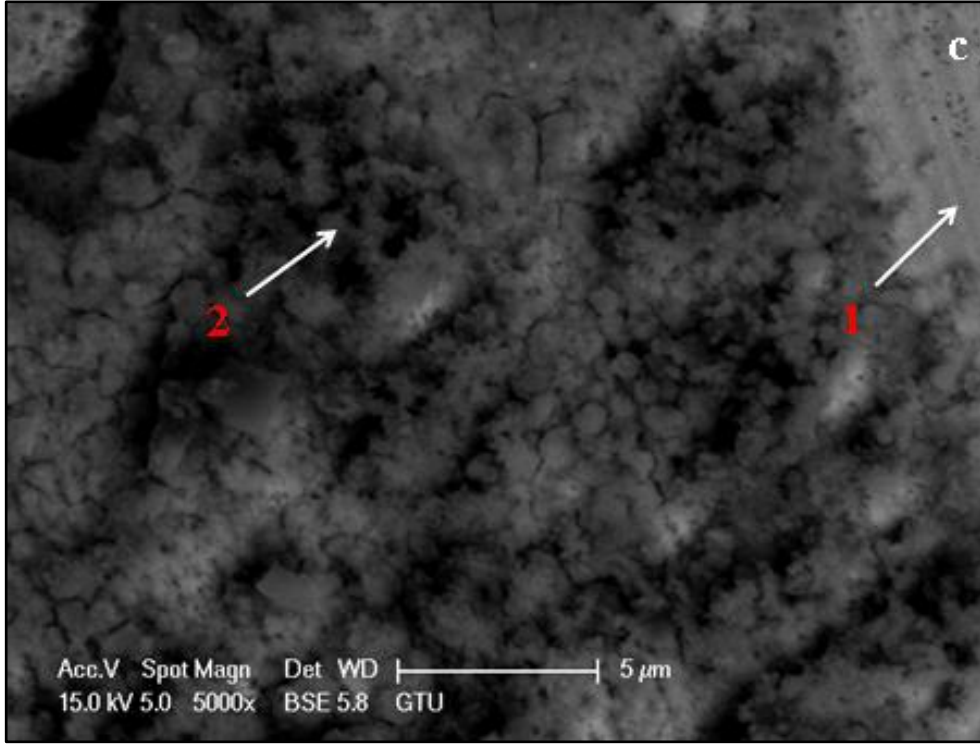
Şekil 4.45: 7 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀Mn₈Co alaşımı yüzeyinden farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)500X ve c)2000X.



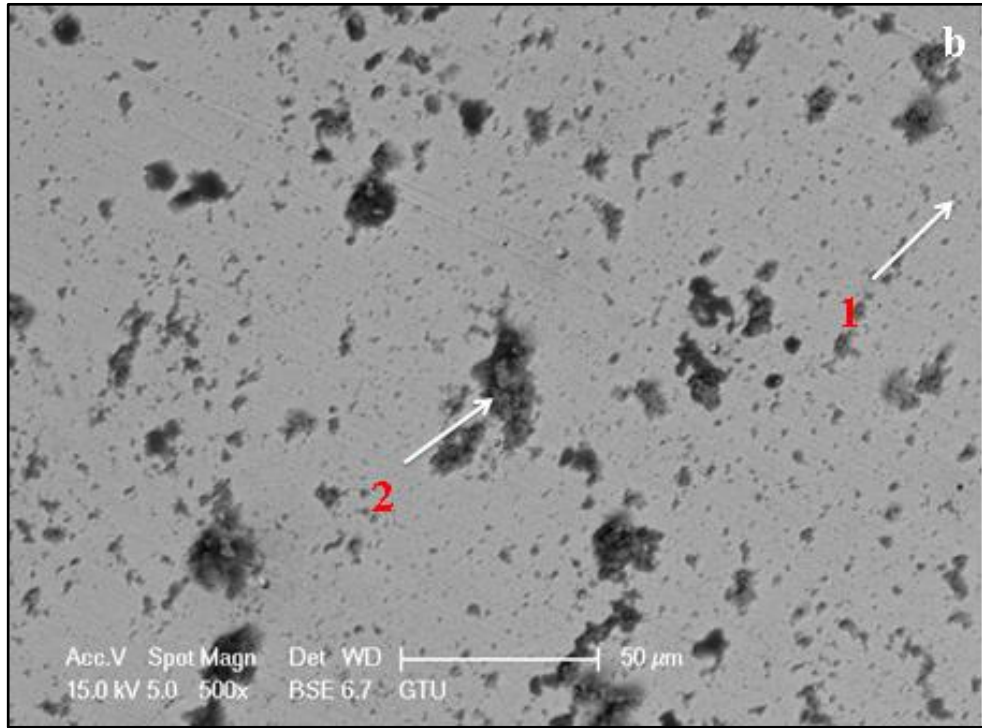
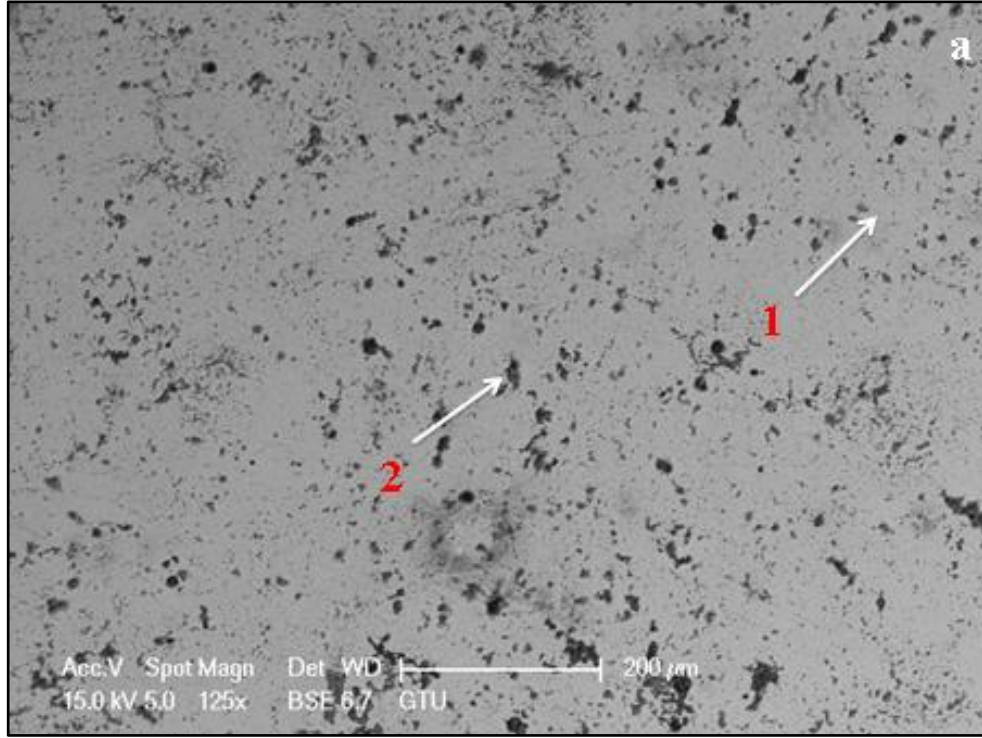
Şekil 4.45: Devam.



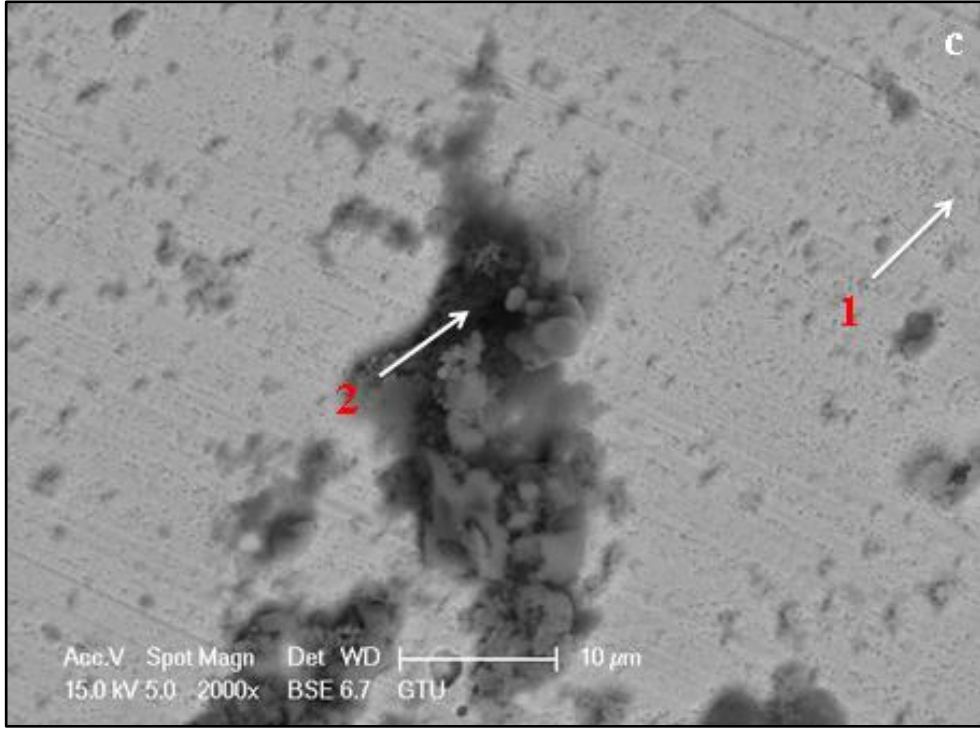
Şekil 4.46: 14 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀Mn₈Co alaşımını yüzeyinden farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)1000X ve c)5000X.



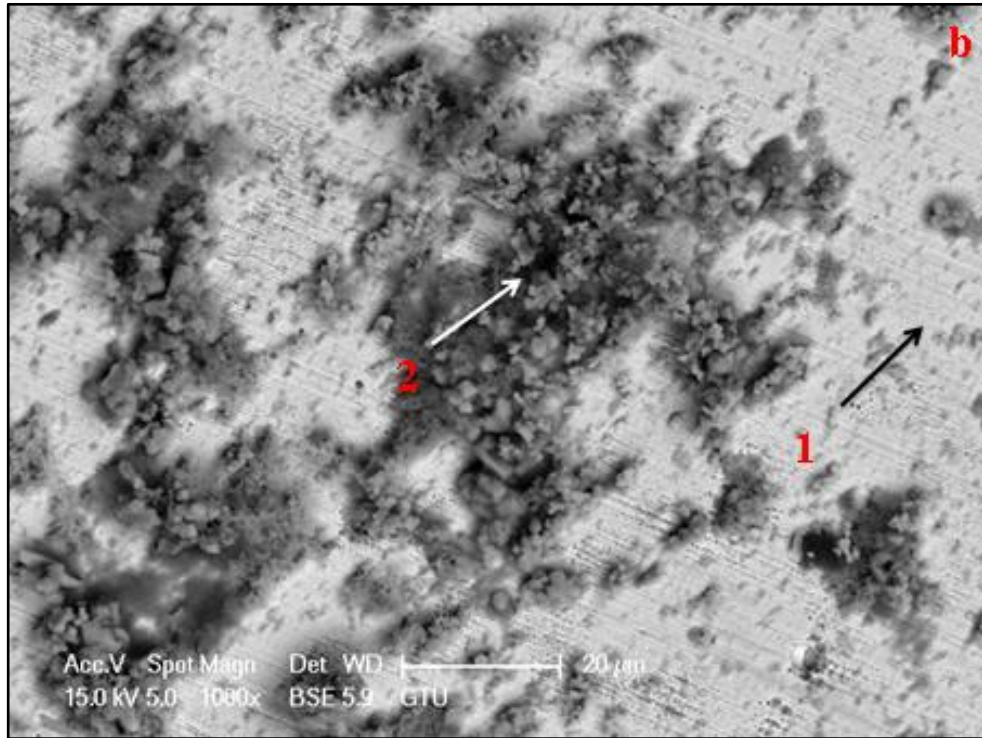
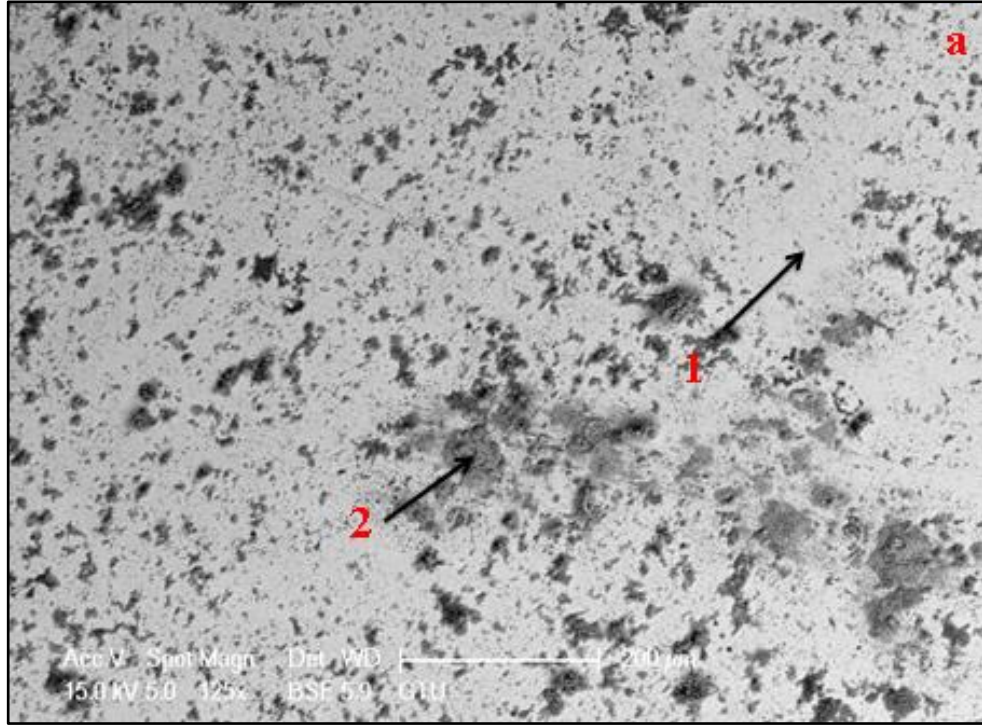
Şekil 4.46: Devam.



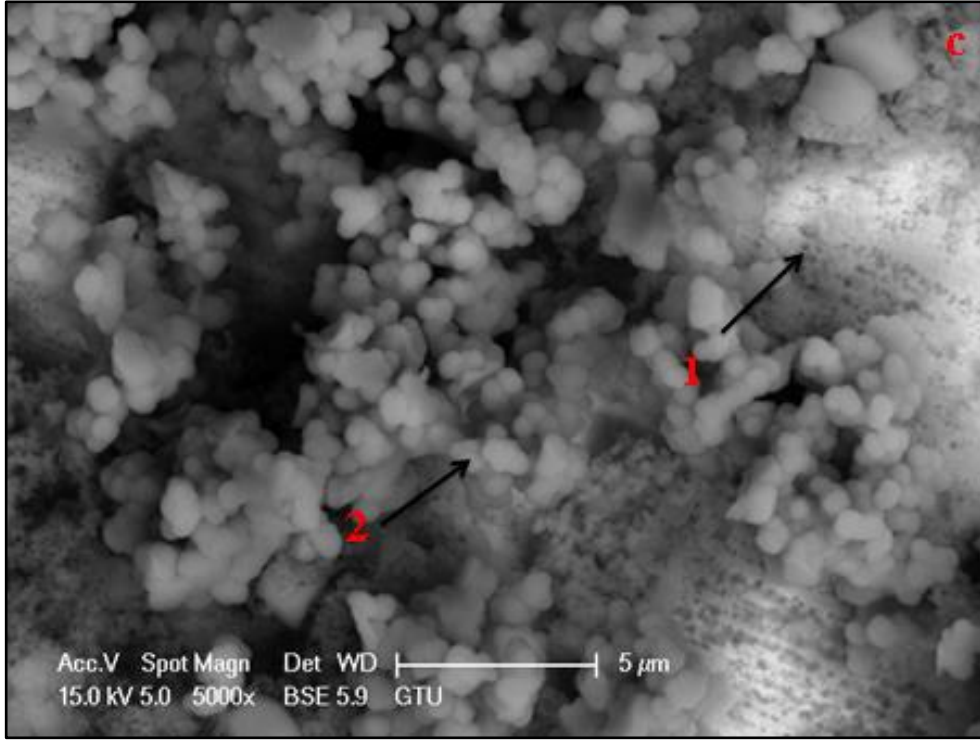
Şekil 4.47: 28 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀Mn₈Co alaşımasının yüzeyinden farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)500X ve c)2000X.



Şekil 4.47: Devam.



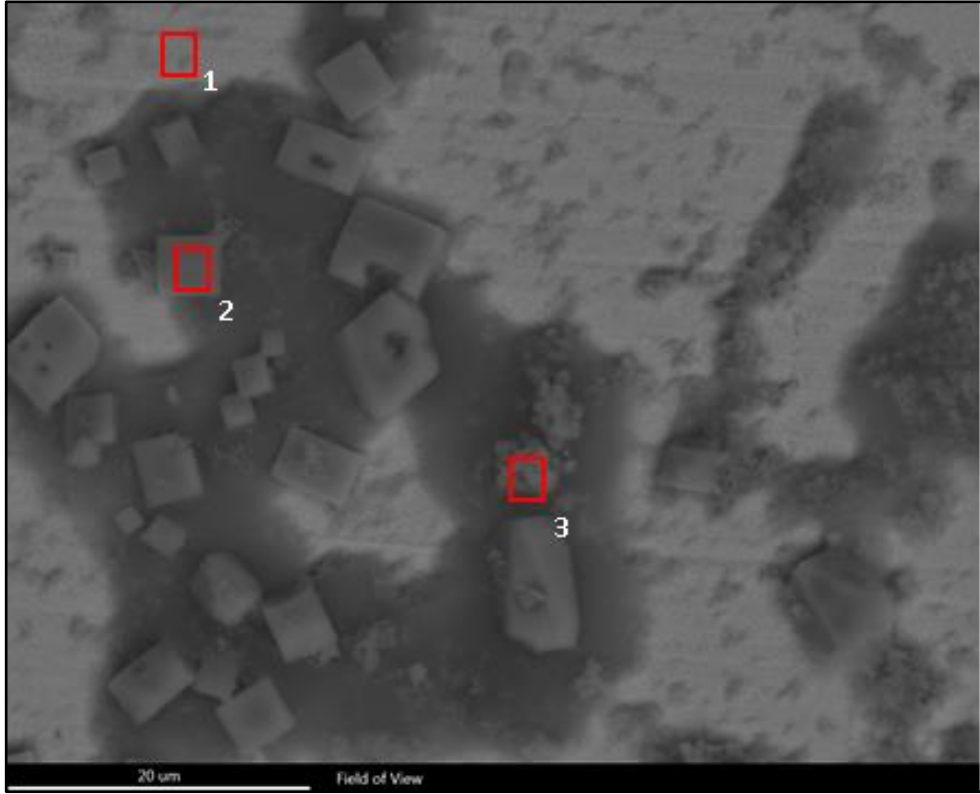
Şekil 4.48: 70 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀Mn₈Co alaşıminın yüzeyinden farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri; a)125X, b)500X ve c)2000X.



Şekil 4.48: Devam.

4.2.4.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları

Tüm Fe₃₀MnCo alaşımlarının 7, 14, 28 ve 70 günlük YVS testi sonrası yüzeylerinden elde edilen SEM-EDS elementel analizi yapılmış fakat Fe₃₀Mn(1, 4, 8)'nin 14 ve 28 günlük analizlerinin sonuçlarının benzer olduğundan dolayı SEM-EDS analiz sonuçları verilmemiştir. Verilmemiştir. 7 ve 70 günlük YVS testi sonrası yapılan elementel analiz sonuçları Şekil 4.49 ve Şekil 4.50 de verilmiştir. Bu analiz sonuçları ise Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 de verilmiştir.

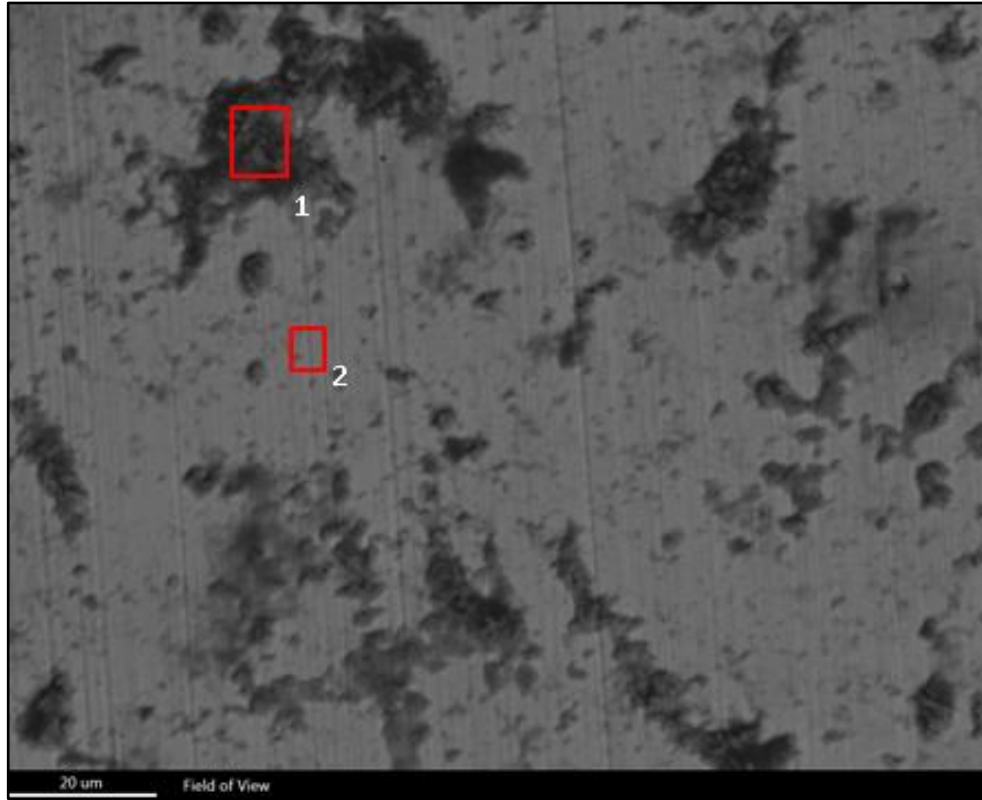


Şekil 4.49: Fe₃₀Mn₁Co alaşımasının 7 günlük YVS testi sonrası yüzey SEM görüntüsü ve SEM-EDS analizi yapılan bölgeler.

7 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀Mn₁Co alaşım yüzey SEM mikrografında gösterilen 1 nolu bölge P, Ca ve tuz bakımından fakir olan, 2 nolu bölge P ve Ca bakımından fakir tuz bakımından zengin olan ve 3 nolu bölge ise tuz bakımından fakir P ve Ca bakımından zengin bölgeyi temsil etmektedir. Tablo 4.7’de bu yüzeyden alınan elementel analiz sonuçları verilmiştir. XRD ve FTIR sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde P ve Ca oranları HA oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 4.7: 7 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn1Co alaşımının yüzeyinin belirli bölgelerinden alınan(Şekil 4.49) elde edilen Sem-EDS elementel analiz sonuçları.

Element(at.%)/ Bölge No	1	2	3
O	13,36	0,92	59,22
Na	0,47	52,76	8,59
P	0,98	0,75	10,70
Cl	0	36,62	4,91
Ca	0,75	0,74	6,93
Mn	29,92	3,36	1,51
Fe	53,64	4,67	8,00
Co	0,88	0,18	0,13



Şekil 4.50: 70 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn1Co'ının yüzey SEM-EDS görüntüsü.

70 günlük YVS testi sonrası Fe30Mn1Co alaşım yüzey SEM mikrografında gösterilen 1 nolu bölge P ve Ca açısından zengin olan, 2 nolu bölge ise P ve Ca açısından fakir olan bölgeyi temsil etmektedir. Tablo 4.8'de bu bölgelerden alınan

elementel analiz sonuçları verilmiştir. XRD ve FTIR sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde P ve Ca oranları HA oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

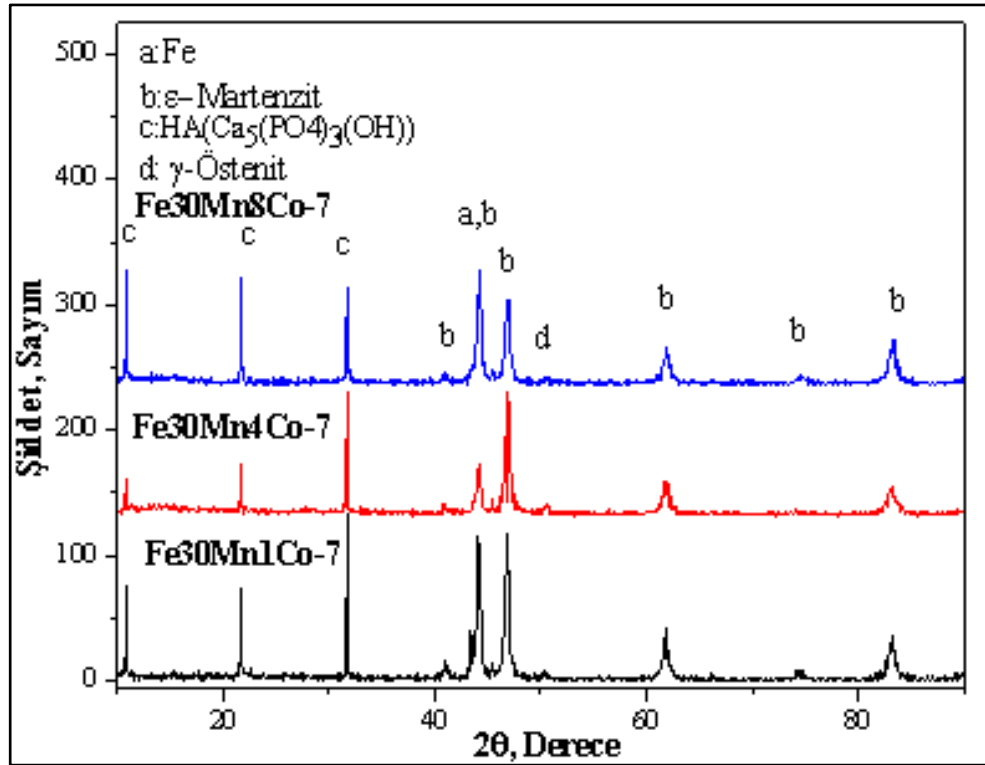
Tablo 4.8: 70 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀Mn₁Co alaşımasının yüzeyinin belirli bölgelerinden alınan(Şekil 4.50) elde edilen Sem-EDS elementel analiz sonuçları.

Element(at.%)/ Bölge No	1	2
O	49,92	16,48
P	6,84	1,50
Ca	4,07	0,96
Mn	14,59	23,44
Fe	31,04	56,82
Co	0,54	0,80

4.2.5. Kobaltın Fe₃₀MnCo Üçlü Alaşımlarının Biyoçözünürlük Özelliklerine Etkisi

Şekil 4.51 incelendiğinde 41°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ε-Martenzit fazına ait olduğu 44°'deki pikin ise Fe ve ε-Martenzit fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 50°'deki pikin γ-Östenit'e ait olduğu gözlemlenmiştir. 11°, 22° ve 31°'lerdeki pikin ise HA fazına ait olduğu gözlemlenmiştir. 11°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında azaldığı %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise tekrar arttığı gözlemlenmiştir. 22°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte önemli derecede değişmediği gözlemlenmiştir. 31°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte değişmediği gözlemlenmiştir. 50°'deki γ-Östenit fazına ait pikin şiddetinin %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında değişmediği %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise kaybolduğu gözlemlenmiştir. 41°'deki ε-Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile önemli derecede bir değişiklik gözlemlenmemiştir. 44°'deki Fe ve ε-Martenzit fazlarına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında azaldığı %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise arttığı gözlemlenmemiştir. 47°'deki ε-Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile birlikte önemli derece bir değişiklik

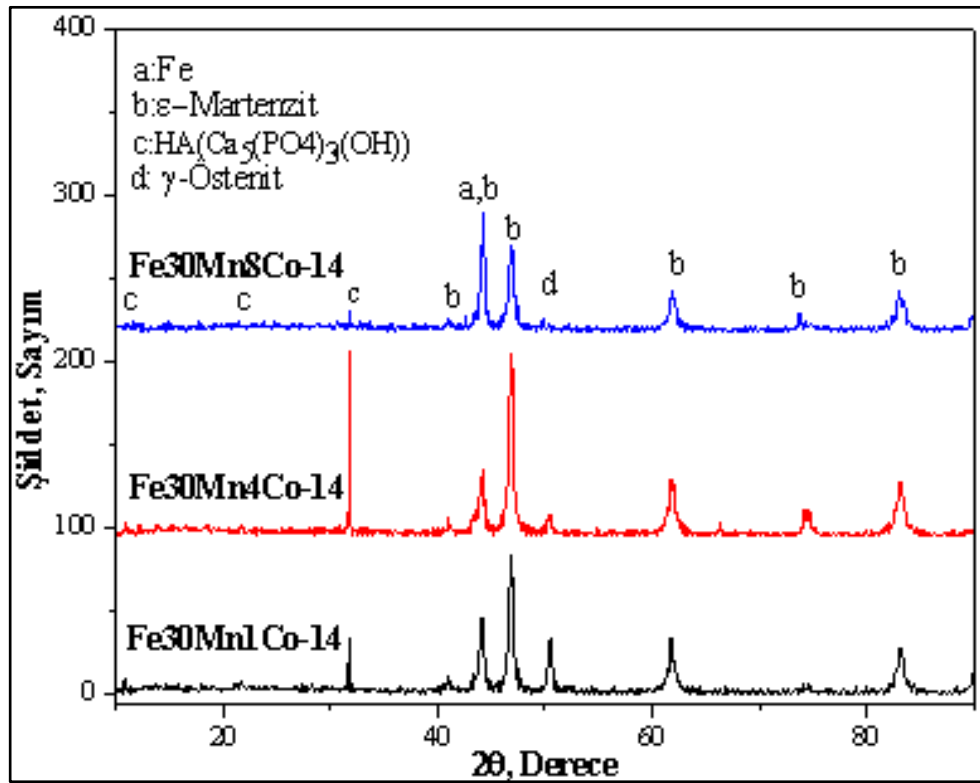
görülmemektedir. 62°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile birlikte değişiklik görülmemektedir. 75°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan kobalt miktarı ile birlikte önemli derecede bir değişiklik görülmemektedir. 83°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan kobalt miktarı ile beraber bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 4.51: 7 günlük YVS testi sonrası Fe30MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.52 incelendiğinde 41°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu 44°'deki pikin ise Fe ve ϵ -Martenzit fazına ait olduğu görülmektedir. 50°'deki pikin γ -Östenit'e ait olduğu görülmektedir. 11°, 22° ve 31°'lerdeki pikin ise HA fazına ait olduğu görülmektedir. 11°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte değişmediği görülmektedir. 22°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte değişmediği görülmektedir. 31°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 50°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı %8Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise kaybolduğu

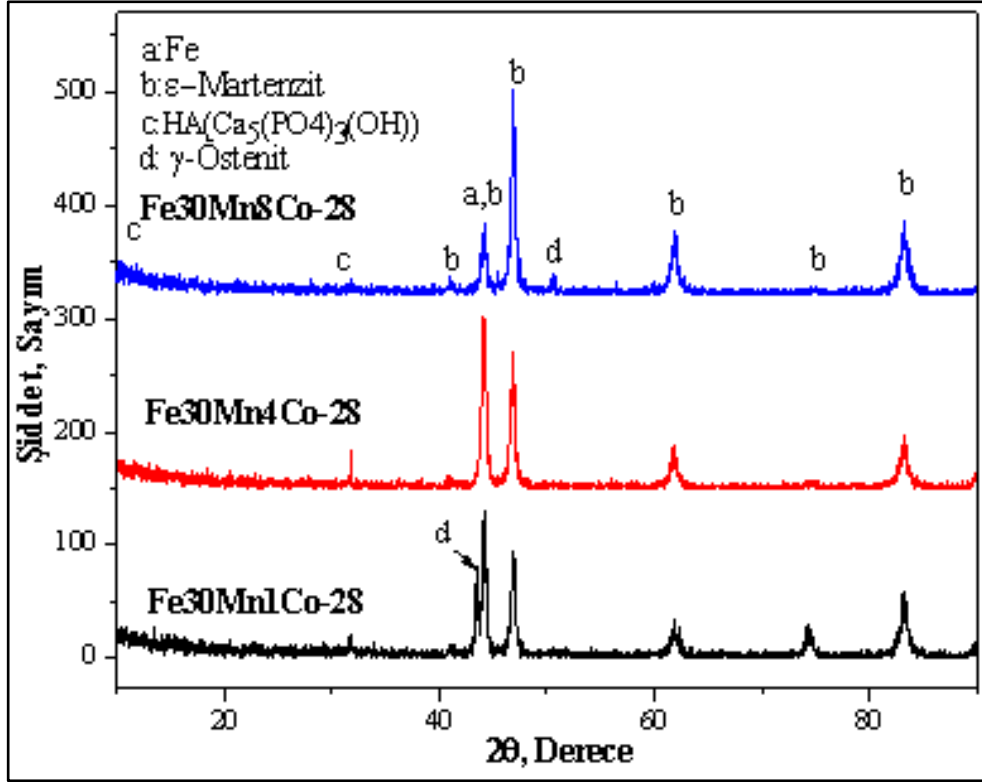
görülmektedir. 41°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile önemli derecede değişiklik görülmektedir. 44°'deki Fe ve ϵ -Martenzit fazlarına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında azaldığı %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise arttığı görülmektedir. 47°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında arttığı %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 62°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile değişiklik görülmemektedir. 75°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında kısmen arttığı %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise kısmen azaldığı görülmektedir. 83°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile beraber bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 4.52: 14 günlük YVS testi sonrası Fe₃₀MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.53 incelendiğinde 41°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ϵ -Martenzit fazına ait olduğu 44°'teki pikin ise Fe ve ϵ -Martenzit fazına ait olduğu görülmektedir. 43° ve 50°'deki pikin γ -Östenit'e ait olduğu görülmektedir. 11° ve

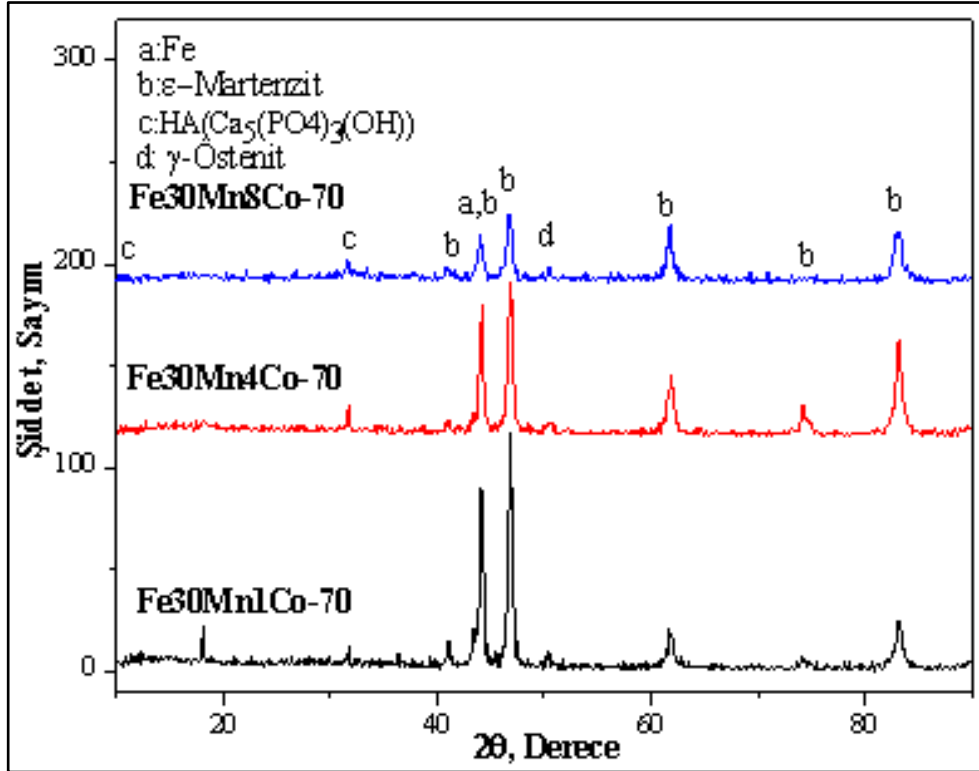
31°'lerdeki pikin ise HA fazına ait olduğu görülmektedir. 11°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte değişmediği görülmektedir. 31°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında arttığı %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise değişmediği görülmektedir. 43°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında azaldığı %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise kaybolduğu görülmektedir. 50°'deki γ -Östenit fazına ait pikin şiddetinin %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında değişmediği %8Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise arttığı görülmektedir. 41°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile önemli derecede bir değişiklik görülmemektedir. 44°'deki Fe ve ϵ -Martenzit fazlarına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında arttığı %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 47°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte arttığı görülmektedir. 62°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte değişmediği görülmektedir. 75°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında arttığı %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımında ise azaldığı görülmektedir. 83°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinde artan Co miktarı ile beraber önemli derecede bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 4.53: 28 günlük YVS testi sonrası Fe30MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.54 incelendiğinde 41°, 47°, 62°, 75° ve 83°'lerdeki piklerin ε-Martenzit fazına ait olduğu 44°'deki pikin ise Fe ve ε-Martenzit fazına ait olduğu görülmektedir. 50°'deki pikin γ-Östenit'e ait olduğu görülmektedir. 11° ve 31°'lerdeki pikin ise HA fazına ait olduğu görülmektedir. 11°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında kaybolduğu %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise çok az miktarda arttığı görülmektedir. 31°'deki HA fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte değişmediği görülmektedir. 50°'deki γ-Östenit fazına ait pikin şiddetinin %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında azaldığı %8Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise arttığı görülmektedir. 41°'deki ε-Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında azaldığı %8Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise değişmediği görülmektedir. 44°'deki Fe ve ε-Martenzit fazlarına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte azaldığı görülmektedir. 47°'deki ε-Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte azaldığı görülmektedir. 62°'deki ε-Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4 Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı %8 Co içeren Fe30MnCo

alaşımında ise değişmediği görülmektedir. 75°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile birlikte %4Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise neredeyse kaybolduğu görülmektedir. 83°'deki ϵ -Martenzit fazına ait pikin şiddetinin artan Co miktarı ile beraber %4Co içeren Fe30MnCo alaşımında arttığı %8 Co içeren Fe30MnCo alaşımında ise azaldığı görülmemektedir.



Şekil 4.54: 70 günlük YVS testi sonrası Fe30MnCo alaşımlarının yüzey XRD analizi sonuçları.

5. TARTIŞMA

5.1. Manganın FeMn Alaşımlarına Etkisinin Belirlenmesi

5.1.1. Kimyasal Özelliklere Etkisi

FeMn alaşımlarının YVS testi öncesi XRD sonuçları (Şekil 4.1) incelendiğinde demire at. % 5 ve 10 Mn eklenmesiyle XRD piklerinde bir değişiklik olmazken, J.Martinez ve diğerlerinin de tespit ettiği gibi at. % 20 ve % 30 Mn ilavesi ile ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir[60]. Bunun sebebinin, östenit stabilizatör element olan manganın oranının artması ile birlikte östenitin faz diyagramındaki alanının genişlemesi ve martenzit başlangıç sıcaklığını düşürmesidir. Bu sebeple oda sıcaklığında γ -Östenit fazı gözlenmiştir[44, 64].

7 günlük YVS testi sonrası yapılan XRD analizinde saf demirin haricindeki diğer FeMn alaşımlarının hepsinde HA fazı tespit edilmiş ve FTIR analizi ile HA fazının varlığı teyit edilmiştir. Artan Mn miktarı HA fazının XRD pik şiddetlerinde dikkate değer bir değişiklik olmamıştır.

14 günlük YVS testi sonrası yapılan XRD analizinde tüm FeMn ve saf Fe numune yüzeylerinde HA fazının varlığı tespit edilmiş ve FTIR analizi ile HA fazının varlığı teyit edilmiştir. 7 günlük YVS testine tabi tutulan numunelere benzer şekilde artan Mn miktarı HA fazının XRD pik şiddetinde dikkate değer bir değişiklik yapmamıştır. Ancak, artan Mn miktarı ile beraber demirin XRD pik şiddetinin 7 günlük YVS numunelere göre azaldığı ϵ -Martenzit fazının pik şiddetinin ise arttığı tespit edilmiştir.

28 günlük YVS testi sonrası yapılan XRD analizinde tüm numunelerde HA fazı tespit edilmiş ve FTIR analizi ile HA fazının varlığı teyit edilmiştir. Artan Mn miktarı HA fazının XRD pik şiddetinde önemli derecede bir değişikliğe uğramamıştır. Artan Mn oranı ile birlikte demir fazının XRD pik şiddetinin 14 günlük YVS testine tabi tutulan numunelerin XRD pik şiddetine göre azaldığı, ϵ -Martenzit fazına ait XRD pik şiddetinin ise arttığı tespit edilmiştir.

70 günlük YVS testine tabi tutulan tüm numunelerin yüzeyinde HA fazının oluştuğu hem XRD analizi hem de FTIR analizi ile tespit edilmiştir. HA fazının

XRD pik şiddeti artan Mn miktarı ile ciddi bir değişime uğramamıştır. Ancak artan mangan oranı ile demir ve ϵ -Martenzit fazlarına ait pik şiddetlerinin 28 günlük numunelere kıyasla azaldığı tespit edilmiştir.

YVS aşırı doymuş bir ortam olması itibariyle mevcut altlık malzeme yüzeyinde kimyasal ve elektrokimyasal değişikliklere sebep olabilecek derecede korozif bir ortam oluşturmaktadır. Aynı zamanda YVS içerisinde HA yapısında bulunan Ca^{+2} ve PO_4^{-3} gibi iyonları barındırmaktadır. YVS testi sırasında mevcut çözelti içerisinde bulunan iyonlar altlık malzeme üzerinde reaksiyona girmek sureti ile HA yapısının sentezlenmesine katkı sağlamaktadırlar.

5.1.2. Mikroyapı Özelliklerine Etkisi

YVS testi sonrası tüm altlık numunelerin yüzeyinde düzensiz şekilde parçacıkların bazen müstakil biriktiği bazen de kümelenmiş olarak biriktiği SEM ile tespit edilmiştir. YVS testi sonrası altlık yüzeyinden elde edilen XRD ve FTIR analiz sonuçlarına göre yüzeyde oluşan bu parçacıkların HA fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu HA yapısı YVS içerisinde bulunan farklı oranlardaki iyonların altlık yüzeyi ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Mevcut YVS aşırı doymuş bir derişime sahip olması HA yapısını oluşturan Ca^{+2} , PO_4^{-3} , OH^- iyonlarının aktivitesini arttırmakta ve reaksiyon hızlarını etkilemektedir. HA parçacıklarının birikmesinden daha önce altlık yüzeyinde az miktarda da olsa demirin korozyonunun başladığı düşünülmektedir.. Takip eden süreçte sıvı içerisindeki OH^- iyonlarının katkısı ile altlık yüzeyinde $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ tabakası meydana gelmektedir. Oluşan demir hidroksil katmanının homojen olmaması nedeniyle Cl^- iyonları bu bölgelere nüfuz etmektedir. SEM ile tespiti edilen altlık yüzeyindeki oyuklanmaların Cl^- iyonun atakları sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.. Oluşan bu oyuklarda YVS içerisinde bulunana Ca^{+2} ve PO_4^{-3} iyonlarının birikmesi sonucunda HA fazının çekirdeklendiği ve HA fazının bu bölgelerden büyümeye başladığı literatürde raporlanmıştır[46]. Ayrıca YVS testi sonrası yüzeyde oluşan çatlakların yüzeyden suyun uzaklaşması ile hacimsel küçülmeden kaynaklandığı belirtilmiştir[44, 57].

7 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında atomik olarak %5, 10 ve 20'e kadar artan Mn miktarı ile beraber

yüzeyde oluşan HA miktarında önemli miktarda bir değişiklik olmayıp Mn miktarı %30 olan numunede ise arttığı tespit edilmiştir.

14 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında bütün numunelerin yüzeylerinin HA ile kaplandığı tespit edilmiştir. Artan Mn miktarı ile beraber yüzeyde oluşan HA miktarının arttığı tespit edilmiştir.

28 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında bütün numunelerin yüzeylerinin HA ile kaplandığı tespit edilmiştir. Artan mangan oranı ile beraber yüzeyde oluşan HA miktarının %5 Mn içeriğe sahip numunede arttığı, %10 Mn içeren numunede azaldığı, %20 ve 30 Mn içeren numunelerde ise arttığı tespit edilmiştir.

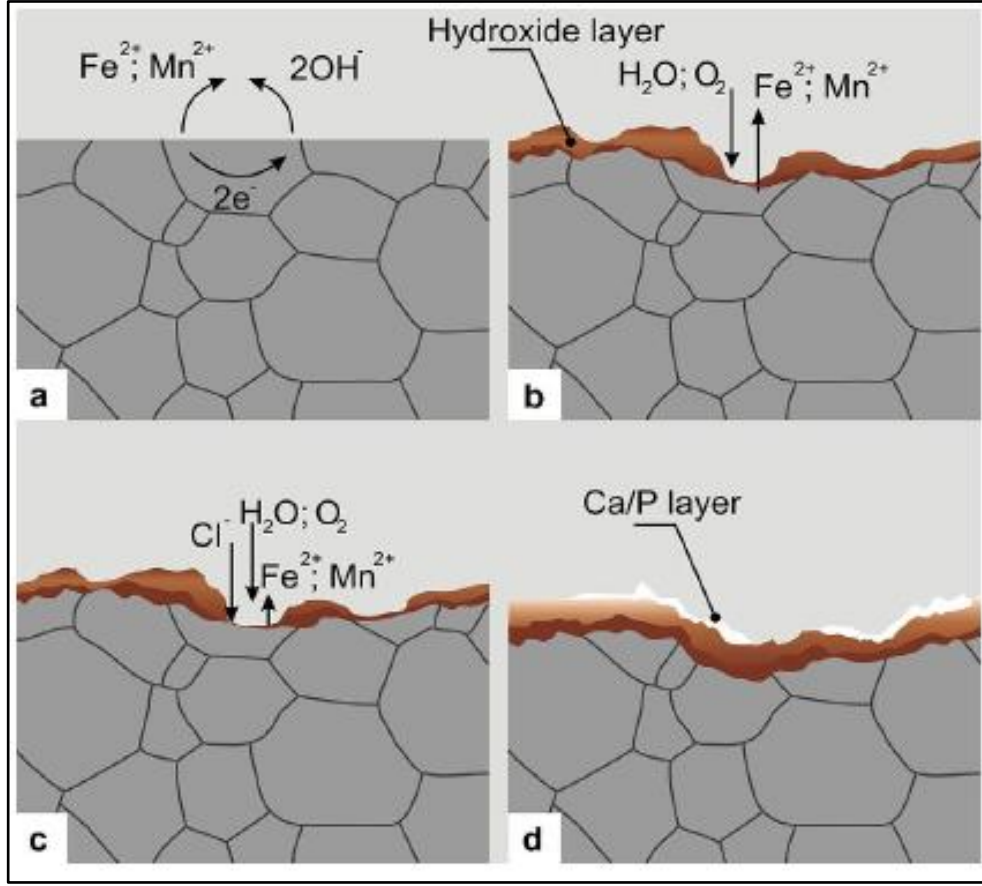
70 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında bütün numunelerin yüzeylerinin HA ile kaplandığı tespit edilmiştir. Artan mangan oranı ile beraber yüzeyde oluşan HA miktarının tüm numunelerde arttığı tespit edilmiştir.

Farklı sürelerde YVS testine tabi tutulan numuneler genel olarak değerlendirildiğinde YVS test süresinin uzaması ile artan Mn miktarıyla HA miktarının arttığı görülmektedir. Ancak bazı numunelerdeki Mn miktarı ile HA miktarının sistematik değişmemesi, bu HA fazının çok gevşek şekilde yüzeye bağlandığı ve metalografik hazırlama sırasındaki düzensiz dökülmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hermawan ve arkadaşları, metalürjik ve toksikolojik düşüncelere dayanarak Mn'yi uygun bir alaşım elementi olarak düşünmüşlerdir. Zira Mn Fe'nin standart elektron potansiyelini düşürür. Çünkü Fe ve Mn katı eriyik çözeltisi oluştururlar ve artan Mn miktarı ile birlikte Fe'nin standart elektrot potansiyelinin azalması beklenir[21].

YVS testi sırasında metal iyonları oksitlenir. Bu mekanizma farklı faz ara yüzeylerinde ve tane sınırlarında potansiyel farkın olduğu yerlerde rastgele gerçekleşmektedir. Bu mekanizma Şekil 5.1a'da görülmektedir. Solüsyondaki serbest metal iyonları serbest haldeki hidroksil iyonları(OH^-) ile reaksiyona girer. Yüzeyde oluşan metal-hidroksil katmanı kırmızı-kahverengi tonda görülmektedir(Şekil 5.1b). Oluşan hidroksil katmanının homojen olmaması sebebiyle solüsyondaki Cl^- iyonları kolaylıkla metalik bölgelere nüfuz ederek metalik iyonlarla reaksiyona girmektedir. Bu otokatalitik reaksiyon çukurcuklara neden olur(Şekil 5.1c). Bu çözünmeler devam ettikçe yeni topaklaşmış katman oluşur. Bu topaklaşmış

katmanlar önemli derecede kalsiyum ve fosfor içerirler. Bu elementlerin HA oluşumuna neden olduğu bilinmektedir(Şekil 5.1d)[46].



Şekil 5.1: FeMn alaşımlarının YVS içerisindeki korozyon mekanizmasının şematik görünümü: a)korozyon başlangıç reaksiyonu, b)hidroksil katmanının oluşumu, c)çukurcuk oluşumu ve d)kalsiyum/fosfor tabakası oluşumu.

5.1.3. Manganın Ağırlık Değişimine Etkisi

Şekil 4.33-36'da Mn miktarının artması ile birlikte at. %5 ve 10 Mn içeren numunelerde ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazları olmayıp, %20 ve 30 Mn içeren numunelerde olduğu görülmektedir. Bu iki faz mikro galvanik bölgelerin oluşumuna zemin hazırlamakta ve çözünme hızını artırma eğiliminde olduğu daha önceki benzer çalışmalarda rapor edilmiştir[8]. Artan Mn miktarı ile beraber numuneler arasında en fazla ağırlık kaybının % 30 Mn içeren numunede olduğu tespit edilmiştir. Bunun bu numunede fazla miktarda bulunan Mn görece daha fazla ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazlarının oluşmasına neden olduğu ve dolayısıyla daha fazla mikro galvanik bölgelerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.1.4. Mekanik Özelliklere Etkisi

YVS testi öncesi Fe ve FeMn alaşımlarına yapılan mikrosertlik değerlerinde artan Mn miktarı ile sertliğin %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımlarında arttığı, ancak %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında ise değişmediği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin artan Mn miktarı ile beraber oluşan fazların şiddetinin %5 Mn ve %10 Mn içeren FeMn alaşımların sertliğini arttırdığı, %20 Mn ve %30 Mn içeren FeMn alaşımlarında ise oluşan ϵ -martenzit fazının sertliğe pek katkı sağlamadığı düşünülmektedir.

5.2. Kobaltın Fe₃₀MnCo Alaşımlarına Etkisinin Belirlenmesi

5.2.1. Kimyasal Özelliklere Etkisi

7 günlük YVS testi sonrası yapılan XRD analizinde Fe₃₀MnCo alaşımlarının tümünün yüzeyinde HA fazı tespit edilmiş, HA fazının oluştuğunu desteklemek amacı ile FTIR analizi yapılmış ve HA fazının varlığı teyit edilmiştir. Artan Co miktarı ile HA fazının XRD pik şiddetlerinde dikkate değer bir değişiklik olmamıştır.

14 günlük YVS testi sonrası yapılan XRD analizinde bütün numunelerde HA fazı tespit edilmiş ve FTIR analizi ile HA fazının varlığı teyit edilmiştir. Artan Co miktarı ile HA fazının XRD pik şiddetlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın sebebinin yüzeye zayıf tutunan HA'nın dökülmesi olduğu düşünülmektedir. Artan Co miktarı ile ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazlarının XRD pik şiddetlerinin 7 günlük numunelere göre bazı piklerin şiddetinin azaldığı bazılarınınkinin ise arttığı tespit edilmiştir.

28 günlük YVS testi sonrası yapılan XRD analizinde bütün numunelerde HA fazı tespit edilmiş FTIR analizi ile HA fazının varlığı teyit edilmiştir. Artan Co miktarı HA fazının XRD pik şiddetinde azalma gözlemlenmiştir. Artan Co miktarı ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazlarının XRD pik şiddetlerinin 14 günlük numunelere göre arttığı, HA fazının XRD pik şiddetlerinin ise azaldığı tespit edilmiştir.

70 günlük YVS testi sonrası yapılan XRD analizinde bütün numunelerde HA fazı tespit edilmiş ve FTIR analizi ile HA fazının varlığı teyit edilmiştir. Artan Co miktarı HA fazının XRD pik şiddetinde dikkate değer bir değişiklik yapmamıştır. Artan Co miktarı ϵ -Martenzit ve γ -Östenit fazlarının XRD pik şiddetlerinin 28 günlük numunelere göre XRD pik şiddetlerinde dikkate değer bir değişiklik tespit edilmemiştir.

5.2.2. Mikroyapı Özelliklerine Etkisi

YVS testi sonrası tüm altlık numunelerin yüzeyinde düzensiz şekilde parçacıkların bazen müstakil biriktiği bazen de kümelenmiş olarak biriktiği SEM ile tespit edilmiştir. YVS testi sonrası altlık yüzeyinden alınan XRD ve FTIR analiz sonuçlarına göre yüzeyde oluşan parçacıkların HA fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu HA yapısı YVS içerisinde bulunan farklı oranlardaki iyonların altlık yüzeyinde reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Mevcut YVS aşırı doymuş bir derişime sahip olması HA yapısını oluşturan Ca^{+2} , PO_4^{-3} , OH^- iyonlarının aktivitesini arttırmakta ve reaksiyon hızlarını etkilemektedir. HA parçacıklarının birikmesinden daha önce altlık yüzeyinde az miktarda da olsa demirin korozyonunun başladığı düşünülmektedir. Takip eden süreçte sıvı içerisindeki OH^- iyonlarının katkısı ile altlık yüzeyinde $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ tabakası meydana gelmektedir. Oluşan demir hidroksil katmanının homojen olmaması nedeniyle Cl^- iyonları bu bölgelere nüfuz etmektedir. SEM ile tespit edilen altlık yüzeyindeki oyuklanmaların Cl^- iyonun atakları sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. Oluşan bu oyuklarda YVS içerisinde bulunan Ca^{+2} ve PO_4^{-3} iyonlarının birikmesi sonucunda HA çekirdeklendiği ve HA fazının bu bölgelerden büyümeye başladığı literatürde raporlanmıştır[46]. Ayrıca YVS testi sonrası yüzeyde oluşan çatlakların yüzeyden suyun uzaklaşması ile hacimsel küçülmeden kaynaklandığı belirtilmiştir [44, 57].

7 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında yüzeyde NaCl olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin kurutmadan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Artan Co miktarı ile beraber yüzeyde oluşan HA miktarının arttığı tespit edilmiştir.

14 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında bütün numunelerin yüzeylerinin HA ile kaplandığı tespit edilmiştir.

Artan Co miktarı ile beraber yüzeyde oluşan HA miktarının % 1 Co içeren numuneye nispeten % 4 ve 8 Co içeren numunelerde arttığı tespit edilmiştir.

28 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında bütün numunelerin yüzeylerinin HA ile kaplandığı tespit edilmiştir. Artan Co miktarı ile beraber yüzeyde oluşan HA miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

70 günlük YVS testi sonrasında yapılan SEM ve SEM-EDS analizleri sonuçlarında bütün numunelerin yüzeylerinin HA ile kaplandığı tespit edilmiştir. Artan Co miktarı ile beraber yüzeyde oluşan HA miktarının kısmen arttığı tespit edilmiştir.

5.2.3. Kobaltın Ağırlık Değişimine Etkisi

Atomik olarak % 1, 4 ve 8 Co içeren numunelerin tamamında artan Co miktarı ile beraber 70 günlük YVS testi sonunda ağırlık artışı tespit edilmiştir. YVS testi sırasında YVS içerisindeki iyonların etkisi ile altlık malzemede bir korozyon söz konusu olurken aynı zamanda YVS içerisindeki iyonlar ile altlık arasında ve/veya korozyon ürünleri arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu altlık yüzeyinde birikmeler olmaktadır. Dolayısıyla ağırlık artışının sebebinin, altlık malzeme yüzeyinde meydana gelen birikmenin altlıkta meydana gelen çözünmeden fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir[46]. Numunelerin yüzeyinde oluşan fosfat yapısını malzemenin yüzeyinde pasif bir film oluşturduğu ve dolayısıyla altlık malzemenin yüzeyinde birikme meydana geldiği ve malzeme ağırlığında bir artış olduğu daha önceki benzer çalışmalarda rapor edilmiştir[44].

5.2.4. Mekanik Özelliklere Etkisi

YVS testi öncesi Fe₃₀MnCo alaşımlarına yapılan mikrosertlik değerlerinde artan Co miktarı ile sertliğin arttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin artan Co miktarı ile oluşan fazların %4 Co ve %8 Co içeren Fe₃₀MnCo alaşımlarında artmasının neden olduğu düşünülmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

- YVS testi öncesi demire belirli miktarda (at. % 5 ve %10) Mn eklenmesiyle birlikte sertliğin arttığı, daha fazla Mn ilavesinin (at. % 20 ve %30) sertliği çok fazla değişmediği tespit edilmiştir.
- YVS testi öncesi Fe ve FeMn alaşımlarına yapılan XRD analizinde artan Mn miktarı ile beraber at. % 5 ve %10 Mn içeren numunelerde γ -Östenit ve ε -Martenzit fazlarının oluşmadığı at. %20 ve %30 Mn içeren numunelerde ise γ -Östenit ve ε -Martenzit fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.
- Fe ve FeMn numunelerin YVS içerisinde hem korozyona uğradıkları hem de yüzeylerinde genelde HA yapısının biriktiği belirlenmiştir. Genelde çukurcuk korozyonu bölgelerinde biriken HA yapısından kaynaklı ağırlık değişimleri meydana gelmiştir.
- YVS testi sonrası Fe ve FeMn alaşımlarına yapılan SEM ve SEM-EDS analizlerinde bütün numunelerin yüzeylerinde, tüm YVS testi sürelerinde Ca ve P elementleri tespit edilmiştir.
- YVS testi sonrası Fe ve FeMn alaşımlarına yapılan FTIR analizinde bütün numunelerde tüm YVS testi sürelerinde OH^- ve PO_4^{3-} fonksiyonel grupları tespit edilmiştir.
- Farklı sürelerde yapılan tüm YVS testleri sonrası Fe ve FeMn alaşımlarının ağırlık değişimi incelendiğinde en fazla ağırlık kaybının at.%30Mn içeren alaşımda olduğu tespit edilmiştir.
- Fe30MnCo alaşımlarında Co miktarının artması ile sertliğin arttığı tespit edilmiştir.
- YVS testi öncesi Fe30MnCo alaşımlarına yapılan XRD analizinde artan Co miktarı ile birlikte yeni fazların oluşmadığı tespit edilmiştir.
- FeMnCo numunelerin YVS içerisinde hem korozyona uğradıkları hem de yüzeylerinde genelde HA yapısının biriktiği belirlenmiştir.
- YVS testi sonrası Fe30MnCo alaşımlarına yapılan XRD analizinde bütün numunelerde ve tüm YVS testi sürelerinde genelde çukurcuk korozyonu bölgelerinde biriken HA fazı tespit edilmiştir.

- YVS testi sonrası Fe₃₀MnCo alaşımlarına yapılan SEM ve SEM-EDS analizlerinde bütün numunelerin yüzeylerinde, tüm YVS testi sürelerinde Ca ve P elementleri tespit edilmiştir.
- YVS testi sonrası Fe₃₀MnCo alaşımlarına yapılan FTIR analizinde bütün numunelerde tüm YVS testi sürelerinde OH⁻ ve PO₄⁻³ fonksiyonel grupları tespit edilmiştir.
- YVS testi sonrası Fe₃₀MnCo alaşımlarının ağırlık değişimi incelendiğinde en fazla ağırlık değişiminin at.%8Co içeren numunede olduğu tespit edilmiştir.
- YVS testi sonrası Fe, FeMn ve Fe₃₀MnCo alaşımlarına yapılan SEM ve SEM-EDS analizlerinde numunelerin yüzeylerinde bölgesel olarak çukurcuk şeklinde korozyon olduğu tespit edilmiştir.
- 70 günlük YVS testleri sonucunda en fazla birikmenin %8Co içeren numunede olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J., (2014), "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants", *Acta Biomater*, 10 (11), 4561-4573.
- [2] Staiger M. P., Pietak A. M., Huadmai J., Dias G., (2006), "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review", *Biomaterials*, 27 (9), 1728-1734.
- [3] Moravej M., Mantovani D., (2011), "Biodegradable metals for cardiovascular stent application: interests and new opportunities", *Int J Mol Sci*, 12 (7), 4250-4270.
- [4] Farè S., Ge Q., Vedani M., Gastaldi G. V. D., Migliavacca F., Trasatti L. P. S., (2010), "Evaluation of material properties and design requirements for biodegradable magnesium stents", *Revista Materia*, 15 (2), 103-112.
- [5] O'Brien B., Carroll W., (2009), "The evolution of cardiovascular stent materials and surfaces in response to clinical drivers: a review", *Acta Biomater*, 5 (4), 945-958.
- [6] Moravej M., Purnama A., Fiset M., Couet J., Mantovani D., (2010), "Electroformed pure iron as a new biomaterial for degradable stents: in vitro degradation and preliminary cell viability studies", *Acta Biomater*, 6 (5), 1843-1851.
- [7] Mani G., Feldman M. D., Patel D., Agrawal C. M., (2007), "Coronary stents: a materials perspective", *Biomaterials*, 28 (9), 1689-1710.
- [8] Hermawan H., Dube D., Mantovani D., (2010), "Degradable metallic biomaterials: design and development of Fe-Mn alloys for stents", *J Biomed Mater Res A*, 93 (1), 1-11.
- [9] Hanzi A. C., Gunde P., Schinhammer M., Uggowitzer P. J., (2009), "On the biodegradation performance of an Mg-Y-RE alloy with various surface conditions in simulated body fluid", *Acta Biomater*, 5 (1), 162-171.
- [10] Hermawan H., Alamdari H., Mantovani D., Dubé D., (2008), "Iron-manganese: New class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy", *Powder Metallurgy*, 51 (1), 38-45.
- [11] Zartner P., Buettner M., Singer H., Sigler M., (2007), "First biodegradable metal stent in a child with congenital heart disease: evaluation of macro and histopathology", *Catheter Cardiovasc Interv*, 69 (3), 443-446.
- [12] 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.

- [13] Witte F., Fischer J., Nellesen J., Crostack H. A., Kaese V., Pisch A., Beckmann F., Windhagen H., (2006), "In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys", *Biomaterials*, 27 (7), 1013-1018.
- [14] Erbel R., Di Mario C., Bartunek J., Bonnier J., de Bruyne B., Eberli F. R., Erne P., Haude M., Heublein B., Horrigan M., Ilesley C., Bose D., Koolen J., Luscher T. F., Weissman N., Waksman R., Investigators P.-A., (2007), "Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial", *Lancet*, 369 (9576), 1869-1875.
- [15] Čapek J., Vojtěch D., Oborná A., (2015), "Microstructural and mechanical properties of biodegradable iron foam prepared by powder metallurgy", *Materials & Design*, 83, 468-482.
- [16] Mueller P. P., May T., Perz A., Hauser H., Peuster M., (2006), "Control of smooth muscle cell proliferation by ferrous iron", *Biomaterials*, 27 (10), 2193-2200.
- [17] Peuster M., Hesse C., Schloo T., Fink C., Beerbaum P., von Schnakenburg C., (2006), "Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta", *Biomaterials*, 27 (28), 4955-4962.
- [18] Zhu S., Huang N., Xu L., Zhang Y., Liu H., Sun H., Leng Y., (2009), "Biocompatibility of pure iron: In vitro assessment of degradation kinetics and cytotoxicity on endothelial cells", *Materials Science and Engineering C*, 29 (5), 1589-1592.
- [19] Capek J., Kubasek J., Vojtech D., Jablonska E., Lipov J., Ruml T., (2016), "Microstructural, mechanical, corrosion and cytotoxicity characterization of the hot forged FeMn30(wt.%) alloy", *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 58, 900-908.
- [20] Serruys P. W., Kutryk M. J., Ong A. T., (2006), "Coronary-artery stents", *N Engl J Med*, 354 (5), 483-495.
- [21] Schinhammer M., Hanzi A. C., Löffler J. F., Uggowitzer P. J., (2010), "Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications", *Acta Biomater*, 6 (5), 1705-1713.
- [22] Williams D. F., (2008), "On the mechanisms of biocompatibility", *Biomaterials*, 29 (20), 2941-2953.
- [23] Ratner B. D., (2013), "The Nature of Matter and Materials", 3rd Edition, Elsevier.
- [24] Gümüşderelioğlu M., (2002), "Biyomalzemeler", 1st Edition, Bilim ve Teknik, Tübitak.

- [25] Park J. B., Bronzino J. D., (2003), “Biomaterials Principles and Applications”, 1st Edition, CRC Press.
- [26] Liu X., Chu P. K., Ding C., (2004), “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47 (3–4), 49-121.
- [27] Turner I. G., Narayan R., (2009), “Biomedical materials”, 1st Edition, Springer.
- [28] Hench L. L., (1991), “Bioceramics: From Concept to Clinic”, *Journal of the American Ceramic Am. Ceram. Society*, 74 (7), 1487-1510
- [29] Manson J., Dixon D., (2012), “The influence of solvent processing on polyester bioabsorbable polymers”, *J Biomater Appl*, 26 (5), 623-634.
- [30] Davis J. R., (2003), “ASM International Handbook of Materials for Medical Devices”, 1st Edition, ASM International.
- [31] Murphy W., Black J. Hastings G., (2016), “Handbook of Biomaterial Properties”, 2nd Edition, Springer.
- [32] Long M., Rack H. J., (1998), “Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective”, *Biomaterials*, 19 (18), 1621-1639.
- [33] Heneghan C., Langton D., Thompson M., (2012), “Ongoing problems with metal-on-metal hip implants”, *BMJ*, 344, e1349.
- [34] Williams D. F., (1987), “Tissue-biomaterial interactions”, *Journal of Materials Science*, 22 (10), 3421-3445.
- [35] Williams D. F., (1999), “The Williams Dictionary of Biomaterials”, 1st Edition, Liverpool University Press.
- [36] Hench L. L., Petty R. W., Piotrowski G., (1977), “An Investigation of Bonding Mechanisms at the Interface of a Prosthetic Material “, 1st Edition, CRC Press .
- [37] L. L. Hench, West J. K., (1996), “Biological applications of bioactive glasses”, *Life chemistry report*, 13 (3), 187-241.
- [38] Li H., Zheng Y., Qin L., (2014), “Progress of biodegradable metals”, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24 (5), 414-422.
- [39] Zheng Y. F., Gu X. N., Witte F., (2014), “Biodegradable metals”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77, 1-34.
- [40] Vojtěch D., Kubásek J., Čapek J., (2015), “Comparative mechanical and corrosion studies on magnesium, zinc and iron alloys as biodegradable metals”, *Materiali in tehnologije*, 49 (6), 877-882.

- [41] Huang T., Cheng Y., Zheng Y., (2016), "In vitro studies on silver implanted pure iron by metal vapor vacuum arc technique", *Colloids Surf B Biointerfaces*, 142, 20-29.
- [42] Hufenbach J., Wendrock H., Kochta F., Kühn U., Gebert A., (2017), "Novel biodegradable Fe-Mn-C-S alloy with superior mechanical and corrosion properties", *Materials Letters*, 186, 330-333.
- [43] Williams D. F., (2008), "On the mechanisms of biocompatibility", *Biomaterials*, 29 (20), 2941-2953.
- [44] Mouzou E., Paternoster C., Tolouei R., Purnama A., Chevallier P., Dube D., Prima F., Mantovani D., (2016), "In vitro degradation behavior of Fe-20 Mn-1.2C alloy in three different pseudo-physiological solutions", *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 61, 564-573.
- [45] Moszner F., Sologubenko A. S., Schinhammer M., Lerchbacher C., Hänzi A. C., Leitner H., Uggowitzer P. J., Löffler J. F., (2011), "Precipitation hardening of biodegradable Fe-Mn-Pd alloys", *Acta Materialia*, 59 (3), 981-991.
- [46] Hermawan H., Purnama A., Dube D., Couet J., Mantovani D., (2010), "Fe-Mn alloys for metallic biodegradable stents: degradation and cell viability studies", *Acta Biomater*, 6 (5), 1852-1860.
- [47] Liu B., Zheng Y. F., (2011), "Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron", *Acta Biomater*, 7 (3), 1407-1420.
- [48] Liu B., Zheng Y. F., Ruan L., (2011), "In vitro investigation of Fe₃₀Mn₆Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material", *Materials Letters*, 65 (3), 540-543.
- [49] Hermawan H., Mantovani D., (2013), "Process of prototyping coronary stents from biodegradable Fe-Mn alloys", *Acta Biomater*, 9 (10), 8585-8592.
- [50] Xie G., Takada H., Kanetaka H., (2016), "Development of high performance MgFe alloy as potential biodegradable materials", *Materials Science and Engineering: A*, 671, 48-53.
- [51] Orinakova R., Orinak A., Giretova M., Medvecký L., Kupkova M., Hrubovcakova M., Maskal'ova I., Macko J., Kal'avsky F., (2016), "A study of cytocompatibility and degradation of iron-based biodegradable materials", *J Biomater Appl*, 30 (7), 1060-1070.
- [52] Mouzou E., Paternoster C., Tolouei R., Chevallier P., Biffi C. A., Tuissi A., Mantovani D., (2016), "CO₂-rich atmosphere strongly affects the degradation of Fe-21Mn-1C for biodegradable metallic implants", *Materials Letters*, 181, 362-366.

- [53] Kraus T., Moszner F., Fischerauer S., Fiedler M., Martinelli E., Eichler J., Witte F., Willbold E., Schinhammer M., Meischel M., Uggowitzer P. J., Loffler J. F., Weinberg A., (2014), "Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: outcome of an in vivo study after 52 weeks", *Acta Biomater*, 10 (7), 3346-3353.
- [54] Schinhammer M., Steiger P., Moszner F., Loffler J. F., Uggowitzer P. J., (2013), "Degradation performance of biodegradable Fe-Mn-C(-Pd) alloys", *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 33 (4), 1882-1893.
- [55] Schinhammer M., Gerber I., Hanzi A. C., Uggowitzer P. J., (2013), "On the cytocompatibility of biodegradable Fe-based alloys", *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 33 (2), 782-789.
- [56] Heiden M., Kustas A., Chaput K., Nauman E., Johnson D., Stanciu L., (2015), "Effect of microstructure and strain on the degradation behavior of novel bioresorbable iron-manganese alloy implants", *J Biomed Mater Res A*, 103 (2), 738-745.
- [57] Heiden M., Walker E., Nauman E., Stanciu L., (2015), "Evolution of novel bioresorbable iron-manganese implant surfaces and their degradation behaviors in vitro", *J Biomed Mater Res A*, 103 (1), 185-193.
- [58] Kocijan A., Paulin I., Donik C., Hocevar M., Zelic K., Godec M., (2016), "Influence of different production processes on the biodegradability of an FeMn17 alloy", *Materiali in tehnologije*, 50 (5), 805-811.
- [59] Tas A. C., (2000), "Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids", *Biomaterials*, 21 (14), 1429-1438.
- [60] Martínez J., Cotes S. M., Cabrera A. F., Desimoni J., Fernández Guillermet A., (2005), "On the relative fraction of ϵ martensite in γ -Fe-Mn alloys", *Materials Science and Engineering: A*, 408 (1-2), 26-32.
- [61] Imane Demnati D. G., Olivier Marsan, Ghislaine Bertrand, Gérard Collonges, Christèle Combes, Maria Parco, Inigo Bracerias, Joel Alexis, Yannick Balcaen and Christian Rey, (2015), "Comparison of Physical-chemical and Mechanical Properties of Chlorapatite and Hydroxyapatite Plasma Sprayed Coatings", *The Open Biomedical Engineering Journal*, 42-45.
- [62] Rapacz-Kmita A., Paluszkievicz C., Ślósarczyk A., Paszkiewicz Z., (2005), "FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes", *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 653-656.
- [63] Changa M. C., Tanaka J., (2002), "FT-IR study for hydroxyapatite/collagen nanocomposite cross-linked by glutaraldehyde", *Biomaterials*, 23, 4811-4818.

- [64] Khatak H. S., Raj B., (2002), “Corrosion of Austenitic Stainless Steels”, 1st Edition, Woodhead Publishing Limited.

ÖZGEÇMİŞ

Bilal GAYRETLİ 1992 yılında İstanbul, Üsküdar ilçesinde doğdu. Lise öğrenimini İstanbul'da Ataşehir Mehmet Rauf Lisesi'nde 2010 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl başladığı Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilim ve Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirip, aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.