



**BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine ve İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**MİKRO ALAŞIMLANDIRILMIŞ AZ SERİSİ  
MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ İN VİTRO  
BİYOÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Seren EMİR  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Şennur CANDAN**

**BİLECİK, 2019  
Ref.No:10269129**



BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ

**BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine ve İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**MİKRO ALAŞIMLANDIRILMIŞ AZ SERİSİ  
MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ İN VİTRO  
BİYOÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Seren EMİR  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Şennur CANDAN**

**BİLECİK, 2019**



**BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences  
Department of Mechanical and Manufacturing Engineering**

**AN INVESTIGATION ON BIODEGREDABLE  
PROPERTIES OF MICRO ALLOYED AZ SERIES  
MAGNESIUM ALLOY**

**Seren EMİR  
Master's Thesis**

**Thesis Advistor  
Prof. Dr. Sennur CANDAN**

**BİLECİK, 2019**



## BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

### FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

#### YÜKSEK LİSANS

#### JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/06/2019 tarih ve 30-04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/06/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Seren EMİR'in "Mikro Alaşımlandırılmış AZ Serisi Magnezyum Alaşımlarının İn Vitro Biyoçözünürlük Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması Makine ve İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

#### JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Şennur CANDAN (TEZ DANIŞMANI)

ÜYE : Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN (JÜRİ BAŞKANI)

ÜYE : Dr. Öğretim Üyesi Ferda MİNDİVAN

#### ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca, tecrübelerini ve birikimlerini paylaşan, teşvikini, yardımını, sabrını ve ilgisini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Şennur CANDAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Deney düzeneği tasarımı ve sonuçların yorumlanma aşamasında bilgi ve birikimlerini paylaşan Sayın Prof. Dr. Ercan CANDAN'a çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım süresince laboratuvar imkanlarından yararlandığım Makine Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve özellikle deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ferda MİNDİVAN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca çekme deneylerindeki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Emre SÖNMEZ'e teşekkür ederim.

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) 2018-01.BŞEÜ.03-02 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Son olarak bu süreçte yardımlarını ve sabrını esirgemeyip, başından sonuna kadar bana güvenen ve destekleyen Fethi CANDAN'a sonsuz teşekkürler.

## BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmada kullanılmadığını beyan ederim.

.../.../2019



Seren EMİR

**MİKRO-ALAŞIMLANDIRILMIŞ AZ SERİSİ MAGNEZYUM  
ALAŞIMLARININ İN VİTRO BİYOÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**ÖZET**

Bu çalışmada, AZ31 alaşımı ve Ti ile mikro alaşımlandırılmış versiyonunun (ağ. %0.1Ti, AZ31Ti) yapay vücut sıvısı (SBF) ortamında korozyon ve korozyona bağlı mekanik davranışları araştırılmıştır. Ayrıca, karşılaştırma amaçlı AZ91 Mg alaşımı da kullanılmıştır. Mikroyapı analizleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X Işını Difraktometre (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Mekanik test sonuçları; sertlik ve çekme deneyleri ile, korozyon deneyleri; daldırma deneyleri, SBF çözeltisinde,  $37.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 'de (24, 72 ve 336 saat) dinamik koşullar altında ve elektrokimyasal ölçümler ile değerlendirilmiştir. Bununla birlikte daldırma ve elektrokimyasal korozyon deneyleri süresince de hidrojen ( $\text{H}_2$ ) gazı konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır.

Mikroyapı çalışmaları, AZ31 alaşımında  $\beta$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) intermetalik fazlarının tane sınırlarında dağılmış ve nispeten köşeli parçacıklar halinde oluştuğunu Ti mikro alaşımlandırma ile söz konusu  $\beta$  fazlarının boyutlarının daha küçük boyutta ve küresel hale dönüştüğünü göstermiştir. AZ91 alaşımında ise  $\beta$  fazları tane sınırlarında çok daha büyük boyutlarda ve ağ yapısında oluşmuştur. AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme dayanımları ve sertlikleri birbirine yakın değerler gösterirken Ti mikro alaşımlandırma ile alaşımının akma dayanımında dikkate değer artış gözlenmiştir. Al oranının artışı (AZ91) ile alaşımın sertlik, çekme ve akma dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. Elektrokimyasal test sonuçları, AZ31Ti alaşımı ile kıyaslandığında AZ31 alaşımının korozyon akım yoğunluğunun ( $I_{\text{kor}}$ ) daha büyük olduğunu buna karşılık Al oranının artışı ile  $I_{\text{kor}}$ 'un azaldığını göstermiştir. Daldırma deneyi sonrası kesit SEM analizleri ise; Al oranının artmasının korozyon ilerlemesindeki rolünün çok daha etkili olduğunu göstermiştir. AZ31 alaşımının Ti ile mikro alaşımlandırılması sonucu SBF ortamında mekanik dayanımlarının çok daha iyi olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal testler ve uzun süreli daldırma deneyleri, en yüksek  $\text{H}_2$  gazı konsantrasyonunun AZ91 alaşımında, en az  $\text{H}_2$  gazı konsantrasyonunun ise AZ31Ti alaşımında meydana geldiğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** AZ serisi Mg Alaşımları; Yapay Vücut Sıvısı (SBF); Hidrojen Gazı Konsantrasyonu; Mekanik özellikler; Korozyon.

## AN INVESTIGATION ON IN BIODEGREDEABLE PROPERTIES OF MICRO- ALLOYED AZ SERIES MAGNESIUM ALLOY

### ABSTRACT

In this study, corrosion and corrosion-related mechanical behaviors of AZ31 alloys and its Ti-micro alloyed version (0,1 wt% Ti, AZ31Ti) in artificial body fluid (SBF) environment were investigated. In addition, AZ91 Mg alloy was used for comparison. Microstructure analysis of the samples were performed by using Scanning Electron Microscope (SEM) and X Ray Diffractometer (XRD). Mechanical behaviors were evaluated as microstructure, hardness and tensile tests while corrosion behaviors were evaluated by immersion tests in SBF solution,  $37.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  (24, 72 and 336 hours) under dynamic conditions and electrochemical measurements. Hydrogen ( $\text{H}_2$ ) evolution tests were also performed during immersion and electrochemical corrosion tests.

Microstructural studies have shown that the  $\beta$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) intermetallic phases in the AZ31 alloy are dispersed at the grain boundaries and formed as relatively angular particles and that the dimensions of these  $\beta$  phases are transformed to a smaller size and spherical state with Ti microalloying. In the AZ91 alloy, the  $\beta$  phases were formed in much larger dimensions and network structure at the grain boundaries. Tensile strength and hardness values of AZ31 and AZ31Ti alloys were close to each other, whereas Ti micro alloying showed a considerable increase in the yield strength. The hardness, tensile and yield strength of the alloy increased as the Al ratio increased (i.e AZ91 alloy). Electrochemical test results showed that the corrosion current density ( $I_{\text{cor}}$ ) of the AZ31 alloy was greater as compared to the AZ31Ti alloy, whereas  $I_{\text{cor}}$  decreased with increasing Al ratio. It has shown that the increase of Al ratio has a more effective role in corrosion propagation. As a result of micro alloying AZ31 alloy with Ti, it has been observed that their mechanical strength is much better in SBF environment. Electrochemical and long-term immersion tests showed that the highest  $\text{H}_2$  gas concentration occurred in the AZ91 alloy and the least  $\text{H}_2$  gas concentration occurred in the AZ31Ti alloy.

**Key Words:** AZ Series Mg Alloys; Simulated Body Fluid (SBF); Hydrogen Gas Concentration; Mechanical properties; Corrosion.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|                                                                  |             |
|------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>TEŞEKKÜR.....</b>                                             |             |
| <b>BEYANNAME.....</b>                                            |             |
| <b>ÖZET.....</b>                                                 | <b>I</b>    |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                            | <b>II</b>   |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                         | <b>III</b>  |
| <b>ÇİZELGE DİZİNİ .....</b>                                      | <b>V</b>    |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>                                     | <b>VI</b>   |
| <b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>                      | <b>VIII</b> |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                            | <b>1</b>    |
| <b>2. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI .....</b>                             | <b>4</b>    |
| 2.1. AZ Serisi (Mg-Al-Zn) Mg Alaşımı .....                       | 7           |
| 2.2. Magnezyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri.....            | 9           |
| <b>3. MAGNEZYUM ALAŞIMLARINDA KOROZYON.....</b>                  | <b>11</b>   |
| 3.1. Magnezyum Alaşımlarında Meydana Gelen Korozyon Türleri..... | 11          |
| 3.1.1. Galvanik korozyon.....                                    | 12          |
| 3.1.2. Çukurcuk (oyuklanma) korozyonu .....                      | 14          |
| 3.1.3. Taneler arası korozyon .....                              | 14          |
| 3.1.4. Biyokorozyon .....                                        | 15          |
| 3.2. Korozyon Hızının Belirlenmesi.....                          | 17          |
| 3.2.1. Sulu ortamda korozyon testleri .....                      | 17          |
| <b>4. BİYOMALZEME OLARAK MAGNEZYUM ALAŞIMLARI .....</b>          | <b>28</b>   |
| <b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                               | <b>33</b>   |
| 5.1. Numune Üretimi.....                                         | 33          |
| 5.2. Mikroyapı İncelemeleri .....                                | 33          |
| 5.3. Mekanik Deneyler .....                                      | 34          |
| 5.3.1. Çekme deneyi .....                                        | 34          |
| 5.3.2. Sertlik deneyi.....                                       | 34          |
| 5.4. Korozyon Deneyleri .....                                    | 35          |
| 5.4.1. Elektrolit hazırlama .....                                | 35          |
| 5.4.2. Daldırma deneyi.....                                      | 35          |

|                                                   |           |
|---------------------------------------------------|-----------|
| 5.4.3. Potansiyodinamik polarizasyon deneyi ..... | 38        |
| <b>6. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEMELER.....</b>   | <b>42</b> |
| 6.1. Mikroyapı .....                              | 42        |
| 6.2. Mekanik Testler.....                         | 45        |
| 6.2.1. Sertlik deneyi .....                       | 45        |
| 6.2.2. Çekme deneyi .....                         | 46        |
| 6.3. Korozyon Deneyleri .....                     | 48        |
| 6.3.1. Makroyapı analizleri.....                  | 48        |
| 6.3.2. Korozyon kaybı .....                       | 50        |
| 6.3.3. Daldırma sonrası çekme deneyi.....         | 52        |
| 6.3.4. Potansiyodinamik polarizasyon testi .....  | 54        |
| 6.3.5. Hidrojen gazı konsantrsyon testleri .....  | 58        |
| <b>7. GENEL SONUÇLAR .....</b>                    | <b>61</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                             | <b>63</b> |
| <b>ÖZ GEÇMİŞ.....</b>                             |           |

## ÇİZELGE DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                      | Sayfa No |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Çizelge 2.1. Mg'un genel özellikleri.....                                                                                                                                                            | 4        |
| Çizelge 2.2. Mg alaşımların sınıflandırılmasında kullanılan harf-element sistemi. ....                                                                                                               | 5        |
| Çizelge 2.3. Mg alaşımlarının tanımlanma aşamaları.....                                                                                                                                              | 5        |
| Çizelge 2.4. Mg Alaşımları.....                                                                                                                                                                      | 6        |
| Çizelge 2.5. Mg'a ilave edilen alaşım elementlerinin etkileri. ....                                                                                                                                  | 7        |
| Çizelge 2.6. Bazı Mg alaşımlarının bileşimi ve mekanik özellikleri. ....                                                                                                                             | 10       |
| Çizelge 3.1. Mühendislik malzemelerinin $E_{kor}$ değerleri. ....                                                                                                                                    | 12       |
| Çizelge 3.2. Mg ve Mg alaşımlarının ikincil fazlarının korozyon potansiyel değerleri. ....                                                                                                           | 13       |
| Çizelge 4.1. Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemik ile karşılaştırılması. ....                                                                                 | 29       |
| Çizelge 5.1. Deneylerde kullanılan alaşımların kimyasal analizleri (% ağırlıkça oranı). ....                                                                                                         | 33       |
| Çizelge 5.2. SBF kimyasal bileşen ve miktarları.....                                                                                                                                                 | 35       |
| Çizelge 6.1. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.....                                                                                                 | 46       |
| Çizelge 6.2. AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının korozyon öncesi ve korozyon sonrası (72 ve 336 saat) çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.....                                                     | 53       |
| Çizelge 6.3. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen, AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon potansiyelleri ( $E_{kor}$ ), korozyon akım yoğunlukları ( $I_{kor}$ ) ve korozyon hızları (CR)..... | 57       |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                | Sayfa No |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Şekil 2.1. Mg-Al-Zn üçlü faz diyagramı. ....                                                                                                   | 8        |
| Şekil 2.2. a) AZ31 ve (b) AZ91 alaşımlarının mikroyapısı.....                                                                                  | 9        |
| Şekil 3.1. Mg-Al alaşımlarının bazı fazları arasında tipik galvanik korozyonun şematik gösterimi (a) makro, (b) mikro galvanik korozyon. ....  | 13       |
| Şekil 3.2. Mg-bazlı malzeme ve biyo-ortam arasındaki dinamik ara yüzü. ....                                                                    | 16       |
| Şekil 3.3. Potansiyostatik yöntem ile korozyon hızı ölçüm düzeneği. ....                                                                       | 18       |
| Şekil 3.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akım yoğunluğunun ( $I_{kor}$ ) ve korozyon potansiyelinin ( $E_{kor}$ ) belirlenmesi..... | 19       |
| Şekil 3.5. Polarizasyon direnci yönteminin uygulanması. ....                                                                                   | 20       |
| Şekil 3.6. Galvanostatik yöntemle korozyon hızı ölçümü. (a) üç elektrot yöntemi (b) iki elektrot yöntemi.....                                  | 22       |
| Şekil 3.7. EIS yönteminin uygulanması. ....                                                                                                    | 23       |
| Şekil 3.8. Hidrojen gazı toplanması için deney düzeneklerinin şeması: (a) volumetrik yöntem ve (b) gravimetrik yöntem.....                     | 26       |
| Şekil 5.1. Çekme deney numunesi teknik resmi.....                                                                                              | 34       |
| Şekil 5.2. Çekme deney numunesi. ....                                                                                                          | 34       |
| Şekil 5.3. Daldırma deneyi çalışma sisteminin blok diyagramı. ....                                                                             | 36       |
| Şekil 5.4. İzole edilmiş çekme deneyi numune örneği. ....                                                                                      | 37       |
| Şekil 5.5. Daldırma deneyi için kullanılan deney düzeneği. ....                                                                                | 38       |
| Şekil 5.6. Potansiyodinamik polarizasyon deneyi blok diyagramı.....                                                                            | 39       |
| Şekil 5.7. Potansiyodinamik polarizasyon deney düzeneği.....                                                                                   | 40       |
| Şekil 5.8. H <sub>2</sub> Gazı verisinin eş zamanlı olarak incelenebilmesi ve kaydedilebilmesi için oluşturulan program. ....                  | 41       |
| Şekil 6.1. (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri. ....                                                                | 43       |
| Şekil 6.2. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının XRD analizleri. ....                                                                             | 43       |
| Şekil 6.3. (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının ikincil fazlarının morfolojisi. ....                                                 | 44       |
| Şekil 6.4. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının sertlik değerleri. ....                                                                          | 46       |
| Şekil 6.5. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının çekme ve akma dayanımları.....                                                                   | 47       |
| Şekil 6.6. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının % uzama değerleri.....                                                                           | 47       |

|                    |                                                                                                                                  |    |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 6.7.</b>  | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının kontrol (korozyon öncesi) ve korozyon sonrası (24, 72, 336 saat) makroyapı fotoğrafları. .... | 49 |
| <b>Şekil 6.8.</b>  | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon kaybı sonuçları. ....                                                                | 50 |
| <b>Şekil 6.9.</b>  | 72 saat korozyon ortamında bekletilen (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının kesit SEM mikroyapıları. ....               | 51 |
| <b>Şekil 6.10.</b> | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası çekme ve akma dayanımları. ....                               | 53 |
| <b>Şekil 6.11.</b> | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası % uzama değerleri. ....                                       | 54 |
| <b>Şekil 6.12.</b> | AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme numunelerine ait kontrol ve korozyon sonrası makroyapı fotoğrafları. ....                     | 54 |
| <b>Şekil 6.13.</b> | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. ....                                                  | 57 |
| <b>Şekil 6.14.</b> | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon deneyi sonucundaki $H_2$ gazı konsantrasyonu.....               | 58 |
| <b>Şekil 6.15.</b> | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 24 saatlik daldırma deneyi sonucundaki $H_2$ gazı konsantrasyonu.....                         | 59 |
| <b>Şekil 6.16.</b> | AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 336 saatlik daldırma deneyi sonucundaki $H_2$ gazı konsantrasyonu.....                        | 60 |

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ****Simgeler**

|    |                            |
|----|----------------------------|
| Ag | : Gümüş                    |
| Al | : Alüminyum                |
| Bi | : Bizmut                   |
| Ca | : Kalsiyum                 |
| Cd | : Kadmiyum                 |
| Ce | : Seryum                   |
| Cl | : Klor                     |
| Co | : Kobalt                   |
| Cr | : Krom                     |
| Cu | : Bakır                    |
| Fe | : Demir                    |
| Gd | : Gadolinyum               |
| Ho | : Holmiyum                 |
| La | : Lantan                   |
| Li | : Lityum                   |
| Mg | : Magnezyum                |
| Mn | : Mangan                   |
| Na | : Sodyum                   |
| Ni | : Nikel                    |
| Pb | : Kurşun                   |
| Pr | : Parasedyum               |
| RE | : Nadir Toprak Elementleri |
| S  | : Kükürt                   |
| Sb | : Antimon                  |
| Sc | : Skandiyum                |
| Si | : Silisyum                 |
| Sr | : Stronsiyum               |
| Th | : Toryum                   |
| Ti | : Titanyum                 |
| Y  | : İtriyum                  |

Zn : Çinko  
Zr : Zirkonyum

### Kısaltmalar

Å : Angström  
A : Yüzey Alanı  
AZ : Magnezyum-Alüminyum-Çinko-Mangan  
ASTM : American Society for Testing and Materials  
B : Oransallık Sabiti  
 $\beta$  :  $Mg_{17}Al_{12}$   
 $\beta_a$  : Anot Tafel Katsayısı  
 $\beta_k$  : Katot Tafel Katsayısı  
°C : Celsius(Santigrat Derece)  
 $cm^2$  : Santimetre Kare  
 $cm^3$  : Santimetre Küp  
cp : Centipoise (Yüzde Birlik Miktarı)  
CR : Korozyon Hızı  
DC : Direct Current (Doğru Akım)  
dk : Dakika  
 $dm^3$  : Desimetre Küp  
 $\Delta E$  : Potansiyel Fark  
 $\Delta I$  : Uygulanan Akım Değişikliği  
 $\Delta W$  : Kütle Kaybı  
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi  
 $E_{kor}$  : Korozyon Potansiyeli  
g : Gram  
GPa : Gigapascal  
h : Saat  
HB : Hardness Brinell (Brinell Sertlik Birimi)  
HE : Hydrogen Evolution (Hidrojen Gazı Konsantrasyonu)  
HV : Hardness Vickers (Vickers Sertlik Birimi)  
 $H_2$  : Hidrojen Gazı

|             |                                                   |
|-------------|---------------------------------------------------|
| $I_{kor}$   | : Korozyon Akım Yoğunluğu                         |
| $i_{anot}$  | : Anodik Reaksiyon Hızı                           |
| $i_{katot}$ | : Katodik Reaksiyon Hızı                          |
| K           | : Kelvin                                          |
| kcal        | : Kilokalori                                      |
| kg          | : Kilogram                                        |
| $\lambda$   | : Lamda                                           |
| L           | : Litre                                           |
| m           | : Metre                                           |
| $Mg^{2+}$   | : Magnezyum Metalik İyonu                         |
| MPa         | : Megapaskal                                      |
| $\mu A$     | : Mikroamper                                      |
| mA          | : Miliamper                                       |
| mm          | : Milimetre                                       |
| $mm^2$      | : Milimetre Kare                                  |
| mV          | : Mili Volt                                       |
| N           | : Newton                                          |
| OCP         | : Open Circuit Potential (Açık Devre Potansiyeli) |
| ohm         | : Direnç Birimi                                   |
| PCL         | : Polikaprolakton                                 |
| PLA         | : Polilaktik Asit                                 |
| PDOPA       | : Polydopamine                                    |
| PBS         | : Fosfat İçerikli Çözelti                         |
| $R_p$       | : Polarizasyon Direnci                            |
| SBF         | : Simulation Body Fluid (Yapay Vücut Sıvısı)      |
| SCE         | : Doygun Kalomel Elektrot                         |
| SEM         | : Taramalı Elektron Mikroskobu                    |
| TRIS        | : Hydroxymethyl Aminomethane                      |
| V           | : Volt                                            |
| XRD         | : X Işını Difraktometre                           |

## 1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla temas ederler. Bu malzemelerin; biyolojik yönden uyumlu olması, toksik ve kanserojen olmaması, uygun ağırlık ve yoğunlukta olması, yeterli mekanik kuvvete sahip olması, yoğun bir yaşama uyum gösterebilmesi ve ekonomik olması istenmektedir. Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır.

Biyomalzemeleri; metal malzemeler, polimer malzemeler, seramikler ve kompozit malzemeler olarak gruplandırmak mümkündür. Kemik dokularının yenilenmesi veya onarımında kullanılan malzemeler içinde klinik olarak, metalik implantlar, yüksek mekanik dayanım ve kırılma tokluğuna sahip olması nedeniyle en çok kullanılan biyomalzemelerdir. Metalik biyomalzemeler, polimerik ve seramik malzemeler ile kıyaslandığında daha çok yük taşıma sistemleri için uygundur (Yun vd., 2009). Ancak, günümüzde kullanılan metalik implantlar, dokular yeterince iyileştikten sonra korozyon, aşınma süresince toksik metalik iyonlar veya partiküllerin salınması problemi nedeniyle çıkartılmaları için ikinci bir operasyon gerektirir. Bu nedenle kemik implantları için araştırmalar biyobozunur metaller üzerine yoğunlaşmıştır (Witte vd., 2005; Witte vd., 2008).

Magnezyum (Mg) alaşımları vücut içerisinde kolayca korozyona uğrayabildiği için biyobozunur metalik implant malzemeleri olarak oldukça ilgi çekmektedir (Witte vd., 2005; Duygulu, 2006; Witte vd., 2008). Mg alaşımları, spesifik yoğunluğu ile elastik modülünün insan kemiğine en yakın özellikteki metal olması (Staiger vd., 2006; Witte vd., 2008) ve çözünme sonucu salınan metalik iyonun ( $Mg^{2+}$ ) insan vücudunda en fazla bulunan dördüncü katyon olması nedeni ile zararsızdır. Ancak doğal yapısı pasif olan Mg metalinin, bulunduğu ortam etkisiyle korozyona uğraması kullanımını kısıtlamaktadır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir (Tas, 2000; Witte vd., 2008). Dolayısıyla, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar

verebilirler. Saf Mg'un vücut sıvısı gibi klor (Cl) içeren solüsyonlarda çok hızlı bir şekilde korozyona uğraması nedeniyle dokuda yeterince iyileşme gerçekleşmeden mekanik bütünlüğünü kaybettiği ve korozyon süresinde hidrojen (H<sub>2</sub>) gazı birikimine neden olduğu rapor edilmiştir (Witte vd., 2005; Witte vd., 2008). Bu sebeple, yüksek korozyon direncine sahip toksik olmayan ve biyolojik olarak uyumlu Mg alaşımları geliştirmeye çalışılmaktadır (Witte vd., 2008; Yun vd., 2009; Koç, 2013). Ayrıca uygun yüzey kaplama metotlarının da kullanılması ile alaşımların korozyon dayanımlarının geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Song, 2007; Gu vd., 2011; Xue vd., 2011; Yavuz vd., 2011; Wu vd., 2013; Gozuacık vd., 2014).

AZ serisi (alüminyum (Al) ve çinko (Zn) ile alaşımlandırılan grup) Mg alaşımları, biyomedikal uygulamalar için en fazla uygulama potansiyeli bulunan alaşımlardır (Witte vd., 2005; Witte vd., 2008). Mg matrisi içerisinde ikinci veya üçüncü alaşım elemanı olarak kalsiyum (Ca), Zn, lityum (Li) ve nadir toprak elementlerinin (itriyum (Y), Seryum (Ce), parasedyum (Pr) vb.) kullanımı biyobozunurluk özelliklerini iyileştirmektedir (Gusieva vd., 2015). Ce, Pr ve Y gibi nadir toprak elementlerinin vücuda girmesinden sonra şiddetli hepatotoksisite saptandığı belirtilmektedir (Hort vd., 2010). Literatür çalışmaları, Al içeren Mg alaşımlarının mukavemetinin iyi olmasına karşın Al'nin alzheimer hastalığı riski nedeniyle alaşım içindeki Al oranının minimumda tutulması gerektiğini göstermektedir (Ferreira, vd., 2008). Al miktarının mümkün olduğu kadar azaltılması ise dayanımdan ödün verilmesi anlamına gelmektedir. Dolayısı ile Al miktarı düşük (veya alüminyumuz) Mg alaşımlarının geliştirilmesi etkili bir seçenektir (Yun vd., 2009; Koç, 2013).

Literatürde AZ serisi Mg alaşımına titanyum (Ti) ilavesi mukavemet ve korozyon dayanımını iyileştirdiği rapor edilmiştir (Candan vd., 2011; Ai, ve Quan, 2012, Choi ve Kim, 2014; Chen vd., 2015; Candan vd., 2016; Choi ve Kim, 2016; Choi ve Kim, 2017). Sonuçlar, Al miktarı azaltılmış AZ serisi Mg alaşımlarında Al'dan kaynaklanabilen dayanım kayıplarının Ti ilavesi ile karşılanabileceğini işaret etmektedir. Ancak literatür araştırmasında, Ti ilave edilmiş AZ serisi Mg alaşımlarının laboratuvar ortamındaki (in-vitro) biyobozunurluk özellikleri ile ilgili kapsamlı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Mg temelli implant malzemelerin çözünmesine bağlı korozyon dayanımlarının tahmini çok önemlidir. Mg alaşımlarının biyomedikal uygulamalardaki korozyon davranışları, özellikle insan vücudundaki gerçek ortamlar (in vivo) ve fizyolojik akış

durumları ele alındığında, etkin bir şekilde simüle edilemeyen statik çözeltilerde yapılan daldırma deneyleriyle incelenmiştir (Witte vd., 2006; Mueller vd., 2010; Bontrager vd., 2014; King vd., 2014; Helvia vd., 2015). Mg alaşımlarının statik ve dinamik koşullar altında farklı performansları göz önüne alındığında, son yıllarda bazı araştırmacıların Mg alaşımlarının akış kaynaklı korozyon davranışlarına odaklandığı bilinmektedir (Bontrager vd. 2014; Wang vd. 2014; Wang vd. 2016; Md Saad vd., 2017).

Dolayısıyla, bu çalışmanın amacı AZ Mg serisindeki Al miktarının öncelikle %9'dan (AZ91) %3 civarına çekilmesi (AZ31) ve Ti ile mikro alaşımlandırılmış versiyonunun (ağ. %0.1Ti, AZ31Ti) yapay vücut sıvısı (SBF) ortamında korozyon ve korozyona bağlı mekanik davranışları araştırılmasını kapsamaktadır. Ayrıca, karşılaştırma amaçlı AZ91 Mg alaşımı da kullanılmıştır. Numunelerin mikroyapı analizleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X Işını Difraktometre (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Alaşımların mekanik özelliklerini belirlemek için sertlik ve çekme deneyleri uygulanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon testleri yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisinde,  $37.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Daldırma deneyleri, SBF çözeltisinde,  $37.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 'de (24, 72 ve 336 saat) dinamik koşullar altında yapılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon testleri ve daldırma deneyleri süresince hidrojen gazı ( $\text{H}_2$ ) konsantrasyon ölçümleri de yapılmıştır.

## 2. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI

Mg, Al ve demirden (Fe)'den sonra doğada en çok bulunan element ve aynı zamanda Mg (1,7 g/cm<sup>3</sup>), Al (2.7 g/cm<sup>3</sup>), Ti (4.5 g/cm<sup>3</sup>) ve paslanmaz çelikten (7.9 g/cm<sup>3</sup>) daha düşük yoğunluğu ile günümüzde kullanılan metalik malzemeler içinde en hafif olanıdır. Çizelge 2.1'de saf Mg'un fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Mg'un genel özellikleri (Lide, 2005; Friedrich ve Mordike, 2006).

| Özellik                   | Değer                                  |
|---------------------------|----------------------------------------|
| Simgesi                   | Mg                                     |
| Yoğunluğu                 | 1,74 g/cm <sup>3</sup>                 |
| 700 °C'de Özgül Ağırlığı  | 1,5 kg/dm <sup>3</sup>                 |
| Atom Çapı                 | 3,20 Å                                 |
| Atom Ağırlığı             | 24,21                                  |
| Kristal şekli             | Heksagonal Sıkı Paket                  |
| Ergime Noktası            | 650 °C                                 |
| Kaynama Noktası           | 1170 °C                                |
| 200°C'de Isıl İletkenliği | 140 kcal/m. h. °C                      |
| Ergime Isısı              | 56 kcal/kg                             |
| Buharlaşma Isısı          | 1400 kcal/kg                           |
| Uzama Katsayısı           | 2,73.10 <sup>-5</sup> mm/mm. °C        |
| Elektrik İletkenliği      | 22,2 m/ohm. K                          |
| Valans Durumu             | Mg <sup>2+</sup>                       |
| Viskozite                 | 1,25 cp 650 °C'de                      |
| Sertlik                   | 30-47 HB                               |
| Elastisite Modülü         | 44,5.10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup> |
| Akma Dayanımı             | 69-262 MPa                             |
| Çekme Dayanımı            | 175-318 MPa                            |
| Uzama (%)                 | 2-20                                   |

Saf Mg'un düşük dayanım özelliği, kullanım alanına sınırlamalar getirmesi çeşitli elementlerle alaşımlandırılarak üretilmesine neden olmuştur. Mg-Al, Mg-Zn ve Mg-

toprak alkali metalleri (RE), Mg'un önemli alaşım serileri arasında yer almaktadır. Diğer Mg alaşımları ile karşılaştırıldığında, AZ serisi (Al ve Zn ile alaşımlandırılan grup) sahip olduğu iyi döküm ve yüksek mekanik özellikleri sayesinde öne çıkmaktadır. AZ serisi Mg alaşımlarının, hafif ve özgül mukavemet değerinin yüksek olması nedeniyle elektronik, otomotiv ve havacılık endüstrileri gibi çeşitli sektörlerde kullanımı bulunmaktadır (Gaines, vd., 1996; Fleming, 2012; Luo ve Sachdev, 2012). Mg aynı zamanda düşük toksik özelliğiyle, biyouyumlu ve biyobozunur bir metaldir. Bu nedenle, ortopedik implant uygulamalarında plaka ve vida üretimi için biyobozunur metalik implant malzemeleri olarak gelecekteki kullanılabilirliği potansiyeli ilgi çekmektedir (Friedrich ve Mordike, 2006; Witte, vd., 2005; Staiger, vd., 2006; Poinern, vd., 2012; Waizy, vd., 2013; Manuel, vd., 2015; Agarwal, vd., 2016; Gerengi, vd., 2017).

Mg alaşımlarının sınıflandırılması ASTM (A275) sisteminde standartlaştırılmıştır. Mg alaşımlarının sınıflandırılmasında kullanılan harf-element sistemi Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Barber, 2004).

**Çizelge 2.2.** Mg alaşımların sınıflandırılmasında kullanılan harf-element sistemi (Barber, 2004; Fleming, 2012).

| Harf    | A  | B  | C  | D  | E  | H  | J  | K  | L  | M  | Q  | S  | W | X  | Z  |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|
| Element | Al | Bi | Cu | Cd | RE | Th | Sr | Zr | Li | Mn | Ag | Si | Y | Ca | Zn |

Mg alaşımları için yapılan bu tanımlama aşamaları AZ31D-T6 alaşım örneği üzerinde Çizelge 2.3'de verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Mg alaşımlarının tanımlanma aşamaları (Friedrich ve Mordike, 2006).

| Alaşım         | AZ                     | 31                                            | D                                     | - | T6                              |
|----------------|------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------|
| Aşama Numarası | 1                      | 2                                             | 3                                     |   | 4                               |
| Tanımı         | Ana alaşım elementleri | Ana alaşım elementlerinin sırasıyla yüzdeleri | Alaşımların kendi içinde tanımlanması |   | Alaşıma uygulanmış ısıtıl işlem |

Çizelge 2.3’de gösterilen sınıflandırma aşamaları ele alındığında, birinci aşama olan “AZ”, Al ve Zn’nin iki ana alaşım elementi olduğunu göstermektedir. Sınıflandırmadaki ikinci aşama olan “31”, ana alaşım elementleri Al (%3) ve Zn (%1)’nin ağırlıkça yüzdelerini vermektedir. “D” ile gösterilen üçüncü aşama ise üretilen alaşımın saflık derecesinin yüksek olduğu göstermektedir. Dördüncü aşama “T6” ise, çözeltiye alma işlemi uygulandığını daha sonra yapay yaşlandırma gerçekleştirildiğini göstermektedir (Friedrich ve Mordike, 2006).

Çizelge 2.4’ de, Mg’a etki eden alaşım elementlerinin oluşturduğu seri, alaşım örneği verilerek gösterilmiştir (Fleming, 2012; Esmaily, vd., 2017)

**Çizelge 2.4. Mg Alaşımları (Fleming, 2012; Esmaily, vd., 2017).**

| <b>Mg Alaşım Serileri</b> | <b>Alaşım Elementleri</b> | <b>Alaşım Örneği</b>   |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| AE                        | Mg, Al, RE                | AE42                   |
| AJ                        | Mg, Al, Sr                | AJ52HP (Yüksek Basınç) |
| AM                        | Mg, Al, Mn                | AM60B                  |
| AS                        | Mg, Al, Si                | AS31                   |
| AZ                        | Mg Al, Zn                 | AZ91D                  |
| EQ                        | Mg, RE, Ag, Cu            | EQ21                   |
| EZ                        | Mg, RE, Zn                | EZ33A                  |
| HM                        | Mg, Th, Mn                | HM21A                  |
| HZ                        | Mg, Th, Zn                | HZ32A                  |
| QE                        | Mg, Ag, RE                | QE22A                  |
| QH                        | Mg, Ag, Th                | QH21                   |
| WE                        | Mg, Y, RE                 | WE43                   |
| ZC                        | Mg, Zn, Cu                | ZC71                   |
| ZK                        | Mg, Zn, Zr                | ZK11                   |
| ZT                        | Mg, Zn, Th                | ZT32                   |

Mg’a ilave edilen alaşım elementlerinin etkileri Çizelge 2.5’de gösterilmiştir. Mg metalinin, Ni, Al, Zr gibi elementlerle alaşımlandırılarak in vivo olarak kullanımına uygun değilken, Ca, Ag, Zn gibi insan vücudunda toksik özelliği olmayan elementlerle alaşımlandırılarak kullanımı uygun olduğu rapor edilmiştir (Friedrich ve Mordike, 2006;

Zhou vd., 2009; Gerengi, vd., 2017). Ancak Mg alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımında, vücut sıvısında çözünür olması ve insan vücuduna zarar vermesi gibi nedenlerden dolayı alaşım elementlerinin kullanımını sınırlandırmaktadır.

**Çizelge 2.5.** Mg'a ilave edilen alaşım elementlerinin etkileri (Barber, 2004; Fleming, 2012).

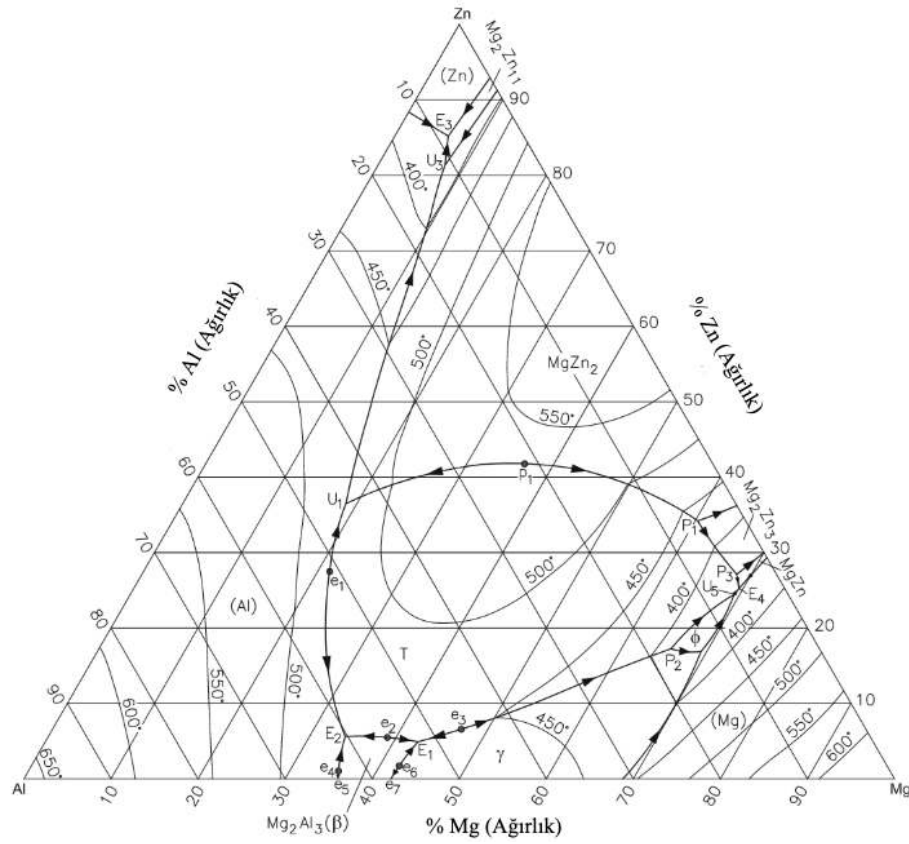
| Alaşım Elementi | Ergitme ve Döküm Özellikleri                                  | Mekanik ve Teknolojik Özellikler                             | Korozyon Özelliklerine Etkisi |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Ag              | -                                                             | Yüksek sıcaklıkta çekme ve sürünme dayanımlarını iyileştirir | Zararlıdır                    |
| Al              | Dökülebilirliği iyileştirir                                   | Katı ergiyik sertleştiricidir                                | Az etkilidir                  |
| Ca              | Etkili tane incelticidir, ergimiş metalin oksidasyonunu önler | Sürünme özelliklerini iyileştirir                            | Zararlıdır                    |
| Fe              | Magnezyum çelik kalıplarla çok yavaş reaksiyona girer         | -                                                            | Zararlıdır                    |
| Si              | Dökülebilirliği artırır                                       | Sürünme özelliklerini iyileştirir                            | Zararlıdır                    |
| Th              | Mikroporoziteyi bastırır                                      | Yüksek sıcaklıkta çekme ve sürünme dayanımını iyileştirir    | -                             |
| Zn              | Ergimiş metalin akışkanlığını artırır                         | Çökelme sertleşmesi ortam sıcaklığında dayanımını artırır    | Az etkilidir                  |
| Zr              | Etkili tane incelticidir                                      | Ortam sıcaklığında çekme dayanımını iyileştiricidir          | Az etkilidir                  |
| RE              | Dökülebilirliği iyileştirir                                   | Yüksek sıcaklıklarda çökelme sertleşmesini iyileştirir       | İyileştirir                   |

### 2.1. AZ Serisi (Mg-Al-Zn) Mg Alaşımı

AZ serisi Mg alaşımlarının, çeşitli elementlerle alaşımlandırılarak (Y, Ce, Sb, Bi, La, Si, Ca, Ho, Sr, Sc, Pb ve Ti) korozyon dayanımının geliştirildiği bildirilmiştir

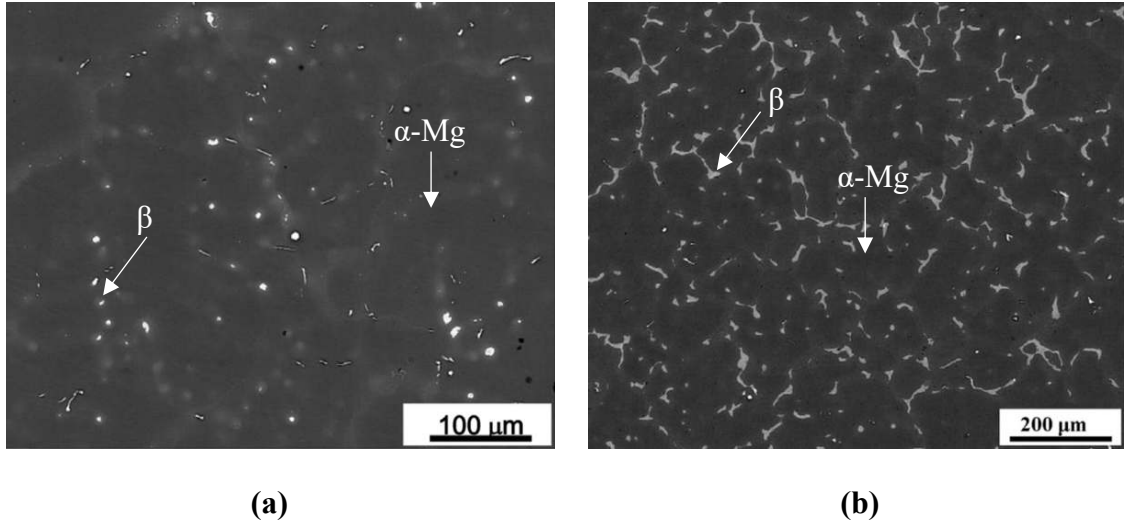
(Srinivasan, vd. 2007; Jihua, vd.,2008; Candan vd., 2009; Candan vd., 2011; Ai ve Quan, 2012; Gusieva vd., 2015; Candan vd., 2016; Choi ve Kim, 2017; Candan vd., 2018).

Bileşiminde Al ve Zn elementlerini bulunduran AZ serisi Mg alaşım serisine Zn eklenmesiyle dayanım, katı eriyik mukavemeti ve çökeltme sertleşmesi gibi özellikleri iyileşmektedir. AZ serisi Mg alaşımlarında Al'un ağırlıkça yüzde değeri, Zn'nun ağırlıkça yüzde değerinin üç katını geçmesi durumunda mikroyapıda Mg-Al-Zn üçlü fazı oluşmaktadır. Şekil 2.1'de Mg-Al-Zn üçlü faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.1. Mg-Al-Zn üçlü faz diyagramı (Raghavan, 2007).

Mg-Al-Zn alaşımlarında, Zn/Al oranının 0,35'ten küçük olması durumunda malzeme yapısında  $\alpha$ -Mg matrisi ile birlikte ikincil faz olan  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Zn/Al oranının 0,68'e yükselmesi durumunda alaşımın tane sınırları boyunca Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ve Mg<sub>60</sub>Al<sub>31</sub>Zn<sub>9</sub> fazlarının olduğu gözlenmiştir (Liang vd., 2008). Şekil 2.2'de AZ31 ve AZ91 alaşımlarına ait mikroyapılar görülmektedir.



**Şekil 2.2.** a) AZ31 ve (b) AZ91 alaşımlarının mikroyapısı (Choi ve Kim, 2016; Choi ve Kim, 2017).

## 2.2. Magnezyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla Mg'a alaşım elementleri katılarak döküm veya dövme ürünler elde edilmektedir. Mg alaşımlarının üretim yöntemlerinde ve içerdiği alaşım elementlerinin miktarlarında farklılıklar olduğu gibi, üretilen malzemelerin sahip oldukları özelliklerde de farklılıklar bulunmaktadır. Çizelge 2.6'de bazı Mg alaşımlarının bileşimi ve mekanik özellikleri verilmiştir (Friedrich ve Mordike, 2006).

Mg alaşımlarının akma ve çekme dayanımları alaşımların Al içeriğine bağlı olarak artmaktadır (Czerwinski, 2007). Artan Al miktarı ile Mg alaşımlarının mukavemetindeki artış, Al'un katı çözültisi sertleşmesi ve  $Mg_{17}Al_{12}$ 'nin çökelti sertleştirmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı yöntemlerle imal edilen Mg alaşımlı ürünler, aynı Al içeriğine sahip olsalar bile akma ve çekme dayanımları büyük bir farklılık gösterebilir. Bunun nedeni, alaşımların, ekstrüzyon sırasında yüksek plastik deformasyona maruz kalması sonucu matris içinde dislokasyon yoğunluğunun artması ve buna bağlı deformasyon sertleşmesine neden olmasıdır.

**Çizelge 2.6.** Bazı Mg alaşımlarının bileşimi ve mekanik özellikleri (Busk, 1987; Zhang, 2000; Smith, 2001; Jihua vd. 2008; Minarik vd., 2015; Lu vd., 2017).

| <b>Alaşım<br/>Kodu</b> | <b>Çekme<br/>Dayanımı<br/>(MPa)</b> | <b>Akma<br/>Dayanımı<br/>(MPa)</b> | <b>Uzama<br/>(%)</b> |
|------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| AZ31B <sup>(a)</sup>   | 200                                 | 260                                | 15                   |
| AZ31 <sup>(b)</sup>    | 164                                 | 103                                | 12                   |
| AZ91 <sup>(*)</sup>    | 145                                 | 87                                 | 2,6                  |
| AZ91 <sup>(**)</sup>   | 230                                 | 148                                | 6                    |
| AZ10A <sup>(a)</sup>   | 240                                 | 145                                | 10                   |
| ZA62 <sup>(b)</sup>    | 190                                 | 101                                | 8,5                  |
| LAE442 <sup>(a)</sup>  | 149                                 | 142                                | 0,4                  |
| AM60 <sup>(b)</sup>    | 220                                 | 131                                | 8                    |

<sup>(a)</sup> Ekstrüzyon <sup>(b)</sup>Döküm <sup>(\*)</sup> Kokil Kalıp Döküm <sup>(\*\*)</sup> Basınçlı Döküm

### 3. MAGNEZYUM ALAŞIMLARINDA KOROZYON

Korozyon, metal ve metal alaşımlarının içinde bulundukları ortamın etkisiyle, kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde istenmeyen değişikliklerin meydana gelmesiyle oluşan hasardır.

Mg alaşımlarının korozyonu atmosferde bulunan su buharına bağlı olarak artış göstermektedir. Atmosfer koşullarına maruz kalan Mg'un yüzeyinde oluşan oksit film tabakası, yerleşim ve endüstriyel alanlarında kullanılan Mg metalinin büyük bir oranda korozyona uğramasını engellemektedir (Friedrich ve Mordike, 2006; Ghali, 2010). Mg'un su ortamında meydana gelen korozyonu, elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında  $Mg(OH)_2$  kristal filmi oluşmakta ve  $H_2$  gazı açığa çıkmaktadır.

Mg'un çözünmesi ile oluşan anodik reaksiyon (Eşitlik 3.1) ve  $H_2$  gazının açığa çıkması ile oluşan katodik reaksiyon (Eşitlik 3.2) sonucunda meydana gelen toplam reaksiyon (Eşitlik 3.3)' deki gibidir.



Mg alaşımlarının korozyon reaksiyonlarının, saf Mg ile benzerlik gösterdiği düşünülmektedir. Song ve Atrens (1999), yaptıkları çalışmada, Mg-Al-Zn alaışımının anodik reaksiyonunun meydana geldiği aşamada Mg'un çözelti içerisine çözünen ana bileşen olduğu, az miktarda Al' un da çözüldüğünü, fakat çözeltide çözülmüş Zn bulunmadığını belirlemişlerdir. Buna bağlı olarak, Mg'un korozyonu ile ilgili yukarda verilen reaksiyonların Mg alaşımlarının korozyon aşamaları için de geçerli olduğu söylenebilmektedir (Song ve Atrens, 1999; Song ve Atrens, 2003).

#### 3.1. Magnezyum Alaşımlarında Meydana Gelen Korozyon Türleri

Doğal yapısı pasif olan Mg metalinin, bulunduğu ortam etkisiyle korozyona uğraması kullanımını kısıtlamaktadır. Mg ve alaşımlarının, farklı metal malzemelerle arasındaki ilişki, bulunduğu ortamın tuzluluk oranı veya kirlilik durumu sebebiyle çeşitli korozyon türlerinin oluştuğu görülmektedir. Mg metalinin pasifliğinin bozulması birden fazla korozyon türü ile bağlantılıdır.

- İkincil fazların neden olduğu mikro-galvanik korozyon
- Çukurcuk (oyuklanma) korozyonu

- Taneler arası korozyon
- Biyokorozyon

### 3.1.1. Galvanik korozyon

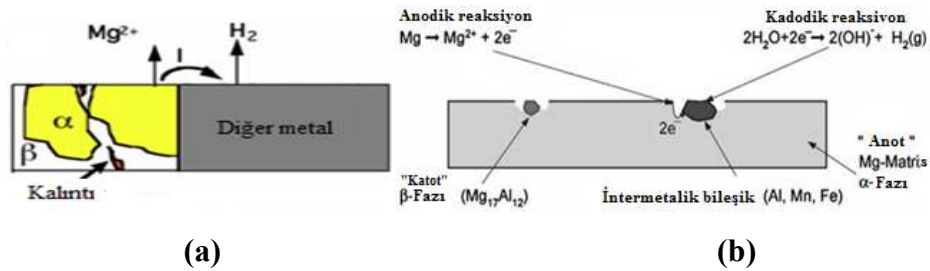
Galvanik korozyon, aralarında potansiyel fark olan iki metal veya alaşımın aynı elektrolitik ortamda bulunmasıyla ve bu metal çiftinin birbirine teması sonucunda meydana gelmektedir. Anot davranış sergileyen metalden katot davranış sergileyen metale doğru elektron akışı gerçekleşir ve anot olan metalde korozyon meydana gelir.

Mg diğer mühendislik malzemeleriyle karşılaştırıldığında daha aktif olması nedeniyle galvanik çiftte anot özellik göstermektedir (Çizelge 3.1).

**Çizelge 3.1.** Mühendislik malzemelerinin  $E_{kor}$  değerleri (Song ve Atrens, 1999, 2003).

| Metal                  | $V_{SCE}$ (V) |
|------------------------|---------------|
| Mg                     | -1.75         |
| Mg-alaşımları          | -1.67         |
| Zn                     | -1.05         |
| Al (%99.99)            | -0.85         |
| Dökme demir            | -0.73         |
| Paslanmaz çelik, aktif | -0.43         |
| Cu                     | -0.22         |
| Ni                     | -0.14         |

Galvanik korozyon, Mg ve alaşımlarının eşlendiği alaşıma göre makro veya alaşıma ilave edilen alaşım elementlerine bağlı olarak mikro galvanik korozyon olmak üzere iki farklı şekilde değerlendirilmektedir. Şekil 3.1 (a)'da makro, Şekil 3.1 (b)'de mikro galvanik korozyon şematik olarak gösterilmiştir (Song ve Atrens, 1999; Song ve Atrens, 2003).



**Şekil 3.1.** Mg-Al alaşımlarının bazı fazları arasında tipik galvanik korozyonun şematik gösterimi (a) makro, (b) mikro galvanik korozyon (Song ve Atrens, 1999; Song ve Atrens, 2003).

Mg metalinin alaşım elementleriyle alaşımlandırılmasıyla yapıda oluşan ikincil fazlar, korozyon oluşumunu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Örneğin; Al miktarı yüksek olan AZ91 Mg alaşımının tane sınırları boyunca oluşan Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>(β fazı) fazı (Bkz. Şekil 2.2)) α-Mg fazına kıyasla katodik davranış sergilemektedir. Tane sınırlarında gerçekleşen bu katodik davranış mikro galvanik korozyonun oluşmasına neden olabilmektedir (Song ve Atrens, 2003).

Çizelge 3.2’de Mg ve başlıca Mg alaşımlarının ikincil fazlarının 2 saat sonrasında, pH değeri 10,5 olan ve %5 NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyeli değerleri görülmektedir (Song ve Atrens, 2003).

**Çizelge 3.2.** Mg ve Mg alaşımlarının ikincil fazlarının korozyon potansiyel değerleri (Mathieu vd.,2003).

| Metal                                 | V <sub>SCE</sub> (V) |
|---------------------------------------|----------------------|
| Mg                                    | -1,55                |
| α3Al                                  | -1,49                |
| α5Al                                  | -1,45                |
| α9Al                                  | -1,40                |
| α5Al10.5Zn                            | -1,43                |
| Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> (β) | -1,31                |
| β – 1Zn                               | -1,24                |
| MnAl                                  | -1,28                |

### 3.1.2. Çukurcuk (oyuklanma) korozyonu

Çukurlaşma, lokalize bir korozyon şeklidir ve agresif ortamda pasivasyon tabakasının parçalanması ile ilişkilidir. Ortamdaki oksitlenmenin artması sonucunda korozyon potansiyelinin yüksek pozitif değerlere ulaşması çukurcuk korozyonunun oluşumuna neden olan pozitif yüklerin artışına ve bu sayede pasif filmdeki elektrik alanın yükselmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte agresif ortamlarda bulunan  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonları artarak çukurcuk korozyonunu kolaylaştırmaktadır (Wang vd., 2010).

Yapısında metalik empüriteler (safsızlıklar) içeren Mg ve alaşımlarının, özellikle  $\text{Cl}^-$  içeren ortamlarda çok düşük korozyon direncine sahip olmaları, iki temel nedene dayanmaktadır. Birincisi, empüritelerin ve ikincil fazların neden olduğu mikro-galvanik korozyon (Polmear, 1995), diğeri ise Al ve paslanmaz çelik yüzeylerinde oluşan kararlı pasif tabakanın aksine Mg alaşımlarının yüzeyinde daha kararsız yarı pasif hidroksit filmin oluşmasıdır (Song and Atrens, 1999; Witte vd., 2008).

Genel olarak çukurcuk korozyonunun, pasif filmin altındaki ikincil fazlara bitişik Mg matriste meydana geldiği bilinmektedir. İkincil fazların katot ve Mg matrisin ise anot olarak davranması bu bölgelerde korozyonun hızla artmasına neden olmaktadır (Agarwal vd. 2016).

Ayrıca Mg,  $\text{Cl}^-$  iyonları bulunduran vücut sıvılarında çukurun büyümesini daha da hızlandırmaktadır. Çukurlaşma başladığında, Mg bileşeni çok kısa bir süre içerisinde korozyona uğramasına neden olabilir bu da ortopedik uygulamalarda implantların yük taşıma kapasitesini azaltmaktadır. Ek olarak, çukurlaşma, çatlak oluşturma potansiyeli olan lokalize stresi artırmaktadır. Çukurlarda gerilme korozyonu çatlaması ve metal yorulma çatlaklarının gelişimi normal yükleme koşullarında implantın bozulmasına neden olabilmektedir (Agarwal vd. 2016).

### 3.1.3. Taneler arası korozyon

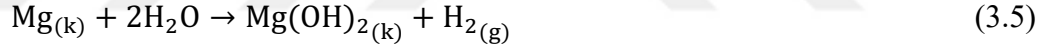
Çökelmelerin ve segregasyonların oluşturduğu ikincil fazların, tane sınırı boyunca çökmesiyle meydana gelen korozyon çeşididir. Yapısında çok fazla ikincil faz bulunan malzemeler taneler arası korozyona duyarlı olmaktadır. Mg alaşımlarının taneler arası korozyonu hakkında çeşitli görüşler bulunmaktadır. Mg alaşımlarının faz yapısını inceleyen Maker ve Kruger (1993), ikincil fazların bulunduğu tane sınırlarında, tanelere göre daha çok katodik davranış sergilediklerini ve bu sebeple taneler arası korozyonun oluşmadığını bildirmişlerdir. Bununla birlikte Valente (2001) tarafından yapılan çalışma

ile Mg alaşımlarının tane sınırları boyunca taneler arası korozyon olabileceğini göstermektedir. Ayrıca korozyon mekanizmasının, tane sınırlarına bitişik şekilde yoğunlaşma eğiliminde olduğu bilinmektedir (Song ve Atrens, 1999). Ghali vd. (2004) yaptıkları çalışmada Mg alaşımlarının, hafif korozif ortamlarda katodik davranış sergileyen tane sınırlarında daldırma deneyinin erken aşamalarında taneler arası korozyon oluşabileceğini kanıtlamıştır.

#### 3.1.4. Biyokorozyon

Atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında Mg oksijenle tepkimeye girerek pasif bir tabaka oluşturur (Eşitlik 3.4). Mg'nin yüksek  $\text{Cl}^-$  içeren sulu çözelti ortamına daldırılmasıyla yarı pasif  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  filmi oluşmakta ve  $\text{H}_2$  gazı açığa çıkmaktadır (Eşitlik 3.5). Yarı pasif film tabakasının zayıflamasına neden olan  $\text{Cl}^-$  iyonlarından dolayı  $\text{MgCl}_2$  korozyon ürünü meydana gelmektedir (Eşitlik 3.6-3.7).

Mg malzemenin fizyolojik ortamda hızlı bir şekilde korozyona uğraması, iyileşme sürecini zorlaştırmakta ve  $\text{H}_2$  gazının oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 3.2). Bu durum Mg ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımını sınırlamaktadır.



Mg ve alaşımlarının çözünmesiyle oluşan  $\text{H}_2$  gazının implant çevresinde birikmesi, doku üzerinde kan akışını yavaşlatarak kangren oluşumu gibi ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir.  $\text{H}_2$  gazlarının implant çevresindeki birikimi, pH değerinin yükselmesine sebep olduğundan bu bölgede bir alkalileşme söz konusu olacaktır. Alkalileşme sonucunda implant çevresinde pH değerine bağlı olarak fizyolojik sistemin etkilendiği bilinmektedir (Staiger vd., 2006).



Mg'un in vivo korozyonunun çok hızlı, lokalize veya öngörülemez olması, Mg ve alaşımlarının korozyonu sonucunda vücuttaki implanta bitişik H<sub>2</sub> gazlarının birikmesi, alaşımlandırıldığında ise potansiyel olarak toksik alaşım elementlerinin aşırı dozu yapılan çalışmalarda görülen mevcut problemlerdir. Bunun yanında Mg ve alaşımlarının, in vivo koşulları taklit eden in vitro bir test yöntemine de ihtiyaç duyulmaktadır.

### **3.2. Korozyon Hızının Belirlenmesi**

#### **3.2.1. Sulu ortamda korozyon testleri**

Mg alaşımlarının korozyon hızını ölçmek için bağımsız olarak veya aynı anda kullanılabilen çok sayıda teknik vardır (Esmaily vd., 2017). Bunlar tipik olarak; çözeltinin kimyasal analizinin yanı sıra, kütle kaybı, hidrojen gazı ölçme (hidrojen konsantrasyonu-HE) ve elektrokimyasal yöntemlerini içerir.

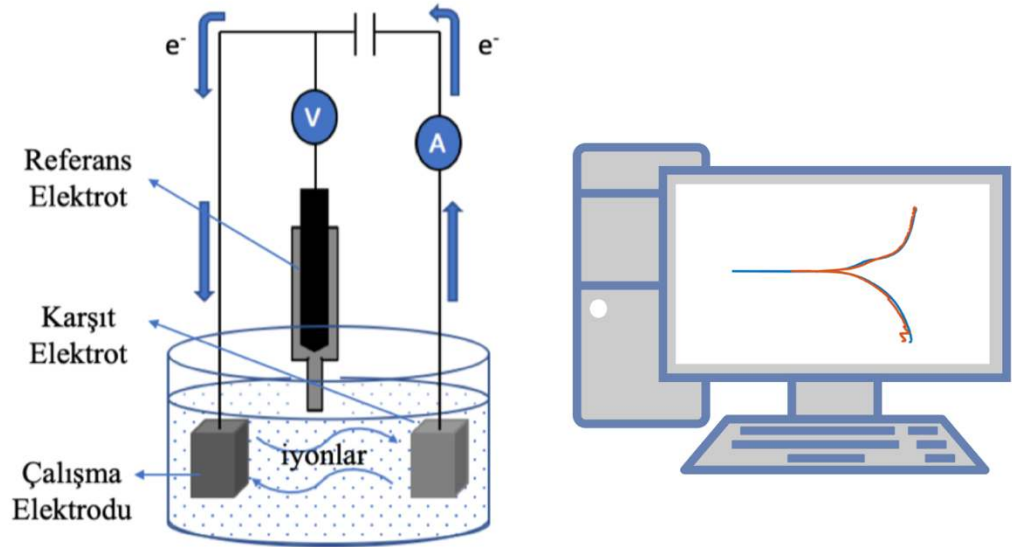
##### **3.2.1.1. Elektrokimyasal yöntemler**

Korozyon, genellikle elektrokimyasal yapıya sahip olması nedeniyle, elektrokimyasal yöntemlerle ölçmek mümkündür. Elektrokimyasal deneyler, kısa süreli olmasının yanı sıra, termodinamik ve kinetik olarak, malzeme davranışı ve korozyon hızını verirler. Elektrokimyasal deney sonuçları, öngöründe ve yorumlarda bulunma imkânı tanınmasına rağmen, korozyon olayının oldukça karmaşık olması ve birçok fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenmesi nedeniyle, kesin sonuçlar vermezler. Özellikle Mg alaşımları söz konusu olduğunda, yorumlama diğer çoğu metal alaşımlarından daha karmaşıktır (Bland vd., 2015; Corioni vd., 2015). Literatürde Mg ve alaşımları ile ilgili farklı korozyon ölçüm yöntemlerinin temel avantajları ve sınırlamaları karşılaştırılmıştır (Kirkland vd., 2012; Esmaily vd., 2017). Bu bölümde, Mg ve alaşımlarının korozyon direncini ve/veya korozyon hızını belirlemek için kullanılan elektrokimyasal yöntemler açıklanacaktır.

##### **Potansiyostatik ve potansiyodinamik polarizasyon**

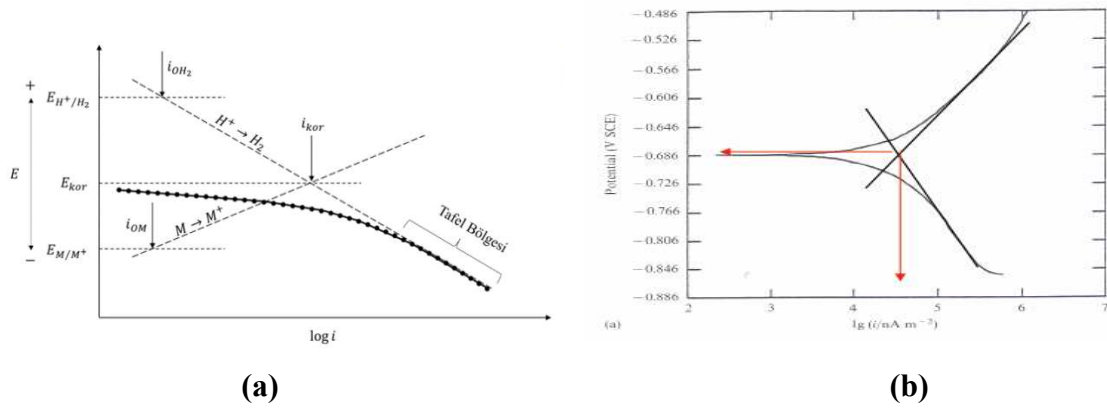
Potansiyodinamik polarizasyon, bir elektrotun potansiyelini sabit bir aralıkta sabit bir hızda taramak için bir potansiyostat, referans elektrot ve karşı elektrot kullanılarak yapılan korozyon ölçüm yöntemidir (Şekil 3.3). Kullanılan potansiyostatlar, bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı görevi üstlenirken diğer yandan elektroliz hücresinde söz konusu metalin potansiyelini önceden belirlenen bir değerde

tutmak için gereken akım şiddetini özel düzenleyici aracılığıyla ayarlar. Yani potansiyel denetlenerek potansiyele bağlı akım şiddetinin değişimi incelenir.



**Şekil 3.3.** Potansiyostatik yöntem ile korozyon hızı ölçüm düzeneği.

Potansiyodinamik polarizasyon, anodik ve katodik kinetiğin bağıl oranları hakkında bilgi vermektedir. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon hızının saptanması Şekil 3.4’de verilmiştir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler ve kesişen noktadaki potansiyel, korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ), buna karşılık gelen akım ise korozyon akım yoğunluğunu ( $I_{kor}$ ) verir. Teorik olarak anodik polarizasyon eğrilerinde de aynen katodik polarizasyon eğrilerinde olduğu gibi lineer bir Tafel bölgesinin bulunması gerekir. Ancak anodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal hale uygun biçim göstermeyebilir. Tafel ekstrapolasyon tekniği korozyon hızını ve Tafel parametrelerinin saptanmasına imkan verir ancak özellikle Mg ve alaşımlarının korozyon hızının izlenmesinde yöntemin uygunluğu tartışılmaktadır. Çünkü metal, geniş potansiyel aralıklarında polarize edildiğinden ölçüm zaman alıcıdır. Aynı zamanda elektrot yüzeyi ölçüm sırasında değişmektedir. Mg alaşımları için Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak korozyon hızlarının karşılaştırılması Shi vd. (2010) tarafından yapılan derleme makalesinde irdelenmiştir.

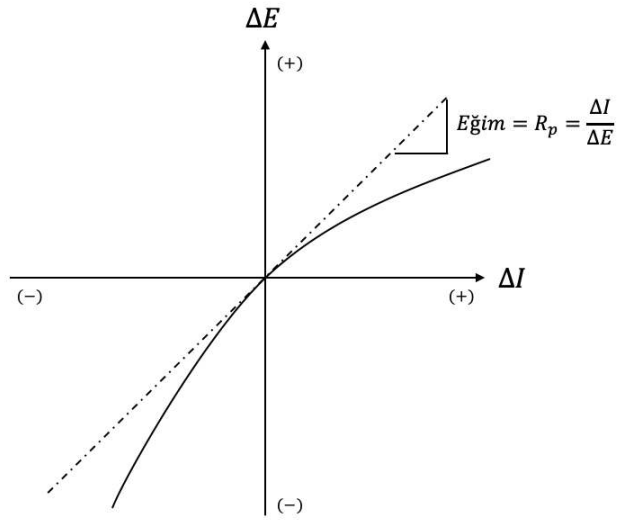


**Şekil 3.4.** Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akım yoğunluğunun ( $I_{kor}$ ) ve korozyon potansiyelinin ( $E_{kor}$ ) belirlenmesi.

Korozyon hızı, lineer polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak  $E_{kor}$  çevresinde daha küçük bir potansiyel aralığı üzerinde potansiyodinamik polarizasyon ölçümleriyle de belirlenebilir. Polarizasyon direnci ( $R_p$ ) olarak tanımlanan polarite değişimi ( $\Delta E/\Delta I$ ), lineer potansiyel akım eğrisinin eğimi, Stern-Geary denklemi, oransallık sabiti  $B$  ile açıklandığı gibi korozyon hızıyla ters orantılıdır (Stern ve Geary, 1957). Stern-Geary denklemine göre, aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli civarında uygulanan akım değişikliği ( $\Delta I$ ) etkisiyle oluşan potansiyel farkı ( $\Delta E$ ) arasında (Eşitlik 3.8)' deki gibi çizgisel bir bağıntı vardır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_k}{2,303 I_{kor} (\beta_a + \beta_k)} \frac{1}{R_p} \quad (3.8)$$

Bu bağıntıda  $\beta_a$  ve  $\beta_k$  sırası ile anodik ve katodik Tafel sabitleridir;  $I_{kor}$  ise korozyon akım yoğunluğudur.  $\Delta E/\Delta I$ , akım potansiyel eğrisinin (Şekil 3.5) korozyon potansiyeli civarındaki eğimidir ve polarizasyon direnci olarak adlandırılmaktadır.



**Şekil 3.5.** Polarizasyon direnci yönteminin uygulanması.

Eşitlik 3.8’de gösterilen  $\beta_a$  ve  $\beta_k$  değerlerinin kesin olarak bilinmediği durumda  $\beta_a = \beta_k = 0.12$  V olarak alınabilir. Değerler yerleştirildiğinde B ile ifade edilen bir sabit elde edilir. B değeri 26 mV olarak kabul edilmektedir (Üneri, 1998).

$$I_{kor} = B \times \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad \text{ve} \quad I_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (3.9)$$

Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır. Eğer anodik ve katodik tepkimelerin Tafel sabitleri elde edilebilirse korozyon hızı formülden bulunabilir. Şekil 3.5’de görülen eğrinin korozyon potansiyeli civarında çizgisel olduğu görülmektedir. Eğrinin eğiminden  $\Delta I / \Delta E$  yani polarizasyon direncinin tersi belirlenerek, korozyon hızı akım yoğunluğu hesaplanır.

Potansiyodinamik polarizasyon verilerinin lineer polarizasyon direnci yöntemi ve Tafel uyumu genel olarak güvenilir ve korozyon hızı tayini için tekrarlanabilir bir yöntem olmasına rağmen, Mg için kullanımları çeşitli faktörler nedeniyle karmaşıktır. Bu yöntemlerle doğru analiz, aktivasyon polarizasyonu tarafından kontrol edilen, her iki yarı reaksiyonun da yani elektrot/elektrolit ara yüzeyi üzerinden yük transferiyle kontrol edilmesini gerektirir.

Hem anodik hem de katodik polarizasyon eğrileri sırasında çok miktarda açığa çıkan hidrojen, telafi edilmesi zor olan omik potansiyel düşüşleri yaratır (Fajardo ve Frankel, 2015 a). Korozyon filmleri maruz kalan bölgeyi etkiler ve  $E_{kor}$  yakınında bile

reaksiyon hızları kapsamına bağlı olabilir (Winzer vd., 2005). Bu nedenlerden dolayı, potansiyodinamik polarizasyon anlık korozyon hızı belirlemelerinde dikkatle kullanılması ve genellikle diğer elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan tekniklerle (örneğin; EIS ve hidrojen değerlendirme testi (HE)) birlikte değerlendirilmeleri tavsiye edilir. Aslında, Mg alaşımları için potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarının en yararlı yönü, korozyon hızının kendi başına belirlenmesi değil, anodik ve katodik kinetikleri temsil eden dallardaki göreceli değişimlerin belirlenmesidir.

Potansiyostatik polarizasyon ise, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleriyle aynı prensibe dayanır, ancak sadece tek bir sabit potansiyel uygulanır ve akım ölçülür. Uygulanan potansiyele karşı elde edilen akım değerleri bilgisayar ortamına aktarılır.

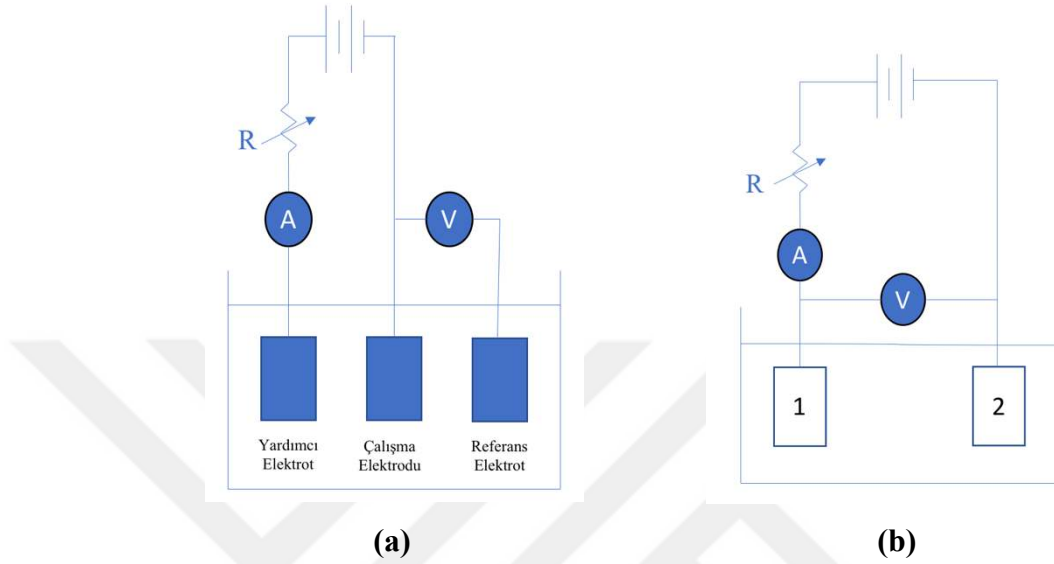
Potansiyostatik polarizasyon ölçümleri, belirli süreçler araştırılmak istendiğinde faydalı olabilir. Bu tür ölçümlerin kullanımının bazı örnekleri, Mg yüzeyleri üzerinde koruyucu kaplamalar oluşturmak için farklı türlerin elektrot pozisyonunu (Elsentriecy vd., 2007; Elsentriecy vd., 2008) ve anodik polarizasyon sırasında hidrojen gazı ölçümü çalışmasını içermektedir (Birbilis vd., 2014; Cain vd., 2015).

### **Galvanostatik ve galvodinamik polarizasyon**

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, potansiyel ve akım birbirine bağlıdır; birini kontrol etmek ve diğerini ölçmek mümkündür. Potansiyostatlar ile ölçüm, belirli kontrol şartlarında bir potansiyel uygulanarak akımın ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bilindiği gibi, akım kontrol yöntemleri, herhangi bir pasifliğin (pasifleşme incelemelerinde) tespit edilmesine izin vermez (Fajardo vd., 2016). Bununla birlikte, sabit bir akımın muhafaza edildiği durumlarda galvanostatik testler yararlı olabilir.

Galvanostatik polarizasyonda elektroda anodik veya katodik yönde sabit bir akım uygulanarak bu akım altında elektrodun potansiyeli ölçülmektedir. Uygulanan akım yoğunluğuna karşı ölçülen aşırı gerilimler grafiğe geçirilmektedir. Galvanostatik polarizasyon biri üç elektrot, diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde yapılabilmektedir. Şekil 3.6' da bu iki farklı yönteme ait düzenekler verilmiştir. Üç elektrotlu yöntemde biri çalışma elektrotu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot ile sistem oluşturulmaktadır. İncelenen elektroda bir yardımcı elektrot ile anodik ve katodik yönde sabit bir dış akım uygulanmaktadır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülmektedir. Daha sonra değişken bir reosta ile uygulanan akım yoğunluğu

değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. İki elektrot kullanılan yöntemde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrotu kullanılmaktadır. Bu yöntemde referans elektrot bulunmaz.



**Şekil 3.6.** Galvanostatik yöntemle korozyon hızı ölçümü. (a) üç elektrot yöntemi (b) iki elektrot yöntemi.

Her iki yöntemde de polarizasyon ölçümlerinde yalnızca aktivasyon polarizasyon değerinin ölçülmesi gerekir. Bu ölçümlerde omik potansiyel düşüşü ve konsantrasyon polarizasyonu ihmal edilecek kadar küçük olmalıdır. Diğer taraftan anodik polarizasyon ölçümlerinde metal yüzeyinin zamanla değişeceği ve korozyon ürünlerinin elektrolit konsantrasyonunu değiştireceği göz önünde tutulmalıdır.

Mg çözünme mekanizmalarının incelenmesinde, Mg bazlı alaşımlar için galvanostatik polarizasyon ölçümleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, bu yöntem, anodik polarizasyon sırasında artan HE oranlarının araştırılmasında yaygın bir uygulamadır (Williams vd., 2013; Fajardo ve Frankel, 2015 a; Fajardo ve Frankel, 2015 b; Birbilis vd., 2014; Fajardo vd. 2016; Frankel vd., 2013; Samaniego vd., 2015). Galvanostatik testler, uygulanan akımla eşzamanlı kütle kaybının karşılaştırılması dahil olmak üzere (Faraday yasası aracılığıyla), HE oranının kolay bir şekilde karşılaştırılmasını sağlamaktadır.

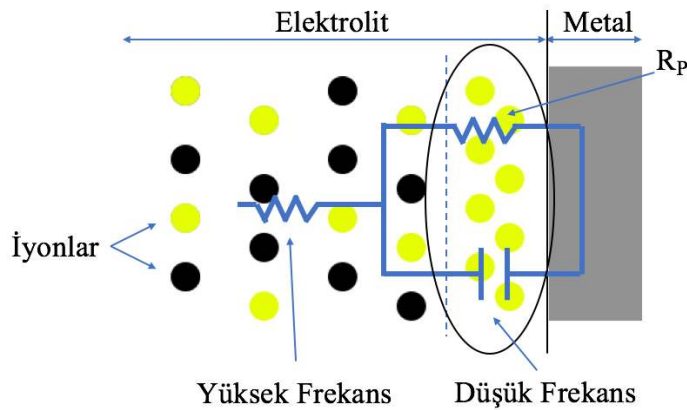
Galvanodinamik polarizasyon ölçümlerinde akım, potansiyodinamik polarizasyon testlerine benzer şekilde taranır. Galvanostatik ölçümler geleneksel olarak

HE oranının daha doğru değerlerini sağladığı için Galvanodinamik ölçümler, Mg korozyon çalışmasında yaygın olarak kullanılmamıştır. Ancak, son zamanlardaki deneysel gelişmeler, gerçek zamanlı gravimetrik HE toplanması ile birleştirilen galvanodinamik testlerin, galvanostatik deneylerle belirlenen değerlere benzer değerler verdiğini, böylece, uygulanan akım yoğunluğu değerleri aralığı boyunca HE oranının tam bilgisini sağladığını göstermiştir (Fajardo ve Frankel, 2015 a)

### **Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi**

Korozyona uğrayan elektrotların, küçük genlikteki çok sayıda değişen frekansta, alternatif potansiyel sinyallerine verdiği yanıtlar EIS ile analiz edilir. EIS yöntemiyle korozyon hızı, inhibitör etkinliği, kaplama performansı ve pasif tabaka karakteristikleri gibi kavramlar hakkında bilgi edinilebilir (Şekil 3.7) (Bereket ve Gerengi, 2015).

EIS yöntemi, sonuçların eşdeğer bir devreye uydurulması, arayüzeyin kapasitif ve indüktif yanıtları hakkındaki bilginin yanı sıra  $R_p$ 'yi belirlemenin başka bir yolunu da sağlamaktadır (Scully, 2000).



**Şekil 3.7.** EIS yönteminin uygulanması.

Lineer Polarizasyon yönteminde tanımlandığı gibi, EIS tarafından belirlenen  $R_p$ , Tafel eğimleri biliniyorsa veya yaklaşık olarak tahmin edilebiliyorsa, Stern-Geary ilişkisi kullanılarak korozyon oranını değerlendirmek için kullanılabilir (Stern ve Geary, 1957). King vd. (2014) Tafel eğimlerinin doğru belirlenmesi amacıyla, hidrojen toplama ve kütle kaybı ile eş zamanlı EIS analizi yapılarak korozyon akımının doğrudan ölçümü gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma ile EIS verilerindeki korozyon akımını değerlendirmek

için kullanılacak Stern-Geary katsayıları elde edilmiştir. Bu yaklaşım Bland vd. (2015) tarafından, Mg alaşımları için genişletilmiştir.

Shkirskiy vd. (2015) Mg'un indüktif etkisinin rasyonelleştirilmesinde Stern-Geary katsayılarıyla EIS kullanılarak çalışmıştır. Bu çalışma ile Mg empedans tepkisiyle ilgili tartışmalara dayanan gerçek korozyon oranının belirlenmesinde, düşük frekans empedans limitinin bariz bir şekilde etkili olduğu görülmüştür.

### **3.2.1.2. Elektrokimyasal olmayan yöntemler**

Mg ve alaşımları dahil olmak üzere genel olarak metalik malzemelerin korozyon davranışları ile ilgili yapılan literatür araştırmasında korozyon çalışmalarının %88 den fazlası kütle kaybını değerlendirmek amacıyla sulu ortamlarda yaygın kullanılan daldırma testleri ile ilgilidir.

#### **Kütle kaybı ölçümleri**

Kütle kaybı ölçümü, metal korozyon çalışmaları için kullanılan en yaygın bir korozyon hızı ölçüm yöntemidir. Kütle kaybı yönteminde, korozif ortama daldırılmadan önce yüzey alanı belirlenen numuneler hassas terazide tartılır ve korozif ortamda belirli bir süre bekletilir. Bu süre içinde korozyona uğrayan numuneler çıkartılır, temizlenir ve yeniden tartım ile kaybedilmiş metal kütlesi hesaplanır. Kütle kaybı yönteminde, metal yüzeyinin her tarafında, hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı (CR) ağırlık kaybı olarak verilebilir. Birim alana düşen metal miktarı ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ) korozyon kaybı ve korozyon hızı ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) birim süre ile birim alana düşen metal miktarı olarak tanımlanır (Eşitlik 3.10). Burada  $\Delta W$  kütle kaybını, A yüzey alanı, T ise uygulanan zamanı göstermektedir.

$$\text{Korozyon hızı (CR)} = \frac{\Delta W}{A \times T} \quad (3.10)$$

Korozif ortamlar, agresif bir çözelti içine daldırılarak, gerçek çalışma ortamları oluşturularak veya hızlandırılmış atmosferik korozyon odası gibi numunenin atmosferik koşullara maruz kalması sağlanarak oluşturulabilir. Korozyona uğrayan numune kütlesi ölçülmeden, korozyon ürünlerinin yüzeyden temizlenmesi gerekmektedir. Daldırma işlemi sonrası numunenin yetersiz veya aşırı temizlenmesi aşınma oranının tahmini konusunda yanlışlıklara yol açabileceğinden kritik bir adımdır. Mg numuneleri ile çalışıldığında gümüş ve baryum nitrat içerebilen seyreltik kromik asit solüsyonu

kullanılması önerilmektedir (ASTM, 2011). Kütle kaybı ölçümleri gravimetrik cihazın kararlılığı ile sınırlıdır. Bu nedenle, doğru sonuçlara ulaşmak için doğru bir mikrobalans ve tekrarlanan sonuçların güvenilir olması gerekmektedir. Kütle kaybı ölçümleri basit olmasına rağmen sadece ortalama bir korozyon oranı sağlar ve bu oran genellikle zamanla değişir. Bununla birlikte, kütle kaybı testleri ayrıca korozyon morfolojisinin (yani, genel, lokalize, vb.) değerlendirildiği açık bir yüzey de sağlayabilir. Uygun asitleme/temizleme prosedürlerinin kullanımına dayanan kütle kaybı yöntemi elektrokimyasal yöntemlere göre nispeten uzun süreler gerektirir.

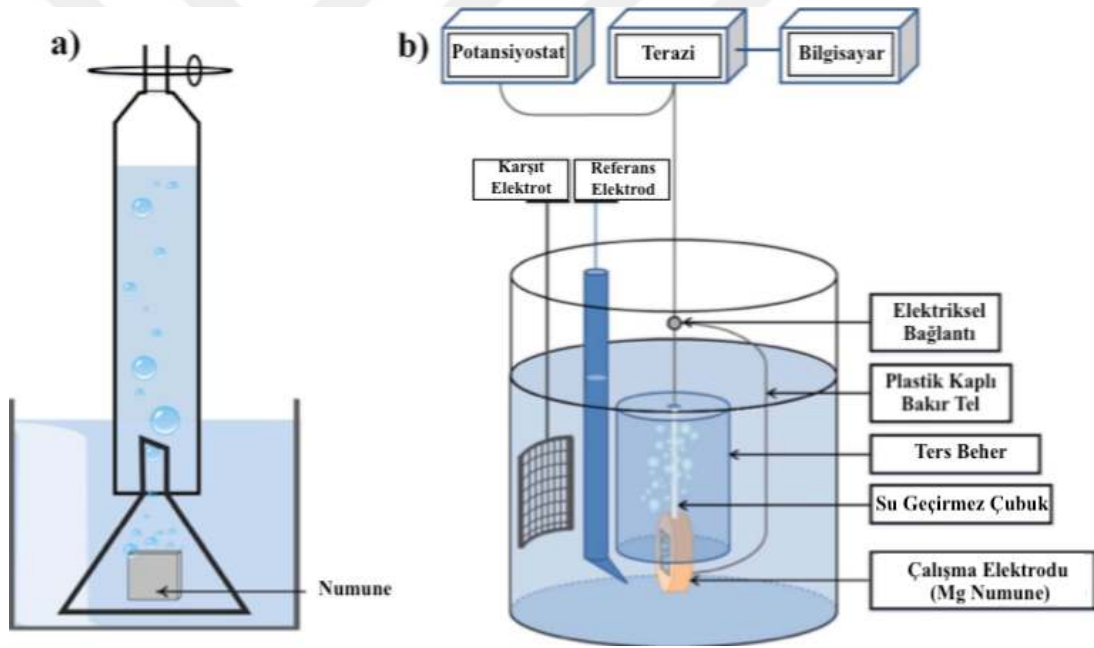
### **Hidrojen gazı ölçüm teknikleri**

Mg ve alaşımlarının elektrolitler içinde çözünmesine eşlik eden birincil katodik reaksiyon, hidrojen gazı oluşumuna neden olan su indirgemesi olduğundan, hidrojen toplanması katodik reaksiyonun hızının bir göstergesidir. Harici bir bozunmada yük dengesi, anodik reaksiyon oranının katodik reaksiyon oranına eşit olmasını gerektirir ( $i_{\text{anot}} = |i_{\text{katot}}|$ ). Sonuç olarak, açık devre koşulları altında, anlık korozyon hızının, HE'nin elektrot yüzeyinde meydana gelme hızından belirlenmesi mümkündür (Fajardo ve Frankel, 2015 a). HE toplanması yöntemi, harici bir polarizasyonun yokluğunda korozyon akımı yoğunluk tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca anodik veya katodik polarizasyona maruz kalan Mg alaşımları tarafından sergilenen HE hidrojen incelemek için kullanılmaktadır.

HE toplanması ölçümlerini gerçekleştirmek için farklı deneysel yaklaşımlar kullanılmıştır. Hacimsel (volümetrik) yöntem son derece basit ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyon numunesi ters çevrilmiş bir bürete yerleştirilmiş bir huni ile kapatılır (Song vd., 2001). Korozyon reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen gazı kabarcıklar olarak birikir. En sonunda yüzeyden ayrılır ve içinde bulunan çözeltinin yerini alarak bütetin üstünde toplanır. Çıkan  $H_2$  hacmi, deney sırasında çeşitli zamanlarda bütetin içindeki elektrolit seviyesinin not edilmesiyle değerlendirilir. Şekil 3.8 (a)'da hacimsel HE toplama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Basit bir yöntem olmasına rağmen problem oluşacak durumlar da meydana gelebilir. Örneğin, hunilerin ve bütetin duvarlarına bir miktar  $H_2$  kabarcığı bağlı kalabilir, böylece bütetin üst kısmındaki gaz hacmine dahil olmadığından, HE oranının daha düşük çıkmasına yol açar. Ayrıca, Kirkland vd. (2012) tarafından belirtildiği gibi, volümetrik yöntem, yüksek korozyon direncine veya kısa deney sürelerine sahip olan alaşımların incelenmesi için toplanan gaz

miktarının güvenilir ölçüm sonuçları için yeterli  $H_2$  üretilmemesi nedeniyle uygun değildir.

Son zamanlarda, düzenek içine daldırılmış bir kaptaki hidrojen birikiminden kaynaklanan yüzdürme kuvveti ölçümüne dayanan gerçek zamanlı HE birikmesi için Curioni (2014) tarafından bir gravimetrik bir yöntem önerilmiştir (Curioni, 2014). Bu gravimetrik ölçüm Fajardo ve Frankel (2015 a) tarafından daha da geliştirilmiş ve Mg'un korozyon oranı tayini için uygunluğu değerlendirilmiştir. Şekil 3.8 (b)'de, Mg numunesi tamamen test çözeltisine daldırılmış ve bir lif ile hassas bir teraziye bağlanan ters çevrilmiş bir beherin altına asıldığı gravimetrik HE toplama yönteminin bir şematik gösterimi görülmektedir. Elektrot yüzeyinde üretilen  $H_2$  gazı ters çevrilmiş beher içinde birikir, görünen ağırlığı kaldırma kuvveti ile azalır.



**Şekil 3.8.** Hidrojen gazı toplanması için deney düzeneklerinin şeması: (a) volumetrik yöntem ve (b) gravimetrik yöntem (Fajardo ve Frankel, 2015 a; Song vd., 2001).

Korozyon sırasında numuneye bağlı kabarcıklar, görünür ağırlığı değiştiren bir kaldırma kuvveti yaratır. Zamanla değişen ağırlık, hassas teraziye bağlı bir bilgisayar tarafından otomatik olarak kaydedilebilir. Gravimetrik yöntemin ana avantajı, yüksek sapma çözünürlüğü ile polarizasyon ölçümleri sırasında hidrojen hacminin toplanmasını sağlayan hacimsel yöntemle kıyasla HE tespitinde çok daha yüksek hassasiyet sergilemesidir.

### **pH ölçümleri**

Mg'un çözünmesinin korozyon hızını kimyasal titrasyon ile değerlendirmek de mümkündür. Bu yöntemde, elektrolitin pH'ı, uygun bir çözelti ile titre edilerek deney süresi boyunca sabit bir değerde tutulur. Bu yöntemin ardındaki mantık, korozyon reaksiyonu ilerledikçe, pH'ın katodik yarı reaksiyonun bir sonucu olarak artacağıdır yani, HE ve pH sabitini korumak için gereken titrant hacmi, tüketilen yük miktarının belirlenmesine izin verir (Rybalka, 2014). Bir başka deyişle, pH değerindeki değişim korozyon mekanizmasının gerçekleşme hızı hakkında bilgi vermektedir.

Bu yöntem açık devre koşulları altında Mg alaşım çözünmesi çalışması için uygun olsa bile, bir anodik polarizasyon uygulandığı zaman kullanımı çok kolay değildir. Bu yöntemde, elektrokimyasal hücrenin içinden geçen net akım da kaydedilmelidir. Mg için nispeten küçük de olsa metal hidrolizinin aynı zamanda çözelti pH'ını etkileyebileceğini ve bu nedenle ölçümde bir hata kaynağı oluşturabileceğini unutulmamalıdır. Ayrıca, gerçek zamanlı ölçümlerde, deney ilerledikçe titrasyonun gerçekleştirilmesi için gerekli olan deney süresi ile de sınırlı kalarak, katodik reaksiyon kinetiği değerlendirmesini sınırlandıracaktır.

#### 4. BİYOMALZEME OLARAK MAGNEZYUM ALAŞIMLARI

Metalik implantlar, kemik dokularının yenilenmesi veya onarımında kullanılan malzemeler içinde klinik olarak yüksek mekanik dayanım ve kırılma tokluğuna sahip olması nedeniyle en çok kullanılan biyomalzemelerdir. Metalik biyomalzemeler, polimerik ve seramik malzemeler ile kıyaslandığında daha çok yük taşıma sistemleri için uygundur (Yun vd., 2009). Bununla birlikte, günümüzde kullanılan metalik implantlar, dokular yeterince iyileştikten sonra korozyon, aşınma süresince toksit metalik iyonlar veya partiküllerin salınması problemi nedeniyle çıkartılmaları için ikinci bir operasyon gerektirir. Bu nedenle kemik implantları için araştırmalar biyobozunur metaller üzerine yoğunlaşmıştır (Witte vd., 2005).

İnsan vücudunda biyobozunur implant malzemeler zamanla çözünür, absorblanır, tüketilir veya vücuttan çıkartılır bu nedenle, operasyon sonrası iyileşmiş bölgeden implantların ikinci bir operasyon ile çıkarılmasına gerek yoktur. Mevcut biyobozunur implantlar, polimerlerden yapılmaktadır (Hofmann, 1995; Claes ve Ignatius, 2002) ancak, mekanik dayanımının yetersiz olmasından dolayı uygulamaları sınırlıdır.

Mg'un elastisite modülü ve akma dayanımı diğer metalik implant malzemelerine göre kemiğe daha yakındır (Çizelge 4.1). Mg zehirsizdir, vücut içinde çözünebilir ve çözünen Mg vücuttan atılır. Kemiğin gelişimini hızlandıran Mg ve alaşımları vücuda yerleştirildikten sonra 3-12 hafta içinde yeni dokunun oluşmasına yardımcı olur ve doku bölgesi iyileştikten sonra ikinci bir operasyona gerek duyulmadan çözünerek vücuttan atılır (Aghion ve Eliezer, 2004). Mg'un biyomalzeme olarak en çarpıcı özelliklerinden biri kemik dokusundaki hidroksiapatit kristallerinde Ca'un yerine geçebilmesi ve böylece kemik büyümesine yardımcı olmasıdır. Mg'un implant malzeme olarak kullanılmasının en önemli avantajlarından biri de, günümüzde kullanılan metalik biyomalzemelerle karşılaştırıldığında elastisite modülünün kemiğin elastisite modülüne daha yakın olmasıdır (Witte vd., 2005).

**Çizelge 4.1.** Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemik ile karşılaştırılması (Staiger vd., 2006).

| Özellikler                         | Kemik   | Mg       | Ti<br>Alaşımları | Cr-Co<br>Alaşımları | Paslanmaz<br>Çelik | Sentetik<br>Hidroksiapatit |
|------------------------------------|---------|----------|------------------|---------------------|--------------------|----------------------------|
| Yoğunluk<br>(g/cm <sup>3</sup> )   | 1.8-2.1 | 1.74-2.0 | 4.4-4.5          | 8.3-9.2             | 7.9-8.1            | 3.1                        |
| Elastisite                         |         |          |                  |                     |                    |                            |
| Modülü<br>(GPa)                    | 3-20    | 1-45     | 110-117          | 230                 | 189-205            | 73-117                     |
| Akma                               |         |          |                  |                     |                    |                            |
| Dayanımı<br>(MPa)                  | 130-180 | 65-100   | 58-1117          | 450-1000            | 170-310            | 600                        |
| Kırılma                            |         |          |                  |                     |                    |                            |
| Tokluğu<br>(MPa.m <sup>1/2</sup> ) | 3-6     | 15-40    | 55-115           | -                   | 5-200              | 0.7                        |

Mg alaşımlarından üretilen biyobozunur metalik implantların ilk uygulamaları ortopedik cerrahisinde 1900'lü yılların başlarında yapılmıştır (Staiger vd., 2006). Geçmiş yıllarda Mg ve alaşımlarının kullanılmamasının en büyük nedeni, Cl içeren solüsyonlarda vücut sıvısı veya kan plazması da dahil olmak üzere saf Mg'un hızlı korozyona uğraması ve yine in vivo ortamında hızlı çözünmesinden kaynaklanan yüksek miktarda H<sub>2</sub> gazı birikmesidir. Mg'un atmosfer ortamında korozyonu hızı çok düşük olmasına rağmen Cl ve S (Kükürt) solüsyonlarındaki korozyonu yüksektir.

Öte yandan Mg'un korozyon direncinin düşük olması mühendislik uygulamalarında dezavantaj olarak görülmesine rağmen Mg bazlı implantların in vivo korozyonunun, idrar ile zararsız bir şekilde dışarı atılabilen yani çözünebilir olması biyomalzemeler için ilgi çekici bir özellik haline gelmiştir. Ayrıca kemik dokusundaki varlığına bağlı olarak, Mg'un yeni kemik dokusunun büyümesi üzerinde uyarıcı etkilere sahip olduğu görülmüştür (Revell vd., 2004; Zreiqat vd., 2002).

Saf Mg'un vücut sıvısı gibi Cl içeren solüsyonlarda çok hızlı bir şekilde korozyona uğraması nedeniyle dokuda yeterince iyileşme gerçekleşmeden mekanik bütünlüğünü kaybettiği ve korozyon süresinde hidrojen gazı birikimine neden olduğu rapor edilmiştir (Witte vd., 2005). H<sub>2</sub> gazı birikimi, Mg ve alaşımlarının

kullanılmamasına neden olmuştur. Bu sebeple Mg'un korozyon hızını kontrol amaçlı toksik olmayan ve biyouyumlu olan Mg alaşımları geliştirmeye çalışılmaktadır.

Mg-Al-Zn alaşımları, biyomedikal uygulamalar için en fazla uygulama potansiyeli bulunan alaşımlardır (Witte vd., 2005). Mg alaşımlarının (AZ31, AZ91, AE44) biyokorozyonu üzerine bir araştırma Kirkland vd. (2010) tarafından yapılmıştır ve bu çalışma sonucunda, Mg alaşımlarının biyomedikal implantlar için aday malzeme olabilmesi için, korozyon ürünleri ve çözünmesi, sıcaklığa bağlı korozyon hızı ve iyon salımını sonucundaki toksik etkileri gibi önemli faktörlerin iyi değerlendirilmesi gerektiği bildirilmiştir.

Mochizuki ve Kaneda (2015) yaptıkları çalışmada, AZ serisi Mg alaşımlarının (AZ31 ve AZ91) biyobozunma özelliğini ve kan uyumluluğunu araştırmışlardır. AZ serisi alaşımların kandaki bozunma direnci açısından, kandaki pH değişimi ve ayrılan metal iyonlarının miktarı, Al içeriğinde artış ile performansın önemli ölçüde arttığını göstermiştir (Mochizuki ve Kenada, 2015).

Muller vd.'nin (2007) yaptıkları çalışmada; Saf Mg, LAE442 (Mg-%4Li-%3.6Al-%2.4RE) ve AZ31 alaşımlarının 3 farklı elektrolitte (NaCl, PBS (Fosfat içerikli çözelti) ve albümin ilaveli PBS) korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Cl iyonu içeren çözeltiler içerisinde AZ31 ve LAE442 alaşımları kıyaslandığında, LAE442 alaşımının korozyona daha dirençli olduğu belirtilmiştir.

LAE442 Mg alaşımından üretilen silindirik numune kullanarak yapılan başka çalışmalarda (Angrisani vd., 2016) bozunma oranına bağlı olarak biyouyumluluğu ve gaz oluşumları üzerine araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmada; tavşanların medüller boşluğuna, LAE442'den yapılmış implantlar yerleştirilerek biyouyumluluğu ve korozyon davranışı incelenmiş ve deney sonuçları, alaşımın biyouyumlu olduğunu ve 3.5 yıla kadar yavaş bozunma davranışını koruduğunu göstermiştir (Angrisani vd., 2016).

Zong vd. (2012), yaptıkları çalışmada; Mg-3,0Nd-0,2Zn-0,4Zr (JDBM) alaşımı ile AZ31 alaşımının, Hank's çözeltisi içerisinde sistematik olarak in-vitro korozyon davranışlarını incelemişlerdir. JDBM alaşımının korozyon hızının AZ31 alaşımından daha yavaş ve dolayısıyla da korozyon direncinin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Zong vd., 2012).

H<sub>2</sub> gazı birikimine yol açan Mg alaşımlarının, korozyon hızının yavaşlatılması ve biyouyumluluğun devam etmesi yönelik polimerik kaplamalar yapıldığı bilinmektedir.

Biyouyumlu ve biyobozunur polimerler (Polikaprolakton (PCL) ve polilaktik asit (PLA)), biyomateryal olarak umut verici olmuş fakat Chen vd.'nin. (2011) yaptığı çalışma ile Mg alaşımının korozyonuyla ortamdaki pH değişimi, substratın bozunma hızını arttırarak PCL ve PLA'yı bozduğunu göstermektedir (Chen vd., 2011). Dong vd.'nin. (2018) yaptıkları çalışmada kalıcı metal ve ilaç salgılayan stentlerin kusurunu, özellikle kronik damar duvarı inflamasyonu ve stent trombozu riskini çözmek için biyo-absorbe edilebilen AZ31 alaşımı üzerine MgO / PLA-FA bileşik kaplama (anodik kaplama ve daldırmalı kaplama) işlemi yapmıştır. Deney sonuçlarına göre yapılan kaplamanın AZ31'e göre korozyona direncinin daha fazla olduğu ve biyoyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, ilaç salgılayan bu stentlerin, koroner Arter Stenozunun tedavisini mümkün kılmıştır (Dong vd., 2018).

Polimerik kaplamalar üzerine yapılan farklı çalışmalarda, midenin yapışma prensibi dayanan polydopamine (PDOPA) kullanılarak yapılan kaplamalarının biyoyumlu ve biyobozunur olduğu, hücre yapışmasını teşvik ettiği ve sitotoksik etkilerinin olmadığı gösterilmiştir. PDOPA tabakası, Mg'un katodik reaksiyonunu yavaşlatmak için bir yalıtım tabakası görevi görerek korozyon hızının düzenlenmesini sağladığı tespit edilmiştir. Monetta vd. (2017) yaptıkları çalışma ile AZ31 Mg alaşımının Hank çözeltisine maruz kaldığında, korozyon hızını ve polimerik kaplama sisteminin bozulma oranını azaltmak için bir ara tabaka olarak PDOPA'dan yapılmış bir kaplama kullanılmıştır. PDOPA katmanı, bir dış organik kaplama ile birlikte kullanıldığında AZ31'in korozyon oranını azalttığı görülmüştür (Monetta vd., 2017).

Her ne kadar Mg yüzeyinin kaplanması ile bozunumun azaltılması amaçlansa da medikal uygulamalarda uygulanabilirliği sınırlıdır. Şöyle ki; kaplamanın bir nedenle bozunuma uğraması, bölgesel olarak hızlı bir şekilde korozyona uğramasına ve bunun sonucunda mekanik dayanımın kaybolmasına neden olacağından implant olarak kullanılması tartışılabilir. Diğer taraftan, kaplama gibi ikincil işlemler ilave maliyet sorununu da beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla alaşımlama ile malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi güvenilirlik açısından daha fazla önem arz etmektedir.

AZ serisi Mg alaşımlarının Alzheimer hastalığı riski nedeniyle Al oranına dikkat edilmesi gereklidir. Bu sebeple Al miktarının mümkün olduğunca azaltılması gerekmektedir. Düşük miktarlardaki Al kullanımından dolayı malzemenin mekanik dayanımı azalacağından alternatif ikinci veya üçüncü bir alaşım elemanı olarak Ca, Zn,

Li ve nadir toprak elementlerinin (Y, Ce, Gd vb.) kullanımı biyobozunurluk özelliklerini iyileştirmektedir (Witte vd., 2005; Du vd., 2011; Kannan ve Raman, 2008; Koç, 2013).

Literatürde yapılan çalışmalarda Ti ilave edilmiş AZ serisi Mg alaşımlarının in-vitro biyobozunurluk özellikleri ile ilgili kapsamlı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Yapılan çalışmalar, Ti içeren AZ91 Mg alaşımlarının korozyon ve mekanik dayanımlarının Ti içermeyen alaşımlarına göre çok daha iyi olduğunu göstermiştir (Candan vd., 2011; Candan vd., 2016; Ai, ve Quan, 2012, Choi ve Kim, 2014; Chen vd., 2015; Choi ve Kim, 2016; Choi ve Kim, 2017).

Dolayısı ile bu tez kapsamında, AZ31 alaşımının biyobozunur metalik malzeme olarak kullanılmasında, biyobozurluğunu ve kontrollü H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonunu sağlamak için Ti ile mikroalaşımlandırma ile in vitro SBF ortamında korozyon ve korozyona bağlı mekanik davranışlarının araştırılması amaçlanmıştır.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Numune Üretimi

AZ31 ve AZ91 alaşımlarının üretimi için minimum saflığı %99,90 olan Mg, Al ve Zn külçeler kullanılmıştır. Master alaşımı, saf Mg ve Al alaşımının, 750°C' de Ar gaz atmosferi altında grafit pota içinde eritilmiş ve dökme demir kalıba (22 mm çap, 220 mm uzunluk) döküm yapılmıştır. Alaşımların kimyasal bileşimleri Çizelge 5.1'de gösterilmektedir.

AZ31 alaşımına ağırlıkça %0,1Ti alaşım elementi ilave edilmiştir. Alaşıma Ti ilavesi Al-10Ti master alaşımı kullanılarak yapılmıştır. Mg alaşımlarının dökümü hizmet alımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1'de kullanılan numuneler bulunmaktadır.

**Çizelge 5.1.** Deneylerde kullanılan alaşımların kimyasal analizleri (% ağırlıkça oranı).

| Alaşım        | Al  | Zn   | Mn   | Fe    | Ti     | Mg    |
|---------------|-----|------|------|-------|--------|-------|
| <b>AZ31</b>   | 3.0 | 1.0  | 0.20 | 0.018 | -      | Kalan |
| <b>AZ31Ti</b> | 3.0 | 1.0  | 0.20 | 0.018 | 0.1    | Kalan |
| <b>AZ91</b>   | 9.1 | 0.85 | 0.28 | 0.018 | <0.002 | Kalan |

### 5.2. Mikroyapı İncelemeleri

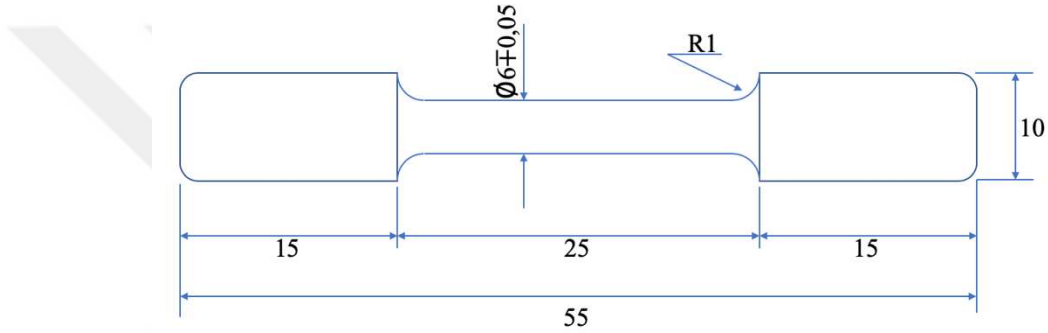
18 mm çapında ve 10 mm kalınlığındaki numuneler, döküm alaşımlarından işlenmiştir. Numuneler daha sonra 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük zımpara kâğıdı ile zımparalanıp, ardından 3 µm ve 1 µm elmas solüsyon ile parlatılmıştır. Yüzeyi parlatılan numuneler saf su ve alkol ile yıkanıp kurutulmuştur. Mikroyapı değerlendirmeleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarında bulunan Nikon marka optik mikroskop ve Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BARUM)'nde bulunan Zeiss marka Supra 40V model, enerji dağınlımlı element analizi (EDS) aparatına sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

Faz analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Panalitcal marka Empyrean model X-ışını kırınım ölçer (XRD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde  $\lambda=1.54059 \text{ Å}$  dalga boyuna sahip  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanılmıştır.

### 5.3. Mekanik Deneyler

#### 5.3.1. Çekme deneyi

Çekme deneyleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarında bulunan Shimadzu marka çekme cihazı kullanılarak yapılmıştır. ASTM E 8M-99 standartlarında hazırlanan numuneler 0.25 mm/dk çekme hızında test edilmiştir. Her Mg alaşım serisi için en az 3 adet çekme numunesi hazırlanmıştır. Çekme deneyi numunesin teknik resmi Şekil 5.1’de ve çekme deney numune örneği Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Çekme deney numunesi teknik resmi (ASTM E 8M-99; Yokoyama, 2003).



Şekil 5.2. Çekme deney numunesi.

#### 5.3.2. Sertlik deneyi

Sertlik deneyleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarında bulunan Shimadzu marka mikro sertlik test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Metalografik olarak hazırlanan numunelerin orta noktasından başlayıp en dış noktasına kadar eşit aralıklarla 10 ayrı ölçüm yapılmış ve ölçüm sonuçlarının ortalaması

alınarak alaşımların sertlik değerleri bulunmuştur. Sertlik ölçüm sonuçları HV<sub>0,5</sub> batma yükünde 15 saniye uygulanarak tespit edilmiştir.

#### 5.4. Korozyon Deneyleri

##### 5.4.1. Elektrolit hazırlama

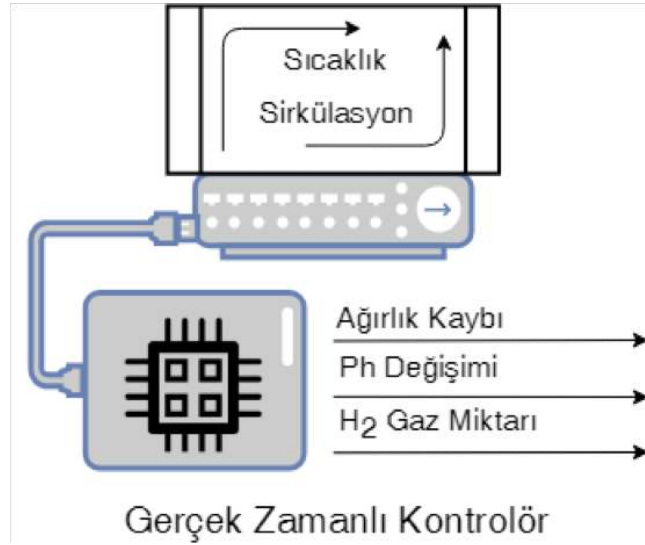
Korozyon deneylerinde elektrolit olarak yapay vücut sıvısı (SBF) kullanılmıştır. SBF hazırlamak için gerekli olan kimyasal bileşen ve miktarları Çizelge 5.2’ de verilmiştir. Çözelti içerisine tampon çözeltisi olarak hydroxymethyl aminomethane (TRIS), çözelti pH’ını (pH=7,4) ayarlamak için ise; 1,0M HCl kullanılmıştır.

**Çizelge 5.2.** SBF kimyasal bileşen ve miktarları (Kokubo vd., 1990).

| Kimyasal Bileşen                                          | Miktar(g/L) |
|-----------------------------------------------------------|-------------|
| NaCl                                                      | 7,996 g     |
| NaHCO <sub>3</sub>                                        | 0,350 g     |
| KCl                                                       | 0,224 g     |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O        | 0,228 g     |
| MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                      | 0,305 g     |
| 1 M – HCl                                                 | 40 mL       |
| CaCl <sub>2</sub>                                         | 0,278 g     |
| NaSO <sub>4</sub>                                         | 0,071 g     |
| (CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CHN <sub>2</sub> (TRIS) | 6,057 g     |

##### 5.4.2. Daldırma deneyi

İn-vitro testlerinde daldırma deneyleri için elektronik kontrollü deney hücresi geliştirilmiştir. Geliştirilen deney hücresinde sıcaklık ve sıvı akışı kontrolü sağlanarak korozyon hızına etkisi incelenebilmektedir. Öte yandan bu deney hücresinde yapılan test sırasında eş zamanlı olarak H<sub>2</sub> verisi toplanmakta ve pH verisi okunabilmektedir. Sistemin gerçek zamanlı kontrolör kullanılarak denetlenmesinin yanı sıra, sıcaklık kapalı çevrim, sıvı akışı ise açık çevrim olarak kontrol edilmektedir. Şekil 5.3’de sistemin blok diyagramı verilmiştir.

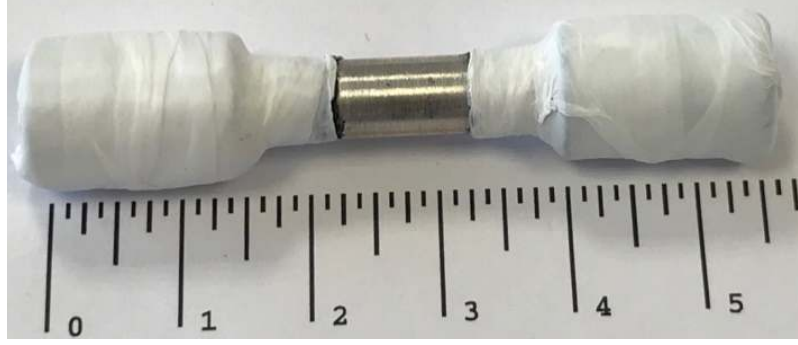


**Şekil 5.3.** Daldırma deneyi çalışma sisteminin blok diyagramı.

Deney hücresinde, sıcaklık, ısıtıcı tabla (Heat-Bed), sıvı akışı, 12V DC su pompasıyla, H<sub>2</sub> verileri ise H<sub>2</sub> gaz sensörü (MQ-8) kullanılarak sağlanmıştır. Isıtıcı tabla ve su pompasının denetlenmesi için kontrol ve güç ünitesi tasarlanmıştır. Tasarlanan ünitelerin denetimi ve H<sub>2</sub> verilerinin toplanması Arduino IDE yazılımı ile Arduino Mega 2560 kullanılarak sağlanmıştır.

Daldırma deneyi için numuneler (18 mm çapında ve 10 mm kalınlığındaki numuneler) sırasıyla 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük zımpara ile saf su kullanılarak zımparalama işlemi uygulanmış daha sonra sırasıyla 3 µm ve 1 µm'luk elmas solüsyon kullanılarak parlatma işlemi yapılmıştır. Yüzeyi parlatılan numunelerin ultrasonik temizleme cihazı ile önce alkol daha sonra saf suda 5'er dakika temizlenmesi sağlanmıştır. Daha sonra temizlenen ve hassas terazide tartılan numunelerin dinamik şartlarda (Akış hızı: 0,336 cm/s ) SBF çözeltisi içinde daldırma testleri yapılmıştır.

Ayrıca Şekil 5.2' de gösterildiği gibi hazırlanan çekme numunelerinin Şekil 5.4' deki gibi orta kısımları korozyona maruz bırakılacak biçimde kenarları izole edilmiştir. Her Mg alaşım serisi için 3'er adet çekme numunesi hazırlanmıştır.



**Şekil 5.4.** İzole edilmiş çekme deneyi numune örneği.

Daldırma deneyleri (korozyon kaybı numuneleri ve çekme deney numuneleri) 1500 ml' lik SBF çözeltisi içerisinde sıcaklık  $37.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ' de sabit tutularak ve sıvı akışı sağlanarak 24, 72 ve 336 saat olmak üzere farklı sürelerde bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Çözelti içerisindeki numunelerin çözünme durumlarına göre zamanla oluşacak reaksiyonlar sebebiyle pH değeri periyodik aralıklarla kontrol edilerek pH değişimleri kontrol altına alınmıştır. Deney süreleri boyunca, deney hücresinin hava ile teması kesilmiş olup ayrıca ısı kaybının engellenmesi için elyaf battaniye ile sarılmıştır. Daldırma deney hücresi Şekil 5.5'de verilmiştir.



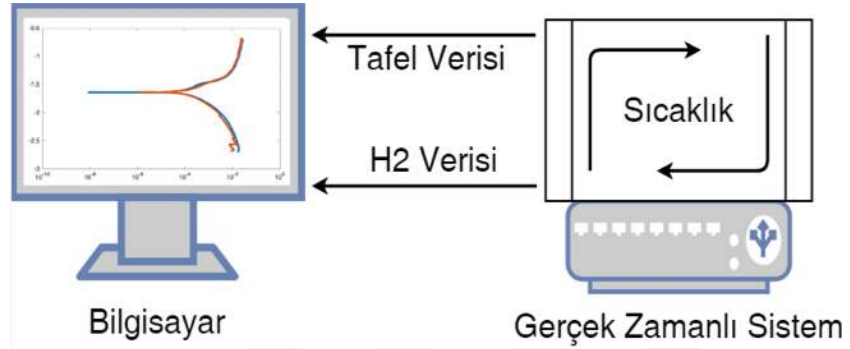
**Şekil 5.5.** Daldırma deneyi için kullanılan deney düzeneği.

Daldırma testlerinden sonra, korozyon kaybı için değerlendirilecek numunelerin yüzeylerinden korozyon ürünlerini uzaklaştırmak için 15 dakika boyunca 180 g/L kromik asit (Hort vd., 2010) içeren bir çözelti içinde numuneler temizlenmiş ve hassas terazide tekrar tartılmıştır. Korozyon kayıpları, numunelerin toplam yüzey alanı göz önüne alınarak  $\text{mg}/\text{cm}^2$  biriminde hesaplanmıştır. Daldırma deneyleri sonrası uygulanan çekme deneyleri Bölüm 5.3.1'deki gibi tekrar edilmiştir.

#### **5.4.3. Potansiyodinamik polarizasyon deneyi**

Potansiyodinamik polarizasyon deneylerinde, yaklaşık  $0,5 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip çalışma elektrodu, 6 mm çapında grafit karşıt elektrodu ve referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Geleneksel potansiyodinamik polarizasyon deney düzeneği geliştirilerek eş zamanlı olarak  $\text{H}_2$  gazı verisinin toplanması ve sıcaklık kontrolü eş zamanlı olarak sağlanmıştır. Daldırma deney düzeneğinde olduğu gibi sistem gerçek zamanlı kontrolör kullanılarak denetlenmekte, sıcaklık ise kapalı çevrim olarak kontrol edilmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon deney düzeneğinde

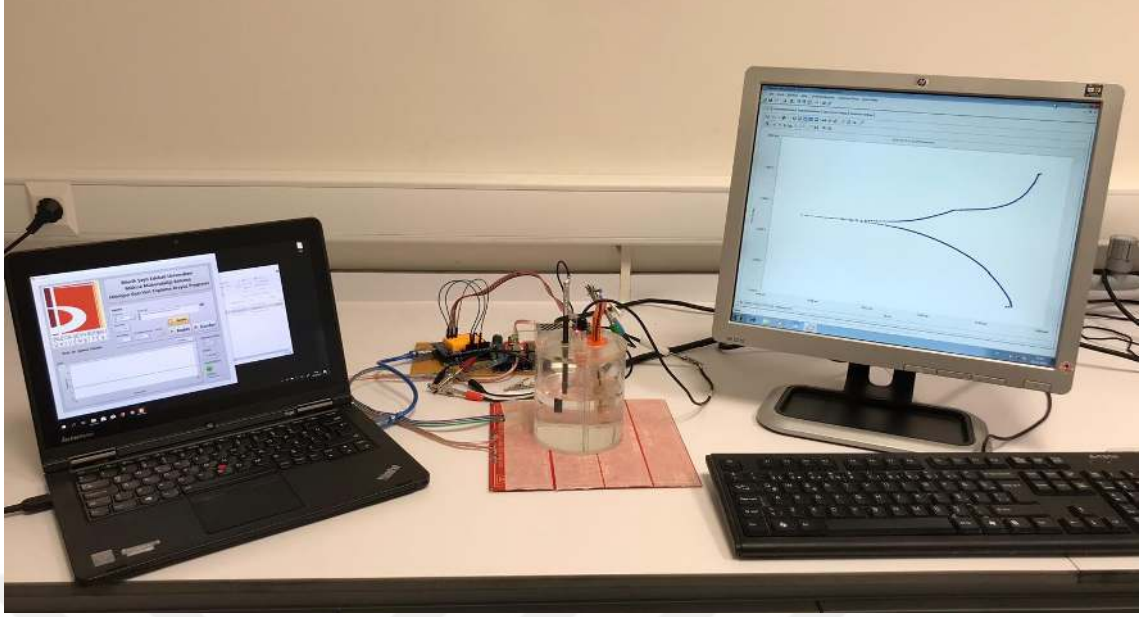
daldırma deney sisteminden farklı olarak dinamik şartlarda yapılmamıştır. Diğer bir değişle, bu düzeneğe akış sistemi eklenmemiştir. Şekil 5.6’de sistemin blok diyagramı verilmiştir.



**Şekil 5.6.** Potansiyodinamik polarizasyon deneyi blok diyagramı.

Deney hücresinde sıcaklık kontrolü, ısıtıcı tabla (Heat-Bed) ile  $H_2$  verileri ise  $H_2$  gaz sensörü kullanılarak sağlanmıştır. Isıtıcı tabla kontrolü ve  $H_2$  verilerinin toplanması Arduino IDE yazılımı ile Arduino Uno R3 kullanılarak sağlanmıştır.

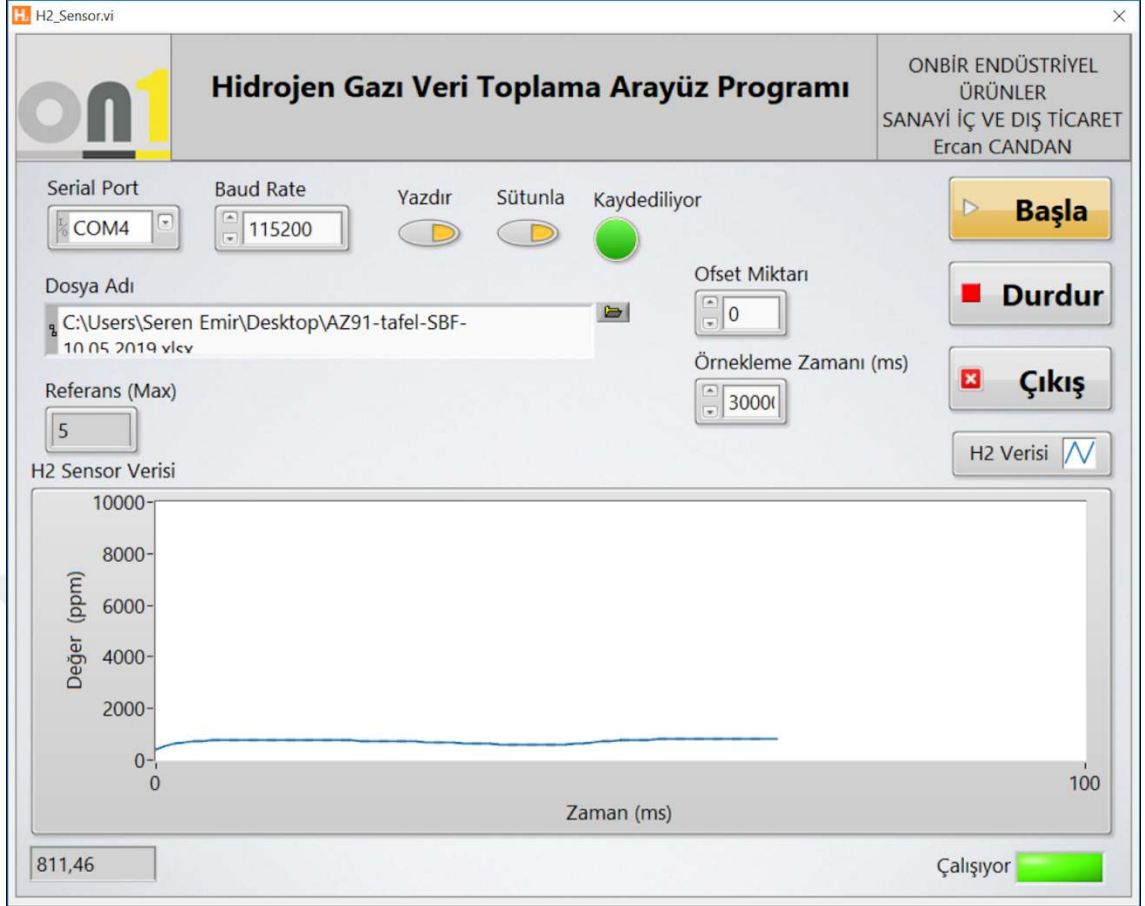
Potansiyodinamik polarizasyon deneylerinde elektrotlar, 300 ml’lik SBF çözeltisinde birbirine olabildiğince yakın ve aynı uzaklıklarda yerleştirilip, ortam sıcaklığı  $37.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ’de kontrol altında tutularak deney hücresinin hava alması engellenerek gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon deney düzeneği Şekil 5.7’da verilmiştir.



**Şekil 5.7.** Potansiyodinamik polarizasyon deney düzeneği.

Deneylerin tümünde, ilk 60 dk'lık sürede SBF çözeltisinin içine yerleştirilen çalışma ve referans elektrodu arasındaki açık devre korozyon potansiyelinin (OCP) mV cinsinden değişimi zamana karşı ölçülmüştür. Denge potansiyeline ulaşan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, 1mV/s tarama aralığında  $\pm 1V$ 'a kadar katodik yönden anodik yöne doğru kaydedilmiştir. Elde edilen Tafel eğrilerinden korozyon potansiyelleri ( $E_{kor}$ ) ve korozyon akım yoğunlukları ( $I_{kor}$ ) hesaplanmıştır. Tafel eğrilerinin çıkarılmasında DC105 Korozyon Analiz yazılımına sahip bilgisayar kontrollü Gamry model PC4/300mA potansiyostat/galvonostat kullanılmıştır.

Ayrıca  $H_2$  verisini gerçek zamanlı gözlemlemek amacıyla program yazılmıştır. Bu sayede Polarizasyon eğrisi değerleri toplanırken eş zamanlı olarak  $H_2$  gaz verisi görülebilmektedir. Bunun yanı sıra bu program sayesinde örnekleme zamanı ayarlanabilmektedir. Şekil 5.8'de deney düzenekleri için oluşturulmuş program görülmektedir.



**Şekil 5.8.** H<sub>2</sub> Gazı verisinin eş zamanlı olarak incelenebilmesi ve kaydedilebilmesi için oluşturulan program.

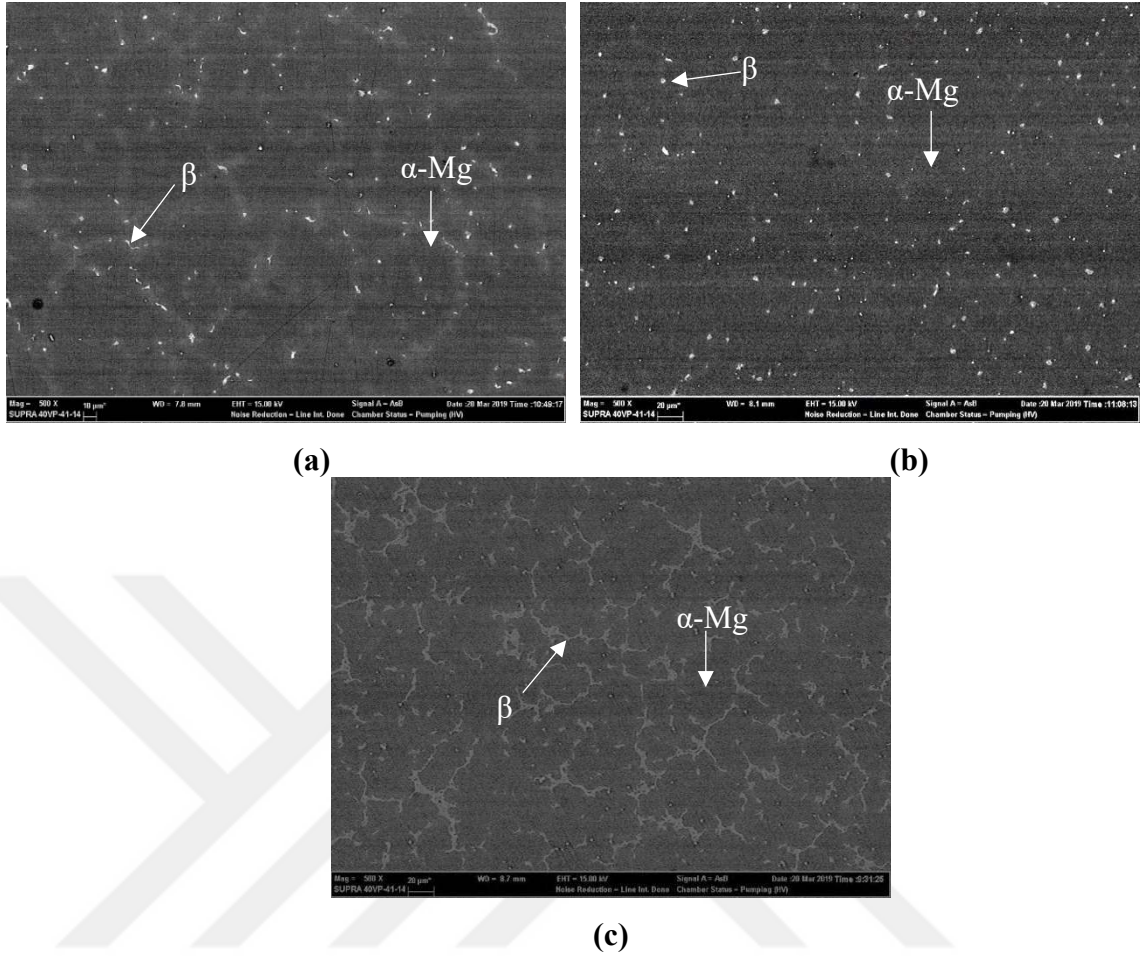
## 6. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEMELER

### 6.1. Mikroyapı

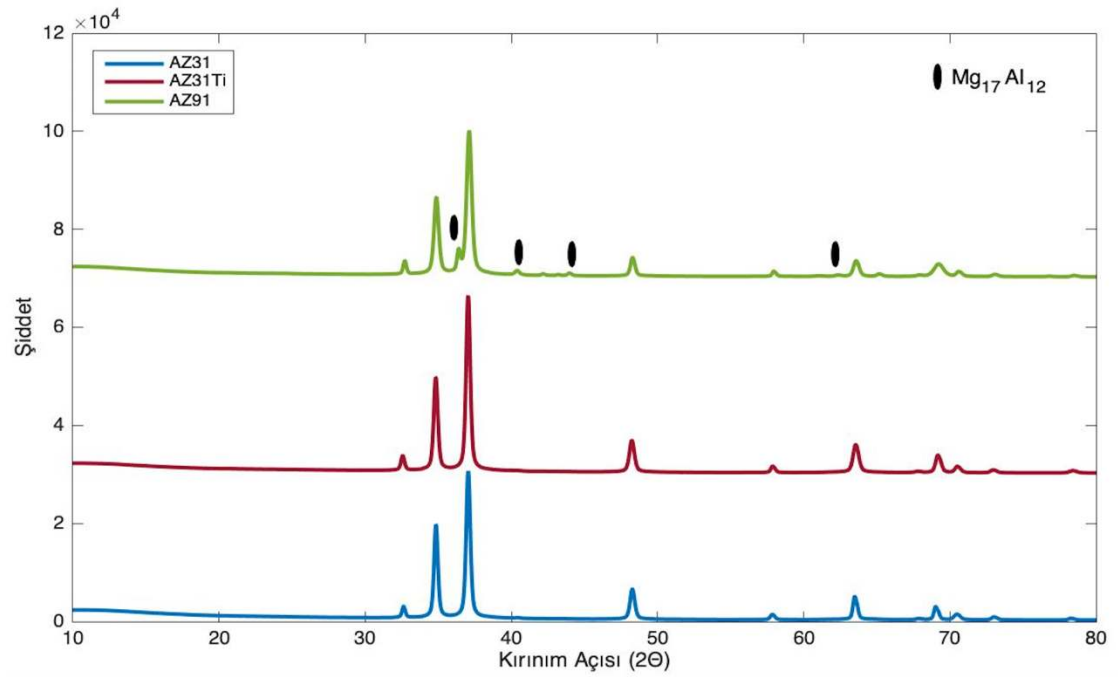
AZ31, AZ31Ti ve AZ91 Mg alaşımlarına ait SEM mikroyapıları (500X) Şekil 6.1’de verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde, Mg matris ( $\alpha$ ) fazının dışında tane boyunca  $\beta$  intermetalik fazlarının olduğu görülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 6.2), AZ91 Mg alaşımlarında  $\alpha$ -Mg fazının yanısıra  $\beta$  intermetalik fazının  $Mg_{17}Al_{12}$  fazı olduğunu göstermiştir. Mg-Al faz diyagramı incelendiğinde (Baker, 1998), dengeli soğuma şartlarında Mg matris içinde Al oranı %13’ün üzerine çıktığında ötektik  $\beta$  fazı oluşmaktadır. Bununla birlikte, döküm sonrası dengesiz soğuma şartlarında %2 civarında dahi Al oranında ötektik yapı oluşabilmektedir (StJohn, 2003). Şekil 6.2’de AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarında  $\beta$  fazı piklerinin görülmeşi söz konusu alaşımlarda Al oranının az olması nedeniyle buna bağlı oluşan  $\beta$  fazı oranının azlığına dayandırılabilir. Ayrıca XRD difraktogramı incelendiğinde, AZ31Ti alaşımında başka intermetalik olduğu tespit edilememiştir. Bunun nedeni, Mg içerisinde Ti’nin çözünürlüğünün çok az olmasına (Polmear, 1999) (%0.2) dayandırılmıştır.

Literatürde (Boby, 2015; Srinivasan vd., 2007; Koç, 2013; Candan vd., 2011; Candan vd., 2016; Candan ve Candan, 2018) rapor edildiği gibi, AZ serisi alaşımlarda Al oranlarına ve katılma şartlarına bağlı olarak tam, kısmen ayrılmış ve/veya lamel ötektik  $\beta$  fazları meydana gelmektedir.  $\beta$  fazı  $Mg_{17}Al_{12}$  intermetalik bileşik olarak  $\alpha$ -Mg matrisinde tane sınırları boyunca oluşmaktadır. Katılmanın ilk aşamalarında, yapısal aşırı soğuma ve Zn’nin ayrışma eğilimi nedeniyle dendrit kollarının önündeki Al’ın zenginleşmesi meydana gelir. Ön kısımdaki zenginleşmiş Al,  $\alpha$ -Mg ile ötektik  $\beta$  fazını oluşturur. AZ91 alaşımının mikroyapılarında Al miktarı arttıkça  $\beta$  fazının kabalaştığı görülmektedir (Şekil 6.3).

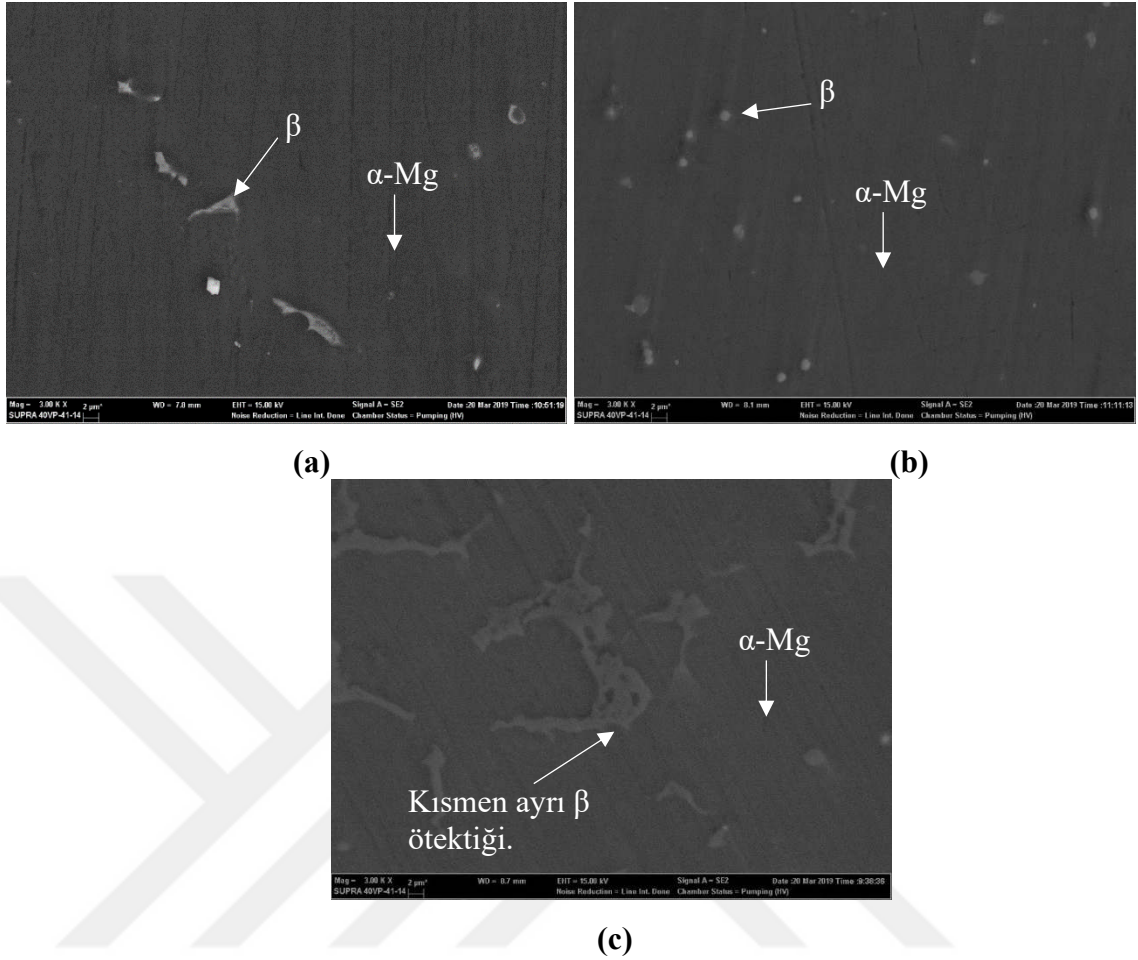
Yüksek büyütmeli (3000X) SEM mikroyapıları karşılaştırıldığında,  $\beta$  fazlarının Al miktarının artışı ile kabalaştığı Şekil 6.3a-c’de daha net görülmektedir. Bununla birlikte, AZ31 ve Ti içeren AZ31Ti alaşımlarının mikroyapıları karşılaştırıldığında Ti içeren alaşımda  $\beta$  fazları mikroyapıda daha ince, küçük boyutta ve küresel formda dağılım göstermektedir (Şekil 6.3 a,b). Bunun nedeni, Ti’nin  $\alpha$  tane yapısını inceltmesine dayandırılabilir. Cho ve Kim (2016) yaptığı çalışmalarda AZ31 alaşımına ilave edilen eser orandaki Ti’un (%0.007) tane yapısını incelttiğini rapor etmişlerdir ki bu çalışma ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 6.1. (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri.



Şekil 6.2. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının XRD analizleri.



**Şekil 6.3.** (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının ikincil fazlarının morfolojisi.

Literatüre göre (Candan vd., 2011, 2016) AZ91 alaşımına az miktarda Ti ( $\leq 0.5\%$ ) ilave edilmesi üç rol oynamaktadır. Birincisi, Ti ilavesi dendritik yapıyı ve tane büyüklüğünü inceltmektedir. Mg matrisinde bulunan Ti'un katılaşma sırasında dendritik büyüme hızını kısıtlama faktörüne sahip olduğu bilinmektedir (Zhao vd., 2007).

Katılaşma sırasında Ti katı/sıvı arayüzünde yapısal alt soğuma değerini (constituonal undercooling) arttırarak dendritlerin daha ince yapılı olmasını ve buna bağlı daha küçük tanelerin oluşumunu sağlamaktadır. Zhao vd. (2007), çok küçük bir miktardaki Ti (% 0.0013-0.0037) ilavesinin bile, Mg alaşımında tane büyüklüğünün ve ikincil fazın incelmeye neden olduğunu göstermiştir. İkinci olarak Ti'nin ilavesi, tam ayrılmış  $\beta$  fazının oluşumunu teşvik ederken lamel ötektik  $\beta$  fazın oluşumunu baskılamaktadır. AZ61 ve AZ91 alaşımlarına az miktarda Ti ilavesinin kısmen ayrılmış ve lamel ötektik  $\beta$  fazı miktarını azalttığı konusunda da benzer çalışmalar vardır (Candan

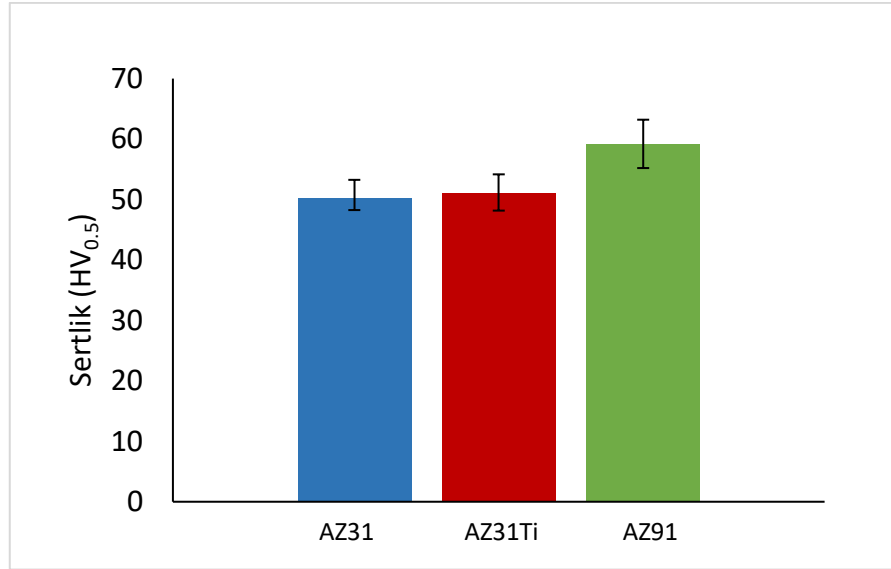
vd., 2011; Choi ve Kim, 2014; Ai ve Quan, 2012). Üçüncü olarak Ti ilavesi, matris fazındaki Al çözünürlüğünü arttırmaktadır (Candan vd., 2011; Choi ve Kim, 2014).

## 6.2. Mekanik Testler

### 6.2.1. Sertlik deneyi

Şekil 6.4' de AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait sertlik değerleri verilmiştir. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 Mg alaşımlarının sertlik değerleri sırasıyla 50, 51 ve 59 HV'dir. Sonuçlar incelendiğinde AZ31 alaşımına Ti ilavesi sertlik değerlerinde kayda değer bir değişikliğe neden olmamıştır. AZ91 alaşımının sertlik değeri AZ31'e nazaran yaklaşık %18 daha fazla olduğu gözlenmiştir. Al oranının artması ile sertlik değerlerindeki artış  $\beta$  fazının artmasına ve tane sınırlarının dislokasyon hareketini engelleyici etki yapmasına dayandırılmıştır (bkz Şekil 6.1).

Candan vd. (2011) ve Çelik (2014) tarafından yapılan çalışmalarda, AZ91 Mg alaşımının sertlik değerlerinin sırasıyla ~77 HV ve ~59 HV olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmadaki sertlik değerleri Çelik (2014) ile benzerlik göstermektedir. Diğer taraftan Candan vd. (2011)'nin çalışması ile karşılaştırıldığında sertlik farklılığı soğuma hızından ve bileşim farklılıklarından kaynaklanabilir. Candan vd. (2011) yapılan çalışmalarda alaşımın Fe oranı %0.09 iken, Çelik (2014)'in yaptığı çalışmada alaşımın Fe oranı %0.022 dir. Dolayısıyla bu çalışmada da sertlik değerlerinin daha düşük olması alaşımdaki Fe oranının düşük olmasına dayandırılabilir.



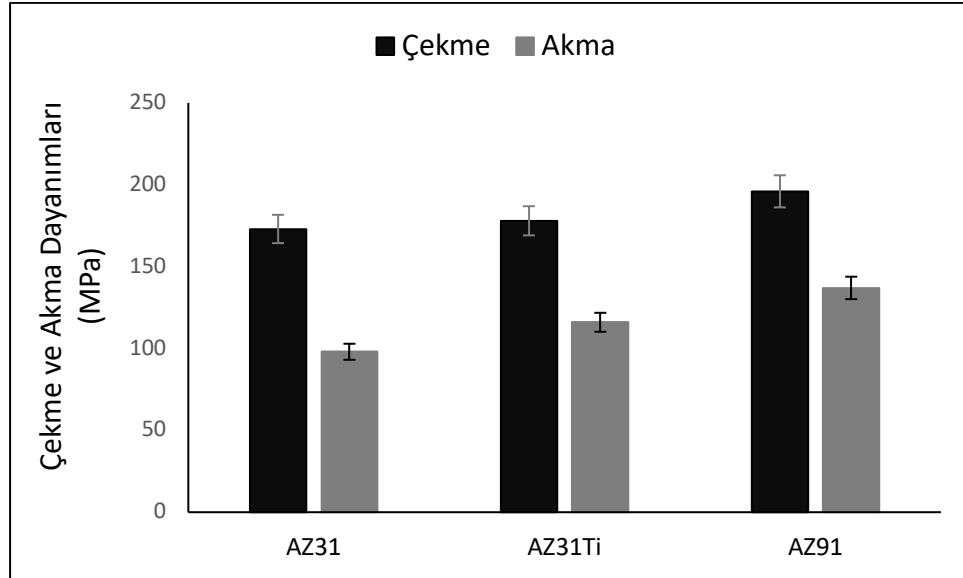
**Şekil 6.4.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının sertlik değerleri.

### 6.2.2. Çekme deneyi

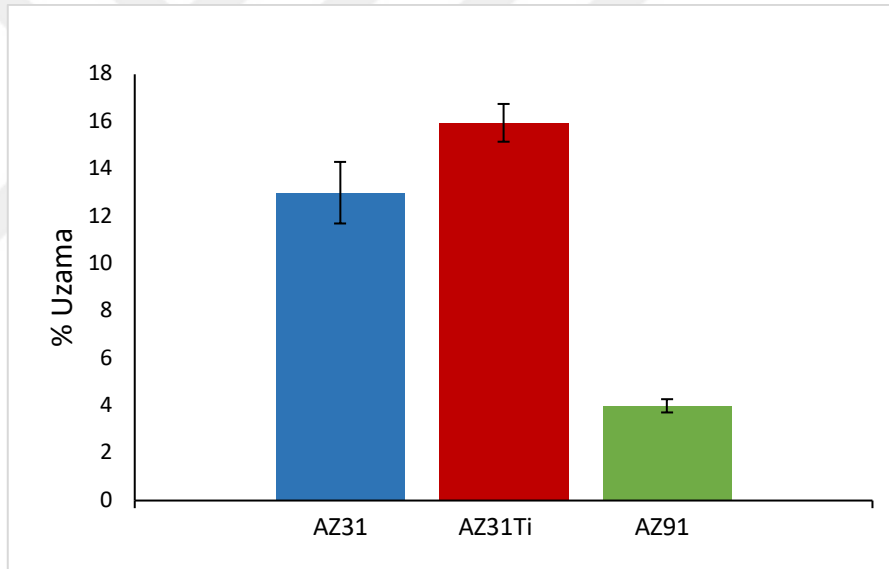
AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait çekme ve akma dayanımları ile % uzama değişimleri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da gösterilmiştir. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının sırasıyla; çekme dayanımlarının 173, 178 ve 196 MPa, akma dayanımlarının 98, 116 ve 137 MPa, % uzamalarının ise 13, 16 ve 4 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.1). AZ31 ile kıyaslandığında AZ31’e Ti ilavesi çekme dayanımında dikkate değer bir değişiklik yapmaz iken akma dayanımında ve %18’lik artış, % uzamalarında ise %23’lük bir artış göstermiştir. Ti ilavesi ile mekanik özelliklerdeki iyileşmenin mikroyapı bölümünde açıklandığı üzere tane yapısının incelmeye dayandırılabilir. Al oranının %3’ten (AZ31) %9’a (AZ91) çıkması durumunda çekme ve akma dayanımlarında bariz artış gözlenmiştir.

**Çizelge 6.1.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.

| Alaşım | Çekme Dayanımı (MPa) | Akma Dayanımı MPa | Uzama (%) |
|--------|----------------------|-------------------|-----------|
| AZ31   | 173                  | 98                | 13        |
| AZ31Ti | 178                  | 116               | 16        |
| AZ91   | 196                  | 137               | 4         |



**Şekil 6.5.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının çekme ve akma dayanımları.



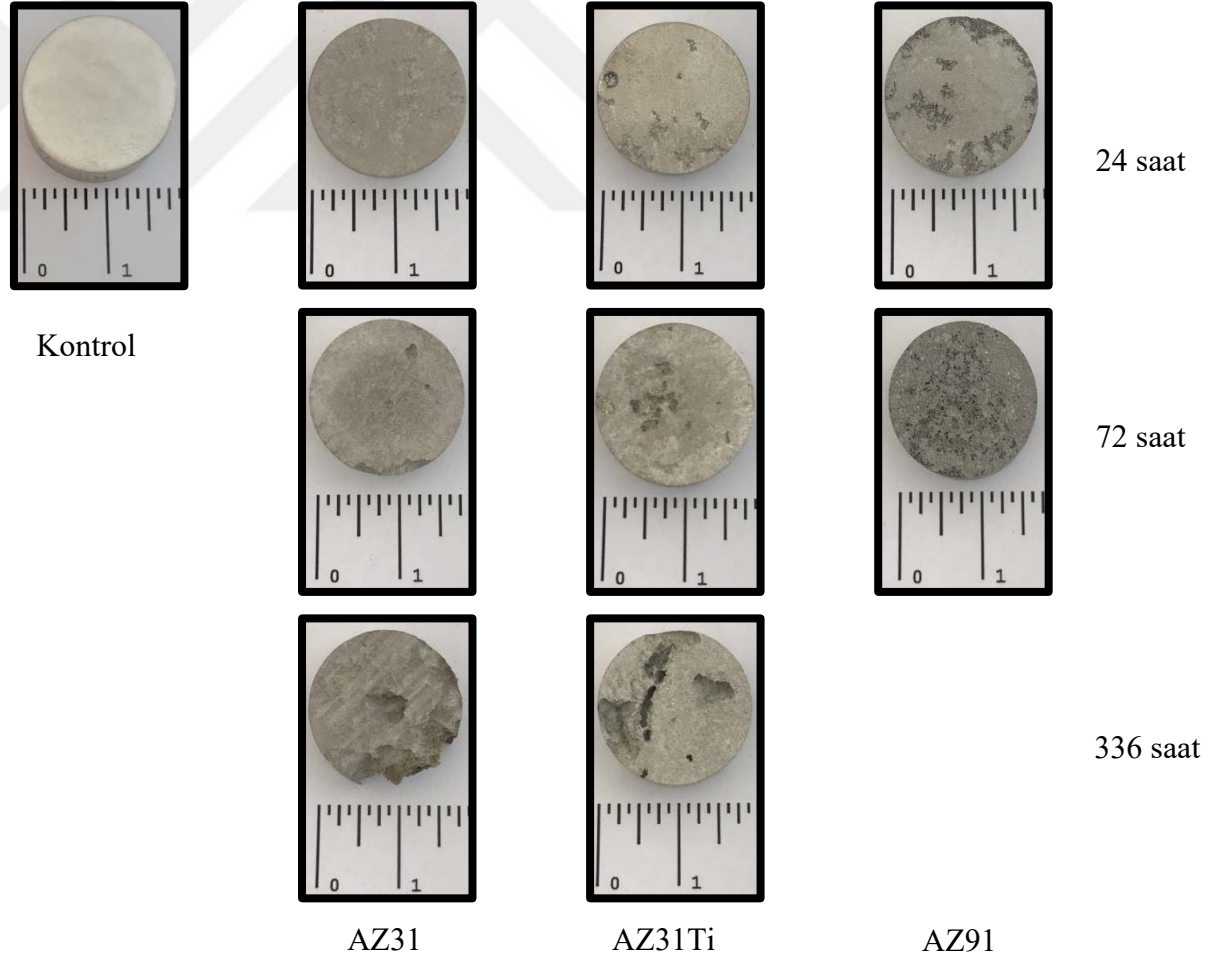
**Şekil 6.6.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının % uzama değerleri.

Literatürde (Akyuz, 2013) Mg alaşımlarının Al içeriği artışına bağlı olarak akma ve çekme dayanımlarının arttığı rapor edilmiştir. Artan Al miktarı ile Mg alaşımlarının mukavemetindeki artış, Al'nin katı çözültisi sertleşmesi ve  $Mg_{17}Al_{12}$ 'nin çökelti sertleştirmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, süneklilikteki azalmanın nedeni Al oranına bağlı olarak yapıda artan kırılgan  $Mg_{17}Al_{12}$  fazının varlığına dayandırılabilir.

### 6.3. Korozyon Deneyleri

#### 6.3.1. Makroyapı analizleri

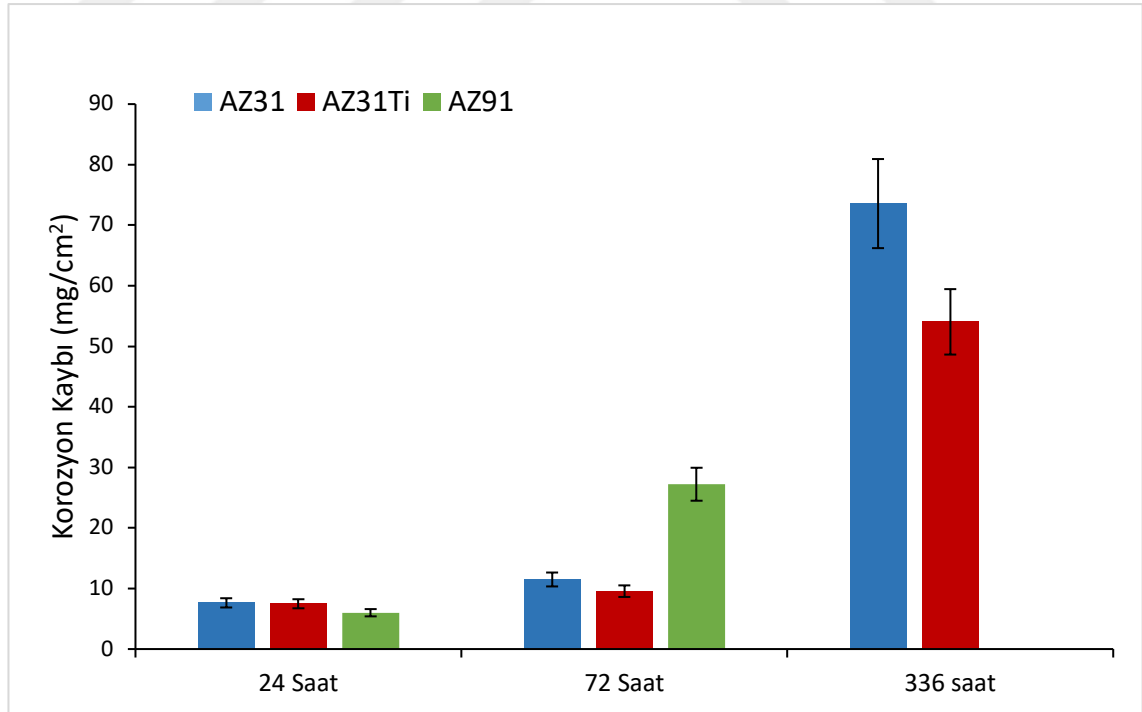
Şekil 6.7’de kontrol (korozyon öncesi) ve daldırma deneyi sonrası (24, 72 ve 336 saat) AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait makroskopik görünüşleri verilmiştir. Makroyapı fotoğrafları incelendiğinde, SBF ortamında bekletilen bütün numunelerin daldırma süresi arttıkça korozyon hasarlarının arttığı görülmektedir. AZ31 ile kıyaslandığında AZ91 alaşımının 72 saat sonunda korozyon oranının büyük oranda arttığı görülmüştür. Korozyona uğramış yüzeyler dikkate alındığında, AZ31 ve AZ91 alaşımlarının ilk 72 saatlik diliminde yüzeylerde daha homojen korozyona uğradığı gözlenirken AZ31Ti alaşımında ise daha bölgesel oyuklanma halinde korozyon kendini göstermektedir. Daldırma süresi arttıkça (336 saat), AZ31 alaşımında çukurlar daha da derinleşmiş ve büyük parçalar halinde numuneden koparak ciddi korozyon kayıpları meydana gelmiştir. Uzun süreli daldırma deneyinde ise (336 saat) AZ31 ile kıyaslandığında, Ti ile mikro alaşımlandırılmış AZ31 alaşımının korozyon direncinde kayda değer iyileşme gözlenmiştir.



Şekil 6.7. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının kontrol (korozyon öncesi) ve korozyon sonrası (24, 72, 336 saat) makroyapı fotoğrafları.

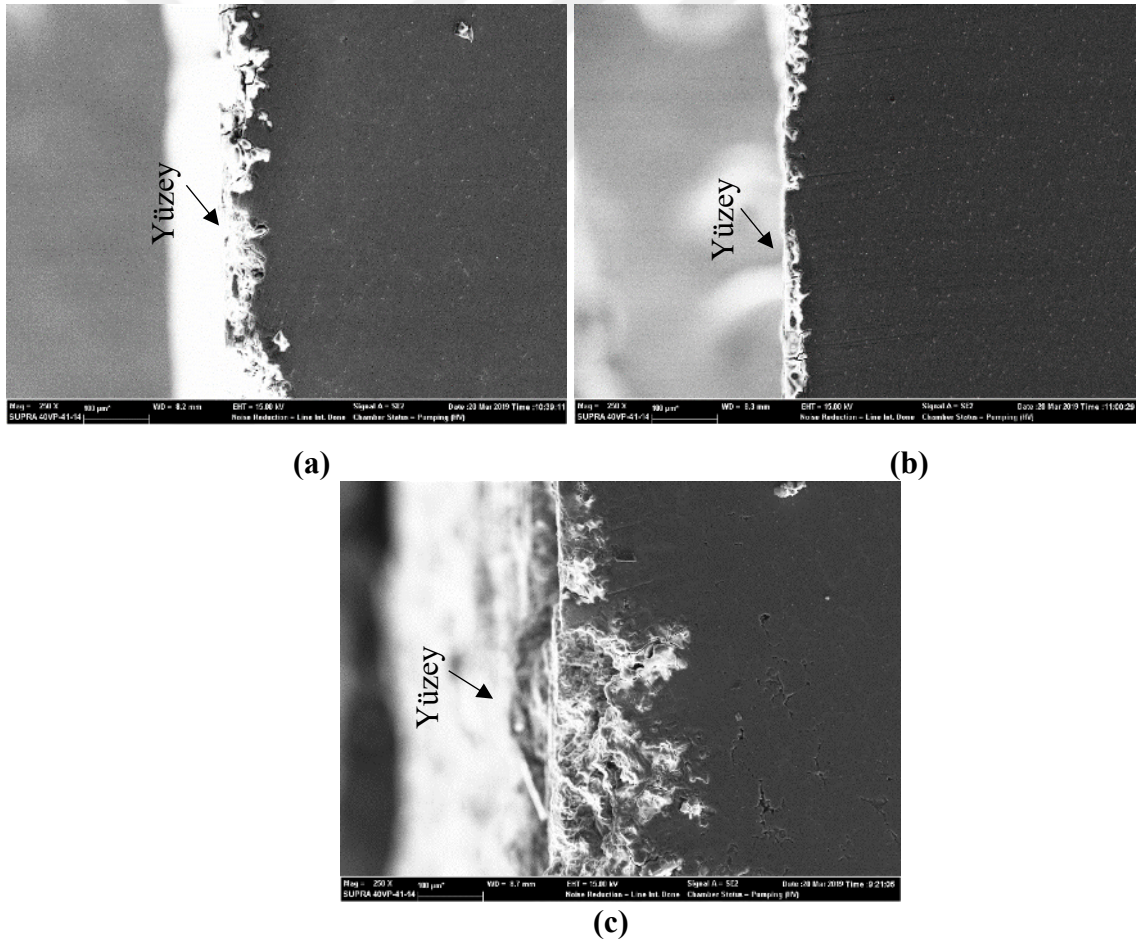
### 6.3.2. Korozyon kaybı

AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon kaybı sonuçları Şekil 6.8’de verilmiştir. Korozyon kayıpları, numunelerin toplam yüzey alanı göz önüne alınarak  $\text{mg}/\text{cm}^2$  biriminde hesaplanmıştır. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 24 saat sonundaki korozyon kayıplarının hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmüştür. 72 saatlik daldırma deneyi sonrasında ise Ti ile mikro alaşımlandırılmış AZ31 alaşımının en düşük korozyon kaybı gösterdiği buna karşılık yüksek Al içeren AZ91 alaşımında korozyon kayıplarının ciddi oranda arttığı belirlenmiştir. AZ91 alaşımının 72 saatlik korozyon kayıpları oldukça yüksek olduğundan 336 saatlik daldırma deneyi yapılmamıştır. Diğer taraftan, tezin amacı Ti mikro alaşımlandırılmış AZ31 alaşımının biyokorozyonu olması nedeniyle AZ91 alaşımı karşılaştırma amaçlı kullanılmıştır. Ayrıca AZ91 alaşımları yüksek Al içeriği nedeniyle biyobozunur malzeme olarak kullanımı halen tartışma konusudur (Witte vd., 2008). Korozyon kaybı sonuçları, uzun süreli daldırma (336 saat) deneyi sonrasında Ti içeren AZ31 alaşımının korozyon kaybının daha az olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.8. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon kaybı sonuçları.

Şekil 6.9’ da 72 saat SBF ortamında bekletilen AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının kesit SEM mikroyapıları verilmiştir. Kesit SEM mikroyapıları incelendiğinde, korozyonun AZ31 alaşımının yüzeyinden iç kesimlere doğru kısmen ilerlediği görülürken AZ31Ti alaşımında ise söz konusu ilerlemenin çok daha sınırlı olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan AZ91 alaşımında ise korozyonun yüzeyden iç kısımlara doğru daha derinlere ilerlediği tespit edilmiştir. AZ91 alaşımının kesitinde oluşan derin korozyonun,  $\beta$  fazı boyunca ilerleyip, yüzeyden daha büyük parçalar halinde ayrılmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir. Daldırma deneyi boyunca yapıdan ayrılan parçaların dibe çökmesi yukarıda belirtilen görüşü desteklenmektedir. Daha önceki yapılan %3.5 NaCl ortamında AZ21-AZ91 korozyonu çalışmalarında (Candan ve Candan, 2018; Çim 2018) korozyonun AZ91 alaşımından  $\beta$  fazı boyunca ilerlediği rapor edilmiştir.



**Şekil 6.9.** 72 saat korozyon ortamında bekletilen (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının kesit SEM mikroyapıları.

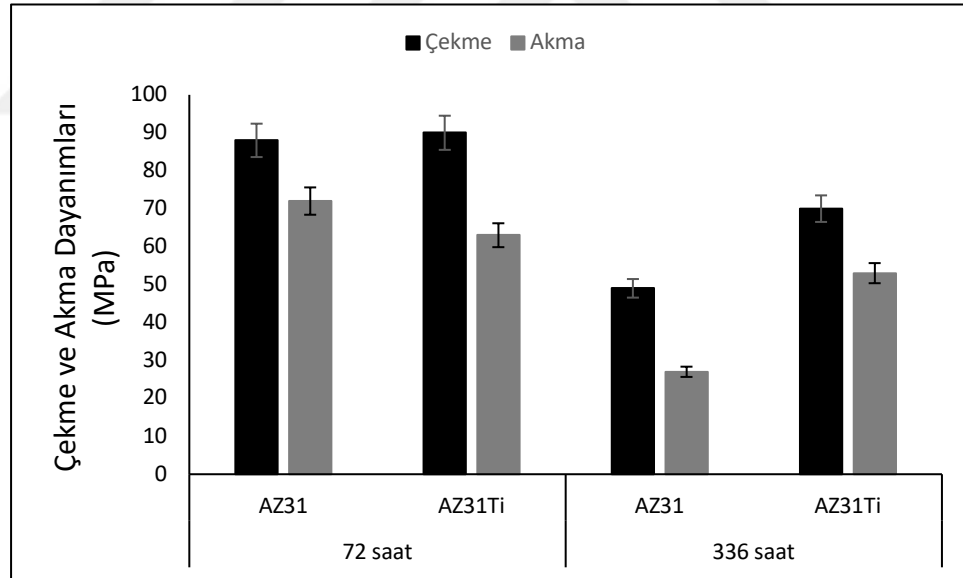
### 6.3.3. Daldırma sonrası çekme deneyi

AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının 72 ve 336 saatlik SBF ortamına daldırılması sonrasında elde edilen çekme, akma dayanımları Şekil 6.10 ve %uzama değerleri Şekil 6.11’de verilmiştir. Şekil 6.12’de ise AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme numunelerine ait kontrol ve korozyon sonrası (72 ve 336 saat) makroyapı fotoğrafları görülmektedir. AZ31 alaşımının korozyon öncesi çekme ve akma dayanımı sırasıyla 173 ve 98 MPa (Çizelge 6.1) iken 72 saat daldırma sonrası çekme ve akma dayanımları sırasıyla 88 ve 71 MPa ve 336 saat daldırma sonrası çekme ve akma dayanımları sırasıyla 49 ve 27 MPa olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6.2). Diğer taraftan aynı şartlarda AZ31Ti alaşımının korozyon öncesi çekme ve akma dayanımı sırasıyla 178 ve 116 MPa iken 72 saat daldırma sonrası çekme ve akma dayanımları sırasıyla 90 ve 63 MPa ve 336 saat daldırma sonrası çekme ve akma dayanımları sırasıyla 70 ve 53 MPa olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6.2). Bu sonuçlar ilk 72 saatlik daldırma deneyi sonrasında her iki alaşımın da mekanik dayanımlarını ciddi oranda kaybettiğini göstermektedir. Fakat Ti içeren alaşımın daha uzun süreli olan 336 saatlik daldırma deneyi sonrasında mekanik dayanımının AZ31 alaşımına nazaran çok daha iyi olduğunu göstermiştir. Ti mikro alaşımlandırma ile uzun süreli daldırma test sonuçlarının daha iyi olmasının nedeninin yüzeyde oluşan korozyon morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yukarıda Şekil 6.7 ve açıklamasında bahsedildiği gibi korozyon numunelerin yüzey kısmında ilk zamanlarda homojen ilerlerken daldırma süresinin uzaması ile AZ31 alaşımında korozyon ilerlemesi daha derinlere ulaşmaktadır. Bu noktadan, daha derinlere ilerleyen korozyon birim yüzey alanını düşürdüğünden AZ31 alaşımının çekme-akma dayanımları düşük çıkmaktadır. Diğer taraftan oluşan çentik boyutunun daha büyük olması da diğer bir etkidir. Şekil 6.12’de de 336 saat sonrasında AZ31 alaşımının yüzey tahribatının dramatik bir şekilde arttığı görülmektedir. İlk 72 saatlik korozyon dikkate alındığında AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının akma dayanımları sırasıyla 72 ve 63 MPa olduğu görülmüştür. Bu durum, AZ31 alaşımının korozyon dayanımının ilk zamanlarda daha iyi olduğu izlenimini vermektedir. Bunun nedeninin Şekil 6.7 ve 6.12’de de görüldüğü üzere daldırma testinin erken evrelerinde AZ31 alaşımının yüzeyinde korozyonun daha homojen ve daha yüzeysel dağılım göstermesi nedeniyle olabilir. AZ31Ti alaşımında ise akma dayanımının korozyonun ilk zamanlarında AZ31’den daha düşük çıkmasının sebebi korozyonun

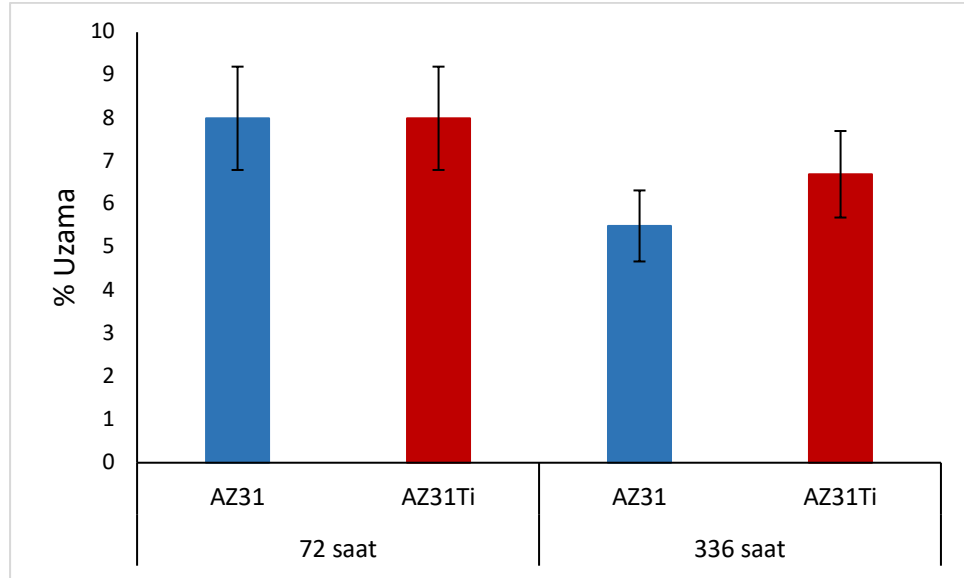
bölgesel ve nispeten daha derin çukurcukların oluşması sonucu çentik etsini arttırmıştı kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 6.2.** AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının korozyon öncesi ve korozyon sonrası (72 ve 336 saat) çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.

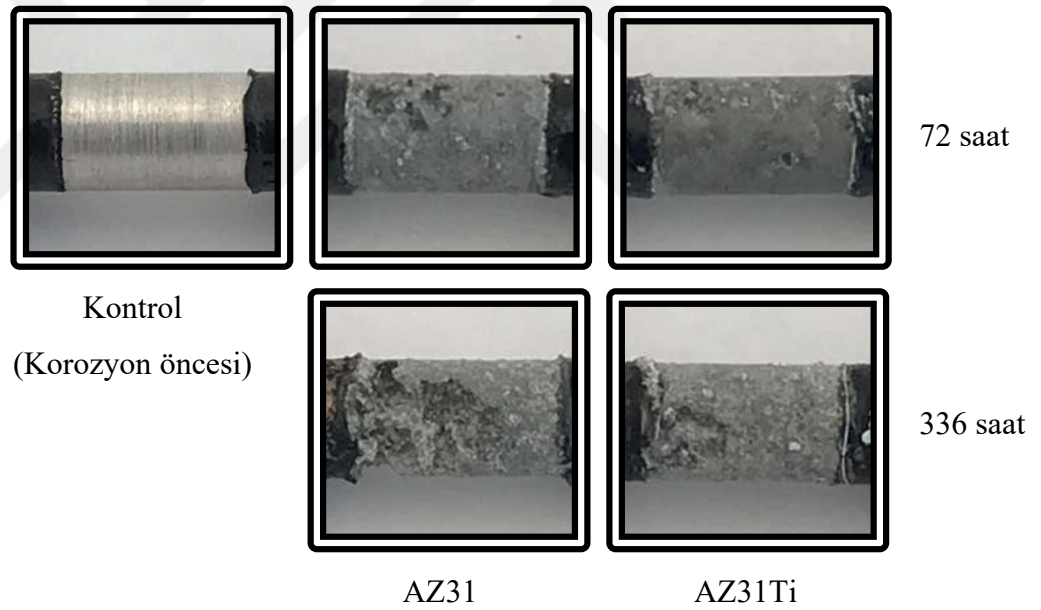
|                  | Alaşım | Çekme Dayanımı (MPa) | Akma Dayanımı (MPa) | Uzama (%) |
|------------------|--------|----------------------|---------------------|-----------|
| Korozyon Öncesi  | AZ31   | 173                  | 98                  | 13        |
|                  | AZ31Ti | 178                  | 116                 | 16        |
| 72 Saat          | AZ31   | 88                   | 71                  | 8         |
| Korozyon Sonrası | AZ31Ti | 90                   | 63                  | 8         |
| 336 Saat         | AZ31   | 49                   | 27                  | 5,5       |
| Korozyon Sonrası | AZ31Ti | 70                   | 53                  | 6,7       |



**Şekil 6.10.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası çekme ve akma dayanımları.



**Şekil 6.11.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası % uzama değerleri.



**Şekil 6.12.** AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme numunelerine ait kontrol ve korozyon sonrası makroyapı fotoğrafları.

#### 6.3.4. Potansiyodinamik polarizasyon testi

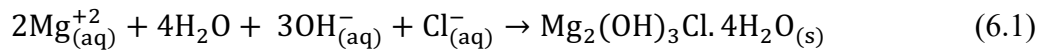
SBF ortamında AZ31, AZ31Ti ve AZ91 Mg alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6.13’de ve polarizasyon eğrilerinden elde edilen  $I_{kor}$  ve  $E_{kor}$  değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir. Polarizasyon eğrileri verilerine göre AZ31, AZ31Ti, AZ91 alaşımlarının  $I_{kor}$  değerleri sırasıyla 146, 124 ve 103  $\mu A/cm^2$ ’dir. Bu değerler AZ31

ve AZ31Ti alaşımlarının korozyon kayıplarının benzer olacağını AZ91 alaşımının korozyon kaybının ise daha az olacağını işaret etmektedir. Oysa, korozyon kaybı sonuçları ile potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlar eğilim olarak ilk 24 saat için birbiriyle uyumluluk gösterirken daha da ilerleyen daldırma zamanlarında en çok korozyon kaybının AZ91 alaşımında meydana geldiği Şekil 6.8’de açıkça görülmektedir.

AZ91 alaşımının, AZ31 ve AZ31Ti alaşımlılarına göre daha fazla korozyona uğraması birbiriyle bağlantılı iki nedene dayandırılabilir. Birinci neden;  $\beta$  fazının mikroyapıdaki oranı ve morfolojisi; Mg, tüm ikincil fazlardan daha aktiftir ve sonuç olarak Mg matrisi anottur ve tercihen galvanik bir çiftte korozyona uğrar (Song, vd., 1998). Galvanik korozyonun temel prensibine göre, galvanik bir hücrede, büyük katoda (intermetalikler) karşın küçük anot ( $\alpha$ -Mg) bulunması anodik metalin daha fazla korozyona uğramasına neden olur. Ayrıca, %9 Al içeren AZ91 alaşımında hem ağ şeklinde oluşan hem de kabalaşan  $\beta$  fazı korozyonun iç kısımlara ilerlemesini kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla bu da korozyon hızının artması anlamına gelir.

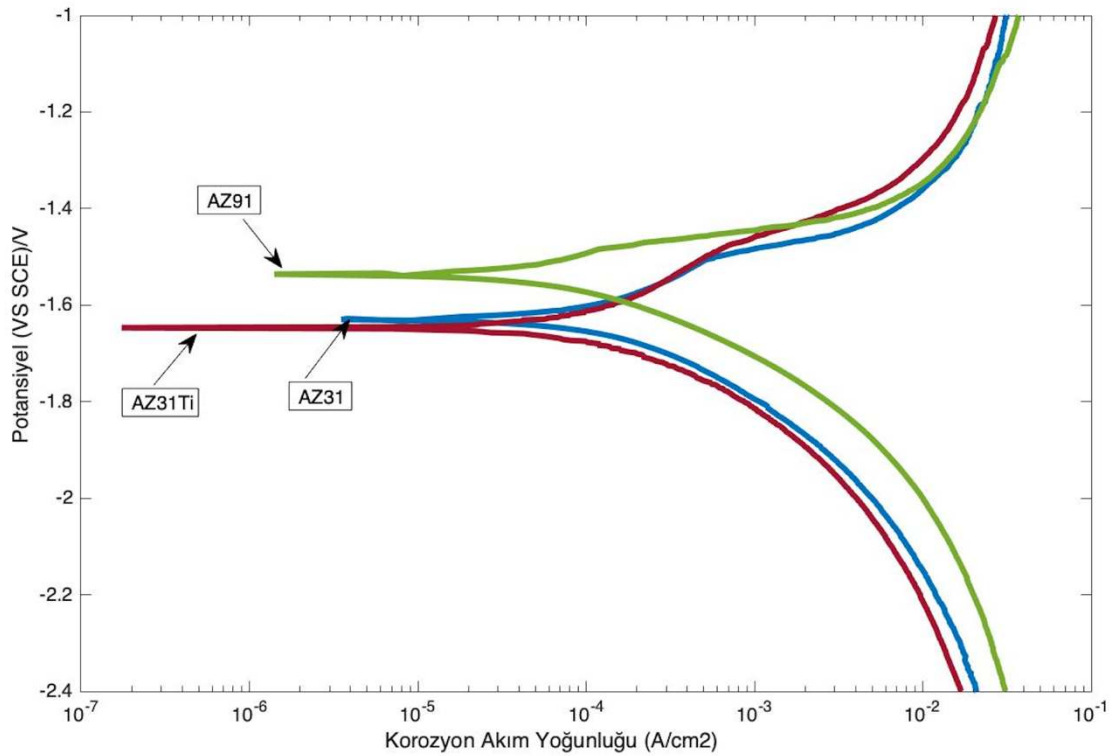
İkinci neden; alaşım yüzeylerinde oluşan oksit filminin devamlılığına ve  $\beta$  fazı nedeniyle kesintiye uğramasına dayandırılabilir. Candan ve Candan (2018) AZ serisi alaşımlarının korozyon davranışı üzerine yaptığı çalışmada  $\beta$  fazının ve yüzeyde oluşan oksit filminin morfolojisinin korozyonun ilk evreleri ve ilerleyen evreleri arasında farklı etkilere neden olduğunu rapor etmişlerdir.

Mg ve alaşımlarının yüzeyinde sulu ortamlarda yarı-pasif  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oksit filmi oluşur. Gözenekli ve tamamen koruyucu olmayan bu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oksit film tabakası  $\text{Cl}^-$  iyonu içeren ortamlarda uzun süre bırakıldığında aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi (6.1) oksit filmi zamanla bozulur (Lin ve Li, 2006).



Oluşan korozyon ürünleri ( $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ ), oksijen ve diğer korozyon ortamlarını engelleyerek Mg yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyon hızının azalmasına neden olur (Lin ve Li, 2006). Al’un Mg alaşımları içerisindeki oksidasyon davranışı etkisi hakkında çeşitli ortamlarda çalışmalar yapılmıştır (Song vd., 1998; Song ve Atrens, 1999; Liu vd., 2009; Lin ve Li, 2006; Esmaily vd., 2016; Shih vd., 2007; Jr.Feliu vd., 2010; Czerwinski, 2012). Mg’un Al ile alaşımlandırılması, mikroyapıyı ve

yüzeydeki oksit filminin yapısını değiştirerek saldırgan  $\text{Cl}^-$  iyonun bozucu etkisine karşı direncini artırır. Song ve Atrens (1999) yaptıkları çalışmada; AZ91 film tabakasının iç katman ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  bakımından zengin), orta katman (ağırlıklı olarak MgO) ve dış katman ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) olmak üzere üç katmandan oluştuğunu rapor etmişlerdir. Daha güncel bir çalışmada Esmaily vd. (2016), AZ91 alaşımı üzerindeki filmin iç katmanda Al zenginleşmesinin belirgin olduğunu ve Al'in oksitlenmiş şekilde bulunduğunu göstermişlerdir. Hem Song ve Atrens (1999) hem de Esmaily vd., (2016), Al'un Mg alaşımında korozyon özelliklerine olan olumlu etkisinin, filmin iç kısmındaki Al'ca zenginleşmiş tabakanın koruyucu özelliklerine bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir (diğer bir deyişle, iç kısımda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tabakasının oluşumu, alaşımın yüzeyi ve yarı-pasif film arasında bir pasif film olarak işlev görebilir). Bununla birlikte, AZ serisi Mg alaşımlarının (AZ21, AZ41, AZ61 ve AZ91) korozyon davranışları üzerine Candan ve Candan (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, Al ilavesinin %4 (AZ41) üzerindeki alaşımlarda korozyon direncinin daha az olduğu gözlemlenmiştir. Al ilavesiyle, AZ41 alaşımında bulunan küresel şekilli  $\beta$ -intermetalik fazı, AZ91 alaşımında daha kaba lamelli ya da kısmen ayrılmış  $\beta$  ötektik yapısına dönüşmüştür. AZ61 ve AZ91 alaşımlarında AZ41 alaşımına göre daha fazla Al bulunmasına rağmen, daha fazla korozyona uğramasının nedeni  $\beta$  fazının morfolojisi ve miktarı ile alaşım yüzeyindeki kaba  $\beta$  fazının oksit filmin devamlılığının kesintiye uğramasına dayandırılmış ve bu durumu şöyle açıklamışlardır: MgO hidrasyonu, suya maruz bırakıldığında meydana gelmektedir. MgO'nin hidrasyonu, kübik MgO'yi, oksitin iki katı hacmine sahip hegzagonal  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'ye dönüştürür ve filmin kayda değer bir şekilde bozulmasına ve kararsız bölgelerinin oluşmasına neden olur. Diğer bir yandan,  $\text{AlMg}_x(\text{OH})_y$  gibi  $\beta$  fazı üzerindeki oluşan oksit filminin büyüme hızı  $\alpha$ -Mg üzerinde oluşan oksit filminkinden daha hızlı gerçekleşmektedir. İki oksit filmi ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ve  $\text{AlMg}_x(\text{OH})_y$ ) arasındaki hacim değişiklikleri,  $\alpha$ -Mg ve  $\beta$ -fazı arasındaki ara yüzeyi bozabilmektedir. Farklı oksit filmlerinin arasındaki büyüme farklılıkları etkisiyle meydana gelen basınç, yırtılmalara ve doğrudan metal yüzeyine uzun süreli temas ile korozyonun sürekliliğine neden olabilir. Samaniego vd. (2013) Al'un faydalı etkisinin aksine, kayda değer miktarda  $\beta$  fazı bulunduran yüksek miktarda Al içeren Mg alaşımlarında, önceden var olan yüzey oksit filminin koruyucu etkisinin kaybolması durumunda, düşük Al içeren alaşımlardan daha hızlı korozyona uğrayabileceğini belirtmiştir.



**Şekil 6.13.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

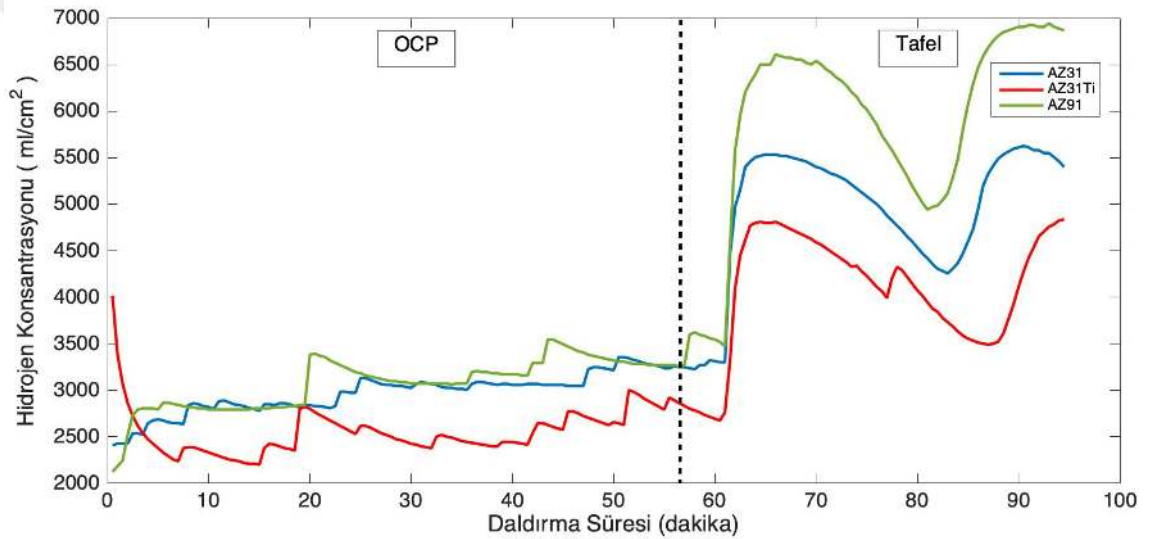
**Çizelge 6.3.** Polarizasyon eğrilerinden elde edilen, AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon potansiyelleri ( $E_{kor}$ ), korozyon akım yoğunlukları ( $I_{kor}$ ) ve korozyon hızları (CR).

| Alaşım | $E_{kor}$ (mV) | $I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ ) | CR (mpy) |
|--------|----------------|----------------------------|----------|
| AZ31   | -1630          | 146                        | 244,8    |
| AZ31Ti | -1650          | 124                        | 229,1    |
| AZ91   | -1540          | 103                        | 129      |

Daha uzun daldırma testlerinde Ti içeren AZ31 alaşımının AZ31 alaşımına göre daha az korozyona uğraması daha küçük boyutlu tamamen ayrılmış  $\beta$  fazı oluşumu (mikroyapı kısmında açıklandığı üzere) ve buna bağlı yukarıda açıklandığı gibi yüzeyde oluşan oksit filminin daha az kesintiye uğraması sonucu oksit filminin koruyucu etkisinin devam etmesine dayandırılmıştır.

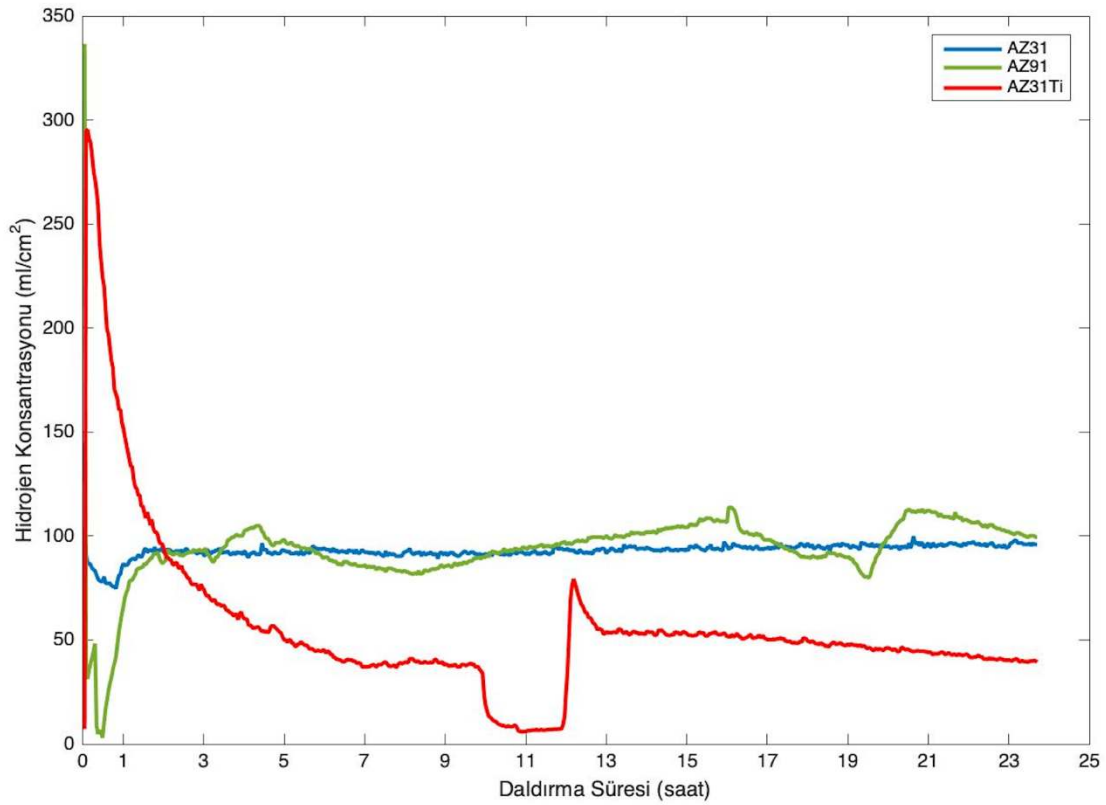
### 6.3.5. Hidrojen gazı konsantrasyon testleri

AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait OCP ve Tafel testleri süresince  $H_2$  gazı konsantrasyonları Şekil 6.14 verilmiştir. Şekil 6.14’de görüldüğü gibi OCP testi süresince en fazla  $H_2$  gazı konsantrasyonu AZ91 alaşımında, en az  $H_2$  gazı konsantrasyonu ise AZ31Ti alaşımında meydana gelmektedir. Benzer eğilim Tafel testi süresince de devam etmektedir. Şekil 6.14’de dikkati çeken en önemli nokta, OCP testinde daldırmanın ilk birkaç dakikasında AZ31Ti alaşımının  $H_2$  gazı konsantrasyonunun hızlı bir şekilde diğer alaşımlardan çok daha fazla olması ve sonrasında  $H_2$  gazı konsantrasyonunun hızla düşerek diğer alaşımlardan daha az olmasıdır.



**Şekil 6.14.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon deneyi sonucundaki  $H_2$  gazı konsantrasyonu.

Şekil 6.15’de AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait 24 saatlik daldırma deneyi süresince  $H_2$  gazı konsantrasyonu gösterilmektedir. Daldırma testlerindeki  $H_2$  gazı konsantrasyon eğilimleri Şekil 6.14’deki OCP sürecindeki  $H_2$  gazı konsantrasyonu ile yakın benzerlik göstermektedir. Yine daldırmanın ilk evrelerinde Ti içeren AZ31 alaşımı çok hızlı  $H_2$  gazı konsantrasyon değeri göstermekle birlikte ilerleyen zamanlarda diğer alaşımlardan çok daha düşük  $H_2$  gazı konsantrasyonu yapmaktadır.

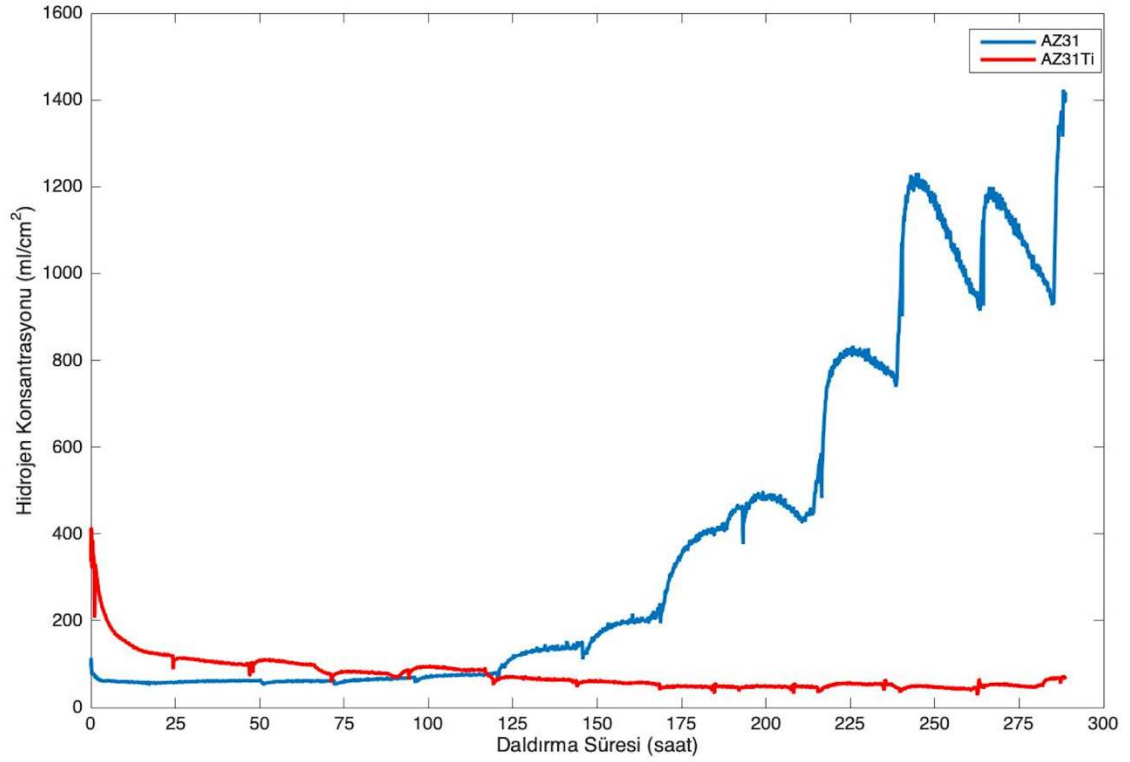


**Şekil 6.15.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 24 saatlik daldırma deneyi sonucundaki H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonu.

Şekil 6.16'da AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının 336 saatlik daldırma deneyi süresince H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonu verilmiştir. Daldırma testlerindeki H<sub>2</sub> gazı konsantrasyon eğilimleri Şekil 6.14'deki OCP sürecindeki ve Şekil 6.15'deki 24 saatlik daldırma testlerindeki H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonu ile yakın benzerlik göstermektedir. Şekil 6.16'daki tek fark, AZ31Ti alaşımının H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonunu yaklaşık 124 saat sonra AZ31 alaşımından düşük seviyeye inmesidir. Bunun nedeni AZ31Ti alaşımı için daldırma testlerinde kullanılan numune sayılarının (daha öngörülebilir sonuçlar için) AZ31 alaşımından fazla olmasıdır.

Prensip olarak korozyon hızı, polarizasyon eğrileri ve Tafel ekstrapolasyonu kullanılarak yeterli bir şekilde tahmin edilebilir. Ancak pratikte, bu yöntemle değerlendirilen korozyon oranlarının Mg alaşımlarında kütle kaybı ve hidrojen oluşumundan hesaplanan korozyon oranlarıyla uyuşmadığı birçok çalışmada rapor edilmiştir (Shi vd., 2010; Song, 2005; Song vd., 2001). Dolayısıyla, bu çalışmada kullanılan H<sub>2</sub> gazı konsantrasyon testlerindeki ana hedef sayısal verilerden çok eğilimi belirlemektir. Yukarıdaki H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonu (Şekil 6.14-6.16) ve kütle kaybı testleri

sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, AZ31Ti alaşımının korozyon direncinin AZ31 ve AZ91 alaşımlarının korozyon direncinden daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.



**Şekil 6.16.** AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 336 saatlik daldırma deneyi sonucundaki H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonu.

## 7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, AZ31 alaşımı ve Ti ile mikro alaşımlandırılmış versiyonunun (ağ. %0.1Ti, AZ31Ti) yapay vücut sıvısı (SBF) ortamında korozyon ve korozyona bağlı mekanik davranışları araştırılmıştır. Üretilen alaşımlara sertlik, korozyon öncesi ve sonrası çekme gibi mekanik deneyler uygulanmıştır. Taramalı elektron mikroskop ile mikroyapı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının mikroyapısında, tane sınırları boyunca  $\alpha$ -Mg matrisi ile birlikte  $Mg_{17}Al_{12}$  ( $\beta$ ) intermetalik fazları gözlenmiştir.
- Mikroyapı çalışmaları, AZ31 alaşımında  $\beta$  intermetalik fazlarının tane sınırlarında dağılmış ve nispeten köşeli parçacıklar halinde oluştuğunu Ti mikro alaşımlandırma ile söz konusu  $\beta$  fazlarının boyutlarının daha küçük boyutta ve küresel hale dönüştüğünü göstermiştir. AZ91 alaşımında ise  $\beta$  fazları tane sınırlarında çok daha büyük boyutlarda ve ağ yapısında oluşmuştur.
- AZ91 alaşımındaki  $\beta$ -faz morfolojisi kısmen ayrı veya lamel tipi ötektik olup %0.1Ti içeren AZ31 Mg alaşımının  $\beta$ -faz morfolojisi tamamen ayrı ötektik şeklindedir.
- AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme dayanımları ve sertlikleri birbirine yakın değerler gösterirken akma dayanımlarında Ti mikro alaşımlandırma ile dikkate değer artış gözlenmiştir. AZ31 ve AZ31Ti alaşımları ile kıyaslandığında AZ91 alaşımının sertlik, çekme ve akma dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. Al oranının artması ile sertlik değerlerindeki artış  $\beta$  fazının artmasına ve tane sınırlarının dislokasyon hareketini engelleyici etki yapmasına dayandırılmıştır.
- Polarizasyon deneyleri, AZ31Ti alaşımı ile kıyaslandığında AZ31 alaşımının  $I_{kor}$  değerinin daha büyük olduğunu buna karşılık Al oranının artışı (AZ91) ile  $I_{kor}$ 'un azaldığını göstermiştir.
- Daldırma deneyi sonrası kesit SEM analizleri ise; korozyonun yüzeyden iç kısımlara ilerlediğini, Al oranının artışının korozyon ilerlemesindeki rolünün çok daha etkili olduğunu göstermiştir. Ti mikro alaşımlandırma ile korozyonunun yüzeyden ilerleme morfolojisi değişerek iç kısımlara daha az nüfuz etmiştir.
- Daldırma deneyi sonrası AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının mekanik dayanımları, korozyona uğramamış numunelere nazaran düşüş gösterirken, bu düşüş 336 saatlik testlerde çok daha belirginleşmiştir. Korozyona uğramış numuneler kendi aralarında

kıyaslandığında; AZ31 alaşımının Ti ile mikro alaşımlandırılması sonucu SBF ortamında mekanik dayanımlarının çok daha iyi olduğu gözlenmiştir.

- H<sub>2</sub> gazı konsantrasyon sonuçlarında, OCP, Tafel ve uzun süreli daldırma testleri süresince en fazla H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonunun AZ91 alaşımında, en az H<sub>2</sub> gazı konsantrasyonunun ise AZ31Ti alaşımında meydana geldiğini göstermiştir.

- AZ91 alaşımının daha fazla korozyona uğramasının nedeni ̢-fazı miktarı ile alaşım yüzeyindeki kaba ̢-fazlarının oksit filmin devamlılığını kesintiye uğratmasına dayanılmıştır.



## KAYNAKLAR

- Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., & Jaiswal, S. (2016). Biodegradable Magnesium Alloys For Orthopaedic Applications: A Review On Corrosion Biocompatibility and Surface Modifications. *Materials Science and Engineering*, 68, 948-963.
- Aghion, E., & Eliezer, D. (2004). *Magnesium Alloys Science, Technology and Applications*. Israeli Consortium for the development of magnesium technology, Haifa, Israel, 137-158.
- Ai, X., & Quan, G. (2012). Effect of Ti in the Mechanical Properties and Corrosion of Cast AZ91 Magnesium Alloy. *The Open Materials Science Journal*, 6, 6-13.
- Akyuz, B. (2013). Influence of Al content on machinability of AZ series Mg alloys. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 23(8), 2243-2249.
- Angrisani, N., Reifenrath, J., Zimmermann, F., Eifler, R., Meyer-Lindenberg A., Vano-Herrera, K., & Vogt, C. (2016). Biocompatibility and degradation of LAE442-based magnesium alloys after implantation of up to 3.5 years in a rabbit model, *Acta Biomaterialia*, 44, 355-365.
- ASTM E8-99. (2010). *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, ASTM International, USA, 21.
- ASTM G1-03. (2011). *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 9.
- Baker, H. (1998). *ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams*. ASM International, USA, 280-285.
- Barber, L. P. (2004). *Characterization of the solidification behavior and resultant microstructures of magnesium-aluminum alloys*. Master's Thesis, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA.
- Bereket, G., & Gerengi, H. (2015). Korozyon Araştırmalarında Elektrokimyasal Ölçümler Ne Derece Doğru Değerlendiriliyor?. *Korozyon* 21(1-3), 33-44.
- Birbilis, N., King, A. D., Thomas, S., Frankel, G. S., & Scully, J. R. (2014). Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution. *Electrochimica Acta*, 132, 277-283.
- Bland, L. G., King, A. D., Birbilis, N., & Scully, J. R. (2015). Assessing the corrosion of commercially pure magnesium and commercial AZ31B by electrochemical impedance, mass-loss, hydrogen collection, and inductively coupled plasma optical emission spectrometry solution analysis. *Corrosion*, 71(2), 128-145.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Boby, A., Srinivasan, A., Pillai, U. T. S., & Pai, B. C. (2015). Mechanical characterization and corrosion behavior of newly designed Sn and Y added AZ91 alloy. *Materials and Design*, 88, 871-879.
- Bontrager, J., Mahapatro, A., & Gomes, A. S. (2014). Microscopic bio-corrosion evaluations of magnesium surfaces in static and dynamic conditions. *J. Microscopy*, 255(2), 104-115.
- Busk, R. S. (1987). *Magnesium Products Design 1<sup>th</sup> ed.*, CRC Press, Oregon, USA, 180.
- Cain, T., Madden, S. B., Birbilis, N., & Scully, J. R. (2015). Evidence Of The Enrichment Of Transition Metal Elements On Corroding Magnesium Surfaces Using Rutherford Backscattering Spectrometry. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6), 228-237.
- Candan, S., & Candan, E. (2018). A Comparative study on corrosion of Mg-Al-Zn alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28, 642-650.
- Candan, S., Çelik, M., & Candan E. (2016). Effectiveness of Ti-Micro Alloying in Relation To Cooling Rate On Corrosion of AZ91 Mg Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 672, 197-203.
- Candan, S., Unal, M., Turkmen, M., Koc, E., Turen, Y., & Candan, E. (2009). Improvement of mechanical and corrosion properties of magnesium alloy by lead addition. *Materials Science and Engineering A*, 501(1-2), 115-118.
- Candan, S., Ünal, M., Koç, E., Türen, Y., & Candan, E. (2011). Effects of Titanium Addition on Mechanical and Corrosion Behaviors of AZ91 Magnesium Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1958-1963.
- Candan, Ş., Çim, S., Emir, S., & Candan, E. (2018). AZ Serisi Mg Alaşımlarının Korozyon Davranışlarında  $\beta$ -Fazının Rolü. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 1139-1162.
- Chen, J., Sun, Y., Zhang, J., Cheng, W., Niu, X., & Xu, C. (2015). Effect of Ti Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Zr-Ca Alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 3, 121-126.
- Chen, Y., Song, Y., Zhang, S., Li, J., Zhao, C., & Zhang, X. (2011). Interaction between a high purity magnesium surface and PCL and PLA coatings during dynamic degradation. *Biomedical Materials*, 6(2), 025005.
- Choi, H. Y., & Kim, W.J. (2016). Development of The Highly Corrosion Resistant AZ31 Magnesium Alloy By The Addition of A Trace Amount of Ti. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 25-37.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Choi, H. Y., & Kim, W.J. (2017). The Improvement of Corrosion Resistance of AZ91 Magnesium Alloy Through Development of Dense and Tight Network Structure of Al-Rich  $\alpha$  Phase By Addition of Trace Amount of Ti. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 736-745.
- Choi, J. Y., & Kim, W.J. (2014). Significant Effects of Adding Trace Amounts of Ti On The Microstructure And Corrosion Properties of Mg-6AL-1Zn Magnesium Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 49-55.
- Claes, L., & Ignatius, A. (2002). Entwicklung Neuer Biodegradabler Implantate. *Der Chirurg*, 73(10), 990-996.
- Curioni, M. (2014). The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. *Electrochimica Acta*, 120, 284-292.
- Curioni, M., Scenini, F., Monetta, T., & Bellucci, F. (2015). Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. *Electrochim Acta*, 166, 372-378.
- Czerwinski, F. (2007). Injection Molding of Thin-Wall Components from Magnesium Alloys. *Die Casting Engineer*, 51(5), 18-22.
- Czerwinski, F. (2012). Oxidation characteristics of magnesium alloys. *JOM*, 64(12), 1477-1483.
- Çelik, M. (2014). *AZ91 Magnezyum Alaşımlarında Soğuma Hızlarının Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Çim, S. (2018). *AZ91 Magnezyum Alaşımının Korozyon Özelliklerinin Ti Mikro Alaşımlama ile Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Dahle, A. K., Lee, Y. C., Nave, M. D., Schaffer, P. L., & StJohn, D. H. (2001). Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys. *Journal of Light Metals*, 1(1), 61-72.
- Dong, H., Li, D., Mao, D., Bai, N., Chen, Y., & Li, Q. (2018). Enhanced performance of magnesium alloy for drug-eluting vascular scaffold application. *Applied Surface Science*, 435, 320-328.
- Du, H., Wei, Z., Liu, X., & Zhang, E. (2011). Effects of Zn on the Microstructure, Mechanical Property and bio-Corrosion Property of Mg--3Ca Alloys for Biomedical Application. *Materials Chemistry and Physics*, 125, 568-575.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Duygulu, Ö., Kaya, R. A., Oktay, G., Berk, C. & Kaya, A. A. (2006). Magnezyum alaşımları implant olarak kullanılabilir mi? - In vivo çalışma bulguları. *13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, 9-11 Kasım, İstanbul.
- Elsentriecy, H. H., Azumi, K., & Konno, H. (2007). Improvement in stannate chemical conversion coatings on AZ91D magnesium alloy using the potentiostatic technique. *Electrochimica Acta*, 53(2), 1006-1012.
- Elsentriecy, H. H., Azumi, K., & Konno, H. (2008). Effects of pH and temperature on the deposition properties of stannate chemical conversion coatings formed by the potentiostatic technique on AZ91D magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, 53(12), 4267-4275.
- Esmaily, M., Blucher, D. B., Svensson, J. E., Halvarsson, M., & Johansson, L. G. (2016). New insights into the corrosion of magnesium alloys -the role of aluminum. *Scripta Materialia*, 115, 91-95.
- Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S., & Johansson, L. G. (2017). Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion. *Progress in Materials Science*, 89, 92-193.
- Fajardo, S., & Frankel, G. S. (2015-a). Gravimetric method for hydrogen evolution measurements on dissolving magnesium. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), 693-701.
- Fajardo, S., & Frankel, G. S. (2015-b). Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium. *Electrochimica Acta*, 165, 255-267.
- Fajardo, S., Glover, C. F., Williams, G., & Frankel, G. S. (2016). The Source Of Anodic Hydrogen Evolution On Ultra-High Purity Mg. *Electrochimica Acta*, 212, 510-521.
- Ferreira, P. C., Piai, K. A., Takayanagui, A. M. M., & Segura-Munoz, S. I. (2008). Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease. *Revista Latino-Americana de Enfermagem*, 16(1), 151-157.
- Fleming, S. (2012). *An Overview of Magnesium based Alloys for Aerospace and Automotive Applications*. Master's Thesis, Master of Engineering in Mechanical Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute, Hartford, USA.
- Frankel, G. S., Samaniego, A., & Birbilis, N. (2013). Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces. *Corrosion Science*, 70, 104-111.
- Friedrich, H. E., & Mordike, B. L. (2006). *Magnesium Technology Metallurgy, Design Data, Application 1<sup>st</sup> ed.* Springer, Berlin, Almanya, 63-107.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Gaines, L., Cuenca, R., Stodolsky, F., & Wu, S. (1996). Potential Automotive Uses of Wrought Magnesium Alloys. *Automotive Technology Development*, October 28 - November 1, Detroit, Michigan, USA, 1-7.
- Gerengi, H., Kaya, E., & Cabrini M. (2017). Magnezyumun (%99.95) Biyobozunur Malzeme Olarak Kullanılma Potansiyeli. *İleri Teknoloji Bilim Dergisi*, 6(2), 9-25.
- Ghali, E. (2010). *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys, understanding, performance, and testing*. John Wiley & Sons Inc., USA, 752
- Ghali, E., Dietzel, W., & Kainer, K. U. (2004). General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review. *Journal of Materials Engineering and Performance (JMEPEG)*, 13(1), 7-23.
- Gozuacik, N. K., Altay, M., & Baydogan, M. (2014). Micro Arc Oxidation of AZ91 Magnesium Alloy – Effect of Organic Compounds in the Electrolyte. *Defect and Diffusion Forum*, 353, 217-222.
- Gu, X. N., Zheng, Y. F., Cheng, Y., Zhong, S. P., & Xi, T. F. (2011). In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*, 7(4), 1880-1889.
- Gusieva, K., Davies, C.H.J., Scully, J.R., & Birbilis, N. (2015). Corrosion of Magnesium Alloys: The Role of Alloying. *International Materials Reviews*, 60(3), 169-194.
- Helvia, M. S. A., Luthringer, B. J. C., Feyerabend, F., & Willumeit, R. (2015). Mg and Mg alloys: how comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review. *Acta Biomater.* 13, 16-31.
- Hofmann, G. O. (1995). Biodegradable Implants in Traumatology: A Review on the State-of-the-Art. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*, 114(3), 123-132.
- Hort, N., Huang, Y., Fechner, D., Störmer M., Blawert, C., Witte, F., Vogt, C., Drücker, H., Willumeit, R., Kainer, K. U., & Feyerabend, F. (2010). Magnesium alloys as implant materials-principles of property design for Mg-RE alloys. *Acta Biomaterialia*, 6(5) 1714-1725.
- Jihua, C., Zhenjua, C., Hongge, Y., Fuguan, Z., & Yingliang, C. (2008). Effects of Sn and Ca Additions on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of as-cast Mg-Zn-Al- Based Alloy. *Materials and Corrosion*, 59(12), 934-941.
- Jr.Feliu, S., Galvan, J. C., Pardo, A., Merino, M. C., & Arrabal, R. (2010). Native air-formed oxide film and its effect on magnesium alloys corrosion. *The Open Corrosion Journal*, 3, 80-91.
- Kannan, M. B., & Raman, R. K. S. (2008). In vitro Degradation and Mechanical Integrity of Calcium-Containing Magnesium Alloys in Modified-Simulated Body Fluid. *Biomaterials*, 29, 2306-2314.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- King, A. D., Birbilis, N., & Scully, J. R. (2014). Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study. *Electrochimica Acta*, 121, 394-406.
- Kirkland, N. T., Birbilis, N., & Staiger, M. P. (2012). Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, 8(3), 925-936.
- Kirkland, N. T., Lespagno, J., Birbilis, N., & Staiger, M. P. (2010). A Survey of Bio-Corrosion Rates of Magnesium Alloys, *Corrosion Science* 52(2), 287-291.
- Koç, E. (2013). *Biyoçözünür Magnezyum Alaşımlarının Korozyona Bağlı Mekanik Davranışlarının Araştırılması*. Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Karabük.
- Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., & Yamamuro, T. (1990). Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *Journal of Biomedical. Materials Research*, 24, 721-734.
- Liang, S. M., Ma, Y. Q., Chen, R. S., & Han, E. H. (2008). Effect of composition on the microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Zn alloys. *The Minerals, Metals & Materials Society(TMS)*, 9-13 March, Luisiana, USA, 331-336.
- Lide, D. R. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, New York, 18.
- Lin C., & Li, X. (2006). Role of CO<sub>2</sub> in the initial stage of atmospheric corrosion of AZ91 magnesium alloy in the presence of NaCl. *Rare Metals*, 25(2), 190-196.
- Liu, M., Zanna, S., Ardelean, H., Frateur, I., Schmutz, P., Song, G. L., Atrens, A., & Marcus, P. (2009). A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg-Al intermetallics: Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> *Corrosion Science*, 51(5), 1115-1127, 2009.
- Lu, L., Yin, Z., Liu, Y., Chen, D., Liu, C., & Wu, Z. (2017). Improving The Microstructure And Mechanical Properties Of Magnesium-Alloy Sheets With A New Extrusion Method. *Materials And Technology*, 51(6), 1019-1023.
- Luo, A. A. & Sachdev, A. K. (2012). *Advances in Wrought Magnesium Alloys*. Woodhead Publishing Cambridge, UK, 393-426.
- Maker, G.L., & Kruger, J. (1993). Corrosion of Magnesium. *International Materials Review*, 38(3), 138-153.
- Manuel, M. V., Singh, A., Alderman, M., & Neelameggham, N. R. (2015). *Magnesium Technology 2015 1<sup>st</sup>ed*. Wiley Publishing, USA, 301-347.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Mathieu, S., Rapin, C., Steinmetz, J., & Steinmetz, P. (2003). A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*, 45, 2741-2755.
- Md Saad, A. P., Abdul Rahim, R. A., Harun, M. N., Basri, H., Abdullah, J., Abdul Kadir, M. R., & Syahrom, A. (2017). The influence of flow rates on the dynamic degradation behaviour of porous magnesium under a simulated environment of human cancellous bone. *Materials and Design*, 122, 268-279.
- Minarik, P., Kral, R., Pesicka, J., & Chmelik, F. (2015). Evolution of mechanical properties of LAE442 magnesium alloy processed by extrusion and ECAP. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 75-78.
- Mochizuki, A. & Kaneda, H. (2015). Study on the blood compatibility and biodegradation properties of magnesium alloys, *Materials Science and Engineering C*, 47, 204-210.
- Monetta, T., Acquesta, A., Carangelo, A., Donato, N., & Bellucci, F. (2017). Durability of AZ31 magnesium biodegradable alloys polydopamine aided: Part 1. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5, 412-422.
- Mueller, W.D., Nascimento L.M., & Lorenzo de Mele, M.F. (2010). Critical Discussion of the Results from Different Corrosion Studies of Mg and Mg Alloys for Biomaterial Application. *Acta Biomater*, 6(5), 1749-1955.
- Muller, W. D., Nascimento, M. L., Zeddies, M., Corsico, M., Gassa, L. M., & Lorenzo, M. A. (2007). Magnesium and its alloys as degradable biomaterials: corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques. *Materials Research*, 10(1), 5-10.
- Nave, M. D., Dahle, A. K., & StJohn, D. H. (2000). Eutectic Growth Morphologies in Magnesium-Aluminium Alloys. In *Magnesium Technology 2000*, 233-242.
- Poinern, G. E. J., Brundavanam, S., & Fawcett, D. (2012). Biomedical Magnesium Alloys: A review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant. *American Journal of Biomedical Engineering*, 2, 218-240.
- Polmear, I. J. (1995). *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals 3<sup>rd</sup> ed.* Arnold, London, UK, 362.
- Polmear, I. J., & Avedisian, M., & Baker, H. (1999). *ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*. ASM International, USA, 350.
- Raghavan, V. (2007). Al-Mg-Zn (Aluminum-Magnesium-Zinc). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(2), 203-208.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Revell, P. A., Damien, E., Zhang, X. S., Evans, P., & Howlett, C. R. (2004). The effect of magnesium ions on bone binding to hydroxyapatite coating on titanium alloy implants. *Key Engineering Materials*, 254-256, 447-450.
- Rybalka, K. V. (2014). Determination of metal corrosion rate using the pH-metry by the method of compensating additives. *Russian Journal Electrochemistry*, 50(5), 500-502.
- Samaniego, A., Birbilis, N., Xia, X., & Frankel, G. S. (2015). Hydrogen evolution during anodic polarization of magnesium alloyed with Li, Ca, or Fe. *Corrosion*, 71(2), 224-233.
- Samaniego, A., Llorente, I., & Jr.Feliu, S. (2013). Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61. *Corrosion Science*, 68, 66-71.
- Scully, J. R. (2000). Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. *Corrosion*, 56, 199-218.
- Shi, Z., Liu, M., & Atrens, A. (2010). Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. *Corrosion Science*, 52(2), 579-588.
- Shih, T. S., Liu, J. B., & Wei, P. S. (2007). Oxide films on magnesium and magnesium alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 104, 497-504.
- Shkirskiy, V., King, A. D., Gharbi, O., Volovitch, P., Scully, J. R., Ogle, K., & Birbilis, N. (2015). Revisiting the Electrochemical Impedance Spectroscopy of Magnesium with Online Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *ChemPhysChem*, 16(3), 536-539.
- Smith, W. F. (2001). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Literatür Yayınları, İstanbul, Türkiye, 900.
- Song, G. (2005). Recent Progress in Corrosion and Protection of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 7(7), 563-586.
- Song, G. L., & Atrens, A. (1999). Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 1(1), 11-33.
- Song, G. L., & Atrens, A. (2003). Understanding magnesium corrosion, a framework for improved alloy performance. *Advanced Engineering Materials*, 5(12), 837-858.
- Song, G. L., Atrens, A., & Dargusch, M. (1998). Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. *Corrosion Science* 41(2), 249-273.
- Song, G. L., Atrens, A., & St. John, D. (2001). An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys. *Magnesium Technology 2001*, 255-262.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Song, G. (2007). Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*, 49(4), 1696-1701.
- Song, Y., Shan, D., Chen, R., Zhang, F., & Han, E. H. (2009). Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering C* 29(3), 1039-1045.
- Srinivasan, A., Ningshen, S., Mudali, U. K., Pillai, U. T. S., & Pai, B. C. (2007). Influence of Si and Sb additions on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy. *Intermetallics*, 15, 1511-1517.
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., & Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 27(9) 1728-1734.
- Stern, M., & Geary, A. L. (1957). Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis Of The Shape Of Polarization Curves. *Journal of The Electrochemical Society*, 104(1), 56-63.
- StJohn, D. H., Dahle, A. K., Abbott, T., Nave, M. D., & Qian, M. (2003). Solidification of cast magnesium alloys. *Magnesium Technology 2003, The Minerals, Metals & Materials Society*, 95-100.
- Tas, A. C. (2000). Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids. *Biomaterials*, 21(14), 1429-1438.
- Üneri, S. (1998). *Korozyon ve Önlenmesi*. Korozyon Derneği Yayını, Ankara, Türkiye, 75-96.
- Valente, T. (2001). Grain boundary effects on the behavior of WE43 magnesium castings in simulated marine environment. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 67-69.
- Waizy, H., Seitz, J.M., & Reifenrath, J. (2013). Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications. *American Journal of Biomedical Engineering*, 48(1), 39-50.
- Wang, J., Giridharan, V., Shanov, V., Xu, Z. G., Collins, B., White, L., Jang, Y., Sankar, J., Huang, N., & Yun, Y. (2014). Flow-induced corrosion behavior of absorbable magnesium- based stents. *Acta Biomater.* 10, 5213-5223.
- Wang, J., Jang, Y., Wan, G. J., Giridharan, V., Song, G. L., Xu, Z. G., Koo, Y., Qi, P. K., Sankar, J., Huang, N., & Yun, Y. (2016). Flow-induced corrosion of absorbable magnesium alloy: in-situ and real-time electrochemical study. *Corrosion Science*. 104, 277-289.
- Wang, L., Shinohara, T., & Zhang, B. P. (2010). Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 496, 500-507.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Williams, G., Birbilis, N., McMurray, H. N. (2013). The source of hydrogen evolved from a magnesium anode. *Electrochemistry Communications*, 36, 1-5.
- Winzer, N., Atrens, A., Song, G. L., Ghali, E., Dietzel, W., & Kainer, K. U. (2005). A critical review of the stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 7(8), 659-693.
- Witte, E., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H.A., Kaese, V., Pisch, A., Beckmann, F. & Windhagen, H. (2006). In Vitro and in Vivo Corrosion Measurements of Magnesium Alloys. *Biomaterials*, 27(7), 1013-1018.
- Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R. & Feyerabend, F. (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12, 63-72.
- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth C.J. & Windhagen, H. (2005). In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, 26(17), 3557-3563.
- Wu, G., Ibrahim, J. M., & Chu, P. K. (2013). Surface design of biodegradable magnesium alloys-A review. *Surface & Coatings Technology*, 233, 2-12.
- Xue, D. C., Yun, Y. H., Schulz, M.J., & Shanov, V. (2011). Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization. *Materials Science and Engineering: C*, 31(2), 215-223.
- Yavuz, H. G. Gunyuz, M. Ozkara I. M., Baydogan, M., & Cimenoglu, M. (2011). Micro Arc Oxidation of AZ91 Mg Alloy for Improved Corrosion Resistance. *Defect and Diffusion Forum*, 312-315, 877-881.
- Yokoyama, T. (2003). Impact tensile stress-strain characteristics of wrought magnesium alloys. *Strain*, 39, 167-175.
- Yun, Y., Dong, Z., Lee, N., Lui, Y., Xue, D., Guo, X., Kuhlmann, J., Doepke, A., Halsall, H.B., Heineman, W., Sundaramurthy, S., Schulz, J. M., Yin, Z., Shanov, V., Hurd, D., Nagy, P., Li, W., & Fox, C. (2009). Revolutionizing Biodegradable Metals. Review, *Materials Today*, 12(10), 22-32.
- Zhang Z. (2000). *Development of Magnesium-Based Alloys for Elevated Temperature Applications*. Doctoral Thesis, Faculte Des Sciences Et De Genie Universite, Quebec-Canada.
- Zhao, P., Wang, Q., Zhai, C., & Zhu, Y. (2007). Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloys *Materials Science and Engineering A*, 444(1-2), 318-326.

**KAYNAKLAR (Devam Ediyor)**

- Zhou, Z., Liu X., Liu Q., Liu L., (2009). Evaluation of the potential cytotoxicity of metals associated with implanted biomaterials (I). *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 39, 81-91.
- Zong, Y., Yuan, G., Zhang, X., Mao, L., Niu, J., & Ding, W. (2012). Comparison of biodegradable behaviors of AZ31 and Mg-Nd-Zn-Zr alloys in Hank's physiological solution. *Materials Science and Engineering: B*, 177(5), 395-401.
- Zreiqat, H., Howlett, C. R., Zannettino, A., Evans, P., Schulze-Tanzil, G., Knabe, C., & Shakibaei, M. (2002). Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research* 62(2), 175-184.



## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Seren EMİR  
Doğum Yeri ve Tarihi : Samandağ / 1991

### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, 2015.

### İş Deneyimi

Stajlar : Reel Sistem Otomasyon Makine Tic. Ltd. Şti., (2013).  
FEB-Enerji Tic. Ltd. Şti., (2014).  
Çalıştığı Kurumlar : Eski İnşaat Mühendislik Mimarlık Tic. San. A. Ş., (2016).  
Yalova Etik Yapı Denetim Ltd. Şti., (2019)

### İletişim

E-Posta Adresi : [serenemir@gmail.com](mailto:serenemir@gmail.com) / [serenemir@engineer.com](mailto:serenemir@engineer.com)

### Akademik Çalışmaları

- Emir, S., & Candan. S. (2019). *AZ31 ve AZ91 Mg Alaşımlarının Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması*. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies, 19-21 April, Ankara, Turkey.
- Candan, Ş., Çim, S., Emir, S., & Candan, E. (2018). AZ Serisi Mg Alaşımlarının Korozyon Davranışlarında  $\beta$ -Fazının Rolü. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 1139-1162.
- Candan, Ş., Çim, S., Emir, S., & Candan, E. (2018). *AZ91 Mg Alaşımlarında Fe Tolerans Limit Değerlerinin Araştırılması*. XVth International Corrosion Symposium, 26–28 September, Hatay, Turkey.
- Candan, Ş., Çim, S., Emir, S., & Candan, E. (2018). *AZ91 Mg Alaşımının Korozyonunda Fe'nin Zararlı Etkisinin Azaltılmasında Yeni Bir Yaklaşım*. XVth International Corrosion Symposium, 26–28 September, Hatay, Turkey.

**Tarih:27/06/2019**