

Grafen takviyeli magnezyum kompozitlerin biyomedikal amaçlı üretimi ve biyoyumluluk çalışmaları

Fabrication and biocompatibility assessment of graphene-reinforced magnesium composites for biomedical applications

Emine Özlem Dengiz^{1,*} , Mevlüt Gürbüz² 

¹ Samsun Üniversitesi, Kavak Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, 55850, Samsun, Türkiye

² Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 55270, Samsun, Türkiye

Öz

Bu çalışmada biyomedikal implantlar için potansiyel taşıyan grafen (GNP) takviyeli magnezyum (Mg) matrisli kompozitler toz metalürjisi yöntemiyle üretilmiş ve korozyon davranışları incelenmiştir. Farklı GNP katkı oranlarında hazırlanan numuneler, yapay vücut sıvısında (SBF) daldırma testine tabi tutulmuş ve kütle kaybı ile pH değişimleri değerlendirilmiştir. Başlangıçta tün deney setleri için 7.25 olan pH değeri 10 gün ve 20 gün sonunda 10'un üzerine çıkmıştır. MG045 ve MG060 gruplarında pH değerindeki artış miktarının daha az olması biyoyumluluk açısından olumlu değerlendirilmiştir. Ortalama korozyon hızı (CR) $1.244 \pm 0.094 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$ olarak hesaplanmış olup, en yüksek hız MG015 grubunda $1.388 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$, en düşük hız ise MG045 grubunda $1.138 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$ bulunmuştur. SEM/EDS analizleri, GNP takviyesinin yüzeyde apatite benzer yoğun Ca-P tabakalarının oluşumunu hızlandırdığını ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, saf Mg'de literatürde raporlanan yaklaşık 60 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ kütle kaybına kıyasla daha düşük korozyon değerlerine işaret etmekte, ancak kaplamalı Mg sistemlerine göre hâlâ daha yüksek seviyede olduğunu göstermektedir. Çalışma, uygun katkı oranlarında GNP'nin Mg esaslı biyobozunur kompozitlerin korozyon direncini ve biyoyumluluğunu artırabileceğini doğrulamaktadır.

Anahtar kelimeler: Magnezyum matrisli kompozitler, Grafen nanoplatelet, Toz metalürjisi, Aşınma davranışı, Biyomedikal malzemeler, Mikroyapı analizi

1 Giriş

Metal matrisli kompozitler (MMK'ler), hafiflik, yüksek özgül dayanım ve aşınma direnci gibi özellikleri sayesinde otomotiv, havacılık ve biyomedikal mühendislikte yaygın kullanım alanı bulmaktadır [1,2]. Son yıllarda özellikle Mg esaslı MMK'ler, düşük yoğunlukları ve biyoyumlu yapıları nedeniyle implant uygulamaları için ön plana çıkmaktadır [3,4]. Biyomedikal alanda Mg ve alaşımlarının kullanılabilirliği, hem kemik benzeri elastik modülü hem de fizyolojik koşullarda kontrollü bir şekilde çözünme özelliği ile desteklenmektedir [5].

Abstract

In this study, graphene nanoplatelet (GNP)-reinforced magnesium (Mg) matrix composites with potential applicability in biomedical implants were fabricated using the powder metallurgy technique, and their corrosion behavior was systematically investigated. Specimens containing different GNP weight fractions were subjected to immersion tests in simulated body fluid (SBF), and the resulting mass loss and pH variations were analyzed. The initial pH value of 7.25 for all test sets exceeded 10 after the 10th and 20th days of immersion. The more controlled pH increase observed in the MG045 and MG060 groups was evaluated favorably in terms of biocompatibility. The average corrosion rate (CR) was calculated as $1.244 \pm 0.094 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$, with the highest value measured for the MG015 group ($1.388 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$) and the lowest for the MG045 group ($1.138 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$). SEM/EDS analyses revealed that GNP addition promoted the formation of dense Ca-P layers resembling apatite on the composite surface. These findings indicate lower corrosion levels compared to the $\sim 60 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ mass loss commonly reported for pure Mg in the literature, yet higher than those of coated Mg systems. Overall, the study demonstrates that optimized GNP incorporation can enhance both the corrosion resistance and biocompatibility of Mg-based biodegradable composites.

Keywords: Magnesium matrix composites, Graphene nanoplatelets, Powder metallurgy, Wear behavior, Biomedical materials, Microstructural analysis

Ancak saf Mg ve bazı Mg alaşımları, hızlı korozyon oranları nedeniyle doku iyileşme süresini tamamlamadan yapısal bütünlüklerini kaybedebilmektedir [6,7]. Bu nedenle araştırmalar, Mg matrisinin mekanik ve korozyon özelliklerini iyileştirmeye odaklanmıştır. Bu bağlamda, karbon esaslı nano-takviyeler özellikle ilgi çekmektedir. GNP, yüksek mekanik dayanım, termal iletkenlik ve bariyer özellikleri sayesinde metal matris kompozitlerde öne çıkan bir katkı malzemesidir [8,9].

Mg-GNP kompozitleri üzerine yapılan çalışmalarda, takviye oranı ve üretim yöntemine bağlı olarak sertlik, basma dayanımı ve aşınma direncinde belirgin iyileşmeler elde

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: eozlem.dengiz@samsun.edu.tr (E. Ö. Dengiz)

Geliş / Received: 30.09.2025 Kabul / Accepted: 26.12.2025 Yayınlanma / Published: 15.01.2026

doi: 10.28948/ngumuh.1793201

edilmiştir [10,11]. Ayrıca GNP'nin matris içindeki homojen dağılımı, yük transfer mekanizmalarını iyileştirerek mekanik özelliklerin artmasına katkı sağlamaktadır [12]. Bununla birlikte GNP, korozyon davranışını da doğrudan etkilemektedir: uygun oranlarda kullanıldığında koruyucu bariyer etkisi gösterirken, fazlar arası potansiyel farklardan dolayı yerel galvanik hücrelerin oluşmasına da sebep olabilir [13]. GNP'nin metal matrislerde korozyon davranışı üzerindeki etkisi, birkaç temel mekanizma üzerinden açıklanmaktadır. Öncelikle, GNP yüksek elektriksel iletkenliği nedeniyle Mg ile temas ettiğinde mikro-galvanik hücrelerin oluşumuna zemin hazırlayabilir. Bu durumda GNP katot, Mg ise anot görevi üstlenerek lokal korozyon hücrelerinin oluşmasına neden olabilir [14]. Bununla birlikte, GNP tabakalarının bariyer etkisi özellikle düşük katkı oranlarında ön plana çıkar; oksijen ve klorür iyonlarının difüzyonunu sınırlandırarak yüzeyde korozyon ürünlerinin daha stabil bir tabaka halinde tutunmasına olanak tanır [15]. Ayrıca GNP yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar, hidroksiapatit oluşumunu kolaylaştırarak biyolojik ortamda korozyon ürünlerinin biyoyumlu hale gelmesine katkı sağlayabilir [16]. Dolayısıyla, GNP'nin korozyon davranışına etkisi çift yönlüdür: yüksek oranlarda galvanik etkiler korozyonu hızlandırabilirken, optimum oranlarda GNP takviyesi difüzyon bariyeri ve biyomineralizasyon indükleyici rolü sayesinde Mg matrisli kompozitlerin biyomedikal performansını iyileştirebilir. Bu bağlamda, literatürde GNP katkısının Mg alaşımlarında uzun süreli korozyon davranışına etkisine dair çalışmaların sınırlı olması, bu araştırmanın temel çıkış noktasını oluşturmaktadır.

Son yıllarda yapılan biyomedikal araştırmalar, Mg–GNP kompozitlerinin biyoyumlu ve biyobozunur implant adayları olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir [17]. Özellikle SBF testleri, bu malzemelerin in vitro koşullardaki çözünme ve biyolojik etkileşim süreçlerini anlamada yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

Son yıllarda Mg ve Mg alaşımlarının biyomedikal implantlarda kullanımı yalnızca in vitro ortamlarla sınırlı kalmamış, aynı zamanda çeşitli in vivo hayvan çalışmalarıyla da değerlendirilmiştir. Örneğin, Witte vd. [18] tarafından yapılan çalışmada saf Mg implantların tavşan femurlarına yerleştirilmesiyle implantın biyolojik olarak parçalandığı ve yeni kemik dokusunun oluşumunu desteklediği gösterilmiştir. Benzer şekilde, Xu vd. [19] Mg–Ca ve Mg–Zn alaşımlarının sıçan ve tavşan modellerinde kemik iyileşmesini hızlandırdığı ve toksik etki göstermediği rapor edilmiştir. Daha güncel bir çalışmada Zreiqat vd. [20], Mg bazlı implantların biyoyumlu korozyon ürünleri sayesinde osteojenik hücre farklılaşmasını indüklediğini ortaya koymuştur. Bu bulgular, Mg ve türevlerinin yalnızca geçici yapısal destek sağlamakla kalmayıp aynı zamanda biyolojik hücre yenilenmesini teşvik eden aktif implant materyalleri olarak da öne çıktığını göstermektedir. Bununla birlikte, literatürde Mg–GNP kompozitlerin uzun süreli korozyon davranışları ve biyomedikal uygulamaları üzerine kapsamlı çalışmalar hâlâ sınırlıdır. Bu çalışmada, Mg matrisli ve GNP takviyeli kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; özellikle biyomedikal

kullanım için kritik olan mekanik özellikler ve korozyon davranışları detaylı şekilde incelenmiştir. Böylece literatürdeki eksikliklere katkı sağlanması ve Mg–GNP sistemlerinin biyomedikal implantlar için potansiyel adaylar arasında değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Malzemeler

Çalışmada matris malzeme olarak 40 µm ortalama partikül boyutuna sahip %99.8 saflıkta (Alfa Aesar 10233) Mg tozu kullanılmıştır. Takviye elemanı olarak ise 5–8 µm çap ve 8–15 nm kalınlıkta %99.9 saflıkta (Nanografi) GNP tercih edilmiştir. Numune kodlamasında, Mg'yi "M" harfi, GNP'yi "G" harfi temsil etmekte olup, harfleri takiben ağırlıkça GNP oranı (ağ.%) belirtilmiştir (ör. MG015 = %0.15 GNP takviyeli Mg).

2.2 Tozların hazırlanması

Mg ve GNP tozları, aglomerasyonun önlenmesi ve homojen karışımın sağlanması amacıyla ayrı ayrı etanol içerisinde karıştırılmıştır. Bunun için 40 ml etanol içerisinde 30 gram Mg manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Mg'ye göre ağırlıkça %0.15, %0.30, %0.45, %0.60 ve %0.75 oranlarında GNP miktarları ayrı ayrı 10 ml etanol içerisine ilave edilmiştir. GNP–etanol süspansiyonu ultrasonik dağıtıcı ile karıştırıldıktan sonra Mg–etanol karışımına ilave edilmiş ve ek karıştırma yapılmıştır. Bütün konsantrasyonlar için ayrı ayrı hazırlanan karışımlar etanolden ayrıştırılmak üzere filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Filtrasyon sonrası karışım, 40°C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuş; ardından 200 µm göz açıklığına sahip elekten geçirilerek topraklar giderilmiş ve presleme öncesi homojen toz karışımı elde edilmiştir.

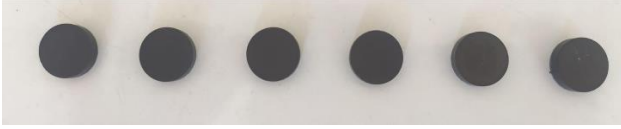
2.3 Şekillendirme ve sinterleme

Kurutulmuş Mg–GNP toz karışımları, paslanmaz çelik kalıplar kullanılarak 600 MPa basınç altında tek eksenle preslenmiştir. Presleme basıncı değeri aynı şartlarda gerçekleştirilmiş daha önceki çalışmalar ile optimize edilmiştir [7]. Numune geometrisi silindirik olup yarıçap $r=0.65$ cm ve yüksekliği $h=1$ cm'dir (Şekil 1).



Şekil 1. (a) Tozların şekillendirilmesi için kullanılan silindirik kalıp, (b) şekillendirilmiş silindirik numuneler

Preslenen numuneler, oksidasyonu önlemek amacıyla vakumlu tüp fırında 520°C'de 60 dakika sinterlenmiş ve oda sıcaklığında soğutulmuştur (Şekil 2). Toplam açık yüzey alanı, tüm yüzeyler açık kabul edilerek hesaplanmıştır.



Şekil 2. Sinterleme sonrası numuneler

Bağıl yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre belirlenmiştir. Malzemelerin sinterleme sonrası yoğunluk ölçümleri ve hacim hesapları yapılmıştır.

2.4 Biyouyumluluk ve korozyon testleri

SBF Hazırlığı: Kokubo ve Takadama [6] tarifine uygun olarak hazırlanmış SBF kullanılmıştır. pH değeri 7.25'e ayarlanmıştır. pH ölçümleri ADWA AD12 marka/model pH ölçer ile yapılmıştır. SBF hazırlama için (saf su ile birlikte) bu kimyasal bileşim değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. SBH'nin hazırlanması için reaktifler (pH 7.25-1 L)

Tepkimeye Giren Yan Reaktifler	Miktar
NaCl	7.996 g
NaHCO ₃	0.350 g
KCl	0.224 g
K ₂ HPO ₄ . 3H ₂ O	0.228 g
MgCl ₂ . 6H ₂ O	0.305 g
1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
CaCl ₂	0.278 g
Na ₂ SO ₄	0.071 g
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g
1 kmol/m ³ HCl	pH'ı ayarlama için uygun miktar

Numune Geometrisi ve Yüzey Alanı Hesabı: Deneylerde, sinterlenmiş Mg-GNP kompozitler silindirik geometride hazırlanmıştır. Numune boyutları, rapordaki ölçüler esas alınarak yarıçap $r = 0.65$ cm ve yükseklik $h = 1$ cm olarak belirlenmiştir. Deneyde tüm yüzeyler (yan yüzey ve iki uç yüzey) açık bırakılmıştır. Açık yüzey alanı aşağıdaki Denklem (1) ile hesaplanmıştır.

$$A = 2\pi rh + 2\pi r^2 \quad (1)$$

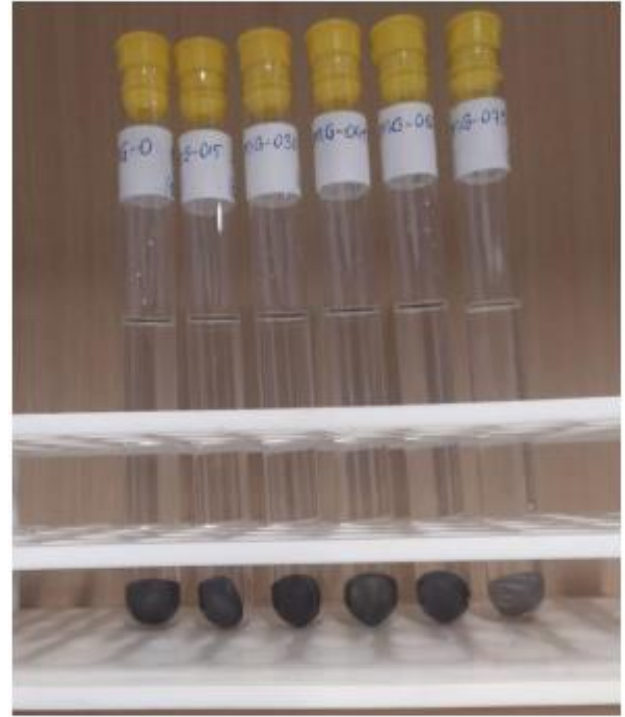
Bu boyutlar için toplam açık yüzey alanı 6.74 cm² olarak hesaplanmıştır.

Kütle Kaybı ve Korozyon Hızı: Numuneler, ASTM G1 standardına uygun inhibitli kromik asit çözeltisinde 20–30 saniye temizlenmiş, deiyonize su ve etanol ile durulanmış, 40°C'de kurutulmuş ve desikatörde soğutulmuştur. Temizleme süresi tüm numuneler için sabit tutulmuştur. Başlangıç (m_0) ve son (m_t) kütle ölçümleri ± 0.1 mg hassasiyetli terazide yapılmıştır. Her kompozisyon için $n=3$ tekrar hazırlanmıştır. Kütle kaybı $\Delta m = m_0 - m_t$ ile hesaplanmıştır; CR değeri ise aşağıdaki Denklem (2) ile belirlenmiştir [21, 22].

$$CR = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad (2)$$

Burada A numune açık yüzey alanı (cm²), t daldırma süresi (gün) ve Δm mg cinsinden kütle kaybıdır. Sonuçlar ortalama ($n=3$) $\pm$ standart sapma olarak raporlanmıştır.

SBF Ortamında Daldırma Testi: Korozyon deneyleri SBF ortamı kullanılarak yürütülmüştür. Sıcaklık: 37 ± 0.5 °C, hacim/alan oranı: ≥ 20 mL/cm² (her numune için ~100 mL SBF)'dir. Numuneler, her biri sızdırmaz kapaklı polipropilen kaplara yerleştirilmiş ve test süresince çözeltinin yenilenmesi yapılmamıştır (statik daldırma) (Şekil 3). Deney süresi: 20 gün olarak uygulanmış ve süre sonunda pH değişimi kaydedilerek numuneler çözeltiden çıkarılmıştır.



Şekil 3. SBF içinde beklemeye alınmış kompozitler

Numuneler, yüzeylerindeki korozyon ürünlerinin uzaklaştırılması için ASTM G1 standardının Mg için önerdiği inhibe kromik asit çözeltisi kullanılarak temizlenmiştir. Bu işlem şu şekilde uygulanır: Çözelti için 200 g CrO₃, 10 g AgNO₃ ve 20 g Ba(NO₃)₂ 1 L saf suda çözülerek hazırlanır. Numune, çözeltiye 20–30 saniye daldırılır. Temizleme sonrası numune, deiyonize su ve etanol ile durulamanın ardından 40°C etüvde 30 dakika kurutulmuş ve desikatörde soğumaya bırakılmıştır.

2.5 Mikroyapı ve element analizleri

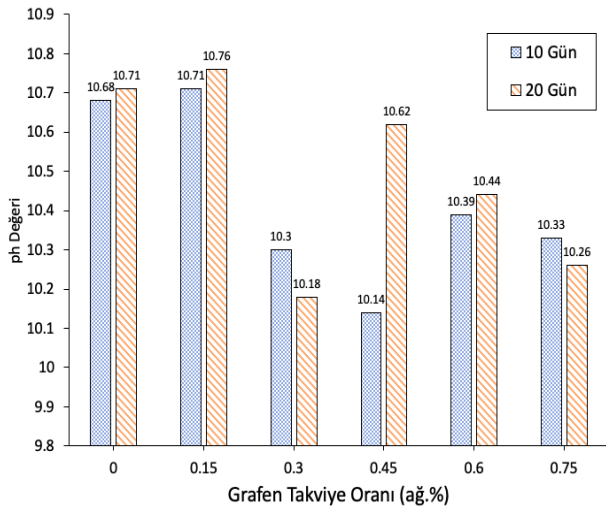
Numunelerin kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş, yüzey element dağılımı enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir. SBF sonrası yüzey morfolojisi ve korozyon ürünleri de aynı yöntemlerle analiz edilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Biyouyumluluk ve korozyon davranışı

SBF ortamında yapılan 10 ve 20 günlük daldırma testleri sonucunda, SBF ortamının başlangıçtaki pH değeri 7.25 iken tüm numune setleri için bu pH değeri 10'un üzerine çıkmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 10. ve 20. günün

sonunda vücut sıvılarındaki pH değerleri Şekil 4'teki gibi kaydedilmiştir. Bu bulgu, literatürde yaygın olarak raporlanan Mg bazlı implantların korozyon mekanizmasıyla uyumludur [22, 23, 24]. Tüm numunelerde ilk 10 günde pH'nın 7.25'ten 10'un üzerine çıkması, Mg'nin fizyolojik ortamda hızlı çözünmesinin doğal bir sonucudur. Mg'nin sulu ortamda bozunması sırasında hidrojen gazı açığa çıkmakta ve OH⁻ iyonları oluşmaktadır. Bu iyon birikimi ortam pH'nının yükselmesine neden olmaktadır [18]. Sıvıların pH değerleri GNP oranındaki artışla birlikte önce bir miktar artış gösterip daha sonra belirli bir noktaya kadar düşmüş, ardından yeniden yükselen bir trend göstermiştir. En düşük pH artışı %0.45 GNP (10. günde 10.14) ve %0.30 GNP (20. günde 10.18) takviyeli numunelerde gözlenmiştir.



Şekil 4. GNP katkısına karşılık SBF ortamının pH değişimi

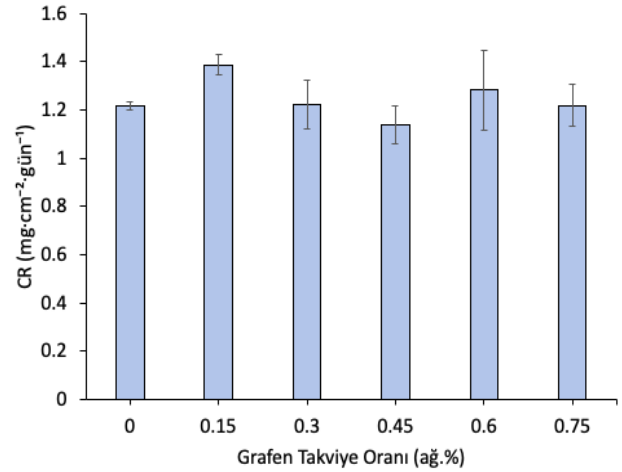
Biyomedikal açıdan kritik olan nokta, yüksek pH değerlerinin hücrenin yaşama kabiliyetinin üzerindeki olası etkileridir. Yapılan in vitro çalışmalarda, pH değerinin 10'un üzerine çıkmasının osteoblast ve fibroblast hücrelerinde hücre çoğalmasını baskıladığı, ayrıca hücre morfolojisinde bozulmalara yol açtığı gösterilmiştir [20, 25]. Bununla birlikte, kısa süreli pH artışlarının tamamen olumsuz olmadığı da belirtilmektedir. Özellikle osteojenik hücre hatlarında yüksek alkalinite, hidroksiapatit çökeltmesini hızlandırarak kemik mineralizasyonunu teşvik etmektedir [26, 27]. Bu durum, Mg'nin bozunma ürünlerinin hem risk hem de potansiyel fayda içerdiğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen pH eğrileri, GNP katkısının CR değerini etkilediği gibi ortam pH değişimini de modüle edebildiğini düşündürmektedir. Özellikle orta katkı oranlarında pH artışının nispeten daha sınırlı olduğu görülmüş, bu da hücre uyumluluğu açısından daha avantajlı bir pencere oluşturabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla, yalnızca kütle kaybı ve CR değil, aynı zamanda pH değişimlerinin de biyomedikal uygunluk açısından dikkate alınması gerektiği vurgulanmaktadır.

pH artışı, Mg matrisin SBF ortamında korozyona uğrayarak hidrojen gazı ve OH⁻ iyonu üretmesi ile ilişkilidir. Bu durum, biyomedikal uygulamalarda Mg esaslı

malzemelerin kaplamasız halde kullanılamayacağını ortaya koymaktadır. Literatürde [6] pH artışının 9'un üzerine çıkmasının çevre dokular üzerinde olumsuz biyolojik etkiler yaratabileceği belirtilmektedir.

20 günlük SBF testinin ardından n=3 örnek üzerinde yapılan son kütle ve ilk kütle arasındaki fark sonucu ortalama CR değerleri hesaplanmıştır. Numune gruplarının ortalama CR değerlerini gösteren çubuk grafik Şekil 5'te verilmiştir. Buna göre 20 günlük SBF daldırması sonunda en yüksek CR değeri MG015 (1.388) grubunda, en düşük değer ise MG045 (1.138) grubunda gözlenmiştir. Diğer gruplarda CR değerleri (~1.21–1.28) birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Grafikten görüleceği üzere GNP katkısının düşük oranlarda CR değerini artırabileceğini, ancak orta oranlarda (özellikle MG045) koruyucu etkisinin ön plana çıktığını net şekilde ortaya koymaktadır. Bu durum, GNP'in belirli bir oranda ilavesinin Mg(OH)₂ tabakasının stabilitesini artırdığını, hidrojen oluşum hızını azalttığını ve yüzeyde daha kalın bir koruyucu tabaka gelişimine imkân verdiğini göstermektedir.



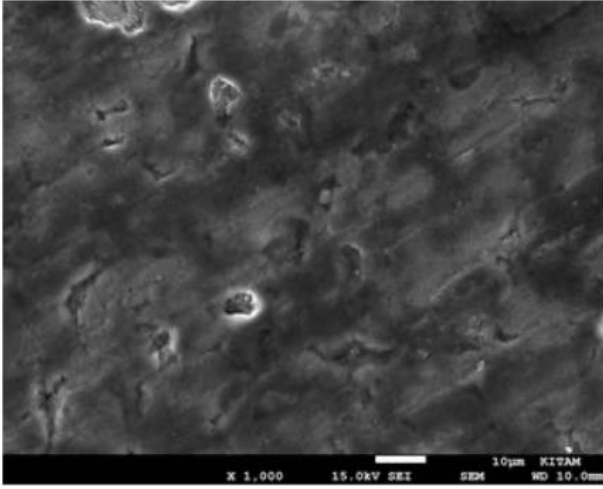
Şekil 5. GNP katkısına karşılık değişen CR değerleri

Wang vd. [27], saf Mg üzerine yaptığı çalışmada CR değerlerinin ilk günlerde çok daha yüksek olduğunu ancak zamanla bu değerde düşüş eğilimi gördüklerini belirtmişlerdir. Benzer şekilde, Mg-xZn-0.2Ca-0.1Mn alaşımı için bildirilen kütle kaybı Zn oranının artışıyla bir oranda azalmış ve ardından %2 Zn oranına ulaşıldığında en yüksek değere ulaşmıştır [28], Mg-GNP kompozitlerin yaklaşık 2.5 kat daha düşük bozunma sergilediği söylenebilir.

Öte yandan, yüzey kaplamaları ile güçlendirilmiş sistemler literatürde çok daha düşük korozyon değerleri vermektedir. Örneğin, mikro-ark oksidasyon (MAO) kaplamalı Mg örneklerinde kütle kaybı, saf Mg örneklerine göre yaklaşık 1/20 seviyesinde raporlanmıştır [29]. Daha gelişmiş biyoaktif ve bariyer tip kaplamalarla bu değer 1–5 mg·cm⁻² ya da %<1 seviyelerine kadar gerileyebilmektedir [30, 31]. Sonuçlar, GNP katkısının CR değerini düşürdüğünü, ancak biyomedikal kullanım için ek yüzey modifikasyonunun (örneğin plazma elektrolit oksidasyon (PEO) + hidroksiapatit (HA) gibi) gerekli olduğunu göstermektedir.

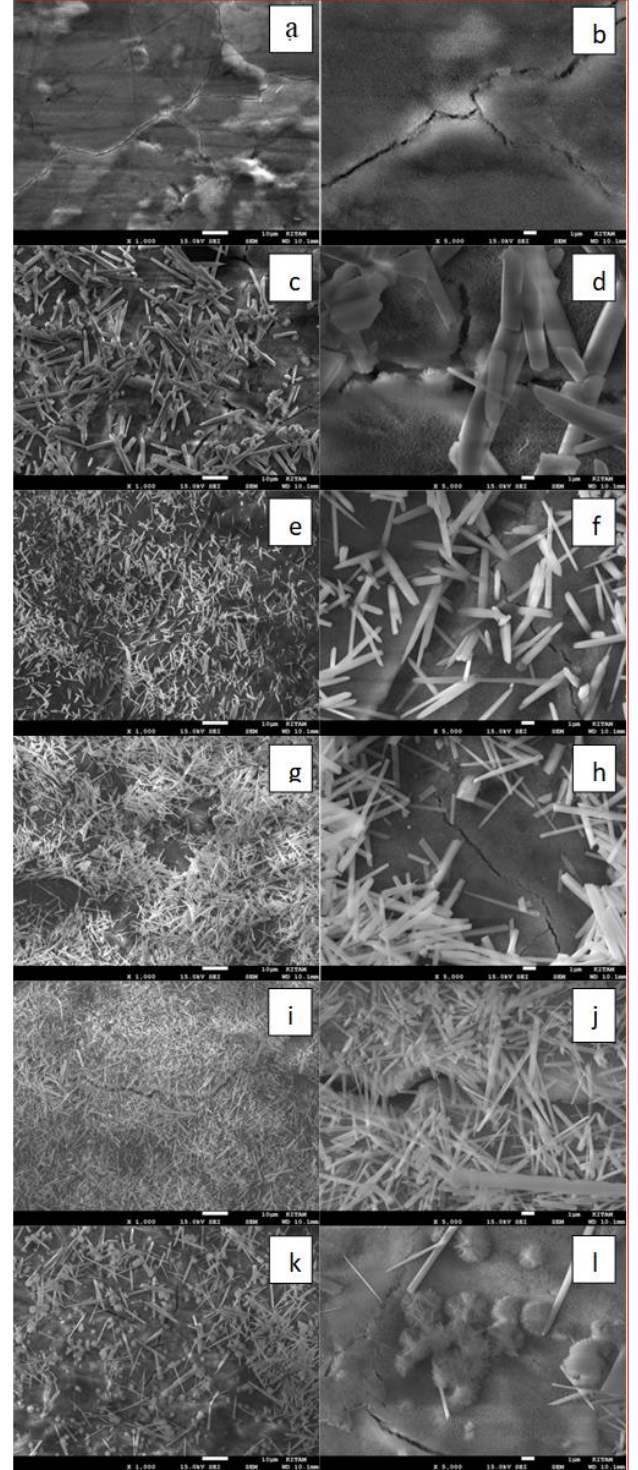
3.2 Mikroyapısal değerlendirme

Vücut sıvısı testlerinin sonuçlarının mikroyapıya etkisinin araştırılması amacıyla yapılan SEM görüntüleri Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir. Şekil 6’da herhangi bir yüzey işlemine tabi tutulmayan numunenin 1000x büyütme dış yüzeyi görülmektedir. Buna göre, parlatılmış numune yüzeyindeki görüntüde tane sınırları ve homojen tane boyutu dağılımı görülmektedir. Tane sınırları arasındaki boşlukların yüksek yoğunluklu tane yapısını bozmayacak şekilde az miktarda olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, numunelerin tam yoğunlaşma göstermediğini, ancak sinterleme parametrelerinin mikroyapısal bütünlüğü büyük ölçüde sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6. Mg numune yüzeyinden alınmış 1000x büyütme altında SEM görüntüsü

Şekil 7’deki görüntüler vücut sıvısı testi sonrası numunelere ait yüzey görüntüleridir. Şekil 7a-b’de numune yüzeyinde çatlaklar ve çukurcuklar belirgin durumdadır. Mg matrisi korozyona uğramış, çözünme ile lokal bozunmalar başlamıştır 5000× büyütme görüntülerinde tipik “korozyon çatlakları” dikkat çekmektedir. Saf Mg SBF ortamında hızla çözünür, hidrojen gazı ve OH⁻ iyonu üretimi nedeniyle pH yükselir. Bu hızlı bozunma, yüzeyde kararsız bir Ca-P tabakası oluşumunu tetikler. Ancak burada henüz sürekli bir biyomineral tabaka yoktur. Bununla ilişkili olarak, Kokubo vd. [6], Mg ve alaşımlarının SBF’de kısa sürede çukurlaşma ve çatlaklarla bozunduğunu bildirmiştir. Zhang vd. [4] de saf Mg’nin hızlı çözünmesinin biyomedikal kullanım için en önemli sınırlayıcı olduğunu vurgulamaktadır. Şekil 7c-d’de numune yüzeyinde belirgin şekilde iğnemi (needle-like) Ca-P kristalleri oluşmuştur. 5000× büyütmede bu kristallerin yoğun kümeler halinde büyüdüğü görülmektedir. Düşük oranlı GNP katkısı, yüzey enerjisini ve heterojen nükleasyon bölgelerini artırarak apatitin daha hızlı ve yoğun şekilde çökmesine neden olmuştur. Bu durum, biyomineralizasyon açısından olumlu bir gelişmedir. Ayrıca GNP’nin elektriksel iletkenliği de iyon transferini hızlandırabilir. Munir vd. [9], düşük GNP oranlarının Mg kompozitlerde biyomineralizasyonu hızlandırdığını; Rashad vd. [10] ise mekanik özelliklerin yanı sıra yüzey reaksiyonlarını da olumlu etkileyebildiğini göstermiştir.



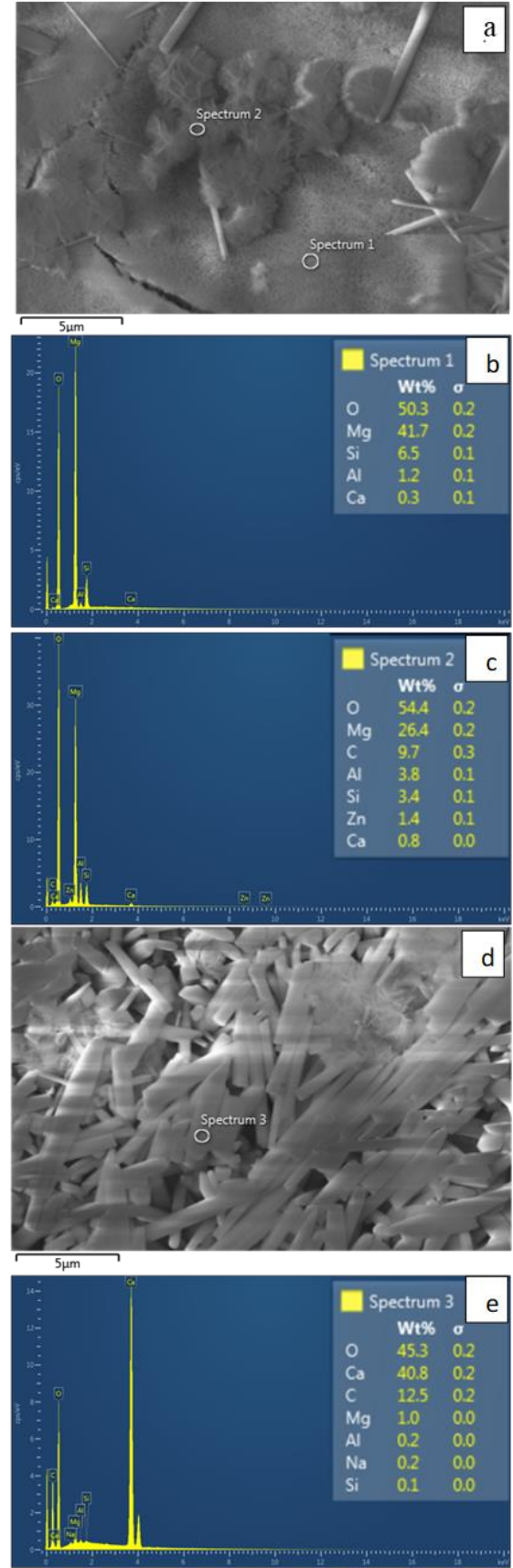
Şekil 7. (a, b) MG0, (c, d) MG015, (e, f) MG030, (g, h) MG045, (i, j) MG060 ve (k, l) MG075 numunelerine ait 5000x büyütme altındaki SEM görüntüleri

Şekil 7e-f’de numune yüzeyi neredeyse tamamen yoğun Ca-P tabakası ile kaplanmıştır. 5000× büyütme görüntüde kristallerin çubuksu (rod-like) morfolojisi belirgin durumdadır. Ta baka daha sürekli. %0.30 GNP katkısı, nükleasyon bölgelerini artırmaya devam etmiş ve biyomineralizasyonu güçlendirmiştir. Bu oran, biyolojik ortamda apatitin yoğun ve süreklilik gösteren şekilde

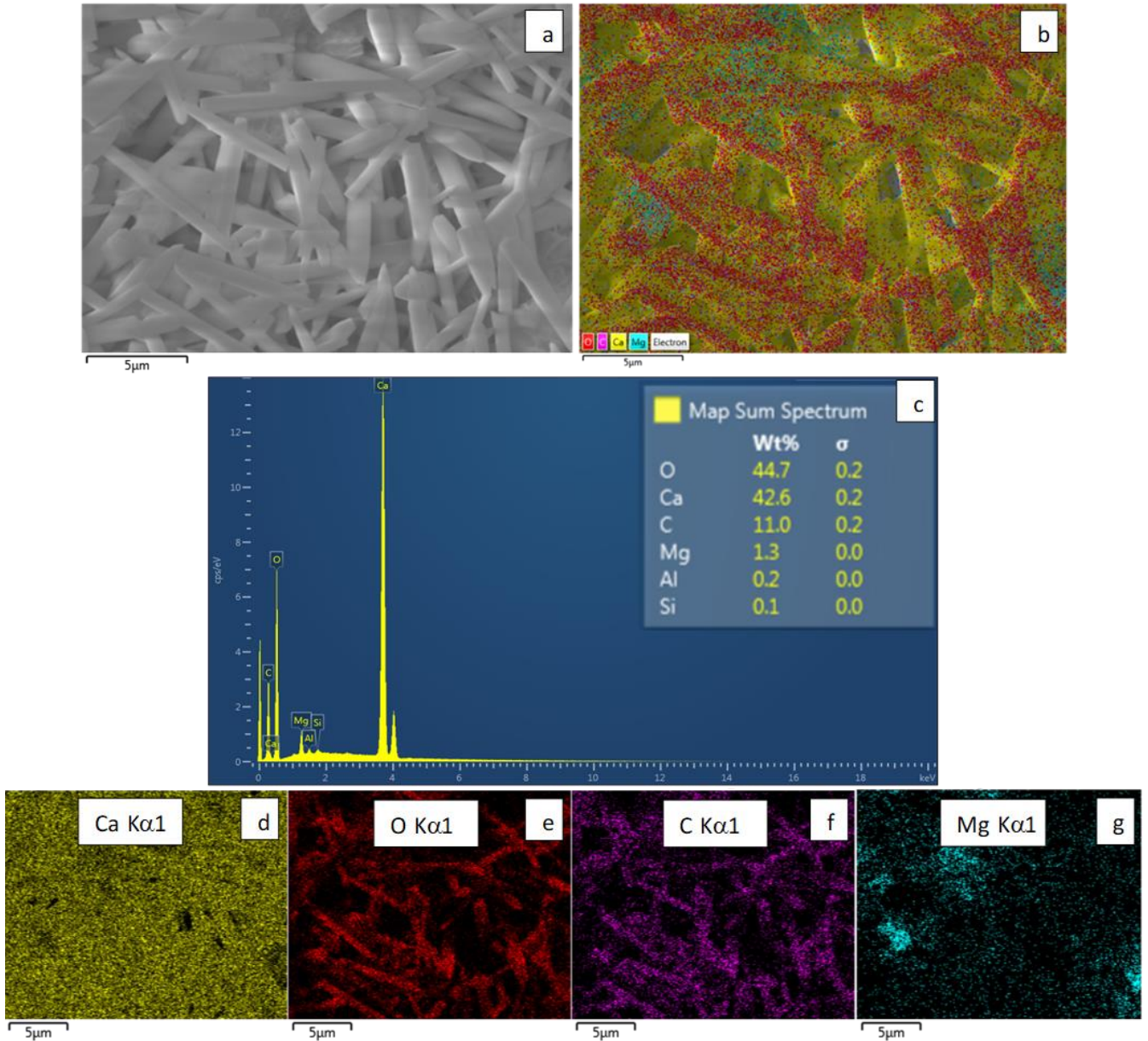
çökmesine katkı sağlamaktadır. Lu vd. [11], %0.25–0.5 GNP katkılı AZ31 kompozitlerinde benzer şekilde yoğun apatite benzer tabakalar gözlemlendiğini raporlamıştır. Şekil 7g-h’da numune yüzeyinde kristaller bulunmakta, ancak bazı bölgeler düzensiz ve boşluklu görünmektedir. 5000× büyütme görüntüde tabaka sürekliliğinde kesintiler ve gözenekli yapılar seçilebilmektedir. Bu oran, GNP’nin aglomerasyon eğilimini artırarak yüzeyde homojen dağılımı bozmuştur. Bu da apatitin yüzeye tutunmasını zorlaştırır ve tabakanın sürekliliğini olumsuz etkiler. Rashad vd. [10], yüksek GNP oranlarının Mg matrisinde aglomerasyona yol açtığını ve bunun hem mekanik hem de korozyon davranışını olumsuz etkilediğini belirtmiştir. Aynı şekilde Dengiz vd. [32] tarafından yapılan bir başka çalışmada GNP katkısının Mg kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülse de GNP katkısındaki aşırı artışın mekanik davranışları olumsuz etkileyeceği ortaya koyulmuştur. Şekil 7i-j’deki numune yüzeyi çok yoğun bir Ca–P tabakası ile kaplanmış, iğnemi kristaller yüksek yoğunlukta yer almıştır. 5000× büyütmede bu kristallerin sıkıca paketlenişi görülmektedir. %0.60 oranında GNP, beklenen aglomerasyon riskine rağmen yüzeyde oldukça yoğun apatite benzer bir tabaka oluşmasına neden olmuştur. Bu, GNP’nin yüzey reaksiyonlarında katalizör etkisi yapabileceğini düşündürmektedir. Xiong vd. [12], Mg–GNP kompozitlerde GNP’nin yüzey reaksiyon hızını artırabileceğini ve belirli oranlarda biyomineralizasyonu yoğunlaştırdığını belirtmektedir. Şekil 7k-l’de yüzey tamamen kaplanmış durumda, fakat iğnemi kristallerin yanında küresel çökeltiler (CaCO_3 agregatları) de görülmektedir. Yüzeyde heterojen bir biyomineral tabaka oluşmuş durumdadır. Yüksek GNP oranı, matris–takviye ara yüzeyinde galvanik etkileri artırarak heterojen çökeltilere sebep olmuştur. Bu, biyomineralizasyonun sürekliliğini bozan bir oluşumdur.

Şekil 8’de verilen EDS analizleri MgO ve CaCO_3 fazlarının oluştuğunu doğrulamıştır. Bu bulgular, SBF’deki iyonların Mg yüzeyinde biyomineralizasyon reaksiyonlarına girdiğini göstermektedir. Ancak bu reaksiyonlar kaplamasız Mg kompozitlerde korozyonun ilerlemesini engelleyecek yeterlilikte değildir.

Şekil 9’da verilen elementel haritalama görüntülerine göre yüzeyde Ca–P zengin tabaka oluştuğu açıkça görülmektedir (Şekil 9a). Bu, apatit (hidroksiapatit) benzeri biyomineralizasyon ürünüdür. EDS haritalama görüntüsünde (Şekil 9b) yüzeyde Ca–P yapılarının (apatit), karbon içeren bölgelerin ve matriste kalan Mg fazının birlikte bulunduğunu gösteriyor. Şekil 9c’de yer alan elementel dağılım haritalarında da olduğu gibi en yüksek yoğunluklu elementler bileşik görüntü şeklinde verilmiştir. Buna göre; Ca (Şekil 9d) özellikle kristal bölgelerde yoğun olmak üzere tüm yüzeye dağılmış şekilde gözlenmiştir. Bu da, Ca iyonlarının SBF’den çökelp apatite katkı sağladığını gösteriyor. Oksijen (Şekil 9e) yoğunluğu yüksek ve Ca ile çakışıyor, bu da kalsiyum fosfat yapılarını destekliyor. Karbon (C) (Şekil 9f) haritası, GNP katkısının yüzeyde varlığını desteklemektedir. Bu durum Kokubo & Takadama [6]’nın da çalışmasında raporladığı gibi GNP’nin apatit nükleasyonu kolaylaştırarak biyomineralizasyonu hızlandırabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 8. SBF ortamında bekletilmiş kompozit numunelere ait EDS görüntüsü (a-c) MgO oluşumları, (d, e) CaCO_3 oluşumlarını gösteren görüntüler



Şekil 9. (a-c) Elementel haritalama ve (d-g) en yüksek yoğunluklu elementlerin gösterimi

Mg sinyali zayıf olsa da matriste çözünmenin devam ettiğini, ancak yüzeyin büyük oranda apatitle kaplandığını gösteriyor (Şekil 9g). Lu vd. [11], bu çalışmayı destekler şekilde, yaptığı çalışmada düşük GNP oranlarında daha yoğun apatite tabakaları gözlemlendiğini ortaya koymuştur.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada GNP takviyesiyle güçlendirilmiş Mg matrisli kompozitler toz metalürjisi yöntemiyle başarıyla üretilmiş ve biyomedikal açıdan kritik özellikleri değerlendirilmiştir. Sinterleme sonrası numunelerde homojen tane dağılımı ve güçlü boyun oluşumu gözlemlenmiş, düşük oranlı GNP takviyesi mikroyapısal bütünlüğü koruyarak gözenekliliği azaltmıştır. 20 günlük SBF daldırma testleri sonucunda, saf Mg'ye kıyasla GNP katkısının CR değerini modüle ettiği belirlenmiştir. Ortalama CR değeri

MG015 grubunda $1.388 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$ ile en yüksek değere ulaşırken, MG045 grubunda $1.138 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$ ile en düşük değer elde edilmiştir. Bu bulgu, düşük katkı oranlarının galvanik etkiyle bozunmayı hızlandırabileceğini, orta oranlı katkının ise bariyer etkisi sağlayarak koruyucu rol üstlenebileceğini göstermektedir. Tüm numunelerde SBF'ye daldırma süresince pH değerleri başlangıç değeri olan 7.25'in üzerine çıkarak 10'un üstüne ulaşmış, özellikle orta katkı oranlarında pH artışının daha sınırlı kalması hücre uyumluluğu açısından avantajlı bulunmuştur. SEM ve EDS analizleri, GNP katkısının apatite benzer Ca-P tabakalarının oluşumunu hızlandırdığını ve yoğunlaştırdığını ortaya koymuş, bu tabakaların biyolojik ortamda kemik mineralizasyonunu destekleyebilecek nitelikte olduğu değerlendirilmiştir. Literatür ile karşılaştırıldığında, elde edilen CR değerlerinin kaplamasız saf Mg'de raporlanan ~60

mg·cm⁻² düzeyindeki kayıplardan belirgin şekilde düşük olduğu, ancak yüzey kaplamalı Mg sistemlerine kıyasla hâlâ daha yüksek seviyede kaldığı görülmektedir. Tüm bu sonuçlar, GNP katkısının uygun oranlarda kullanılmasıyla Mg esaslı kompozitlerin hem mekanik hem de biyomedikal performanslarının artırılabilceğini ve bu nedenle Mg–GNP sistemlerinin biyobozunur implant malzemeleri için umut verici adaylar arasında yer aldığını göstermektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %7

Kaynaklar

- [1] M. Malaki, W. Xu, A. Kasar, P. Menezes, H. Dieringa, R. Varma, and M. Gupta, Advanced metal matrix nanocomposites. *Metals*, 9, 330, 2019. <https://doi.org/10.3390/met9030330>.
- [2] A. Kumar, V. Singh, R. Singh, R. Chaudhary, D. Kumar, and A. Mourad, A review of aluminum metal matrix composites: fabrication route, reinforcements, microstructural, mechanical, and corrosion properties. *Journal of Materials Science*, 59, 2644–2711, 2024. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09398-7>.
- [3] S. Amukarimi and M. Mozafari, Biodegradable magnesium-based biomaterials: An overview of challenges and opportunities. *MedComm*, 2, 123–144, 2021. <https://doi.org/10.1002/mco2.59>.
- [4] M. Shahin, K. Munir, and C. Wen, Magnesium-based composites reinforced with graphene nanoplatelets as biodegradable implant materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154461, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154461>.
- [5] K. K. Thomas, M. N. Zafar, W. G. Pitt, and G. A. Hussein, Biodegradable magnesium alloys for biomedical implants: properties, challenges, and surface modifications with a focus on orthopedic fixation repair. *Applied Sciences*, 14(1), 10, 2024. <https://doi.org/10.3390/app14010010>.
- [6] T. Kokubo and H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27(15), 2907–2915, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [7] E. Ö. Dengiz, Grafen takviyeli magnezyum kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Türkiye, 2018.
- [8] A. Saboori, M. Dadkhah, P. Fino, and M. Pavese, An overview of metal matrix nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets: mechanical, electrical and thermophysical properties. *Metals*, 8(6), 423, 2018. <https://doi.org/10.3390/met8060423>.
- [9] K. Munir, C. Wen, and Y. Li, Graphene nanoplatelets-reinforced magnesium metal matrix nanocomposites with superior mechanical and corrosion performance for biomedical applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(1), 269–290, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.12.002>.
- [10] M. Rashad, F. Pan, H. Hu, M. Asif, S. Hussain, and J. She, Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Materials Science and Engineering: A*, 630, 36–44, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.02.002>.
- [11] T. Lu, M. Zhou, L. Ren, L. Fan, Y. Guo, X. Qu, H. Zhang, X. Lu, and G. Quan, Effect of graphene nanoplatelets content on the mechanical and wear properties of AZ31 alloy. *Metals*, 10(9), 1265, 2020. <https://doi.org/10.3390/met10091265>.
- [12] H. Xiong, L. Gu, J. Wang, L. Zhou, T. Ying, S. Wang, H. Zhou, J. Li, Y. Gao, and X. Zeng, The interface structure and property of magnesium matrix composites: a review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 12(7), 2595–2623, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.04.022>.
- [13] L. Chen, J. Jing, L. Zhang, J. Li, W. Chen, L. Li, Y. Zhao, H. Hou, and Y. Zhao, Corrosion behavior of graphene nanosheets reinforced magnesium matrix composites in simulated body fluids. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 37, 525–536, 2024. <https://doi.org/10.1007/s40195-024-01680-6>.
- [14] T. Zhang, W. Wang, J. Liu, L. Wang, Y. Tang, and K. Wang, A review on magnesium alloys for biomedical applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 953344, 2022. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.953344>.
- [15] T. Liu, W. Lyu, Z. Li, S. Wang, X. Wang, J. Jiang, and X. Jiang, Recent progress on corrosion mechanisms of graphene-reinforced metal matrix composites. *Nanotechnology Reviews*, 12(1), 20220566, 2023. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0566>.
- [16] A. Abdelhalim, A. Meshcheriakov, D. Maistrenko, O. Molchanov, S. Ageev, D. Ivanova, N. Iamalova, M. Luttsev, L. Vasina, V. Sharoyko, and K. Semenov, Graphene oxide enriched with oxygen-containing groups: on the way to an increase of antioxidant activity and biocompatibility. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 204, 112232, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112232>.
- [17] F. Z. Akbarzadeh, M. Sarraf, E. Rezvani Ghomi, V. V. Kumar, M. Salehi, S. Ramakrishna, and S. Bae, A state-of-the-art review on recent advances in the fabrication and characteristics of magnesium-based alloys in biomedical applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 12(7), 2569–2594, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.06.015>.
- [18] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. J. Wirth, and H. Windhagen, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, 26(17), 3557–3563, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.049>.
- [19] L. Xu, G. Yu, E. Zhang, F. Pan, and K. Yang, In vivo corrosion behavior of Mg–Mn–Zn alloy for bone implant application. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 83A, 703–711, 2007. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31273>.

- [20] H. Zreiqat, C. R. Howlett, A. Zannettino, P. Evans, G. Schulze-Tanzil, C. Knabe, and M. Shakibaei, Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 62, 175–184, 2002. <https://doi.org/10.1002/jbm.10270>.
- [21] A. Anand, A. Shukla, A. Kumar, D. Buddhi and A. Sharma, Cycle test stability and corrosion evaluation of phase change materials used in thermal energy storage systems. *Journal of Energy Storage*, 39, 102664, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102664>.
- [22] S. Sabri, E. M. Nazim, N. H. A. Ngadiman, and I. Sudin, Comparative study on the microstructure and biodegradation behavior of commercialized pure Mg and Mg-1.0 Ca-0.5 Sr alloy in 27 mM HCO₃⁻-SBF: the influence of the pH regulation treatments. *Metals*, 13, 136, 2023. <https://doi.org/10.3390/met13010136>.
- [23] J. Gonzalez, S. V. Lamaka, D. Mei, N. Scharnagl, F. Feyerabend, M. L. Zheludkevich, and R. Willumeit-Römer, Mg biodegradation mechanism deduced from the local surface environment under simulated physiological conditions. *Advanced Healthcare Materials*, 10, 13, 2021. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100053>.
- [24] S. Kovacevic, W. Ali, T. K. Mandal, E. Martínez-Pañeda, and J. LLorca, Impact of pH and chloride content on the biodegradation of magnesium alloys for medical implants: An in vitro and phase-field study. *Acta Biomaterialia*, 198, 546-565, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2025.03.034>.
- [25] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>.
- [26] H. C. Blair, Q. C. Larroure, I. L. Tourkova, L. Liu, J. H. Bian, D. B. Stolz, D. J. Nelson, and P. H. Schlesinger, Support of bone mineral deposition by regulation of pH. *American Journal of Physiology-Cell Physiology*, 315(4), C587–C597, 2018. <https://doi.org/10.1152/ajpcell.00056.2018>.
- [27] Y. Wang, M. Wei, J. Gao, J. Hu, and Y. Zhang, Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid. *Materials Letters*, 62(14), 2181–2184, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.045>.
- [28] L. Wei, J. Li, Y. Zhang, and H. Lai, Effects of Zn content on microstructure, mechanical and degradation behaviors of Mg-xZn-0.2Ca-0.1Mn alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122441, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122441>.
- [29] J. Dong, J. Zhong, R. Hou, X. Hu, Y. Chen, H. Weng, Z. Zhang, B. Liu, S. Yang, and Z. Peng, Polymer bilayer-micro arc oxidation surface coating on pure magnesium for bone implantation. *Journal of Orthopaedic Translation*, 40, 27–36, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jot.2023.05.003>.
- [30] M. Park, J. Lee, C. Park, S. Lee, H. Seok, and Y. Choy, Polycaprolactone coating with varying thicknesses for controlled corrosion of magnesium. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10, 695–706, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9474-6>.
- [31] N. Singh, U. Batra, K. Kumar, and A. Siddiquee, Evaluating the electrochemical and in vitro degradation of an HA-titania nano-channeled coating for effective corrosion resistance of biodegradable Mg alloy. *Coatings*, 12(11), 1760, 2022. <https://doi.org/10.3390/coatings13010030>.
- [32] E. Ö. Dengiz, C. G. Dengiz, and M. Gürbüz, Experimental and numerical study on the influence of graphene reinforcement and processing parameters on the mechanical and tribological behavior of magnesium composites. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 2025. <https://doi.org/10.1177/14644207251369076>.

