



Konu : 2018-01.BŞEÜ.03-02nolu ProjeSonuç Raporu

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
(Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne)

Yürütücülüğünü yaptığım "**Mikro-Alaşımlandırılmış AZ Serisi Magnezyum Alaşımalarının Biyoçözünürlük Özelliklerinin İncelenmesi**" isimli 2018-01.BŞEÜ.03-02nolu projeye ait Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu Ek'te sunulmuştur.

Gereğini arz ederim.

Ek: 1. Sonuç Raporu
2. ISAS 2019
3. IATENS 2019

e-imzalıdır
Prof. Dr. Şennur CANDAN
Öğretim Üyesi



T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU

MİKRO-ALAŞIMLANDIRILMIŞ AZ SERİSİ MAGNEZYUM
ALAŞIMLARININ BİYOÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Şennur CANDAN
Proje No: 2018-01.BŞEÜ.03-02
Araştırmacılar: Seren Emir
Başlama Tarihi: 02.07.2018
Bitiş Tarihi: 02.01.2020

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

BİLECİK

2020

ÖZET

Bu proje kapsamında, 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 (H_2) gazı konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır.

Mikroyapı çalışmaları, AZ31 alaşımında β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) intermetalik fazlarının tane sınırlarında dağılmış ve nispeten köşeli parçacıklar halinde oluştuğunu Ti mikro alaşımlandırma ile söz konusu β fazlarının boyutlarının daha küçük boyutta ve küresel hale dönüştüğünü göstermiştir. AZ91 alaşımında ise β 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 alaşımların akma dayanımında dikkate değer artış gözlenmiştir. Al oranının artışı (AZ91) ile alaşımların sertlik, çekme ve akma dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. Elektrokimyasal test sonuçları, AZ31Ti alaşımı ile kıyaslandığında AZ31 alaşımlarının korozyon akım yoğunluğunun (Ikor) daha büyük olduğunu buna karşılık Al oranının artışı ile Ikor'un azaldığını göstermiştir. Daldırma deneyi sonrası kesit SEM analizleri ise; Al oranının artışı korozyon ilerlemesindeki rolünün çok daha etkili olduğunu göstermiştir. AZ31 alaşımlarının Ti ile mikro alaşımlandırılması sonucu SBF ortamında mekanik dayanımlarının çok daha iyi olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal testler ve uzun süreli daldırma deneyleri, en yüksek H_2 gazı konsantrasyonunun AZ91 alaşımında, en az 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.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	i
ÇİZELGELER DİZİNİ	iii
1 GİRİŞ.....	4
2 BİYOMALZEME OLARAK MAGNEZYUM ALAŞIMLARI.....	6
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	10
3.1 Numune Üretimi	10
3.2 Mikroyapı İncelemeleri	10
3.3 Mekanik Deneyler	11
3.3.1 Çekme Deneyi	11
3.3.2 Sertlik deneyi.....	11
3.4 Korozyon Deneyleri	12
3.4.1 Elektrolit hazırlama	12
3.4.2 Daldırma deneyi	12
3.4.3 Potansiyodinamik polarizasyon deneyi	15
4 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	18
4.1 Mikroyapı	18
4.2 Mekanik Testler	20
4.2.1 Sertlik Deneyi.....	20
4.2.2 Çekme deneyi	21
4.3 Korozyon Deneyleri	23
4.3.1 Makroyapı analizleri	23
4.3.2 Korozyon kaybı	25
4.3.3 Daldırma sonrası çekme deneyi	26
4.3.4 Potansiyodinamik polarizasyon testi	29
4.3.5 Hidrojen gazı konsantrasyon testleri	31
5 SONUÇLAR.....	34
6 KAYNAKLAR.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Çekme deney numunesi teknik resmi .	11
Şekil 3.2. Çekme deney numunesi.	11
Şekil 3.3. Daldırma deneyi çalışma sisteminin blok diyagramı.	13
Şekil 3.4. İzole edilmiş çekme deneyi numune örneği.	14
Şekil 3.5. Daldırma deneyi için kullanılan deney düzeneği.	14
Şekil 3.6. Potansiyodinamik polarizasyon deneyi blok diyagramı.	15
Şekil 3.7. Potansiyodinamik polarizasyon deney düzeneği.	16
Şekil 3.8. H ₂ Gazı verisinin eş zamanlı olarak incelenebilmesi ve kaydedilebilmesi için oluşturulan program.	17
Şekil 4.1. (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri.	19
Şekil 4.2. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının XRD analizleri.	19
Şekil 4.3. (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının ikincil fazlarının morfolojisi.	20
Şekil 4.4. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının sertlik değerleri.	21
Şekil 4.5. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının çekme ve akma dayanımları.	22
Şekil 4.6. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının % uzama değerleri.	22
Şekil 4.7. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının kontrol (korozyon öncesi) ve korozyon sonrası (24, 72, 336 saat) makroyapı fotoğrafları.	24
Şekil 4.8. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon kaybı sonuçları.	25
Şekil 4.9. 72 saat korozyon ortamında bekletilen (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının kesit SEM mikroyapıları.	26
Şekil 4.10. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası çekme ve akma dayanımları.	28
Şekil 4.11. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası % uzama değerleri.	29
Şekil 4.12. AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme numunelerine ait kontrol ve korozyon sonrası makroyapı fotoğrafları.	29
Şekil 4.13. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.	30
Şekil 4.14. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon deneyi sonucundaki H ₂ gazı konsantrasyonu.	31
Şekil 4.15. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 24 saatlik daldırma deneyi sonucundaki H ₂ gazı konsantrasyonu.	32

Şekil 4.16. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 336 saatlik daldırma deneyi sonucundaki H ₂ gazı konsantrasyonu.	33
---	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemik ile karşılaştırılması.	7
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan alaşımların kimyasal analizleri (% ağırlıkça oranı).	10
Çizelge 3.2. SBF kimyasal bileşen ve miktarları.	12
Çizelge 4.1. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.....	21
Çizelge 4.2. AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının korozyon öncesi ve korozyon sonrası (72 ve 336 saat) çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.	28
Çizelge 4.3. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen, AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akım yoğunlukları (I_{kor}) ve korozyon hızları (CR). 30	

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 [1]. 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 [2, 3].

Magnezyum (Mg) alaşımları vücut içerisinde kolayca korozyona uğrayabildiği için biyobozunur metalik implant malzemeleri olarak oldukça ilgi çekmektedir [2, 3]. Mg alaşımları, spesifik yoğunluğu ile elastik modülünün insan kemiğine en yakın özellikteki metal olması [3, 4] 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, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir [3]. 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_2) gazı birikimine neden olduğu rapor edilmiştir [2, 3] Bu sebeple, yüksek korozyon direncine sahip toksik olmayan ve biyolojik olarak uyumlu Mg alaşımları geliştirmeye çalışılmaktadır [1,3].

Ayrıca uygun yüzey kaplama metotlarının da kullanılması ile alaşımların korozyon dayanımlarının geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır [5–10].

AZ serisi (alüminyum (Al) ve çinko (Zn) ile alaşımlandırılan grup) Mg alaşımları, biyomedikal uygulamalar için en fazla uygulama potansiyeli bulunan alaşımlardır [2, 3]. Mg matrisi içerisinde ikinci veya üçüncü alaşım elemanı olarak kalsiyum (Ca), Zn, lityum (Li) ve nadir toprak elementlerinin (itriyum (Y), Seryum (Ce), paraseyüm (Pr) vb.) kullanımı biyobozunurluk özelliklerini iyileştirmektedir [11]. Ce, Pr ve Y gibi nadir toprak elementlerinin vücuda girmesinden sonra şiddetli hepatotoksisite saptandığı belirtilmektedir [12]. Literatür çalışmaları, Al içeren Mg alaşımlarının mukavemetinin iyi olmasına karşın Al'nin alzheimer hastalığı riski nedeniyle alaşım içindeki Al oranının minimumda tutulması gerektiğini göstermektedir [13]. 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 [1].

Literatürde AZ serisi Mg alaşımına titanyum (Ti) ilavesi mukavemet ve korozyon dayanımını iyileştirdiği rapor edilmiştir [14–20]. 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 [21–25]. Mg alaşımlarının statik ve dinamik koşullar altında farklı performansları göz önüne alındığında, son yıllarda bazı araştırmacıların Mg alaşımlarının akış kaynaklı korozyon davranışlarına odaklandığı bilinmektedir [23, 26–28].

Dolayısıyla, proje kapsamında, 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 araştırılmıştır. Ayrıca, karşılaştırma amaçlı AZ91 Mg alaşımı da kullanılmıştır. Numunelerin mikroyapı analizleri, Taramalı Elektron Mikroskopu (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 (H_2) konsantrasyon ölçümleri de yapılmıştır.

2 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 [1]. 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 [2].

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 [29, 30]. 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. 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 [2].

Çizelge 2.1. Çeşitli implant malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin doğal kemik ile karşılaştırılması [4].

Özellikler	Kemik	Mg	Ti Alaşımı	Cr-Co Alaşımı	Paslanmaz Çelik	Sentetik Hidroksiapatit
Yoğunluk (g/cm ³)	1.8-2.1	1.74-2.0	4.4-4.5	8.3-9.2	7.9-8.1	3.1
Elastisite Modülü (GPa)	3-20	1-45	110-117	230	189-205	73-117
Akma Dayanımı (MPa)	130-180	65-100	58-1117	450-1000	170-310	600
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	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 [4]. 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 H₂ 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 [31, 32].

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 [2]. H₂ 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 [2]. Mg alaşımlarının (AZ31, AZ91, AE44) biyokorozyonu üzerine bir araştırma [33] 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 [34] 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.

Muller vd.'nin [22] 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 incelemiştir. 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 [35] bozunma oranına bağlı olarak biyoyumluluğu ve gaz oluşumları üzerine araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmada; tavşanların medüller boşluğuna, LAE442'den yapılmış implantlar yerleştirilerek biyoyumluluğu ve korozyon davranışı incelenmiş ve deney sonuçları, alaşımın biyoyumlu olduğunu ve 3.5 yıla kadar yavaş bozunma davranışını koruduğunu göstermiştir.

Zong vd. [36], yaptıkları çalışmada; Mg-3,0Nd-0,2Zn-0,4Zr (JDBM) alaşımı ile AZ31 alaşımının, Hank's çözeltisi içerisinde sistematik olarak in-vitro korozyon davranışlarını incelemiştir. JDBM alaşımının korozyon hızının AZ31 alaşımından daha yavaş ve dolayısıyla da korozyon direncinin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

H₂ gazı birikimine yol açan Mg alaşımlarının, korozyon hızının yavaşlatılması ve biyoyumluluğun devam etmesi yönelik polimerik kaplamalar yapıldığı bilinmektedir. Biyoyumlu ve biyobozunur polimerler (Polikaprolakton (PCL) ve polilaktik asit (PLA)), biyomateryal olarak umut verici olmuş fakat Chen vd.'nin [37] yaptığı çalışma ile Mg alaşımının korozyonuyla ortamdaki pH değişimi, substratın bozunma hızını artırarak PCL ve PLA'yı bozduğunu göstermektedir. Dong vd.'nin [38] 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.

Polimerik kaplamalar üzerine yapılan farklı çalışmalarda, midenin yapışma prensibi dayanan polydopamine (PDOPA) kullanılarak yapılan kaplamalarının biyouyumlu 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. [39] 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.

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 [2, 40, 41].

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 [16–20, 42, 43]

Dolayısı ile bu proje kapsamında, AZ31 alaşımının biyobozunur metalik malzeme olarak kullanılmasında, biyobozurluğunu ve kontrollü H₂ gazı konsantrasyonunu sağlamak için Ti ile mikroalaşımlandırma ile in vitro SBF ortamında korozyon ve korozyona bağlı mekanik davranışlarının araştırılması amaçlanmıştır.

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 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. 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 3.1'de kullanılan numuneler ve kimyasal analizleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan alaşımların kimyasal analizleri (% ağırlıkça oranı).

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

3.2 Mikroyapı İncelemeleri

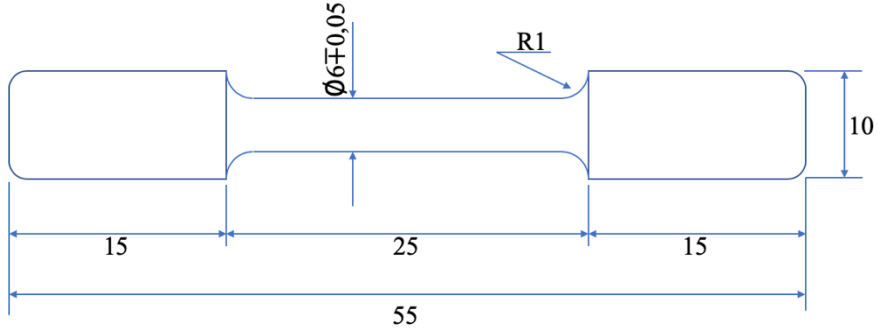
18 mm çapında ve 10 mm kalınlığındaki numuneler, döküm alaşımlarından işlenmiştir. Numuneler daha sonra 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük zımpara kâğıdı ile zımparalanıp, ardından 3 µm ve 1 µm elmas solüsyon ile parlatılmıştır. Yüzeyi parlatılan numuneler saf su ve alkol ile yıkanıp kurutulmuştur. Mikroyapı 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 dağılımlı element analizi (EDS) aparatına sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

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

3.3 Mekanik Deneyler

3.3.1 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 3.1’de ve çekme deney numune örneği Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çekme deney numunesi teknik resmi (ASTM E 8M-99; Yokoyama, 2003).



Şekil 3.2. Çekme deney numunesi.

3.3.2 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 $HV_{0,5}$ batma yükünde 15 saniye uygulanarak tespit edilmiştir.

3.4 Korozyon Deneyleri

3.4.1 Elektrolit hazırlama

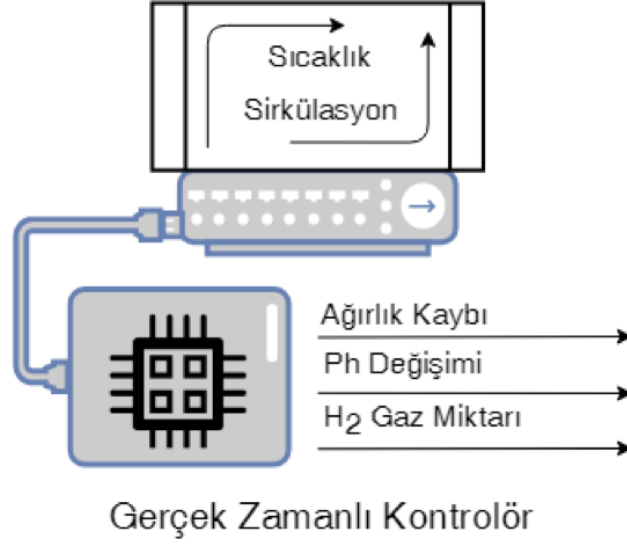
Korozyon deneylerinde elektrolit olarak yapay vücut sıvısı (SBF) kullanılmıştır. SBF hazırlamak için gerekli olan kimyasal bileşen ve miktarları Çizelge 3.2’ de verilmiştir. Çözelti içerisine tampon çözeltisi olarak hydroxymethyl aminomethane (TRIS), çözelti pH’ını (pH=7,4) ayarlamak için ise; 1,0M HCl kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. SBF kimyasal bileşen ve miktarları (46 Kokubo vd., 1990).

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

3.4.2 Daldırma deneyi

In-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 H₂ 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 3.3’de sistemin blok diyagramı verilmiştir.

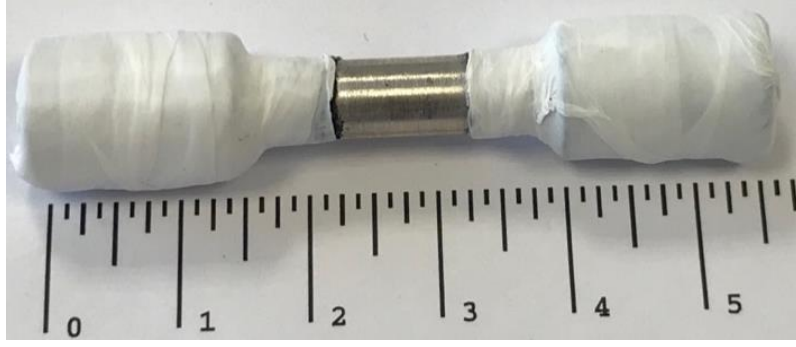


Şekil 3.3. Daldırma deneyi çalışma sisteminin blok diyagramı.

Deney hücresinde, sıcaklık, ısıtıcı tabla (Heat-Bed), sıvı akışı, 12V DC su pompasıyla, H₂ verileri ise H₂ gaz sensörü (MQ-8) kullanılarak sağlanmıştır. Isıtıcı tabla ve su pompasının denetlenmesi için kontrol ve güç ünitesi tasarlanmıştır. Tasarlanan ünitelerin denetimi ve H₂ 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 3.2' de gösterildiği gibi hazırlanan çekme numunelerinin Şekil 3.4' deki gibi orta kısımları korozyona maruz bırakılacak biçimde kenarları izole edilmiştir. Her Mg alaşım serisi için 3'er adet çekme numunesi hazırlanmıştır.



Şekil 3.4. 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 3.5'de verilmiştir.

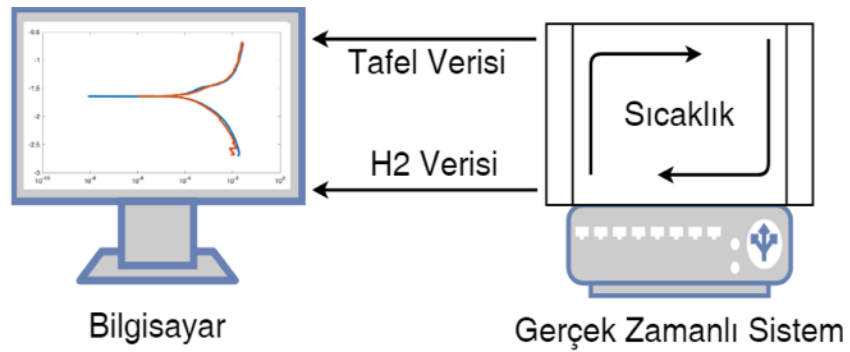


Şekil 3.5. Daldırma deneyi için kullanılan deney düzeneği.

Daldırma testlerinden sonra, korozyon kaybı için değerlendirilecek numunelerin yüzeylerinden korozyon ürünlerini uzaklaştırmak için 15 dakika boyunca 180 g/L kromik asit [12] içeren bir çözelti içinde numuneler temizlenmiş ve hassas terazide tekrar tartılmıştır. Korozyon kayıpları, numunelerin toplam yüzey alanı göz önüne alınarak mg/cm^2 biriminde hesaplanmıştır. Daldırma deneyleri sonrası uygulanan çekme deneyleri Bölüm 3.3.1'deki gibi tekrar edilmiştir.

3.4.3 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 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 deyişle, bu düzeneğe akış sistemi eklenmemiştir. Şekil 3.6'de sistemin blok diyagramı verilmiştir.

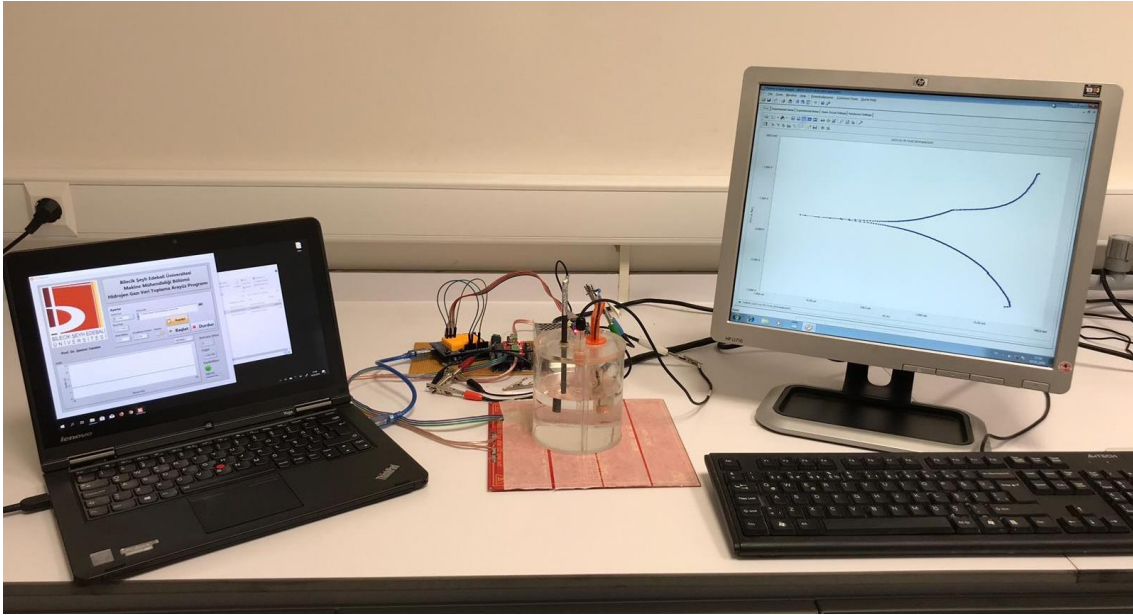


Şekil 3.6. Potansiyodinamik polarizasyon deneyi blok diyagramı.

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

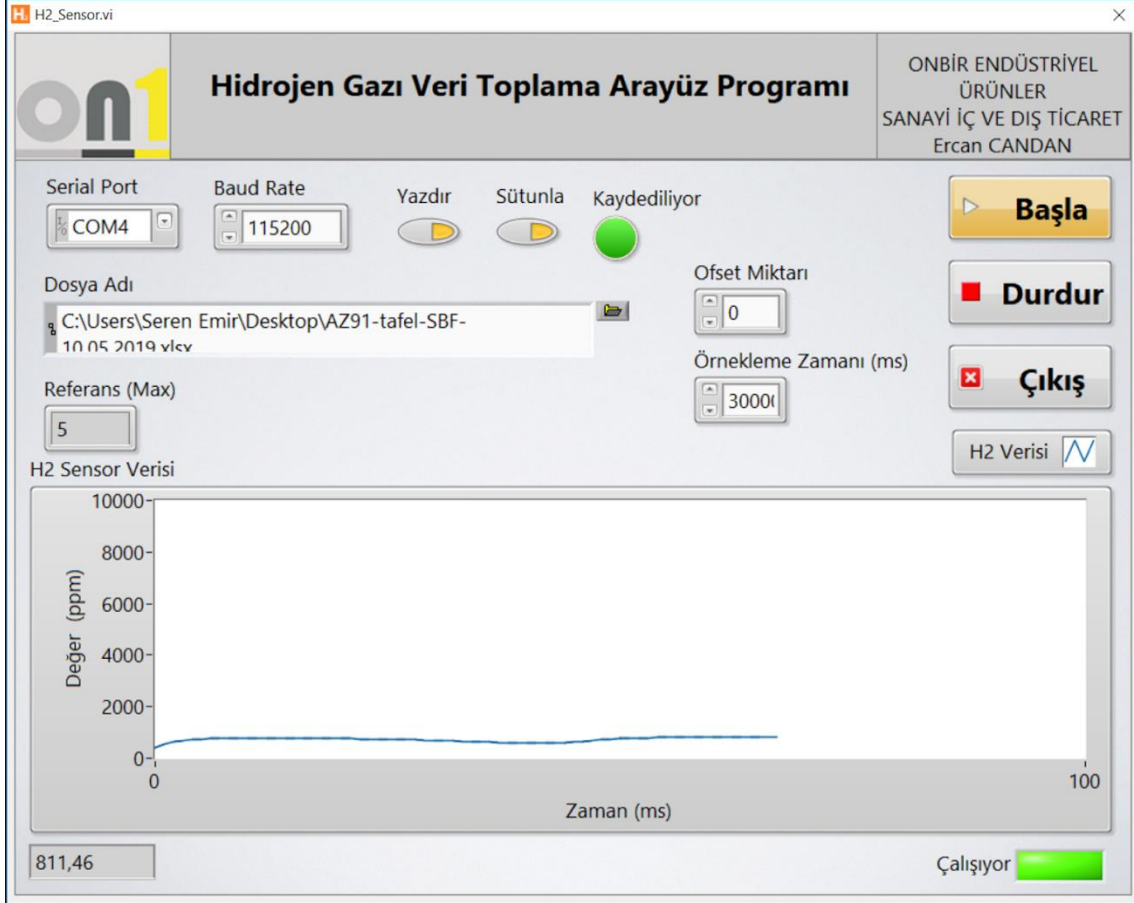
kontrol altında tutularak deney hücresinin hava alması engellenerek gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon deney düzeneği Şekil 3.7’da verilmiştir.



Şekil 3.7. 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 3.8’de deney düzenekleri için oluşturulmuş program görülmektedir.



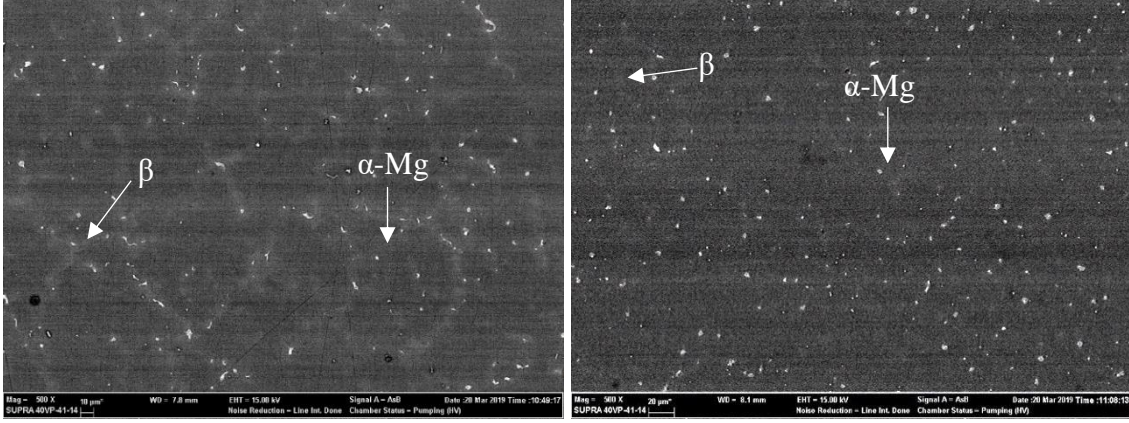
Şekil 3.8. H₂ Gazı verisinin eş zamanlı olarak incelenebilmesi ve kaydedilebilmesi için oluşturulan program.

4 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Mikroyapı

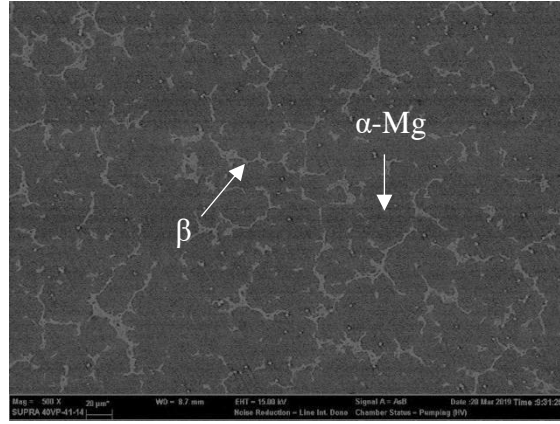
AZ31, AZ31Ti ve AZ91 Mg alaşımlarına ait SEM mikroyapıları (500X) Şekil 4.1’de verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde, Mg matris (α) fazının dışında tane boyunca β intermetalik fazlarının oluştuğu görülmektedir. XRD sonuçları (Şekil 4.2), AZ91 Mg alaşımlarında α -Mg fazının yanısıra β intermetalik fazının $Mg_{17}Al_{12}$ fazı olduğunu göstermiştir. Mg-Al faz diyagramı incelendiğinde [44], dengeli soğuma şartlarında Mg matris içinde Al oranı %13’ün üzerine çıktığında ötektik β fazı oluşmaktadır. Bununla birlikte, döküm sonrası dengesiz soğuma şartlarında %2 civarında dahi Al oranında ötektik yapı oluşabilmektedir [45]. Şekil 4.2’de AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarında β fazı piklerinin görülmesi söz konusu alaşımlarda Al oranının az olması nedeniyle buna bağlı oluşan β fazı oranının azlığına dayandırılabilir. Ayrıca XRD difraktogramı incelendiğinde, AZ31Ti alaşımında başka intermetalik oluştuğu tespit edilememiştir. Bunun nedeni, Mg içerisinde Ti’nin çözünürlüğünün çok az olmasına [45] (%0.2) dayandırılmıştır.

Literatürde [18, 42, 46–48] rapor edildiği gibi, AZ serisi alaşımlarda Al oranlarına ve katılma şartlarına bağlı olarak tam, kısmen ayrılmış ve/veya lamel ötektik β fazları meydana gelmektedir. β fazı $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik bileşik olarak α -Mg matrisinde tane sınırları boyunca oluşmaktadır (Şekil 4.3). Yüksek büyütme (3000X) SEM mikroyapıları karşılaştırıldığında, β fazlarının Al miktarının artışı ile kabalaştığı Şekil 4.3a-c’de görülmektedir. Bununla birlikte, AZ31 ve Ti içeren AZ31Ti alaşımlarının mikroyapıları karşılaştırıldığında Ti içeren alaşımda β fazları mikroyapıda daha ince, küçük boyutta ve küresel formda dağılım göstermektedir (Şekil 4.3 a, b). Bunun nedeni, Ti’nin α tane yapısını inceltmesine dayandırılabilir. Choi ve Kim [19] yaptığı çalışmalarda AZ31 alaşımına ilave edilen eser orandaki Ti’un (%0.007) tane yapısını incelttiğini rapor etmişlerdir ki bu çalışma ile uyumluluk göstermektedir. Zhao vd. [49], çok küçük bir miktardaki Ti (% 0.0013-0.0037) ilavesinin bile, Mg alaşımında tane büyüklüğünün ve ikincil fazın inceltmesine neden olduğunu göstermiştir.



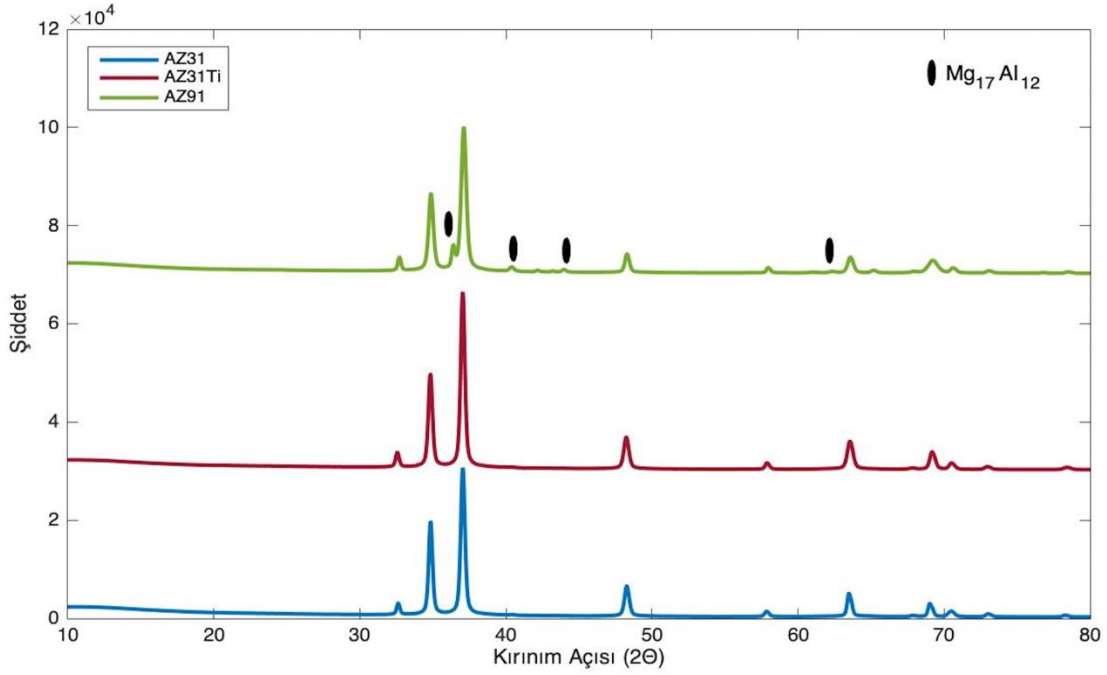
(a)

(b)

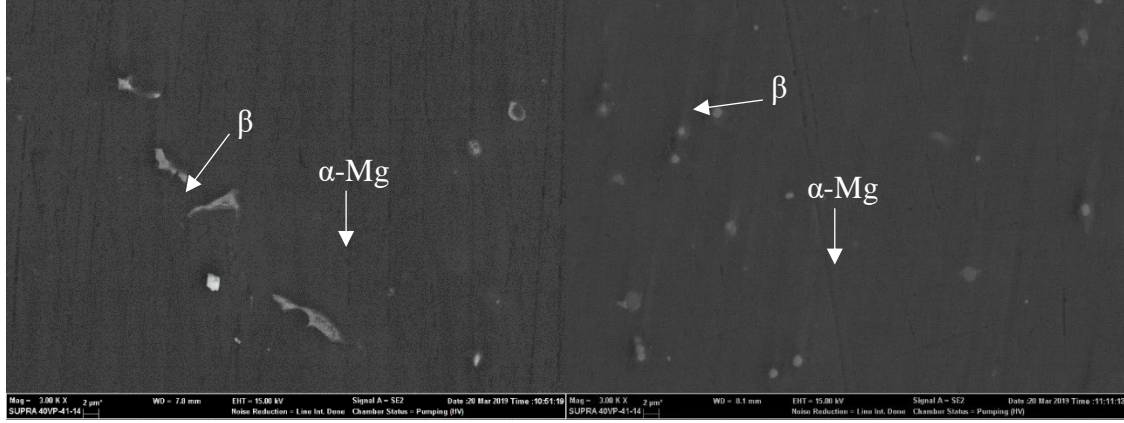


(c)

Şekil 4.1. (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri.

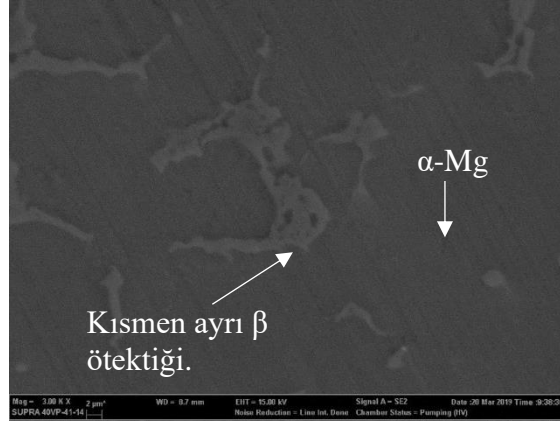


Şekil 4.2. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının XRD analizleri.



(a)

(b)



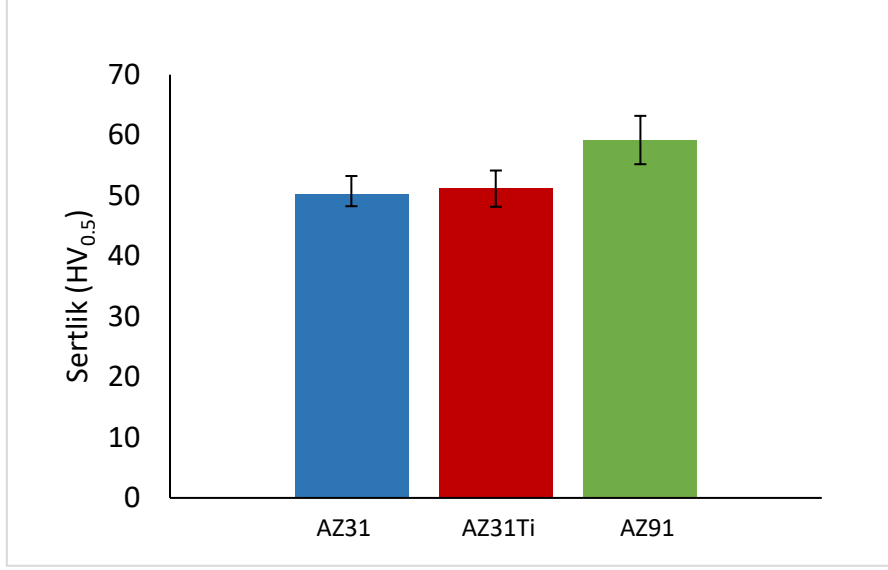
(c)

Şekil 4.3. (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının ikincil fazlarının morfolojisi.

4.2 Mekanik Testler

4.2.1 Sertlik Deneyi

Şekil 4.4' 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 β fazının artmasına ve tane sınırlarının dislokasyon hareketini engelleyici etki yapmasına dayandırılmıştır (bkz Şekil 4.1).



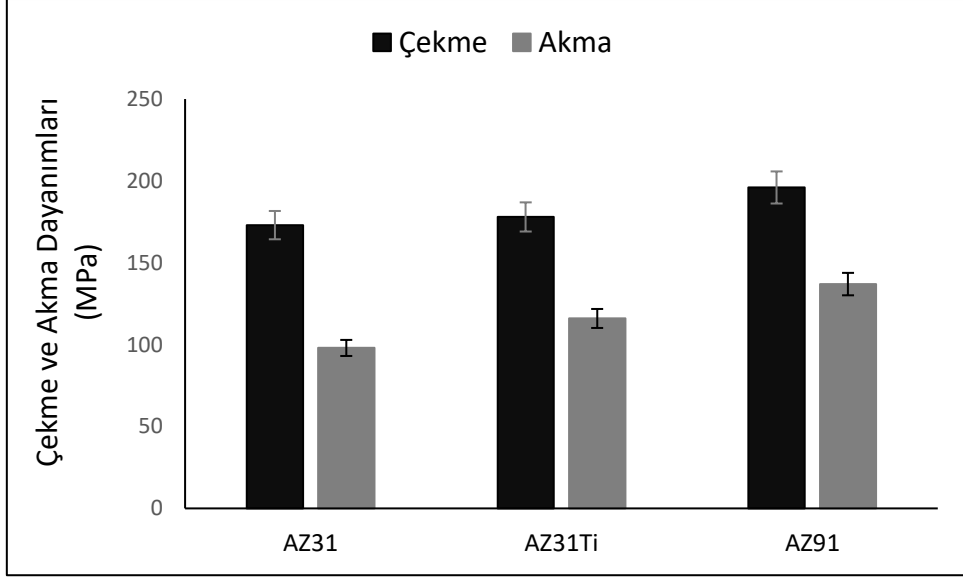
şekil 4.4. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının sertlik değerleri.

4.2.2 Çekme Deneyi

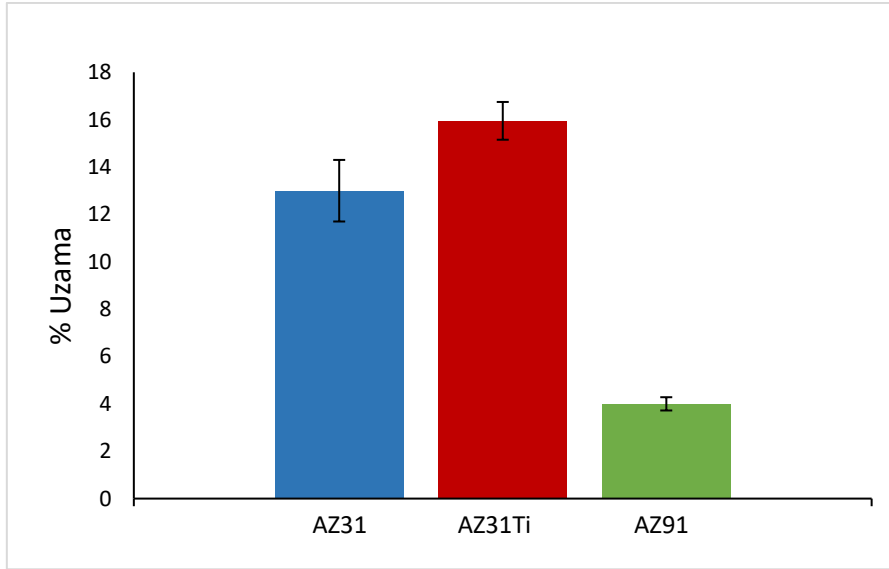
AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait çekme ve akma dayanımları ile % uzama değişimleri şekil 6.5 ve şekil 4.6’da gösterilmiştir. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının sırasıyla; çekme dayanımlarının 173, 178 ve 196 MPa, akma dayanımlarının 98, 116 ve 137 MPa, % uzamalarının ise 13, 16 ve 4 olduğu belirlenmiştir (izelge 4.1). AZ31 ile kıyaslandığında AZ31’e Ti ilavesi çekme dayanımında dikkate değer bir değişiklik yapmaz iken akma dayanımında ve %18’lik artış, % uzamalarında ise %23’lk 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) ıkması durumunda çekme ve akma dayanımlarında bariz artış gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.

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



Şekil 4.5. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının çekme ve akma dayanımları.



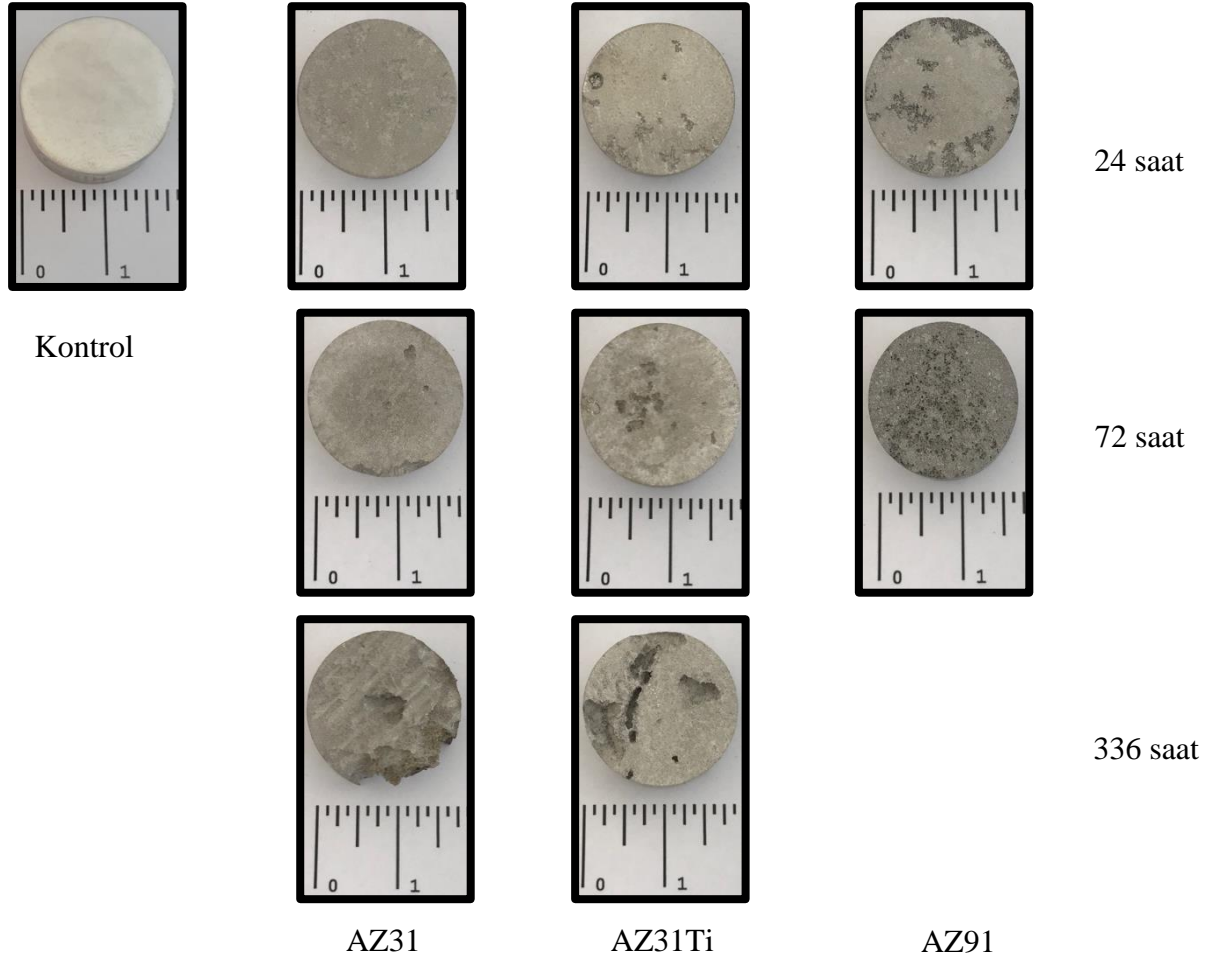
Şekil 4.6. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının % uzama değerleri.

Literatürde [50] 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 çözeltisi sertleşmesi ve $Mg_{17}Al_{12}$ 'nin çökelti sertleştirmesinden kaynaklanmaktadır.

4.3 Korozyon Deneyleri

4.3.1 Makroyapı analizleri

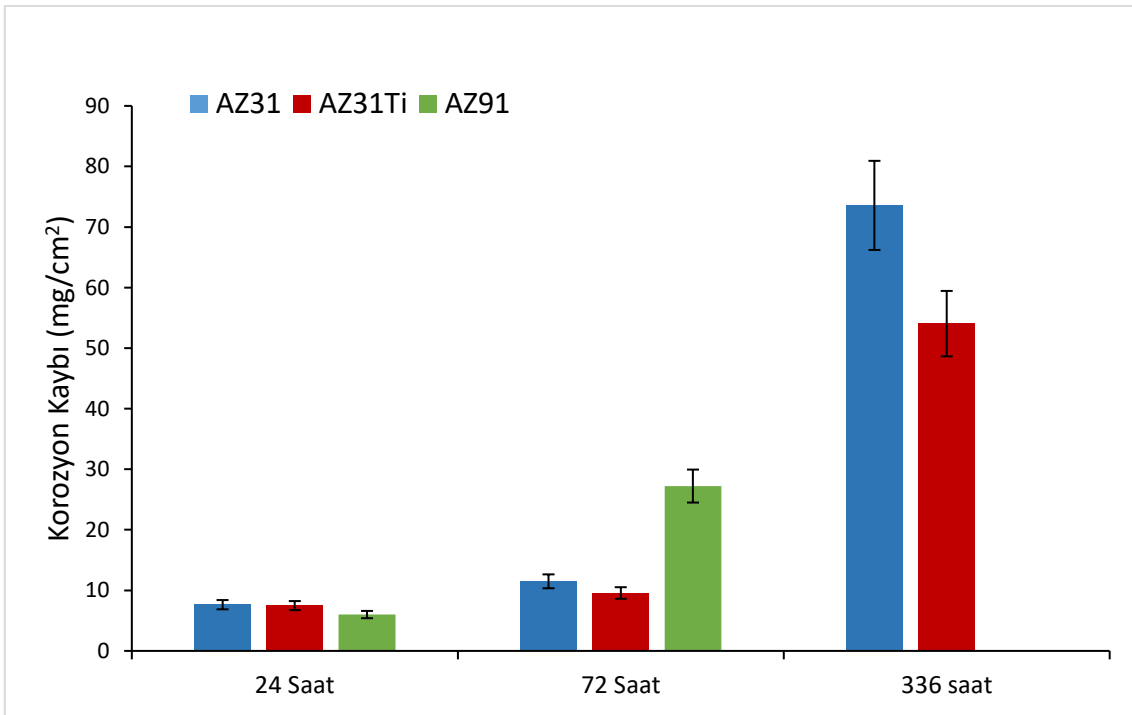
Şekil 4.7’de kontrol (korozyon öncesi) ve daldırma deneyi sonrası (24, 72 ve 336 saat) AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait makroskopik görünümleri verilmiştir. Makroyapı fotoğrafları incelendiğinde, SBF ortamında bekletilen bütün numunelerin daldırma süresi arttıkça korozyon hasarlarının arttığı görülmektedir. 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 4.7. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının kontrol (korozyon öncesi) ve korozyon sonrası (24, 72, 336 saat) makroyapı fotoğrafları.

4.3.2 Korozyon kaybı

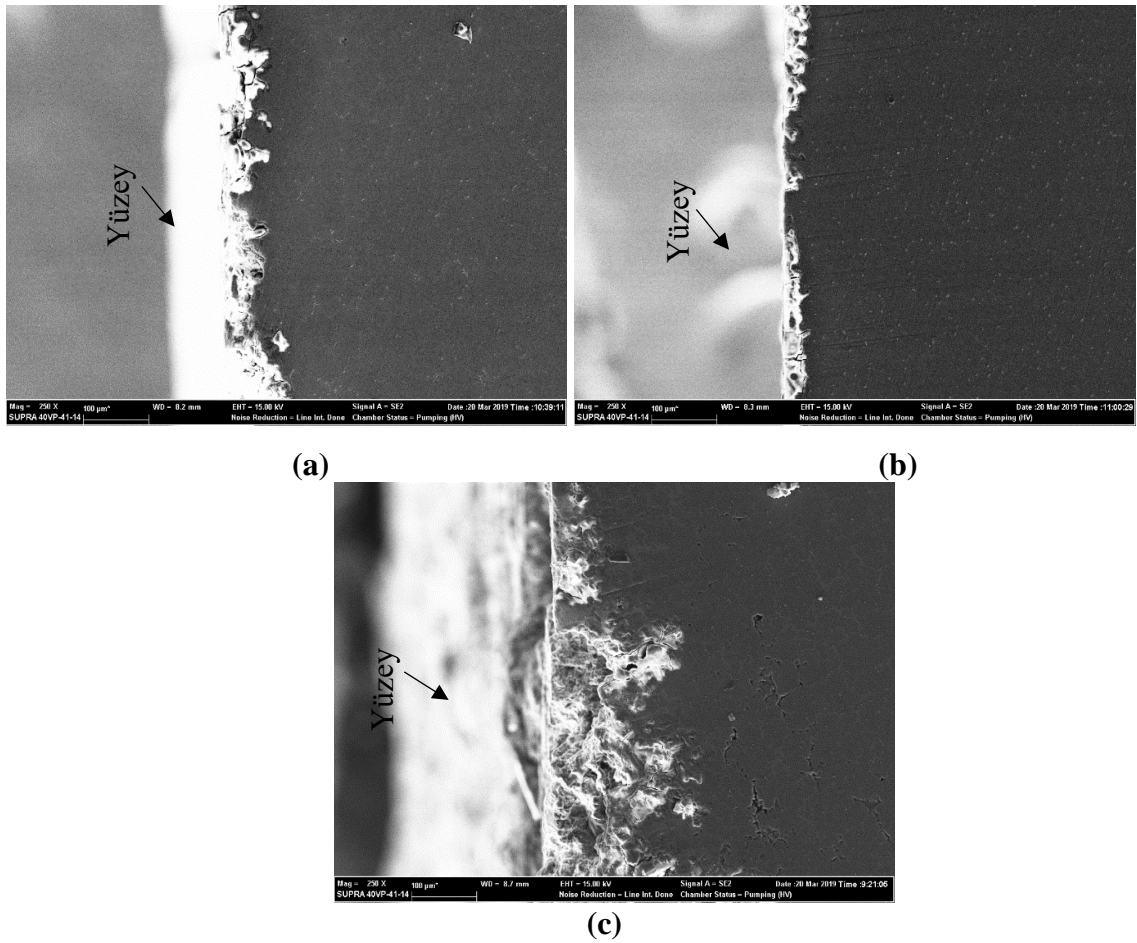
AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon kaybı sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. Korozyon kayıpları, numunelerin toplam yüzey alanı göz önüne alınarak mg/cm^2 biriminde hesaplanmıştır. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 24 saat sonundaki korozyon kayıplarının hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmüştür. 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 [3]. Korozyon kaybı sonuçları, uzun süreli daldırma (336 saat) deneyi sonrasında Ti içeren AZ31 alaşımının korozyon kaybının daha az olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.8. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon kaybı sonuçları.

Şekil 4.9’ 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 yzeyden iç kısımlara doğru daha derinlere ilerlediği tespit edilmiştir. AZ91 alaşımının kesitinde oluşan derin korozyonun, β fazı boyunca ilerleyip, yzeyden daha bzyk parçalar halinde ayrılmasıyla meydana geldiği dűřynlmektedir. Daldırma deneyi boyunca yapıdan ayrılan parçaların dibe okmesi yukarıda belirtilen grűřu desteklenmektedir. Daha nceki yapılan %3.5 NaCl ortamında AZ21-AZ91 korozyonu çalışmalarında [48, 51] korozyonun AZ91 alaşımından β fazı boyunca ilerlediği rapor edilmiştir.



şekil 4.9. 72 saat korozyon ortamında bekletilen (a) AZ31, (b) AZ31Ti ve (c) AZ91 alaşımlarının kesit SEM mikroyapıları.

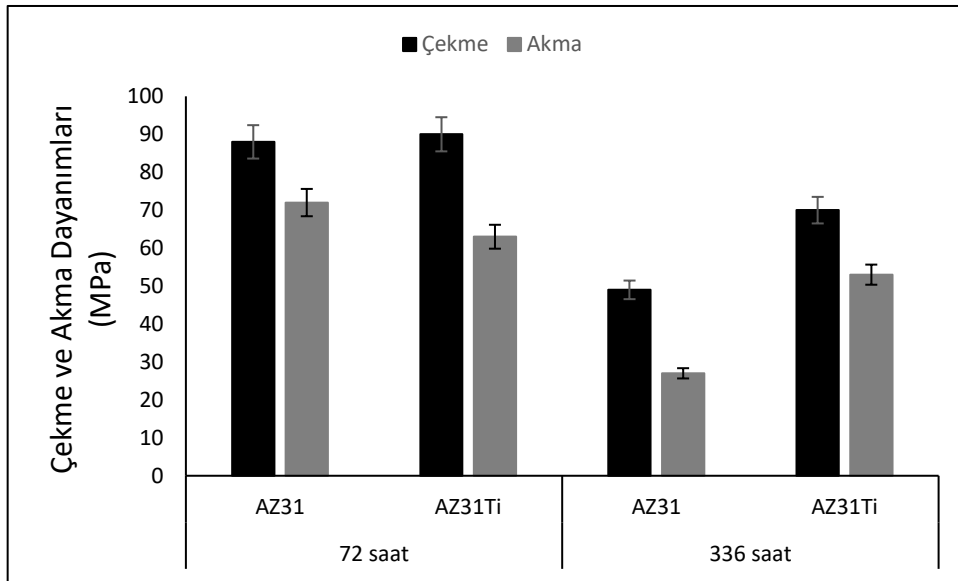
4.3.3 Daldırma sonrası çekme deneyi

AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının 72 ve 336 saatlik SBF ortamına daldırılması sonrasında elde edilen çekme, akma dayanımları şekil 4.10 ve %uzama değerleri şekil 4.11’de verilmiştir. şekil 4.12’de ise AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme numunelerine ait kontrol ve korozyon sonrası (72 ve 336 saat) makroyapı fotoğrafları grűlmektedir. AZ31 alaşımının korozyon

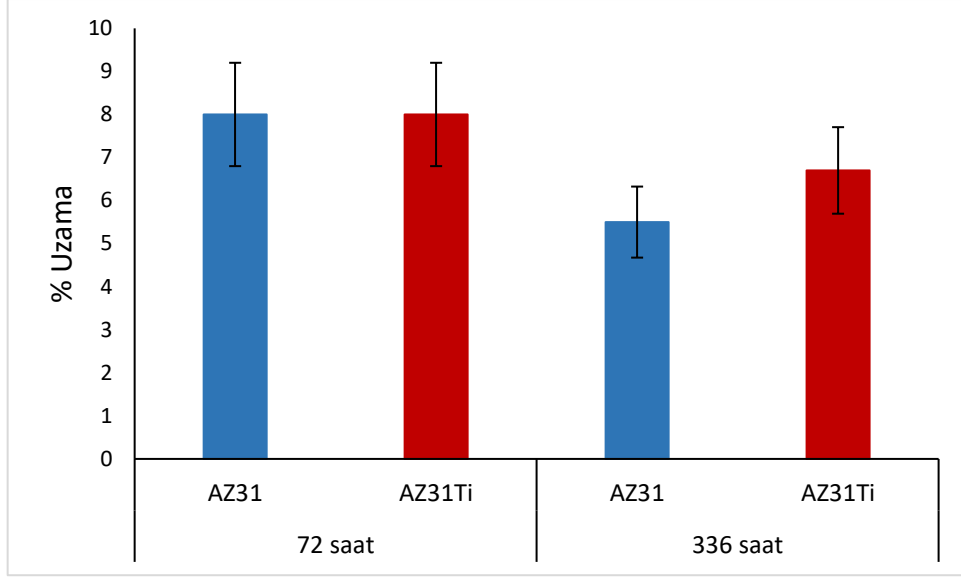
öncesi çekme ve akma dayanımı sırasıyla 173 ve 98 MPa (Çizelge 4.1) iken 72 saat daldırma sonrası çekme ve akma dayanımları sırasıyla 88 ve 71 MPa ve 336 saat daldırma sonrası çekme ve akma dayanımları sırasıyla 49 ve 27 MPa olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Diğer taraftan aynı şartlarda AZ31Ti 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 4.2). 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. Şekil 4.12’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 4.7 ve 4.12’de de görüldüğü üzere daldırma testinin erken evrelerinde AZ31 alaşımının yüzeyinde korozyonun daha homojen ve daha yüzeysel dağılım göstermesi nedeniyle olabilir.

Çizelge 4.2. AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının korozyon öncesi ve korozyon sonrası (72 ve 336 saat) çekme, akma dayanımları ve % uzama değerleri.

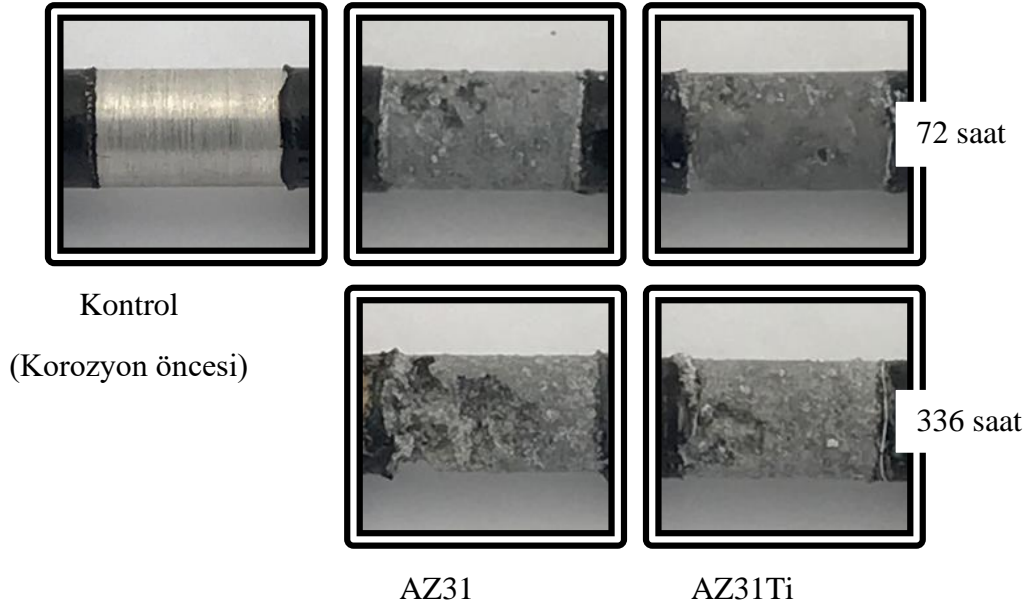
	Alaşım	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
Korozyon Öncesi	AZ31	173	98	13
	AZ31Ti	178	116	16
72 Saat Korozyon Sonrası	AZ31	88	71	8
	AZ31Ti	90	63	8
336 Saat Korozyon Sonrası	AZ31	49	27	5,5
	AZ31Ti	70	53	6,7



Şekil 4.10. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası çekme ve akma dayanımları.



Şekil 4.11. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 72 ve 336 saat korozyon sonrası % uzama değerleri.

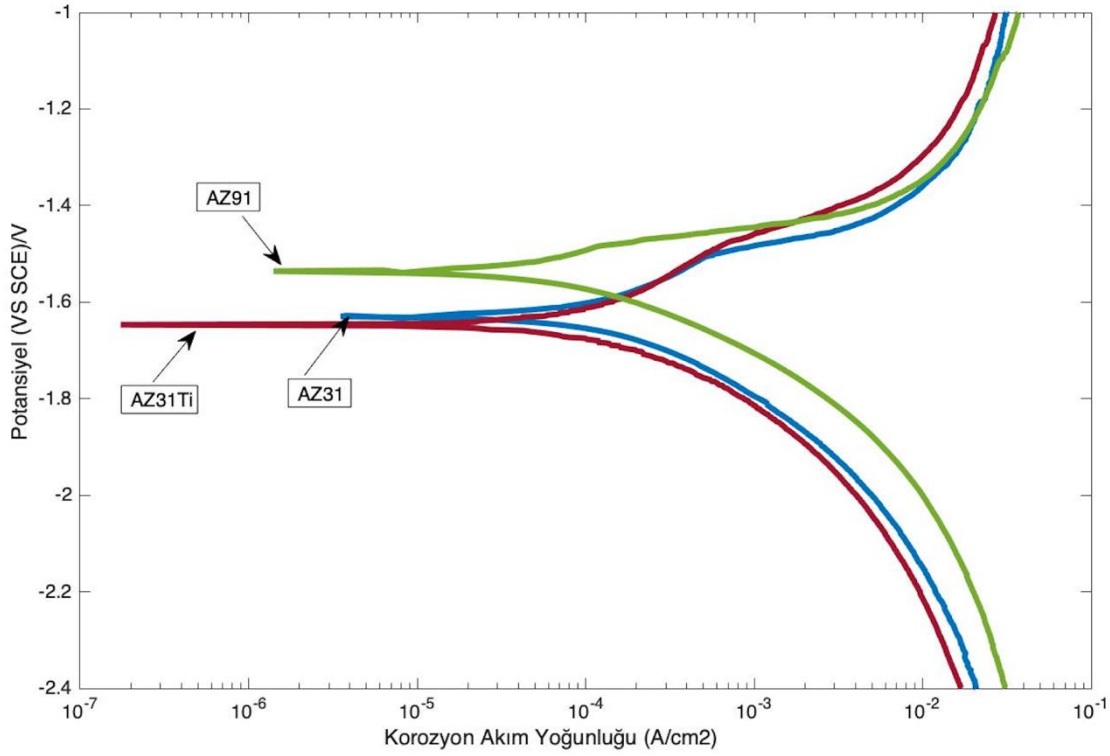


Şekil 4.12. AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının çekme numunelerine ait kontrol ve korozyon sonrası makroyapı fotoğrafları.

4.3.4 Potansiyodinamik polarizasyon testi

SBF ortamında AZ31, AZ31Ti ve AZ91 Mg alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.13’de ve polarizasyon eğrilerinden elde edilen I_{kor} ve E_{kor} değerleri Çizelge 4.3’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 birbirleriyle uyumluluk gösterirken daha da ilerleyen daldırma zamanlarında en çok korozyon kaybının AZ91 alaşımında meydana geldiği Şekil 4.8’da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.13. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

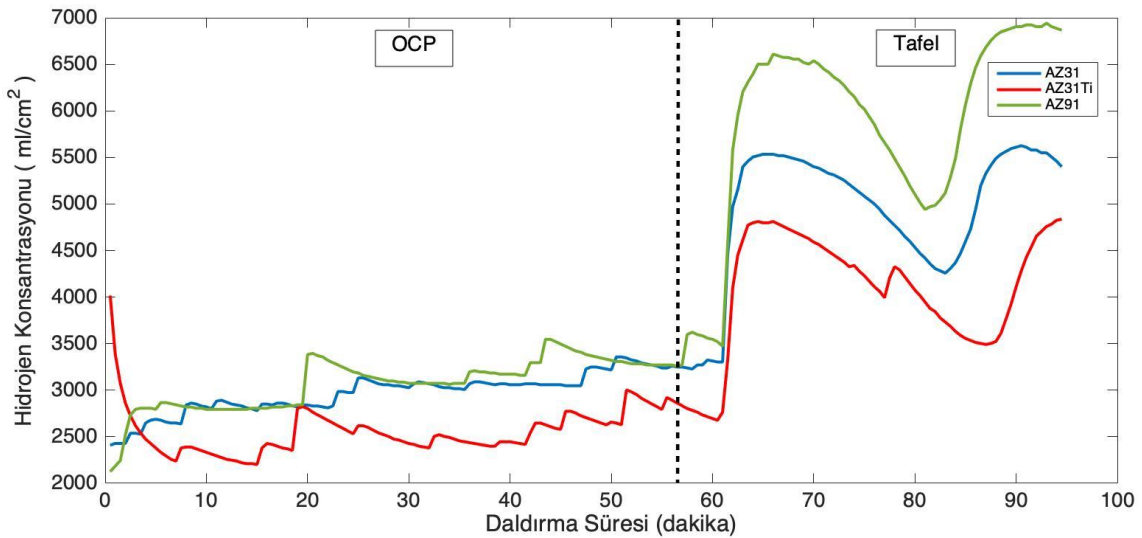
Çizelge 4.3. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen, AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akım yoğunlukları (I_{kor}) ve korozyon hızları (CR).

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

AZ91 alaşımının, AZ31 ve AZ31Ti alaşımlılarına göre daha fazla korozyona uğraması birbiriyle bağlantılı iki nedene dayandırılabilir. Birinci neden; β fazının mikroyapıdaki oranı ve morfolojisi; Mg, tüm ikincil fazlardan daha aktiftir ve sonuç olarak Mg matrisi anottur ve tercihen galvanik bir çiftte korozyona uğrar [52]. İkinci neden; alaşım yüzeylerinde oluşan oksit filminin devamlılığına ve β fazı nedeniyle kesintiye uğramasına dayandırılabilir. Candan ve Candan [53] AZ serisi alaşımlarının korozyon davranışı üzerine yaptığı çalışmada β fazının ve yüzeyde oluşan oksit filminin morfolojisinin korozyonun ilk evreleri ve ilerleyen evreleri arasında farklı etkilere neden olduğunu rapor etmişlerdir.

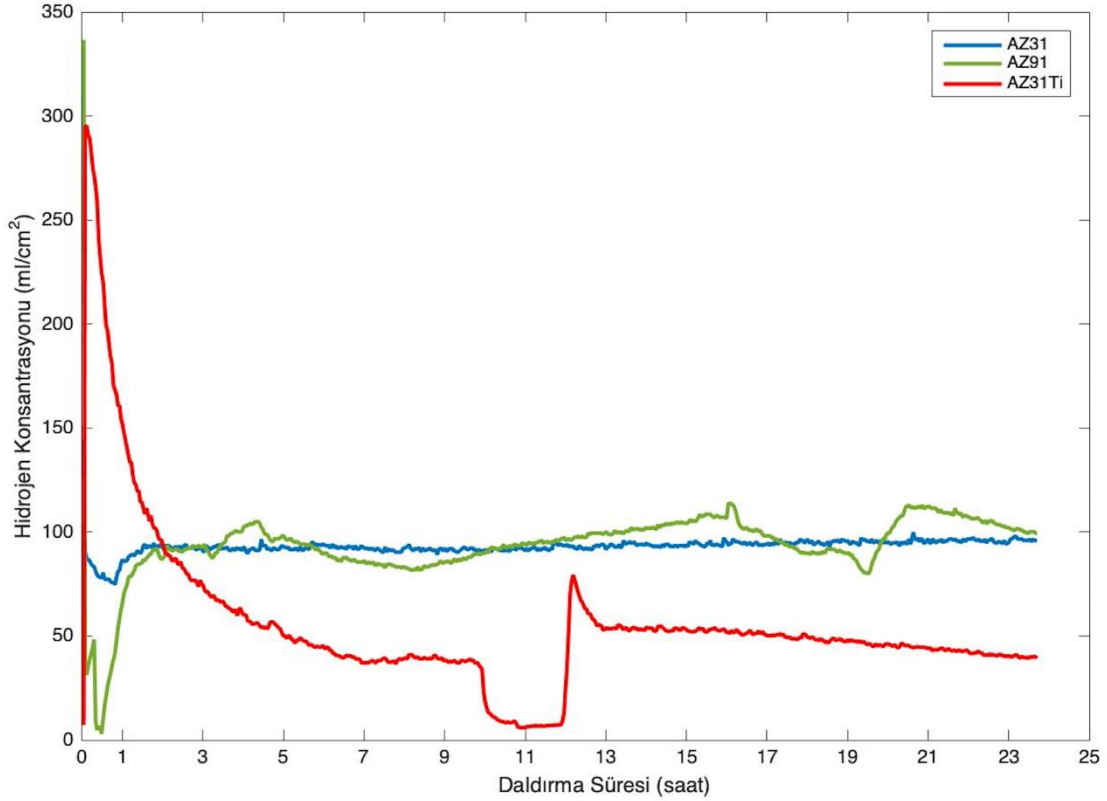
4.3.5 Hidrojen gazı konsantrasyon testleri

AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait OCP ve Tafel testleri süresince H_2 gazı konsantrasyonları Şekil 6.14 verilmiştir. Şekil 4.14'de grldği 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 4.14'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 4.14. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon deneyi sonucundaki H_2 gazı konsantrasyonu.

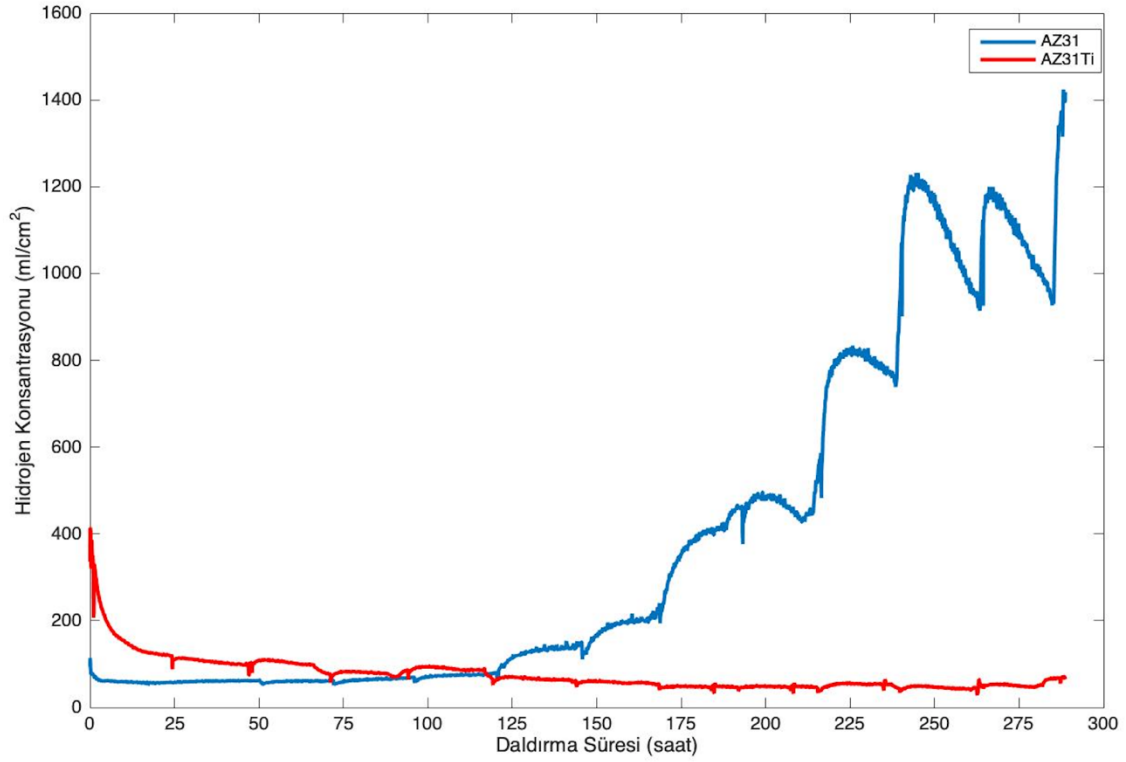
Şekil 4.15’de AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarına ait 24 saatlik daldırma deneyi süresince H₂ gazı konsantrasyonu gösterilmektedir. Daldırma testlerindeki H₂ gazı konsantrasyon eğilimleri Şekil 4.14’deki OCP sürecindeki H₂ gazı konsantrasyonu ile yakın benzerlik göstermektedir. Yine daldırmanın ilk evrelerinde Ti içeren AZ31 alaşımı çok hızlı H₂ gazı konsantrasyon değeri göstermekle birlikte ilerleyen zamanlarda diğer alaşımlardan çok daha düşük H₂ gazı konsantrasyonu yapmaktadır.



Şekil 4.15. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 24 saatlik daldırma deneyi sonucundaki H₂ gazı konsantrasyonu.

Şekil 4.16’da AZ31 ve AZ31Ti alaşımlarının 336 saatlik daldırma deneyi süresince H₂ gazı konsantrasyonu verilmiştir. Daldırma testlerindeki H₂ gazı konsantrasyon eğilimleri Şekil 4.14’deki OCP sürecindeki ve Şekil 4.15’deki 24 saatlik daldırma testlerindeki H₂ gazı konsantrasyonu ile yakın benzerlik göstermektedir. Şekil 4.16’daki tek fark, AZ31Ti alaşımının H₂ 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.

Yukarıdaki H₂ gazı konsantrasyonu (Şekil 4.14-4.16) ve kütle kaybı testleri sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, AZ31Ti alaşımının korozyon direncinin AZ31 ve AZ91 alaşımlarının korozyon direncinden daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.16. AZ31, AZ31Ti ve AZ91 alaşımlarının 336 saatlik daldırma deneyi sonucundaki H₂ gazı konsantrasyonu.

5 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 α -Mg matrisi ile birlikte $Mg_{17}Al_{12}$ (β) intermetalik fazları gözlenmiştir.

- Mikroyapı çalışmaları, AZ31 alaşımında β intermetalik fazlarının tane sınırlarında dağılmış ve nispeten köşeli parçacıklar halinde oluştuğunu Ti mikro alaşımlandırma ile söz konusu β fazlarının boyutlarının daha küçük boyutta ve küresel hale dönüştüğünü göstermiştir. AZ91 alaşımında ise β fazları tane sınırlarında çok daha büyük boyutlarda ve ağ yapısında oluşmuştur.

- 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 β 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.

•H₂ gazı konsantrasyon sonuçlarında, OCP, Tafel ve uzun süreli daldırma testleri süresince en fazla H₂ gazı konsantrasyonunun AZ91 alaşımında, en az H₂ gazı konsantrasyonunun ise AZ31Ti alaşımında meydana geldiğini göstermiştir.

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

6 KAYNAKLAR

- [1] Y. Yun *et al.*, “Revolutionizing biodegradable metals,” *Materials Today*. 2009.
- [2] F. Witte *et al.*, “In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 17, pp. 3557–3563, 2005.
- [3] F. Witte *et al.*, “Degradable biomaterials based on magnesium corrosion,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2008.
- [4] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review,” *Biomaterials*. 2006.
- [5] G. Song, “Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys,” *Corrosion Science*. 2007.
- [6] X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, and T. Xi, “In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys,” *Biomaterials*, 2009.
- [7] D. Xue, Y. Yun, M. J. Schulz, and V. Shanov, “Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization,” *Mater. Sci. Eng. C*, 2011.
- [8] H. G. Yavuz, M. Gunyuz, I. M. Ozkara, M. Baydogan, and H. Cimenoglu, “Micro arc oxidation of AZ91 Mg alloy for improved corrosion resistance,” in *Defect and Diffusion Forum*, 2011, vol. 312, pp. 877–881.
- [9] G. Wu, J. M. Ibrahim, and P. K. Chu, “Surface design of biodegradable magnesium alloys - A review,” *Surface and Coatings Technology*. 2013.
- [10] N. K. Gozuacik, M. Altay, and M. Baydogan, “Micro Arc Oxidation of AZ91 Magnesium Alloy--Effect of Organic Compounds in the Electrolyte,” in *Defect and Diffusion Forum*, 2014, vol. 353, pp. 217–222.
- [11] K. Gusieva, C. H. J. Davies, J. R. Scully, and N. Birbilis, “Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 169-194., 2015.
- [12] N. Hort *et al.*, “Magnesium alloys as implant materials-Principles of property design for Mg-RE alloys,” *Acta Biomater.*, 2010.
- [13] P. C. Ferreira, K. de A. Piai, A. M. M. Takayanagui, and S. I. Segura-Muñoz, “Aluminum as a risk factor for Alzheimer’s disease,” *Rev. Lat. Am. Enfermagem*, vol. 16, no. 1, pp. 151–157, 2008.

- [14] S. Candan, M. Unal, E. Koc, Y. Turen, and E. Candan, "Effects of titanium addition on mechanical and corrosion behaviours of AZ91 magnesium alloy," *J. Alloys Compd.*, 2011.
- [15] X. Ai and G. Quan, "Effect of Ti on the mechanical properties and corrosion of cast AZ91 magnesium alloy," *Open Mater. Sci. J.*, 2012.
- [16] J. Y. Choi and W. J. Kim, "Significant effects of adding trace amounts of Ti on the microstructure and corrosion properties of Mg-6Al-1Zn magnesium alloy," *J. Alloys Compd.*, 2014.
- [17] J. Chen, Y. Sun, J. Zhang, W. Cheng, X. Niu, and C. Xu, "Effects of Ti addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Zr-Ca alloys," *Journal of Magnesium and Alloys*. 2015.
- [18] S. Candan, M. Celik, and E. Candan, "Effectiveness of Ti-micro alloying in relation to cooling rate on corrosion of AZ91 Mg alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 672, 2016.
- [19] H. Y. Choi and W. J. Kim, "Development of the highly corrosion resistant AZ31 magnesium alloy by the addition of a trace amount of Ti," *J. Alloys Compd.*, 2016.
- [20] H. Y. Choi and W. J. Kim, "The improvement of corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through development of dense and tight network structure of Al-rich α phase by addition of a trace amount of Ti," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 736–745, 2017.
- [21] F. Witte *et al.*, "In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys," *Biomaterials*, 2006.
- [22] W. D. Mueller, M. Lucia Nascimento, and M. F. Lorenzo De Mele, "Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications," *Acta Biomaterialia*. 2010.
- [23] J. Bontrager, A. Mahapatro, and A. S. Gomes, "Microscopic bio-corrosion evaluations of magnesium surfaces in static and dynamic conditions," *J. Microsc.*, 2014.
- [24] A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, "Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; A combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study," *Electrochim. Acta*, 2014.
- [25] A. H. M. Sanchez, B. J. C. Luthringer, F. Feyerabend, and R. Willumeit, "Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review," *Acta Biomaterialia*. 2015.
- [26] T. Wang, D. Kevorkov, A. Mostafa, and M. Medraj, "Experimental Investigation of the Phase Equilibria in the Al-Mn-Zn System at 400 °C," *J. Mater.*, vol. 2014, pp. 1–13, 2014.
- [27] J. Wang *et al.*, "Flow-induced corrosion of absorbable magnesium alloy: In-situ and real-time electrochemical study," *Corros. Sci.*, 2016.
- [28] A. P. Md Saad *et al.*, "The influence of flow rates on the dynamic degradation behaviour of porous magnesium under a simulated environment of human cancellous bone," *Mater. Des.*, 2017.
- [29] G. O. Hofmann, "Biodegradable implants in traumatology: a review on the state-of-the-art," *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*. 1995.

- [30] L. Claes and A. Ignatius, “Entwicklung neuer biodegradabler Implantate,” *Chirurg*, 2002.
- [31] P. A. Revell, E. Damien, X. S. Zhang, P. Evans, and C. R. Howlett, “The Effect of Magnesium Ions on Bone Bonding to Hydroxyapatite Coating on Titanium Alloy Implants,” in *Key Engineering Materials*, 2004.
- [32] H. Zreiqat *et al.*, “Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants,” *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002.
- [33] N. T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, and M. P. Staiger, “A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys,” *Corrosion Science*. 2010.
- [34] A. Mochizuki and H. Kaneda, “Study on the blood compatibility and biodegradation properties of magnesium alloys,” *Mater. Sci. Eng. C*, 2015.
- [35] N. Angrisani *et al.*, “Biocompatibility and degradation of LAE442-based magnesium alloys after implantation of up to 3.5 years in a rabbit model,” *Acta Biomater.*, 2016.
- [36] Y. Zong, G. Yuan, X. Zhang, L. Mao, J. Niu, and W. Ding, “Comparison of biodegradable behaviors of AZ31 and Mg-Nd-Zn-Zr alloys in Hank’s physiological solution,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 2012.
- [37] Y. Chen, Y. Song, S. Zhang, J. Li, C. Zhao, and X. Zhang, “Interaction between a high purity magnesium surface and PCL and PLA coatings during dynamic degradation,” *Biomed. Mater.*, 2011.
- [38] H. Dong, D. Li, D. Mao, N. Bai, Y. Chen, and Q. Li, “Enhanced performance of magnesium alloy for drug-eluting vascular scaffold application,” *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [39] T. Monetta, A. Acquesta, A. Carangelo, N. Donato, and F. Bellucci, “Durability of AZ31 magnesium biodegradable alloys polydopamine aided: Part 1,” *J. Magnes. Alloy.*, 2017.
- [40] H. Du, Z. Wei, X. Liu, and E. Zhang, “Effects of Zn on the microstructure, mechanical property and bio-corrosion property of Mg-3Ca alloys for biomedical application,” *Mater. Chem. Phys.*, 2011.
- [41] M. B. Kannan and R. K. S. Raman, “In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid,” *Biomaterials*, 2008.
- [42] S. Candan, M. Unal, E. Koc, Y. Turen, and E. Candan, “Effects of titanium addition on mechanical and corrosion behaviours of AZ91 magnesium alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, 2011.
- [43] X. Ai and G. Quan, “Effect of Ti on the mechanical properties and corrosion of cast AZ91 magnesium alloy,” *Open Mater. Sci. J.*, vol. 6, pp. 6–13, 2012.
- [44] H. Avedesian, M., and Baker, *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*. 1999.
- [45] I. Polmear, D. St. John, J. F. Nie, and M. Qian, *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals: Fifth Ed.* 2017.
- [46] A. Bobby, A. Srinivasan, U. T. S. Pillai, and B. C. Pai, “Mechanical characterization and corrosion behavior of newly designed Sn and Y added AZ91 alloy,” *Mater. Des.*, vol. 88, pp. 871–879, 2015.

- [47] A. Srinivasan, S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, U. T. S. Pillai, and B. C. Pai, "Influence of Si and Sb additions on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy," *Intermetallics*, vol. 15, no. 12, pp. 1511–1517, 2007.
- [48] S. Candan, S. Çim, S. Emir, and E. Candan, "AZ Serisi Mg Alaşımlarının Korozyon Davranışlarında β -Fazının Rolü," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknol. Derg.*, vol. 6, no. 4, pp. 1139–1162, 2018.
- [49] P. Zhao, Q. Wang, C. Zhai, and Y. Zhu, "Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, 2007.
- [50] B. Akyuz, "Influence of Al content on machinability of AZ series Mg alloys," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 2013.
- [51] Ş. Candan, S. Çim, S. Emir, and E. Candan, "AZ Serisi Mg Alaşımlarının Korozyon Davranışlarında β -Fazının Rolü," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknol. Derg.*, vol. 6, no. 4, pp. 1139–1162, Aug. 2018.
- [52] G. Song, A. Atrens, and M. Dargusch, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 249–273, 1998.
- [53] S. CANDAN and E. CANDAN, "Comparative study on corrosion behaviors of Mg-Al-Zn alloys," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 2018.

EK-1

MALİ ETKİNLİKLER

AZ31, ağı. %0.1Ti içeren AZ31 ve AZ91 Mg alaşımlarının dökümü ve işlenmesi (hizmet alımı), döküm sonrası numunelerin empürite oranlarının belirlenmesi, Optik Emisyon Spektrometre analizi (OES) (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı) ve korozyon öncesi korozyon sonrası SEM ve XRD analizleri (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı) proje bütçesi dahilinde hizmet alımı yolu ile yapılmıştır.

EK-2

BİLİMSEL ETKİNLİKLER

Emir, S., & Candan. S. (2019). *AZ31 ve AZ91 Mg Alaşımlarının Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması*. 3rd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies, 19-21 April, Ankara, Turkey.

Candan. S., Emir, S. & Candan F., (2019). *Biodegradable Properties of Ti Micro Alloyed AZ31 Magnesium Alloy*. The International Aluminium-Themed Engineering and Natural Sciences Conference (IATENS'19), October 4-6, Seydişehir/Turkey.

AZ31 ve AZ91 Mg Alaşımlarının Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması

Seren Emir⁺ ve Şennur Candan*

Makine Mühendisliği Bölümü / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

*Sorumlu yazar: sennur.candan@bilecik.edu.tr

⁺Konuşmacı: serenemir@gmail.com

Sunum/Türü: Sözlü / Özet

Özet – Magnezyum (Mg), düşük yoğunluğu nedeniyle mikro elektronik, telekomünikasyon, otomotiv ve uzay endüstrisi gibi birçok mühendislik alanında kullanılan en hafif metalik mühendislik malzemesidir. Mg aynı zamanda düşük toksik özelliğiyle, biyo-uyumlu ve biyo-bozunur bir metaldir. Bu nedenle, ortopedik implant uygulamalarında plaka ve vida üretimi için biyo-bozunur metalik implant malzemeleri olarak gelecekteki kullanılabilir potansiyeli ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada, benzer döküm şartlarında üretilmiş farklı Al içeriğine sahip (% ağı. 3 ve 9) AZ serisi (AZ31, AZ91) Mg alaşımlarının yapay vücut sıvısı (SBF) içindeki korozyon davranışları karşılaştırılmıştır. Numunelerin mikro yapı analizleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X Işını Difraktometre (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Korozyon davranışları, ağırlık kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon test yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Mikroyapı analizlerinde, Al içeriğinin artması ile yapıdaki “kısmen ayrılmış” veya “lameller ötektik” tipi β fazı morfolojilerinde artış eğiliminin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar, AZ31 Mg alaşımlarının daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu göstermiştir. Yüksek Al içeren alaşımların (AZ91) daha fazla korozyona uğramasının nedeninin, alaşım yüzeyinde kabalaşan β fazının koruyucu oksit filminin devamlılığını kesintiye uğratmasına dayandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler – AZ31 Mg alaşımı, AZ91 Mg alaşımı, Mikroyapı, Biyo korozyon

Comparison of Corrosion Behaviors of AZ31 and AZ91 Mg Alloys in Artificial Body Fluid

Seren Emir⁺ and Sennur Candan*

Mechanical Engineering / Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, Türkiye

*Corresponding author: sennur.candan@bilecik.edu.tr

⁺Speaker: serenemir@gmail.com

Presentation/Paper Type: Oral / Abstract

Abstract – Magnesium (Mg) is the lightest metallic engineering material used in many engineering fields such as micro electronics, telecommunications, automotive and space industries due to its low density. Mg is also a biocompatible and biodegradable metal with low toxicity. Therefore, the potential for future use as biodegradable metallic implant materials for plate and screw production in orthopedic implant applications is of interest.

In this study, the corrosion behaviors of AZ series Mg alloys (AZ31, AZ91) in the artificial body fluid (SBF) with different Al contents (3 and 9 wt. %) produced in similar casting conditions were compared. Microstructural analyses of samples were carried out by using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffractometer (XRD). Corrosion behaviors were evaluated by weight loss and potentiodynamic polarization test methods. In the microstructure analysis, it was observed that the increasing tendency of partially divorced or lamellar eutectic type β phase morphologies increased with increasing Al content. The results showed that AZ31 Mg alloys presented better corrosion resistance. Higher corrosion loss in high Al containing alloys (AZ91) was attributed to coarsened β phase on the alloy surface which interrupts the continuity of the protective oxide film.

Keywords – AZ31 Mg alloy, AZ91 Mg alloy, Microstructure, Bio corrosion

BIODEGRADABLE PROPERTIES OF Ti MICRO ALLOYED AZ31 MAGNESIUM ALLOY

Şenmur CANDAN^a, Seren EMİR^a, Fethi CANDAN^b

^a Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye, E-mail: senmur.candan@bilecik.edu.tr

^a Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye, E-mail: serenemir@gmail.com

^b İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, E-mail: candanf@itu.edu.tr

Abstract

In this study, corrosion behaviors of AZ31 alloys and its Ti-micro alloyed version (0,1 wt% Ti, AZ31Ti) in artificial body fluid (SBF) environment were investigated. Microstructure analysis of the samples were performed by using Scanning Electron Microscope (SEM) and X Ray Diffractometer (XRD). Corrosion behaviors were evaluated by immersion tests in SBF solution at 37.5 ± 0.5 °C (for 24, 72 and 336 hours) under dynamic conditions and electrochemical measurements.

Microstructural studies have shown that β ($Mg_{17}Al_{12}$) intermetallic phases in the AZ31 alloy are dispersed at the grain boundaries and formed as relatively angular particles and that the dimensions of these β phases are transformed to a smaller size and spherical state with Ti microalloying. Both electrochemical test and immersion tests revealed that microalloying of AZ31 alloy with Ti significantly improves its corrosion resistance attributed to modification of the β phase in microstructure.

Keywords: AZ31 Mg Alloys; Simulated Body Fluid (SBF); Biocorrosion