Mg-Ag ALAŞIMLARININ MEKANİK VE BİYOÇÖZÜNEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE İLAVE ELEMENTLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Levent ELEN

2021
DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Yunus TÜREN

Mg-Ag ALAŞIMLARININ MEKANİK VE BİYOÇÖZÜNEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE İLAVE ELEMENTLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Levent ELEN

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

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Yunus TÜREN

KARABÜK

Ağustos 2021

Levent ELEN tarafından hazırlanan "Mg-Ag ALAŞIMLARININ MEKANİK VE BİYOÇÖZÜNEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE İLAVE ELEMENTLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yunus TÜREN .....
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 31/08/2021

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Mustafa ACARER (SÜ)	.....
Üye : Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI (KBÜ)	.....
Üye : Doç. Dr. Yunus TÜREN (KBÜ)	.....
Üye : Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU (NEÜ)	.....
Üye : Dr. Öğretim Üyesi A. Mustafa ERER (KBÜ)	.....

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

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ .....
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

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

Levent ELEN

ÖZET

Doktora Tezi

Mg-Ag ALAŞIMLARININ MEKANİK VE BİYOÇÖZÜNEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE İLAVE ELEMENTLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Levent ELEN

Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Yunus TÜREN
Ağustos 2021, 113 Sayfa

Bu çalışmada, Mg-Ag alaşımlarının döküm, ekstrüzyon, mikroyapı, tekstür, mekanik, korozyon ve korozif aşınma özellikleri incelenmiştir. Çalışma, farklı oranlarda Ag ilaveli (%1, %3 ve %5) Mg-Ag alaşımları ve %3 Ag içeren Mg-Ag alaşımına %0,5 oranlarında (Zn, Ca ve Nd) element ilave edilerek oluşturulan Mg-Ag alaşımları olmak üzere iki grup şeklinde gerçekleştirilmiştir. Alaşımların ergitimi kapalı sistem indüksiyon ocağında koruyucu gaz (Ar) kullanılmıştır ve dökümler ise koruyucu gaz (CO_2+%1SF_6) altında yapılmıştır. Döküm sonrası yapılan ekstrüzyon işlemi ise hidrolik pres altında 16:1 ekstrüzyon oranında, 0,3 mm/s hızında ve 300 °C'de gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon öncesi numunelere 430 °C'de 16 saat boyunca homojenleştirme ısıl işlemi uygulanmıştır. Döküm ve ekstrüzyon sonrası numunelerin mikroyapı, tekstür, çekme, aşınma ve korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon testleri Hank sıvısı içerisinde ve ~37 °C'de gerçekleştirilmiştir. Korozif aşınma testleri ise Hank sıvısı içerisinde oda sıcaklığında,

İleri-geri aşınma metodu ile 400 metrelik aşınma mesafesi ve 20 N'luk yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Deney sonuçlarına göre, döküm alaşımlarındaki ilave edilen Ag'nin miktarı arttıkça yapıda ortaya çıkan ikincil fazlar (Mg_4Ag ve $Mg_{54}Ag_{17}$) daha belirginleşmiş ve taneler incelmiştir. Ayrıca ekstrüzyon işlemi de tanelerin incelmesine ve mekanik özelliklerin artmasına yardımcı olmuştur. %0,5 oranlarında (Zn, Ca ve Nd) element ilaveli Mg-3Ag alaşımlarının deney sonuçlarına göre, döküm alaşımlarındaki ilave edilen Zn ve Ca elementlerinin etkisiyle tanelerin inceldiği ve bu sayede alaşımların bazı mekanik özelliklerinin de arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde ekstrüzyon işlemi de tanelerin incelmesine ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerin artmasında etkili olmuştur.

Yapılan in vitro testler sonucunda ise Mg-5Ag alaşımı daha iyi korozyon özellikleri sergilemiştir. Mg-1Ag ise diğer alaşımlara kıyasla oldukça kötü korozyon özelliği sergilemiştir. %0,5 oranlarında (Zn, Ca ve Nd) element ilaveli Mg-3Ag döküm alaşımlarında çok farklı sonuçlar elde edilmezken ekstrüzyon alaşımlarda bu durum daha belirgin hale gelmiş ve daha homojen korozyon özellikleri sergilemiştir. Potansiyodinamik testlerinde ekstrüzyon numunelerinin döküm numunelerine kıyasla korozyon akım yoğunlukları artış göstermiş ancak korozyon potansiyelleri düşüş sergilemiştir. Ancak alaşım elementlerinin ikli kombinasyonlar halinde ilave edilerek oluşturulan alaşımlarda (Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd, Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Ca, Mg-3Ag-0,5Nd-0,5Ca ve Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd-0,5Ca) durum tam tersine dönmüştür. Daldırma korozyon testi sonrası ortalama korozyon hızı genel olarak ekstrüzyon ürünlerinde daha fazla görülürken ikili ve üçlü alaşım elementi kombine edilmiş Mg-Ag alaşımlarında (Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd, Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Ca, Mg-3Ag-0,5Nd-0,5Ca ve Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd-0,5Ca) ise, 1 günlük daldırma sonrası ekstrüzyon alaşımları daha yüksek değer sergilerken 3 günlük daldırma sonrası döküm alaşımları daha yüksek değer sergilemiştir. Korozif aşınma testlerinde ise en düşük aşınma hızı hem döküm hem de ekstrüzyon (Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd, Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Ca ve Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd) alaşımlarında tespit edilmiştir.

Korozif aşınma testlerinde ise, Mg-5Ag alaşımında yüksek aşınma oranı ve sürtünme katsayısı ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte Mg-3Ag hem mekanik ve aşınma hem de korozyon özellikleri bakımından %1 ve 5 Ag içeren alaşımlara kıyasla optimum özellikler sergilemiştir. %0,5 oranlarında (Zn, Ca ve Nd) element ilaveli Mg-3Ag alaşımların korozif aşınma testlerinde ise genel olarak ekstrüde alaşımlarda aşınma hızı ve ve miktarı düşüş eğilimi sergilemiştir. Ancak hem döküm hem de ekstrüde Mg-3Ag-0,5Ca alaşımı aşınma hızı ve miktarı bakımından en düşük değer sergileyen alaşım olmuştur.

Anahtar Sözcükler: Magnezyum alaşımları, biyoçözünebilirlik, korozyon, biyomalzeme, mikroyapı ve mekanik özellikler.

Bilim Kodu **:** 91514

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ADDITIONAL ELEMENTS ON THE MECHANICAL AND BIODEGRADABILITY PROPERTIES OF Mg-AG ALLOYS

Levent ELEN

Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Metallurgical and Materials Engıneering

Thesis Advisor:
Assoc. Prof. Dr. Yunus TÜREN
August 2021, 113 pages

In this study, casting, extrusion, microstructure, texture, mechanical, corrosion and corrosive wear properties of Mg-Ag alloys were investigated. The study was carried out in two groups as different proportions of Ag added (1%, 3%, and 5%) Mg-Ag alloys and the alloys / Mg-Ag alloys formed by adding 0.5% elements (Zn, Ca, and Nd) to Mg-Ag alloy containing 3% Ag. The melting of the alloys was done in a closed system induction furnace with shielding gas (Ar) and the castings were carried out under shielding gas (CO_2+1%SF_6) / CO_2+1%SF_6 gas. The extrusion process after casting was carried out under a hydraulic press at an extrusion rate of 16:1, at a speed of 0.3 mm/s and at 300 °C. Before extrusion, homogenization heat treatment was applied to the samples at 430 °C for 16 hours. Microstructure, texture, tensile, wear and corrosion tests of the samples were carried out after casting and extrusion. Corrosion tests were carried out in Hank's fluid at ~37 °C and corrosive wear tests at

room temperature, by using the reciprocal (back-and-forth) wear method and applying 20 N load with 400 meters of wear distance.

According to the test results, it was seen that as the amount of the added Ag in the cast alloys increased, the secondary phases (Mg4Ag and Mg54Ag17) that appeared in the structure became more pronounced and the grains became finer. Furthermore, the extrusion process helped to refine the grains and increase the mechanical properties. In accordance with the test results of 0.5% element (Zn, Ca, and Nd) added Mg-3Ag alloys, it was observed that the grains became finer, and thus some mechanical properties of the alloys increased by the addition of Zn and Ca elements in the cast alloys. Similarly, the extrusion process was also effective in grain refinement and increasement of the mechanical properties correspondingly.

As a result of the in vitro tests, it was observed that Mg-5Ag alloy exhibited better corrosion properties, while Mg-1Ag alloy exhibited very poor corrosion properties compared to other alloys. As different results were not obtained in the 0.5% element (Zn, Ca, and Nd) added cast Mg-3Ag alloys, the 0.5% element (Zn, Ca, and Nd) added extruded Mg-3Ag alloys exhibited more homogeneous corrosion properties.

In the potentiodynamic tests, it was determined that the corrosion current densities of the extruded alloys increased compared to that of the cast alloys, while the corrosion potentials decreased. However, the situation was reversed in the alloys formed by adding alloying elements as binary combinations (Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd, Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Ca, Mg-3Ag-0,5Nd-0,5Ca, and Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd-0,5Ca). The average corrosion rate of the extruded alloys after immersion corrosion test was higher that of the cast alloys generally. However, the extruded Mg-Ag alloys (Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd, Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Ca, Mg-3Ag-0,5Nd-0,5Ca, and Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd-0,5Ca) exhibited a higher corrosion rate value than the cast Mg-Ag alloys after 1 day of immersion, while the cast alloys exhibited a higher corrosion rate value than the extruded alloys after 3 days of immersion. In the corrosive wear tests, the lowest wear rate was seen in both the cast and extruded (Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd, Mg-3Ag-0,5Ca, and Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd) alloys.

In the corrosive wear tests, high wear rate and friction coefficient were observed in Mg-5Ag alloy. In addition, it was observed that Mg-3Ag exhibited optimum behaviors in terms of both the mechanical-wear and corrosion properties compared to the alloys containing 1% and 5% Ag. In the corrosive wear tests of 0.5% element (Zn, Ca, and Nd) added Mg-3Ag alloys, it was seen that the wear rate and the amount of wear of the extruded alloys showed a decreasing trend generally. However, both the cast and extruded Mg-3Ag-0,5Ca alloy had the lowest value in terms of wear rate and the amount of wear.

Key Word : Magnesium alloys, biodegradability, corrosion, biomaterials, microstructure and mechanical properties.

Science Code : 91514

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren değerli hocam Doç. Dr. Yunus TÜREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin ilk gününden son gününe kadar tecrübelerini üzerimizden eksik etmeyen Prof. Dr. Yavuz SUN, Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI, Doç. Dr. Mehmet ÜNAL ve Dr. Öğretim Üyesi A. Mustafa ERER hocalarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca ulusal destek programları kapsamında 119M645 kodlu ve 1002 no'lu hızlı destek programı ile tezimi maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' a teşekkür ederim.

Deneylerimin yapılması esnasında bana yardım eden, Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğrencisi Deniz ERGİN'e ve çalışmalarım süresince beni yalnız bırakmayan afacan oğlum Sirac Efe ELEN'e hassaten teşekkür ederim.

Tez dönemimde gözlerini dünyaya açan ve ailemize mutluluk katan kızım Beyza Nil ELEN'e sevgilerimle…

Doktora sürecimin başından sonuna kadar her zaman ve her durumda yanımda olan ve destekleyen sevgili eşim Nurhan ÇEVİK ELEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme manevi hiçbir yardımı esirgemeden yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL ii
ÖZET iv
ABSTRACT vii
TEŞEKKÜR x
İÇİNDEKİLER xi
ŞEKİLLER DİZİNİ xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xix

BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 5
GELİŞİM DURUMU 5
2.1. BİYOBOZUNUR İMPLANT MALZEMELERİ OLARAK Mg ALAŞIMLARI 5
2.2. TIBBİ VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI 6
2.2.1. Mg Alaşımlarının İn Vitro ve İn Vivo Bozunması 7
2.3. Mg BAZLI BİYOBOZUNUR ALAŞIMLAR 15
2.3.1. Tarihçe 15
2.3.2. Güncel Mg Alaşımları 17
2.4. Mg ALAŞIMLARININ TERMOMEKANİK İŞLEMİ 18
2.4.1. Mg Alaşımlarının Deformasyon Mekanizması 20
2.4.2. Mg Alaşımlarının Ekstrüzyonu 23
2.5. Mg ALAŞIMLARININ KOROZYONU 25
2.6. Mg-Ag ALAŞIMININ METALÜRJİK YAPISI 27
2.6.1. Ara Fazlar 29

Sayfa

BÖLÜM 3 31
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 31
3.1. ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ 31
3.1.1. Ergitme ve Döküm Yöntemi 32
3.1.2. Homojenizasyon İşlemi 34
3.1.3. Ekstrüzyon İşlemi 34
3.2. ALAŞIM KARAKTERİZASYONU 35
3.2.1. XRF Analizi 36
3.2.2. Mikroyapı ve Faz Analizi 36
3.2.3. Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu 36
3.2.4. Korozyon Özelliklerinin Karakterizasyonu 38
3.2.5. Korozif Aşınma Testi 40

BÖLÜM 4 42
DENEYSEL SONUÇLAR 42
4.1. ALAŞIMLARIN KİMYASAL ANALİZİ 42
4.2. XRD ANALİZLERİ 42
4.3. MİKROYAPI SONUÇLARI 45
4.3.1. Optik Mikroskop (Mikroyapı) Görüntüleri 45
4.3.2. SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri 53
4.3.3. Tekstür Analizi 61
4.4. MEKANİK TEST SONUÇLARI 63
4.4.1. Sertlik Testi Sonuçları 63
4.4.2. Çekme Testi Sonuçları 64
4.4.3. Kırık Yüzey SEM Görüntüleri 65
4.5. IN VITRO KOROZYON TEST SONUÇLARI 66
4.5.1. Elektrokimyasal Korozyon Testleri 66
4.5.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları 70
4.5.3. Daldırma Korozyon Testi Sonrası Yüzeylerin SEM Görüntüleri 75
4.5.4. Korozif Aşınma Testi 78

Sayfa

BÖLÜM 5 85
DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 85
5.1. XRD SONUÇLARI 85
5.2. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU 86
5.2.1. Döküm Sonrası Mikroyapılar 86
5.2.2. Ekstrüzyon İşlemi Sonrası Mikroyapılar 87
5.2.3. Tekstür Sonuçları 87
5.3. MEKANİK ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU 88
5.3.1. Sertlik 88
5.3.2. Çekme – Akma Dayanım Özellikleri 89
5.4. IN VITRO KOROZYON TEST SONUÇLARI 90
5.4.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları 90
5.4.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları 92
5.5. KOROZİF AŞINMA TESTİ SONUÇLARI 93

BÖLÜM 6 96
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 96
6.1. GENEL SONUÇLAR 96
6.2. ÖNERİLER 98

KAYNAKLAR 99

ÖZGEÇMİŞ 113

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. İnsan vücudunda Mg'un dinamik absorpsiyon ve atılım dengesi..... 3

Şekil 1.2. Gümüş iyonunun antibakteriyel etkisinin prensipleri. 4

Şekil 2.1. Mg kemik implantı için uygulamalar, stratejiler ve metotlar. 6

Şekil 2.2. Mg alaşımı ile SBF arasındaki reaksiyonların şematik gösterimi: (a) substrat ile H_2O arasındaki galvanik reaksiyon, (b) $Mg(OH)_2$'nin çözünmesi, (c) fosfatların çökeltisi (HA ve diğer Mg ikameli kalsiyum fosfatlar dahil). 8

Şekil 2.3. Mg-6Zn alaşımından üretilmiş pin (a) Dış yüzeyin bir ay sonraki makro fotoğrafları. Kırmızı daireler implantasyon bölgeleri; (b) Dış yüzeyin üç ay sonraki makro fotoğrafları. Kırmızı daireler i mplantasyon bölgelerini göstermektedir. 11

Şekil 2.4. İmplantasyon (a) Tavşanlar standart bir cerrahi prosedüre göre tıraş edildi, konumlandırıldı ve hazırlandı; (b) Kemik defektleri önce 2,5 mm çapında Kirschner pinleri kullanılarak cerrahi olarak oluşturuldu; (c) Mg-6Zn pimleri kusurlara implante edildi; (d) Mg-6 Zn alaşımından yapılmış bir pin model numunesinin resmi. Ölçek çubuğu = 1 mm ve kırmızı çizgi, boyun adı verilen daha küçük bir çapa sahip olan konumu göstermektedir. 11

Şekil 2.5. Halluks valgus onarımı (operasyon öncesi ve 6 aylık süreç). 13

Şekil 2.6. Fiksasyon (a) ve (b) Mg vida ile kemik flep fiksasyonu ve operasyonun şematik diyagramı (a: vaskülarize kemik grefti (sol: ilia'dan kemik flepinin orijini; sağ: kemik defekti içine implantasyon ve nekrotik kemiğin çıkarılmasından sonra) ; b: sirkumflexa femoris lat eralis arteri; e: femoral arter; f: kemik flep fiksasyonu için Mg vida yerleştirme). (c)-(f)) Ameliyattan 1, 3, 6 ve 12 ay sonra Mg vida ile kemik flep fiksasyonu..... 14

Şekil 2.7. Payr tarafından damar anastomozu (Damar, sinir veya tendonlar gibi iki ayrık yapı arasında, ayrı uçları ağız ağıza getirip dikme, ağızlaştırma veya birleştirme) için tasarlanmış tüp Mg konektörleri. Yöntem (a) açık postoperatif anastomoz (hastalığın tedavisi için yapılan ameliyatlarda, organların devamlılığını sağlamak için, içi boş organların birbirine dikilmesi) sağlayan ekstravasal (kan veya lenf damarı) Mg halka kullanmıştır. Metot (b), erkek ve dişi bir parça ile iki kısımlı bir ekstravasal konektör kullanır. Her iki yöntemde Mg konektörü ekstravasaldır ve anastomoz intimada duplikasyonu ile sağlanır. Böylece anastomoz sonrası intravasal yabancı madde bulunmaz. 16

Sayfa

Şekil 2.8. Mg'un kayma sistemleri. a) (0001) tabansal kayma, (b) (1010) prizmatik kayma, (c) birinci dereceden (1011) piramidal kayma ve (d) ikinci dereceden (1122) piramidal kayma. 20

Şekil 2.9. Saf Mg'da kritik kayma gerilmesine sıcaklığın etkisi..... 21

Şekil 2.10. Mg'da ikizlenme sistemlerinin şematik gösterimi. a) çekme ikizlenmesi ve b) basma ikizlenmesi..... 22

Şekil 2.11. Ekstrüzyon prosesinin şematik gösterimi..... 23

Şekil 2.12. Mg alaşımlarının güvenli ekstrüzyon prosesi için optimum koşullar. 24

Şekil 2.13. Ag-Mg faz diyagramı. 28

Şekil 3.1. Alaşım üretimi şeması. 31

Şekil 3.2. İndüksiyon ergitme ocağı. 32

Şekil 3.3. Kalıp ve ısıtıcı (a) Döküm kalıbı, (b) Isıtma plakaları. 33

Şekil 3.4. Döküm parçanın kalıptan çıktıktan sonraki görüntüsü. 33

Şekil 3.5. Ekstrüzyon işlem ünitesi. 35

Şekil 3.6. Ekstrüzyon öncesi ve sonrası numune boyutları. 35

Şekil 3.7. Vida başlı çekme numunesi. (a) teknik resmi, (b) işlenmiş hali. 37

Şekil 3.8. İleri-geri aşınma testi cihazının şematik gösterimi 41

Şekil 4.1. Sadece Ag içeren alaşımların XRD Faz analizleri. 43

Şekil 4.2. Alaşım elementi ilaveli Mg-3Ag (Q3) alaşımının XRD faz analizi..... 43

Şekil 4.3. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren alaşımların XRD faz analizleri..... 44

Şekil 4.4. Sadece Ag içeren Mg-Ag döküm alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri. 46

Şekil 4.5. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri. 47

Şekil 4.6. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri. 48

Şekil 4.7. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri. 50

Şekil 4.8. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri. 51

Şekil 4.9. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri. 52

Şekil 4.10. Sadece Ag içeren Mg-Ag döküm alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 54

Şekil 4.11. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 55

Sayfa

Şekil 4.12. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 56

Şekil 4.13. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 58

Şekil 4.14. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. .. 59

Şekil 4.15. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 60

Şekil 4.16. Ekstrüzyon sonrası alaşımlarının pole figure grafikleri. 62

Şekil 4.17. Saf Mg ve sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının sertlik değerleri. 63

Şekil 4.18. Alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının sertlik değerleri. ... 64

Şekil 4.19. Sadece Ag içeren (a) döküm, (b) ekstrüzyon Mg-Ag alaşımlarının Çekme-Akma ve % uzama grafiği. 65

Şekil 4.20. Alaşım elementi ilave edilmiş (a) döküm, (b) ekstrüzyon Mg-Ag alaşımlarının Çekme-Akma ve % uzama grafiği. 65

Şekil 4.21. Çekme testi sonrası kırık yüzey analizi. 66

Şekil 4.22. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitten ölçülen potansiyodinamik polarizasyon test grafikleri. 67

Şekil 4.23. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitten ölçülen potansiyodinamik polarizasyon test grafikleri. 67

Şekil 4.24. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitten ölçülen potansiyodinamik polarizasyon test grafikleri. 68

Şekil 4.25. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitin akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri. 68

Şekil 4.26. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitin akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri. 69

Şekil 4.27. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitin akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri. 69

Şekil 4.28. Ekstrüzyon alaşımlarının Nyquist eğrileri. 70

Sayfa

Şekil 4.29. Sadece Ag ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) korozyon hızı, (b) ağırlık kaybı, (c) döküm, (d) ekstrüzyon saatlere göre ağırlık kaybı, (e) Korozyon hızı (mm/y) grafikleri. 72

Şekil 4.30. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) korozyon hızı, (b) ağırlık kaybı, (c) döküm, (d) ekstrüzyon saatlere göre ağırlık kaybı, (e) Korozyon hızı (mm/y) grafikleri. 72

Şekil 4.31. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon 1 ve 3 günlük korozyon hızı, (c) döküm, (d) ekstrüzyon saatlere göre ağırlık kaybı grafikleri. 73

Şekil 4.32. Q0 ve Q5'in korozyon morfolojisini gösteren kesitsel mikrograflar. 74

Şekil 4.33. Q0 ve Q5 alaşımlarının çukurlaşma faktörü ve maksimum penetrasyon derinliği (P_{max}). 75

Şekil 4.34. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının daldırma korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 76

Şekil 4.35. Tekli alaşım elementi ilave edilmiş (Zn, Nd, Ca) Mg-Ag alaşımlarının daldırma korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 77

Şekil 4.36. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren Mg-Ag alaşımlarının daldırma korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 78

Şekil 4.37. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının, Hank sıvısı içerisindeki aşınma sonrası (a) döküm, (b) ekstrüzyon numunelerinin mesafeye göre ağırlık kaybı, (c) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin sürtünme katsayıları, (d) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin aşınma hızları. 79

Şekil 4.38. Tekli alaşım elementi içeren (Zn, Nd, Ca) içeren Mg-Ag alaşımlarının, Hank sıvısı içerisindeki aşınma sonrası (a) döküm, (b) ekstrüzyon numunelerinin mesafeye göre ağırlık kaybı, (c) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin sürtünme katsayıları, (d) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin aşınma hızları. 80

Şekil 4.39. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren içeren Mg-Ag alaşımlarının, Hank sıvısı içerisindeki aşınma sonrası (a) döküm, (b) ekstrüzyon numunelerinin mesafeye göre ağırlık kaybı, (c) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin sürtünme katsayıları, (d) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin aşınma hızları. 80

Şekil 4.40. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının korozif aşınma sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 82

Şekil 4.41. Tekli alaşım elementi içeren (Zn, Nd, Ca) Mg-Ag alaşımlarının korozif aşınma sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 83

Şekil 4.42. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren Mg-Ag alaşımlarının korozif aşınma sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri. 84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Mg'un önemli fiziksel özellikleri 1
Çizelge 4.1. Alaşımların kimyasal analizleri..... 42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Mg : magnezyum

Ag : gümüş

Zn : çinko

Nd : neodimyum

Ca : kalsiyum

MPa : megapaskal

N : newton

M : metre

E_{oc} : açık devre potansiyeli

E_{kor} : korozyon potansiyeli

$İ_{kor}$: korozyon akım yoğunluğu

KISALTMALAR

SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)

EDX : Energy Dispersive X-Ray (Enerji Yayılımlı X-Işını)

XRD : X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)

XRF : X-Ray Fluorescence (X-Işını Floresans)

DYK : Dinamik Yeniden Kristalleşme

SYK : Statik Yeniden Kristalleşme

SCE : Saturated Calomel Electrode (Doymuş Kalomel Elektrot)

HSP : Hegzagonal Sıkı Paket

ağ.% : Ağırlıkça yüzde

E.Y : Ekstrüzyon yönü

A.Y : Aşınma yönü

BÖLÜM 1

GİRİŞ

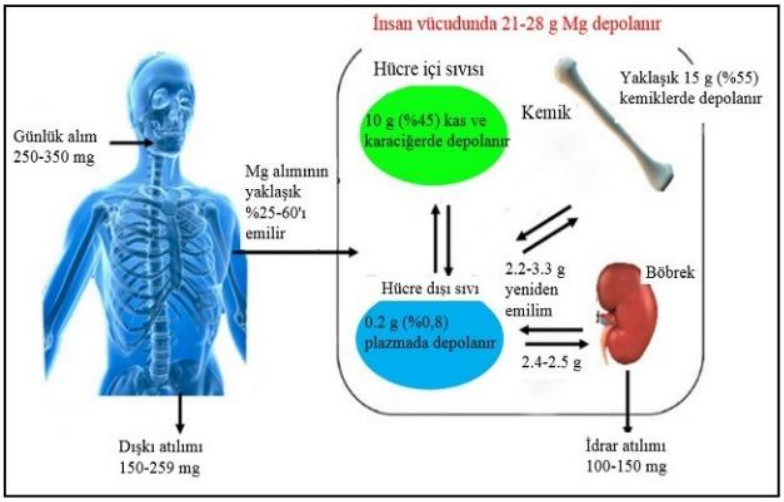
Magnezyum (Mg) alaşımları iyi mekanik özellikleri sebebiyle endüstriyel yapı malzemesi olarak ve otomotiv endüstrisinde kullanımı açısından ilk sıralarda yer alırken [1], düşük yoğunluk özelliğinden dolayı ise havacılık ve elektronik endüstrisinde kendisine geniş yer bulmuştur. Çizelge 1.1'de gösterilen [1] Mg'un hafifliğinin yanısıra sahip olduğu bazı farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde genel olarak endüstriyel alanda gün geçtikçe kullanımı artmakta ve ilgi çekmektedir. Ayrıca Mg'a oda sıcaklığında, dinamik veya statik yükler altında dayanım ve süneklilik gibi özellikler istenilen miktarda kazandırılabilir ve bu özellikler bilinen mukavemetlendirme mekanizmalarının (katı çözelti sertleştirmesi, dispersiyon sertleştirmesi, deformasyon sertleştirmesi, tane küçültme) bir kombinasyonuyla mümkündür.

Çizelge 1.1. Mg'un önemli fiziksel özellikleri [1].

Simgesi	Mg
Atom numarası	12
Atom ağırlığı	24.312 g/mol
Kaynama noktası	1107 °C
Ergime noktası	650 °C
Yoğunluğu	1.74 g/cm^3
Kristal yapısı	Hegzagonal
Özgül ısı	1.025 kJ.K-1 .kg-1 (20°C)
Elastisite modülü	45 GPa
Sertlik	30-47 HB
c/a oranı	1.6236
Elektrik iletkenliği	0.224 mikroohm $^{-1}$ (0° ile 20 °C arasında)
Erime ısısı	2.14 kcal/atomgram
Kaynama ısısı	32.517 kcal/atomgram
Asit-Baz özelliği	Baz

Fakat Mg ve alaşımları, biyomalzeme alanında yeni gelişmeler içerisinde olmasından dolayı tıp ve malzeme literatüründe doyurucu bir bilgiye henüz ulaşmış değildir. Özellikle biyobozunur malzeme üretiminde ve kullanımında tam manasıyla yaygınlaşmasını henüz tamamlayamamıştır. Bunun en temel nedenlerden biri insan sağlığı olduğu için yapılan deneysel ve klinik çalışmaların süresinin uzun olması ve de alaşımlandırma pratiğinin eksikliği ya da yanlışlığı sayılabilir. Ayrıca tıp alanında kullanılması öngörülen küçük boyutlarda ki bu parçaların boyutsal uygunluğunun sağlanabilmesi için ikinci bir işlem mekanizması (ekstrüzyon, hadde vb.) devreye girmesi gerekir. Bunun yanı sıra en iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi için sadece üretim yöntemi değil alaşım elementleri ve soğuma hızı [2–4] bu duruma etki eder. Dolayısıyla da farklı yöntemlerle elde edilen bazı mekanik özellikler, döküm yöntemi, soğuma hızı ve alaşım elementlerinin ilavesiyle de sağlanabilir. Mg alaşımlarının klasik döküm yöntemiyle üretilmesi ve sınırlı alaşım elementleri kullanılarak ve de belirli yüzey kaplama işlemleri uygulanarak şimdiye dek biyobozunur malzeme üretilmeye çalışılmıştır. Bundan dolayı da sınırlı derecede gelişim göstermiş ve gelişim ivmesini artıramamıştır.

Şekil 1.1’ de gösterildiği gibi, yetişkin bir insan vücudunda ortalama 25 gram Mg vardır ve bunun üçte ikisi iskeletin içinde bulunur [5]. Mg, osteoindüktif (kemik formasyonunun oluşumunu destekleyici) olduğu için insan vücudu ile iyi biyouyumluluk gösterir [6]. İnsan vücudu, olumsuz reaksiyonlar olmadan göreceli olarak yüksek miktarda Mg tolere edebilir [6]. Ayrıca, kalıcı implantların aksine [7,8], Mg ve alaşımları yerinde biyolojik olarak parçalanma avantajına sahiptir [9–11].

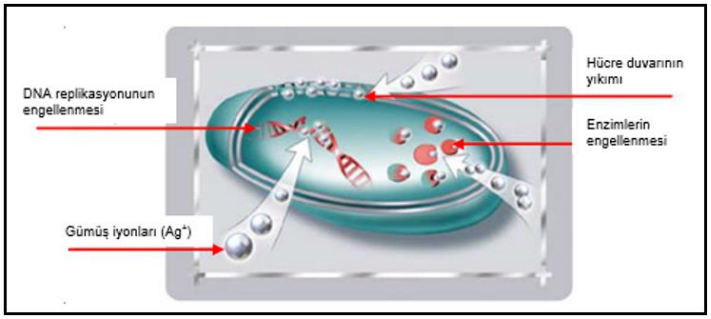


Şekil 1.1. İnsan vücudunda Mg'un dinamik absorpsiyon ve atılım dengesi [12].

Biyobozunur Mg implantlarının en önemli özelliği fizyolojik ortamda yavaş yavaş çözünmesidir. Bu durum ise, implantları tekrar insan vücudundan çıkarmak için revizyon ameliyatı gerekliliğini ortadan kaldırır [13], böylece hastalar için ikincil bir ameliyat kaygısı ve muhtemel enfeksiyon riskleri de ortadan kaldırılmış olur. Bununla birlikte, klinik başvuruların çoğunda biyobozunur malzemeler esasen polimerik veya seramik malzemelerdir; yük taşıyan parçalar için kullanıldığında yetersiz mekanik özelliklere sahip olan DL PLA (polilaktik ve HA (hidroksiapatit) [13] biyomateryallere kıyaslandığında, Mg alaşımlarının sentetik HA'dan daha yüksek sünekliğe ve PLA'dan daha yüksek dayanıma sahip olduğu bilinmektedir [14]. Dahası, yüksek mukavemet / ağırlık oranına sahip olan Mg ve alaşımları, Young modülü (E= 41-45 GPa) doğal kemiğin (E= 3-20 GPa) değerine oldukça yakındır [11,13,15]. Bu nedenle, Mg alaşımları, stres koruyucu etkiyi en aza indirger ve kemiğin kendi kendini tamir etmesini sağlar [13,15]. Ayrıca Mg alaşımları, çevreleyen dokuların iltihaplanmasına neden olduğu tarif edilen PLA'dan daha iyi biyouyumluluk sergiler [16]. Bu nedenle, gelecek yıllarda Mg alaşımlarının biyobozunur implant materyalleri olarak uygulanması açısından hızla artış göstereceği düşünülmektedir.

Mg'a ana alaşım elementi olarak ilave edilen Gümüş (Ag), bakterilerin DNA ve RNA yapısını deforme edip (Şekil 1) çoğalmasını ve yaşamını sürdürmesini engelleyerek antibakteriyel özellik göstermektedir [17]. Özellikle metisilin dirençli stafilokok

aureus (kısa adı MRSA olan ve genel mukozal dokularda yaşayan ve türeyen bir tür bakteri) gibi fakülatif anaerobik, sporsuz ve gram pozitif olan bakterilerin canlılığını düşürebilmek ve ortadan kaldırabilmek için [17] Ag ilaveli Mg alaşımları en ideal alaşımlardır. Bu sebeple Ag'ün son yıllarda sağlık alanında kullanımı oldukça yaygın hale gelmiştir.



Şekil 1.2. Gümüş iyonunun antibakteriyel etkisinin prensipleri [18].

Dolayısıyla bu çalışmada, Mg-Ag tabanlı alaşımlara farklı oranlarda element ilaveleri yapılarak iyi bir mekanik ve korozyon özelliklerine sahip ve çözünebilir alaşımların geliştirilmesi amaçlanmıştır. İlk olarak Mg'a farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) Ag ilave edilerek alaşımlar hazırlanmış ve en uygun alaşım türünün belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Mg-3Ag alaşımının daha kararlı özellikler sergilediği gözlenmiştir. Sonraki aşamada ise %3 Ag içeren alaşıma farklı elementler ilave edilip yeni alaşımlar üretilmiştir. İlave elementler olarak çinko (Zn), kalsiyum (Ca), Neodimyum (Nd) elementleri hem tekil hem de ikili kombinasyonlar şeklinde ve her biri için aynı oranlarda (%0,5) katılarak alaşımlandırma yapılmıştır. Bu sayede alaşımların mekanik ve korozyon özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca üretilen alaşımlar homojenleştirme sonrası tek sıcaklıkta ekstrüze edilmiş ve böylelikle ekstrüzyona bağlı olarak yapısal farklılıklar ortaya konulmuştur. Geliştirilen alaşımların döküm ve ekstrüzyon işlemleri sonrası mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri detaylı olarak incelenerek, oldukça geniş çaplı bir çalışma yürütülmüştür. Bu sayede gelecek yıllarda daha da önem kazanması öngörülen Mg-Ag tabanlı biyobozunur Mg alaşımlarının özelliklerinin daha da geliştirilerek ticari olarak da yaygınlaştırılmasının yanısıra bilimsel literatürdeki konuyla ilgili eksiklikleri giderilmiş olacaktır.

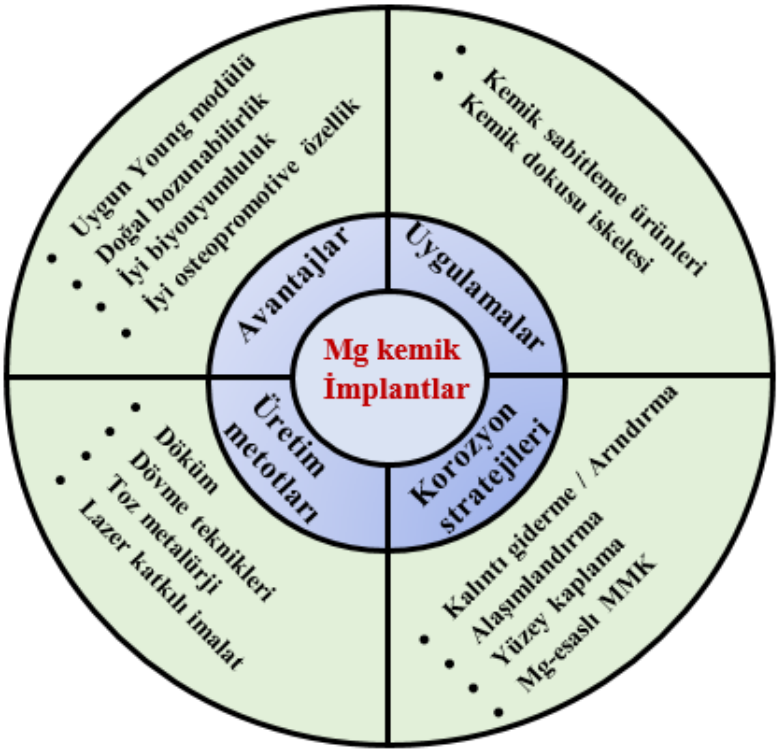
BÖLÜM 2

GELİŞİM DURUMU

2.1. BİYOBOZUNUR İMPLANT MALZEMELERİ OLARAK Mg ALAŞIMLARI

Biyolojik olarak parçalanabilen Mg implantların ilk uygulaması 19. yüzyıl da bildirilmiştir [19]. Saf Mg (bir kemik kırığını düzeltmek için) biyolojik olarak parçalanabilir implant olarak uygulanmıştır [19]. Daha sonrasında ise, biyolojik olarak parçalanabilen implant uygulamaları olarak tanıtmak için Mg ve alaşımları üzerinde birçok çalışma yürütülmüştür. Fakat Mg alaşımlarının biyolojik olarak parçalanabilir implant malzemeleri olarak yaygın bir şekilde uygulanmasından önce, düşük dayanım, yetersiz bozunma oranı ve bunun sonucunda ortaya çıkan yetersiz mekanik bütünlük, sito-uyumluluk ve histo-uyumluluk sorunları gibi çözülmesi gereken bazı sorunlar ortaya çıkmıştır [20]. Örneğin, ortopedik uygulamalarda Mg alaşımlarının, yeni kemiklerin orijinal gücün çoğunu oluşturacağı ve geri yükleyeceği minimum 3-4 aylık bir hizmet sırasında gerilme ve kompresyon streslerini deneyimlemek için yeterince yüksek güce sahip olması gerekir [21]. İlerleyen zamanlarda bu sorunlar giderilmiş ve bazı Mg alaşımları, ortopedik cerrahide kullanılan biyolojik olarak parçalanabilir kemik fikstürleri ve kemik iskeleleri haline getirilmiştir [22]. Kemik fikstürleri, kemik dokusunun iyileşmesini desteklemek ve kırık parçalarını sabitlemek için kullanılır. İskele, kemik dokusu rekonstrüksiyonuna geçici destek sağlar ve zamanla yeni kemiklerle yer değiştirmesi beklenir [6]. Örneğin, hastaların femur başlarının osteonekrozunu tedavi etmek için vaskülarize kemik grefti biyobozunur Mg vidaları ile sabitlenmiştir [23]. Mg kemik implantları ile ilgili mevcut araştırma durumu literatürde sistematik olarak gözden geçirilmiştir. Bu kapsamda, (Şekil 2.1) saflaştırma, alaşımlama işlemi, yüzey kaplama ve Mg bazlı metal matris kompozit dahil olmak

üzere korozyon direncini artırmak için ilgili stratejilerin yanısıra Mg kemik implantları için farklı üretim teknikleri de literatürde sunulmuştur.



Şekil 2.1. Mg kemik implantı için uygulamalar, stratejiler ve metotlar [24].

Koroner anjiyoplastide, Mg alaşımları vasküler stent olarak uygulanmıştır. Kaplı stentler sadece damarları genişletmekle kalmaz, aynı zamanda lezyon alanının lokal tedavisi olarak ilaçlardan da kurtulabilir [25–27]. Koroner tıkanıklıkların lezyon alanını iyileştirdikten sonra tamamen bozunacaktır [19,28].

2.2. TIBBİ VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI

Tıbbi sonuçlar her zaman çeşitli cerrahi implantlarla ilişkili enfeksiyonlar tarafından tetiklenir ve buna bağlı olarak bazı farklılıklar gösterebilir. İnvaziv (zarar verici olan doku oluşumları) medikal cihazlara maruziyet en riskli faktörlerden biri olarak bilinmektedir [29]. Bu tip cihazlar, epitelyal veya mukozal bariyerleri tahrip ederek veya istila ederek ya da rezervuar görevi gören mikroorganizmaların büyümesini destekleyerek enfeksiyona eğilimlidir [30]. İmplant tıbbi cihazları, konakçı savunma mekanizmalarını bile rahatsız edebilir ve hastaları kontamine (bulaşma) olduğunda

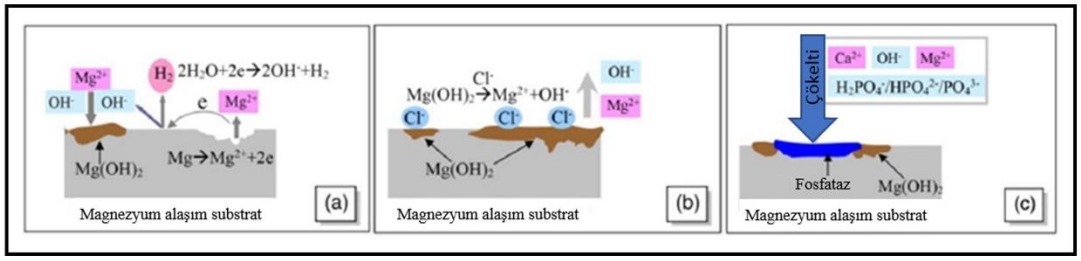
doğrudan enfekte edebilir. Dirençli enfeksiyon, kronik inflamasyonlar (iltihaplanma) veya doku nekrozu (doku ölümü) gibi bu eksikliklerin bir sonucu olarak, implant cihazlarının genişletilmiş kullanımına engel teşkil etmektedir [31].

Osseointegre (kemiğe kaynayan) implantın etrafındaki dokular, destekleyici kemik kaybına neden olurken, peri-implant mukozit (mukoza iltihabı), implant çevresi yumuşak dokuların herhangi bir kemik kaybı olmaksızın geri dönüşlü inflamatuvar değişiklikleri olarak tanımlanmıştır [32]. İmplant çevresi enfeksiyonlarının prevalans (olgu) oranı % 8 ile % 44 arasında bildirilirken [33], mukozit sıklığı % 1-% 19 arasında bildirilmiştir [34]. İki varlığın tanımlanmasındaki farklılığın, frekansların geniş aralıklarının bulunmasının nedeni olduğu düşünülmektedir. İmplant çevresi iltihabı sıklığı büyük olasılıkla implantların ne kadar uzun süre kullanıldığına bağlıdır. Son dönemlerde dental implant tedavisi nispeten piyasaya sürüldüğünden, sayılar muhtemelen yıllar boyunca artacaktır [30]. İmplant çevresi enfeksiyonlarına bağlı mortalite oranı (ölüm oranı), özellikle prostetik kalp kapakçıkları ve aortik greftler olmak üzere kardiyovasküler implantları olan hastalar arasında en yüksektir [30]. Bu ve benzeri enfeksiyonlar kimi zaman ilaç desteği ile kontrol altına alınabilmektedir. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarla birlikte geliştirilen yeni nesil implantlar, farklı alaşım elementleri içermesi nedeniyle ve bozunma hızlarının kontrol altına alınabilmesiyle, muhtemel enfeksiyonları en aza indirme ya da oluşmamasını sağlayabilecek yeteneklere sahip olduğu klinik çalışmalarla kanıtlanmıştır.

2.2.1. Mg Alaşımlarının İn Vitro ve İn Vivo Bozunması

Mg alaşımlarının hızlı bozunma oranı, insan dokusunun organizmaları ve mekanik bütünlüğü üzerinde zararlı etkilere yol açar [35]. Bunun temel nedeni, Mg alaşımlarının çok fazla negatif elektrot potansiyeline sahip olması ve elektrolitik sulu ortamda bozunmaya yatkın olmasıdır. Bozunma oranını yavaşlatmak ve zararlı etkileşimi ortadan kaldırmak için, özellikle fizyolojik koşullarda bozunma mekanizmasını [36] ortaya çıkarmak esastır.

Bozunma mekanizmasını anlamak için çok sayıda çalışma yapılmıştır [37,38]. NaCl (Sodyum Klorür Solüsyonu), HBSS (Hank Dengeli Tuz Solüsyonu), SBF (Simüle Vücut Sıvısı) ve DMEM (Dulbecco Modifiye Eagle Ortamı) vb. dahil olmak üzere in vitro daldırma testleri için çeşitli solüsyonlar vardır [39]. SE çözümlerine göre elde edilen bozunma oranları oldukça farklı olabilir [14]. İnorganik maddeler için bozunma hızının genellikle fizyolojik ortamda klorür, karbonat, sülfat, fosfat ve kalsiyum iyonları gibi iyonlarla ilişkili olduğu kabul edilir (Şekil 2.2). Klorür konsantrasyonu artarsa parçalanma potansiyeli azalır. Fizyolojik ortamdaki karbonat ve sülfat iyonları Mg alaşımlarına saldırarak Mg çözünmesini hızlandırır. Bazı çalışmalarda daha yüksek konsantrasyonda HCO_3^- iyonlarının SBF solüsyonunda daha etkili koruma tabakası oluşturduğundan bahsedilmiştir [40]. SBF solüsyonunda hidroksiapatit (HA) ve diğer Mg / Ca fosfat tuzlarının oluşumunda fosfatlar ve kalsiyum iyonları anahtar rol oynar [40–42].



Şekil 2.2. Mg alaşımı ile SBF arasındaki reaksiyonların şematik gösterimi: (a) substrat ile H_2O arasındaki galvanik reaksiyon, (b) $Mg(OH)_2$'nin çözünmesi, (c) fosfatların çökeltisi (HA ve diğer Mg ikameli kalsiyum fosfatlar dahil) [43].

Bununla birlikte, diğer çalışmalar proteinlerin Mg alaşımlarının bozunmasını artırdığını ortaya koymuştur. Bunun nedeni, proteinlerin bozunma oranını bir dereceye kadar hızlandıran çeşitli metal katyonları içermesidir [35,44]. Elektrokimyasal deneyler, çözünmeyen tuz oluşumu ve protein adsorpsiyonunun sinerjik etkisinin Mg bozunmasını geciktirdiğini göstermiştir [45]. Mg alaşımları, in vitro olarak in vivo olandan çok daha yüksek bir bozunma oranına sahiptir, özellikle de in vitro hiçbir protein bulunmadığında. Mg alaşımları vücudun farklı bölgelerinde farklı bozunma oranları sergilemektedir [46]. Bu nedenle, fizyolojik ortam Mg alaşımlarının mikroyapısı olarak bozunma davranışını önemli derecede etkiler [47,48].

Bu nedenle, Mg alaşımlarının bozunabilirliğini fizyolojik koşullarda değerlendirmek, bozunma mekanizmasını anlamak için gereklidir [15]. Uygun çözümlerin uygulanması, in vitro degradasyon değerlendirmesi için önemlidir [49]. Parçalanma sürecinde Mg alaşımları, inorganik maddeler, proteinler ve hücreler arasındaki etkiler karşılıklıdır. Bununla birlikte, kapsamlı çalışmalar, bozunma, proteinler ve hücreler arasındaki etkileşimi değerlendirerek bozunma mekanizmasını ortaya koymuştur.

2.2.1.1. Hayvan Çalışmaları

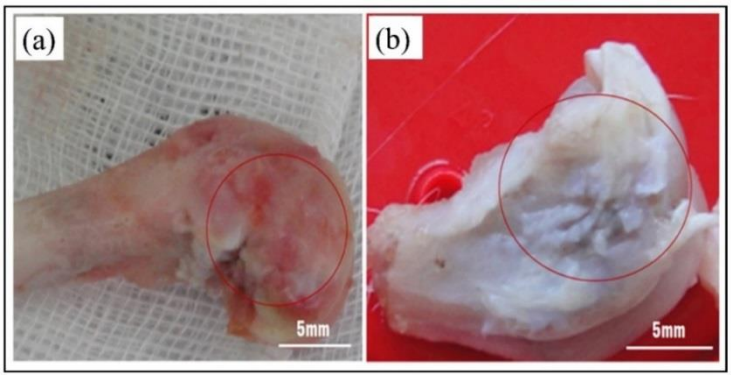
1990'larda, implant çevresi enfeksiyonlarının iyileştirme tedavisi için gerekli yöntem arayışı içerisine girilmiştir. Hastalardaki klinik sonuçlara ilişkin artan sayıda hayvan çalışmaları ve raporları yayınlanmıştır [32]. Bazı çalışmalar, yeni kemik miktarının ölçümlerinin yeniden cerrahi olarak giriş [50] ile sınırlandırılmış olsa da, yeni kemik miktarını ve yeniden osseointegrasyon (canlı kemik dokusu ile yükleme altındaki implant yüzeyi arasında direkt yapısal ve işlevsel bağlantı) derecesini belirlemek için histolojik inceleme ile biyopsi en çok uygulanan yöntem olmuştur [30]. En uygun yöntem olarak görülen, bazı çalışmalarda (bir bağ dokusu kapsülü ile ayrılmayan) implantın bitişiğindeki yeni kemiğin yüksekliğinin ölçümü kullanılmıştır [51]. Diğer çalışmalar yeni kemiğin büyüme oranını en koronal (yanal-dikey) kemik tepesine (bir bağ dokusu kapsülü ile implanttan ayrılan kemik dahil) ölçmüştür [52]. Diğer bazı çalışmalar, mevcut çalışmaların çoğunda postoperatif (ameliyat sonrası) sistemik antibiyotiklerin kullanıldığı enfeksiyonları tedavi etmek için sistemik antibiyotiklerden yararlanmaktadır ve metronidazol (nitroimidazol antibyotik tedavisidir. (nitroimidazol: $O_2NC_3H_2N_2H$ formülüne sahip organik bir bileşiktir)) veya amoksisilin (gram pozitif ve gram negatif mikroorganizmalara karşı etkili bir penisilin) + metronidazol en sık tercih edilen yöntem olmuştur [30]. Sistemik antibiyotik skorlarının değerlendirilmeleri zordur, çünkü bunların kullanılmamasına karşı sonuçları karşılaştıran birkaç çalışma vardır.

Daha sonraları farklı cerrahi teknikler de değerlendirilmiştir ve bu girişimlerin çoğunluğu, tedavi edilen defekt (kusur, bozukluk) ve implantın primer flep (bir dokunun başka bir bölgeye nakli, örn. bir yarayı kapatmak) kapatılması ve postoperatif daldırılması kullanılmıştır. Ancak, bu çalışmaların birkaçı, batık tekniğin

daha üstün olduğuna dair ikna edici kanıtlar göstermiştir. Cerrahi debridmanı (kalan sağlıklı dokunun iyileşme potansiyelini geliştirmek için ölü, hasar görmüş veya enfekte olmuş dokunun tıbbi olarak uzaklaştırılması) destekleyen biyoaktif camın uygulanması, üç duvar defekti oluştururken, yardımcı etkiler gözlenmiştir [53]. Cerrahi küretajı (kazıma veya kepçe ile dokuyu çıkarmak için bir kürenin kullanılması) destekleyen PTFE bariyer membranları, Nociti vd. tarafından batık kapatma ile kullanıldı [50]. Bu çalışmaların çoğunda, PTFE membranların kullanımının, postoperatif membran maruziyetinin sık görülen bir komplikasyon olduğu gerçeğine rağmen, iyileştirilmiş tedavi etkileri sağladığı bulunmuştur. Ayrıca, biyobozunur kollajen membranlar, cerrahi yeniden girişte değerlendirilen PTFE membranlarına benzer kemik dolgusu sağladı [50].

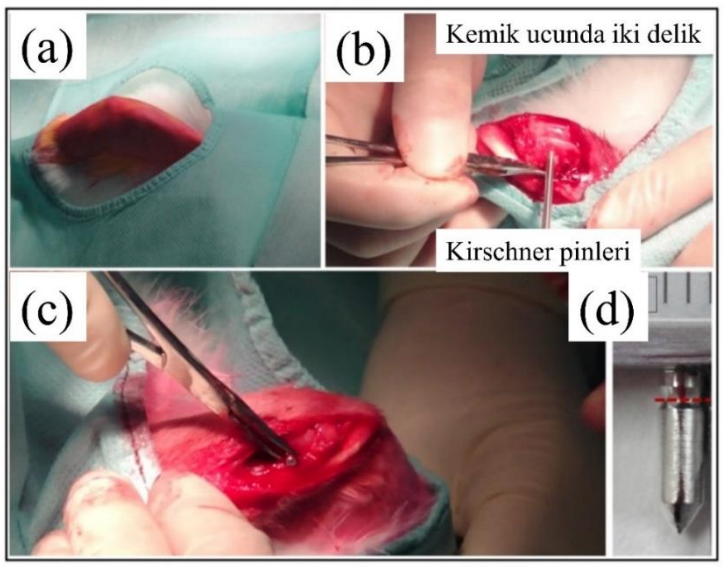
Özetle, biyobozunur malzemelerin biyolojik güvenliğini garanti altına almak için Mg bazlı alaşımların yapısal elemanları öncelikli olarak toksik etki içermemelidir. Bununla birlikte implante edildiği bölgelerde (gerekli protein ve mineralleri sentezleyerek) dokuların iyileşmesine yardımcı bir unsur olarak görev yapması beklenir. Bu bilgiler ve daha önce yapılmış çalışmalara ait bulgular doğrultusunda, son yıllarda yapılan farklı çalışmalar olmuş ve Mg alaşımlarının bu konuda başarılı sonuçlar verdiği ortaya koyulmuştur.

Han vd. tarafından son zamanlarda yapılan bir çalışmada, Yeni Zelanda tavşanlarının femur kemiğine (Şekil 2.3), Mg-6Zn alaşımından üretilmiş pin uygulamış (Şekil 2.4) ve bu alaşımın başarılı bir bozunma ortaya koyduğu rapor edilmiştir [54]. Bununla birlikte, uygulama yerinin ve ürün şeklinin de önemli olduğunu vurgulamıştır.



Şekil 2.3. Mg-6Zn alaşımından üretilmiş pin (a) Dış yüzeyin bir ay sonraki makro fotoğrafları. Kırmızı daireler implantasyon bölgeleri; (b) Dış yüzeyin üç ay sonraki makro fotoğrafları. Kırmızı daireler implantasyon bölgelerini göstermektedir [54].

İmplant malzemelerinin şekil itibari ile bozunma farklılıklarının bulunduğunu savunan çalışmada, şekil faktörünü ayırt etmek için tasarlanan implant malzemesinin, çevre yüzeyleri, boyun ve sivri uçtan oluşan üç parçaya sahip ürün kullanılmıştır (Şekil 2.4(D)). İmplant sonrası ise en zayıf bölgelerin boyun ve sivri uç kısmı olduğu rapor edilmiştir. Bu sayede şekil faktörünün önemi kanıtlanmıştır.



Şekil 2.4. İmplantasyon (a) Tavşanlar standart bir cerrahi prosedüre göre tıraş edildi, konumlandırıldı ve hazırlandı; (b) Kemik defektleri önce 2,5 mm çapında Kirschner pinleri kullanılarak cerrahi olarak oluşturuldu; (c) Mg-6Zn pimleri kusurlara implante edildi; (d) Mg-6 Zn alaşımından yapılmış bir pin model numunesinin resmi. Ölçek çubuğu = 1 mm ve kırmızı çizgi, boyun adı verilen daha küçük bir çapa sahip olan konumu göstermektedir [54].

2.2.1.2. İnsan Çalışmaları

Hayvan çalışmaları ile karşılaştırıldığında, açık debridman kullanarak implant çevresi enfeksiyonlarının tedavisi, insan çalışmaları için yaygın olarak uygulanan bir yöntemdi [30]. Osteoplasti (kusurlu kemiği düzeltme ameliyatı) ve apikal flep (herhangi bir hücre, yapı veya organın üst, uç kısmı başka bir bölgeye nakli) pozisyonlaması kullanıldı ve yumuşak doku iyileşme etkisi gözlendi. Behneke vd. otojen kemik greftleri (kist, erken diş kayıpları, travma ve benzeri sebeblerden dolayı yapılmak istenen tedaviye uygun olmayan çene kemiğinin rekonstrüksiyonunda (yeniden düzenlenmesinde) hastanın başka bir bölgesinden (çene ucu, retromolar bölge, kalça, bacak gibi) alınan kemiğin düzenlenecek bölgeye transferi) ile tedavi edilen ve 3 yıla kadar uzayan gözlem aralıklarıyla birkaç olgu ve önemli radyografik kemik dolgusu ile birlikte problama derinliklerinin oldukça azaldığını bildirilmiştir [55]. Demineralize edilmiş dondurularak kurutulmuş allojenik kemiğin (tedavi edilecek kemiğin tamiri için başka bir canlıdan alınan kemik), sığır anorganik kemiğinin veya hidroksiapatitin greftlerinin kullanımı ayrıca gelişmiş klinik koşullar gerektirebilir [30]. Bununla birlikte, farklı greft materyallerinin her biri için sadece sınırlı sayıda vaka bildirilmiştir. Sistem debimetresi / detoksifikasyon yöntemleri, sistemik antibiyotiklerin kullanımı gibi insan çalışmaları arasında değişmiştir. Mevcut vaka raporlarına dayanarak, peri-implant enfeksiyonlarının, otojen kemik greftleri / kemik grefti ikameleri ile tedavisinin, kusurların ve geliştirilmiş yumuşak doku koşullarının doldurulmasına yol açabileceği düşünülebilir. Sunulan durumlar dışında, bazı hatalar da rapor edilmiştir. Ayrıca, bariyer membranların uygulanmasıyla ve uygulanmadan otojen kemik greftlerinin kullanımını değerlendiren bir karşılaştırmalı çalışmada bildirilmiştir [56].

Mg ve alaşımlarına dayalı ortopedik cihazlar veya implantlar, Almanya, Çin ve Kore'de kırıkları veya kemik fleplerini düzeltmek için daha önceden test edilmiş ve raporlanmıştır [57]. Almanya, halluks valgus (ayak baş parmak kemiği) cerrahisinde Mg-Y-Re-Zr alaşım bazlı vidalar kullanarak tedavi sonuçlarını rapor eden ilk ülkedir. Windhagen vd. ameliyattan 6 ay sonra (Şekil 2.5), halluks için Amerikan Ortopedik Ayak ve Ayak Bileği Derneği (AOFAS) skorunda, ağrı değerlendirmesi için görsel analog skalada ve birinci metatarsofalangeal eklemin (MTPJ) hareket açıklığında

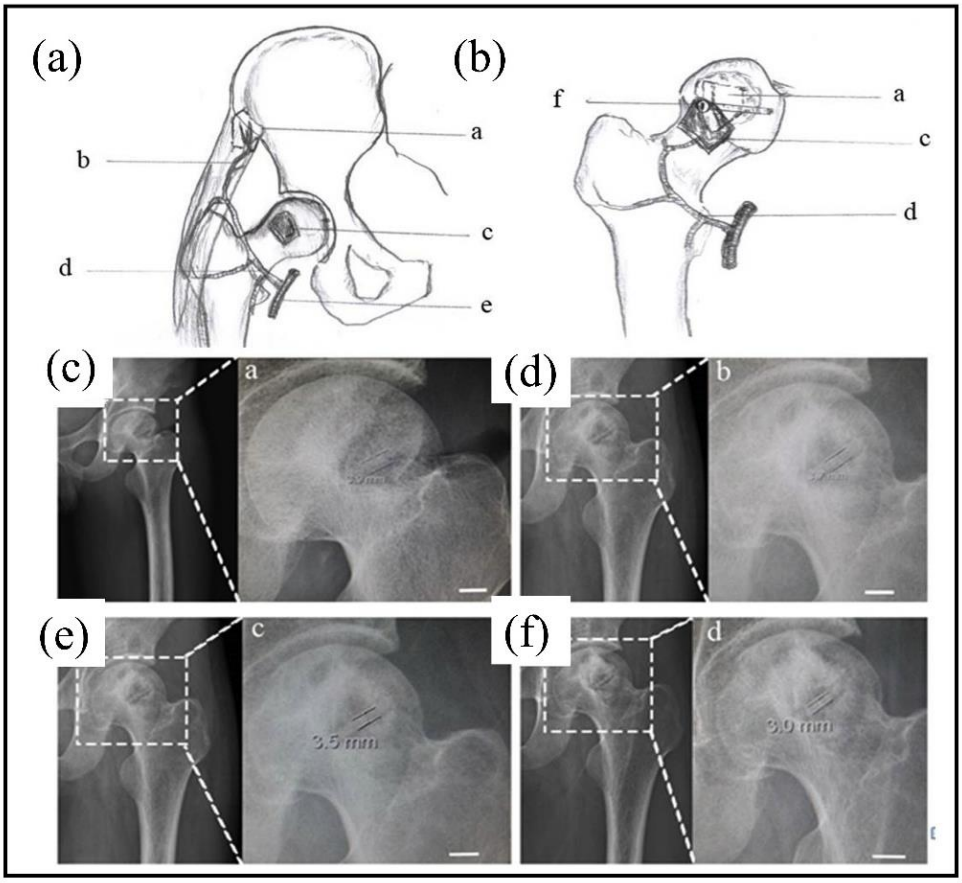
(ROM) anlamlı bir farklılık gözlemlenmediğini rapor etmiştir [57]. Bu klinik deneye dayanarak, Mg-Y-Re-Zr vidası, 2013 yılında bu yeni cihazın tıbbi cihaz pazarına amaçlanan kullanımı için erişmesine izin veren bir Conformite Europeene (CE) işaretini başarıyla kazanmak için Yetkili Otoriteler tarafından belirlenen Onaylanmış Kuruluşlar (Belirli ürünlerin AB pazarına sunulmadan önce geçerli temel teknik şartlara uygunluğunu değerlendirmek üzere bir üye devlet tarafından atanmış bir kuruluştur) tarafından onaylandı. Böylece 2015'te İrlanda'da Madelung deformitesinin tedavisi için Mg-Y-Re-Zr vidaları kullanılmış oldu [58].



Şekil 2.5. Halluks valgus onarımı (operasyon öncesi ve 6 aylık süreç) [57].

Çin'de, Zhao DW vd. [23] 2015 yılında (Şekil 2.6), vaskülarize kemik fleplerini sabitlemek için özel olarak tasarlanmış yüksek saflıkta Mg vidaları kullanarak femur başının osteonekrozu (ONFH) evre II/III (ARCO) hastalarda ameliyatlar gerçekleştirdi. 12 aylık takip süresi içinde, Mg vida fiksasyonu ile tedavi edilen hastalar, Harris kalça skorunda (HHS) ve kemik flep yer değiştirmesinde radyografik görüntüleme kullanarak daha yüksek tatmin edici ve anlamlı olarak terapötik (Tedavi edici) sonuçlar (Mg grubunda n = 23 ve Kontrol grubunda n = 25) gösterdi. Bu, Çin'deki ilk klinik denemeydi ve ONFH rekonstrüksiyon cerrahisinde uygulanması için saf Mg bazlı vidaların ürün kayıt sürecinin hızlandırılmasına büyük ölçüde

katkıda bulundu. Mg vidanın bu yenilikçi tasarımı, yakın zamanda 2015 yılında Çin FDA (CFDA) tarafından yenilikçi tıbbi cihaz olarak ödüllendirilmiştir [59].



Şekil 2.6. Fiksasyon (a) ve (b) Mg vida ile kemik flep fiksasyonu ve operasyonun şematik diyagramı (a: vaskülarize kemik grefti (sol: ilia'dan kemik flepinin orijini; sağ: kemik defekti içine implantasyon ve nekrotik kemiğin çıkarılmasından sonra) ; b: sirkumflexa femoris lat eralis arteri; e: femoral arter; f: kemik flep fiksasyonu için Mg vida yerleştirme). (c)-(f)) Ameliyattan 1, 3, 6 ve 12 ay sonra Mg vida ile kemik flep fiksasyonu.

Hayvan çalışmalarına benzer şekilde, insan çalışmaları için başka bir seçenek de bariyer membranları kullanan peri-implant enfeksiyonlarının tedavisidir. PTFE membranlar yaygın olarak kullanılırken, birkaç grup cerrahi fleplerin primer kapatılması gibi batık yaklaşımlar kullanmışlardır. İmplant debridman / detoksifikasyon yöntemleri çalışmaların arasında değişmiştir, ancak çoğu vakada sistemik antibiyotikler kullanılmıştır. Erken membran maruziyeti yaygın bir komplikasyondur ve tedavi başarısızlığına neden olabilir. Aughtun vd. 12 hastada 15 lezyonun tedavi sonuçlarını bildirmişlerdir [60]. Ortalama radyolojik olarak

ortoantomogramlar (üst ve alt çenenin panoramik bir tarama diş röntgeni) kullanıldığında bazı radyolojik kemik kayıpları gözlenirken, yumuşak doku koşullarının sadece küçük bir iyileşmesi onaylanmıştır. Membran maruziyeti, bu çalışmada 15 tedavi edilen alanın 13'ünde 4-6 hafta sonra olmuştur. PTFE membranları ile peri-implant enfeksiyonlarının tedavisinin defektlerin kemik dolgusuna yol açabileceği ve daha iyi yumuşak doku koşulları sağlayabileceği sonucuna varılabilir [30].

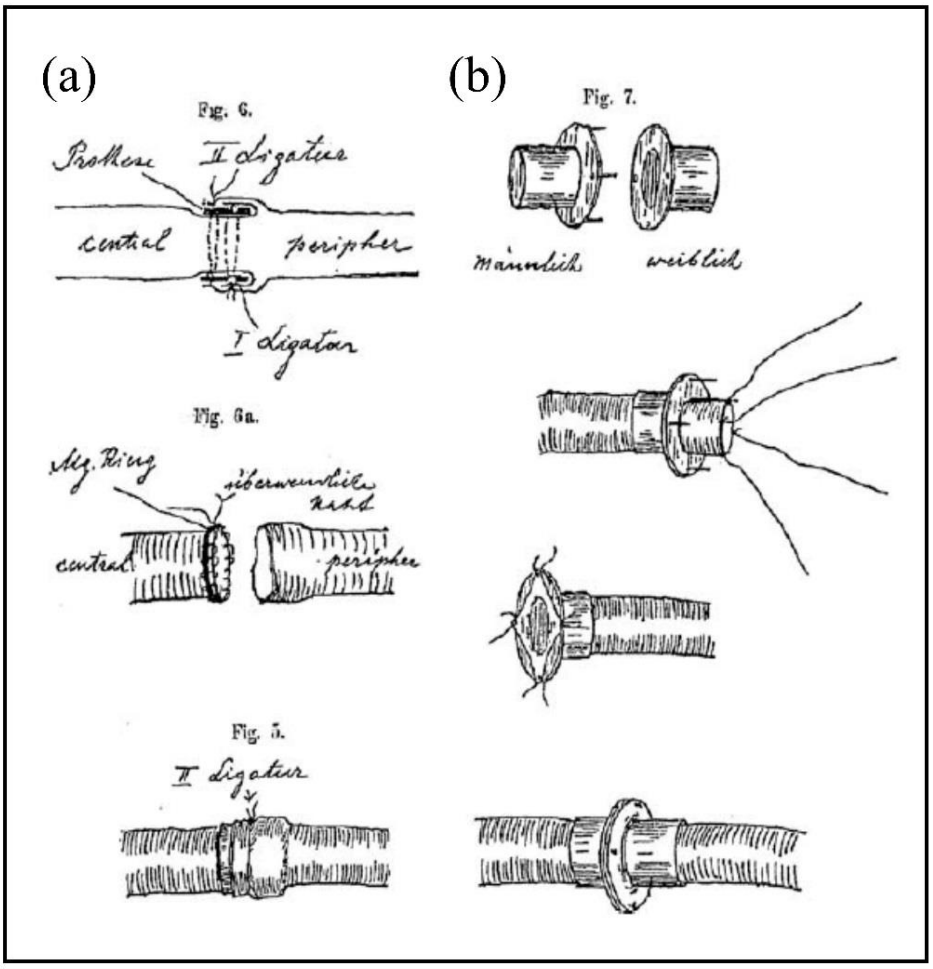
2.3. Mg BAZLI BİYOBOZUNUR ALAŞIMLAR

2.3.1. Tarihçe

Biyolojik olarak parçalanabilen Mg implantlarının tarihi, 1808'de Sir Humphrey Davy tarafından elemental Mg'un keşfinden kısa bir süre sonra başladı [61]. Asistanı Michael Faraday, 1833'te erimiş anhidre $MgCl_2$'nin elektroliziyle Mg metal üretimini mümkün kıldı [61]. Elektroliz ile Mg'nin ticari üretimi, 1852'de kaynaşmış $MgCl_2$'nin elektrolizi için küçük bir laboratuvar hücresi oluşturan Robert Bunsen tarafından gerçekleştirilmiştir [61]. Bu ilk Mg ürünleri, 1862'de Londra'daki dünya sergisinde sunuldu [61]. Hekim Edward C. Huse'un, 1878'de üç hastanın damar kanamalarını durdurmak için bu Mg tellerinden bazılarını ligatür (kan damarını bağlamak için kullanılan tel veya iplik) olarak kullanmıştır [56]. Bunun neticesinde, Mg korozyonunun in vivo olarak daha yavaş olduğunu ve tam bozulmaya kadar geçen sürenin kullanılan Mg telinin büyüklüğüne bağlı olduğunu gözlemlemiştir [56].

Mg'un biyoçözünürlüğü hakkında en önemli çalışma ve öncülüğü, çok yönlü klinik uygulamaları ve raporları ile birlikte diğer birçok klinisyenin biyolojik olarak ayrışabilen Mg implantları alanını çeşitli cerrahi alanlara ilerletmesine ilham kaynağı olan Dr. Erwin Payr yapmıştır [30] (Şekil 2.7). İlk deneylerini 1892'de Mg rezorpsiyonu (emilim) üzerine başlatmıştır, ancak o zamandaki asıl problemi, çalışmaları için Mg'dan yapılmış telkâri (genellikle gümüş ya da altın ile yapılan ince tel işlemeleri) fabrikasyon ürünler bulabilmekti [63]. Payr, 1900 civarında, doku oksijeni ve su içeriğinin, karbondioksitin, kandaki çözünmüş tuzların ve hücrelerdeki

kimyasal işlemlerin, temel olarak Mg'un in vivo korozyonundan sorumlu olduğunu öne sürmüştü [63]. Albin Lambotte aynı zamanda biyolojik olarak parçalanabilen Mg'un erken bir klinik araştırmacısı ve hayvan deneylerini ve klinik çalışmalarını sürdüren ve genişleten asistanı Jean Verbrugge'un akıl hocasıydı [64].



Şekil 2.7. Payr tarafından damar anastomozu (Damar, sinir veya tendonlar gibi iki ayrık yapı arasında, ayrı uçları ağız ağıza getirip dikme, ağızlaştırma veya birleştirme) için tasarlanmış tüp Mg konektörleri [63]. Yöntem (a) açık postoperatif anastomoz (hastalığın tedavisi için yapılan ameliyatlarda, organların devamlılığını sağlamak için, içi boş organların birbirine dikilmesi) sağlayan ekstravasal (kan veya lenf damarı) Mg halka kullanmıştır. Metot (b), erkek ve dişi bir parça ile iki kısımlı bir ekstravasal konektör kullanır. Her iki yöntemde Mg konektörü ekstravasaldır ve anastomoz intimada duplikasyonu ile sağlanır. Böylece anastomoz sonrası intravasal yabancı madde bulunmaz.

Troitskii vd., 1944'te, küçük kadmiyum seviyeleriyle alaşımı yapılan Mg'un, plakalar ve vidalarla biçimlendirildiği ve çeşitli kırıkları güvenceye almak için kullanıldığı 34

vaka bildirmiştir [65]. 34 olgunun 9'u başarısız oldu; bu başarısızlıklar enfeksiyona ya da muhtemelen gaz kistlerinin tedavisine izin vermeyen bir alçının dökülmesiyle ortaya çıkan zorluklara atfedilmiştir [65]. Tüm hastalarda serum Mg düzeylerinde artış gözlenmedi. İmpara karşı belirgin inflamatuar reaksiyon gözlenmedi [65]. Malzemenin kırık yerinde sert bir çıkık gelişimini uyardığı bildirilmiştir [65]. Korozyon işleminde hidrojen gazı açığa çıkarıldı, McBride, 20 kırığı ve kemik grefti sabitlemek için Mg – Al – Mn alaşımlarından hazırlanan vidaların, dübellerin, levhaların ve bantların kullanımı hakkında bilgi verdi [66]. Diğer raporlarla tutarlı olarak, Mg alaşımlarının kullanımına veya implantın bitişiğindeki inflamatuar (iltihapla birlikte gelişen reaksiyon) reaksiyonlara karşı herhangi bir sistemik reaksiyon gözlenmemiştir [66]. Süngerimsi kemik dokuları üzerinde herhangi bir etki gözlenmezken, periosteal (kemik zarı) doku ve osseous callous (kemik uçlarının çevresinde ve arasında oluşan, kaynamayı sağlayıcı yeni kemik dokusu) birikintileri üzerinde olumlu bir etki bildirilmiştir [66]. Bu erken örnekler, Mg bazlı materyallerin toksik olmadığını ve aslında kemik dokusu iyileşmesini harekete geçirebileceğini ima etmektedir. Bununla birlikte, saf Mg veya bu basit alaşımların korozyonu, implante edilen fiksatörün en az 84 gün beklemesi arzu edildiğinden, dokunun iyileşmesi için tatmin edici bir süreye izin vermek için çok yüksek bir hızda gerçekleştiği [67] bildirilmiştir.

2.3.2. Güncel Mg Alaşımları

Günümüzde en çok incelenen Mg alaşımları, implant malzemesi olarak, ulaştırma endüstrisi için geliştirilmiş ticari alaşımlardır [68]. Mg alaşımlarının atama sistemi genellikle Amerikan Test ve Malzeme Derneği'nin (ASTM) [69] isimlendirilmesini takip eder ve tipik bir harf figürü kombinasyonunu kullanır. Mg alaşımları üç ana gruba ayrılabilir: Diğer elementlerin izlerini taşıyan saf Mg (Mg), alyaj içeren alüminyum (Al) ve Al içermeyen alaşımlar [67,70]. Tipik Al içeren Mg alaşımları, AZ91, AZ31, AE21, kalsiyum (Ca) modifiye edilmiş AZ alaşımları ve LAE442'dir. AZ31 ve AZ91, teknik uygulamalarda onlarca yıldır kullanılmaktadır [68].

Birçok tipik Al'suz Mg alaşımı sistemi vardır, WE, MZ, WZ ve Mg-Ca alaşımları gibi. Mg alaşımı WE43, sürünme direncini ve yüksek sıcaklık stabilitesini

iyileştirmek için geliştirilmiştir [68,71]. Bu alaşım sırasıyla itriyum (Y), zirkonyum (Zr) ve RE içerir. Manganez-çinko (MZ) alaşımları, ulaştırma endüstrisinde dövme uygulamaları için bilinen bir sistem olan ZM alaşım sistemi ile karşılaştırılabilir özelliklere sahiptir [68,71]. Bununla birlikte, yukarıda bahsedilen alaşımların hemen hemen hiçbiri, biyolojik olarak parçalanabilen bir implant malzemesi olarak tam manasıyla geliştirilmiş değildir. Kompleks alaşım bileşiminden dolayı, gözlemlenen in vivo yıkımın bir kimyasal elemente, bir intermetalik bileşiğe ya da işlem yoluna dayanan bir mikroyapı etkisine bağlı olması kesin değildir [72].

2.4. Mg ALAŞIMLARININ TERMOMEKANİK İŞLEMİ

Genel olarak mikroyapı, metalik malzemelerin mekanik özellikleri ve bozunma davranışları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Düşük mekanik özellikler ve döküm olarak Mg alaşımlarının yüksek bozunma oranı sorunları, tanecikleri ve ikinci aşamaları ifade eden mikroyapı ile ilgilidir. Dökme Mg alaşımlarının mikroyapısı daha fazla işlemle değiştirilebilir. Bununla birlikte, ortam sıcaklığında işlem, Mg alaşımlarının temel bir sorunu olan yetersiz kayma sistemleri nedeniyle zayıf soğuk işlenebilirlik nedeniyle engellenmektedir [73], bu nedenle işlem yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir.

Termomekanik işleme yoluyla mikroyapı değişimleri üzerine literatürde birçok çalışma yapılmış ve raporlanmıştır. Mg alaşımları düşük istifleme hatası enerjisine (LSFE) sahiptir [74]. Termomekanik işleme, dinamik yeniden kristalleştirme (DYK) yoluyla mekanik özelliklerin iyileştirilmesine olanak sağlar. Bununla birlikte, termomekanik işleme taneleri inceltme etkisi vardır. Tane inceltme, sadece ortam sıcaklığında daha yüksek mukavemet sağlamakla kalmaz, aynı zamanda daha iyi uzama ve süneklik sağlar [75–77]. İnce taneli malzemeler ayrıca yüksek sıcaklıklarda gelişmiş işlenebilirlik sergiler [78], bu da Mg Ag alaşımlarının daha fazla işlenebilmesi için önemlidir. Termomekanik işlem sırasında dinamik yeniden kristalleştirme yoluyla yeni taneciklerin oluşumu, şişkinlikle çekirdeklenme, alt tane eşitleme ve ikizlenme gibi mekanizmaları takip eder [74]. Dahası, termomekanik işleme çökeltilerin miktarını ve dağılımını daha iyi yapabilir.

Termomekanik işlemden sonra Mg alaşımlarının mikroyapısı genellikle kusurlarla denge dışı durumdadır. Taneler, sonraki ısıtma sırasında büyüme eğilimindedir. Statik yeniden kristalleşmeye (SYK) yol açan bir tavlama işlemine genellikle sıcak işlemden sonra ihtiyaç duyulur. Statik yeniden kristalleştirme, Mg alaşımlarının mikro yapısını kontrol etmek için de etkili bir yöntemdir. Plastik deformasyondan sonra depolanan enerji tarafından yönlendirilen yüksek açılı tane sınırlarının taşınmasıyla yeni ince tanelerin oluşumunu içerir [79,80]. Yeniden kristalleşmelerin bir sonucu olarak, tane inceltme Mg alaşımlarının hem mekanik mukavemetini hem de sünekliğini geliştirebilir [81]. Son yıllarda, sıcak deformasyondan sonra tavlama sırasında statik yeniden kristalleşmeye daha fazla önem verilmiştir [82]. Çoğu durumda, sıcak işlemeden sonraki tavlamada tane büyümesinin meydana geldiği belirtilir [83,84]. Bazı çalışmalar tane boyutu, tavlama süresi ve sıcaklık arasındaki formülasyonu hesaplamıştır [79]. Genel olarak, metalik malzemelerin tanecikleri, dengeye kadar tavlama süresi ve sıcaklık artışıyla genişler [83]. Bu nedenle tavlama süresi ve sıcaklığı dikkatlice kontrol edilmelidir. Özellikle erime noktasına yakın tavlama sıcaklıkları uygulandığında daha da dikkatli olunmalıdır. Aksi takdirde, anormal tane büyümesi meydana gelecektir [83,86]. Nihai mekanik özelliklerdeki bozulma, plastik deforme olmuş Mg alaşımlarının tavlanması sırasında meydana gelebilir. Başka bir perspektiften, statik yeniden kristalleştirme mekanik özellikleri kontrol etmek için önemlidir [87–89].

Tane inceltme işleminin mikro yapı kontrolü ve çökeltilerin ekstrüzyonla matriste dağılımı, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini iyileştirebilir [90]. Eşit kanal açısal presleme (ECAP, çok ince taneli (UFG) metalik malzemelerin, yığın malzemelerde dikkate değer bir geometrik değişim olmaksızın üretilmesinin etkili bir tekniğidir [91,92].

Haddeleme, Mg alaşımlarının mikro yapısını değiştirmek için uygun olmayan bir işlemdir. Yüksek sıcaklıkta haddeleme ve tavlama, hem dinamik yeniden kristalleştirme (DRX) hem de statik yeniden kristalleştirme (SRX) anlamına gelir. Mekanik özellikleri ve bozulma oranını çok etkiler. Dökme halindeki Mg 1Ca'nın yüksek bozunma eğilimi, mikroyapının iyileştirilmesi [93] nedeniyle haddeleme işlemi ile önemli ölçüde azaltılmıştır. Bununla birlikte, birincil haddeleme,

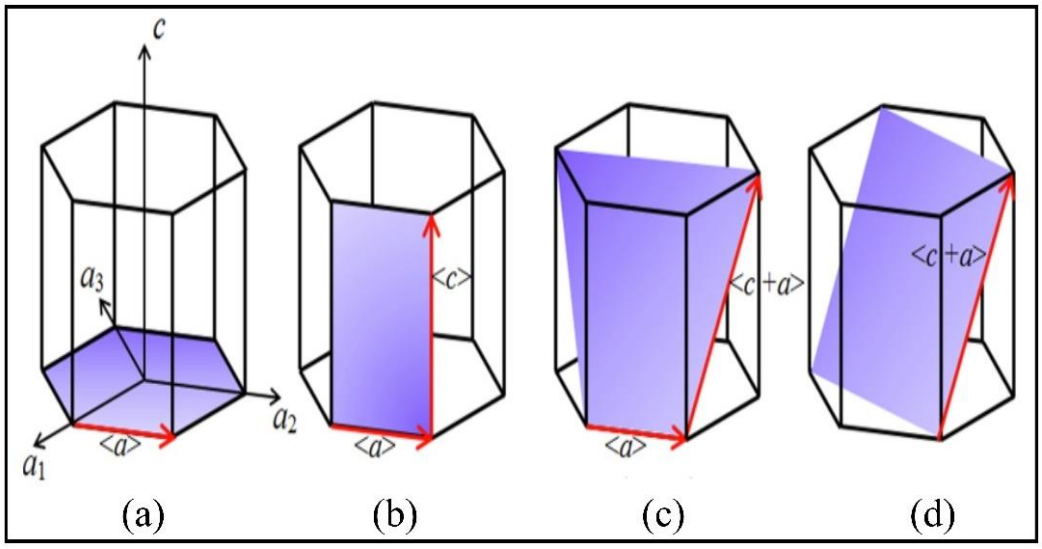
anizotropik plastik davranışa [94,95] neden olacak güçlü bir bazal dokuya [86,96] neden olabilir. Tavlama yoluyla yeniden kristalleştirme, bazal dokuyu zayıflatmak için etkili bir yöntemdir ve Mg alaşımlarında görece homojen bir mikro yapısı ile sonuçlanır [95].

2.4.1. Mg Alaşımlarının Deformasyon Mekanizması

2.4.1.1. Kayma

Kayma, malzemelerin belirli kristalografik düzlemlerinde ve belirli kristalografik yönleri doğrultusunda dislokasyonların kayması ve atomsal yer değiştirme durumudur. Dolayısıyla, malzemenin kayma düzleminde ve kayma yönü doğrultusunda uygulanan gerilmenin kritik kayma gerilmesi sınırını geçmesi durumunda meydana gelir.

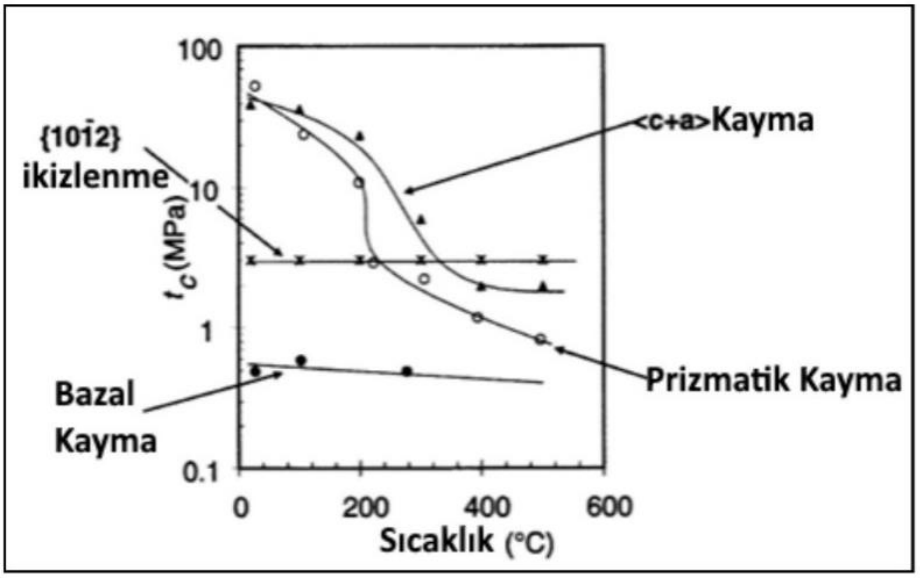
Kritik kayma gerilmesi sıkı paket düzlemler ve yönlerinde, en küçük miktardaki kafes direnci ile karşılaşacağından bu bölgelerde en düşük değeri alır. Çeşitli kayma sistemleri Şekil 2.8' de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Mg'un kayma sistemleri. a) (0001) tabansal kayma, (b) $(10\bar{1}0)$ prizmatik kayma, (c) birinci dereceden $(10\bar{1}1)$ piramidal kayma ve (d) ikinci dereceden $(11\bar{2}2)$ piramidal kayma [97].

Mg'da, minimum kritik kayma gerilmesi (0001) taban düzlemi ve <11$\bar{2}$0> yönünde olduğu tespit edilmiştir. Fakat Von Mises kriterine göre, tek biçimli plastik deformasyon için beş bağımsız kayma sistemi gereklidir. Mg oda sıcaklığında yalnızca iki bağımsız kayma sistemine ve ikizlenme mekanizmasına sahiptir. Dolayısıyla, Mg'un oda sıcaklığındaki deformasyonu sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle, Mg'un şekillendirilebilirliğini geliştirmek için ilave kayma sistemleri aktif hale getirilmelidir. Şekil 2.8' de gösterilen Mg'un prizmatik ve piramidal kayma sistemleri sıcaklığın artırılmasıyla aktifleştirilebilir.

Şekil 2.9' da yapılan farklı çalışmalarda [85–90] hesaplanmış olan sıcaklığa bağlı olarak Mg'un kayma sistemlerindeki kritik kayma gerilmelerinin değişimleri gösterilmektedir. Grafikte belirtilen önemli noktalar, oda sıcaklığında çok daha düşük kritik kayma gerilmesine sahip olması sebebiyle (0001) taban düzleminin daha baskın olması ve ~230 °C' den sonra ani bir şekilde prizmatik ve piramidal kayma sistemlerindeki kritik kayma gerilmelerinin azalması durumudur. Bu sayede oda sıcaklığında aktif halde olmayan kayma sistemleri yüksek sıcaklıkta aktif hale gelerek Mg'un şekillendirilebilirliğini artırmaktadır. Ayrıca grafikteki bir diğer önemli noktada, ikizlenmenin (ikizlenme çizgisi) sıcaklıkla değişmemesidir.

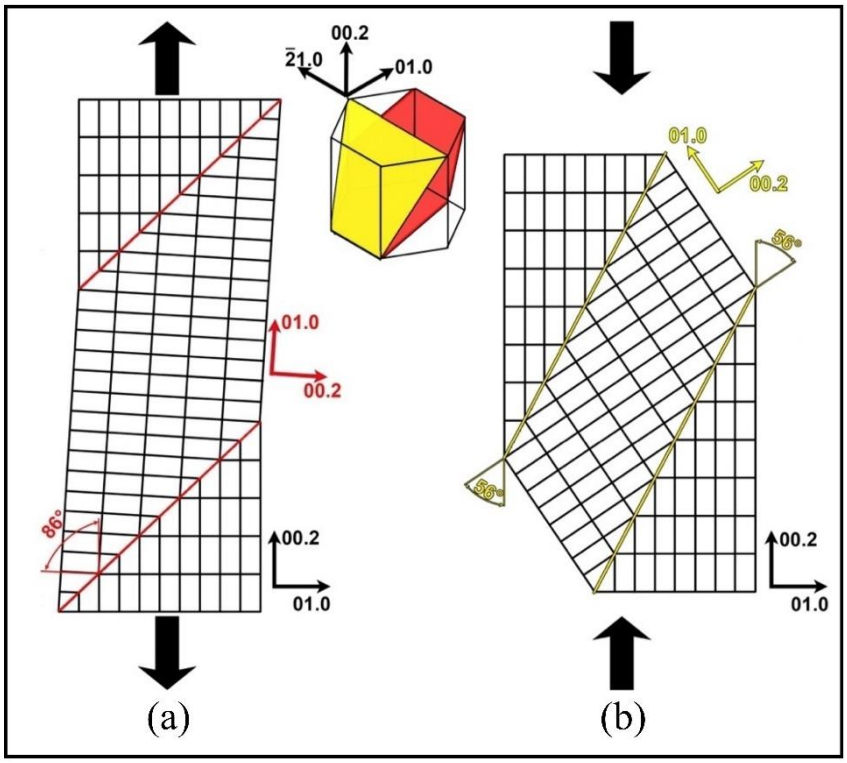


Şekil 2.9. Saf Mg'da kritik kayma gerilmesine sıcaklığın etkisi [92].

2.4.1.2. İkizlenme

Hegzagonal sıkı paket (HSP) yapılı metallerin mevcut kayma sistemleri sayısı, kübik kristal yapıya sahip metallere kıyasla çok az olduğundan, ikizlenme Mg'un deformasyonunda önemli bir mekanizma haline gelmektedir.

Şekil 2.9' da görüldüğü gibi, ikizlenme mekanizmasının gerçekleşebilmesi için gereken kritik kayma gerilmesi, prizmatik ve piramidal (tabansal olmayan) düzlemlerin kritik kayma gerilmesinden daha düşüktür ve ikizlenme kayma sistemlerinin sınırlandığı durumlarda aktif hale gelmektedir. Bu durum, ikizlenme mekanizmasının hegzagonal yapıya sahip malzemelerde düşük sıcaklıklarda ve yüksek deformasyon hızlarında meydana gelmesini açıklamaktadır [99]. Şekil 2.10' da şematik olarak gösterildiği gibi, Mg alaşımlarında çekme ve basma ikizlenmeleri en yaygın görülen ikizlenme sistemleridir. Çekme ikizlenmeleri $(1\bar{1}20)$ düzleminde ve $<\bar{1}011>$ yönünde, basma ikizlenmeleri ise $(10\bar{1}1)$ düzleminde ve $<\bar{1}012>$ yönünde gerçekleşir [100,101].

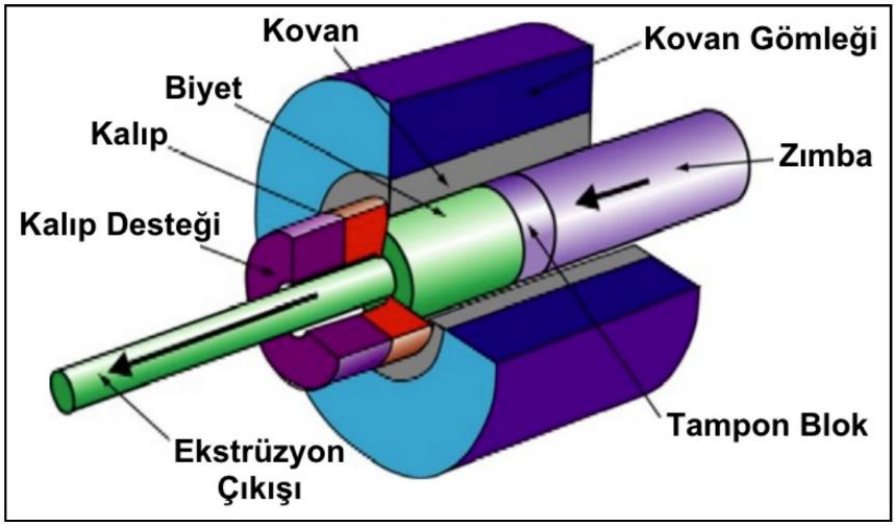


Şekil 2.10. Mg'da ikizlenme sistemlerinin şematik gösterimi. a) çekme ikizlenmesi ve b) basma ikizlenmesi [96].

İkizlenme mekanizmasının plastik deformasyon esnasındaki asıl rolü oluşturduğu gerinmeden değil, daha çok yönlenmeyi değiştirmesindedir. İkizlenme, istenen yönlenmelerde yeni kayma sistemlerinin oluşmasına yol açar [101]. Dolayısıyla, ikizlenme sonucunda meydana gelen değişim kristal yapıda değil kristal latis yönünde olmaktadır. Bununla birlikte kayma sisteminde görülenin aksine atomlar birbirlerine göre atomlar arası mesafede yer değiştirirler.

2.4.2. Mg Alaşımlarının Ekstrüzyonu

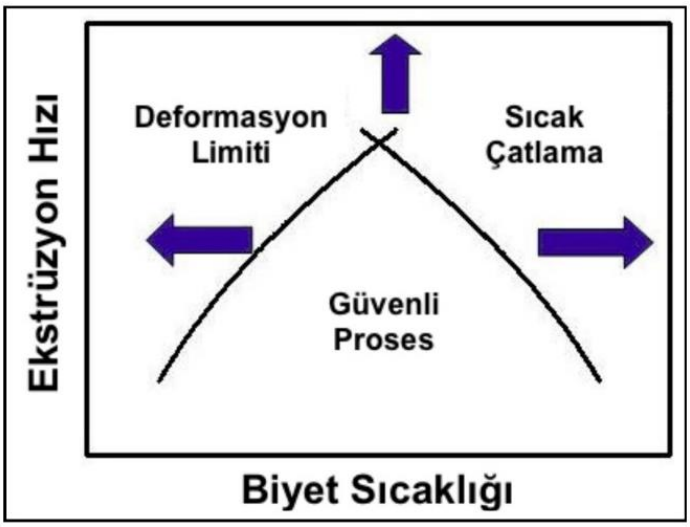
Ekstrüzyon işlemi, basma kuvveti etkisi ile bir biyetin kendi kesit alanından daha küçük bir kesit alanına sahip bir kalıp boşluğundan geçirilerek plastik şekil verilmesi işlemidir. Temel direkt ekstrüzyon sistemi Şekil 2.11' de şematik olarak gösterilmektedir. Ekstrüzyon, Mg ve alaşımları için teknik ve ekonomik avantajlar sağlayan en önemli termomekanik proseslerden biridir. Ayrıca, Mg alaşımları için geniş bir ürün profilinde üretim sağlayan önemli bir prosestir [103]. Mg alaşımlarının ekstrüzyonunda ortaya çıkan en önemli sorun iyi bir mekanik özellik ve ekstrüze edilebilirlik kombinasyonuna sahip olamamalarıdır.



Şekil 2.11. Ekstrüzyon prosesinin şematik gösterimi.

Mg alaşımları için ekstrüzyon sınırları Şekil 2.12' de şematik olarak gösterilmektedir. Deformasyon limiti, sabit bir ekstrüzyon presi kapasitesi için belirli ekstrüzyon basıncının değişimini ve sıcaklık limiti ise sıcak yırtılmanın başladığı yeri temsil

etmektedir. Biyet sıcaklığının Mg alaşımının solidus sıcaklığına yaklaşması ile sıcak yırtılma riski artmaktadır. Her iki limitin arasında oluşan pencere ise başarılı bir ekstrüzyon için güvenli bölgeyi temsil etmektedir.



Şekil 2.12. Mg alaşımlarının güvenli ekstrüzyon prosesi için optimum koşullar [104].

Ekstrüzyon prosesinin üç farklı değişkeni mevcuttur;

1. Ekstrüzyon hızı, bir malzemenin ekstrüze edilebilirliğinin ölçütünü ortaya koyar. Ayrıca üretimin maliyeti bakımında da oldukça önemlidir. Çünkü ekstrüzyon hızı, alaşımın içeriğinin yanı sıra, kalıntı gerilme, ilk tekstür ve mikroyapı ile ilişkilidir.

2. Ekstrüzyon sıcaklığı Mg ve alaşımları gibi düşük sıcaklıklarda zayıf şekillendirilebilirlik özelliğine sahip malzemeler, yüksek sıcaklıklarda ekstrüze edilir. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklara çıkıldığında deformasyon daha kolay hale gelirken, toparlanma ve yeniden kristalleşme mekanizmaları da aynı anda gerçekleşebilmektedir. Bu durum, deformasyonun daha düşük ekstrüzyon basıncında yapılabilirliğini sağlar. Bununla birlikte, ekstrüzyon sıcaklığı yeniden kristalleşme mekanizmasını şekillendirerek, son malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesini de sağlar.

3. Ekstrüzyon oranı, teorik olarak biyetin kesit alanının, ekstrüzyon ürününün kesit alanına oranıdır. Ayrıca, ekstrüzyon esnasında mekanik olarak yapılan işin miktarını gösterir. Dolayısıyla, düşük ekstrüzyon oranı ile düşük plastik gerinme ortaya çıkarken, yüksek ekstrüzyon oranında ise yüksek gerinme ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak, tekstür, mikroyapı ve mekanik özellikler bu değişkenlere göre şekillenir [103].

2.5. Mg ALAŞIMLARININ KOROZYONU

Mg alaşımlarının geliştirilmesinde korozyon hızı kritik bir parametredir. Teknolojik açıdan, güvenilir korozyon hızı değerlerinin oluşturulması, Mg esaslı yapıların hizmet ömrünün tahmin edilmesi, farklı alaşımların dayanıklılığının karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi ve koruyucu yöntemlerin etkinliğinin kontrolü için önemli bir adımdır [105]. Çünkü Mg, çeşitli yapısal metallerin kimyasal olarak en aktifi olduğundan, korozyona karşı direnci, agresif ortamlara maruz kalmanın (özellikle, H_2O ve Cl^- içeren ortamlar) önlenemediği gerçek yaşam hizmet koşullarında kullanımını sınırlayan ve hatta önleyen kilit faktörlerden biridir [106].

Mg alaşımlarının yapay fizyolojik sıvılardaki korozyon davranışını araştırmak için giderek artan sayıda çalışma yapılmış ve bunların çoğu Al içeren Mg alaşımlarıdır. Mg alaşımı bozunması sırasında çoğu alaşım elementi insan vücudunda çözünür, örneğin, AZ91D Mg alaşımı kullanıldığında, sağlık açısından tehlikeli olabilecek olan alaşımdaki Al, insan vücuduna girer. Mg alaşımlı implantların iyileşme tamamlanana ve doku büyümesi gerçekleşene kadar bozunmaması beklenir. Bununla birlikte, Mg ve alaşımlarının pH 7,2 ila 7,4 arasındaki fizyolojik pH'ta ve ayrıca yüksek konsantrasyonlarda agresif iyonlar içeren fizyolojik ortamlarda çok hızlı bir şekilde aşındığını ve böylece dokuların iyileşmesi için yeterli zamana sahip olmadan mekanik bütünlüğünü kaybettiğini gözlemlemek kötü bir durumdur [10]. Çünkü pasif bir metal olan Mg, oksitleyici olmayan korozif bir ortam içerisinde klorür iyonlarına maruz kaldığında serbest korozyon potansiyelinde çukurcuk korozyonu oluşacaktır [107]. Ortaya çıkan bu korozyon çukurları ilk olarak, pasifliğin

bozulması sonucunda, ikincil faz parçacık sınırlarının bitişiğinde bulunan boşluklarda oluştuğu gözlenir [107]. Daha sonra bu durumu ikincil faz parçacıklarının katot ve çevreleyen Mg ana matrisin anot görevini üstlendiği bir elektrolit hücre oluşumu izler [108]. Sonuç olarak, anodik bir reaksiyon ile başlayan bu reaksiyonlar daha sonra bir seri otokatalitik reaksiyonlarla devam eder ve çukur korozyonu meydana getirir. Bu durum ise Mg'un bozunma hızını artıran önemli bir faktör olarak ortaya çıkar.

Alkali ısıl işlem [109], plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) [110], mikro-ark oksidasyonu (MAO) [111] ve anodik oksidasyon gibi çeşitli yöntemler Mg alaşımlarının korozyon direncini geliştirmek için önerilmiştir.

Biyomedikal Mg alaşımları üzerindeki en önemli endişe, korozyon davranışlarıdır ve pratik uygulamalar için daha iyi adapte edilmiş biyomateryaller geliştirmek için korozyon hızının belirlenmesi ve korozyon mekanizması hakkında bilgiye sahip olmak gerekmektedir. Mg ve onun sulu çözeltilerdeki alaşımları,

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \uparrow \quad (2.1)$$

Klorür iyonlarının varlığı durumunda magnezyum hidroksit, (Denklem 2.2)'ye göre çözünebilir tuz $MgCl_2$'ye reaksiyona girerek çözünür.

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 + 2OH^- \quad (2.2)$$

Atrens vd., hidrojen miktarının ölçülebileceğini ve elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen sonuçların yorumlanmasında kullanılabileceğini göstermişler ve birbirine uymayan farklı miktarlardaki hidrojen ve Mg iyonlarının neden olduğu olumsuz fark etkisini (NDE), Faraday yasası ile açıklamışlardır. [112]. Dolayısıyla bu reaksiyonların nasıl ve ne kadar hızlı gerçekleştiği çeşitli parametrelere bağlı olduğu ortaya çıkmıştır.

Mg ve Mg alaşımlarının korozyonu durumunda, biyomateryal uygulama için temel sorun sadece hidrojen gelişmesi değildir: günde 0.01 ml cm^{-2} Zeng vd.'ne göre insan

vücudunda tolere edilen bir düzeydir [113]. Ana sorun, daha sonra, korozyon hızının evriminin öngörüsü haline gelir, çünkü mekanik stabilite ve bozunmanın dengelenmesi gerekir, böylelikle, geri kazanım süreci devam ettiği sürece, biyomateryal tarafından mekanik stabilite, erken başarısızlık olmadan garanti edilebilir [72].

2.6. Mg-Ag ALAŞIMININ METALÜRJİK YAPISI

Şekil 2.13'te Mg-Ag faz diyagramı, Kree vd. [114] tarafından bir termodinamik değerlendirme için başvurularak oluşturulmuştur. (Ag)+ β'(AgMg) iki fazlı alan sınırları boyunca önemli derecede uyuşmazlık bulunabilir [115]. Şekil 2.13'te gösterilen faz diyagramında birkaç kısım sunulmaktadır: (1) sıvı; (2) 472 °C ötektik sıcaklıkta Ag'ün %3,83 maksimum katı çözünürlüğe sahip katı Mg çözeltisi; (3) 759,3 ℃ ötektik sıcaklıkta Mg'de maksimum katı çözünürlüğü %29,3 olan Ag'ün katı çözeltisi; (4) ara faz Mg_4Ag; (5) Düşük sıcaklıkta daralan geniş bir homojenlik aralığına sahip uyumlu şekilde eriyen Ag-Mg bileşiği (bu, ara fazda, erime noktasında düzenli durumdadır); (6) 492 °C'de bir peritektik reaksiyon ile oluşturulan kompleks bir yapıya sahip ara faz Mg_4Ag.

Zemczuznyj, sıvı fazı boyunca sıvı faz eğrisini ilk kez termal analizle, Mg ve Ag sırasıyla saflık (ağırlıkça) %99,85 ve %99,74 kullanarak belirledi [116]. Eriyikler, deney sırasında karıştırılmamış, bu da düşük soğutmadan düşük sıvılaşma sıcaklıklarına neden olabilmektedir. Bununla birlikte, Ag-Mg sisteminin bu erken incelemesinin sonuçları daha sonra bildirilen çalışmalarla oldukça uyumludur.

Daha sonra, Zemczuznyj'in [116] termal analizi dört değişmez reaksiyonu ortaya çıkardı:

Ötektik reaksiyon

$$(1)\ L \longleftrightarrow Mg_3Ag + (Mg) \tag{2.3}$$

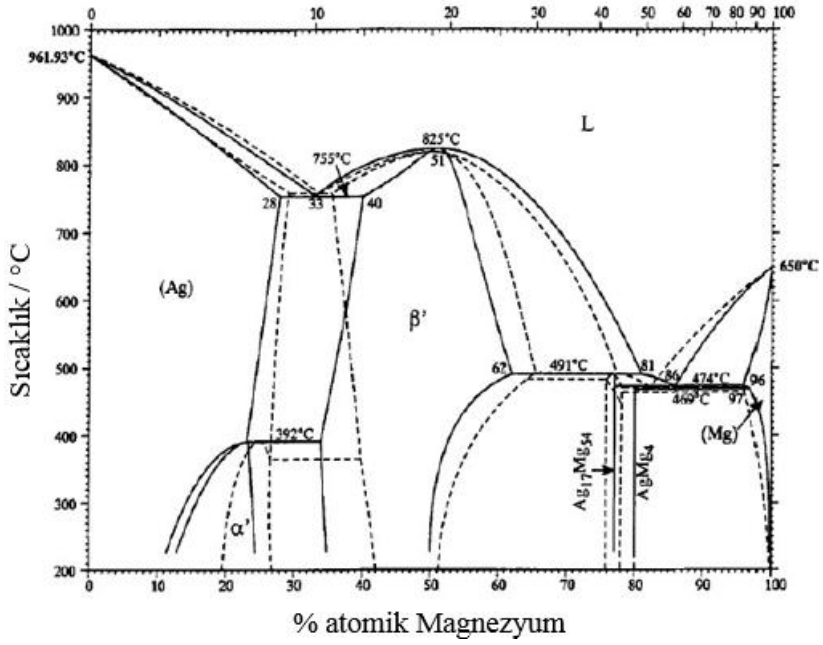
$$(2)\ L \longleftrightarrow (Ag) + MgAg \tag{2.4}$$

Peritektik reaksiyon

(3) L + MgAg $\longleftrightarrow$ Mg_3Ag (2.5)

Uygun ergitim

(4) L $\longleftrightarrow$ MgAg (2.6)



Şekil 2.13. Ag-Mg faz diyagramı [116].

Ag'ün atomik çapı, Mg'a göre uygun boyut faktörü içinde olmasına rağmen, göreli değerlik faktörü, iki değerlikli Mg'da tek değerlikli Ag'ün çözünürlüğünü hala kısıtlamaktadır. Zemczuznyj [116] ilk önce Mg'da katı bir katı çözünürlüğü olmadığını açıkladı. Daha sonra elektriksel direnç ve sertlik ölçümleri ile Stairnow vd. [117] Ag'ün Mg'da sınırlı bir çözünürlüğe sahip olduklarını ve % 2.58'lik (Ag.% 97.42) % 2.5'lik bir maksimum çözünürlüğe sahip olduklarını göstermiştir.

2.6.1. Ara Fazlar

2.6.1.1. MgAg veya β’ fazı

Ara faz MgAg, tüm faz alanı üzerinde bir süper ayrıştırıcıdır ve geniş bir kompozisyon yelpazesine sahiptir. Bu son derece düzenli yapı (aynı zamanda β’olarak adlandırılır) erime sıcaklığına kadar stabildir ve ilk kez Kogachi tarafından tanımlanmıştır [118]. Ag bakımından zengin taraftaki MgAg alanının (β’/ [(Ag) + β’]) sınırları Andrews vd. [119] tarafından metalografik olarak ve Ageew vd. tarafından yapılan kafes parametresi ölçümleriyle belirlenmiştir [120].

Numuneler uzun bir süre tavlanarak Mg-Ag faz diyagramındaki belirlenen MgAg / [(Ag) + MgAg] sınırı (Şekil 2.13) Andrews vd.[119] tarafından sabitlenmiştir. Smirnow vd. [117], sınırlı resistometri ölçümlerine göre, her iki (Ag) / [(Ag) + MgAg] ve MgAg / [(Ag) + MgAg] 'nın düz dikey çizgiler olduğunu öngörmüşlerdir. Andrews vd. [119] ve Ageew vd. [120] tarafından X-ray analizi metalografik analiz sıcaklık azaldıkça, bu sınırların hafifçe eğimli olduğunu gösterdi. Ageew vd., MgAg faz alanının Mg bakımından zengin sınırını, kafes parametre ölçümleri ile 260 ila 390 °C arasındaki sıcaklık aralığında belirlemiştir [120]. Bu sınırın üst ucu ve alt kısımları sabit kalmaktadır.

2.6.1.2. Mg_3Ag (γ ’faz) ve $MgAg_3$ (α' faz)

Smirnow vd. [117], ara faz Mg_3Ag (veya γ’ fazı)'nın, rezistivite (özdirenç) ölçümleri ile stokiyometrik (element ölçüsü) Mg_3Ag bileşiğinin Mg bakımından zengin tarafının dar bir homojenitesine sahip olduğunu bulmuştur. 260 ila 390 °C sıcaklık aralığında MgAg / [Mg_3Ag + (Mg)] sınırı, Ageew vd. tarafından yapılan kafes parametre ölçümlerine dayanılarak belirlenmiştir [120].

(Ag) fazında düzenleme sürecinin bir sonucu olarak üretilen Mg Ag_3 (veya α 'fazı) ara fazı, X-ray analizi kullanılarak Clarebrough vd.[121] tarafından belirlendi. Yazarlar ayrıca, %24,3 ile su verilmiş Mg'un tavlanmasını da ortaya koymuştur. 386 ve 389 °C arasındaki sıcaklıklarda alaşım, düzenlemeye neden olur. Kachi [122] ve

Gangulee vd. [123], emf hücre, kalorimetre ve ısı kapasitesi ölçümleri ile sırasıyla 400 ve 392 ± 2 °C'lik geçiş sıcaklıklarını bildirmişlerdir. Bununla birlikte, Gangulee vd. [123] tarafından bildirilen iki faz bölgesi (Ag) + $Mg Ag_3$), Hamalainen vd. [124], Grayevskaya vd. [125], atomik (at.) %19 Ag içeren Mg alaşımında uzun ve kısa aralıklı düzeni bir arada mevcut olduğunu bulmuşlardır. Yapılan çalışmada, numune ilk önce 600 °C'de 2 saat tavlanmış ve daha sonra su verilmiş ve bunu takiben 210 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Sonuç olarak, bunu iki fazlı bir aralığın varlığına ve bu sıcaklıkta mümkün olan maksimum uzun menzilli düzeni oluşturmak için yetersiz bir ıslatma süresine bağlamıştır.

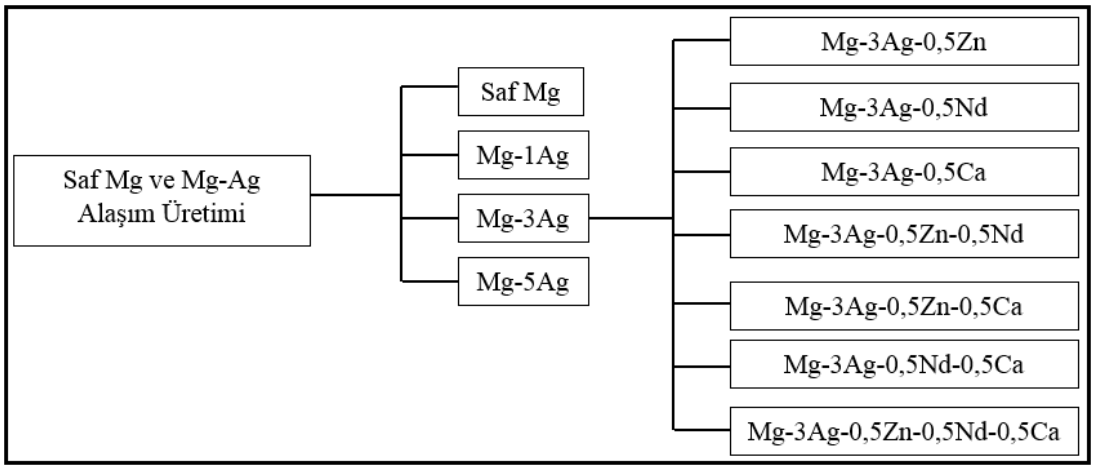
BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Mg'a farklı oranlarda (ağ.%) 1, 3 ve 5 Ag ilave edilerek Mg-Ag alaşımları elde edilmiştir. Elde edilen döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir ve optimum özellikleri Mg-3Ag alaşımında gözlemlenmiştir. Daha sonra Mg-3Ag alaşımına sabit oranda (ağ.%) 0,5 Zn, Nd ve Ca element ilaveleri yapılmış ve alaşımların mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri detaylı incelenmiştir.

3.1. ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ

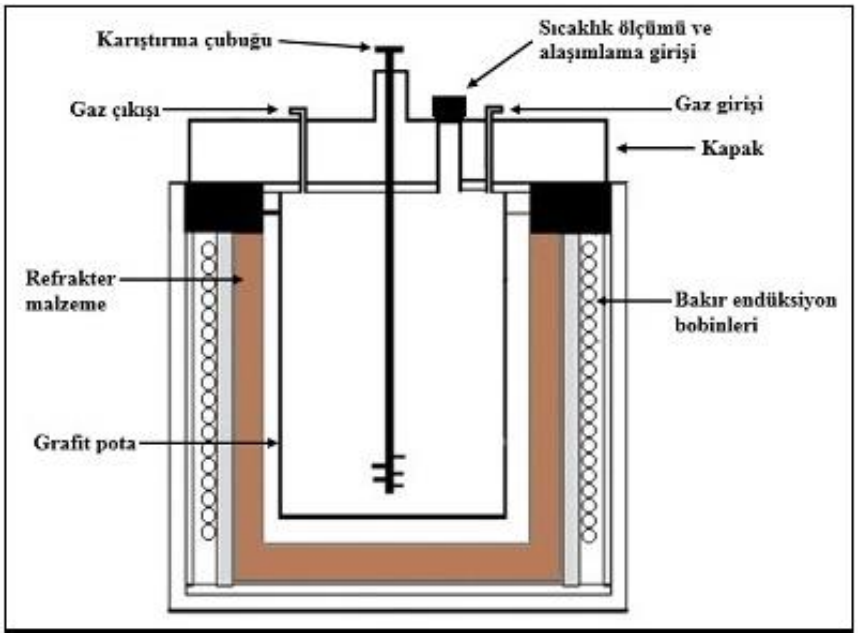
Çalışma kapsamında Mg-Ag alaşımlarının üretiminde öncelikle Mg'a ayrı ayrı (ağ. %) 1, 3 ve 5 oranlarında Ag ilaveleri yapılmış ve daha sonra %3 Ag içeren alaşımlara (ağ.%) 0,5 oranında Zn, Nd ve Ca elementleri ilavesi yapılmıştır. Alaşım üretim şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Alaşım üretimi şeması.

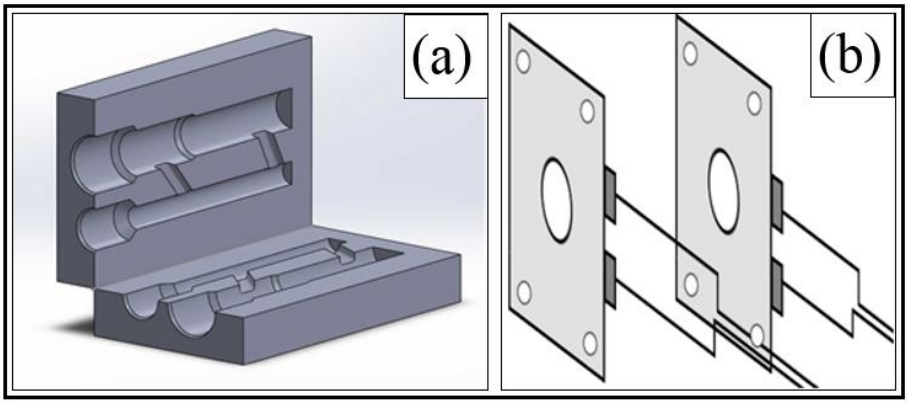
3.1.1. Ergitme ve Döküm Yöntemi

Alaşımların ergitim ve döküm proseslerinde, Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilen indüksiyon ergitme ocağı kullanılmıştır. Ergitme ocak içerisine yerleştirilen grafit pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Pota içerisindeki eriyiğin karıştırılmasında, grafitten yapılmış pervaneli bir mil kullanılmıştır. Ergitim esnasında ocak içerisindeki sıcaklık kontrolü termokupl ile sağlanmıştır ve ocağın üst kısmında ise koruyucu bir kapak sistemi konulmuştur. Ergitim ve döküm esansında oksitlenmeden ve buna bağlı olarak metal kaybından korunmak için koruyucu gaz kullanılmıştır. Bu sebeple sıvı metale koruyucu gaz olarak Ar gazı ve (CO_2+ %1SF_6) verilerek atmosfer ile teması kesilmiştir.



Şekil 3.2. İndüksiyon ergitme ocağı.

Ergitme ve karıştırma tamamlandıktan sonra, Şekil 3.3'de gösterilen, 250 °C' ye ısıtma plakaları ile ısıtılmış ve döküm öncesi iç kısmı CO_2+ %1SF_6 gazı ile doldurulmuş olan silindirik döküm kalıplarına dökümler gerçekleştirilmiştir. Döküm sonrası elde edilen 35 mm ve 45 mm çapında iki kademeli 190 mm boyundaki silindirik bir ingot Şekil 3.4' de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Kalıp ve ısıtıcı (a) Döküm kalıbı, (b) Isıtma plakaları.



Şekil 3.4. Döküm parçanın kalıptan çıktıktan sonraki görüntüsü.

Yapılan deneysel çalışmalarda, alaşımların hazırlanması için, %99,9 saflıkta Mg, Ag ve Zn metalleri ile, master alaşım halinde Mg-20Ca ve Mg-30Nd elementleri sırasıyla Bilginoğlu Endüstri, 4D Makine ve Teknoloji ve Nanografi Nano Teknoloji A.Ş. firmalarından temin edilmiştir.

Mg-Ag alaşımların üretiminde ilk olarak saf haldeki Mg külçeleri grafit potaya yüklenerek sıcaklık ~750 °C' ye çıkarılmıştır. Sonraki aşamada ise ergiyiğin içerisine saf Ag alaşım elementi küçük parça boyutlarında yükleme deliğinden ilave edilmiştir. İlave elementin eklenmesinin ardından sıvı metal içerisine daldırılan (grafit) karıştırma çubuğu ile homojen bir dağılım oluşturmak için yeterli süre ile devamlı ve sabit bir hızla karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından birkaç dakika beklendikten sonra ergiyik döküme hazır hale gelmiş ve Şekil 3.4'te gösterilen döküm parçalar elde edilmiştir.

3.1.2. Homojenizasyon İşlemi

Döküm işleminin ardından döküm parçalarda muhtemel oluşabilecek küçük miktarlarda ki segregasyon, homojen olmayan tane boyutu ve dağılımı gibi kusurları ortadan kaldırmak amacıyla homojenleştirme ısıl işlemi uygulanmıştır. Döküm ingotlar Al folyo ile sarıldıktan sonra SiO_2+Grafit kum karışımı içine gömülmüştür ve 430 °C civarında 16 saat boyunca homojenleştirme işlemi için bekletilmiştir. Daha sonra fırından çıkarılan numuneler homojenleştirilmiş yapının korunması amacıyla, direkt olarak suya daldırılarak soğutulmuştur. Bu sayede daha homojen bir mikroyapı ve buna bağlı olarak döküm parçanın her noktasında aynı mekanik özellikleri sergilemesi sağlanmıştır.

3.1.3. Ekstrüzyon İşlemi

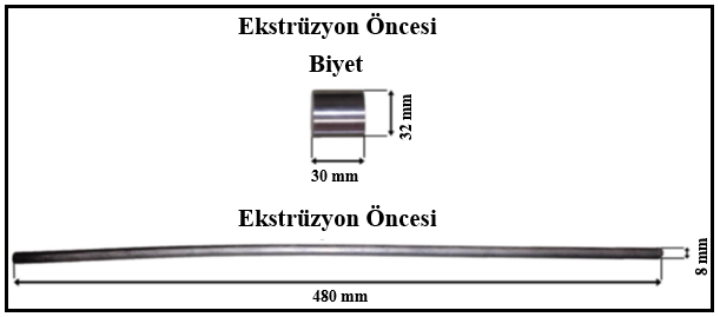
Alaşımlara uygulanan ekstrüzyon işlemi Şekil 3.5' te gösterilen hidrolik pres ile yapılmıştır. Silindirik ingot döküm parçanın 35 mm'lik kısmından alınmıştır. Numuneler tornadan geçirilerek 32 mm çapa indirilmiş ve böylece ekstrüzyon öncesi her bir numunenin yüzeyleri de kusursuz hale getirilmiştir. Ekstrüzyon işleminde kullanılan kalıplar kelepçe rezistanslar ile ısıtılıp, sıcaklık kontrolü prese bağlantılı ünite ile sağlanmıştır. Her bir alaşımın ekstrüzyon işlemi 300 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Ekstrüzyon işleminden önce biyet, kalıp içi ve zımba ısıya dayanıklı Molykote marka MoS2 bazlı sprey yağlayıcı ile yağlanmıştır. Sonraki aşamada kalıp, ekstrüzyon sıcaklığına ayarlanmış ve bu esnada biyetlerde başka bir fırında yine ekstrüzyon sıcaklığına kadar önceden ısıtılmıştır. Biyetin ısıtma fırınından alınıp kalıp içerisine taşıma esnasında oluşan sıcaklık kaybının giderilmesi için 15 dakika daha burada bekletilmiştir. Hem kalıp hem de biyetin sıcaklığı kızılötesi lazer termometre ile ekstrüzyon öncesinde belli aralıklarda ölçülmüştür. Belirlenen ekstrüzyon sıcaklığına ulaştıktan sonra, zımba 0,3 mm/s basma hızında hareket ettirilmiş ve kalıp içerisinde bulunan 32 mm çapa ve 30 mm boya sahip silindirik biyete basma kuvveti uygulanarak Şekil 3.6' da gösterilen 8 mm'lik silindirik ekstrüzyon numuneleri üretilmiştir. Ekstrüzyon oranı (EO) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1).

$$EO = \frac{A_0}{A_s} \tag{3.1}$$

Denklemde A_0 biyetin kesit alanını, A_s ise ekstrüzyon sonrası elde edilen numunenin kesit alanını ifade eder. Bu çalışmada yapılan bütün ekstrüzyon işlemlerinde biyet çapı 32 mm ve ekstrüzyon çıkış çapı 8 mm kullanıldığından Eşitlik 3.1' e göre 16:1 ekstrüzyon oranında kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Ekstrüzyon işlem ünitesi.



Şekil 3.6. Ekstrüzyon öncesi ve sonrası numune boyutları.

3.2. ALAŞIM KARAKTERİZASYONU

Üretimi tamamlanan alaşımların döküm, homojenleştirme ve ekstrüzyon sonrası mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Tekstür incelemeleri ekstrüzyon sonrası en iyi mekanik özellikler sergileyen numunelere uygulanmıştır. Sertlik, çekme, korozif

aşınma ve korozyon deneyleri ise hem döküm hem de ekstrüzyon numunelerine uygulanmıştır.

3.2.1. XRF Analizi

Üretilen döküm alaşımlarının kimyasal analizleri XRF (X-Işınları Floresans) yöntemi ile Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. XRF yönteminde floresans adı verilen her bir elemente özgü farklı dalga boylarına sahip ikincil ışımalardan faydalanarak alaşım elementlerinin ağ.% oranları belirlenmiştir.

3.2.2. Mikroyapı ve Faz Analizi

Optik mikroskopta metalografik inceleme için numune yüzeyleri sırası ile 400, 600, 800, 1200 ve 2000 mesh zımparalar ile saf su kullanılarak zımparalanmıştır. Daha sonra 1 μm alümina kullanılarak yüzeyler parlatılıp saf su ve alkolle yüzeyi durulanıp kurutulmuştur. Ardından pikrik asit ile dağlama işlemi yapılmış ve Nikon marka optik mikroskopta inceleme yapılmıştır. Daha sonra Carl Zeiss Ultra Plus Gemini marka SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı ile SEM görüntüleri ve EDX analizleri yapılmıştır. Döküm sonrası bütün numunelerin XRD profilleri Rigaku Ultima IV marka cihaz ile 10°-90° tarama açısı aralığında ve 3°/dakika tarama hızında elde edilmiştir. Tekstür incelemeleri de XRD yöntemi ile yapılmıştır.

3.2.2.1. Tekstür Analizi

Ekstrüzyon sonrası ekstrüzyon yönüne paralel kesitte meydana gelen tekstür analizleri XRD yöntemi ile yapılmıştır. Ekstrüzyon yönüne paralel yüzeydeki (002), (100) ve (110) düzlemlerinin yoğunlukları XRD yöntemi ile ölçülmüş ve her bir düzlem için pole figure haritaları oluşturulmuştur.

3.2.3. Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu

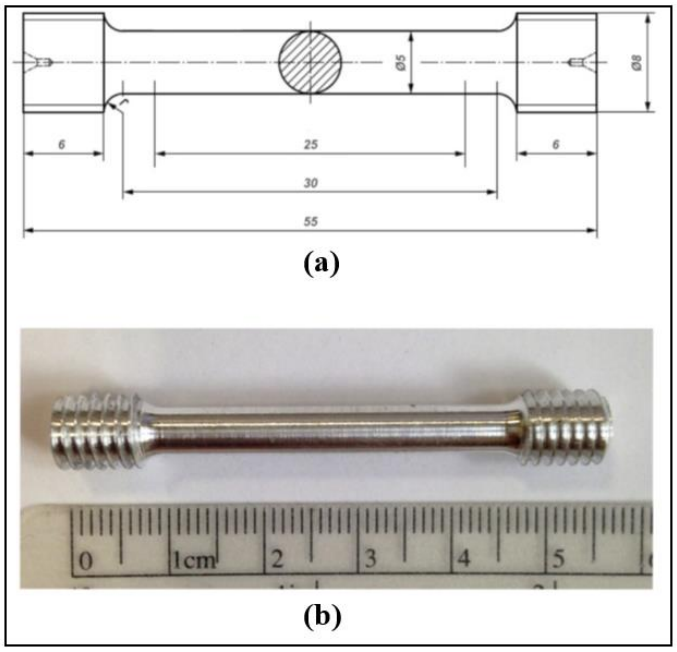
Döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri, sertlik ve çekme testleri ile tayin edilmiştir.

3.2.3.1. Sertlik Testi

Döküm ve ekstrüzyon numunelerinin sertlikleri Vickers sertlik testi ile belirlenmiştir. Vickers sertlik testinde piramit şekilli batıcı uç 0,3 kg yük altında 15 saniye boyunca bekletilmiş ve iz çapları ölçülerek sertlik değerleri hesaplanmıştır.

3.2.3.2. Çekme Testi

Döküm ve ekstrüzyon ürünlerin çekme numuneleri ISO 6892-1 standardına göre Şekil 3.7' de gösterildiği gibi hazırlanmıştır. Döküm sonrası elde edilen silindirik ingotların 45 mm'lik çapa sahip üst kısmı uzunlamasına 4 parçaya kesilerek her bir çeyrek dilimden çekme numuneleri çıkarılmıştır. Böylelikle birbirine eşit ve minimum hata içeren çekme numuneleri elde edilmiştir. Ekstrüzyon alaşımlarından ise, ekstrüzyon yönüne paralel kesitten numuneler kesilmiş ve işlenmiştir.



Şekil 3.7. Vida başlı çekme numunesi. (a) teknik resmi, (b) işlenmiş hali.

Çekme testlerinin hepsi Zwick/Roell Z600 çekme cihazında, $1{,}67 \times 10^{-3}$ s^{-1} çekme hızında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Her bir alaşımdan en az 3 adet numuneye çekme testi yapılmıştır. Bazı numunelerin çekme testi sonrası kırık yüzeyleri SEM ile incelenip kırılma mekanizmaları belirlenmiştir.

3.2.4. Korozyon Özelliklerinin Karakterizasyonu

Döküm ve ekstrüzyon numunelerinin korozyon özelliklerinin karakterizasyonu 7.4 pH'a ve NaCl 8.0 g/l, KCl 0.4 g/l, $CaCl_2$ 0.14 g/l, $NaHCO_3$ 0.35 g/l, $C_6H_6O_6$ (glucose) 1.0 g/l, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.1 g/l, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.06 g/l, KH_2PO_4 0.06 g/l, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0.06 g/l. bileşime sahip Hank sıvısı içinde 37 °C'de sabit daldırma ve elektrokimyasal potansiyodinamik polarizasyon testleri ile yapılmıştır. Sadece ekstrüzyon alaşımlarına elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS) yapılmıştır.

Daldırma ve potansiyodinamik polarizasyon korozyon testi için, numunelerin yüzeyleri 1200 mesh zımparaya kadar zımparalanmış, elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS) için numune yüzeyleri 2500 mesh zımpara ile zımparalanmış ve yüzeylerde kalıntı, boşluk vb. gibi korozyon hızını etkileyebilecek faktörler giderilmiştir.

3.2.4.1. Daldırma Korozyon Testi

NaCl 8.0 g/l, KCl 0.4 g/l, $CaCl_2$ 0.14 g/l, $NaHCO_3$ 0.35 g/l, $C_6H_6O_6$ (glucose) 1.0 g/l, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.1 g/l, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.06 g/l, KH_2PO_4 0.06 g/l, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0.06 g/l. bileşiminden oluşan Hank sıvısında ve 37 °C'de daldırma korozyon testleri gerçekleştirildi. Daldırma testleri için, döküm ve ekstrüde alaşımlardan 8 mm çapında ve 10 mm uzunluğunda numuneler kesildi. Örnekler 120-1200 SiC aşındırıcı kağıtlar ile zımparalanmış ve testten önce 5 dakika ultrasonik banyoda etil alkol ile temizlenmiştir. Her numune teste başlamadan önce tartıldı (M_s) belirlendi ve yüzey alanı ölçüldü ve ardından 72 saat korozif ortama daldırıldı. Daldırma testleri üç kez tekrarlandı. Her testten sonra numunelerin korozyon ürünleri, ultrasonik bir temizleyicide 182 g l^{-1} sulu kromik asit çözeltisine 5 dakika daldırılarak temizlendi. Daha sonra deiyonize su ile yıkandı ve 3 dakika boyunca etil alkol içerisinde ultrasonik banyoya yerleştirildi. Son olarak ılık havada kurutuldu ve ardından kütlesi tartıldı (M_f) belirlendi. İlk ölçüm (M_s) ile son ölçüm (M_f) arasındaki fark korozyon kütle kaybı olarak belirlenir.

Ortalama korozyon hızı CR_m, aşağıdaki denklem kullanılarak belirlendi (Eşitlik 3.2):

$$CR_m = \frac{8.76 \times 10^4 \times \Delta g}{A \times t \times \rho} \quad (3.2)$$

Formülde, Δg gram cinsinden ağırlık değişimi (daldırma öncesi ve sonrası fark), A cm^2 cinsinden numunenin yüzey alanı, t saat cinsinden daldırma süresi ve ρ g/cm^3 cinsinden yoğunluktur.

Çukurlaşma faktörü, P_{corr} (maksimum penetrasyon derinliği) ile W_{corr}'un (ağırlık kaybı korozyon hızı) yoğunluğa bölünmesiyle elde edilen ortalama penetrasyon derinliği arasındaki oran ile hesaplanır.

72 saat daldırma testi sonunda her bir numunenin korozyona uğramış yüzeylerinin SEM görüntüleri ve EDX analizleri yapılarak korozyon mekanizmaları detaylı incelenmiştir.

3.2.4.2. Elektrokimyasal Korozyon Testi

Potansiyodinamik Polarizasyon Testi

Ekstrüzyon işlemi silindirik ingot döküm parçanın 35 mm'lik kısmından alınarak yapıldığından, potansiyodinamik polarizasyon testi için döküm numuneleri de bu kısımdan alınmıştır. Ekstrüzyon numuneleri hem ekstrüzyon yönüne paralel kesitten hem de ekstrüzyon yönüne dik kesitten alınmıştır. Daha sonra hazırlanan numuneler bakır tel ile sarılarak epoksi reçine ile kaplanmıştır. Test edilecek yüzeyler 1200 mesh zımparalar ile zımparalanıp temizlenmiştir. Daha sonra orta noktasında 0,25 cm^2 yuvarlak boş bir alana sahip yapışkan bir bant, numune yüzeyine ortalanarak yapıştırılmış ve böylece bütün numunelerin korozyon testleri eşit alanda yapılması sağlanmıştır. Ayrıca epoksi birleşim yerlerinden meydana gelebilecek olumsuz etkiler bu sayede giderilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon testleri 37 °C'de, Hank sıvısı içerisinde, bilgisayar kontrollü DC105 korozyon analizine sahip Gamry model PC4/300 mA potansiyostat/galvanostat ile yapılmıştır. Karşıt elektrot olarak grafit

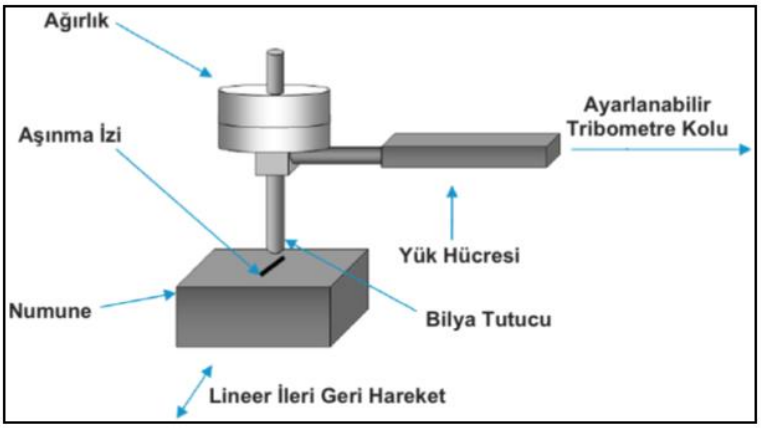
çubuk, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) ve çalışma elektrodu olarak numune yüzeyinin bulunduğu klasik üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Polarizasyon eğrileri, 1 $mV.s^{-1}$ tarama hızında, -0,25 V (vs. açık devre potansiyeli, E_{oc}) +0,25 V (vs. E_{oc}) aralığında tarama ile oluşturulmuştur. Her bir parametre için 3 adet potansiyodinamik polarizasyon testi yapılmış ve bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri yatay doğrultudaki ekstrüzyon ürünlerine uygulanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon testi için hazırlanan numunelerin yüzeyleri, potansiyodinamik polarizasyon testinden sonra 1000, 1200 ve 2500 numaralı zımparalardan geçirilerek yüzeyleri temizlenmiş ve yüzeyine tekrar 0,25 cm^2 yuvarlak boş bir alana sahip yapışkan bant uygulanarak serbest korozyon potansiyelinin oluşturulması için testten önce 37 °C'de Hank sıvısı içerisinde 1 saat boyunca ıslatılmıştır. EIS deneyleri 10^5 Hz ila 10^{-2} Hz frekans aralığında 10mV'lik AC genliği ile açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Test sonunda Nyquist grafikleri elde edilmiştir.

3.2.5. Korozif Aşınma Testi

Döküm ve ekstrüzyon numunelerinin aşınma testleri, Şekil 3.8' de şematik olarak gösterilen (ileri-geri) aşınma test cihazında NaCl 8.0 g/l, KCl 0.4 g/l, $CaCl_2$ 0.14 g/l, $NaHCO_3$ 0.35 g/l, $C_6H_6O_6$ (glucose) 1.0 g/l, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.1 g/l, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.06 g/l, KH_2PO_4 0.06 g/l, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0.06 g/l. bileşiminden oluşan Hank sıvısında, sabit yük altında, sabit hızda ve sabit mesafede ölçülmüştür. Aşınma testi öncesi numuneler cihazdaki numune yatağına uygun gelecek şekilde kesilip yüzeyleri 1200 numaralık zımparaya kadar zımparalanıp saf su ve alkol ile temizlenmiştir. Aşınma testleri 20N yük altında, 0,1 m/s kayma hızında ve toplamda 400 metre kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma sırasında sürtünme kuvveti, tribometre koluna bağlı olan yük hücresi ile ölçülüp anlık olarak bilgisayara kaydedilmiştir. Batıcı uç malzemesi olarak AISI 52100 kalite yüksek sertlikte çelik bilya kullanılmıştır.



Şekil 3.8. İleri-geri aşınma testi cihazının şematik gösterimi

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. ALAŞIMLARIN KİMYASAL ANALİZİ

Alaşımların hepsine döküm sonrası yapılan XRF analizleri sonucunda elde edilen kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1' de görülmektedir. Ana alaşım elementleri olan Mg ve Ag bileşimlerinde küçük farklılıklar görülse de bütün alaşımlarda elde edilmesi düşünülen Ağırlıkça (ağ.%) değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca her bir alaşım ASTM (A275) standardına göre kodlanmıştır. İkili, üçlü ve dörtlü alaşımlarda ağ.%3 Ag içeren Q3 alaşımı kullanıldığı için sadece Q kodu verilmiştir.

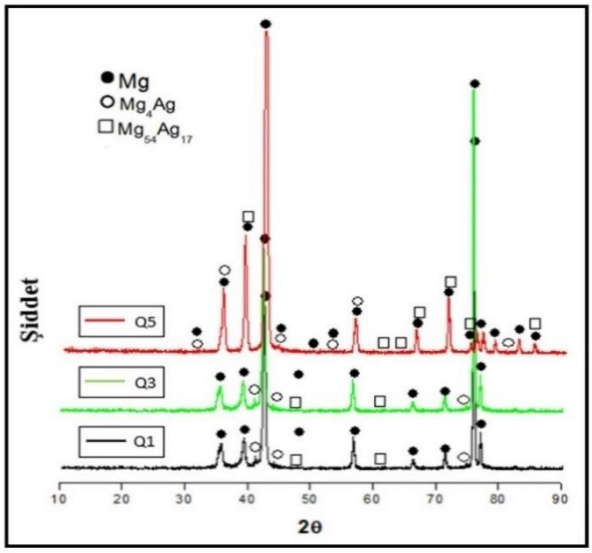
Çizelge 4.1. Alaşımların kimyasal analizleri.

Alaşım	**Kod**	**Kimyasal Bileşim (ağ. %)**							
		Ag	*Zn*	*Nd*	*Ca*	*Al*	*Si*	*Mn*	*Mg*
Mg-1Ag	**Q1**	1,084	0,001	-	-	0,021	0,040	0,023	Kalan
Mg-3Ag	**Q3**	3,351	0,003	-	-	0,023	0,036	0,027	Kalan
Mg-5Ag	**Q5**	5,427	0,008	-	-	0,019	0,037	0,037	Kalan
Mg-3Ag-0,5Zn	**QZ**	3,061	0,576	-	0,026	0,019	0,035	0,035	Kalan
Mg-3Ag-0,5Nd	**QE**	3,173	0,006	0,558	0,059	0,034	0,029	0,033	Kalan
Mg-3Ag-0,5Ca	**QX**	3,245	0,005	-	0,551	0,020	0,036	0,026	Kalan
Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd	**QZE**	3,377	0,591	0,579	-	0,027	0,046	0,031	Kalan
Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Ca	**QZX**	3,197	0,558	-	0,057	0,021	0,039	0,036	Kalan
Mg-3Ag-0,5Nd-0,5Ca	**QEX**	3,373	0,005	0,544	0,532	0,024	0,038	0,042	Kalan
Mg-3Ag-0,5Zn-0,5Nd0,5Ca	**QZEX**	3,016	0,563	0,503	0,571	0,027	0,031	0,034	Kalan

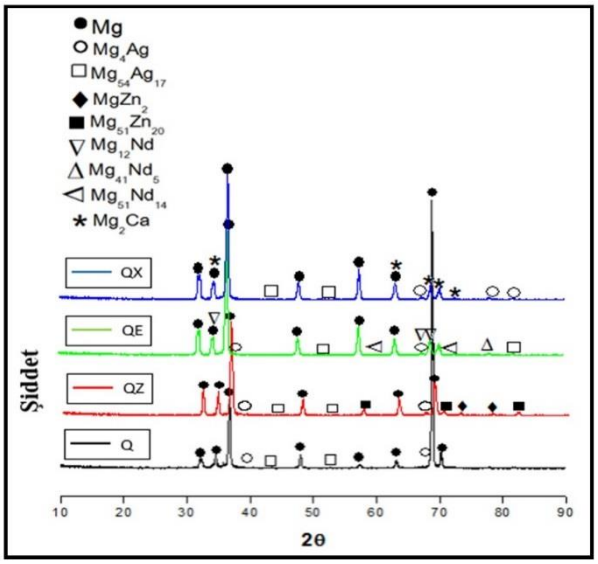
4.2. XRD ANALİZLERİ

Alaşımların XRD faz analiz sonuçları Şekil 4.1-4.3'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre yapı içerisinde α-Mg ana matrisin yanı sıra Mg_4Ag ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının varlığı

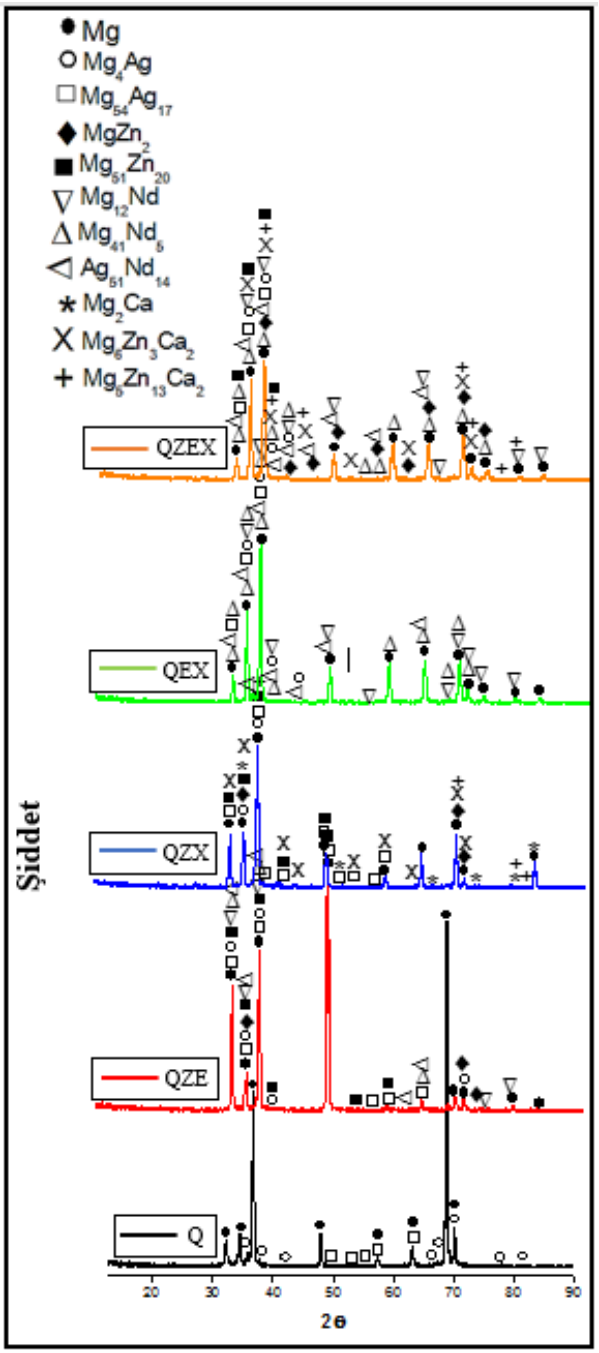
tespit edilmiştir. Ayrıca Mg açısından zengin bölgelerde Mg_4Ag fazının daha baskın olduğu diğer ikincil fazların ise görünür bir durum sergilemediği tespit edilmiştir. Bu durum literatürde de rapor edilmiştir [17,126]. Bu fazların yanı sıra, QZ alaşımında $MgZn_2$ ve $Mg_{51}Zn_{20}$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Ancak $MgZn_2$ fazı zayıf pikler oluşturmuştur. QE alaşımında $Mg_{12}Nd$ $Mg_{41}Nd_5$, $Ag_{51}Nd_{14}$ fazları bulunmuştur. QX alaşımında ise Mg_2Ca fazı görülmüştür. QEZ alaşımında $Mg_{50}Zn_{42}Nd_8$ fazının varlığı tespit edilmiştir. QZX alaşımında $Mg_6Zn_3Ca_2$ fazının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.1. Sadece Ag içeren alaşımların XRD faz analizleri.



Şekil 4.2. Alaşım elementi ilaveli Mg-3Ag (Q3) alaşımının XRD faz analizi.



Şekil 4.3. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren alaşımların XRD faz analizleri.

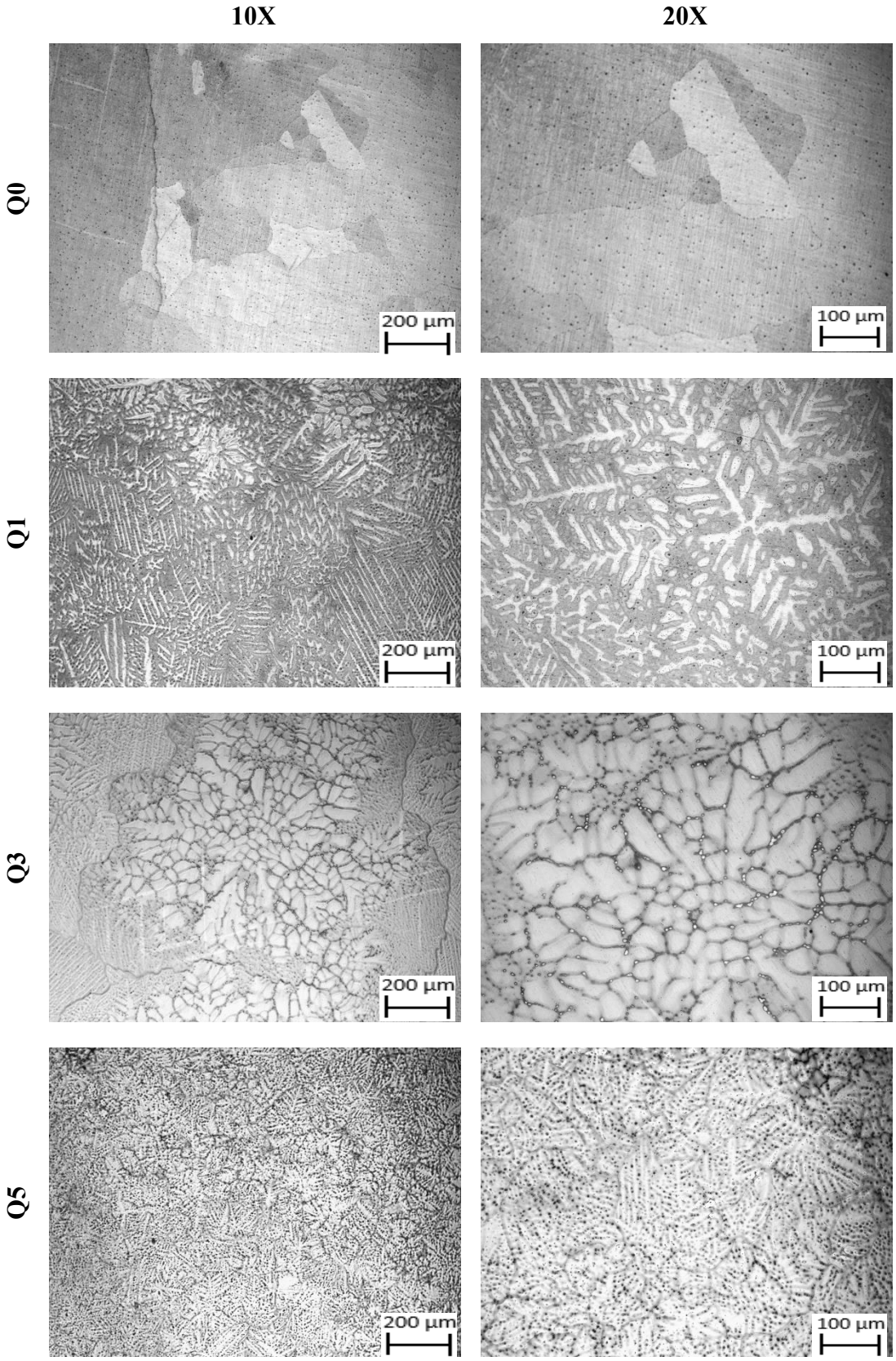
4.3. MİKROYAPI SONUÇLARI

4.3.1. Optik Mikroskop (Mikroyapı) Görüntüleri

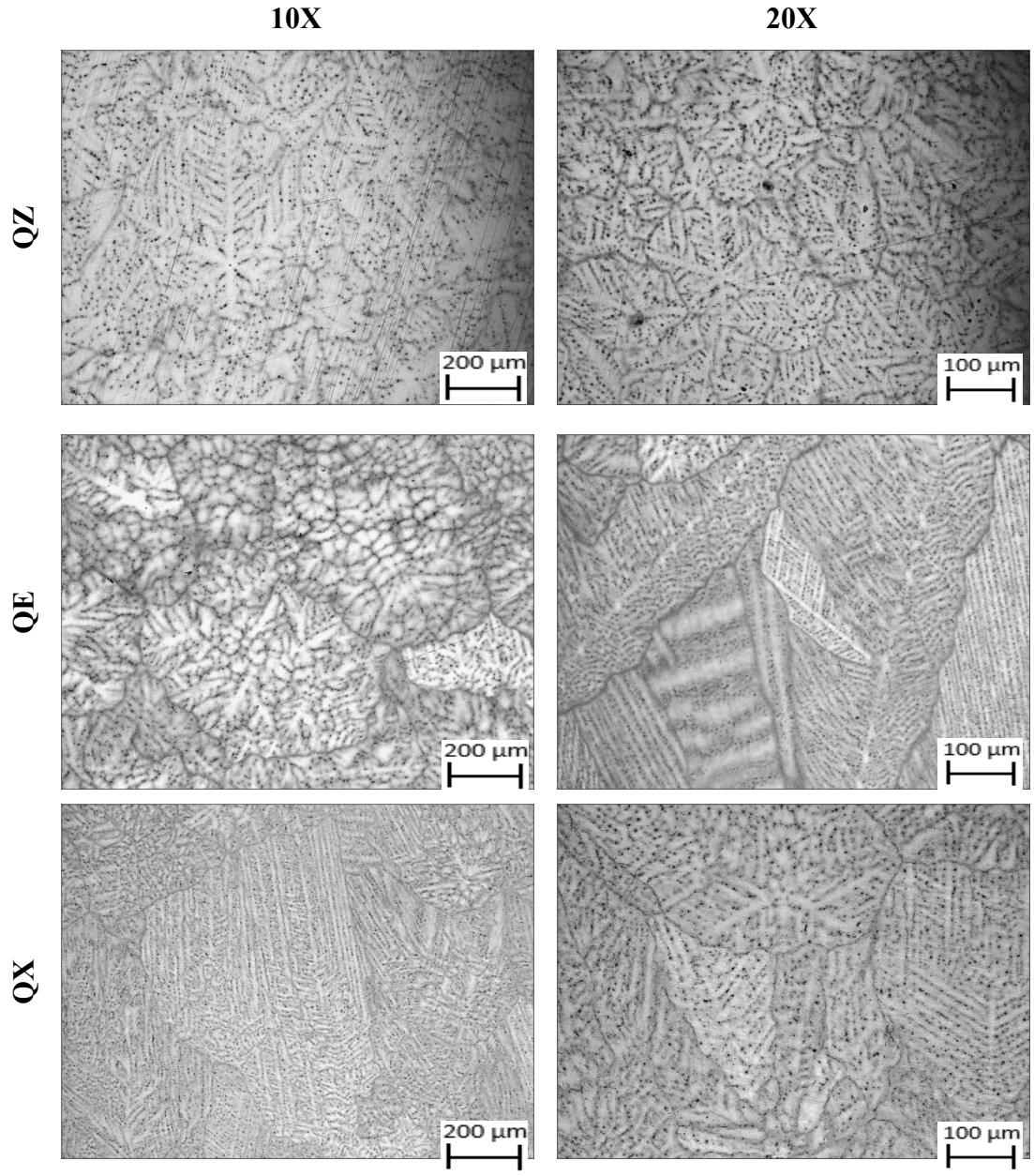
4.3.1.1. Döküm Sonrası

Döküm sonrası alaşımların optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.4-4.6'da verilmiştir. Mikroyapılar Ag miktarına bağlı olarak, ilave elementlerin (Zn, Nd ve Ca) tek tek ilave edilerek ve bu alaşım elementlerinin ikili ve üçlü kombinasyonu şeklinde ilave edilerek ortaya çıkan sonuçlara göre değerlendirilmiştir. Mg-Ag alaşımlarının mikroyapısı incelendiğinde, genel olarak dendritik yapıdan meydana geldiği görülmektedir. Tane içindeki ikincil dendritlerin gümüş içeriğinin artmasıyla büyük ölçüde arttığı ve katılaşma sırasında oluşan ötektik fazların tane sınırları boyunca dağılmış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca tane boyutunun da artan gümüş içeriği ile azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Mg-3Ag (Q3) alaşımına ilave edilen (Zn, Nd ve Ca) elementlerin mikroyapıya etkisi incelendiğinde (Şekil 4.5), QZ ve QX döküm alaşımları Q3 alaşımına kıyasla (Şekil 4.3), ikincil faz partikülleri daha incelmiş olduğu gözlenmiştir.

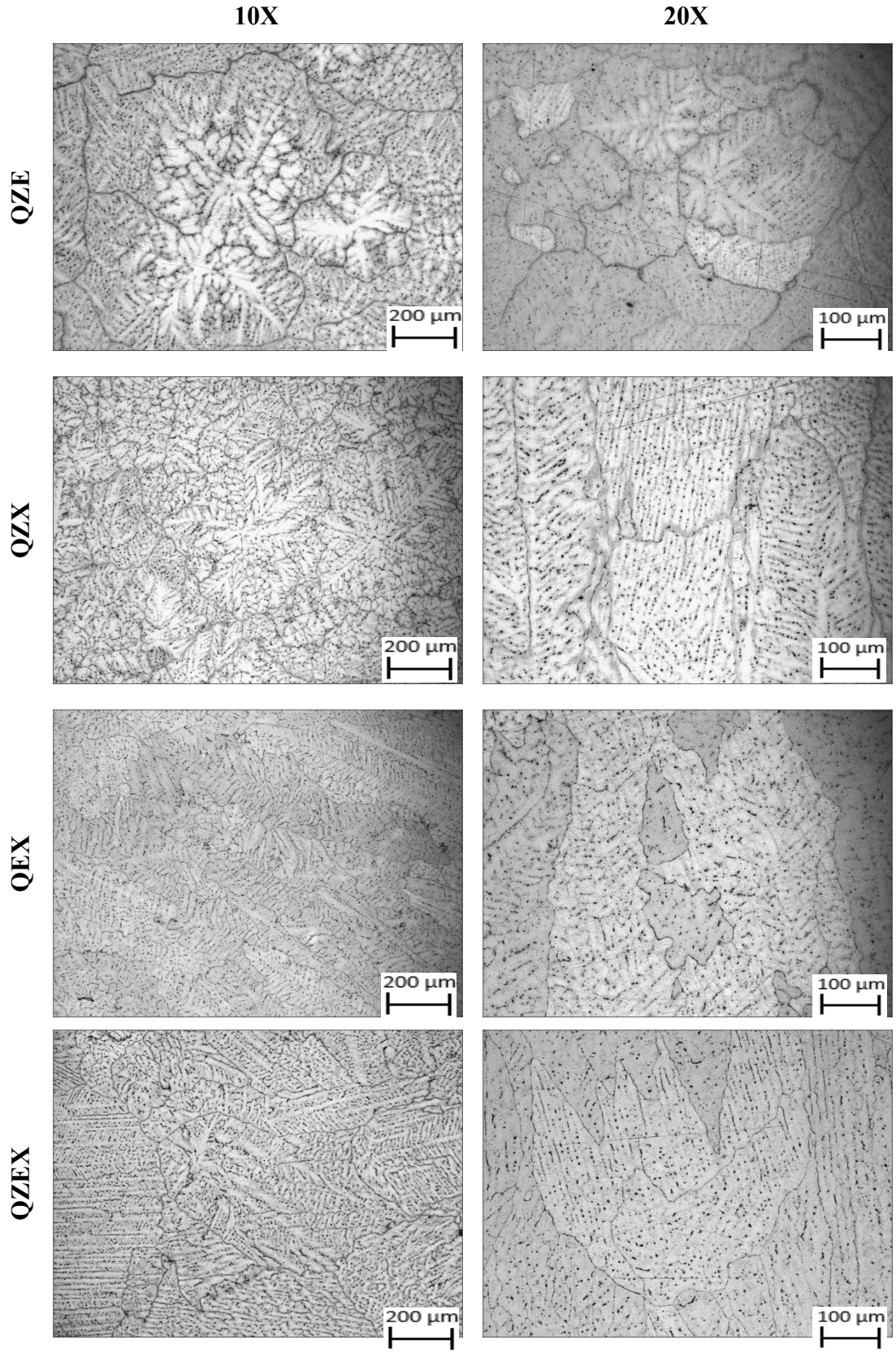
Mg-3Ag (Q3) alaşımına ikili ve üçlü kombinasyonla ilave edilen (Zn, Nd ve Ca) elementlerin mikroyapıya etkisi incelendiğinde (Şekil 4.6), Q3 alaşımına göre (Şekil 4.4) daha ince taneli bir yapı meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Sadece Ag içeren Mg-Ag döküm alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri.



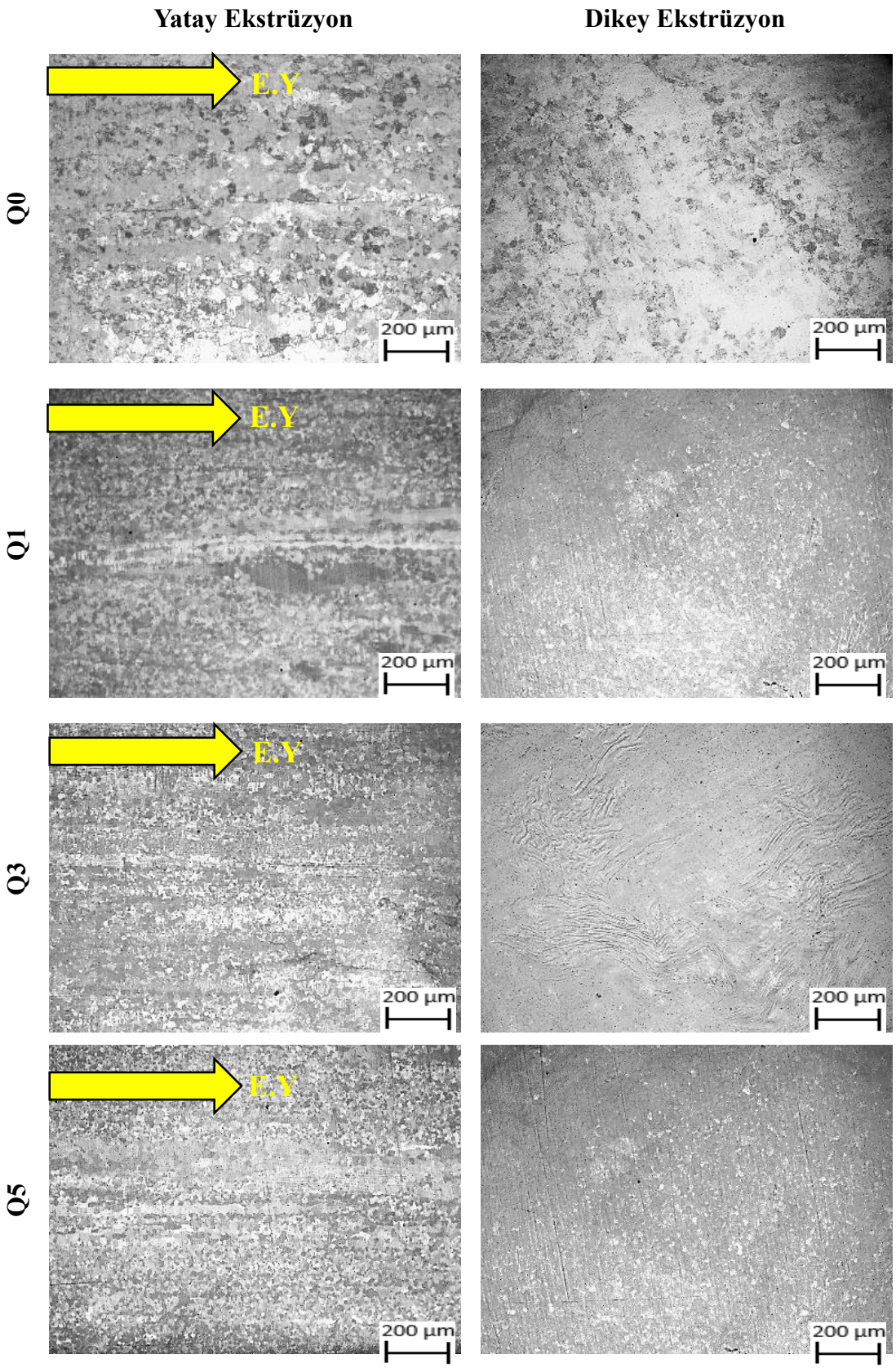
Şekil 4.5. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri.



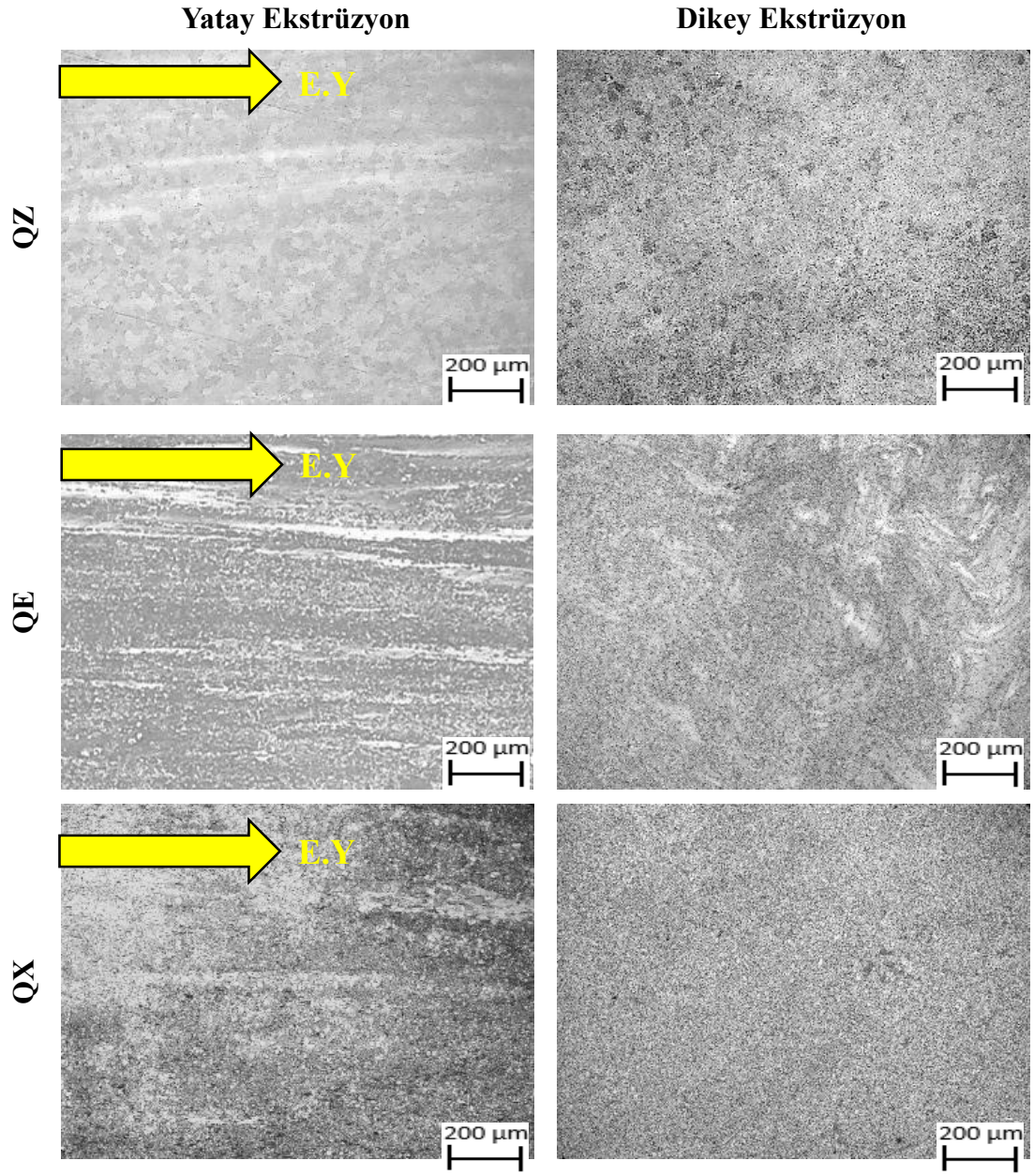
Şekil 4.6. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri.

4.3.1.2. Ekstrüzyon Sonrası

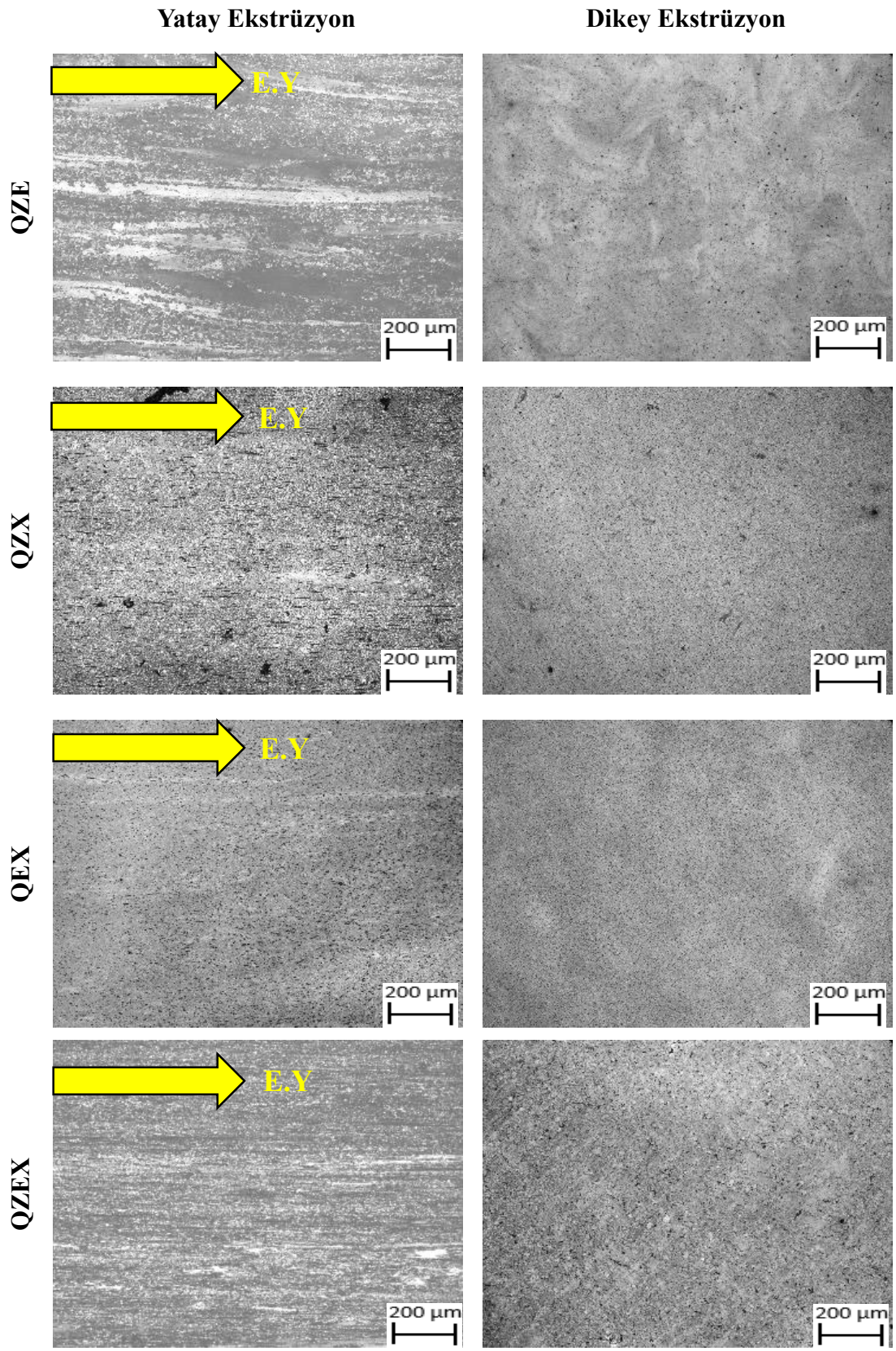
Şekil 4.7-4.9'de 300 °C sıcaklıkta yapılan ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bütün alaşımlarda sıcak ekstrüzyon sırasında gerçekleşen DYK sebebiyle tane boyutlarında önemli derecede küçülme meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra yapı içerisinde kalan kaba tanelerde ekstrüzyon yönü doğrultusunda uzamış halde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.8. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri.



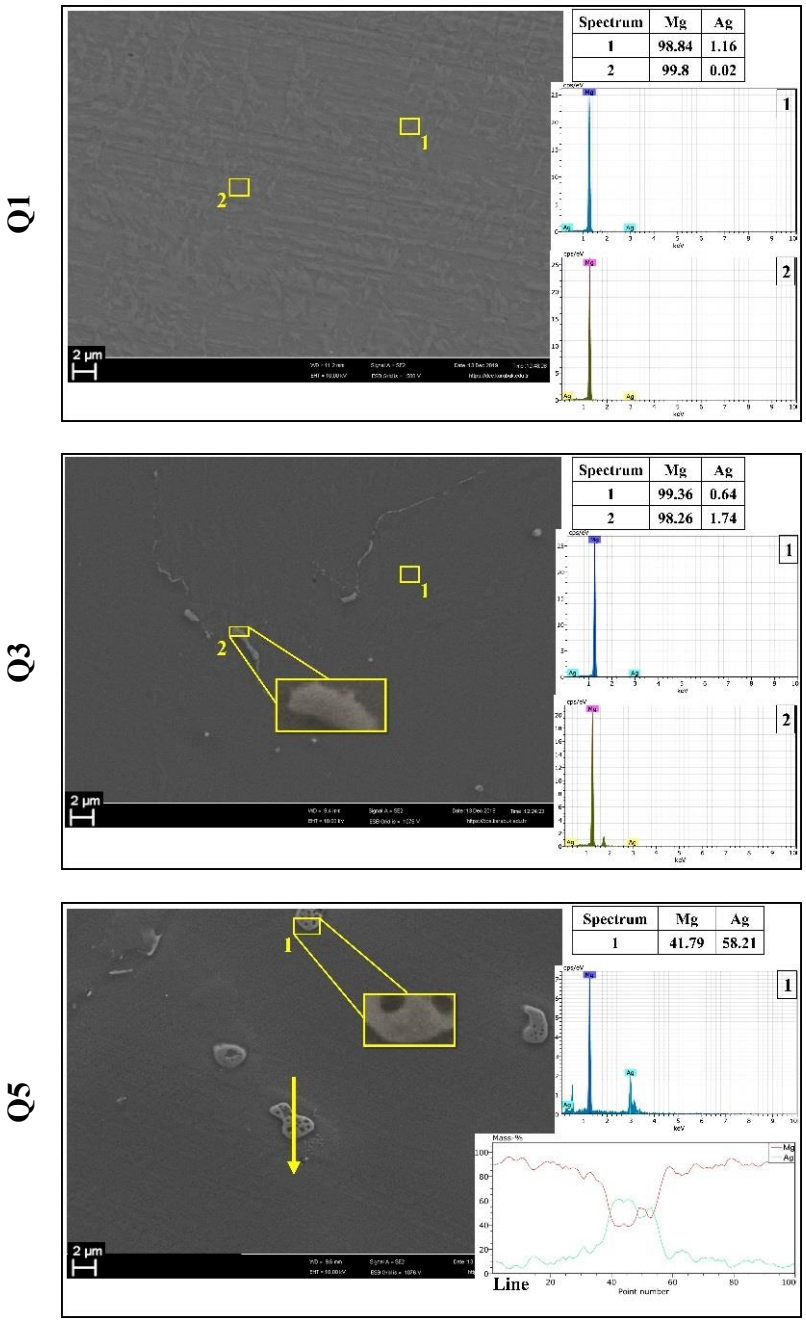
Şekil 4.9. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri.

4.3.2. SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri

4.3.2.1. Döküm Sonrası

Alaşımlara ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.10-4.12'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ötektiğin büyük β-Mg_4Ag /$Mg_{54}Ag_{17}$ faz partiküllerinden ve α-Mg fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca ikincil fazın ($Mg_{54}Ag_{17}$) ekstrüzyon yönü boyunca uzandığı [127] Q5 alaşımında daha belirgin olarak gözlenmiştir. QZ alaşımında çinkoca ve gümüşçe zengin bir alaşım oluşturulmuştur. Ca ilave edilmiş QX alaşımında döküm halinde açık renkli Ca elementince zengin ve koyu siyah renkli gümüşçe zengin partiküller tespit edilmiştir. Aynı şekilde QE, QZE ve QZX alaşımlarında da ilave elementlerce zengin partiküllerin varlığı tespit edilmiştir.

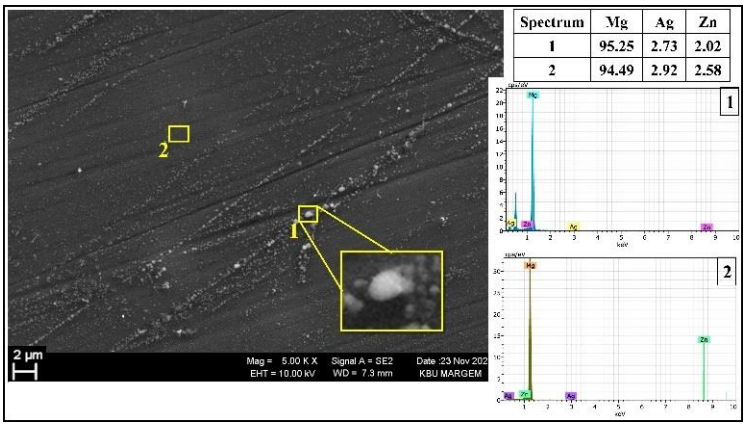
SEM ve EDX



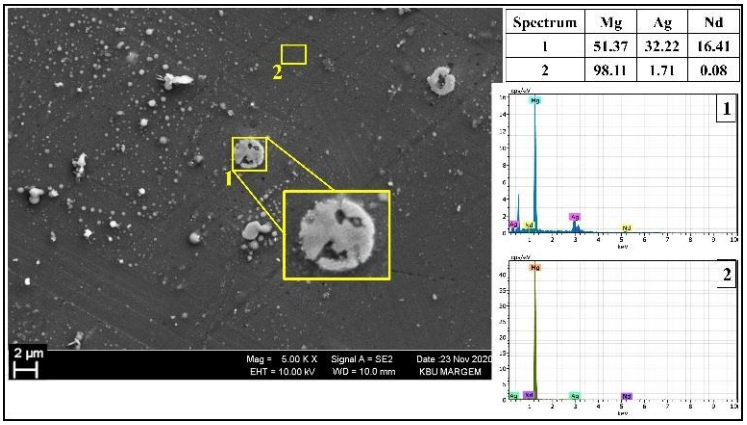
Şekil 4.10. Sadece Ag içeren Mg-Ag döküm alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

SEM ve EDX

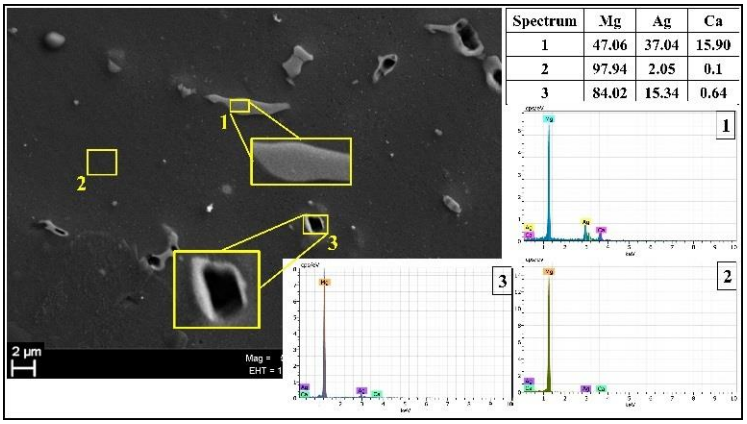
QZ



QE



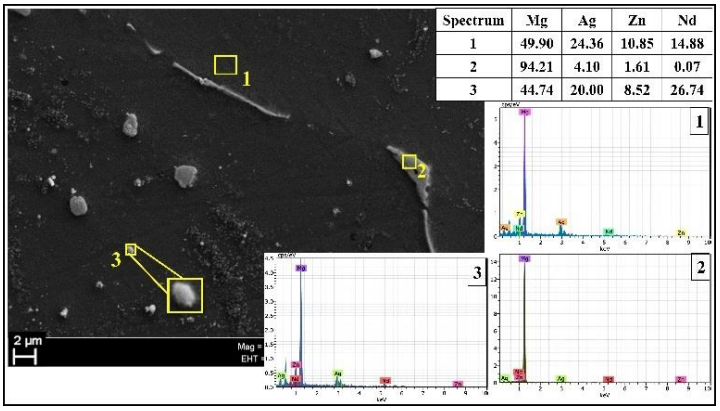
QX



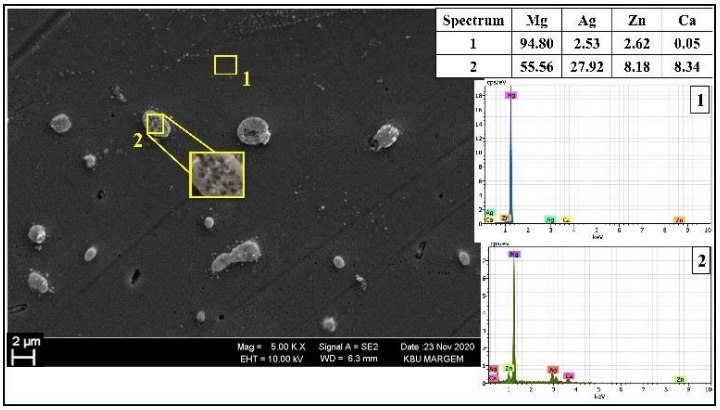
Şekil 4.11. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

SEM ve EDX

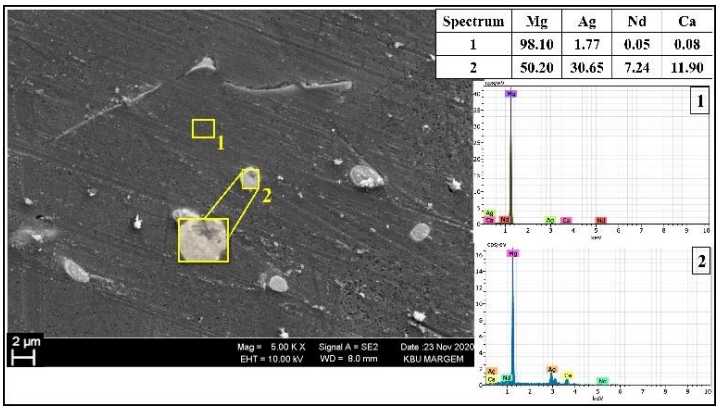
QZE



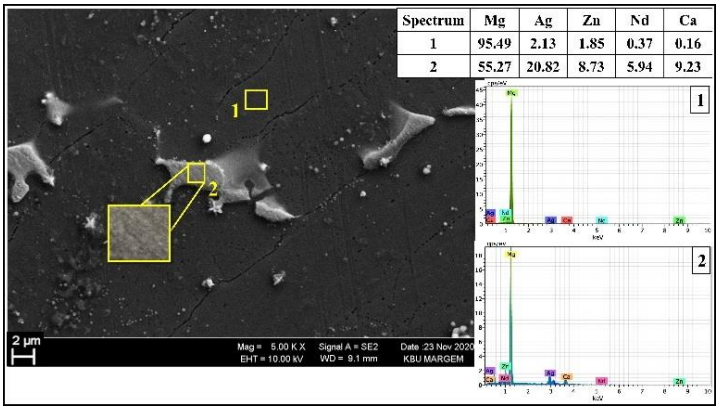
QZX



QEX



QZEX

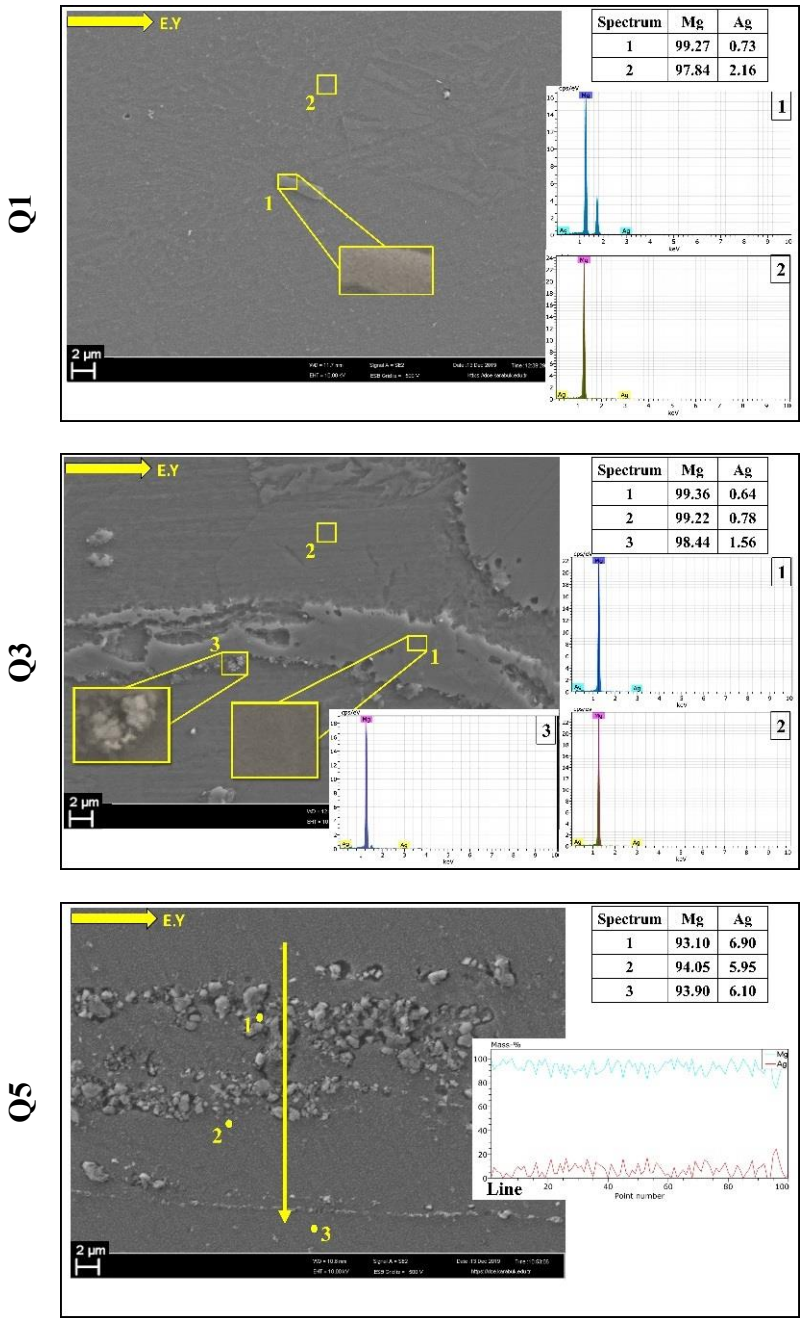


Şekil 4.12. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag döküm alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

4.3.2.2. Ekstrüzyon Sonrası

Ekstrüzyon sonrası alınan SEM görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.13-4.15'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, döküm halindeki SEM görüntülerinde (Şekil 4.10-4.12) gösterilen, ilave edilen alaşım elementler bakımından zengin topaklanmaların birçoğunun azaldığı ve dağıldığı görülmüştür. Ekstrüzyon öncesi yapılan homojenizasyon ısıl işleminin ve 300 °C'de yapılan sıcak ekstrüzyonun etkisi ile bu topaklanmaların çözündüğü ve bazılarının da parçalanarak tane sınırları boyunca dağılmış olduğu gözlenmiştir. Ag içeriğinin artmasıyla, sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarında (Şekil 4.13), ötektiğin büyük β-Mg_4Ag /$Mg_{54}Ag_{17}$ faz partiküllerinden ve α-Mg fazından oluştuğu tespit edilmiştir. İkincil fazların ekstrüzyon sonrası parçalanarak ekstrüzyon doğrultusunda dağıldığı gözlenmiştir. Genel olarak Ca elementi içeren alaşımların (QX, QZX, QEX ve QZEX) döküm sonrası ortaya çıkan topaklanmaların çözündüğü görülmüştür. Ancak Zn ve Nd ilaveli alaşımlarda çözünmenin daha az olduğu ve daha çok parçalanarak ekstrüzyon doğrultusunda ufak partiküller halinde dağıldığı gözlenmiştir.

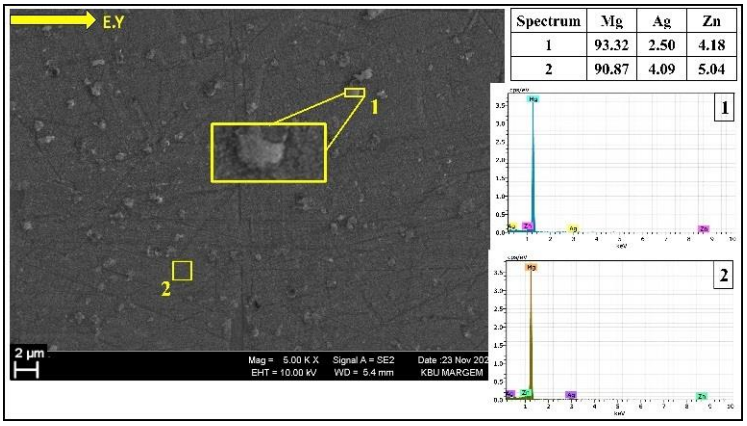
SEM ve EDX



Şekil 4.13. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

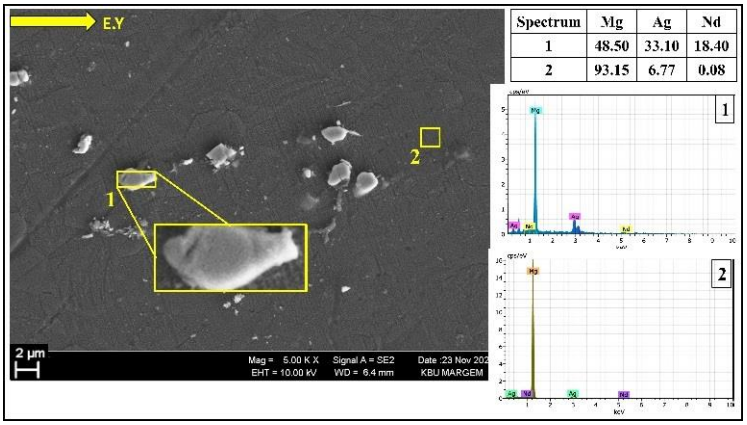
SEM ve EDX

QZ



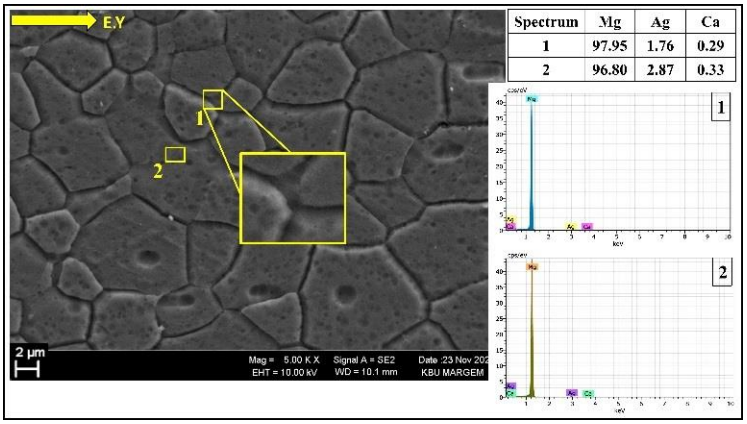
Spectrum	Mg	Ag	Zn
1	93.32	2.50	4.18
2	90.87	4.09	5.04

QE



Spectrum	Mg	Ag	Nd
1	48.50	33.10	18.40
2	93.15	6.77	0.08

QX

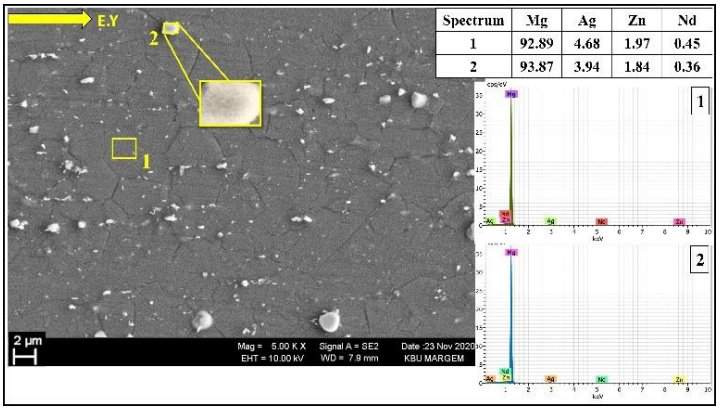


Spectrum	Mg	Ag	Ca
1	97.95	1.76	0.29
2	96.80	2.87	0.33

Şekil 4.14. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

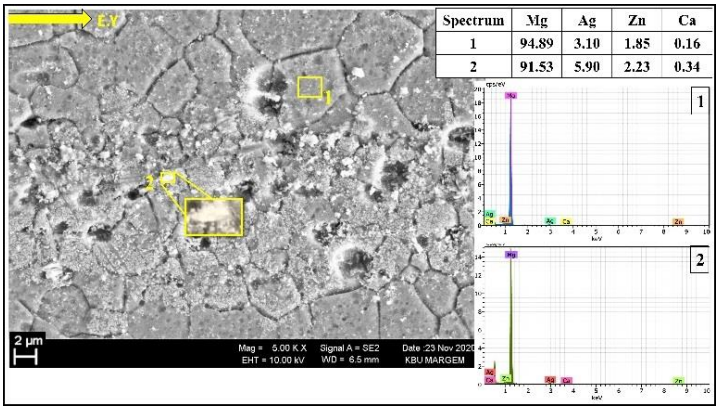
SEM ve EDX

QZE



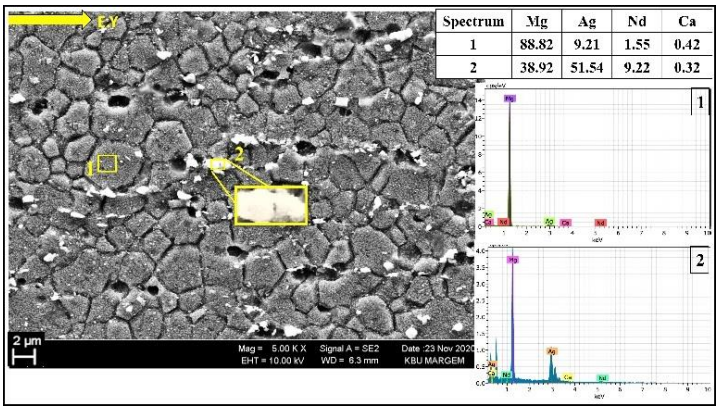
Spectrum	Mg	Ag	Zn	Nd
1	92.89	4.68	1.97	0.45
2	93.87	3.94	1.84	0.36

QZX



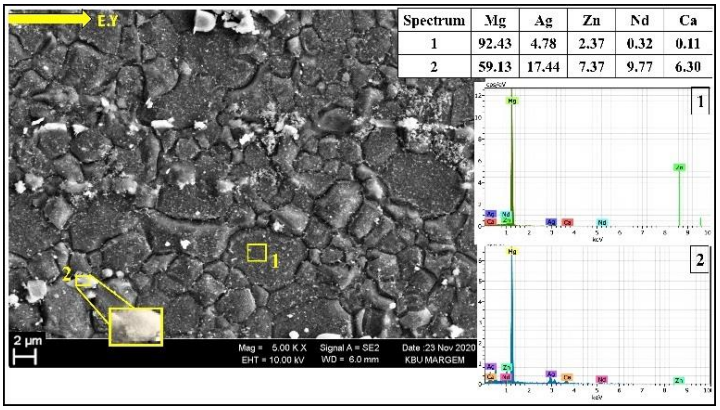
Spectrum	Mg	Ag	Zn	Ca
1	94.89	3.10	1.85	0.16
2	91.53	5.90	2.23	0.34

QEX



Spectrum	Mg	Ag	Nd	Ca
1	88.82	9.21	1.55	0.42
2	38.92	51.54	9.22	0.32

QZEX



Spectrum	Mg	Ag	Zn	Nd	Ca
1	92.43	4.78	2.37	0.32	0.11
2	59.13	17.44	7.37	9.77	6.30

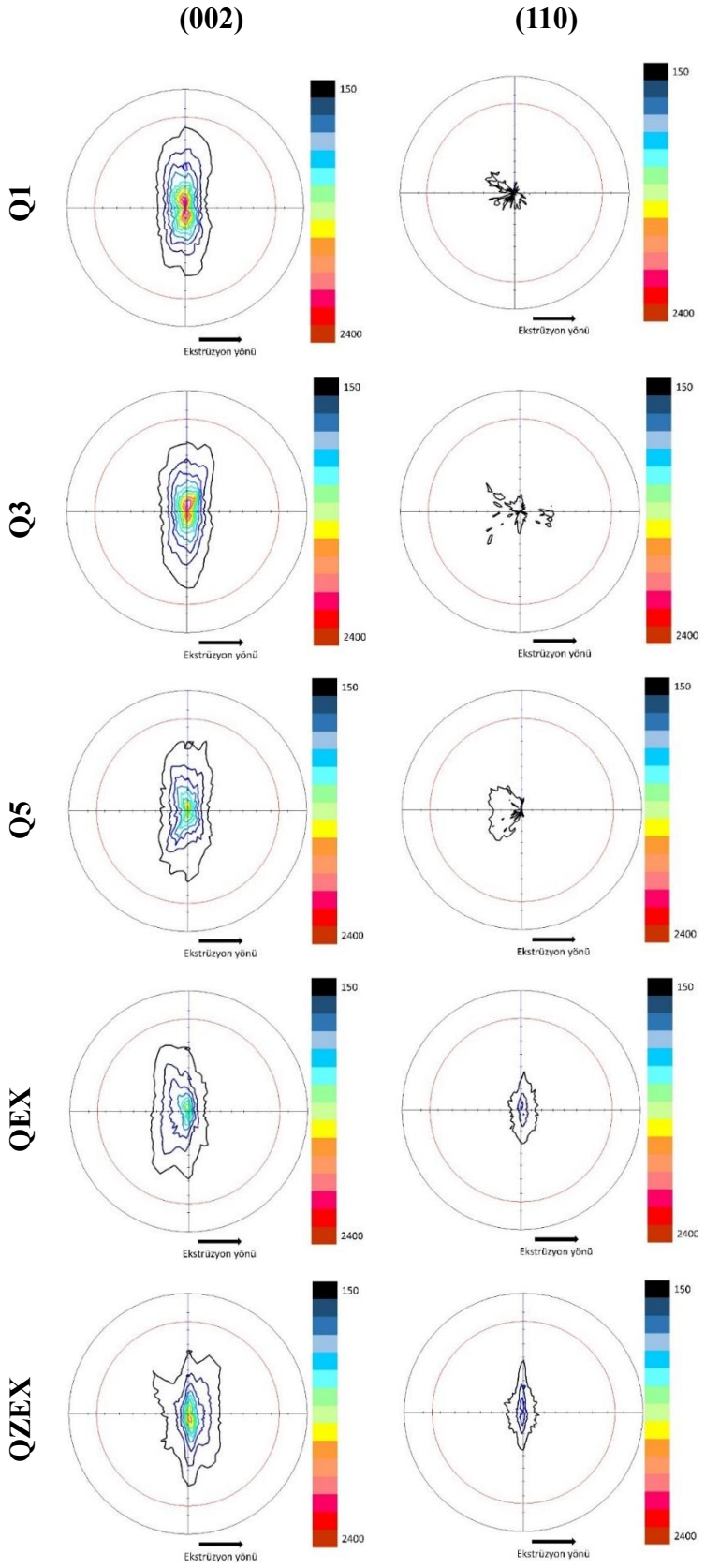
Şekil 4.15. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

4.3.3. Tekstür Analizi

Şekil 4.16' da ekstrüzyon sonrası bazı (Q1, Q3, Q5, QEX, QZEX) alaşımların XRD yöntemi ile yapılan tekstür analizi sonucunda elde edilen (002) ve (110) düzlemlerine ait pole figure sonuçları verilmiştir.

Pole figure sonuçları genel olarak incelendiğinde bütün numunelerin (002) taban düzleminde yüksek tekstür yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Yine bütün alaşımlarda (110) prizmatik düzlemi için bulunan tekstür yoğunluğunun taban düzlemlerine göre çok daha düşük ve rastgele olduğu görülmüştür.

Ekstrüze Q1-Q5 alaşımların tekstür yoğunluğu Ag ilavesinin artmasıyla düşüş eğilimine geçmiş ve dağılımın ekstrüzyon yönüne dik kısımlara doğru giderek yayıldığı gözlenmiştir. QEX alaşımında da tekstür yoğunluğu azalmış ve ekstrüzyon yönüne dik kısımlara yayıldığı gözlenmiştir. QZEX alaşımında ise bir miktar tekstür yoğunluğu artışı görülmüştür.



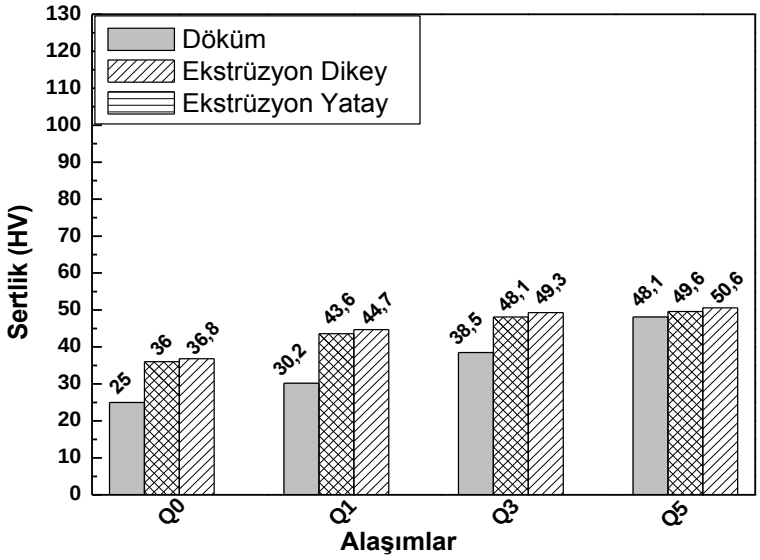
Şekil 4.16.Ekstrüzyon sonrası alaşımlarının pole figure grafikleri.

4.4. MEKANİK TEST SONUÇLARI

4.4.1. Sertlik Testi Sonuçları

Şekil 4.17 ve 4.18' de sırasıyla sadece Ag içeren ve diğer alaşım elementlerini (Zn, Nd ve Ca) içeren Mg-Ag alaşımlarının döküm ve ekstrüzyon sonucunda elde edilen sertlik değerleri gösterilmektedir. Gümüş içeriğinin artması ve ekstrüzyon etkisi ile taneler incelmiş ve buna bağlı olarak da sertlik değerinin arttığı gözlenmiştir.

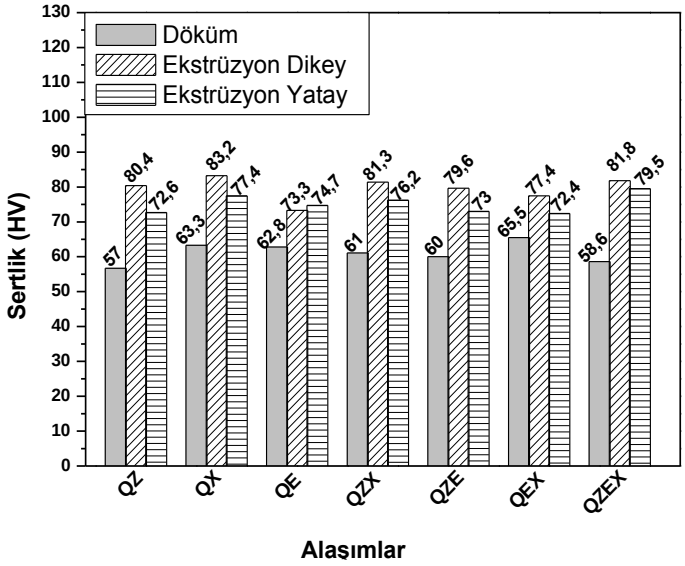
Q3 alaşımına ilave edilen elementler (Zn, Nd ve Ca) ile oluşturulan alaşımların (QZ, QE, QX, QZE, QZX, QEX ve QZX) hem döküm hem de ekstrüzyon sonrası sertlik değerleri (Şekil 4.18) Q3 alaşımının döküm ve ekstrüzyon sonrası sertlik değerlerine kıyasla (Şekil 4.17) dikkate değer oranda arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. Saf Mg ve sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının sertlik değerleri.

Alaşım elementi ilavesi (Zn, Ca, Nd) ile tüm döküm alaşımları içerisinde (Şekil 4.18) Q3 döküm alaşımına kıyasla %70 artış göstererek 65,5 HV sertlik değeri ile en yüksek sertlik değeri QEX döküm alaşımında gözlenmiştir. En düşük değer ise 57 HV sertlik değeri ile QZ alaşımında gözlenmiştir. Q3 döküm alaşımı ile kıyaslandığında ise %48'lik bir artış göstermiştir. Ekstrüzyonun etkisi ile bütün alaşımların sertlik değerlerinde önemli derece artış olduğu görülmektedir. En yüksek

değeri 81,8 HV değer ile (Şekil 4.18) QZEX ekstrüzyon alaşımında tespit edilmiştir. Q3 ekstrüzyon alaşımı ile kıyaslandığında ise %70'lik bir artış olduğu görülmüştür.



Şekil 4.18. Alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının sertlik değerleri.

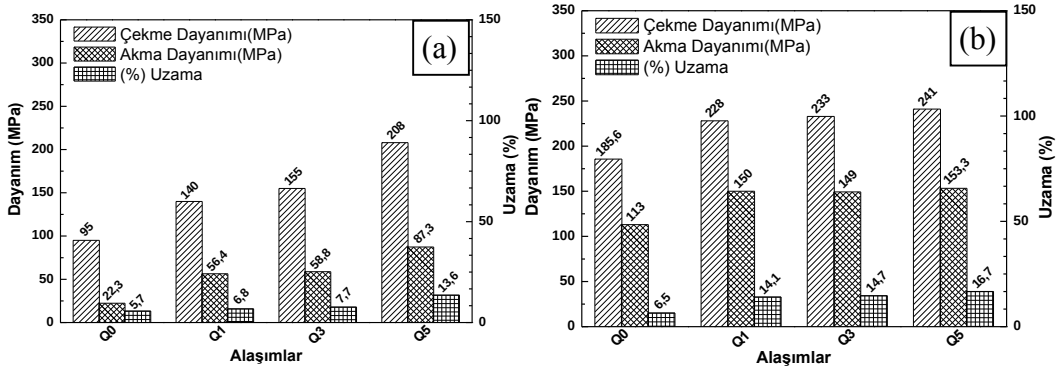
4.4.2. Çekme Testi Sonuçları

Şekil 4.19 ve 4.20' da sırasıyla sadece Ag içeren ve diğer alaşım elementlerini (Zn, Nd ve Ca) içeren Mg-Ag alaşımlarının döküm ve ekstrüzyon sonucunda elde edilen çekme-akma dayanımları ve %uzama değerleri gösterilmektedir.

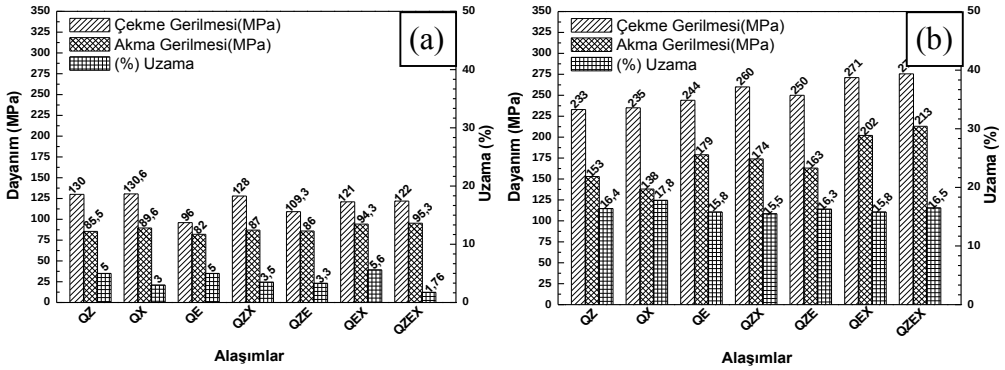
Saf Mg ile kıyaslandığında, Ag ilavesi ile tane büyüklüğünün azaldığı (Şekil 4.5) ve bu sayede daha iyi mekanik özellikler ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu durum mekanik test sonuçlarıyla kanıtlanmıştır (Şekil 4.19(a)). Ekstrüzyon sonrası yapılan çekme sonuçlarına göre, gümüş ilavesinin yanısıra ekstrüzyon işlemi ile incelmiş olan tane yapısı sayesinde, çekme ve akma gerilmesi ile %uzama değerlerinde (Şekil 4.19(b)) artış olduğu gözlenmiştir.

Q3 alaşımına ilave edilen elementler, döküm alaşımlarında (Şekil 4.20(a)) akma dayanımını Q3 döküm alaşımının (Şekil 4.19(a)) akma dayanımına kıyasla %50 oranından fazla bir şekilde artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca ekstrüzyon ürünlerinin

(Şekil 4.20(b)) çekme, akma dayanımının yanısıra %uzama değerleri de Q3 ekstrüzyon alaşımının (Şekil 4.19(b)) değerine kıyasla arttığı gözlenmiştir.



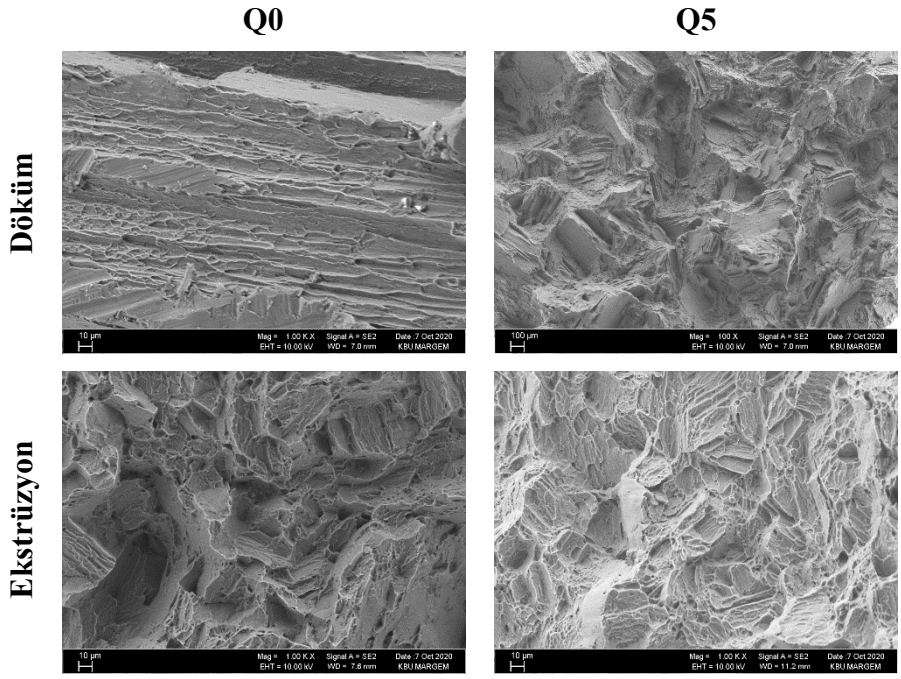
Şekil 4.19. Sadece Ag içeren (a) döküm, (b) ekstrüzyon Mg-Ag alaşımlarının Çekme-Akma ve % uzama grafiği.



Şekil 4.20. Alaşım elementi ilave edilmiş (a) döküm, (b) ekstrüzyon Mg-Ag alaşımlarının Çekme-Akma ve % uzama grafiği.

4.4.3. Kırık Yüzey SEM Görüntüleri

Çekme testlerinden sonra yapılan hasar analizinde (Şekil 4.21) incelenen çekme numunelerinin kırılma yüzeyleri döküm sonrası gevrek kırılma ve ekstrüzyon sonrası süneklik göstermiştir. Döküm numunelerinin gevrek kırılması, döküm sonrası alaşımların daha büyük tane yapısına bağlanabilir. Ekstrüzyon sonrası tanelerin incelmesi sayesinde kayma bantlarının oluşmasıyla kırık yüzey görünümü sünek kırılmaya dönüşmüştür.



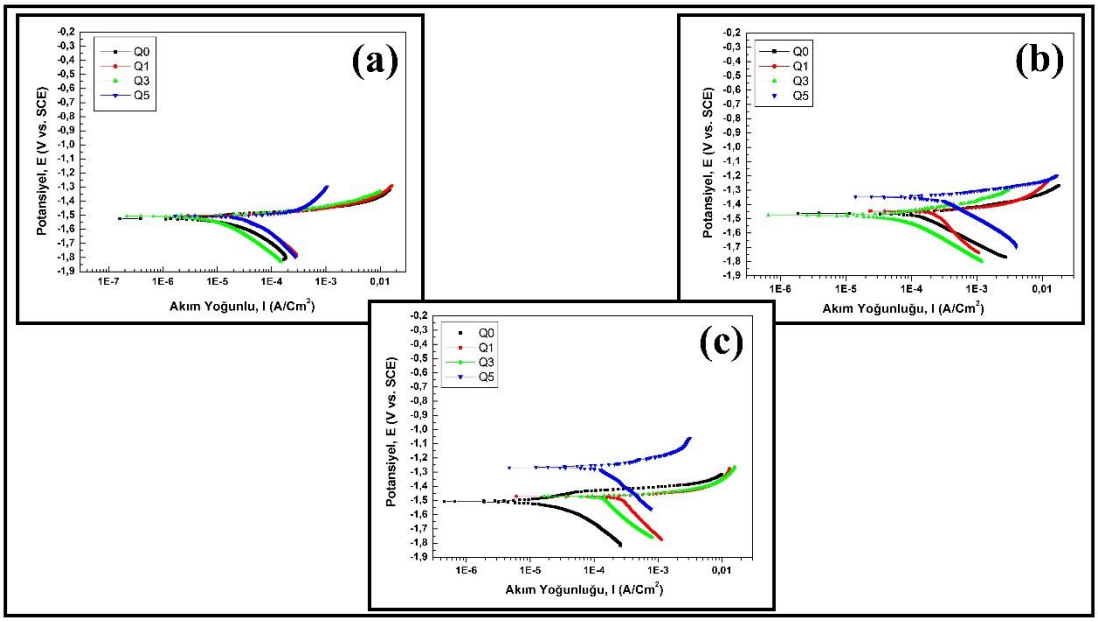
Şekil 4.21. Çekme testi sonrası kırık yüzey analizi.

4.5. IN VITRO KOROZYON TEST SONUÇLARI

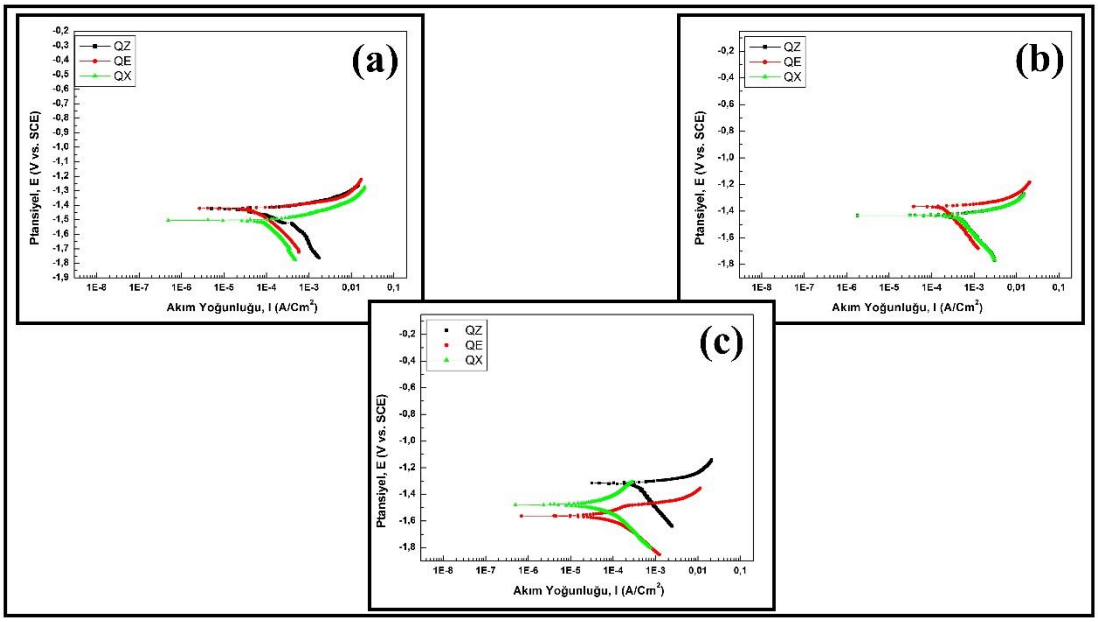
4.5.1. Elektrokimyasal Korozyon Testleri

4.5.1.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Test Sonuçları

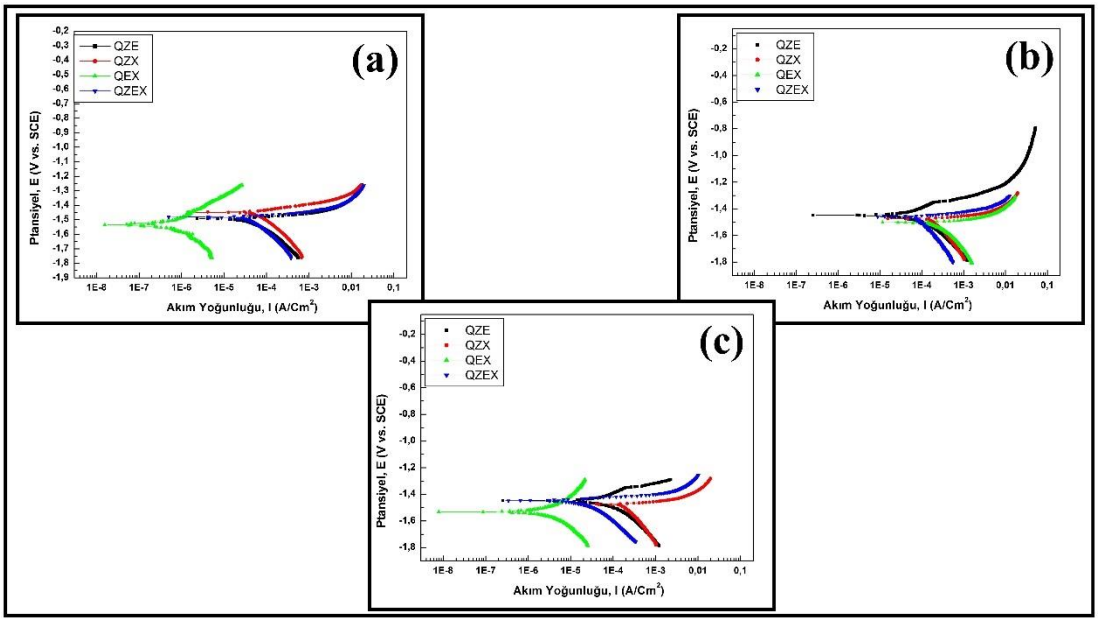
Potansiyodinamik polarizasyon testlerine ait sonuçlar sırası ile, sadece Ag içeren alaşımlar ve ilave alaşım elementi içeren Mg-Ag alaşımları olarak Şekil 4.22 Şekil 4.27'de verilmiştir. Polarizasyon testlerinin sonucunda Ag içeren alaşımlara ait korozyon akım yoğunlukları ve potansiyellerine bakıldığında, döküm alaşımlarının korozyon potansiyeli ekstrüzyon alaşımlarının korozyon potansiyeline kıyasla daha negatif değerlerde olduğu gözlenmiştir. Ag ilavesinin etkisi döküm alaşımlarında net bir sonuç ortaya koyamamıştır. Ancak ekstrüzyonun etkisi bu sonuçlarla daha net ortaya koyulmuştur. Çünkü ekstrüde edilmiş alaşımlarda meydana gelen tane boyutu ve (ekstrüzyon yönü) yöneliminin farklılıkları nedeniyle daha yüksek elektrokimyasal etkinlik ve buna bağlı olarak da daha kötü korozyon direncini gösterir.



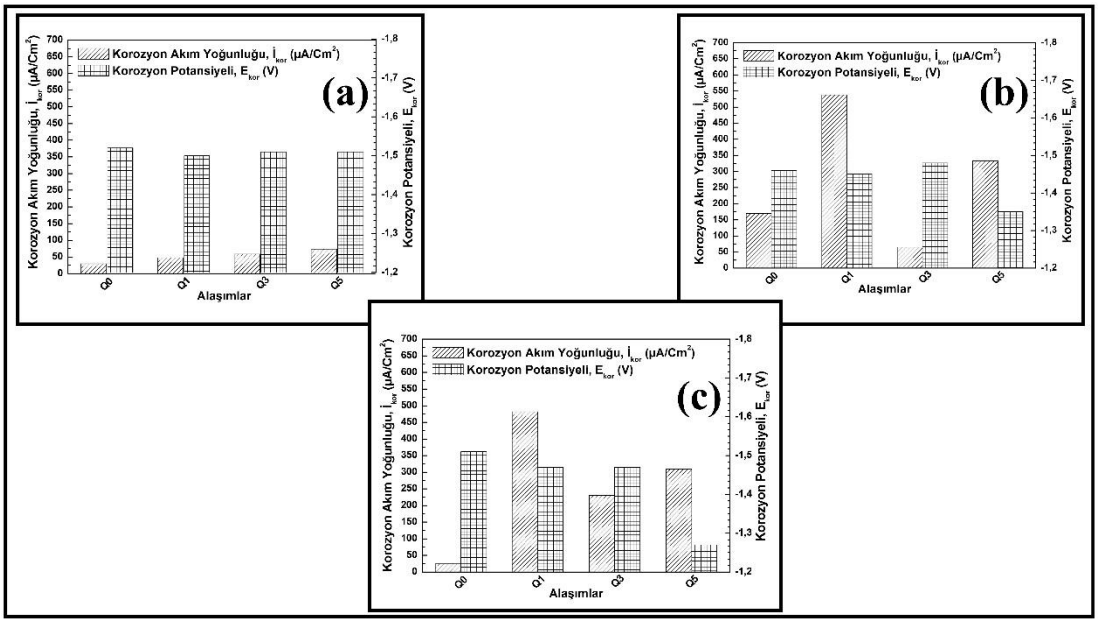
Şekil 4.22. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitten ölçülen potansiyodinamik polarizasyon test grafikleri.



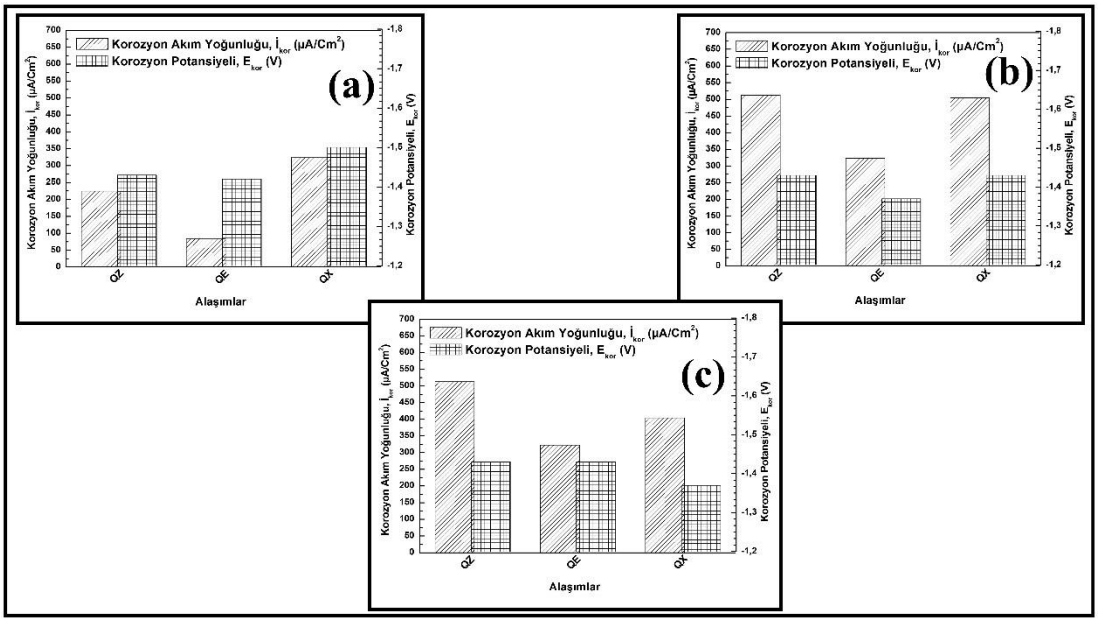
Şekil 4.23. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitten ölçülen potansiyodinamik polarizasyon test grafikleri.



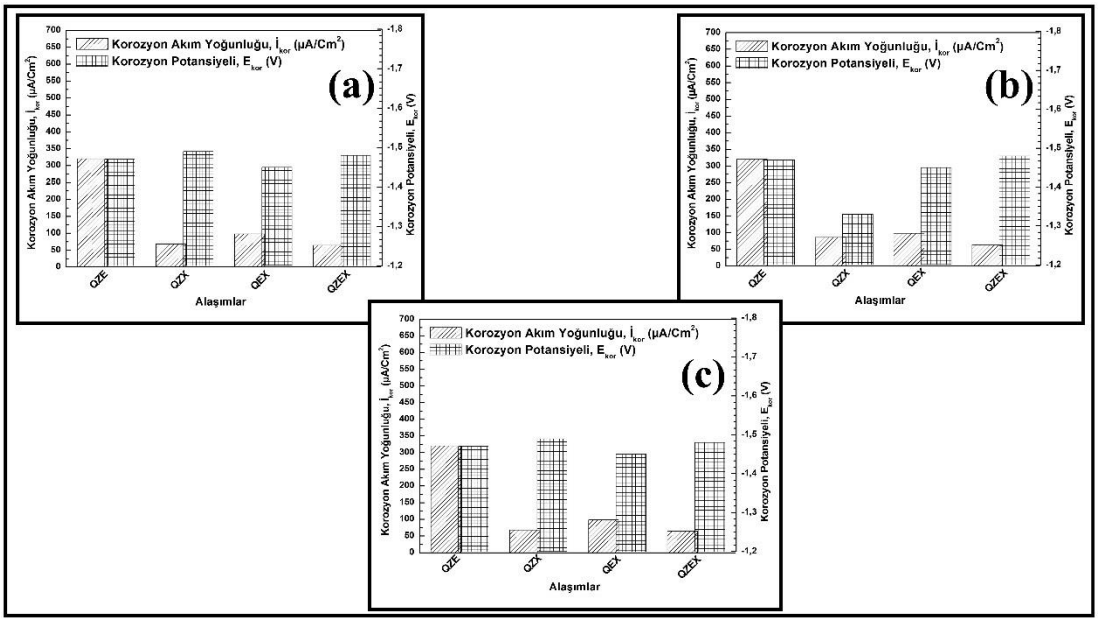
Şekil 4.24. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitten ölçülen potansiyodinamik polarizasyon test grafikleri.



Şekil 4.25. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitin akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri.



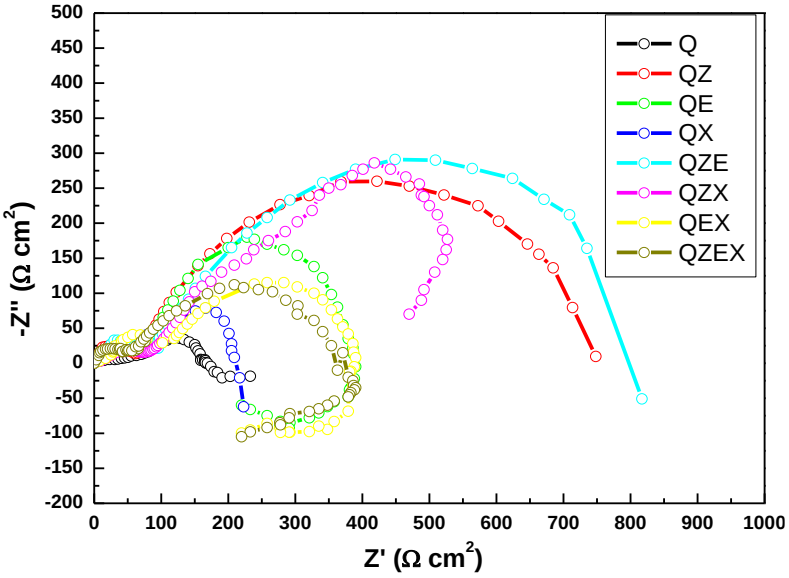
Şekil 4.26. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitin akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri.



Şekil 4.27. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon yönüne paralel kesit, (c) ekstrüzyon yönüne dik kesitin akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri.

4.5.1.2. Elektrokimyasal Empedans Ölçüm (EIS) Sonuçları

Şekil 4.28'de ekstrüzyon (yatay) alaşımlarının elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS) sonrası oluşturulan Nyquist eğrileri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde alaşımların korozyon dirençleri alaşım elementi ilavesi ile farklılık göstermiştir. Şekil 4.28 incelendiğinde Q alaşımı 233 Ω.cm^2 olduğu gözlenirken, en yüksek değeri 817 Ω.cm^2 değer ile QZE alaşımı sergilemiştir. QZ alaşımı da 748 Ω.cm^2 değerine ulaşmış ve QZE alaşımından sonra ikinci en yüksek korozyon direnci ortaya koymuştur. QX, QEX ve QZEX alaşımlarının her biri de 220 Ω.cm^2 en düşük korozyon direncini sergilemişlerdir.



Şekil 4.28. Ekstrüzyon alaşımlarının Nyquist eğrileri.

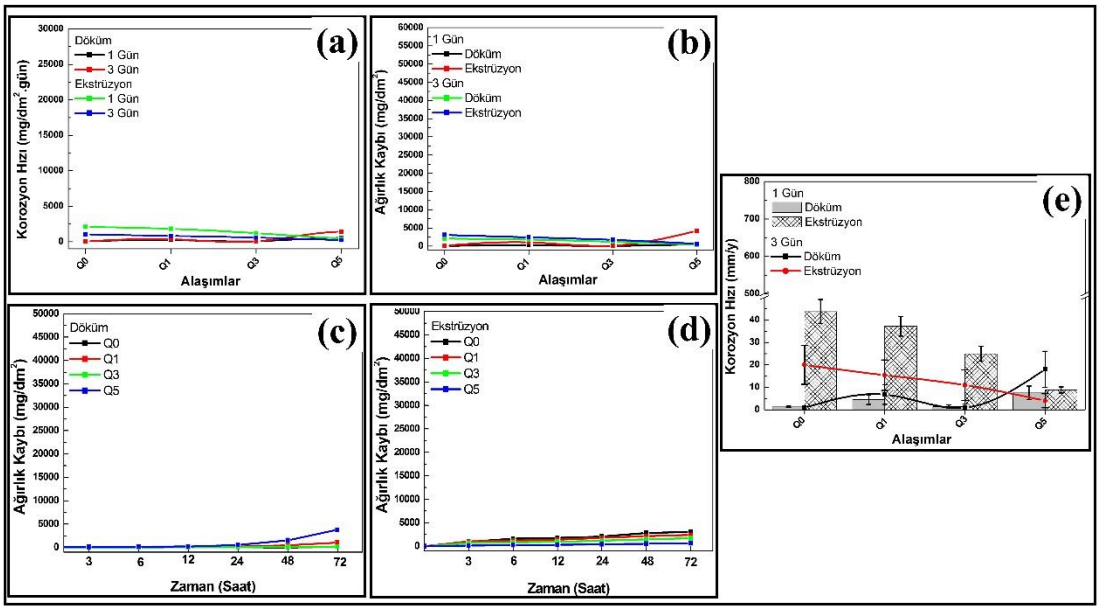
4.5.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları

Şekil 4.29-4.31'da daldırma korozyon testi sonrası döküm ve ekstrüzyon ürünlerinin korozyon hızı ve saatlere göre ağırlık kaybı grafikleri verilmiştir. Saf Mg ve Ag içeren, döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının daldırma testi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, döküm halindeki bütün alaşımlarda ağırlık kaybının daldırmanın genel olarak ilk 3-12 saat aralığında neredeyse sabit olduğu, bu saatlerden sonra Q1 ve Q5 alaşımlarının daha hızlı ilerlediği görülmektedir. Ancak

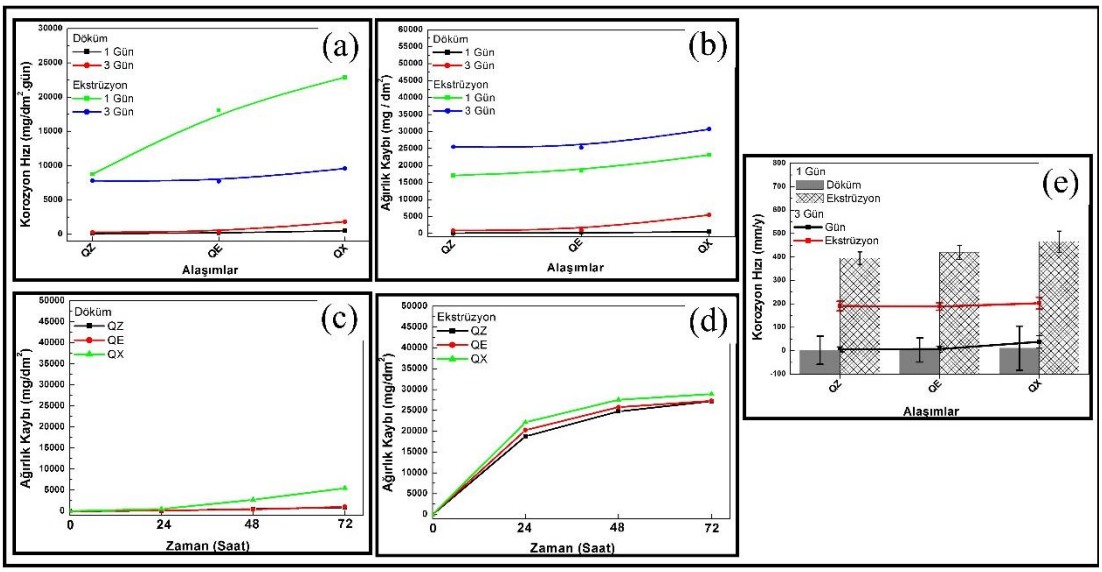
ekstrüde Q5 alaşımında sürenin tamamında kayda değer bir artış olmadığı fakat periyodik bir ilerlemenin olduğu gözlenmiştir.

Alaşım elementleri ilave edilmiş Mg-Ag döküm ve ekstrüzyon alaşımları ile Q3 döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının korozyon hızı (Şekil 4.29(a) ve (b)) ile kıyaslandığında hem döküm hem de ekstrüzyon alaşımlarında oldukça yüksek korozyon hızının ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bozunma hızı, artan miktarda çökelti ile doğrusal olarak artma eğiliminde olması ve çökeltilerin lokal bozunmaya neden olabilmesi gibi durumlar neticesinde Zn, Ca ve Nd içeren döküm ve ekstrüzyon alaşımlarında (Şekil 4.30) Q3 alaşımına kıyasla (Şekil 4.28) artan bir korozyon hızı sergilediği düşünülmektedir.

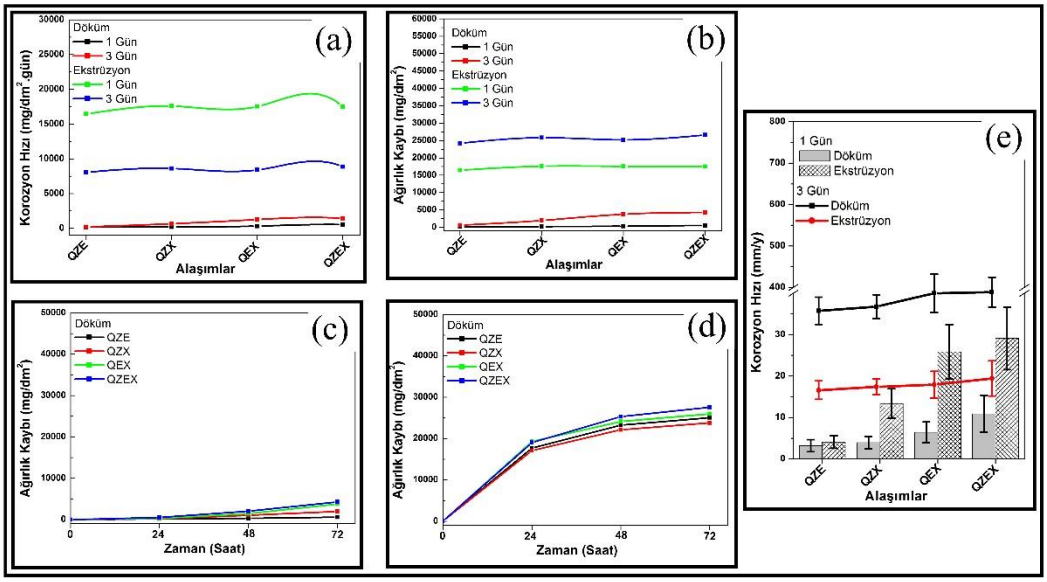
Ortalama korozyon hızı CR_m Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmıştır. Döküm alaşımlarda Ag ilavesi arttıkça (Q3 hariç) arttığı gözlenmiştir. Ancak ekstrüde edilmiş alaşımlarda bunun tersi bir durum gözlenmiştir (Şekil 4.29(e)). QZ, QE ve QX alaşımlarında ise (Şekil 4.30(e)), ekstrüde edilmiş alaşımlar döküm alaşımlara kıyasla daha fazla artış göstermiştir. QZE, QZX, QEX ve QZEX alaşımlarında ise (Şekil 4.31(e)), 1 günlük daldırma sonrası ekstrüzyon alaşımları daha yüksek değer sergilerken 3 günlük daldırma sonrası döküm alaşımları daha yüksek değer sergilemiştir. Bu durum alaşım elementi farklılığı ile açıklanabilir.



Şekil 4.29. Sadece Ag ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) korozyon hızı, (b) ağırlık kaybı, (c) döküm, (d) ekstrüzyon saatlere göre ağırlık kaybı, (e) korozyon hızı (mm/y) grafikleri.

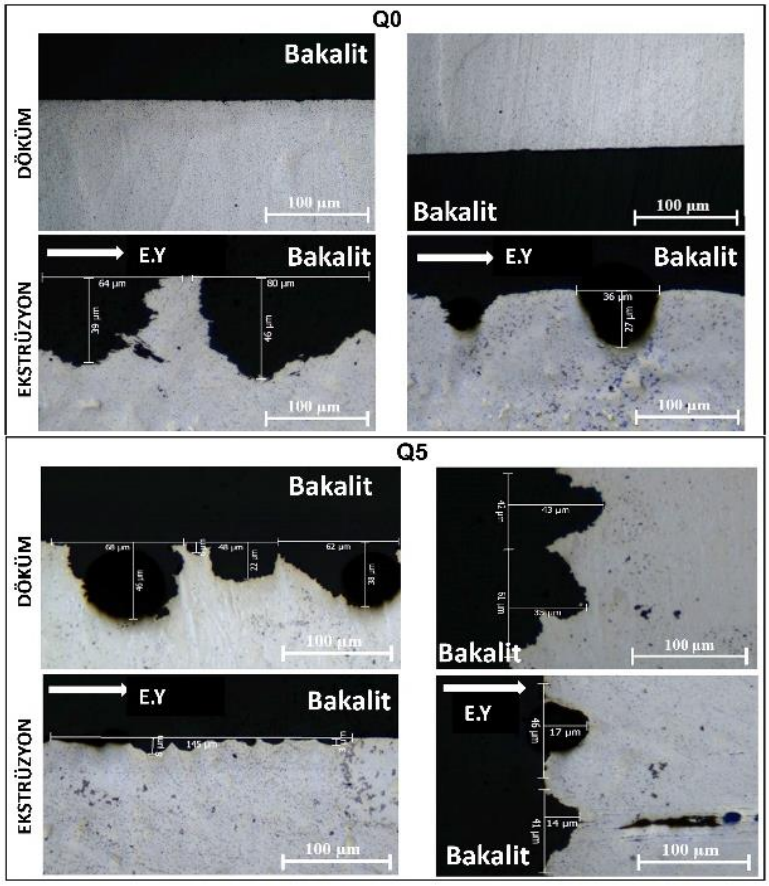


Şekil 4.30. Tekli alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) korozyon hızı, (b) ağırlık kaybı, (c) döküm, (d) ekstrüzyon saatlere göre ağırlık kaybı, (e) korozyon hızı (mm/y) grafikleri.



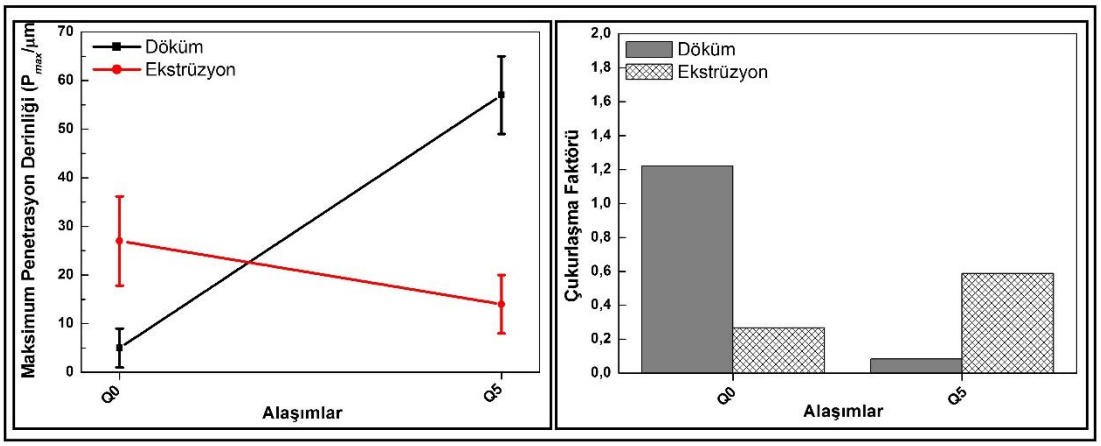
Şekil 4.31. İkili ve üçlü alaşım elementi ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının (a) döküm, (b) ekstrüzyon 1 ve 3 günlük korozyon hızı, (c) döküm, (d) ekstrüzyon saatlere göre ağırlık kaybı grafikleri.

Şekil 4.32, hem Q0 hem de Q5 alaşımları için kesitlerin korozyon etkisi ile oluşan çukurlaşma alanlarının temsili morfolojilerini göstermektedir. Sonuçlara göre, Q0 numunelerinde bulunan çukurlar, dökümden ziyade ekstrüzyonda daha fazla, yüksek miktarda ve yüzey altı veya alttan kesme çukurları şeklinde oluşurken (Şekil 4.32), Q5'te döküm halinde gözlendi. Ayrıca Q5 alaşımında hem dik yönde hem de ekstrüzyon yönüne paralel yönde çukurlar gözlendi. Ancak bu çukurlar tüm alaşımlarda kritik derecede dar ve çok derin bir şekilde görünmemektedir.



Şekil 4.32. Q0 ve Q5'in korozyon morfolojisini gösteren kesitsel mikrograflar.

Şekil 4.33, Q0 ve Q5 alaşımlarının çukurlaşma faktörlerini ve bunların ekstrüzyona ve Ag içerme durumuna bağlı olarak değişimlerini göstermektedir. Q0 döküm olarak 1,2 civarında çukurlaşma faktörü olarak gösterilmektedir. Bu en yüksek çukur faktörüdür. Çünkü pasivasyon (korozyon direnci)'un bir sonucu olarak daha düşük bir korozyon hızı ile oksit tabakası yeterince yoğun olmadığında çukurlaşma faktörü artar, bu da daldırma testleri ile uyumludur. Bununla birlikte, döküm Q5 alaşımında çukurlaşma faktörü en düşüktür.



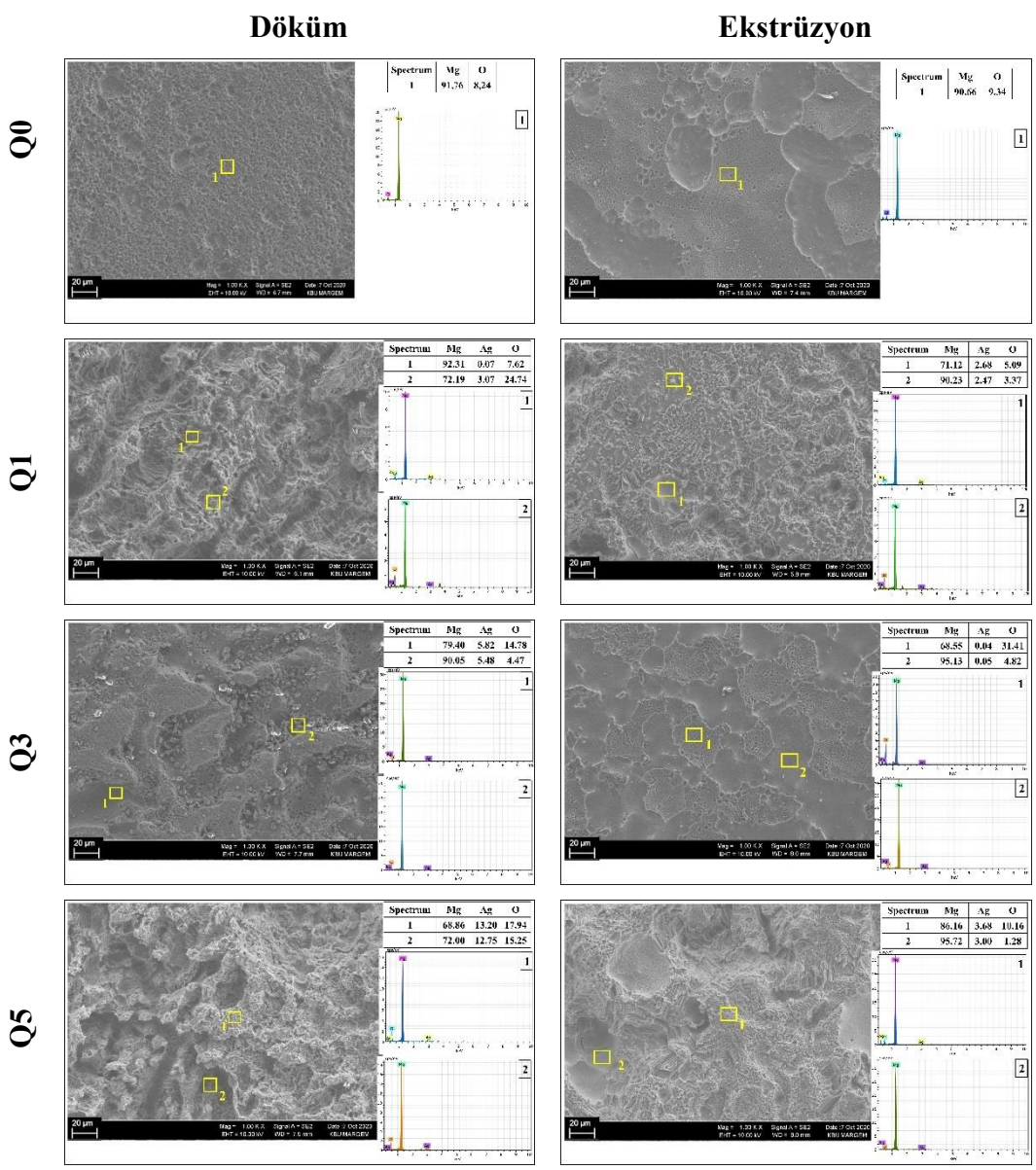
Şekil 4.33. Q0 ve Q5 alaşımlarının çukurlaşma faktörü ve maksimum penetrasyon derinliği (P_{max}).

4.5.3. Daldırma Korozyon Testi Sonrası Yüzeylerin SEM Görüntüleri

Şekil 4.34-4.36' de döküm ve ekstrüzyon alaşımlarına 72 saat (3 gün) boyunca yapılan daldırma korozyon testleri sonrasında korozyona uğramış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri ve EDX analizleri, korozyona uğramış numunelerin kromik asit çözeltisine, alkol ve saf su içerisine daldırılarak korozyon parçalarının temizlenmesinin ardından alınmıştır.

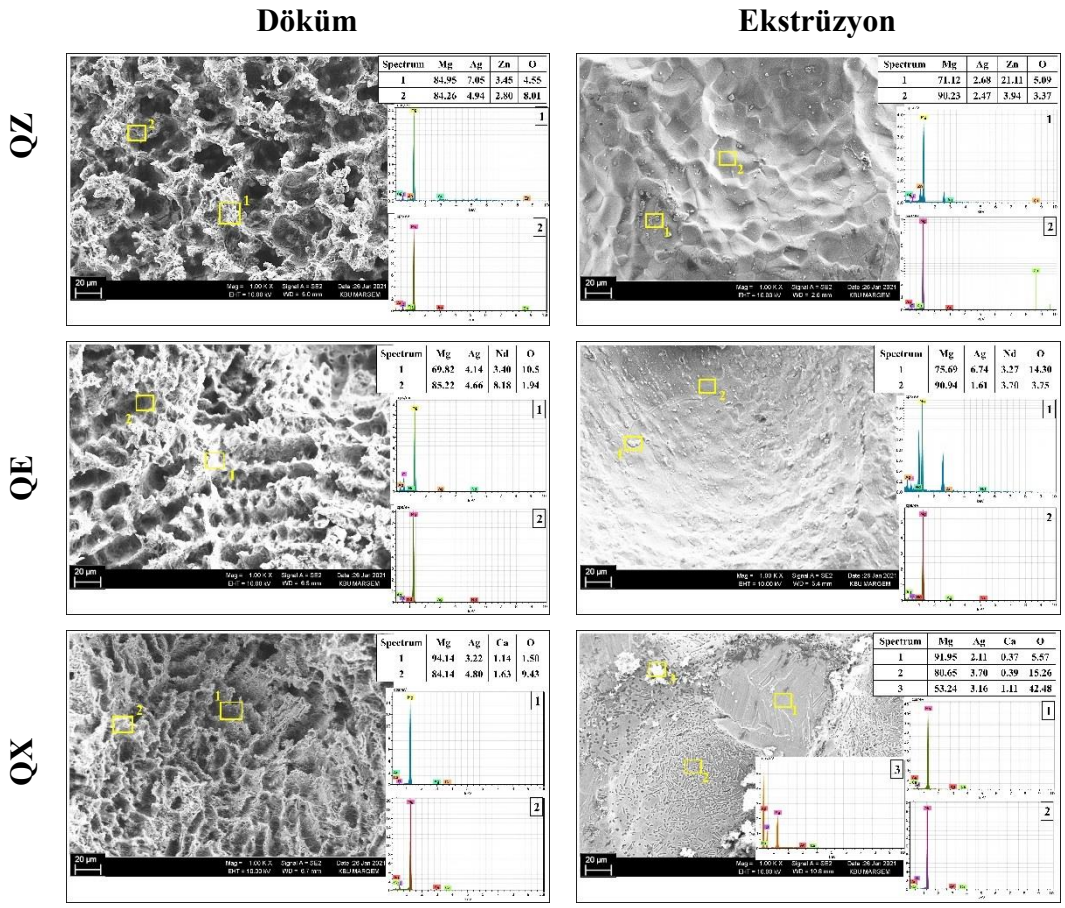
Ag, Mg-Ag alaşımlarının bozunmasında önemli bir etkiye sahiptir. Ag içeriği daha yüksek olduğunda Mg-Ag alaşımlarında daha fazla ikincil faz veya çökelti vardır. Dolayısıyla çökeltilerin hem miktarı hem de dağılımı, mikrogalvanik korozyon prensibine bağlı olarak bozunma davranışını etkileyebilir. Ancak ekstrüzyon öncesi uygulanan homojenizasyon işlemi sayesinde de bu fazların daha homojen dağılım gösterdiği düşünülmüştür. Bu sayede bütün ekstrüze edilmiş alaşımların bozunma hızı artmış ve bozunma yüzeyleri döküm alaşımlarına kıyasla daha düz (çukursuz) yüzeyler oluşturmuştur.

SEM ve EDX

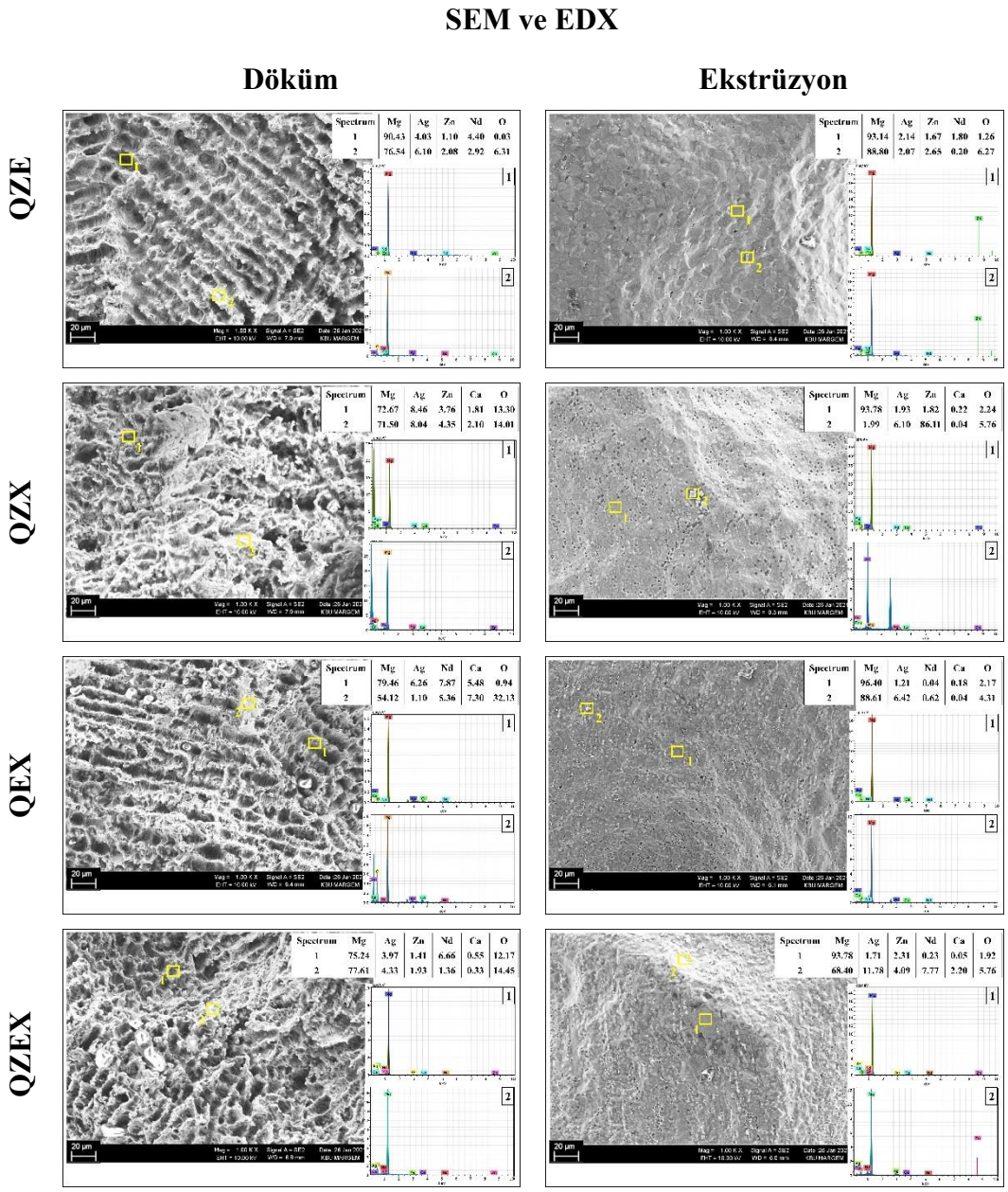


Şekil 4.34. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının daldırma korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

SEM ve EDX



Şekil 4.35. Tekli alaşım elementi ilave edilmiş (Zn, Nd, Ca) Mg-Ag alaşımlarının daldırma korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.



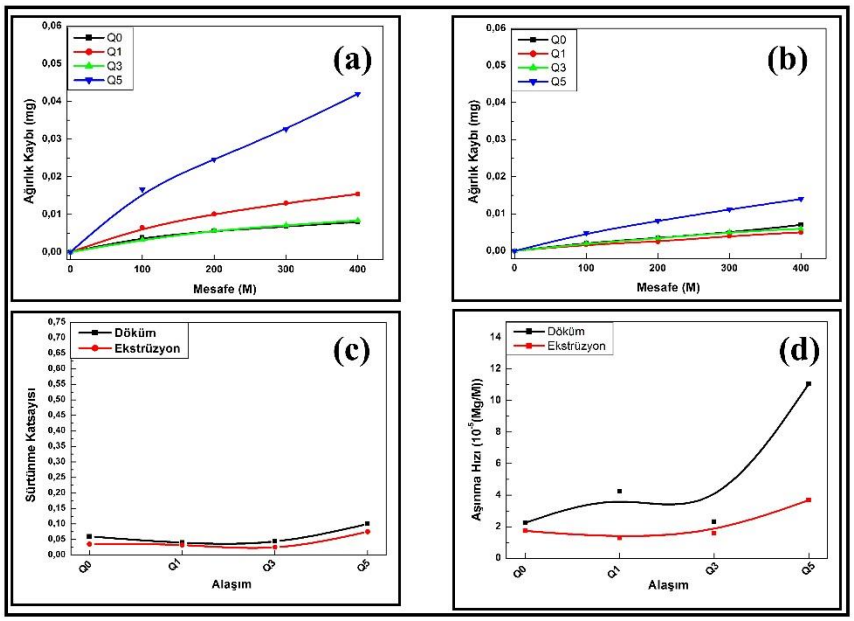
Şekil 4.36. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren Mg-Ag alaşımlarının daldırma korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

4.5.4. Korozif Aşınma Testi

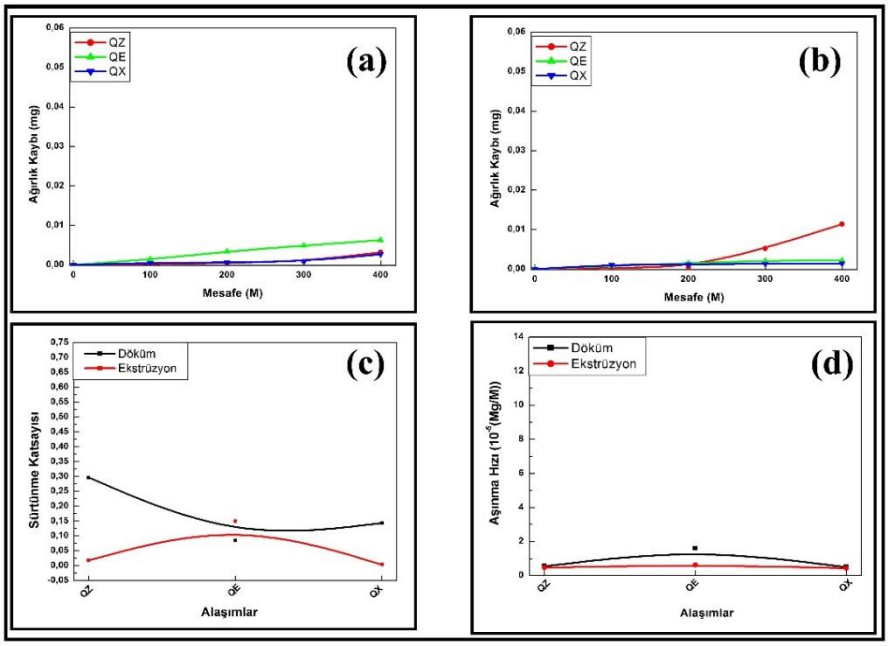
Şekil 4.37-4.39'da döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının aşınma test sonucunda elde edilen ağırlık kayıpları, aşınma oranları ve ortalama sürtünme katsayıları verilmiştir. Korozif aşınma sonrası ise yüzeylerden alınan SEM görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.40-42'de verilmiştir.

Grafikler incelendiğinde, daha önce de bahsedilen tane boyu farklılıklarının ve mevcut ikincil fazların korozyon etkisini artırmasıyla, özellikle Q5 döküm alaşımında oldukça büyük miktarlarda kütle kaybının ortaya çıktığı belirlenmiştir.

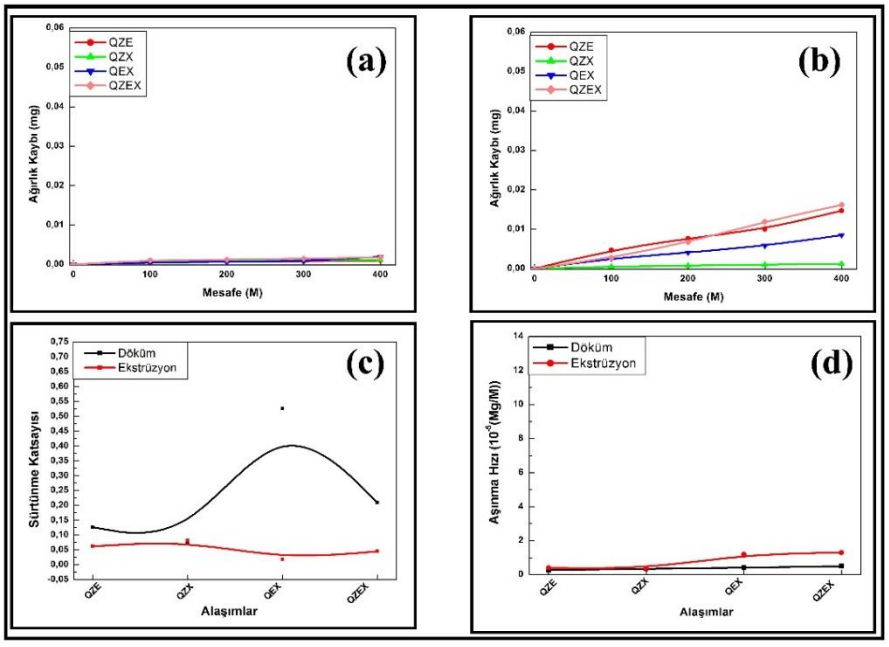
Q3 döküm alaşımları (Şekil 4.37) ile kıyaslandığında döküm alaşımlarında (Şekil 4.38-4.39) daha az aşınma olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Ca ilavesi, taneleri inceltici bir etkiye sahip olması sebebiyle dayanımı ve aşınma direncini iyileştirdiği düşünülmektedir.



Şekil 4.37. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının, Hank sıvısı içerisindeki aşınma sonrası (a) döküm, (b) ekstrüzyon numunelerinin mesafeye göre ağırlık kaybı, (c) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin sürtünme katsayıları, (d) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin aşınma hızları.



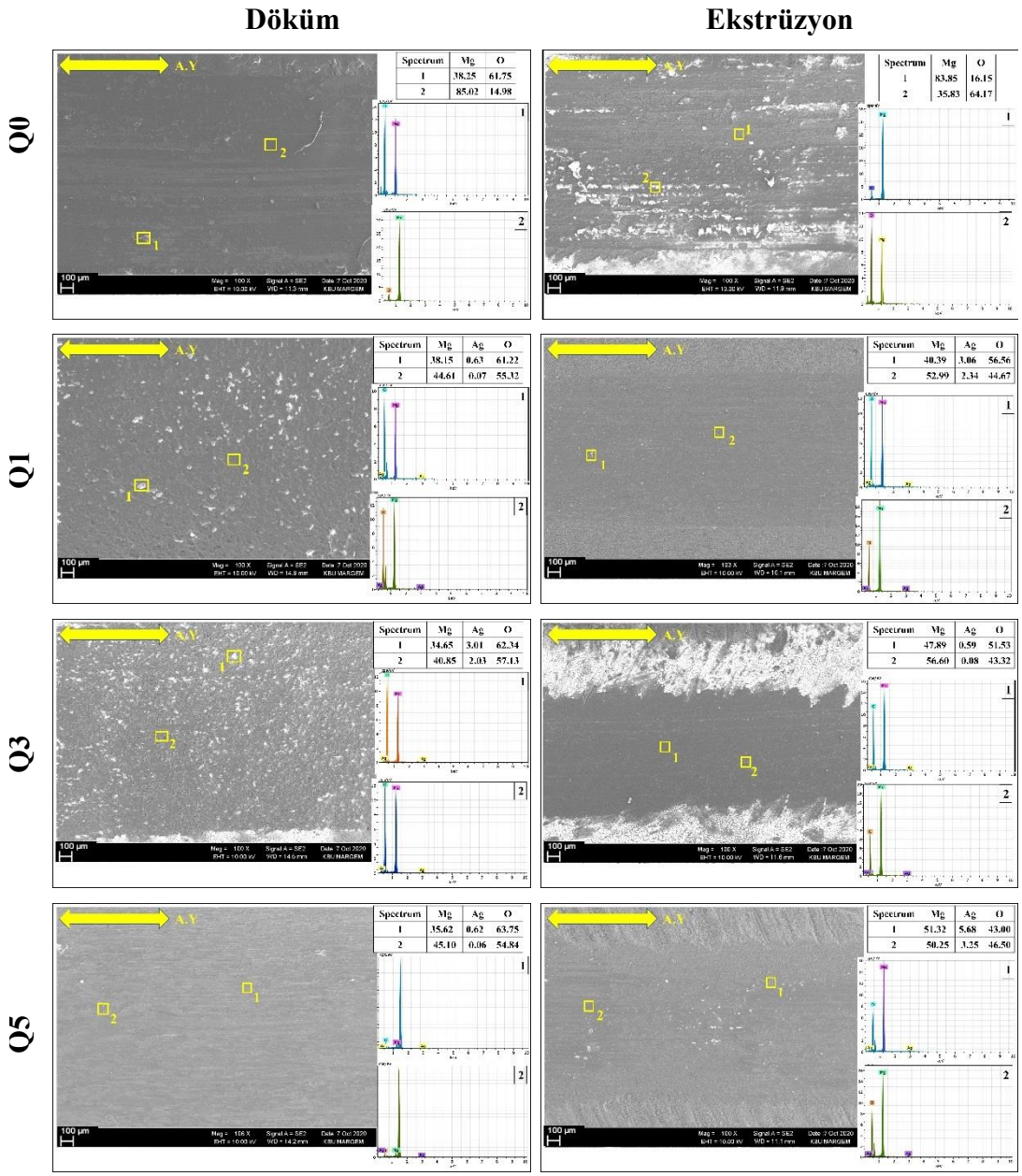
Şekil 4.38. Tekli alaşım elementi içeren (Zn, Nd, Ca) içeren Mg-Ag alaşımlarının, Hank sıvısı içerisindeki aşınma sonrası (a) döküm, (b) ekstrüzyon numunelerinin mesafeye göre ağırlık kaybı, (c) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin sürtünme katsayıları, (d) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin aşınma hızları.



Şekil 4.39. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren içeren Mg-Ag alaşımlarının, Hank sıvısı içerisindeki aşınma sonrası (a) döküm, (b) ekstrüzyon numunelerinin mesafeye göre ağırlık kaybı, (c) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin sürtünme katsayıları, (d) döküm ve ekstrüzyon numunelerinin aşınma hızları.

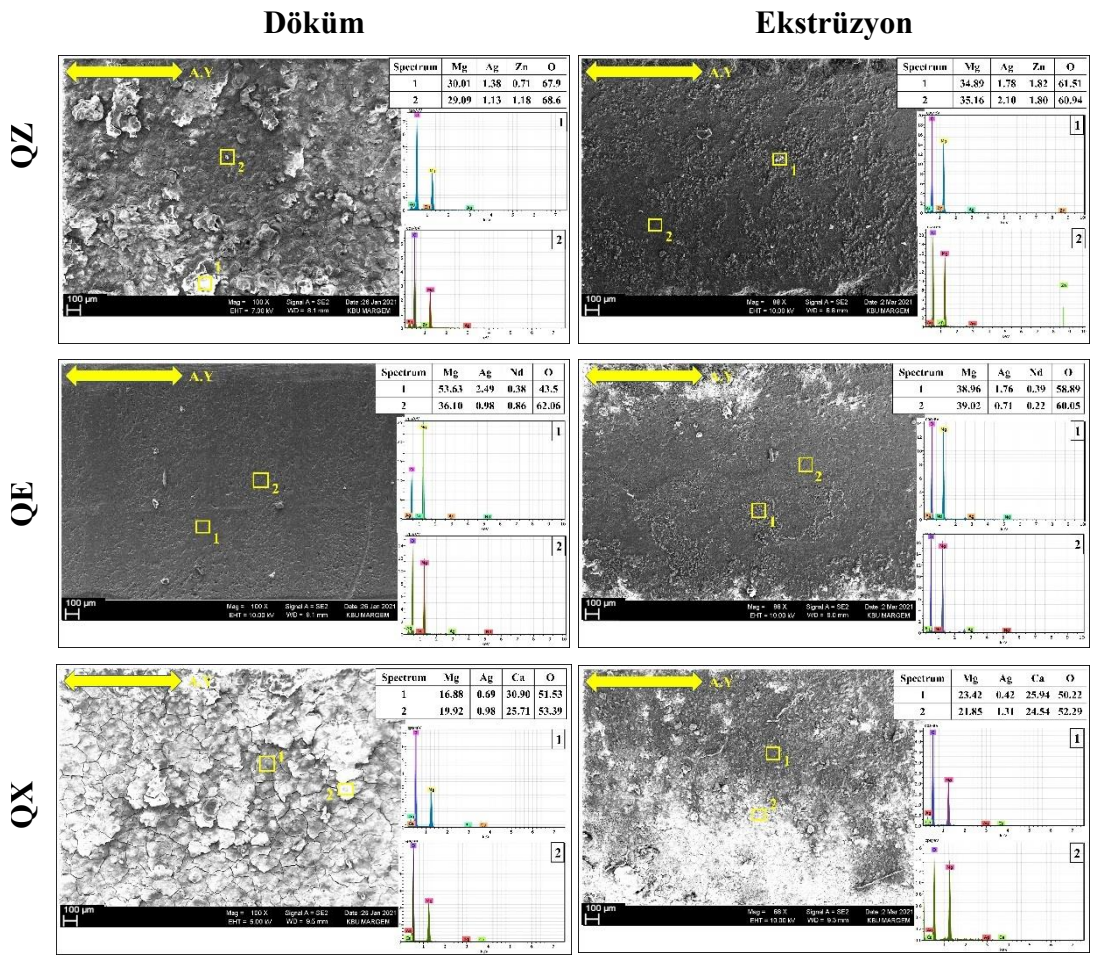
Şekil 4.40-4.42'de döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının Hank sıvısı içerisinde yapılan aşınma test sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri verilmiştir. Hem döküm hem de ekstrüzyon alaşımlarının aşınma yüzeyinde ve çoğunlukla kayma yönüne paralel olarak birçok oluk ve çizik izi gözlenmiştir. Aşınma hattının dışında kalan kısımlarında, çok miktarda oksit içeren ve muhtemelen farklı reaksiyonlar geçirmiş, karmaşık bileşik yapılı ürünlerin biriktiği düşünülmektedir. Ayrıca döküm sonrası alaşımların sahip olduğu düzensiz tane boyutları ve kaba taneler neticesinde, oksit tabakalarının yanı sıra zayıf aşınma direnci sebebiyle pullanma, topaklanma gibi durumlar ortaya çıkmaktadır. Ancak döküm Q5 ve QE alaşımlarının yüzeyleri (Şekil 4.40-4.41) diğer döküm alaşımlara kıyasla pullanma ve oksit tabakası daha az görülmüştür. Ekstrüzyon alaşımlarının aşınma yüzeyleri, döküm alaşımlarına kıyasla daha az pullanma sergilediği gözlenmiştir. Özellikle Q1 (Şekil 4.40) ve QZE (Şekil 4.42) ekstrüzyon alaşımlarının aşınma yüzeyleri diğer ekstrüzyon alaşımlarına kıyasla daha az pullanma sergilemiştir.

SEM ve EDX

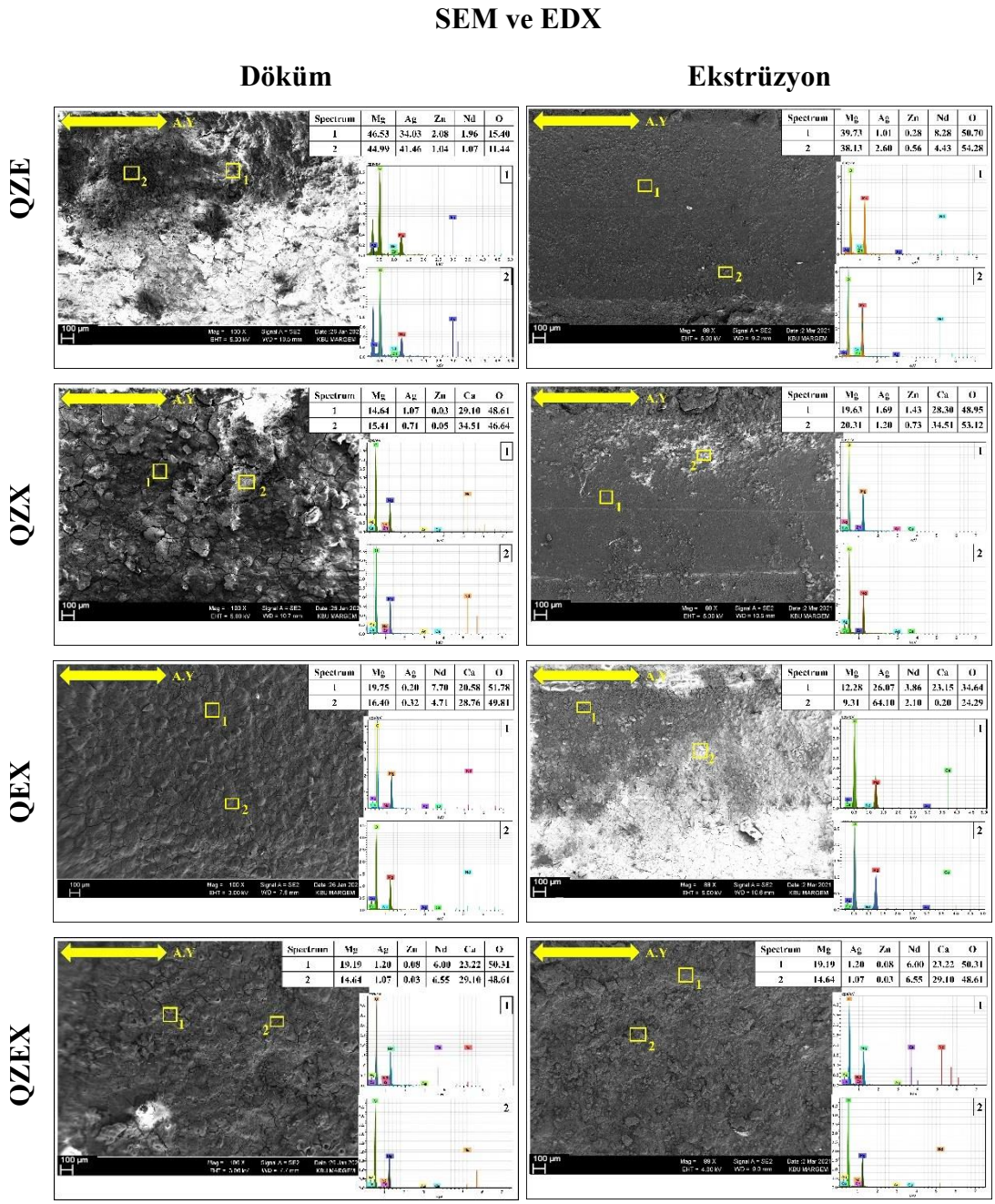


Şekil 4.40. Sadece Ag içeren Mg-Ag alaşımlarının korozif aşınma sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

SEM ve EDX



Şekil 4.41. Tekli alaşım elementi içeren (Zn, Nd, Ca) Mg-Ag alaşımlarının korozif aşınma sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.



Şekil 4.42. İkili ve üçlü alaşım elementi içeren Mg-Ag alaşımlarının korozif aşınma sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. XRD SONUÇLARI

XRD sonuçlarına göre genel olarak bütün alaşımlarda yapı içerisinde α-Mg ana matrisin yanı sıra Mg_4Ag ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Zn ilavesi ile oluşturulan QZ alaşımında $MgZn_2$ ve $Mg_{51}Zn_{20}$ fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Ben-Hamu vd. yapmış oldukları çalışmada, Ag miktarının %3'ün altında olması halinde $MgZn_2$ fazının daha belirgin hale geldiğini ve bunun yanı sıra Ag miktarı %3' e kadar çıktığında $Mg_{51}Zn_{20}$ fazının belirginleştiği rapor edilmiştir [128]. Feng vd. yapmış oldukları çalışmada $MgZn_2$ fazının varlığını tespit etmiştir [129]. Nd ilaveli QE alaşımında ise $Mg_{12}Nd$, $Mg_{41}Nd_5$ ve $Ag_{51}Nd_{14}$ fazları meydana gelmiştir. Zhang vd. yapmış oldukları çalışmada $Mg_{12}Nd$ fazının Mg ana matrisi etrafında dağılmış olarak tespit ettiklerini rapor etmiş ve XRD analizlerinde dikkate değer pikler oluşturduğunu gözlemlemiştir [130]. Feng vd. $Ag_{51}Nd_{14}$ fazları, farklı Ag içeriğine sahip tüm alaşımlarda tanımlanabilir olduğunu vurgulamıştır [129]. Ayrıca Zhang vd. yapmış oldukları çalışmada α-Mg'un yanısıra yapıda, hem $Mg_{12}Nd$ hem de $Mg_{41}Nd_5$ fazının varlığını tespit etmiştir [131]. Ca ilaveli QX alaşımında Mg_2Ca fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Makkar vd. yapmış oldukları çalışmada Mg_2Ca fazının hem tane sınırları boyunca hem de tane içlerinde dağıldığını rapor etmiş ve XRD sonuçlarında ise 0,5 Ca ilavesi ile Mg_2Ca fazının çok küçük pikler sergilediğini göstermiştir [132]. Dörtlü Mg – Ag Nd – Zn (QEZ) sisteminde varlığı tespit edilen $Mg_{50}Zn_{42}Nd_8$ intermetaliklerin literatürde [133], yaklaşık 355 ° C'nin altında katı hal reaksiyonunda oluştuğu bildirilmiştir. Ayrıca ortaya çıkan $Mg_{50}Zn_{42}Nd_8$ intermetalik fazının ağırlıkça% 0.35 Zn'nin üzerinde Zn ilavesi ile ortaya çıktığı bildirilmiştir [133]. QZX alaşımında tespit edilen $Mg_6Zn_3Ca_2$ fazı hakkında Yu vd. yapmış oldukları çalışmada Mg-Ag-Zn-Ca dörtlü sistemde az miktarda Ag içeren Mg-Zn-Ca üçlü

ötektik fazların varlığı bildirilmiş ve bu fazların $Mg_6Zn_3Ca_2$ fazı olduğu rapor edilmiştir [134]. Dolayısıyla yukarıda farklı yazarların yapmış olduğu çalışmalarda elde edilen bulgular ile yapılan bu çalışmada tespit edilen fazlar (Şekil 4.1-4.3) ve bulgular değerlendirildiğinde benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

5.2. MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU

5.2.1. Döküm Sonrası Mikroyapılar

Mg-Ag döküm alaşımlarının XRD faz analizi Şekil 4.1-4.3' te, optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.4-4.6' da ve SEM mikroyapı görüntüleri ile birlikte EDX analizleri Şekil 4.10-4.12' de gösterilmiştir.

Bu sonuçlara göre genel olarak alaşımların yapı içerisinde (Şekil 4.1) α-Mg ana matrisin yanı sıra Mg_4Ag ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca Mg açısından zengin bölgelerde Mg_4Ag fazının daha baskın olduğu diğer ikincil fazların ise görünür bir durum sergilemediği tespit edilmiştir. Bu durum literatürde de rapor edilmiştir [17,126]. Bununla birlikte, tane içindeki ikincil dendritlerin [135] gümüş içeriğinin artmasıyla (Şekil 4.4 ve Şekil 4.10) büyük ölçüde arttığı ve katılaşma sırasında oluşan ötektik fazların [136] tane sınırları boyunca dağılmış olduğu [135] gözlenmiştir. Ayrıca tane boyutunun da artan gümüş içeriği ile azaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.2'de Zn içeren alaşımlarda $MgZn_2$ ve $Mg51Zn_{20}$ fazları, Nd içeren alaşımlarda Mg12Nd $Mg_{41}Nd_5$, $Ag_{51}Nd_{14}$ fazları ve Ca içeren alaşımlarda ise Mg_2Ca fazlarının varlığı tespit edilmiştir. QZ, QX ve QZEX döküm alaşımları (Şekil 4.4 ve Şekil 4.6) Q3 ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.3), ikincil faz partikülleri daha incelmiştir ve Q3 alaşımlarında daha tek düze şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Özellikle Zn ve Ca elementlerinin Mg alaşımlarında tane inceltici özelliğinin bulunması sebebiyle, alaşım elementi (Zn, Nd ve Ca) ilaveli bütün alaşımlarda (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) nispeten Q3 alaşımına göre (Şekil 4.4) daha ince taneli bir yapı meydana getirdiği gözlenmiştir.

5.2.2. Ekstrüzyon İşlemi Sonrası Mikroyapılar

Ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.7-4.9'de SEM görüntüleri ve EDX analizleri ise Şekil 4.13-4.15'te verilmiştir. Mg alaşımının ekstrüzyon işlemi, malzemeye uygulanan termomekanik bir işlemdir ve önemli bir tane inceltme tekniklerinden biri olarak kabul edilebilir. Dolayısıyla ekstrüzyon işleminde tane inceltmeyi etkileyen en önemli parametrelerin çalışma sıcaklığı ve ekstrüzyon oranı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle numunelerin ve ekstrüzyon kalıbının sıcaklığı ile birlikte ekstrüzyon oranı, literatürdeki çalışmalarda [137–139] vurgulanan sıcaklık ve ekstrüzyon oranına göre kontrol altına alınmıştır.

Alaşımlara uygulanan 300 °C sıcak ekstrüzyon sonrası tane boyutu, tanedeki ikincil dendritlerin ortadan kaldırılmasıyla, küçültülmüştür [135]. Ayrıca ikincil fazın ($Mg_{54}Ag_{17}$) ekstrüzyon yönü boyunca uzandığı [127] Q5 alaşımında (Şekil 4.13) daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Alaşım elementi ilaveli bütün Mg-Ag alaşımlarının (QZ, QE, QX, QZE, QZX, QEX ve QZEX) döküm yapılarında (Şekil 4.11-4.13), tane içi ve sınırlarında ortaya çıkan küçük partiküllü yapılar, ekstrüzyon sonrası daha da ufalmış ya da çözünerek ortadan kalkmıştır. Ekstrüzyon öncesi uygulanan homojenizasyon işlemi sayesinde döküm yapılarında meydana gelen bu partiküllerin ortadan kalktığı düşünülmüştür. Ayrıca sıcak ekstrüzyonunda etkisiyle mevcut topaklanmalar tane sınırları boyunca ufalanarak yayıldığı görülmüştür.

5.2.3. Tekstür Sonuçları

Şekil 4.16' de en iyi mekanik özellikler sergileyen alaşımların ekstrüzyon sonrası XRD yöntemi ile yapılan tekstür analizi sonucunda elde edilen (002) ve (110) düzlemlerine ait pole figure sonuçları verilmiştir.

Pole figure sonuçlarına göre bütün alaşımlarda (110) prizmatik düzlemi için bulunan tekstür yoğunluğunun taban düzlemlerine göre çok daha düşük ve rastgele olduğu görülmüştür. (002) taban düzleminde oldukça yüksek tekstür yoğunluğu olduğu

görülmektedir. Bu durum, yeniden kristalleşen tanelerin çoğunun (002) taban düzlemlerini ekstrüzyon yönüne paralel yönde yönlendirmesi anlamına gelmektedir. Bu güçlü tabansal fiber tekstür, ekstrüzyon veya haddeleme gibi işlemler sonucu plastik deformasyona uğrayan Mg alaşımlarında tipik olarak görülür.

Taban tekstür yoğunluklarında görülen artışın sebebi, çözünen atomdan kaynaklı ortaya çıkan segregasyonun tekstür üzerindeki etkisinden meydana geldiği [140] düşünülmektedir. Dolayısıyla, tane sınırları ve buraya yakın olan bölgelerdeki çözünmüş atomların segregasyonu, yeniden kristalleşme mekanizmasını geciktirip, tekstür yoğunluğunun azaltılmasında önemli rol oynamaktadır [140].

5.3. MEKANİK ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU

5.3.1. Sertlik

Şekil 4.17 ve 4.18' de sırasıyla sadece Ag içeren ve diğer alaşım elementlerini (Zn, Nd ve Ca) içeren Mg-Ag alaşımlarının döküm ve ekstrüzyon sonucunda elde edilen sertlik değerleri verilmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, Ag içeriğinin artması ve ekstrüzyon etkisi ile taneler incelmiş ve buna bağlı olarak da (Şekil 4.17) sertlik değerinin arttığı gözlenmiştir. İkincil Mg-Ag fazının büyüklüğü ve dağılımı sertliğin artmasına neden olduğu düşünülmüştür. Bu durum, ısıl işlem durumundan bağımsız olarak Mg_4Ag β fazlarının ve dendrit yapısının artmasıyla açıklanabilir. Benzer sonuçları Tie vd. [17] ve Liu vd [139] yaptıkları çalışmada rapor etmiştir.

QZ, QE, QX, QZE, QZX, QEX ve QZX hem döküm hem de ekstrüzyon sonrası sertlik değerleri (Şekil 4.18) Q3 alaşımının döküm ve ekstrüzyon sonrası sertlik değerlerine kıyasla (Şekil 4.17) dikkate değer oranda arttığı tespit edilmiştir.

5.3.2. Çekme – Akma Dayanım Özellikleri

Şekil 4.19 ve 4.20' da sırasıyla sadece Ag içeren ve diğer alaşım elementlerini (Zn, Nd ve Ca) içeren Mg-Ag alaşımlarının döküm ve ekstrüzyon sonucunda elde edilen çekme-akma dayanımları ve %uzama değerleri gösterilmektedir.

Saf Mg ile kıyaslandığında, Ag ilavesi ile tane büyüklüğünün azaldığı (Şekil 4.19) ve bu sayede daha iyi mekanik özellikler ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu durum mekanik test sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. Ayrıca Zhao vd. [141] yapmış oldukları çalışmada benzer durumu rapor etmiştir. Ekstrüzyon sonrası yapılan çekme sonuçlarına göre, gümüş ilavesinin yanısıra ekstrüzyon işlemi ile incelmiş olan tane yapısı sayesinde, çekme ve akma gerilmesi ile %uzama değerlerinde (Şekil 4.19(b)) artış olduğu gözlenmiştir. Mg-Ag alaşımlarında ekstrüzyon işleminin mekanik özelliklere etkisi üzerine elde edilen bulgular literatürde ki çalışmalar [139] ile paralellik göstermiştir. HSP kristal yapıya sahip olması nedeniyle, Mg alaşımlarındaki basit kayma sistemlerinin sayısı Von Mises kriterlerine göre, homojen plastik deformasyon sağlamak için yeterli değildir [142]. Bu nedenle, dislokasyon hareketi tarafından tamamen uyumlu bir şekil değiştirme sağlamak mümkün değildir [142]. Bunun yerine, Mg alaşımlarının deformasyonunda anahtar rol oynayan ikizlenme ile gerçekleşir [143,144]. İkiz sınır, birçok mikro-adım (micro-steps) ile kesintiye uğrar, bu da bir basamak-çizgisi (step-line) dağıtılmış arayüzey ayrışmasına yol açar. Ayrıca, arayüzey ayrışmasının mekanik özelliklerde, özellikle Mg alaşımlarının termal stabilitesinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Ayrılmış yapı, ısıl işlemin sıcaklığına ve zamanına duyarlı olmayıp, kristal türleri, atom yarıçapı, arayüzey enerjisi, stres alanının dağılımı da dahil olmak üzere dört kristalografik yapısal faktöre sahiptir [145–147]. Mg-Ag alaşımlarında Ag'nin atom çapı Mg'dan düşük olması nedeniyle dislokasyon çekirdeklerine ayrılma eğilimindedir. Bu yüzden dislokasyonlarla mikro basamaklarda arayüzler arası ayrılmanın kesintiye uğramasına neden olur.

Q3 alaşımına ilave edilen elementler, döküm alaşımlarında (Şekil 4.20(a)) akma dayanımını Q3 döküm alaşımlarının (Şekil 4.19(a)) akma dayanımına kıyasla %50 oranından fazla bir şekilde artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca ekstrüzyon ürünlerinin

(Şekil 4.20(b)) çekme, akma dayanımının yanısıra %uzama değerleri de Q3 ekstrüzyon alaşımlarının (Şekil 4.19(b)) değerlerine kıyasla arttığı gözlenmiştir.

5.4. IN VITRO KOROZYON TEST SONUÇLARI

5.4.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Potansiyodinamik polarizasyon testlerine ait sonuçlar sırası ile, sadece Ag içeren alaşımlar ve ilave alaşım elementi içeren Mg-Ag alaşımları olarak Şekil 4.22 Şekil 4.27'de verilmiştir. Mg alaşımlarının korozyon davranışı, daha çok kısa süreli yöntemler (polarizasyon eğrileri veya numunenin elektrolite daldırılmasından hemen sonra empedans ölçümleri) ile elde edilen başlangıç korozyon hızı ölçümleri kullanılarak değerlendirilir [148]. Dolayısıyla alaşımların korozyon hızlarının ölçümü için doğru ve hızlı yöntemlere sahip olmak pratik uygulamalar için büyük önem taşımaktadır [106].

Mg bazlı implantların korozyonu dört bileşene neden olur: implant üzerinde aşınmış bir yüzey; çözünmüş Mg iyonları ve diğer alaşım elementleri; büyük miktarda OH^-; ve hidrojen gazı. İn vitro çalışmalarda kullanılan SBF çözeltileri, üretilen OH^-'yi tüketebilen ve pH'ta ani değişikliklere aracılık edebilen HCO^-_3, HPO_4^{2-}, Tris-HCl ve Hepes gibi çok miktarda tamponlama maddesi içerir [149]. Bu nedenle, bu tamponlu çözeltilerde Mg'un hızlı bir şekilde çözünmesine rağmen, pH yavaşça değişir [149]. Bu etkiler doğrultusunda polarizasyon ve daldırma testlerinin hem Saf Mg hem de Mg-Ag alaşımları üzerinde ortaya çıkardığı sonuçlar rapor edilmiştir.

Polarizasyon testlerinin sonucunda Ag içeren alaşımlara ait korozyon akım yoğunlukları ve potansiyellerine bakıldığında, döküm alaşımlarının korozyon potansiyeli ekstrüzyon alaşımlarının korozyon potansiyeline kıyasla daha negatif değerlerde olduğu gözlenmiştir. Ag ilavesinin etkisi döküm alaşımlarında bariz bir sonuç ortaya koyamamıştır. Ancak ekstrüzyonun etkisi bu sonuçlarla daha net ortaya koyulmuştur. Çünkü ekstrüde edilmiş alaşımlarda meydana gelen tane boyutu ve (ekstrüzyon yönü) yöneliminin farklılıkları nedeniyle daha yüksek elektrokimyasal etkinlik ve buna bağlı olarak da daha kötü korozyon direncini gösterir. Elde edilen

sonuçlara göre, belli bir miktara (%5) kadar Ag ilavesi ve ekstrüzyon işlemi (Q5 alaşımı için) daha iyi korozyon özellikleri sergilemiştir. Özellikle %1 Ag içeren Q1 alaşımı oldukça kötü korozyon özellikleri sergilemiştir. Zhao vd. [150] yapmış oldukları çalışmada %1'e kadar Ag ilavesinin kötü korozyon direnci sağladığını rapor etmiştir.

Şekil 4.28'de alaşımlarının elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS) sonuçları verilmiştir. EIS kullanımı, Mg alaşımlarının anlık korozyon hızının güvenilir ve tekrarlanabilir bir tahminini verir [151]. Polarizasyon eğrileriyle karşılaştırıldığında, EIS, korozyon potansiyelinde yalnızca minimum bozulmaya neden olan küçük bir uyarma genliği kullanır. EIS'nin tahribatsız doğası, uzun süreli daldırma [152] boyunca yerinde korozyon oranlarının gerçek zamanlı ölçümlerine izin verir ve ölçümler için gereken numune sayısını azaltır. Mg yüzeyinde korozyon veya pasivasyon katmanlarının oluşumunu analiz etmek için kullanılabilir, bu da korozif sürecin aktivasyon, konsantrasyon, adsorpsiyon veya difüzyon yoluyla meydana gelip gelmediğini gösterir [152,153].

Şekil 4.28'de verilen ekstrüzyon (yatay) alaşımlarının EIS sonrası oluşturulan Nyquist eğrileri incelendiğinde, alaşımların korozyon dirençleri alaşım elementi ilavesi ile farklılık göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Literatürde magnezyum alaşımlarının saf magnezyumdan daha yüksek korozyon direnci gösterdiği bilinen bir gerçektir [154]. Mg alaşımlarının alaşım elementlerinin varlığında daha yüksek korozyon direnci, daha sürekli bir ağ oluşumu ile ince hale gelmiş β-fazı, daha az zararlı bir intermetalik oluşumu ile β-fazı oluşumunun bastırılması ve koruyucu filme eklenen elementler ile stabilitesinin artması gibi çeşitli faktörlere bağlanmıştır. [155,156]. Dolayısıyla hem alaşım elementi ilavesi hem de ekstrüzyon etkisi neticesinde alaşımların korozyon dirençlerinde ortaya çıkan farklılıklar potansiyodinamik polarizasyon testi ve empedans ölçümleri ile anlamlı hale gelmiştir.

5.4.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları

Şekil 4.29-4.31'da daldırma korozyon testi sonrası döküm ve ekstrüzyon ürünlerinin korozyon hızı ve saatlere göre ağırlık kaybı grafikleri verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, döküm halindeki bütün alaşımlarda (Şekil 4.29(c)) ağırlık kaybının daldırmanın genel olarak ilk 3-12 saat aralığında neredeyse sabit olduğu, bu saatlerden sonra Q1 ve Q5 alaşımlarının daha hızlı ilerlediği görülmektedir. Mg'un yüzeyinde oluşan koruyucu oksit film tabakası, birçok metalin oksit tabakasına göre daha az kararlı yapıda olması nedeniyle, korozyonun ilk başladığı anda korozyon ilerlemesini pasif hale getirmede etkili olamaz [157]. Yarı kararlı olan bu oksit tabakası yüzünden, Mg alaşımları korozif ortamda öncelikle hızlı çözünme sergiler. Çözünmeyle birlikte yüzeydeki oksit film tabakası da daha kararlı bir hale gelir ve korozyon etkisiyle çözünme yavaşlar. Ancak gümüş, Mg-Ag alaşımlarının bozunma davranışı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Şekil 4.29(a)). Ortam sıcaklığında Mg'da düşük çözünürlüğe sahip olduğu için [158], gümüş içeriği daha yüksek olduğunda Mg-Ag alaşımlarında daha fazla ikincil faz veya çökelti vardır [17]. Dolayısıyla çökeltilerin hem miktarı hem de dağılımı, mikrogalvanik korozyon prensibine bağlı olarak bozunma davranışını etkileyebilir [72,159]. Bozunma hızı, artan miktarda çökelti ile doğrusal olarak artar ve çökeltiler, lokal bozunma durumuna neden olabilir [160]. Bu nedenle alaşımlarda ilk başlarda stabil seyreden daha sonra da artan bir korozyon hızı gözlenmiştir. Özellikle Q5 döküm alaşımında bu durum daha belirgin halde ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte Ekstrüzyon koşullarında ise (Şekil 4.29(b)) bütün alaşımlarda periyodik olarak ve düzenli bir artış tespit edilmiştir. Ancak Q5 alaşımında sürenin tamamında kayda değer bir artış olmadığı fakat periyodik bir ilerlemenin olduğu gözlenmiştir. Ekstrüzyonun, genellikle daha ince bir mikroyapı meydana getirmesi ve gümüş salınımını dengesizleştirmesi nedeniyle, daha düşük bozunma oranları (Şekil 4.29(d)) oluşturduğu düşünülmüştür.

Daha önce de belirtildiği gibi bozunma hızı, artan miktarda çökelti ile doğrusal olarak artma eğiliminde olması ve çökeltilerin lokal bozunmaya neden olabilmesi gibi durumlar neticesinde Zn, Ca ve Nd içeren döküm ve ekstrüzyon alaşımlarında

(Şekil 4.29(b)-4.30(b)) Q3 alaşımına kıyasla (Şekil 4.29) yüksek ve artan bir korozyon hızı sergilediği düşünülmektedir. Ağırlık kaybı oranları döküm alaşımlarında (Şekil 4.30(c)) ilk 24 saat içerisinde stabil iken daha sonra artış gösterdiği tespit edilmiştir. Fakat ekstrüde edilmiş alaşımlarda (Şekil 4.30(d)) ilk 48 saat içerisinde oldukça hızlı seyrettiği ve daha sonra bir miktar azalma göstererek ağırlık kaybının devam ettiği gözlenmiştir.

Daldırma korozyon testi sonrası SEM ve EDX analizleri Şekil 4.34-4.36'da verilmiştir. Ekstrüzyon alaşımların (QZ, QE, QX, QZE, QZX, QEX ve QZX) Şekil 4.35-36 tamamında ilk 36 saat boyunca bütün yüzeylerinin tamamen siyah oksit tabakasıyla kaplandığı ve daha sonra bu oksit tabakasının yüzeylerinden tamamen kalktığı gözlendi. Fakat döküm alaşımlarında bölgesel olarak oksit tabakalarının varlığı ve homojen olmayan bir bozunma durumu gözlendi. Ancak ekstrüzyon alaşımlarında bozunma homojen olarak ve periyodik olarak ilerlediği tespit edildi. Ekstrüzyon uygulaması ile anodik fazların, alaşımların bozunmaya sebep olacak korozyon reaksiyonlarının başlamasına ve devam etmesini destekleyen yapıların, yüzey temas alanlarının artmasıyla malzemenin hemen hemen her yerinde eş zamanlı, homojen ve periyodik bir reaksiyon göstererek malzemelerin homojen bir bozunma sergilemesini sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca ekstrüzyon öncesi uygulnan homojenizasyon işlemi sayesinde de bu fazların daha homojen dağılım gösterdiği düşünülmüştür.

5.5. KOROZİF AŞINMA TESTİ SONUÇLARI

Şekil 4.37-4.39'da döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının aşınma test sonucunda elde edilen ağırlık kayıpları, aşınma oranları ve ortalama sürtünme katsayıları verilmiştir.

Simüle edilmiş vücut sıvılarının Mg alaşımlarında aşınma davranışı üzerine birtakım etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bunlardan biri ve en önemlisi, sürtünme katsayısını azaltmak için faydalı bir yağlama etkisi oluşturmasıdır. Bu durum aşınma kaybını önlemeye yardımcı olabilir [161]. Bir başka durum ise, vücut sıvılarının Mg üzerinde korozyon etkisinin olmasıdır. Çünkü Mg alaşımı vücut sıvısı ile temas ettiği andan itibaren derhal elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir. Bu durum ise anodik ve katot

reaksiyonları doğurur. Bu etkileşim sonrasında ise, Mg alaşımındaki farklı fazlar α-Mg matrisinin galvanik korozyonuna neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, korozyon nedeniyle oluşan koruma filmi mekanik aşınmaya bağlı olarak hasar görür, bu da hızlı korozyona neden olur ve pullanma aşınması döküntüleri de abrasif aşınmaya neden olur.

Hank sıvısının korozyon etkisi, Mg alaşımının yüzeyini gevşek ve gözenekli yapar ve daha kolay yıpranmasına neden olur. Aynı zamanda, Mg alaşımı yüksek yük altında çizilmeye karşı savunmasızdır ve alaşımın kolayca korozyona uğramasına neden olur. Etkileyen iki faktör Mg alaşımı üzerinde aynı anda etki eder ve Mg alaşımının aşınmasını şiddetlendirir. Literatürde [161,162] genellikle 2-10 N arasında yük uygulaması gerçekleştirilmiş olduğu için aşınma oranı ve sürtünme katsayısı da genel olarak birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir. Ancak bu çalışmada uygulanan yük miktarının 20 N olması ve mesafenin de uzun olması sebebiyle mevcut katsayı ve aşınma oranında (Şekil 4.37(c)-(d), 4.38(c)-(d), 4.39(c)-(d)) daha farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Grafikler incelendiğinde, daha önce de bahsedilen tane boyu farklılıklarının ve mevcut ikincil fazların korozyon etkisini artırmasıyla, özellikle Q5 döküm alaşımında (Şekil 4.37(a)) oldukça büyük miktarlarda kütle kaybının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Ekstrüde edilmiş alaşımların tümünde (Şekil 4.37(b)), ekstrüzyon işleminin α-Mg ve ikincil fazları daha fazla inceltmesi sayesinde, sertliğin artması ve ince tane yapısı sebebiyle korozyonun ilerlemesine engel teşkil etmesi sonucu daha düşük miktarlarda kütle kaybının ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Hem döküm hem de ekstrüzyon alaşımlarının aşınma yüzeyinde ve çoğunlukla kayma yönüne paralel olarak birçok oluk ve çizik izi gözlenmiştir (Şekil 4.40-4.42). Sulu ortamda yapılan korozif aşınma esnasında, Mg yüzeyinde Mg $(OH)_2$ oluşur [162]. Hank solüsyonu vb. simule edilmiş vücut sıvılarında bulunan klorür iyonları Mg $(OH)_2$'yi daha çözünür $MgCl_2$'ye dönüştürebilir [162]. Dolayısıyla klorür iyonlarının aşındırıcı etkisinin fazla olması sebebiyle Mg alaşımının çözünmesini artırabilir. Aşınma hattının dışında kalan kısımlarında, çok miktarda oksit içeren ve muhtemelen farklı reaksiyonlar geçirmiş, karmaşık bileşik yapılı ürünlerin biriktiği

düşünülmektedir. Bu durum bazı korozyon ürünlerinin yıpranmadan yüzeylere dağılmasıyla meydana gelebilir. Bu nedenle, görünür korozyondan kaynaklanan çok daha fazla kütle kaybı nedeniyle alaşımın nominal aşınma oranı daha yüksektir [163] denilebilir. Ekstrüzyon sonrası mikroyapıda ortaya çıkan muhtemel intermetalikler, döküm mikroyapısındaki intermetaliklere kıyasla daha ince ve mikroyapıda her tarafa dağılmış şekilde ortaya çıkar. Fakat döküm yapısında bu intermetalikler daha kaba taneli ve tane sınırları boyunca uzanmış şekilde ortaya çıkar. Dolayısıyla bu durum aşınma direncinin ekstrüzyon alaşımlarında daha fazla olmasına sebep olmuştur.

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada Mg'a farklı oranlarda (ağ.%1,3 ve5) ilave edilen Ag ve sabit oranda (ağ.%0,5) ilave edilen Zn, Nd ve Ca elementlerinin biyobozunur Mg-Ag alaşımlarının mikroyapı, tekstür, mekanik özellikleri korozyon ve korozif aşınma direncine etkileri incelenmiştir. Yapılan test ve analizler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Mg'a ilave edilen Ag miktarının artmasıyla yapıda Mg_4Ag ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir.

2. Ekstrüde edilmiş alaşımların tümünde, ekstrüzyon işleminin α-Mg ve ikincil fazları daha fazla inceltmesi sayesinde sertlik değerleri artmıştır.

3. Saf Mg ile kıyaslandığında, Ag ilavesi ile tane büyüklüğünün azaldığı ve bu sayede daha iyi mekanik özellikler ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

4. QZ, QX, QE, QZX, QZE, QEX ve QZEX alaşımların genel olarak mikroyapıları Q3 alaşımı ile kıyaslandığında daha ince taneli olduğu gözlenmiştir.

5. Alaşımlara uygulanan çekme sonuçlarına göre, gümüş ilavesinin yanısıra ekstrüzyon işlemi ile incelmiş olan tane yapısı sayesinde, çekme ve akma gerilmesinin ile %uzamada artış olduğu gözlenmiştir.

6. Bütün ekstrüzyon alaşımlarının (QZ, QX, QE, QZX, QZE, QEX ve QZEX) Q3 ekstrüzyon alaşımlarına göre akma dayanımları ve sertlikleri dikkate değer bir şekilde artış gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca bütün döküm alaşımlarının (QZ, QX, QE, QZX, QZE, QEX ve QZEX) Q3 döküm alaşımlarına kıyasla akma dayanımları dikkate değer bir artış göstermiştir.

7. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilen sonuçlara göre, %5'e kadar Ag ilavesi ve ekstrüzyon işlemi (Q5 alaşımı için) daha iyi korozyon özellikleri sergilediği tespit edilmiştir. Q1 alaşımı ise oldukça kötü korozyon özellikleri sergilediği görülmüştür.

8. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilen sonuçlara göre hem döküm hem ekstrüzyon QZEX alaşımları Q3 alaşımına kıyasla daha iyi korozyon özelliği sergilemiştir.

9. Daldırma korozyon testlerinin sonuçları incelendiğinde, döküm halindeki bütün alaşımlarda ağırlık kaybının daldırmanın genel olarak ilk 3-12 saat aralığında neredeyse sabit olduğu, bu saatlerden sonra Q1 ve Q5 alaşımlarının daha hızlı ilerlediği tespit edilmiştir.

10. Alaşım elementi ilavesi sonrası yapılan daldırma korozyon sonucunda, ekstrüde edilmiş QZ, QX, QE, QZX, QZE, QEX ve QZEX alaşımlar döküm hallerine göre oldukça fazla korozyona uğradıkları ve hızlı bir bozunma meydana geldiği gözlenmiştir. SEM incelemesi ile döküm yüzeylerinin daha pürüzlü, ekstrüzyon yüzeylerinin ise daha düz olduğu görülmüştür.

11. Korozif aşınma sonrası Q3 alaşımına kıyasla hem döküm hem de ekstrüzyon (QZ, QX, QE, QZX, QZE, QEX ve QZEX) alaşımlarının ağırlık kayıpları önemli ölçüde düşmüştür. Özellikle QZ, QX ve QZX ekstrüzyon alaşımlarında en düşük ağırlık kaybı gözlenmiştir. Aynı zamanda en düşük aşınma hızı QZ, QX ve QZX ekstrüzyon ve döküm alaşımlarında gözlenmiştir. Nd içeren alaşımlarda ise Nd ilavesinin sertlik artışını çok fazla

desteklemediği için aşınma hızlarında ve ağırlık kayıplarında daha yüksek değerler sergilediği gözlenmiştir.

12. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda, genel olarak Mg-Ag alaşımlarının iyi bir gelecek vaat eden biyobozunur malzeme olduğu kanısına varılmıştır. Özellikle Q3 alaşımı ve ilave elementler (Zn, Ca ve Nd) etkisi ile ortaya çıkarılan tüm alaşımlar (QZ, QX, QE, QZX, QZE, QEX ve QZEX) mikroyapı, mekanik ve in vitro testleri sonrası daha üstün özellikler sergileyen ve gelecekte oldukça yaygın kullanılması muhtemel, önemli bir biyomalzeme olduğu kanısına varılmıştır.

6.2. ÖNERİLER

Biyomalzemeler teknolojik gelişmeler ışığında hızla gelişim gösteren insan ve hayvanlar için önemli materyallerdir. Fakat bu materyaller bilinçli üretildiğinde ve gerekli olan bütün test ve analizleri yapıldıktan sonra uygunluğu tespit edildiğinde yararlı birer materyal haline dönüşebilir. Dolayısıyla başta Mg-Ag alaşımları olmak üzere, Mg ve alaşımlarının ve tüm biyobozunur alaşımların, gelecekte vazgeçilmez, önemli ve gerekli biyobozunur malzeme olarak kesin ve net bir şekilde ortaya konulabilmesi için sitotoksisite testleri ve in vivo testler ile bunun kanıtlanması gerekmektedir.

Mg-Ag alaşımlarının sahip olduğu kabul edilebilir mekanik ve mikroyapı özellikleri sayesinde mühendislik alanında da gelecek vadetmektedir. Bu nedenle farklı alanlarda da kullanılmak üzere daha fazla miktar ve türde alaşım elementleri ilavesi ile daha üstün özelliklere sahip malzemeler üretilebilir.

KAYNAKLAR

1. Michael Vogel, "Mikrostruktur und kriechverhalten von magnesium-druckgusslegierungen im system Mg-Zn-Al-Ca", Ph.D. Thesis, ***Universität Stuttgart***, (2002).

2. Elen, L., "AZ91 Magnezyum alaşımına farklı oranlarda Bi ve Sb ilavesi ile katılaşma hızının mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü***, Karabük, (2012).

3. Elen, L., Türen, Y., and Koç, E., "Effects of solidification rate on microstructure and mechanical properties with Sb at different ratio of AZ91 quality mg alloy", ***International Journal Of Engineering Research And Development***, 11 (2): 451–463 (2019).

4. Elen, L., Cicek, B., Koc, E., Turen, Y., Sun, Y., and Ahlatci, H., "Effects of alloying element and cooling rate on properties of AM60 Mg alloy", ***Materials Research Express***, 6 (9): (2019).

5. Martini, L. A., "Magnesium supplementation and bone turnover", ***Nutrition Reviews***, 57 (7): 227–229 (1999).

6. Seal, C. K., Vince, K., and Hodgson, M. A., "Biodegradable surgical implants based on magnesium alloys – A review of current research", ***IOP Conference Series: Materials Science And Engineering***, 4: 012011 (2009).

7. Sáenz, A., Rivera-Muñoz, E., Brostow, W., and Castaño, V. M., "Ceramic biomaterials: an introductory overview", ***Journal Of Materials Education***, 21 (5–6): 297–306 .

8. Ding, Y., Wen, C., Hodgson, P., and Li, Y., "Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review", ***Journal Of Materials Chemistry B***, 2 (14): 1912–1933 (2014).

9. Zartner, P., Cesnjevar, R., Singer, H., and Weyand, M., "First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby", ***Catheterization And Cardiovascular Interventions: Official Journal Of The Society For Cardiac Angiography & Interventions***, 66 (4): 590–594 (2005).

10. Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H.-A., Kaese, V., Pisch, A., Beckmann, F., and Windhagen, H., "In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys", ***Biomaterials***, 27 (7): 1013–1018 (2006).

11. Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C. J., and Windhagen, H., "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response", ***Biomaterials***, 26 (17): 3557–3563 (2005).

12. Swaminathan, R., "Magnesium metabolism and its disorders", ***The Clinical Biochemist. Reviews***, 24 (2): 47–66 (2003).

13. Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., and Dias, G., "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review", ***Biomaterials***, 27 (9): 1728–1734 (2006).

14. Gu, X.-N. and Zheng, Y.-F., "A review on magnesium alloys as biodegradable materials", ***Frontiers Of Materials Science In China***, 4 (2): 111–115 (2010).

15. Song, G. and Song, S., "A possible biodegradable magnesium ımplant material", ***Advanced Engineering Materials***, 9 (4): 298–302 (2007).

16. Athanasiou, K. A., Agrawal, C. M., Barber, F. A., and Burkhart, S. S., "Orthopaedic applications for PLA-PGA biodegradable polymers", ***Arthroscopy: The Journal Of Arthroscopic & Related Surgery: Official Publication Of The Arthroscopy Association Of North America And The International Arthroscopy Association***, 14 (7): 726–737 (1998).

17. Tie, D., Feyerabend, F., Müller, W.-D., Schade, R., Liefeith, K., Kainer, K., and Willumeit, R., "Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys", ***European Cells And Materials***, 25: 284–298 (2013).

18. D.A., Klein, "Environmental impacts of artificial ıce nucleating agents", ***Health & Environmental Research Online (HERO)***, Colorado State University, Dowden, (1978).

19. Witte, F., "The history of biodegradable magnesium implants: A review", ***Acta Biomaterialia***, 6 (5): 1680–1692 (2010).

20. Brar, H. S., Platt, M. O., Sarntinoranont, M., Martin, P. I., and Manuel, M. V., "Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants", ***JOM***, 61 (9): 31–34 (2009).

21. Kannan, M. B. and Raman, R. K. S., "In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid", ***Biomaterials***, 29 (15): 2306–2314 (2008).

22. Zhao, D., Witte, F., Lu, F., Wang, J., Li, J., and Qin, L., "Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective", ***Biomaterials***, 112: 287–302 (2017).

23. Zhao, D., Huang, S., Lu, F., Wang, B., Yang, L., Qin, L., Yang, K., Li, Y., Li, W., Wang, W., Tian, S., Zhang, X., Gao, W., Wang, Z., Zhang, Y., Xie, X., Wang, J., and Li, J., "Vascularized bone grafting fixed by biodegradable magnesium screw for treating osteonecrosis of the femoral head", ***Biomaterials***, 81: 84–92 (2016).

24. Yang, Y., He, C., Dianyu E, Yang, W., Qi, F., Xie, D., Shen, L., Peng, S., and Shuai, C., "Mg bone implant: Features, developments and perspectives", ***Materials & Design***, 185: 108259 (2020).

25. O'Brien, B. and Carroll, W., "The evolution of cardiovascular stent materials and surfaces in response to clinical drivers: A review", ***Acta Biomaterialia***, 5 (4): 945–958 (2009).

26. Mani, G., Feldman, M. D., Patel, D., and Agrawal, C. M., "Coronary stents: A materials perspective", ***Biomaterials***, 28 (9): 1689–1710 (2007).

27. Sydow-Plum, G. and Tabrizian, M., "Review of stent coating strategies: clinical insights", ***Materials Science And Technology***, 24 (9): 1127–1143 (2008).

28. Seitz, J.-M., Lucas, A., and Kirschner, M., "Magnesium-based compression screws: A novelty in the clinical use of ımplants", ***JOM***, 68 (4): 1177–1182 (2016).

29. Stamm, W. E., "Infections related to medical devices", ***Annals Of Internal Medicine***, 89 (5 Pt 2 Suppl): 764–769 (1978).

30. Von Tie Di, "Antibacterial Mg-Ag biodegradable alloys", ***Technischen Universität Hamburg***, (2013).

31. Gristina, A. G., "Biomaterial-centered infection: microbial adhesion versus tissue integration", ***Science***, 237 (4822): 1588–1595 (1987).

32. Roos-Jansåker, A.-M., Renvert, S., and Egelberg, J., "Treatment of peri-implant infections: a literature review", ***Journal Of Clinical Periodontology***, 30 (6): 467–485 (2003).

33. Adell, R., Lekholm, U., Rockler, B., Brånemark, P. I., Lindhe, J., Eriksson, B., and Sbordone, L., "Marginal tissue reactions at osseointegrated titanium fixtures (I). A 3-year longitudinal prospective study", ***International Journal Of Oral And Maxillofacial Surgery***, 15 (1): 39–52 (1986).

34. Smedberg, J. I., Lothigius, E., Bodin, I., Frykholm, A., and Nilner, K., "A clinical and radiological two-year follow-up study of maxillary overdentures on osseointegrated implants", ***Clinical Oral Implants Research***, 4 (1): 39–46 (1993).

35. Gu, X., Zheng, Y., Cheng, Y., Zhong, S., and Xi, T., "In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys", ***Biomaterials***, 30 (4): 484–498 (2009).

36. Srinivasan, A., Ranjani, P., and Rajendran, N., "Electrochemical polymerization of pyrrole over AZ31 Mg alloy for biomedical applications", ***Electrochimica Acta***, 88: 310–321 (2013).

37. Xin, Y., Liu, C., Zhang, X., Tang, G., Tian, X., and Chu, P. K., "Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids", ***Journal Of Materials Research***, 22 (7): 2004–2011 (2007).

38. Peng, Q., Huang, Y., Zhou, L., Hort, N., and Kainer, K. U., "Preparation and properties of high purity Mg–Y biomaterials", ***Biomaterials***, 31 (3): 398–403 (2010).

39. Kokubo, T. and Takadama, H., "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", ***Biomaterials***, 27 (15): 2907–2915 (2006).

40. Xin, Y., Hu, T., and Chu, P. K., "Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO3-", ***Corrosion Science***, 53 (4): 1522–1528 (2011).

41. Xin, Y., Huo, K., Tao, H., Tang, G., and Chu, P. K., "Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment", ***Acta Biomaterialia***, 4 (6): 2008–2015 (2008).

42. Zhang, S., Zhang, X., Zhao, C., Li, J., Song, Y., Xie, C., Tao, H., Zhang, Y., He, Y., and Jiang, Y., "Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial", ***Acta Biomaterialia***, 6 (2): 626–640 (2010).

43. Zhang, S., Li, J., Song, Y., Zhao, C., Zhang, X., Xie, C., Zhang, Y., Tao, H., He, Y., Jiang, Y., and Bian, Y., "In vitro degradation, hemolysis and MC3T3-E1 cell adhesion of biodegradable Mg–Zn alloy", ***Materials Science And Engineering: C***, 29 (6): 1907–1912 (2009).

44. Virtanen, S., "Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility", ***Materials Science And Engineering: B***, 176 (20): 1600–1608 (2011).

45. Wan, P., Lin, X., Tan, L., Li, L., Li, W., and Yang, K., "Influence of albumin and inorganic ions on electrochemical corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated magnesium for surgical implants", ***Applied Surface Science***, 282: 186–194 (2013).

46. Zhang, E., Xu, L., Yu, G., Pan, F., and Yang, K., "In vivo evaluation of biodegradable magnesium alloy bone implant in the first 6 months implantation", ***Journal Of Biomedical Materials Research. Part A***, 90 (3): 882–893 (2009).

47. Mueller, W.-D., Lucia Nascimento, M., and Lorenzo de Mele, M. F., "Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications", ***Acta Biomaterialia***, 6 (5): 1749–1755 (2010).

48. Song, G., Atrens, A., Stjohn, D., Nairn, J., and Li, Y., "The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl", ***Corrosion Science***, 39 (5): 855–875 (1997).

49. Yamamoto, A. and Hiromoto, S., "Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro", ***Materials Science And Engineering: C***, 29 (5): 1559–1568 (2009).

50. Nociti, F. H., Machado, M. A., Stefani, C. M., Sallum, E. A., and Sallum, A. W., "Absorbable versus nonabsorbable membranes and bone grafts in the treatment of ligature-induced peri-implantitis defects in dogs. Part I. A clinical investigation", ***Clinical Oral Implants Research***, 12 (2): 115–120 (2001).

51. Persson, L. G., Ericsson, I., Berglundh, T., and Lindhe, J., "Osseintegration following treatment of peri-implantitis and replacement of implant components", ***Journal Of Clinical Periodontology***, 28 (3): 258–263 (2001).

52. Wetzel, A. C., Vlassis, J., Caffesse, R. G., Hämmerle, C. H. F., and Lang, N. P., "Attempts to obtain re-osseointegration following experimental peri-implantitis in dogs", ***Clinical Oral Implants Research***, 10 (2): 111–119 (1999).

53. Machado, M. A. N., Stefani, C. M., Sallum, E. A., Sallum, A. W., Tramontina, V. A., Nogueira-Filho, G. R., and Jr, F. H. N., "Treatment of ligature-induced peri-implantitis defects by regenerative procedures. Part II : A histometric study in dogs", ***Journal Of Oral Science***, 42 (3): 163–168 (2000).

54. Han, P., Tan, M., Zhang, S., Ji, W., Li, J., Zhang, X., Zhao, C., Zheng, Y., and Chai, Y., "Shape and site dependent in vivo degradation of Mg-Zn pins in rabbit femoral condyle", ***International Journal Of Molecular Sciences***, 15 (2): 2959–2970 (2014).

55. Behneke, A., Behneke, N., d'Hoedt, B., and Wagner, W., "Hard and soft tissue reactions to ITI screw implants: 3-year longitudinal results of a prospective study", ***The International Journal Of Oral & Maxillofacial Implants***, 12 (6): 749–757 (1997).

56. Khoury, F. and Buchmann, R., "Surgical therapy of peri-implant disease: a 3-year follow-up study of cases treated with 3 different techniques of bone regeneration", ***Journal Of Periodontology***, 72 (11): 1498–1508 (2001).

57. Windhagen, H., Radtke, K., Weizbauer, A., Diekmann, J., Noll, Y., Kreimeyer, U., Schavan, R., Stukenborg-Colsman, C., and Waizy, H., "Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study", ***BioMedical Engineering OnLine***, 12 (1): 62 (2013).

58. İnternet: syntellix, "Innovation On A Proven Basis", **https://www.syntellix.de/home.html?tx_news_pi1%5Bnews%5D=23&amp%3BcHash=c508574e00c8234c3f17ff8675f65886** (2021).

59. İnternet: CFDA, "Announcement of the Review Results of Special Approval Applications for Innovative Medical Devices", **https://www.cmde.org.cn/CL0004/3139.html** (2021).

60. Aughtun, M., Richter, E. J., Hauptmann, S., and Yildirim, M., "Untersuchungen zur behandlung von tiefen periimplantären knochentaschen mit ePTFE-membranen", ***Z Zahnärztl Implantol***, (8): 246–250 (1992).

61. Sondi, I. and Salopek-Sondi, B., "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for gram-negative bacteria", ***Journal Of Colloid And Interface Science***, 275 (1): 177–182 (2004).

62. Elechiguerra, J. L., Burt, J. L., Morones, J. R., Camacho-Bragado, A., Gao, X., Lara, H. H., and Yacaman, M. J., "Interaction of silver nanoparticles with HIV-1", ***Journal Of Nanobiotechnology***, 3 (6): (2005).

63. Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., and Yacaman, M. J., "The bactericidal effect of silver nanoparticles", ***Nanotechnology***, 16 (10): 2346–2353 (2005).

64. Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S., and Tsuchido, T., "Mode of bactericidal action of silver zeolite and ıts comparison with that of silver nitrate", ***Applied And Environmental Microbiology***, 69 (7): 4278–4281 (2003).

65. Batarseh, K. I., "Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids", ***Journal Of Antimicrobial Chemotherapy***, 54 (2): 546–548 (2004).

66. Mcbride, E. D., "Absorbable metal ın bone surgery: a further report on the use of magnesıum alloys", ***Journal Of The American Medical Association***, 111 (27): 2464–2467 (1938).

67. Richards, R. M., Odelola, H. A., and Anderson, B., "Effect of silver on whole cells and spheroplasts of a silver resistant Pseudomonas aeruginosa", ***Microbios***, 39 (157–158): 151–157 (1984).

68. Russell, A. D. and Hugo, W. B., "7 Antimicrobial activity and action of silver", progress in medicinal chemistry, ***Elsevier***, 351–370 (1994).

69. Wells, T. N. C., Scully, P., Paravicini, G., Proudfoot, A. E. I., and Payton, M. A., "Mechanism of irreversible inactivation of phosphomannose isomerases by silver ions and flamazine", ***Biochemistry***, 34 (24): 7896–7903 (1995).

70. Thurman, R. B., Gerba, C. P., and Bitton, G., "The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses", ***Critical Reviews In Environmental Control***, 18 (4): 295–315 (1989).

71. Dibrov, P., Dzioba, J., Gosink, K. K., and Häse, C. C., "Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag+ in vibrio cholerae", ***Antimicrobial Agents And Chemotherapy***, 46 (8): 2668–2670 (2002).

72. Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R., and Feyerabend, F., "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion", ***Current Opinion In Solid State And Materials Science***, 12 (5): 63–72 (2008).

73. Partridge, P. G., "The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals", ***Metallurgical Reviews***, 12 (1): 169–194 (1967).

74. Kaibyshev, R. O. and Sitdikov, O. S., "Structural changes during plastic deformation of pure magnesium", ***Structural Changes During Plastic Deformation Of Pure Magnesium***, 73 (6): 635–642 (1992).

75. Minárik, P., Král, R., and Janeček, M., "Effect of ECAP processing on corrosion resistance of AE21 and AE42 magnesium alloys", ***Applied Surface Science***, 281: 44–48 (2013).

76. Alvarez-Lopez, M., Pereda, M. D., del Valle, J. A., Fernandez-Lorenzo, M., Garcia-Alonso, M. C., Ruano, O. A., and Escudero, M. L., "Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids", ***Acta Biomaterialia***, 6 (5): 1763–1771 (2010).

77. Ge, Q., Dellasega, D., Demir, A. G., and Vedani, M., "The processing of ultrafine-grained Mg tubes for biodegradable stents", ***Acta Biomaterialia***, 9 (10): 8604–8610 (2013).

78. Sakai, T., Belyakov, A., Kaibyshev, R., Miura, H., and Jonas, J. J., "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions", ***Progress In Materials Science***, 60: 130–207 (2014).

79. Humphreys, F. J. and Hatherly, M., "Recrystallization and Related Annealing Phenomena 2nd Edition", ***Elsevier***, Manchester, 91–119 (2004).

80. Su, C. W., Lu, L., and Lai, M. O., "Recrystallization and grain growth of deformed magnesium alloy", ***Philosophical Magazine***, 88 (2): 181–200 (2008).

81. Galiyev, A., Kaibyshev, R., and Gottstein, G., "Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60", ***Acta Materialia***, 49 (7): 1199–1207 (2001).

82. Yang, X., Zhu, Y., Miura, H., and Sakai, T., "Static recrystallization behavior of hot-deformed magnesium alloy AZ31 during isothermal annealing", ***Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China***, 20 (7): 1269–1274 (2010).

83. Yamamoto, A., Kakishiro, M., Ikeda, M., and Tsubakino, H., "Grain refinement on AZ31 magnesium alloy by highly strained and annealed method", ***Materials Science Forum***, 449–452: 669–672 (2004).

84. Eddahbi, M., Valle, J. A. del, Pérez-Prado, M. T., and Ruano, O. A., "Comparison of the microstructure and thermal stability of an AZ31 alloy processed by ECAP and large strain hot rolling", ***Materials Science And Engineering: A***, 410–411: 308–311 (2005).

85. Miao, Q., Hu, L., Wang, X., and Wang, E., "Grain growth kinetics of a fine-grained AZ31 magnesium alloy produced by hot rolling", ***Journal Of Alloys And Compounds***, 493 (1): 87–90 (2010).

86. Pérez-Prado, M. T. and Ruano, O. A., "Texture evolution during annealing of magnesium AZ31 alloy", ***Scripta Materialia***, 46 (2): 149–155 (2002).

87. Bohlen, J., Yi, S. B., Swiostek, J., Letzig, D., Brokmeier, H. G., and Kainer, K. U., "Microstructure and texture development during hydrostatic extrusion of magnesium alloy AZ31", ***Scripta Materialia***, 53 (2): 259–264 (2005).

88. Barnett, M., "Quenched and annealed microstructures of hot worked magnesium AZ31", ***Materials Transactions***, 44 (4): 571–577 (2003).

89. Chen, W., Wang, X., Hu, L., and Wang, E., "Fabrication of ZK60 magnesium alloy thin sheets with improved ductility by cold rolling and annealing treatment", ***Materials & Design***, 40: 319–323 (2012).

90. Somekawa, H. and Mukai, T., "High strength and fracture toughness balance on the extruded Mg–Ca–Zn alloy", ***Materials Science And Engineering: A***, 459 (1): 366–370 (2007).

91. Valiev, R. Z. and Langdon, T. G., "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement", ***Progress In Materials Science***, 51 (7): 881–981 (2006).

92. Figueiredo, R. B. and Langdon, T. G., "Principles of grain refinement and superplastic flow in magnesium alloys processed by ECAP", ***Materials Science And Engineering: A***, 501 (1): 105–114 (2009).

93. Koleini, S., Idris, M. H., and Jafari, H., "Influence of hot rolling parameters on microstructure and biodegradability of Mg–1Ca alloy in simulated body fluid", ***Materials & Design***, 33: 20–25 (2012).

94. Kaiser, F., Bohlen, J., Letzig, D., Kainer, K. U., Styczynski, A., and Hartig, C., "Influence of rolling conditions on the microstructure and mechanical properties of magnesium sheet AZ31", ***Advanced Engineering Materials***, 5 (12): 891–896 (2003).

95. Sarker, D., Friedman, J., and Chen, D. L., "Influence of pre-deformation and subsequent annealing on strain hardening and anisotropy of AM30 magnesium alloy", ***Journal Of Alloys And Compounds***, 611: 341–350 (2014).

96. Zeng, Z. R., Zhu, Y. M., Xu, S. W., Bian, M. Z., Davies, C. H. J., Birbilis, N., and Nie, J. F., "Texture evolution during static recrystallization of cold-rolled magnesium alloys", ***Acta Materialia***, 105: 479–494 (2016).

97. Fan, H. and El-Awady, J. A., "Molecular dynamics simulations of orientation effects during tension, compression, and bending deformations of magnesium nanocrystals", ***Journal Of Applied Mechanics***, 82 (10): 1–11 (2015).

98. Chia Ching Hsu, E., "Effect Of Deformation conditions on texture and microstructure of magnesium sheet AZ31", Ph.D. Thesis, ***McGill***, Montreal, (2006).

99. Christian, J. W. and Mahajan, S., "Deformation twinning", ***Progress In Materials Science***, 39 (1): 1–157 (1995).

100. Gehrmann, R., Frommert, M. M., and Gottstein, G., "Texture effects on plastic deformation of magnesium", ***Materials Science And Engineering: A***, 395 (1): 338–349 (2005).

101. Barnett, M. R., "Twinning and the ductility of magnesium alloys: Part I: "Tension" twins", ***Materials Science And Engineering: A***, 464 (1): 1–7 (2007).

102. Lentz, M. C., "Deformation behavior of extruded magnesium alloys ME21, WE54, L4 and LA41", ***Technischen Universität Berlin***, Berlin, (2015).

103. Bauser, M., Sauer, G., and Siegert, K., "Extrusion 2nd ed.", ***Materials Park, OH***, ASM International, 592 (2006).

104. Kainer, K. U., Bohlen, J., and Letzig, D., "New developments in extruded magnesium alloys for structural applications", ***Materials Science Forum***, 561–565: 1545–1548 (2007).

105. Song, G., "Recent Progress in Corrosion and protection of magnesium alloys", ***Advanced Engineering Materials***, 7 (7): 563–586 (2005).

106. Feliu, S., "Electrochemical impedance spectroscopy for the measurement of the corrosion rate of magnesium alloys: Brief review and challenges", ***Metals***, 10 (6): 775 (2020).

107. Song, G. L. and Atrens, A., "Corrosion mechanisms of magnesium alloys", ***Advanced Engineering Materials***, 1 (1): 11–33 (1999).

108. Zeng, R., Zhang, J., Huang, W., Dietzel, W., Kainer, K. U., Blawert, C., and Ke, W., "Review of studies on corrosion of magnesium alloys", ***Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China***, 16: s763–s771 (2006).

109. Li, L., Gao, J., and Wang, Y., "Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid", ***Surface And Coatings Technology***, 185 (1): 92–98 (2004).

110. Tian, X. B., Wei, C. B., Yang, S. Q., Fu, R. K. Y., and Chu, P. K., "Water plasma implantation/oxidation of magnesium alloys for corrosion resistance", ***Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials And Atoms***, 242 (1): 300–302 (2006).

111. Duan, H., Du, K., Yan, C., and Wang, F., "Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D", ***Electrochimica Acta***, 51 (14): 2898–2908 (2006).

112. Atrens, A. and Dietzel, W., "The negative difference effect and unipositive Mg+", ***Advanced Engineering Materials***, 9 (4): 292–297 (2007).

113. Zeng, R. C., Dietzel, W., Chen, J., Huang, W. J., and Wang, J., "Corrosion Behavior of TiO2 coating on magnesium alloy AM60 in Hank's solution", ***Key Engineering Materials***, 373–374: 609–612 (2008).

114. Kree, V., Bohlen, J., Letzig, D., and Kainer, K. U., "The metallographical examination of magnesium alloys; metallographische gefuegeuntersuchungen von magnesiumlegierungen", ***Praktische Metallographie***, 41: (2004).

115. ASTM International, "ASTM E92-82- Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials", (2003).

116. Żemczużnyj, S. F., "Über die legierungen des magnesiums mit silber", ***Zeitschrift Für Anorganische Chemie***, 49 (1): 400–414 (1906).

117. Smirnow, W. J. and Kurnakow, N. S., "Bestimmte verbindungen mit veränderter zusammensetzung der festen phase. i. leitfähigkeit und härte des systems: magnesium—silber", ***Zeitschrift Für Anorganische Chemie***, 72 (1): 31–54 (1911).

118. Kogachi, M., "Alloying behaviors of Ag-Mg, Au-Mg and Ag-Al alloys", ***Journal Of Physics And Chemistry Of Solids***, 35 (1): 109–115 (1974).

119. Andrews, K. W. and Hume-Rothery, W., "The constitution of silver-magnesium alloys in the region 0-40 atomic percent magnesium", ***J. Inst. Met.***, 69: 485–493 (1943).

120. Ageew, N. V. and Kunezov, V. G., "X-ray Study of Magnesium-silver alloys", ***Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Nauk.***, 289–309 (1937).

121. Clarebrough, L. M. and Nicholas, J. F., "The superstructure in the a phase of silver-magnesium alloys", ***Australian Journal Of Chemistry***, 3 (2): 284–289 (1950).

122. Kachi, S., "Thermodynamic properties of hume-rothery type silver- magnesium alloys. i-activity of magnesium in the alpha phase, and the free energy, entropy, and heat capacity of the alpha and beta phases", ***J. Jpn. Inst. Met.***, 9 (6): 378–382 (1955).

123. Gangulee, A. and Bever, M. B., "The silver-rich solid solutions in the system silver-magnesium. i-short-range order", ***Trans. Met. Soc. AIME***, 242: 272–277 (1968).

124. Hämäläinen, M., Laine, E., and Tarna, T., "Thermal expansion of the Ag3Mg alloy in the ordered and disordered states", ***Journal Of Applied Crystallography***, 2 (3): 95–101 (1969).

125. Grayevskaya, Ya. I., Iveronova, V. I., Katsnelson, A. A., and Popova, I. I., "short- range order in a alloys of silver and magnesium", ***Fiz. Met. Metalloved.***, 40 (1): 195–197 (1975).

126. Wong, H. M., Zhao, Y., Tam, V., Wu, S., Chu, P. K., Zheng, Y., To, M. K. T., Leung, F. K. L., Luk, K. D. K., Cheung, K. M. C., and Yeung, K. W. K., "In vivo stimulation of bone formation by aluminum and oxygen plasma surface-modified magnesium implants", ***Biomaterials***, 34 (38): 9863–9876 (2013).

127. Yu, K., Dai, Y., Luo, Z., Long, H., Zeng, M., Li, Z., Zhu, J., Cheng, L., Zhang, Y., Liu, H., and Zhu, Y., "In vitro and in vivo evaluation of novel biodegradable Mg-Ag-Y alloys for use as resorbable bone fixation implant", ***Journal Of Biomedical Materials Research. Part A***, 106 (7): 2059–2069 (2018).

128. Ben-Hamu, G., Eliezer, D., Kaya, A., Na, Y. G., and Shin, K. S., "Microstructure and corrosion behavior of Mg–Zn–Ag alloys", ***Materials Science And Engineering: A***, 435–436: 579–587 (2006).

129. Feng, Y., Zhu, S., Wang, L., Chang, L., Hou, Y., and Guan, S., "Fabrication and characterization of biodegradable Mg-Zn-Y-Nd-Ag alloy: microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and antibacterial activities", ***Bioactive Materials***, 3 (3): 225–235 (2018).

130. Zhang, X., Ba, Z., Wang, Z., He, X., Shen, C., and Wang, Q., "Influence of silver addition on microstructure and corrosion behavior of Mg–Nd–Zn–Zr alloys for biomedical application", ***Materials Letters***, 100: 188–191 (2013).

131. Zhang, J., Jiang, B., Yang, Q., Huang, D., Tang, A., Pan, F., and Han, Q., "Role of second phases on the corrosion resistance of Mg-Nd-Zr alloys", ***Journal Of Alloys And Compounds***, 849: 156619 (2020).

132. Makkar, P., Sarkar, S. K., Padalhin, A. R., Moon, B.-G., Lee, Y. S., and Lee, B. T., "In vitro and in vivo assessment of biomedical Mg–Ca alloys for bone implant applications", ***Journal Of Applied Biomaterials & Functional Materials***, 16 (3): 126–136 (2018).

133. Fetzer, R. S., Nie, F. J., Zhao, X., and Chen, H., "Magnesium Technology 2020", ***Springer International Publishing***, Switzerland, 71–78 (2020).

134. Yu, L., Zhao, Z., Tang, C., Li, W., You, C., and Chen, M., "The mechanical and corrosion resistance of Mg-Zn-Ca-Ag alloys: The Influence Of Ag Content", ***Journal Of Materials Research And Technology***, 9 (5): 10863–10875 (2020).

135. Dai, Y., Liu, H., Tang, Y., Xu, X., Long, H., Yan, Y., Luo, Z., Zhang, Y., Yu, K., and Zhu, Y., "A potential biodegradable mg-y-ag implant with strengthened antimicrobial properties in orthopedic applications", ***Metals***, 8 (11): 948 (2018).

136. Tie, D., Feyerabend, F., Hort, N., Hoeche, D., Kainer, K. U., Willumeit, R., and Mueller, W. D., "In vitro mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg–Ag alloys", ***Materials And Corrosion***, 65 (6): 569–576 (2014).

137. Zengin, H., "ZK60 Magnezyum alaşımlarının döküm ve ekstrüzyon sonrası mekanik ve korozyon özelliklerine alaşım elementlerinin etkisinin incelenmesi", Doktora Tezi, ***Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü***, Karabük, (2018).

138. Uematsu, Y., Tokaji, K., Kamakura, M., Uchida, K., Shibata, H., and Bekku, N., "Effect of extrusion conditions on grain refinement and fatigue behaviour in magnesium alloys", ***Materials Science And Engineering: A***, 434 (1): 131–140 (2006).

139. Z. Liu, F. Feyerabend, and R. Willumeit, "Mechanical properties of extruded antimicrobial Mg-Ag alloys", ***European Cells and Materials***, (2014).

140. Stanford, N., Sha, G., Xia, J. H., Ringer, S. P., and Barnett, M. R., "Solute segregation and texture modification in an extruded magnesium alloy containing gadolinium", ***Scripta Materialia***, 65 (10): 919–921 (2011).

141. Zhao, Z., Chen, Q., Chao, H., and Huang, S., "Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoforged ZK60-Y magnesium alloys produced by two different routes", ***Materials & Design***, 31 (4): 1906–1916 (2010).

142. Liu, Y., Chen, X., Wei, K., Xiao, L., Chen, B., Long, H., Yu, Y., Hu, Z., and Zhou, H., "Effect of micro-steps on twinning and interfacial segregation in Mg-Ag alloy", ***Materials (Basel, Switzerland)***, 12 (8): (2019).

143. Wang, H., Wu, P. D., Wang, J., and Tomé, C. N., "A crystal plasticity model for hexagonal close packed (HCP) crystals including twinning and de-twinning mechanisms", ***International Journal Of Plasticity***, 49: 36–52 (2013).

144. Liao, X., Wang, J., Nie, J., Jiang, Y., and Wu, P., "Deformation twinning in hexagonal materials", ***MRS Bulletin***, 41 (4): 314–319 (2016).

145. Zhou, H., Cheng, G. M., Ma, X. L., Xu, W. Z., Mathaudhu, S. N., Wang, Q. D., and Zhu, Y. T., "Effect of Ag on interfacial segregation in Mg–Gd–Y–(Ag)–Zr alloy", ***Acta Materialia***, 95: 20–29 (2015).

146. Xiao, L. R., Cao, Y., Li, S., Zhou, H., Ma, X. L., Mao, L., Sha, X. C., Wang, Q. D., Zhu, Y. T., and Han, X. D., "The formation mechanism of a novel interfacial phase with high thermal stability in a Mg-Gd-Y-Ag-Zr alloy", ***Acta Materialia***, 162: 214–225 (2019).

147. Nie, J. F., Zhu, Y. M., Liu, J. Z., and Fang, X. Y., "Periodic segregation of solute atoms in fully coherent twin boundaries", ***Science***, 340 (6135): 957–960 (2013).

148. King, A. D., Birbilis, N., and Scully, J. R., "Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study", ***Electrochimica Acta***, 121: 394–406 (2014).

149. Xin, Y., Hu, T., and Chu, P. K., "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review", ***Acta Biomaterialia***, 7 (4): 1452–1459 (2011).

150. Zhao, H., Wang, L.-Q., Ren, Y.-P., Yang, B., Li, S., and Qin, G.-W., "Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of extruded mg–zn–ag alloys with single-phase structure", ***Acta Metallurgica Sinica (English Letters)***, 31 (6): 575–583 (2018).

151. Bland, L. G., Gusieva, K., and Scully, J. R., "Effect of crystallographic orientation on the corrosion of magnesium: comparison of film forming and bare crystal facets using electrochemical impedance and raman spectroscopy", ***Electrochimica Acta***, 227: 136–151 (2017).

152. Kirkland, N. and Birbilis, N., "Magnesium biomaterials: design, testing, and best practice", (2014).

153. Kirkland, N. T., Birbilis, N., and Staiger, M. P., "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations", ***Acta Biomaterialia***, 8 (3): 925–936 (2012).

154. Dong, K., Song, Y., Shan, D., and Han, E.-H., "Formation mechanism of a self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy", ***Surface And Coatings Technology***, 266: 188–196 (2015).

155. Yuan, W., Li, B., Chen, D., Zhu, D., Han, Y., and Zheng, Y., "Formation mechanism, corrosion behavior, and cytocompatibility of microarc oxidation coating on absorbable high-purity zinc", ***ACS Biomaterials Science & Engineering***, 5 (2): 487–497 (2019).

156. Venkateswarlu, K., Rameshbabu, N., Sreekanth, D., Bose, A. C., Muthupandi, V., and Subramanian, S., "Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti", ***Ceramics International***, 39 (1): 801–812 (2013).

157. Atrens, A., Song, G.-L., Cao, F., Shi, Z., and Bowen, P. K., "Advances in Mg corrosion and research suggestions", ***Journal Of Magnesium And Alloys***, 1 (3): 177–200 (2013).

158. Nayeb-Hashemi, A. A. and Clark, J. B., "The Ag-Mg (silver-magnesium) system", ***Bulletin Of Alloy Phase Diagrams***, 5 (4): 348 (1984).

159. Song, G. and Atrens, A., "Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance", ***Advanced Engineering Materials***, 5 (12): 837–858 (2003).

160. Ghali, E., Dietzel, W., and Kainer, K.-U., "General and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review", ***Journal Of Materials Engineering And Performance***, 13 (1): 7–23 (2004).

161. Li, H., Liu, D., Zhao, Y., Jin, F., and Chen, M., "The influence of Zn content on the corrosion and wear performance of Mg-Zn-Ca alloy in simulated body fluid", ***Journal Of Materials Engineering And Performance***, 25 (9): 3890–3895 (2016).

162. Liu, D.-B., Wu, B., Wang, X., and Chen, M.-F., "Corrosion and wear behavior of an Mg–2Zn–0.2Mn alloy in simulated body fluid", ***Rare Metals***, 34 (8): 553–559 (2015).

163. Dai, J., Zhang, X., Yin, Q., Ni, S., Ba, Z., and Wang, Z., "Friction and wear behaviors of biodegradable Mg-6Gd-0.5Zn-0.4Zr alloy under simulated body fluid condition", ***Journal Of Magnesium And Alloys***, 5 (4): 448–453 (2017).

ÖZGEÇMİŞ

Levent ELEN, İlkokul ve Ortaokul öğrenimini Osmangazi ilçesine bağlı olan Ticaret ve Sanayi Odası İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini Tophane Endüstri Meslek Lisesi Döküm Bölümü'nde 2001 yılında tamamlayıp mezun olduktan sonra 2002 yılında Uludağ Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Döküm Bölümünde eğitime başladı. 2004 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Döküm Öğretmenliğine dikey geçiş yaparak eğitime başladı. 2007'de iyi derece ile mezun olduktan sonra Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi ABD'da Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2012 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. İlk görev yeri olan Aksaray Üniversitesi Ortaköy Meslek Yüksekokulu'nda 2013 yılında öğretim görevlisi olarak göreve başladı. 2017 yılında Karabük Üniversitesi TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu'nda öğretim görevlisi olarak göreve başladı ve halen Karabük Üniversitesi TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu'nda öğretim görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.