



ÇİNKO ESASLI ALAŞIMLARIN BİOBOZUNUR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Ahmed Mohamed Khalafallah ABDALAZIZ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. İsmail Hakkı KARA**

**ÇİNKO ESASLI ALAŞIMLARIN BİBOBOZUNUR ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ahmed Mohamed Khalafallah ABDALAZIZ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. İsmail Hakkı KARA**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Temmuz 2024**

Ahmed Mohamed Khalafallah ABDALAZIZ tarafından hazırlanan “ÇİNKO ESASLI ALAŞIMLARIN BİBOBOZUNUR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Programı Seçin olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. İsmail Hakkı KARA

.....

Tez Danışmanı, Anabilim Dalınız Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 05/07/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. İsmail Hakkı KARA (KBÜ)

.....

Üye : Prof. Dr. Yunus TÜREN (NEÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Ahmed Mohamed Khalafallah ABDALAZIZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇİNKO ESASLI ALAŞIMLARIN BİBOBOZUNUR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmed Mohamed Khalafallah ABDALAZIZ

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. İsmail Hakkı KARA

Temmuz 2024, 35 sayfa

Bu çalışmada, Zn-Mg-Ca esaslı alaşımlar geleneksel döküm yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Döküm sonrası iki farklı sıcaklık ve dört farklı süreden oluşan toplam sekiz farklı parameter kullanılarak homojenleştirme ısı işlemi uygulanmıştır. Çekme testi ve sertlik testleri alaşımların mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Korozyon testleri Hank's çözeltisinde 37°C 'de potansiyodinamik ve daldırma test yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Çekme testi numunesi çıkartılması sırasında oluşan kırıklar nedeniyle korozyon ömrü en iyi çıkan parametreler üzerinden çekme testi sınırlı sayıda yapılmıştır. Numunelerin talaşlı imalat sırasında oluşan kırılma mekanizmalarını anlamak için sertlik ve mikroyapı resimlerinden faydalanılmıştır. Homojenleştirme işlemi sırasında tanelerde morfolojik değişim olmuştur. 4 ve 12 saat 250 C de işlem yapılan A1, A2 ve A3 numuneleri kıyaslandığı zaman artan Mg ve Ca oranıyla birlikte Zn+Mg₂Zn₁₁ ötektik fazın ince lamelli yapıya dönüştüğü ve bu durumun artan tane sınırlarını sağladığı görülmüştür.

250 °C’de en yüksek sertlik değeri 8 saat ısıtıl işlem gören A3 numunesine aittir. 300°C’de ise en yüksek sertlik değeri 179 HBW değeri ile A3 numunesinin 4 saat ısıtıl işlem gören numunesi olmuştur. Hank’s çözeltisinde en yüksek korozyon direncini 300°C sıcaklıkta 4 saat süre ısıtıl işlem uygulanan numunesi göstermiştir.

Anahtar Sözcükler : Zn-Mg-Ca, Korozyon, Mikroyapı.

Bilim Kodu : 91513



ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE BIODEGRADABLE PROPERTIES OF ZINC-BASED ALLOYS

Ahmed Mohamed Khalafallah ABDALAZIZ

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Metallurgy and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. İsmail Hakkı KARA

July 2024, 35 pages

In this study, Zn-Mg-Ca-based alloys were produced using the traditional casting method. After casting, a homogenization heat treatment was applied using eight different parameters of two different temperatures and four different times. Tensile and hardness tests were carried out to determine the mechanical properties of the alloys. Corrosion tests were carried out in Hank's solution at 37°C using potentiodynamic and immersion test methods. Due to the fractures that occurred during the removal of the tensile test sample, tensile tests were carried out in limited numbers using the parameters with the best corrosion life. Hardness and microstructure images were used to understand the fracture mechanisms of the samples that occurred during machining. There was a morphological change in the grains during the homogenization process. When the A1, A2, and A3 samples processed at 250 C for 4 and 12 hours are compared, it is seen that with the increasing Mg and Ca ratio, the

Zn+Mg₂Zn₁₁ eutectic phase turns into a thin lamellar structure, and this results in increased grain boundaries.

The highest hardness value at 250 °C belongs to the A3 sample that was heat treated for 8 hours. At 300°C, the highest hardness value was the A3 sample, which was heat treated for 4 hours, with an HBW value of 179. The sample that was heat treated at 300°C for 4 hours showed the highest corrosion resistance in Hank's solution.

Key Word : Zn-Mg-Ca, Corrosion, Microstructure.

Science Code : 91513



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, tez danışmanım Doç.Dr. İsmail Hakkı KARA'ya, maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Ayrıca Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜBAP-23-YL-091 No'lu BAP Projesi ile bu çalışmaya destek veren KBU-BAP birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ivi
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
BÖLÜM 3	9
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	9
3.1. MALZEMELER.....	9
3.2. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU	9
3.3. MEKANİK TESTLER	10
3.4. KOROZYON TESTLERİ	10
BÖLÜM 4	11
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	11
4.1. MİKROYAPI ÖZELLİKLERİ.....	11
4.1.1. DÖKÜM	11
4.1.2. HOMOJENLEŞTİRME.....	14
4.2. MEKANİK ÖZELLİKLER.....	21

	<u>Sayfa</u>
4.2.1. Sertlik Testi.....	21
4.2.2. Çekme Testi.....	22
4.3. KOROZYON ÖZELLİKLERİ.....	23
BÖLÜM 5	31
GENEL SONUÇLAR	31
 KAYNAKLAR	 32
ÖZGEÇMİŞ	35



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Zn'nin insan vücudundaki biyolojik fonksiyonları ve roller[8].	2
Şekil 2. 2. Doku Rejenerasyonu ve Tedavisinde Zn Bazlı Biyomateryaller ve Farklı Doku ve Hücrelerle İn Vivo Etkileşimleri [12].....	3
Şekil 2. 3. Zn-0.8Mg-0.2Ca alaşımlarının mikroyapıları[8].....	5
Şekil 2. 4. Zn-Mg ikili faz [21].	6
Şekil 2. 5. Zn-Ca ikili faz diyagramı [21].	7
Şekil 4. 1. Döküm sonrası alaşımlardan elde edilen mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.....	13
Şekil 4. 2. 4 saat 250°C de ısıtıl işlem gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.....	15
Şekil 4. 3. 12 saat 250°C de ısıtıl işlem gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.....	17
Şekil 4. 4. 4 saat 300°C de ısıtıl işlem gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.....	18
Şekil 4. 5. 12 saat 300°C de ısıtıl işlem gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.....	19
Şekil 4. 6. A3-250-4s numunesi için XRD paterni.	20
Şekil 4. 7. A3-300-4 saat numunesi için XRD paterni.....	20
Şekil 4. 8. 250°C parametrelili numunelerin potansiyodinamik korozyon testi sonuçlarının karşılaştırılması.	24
Şekil 4. 9. 300°C parametrelili numunelerin potansiyodinamik korozyon testi sonuçlarının karşılaştırılması.	24
Şekil 4. 10. A2 numunesinin 4 saat a)250 ve b)300 °C'lerde ısıtıl işlem gören numunelerine ait korozyon testi sonrası için SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4. 11. A3 numunesinin 12 saat a)250 ve b)300 °C'lerde ısıtıl işlem gören numunelerine ait korozyon testi sonrası için SEM görüntüleri.....	26
Şekil 4. 12. A2 4 saat 250°C numunesine ait EDX incelemesi	27
Şekil 4. 13. a) A2 4-300, b) A3 12-250 ve c) A3 12-300 numunesinin EDX görüntüleri.....	28
Şekil 4. 14. Daldırma test sonuçlarının karşılaştırılması.....	29

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4. 1. 250°C ısıtıl işlem gören numunelerin HBW değerleri.....	21
Çizelge 4. 2. 300°C ısıtıl işlem gören numunelerin HBW değerleri.....	21
Çizelge 4. 3. Numunelere ait ortalama tane boyutu hesapları.....	22
Çizelge 4. 4. 250°C ısıtıl işlem gören numunelerin korozyon ömürleri (mpy).....	23
Çizelge 4. 5. 300°C ısıtıl işlem gören numunelerin korozyon ömürleri (mpy).....	23
Çizelge 4. 6. Daldırma korozyon test sonuçları.	29

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Ag	: gümüş
Al	: alüminyum
Ar	: argon
Au	: altın
Cu	: bakır
H ₂	: hidrojen
He	: helyum

KISALTMALAR

AISI : American Iron and Steel Institute (Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü)

ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)

DIN : Deutch Industrie Normen (Alman Endüstri Normları)

EN : European Norm (Avrupa Normu)

TS : Türk Standardı



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Birçok organizmanın metabolizması ve büyümesi için gerekli bir eser element olan Zn, laktat dehidrojenaz, alkol dehidrojenaz ve DNA ve RNA polimeraz gibi birçok enzimin bir kofaktör ve bileşeni olarak çeşitli fizyolojik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır. Zn alaşımları, vücut sıvılarında Mg bazlı alaşımlardan daha yavaş bozunma hızına sahiptir, bu da mekanik güçlerinin önemli bir süre boyunca korunabileceği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, altıgen sıkı paket (HCP) yapısından dolayı, saf Zn çok sınırlı kaymalara ve zayıf sünekliğe sahiptir. Çoğu Zn - Mg sisteminin süneklik, azalan tane boyutuyla artar ayrıca alaşım matrisinde ikincil fazların üniform dağılımının sağlanmasının, Zn alaşımlarında üniform bir bozunma modu ile sonuçlanması beklenmektedir [1].

Son yıllardaki çalışmalar, magnezyum ilavelerinin çinko matrisinin gerilme mukavemetini ve sertliğini önemli ölçüde iyileştirebileceğini göstermiştir. Kalsiyumun kemiğin ana bileşeni, hücre sinyal yolları için temel bir öge, mineralizasyona katılımı ve enzimatik reaksiyonlar olarak önemli biyolojik işlevleri olduğu bilinmektedir [2].

Xinqi Yan ve ark. zn-al esaslı alaşımlara 320 °C'de 5 saat homojenizasyon işlemine tabi tutmuş ve daha sonra fırın oda sıcaklığına soğutulmuştur. Homojenize edilen numunelerin mikro yapısı daha ince ve daha homojen olduğu saptanmıştır. Ayrıca korozyon hızının azaldığını görmüşlerdir [3].

Katarzyna Berent ve ark. ZnAl-Si alaşımının çekme testlerini incelemişler ve çekme testi sonuçları, az miktarda Si eklenmesinin mukavemeti ve sünekliği açıkça iyileştirebileceğini, ancak trendin ağırlıkça %1.0'ın üzerinde tersine döndüğünü gösterdiğini açıklamışlardır. Çekme mukavemetindeki azalma, büyük silikon

parçacıklarının artan miktarı ile açıklanmıştır [4]. Yuxin Zeng ve ark. biyolojik olarak parçalanabilir Zn–Fe–Si alaşımını geliştirmişlerdir.

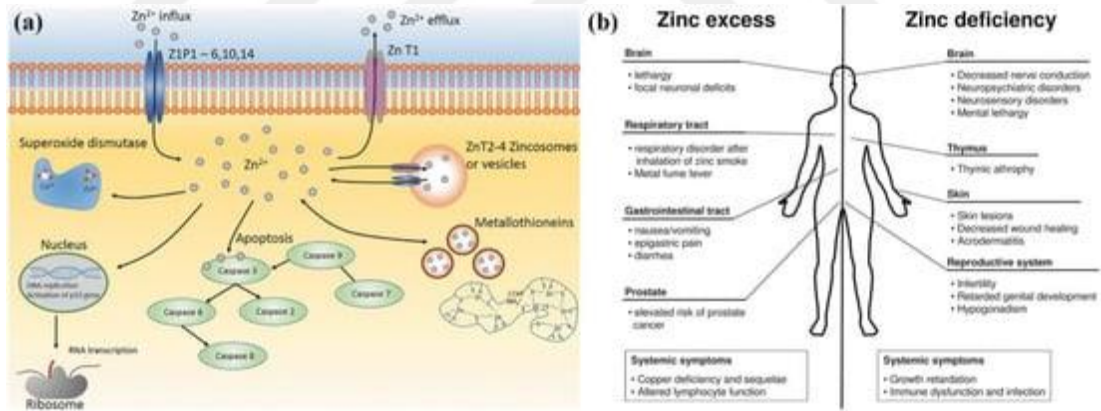
Sonuçlarda, yerinde oluşan Fe-Si intermetalik fazların, uygun bir sunekliği korurken malzemenin mekanik mukavemetini arttırdığını gösterdiğini görmüşlerdir. Fe-Si takviyeleri ile Zn alaşımlarının mikrosertliği %43'e kadar artmış. Kopma mukavemeti %76'ya kadar artarken kopma uzaması %30'un üzerinde kalmıştır. Dolaylı sitotoksisite testi, Zn-Fe-Si sisteminin iyi bir biyouyumluluğa sahip olduğunu göstermiştir [5].



BÖLÜM 2

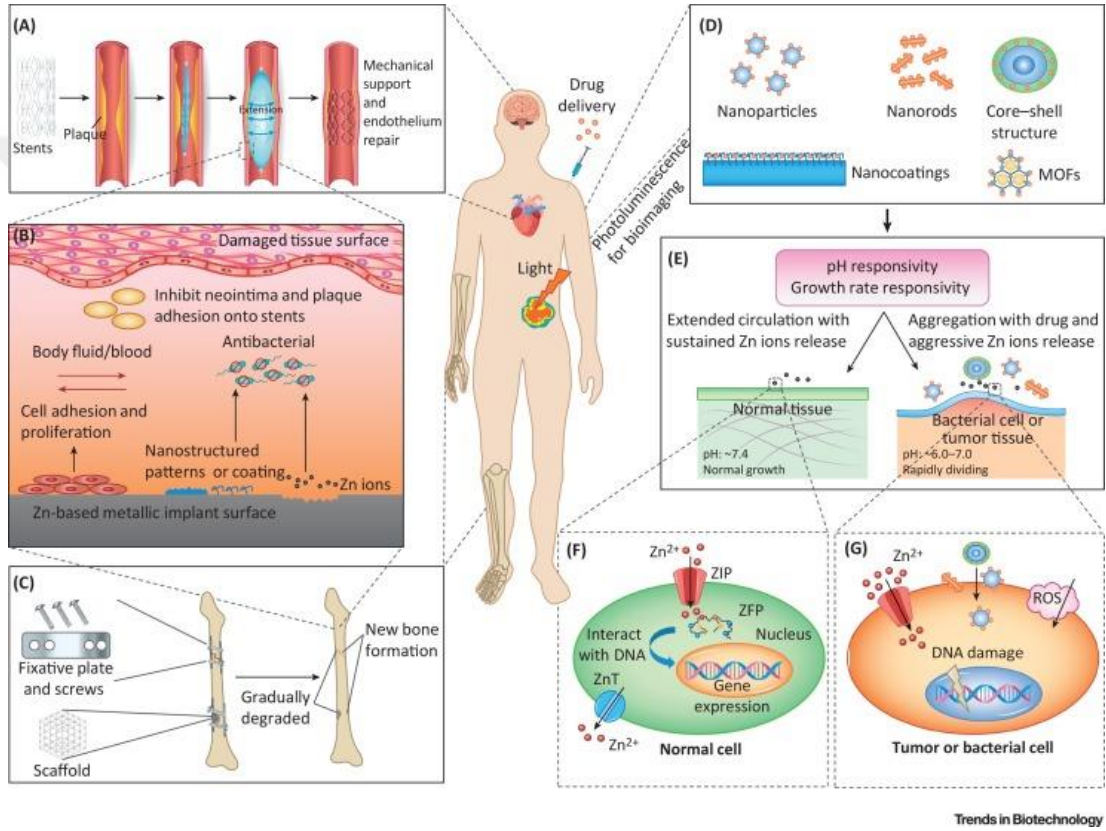
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Günümüzde çinko esaslı alaşımlara olan ilgi gittikçe artmaktadır. Bunun en önemli nedenleri uygulama alanının oldukça geniş olmasıdır. Örneğin kaplama uygulamalarında, dekoratif eşyalarda ve biyomalzemelerde kullanımını söz konusudur. Buna rağmen son yıllarda mekanik özellikleri bakımından çinko alaşımlarının geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Zn bazlı alaşımlar, orta derecede bozunma oranları ve kabul edilebilir biyouyumlulukları nedeniyle biyolojik olarak parçalanabilen implantlar olarak büyük potansiyel sergilemesine rağmen, mekanik özellikleri tıbbi uygulamaları karşılamak için yetersizdir [6,7] .



Şekil 2. 1. Zn'nin insan vücudundaki biyolojik fonksiyonları ve roller[8].

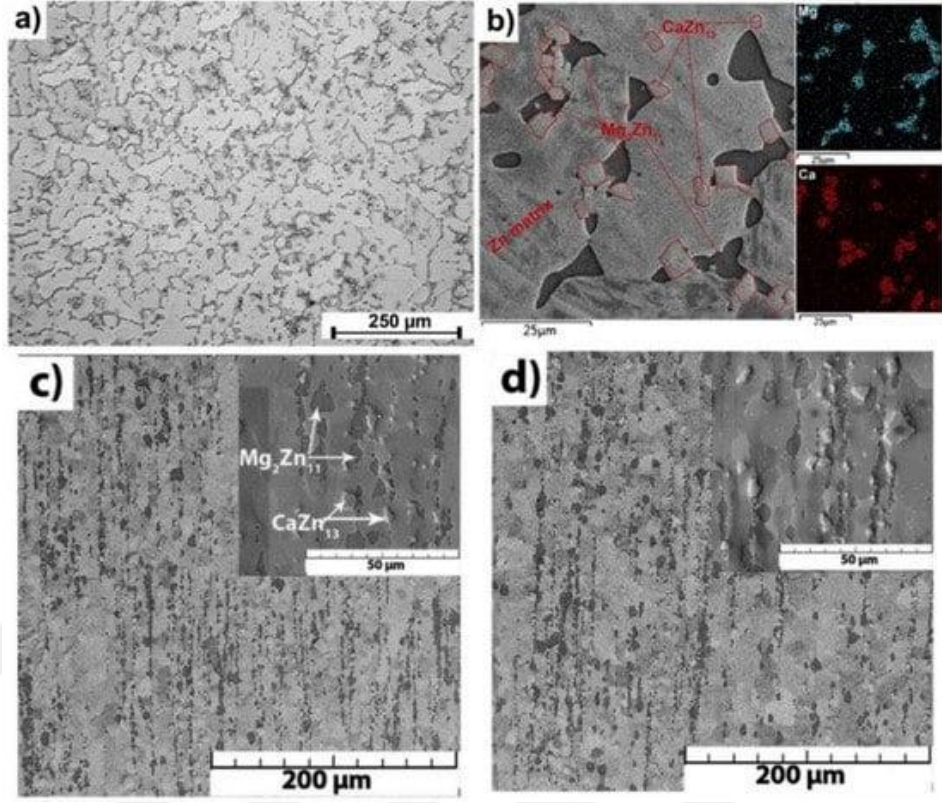
Alaşımlama çinko alaşımlarının mekanik yönden geliştirilmesi için kullanılmaktadır. Caizhen Yao ve arkadaşları çalışmalarında artan mg ilavesiyle zn-mg alaşımlarında sertlik artışı elde etmişlerdir[9]. Çinko alaşımlarında Mg ilavesinin mekanik performans bakımından fayda sağladığı ve saf Zn'ye ağırlıkça %1 veya ağırlıkça %1,5 Mg eklenmesinin daha yüksek çekme mukavemeti ve sertlik kazandırdığı bildirilmiştir[10]. Mg₂Zn₁₁ fazının zn-mg ikili alaşımlarında mekanik özellikler bakımından fayda sağladığı bilinmektedir [11].



Şekil 2. 2. Doku Rejenerasyonu ve Tedavisinde Zn Bazlı Biyomateryaller ve Farklı Doku ve Hücrelerle İn Vivo Etkileşimleri [12]

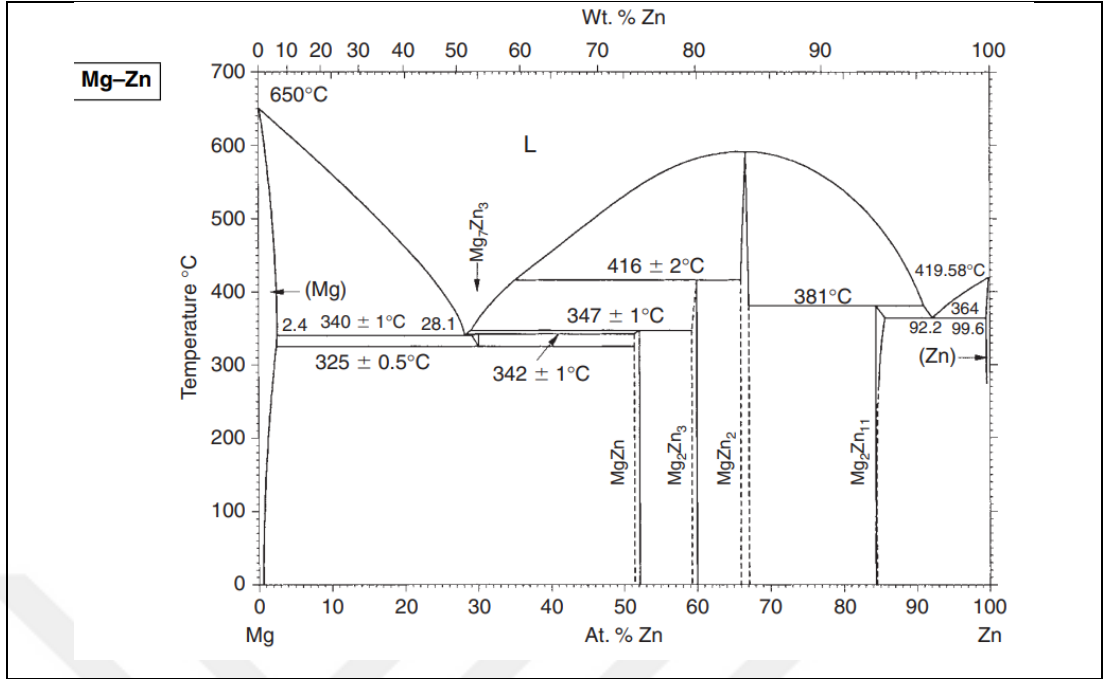
İkili (Zn-%1Mg) ve üçlü (Zn-%1Mg-%0,5Ca) bileşimler yenilikçi biyolojik olarak parçalanabilir implant malzemeleri olarak üretildi ve test edildi. Mikroyapıda birincil Zn dendritik taneleri ve birincil taneleri çevreleyen ötektik karışım fazından oluşan ötektik altı mikro yapı görülmüştür. Zn-%1Mg-%0,5Ca alaşımda CaZn₁₃ fazının varlığı, ikili alaşıma göre daha düşük kopma uzamasına ve daha yüksek sertlik değerlerine neden olmuştur [13]. Başka bir çalışmada Zn-1.5Mg-0.1Ca alaşımı

geliştirilmiştir ve Zn-1.5Mg alaşıma göre daha üstün akma, çekme mukavemeti ve uzama değerlerine sahip olduğu bulunmuştur [14]. İki farklı oranda Ca (wt%0.3 ve 0.5) içeren Zn-1Mg alaşımlarında Ca içeriğinin artmasıyla Mg₂Zn₁₁ fazının morfolojisi lamel şeklinden bal peteğine doğru değişmiş, tanelerde incelme olmuş ve daha yüksek çekme mukavemeti elde edilmiştir [15]. Ca içeren iki faz (CaZn₁₁ ve CaZn₁₃) bulunmuştur ve Ca, katmanlı ötekiği çubuk benzeri bir ötekiğe dönüştürmüştür [16]. Tavlanmış durumda ve döner dövmeden (RS) sonra Zn-%1Mg ve Zn-%1Mg-%0,1Ca alaşımlarının mikroyapısı, faz bileşimi, mekanik özellikleri, korozyon süreçleri ve in vitro biyouyumluluğu üzerine yapılan çalışma sunulmaktadır. İncelenen alaşımlarda 200 °C'de RS sonrasında kısmen yeniden kristalleşmiş mikro yapı oluşmuştur. RS, alaşımların tavlanmış durumlarıyla karşılaştırıldığında intermetalik fazların kütle fraksiyonunu azaltır. 200 °C'de RS, Zn-%1Mg ve Zn-%1Mg-%0,1Ca alaşımlarının mukavemetini 248 ± 9 ve 249 ± 9 'a kadar artırır ve sünekliği $10,3 \pm 3$ ve $14,2 \pm 0,9$ 'a kadar artırır %, sırasıyla. 200 °C'de RS'den sonraki yapı, çalışılan alaşımların korozyon direncinde bir değişikliğe yol açmamaktadır. Ancak alaşımların büyüme ortamındaki inkübasyon süresinin artması, bozunma ürünlerinden oluşan bir filmin oluşması nedeniyle bozunma sürecini yavaşlatır. Döner dövme, Zn-%1Mg ve Zn-%1Mg alaşımlarının biyouyumluluğunu bozmaz, kan hücrelerinin canlılığını ve bütünlüğünü korur, hemolizi önler ve osteojenik hücrelerin numunelerin yüzeyine yapışmasını ve çoğalmasını sağlar[17].

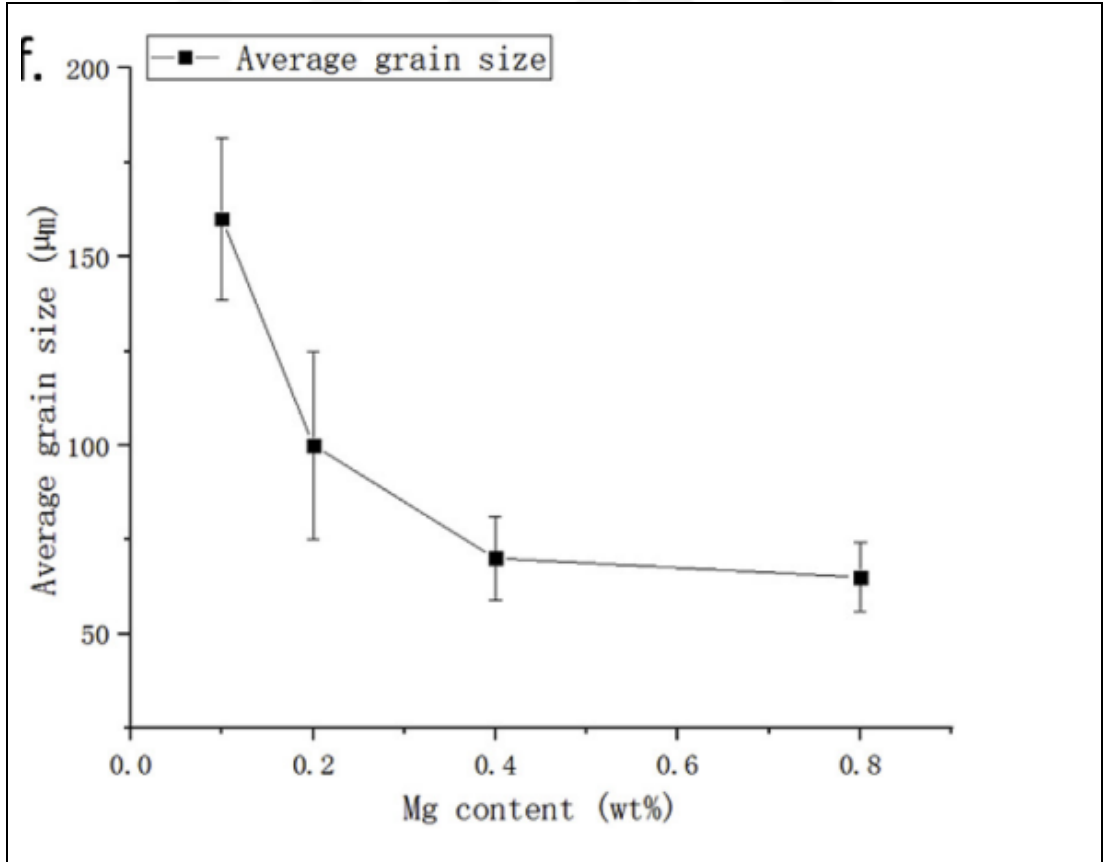


Şekil 2. 3. Zn-0.8Mg-0.2Ca alaşımlarının mikroyapıları[8].

Döküm sonrası homojenleştirme işlemi çinko alaşımlarına uygulanmaktadır. Fakat homojenleştirme işlemi için farklı süre ve sıcaklıklar uygulanmıştır[8,18–20]. Şekil 2.4 'de Zn-Mg ikili faz diyagramında görüldüğü üzere Mg'nin Zn içindeki ötektik konsantrasyonu ağırlıkça %3 civarında iken Mg'nin Zn içindeki maksimum çözünürlüğü %0,1'dir. Ötektik altı Zn-Mg (ağırlıkça %3'ten az) alaşımlarında oluşturulan intermetalik bileşik, daha yumuşak alfa-Zn matrisi içinde dağıtılan, sert ve kırılgan bir ötektik faz olan Mg_2Zn_{11} 'dir. Mekanik ve korozyon özelliklerini iyileştirmek için uygun şekilde tasarlanmış işlemlerle birlikte intermetalik faz oranlarını azaltmak için araştırma ilgisi giderek düşük Mg içerikli (ağırlıkça% ≤ 1 Mg) Zn alaşımlarına yönelmiştir. Arttırılmış Mg seviyelerinin eklenmesiyle daha fazla tane incelmesi nispeten azdır. Zn-0,1 ağırlıkça %'nin tane boyutu $160 \pm 22 \mu m$ 'dir; Mg içeriği olarak $100 \pm 25 \mu m$, ardından $70 \pm 11 \mu m$ ve $65 \pm 9 \mu m$ sırasıyla ağırlıkça %0,2, ağırlıkça %0,4 ve ağırlıkça %0,8'e yükselmektedir[21].

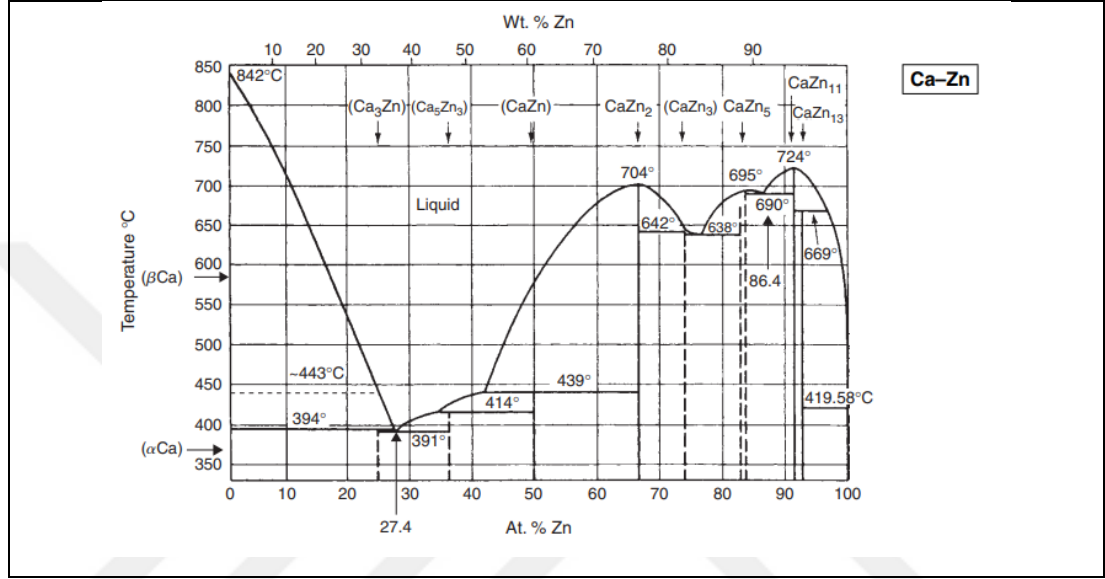


Şekil 2. 4. Zn-Mg ikili faz [22].



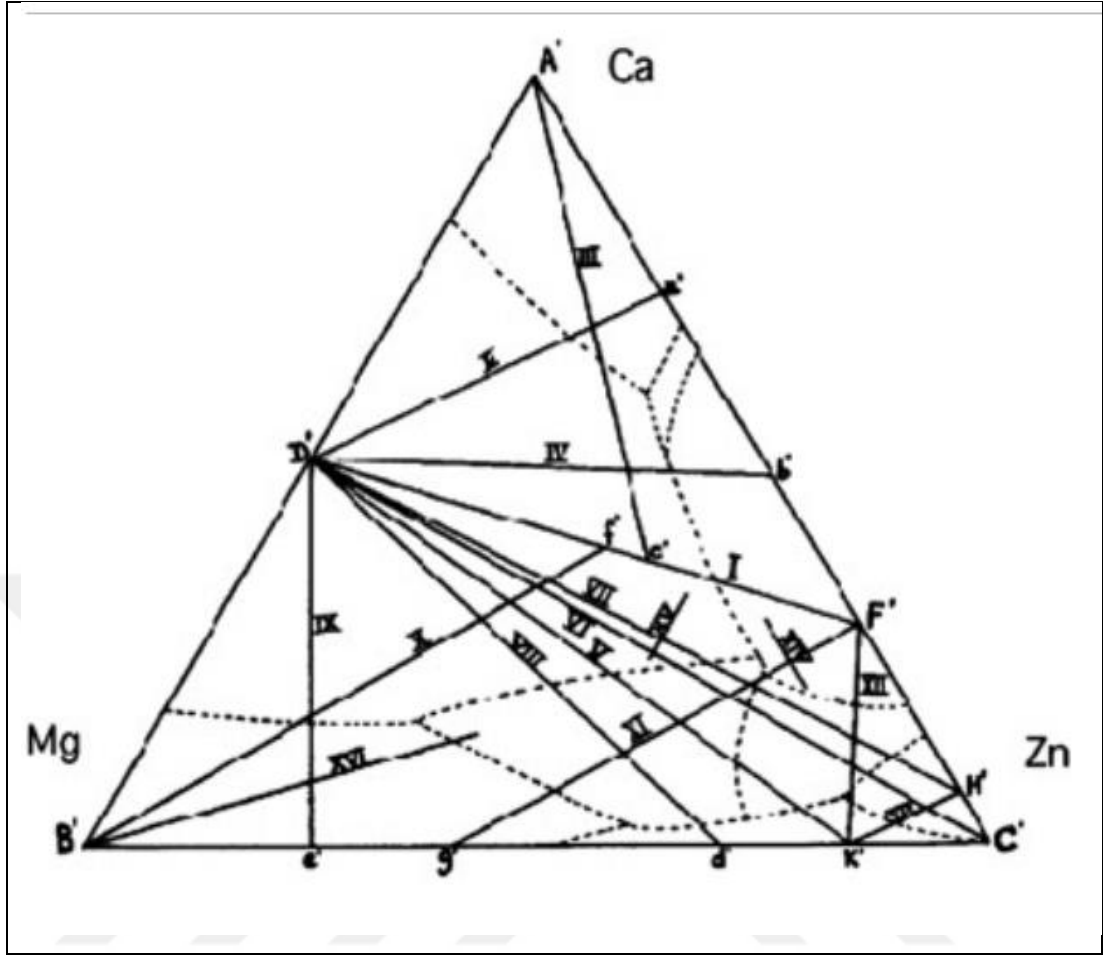
Şekil 2. 5. Artan Mg ilavesine bağlı değişen tane boyutu [21].

Şekil 2.6 Ca-Zn ikili faz diyagramını göstermektedir. Ca-Zn sistemi için literatürde çok sınırlı miktarda deneysel veri bulunmuştur. Yapılan araştırmalar sekiz ara stokiyometrik bileşik öngördü: Ca_3Zn , Ca_7Zn_4 , CaZn , CaZn_2 , $\text{Ca}_7\text{Zn}_{20}$, CaZn_5 , CaZn_{11} ve CaZn_{13} . CaZn_2 , CaZn_5 ve CaZn_{11} dışında tüm bileşikler peritektik ayrışmaya uğradığını rapor etmiştir.



Şekil 2. 6. Zn-Ca ikili faz diyagramı [22].

Mg-Ca-Zn üçlü sisteminin likidüs eğrisi üzerindeki deneysel çalışma ilk olarak Paris tarafından, 189 farklı alaşımın on altı farklı izoplette soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Paris, termal analizine ve metalografisine dayanarak $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_5$ bileşimine sahip bir üçlü bileşik rapor etti ancak bunun için herhangi bir kristalografik bilgi sağlayamamıştır. β için $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ve ω için $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$. 608 K'da sıvı faz tespit edilmemiştir[23]. Zn'nin Mg içindeki maksimum çözünürlüğü, Grube ve Burkhardt tarafından rapor edilen deneysel değer olan %2,9 Zn'ye yakın olan, %Zn'de 2,82 olarak bulunmuştur. Öte yandan Mg'nin Zn içerisinde çok sınırlı bir çözünürlüğü (%0,1 Mg) gözlenmiştir. Bu, Hume-Rothery ve Rounsefell'in deneysel değeriyle aynı büyüklüktedir (%0,3 Mg) [23]. Ara bileşik MgZn_2 'nin uyumlu erime sıcaklığının 862 K olduğu bulunmuştur; bu, Grube dışındaki deneysel verilerin çoğuyla iyi bir uyum içindeydi; ona göre değer, mevcut tüm deneysel veriler arasında en yüksek olan 868 K olarak aktarılmıştır.



Şekil 2. 7. Mg – Ca – Zn üçlü sistemi [23].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde üretim, test ve analizlere ait deneysel çalışma bilgileri verilmiştir.

3.1. MALZEMELER

Döküm malzemeleri geleneksel döküm tekniği yöntemiyle elektrik dirençli ocak kullanılarak üretilmiştir. Saf çinko 600°C de ilk olarak ocağa yerleştirildi. Sonrasında argon gazı korumalı ortamda saf magnezyum ocağa yerleştirildi. Son olarak magnezyum-kalsiyum (%20 Ca) master alaşımı argon korumalı ocakta eritildi. Döküm işlemi sonrası erimiş metal alaşımları bakır kalıp içinde oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletildi. Alaşımla üretiminde kullanılan malzeme miktarları Tablo da verilmiştir. Alaşımlara ait kısaltmalar verilmiştir. Bundan sonra kısaltmalar esas alınarak çalışmalar anlatılacaktır.

Tablo 3. 1. Dökümde alaşımların elde edilmesi için kullanılan elementlerin gram olarak ağırlıkları.

Alaşımlar	Mg	Ca	Zn
A1	0,68	0,68	0,68
A2	2,65	2,65	2,65
A3	348,03	348,03	348,03

3.2. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU

Homojenleştirme ısı işlemi için 250°C ve 300°C sıcaklıklarında 4-48 saat aralığında 4x20 mm boyutlarındaki numunelere işlem yapıldı. Mikroyapı incelemeleri için 4.7-gram pikrik asit + 10 ml asetik asit + 10 ml etil alkol + 70 ml saf su dağılayıcısı,

zımparalama ve parlatma işlemleri sonrası kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu tekniğiyle numunelerden optik resim alınmıştır (CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM). Faz analizleri için X-Ray difraksiyon cihazı kullanılmıştır (Rigaku Ultima IV -X-Ray Kırınım Spektrometresi).

3.3. MEKANİK TESTLER

Sertlik testi için brinell sertlik test yöntemiyle TS EN ISO 6506 standardına göre QNESS Q250M Makro sertlik ölçüm cihazında 250 kg yük 10 saniye süreyle numunelere uygulanmıştır. Çekme testi oda sıcaklığın ASTM E8/E8M standartına göre Zwick/Roell Z600 Çekme-Basma-Eğme Testleri Cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.4. KOROZYON TESTLERİ

PARSTAT 4000 (Potansiyostat-Galvanostat-EIS Analizörü) cihazı kullanılarak potansiyodinamik korozyon testleri 37°C’de Hank’s çözeltisinde yapılmıştır. Aynı çözeltide ve sıcaklıkta daldırma testleri yapılmıştır. Korozyon testleri sonrası numunelerin bozunmuş yüzeylerinden SEM ile görüntü alınmıştır.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Döküm yapısının homojenleştirme işlemi sonrası değişmesi çinko alaşımlarının mekanik özellikleri bakımından önemlidir. Bu çalışmada üç farklı çinko alaşımı geleneksel döküm yöntemiyle üretilmiş ve döküm sonrası her bir alaşım numunesi için iki farklı sıcaklık ve beş farklı süre olmak üzere değişik homojenleştirme parametreleri uygulanmıştır. Mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini anlamak için brinell sertlik testi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı ve sertlik testi sonuçları arasındaki ilişki analizi için SEM ve XRD çalışmaları yapılmıştır.

4.1. MİKROYAPI ÖZELLİKLERİ

4.1.1. DÖKÜM

Şekil 4.1 de döküm sonrası alaşımlardan elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir.

Döküm alaşımları incelendiği zaman açık renkli birincil fazın sürekli bağlantılı şekilde oluşan ikincil faz tarafından sarıldığı A1 alaşımında belirgin fakat tane içleri (açık renk) ve tane sınırlarında oluşan boşluk (koyu renk) A2 ve A3'e göre daha çoktur

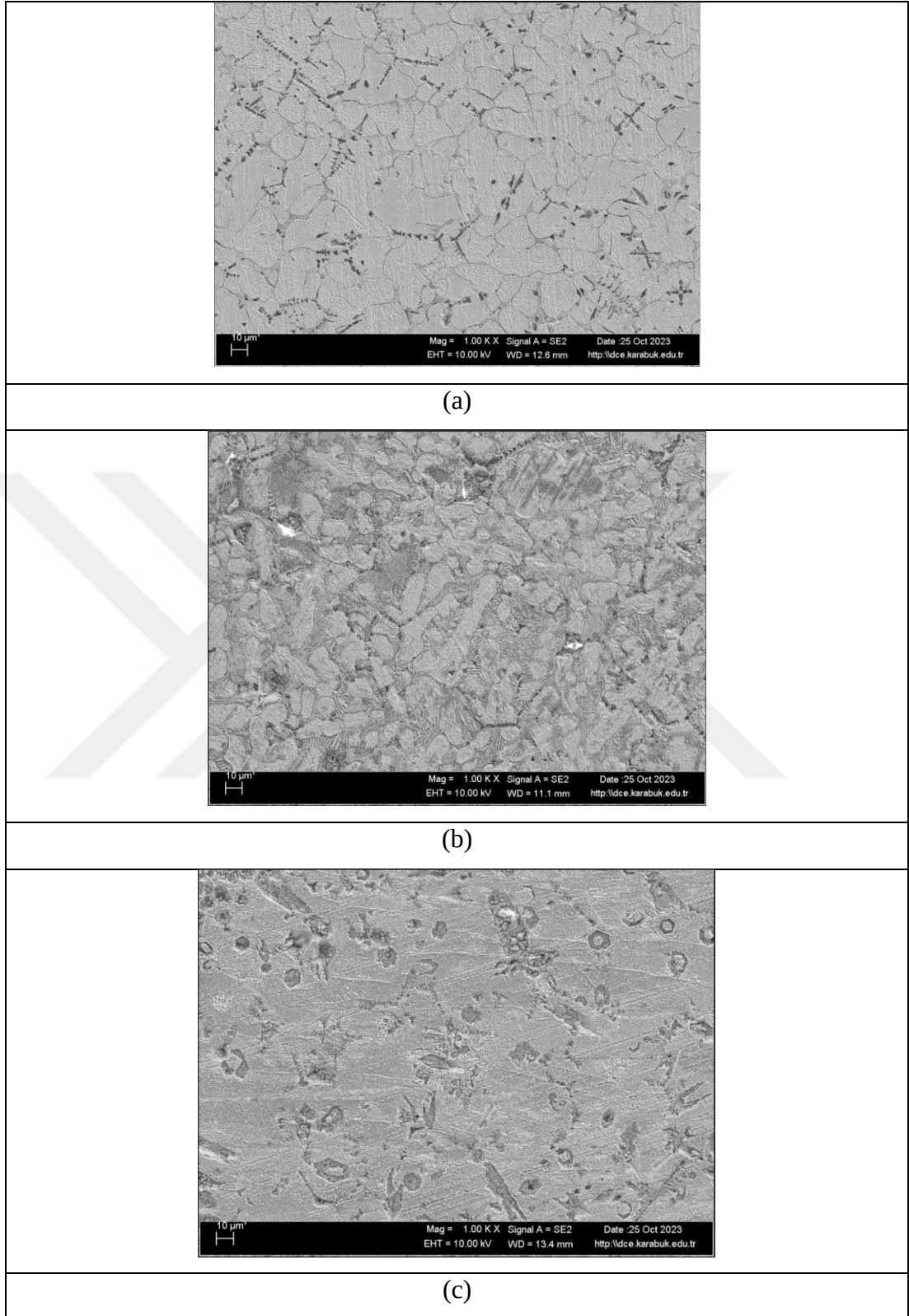
A2 alaşımına ait döküm mikroyapısı dendritik yapıyı barındıran koyu gri renkli ötektik fazı ve açık gri renkli birincil fazı içermektedir ve fazları ayıran tane sınırları belirgindir. A3 alaşımı döküm yapısında ise açık gri renkli faz yapıyı kapsamış buna rağmen koyu renkli faz küçük adacıklar şeklinde oluşmuştur.

Döküm malzemesinde görülen ötektik ve ötektoid yapılar çözünerek aşırı doymuş bir Zn katı çözeltisi oluşturmuştur. Mg konsantrasyonları katı çözünürlük sınırını aşan alaşımlar için, interdendritik bölgedeki ötektik faz karışımı katmanlı bir morfolojiden tane sınırlarında ayrık Mg_2Zn_{11} parçacıklarına dönüşmüştür [14].

Alaşımlarda altıgen sıkı paket (HCP) kristal yapıya sahip Zn ve ikincil faz Mg_2Zn_{11} 'den oluştuğu görülebilmektedir. Bu, alaşımlarda birincil dendritleri çevreleme eğiliminde olan birincil Zn dendritik ve ötektik fazdan oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Üçlü alaşım durumunda, mikro yapı birincil α -Zn dendritlerini ve interdendritik bölgelerde bir α -Zn+ Mg_2Zn_{11} + $CaZn_{13}$ ötektik karışımını içermektedir [24]. Alaşımların yapısı, kalın bir faz tabakasıyla çevrelenmiş α -Zn tanelerinden oluşmaktadır. Daha önce gösterildiği gibi bu faz, Mg_2Zn_{11} ve $MgZn_2$ fazlarının bir karışımıdır. Ayrıca Zn-%1Mg-%0,1Ca alaşımının yapısında düzenli geometrik şekle sahip kapanımlar görülmektedir. Bunlar muhtemelen $CaZn_{11}$ ve $CaZn_{13}$ fazlarıdır [17].

Zn-Mg faz diyagramına göre Zn ve Mg_2Zn_{11} intermetaliklerini içeren ötektik bir yapıdır. Zn-Mg sıvı fazı 364 °C'ye soğutulduğunda, kalan interdendritik sıvıdan Zn ve Mg_2Zn_{11} aynı anda katılaşmaktadır. Şekil 4.6 ve 4.7 'deki ZnMg(3) alaşımının XRD deseninde, Zn ve Mg_2Zn_{11} zirveleri dışında bazı küçük $MgZn_2$ zirveleri de tespit edilmiştir; bu muhtemelen döküm sırasında ZnMg alaşımlarının dengesiz katılaşmasından kaynaklanmaktadır. Dendritik sıvının aşırı soğuması ve denge faz diyagramından sapma, bu alaşımda $MgZn_2$ intermetalik çökmesine neden olabilmektedir [9].

Şekil 4.1c' de altıgen şeklinde olan bu açık renkli dairenin oluşumu, alaşımın farklı soğuma koşullarından kaynaklanmaktadır. $L + MgZn_2 = Mg_2Zn_{11}$ peritektik reaksiyonunda, Mg_2Zn_{11} 'in çekirdeklenmesi $MgZn_2$ 'nin yüzeyinde meydana gelmektedir. Böylece $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} ile çevrelenir ve sıvı fazdan ayrılmaktadır. Mg_2Zn_{11} tabakasının büyümesi peritektik reaksiyonu yavaşlatmaktadır[9].



Şekil 4. 1. Döküm sonrası alaşımlardan elde edilen mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3

4.1.2. HOMOJENLEŞTİRME

Şekil 4.2 de 4 saat 250°C de ısıı işlem gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir.

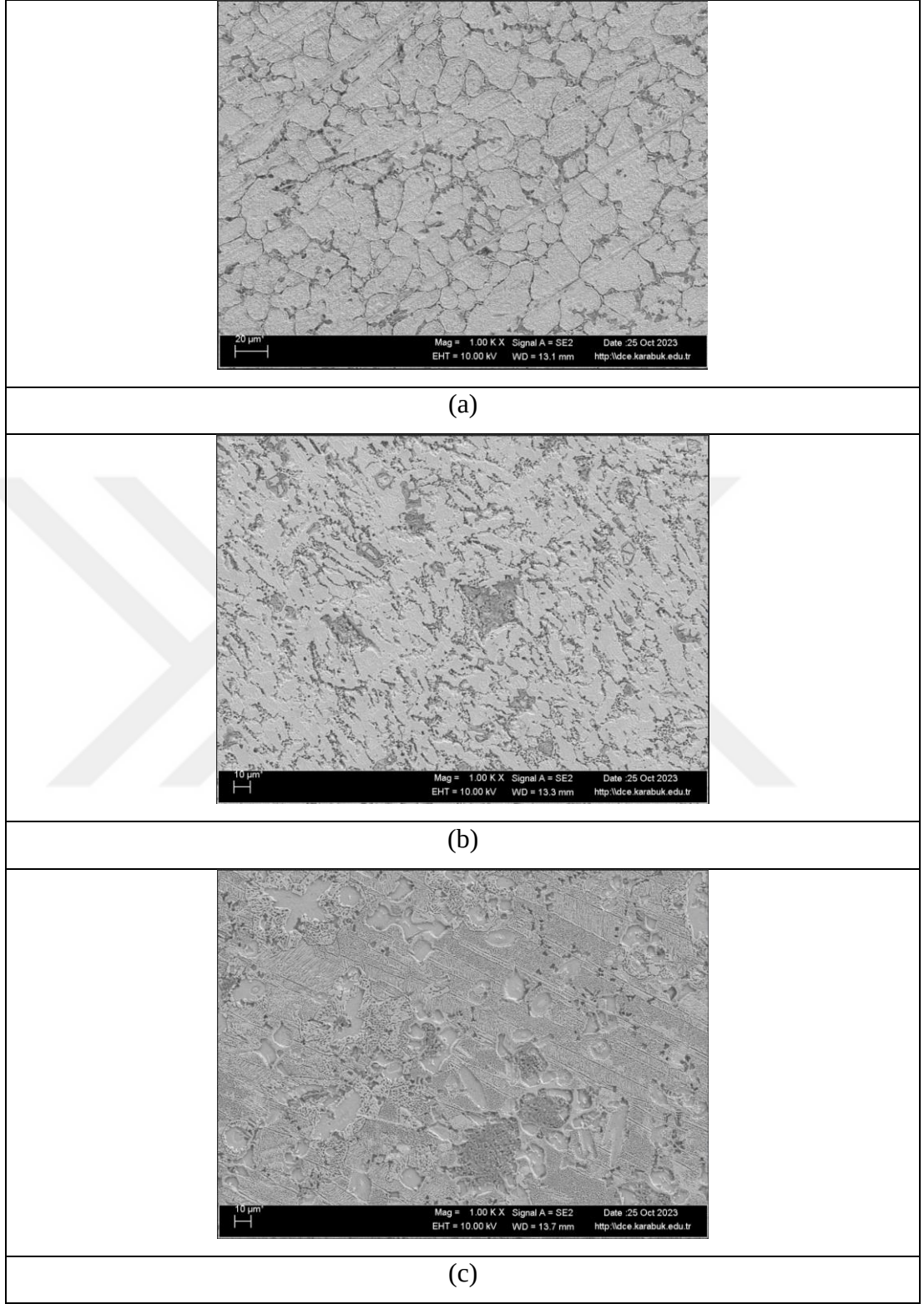
Homojenleştirme işlemi sırasında tanelerde morfolojik değişim olmuştur. 4 ve 12 saat 250 C de işlem yapılan A1, A2 ve A3 numuneleri kıyaslandığı zaman artan Mg ve Ca oranıyla birlikte $Zn+Mg_2Zn_{11}$  tektik fazın ince lamelli yapıya dönüştüğü ve bu durumun artan tane sınırlarını sağladığı görülmektedir [25].

Benzer durum 4 ve 12 saat homojenleştirme ısıı işlemi uygulanmış A3 numunesi içinde geçerlidir.

A2 alaşımında yükselen Ca içeriğinden dolayı ötektoid karışımın tane sınırlarında daha belirgin olduğu görülmüştür.  tektoidin varlığı, tane sınırlarını sabitleyerek tane büyümesini geciktirebilir ve böylece önemli ölçüde daha ince bir mikro yapıya yol açabilir. Ötektik bileşen ayrıca α -Zn matrisinde çözünür ve çökeltiler blok şeklinde bir morfolojiye sahiptir. Tane sınırlarında sınırlı kalıntı çökeltiler hayatta kalır

Homojenizasyon sonrası şekil 4.2' de görüldüğü gibi MgSnCa fazının miktarı azalmakta ve kısmi çözünme nedeniyle dağılımı daha dağınık hale gelmektedir. Bununla birlikte, MgSnCa fazının morfolojisi, döküm aŐamasındaki ile benzerdir[26].

Alaşımlar birincil dendritleri çevreleme eğiliminde olan birincil Zn dendritik ve ötektik fazdan oluşmaktadır. A1 alaşım, birincil Zn bazlı katı çözelti dendritlerinden ve α -Zn+Mg₂Zn₁₁'in ötektik fazından oluşmaktadır. A2 alaşım durumunda, mikro yapı, birincil α -Zn dendritlerini ve dendritik bölgelerde bir α -Zn+Mg₂Zn₁₁+CaZn₁₃  tektik karışımını içermektedir. A3 alaŐımdaki çinko dendritik ortalama boyutu ($12 \pm 1 \mu m$), A2 alaŐımından ($28 \pm 4 \mu m$) iki kattan daha k  kt r; bu, ağırlıkça Ca eklemenin ikili alaşımın tane boyutunu azaltabileceğini göstermektedir[2].



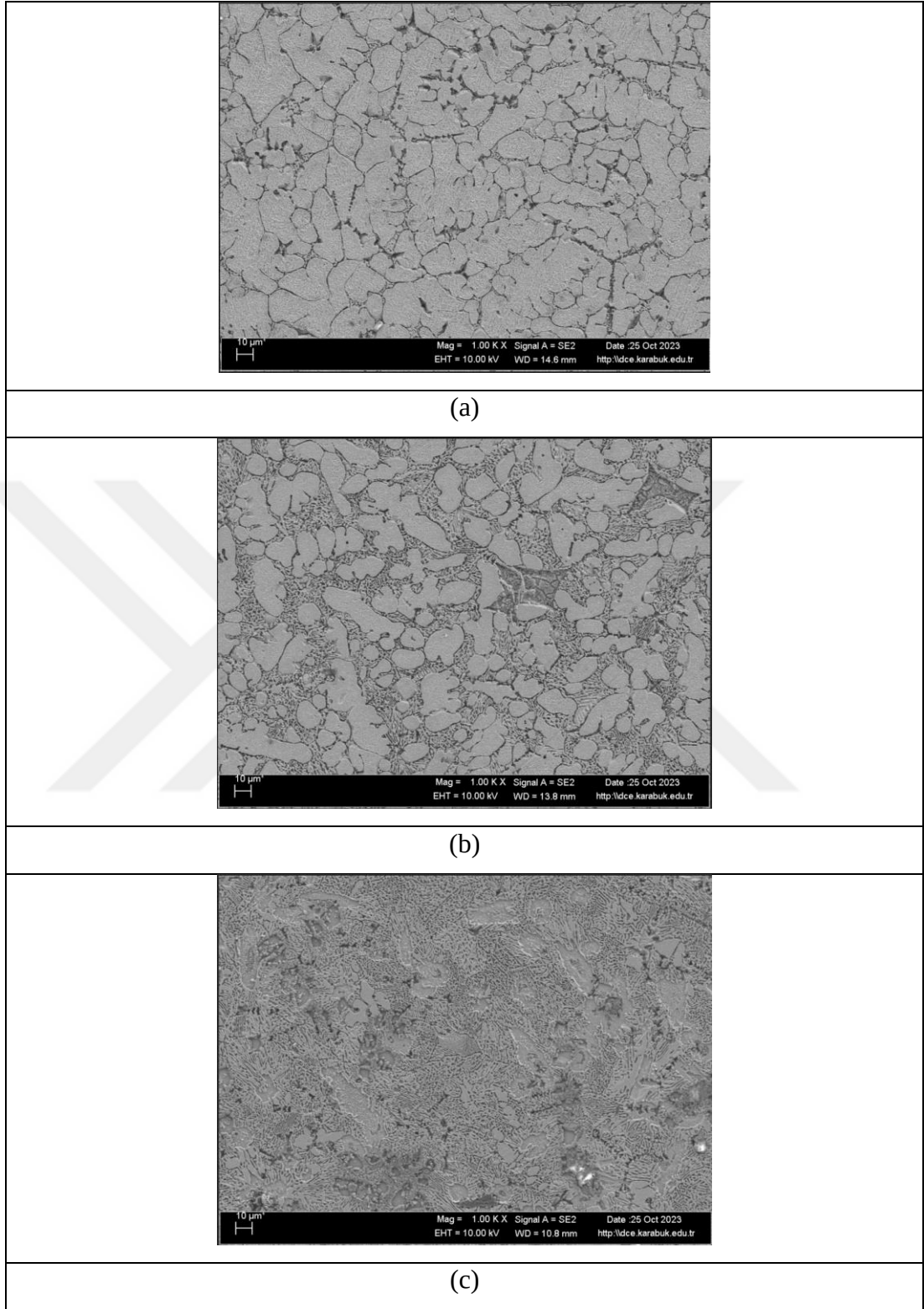
Şekil 4. 2. 4 saat 250°C de ısııl işlem gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.

Şekil 4.3 ve 4.4 de sırasıyla 12 saat 250°C ve 4 saat 300 °C de ısıtım işlemi gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir.

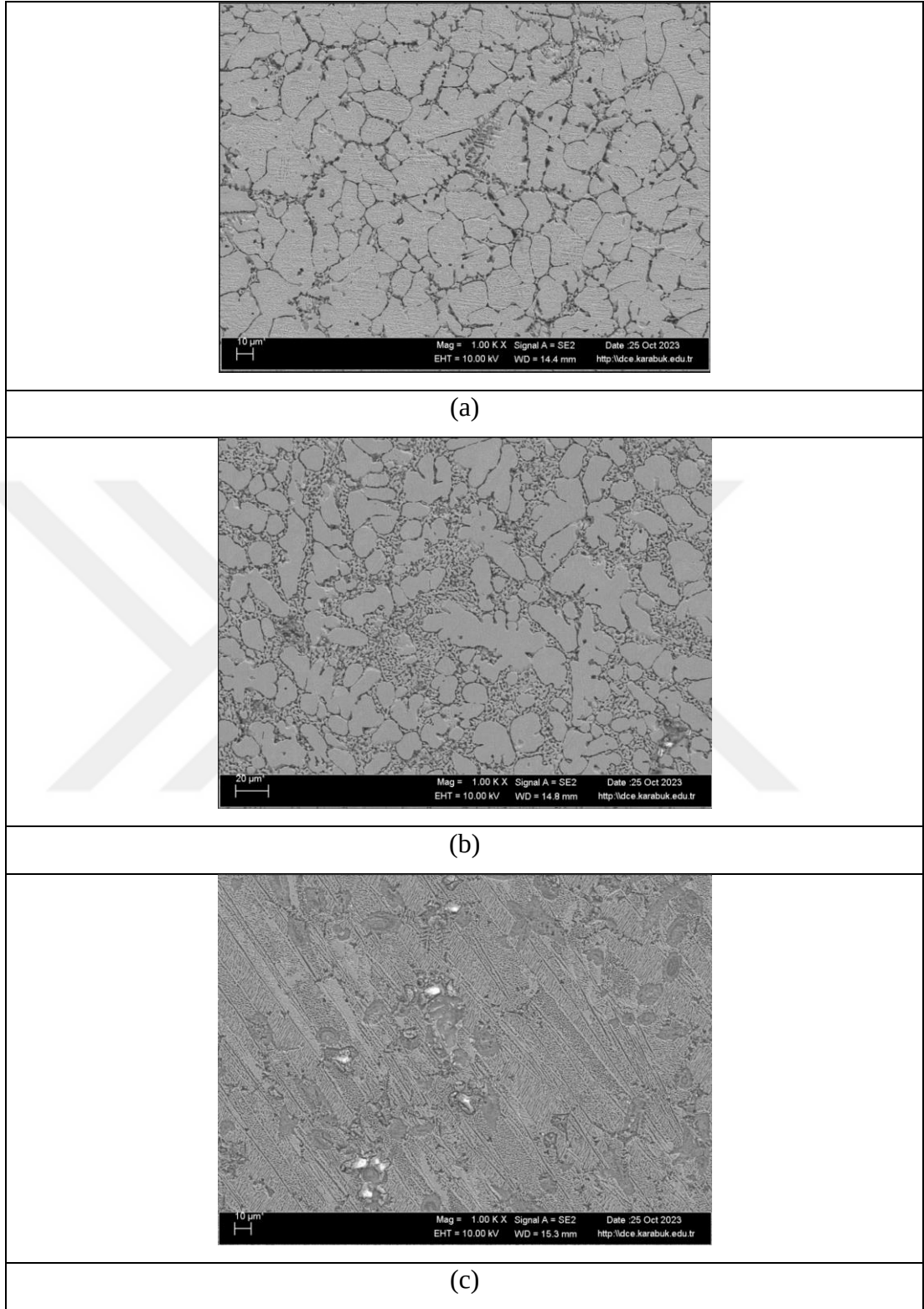
A2 alaşımında yükselen Ca içeriğinden dolayı ötektoid karışımın tane sınırlarında daha belirgin olduğu görülmüştür. Ötektoidin varlığı, tane sınırlarını sabitleyerek tane büyümesini geciktirebilir ve böylece önemli ölçüde daha ince bir mikro yapıya yol açabilir. Ötektik bileşen ayrıca a-Zn matrisinde çözünür ve çökeltiler blok şeklinde bir morfolojiye sahiptir. Tane sınırlarında sınırlı kalıntı çökeltiler bulunmaktadır [24,27].

Üçlü Mg-1.2Ca-1Zn, α -Mg, Mg₂Ca ve Ca₂Mg₆Zn₃'ten oluşur. Tane sınırları içerisinde katmanlı yapıya sahip ötektik fazlar (α -Mg + Mg₂Ca + Ca₂Mg₆Zn₃) oluşmuştur [28]. Karanlık alan Mg₂Ca'dır ve açık alan (Ca₂Mg₆Zn₃) ile çevrilidir. α -Mg, Mg₂Ca ve Ca₂Mg₆Zn₃ fazlarına ek olarak taneler içindeki intermetalik fazlar (hafif parçacıklar) görülmektedir.

A3 numunesi, Zn ile çevrelenen katmanlı yapıda çoğunlukla Ca ve Mg'den oluşmuştur. Mg₂Ca, altıgen sıkı paketlenmiş (HCP) Mg ile benzer kristal yapıya sahiptir ancak iki katı kafes parametresine sahiptir: a = 0,623 nm ve c = 1,012 nm (Ref 29). Ca₂Mg₆Zn₃ fazı, a = 50,97 nm, c = 51,00 nm kafes parametreleriyle altıgen kristal yapıya sahiptir [28].

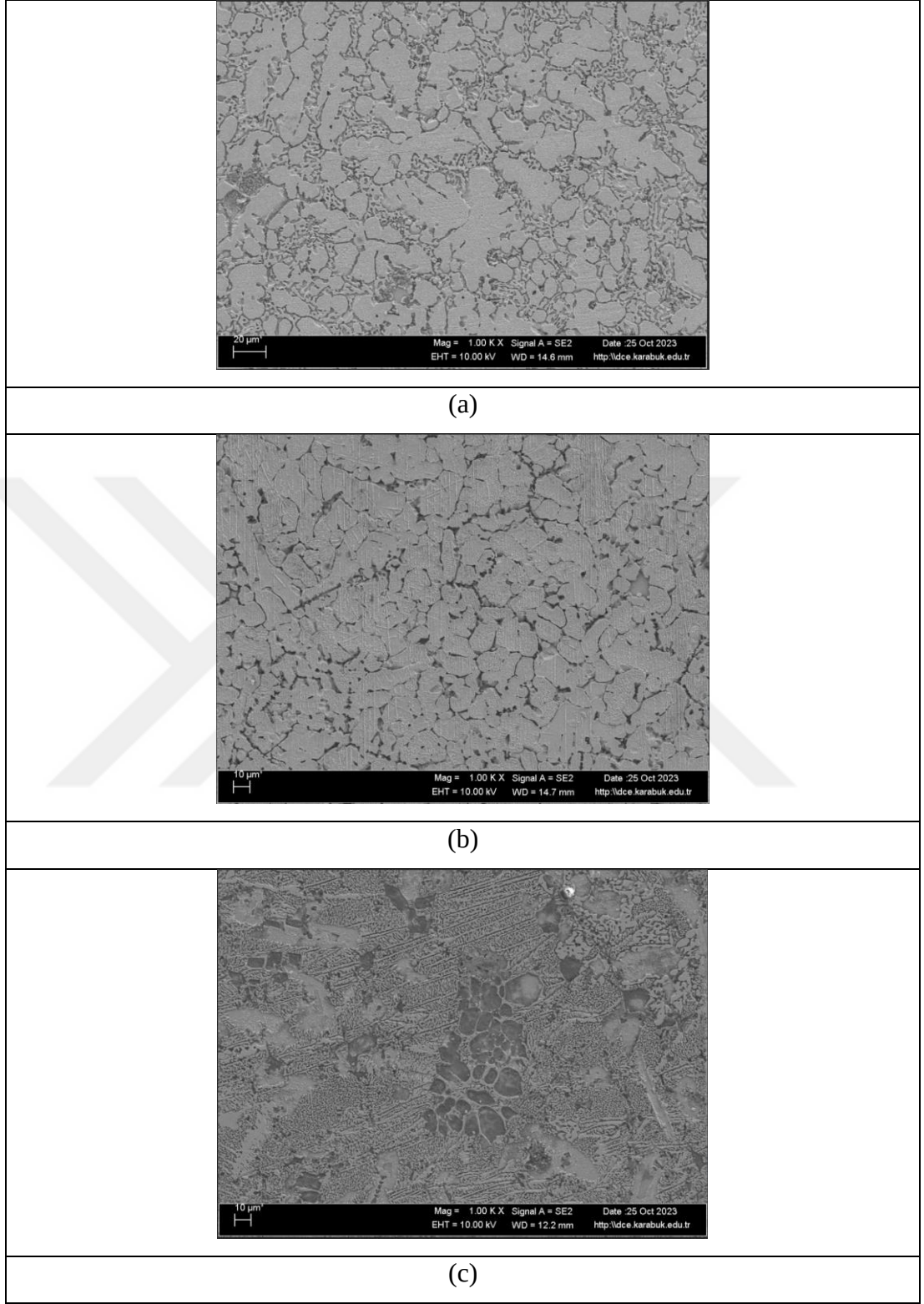


Şekil 4. 3. 12 saat 250°C de ısıt işlemleri gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.

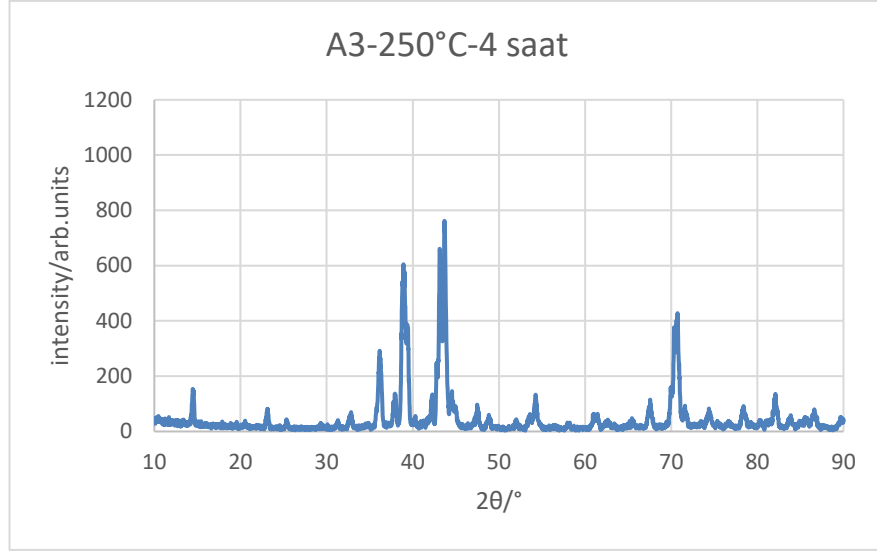


Şekil 4. 4. 4 saat 300°C de ısıt işlemleri gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.

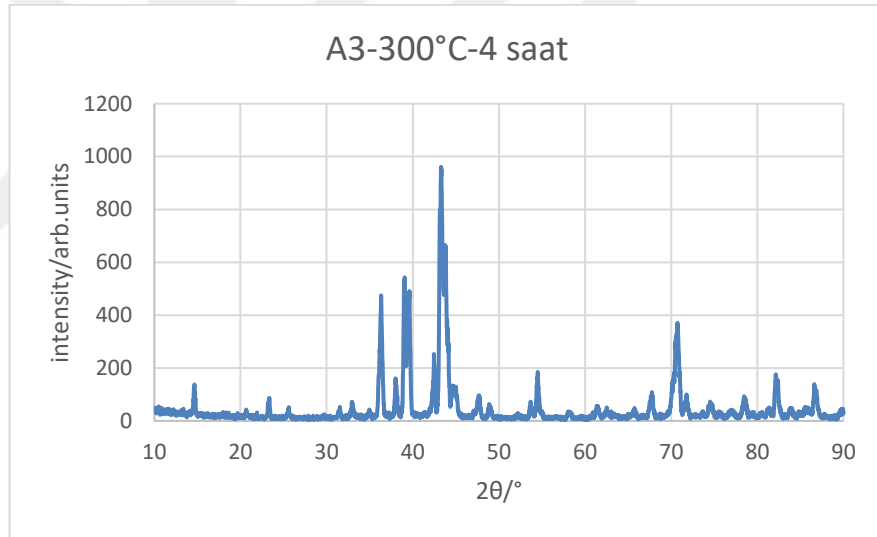
Şekil 4.5 de 12 saat 300°C de ısıt işlemleri gören numunelere ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 5. 12 saat 300°C de ısıt ışılem görünen numunelere ait mikroyapı görüntüleri a) A1, b) A2 ve c) A3.



Şekil 4. 6. A3-250-4s numunesi için XRD paterni.



Şekil 4. 7. A3-300-4 saat numunesi için XRD paterni.

250°C de 4 saat homojenleştirme işlemi uygulanan A3 numunelerine ait XRD pikleri resim 2'de verilmiştir. Artan Mg ve Ca miktarı sonucu A3 numunesinde değişik türde ikincil fazların oluşumuna yol açmıştır. resim 3 de görüldüğü üzere A3-250-4s saf çinko ve Mg_2Zn_{11} fazını içermektedir. Buna rağmen A3-300-4s numunesi saf çinko ve Mg_2Zn_{11} , $Zn_{13}Ca$ ve Zn_2Mg ikincil fazlarını içermektedir. Zn+Mg ikili alaşımlar için ağırlık olarak %1 den az Mg içeren alaşımlarda planer, dendritik ve sütunsal bir yapı olduğu görülmüştür. dendritik yapının tane içlerinde veya tane sınırlarında

oluşan çökeltiler vasıtasıyla oluştuğu rapor edilmiştir. XRD çalışması sonucu Mg₂Zn₁₁ fazı teşhis edilmiştir [29].

4.2. MEKANİK ÖZELLİKLER

4.2.1. Sertlik Testi

Çizelge 4.1’ de 250°C de 4-48 saat süreler arasında ısıtılma işlemi gören numunelere ait sertlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 4. 1. 250°C ısıtılma işlemi gören numunelerin HBW değerleri.

Alaşım	Süre (saat)				
	4	8	12	24	48
A1	79	79	82,5	78	82,5
A2	103,5	103	104	109	110
A3	162,5	167	170	165	149

Çizelge 4.2’ de 300°C de 4-48 saat süreler arasında ısıtılma işlemi gören numunelere ait sertlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 4. 2. 300°C ısıtılma işlemi gören numunelerin HBW değerleri.

Alaşım	Süre (saat)				
	4	8	12	24	48
A1	88	83	106,5	83,5	86,5
A2	112	116,5	83	107	105,5
A3	179	164,5	173,5	174,5	170

Çizelge 4.2 homojenleştirme ısıtma işlemi uygulanmış malzemelerin brinell sertlik sonuçlarını vermektedir. Sertlik testi sonucu artan Mg ve Ca miktarıyla sertlik değerlerinin yükseldiği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda bu durum 300 C de 12 saat numunelerindeki durum hariç uygulanan tüm parametrelerde geçerlidir. 300-12 saat parametresine sahip A1 ve A2 numunelerinin mikroyapısına bakıldığı zaman A2 numunesinin A1 numunesine göre daha az yoğunlukta dendritik yapı içerdiği görülmektedir. Burada daha az tane sınırı daha düşük sertliğe neden olmuştur. Mikroyapı resimleri artan lamelli ve dendritik yapının daha fazla tane sınırına neden olduğunu göstermektedir ve böylece daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. bu çalışmada en yüksek sertlik değeri 179 HBW değeriyle 4saat 300 C’de işlem gören A3 numunesinde elde edilmiştir.

4.2.2. Çekme Testi

A1, A2 ve A3 alaşımlarının döküm hali malzemelerinde çekme testi numune çıkarma işlemi esnasında hem A1 hem de A3 numuneleri hasar görmüş ve kırılmıştır. Bu nedenle 4 saat 300°C ısıtma işlemi gören A2 numunesinden çekme testi sonuçları alınmıştır Bu numuneye ait çekme, akma ve yüzde uzama miktarları sırasıyla 204 MPa, 159 MPa ve % 5.45’dir.

Çizelge 4. 3. Numunelere ait ortalama tane boyutu hesapları.

Alaşım	döküm	4-250	12-250	4-300	12-300
A1	12,73	9,74	9,72	10,47	7,3
A2	12,66	7,4	8,57	7,13	25,33
A3	8,79	5,16	7,31	8,96	9,26

Ortalama tane boyutu hesaplamaları döküm hali için en küçük sayısal değeri A3 numunesinde vermiştir. Bu durum homojenleştirme parametrelerinin bazılarında benzerken bazılarında değişmiştir.

4.3. KOROZYON ÖZELLİKLERİ

Çizelge 4.4 de 250°C ısıtıl işlem gören numunelerin korozyon ömürleri verilmiştir. En yüksek korozyon aşınması A2 numunesinin 4 saatlik olanında olmuştur. Buna rağmen en dirençli numune A3-12 olmuştur.

Çizelge 4. 4. 250°C ısıtıl işlem gören numunelerin korozyon ömürleri (mpy).

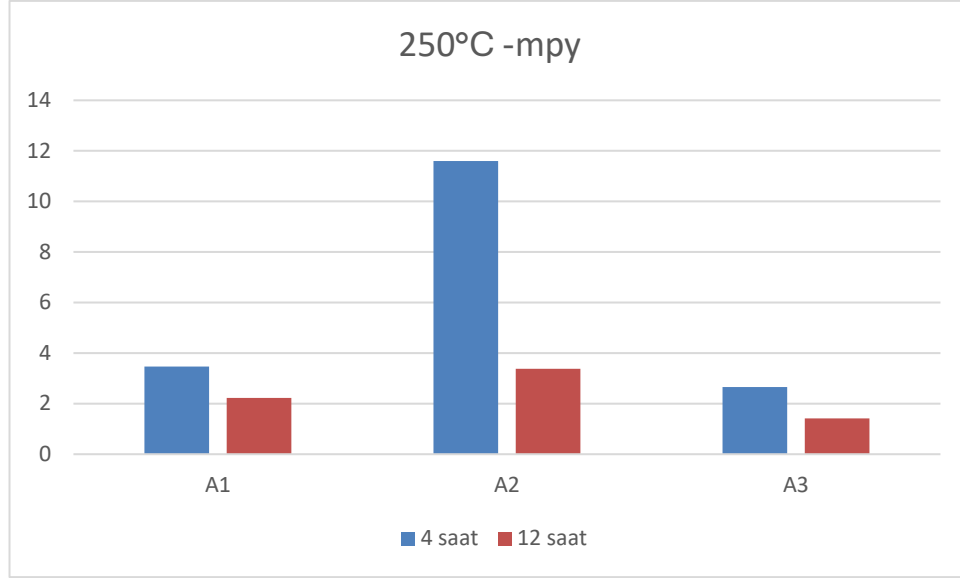
Alaşım	4	12
A1	3,471	2,2315
A2	11,6035	3,385
A3	2,654	1,4125

Çizelge 4.5 de 300°C ısıtıl işlem gören numunelerin korozyon ömürleri verilmiştir. En az korozyon aşınması A2 numunesinin 4 saatlik olanında olmuştur. Buna rağmen en dirençsiz numune A3-4 olmuştur.

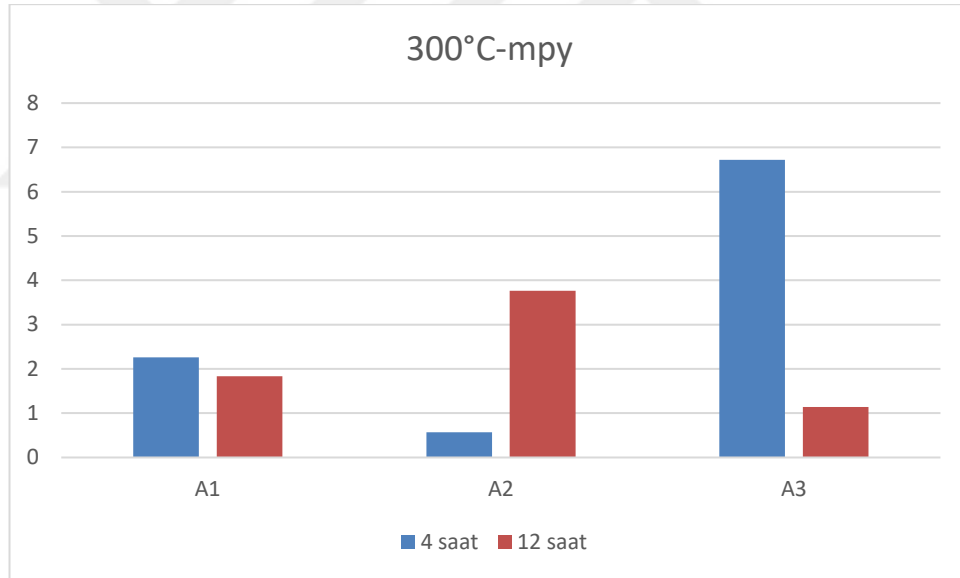
Çizelge 4. 5. 300°C ısıtıl işlem gören numunelerin korozyon ömürleri (mpy).

Alaşım	4	12
A1	2,262	1,8305
A2	5,72E-01	3,7645
A3	6,7225	1,141

Geliştirilmiş korozyon direnci, Zn matrisinde eşit şekilde dağılmış Mg₂Zn₁₁ fazının oluşmasıyla açıklanabilir. Üstelik Mg, Zn üzerinde oluşan koruyucu film üzerinde stabilize edici bir etkiye sahip olma eğilimindedir; bu, Zn matrisi boyunca homojen dağılmış Mg₂Zn₁₁ parçacıkları durumunda daha belirgindir[9–11].

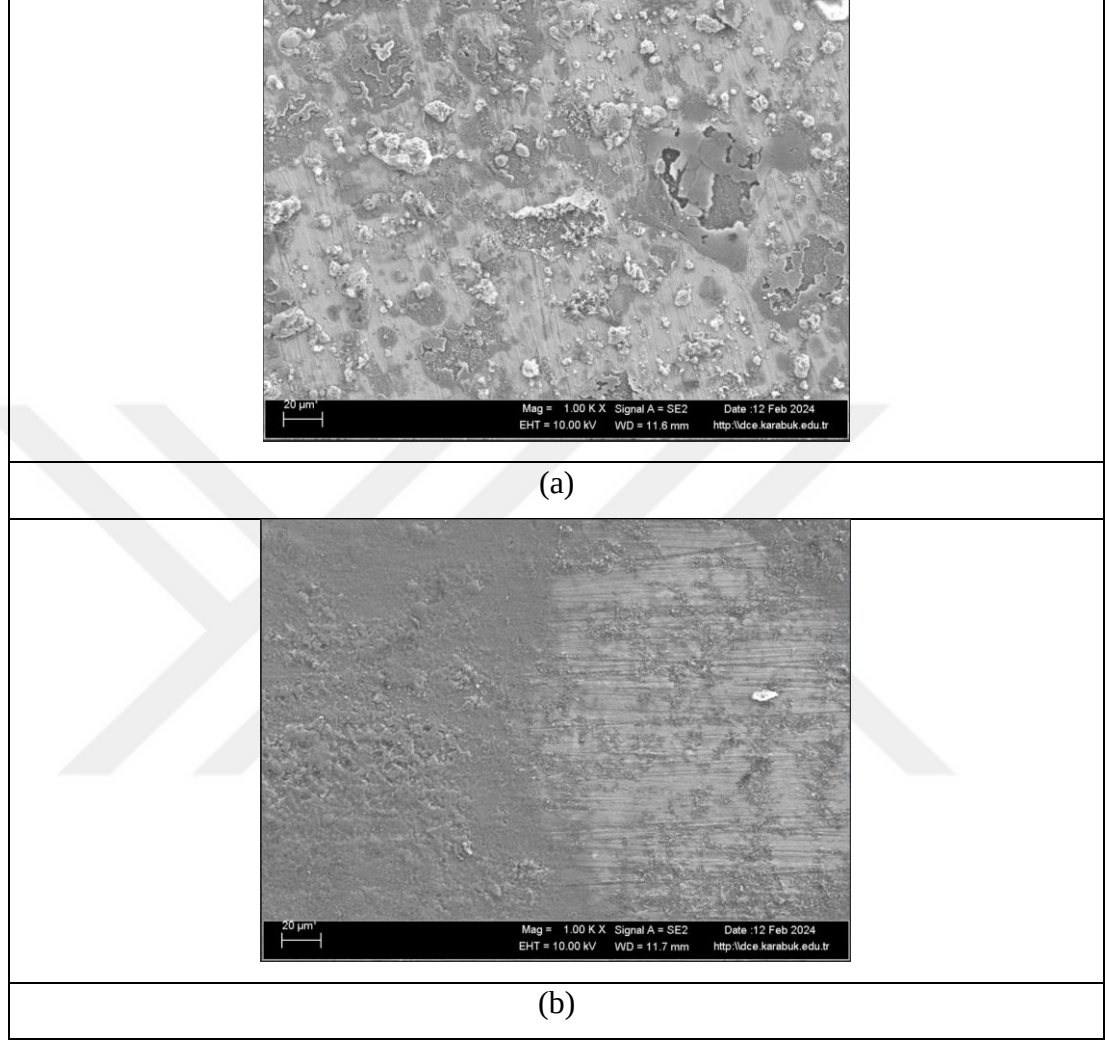


Şekil 4. 8. 250°C parametrelili numunlerin potansiyodinamik korozyon testi sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 4. 9. 300°C parametrelili numunlerin potansiyodinamik korozyon testi sonuçlarının karşılaştırılması.

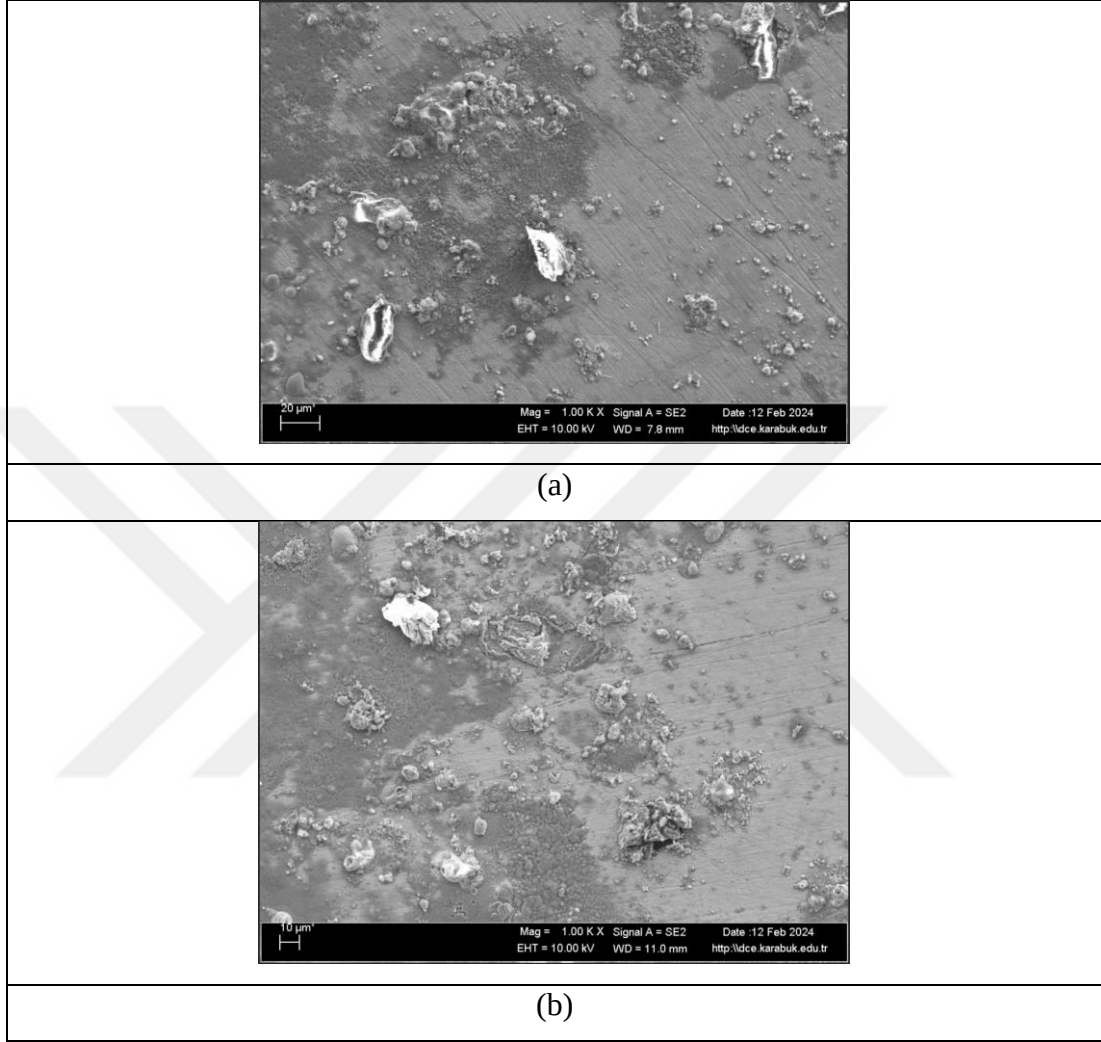
Şekil 4.6 da A2 numunesinin 4 saat 250 ve 300 °C’lerde ısıt ışılem gören numunelerine ait korozyon testi sonrası için SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 10. A2 numunesinin 4 saat a)250 ve b)300 °C’lerde ısıt ışılem gören numunelerine ait korozyon testi sonrası için SEM görüntüleri

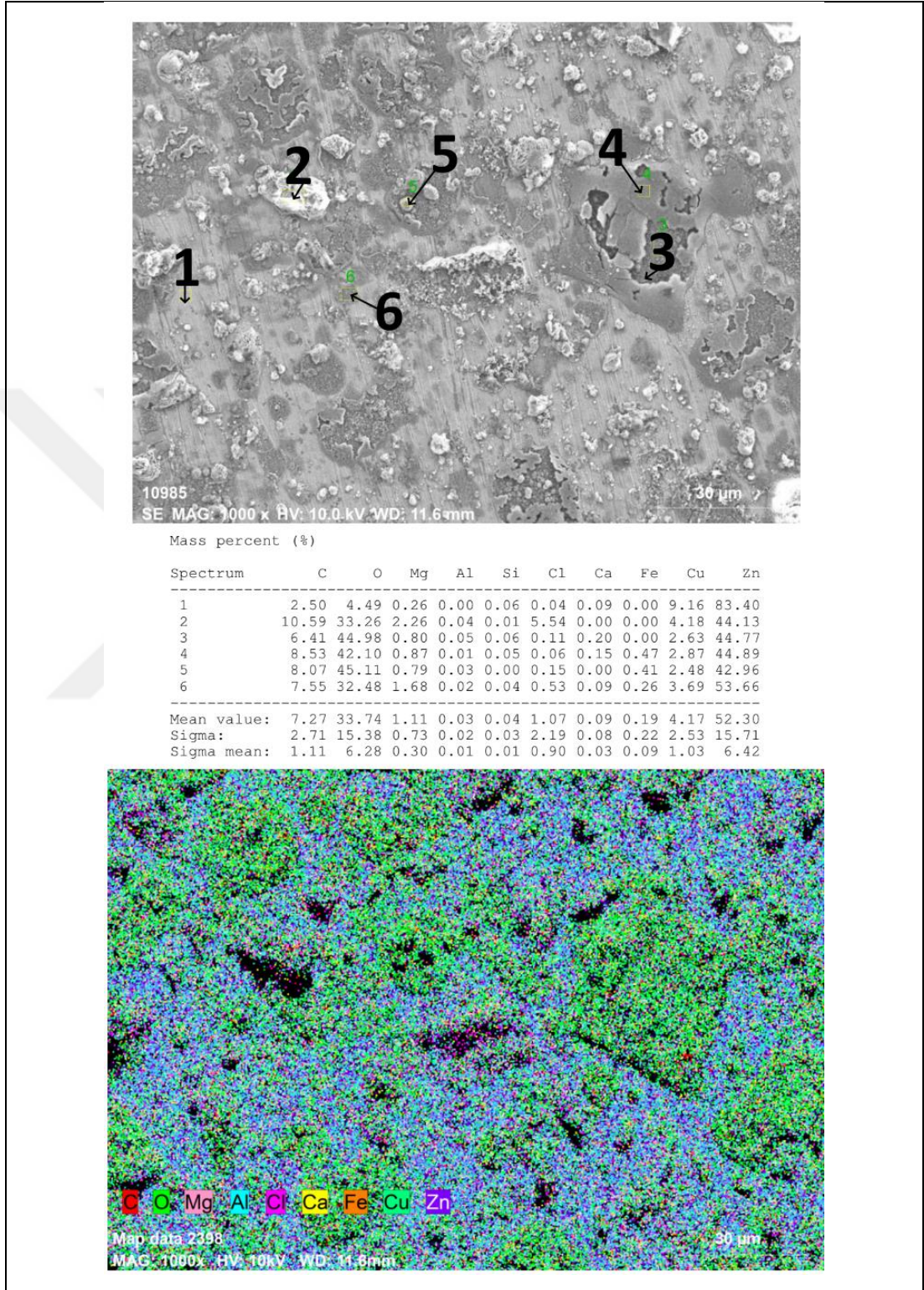
Burada aşınma oranının A2 numunesinin 4 saat boyunca 250 derece sıcaklıkta ısıt ışıleme uğrayan numunesinde olduğu aşıkardır. Buna rağmen 300 derecede 4 saat tutmak korozyon direnci bakımından olağan üstü bir etki bırakmıştır.

Şekil 4.7 de A3 numunesinin 12 saat 250 ve 300 °C’lerde ısıt ışılem gören numunelerine ait korozyon testi sonrası için SEM görüntüleri verilmiştir.

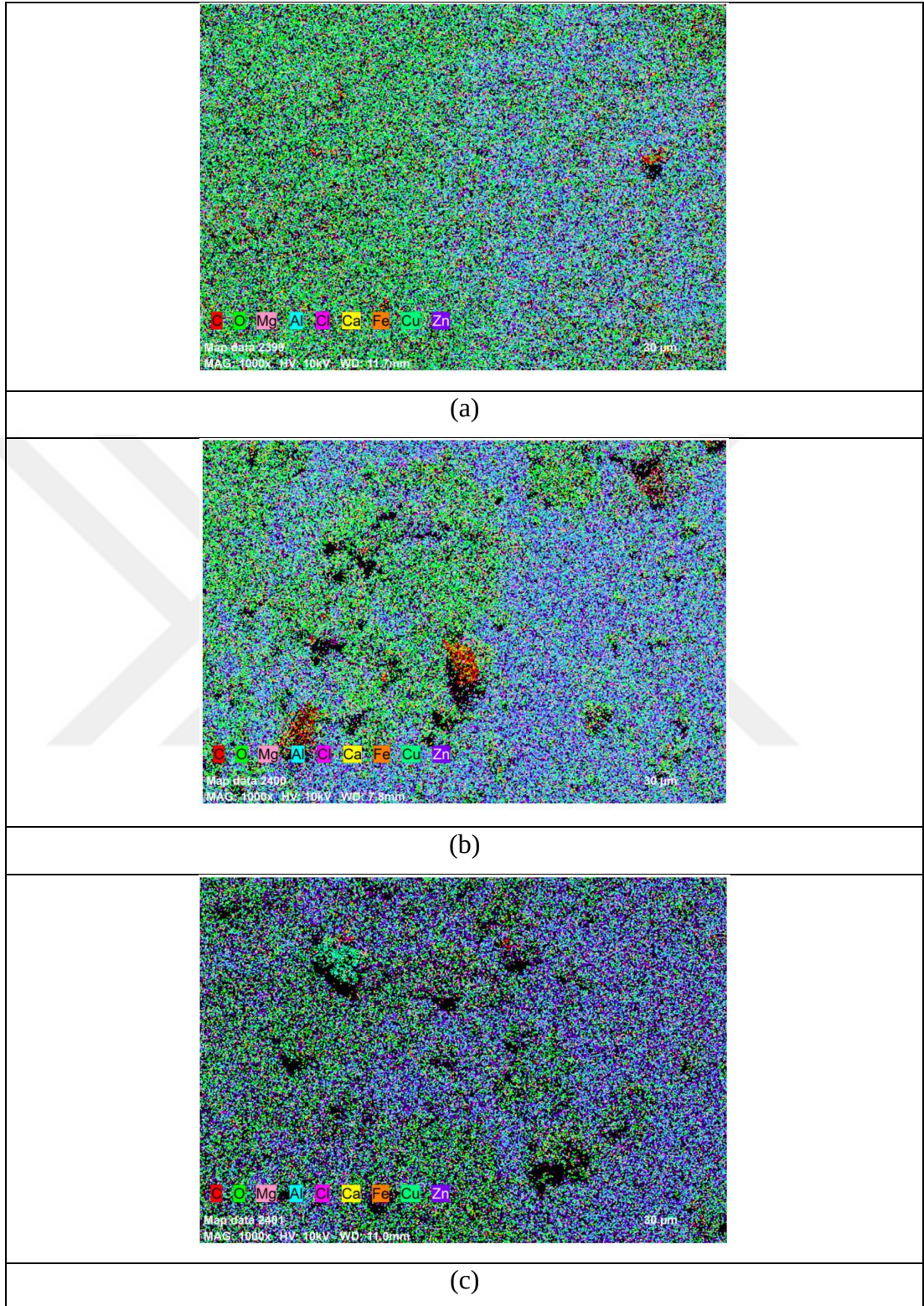


Şekil 4. 11. A3 numunesinin 12 saat a)250 ve b)300 °C’lerde ısıt ışılem gören numunelerine ait korozyon testi sonrası için SEM görüntüleri

A2 4 saat 250°C numunesine ait EDX incelemesi Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4. 12. A2 4 saat 250°C numunesine ait EDX incelemesi

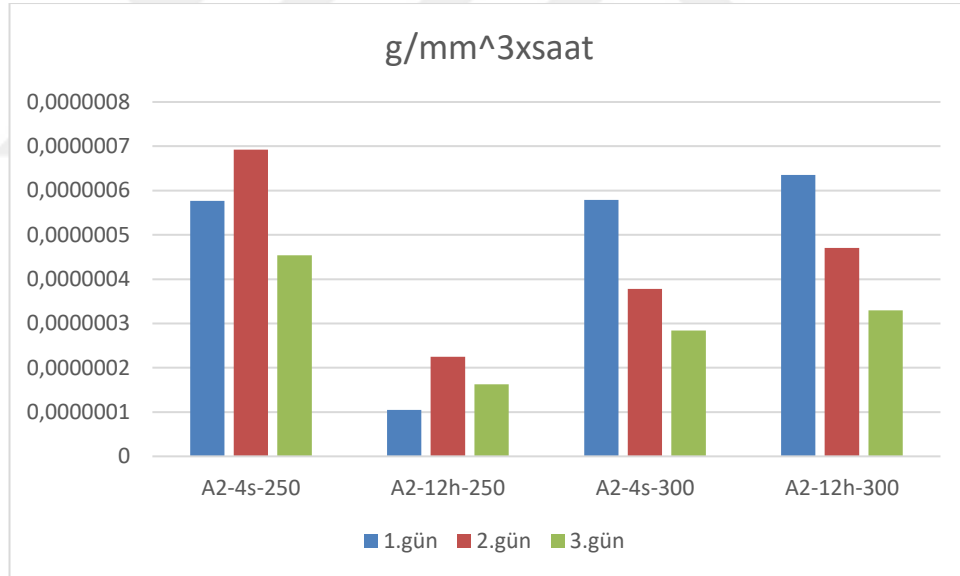


Şekil 4. 13. a) A2 4-300, b) A3 12-250 ve c) A3 12-300 numunerinin EDX görüntüleri.

Çizelge 4.6’da potansiyodinamik korozyon test sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla yapılmış olan daldırma testinin sonuçları bulunmaktadır.

Çizelge 4. 6. Daldırma korozyon test sonuçları.

Numune	gr/mm ³ .saat		
	1.gün	2.gün	3.gün
A2-4s-250	5,76941E-07	6,92329E-07	4,5386E-07
A2-12h-250	1,04958E-07	2,24909E-07	1,62434E-07
A2-4s-300	5,79039E-07	3,77984E-07	2,84158E-07
A2-12h-300	6,35334E-07	4,70469E-07	3,2973E-07



Şekil 4. 14. Daldırma test sonuçlarının karşılaştırılması.

Daldırma sonrasında numuneler SEM ve EDX ile analiz edilerek korozyona uğrayan yüzey ve korozyon ürünleri hakkında bilgi elde edildi. A3 korozyon morfolojisi lokalize korozyon modunun tipik bir örneğidir. Korozyon ürünleri belirli alanlarda kümelenirken, numunenin korozyonun oluşmadığı kısımları parlak metalik parlaklığını korur.

Bir yüzeyin pasifleştirilmesi, Zn bazlı malzemelerin pasivasyon işlemlerinde önemli bir rol oynayan toplam tane sınırı uzunluğu ile ilişkili olabilir. İkinci faz parçacıklarının boyutu azalır, bu da gelişmiş yapısal homojenliğin lokal korozyon oranında bir azalmaya yol açtığını gösterir. Bunun tersine, Zn-Al alaşımları tek fazlı katı çözelti mikroyapısı sergiler. Yoğun galvanik korozyonun ortadan kaldırılması, daha homojen korozyon özelliklerinden sorumludur[4,19].



BÖLÜM 5

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma sonucu aşağıdaki maddeler aktarılabilir;

- Homojenleştirme parametresi için süre ve sıcaklık sırasıyla 4 saat ve 300°C olarak uygulanabilir.
- Ca ve Mg ile ne kadar alaşımlanırsa sertlik değerlerinin de o kadar arttığını söyleyebiliriz.
- Sütunlu ve dendritik yapıların daha fazla sertliğe olanak sağladığı doğrulanmıştır.
- Potansiyodinamik ve daldırma korozyon testleri birbirini doğrulamış ve A2 numunesi 12 saat 250°C ısıtılma işlemi optimum korozyon direnci sağlamıştır.
- En yavaş bozunma A2 numunesinin 4 saat 300°C’de ısıtılma işlemi gören numunesinde olmuştur.

KAYNAKLAR

1. Ni, Y. and Wu, G., "Enhanced corrosion resistance of Zn–Cu–Ti alloy with addition of Cu–Ti amorphous ribbons in 3.5% NaCl solution", **Materials And Corrosion**, 72 (7): 1249–1258 (2021).
2. Katarivas Levy, G., Leon, A., Kafri, A., Ventura, Y., Drelich, J. W., Goldman, J., Vago, R., and Aghion, • Eli, "Evaluation of biodegradable Zn-1%Mg and Zn-1%Mg-0.5%Ca alloys for biomedical applications", **Journal Of Materials Science: Materials In Medicine**, 28: 174 (2017).
3. Yan, X., Liu, S., Long, W., Huang, J., Zhang, L., and Chen, Y., "The effect of homogenization treatment on microstructure and properties of ZnAl15 solder", **Materials & Design**, 45: 440–445 (2013).
4. Berent, K., Pstruś, J., and Gancarz, T., "Thermal and Microstructure Characterization of Zn-Al-Si Alloys and Chemical Reaction with Cu Substrate During Spreading", **Journal Of Materials Engineering And Performance**, 25 (8): 3375–3383 (2016).
5. Zeng, Y., Guan, Z., Linsley, C. S., Pan, S., Liu, J., Wu, B. M., and Li, X., "Experimental study on novel biodegradable Zn–Fe–Si alloys", **Journal Of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, 110 (10): 2266–2275 (2022).
6. Zhang, L. N., Hou, Z. T., Ye, X., Xu, Z. Bin, Bai, X. L., and Shang, P., "The effect of selected alloying element additions on properties of Mg-based alloy as bioimplants: A literature review", **Frontiers Of Materials Science** 2013 7:3, 7 (3): 227–236 (2013).
7. Zhang, L. N., Hou, Z. T., Ye, X., Xu, Z. Bin, Bai, X. L., and Shang, P., "The effect of selected alloying element additions on properties of Mg-based alloy as bioimplants: A literature review", **Frontiers Of Materials Science** 2013 7:3, 7 (3): 227–236 (2013).
8. Liu, Y., Winkeljann, B., Nakai, M., Hussain, M., Ullah, S., Raza, M. R., Abbas, N., and Ali, A., "Recent Developments in Zn-Based Biodegradable Materials for Biomedical Applications", **Journal Of Functional Biomaterials** 2023, Vol. 14, Page 1, 14 (1): 1 (2022).
9. Yao, C., Wang, Z., Tay, S. L., Zhu, T., and Gao, W., "Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn–Mg alloy", **Journal Of Alloys And Compounds**, 602: 101–107 (2014).

10. Vojtěch, D., Kubásek, J., Šerák, J., and Novák, P., "Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation", *Acta Biomaterialia*, 7 (9): 3515–3522 (2011).
11. Zhang, S., Zhang, X., Zhao, C., Li, J., Song, Y., Xie, C., Tao, H., Zhang, Y., He, Y., Jiang, Y., and Bian, Y., "Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial", *Acta Biomaterialia*, 6 (2): 626–640 (2010).
12. Su, Y., Cockerill, I., Wang, Y., Qin, Y. X., Chang, L., Zheng, Y., and Zhu, D., "Zinc-Based Biomaterials for Regeneration and Therapy", *Trends In Biotechnology*, 37 (4): 428–441 (2019).
13. Katarivas Levy, G., Leon, A., Kafri, A., Ventura, Y., Drelich, J. W., Goldman, J., Vago, R., and Aghion, E., "Evaluation of biodegradable Zn-1%Mg and Zn-1%Mg-0.5%Ca alloys for biomedical applications", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 28 (11): 1–11 (2017).
14. Liu, X., Sun, J., Qiu, K., Yang, Y., Pu, Z., Li, L., and Zheng, Y., "Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn–1.5Mg alloy", *Journal Of Alloys And Compounds*, 664: 444–452 (2016).
15. Li, Q., Wei, M., Yang, J., Zhao, Z., Ma, J., Liu, D., and Lan, Y., "Effect of Ca addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion rate of degradable Zn-1Mg alloys", *Journal Of Alloys And Compounds*, 887: 161255 (2021).
16. VIDA, T. A., SILVA, C. A. P., LIMA, T. S., CHEUNG, N., BRITO, C., and GARCIA, A., "Tailoring microstructure and microhardness of Zn–1 wt.%Mg–(0.5 wt.%Mn, 0.5 wt.%Ca) alloys by solidification cooling rate", *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 31 (4): 1031–1048 (2021).
17. Martynenko, N., Anisimova, N., Rybalchenko, G., Rybalchenko, O., Serebryany, V., Zheleznyi, M., Shinkareva, M., Gorbenko, A., Temralieva, D., Lukyanova, E., Sannikov, A., Koltygin, A., Kiselevskiy, M., Yusupov, V., and Dobatkin, S., "Effect of Rotary Swaging on Mechanical and Operational Properties of Zn–1%Mg and Zn–1%Mg–0.1%Ca Alloys", *Metals 2023, Vol. 13, Page 1386*, 13 (8): 1386 (2023).
18. Aschner, M., Guilarte, T. R., Schneider, J. S., and Zheng, W., "Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity", *Toxicology And Applied Pharmacology*, 221 (2): 131–147 (2007).
19. Bowen, P. K., Shearier, E. R., Zhao, S., Guillory, R. J., Zhao, F., Goldman, J., and Drelich, J. W., "Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: From Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys", *Advanced Healthcare Materials*, 5 (10): 1121–1140 (2016).

20. Kabir, H., Munir, K., Wen, C., and Li, Y., "Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives", *Bioactive Materials*, 6 (3): 836–879 (2021).
21. Liu, S., Kent, D., Doan, N., Dargusch, M., and Wang, G., "Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys", *Bioactive Materials*, 4 (1): 8–16 (2019).
22. Butts, D. A. and Gale, W. F., "Equilibrium diagrams", *Smithells Metals Reference Book*, 11–1 (2004).
23. Wasiur-Rahman, S. and Medraj, M., "Critical assessment and thermodynamic modeling of the binary Mg–Zn, Ca–Zn and ternary Mg–Ca–Zn systems", *Intermetallics*, 17 (10): 847–864 (2009).
24. Katarivas Levy, G., Leon, A., Kafri, A., Ventura, Y., Drelich, J. W., Goldman, J., Vago, R., and Aghion, E., "Evaluation of biodegradable Zn-1%Mg and Zn-1%Mg-0.5%Ca alloys for biomedical applications", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 28 (11): 1–11 (2017).
25. Mostaed, E., Sikora-Jasinska, M., Mostaed, A., Loffredo, S., Demir, A. G., Previtali, B., Mantovani, D., Beanland, R., and 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).
26. Pan, H., Qin, G., Xu, M., Fu, H., Ren, Y., Pan, F., Gao, Z., Zhao, C., Yang, Q., She, J., and Song, B., "Enhancing mechanical properties of Mg–Sn alloys by combining addition of Ca and Zn", *Materials & Design*, 83: 736–744 (2015).
27. Liu, X., Sun, J., Qiu, K., Yang, Y., Pu, Z., Li, L., and Zheng, Y., "Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn–1.5Mg alloy", *Journal Of Alloys And Compounds*, 664: 444–452 (2016).
28. Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Tok, H. Y., Kasiri-Asgarani, M., Jabbarzare, S., and Medraj, M., "Microstructure, In Vitro Corrosion Behavior and Cytotoxicity of Biodegradable Mg-Ca-Zn and Mg-Ca-Zn-Bi Alloys", *Journal Of Materials Engineering And Performance*, 26 (2): 653–666 (2017).
29. Akdeniz, M. V. and Wood, J. V., "Microstructures and phase selection in rapidly solidified Zn-Mg alloys", *Journal Of Materials Science*, 31 (2): 545–550 (1996).

ÖZGEÇMİŞ

Ahmed Mohamed Khalafallah ABDALAZIZ; Libya'nın Trablus ilinde bulunan Refak Üniversitesinde Petrol Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini 2021 yılında tamamlamıştır. Yüksek lisans çalışmasından türetilmiş iki adet bildiriye sahiptir.

