

Magnezyum Bazlı Mg₃Bi Biyo-Emilebilir Alaşımların Elastik Özelliklerinin Ab İnitio Çalışması

Nihat ARIKAN¹, Tahsin ÖZER^{2*}

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 80000, Osmaniye

²Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Bahçe Meslek Yüksekokulu, 80500, Bahçe, Osmaniye

¹ <https://orcid.org/0000-0001-8028-3132>

² <https://orcid.org/0000-0003-0344-7118>

*Sorumlu yazar: tahsinozer@osmaniye.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 28.04.2022

Kabul tarihi: 18.08.2022

Online Yayınlanma: 12.12.2022

Anahtar Kelimeler:

Ab initio

DFT

Elastik sabitler

Anizotropi

Elektronik bant yapısı

Debye sıcaklığı

ÖZ

Metallerin üstün mukavemet ve yüksek kırılma tokluklarına sahip olmaları nedeni ile biyomalzeme olarak kullanılabilirlikleri yaygın olarak araştırılmaktadır. Ortam şartlarında Mg₃Bi bileşiğinin, yapısal ve elastik özellikleri ile anizotropisi ilk-prensipier yöntemi ile araştırıldı. Araştırma sonucunda elde edilen bulguların ulaşılabilen literatür verileri ile uyumlu olduğu görüldü. Hesaplanan elastik sabitler mekanik kararlılık kriterlerini sağladığından, çalışılan bileşiğin mekanik olarak kararlı olduğu söylenebilir. Malzeme mekanik olarak kararlı olduğu için elastik modül, Vicker sertliği, Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı, minimum termal iletkenlik değerleri tahmin edildi. Hesaplanan Vicker sertliğinin 1 GPa civarında olmasından dolayı, Mg₃Bi bileşiği yumuşak malzeme sınıfında kategorize edilebilir. Mühendislik ve malzeme bilimi açısından önem arz eden anizotropi, detaylı olarak araştırıldı.

Elastic Properties of Magnesium Based Mg₃Bi Bioresorbable Alloys: Ab Initio Study

Research Article

Article History:

Received: 28.04.2022

Accepted: 18.08.2022

Published online: 12.12.2022

Keywords:

Ab initio

DFT

Elastic constants

Anisotropy

Elastic constants

Debye temperature

ABSTRACT

Because of their superior strength and great fracture toughness, metals are now the subject of much research about their potential use in the field of biomaterials. Structural and elastic properties and anisotropy of Mg₃Bi compound under ambient conditions were investigated by the first-principles method. It was seen that the findings obtained as a result of the research were compatible with the available literature data. Since the calculated elastic constants meet the mechanical stability criteria, it can be said that the studied compound is mechanically stable. Since the material is mechanically stable, elastic modulus, Vicker hardness, Debye temperature, melting temperature, and minimum thermal conductivity values were estimated. Due to the calculated Vicker hardness of around 1 GPa, the Mg₃Bi compound can be categorized in the soft material class. Anisotropy, which is important in terms of engineering and materials science, has been investigated in detail.

To Cite: Arıkan N., Özer T. Magnezyum Bazlı Mg₃Bi Biyo-Emilebilir Alaşımların Elastik Özelliklerinin Ab İnitio Çalışması. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2022; 5(3): 1656-1671.

1.Giriş

Metaller, yüksek mekanik mukavemetleri ve kırılma toklukları nedeniyle seramik veya polimerik malzemelere göre yük taşıma uygulamaları için daha uygundur (Niinomi, 2002; Staiger ve ark., 2006). Şu anda onaylanmış ve yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler arasında paslanmaz çelikler, titanyum ve kobalt-krom bazlı alaşımlar yer almaktadır (Fehling ve ark., 1995; Cassell ve ark., 1996; Li ve ark., 2014; Velikokhatnyi ve Kumta, 2018). Bu mevcut metalik biyomalzemeler, toksik metalik iyonları ve partiküllerin korozyon veya aşınma süreçleri nedeniyle bazı sınırlamalara sahiptir. Ek olarak, mevcut metalik biyomalzemelerin elastik modülleri, doğal kemik modülü ile iyi uyuşmamaktadır. Yani kemik büyümesinin uyarılmasına ve implant kararlılığını azaltan yeniden şekillenmeye yol açabilen stresten koruyucu etkilere neden olur (Nagels ve ark., 2003). Titanyum ve titanyum alaşımları, mukavemetleri, uzun yorulma ömürleri, iyi işlenebilirlikleri ve korozyona karşı yüksek dirençlerinden dolayı yapay kalça eklemleri veya diş kökleri gibi biyomedikal uygulamalar için ilk tercihlerdendir (Niinomi, 2002, 2008; Geetha ve ark., 2009; Gutiérrez Moreno ve ark., 2018). Ne yazık ki, Ti-bazlı implantlar ($E_{Ti} = 110$ GPa), kortikal kemiğe ($E < 30$ GPa) kıyasla yüksek elastik modüllerinden kaynaklanan “stres kalkan etkisi” olarak adlandırılan çeşitli nedenlerle uzun süreli kullanımdan sonra biyouyumluluk eksikliğinden dolayı başarısız olma eğilimindedir (Niinomi, 1998; Sumner ve ark., 1998; Ozaki ve ark., 2004). Böylece, görece düşük sertlikte ve toksin olmayan bazı alaşımların geliştirilmesi son yıllarda faal bir çalışma alanı olmuştur. Magnezyum, $1,74 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip son derece hafif bir metal olup, sırasıyla alüminyum ve çelikten 1,6 ve 4,5 kat daha az yoğundur (Degarmo, 1979; Niinomi, 2002). Magnezyum, son zamanlarda mükemmel özelliklerinden dolayı kemik ikame malzemeleri için umut verici bir biyomateryal olarak kabul edilmiştir, Magnezyumun mükemmel özellikleri arasında, nispeten düşük Young modülü ve uygun mukavemet (Avedesian ve ark., 1999), mükemmel biyouyumluluk (Sumner ve ark., 1998; Kuwahara ve ark., 2001), biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyolojik olarak emilebilirlik (Franchi ve ark., 1991; Wiesmann ve ark., 1997) söylenebilir. Mg-bazlı metalik malzemeler, hastalıklı veya hasarlı kemik dokusunun onarımına veya değiştirilmesine yardımcı olan biyomalzemeler olarak önemli bir rol oynamaya devam etmektedir (Paufler, 1990; Saris ve ark., 2000; Okuma, 2001; Vormann, 2003; Wolf, 2003; Niinomi,2008). Magnezyumun kırılma tokluğu, hidroksiapatit gibi diğer seramik biyomalzemelerle karşılaştırıldığında daha fazladır ve elastik modülü ve basınç akma dayanımı (compressive yield strength), yaygın olarak kullanılan diğer metalik implantlardan kemiğe daha yakındır (Hartwig, 2001). Ayrıca magnezyum kemik dokusunda doğal olarak bulunur ve insan metabolizması için gereklidir. Magnezyumun birçok mühendislik uygulamasındaki en büyük dezavantajı, özellikle elektrolitik ve sulu ortamlarda düşük korozyon direnci gibi özelliğidir. Magnezyum bazlı implantın in vivo korozyonunun, idrarla zararsız bir şekilde atılması, toksik olmayan bir oksit oluşumunu içermesi ve biyomateryal uygulamaları için ilgi çekici bir özellik haline gelir. Üstelik fonksiyonel rolleri ve kemik dokusundaki varlığı nedeniyle, magnezyum yeni kemik dokusunun büyümesi üzerinde uyarıcı etkilere sahip olabilir (Kuwahara ve ark., 2001; Yamasaki ve

ark., 2002, 2003). Böylelikle, magnezyum ve alaşımlarının hafif, parçalanabilir, yük taşıyan ortopedik implantlar olarak uygulanması öngörülmüştür. Kemik dokusu iyileşme esnasında doğal doku ile değiştirilirken, 12-18 haftalık bir zaman ölçeğinde vücutta mevcut kalacak ve mekanik bütünlüğü koruyacaktır (Wen ve ark., 2001; Witte ve ark., 2005). Li ve ark., (2014) kemik kırığı fiksasyonu için tek yönlü yüksek mukavemetli magnezyum alaşım (Mg-alaşım) tellerle güçlendirilmiş yeni bir polilaktik asit (PLA) bazlı biyokompoziti üretmişlerdir. Bu materyal için yapılan darbe deneyleri sonucuna göre, darbe işlemi sırasında Mg-alaşım tellerin plastik deformasyon davranışından dolayı biyokompozitin olumlu darbe özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Mg alaşım tellerin içeriği hacimce %20'ye ulaşırken, kompozitin darbe dayanımı 93,4 kJ/m²'ye ulaşabilir, bu da aynı işlemle üretilen saf PLA'ninkinden yaklaşık 16 kat daha büyüktür.

Mg₃Bi bileşiği ile daha önce yapılmış herhangi bir deneysel veya teorik çalışmaya rastlanılmamış, ancak "The open Quantum Materials Database" ve "materialsproject" sitelerinde bu bileşiğin Pm-3m, I4/mmm, P63/mmc, P21/m, Pmmn, Pmm2, Imm2, Fm-3m uzay grubunda kristalleşen fazlarının olduğu bildirilmiştir. Pm-3m fazında Mg₃Bi bileşiği kübik kristal sistemde kristalleşmekte olup birim hücrede dört atom bulunmaktadır. Bu çalışmada, Şekil 1'de birim hücrenin görseli verilen Mg₃Bi bileşiğinin Pm-3m(221) uzay grubunda ve L1₂ fazındaki kararlılığını ve mekanik özelliklerini ikinci dereceden elastik tensör analizi vasıtasıyla tartışıyoruz. Bu çalışma öncelikle, hacim (bulk) modülü (B), kesme (shear) modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (σ) gibi Mg₃Bi alaşımının genel elastik özelliklerini araştırmanın yanında Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı gibi termodinamik ve elektronik özelliklerini araştırmak için yürütülmüştür, sonuçlar potansiyel olarak uygun aday biyoyumluluk malzemesini belirlemeye hizmet etmektedir. L1₂ fazına atıfta bulunan ve kristalin anizotropisi dikkate alınarak, ortopedik implantlar olarak kullanımları için uygun, istenen özelliklere sahip alaşımları rasyonel olarak tasarlamak için bir kılavuz olarak kullanılabilir.

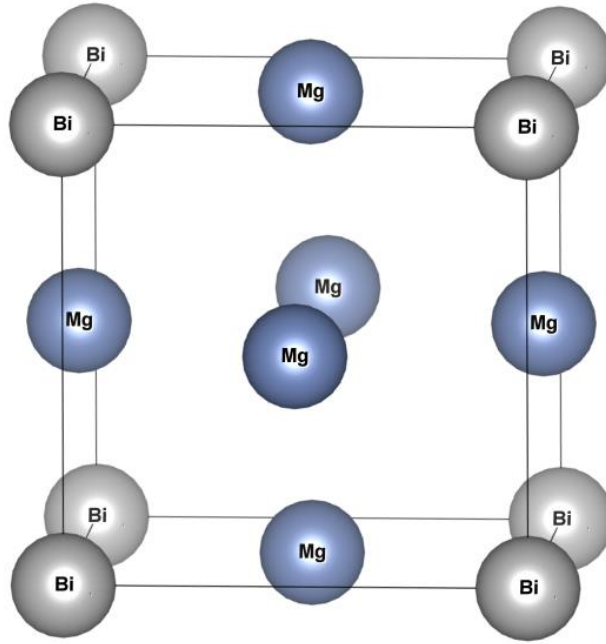
2. Materyal ve Metot

Tüm hesaplamalar, Quantum-Espresso paketinde çalıştırılan ab initio düzlem dalga psödopotansiyel yöntemi ile yapıldı (Giannozzi ve ark., 2009). Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew ve ark., 1996) tarafından parametrelendirilen genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kullanılarak hesaplandı. Psödopotansiyeller üretilirken; Mg elementi 3s², Bi elementi için 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³ elektronları valans elektron olarak hesaplamalara dahil edildi. Dalga fonksiyonları, Mg₃Bi alaşımı için 40 Ry kinetik enerji kesimi ile düzlem dalgalarda genişletildi. Elektronik yük yoğunluğu, kinetik enerji Cut-off'un 400 Ry'ye kadar değeri dikkate alınmıştır. Kesin sonuçlar elde etmek için, mixing betası 0,7 olan yakınsama eşiği (convergence threshold) 10⁻⁹ Ry olarak tercih edilmiştir. Brillouin bölgesinin (IBZ) örneklenmesi için 10×10×10 Monkhorst – Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) k-noktası mesh kullanılarak atom başına 1 mRy'lik enerji yakınsaması sağlanmıştır. Smearing parametresi $\sigma = 0,02$ Ry olan smearing tekniği (Methfessel ve Paxton, 1989) kullanılarak, Fermi yüzeyine kadar olan entegrasyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yarı-harmonik

yaklaşımı (QHA) ile Gibbs2 kodunu kullanarak sabit hacim altında termodinamik özellikleri hesaplandı. Elastik özellikler (G ve E), termos-pw kodunda uygulanan enerji- strain yöntemi kullanılarak Voigt ve Reuss değerlerinin geometrik ortalaması olan Hill değerinden elde edilmiştir (Çanlı ve ark., 2021). Diğer ilgili elastik modüller, kübik sistem için üç elastik sabit (C_{ij}) kullanılarak da elde edilebilir.

3. Bulgular ve Tartışma

Bir önceki bölümde verilen optimize parametreler, Quantum Espresso yazılımında BFGS algoritması kullanılarak bileşiğin yapısal optimizasyonu tamamlandı. Yapısal optimizasyonu tamamlanan bileşiğin kristal yapısı görselleştirilerek Şekil 1’de verilmiştir. Yapısal optimizasyon sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. L1₂ fazdaki Mg₃Bi bileşiğinin kristal yapısı.

Tablo 1. Mg₃Bi bileşiği için elde edilen örgü sabiti (a_0 , Å), hacim (B, GPa), shear (G, GPa) ve Young (E, GPa) modülleri, elastik sabitler (C_{ij} , GPa).

Materyal	Referans	a_0	B	G	E	C_{11}	C_{12}	C_{44}	σ
Mg ₃ Bi	Bu çalışma	4,594	40,17	14,26	38,25	54,24	33,13	17,44	0,34
	VASP (Jain ve ark., 2013)*	4,629							
	Teori (Saal ve ark., 2013)**	4,598							

*Materials Project’ten alınmıştır. ** The Open Quantum Material Database’den alınmıştır.

Malzemenin birçok fiziksel özellikleri hakkında bilgi veren elastik sabitler, kübik yapıda C_{11} (54,24 GPa), C_{12} (33,13 GPa) ve C_{44} (17,44 GPa) olmak üzere üç tane değer ile belirtilmektedir. Bu değerler Born kararlılık kriterleri (Beckstein ve ark., 2001) olarak bilinen şartları sağladığında malzemenin mekanik olarak kararlı olduğu söylenebilir. Mekanik olarak kararlı olan Mg_3Bi bileşiğinin Hill yaklaşımında (Hill, 1952) ve literatürde verilen eşitlikler (Özer ve Çabuk, 2019) kullanılarak hacim modülü (10,17 GPa), shear (kesme) modülü (14,26 GPa), Young modülü (38,25 GPa) ve poisson oranı (0,34) hesaplanmıştır. Bazı kaynaklarda elastik modül, Young modülü olarak da geçmektedir. Hacim ve kesme modülü gibi malzemenin mekanik özelliklerinden biridir. Yeni nesil titan alaşımların elastik modülü 74-85 GPa, kemik 10-30 GPa (Long ve Rack, 1998) olduğu düşünülürse 38,25 GPa elastik modül ile Mg_3Bi bileşiği kemiğin elastik modül değerine yakındır. Ayrıca kemikte kütlece yüzde (%w) 0,6-0,7 magnezyum elementinin bulunduğu (Šupová, 2015) dikkate alınarak Mg_3Bi bileşiğinin aday implant malzemesi olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

Çalışılan malzemenin sünek (Ductile) mi yoksa kırılğan (Brittle) yapıda mı olduğu G/B oranı, Poisson oranı ve Cauchy basıncına bakılarak teorik olarak tahmin edilebilmektedir. Cauchy basıncı,

$$C_p = C_{12} - C_{44} \quad (1)$$

G/B oranı için kritik değer 0,5'tir. G/B oranının 0,5'ten küçük olması halinde malzemenin sünek özellik göstermesi beklenir. Poisson oranı için kritik değer 0,26'dır. 0,26 küçük değer kırılğan yapıya işaret eder (Özer, 2021). Sünek özellik göstermesi beklenen malzemenin Cauchy basıncının ise pozitif olması gerekir (Çanlı ve ark., 2021). Mg_3Bi bileşiğinin hesaplanan G/B oranı 0,35, Poisson oranı 0,34 ve Cauchy basıncı (15,69 GPa) olarak hesaplandığından Mg_3Bi bileşiği sünek özellik gösterecektir. Ayrıca Poisson oranı malzemede etkili olan bağ kuvvetleri hakkında da bilgi vermektedir. Merkezi kuvvetler için limit değeri 0,25 – 0,50'dir. Hesaplanan Poisson oranına göre Mg_3Bi bileşiğinde merkezi kuvvetlerin etkin olduğu yargısına ulaşılmıştır.

Hacim, shear ve Young modüllerinin değerlerine bakılarak malzemenin sertliği hakkında bir yargıya ulaşılabilsede yeterli olmadığından daha detaylı analizler için literatürde Vicker sertliğini tanımlayan Yousef (Yousef ve ark., 2006)

$$H_v = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (2)$$

Tian (Tian ve ark., 2012)

$$H_v = 0,92 k^{1,137} G^{0,708} \quad (3)$$

gibi modeller mevcuttur.

Bu modellere göre Mg₃Bi bileşiğinin Vicker sertliği, 0,509 GPa (Yousef ve ark., 2006) ve 1,860 GPa (Tian ve ark., 2012) olarak hesaplanmıştır. Malzemelerin Vicker sertlik değerine göre yumuşak, sert ve süper sert malzeme olarak sınıflandırılması da yapılmıştır. Eğer bir malzemenin Vicker sertliği 10 GPa'dan küçük ise yumuşak (Liu ve ark., 2020), 40 GPa'dan büyük ise süper sert malzeme (Haines ve ark., 2001) sınıfında olduğu kabul edilmektedir. Yapılan bu sınıflandırmaya göre Mg₃Bi bileşiğinin hesaplanan Vicker sertliği yaklaşık 1 GPa olduğundan yumuşak malzeme sınıfına girmektedir. Yumuşak malzeme sınıfında olduğundan çalışılan bileşiğin sertlik gerektiren uygulamalarda kullanılması pek de uygun görülmemektedir.

Elastik sabitler ile erime sıcaklığı arasındaki ilişkiden malzemenin erime sıcaklığı tahmin edilebilir. Literatürde erime sıcaklığını tayin eden, Fine (Fine ve ark., 1984) (Eşitlik 4 - 5) ve Özer (Özer, 2018) (Eşitlik 6) modelleri gibi bir takım modeller mevcuttur. Bu modellere göre erime sıcaklığı,

$$T_m = 553 + 5,91 C_{11} \quad (4)$$

$$T_m = 607 + 9,3 B \quad (5)$$

$$T_m = 560,4 + 7,805 C_{11} - 3,094 C_{12} - 1,086 C_{44} \quad (6)$$

Mg₃Bi bileşiğinin erime sıcaklığı 873,56 K (Eşitlik 4), 980,55 K (Eşitlik 5) ve 862,3 K (Eşitlik 6) olarak hesaplanmıştır. Erime sıcaklığını kıyaslayacak herhangi bir literatür verisine ulaşamadığından okuyucuya fikir vermesi açısından Mg₃Bi₂ fazın erime sıcaklığı 821 °C olarak bildirilmiştir (Sasaki ve ark., 2009).

Katılar için karakteristik özelliğe haiz olan Debye sıcaklığı, minimum termal iletkenlik elastik sabitlerden ve ortalama ses hızından hesaplanabilmektedir. Söz konusu eşitlikler literatürde mevcuttur (Cahill ve ark., 1992; Clarke, 2003; J. Long ve ark., 2015). Mg₃Bi bileşiğinin Debye sıcaklığı 199 K, minimum termal iletkenliği 0,404 (Clarke, 2003), 0,461 (Cahill ve ark., 1992) ve 0,318 Wm⁻¹K⁻¹ (Long ve ark., 2015) olarak hesaplanmıştır. Minimum termal iletkenlik değerinin küçük olmasından dolayı termal yalıtkanlık gerektiren uygulamalarda kullanılabileceği beklenilmektedir. Bu çalışmada Mg₃Bi bileşiğinin yoğunluğu 4,828 g/cm³ olarak tahmin edilmiştir. Materialsproject'te Mg₃Bi bileşiğinin yoğunluğu 4,72 g/cm³ olarak verilmiştir. Bu hali ile yapılan hesaplama literatür verisi ile tutarlıdır.

Maddelerin fiziksel ya da mekanik özelliklerinin, yöne bağlı olarak değişmesi anizotropi olarak tanımlanmaktadır. Malzemenin anizotropi özelliğinin bilinmesi malzeme mühendisliği uygulamalarında mikro çatlakları yönetmek için önem arz ettiğinden Mg₃Bi bileşiğinin anizotropisi de analiz edilmiştir. Bir malzemenin anizotropisi farklı şekillerde ifade edilebilmektedir. Herhangi bir kristal yapıya uygulanabilen evrensel anizotropi faktörü (Ranganathan ve Ostoja-Starzewski, 2008)

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} \geq 0 \quad (7)$$

Chung-Buessem anizotropi faktörü (Buessem ve Chung, 1968)

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100 \quad (8)$$

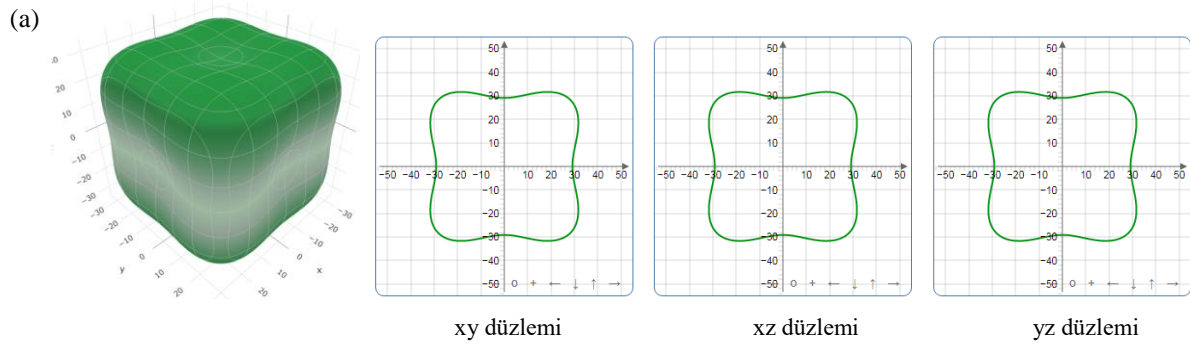
Zener anizotropi faktörü (Nye, 1985)

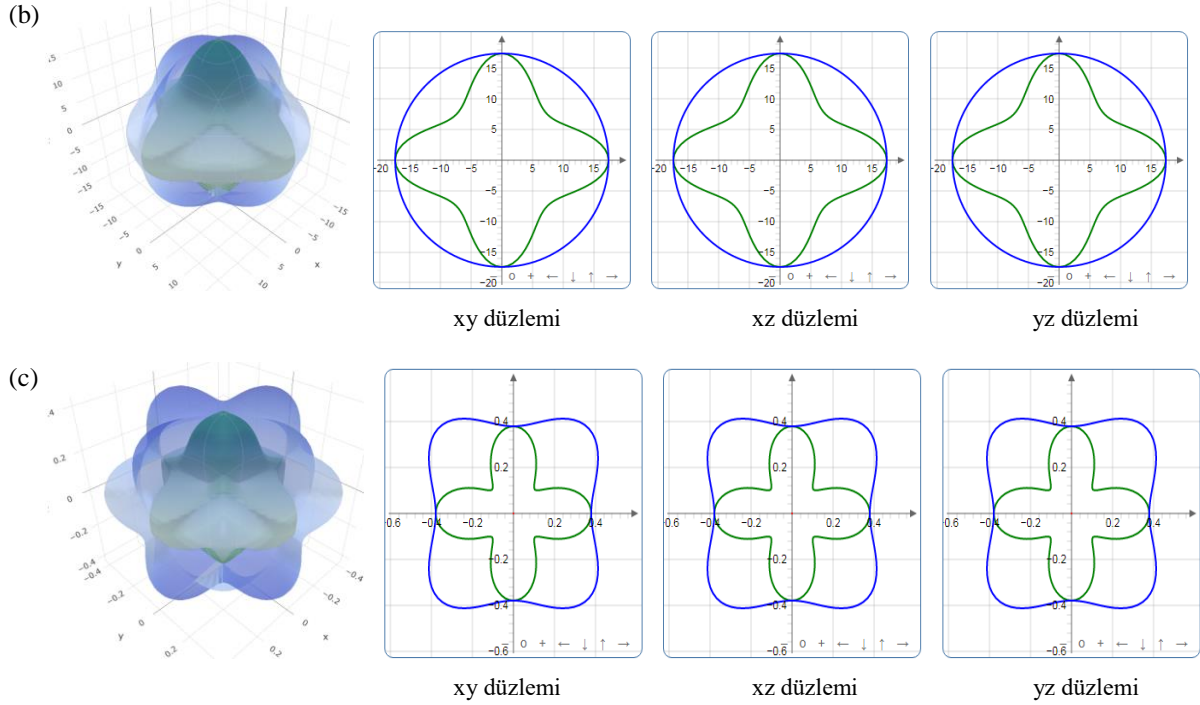
$$A_Z = \frac{2G_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (9)$$

Elastik anizotropi faktörü (Every, 1980)

$$A^E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad (10)$$

İzotropik malzemelerde A_Z değeri “bir” olur, A^U , A_G ve A^E değerleri “sıfır” olur. Anizotropikliği gösteren Eşitlik 7-10’da sonuçların bir ve sıfırdan farklı çıkması anizotropikliği göstermektedir. Sıfır ve birden sapma miktarı ise anizotropikliğin derecesini göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda evrensel anizotropi 0,309, Chung-Buessem anizotropi 2,998, Zener anizotropi 1,652 ve elastik anizotropi faktörü 0,374 olarak bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlara göre Mg_3Bi bileşiğinin anizotropik davranış sergiler. Okuyucunun Mg_3Bi bileşiğinin Young ve kesme modülleri ile Poisson oranının anizotropisini daha rahat görmesi bakımından ELATE (Gaillac ve ark., 2016) yazılımı ile görselleştirilerek Şekil 2’de verilmiştir.

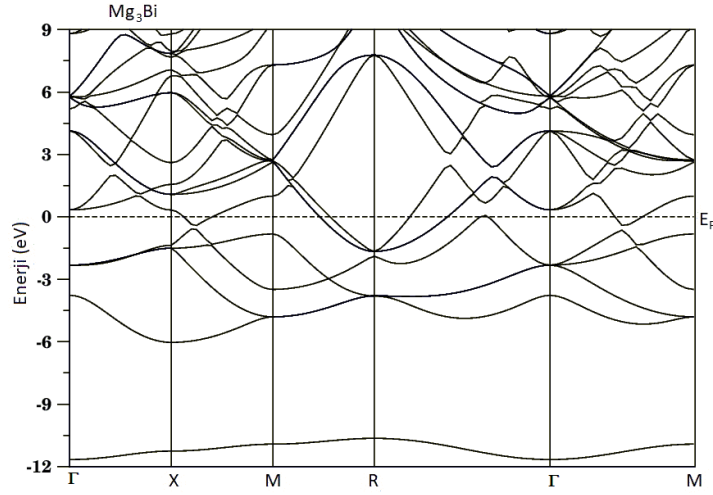




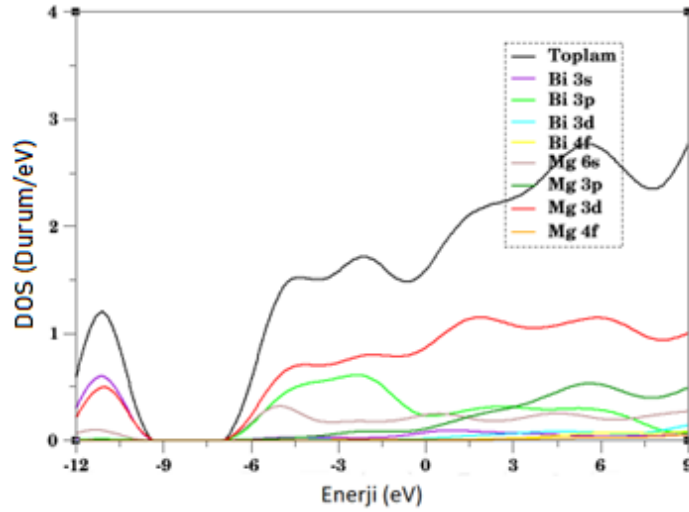
Şekil 2. Mg_3Bi bileşiğinin anizotropisinin 3D ve 2D şekilleri. Şekilde minimum değerler yeşil, maksimum değerler mavi renk ile gösterilmiştir. Görsellerde izotropi, çember ya da küre ile temsil edilirken küreden/çemberden sapmalar anizotropikliğin göstergesidir. (a) Young modülü, (b) Kesme modülü, (c) Poisson'un oranı.

Eşitlik 7-10'dan elde edilen sonuçlar ve Şekil 2'den görüleceği üzere Mg_3Bi bileşiğinin anizotropik davranış sergilemektedir.

Bir kristalin yapısal bozulmaları ve elektronik iletkenliği gibi birtakım özelliklerinin belirlenmesinde kristalin enerji bant yapısının bilinmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle Mg_3Bi bileşiğinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönlerinde elektronik bant yapıları ve enerji bantlarına orbitallerin katkılarını görmek için toplam ve parçalı durum yoğunlukları Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmiştir. Şekilde Fermi enerji (E_F) seviyesi kesikli yatay çizgi ile gösterilmiştir. Şekillerden de rahatlıkla görüleceği gibi -12 ile -10 eV arasındaki enerji bandına büyük oranda Bi-3s ve Mg-3d orbitallerinden olmak üzere görece olarak az miktarda Mg-6s orbitallerinden katkı gelmektedir. Şekil 3'de verilen Mg_3Bi bileşiğinin elektronik bant yapısı incelendiğinde -10 ile -6 eV aralığında bir enerji bandının oluştuğu görülmektedir. Ancak Fermi enerji seviyesinde bir bant oluşumu söz konusu olmamış valans bandı ile iletim bandı çakışmıştır. Bu çakışmadan dolayı yalıtkanlık veya yarı iletkenlik söz konusu değildir. Fermi enerji seviyesinde valans bandı ile iletim bandının çakışık olması ve elektron yoğunluğunun bulunmasından dolayı Mg_3Bi bileşiğinin metalik karakter gösterecektir. Fermi enerji seviyesi civarında iletkenliğe en büyük katkı Mg-3d orbitallerinden geldiği durum yoğunluğu eğrilerinden rahatlıkla görülmektedir. Valans ve iletim bandına en büyük katkı Mg-3d sonrasında Bi-3p orbitallerinden gelmektedir.



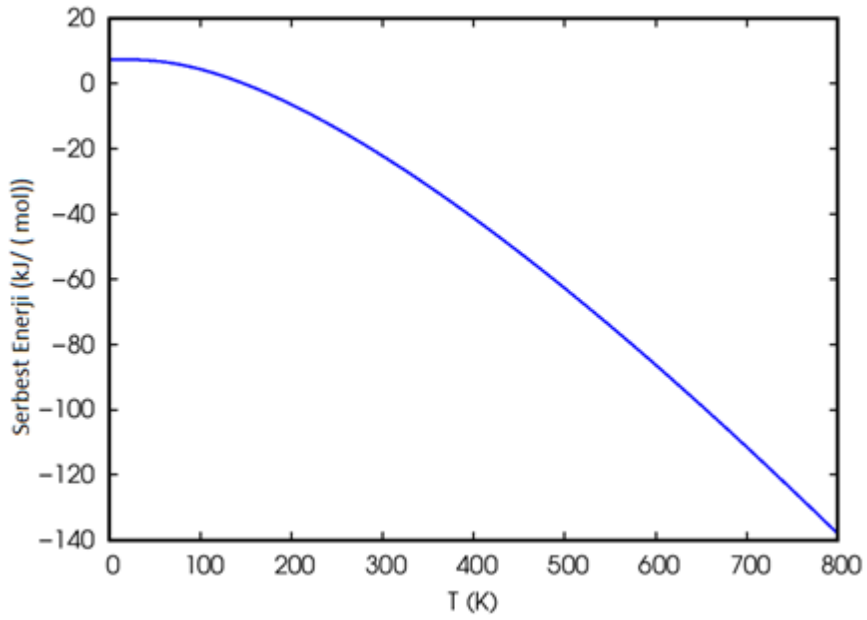
Şekil 3. L_{12} fazdaki Mg_3Bi alaşımının elektronik bant yapısı (E_F Fermi enerji seviyesi).



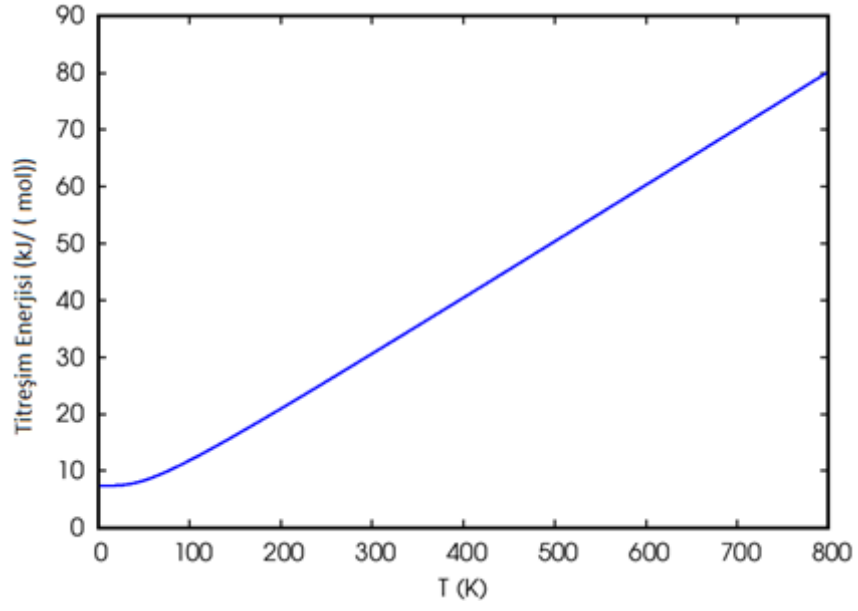
Şekil 4. L_{12} fazdaki Mg_3Bi alaşımının toplam ve parçalı durum yoğunluğu (sıfır noktası Fermi enerji seviyesi olarak seçilmiştir).

L_{12} fazında Mg_3Bi alaşımının termodinamik özellik hesaplamaları için Quantum-Espresso programına entegre olan thermo_pw programı tercih edilmiştir. Optimize edilmiş atomik yapıya stress uygulanarak kuasi-harmonik Debye modeli ile 0-800 K aralığında termodinamik özellikler (serbest enerji, titreşim enerjisi, entropi ve ısı sığası) hesaplandı. Hesaplanan serbest enerji, titreşim enerjisi, entropi ve ısı sığasının değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi, Şekil 5-8 de sunulmuştur. Şekil 5'te görülen serbest enerjinin sıcaklığa bağlı değişimine bakıldığında, artan sıcaklık ile ters orantılı bir azalmanın olduğu görülebilir. Şekil 6'da ise titreşim enerjisinin sıcaklıkla değişim eğrileri görülmektedir. Artan sıcaklıkla beraber titreşim enerjisinde de bir artış gözlenmektedir. Böylece, sıcaklığın artmasıyla birlikte artan titreşim enerjisi, serbest enerjisinin azalmasına sebep olmaktadır. Şekil 7'de verilen entropi-sıcaklık değişim eğrisi incelendiğinde artan sıcaklıkla entropide bir artış söz

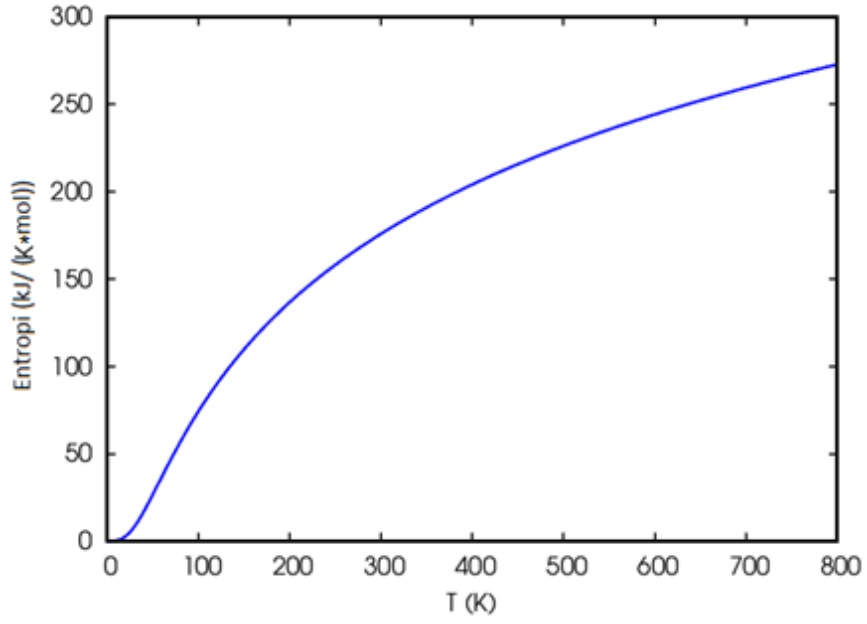
konusudur. Bu artış beklenen bir neticedir. Sıcaklık-ısı sığası değişimi Şekil 8’de verilmiştir. Sıcaklık-ısı sığası değişim eğrisinden görüleceği üzere, sıcaklık arttıkça ısı sığasındaki artış ve yüksek sıcaklıklara doğru kaydığında da Dulong-Petit limiti (Petit ve Dulong, 1819) olarak adlandırılan $3NR$ (N birim hücredeki atom sayıları, R gaz sabiti) değerine yaklaştığı görülmektedir. Buna ek olarak, ısı sığasının doyum noktasına ulaşmaya başladığı yer olan ve bir materyal için en yüksek frekans modunun uyarıldığı sıcaklık değeri olarak adlandırılan, Debye sıcaklığı da bu alaşım için 197,812 K hesaplanmış, Mg_3Bi_2 bileşiği için 177 K değeri rapor edilmiştir (Agne ve ark., 2018). Hesaplanan bu değer elastik sabitler ve ortalama ses hızından hesaplanan Debye sıcaklığı ve literatür verisi ile tutarlıdır. Bu tutarlılık hesaplamaların güvenilirliğine işaret etmektedir.



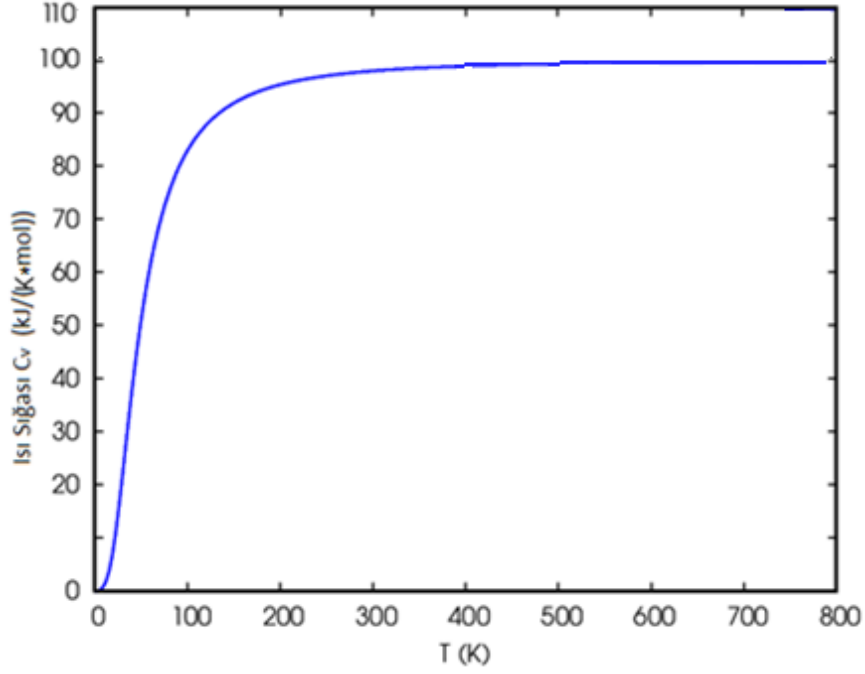
Şekil 5. $L1_2$ fazdaki Mg_3Bi_2 alaşımının titreşim serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 6. L_{12} yapıdaki Mg_3Bi alaşımının titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 7. L_{12} yapıdaki Mg_3Bi alaşımının entropi sıcaklık değişimi



Şekil 8. L_{12} yapıdaki Mg_3Bi alaşımının ısı sığası (C_v) sıcaklık değişim eğrisi

4.Sonuçlar

Mg_3Bi bileşiğinin ortam şartlarındaki yapısal optimizasyonundan elde edilen parametreler kullanılarak elastik sabitleri elde edildi. Elde edilen bu sabitler mekanik kararlılık kriterlerini sağladığından elastik modülü, anizotropisi, termodinamik özellikleri ve elektronik yapısı araştırıldı. Yapılan araştırma sonucunda mekanik olarak kararlı, anizotropik ve yumuşak bir malzeme olduğu görüldü. G/B oranı, Poisson oranı ve Cauchy basıncı değerlerine göre Mg_3Bi bileşiğinin sünek özellik göstereceği söylenebilir. Malzemenin mekanik özelliklerini belirleyen hacim modülü (10,17 GPa), shear (kesme) modülü (14,26 GPa), Young (elastik) modülü (38,25 GPa) olarak hesaplanmıştır. Elastik modül değeri yeni nesil titan alaşımlarda 74-85 GPa, kemikte 10- 30 GPa (M. Long ve Rack, 1998), magnezyumun kanserojen olmayan bir element olduğu ve kemikte ağırlıkça yüzde 0,6-0,7 oranında bulunduğu düşünülürse Mg_3Bi bileşiği aday implant malzemesi olabilir. Yine elastik sabitlerden karakteristik Debye sıcaklığı ve minimum termal iletkenlik kat sayısı hesaplandı. Elektronik yapı incelemesinde, valans bandı ile iletim bandının çakışık olması ve Fermi enerji seviyesinde elektron yoğunluğunun bulunmasından dolayı metalik karakterdedir. L_{12} fazında Mg_3Bi alaşımının termodinamik özellik hesaplamaları QE yazılımına entegre olan thermo_pw programında optimize edilmiş yapıya stres uygulayarak kuasi-harmonik Debye modeli ile serbest enerji, titreşim enerjisi, entropi ve ısı sığasının değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi 0 ile 800 K aralığında belirlendi.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynaklar

- Agne MT., Imasato K., Anand S., Lee K., Bux SK., Zevalkink A., Rettie AJE., Chung DY., Kanatzidis MG., Snyder GJ. Heat capacity of Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 and their alloys at high temperature. *Materials Today Physics* 2018; 6: 83-88.
- Avedesian MM., Baker H. Magnesium and magnesium alloys. *ASM International Handbook Committee* 1999; 314.
- Beckstein O., Klepeis JE., Hart GLW., Pankratov O. First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi. *Physical Review B* 2001; 63(13): 134112.
- Buessem DH., Chung WR. Anisotropy in single-crystal refractory compounds (F. W. Vahldiek & S. A. Mersol (ed.); 1st editio). Springer US. (1968).
- Cahill DG., Watson SK., Pohl RO. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B* 1992; 46(10): 6131.
- Çanlı M., İlhan E., Arıkan N. First-principles calculations to investigate the structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of the full-Heusler alloys X_2ScGa ($X = Ir$ and Rh). *Materials Today Communications* 2021; 26: 101855.
- Cassell C., Benedict M., Specker B. Bone mineral density in elite 7-to 9-yr-old female gymnasts and swimmers. *Medicine and Science in Sports and Exercise* 1996; 28(10): 1243-1246.
- Clarke DR. Materials selections guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* 2003; 163-164: 67-74.
- Degarmo EP. *Materials & processes in manufacturing* (5th Edition). Macmillan (1979).
- Every AG. General closed-form expressions for acoustic waves in elastically anisotropic solids. *Physical Review B* 1980; 22(4): 1746.
- Fehling PC., Alekel L., Clasey J., Rector A., Stillman RJ. A comparison of bone mineral densities among female athletes in impact loading and active loading sports. *Bone* 1995; 17(3): 205-210.
- Fine ME., Brown LD., Marcus HL. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scripta Metallurgica* 1984; 18(9): 951-956.
- Franchi M., Pasquale VD., Ruggeri A., Strocchi R. Tricalcium phosphate endosseous implants in dentistry. *Ultrastructural Findings* 1991; 34(3-4): 123-131.
- Gaillac R., Pullumbi P., Coudert FX. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2016; 28(27): 275201.
- Geetha M., Singh AK., Asokamani R., Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science* 2009; 54(3): 397-425.
- Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti GL., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., De Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R.,

- Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Wentzcovitch RM. Quantum Espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter* 2009; 21(39).
- Gutiérrez Moreno JJ., Papageorgiou DG., Evangelakis GA., Lekka CE. An ab initio study of the structural and mechanical alterations of Ti-Nb alloys. *Journal of Applied Physics* 2018; 124(24): 245102.
- Haines J., Léger J., Bocquillon G. Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research* 2001; 31(1): 1–23.
- Hartwig A. Role of magnesium in genomic stability. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 2001; 475(1–2): 113–121.
- Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A* 1952; 65(5): 349–354.
- Jain A., Ong SP., Hautier G., Chen W., Richards WD., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson KA. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials* 2013; 1(1): 011002.
- Kuwahara H., Al-Abdullat Y., Mazaki N., Tsutsumi, S., Aizawa T. Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersing in Hank's solution. *Materials Transactions* 2001; 42(7): 1317-1321.
- Li X., Guo C., Liu X., Liu L., Bai J., Xue F., Lin P., Chu C. Impact behaviors of poly-lactic acid based biocomposite reinforced with unidirectional high-strength magnesium alloy wires. *Progress in Natural Science: Materials International* 2014; 24(5): 472-478.
- Liu W., Niu Y., Li W. Theoretical prediction of the physical characteristic of Na_3MO_4 (M=Np and Pu): The first-principles calculations. *Ceramics International* 2020; 46(16): 25359–25365.
- Long J., Shu C., Yang L., Yang M. Predicting crystal structures and physical properties of novel superhard p-BN under pressure via first-principles investigation. *Journal of Alloys and Compounds* 2015; 644: 638–644.
- Long M., Rack H. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials* 1998; 19(18): 1621–1639.
- Methfessel M., Paxton A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B* 1989; 40(6): 3616.
- Monkhorst HJ., Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* 1976; 13(12): 5188–5192.
- Nagels J., Stokdijk M., Rozing PM. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty. *Journal of Shoulder and Elbow Surgery* 2003; 12(1): 35–39.
- Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A* 1998; 243(1–2): 231–236.

- Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2002; 33(3): 477–486.
- Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2008; 1(1): 30–42.
- Nye J. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford University Press. 1985.
- Okuma T. Magnesium and bone strength. *Nutrition* 2001; 17(7–8): 679–680.
- Ozaki T., Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S. Beta Ti alloys with low young's modulus. *Materials Transactions* 2004; 45(8): 2776–2779.
- Özer T. Determination of melting temperature (H. Demirkaya, M. Canbulat, A. Pular, M. Eraslan, B. Direkci (ed.); 4 th International Congress on Multidisciplinary Studies 2018; 87–99.
- Özer T. Investigation of pressure dependence of mechanical properties of SbSI compound in paraelectric phase by Ab Initio method. *Computational Condensed Matter* 2021; 28: e00568.
- Paufler PL., Gibson L., Ashby MF. *Cellular solids. Structure & properties*. Crystal Research and Technology 1990; 25(9): 1038–1038.
- Perdew JP., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* 1996; 77(18): 3865.
- Petit AT., Dulong PL. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de chimie et de physique* 1819; 395–413.
- Ranganathan SI., Ostoja-Starzewski M. Universal Elastic Anisotropy Index. *APS* 2008; 101(5):
- Saal JE., Kirklin S., Aykol M., Meredig B., Wolverton, C. Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD). *JOM* 2013; 65(11): 1501–1509.
- Sasaki TT., Ohkubo T., Hono K. Precipitation hardenable Mg–Bi–Zn alloys with prismatic plate precipitates. *Scripta Materialia* 2009; 61: 72–75.
- Saris NEL., Mervaala E., Karppane H., Khawaja JA., Lewenstam A. Magnesium. *Clinica Chimica Acta* 2000; 294(1-2): 1–26.
- Serre CM., Papillard M., Chavassieux P., Voegel JC., Boivin G. Influence of magnesium substitution on a collagen-apatite biomaterial on the production of a calcifying matrix by human osteoblasts. *Journal of Biomedical Materials Research* 1998; 42(4): 626–633.
- Staiger MP., Pietak AM., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* 2006; 27(9): 1728–1734.
- Sumner DR., Turner TM., Igloria R., Urban RM., Galante JO. Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness. *Journal of Biomechanics* 1998; 31(10): 909–917.
- Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics International* 2015; 41(8): 9203–9231.

- Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2012; 33: 93–106.
- Velikokhatnyi OI., Kumta PN. First principles study of the elastic properties of magnesium and iron based bio-resorbable alloys. *Materials Science and Engineering: B* 2018; 230: 20–23.
- Vormann J. Magnesium: nutrition and metabolism. *Molecular Aspects of Medicine* 2003; 24(1–3): 27–37.
- Wen C., Mabuchi M., Yamada Y., Shimojima K., Chino Y., Asahina T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scripta Materialia* 2001; 45(10): 1147–1153.
- Wiesmann HP., Tkotz T., Joos U., Zierold K., Stratmann U., Szewart T., Plate U., Höhling HJ. Magnesium in newly formed dentin mineral of rat incisor. *Journal of Bone and Mineral Research* 1997; 12(3): 380–383.
- Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth CJ., Windhagen H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials* 2005; 26(17): 3557–3563.
- Wolf F. Chemistry and biochemistry of magnesium. *Molecular Aspects of Medicine* 2003; 24(1–3): 3–9.
- Yamasaki Y., Yoshida Y., Okazaki M., Shimazu A., Kubo T., Akagawa Y., Uchida T. Action of FGMgCO₃Ap-collagen composite in promoting bone formation. *Biomaterials* 2003; 24(27): 4913–4920.
- Yamasaki Y., Yoshida Y., Okazaki M., Shimazu A., Uchida T., Kubo T., Akagawa Y., Hamada Y., Takahashi J., Matsuura N. Synthesis of functionally graded MgCO₃ apatite accelerating osteoblast adhesion. *Journal of Biomedical Materials Research* 2002; 62(1): 99–105.
- Yousef ES., El-Adawy A., El-KheshKhany N. Effect of rare earth (Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ and Er₂O₃) on the acoustic properties of glass belonging to bismuth–borate system. *Solid State Communications* 2006; 139(3): 108–113.