



**EKSTRÜZYON İŞLEMİ UYGULANAN FARKLI
ALAŞIM ELEMENTİ İLAVELİ ZK60 ALAŞIMININ
BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ**

**2023
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Deniz ERGİN

**Tez Danışmanları
Doç. Dr. Yunus TÜREN
Dr. Öğr. Üyesi Levent ELEN**

**EKSTRÜZYON İŞLEMİ UYGULANAN FARKLI ALAŞIM ELEMENTİ
İLAVELİ ZK60 ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ**

Deniz ERGİN

**Tez Danışmanları
Doç. Dr. Yunus TÜREN
Dr. Öğr. Üyesi Levent ELEN**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Mayıs 2023**

Deniz ERGİN tarafından hazırlanan “EKSTRÜZYON İŞLEMİ UYGULANAN FARKLI ALAŞIM ELEMENTİ İLAVELİ ZK60 ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yunus TÜREN

.....

Tez Danışmanı, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Levent ELEN

.....

2. Tez Danışmanı, Karabük Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 25/05/2023

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Mustafa ACARER (SÜ)

ONLINE

Üye : Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Yunus TÜREN (NEÜ)

.....

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

Prof. Dr. Müslüm KUZU

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



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

Deniz ERGİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

EKSTRÜZYON İŞLEMİ UYGULANAN FARKLI ALAŞIM ELEMENTİ İLAVELİ ZK60 ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ

Deniz ERGİN

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanları:

Doç. Dr. Yunus TÜREN

Dr. Öğr. Üyesi Levent ELEN

Mayıs 2023, 97 sayfa

Bu çalışmada, ZK60 alaşımlarının sıcak ekstrüzyon sonrası mikroyapı, mekanik, korozyon ve korozyif aşınma özellikleri incelenmiştir. Mevcut çalışmada, öncelikle saf Mg'a (ağ.%) 6 oranında Zn ve (ağ.%) 0,5 oranında Zr elementleri ilave edilerek referans ZK60 alaşımı elde edilmiştir. Sonrasında, ZK60 alaşımına farklı oranlarda (ağ.%) 0,5 ve 1 olarak Y, Nd ve Ce nadir toprak elementleri, iki alaşım elde etmek üzere ayrı ayrı ilave edilmiş ve bununla beraber, bu iki alaşıma sabit oranlarda (ağ.%) 0,5 Ag ve Ca elementleri eklenmiştir. Referans olarak ZK60, ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe olmak üzere toplam üç farklı alaşım üretilmiştir. İncelenen alaşımların ergitme işlemleri, atmosfer kontrollü indüksiyon fırınında koruyucu gaz (Ar) kullanılarak, döküm işlemleri ise koruyucu gaz ($\text{CO}_2 + \%1\text{SF}_6$) altında gerçekleştirilmiştir. Döküm işlemlerinden sonra uygulanan sıcak ekstrüzyon işlemi, hidrolik pres ile 2,24:1 ekstrüzyon oranında, 0,3 mm/s hızında, 270°C'de yapılmıştır.

Sıcak ekstrüzyon öncesi incelenen alaşımlardan alınan numunelere 400°C’de 24 saat süresince homojenleştirme tavlamaşı uygulanmıştır. Sıcak ekstrüzyon sonrası numunelerin mikroyapı, sertlik ve çekme, korozyon ve koroziş aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Alaşımlara uygulanan korozyon testleri, Hank solüsyonu ortamında ve ~36,5°C’de yapılmıştır. Koroziş aşınma testleri, Hank solüsyonu ortamında, oda sıcaklığı koşullarında, ileri-geri hareketli aşınma yöntemi ile 20 N yük altında ve 400 metre kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel sonuçlara göre, ZK60 alaşımının yapısında α -Mg ana matrisinin yanı sıra $MgZn_2$, Mg_7Zn_3 ve Zn_2Zr fazları tespit edilmiş, artan alaşım elementi ilaveleriyle düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında Mg_7Zn_3 , $Ca_2Mg_6Zn_3$ ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının baskın olduğu, yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında ise bu fazların yanında Mg_2Zn_3 , $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının varlığı belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda tane boyutları, ZK60 alaşımına kıyasla belirgin bir şekilde küçülmüştür. Nadir toprak elementi (Y, Nd, Ce) ilavelerinin etkisi, ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarında tane küçülmelerine neden olmuş ve bu durumun tane sınırları boyunca dağılan nadir toprak elementlerinin ekstrüzyon işlemi süresince tane büyümesini engelleyerek meydana geldiği anlaşılmıştır. Yüksek oranda nadir toprak elementi içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımında tane boyutunun diğer alaşımlara göre etkili bir şekilde küçüldüğü belirlenmiştir. Bu sayede, artan alaşım elementleri ilavesinin birtakım mekanik özelliklerin iyileşmesinde de etkili olduğu görölmüştür.

Gerçekleştirilen in vitro testlere göre, ZK60+(%1)YNdCe alaşımının daha üştün korozyon özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen potansiyodinamik polarizasyon testleri sonucunda ZK60 alaşımının yüksek korozyon hızı sergilediği, artan alaşım elementleri ilavesiyle ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarında korozyon hızlarının yavaşladığı ve korozyon direncinin giderek iyileştiği görölmüştür. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri sonucunda ise ZK60 alaşımına ilave edilen farklı alaşım elementlerinin meydana getirdiği ikincil faz partiküllerinin, direnç değerlerinde değişimlere neden olduğu belirlenmiştir. Alaşım elementi ilavelerinin artmasıyla korozyonun ilerleyişi

yavaşlamış ve numune yüzeylerindeki oksit film, ekstrüzyon işleminden sonra özellikle ince dağılımlı Y ilavelerinin etkisiyle çok daha stabil hale gelmiştir. Buna göre yüksek oranda alaşım elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı belirgin bir farkla en yüksek direnç değerlerini sergilemiştir. Daldırma korozyon testlerine göre, ilk 24 saate kadar ağırlık kayıplarının incelenen tüm alaşımlar için sabit ve düzenli olarak ilerlediği ancak 24-48 saat aralığında, ZK60 alaşımı için hızlı bir artış gösterdiği ve sonrasında yavaşladığı görülmüştür. 72 saatlik deney sonucunda ikincil faz partiküllerinin sınırlarına yakın boşluklarda meydana gelen çukurlaşmanın etkisiyle ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımı, hızlı bozunma sergileyerek en düşük korozyon direncine sahip olurken, yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı, daha yüksek oranda alaşım elementi içeriğinin sağlamış olduğu ince tane yapısı sayesinde çukurların azalması ve özellikle %1 oranında Y ilavesinin korozyonu önemli ölçüde iyileştirici etkisi ile en yüksek korozyon direncini göstermiştir. Bunların yanı sıra, ZK60 alaşımının korozyon eğilimi oldukça düzensiz bir şekilde ilerlese de 48 saat sonrasında korozyon hızı, pasifleşmenin etkisiyle yavaşlamıştır. Koroziyon aşınma testi sonucunda ise ZK60 alaşımı, en yüksek aşınma direncini sergilemiştir. Yüksek nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımının, düşük nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımına göre daha iyi korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir. Düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının ağırlık kaybı, aşınma işleminin gerçekleştiği toplam mesafe boyunca diğer alaşımlara göre daha sabit bir artış ile ilerlemiş ve bununla beraber en yüksek aşınma oranına sahip olmasıyla incelenen diğer alaşımlara göre aşınma direnci düşük kalmıştır.

Anahtar Sözcükler : Biyomalzeme, ZK60, magnezyum alaşımı, deformasyon mekanizması.

Bilim Kodu : 91501

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION ON THE BIOCOMPATIBILITY OF THE EXTRUDED ZK60 ALLOY WITH THE ADDITION OF DIFFERENT ALLOYING ELEMENTS

Deniz ERGİN

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Dr. Yunus TÜREN

Assist. Prof. Dr. Levent ELEN

May 2023, 97 pages

In this study, microstructure, mechanical, corrosion and corrosive wear properties of the hot-extruded ZK60 alloys were investigated. In the present study, the reference ZK60 alloy was obtained by adding 6 (wt.%) Zn and 0.5 (wt.%) Zr elements to pure Mg. Afterwards, different amounts of Y, Nd and Ce rare earth elements (0.5 and 1 (wt.%%)) were added into ZK60 alloy separately in order to obtain two different alloys, and besides, constant amount of Ag and Ca elements (0.5 (wt.%%)) were added into these two alloys. A total of three different alloys were produced as reference ZK60, ZK60+(0.5%)YNdCe, and ZK60+(1%)YNdCe. The melting processes of the investigated alloys were carried out in an atmosphere-controlled induction furnace by using shielding gas as Ar, while the casting processes were carried out under shielding gas as CO₂+1SF₆. The hot extrusion process applied after the casting was carried out with a hydraulic press at an extrusion rate of 2.24:1, at a speed of 0.3 mm/s, at 270°C.

Before hot extrusion process, homogenization annealing was applied to the samples obtained from the investigated alloys, at 400°C for 24 hours. Microstructure, hardness, tensile, corrosion and corrosive wear tests were carried out on the hot-extruded samples. Corrosion tests applied to the alloys were performed in Hank's solution environment and at ~36.5°C. Corrosive wear tests were carried out in Hank's solution environment, at room temperature, using the reciprocating wear method, under a load of 20 N and a sliding distance of 400 meters.

According to the experimental results, in the structure of ZK60 alloy, $MgZn_2$, Mg_7Zn_3 and Zn_2Zr phases were determined in addition to the α -Mg main matrix. Due to increasing amount of alloying element additions, it was observed that Mg_7Zn_3 , $Ca_2Mg_6Zn_3$ and $Mg_{54}Ag_{17}$ phases became dominant in the structure of the low rare earth element added ZK60+(0.5%)YNdCe alloy and in addition to these phases, the presence of Mg_2Zn_3 , $Mg_3Y_2Zn_3$ and $Mg_{41}Nd_5$ phases were prominently seen in the high rare earth element added ZK60+(%1)YNdCe alloy. Furthermore, grain sizes in the structure of rare earth element added alloys were significantly decreased compared to ZK60 alloy. The effect of rare earth element (Y, Nd, Ce) additions caused grain refinement in ZK60+(0.5%)YNdCe and ZK60+(1%)YNdCe alloys, which prevented grain growth by the rare earth elements dispersed along grain boundaries during the extrusion process. It was seen that the grain size of the high rare earth element added ZK60+(1%)YNdCe alloy was effectively decreased compared to other investigated alloys. Thus, it has been observed that the increasing amount of alloying element additions is also effective in the improvement of the certain mechanical properties.

According to the in vitro tests performed, it was determined that ZK60+(1%)YNdCe alloy showed superior corrosion properties. As a result of the potentiodynamic polarization tests carried out electrochemically, it was observed that ZK60 alloy exhibited a high corrosion rate, and with the addition of increasing alloying elements, the corrosion rates of ZK60+(0.5%)YNdCe and ZK60+(1%)YNdCe alloys slowed down and the corrosion resistance gradually improved. As a result of electrochemical impedance spectroscopy tests, it was determined that the secondary phase particles formed by different alloying elements added to the ZK60 alloy caused changes in the resistance values. Due to the addition of increasing alloying elements, the progression

of corrosion slowed down and the oxide film on the sample surfaces became much more stable after the extrusion process, especially with the effect of finely distributed Y additions. Accordingly, the high rare earth element added ZK60+(1%)YNdCe alloy exhibited the highest resistance values with a significant difference. According to the immersion corrosion tests, it was observed that the mass losses progressed steadily and regularly for all the investigated alloys until the first 24 hours but increased rapidly for the ZK60 alloy in the 24–48-hour range and then slowed down. As a result of the 72-hour experiment, ZK60+(0.5%)YNdCe alloy exhibited the lowest corrosion resistance by showing higher degradation rates due to the effect of pitting occurred in the cavities near the boundaries of the secondary phase particles, while the ZK60+(1%)YNdCe alloy exhibited the highest corrosion resistance by the reduction of the number of pits thanks to the fine grain structure provided by the higher alloying element content and especially the significant improvement effect of 1% Y addition on the corrosion. In addition, although the corrosion tendency of ZK60 alloy proceeded quite inconsistently, the corrosion rate slowed down slightly after 48 hours due to passivation. As a result of the corrosive wear test, ZK60 alloy exhibited the highest wear resistance. It was determined that the high rare earth element added ZK60+(1%)YNdCe alloy showed better corrosion resistance than the low rare earth element added ZK60+(0.5%)YNdCe alloy. The mass loss of the low rare earth element added ZK60+(0.5%)YNdCe alloy progressed with a more constant increase compared to other investigated alloys over the total distance, which the wear process takes place and it showed lower wear resistance compared to the other investigated alloys due to having the highest wear rate.

Key Words : Biomaterial, ZK60, magnesium alloys, deformation mechanism.

Science Code : 91501

TEŞEKKÜR

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

Tezin başlangıcından sonuna kadar geçen süreçte bilgi ve tecrübeleriyle sürekli destek olan Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI hocama çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasını KBUBAP-22-YL-029 no'lu proje kapsamında maddi olarak destekleyen Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Sevgili aileme manevi hiçbir yardımdan kaçınmadan her zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	7
MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ DEFORMASYON MEKANİZMALARI VE BİYOBOZUNURLUĞU	7
2.1. Mg ALAŞIMLARININ DEFORMASYON MEKANİZMALARI.....	7
2.1.1. Kayma.....	7
2.1.2. İkizlenme	9
2.1.3. Mg Alaşımlarının Ekstrüzyon Mekanizması	10
2.2. Mg ALAŞIMLARININ KOROZYON ÖZELLİKLERİ	13
2.3. ZK60 ALAŞIMININ METALÜRJİK YAPISI.....	14
2.3.1. Mg-Zn Sistemleri.....	14
2.3.2. Mg-Zr ve Mg-Zn-Zr Sistemleri	16
2.4. Mg ALAŞIMLARININ BİYOBOZUNUR İMPLANT MALZEMELERİ OLARAK KULLANIMI.....	18
2.5. Mg ALAŞIMLARININ IN VITRO VE IN VIVO KOŞULLARINDA BİYOBOZUNURLUĞU	20
2.5.1. Hayvanlar Üzerinde Yapılan Klinik Çalışmalar.....	22
2.5.2. İnsanlar Üzerinde Yapılan Klinik Çalışmalar.....	24

2.5.3. Diğer Önemli Biyobozunur Mg Alaşımları	26
BÖLÜM 3	28
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
3.1. ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ	28
3.1.1. Döküm Yöntemi	29
3.1.2. Homojenizasyon	32
3.1.3. Sıcak Ekstrüzyon	32
3.2. ALAŞIMLARIN KARAKTERİZASYON İNCELEMELERİ	35
3.2.1. XRF Analizi	35
3.2.2. Faz Analizi	35
3.2.3. Mikroyapı Analizi	35
3.2.4. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi	36
3.2.4.1. Sertlik Testi	36
3.2.4.2. Çekme Testi	36
3.2.5. Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi	37
3.2.5.1. Elektrokimyasal Korozyon Testleri	38
3.2.5.2. Daldırma Korozyon Testi	40
3.2.6. Koroziyon Aşınma Testi	42
BÖLÜM 4	44
DENEYSEL SONUÇLAR	44
4.1. XRF YÖNTEMİ İLE KİMYASAL ANALİZLER	44
4.2. XRD ANALİZLERİ	44
4.3. MİKROYAPI ANALİZLERİ	46
4.3.1. Optik Mikroskoba Dayalı Mikroyapı Sonuçları	46
4.3.2. SEM Mikroyapı ve EDX Analizleri	48
4.4. MEKANİK TESTLERİN İNCELENMESİ	49
4.4.1. Sertlik Testi Sonuçları	49
4.4.2. Çekme Testi Sonuçları	50
4.4.3. Kırık Yüzey SEM Analizleri	51
4.5. IN VITRO OLARAK KOROZYON TESTİ İNCELEMELERİ	53

Sayfa

4.5.1. Elektrokimyasal Korozyon Testleri	53
4.5.1.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi Sonuçları	53
4.5.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Sonuçları	55
4.5.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları	55
4.5.3. Daldırma Korozyon Testi Sonrası Yüzeylerin SEM ve EDX Analizleri	59
4.5.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizi ...	60
4.5.5. Koroziyon Aşınma Testi Sonuçları	62
4.5.6. Aşınma Testi Sonrası Yüzeylerin SEM ve EDX Analizleri	64
 BÖLÜM 5	 66
DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	66
5.1. XRD ANALİZİ	66
5.2. MİKROYAPI ANALİZİ	67
5.3. MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ	68
5.3.1. Sertlik Sonuçları	68
5.3.2. Çekme-Akma Dayanımlarının İncelenmesi	68
5.4. IN VITRO OLARAK KOROZYON TESTİ SONUÇLARI	70
5.4.1. Elektrokimyasal Korozyon Testi Sonuçları	70
5.4.1.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi Sonuçları	70
5.4.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Sonuçları	71
5.4.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları	72
5.4.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Sonuçları	74
5.4.4. Koroziyon Aşınma Testi Sonuçları	75
 BÖLÜM 6	 78
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
6.1. GENEL SONUÇLAR	78
6.2. ÖNERİLER	81
 KAYNAKLAR	 82
 ÖZGEÇMİŞ	 97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Mg'un insan vücudundaki günlük absorpsiyonu ve atılım mekanizması. .	4
Şekil 1.2. Çinko iyonunun antibakteriyel etki mekanizmasını etkileyen faktörler. ...	6
Şekil 2.1. Mg'a ait farklı kayma sistemleri. a) bazal kayma (0001), b) prizmatik kayma (1010), c) birinci dereceden piramidal kayma (1011), d) ikinci dereceden piramidal kayma (1122).	7
Şekil 2.2. Mg'un kritik kayma gerilmesi ve ikizlenme sistemlerinin sıcaklıkla ilişkisi.	8
Şekil 2.3. Mg'un ikizlenme mekanizmaları. a) hekzagonal yapılı Mg'un (1012) (1011) çekme ikizlenme sistemi, b) hekzagonal yapılı Mg'da (1012) ikizlenmesinin kayma doğrultusu.	9
Şekil 2.4. Hekzagonal Mg'da (1012) ikizlenmesinin deformasyon doğrultusu.	10
Şekil 2.5. Ekstrüzyon prosesinin çalışma prensibi.	11
Şekil 2.6. Mg alaşımlarının ekstrüzyon sınırları.	12
Şekil 2.7. Mg-Zn faz diyagramı.	16
Şekil 2.9. Mg-Zn-Zr sistemine ait kısmi sıvılaşmanın (liquidus) gösterimi.	18
Şekil 2.10. Mg kemik implantları için geliştirme yöntemleri.	19
Şekil 2.11. Mg alaşımı ile fizyolojik solüsyonlar arasındaki reaksiyonların şematik gösterimi. a) fizyolojik koşullar altında Mg'un bozunmasıyla ilgili genel malzeme akışı, b) Mg'un bozunma prensibi; 1- elektrokimyasal reaksiyonlar, 2- absorpsiyon-desorpsiyon prosesleri, 3- kütle transferi prosesleri, 4- çökelme reaksiyonları, 5- kompleks oluşturma reaksiyonu, 6- asit-baz reaksiyonları.	21
Şekil 2.12. WZ21 alaşımından elde edilmiş pinlerin bozunma prosesi ve kemiğin implant malzemeye tepkisi. a, c, e) 2 boyutlu görünüm, b, d, f) 3 boyutlu görünüm	23
Şekil 2.13. Mg-1Ca alaşımından elde edilmiş numunenin implantasyon prosedürü. a) femur boyun yönünde açılan delik, b) kemiğe implant malzemenin yerleştirilmesi, c) kas dokuya implant malzemenin yerleştirilmesi.	24
Şekil 2.14. Metatars kırığının HP Mg vidası (kırmızı oklar) ile tedavi süreci. a) metatars kırığının röntgen görüntüsü (kırmızı daire), b) ameliyat günü HP Mg vidası ile tespit edilen metatars kırığı ve c-e) ameliyat sonrası sırasıyla 1, 3 ve 5. aylardaki röntgen görüntüleri.	26

Şekil 2.15. Femur başı kırığının iki adet Mg vida ile tedavi süreci. a) femur başının kırmızı daire içinde gösterildiği gibi iki parçaya bölünmesi, b) kırık femur başının iki Mg vidayla (kırmızı daire) bağlanması, c) femur başının ameliyat günü röntgen görüntüsünde gösterildiği gibi onarılması ve d) femur başının ameliyattan 3 ay sonra iyileşmesi.	26
Şekil 3.1. Alaşımların üretim basamakları.	28
Şekil 3.2. Atmosfer kontrollü metal döküm ünitesi.	29
Şekil 3.3. Kalıp ve ısıtma sistemi. a) döküm kalıbı, b) plaka ısıtıcılar.	31
Şekil 3.4. Kalıptan çıkan döküm parça.	31
Şekil 3.5. Sıcak ekstrüzyon düzeneği ve ekstrüzyon kalıbının a) üst-biyet giriş, b) alt-çubuk çıkış kısımları.	33
Şekil 3.6. Sıcak ekstrüzyon öncesi biyetlerin fırında ön ısıtması.	34
Şekil 3.7. Sıcak ekstrüzyon öncesi ve sonrası numune ölçüleri.	34
Şekil 3.8. Mikro çekme numunesi. a) numune teknik resmi, b) kesim işlemi görmüş numune.	36
Şekil 3.9. Çekme testi düzeneği. a) çekme cihazı, b) mikro çekme testi aparatı.	37
Şekil 3.10. Potansiyodinamik polarizasyon test hücresi ve düzeneği.	39
Şekil 3.11. Daldırma korozyon testi numunesi.	40
Şekil 3.12. Daldırma korozyon testi düzeneği. a) Hank solüsyonu içerisine daldırılmış numuneler, b) ultrasonik temizleme cihazında numunelerin titreşimle yıkanması.	41
Şekil 3.13. Hank solüsyonunun fiziksel ve kimyasal karakteristikleri. a) pH ölçümü, b) elektrik iletkenliği ölçümü.	42
Şekil 4.1. İncelenen alaşımların XRD faz analizleri.	45
Şekil 4.2. İncelenen alaşımların ekstrüzyon yönüne dikey yönde optik mikroskop görüntüleri.	47
Şekil 4.3. İncelenen alaşımların ortalama tane boyutları.	48
Şekil 4.4. İncelenen alaşımların SEM mikroyapı görüntüleri ve EDX analizleri.	49
Şekil 4.5. İncelenen alaşımların sertlik değerleri.	50
Şekil 4.6. İncelenen alaşımların çekme-akma dayanımları ve % uzama değerleri.	51
Şekil 4.7. İncelenen alaşımların çekme testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri.	52
Şekil 4.8. İncelenen alaşımların potansiyodinamik polarizasyon Tafel eğrileri.	54
Şekil 4.9. İncelenen alaşımların korozyon akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri.	54
Şekil 4.10. İncelenen alaşımların EIS testi sonrası Nyquist eğrileri.	55
Şekil 4.11. İncelenen alaşımların zamana göre ağırlık kayıpları.	57

Şekil 4.12. İncelenen alaşımların korozyon hızlarının değişimi ((mg/(dm ² xgün), mdd).	57
Şekil 4.13. Daldırma öncesi Hank solüsyonu (kontrol) ve 72 saatlik ayrı ayrı Hank solüsyonları içerisindeki daldırma korozyon testi sonrası solüsyonların pH değerleri.	58
Şekil 4.14. Daldırma korozyon testi sonrası numune yüzeylerinin görüntüleri.....	59
Şekil 4.15. İncelenen alaşımların daldırma korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.	60
Şekil 4.16. İncelenen alaşım solüsyonlarının ICP-MS analizleri.....	61
Şekil 4.17. İncelenen alaşımların Hank solüsyonu ortamındaki aşınma sonrası kayma mesafesine göre ağırlık kayıpları.	62
Şekil 4.18. İncelenen alaşımların Hank solüsyonu ortamındaki aşınma sonrası ortalama sürtünme katsayıları.	63
Şekil 4.19. İncelenen alaşımların Hank solüsyonu ortamındaki aşınma sonrası aşınma hızları.	63
Şekil 4.20. İncelenen alaşımların aşınma testi sonrası yüzey görüntüleri.	64
Şekil 4.21. İncelenen alaşımların aşınma testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Mg'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.	2
Çizelge 1.2. Mg ile alaşımlamada kullanılan bazı elementlerin harf kodları.....	2
Çizelge 3.1. Hank solüsyonunun kimyasal bileşimi.	38
Çizelge 4.1. Alaşımlar XRF analizi sonucu kimyasal kompozisyonları.....	44



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Mg : magnezyum

Zn : çinko

Zr : zirkonyum

Y : itriyum

Nd : neodimyum

Ce : seryum

Ag : gümüş

Ca : kalsiyum

C : Celsius

MPa : megapaskal

N : Newton

m : metre

μ A : mikroamper

μ m : mikron

V : Volt

E_{kor} : korozyon potansiyeli

I_{kor} : korozyon akım yoğunluğu

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Test ve Malzeme Topluluğu)
A.Y	: Aşınma Yönü
DMEM	: Dulbecco Modified Eagle Medium (Dulbecco Modifiye Eagle Ortamı)
DYK	: Dinamik Yeniden Kristalleşme
FBS	: Fetal Bovine Serum
EDX	: Energy Dispersive X-Ray (Enerji Yayılımlı X-ışını)
HBSS	: Hank's Balanced Salt Solution (Hank Dengeli Tuz Solüsyonu)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
ROS	: Reactive Oxygen Species (Reaktif Oksit Türleri)
SBF	: Simulated Body Fluid (Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı)
SCE	: Saturated Calomel Electrode (Doymuş Kalomel Elektrot)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
ağ.%	: Yüzde Ağırlıkça

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Magnezyum (Mg), düşük yoğunluğu (1.74 g/cm^3) ile yapı metalleri arasında öne çıkmaktadır ve bu nedenle hafif metal gereksinimlerinin önemli olduğu uygulamalar için son yıllarda tercih edilen bir malzeme haline gelmiştir. Ayrıca iyi titreşim sönümleme kabiliyeti, yüksek mukavemeti ve dökülebilirliği Mg'un, mühendislik uygulamalarında kullanımını artırmıştır [1]. Mg, Çizelge 1.1'de verilen [2] çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından sıklıkla tercih edilirken otomotiv endüstrisinde ve endüstriyel yapı malzemeleri olarak kullanımı yaygın bir elementtir. Düşük yoğunluklarından dolayı da havacılık endüstrisinde ve elektronik malzeme üretiminde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Özellikle otomotiv endüstrisinde, ekonomik yakıt kullanımı ve emisyonların azaltılması araç tasarımında önemli bir hedef haline geldiğinden, Mg gibi düşük ağırlıklı metallerin kullanımı son yirmi yılda önemli ölçüde artmıştır [3]. Mg, hekzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısından dolayı oda sıcaklığında sınırlı miktarda kayma düzlemine sahiptir ve bu sıcaklıkta deforme olması mümkün değildir. Mg alaşımları, sıcaklık arttıkça, aktive edilmiş kesme düzlemlerinin sayısındaki artışla genellikle $300-400^\circ\text{C}$ 'ye ulaşan sıcaklıklarda elde edilebilirler [4]. Bunların yanı sıra, Mg'a oda sıcaklığı koşullarında, dinamik veya statik yüklere maruz bırakılarak dayanım ve süneklilik gibi özellikler arzu edilen oranlarda kazandırılabilir ve bu özellikler mevcut dayanım artırma mekanizmalarının (katı çözelti sertleştirme, dispersiyon sertleştirme, deformasyon sertleştirme, tane küçültme) uygulanmasıyla mümkün hale gelmektedir.

Çizelge 1.1. Mg'un fiziksel ve kimyasal özellikleri [2].

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

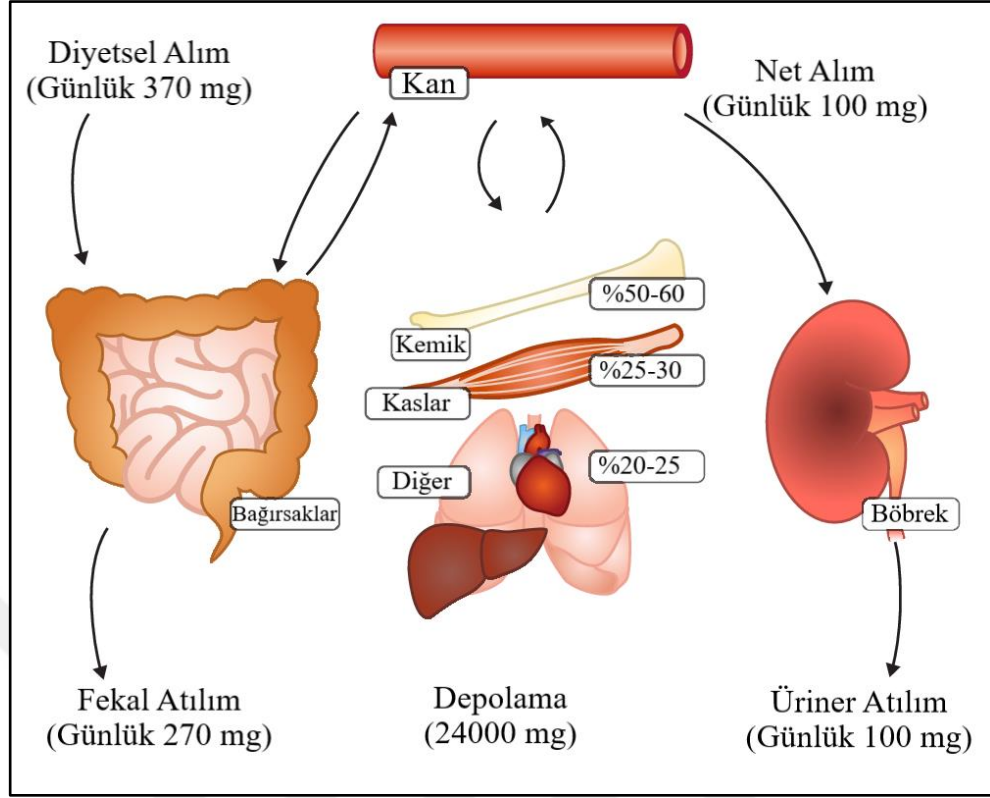
Mg alaşımlarının adlandırılmasında ana alaşım elementleri olarak ilave edilen ilk iki elementin Çizelge 1.2'de verilen [5] harf kodları yazılır ve harflerden sonra yüzde ağırlık oranları eklenir. Örneğin ; AZ91, (ağ.%) 9 Al, (ağ.%) 1 Zn.

Çizelge 1.2. Mg ile alaşımlamada kullanılan bazı elementlerin harf kodları [5].

Harf Kodu	Alaşım Elementi
A	Alüminyum
E	Nadir toprak elementi
J	Stronsiyum
K	Zirkonyum
L	Lityum
M	Mangan
P	Kurşun
Q	Gümüş
S	Silisyum
T	Kalay
W	İtriyum
X	Kalsiyum
Z	Çinko

Mg ve alaşımları, biyomalzeme alanında hali hazırda gelişme süreci içinde olmalarından dolayı tıp ve malzeme bilimi literatürlerinde istenilen seviyeye ulaşamamıştır. İnsan vücudunda kullanılması hedeflenen bir malzeme olduğu için klinik ve deneysel çalışmaların titizlikle ve gerekirse uzun süreler boyunca yapılmasının gerekliliği ve sürecin maliyeti, kesin sonuçlar sunan biyolojik bir malzeme geliştirme sürecini sınırlandırmaktadır. Buna ilaveten, özellikle kemik sabitleme implantları alanında gerekli küçük boyutlarda parça üretimi için çoklu deformasyon mekanizmalarından (sıcak ekstrüzyon, çok yönlü dövme vb.) faydalanmak gerekir. Ayrıca magnezyum alaşımlarından biyouyumluluğu zayıf alaşım elementlerinin ilavesiyle biyobozunur bir malzeme elde edilmek istenmesi gelişim sürecini yavaşlatan başlıca etkenlerdir.

Mg, insan metabolizması için gerekli olan, insan vücudunda Şekil 1.1’de verildiği gibi ortalama 24 gramlık oranı ile en fazla bulunan dördüncü elementtir ve bu oranın üçte ikisi iskelet yapısında bulunduğu için biyomalzeme olarak kullanımı uygun görülmüştür [6,7]. Mg’un, kemiğin mekanik özelliklerine yakın mekanik özellik sergilemesi, Mg bazlı alaşımların hali hazırda kullanılan cerrahi metallere göre önemli bir avantajı olarak öne çıkmaktadır [8]. Aynı zamanda, büyük miktarlarda Mg, vücut tarafından olumsuz bir etki yaratmaksızın tolere edilebilir [8]. Bunların yanı sıra, kalıcı olup yeniden bir cerrahi operasyon gerektiren implantların aksine Mg, çevresindeki dokularla minimum etkileşim göstererek zarar vermeden bozunabilme avantajına sahiptir [9,10].



Şekil 1.1. Mg'un insan vücudundaki günlük absorpsiyonu ve atılım mekanizması [11].

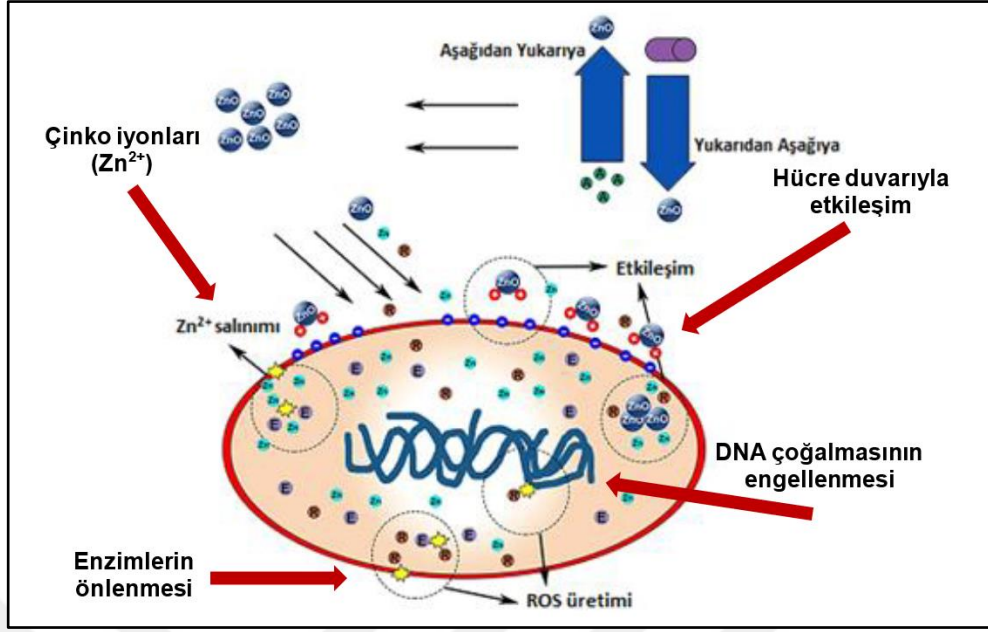
Mg ve alaşımları, kemik-implant ara yüzeyinde yük aktarımı sırasında stres koruyucu etkiyi azaltabilen, insan kemiğinkine (15-30 GPa) benzer bir Young modülüne (yaklaşık 45 GPa) sahiptir [12].

Titanyum (Ti) alaşımları [13], CoCr alaşımı [14], 316L paslanmaz çelik [15] dahil olmak üzere geleneksel tıbbi metaller, mükemmel mekanik dayanımlarına rağmen doğal kemiğe göre çok daha yüksek Young modülüne sahiptirler. Bunların yanı sıra, poli(L-laktik asit) (PLLA) [16], polietereeterketon (PEEK) [17] ve poliglolik asit (PGA) [18] içeren biyopolimerler ile hidroksiapatit (HA) [19] ve trikalsiyum fosfat içeren biyoseramikler (TCP) [20], düşük mekanik dayanım göstermektedirler. Ancak, Mg alaşımlarının plastisitesi, sertliği ve yüzey işlenebilirliği özelliklerinin elverişli olması, proseslerin ve sterilizasyonun daha rahat kontrol edilmesine sağlar [12].

Mg ve alaşımları, iyi mekanik özelliklerinin yanı sıra in vivo olarak tamamen bozunabilir ve dikkat çekici bir bozunma özelliği gösterirler [21]. Mg kemik implantlarının, implantasyonun başlangıç aşamasında stabil mekanik destek

sağlamalarının yanında, kusurlu kemik dokusunun restorasyonu sonrası kademeli olarak bozunmaları ve geçici substitütlar (kemik yerine kullanılan materyal) olarak klinik amaçlarına uygun bir şekilde ulaşmaları beklenmektedir. Dolayısıyla tüm bu özellikler Mg'u, geleneksel metalik ve sentetik-polimerik ortopedik cihazların mevcut eksikliklerini gidermesiyle zorlu kemik hastalıklarının tedavisi için daha uygun bir aday haline getirmektedir [22].

Çinko (Zn), iyi antibakteriyel özelliklere sahip olması nedeniyle Mg'a ilave edilebilecek önemli elementlerden birisidir [23,24]. Zn partikülleri ve bakteriler arasındaki etkileşim, çinko iyonlarının (Zn^{2+}) salınımı ve reaktif oksit türlerinin (ROS) oluşumu olarak öne çıkmaktadırlar [23,24]. Çinko iyonunun hücre üzerindeki antibakteriyel mekanizmaları Şekil 1.2'de verilmiştir. Bakteriler, teikoik ve lipoteikoik asit gibi negatif yüklü hücre duvarı bileşenleri sebebiyle yüzeylerinde negatif yüklere sahiptir [25]. Bunun aksine, Zn su süspansiyonlarında pozitif yüklüdür [26]. Zn partikülleri, elektron-delik çifti aktivasyonu sebebiyle ışık veya ultraviyole ışınları altında kaldıklarında ROS üretebilir, ancak partikül yüzeylerindeki aktif redoks döngüsü, sulu ortamda ve karanlıkta bile ROS üretimini sürdürebilmekte ve bununla beraber çok fazla olan ROS, miktarı nedeniyle bakteriyel lipidlere, proteinlere ve DNA'ya doğrudan zarar vererek bakterileri öldürebilmektedir [27–29]. Bu nedenlerle son yıllarda Zn'nun biyomedikal uygulamalarda kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır.



Şekil 1.2. Çinko iyonunun antibakteriyel etki mekanizmasını etkileyen faktörler [30].

Bu çalışmada, Mg-Zn-Zr tabanlı ZK60 alaşımına farklı oranlarda element ilaveleriyle mekanik ve korozyon olarak arzu edilen özelliklere ulaşmış ve çözünabilir olan alaşımların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Öncelikle Mg'a %6 oranında Zn ve %0,5 oranında Zr ilave edilerek bazal ZK60 alaşımı elde edilmiş ve ortaya çıkan ZK60 alaşımına sonraki aşamada farklı elementlerin ilavesiyle yeni alaşımların üretilmesi sağlanmıştır. İlave elementler, İtiryum (Y), Neodimyum (Nd) ve Seryum (Ce) elementleri %0,5 ve %1 oranlarında ayrı ayrı parametreler olarak, Gümüş (Ag) ve Kalsiyum (Ca) elementleri ise her iki parametrede de %0,5 oranında eklenerek alaşımlandırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde alaşımların mekanik ve korozyon özellikler yönünden iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bunların yanı sıra, üretilen alaşımlar homojenleştirme sonrası belirlenen tek sıcaklıkta ekstrüze edilmiş ve bu sayede ekstrüzyon prosesinden kaynaklı yapısal farklılıklar ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen alaşımların ekstrüzyon işlemleri sonrası mikroyapısal, mekanik ve korozyon özellikleri ayrıntılı olarak incelenip kapsamlı bir çalışma ortaya konmuştur. Böylece önümüzdeki süreçte daha da önemli hale geleceği öngörülen ZK60 tipi alaşımlar ile biyobozunur Mg alaşımlarının gelişim ivmesi artırılarak biyomalzeme sektörüne kazandırılmasının yanı sıra bilimsel literatüre yapılacak katkı ile mevcut eksikliklerin tamamlanması sağlanacaktır.

BÖLÜM 2

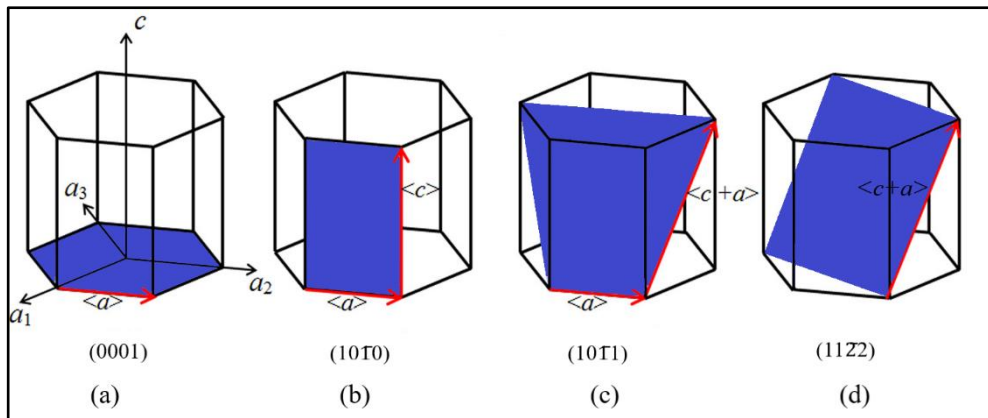
MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ DEFORMASYON MEKANİZMALARI VE BİYOBOZUNURLUĞU

2.1. Mg ALAŞIMLARININ DEFORMASYON MEKANİZMALARI

2.1.1. Kayma

Kayma, dislokasyon hareketi ile şekil değişimini sağlayan işlem kayma olarak adlandırılır. Belirli kristalografik düzlemlerde ve belirli kristalografik yönlerde dislokasyonların hareketi ile meydana gelir.

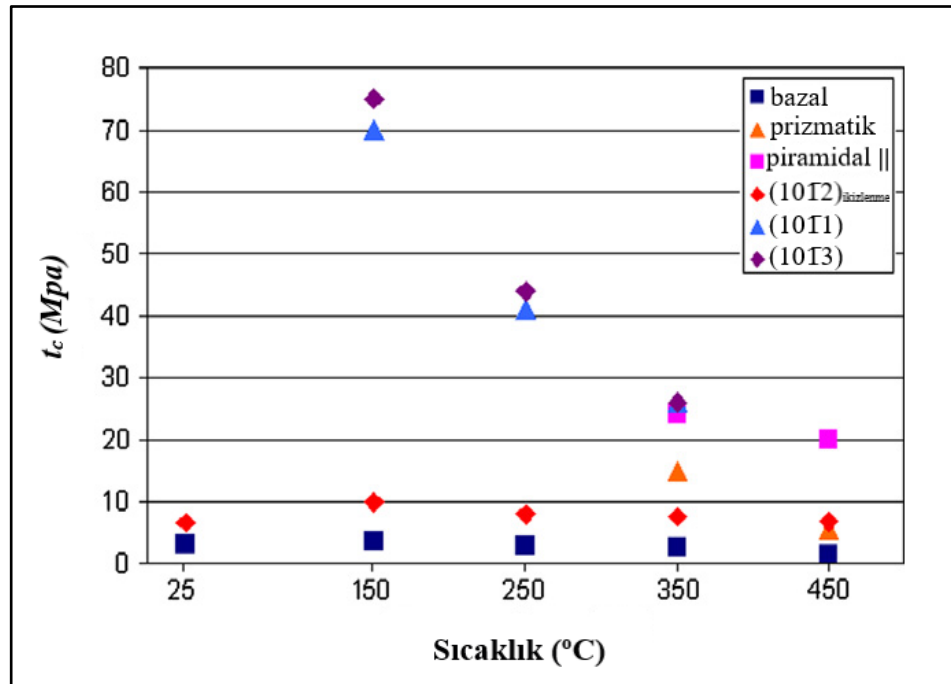
Bir atom düzlemi üzerinde kayma için gereken gerilmeye kritik kayma gerilmesi denir ve kayma ancak, kayma düzlemi üzerindeki kayma gerilmesinin kayma doğrultusundaki bileşkeni ile gerçekleşir. Mg’ya ait farklı kayma sistemleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Mg’ya ait farklı kayma sistemleri. a) bazal kayma (0001), b) prizmatik kayma (10T0), c) birinci dereceden piramidal kayma (10T1), d) ikinci dereceden piramidal kayma (11Z2) [31].

Bazal kayması (0001) ve $\langle 01\bar{1}2 \rangle$ ikizlenmesi, HSP yapılı Mg'da iki ana plastik deformasyon mekanizmasıdır [32]. Von Mises kriterine göre tek formülü plastik deformasyonun gerçekleşmesi için beş bağımsız, kolay kayma sistemi gereklidir [31]. Ancak Mg'un oda sıcaklığı koşullarında iki farklı kayma sistemine sahip olması ve bu nedenle, mevcut koşullar altında deformasyonla şekillendirilmesi zorlaşmaktadır [33]. Şekillendirme kapasitesini iyileştirmek için diğer kayma sistemlerinin değerlendirilmesi gerekmekte ve bu bağlamda Mg'un piramidal ve prizmatik kayma mekanizmalarının (Şekil 2.1) sıcaklığın artırılmasıyla devreye girmesi sağlanmalıdır.

Mg'un kritik kayma gerilmesinin sıcaklıkla değişimi daha önce yapılan bir çalışma doğrultusunda Şekil 2.2'de verilmiştir [34]. Grafik incelendiğinde, ayrıca verilen ikizlenme noktalarının $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ sıcaklıkla herhangi bir değişime uğramadığı görülmektedir. Bu gerilme koşulları altında (Şekil 2.2) bazal kayma ve $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ ikizlenmenin sıcaklığa çok bağlı olmadığı görülmektedir. Ancak prizmatik ve piramidal II kayma sistemleri sıcaklık değişimi ile açıkça tanımlanmış ve yalnızca 300°C'nin üzerinde ölçülmüştür. Bu şekilde, oda sıcaklığında pasif olan kayma sistemleri sıcaklık yükseldikçe devreye girerek Mg'un deformasyonla şekillendirilebilirliği artırılabilir.

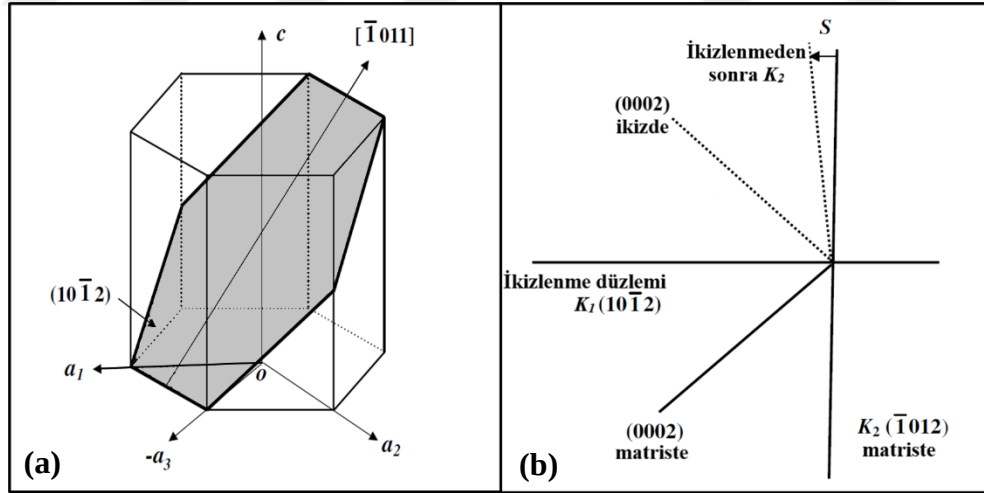


Şekil 2.2. Mg'un kritik kayma gerilmesi ve ikizlenme sistemlerinin sıcaklıkla ilişkisi [34].

2.1.2. İkizlenme

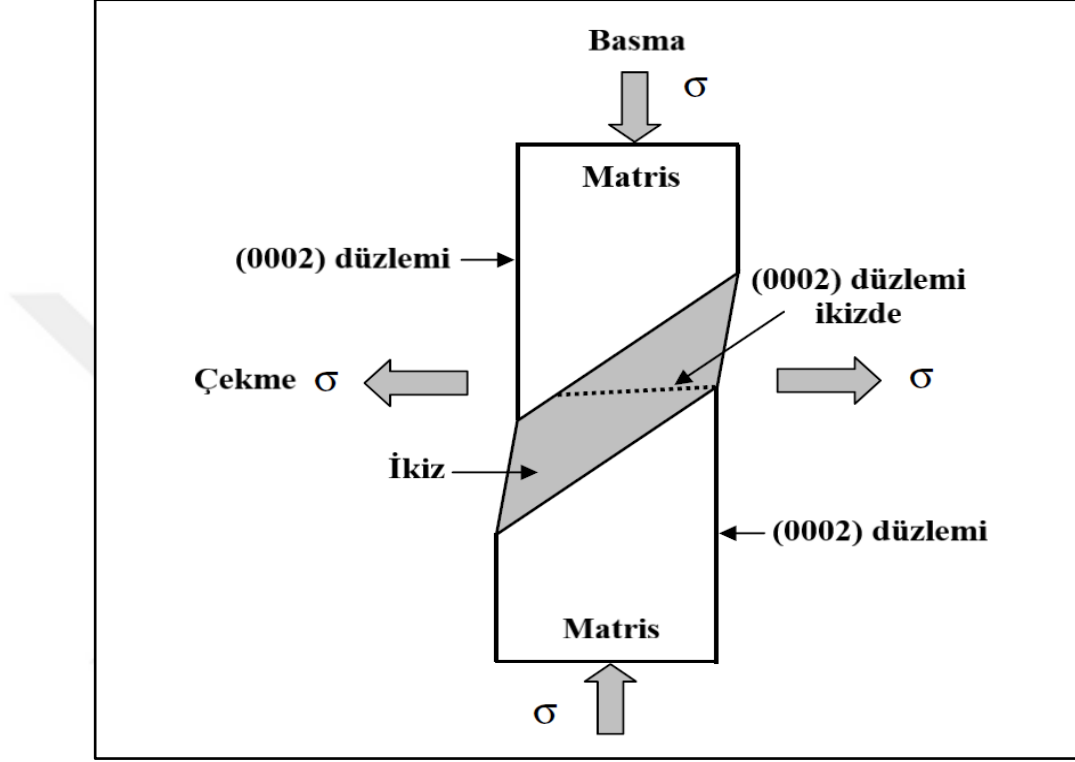
Şekil 2.2’de belirtildiği üzere ikizlenme, kayma sistemlerinin sınırlandığı durumlarda aktif duruma geçmektedir. Bu durum, HSP yapıya sahip malzemelerde ikizlenme mekanizmasının, yüksek deformasyon hızlarında ve düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığını göstermektedir [35].

İkizlenme ile ilişkili kayma miktarı, c/a oranına (‘c’ ve ‘a’ hekzagonal kafes sistemindeki kafes sabitleri) bağlıdır. Buna bağlı ikizlenme sistemi, Şekil 2.3 (a)’da şematik olarak gösterilmiştir. Oranı $c/a < \sqrt{3}$ olan malzemeler için kayma yönü $(\bar{1}011)$ ’dir ve ikizlenme c-eksenine paralel çekme veya c-eksenine dik basma altında gerçekleşir [36]. Mg ve alaşımlarında simetri koşulları, ikinci bozulmamış düzlem K_2 ’nin, Mg latisinde saat yönünün tersine döndürülmesini gerektirir; bu durum, Şekil 2.3 (b)’de gösterildiği gibi, ikiz hacmin içindeki kristali bazal düzleme paralel bir yönde kısaltma etkisine sahiptir ve aynı zamanda ikizlenmenin c-eksenine paralel çekme veya c-eksenine dik basma altında meydana gelmesinin nedenidir [36].



Şekil 2.3. Mg’un ikizlenme mekanizmaları. a) hekzagonal yapılu Mg’un $(10\bar{1}2)$ $(\bar{1}011)$ çekme ikizlenme sistemi, b) hekzagonal yapılu Mg’da $(10\bar{1}2)$ ikizlenmesinin kayma doğrultusu [36].

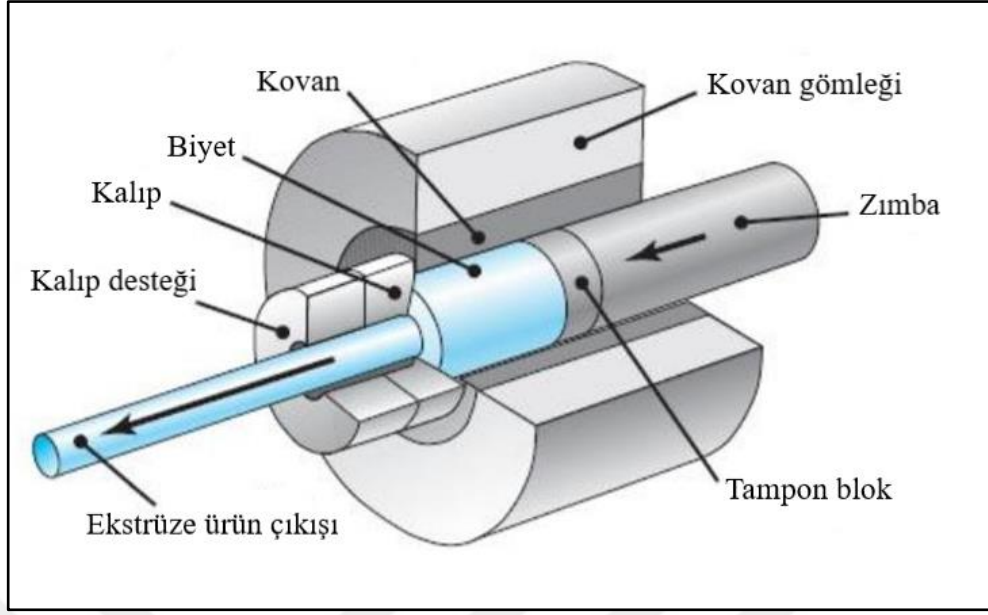
Mg latislerinde (10 $\bar{1}$ 2) ikizinin oluşumu, kristalin uzunluğunu bazal düzleme paralel yönde azaltmaktadır. Bazal düzleme paralel uygulanan basma gerilimi veya bazal düzleme dik olarak uygulanan bir çekme gerilimi, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi Mg kristalinde ikiz olmaktadır [36–38].



Şekil 2.4. Hekzagonal Mg’da (10 $\bar{1}$ 2) ikizlenmesinin deformasyon doğrultusu [36].

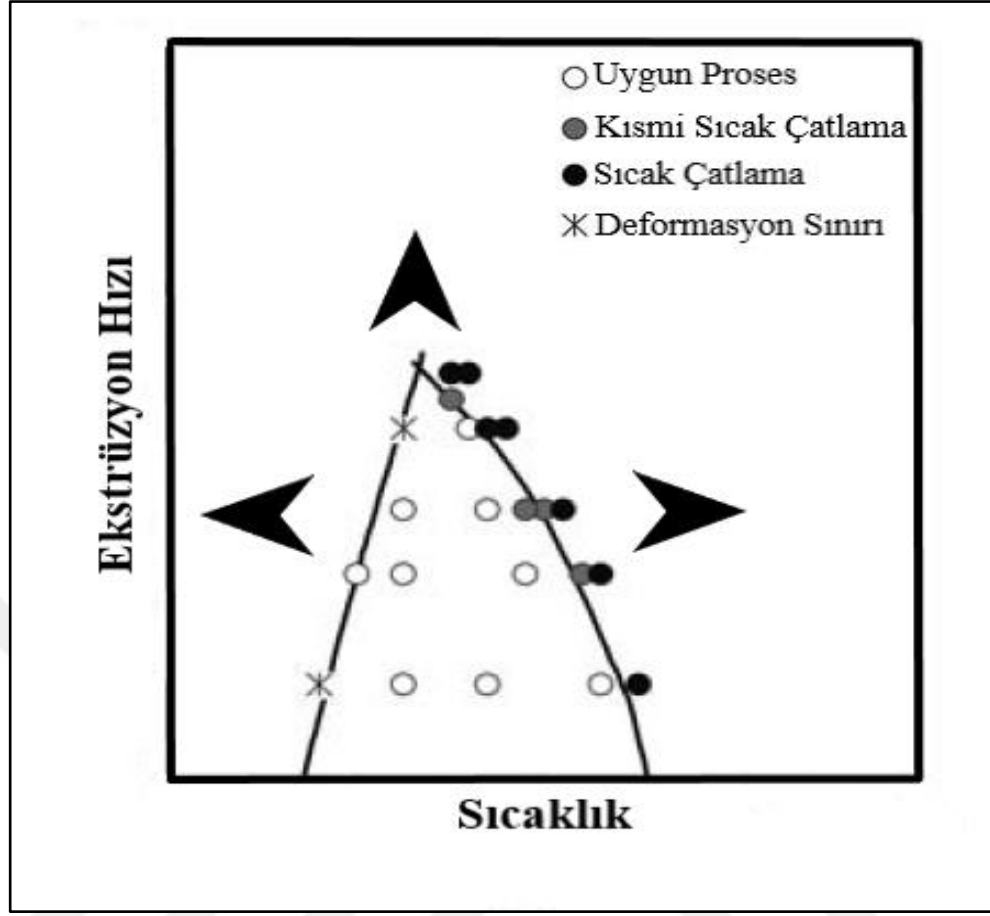
2.1.3. Mg Alaşımlarının Ekstrüzyon Mekanizması

Ekstrüzyon, basma kuvveti yoluyla bir biyetin kendi kesit alanından daha dar bir kesit alanına sahip olan bir kalıp boşluğu içinden geçirilip plastik şekil verilmesi işlemidir. Ekstrüzyon işleminin çalışma prensibi, şematik olarak Şekil 2.5’te verilmiştir. Ekstrüzyon, Mg ve alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmede önemli avantajlar sağlayan bir termomekanik işlemidir. Mg alaşımlarının ekstrüzyon proseslerinde belirli problemler de meydana gelmektedir. Bunlar, düşük ekstrüze edilebilme kapasitesi ile ekstrüzyon işleminin düşük hızlarda ve dar bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi zorunluluğu ve bundan dolayı üretim veriminin düşmesiyle maliyetlerin artmasıdır [39].



şekil 2.5. Ekstrüzyon prosesinin çalışma prensibi.

Mg alaşımlarının ekstrüzyon mekanizmasını sınırlayan faktörlerin şematik gösterimi şekil 2.6’da verilmiştir. Sıcaklık sınırı, malzemede sıcak yırtılmanın başladığı noktayı ve deformasyon sınırı ise bir ekstrüzyon presleme cihazının kapasitesine göre ekstrüzyon basıncının değişimini ifade etmektedir. Ekstrüze edilen malzeme sıcaklığının, Mg alaşımına ait solidus sıcaklığına yakın bir değere gelmesiyle sıcak yırtılma olası hale gelmektedir. Bu iki faktörün arasında meydana gelen bölge ise elverişli bir ekstrüzyon işleminin gerçekleşmesi için gereken uygun proses bölgesini ifade etmektedir.



Şekil 2.6. Mg alaşımlarının ekstrüzyon sınırları [40].

Ekstrüzyonun başarılı olabilmesi için önem arz eden üç farklı değişkeni mevcuttur. Bunlar: 1) Ekstrüzyon hızı, şekillendirilecek malzemenin ekstrüzyona elverişli olup olmadığını belirler. Kullanılacak alaşımı oluşturan ilave elementler, malzemenin mikroyapısı [41] ve tekstür ile ilişkilidir. 2) Ekstrüzyon oranı, biyet kesit alanının ekstrüde edilmiş ürünün kesit alanına oranı olarak ifade edilir. Bu yüzden ekstrüzyon oranının, son üründe tane boyutuna etkisi olduğu belirlenmiştir [42]. Aynı zamanda, ekstrüzyon oranı ile malzemenin plastik gerinme oranı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır [43]. 3) Ekstrüzyon sıcaklığı arttıkça deforme edilebilirlik artar ve yeniden kristalleşme sistemi şekillenerek nihai ürünün mekanik özellikleri belirlenir.

2.2. Mg ALAŞIMLARININ KOROZYON ÖZELLİKLERİ

Mg alaşımlarının zayıf korozyon özellikleri nedeniyle kullanımları sınırlanmaktadır. Bir Mg alaşımı belirli metalik safsızlıklar içerdiğinde veya Cl^- iyonları gibi agresif elektrolit türlerine maruz kaldığında korozyon direnci özellikle zayıflamaktadır [44].

Biyomedikal uygulamalar için çeşitli Mg alaşımları ve saf Mg önerilmiştir ve bozunma hızı ve mekanizmasını incelemek için birçok in vitro çalışma yapılmıştır. Saf Mg ile karşılaştırıldığında, Al ilavesi sadece mekanik özellikleri değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda korozyon direncini de artırır [45]. Ancak korozyon sırasında hem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hem de Al_2O_3 , Al içeren magnezyum alaşımlarının korozyon ürünleri tabakasında oluşmaktadır. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suda çok az çözünmektedir ve klorür iyonları tarafından çözünabilen MgCl_2 'ye dönüştürülebilirken, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'den farklı olarak, Al_2O_3 suda çözünmez ve ayrıca klorür iyonları tarafından yok edilemez [46]. Bu nedenle Al'un dahil edilmesi, Mg alaşımlarının korozyon direncini artırabilir. Bununla birlikte, Mg-Zn-Al sisteminde, simüle edilmiş fizyolojik sıvılardaki korozyon direncinin, Al içeriği arttıkça düştüğü gözlenmiştir [47]. Çünkü yüksek bir Al konsantrasyonu, genellikle tane sınırında çökelen ve çukur korozyonu eğilimini yükselten $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ fazının içeriğini artırmaktadır [46]. Meydana gelen korozyon çukurlarının ikincil faz parçacıklarının sınırlarına yakın olan boşluklarda olduğu belirlenmiştir [48]. Sonrasında mevcut durumu, ikincil faz parçacıklarının katot ve Mg ana matrisinin anot gibi davrandığı bir elektrolit hücrenin meydana gelmesi takip eder [49]. Bu durum çukur korozyonuna neden olmakta ve Mg'un bozunma hızının artmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Anodik oksidasyon [50], mikro-ark oksidasyonu [51], anodik kıvılcım biriktirme [52], plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) [53] gibi yöntemler Mg alaşımlarının korozyon direncini iyileştirmek için ortaya konmuştur.

Mg ve alaşımları, fizyolojik pH'ta (7.2-7.4) ve ayrıca yüksek konsantrasyonlarda klorür iyonları içeren fizyolojik ortamlarda çok hızlı korozyona uğrar ve bu nedenle dokuların iyileşebilmesi için yeterli zaman geçmeden mekanik bütünlüğünü kaybeder. Ayrıca, korozyon işlemi sırasında, hidrojen gazı salınımı konakçı dokular tarafından

tolere edilemeyecek kadar hızlı olabilir [54]. Bu durum, subkütanöz (su toplaması) oluşumuna neden olur. Dolayısıyla, Mg alaşımlarının biyomedikal uygulamalarında en sınırlayıcı faktör korozyon davranışlarıdır ve klinik uygulamalarda kullanılacak biyomalzemenin iyileştirilmesi için korozyon mekanizmalarının tespit edilmeleri gerekmektedir. Sulu ortamlarda Mg'un çözünmesi genellikle (Denklem 2.1)'de verilen reaksiyonla ifade edilir [48].



Klorür iyonları, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'i daha çözünür MgCl_2 'e dönüştürebilir (Denklem 2.2). $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'in çözünmesi, yüzeyi daha aktif hale getirir veya korunan alanı azaltır, sonuç olarak Mg'un daha fazla çözünmesini destekler [55].



2.3. ZK60 ALAŞIMININ METALÜRJİK YAPISI

2.3.1. Mg-Zn Sistemleri

Mg-Zn sistemi yıllar boyunca hem deneysel hem de termodinamik olarak incelenmiştir [56–66]. 1904 yılında, Boudouard [56], öncelikle Mg-Zn sisteminin tüm bileşim aralığı için sıvılaşma eğrisini belirlemiştir. Sonrasında sıvılaşma eğrisi, Grube [57], Bruni ve Sandonnini [58] ve Chadwick [59] tarafından incelenmiş ve sonuçlar birbirleriyle oldukça uyumlu olmuştur. Ayrıca Chadwick [59], Zn'nun Mg içindeki katı çözünürlüğünü de araştırmıştır. Ancak Zn'da safsızlıkların varlığı nedeniyle sonuçlar istenilen doğruluğu sağlayamamıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda, Grube ve Burkhardt [60] ve Park ve Wyman [61] Mg-solidus eğrisini incelemişlerdir. Zn'nun Mg içindeki maksimum katı çözünürlüğü Park ve Wyman [61] tarafından 340°C'de %2,5 olarak ölçülmüştür. HumeRothery ve Rounsefell [62] tarafından Mg'un Zn içindeki maksimum çözünürlüğü 400°C'de %0.3 olarak rapor edilmiştir. Ara fazlar açısından, Grube ve Burkhardt [60] ilk olarak MgZn_2 ikili fazını bildirmiştir. Chadwick [59] yapmış olduğu çalışmada MgZn_5 fazını keşfetmiş, ancak daha sonra Samson vd. [63] tarafından yapılan daha güvenilir XRD analizine dayanarak $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$

fazı keşfedilen bu fazın yerini almıştır. MgZn fazı Hume-Rothery ve Rounsefell [62] tarafından rapor edilmiş ve sonrasında Chadwick [59] tarafından bildirilen $Mg_{12}Zn_{13}$ fazı, bu fazın yerine geçmiştir. Mg_2Zn_3 ve Mg_7Zn_3 fazları ilk olarak Takei [64] tarafından belirlenmiştir ve Mg_7Zn_3 fazının yerini daha sonra Higashi vd. [65] tarafından daha güvenilir XRD analizi yoluyla tespit edilen $Mg_{51}Zn_{20}$ fazı almıştır.

Mg-Zn sisteminin en yeni termodinamik faz diyagramı Şekil 2.7’de verilmiştir [67] ve birtakım araştırma grupları tarafından bildirilen deneysel verilerle iyi bir uyum göstermektedir. Buna göre, yedi reaksiyon ortaya çıkmıştır (Denklem 2.3-2.9) [68] :

Ötektik reaksiyon

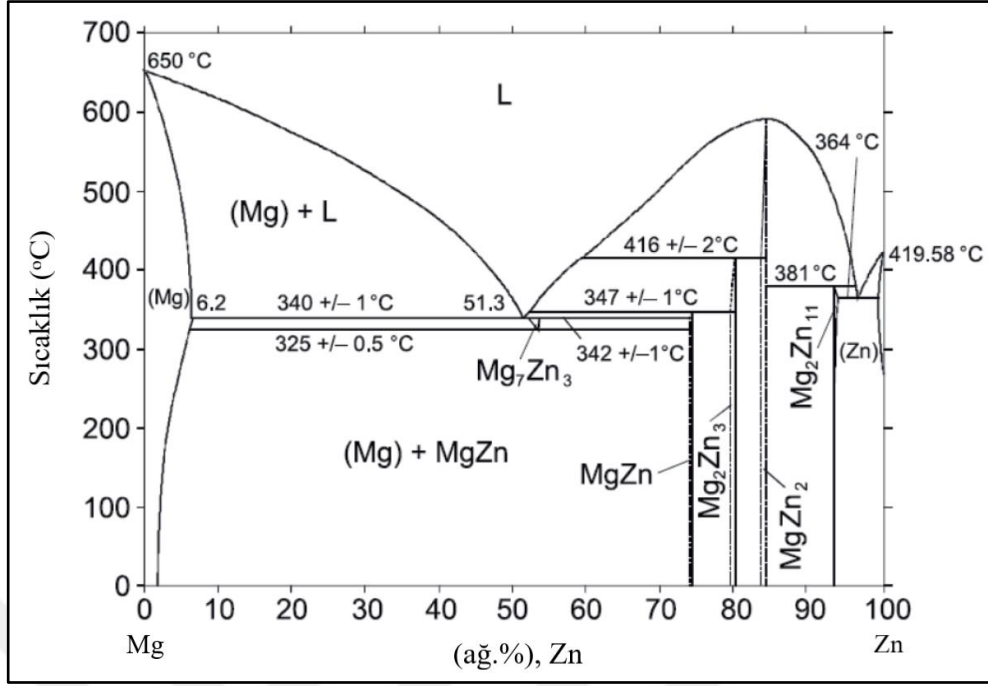


Ötektoid reaksiyon



Peritektik reaksiyon





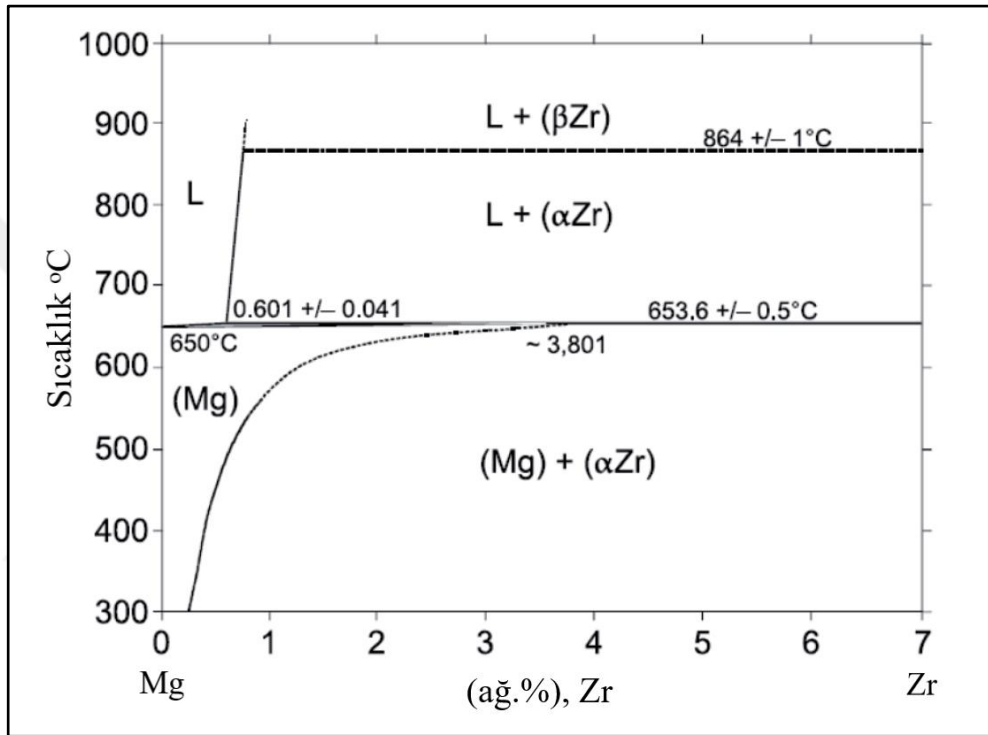
Şekil 2.7. Mg-Zn faz diyagramı [67].

2.3.2. Mg-Zr ve Mg-Zn-Zr Sistemleri

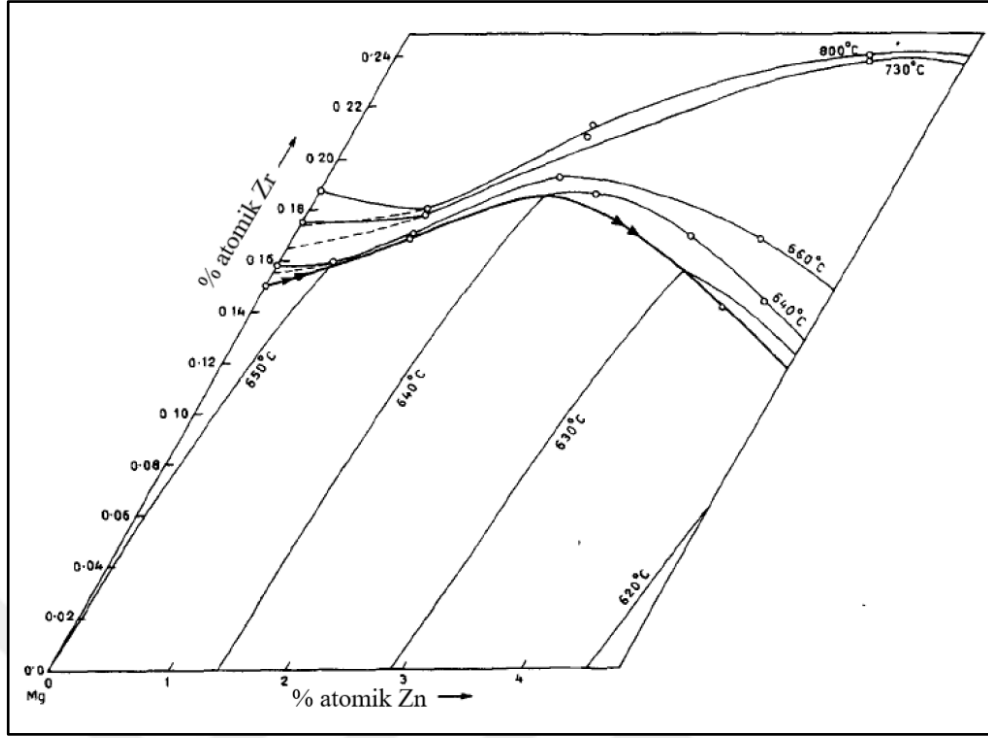
Mg-Zr ikili sistemine ait faz diyagramı Şekil 2.8’de verilmiştir. Zr’un Mg ile aynı kristal yapıya (HSP) sahip olması ve kafes parametrelerinin benzerliği nedeniyle iyi bir tane inceltici olduğu belirlenmiştir [69]. Bunun yanı sıra, Zr’un Mg içindeki çözünürlüğü erime sıcaklığında ağı.% 3,8 iken, oda sıcaklığında ağı.% 0,2’ye düşmektedir [69].

Bu zamana kadar Mg-Zn-Zr üçlü sistemi ile ilgili yapılan çalışmalar yetersiz kalmakla beraber, Lashko vd. [70], döküm alaşımlarında (Zn, Mg)₂Zr ve Zn₂(Mg, Zr) fazlarını tanımlamıştır. Babkin [71] ise yapmış olduğu çalışmada Zr’un Mg’deki çözünürlüğünü incelemiş ve Zn’nun sıvı Mg’deki Zr çözünürlüğünü etkilemediğini belirlemiştir. Daha sonra yapılan bir çalışmada ise Lohberg ve Schmidt [72], Şekil 2.9’da gösterildiği üzere Mg-Zn-Zr sisteminin Mg bakımından zengin kısmındaki sıvılaşmayı tespit etmişlerdir. Mg-Zn-Zr sistemli alaşımlar, uygun mekanik özelliklere sahip ve kontrollü biyobozunurluk sergileyebilen, biyouyumlu sabitleme implantı gereksinimi için ön plana çıkmaktadırlar [73]. Gu vd. [74] yapmış oldukları çalışmada, Mg-Zn-Zr tipi alaşımın ortopedik uygulamalar için potansiyel bir biyobozunur implant

malzemesi olduğunu rapor etmişlerdir. Mg-Zn-Zr alaşımlarının, WE43 ve AZ91D gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılan diğer Mg alaşımlarına yakın bozunurluk özellikleri gösterdikleri tespit edilmiştir [74]. Ayrıca Mg-Zn-Zr alaşımlarının korozyon davranışları ve biyouyumlulukları üzerine daha önce yapılan bir başka çalışmada, saf Mg'a kıyasla daha iyi sito-uyumluluk (hücre uyumluluğu) gözlenmiştir [75].



Şekil 2.8. Mg-Zr faz diyagramı [67].



Şekil 2.9. Mg-Zn-Zr sistemine ait kısmi sıvılaştırmanın (liquidus) gösterimi [72].

2.4. Mg ALAŞIMLARININ BİYOBOZUNUR İMPLANT MALZEMELERİ OLARAK KULLANIMI

Mg implantların biyolojik olarak ayrışması, uygulamalı olarak ilk kez 19. yüzyılda rapor edilmiştir [76]. Daha sonra saf Mg, meydana gelen bir kemik deformasyonun tedavisi için biyolojik ayrışması gerçekleşebilen implantasyon malzemesi olarak kullanılmıştır [77]. Devam eden süreçte ise biyolojik olarak ayrışabilen implantasyon uygulamalarını geliştirmek ve tıbbi literatüre kazandırmak adına Mg ve alaşımları ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Ancak Mg alaşımlarının medikal implant malzemeleri olarak yaygın kullanımını sınırlayan faktörler; bozunma miktarının yetersiz kalması, düşük dayanım sergilemesi ve bu nedenlerle meydana gelen mekanik sağlamlığın bozulması sonucu uygulama yapılan dokunun yeterince iyileşememesi, yine hedef dokuya uyumsuzluktan kaynaklanabilecek sitotoksikite ve iltihap (enflamasyon) oluşumu problemleri gibi çözüm gerektiren birtakım sorunlar açığa çıkmıştır [78]. Mg alaşımlarının ortopedik uygulama sonrası süreçleri değerlendirildiğinde, oluşan basınç ve gerilim streslerini uzun süreyle kaldırabilmelerini sağlayacak yüksek dayanıma sahip olmaları gerekmektedir [79]. Bu

sorunların yapılan çalışmalar sonucu çözüme kavuşmaları ile birtakım Mg alaşımları, ortopedik uygulamalarda biyolojik olarak bozunabilen kemik sabitleyicileri ve kemik iskeleleri olarak kullanılmaya başlanmıştır [78,80]. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, hastalar için halluks valgusta modifiye distal chevron osteotomisi için Mg vida sabitlemesi uygulandığını bildirilmiştir [81]. Yine Mg vidaların, hastaların femur başlarının osteonekrozunda vaskülarize kemik greftinin sabitlenmesi için kullanılmasıyla konvansiyonel yaklaşıma göre daha iyi bir tedavi etkinliğinin gözlendiği belirtilmiştir [82]. Ortopedik uygulamalarda kullanılmak istenen Mg kemik implantlarının, daha verimli hale gelmeleri için çeşitli yöntemlerden yararlanılabileceği bildirilmiştir. Buna göre, alaşımlandırma ve yüzey kaplama gibi korozyon özelliklerini iyileştirecek işlemleri kapsayan Mg kemik implantlarına yönelik geliştirmeler Şekil 2.10'da verilmiştir.



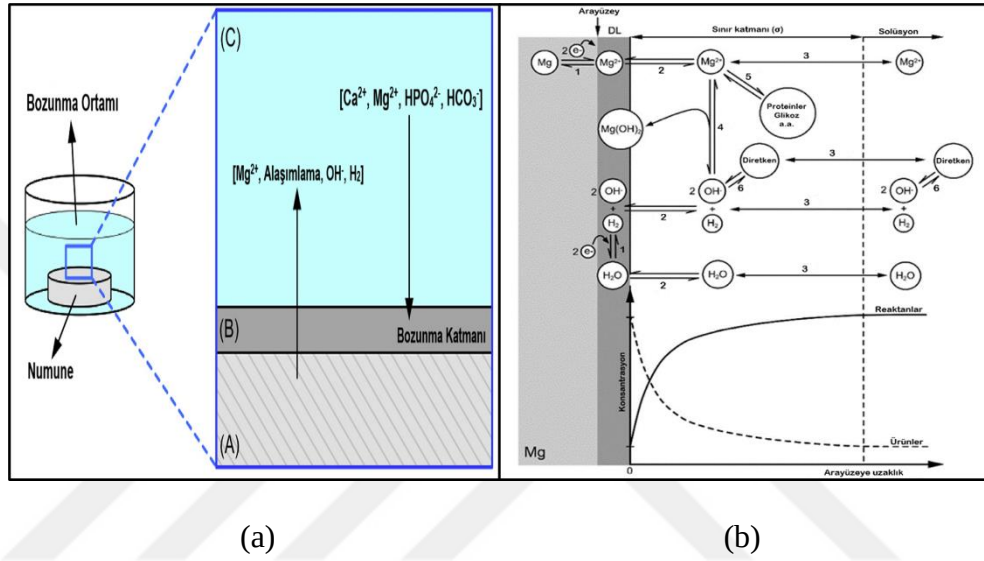
Şekil 2.10. Mg kemik implantları için geliştirme yöntemleri [80].

Aynı zamanda Mg alaşımlarının kardiyovasküler stent olarak klinik uygulamalarında koroner tıkanıkları genişlettiği ve homojen bozunma mekanizması sayesinde başarılı bir doku uyumu gösterdiği belirlenmiştir [83,84].

2.5. Mg ALAŞIMLARININ IN VITRO VE IN VIVO KOŞULLARINDA BİYOBOZUNURLUĞU

Mg alaşımlarının yüksek korozyon hızlarından dolayı sergilediği çabuk bozunma oranları insan dokuları üzerinde istenmeyen sonuçlara yol açabilmekte ve klinik çalışmalarda bozunma ürünlerinin ayrıntılı sonuçlarını belirleyerek bozunma hızını kontrol altına alma konusunda daha doygun bilgiye ulaşma gereksinimi ortaya çıkmaktadır [85,86]. Buna bağlı olarak Mg alaşımlarının fizyolojik ortamda biyobozunurluk özelliklerinin belirlenmesi için birtakım çalışmalar rapor edilmiştir [86–88]. In vitro testleri gerçekleştirmek amacıyla NaCl (Sodyum klorür solüsyonu), SBF (Simüle edilmiş vücut sıvısı), DMEM (Dulbecco Modifiye Eagle Ortamı) ve HBSS (Hank dengeli tuz solüsyonu) olmak üzere çeşitli solüsyonlardan yararlanılır [89–91]. Fizyolojik ortamlarda bozunma hızının karbonat, sülfat, klorür, kalsiyum ve fosfat gibi iyonlarla bağlantılı olduğu ifade edilmektedir. Buna göre Mg alaşımlarının genel olarak fizyolojik solüsyonlarla gerçekleştirdikleri reaksiyonlar Şekil 2.11’de verilmiştir. Fizyolojik solüsyonlarda gerçekleştirilen testlerde, numune yüzeyi ile solüsyon arasında gerekli kütle transfer işlemleri dahil olmak üzere Mg’un bozunmasında yer alan yüzey elektrokimyasal ve kimyasal işlemleri görülür. Bu kütle aktarım işleminin ve bir sıvının katı bir yüzeye yapışma doğal eğiliminin bir sonucu olarak, reaktanlar (örn; H_2O) ve ürünlerin (örn; Mg^{2+} ve OH^-) değişim ölçüsü stabilize edilir [92,93]. Hidrodinamik koşullara bağlı olarak, kütle transferinin katkısı, genel bozunma hızı mekanizmasına ilişkin büyük bir belirleme adımı olarak değerlendirilir [93]. Mg’un bozunması, iyonları ve ürünleri kullanılan ortama bırakır ve bu da numunenin kütle kaybına yol açar. Öte yandan, numune ve bozunma ortamını (pH, sıcaklık ve konsantrasyonlar) oluşturan çevre, ortamdan elde edilen ürünlerin kombinasyonu ile bozunma sürecini destekler (örn; Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- ve alaşım (Mg^{2+} ve alaşım elemanları)) [93]. Ayrıca deri altı implantasyonlarda, Mg’un bozunma sonrası ortaya çıkardığı H^- nedeniyle vücutta meydana gelebilecek, daha önce bahsedilen, su toplaması (subkütanöz) olayı mortalite (ölüm) riski taşımaktadır [94].

Hızlı bozunmanın etkisi olarak ortaya çıkabilecek bu olumsuz durum, literatürde birçok araştırmacının bozunma hızı üzerine çalışma yapması gereksinimini doğurmuştur [94–97]. Bu nedenle, klinik uygulamalara göre Mg implant tasarımı gerekliliği önem arz etmektedir.



Şekil 2.11. Mg alaşımı ile fizyolojik solüsyonlar arasındaki reaksiyonların şematik gösterimi. a) fizyolojik koşullar altında Mg'un bozunmasıyla ilgili genel malzeme akışı, b) Mg'un bozunma prensibi; 1- elektrokimyasal reaksiyonlar, 2- absorpsiyon-desorpsiyon prosesleri, 3- kütle transferi prosesleri, 4- çökelme reaksiyonları, 5- kompleks oluşturma reaksiyonu, 6- asit-baz reaksiyonları [93].

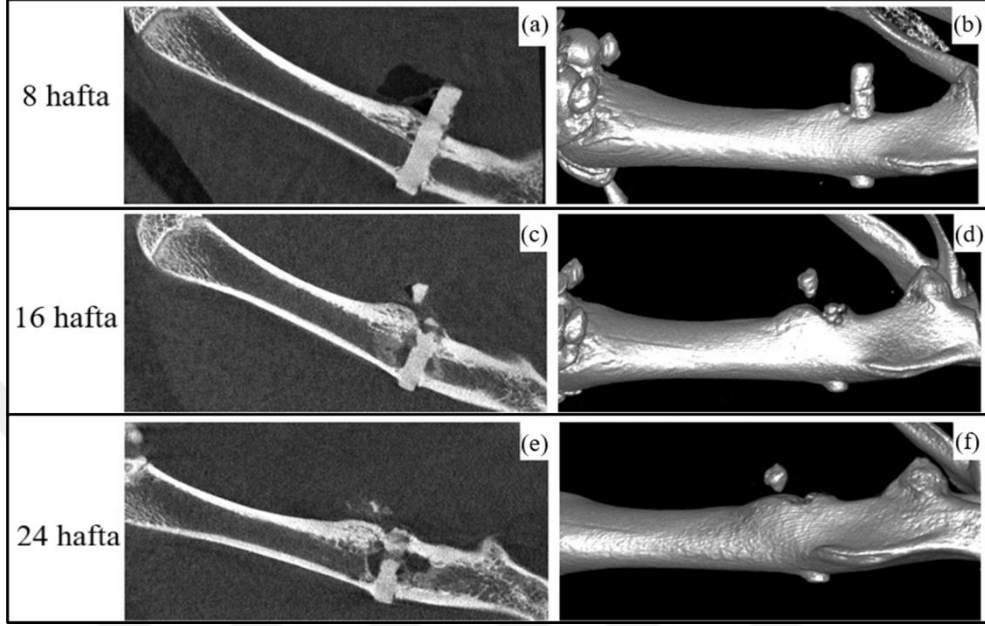
Yapılan çeşitli çalışmalarda, proteinlerin Mg katyonlarının kısıtlayıcı etkisiyle (chelating effect) açıklanan Mg alaşımlarının bozunurluğunu hızlandırdığı rapor edilmiştir [98]. Buna karşın, gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda proteinlerin implant yüzeylerine tutunmalarıyla koruyucu tabaka oluşumu ve bununla beraber protein adsorpsiyonunun malzeme yüzeyinde bir bariyer görevi görerek Mg'un bozunurluğunu yavaşlattığı belirlenmiştir [98,99]. Ayrıca, Mg alaşımlarının in vitro testlerdeki bozunma miktarının in vivo testlere kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmüştür [87]. Dolayısıyla, Mg alaşımlarının fizyolojik değerlendirilmesi bozunma oranı hakkında bilgi sahibi olmak için önemlidir [93].

2.5.1. Hayvanlar Üzerinde Yapılan Klinik Çalışmalar

Tıbbi çalışmalardaki klinik sonuçlar doğrultusunda hayvanlar üzerinde pek çok sayıda çalışmanın yapıldığı bildirilmiştir [100]. Rekonstrüktif prosedürler, yeniden osseointegrasyon (canlı kemik dokusu ile yükleme altındaki implant yüzeyi arasında fibröz doku olmaksızın direkt yapısal ve işlevsel bağlantı) dahil olmak üzere kemik defektinin (kemik kusuru) kemik dolgusu ile sonuçlanmalı ve peri-implant (sert ve yumuşak dokuları etkileyen ve osseointegre implantın etrafında kemik kaybıyla sonuçlanan inflamatuvar hastalık) yumuşak dokuya destek sağlamalı ve böylece estetik sonuçları iyileştirmelidir [101]. Peri-implantitisin rekonstrüktif cerrahi tedavisinde kemik yerine kullanılan malzemeler yaygınlaşırken, sonuçları artırmanın potansiyel yararlarını araştıran kontrollü klinik çalışmalar azdır [101–103]. Ek olarak, kemik onarımını ve/veya yeniden osseointegrasyonun iyileştirilmesi için kemik substitütif (yerine geçen) malzemelerinin kullanımını destekleyen verileri sunan deneysel çalışmaların eksik olduğu görülmektedir. Bu nedenle, deneysel ortamlarda peri-implantitisin rekonstrüktif cerrahi tedavisinin değerlendirilmesi, klinik deneylerden önce yapılmalı ve kemik substitütif malzemeleri ile implant yüzey özelliklerinin zorlu kombinasyonunu kapsamalıdır [101]. Uygun implant malzemenin kullanıldığı çalışmalarda, deneysel olarak indüklenen peri-implantitisin rekonstrüktif cerrahi tedavisini takiben iyileşme, önemli ölçüde; i) radyografik kemik seviyesi kazancı, ii) peri-implantitis lezyonlarının (hastalıkların sebebiyet verdiği doku ve organ değişimleri) çözünürlüğü ve iii) yeniden osseointegrasyon sıklığı faktörlerine bağlı olarak başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir [101]. Bunlarla beraber bu tip çalışmalarda, tedavi sürecinde oluşan kemik oranına ve yeniden osseointegrasyon seviyesine karar verilmesinde özellikle radyolojik ve histolojik değerlendirmeler ile biyopsi analizi yöntemlerine başvurulmaktadır [99,101,104].

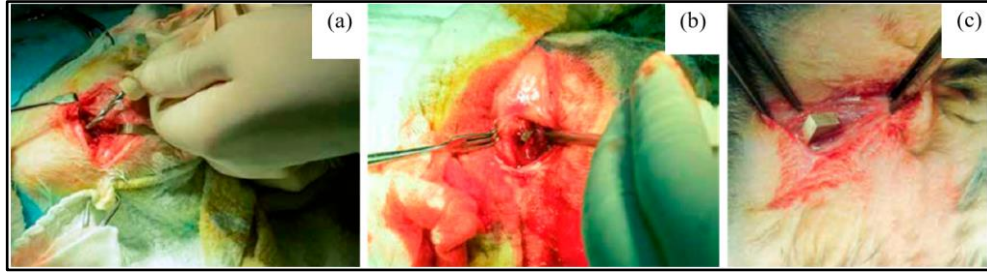
Dolayısıyla, biyobozunur malzemelerin biyoyumluluk özelliklerine güvenli bir yaklaşım için Mg tabanlı alaşımların yapısal olarak kesinlikle toksik etki göstermemesi gerekmektedir. Bununla beraber, gerekli doku proteinlerini sentezleyerek implantasyonun gerçekleştiği bölgelerde tedavi edici bir yardımcı öge haline gelmeleri beklenmektedir. Mg alaşımları ile ilgili bu gereksinimler doğrultusunda yakın dönemde yararlı çalışmalar yapılmıştır.

Daha önce yapılmış olan bir çalışmada farelerin femur kemiğine WZ21 alaşımından elde edilmiş başarılı bir pin implantasyonu gerçekleştirilmiş ve 6 ay süresince meydana gelen bozunma prosesi Şekil 2.12’de verilmiştir [104].



Şekil 2.12. WZ21 alaşımından elde edilmiş pinlerin bozunma prosesi ve kemiğin implant malzemeye tepkisi. a, c, e) 2 boyutlu görünüm, b, d, f) 3 boyutlu görünüm [104].

Mg alaşımlarının klinik hayvan deneyleri alanında yapılan diğer bir çalışmada ise tavşanlara Mg-1Ca alaşımı implantasyonu (Şekil 2.13) sonucu malzemenin bozunması incelendiğinde yerel toksik etki ya da gaz kabarcıkları oluşumu görülmemiştir [99]. Ayrıca alaşımın osteointegrasyon ve osteokondüktivite kapasitesine sahip olduğu ve aynı zamanda, alaşımın yüzeyinde, osteokondüktivite ve osteointegrasyon kapasitesi üzerinde olumlu bir rol oynayan hidroksiapatit ürünlerinin oluşumu gözlenmiştir [99].



Şekil 2.13. Mg-1Ca alaşımdan elde edilmiş numunenin implantasyon prosedürü. a) femur boyun yönünde açılan delik, b) kemiğe implant malzemenin yerleştirilmesi, c) kas dokuya implant malzemenin yerleştirilmesi [99].

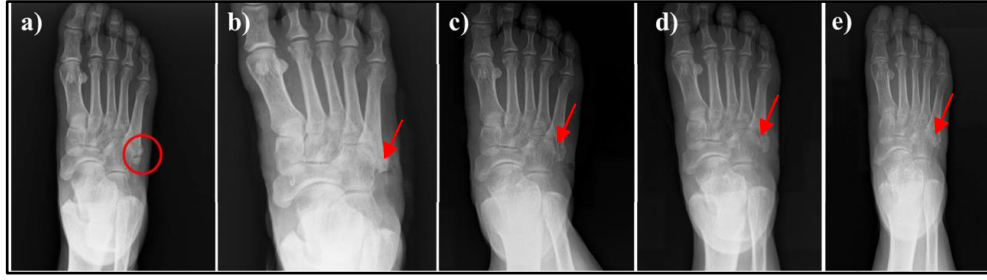
2.5.2. İnsanlar Üzerinde Yapılan Klinik Çalışmalar

İnsanlar üzerinde yapılan klinik çalışmalarda, cerrahi tedavi tercih edilebilir bir tedavi olarak kabul edilir ve enflamatuvar dokunun çıkarılmasıyla açık flep debridmanı (herhangi bir doku tipinin donör bölgeden kaldırıldığı ve sağlam bir kan kaynağı ile alıcı bölgeye taşındığı cerrahi teknik ve oluşan yara iyileşmesini sağlamak için yapılan uygulamalar) ve açıkta kalan implant yüzeyinin mekanik ve kimyasal dekontaminasyonundan oluşmaktadır [105]. Sınırlı ölçüde peri-implantitis vakalarında antibiyotiklerle kombine açık flep debridmanı yüksek etkinlik göstermiştir [106]. Destekleyici kemiği çıkarmadan kemik mimarisinin yeniden şekillendirilmesi osteoplasti olarak tanımlanır ve yaygın olarak periodontal (dişleri çevreleyen yumuşak ve sert dokuların yapısı, bu dokularda meydana gelen hastalıklar ve bu hastalıkların tedavisi) cerrahide uygulanır [106]. Keskin kemikli kenarları çıkarma ve açılal kusurları ve kraterleri hizalama yaklaşımı debridmanı kolaylaştırır, flebin apikal olarak konumlandırılmasına izin verir [106]. Benzer şekilde, bu prosedür, her durumda olmasa da defektin başlangıçtaki derinliğine bağlı olarak peri-implantitis tedavisinde etkilidir. İmplant yüzeyi, peri-implantitis gelişimini etkileyebilir, çünkü pürüzlü implantların peri-implantitis riski, işlenmiş yüzeyli implantlara göre daha yüksektir. Sistematik bir araştırma [107], orta derecede pürüzlü ve pürüzlü implantların, minimal pürüzlü implantlardan daha fazla kemik kaybettiğini göstermiştir. Bu nedenle, implant yüzeyinin düzleştirilmesinin daha iyi bir ortam sağlayacağı ve enfeksiyon kontrolünü iyileştirebileceği kabul edilebilir. İmplantların elmas ve karbür frezelerle parlatılmasının daha pürüzsüz bir yüzey oluşturduğu gösterilmiştir. Bu yüzey

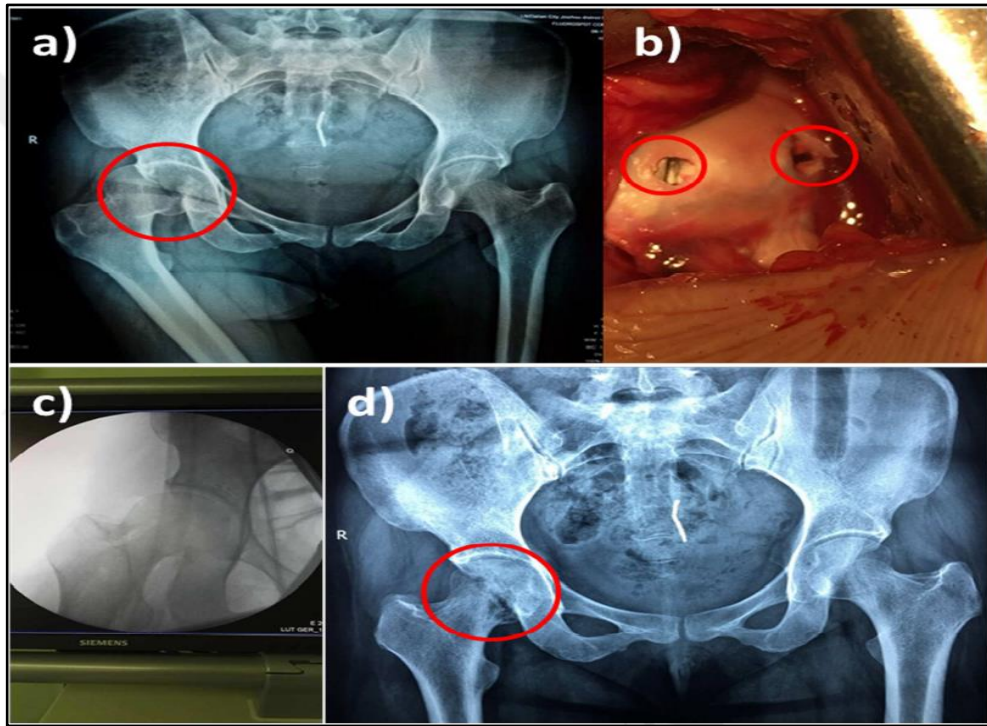
modifikasyonu yaklaşımı implantoplasti olarak adlandırılır [108]. Romeo vd. pürüzlü implantların implant yüzey modifikasyonunun peri-implantitisin kontrolünde tek başına rezektif flep cerrahisinden daha etkili olduğu sonucuna varmıştır [109,110].

Mg ve alaşımları tabanlı ortopedik cihazlar veya implantlar, Almanya, Çin ve Kore'de kırıkları veya kemik fleplerini sabitlemek için test edilmiştir [111]. Halluks valgus operasyonunda Mg-Y-Re-Zr alaşımlı vidalardan yararlanılarak ilk sonuçlar bildirilmiştir. Bu klinik araştırmaya dayanarak, Mg-Y-Re-Zr vidası, yetkili kuruluşlar tarafından 2013 yılında Avrupa Uyumluluğu (CE) işaretini başarıyla almak üzere onay almıştır ve bu sayede, bu yeni cihazın hedeflenen kullanımı için tıbbi cihaz pazarına girmesi sağlanmıştır [111]. Buna ilaveten, 2015 yılında İrlanda'da Madelung deformitesinin tedavisi için Mg-Y-RE-Zr vidaları kullanılmıştır [112], ardından 2016'da İran'da skafoïd kırığı olan hastaları tedavi etmek için klinik uygulamada bu vidalardan faydalanılmıştır [113].

Zhao DW vd. tarafından 2013 yılında vaskülarize kemik fleplerini sabitlemek için geliştirilmiş yüksek saflıkta Mg vidalarından yararlanılarak femur başında (ONFH) araştırma dolaşımı osseöz (ARCO) evre II/III osteonekroz ilişkisinden dolayı problem yaşayan hastalarda cerrahi operasyonlar gerçekleştirilmiştir [114]. 12 aylık takip süresince, HP Mg vida sabitleme yöntemi ile tedavi uygulanan hastalar, Harris kalça skorunda (HHS) ve kemik flebi yer değiştirmesinde büyük oranda tatmin edici sonuçlar (Mg grubunda n=23 ve Kontrol grubunda n=25) göstermiştir. Bu uygulama, Çin'deki ilk klinik çalışma olmuştur ve ONFH rekonstrüksiyon cerrahisinde uygulamalara başlanması amacıyla saf Mg tabanlı vidaların ürün kayıt sürecinin hızlandırılmasına katkı sağlamıştır [111]. Bu başarılı tedavi sonuçları, Dr. Zhao'nun ekibini farklı kırık kemik belirtileri olan hastalar için yenilikçi cerrahi protokoller geliştirmeye teşvik etmiştir [111]; HP Mg vidalarıyla sabitleme olarak, metatars kırığı (Şekil 2.14) ve femur başı kırığı (Şekil 2.15).



Şekil 2.14. Metatars kırığının HP Mg vidası (kırmızı oklar) ile tedavi süreci. a) metatars kırığının röntgen görüntüsü (kırmızı daire), b) ameliyat günü HP Mg vidası ile tespit edilen metatars kırığı ve c-e) ameliyat sonrası sırasıyla 1, 3 ve 5. aylardaki röntgen görüntüleri [111].



Şekil 2.15. Femur başı kırığının iki adet Mg vida ile tedavi süreci. a) femur başının kırmızı daire içinde gösterildiği gibi iki parçaya bölünmesi, b) kırık femur başının iki Mg vidayla (kırmızı daire) bağlanması, c) femur başının ameliyat günü röntgen görüntüsünde gösterildiği gibi onarılması ve d) femur başının ameliyattan 3 ay sonra iyileşmesi [111].

2.5.3. Diğer Önemli Biyobozunur Mg Alaşımları

Genellikle Mg alaşımları, ulaştırma endüstrisi ve implant malzeme gereksinimi için geliştirilmiş ticari alaşımlar olarak karşımıza çıkmaktadır [115]. Mg alaşımlarının isim kodlama düzeni genellikle Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu'nun (ASTM) [116]

isimlendirilmesine göre belirlenir ve klasik bir harflendirme kombinasyonu kullanılır (örneğin, A: Al, E: nadir toprak elementleri, J: Sr, K: Zr, M: Mn, W: Y, Z: Zn). Saf Mg (Mg) olarak karşımıza çıkmasının yanı sıra Mg alaşımlı dökümlerin çoğunluğunun Al içeren AM ve AZ serilerinden [116] oluştuğu görülür. Bu alaşımlar, oda sıcaklığında mükemmel dökülebilirlik ve iyi mekanik özellikler sergiler. Ayrıca, itriyum (Y) gibi diğer elementlerin nadir toprak elementleri ile alaşımlama yapılmış Mg'a (WE serisi) ilavesi, sürünme ve korozyon direncini ve de yüksek sıcaklık dayanımını artırır [117]. Ancak sözü geçen alaşımların çoğu, tam olarak biyobozunur bir implant malzemesi olarak gelişimini tamamlamamıştır.



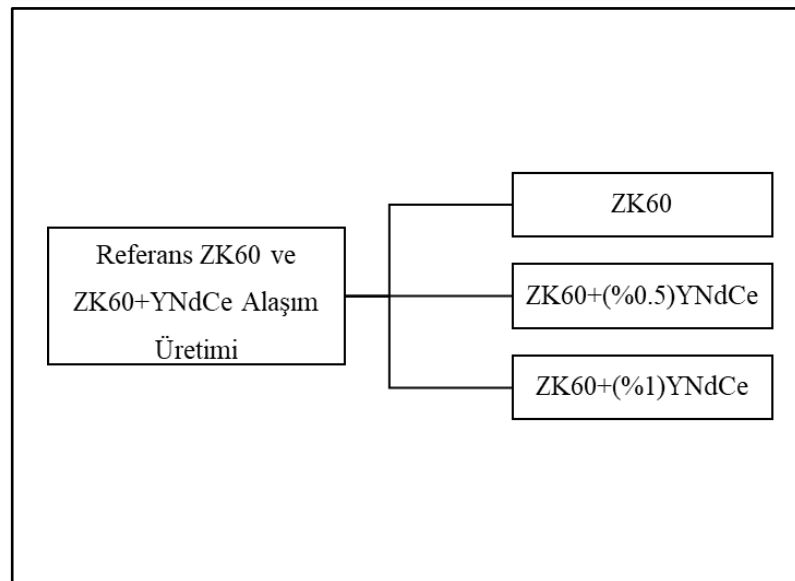
BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, öncelikle Mg'a (ağ.%) 6 oranında Zn ve (ağ.%) 0,5 oranında Zr elementleri ilave edilerek referans ZK60 alaşımı elde edilmiştir. Sonrasında, ZK60 alaşımına farklı oranlarda (ağ.%) 0,5 ve 1 olarak Y, Nd ve Ce nadir toprak elementleri, iki alaşım elde etmek üzere ayrı ayrı ilave edilmiş ve bununla beraber, bu iki alaşıma sabit oranlarda (ağ.%) 0,5 Ag ve Ca elementleri eklenmiştir. Referans olarak ZK60, ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe olmak üzere toplam üç farklı alaşım üretilmiştir. Dökümü yapılan alaşımlara uygulanan sıcak ekstrüzyon işleminin ardından alaşımların mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.1. ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ

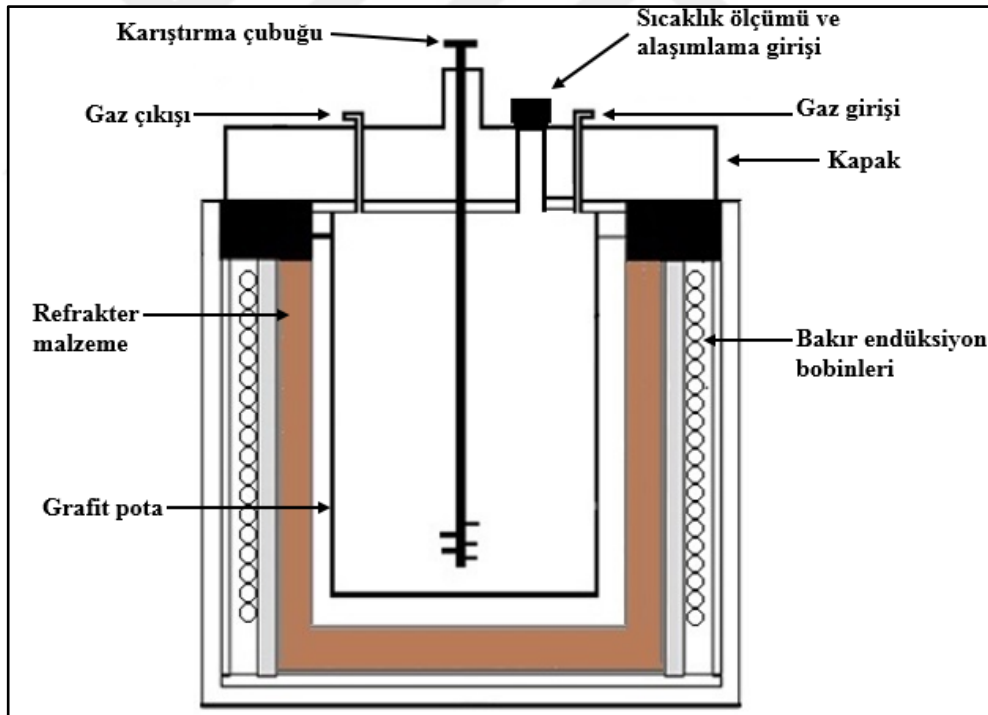
Alaşımların üretim basamakları şematik olarak Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Alaşımların üretim basamakları.

3.1.1. Döküm Yöntemi

Döküm işleminde, alaşımların üretimi için indüksiyon ertitme fırını (Şekil 3.2) kullanılmıştır. Ertitme fırınının dış kısmı çelik malzeme, iç hazne ise refrakter tuğla ile kaplanmıştır. İncelenen alaşımların ertitme işlemi indüksiyon fırınına yerleştirilmiş grafit pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ertitme süresince ocağın içindeki sıcaklık kontrolünde termokupl kullanılmıştır ve ocağın üst kısmına ise koruyucu bir kapak sistemi yerleştirilmiştir. Pota haznesindeki ertiyik, atmosferin neden olduğu yüzeyde oksit tabakası oluşumunu önlemek için çelik bir mil yardımıyla karıştırılmıştır. Ertitme ve döküm işlemleri sırasında atmosferden kaynaklı oksitlenmeyi ve bundan dolayı ertiyik metal kaybını önlemek için koruyucu gazdan faydalanılmıştır. Buna göre, sıvı metale koruyucu gaz olarak $\text{CO}_2 + \%1\text{SF}_6$ ve Ar gazı nüfuz ettirilerek dış ortam ile etkileşimi engellenmiştir.



a) indüksiyon ertitme fırını

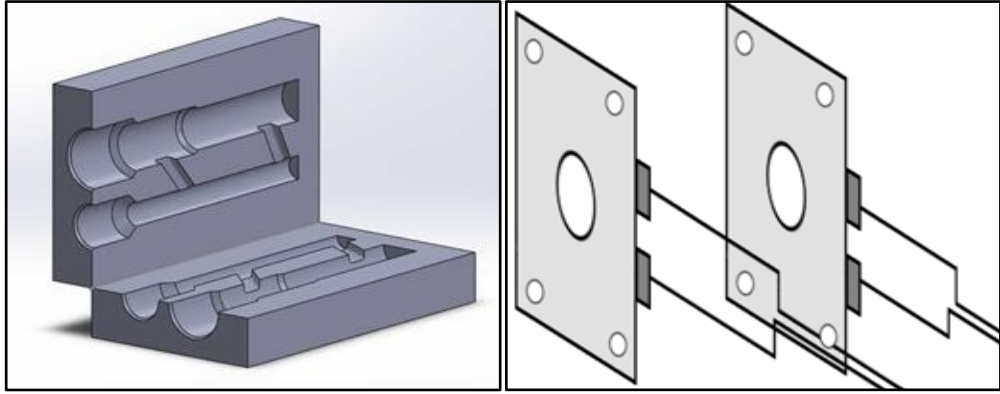
Şekil 3.2. Atmosfer kontrollü metal döküm ünitesi.



b) pota içinde ergitme işlemi

Şekil 3.2. (devam ediyor).

Karıştırma ve ergitme işlemlerinden sonra, Şekil 3.3'te verilen, plaka ısıtıcılar yardımıyla 250°C'ye kadar ısıtılmış ve döküm öncesi $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$ gazının içine verilmesiyle hazırlanmış olan silindirik kalıba döküm işlemi, yolluk bölümüne filtre yerleştirilerek ve gaz çıkışı önlenerek gerçekleştirilmiştir. Yerleştirilen filtre sayesinde sıvı metal içerisinde oluşabilecek inklüzyonların kalıp içerisine nüfuz etmesi önlenerek döküm parçada daha temiz bir yapı elde edilmesi sağlanmıştır.



(a)

(b)

Şekil 3.3. Kalıp ve ısıtma sistemi. a) döküm kalıbı, b) plaka ısıtıcılar.

ZK60 alaşım tiplerinin üretiminde öncelikle saf durumdaki Mg külçe parçalar grafit potaya eklenerek sıcaklığın $\sim 750^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşması sağlanmıştır. Sonrasında istenilen sıcaklığa ulaşan ergiyiğe referans ZK60 alaşımının üretimi için sırasıyla Zn ve Zr, diğer iki alaşım tipinin üretimi için ise sırasıyla Zn, Zr, Ag, Ca ile Y, Nd, Ce nadir toprak alaşım elementleri küçük parçalar halinde yükleme deliğinden eklenmiştir. İlave elementlerin eklenmesinin sonrasında ergiyik, sıvı metal içerisine daldırılan grafit karıştırma çubuğu yardımıyla homojen bir dağılım elde etmek için gerekli süre boyunca sürekli ve sabit bir hızla karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası kısa bir süre beklenip ergiyiğin döküm için uygun hale gelmesi sağlanmış ve Şekil 3.4'te verilen döküm ürünleri üretilmiştir.



Şekil 3.4. Kalıptan çıkan döküm parça.

Gerçekleştirilen çalışmalarda, alaşımların hazırlanması amacıyla, %99,9 saflıkta Mg, Zn ve Ag elementleri Bilginoğlu Endüstri, master alaşım halinde Mg-30Zr, Mg-30Y, Mg-25Nd, Mg-20Ce elementleri Nanografi Nano Teknoloji A.Ş. ve Mg-30Ca elementi 4D Makine ve Teknoloji firmalarından temin edilmiştir.

3.1.2. Homojenizasyon

Döküm işlemi sonrasında parçalarda meydana gelmesi mümkün düşük oranlardaki homojen olmayan tane boyutu ve dağılımı, bunun yanı sıra segregasyon gibi kusurları gidermek için homojenleştirme ısıtma işleminden yararlanılmıştır. Döküm ingot parçalar alüminyum folyo ile kaplanarak SiO_2 +Grafit kum karışımına gömülmüştür ve 24 saat boyunca 400°C sıcaklıkta homojenleştirme tavlama işlemi için tutulmuştur. Sonrasında ısıtma işlemi fırından alınan parçaların, homojenleştirilmiş yapının korunması için doğrudan suya daldırma yöntemiyle soğutulmaları sağlanmıştır.

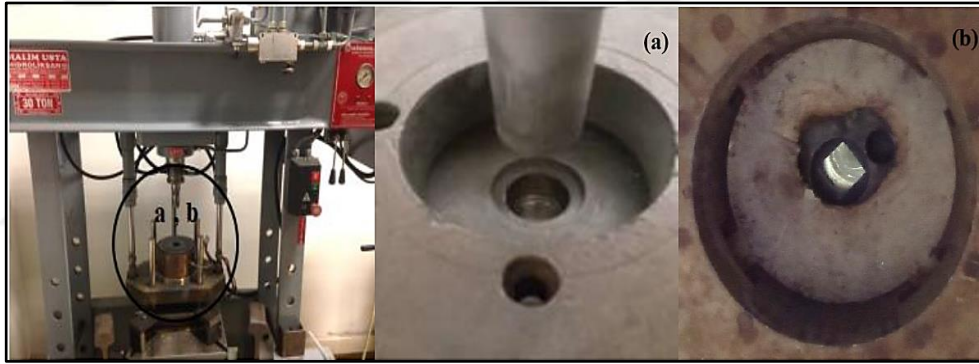
3.1.3. Sıcak Ekstrüzyon

Alaşımlara sıcak ekstrüzyon işleminin uygulanmasında Şekil 3.5'te verilen 30 ton kapasiteli hidrolik pres kullanılmıştır. Elde edilen döküm parçanın 35 mm çapa sahip bölümünden silindirik ingot alınmıştır. Alınan numuneler tornalama işlemi yapılarak çapları 32 mm'ye düşürülmüş ve bu sayede sıcak ekstrüzyon işleminden önce numunelerin yüzeylerinin pürüzsüz olması sağlanmıştır. Sıcak ekstrüzyondan önce biyet, kalıp içi ve zımba ısıya dayanıklı olan Molykote marka MoS_2 bazlı spreylendirici kullanılarak yağlanmıştır. Tüm alaşımların sıcak ekstrüzyon işlemi 270°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon kalıpları kelepçe rezistanslar ile ısıtılıp sıcaklık kontrolü, pres bağlantılı üniteye sağlanmıştır. Sonrasında kalıp, gerekli ekstrüzyon sıcaklığına ayarlanıp gerekli sıcaklığa ulaşılacak süre zarfında biyetler de bir ısıtma fırınında yine ekstrüzyon sıcaklığına kadar önceden ısıtılmıştır (Şekil 3.6). Biyetlerin ısıtma fırınından çıkarıldıktan sonra kalıp içerisine götürülürken oluşan sıcaklık kaybının önlenmesi amacıyla 15 dakika daha fırında tutulmuşlardır. Kalıp ve biyetlerin sıcaklığı kızılötesi lazer termometre aracılığıyla sıcak ekstrüzyon işlemi başlamadan belli aralıklarda kontrol edilmiştir. Gerekli ekstrüzyon sıcaklığına ulaşıldığında, prese bağlı zımba 0,3 mm/sn. basma hızında hareket ettirilip kalıpta bulunan 32 mm çapa ve 50 mm yüksekliğe sahip silindirik biyete baskı uygulayarak Şekil 3.7'de verilen 20x20x105 mm boyutlarında dikdörtgen şeklindeki ekstrüzyon numuneleri elde edilmiştir.

İşlemler öncesi belirlenen ekstrüzyon oranı (EO) Eşitlik 3.1’de verilen formülle hesaplanmıştır.

$$EO = \frac{A_0}{A_s} \quad (3.1)$$

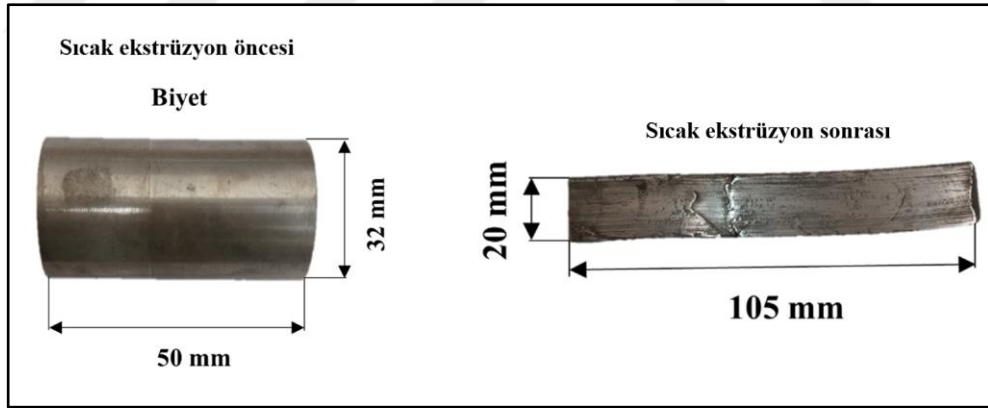
Formüle göre A_0 biyetin kesit alanını, A_s ise sıcak ekstrüzyon işlemi sonrası ortaya çıkan numunenin alanını ifade etmektedir. Yapılan çalışmada tüm sıcak ekstrüzyon işlemlerinde kullanılan biyet çapları 32 mm ve ekstrüzyon sonrası nihai ürünlerin boyutları 20x20x105 mm olduğundan Eşitlik 3.1’e dayanarak 2,24:1 ekstrüzyon oranı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Sıcak ekstrüzyon düzeneği ve ekstrüzyon kalıbının a) üst-biyet giriş, b) alt-çubuk çıkış kısımları.



Şekil 3.6. Sıcak ekstrüzyon öncesi biyetlerin fırında ön ısıtması.



Şekil 3.7. Sıcak ekstrüzyon öncesi ve sonrası numune ölçüleri.

3.2. ALAŞIMLARIN KARAKTERİZASYON İNCELEMELERİ

Üretimleri gerçekleştirilen alaşımların döküm halleri üzerinde kimyasal kompozisyon ve faz analizleri yapılmıştır. Sıcak ekstrüzyon sonrası ürünlerin ise mikroyapı, mekanik olarak sertlik ve çekme, korozif aşınma ve korozyon özellikleri deneysel uygulamalarla incelenmiştir.

3.2.1. XRF Analizi

Elde edilen döküm alaşımlarının kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi için yapılan analizler XRF (X-Işınları Floresans) yöntemi ile Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRF yönteminde floresans olarak adlandırılan her elementin kendisine özgü farklı dalga boylarına sahip ikincil ışımalardan yararlanılarak alaşım elementlerinin ağırlık miktarları tespit edilmiştir.

3.2.2. Faz Analizi

Alaşımların döküm hallerinin XRD profilleri Rigaku Ultima IV marka cihaz ile 90° tarama açısı aralığında ve 3°/dakika tarama hızında elde edilmiştir. XRD yöntemi ile her bir alaşımın yapısında bulunan çeşitli fazlar belirlenmiştir.

3.2.3. Mikroyapı Analizi

Metalografik incelemelerde, deney numunelerinin yüzey temizliği ve pürüzlerinin giderilerek doğru sonuçlara ulaşılması amacı ile sırasıyla 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 grit SiC kâğıtları ile zımparalama işlemi saf su kullanılarak gerçekleştirilmiş ve 1 µm alümina pasta yardımı ile polisaj keçesi üzerinde parlatma işlemi yapıp saf su ve alkol aracılığıyla numune yüzeyleri temizlenip kurutulmuştur. Sonrasında, pikrik asit ile hazırlanmış çözeltide dağlama işlemi yapılarak numune yüzeylerinde uygun görünüm elde edilip Carl Zeiss marka cihazda optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra, ayrıntılı mikroyapı analizleri için Carl Zeiss Ultra Plus Gemini marka SEM cihazı kullanılmış ve kimyasal bileşim oranlarının belirlenmesi amacıyla EDX analizleri yapılmıştır.

3.2.4. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

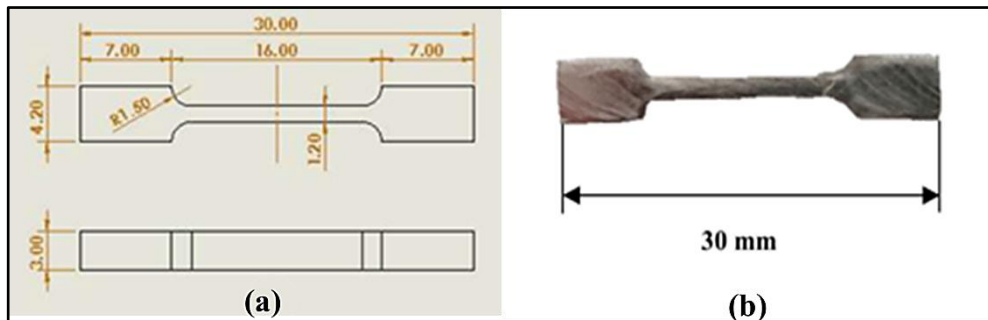
Sıcak ekstrüzyon sonrası alaşımların mekanik özellikleri, oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilen sertlik ve çekme testleri ile belirlenmiştir.

3.2.4.1. Sertlik Testi

Metalografik olarak hazırlanan sıcak ekstrüzyon sonrası numunelerin sertlikleri ‘BMS 3000-HB Brinell’ marka Brinell sertlik test cihazı ile belirlenmiştir. Brinell sertlik testinde 2,5 mm çapında bir bilye uç, 187,5 kgf yük altında ve 10 saniye boyunca numune yüzeylerine batırılmıştır. Test sonrasında her numune için beş ölçümün aritmetik ortalaması hesaplanarak sertlik değerleri elde edilmiştir.

3.2.4.2. Çekme Testi

Sıcak ekstrüzyon sonrası ürünlerin çekme numuneleri, ISO 6892-1 standardına göre Şekil 3.8’ de verildiği gibi hazırlanmıştır. Sıcak ekstrüzyon sonrası elde edilen, ekstrüzyon yönüne dik biçimde, 20x20x105 mm boyutlarındaki çubuk şeklindeki ürünlerin her biri 50 mm yüksekliğe sahip olacak şekilde kesilmiş ve ortaya çıkan parçalardan her alaşım tipi için 3 tane olmak üzere mikro çekme numuneleri çıkarılmıştır. Bu sayede, çekme numunelerinin eşit boyutlarda ve hatasız olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 3.8. Mikro çekme numunesi. a) numune teknik resmi, b) kesim işlemi görmüş numune.

Çekme testleri, Şekil 3.9’da verilen Zwick/Roell Z600 marka cihazda, 0,5 mm/dk. çekme hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her alaşımdan üç adet numuneye çekme testi uygulanmıştır. Optimum sonuç veren numuneler belirlenip, çekme testi sonrası kırık yüzeyleri SEM ile analiz edilmiş ve kırılma teknikleri tespit edilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 3.9. Çekme testi düzeneği. a) çekme cihazı, b) mikro çekme testi aparatı.

3.2.5. Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi

Sıcak ekstrüzyon sonrası numunelerin korozyon özelliklerinin incelemeleri, Çizelge 3.1’de bileşimi verilen, 7.3 pH oranına sahip Hank solüsyonunda, 36,5°C sıcaklıkta elektrokimyasal potansiyodinamik polarizasyon testleri, sabit daldırma testleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile gerçekleştirilmiştir. Daldırma testleri sonrasında, deneylerin gerçekleştiği her bir Hank solüsyonu düzeneğine, daldırma sonrası numuneler çıkarıldıktan sonra kimyasal analiz için indüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometre (ICP-MS) testi uygulanmıştır.

Çizelge 3.1. Hank solüsyonunun kimyasal bileşimi.

Reaktifler	Bileşen (g/L)
NaCl	8.00
NaHCO ₃	0.35
KCl	0.40
KH ₂ PO ₄	0.60
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.60
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.06
CaCl ₂	0.14
Na ₂ HPO ₄	0.06
C ₆ H ₆ O.2H ₂ O (Glikoz)	1.00

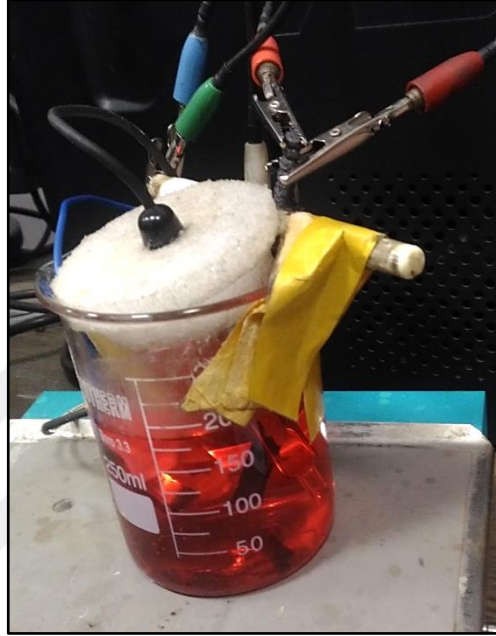
Deney numunelerinin yüzeyleri, potansiyodinamik polarizasyon ve daldırma testlerinden önce 1200 grit SiC kâğıt ile zımparalanmış ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) için ise numuneler 2500 grit'e kadar SiC kâğıtlar ile zımparalanarak yüzeylerdeki pürüz, çizik ve boşluk gibi korozyon özelliklerini etkileyebilecek etmenler önlenmiştir.

3.2.5.1. Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Potansiyodinamik Polarizasyon Testi

Potansiyodinamik polarizasyon testi için gerekli numuneler, sıcak ekstrüzyon sonrası ekstrüzyon yönüne dik olarak alınmıştır. Deney numuneleri, bakır tel ile sarılıp epoksi reçine ile kalıplanmıştır. Numunelerin epoksi reçine dışındaki ön yüzü 1200 grit SiC kâğıt ile zımparalanarak temiz bir yüzey elde edilmiştir. 0,19 cm² alanlı bir deliğe sahip, numune yüzeyine uygun bir yapışkan bant, atmosferik ortama açık olacak bir yüzey oluşturularak yapıştırılmış ve son durumda korozyon testleri her numune için standardize edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak test numunesi, karşı elektrot olarak hizmet eden grafit çubuk ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrodu (SCE) uygun şekilde test hücresinin (Isotherm Boro 3.3, 250 ml beher) içine yerleştirilmiştir (Şekil 3.10). Bu iki elektrot arasındaki mV cinsinden korozyon potansiyellerinin değişimi, çalışma ve referans elektrotları, oda sıcaklığında ve sistemden akım geçmeyecek şekilde, Hank solüsyonununa daldırılarak 36,5°C sıcaklıkta, 300 saniye boyunca tüm deney numuneleri için ölçülmüştür. Denge potansiyeline (E_{kor}) ulaşıldıktan sonra 1 mV.s⁻¹ tarama hızında -0,25 V +0,25 V aralığında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve katodik yönden anodik yöne

doğru kaydedilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) Tafel eğrileri yardımıyla belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon testleri, DC105 korozyon analizine sahip Gamry PC4/300 mA potansiyostat/galvanostat yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması her parametre için 3 test yapılarak hesaplanmıştır.



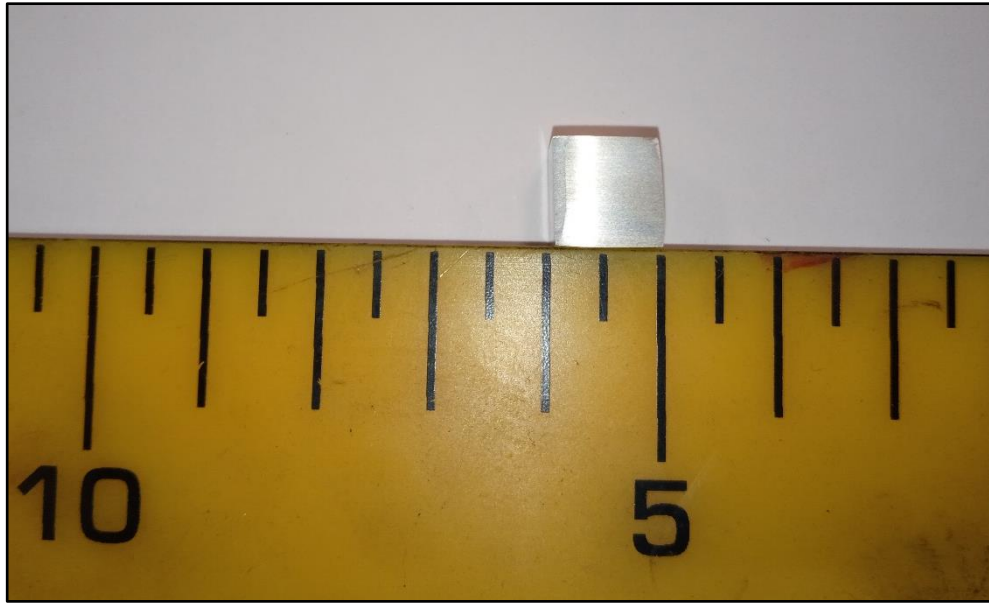
Şekil 3.10. Potansiyodinamik polarizasyon test hücresi ve düzeneği.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testlerinde, potansiyodinamik polarizasyon testinde kullanılmak üzere işleme alınan numunelerin yüzeyleri, potansiyodinamik polarizasyon testi uygulandıktan sonra 1000, 1200 ve 2500 grit SiC kağıtlar ile zımparalanarak yüzey temizliği yapılmış ve yüzeyine tekrar $0,19 \text{ cm}^2$ alana sahip bir delikli yapışkan bant kaplanarak teste başlamadan önce $36,5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, Hank solüsyonu ortamında, serbest korozyon potansiyelinin meydana gelmesi amacıyla 1 saat süresince ıslatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 10 mV AC genliği ile 10^5 - 10^{-2} Hz. frekans aralığında, açık devre potansiyelinde yapılmış ve sonucunda Nyquist grafikleri çıkarılmıştır.

3.2.5.2. Daldırma Korozyon Testi

Sıcak ekstrüzyon sonrası numunelerin daldırma testleri, Çizelge 3.1’de bileşimi verilen Hank solüsyonunda, 36,5°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her bir alaşım tipi için Şekil 3.11’de gösterildiği gibi 10x10x10 mm boyutlarında kübik numuneler kesilip hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 grit SiC kağıtlar ile zımparalandıktan sonra yüzeyleri 5 dakika boyunca ultrasonik temizleme cihazında etil alkol ile temizlenmiştir. Teste başlamadan önce her numunenin yüzey alanları hesaplanmış ve ilk kütle ölçümleri (M_s) Precisa XB 220A marka hassas terazide tartılarak yapılmıştır. Sonrasında, daldırma süreleri 24, 48, 72 saatlik aralıklarda olmak üzere tüm numuneler, ayrı ayrı Hank solüsyonu ortamlarına, toplam 72 saat süresince daldırılmıştır (Şekil 3.12 (a)). Daldırma testleri üç kere olmak üzere yapılmış ve her daldırma süresi aralığından sonra numunelerin korozyon tabakaları, 182 g.L⁻¹ sulu kromik asit çözeltisine daldırılarak ultrasonik temizleme cihazı içinde 5 dakika süresince temizlenmiştir. Ardından saf su ile durulanıp, etil alkol ile ultrasonik temizleme cihazı içinde 5 dakika boyunca yıkanmıştır (Şekil 3.12 (b)). Son aşamada, kurutma işlemi gerçekleştirilip son kütle ölçümü (M_f) yapılmıştır. İlk kütle ölçümü (M_s) ve son kütle ölçümü (M_f) arasındaki fark ile korozyon kütle kaybı hesaplanmıştır.



Şekil 3.11. Daldırma korozyon testi numunesi.



(a)



(b)

Şekil 3.12. Daldırma korozyon testi düzeneği. a) Hank solüsyonu içerisine daldırılmış numuneler, b) ultrasonik temizleme cihazında numunelerin titreşimle yıkanması.

Her bir numune için hazırlanan Hank solüsyonu ortamlarının deney öncesi ve sonrası, pH ve elektrik iletkenliği ölçümleri (Şekil 3.13) Hanna Instruments marka HI 83141 Portable Analog pH/ORP meter tipi cihaz ile yapılmıştır. Daldırma korozyon testi

sonunda tüm numunelerin korozyona maruz kalan yüzeyleri üzerinde SEM ve EDS analizleri yapılarak korozyon davranışları ayrıntılı olarak tespit edilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 3.13. Hank solüsyonunun fiziksel ve kimyasal karakteristikleri. a) pH ölçümü, b) elektrik iletkenliği ölçümü.

İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Kimyasal Analizi

Daldırma korozyon testi sonrasında, her bir numunenin ayrı ayrı yerleştirildiği Hank solüsyonu ortamlarından alınan sıvılara Agilent Technologies / 7700X marka cihazda indüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi (ICP-MS) analizi uygulanmıştır. Bu sayede, elektromanyetik indüksiyonla argon plazması tarafından iyonize edilen alaşım elementlerinin kütle spektrometresi tarafından kütle/yük oranına göre ayrıştırılması ve element derişimlerinin ölçülmesi sağlanmıştır.

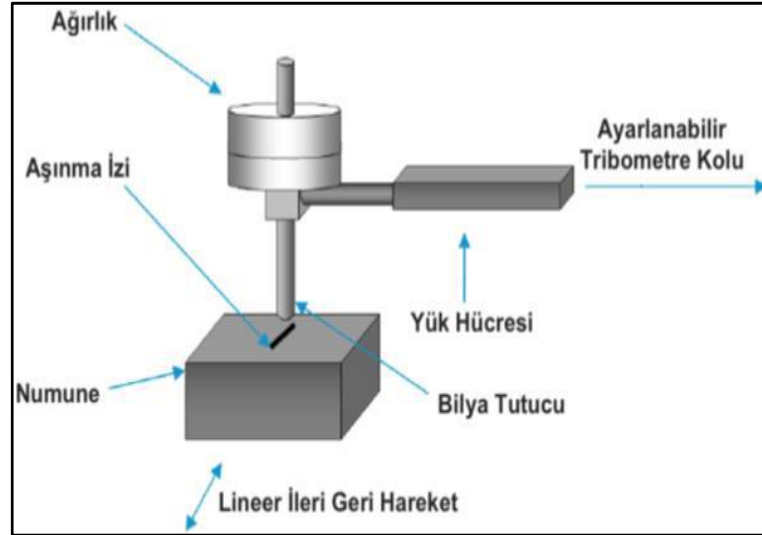
3.2.6. Korozi Aşınma Testi

Sıcak ekstrüzyon sonrası numunelerin aşınma testleri, sabit yük, sabit hız ve mesafede, Çizelge 3.1’de bileşimi verilen Hank solüsyonu ortamında ve Şekil 3.14’te verilen ileri-geri hareketli aşınma test cihazında gerçekleştirilmiştir. Aşınma testi öncesi numuneler cihazdaki numune yatağına uygun olarak kesilmiş, yüzeyleri 1200 grit’e kadar SiC kağıtlar ile zımparalanmış ve sonrasında saf su ve etil alkol ile temizlenmiştir. Aşınma testleri 20 N yük altında, 0,1 m/s kayma hızında ve toplam 400 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel numunelerin kütle kaybı değerleri, Precisa XB 220A marka hassas terazi ile her 100 m kayma mesafesi

sonrasında ölçülmüş ve aşınma oranları kayma mesafesi başına ağırlık kaybı ile elde edilmiştir. Aşınma işlemi sırasındaki sürtünme katsayıları, tribometre koluna bağlı yük hücresi ile ölçülmüş ve eş zamanlı olarak bilgisayara kaydedilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.14. İleri-geri aşınma test cihazı. a) cihaz görseli, b) çalışma alanının şematik gösterimi.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. XRF YÖNTEMİ İLE KİMYASAL ANALİZLER

Ekstrüzyon sonrası tüm alaşımlar üzerinde gerçekleştirilen XRF analizlerine göre elde edilen kimyasal kompozisyonlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Tüm alaşım tiplerinde, ana alaşım elementleri olan Mg, Zn, Zr ve ilave edilen diğer alaşım elementlerinin büyük oranda öngörülen yüzde ağırlık (ağ.%) değerleri elde edilmiştir. Ayrıca her alaşım, ASTM A275 standardına dayalı kodlamalara sahiptir.

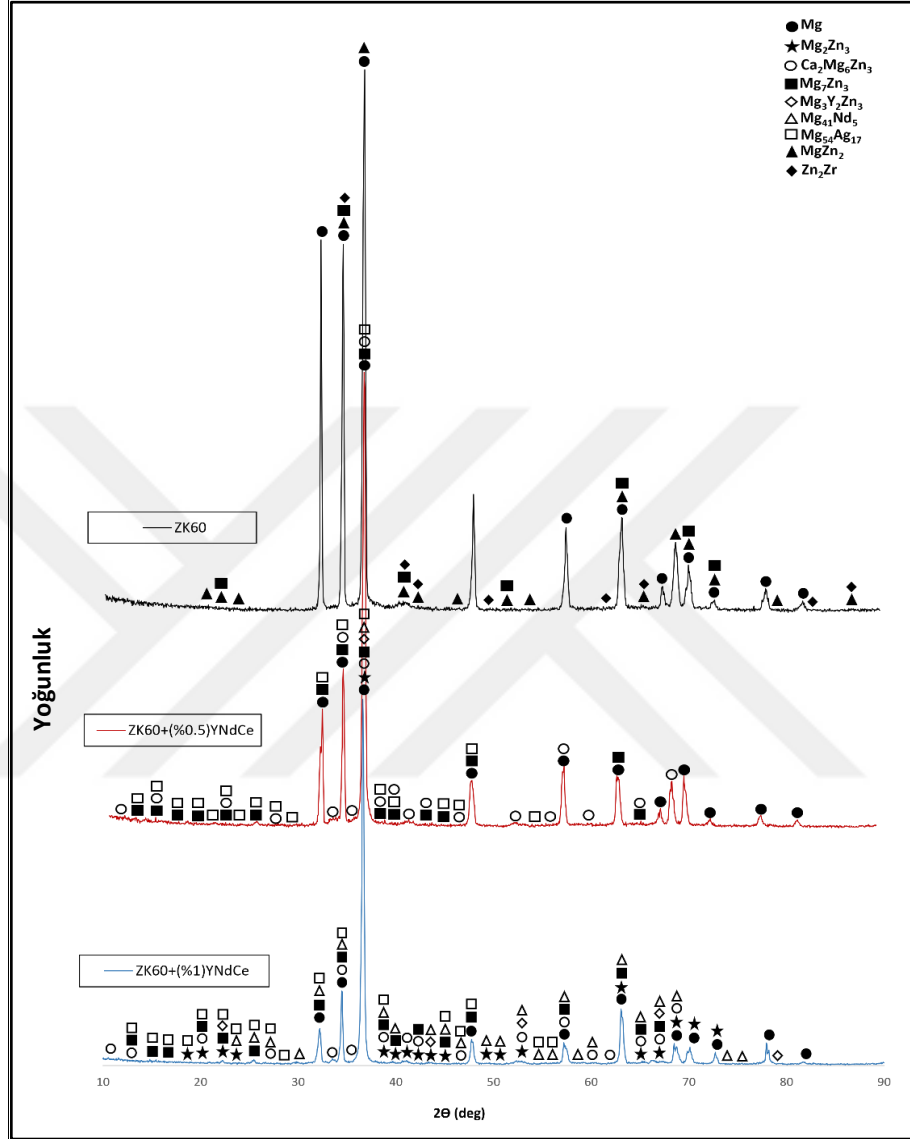
Çizelge 4.1. Alaşımlar XRF analizi sonucu kimyasal kompozisyonları.

Kimyasal Kompozisyon, (ağ.%)									
Alaşım	Mg	Zn	Zr	Y	Nd	Ce	Ag	Ca	Mn
ZK60	Kalan	5,66	0,48	—	—	—	—	—	0,04
ZK60+(%0,5)YNdCe	Kalan	5,54	0,44	0,41	0,40	0,39	0,41	0,53	0,04
ZK60+(%1)YNdCe	Kalan	5,51	0,23	0,60	0,85	1,03	0,42	0,32	0,04

4.2. XRD ANALİZLERİ

Alaşımların XRD faz analizi sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Buna göre, alaşım yapılarında α -Mg ana matrisi ile birlikte Mg_2Zn_3 , $Ca_2Mg_6Zn_3$, Mg_7Zn_3 , $Mg_3Y_2Zn_3$, $Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{54}Ag_{17}$, $MgZn_2$ ve Zn_2Zr fazları tespit edilmiştir. ZK60 alaşımında Mg’un yanı sıra $MgZn_2$, Mg_7Zn_3 ve Zn_2Zr fazının yoğun olduğu görülmektedir. Bununla beraber, ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının faz analizleri incelendiğinde Mg’un yoğun olduğu bölgelerde Mg_7Zn_3 , $Ca_2Mg_6Zn_3$ ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının baskın bir biçimde ortaya çıktığı, diğer ikincil fazların ise görünür olmadığı belirlenmiş,

ZK60+(%1)YNdCe alaşımında bu fazların yanında Mg_2Zn_3 , $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının belirgin bir şekilde olduğu görülmüştür.

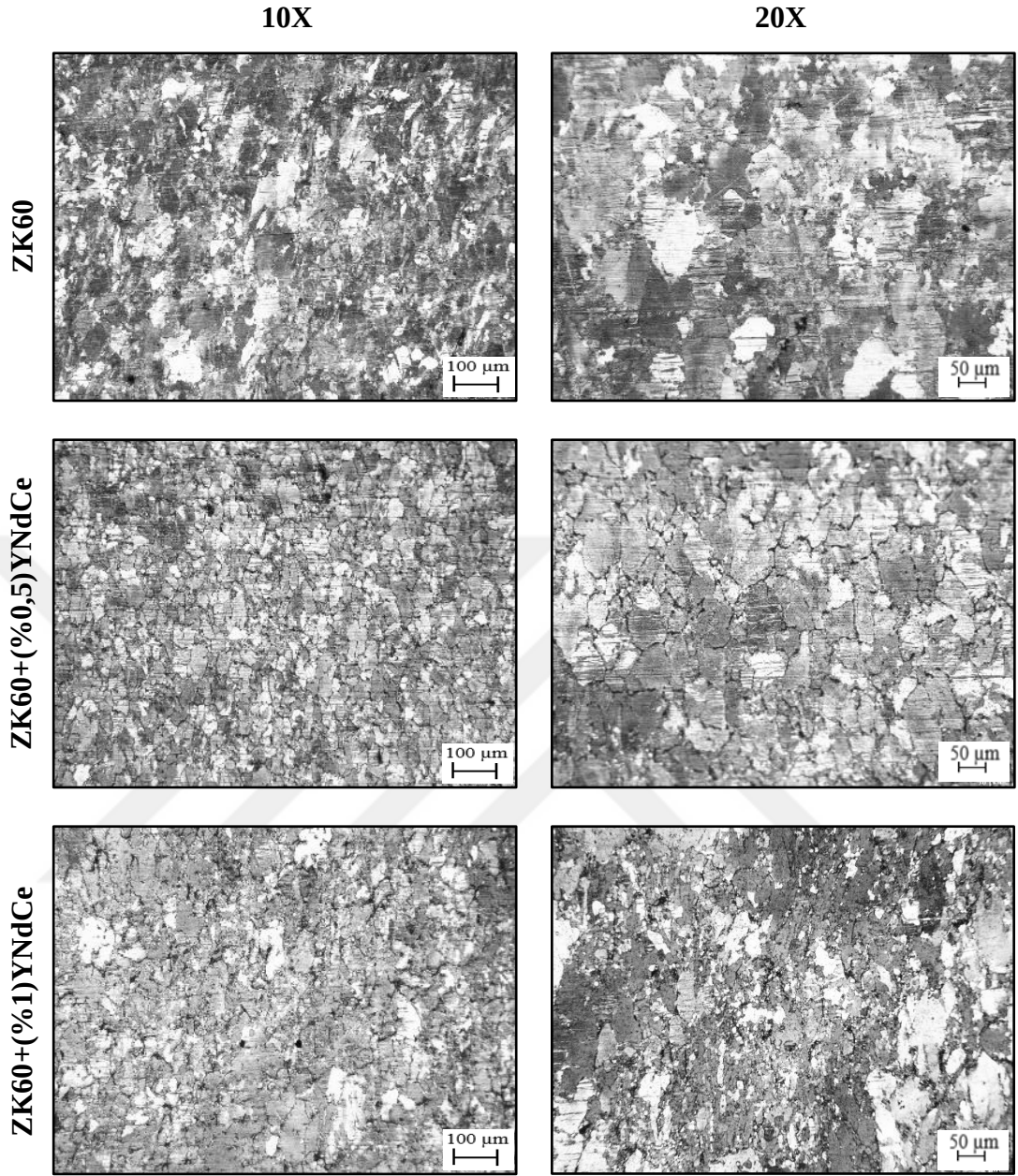


şekil 4.1. İncelenen alaşımların XRD faz analizleri.

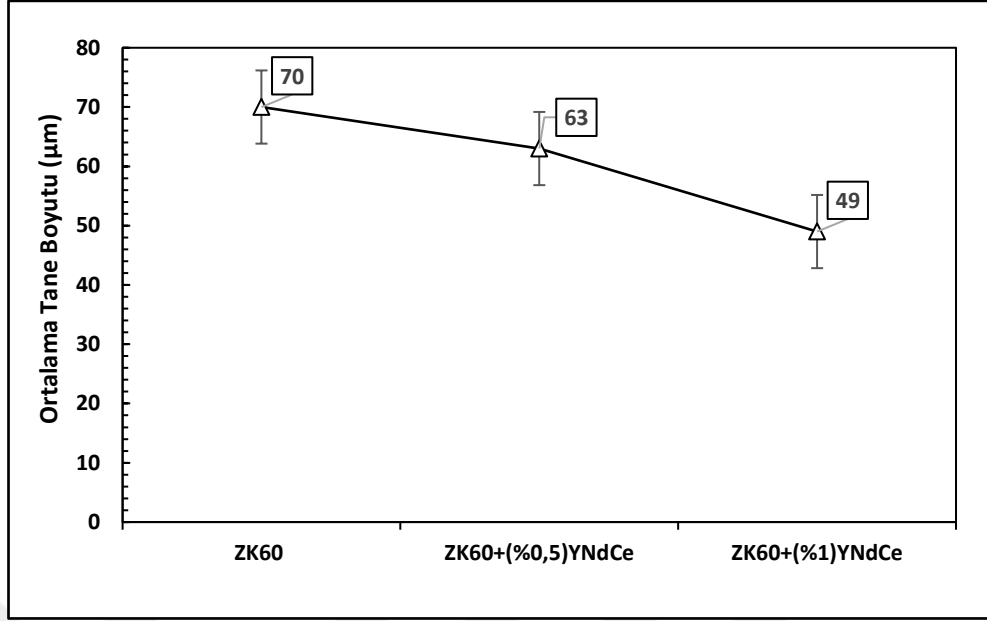
4.3. MİKROYAPI ANALİZLERİ

4.3.1. Optik Mikroskoba Dayalı Mikroyapı Sonuçları

Tüm alaşımların 270°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ekstrüzyon sonrası optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.2’de, ortalama tane boyutları ise Şekil 4.3’te verilmiştir. Buna göre, incelenen bütün alaşımların sıcak ekstrüzyon işlemi esnasında oluşan dinamik yeniden kristalleşme (DYK) nedeniyle tane boyutlarında küçülme meydana gelmiştir. Nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda, ZK60 alaşımına kıyasla tane boyutları belirgin bir şekilde küçülmüştür. Bununla beraber, artan Y ilavesi ile ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarında, DYK etkisi altındaki tanelerin alaşım yapısında bulunan ikincil fazlar sebebiyle etkili bir şekilde küçüldüğü görülmektedir. Yüksek oranda nadir toprak elementi içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımında tane boyutunun diğer alaşımlara göre etkili bir şekilde küçüldüğü belirlenmiştir. Artan Y ve Nd ilavelerinin tane boyutu değişimi üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber, nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda ikincil yeniden kristalleşme olarak bilinen tane büyümelerinin de kısmen oluştuğu tespit edilmiştir. Buna göre, Nd ilavesinin yeniden kristalleşme sıcaklığını düşürerek kısmi tane büyümelerine neden olduğu düşünülmektedir. Bu durum literatürde de rapor edilmiştir [118].



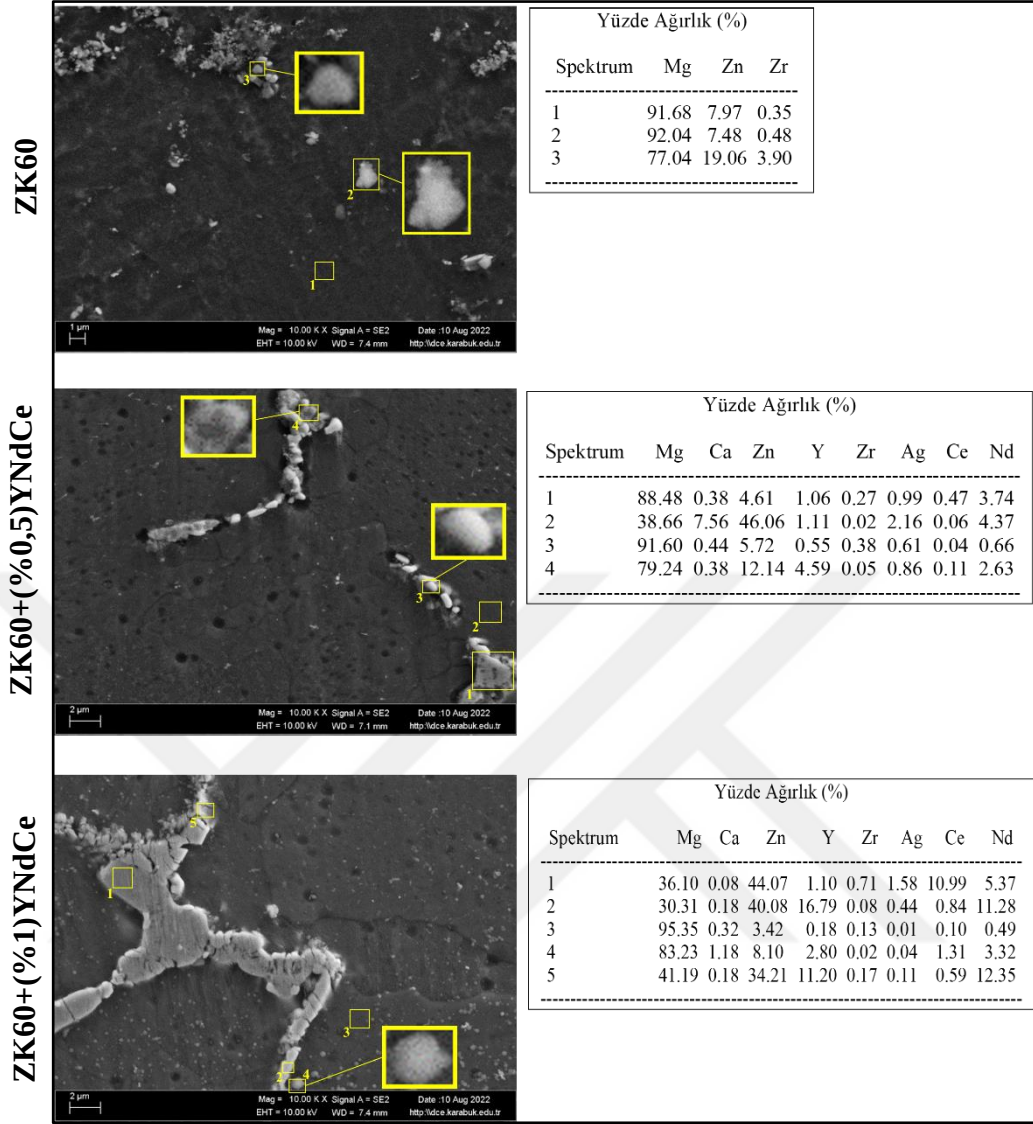
Şekil 4.2. İncelenen alaşımların ekstrüzyon yönüne dikey yönde optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.3. İncelenen alaşımların ortalama tane boyutları.

4.3.2. SEM Mikroyapı ve EDX Analizleri

Alaşımların ekstrüzyon sonrası SEM mikroyapı ve EDX analizleri Şekil 4.4'te verilmiştir. SEM görüntülerine göre alaşım elementi ilavelerinin belirgin olduğu topaklanmaların (aglomerasyon) varlığı göze çarpmaktadır. ZK60 alaşımı incelendiğinde, ikincil fazların ekstrüzyon yönü boyunca dağıldığı görülmekte ve bu fazların Şekil 4.1'de verilen XRD analizlerine dayanarak $MgZn_2$, Mg_7Zn_3 ve Zn_2Zr oldukları düşünülmektedir. Nadir toprak elementi (Y, Nd, Ce) ilavelerinin etkisi ise ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarında tane küçülmelerine neden olmuş ve bu durumun tane sınırları boyunca dağılan nadir toprak elementlerinin ekstrüzyon işlemi süresince tane büyümesini engelleyerek meydana geldiği düşünülmektedir. ZK60+(%1)YNdCe alaşımında, artan Y oranı ile ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında görünür olmayan $Mg_3Y_2Zn_3$ ve yine artan Nd oranı ile $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının ortaya çıktığı tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Ag ilavesi ile nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda, ötektik bölgenin β - $Mg_{54}Ag_{17}$ faz partikülleri ile α -Mg fazından oluştuğu belirlenmiştir. Ca ilavesi ile her iki nadir toprak elementi ilaveli alaşımların yapısında $Ca_2Mg_6Zn_3$ ortaya çıkmış ve ince ikincil fazlar görülmüştür.



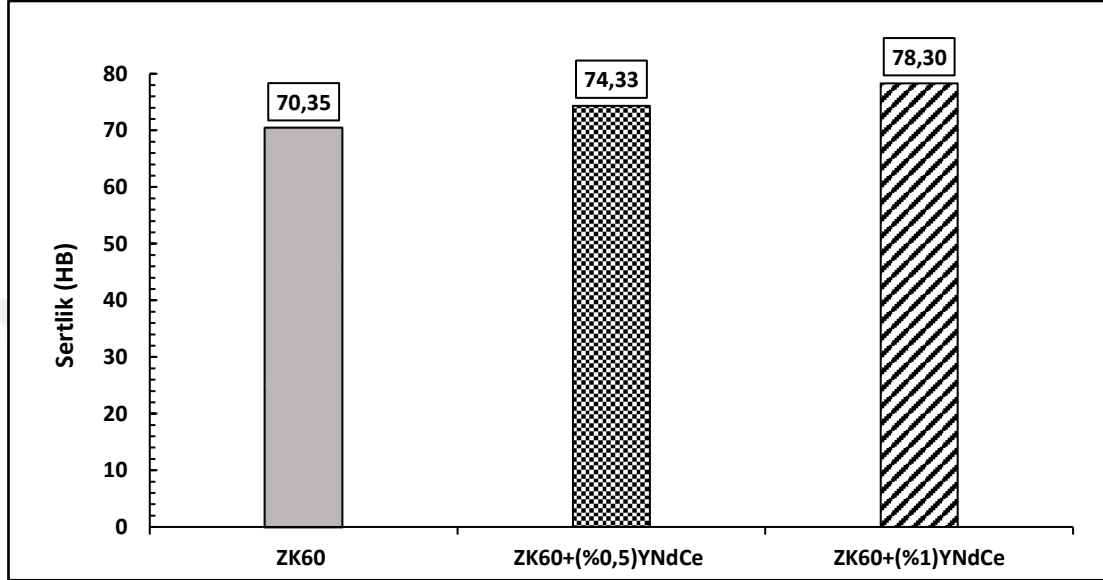
Şekil 4.4. İncelenen alaşımların SEM mikroyapı görüntüleri ve EDX analizleri.

4.4. MEKANİK TESTLERİN İNCELENMESİ

4.4.1. Sertlik Testi Sonuçları

Tüm alaşımların ekstrüzyon sonrası sertlik değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Ekstrüzyon sonrasında, nadir toprak elementi ilaveli alaşımların Y ve Nd içeriklerinin tane inceltici etki göstermeleri sertlik değerlerinde, ZK60 alaşımına kıyasla daha belirgin bir artış sağlamıştır. Ce içeriğinin ise baskın bir etki göstermediği düşünülmektedir [119]. Ag ve Ca içeriklerinin de her iki nadir toprak elementi ilaveli alaşımın sertlik değerlerinde etkisi olduğu düşünülmektedir [120–122]. Ayrıntılı

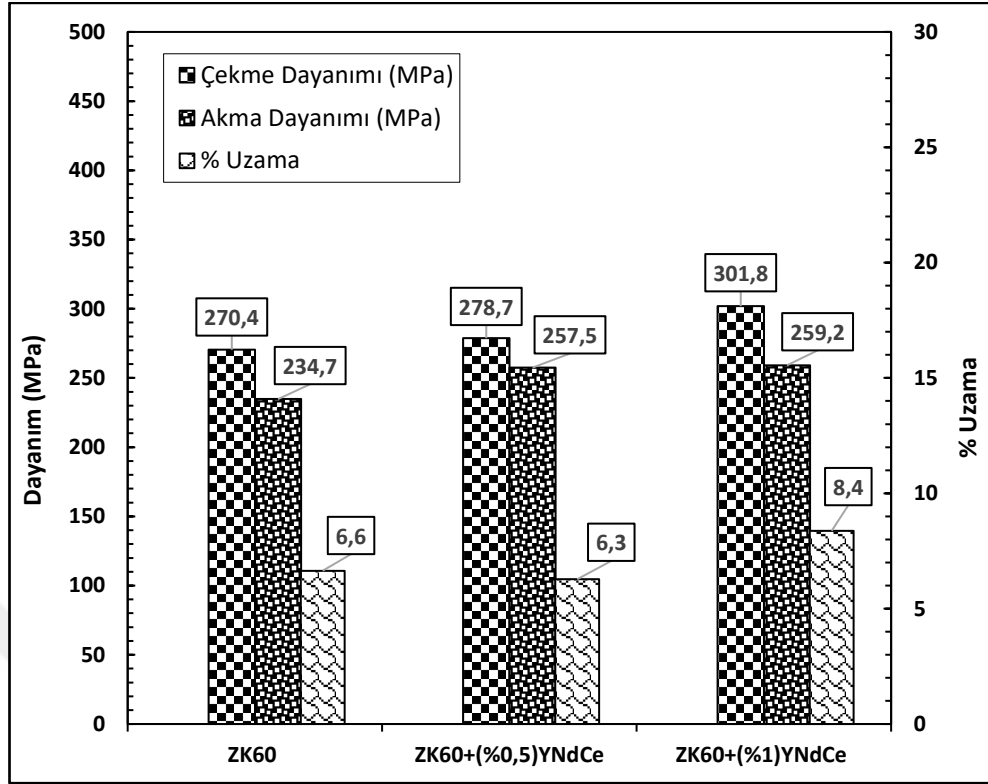
inceleme, sonuçların değerlendirilmesi bölümünde yapılmıştır. En yüksek sertlik değeri, 78,3 HB ile ZK60+(%1)YNdCe alaşımında tespit edilmiştir. Düşük oranda nadir toprak elementi içeren ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımı ile karşılaştırıldığında %5’lik bir artış olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5. İncelenen alaşımların sertlik değerleri.

4.4.2. Çekme Testi Sonuçları

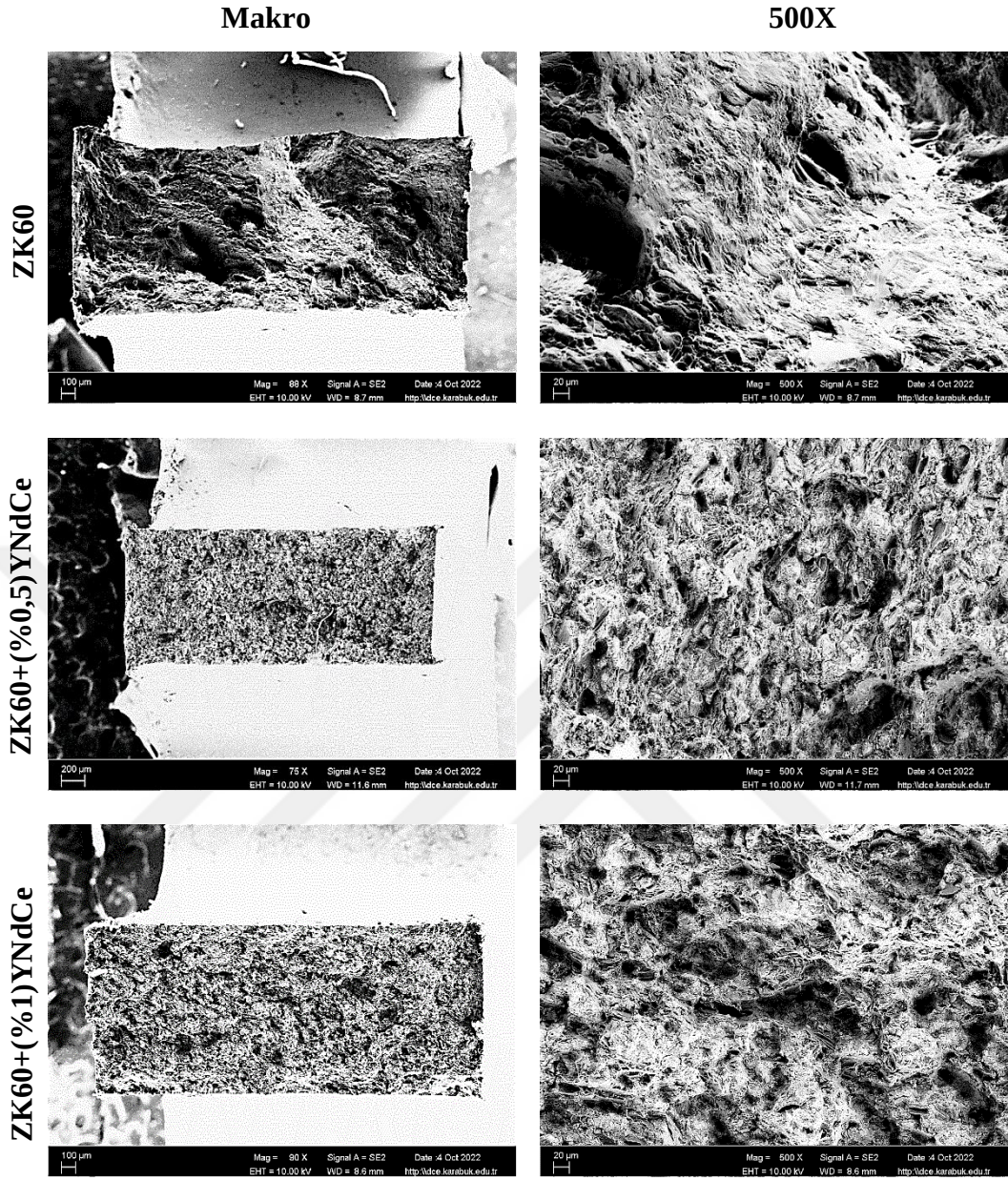
Alaşımların ekstrüzyon sonrası çekme-akma dayanımları ile % uzama değerleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Alaşımlarda artan alaşım elementi miktarı ile çekme ve akma dayanımları oranları artış eğilimi gösterirken, % uzama değerlerinde farklılaşmalar görülmektedir. Nadir toprak elementleri (Y, Nd ve Ce) ilavelerinin artması doğrultusunda çekme ve akma dayanımlarının yükseldiği görülmüştür. Ag ilavesinin genel olarak tane inceltici etkisi ile mekanik dayanımı iyileştirdiği düşünülmektedir [120,121]. Yüksek oranda alaşım elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı üç alaşım arasında en yüksek çekme ve akma dayanımlarını göstermiştir. Bununla beraber, ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında artan alaşım elementleri ile ZK60 alaşımına göre % uzama değerinin düştüğü görülmüştür. Yüksek Nd oranı ve alaşım yapısındaki Ag içeriği ile ZK60+(%1)YNdCe alaşımında % uzama değerinin diğer alaşımlara göre yüksek olduğu düşünülmüştür.



şekil 4.6. İncelenen alaşımların çekme-akma dayanımları ve % uzama değerleri.

4.4.3. Kırık Yüzey SEM Analizleri

Alaşımların ekstrüzyon sonrası çekme testlerinin ardından numuneler üzerinde gerçekleştirilen kırık yüzey analizlerinin SEM görüntüleri şekil 4.7’de verilmiştir. Tüm alaşımların kırılma yüzeylerinde “dimple” olarak adlandırılan çukurlar görölmüştür. Artan alaşım elementi ilaveleriyle ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarında bu çukurların sayısında belirgin bir artış tespit edilmiştir.



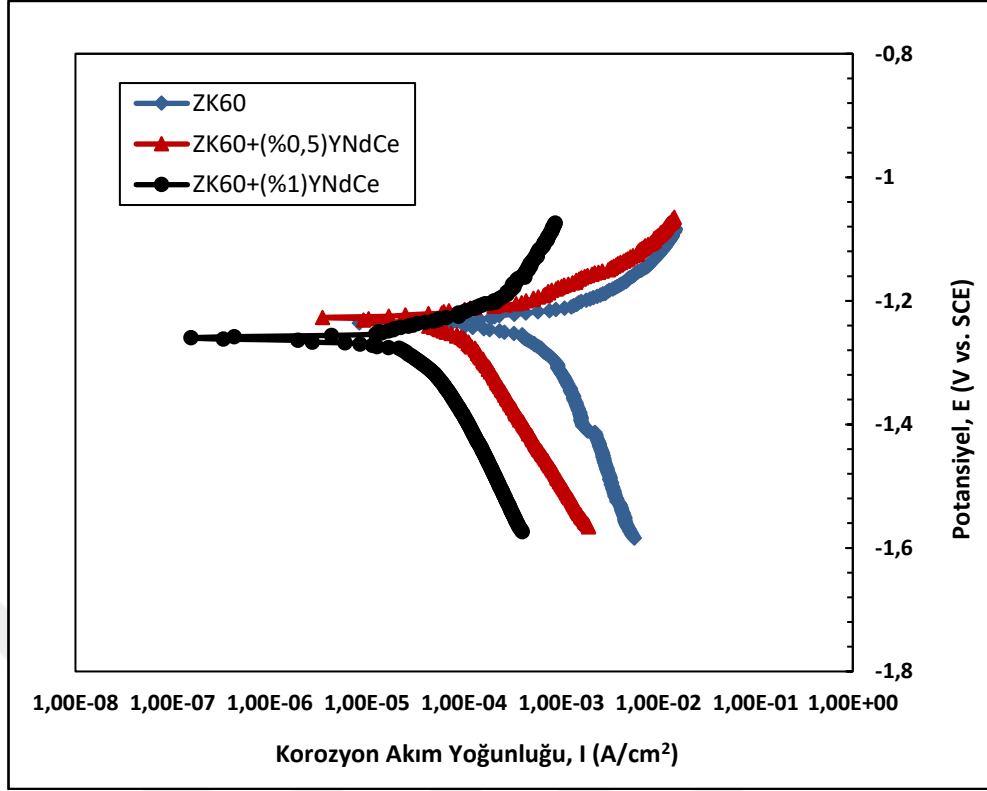
Şekil 4.7. İncelenen alaşımların çekme testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri.

4.5. IN VITRO OLARAK KOROZYON TESTİ İNCELEMELERİ

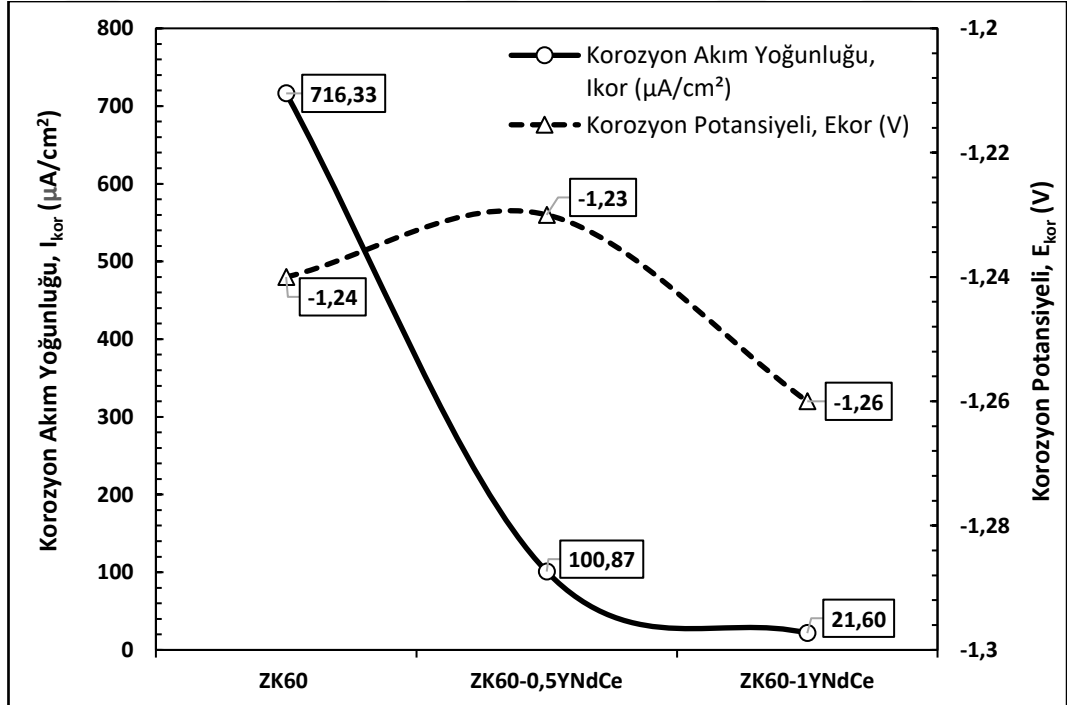
4.5.1. Elektrokimyasal Korozyon Testleri

4.5.1.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi Sonuçları

Şekil 4.8’de, alaşımların ekstrüzyon sonrası uygulanan potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilmiş Tafel eğrileri gösterilmiştir. Bu eğriler aracılığıyla hesaplanan korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Buna göre Şekil 4.9 incelendiğinde, yüksek oranda alaşım elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımının korozyon potansiyelinin diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında daha negatif olduğu görülmüştür. Düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının ise en soy korozyon potansiyeli değerini sergilediği tespit edilmiştir. Artan nadir toprak elementi ilavesiyle alaşımlarda, korozyon akım yoğunluğunun düşüş gösterdiği görülmüştür ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımının en düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu ve dolayısıyla incelenen diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında daha yüksek korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir.



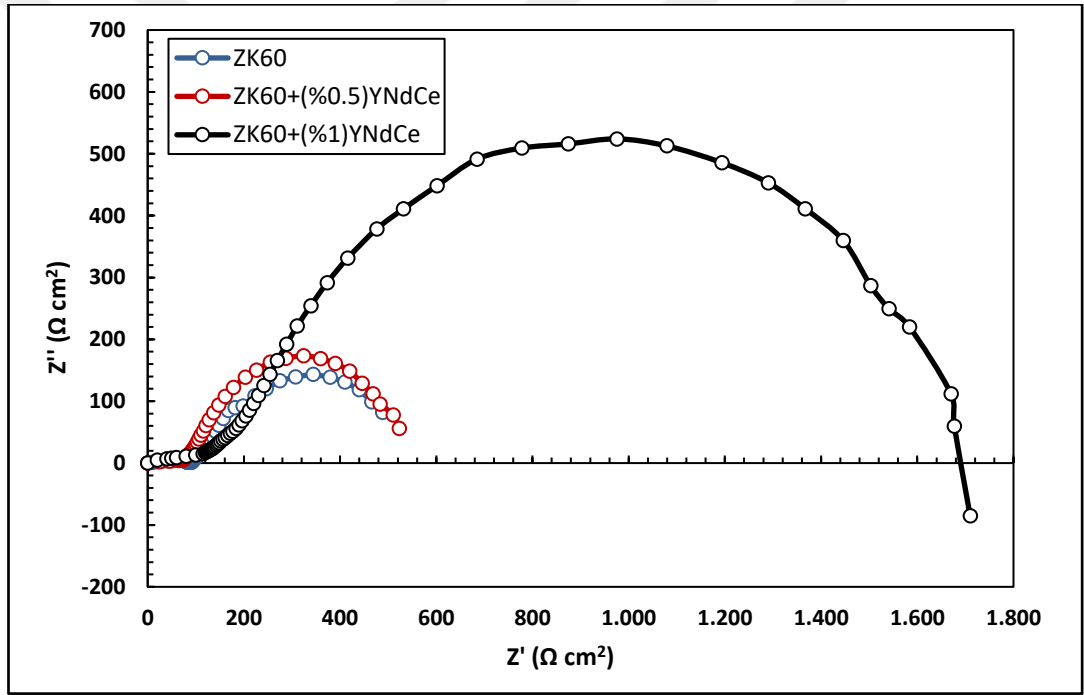
Şekil 4.8. İncelenen alaşımların potansiyodinamik polarizasyon Tafel eğrileri.



Şekil 4.9. İncelenen alaşımların korozyon akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri.

4.5.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Sonuçları

Ekstrüzyon sonrası alaşımların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri sonrası elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, incelenen alaşımların korozyon dirençleri arasında belirgin bir fark görülmüştür. ZK60 alaşımı $489 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ile en düşük direnç değerine sahip olmuştur. Yüksek oranda alaşım elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı $1710 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ile düşük oranda alaşım elementi ilaveli ve $523 \Omega \cdot \text{cm}^2$ direnç değerine sahip ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımına göre daha iyi korozyon direnci sergilemiş ve aynı zamanda en yüksek direnç değerini göstermiştir.

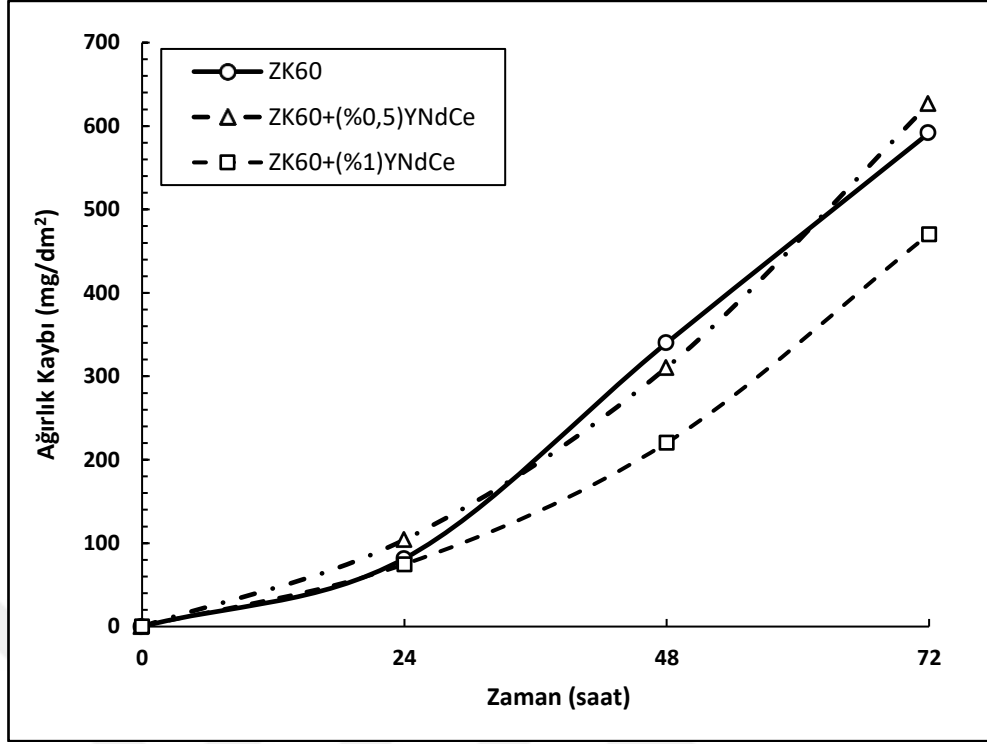


Şekil 4.10. İncelenen alaşımların EIS testi sonrası Nyquist eğrileri.

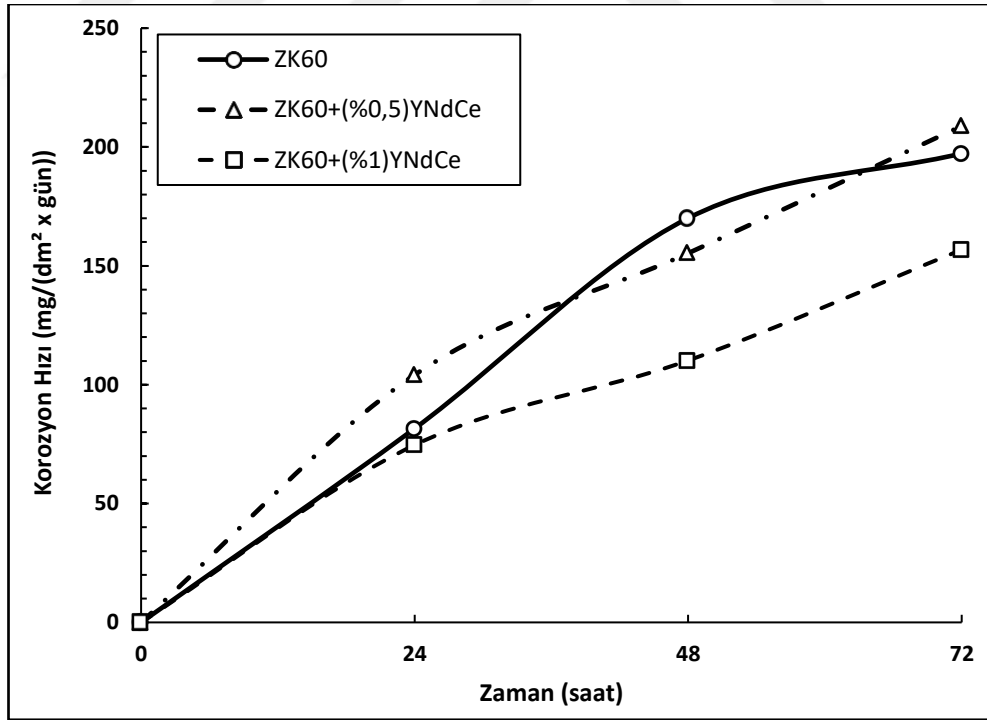
4.5.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları

Alaşımların ekstrüzyon sonrası numunelerine uygulanan daldırma korozyon testine göre oluşturulmuş, zamanla değişen ağırlık kaybı, korozyon hızı grafikleri, deney öncesi ve sonrası pH değerleri ve deney sonrası numune yüzey görüntüleri Şekil 4.11-4.14'te verilmiştir. Şekil 4.13'e göre, Hank solüsyonuna daldırılmış numunelerdeki korozyon ürünlerinin oluşturduğu çökelti çeşitliliğinin, artan alaşım elementi

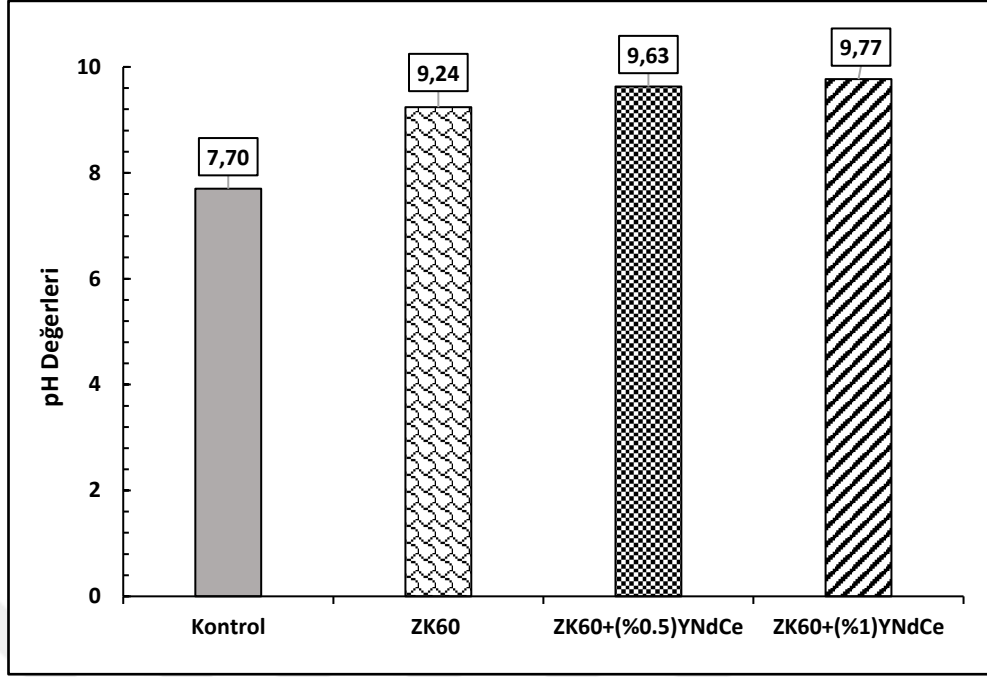
ilaveleriyle yükseldiği ve buna bağlı olarak pH değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ilk 24 saate kadar ağırlık kayıplarının tüm alaşımlar için sabit ve düzenli olarak ilerlediği, 24 saat sonrasında ise önemli ölçüde artarak devam ettiği görülmüştür. %1 oranlarında nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında bu ağırlık kaybı artışının diğer alaşımlara göre daha az olduğu belirlenmiştir. Ancak 24-48 saat aralığında, ZK60 alaşımının ağırlık kaybında hızlı bir artış görülmüş ve 48-72 saat aralığında yavaşladığı tespit edilmiştir. Korozyon hızları mdd ($\text{mg}/(\text{dm}^2 \times \text{gün})$) cinsinden hesaplanmıştır. Tüm alaşımların korozyon hızı ise ilk 24 saatte hızlı bir artış göstermiş ve sonrasında ise bu artış hızı, nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımları için daha sabit bir şekilde devam etmiştir. ZK60 alaşımında ise 0-48 saat aralığında korozyon hızı önemli ölçüde ve lineer bir şekilde artarak devam etmiş ve 48-72 saat aralığında yavaşlamıştır. İlk 24 saatte en iyi korozyon direncini %1 oranlarında nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı sergilerken en zayıf korozyon direnci %0,5 oranlarında nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında görülmüştür. 48 saat sonunda bu durum değişmiş ve ZK60 alaşımının korozyon hızı belirgin bir artış göstererek diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında korozyon direncinde net bir düşüş olmuştur. Bunun yanı sıra ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında 24-48 saat aralığında korozyon hızı yavaşlama eğilimi göstermiştir. Ancak 48-72 saat aralığında ZK60 alaşımının korozyon hızı yavaşlamış ve %0,5 oranlarında nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının korozyon hızı ise belirgin bir artış göstermiş ve böylece alaşımların korozyon özellikleri arasında ilk 24 saat sonundakine benzer bir durum tespit edilmiştir. Bu durumun, bozunma hızının oluşan çökelti miktarı ile doğru orantılı olarak artış eğilimi göstermesi ve bozunmanın numune yüzeyinde meydana gelmesi mümkün boşluklardan ilerleyerek lokal korozyona neden olabilmesi ile ilişkili olduğu, sonrasında yavaşlayan korozyon hızının ise Mg alaşımlarının belirli bir süre sonra koruyucu oksit film tabaka oluşturarak korozyonu kontrol altına alma eğilimlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıntılı inceleme, sonuçların değerlendirilmesi bölümünde yapılmıştır. Daldırma testleri sonucunda en yüksek korozyon direncini ZK60+(%1)YNdCe alaşımı sergilerken en düşük korozyon direnci ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında görülmüştür.



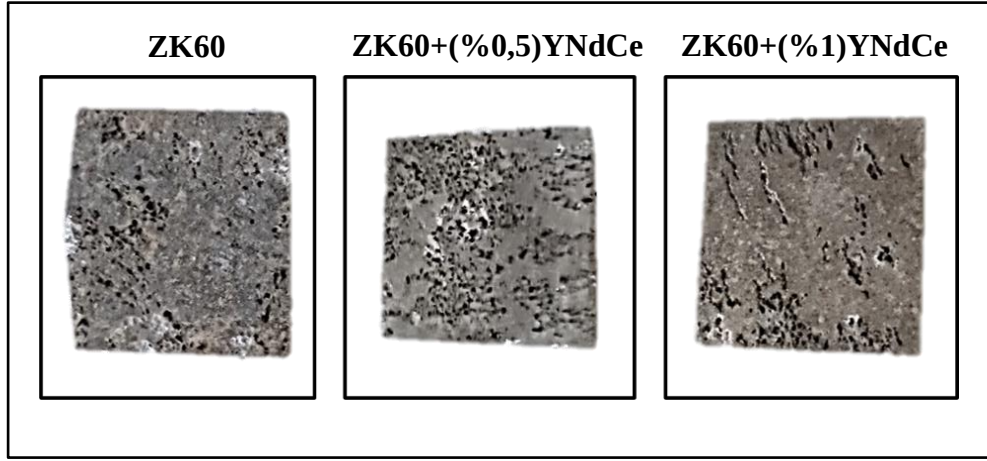
Şekil 4.11. İncelenen alaşımların zamana göre ağırlık kayıpları.



Şekil 4.12. İncelenen alaşımların korozyon hızlarının değişimi ((mg/(dm²xgün), mdd).



Şekil 4.13. Daldırma öncesi Hank solüsyonu (kontrol) ve 72 saatlik ayrı ayrı Hank solüsyonları içerisindeki daldırma korozyon testi sonrası solüsyonların pH değerleri.

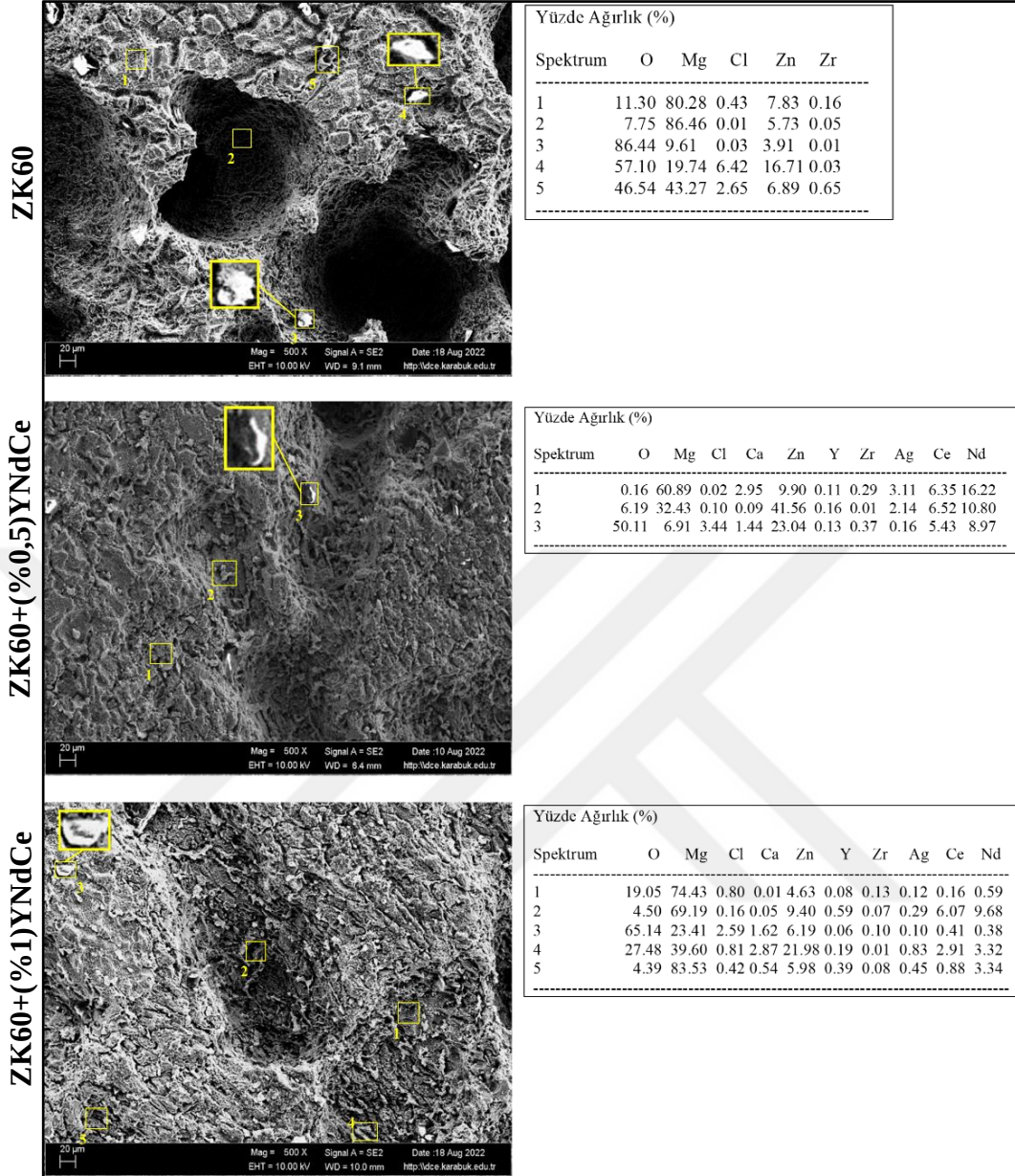


Şekil 4.14. Daldırma korozyon testi sonrası numune yüzeylerinin görüntüleri.

4.5.3. Daldırma Korozyon Testi Sonrası Yüzeylerin SEM ve EDX Analizleri

Ekstrüze alaşımların, Hank solüsyonu içerisinde daldırma korozyon testleri sonrası yüzeylerinde oluşan korozyon ürünleri üzerinde gerçekleştirilmiş SEM ve EDX analizleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Analizlerden önce, korozyona uğramış numunelerin yüzeylerinde oluşan parçacıklar kromik asit çözeltisi, etil alkol ve saf su içerisinde temizlenmiştir.

Tüm alaşımlarda korozyonun, mikrogalvanik korozyon prensibine dayanarak tane sınırlarından ve bu tane sınırları çevresinde toplanan ikincil fazlardan ilerleyerek oluştuğu görülmektedir. İncelenen tüm alaşımların bozunma yüzeylerinde tane sınırları boyunca ilerlemiş çukur korozyonu görülmüştür. Ayrıntılı inceleme, sonuçların değerlendirilmesi bölümünde yapılmıştır.

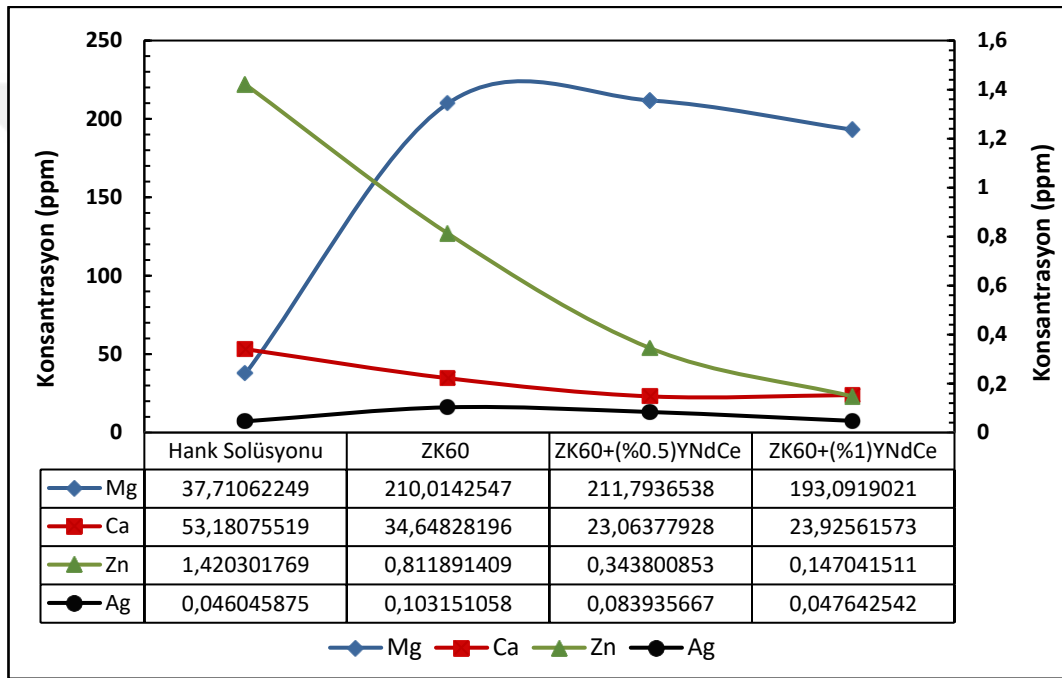


Şekil 4.15. İncelenen alaşımların daldırma korozyon testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

4.5.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizi

Daldırma korozyon testi sonrası her alaşımların Hank solüsyonlarından numune alınarak Mg, Zn, Ag ve Ca içeriklerinin derişimlerini gösteren indüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi (ICP-MS) ile analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları, Şekil 4.16’da verilmiştir. İncelenen alaşımların Hank solüsyonu içerisinde daldırma korozyonu süresince oluşan çökeltilerine göre, ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe

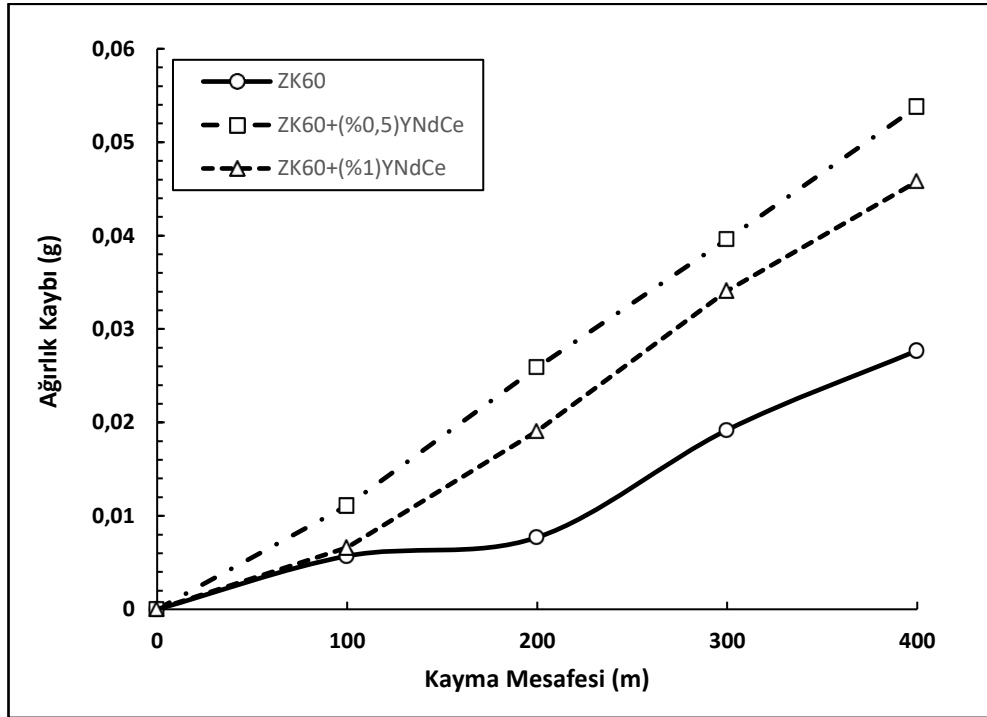
alaşımlarının Ca konsantrasyonlarının Hank solüsyonu bileşiminin de dahil olmasıyla birbirine oldukça yakın olduğu görülmekte, ZK60 alaşımının ise Ca konsantrasyonunun diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında en yüksek orana sahip olduğu görülmektedir. Nadir toprak elementi ilaveli alaşımların deneysel solüsyonları ZK60 alaşımındaki ile karşılaştırıldığında Zn konsantrasyonlarının bir hayli düşük olduğu tespit edilmiştir. Ag konsantrasyonlarının da yine nadir toprak elementi ilaveli alaşımlar için düşük kaldığı ancak aradaki farkın incelenen diğer element konsantrasyonlarına göre daha küçük olduğu görülmektedir.



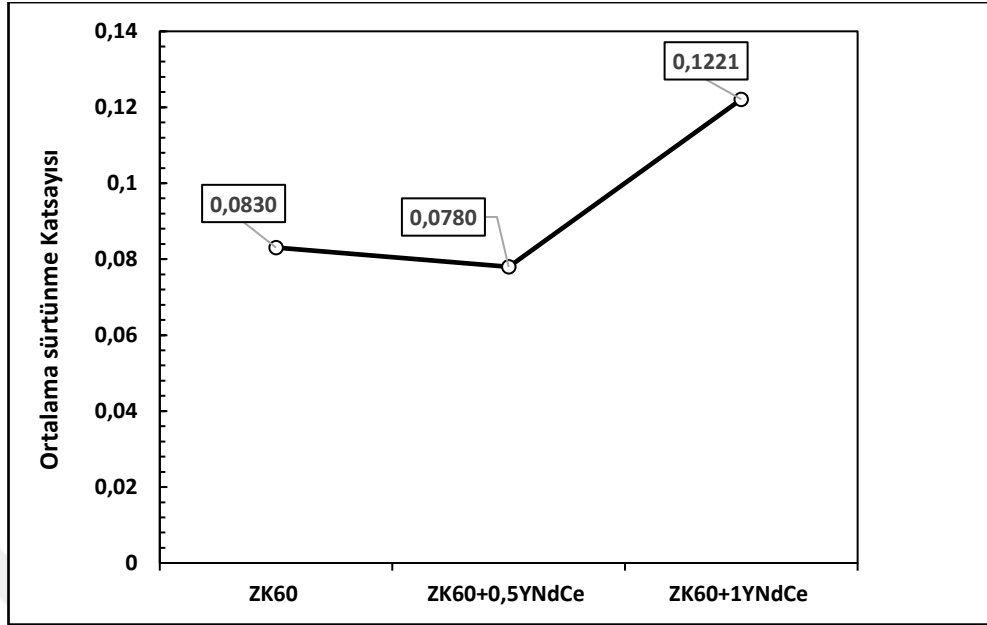
Şekil 4.16. İncelenen alaşım solüsyonlarının ICP-MS analizleri.

4.5.5. Korozi Aşınma Testi Sonuçları

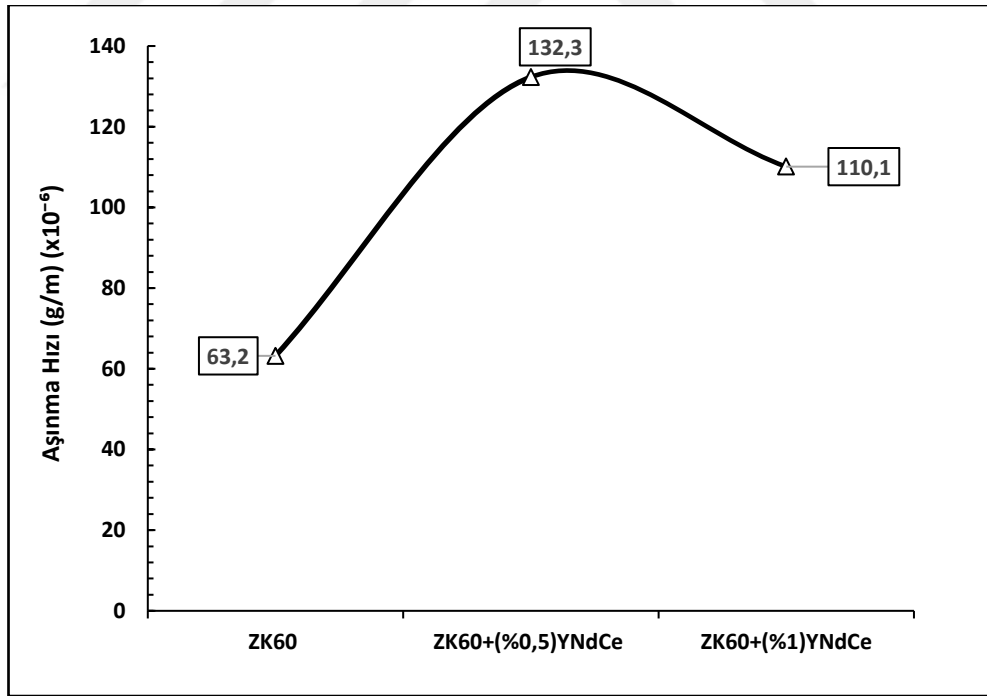
Şekil 4.17-4.20’de alaşımların ekstrüzyon sonrası numunelerine uygulanan aşınma testlerine göre oluşturulmuş mesafeye bağlı ağırlık kayıpları, ortalama sürtünme katsayıları, aşınma hızları grafikleri ve test sonrası yüzey görüntüleri verilmiştir. Aşınma hızları birim metredeki ağırlık kayıpları türünden hesaplanmıştır. ZK60 alaşımı dışında diğer alaşımlarda sertlik değerleriyle benzer sonuçlara ulaşılmıştır. İlk 100 m’de tüm alaşımlar, sabit bir şekilde ağırlık kaybı göstererek aşınırken 100-200 m aralığında ZK60 alaşımının aşınma hızı belirgin olarak yavaşlamıştır ve 400 m sonunda en yüksek aşınma direncini göstermiştir. Düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının ağırlık kaybı, aşınma işleminin gerçekleştiği toplam mesafe boyunca diğer alaşımlara göre daha düzenli olarak, doğrusal bir artış ile devam etmiş ve ayrıca en yüksek oranda aşınan alaşım olup aşınma direnci diğer alaşımlara kıyasla düşük kalmıştır. Artan alaşım elementi ilavesiyle sertleşen ikincil fazların aşınma direncini iyi yönde etkilemesiyle ZK60+(%1)YNdCe alaşımı ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımına göre daha iyi aşınma direnci göstermiştir. Bu duruma benzer sonuçlar, daha önce rapor edilmiştir [118].



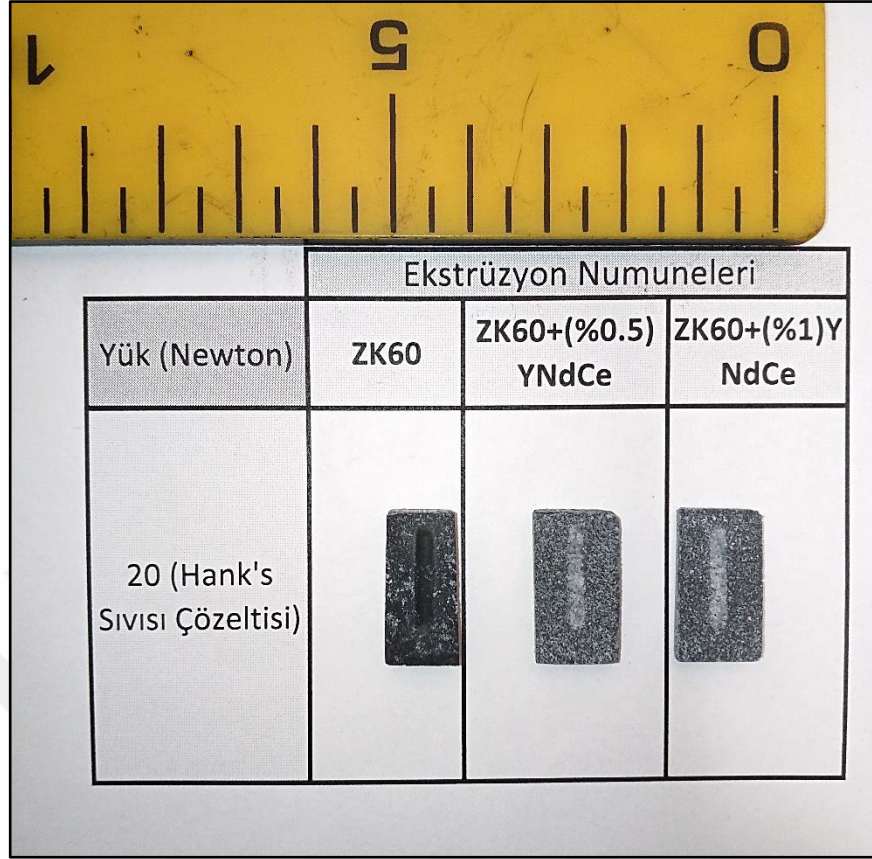
Şekil 4.17. İncelenen alaşımların Hank solüsyonu ortamındaki aşınma sonrası kayma mesafesine göre ağırlık kayıpları.



Şekil 4.18. İncelenen alaşımların Hank solüsyonu ortamındaki aşınma sonrası ortalama sürtünme katsayıları.



Şekil 4.19. İncelenen alaşımların Hank solüsyonu ortamındaki aşınma sonrası aşınma hızları.

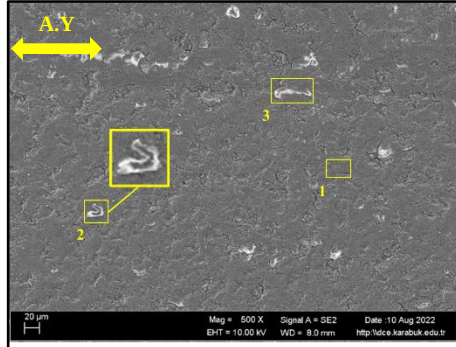


Şekil 4.20. İncelenen alaşımların aşınma testi sonrası yüzey görüntüleri.

4.5.6. Aşınma Testi Sonrası Yüzeylerin SEM ve EDX Analizleri

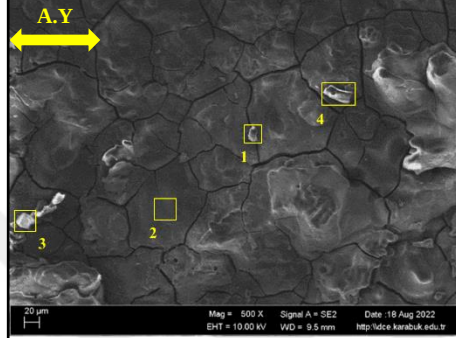
Alaşımların ekstrüzyon sonrası numunelerinin Hank solüsyonu içerisinde aşınma testlerinin ardından gerçekleştirilmiş SEM ve EDX analizleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Tüm alaşımların yüzeyleri, sürtünme mekanizması ile ilişkilendirilebilecek çizik ve çatlaklar içermektedir. Ayrıca tüm alaşımlarda, büyük oranda ve beyaz renkli oksitler bulunmaktadır. Bu oksitler, ZK60 alaşımında daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Aşınma işlemi süresince yinelenen yük uygulamasının numuneye temas alanında sürtünmeden kaynaklı ısı açığa çıkardığı ve bu nedenle oksitlerin oluştuğu düşünülmektedir. Artan alaşım elementi ilavesiyle yüzeylerdeki çizik ve çatlakların inceldikleri ve daha düzenli bir dağılım sergiledikleri görülmektedir.

ZK60



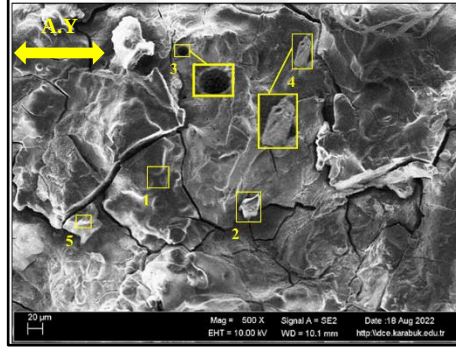
Yüzde Ağırlık (%)					
Spektrum	O	Mg	Cl	Zn	Zr
1	56.44	35.42	0.78	6.87	0.49
2	52.81	37.19	0.82	7.94	1.24
3	58.47	28.53	0.51	12.25	0.24

ZK60+(%0,5)YNDce



Yüzde Ağırlık (%)											
Spektrum	O	Mg	Cl	Ca	Zn	Y	Zr	Ag	Ce	Nd	
1	66.40	30.60	1.06	0.17	0.23	0.17	0.02	0.42	0.56	0.37	
2	68.35	27.83	1.41	0.13	0.47	0.25	0.29	0.24	1.01	0.02	
3	66.65	31.09	0.28	0.38	0.38	0.14	0.17	0.39	0.51	0.01	
4	65.22	30.07	1.26	0.24	0.27	0.15	0.01	0.44	1.84	0.50	

ZK60+(%1)YNDce



Yüzde Ağırlık (%)											
Spektrum	O	Mg	Cl	Ca	Zn	Y	Zr	Ag	Ce	Nd	
1	59.68	33.50	1.87	0.21	1.08	0.94	0.52	0.05	0.66	1.49	
2	62.90	32.66	1.28	0.20	1.61	0.20	0.38	0.63	0.04	0.10	
3	59.46	33.52	0.46	1.05	0.73	0.84	0.96	0.61	1.50	0.87	
4	65.27	32.12	0.10	0.03	0.87	0.09	0.59	0.04	0.79	0.10	
5	64.74	31.75	2.45	0.14	0.05	0.23	0.15	0.01	0.02	0.46	

Şekil 4.21. İncelenen alaşımların aşınma testi sonrası SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. XRD ANALİZİ

İncelenen alaşımların XRD analizlerine göre nadir toprak elementi ilaveli alaşımların yapılarında genel olarak α -Mg ana matrisinin yanında Mg_7Zn_3 , $Ca_2Mg_6Zn_3$ ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca, referans olarak incelenen ZK60 alaşımında ise $MgZn_2$, Mg_7Zn_3 ve Zn_2Zr fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Lv vd. yapmış oldukları çalışmada $MgZn_2$ fazının ZK60 alaşımlarında baskın olarak meydana geldiğini rapor etmişlerdir [123]. Yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında artan alaşım elementi ilavesiyle $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Hong tarafından yapılan bir çalışmada ekstrüze Mg-Zn-Zr sistemli alaşımda Ca ilavesiyle açığa çıkan $Ca_2Mg_6Zn_3$ fazının varlığı tespit edilmiş ve iyi termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir [124]. Bununla beraber, Ben-Hamu vd. yapmış oldukları çalışmada Ag ilavesinin, ekstrüze Mg-6Zn alaşımında $Mg_{54}Ag_{17}$ fazını belirgin hale getirdiğini bildirmişlerdir [125]. Y ilavesinin yapıda ikincil fazların miktarını artırdığı bildirilmiş [126], Wang vd. ise yapmış oldukları çalışmada ekstrüze ZK60 alaşımına %2,5 oranında Y ilavesiyle $Mg_3Y_2Zn_3$ fazının yapı içerisinde meydana geldiğini ve bu fazın yüksek erime noktasına ve termal kararlılığa sahip yüzey merkezli kübik kristaller olduğunu ve ayrıca büyümelerinin zorluğu ile yapıda daha fazla kayma sisteminin oluşmasına neden olduğunu rapor etmişlerdir [127]. Silva vd. yapmış oldukları çalışmada Nd ve Ce ilaveli ZK60 alaşımında Mg_7Zn_3 intermetaliklerinin XRD analizlerine göre düşük piklerde oluştuğunu ve incelmış tane sınırlarında belirginleştiğini bildirmişlerdir [128]. Zhou vd. yapmış oldukları çalışmada %2 oranında Nd ilaveli, ekstrüze Mg-Zn-Nd-Y-Zr sistemli alaşımda ince ikincil faz olarak $Mg_{41}Nd_5$ fazını tanımlamışlardır. Daha önce yapılan tüm bu çalışmalarda rapor edilen sonuçlar ve bu çalışmada elde

edilen fazlar (Şekil 4.1) ve bulgular incelendiğinde benzer sonuçlara ulaşıldığı anlaşılmıştır.

5.2. MİKROYAPI ANALİZİ

Ekstrüzyon sonrası alaşımların optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.2’de ve SEM mikroyapı görüntüleri ile EDX analizleri Şekil 4.4’te verilmiştir. Ekstrüzyon işlemi tane inceltici etkisiyle mekanik özellikleri iyileştirmek için uygulanır ve tane inceltmede ön plana çıkan parametreleri olarak ekstrüzyon işlemi sıcaklığı ve oranıdır. Bu çalışmada da ekstrüzyon işlemi için gerekli sıcaklık ve ekstrüzyon oranı, istenen tane inceltici etkinin sağlanması için mevcut literatür doğrultusunda belirlenmiştir [42,129].

Tüm alaşımlara uygulanan 270°C sıcak ekstrüzyon sonrasında, tane boyutunun küçüldüğü ve nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda alaşım elementi içeriklerinin artması ve bununla beraber sıcak ekstrüzyon sırasında DYK oluşumu tanelerin daha da incelmesini sağlamıştır [130]. Nadir toprak elementi ilavelerinden kaynaklanan bu tane incilmesi (Şekil 4.3), özellikle Y içeriğinin katılma sıcaklığını değiştirerek katılma süresini azaltmasıyla ve yüksek bir erime noktasına sahip Y içeren çökeltilerin tane sınırlarında tutunmaları ve ekstrüzyon işlemi sırasında tane büyümesini engellemeleriyle açıklanabilir [130,131]. ZK60+(%1)YNdCe alaşımında Nd içeriğinin artması ile daha fazla ikincil faz çökeltilerinin oluştuğu (Şekil 4.4) belirlenmiştir [132]. Ayrıca Ce ilavesinin artmasıyla intermetalik bileşimlerin hacimsel oranlarında azalma ve buna bağlı olarak tane boyutunun küçüldüğü (Şekil 4.2, 4.4) düşünülmüştür [133]. Şekil 4.4’te verilen SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımının yapısında üçlü tane sınırlarında toplanan kümelenmiş bileşimler görülmektedir. Bunların $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazları olduğu düşünülmüştür [132]. Ayrıca ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarının her ikisinde de $Mg_{54}Ag_{17}$ ikincil fazının yapı içerisinde yayıldığı gözlenmiştir [134].

İncelenen tüm alaşımlarda, sıcak ekstrüzyon işleminin etkisi ile topaklanmaların, tane sınırları boyunca parçalanarak uzandığı tespit edilmiştir.

5.3. MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

5.3.1. Sertlik Sonuçları

Ekstrüzyon sonrası alaşımların sertlik değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, genel olarak alaşım elementi ilavelerinin sertlik değerlerinde artış eğilimine neden olduğu anlaşılmıştır. Bununla beraber, ekstrüzyon sıcaklığının da yüksek miktarda nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda sertlik değerlerini etkilediği ve düşük ekstrüzyon sıcaklıklarında sertlik değerlerinin yükselme eğilimi gösterdiği bildirilmiştir [135]. Yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında, artan Y ilavesi ile sertlik değerinin yükseldiği belirlenmiş ancak Ce ilavesinin belirgin bir etki göstermediği düşünülmüştür [119]. Nd oranı ikincil fazlardaki nadir toprak element içeriğini azaltarak α -Mg'un katı çözünürlüğünü iyileştirmiş ve böylece sertlik değerinde daha fazla artış görülmüştür [136]. Ca içeriğinin katı çözelti etkisiyle mikroyapıda tane inceltici özellik gösterdiği ve bu sayede sertlik artışına katkı yaptığı literatürde de rapor edilmiştir [122]. Xie vd. yapmış oldukları çalışmada Y ilaveli ZK60 alaşımlı levhaların yapısında bulunan ince ve homojen dağılımlı $Mg_3Y_2Zn_3$ faz partiküllerinin sertlik artışına olumlu etkilerini rapor etmişlerdir [137].

Yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımının, incelenen diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında (Şekil 4.5) mekanik yönden daha sert bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

5.3.2. Çekme-Akma Dayanımlarının İncelenmesi

Alaşımların ekstrüzyon sonrası çekme-akma dayanımları ile % uzama değerleri Şekil 4.6'da ve çekme testi sonrası numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri ise Şekil 4.7'de verilmiştir. Alaşımlarda artan alaşım elementi miktarı ile ZK60+(%1)YNdCe alaşımında çekme ve akma dayanımları ile % uzama oranları artış eğilimi göstermiştir. Dayanım artırma mekanizmaları arasında tane inceltme, genellikle Mg alaşımlarının dayanımlarının artırılmasında en önemli mekanizma olarak kabul edilir [138]. Starink ve Wang ile Zhu ve Starink yapmış oldukları çalışmalarda dayanım artırma için bir

model önermişlerdir ve bu modele göre akma dayanımı genellikle Kritik Kayma Gerilmesi Bileşeni (CRSS) tarafından kontrol altında tutulmaktadır [139,140]. Malzeme yapısında dislokasyonlar birbirlerinin hareketlerine müdahale edip yavaşlatabildikleri gibi plastik deformasyona da etki ederler [130]. Bu durum, dislokasyon güçlendirmeyi ifade eder. Bu nedenle, alaşımlara uygulanan sıcak ekstrüzyon işleminin daha yüksek dislokasyon yoğunluğu sağlayabileceği söylenebilir. Buna ek olarak, tane boyutu ve çökelti gibi mikroyapısal özellikler de deformasyon işlemleri sırasında dislokasyon yoğunluğunu etkiler [133]. Tane sınırları deformasyon işlemi süresince dislokasyon hareketini engelleyerek dayanımı artırabilmektedir. Bununla beraber, alaşımların mikroyapısındaki ince ve eşit bir şekilde dağılım sergileyen ikincil faz partikülleri de dislokasyon hareketini zorlaştırarak dispersiyon sertleşmesinin meydana gelmesini sağlar ve alaşımların dayanımı bu şekilde de artırılabilir [141]. Alaşım elementi ilaveleri, alaşımların kristal yapısını bozarak dislokasyon hareketlerini zorlaştırır ve bunun sonucunda dayanımın artırılması sağlanır [142]. Buna göre, yüksek oranda nadir toprak elementi içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımında Y ve Ce ilaveleriyle tane boyutunun küçülmesi ve çökelti sertleşmesi ile çökelti hacimsel oranının yükselmesi çekme ve akma dayanımlarında artış sağlamıştır [143,144]. Bunların yanında, Nd ilavesinin artmasıyla ekstrüzyon işlemi sırasında meydana gelen DYK tanelerinin küçüldüğü ve dayanımın iyileştiği düşünülmüştür [132,145].

Yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımının çekme ve akma değerleri diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında en yüksek dayanımı göstermiştir. ZK60+(%1)YNdCe alaşımı, düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımı ile karşılaştırıldığında %8 oranında daha fazla çekme, %0,6 oranında ise daha fazla akma dayanımı göstermiştir. Ayrıca ZK60+(%1)YNdCe alaşımında daha fazla Nd oranı ve alaşımdaki Ag içeriğinin % uzama değerinde diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında yüksek bir değer ortaya çıkmasına etki ettiği düşünülmektedir. Buna benzer sonuçlar, literatürde de bildirilmiştir [120,132]. Bunun yanı sıra, ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarının yapısında artan alaşım elementlerinin etkisiyle çukurların arttığı görülmüştür (Şekil 4.7). Bu durum, sünekliğin azalması ile kırılmanın erken gerçekleşerek % uzama değerinin düşmesine neden olmaktadır. Ancak yüksek oranda Nd içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımının bu

durumu nispeten deęiřtirdięi dūřūnūlmūř [132] ve % uzama deęerinin daha yūkksek olduęu gōrūlmūřtır.

5.4. IN VITRO OLARAK KOROZYON TESTİ SONUÇLARI

Mg tabanlı implantların korozyonu, çōzūnerek daęılımlı Mg iyonları ve farklı alařım elementleri, implant yūzeyinin ařınması, būyūk oranda OH⁻ ve hidrojen gazı olmak ūzere dōrt farklı faktōre yol açar. In vitro testlerde yararlanılan SBF, HBSS (Hank solūsyonu) gibi çōzeltiler, oluřan OH⁻'i harcayabilen ve pH deęerlerinde deęiřimlere neden olan Tris-HCl, HCO₃⁻ ve HPO₄²⁻ gibi tamponlama maddeleri iđerir [46]. Dolayısıyla, bu tamponlu çōzeltilerde Mg hızlı bir çōzūnme sergilese de pH yavař bir řekilde deęiřim gōsterir [46]. Bu faktōrlere gōre korozyon testlerinin incelenen tūm alařımlar ūzerindeki etkileri, yapılan bu çalıřmada belirlenmiřtir.

5.4.1. Elektrokimyasal Korozyon Testi Sonuçları

5.4.1.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Testi Sonuçları

Alařımların ekstrūzyon sonrası uygulanan potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilmiř Tafel eęrileri, řekil 4.8'de gōsterilmiřtir. Bu eęrilerden yararlanarak hesaplanan korozyon akım yoęunluęu ve korozyon potansiyeli deęerleri řekil 4.9'da verilmiřtir. Alařımlara uygulanan ekstrūzyon iřleminin, sonuçların daha net deęerlendirilebilmesine olanak saęladıęı dūřūnūlmūřtır. Bu durum, literatūrde de bildirilmiřtir [120]. řekil 4.8'e gōre, ZK60+(%1)YNdCe alařımının Tafel eęrisinin anodik bōlgesindeki eęim oranının dięer alařım elementleri ile karřılařtırıldıęında daha yūkksek olması durumunun, nadir toprak elementi miktarı arttıķça anodik çōzūnme oranının da yūkkselmesi ile iliřkili olduęu dūřūnūlmūřtır. Bu duruma benzer sonuçlar literatūrde de bildirilmiřtir [146]. Ayrıca incelenen alařımların Tafel eęrilerinin anodik bōlgelerindeki, ūzellikle ZK60 alařımında belirgin bir řekilde gōrūlen, eęri ūzerindeki çizgisel kırılmaların deney sūresince numune yūzeylerinde Mg(OH)₂ oluřumunun neden olduęu lokal çōzūnmeden kaynaklı olduęu dūřūnūlmūřtır [147]. İncelenen alařımlar arasında ZK60+(%0,5)YNdCe alařımının daha soy korozyon potansiyelleri sergiledięi gōrūlmūřtır. Yūkksek oranda nadir toprak

elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında artan Y içeriği ile korozyon direncinin iyileştiği düşnlmştr [148]. Mg-Y ikili alaşımlarında artan Y oranının Mg(OH)₂ ile Y₂O₃ oluşumu sağlayabildiği ve nispeten daha stabil oksit filmi oluşumunu tetiklediği rapor edilmiştir [149]. Bununla beraber, Mg-5Zn-0.3Zr-2Nd alaşımına ağırlıkça %1 oranına kadar Y ilavesi, daha fazla miktarda ikincil faz partiküllerinin meydana gelmesi ile ilişkilendirilerek korozyon direncinin aşamalı olarak olumsuz etkilendiği belirlenmiş ve Y ilaveli alaşımlardaki ikincil fazların mikrogalvanik bağlanma etkisine neden olduğu ve korozyon hızını artırmak için katot görevi gördüğü ne sürülmüştür [150]. Bu farklılık, Nd içeren alaşımlardaki ikincil faz parçacıklarının boyutuna ve dağılımına dayandırılabilir [148].

Elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen potansiyodinamik polarizasyon testlerine göre, referans olarak incelenen ZK60 alaşımı belirgin bir şekilde yüksek korozyon hızı sergileyerek en düşük korozyon direncini gösterirken yüksek oranda alaşım elementi içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımı ise en yüksek korozyon direncini göstermiştir.

5.4.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Sonuçları

Alaşımların ekstrüzyon sonrası uygulanan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarından elde edilmiş Nyquist eğrileri şekil 4.10'da verilmiştir. EIS analizlerinden, alaşım yüzeyinde korozyon ya da pasivasyon ürünlerinin oluşumunu belirlemede yararlanılabilmekte ve bununla beraber anlık korozyon hızları elde edilebilmektedir [151–153].

EIS analizleri ile elde edilen Nyquist eğrilerine (şekil 4.10) göre artan alaşım elementi ilaveleri ile incelenen alaşımların korozyon dirençlerinin farklılaştığı görülmüştür. Zengin ve Tren yapmış oldukları çalışmada, ekstrüzyon sonrası ZK60 alaşımına farklı alaşım elementi ilavelerinin, oluşan ikincil faz partiküllerinin de etkisiyle direnç değerlerinde değişimlere neden olduğunu bildirmişlerdir [148]. Alaşım elementi ilavelerinin artmasıyla korozyonun ilerleyişi yavaşlamış ve numune yüzeylerindeki oksit film, ekstrüzyon işleminden sonra ince dağılımlı hale gelen Y ilavelerinin etkisiyle daha stabil hale gelmiştir [148]. Bununla beraber DYK derecesinin artması

ve tane boyutunun küçülmesi ile tane sınırlarının artmasının da korozyon direncini iyileştiren faktörler olduğu düşünülmüştür [154].

Bu sonuçlara göre yüksek oranda alaşım elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı belirgin bir farkla en yüksek direnç değerlerini sergilemiştir.

5.4.2. Daldırma Korozyon Testi Sonuçları

Ekstrüze alaşımlara uygulanan daldırma korozyon testine göre oluşturulmuş, zamanla değişen ağırlık kaybı, korozyon hızı grafikleri, deney öncesi ve sonrası pH değerleri ve deney sonrası numune yüzey görüntüleri Şekil 4.11-14'te verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, 72 saat boyunca Hank solüsyonuna daldırılmış numunelerde, test süresince açığa çıkan korozyon ürünlerinin oluşturduğu çökelti çeşitliliğinin, artan alaşım elementi ilaveleriyle yükseldiği ve buna bağlı olarak pH değerlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.13). İlk 24 saate kadar ağırlık kayıplarının (Şekil 4.11) incelenen tüm alaşımlar için sabit ve düzenli olarak ilerlediği ancak 24-48 saat aralığında, ZK60 alaşımının ağırlık kaybının diğer alaşımlara göre daha hızlı bir artış gösterdiği ve 48-72 saat aralığında yavaşladığı görülmüştür. Fizyolojik sıvı ortamlarında, Mg alaşımlarının yüzeylerinde oluşan koruyucu oksit film tabakası, korozyon başlangıcında korozyon ilerleyişini pek çok metalin oluşturduğu oksit film tabakasına kıyasla yavaşlatamamakta ve alaşım yüzeylerinde oluşan bu koruyucu oksit film tabakasının yeterince stabil olmaması, Mg alaşımlarının öncelikle hızlı bir korozyona uğramasına neden olmaktadır [155]. Ancak sonrasında, korozyondan kaynaklı çözünme oranının artmasıyla koruyucu oksit film daha stabil hale gelmekte ve korozyon hızı yavaşlamaktadır. ZK60 alaşımının yapısında tespit edilen $MgZn_2$ fazının (Şekil 4.1), ilk 24 saat sonunda numune yüzeyinde oluşmuş koruyucu oksit film tabakasını tahrip etmesiyle açığa çıkan çökelti miktarının arttığı ve buna bağlı olarak bozunmanın hızlanmasıyla da korozyon direncinin zayıfladığı düşünülmüştür (Şekil 4.11-12). Chen vd. yapmış oldukları çalışmada ZK60 alaşımının yapısında tane sınırları boyunca çökelti oluşturan $MgZn_2$ fazının korozyon direncini olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir [156]. Y ve Nd içeren nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda, ikincil faz oranlarının artması ve bunların katot olarak davranmalarının

mikrogalvanik korozyon prensibinin de etkisiyle bozunma davranışlarını etkilediği ve korozyonu hızlandırdığı düşünülmüştür [156–159]. Ancak %1 oranına kadar Y ilavelerinin, yapıdaki ikincil faz partiküllerini inceltip Nd içerikli ekstrüze ZK60 alaşımında güçlü mikrogalvanik korozyon etkisini önleyerek korozyon hızını yavaşlattığı daha önce rapor edilmiştir [148]. Şekil 4.14 incelendiğinde incelenen tüm alaşımların daldırma korozyon testi sonrası yüzeylerinde çukur korozyonunun meydana geldiği görülmüştür. Çukur korozyonu, genel olarak Mg alaşımlarının matris ve ikincil fazları arasında mikrogalvanik korozyon etkisiyle meydana gelmekte ve bozunma hızını artırmaktadır [48,49,158]. %0,5 oranlarında nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımına ait daldırma sonrası numunenin yüzeyinde alaşım elementlerinin etkisiyle ikincil faz partiküllerinin sınırlarına yakın boşluklarda oluşan çukurların incelenen diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında daha belirgin ve fazla olduğu görülmüştür (Şekil 4.14). Ancak %1 oranlarında nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında yüksek oranda alaşım elementi içeriğinden kaynaklı ince tane yapısı sayesinde çukurların azalarak daha genel bir korozyonun meydana geldiği düşünülmüştür [160].

72 saatlik deney sonucunda düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımı en düşük korozyon direncini sergilerken, yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı en yüksek korozyon direncini göstermiştir. ZK60 alaşımının korozyon eğilimi nispeten düzensiz bir şekilde ilerlese de 48 saat sonrasında korozyon hızı, pasifleşmenin etkisiyle bir miktar yavaşlamıştır.

Alaşımların ekstrüzyon sonrası numunelerinin Hank solüsyonu içerisinde daldırma testleri ardından oluşan korozyon ürünleri üzerinde gerçekleştirilmiş SEM ve EDX analizleri Şekil 4.15'te verilmiştir. İncelenen alaşımların tümünde görülen çukur korozyonu, korozyonun yüzeylerdeki noktasal hatalar ve malzemelerdeki iç gerilmelerden ilerlediğini göstermiştir. Alaşım elementi ilavelerinin düşük çözünürlüğe sahip oldukları durumlarda, katılaşma süresince meydana gelen intermetalik fazların genellikle α -Mg partikülleri ile oluşturduğu mikrogalvanik etki, bozunmayı başlatarak korozyon direncinin zayıflamasına sebep olmaktadır [158]. 48-72 saat aralığında artan eğilim göstererek 72 saat sonunda en yüksek seviyeye ulaşan ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının korozyon ilerleyişinin, ZK60 alaşımına kıyasla

ikincil fazların artış göstermesi ve buna bağılı olarak meydana gelen mikrogalvanik etki ile hızlandığı belirlenmiştir. Ancak %1 oranında Y ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında korozyon direncinin belirgin bir şekilde yüksek olduğu görülmüştür. Mg'a yapılan Y ilavesi ile korozyon direncinin artış gösterdiği daha önce literatürde rapor edilmiştir [161]. Chang vd. yapmış oldukları çalışmada ekstrüze Mg-5Zn-0,3Zr alaşımına Y ve Nd ilaveleri ile koruyucu oksit film tabakasının stabilitesinin arttığını ve böylece korozyon direncinin iyileştiğini bildirmişlerdir [162]. Zengin ve Türen ise yapmış oldukları çalışmada ekstrüze Mg-Zn-Nd-Zr alaşımına %1 oranında Y ilavesi ile çökelti fazlarının ve tanelerin incelendiğini, koruyucu oksit film tabakanın daha stabil hale geldiğini ve dolayısıyla korozyon direncinin yükseldiğini rapor etmişlerdir [148].

5.4.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Sonuçları

Daldırma korozyon testi sonrası her bir alaşımın Hank solüsyonlarından numune alınarak Mg, Zn, Ag ve Ca içeriklerinin derişim miktarını gösteren indüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi (ICP-MS) ile analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları, Şekil 4.16'da ve analizler sonucu elde edilen yüzde bağılı standart sapma (% BSS) oranları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda, Mg alaşımlarının simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) ortamında in vitro ve canlı dokular, organlar ile vücut sıvıları ortamlarında in vivo olarak gerçekleştirilen korozyon testlerinde, açığa çıkan element konsantrasyonlarını belirlemede ICP-MS analizlerinden yararlanılmıştır [163–169]. Yu vd. yapmış oldukları çalışmada, ICP-MS analizi ile Hank solüsyonu içerisinde salınan Ag konsantrasyonlarının biyobozunurluk davranışlarını incelemişlerdir [167]. Ayrıca yapılan diğer çalışmalarda, ekstrüze saf Mg'un, Hank solüsyonu (HBSS) ve %10'luk fetal bovine serum (FBS) karışımı fizyolojik sıvı ortamında 72 saatlik daldırma korozyon testi sonucu Ca konsantrasyonunun, korozyon yüzeylerinde tespit edilmelerine rağmen solüsyon ürününde, daldırma öncesi ve sonrası arasında fark oluşarak azaldığı rapor edilmiştir [163,169]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara (Şekil 4.16) göre ise incelenen tüm alaşımların daldırma sonrası Hank solüsyonu ürünlerinde, Hank solüsyonunun içeriğinde hali hazırda bulunan element içerikleri doğrultusunda Mg konsantrasyonlarının genel olarak benzer değerler sergilediği ancak yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında nispeten daha düşük

kaldığı görülmüştür. Başlangıçta aynı oranda Ca içeren, nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarının solüsyon ürünlerindeki Ca konsantrasyonlarının yakın değerlere sahip olduğu ancak ZK60 alaşımının nispeten daha yüksek değer sergilediği görülmüştür. Yine başlangıçta aynı oranda Zn içeren tüm alaşımların solüsyon ürünleri için Zn konsantrasyonunun ise artan alaşım elementi oranı ile azalma gösterdiği görülmüştür. Başlangıçta aynı oranda Ag içeren nadir toprak elementi ilaveli alaşımlar ile Ag içermeyen ZK60 alaşımı için Hank solüsyonunun içeriğinde düşük oranda bulunan Ag konsantrasyonunun da artan alaşım elementi oranları ile azalma eğilimi gösterdiği ve en yüksek orana ZK60 alaşımının sahip olduğu görülmüştür.

5.4.4. Korozi Aşınma Testi Sonuçları

Şekil 4.17-4.20’de alaşımların ekstrüzyon sonrası numunelerine uygulanan aşınma testlerine göre oluşturulmuş mesafeye bağlı ağırlık kayıpları, ortalama sürtünme katsayıları, aşınma hızları grafikleri ve test sonrası yüzey görüntüleri verilmiştir.

In vitro olarak gerçekleştirilen aşınma testleri, simüle edilmiş vücut sıvısının (SBF) Mg alaşımlarının aşınma davranışı üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermişlerdir [170]. Vücut sıvılarının Mg ve alaşımlarına korozyon yönünden de etki ettiği bildirilmiştir [170]. Yüzeyi vücut sıvısının korozi etkisi ile poroz hale gelen Mg’un aşınması daha hızlı gerçekleşmektedir [171]. Mg alaşımları vücut sıvısı ortamlarında aşınma debris ve sürtünme oluşturarak aşınma işlemini uygulayan ekipman arasında oluşan galvanik etki ile korozyon meydana gelebilmektedir [172]. Bunun yanı sıra, SBF’nin alaşımların üzerinde oluşturduğu yağlayıcı etki ile sürtünme katsayıları kuru ortamda gerçekleştirilen aşınmaya kıyasla önemli ölçüde azalmaktadır [172]. Korozi ortam nedeniyle alaşım yüzeylerinde oluşan koruyucu film, aşınma işleminin etkisine kararlı bir şekilde direnç gösterememekte ve korozyon ilerleyişi hızlanmaktadır. Ayrıca aşınma sırasında numuneden kopan partiküller de abrasif aşınmayı tetikleyebilmektedir.

Hank solüsyonu ortamının korozi etkisi ile alaşım yüzeylerinde porozitelerin artması ve uygulanan yüksek yük etkisiyle Mg alaşımlarının korozyonu hızlanmaktadır [171]. Bu durum aynı zamanda, Mg alaşımlarının aşınma oranında da artışa neden

olmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde [170,173] genel olarak 5-10 N arasında olan yük uygulamaları ile vücut sıvısı ortamlarında gerçekleştirilen aşınma testlerinin farklılaşmanın çok belirgin olmadığı sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu çalışmada 20 N yük altında ve uzun kayma mesafeli testler sonucunda aşınma hızları ve sürtünme katsayıları yönünden nispeten farklılaşmış sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.18-19).

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ZK60 alaşımı dışında diğer alaşımlarda sertlik değerleriyle (Şekil 4.5) benzer sonuçlara ulaşılmıştır. İlk 100 m’de tüm alaşımlar, yakın oranlarda ağırlık kaybı göstererek aşınırken 100-200 m aralığında, ZK60 alaşımının aşınma hızı net bir şekilde yavaşlamıştır ve 400 m sonunda diğer alaşımlara kıyasla en yüksek aşınma direncini sergilemiştir (Şekil 4.17, 4.19). Düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının ağırlık kaybı, aşınma işleminin gerçekleştiği toplam mesafe boyunca diğer alaşımlara göre daha sabit bir artış ile devam etmiş (Şekil 4.17) ve ayrıca en yüksek aşınma oranına sahip olmasıyla (Şekil 4.19) aşınma direnci diğer alaşımlara kıyasla düşük kalmıştır. ZK60 alaşımlarında artan nadir toprak elementi ilaveleri ile ağırlık kayıplarının düşmesinin ve böylece aşınma direnci artışının mümkün olduğu daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [118,143,174]. Buna ilave olarak Mg alaşımlarında, alaşım elementi ilaveleriyle artan intermetalik miktarının aşınma direncini iyileştiren ana faktörlerden biri olduğu vurgulanmıştır [118]. Banijamali vd. yapmış oldukları çalışmada ekstrüze ZK60 alaşımına %3 oranına kadar Y ilavesiyle yapıda dislokasyon hareketlerinin sınırlandırılmasında etkili, sert $Mg_3Y_2Zn_3$ intermetalik fazının görüldüğünü ve Y içeren çökelti ile aşınma direncinin iyileştiğini rapor etmişlerdir [143]. Benzer şekilde, Nd ilaveleri ve bununla beraber ekstrüzyonun tane inceltici etkisiyle meydana gelen sert ikincil fazların, aşınma hızlarını düşürdüğü ve dolayısıyla aşınma direncini artırdığı bildirilmiştir [174]. Daha önce yapılan çalışmalarda, Mg alaşımlarına Ce ilavesi ile oluşan çökelti ile tane inceltici etki gösterdiği ve plastik deformasyona karşı fonksiyonel bariyerler oluşturarak abrasif aşınmaya karşı direncin iyileştirildiği belirlenmiştir [144,175]. İncelenen Ca ilaveli alaşımların aşınmış yüzeylerinde (Şekil 4.20) görülen çizgi şeklindeki debris oluşumunun Ca içeriğinden kaynaklandığı ve kayma sürtünmesini azaltarak aşınma direncini iyileştirdiği düşünülmüştür. Bu duruma benzer sonuçlar literatürde de bildirilmiştir [176]. Ayrıca Mg alaşımlarında Ag ilavelerinin, yük taşıma kapasitesini artırarak aşınma direncini iyileştirdiği daha

önce literatürde rapor edilmiştir [177]. Tüm bu sonuçların yanı sıra bu çalışmada da yüksek nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımının, düşük nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımına göre daha iyi korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir. Nadir toprak elementi içeren alaşımlarda alaşım elementi ilavelerinin artmasıyla tane yapılarının ince hale gelmesi, alaşımların sertliklerinde artışa neden olmuştur. Hank solüsyonunun yağlayıcı etkisi de göz önünde bulundurulduğunda, nadir toprak elementi içeren alaşımlara kıyasla sertlik değeri düşük olan ZK60 alaşımındaki ağırlık kaybı daha az olmuştur. Bununla beraber Hank solüsyonu ortamında aşınma süresince maruz kaldıkları korozif ortamın ve uygulanan aşındırıcı yükün etkisiyle numunelerden kopan partiküllerin aşınma işlemine katılarak abrasif aşınmaya yol açmasının, nadir toprak elementi içeren alaşımların aşınma dirençlerinin ZK60 alaşımına göre düşük olmasına neden olduğu düşünülmüştür. Ayrıca Hank solüsyonunun yağlayıcı etkisinin, sürtünme katsayısını azalttığı bilinmektedir. Bunun yanı sıra, Hank solüsyonunun korozif özelliğinin Mg üzerinde etkisi vardır. İncelenen alaşımlar, Hank solüsyonu ile temas ettikleri andan itibaren elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirmekte ve bu korozif etki ile aşınma testi sonrası daha fazla ağırlık kaybı meydana gelmektedir.

Alaşımların ekstrüzyon sonrası numunelerinin Hank solüsyonu içerisinde aşınma testlerinin ardından gerçekleştirilmiş SEM ve EDX analizleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Tüm alaşımların yüzeyleri, sürtünme mekanizması ile ilişkilendirilebilecek çizik ve çatlaklar içermektedir. Hank solüsyonu ortamındaki Mg alaşımlarının yüzeylerinde $Mg(OH)_2$ ’in baskın olduğu bir korozyon ürünü tabakası oluşmaktadır [178]. Hank solüsyonu içerisinde bulunan Cl^- iyonları $Mg(OH)_2$ ’i çözünürlüğü yüksek $MgCl_2$ ’e dönüştürür [179]. Buna göre, yüksek çözünürlüklü Cl^- iyonları çözündürücü etki yaparak Mg alaşımlarının bozunmasını hızlandırabilmektedir. Artan alaşım elementi ilavesiyle alaşım yapılarında (Şekil 4.21) dağılan intermetaliklerin küçüldüğü, çizik ve çatlakların incelenerek daha düzenli dağılım sergilediği görülmüştür.

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, Mg'a (ağ.%) 6 oranında Zn ve (ağ.%) 0,5 oranında Zr elementleri ilave edilerek üretilen ZK60 alaşımı ve bu alaşıma farklı oranlarda (ağ.%) 0,5 ve 1 olarak Y, Nd ve Ce nadir toprak elementleri iki alaşım elde etmek üzere ayrı ayrı ilave edilmiş ve bununla beraber, bu iki alaşıma sabit oranlarda (ağ.%) 0,5 Ag ve Ca eklenerek farklı alaşım elementlerinin üretilen biyobozunur ZK60 alaşımlarının mikroyapı, mekanik, korozyon ve korozyif aşınma özelliklerine etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen test ve analizler sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. ZK60 alaşımının faz analizine göre yapıda α -Mg ana matrisi ile birlikte $MgZn_2$, Mg_7Zn_3 ve Zn_2Zr fazları tespit edilmiştir. Artan alaşım elementi ilaveleriyle düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında Mg_7Zn_3 , $Ca_2Mg_6Zn_3$ ve $Mg_{54}Ag_{17}$ fazlarının baskın olduğu, yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında ise bu fazların yanında Mg_2Zn_3 , $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının varlığı belirgin bir şekilde görülmüştür.
2. Nadir toprak elementi ilaveli alaşımlarda tane boyutları, ZK60 alaşımına kıyasla belirgin bir şekilde küçülmüştür. Nadir toprak elementi (Y, Nd, Ce) ilavelerinin etkisi ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarında tane küçülmelerine neden olmuş ve bu durumun tane sınırları boyunca dağılan nadir toprak elementlerinin ekstrüzyon işlemi süresince tane büyümesini engelleyerek meydana geldiği düşünülmüştür. Yüksek oranda nadir toprak elementi içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımında tane boyutunun diğer alaşımlara göre etkili bir şekilde küçüldüğü belirlenmiştir.

3. Alaşım elementi ilavelerinin sertlik değerlerinde artış eğilimine neden olduğu belirlenmiştir. Yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımında, artan Y ilavesi ile sertlik değerinin yükseldiği anlaşılmış ve Nd ilavesiyle de ikincil fazlardaki nadir toprak elementi içeriğinin azaltılarak α -Mg'un katı çözünürlüğünün iyileştirildiği ve böylece sertlik değerinde daha fazla artış görüldüğü tespit edilmiştir.
4. Alaşımlarda artan alaşım elementi miktarı ile ZK60+(%1)YNdCe alaşımında çekme ve akma dayanımları ile % uzama oranları artış eğilimi göstermiştir. Bunun yanı sıra, kırık yüzey SEM analizlerine göre ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarının yapısında artan alaşım elementlerinin etkisiyle ukurlaşmalar görülmüş ve buna bağlı olarak ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımında sünekliğinin azalması ile kırılmanın erken gerçekleşerek % uzama değerinin diğer alaşımlara göre düşük kaldığı grlmştir. Ancak yüksek oranda Nd içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımında bu durumun değiştiği ve % uzama değerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
5. Elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen potansiyodinamik polarizasyon testlerine göre ZK60 alaşımı belirgin bir şekilde yüksek korozyon hızı sergileyerek en düşük korozyon direncini gösterirken yüksek oranda alaşım elementi içeren ZK60+(%1)YNdCe alaşımı ise en yüksek korozyon direncini göstermiştir.
6. ZK60 alaşımına farklı alaşım elementi ilavelerinin, oluşan ikincil faz partiküllerinin de etkisiyle direnç değerlerinde değişimlere neden olduğu belirlenmiştir. Alaşım elementi ilavelerinin artmasıyla korozyonun ilerleyişi yavaşlamış ve numune yüzeylerindeki oksit film, ekstrüzyon işleminden sonra özellikle ince dağılımlı Y ilavelerinin etkisiyle çok daha stabil hale gelmiştir. Buna göre yüksek oranda alaşım elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı belirgin bir farkla en yüksek direnç değerlerini sergilemiştir.

7. Daldırma korozyon testlerinin sonuçları incelendiğinde, ilk 24 saate kadar ağırlık kayıplarının incelenen tüm alaşımlar için sabit ve düzenli olarak ilerlediği ancak 24-48 saat aralığında, ZK60 alaşımı için hızlı bir artış gösterdiği ve sonrasında yavaşladığı görülmüştür.
8. İncelenen tüm alaşımların daldırma korozyon testi sonrası SEM analizlerine göre yüzeylerinde çukur korozyonunun olduğu görülmüştür. 72 saatlik deney sonucunda ikincil faz partiküllerinin sınırlarına yakın boşluklarda oluşan çukurlaşmanın etkisiyle ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımı hızlı bozunma sergileyerek en düşük korozyon direncini gösterirken, yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımı, daha yüksek oranda alaşım elementi içeriğinden kaynaklanan ince tane yapısı sayesinde çukurların azalması ve özellikle %1 oranında Y ilavesinin korozyonu önemli ölçüde iyileştirici etkisi ile en yüksek korozyon direncini göstermiştir. ZK60 alaşımının korozyon eğilimi nispeten düzensiz bir şekilde ilerlese de 48 saat sonrasında korozyon hızı, pasifleşmenin etkisiyle bir miktar yavaşlamıştır.
9. Koroziyon aşınma testi sonrası, ZK60 alaşımı dışında diğer alaşımlarda sertlik değerleriyle benzer sonuçlar görülmüştür. İlk 100 m'de tüm alaşımlar, yakın değerlerde ağırlık kaybı göstererek aşınırken 100-200 m aralığında, ZK60 alaşımının aşınma hızı belirgin bir şekilde yavaşlamıştır ve 400 m sonunda en yüksek aşınma direncini sergilemiştir.
10. Düşük oranda nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımının ağırlık kaybı, aşınma işleminin gerçekleştiği toplam mesafe boyunca diğer alaşımlara göre daha sabit bir artış ile devam etmiş ve ayrıca en yüksek aşınma oranına sahip olmasıyla aşınma direnci diğer alaşımlara kıyasla düşük kalmıştır. Yüksek nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%1)YNdCe alaşımının, düşük nadir toprak elementi ilaveli ZK60+(%0,5)YNdCe alaşımına göre daha iyi korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir.

11. Artan alaşım elementi ilaveleri ile ZK60+(%0,5)YNdCe ve ZK60+(%1)YNdCe alaşımlarının, Hank solüsyonu ortamında aşınma süresince kopan partiküllerinin aşınma işlemine katılarak abrasif aşınmaya yol açmasıyla bu alaşımların aşınma dirençlerinin ZK60 alaşımına göre düşük kaldığı tespit edilmiştir.
12. Tüm bu sonuçlara göre ZK60 alaşımlarının genel olarak gelecek için umut veren biyobozunur malzemeler oldukları anlaşılmıştır. Özellikle yüksek oranda nadir toprak elementi ilaveleri yapılmış olan ZK60+(%1)YNdCe alaşımının mikroyapı, mekanik ve in vitro korozyon incelemeleri sonrasında nispeten daha iyi özellikler gösteren ve kullanım alanı bulabilmeye uygun bir biyomalzeme olduğu anlaşılmıştır.

6.2. ÖNERİLER

Biyomalzemeler, insanlar ve hayvanlar için klinik uygulamalardaki gerekliliğın artması doğrultusunda sürekli gelişim içerisinde olan ürünlerdir. Ancak üretim aşamalarının uygulanması ve gerekli deney ve analizlerin gerçekleştirilmesinin ardından ihtiyaca cevap veren malzemeler haline gelebilirler. Buna göre, ZK60 alaşımları başta olmak üzere, Mg ve alaşımlarının ve ayrıca bütün biyobozunur niteliklere sahip alaşımların, gereksinimleri karşılayan kalıcı ve güvenilir biyobozunur malzemeler olarak klinik kullanım alanları bulabilmeleri için sito-uyumluluk testleri ve in vivo testler ile daha net ve baskın sonuçlar elde ederek kanıtların sunulması gerekmektedir.

ZK60 alaşımlarının mikroyapı ve mekanik özellikleri, bu alaşımları mühendislik uygulamalarında da önemli hale getirmekte ve gelecek için umut vermektedir. Bu nedenle, çeşitli alanlarda uygulamaların yapılabilmesi için farklı tür ve oranlarda alaşım elementi ilaveleri ile istenen özelliklere sahip malzemeler elde edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Avedesian, M. M., Baker, H., and Committee, A. S. M. I. H., "ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", **ASM International**, (1999).
2. Vogel, M., "Mikrostruktur und Kriechverhalten von Magnesium-Druckgusslegierungen im System Mg-Zn-Al-Ca", Ph.D. Thesis, **Universität Stuttgart**, (2002).
3. Kiani, M., Gandikota, I., Rais-Rohani, M., and Motoyama, K., "Design of lightweight magnesium car body structure under crash and vibration constraints", **Journal Of Magnesium And Alloys**, 2 (2): 99–108 (2014).
4. Bettles, C. and Gibson, M., "Current wrought magnesium alloys: Strengths and weaknesses", **JOM**, 57 (5): 46–49 (2005).
5. Avedesian M. M. and Baker, H., "Magnesium and magnesium alloys", **ASM Specialty Handbook**, 336 (1999).
6. Manivasagam, G. and Suwas, S., "Biodegradable Mg and Mg based alloys for biomedical implants", **Materials Science And Technology**, 30 (5): 515–520 (2014).
7. Martini, L. A., "Magnesium Supplementation and Bone Turnover", **Nutrition Reviews**, 57 (7): 227–229 (2009).
8. Seal, C. K., Vince, K., and Hodgson, M. A., "Biodegradable surgical implants based on magnesium alloys – A review of current research", **IOP Conference Series: Materials Science And Engineering**, 4: 012011 (2009).
9. Heublein, B., "Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology?", **Heart**, 89 (6): 651–656 (2003).
10. Zartner, P., Buettner, M., Singer, H., and Sigler, M., "First biodegradable metal stent in a child with congenital heart disease: Evaluation of macro and histopathology", **Catheterization And Cardiovascular Interventions**, 69 (3): 443–446 (2007).
11. de Baaij, J. H. F., Hoenderop, J. G. J., and Bindels, R. J. M., "Magnesium in Man: Implications for Health and Disease", **Physiological Reviews**, 95 (1): 1–46 (2015).
12. Yang, Y., He, C., Dianyu E, Yang, W., Qi, F., Xie, D., Shen, L., Peng, S., and Shuai, C., "Mg bone implant: Features, developments and perspectives", **Materials & Design**, 185: 108259 (2020).
13. Niinomi, M. and Boehlert, C. J., "Titanium Alloys for Biomedical Applications", 179–213 (2015).

14. Wang, H., Feng, Q., Li, N., and Xu, S., "Evaluation of metal-ceramic bond characteristics of three dental Co-Cr alloys prepared with different fabrication techniques", *The Journal Of Prosthetic Dentistry*, 116 (6): 916–923 (2016).
15. Lavery, N. P., Cherry, J., Mehmood, S., Davies, H., Girling, B., Sackett, E., Brown, S. G. R., and Sienz, J., "Effects of hot isostatic pressing on the elastic modulus and tensile properties of 316L parts made by powder bed laser fusion", *Materials Science And Engineering: A*, 693: 186–213 (2017).
16. Shuai, C., Li, Y., Wang, G., Yang, W., Peng, S., and Feng, P., "Surface modification of nanodiamond: Toward the dispersion of reinforced phase in poly-l-lactic acid scaffolds", *International Journal Of Biological Macromolecules*, 126: 1116–1124 (2019).
17. Panayotov, I. V., Orti, V., Cuisinier, F., and Yachouh, J., "Polyetheretherketone (PEEK) for medical applications", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 27 (7): 118 (2016).
18. Zhang, J., Yang, S., Yang, X., Xi, Z., Zhao, L., Cen, L., Lu, E., and Yang, Y., "Novel Fabricating Process for Porous Polyglycolic Acid Scaffolds by Melt-Foaming Using Supercritical Carbon Dioxide", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 4 (2): 694–706 (2018).
19. Liu, Z., Liang, H., Shi, T., Xie, D., Chen, R., Han, X., Shen, L., Wang, C., and Tian, Z., "Additive manufacturing of hydroxyapatite bone scaffolds via digital light processing and in vitro compatibility", *Ceramics International*, 45 (8): 11079–11086 (2019).
20. Denry, I. and Kuhn, L. T., "Design and characterization of calcium phosphate ceramic scaffolds for bone tissue engineering", *Dental Materials*, 32 (1): 43–53 (2016).
21. Zhang, S., Zhang, X., Zhao, C., Li, J., Song, Y., Xie, C., Tao, H., Zhang, Y., He, Y., and Jiang, Y., "Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial", *Acta Biomaterialia*, 6 (2): 626–640 (2010).
22. Wang, J., Xu, J., Hopkins, C., Chow, D. H., and Qin, L., "Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics—A General Review and Perspectives", *Advanced Science*, 7 (8): 1902443 (2020).
23. Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., and Buszewski, B., "Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism", *Advances In Colloid And Interface Science*, 249: (2017).
24. Ostomel, T. A., Shi, Q., Stoimenov, P. K., and Stucky, G. D., "Metal Oxide Surface Charge Mediated Hemostasis", *Langmuir*, 23 (22): (2007).
25. Ivanova, E. P., Truong, V. K., Wang, J. Y., Berndt, C. C., Jones, R. T., Yusuf, I. I., Peake, I., Schmidt, H. W., Fluke, C., Barnes, D., and Crawford, R. J., "Impact of Nanoscale Roughness of Titanium Thin Film Surfaces on Bacterial Retention", *Langmuir*, 26 (3): (2010).

26. Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L., and Klabunde, K. J., "Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents", *Langmuir*, 18 (17): (2002).
27. Premanathan, M., Karthikeyan, K., Jeyasubramanian, K., and Manivannan, G., "Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology And Medicine*, 7 (2): (2011).
28. Su, Y., Wu, D., Xia, H., Zhang, C., Shi, J., Wilkinson, K. J., and Xie, B., "Metallic nanoparticles induced antibiotic resistance genes attenuation of leachate culturable microbiota: The combined roles of growth inhibition, ion dissolution and oxidative stress", *Environment International*, 128: (2019).
29. Hirota, K., Sugimoto, M., Kato, M., Tsukagoshi, K., Tanigawa, T., and Sugimoto, H., "Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions", *Ceramics International*, 36 (2): (2010).
30. Li, Y., Yang, Y., Qing, Y., Li, R., Tang, X., Guo, D., and Qin, Y., "Enhancing ZnO-NP Antibacterial and Osteogenesis Properties in Orthopedic Applications: A Review", *International Journal Of Nanomedicine*, 15: 6247–6262 (2020).
31. Fan, H. and El-Awady, J. A., "Molecular Dynamics Simulations of Orientation Effects During Tension, Compression, and Bending Deformations of Magnesium Nanocrystals", *Journal Of Applied Mechanics*, 82 (10): (2015).
32. Liu, Y., Li, N., Arul Kumar, M., Pathak, S., Wang, J., McCabe, R. J., Mara, N. A., and Tomé, C. N., "Experimentally quantifying critical stresses associated with basal slip and twinning in magnesium using micropillars", *Acta Materialia*, 135: 411–421 (2017).
33. Kim, J.-K., Sandlöbes, S., and Raabe, D., "On the room temperature deformation mechanisms of a Mg–Y–Zn alloy with long-period-stacking-ordered structures", *Acta Materialia*, 82: 414–423 (2015).
34. Chapuis, A. and Driver, J. H., "Temperature dependency of slip and twinning in plane strain compressed magnesium single crystals", *Acta Materialia*, 59 (5): 1986–1994 (2011).
35. Christian, J. W. and Mahajan, S., "Deformation twinning", *Progress In Materials Science*, 39 (1–2): 1–157 (1995).
36. Wang, Y. N. and Huang, J. C., "The role of twinning and untwinning in yielding behavior in hot-extruded Mg–Al–Zn alloy", *Acta Materialia*, 55 (3): 897–905 (2007).
37. Gehrman, R., Frommert, M. M., and Gottstein, G., "Texture effects on plastic deformation of magnesium", *Materials Science And Engineering: A*, 395 (1–2): 338–349 (2005).

38. Barnett, M. R., "Twinning and the ductility of magnesium alloys", ***Materials Science And Engineering: A***, 464 (1–2): 1–7 (2007).
39. Zeng, Z., Stanford, N., Davies, C. H. J., Nie, J.-F., and Birbilis, N., "Magnesium extrusion alloys: a review of developments and prospects", ***International Materials Reviews***, 64 (1): 27–62 (2019).
40. Atwell, D. L. and Barnett, M. R., "Extrusion Limits of Magnesium Alloys", ***Metallurgical And Materials Transactions A***, 38 (12): 3032–3041 (2007).
41. Lee, D. H., Kim, S.-H., Kim, H. J., Moon, B. G., Kim, Y. M., and Park, S. H., "Effects of Extrusion Speed on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg–9Al–0.8Zn–0.9Ca–0.6Y–0.5MM Alloy", ***Metals And Materials International***, 27 (3): 530–537 (2021).
42. Chen, Y., Wang, Q., Peng, J., Zhai, C., and Ding, W., "Effects of extrusion ratio on the microstructure and mechanical properties of AZ31 Mg alloy", ***Journal Of Materials Processing Technology***, 182 (1–3): (2007).
43. Sathishkumar, D., Sivakumar, P., Sundaram, K. S., and Anand, S., "Finite Element Analysis and Experimental Study on the Effect of Extrusion Ratio during Hot Extrusion Process of Aluminium Matrix Composites", ***Defence Science Journal***, 67 (4): 428 (2017).
44. Song, G. L. and Atrens, A., "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys", ***Advanced Engineering Materials***, 1 (1): 11–33 (1999).
45. Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R., and Feyerabend, F., "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion", ***Current Opinion In Solid State And Materials Science***, 12 (5–6): 63–72 (2008).
46. Xin, Y., Hu, T., and Chu, P. K., "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review", ***Acta Biomaterialia***, 7 (4): 1452–1459 (2011).
47. Wen, Z., Wu, C., Dai, C., and Yang, F., "Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid", ***Journal Of Alloys And Compounds***, 488 (1): 392–399 (2009).
48. Song, G. L. and Atrens, A., "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys", ***Advanced Engineering Materials***, 1 (1): 11–33 (1999).
49. Zeng, R., Zhang, J., Huang, W., Dietzel, W., Kainer, K. U., Blawert, C., and Ke, W., "Review of studies on corrosion of magnesium alloys", ***Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China***, 16: 763–771 (2006).
50. Ardelean, H., Frateur, I., Zanna, S., Atrens, A., and Marcus, P., "Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes", ***Corrosion Science***, 51 (12): 3030–3038 (2009).

51. Shi, P., Ng, W. F., Wong, M. H., and Cheng, F. T., "Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol-gel TiO₂ sealing", ***Journal Of Alloys And Compounds***, 469 (1–2): 286–292 (2009).
52. Schreckenbach, J., Schlottig, F., Marx, G., Kriven, W. M., Popoola, O. O., Jilavi, M. H., and Brown, S. D., "Preparation and Microstructure Characterization of Anodic Spark Deposited Barium Titanate Conversion Layers", ***Journal Of Materials Research***, 14 (4): 1437–1443 (1999).
53. Tian, X. B., Wei, C. B., Yang, S. Q., Fu, R. K. Y., and Chu, P. K., "Water plasma implantation/oxidation of magnesium alloys for corrosion resistance", ***Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials And Atoms***, 242 (1–2): 300–302 (2006).
54. Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., and Dias, G., "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review", ***Biomaterials***, 27 (9): 1728–1734 (2006).
55. Xin, Y., Liu, C., Zhang, X., Tang, G., Tian, X., and Chu, P. K., "Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids", ***Journal Of Materials Research***, 22 (7): 2004–2011 (2007).
56. Boudouard O, "Alloys of zinc and magnesium", ***Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences***, 139: 424–426 (1904).
57. Grube G, "Alloys of magnesium with cadmium, zinc, bismuth and antimony", ***Zeitschrift Fur Anorganische Chemie***, 49: 72–92 (1906).
58. Bruni G and Sandonnini C, "The ternary of magnesium, zinc and cadmium II", ***Zeitschrift Fur Anorganische Chemie***, 78: 273–297 (1913).
59. Chadwick R J, "The constitution of the alloys of magnesium and zinc", ***Journal Of The Institute Of Metals***, 449: 285–299 (1928).
60. Grube G and Burkhardt A, "The electrical conductivity, thermal expansion and hardness of magnesium–zinc", ***Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie***, 35: 315–331 (1929).
61. Park J J and Wyman L L, "Phase relationship in Mg alloys", ***WADC Technical Report***, 1–27 (1957).
62. Hume-Rothery W and Rounsefell E D, "The system magnesium-zinc", ***Journal Of The Institute Of Metals***, 41: 119–138 (1929).
63. Samson, S., Ellefsen, Ø., Hassel, O., Kainulainen, A., Halonen, A., and Pulkkinen, E., "Die Kristallstruktur von Mg₂Zn₁₁. Isomorphie zwischen Mg₂Zn₁₁ und Mg₂Cu₆Al₅.", ***Acta Chemica Scandinavica***, 3: 835–843 (1949).

64. Takei T, "The equilibrium diagram of the system magnesium-zinc", *Kinzokuno Kenkyu, Japan Institute Of Metals*, 6: 177–183 (1929).
65. Higashi, I., Shiotani, N., Uda, M., Mizoguchi, T., and Katoh, H., "The crystal structure of Mg₅₁Zn₂₀", *Journal Of Solid State Chemistry*, 36 (2): 225–233 (1981).
66. Ghosh, P., Mezbahul-Islam, M., and Medraj, M., "Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg–Zn, Mg–Sn, Sn–Zn and Mg–Sn–Zn systems", *Calphad*, 36: 28–43 (2012).
67. Kapinos, D., Augustyn, B., and Szymanek, M., "Methods of Introducing Alloying Elements into Liquid Magnesium", *Metallurgy And Foundry Engineering*, 40 (3): 141 (2014).
68. Zhang, X., "Experimental Investigation of the Ternary Mg-Zn-Zr System", *Concordia University*, (2015).
69. Friedrich, H. E. and Mordike, B. L., "Magnesium Technology", *Springer-Verlag*, Berlin/Heidelberg, 89–90 (2006).
70. Lashko N E, Morozova G I, Andreeva E S, Thonova V V, and Gerasimova M A, "Phase composition of cast magnesium-zinc-zirconium alloys", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Matematicheskaya*, 2: 159–163 (1969).
71. Babkin, V. M., "Solubility of zirconium in liquid magnesium and the ML5 alloy", *Metal Science And Heat Treatment*, 10 (3): 221–223 (1968).
72. Lohberg K and Schmidt G, "Grain refining effect of zirconium in magnesium alloys", *Giessereiforschung*, 27: 75–82 (1975).
73. Huan, Z. G., Leeftang, M. A., Zhou, J., Fratila-Apachitei, L. E., and Duszczek, J., "In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg–Zn–Zr alloys", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 21 (9): 2623–2635 (2010).
74. Gu, X. N., Li, N., Zheng, Y. F., and Ruan, L., "In vitro degradation performance and biological response of a Mg–Zn–Zr alloy", *Materials Science And Engineering: B*, 176 (20): 1778–1784 (2011).
75. Gu, X., Zheng, Y., Cheng, Y., Zhong, S., and Xi, T., "In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys", *Biomaterials*, 30 (4): 484–498 (2009).
76. Tsakiris, V., Tardei, C., and Cliciński, F. M., "Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review", *Journal Of Magnesium And Alloys*, 9 (6): 1884–1905 (2021).
77. Witte, F., "The history of biodegradable magnesium implants: A review", *Acta Biomaterialia*, 6 (5): 1680–1692 (2010).

78. Kamrani, S. and Fleck, C., "Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review", **BioMetals**, 32 (2): 185–193 (2019).
79. Kannan, M. B. and Raman, R. K. S., "In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid", **Biomaterials**, 29 (15): 2306–2314 (2008).
80. Yang, Y., He, C., Dianyu E, Yang, W., Qi, F., Xie, D., Shen, L., Peng, S., and Shuai, C., "Mg bone implant: Features, developments and perspectives", **Materials & Design**, 185: 108259 (2020).
81. Acar, B., Kose, O., Turan, A., Unal, M., Kati, Y. A., and Guler, F., "Comparison of Bioabsorbable Magnesium versus Titanium Screw Fixation for Modified Distal Chevron Osteotomy in Hallux Valgus", **BioMed Research International**, 2018: 1–9 (2018).
82. Zhao, D., Huang, S., Lu, F., Wang, B., Yang, L., Qin, L., Yang, K., Li, Y., Li, W., Wang, W., Tian, S., Zhang, X., Gao, W., Wang, Z., Zhang, Y., Xie, X., Wang, J., and Li, J., "Vascularized bone grafting fixed by biodegradable magnesium screw for treating osteonecrosis of the femoral head", **Biomaterials**, 81: 84–92 (2016).
83. Mao, L., shen, L., Chen, J., Zhang, X., Kwak, M., Wu, Y., Fan, R., Zhang, L., Pei, J., Yuan, G., Song, C., Ge, J., and Ding, W., "A promising biodegradable magnesium alloy suitable for clinical vascular stent application", **Scientific Reports**, 7 (1): 46343 (2017).
84. Mao, L., Shen, L., Niu, J., Zhang, J., Ding, W., Wu, Y., Fan, R., and Yuan, G., "Nanophasic biodegradation enhances the durability and biocompatibility of magnesium alloys for the next-generation vascular stents", **Nanoscale**, 5 (20): 9517 (2013).
85. Peuster, M., Beerbaum, P., Bach, F.-W., and Hauser, H., "Are resorbable implants about to become a reality?", **Cardiology In The Young**, 16 (2): 107–116 (2006).
86. Gu, X., Zheng, Y., Cheng, Y., Zhong, S., and Xi, T., "In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys", **Biomaterials**, 30 (4): 484–498 (2009).
87. Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H.-A., Kaese, V., Pisch, A., Beckmann, F., and Windhagen, H., "In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys", **Biomaterials**, 27 (7): 1013–1018 (2006).
88. Antoniac, I., Adam, R., Biță, A., Miculescu, M., Trante, O., Petrescu, I. M., and Pogărașteanu, M., "Comparative Assessment of In Vitro and In Vivo Biodegradation of Mg-1Ca Magnesium Alloys for Orthopedic Applications", **Materials**, 14 (1): 84 (2020).
89. Kokubo, T. and Takadama, H., "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", **Biomaterials**, 27 (15): 2907–2915 (2006).

90. Liu, L., Gebresellasie, K., Collins, B., Zhang, H., Xu, Z., Sankar, J., Lee, Y.-C., and Yun, Y., "Degradation Rates of Pure Zinc, Magnesium, and Magnesium Alloys Measured by Volume Loss, Mass Loss, and Hydrogen Evolution", *Applied Sciences*, 8 (9): 1459 (2018).
91. Scheideler, L., Füger, C., Schille, C., Rupp, F., Wendel, H.-P., Hort, N., Reichel, H. P., and Geis-Gerstorfer, J., "Comparison of different in vitro tests for biocompatibility screening of Mg alloys", *Acta Biomaterialia*, 9 (10): 8740–8745 (2013).
92. Nordlien, J. H., Ono, S., Masuko, N., and Nisancioglu, K., "A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium", *Corrosion Science*, 39 (8): 1397–1414 (1997).
93. Gonzalez, J., Hou, R. Q., Nidadavolu, E. P. S., Willumeit-Römer, R., and Feyerabend, F., "Magnesium degradation under physiological conditions – Best practice", *Bioactive Materials*, 3 (2): 174–185 (2018).
94. Noviana, D., Paramitha, D., Ulum, M. F., and Hermawan, H., "The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats", *Journal Of Orthopaedic Translation*, 5: 9–15 (2016).
95. Kuhlmann, J., Bartsch, I., Willbold, E., Schuchardt, S., Holz, O., Hort, N., Höche, D., Heineman, W. R., and Witte, F., "Fast escape of hydrogen from gas cavities around corroding magnesium implants", *Acta Biomaterialia*, 9 (10): 8714–8721 (2013).
96. Chaya, A., Yoshizawa, S., Verdelis, K., Myers, N., Costello, B. J., Chou, D.-T., Pal, S., Maiti, S., Kumta, P. N., and Sfeir, C., "In vivo study of magnesium plate and screw degradation and bone fracture healing", *Acta Biomaterialia*, 18: 262–269 (2015).
97. Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C. J., and Windhagen, H., "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response", *Biomaterials*, 26 (17): 3557–3563 (2005).
98. Virtanen, S., "Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility", *Materials Science And Engineering: B*, 176 (20): 1600–1608 (2011).
99. Antoniac, I., Adam, R., Biță, A., Miculescu, M., Trante, O., Petrescu, I. M., and Pogărașteanu, M., "Comparative Assessment of In Vitro and In Vivo Biodegradation of Mg-1Ca Magnesium Alloys for Orthopedic Applications", *Materials*, 14 (1): 84 (2020).
100. Roos-Jansåker, A.-M., Renvert, S., and Egelberg, J., "Treatment of peri-implant infections: a literature review", *Journal Of Clinical Periodontology*, 30 (6): 467–485 (2003).

101. Almohandes, A., Carcuac, O., Abrahamsson, I., Lund, H., and Berglundh, T., "Re-osseointegration following reconstructive surgical therapy of experimental peri-implantitis. A pre-clinical in vivo study", ***Clinical Oral Implants Research***, 30 (5): 447–456 (2019).
102. Rocuzzo, M., Pittoni, D., Rocuzzo, A., Charrier, L., and Dalmaso, P., "Surgical treatment of peri-implantitis intrabony lesions by means of deproteinized bovine bone mineral with 10% collagen: 7-year-results", ***Clinical Oral Implants Research***, 28 (12): 1577–1583 (2017).
103. Renvert, S., Roos-Jansåker, A.-M., and Persson, G. R., "Surgical treatment of peri-implantitis lesions with or without the use of a bone substitute-a randomized clinical trial", ***Journal Of Clinical Periodontology***, 45 (10): 1266–1274 (2018).
104. Kraus, T., Fischerauer, S. F., Hänzli, A. C., Uggowitzer, P. J., Löffler, J. F., and Weinberg, A. M., "Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their degradation and interaction with bone", ***Acta Biomaterialia***, 8 (3): 1230–1238 (2012).
105. Máximo, M. B., de Mendonça, A. C., Renata Santos, V., Figueiredo, L. C., Feres, M., and Duarte, P. M., "Short-term clinical and microbiological evaluations of peri-implant diseases before and after mechanical anti-infective therapies", ***Clinical Oral Implants Research***, 20 (1): 99–108 (2009).
106. Englezos, E., Cosyn, J., Koole, S., Jacquet, W., and De Bruyn, H., "Resective Treatment of Peri-implantitis: Clinical and Radiographic Outcomes After 2 Years", ***The International Journal Of Periodontics & Restorative Dentistry***, 38 (5): 729–735 (2018).
107. Doornewaard, R., Christiaens, V., De Bruyn, H., Jacobsson, M., Cosyn, J., Vervaeke, S., and Jacquet, W., "Long-Term Effect of Surface Roughness and Patients' Factors on Crestal Bone Loss at Dental Implants. A Systematic Review and Meta-Analysis", ***Clinical Implant Dentistry And Related Research***, 19 (2): 372–399 (2017).
108. Rimondini, L., Cicognani Simoncini, F., and Carrassi, A., "Micro-morphometric assessment of titanium plasma-sprayed coating removal using burs for the treatment of peri-implant disease", ***Clinical Oral Implants Research***, 11 (2): 129–138 (2000).
109. Romeo, E., Ghisolfi, M., Murgolo, N., Chiapasco, M., Lops, D., and Vogel, G., "Therapy of peri-implantitis with resective surgery", ***Clinical Oral Implants Research***, 16 (1): 9–18 (2004).
110. Romeo, E., Lops, D., Chiapasco, M., Ghisolfi, M., and Vogel, G., "Therapy of peri-implantitis with resective surgery. A 3-year clinical trial on rough screw-shaped oral implants. Part II: radiographic outcome", ***Clinical Oral Implants Research***, 18 (2): 179–187 (2007).

111. Zhao, D., Witte, F., Lu, F., Wang, J., Li, J., and Qin, L., "Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective", *Biomaterials*, 112: 287–302 (2017).
112. Internet: Syntellix, "Innovation On A Proven Basis", https://www.syntellix.de/home.html?tx_news_pi1%5Bnews%5D=23&%3BcHash=c508574e00c8234c3f17ff8675f65886 (2022).
113. Internet: Syntellix, "First Magnezix® Surgery in Iran", <https://www.syntellix.de/newsprese/news/aktuelle-meldungen/erste-magnezixr-op-im-iran.html> (2022).
114. Zhao, D., Huang, S., Lu, F., Wang, B., Yang, L., Qin, L., Yang, K., Li, Y., Li, W., Wang, W., Tian, S., Zhang, X., Gao, W., Wang, Z., Zhang, Y., Xie, X., Wang, J., and Li, J., "Vascularized bone grafting fixed by biodegradable magnesium screw for treating osteonecrosis of the femoral head", *Biomaterials*, 81: 84–92 (2016).
115. Russell, A. D. and Hugo, W. B., "7 Antimicrobial Activity and Action of Silver", *Elsevier*, 351–370 (1994).
116. Fariñas, J. C., Rucandio, I., Pomares-Alfonso, M. S., Villanueva-Tagle, M. E., and Larrea, M. T., "Determination of rare earth and concomitant elements in magnesium alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Talanta*, 154: 53–62 (2016).
117. Rokhlin, L. L., "Corrosion resistance of magnesium alloys with rare earth metals.", *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals*, **CRC Press**, 215–215 (2003).
118. Zengin H, "ZK60 magnezyum alaşımlarının döküm ve ekstrüzyon sonrası mekanik ve korozyon özelliklerine alaşım elementlerinin etkisinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, (2018).
119. Yi, D. Q., Wang, B., Fang, X., Yao, S. J., Zhou, L. L., and Luo, W. H., "Effect of Rare-Earth Elements Y and Ce on the Microstructure and Mechanical Properties of ZK60 Alloy", *Materials Science Forum*, 488–489: 103–106 (2005).
120. Elen L, "Mg-Ag alaşımlarının mekanik ve biyoçözünübilirlik özelliklerine ilave elementlerin etkisinin incelenmesi", *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, (2021).
121. Mendis, C. L., Oh-ishi, K., and Hono, K., "Enhanced age hardening in a Mg–2.4 at.% Zn alloy by trace additions of Ag and Ca", *Scripta Materialia*, 57 (6): 485–488 (2007).
122. Harandi, S. E., Mirshahi, M., Koleini, S., Idris, M. H., Jafari, H., and Kadir, M. R. A., "Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro

corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy", *Materials Research*, 16 (1): 11–18 (2012).

123. Lv, S., Meng, F., Lu, X., Yang, Q., Qiu, X., Duan, Q., and Meng, J., "Influence of Nd addition on microstructures and mechanical properties of a hot-extruded Mg–6.0Zn–0.5Zr (wt.%) alloy", *Journal Of Alloys And Compounds*, 806: 1166–1179 (2019).
124. Hong, C. H., "Enhanced microstructure homogeneity of extruded Mg-6Zn-0.5Zr alloy by Ca addition", *Graduate School of UNIST*, (2017).
125. Ben-Hamu, G., Eliezer, D., Kaya, A., Na, Y. G., and Shin, K. S., "Microstructure and corrosion behavior of Mg–Zn–Ag alloys", *Materials Science And Engineering: A*, 435–436: 579–587 (2006).
126. Zhou, X., Zhou, H. T., Zhang, Z. D., Liu, R. R., and Liu, L. Bin, "Tensile Properties of Hot Extruded Mg-Zn-Nd-Y-Zr Alloy at Elevated Temperatures", *Advanced Materials Research*, 415–417: 1157–1163 (2011).
127. WANG, J., GAO, S., ZHAO, L., LIANG, H., HU, Y., and PAN, F., "Effects of Y on mechanical properties and damping capacity of ZK60 magnesium alloys", *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 20: s366–s370 (2010).
128. Silva, E. P., Marques, F., Nossa, T. S., Alfaro, U., and Pinto, H. C., "Impact of Ce-base mischmetal on the microstructure and mechanical behavior of ZK60 magnesium casting alloys", *Materials Science And Engineering: A*, 723: 306–313 (2018).
129. Liu, Z., Feyerabend, F., and Willumeit, R., "Mechanical Properties of Extruded Antimicrobial Mg-Ag Alloys", (2014).
130. Ma, C., Liu, M., Wu, G., Ding, W., and Zhu, Y., "Tensile properties of extruded ZK60–RE alloys", *Materials Science And Engineering: A*, 349 (1–2): 207–212 (2003).
131. Najafi, S., Palizdar, Y., Sheikhan, A., Soltan Ali Nezhad, M., Abdiyan, F., Banijamali, S. M., and Torkamani, H., "The Effect of Y Addition on the Microstructure and Work Hardening Behavior of Mg-Zn-Zr Alloys", *Journal Of Materials Engineering And Performance*, 30 (4): 2574–2585 (2021).
132. Zhou, H. T., Zhang, Z. D., Liu, C. M., and Wang, Q. W., "Effect of Nd and Y on the microstructure and mechanical properties of ZK60 alloy", *Materials Science And Engineering: A*, 445–446: 1–6 (2007).
133. Yu, H., Kim, Y. M., You, B. S., Yu, H. S., and Park, S. H., "Effects of cerium addition on the microstructure, mechanical properties and hot workability of ZK60 alloy", *Materials Science And Engineering: A*, 559: 798–807 (2013).

134. Yu, K., Dai, Y., Luo, Z., Long, H., Zeng, M., Li, Z., Zhu, J., Cheng, L., Zhang, Y., Liu, H., and Zhu, Y., "In vitro and in vivo evaluation of novel biodegradable Mg-Ag-Y alloys for use as resorbable bone fixation implant", **Journal Of Biomedical Materials Research Part A**, 106 (7): 2059–2069 (2018).
135. Ma, C. J., Liu, M., Wu, G. H., Ding, W. J., and Zhu, Y. P., "Microstructure and mechanical properties of extruded ZK60 magnesium alloy containing rare earth", **Materials Science And Technology**, 20 (12): 1661–1665 (2004).
136. Zhang, X., Meng, L., Fang, C., Peng, P., Ja, F., and Hao, H., "Effect of Nd on the microstructure and mechanical properties of Mg–8Gd–5Y–2Zn–0.5Zr alloy", **Materials Science And Engineering: A**, 586: 19–24 (2013).
137. Xie, G. M., Ma, Z. Y., and Geng, L., "Effect of Y Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded ZK60 Alloy", (2009).
138. Huang, Z., Liu, W., Qi, W., Xu, J., and Zhou, N., "Effects of Bi on the microstructure and mechanical property of ZK60 alloy", **Journal Of Magnesium And Alloys**, 3 (1): 29–35 (2015).
139. Starink, M. J. and Wang, S. C., "A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys", **Acta Materialia**, 51 (17): 5131–5150 (2003).
140. Zhu, Z. and Starink, M. J., "Age hardening and softening in cold-rolled Al–Mg–Mn alloys with up to 0.4wt% Cu", **Materials Science And Engineering: A**, 489 (1–2): 138–149 (2008).
141. Cheng, W., Tian, L., Wang, H., Bian, L., and Yu, H., "Improved tensile properties of an equal channel angular pressed (ECAPed) Mg–8Sn–6Zn–2Al alloy by prior aging treatment", **Materials Science And Engineering: A**, 687: 148–154 (2017).
142. Sheikhani, A., Palizdar, Y., Soltan Ali Nezhad, M., Najafi, S., and Torkamani, H., "The effect of Ce addition (up to 3%) and extrusion ratio on the microstructure and tensile properties of ZK60 Mg alloy", **Materials Research Express**, 6 (8): 086594 (2019).
143. Banijamali, S. M., Shariat Razavi, M., Palizdar, Y., Najafi, S., Sheikhani, A., and Torkamani, H., "Experimental and Simulation Study on Wear Behavior of ZK60 Alloy with 3 wt.% Yttrium Addition", **Journal Of Materials Engineering And Performance**, 31 (6): 4721–4734 (2022).
144. Banijamali, S. M., Palizdar, Y., Najafi, S., Sheikhani, A., Soltan Ali Nezhad, M., Valizadeh Moghaddam, P., and Torkamani, H., "Effect of Ce Addition on the Tribological Behavior of ZK60 Mg-Alloy", **Metals And Materials International**, 27 (8): 2732–2742 (2021).
145. Lv, S., Meng, F., Lu, X., Yang, Q., Qiu, X., Duan, Q., and Meng, J., "Influence of Nd addition on microstructures and mechanical properties of a hot-extruded Mg–6.0Zn–0.5Zr (wt.%) alloy", **Journal Of Alloys And Compounds**, 806: 1166–1179 (2019).

146. Abdiyan, F., Khanlarkhani, A., Zahedi Asl, V., Biabani, P., Zhao, J., Najafi, S., and Palizdar, Y., "Effect of adding Y and Ce on corrosion behaviour of the extruded ZK60 magnesium alloy", *Corrosion Engineering, Science And Technology*, 57 (1): 1–6 (2022).
147. Zhang, S., Zhang, X., Zhao, C., Li, J., Song, Y., Xie, C., Tao, H., Zhang, Y., He, Y., and Jiang, Y., "Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial", *Acta Biomaterialia*, 6 (2): 626–640 (2010).
148. Zengin, H. and Turen, Y., "Effect of Y addition on microstructure and corrosion behavior of extruded Mg–Zn–Nd–Zr alloy", *Journal Of Magnesium And Alloys*, 8 (3): 640–653 (2020).
149. Liu, X., Shan, D., Song, Y., and Han, E., "Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–Y binary magnesium alloy", *Journal Of Magnesium And Alloys*, 5 (1): 26–34 (2017).
150. Chang, J., Duo, J., Xiang, Y., Yang, H., Ding, W., and Peng, Y., "Influence of Nd and Y additions on the corrosion behaviour of extruded Mg–Zn–Zr alloys", *International Journal Of Minerals, Metallurgy, And Materials*, 18 (2): 203–209 (2011).
151. Bland, L. G., Gusieva, K., and Scully, J. R., "Effect of Crystallographic Orientation on the Corrosion of Magnesium: Comparison of Film Forming and Bare Crystal Facets using Electrochemical Impedance and Raman Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 227: 136–151 (2017).
152. Kirkland, N. T. and Birbilis, N., "Magnesium Biomaterials", *Springer International Publishing*, Cham, (2014).
153. Kirkland, N. T., Birbilis, N., and Staiger, M. P., "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations", *Acta Biomaterialia*, 8 (3): 925–936 (2012).
154. Kaviani, M., Ebrahimi, G. R., and Ezatpour, H. R., "Improving the mechanical properties and biocorrosion resistance of extruded Mg–Zn–Ca–Mn alloy through hot deformation", *Materials Chemistry And Physics*, 234: 245–258 (2019).
155. Atrens, A., Song, G.-L., Cao, F., Shi, Z., and Bowen, P. K., "Advances in Mg corrosion and research suggestions", *Journal Of Magnesium And Alloys*, 1 (3): 177–200 (2013).
156. Chen, J., Tan, L., and Yang, K., "Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy", *Bioactive Materials*, 2 (1): 19–26 (2017).
157. Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R., and Feyerabend, F., "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion", *Current Opinion In Solid State And Materials Science*, 12 (5–6): 63–72 (2008).

158. Song, G. and Atrens, A., "Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance", ***Advanced Engineering Materials***, 5 (12): 837–858 (2003).
159. Zengin, H., Turen, Y., Ahlatci, H., and Sun, Y., "Mechanical Properties and Corrosion Behavior of As-Cast Mg-Zn-Zr-(La) Magnesium Alloys", ***Journal Of Materials Engineering And Performance***, 27 (2): 389–397 (2018).
160. Zeng, R.-C., Sun, L., Zheng, Y.-F., Cui, H.-Z., and Han, E.-H., "Corrosion and characterisation of dual phase Mg–Li–Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features", ***Corrosion Science***, 79: 69–82 (2014).
161. XU, H., ZHANG, X., ZHANG, K., SHI, Y., and REN, J., "Effect of extrusion on corrosion behavior and corrosion mechanism of Mg-Y alloy", ***Journal Of Rare Earths***, 34 (3): 315–327 (2016).
162. Chang, J., Duo, J., Xiang, Y., Yang, H., Ding, W., and Peng, Y., "Influence of Nd and Y additions on the corrosion behaviour of extruded Mg-Zn-Zr alloys", ***International Journal Of Minerals, Metallurgy, And Materials***, 18 (2): 203–209 (2011).
163. Agha, N. A., Feyerabend, F., Mihailova, B., and Heidrich, S., "Magnesium corrosion under physiological conditions", ***European Cells & Materials***, 28: 22 (2014).
164. Jana, A., Das, M., and Balla, V. K., "In vitro and in vivo degradation assessment and preventive measures of biodegradable Mg alloys for biomedical applications", ***Journal Of Biomedical Materials Research Part A***, 110 (2): 462–487 (2022).
165. Liu, J., Lin, Y., Bian, D., Wang, M., Lin, Z., Chu, X., Li, W., Liu, Y., Shen, Z., Liu, Y., Tong, Y., Xu, Z., Zhang, Y., and Zheng, Y., "In vitro and in vivo studies of Mg-30Sc alloys with different phase structure for potential usage within bone", ***Acta Biomaterialia***, 98: 50–66 (2019).
166. Zhao, M., Liu, G., Li, Y., Yu, X., Yuan, S., Nie, Z., Wang, J., Han, J., Tan, C., and Guo, C., "Degradation Behavior, Transport Mechanism and Osteogenic Activity of Mg–Zn–RE Alloy Membranes in Critical-Sized Rat Calvarial Defects", ***Coatings***, 10 (5): 496 (2020).
167. Yu, K., Li, P., Han, Q., Wang, Q., Karpushenkov, S. A., Lu, X., and Ignatenko, O. V., "Investigation of biodegradability, cytocompatibility and antibacterial property of plasma electrolytic oxidation coating on Mg", ***Surfaces And Interfaces***, 30: 101840 (2022).
168. Kiani, F., Lin, J., Vahid, A., Munir, K., Wen, C., and Li, Y., "Mechanical and corrosion properties of extruded Mg–Zr–Sr alloys for biodegradable implant applications", ***Materials Science And Engineering: A***, 831: 142192 (2022).

169. Agha, N. A., "Biodegradation Study of Magnesium-based Implant Materials under Physiological Conditions Nezha Ahmad Agha", **Die Institute Der Technischen Fakultät, Christian-Albrechts-Universität Zu Kiel**, (2016).
170. Zhu, T., Yu, Y., Shen, Y., and Xiong, Y., "Wear behavior of extruded ZK60 magnesium alloy in simulated body fluid with different pH values", **Materials Chemistry And Physics**, 262: 124292 (2021).
171. Elen, L., Turen, Y., Ahlatci, H., Unal, M., and Ergin, D., "Microstructural, mechanical, and *in vitro* corrosion properties of biodegradable Mg-Ag alloys", **Biointerphases**, 17 (4): 041001 (2022).
172. Dai, J., Zhang, X., Yin, Q., Ni, S., Ba, Z., and Wang, Z., "Friction and wear behaviors of biodegradable Mg-6Gd-0.5Zn-0.4Zr alloy under simulated body fluid condition", **Journal Of Magnesium And Alloys**, 5 (4): 448–453 (2017).
173. Li, W., Li, N., Zheng, Y., and Yuan, G., "Fretting properties of biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloy in air and in Hank's solution", **Scientific Reports**, 6 (1): 35803 (2016).
174. Zengin, H., Turen, Y., and Turan, M. E., "Tensile and wear properties of as-cast and as-extruded ZK60 magnesium alloys containing minor Nd additions", **Materials Research Express**, 6 (8): 086528 (2019).
175. Stachowiak, G. and Batchelor, A. W., "Engineering Tribology", 4th. Ed., **Elsevier Science**, (2013).
176. Chen, J., Lu, S., Tan, L., Etim, I. P., and Yang, K., "Comparative study on effects of different coatings on biodegradable and wear properties of Mg-2Zn-1Gd-0.5Zr alloy", **Surface And Coatings Technology**, 352: 273–284 (2018).
177. Sun, L., Zhang, Z. J., Wu, Z. S., and Dang, H. X., "Synthesis and characterization of DDP coated Ag nanoparticles", **Materials Science And Engineering: A**, 379 (1–2): 378–383 (2004).
178. Han, L., Li, X., Bai, J., Xue, F., Zheng, Y., and Chu, C., "Effects of flow velocity and different corrosion media on the *in vitro* bio-corrosion behaviors of AZ31 magnesium alloy", **Materials Chemistry And Physics**, 217: 300–307 (2018).
179. Song, G. and Atrens, A., "Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance", **Advanced Engineering Materials**, 5 (12): 837–858 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Deniz ERGİN, ilkokul ve ortaokul öğrenimini Ankara'nın Keçiören ilçesine bağlı Atatürk İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğrenimini İnönü Anadolu Lisesinde tamamlayıp 2013 yılında mezun olduktan sonra 2014 yılında Karabük Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2020 yılında iyi derece ile mezun olduktan sonra 2021 yılında Karabük Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği ABD'da Yüksek Lisans eğitimine başladı.