



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOROZYONA DAYANIKLI MAGNEZYUM İMPLANTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

ERTUĞRUL KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. HÜSNÜ GERENGİ**

DÜZCE, 2017

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOROZYONA DAYANIKLI MAGNEZYUM İMPLANTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ

Ertuğrul Kaya tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ
Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel Zor
Kocaeli Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR
Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 27.12.2017

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

27 Aralık 2017

Ertuğrul KAYA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca ilminden faydalandığım, bilimsel alandaki çalışmalarını örnek edindiğim, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabrından dolayı değerli hocam, Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ'ye.

Çalışma hayatımda insani ve ahlaki değerlerin yanı sıra bilim etiğinin gerekliliğini, örnek bir bilim insanı profilini bana gösteren Dr.Moses Monday SOLOMON'a.

Değerli katkılarından dolayı İtalya, Bergamo Üniversitesinden Prof. Dr. Marina CABRINI'ye; Korozyon hücresi ve cihaz yazılımı için Polonya Gdansk Teknik Üniversitesinden Prof. Dr. Kazimierz DAROWICKI, Dr. Pawel SLEPSKI ve Andrzej DULL'a.

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan çok sevgili ve değerli arkadaşlarım Mine KURTAY ve Uzman Mesut YILDIZ'a. Bu çalışmayı yaparken malzeme bilimi hakkında benden bilgisini esirgemeyen Deniz Kağan DEMİR'e.

Çalışmalarım sırasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme, bu tezin yazımı sırasında motivasyonumu sağlamamda büyük destek sağlayan Kübranur Gizem KILIÇ'a ve bana yüksek lisans eğitimim boyunca katkı sağlayan tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2017.06.05.566 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiş ve Düzce Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Korozyon Araştırma Laboratuvarı'nda yürütülmüştür.

27 Aralık 2017

Ertuğrul KAYA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
KISALTMALAR.....	xi
SİMGELER	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. METALİK BİYOMALZEMELER.....	3
1.1.1. Paslanmaz Çelik	3
1.1.2. Titanyum ve Alaşımları	4
1.1.3. Kobalt-Krom Alaşımları	4
1.1.4. Magnezyum ve Alaşımları	4
1.2. METALİK BİYOMALZEMELERİN KOROZYON MEKANİZMASI	5
1.3. MAGNEZYUM METALİNİN KOROZYON MEKANİZMASI.....	7
1.4. MAGNEZYUM ESASLI BİYOBOZUNUR İMPLANTLAR	12
1.5. YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMİ	13
1.5.1. Mekanik Yüzey Modifikasyon	14
1.5.2. Fiziksel Yüzey Modifikasyon	14
1.5.3. Kimyasal Yüzey Modifikasyon	15
1.6. LİTERATÜR TARAMASI.....	15
2.MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
2.1. METOT.....	20
2.1.1. Kullanılan Korozyon Belirleme Yöntemleri.....	20
2.1.1.1. Tafel Ekstra Polarizasyon Yöntemi	20
2.1.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	22
2.1.1.3. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	23
2.1.2. Yüzey Analizi.....	24
2.1.2.1. SEM ve EDS Analizi	24

2.1.2.2.AFM Analizi.....	25
2.1.2.3. Optik Profilometre (OP) Analizi.....	25
2.1.3. pH Ölçümü.....	26
2.1.4. Açık Devre Potansiyel (OCP) Yöntemi	26
2.2. MATERYAL	27
2.2.1. Çalışma Elektrotu	27
2.2.2. SBF Çözeltisinin Hazırlanması	28
2.2.3. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu	28
2.2.3. Deneylerin Yapılışı.....	29
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
3.1. MAGNEZYUM (%99.955) METALİNİN SBF ÇÖZELTİSİ İÇİNDE KOROZYON MEKANİZMASININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE BELİRLENMESİ.....	31
3.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	31
3.1.2. Tafel Ekstra Polarizasyon Yöntemi	34
3.1.3. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	35
3.1.3.1. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanmayan Magnezyum (%99.955) Metalinin SBF Çözeltisi Ortamında DEIS Yöntemi ile Korozyon Mekanizmasının Belirlenmesi.....	35
3.1.3.2. NaOH İle Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Magnezyum (%99.955) Metalinin SBF Çözeltisi Ortamında DEIS Yöntemi İle Korozyon Mekanizmasının Belirlenmesi.....	43
3.1.3.3. H ₂ O ₂ İle Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Magnezyum (%99.955)Metalinin SBF Çözeltisi Ortamında DEIS Yöntemi İle Korozyon Mekanizmasının Belirlenmesi.....	46
3.2. YÜZEY ANALİZİ	48
3.2.1. SEM ve EDS Analizi	48
3.2.1.1. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanmayan Magnezyum (%99.955) Metalinin SEM Ve EDS Analizleri.....	49
3.2.1.2. H ₂ O ₂ ve NaOH İle Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Magnezyum (%99.955) Metalinin SEM Ve EDS Analizleri	52
3.2.2. AFM Analizi	54
3.2.3. Optik Profilometre (OP) Analizi.....	58

3.3. pH ÖLÇÜMÜ	67
3.4. OCP ÖLÇÜMÜ	69
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
5. KAYNAKÇA	75
ÖZGEÇMİŞ	82



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Biyomalzeme çeşitleri.	2
Şekil 1.2. Günümüzde kullanılan metalik biyomalzemeler.	3
Şekil 1.3. Biyolojik bozunabilir metallerin biyokorozyon diyagramı.	6
Şekil 1.4. Magnezyum alaşımlarının genel kullanım alanları.	9
Şekil 1.5. Magnezyum ve alaşımlarının sulu ortamdaki korozyon mekanizması.	10
Şekil 1.6. Mg-H ₂ O sistemi için elektrokimyasal potansiyel-pH denge diyagramı (25°).11	
Şekil 1.7. Metallerin standart potansiyel değerleri (25 °C).	12
Şekil 1.8. Magnezyum alaşımlarının biyomedikal uygulamaları.	13
Şekil 1.9. Yüzey modifikasyon yöntemleri.	14
Şekil 2.1. Kullanılan elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri.....	20
Şekil 2.2. Korozyon akımının ve potansiyelinin TP yöntemi ile bulunması.	21
Şekil 2.3. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği.	23
Şekil 2.4. DEIS yönteminde empedans spektrumunun elde edilmesi.	24
Şekil 2.5. SEM EDS analiz cihazı.	25
Şekil 2.6. AFM analiz cihazı.	25
Şekil 2.7. OP analiz cihazı.	26
Şekil 2.8. Potansiyel ölçüm düzeneği.	27
Şekil 2.9. Deneyde kullanılan magnezyum çalışma elektrotu.	27
Şekil 2.10. Yüzey modifikasyonu için kullanılacak kimyasallar.....	28
Şekil 2.11. Deney akış şeması.	29
Şekil 2.12. Korozyon ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.	30
Şekil 3.1. SBF çözeltisi içerisinde (%99.955) magnezyum metalinin Nyquist diyagramı	31
Şekil 3.2. $R(Q(R(QR)))$ devresi.....	32
Şekil 3.3. NaOH ve H ₂ O ₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna maruz bırakılan ve bırakılmayan (%99.955) magnezyumun SBF çözeltisi içerisinde 30 saat sonunda elde edilen Bode-Angle diyagramı	33
Şekil 3.4. SBF çözeltisi içerisinde kimyasal yüzey modifikasyonuna uğramayan ve uğrayan (%99.955) magnezyum metalinin TP eğrileri.	34
Şekil 3.5. 25 °C’de SBF çözeltisi içerisinde magnezyum (%99.955) metalinin DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri (a) 6 saat , (b) 12 saat, (c) 18 saat, (d) 24 saat, (e) 30 saat.	36
Şekil 3.6. Magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R , R_{po} , R_{ct} değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	39
Şekil 3.7. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi sonucu elde edilen 3D grafiki.	43
Şekil 3.8. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonu sonrası magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R değerinin zamana bağlı değişimi. 44	
Şekil 3.9. H ₂ O ₂ ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi sonucu elde edilen 3D grafiki.	46
Şekil 3.10. H ₂ O ₂ ile kimyasal yüzey modifikasyonu sonrası (%99.955) magnezyum metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R değerinin zamana bağlı değişimi. 47	

Şekil 3.11. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin SEM görüntüleri ve EDS analizi (a); deney öncesi, (b); SBF ortamında 6 saat, (c); SBF ortamında 12 saat, (d); SBF ortamında 18 saat, (e); SBF ortamında 24 saat, (f); SBF ortamında 30 saat.	49
Şekil 3.12. EDS analiz sonucunda Mg, O, P, Ca elementlerinin 6, 12, 18, 24 ve 30 saatlerinde metal yüzeyinde bulunma oranları.	52
Şekil 3.13. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin SEM görüntüleri ve EDS analizi (a); deney öncesi, (b); H ₂ O ₂ kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında, (c); NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında.	53
Şekil 3.14. EDS analiz sonucunda Mg, O, P, Ca elementlerinin 30 saat süren deneyler sonunda yüzey modifikasyonu öncesi, H ₂ O ₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda metal yüzeyinde bulunma oranları.	54
Şekil 3.15. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin AFM analizi (a); deney öncesi, (b); SBF ortamında 6 saat, (c); SBF ortamında 12 saat, (d); SBF ortamında 18 saat, (e); SBF ortamında 24 saat, (f); SBF ortamında 30 saat.	55
Şekil 3.16. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin AFM analizi (a); NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında 30 saat, (b); H ₂ O ₂ kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında 30 saat.	57
Şekil 3.17. DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmamış numunelerin OP analizleri.	59
Şekil 3.18. DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmış numunelerin OP analizleri.	64
Şekil 3.19. OP analizleri sonucu magnezyum metali yüzeyinde zamana bağlı olarak korozyon tabakasının derinliğinin değişimi.	66
Şekil 3.20. OP analizleri sonucu H ₂ O ₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna yapılmamış ve yapılmış (%99.955) magnezyum metali yüzeyindeki korozyon tabakasının derinliğinin değişimi.	67
Şekil 3.21. Deney öncesi ve deney sonrası kimyasal yüzey modifikasyonuna uğramayan numunelerin SBF çözeltisindeki pH değişimi.	68
Şekil 3.22. Deney öncesi ve deney sonrası kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan numunelerin SBF çözeltisindeki pH değişimi.	68
Şekil 3.23. OCP ölçüm sonuçları (30 saat).	70
Şekil 3.24. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan (%99.955) magnezyum metalinin 30 saat OCP ölçüm sonucu.	71
Şekil 3.25. H ₂ O ₂ ile kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan (%99.955) magnezyum metalinin 30 saat OCP ölçüm sonucu.	72

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Üçüncü nesil biyomateryaller.	5
Çizelge 1.2. Mg elementinin başlıca özellikleri.	8
Çizelge 2.1. Magnezyum metalinin kimyasal bileşimi (Kütlece %).	27
Çizelge 2.2. Yapay vücut sıvısının (SBF) kimyasal bileşimi.	28
Çizelge 3.1. SBF çözeltisi içerisinde (%99.955) magnezyum metalinin EIS sonucu.	33
Çizelge 3.2. Yüzey modifikasyonu ve modifikasyona uğramayan (%99.955) magnezyum metalinin SBF ortamında elde edilen TP sonuçları.	35
Çizelge 3.3. SBF ortamında magnezyum (%99.955) metalinin R , R_{po} , R_{ct} son spektrum değerlerinin DEIS sonuçları.	42
Çizelge 3.4. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulaması sonucu SBF çözeltisi ortamında magnezyum (%99.955) metalinin 30 saat içerisindeki anlık DEIS sonuçları.	45
Çizelge 3.5. H_2O_2 ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasına uğrayan ve uğramayan (%99.955) magnezyum metalinin SBF çözeltisi ortamında 30 saat sonucunda elde edilen DEIS sonuçları.	48

KISALTMALAR

AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
DC	Doğru Akım
DEIS	Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
DLC	Elmas Benzeri Karbon
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EDS	Enerji Dağılımlı Spektrometresi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektrofotometre
HA	Hidroksiapatit
HSP	Heksagonal Sıkı Paket
OCP	Açık Devre Potansiyeli
OP	Optik Profilometre
RNA	Ribo Nükleik Asit
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TP	Tafel Ekstra Polarizasyon
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraktometresi

SİMGELER

Ω	Ohm
β_a	Anodik Tafel Sabiti
β_c	Katodik Tafel Sabiti
μA	Mikroamper
μm	Mikrometre
χ^2	Ki-Kare
cal	Kalori
E_{corr}	Korozyon Potansiyeli
I_{corr}	Korozyon Akım Yoğunluğu
MPa	Megapaskal
mV	Milivolt
mL	Mililitre
nm	Nanometre
R_a	Aritmetik Ortalama Pürüzlülük
R_{ct}	Yük Transfer Direnci
R_p	Polarizasyon Direnci
R_s	Çözelti Direnci
R_z	Maksimum Pürüzlülük Derinliği
Q	Sabit Faz Elemanı
Z	Empedans
Z_{im}	Hayali Empedans
Z_{re}	Gerçek Empedans

ÖZET

KOROZYONA DAYANIKLI MAGNEZYUM İMPLANTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Ertuğrul KAYA

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ

Aralık 2017, 85 sayfa

Oldukça korozyon bir ortam olan insan vücudu alternatif metalik malzemelerin kullanımını sınırlamaktadır. Canlı metabolizmasına zamanla zarar vermeyecek ve iyileşme sürecini hızlandıracak metalik implantlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada; magnezyum metalinin yapay vücut sıvısı (SBF) içinde korozyon mekanizması ve H_2O_2 , NaOH ile yapılan kimyasal yüzey modifikasyonu işleminin etkisi; Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Tafel Ekstrapolarizasyon (TP) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleri ile araştırılmış ve magnezyum metalinin yüzeyinde gerçekleşen morfolojik değişiklikler Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ray kırınımı (EDS), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ve Optik Profilometre (OP) kullanılarak incelenmiştir. Uygulanan farklı yöntemlerle elde edilen bulgular, yüzey modifikasyonu yöntemlerinin SBF ortamında magnezyumu korozyona karşı koruduğunu ispatlamaktadır. Elektrokimyasal deneyler ve yüzey morfolojisi sonuçları H_2O_2 uygulamasının magnezyum metalinin korozyon mekanizmasını NaOH uygulamasına göre daha fazla yavaşlattığını göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Korozyon, Magnezyum, Yüzey modifikasyon.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF CORROSION RESISTANT MAGNESIUM IMPLANTS

Ertuğrul KAYA

Düzce University

Institute of Science, Department of Composite Material Technologies

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Hüsnü GERENGİ

December 2017, 85 pages

The highly corrosive environment of the human body limits the use of alternative metallic materials. There is a need for metallic implants that will not damage the metabolism of living cells over time and that will accelerate the healing process. In this study, the corrosion mechanism of magnesium metal in simulated body fluid (SBF) and the effects of chemical surface modification processes using H_2O_2 and NaOH were examined via electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel extrapolation (TP) and dynamic electrochemical impedance spectroscopy (DEIS). The morphological changes occurring on the surface of the magnesium metal were investigated using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersion X-ray diffractometry (EDX), atomic force microscopy (AFM) and optical profilometry (OP). The findings obtained by the different methods applied showed that the surface modification methods had protected the magnesium from corrosion in the SBF environment. The electrochemical experiments and surface morphology results indicated that the corrosion mechanism of the magnesium metal was slowed down more with the H_2O_2 application than with the NaOH.

Keywords: Corrosion, Magnesium, Surface modification.

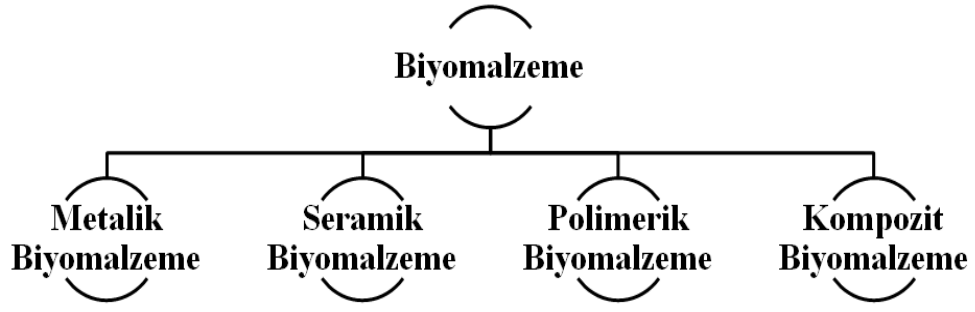
1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, devamlı olarak vücut sıvılarıyla etkileşim halinde olup bir dokuya fonksiyon kazandırmak veya destek olmak için kullanılan materyallerdir. Biyomalzemelerin yaygın olarak kullanılma nedenlerinden en önemlisi bazı patolojik süreçlerde hasar gören ve yıpranan sert-yumuşak dokuların geçici veya kalıcı şekilde fiziksel olarak yerini almaktır. Biyomalzemeler, dokuların yerini alma ve destek olma sırasında vücut sıvılarına maruz kalarak yapılarında bozunma ve hatalar meydana gelmektedir.

Canlının vücudu içinde kullanılan biyomalzemelerde dikkat edilecek en önemli nokta biyomalzemenin biyouyumlu olmasıdır. Biyouyumlu bir malzemenin, kas hareketleri ve vücut ağırlığı gibi mekanik etkilere; vücut sıvısının korozif etkisi ve pH'ı gibi kimyasal etkilere; sıcaklık ile radyasyona dayanabilme gibi özellikleriyle dokularla ve organlarla uyumlu olması gerekir.

Günümüzde biyomalzeme olarak metalik, seramik, polimerik ve kompozit biyomalzemeler vücudun çeşitli bölgelerinde doku ve organların yerine ya da tamamlayıcısı olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.1). Biyomalzemelerin yaklaşık % 70-80'ini oluşturan metalik biyomalzemeler, yüksek mekanik dayanımı, sünek yapıları ve şekil alabilirliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Fakat diğer malzeme gruplarına göre düşük biyouyumluluk ve korozyon direnci, vücutta toksik birikmelere ve alerjik reaksiyonlara neden olabilecek metal iyonu salınımı gibi bazı olumsuz özellikleri metalik biyomalzemelerin üzerinde çalışma yapılarak geliştirilmesini gerektirmektedir [1].

Sahip oldukları güçlü metalik bağlardan ve mikroyapılarından dolayı metaller yüksek mekanik özelliklere sahiptir, şekillendirilebilme ve mukavemetlerinin yüksek olması sayesinde biyomalzeme olarak kullanılabilir [2]. Metaller biyomalzeme olarak özellikle ortopedik uygulamalarda, diş implantlarında, kalp damar stentlerinde, kalp kapakçıklarında, yüz ve çene cerrahisinde tercih edilmektedir. Günümüzde en çok kullanılan biyomalzemeler; paslanmaz çelikler, kobalt ve alaşımları, titanyum ve alaşımları ve son yıllarda magnezyum ve alaşımlarıdır.



Şekil 1.1. Biyomalzeme çeşitleri.

Biyomalzemelerin sorunsuz bir şekilde uygulanması ve ömrünün daha uzun olması için insan vücudundaki temel bazı ihtiyaçları karşılaması gereklidir. Bunların en önemlisi, biyouyumluluk, biyoaktivite, mekanik özellikler, korozyon ve aşınma direnci olarak sıralanabilir [3]. Metalik biyomalzemelerin ve özellikle bunların içinde olduğu implantların biyouyumluluğu ve biyoaktivitesi vücut içinde (in vivo ortam) korozyona ve aşınmaya uğraması ile ilgilidir. İnsan vücudunda bulunan sıvıların pH değeri vücudun iç dengesini korumak için asidik ve bazik bir dengededir. Bu dengeyi sağlayan hidrojen iyon konsantrasyonudur. Hidrojen iyon konsantrasyonu arttığında ortam asidik, azaldığında ise bazik bir hal almaktadır [4]. İnsan vücudundaki bu akışkan; su, çözülmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içermektedir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır.

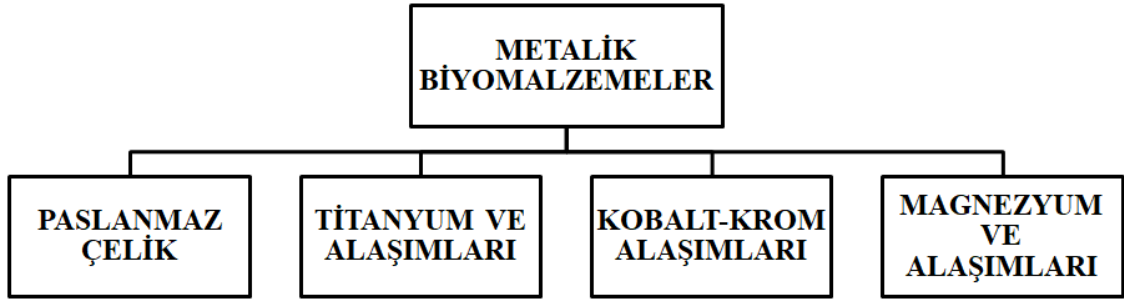
Biyomalzeme bu korozif etkiye maruz kalarak zayıflar ve korozyon sonucu oluşan ürünler doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilir. Bu yüzden in vivo ortamlarda kullanılacak metalik biyomalzemelerin serum, tükürük ve farklı sentetik tampon çözeltiler içerisinde test edilmesi gerekmektedir [5,6].

Metallerin doğası gereği metalik biyomalzemelerin vücut içindeki korozif ortamdan etkilenmesi en büyük dezavantajıdır. Biyomalzemelerin ömrünü uzatmak ve biyouyumluluğunu geliştirmek için son yıllarda çalışmalar daha da artmıştır. Bu çalışmada amaç, son yıllarda biyomalzeme olarak kullanılabilme özelliği araştırılan magnezyum metalinin yapay vücut sıvısı içinde korozyon mekanizmasını 30 saat süren Açık Devre Potansiyeli (OCP) ölçümleri, pH ölçümleri ve elektrokimyasal metotlar olan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Tafel Ekstrapolarizasyon (TP) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleri ile korozyon mekanizmasını aydınlatmak ve yapay vücut sıvısı içinde korozyon mekanizmasına kimyasal yüzey modifikasyonu işleminin etkisini araştırmaktır. Bu yöntemlerin

ardından magnezyum metalinin yüzeyinde gerçekleşen morfolojik değişiklikler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Optik Profilometre (OP) kullanılarak elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

1.1. METALİK BİYOMALZEMELER

Metaller, güçlü yapılarından dolayı implant malzeme olarak birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bazı dezavantajlarına rağmen avantajlı özelliklerinin kullanım ve maliyet açısından üstünlük göstermesi metalik malzemelerin ortopedik uygulamalar, yapay kalp ve kapakçıklar, kalp damar stentleri, diş implantları gibi alanlarda kullanımını yaygınlaştırmıştır. Günümüzde implantlar için en çok kullanılan metalik biyomalzemeler, biyouyumluluk ve yeterli mekanik dayanımı dolayısıyla kobalt ve alaşımları [7], titanyum ve alaşımları [8], paslanmaz çelikler [9] ve son yıllarda yeni nesil implant malzeme olan magnezyum ve alaşımları [10] gösterilmiştir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Günümüzde kullanılan metalik biyomalzemeler.

1.1.1. Paslanmaz Çelik

Paslanmaz çelikler günümüzde maliyetinin düşük olması, korozyon direnci ve mekanik özelliklerinin üstün olması nedeniyle implant olarak kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik içerisinde bulunan alaşım elementleri metalin korozyon direncini ve mekanik özelliklerini arttırarak biyomalzeme olarak kullanımını kolaylaştırmaktadır. İmplantlarda kullanılan en yaygın paslanmaz çelikler 316 ve 316L östenitik paslanmaz çeliklerdir [11]. Paslanmaz çelik içerisinde bulunan alaşım elementlerinin en önemlisi kromdur. Krom elementi paslanmaz çeliğin yüzeyinde pasif film oluşturarak korozyon dayanımını arttırmaktadır. Krom elementinin alaşım içinde en az %12 en fazla %28 olması gerektiği bildirilmektedir. Paslanmaz çelik içerisinde krom oranının %28'den

fazla olması metaldeki tane sınırlarında krom karbür oluşumuna sebep olmakta ve metalin korozyon direncini düşürmektedir [12].

1.1.2. Titanyum ve Alaşımları

Titanyum ve alaşımları paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarından daha hafif bir malzemedir. Yüksek sıcaklıklarda reaktif bir metal olan titanyum oksijenle teması halinde kırılganlaşır. Bu yüzden implant üretiminde inert bir atmosfer ortamında üretilir. Bu üretim yöntemi maliyetlidir. Fakat titanyum ve alaşımlarının yorulma dayanımı, korozyon direnci ve biyouyumluluğu diğer metalik biyomalzemelere göre yüksek olduğundan dolayı yaygın kullanılmaktadır. Özellikle Ti6Al4V alaşımının implant olarak kullanımı oldukça yaygındır [13]. Bu alaşımlar yük ve yorulma dayanımının yüksek olması bakımından kalça ve diz protezlerinde, vida ve bağlantı elemanlarında, diş implantı ve diş tellerinde kullanılmaktadır [14].

1.1.3. Kobalt-Krom Alaşımları

Kobalt ve alaşımları, kobalt-krom-molibden ve kobalt-nikel-krom-molibden olmak üzere iki farklı alaşımlama ile biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Korozyon direnci ve mekanik özellikler bakımından paslanmaz çeliklerden daha üstündür [15]. Kobalt ve alaşımları diğer biyomalzemelere göre yüksek sıcaklıklarda daha iyi korozyon direnci göstermektedir [16]. Bu alaşımların diz ve kalça protezlerinde, dişçilikte, yapay eklemler gibi uygulamalarda kullanımı yaygındır.

1.1.4. Magnezyum ve Alaşımları

Magnezyum ve alaşımlarının, kemik sabitleme plakaları gibi özellikle bazı mekanik kuvvetlerin gerekli olduğu uygulamalar için son yıllarda biyolojik olarak bozunabilir implantlar sınıfında kullanımı büyük bir ilgi görmektedir [17,18]. Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi magnezyum ve alaşımları üçüncü nesil yeni implantlar olarak adlandırılmaktadır [19].

Çizelge 1.1. Üçüncü nesil biyomateryaller.

Nesil	Biyoaktivite	Klinik hedef	Örnek
Birinci nesil	Biyolojik inert	Dokuya zarar vermeme	Kobalt ve alaşımları Poliüretan
İkinci nesil	Yüzey erozyonu	Doku bağlama	Titanyum alaşımları Hidroksiapatit Kalsiyum fosfat
Üçüncü nesil	Biyobozunur	Doku yenilenmesi	Magnezyum ve alaşımları Bozunur polimerler

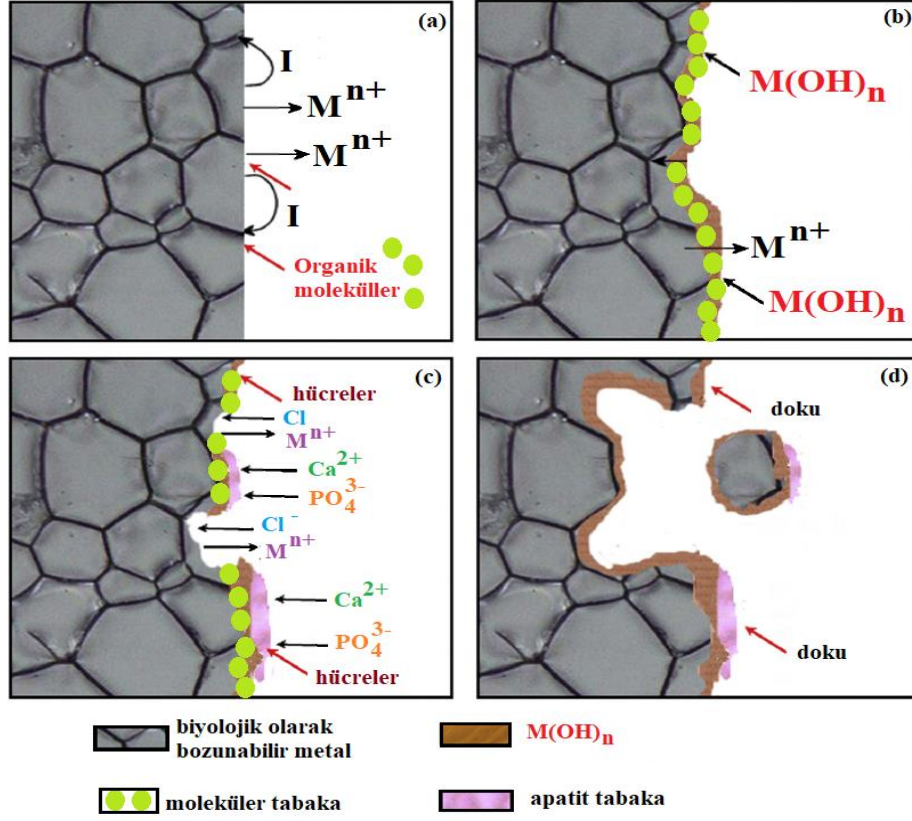
Vücut iyileşirken magnezyum implantın mekanik destek sağlaması ve bu desteği sağladıktan sonra vücut içinde biyolojik olarak bozunarak çözünmesi ile implantın ikinci kez ameliyata gerek kalmadan vücut içinde yok olması beklenir. Tıbbi uygulamalarda magnezyum metalinin korozyon mekanizmasının anlaşılması üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır [20,21]. Magnezyum ve alaşımları, özellikle kemik sabitleme plakalarında, kalp damar stentlerinde, vida ve bağlantı elemanlarında kullanılma potansiyeline sahiptir [22].

1.2. METALİK BİYOMALZEMELERİN KOROZYON MEKANİZMASI

Son yıllarda bir takım tıbbi cihaz uygulamalarında metallerin korozyona uğramasıyla, metalik biyomalzemelerin korozyonunu en aza indirmek için çalışmalar ve stratejiler geliştirilmektedir. Metalik biyomalzemelerin geleneksel paradigması vücuda gelişmiş korozyon direnci olan ve yük kapasitesi fazla olan metallerin kullanımını gerektirmektedir. Literatüre yeni bir kavram olarak giren biyolojik bozunabilir metaller dünya çapında araştırılmaya başlanmıştır ve son zamanlarda kalıcı biyomedikal implantlar için alternatif bir malzeme sınıfı olmaya aday gösterilmektedir [23]. Araştırmalar, uzun süreli komplikasyonları sebebiyle ciddi eleştirilere maruz kalan kalıcı implantların yerini alacak bozunabilen implantların geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır [24].

Biyočözünür metallerin korozyon ürünlerinin vücuda salınımı ile birlikte in-vivo ortamda kademeli olarak korozyona uğraması beklenmektedir. İmplant kalıntıları olmaksızın doku iyileşmesine yardımcı olma görevini yerine getirdikten sonra metal tamamen çözünmektedir. Bu nedenle biyolojik olarak bozunabilir metaller insan vücudunda metabolize edilebilen ve insan vücuduna uygun bozunma hızlarını ve modlarını gösteren temel metabolik elementler olmalıdır. Biyolojik olarak bozunabilir

implantlar vücuda yerleştirildikten sonra 6-12 ay içinde yeni dokunun oluşumuna yardımcı olur ve o bölge iyileştikten sonra ikinci bir ameliyata gerek kalmadan vücuttan çözünerek kaybolmaktadır.



Şekil 1.3. Biyolojik bozunabilir metallerin biyokorozyon diyagramı.

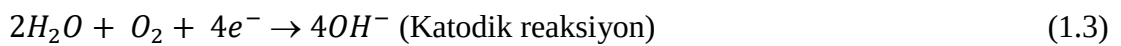
Şekil 1.3.(a)'da görüldüğü üzere metal vücut sıvısına maruz kalınca bozunabilir metalde anodik reaksiyonları takiben metal katyonlara yükseltgenir (Eşitlik 1.1) [23].



Ortaya çıkan bu elektronlar suyun indirgenmesine karşılık gelen katodik bir reaksiyon ile tüketilir (Eşitlik 1.2).



Biyobozunabilir metaller için çözülmüş oksijen indirgenir (Eşitlik 1.3).



Bu reaksiyonlara eş zamanlı olarak vücut içindeki proteinler, amino asitler, lipitler gibi organik moleküller metal yüzeyine adsorbe olarak bozunabilir metallin çözünmesini

etkiler. Şekil 1.3.(b)' deki gibi $M(OH)_n$ korozyon ürünü tabakasının metal yüzeyinde oluşması beklenir (Eşitlik 1.4).



Vücut içindeki fizyolojik ortam özellikle $M(OH)_n$ koruyucu tabakası için son derece önemli olan klorür iyonlarının yüksek konsantrasyonundan dolayı oldukça agresiftir [25]. Şekil 1.3.(c)'de klorür iyonlarının $M(OH)_n$ tabakası üzerine adsorplanması koruyucu tabakanın parçalanmasına ve metalin korozyonuna neden olur. Parçalanma ilerledikçe kalsiyum fosfat esaslı apatit oluşumu, vücut sıvısında lokalize alkalizasyon ve kalsiyum fosfat doygunluğu nedeniyle çözünmemiş $M(OH)_n$ katmanı üzerine çökelir. Bu sırada vücuttaki bazı hücrelerin de metal yüzeyine yapıştığı gözlenir. İmplantasyon süresinin ilerlemesi ile yapışmış hücreler korozyon ürünlerine bitişik dokular oluşturmak üzere çoğalırlar [23].

Bu olaylar gerçekleşirken aşınmış bozunabilir metal düzensiz parçacıklar olarak matrisinden ayrışabilir ve çevreye dağılıp düşebilir (Şekil 1.3.(d)). Parçacık boyutlarına bağlı olarak fibröz doku veya makrofajlar bu parçacıkları çevreleyerek metalik fazı tamamen bozunana kadar kuşatabilmektedir.

1.3. MAGNEZYUM METALİNİN KOROZYON MEKANİZMASI

Magnezyum insan metabolizması için gereklidir ve insan vücudunda en bol bulunan dördüncü katyon olup, yaklaşık olarak yarıdan fazlası kemik dokusunda depolanmaktadır. Buna ek olarak magnezyum birçok enzim için kofaktör olup DNA ve RNA moleküllerinin yapısını dengelemektedir [26]. Demir, oksijen ve silisyum gibi elementlerden sonra %1.93'lük bulunma yüzdesiyle yeryüzünde bulunan sekizinci elementtir [27]. Doğada metalik form halinde bulunmamaktadır. Fakat bileşikleri tüm dünyada yaygın olarak bulunabilmektedir. En yaygın kullanılan magnezyum bileşikleri manyezit $MgCO_3$ (%27 Mg), dolomit $MgCO_3 - CaCO_3$ (%13 Mg), karnalit $KCl - MgCl_2 - 6H_2O$ (%8 Mg) ve deniz suyu (%0,13 Mg) olarak sıralanabilir [28]. Çizelge 1.2'de magnezyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [29].

Çizelge 1.2. Mg elementinin başlıca özellikleri.

Sembol	Mg
Element Sınıflandırılması	Alkali Toprak Elementi
Atom Numarası	12
Atom Çapı	0.160 nm
Atom Ağırlığı	24.312 g/mol
Değerlik	+2
Kristal Yapısı	Hekzagonal Sıkı Paket (HSP)
Uzama	%1-12
Çekme Dayanımı	80-180 MPa
Kaynama Noktası	1090 °C
Yoğunluk (20 °C)	1.738 g/cm ³
Ergime Sıcaklığı (°C)	(650 ± 1) °C
Özgül Isısı	0.25 cal/ g °C

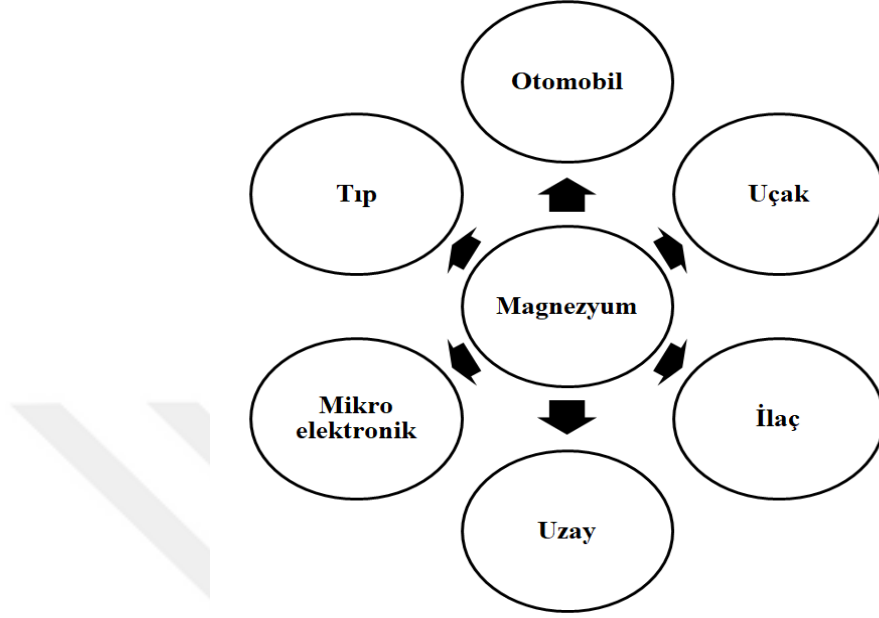
Magnezyum manyetik değildir, yüksek termal ve elektrik iletkenliğine sahiptir [30]. Düşük yoğunlukları, yüksek özgül dayanımları, mükemmel darbe direnci, biyoçözünürlük ve biyouyumluluk magnezyum ve alaşımlarını mikroelettronik, tıp, uzay ve otomobil endüstrisindeki birçok uygulamalar için cazip malzeme haline getirmiştir (Şekil 1.4). Magnezyumun yoğunluğu 1.74 gr/cm³ olup, bu değer alüminyumun yoğunluğu ile kıyaslandığında %35 daha düşüktür [31]. Magnezyum ve magnezyum esaslı alaşımların yoğunluğu yaklaşık olarak titanyum bazlı alaşımların 1/3'ü, paslanmaz çelik ve krom-kobalt alaşımlarının 1/5 'i kadardır.

Magnezyum metali kimyasal olarak en aktif yapıda olan metaldir. Bu nedenle atmosferde, sulu ortamlarda, asidik, alkali, nötr çözeltilerde bile korozyona karşı hassasiyeti oldukça yüksektir. Düşük korozyon direnci, pek çok uygulamada yaygın şekilde kullanılmasını engellemektedir. Dolayısıyla magnezyum ve alaşımlarının korozyon mekanizması üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Magnezyum metali yüzeyinde korozyonun kontrolü için doğal bir yüzey filmi oluşur. Bu filmin doğası tam olarak anlaşılamamıştır. Bu pasif film tabakası katyonların dışa aktarılmasını kısıtlamakta, zararlı anyonlara ve oksidasyona karşı direnç göstermektedir. Elektrolit türleri, metaldeki yabancı maddeler gibi metalürjik ve çevresel faktörlere bağlı olan yüzey filmlerinin yapısı ve bileşimi bu pasif filmlerin koruma kabiliyetini etkilemektedir [32].

Malzemelerin yüksek korozyon direnci daima özel ortamlara göre değişir. Magnezyum metalinin kendine göre bazı özel ortamları vardır. Ancak çelik ve alüminyum alaşımları gibi diğer metallerle karşılaştırıldığında magnezyum ve alaşımları için daha az özel

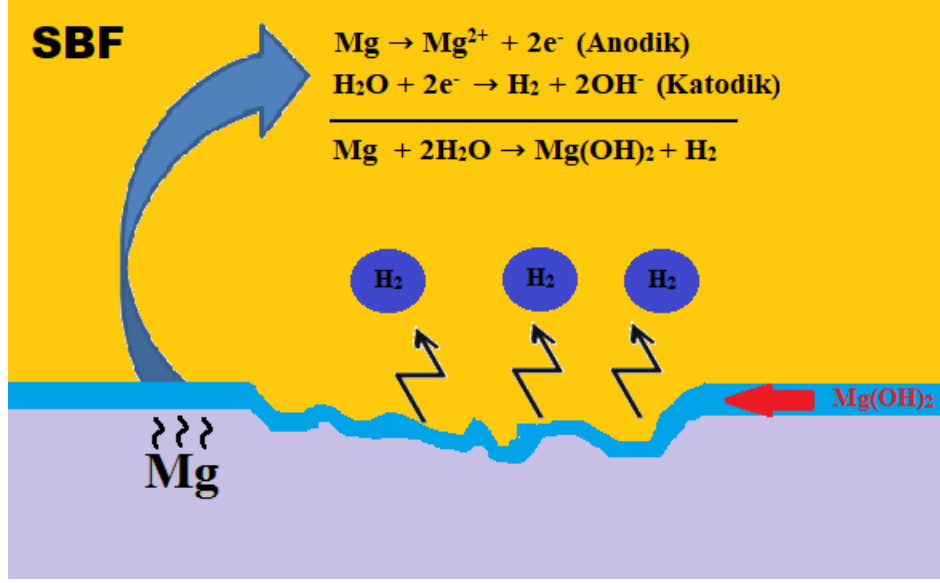
ortam bulunmaktadır. Örneğin; magnezyum ve alaşımları alkali çözeltilerde genellikle daha kararlı yapıdadır. Nötr ve asidik ortamlarda yüksek oranda korozyona uğrayarak çözünmektedir [33].



Şekil 1.4. Magnezyum alaşımlarının genel kullanım alanları.

Bu durum normalde nötr ortamda dengeli fakat asidik ve bazik ortamda dengesiz bir korozyon direnci gösteren alüminyum ve çelik metallere oldukça farklıdır. Birkaç istisna dışında saf magnezyum metalinde su bulunmayan ortamda oda sıcaklığında kayda değer bir korozyon olayı gözlenmez. Sulu ortamlarda magnezyum metalinin çözünmesi genellikle $Mg(OH)_2$ ve hidrojen gazı açığa çıkması ile elektrokimyasal bir reaksiyon ile ilerlemektedir. Böyle bir mekanizma oksijen konsantrasyonuna nispeten duyarsızdır, ancak oksijen varlığı magnezyum metalinin atmosferik korozyonundaki önemli faktördür [30].

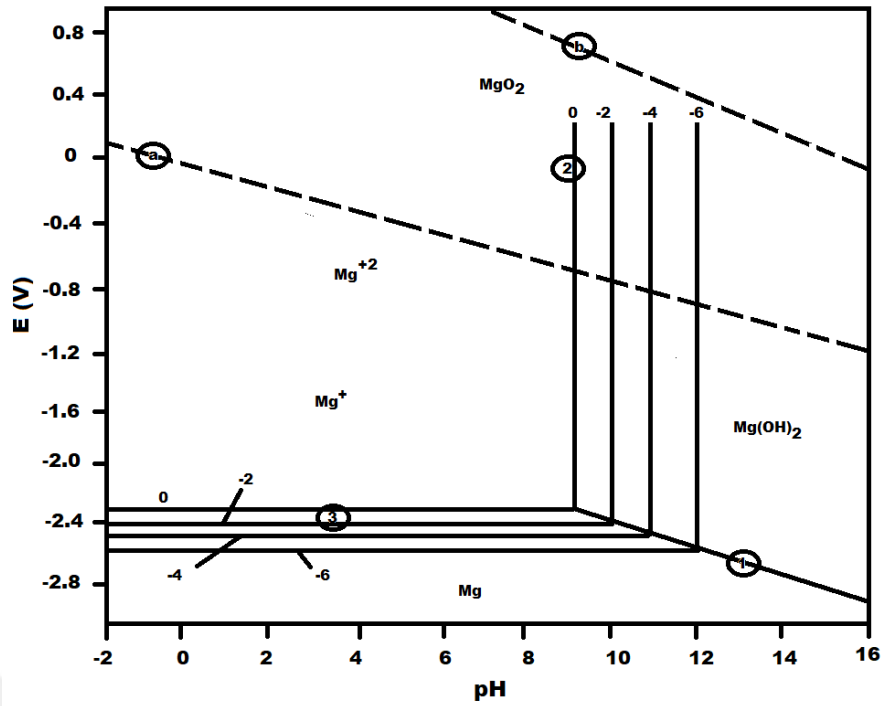
Magnezyum metali çoğu asit tarafından çözünmeye tabidir. Güçlü, orta derecedeki asitlerde ve zayıf asitlerin seyreltik çözeltilerinde magnezyum metali hızla korozyona uğramaktadır. Kromik asit ve hidroflorik asit gibi bazı istisnalar vardır [34]. Magnezyum metalinin kromik asitte çok yavaş çözünmesi bu asit içinde pasif hale gelmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.5. Magnezyum ve alaşımlarının sulu ortamdaki korozyon mekanizması.

Şekil 1.5'te magnezyum metalinin sulu ortamdaki net reaksiyonu gösterilmiştir. Sulu ortamda magnezyum metalinin korozyon davranışı sonucu su ile elektrokimyasal bir reaksiyona girerek Mg(OH)_2 ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Hidrojen iyonlarının indirgenme süreci ve katottaki hidrojen gerilimi magnezyum metalinin korozyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Düşük aşırı voltaj, katottaki hidrojen gerilimini kolaylaştırarak metalin korozyona uğramasını hızlandırmaktadır [34].

$\text{Mg} - \text{H}_2\text{O}$ sisteminde magnezyum metalinin korozyon alanını göstermektedir. Sulu ortamda a ve b arasındaki hat suyun kararlı olduğu bölgedir. a hattının altındaki potansiyelde hidrojen gazı, b hattının yukarısındaki potansiyelde ise oksijen gazı açığa çıkmaktadır (Şekil 1.6). Eşitlik 1.7, Eşitlik 1.8-1.9'da gösterilen reaksiyonlar magnezyumun farklı fazlarını ayıran reaksiyonlar olarak tanımlanırlar. Şekilde halkalı numaralı hatlar korozyon bölgesini (çözülmüş katyon, örneğin Mg^{2+}), bağımsızlık bölgesi (reaksiyona girmemiş metal, Mg), pasifleşme bölgesi (korozyon ürünü, MgO ve Mg(OH)_2) göstermektedir. Nötr ve alkali ortamda Mg(OH)_2 ürünü, saf magnezyum ve alaşımlarını korozyona karşı önemli ölçüde korumaktadır. Ancak alüminyum üzerinde oluşan oksit film kadar etkili değildir [32].



Şekil 1.6. Mg-H₂O sistemi için elektrokimyasal potansiyel-pH denge diyagramı (25°).



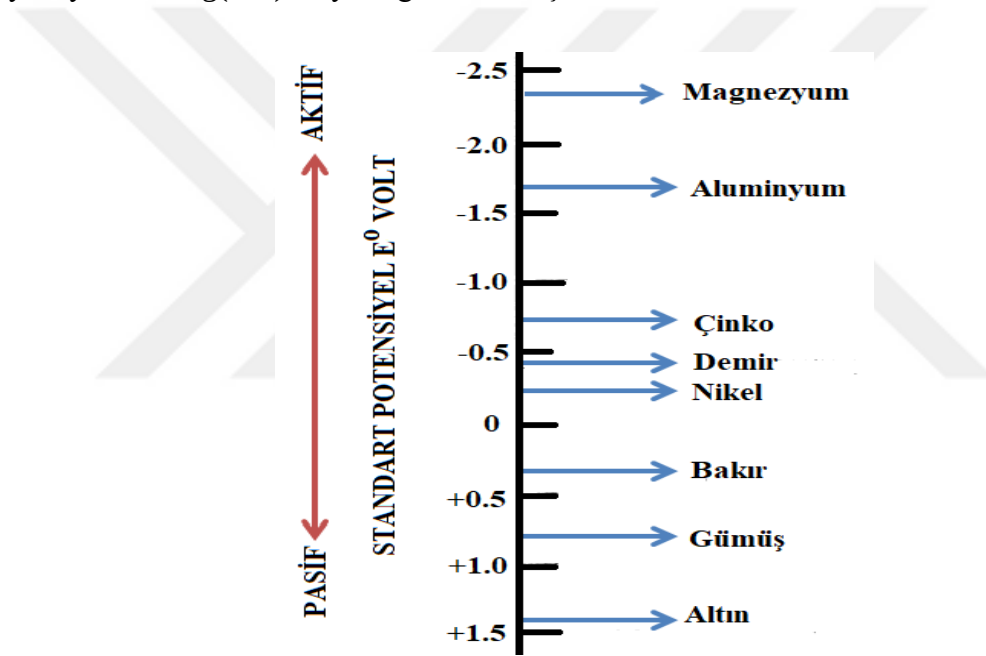
Magnezyum metali üzerindeki doğal hidroksit filminin güçlü alkalilik derecesi, filmin güçlü alkalilere proton bırakma eğiliminin düşük olması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla bu pasif film, alüminyum ve çinko alaşımlarına kolayca zarar verecek güçlü alkali çözeltilerde bile iyi bir koruma sağlamaktadır [35].

Katodik reaksiyon yoluyla ortaya çıkan hidroksit anyonları çözeltinin pH'ında artışa neden olmaktadır [36]. Vücut sıvısının pH değeri 11.5'ten büyük olduğunda Mg(OH)₂ tabakasının magnezyum alaşımını koruduğu görülmektedir [37]. Fakat pH değeri 11.5'in altına düştüğünde magnezyum alaşımlarının korozyonu hızlanmaktadır. Vücut sıvısında pH 7.5'in altına düştüğünde Mg(OH)₂ tabakası vücut sıvısı içindeki Cl⁻ iyonlarıyla etkileşime geçerek çözünmeye neden olmaktadır (Eşitlik 1.10).



Pasif sistemlerde, klorür iyonları korozyon direnci açısından zararlı olmasına rağmen bazı çalışmalarda klorür iyonlarının yüzey kararlılığını arttırdığı gözlenmiştir [38]. Fakat klorür iyonlarının genel olarak magnezyum ve alaşımları üzerinde oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasının çözünmesini hızlandığı bilinmektedir.

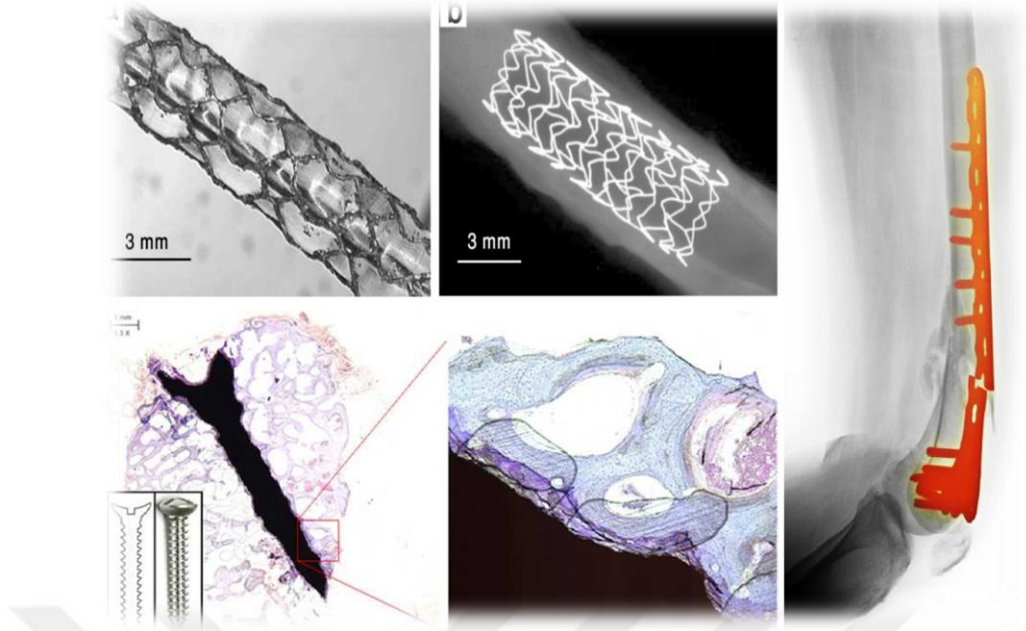
Magnezyum mühendislikte metallerin standartı olarak gösterilen galvanik serideki en aktif metallerden biridir (Şekil 1.7). Magnezyum metalinin elektrokimyasal standart potansiyel değeri 25 °C’de -2.37 V’tur [39]. Düşük klorür içeren ortamlarda magnezyum metalinin gerçek potansiyeli ise -1.7 V’tur. Magnezyum yüzeyinde geniş pH aralığında koruma ve metalin yavaş çözünmesini sağlayan bir oksit film tabakası vardır. Standart potansiyel ve gerçek potansiyel arasındaki bu farkın nedeni magnezyum yüzeyindeki $Mg(OH)_2$ veya MgO film oluşumudur [40].



Şekil 1.7. Metallerin standart potansiyel değerleri (25 °C).

1.4. MAGNEZYUM ESASLI BİYOBOZUNUR İMPLANTLAR

Magnezyum esaslı malzemeler kardiyovasküler stentler, ortopedik uygulamalar için vidalar, çiviler ve plakalar gibi son yıllarda tıp alanında biyobozunur implantlar adı altında kullanılmaktadır. Magnezyum esaslı implantların mekanik özelliklerinin testleri, bozunma davranışları, iyon salınımları biyomedikal uygulamalar için in-vitro ve in-vivo ortamlarda biyouyumluluk çalışmaları son yıllarda oldukça fazla araştırılmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Magnezyum alaşımlarının biyomedikal uygulamaları.

Saf magnezyum, magnezyum alaşımlarına göre tek başına nispeten güvenlidir. Fakat fizyolojik ortamda magnezyum metalinin hızlı bozunması, dokular iyileşmeden mekanik bütünlüğünü kaybetmesinin yanı sıra yerel alkalizasyonla birlikte implant ile doku arasındaki entegrasyonu azaltacak magnezyum iyon salınımı gibi olumsuz etkiler saf magnezyumun uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Magnezyum esaslı bir implant, in-vivo ortama yerleştirildiğinde öncelikle implant-doku ara yüzünde korozyon oluşmakta ve implantla doku arasındaki biyolojik tepki bu ara yüzdeki etkileşim tarafından belirlenmektedir. Bu nedenle magnezyum esaslı implantların korozyon dayanımını arttırmak ve biyomedikal uygulamalarda kullanımını yaygınlaştırmak için alaşım tasarlama ve yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır [41].

1.5. YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMİ

Yüzey modifikasyonu tekniği insan vücudu gibi aşırı korozif ortamda implantların performansını arttırmak için potansiyel olarak kullanılmaktadır [42]. Son yıllarda yapılan araştırmalarda in-vitro ve in- vivo ortamda implantların biyoaktif yüzeyleri ve mekanik özellikleri için korozyon direncini geliştirmek ve biyofonksiyon özelliklerini iyileştirmeye odaklanılmıştır. Özellikle magnezyum metali için yüzey modifikasyonu yöntemi metal yüzeyinde iyi bir yüzey uyumluluğu ve anti korozif katman yaratmaktadır. Yüzey modifikasyonu yönteminden sonra genelde substratın mekanik

özellikleri muhafaza edilmektedir. Ayrıca yüzey modifikasyon yönteminin, biyomedikal performans için magnezyum bazlı implantların çok fonksiyonlu yüzey oluşturmaları için oldukça uygun bir yöntem olduğu bilinmektedir. Bu yüzden magnezyum esaslı implantlar için yüzey modifikasyon yöntemleri oldukça büyük önem taşımaktadır.

Biyolojik olarak bozunabilen magnezyum esaslı implantlar için yüzey modifikasyonunun amacı sadece bozunma hızını kontrol edip iyileştirmek ve yüzey biyoyumluluğunu geliştirmek değil aynı zamanda implantın yüzey yapısını ve özelliğini dokulara göre değiştirip uygun hale getirmektir [43].

Magnezyum metalinin implant uygulamaları için korozyon direnci ve biyoyumluluk özelliklerini optimize eden ve uyarlayan çeşitli yaklaşımlar bildirilmiştir. Bu yaklaşımların başında uygulanması kolay ve ucuz olan yüzey modifikasyon yöntemleri gelmektedir. Yüzey modifikasyonu Şekil 1.9'daki gibi mekanik modifikasyon, kimyasal ve fiziksel modifikasyon olmak üzere üçe ayrılır.



Şekil 1.9. Yüzey modifikasyon yöntemleri.

1.5.1. Mekanik Yüzey Modifikasyon

Magnezyum ve alaşımları için taşlama [44], öğütme [45], lazer şokla yüzey işleme [46] gibi mekanik yüzey modifikasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılır. Bu farklı yöntemler, farklı basınç derecelerinde, farklı sıcaklıklarda metallerin mikro sertlik ve yüzey bütünlüğünün iyileşmesi için kullanılmaktadır.

1.5.2. Fiziksel Yüzey Modifikasyon

Magnezyum ve alaşımları için fiziksel iyileştirmeye dayalı plazma ortamında iyon aşılama [47], iyon demeti destekli kaplama [48], fiziksel buhar biriktirme [49], plazma

destekli kimyasal buhar biriktirme [50] gibi yöntemler biyouyumlu magnezyum ve alaşımlarının dayanımını arttırmak için kullanılmaktadır.

1.5.3. Kimyasal Yüzey Modifikasyon

Metalik biyomalzemelerin kimyasal modifikasyonu esas olarak biyolojik malzemeler ve reaktif solüsyonlar arasındaki ara yüzeyde oluşan kimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Kimyasal modifikasyon yöntemleri hidrojen peroksit, asit, alkali ve termal oksidasyon yöntemlerinden oluşmaktadır. Kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemi basit ve ucuz bir yöntem olması nedeniyle metalik biyomalzemeler için umut vaat edici teknikler olarak kabul edilmektedir [51].

Magnezyum metalinin, atmosfer ve tuzlu çözeltilerde çok çabuk korozyona uğradığı bilinmektedir. %10 NaOH çözeltisine daldırılıp ısıtılma uğrayan magnezyum metalinin korozyon hızında azalma, metal yüzeyinde iyileşmeler ve apatit oluşturma yeteneğinde artış görüldüğü bildirilmektedir [52]. Wang ve arkadaşları, titanyum metali yüzeyine NaOH ve H_2O_2 ile muamele ederek yapay vücut sıvısı içinde kemik dokusuna benzer apatit oluşum yeteneğini gözlemlemişlerdir. NaOH ve H_2O_2 ile modifiye edilen titanyum metallerinin apatit oluşturma yeteneğinin arttığını bildirmişlerdir [53]. Ohtsuki ve arkadaşları, H_2O_2 çözeltisi ile muamele edilmiş titanyumun biyoaktivitesini incelemişlerdir. Titanyum metalinin yüzeyinde apatit oluşumunun arttığını ve metalin korozyon direncinde iyileşmeler olduğunu gözlemlemişlerdir [54].

Yapılan çalışmada kimyasal modifikasyon için yaygın olarak kullanılan reaktifler hidrojen peroksit ve sodyum hidroksittir.

1.6. LİTERATÜR TARAMASI

Magnezyum metalinin biyobozunur implant olarak kullanılma potansiyelinin araştırılmasına dönük yoğun çalışmalar yapıldığı görülmektedir.

Magnezyum metali için yapılan ilk çalışmalar metalin korozyon mekanizmasını aydınlatmak için yapılmıştır. Açık devre potansiyelindeki (OCP) korozyon hızı ölçümleri ve polarizasyon eğrileri yardımıyla, magnezyumun doğal olarak pasif bir metal olduğu ancak klorür iyonlarına maruz kaldığında açık devre potansiyelinde korozyona uğradığı gözlenmiştir. Magnezyumun özellikle klor ve sülfat iyonları içeren ortamlarda korozyona karşı duyarlılığı ciddi bir ilgi alanı olmuştur [55].

Magnezyum ve alaşımlarının ortopedik uygulamalar için biyolojik olarak bozunabilir implantlarda kullanılabilirliği son yıllarda kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Ortopedik uygulamalar için biyolojik olarak bozunabilir magnezyum alaşımlarının korozyon, biyouyumluluk ve yüzey modifikasyonları üzerine odaklanılmıştır. Alüminyum, mangan, kalsiyum, çinko ve nadir toprak elementleri gibi alaşım elementlerinin dahil edilmesinin, magnezyum ve alaşımlarının korozyon direncini arttırdığı ifade edilmiştir. Sol-jel ve sentetik alifatik polyester esaslı kaplamaların, biyomimetik özelliklerinden dolayı daha yüksek biyouyumluluk özelliklerine sahip olan doğal polimerlere kıyasla gelişmiş korozyon direnci sergilediği de gözlemlenmiştir. Sonuçlara göre yüzey modifikasyonu ortopedik uygulamalarda magnezyum esaslı biyomalzemelerin performansını arttırmak için umut vaat ettiğini göstermiştir [56].

AZ31B magnezyum alaşımının yüzeyine biyoaktif kalsiyumfosfat filmi, zirkonyum dioksit nanopartikül içeren ve içermeyen karışım SBF çözeltisi içinde anodize edilip çöktürülmüştür. Magnezyum ve alaşımlarının biyomedikal uygulamalardaki klinik uygulanabilirliğini kısıtlayan kötü korozyon direncini arttırmak için yüzey modifikasyon teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre numunelerde nanoyapıların oluşması implant yüzeyinde ekstra bir biyouyumluluk sağladığını göstermiştir [57].

Biyolojik olarak bozunabilen magnezyum alaşımlı stentler hakkında yapılan derleme çalışmasında magnezyum alaşımlı stentlerin in-vitro ortamda hayvan testleri ve klinik araştırmalarına yer verilmiştir. Bulgular magnezyum alaşımlı stentlerin yerel dokular ve çevre arasında biyolojik adaptasyon kavramını öne sürülmesini sağlamıştır. Damar içine implante edilebilen magnezyum alaşımlarının belirli bir zaman/boyut ve biyolojik adaptasyon fonksiyonu olması gerektiği ileri sürülmüştür. Magnezyum alaşımlı stentlerin damar içinde ilk 4 ayda dejenerasyona uğramaya başladığı, stentlerin 4 aydan daha uzun bir süreden sonra damar içinde %100 parçalandığı gözlemlenmiştir. Parçalanma sonucu oluşan hidrojen gazı ve iyonların damara zarar verdiği tespit edilmiştir [58].

Damarlarda stent tasarımını optimize etmeyi amaçlayan, damarların genişlemesi durumunda stentlerin stres dağılımı ve parçalanma proseslerini belirlemek amacıyla bozunabilir stentlerin performansı ve gerilimleri son dönemde üçüncü nesil biyomalzemeler üzerinde araştırmaları arttırmıştır. Grogan ve arkadaşları kalıcı metalik stent, magnezyum alaşımlı stent ve demir alaşımlı stentlerin damar içinde stres dağılımı

ve gerilimlerini karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar magnezyum alaşımlı stentlerin kalıcı stentlere göre damar içinde maksimum ana gerilimin ve stres dağılımının %48 oranında azaldığı, yapı iskelesinin matrikste tutunma yeteneğinin %24 arttığını tespit etmişlerdir [59].

Magnezyum esaslı bir implant vida ve implant halka in vitro ve in vivo ortamda robotik test sistemi ile 12 hafta boyunca test edilmiştir. Magnezyum esaslı implant vida ve halkanın 12 hafta sonunda dokulara karşı toksik etki göstermediği ve doku stabilitesini arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca araştırma sonucunda doku fonksiyonunda iyileşme hızı seviyesinin arttığı ve magnezyum bazlı biyobozunur implantların doku mühendisliğindeki kullanım potansiyellerinin geliştirilmesi gerektiği rapor edilmiştir [60].

Hidroksiapatit (HA), termodinamik yapısal kararlılığı yüksek olduğu için kemiklerin temel bileşenidir. Bu bileşen implantlar için yüksek korozyon direnci sağlamaktadır. Yüzeyi HA kaplı saf magnezyum ve kaplanmayan metalin korozyon davranışı %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde polarizasyon testleri yapılmıştır. HA kaplı saf magnezyum metalinin kaplanmayan metale göre daha düşük anodik akım yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. HA kaplamaların magnezyum metali üstünde olağanüstü korozyon direnci sağladığı gözlenmiştir [61].

37 °C’de Hank solüsyonu içerisinde AZ31 magnezyum alaşımının korozyon hızını azaltmak için alkali (NaOH) yüzey modifikasyonunun etkisi araştırılmıştır. 31 gün süren deneyler sonucunda numunelerin yüzeyinde oluşan çökeltiler XRD, SEM, EDS, XPS, FTIR ile analiz edilmiştir. Sonuçlar modifikasyona uğrayan magnezyum alaşımının korozyon hızının yavaşladığını, NaOH modifikasyonu sonucu oluşan filmin korozyonu engellediğini göstermiştir [62].

Alkali yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum numuneleri 14 gün boyunca SBF çözeltisi içinde bekletilerek ön korozyon ve sitotoksikite testleri uygulanmıştır. Sonuçlara göre alkali yüzey modifikasyonuna uğrayan magnezyum metalinin uğramayan metale göre daha yüksek korozyon direnci gösterdiği gözlemlenmiş ve hücreler üzerinde morfolojik değişiklikler ile birlikte hücre büyümesi üzerinde engelleyici etkisi olduğu saptanmamıştır [63].

Zartner ve arkadaşları, gebeliğin 26. haftasında doğan prematüre bir bebeğin pulmoner arterine 3 mm çapında biyolojik olarak bozunabilen magnezyum stent implantasyonu

gerçekleştirmişlerdir. Magnezyum stentin mekanik ve bozunma özellikleri arterin yenilenmesini sağladığı bildirilmiştir. 4 aylık bir izleme periyodu sonunda bozunma sürecinin klinik açıdan iyi tolere edildiği ve magnezyum stentin biyobozunur özelliğinin yeni doğanlar için geliştirilmeye açık olduğu rapor edilmiştir [64].

Bikarbonatın SBF çözeltisi içerisinde saf magnezyumun biyolojik olarak parçalanması üzerindeki etkisi X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektrumu, polarizasyon eğrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile araştırılmıştır. Saf magnezyum metalinin farklı konsantrasyonlardaki bikarbonat içeren SBF çözeltisinde 27 saat daldırıldıktan sonra metalde hızlı ve düzensiz bozulmaların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Saf magnezyum metalinin biyobozunum oranının önce azalmakta ve daha sonra zamanla artmakta olduğu rapor edilmiştir. SBF çözeltisi içerisine eklenen az miktarda bikarbonat saf magnezyum metalinin çözünmesi üzerinde inhibisyon etkisi gösterirken aşırı dozda bu etkinin azaldığı ve magnezyum metalinin korozyona uğrama hızının arttığı tespit edilmiştir [65].

Emilebilir magnezyum implantların biyoyumluluğunu arttırmak için yüzey kaplama çalışmaları yapılmaktadır. Magnezyum metalinin korozyon hızını kırıkların iyileşmesi için gereken zamana uygun seviyelere indirmek için kimyasal buhar birikimi ile magnezyum florid ve elmas benzeri karbon kaplaması (DLC) uygulanmıştır. DLC kaplama hem saf magnezyum hem de hidroflorik asitle işlem yapılan magnezyum üzerine kaplanmıştır. Oda sıcaklığında Hank solüsyonu içerisinde kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon testleri uygulanmıştır. İlk 24 saatte işlenmemiş saf magnezyumun kütle kaybında korozyon oranı 100 mg/cm^2 gün olarak bulunmuştur. Her iki kaplama da kısa süreliğine korozyon hızını azaltmıştır ancak uzun vadede stabilitesini koruyamamıştır. Koruyucu katmanların bozunması ile korozyon hızının hızla arttığını ve kaplanmamış magnezyum metalinin korozyon hızı değerlerine yaklaştığı bildirilmiştir [66].

Kimyasal kaplama uygulanan ve uygulanmayan saf magnezyum metalinden yapılmış implantlar tavşanın kas dokusuna implante edilmiştir. Kimyasal kaplama uygulanmayan saf magnezyum implantı için çevresindeki dokularda kalsiyum ve fosfat içeriği implantasyonun ilk aşamasında artmışken 12 haftadan sonra azalma gösterdiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde kimyasal kaplama uygulanan saf magnezyum implantının çevresindeki dokularda kalsiyum ve fosfat içerikleri implantasyon zamanı boyunca artmamıştır. Histolojik sonuçlar, 12 haftaya kadar kimyasal kaplama uygulanan saf

magnezyumun implantasyonu ile kas dokusunda kalsifikasyon olmadığını göstermektedir. Kimyasal sonuçlar, saf magnezyumdan üretilen implantın kimyasal kaplama ile sadece korozyon direncini arttırmadığı aynı zamanda kas dokuları ile temas ettiğinde saf magnezyumun biyogüvenilir olduğunu ispatlamıştır [67].

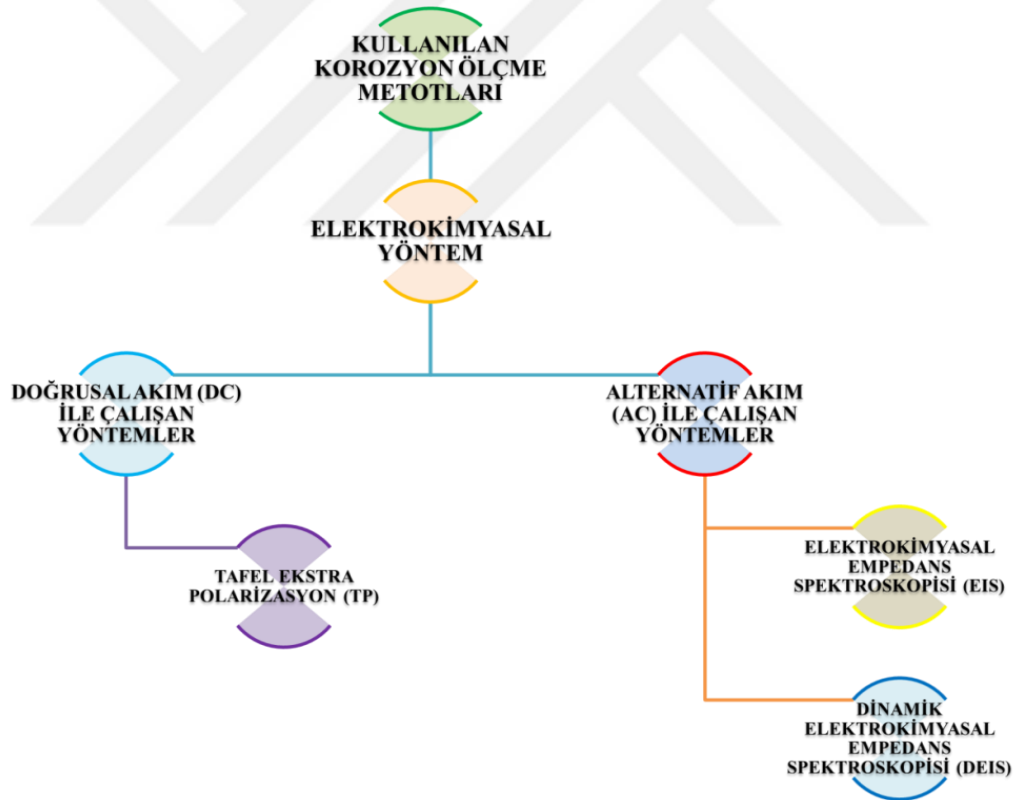
AZX310, AZ91D, AM50 ve AZ31 magnezyum alaşımlarının yapay vücut sıvısı (SBF) içindeki biyoaktivitesi, korozyon davranışları ve daldırma süresinin korozyona etkisi elektrokimyasal yöntemler ve yüzey morfolojisi yöntemleri ile araştırılmıştır. Magnezyum alaşımlarının korozyon dirençlerinin artırılması için sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltilerine maruz bırakılmıştır. Yüzey işlemine tabi tutulduktan sonra SBF çözeltisine daldırılarak bu alaşımların yüzey morfolojisi, in-vitro karakterizasyonu ve elektrokimyasal yöntemlerle yüzey işlemi sonuçları incelenmiştir. XRD ve SEM analiz sonuçları alaşım yüzeyinde NaOH ve H_2O_2 muamelesinin SBF sıvısı içinde korozyon direncini arttırdığını göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda SBF çözeltisi içindeki alaşımların korozyon dirençleri, NaOH ve H_2O_2 çözeltileri ile kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan alaşımların daha fazla korozyon direnci gösterdiği gözlenmiştir [68].

2.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. METOT

2.1.1. Kullanılan Korozyon Belirleme Yöntemleri

Korozyon hızını belirlemek için literatürde birçok metot bulunmaktadır. SBF çözeltisi içinde magnezyum metalinin korozyon mekanizması, literatürde Doğru Akım (DC) yöntemleri olarak adlandırılan Tafel Polarizasyon yöntemi ile Alternatif Akım (AC) yöntemleri olarak bilinen Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemleri kullanılarak (Şekil 2.1) araştırılmıştır.



Şekil 2.1. Kullanılan elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri.

2.1.1.1. Tafel Ekstra Polarizasyon Yöntemi (TP)

Tafel Ekstra Polarizasyon yöntemi, diğer elektrokimyasal yöntemlere göre kısa sürede sonuç verdiği ve duyarlılık derecesi yüksek olduğu için endüstride yaygın olarak

Şekil 2.2. Korozyon akımının ve potansiyelinin TP yöntemi ile bulunması.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p}$$

(2.1)

2.1.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği korozyon reaksiyonlarının serbest kinetiği ve korozyon mekanizması hakkında bilgi veren alternatif akım yöntemidir. Empedans spektroskopisi tahribatsız bir tekniktir ve dolayısıyla sistemin özellikleri hakkında zamana bağlı bilgi sağlayabilmektedir. Korozyon hızı belirlemek amacıyla yapılan ölçümler açık devre potansiyelinde yapılır. AC empedans ölçümlerinin amacı elektrokimyasal sistemi doğrulamak, elektrokimyasal sisteme uygun eşdeğer devre modelini kurmaktır. Çalışılan sistem için karakteristik frekans 0.001-100.000 Hz aralığındadır.

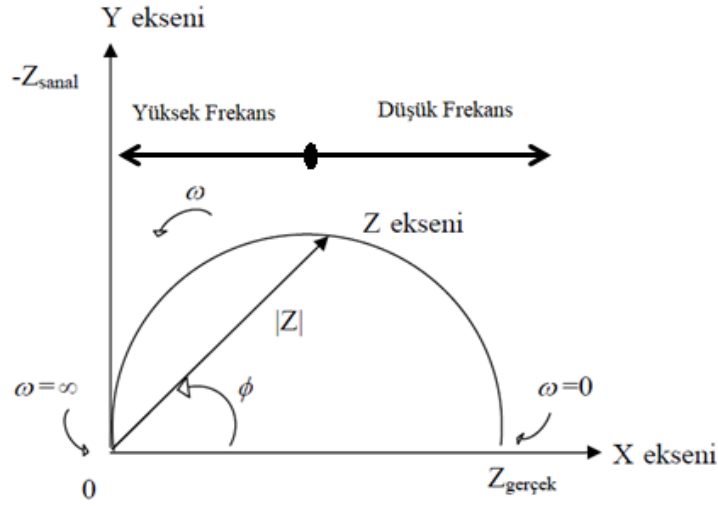
Dođrusal akım yöntemlerinde direnç ohm kuralıyla tanımlanır. Potansiyel (E), direnç (R), akım (I) ile gösterilir. Direnç, akım ve potansiyel arasındaki bağıntı Eşitlik 2.2’de gösterilmiştir.

$$E = I \times R \quad (2.2)$$

Alternatif akım yöntemlerinde direnç empedans olarak tanımlanır. Potansiyel, akım, empedans (Z) ile gösterilir. Empedans, akım ve potansiyel arasındaki bağıntı Eşitlik 2.3’de gösterilmiştir.

$$E = I \times Z \quad (2.3)$$

AC empedans ölçümlerinin deneysel verileri çeşitli frekanslardaki E^l ve E^u gerçek ve hayali gerilimin komponentleri, I^l ve I^u gerçek ve hayali akımı, Z^l ve Z^u ise gerçek ve hayali empedansı ifade eder. Bu verileri bir grafiğe dökersek eğer gerçek kısım grafikte Z eksenı üzerinde ve sanal kısımda Y eksenı üzerine çizilirse, bir “Nyquist grafiği” elde edilir. Nyquist grafiği Z^u ne karşı Z^l olarak çizilir. Bu grafiğe göre uygun devre kullanılarak elektrokimyasal deneylere karşılık gelen devre elemanları hesaplanmaktadır.



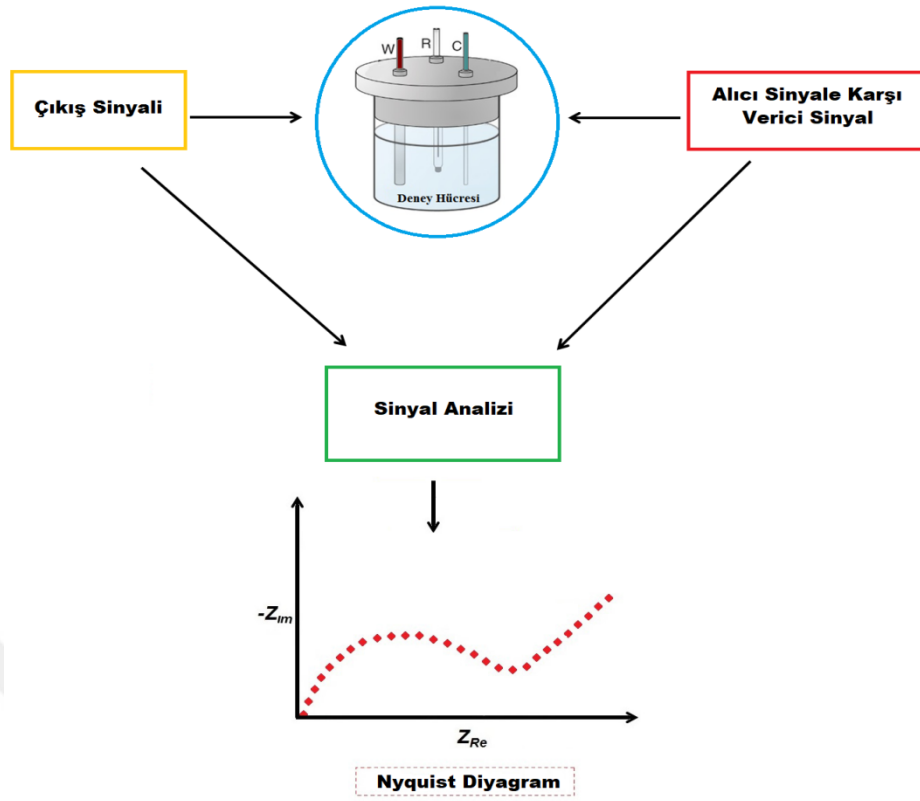
Şekil 2.3. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği.

EIS yönteminde metal yüzeyine uygulanan alternatif akıma bağlı olarak gerçekte ve hayali dirençlerin birbirine göre değişimlerini gösteren Nyquist eğrilerinden istenilen polarizasyon direnci değerleri elde edilmeye çalışılır. Eşitlik 2.4'te bunun nasıl bulunacağı gösterilmiştir [71].

$$|Z| = \sqrt{Z_{im}^2 + Z_{re}^2} \quad (2.4)$$

2.1.1.3. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS)

DEIS yöntemi son yıllarda potansiyostatik ve galvanostatik koşullarda başarıyla kullanılan elektrokimyasal yöntemdir [72]. DEIS yönteminin çalışma sisteminde pertürbasyon sinyali üreten bir PCI-4461 National Instruments ölçüm kartı ve Potansiyostat/Galvanostat cihazı bulunmaktadır. Pertürbasyon sinyali genellikle, 4,5 kHz-700 mHz aralıklarında değişen frekanslarda 20 sinüsoidden oluşan bir paket içermektedir. Temel sinüs sinyalleri 20 mV genliğe sahiptir, toplam 2500 ölçüm noktasını içine çeken Hamming analiz penceresine 12.8 kHz örnekleme frekansı uygulanması ile 60 saniyede bir empedans ölçümü yapılmaktadır. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi yapılan empedans ölçümleri sonrası belirlenen zaman aralıklarında empedans eğrileri çizilmektedir.



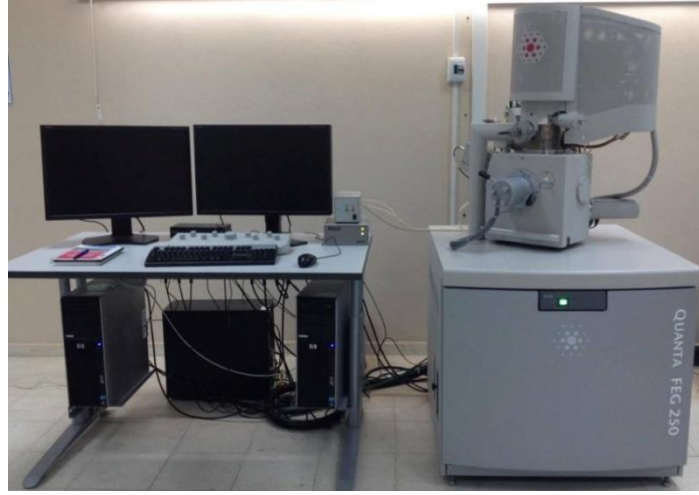
Şekil 2.4. DEIS yönteminde empedans spektrumunun elde edilmesi.

Bir sinyalden daha fazla bilgi alınması için DEIS yönteminde matematiksel dönüşüm işlemi uygulanmaktadır. DEIS yönteminde, Short-Time Fourier Transform matematiksel dönüşüm formülleri kullanılmaktadır. Bu metotta belirlenen zaman aralıklarında bu veriler gruplanabilmektedir. Gruplanan bu veriler formüller kullanılarak hazırlanan LabView adlı elektronik program yardımıyla analiz edilip empedans grafiği oluşturularak, korozyon parametrelerinin hesaplanmasına geçilmektedir [73,74].

2.1.2. Yüzey Analizi

2.1.2.1. SEM ve EDS Analizi

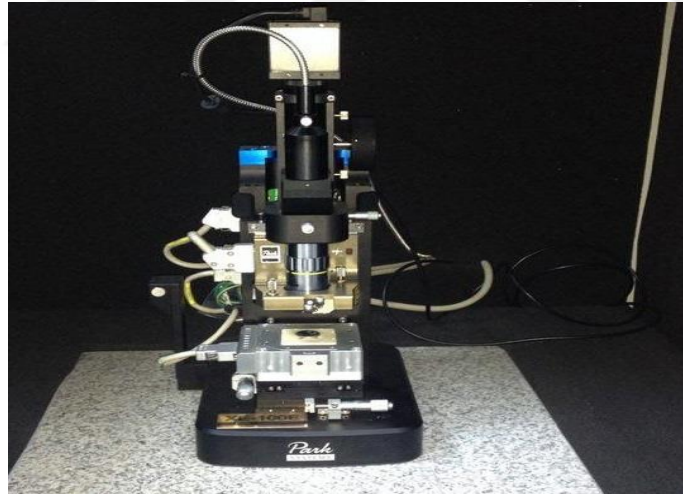
Yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum metalinin DEIS deneyleri sonrası SBF ortamında metal yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemek için Şekil 2.5'te gösterilen J. Quanta FEG 250 (FEI, Holand) modeli cihaz ile SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.5. SEM EDS analiz cihazı.

2.1.2.2. AFM Analizi

Yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum metalinin DEIS deneyleri sonrası SBF ortamında metal yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemek için Şekil 2.6’da gösterilen Park system XE-100E modeli cihaz ile AFM analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.6. AFM analiz cihazı.

2.1.2.3. Optik Profilometre (OP) Analizi

Yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum metalinin DEIS deneyleri sonrası SBF ortamında metal yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemek için Şekil 2.7’de gösterilen Phaseview Zeescope modeli cihaz ile OP analizleri yapılmıştır.



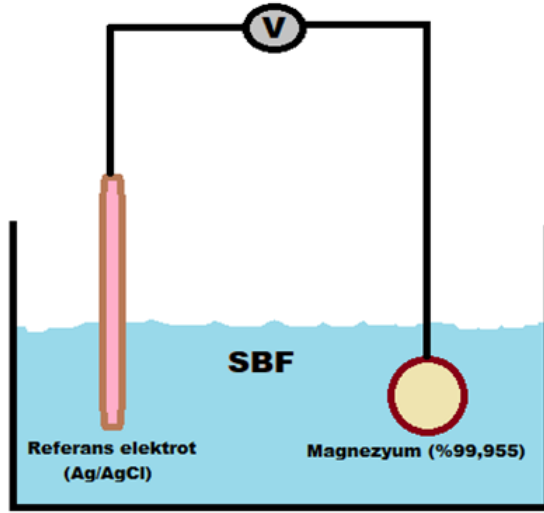
Şekil 2.7. OP analiz cihazı.

2.1.3. pH Ölçümü

pH asitlik, bazlık ve nötrlük derecesini tarif eden ölçü birimidir. Magnezyum metalinin etkileşime girdiği SBF çözeltisinin pH değerindeki değişim korozyon mekanizmasının gerçekleşme hızı hakkında bilgi vermektedir. pH ölçümleri, DEIS yöntemi öncesi ve sonrasında yapılmıştır. Başlangıçta SBF çözeltisinin pH değeri literatüre uygun şekilde 7.4 olarak ölçülmüştür [75]. Sırasıyla 6, 12, 18, 24 ve 30 saat sonunda pH ölçümleri, oda sıcaklığında ISOLAB el tipi pH ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

2.1.4. Açık Devre Potansiyel (OCP) Yöntemi

Çalışma elektrotu ile elektrolit arasında gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlar Şekil 2.8’de gösterildiği gibi bir voltmetreye bağlanarak referans elektrotla oluşan potansiyel fark belirlenir. OCP ölçümleri, çalışma elektrotunun araştırılan ortamdaki korozyon mekanizması hakkında bilgi sağlamaktadır [76]. Bu çalışmada, GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı OCP ölçümlerinde kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramayan çalışma elektrotu (%99.955 Mg) ile SBF arasındaki etkileşime bağlı olarak meydana gelen potansiyel değişimi 30 saat süreyle ölçülmüştür.

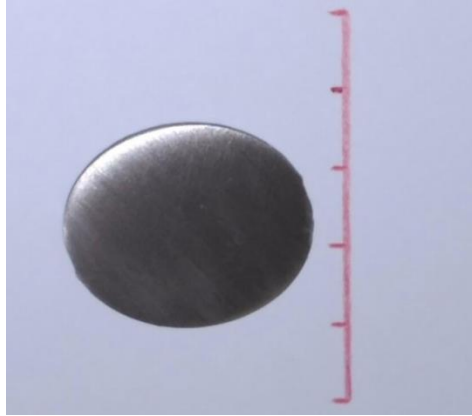


Şekil 2.8. Potansiyel ölçüm düzeneği.

2.2. MATERYAL

2.2.1. Çalışma Elektrotu

Deneyde kullanılan magnezyum metaline ait numuneler 1.5 cm çapında olup Goodfellow Cambridge Limited (England) şirketinden temin edilmiştir (Şekil 2.9) Çalışma elektrotunun (%99.955 Mg) bileşimi Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.9. Deneyde kullanılan magnezyum çalışma elektrotu.

Çizelge 2.1. Magnezyum metalinin kimyasal bileşimi (Kütlece %).

Numune	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ca	Ni	Mg
Çalışma Elektrotu	-	-	0.017	-	-	0.028	-	-	99.955

2.2.2. SBF Çözeltisinin Hazırlanması

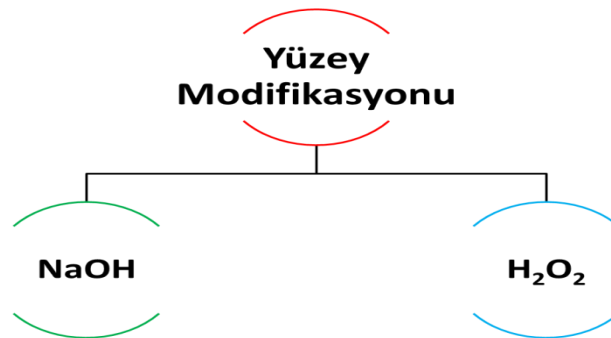
Elektrolit olarak kullanılan yapay vücut sıvısı (SBF) Kokubo prosedürüne [75] göre hazırlanmış olup Çizelge 2.2’de kimyasal bileşimi verilmiştir.

Çizelge 2.2. Yapay vücut sıvısının (SBF) kimyasal bileşimi.

S. No.	Kimyasal Bileşenler	Miktar (gr/1000 mL)
1	NaCl	8.035
2	NaHCO ₃	0.355
3	KCl	0.225
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.231
5	MgCl ₂ .H ₂ O	0.311
6	1 M HCl	40
7	CaCl ₂	0.292
8	Na ₂ SO ₄	0.072
9	((CH ₂ OH) ₃ CNH ₂)	6.118
10	1 M HCl	pH 7.4 oluncaya kadar uygun madde miktarı ilave edilecektir.

2.2.3. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu

Kimyasal yüzey modifikasyon işlemi Şekil 2.10’da belirtildiği üzere NaOH ve H₂O₂ kullanılarak yapılmıştır. Magnezyum metali yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit tabakasını gidermek için numunelerin kimyasal yıkama işlemi, 2 dakika boyunca 60°C sıcaklıkta bekletilen 1:4 (hacmi) oranında HCl:H₂O karışımıyla temizlenmiştir [77]. Numunelerin ultrasonik temizliği 15 dakika boyunca distile suda yapılarak, daha sonra numuneler oda sıcaklığında kurutulmuştur.



Şekil 2.10. Yüzey modifikasyonu için kullanılacak kimyasallar.

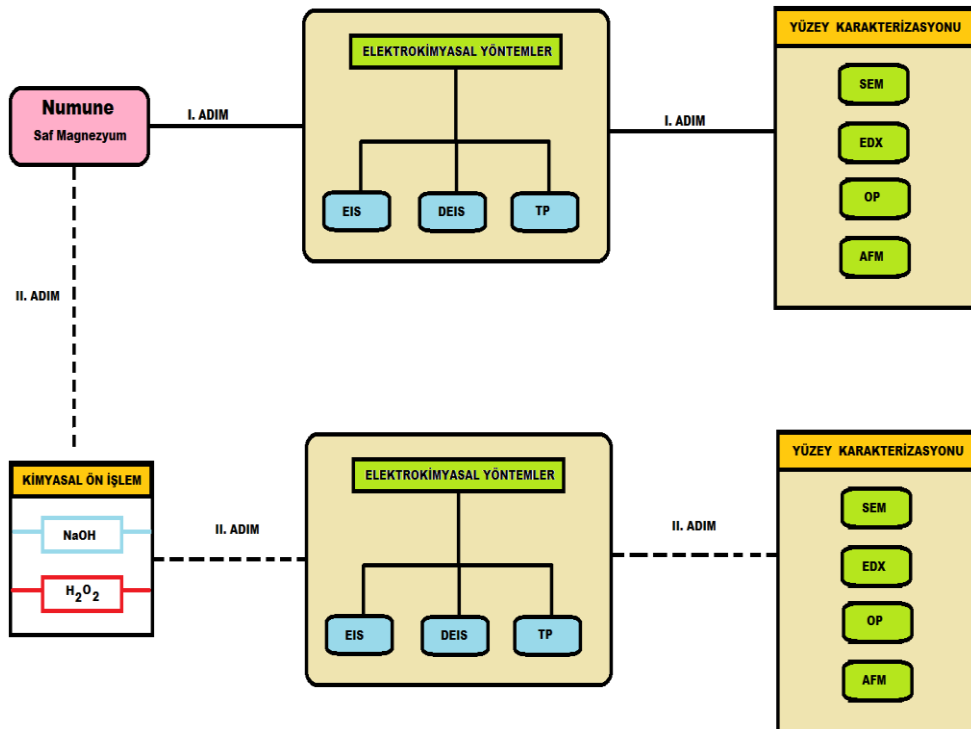
Sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit işlemi, numuneleri 60°C sıcaklıktaki bir fırında 1 saat boyunca 20 mL 10 M NaOH ve 4.5 M H₂O₂ sulu çözeltisine daldırarak yapılmıştır [78]. Numuneler distile su ile hafifçe yıkanır, 40°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca açık

hava atmosferinde kurutulmuştur. Kuruyan numuneler, 4 saat boyunca 250 °C sıcaklıkta ısıtılan alüminyum kayık içinde elektrikli fırına yerleştirilerek ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler, daha sonra fırında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

2.2.3. Deneylerin Yapılışı

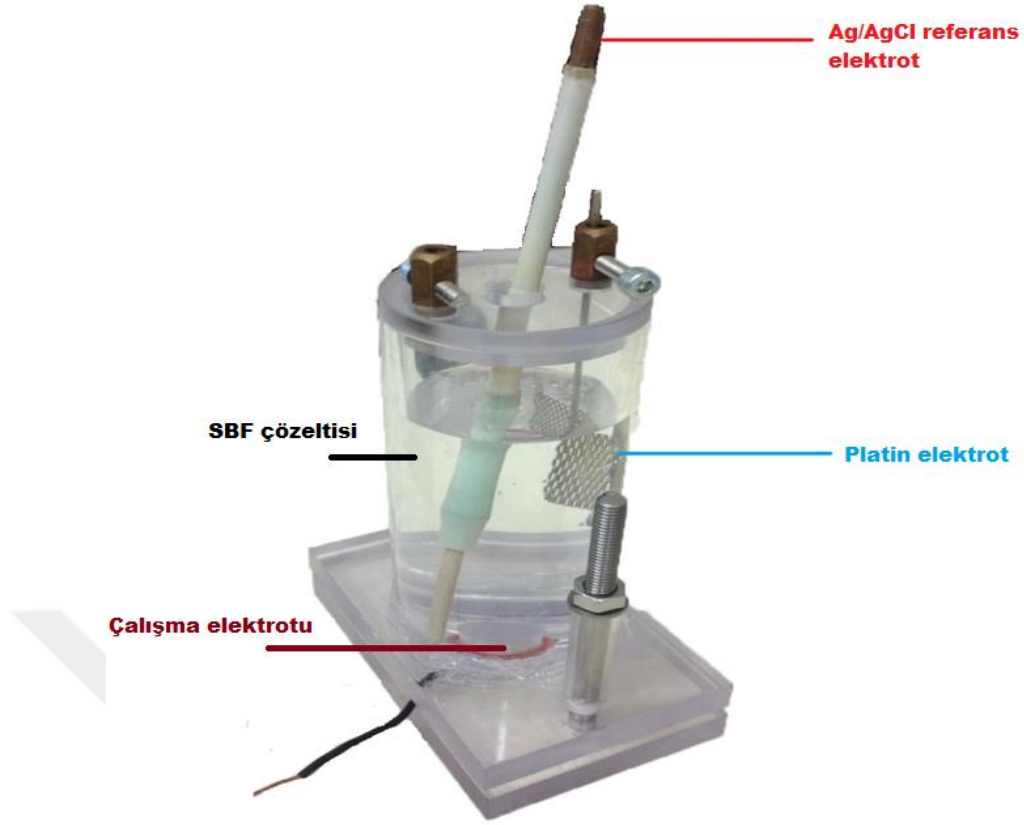
Deneylere başlamadan önce kullanılan elektrotların yüzeyi zımpara makinesi ile 400 ile 2000 numaralı zımpara kâğıtları kullanılarak temizlenmiştir. Temizlenen metal yüzeyi saf su ile yıkanıp deney hücresine yerleştirilmiştir. Magnezyum metalinin korozyon davranışını incelemek için oda sıcaklığında Şekil 2.11’de gösterilen I. Aşamadaki yöntemler uygulanmıştır.

Şekil 2.11’de gösterilen II. Aşamada ise, metal deney öncesi 400 ve 2000 numaralı zımpara kâğıtları ile temizlenip saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra kimyasal yüzey modifikasyonuna maruz bırakılmıştır. Yüzey modifikasyonu işleminden sonra metal SBF çözeltisi içine bırakılıp elektrokimyasal deneyler yapılmıştır.



Şekil 2.11. Deney akış şeması.

Çalışma elektrotu, karşı elektrot ve referans elektrot içerisinde SBF çözeltisi bulunan korozyon hücresine konularak deney düzeneği oluşturulmuştur (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Korozyon ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.

I. Aşama ve II. Aşama deneyleri 6, 12, 18, 24 ve 30 saat yapılmıştır. DEIS yöntemi ile kimyasal işlemlerle yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum metalinin SBF içerisindeki korozyon mekanizmasına bakılmıştır. Böylece korozyon direnci hesaplanarak metaldeki anlık potansiyel ve empedans değişimi kayıt altına alınmıştır.

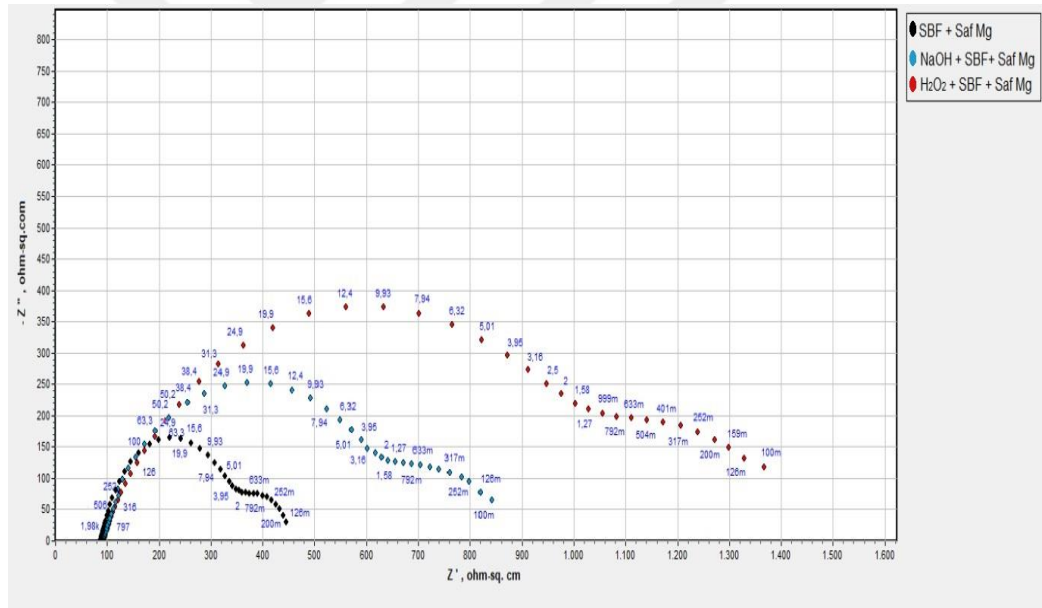
SBF çözeltisi içerisine konulan magnezyum metalinin korozyon mekanizması 30 saat boyunca EIS ve TP yöntemiyle GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde araştırılmıştır. EIS ölçümleri; 100 kHz-0.1 Hz frekans aralığında yapılmıştır. Empedans analizleri için ZsimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi için polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde, çalışma elektrotunun referans elektroda karşı denge potansiyeli 100 saniye boyunca ölçüldükten sonra katodik ve anodik yöne doğru ± 300 mV aralığında 1 mV/s hızla tarama yapılmıştır. Elde edilen veriler Gamry CMS-5.30 yazılımı ile analiz edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. MAGNEZYUM (%99.955) METALİNİN SBF ÇÖZELTİSİ İÇİNDE KOROZYON MEKANİZMASININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE BELİRLENMESİ

3.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

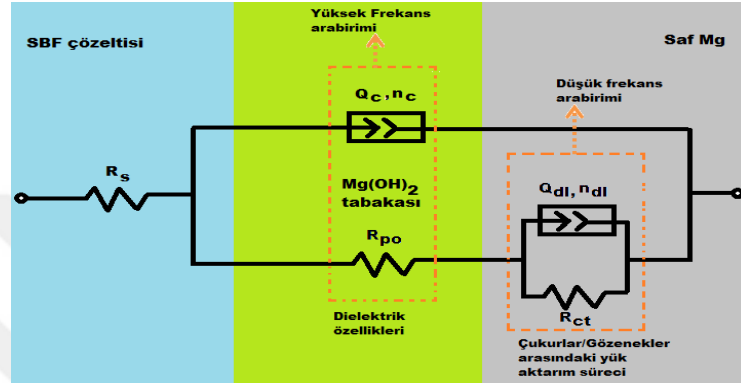
SBF çözeltisi içerisinde magnezyum metalinin korozyon davranışı oda sıcaklığında 30 saat süren deneyler sonunda hesaplanmıştır. Magnezyum metalinin SBF çözeltisi ortamında EIS yöntemi sonucu elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. SBF çözeltisi içerisinde (%99.955) magnezyum metalinin Nyquist diyagramı.

Nyquist diyagramları genellikle yarı daire olmalarına rağmen Şekil 3.1’de yarı daireden sapma olduğu görülmektedir. Nyquist diyagramlarının tam bir yarı daireden sapması genellikle frekans dağılımı [79], çalışma elektrotunun yüzeyinin düzensizliği ve pürüzlülüğü [80], kırılma yapıları [81], çözeltideki iyonların zamanla metal yüzeyindeki katmanlara adsorpsiyonu [82] ve yük transferi sürecinden [83] kaynaklanmaktadır.

Elde edilen Nyquist diyagramları ZSimpWin 3.21 programı kullanılarak Şekil 3.2’de gösterilen devre ile analiz edilmiştir. $R(Q(R(QR)))$ devresinde R_s SBF çözeltisinin direncini, Q_c magnezyum metali yüzeyinde oluşan filme ait CPE ve Q_{dl} elektrik alanlı çift katmanlı kapasitans olan sabit faz elemanlarını, R_{po} porozite ile magnezyum yüzeyinde oluşan film tabakasının direncini, R_{ct} magnezyum metalinin yüzeyindeki yük transfer direncini, R değeri ise film tabakasının direnci ve yük transfer direncinin toplam değerini vermektedir [84, 85].



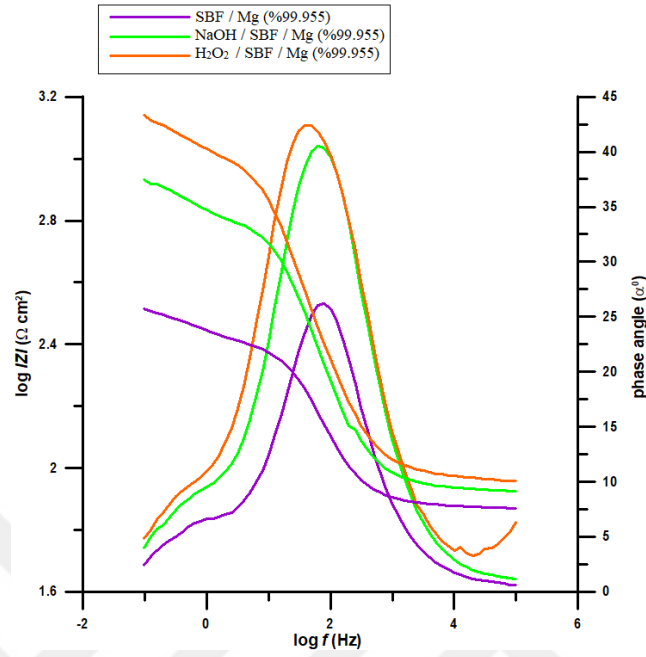
Şekil 3.2. $R(Q(R(QR)))$ devresi.

Deneyler sonucunda elde edilen verilerin analizleri ZSimpWin programında uyumluluk değerini gösteren ki-kare dağılımı (χ^2 dağılımı) dikkate alınarak hesaplanmıştır. χ^2 değeri Eşitlik 3.1 ile hesaplanmaktadır. χ^2 dağılımı sıfıra ne kadar yakınsa devre analizlerinin uyumluluğu da o kadar iyi olduğu bilinmektedir.

$$\chi^2 = \frac{(Gözlenen - Beklenen)^2}{(Beklenen)} \quad (3.1)$$

Bode ve Angel diyagramlarında da meydana gelen tam yarı dairesel olmama durumu Nyquist diyagramını desteklemektedir. Nyquist, bode, angel diyagramlarının her birinde bir kapasitif lup olduğu gözlenmektedir. Bu durum magnezyum metalinin SBF çözeltisi içinde korozyon direncinin yük transfer direnci ile kontrol edildiğini göstermektedir. Magnezyumun yüzey modifikasyonuna uğramadan önceki Bode eğrisine bakıldığında $\log|Z|$ değeri $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, faz açısını gösteren angel diyagramı ise 25° 'yi göstermektedir. NaOH kimyasal modifikasyonuna maruz kalan metalin Bode eğrisine bakıldığında $\log|Z|$ değeri $2.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, faz açısını gösteren angel diyagramı ise 40° 'yi göstermektedir. Aynı şekilde H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonuna maruz bırakılan magnezyum metalinin Bode eğrisinin değerini gösteren $\log|Z|$ değeri $3.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, faz açısını gösteren angel diyagramı ise 44° 'yi göstermektedir. Magnezyum metaline NaOH ve H_2O_2

kimyasal modifikasyonu uygulandığında Nyquist diyagramına benzer bir şekilde Bode ve Angel diyagramlarının da arttığı gözlenmektedir.



Şekil 3.3. NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna maruz bırakılan ve bırakılmayan (%99.955) magnezyumun SBF çözeltisi içerisinde 30 saat sonunda elde edilen Bode-Angle diyagramı.

Çizelge 3.1. SBF çözeltisi içerisinde (%99.955) magnezyum metalinin EIS sonucu.

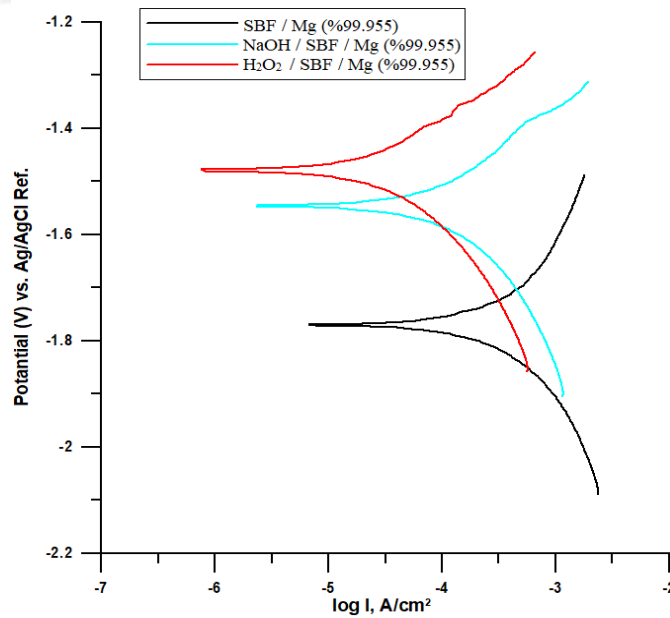
Ortam	R_s	R_{po}	$Q(CPE_{layer})$	n_{layer}	R_{ct}	$Q(CPE_{dl})$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
	Ω	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Mg (%99.955) + SBF	78.29	296.10	67.62	0.8	98.08	4436.00	0.8	387.18
NaOH + Mg (%99.955) + SBF	85.02	595.00	37.19	0.8	180.10	2426.00	0.9	775.10
H ₂ O ₂ + Mg (%99.955) + SBF	92.57	1143.00	35.14	0.8	250.20	2148.00	1	1393.20

Çizelge 3.1 incelendiğinde magnezyum metalinin SBF çözeltisi içerisinde 30 saat süren deneyler sonunda elde edilen solüsyon direnci olan R_s değerinin $78.29 \Omega.cm^2$ olduğu görülmektedir. Magnezyum metali NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra solüsyon direncinin NaOH uygulamasında $85.02 \Omega.cm^2$, H₂O₂

uygulamasından sonra $92.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olduğu görülmektedir. SBF çözeltisinin içinde korozyona uğrayan magnezyum metali yüzeyinde zamanla bir koruyucu film oluşmaktadır. Bu filmin direncini gösteren R_{po} $296.10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'den NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonundan sonra sırasıyla $595.00 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $1143.00 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'e kadar artmıştır. Magnezyum metalinin yük transfer direncini gösteren R_{ct} değeri ise $98.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'den NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra sırasıyla $180.10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $250.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'e yükselmiştir. Magnezyum metalinin SBF çözeltisi içerisindeki 30 saat sonundaki toplam korozyon direnci olan ($R=R_{po}+R_{ct}$) değeri $161.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, NaOH ile yüzey modifikasyonuna uğradıktan sonra $775.10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, H_2O_2 yüzey modifikasyonuna uğradıktan sonra $1393.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olduğu bulunmuştur. Bu durum magnezyumun yüzey modifikasyonuna uğradıktan sonra yüzeyinde iyileşmeler olduğunu ve korozyon direncinin arttığını göstermektedir.

3.1.2. Tafel Ekstra Polarizasyon Yöntemi

Oda sıcaklığında SBF çözeltisi içerisinde kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan (%99.955) magnezyum metali için TP yöntemi sonrasında elde edilen eğriler Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. SBF çözeltisi içerisinde kimyasal yüzey modifikasyonuna uğramayan ve uğrayan (%99.955) magnezyum metalinin TP eğrileri.

Şekil 3.4'te (%99.955) magnezyum ve NaOH, H_2O_2 yüzey modifikasyonuna uğrayan numunelerin Tafel eksta polarizasyon eğrileri gösterilmektedir ve buna tekabül eden

elektrokimyasal veriler Çizelge 3.2’de görülmektedir. (%99.955) magnezyumun anodik polarizasyon eğrisi magnezyum metalinin korozyona uğradığını göstermektedir, katodik reaksiyon boyunca da hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Polarizasyon eğrilerinden görüleceği gibi magnezyum eğrisinin anot bölgesindeki korozyon akım yoğunluğu artmaktadır. Bu durum SBF çözeltisinin (%99.955) magnezyum üzerinde ciddi bir korozyon etkisi olduğunu göstermektedir. Buna karşın NaOH ve H₂O₂ yüzey modifikasyonuna uğrayan numunelerin hem katodik hem de anodik korozyon akım yoğunlukları magnezyum numunesinden daha düşüktür. NaOH ve H₂O₂ yüzey modifikasyonu yönteminin metali korozyona karşı engellediğini göstermektedir. Magnezyumun korozyon potansiyeli Çizelge 3.2’de -1.77 mV olarak bulunmuştur. NaOH yüzey modifikasyonu sonucu oluşan korozyon potansiyeli -1.55 mV’a, H₂O₂ yüzey modifikasyonu sonucu oluşan korozyon potansiyeli -1.48 mV’a yükselmiştir. Aynı şekilde Çizelge 3.2’de korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri magnezyumda $1.66 \times 10^3 \mu A/cm^2$ ’den NaOH yüzey modifikasyonu uygulanan numunede $162 \mu A/cm^2$ ’ye, H₂O₂ yüzey modifikasyonu uygulanan numunede ise $38 \mu A/cm^2$ ’ye kadar düşmüştür. I_{corr} değerindeki bu azalışın kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda metal yüzeyinde reaksiyon bölgelerini bloke eden bir koruyucu tabakadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Magnezyumun polarizasyon eğrileri ile kimyasal yüzey modifikasyon eğrileri karşılaştırıldığında kimyasal yüzey modifikasyonunun magnezyum metalini korozyona karşı koruduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.2. Yüzey modifikasyonu ve modifikasyona uğramayan (%99.955) magnezyum metalinin SBF ortamında elde edilen TP sonuçları.

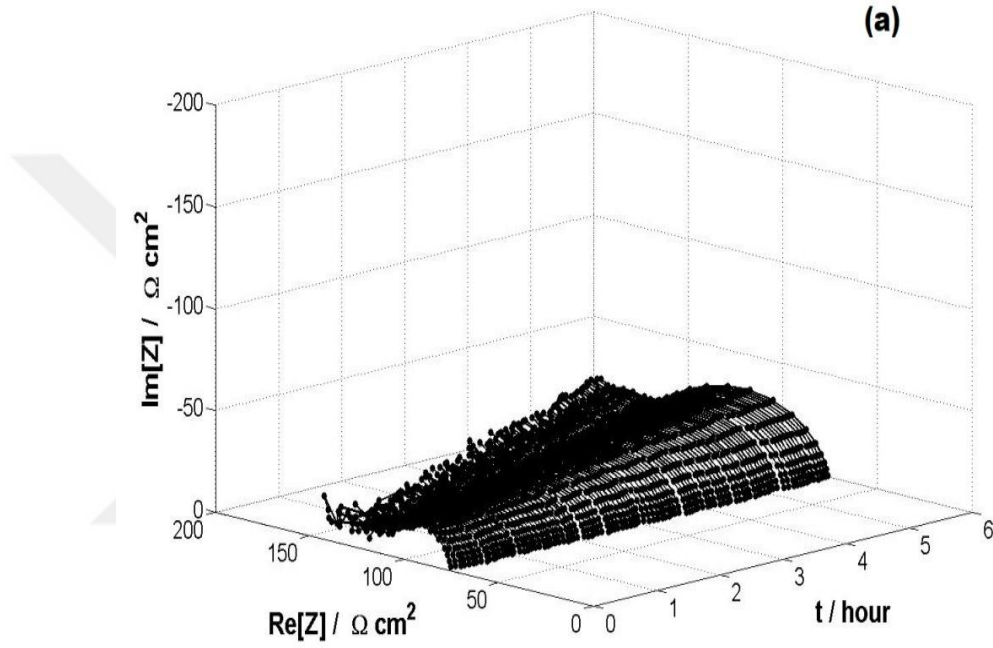
	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
Mg (%99.955)	-1.77	1.66×10^3
NaOH + Mg (%99.955)	-1.55	162
H ₂ O ₂ + Mg (%99.955)	-1.48	38

3.1.3. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

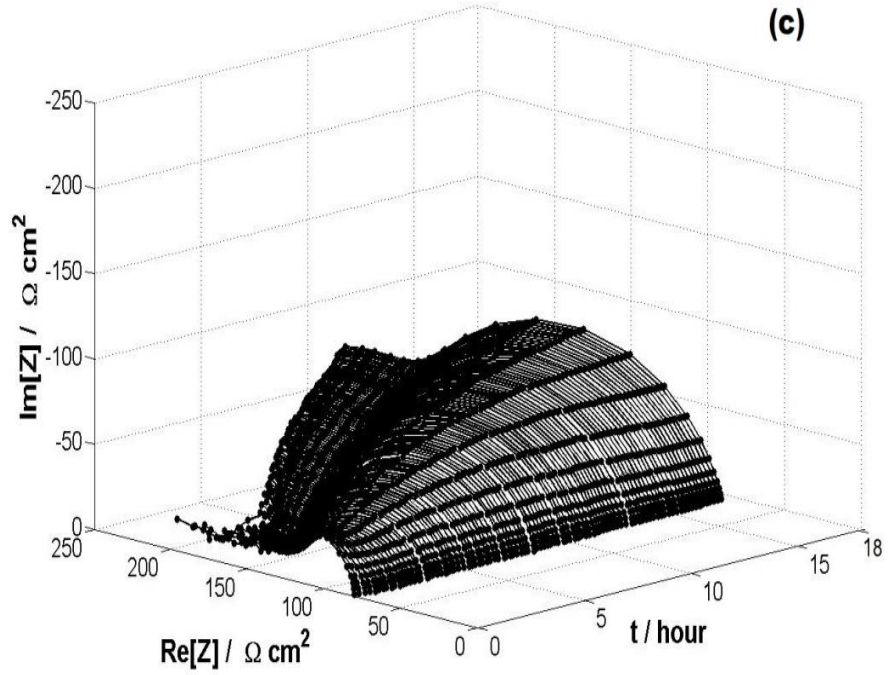
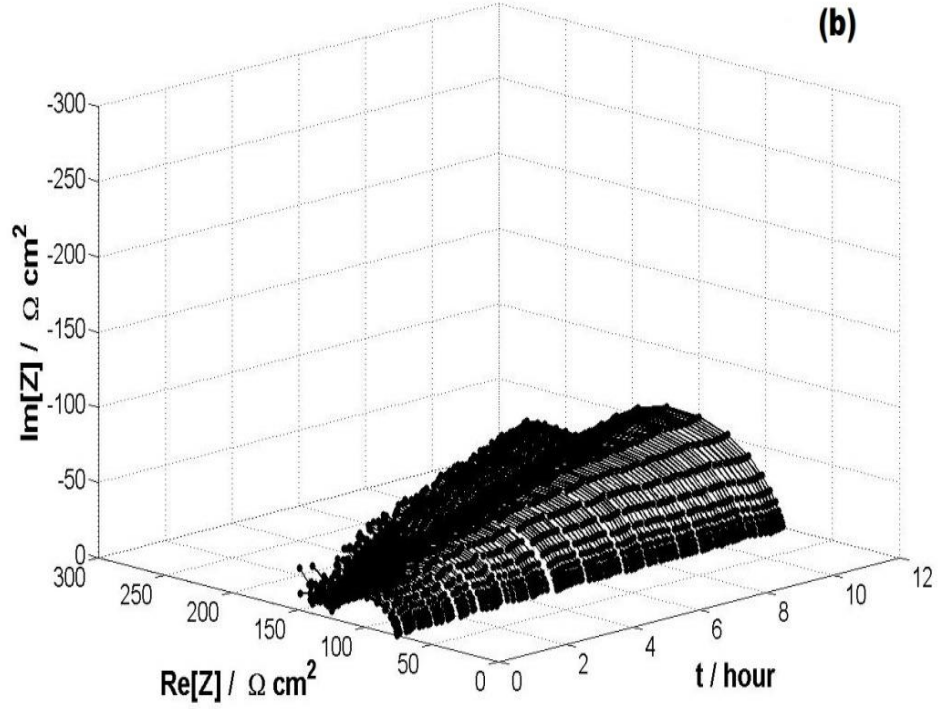
3.1.3.1. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanmayan Magnezyum (%99.955) Metalinin SBF Çözeltisi Ortamında DEIS Yöntemi ile Korozyon Mekanizmasının Belirlenmesi

DEIS yöntemi anlık ve dinamik bir süreç olduğu için günümüzde korozyon araştırmaları için kullanılan en uygun yöntemdir [86-93]. Özellikle biyobozunur

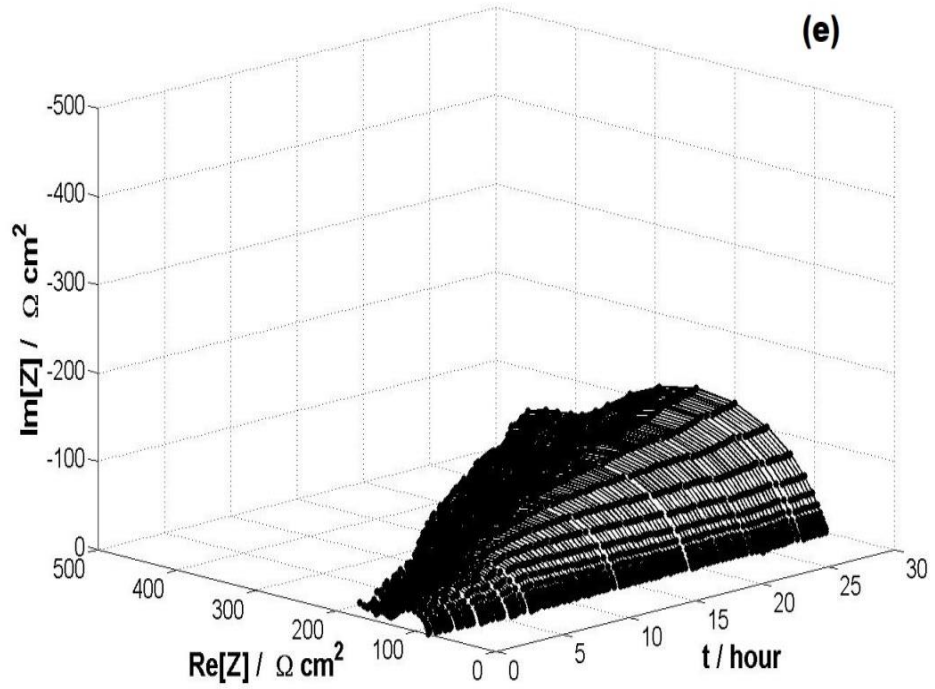
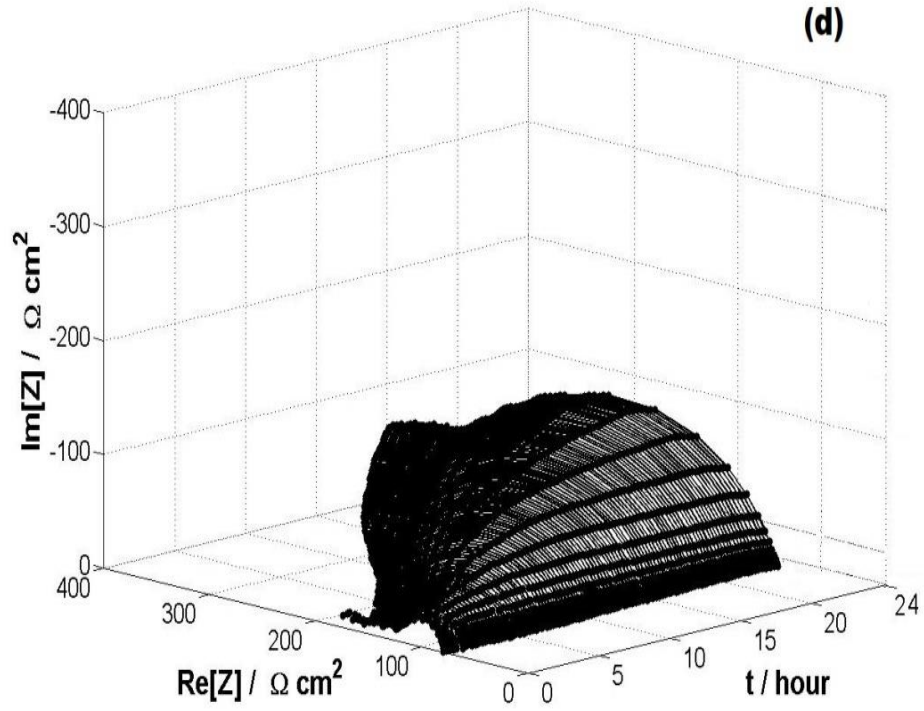
implantların in-vitro deneyleri sırasında anlık ölçümler ve veriler oldukça büyük öneme sahiptir. Özellikle implantların vücut içerisinde anlık korozyon mekanizmasını belirlemek ve muhtemel açığa çıkacak H_2 gazının etkisini anlık gözlemlemek için DEIS yöntemi büyük avantaj sağlamaktadır. Magnezyum metalinin DEIS yöntemiyle oda sıcaklığında SBF çözeltisi içerisinde sırasıyla 6, 12, 18, 24 ve 30 saat boyunca korozyon davranışı incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen 3D grafikler Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. 25 °C’de SBF çözeltisi içerisinde magnezyum (%99.955) metalinin DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri (a) 6 saat , (b) 12 saat, (c) 18 saat, (d) 24 saat, (e) 30 saat.

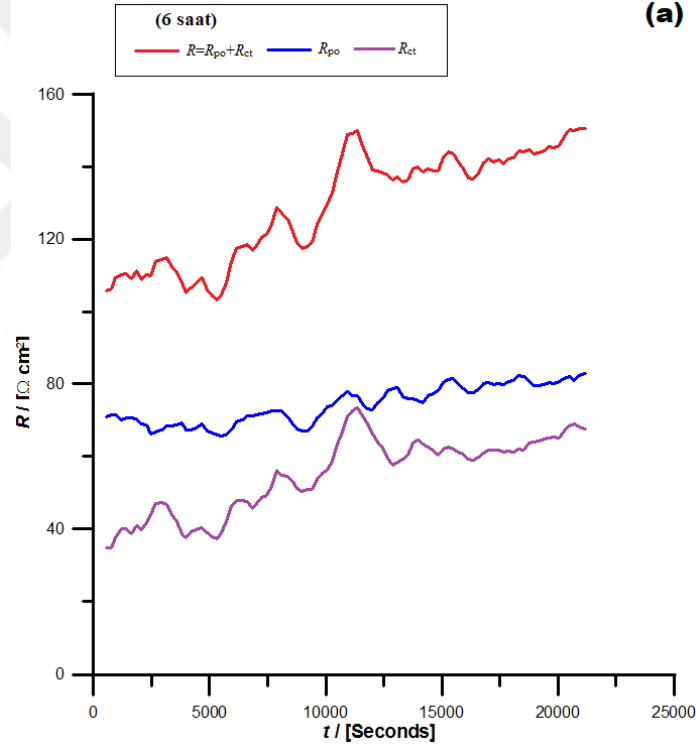


Şekil 3.5. (devam). 25 °C’de SBF çözeltisi içerisinde magnezyum (%99.955) metalinin DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri (a) 6 saat , (b) 12 saat, (c) 18 saat, (d) 24 saat, (e) 30 saat.

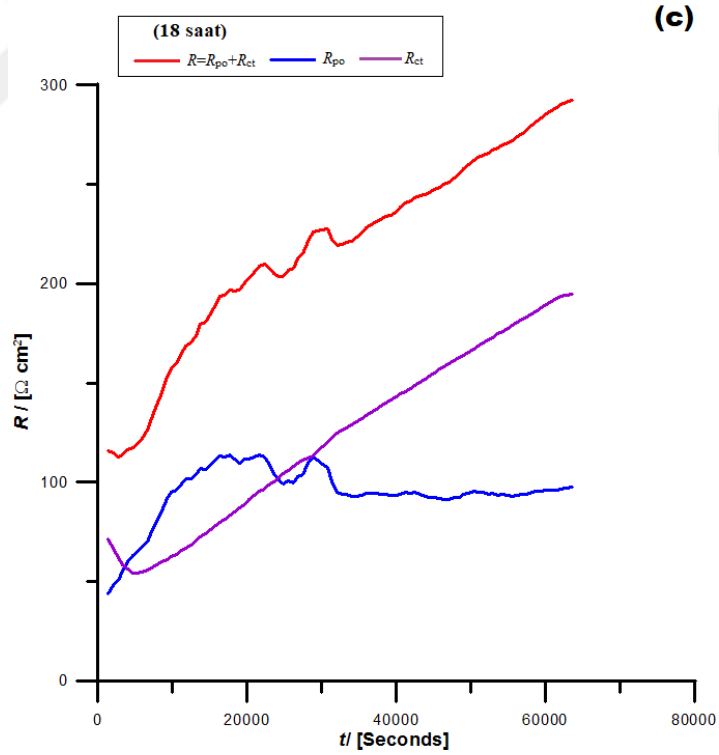
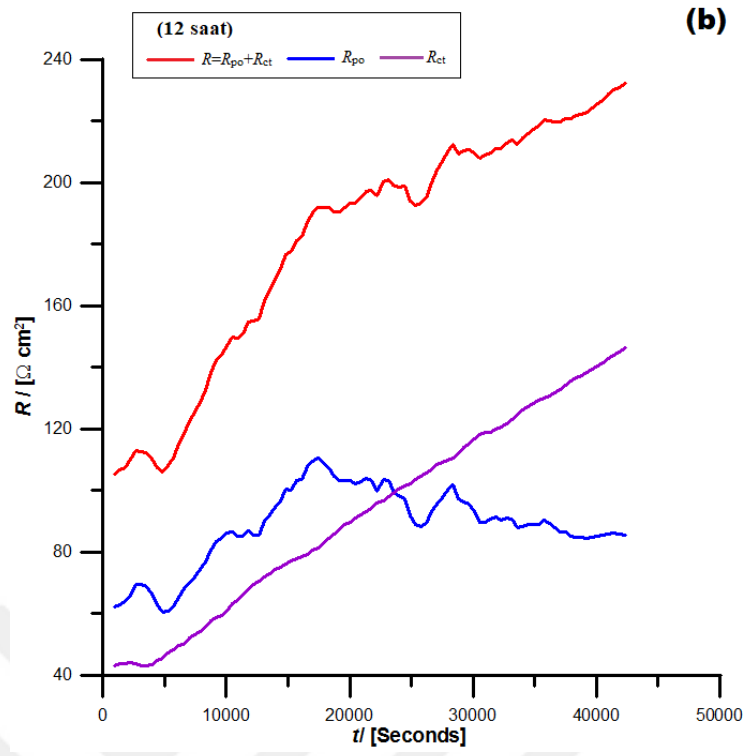


Şekil 3.5. (devam). 25 °C’de SBF çözeltisi içerisinde magnezyum (%99.955) metalinin DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri (a) 6 saat , (b) 12 saat, (c) 18 saat, (d) 24 saat, (e) 30 saat.

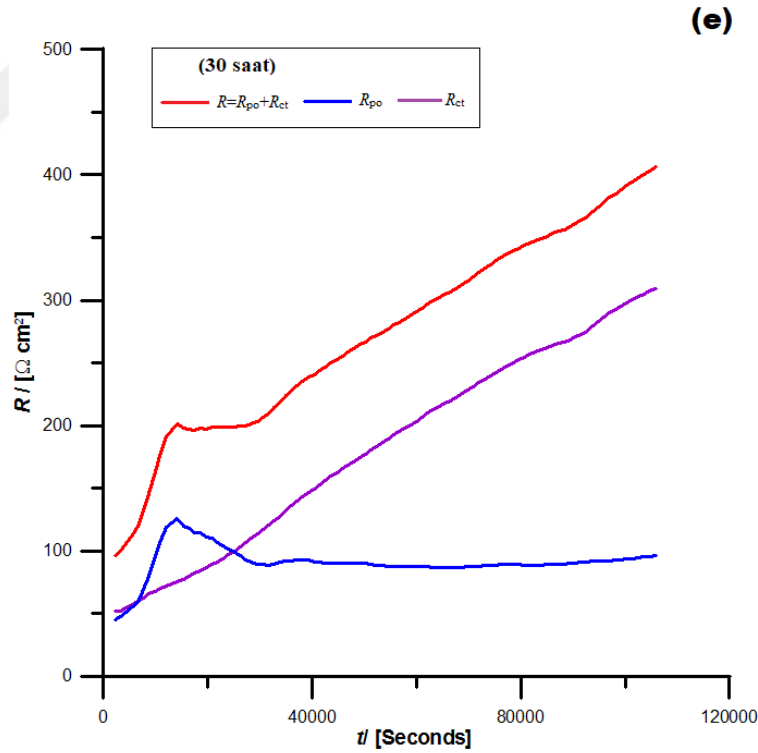
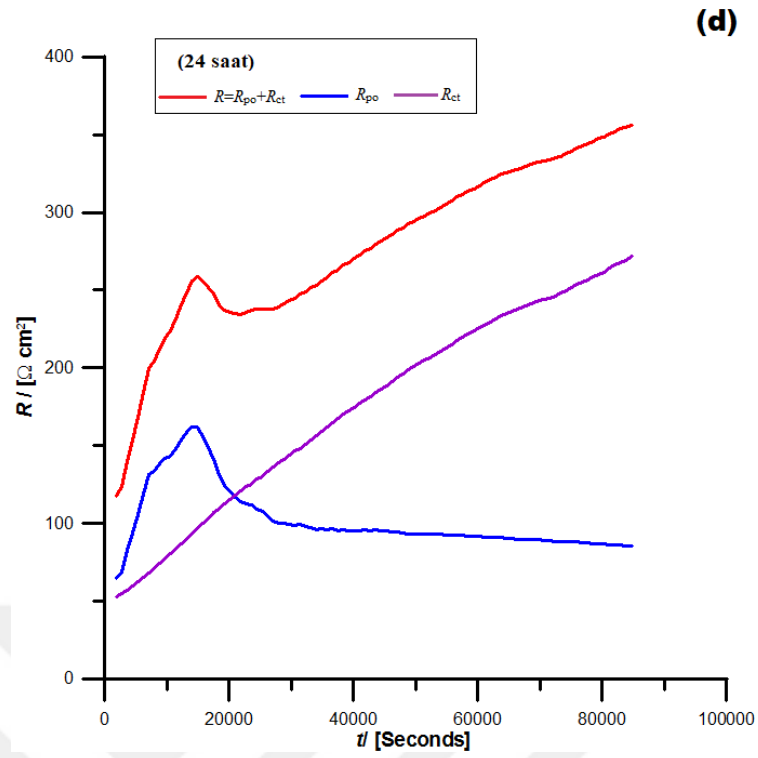
Şekil 3.5 incelendiğinde magnezyum (%99.955) metalinin SBF çözeltisi içerisinde zamana bağlı olarak korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Empedans eğrilerinin 0 Ω değerinden başlamamasının nedeni SBF çözeltisi ile magnezyum metali arasındaki solüsyon direncinden kaynaklanmaktadır. Zamana bağlı olarak yarı dairelerde meydana gelen boyut artışı, magnezyum metalinin SBF çözeltisi içerisinde başlangıçta korozyona uğradığını ve çözelti içerisinde zaman geçtikçe magnezyum metali yüzeyinde bir oksit filmin oluşmasıyla metalin korozyona karşı korunduğunu göstermektedir. Empedans spektrumları EIS yönteminde olduğu gibi yine aynı devre modeli (($R(Q(R(QR)))$)) ile ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 3.3). Şekil 3.6’da SBF ortamında sırasıyla 6, 12, 18, 24 ve 30 saat sonunda elde edilen (%99.955) magnezyum metaline ait R , R_{po} , R_{ct} grafiği görülmektedir.



Şekil 3.6. Magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R , R_{po} , R_{ct} değerlerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 3.6. (devam). Magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R , R_{po} , R_{ct} değerlerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 3.6. (devam). Magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R , R_{po} , R_{ct} değerlerinin zamana bağlı değişimi.

Ölçüm süresi boyunca yük transfer direnci olan R_{ct} değeri zamanla artmaktadır. Magnezyum metalinin yüzeyinde oluşan pasif film tabakasının direncini gösteren R_{po}

değerinde ise deney başlangıcında bir artış görülürken daha sonra SBF çözeltisi içerisinde bulunan iyonların saldırısıyla direncin azalarak bir süre sonra sabitlendiği görülmektedir. Bu verilere bağlı olarak R_{ct} ve R_{po} dirençlerinin toplamı olan $R=R_{po}+R_{ct}$ direnci zamanla artmaktadır. Şekil 3.6 (a)'ya ve Şekil 3.6 (e)'ye bakıldığında daldırma süresinin artması ile birlikte magnezyum metali yüzeyinde pasif bir film oluşarak metali korozyona karşı koruduğu elde edilen verilerle ortaya konulmuştur. DEIS yöntemi sonucu elde edilen R , R_{po} , R_{ct} parametrelerinin ilk ve son spektrum değerleri Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

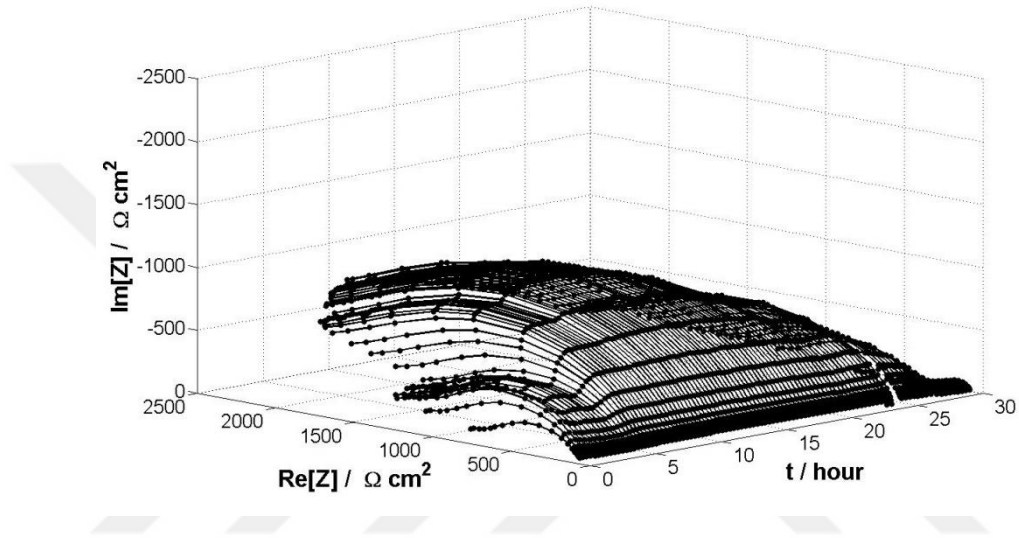
Çizelge 3.3. SBF ortamında magnezyum (%99.955) metalinin R , R_{po} , R_{ct} son spektrum değerlerinin DEIS sonuçları.

Zaman	$R_{po} (\Omega.cm^2)$	$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	$R=R_{po}+R_{ct} (\Omega.cm^2)$
	Son spektrum	Son spektrum	Son spektrum
6 saat	63.00	82.88	145.88
12 saat	85.65	148.10	233.75
18 saat	99.00	194.43	293.43
24 saat	88.24	258.80	347.04
30 saat	97.30	314.50	411.80

Çizelge 3.3'e bakıldığında 6 saat boyunca magnezyum metalinin yüzeyinde oluşan filmin direncini gösteren R_{po} değerinin deney bitiminde ölçülen son spektrum $63.00 \Omega.cm^2$ 'dir. Magnezyum metalinin yük transfer direncini gösteren R_{ct} değerinin deney sonunda $82.88 \Omega.cm^2$ 'dir. Magnezyum metalinin toplam korozyon direncini gösteren R değeri deney sonunda $145.88 \Omega.cm^2$ olarak ölçülmüştür. 6 saat yapılan deney sonunda anlık DEIS verileri magnezyum metalinin zamanla korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Çizelge 3.3'e bakıldığında aynı şekilde 12, 18, 24 ve 30 saat boyunca yapılan ölçümler sonunda tüm parametre değerlerinin 6 saat yapılan ölçümlerle paralellik gösterdiği görülmektedir. Zamana bağlı olarak artan parametreler magnezyum metali yüzeyinde pasif bir film tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Aynı şekilde elde edilen bu sonuçlar EIS yöntemiyle de korelasyon göstermektedir.

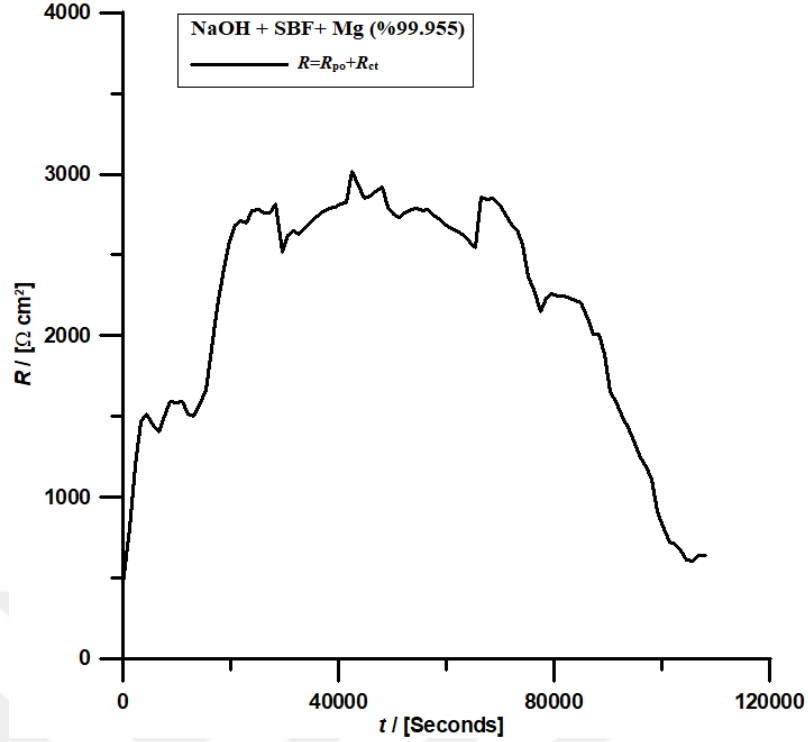
3.1.3.2. NaOH İle Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Magnezyum (%99.955) Metalinin SBF Çözeltisi Ortamında DEIS Yöntemi İle Korozyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Magnezyum metalinin NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra oda sıcaklığında SBF çözeltisi içerisinde 30 saat boyunca DEIS yöntemiyle korozyon davranışı incelenmiştir. İncelemeler sonucunda oluşan 3D grafiği Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi sonucu elde edilen 3D grafiği.

Magnezyum metali NaOH ile yüzey modifikasyonuna uğradığında magnezyum metali yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Şekil 3.7 incelendiğinde zamana bağlı olarak Nyquist eğrilerinin 24 saat boyunca boyutunun arttığı ve 24 saat sonunda metal yüzeyindeki NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu oluşan tabakanın kırılarak magnezyum metalinin hızla korozyona uğradığı görülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında NaOH kimyasal yüzey modifikasyon yönteminin magnezyum metali için SBF çözeltisi içerisinde 30 saat boyunca süren DEIS yöntemi sonucu 24 saate kadar korozyon direncini arttırdığı kanıtlanmaktadır. DEIS yöntemi sonunda elde edilen empedans spektrumu ($R(Q(R(QR)))$) devre modeli ile ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 3.3). Şekil 3.8’de SBF çözeltisinde 30 saat sonunda elde edilen magnezyum metaline ait toplam korozyon direncini ifade eden $R=R_{po}+R_{ct}$ grafiği görülmektedir.



Şekil 3.8. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonu sonrası magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R değerinin zamana bağlı değişimi.

Magnezyum metalinin NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonuna uğraması sonucu elde edilen toplam korozyon direncini gösteren $R=R_{po}+R_{ct}$ değerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 3.8’de görülmektedir. Başlangıçta korozyon direncinin artması magnezyum metali yüzeyinde kimyasal yüzey modifikasyonunun etkili bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir. Zamanla grafikteki eğrinin stabil olmaması SBF çözeltisi içerisindeki iyonların magnezyum metali yüzeyinde modifikasyon sonucu oluşan tabakaya saldırarak kırılmasını ifade etmektedir. SBF çözeltisindeki özellikle Cl^- iyonlarının zamanla yüzeydeki koruyucu tabakayı aşındırarak koruyucu tabakanın zayıflamasına ve verilere göre 24 saat sonunda koruyucu tabakanın tamamen kırılarak magnezyum metalinin hızlıca korozyona uğramasına neden olduğu görülmektedir. Şekil 3.8’de kırılmadan sonra görülen direncin azalması DEIS yöntemiyle elde edilen 3D grafikte (Şekil 3.7) açıkça görülmektedir. DEIS yönteminin anlık bilgi vermesi sayesinde kimyasal yüzey modifikasyon yöntemi uygulanan magnezyum metalinin biyobozunur implant olarak kullanılabileceği noktasında ümit verici olmaktadır. Fakat 22 saat sonunda NaOH yüzey modifikasyon işlemi metal yüzeyinde etkisini kaybettiği Şekil 3.8’de açıkça görülmektedir. NaOH ön işlemi yapılan magnezyum metalinin R

($R_{po}+R_{ct}$) değeri ön işlem yapılmayan magnezyum numunesi değerine yaklaşmakta olduğu görülmektedir.

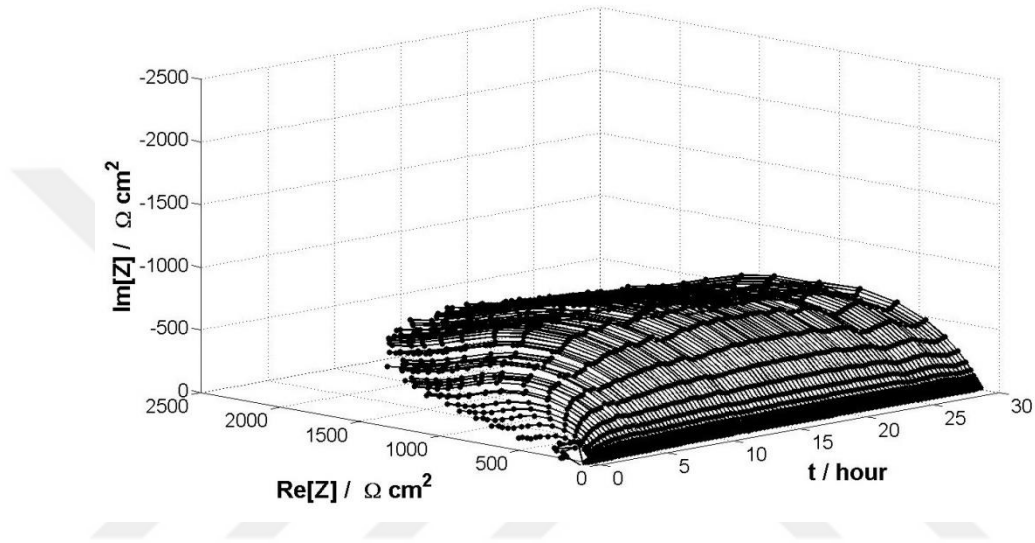
Çizelge 3.4. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulaması sonucu SBF çözeltisi ortamında magnezyum (%99.955) metalinin 30 saat içerisindeki anlık DEIS sonuçları.

NaOH + SBF + Mg (%99.955)	R_s	R_{po}	Q (CPE_{layer})	n_{layer}	R_{ct}	Q (CPE_{dl})	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
	Ω	$\Omega.cm^2$	P ($\mu F/cm^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	P ($\mu F/cm^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
6 saat	100.00	412.30	33.88	0.8	2300.00	2126	1	2538.30
12 saat	108.10	2583.00	28.90	1	343.74	3384	0,8	2926.74
18 saat	106.70	2225.00	35.93	0.7	355.60	2108	1	2580.60
24 saat	106.10	354.80	34.68	0.8	1755.00	1689	1	2109.80
30 saat	105.32	300.30	23.76	0.9	337.40	1346	0.4	637.70

NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra SBF çözeltisi içerisinde 30 saat süren deneyler sonucunda elde edilen DEIS sonuçları Çizelge 3.4'te verilmektedir. 30 saat süren deneyde alınan anlık veriler DEIS yönteminin en önemli avantajını göstermektedir. Kimyasal modifikasyon sonucu magnezyum metali yüzeyinde oluşan koruma tabakasının direncini gösteren R_{po} 6 saat sonunda 412.30 $\Omega.cm^2$ iken 18 saat sonunda 2225.00 $\Omega.cm^2$ 'e kadar yükselmektedir. Aynı şekilde metal yüzeyindeki yük transfer direncini gösteren R_{ct} değeri ise 6 saat sonunda 2300.00 $\Omega.cm^2$ iken 18 saat sonunda 355.60 $\Omega.cm^2$ 'e kadar gerilemektedir. Şekil 3.8'e bakıldığında magnezyum metaline ait korozyon direncinin 24 saat sonra hızla azalmakta olduğu görülmektedir. Aynı bulgu Çizelge 3.4'e bakıldığında 24 saatten sonraki değerde NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu oluşan koruma tabakasının kırıldığı ve bu tabakanın direncini gösteren R_{po} değerinin 354.80 $\Omega.cm^2$ 'e kadar düştüğü, aynı şekilde metalin yük transfer direncinin ise 24 saat sonucunda 1755.00 $\Omega.cm^2$ 'e yükseldiği görülmektedir. 30 saat sonunda ise magnezyum metalinin toplam direncinin başlangıç noktasına geldiği Şekil 3.8'de görülmektedir. Aynı şekilde 30 saat süren EIS deneyleri sonrası Çizelge 3.1'de verilen NaOH yüzey modifikasyonu sonucu elde edilen sonuçlar ile Çizelge 3.4'te gösterilen 30 saat süren anlık DEIS yönteminin sonuçları arasında korelasyon olduğu görülmektedir.

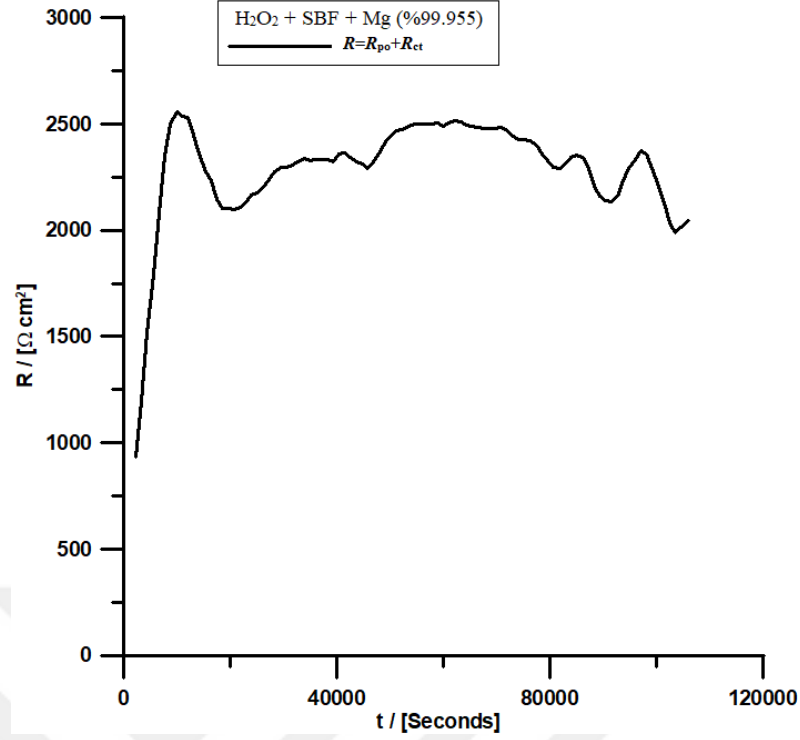
3.1.3.3. H_2O_2 İle Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Magnezyum (%99.955) Metalinin SBF Çözeltisi Ortamında DEIS Yöntemi İle Korozyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Magnezyum metalinin H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra oda sıcaklığında SBF çözeltisi içerisinde 30 saat boyunca DEIS yöntemiyle korozyon davranışı incelenmiştir. İncelemeler sonucunda oluşan 3D grafiği Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. H_2O_2 ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra magnezyum (%99.955) metalinin DEIS yöntemi sonucu elde edilen 3D grafiği.

H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra magnezyum metalinin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 3.5 (e)'de gösterilen yüzey modifikasyon yöntemi uygulanmayan magnezyumun 3D DEIS sonucu ile karşılaştırıldığında H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra magnezyum metalinin empedans spektrumlarının boyutunda artış olduğu gözlenmektedir. Bu artışın nedeninin H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu magnezyum metali yüzeyinin iyileştirilmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. DEIS yöntemi sonunda elde edilen empedans spektrumu ($R(Q(R(QR)))$) devresi modeli ile ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 3.3). Şekil 3.10'da SBF çözeltisi ortamında 30 saat sonunda elde edilen magnezyum metaline ait toplam korozyon direncini ifade eden $R=R_{po}+R_{ct}$ grafiği görülmektedir.



Şekil 3.10. H_2O_2 ile kimyasal yüzey modifikasyonu sonrası (%99.955) magnezyum metalinin DEIS yöntemi ile elde edilen R değerinin zamana bağlı değişimi.

Magnezyum metalinin H_2O_2 ile kimyasal yüzey modifikasyonuna uğraması sonucu elde edilen toplam korozyon direncini gösteren R değerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 3.10'da görülmektedir. Başlangıçta korozyon direncinin artması magnezyum metali yüzeyinde kimyasal yüzey modifikasyonunun etkili bir tabaka oluşturduğunu ima etmektedir. Zamanla grafikteki eğrinin stabil olmaması SBF çözeltisi içerisindeki iyonların magnezyum metali yüzeyinde modifikasyon sonucu oluşan tabakaya saldırarak hasar verdiğini ifade etmektedir. SBF çözeltisindeki özellikle Cl^- iyonlarının zamanla yüzeydeki koruyucu tabakayı aşındırarak koruyucu tabakanın zayıflamasına neden olduğunu ve magnezyum metalinin korozyona karşı direncinin NaOH yüzey modifikasyonu işlemine nazaran az da olsa azaldığını göstermektedir. Şekil 3.10'da direncin stabil halde olmaması DEIS yöntemiyle elde edilen 3D grafikte (Şekil 3.9) açıkça görülmektedir. Empedans eğrilerinin boyutunda zamana bağlı olarak artış ve azalış Şekil 3.10'da korozyon direncinin stabil bir hal almamasıyla paralellik göstermektedir.

Çizelge 3.5. H₂O₂ ile kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasına uğrayan ve uğramayan (%99.955) magnezyum metalinin SBF çözeltisi ortamında 30 saat sonucunda elde edilen DEIS sonuçları.

Ortam	R_s	R_{po}	Q (CPE_{layer})		R_{ct}	Q (CPE_{dl})		$R=R_{po}+R_{ct}$
	Ω	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Mg (%99.955) + SBF	85.40	314.50	54.38	0.9	97.30	3837.00	0.9	411.80
H ₂ O ₂ + Mg (%99.955) + SBF	112.20	1172.00	34.81	0.8	416.60	1623.00	1	2188.60

H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra 30 saat boyunca SBF çözeltisi içerisinde bırakılan magnezyum metalinin DEIS verileri Çizelge 3.5'te gösterilmektedir. Çözelti ile metal arasındaki solüsyon direncini ifade eden R_s değeri 112.20 $\Omega.cm^2$ olarak bulunmuştur. Yüzey modifikasyonu sonucu olduğu düşünülmekte olan koruyucu tabakanın direncini gösteren R_{po} değeri 1172.00 $\Omega.cm^2$ 'dir. Yüzey modifikasyonu uygulanmayan magnezyum metalinin çözelti direnci değeri 85.40 $\Omega.cm^2$ iken R_{po} değeri 314.50 $\Omega.cm^2$ 'dir. R_{po} değerindeki bu denli yüksek artışın magnezyum metali yüzeyinin H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu ile iyileştiğini göstermektedir. Aynı şekilde Q_{layer} ve Q_{dl} değerlerindeki azalışta bu durumu desteklemektedir. Magnezyumun SBF çözeltisi içerisindeki toplam direncini gösteren R değeri modifikasyona uğramayan numunede 411.80 $\Omega.cm^2$ iken H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamasından sonra 2188.60 $\Omega.cm^2$ 'e kadar yükselerek yaklaşık 5 kat artmıştır.

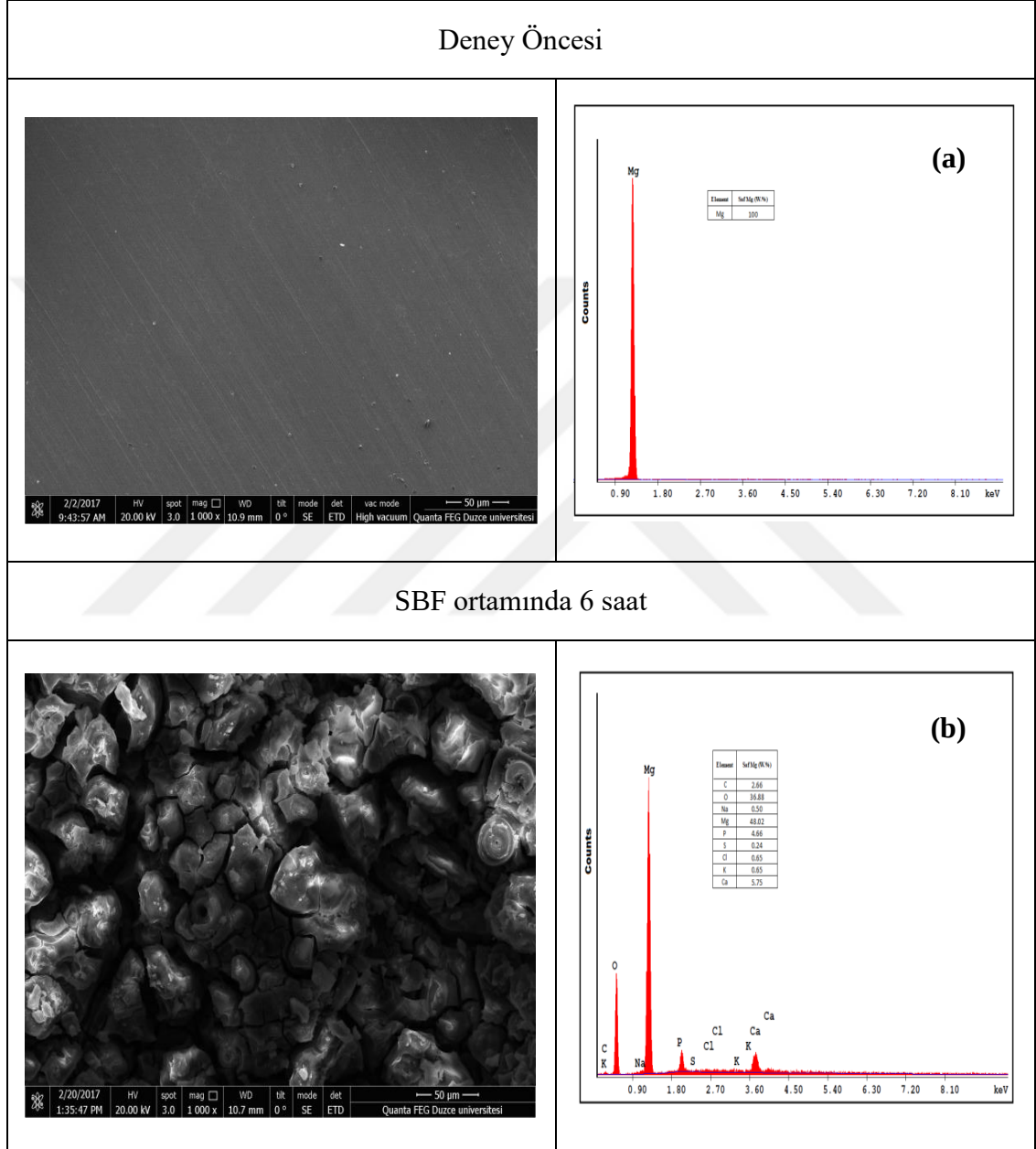
3.2. YÜZEY ANALİZİ

3.2.1. SEM ve EDS Analizi

DEIS deneyleri sonrası SBF çözeltisi içerisinde kimyasal yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum metalinin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimleri gözlemlemek için SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

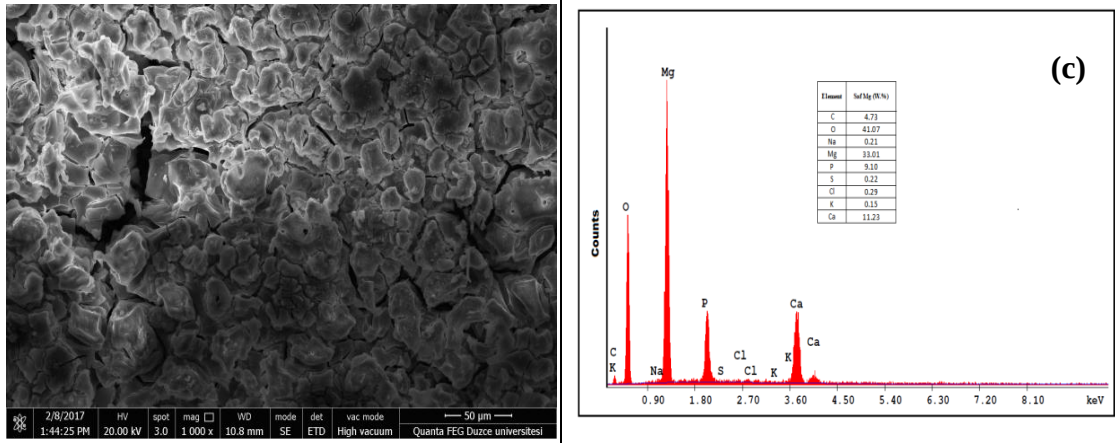
3.2.1.1. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanmayan Magnezyum (%99.955) Metalinin SEM Ve EDS Analizleri

DEIS deneyleri sonrası yüzey modifikasyonu uygulanmayan magnezyum metalinin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin SEM ve EDS analizleri Şekil 3.11’de gösterilmiştir.

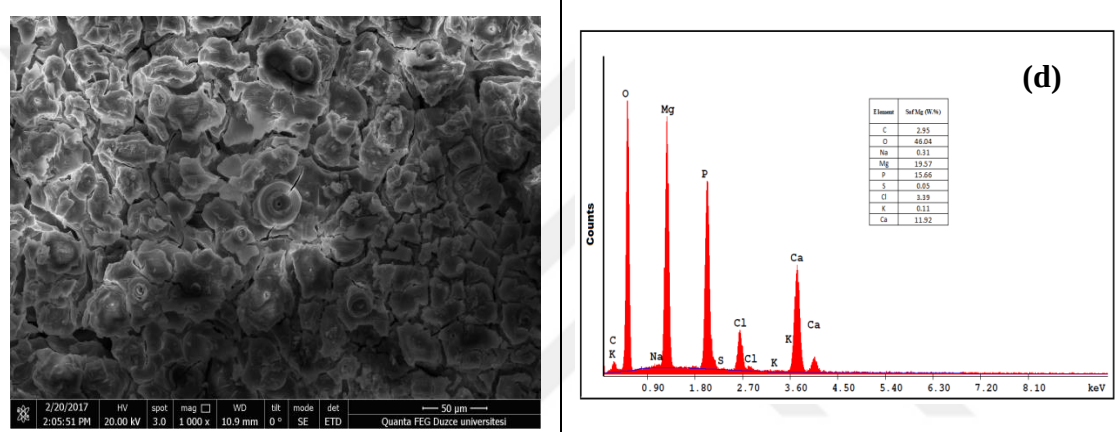


Şekil 3.11. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin SEM görüntüleri ve EDS analizi (a); deney öncesi, (b); SBF ortamında 6 saat, (c); SBF ortamında 12 saat, (d); SBF ortamında 18 saat, (e); SBF ortamında 24 saat, (f); SBF ortamında 30 saat.

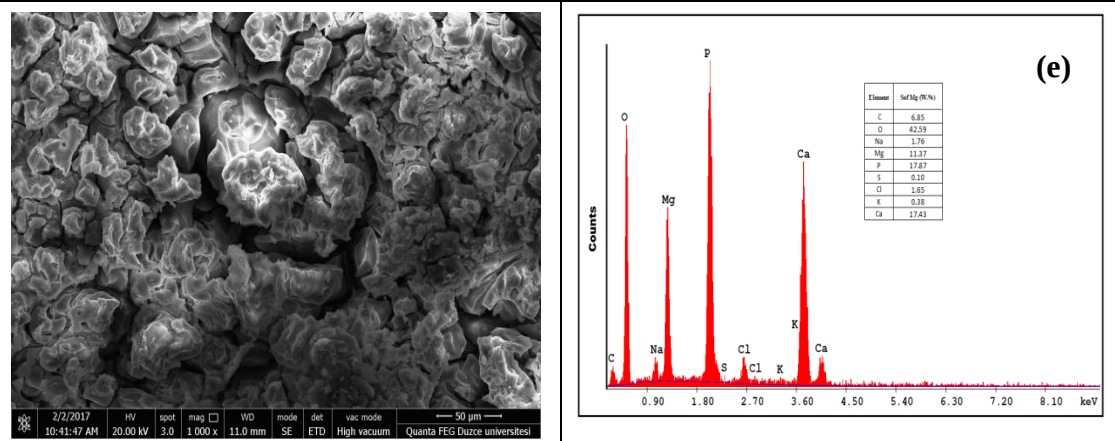
SBF ortamında 12 saat



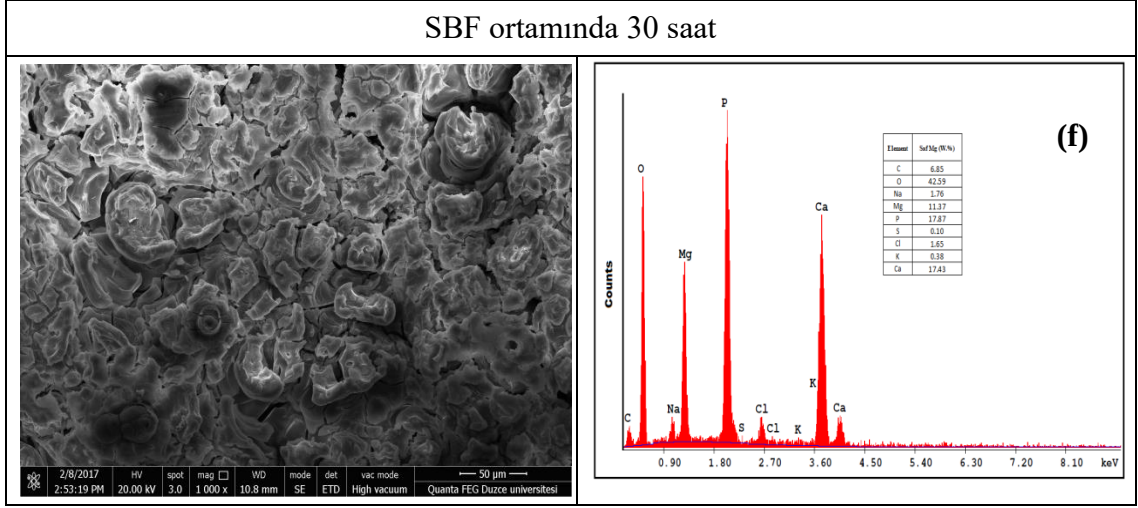
SBF ortamında 18 saat



SBF ortamında 24 saat

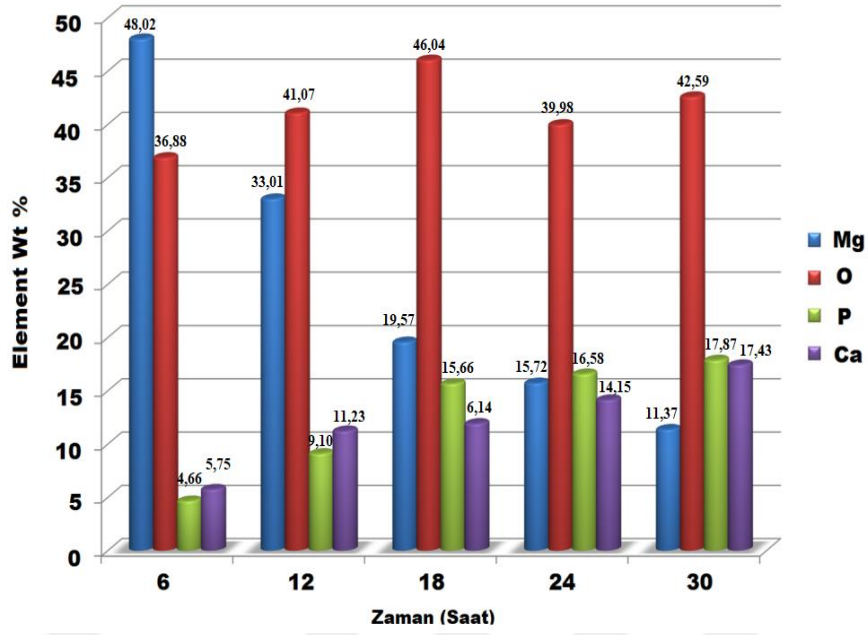


Şekil 3.11. (devam). DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin SEM görüntüleri ve EDS analizi (a); deney öncesi, (b); SBF ortamında 6 saat, (c); SBF ortamında 12 saat, (d); SBF ortamında 18 saat, (e); SBF ortamında 24 saat, (f); SBF ortamında 30 saat.



Şekil 3.11. (devam). DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin SEM görüntüleri ve EDS analizi (a); deney öncesi, (b); SBF ortamında 6 saat, (c); SBF ortamında 12 saat, (d); SBF ortamında 18 saat, (e); SBF ortamında 24 saat, (f); SBF ortamında 30 saat.

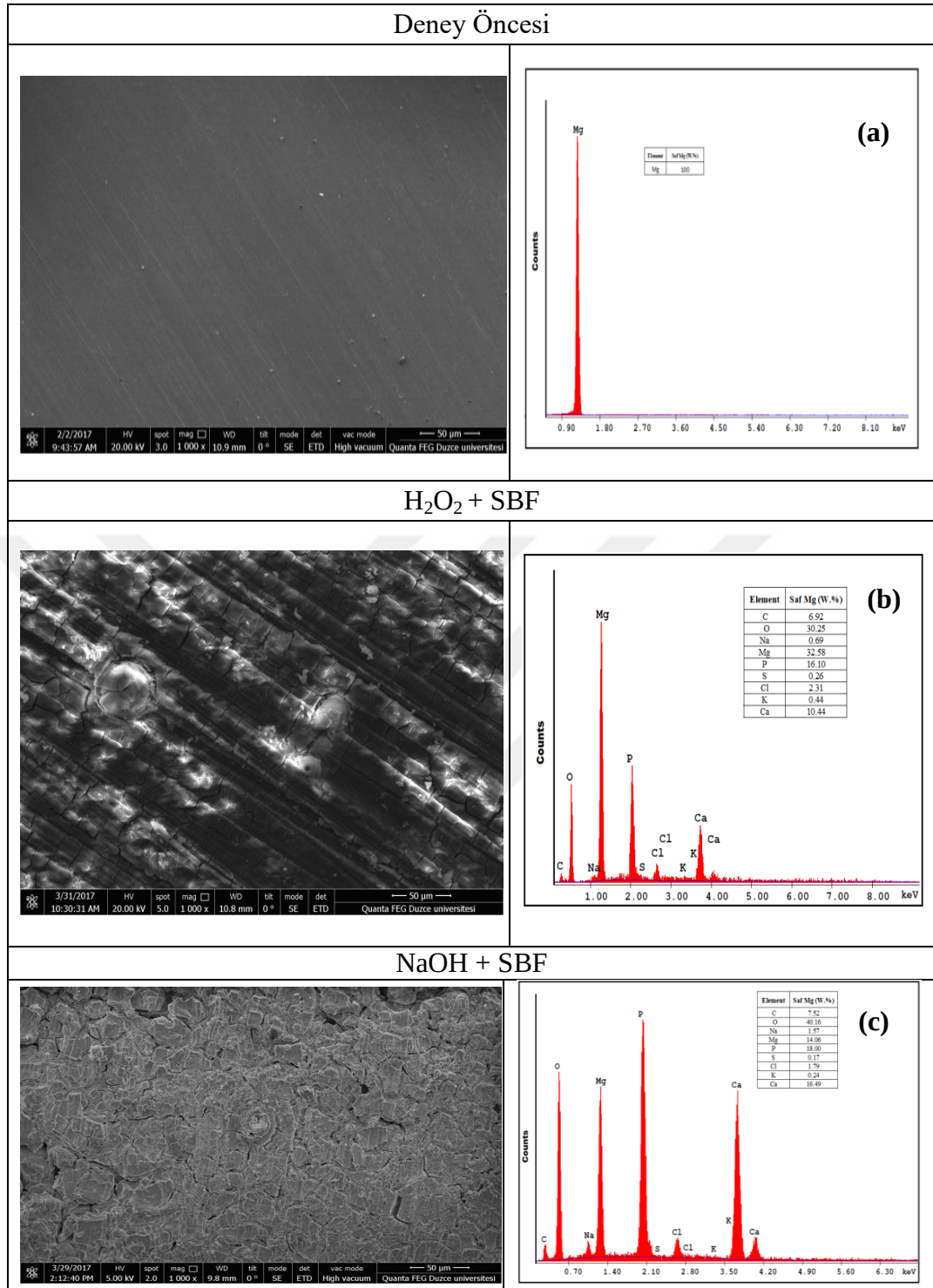
Şekil 3.11 (a)'da deney öncesi metal yüzeyinde korozyonun olmadığı ancak zımparadan kaynaklı izler görülmektedir. Deney öncesi EDS analizi sonucu Mg miktarı %100 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.11 (b)'de SBF ortamına 6 saat maruz bırakılan metalin yüzeyinde korozyon ürünleri görülmektedir. EDS spektrumunda O oranının yüksek olması yüzeyde magnezyum hidroksit oluşumunu göstermektedir [94]. Şekil 3.12'ye bakıldığında metal yüzeyinde Ca, P ve O miktarının arttığı metalde Mg oranının azaldığı görülmektedir. Şekil 3.11 (c)'de SBF ortamına 12 saat maruz bırakılan metalin yüzeyindeki magnezyum hidroksit tabakasının arttığı ve P, Ca elementlerinin yüzeye yapışma oranının arttığı EDS spektrumunda görülmektedir. Şekil 3.11 (d), (e), (f) EDS sonuçlarına bakıldığında magnezyum metalinin zaman arttıkça korozyona uğradığı ve EDS spektrumunda Mg elementinin 12 saatte % 33.01, 18 saatte % 19.57, 24 saatte % 15.72, 30 saat sonunda ise %11.37 olduğu görülmektedir. Magnezyum metal korozyona uğrarken SBF çözeltisi içerisinde bulunan Ca ve P elementlerinin magnezyum yüzeyine adsorbe olduğu EDS spektrumlarında gözlemlenmiştir.



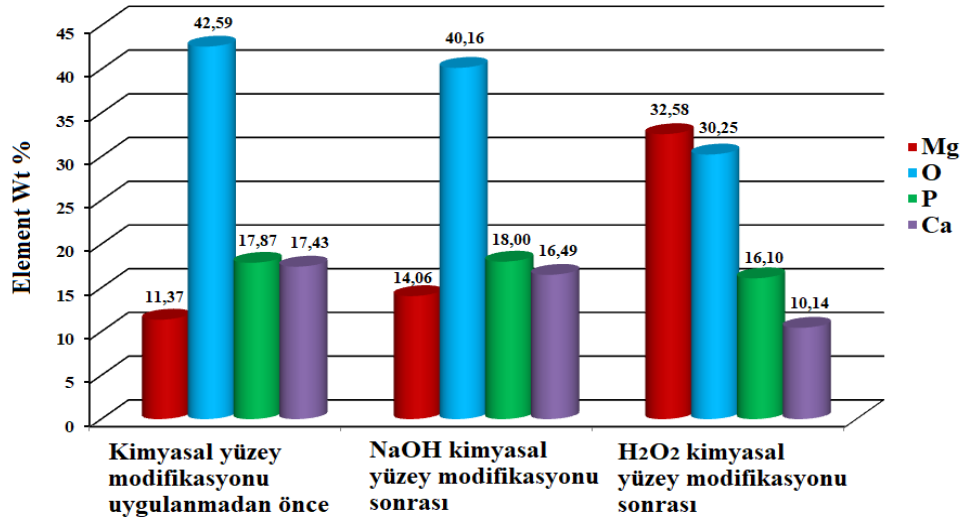
Şekil 3.12. EDS analiz sonucunda Mg, O, P, Ca elementlerinin 6, 12, 18, 24 ve 30 saatlerinde metal yüzeyinde bulunma oranları.

3.2.1.2. H_2O_2 ve NaOH İle Kimyasal Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Magnezyum (%99.955) Metalinin SEM Ve EDS Analizleri

DEIS deneyleri sonrası H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan magnezyum metalinin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin SEM ve EDS analizleri Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin SEM görüntüleri ve EDS analizi (a); deney öncesi, (b); H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında, (c); NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında.

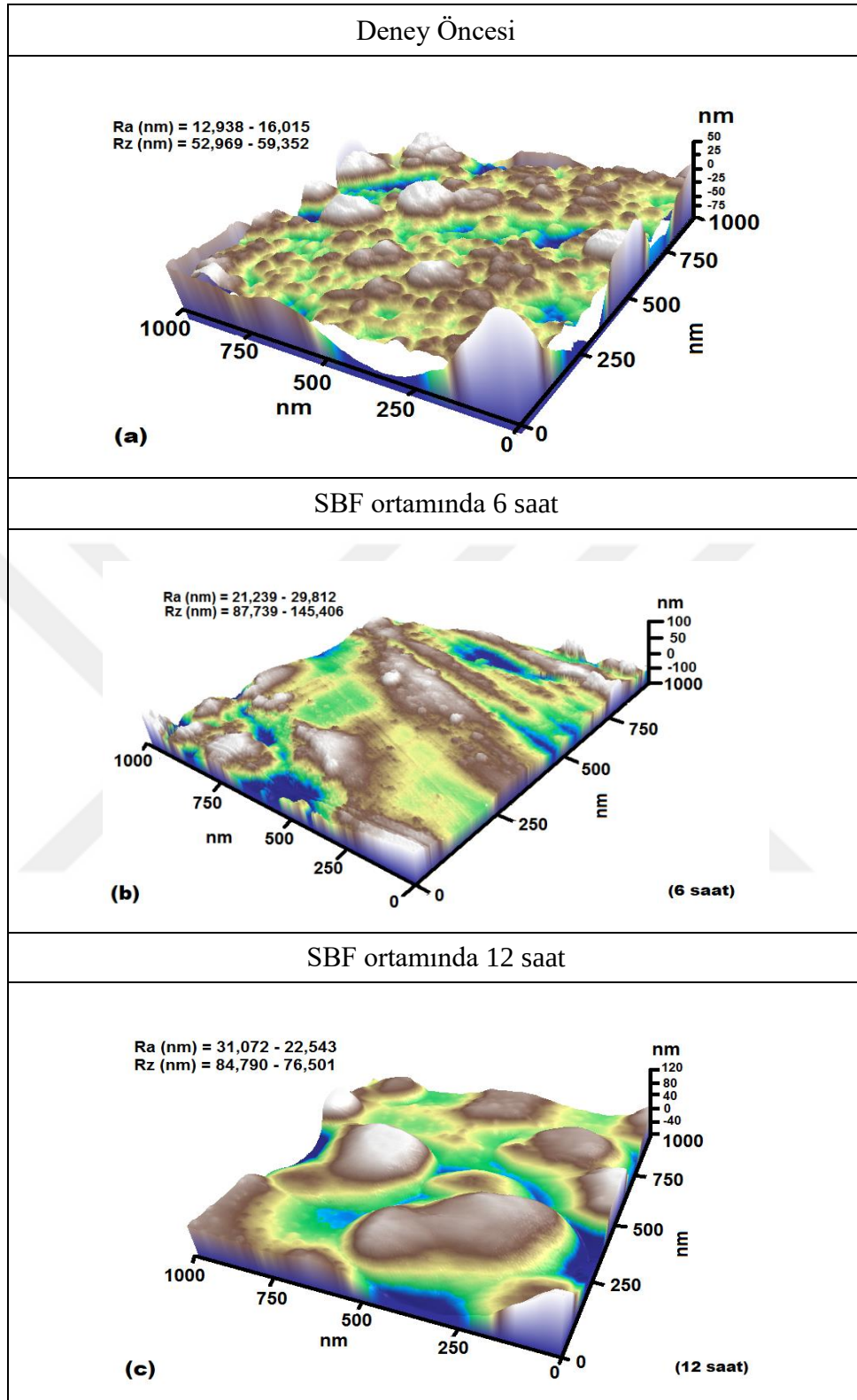


Şekil 3.14. EDS analiz sonucunda Mg, O, P, Ca elementlerinin 30 saat süren deneyler sonunda yüzey modifikasyonu öncesi, H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda metal yüzeyinde bulunma oranları.

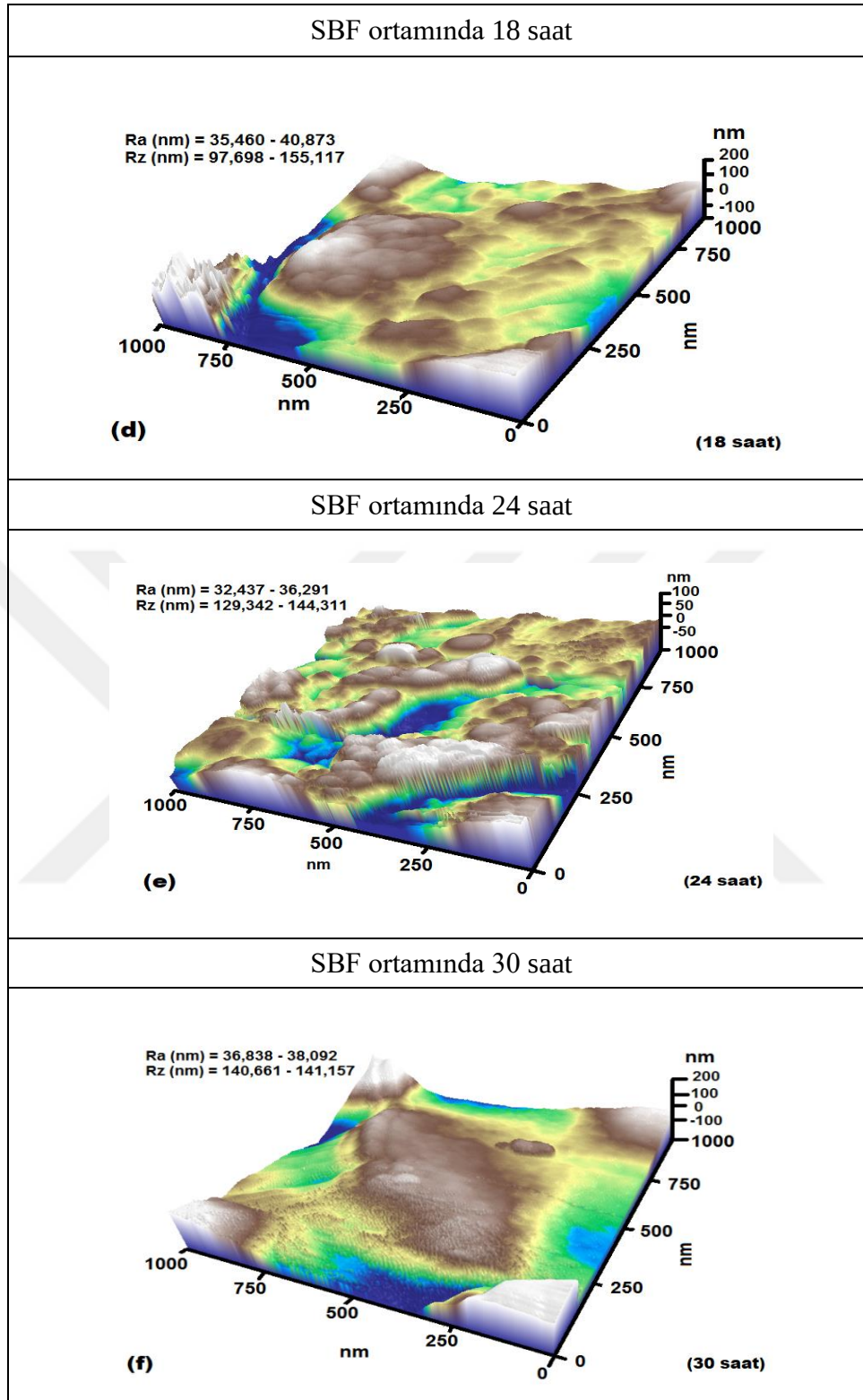
Şekil 3.13 (b) ve (c)'ye bakıldığında yüzey modifikasyonu işlemi yapılırken ısıtma sırasında gerçekleşen dehidrasyon prosesine bağlı olarak metal yüzeyinde oluşan yapının morfolojisinde kırıklar görülmektedir [95]. Şekil 3.14'te H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu Mg, Ca, P, O elementlerinin bulunma yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Yüzey modifikasyonu sonucu metal yüzeyinin kaplandığı ve EDS spektrumuna bakıldığında Şekil 3.13 (b)'de Mg miktarı %32.58, O miktarı ise %30.25 olarak belirlenmiştir. Bu verilerin birbirine yakın olması H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonunun metal yüzeyinde daha iyi bir iyileştirme yaptığını göstermektedir. Şekil 3.13 (c)'de ise Mg miktarı %14.06, O miktarı %40.16 olarak belirlenmiştir. Bu durum NaOH kimyasal yüzey modifikasyonunun metal yüzeyinde iyileşme gösterdiğini fakat korozyon ürünlerinin fazla olduğunu göstermektedir.

3.2.2. AFM Analizi

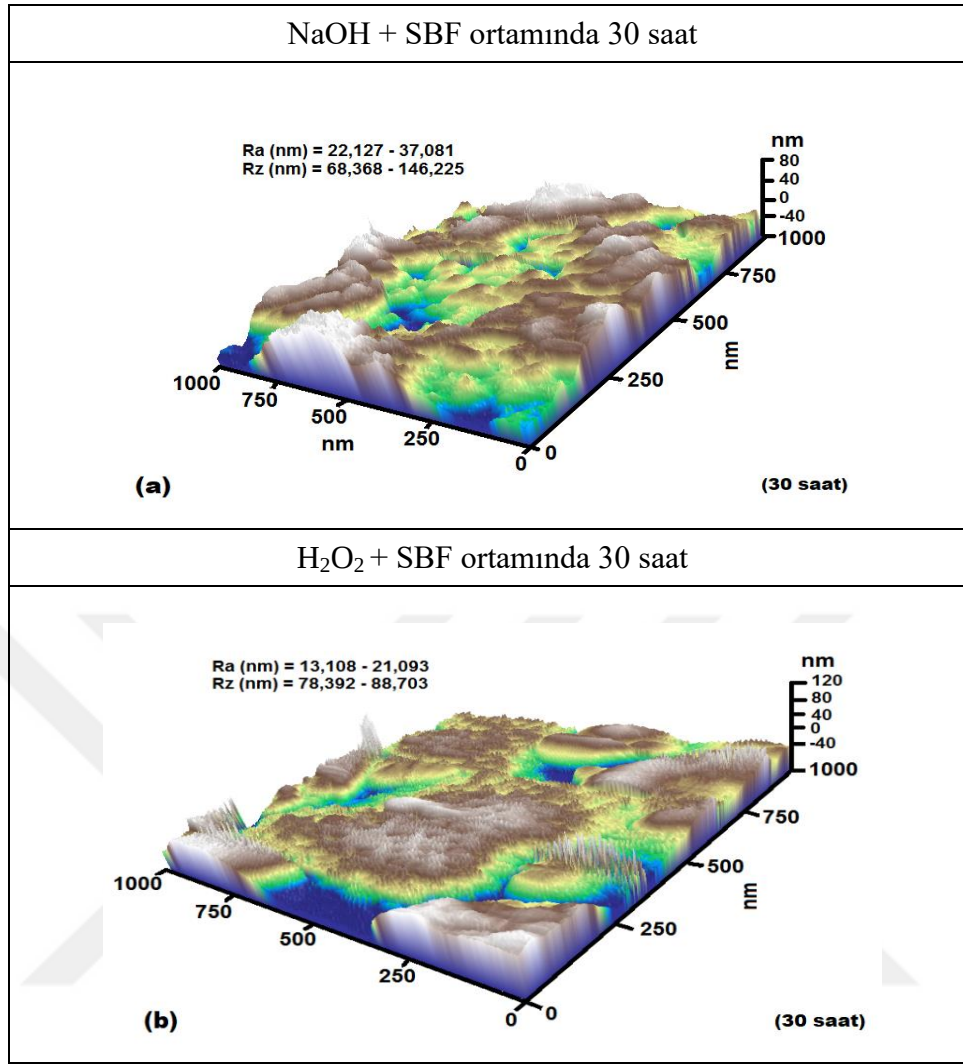
DEIS deneyleri sonrası H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan magnezyum metalinin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin AFM analizleri Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.15. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin AFM analizi (a); deney öncesi, (b); SBF ortamında 6 saat, (c); SBF ortamında 12 saat, (d); SBF ortamında 18 saat, (e); SBF ortamında 24 saat, (f); SBF ortamında 30 saat.



Şekil 3.15. (devam). DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin AFM analizi (a); deney öncesi, (b); SBF ortamında 6 saat, (c); SBF ortamında 12 saat, (d); SBF ortamında 18 saat, (e); SBF ortamında 24 saat, (f); SBF ortamında 30 saat.



Şekil 3.16. DEIS yöntemi sonrası magnezyum (%99.955) metalinin AFM analizi (a); NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında 30 saat, (b); H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda SBF ortamında 30 saat.

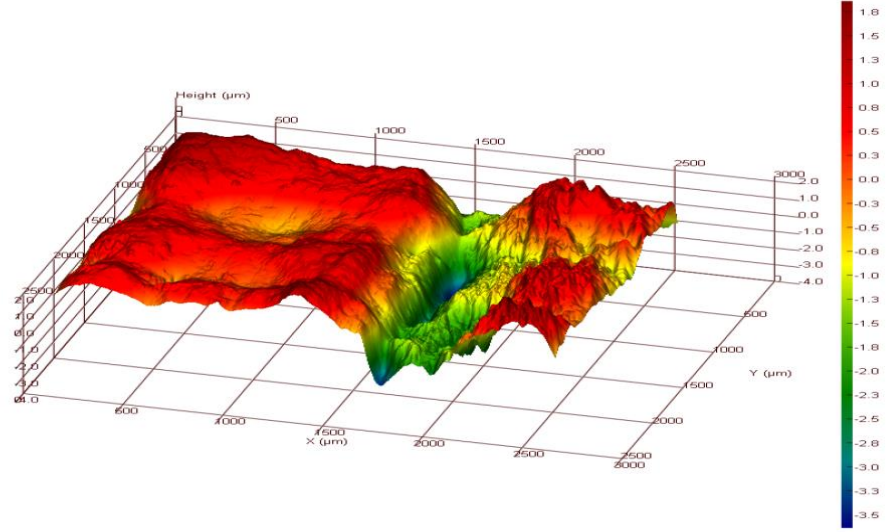
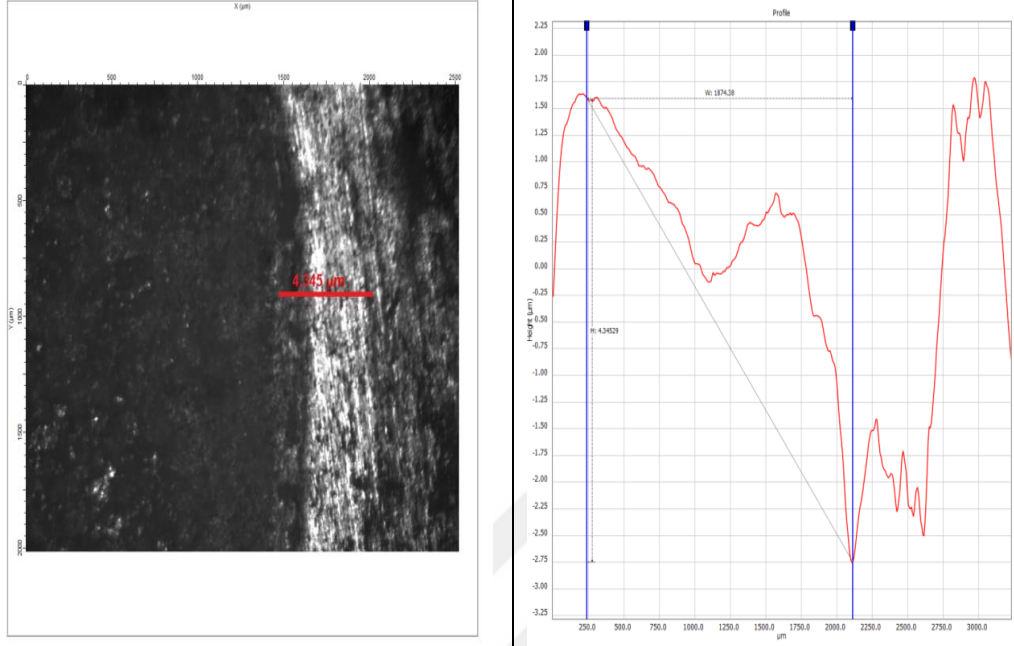
Şekil 3.15 (a)'da görüldüğü gibi deney öncesi AFM analizi görüntüsünde magnezyum metalinin zamana bağlı olarak yüzey şekillerinin değiştiği görülmektedir. Deney öncesinde metal yüzeyinde belirgin tepelikler görülmektedir bunun parlatma izlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.15 (b)'de magnezyum metali 6 saat SBF çözeltisi içerisinde kalmıştır. AFM analizinde tepeliklerin ovalleşmesiyle birlikte metalin korozyona maruz kaldığı görülmektedir. 6, 12, 18, 24 ve 30 saat sonunda zamana bağlı olarak metal yüzeyinde pürüzlülük değerlerini gösteren R_a ve R_z değerlerinin arttığı görülmektedir. R_a , yüzey bandları ve dalgalardan oluşan çukurların bireysel ölçümlerinin ortalamasını verirken R_z , on hattan alınan yükseklik sapmalarının ortalamasını ifade etmektedir [96]. Şekil 3.15 (f)'de R_a değeri 36.838-38.092 nm, R_z değeri 140.661-141.157 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.16 (a)'de NaOH kimyasal

yüzey modifikasyonu yöntemi sonunda AFM analizinde R_a değeri 22.127-37.081 nm, R_z değeri 68.368-146.225 nm olarak ölçülmüştür. Bu durum yüzey modifikasyonu yönteminin metal yüzeyinde pürüzlülüğü azaltmaktadır. Şekil 3.16 (b)'de H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu sonunda AFM analizinde R_a değeri 13.108-21.093 nm, R_z değeri 78.392-88.703 nm olarak ölçülmüştür. H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu R_a ve R_z değerleri için en düşük ölçüm sonuçları elde edilmiştir. Bu durum H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu yönteminin metal yüzeyinde pürüzlülüğü ve korozyon sonucu metal yüzeyindeki morfolojik değişiklikleri azalmaktadır.

3.2.3. Optik Profilometre (OP) Analizi

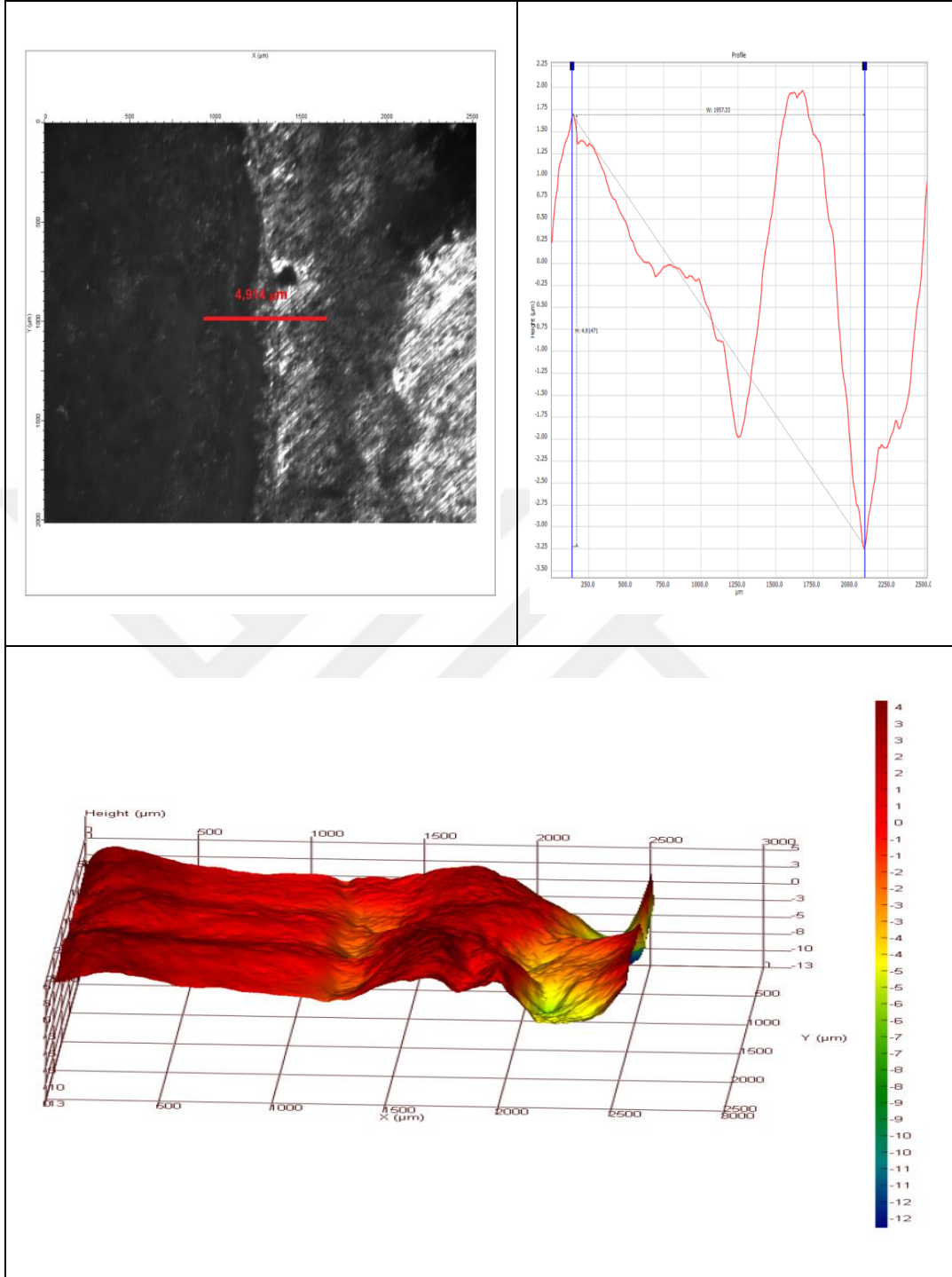
DEIS deneyleri sonrası H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan magnezyum metalinin yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin OP analizleri Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de gösterilmiştir. Optik profilometre analizleri magnezyum metalinin SBF çözeltisi ortamında korozyona uğrayan ve uğramayan bölgeleri arasındaki derinlik farkı iki değişkene göre incelenmiştir. Birinci değişken SBF ortamında bırakılma süresi, ikinci değişken ise kimyasal yüzey modifikasyonudur.

SBF ortamında 6 saat



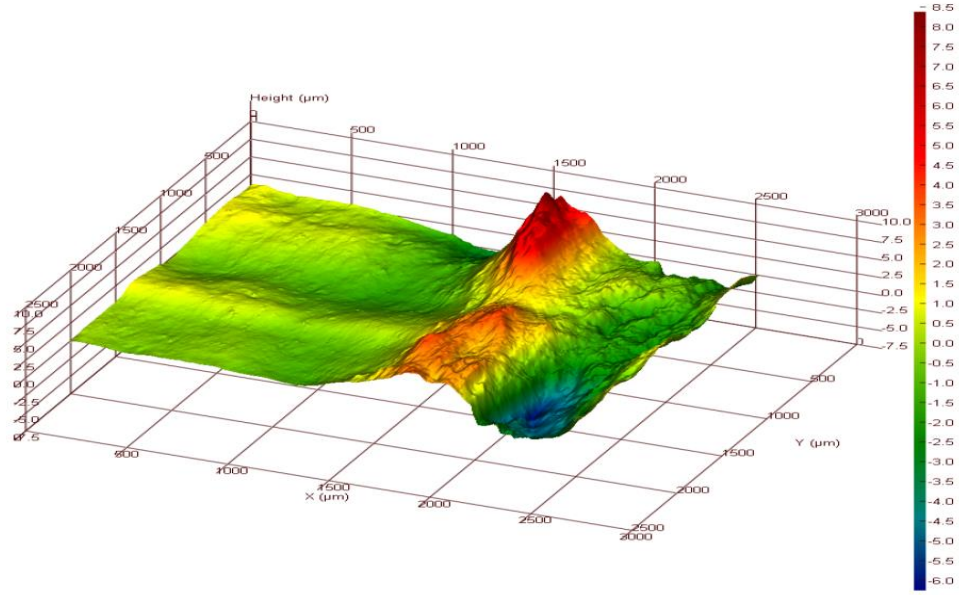
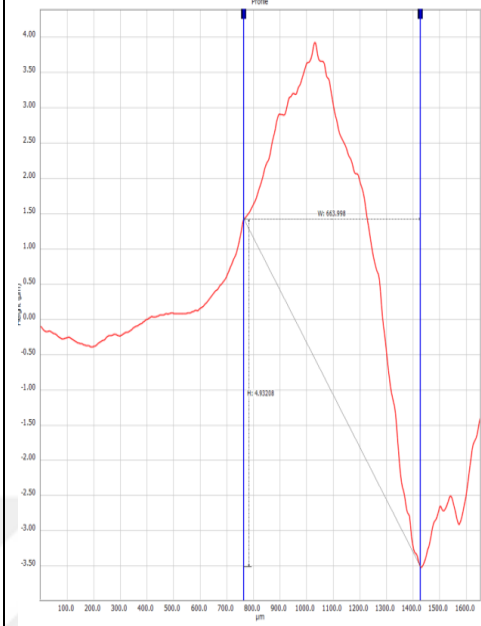
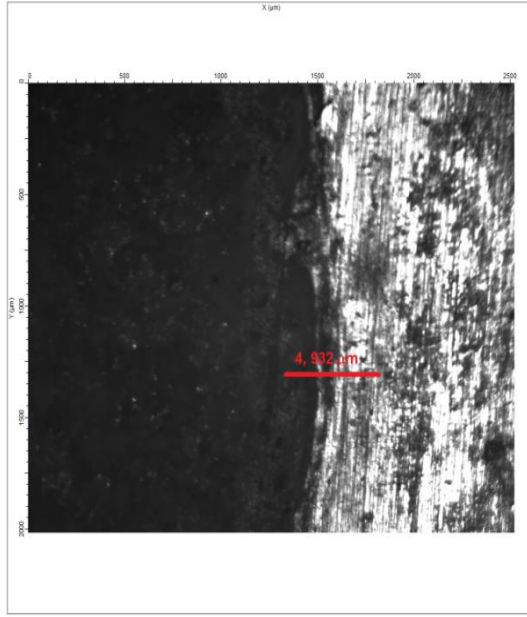
Şekil 3.17. DEIS yönteminde sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmamış numunelerin OP analizleri.

SBF ortamında 12 saat



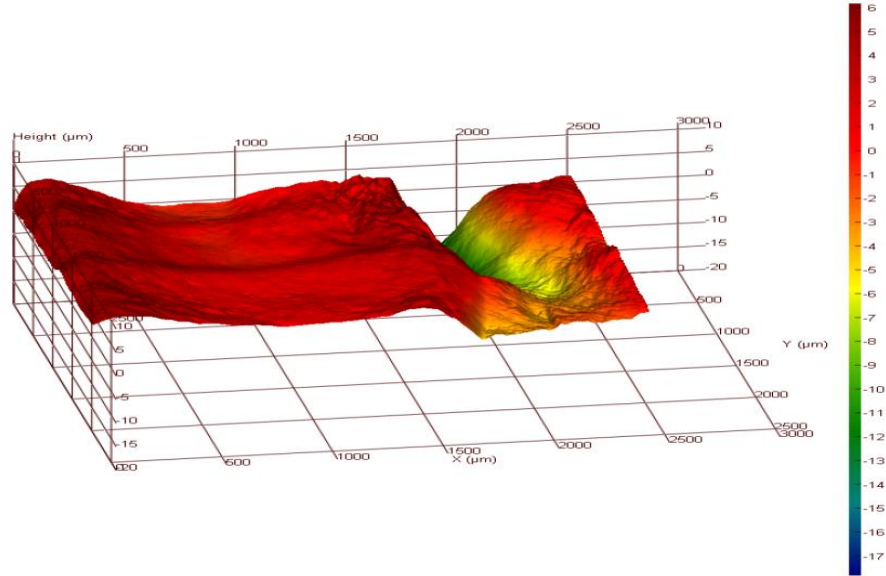
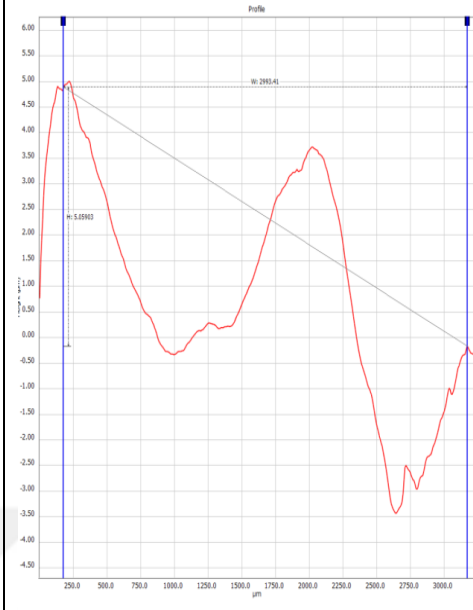
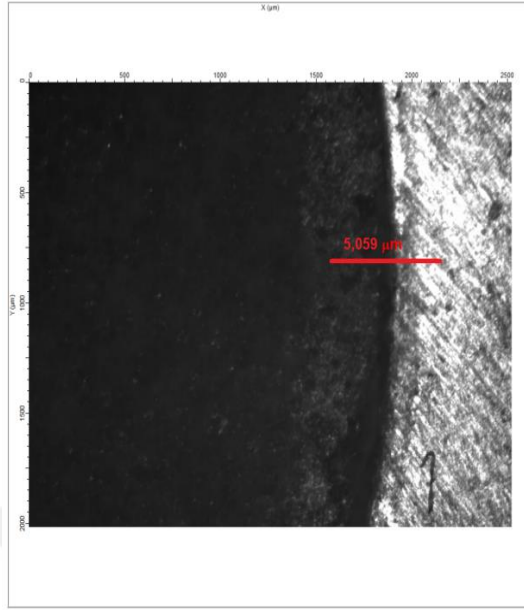
Şekil 3.17. (devam). DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmamış numunelerin OP analizleri.

SBF ortamında 18 saat



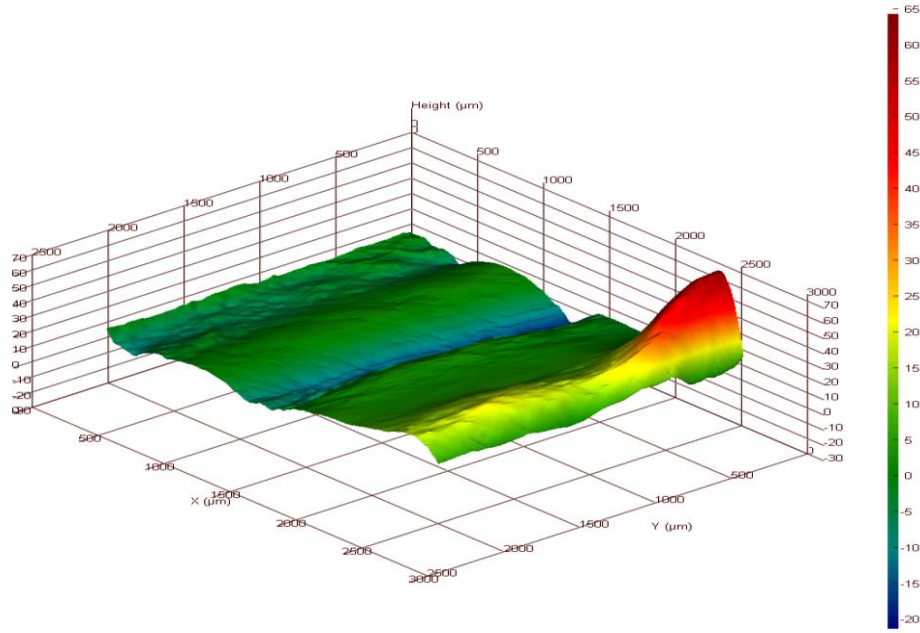
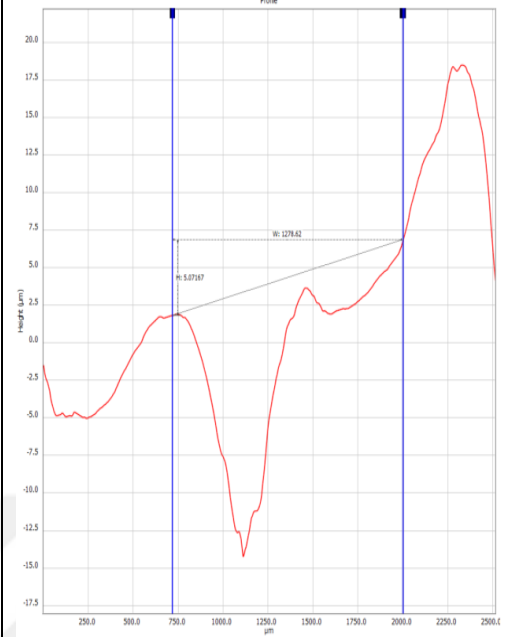
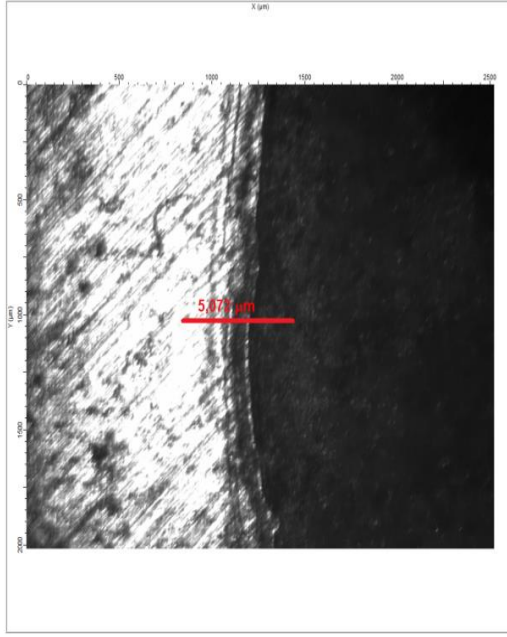
Şekil 3.17. (devam). DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmamış numunelerin OP analizleri.

SBF ortamında 24 saat



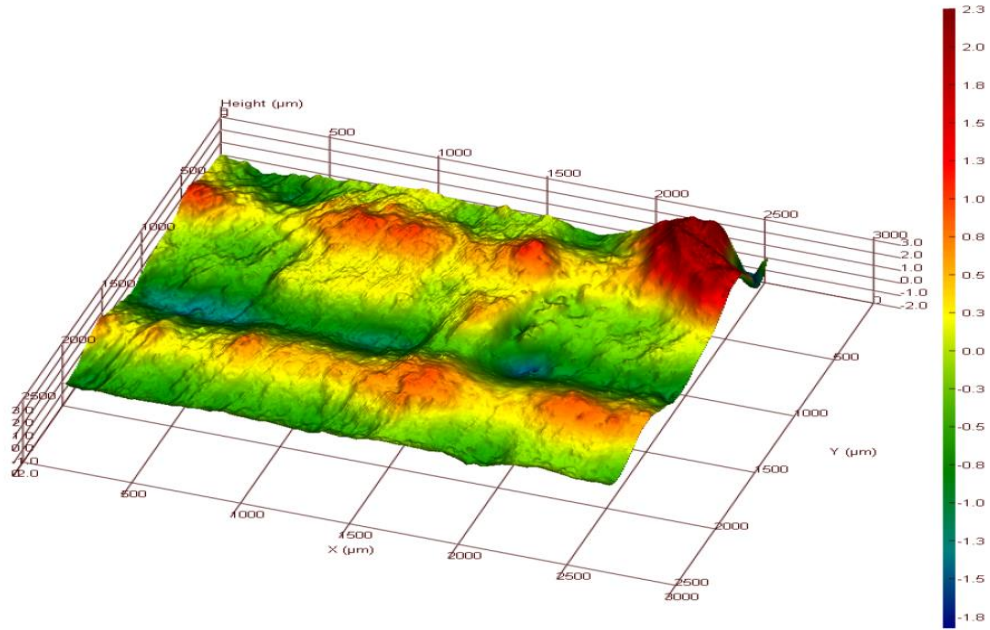
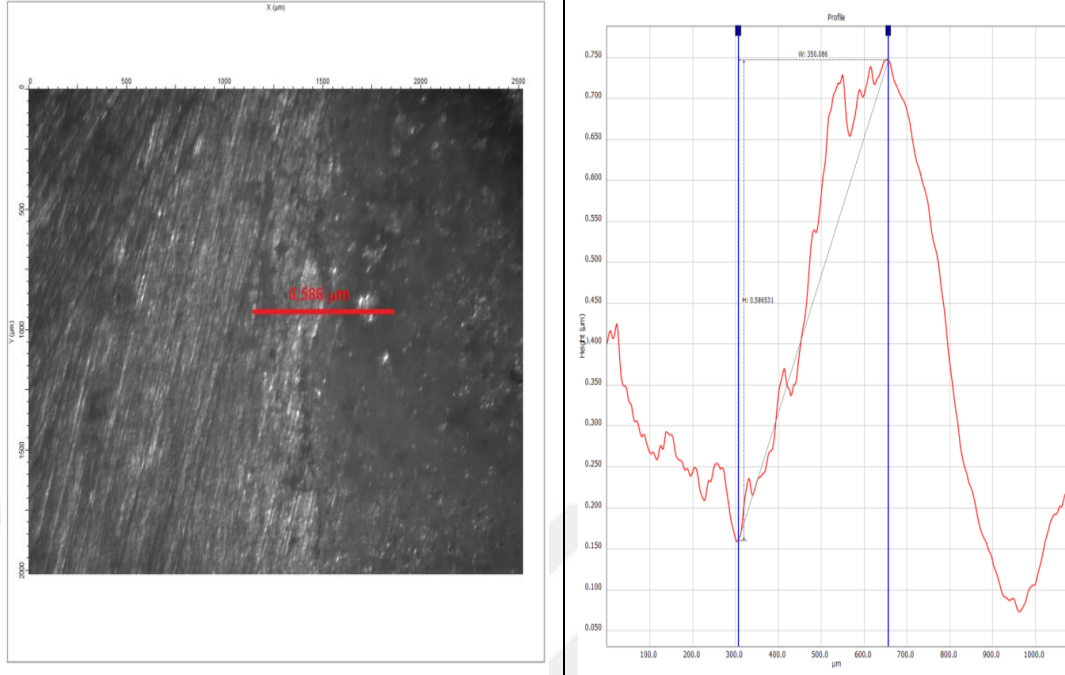
Şekil 3.17. (devam). DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmamış numunelerin OP analizleri.

SBF ortamında 30 saat



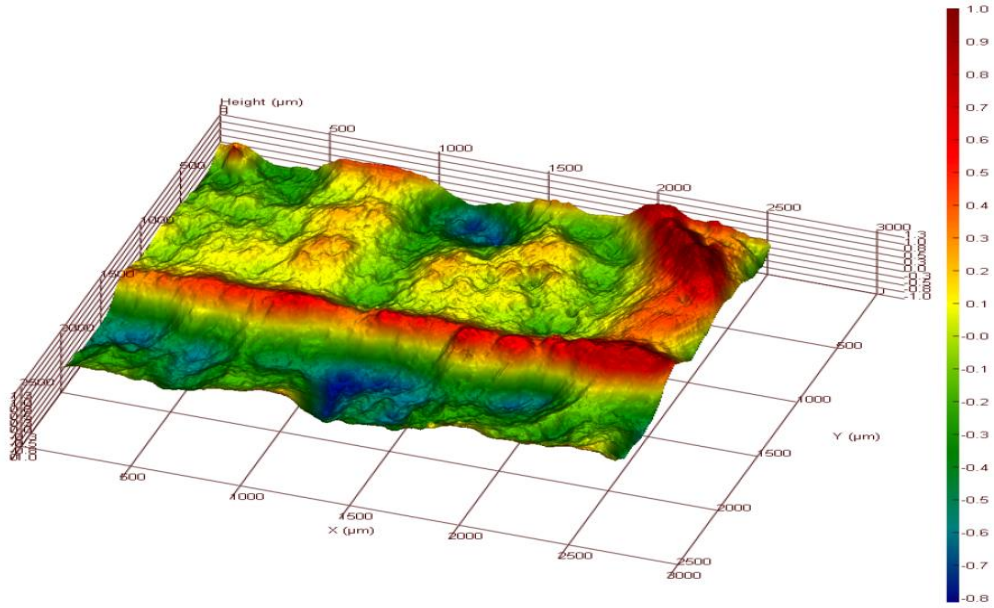
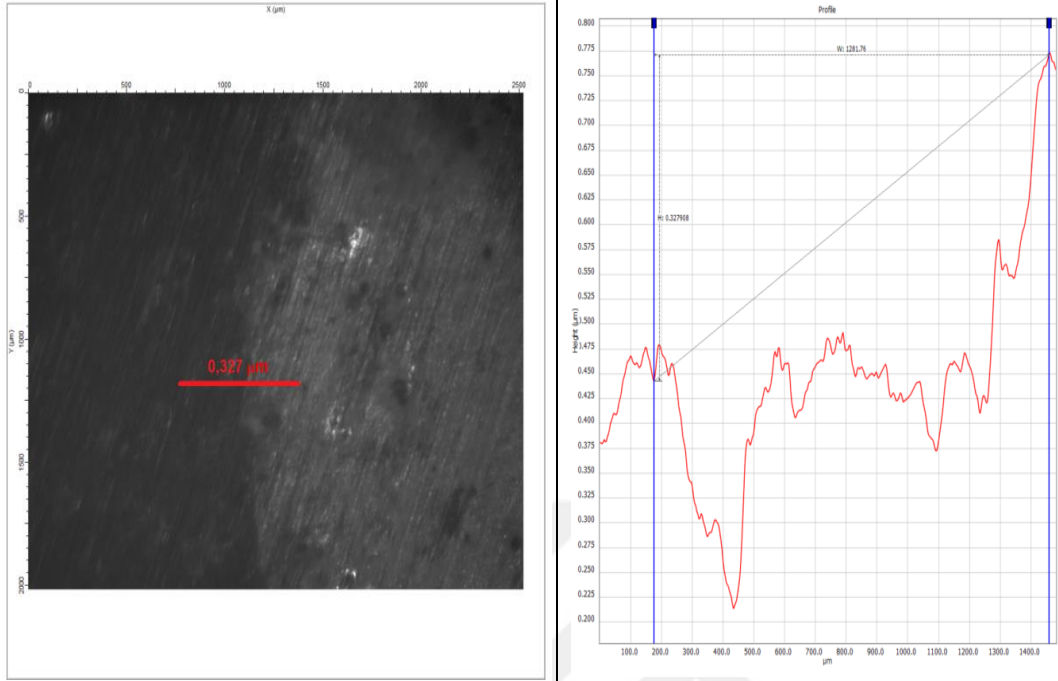
Şekil 3.17. (devam). DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmamış numunelerin OP analizleri.

NaOH + SBF ortamında 30 saat

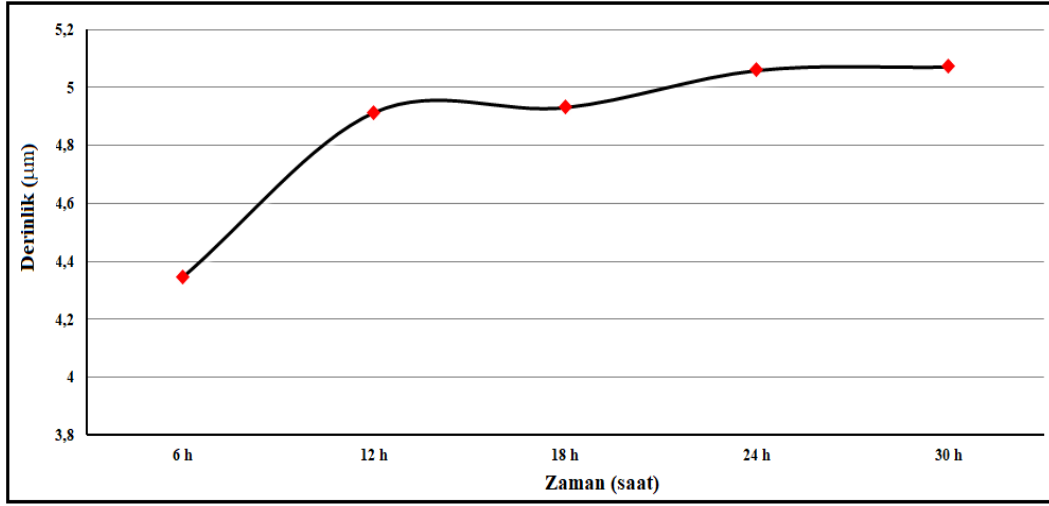


Şekil 3.18. DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmış numunelerin OP analizleri.

H₂O₂ + SBF ortamında 30 saat

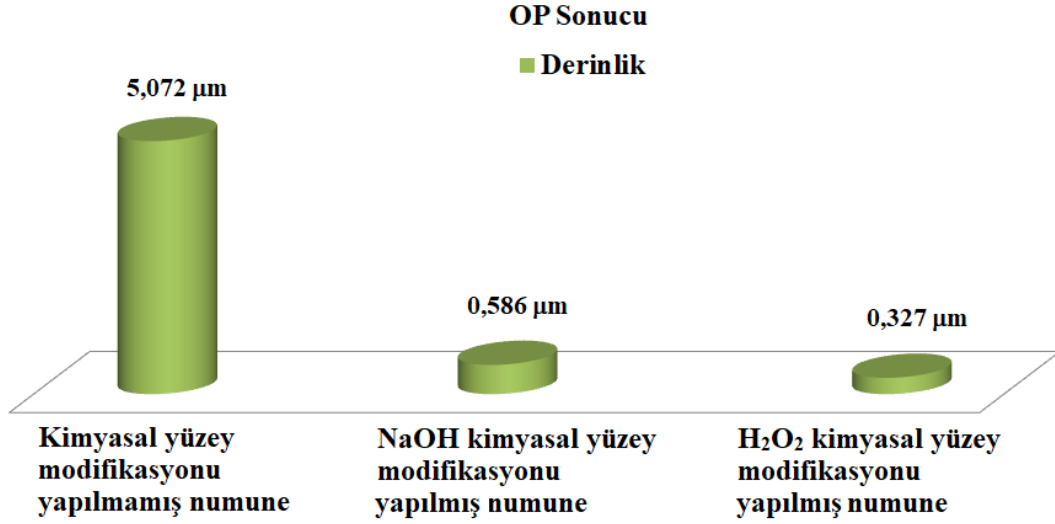


Şekil 3.18. (devam). DEIS yönteminden sonra kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanmış numunelerin OP analizleri.



Şekil 3.19. OP analizleri sonucu magnezyum metali yüzeyinde zamana bağlı olarak korozyon tabakasının derinliğinin değişimi.

Magnezyum metaline SBF ortamında 6, 12, 18, 24 ve 30 saat DEIS yöntemi ile elektrokimyasal deneyler yapıldıktan sonra korozyona uğrayan bölge ile uğramayan bölge arasındaki derinlik farkı OP analizi ile ölçülmüştür. Şekil 3.19'a bakıldığında zamana bağlı olarak magnezyum metali yüzeyindeki korozyon tabakasının kalınlığının arttığı görülmektedir. Şekil 3.17'de 6 saat sonundaki 2D analiz görüntüsünde beyaz görünen kısım korozyon sınırıdır. 3D analiz görüntüsüne bakıldığında korozyona uğrayan bölge tepe, korozyona uğramayan bölgede çukur bir bölge bulunmaktadır. En düşük çukur bölgesi ile en yüksek tepe arasındaki fark bizlere magnezyum metali yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin boyutu hakkında bilgi vermektedir. Şekil 3.17'de 30 saat sonundaki 3D görüntüsüne bakıldığında bu alanlar açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 3.19 incelendiğinde 6 saat sonunda magnezyum yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu tabaka 4.345 µm iken 12 saat sonunda 4.915 µm olmuştur. Korozyon tabakasının kalınlığının zaman geçtikçe artmakta olduğu ve maksimum kalınlığa (5.072 µm) 30 saat sonunda ulaştığı görülmektedir.

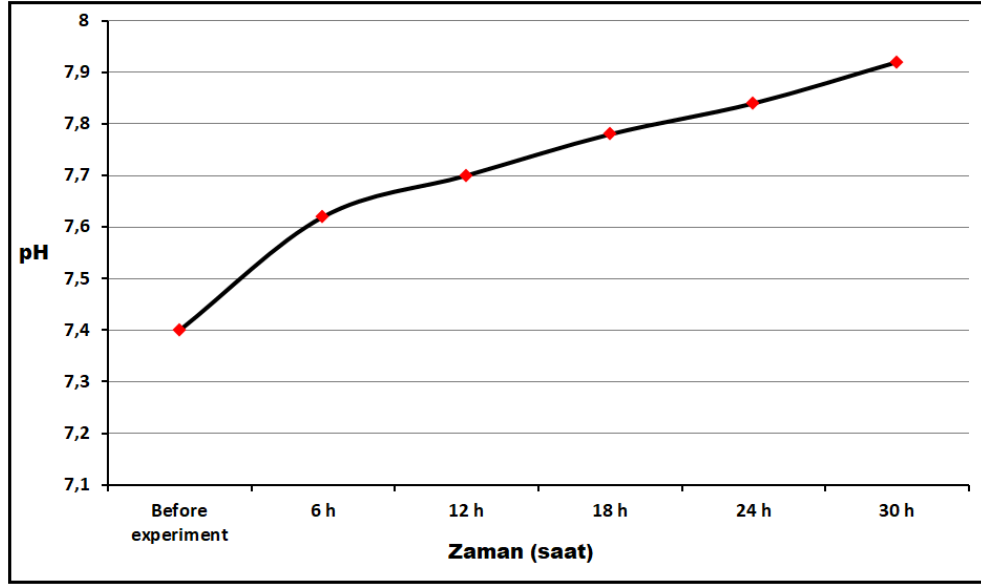


Şekil 3.20. OP analizleri sonucu H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna yapılmamış ve yapılmış (%99.955) magnezyum metali yüzeyindeki korozyon tabakasının derinliğinin değişimi.

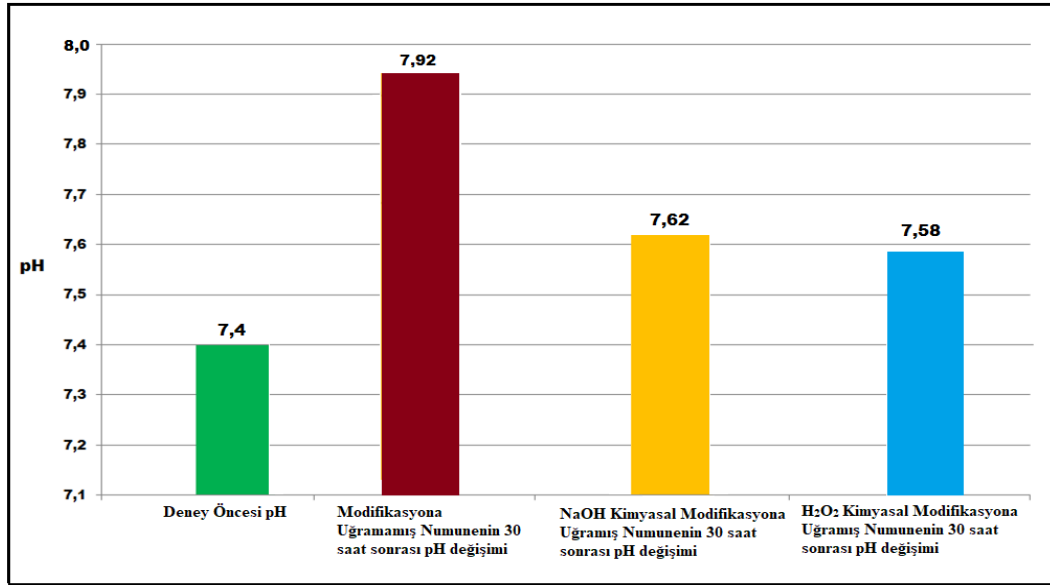
Şekil 3.20’de NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanması ile metal yüzeyindeki korozyon ürünlerinin oluşturduğu tabakada oldukça yüksek bir azalma olduğu ve metalin korozyona karşı direnç gösterdiği görülmektedir. Magnezyum yüzeyinde NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu korozyon ürünlerinin oluşturduğu tabakanın kalınlığı 0.586 µm’dir. NaOH ile modifikasyona uğratılmış magnezyum metalinin OP sonucu ile 30 saat sonundaki sonucu kıyasladığımızda metal yüzeyindeki korozyon ürünlerinde %88.44’lük bir azalma olduğu görülmektedir. H₂O₂ kimyasal modifikasyonu sonucunda ise metal yüzeyindeki korozyon ürünlerinin kalınlığının 0.327 µm olduğu Şekil 3.20’de görülmektedir. Bu veriyi yüzey modifikasyonuna uğratılmayan 30 saatlik veri ile kıyaslarsak metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu tabakanın %93.55 azaldığı görülmektedir.

3.3. pH ÖLÇÜMÜ

OCP ölçümleri öncesi ve 6, 12, 18, 24 ve 30 saat sonrası yapılan pH ölçümleri Şekil 3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.21. Deney öncesi ve deney sonrası kimyasal yüzey modifikasyonuna uğramayan numunelerin SBF çözeltisindeki pH değişimi.



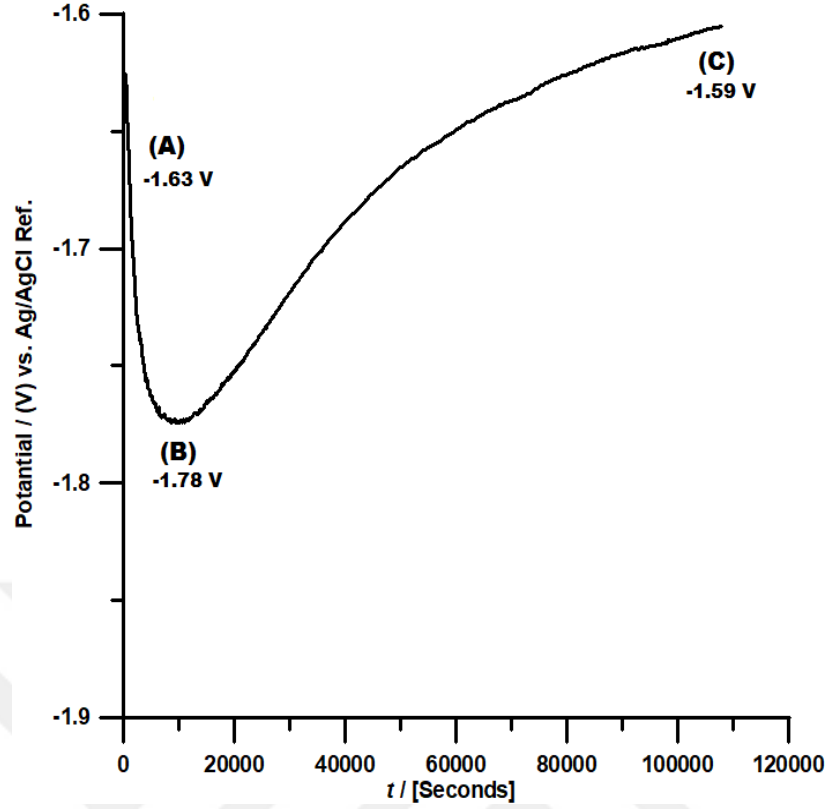
Şekil 3.22. Deney öncesi ve deney sonrası kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan numunelerin SBF çözeltisindeki pH değişimi.

İmplant olarak kullanılacak malzemenin zamanla bulunduğu ortamın pH değerinin mümkün oldukça az değişmesi istenilen bir durumdur [10]. Şekil 3.21 incelendiğinde deney öncesi ölçülen pH değeri 7.4'ten 30 saat sonra 7.92 değerine ulaşarak %7.03 oranında artış göstermiştir. Magnezyum metalinin SBF çözeltisi içerisine daldırma süresinin artması metaldeki korozyon hızının arttığını göstermektedir. Bunun nedeni numunelerin yüzeyinde biriken demir safsızlığından kaynaklanmaktadır. Demir

hidrojen yükseltgenmesi için magnezyumdan daha iyi bir katottur ve daha soy metaldir. Bu yüzden numunenin yüzeyinde çözülmeden korunmaya devam eder. Magnezyum içerisinde bulunan demir elementinin az miktarda olması ve magnezyumun çok yüksek korozyon hızı nedeniyle metalin yüzeyinde katodik alanlar olarak işlev gören adalar oluşmaktadır. Bu durum magnezyumun çözünme oranını arttırıp koruyucu $Mg(OH)_2$ tabakasının oluşumunu engellemektedir. Artan pH ile birlikte magnezyum metalinin korozyon direnci azalmaktadır. pH değişimi en çok ilk 6 saat içerisinde gerçekleşmektedir. İlk 6 saatten sonra ölçülen pH değerindeki değişimin yaklaşık %2.56 civarında olduğu görülmüştür. Bu durum 6 saat sonunda sistemin dinamik süreçten daha stabil bir duruma geçtiğini göstermektedir. Şekil 3.22 incelendiğinde ise sistemin pH değeri modifikasyon uygulanmayan numunelerin pH değerine göre daha az değişmiştir. NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu uygulamaları sonucu pH verilerine bakıldığında magnezyum yüzeyinde iyileşmeler olduğu ve magnezyum metali SBF ortamında korozyona karşı koruduğu gözlemlenmiştir.

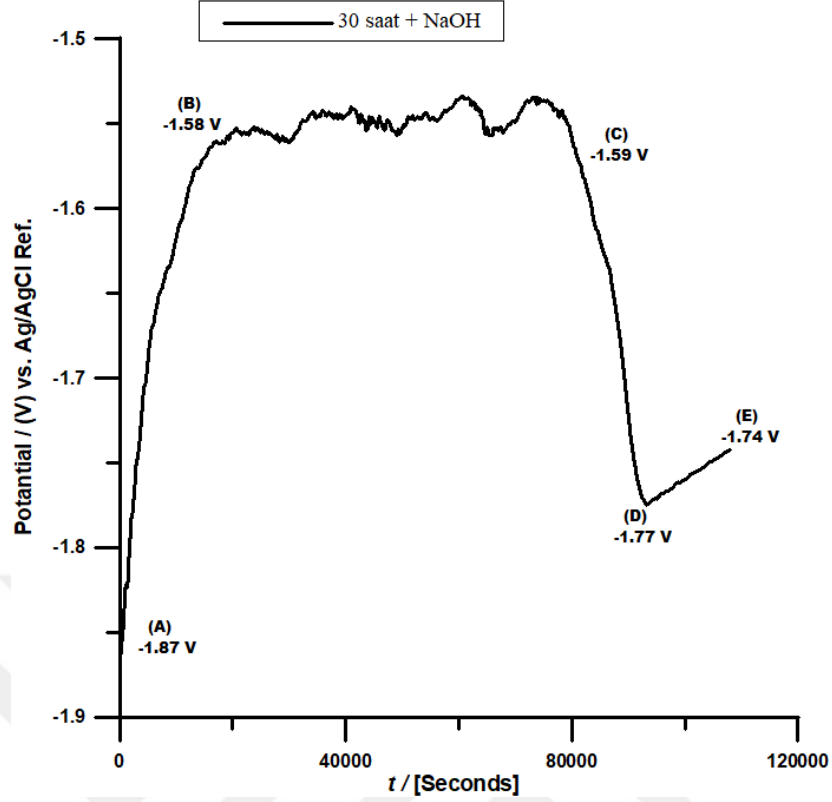
3.4. OCP ÖLÇÜMÜ

OCP ölçümleri ile elde edilen veriler Şekil 3.23’de gösterildiği üzere grafik haline dönüştürülmüştür. Grafikte zamana bağlı olarak 3 farklı değişimin olduğu görülmektedir. Deney başlangıcında ölçülen -1.63 V değeri yaklaşık 3 saat boyunca -1.78 V’ a doğru azaldığı bölge (A), potansiyelin dip noktada olduğu bölge (B) ve potansiyelin artarak -1.59 V’a ulaştığı bölge (C) görülmektedir. Bu değişim sistemin dinamik olduğunu göstermektedir.



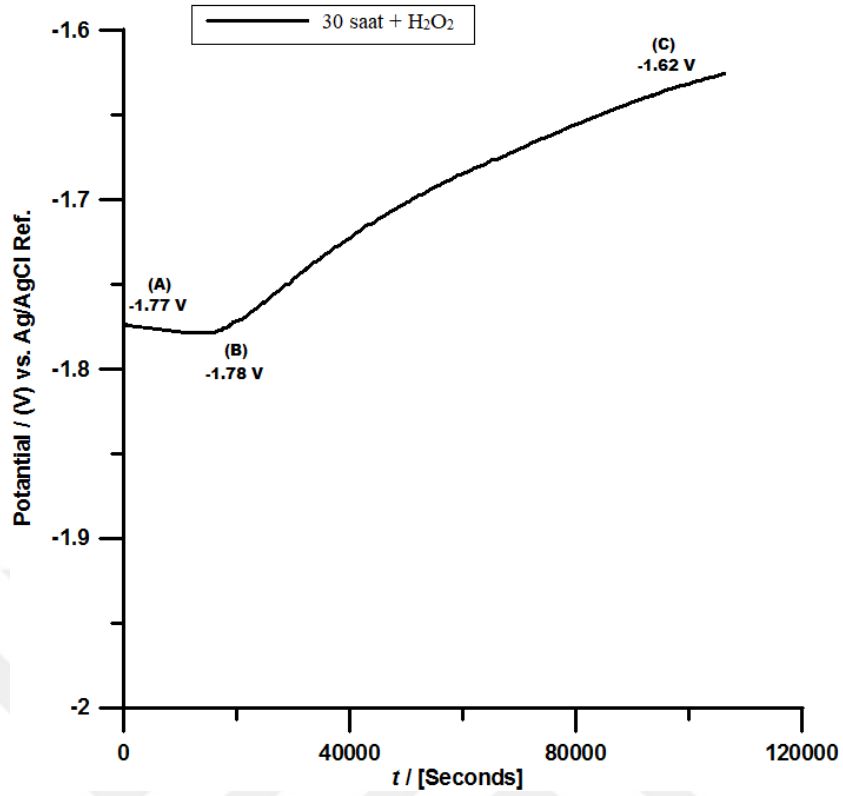
Şekil 3.23. OCP ölçüm sonuçları (30 saat).

Şekil 3.23'te gösterilen açık devre potansiyelinde; (A) bölgesi, metal yüzeyinde korozyonun başlangıcını göstermektedir. Sistemin potansiyelinin hızla azalması korozyon hızının arttığını ve metalin korozyona uğradığını göstermektedir [97]. Sistemin potansiyeli (B) noktasına geldiğinde metal yüzeyindeki katodik reaksiyonlar sonucu hidrojen yükseltgenmesi azalır ve metalin korozyona uğrama hızı yavaşlar. (B) noktasında korozyon hızı azalırken bir süre sonra açık devre potansiyelinde artış gözlenmektedir. Potansiyelin (C) noktasına gelmesi magnezyum metalinin yüzeyinde oluşan pasif filmin arttığını göstermektedir. Başlangıçtaki çok yüksek korozyon hızı çözeltinin alkalileşmesini ve $Mg(OH)_2$ filminin kısmen stabilizasyonunu tetiklemektedir. (B) noktasında korozyon hızı azalırken bir süre sonra açık devre potansiyelinde bir artış gözlenmektedir. Potansiyelin (C) noktasına gelmesi magnezyum metalinin yüzeyinde bir pasif filmin oluştuğunu ve metal yüzeyinde bu pasif filmin arttığını göstermektedir. Mg-H₂O Pourbaix diyagramı (Şekil 1.6) bu bulguyu doğrulamaktadır. Zamanla (B) noktasından, (C) noktasına doğru görülen değişim ve pH değerindeki artış çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan $Mg(OH)_2$ pasif filminin kalınlığının arttığını kanıtlamaktadır [98].



Şekil 3.24. NaOH ile kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan (%99.955) magnezyum metalinin 30 saat OCP ölçüm sonucu.

Şekil 3.24’de NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan magnezyum metalinin gösterilen açık devre potansiyelinde (A) bölgesi, metal yüzeyinde korozyonun başlangıcını göstermektedir. Sistemin potansiyelinin hızla artması metalin korozyona karşı korunduğunu göstermektedir. Sistemin potansiyeli (B) noktasına geldiğinde metal yüzeyindeki NaOH yüzey modifikasyonuna bağlı olarak oluşan koruyucu tabaka sayesinde sistem stabil hal almıştır. (B) noktasından (C) noktasına gelene kadar ki süreçte görülen potansiyel sapmalarının NaOH yüzey modifikasyonu uygulanırken yapılan ısıtma işlemde metal yüzeyinde oluşan kırıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. (C) noktasından (D) noktasına kadar potansiyelin hızla düşmesi NaOH yüzey modifikasyonu sonucu oluşan koruyucu tabakanın kırılmasıyla birlikte metalin hızlıca korozyona uğradığını göstermektedir. Bir süre sonra korozyon hızı minimuma düşerek açık devre potansiyelinde bir artış gözlenmektedir. Potansiyelin (E) noktasına gelmesi magnezyum metalinin yüzeyinde oluşan pasif filmin arttığını göstermektedir. Bu sonuç Şekil 3.8 ve pH ölçümleri ile paralellik göstermektedir.



Şekil 3.25. H₂O₂ ile kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan (%99.955) magnezyum metalinin 30 saat OCP ölçüm sonucu.

Şekil 3.23'te H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan magnezyum metalinin gösterilen açık devre potansiyelinde (A) bölgesi, metal yüzeyinde korozyonun başlangıcını göstermektedir. Sistemin potansiyelinin -1.77 V'tan -1.78 V'a düşmesi metalin sistem stabil hal almadan korozyona uğradığını göstermektedir. Fakat (B) noktasından (C) noktasına ölçüm bitene kadar sistemin sürekli potansiyelinin artması magnezyum metali yüzeyinde H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonunun koruyucu bir tabaka oluşturarak metali korozyona karşı koruduğunu göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Anlık elektrokimyasal ölçüm sonucu veren DEIS yöntemi ilk kez magnezyum (%99.955) metalinin biyobozunur implant olarak kullanılabilme potansiyelini araştırmak için kullanılmıştır.
- EIS, DEIS ve TP yöntemleri sonucunda elde edilen bulgular uyumlu ve birbirini desteklemektedir.
- Magnezyum (%99.955) metalinin SBF çözeltisi içerisinde korozyona uğramasını engellemek için kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemleri olan H_2O_2 ve NaOH uygulamalarının etkili olduğu görülmüştür.
- OCP ölçümleri boyunca (30 saat), potansiyel değişiminin belirgin bir şekilde artıyor olması, kullanılan magnezyum (%99.955) metalinin vücut içerisinde implant olarak hâlihazırda kullanılamayacağını göstermektedir. Ancak bu metale H_2O_2 ve NaOH ile kimyasal modifikasyon uygulanması sonucu potansiyel değişiminin belirli bir süre sabit kalması yüzey modifikasyonu işlemleri sonrasında magnezyum (%99.955) metalinin implant olarak kullanılabilmesi açısından umut vaat edicidir.
- Magnezyum (%99.955) metalinin korozyona uğramasını engellemek için uygulanan H_2O_2 ve NaOH kimyasal modifikasyon yöntemleri kıyaslandığında elektrokimyasal deneyler ve yüzey morfolojisi sonuçları H_2O_2 uygulamasının NaOH'e göre metal yüzeyinde daha etkili bir iyileştirme sağladığını kanıtlamaktadır.
- OCP ölçümleri sırasında sistemin ilk 3 saatindeki potansiyelde meydana gelen azalma magnezyum metalinin hızlıca korozyona uğradığını göstermektedir. Bir süre sonra sistemin potansiyelinin artması magnezyum metali üzerinde oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasının magnezyum metalini korozyona karşı kısmen koruduğunu göstermektedir.
- Potansiyel değişimi ile pH ölçümleri arasında anlamlı bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur. OCP ölçümleri sırasında zamana bağlı pH değişiminin artması magnezyum metalinin korozyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir.

- SEM ve EDS analizleri incelendiğinde zamana bağlı olarak magnezyum (%99.955) metalinin korozyona uğradığı, yüzey modifikasyonu yöntemleri sonrası metal yüzeyinde bir koruma sağlandığı ve metalin yüzeyinde modifikasyona uğramadan önceki analizlere göre iyileşmeler olduğu görülmektedir.
- AFM analizleri incelendiğinde 30 saat sonunda magnezyum metalinin yüzey pürüzlülüğünde artış görülmektedir. NaOH ve H₂O₂ yüzey modifikasyonları sonucunda yüzeydeki korozyon ürünlerinin azalmasıyla yüzey pürüzlülüğünün de azaldığı gözlenmiştir. AFM sonuçlarına göre yüzeyi korozyona karşı en etkili koruyan yöntemin H₂O₂ ile kimyasal yüzey modifikasyonu olduğu görülmektedir.
- OP analizlerinde modifikasyon uygulanmayan numunelerin metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu tabaka kalınlığının zaman geçtikçe arttığı görülmektedir. Kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu tabaka kalınlığının %93 oranında azaldığı görülmektedir.
- SEM, EDS, AFM, OP yüzey analiz yöntemleri sonucu ile elektrokimyasal yöntemlerin sonucu paralellik göstermektedir. Uygulanan yüzey modifikasyonu yöntemlerinin SBF ortamında magnezyumu korozyona karşı koruduğu bütün yüzey analizi sonuçları ile belirlenmiştir.
- Bu çalışma ile magnezyum metalinin implant olarak uygulanması, vücuda uygun implantların geliştirilmesi için yapılacak in-vitro ve in-situ çalışmaların önemini ortaya koymaktadır. Yeni geliştirilecek biyobozunur Mg implantlara, elektrokimyasal yöntemler uygulandıktan sonra yapılacak olan in-vivo çalışmaların implant teknolojisine katacağı yenilikler geniş bir perspektifte araştırılmalıdır.

5. KAYNAKÇA

- [1] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, “New developments of Ti-based alloys for biomedical applications”, *Materials*, vol. 7, pp. 1709-1800, 2014.
- [2] J. B. Park, *Biomaterials*, 2nd ed., Boca Raton, USA, CRC Press LLC, 2000, pp. 4.
- [3] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review”, *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 397–425, 2009.
- [4] J. Kee, B. Paulanka, and C. Polek, *Handbook of Fluids, Electrolytes and Acid Base Imbalances*, 3rd ed., New York, USA, Delmar, 2010, pp. 105-116.
- [5] A. F. Yetim, “Biyomalzeme olarak kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik ve Ti-6Al-4V alaşımının plazma ile nitrüleme davranışı, Ti-DLC ince film kaplama ile karşılaştırılması”, Doktora tezi, Makine Mühendisliği Bölümü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, 2009.
- [6] Ş. Y. Güven, "Biocompatibility and selection of biomaterials", *Journal of Engineering Sciences and Design*, vol. 2, pp. 303-311, 2014.
- [7] D. A. Puleo, “Biochemical surface modification of Co-Cr-Mo”, *Biomaterials*, vol. 17, pp. 217-222, 1996.
- [8] T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri C. Ruiz and H. J. Rack, “A New Low Modulus, Biocompatible Titanium Alloy”, *Titanium 95 Titanium Science and Technology*, pp. 1760–1767, 1996.
- [9] M. Sumita, T. Hanawa and S. H. Teoh, “Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials-review”, *Materials Science and Engineering C*, vol. 24, pp. 753-760, 2004.
- [10] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth and H. Windhagen, “In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response”, *Biomaterials*, vol. 26, pp. 3557–3563, 2005.
- [11] D. Kuroda, T. Hanawa, T. Hibar, S. Kuroda, M. Kobayashi and T. Kobayashi, “New manufacturing process of nickel-free austenitic stainless steel with nitrogen absorption treatment”, *Materials Transactions*, vol. 44, pp. 414–420, 2003.
- [12] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper and E. I. Meletis, “Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel”, *Surface and Coating Technology*, vol. 160, pp. 249-258, 2002.
- [13] P. Habibovic, J. Li, C. M. Valk, G. Meijer, P. Layrolle, C. A. Blitterswijk and K. Groot, “Biological performance of uncoated and octacalcium phosphate-coated Ti6Al4V”, *Biomaterials*, vol. 26, pp. 23–36, 2005.
- [14] J. Nakahigashi and H. Yoshimura, “Superplasticity and its application of ultrafine grained Ti–6Al–4V alloy obtained through protium treatment”, *Materials Transactions*, vol. 43, pp. 2768–2772, 2002.

- [15] J. R. Davies, *Handbook of Materials for Medical Devices*, 1st ed., Ohio, USA, ASM International, 2003, pp. 21–50.
- [16] Q. Z. Chen and D. M. Knowles, “Mechanism of $\langle 1\ 1\ 2 \rangle / 3$ slip initiation and anisotropy of γ' phase in CMSX-4 during creep at 750 °C and 750 MPa”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 356, pp. 352–367, 2003.
- [17] A. Atrens, M. Liu and N. I. Z. Abidin, “Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants”, *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, pp. 1609-1636, 2011.
- [18] D. Ding, C. Wen, P. Hodgson and Y. Li, “Effect of alloying elements on the Corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review”, *Journal of Chemistry B*, vol. 2, pp. 1912-1933, 2014.
- [19] A. Atrens, G. L. Song, F. Cao, F. Shi and P. K. Bowen, “Advances in Mg corrosion and research suggestions”, *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 1, pp. 177-200, 2013.
- [20] G. Song and A. Atrens, “Corrosion mechanisms of magnesium alloys”, *Advanced Engineering Materials*, vol. 1, pp. 11-33, 1999.
- [21] G. Song and A. Atrens, “Understanding magnesium corrosion mechanism: a framework for improved alloy performance”, *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 837-858, 2003.
- [22] Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials”, *Materials Science and Engineering R*, vol. 87, pp. 1-57, 2015.
- [23] Y. F. Zheng, X. N. Gu, and F. Witte, “Biodegradable metals”, *Materials Science and Engineering R*, vol. 77, pp. 1-34, 2014.
- [24] F. Witte, “The history of biodegradable magnesium implants: A review”. *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 1680–1692, 2010.
- [25] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, 4th ed., New Jersey, USA, John Wiley & Sons Hoboken, 2008, pp. 399-407.
- [26] A. Fekry, and R. El-Sherief, “Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid”, *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7280-7285, 2009.
- [27] J. E. Gray and B. Luan, “Protective coatings on magnesium and its alloys – A critical review”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 336, pp. 88-113, 2002.
- [28] K. U. Kainer, *Magnesium Alloys and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 1-22, 2006.
- [29] K. U. Kainer, and F. Buch, *Magnesium Alloys and Technologies*, Wiley, VCH, 2003, pp. 1-23.
- [30] Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, H. Lou and C. Cao, “Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy”, *Surface and Coatings Tech.*, vol. 161, pp. 36-43, 2002.
- [31] G. L. Makar and J. Kruger, “Corrosion of magnesium”, *International Materials Reviews*, vol. 38, no. 3, pp. 138-153, 1993.
- [32] H. Hu, X. Nie and Y. Ma., *Magnesium Alloys - Properties in Solid and Liquid States*, 3rd ed., In Tech, 2014.

- [33] W. A. Ferrando, "Review of Corrosion and Corrosion Control of Magnesium Alloys and Composites", *Journal of Materials Engineering*, vol. 11, pp. 299-313, 1989.
- [34] N. D. Tomashov, *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, 1st ed., New York, USA, The Macmillan Company, 1966, pp. 58-65.
- [35] R. Baboian, S. Dean, H. Hack, G. Haynes, J. Scully and D. Sprowls, *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, Philadelphia, USA, ASTM Manual Series: MNL, 1995.
- [36] L. Wang, T. Shinohara and B.P. Zhang, "Influence of deaerated condition on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in dilute NaCl solutions", *Materials Transactions*, vol. 50, pp. 2563-2569, 2009.
- [37] M. S. Uddin, H. Colin and P. Murphy, "Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 24, 2015.
- [38] N. C. Quach, P.J. Uggowitzer and P. Schmutz, "Corrosion behavior of an Mg-Y-RE alloy used in biomedical applications studied by electrochemical techniques" *Chemie*, vol. 11, pp. 1043-1054, 2008.
- [39] G. L. Song and A. Atrens, "Corrosion mechanisms of magnesium alloys", *Advanced Engineering Materials*, vol. 1, pp. 11-33, 2000.
- [40] W. Zhang, "Corrosion Behaviour of AJ62x and AZ91D magnesium alloys in chlorine media", M. S. thesis, Dept. Metallurgical and Materials Engineering, Laval University, Quebec, Canada, 2005.
- [41] P. Tian and X. Liu, "Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications", *Regenerative Biomaterials*, vol. 2, pp. 135–151, 2015.
- [42] R. I. M. Asri, W. S. W. Harun, M. Samykano, N. A. C. Lah, S. A. C. Ghani, F. Tarlochan and M. R. Raza, "Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review", *Materials Science and Engineering C*, vol. 77, pp. 1261-1274, 2017.
- [43] N. Nassif and I. Ghayad, "Corrosion Protection and Surface Treatment of Magnesium Alloys Used for Orthopedic Applications", *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, pp. 10, 2013.
- [44] Z. Pu, G. L. Song, S. Yang, J. C. Outeiro, O. W. Dillon Jr., D. A. Puleo and I. S. Jawahir, "Grain refined and basal textured surface produced by burnishing for improved corrosion performance of AZ31B Mg alloy", *Corrosion Science*, vol. 57, pp. 192–201, 2012.
- [45] M. Salahshoor and Y. B. Guo, "Finite Element Simulation and Experimental Validation of Residual Stresses in High Speed Dry Milling of Biodegradable Mg-Ca Alloys", *Procedia CIRP*, vol. 14, pp. 281-286, 2014.
- [46] M. P. Sealy and Y. B. Guo, "Surface integrity and process mechanics of laser shock peening of novel biodegradable magnesium–calcium (Mg–Ca) alloy", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 488–496, 2010.

- [47] Y. Z. Wan, G. Y. Xiong, H. L. Luo, F. He, Y. Huang and Y. L. Wang, “Influence of zinc ion implantation on surface nanomechanical performance and corrosion resistance of biomedical magnesium–calcium alloys”, *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 17, pp. 5514–5516, 2008.
- [48] P. Salunke, V. Shanov and F. Witte, “High purity biodegradable magnesium coating for implant application”, *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, pp. 1711–1717, 2011.
- [49] Y. S. Zou, Y. F. Wu, H. Yang, K. Cang, G. H. Song, Z. X. Li and K. Zhou, “The microstructure, mechanical and friction properties of protective diamond like carbon films on magnesium alloy”, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 1624–1629, 2011.
- [50] M. Li, Y. Cheng, Y. F. Zheng, X. Zhang, T. F. Xi and S. C. Wei, “Surface characteristics and corrosion behaviour of WE43 magnesium alloy coated by SiC film”, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 3074–3081, 2012.
- [51] J. Li and X. Liu, , *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, 1st ed., Oxford, UK, Elsevier’s Science & Tech., 2015, pp. 159-183.
- [52] J-I. Yu, *Mg Alloy Surface Treatment, Magnesium Alloys*, 3rd ed., USA, InTech, 2017.
- [53] X. X. Wang, S. Hayakawa, K. Tsuru and A. Osaka, “A comparative study of in vitro apatite deposition on heat-, H₂O₂, and NaOH-treated titanium surfaces”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 54, pp. 172, 2001.
- [54] C. Ohtsuki, H. Iida, S. Hayakawa and A. Osaka, “Bioactivity of titanium treated with hydrogen peroxide solutions containing metal chlorides”, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 35, pp. 39-47, 1997.
- [55] R. Tunold, H. Holtan, B. Berfe, A. Lasson and R. Hansen, “The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions”, *Corrosion Science*, vol. 17, pp. 353-365, 1977.
- [56] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy and S. Jaiswal, “Biodegradable Magnesium Alloys for Orthopaedic Applications: A Review on Corrosion”, *Biocompatibility and Surface Modifications, Materials Science & Engineering*, vol. 68, pp. 948-963, 2016.
- [57] M. H. Mousa, H. K. Hussein, R. H. Pant, M. H. Woo, H. C. Park and S. C. Kim, “In vitro degradation behavior and cytocompatibility of a bioceramic anodization films on the biodegradable magnesium alloy”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 488, pp. 82-92, 2016.
- [58] J. Ma, N. Zhao, L. Betts and D. Zhu, “Bio-Adaption between Magnesium Alloy Stent and the Blood Vessel: A Review”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 32, pp. 815–826, 2016.
- [59] J. A. Grogan, S. B. Leen and P. E. McHugh, “Comparing coronary stent material performance on a common geometric platform through simulated bench testing”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 12, pp. 129–138, 2012.
- [60] K. F. Farraro, K. E. Kim, S. L-Y. Woo, J. R. Flowers and M. B. McCullough, “Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and

- bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering”, *Jurnal of Biomechanics*, vol. 47, pp. 1979-1986, 2014.
- [61] S. Hiromotoa and A. Yamamoto, “High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution”, *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 7085–7093, 2009.
- [62] Y. Zhu, G. Wu, Y. H. Zhang and Q. Zhao, “Growth and characterization of $Mg(OH)_2$ film on magnesium alloy AZ31”, *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 6129–6137, 2011.
- [63] L. Li, J. Gao and Y. Wang, “Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 185, pp. 92– 98, 2004.
- [64] P. Zartner, R. Cesnievar, H. Singer and M. Weyand, “First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby”, *Catheterization and Cardiovascular Interventions*, vol. 66, pp. 590–594, 2005.
- [65] Z. Li, G. L. Song and S. Song, “Effect of bicarbonate on biodegradation behaviour of pure magnesium in a simulated body fluid”, *Electrochimica Acta*, vol.115, pp. 56–65, 2014.
- [66] M. Cabrini, P. Colombi, S. Lorenzi and T. Pastore, “Evaluation of corrosion resistance of biocompatible coatings on magnesium”, *La Metallurgia Italiana*, vol. 7, pp.23-28, 2014.
- [67] S. Chen, L. Tan, B. Zhang, Y.Xia, K. Yu and K. Yang, “In vivo study on degradation behavior and histologic response of pure magnesium in muscles”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, pp. 469-474, 2017.
- [68] Y. Sasikumar, M. M. Solomon, L. O. Olasunkanmi and E.E. Ebenso, “Effect of surface treatment on the bioactivity and electrochemical behavior of magnesium alloys in simulated body fluid”, *Materials and Corrosion*, vol. 9999, 1–15, 2017.
- [69] H. Gerengi, “Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına Benzotriazol’un inhibitör etkisinin araştırılması”, Doktora tezi, Kimya Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2008.
- [70] M. Stern and A. L. Geary, “Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 104, no. 1, pp. 56-63, 1957.
- [71] H. Gerengi, K. Schaefer and H. I. Sahin, “Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H_2SO_4 acidic media”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, pp. 2204–2210, 2012.
- [72] R. L. Sacci, F. Seland and D. A. Harrington, “Dynamic electrochemical impedance spectroscopy,for electrocatalytic reactions”, *Electrochimica Acta*, vol. 131, pp. 13–19, 2014.
- [73] K. Darowicki, P. Slepiski, M. Szocinski, “Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 52, pp.306–310, 2005.

- [74] J. Orlikowski and K. Darowicki, "Investigations of pitting corrosion of magnesium by means of DEIS and acoustic emission", *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 7880-7884, 2011.
- [75] T. Kokubo, and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2907-2915, 2006.
- [76] H. Gerengi, H. I. Ugras, M. M. Solomon, S. A. Umoren, M. Kurtay and N. Atar, "Synergistic corrosion inhibition effect of 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate and iodide ions for low carbon steel in HCl solution", *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 30, pp. 2383-2403, 2016.
- [77] Y. Sasikumar and N. Rajendran, "Influence of surface modification on the apatite formation and corrosion behavior of Ti and Ti-15Mo alloy for biomedical applications", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, pp. 114-123, 2013.
- [78] Y. Sasikumar, and N. Rajendran, "Surface modification and in vitro characterization of Cp-Ti and Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy in simulated body fluid", *ASM International*, vol. 21, pp. 2177-2187, 2011.
- [79] M. M. Solomon and S. A. Umoren, "In-situ preparation, characterization and anticorrosion property of polypropylene glycol/ silver nanoparticles composite for mild steel corrosion in acid solution", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 462, pp. 29-41, 2016.
- [80] M. Yadav, L. Gope, N. Kumari and P. Yadav, "Corrosion inhibition performance of pyranopyrazole derivatives for mildsteel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and DFT studies", *J. Mol. Liq.*, vol. 216, pp. 78-86, 2016.
- [81] W. H. Mulder and J. H. Sluyters, "An explanation of depressed semicircular arcs in impedanceplots for irreversible electrode reactions", *Electrochemical Acta*, vol. 33, pp. 303-310, 1998.
- [82] A. O. Yüce, E. Telli, B. D. Mert, G. Kardaş and B. Yazıcı, "Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibitioneffect of 5,5 diphenyl 2-thiohydantoin on mild steel in HCl solution", *J. Mol. Liq.*, vol. 218, pp. 384-392, 2016.
- [83] M. Erbil, "The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams", *Chim. Acta Turc.*, vol. 1, pp. 59-70, 1988.
- [84] S. Mao, T. Xie, B. Zheng , F. Huang , Z. Song and Y. Li, Structures and properties of sintered NdFeB coated with IBAD-Al/Al₂O₃ multilayers, *Surface & Coatings Technology*, vol. 207, pp. 149-154, 2012.
- [85] H-B. Choe, H-S. L, M. A. Ismail and M. W. Hussin, Evaluation of electrochemical impedance properties of anti-corrosion films by arc thermal metal spraying method, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 9775 - 9789, 2015.
- [86] H. Gerengi, H. Goksu, and P. Slepski, "The inhibition effect of mad honey on corrosion of 2007- type aluminium alloy in 3.5% NaCl solution", *Materials Research*, vol. 17, pp. 255-264, 2014.
- [87] H. Gerengi, M. Mielniczek, G. Gece and M. M. Solomon, "Experimental and Quantum Chemical Evaluation of 8-Hydroxyquinoline as a Corrosion Inhibitor for Copper in 0.1 M HCl", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 9614-9624, 2016.

- [88] H. Gerengi, I. Uygur, M. M. Solomon, M. Yıldız and H. Göksu, "Evaluation of the inhibitive effect of Diospyros kaki (Persimmon) leaves extract on St37 steel corrosion in acid medium", *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 4, pp. 57-66, 2016.
- [89] M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya and S. A. Umoren, "Performance evaluation of a Chitosan/Silver Nanoparticles composite on St37 steel corrosion in a 15% HCl solution", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, pp. 809-820, 2017.
- [90] M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya, E. Kaya and S. A. Umoren, "Synergistic inhibition of St37 steel corrosion in 15% H₂SO₄ solution by chitosan and iodide ion additives", *Cellulose*, vol. 24, pp. 931-950, 2017.
- [91] M. M. Solomon, H. Gerengi and S. A. Umoren, "Carboxymethyl Cellulose/Silver nanoparticles composite: synthesis, characterization and application as a benign corrosion inhibitor for St37 Steel in 15% H₂SO₄ medium, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 6376-6389, 2017.
- [92] M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya and S. A. Umoren, "Enhanced corrosion inhibition effect of chitosan for St37 in 15% H₂SO₄ environment by silver nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 104, pp. 638-649, 2017.
- [93] J. Ryl, L. Gawel, M. Cieslik, H. Gerengi, G. Lentka and P. Slepiski, "Instantaneous impedance analysis of non-stationary corrosion process: a case study of carbon steel in 1M HCl", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, pp. 6908-6919, 2017.
- [94] R. Rettig and S. Virtanen, "Composition of corrosion layers on a magnesium rare earth alloy in simulated body fluids", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 88, pp. 359–369, 2008.
- [95] A. K. Shukla and R. Balasubramaniam, "Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti–6Al–4V and Ti–13Nb–13Zr alloys in simulated human body fluid", *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 1696-1720, 2006.
- [96] M. Fiňšgar, B. Petovar, K. Xhanari and U. Maver, "The corrosion inhibition of certain azoles on steel in chloride media: Electrochemistry and surface analysis". *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 370–381, 2016.
- [97] G. Berthome, B. Malki and B. Baroux, "Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential", *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2432-2441, 2006.
- [98] H. Gerengi, E. Kaya, M. Cabrini, "Potential use of magnesium (%99.95) as biodegradable material", *Journal of Advanced Technology Sciences*, vol. 6, pp. 9-25, no. 2, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ertuğrul Kaya
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.07.1992 Düzce
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ertugrul.kaya.92@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Biyoloji Öğretmenliği	Dokuz Eylül Üniversitesi	2015
Lise	Matematik-Fen Bilimleri	Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2010

SCI yayınlar:

1. M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya, E. Kaya, S. A. Umoren, “Synergistic inhibition of St37 steel corrosion in 15% H₂SO₄ solution by chitosan and iodide ion additives”, *Cellulose*, vol. 24, no. 2, pp. 931-950, 2017.
2. H. Gerengi, M. M. Solomon, M. Kurtay, G. Bereket, K. Göksen, M. Yıldız, E. Kaya, “Electrochemical and morphological assessments of inhibition level of 8-hydroxylquinoline for AA2024-T4 alloy in 3.5% NaCl solution”, *Jour. of Adh. Sci. and Tech.*, vol. 32, pp. 207-223, 2017.
3. M. M. Solomon, H. Gerengi, S. A. Umoren, N. B. Essien, U. B. Essien, E. Kaya, “Gum Arabic-silver nanoparticles composite as a green anticorrosive formulation for steel corrosion in strong acid media”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 181, pp. 43-55, 2018.

4. H. Gerengi, M. M. Solomon, E. Kaya, F. E. Bağcı, E. J. Abai, “An evaluation of the anticorrosion effect of ethylene glycol for AA7075-T6 alloy in 3.5% NaCl solution”, *Measurement*, vol. 116, pp. 264-272, 2018.
5. M. Yıldız, H. Gerengi, M. M. Solomon, E. Kaya, S. A. Umoren, “Influence of 1-butyl-1-methylpiperidinium tetrafluoroborate on St37 steel dissolution behavior in HCl environment”, *Chemical Engineering Communications*, DOI: 10.1080/00986445.2017.1407759.

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan yayınlar:

1. S. Uğraş, N. Ültay, E. Ültay, H. Dursun, S. Ülger, Ş. Üzmez, E. Kaya, “Mikrodünyaya Yolculuk Projesinin Katılımcı Öğrencilerin Bilimsel Düşünme Becerilerine Ve Davranışlarına Etkisi”, *The Journal of International Social Research*, vol. 8, no. 41, pp. 1039-1045, 2015.
2. H. I. Uğraş, H. Gerengi, E. Kaya, H. Göksu, G. Sungur, “Examining the Effect of Bis(1-Methyl-1h-Imidazole-3-Il) Dihydroboronium 2-Amino-3-Phenylpropanoate (BMIDAFP) on Corrosion Mechanism of Brass-MM55 Alloy in 3.5% NaCl Media”, *Korozyon*, vol. 22, no. 4, pp. 21-28, 2016.
3. H. Gerengi, E. Kaya, M. Cabrini, “Potential use of magnesium (%99.95) as biodegradable material”, *Journal of Advanced Technology Sciences*, vol. 6, pp. 9-25, no. 2, 2017.

Uluslararası Sempozyumlar:

1. H.I. Uğraş, H. Gerengi, E. Kaya, H. Göksu, G. Sungur, 14th International Corrosion Symposium, “Examining the Effect of Bis(1-Methyl-1h-Imidazole-3-Il) Dihydroboronium 2-Amino-3-Phenylpropanoate (BMIDAFP) on Corrosion Mechanism of Brass-MM55 Alloy in 3.5% NaCl Media”, Bayburt University, Bayburt, Oral presentation/ CD, 5-7 October 2016.
2. E. Kaya, H. Gerengi, 2016, "Galvanik Anotlu Katodik Koruma Uygulaması" 14th International Corrosion Symposium, Bayburt University, Bayburt, Poster/ CD, 5-7 Oct 2016.
3. M. Kurtay, H. Gerengi, M. Yıldız, E. Kaya, Engineers of Future International Student Symposium – EFIS, “Effect of 8-hydroxycinoline in the corrosion of

AA2024-T4 aluminum alloy in 3.5% NaCl” Bülent Ecevit University, Zonguldak, Oral presentation/ CD, 15-17 June 2017.

4. E. Kaya, H. Gerengi, Engineers of Future International Student Symposium – EFIS, “Investigation of the corrosion resistance of metallic biomaterial” Bülent Ecevit University, Zonguldak, Oral presentation/ CD, 15-17 June 2017.
5. E. Kaya, H. Gerengi, M. Kurtay, M. Yıldız, Engineers of Future International Student Symposium – EFIS, “Galvanic anode cathodic protection application in underground fuel and oil storage tanks immersed in 3.5% NaCl” Bülent Ecevit University, Zonguldak, Oral presentation/ CD, 15-17 June 2017.
6. E. Kaya, H. Gerengi, The International Conference on Material Science and Technology –IMSTEC, “Magnesium and its alloys as biodegradable implants” Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, Oral presentation/ CD, 11-13 October 2017.

Görev Aldığı Projeler

1. Proje Araştırmacısı (2015-2016); TÜBİTAK, “Mikrodünyaya Yolculuk 2” (Proje No: 116B240) [**Tamamlandı**].
2. Proje Araştırmacısı (2016-2017); Düzce Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (**BAP**), “*Diospyros kaki* Bitki Ekstraktının Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılma Potansiyelinin Araştırılması” (Proje No: 2016.06.05.492) [**Devam Ediyor**].
3. Proje Araştırmacısı (2016-2017); Düzce Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (**BAP**), “Korozyona Dayanıklı Magnezyum İmplantların Geliştirilmesi” (Proje No: 2017.06.05.566) [**Devam Ediyor**].

Patent

1. Boronyum katkılı korozyon inhibitörü [*Boronium doped corrosion preventive inhibitor*] Başvuru No: 2016/12108.
2. Boronyum iyonu içeren korozyon inhibitörü [*Corrosion inhibitor containing boronium ion*] Başvuru No: 2016/15069.

3. Derişik Asit Ortamlarında Etkili Ekolojik Korozyon İnhibitörü [*An Effective Ecological Corrosion Inhibitor for Highly Acidic Environment*] Başvuru No: 217/12440.

Tezden Çıkan Bilimsel Çalışmalar

1. E. Kaya, H. Gerengi, “Investigation of the corrosion resistance of metallic biomaterial” Engineers of Future International Student Symposium – EFIS, , Bülent Ecevit University, Zonguldak, Oral presentation/ CD, 15-17 June 2017.
2. E. Kaya, H. Gerengi, The International Conference on Material Science and Technology –IMSTEC, “Magnesium and its alloys as biodegradable implants” Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, Oral presentation/ CD, 11-13 October 2017.
3. H. Gerengi, E. Kaya, M. Cabrini, “Potential use of magnesium (%99.95) as biodegradable material”, Journal of Advanced Technology Sciences, vol. 6, pp. 9-25, no. 2, 2017.