



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Biyočözünür İmplant Uygulamaları İçin Saf Çinko Tozlarından İnce Taneli Yapıların İmalatı ve Çözünme Davranışının Karakterizasyonu

 Aslı GÜNAY BULUTSUZ

Makine Mühendisliği Bölümü, Makine Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

Sorumlu yazarın e-posta adresi: gunay@yildiz.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.826029

ÖZET

Yeni nesil biyoçözünür implantlara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Fe, Zn ve Mg yaygın olarak tercih edilen metalik biyoçözünür malzemelerdir. Biyomedikal ve korozyon özelliklerindeki avantajları sayesinde Zn son dönemde ön plana çıkmıştır. Çalışma kapsamında Saf Zn tozlarına Yüksek Basınç Altında Burma (YBAB) uygulanarak ince taneli yapılar elde edilmiştir. 1, 5 ve 10 rotasyondan sonra elde edilen numunelerin, mikro yapıları, mekanik özellikleri ve çözünme davranışları karakterize edilmiştir. Mikro yapı incelemeleri için optik mikroskop, mekanik özellik incelemeleri için sertlik ve çekme testi uygulanmıştır. Çözünme davranışının tespiti için ise vücut sıcaklığında (37 °C) 15 gün boyunca gözlemler gerçekleştirilmiştir. Çözünme testlerinden sonra oluşan yüzey topografyası taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre YBAB işlemi mikro yapıyı, mekanik özellikleri ve çözünme davranışını etkilemiştir. Sertlik 5 rotasyonda en yüksek değere ulaşmış, sonrasında tane toparlanması sebebi ile sertlik değeri düşmüştür. Bunun yanı sıra mekanik dayanım artmaya devam etmiştir. Çözünme davranışı en düşük 10. Rotasyonda elde edilirken bu değer 5. Rotasyon ile oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile ilk defa toz Zn başlangıç numunelerinden yola çıkılarak YBAB uygulanmış karakterize edilmiş ve fosfat tamponu içerisinde çözünme davranışı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Biyočözünür, İmalat, Biyomalzeme, YBAB, UİT Çözünme davranışı*

Manufacturing Fine Grained Structure from Pure Zinc Powders for Biodegradable Implant Materials and Characterization Their Degradation Behavior

ABSTRACT

Interest in new generation biodegradable implants is increasing day by day. Fe, Zn and Mg are widely preferred metallic biodegradable materials. Beyond other materials Zn is popular with its biocompatibility and corrosion behavior. Pressure Torsion (HPT) manufacturing technique applied to pure Zn powders in order to obtain ultra-fine grained microstructure. After processing 1, 5 and 10 rotations of pure Zn, microstructure, mechanical properties and degradation behavior were evaluated. The changes in the microstructures of the HPTed samples

were examined by optical microscopy, and for the mechanical properties hardness and tensile tests were applied. The degradation behavior observed in phosphate buffered saline (PBS) at body temperature (37 °C) for 15 days. After degradation test the surface topography was observed with Scanning Electron Microscope (SEM). According to the obtained results, the HPT process was effective in the microstructure, mechanical and degradation behavior of pure Zn. After 5. Rotation the highest hardness value is obtained, afterward this decrease due to recovery. The degradation rate was slowest for 10. Rotation samples. However, this value was very close to the 5. Rotation. In the scope of this work, for the first time powder Zinc is used as a starting material and characterized after HPT processing and its degradation behavior observed in PBS at body temperature.

Keywords: Biodegradable, Manufacturing, HPT, UFG, Degradation Behavior

I. GİRİŞ

Günümüz biyomedikal ürün marketinde, gelişmiş yüzey ve mekanik özelliklere sahip, hassas imalat toleransları ile üretilmiş kalıcı implant türleri mevcuttur. Kalıcı implantların yanı sıra, medikal alandaki gelişmeler ve yeni gereklilikler ile birlikte yeni nesil çözünebilen metalik ve polimerik implantlar geliştirilmiştir. Bahsi geçen bu çözünebilen implantlar belirli bir süre hasta vücudunda kaldıktan ve görevini tamamladıktan sonra vücut içerisinde çözünmektedir. Damar içi uygulamalar için olduğu gibi kemik içerisinde kullanılan geçici implant türleri mevcuttur. Kullanım yerine bağlı olarak, bu implantlardan beklenen çözünme süresi ve mekanik özellikler değişmektedir. Ancak günümüz biyomedikal marketinde yeni nesil biyoçözünür implantlardaki çeşitlilik ve ulaşılabilirlik kalıcı implantlara göre daha kısıtlıdır. Özellikle ortopedi alanındaki tedavilerin %30'unda implant görevini tamamladıktan sonra vücuttan çıkarılması gerekmektedir [1, 2]. Kalıcı implantların kullanılması durumunda tedavi sonrasında çıkarılması için ikinci bir ameliyat gerçekleştirilmektedir. Gerçekleştirilen bu ikinci ameliyat enfeksiyon riskini artırmakla birlikte hastanın iyileşme sürecini uzatmakta ve aynı zamanda medikal harcamaları artırmaktadır. Kronik hastalıkları olan ve ileri yaşta olan hastaların tedavisi esnasında gerçekleştirilen ikinci ameliyat hayati risk taşımaktadır. Bu sebeplerle biyoçözünür implantlara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

Günümüze kadar metalik, polimerik, seramik biyoçözünür implant malzemeleri geliştirilmiştir. Metalik malzemeler arasında yaygın olarak kullanılan elementleri içeren Mg, Zn, Fe gibi biyolojik olarak uyumlu diğer elementler ile elde edilen alaşımlar mevcuttur. 1878 yılında Mg'dan imal edilmiş medikal teller hastalarda kanamayı durdurmak amacı ile kullanılmıştır [3]. Mg'un yanı sıra Fe de tedavide kullanılan biyoçözünür malzemeler arasındadır [4]. Mg ve Fe gibi Zn de vücudumuzda bulunan elementlerden birisi olup, biyolojik uyumluluğu ve degradasyon kabiliyeti ile biyoçözünür implant malzemesi kategorisinde araştırılmaktadır. Mg ve Fe'nin olumlu özelliklerine karşı bazı dezavantajları mevcuttur. Örneğin, Mg vücut içerisinde çözünürken hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır. Gaz oluşumu sebebi ile implant üzerine hücre tutulumunu olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir [5]. Fe'nin çözünmesi esnasında vücut ortamına HO salınımı gerçekleştiği ve bunun endotel hücreleri üzerinde olumsuz yönde etkileri gözlemlenmiştir [6]. Malzemelerin salınım yaparken ortaya çıkardığı iyonlar, gazlar ve serbest radikallerin yanı sıra, çözünme hızı da önemli bir özelliktir. Yerleştirilen implantın hızlı çözünmesi tedavinin gerçekleştirilmesine engel olacaktır. Aynı zamanda implantın gereğinden uzun bir süre vücut içerisinde kalması farklı problemlere yol açmaktadır. Örneğin stent uygulamaları için, malzeme damar içerisine yerleştirildikten ortalama 6-12 ay sonra işlevini tamamlamalı ve çözünmelidir [7]. Zn çözünme hızı sebebi ile bu yönden avantajlı bir malzemedir. Fe ve Mg ye oranla ortalama bir korozyon hızına sahiptir, ayrıca çözünme esnasında gaz çıkışı

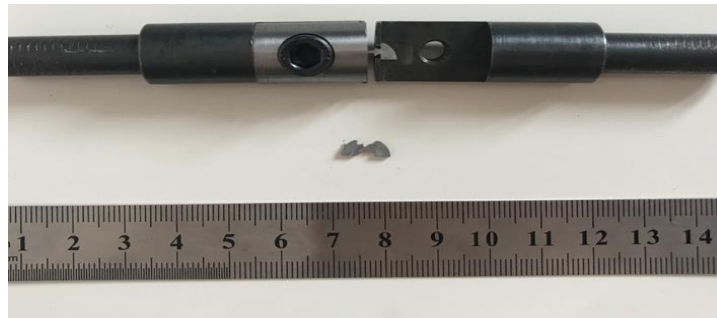
olmamaktadır. Bu olumlu özellikleri ile Zn yeni nesil biyoçözünür malzeme grubu içerisinde yer almaktadır.

Malzemelere uygulanan Aşırı Plastik Deformasyon (APD) sonrasında yapıda artan gerinim miktarı ile yapıdaki iri tanecik boyutu ultra ince taneye hatta nano yapıya dönüşmektedir. Yüksek Basınç Altıda Burma (YBAB), Eş Kanal Açılı Presleme (EKAP) literatürde kullanılan APD tekniklerinden bir kısmıdır [8-11]. APD teknikleri tane yapısını inceltirken malzeme özelliklerini iyileştirmektedir. APD teknikleri ile malzemenin sertlik değerlerinin ve mekanik dayanımının iyileştirildiği gözlemlenmiştir [12]. Özelliklerin bu yönde iyileşmesi daha ince ve hafif tasarımların kullanımını mümkün kılmaktadır. Aynı zamanda APD tekniğinin, bazı saf metal ve alaşım malzemelerin korozyon davranışını, biyolojik uyumluluğunu iyileştirildiği gözlemlenmiştir [13, 14]. Zn gibi birçok farklı biyoçözünür malzemeye APD teknikleri uygulanmıştır [15, 16]. Bu çalışmaların büyük bir çoğunluğunda sıcak haddelenmiş veya döküm numunelerinin başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı gözlemlenmiştir. Toz numune ile çalışılmamış olmasının yanı sıra literatürde ince taneli saf çinko alaşımları için çözünme testlerinin yeterli olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma kapsamında saf Zn tozları YBAB tekniği ile kompakt hale getirilerek farklı rotasyon sayılarında plastik deformasyon uygulanmıştır. Sonrasında mikro yapı karakterizasyonu yapılmış, numunelerin mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler ve vücut sıcaklığında çözüme davranışı karakterize edilmiştir.

II. MATERYAL VE METOTLAR

Çalışma kapsamında incelenen çinko disk numunelerini elde etmek için toz formundan (Good Fellow, saf Zn) başlanılmıştır. Tozları kompakt hale getirmek için YBAB tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla YBAB'ya ait kalıplar içerisine bakır halkalar sabitlenmiş ve tozlar bu bakır halkanın içerisinde aynı miktarda olacak şekilde kullanılmıştır. İlk adımda kompakt hale getirmek amacı ile kalıplar $0,01^\circ$ sağ ve sol tarafa hareket ettirilerek toplam 5° derece döndürülmüştür. Bu adımda kalıplara 350 kN yük uygulanmıştır. Daha sonra derinliği daha az olan farklı bir kalıp kullanarak önceki adımda elde edile numuneleri 1 Rpm hızında 1-5-10 rotasyon sayısında 400 kN yük altında aşırı plastik deformasyon uygulanmıştır. İşlem sonunda 10 mm çapında, 1 mm kalınlığında numuneler elde edilmiştir.

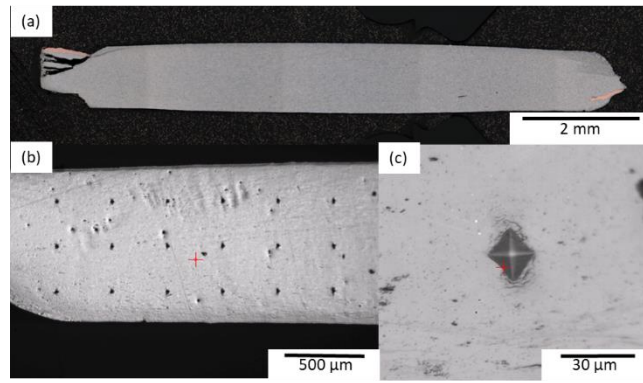
Mekanik özelliklerin karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacı ile numunelere sertlik ve çekme testleri uygulanmıştır. Numunelerin 10 mm çapında ve 1 mm kalınlığında olması sebebi ile standart dışı çekme numuneleri tel erozyon ile elde edilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi $1 \times 0,7 \times 3$ mm (genişlik x kalınlık x uzunluk) boyutunda numunelere ikişer tekrarlı testler gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında 0,1 mm/sn çene hızında 25 ton kapasiteli Zwick Roell cihazı ile uygulanmıştır.



Şekil 1. Çekme numunesi ve numune tutucu

Sertlik testi için döndürme yönüne dik kesitten tekrarlı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle kesit boyunca sertlik değişimi haritalandırılarak sonuçlar gözlemlenmiştir. Kesitten alınan örneklem dağılımı Şekil 2’de gösterilmiştir. Toplamda 30 noktaya 1,98 N yük 10 saniye süre ile uygulanmış, Vickers (Hv0,2) yöntemi kullanarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçüm noktalarından elde edilen veriler x, y koordinat düzlemi kullanarak iki boyutlu renkli harita oluşturulmuş ve dağılım görselleştirilmiştir.

Numune yüzeylerine ait kesitlere metalografik yüzey hazırlama işlem adımları uygulanmış ve parlatılmış yüzeyler Nikon lv150n optik mikroskop kullanarak farklı büyütmelerde incelenmiştir. Korozyon sonrasında yüzey incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Zeiss Evo LS 10 taramalı elektron mikroskobu, 15 kV ivme gerilimi ile kullanılmıştır.



Şekil 2. (a) Çinko numunelere ait kesit görüntüsü (b) sertlik dağılımının haritalandırılması için ölçüm yapılan noktalar (c) sertlik testinden sonra yüzeyde oluşan iz.

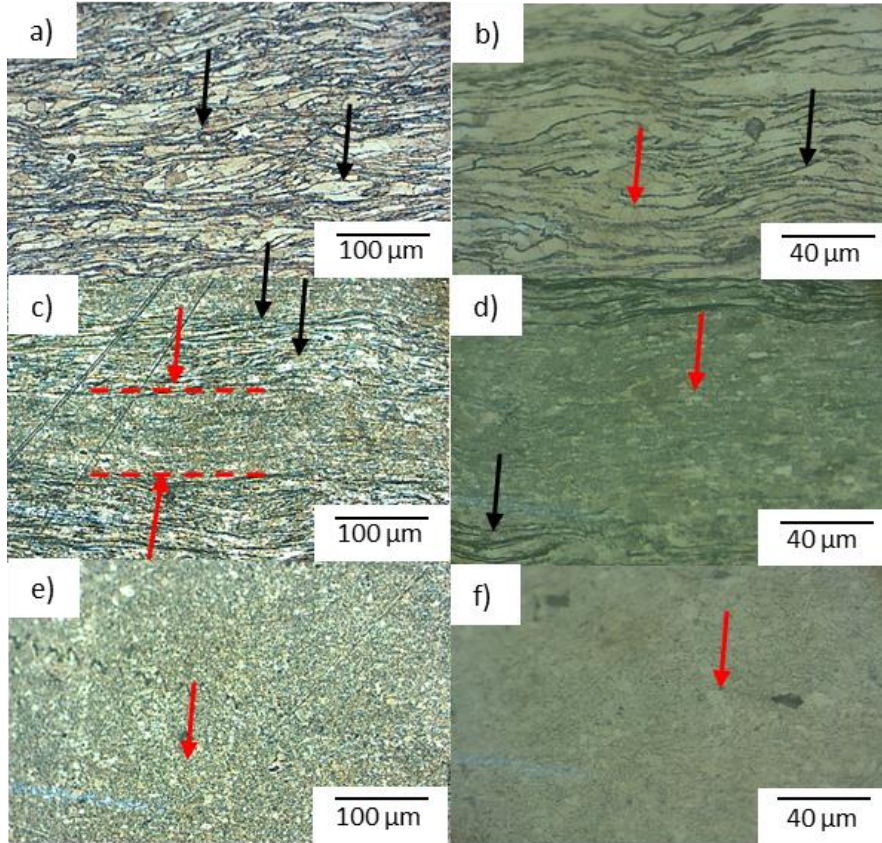
Çözünme testleri için Fosfat Tamponlu Tuz çözeltisi (FTT) kullanılmıştır. Bu testler için numuneler tel erozyon tekniği ile YBAB uygulanmış numunelerden 4 mm çapında disk boyutunda kesilerek elde edilmiştir. Vücut ortamını simüle etmek amacı ile testler $37\pm 0,5$ °C’de, 40 Rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerde imalat sebebi ile oluşabilecek kalıntıları gidermek amacı ile 1000’lik zımparalar kullanılarak numuneler parlatılmış ve ultrasonik yıkayıcıda temizlenmiştir. Aynı boyuttaki silindirik geometriler için 20 ml/cm^2 FTT kullanılmıştır. Korozyona bağlı olarak gerçekleşebilecek Ph ve derişim değişikliğini engellemek amacı ile iki günde bir solüsyon değiştirilmiştir. Ph değişimini tespit etmek amacı ile her gün aynı saatlerde tekrarlı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Deneyler tamamlandıktan sonra yüzeyde oluşan korozyon ürünleri ultrasonik yıkayıcı ve 200 g/L CrO_3 solüyon yardımı ile 5 dk boyunca temizlenmiştir [17]. Bu temizleme adımından sonra doğru değerleri tespit etmek amacı ile numuneler kurutulmuştur. Çözünme hızını (ÇH) tespit etmek amacıyla aşağıdaki denklem kullanılmıştır;

$$\text{ÇH} = 8,76 \times 10^4 \frac{\Delta m}{A.z.d} \quad (1)$$

Bu formülde Δm , ağırlık kaybı, A sıvı ile temas eden toplam alan (mm^2), z geçen toplam zaman (yıl), d yoğunluğu ifade etmektedir [18].

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

10 mm çapında disk numunelerin dairesel yüzeyine dik yönde gerçekleştirilen mikro yapı incelemelerine ait görüntüler Şekil 3’de verilmiştir. YBAB işlemine toz numuneler ile başlanılmış, ilk adımda rotasyon uygulamadan 350 kN yük altında tozlar kompakt hale getirilmiş sonrasında 1, 5 ve 10 rotasyon uygulanmıştır. Şekil 3 (a, b) ‘de 1 rotasyon sonrası elde edilen yapının tabakalı olduğu gözlemlenmiştir. Şekil üzerinde siyah oklarla bu tabakalı yapı gösterilmiştir. Ancak bu tabakalar arasında oluşan eş eksenli küçük taneler Şekil 3(b)’de kırmızı ok ile gösterilmiştir. 5. Rotasyonda ise bu tabakaların kalınlığındaki incelmeyin yanı sıra eş eksenli taneli bölgeler de artmıştır. Bahsi geçen eş eksenli alan Şekil 3 (c)’da kesikli kırmızı çizgiler arasında gösterilmiştir. Daha ince yapıdaki tabakalı kısım ise siyah oklarla gösterilmiştir (Şekil 3 (c)). Daha yüksek büyütmede tabakalı yapı arasında kalan eş eksenli taneler net olarak gözlemlenmektedir (Şekil 3 (d)). 10. Rotasyonda daha homojen yapıda eş eksenli bir mikro yapı gözlemlenmektedir ve herhangi bir tabakalı mikro yapı gözlemlenmemiştir (Şekil 3 (e, f)).



Şekil 3. YBAB uygulanmış saf Zn numunelere ait mikro yapı görüntüleri (a) bir rotasyon sonrası x20 büyütme (b) bir rotasyon sonra x50 büyütme (c) beş rotasyon sonra x20 büyütme (d) beş rotasyon sonrası x50 büyütme (e) on rotasyon sonra x20 büyütme (f) on rotasyon sonra x50 büyütme

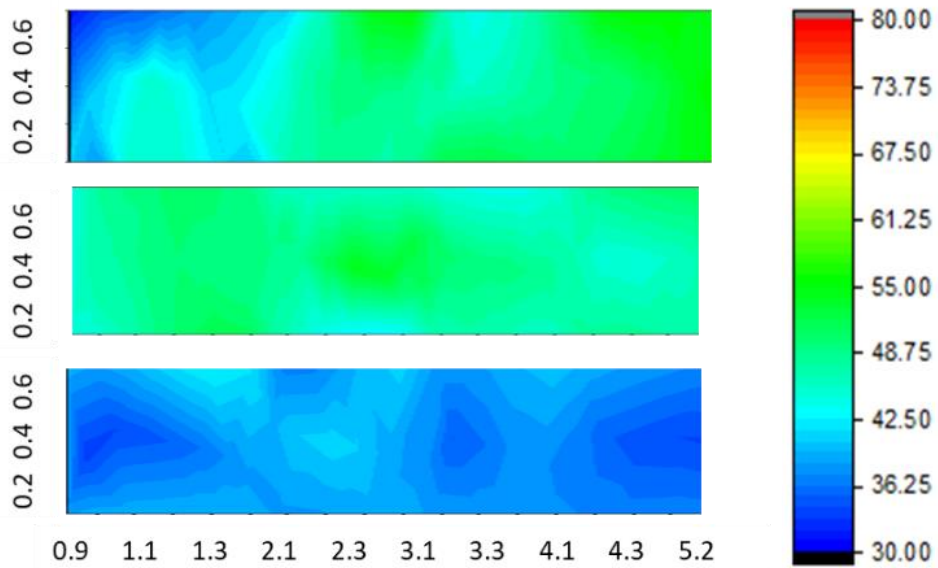
Numunelere ait mekanik karakterizasyon sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Sertlik değeri 1 rotasyon sonrası 39,1 Hv olarak tespit edilirken 5 rotasyon sonra bu değer 47,4 olarak hesaplanmıştır. 10 Rotasyondan sonra ise bu değer 5 rotasyona göre nispeten daha düşük, 44,6 Hv değerinde olduğu tespit edilmiştir. 1, 5 ve 10 paso üzerinde gerçekleştirilen sertlik deneylerinde tekrarlı ölçümler ile elde

edilen verilerden oluşturulan haritalar Şekil 4’de verilmiştir. Şekilde gözlemleneceği üzere numuneler standart YBAB sonuçlarından daha farklı çıkmıştır. YBAB esnasında dairesel numunelerin uç kısımlarında deformasyon oranı daha yüksek iken merkez kısımda çevresel dönüş hızının daha yavaş olması sebebi ile deformasyon oranı daha azdır. Saf Zn ile gerçekleştirilen deneylerde ise Şekil 4’de gözlemleneceği üzere özellikle 10. pasodan sonra numunenin kenar kısmında sertlik değeri merkeze göre daha düşüktür. Daha önce düşük istiflenme enerjisine sahip malzemeler ile gerçekleştirilen plastik deformasyon işlemlerinden sonra kesitteki gerinim miktarının artması ve pekleşme sebebi ile sertliğin yükseldiği gözlemlenmiştir [12], [19]. Hızlı yeniden kristalleşme özelliğine sahip malzemelerin aşırı plastik deformasyon sonrasında sertlik değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir [15], [20]. Sertlik değerlerindeki değişim sonuçları bu çalışmalar ile paraleldir. YBAB ile 5 rotasyona kadar ortalama sertlik değerinde artış gözlemlenirken, sonrasında düşüş gözlemlenmiştir. Aynı zamanda 10 rotasyon sonrası numunenin kenar kısımlarındaki sertlik değeri merkeze göre daha düşüktür. Bu durum uygulanan aşırı plastik deformasyon sonrası yüksek istiflenme enerjisi sebebi ile yeniden kristalleşmeye, tane irileşmesine tane içerisinde azalan strese işaret etmektedir.

Sertlik değerindeki bu değişime karşı Zn’ye ait çekme testi sonuçları YBAB rotasyon sayısı ile paralel olarak artış göstermiştir. Başlangıçta $68 \pm 16,5$ MPa maksimum çekme ve $37 \pm 17,3$ MPa akma dayanımı değerine sahipken 5 rotasyon sonra bu değer sırasıyla $142 \pm 12,7$ MPa, $105 \pm 14,4$ MPa değerine yükselmiştir. 5 paso için elde edilen bu değer daha önce Zn ile gerçekleştirilen deneysel çalışma ile oldukça yakındır [15]. 10 rotasyon sonrasında ise çekme testi sonuçları $199,08 \pm 14,1$ MPa maksimum çekme ve $112 \pm 18,1$ MPa akma dayanımı değerine yükselmiştir.

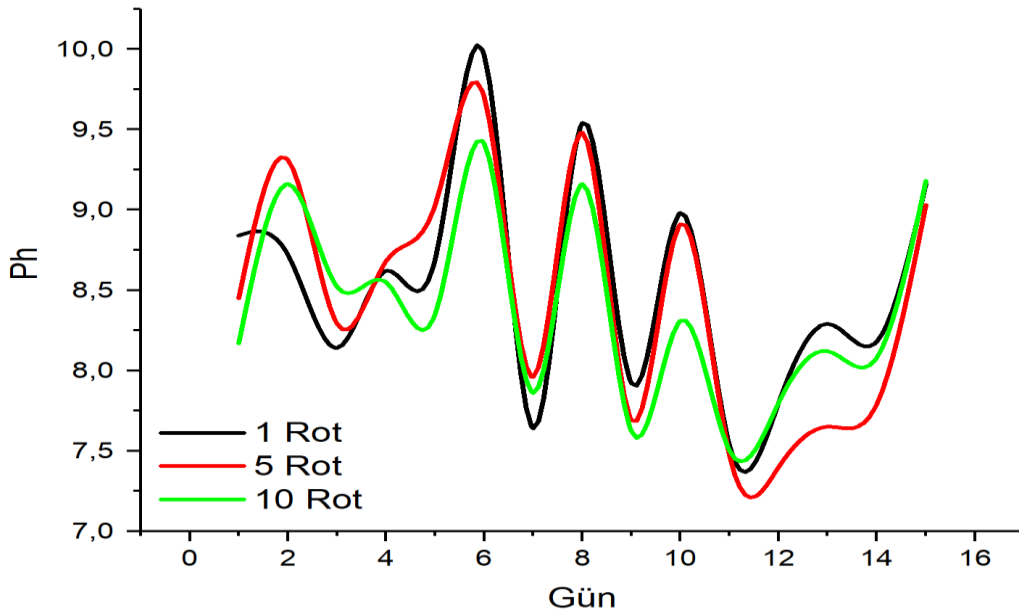
Tablo 1. Tekrarlı testler ile elde edilen mekanik özellikler ve çözünme hızı

| YBAB Rotasyon Sayısı | Sertlik ($Hv_{0,2}$) | Maksimum Çekme Dayanımı (MPa) | Akma Dayanımı (MPa) | Çözünme Hızı (mm/yıl) |
|----------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | 39,1 | $68 \pm 16,5$ | $37 \pm 17,3$ | 0,054 |
| 5 | 47,4 | $142 \pm 12,7$ | $105 \pm 14,4$ | 0,043 |
| 10 | 45,6 | $199,08 \pm 14,1$ | $112 \pm 18,1$ | 0,041 |



Şekil 4. Numunelerin kesit boyunca sertlik değerlerindeki değişim haritası

Çözünme testleri 15 gün süre ile gerçekleştirilmiş ve Ph değeri mümkün olduğunca minimum değişimle, sabit tutulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla 2 günde bir 7,4 Ph değerine sahip FTT ile değişimler gerçekleştirilmiş, her gün Ph ölçümü yapılmıştır. Ph ölçüm sonuçları Tablo 2’de verilmiştir, Şekil 5’de görselleştirilen değerlerde görüldüğü gibi FTT değişiminin gerçekleştiği günün sonrasında genel olarak bir düşüş, ikinci gün ise çözünmeye bağlı olarak Ph değerinde yükseliş tespit edilmiştir. En yüksek değerler 1 rotasyon uygulanmış saf Zn grubunda gözlemlenirken, rotasyon sayısı azaldıkça salınım değerleri arasındaki fark azalmıştır. Numunelerde gerçekleşen kütle değişiminin tespiti amacı ile 15 günün başında ve sonunda hassas terazi ile tekrarlı tartımlar gerçekleştirilmiştir. Ağırlık değişiminden yola çıkarak yıllık ortalama ÇH değerleri hesaplanmış, bu değerler Tablo 1’de verilmiştir. YBAB ile 1 rotasyon sonrası hesaplanan yıllık çözünme miktarı 0,054 mm/yıl olarak hesaplanmıştır. Farklı imalat teknikleri ile üretilmiş, saf çinko üzerinde gerçekleştirilen çözünme deneylerinde benzer sonuçlar bulunduğu tespit edilmiştir [21-24]. En yüksek çözünme hızı 1. Rotasyonda tespit edilmiştir. YBAB uygulamasıyla çözünme hızının 5. Rotasyon değerinde 0,043 mm/yıl değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Mevcut çalışmada toz numunelerden başlanması sebebi ile yapının 5 rotasyondan sonra yoğunluğunun 1 rotasyon sayısına göre daha yüksek olacağı, daha kütleli davranış gösterdiği düşünülmektedir. Rotasyon sayısının artmasıyla birlikte mikroyapıda çözünme hızının 10. Rotasyon ile 0,041 mm/yıl değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Değerin 5. Rotasyonla yakın çıkması ve düşmesi yapıda artan dislokasyon ve Zn’nin sahip olduğu yüksek istiflenme enerjisi ile gerçekleşen toparlanma davranışı ile ilişkilendirilmiştir. Özellikle saf metallere uygulanan APD sonrasında çözünme hızında bazı çalışmalarda herhangi bir değişiklik gözlemlenmezken bazılarında iyileşme gözlemlenmiştir [25, 26]. İyileşme gözlemlenen çalışmalarda ultra ince taneli yapılarda artan yüzey enerjisi ile korozyona karşı daha hızlı koruyucu tabaka oluşması ve artan tane sınırı enerjisi ile oksit tabaka yüzey arasındaki enerji farkının azalması ile açıklanmıştır [27]. Elde edilen ÇH sonuçlarının aynı zamanda PH ölçüm değeri ile paralel olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 15 gün boyunca günlük yapılan FTT ait Ph ölçüm sonuçları.

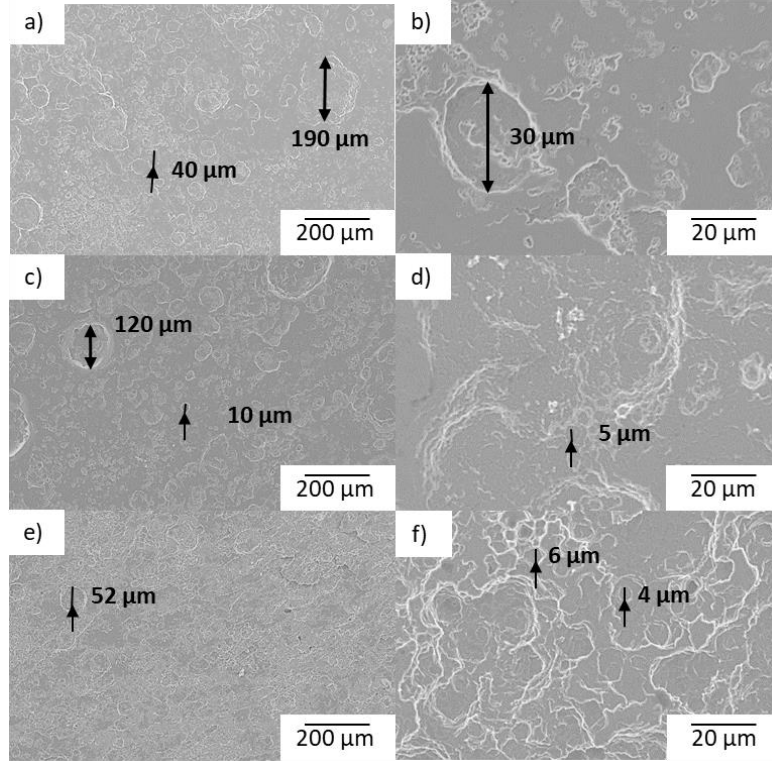
Tablo 2. 15 gün boyunca gerçekleştirilen Ph ölçüm değerleri ve ortalamaları

| Günler | Zn-1 | Zn-5 | Zn-10 |
|-----------------------|------|------|-------|
| 1 | 8,84 | 8,45 | 8,17 |
| 2 | 8,72 | 9,31 | 9,16 |
| 3 | 8,14 | 8,29 | 8,52 |
| 4 | 8,62 | 8,68 | 8,55 |
| 5 | 8,69 | 9,03 | 8,35 |
| 6 | 9,96 | 9,70 | 9,41 |
| 7 | 7,64 | 7,96 | 7,86 |
| 8 | 9,54 | 9,48 | 9,16 |
| 9 | 7,92 | 7,69 | 7,62 |
| 10 | 8,98 | 8,91 | 8,31 |
| 11 | 7,53 | 7,47 | 7,50 |
| 12 | 7,80 | 7,40 | 7,80 |
| 13 | 8,29 | 7,65 | 8,12 |
| 14 | 8,18 | 7,79 | 8,08 |
| 15 | 9,16 | 9,03 | 9,18 |
| Ortalama Değer | 8,49 | 8,42 | 8,33 |

Mg'un çözünme hızının yüksek olması özellikle bazı tedavi süreçleri için sorun teşkil etmektedir [28]. Zn, ihtiyaç duyulan daha uzun süreli tedaviler için çözüm niteliği taşımaktadır. Zn yüzeyinde asidik ortamlarda oksit tabakası oluşmadığı gözlemlenirken insan vücudu gibi alkali ve nötr ortamlarda pasif davranış göstermektedir [23]. Zn'nin alkali ve nötr sıvılar içerisinde çözüldükten sonra ortama bıraktığı ürünler Abd El ve arkadaşları tarafından şu şekilde listelenmiştir [29]:

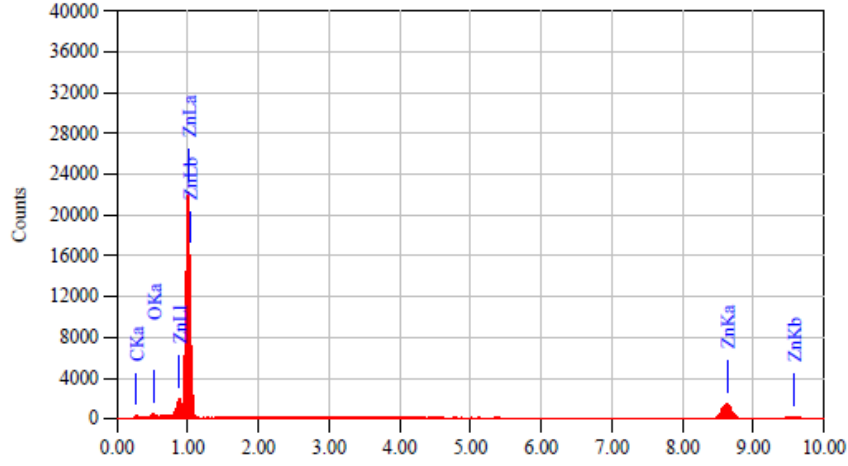


Denklem 2-7 arasında görüldüğü üzere vücuda zararlı herhangi bir iyon veya gaz salınımı yapmayan Zn özellikle Mg'ye göre daha uzun süre vücut içerisinde kalacak implant uygulamaları için alternatif oluşturmaktadır. Tipik bir implant uygulamasının 4 mm çapında 25 mm uzunluğunda olacağını öngöreceğ olursak 0.41 mm/yıl çözünme hızı ile vücut içerisine günlük yaklaşık 8.4 mg değerinde salınım gerçekleşecektir [30]. Zn için tavsiye edilen günlük dozaj ise 15 mg olarak ifade edilmiştir [31]. Ultra ince taneli yapıda elde edilen numuneden gerçekleşecek salınım bu değer in çok altındadır



Şekil 6. Çözünme testleri sonrası SEM görüntüleri (a) Zn 1 YBAB Paso 100 büyütme (b) Zn 1 YBAB Paso 1000 büyütme (c) Zn 5 YBAB Paso 100 büyütme (d) Zn 5 YBAB Paso 1000 büyütme (e) Zn 10 YBAB Paso 100 büyütme (f) Zn 10 YBAB Paso 1000 büyütme

Çözünme testlerinden sonra yüzeylerde oluşan topografyalar SEM ile incelenmiş, görüntüler Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6 (a)'da 190 µm genişliğinde çukurcuklar gözlemlenirken bu değer 5 ve 10 rotasyon sonra küçülmüştür. Şekil 6 (c, d)'de gösterildiği gibi 5. Rotasyonda 2-120 µm aralığında değişen çukurcuk boyutları, Şekil 6 (e, f)'de 52 µm'den başlamış mikron altı boyutlarda dağılım göstermiştir. Tepecik ve çukurcuk dağılımının en yoğun olduğu topografya Şekil 6 (f)'de gösterilmiştir. Bu değer in düşmesi daha homojen çözünme davranışına işaret etmektedir. Şekil 6 (b)'de ise daha lokal ve büyük çaplı çukurcuk gözlemlenmiştir. Bu durum homojen olmayan çözünme davranışını işaret etmektedir. Çözünme sonrası korozyon ürünlerinin tespiti amacı ile yüzeylerin kimyasal analizi SEM-EDS ile gerçekleştirilmiş, yüzeyde herhangi bir kalıntı element gözlemlenmemiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Çözünme testleri sonrası SEM-EDS sonuçları

IV. SONUÇ

Stent, tel, vida, plaka gibi biyoçözünür ürün modelleri için farklı mekanik değerlere ve çözünme hızlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut deneysel çalışmada edilen sonuçlara göre toz formunda başlayarak biyoçözünür malzemelerin YBAB ile mekanik ve çözünme özellikleri değişebildiği, ihtiyaçlara göre optimize edilebildiği gözlemlenmiştir. Toz formunda saf Zn'ye uygulanan YBAB ile 1, 5 ve 10 rotasyona ait numunelerin karakterizasyonu sonrasında elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- Mikro yapı incelemelerinde başlangıçta tabakalı yapı gözlemlenmiştir. 5. Rotasyonda tabakalı yapılar incelmış, 10. Rotasyon ile birlikte eş eksenli ince taneli yapı gözlemlenmiştir.
- Malzemenin sertlik değeri 5 rotasyon sayısına kadar artmış ancak sonrasında dinamik yeniden kristalleşme sebebi ile özellikle numunelerin uç kısımlarında sertlik değerinde düşüş gözlemlenmiştir
- YBAB ile sağlanan mikro yapıdaki değişimler sayesinde çekme dayanımında en yüksek değer 10 paso sonrasında elde edilmiştir.
- Rotasyon sayısı arttıkça ÇH azalış gözlemlenmiştir. Ancak 5. ve 10. Rotasyon değerleri benzer ÇH değerlerine sahiptir.
- SEM incelemesine göre 10 rotasyona sahip numuneler diğerlerine göre daha homojen bir çözünme davranışı göstermiştir.

TEŞEKKÜR: YBAB prosesi Darsmtadt Teknik Üniversitesinde yazar tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırma esnasında sağladıkları çalışma ortamı için Dr. Enrico Bruder'a ve Prof. Dr. Karsten Durst'a çok teşekkürler.

V. KAYNAKLAR

[1] Y.P. Acklin, I Zderic, J.Buschbaum, P. Varga, .JA. Inzana, S. Grechenig, R.G. Richards, B. Gueorguiev, P. Schmitz, "Biomechanical comparison of plate and screw fixation in anterior pelvic ring fractures with low bone mineral density". *Injury*, vol. 47, no. pp. 1456–1460. 2016.

- [2] H.S. Han, S. Loffredo, I. Jun, J. Edwards, Y.C. Kim, H.K. Seok, F. Witte, D. Mantovani, S. Glyn-Jones, “Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals”. *Materials Today*, vol 23, pp. 57–71, 2019.
- [3] F. Witte, “The history of biodegradable magnesium implants: A review”. *Acta Biomaterialia*, vol 6, pp. 1680–1692, 2010.
- [4] C. Erkek, N. Ağralıoğlu, M. Moravej, D. Mantovani . “Biodegradable metals for cardiovascular stent application: Interests and new opportunities”. *International Journal of Molecular Sciences*, vol 12, pp. 4250–4270, 2011.
- [5] D. Noviana, D. Paramitha, M.F. Ulum, H. Hermawan, “The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats”. *Journal of Orthopaedic Translation*, vol 5, pp 9–15, 2016.
- [6] E. Scarcello, I. Lobysheva, C. Bouzin, Jacques PJ, Lison D, Dessy C. “Endothelial dysfunction induced by hydroxyl radicals – the hidden face of biodegradable Fe-based materials for coronary stents”. *Materials Science and Engineering C*, vol 112, pp 1-11,2020.
- [7] T.C. Paim, D.P. Wermuth, I. Bertaco, C. Zanatelli, L.I.S. Naasani, M. Slaviero, D. Driemeier, L. Schaeffer, M.R. Wink, “Evaluation of in vitro and in vivo biocompatibility of iron produced by powder metallurgy”. *Materials Science and Engineering C*, vol 115, pp. 1-11,2020.
- [8] E. Bruder, P. Braun, H. Rehman, R.K.W. Marceau, A.S. Taylor, R. Pippan, K. Durst. “Influence of solute effects on the saturation grain size and rate sensitivity in Cu-X alloys”. *Scripta Materialia*, vol 144, pp 5–8, 2018.
- [9] M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, “The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing”. *Materials Science and Engineering A*, vol 257, pp 328–332, 1998.
- [10] A.G. Bulutsuz, W. Chrominski, Y. Huang, P. Kral P, M.E. Yurci, M. Lewandowska, T.G. Langdon, “A Comparison of Warm and Combined Warm and Low-Temperature Processing Routes for the Equal-Channel Angular Pressing of Pure Titanium”. *Advanced Engineering Materials*, vol 22, pp 1-8,2020.
- [11] K. Özbeyaz, H. Kaya, A. Kentli, M. Şahbaz, S. Ögüt, “Mechanical properties and electrical conductivity performance of ECAP processed AA2024 alloy”. *Indian Journal Of Chemical Technology*, vol 26, pp 266-269, 2019.
- [12] A. Günay Bulutsuz, M.E. Yurci, N. Durakbaşa, “Optimization Process Parameters of Equal Angular Channel Pressing According to the Measurement Results of Microstructural Homogeneity”. *Materials Research*, vol 21, no 6, pp 1-9, 2018.
- [13] A. Günay Bulutsuz, Ö. Berrak, H. A. Yeprem, E.D. Arisan, M.E. Yurci, “Biological responses of ultrafine grained pure titanium and their sand blasted surfaces”. *Materials Science and Engineering C*, vol 91, pp 382–388, 2018.

- [14] Q. Li, W. Ye, H. Gao, L. Gao, “Improving the corrosion resistance of ZEK100 magnesium alloy by combining high-pressure torsion technology with hydroxyapatite coating”. *Materials and Design*, vol 181, pp 1-14, 2019.
- [15] B. Srinivasarao, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, M.T. Pérez-Prado, “On the relation between the microstructure and the mechanical behavior of pure Zn processed by high pressure torsion”. *Materials Science and Engineering A*, vol 562, pp 196–202, 2013.
- [16] A. Ojdanic, J. Horky, B. Mingler, M. Fanetti, S. Gardonio, M. Valant, B. Sulkowski, E. Schafner, D. Orlov, M.J. Zehetbauer, M. Fanetti, S. Gardonio, M. Valant, B. Sulkowski, E. Schafner, “The effects of severe plastic deformation and/or thermal treatment on the mechanical properties of biodegradable mg-alloys”. *Metals*, vol 10, no 8, pp 1-33, 2020
- [17] D.M Brasher, J.G. Beynon, K.S. Rajagopalan, J.G.N. Thomas, “Passivity of iron in chromic acid solutions” *British Corrosion Journal*, vol 5, no 6, pp 264-269, 2013.
- [18] ASTM, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM Standard G1-03. 2011 Annual Book of ASTM Standards 03.02 ASTM, Philadelphia. PA, 2011.
- [19] B.H. Park, H.Y. Um, J.G. Kim, H.Y. Jeong, S. Lee, H.S. Kim, “Large deformation behavior of twin-induced plasticity steels under high-pressure torsion”. *Metals and Materials International*, vol 22, pp 1003–1008, 2016.
- [20] Edalati K, Horita Z, “Significance of homologous temperature in softening behavior and grain size of pure metals processed by high-pressure torsion”. *Materials Science Engineering*, 528, 7514-7523, 2011.
- [21] Y. Meng, L. Liu, D. Zhang, C. Dong, Y. Yan, A.A. Volinsky, L.N. Wang, “Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution” *Bioactive Materials*, vol 4, no 1, pp87-96, 2019.
- [22] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák, P. Novák, “Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation”. *Acta Biomaterialia*, vol 7, p 3515–3522, 2011.
- [23] Mostaed E, Sikora-Jasinska M, Mostaed A, Loffredo S, Demir AG, Previtali B, Mantovani D, Beanland R, Vedani M, “Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 60, 581–602, 2016.
- [24] H. Li, H. Yang, Y. Zheng, F. Zhou, K. Qiu, X. Wang, “Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr”. *Materials and Design*, vol 83, pp 95–102, 2015.
- [25] D. Ahmadkhaniha, Y. Huang, M. Jaskari, A. Järvenpää, M.H. Sohi, C. Zanella, L.P. Karjalainen, T.G. Langdon, “Effect of high-pressure torsion on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of cast pure Mg”. *Journal of Materials Science*, vol 53, pp 16585-16597, 2018.

- [26] D. Orlov, K.D. Ralston, N. Birbilis, Y. Estrin, “Enhanced corrosion resistance of Mg alloy ZK60 after processing by integrated extrusion and equal channel angular pressing”. *Acta Materialia*, vol 59, no 15, pp 6176-6186, 2011.
- [27] P. Guo, X. Zhu, L. Yang, L. Deng, Q. Zhang, B.Q. Li, K. Cho, W. Sun, T. Ren, Z. Song, “Ultrafine- and uniform-grained biodegradable Zn-0.5Mn alloy: Grain refinement mechanism, corrosion behavior, and biocompatibility in vivo”. *Materials Science and Engineering C*, vol 118, pp 1-12, 2021.
- [28] J. Tang, J. Wang, X. Xie, P. Zhang, Y. Lai, Y. Li, L. Qin “Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed for orthopaedic applications”. *Journal of Orthopaedic Translation*, vol 1, pp 41–48, 2013.
- [29] E.I. Abd, E.E. Aal, “Factors affecting the anodic behaviour of zinc electrode in borate solutions” *Corrosion Science* vol. 48, pp 343–360, 2006.
- [30] C. Shen, X. Liu, B. Fan, P. Lan, F. Zhou, X. Li, H. Wang, X. Xiao, L. Li, S. Zhao, Z. Guo, Z. Pu, Y. Zheng, “Mechanical properties, In vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn-1.2Mg alloy for biodegradable implants”. *RSC Advances*, vol 89, no 6, pp 86410–86419, 2016.
- [31] H. Tapiero, K.D. Tew, “Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins”. *Biomedical Pharmacotherapy*, vol 57, no 9, pp 386–398, 2003.