

**MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ YAPAY VÜCUT SIVISINDAKİ
KOROZYON MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI**

ERTUĞRUL KAYA

**DOKTORA TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HÜSNÜ GERENGİ**

DÜZCE, 2023

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ YAPAY VÜCUT SIVISINDAKİ
KOROZYON MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI

Ertuğrul Kaya tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel DEMİREL

Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. İlyas UYGUR

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Oktay ELKOCA

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Ender Gökhan GECE

Bursa Teknik Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 06/07/2023

BEYAN

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

06 Temmuz 2023

Ertuğrul KAYA



TEŞEKKÜR

Tez konumun her aşamasında benden bilgisini ve tecrübelerini esirgemeyen, bilginin en değerli varlık olduğunu benimseten, bilimsel alandaki çalışmalarımı örnek edindiğim çok değerli tez danışmanım Prof. Dr. Hüsnü GERENGLİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın tamamlanmasında bilgi birikimleriyle ve önerileriyle destek veren çok sevgili tez izleme kurulu üyesi Prof. Dr. Sibel DEMİREL ve Prof. Dr. İlyas UYGUR'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Değerli katkılarından dolayı Dr. Moses Monday SOLOMON'a, İtalya, Bergamo Üniversitesinden Prof. Dr. Marina CABRINI'ye; Korozyon hücresi ve cihaz yazılımı için Polonya Gdansk Teknik Üniversitesinden Prof. Dr. Kazimierz DAROWICKI, Dr. Pawel SLEPSKI ve Andrzej DULL'a; Atomik adsorpsiyon spektrometresi ölçümlerindeki yardımları için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi'nden Prof. Dr. Orhan Murat KALFA'ya.

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan çok sevgili ve değerli arkadaşlarım Dr. Mine KURTAY ve Öğr. Gör. Mesut YILDIZ'a.

Tüm çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen çok değerli annem Emine KAYA ve babam Tayyar KAYA'ya.

Çalışmalarımda bana anlayışla yaklaşan, destek veren çok sevgili eşim Kübranur Gizem KAYA'ya ve bu tezin yazılmasında en büyük motivasyon ve neşe kaynağım olan sevgili kızım Umay KAYA'ya.

Tez çalışmalarımı yürütürken bana göstermiş oldukları önemli destekten dolayı 3-S Mühendislik Müşavirlik San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2023-06-05-1382 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

06 Temmuz 2023

Ertuğrul KAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR.....	xv
SİMGELER.....	xvi
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
EXTENDED ABSTRACT.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. METALİK BİYOMALZEMELER.....	3
1.2. BİYOBOZUNUR MAGNEZYUM BAZLI MALZEMELER.....	4
1.3. MAGNEZYUM METALİNİN ELEKTROKİMYASAL KOROZYON PROSESİ.....	6
1.4. FİZYOLOJİK ORTAMIN MAGNEZYUM METALİ ÜZERİNE ETKİSİ... 14	
1.4.1. Yapay Vücut Sıvısı Ortamının Magnezyum Üzerinde Etkisi.....	14
1.4.2. Ph'ın Magnezyum Üzerinde Etkisi.....	17
1.5. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN MAGNEZYUM METALİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	18
1.5.1. Alüminyum Elementinin Magnezyum Üzerinde Etkisi.....	20
1.5.2. Çinko Elementinin Magnezyum Üzerinde Etkisi.....	20
1.5.3. Mangan Elementinin Magnezyum Üzerinde Etkisi.....	21
1.6. LİTERATÜR TARAMASI.....	22
1.7. BİYOBOZUNUR MAGNEZYUM TEKNOLOJİSİNDEKİ SON GELİŞMELER.....	30
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
2.1. MATERYAL.....	33
2.1.1. Kullanılan Materyaller.....	33
2.2. METOT.....	34
2.2.1. Kullanılan Metotlar.....	34
2.2.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	34
2.2.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS).....	36
2.2.1.3. Tafel Ekstra Polarizasyon Yöntemi (TP).....	38
2.2.1.4. Hidrojen Gazı Çıkışı Ölçümü.....	39
2.2.1.5. Kütle Kaybı Yöntemi.....	40
2.2.2. Yüzey Analizleri.....	40
2.2.2.1. SEM ve EDAX Analizi.....	40
2.2.2.2. AFM Analizi.....	41
2.2.2.3. OP Analizi.....	42
2.2.2.4. XRD Analizi.....	43
2.2.3. pH Ölçümleri.....	44
2.2.4. AAS Ölçümleri.....	44

2.2.5. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu	45
2.2.6. DeneYlerin Yapılışı	46
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
3.1. ZM21 METALİ.....	47
3.1.1. ZM21 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçinde Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi	47
3.1.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	47
3.1.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	51
3.1.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon	56
3.1.2. ZM21 Metalinin Yüzey Morfolojisi Sonuçları	58
3.1.2.1. SEM-EDAX.....	58
3.1.2.2. AFM	61
3.1.2.3. OP	63
3.1.2.4. XRD.....	65
3.1.3. ZM21 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları.....	67
3.1.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, Ph Değişimi ve AAS Sonuçları	67
3.1.4. ZM21 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçerisindeki Korozyon Mekanizması.....	71
3.2. AZ31 METALİ.....	72
3.2.1. AZ31 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçinde Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi	72
3.2.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi.....	72
3.2.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi	77
3.2.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon	82
3.2.2. AZ31 Metalinin Yüzey Morfolojisi Sonuçları	83
3.2.2.1. SEM-EDAX	83
3.2.2.2. AFM	87
3.2.2.3. OP	89
3.2.2.4. XRD.....	91
3.2.3. AZ31 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları.....	93
3.2.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, Ph Değişimi ve AAS Sonuçları	93
3.3. AZ61 METALİ.....	97
3.3.1. AZ61 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçinde Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi	97
3.3.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	97
3.3.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	101
3.3.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon	106
3.3.2. AZ61 Metalinin Yüzey Morfolojisi Sonuçları	108
3.3.2.1. SEM-EDAX	108
3.3.2.2. AFM	111
3.3.2.3. OP	112
3.3.2.4. XRD.....	114
3.3.3. AZ61 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları.....	116
3.3.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, pH Değişimi ve AAS Sonuçları.....	116
3.4. AZ63 METALİ.....	120
3.4.1. AZ63 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçinde Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi	120
3.4.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	120
3.4.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	124

3.4.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon	128
3.4.2. AZ63 Metalinin Yüzey Morfolojisi Sonuçları	130
3.4.2.1. SEM-EDAX	130
3.4.2.2. AFM	134
3.4.2.3. OP	136
3.4.2.4. XRD	138
3.4.3. AZ63 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları.....	140
3.4.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, pH Değişimi ve AAS Sonuçları.....	140
3.5. AZ SERİSİ METALLERİN YAPAY VÜCUT SIVISI ÇÖZELTİSİ İÇERİSİNDEKİ KOROZYON MEKANİZMASI.....	143
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	145
5. KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ.....	164



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Vasküler iyileşme süreci sırasında (solda) bozunabilir bir metalik stent ve (sağda) kemik iyileşme sürecinde bozunabilir bir implant için mekanik gereksinimleri gösteren şematik diyagramlar.....	4
Şekil 1.2. Sulu ortamda magnezyum yüzeyindeki elektrokimyasal süreçler.	8
Şekil 1.3. Magnezyum yüzeyi üzerinde geliştirilen elektrokimyasal potansiyeli gösteren şematik diyagram.	9
Şekil 1.4. 25 °C'de sulu ortama daldırılmış magnezyum için, fizyolojik pH'ın sunulduğu Pourbaix diyagramı.	11
Şekil 1.5. Metallerin biyolojik bozunma mekanizması.	13
Şekil 1.6. Yapay vücut sıvısı ve benzeri ortamlarda Mg'nin korozyon davranışının şematik gösterimi.	16
Şekil 1.7. Magnezyum metalinin yapay vücut sıvısı ortamında bozunmasının pH'ı ile ilişkisi.	17
Şekil 1.8. Elementlerin magnezyum alaşımlarının özelliklerine etkisi.	19
Şekil 1.9. Magnezyum ve alaşımlarının biyobozunur implant olarak klinik uygulama örnekleri.....	30
Şekil 1.10. JDBM-2 alaşımından yapılmış çeşitli kardiyovasküler stentler.	31
Şekil 1.11. Mg alaşımlarına dayalı ticari implantlar: (a) ortopedik cihazlar; (b) MAGNEZIX® sıkma vidaları, Syntellix AG, Almanya, (c) AMS® kardiyovasküler stent, Biotronik, ABD.	32
Şekil 2.1. Deneylerde kullanılan Mg alaşımı.....	33
Şekil 2.2. Kullanılan korozyon ölçme yöntemleri.	34
Şekil 2.3. Nyquist grafiği.	35
Şekil 2.4. DEIS yönteminin ölçüm düzeneği.....	37
Şekil 2.5. Korozyon akımının ve potansiyelinin TP yöntemi ile gösterimi.....	38
Şekil 2.6. Magnezyum korozyonu sırasında hidrojen gazının toplanması için kurulan düzenek sistemi.	39
Şekil 2.7. SEM-EDS analiz cihazı.	41
Şekil 2.8. AFM cihazı.	42
Şekil 2.9. OP cihazı.....	43
Şekil 2.10. XRD cihazı.	44
Şekil 2.11. AAS cihazı.....	45
Şekil 2.12. Deneylerin akış şeması.	46
Şekil 3.1. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.....	48
Şekil 3.2. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.	49
Şekil 3.3. Eşdeğer devre modeli.	50
Şekil 3.4. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri. 52	

Şekil 3.5. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.	54
Şekil 3.6. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H ₂ O ₂ ve NaOH ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımının TP eğrileri.	57
Şekil 3.7. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.	59
Şekil 3.8. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.	62
Şekil 3.9. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.	63
Şekil 3.10. (a) modifikasyona uğramamış, (b) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.	66
Şekil 3.11. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.	69
Şekil 3.12. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.	70
Şekil 3.13. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.	73
Şekil 3.14. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.	75
Şekil 3.15. Eşdeğer devre modeli.	76
Şekil 3.16. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri... ..	77
Şekil 3.17. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.	80
Şekil 3.18. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H ₂ O ₂ ve NaOH ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımının TP eğrileri.	82
Şekil 3.19. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.	85
Şekil 3.20. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, NaOH (b) ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.	88

Şekil 3.21. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.....	89
Şekil 3.22. (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.....	92
Şekil 3.23. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.	95
Şekil 3.24. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.	96
Şekil 3.25. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.....	98
Şekil 3.26. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.	99
Şekil 3.27. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ61 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.	101
Şekil 3.28. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ61 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_i , R_{ct} grafikleri.	104
Şekil 3.29. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H ₂ O ₂ ve NaOH ile modifikasyona uğramış AZ61 Mg alaşımının TP eğrileri.....	106
Şekil 3.30. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.	109
Şekil 3.31. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.....	111
Şekil 3.32. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.	113
Şekil 3.33. (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış AZ61 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.....	115
Şekil 3.34. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.	118
Şekil 3.35. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.	119

Şekil 3.36. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.	121
Şekil 3.37. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.	122
Şekil 3.38. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ63 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.	126
Şekil 3.39. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ63 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.	127
Şekil 3.40. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H ₂ O ₂ ve NaOH ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımının TP eğrileri.	129
Şekil 3.41. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.	131
Şekil 3.42. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, NaOH (b) ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.	135
Şekil 3.43. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H ₂ O ₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.	136
Şekil 3.44. (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H ₂ O ₂ ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.	139
Şekil 3.45. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.	141
Şekil 3.46. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.	142

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimleri (Kütlece %).	33
Çizelge 3.1. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.	50
Çizelge 3.2. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları	54
Çizelge 3.3. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.	57
Çizelge 3.4. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.	59
Çizelge 3.5. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.	68
Çizelge 3.6. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.	70
Çizelge 3.7. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.	76
Çizelge 3.8. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları.	79
Çizelge 3.9. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.	83
Çizelge 3.10. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.	84
Çizelge 3.11. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.	94
Çizelge 3. 12. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.	96
Çizelge 3.13. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.	100
Çizelge 3.14. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları.	103
Çizelge 3.15. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.	107
Çizelge 3.16. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.	108
Çizelge 3.17. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.	117
Çizelge 3.18. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.	119

Çizelge 3.19. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.	123
Çizelge 3.20. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları.	126
Çizelge 3.21. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H ₂ O ₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.	129
Çizelge 3.22. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.	133
Çizelge 3.23. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.	141
Çizelge 3.24. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.	143



KISALTMALAR

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Al	Alüminyum
Ca	Kalsiyum
Cr	Krom
DEIS	Dinamik elektrokimyasal empedans spektroskopisi
DHD	Dış helmholtz düzlemi
EDAX	Enerji dağılımı spektrometresi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Fe	Demir
Gd	Gadolinyum
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
İHD	İç helmholtz düzlemi
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
Nd	Neodimyum
Ni	Nikel
OP	Optik profilometre
SBF	Yapay vücut sıvısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Sr	Stronsiyum
TP	Tafel ekstrapolarizasyon
XRD	X-Işını difraktometresi
Y	İtriyum
Zn	Çinko

SİMGELER

%	Yüzde
Ω	Ohm
λ	Lamda
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm	Santimetre
dl	Difüzyon tabakası
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
eV	Elektronvolt
g	Gram
Hz	Hertz
I_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
kHz	Kilohertz
L	Litre
mA	Miliamper
mg	Miligram
mHz	Milihertz
ml	Mililitre
mmol	Milimol
MPa	Megapaskal
mV	Milivolt
nm	Nanometre
Q	Sabit faz elemanı
R_a	Aritmetik ortalama pürüzlülük
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_f	Film direnci
R_p	Polarizasyon direnci
R_s	Çözelti direnci
R_z	Maksimum pürüzlülük derinliği
V	Volt
Z	Empedans
Z_{im}	Hayali empedans
Z_{re}	Gerçek empedans
μm	Mikrometre
ϕ_M	Metalik yüzeyde iç potansiyeli
ϕ_s	Çözeltinin iç potansiyeli

ÖZET

MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ YAPAY VÜCUT SIVISINDAKİ KOROZYON MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI

Ertuğrul KAYA

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Temmuz 2023, 163 sayfa

Metaller hemen hemen tüm sektörlerde kullanılan vazgeçilmez bir malzemedir. Metalik malzemeler zamanla korozyon yüzünden özelliklerini kaybetmektedirler. Korozyon olayı dinamik bir süreçtir. Bu süreç tüm ortam şartlarında gerçekleştiği gibi insan vücudunda da gerçekleşmektedir. İnsan vücudundaki akışkan ortam su, çözünmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonları içermektedir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Metalik malzemeler bazı avantajlarından dolayı biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımları da biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Magnezyum ve alaşımları fiziki çevrede korozyona eğilimlidir. Bu metaller doğaları gereği vücut içindeki korozif ortamla ve zamanla vücut ağırlığı ve kas hareketlerinin aşındırıcı etkisiyle korozyona uğramaktadır. Bu çalışmada, son yıllarda biyomalzeme olarak kullanılabilme özelliği araştırılan AZ31, AZ61, AZ63 ve ZM21 magnezyum alaşımlarının yapay vücut sıvısı (SBF) içindeki korozyon mekanizmasına NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu işleminin etkisi araştırılmıştır. Korozyon mekanizması, pH ölçümleri, hidrojen gazı çıkışı ölçümleri ve elektrokimyasal metotlar olan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Tafel Ekstrapolarizasyon (TP) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bu yöntemlerin ardından alaşımlar yüzeyinde gerçekleşen morfolojik değişiklikler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS), X-Işını Difraktometresi (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Optik Profilometre (OP) ve Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılarak elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Elde edilen bulgular; araştırılan numuneler arasında SBF çözeltisi içerisinde korozyona dayanıklı en iyi alaşımların sırasıyla AZ61, AZ63, AZ31 ve ZM21 olduğunu göstermektedir. Yapılan kimyasal yüzey modifikasyonun da tüm alaşımların korozyon direncini arttırdığı görülmekle beraber bazı numunelerde H₂O₂ (AZ31, AZ61, AZ63), bazılarında NaOH (ZM21) etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Biyobozunur malzeme, Korozyon, Magnezyum alaşımı, Yüzey Modifikasyonu

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF CORROSION MECHANISMS OF MAGNESIUM ALLOYS IN ARTIFICIAL BODY FLUID

Ertuğrul KAYA

Düzce University

Institute of Postgraduate Education, Department of Composite Material Technologies

Doctoral Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hüsnü GERENÇİ

July 2023, 163 pages

Metals are indispensable materials used in almost all sectors. However, metallic materials lose their properties over time due to corrosion, a dynamic process that takes place in all environmental conditions and even in the human body. The fluid medium in the human body contains various ions, such as water, dissolved oxygen, chloride, and hydroxide, making it a highly corrosive environment for metals used as biomaterials, although metallic materials are still used as biomaterials due to their advantages. One such metal is magnesium and its alloys, which are prone to corrosion in both physical and physiological environments. In this study, the effect of chemical surface modification with NaOH and H₂O₂ on the corrosion mechanism of AZ31, AZ61, AZ63, and ZM21 magnesium alloys, which have been studied as biomaterials in recent years, was investigated in simulated body fluid (SBF). The corrosion mechanism was elucidated by pH measurements, hydrogen gas output measurements, and electrochemical methods such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Tafel Extrapolation (TP), and Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS). The morphological changes on the alloys' surface were then determined using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion Spectrometer (EDAX), X-Ray Diffraction Method (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Optical Profilometer (OP), and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The results of these methods were used to further understand the corrosion behavior of magnesium alloys as potential biomaterials. The findings obtained indicate that among the investigated samples in the SBF solution, the most corrosion-resistant alloys are, respectively, AZ61, AZ63, AZ31, and ZM21. It is also observed that the chemical surface modification enhances the corrosion resistance of all alloys, with H₂O₂ (AZ31, AZ61, AZ63) and NaOH (ZM21) being effective in certain samples.

Keywords: Biodegradable material, Corrosion, Magnesium alloy, Surface Modification

EXTENDED ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF CORROSION MECHANISMS OF MAGNESIUM ALLOYS IN ARTIFICIAL BODY FLUID

Ertuğrul KAYA

Düzce University

Institute of Postgraduate Education, Department of Composite Material Technologies

Doctoral Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

July 2023, 163 pages

1. INTRODUCTION

Metals lose their properties over time due to environmental conditions, including corrosion. Corrosion is a phenomenon that occurs when a material interacts with its environment in a way that causes it to lose its properties by chemical means, which can result in significant economic losses. Body fluid is one of the corrosive environments for metals, as it contains various ions such as dissolved oxygen, chloride, and hydroxide. Therefore, the biocompatibility of biomaterials used in living organisms is an essential factor to consider.

Metallic materials are used as biomaterials due to their advantages, but they are prone to corrosion in the physical environment, including inside the body. Therefore, preserving the integrity of biodegradable materials in the body and prolonging their life is critical. Magnesium and its alloys are considered a third-generation biomaterial with the potential to be used in bone fixation plates, cardiovascular stents, screws, and fasteners in the body.

Recently, many studies have focused on understanding the corrosion mechanism of magnesium alloys. In this study, the effect of NaOH and H₂O₂ chemical surface modification on the corrosion mechanism of AZ31, AZ61, AZ63, and ZM21 magnesium alloys, which have been studied as biomaterials in recent years, was investigated in simulated body fluid. The corrosion mechanism was elucidated by pH measurements, hydrogen gas output measurements, and electrochemical methods such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Tafel Extrapolarization (TP), and Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS).

After these methods, the surface morphological changes on the alloys were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion Spectrometer (EDAX), X-Ray Diffraction Method (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Optical Profilometer (OP), and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The results of these methods were used to further understand the corrosion behavior of magnesium alloys as potential biomaterials.

2. MATERIAL AND METHODS

For the electrochemical experiments, commercial AZ31, AZ61, AZ63, and ZM21 Mg rods were obtained from Goodfellow Cambridge Limited, England and were cut to a 1 cm² surface area. In the study, chemical surface modification reactants NaOH and H₂O₂ were used. The naturally occurring oxide layer on the surface of magnesium alloys was removed by chemical washing. The alloy surfaces were cleaned for 2 minutes with a 1:4 (volume) mixture of HCl:H₂O, which was kept at 60°C. The alloys were then washed with distilled water in an ultrasonic bath for 15 minutes and left to dry at room temperature.

During the chemical surface modification process, the alloys were placed in a 20 mL solution of 10 M NaOH and 4.5 M H₂O₂ for 1 hour in an oven at 60°C. After an hour, the samples were washed with distilled water and dried at 40°C for 30 minutes in an open air atmosphere. Following drying, the samples were heat-treated in an oven at 250°C for 4 hours in an aluminum boat, then removed and allowed to cool to room temperature. Before commencing the experiment, the magnesium alloy surfaces were cleaned using a sanding machine with SiC sandpapers with numbers 400, 600, 800, 1200, and 2000. The surfaces were then washed with distilled water, cleaned with an air compressor, and placed in the experimental cell. Electrochemical corrosion measurements were taken using EIS, TP, and DEIS methods. pH measurements and hydrogen gas output measurements were also made. After these measurements, the morphological changes on the surface of the alloys were characterized using SEM, EDAX, XRD, AFM, and OP methods. The Mg, Al, and Zn elements transferred to the solution of corroded Mg alloys in the simulated body fluid solution were analyzed using AAS.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The use of NaOH and H₂O₂ for chemical surface modification was found to provide protection for AZ31, AZ61, AZ63 and ZM21 metals against corrosion in simulated body fluid medium, as evidenced by three different electrochemical methods. The impedance data obtained from electrochemical corrosion tests were analyzed using $R(Q(R(QR)))$ and $R(QR)(QR)$ electrical equivalent circuits. The results demonstrate that chemical surface modification with NaOH and H₂O₂ enhances the corrosion resistance of Mg alloys. Specifically, NaOH was found to be the most effective modification reactant for ZM21 Mg alloy, while H₂O₂ was optimal for AZ31, AZ61, and AZ63 Mg alloys. The results of the surface morphology methods performed after the electrochemical experiments corroborate the findings of the electrochemical corrosion tests.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

The use of NaOH and H₂O₂ for chemical surface modification demonstrated that AZ31, AZ61, AZ63, and ZM21 metals were protected by electrochemical methods in simulated body fluid medium, and that the resulting data could be used for surface analysis. The results of all surface analysis methods were found to correlate with the electrochemical methods. These findings highlight the importance of both in-vitro and in-situ studies for the application of magnesium alloys such as AZ31, AZ61, AZ63, and ZM21 as implants. Successful medical applications of biodegradable Mg alloy implants require specialized knowledge and a rigorous interdisciplinary approach.

1. GİRİŞ

1808 yılında Sir Humphrey Davy tarafından elementel magnezyumun (Mg) keşfinden sonra, asistanı Michael Faraday 1833 yılında elektroliz yöntemi ile ilk kez Mg üretimini başarmıştır [1]. 1852 yılında Robert Bunsen tarafından Mg elementinin ilk ticari girişimi başlayıp, Avrupa ve Amerika'da flaş ışıklarında kullanılmak üzere üretilmiştir. Bu gelişmelerin yanı sıra Doktor Edward C. Huse radyal arter ve varikozel cerrahisinde kanayan damarları durdurmak için Mg ipliklerini başarıyla kullanmıştır. Birkaç hastanın tedavisinden sonra Huse, ipliklerin yavaşça bozunduğunu ve tamamen bozunma süresinin kullanılan Mg ipliğinin boyutuna bağlı olduğunu fark etmiştir [1], [2].

1920'li yıllarda yarış arabaları için ilk kez Mg parçalar üretilip ticarileşmiştir. Bu durum 1936 yılında güç aktarma sisteminde 20 kg Mg bloğu bulunan Volkswagen Beetle'in piyasaya sürülmesi ile devam etmiştir [3]. Günümüze kadar geçen zamanda Mg meteline artan ilgi, metalin alaşımlanması ile birlikte endüstrideki birçok alanda uygulanmaya başlamıştır. Magnezyum hafif bir metal olarak üstün mekanik özelliklerinden dolayı havacılık sektöründe yapısal bir bileşen [4]–[6], otomotiv [7]–[9], elektronik [10]–[12], güç aktarma uygulamaları [13]–[15] gibi endüstrinin birçok alanında kullanılmıştır. Bunun yanı sıra çok düşük elektrot potansiyeli nedeniyle diğer metalleri korumak için kurban anot olarak da kullanılmaktadır [12], [16].

Saf magnezyum ve alaşımları çeşitli mühendislik projelerinde güç-ağırlık oranları getirmektedir. Mg ve alaşımları paslanmaz çelikten %70'e kadar ve alüminyumdan üçte bire kadar daha hafiftir. Herhangi bir yapısal metalin bilinen en yüksek sönümlenme kapasitesine sahip ve düşük maliyetli magnezyum alaşımları, otomotiv, savunma, elektronik, havacılık, biyomedikal, üretim ve yeşil enerji teknolojileri gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [17], [18].

Alaşımlamanın gelişmesi ile Mg ve alaşımlarının uygulama alanları da genişlemiştir [19]. Düşük yoğunlukları, doğal biyoyumlulukları ve yeterli mekanik özellikleri nedeniyle Mg ve alaşımlarının biyomalzemelerde kullanımı üzerine oldukça fazla çalışma yapılmıştır [20]. Biyobozunur malzemeler canlı vücutunda zamanla bozularak yok olan ürünlerdir.

Bu ürünler uygulandığı doku veya organın iyileşmesi tamamlanana kadar yeterli mekanik mukavemet göstermelidir [21]. Mg ve alaşımları, bozunabilirlikleri ve polimerlere göre daha üstün mukavemet ve süneklik özelliği nedeniyle metalik biyomalzemeler içerisinde geniş çapta çalışılmaktadır [21], [22].

Geçen yüzyılın ilk yarısında, ortopedik ve travmatik cerrahide magnezyum alaşımlarından yapılan bozunabilir metal implantlar kullanılmaya başlanmıştır. Witte [1], [23], Xu ve diğerleri [24], [25] Staiger ve diğerleri gibi araştırmacılar [26] biyobozunur implant materyalleri olarak Mg alaşımlarını incelemişlerdir. O zamandan beri, alüminyum ve çinko içeren magnezyum alaşımları, ticari mevcudiyetleri nedeniyle en çok çalışılanlar arasında yer almıştır. Çalışmaların önemli bir sonucu, bu Mg alaşımlarının, alaşım elementlerinin bileşimine bağlı olarak in vivo olarak bozunmasıdır [23]. Sonuç olarak Mg alaşımları, nadir toprak elementleri de dahil olmak üzere alaşım elementlerinin eklenmesi sonucu düşük korozyon hızına sahip olurlar [23]. Bununla birlikte, yerel ortamın ve implant yüzeyinin modifikasyonunun in vitro ve in vivo olarak Mg alaşımlarının korozyon mekanizmalarını nasıl etkilediğini aydınlatmak için çaba sarf edilmektedir.

Endüstride kullanılan tüm mühendislik metalleri üzerinde magnezyum en aktif metaldir ve bu nedenle birçok ortamda çok çabuk korozyona uğramaktadır [27], [28]. Biyobozunur malzemelerin vücut içerisinde bütünlüğünü korumak ve ömrünü uzatmak için özellikle son on yıl içinde çalışmalar hızlanmıştır. Bu tez çalışmasında; AZ31, AZ61, AZ63 ve ZM21 magnezyum alaşımlarının, biyomalzeme olarak kullanılma potansiyeli araştırılmıştır. Araştırma, yapay vücut sıvısı (SBF) içinde bu alaşımların korozyon mekanizmasını, pH ölçümleri, hidrojen gazı çıkışı ölçümleri ve elektrokimyasal metotlar (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Tafel Ekstrapolarizasyon (TP) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS)) kullanarak aydınlatmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde korozyon mekanizmasına etkisi olabileceği düşünülen NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyon işleminin etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen veriler, ayrıca yüzey görüntüleme yöntemleri; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDAX), X-Işını Difraktometresi (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Optik Profilometre (OP) ve Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) gibi yöntemlerle analiz edilerek tartışılmıştır.

1.1. METALİK BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme çeşitliliği ve uygulama alanları son yıllarda önemli ölçüde genişlemiştir. Bu malzemeler yaralı veya eksik dokuyu değiştirmek için implant olarak, implant fiksasyonu için araç, vücut içerisinde ilaç dağılımı ve iletimi, in vitro doku mühendisliği gibi uygulama alanlarına sahiptir. Bir biyomalzeme aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır; (i) organizma için toksik olmayan, (ii) kimyasal olarak kararlı yapıya sahip, (iii) uygun mekanik özellikler, (iv) yeterli boyut ve tasarım, (v) tüm özellikleriyle yeniden üretilebilir ve (vi) uygun fiyatlı. Bu gereksinimler ve biyomateryal ile fizyolojik çevre arasındaki etkileşimlerin karmaşıklığı göz önüne alındığında, biyomalzemelerin geliştirilmesi, farklı disiplinlerin bir araya gelmesine ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle, yeni bir biyomateryal ürünün zorluklarını verimli bir şekilde çözmek için malzeme bilimi, biyoloji ve fizyoloji, klinik bilimler ve kimya ve fizik gibi daha temel bilimler gereklidir [29].

Metalik malzemeler bazı avantajlarından dolayı biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Mevcut metalik biyomalzeme ve uygulamaları temel olarak paslanmaz çelikler [30] ve titanyum bazlı [31] alaşımlardır. Bu malzemelerin yanında kobalt bazlı alaşımlar [32], nikel ve titanyum alaşımları [33] gibi diğer metallerde günümüzde kullanılmaktadır. Bu geleneksel kalıcı metalik malzemeler uygulandıkları dokunun yeniden kırılmasına neden olan stres kalkanı gibi bazı dezavantajları sunmaktadır. Bu gibi olumsuzlukları engellemek için implante edilen cihaz ya da yapıyı çıkarmak için ikinci bir ameliyata gerek duyulmaktadır [21]. Ayrıca çocuk gibi gelişimsel büyümesi devam eden hastalarda implantın çıkarılma gereksiniminin önemi daha da artmaktadır [34].

Geleneksel kalıcı metalik biyomalzemeler yerine, ikinci bir ameliyat ihtiyacını ortadan kaldırarak in vitro ortamda kontrollü bir şekilde bozunabilen veya emilebilen biyobozunur malzeme kavramı ortaya çıkmıştır. Biyobozunur metalik malzemenin amacı bulunduğu dokunun rejenerasyon süresi boyunca materyalin mekanik gereksinimini sağlamlaştırmak ya da en azından doku bütünlüğünün korunmasını sağlamaktır [35]. Şekil 1.1'de [36] ortopedik ve vasküler uygulamalarda biyobozunur malzemelerin bozunma ve emilim süresi ile ilgili ihtiyaçlar açıklanmıştır.

- iv) Magnezyumun insan vücudunda en bol bulunan katyonlardan biri olması, magnezyum bazlı biyomalzemelerin insan vücudunda bozunması sırasında çıkan magnezyum katyonlarının insan vücudunda önemli miktarlarda yan etkiler olmaksızın tolere edilebilen temel bir element haline getirmektedir [41].
- v) Fizyolojik magnezyumun yarısı kemik dokusunda depolanmaktadır ve çok sayıda metabolik reaksiyonda yer almaktadır. Bu durum magnezyum bazlı biyomalzemenin fizyolojik olarak emilmesi ve metabolize edilmesine yol açmaktadır [42].
- vi) Magnezyum bazlı biyomalzemelerin yeni kemik oluşumunu uyardığı bildirilmiştir [23].

Vücut içerisindeki fizyolojik sıvı magnezyum bazlı malzemelerin korozyonunu hızlandırmakta ve magnezyum bazlı materyallerin doku bütünlüğünü bozmaktadır [43]–[45]. Mg bazlı alaşımları araştırmak ve geliştirmek için önemli araştırmalar yapılmasına rağmen, korozyon oranlarının kontrol edilmesindeki zorluklar implantın çok hızlı bir şekilde bozulmasına neden olmakta ve yeni oluşan kemik, vücut ağırlığı gibi gerekli mekanik yükü karşılayamadan mekanik özellikleri bozulmaktadır [46]. Aynı zamanda, hızlı biyobozunma sürecine eşlik eden hidrojen üretimi, istenmeyen etkilere yol açmaktadır. Alaşım elementleri olarak çinko (Zn), alüminyum (Al) ve mangan (Mn) içeren Mg alaşımları için, araştırmalarda bildirilen hidrojen gazı oluşum oranları 0,01 ml/cm²/gün'dür [47].

Biyolojik olarak parçalanabilen Mg alaşımlarından yapılan implantların hastaların vücutlarına geçici olarak yerleştirilerek tamamen aşınması, böylece hastanın bu implantlarla tedaviye maruz kalmasının faydalı ve kısa ömürlü olması arzu edilmektedir [48]. Kemiğin yeniden şekillenmesine ve aynı zamanda bozunmasına izin vermek için Mg implantın korozyon sürecinin düşük bir hızda gerçekleşmesi önemlidir.

Gaz embolisi, biyolojik olarak parçalanabilen Mg implantın korozyon süreci sırasında salınan hidrojen gazının kan dolaşımına nüfuz etmesi ve ciddi tıbbi sorunlara yol açması tehlikesiyle ilgili olduğundan, Mg biyolojik olarak emilebilir alaşımlar için bir diğer dezavantajdır. Ek olarak, hidrojen gazı kabarcıklarının üretimi osteositlerin bağlantısını engelleyebileceğinden, başlangıçtaki kortikal kemik iyileşme sürecine müdahale ederek organize olmayan hücre oluşumuna ve kortikal defektlere yol açmaktadır [49].

Magnezyum alaşımlarının avantajları, iyi biyobozunurluk, biyoyumluluk ve iyi mekanik özellikleridir [25], [50]. Mg ve alaşımlarının in vivo biyoyumluluğa sahip olması gerektiğini kanıtlayan ilk bulgu [51], Mg'un insan vücudunun bileşenleri ile reaksiyonu yoluyla meydana geldiği gerçeğinden çıkarılmıştır. Bir diğer araştırmada [50], Mg'un kemik oluşum hızını artırdığını göstererek biyoyumlu olduğunu düşünmüşlerdir. Mg'un diğer bir avantajı, yük uygulamaları için kullanılabilir herhangi bir metalin enerjisini emme yeteneğine sahip olması nedeniyle yüksek sönümlenme kapasitesidir [17]. Mg, işlenebilir en hafif metal yapıdır ve kararlı son boyutlara ulaşmak kolaydır. Sonuç olarak, tıbbi uygulamalar için magnezyum ve alaşımlarının şekillendirilmeleri oldukça kolaydır [52]. Mg ve alaşımlarından yapılan ortopedik implantlar kemiğe yakın elastik modüle sahipken, magnezyumun kırılma tokluğu seramik biyomateryallerden daha fazladır. Ancak implant herhangi bir deformasyona uğramadan yükünü taşımalıdır [53].

Magnezyum metali, tıbbi kullanımın ardından insan vücudunda tamamen çözünen, biyolojik olarak parçalanabilen bir materyaldir. Kemik yaralanmaları, diş problemleri, kritik yaralanmalar ve koroner arter gibi hastalıklarda mekanik bütünlük, biyoyumluluk, biyoaktivite ve biyolojik olarak parçalanabilme açısından iyileşme sürecinde desteğe ve parçalanabilirlik büyük önem arz etmektedir. Mg temelli malzemelerin tasarımı ve seçimi, özel uygulamalara dayanmaktadır.

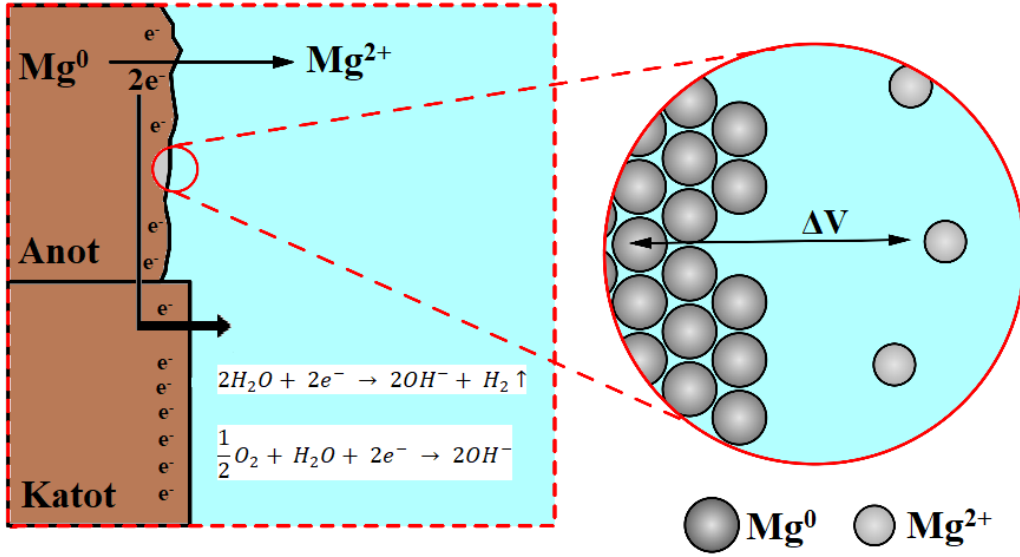
1.3. MAGNEZYUM METALİNİN ELEKTROKİMYASAL KOROZYON PROSESİ

Magnezyum ve alaşımlarının in-vitro ve in-vivo ortamlarda korozyon davranışı, tıbbi uygulamalarda karmaşık bir olgudur. Temel fikir, işlevini yerine getirdikten sonra vücutta çözünen ve biyolojik olarak parçalanabilen implant geliştirmektir. Yüksek saflıkta magnezyum metalinin ticari olarak mevcut alaşımlara kıyasla benzer korozyon oranlarına sahip olduğu ve daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulduğu gözlemlenmiştir [54]. Son dönemlerde, magnezyum metalinin korozyonu üzerindeki ilerlemeler, Mg biyokorozyonunun kısmi anlaşılmasından dolayı, in-vitro ölçümlerde ölçülen korozyon oranlarının in-vivo korozyon oranlarından önemli ölçüde daha yüksek olduğunu bildirmiştir [55]. Bu nedenle, magnezyum ve alaşımlarının reaktivitesi, yüzey filmlerinin etkisi, ikinci faz parçacıklarının içerdiği kirleticilerin etkisi, alaşım elementlerinin etkisi, tane boyutunun ve kristalografinin korozyon oranları üzerindeki etkisini anlamak oldukça önemlidir.

Bu nedenle, Mg alaşımlarının geliştirilmesi aktif bir araştırma alanıdır [54], [55]. Magnezyum temelli implantların geliştirilmesinin temel amacı, istenen bir süre boyunca fizyolojik koşullar içinde kalmaya uygun biyomalzemeler geliştirmektir. Ancak, Mg temelli malzemelerin karmaşık doğası nedeniyle kritik sorunlar mevcuttur. Bu sorunlar şu şekildedir;

- i) Yüksek negatif elektrot potansiyeli (-2.37 V) [56] .
- ii) Elektrot potansiyeli arttıkça hidrojen gazı çıkışının artmasıyla ortaya çıkan negatif fark etkisi [56].
- iii) Yapay vücut sıvısındaki inorganik bileşenler, tampon sistemi ve organik bileşenlerin olmaması [57].
- iv) Alaşım elementlerinin bozunma, mekanik dayanım ve biyouyumluluk üzerindeki etkisi [58].
- v) Mg alaşımlarında Mg ve alaşım elementleri arasındaki potansiyel farkı nedeniyle galvanik hücre oluşmaktadır. Mg bozunmasının aktif doğası da lokalize korozyona neden olmaktadır [59].
- vi) Bozunma sırasında hidrojen gazının çıkışı çevresel ortamın pH'ını etkilemektedir [23], [60].
- vii) Son zamanlarda, in-vitro ortamda ölçülen Mg temelli malzemelerin korozyon hızının in-vivo ortamdaki daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Geliştirilen Mg alaşımlarının tane boyutu da korozyon direncini etkilemektedir [54], [55].
- viii) Demir (Fe), Nikel (Ni), Krom (Cr) gibi ikinci fazların Mg bazlı malzemelerdeki alaşımlanması, galvanik korozyona neden olmaktadır [54], [55].
- ix) Nadir toprak elementleri gibi alaşım elementleri düşük yoğunluk ve yüksek mukavemet sağlamaktadır, ancak farklı korozyon davranışları sergilemektedir [61].

Magnezyum alaşımlarının biyolojik olarak parçalanabilen bir implant olarak işlev görebilme yeteneği, nötr-asidik sulu ortamdaki zayıf korozyon direncine dayanmaktadır. Mg'nin ($E^{\circ}_{SHE} = -2,37 \text{ V}$) yüksek negatif standart elektrot potansiyeli, metalik atomların (Mg^0) sulu ortamlara (Mg^{2+}) çözülme eğilimini gösterir. Bu termodinamik çözünme eğilimi, alaşım bileşimine bağlanmaktadır.

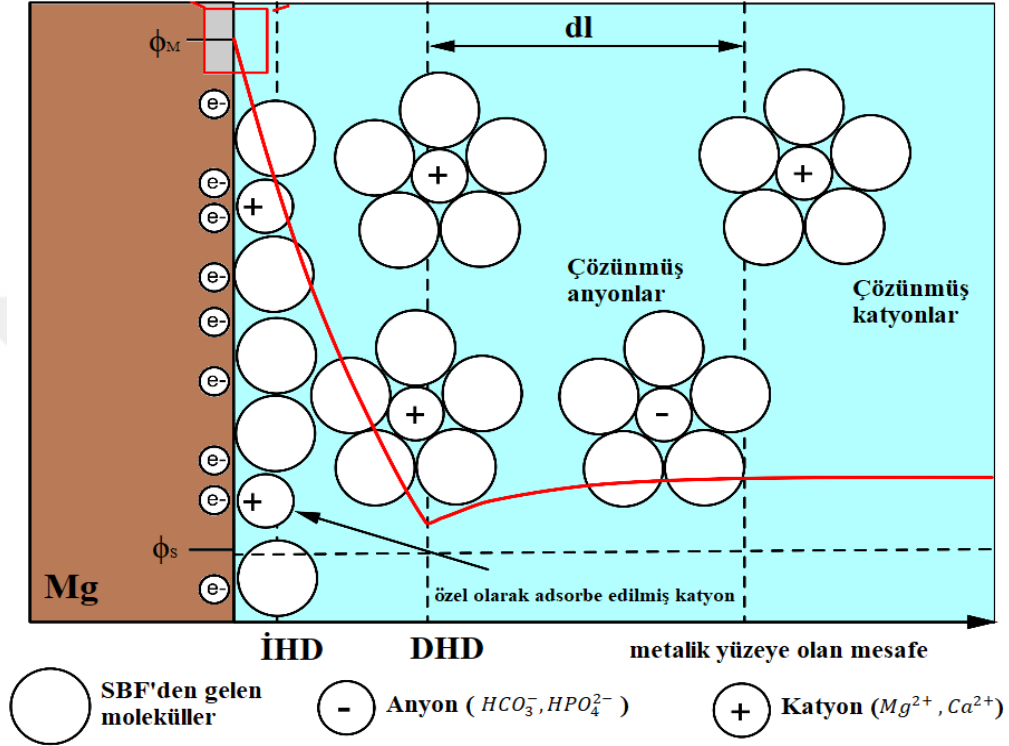


Şekil 1.2. Sulu ortamda magnezyum yüzeyindeki elektrokimyasal süreçler.

Çözülmüş Mg^{2+} atomlarının çözeltideki pozitif yükü, yerini metal yüzeyindeki negatif yük birikimine bırakmaktadır (Şekil 1.2). Yük ayrımı nedeniyle, metal yüzeyine yakın çözeltide iyonik türlerin düzenlenmesini teşvik eden bir "kapasitör" durumu oluşmaktadır. Şekil 1.3'te anodik alanda metalik atomların oksidasyonu gerçekleşirken, yarı katodik reaksiyonun gerçekleştiği katodik alanda, anodik alanda üretilen elektronlarca tüketilmektedir. Ortaya çıkan negatif yüklü yüzey, elektriksel çift katmanı geliştirip çift katman boyunca iç potansiyel farkı ($\Delta\phi$) olarak adlandırılan bir elektrik potansiyeli farkı gelişmektedir. Şekil 1.3'te İHD: İç Helmholtz Düzlemi veya kompakt tabaka, DHD: Dış Helmholtz Düzlemi, ϕ_M : Metalik yüzeyde iç potansiyeli, ϕ_s : Çözeltinin iç potansiyeli, d_l : difüzyon tabakasını temsil etmektedir. Şekil 1.3'te gösterilen bu yapı, literatürde [62], [63] şu şekilde tanımlanmıştır;

- i) negatif veya pozitif yüklü yüzey,
- ii) yüzey yükünü kısmen dengeleyen ve merkezler konumunun İHD tanımladığı, metalik yüzeyi kaplayan hidrasyon katmanını kaldıran, fizyolojik ortam moleküllerinden spesifik veya temas halinde adsorbe edilmiş iyonlardan oluşan kompakt bir katman,
- iii) merkez konumları, DHD uyan elektrostatik kuvvetler tarafından spesifik olarak soğurulmamış çözülmüş iyon tabakasını oluşturur.

Yapay vücut sıvısı içerisinde özellikle adsorbe edilmeyen iyonlar ve çözelti arasındaki difüzyon bölgede dağıtılır ve bu alanlar boyunca elektrik potansiyelinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Bu difüzyon katmanının uzantısı kesin olarak iyonik mukavemet ile gerçekleşmektedir. Yük taşıyıcı sayısının artması ile difüzyon katmanının kalınlığı azalır. Ayrıca yoğun çözeltilerde, difüzyon katmanı ortadan kalkabilmektedir [57].



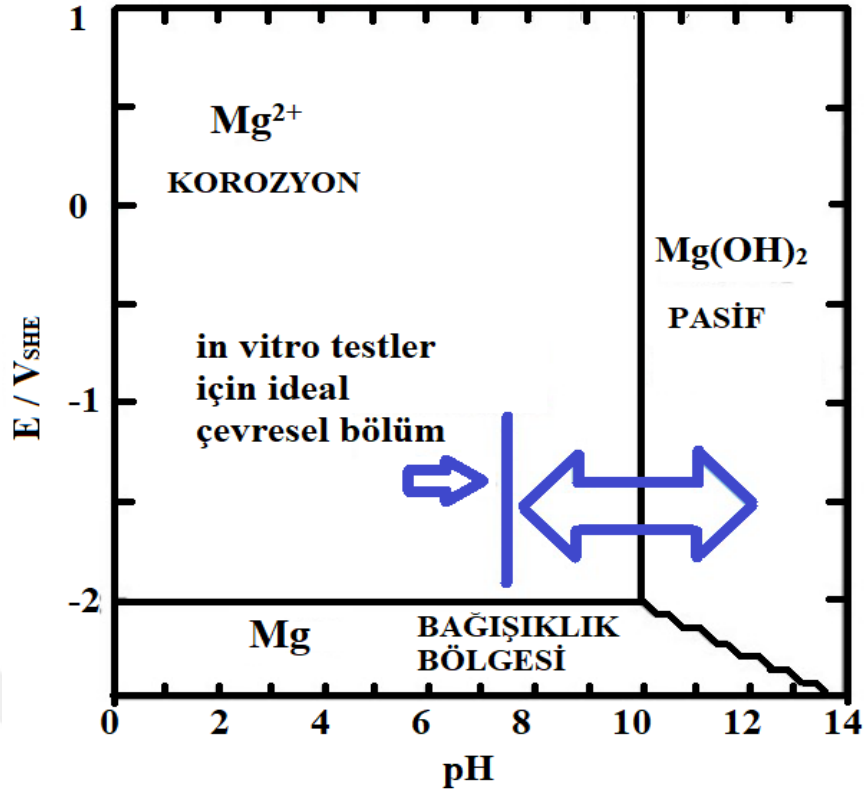
Şekil 1.3. Magnezyum yüzeyi üzerinde geliştirilen elektrokimyasal potansiyeli gösteren şematik diyagram.

Derişimi yüksek çözeltiler için, çift tabakanın kalınlığı $0.01 \mu m$ az olarak tahmin edilmektedir [64]. Bozunma ürünleri tabakasının oluşumu sırasında çift tabakanın bileşimi ve elektrik potansiyeli değişmektedir. Bu değişiklikler, yüzey işlemlerinin kinetiğini ve dolayısıyla metalik çözünme kinetiğini etkilemektedir. Metal bozunma ürünü tabakası boyunca iyon taşınması, bozunma ürünü tabakası-elektrolit arayüzü ve bozunma ürünleriyle birlikte elektrik potansiyeli düşüşü tarafından yönetilen bir süreçtir [62]. Magnezyum alaşımlarının elektrokimyasal davranışının saf magnezyum ile benzer olduğu düşünülmektedir, bu nedenle Denklem 2-4'te sunulan aynı katodik ve anodik reaksiyonlar tarafından yönetilmektedir [65].

Buna rağmen, çok sayıda elektrokimyasal test, farklı alaşım bileşimleri için korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) üzerinde önemli değişiklikler gösterdiğinden, alaşım elementlerinin elektrokimyasal süreç üzerindeki etkisini göz ardı edilemez bulmaktadır [66]. Magnezyumun yüksek elektro negatif potansiyeli nedeniyle, mikroyapıda bulunan neredeyse herhangi bir faz (ikincil fazlar, ayrık alanlar, kirlilikler), α -Mg matrisinden daha soy davranacaktır ve çözünmeyi hızlandıracaktır [67]. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesine yönelik geleneksel stratejilerin, alaşımın bozunma oranını iyileştirdiği ortaya çıkarmıştır. Bu süreçler, potansiyel aktif katodik çekirdeğin homojen dağılımını iyileştirir ve böylece daha düşük ve daha homojen bir bozunma oluşturmaktadır [68], [69]. Ayrıca, sulu çözeltilerdeki metalik çözünme, sadece elektrot potansiyeline değil aynı zamanda çözeltinin asitlik / bazlık seviyesine de bağlıdır [70].

Metalik korozyonun termodinamik tahmini, Marcel Pourbaix (1966) tarafından potansiyel-pH diyagramları şeklinde gösterilmiştir. Bu konuda bir örnek olarak Şekil 1.4'te gösterilen magnezyum-su sistemine ilişkin bir potansiyel-pH diyagramı verilmiştir [71]. Metalik magnezyumun korozyonu, Mg^{2+} iyonlarının kararlı olduğu potansiyel-pH bölgelerinde meydana gelebilir ve metalik magnezyumun termodinamik olarak kararlı olduğu yüksek negatif elektrot potansiyel bölgelerinde korozyon gerçekleşmez. Magnezyum hidroksitinin kararlı olduğu bölgelerde ($pH > 10$) yüzeyde oluşan hafif çözünebilir $MgO/Mg(OH)_2$ bölmesi nedeniyle korozyon hızında bir azalma beklenmektedir [72].

Bununla birlikte, bir korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve bir korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) tarafından belirlenen elde edilen çözünme hızı, hem oksidasyon hem de indirgeme yarı reaksiyonlarını etkileyen çevreden gelen kinetik faktörlere bağlıdır. Bu faktörler, örneğin, alaşımın mikro yapısı, safsızlıkların veya ikincil fazların varlığı ve Mg yüzeyinde oluşan bozunma ürünleri tabakasıdır [73], [74].



Şekil 1.4. 25 °C'de sulu ortama daldırılmış magnezyum için, fizyolojik pH'ın sunulduğu Pourbaix diyagramı.

Şekil 1.4'te gösterildiği gibi, fizyolojik çevre, magnezyum ve alaşımlarını E-pH diyagramının koruyucu olmayan bir bölgesinde konumlandırmaktadır. Bununla birlikte, suyun indirgeme reaksiyonu (Denklem 3), düşük pK_{hyd} nedeniyle Mg^{2+} 'nın hidrolizi ile telafi edilemeyen bir alkalileşme süreci üretmektedir. Bu nedenle, alkalileştirme işlemi, yüzeyde oluşan bozunma ürünleri tabakasını stabilize ederek magnezyum alaşımlarının davranışını değiştirmektedir [75]. Nem varlığında veya oda sıcaklığında basit sulu ortamlarda daldırma altında, magnezyum yüzeyinde oluşan doğal ve tamamen örtmeyen kübik MgO filmi [67], hidroksilasyon yoluyla bir MgO/Mg(OH)₂ çift katmanlı yapıya dönüşmektedir [72]. Bu sürecin ilerlemesi Denklem 1'de gösterilmektedir. Bu iki tabakalı yapı, ince-yoğun MgO bakımından zengin bir iç tabaka ve kalın gözenekli Mg(OH)₂ bakımından zengin bir dış tabaka ile tanımlanan diffüz karışık bir oksit/hidroksit filmidir [76]. Yoğun bir iç tabakadan gözenekli bir tabakaya kompaktlıktaki değişiklik, Mg-O'dan Mg-OH bağlarına geçişten kristal yapısındaki hacim değişikliğinin ve çift tabakanın sürekli çözünme çökelme sürecinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir [76].

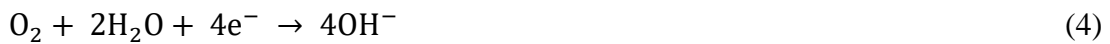


Bu iki tabakalı yapı, Mg(OH)₂ çözünmesinin önceki çalışmalarda gösterilen pH'a bağlı olması nedeniyle nötr ve asidik sulu çözeltiler altında tam olarak koruyucu değildir [77]. Bu, metal ile bozunma çözeltisi arasındaki teması engelleyemeyen, tamamen pasifleştirilmemiş bir yüzeye yol açar; bu nedenle, bozulma sürecinin devam etmesini durduramamaktadır.



Metalik magnezyumun (Mg) çözelti içerisinde iyonik magnezyuma (Mg²⁺) dönüştürüldüğü oksidasyon işlemine (Denklem 2), anodik reaksiyonda üretilen elektronları tüketen en az bir indirgeme reaksiyonu eşlik etmektedir. Düşük magnezyum korozyon potansiyeli nedeniyle [74], nötr ve alkali ortamlarda Mg üzerindeki birincil indirgeme reaksiyonu su indirgeme reaksiyonudur (Denklem 3).

Sulu ortam altında magnezyum ve alaşımlarının korozyon mekanizması için geleneksel olarak belirtilenin aksine, son çalışmalar çözünmüş oksijenin indirgenmesinin ikincil bir indirgeme reaksiyonu (Denklem 4) olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Bu indirgenme reaksiyonu, Mg matrisinde bulunan, tane sınırlarında ayrılmış ve ayrıca aşındırıcı çözeltiden gelen alaşım safsızlık parçacıkları (örneğin Fe, Ni ve Zn) üzerinde gerçekleşmektedir [75], [78]–[80]. Bununla birlikte, ikincil fazlar gibi yüzeydeki diğer elektrokimyasal olarak aktifler, oksijen indirgeme reaksiyonunu oluşturabilmektedir. Magnezyum korozyonunun kinetiğinde oksijenin indirgeme reaksiyonunun önemi, aşındırıcı ortama bağlı olarak hesaplanmaktadır [78].



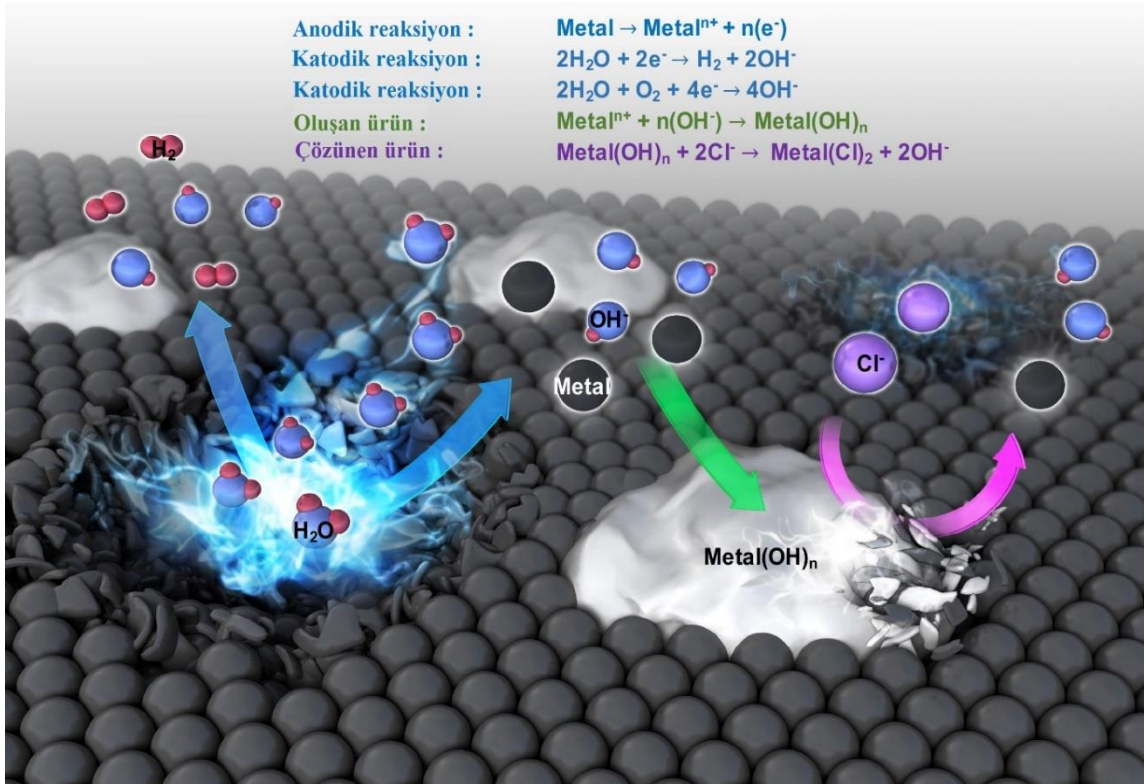
Bu nedenle, sulu ortam altında magnezyum bozunma işlemi, Denklem 5'te sunulan genel reaksiyona yol açmaktadır.



Bu nedenle, basit bir sulu çözelti altında magnezyum ve alaşımlarının çözünme kinetiği, tam olarak koruyucu olmayan MgO/Mg(OH)₂ filminin varlığı ve safsızlıkların, ikincil fazların varlığıyla modüle edilmektedir [56]. Anodik reaksiyon (Denklem 3) önemli miktarda hidrojen üretirken, katodik reaksiyon (Denklem 5) yetersiz dirençli hidroksit koruma tabakasının oluşumunu desteklemektedir. Bu durum polarizasyonun anodik reaksiyonu yoluyla olmaktadır [81] ve dolayısıyla magnezyum ve Mg alaşımlarının galvanik korozyona karşı yüksek duyarlılığına neden olmaktadır.

İnsan vücudunda magnezyum alaşımlarının yüzeyinde oluşan magnezyum hidroksit tabakası, komşu dokulardaki klor iyonlarının etkisiyle koruyucu özelliğini kaybetmektedir. Ortamdaki klorür konsantrasyonu 30 mmol/L'yi aştığında, magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ klor ile reaksiyona girerek suda çözünür bir magnezyum klorür oluşturur ve böylece korozyon sürecini hızlandırmaktadır [82], [83]. Şekil 1.5'te metallerin bozunmasına dair genel denklemler verilmiştir [84].

Bu işlemler, aşağıda sunulan kimyasal reaksiyonlarla temsil edilmektedir (Denklem 6-8):



Şekil 1.5. Metallerin biyolojik bozunma mekanizması.

$MgCl_2$ tuzunun çözünürlüğünün [83] biyouyumlu olmasına ve bariz sitotoksik etkileri olmamasına rağmen, implant yüzeyindeki $MgCl_2$ tabakasının oluşumu korozyon direncinde bir azalma olmaktadır. Öte yandan, hidroksil iyonlarının varlığı, kalsiyum ve fosfat iyonları ile birlikte yüzeyde koruyucu bir tabaka olarak çeşitli kalsiyum fosfatları çökeltirerek alkaniteyi arttırmaktadır [85], [86].

1.4. FİZYOLOJİK ORTAMIN MAGNEZYUM METALİ ÜZERİNE ETKİSİ

Şekil 1.4'teki geleneksel Pourbaix diyagramları, çözünen içermeyen saf su ve belirli bir Mg^{2+} konsantrasyonu varlığında korozyon sürecini göstermektedir. Bununla birlikte, diğer iyonların varlığı (örneğin, klor, sülfatlar, karbonatlar ve fosfatlar), bir E-pH diyagramının bağımsızlık, pasivasyon ve korozyon alanlarının yapılarını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum daha karmaşık bileşimler altında, alkalileştirme işlemi yalnızca $Mg(OH)_2$ 'yi stabilize etmez aynı zamanda bozunma ürünleri tabakası oluşumuna katkıda bulunan diğer çözünmeyen tuzların çökmesine de aynı zamanda yol açmaktadır [87].

Geleneksel basit in vitro korozyon çözeltilere (örneğin, %3,5 NaCl) kıyasla, fizyolojik ortamın bileşimi magnezyum bazlı malzemelerin bozunma mekanizması üzerinde daha fazla karmaşıklık yaratmaktadır. Aşındırıcı fizyolojik sıvı, inorganik elektrolitler (örn. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) düşük moleküler ağırlıklı organik maddeler (örneğin; glikoz, amino asitler) yanı sıra organik polimerik yapılar (örn. proteinler) ve çözünmüş gazlar (örn. CO_2 , O_2) içeren sulu bir çözelti olarak tanımlanabilmektedir [88], [89].

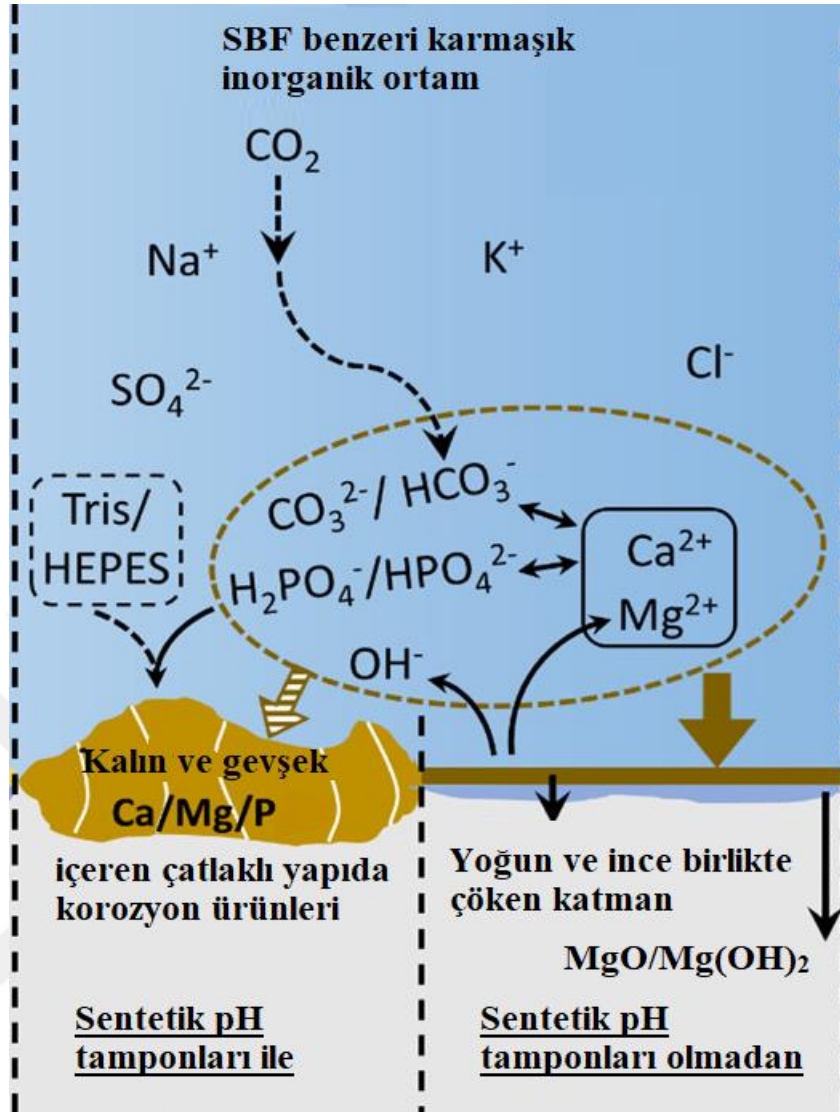
1.4.1. Yapay Vücut Sıvısı Ortamının Magnezyum Üzerinde Etkisi

Magnezyum ve alaşımlarının korozyon hızının, in vitro testlerde uygulanan çözeltilere önemli ölçüde bağlı olduğu bildirilmiştir. "Simüle edilmiş vücut sıvıları", insan serumunda ve interstisyel sıvıda bulunan tüm ana inorganik iyonları içeren ortamlara atıfta bulunan genel bir terimdir. Yaygın olarak kullanılan simüle edilmiş vücut sıvıları, simüle edilmiş vücut sıvısı, Hank'in dengeli tuz çözeltisi ve Earle'ün dengeli tuz çözeltisidir [90]. Simüle edilmiş fizyolojik koşullar altında inorganik bileşenlerin etkisine ilişkin önceki çalışmalar karşılaştırıldığında bozunma hızı ve bozunma ürünleri katman bileşimi/morfolojisinde önemli farklılıklar göstermiştir. Aşağıdaki iyonlar fizyolojik sıvı bölmesine bağlı olarak farklı oranlarda bulunur: Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Şekil 1.6'da yapay vücut sıvısı ortamına benzer ortamlarda magnezyum ve alaşımlarının korozyon davranışı verilmiştir. Magnezyum ve alaşımlarının, Cl^- , anyonları içeren yapay vücut sıvısı içerisine daldırıldığında, çözünme işlemi, bu anyonların $MgO/Mg(OH)_2$ filmi ile reaksiyona girerek daha fazla çözünür bileşik oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, Williams ve ark. [91], $Mg(OH)_2$ 'nin çözünürlüğünün klorür iyonu ile 100 mM ve 1000 mM aralığında değiştiğini belirtmiştir.

Magnezyum ve alaşımlarının üzerinde oluşan pasif filmlerin Cl^- anyonları tarafından parçalanma mekanizması bilimsel olarak uzun süredir araştırılıp tartışılmaktadır. Çözünür MgCl_2 'ün [91]–[93] oluşumunu içeren genel olarak ele alınan mekanizma, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve Cl^- anyonları arasındaki reaksiyonun termodinamiği tarafından doğrulanmamış görünmektedir. Alternatif olarak, Cl^- anyonunun film parçalanması üzerindeki zararlı etkisinin rolü, MgCl_2 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - H_2O genel bileşimi ile hafif suda çözünür hidratlı magnezyum hidroksi klorür komplekslerinin oluşumuna bağlanmıştır [93]. Taltavull ve diğerleri tarafından sağlanan sonuçlar [94], magnezyumun bozunması üzerine, Cl^- anyonların olumsuz etkisini desteklemekle birlikte, ikincil parçacıklar ve α -Mg matrisi arasındaki galvanik etki ile bir ilişki kurmuştur. Cl^- anyonların alaşım bileşimi ve mikro yapı üzerindeki zararlı etkisinin bir bağımlılığını da ortaya çıkarmıştır.

Literatürde [95]–[97], magnezyum korozyonunun SO_4^{2-} iyonlarının mevcudiyetinde hızlandığını, çukurlaşmaya daha az eğilim gösterdiğini ancak genel bir bozunma süreciyle daha fazla kütle kaybını teşvik ettiğini belirtmiştir. Bununla birlikte, Agha ve ark. [98] bu etkiyi, fizyolojik aralığa (200 mg/L) kadar artan SO_4^{2-} konsantrasyonları ile göstermiş, ancak Ca^{2+} , HCO_3^- ve HPO_4^{2-} iyonları mevcut olduğunda herhangi bir etki gözlenmemiştir.

Magnezyum fosfatların ve magnezyum karbonatların magnezyum yüzeyinin pasivasyonuna katkısı bilinmektedir. AZ91 üzerinde Xin ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen sistematik bir elektrokimyasal çalışma Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının varlığında HPO_4^{2-} ve HCO_3^- 'ün sinerjik koruyucu etkisini ortaya koymuştur. Çalışmada yüzeyde çökelen magnezyum fosfatın güçlü bir koruyucu etkisi tanımlanmıştır. Bununla birlikte, alkalileştirme işlemi devam ettikçe, magnezyum karbonatın çökmesi koruyucu etkiyi artırır, yalnızca HPO_4^{2-} iyonlarının eklenmesiyle karşılaştırıldığında bozunma oranını daha da düşürmekte ve lokalize oyuklaşma korozyonunu azaltmaktadır [97].

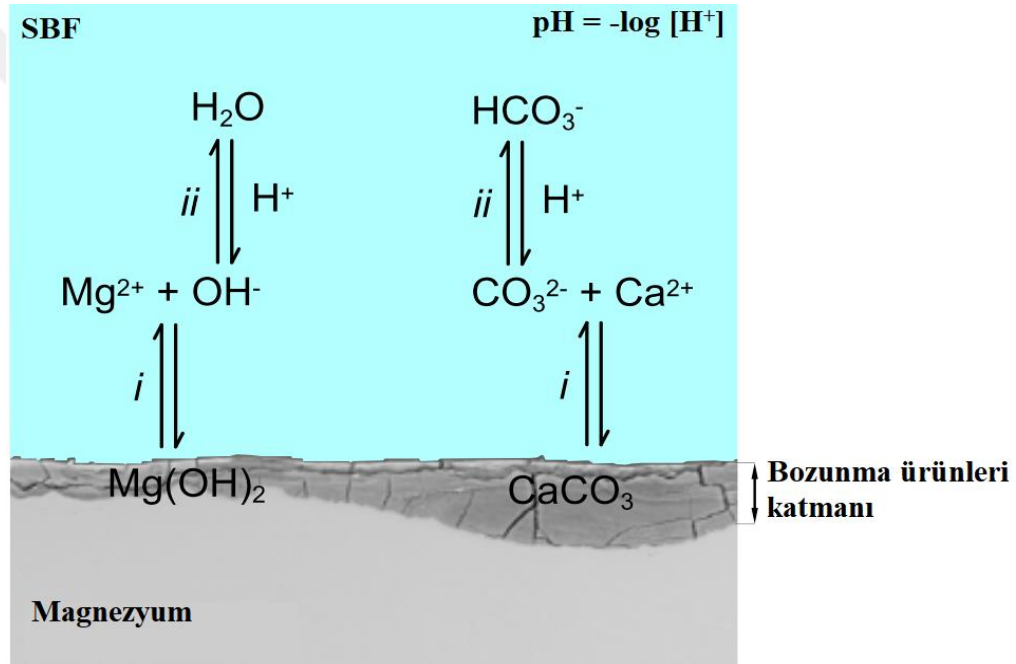


Şekil 1.6. Yapay vücut sıvısı ve benzeri ortamlarda Mg'nin korozyon davranışının şematik gösterimi.

İnorganik fraksiyonun tüm sinerjik etkileri arasında, fizyolojik bir sıvının varlığındaki magnezyum bozunması, magnezyum yüzeyi ile aşındırıcı çözelti arasındaki etkileşimi ve dolayısıyla bozunma hızını önemli ölçüde modüle eden bir bozunma ürünleri tabakası oluşturmaktadır. Bahsedilen çalışmalarda sunulan sonuçlardan Mg^{2+} , Ca^{2+} , HPO_4^{2-} ve HCO_3^- iyonlarının varlığı bu koruyucu etkide kritik bir rol oynamaktadır. Bu bileşiklerin varlığı, bozunma işlemi sırasında çevre (konsantrasyon ve pH) tarafından yönetilmektedir. Bu nedenle, fizyolojik koşullar altında magnezyum bazlı malzemelerin davranışını anlamak ve tahmin etmek için, bozunma işlemi sırasında doğru fizyolojik bileşimi tanımlamak ve pH'ı kontrol etmenin önemi ortaya çıkmaktadır.

1.4.2. pH'ın Magnezyum Üzerinde Etkisi

pH'ın heterojen bir inorganik çökelme dengesi üzerindeki etkisi Le Chatelier ilkesine [99] dayanmaktadır. Şekil 1.7'de şematik olarak gösterildiği gibi, çökelme dengesinde yer alan bileşik bir bazik anyona sahipse, pH'daki değişiklikler ikincil bir asit-baz dengesiyle rekabet ederek çökelme dengesini değiştirebilmektedir. Bu temel anyonlar, fizyolojik koşullar altında (örneğin; OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) magnezyum bazlı malzemelerin bozunma ürünleri tabakasında bulunan ilgili tüm bileşikler için mevcut olduğundan, bozunma sürecinde yerel pH'ın önemi anlaşılmaktadır. Örnek olarak, biyoapatit oluşumunun olası bir öncüsü olan dikalsiyum fosfat dihidrat veya brusitin çökmesi, çevredeki çözeltilde pH değerini düşüren protonların salınmasından kaynaklanmaktadır [100].



Şekil 1.7. Magnezyum metalinin yapay vücut sıvısı ortamında bozunmasının pH'ı ile ilişkisi.

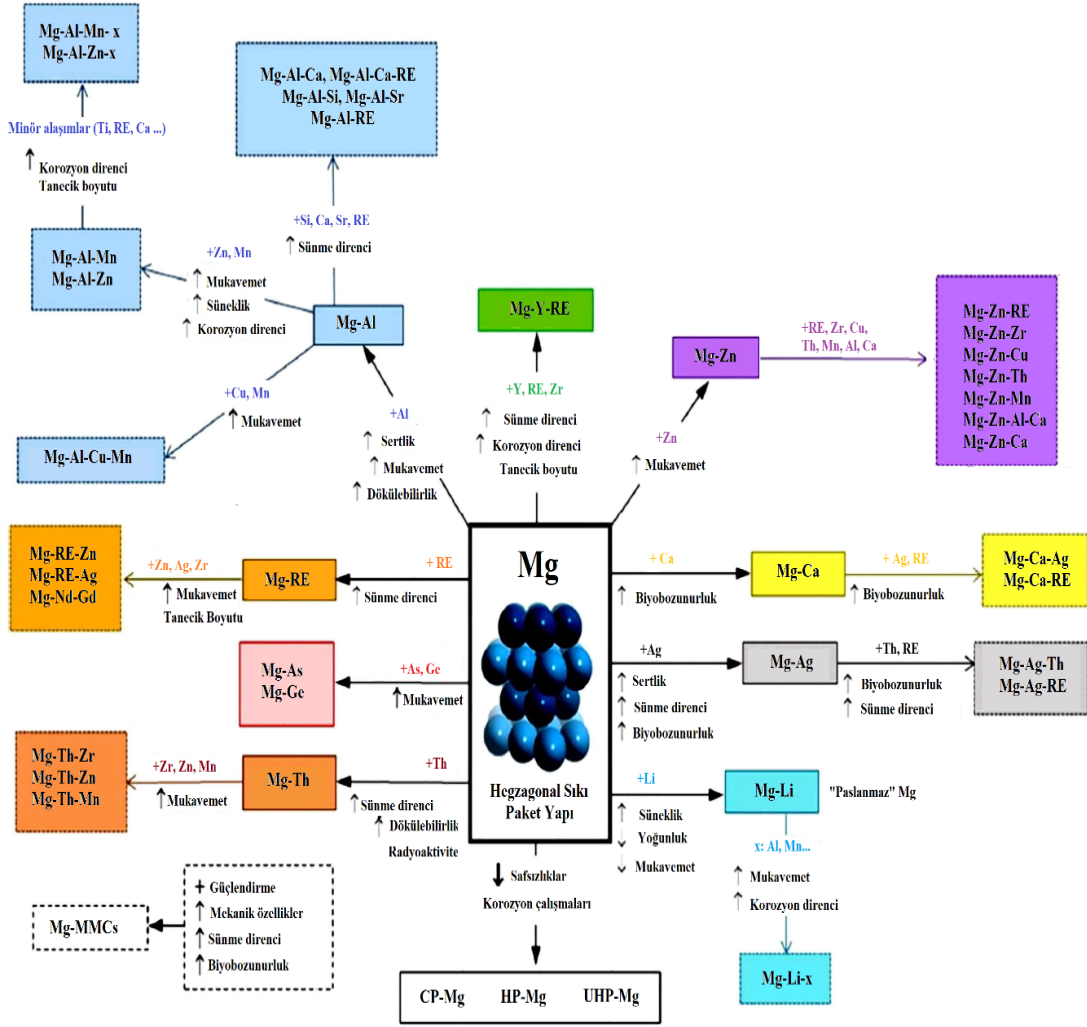
Farklı pH veya farklı tampon sistemlerin kullanımı ile gerçekleştirilen in vitro deneyler, farklı magnezyum alaşımlarının bozunma hızını in vitro testin gerçekleştirildiği pH'a bağlamaktadır [101], [102]. Bu nedenle, bozunma işlemi sırasında pH'ı fizyolojik pH aralığı içinde kontrol etmek için magnezyum bazlı malzemelerin in vivo performansını simüle etmek çok önemlidir. Ancak, González ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, in vitro testler için kullanılan farklı tamponlama sistemlerinin kendi kimyasının olduğu ve bozunma mekanizmasına müdahale edebildiği rapor edilmiştir [103].

Magnezyum metalinin yapay vücut sıvısı ortamında bozunması pH'a doğrudan bağlıdır. Magnezyum metalinin yapay vücut sıvısında bozunması, yapay vücut sıvısının pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Yapay vücut sıvısı pH'ı arttıkça, magnezyum metalinin bozunma hızı artmaktadır. Bu nedenle, yüksek pH'lı bir yapay vücut sıvısı çözeltisinde magnezyum metalinin bozunması daha hızlı gerçekleşmektedir. Bunun nedeni, yüksek pH'nın magnezyum metalinin yüzeyinde bir pasivasyon tabakası oluşmasını engellemesi ve böylece metalin hızlı bir şekilde çözünmesine izin vermesidir. Öte yandan, düşük pH'lı bir yapay vücut sıvısı çözeltisi, magnezyum metalinin bozunmasını yavaşlatmaktadır. Ancak, düşük pH değerleri aynı zamanda çevre dokularda inflamasyona neden olabilir ve bu nedenle bu pH aralığı tercih edilmemektedir. Sonuç olarak, magnezyum metalinin yapay vücut sıvısı ortamındaki bozunması pH'a bağlıdır ve bu özellik, magnezyum bazlı implantların tasarımında ve uygulamasında dikkate alınması gereken önemli bir faktördür.

1.5. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN MAGNEZYUM METALİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Mükemmel biyouyumluluk, yüksek aşınma direnci ve düşük korozyon hızı (biyolojik bozunma) olmadıkça hiçbir malzeme implantlar için ideal kabul edilememektedir [104]. Bu özelliklere sahip bir malzeme, implant insan vücudunda tamamen çözünmeden önce kemikleri tedavi edebilmektedir [105]. Magnezyum alaşımlarını endüstri ve biyomedikal alanların çeşitli yönlerinde kullanmanın birçok zorluğu vardır. Performanslarını etkileyen Mg alaşımları için iki ana problem mevcuttur. Bunlar, alaşım elementlerinin yüksek bozunma oranı ve düşük biyouyumluluğudur. Bu tür sorunlarla karşılaşılmasına rağmen, Mg alaşımları özelliklerini alaşımlama, işleme ve kaplama vb. ile geliştirebilmektedir [106].

Elementel alaşımlama, Mg alaşımlarının korozyon direncini ele almada ve mekanik özelliklerini iyileştirmede tercih olmaktadır. Yeni yapılarıdaki Mg alaşımlarının klinik uygulamalar için özel olarak hazırlandığı literatürden açıkça görülmektedir. Alaşımlamadan sonra elde edilen tane inceltme, birincil ve ikincil faz dağılımını iyileştirmektedir. İkinci faz nedeniyle elektrokimyasal testlerde katodik ve anodik polarizasyon davranışı fark edilebilmektedir [107]. Daha fazla alaşımlama, akma dayanımı, elastikiyet ve korozyon direnci özellikleri gibi mekanik özellikleri etkilemektedir [108].



Şekil 1.8. Elementlerin magnezyum alaşımlarının özelliklerine etkisi.

Mg ile alaşımlandıktan sonra Al, kalsiyum (Ca), Zn, stronsiyum (Sr), Mn ve nadir toprak elementlerinin İtiryum (Y), gadolinyum (Gd) gibi fiziksel ve mekanik özellikleri, korozyon direncini ve biyoyumluluğu önemli derecede iyileştirmektedir. Şekil 1.8, alaşım elementlerinin magnezyum ve alaşımlarının özelliklerini güçlendirerek magnezyum alaşımlarının geliştirilmesini açıklamaktadır [72]. Bununla birlikte, bu bileşimlerin birçoğu başlangıçta biyoyumluluğun kritik bir konu olmadığı başka amaçlar için geliştirilmiştir. Ca, Zn, Sr gibi eser elementlerinin insan vücudunda bulunması ve doku onarımına ve iyileşmesine yardımcı olabilmeleri nedeniyle biyomedikal alaşımlı implantlarda kullanılması önerilmektedir. Bu durum, implantlardan kaynaklanan sitotoksisiteyi veya zararlı doku reaksiyonlarını azaltmaya yardımcı olmaktadır [109], [110].

1.5.1. Alüminyum Elementinin Magnezyum Üzerinde Etkisi

Alüminyumun Mg içindeki çözünürlüğü %12.7'dir [111]. Bu durum, genel olarak ağırlıkça %2 ila 9 aralığında Mg alaşımlarında Al'un kullanılmasını sağlamaktadır. Bir alaşımın korozyon hızı, ağırlıkça %3'ten fazla alüminyum ilavesiyle katodik reaksiyon yoluyla iyileştirilmektedir [112]. Alüminyum, magnezyum alaşımlarında β -fazlarının mevcudiyeti ile korozyon çatlağındaki gerilmelere duyarlılığı arttırmaktadır [113], [114]. Spesifik tıbbi analizler, beyindeki yüksek Al konsantrasyonunun zekayı bozabileceğini ve Alzheimer hastalığına neden olabileceğini göstermiştir [115]. %5'e kadar Al ilavesi, tane incelmeye önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır, ancak daha fazla Al ilavesinin tane boyutu üzerinde hiçbir etkisi bulunmamıştır. Al'ın Mg içinde alaşımlanması, hem çökelme hem de katı çözeltinin mukavemetini artırır, dolayısıyla Mg-Al alaşımlarının da mukavemetini arttırmaktadır [59]. Mg-Al alaşımları, simüle edilmiş vücut sıvılarında saf Mg'den daha iyi korozyon direncine sahiptir. Al'ın osteoblastlar için de tehlikeli olabileceği bulunmuştur, Mg-1Al alaşımının bir sıçanda dört hafta boyunca in vivo test edilmesi iyi bir biyouyumluluk ortaya koymuştur [116]. Bununla birlikte, bu alaşımların uzun vadeli biyouyumluluğu, Al'ın vücut sıvılarındaki toksik davranışı nedeniyle hala şüpheli olarak görülmektedir [117].

1.5.2.Çinko Elementinin Magnezyum Üzerinde Etkisi

Çinko, insanların ihtiyaç duyduğu yaklaşık 15 mg'lık bir besin elementidir ve %85'in üzerinde kemik ve kaslarda bulunur. Çinkonun ağırlıkça %6.2'si magnezyumda çözünmektedir [17]. Çinko, magnezyum alaşımlarında en etkili ve yaygın olarak kullanılan elementlerden biridir [118]. Mukavemeti arttırmak için alüminyum ile birlikte kullanılmaktadır. Ayrıca magnezyumda bulunan nikel ve demir gibi safsızlıkların aşındırıcı etkisini azaltmakla birlikte, hidrojen oluşum oranını azaltarak kemik iyileşmesini desteklemektedir [26]. İn vivo, Mg alaşımlarının bozunması, hidrojen gazının açığa çıkma sürecinden kaynaklanmaktadır. Bu durum hidrojen çıkışı ve hastanın iyileşme süresinin uzaması nedeniyle doku nekrozu ve enflamasyonu ile sonuçlanabilmektedir [119]. Zn bakımından zengin (<%3) alaşımlar daha az hidrojen gazı içerdiği gözlemlenmiştir. Zn'nun Mg alaşımlarına dahil edilmesi, güçlü bir çözelti sertleştirme mekanizması ile çekme mukavemetini ve sertliği arttırmaktadır. Ayrıca yaşlanma performansını artırarak, safsızlıkları azaltarak ve korozyon direnci özelliklerini iyileştirerek alaşımları bu yönde geliştirmektedir [120].

Çinko konsantrasyonundaki artış, stres korozyon çatlığına neden olmaktadır. Çinko alaşımları, magnezyum alaşımlarıninkine benzer kuvvete sahip olsa da, daha yüksek olan Young modülü, implant ve kemik arasında eşit olmayan yük aktarımı nedeniyle biyomedikal implantlarda iyileşme süreci üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilmektedir [17]. Zhang ve diğerleri [121], Mg–Zn–Ca'nın biyomedikal kullanımlarda değerli alaşım olduğunu öne sürmüştür. Mg–Zn–Ca alaşımına Zn ilavesi, sadece gerilme mukavemetini (105 ila 182MPa) değil, aynı zamanda uzama yüzdesini de (%4.2 ila 9.1) artırdığı rapor edilmiştir. Biyouyumluluk testi için yapılan başka bir çalışmada, Mg–5.62 Zn alaşımli çubuklar karaciğer, dalak ve kalbi olan on iki tavşanın femurlarına implante edilip; farklı vücut bölümlerinin işlevi üzerinde hiçbir zararlı etki ortaya koymamıştır [122].

1.5.3. Mangan Elementinin Magnezyum Üzerinde Etkisi

Mangan, biyolojik olarak bozunabilir Mg alaşımlarının alaşımlanmasında kullanılan, insanlarda bulunan eser elementlerden biridir. Magnezyumda düşük çözünürlüğü (ağırlıkça %2.2) nedeniyle Mn ilavesi alaşım sistemine az miktarda katılmaktadır. Mn, kemik oluşumuna ve kemik metabolizmasına yardımcı olduğu için osteoporozun önlenmesinde hayati bir rol oynamaktadır [17]. Yapılan bazı çalışmalarda Mg alaşımlarına ikili element olarak Mn eklenmesi (ağırlıkça %5'e kadar), korozyon hızında önemli bir değişiklik göstermemiştir [123]. Mn ilavesi, mekanik özellikleri korurken Mg alaşımlarının korozyona karşı direncini arttırmaktadır [124]. Artan Mn içeriği, Mg alaşımının tane boyutunu (Mg-Al-Mn) ağırlıkça %0.4'e kadar azaltmaktadır. Mn tek başına korozyon direncini artıramaz, bu nedenle çoğunlukla Mg-Al alaşımları (AZ serisi) vb. gibi üçlü bir alaşım olarak kullanılmaktadır. AZ serisinde Mn'nin varlığı, demir ve diğer safsızlıkların olumsuz etkilerini metaller arası bileşiklere dönüştürerek hafifletmektedir [125]. Mg metalinin alüminyum içermeyen alaşımlarında Fe'nin Mn tarafından kapsüllenmesine vurgu yapılmaktadır. Al yokken bile Mn, Fe'nin ayrılmasında son derece etkili olabilmektedir [126]. Araştırmalara göre, Mg-Mn alaşımına %1 Zn ilavesi mükemmel korozyon önleyici özellikler sağlamaktadır [127]. Ding ve diğerleri, Mg-Mn alaşımlarıyla ilgili yaptıkları bir çalışmada üç sıçanda sitotoksisite fark etmişlerdir. Çalışma sırasında, duyuşal saç hücrelerinin sitotoksisiteye eğilimli olduğunu keşfetmişlerdir. Bu toksisite sorunlarından dolayı, biyomedikal uygulamalarda Mn'nin kullanımını ağırlıkça <%1 ile sınırlanmıştır [128].

1.6. LİTERATÜR TARAMASI

2001'den 2005'e kadar, Witte ve diğeri sırasıyla alüminyum ve çinko (%3 Al + %1 Zn ve %9 Al + %1 Zn) ve nadir toprak elementleri (%4 Y + %3 Nd) ile Mg alaşımlarının (4 tip) in vivo bozunmasını incelemişlerdir. Ameliyattan 18 hafta sonra alaşımın bozunmasını gözlemlemişlerdir. 18 hafta sonunda kontrole kıyasla alaşımların kemik oluşumunda önemli bir artış gösterdiği rapor edilmiştir. Yazarlar, en yavaş korozyon hızının alaşım elementi olarak Al ile alaşımlanmasında olduğunu kanıtlamışlardır. Ayrıca, alaşım elementleri, amorf kalsiyum fosfat tabakasının yanındaki korozyon tabakasında ve bitişik kemik dokusunda gözlenmemiştir [23].

2005'den 2010'lu yıllarda da magnezyum ve alaşımlarının biyobozunur bir malzeme olarak kullanımının araştırılması hızla devam etmiştir. Mg-Mn ve Mg-Mn-Zn alaşımlarının fosfat tamponlu simüle edilmiş bir vücut sıvısındaki korozyon davranışı kemik implant uygulamaları için elektrokimyasal test ve kütle kaybı deneyleriyle incelenmiştir. Polarizasyon eğrilerindeki uzun pasifleşme aşaması ve nötr kırılma potansiyeli, magnezyum alaşımlarının fosfat tamponlu yapay vücut sıvısı yüzeyinde hızlı bir şekilde pasif bir tabakanın oluşabileceğini ve bu tabakanın magnezyumu korozyondan koruyabileceğini göstermiştir. Yapay vücut sıvısı içerisine daldırılan magnezyum alaşımlarının yüzeyleri SEM ve EDAX ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, Mg-Mn ve Mg-Mn-Zn alaşımlarının 24 saatlik daldırmadan sonra amorf Mg içeren fosfat tabakasıyla tamamen kaplandığını göstermiştir. Sonuçlar, magnezyum alaşımlarının ilk 48 saatte ciddi şekilde korozyona uğradığını, ancak fosfatın magnezyum alaşımlarının yüzeyinde hızlıca çökerek etkili bir koruma sağladığını göstermiştir. 48-96 saat daldırma sonrası korozyon reaksiyonu ve çökme reaksiyonu stabil bir aşamaya ulaşmıştır. Bu da magnezyum yüzeyindeki fosfat tabakasının, özellikle Zn içeren fosfat tabakasının magnezyum alaşımı için etkili bir koruma sağlayabileceğini göstermektedir [25].

Magnezyum ve alaşımları, kemik vidaları ve plakaları gibi biyolojik olarak emilebilir biyomalzemeler için potansiyel bir uygulama göstermiştir. Yüzey biyoaktivitesini artırmak için, kalsiyum fosfat magnezyum alaşımı yüzeyine kaplanmıştır. Yüzey karakterizasyonu, poröz ve ağ şeklinde $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tabakasının magnezyum alaşımlarının yüzeyinde küçük miktarlarda Mg^{2+} ve Zn^{2+} ile birlikte oluştuğunu göstermiştir. L929 hücreleri, in vitro hücre deneylerinde Ca-P kaplı magnezyum alaşımında anlamlı derecede iyi yapışma, yüksek büyüme hızı ve çoğalma özellikleri sergilemiştir.

Bu durum Ca-P kaplamanın magnezyumun yüzey sitotoleransını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Ca-P kaplı ve kaplama yapılmayan alaşım çubuklarının erken aşamada kemik tepkisini araştırmak için in vivo implantasyonları yapılmıştır. Rutin patolojik inceleme ve immünohistokimyasal analizler, Ca-P kaplamanın magnezyum için önemli bir yüzey biyoaktivitesi sağladığını ve implant/kemik arayüzünde erken kemik büyümesini teşvik ettiğini göstermiştir. Bu nedenle, Ca-P kaplamanın magnezyum alaşımının yüzey biyoaktivitesini artırmak için etkili bir yöntem olabileceği önerilmektedir [24].

Magnezyum alaşımları olan AZ31, AZ91, AM60 ve ZK60'ın korozyon davranışları 1 mol/L sodyum klorür çözeltisinde incelenmiştir. EIS ve TP sonuçları, dört malzemenin korozyon direncinin ZK60>AM60>AZ31>AZ91 şeklinde olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, dört alaşımın korozyon ürünlerinin lokalize korozyon olduğunu ve ikinci faz parçacıkları ve matris arasında oluşan galvanik çiftlerin magnezyum alaşımlarının lokalize korozyonunun ana kaynağı olduğunu göstermektedir. Farklı magnezyum alaşımlarının korozyon direnci, alaşım elementlerinin konsantrasyonu ve mikroyapısı ile doğrudan ilişkilidir. AZ91'deki β fazının oranı AZ31'dekinden daha yüksektir ve β fazı alaşım matrisi ile mikro-galvanik hücre oluşturabilir, sonuç olarak AZ31'in korozyon direnci AZ91'den daha yüksektir. AM60 magnezyum alaşımındaki mangan elementi, AlMnFe ikinci faz parçacığını oluşturabilir ve magnezyum alaşım matrisindeki Fe içeriğini azaltarak alaşımın mikroyapısını arındırabilmektedir. Sonuç olarak AM60'ın korozyon direnci artmaktadır. Ancak, AlMnFe ve matris arasındaki daha nötr galvanik çiftler nedeniyle, AM60'ın mikroskopik korozyon morfolojisi daha lokalizedir. ZK60 magnezyum alaşımındaki zirkonyum elementi, taneleri rafine edebilir, Fe ve Si ile stabil bileşikler oluşturabilir ve alaşımın bileşimini arındırabilir, bu da ZK60 magnezyum alaşımının iyi korozyon direncine sahip olmasına neden olmaktadır [129].

Florür çözeltisinde magnezyum alaşımının korozyon etkisi ve pasif mekanizması SEM, EDAX ve elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Sonuçlar, hidroklorik asitle aktive edilen magnezyum alaşımının yüzeyinde çözünmez bir MgF_2 filmi oluştuğunu göstermektedir. Magnezyum alaşım yüzeyindeki Mg/F kütle oranı sabitlendiğinde, birikmiş MgF_2 filmi kütle değeri sabitlenebilir ve bu değer 11.3:1'dir. Aktive edilen magnezyum alaşımı, hacim oranı 1.2'den az olan sülfürik asit ve hidroklorik asit karışımında 'pasifleşme durumu' kazanmaktadır. Aynı zamanda magnezyum alaşımının kütle değeri zaman fonksiyonu olarak korunmaktadır.

Oran 1.4'ün üzerine çıktığında, magnezyum alaşımının kütle değeri hızla azalmaktadır. Depolanmış MgF_2 filmi tarafından HF_2^- (veya $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$) iyonlarının adsorpsiyonuyla oluşan pasif film, magnezyum alaşımını florür çözeltisinde korozyondan korumaktadır ancak florür içermeyen çözeltilerde korumamaktadır [130].

Yaklaşık 50 μm kalınlığında yeni bir anti-korozyon filmi, düşük ısıda (50 °C) kimyasal işlemlerle bir AZ31 magnezyum alaşımına başarılı bir şekilde kaplanmıştır. AZ31 magnezyum alaşımına kaplanmış olan yeni magnezyum mineralli filmin korozyon akım yoğunluğu, AZ31 magnezyum alaşımına kıyasla iki kat azalmıştır. Ek olarak, film, AZ31 magnezyum alaşımına yüksek yapışma özelliği kazandırmıştır. Anti-korozyon mekanizmasının anlaşılması, film yoğunluğunun kontrolü ve hidrofobik bir fonksiyonel grupla bu yüzeylerin geliştirilmesi, anti-korozyon özelliğinin daha da iyileştirilmesine yol açabileceği rapor edilmiştir [131].

Ringer solüsyonundaki ticari saf magnezyumun ve ZM21 Mg alaşımının korozyon davranışı, bu malzemelerin implant uygulamaları için ömrünü tahmin etmek amacıyla 92 saat boyunca her 4 saatte bir EIS yöntemiyle değerlendirilmiştir. CP-Mg ve ZM21 Mg alaşımının EIS spektrumu, yüksek frekans bölgesinde bir kapasitif döngü, orta frekans bölgesinde bir kapasitif döngü ve düşük frekans bölgesinde bir indüktif döngü göstermiştir. Daldırma süresine bağlı olarak ölçülen R_{ct} değişimi, ZM21 Mg alaşımının CP-Mg'den daha yüksek bir korozyon direnci sunduğunu ortaya çıkarmaktadır. CP-Mg'nin Ringer solüsyonuna 92 saat boyunca daldırılmasının morfolojik özellikleri, kırılma/çatlama desenlerinin ve iğne benzeri kristallerin büyük kümelerinin oluşumunu göstermektedir. Buna karşılık, ZM21 Mg alaşımının yüzeyinde kırılma/çatlama deseni gözlenmez ve iyi gelişmiş çubuk benzeri kristallerin kompakt bir tabakası ile kaplanmıştır. EDX analizi, CP-Mg ve ZM21 Mg alaşımının yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin O, C, Ca ve Mg açısından zengin olduğunu ve $CaCO_3$ ve $Mg(OH)_2$ 'nin bir karışımı olabileceğini, $CaCO_3$ 'ün baskın olduğunu göstermektedir. FT-IR spektrumu, korozyon ürününün $Mg(OH)_2$ ve aragonit formundaki $CaCO_3$ karışımı olduğunu doğrulamaktadır. İlk büyüme aşamasında hem CP-Mg hem de ZM21 Mg alaşımının yüzeyinde ince ve sürekli bir aragonitik $CaCO_3$ filmi oluşmaktadır. Ancak, ikinci aşamada $CaCO_3$ tabakasının kalınlaşması, ZM21 Mg alaşımının korozyon direncinde bir iyileşmeye olanak tanırken, bu büyüme aşaması CP-Mg için iyileşmesine engel olmuştur [132].

2011 yılında, Farklı Sr içeriklerine sahip (% 0,3, % 2,5 ve % 5,0) AZ31 magnezyum alaşımlarının döküm mikroyapısı ve Sr içeren fazları araştırılmıştır. Sonuçlar, Sr'nin AZ31 magnezyum alaşımına ilave edildikten sonra dendrit/tane boyutunun azaldığını ve Sr içeriği % 5,0'a kadar arttıkça dendritlerin daha ince, dendrit morfolojisinin daha pasif hale geldiğini ve dendrit/tane sınırındaki alaşım fazlarının dağılımının yayıldığını göstermektedir. Ayrıca, % 0,3 Sr ilavesi olan alaşımın β -Mg₁₇Al₁₂ fazının morfolojisi, sürekli düzensiz şerit benzeri şekilden kesikli düzensiz şerit benzeri şekle veya ince granül benzeri şekle dönüştüğünü göstermiştir. Aynı zamanda, % 2,5 Sr ve % 5,0 Sr ilavesi olan alaşımlarda bazı lamel benzeri ötektik fazlar bulunur ve % 5,0 Sr ilavesi olan alaşımda lamel aralığı daha inceldiği gözlenmiştir. AZ31 alaşımına yüksek Sr içeriği eklemek, alaşımın Mg₁₁Al₅Zn₄'in yeni üçlü ötektik ve/veya ayrılmış ötektik fazını oluşturabileceği ve % 2,5 Sr ve % 5,0 Sr ilaveli alaşımlarda Mg₁₇Sr₂ ve Mg₂Sr fazları oluştuğu rapor edilmiştir [133].

AZ31 magnezyum alaşımı, boyobozunma davranışlarını araştırmak için çeşitli zaman aralıklarında yapay vücut sıvısına daldırılmıştır. Daldırma işleminin erken aşamasında, alt tabaka Mg(OH)₂ filmi ile kademeli olarak kaplanmış ve film tabakası daldırma süresi arttıkça daha sıkı hale gelmiştir. Aynı zamanda, hidrojen reaksiyonunun yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH değerini arttırması nedeniyle hidroksiapatit ve magnezyum fosfat içeren beyaz parçacıkların bol miktarda Mg(OH)₂ filmine çökmesi gözlemlenmiştir. Hidroksiapatit, insan kemiklerinin temel bileşenidir, bu da AZ31 magnezyum alaşımının biyo uyumluluğunu göstermektedir. Daldırma süresi 24 saate ulaştığında, film tabakası çözülmeye başlamıştır [134] .

Magnezyum alaşımlarının korozyon direncini ve biyolojik uyumluluğunu artırmak için, sıvı faz plazma tekniği olan katodik plazma elektrolizi kullanılarak zirkonya (ZrO₂) kaplamaları WE43 magnezyum alaşımı yüzeyine uygulanmıştır. Magnezyum alaşımı substrat üzerindeki kaplamaların yüzey morfolojisi ve faz bileşimi SEM ve XRD ile incelenmiştir. Osteoblastların yapışma ve canlılığı da dahil sitotolerans sonuçları, katodik plazma elektrolizi tekniği ile oluşturulan ZrO₂ kaplamaları ile magnezyum alaşımının yüzey modifikasyonunun hücre proliferasyonu ve diferansiyasyonu için faydalı olduğunu göstermiştir. Burada sunulan yaklaşım, magnezyum esaslı implantların yüzey modifikasyonu için anti-korozyon ve kemik osteointegrasyonunu artırmak için çekici bir yöntem olabileceği rapor edilmiştir [135].

Siloksan fonksiyonlu fosforilkolin veya sülfobetain makromolekülleri bozunabilir metal yüzeyler için yüzey modifiye edici ajanlar olarak sentezlenmiştir. Doku uyumluluğunu iyileştirmek ve ilk korozyon oranlarını yavaşlatmak için kullanılmıştır. Makromoleküller, radikal foto-polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlenmiştir ve daha sonra silan fonksiyonel grupların anhidroz faz biriktirme yoluyla magnezyum alaşımı yüzeylerini modifiye etmek için kullanılmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi yüzey analizi sonuçları, AZ31'in modifiye edilmiş yüzeylerinde artan azot, fosfor ve kükürt bileşimine dayalı başarılı bir yüzey modifikasyonu göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS verileri, fosforilkolin veya sülfobetain makromolekülleri ile modifiye edilmiş AZ31'in modifiye edilmemiş yüzeylere göre daha yüksek korozyon direnci gösterdiğini ortaya koymuştur [136].

2015 yılında Jingbo Wang, Japon beyaz tavşanlarının femoral kondillerine Mg-Zn-Zr alaşım silindirleri yerleştirmiştir. 24. haftada, implant bir miktar aşınma göstermiştir, ancak aynı zamanda çevredeki kompakt kemiğin kemik yoğunluğunda da bir artış görülmüştür. Mikro-CT analizi, yeni kemik dokusunun (artık alaşımlı implantın yüzeyinde) implantasyondan sonraki 12 ila 24. haftalarda büyüdüğünü doğrulamıştır. Genel olarak, Mg-Zn-Zr alaşımının parçalanmasıyla açığa çıkan gaz, Mg alaşımı etrafındaki osteogenezi etkilemeden kemik içinde kaviteye neden olabileceği bildirilmiştir [137].

AZ91 magnezyum alaşımlarının yüzey tabakasını Gaz Tungsten Ark Kaynağı yöntemi kullanarak modifiye edilmiştir. Yeniden eritme işlemi, magnezyum alaşımının sıvı azot banyosunda aynı anda soğutulmasıyla birlikte alternatif akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaz Tungsten Ark Kaynağı yöntemi ile yapılan işlemin etkililiğinin değerlendirilmesi, yüzey tabakası yapısının analizi ve sertlik ile aşınma direncinin incelenmesine dayanmaktadır. Ayrıca, korozyon direnci araştırmaları da yapılmıştır. İşlem parametrelerinin analizi, makroskopik değerlendirme ve yüzey tabakalarındaki yapısal değişikliklerin birleştirilmesi, yeniden eritme bölgesi geometrisinin şekillenme olasılığını kanıtlayan bazı ilişkilerin belirlenmesine olanak tanımıştır. Bu sonuçlar, amaçlanan araştırma hedeflerine ulaşmanın ve kaynak yöntemiyle magnezyum alaşımlarını etkili bir şekilde modifiye etmenin mümkün olduğunu kanıtlamaktadır [138].

NaOH veya H₂O₂ kullanarak yüzey işlemleri uygulanan AZX310, AZ91D, AM50 ve AZ31 Mg alaşımlarının simüle edilmiş vücut sıvısında biyoaktivite ve korozyon davranışları, yüzey morfolojik değerlendirilmesi, in vitro karakterizasyon ve elektrokimyasal ölçümlerle incelenmiştir. İşlem görmüş alaşımların yapay vücut sıvısındaki davranışı üzerindeki daldırma süresinin etkisi de araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri, alaşım yüzeyinin NaOH ve H₂O₂ ile işlem görmesi sonrası başarılı yüzey modifikasyonunu doğrulamıştır. XRD ve SEM analizleri, yüzey modifikasyonunun hidroksiapatit (HA) oluşumunu ve büyümesini artırdığını ortaya koymuştur. Alaşım yüzeyindeki HA tabakasının oluşumu, Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopi analizi ile de doğrulanmıştır. İn vitro daldırma testi, işlem görmüş alaşımlar içeren yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH'sının işlem görmemiş alaşımlar içeren çözeltiden daha düşük olduğunu göstermektedir. Ancak, pH daldırma süresi ile artmaktadır. Kütle kaybı ve elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen sonuçlar, işlem görmüş alaşımların yapay vücut sıvısında işlem görmemiş alaşımlardan daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir. H₂O₂ işlem görmüş alaşımlar, NaOH işlem görmüş alaşımlara göre yapay vücut sıvısında daha büyük korozyon direnci göstermiştir [139].

J. Hofstetter, safsızlıkların ZX50 (Mg-5Zn-0.3Ca) yüksek mukavemetli Mg alaşımlarının bozunma davranışı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Yazar, küçük miktarlarda olmasına rağmen, bu safsızlıkların, ağırlıklı olarak ilk test döneminde olmak üzere bozunma oranını arttırdığını ve malzemenin lokal korozif saldırılara karşı duyarlılığını arttırdığını göstermiştir. Bu etkiler, alaşımlarda bulunan intermetalik fazların korozyon potansiyeline dayalı olarak açıklanmaktadır [140].

Zhou ve diğerleri Mg-1Mn-2Zn-xNd (x = 0,5; 1,0; 1,5 wt.%) gelişmiş ekstrüde alaşımlar tasarlamışlardır. Deneysel sonuçlar, tüm Mg-1Mn-2Zn-xNd ekstrüde alaşımlarının iyi bir sünekliğe ve doğal kemiklerin yanı sıra saf dökme Mg'den çok daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğunu göstermiştir. Ekstrüde alaşımların çekme ve uzama dayanımları artan neodim içeriği ile artmıştır. Ekstrüde alaşımlar iyi biyouyumluluğa ve saf Mg'den çok daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu rapor edilmiştir [141].

İnsan vücudunda iz element olarak bulunan magnezyum, biyolojik olarak parçalanabilen tıbbi implant olarak kullanmak için mükemmel özelliklere sahiptir. Biyomedikal implantlarda kullanılan paslanmaz çelik, kobalt bazlı alaşımlar, Ti alaşımları gibi metalik malzemeler bulunmaktadır. Tıbbi uygulamalarda parçalanabilir alaşım metallerinin kullanımı son zamanlarda artmaktadır.

Biyolojik olarak parçalanabilen bir alaşım olarak Magnezyum, elastik modül, mekanik özellikler, iyi biyolojik uyumluluk, kemik özelliklerine çok yakın olması ve kemik yeniden yapılanmasına veya kemikleşmeye yardımcı olan harika özelliklere sahiptir. Kumar ve Katyal yaptıkları çalışmada, korozyon direnci, mekanik özellikleri ve biyoaktiviteyi artırmak için alaşım elementlerinin etkisi altındaki Mg bazlı alaşımların çözünme davranışına odaklanmışlardır. Bu çalışma, Zr, Sr, Mn, Ca, Zn, Al ve nadir toprak elementleri gibi elementlerle uygun alaşımlama yoluyla korozyon hızını azaltarak çözünme hızının kontrol edilebileceğini, mekanik özellikleri ve biyoyumluluğu artırabileceğini ortaya koymaktadır [142].

Magnezyum ve alaşımları, üstün biyobozunurlukları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve insan kemiklerine yakın elastik modülleri nedeniyle biyorejeneratif tıbbi implantlar için tercih edilen bir aday olarak ortaya çıkmıştır. Mg alaşımlarının klorürce zengin vücut çevrelerinde hızlı ve kontrol edilemeyen bozunma hızı, ortopedik uygulamalarını sınırlamaktadır. Son zamanlarda, özellikle hidroksiapatit olmak üzere Ca-P biyomalzemeleri, mükemmel biyobozunurluklarından dolayı metal tabanlı biyomalzemelerin yüzey fonksiyonel modifikasyonunda yaygın olarak uygulanmıştır. Mg alaşımlarının Ca-P kaplamalarının hidrotermal modifikasyonu, kaplama yapısını kontrol etmede ve daha iyi hücre büyümesi ve korozyon direnci için arayüzey bağlanma gücünü artırmada önemli üstünlükleri nedeniyle araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Yüzey modifikasyonu, magnezyum alaşımlarının zayıf korozyon direncine etkili bir çözüm sağlamak için düşünülmüştür. Çok sayıda ilgili çalışma, çeşitli koruyucu kaplamaların magnezyum alaşımlarının bozulma hızını azaltabileceğini göstermiştir. Biyobozunabilir magnezyum alaşımı stentler için, implantasyon sırasında ve implantasyondan sonra döngüsel yüklenme sırasında arta kalan gerilim nedeniyle koruyucu kaplama seçimi son derece önemlidir. Bu nedenle, güvenilir bir koruma sağlamak için, yüksek kırılma uzamasına sahip poli(bütilen adipat-kotereftalat) uygulanarak HF işlemi görmüş Mg alaşımlarında güvenilir bir koruma önerilmiştir. Uzun vadede, PBAT-F kaplamanın hem yongaların hem de stentlerin korozyon direnci açısından PDLLA'dan kesinlikle üstün olduğu, olağanüstü bariyer performansı ve mekanik özelliklerine atfedilebileceği gözlemlenmiştir. Yukarıdaki sonuçlar, PBAT'ın damar stentleri için mükemmel bir kaplama malzemesi olduğunu, PBAT bileşik kaplamasının ise Mg stentleri için bir koruyucu kaplama olarak umut verici bir aday olabileceğini göstermektedir [143].

Yaptığımız çalışmada saf magnezyumun yapay vücut sıvısı çözeltisinde korozyon davranışı ve korozyon direnci özelliği üzerinde kimyasal işlemin etkisi, DEIS, EIS, TP, SEM, AFM ve pH ölçüm teknikleri kullanılarak 30 saat boyunca araştırılmıştır. Kimyasal işlem için NaOH veya H₂O₂ kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, kimyasal işlemin antikorozyon özelliğe büyük ölçüde fayda sağladığını ortaya koymuştur [45].

Dinamik EIS, klasik EIS'e göre zamana bağlı korozyon sistemi üzerindeki yüzey değişikliklerini takip etme kapasitesine sahiptir. Bu avantajıyla, yaptığımız bir çalışmada 25 °C'de simüle edilmiş vücut sıvısında 30 saat boyunca AZ91D Mg alaşımının korozyon davranışı hakkında bilgi sağlamak için dinamik EIS yaklaşımı kullanılmıştır. Sonuçlar, alaşımın korozyon direncinin daldırma süresi tarafından etkilendiğini ortaya koymaktadır. 0-7 saat arasında, üç zaman sabitli empadans elde edilirken, 8-30 saatleri arasında iki zaman sabitli empadans spektrumları elde edilmiştir. Sonuçlar, daha uzun daldırma sürelerinde korozyon ürününün bozulmasını doğrulamaktadır [44].

Magnezyum ve alaşımları, biyobozunurlukları ve insan kemikleriyle benzer özellikleri nedeniyle diş ve ortopedik uygulamalarda biyomedikal implant malzemeleri olarak dikkat çekmektedir. Kimyasal modifikasyon, Mg ve alaşımlarının korozyon direnci özelliğini artırmak için benimsenen yaklaşımlardan biridir. Yaptığımız bir diğer çalışmada, AZ31 Mg alaşımının korozyon direncini simüle edilmiş vücut sıvısında iyileştirmek için NaOH ve H₂O₂ ön işlem prosedürleri yapılmıştır. Kütle kaybı, EIS ve polarizasyon tekniklerine ek olarak, dinamik-EIS, AFM ve OP gibi ileri teknikler, alaşımın korozyon direnci özelliğini 30 saat boyunca yapay vücut sıvısında incelemek için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüzey işleminin alaşımın korozyon direnci özelliğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. 30 saatlik dinamik-EIS'den, işlenmemiş AZ31 Mg alaşımının yük transfer direnci 432,6 Ω cm² iken, NaOH ve H₂O₂ ile işlenmiş yüzeyler için sırasıyla 822,7 ve 2617,3 Ω cm² kaydedilmiştir. Sonuçlara göre H₂O₂, NaOH'tan daha iyi bir işlem maddesidir. Çalışılan korozyonlu ortamda hem işlenmemiş hem de işlenmiş örneklerin korozyon mekanizması tartışılmıştır [43].

1.7. BİYOBOZUNUR MAGNEZYUM TEKNOLOJİSİNDEKİ SON GELİŞMELER

Bu bölümde biyobozunur magnezyum implantlarla ilgili son teknolojik yaşanan gelişmeler verilmiştir.

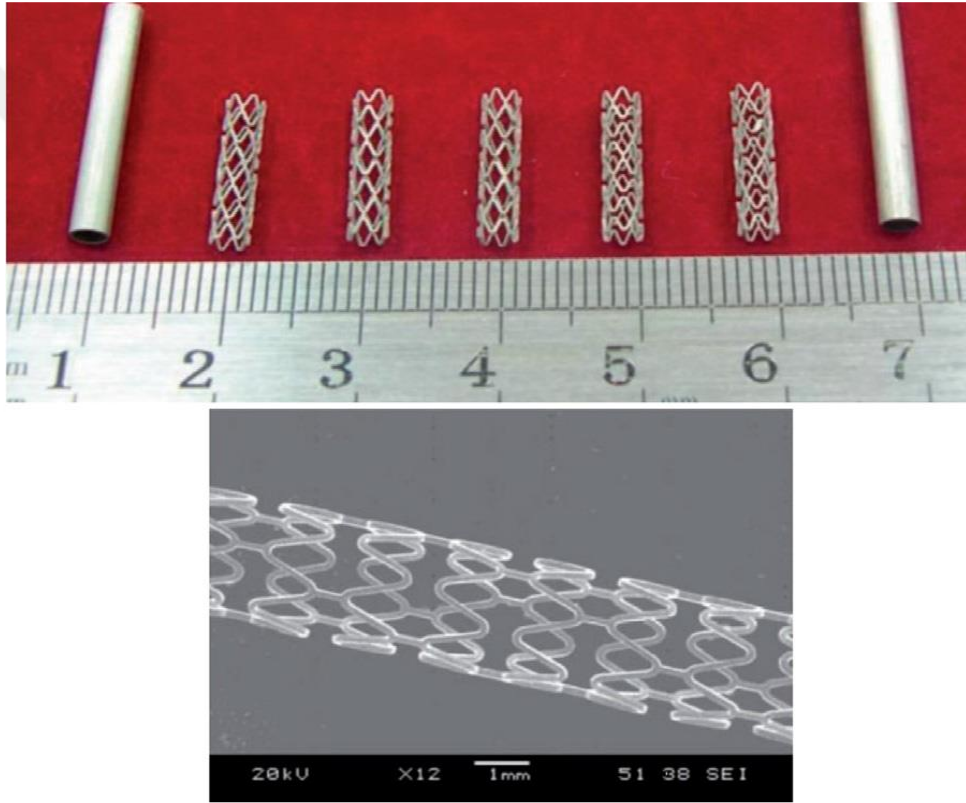
Magnezyum bazlı vidalar, klinik deneylerde belirgin yan etkiler olmaksızın kemik defektlerini iyileştirmek/onarmak için kullanılmıştır [144], [145]. İlk ticari magnezyum vidaları (Magnezix, Syntellix, Hannover, Almanya) 2013 yılında klinik çalışmalarda hastalar üzerinde denenmiş ve implantasyondan bir veya iki yıl sonra magnezyum vidaların vücut içerisinde kayboldukları bulunmuştur [146]. Ayrıca, yakın zamanda MgYREZr alaşımından (Milagro, DePuy Mitek, Leeds, Birleşik Krallık) yapılan ilave bir sıkı geçme cıvata piyasaya sunulmuştur [147]. Magnezyum implantların çevresinde radyo-saydam alanların geçici görünümü de yapılan çalışmalar ile bildirilmiştir [148].

Düşük korozyon oranlarına sahip magnezyum alaşımlarından yapılan vasküler stentlerin hayvan deneylerinde 6 aya kadar mekanik olarak stabil olduğu gösterilmiş ve son olarak klinik çalışmalarda değerlendirilmiştir [149], [150]. İsviçre şirketi Magmaris ve DREAMS, Biotronik AG, 231, Bülach tarafından yapılan ilaç kontrollü, polimer kaplı biyolojik olarak parçalanabilir stentler pazara sunmuşlardır [151]. Hem ortopedik hem de vasküler magnezyum implantları umut verici görünmektedir, ancak cıvatalar veya vidalar gibi küçük ortopedik implantlar dışında, gelişmeler hala başlangıç aşamasındadır ve daha geniş klinik uygulanabilirliğinin gösterilmesi gerekmektedir [152]. Klinik uygulama örnekleri Şekil 1.9'da gösterilmiştir [153].



Şekil 1.9. Magnezyum ve alaşımlarının biyobozunur implant olarak klinik uygulama örnekleri.

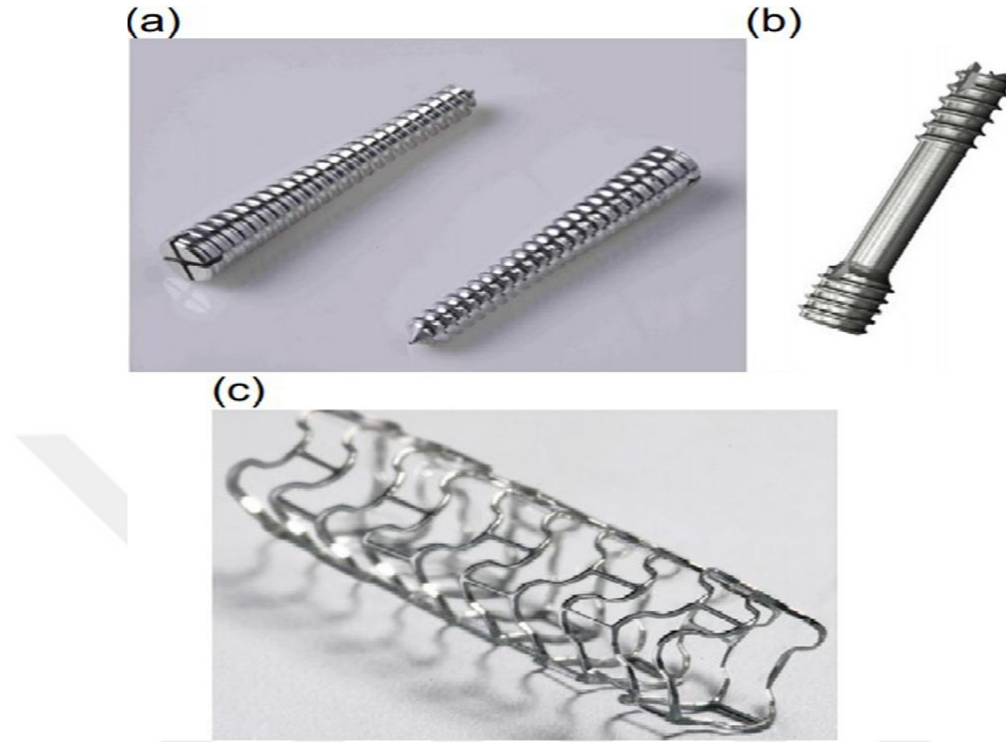
Son zamanlarda, Shanghai Jiao Tong Üniversitesi'nde [154], moleküler dinamik simülasyonu ve ayrıca deneysel sonuçlar kullanılarak yeni bir tür Mg-Nd-Zn bazlı alaşım (Jiaoda BioMg, JDBM) geliştirilmiştir. Bu alaşım serisinde ana alaşım elementi olarak neodim, mikro elementler olarak Zn ve Zr seçilmiştir. Nd, bir miktar sitotoksosite göstermesine rağmen, alaşımlarının (Mg-Nd ikili alaşımları) mekanik özelliklerde önemli bir artış [155] ve galvanik korozyon sürecinde bir düşüş gösterdiği görülmüştür. JDBM-1 alaşımından çeşitli kemik implantları yapılarak, kemik plakaları, vidalar ve hatta kemik dokusu için 3D gözenekli yapılar geliştirilmiştir. JDBM-2 alaşımından ise (yüksek süneklik ve orta dirençli), kardiyovasküler stentler yapılmıştır, Şekil 1.10'da bu stentlerin görselleri verilmiştir [156].



Şekil 1.10. JDBM-2 alaşımından yapılmış çeşitli kardiyovasküler stentler.

Birkaç ortopedik implant ve sadece magnezyum bazlı implantlar halihazırda klinik kullanımdadır. Şekil 1.11 gösterildiği gibi [157], WE43 ve modifiye Mg bazlı alaşımlar gibi malzemelerden yapılmış adsorban metal stentler AMS ve MAGNEZIX tipi vidalar, şu anda tıbbi uygulamalarda ortopedik cihazlar olarak kullanılmaktadır [156]. Magnezyum bazlı biyolojik olarak parçalanabilen alaşımların geliştirilmesinde son yıllarda dikkate değer bir ilerleme kaydedilmesine rağmen, tıbbi uygulamalar için hala bir dizi temel zorluğun ele alınması gerekmektedir.

Mg bazlı alaşımların tıbbi uygulama aralığı, genellikle ameliyattan sonraki ilk haftada hidrojen gazı kabarcıklarının yüksek bozunma hızı ve hızlı oluşumu (bozunma nedeniyle) nedeniyle hala sınırlıdır [158].



Şekil 1.11. Mg alaşımlarına dayalı ticari implantlar: (a) ortopedik cihazlar; (b) MAGNEZIX® sıkma vidaları, Syntellix AG, Almanya, (c) AMS® kardiyovasküler stent, Biotronik, ABD.

İdeal olarak, bu metallere yapılan bir implant gerekli iyileşme süresi boyunca mekanik bütünlüğünü korur ve aşamalı olarak aşınır. Biyolojik olarak emilebilir metallere ilişkin temel araştırması üç ana yöne odaklanır: (1) biyoyumluluk çalışması için hem in vitro hem de in vivo metal toksisitesinin analizi; (2) alaşımları (bileşimsel) tasarlayarak ve metalürjik işlemlerle metallere mekanik özelliklerini iyileştirmek; (3) kaplama ve diğer yüzey işlemleri ile substrat veya yüzeyi değiştirerek korozyon davranışının kontrolü. Yeni bozunabilir metallere, in vivo olarak yavaş yavaş korozyona uğraması, yeterli bir konak tepkisi oluşturması ve ardından dokuları iyileştirerek tamamen çözünmesi beklenmektedir [159]. Bununla birlikte, bozunma hızı, in vivo davranış ve tatmin edici mekanik mukavemet için ideal Mg alaşımı henüz bildirilmemiştir. Bu bağlamda, araştırmacılar ve klinisyenler ile iş birliği yapılmalıdır. Mg biyolojik olarak parçalanabilen alaşımlardan yapılan başarılı tıbbi uygulamalara ulaşmak için özel bilgiye ve titiz/disiplinler arası yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Materyaller

Elektrokimyasal deneyler için ticari AZ31, AZ61, AZ63 ve ZM21 Mg çubukları Goodfellow Cambridge Limited, İngiltere şirketinden temin edilerek 1 cm² yüzey alanı olacak şekilde kesilmiştir (Şekil 2.1). Çalışma elektrotlarının bileşimi Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Deneylerde kullanılan Mg alaşımı.

Çizelge 2.1. Magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimleri (Kütlece %).

Çalışma Elektrotları	Kimyasal bileşim (Kütlece %)								
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ca	Ni	Mg
AZ31	2,5	0,8	0,20	0,10	0,050	0,005	0,04	0,005	Bal.
ZM21	-	1,83	0,7	-	-	0,04	-	0,08	Bal.
AZ61	5,96	1,28	0,17	-	-	<0,01	-	-	Bal.
AZ63	5,98	2,70	0,11	0,12	0,08	<0,01	-	0,01	Bal.

Deneyler için elektrolit ortamı olan simüle edilmiş vücut sıvısı, Kokubo prosedürüne göre hazırlanmıştır [160]. Yapay vücut sıvısı çözeltisinin içeriği şu şekildedir; CaCl_2 ($0,292 \text{ g mL}^{-1}$), NaCl ($8,035 \text{ g mL}^{-1}$), KCl ($0,225 \text{ g mL}^{-1}$), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,311 \text{ g mL}^{-1}$), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,231 \text{ g mL}^{-1}$), NaHCO_3 ($0,355 \text{ g mL}^{-1}$), 1 M HCl (39 mL), and Na_2SO_4 ($0,072 \text{ g mL}^{-1}$). Tris-hydroxymethyl aminomethane ($6,118 \text{ g mL}^{-1}$) ve pH 7,4 değerine gelene kadar HCl ilave edilmektedir.

2.2. METOT

2.2.1. Kullanılan Metotlar

Magnezyum alaşımlarının korozyon mekanizmasının aydınlatılması için kullanılan yöntemler Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kullanılan korozyon ölçme yöntemleri.

2.2.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, erimiş tuzlar, iletken polimerler, iyonik olarak bağlı tek kristaller ve metaller gibi iyonik iletimin güçlü bir şekilde hakim olduğu malzemelerin analizlerinde ortaya çıkan güçlü bir tekniktir. Yüzeğe zarar vermeyen arka planı nedeniyle bu teknik, korozyon testleri sırasında yüzey direncinin eğilimini anlamaya da yardımcı olmaktadır.

Temel olarak, bir sistemin elektrokimyasal empedansı, sözde doğrusal bir hücre yanıtına sahip olmak için küçük bir uyarma sinyali uygulanarak elde edilmektedir (Denklem 9) [50];

$$E_t = E_o \sin(\omega t) \quad (9)$$

Sözde doğrusal veya doğrusal bir sistemde, sinüzoidal uyarma potansiyeli sinyalinden elde edilen akım tepkisi, aynı frekansta (ω) ancak fazda kaydırılmış (ϕ) sinüzoidal bir fonksiyon olarak kabul edilmektedir ve aşağıdaki Denklem 10’daki gibi gösterilmektedir;

$$I_t = I_o \sin(\omega t + \phi) \quad (10)$$

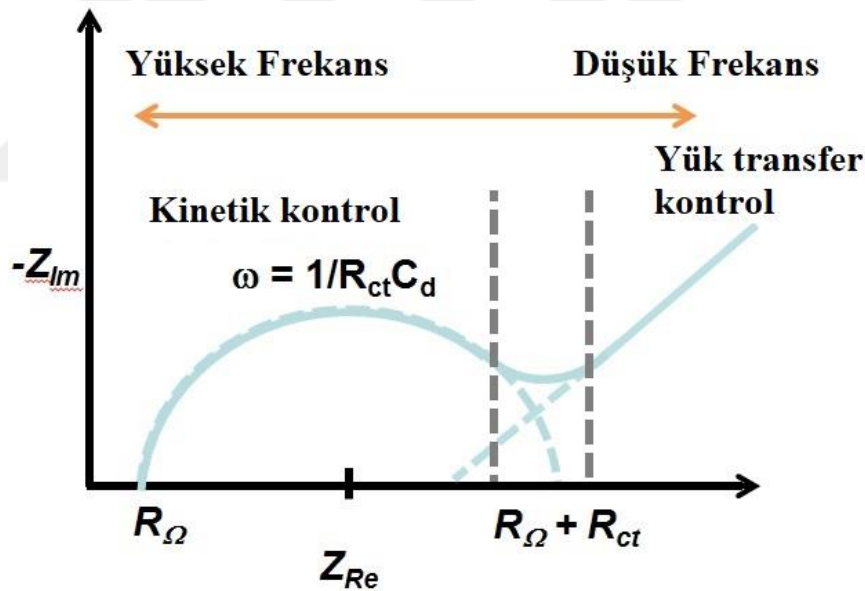
Ohm yasasına benzer bir ifade, Denklem 11'deki eşitlikler ile sistemin empedansının hesaplanmasına izin vermektedir.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \phi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (11)$$

Bir sistemin toplam empedansı daha sonra aşağıdaki Denklem 12'deki gibi Euler ilişkisi kullanılarak karmaşık bir sayı olarak sunulmaktadır [50];

$$Z_\omega = \frac{E}{I} = Z_o (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (12)$$

Empedans verilerinin tipik bir sunumu olan Nyquist çizimi, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi gerçek kısmın sanal kısma karşı çizildiği yerde elde edilir. Magnezyum ve magnezyum alaşımları için polarizasyon direnci (R_p : gerçek eksen boyunca en yüksek ve en düşük frekanslardaki direnç arasındaki fark) genellikle yük transfer direncine (R_{ct} gerçek eksen boyunca Nyquist eğrisinin çapı) eşit değildir. Bu nedenle, magnezyum ve alaşımlarının empedans spektrumları, korozyon sürecinin tek bir kapasitans ve tek bir rezistans kombinasyonu ile kolayca açıklanamaz.



Şekil 2.3. Nyquist grafiği.

Bu nedenle, bu çalışmada EIS verileri tek bir eşdeğer devre modellemesi çalışılmamıştır. Pek çok durumda eşdeğer devreler çok değerli ve yardımcı olsa da, elektrokimyasal arayüz oldukça karmaşık ve dinamik olmasından (örneğin; çevredeki pH değerinin ve bu hem kaplamayı hem de Mg substrat davranışını etkileyebilir) kaynaklanmaktadır.

EIS deneyleri Gamry Potentiostat/Galvanostat/ZRA (Referans 600) cihazı ile çalışılmıştır. Deneyler için üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

Çalışma elektrotu olarak AZ31, AZ61, ZM21 ve AZ63 Mg alaşım numuneleri, referans elektrot olarak doymuş bir Ag/AgCl elektrotu, karşıt elektrot olarak bir platin elektrot kullanılmıştır. EIS ölçümleri 100 kHz ila 0,1 Hz frekansta yapıldı ve kullanılan amplitüd sinyali tepeden tepeye 10 mV'tur. Bu çalışmada, ZsimpWin 3.21 yazılımı empedans analizleri için kullanılmıştır.

2.2.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS)

EIS, herhangi bir elektrokimyasal işlemi analiz etmek için temel ve en güvenilir tekniklerden biri olarak kabul edilmiştir. Empedans ölçümünün en popüler yöntemi, tanımlı genlik ve frekansa sahip sıralı bir sinüzoidal sinyal biçimindeki bir pertürbasyonu kullanan frekans yanıtı analizidir. Ancak, bu zaman alıcı bir işlemdir, bu nedenle EIS yalnızca sabit sistemler için kullanılabilir. Durağan olmayan süreç durumunda, empedans spektrumunun herhangi bir empedans noktası, incelenen sistemin başka bir durumunu temsil edebilmektedir. Bu durum analizin açık bir kısıtlamasıdır [161].

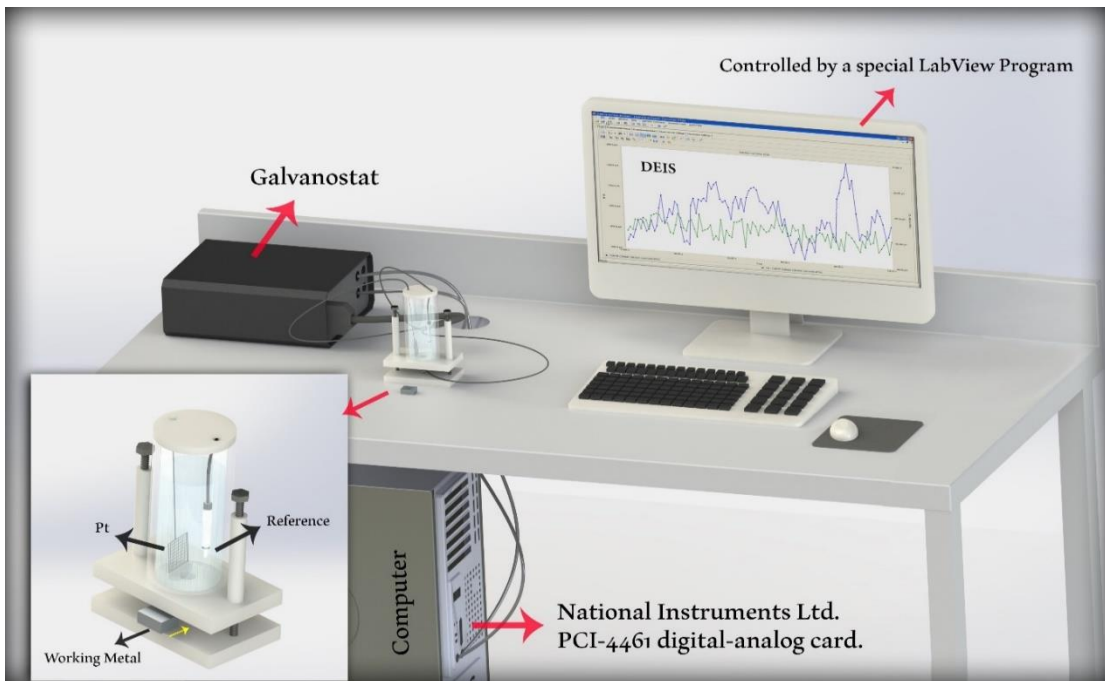
Korozyon süreci durağan değil, dinamik bir süreçtir. Sadece frekans aralığını artırmak ve azaltmak, bir korozyon reaksiyonunun durağan olmayan doğasını doğru şekilde yorumlanabilir bir empedans spektrumu vermeyecektir. Elektrokimyasal korozyon sürecinin durağan olmayan doğasının bir başka kanıtı, elde edilen örtüşmeyen empedans spektrumlarıdır. Birçok araştırmacı şimdiye kadar elektrokimyasal süreçlerin durağan olmayan doğasını doğrulamıştır [162]–[164].

Korozyonun karmaşık ve dinamik sürecini analiz etmedeki bu kısıtlamaların üstesinden gelmek veya azaltmak ve ölçüm süresini kısaltmak için araştırmacılar, son on yılda EIS yönteminde çok frekanslı pertürbasyon sinyali şeklinde değişiklikler getirmişlerdir [165]. Bu teknik, sistemin tüm pertürbasyon frekanslarıyla eş zamanlı uyarılmasına bağlıdır. Önceden ayarlanan zaman boyutunda empedans değişiminin elde edilmesini sağlamaktadır (zaman fonksiyonunda çoklu spektrum). Sürekli olarak üretilen bu çok frekanslı pertürbasyon sinyalinde, birkaç frekans seçilmekte ve bunların toplamı bir pertürbasyon sinyali olmaktadır. Çoklu sinüzoidal akım uyarma sinyali kullanılmakta ve potansiyeldeki değişiklikler zamanın bir fonksiyonu olarak eşzamanlı olarak kaydedilmektedir [166]. Kısa süreli Fourier dönüşümü, ölçülen empedans değerlerinde zaman içinde meydana gelen değişikliklerin elde edilmesini sağlamaktadır [165], [166].

Empedans, analiz penceresinin belirli bir uzunluğu için hesaplanmıştır. Analiz edilen frekans noktalarının aralığı, analiz penceresinin uzunluğuna bağlıdır.

Pertürbasyon sinyalinin en düşük frekansını belirleyen sözde durağan bir ölçüm elde etmek için dar bir pencere gereklidir. Bu nedenle DEIS tekniğinin en önemli dezavantajlarından biri ölçümlerin düşük frekanslarla sınırlı olmasıdır. İşlem ne kadar durağansa, o kadar düşük frekanslar kullanılabilir ancak analiz için daha uzun bir pencere gerekmektedir [166]–[169].

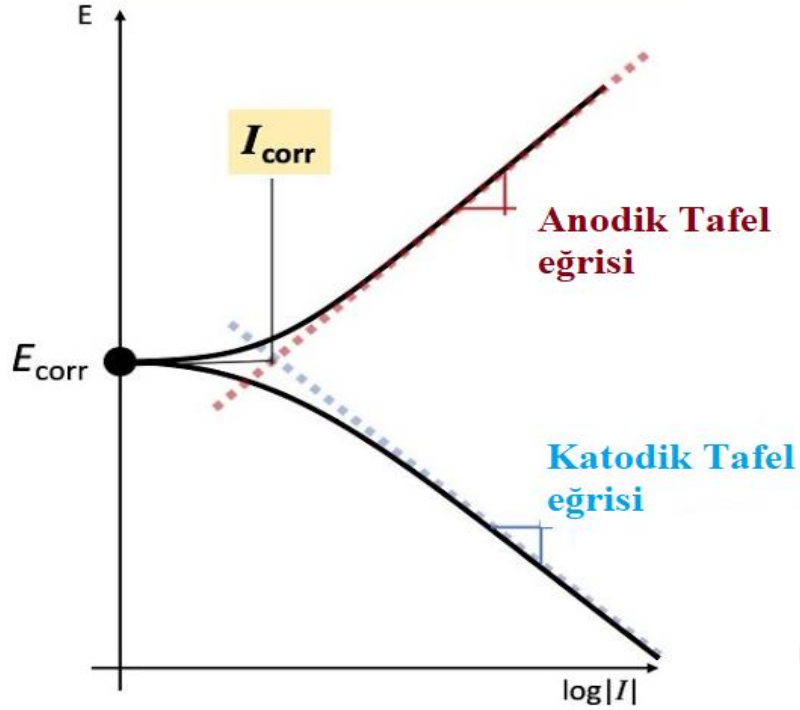
DEIS yöntemi kullanılarak pertürbasyon sinyali üretmek için, bir PCI-4461 National Instruments ölçüm kartı ve bir Potantiostat/Galvanostat cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.4) [161]. Kart akım üretir, akım ve gerilim sinyallerini ölçmektedir. Galvanostatik koşullar korunmaktadır. Galvanostat ayrıca bir akım-voltaj dönüştürücü görevi görmektedir. Korozyon hücresi, aynı veya farklı genliğe ve farklı frekanslara sahip bir dizi akım sinyali ile bozulmaktadır. Pertürbasyon sinyali, frekansları 4,5 kHz ile 700 mHz arasında değişen bir paketi içermektedir. Voltaj pertürbasyonu ve akım tepki sinyalleri deney boyunca sürekli olarak kaydedilmektedir. Temel sinüs sinyalleri 20 mV genliğe sahiptir ve toplam 2500 ölçüm noktasını kapsayan Hamming analiz penceresine 12,8 kHz örnekleme frekansı uygulanarak her 60 saniyede bir, empedans ölçümü gerçekleştirilmektedir. Analiz penceresi işlevi, kaydedilen yanıt sinyallerinden bir parçayı dilimlemek için kullanılmaktadır. Daha sonra dilimlenen bu parça düzenli Fourier dönüşümüne tabi tutulur ve anlık bir spektrum elde edilir. Spektrumun, analiz penceresinin uzunluğuna eşit zaman aralığında ortalaması alınmaktadır [169], [170].



Şekil 2.4. DEIS yönteminin ölçüm düzeneği.

2.2.1.3. Tafel Ekstra Polarizasyon Yöntemi (TP)

TP, korozyon hızıyla ilişkilendirilebilen korozyon akımının doğrudan bir ölçüsünü sağlayabilmektedir. Ayrıca bu teknikle son derece düşük korozyon hızlarını ölçmek mümkündür ve karışık bir elektrot sisteminin korozyon hızının sürekli izlenmesi için kullanılabilir.

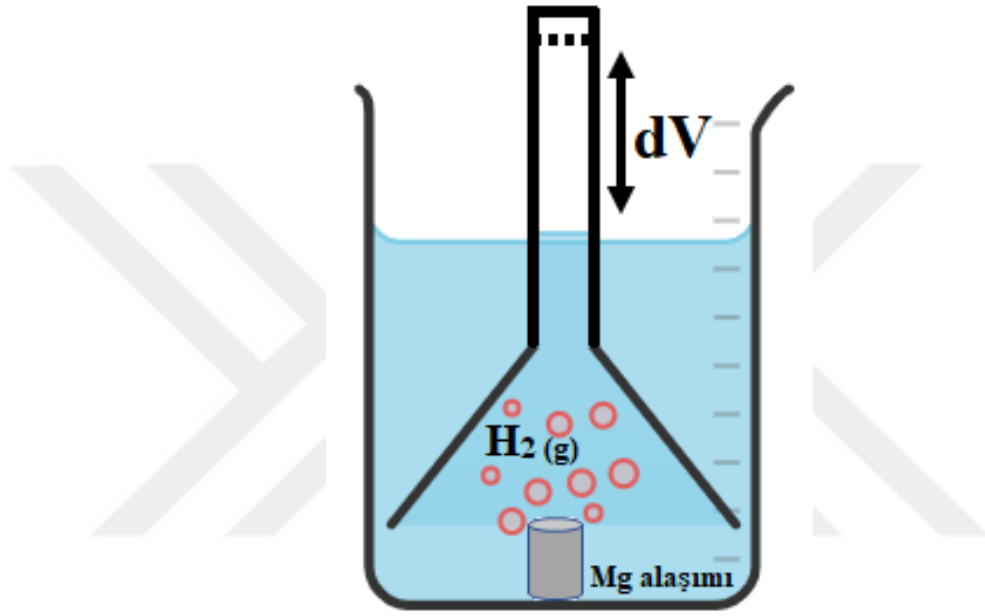


Şekil 2.5. Korozyon akımının ve potansiyelinin TP yöntemi ile gösterimi.

Polarizasyon eğrilerinin Tafel ekstrapolasyonu, korozyon akımı yoğunluğunu, i_{corr} (mA cm^2) belirlemek için kullanılmaktadır (Şekil 2.5) [171]. Bu yöntem kullanılarak metalin anodik ve katodik Tafel eğrileri belirlenmektedir. Metalin korozyon potansiyelinden (E_{corr}) başlayarak anodik akım uygulandığında anotta meydana gelen yükseltgenme ile ilişkili anodik Tafel eğrisi, katodik akım uygulandığında ise katotta gerçekleşen indirgenme ile ilişkili katodik Tafel eğrisi elde edilmektedir. Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemlerle çizilen anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel bölgeleri, korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek korozyon hızı hesaplanmaktadır. TP yönteminde çalışma elektrotunun referans elektroda karşı denge potansiyeli 100 saniye boyunca ölçüldükten sonra katodik ve anodik yöne doğru ± 300 mV aralığında 1 mV/s hızla tarama yapılmıştır. Elde edilen veriler Gamry CMS-5.30 yazılımı ile analiz edilmiştir.

2.2.1.4. Hidrojen Gazı Çıkışı Ölçümü

Magnezyum suya maruz kaldığında, birincil katodik reaksiyon olarak hidrojen oluşumuyla (suyun indirgenmesinden) korozyon meydana gelmektedir. Katodik reaksiyon hızı, artan potansiyel ile üstel olarak azalmaktadır [172]. Bununla birlikte, sulu ortamlarda Mg, standart elektrokimyasal kinetiğin beklentileriyle çelişen, artan anodik polarizasyonla birlikte artan hidrojen oluşum reaksiyonu hızı ile zıt davranış sergilemektedir [173].



Şekil 2.6. Magnezyum korozyonu sırasında hidrojen gazının toplanması için kurulan düzenek sistemi.

Hidrojen gazı oluşumunu biriktirme yöntemi, genel olarak Mg'un korozyon reaksiyonunun doğrudan bir ölçüsü olması nedeniyle işe yaramaktadır. Bu çalışmada hidrojen gazı oluşumundan kaynaklanan korozyon oranlarını belirlemek için, magnezyum numunelerinin yüzeyleri, yapay vücut sıvısı çözeltisine maruz bırakmak için kapatıldı ve bir büret ile bağlantılı bir behere yerleştirildi. Her 10 dakikada büret üzerindeki elektrolit seviyesinin değişimi kaydedilmiştir. Hidrojen gazının ölçümü için hazırlanan düzenek Şekil 2.6'da verilmiştir.

2.2.1.5. Kütle Kaybı Yöntemi

Kütle kaybı yöntemi hem akademik hem de endüstriyel araştırmalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle korozyon hızını ölçmek için, incelenen numunenin (bilinen yüzey alanına ait) kütle kaybı, belirli bir süre içinde aşındırıcı bir ortama daldırılmadan önceki ve sonraki ağırlık farkı ile belirlenmektedir. Bu yöntem, korozyonu incelemek için basit ve köklü bir yöntemdir. Fakat bazı önemli sınırlamaları mevcuttur [174].

- i) Yalnızca daldırma testi süresi boyunca ortalama korozyon hızı sağlamaktadır. Oksidasyon kinetiğindeki farklılıkların belirlenmesine izin vermez.
- ii) Daldırma sonrası korozyon ürününün çıkarılmasının (hızlı ya da yavaş bir şekilde) bir sonucu olarak korozyon hızının belirlenmesinde yanlışlıklara yol açabilir.
- iii) Korozyon mekanizmaları hakkında bilgi vermez.

Bu çalışmada kütle kaybı yöntemi 30 saat boyunca 25 °C'de Mg alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde daldırılması ile gerçektelemiştir. Kütle kaybı sonuçları Denklem 13 ve 14'teki eşitlik ile bulunmuştur.

$$v = \frac{\Delta W}{A \times T} \quad (13)$$

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100 \quad (14)$$

ΔW = kütle kaybı (mg), A = maruz kalan alan (cm^2), T = daldırma süresi (gün), v_0 = işlenmemiş alaşımın korozyon hızı ve v_1 = işlenmiş alaşımın korozyon hızı.

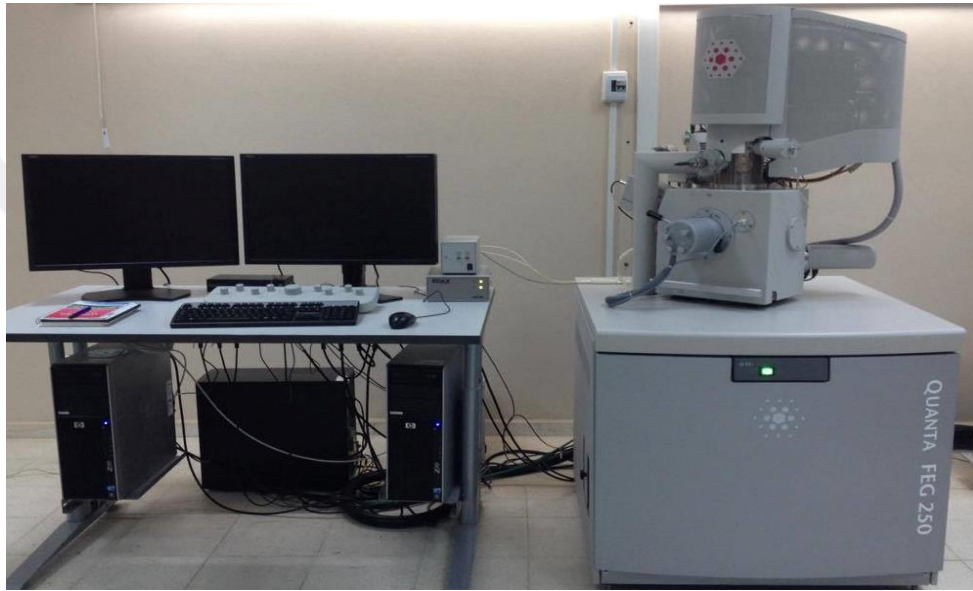
2.2.2 Yüzey Analizleri

2.2.2.1. SEM ve EDAX Analizi

Elektron mikroskopunda, numune yüzeyinin elektronları yüksek enerji seviyelerine uyarılmaktadır. Bu işlem sırasında elektronlar iş fonksiyonlarından daha fazla enerji emer ve atomik kabuktan dışarı atılmaktadır. Yayılan elektronların enerjisi, yalnızca gelen ışının frekansını veya enerjisini değiştirmektedir. Uyarma enerjisi çok düşükse elektronlar kaçamaz. Numune yüzeyinden fırlatılan bu farklı elektronlar, görüntüler oluşturmak için farklı dedektörler tarafından toplanmaktadır. SEM'de, görüntü üretmek için genellikle ikincil ve geri saçılan elektronlar kullanılmaktadır. Elektronlar genellikle 50 eV'nin altındaki enerji seviyelerinden kaçmakta ve bu da en yüksek uzamsal çözünürlüklü görüntüler sağlamaya yardımcı olmaktadır.

Daha yüksek atom numarasına sahip elementler için, daha fazla geri saçılan elektron geri döner, bu da görüntüyü daha yüksek atom numarasına sahip atomlar için daha parlak hale getirmektedir [175].

Yüksek enerjili bir ışın etkileşime girip bir iç kabuk elektronunu fırlattığında, dış kabuk elektronu, malzemedan belirli enerjili bir X-ışını olarak yayılan fazla enerji ile yüksekten düşüğe doğru ilerleyerek boş yörüngeye hareket etmektedir. Bu X ışınlarının spesifik enerjileri, SEM cihazına uyarlanmış bir enerji veya dalga boyu spektrometresi tarafından tespit edilmektedir [175].



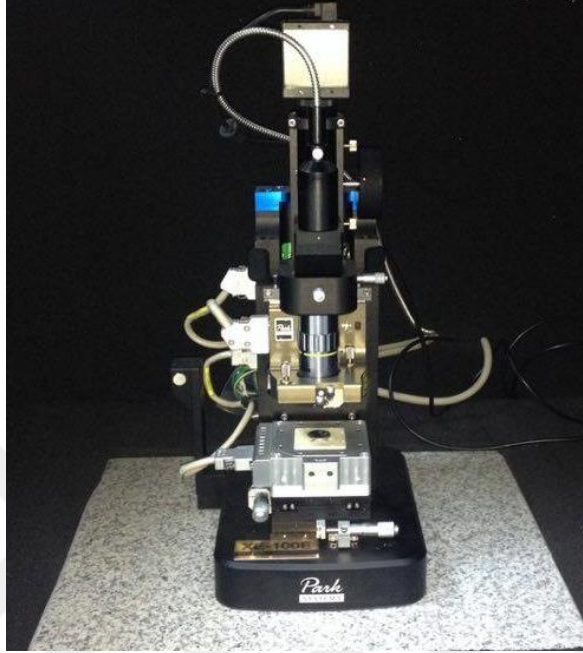
Şekil 2.7. SEM-EDS analiz cihazı.

DEIS deneylerinin ardından, yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum alaşımlarının yapay vücut sıvısı ortamında meydana gelen değişimleri incelemek için J. Quanta FEG 250 (FEI, Hollanda) model cihaz ile SEM ve EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7).

2.2.2.2. AFM Analizi

AFM, malzemeleri ve yüzeyleri atomik ölçekte incelenmesine olanak sağlayan güçlü bir görüntüleme tekniğidir. AFM'nin temel ilkesi, keskin bir uç ve örnek yüzeyi arasındaki etkileşimin tespitine dayanmaktadır. AFM, genellikle silikon veya diğer malzemelerden yapılmış keskin bir ucu örnek yüzeyine yakın bir konuma getirerek çalışmaktadır. Uç örneğe yaklaştıkça, uçtaki atomlar ile örnek üzerindeki atomlar arasındaki etkileşim, ucu bükülmeye neden olan bir kuvvet üretmektedir. Bükülme miktarı bir lazer tarafından algılanır ve uç pozisyonunu takip etmek için kullanılmaktadır.

Uç, bir yay gibi davranan bir kiriş üzerine monte edilmektedir. Uç ve örnek arasındaki kuvvete karşı kirişin eğilmesi, yüzeyin topografisini hesaplamak için kullanılmaktadır. Ucu örneğin üzerinde kontrol edilen bir şekilde taramak suretiyle, yüksek çözünürlüklü bir yüzey görüntüsü oluşturulabilmektedir [176].



Şekil 2.8. AFM cihazı.

DEIS deneylerinin ardından, yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum alaşımlarının yapay vücut sıvısı ortamında metal yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemek için Park System XE-100E (FEI, Hollanda) model cihaz ile AFM analizleri Şekil 2.8'de gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.3. OP Analizi

Optik profilometre, bir örneğin yüzey profilini ölçmek için kullanılan bir alettir. Optik profilometrenin temel prensibi, örnek yüzeyinden saçılan ışığın tespitine dayanmaktadır. Alet, genellikle bir lazerden gelen ışın demetiyle örnek yüzeyine ışık tutarak çalışmaktadır. Işık yüzeye çarptığında farklı yönlerde saçılarak bir detektör tarafından toplanır ve yüzeyin bir görüntüsünü oluşturmak için kullanılmaktadır. Saçılan ışığın açısı ve yoğunluğu yüzey topografyasına bağlıdır. Çevresindeki alanlardan daha yüksek veya düşük olan yüzey bölgeleri, ışığı farklı şekillerde saçarak ve bunun sonucunda hesaplanabilen bir saçılan ışık deseni oluşturmaktadır. Yüzey topografyasının ölçülmesinin yanı sıra, optik profilometre ile yüzeyin pürüzlülüğü veya yansıtıcılığı gibi diğer özelliklerini de ölçmek mümkündür [177].



Şekil 2.9. OP cihazı.

DEIS deneylerinin ardından, yüzey modifikasyonu yapılan ve yapılmayan magnezyum alaşımlarının yapay vücut sıvısı ortamında metal yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemek için Phaseview Zeescope (FEI, Hollanda) model cihaz ile OP analizleri Şekil 2.9'da gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.4. XRD Analizi

XRD, malzemelerin kristal yapılarını incelemek için kullanılan bir tekniktir. XRD'nin prensibi, kristal örgüsündeki atomlar tarafından X-ışınlarının difraksiyonuna dayanmaktadır. X-ışınları, yaklaşık 0,1 nm sıralamasında bir dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalar olarak tanımlanmaktadır. X-ışınları bir kristale çarptığında, kristal örgüsündeki atomların elektronlarıyla etkileşime girmektedir. Atomlardaki elektronlar, X-ışınlarını tüm yönlere saçar. Ancak, atomlar düzenli ve tekrarlayan bir desende düzenlenirse, saçılan X-ışınları bazı yönlere yapıcı olarak, diğerlerine yıkıcı olarak etki etmektedir. Kristalin arkasındaki bir dedektör tarafından algılanabilen bir difraksiyon deseni oluşmaktadır. Difraksiyon deseni, kristal örgüsü yapısının karakteristiğidir ve difraksiyon tepiciklerinin konumları ve yoğunlukları, kristaldeki atomların aralıkları ve düzenlemesi hakkında bilgi sağlamaktadır[178].



Şekil 2.10. XRD cihazı.

Çalışmada işlenmemiş ve işlenmiş Mg alaşım yüzeylerinin XRD desenleri, Ni-filtreli Cu-Ka radyasyonlu bir PW3040/60X'Pert Pro X-ışını difraktometresi kullanılarak 25 °C'de ($k = 1,5405 \text{ \AA}$) 5-90° aralığında 1 derece min^{-1} örnekleme hızında 3, 6, 24 ve 30 saat boyunca yapay vücut sıvısı çözeltisine daldırıldıktan sonra XRD analizi yapılmıştır (Şekil 2.10).

2.2.3. pH Ölçümleri

Çalışmada, magnezyum alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisiyle etkileşimi sonucunda korozyon mekanizmasının gerçekleşme hızıyla ilgili bilgi sağlayan pH, asitlik, bazlık ve nötr derecelerinin ölçü birimi olarak kullanılmıştır. pH ölçümleri DEIS yöntemi öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilmiştir. Yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH değeri literatüre uygun olarak 7,4 olarak ölçülmüştür [160]. 30 saat sonunda, oda sıcaklığında ISOLAB el tipi pH ölçüm cihazıyla pH ölçümleri yapılmıştır.

2.2.4. AAS Ölçümleri

AAS, bir numunenin içindeki metal elementlerin varlığını ve miktarını tespit etmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. AAS, elektromanyetik radyasyonun atomik bir numunenin içinden geçerken emilim özelliklerini kullanmaktadır.

AAS prensibi, ışığın gaz fazındaki serbest atomlar tarafından soğurulmasına dayanmaktadır. Analiz edilecek numune genellikle sıvı bir çözelti halindedir ve bir alev veya plazmaya çevrilmektedir. Alev veya plazmanın yüksek sıcaklığı numuneyi buharlaştırır ve serbest atomlar üretilmektedir. Işık kaynağı olarak belirli bir dalga boyunda ışık yayan içi boş bir katot lambası kullanılmaktadır. Bir dedektör alev veya plazmadan geçen ışık miktarını ölçer ve emilen ışık miktarını hesaplamaktadır. Bu ölçümden, numunedeki atomların konsantrasyonu belirlenmektedir[179].



Şekil 2.11. AAS cihazı.

Çalışmada yüzey işlemi yapılan ve yapılmayan Mg alaşımları 30 saat yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde bekletildikten sonra yapay vücut sıvısı çözeltisine aktarılan Mg, Al, Zn elementleri Şekil 2.11'deki Perkin Elmer PinAAcle 900T atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Magnezyum konsantrasyonları $\lambda = 285,2$ nm'de, alüminyum konsantrasyonları $\lambda = 309,27$ nm'de ve çinko konsantrasyonları $\lambda = 213,19$ nm'de ölçülmüştür. Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan alev, hava-asetilen (A-Ac) tipindedir.

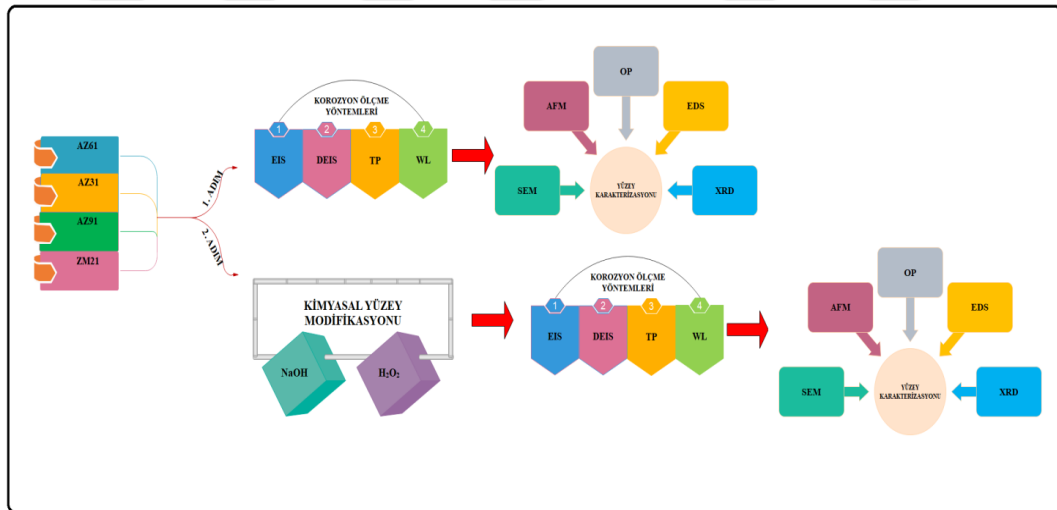
2.2.5. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu

Çalışmada kimyasal yüzey modifikasyonu reaktanları olarak sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit kullanılmıştır. Magnezyum alaşımlarının yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit tabakası kimyasal yıkama işlemi yapılarak temizlenmektedir. 60°C sıcaklıkta bekletilen 1:4 (hacmi) oranında HCl:H₂O karışımıyla 2 dakikada alaşım yüzeyleri temizlenmektedir. Alaşımlar ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca distile su ile yapıp oda sıcaklığında kurumaya bırakılmaktadır.

NaOH yüzey işlemi yapmak için hazırlanan magnezyum alaşım numuneleri, 20 mL 10 M NaOH içine daldırılıp 60 °C'de 24 saat boyunca muhafaza edildi. Daha sonra, numuneler saf suyla yıkandı ve 40 °C'de kurutuldu. Kurutulmuş örnekler daha sonra 250 °C'de 4 saat boyunca elektrikli fırında ısıtıldı ve aynı fırında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Son olarak, numunelerin yüzeyinde gevşek olarak birikmiş parçacıkları temizlemek için ultrasonik banyoda numuneler temizlenmiştir. H₂O₂ yüzey işlemi için de Mg alaşım numuneleri, 20 mL 4.5 M H₂O₂ içine daldırılıp 60 °C'de bir saat boyunca etüvde tutuldu. Numuneler, NaOH yüzey modifikasyonu yaklaşımı için açıklanan prosedürlerden geçirilmiştir. Bu işlem için daha ayrıntılı bilgi [139] literatürde yer almaktadır.

2.2.6. Deneylerin Yapılışı

Magnezyum alaşımlarının yüzeyi, deneye başlamadan önce 400, 600, 800, 1200 ve 2000 numaralı SiC zımpara kağıtları kullanılarak zımpara makinesi ile temizlenmiştir. Daha sonra alaşımların yüzeyleri saf suyla yıkayıp hava kompresörü ile temizlenmiş ve deney hücresine yerleştirilmiştir. Deneyler, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi iki aşamada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.12. Deneylerin akış şeması.

1. Adım alaşımlara yüzey modifikasyonları uygulanmadan Şekil 2.12'deki yöntemler uygulanmıştır. Şekil 2.12'de gösterilen 2. Adım ise, alaşımlar ayrı ayrı NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna maruz bırakılmıştır. Yüzey modifikasyonundan sonra Şekil 2.12'deki 2. Adım yöntemleri uygulanmıştır.

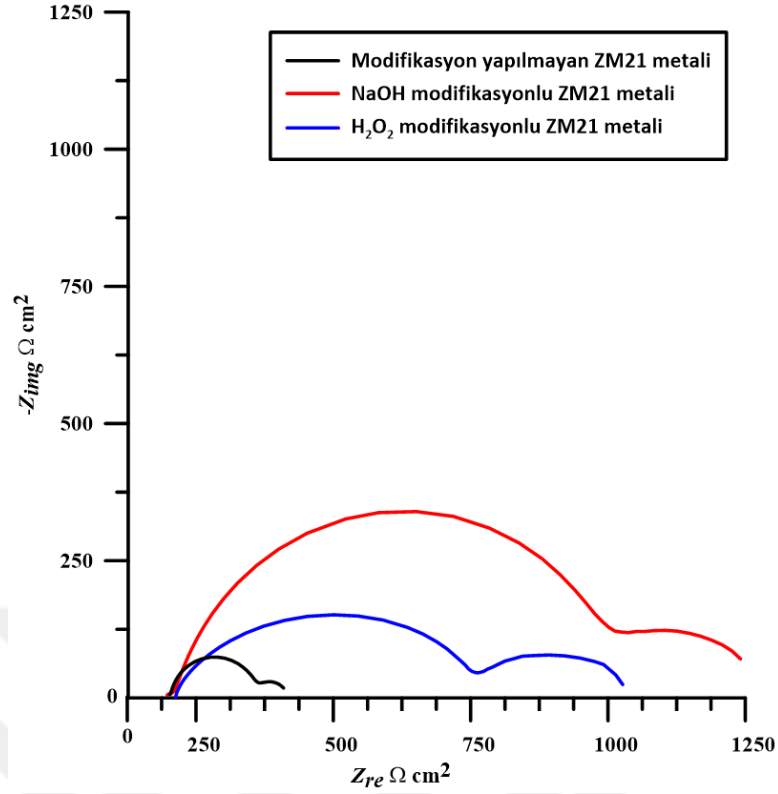
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. ZM21 METALİ

3.1.1. ZM21 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçinde Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi

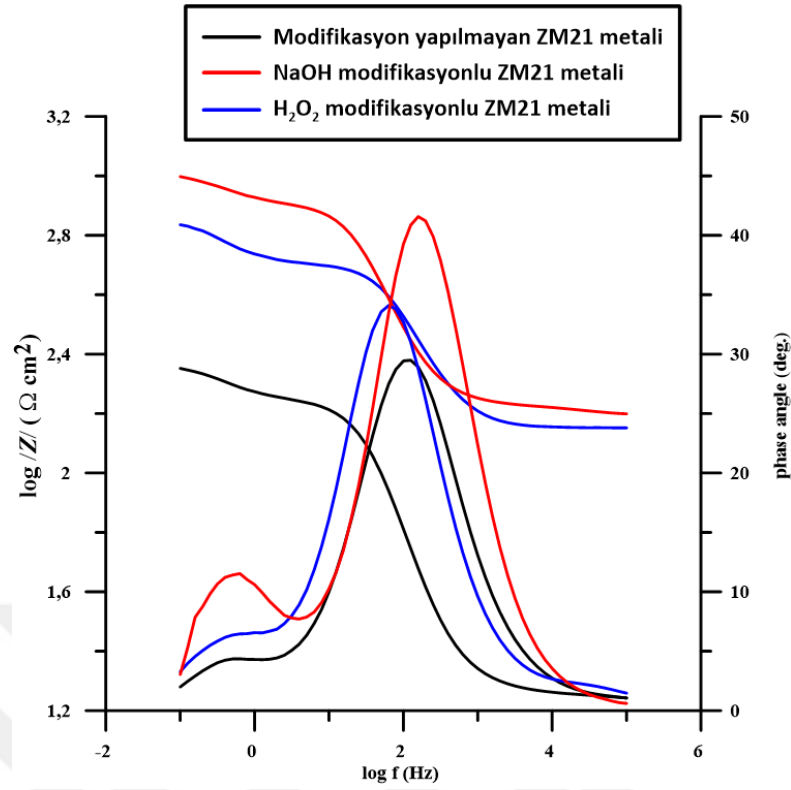
3.1.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

NaOH ve H₂O₂ kimyasal modifikasyonu yapılan ve yapılmayan ZM21 metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı 25 °C’de 30 saat süren deneyler sonunda hesaplanmıştır. Şekil 3.1’de EIS yöntemi sonucu elde edilen Nyquist diyagramı verilmiştir. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi, 30 saat sonra yüzeyde oluşan filmlerin ve çift elektrik katmanlarının empedans davranışını iyi tanımlayan iki kapasitans döngüsü gözlemlenmiştir. Yüksek frekanslı kapasitif döngü, oluşan korozyon ürünlerinin ve/veya metal yüzeyi üzerindeki koruyucu film tabakasının yük transfer direncini temsil etmektedir. Orta frekans alanındaki döngü, metal yüzeyinde Mg²⁺ gibi iyonların difüzyon sürecini tanımlamaktadır [134]. Bir indüktans döngüsünün olmaması, alt tabakanın tamamen bir film tabakasıyla kaplandığı anlamına gelmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemi görmüş ZM21 metallerinde kapasitif döngülerin işlem görmemiş ZM21 metaline göre genişlediği ve en büyük döngünün NaOH ile işlem görmesi sonucu meydana geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.1. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.

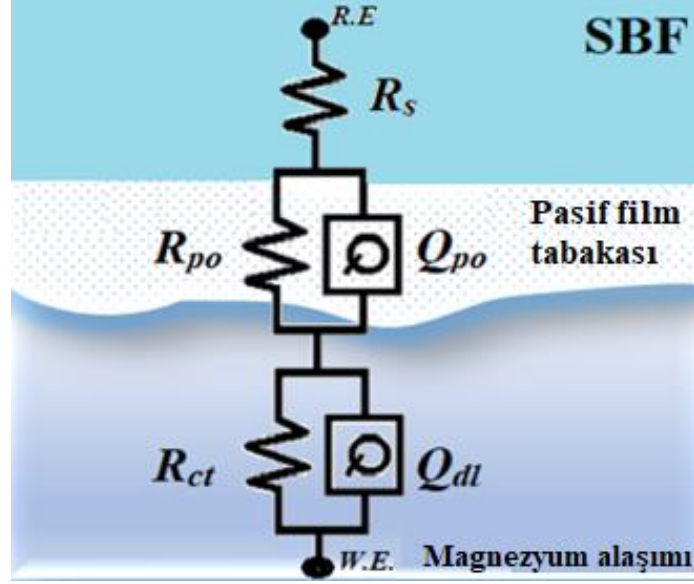
H₂O₂ ve NaOH ile yapılan yüzey işlemleri, Şekil 3.2'de verilen Bode ve Faz açısı grafiklerinde de açıkça korozyon direncini artırmıştır. Nyquist diyagramlarında görülen tam yarı dairesel olmama durumu Bode ve Faz açısı diyagramlarında da görülmektedir. Bode ve Faz açısı diyagramlarında, ZM21 alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde kapasitif bir döngü olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, ZM21 alaşımının korozyon direncinin yük transfer direnciyle kontrol edildiğini göstermektedir. ZM21 metalinin kimyasal yüzey modifikasyonu öncesindeki Bode eğrisine baktığımızda, $\log|Z|$ değerinin 2,38 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ olduğunu ve Faz açısı diyagramındaki faz açısının 27° olduğunu göstermektedir. H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ZM21 metalinin Bode eğrisine bakıldığında $\log|Z|$ değeri 2,88 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, Faz açısı diyagramındaki faz açısı ise 38°'yi göstermektedir. NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ZM21 metalinin Bode eğrisine bakıldığında $\log|Z|$ değeri 3,14 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, Faz açısı diyagramındaki faz açısı ise 44°'yi göstermektedir. Kimyasal yüzey modifikasyon işlemi görmüş yüzeyler, işlem görmemiş yüzeylere göre daha büyük faz açısı ve Bode değerlerine sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.2. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.

Devrede modellenen R_s , çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncidir, R_{ct} ve CPE_{dl} , elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil eder; R_f ve CPE_f , Mg²⁺ ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil eder.

Nyquist çizimleri, Şekil 3.3'te ZSimpWin 3.21 programı kullanılarak iki sabit zamanlı elektriksel eşdeğer devre modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Empedans cevabını deneysel verilerin sonuçlarıyla daha iyi eşleştirmek için devreye sabit bir faz elemanı dahil edilmiştir. Eşdeğer devrede bulunan R_s çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil etmektedir. R_{ct} ve CPE_{dl} elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil etmektedir. R_f ve CPE_f Mg²⁺ ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil etmektedir [180], [181].



Şekil 3.3. Eşdeğer devre modeli.

Çizelge 3.1. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H_2O_2 ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin $25^\circ C$ 'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.

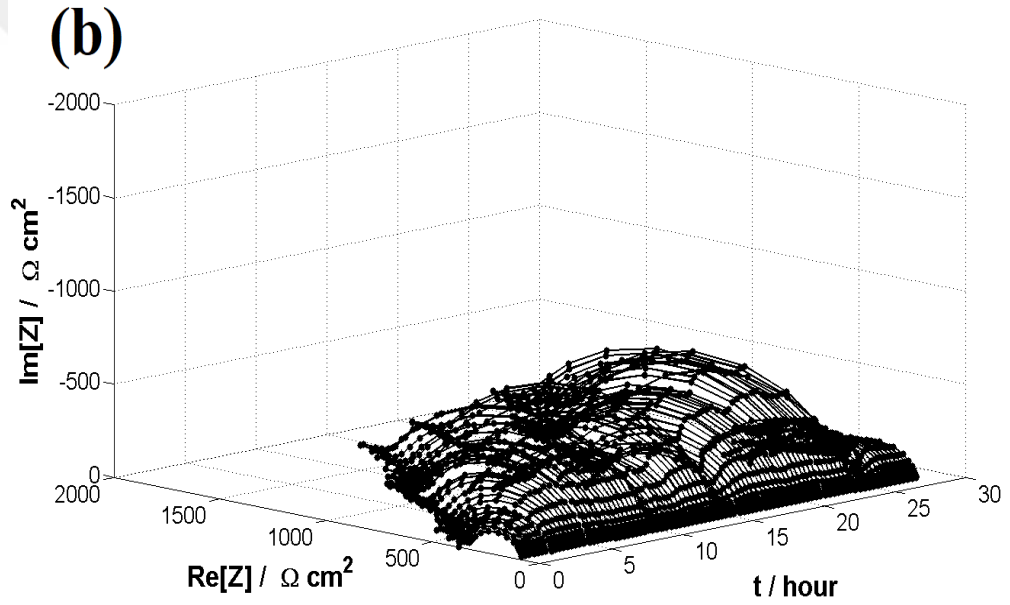
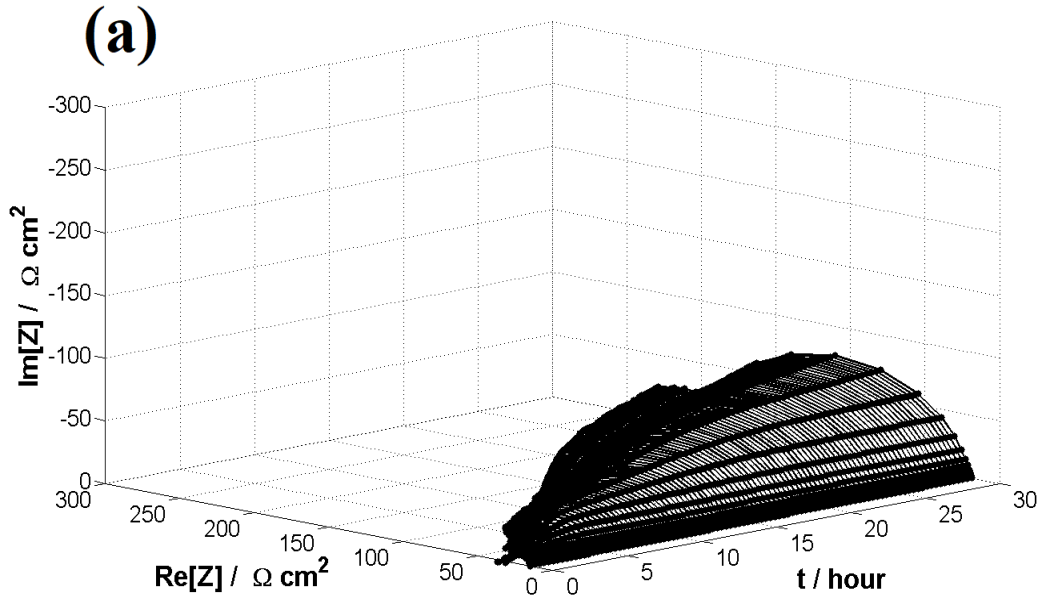
	R_s	R_{po}	$Q(CPE_{layer})$	n_{layer}	R_{ct}	$Q(CPE_{dl})$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
ZM21 metali	Ω	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Modifikasyon yapılmamış	56,2	165,2	$7,76 \times 10^{-5}$	0,77	43,3	$9,94 \times 10^{-3}$	0,97	208,5
H_2O_2 modifikasyon	82,1	162,3	$5,97 \times 10^{-5}$	0,84	878,9	$2,91 \times 10^{-3}$	0,99	1041,2
NaOH modifikasyon	75,3	293,4	$1,35 \times 10^{-5}$	0,85	955,6	$1,35 \times 10^{-3}$	0,98	1249,0

NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonuna tabi tutulan ve tabi tutulmayan ZM21 metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde 30 saatlik deneyler sonucunda elde edilen EIS verileri Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Kimyasal modifikasyona uğramamış ZM21 alaşımının çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil eden R_s değerinin $56,2 \Omega.cm^2$ olduğu görülmektedir. ZM21 alaşımının NaOH ve H_2O_2 modifikasyonuna uğratıldıktan sonra solüsyon direncinin NaOH uygulamasında $75,3 \Omega.cm^2$, H_2O_2 uygulamasından sonra $82,1 \Omega.cm^2$ olduğu görülmektedir. ZM21 alaşımı yapay vücut sıvısı içerisinde korozyona uğrarken metal yüzeyinde zamanla koruyucu film tabakası oluşmaktadır.

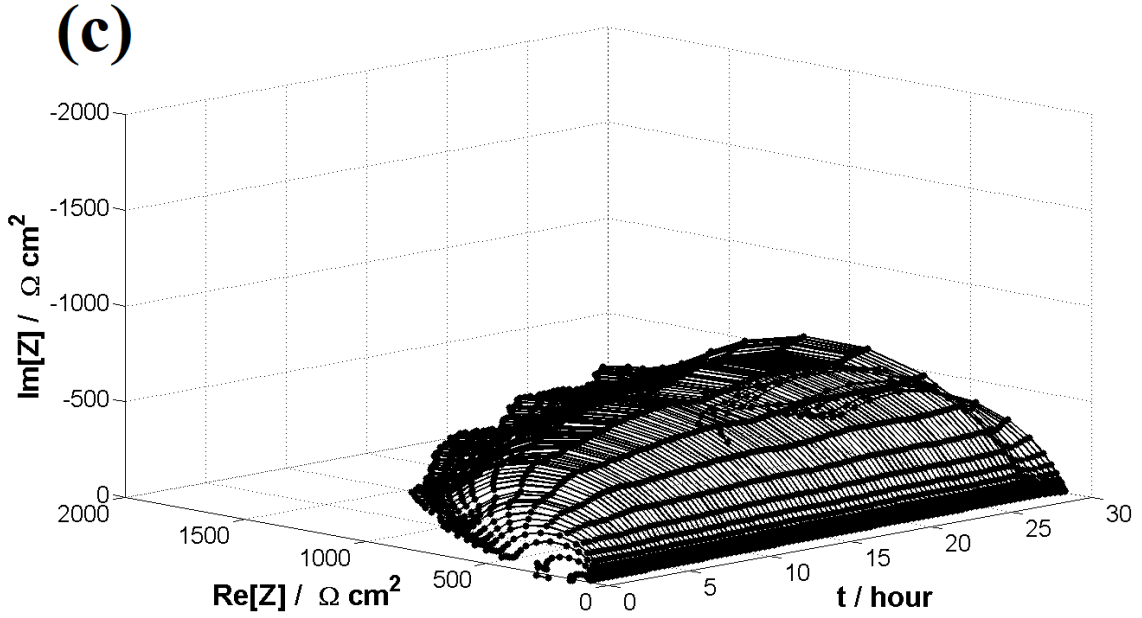
Bu filmin direncini gösteren R_{po} değeri modifikasyona uğramayan metalde $165,2 \Omega.cm^2$ iken, ZM21 alaşımı H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $162,3 \Omega.cm^2$ ve $293,4 \Omega.cm^2$ olmuştur. ZM21 alaşımının yük transfer direncini gösteren R_{ct} değeri ise modifikasyona uğramayan metalde $43,3 \Omega.cm^2$ iken, H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $878,9 \Omega.cm^2$ ve $955,6 \Omega.cm^2$ olmuştur. ZM21 alaşımının yapay vücut sıvısı içerisinde 30 saat sonunda toplam korozyon direncini gösteren R ($R=R_{po}+R_{ct}$) değeri modifikasyona uğramayan metalde $208,5 \Omega.cm^2$ iken, H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $1041,2 \Omega.cm^2$ ve $1249,0 \Omega.cm^2$ olmuştur. ZM21 alaşımına yapılan yüzey modifikasyonları alaşım yüzeyinde iyileşmeler yaptığı ve alaşımın korozyon direncini arttırdığı görülmüştür.

3.1.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Dinamik EIS, klasik EIS tekniğinin bazı zorluklarının üstesinden gelmek için tasarlanmıştır ve son zamanlarda birçok farklı tipte elektrokimyasal sistemi incelemek için kullanılmaktadır [182], [183]. Korozyon dinamik bir süreçtir. Dinamik EIS, kararsız sistemlerin potansiyel, akım, zaman ve sıcaklığındaki değişimlerin izlenmesini sağlayan kısa süreli Fourier dönüşümünün bir uygulamasıdır [184]. Magnezyum alaşımlarının anlık korozyon mekanizmasının anlaşılması için DEIS tekniği oldukça avantajlı bir durum sağlamaktadır. Şekil 3.4'te, yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımı 3D DEIS spektrumları gösterilmektedir. Şekil 3.4 incelendiğinde, ZM21 Mg metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde zamanla korozyon direncinin arttığı görülmektedir. 3D grafiklerdeki yarı dairelerin boyutundaki artış, ZM21 metalinin başlangıçta korozyona uğradığını ve daha sonra metal yüzeyinde bir oksit film oluştuğunu göstermektedir. Bu oksit film, metali korozyona karşı koruyucu bir bariyer olarak işlev görmektedir. DEIS spektrumları Şekil 3.3'teki eşdeğer devre ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.4. 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.



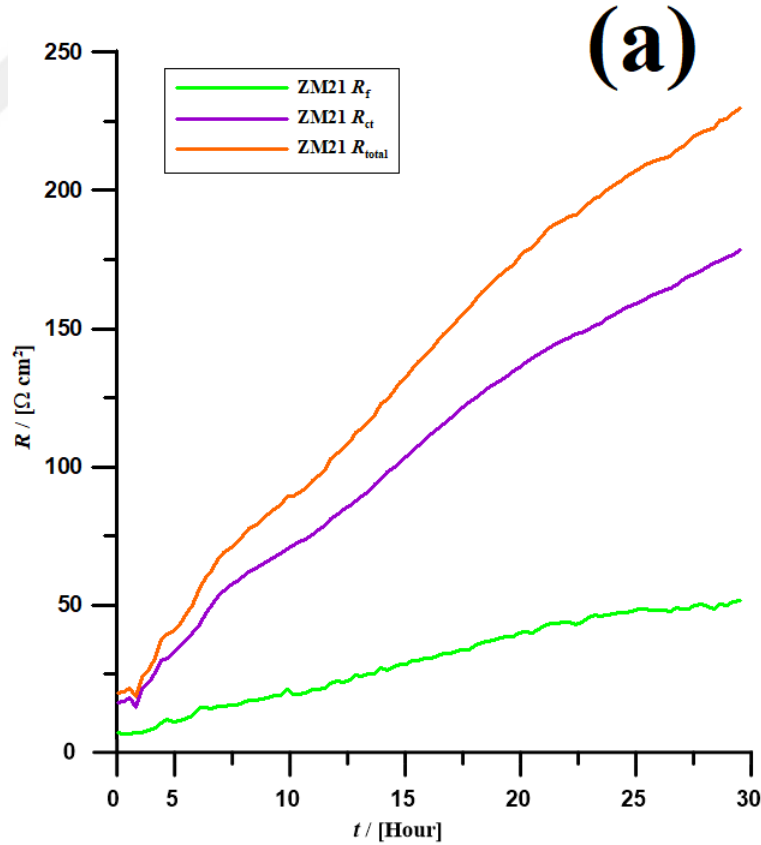
Şekil 3.4. (devam). 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.

Kimyasal modifikasyon ve daldırma süresinin artması ile metallerin korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Şekil 3.4 (a) işlenmemiş numune için metal yüzeyin ilk 10 saatte hızla korozyona uğradığı, 10 ile 30 saat arasında ise metalin korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Korozyon direncindeki artış, korozyon ürünlerinin metal yüzeyde oluşturduğu film ile ilgili olduğu düşünülmektedir [185]. Öte yandan, yüzey modifikasyonlarının olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Şekil 3.4 (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan ZM21 metali modifikasyona uğramayan (Şekil 3.4 (b)) metalin 3D DEIS görüntüsü ile karşılaştırıldığında yarımların boyutu oldukça artmıştır. Bunun sonucu olarak ZM21 metalinin korozyon direncinin arttığı açıkça görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 3.4 (c) NaOH ile modifikasyona uğrayan ZM21 metalinin korozyon direncindeki artış açıkça görülmektedir. Sonuçları kantitatif olarak yorumlamak için, Şekil 3.3'teki eşdeğer devre analiz için kullanılmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.2'de listelenmiştir. Kimyasal modifikasyonun, özellikle NaOH ile yüzey modifikasyonunun, alaşımın korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı açıkça görülmektedir. Modifikasyona uğramayan ZM21 alaşımının R_{total} değeri 229,3 $\Omega \text{ cm}^2$ iken H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan ZM21 alaşımının R_{total} değeri 1066,2 $\Omega \text{ cm}^2$, NaOH ile modifikasyona uğrayan ZM21 alaşımının R_{total} değeri 1226,8 $\Omega \text{ cm}^2$ 'ye yükselmiştir.

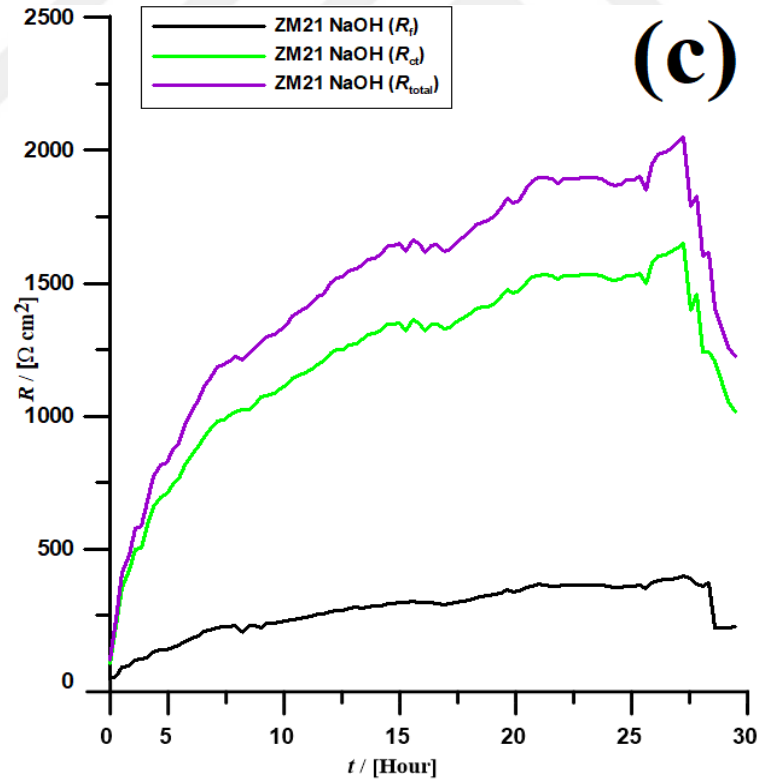
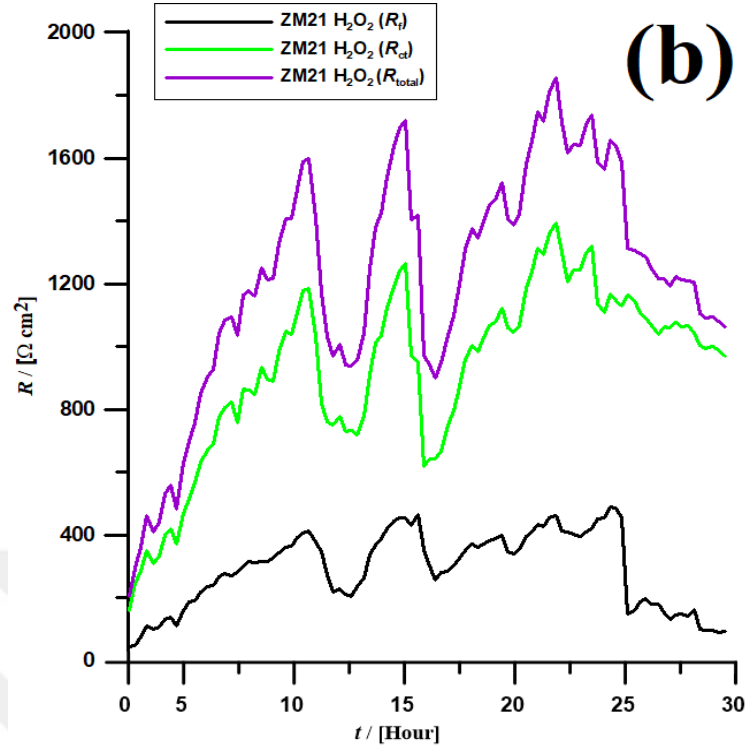
Çizelge 3.2. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları

ZM21 metali	R _s	R _{po}	Q(CPE _{layer})	n _{layer}	R _{ct}	Q(CPE _{dl})	n _{dl}	R=R _{po} +R _{ct}
	Ω	Ω.cm ²	P (μF/cm ²)	0≤n≤1	Ω.cm ²	P (μF/cm ²)	0≤n≤1	Ω.cm ²
Modifikasyon yapılmamış	18,9	51,3	5,07×10 ⁻⁵	0,78	177,9	7,73 ×10 ⁻³	0,88	229,3
H ₂ O ₂ modifikasyon	75,1	95,0	3,17 ×10 ⁻⁵	0,81	971,2	4,58 ×10 ⁻³	0,95	1066,2
NaOH modifikasyon	84,2	205,8	2,67 ×10 ⁻⁵	0,88	1021,0	2,66 ×10 ⁻³	0,96	1226,8

Şekil 3.5'te yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımına ait R_{total}, R_f, R_{ct} grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.5. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total}, R_f, R_{ct} grafikleri.



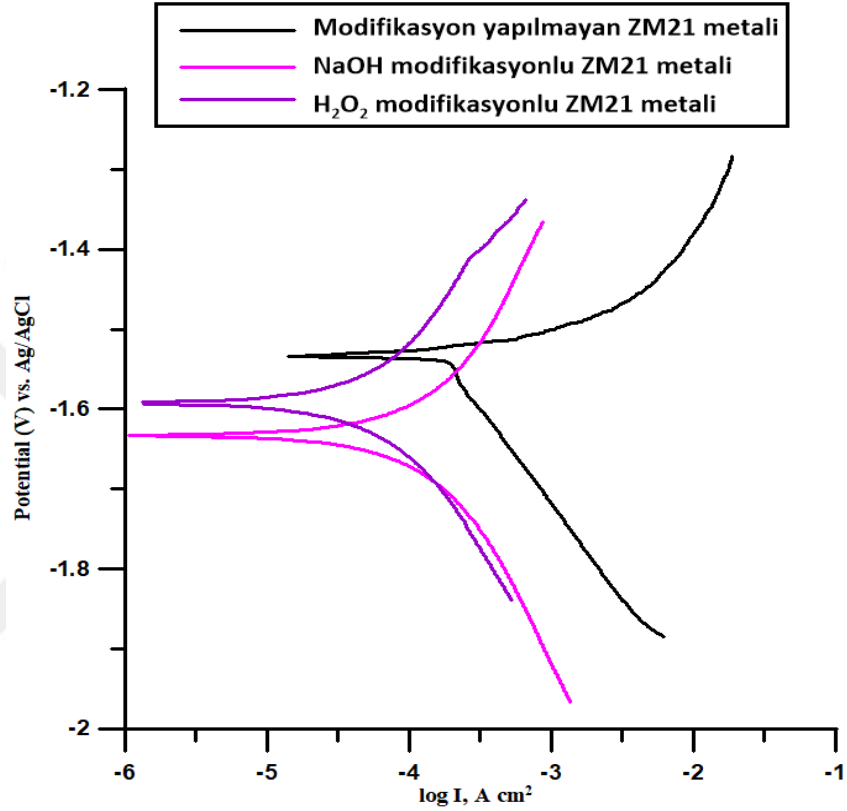
Şekil 3.5. (devam). 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_i , R_{ct} grafikleri.

Korozyon süresi hakkında daha fazla bilgi edinmek ve ZM21 Mg alaşımının korozyon mekanizmalarının zaman bağlantısını araştırmak için, Şekil 3.5'te R_f , R_{ct} ve R_{total} zamanın bir fonksiyonu olarak çizilmiştir [44]. İşlem görmüş yüzeylerde R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerinde zamanla kademeli bir artış gözlenmektedir. NaOH uygulanmış yüzey için R_f , R_{ct} ve R_{total} 28 saat boyunca artarak sırasıyla yaklaşık $350 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1650 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ değerine ulaşmıştır. 30 saat sonunda R_f , R_{ct} ve R_{total} değerleri sırasıyla $205,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $1021 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $1226,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye ulaşmıştır. H_2O_2 ile işlenen yüzey Şekil 3.5 (b)'de gösterildiği gibi sabit bir duruma ulaşamamıştır. Bunun nedeninin kimyasal yüzey modifikasyonunun yüzeyde oluşan korozyon tabakası ile zamanla stabil kalamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. H_2O_2 ile işlenen yüzey, 30 saati sonunda R_f , R_{ct} ve R_{total} değerleri sırasıyla yaklaşık $95,07 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $971,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $1066,27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye ulaşmıştır. İşlenmemiş yüzey, ölçüm periyodu boyunca açık potansiyeldeki artışı korumaktadır. Zamanla gözlemlenen R_f , R_{ct} ve R_{total} değerindeki artış, yüzey tabakasının, muhtemelen önceden oluşturulmuş $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve MgO-ZnO 'nun parçalanmasının bir sonucu olarak, alttaki substrat yüzeyinin elektrolit ile artan etkileşimi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir [56], [181]. NaOH ile modifikasyondan sonra R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerindeki azalma, belirli bir süreye kadar H_2O_2 ile modifikasyondan daha karardır. Bu, NaOH ile modifikasyonun ZM21 metali üzerinde daha kompakt ve yoğun bir yüzey filmi ürettiğini göstermektedir. ZM21 metali için NaOH, H_2O_2 'den daha iyi bir yüzey işleme maddesidir. Sistemlerde korozyon direncindeki azalmanın R_f değerindeki azalma ile ilişkili olduğu varsayılmaktadır. Bu durum, yüzeyde yük transfer direncinde gözlemlenen düşüşün $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve MgO-ZnO tabakalarının çözünmesinden kaynaklandığını doğrulamaktadır. Dolayısıyla R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerindeki artışın yüzeydeki MgO-ZnO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakalarından kaynaklandığı kanıtlanmıştır [186], [187].

3.1.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon

H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan ZM21 Mg alaşımı için yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde TP yöntemi sonrasında elde edilen eğriler Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6'da NaOH, H_2O_2 yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan ZM21 Mg alaşımının TP eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen elektrokimyasal veriler Çizelge 3.3'te verilmiştir. ZM21 alaşımının anodik polarizasyon eğrisi alaşım metalinin korozyona uğradığını göstermektedir.

ZM21 alaşımının yzey modifikasyonu sonucunda, Tafel eğrilerinde katodik bۆlgedeki korozyon akım yoğunluğunun arttığı gۆzlemlenmektedir. Bu durum, yapay vucut sıvısı cۆzeltisinin ZM21 metali izerinde ciddi bir korozyon etkisine sahip olduğunu gۆstermektedir. Ancak, NaOH ve H₂O₂ yzey modifikasyonu yۆntemleri metalin korozyona karşı korunmasını sağladığıny gۆstermektedir. Bu yۆntemler, metali korozyona karşı engelleyici bir etkiye sahiptir.



şekil 3.6. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vucut sıvısı cۆzeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H₂O₂ ve NaOH ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımının TP eğrileri.

Çizelge 3.3. Yapay vucut sıvısı cۆzeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış ZM21 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.

ZM21 metali	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	I_{corr} (μ A/cm ²)
Modifikasyon yapılmamış	-1,53	1890
H ₂ O ₂ modifikasyon	-1,63	342
NaOH modifikasyon	-1,59	152

ZM21 alaşımının potansiyeli izelge 3.3'te -1,53 mV olarak belirlenmiştir. NaOH yzey modifikasyonu sonucunda oluşan korozyon potansiyeli -1,59 mV olarak ollmüştür. H₂O₂ yzey modifikasyonu sonucunda ise korozyon potansiyeli -1,63 mV olarak bulunmuştur. Çizelge 3.2'de korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri modifikasyona uğramayan ZM21 metali için 1890 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'den H₂O₂ yzey modifikasyonu uygulanan numunede 342 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye, NaOH yzey modifikasyonu uygulanan numunede 152 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye kadar düşmüştür. Kimyasal yzey modifikasyonu sonucunda ZM21 alaşımının I_{corr} değerindeki bu azalışın, metal yzeyinde reaksiyon bölgelerini bloke eden bir koruyucu tabakanın oluşmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Bu koruyucu tabaka, metal yzeyini korozyona karşı koruyan bir bariyer görevi görmektedir.

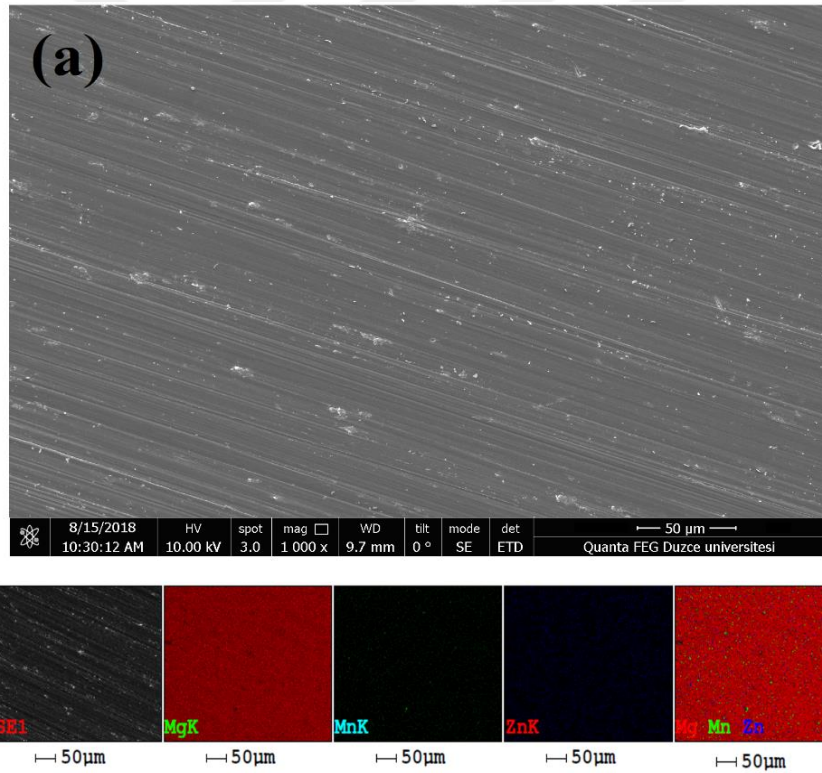
3.1.2. ZM21 Metalinin Yzey Morfolojisi Sonuçları

3.1.2.1. SEM-EDAX

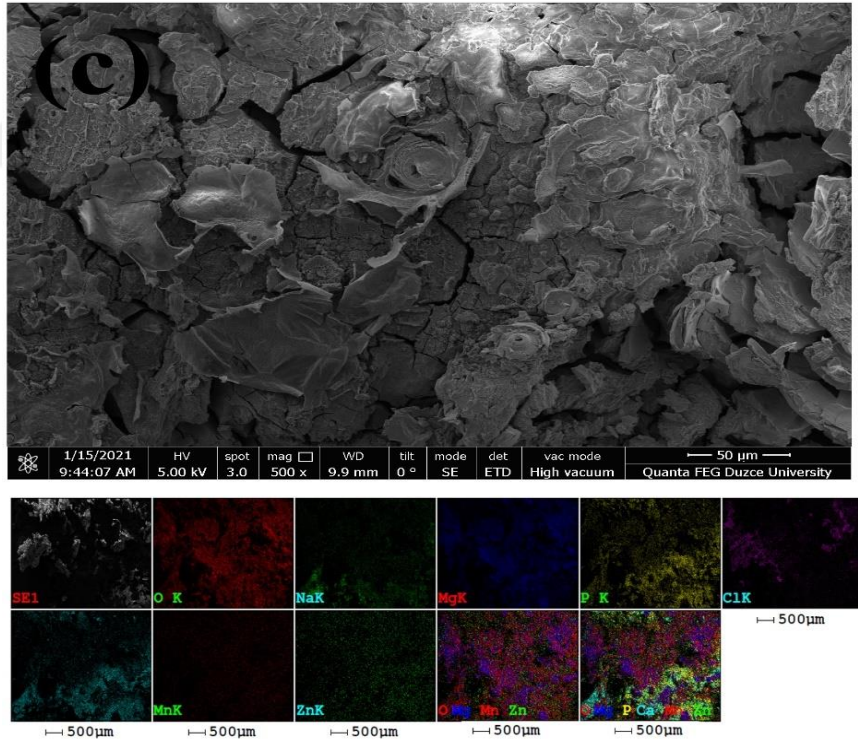
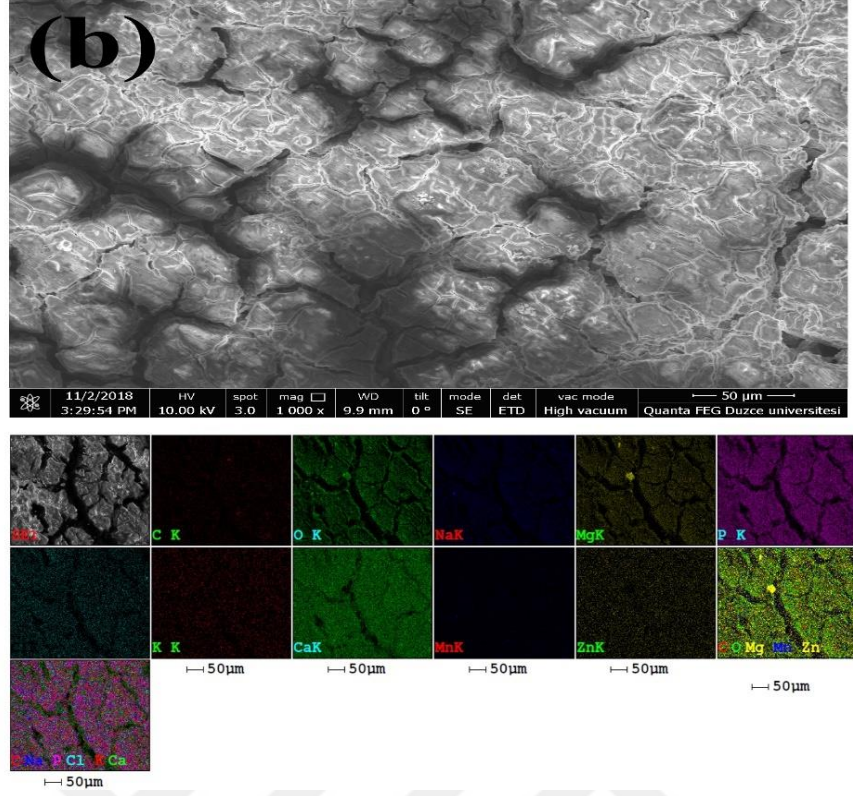
DEIS deneyleri öncesi ve sonrası yzey modifikasyonu uygulanmayan ve uygulanan ZM21 alaşımının yzeyinde meydana gelen morfolojik değişikliklerin SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri Şekil 3.7'de, EDAX spektrumu (izelge 3.4) gösterilmiştir. Çizelge 3.4'e bakıldığında ZM21 alaşımındaki Mg'nin ağırlık yzdesi %96,7, Zn'nin %2,28 ve Mn'nin %1,0'dır. Alaşım yapay vücut sıvısı çözeltisinde 30 saat bekletildiğinde, ciddi korozyon gözlenmiştir. Çizelge 3.4'te bildirilen Mg yzdesi, metalin korozyonu nedeniyle % 24,4'e düşmüştür. Şekil 3.7 (b)'de metal yzeyinde derin çatlaklar görölmektedir. Ca, P, O elementlerinin varlığı, oksit, hidroksit, fosfat veya karbonat gibi Şekillerde korozyon ürünlerinin oluşumu ile ilişkilendirilebilirken, Mg ve Zn'nin varlığı bölgedeki MgO-ZnO katmanlarına karşılık gelmektedir. Yzey işlemi, alaşımın incelenen ortamdaki aşındırıcılara karşı korozyon direnci üzerinde olumlu bir etki yapmıştır. Çizelge 3.4'deki O değerlerine bakıldığında, modifikasyon yapılmayan korozyona uğramış yzey için % 47,3 iken, H₂O₂ ile muamele edilmiş yzey iin% 43,8'e ve NaOH ile muamele edilmiş yzey iin% 40,7'ye hafif bir düşüş mevcuttur. Bu muhtemelen oksit tabakasının apatit tabakası tarafından kaplanmasından kaynaklanmaktadır [188].

Çizelge 3.4. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.

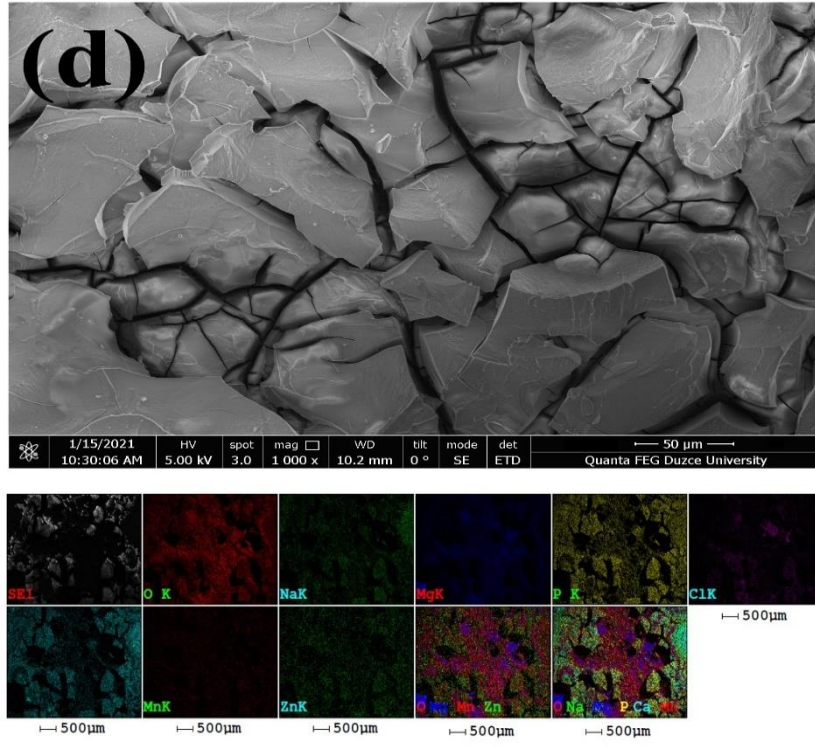
ZM21 metali	Mg	O	Zn	Mn	Ca	P
Deney Öncesi	96,7	-	2,2	1,0	-	-
Modifikasyon yapılmamış	24,4	47,3	2,5	0,8	7,9	10,4
H ₂ O ₂ modifikasyon	30,7	43,8	2,7	1,1	8,8	10,9
NaOH modifikasyon	33,2	40,7	2,9	1,2	8,9	11,4



Şekil 3.7. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.



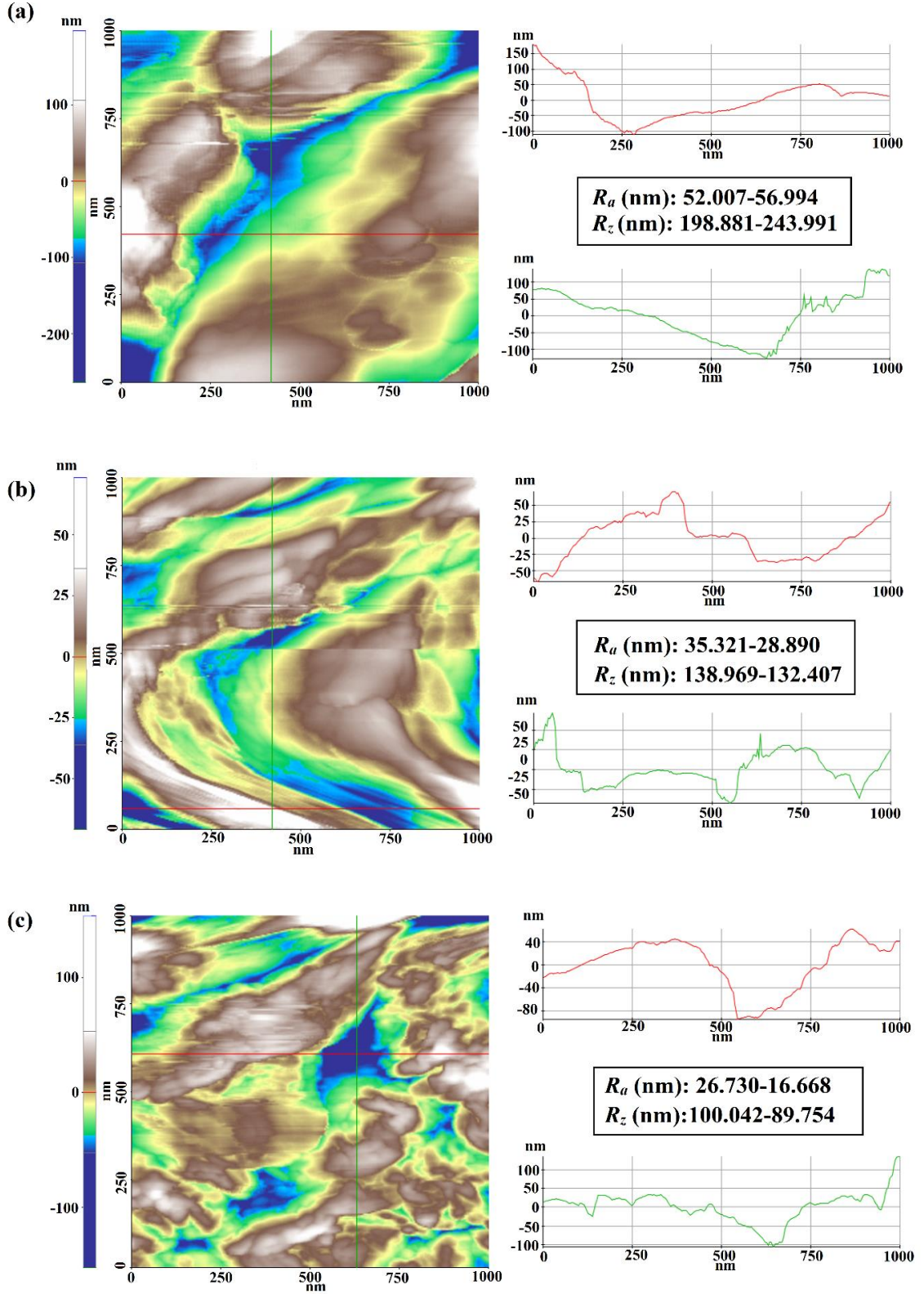
Şekil 3.7. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.



Şekil 3.7. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.

3.1.2.2. AFM

ZM21 Mg alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde 25 °C'de 30 saat daldırılmasından sonra yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan yüzeylerin, yüzey pürüzlülüğü ve topografyası AFM tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Yüzey pürüzlülüğünün derecesi, bir yüzeye verilen hasarın derecesini tanımlamak için kullanılmaktadır [189]. Şekil 3.8'de, 2D AFM görüntülerine sahip ZM21 alaşım numunelerinin pürüzlülük parametreleri gösterilmektedir. AFM sonuçlarına göre (Şekil 3 (a)), modifikasyona uğramayan ZM21 alaşımı en pürüzlü yüzeye sahiptir. Merkez çizgisinden (R_a) ortalama profil sapması 52.007-56.994 nm ve tepe yüksekliğine (R_z) ortalama 198,881-243,991 nm'dir. NaOH ve H₂O₂ ile işlenmiş yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü, modifikasyona uğramamış yüzeylere kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. R_a ve R_z değerleri, H₂O₂ ile muamele edilen yüzey için sırasıyla 28,890-35,321 nm ve 132,407-138,969 nm'ye düşmüştür. NaOH ile işlem gören yüzeyde, R_a ve R_z değerleri sırasıyla 16,668-26,730 nm ve 89,754-100,042 nm'ye düşmüştür. Bu sonuçlar diğer yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal sonuçları desteklemektedir.

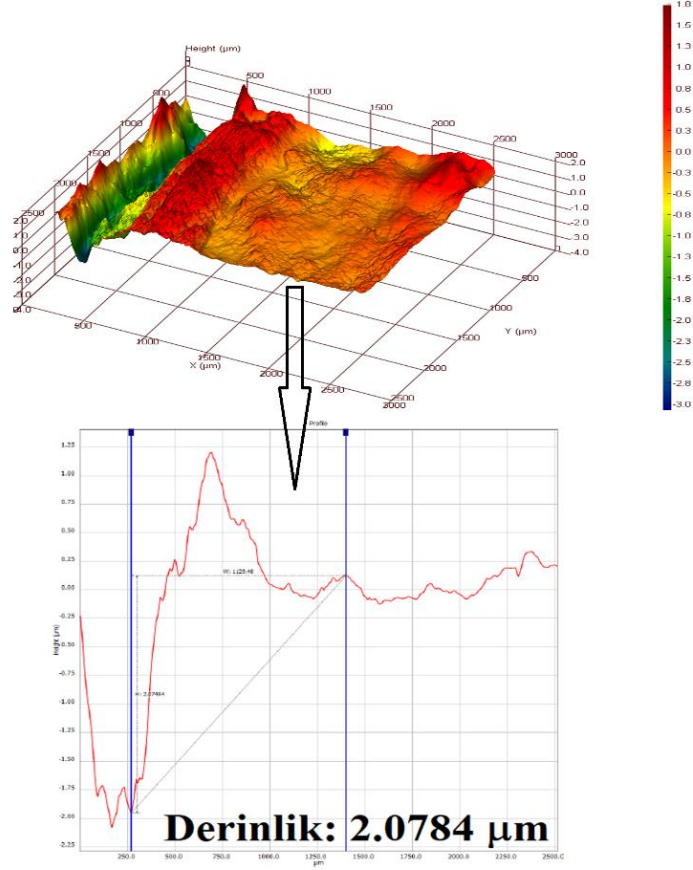


Şekil 3.8. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H_2O_2 ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.

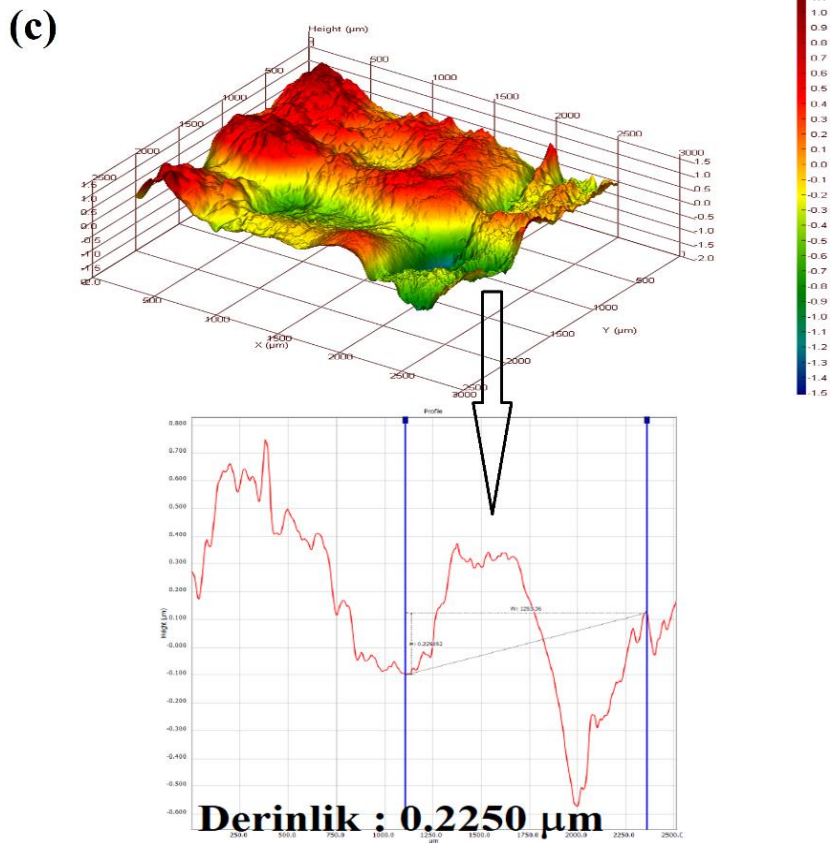
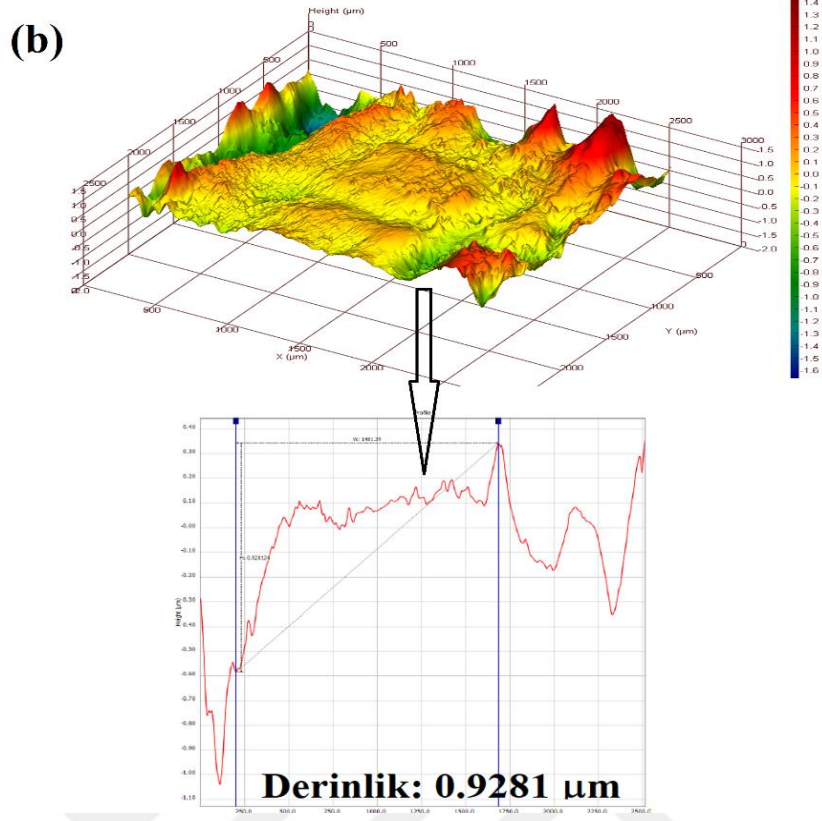
3.1.2.3. OP

NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan ZM21 Mg alaşımının DEIS deneyleri sonrası yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin OP analizleri Şekil 3.9'da verilmiştir. OP analizleri ZM21 Mg alaşımında korozyona uğramayan ve uğrayan bölgelerin arasındaki derinlik farkına göre incelenmiştir.

(a)



Şekil 3.9. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.

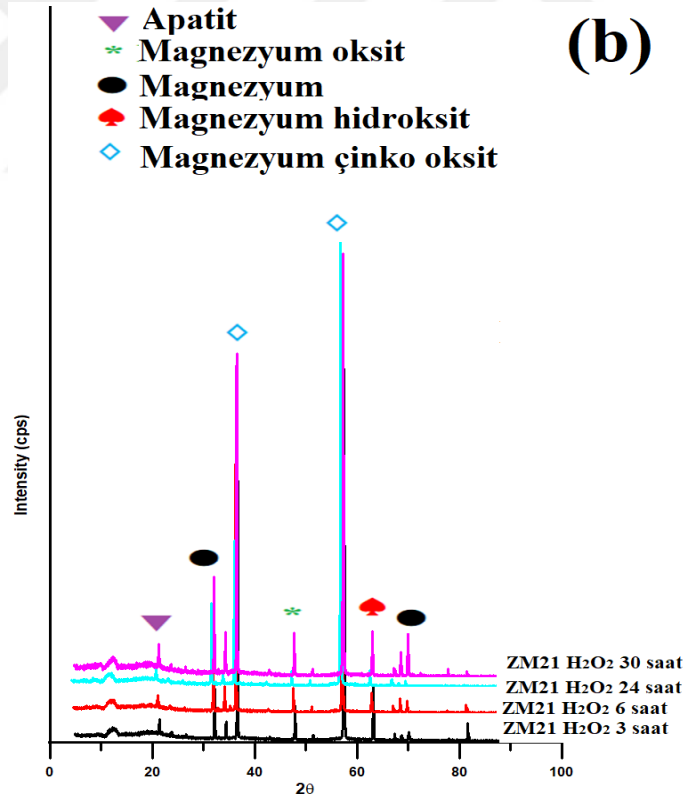
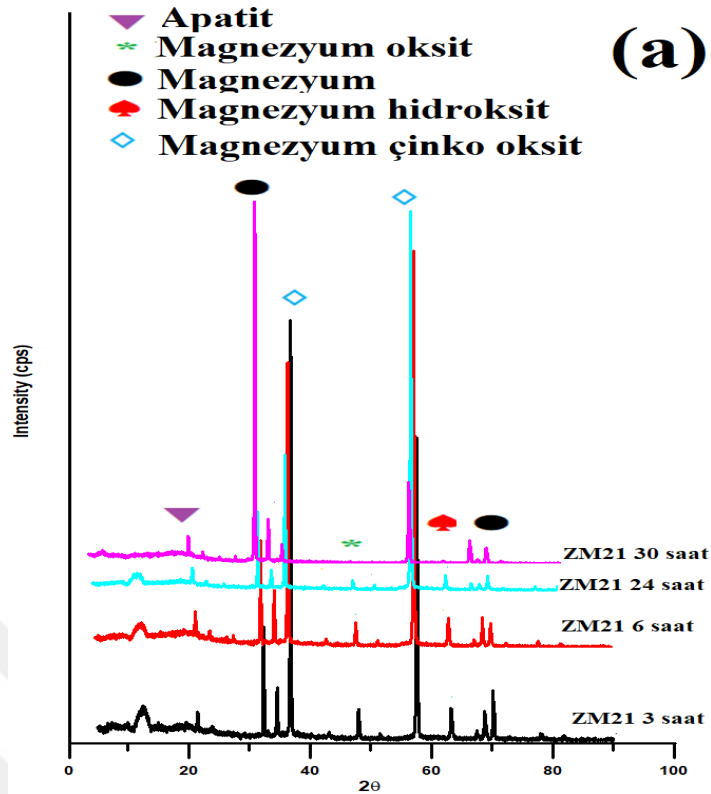


Şekil 3.9. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki ZM21 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H_2O_2 ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.

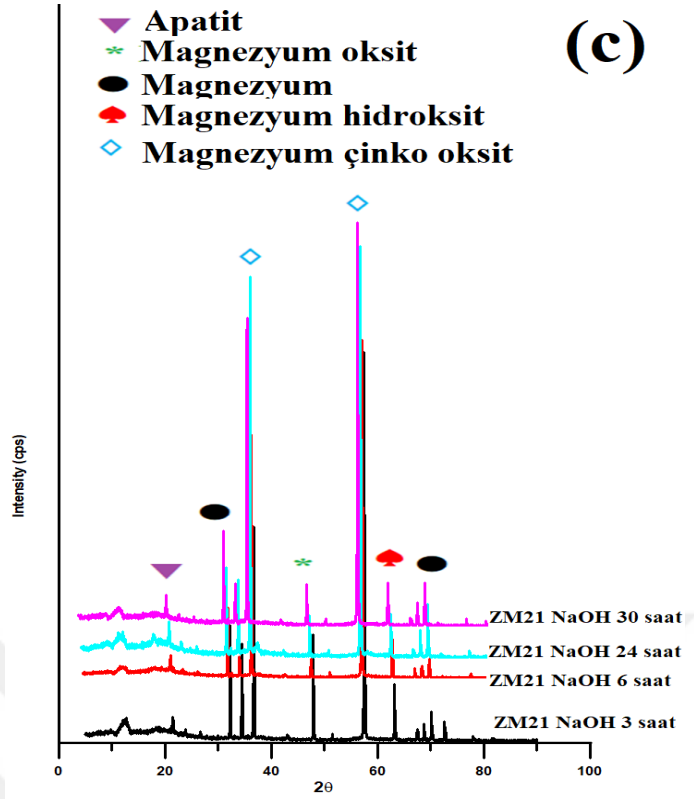
Şekil 3.9'a bakıldığında, ZM21 alaşımının yüzeyindeki korozyon tabakasının zamanla kalınlığının arttığı görülmektedir. Şekil 3.9 (a)'ya 3D analiz görüntüsüne baktığımızda, korozyona uğrayan bölgede tepe şeklinde bir yükselti olduğunu ve korozyona uğramayan bölgede ise çukur bir alan bulunduğunu gözlemlemekteyiz. En düşük çukur bölgesi ile en yüksek tepe arasındaki fark, ZM21 Mg alaşımının yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin boyutu hakkında bilgi vermektedir. Şekil 3.9 (b)'de H₂O₂ kimyasal modifikasyonu sonucunda metal yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin azaldığı ve buna bağlı olarak alaşımın korozyona karşı direnç kazandığı görülmektedir. Bu durum NaOH yüzey modifikasyonunda da belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.9 (c)). Yüzey modifikasyonu uygulanmayan ZM21 alaşımının (Şekil 3.9 (a)) derinlik ölçümü sonucu 2,0784 µm iken H₂O₂ kimyasal modifikasyonu sonucunda derinlik 0,9281 µm'ye NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu ise derinlik 0,225 µm'ye gerilemiştir. Bu durum açıkça kimyasal yüzey modifikasyonunun ZM21 Mg alaşımı yüzeyinde etkili bir koruma sağladığı görülmektedir.

3.1.2.4. XRD

25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat boyunca yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonra ZM21 Mg alaşımlarının yüzeylerinde oluşan korozyon ürünleri XRD ile analiz edilmiştir. Şekil 3.10'da gösterilen (a) modifikasyona uğramamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımlarının MgO, Mg(OH)₂, CaHPO₄ ve MgO-ZnO gibi zamana bağlı korozyon ürünleri, daldırma süresine ve modifikasyona bağlı olarak değişmektedir. Spektrumlar, incelenen tüm yüzeylerde MgO, Mg(OH)₂, CaHPO₄ ve MgO-ZnO'nun varlığını göstermektedir. MgO-ZnO pikleri, modifikasyona uğramış yüzeylerde modifikasyona uğramamış yüzeylere göre daha belirgin görünmektedir. Bu durum alaşım yüzeylerinin NaOH ve H₂O₂ ile başarılı bir şekilde modifiye edildiğine ve yüzeylerde ikinci bir tabakanın oluşumunu göstermektedir [139], [190]. Modifikasyona uğramış yüzeylerde oluşan korozyon ürünleri, SEM, AFM ve elektrokimyasal ölçümlerle gösterildiği gibi, modifikasyona uğramamış yüzeylerde oluşan ürünlere kıyasla daha iyi koruma sağlamaktadır.



Şekil 3.10. (a) modifikasyona uğramamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.



Şekil 3.10. (devam). (a) modifikasyona uğramamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış ZM21 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.

3.1.3. ZM21 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları

3.1.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, Ph Değişimi ve AAS Sonuçları

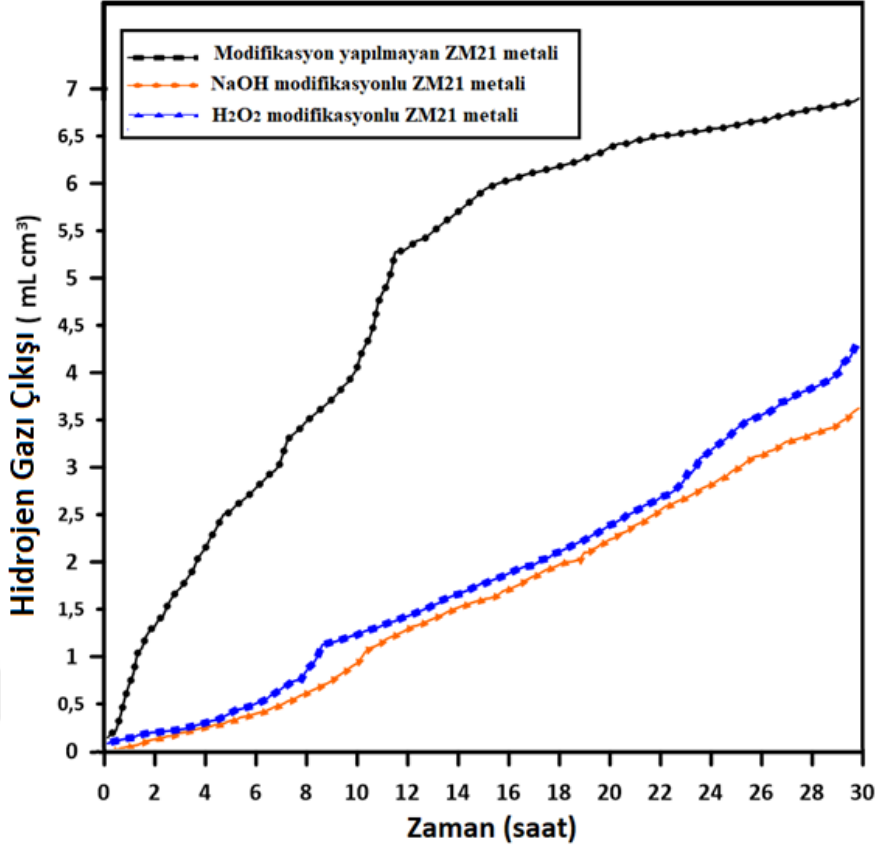
H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan ZM21 Mg alaşımı 25 °C'de 30 saat yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde bekletilerek kütle kaybı yöntemi ile korozyon prosesi araştırılmıştır. Kütle kaybı deneylerinden hesaplanan kütle kaybı (mg), korozyon hızı (mpy) Çizelge 3.5'te gösterilmiştir. Yapay vücut sıvısı bileşenlerindeki kalsiyumun metalik matris ile kimyasal reaksiyonu sonucunda hızlı ve belirgin bir bozulma gözlenmiştir. Bu kalsiyum bakımından zengin tabaka metalin yüzeyinde birikmekte ve metalden küçük parçalar halinde ayrılarak hidrojen açığa çıkarmaktadır [191]. Bu küçük parçaların metal yüzeyden koparılmasıyla, bir süre sonra metalin yüksek oranda parçalanması ve bozulması başlamaktadır.

Çizelge 3.5. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.

ZM21 metali	Kütle Kaybı (mg)	Korozyon hızı (mpy)
Modifikasyon yapılmamış	9,9	2028
H ₂ O ₂ modifikasyon	4,2	188
NaOH modifikasyon	5,8	86

Magnezyum sulu ortamda Denklem 15'e göre bozunmaktadır [192]. Reaksiyon sırasında salınan hidrojen gazının hacmi, magnezyumun çözünme hızı ile ilişkilidir. Hidrojen gazı çıkışının ölçümü tekniğinin uygulanması basittir ve hataya eğilimli değildir [193]. Şekil 3.11'de, 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21 Mg alaşımının modifikasyona uğramamış ve NaOH ve H₂O₂ modifikasyonuna uğramış numunelerin hidrojen gazı çıkışı ölçümünün zamana karşı bir fonksiyonlu grafiği verilmiştir. Sonuçlara göre, NaOH ve H₂O₂ ile modifikasyona uğratılan yüzey, yapay vücut sıvısı içerisinde gelişen hidrojen gazı hacminde önemli bir azalmaya neden olmuştur.

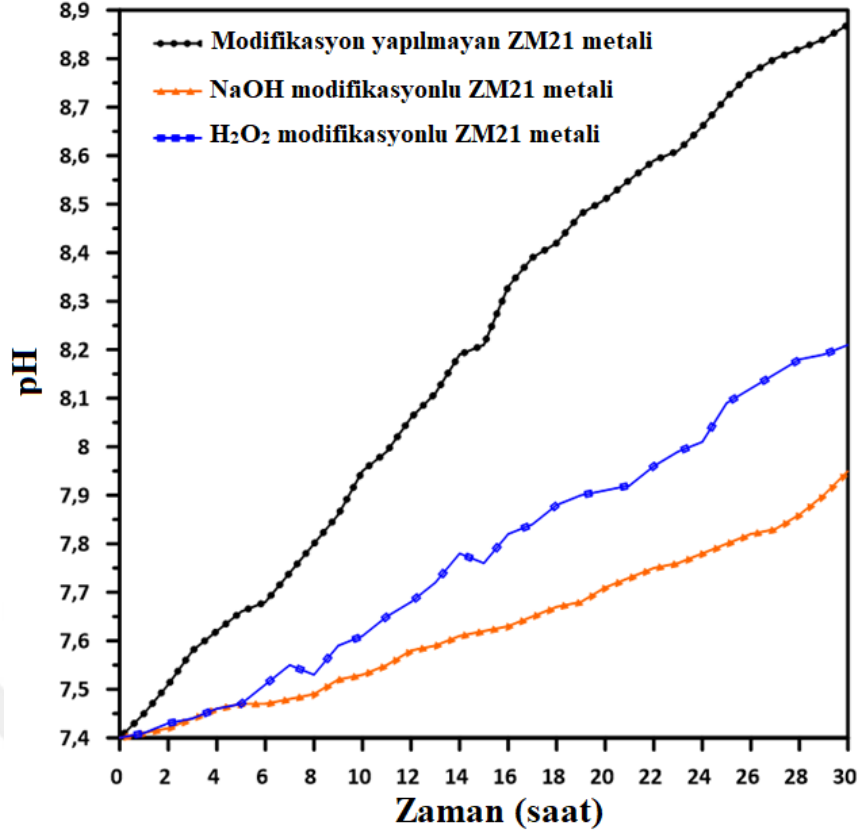




Şekil 3.11. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltilisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.

Magnezyum alaşımları çözündüğünde, metal yüzeyi ile temas eden sıvının pH'ını artıran hidrojen ve OH^- iyonları salınmaktadır [194]. Modifikasyona uğramamış numuneyi içeren yapay vücut sıvısı çözeltilisinin pH'ı (Şekil 3.12) başlangıç değeri 7,4'ten 8,86'ya yükselirken, NaOH ve H_2O_2 ile yüzey modifikasyonu yapılan numuneleri içeren yapay vücut sıvısı çözeltilisinin pH'ı sırasıyla 7,98 ve 8,11'e yükselmiştir. Bununla birlikte, NaOH ve H_2O_2 ile modifikasyona uğramış alaşım yüzeyini içeren çözeltilinin pH değerleri daha düşüktür ve modifikasyona uğramamış alaşımı içeren çözeltiden daha yavaş artma eğilimindedir [43]–[45]. Korozyonun sonucu OH^- ve CO_2 'nin salınması, pH'taki artışla ilgilidir. Yapay vücut sıvısı çözeltilisinde bulunan ortamın CO_2 'i karbonik asit ile dengededir. yapay vücut sıvısı çözeltilisinde bulunan CO_3^{2-} , H^+ ve HCO_3^- iyonlar Denklem 16 ve 17'deki eşitliklere göre çözünme dengesinde [195], [196].





Şekil 3.12. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.

AAS tekniği, metal ve sıvının etkileşimi ile arayüzde değiştirilen iyon konsantrasyonlarını belirlemek için önemli bir tekniktir [197], [198]. Yapay vücut sıvısı çözeltisi ile ZM21 Mg alaşımı arasında değiştirilen Mg ve Zn iyonlarının konsantrasyonu, AAS kullanılarak araştırılmıştır.

Çizelge 3.6. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış ZM21 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.

ZM21 metali	Element	
	Mg (ppm)	Zn (ppm)
Modifikasyon yapılmamış	396,85	0,032
H ₂ O ₂ modifikasyon	278,5	0,041
NaOH modifikasyon	184,65	0,041

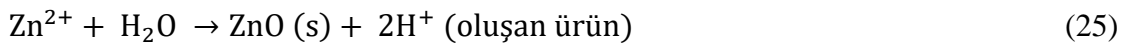
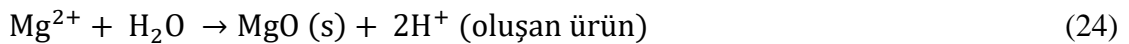
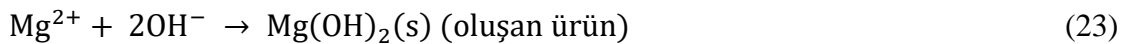
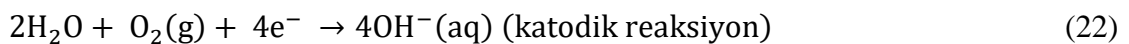
Modifikasyona uğramamış ve uğramış ZM21 Mg alaşımı 30 saat yapay vücut sıvısı solüsyonunda tutulmuştur. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki magnezyum iyonu konsantrasyonu 396,85 ppm iken, çinko iyonu konsantrasyonu 0,032 ppm olarak ölçülmüştür (Çizelge 3.6). NaOH modifikasyonu sonrası magnezyum konsantrasyonunun 184,65 ppm'e, H₂O₂ modifikasyonu sonrası ise 278,50 ppm'e ulaştığı görülmektedir. ZM21 Mg alaşımının kimyasal modifikasyonlarından sonra yapay vücut sıvısı çözeltisinde çözünme hızının düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar pH, ağırlık kaybı, XRD, SEM, AFM, OP ve elektrokimyasal yöntemlerle tutarlıdır.

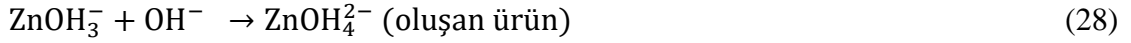
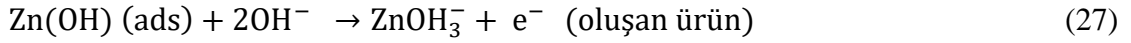
3.1.4. ZM21 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçerisindeki Korozyon Mekanizması

ZM21 metalinin kimyasal modifikasyonu sırasında NaOH ve H₂O₂ içerisinde 24 saat 60 °C'de ısıtılması sonucunda, alaşım yüzeyinden bir Mg(OH)₂ tabakası oluşmuştur (Denklem 18). 4 saat boyunca 250 °C'de ısıl işlem ile metal yüzeyinde dehidrasyona bağlı çatlaklar oluşmuştur. XRD analizine göre, alaşım yüzeyinde bir MgO-ZnO tabakası da oluşmuştur [199].

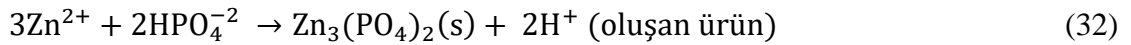
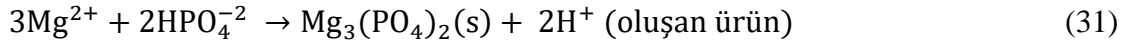
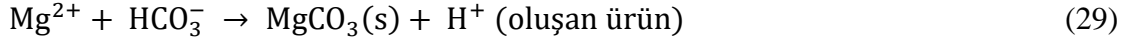


Alaşım elementleri, metal/film sisteminin korozyon performansını belirleyebilmektedir. Alaşımda Zn bulunması, Mg alaşımlarının çözünme hızını yavaşlattığını göstermektedir [22], [200]. ZM21 Mg alaşımının korozyon davranış mekanizmasında yer alan anodik ve katodik reaksiyonlar Denklem 19-28'de özetlenmiştir. Metalin oksidasyonu sırasında, su moleküllerinden protonların veya O₂(g)'nin indirgenmesi ve elektronların salınması gibi katodik işlemler gerçekleşmektedir. Her iki katodik reaksiyon, çözeltinin pH'ını artıran ve Mg(OH)₂ veya MgO-ZnO [201], [202] oluşumuna neden olan hidroksit iyonları üretmektedir.

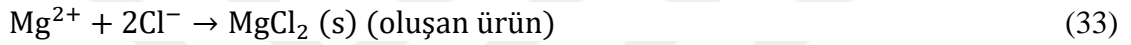




Yapay vücut sıvısı çözeltilisinde bulunan diğer birincil tip iyonlardan biri olan klorür, bikarbonat ve fosfat iyonları, aşağıdaki Denklem 29-32'de tanımlandığı gibi karbonat, fosfat ve klorür minerallerinin oluşumundan sorumludur [203].



Metal yüzeyinde oluşan ürünler koruyucu özelliğe sahiptir ve bu tabakalar zamanla metal yüzeyinde birikmektedir. Modifikasyonlar sonrası gözlenen yüksek korozyon direncinin nedeni oluşan MgO-ZnO, Mg(OH)₂ ve bu gibi biriken ürünlerin toplamıdır [203].



Yapay vücut sıvısı içerisinde bulunan, Cl⁻ iyonları metal yüzeyinde önceden oluşan Mg(OH)₂ ve MgO-ZnO tabakasına sızarak bir kısmını çözünür MgCl₂ ve ZnCl₂'ye dönüştürmüştür (Denklem 33-35). Metal yüzeyinde önceden oluşan Mg(OH)₂ katmanının çökmesi, içteki MgO-ZnO katmanını açığa çıkarmaktadır [43], [203]. Aynı zamanda korozyon prosesi ile oluşan Mg(OH)₂ ve apatit tabakaları büyümeye devam etmektedir. Kalınlığı artan ve koruyucu etkiye sahip bir korozyon tabakasının oluşumu, numune ile korozyon tabakası arasındaki ara yüze ulaşan su moleküllerinin azalmasına yol açarak Mg(OH)₂'nin dehidrasyonuna neden olmaktadır.

3.2. AZ31 METALİ

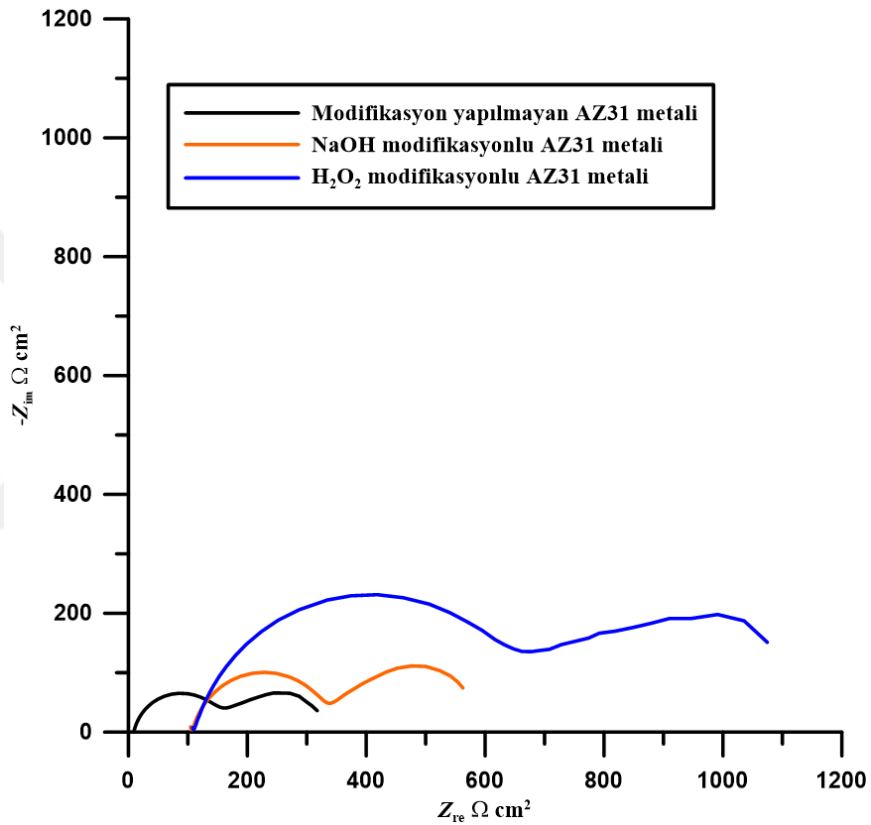
3.2.1. AZ31 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltilisi İçinde Korozyon

Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi

3.2.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi

AZ31 metalinin, NaOH ve H₂O₂ kimyasal modifikasyonu yapılan ve yapılmayan örnekleri, 25 °C'de 30 saat süren deneyler sonucunda yapay vücut sıvısı çözeltilisi içindeki korozyon davranışı incelenmiştir. Şekil 3.13'de EIS yöntemi sonucu elde edilen Nyquist diyagramı verilmiştir. Şekil 3.13'deki Nyquist grafikleri, iki zaman sabitine karşılık gelen

yüksek ve orta frekanslarda iki dairesel döngü sergilemekte ve iki farklı arayüz sürecini belirtmektedir. Yüksek frekanstaki kapasitif döngü, korozyon ürünü ve/veya koruyucu film tabakası boyunca yük transfer işlemine karşı direnci temsil ederken, orta frekanstaki döngü, Mg^{2+} gibi iyonların yüzey katmanı boyunca difüzyon işlemlerini tanımlamaktadır [134]. Bir indüktans döngüsünün olmaması, alt tabakanın tamamen bir film tabakasıyla kaplandığı anlamına gelmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemi görmüş AZ31 metallerinde kapasitif döngülerin işlem görmemiş AZ31 metale göre genişlediği ve en büyük döngünün H_2O_2 ile işlem görmesi sonucu meydana geldiği gözlemlenmiştir.

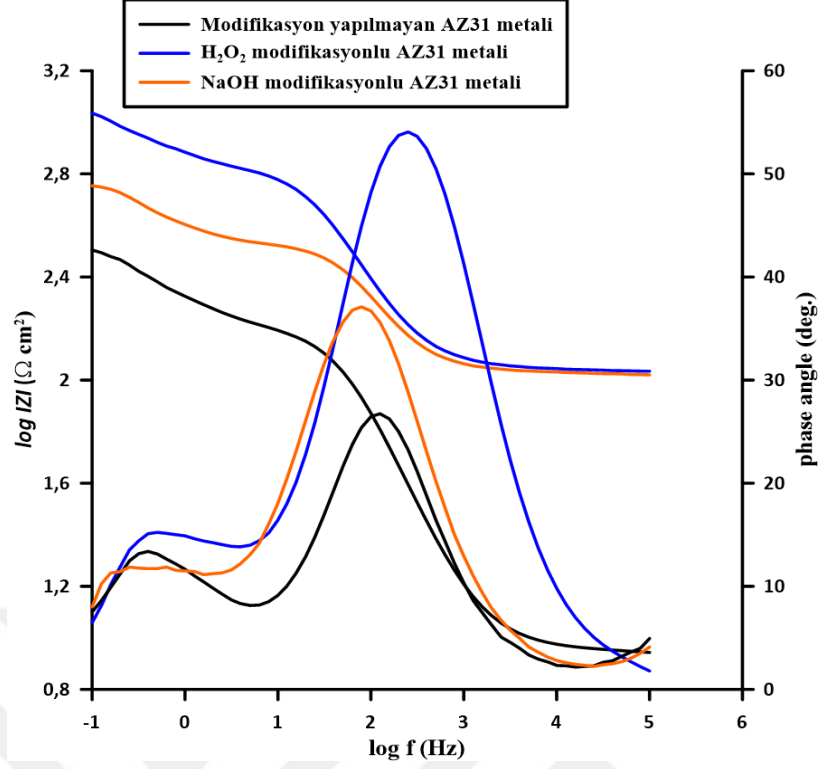


Şekil 3.13. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H_2O_2 ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C 'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.

Modifikasyon yapılan numunelerin kapasitif döngülerinde, modifikasyona uğramamış örnekler göre bir genişleme mevcuttur. Bu süreçte H_2O_2 ile modifikasyona uğramış döngü en büyüğüdür. H_2O_2 ile modifikasyona uğramış yüzeyde NaOH ile modifikasyona uğramış yüzeyden daha kalın veya daha sert bir koruyucu film olduğunu göstermektedir. Şekil 3.13'te iki zamanlı sabit davranış sergilerken, yapay vücut sıvısındaki çoğu Mg empedansı üç zamanlı sabittir, yani yüksek ve orta frekanslarda kapasitif döngüler ve düşük frekans bölgesinde indüktif bir döngü görülmektedir [116], [204].

Literatür ile ilgili bu değişkenlik, empedans ölçümlerinin süresindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır [116]. Bilindiği gibi düşük frekans bölgesindeki indüktif döngü, yüzey filminin parçalanması veya $Mg(OH)_2$ gibi adsorbe edilmiş türlerin gevşemesi ile ilgilidir. Daha önce bahsedildiği gibi, Mg ve alaşımları yapay vücut sıvısına daldırıldığında oluşan korozyon ürünü katmanlar halindedir: dış gözenekli $Mg(OH)_2$ ve karbonatlı apatit karışım katmanı ve iç MgO katmanı oluşmaktadır [139], [192]. McIntyre ve Chen, MgO tabakasının 10 saniye sonra 2,2 nm kalınlığa kadar çıkabileceğini ve logaritmik olarak artacağını bildirmişlerdir [205].

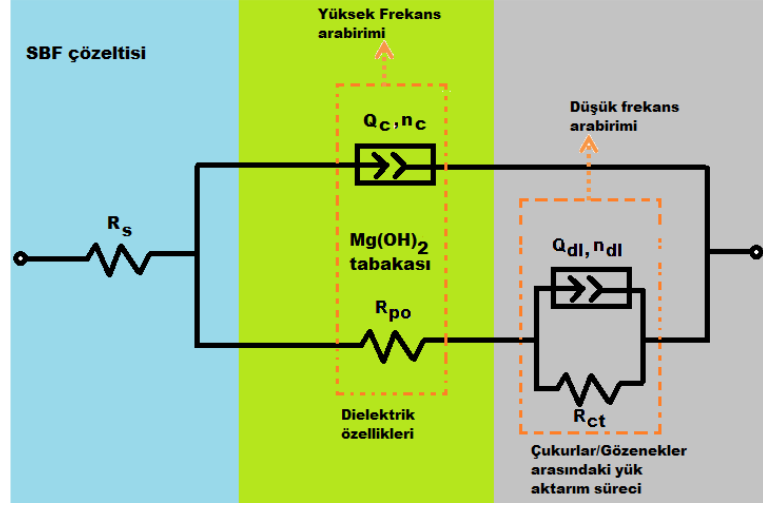
H_2O_2 ve NaOH ile yapılan yüzey işlemleri, Şekil 3.14'de verilen Bode ve Faz açısı grafiklerinde de açıkça korozyon direncini artırmıştır. Nyquist diyagramlarında görülen tam yarı dairesel olmama durumu Bode ve Faz açısı diyagramlarında da görülmektedir. AZ31 alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içindeki korozyon direnci, Bode ve Faz açısı diyagramlarında gözlemlenen kapasitif bir lup oluşumuyla kontrol edilmektedir. Kimyasal yüzey modifikasyonuna uğramadan önce AZ31 metalinin Bode eğrisinde $\log|Z|$ değeri $2,44 \Omega \cdot cm^2$ ve Faz açısı diyaframındaki faz açısı 26° olarak belirlenmiştir. H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan AZ31 metalinin Bode eğrisinde $\log|Z|$ değeri $3,08 \Omega \cdot cm^2$ ve Faz açısı diyaframındaki faz açısı 54° olarak ölçülmüştür. NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan AZ31 metalinin Bode eğrisinde $\log|Z|$ değeri $2,78 \Omega \cdot cm^2$ ve Faz açısı diyaframındaki faz açısı 34° olarak tespit edilmiştir. Kimyasal yüzey modifikasyon işlemi görmüş yüzeyler, işlem görmemiş yüzeylere göre daha büyük faz açısı ve Bode değerlerine sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.14. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.

Devrede modellenen R_s , çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncidir, R_{ct} ve CPE_{dl} , elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil eder; R_f ve CPE_f , Mg²⁺ ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil eder.

Nyquist çizimleri, Şekil 3.15'te iki sabit zamanlı elektriksel eşdeğer devre modeli kullanılarak ZSimpWin 3.21 programı ile analiz edilmiştir. Empedans cevabını deneysel verilerin sonuçlarıyla daha iyi eşleştirmek için devreye sabit bir faz elemanı dahil edilmiştir. Eşdeğer devrede bulunan R_s çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil etmektedir. R_{ct} ve CPE_{dl} elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil etmektedir. R_f ve CPE_f Mg²⁺ ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil etmektedir [180], [181].



Şekil 3.15. Eşdeğer devre modeli.

Çizelge 3.7. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H_2O_2 ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin $25^\circ C$ 'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.

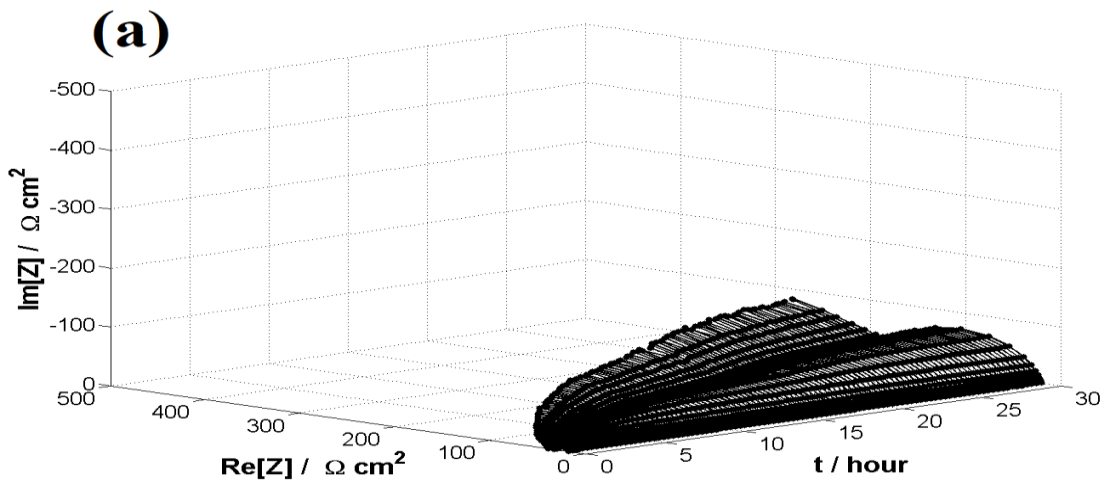
	R_s	R_{po}	$Q(CPE_{layer})$	n_{layer}	R_{ct}	$Q(CPE_{dl})$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
AZ31 metali	Ω	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Modifikasyon yapılmamış	8,9	151,4	$4,63 \times 10^{-5}$	0,87	182,2	$2,81 \times 10^{-3}$	0,78	333,6
NaOH modifikasyon	106,4	235,5	$2,30 \times 10^{-5}$	0,80	276,0	$2,05 \times 10^{-3}$	0,83	511,5
H_2O_2 modifikasyon	109,4	526,3	$2,39 \times 10^{-5}$	0,78	566,7	$1,45 \times 10^{-3}$	0,83	1093,0

NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan AZ31 metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde 30 saat süren deneyler sonucunda elde edilen EIS verileri Çizelge 3.7'de sunulmuştur. Kimyasal modifikasyona uğramamış AZ31 alaşımının çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil eden R_s değerinin $8,9 \Omega.cm^2$ olduğu görülmektedir. NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratılan AZ31 alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisindeki solüsyon direnci NaOH uygulamasında $106,4 \Omega.cm^2$, H_2O_2 uygulamasından sonra ise $109,4 \Omega.cm^2$ olarak belirlenmiştir. AZ31 alaşımının yapay vücut sıvısı içerisinde korozyona uğradığında metal yüzeyinde zamanla koruyucu bir film tabakasının oluştuğunu göstermektedir.

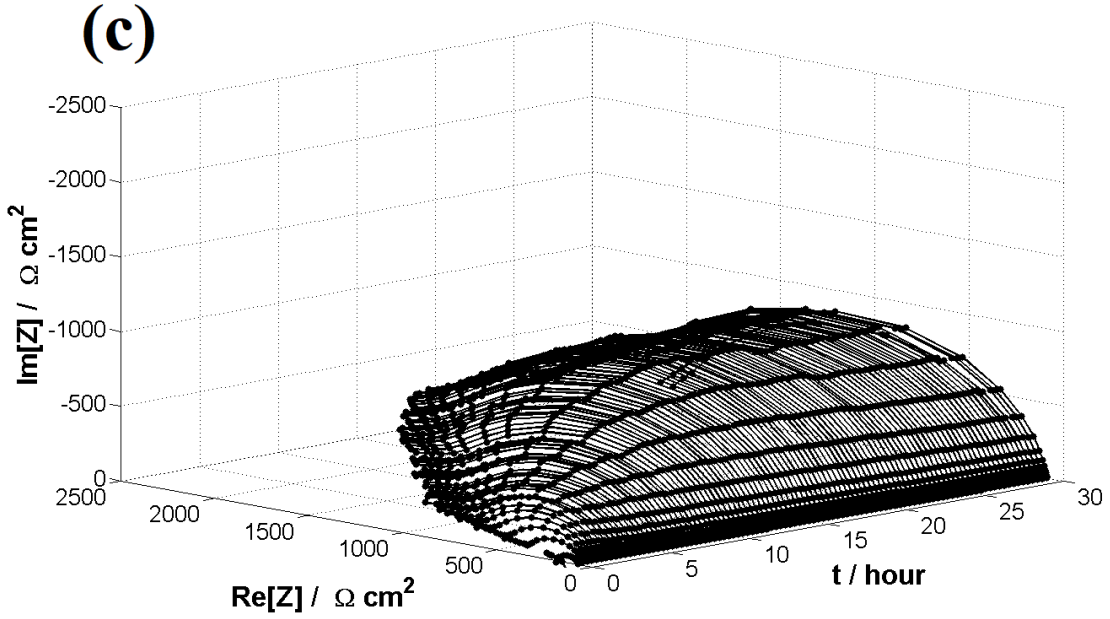
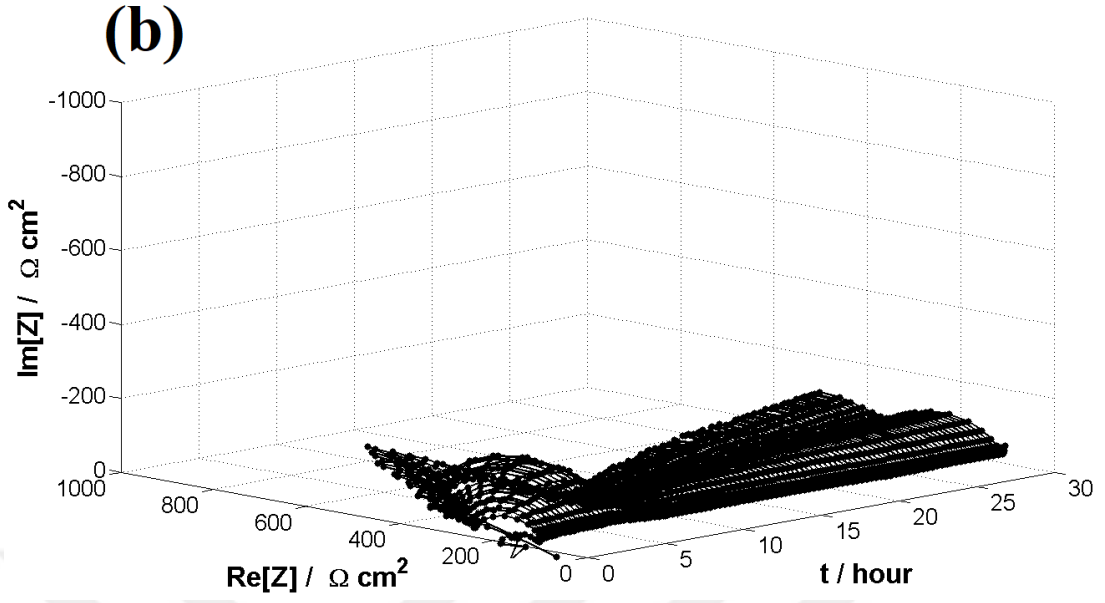
Bu filmin direncini gösteren R_{po} değeri modifikasyona uğramayan metalde $151,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken, AZ31 alaşımı H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $526,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $235,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olmuştur. AZ31 alaşımının yük transfer direncini gösteren R_{ct} değeri ise modifikasyona uğramayan metalde $182,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken, H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $566,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $276,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olmuştur. AZ31 alaşımının yapay vücut sıvısı içerisinde 30 saat sonunda toplam korozyon direncini gösteren R ($R=R_{po}+R_{ct}$) değeri modifikasyona uğramayan metalde $333,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken, H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $511,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve $1093,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olmuştur. AZ31 alaşımına yapılan yüzey modifikasyonları alaşım yüzeyinde iyileşmeler yaptığı ve alaşımın korozyon direncini arttırdığı görülmüştür.

3.2.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi

Şekil 3.16'da, yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımı 3D DEIS spektrumları gösterilmektedir. Şekil 3.16 incelendiğinde, AZ31 Mg metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde zamanla korozyon direncinin arttığı görülmektedir. 3D grafiklerdeki yarı dairelerin boyutunun artması, AZ31 metalinin yapay vücut sıvısı içerisinde başlangıçta korozyona uğradığını ve ardından metal yüzeyinde bir oksit film oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu oksit film, metali korozyona karşı koruyucu bir etki sağlamaktadır. DEIS spektrumları Şekil 3.15'teki eşdeğer devre ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.16. 25°C 'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.



Şekil 3.16. (devam). 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.

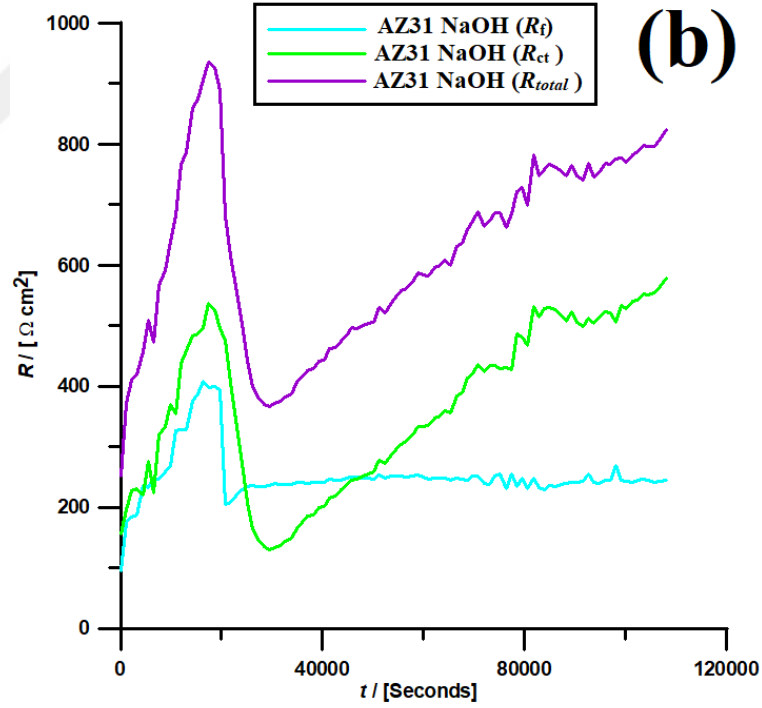
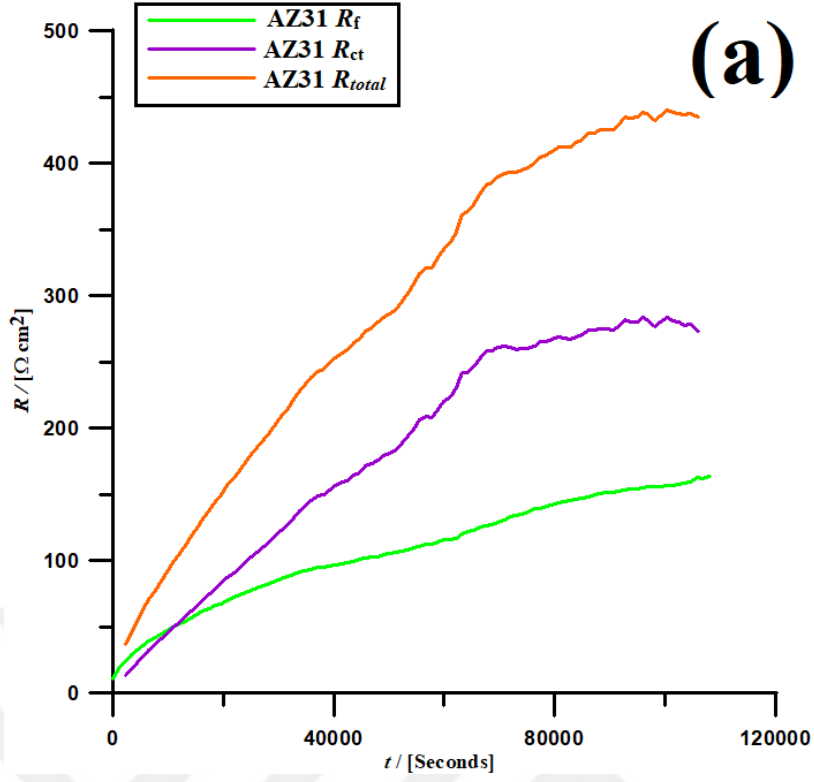
Kimyasal modifikasyon ve daldırma süresinin artması ile metallerin korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Spektrumlar, yüzey filminin kimyasının ve/veya bileşiminin daldırma süresi ile değiştiğini ortaya koymaktadır. Daldırmanın ilk 10 saatinde empedans, adsorbe edilmiş türlerin yük transferi, difüzyonu ve gevşemesi süreçlerini ifade eder (Şekil 3.16 (b)). Bu sürenin ötesinde, empedans karakteristiği, EIS sonuçlarıyla mükemmel bir uyum içindedir.

Korozyon direncindeki artış, korozyon ürünlerinin metal yüzeyde oluşturduğu film ile ilgili olduğu düşünülmektedir [185]. Öte yandan, yüzey modifikasyonlarının olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Şekil 3.16 (b) NaOH ile modifikasyona uğrayan AZ31 metali modifikasyona uğramayan (Şekil 3.16 (a)) metalin 3D DEIS görüntüsü ile karşılaştırıldığında yarım dairelerin boyutu oldukça artmıştır. Bunun sonucu olarak AZ31 metalinin korozyon direncinin arttığı açıkça görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 3.16 (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan AZ31 metalinin korozyon direncindeki artış açıkça görülmektedir. Sonuçları kantitatif olarak yorumlamak için, Şekil 3.15'teki eşdeğer devre analiz için kullanılmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.8'de listelenmiştir. Kimyasal modifikasyonun, özellikle H₂O₂ ile yüzey modifikasyonunun, alaşımın korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı açıkça görülmektedir. Modifikasyona uğramayan AZ31 alaşımının R_{total} değeri 229,3 $\Omega \text{ cm}^2$ iken H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan AZ31 alaşımının R_{total} değeri 1066,2 $\Omega \text{ cm}^2$, NaOH ile modifikasyona uğrayan AZ31 alaşımının R_{total} değeri 1226,8 $\Omega \text{ cm}^2$ 'ye yükselmiştir.

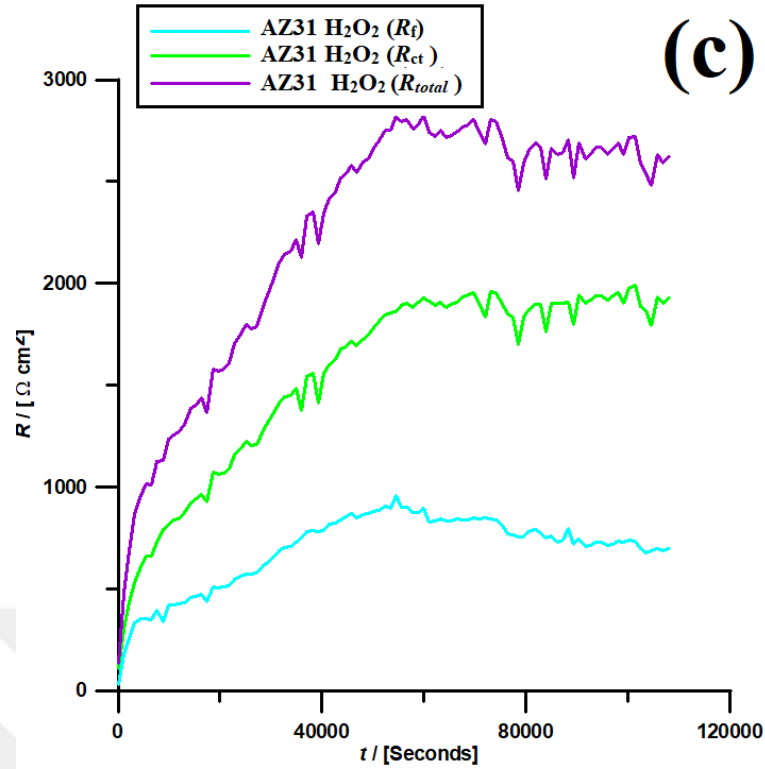
Çizelge 3.8. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları.

	R_s	R_{po}	$Q(CPE_{layer})$	n_{layer}	R_{ct}	$Q(CPE_{dl})$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
AZ31 metali	Ω	$\Omega.cm^2$	P ($\mu F/cm^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	P ($\mu F/cm^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Modifikasyon yapılmamış	20,3	163,6	$3,46 \times 10^{-5}$	0,91	269,0	$3,56 \times 10^{-3}$	0,70	432,6
NaOH modifikasyon	87,6	245,7	$2,30 \times 10^{-5}$	0,91	577,0	$2,05 \times 10^{-3}$	1,0	822,7
H ₂ O ₂ modifikasyon	86,0	1921,0	$2,39 \times 10^{-5}$	0,92	696,3	$1,45 \times 10^{-3}$	0,67	2617,3

Şekil 3.17'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımına ait R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.17. 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.

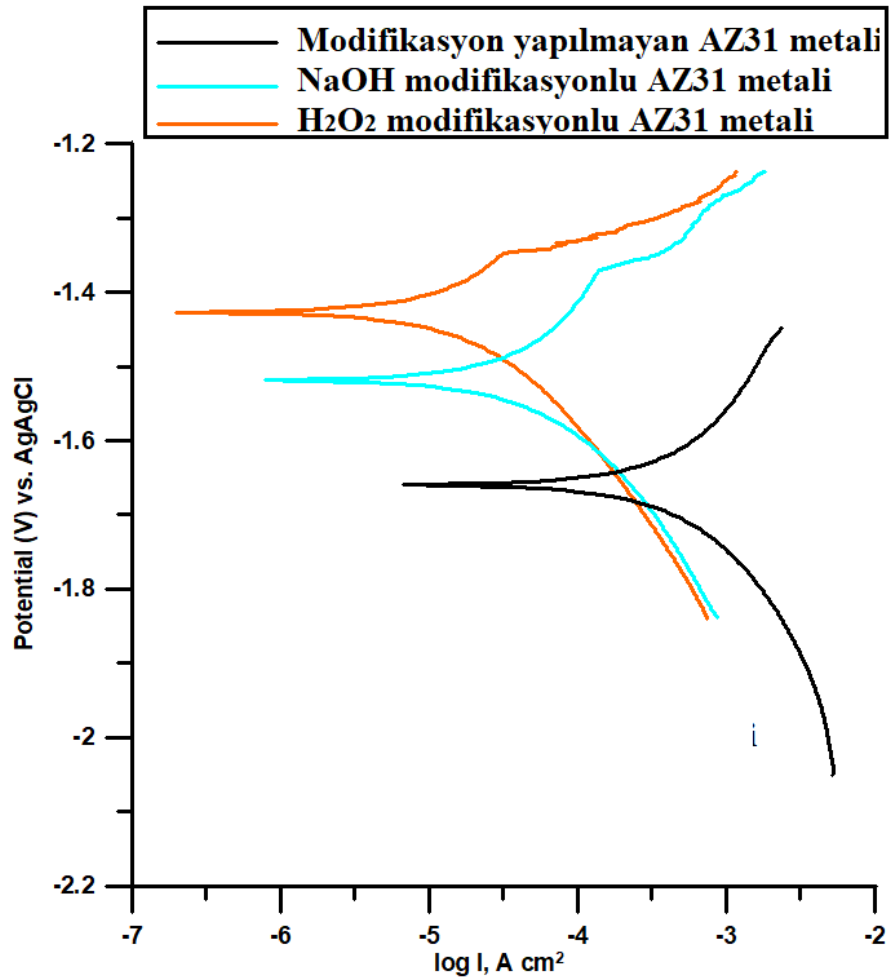


Şekil 3.17. (devam). 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.

Korozyon süresi hakkında daha fazla bilgi edinmek ve AZ31 Mg alaşımının korozyon mekanizmalarının zaman bağlantısını araştırmak için, Şekil 3.17’de R_f , R_{ct} ve R_{total} zamanın bir fonksiyonu olarak çizilmiştir [44]. İşlem görmüş yüzeylerde R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerinde zamanla kademeli bir artış gözlenmektedir. H₂O₂ uygulanmış yüzey için 30 saat sonunda R_f , R_{ct} ve R_{total} değerleri sırasıyla 1921,0 Ω. cm², 696,3 Ω.cm² ve 2617,3 Ω cm²’ye ulaşmıştır. NaOH ile işlenen yüzey, 30 saati sonunda R_f , R_{ct} ve R_{total} değerleri sırasıyla yaklaşık 245,7 Ω.cm², 577,0 Ω cm² ve 822,7Ω cm²’ye ulaşmıştır. İşlenmemiş yüzey, ölçüm periyodu boyunca açık potansiyeldeki artışı korumaktadır. Zamanla gözlemlenen R_f , R_{ct} ve R_{total} değerindeki artış, yüzey tabakasının, muhtemelen önceden oluşturulmuş Mg(OH)₂ ve MgO’ın parçalanmasının bir sonucu olarak, alttaki substrat yüzeyinin elektrolit ile artan etkileşimi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir [56], [181]. H₂O₂ ile modifikasyondan sonra R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerindeki azalma, belirli bir süreye kadar NaOH ile yapılan modifikasyondan daha karardır. Bu, H₂O₂ ile yapılan modifikasyonun AZ31 metali üzerinde daha kompakt ve yoğun bir yüzey filmi ürettiğini göstermektedir. AZ31 metali için H₂O₂, NaOH’den daha iyi bir yüzey işleme maddesidir.

3.2.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon

H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ31 Mg alaşımı için yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde TP sonrasında elde edilen eğriler Şekil 3.18’de verilmiştir. Şekil 3.18’de NaOH, H₂O₂ yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ31 Mg alaşımının Tafel eksta polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen elektrokimyasal veriler Çizelge 3.9’da verilmiştir. AZ31 alaşımının polarizasyon eğrisi alaşım metalinin korozyona uğradığını göstermektedir.



Şekil 3.18. 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H₂O₂ ve NaOH ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımının TP eğrileri.

Çizelge 3.9. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.

AZ31 metali	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Modifikasyon yapılmamış	-1,66	2010
NaOH modifikasyon	-1,52	404
H ₂ O ₂ modifikasyon	-1,43	126

Modifikasyona uğrayan numunelerin polarizasyon eğrisi modifikasyona uğramayan numune ile karşılaştırıldığında, numunelerin korozyon potansiyeli (E_{corr}) daha soydur ve anodik yöndedir. Katodik korozyon akımı yoğunlukları önemli ölçüde azalmaktadır. Aynı zamanda modifikasyona uğramayan metale göre anodik akım yoğunluklarında azaldığı, yani uygulanan modifikasyonların metal yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakası hem anodik hemde katodik reaksiyon oluşumunu önleyerek, korozyonu azalttığı söylenebilir. Modifikasyona uğramayan numunenin E_{corr} 'u, sırasıyla NaOH ve H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan numuneler için Ag/AgCl'ye göre -1,66 V, -1,52 V ve -1,43 V'dir. (Çizelge 3.9). Modifikasyona uğrayan numunelerin korozyon akımı yoğunluğu (I_{corr}), NaOH ile işlenmiş için 404,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ve H₂O₂ ile işlenmiş örnek için 126,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ işlenmemiş numuneninkinden 2010 $\mu\text{A cm}^{-2}$ önemli ölçüde düşüktür. Tüm bu gözlemler, kimyasal yüzey modifikasyonunun, özellikle H₂O₂ yüzey modifikasyonunun neden olduğu yapay vücut sıvısındaki AZ31 Mg alaşımının korozyon direnci özelliğinin önemli ölçüde geliştirdiğinin göstergesidir. Ayrıca, modifikasyon yapılan AZ31 alaşımının polarizasyon eğrilerinin anodik kollarındaki pasivasyondan kaynaklı kırılmalar gözlenmektedir [206]. Kırılma potansiyelinin ötesinde, pasifleştirici bir eğilim gözlenmektedir. Literatürde benzer bir gözlem rapor edilmiştir ve yüzeyde oksit filmin varlığını gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır [206], [207].

3.2.2. AZ31 Metalinin Yüzey Morfolojisi Sonuçları

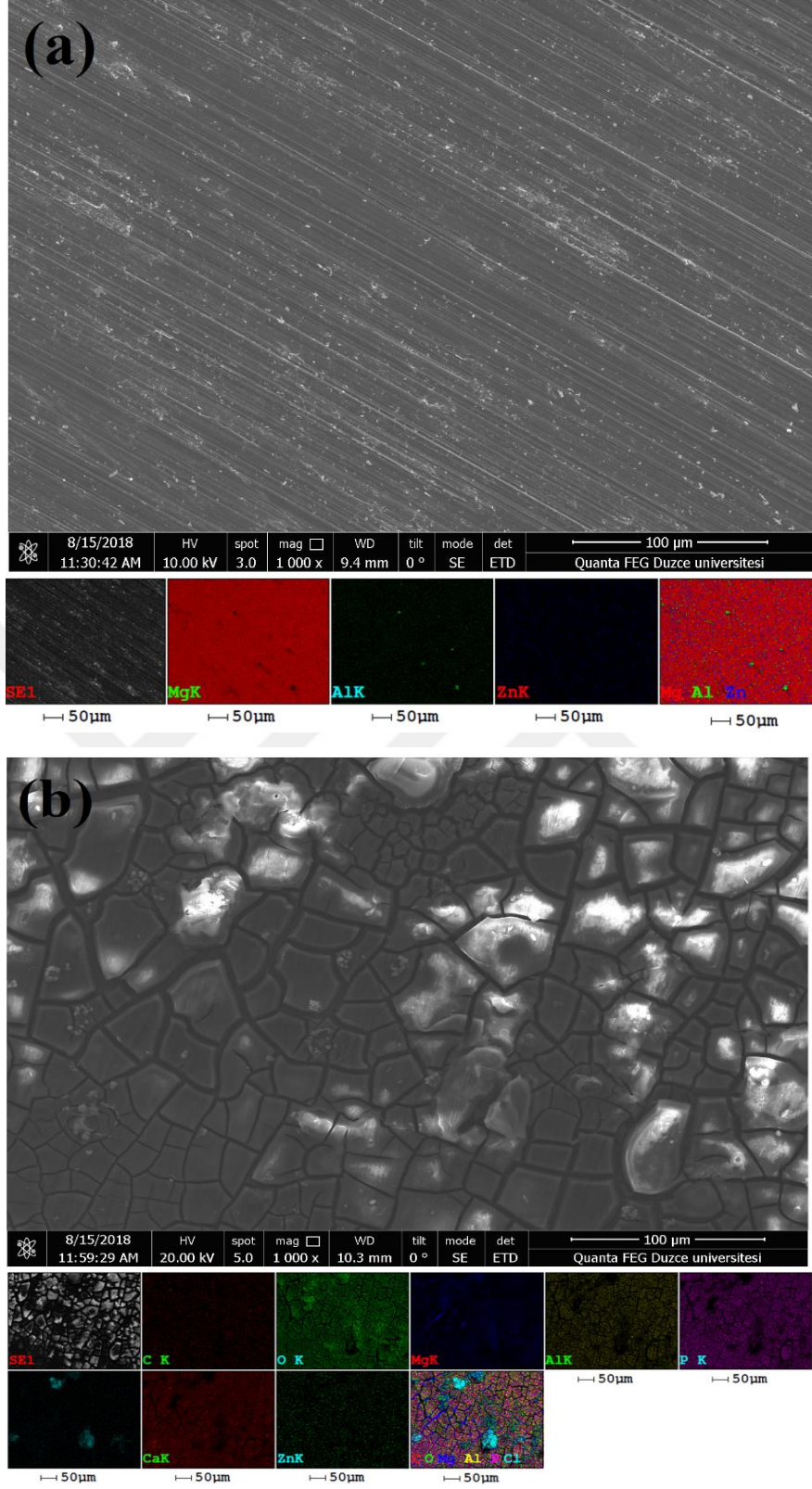
3.2.2.1. SEM-EDAX

DEIS deneyleri öncesi ve sonrası yüzey modifikasyonu uygulanmayan ve uygulanan AZ31 alaşımının yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişikliklerin SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri Şekil 3.19'da, EDAX spektrumu (Çizelge 3.10) gösterilmiştir. Zımparalamadan sonra elde edilen AZ31 Mg alaşım numunesinin

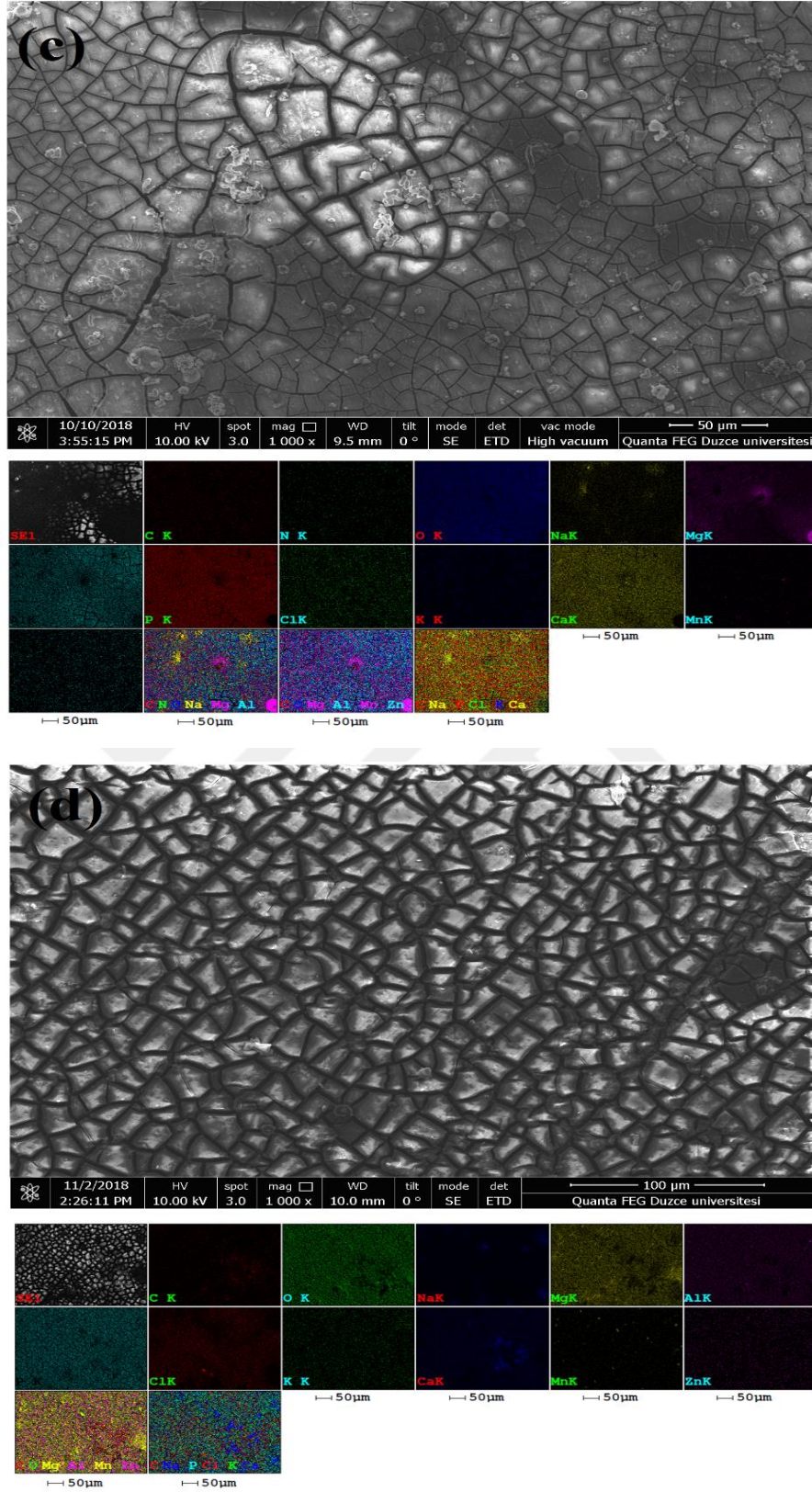
Şekil 3.19 (a) taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopi element haritalama mikrografları gösterilmektedir. EDAX element haritalama mikrografları aşınmış yüzey üzerinde eşit olarak dağılmıştır Mg, Al ve Zn elementleri açıkça görülmektedir. EDAX (Çizelge 3.10) tarafından saptanan Mg ağırlık yüzdesi %95,75'tir. Alaşım elementlerinin ağırlık yüzdesi Al ve Zn için sırasıyla %3,16 ve %1,09'dur. Şekil 3.19 (b)'de alaşım numunesi yapay vücut sıvısında ciddi şekilde aşınmıştır ve tespit edilen Mg içeriği, yüzeyin korozyon ürünleri ile kaplanması nedeniyle %21,20'ye (Çizelge 3.10) düşmüştür. Şekil 3.19 (b)'de korozyona uğramış yüzeyde iki bölge görülmektedir. Bunlardan ilki çatlaklı alt bölge, ikincisi üst bölgede az miktarda dağılmış tebeşir benzeri ürünlerdir. Alt bölgenin çatlaklaşmasının nedeni, SEM analizi sırasında oluşan vakum atmosferinin korozyon ürün tabakasının dehidrasyonuna neden olabileceği düşünülmektedir. Çatlak iç katman, α -Mg matrisi üzerindeki tercihli saldırı nedeniyle oluşan magnezyum oksit/hidroksit katmanına karşılık gelmektedir [181]. EDAX elemental haritalama mikrografında Şekil 3.19 (b)'de çok belirgin olan tebeşir benzeri en üstteki katman, çökelmiş fosfat ve karbonattır. Çizelge 3.10'da C, O ve P'nin varlığı, korozyon ürününün bir oksit, hidroksit, fosfat ve karbonat karışımı olduğu iddiasına deneysel kanıt sağlamaktadır [208].

Çizelge 3.10. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.

AZ31 metali	Mg	O	Zn	Al	Ca	P
Deney Öncesi	95,75	-	3,16	1,09	-	-
Modifikasyon yapılmamış	21,2	48,54	1,55	4,83	6,82	10,4
H ₂ O ₂ modifikasyon	24,03	39,16	0,88	5,6	4,75	8,98
NaOH modifikasyon	24,68	39,28	1,48	5,78	9,09	13,28



Şekil 3.19. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.

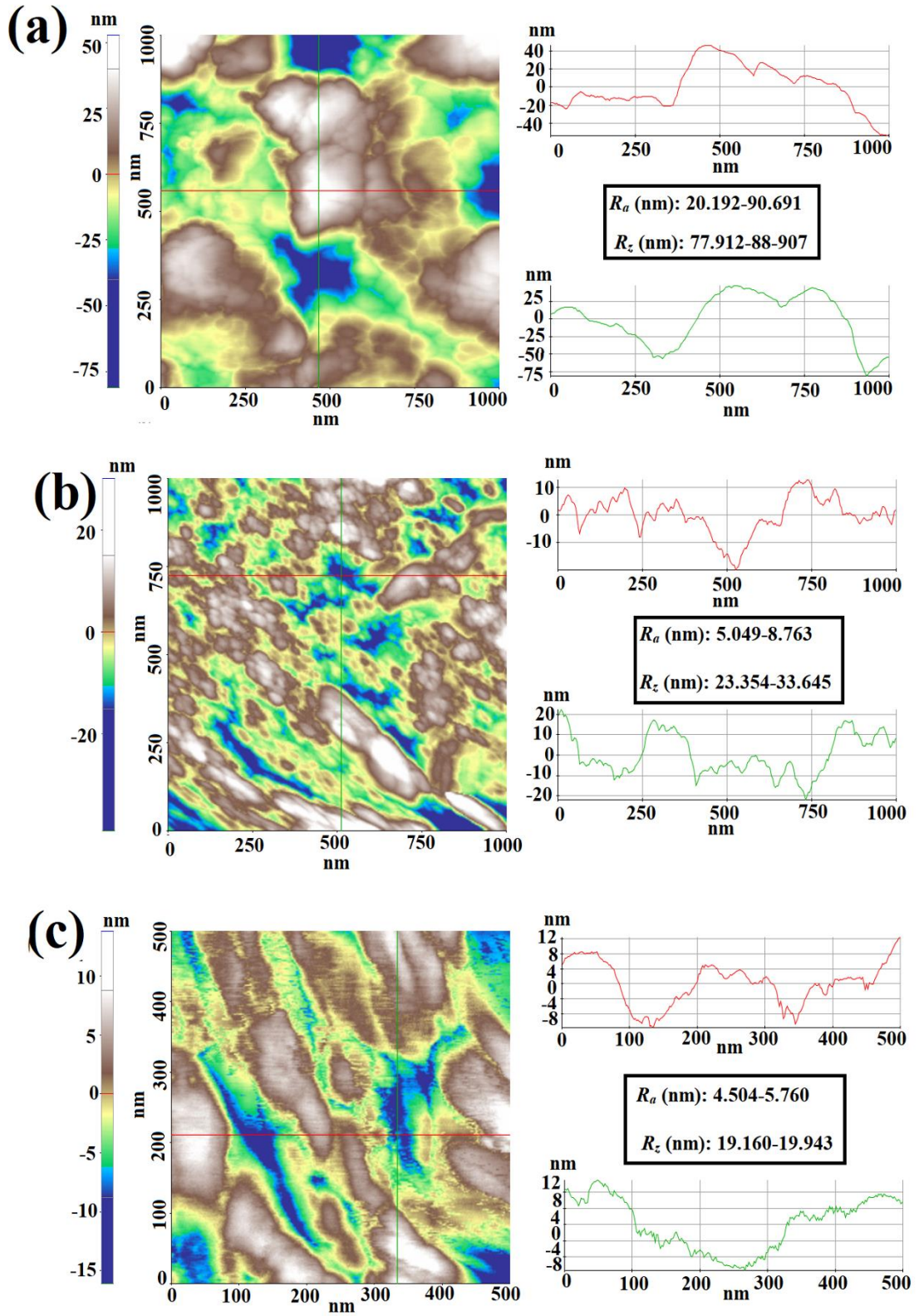


Şekil 3.19. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.

25 °C'de 30 saat yapay vücut sıvısına daldırıldıktan sonra NaOH ve H₂O₂ ile işlenmiş AZ31 Mg alaşım numunelerinin SEM ve EDAX element haritalama mikrografları sırasıyla Şekil 3.19 (c) ve Şekil 3.19 (d)'de verilmiştir. Şekil 3.19 (c) ve Şekil 3.19 (d)'de yüzeyler, Şekil 3.19 (b)'deki gibi çatlaklı morfoloji sergilemektedir. Bu tür taneler arası çatlaklar, alkali bir ortamda yaygın olarak görülmektedir [209]. Bununla birlikte, ısı işlem de bu yüzeylerin çatlamasına katkıda bulunabilir. Buna karşılık, Şekil 3.19 (c) ve Şekil 3.19 (d)'de yüzeyler, Şekil 3.19 (b)'deki yüzeyden daha kompakt görünmektedir (özellikle Şekil 3.19 (d)). EDAX element haritalama mikrografları, elementlerin yüzeylerde daha düzgün dağıldığını açıkça göstermektedir. Bu gözlemler, yüzey işleminin, çalışılan aşındırıcı ortamdaki alaşımın korozyon direnci özelliğine fayda sağladığına dair deneysel sonuçları doğrulamaktadır. Çizelge 3.10'da O içeriğinde hafif bir azalma vardır (modifikasyona uğramamış aşınmış yüzey için %48,54'e göre NaOH ile modifikasyona uğramış yüzey için %39,28 ve H₂O₂ ile modifikasyona uğramış yüzey için %39,16), bu muhtemelen kaplamanın oksit tabakası ve apatit tabakası tarafından kaplamasından kaynaklanmaktadır.

3.2.2.2. AFM

AZ31 Mg alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde 25 °C'de 30 saat daldırılmasından sonra, yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü ve topografyası AFM tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 3.20'de, 2D AFM görüntülerine sahip AZ31 alaşım numunelerinin pürüzlülük parametreleri gösterilmektedir.

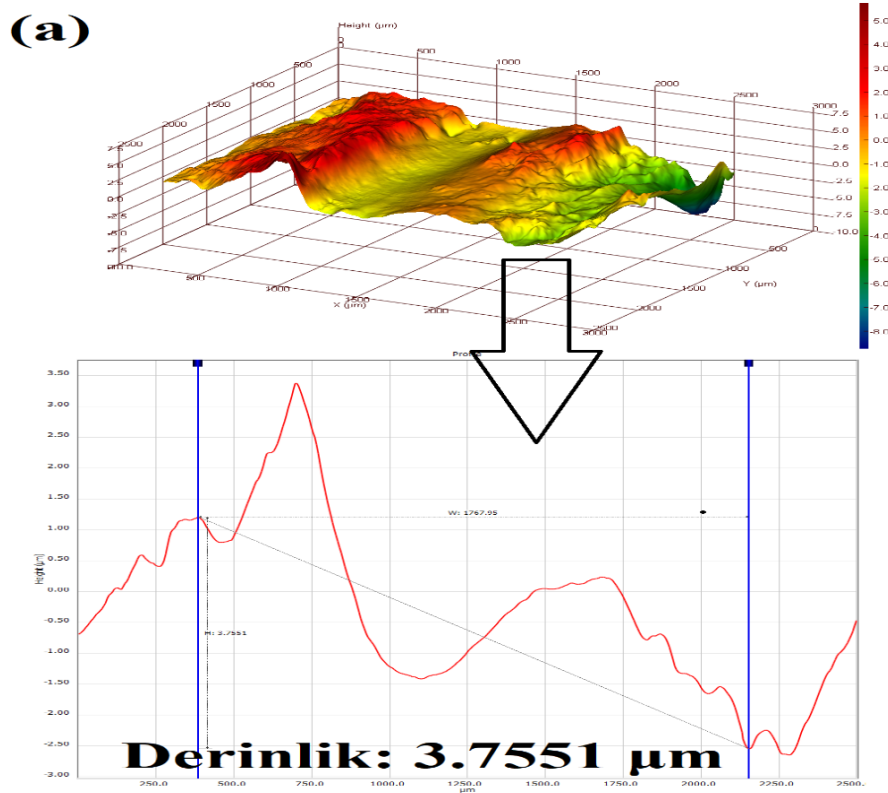


Şekil 3.20. Yapay vücut sıvısı çözeltilisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile modifikasyon edilip 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) H₂O₂ ile modifikasyon edilip 30 saatlik DEIS deneyinden sonra elde edilen AFM görüntüleri.

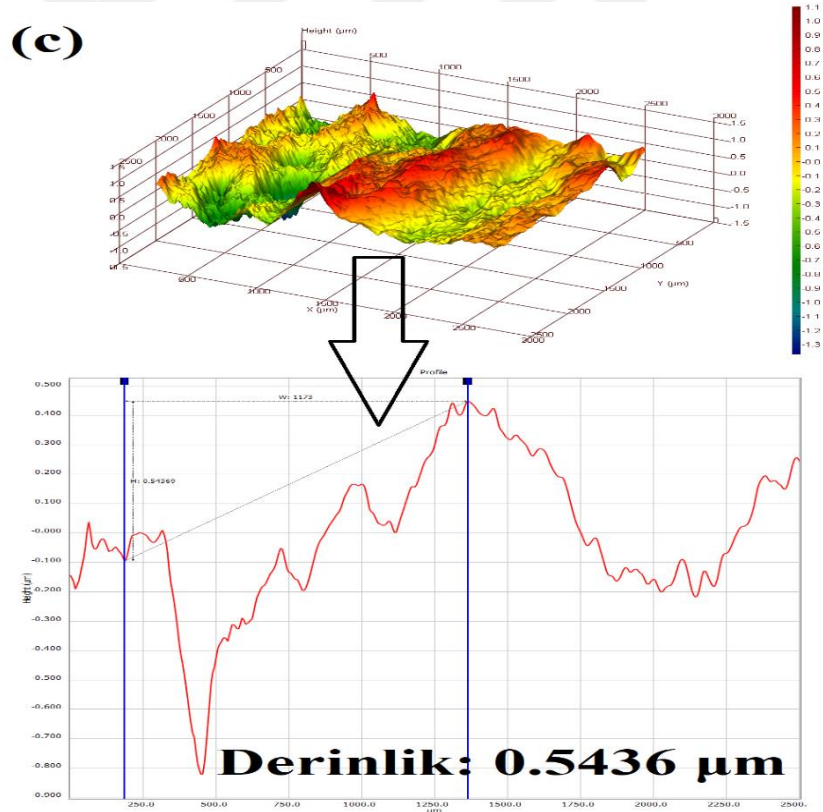
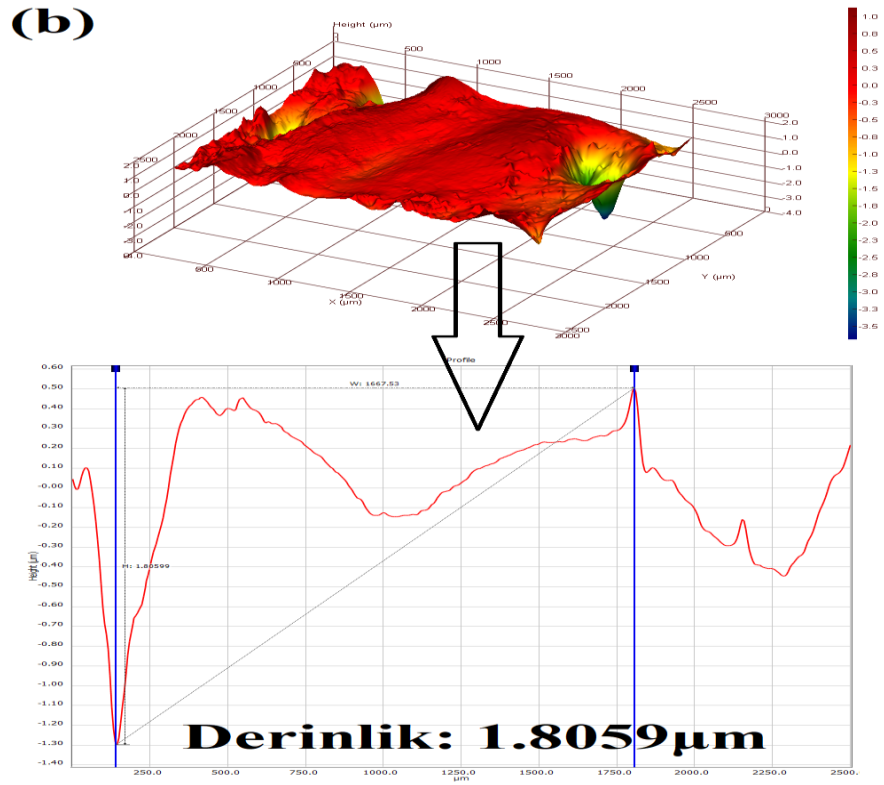
AFM sonuçlarına göre (Şekil 3.20 (a)), modifikasyona uğramamış AZ31 alaşımı en pürüzlü yüzeye sahiptir. Merkez çizgisinden (R_a) ortalama profil sapması 20.192-90.691 nm ve tepe yüksekliğine (R_z) ortalama 77,912-88,907 nm'dir. NaOH ve H₂O₂ ile işlenmiş yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü, işlenmemiş yüzeylere kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. R_a ve R_z değerleri, NaOH ile muamele edilen yüzey için sırasıyla 5,049-8,763 nm ve 25,354-33,645 nm'ye düşmüştür. H₂O₂ ile işlem gören yüzeyde, R_a ve R_z değerleri sırasıyla 4,504-5,760 nm ve 19,160-19,943 nm'ye düşmüştür. Bu sonuçlar diğer yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal sonuçları desteklemektedir.

3.2.2.3. OP

NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan AZ31 Mg alaşımının DEIS deneyleri sonrası yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin OP analizleri Şekil 3.21'de verilmiştir. OP analizleri AZ31 Mg alaşımında korozyona uğramayan ve uğrayan bölgelerin arasındaki derinlik farkına göre incelenmiştir.



Şekil 3.21. Yapay vücut sıvısı çözeltilisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.

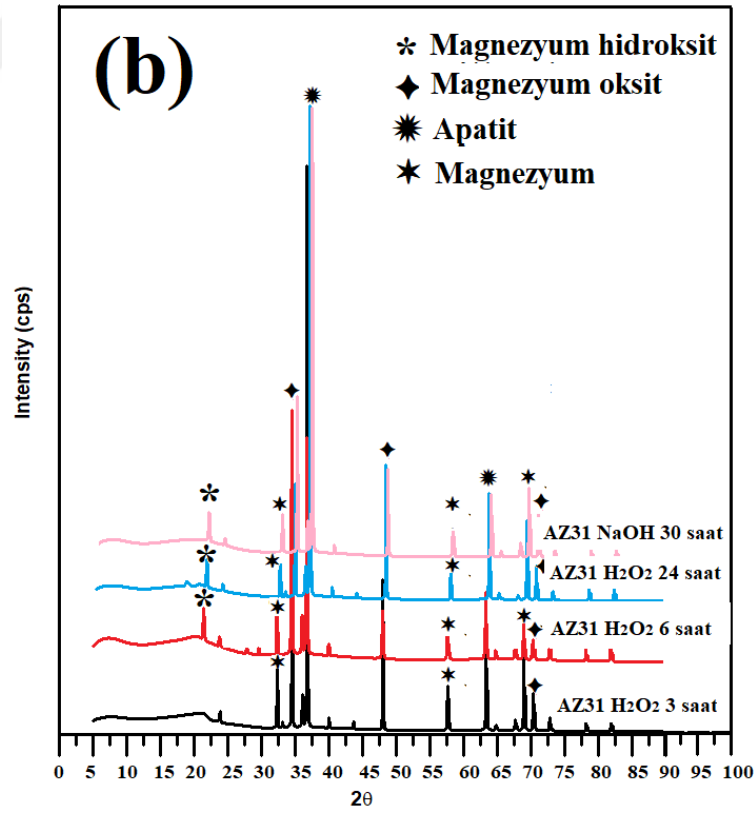
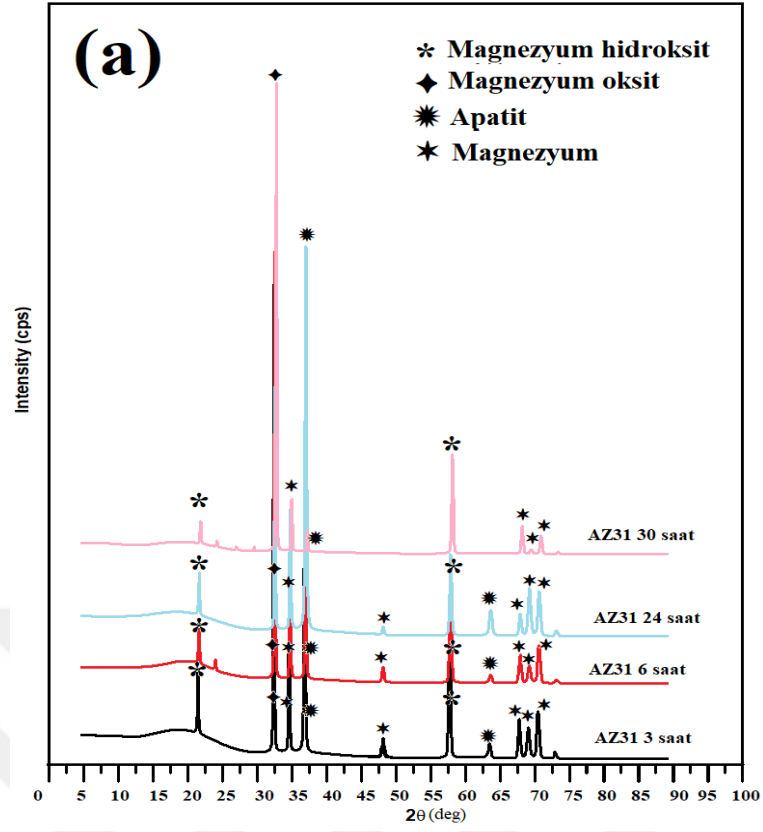


Şekil 3.21. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ31 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H_2O_2 ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.

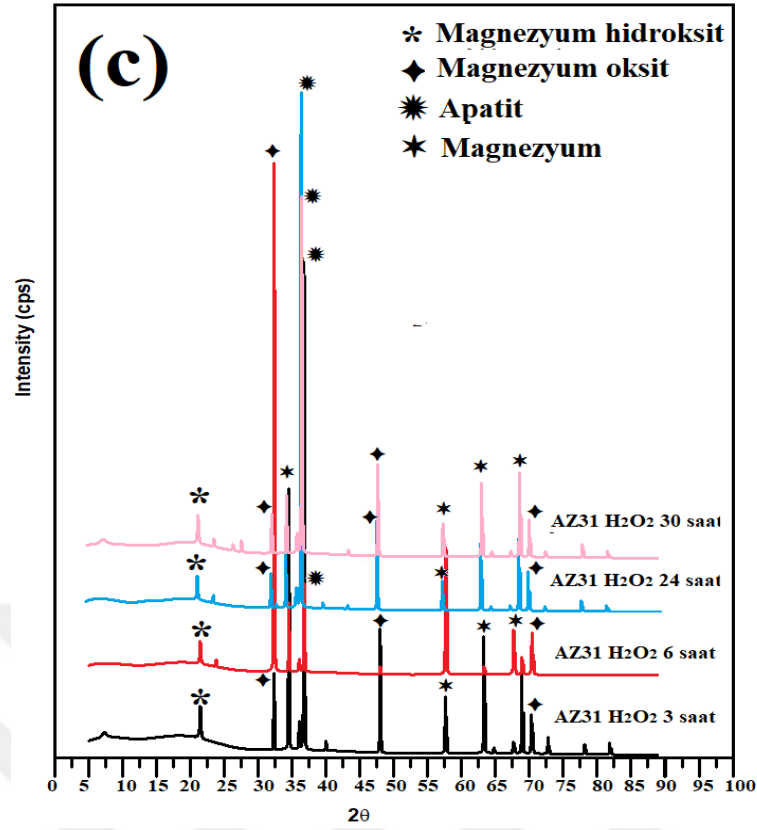
Şekil 3.21 incelendiğinde, zamana bağlı olarak AZ31 alaşımının yüzeyindeki korozyon tabakasının kalınlığının arttığı görülmektedir. Şekil 3.21 (a) üzerindeki 3D analiz görüntüsüne bakıldığında, korozyona uğrayan bölgede bir tepe oluşmuşken, korozyona uğramayan bölgede çukur bir alan bulunduğu görülmektedir. En düşük çukur bölgesi ile en yüksek tepe arasındaki fark, AZ31 Mg alaşımının yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin boyutu hakkında bilgi vermektedir. Şekil 3.21 (b)'de NaOH kimyasal modifikasyonu sonucunda metal yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin azaldığı ve buna bağlı olarak alaşımın korozyona karşı direnç kazandığı görülmektedir. Bu durum H₂O₂ yüzey modifikasyonunda da belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.21 (c)). Yüzey modifikasyonu uygulanmayan AZ31 alaşımının (Şekil 3.21 (a)) derinlik ölçümü sonucu 3,2551 µm iken NaOH kimyasal modifikasyonu sonucunda derinlik 1,8059 µm'ye H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu ise derinlik 0,5436 µm'ye gerilemiştir. Bu durum açıkça kimyasal yüzey modifikasyonunun AZ31 Mg alaşımı yüzeyinde etkili bir koruma sağladığı görülmektedir.

3.2.2.4. XRD

25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat boyunca yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonra AZ31 Mg alaşımlarının yüzeylerinde oluşan korozyon ürünleri XRD ile analiz edilmiştir. Şekil 3.22'de gösterilen (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımlarının MgO, Mg(OH)₂, Apatit gibi zamana bağlı korozyon ürünleri, daldırma süresine ve modifikasyona bağlı olarak değişmektedir. Bu durum literatürle uyum göstermektedir [139], [181], [204], [210]. Hem modifikasyona uğramamış hem de modifikasyona uğramış yüzeylerde, apatit tepe noktasının kırınım bandı yoğunluğunda, daldırma süresi ile yaklaşık 2θ = 38°'de bir azalma gözlenmektedir. Bu durum korozyon tabakasının kalınlığında zamanla bir artış olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte, Şekil 3.22 (b ve c)'de kırınım bandı yoğunluğunun, Şekil 3.22 (b)'dekinden daha güçlü olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey modifikasyon işleminin korozyon direnci özelliğini iyileştirdiği deneysel sonuçlarla da korelasyon göstermektedir.



Şekil 3.22. (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.



Şekil 3.22. (devam). (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ31 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.

3.2.3. AZ31 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları

3.2.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, Ph Değişimi ve AAS Sonuçları

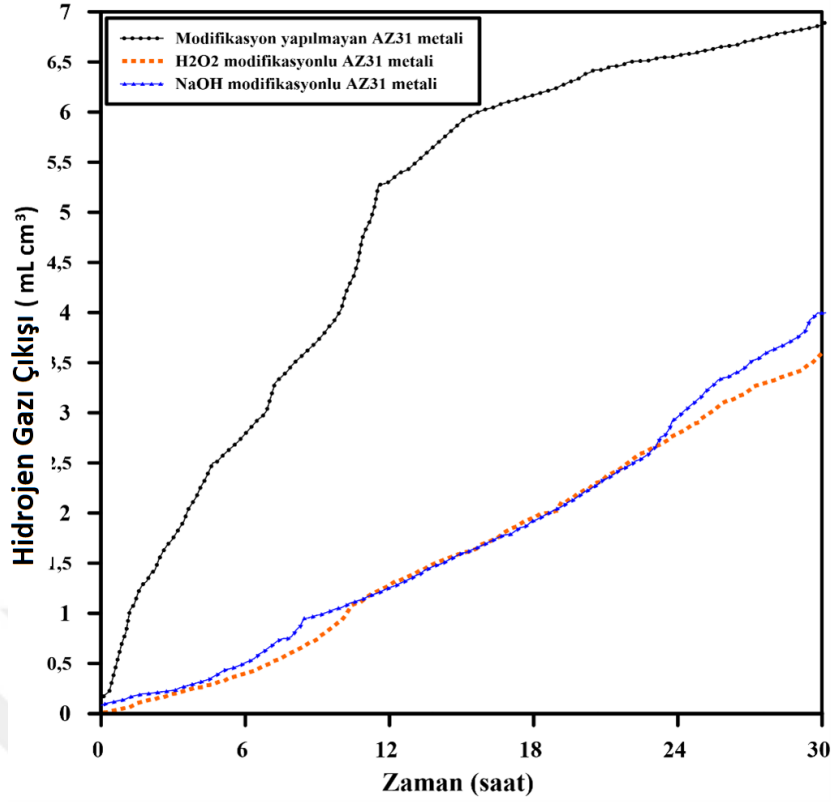
H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ31 Mg alaşımını 25 °C'de 30 saat yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde bekletilerek kütle kaybı yöntemi ile korozyon prosesi araştırılmıştır. Kütle kaybı deneylerinden hesaplanan kütle kaybı (mg), korozyon hızı (mpy) Çizelge 3.11'de gösterilmiştir. Yapay vücut sıvısı bileşenlerindeki kalsiyumun metalik matris ile kimyasal reaksiyonu sonucunda hızlı ve belirgin bir bozulma gözlenmiştir. Bu kalsiyum bakımından zengin tabaka metalin yüzeyinde birikmekte ve metalden küçük parçalar halinde ayrılarak hidrojen açığa çıkarmaktadır [191]. Bu küçük parçaların metal yüzeyden koparılmasıyla, bir süre sonra metalin yüksek oranda parçalanması ve bozulması başlamaktadır.

Çizelge 3.11. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.

AZ31 metali	Kütle Kaybı (mg)	Korozyon hızı (mpy)
Modifikasyon yapılmamış	5,5	3362,573
NaOH modifikasyon	1,1	672,515
H ₂ O ₂ modifikasyon	0,33	201,754

Magnezyum sulu ortamda Denklem 15'e göre bozunmaktadır [192]. Reaksiyon sırasında salınan hidrojen gazının hacmi, magnezyumun çözünme hızı ile ilişkilidir. Hidrojen gazı çıkışının ölçümü tekniğinin uygulanması basittir ve hataya eğilimli değildir [193]. Şekil 3.23'de, 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının modifikasyona uğramamış ve NaOH ve H₂O₂ modifikasyonuna uğramış numunelerin hidrojen gazı çıkışı ölçümünün zamana karşı bir fonksiyonlu grafiği verilmiştir. Sonuçlara göre, NaOH ve H₂O₂ ile modifikasyona uğratılan yüzey, yapay vücut sıvısı içerisinde gelişen hidrojen gazı hacminde önemli bir azalmaya neden olmuştur.

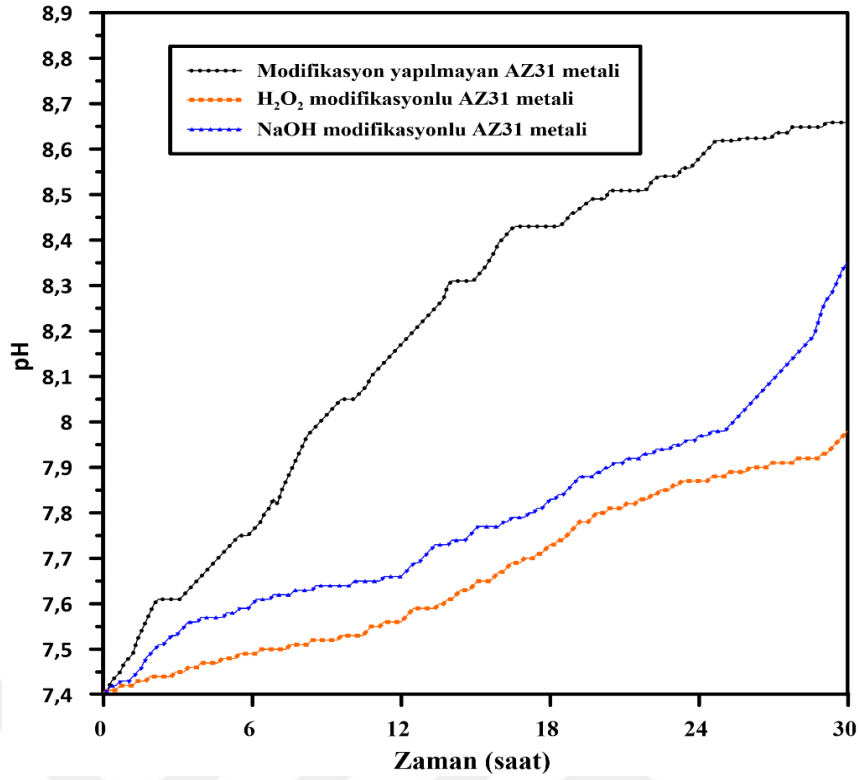
Magnezyum alaşımları çözündüğünde, metal yüzeyi ile temas eden sıvının pH'ını artıran hidrojen ve OH⁻ iyonları salınmaktadır [194]. Modifikasyona uğramamış numuneyi içeren yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH'ı (Şekil 3.24) başlangıç değeri 7,4'ten 8,65'ya yükselirken, H₂O₂ ve NaOH ile yüzey modifikasyonu yapılan numuneleri içeren yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH'ı sırasıyla 8,35 ve 7,98'e yükselmiştir. Bununla birlikte, NaOH ve H₂O₂ ile modifikasyona uğramış alaşım yüzeyini içeren çözeltinin pH değerleri daha düşüktür ve modifikasyona uğramamış alaşımı içeren çözeltiden daha yavaş artma eğilimindedir [43]–[45]. Korozyonun sonucu OH⁻ ve CO₂'nin salınması, pH'taki artışla ilgilidir. yapay vücut sıvısı çözeltisinde bulunan ortamın CO₂'i karbonik asit ile dengededir. Yapay vücut sıvısı çözeltisinde bulunan CO₃²⁻, H⁺ ve HCO₃⁻ iyonlar Denklem 16 ve 17'deki eşitliklere göre çözünme dengesindedir [195], [196].



Şekil 3.23. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.

AAS tekniği, metal ve sıvının etkileşimi ile arayüzde değiştirilen iyon konsantrasyonlarını belirlemek için önemli bir tekniktir [197], [198]. Yapay vücut sıvısı çözeltisi ile AZ31 Mg alaşımı arasında değiştirilen Mg ve Zn iyonlarının konsantrasyonu, AAS kullanılarak araştırılmıştır.

Modifikasyona uğramamış ve uğramış AZ31 Mg alaşımı 30 saat yapay vücut sıvısı solüsyonunda tutulmuştur. Yapay vücut sıvısı solüsyonundaki magnezyum iyonu konsantrasyonu 509,24 ppm iken, çinko iyonu konsantrasyonu 0,041 ppm olarak ölçülmüştür (Çizelge 3.12). NaOH modifikasyonu sonrası magnezyum konsantrasyonunun 278,50 ppm'e, H₂O₂ modifikasyonu sonrası ise 332,65 ppm'e ulaştığı görülmektedir. AZ31 Mg alaşımının kimyasal modifikasyonlarından sonra yapay vücut sıvısı çözeltisinde çözünme hızının düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 3.24. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.

Çizelge 3. 12. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ31 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.

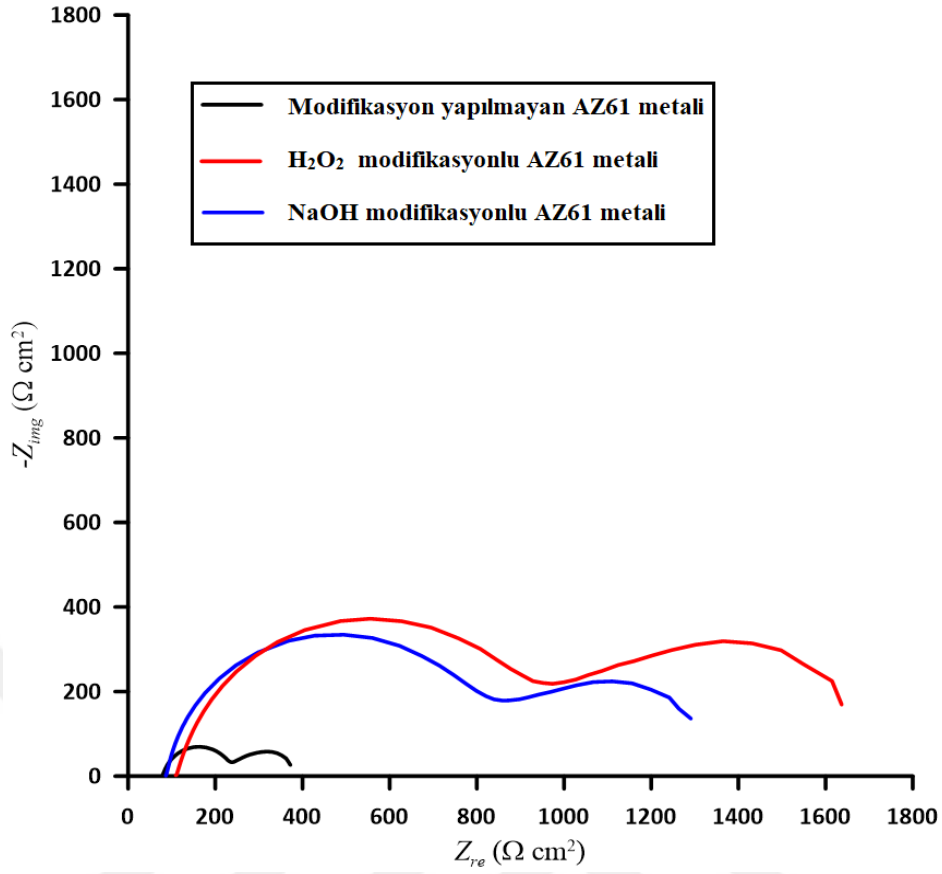
AZ31 metali	Element		
	Mg (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
Modifikasyon yapılmamış	509,24	0,041	0,48
NaOH modifikasyon	332,65	0,038	0,31
H ₂ O ₂ modifikasyon	278,50	0,036	0,25

3.3. AZ61 METALİ

3.3.1. AZ61 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçinde Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi

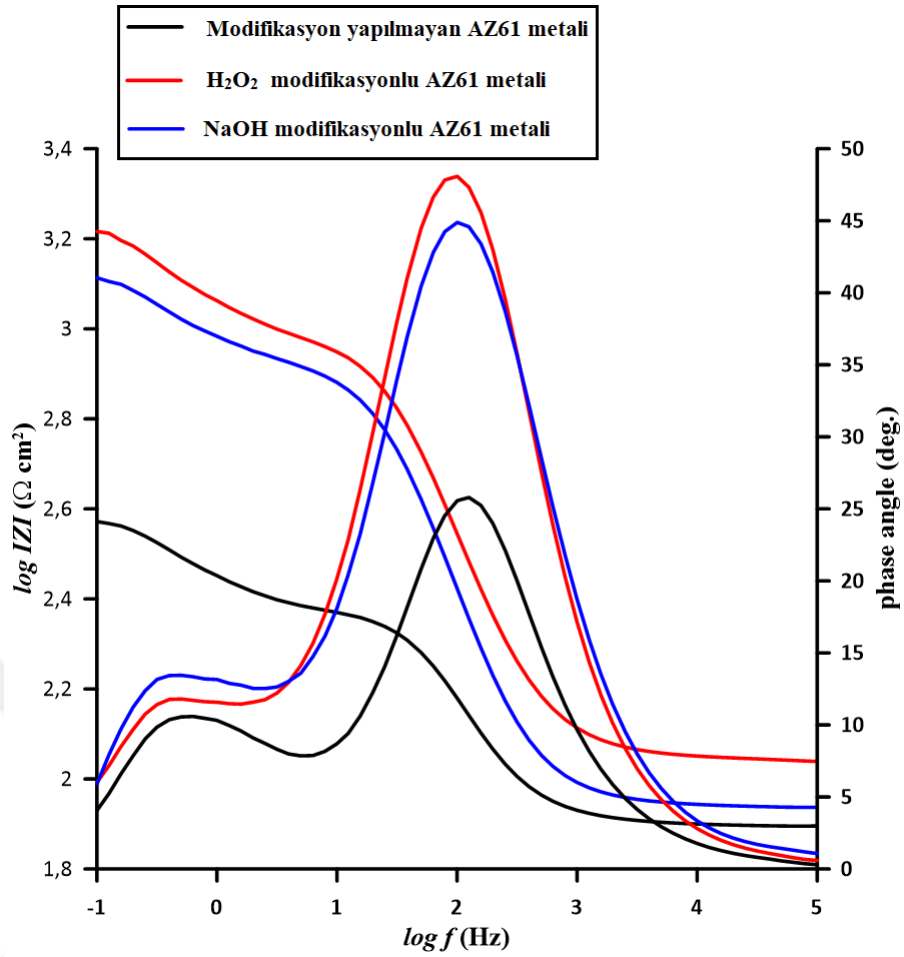
3.3.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

AZ61 metalinin, NaOH ve H₂O₂ kimyasal modifikasyonu yapılan ve yapılmayan örnekleri, 25 °C'de 30 saat süren deneyler sonucunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içindeki korozyon davranışı üzerine incelenmiştir. Şekil 3.25'de EIS yöntemi sonucu elde edilen Nyquist diyagramı verilmiştir. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi, 30 saat sonra yüzeyde oluşan filmlerin ve çift elektrik katmanlarının empedans davranışını iyi tanımlayan iki kapasitans döngüsü gözlenmiştir. Yüksek frekanslı kapasitif döngü, oluşan korozyon ürünlerinin ve/veya metal yüzeyi üzerindeki koruyucu film tabakasının yük transfer direncini temsil etmektedir. Orta frekans alanındaki döngü, metal yüzeyinde Mg²⁺ gibi iyonların difüzyon sürecini tanımlamaktadır [134]. Bir indüktans döngüsünün olmaması, alt tabakanın tamamen bir film tabakasıyla kaplandığı anlamına gelmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemi görmüş AZ61 metallerinde kapasitif döngülerin işlem görmemiş AZ61 metaline göre genişlediği ve en büyük döngünün H₂O₂ ile işlem görmesi sonucu meydana geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.25. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.

H₂O₂ ve NaOH ile yapılan yüzey işlemleri, Şekil 3.26'da verilen Bode ve Faz açısı grafiklerinde de açıkça korozyon direncini artırmıştır. Nyquist diyagramlarında görülen tam yarı dairesel olmama durumu Bode ve Faz açısı diyagramlarında da görülmektedir. Bode and Faz açısı diyagramında, AZ61 alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde kapasitif bir lup olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, AZ61 alaşımının korozyon direncinin yük transfer direnci tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. AZ61 metalinin kimyasal yüzey modifikasyonuna uğramadan önceki Bode eğrisine bakıldığında, $\log|Z|$ değeri $2,58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve Faz açısı diyagramındaki faz açısı 24° olarak belirlenmiştir. NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan AZ61 metalinin Bode eğrisine bakıldığında, $\log|Z|$ değeri $3,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ve Faz açısı diyagramındaki faz açısı 44° olarak belirlenmiştir. H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan AZ61 metalinin Bode eğrisine bakıldığında $\log|Z|$ değeri $3,22 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Faz açısı diyaframındaki faz açısı ise 47° 'yi göstermektedir. Kimyasal yüzey modifikasyon işlemi görmüş yüzeyler, işlem görmemiş yüzeylere göre daha büyük faz açısı ve Bode değerlerine sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.26. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.

Devrede modellenen R_s , çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncidir, R_{ct} ve CPE_{dl} , elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil eder; R_f ve CPE_f , Mg²⁺ ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil eder.

Nyquist çizimleri, Şekil 3.3'te iki sabit zamanlı elektriksel eşdeğer devre modeli kullanılarak ZSimpWin 3.21 programı ile analiz edilmiştir. Empedans cevabını deneysel verilerin sonuçlarıyla daha iyi eşleştirmek için devreye sabit bir faz elemanı dahil edilmiştir. Eşdeğer devrede bulunan R_s , çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil etmektedir. R_{ct} ve CPE_{dl} elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil etmektedir. R_f ve CPE_f Mg²⁺ ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil etmektedir [180], [181].

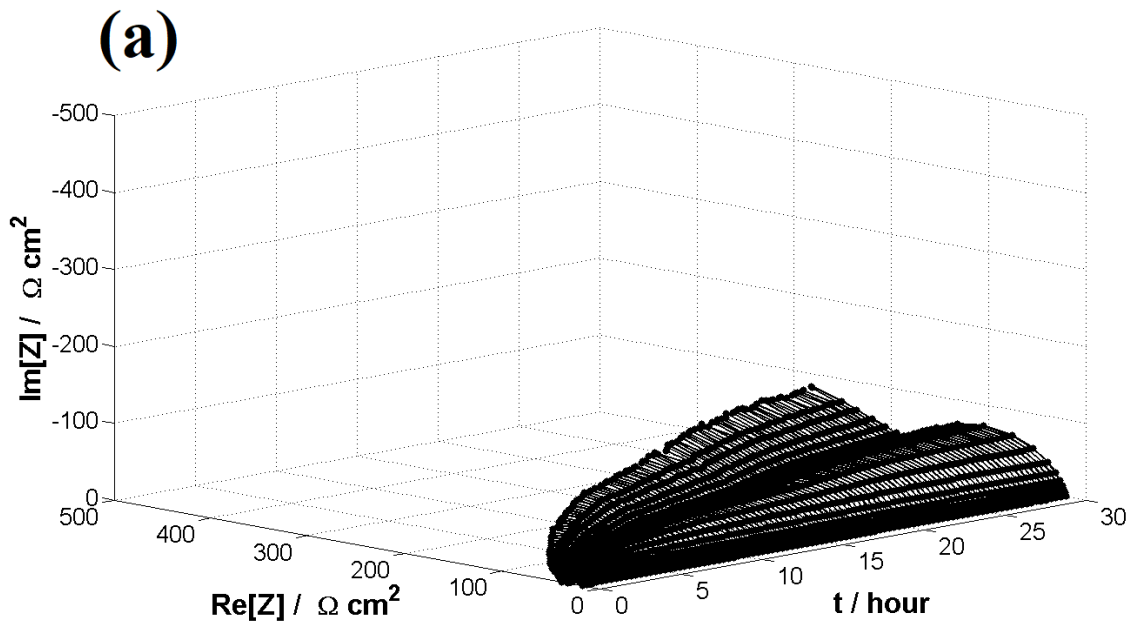
Çizelge 3.13. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.

	R _s	R _{po}	Q(CPE _{layer})	n _{layer}	R _{ct}	Q(CPE _{dl})	n _{dl}	R=R _{po} +R _{ct}
AZ61 metali	Ω	Ω.cm ²	P (μF/cm ²)	0≤n≤1	Ω.cm ²	P (μF/cm ²)	0≤n≤1	Ω.cm ²
Modifikasyon yapılmamış	77,56	151,8	2,8 × 10 ⁻⁵	0,87	279,80	1,56 × 10 ⁻³	0,86	431,60
H ₂ O ₂ modifikasyon	111,00	777,00	1,15 × 10 ⁻⁵	0,87	861,00	0,67 × 10 ⁻³	0,83	1638,00
NaOH modifikasyon	87,21	560,4	1,29 × 10 ⁻⁵	0,90	744,40	0,97 × 10 ⁻³	0,80	1304,80

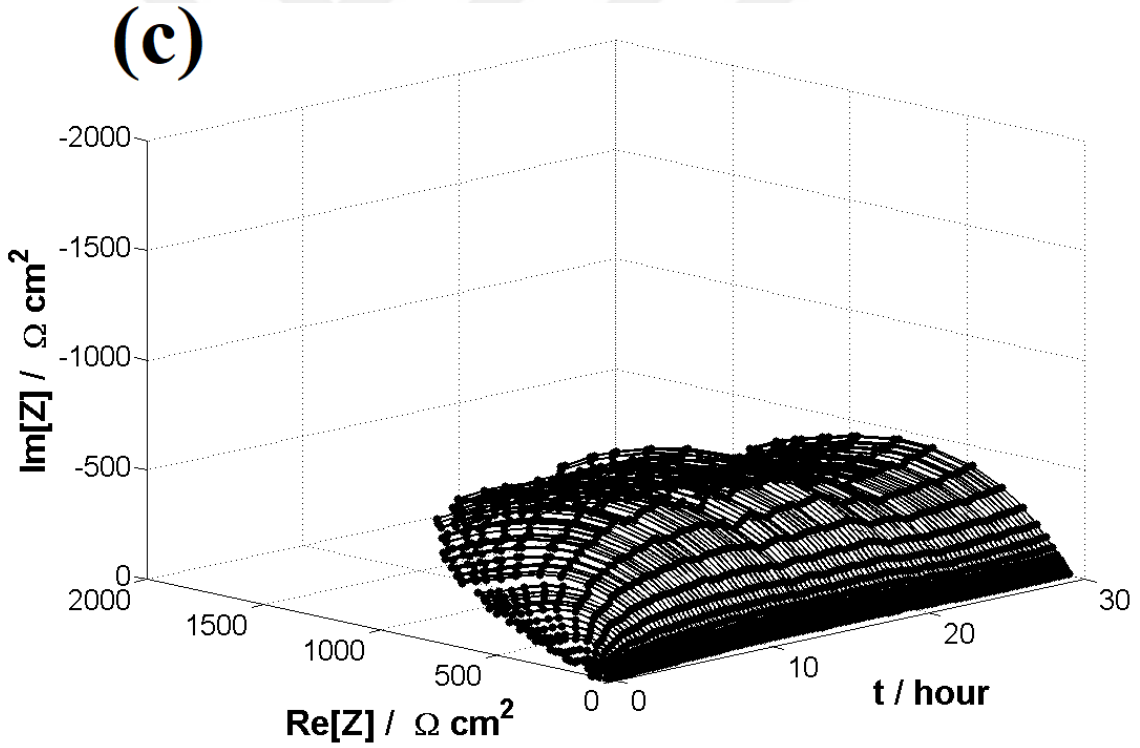
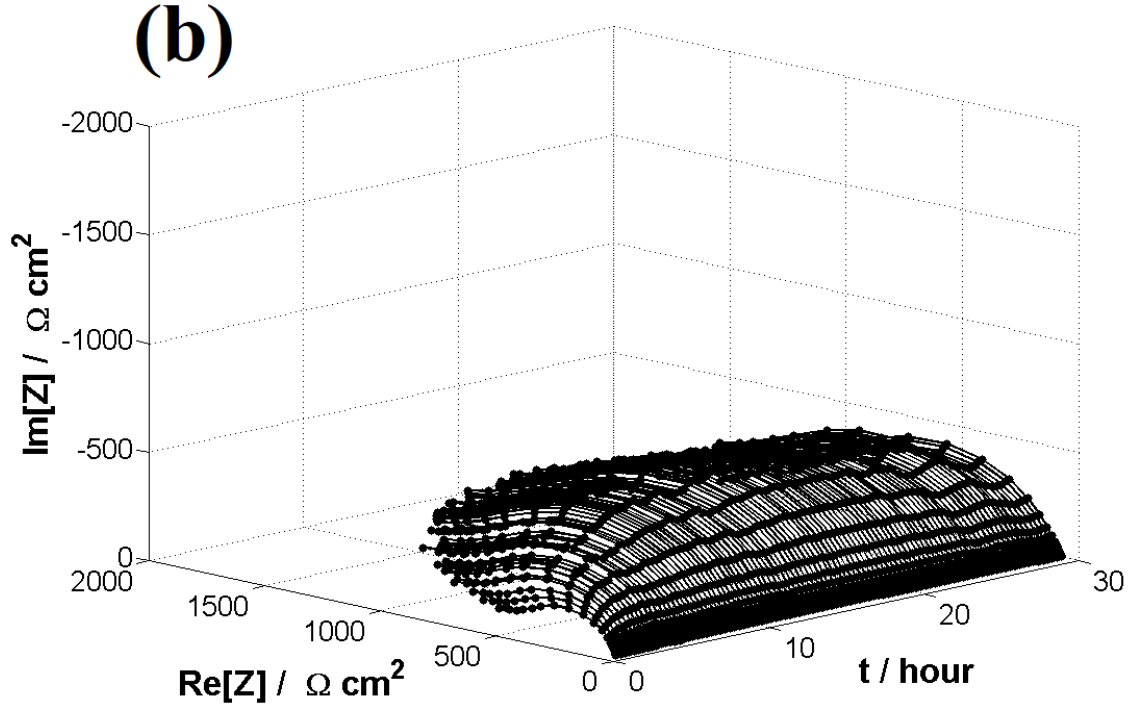
NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan AZ61 metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde 30 saat süren deneyler sonucunda elde edilen EIS verileri Çizelge 3.7'de sunulmuştur. Kimyasal modifikasyona uğramamış AZ61 alaşımının çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil eden R_s değerinin 77,56 Ω.cm² olduğu görülmektedir. AZ61 alaşımının NaOH ve H₂O₂ yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra solüsyon direncinin NaOH uygulamasında 87,21 Ω.cm², H₂O₂ uygulamasından sonra 111,0 Ω.cm² olduğu görülmektedir. AZ61 alaşımı yapay vücut sıvısı içerisinde korozyona uğrarken metal yüzeyinde zamanla koruyucu film tabakası oluşmaktadır. Film direncini gösteren R_{po} değeri modifikasyona uğramayan metalde 151,8 Ω.cm² iken, AZ61 alaşımı H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla 777,0 Ω.cm² ve 560,4 Ω.cm² olmuştur. AZ61 alaşımının yük transfer direncini gösteren R_{ct} değeri ise modifikasyona uğramayan metalde 279,8 Ω.cm² iken, H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla 861,0 Ω.cm² ve 744,4 Ω.cm² olmuştur. AZ61 alaşımının yapay vücut sıvısı içerisinde 30 saat sonunda toplam korozyon direncini gösteren R (R=R_{po}+R_{ct}) değeri modifikasyona uğramayan metalde 431,6 Ω.cm² iken, H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla 1638,0 Ω.cm² ve 1304,8 Ω.cm² olmuştur. AZ61 alaşımına yapılan yüzey modifikasyonları alaşım yüzeyinde iyileşmeler yaptığı ve alaşımın korozyon direncini arttırdığı görülmüştür.

3.3.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Şekil 3.27'de, yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ61 Mg alaşımı 3D DEIS spektrumları gösterilmektedir. Şekil 3.27'ye göre, AZ61 Mg metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde zamanla korozyon direncinin arttığı görülmektedir. 3D grafiklerdeki yarı dairelerin boyutunun artması, başlangıçta AZ61 metalinin korozyona uğradığını ve zamanla metal yüzeyinde bir oksit film tabakası oluştuğunu göstermektedir. Bu oksit filmi, metali korozyona karşı koruyucu bir bariyer olarak işlev görmektedir. DEIS spektrumları Şekil 3.3'teki eşdeğer devre ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.27. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ61 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.



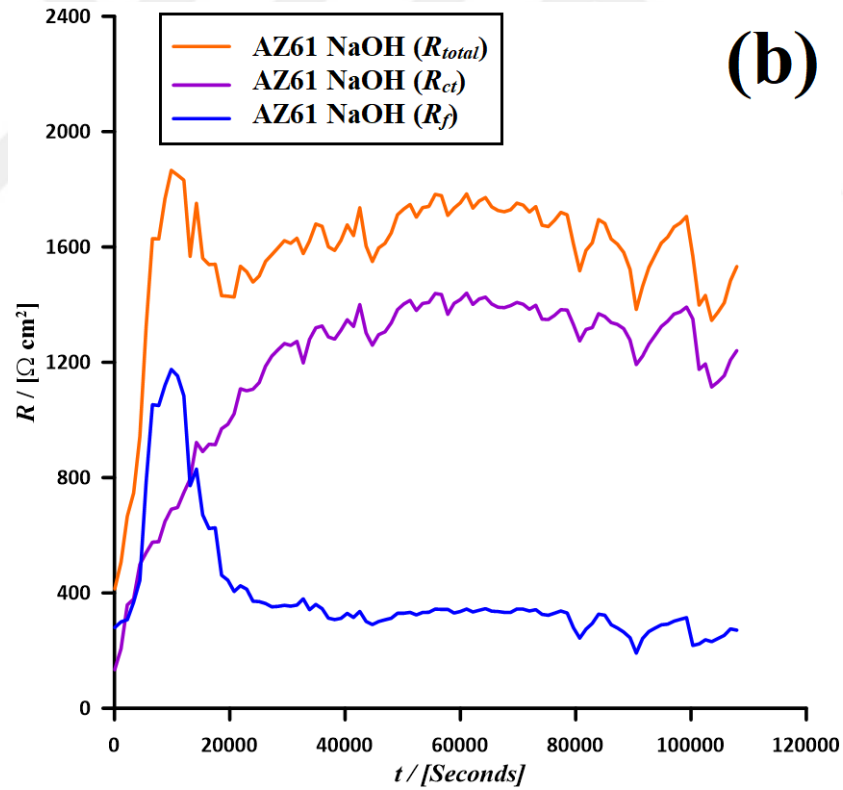
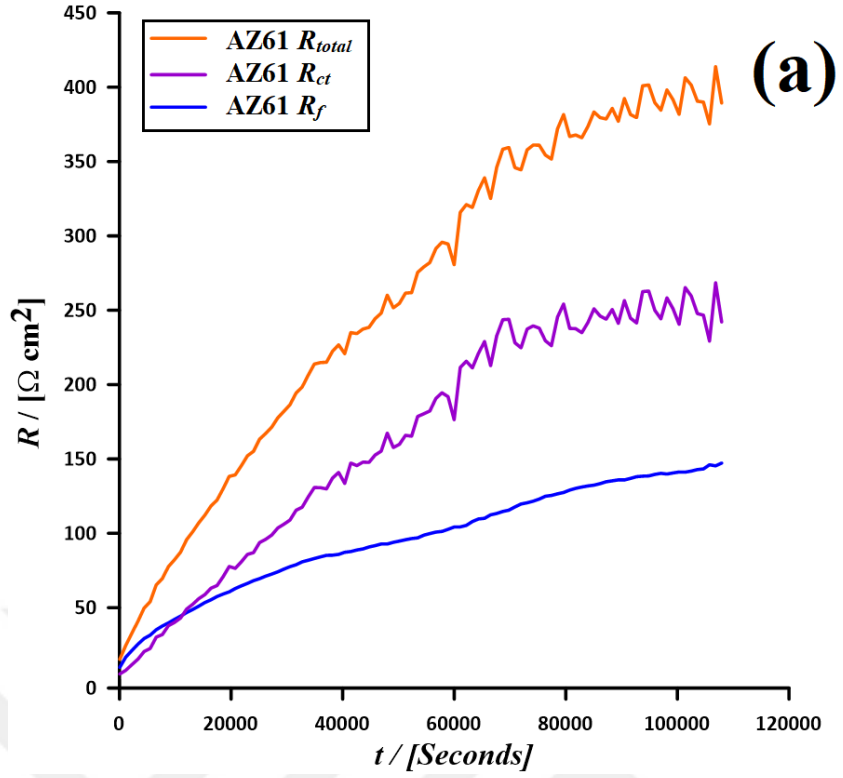
Şekil 3.27. (devam). 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ61 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, NaOH ile modifikasyona uğramış (b) ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.

Kimyasal modifikasyon ve daldırma süresinin artması ile metallerin korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Korozyon direncindeki artış, korozyon ürünlerinin metal yüzeyde oluşturduğu film ile ilgili olduğu düşünülmektedir [185]. Öte yandan, yüzey modifikasyonlarının olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Şekil 3.27 (b) NaOH ile modifikasyona uğrayan AZ61 metali modifikasyona uğramayan (Şekil 3.27 (b)) metalin 3D DEIS görüntüsü ile karşılaştırıldığında yarım dairelerin boyutu oldukça artmıştır. Bunun sonucu olarak AZ61 metalinin korozyon direncinin arttığı açıkça görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 3.27 (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan AZ61 metalinin korozyon direncindeki artış açıkça görülmektedir. Sonuçları kantitatif olarak yorumlamak için, Şekil 3.3'teki eşdeğer devre analiz için kullanılmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.14'de listelenmiştir. Kimyasal modifikasyonun, özellikle H₂O₂ ile yüzey modifikasyonunun, alaşımın korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı açıkça görülmektedir. Modifikasyona uğramayan AZ61 alaşımının R_{total} değeri 389,34 $\Omega \text{ cm}^2$ iken NaOH ile modifikasyona uğrayan AZ61 alaşımının R_{total} değeri 1511,19 $\Omega \text{ cm}^2$, H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan AZ61 alaşımının R_{total} değeri 1844,92 $\Omega \text{ cm}^2$ 'ye yükselmiştir.

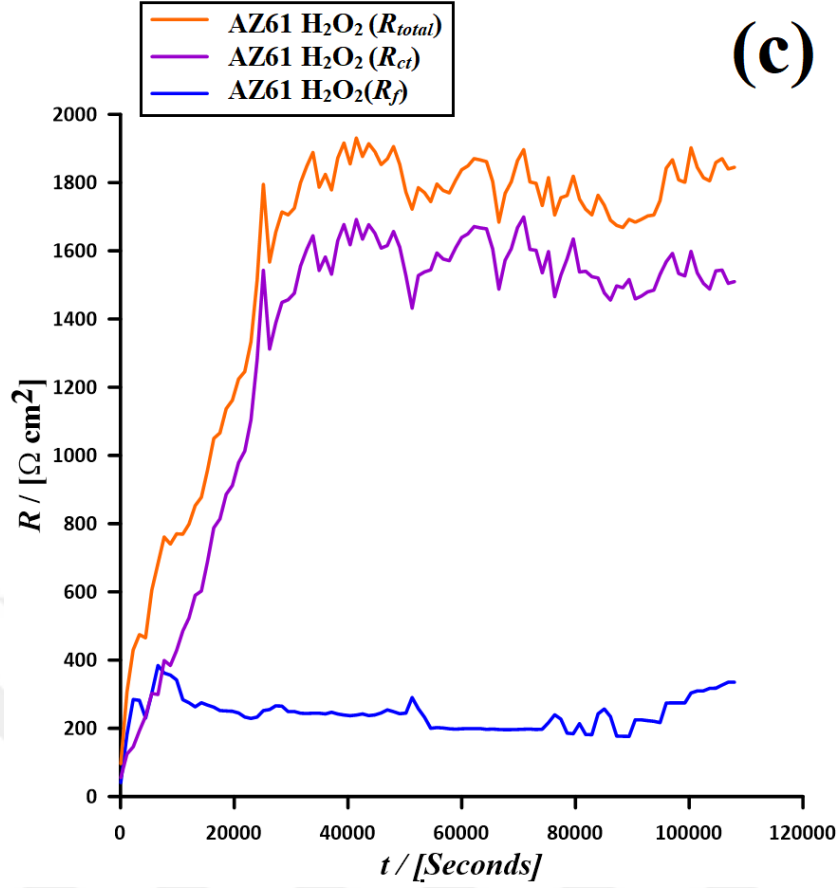
Çizelge 3.14. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları.

	R_s	R_{po}	$Q(CPE_{layer})$	n_{layer}	R_{ct}	$Q(CPE_{dl})$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
AZ61 metali	Ω	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Modifikasyon yapılmamış	10,92	147,24	$3,46 \times 10^{-5}$	0,69	242,1	$7,75 \times 10^{-3}$	0,80	389,34
H ₂ O ₂ modifikasyon	14,15	55,22	$2,77 \times 10^{-5}$	0,85	1789,7	$3,82 \times 10^{-3}$	0,90	1844,92
NaOH modifikasyon	15,13	270,79	$3,48 \times 10^{-5}$	0,81	1240,4	$5,32 \times 10^{-3}$	0,89	1511,19

Şekil 3.28'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış ve (c) NaOH ile modifikasyona uğramış AZ61 Mg alaşımına ait R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.28. 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ61 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.



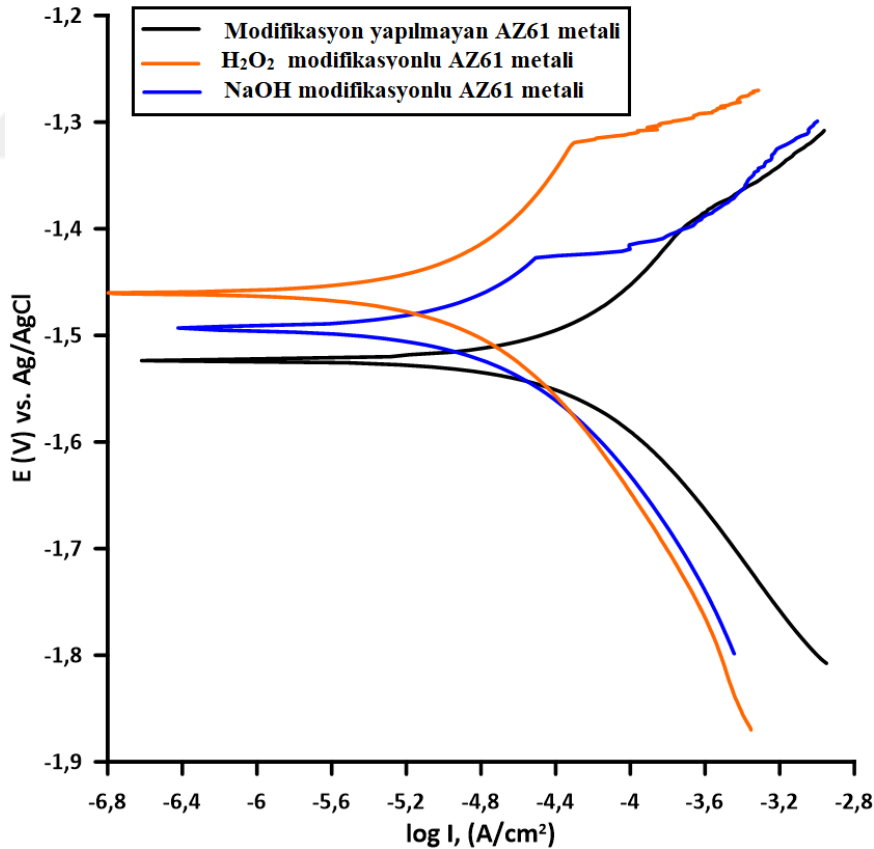
Şekil 3.28. (devam). 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ61 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.

Korozyon süresi hakkında daha fazla bilgi edinmek ve AZ61 Mg alaşımının korozyon mekanizmalarının zaman bağlantısını araştırmak için, Şekil 3.28’te R_f , R_{ct} ve R_{total} zamanın bir fonksiyonu olarak çizilmiştir [44]. İşlem görmüş yüzeylerde R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerinde zamanla kademeli bir artış gözlenmektedir. H₂O₂ uygulanmış yüzey için 30 saat sonunda R_f , R_{ct} ve R_{total} değerleri sırasıyla 55,22 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 1789,7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ve 1844,92 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ’ye ulaşmıştır. NaOH ile işlenen yüzey, 30 saati sonunda R_f , R_{ct} ve R_{total} değerleri sırasıyla yaklaşık 270,79 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 1240,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ve 1511,19 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ’ye ulaşmıştır. İşlenmemiş yüzey, ölçüm periyodu boyunca açık potansiyeldeki artışı korumaktadır. Zamanla gözlemlenen R_f , R_{ct} ve R_{total} değerindeki artış, yüzey tabakasının, muhtemelen önceden oluşturulmuş Mg(OH)₂ ve MgO’nun parçalanmasının bir sonucu olarak, alttaki substrat yüzeyinin elektrolit ile artan etkileşimi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir [56], [181]. H₂O₂ ile modifikasyondan sonra R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerindeki azalma, belirli bir süreye kadar NaOH ile yapılan modifikasyondan daha kararlıdır.

Bu durum H_2O_2 ile yapılan modifikasyonun AZ61 metali üzerinde daha kompakt ve yoğun bir yüzey filmi ürettiğini göstermektedir. AZ61 metali için H_2O_2 , NaOH'den daha iyi bir yüzey işleme maddesidir. Sistemlerde korozyon direncindeki azalmanın R_f değerindeki azalma ile ilişkili olduğu varsayılmaktadır. Bu durum, yüzeyde yük transfer direncinde gözlemlenen düşüşün $Mg(OH)_2$ ve MgO tabakalarının çözünmesinden kaynaklandığını doğrulamaktadır. Dolayısıyla R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerindeki artışın yüzeydeki MgO ve $Mg(OH)_2$ tabakalarından kaynaklandığı kanıtlanmıştır [186], [187].

3.3.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon

H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ61 Mg alaşımı için yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde TP sonrasında elde edilen eğriler Şekil 3.29'da verilmiştir. Şekil 3.29'da NaOH, H_2O_2 yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ61 Mg alaşımının Tafel eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen elektrokimyasal veriler Çizelge 3.15'te verilmiştir. AZ61 alaşımının polarizasyon eğrisi alaşım metalinin korozyona uğradığını göstermektedir.



Şekil 3.29. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H_2O_2 ve NaOH ile modifikasyona uğramış AZ61 Mg alaşımının TP eğrileri.

Çizelge 3.15. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ61 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.

AZ61 metali	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Modifikasyon yapılmamış	-1,52	2440
H ₂ O ₂ modifikasyon	-1,46	112
NaOH modifikasyon	-1,49	346

Eğrilerin analizinden elde edilen polarizasyon parametreleri de Çizelge 3.15'de listelenmiştir. Modifikasyona uğrayan numunelerin polarizasyon eğrisi modifikasyona uğramayan numune ile karşılaştırıldığında, numunelerin korozyon potansiyeli (E_{corr}) daha soydur ve anodik yöndedir. Katodik korozyon akımı yoğunlukları önemli ölçüde azalmaktadır. Aynı zamanda modifikasyona uğramayan metale göre anodik akım yoğunluklarının da azaldığı, yani uygulanan modifikasyonların metal yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakası hem anodik hem de katodik reaksiyon oluşumunu önleyerek, korozyonu azalttığı söylenebilir. Modifikasyona uğramayan numunenin E_{corr} 'u, sırasıyla H₂O₂ ve NaOH ile modifikasyona uğrayan numuneler için Ag/AgCl'ye göre -1,52 V, -1,46 V ve -1,49 V'dir. (Çizelge 3.15). Modifikasyona uğrayan numunelerin korozyon akımı yoğunluğu (I_{corr}), H₂O₂ ile işlenmiş için 112,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ve NaOH ile işlenmiş örnek için 346,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ işlenmemiş numuneninkinden 2440,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ önemli ölçüde düşüktür. Tüm bu gözlemler, kimyasal yüzey modifikasyonunun, özellikle H₂O₂ yüzey modifikasyonunun neden olduğu yapay vücut sıvısındaki AZ61 Mg alaşımının korozyon direnci özelliğinin önemli ölçüde geliştirdiğinin göstergesidir. Ayrıca, modifikasyon yapılan AZ61 alaşımının polarizasyon eğrilerinin anodik kollarındaki pasivasyondan kaynaklı kırılmalar gözlenmektedir [206]. Kırılma potansiyelinin ötesinde, pasifleştirici bir eğilim gözlenmektedir. Literatürde benzer bir gözlem rapor edilmiştir ve yüzeyde oksit filmin varlığını gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır [206], [207].

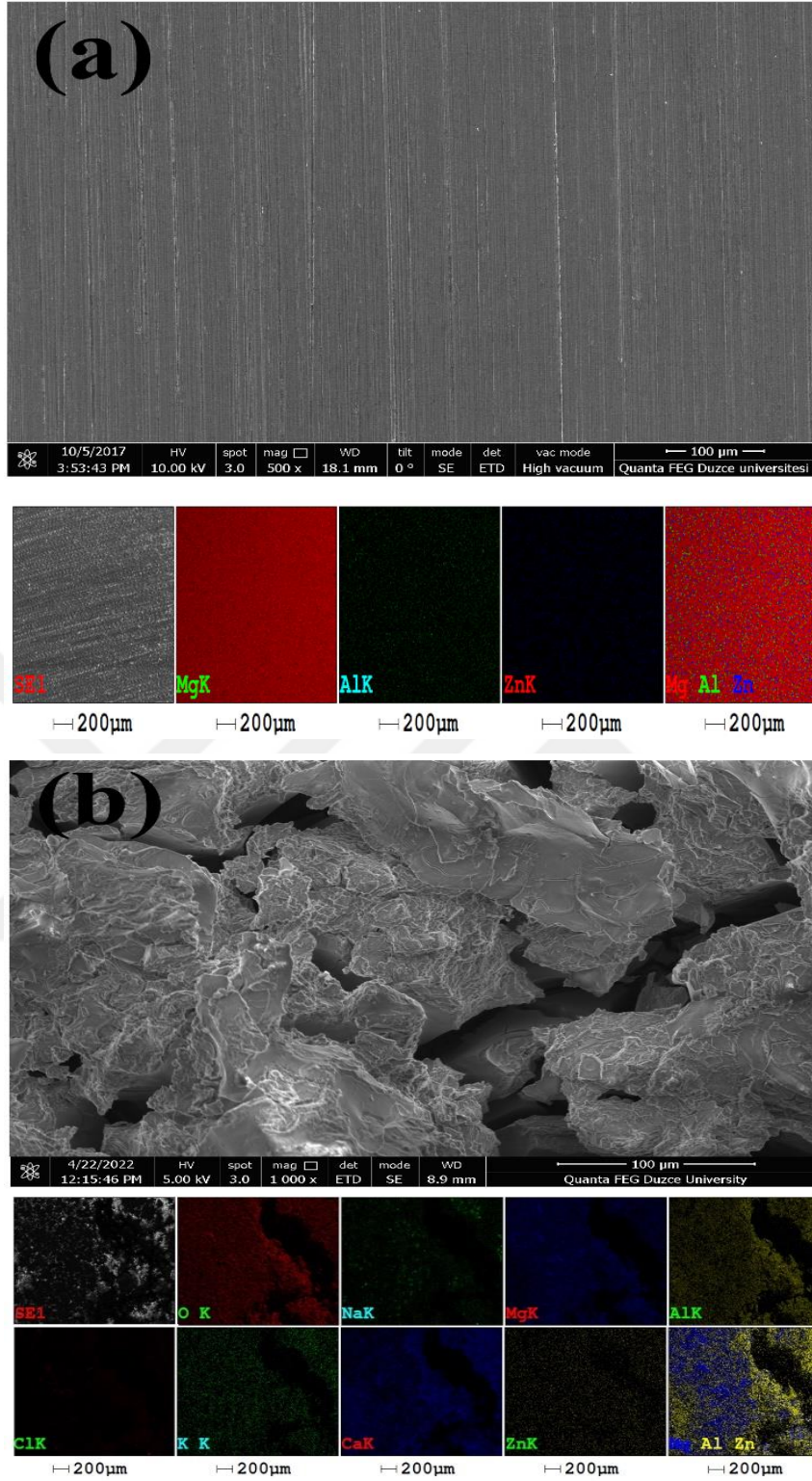
3.3.2. AZ61 Metalinin YüzeY Morfolojisi Sonuçları

3.3.2.1. SEM-EDAX

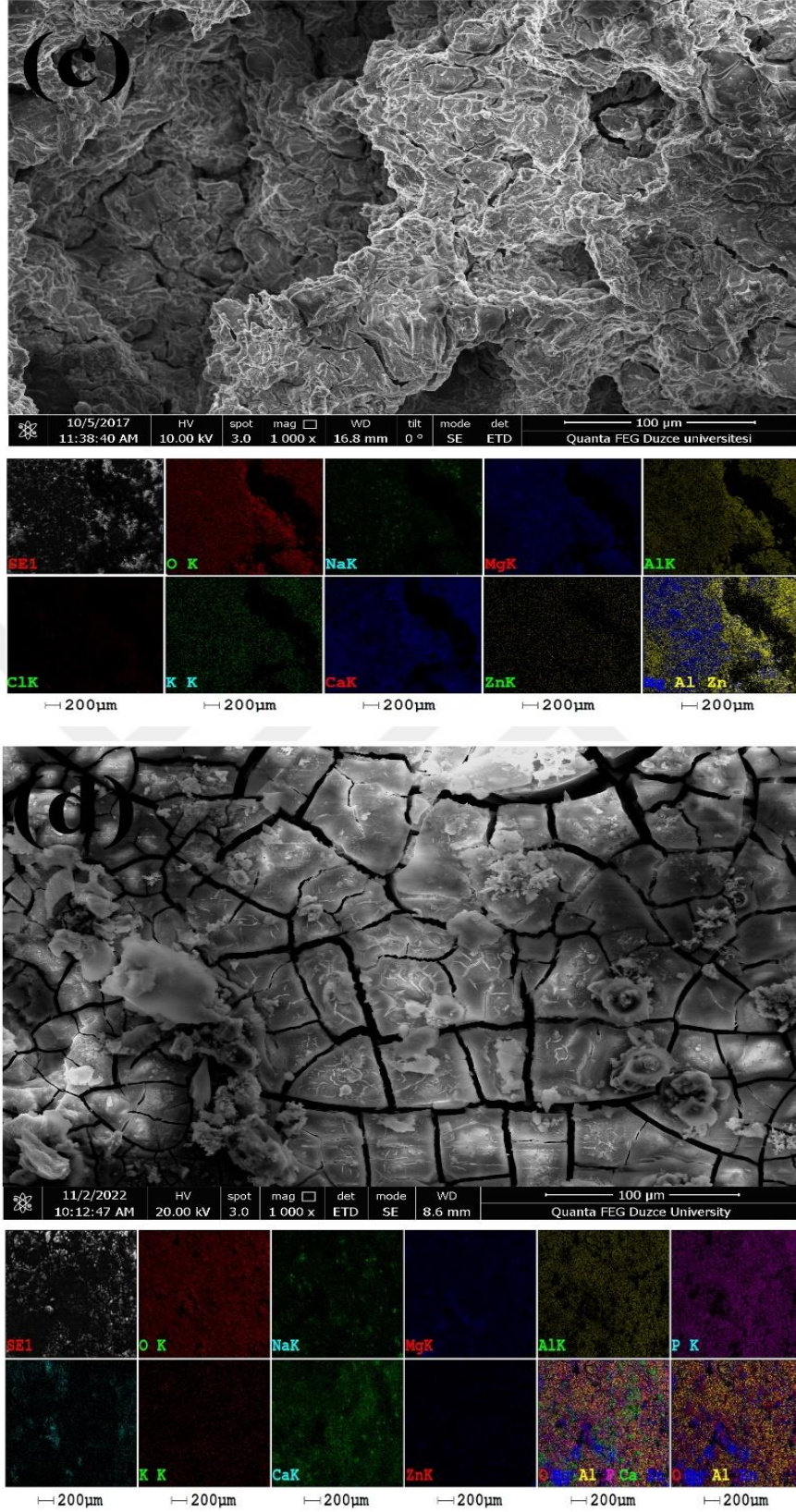
DEIS deneyleri öncesi ve sonrası yüzeY modifikasyonu uygulanmayan ve uygulanan AZ61 alaşımının yüzeYinde meydana gelen morfolojik değişikliklerin SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri Şekil 3.30'de, EDAX spektrumu (Çizelge 3.16) gösterilmiştir. Çizelge 3.16'a bakıldığında AZ61 alaşımındaki Mg'nin ağırlık yüzdesi %93,79, Zn'nin %0,79 ve Al'nin %5,42'dir. Alaşım yapay vücut sıvısı çözeltilisinde 30 saat bekletildiğinde, ciddi korozyon gözlenmiştir. Çizelge 3.16'da bildirilen Mg yüzdesi, metalin korozyonu nedeniyle % 23,46'a kadar düşmüştür. Şekil 3.30 (b)'de metal yüzeYinde derin çatlaklar görölmektedir. Ca, P, O elementlerinin varlığı, oksit, hidroksit, fosfat veya karbonat gibi Şekillerde korozyon ürünlerinin oluşumu ile ilişkilendirilebilirken, Mg ve Al'un varlığı bölgedeki MgO-AlO katmanlarına karşılık gelmektedir. YüzeY işlemleri, alaşımın incelenen ortamdaki aşındırıcılara karşı korozyon direnci üzerinde olumlu bir etki yapmıştır. Çizelge 3.16'daki O değerlerine bakıldığında, modifikasyon yapılmayan korozyona uğramış yüzeY için % 46,35 iken, NaOH ile muamele edilmiş yüzeY için % 44,8'e ve H₂O₂ ile muamele edilmiş yüzeY için % 42,75'ye hafif bir düşüş mevcuttur. Bu muhtemelen oksit tabakasının apatit tabakası tarafından kaplanmasından kaynaklanmaktadır [188].

Çizelge 3.16. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltilisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.

AZ61 metali	Mg	O	Zn	Al	Ca	P
Deney Öncesi	93,79	-	0,79	5,42	-	-
Modifikasyon yapılmamış	23,46	46,35	0,47	5,83	7,11	11,29
H ₂ O ₂ modifikasyon	29,24	42,75	0,97	5,02	2,71	8,76
NaOH modifikasyon	26,77	44,80	0,70	5,12	3,69	7,01



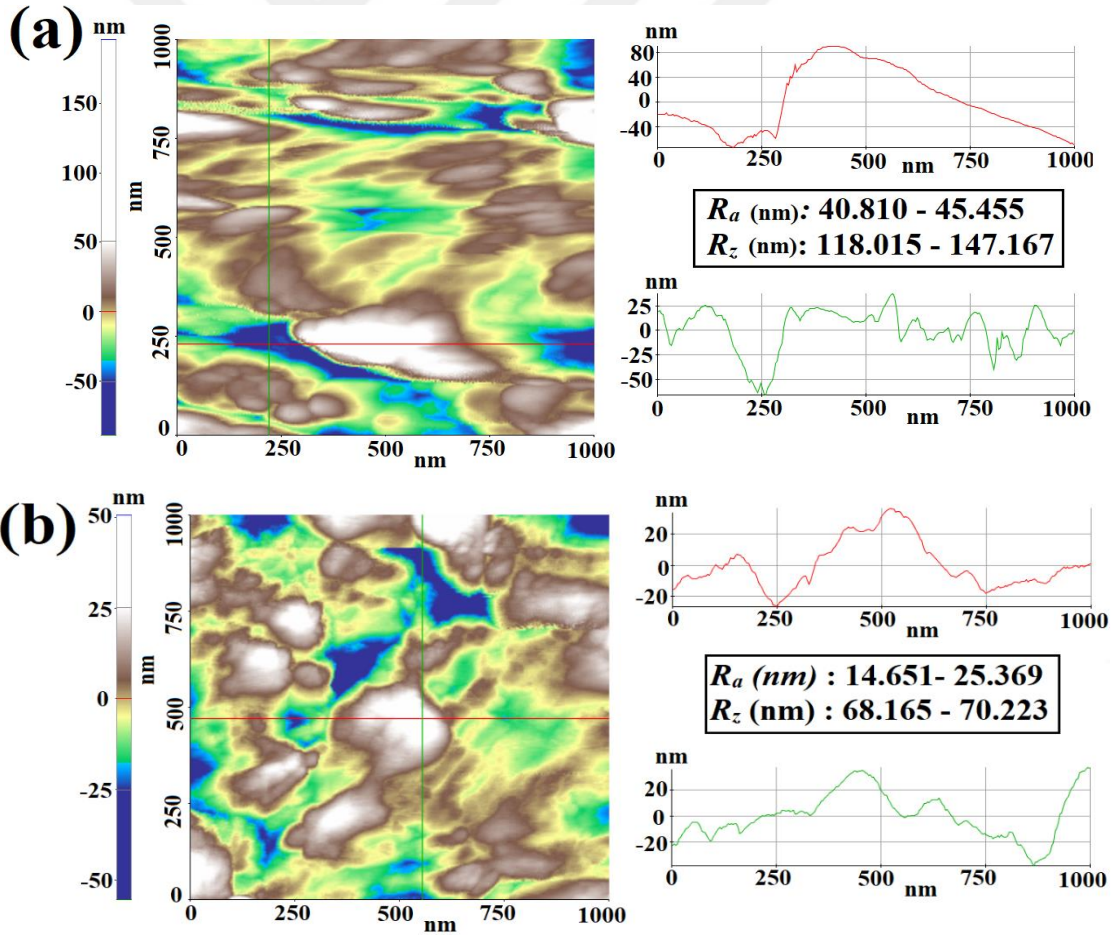
Şekil 3.30. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.



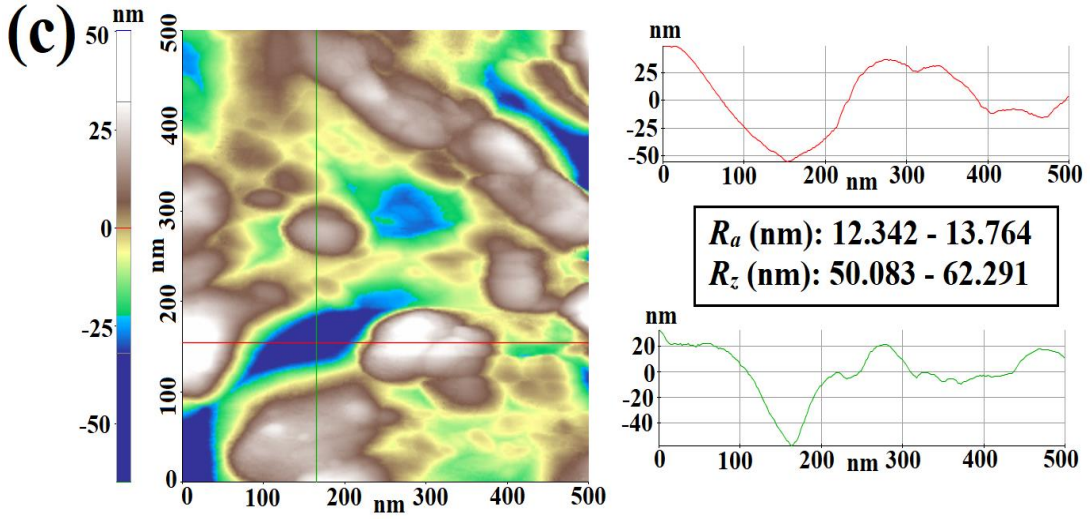
Şekil 3.30. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.

3.3.2.2. AFM

AZ61 Mg alaşımının yzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan yzeylerin yapay vucut sıvısı cözeltisi içerisinde 25 °C'de 30 saat daldırılmasından sonra, yzey pürzlülüğü ve topografyası AFM tekniğı kullanılarak araştırılmıştır. Őekil 3.31'de, 2D AFM görüntülerine sahip AZ61 alaşım numunelerinin pürzlülük parametreleri gösterilmektedir. AFM sonuçlarına göre (Őekil 3.31 (a-c)), işlenmemiş AZ61 alaşımı en pürzlü yzeye sahiptir. Merkez çizgisinden (R_a) ortalama profil sapması 40,810-45,455 nm ve tepe yüksekliğine (R_z) ortalama 118,015-147,167 nm'dir. NaOH ve H₂O₂ ile işlenmiş yzeylerin yzey pürzlülüğü, işlenmemiş yzeylere kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. R_a ve R_z değerleri, NaOH ile muamele edilen yzey için sırasıyla 14,651-25,369 nm ve 68,165-70,223 nm'ye dūřmüřtür. H₂O₂ ile işlem gören yzeyde, R_a ve R_z değerleri sırasıyla 12,342-13,764 nm ve 50,083-62,291 nm'ye dūřmüřtür. Bu sonuçlar diğer yzey morfolojisi ve elektrokimyasal sonuçları desteklemektedir.



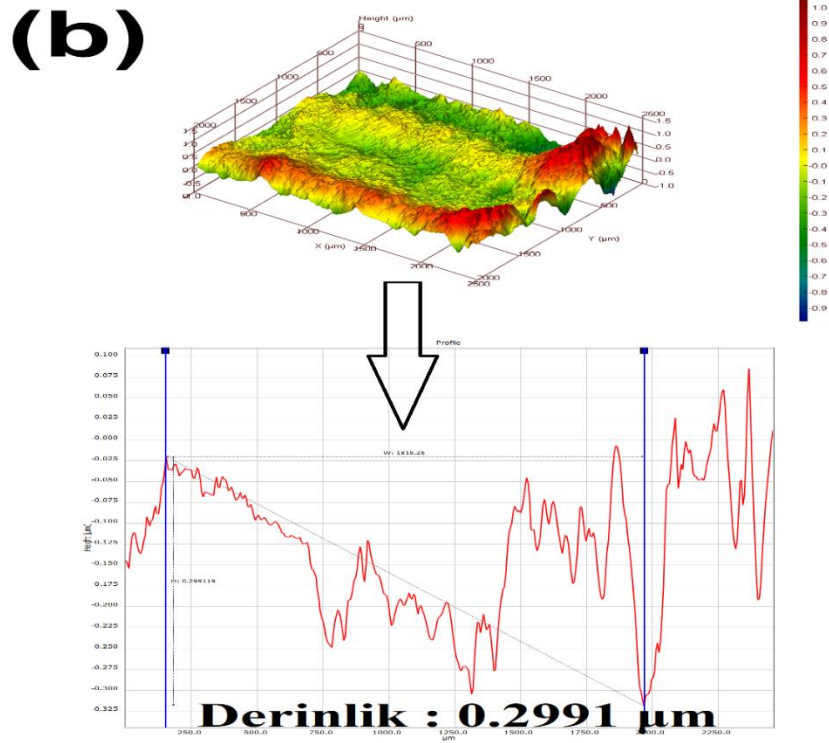
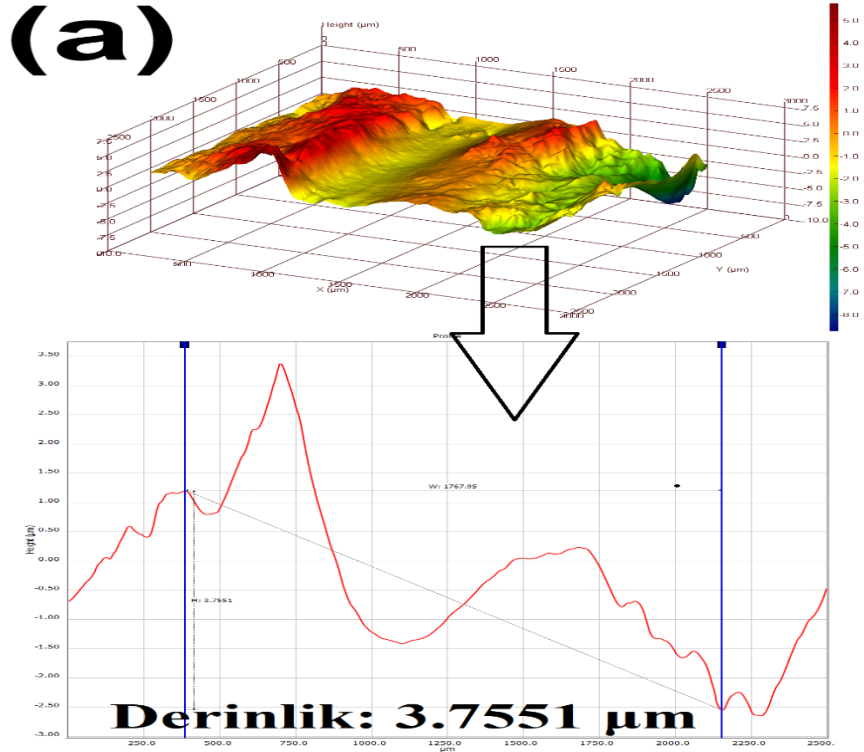
Şekil 3.31. Yapay vucut sıvısı cözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.



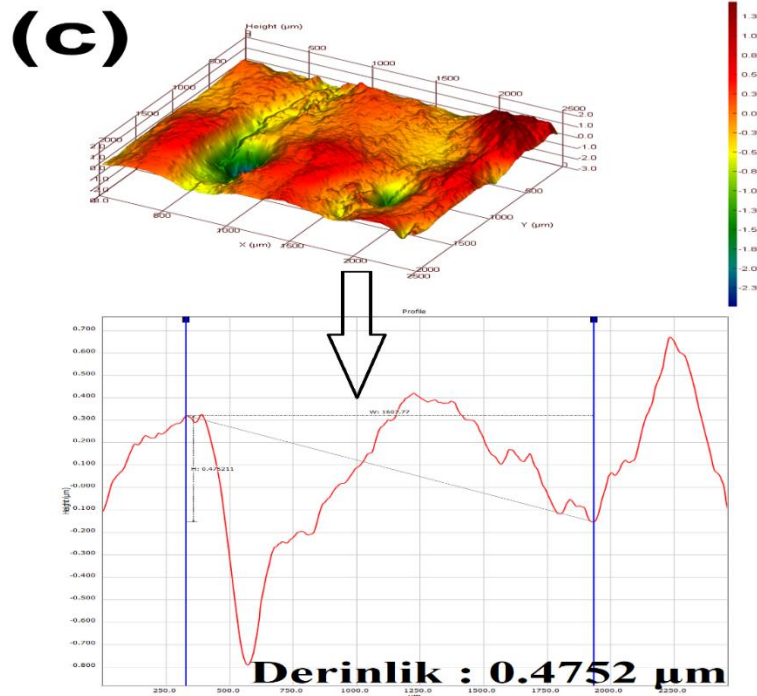
Şekil 3.31. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.

3.3.2.3. OP

Şekil 3.32'ye göre, NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan AZ61 Mg alaşımının OP analizleri gerçekleştirilmiş ve morfolojik değişimler incelenmiştir. Şekil 3.32, zamanla AZ61 alaşımının yüzeyindeki korozyon tabakasının kalınlığının arttığını göstermektedir. Şekil 3.32 (a) ise 3D analiz görüntüsünü temsil etmektedir ve bu görüntüde korozyona uğrayan bölgenin tepe olduğu, korozyona uğramayan bölgede ise çukur bir bölge bulunduğu gözlemlenmektedir. En düşük çukur bölgesi ile en yüksek tepe arasındaki fark, AZ61 Mg alaşımının yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin boyutu hakkında bilgi vermektedir. Şekil 3.32 (b)'de H₂O₂ kimyasal modifikasyonu sonucunda metal yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin azaldığı ve buna bağlı olarak alaşımın korozyona karşı direnç kazandığı görülmektedir. Bu durum NaOH yüzey modifikasyonunda da belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.32 (c)). Yüzey modifikasyonu uygulanmayan AZ61 alaşımının (Şekil 3.32 (a)) derinlik ölçümü sonucu 3,7551 µm iken NaOH kimyasal modifikasyonu sonucunda derinlik 0,2991 µm'ye NaOH kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu ise derinlik 0,4752 µm'ye gerilemiştir. Bu durum açıkça kimyasal yüzey modifikasyonunun AZ61 Mg alaşımı yüzeyinde etkili bir koruma sağladığı görülmektedir.



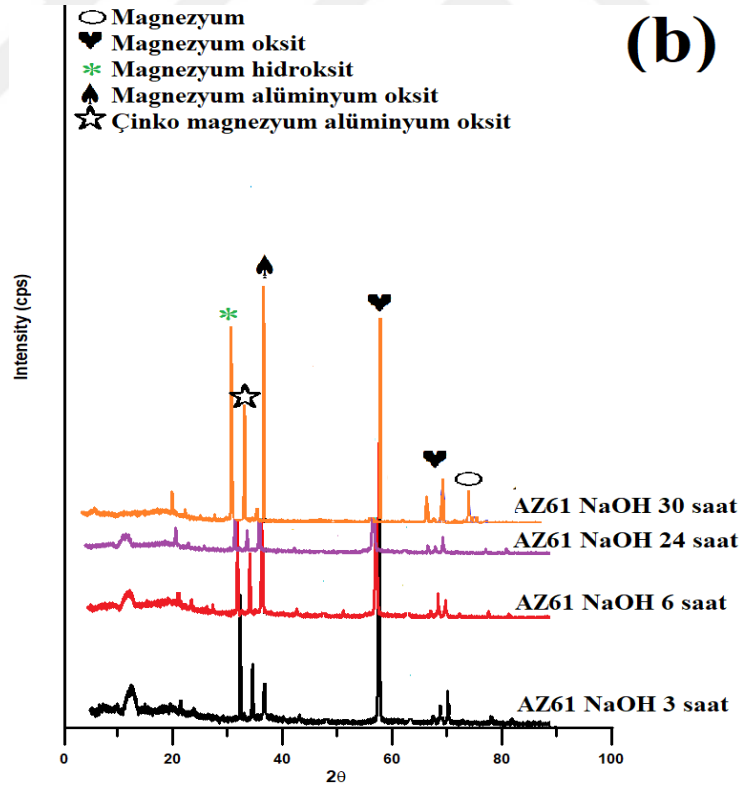
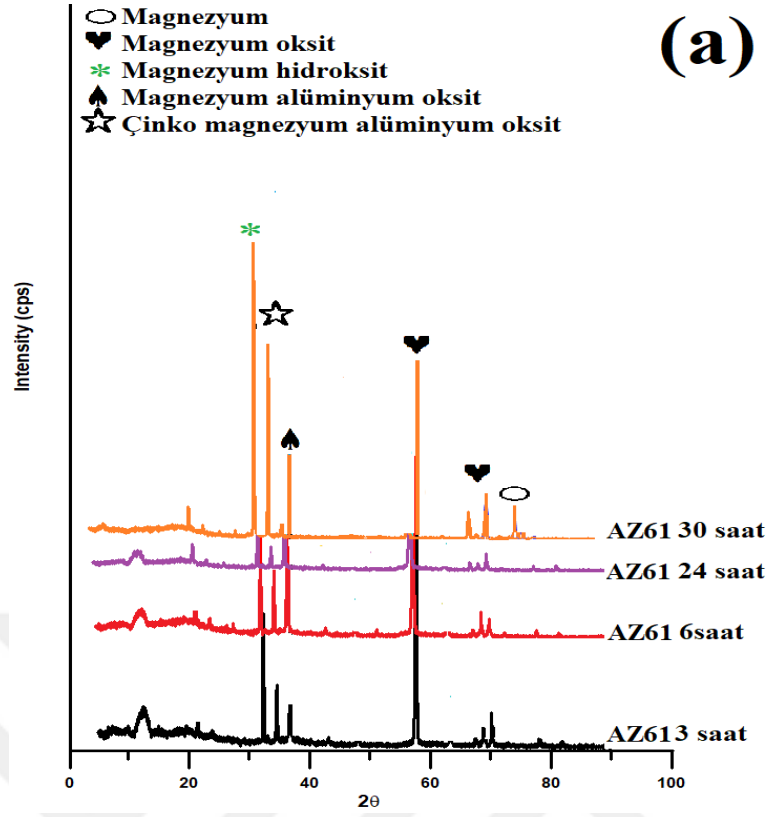
Şekil 3.32. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H_2O_2 ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.



Şekil 3.32. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ61 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.

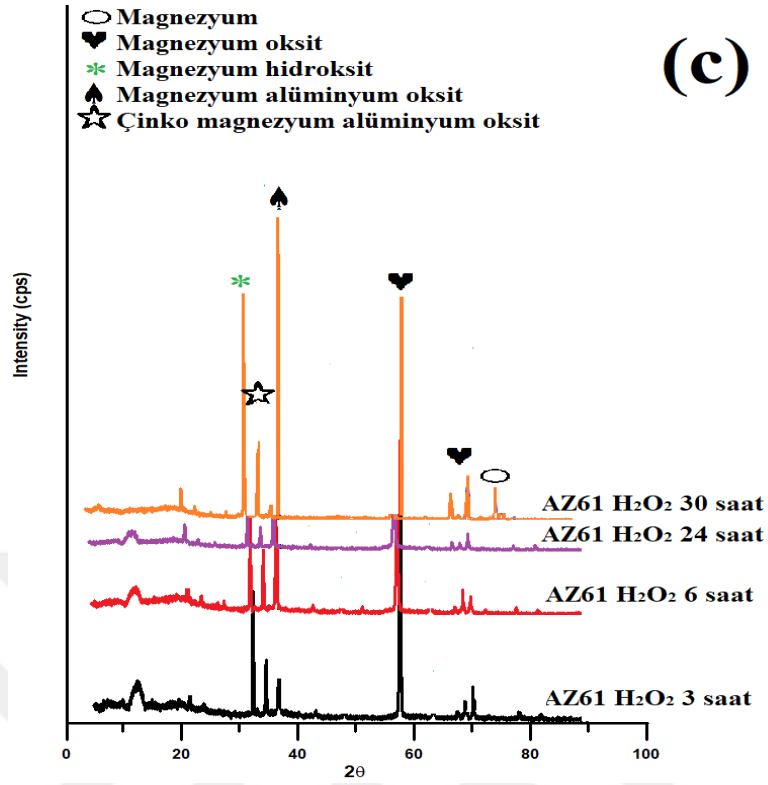
3.3.2.4. XRD

25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat boyunca yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonra AZ61 Mg alaşımlarının yüzeylerinde oluşan korozyon ürünleri XRD ile analiz edilmiştir. Şekil 3.33'te gösterilen (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ61 alaşımlarının kimyasal işlemlerden dolayı metal yüzeyinde magnezyum oksit ve magnezyum hidroksit gibi yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca metal yüzeyinde alaşımın elementleri ile ilişkili korozyon ürünleri gözlenmiştir. Bu yapılar yüzeyde kalsiyum magnezyum alüminyum oksit hidrat, magnezyum alüminyum oksit ve çinko magnezyum fosfat olarak gözlemlenmiştir. Modifikasyona uğramamış yüzeylerde oluşan magnezyum oksit ve magnezyum alüminyum oksit tabakası işlem görmüş yüzeylerde artmıştır. Bu durum alaşım yüzeylerinin NaOH ve H₂O₂ ile başarılı bir şekilde modifiye edildiğine ve yüzeylerde ikinci bir tabakanın oluşumunu göstermektedir [139], [190]. SEM, AFM ve elektrokimyasal ölçümlere göre modifikasyona uğrayan yüzeylerde oluşan korozyon ürünleri, modifikasyona uğramamış yüzeylerde oluşan ürünlere göre daha iyi koruma göstermiştir.



Şekil 3.33. (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c)

H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ61 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.



Şekil 3.33. (devam). (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ61 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.

3.3.3. AZ61 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları

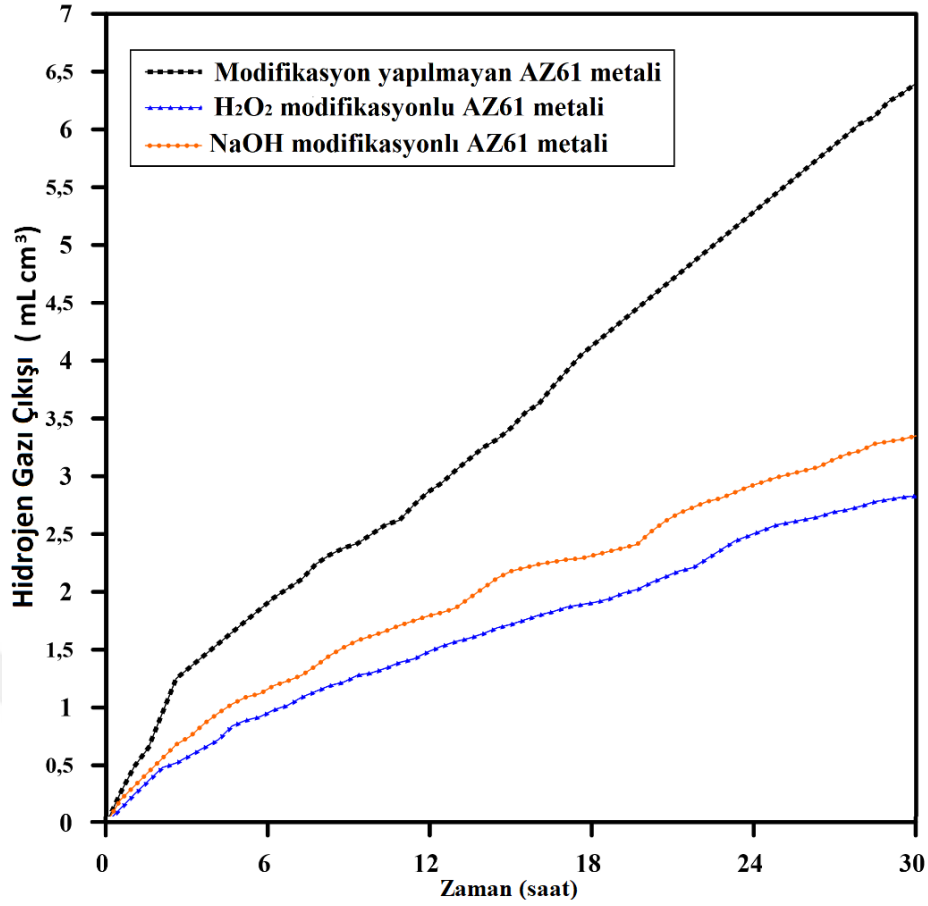
3.3.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, pH Değişimi ve AAS Sonuçları

H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ61 Mg alaşımı 25 °C'de 30 saat yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde bekletilerek kütle kaybı yöntemi ile korozyon prosesi araştırılmıştır. Kütle kaybı deneylerinden hesaplanan kütle kaybı (mg), korozyon hızı (mpy) Çizelge 3.17'de gösterilmiştir. yapay vücut sıvısı bileşenlerindeki kalsiyumun metalik matris ile kimyasal reaksiyonu sonucunda hızlı ve belirgin bir bozulma gözlenmiştir. Bu kalsiyum bakımından zengin tabaka metalin yüzeyinde birikmekte ve metalden küçük parçalar halinde ayrılarak hidrojen açığa çıkarmaktadır [191]. Bu küçük parçaların metal yüzeyden koparılmasıyla, bir süre sonra metalin yüksek oranda parçalanması ve bozulması başlamaktadır.

Çizelge 3.17. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.

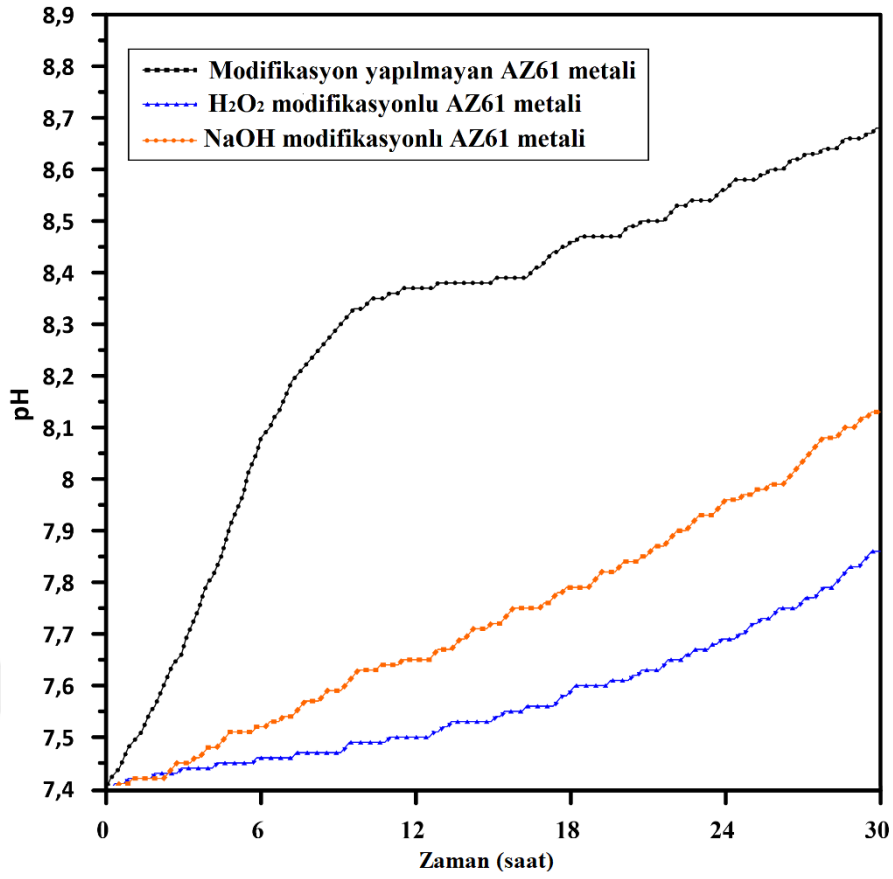
AZ61 metali	Kütle Kaybı (mg)	Korozyon hızı (mpy)
Modifikasyon yapılmamış	8,6	1549,25
H ₂ O ₂ modifikasyon	2,2	140,50
NaOH modifikasyon	2,9	185,21

Magnezyum sulu ortamda Denklem 15'e göre bozunmaktadır [192]. Reaksiyon sırasında salınan hidrojen gazının hacmi, magnezyumun çözünme hızı ile ilişkilidir. Hidrojen gazı çıkışının ölçümü tekniğinin uygulanması basittir ve hataya eğilimli değildir [193]. Şekil 3.34'de, 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ61 Mg alaşımının modifikasyona uğramamış ve NaOH ve H₂O₂ modifikasyonuna uğramış numunelerin hidrojen gazı çıkışı ölçümünün zamana karşı bir fonksiyonlu grafiği verilmiştir. Sonuçlara göre, NaOH ve H₂O₂ ile modifikasyona uğratılan yüzey, yapay vücut sıvısı içerisinde gelişen hidrojen gazı hacminde önemli bir azalmaya neden olmuştur.



Şekil 3.34. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.

Magnezyum alaşımları çözündüğünde, metal yüzeyi ile temas eden sıvının pH'ını artıran hidrojen ve OH^- iyonları salınmaktadır [194]. Modifikasyona uğramamış numuneyi içeren yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH'ı (Şekil 3.35) başlangıç değeri 7,4'ten 8,65'e yükselirken, NaOH ve H_2O_2 ile yüzey modifikasyonu yapılan numuneleri içeren yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH'ı sırasıyla 8,09 ve 7,84'e yükselmiştir. Bununla birlikte, NaOH ve H_2O_2 ile modifikasyona uğramış alaşım yüzeyini içeren çözeltinin pH değerleri daha düşüktür ve modifikasyona uğramamış alaşımı içeren çözeltiden daha yavaş artma eğilimindedir [43]–[45]. Korozyonun sonucu OH^- ve CO_2 'nin salınması, pH'taki artışla ilgilidir. yapay vücut sıvısı çözeltisinde bulunan ortamın CO_2 'i karbonik asit ile dengededir. Yapay vücut sıvısı çözeltisinde bulunan CO_3^{2-} , H^+ ve HCO_3^- iyonlar Denklem 16 ve 17'deki eşitliklere göre çözünme dengesinde [195], [196].



Şekil 3.35. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltilisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.

AAS tekniği, metal ve sıvının etkileşimi ile arayüzde değiştirilen iyon konsantrasyonlarını belirlemek için önemli bir tekniktir [197], [198]. Yapay vücut sıvısı çözeltilisi ile AZ61 Mg alaşımı arasında değiştirilen Mg ve Zn iyonlarının konsantrasyonu, AAS kullanılarak araştırılmıştır.

Çizelge 3.18. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltilisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ61 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.

AZ61 metali	Element		
	Mg (ppm)	Al (ppm)	Zn (ppm)
Modifikasyon yapılmamış	618,75	0,001	0,453
H ₂ O ₂ modifikasyon	508,75	0,001	0,041
NaOH modifikasyon	533,75	0,001	0,041

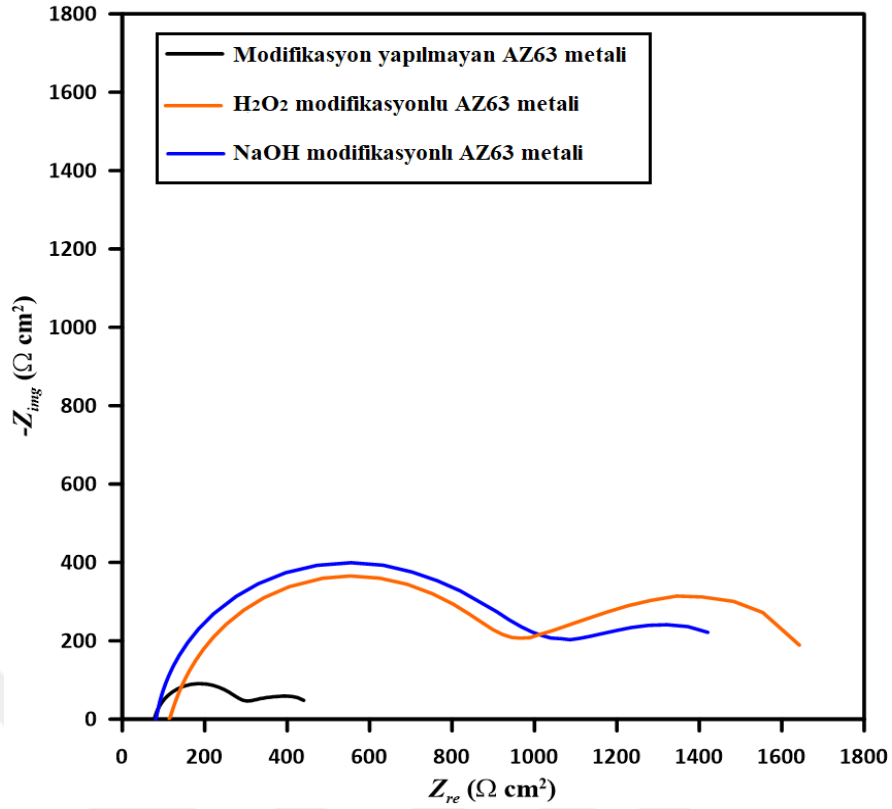
Modifikasyona uğramamış ve uğramış AZ61 Mg alaşımı 30 saat yapay vücut sıvısı solüsyonunda tutulmuştur. yapay vücut sıvısı solüsyonundaki magnezyum iyonu konsantrasyonu 618,75 ppm iken, çinko iyonu konsantrasyonu 0,453 ppm olarak ölçülmüştür (Çizelge 3.18). NaOH modifikasyonu sonrası magnezyum konsantrasyonunun 508,75 ppm'e, H₂O₂ modifikasyonu sonrası ise 533,75 ppm'e ulaştığı görülmektedir. AZ61 Mg alaşımının kimyasal modifikasyonlarından sonra yapay vücut sıvısı çözeltisinde çözünme hızının düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar pH, ağırlık kaybı, XRD, SEM, AFM, OP ve elektrokimyasal yöntemlerle tutarlıdır.

3.4. AZ63 METALİ

3.4.1. AZ63 Metalinin Yapay Vücut Sıvısı Çözeltisi İçinde Korozyon Mekanizmasının Elektrokimyasal Yöntemler İle Belirlenmesi

3.4.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

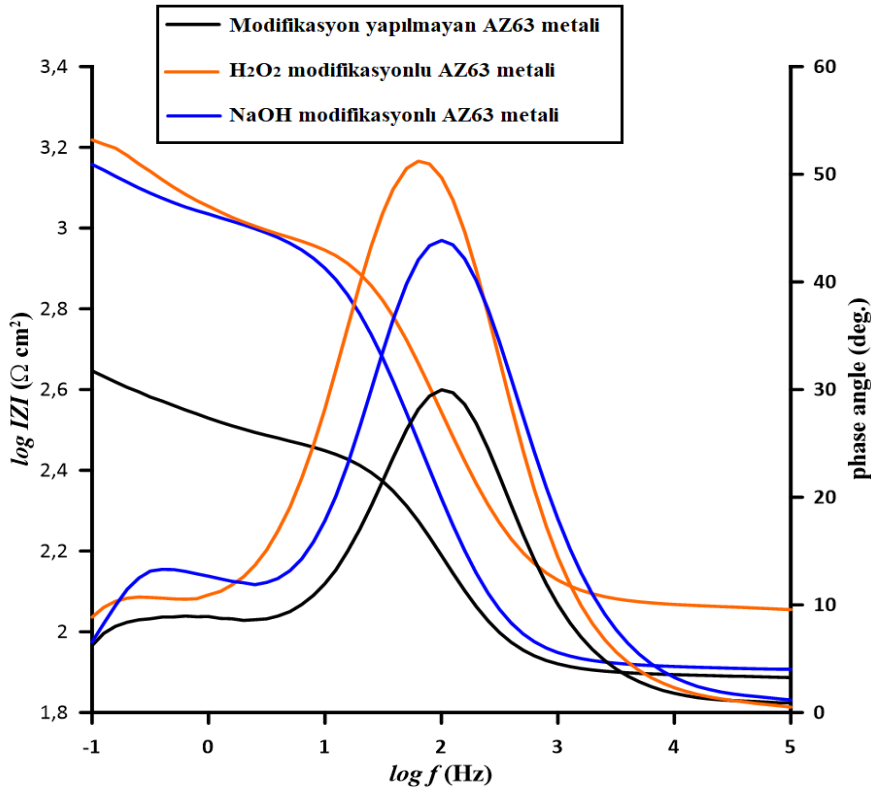
AZ63 metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı, NaOH ve H₂O₂ kimyasal modifikasyonu yapılan ve yapılmayan örnekler üzerinde 25 °C'de 30 saat süren deneyler sonucunda incelenmiştir. Şekil 3.36'da EIS yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramı sunulmaktadır. Şekil 3.36'daki Nyquist grafikleri, iki zaman sabitine karşılık gelen yüksek ve orta frekanslarda iki dairesel döngü sergilemekte ve iki farklı arayüz sürecini belirtmektedir. Yüksek frekanstaki kapasitif döngü, korozyon ürünü ve/veya koruyucu film tabakası boyunca yük transfer işlemine karşı direnci temsil ederken, orta frekanstaki döngü, Mg²⁺ gibi iyonların yüzey katmanı boyunca difüzyon işlemlerini tanımlamaktadır [134]. Bir indüktans döngüsünün olmaması, alt tabakanın tamamen bir film tabakasıyla kaplandığı anlamına gelmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemi görmüş AZ63 metallere kapasitif döngülerin işlem görmemiş AZ63 metale göre genişlediği ve en büyük döngünün NaOH ile işlem görmesi sonucu meydana geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.36. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki Nyquist diyagramı.

Modifikasyon yapılan numunelerin kapasitif döngülerinde, modifikasyona uğramamış örneklerle göre bir genişleme mevcuttur. Bu süreçte H₂O₂ ile modifikasyona uğramış döngü en büyüğüdür. H₂O₂ ile modifikasyona uğramış yüzeyde NaOH ile modifikasyona uğramış yüzeyden daha kalın veya daha sert bir koruyucu film olduğunu göstermektedir. Şekil 3.36'da iki zamanlı sabit davranış sergilerken, yapay vücut sıvısındaki çoğu Mg empedansı üç zamanlı sabittir, yani yüksek ve orta frekanslarda kapasitif döngüler ve düşük frekans bölgesinde indüktif bir döngü görülmektedir [116], [204]. Literatür ile ilgili bu değişkenlik, empedans ölçümlerinin süresindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır [116]. Bilindiği gibi düşük frekans bölgesindeki indüktif döngü, yüzey filminin parçalanması veya Mg(OH)₂ gibi adsorbe edilmiş türlerin gevşemesi ile ilgilidir. Daha önce bahsedildiği gibi, Mg ve alaşımları yapay vücut sıvısına daldırıldığında oluşan korozyon ürünü katmanlar halindedir: dış gözenekli Mg(OH)₂ ve karbonatlı apatit karışım katmanı ve iç MgO katmanı oluşmaktadır [139], [192]. McIntyre ve Chen, MgO tabakasının 10 saniye sonra 2,2 nm kalınlığa kadar çıkabileceğini ve logaritmik olarak artacağını bildirmişlerdir [205].

H₂O₂ ve NaOH ile yapılan yüzey işlemleri, Şekil 3.37’de verilen Bode ve Faz açısı grafiklerinde de açıkça korozyon direncini artırmıştır. Nyquist diyagramlarında görülen tam yarı dairesel olmama durumu Bode ve Angel diyagramlarında da görülmektedir. Bode ve Faz açısı diyagramları incelendiğinde, AZ63 alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisindeki korozyon direncinin yük transfer direnci ile kontrol edildiği görülmektedir. AZ63 metalinin kimyasal yüzey modifikasyonuna uğramadan önceki Bode eğrisinde $\log|Z|$ değeri 2,63 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ve Faz açısı diyaframındaki faz açısı 29° olarak belirlenmiştir. H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan AZ63 metalinin Bode eğrisinde ise $\log|Z|$ değeri 3,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ve Faz açısı diyaframındaki faz açısı 52° olarak tespit edilmiştir. NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan AZ63 metalinin Bode eğrisine bakıldığında $\log|Z|$ değeri 2,94 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, Faz açısı diyaframındaki faz açısı ise 45°’yi göstermektedir. Kimyasal yüzey modifikasyon işlemi görmüş yüzeyler, işlem görmemiş yüzeylere göre daha büyük faz açısı ve Bode değerlerine sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.37. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C’de 30 saat sonundaki Bode ve Faz açısı diyagramı.

Devrede modellenen R_s , çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncidir, R_{ct} ve CPE_{dl} , elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil eder; R_f ve CPE_f , Mg^{2+} ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil eder.

Nyquist çizimleri, Şekil 3.3'teki iki sabit zamanlı elektriksel eşdeğer devre modeli kullanılarak ZSimpWin 3.21 programında analiz edilmiştir. Empedans cevabını deneysel verilerin sonuçlarıyla daha iyi eşleştirmek için devreye sabit bir faz elemanı dahil edilmiştir. Eşdeğer devrede bulunan R_s , çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil etmektedir. R_{ct} ve CPE_{dl} elektrot/elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitansın yük transfer direncini ve elektrokimyasal özelliğini temsil etmektedir. R_f ve CPE_f Mg^{2+} ve diğer olası iyonların dış film tabakası boyunca difüzyonuna karşı direnci temsil etmektedir [180], [181].

Çizelge 3.19. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H_2O_2 ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki EIS sonuçları.

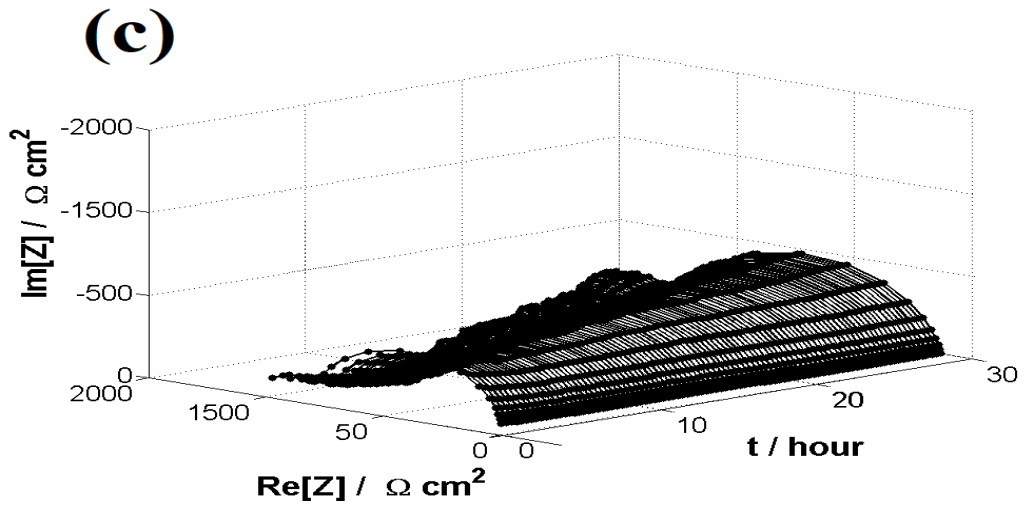
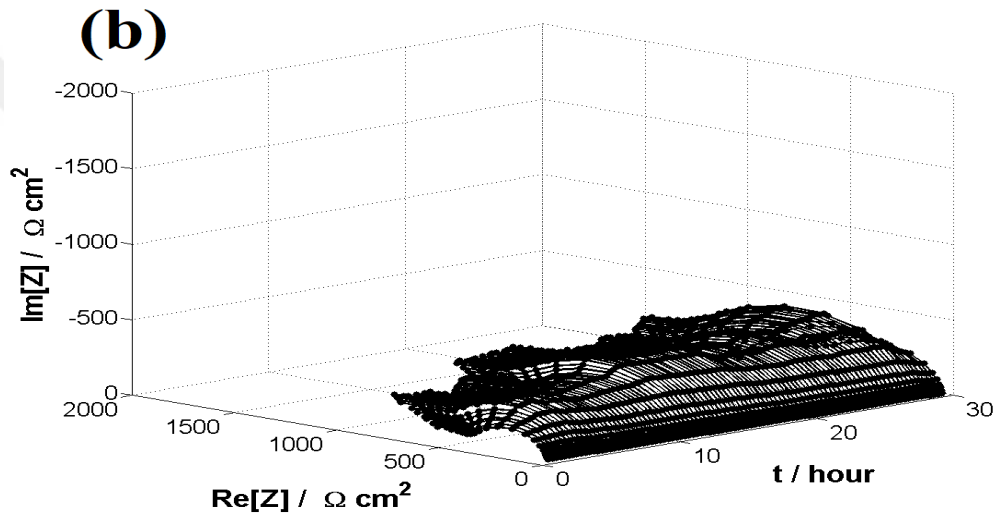
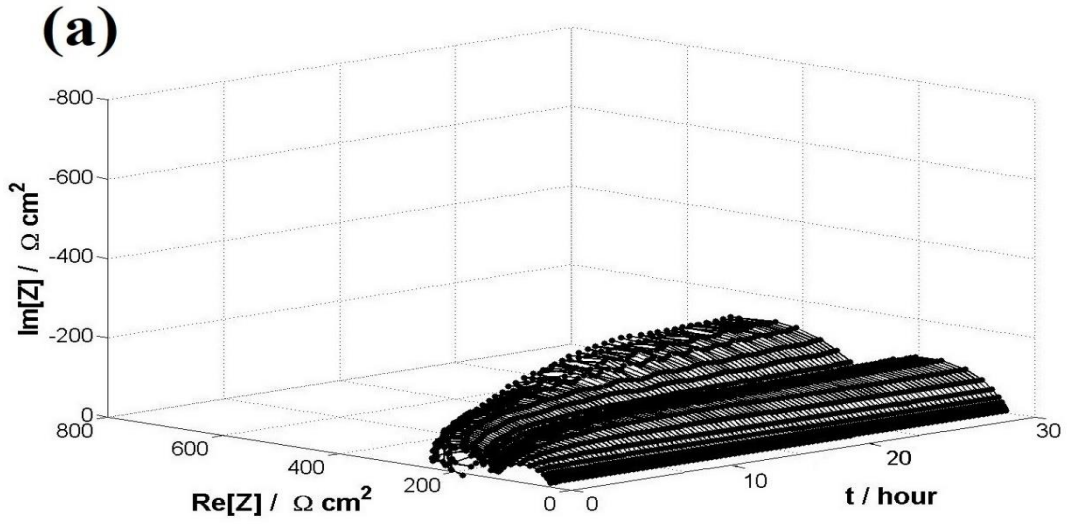
AZ63 metali	R_s	R_{po}	$Q(CPE_{layer})$	n_{layer}	R_{ct}	$Q(CPE_{dl})$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
	Ω	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	$P (\mu F/cm^2)$	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Modifikasyon yapılmamış	77,59	200,6	$2,99 \times 10^{-5}$	0,68	223,3	$3,35 \times 10^{-3}$	0,61	423,9
NaOH modifikasyon	81,06	700,6	$1,65 \times 10^{-5}$	0,91	825,8	$1,29 \times 10^{-3}$	0,89	1526,4
H_2O_2 modifikasyon	115,4	860,7	$1,21 \times 10^{-5}$	0,86	758,6	$1,12 \times 10^{-3}$	0,86	1619,3

NaOH ve H_2O_2 yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin, 30 saatlik yapay vücut sıvısı çözeltisi deneyleri sonucunda elde edilen EIS verileri Çizelge 3.7'de sunulmuştur. Kimyasal modifikasyona uğramamış AZ63 alaşımının çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini temsil eden R_s değerinin 77,59 $\Omega.cm^2$ olduğu görülmektedir. AZ63 alaşımının NaOH ve H_2O_2 yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra solüsyon direncinin NaOH uygulamasında 115,4 $\Omega.cm^2$, H_2O_2 uygulamasından sonra 81,06 $\Omega.cm^2$ olduğu görülmektedir.

AZ63 alaşımı yapay vücut sıvısı içerisinde korozyona uğrarken metal yüzeyinde zamanla koruyucu film tabakası oluşmaktadır. Film direncini gösteren R_{po} değeri modifikasyona uğramayan metalde $200,6 \Omega.cm^2$ iken, AZ63 alaşımı NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $700,6 \Omega.cm^2$ ve $860,7 \Omega.cm^2$ olmuştur. AZ63 alaşımının yük transfer direncini gösteren R_{ct} değeri ise modifikasyona uğramayan metalde $223,3 \Omega.cm^2$ iken, NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $825,8 \Omega.cm^2$ ve $758,6 \Omega.cm^2$ olmuştur. AZ31 alaşımının yapay vücut sıvısı içerisinde 30 saat sonunda toplam korozyon direncini gösteren R ($R=R_{po}+R_{ct}$) değeri modifikasyona uğramayan metalde $423,9 \Omega.cm^2$ iken, NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonuna uğratıldıktan sonra sırasıyla $1526,4 \Omega.cm^2$ ve $1619,3 \Omega.cm^2$ olmuştur. AZ63 alaşımına yapılan yüzey modifikasyonları alaşım yüzeyinde iyileşmeler yaptığı ve alaşımın korozyon direncini arttırdığı görülmüştür.

3.4.1.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Şekil 3.38'de, yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımı 3D DEIS spektrumları gösterilmektedir. Şekil 3.38'de, AZ63 Mg metalinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde zamanla korozyon direncinin arttığı gözlemlenmektedir. 3D grafiklerdeki yarı dairelerin boyut artışı, başlangıçta AZ63 metalinin korozyona uğradığını ve daha sonra metal yüzeyinde bir oksit film tabakasının oluştuğunu, bu film tabakasının da metali korozyona karşı koruduğunu göstermektedir. DEIS spektrumları Şekil 3.3'teki eşdeğer devre ile analiz edilmiştir.



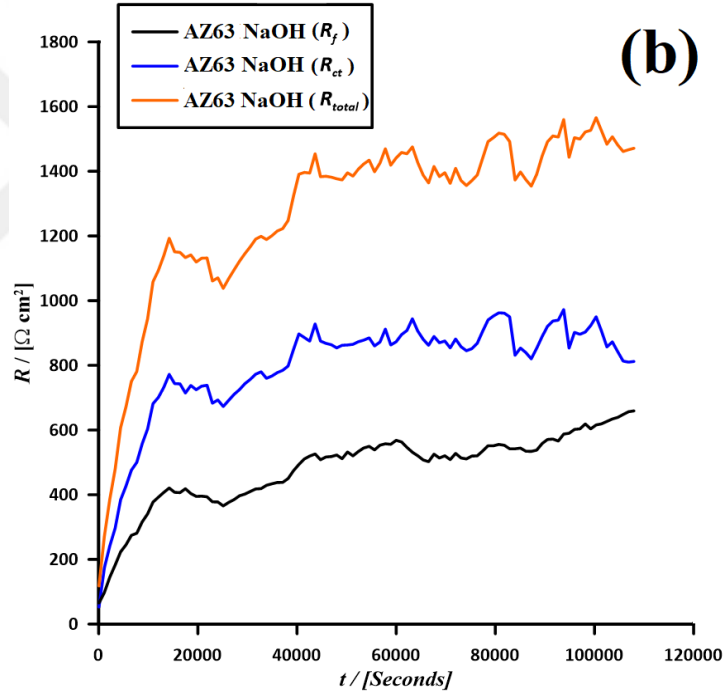
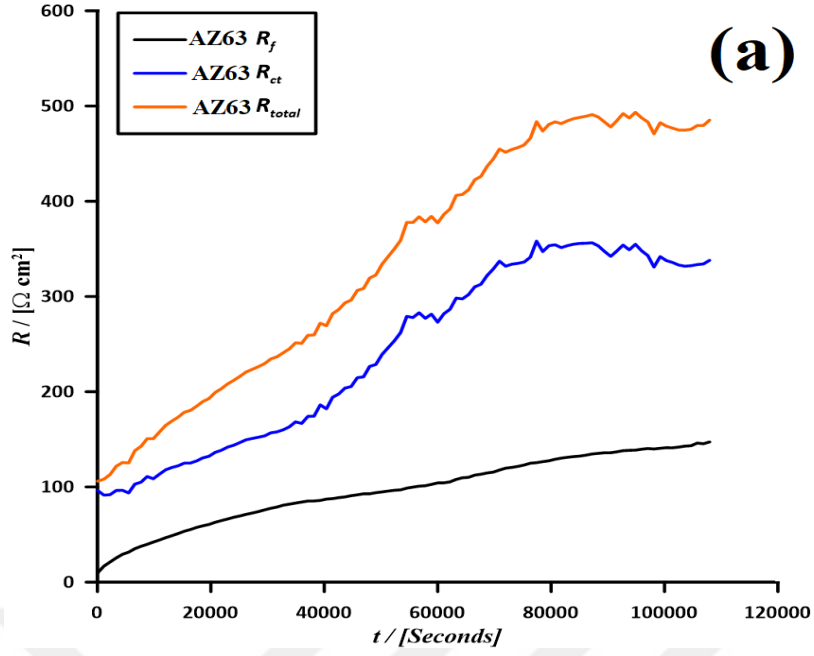
Şekil 3.38. 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ63 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen 3D grafikleri.

Kimyasal modifikasyon ve daldırma süresinin artması ile metallerin korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Spektrumlar, yüzey filminin kimyasının ve/veya bileşiminin daldırma süresi ile değiştiğini ortaya koymaktadır. Korozyon direncindeki artış, korozyon ürünlerinin metal yüzeyde oluşturduğu film ile ilgili olduğu düşünülmektedir [185]. Sonuçları kantitatif olarak yorumlamak için, Şekil 3.3'teki eşdeğer devre analiz için kullanılmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.20'de listelenmiştir. Kimyasal modifikasyonun, özellikle H₂O₂ ile yüzey modifikasyonunun, alaşımın korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı açıkça görülmektedir. Modifikasyona uğramayan AZ63 alaşımının R_{total} değeri 485,2 Ω cm² iken H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan AZ63 alaşımının R_{total} değeri 1579,3 Ω cm², NaOH ile modifikasyona uğrayan AZ63 alaşımının R_{total} değeri 1471,2 Ω cm²'ye yükselmiştir.

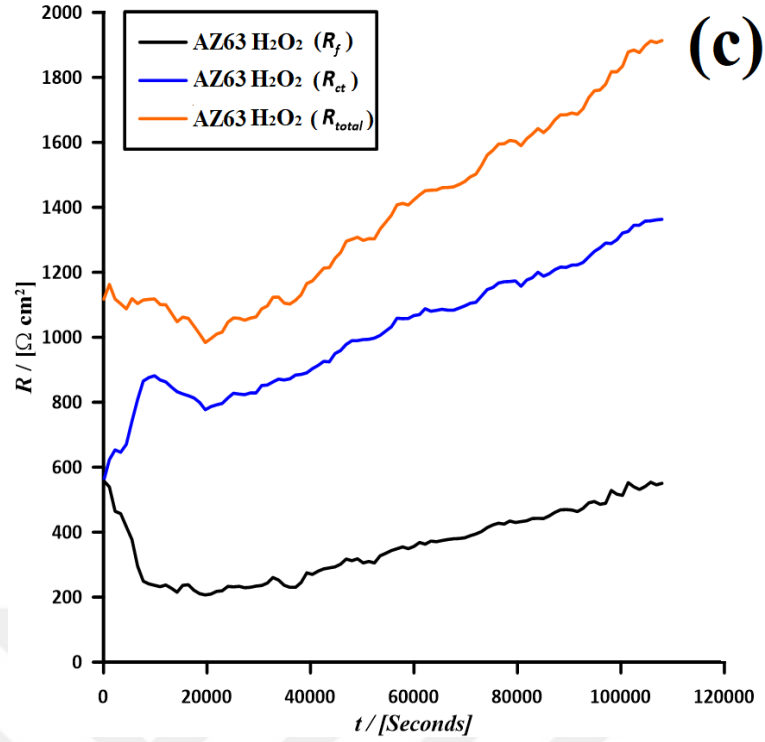
Çizelge 3.20. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ63 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki DEIS sonuçları.

AZ63 metali	R_s	R_{po}	$Q(CPE_{layer})$	n_{layer}	R_{ct}	$Q(CPE_{dl})$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
	Ω	$\Omega.cm^2$	P ($\mu F/cm^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$	P ($\mu F/cm^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega.cm^2$
Modifikasyon yapılmamış	42,8	147,2	$3,46 \times 10^{-5}$	0,66	338,0	$7,75 \times 10^{-3}$	0,87	485,2
NaOH modifikasyon	25,1	659,2	$3,48 \times 10^{-5}$	0,81	812,0	$5,32 \times 10^{-3}$	0,89	1471,2
H ₂ O ₂ modifikasyon	34,1	385,2	$2,60 \times 10^{-5}$	0,90	1194,1	$4,58 \times 10^{-3}$	0,87	1579,3

Şekil 3.39'da yapay vücut sıvısı çözeltisinde (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımına ait R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.39. 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ63 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.



Şekil 3.39. (devam). 25 °C’de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ31 Mg alaşımının (a) modifikasyon uygulanmamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H₂O₂ ile modifikasyona uğramış DEIS sonucu elde edilen R_{total} , R_f , R_{ct} grafikleri.

Korozyon süresi hakkında daha fazla bilgi edinmek ve AZ63 Mg alaşımının korozyon mekanizmalarının zaman bağlantısını araştırmak için, Şekil 3.39’da R_f , R_{ct} ve R_{total} zamanın bir fonksiyonu olarak çizilmiştir [44]. İşlem görmüş yüzeylerde R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerinde zamanla kademeli bir artış gözlenmektedir. Zamanla gözlemlenen R_f , R_{ct} ve R_{total} değerindeki artış, yüzey tabakasının, muhtemelen önceden oluşturulmuş Mg(OH)₂ ve MgO’in parçalanmasının bir sonucu olarak, alttaki substrat yüzeyinin elektrolit ile artan etkileşimi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir [56], [181]. H₂O₂ ile yapılan modifikasyondan sonra R_f , R_{ct} ve R_{total} değerlerindeki azalma, belirli bir süreye kadar NaOH ile yapılan modifikasyondan daha kararlıdır. Bu, H₂O₂ ile yapılan modifikasyonun AZ63 metali üzerinde daha kompakt ve yoğun bir yüzey filmi ürettiğini göstermektedir. AZ63 metali için H₂O₂, NaOH’den daha iyi bir yüzey işleme maddesidir.

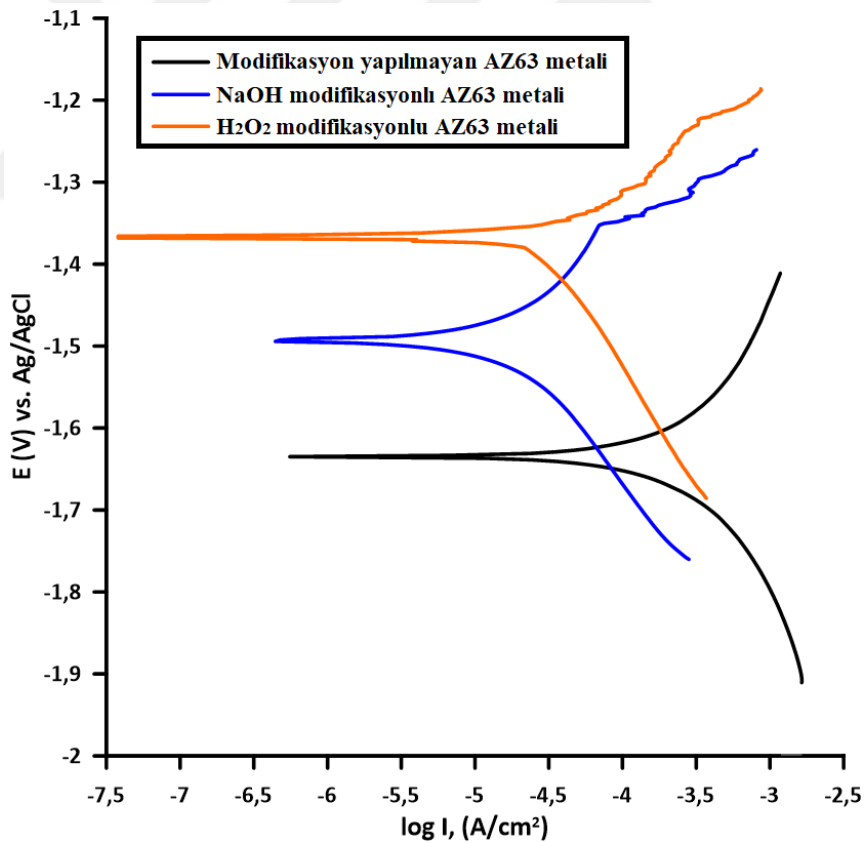
3.4.1.3. Tafel Ekstrapolarizasyon

H₂O₂ ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ63 Mg alaşımı için yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde TP sonrasında elde edilen eğriler Şekil 3.40’ta verilmiştir.

Şekil 3.40'ta NaOH, H₂O₂ yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ63 Mg alaşımının Tafel eksta polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen elektrokimyasal veriler Çizelge 3.21'de verilmiştir. AZ63 alaşımının katodik polarizasyon eğrisi alaşım metalinin korozyona uğradığını göstermektedir.

Çizelge 3.21. Yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde H₂O₂ ve NaOH yüzey modifikasyonuna uğramış ve uğramamış AZ31 metalinin 25°C'de 30 saat sonundaki TP sonuçları.

AZ63 metali	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	I_{corr} (μ A/cm ²)
Modifikasyon yapılmamış	-1,64	3654
NaOH modifikasyon	-1,48	251
H ₂ O ₂ modifikasyon	-1,37	97



Şekil 3.40. 25 °C'de 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde modifikasyon uygulanmamış, H₂O₂ ve NaOH ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımının TP eğrileri.

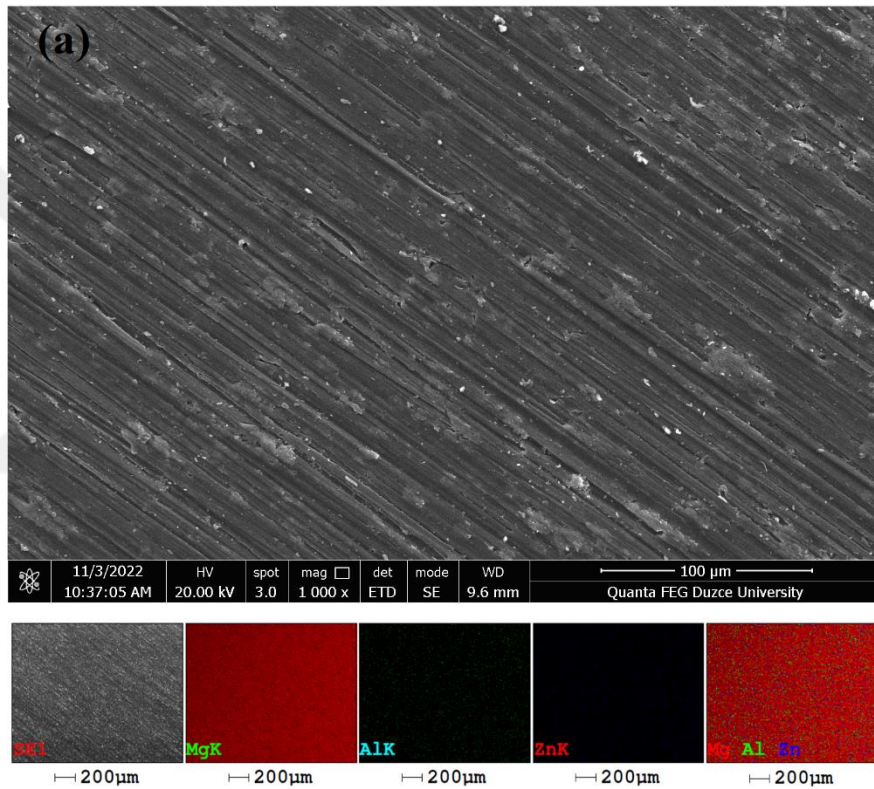
Modifikasyona uğrayan numunelerin polarizasyon eğrisi modifikasyona uğramayan numune ile karşılaştırıldığında, numunelerin korozyon potansiyeli (E_{corr}) daha soydur ve anodik yöndedir. Katodik korozyon akımı yoğunlukları önemli ölçüde azalmaktadır. Aynı zamanda modifikasyona uğramayan metale göre anodik akım yoğunluklarının da azaldığı, yani uygulanan modifikasyonların metal yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakası hem anodik hem de katodik reaksiyon oluşumunu önleyerek, korozyonu azalttığı söylenebilir. Modifikasyona uğramayan numunenin E_{corr} 'u, sırasıyla NaOH ve H₂O₂ ile modifikasyona uğrayan numuneler için Ag/AgCl'ye göre -1,64 V, -1,48 V ve -1,37 V'dir. (Çizelge 3.21). Modifikasyona uğrayan numunelerin korozyon akımı yoğunluğu (I_{corr}), NaOH ile işlenmiş için 251 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ve H₂O₂ ile işlenmiş örnek için 97 $\mu\text{A cm}^{-2}$ işlenmemiş numuneninkinden 3654 $\mu\text{A cm}^{-2}$ önemli ölçüde düşüktür. Tüm bu gözlemler, kimyasal yüzey modifikasyonunun, özellikle NaOH yüzey modifikasyonunun neden olduğu yapay vücut sıvısında AZ63 Mg alaşımının korozyon direnci özelliğinin önemli ölçüde geliştirdiğinin göstergesidir. Ayrıca, modifikasyon yapılan AZ63 alaşımının polarizasyon eğrilerinin anodik kollarındaki pasivasyondan kaynaklı kırılmalar gözlenmektedir [206]. Kırılma potansiyelinin ötesinde, pasifleştirici bir eğilim gözlenmektedir. Literatürde benzer bir gözlem rapor edilmiştir ve yüzeyde oksit filmin varlığını gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır [206], [207].

3.4.2. AZ63 Metalinin Yüzey Morfolojisi Sonuçları

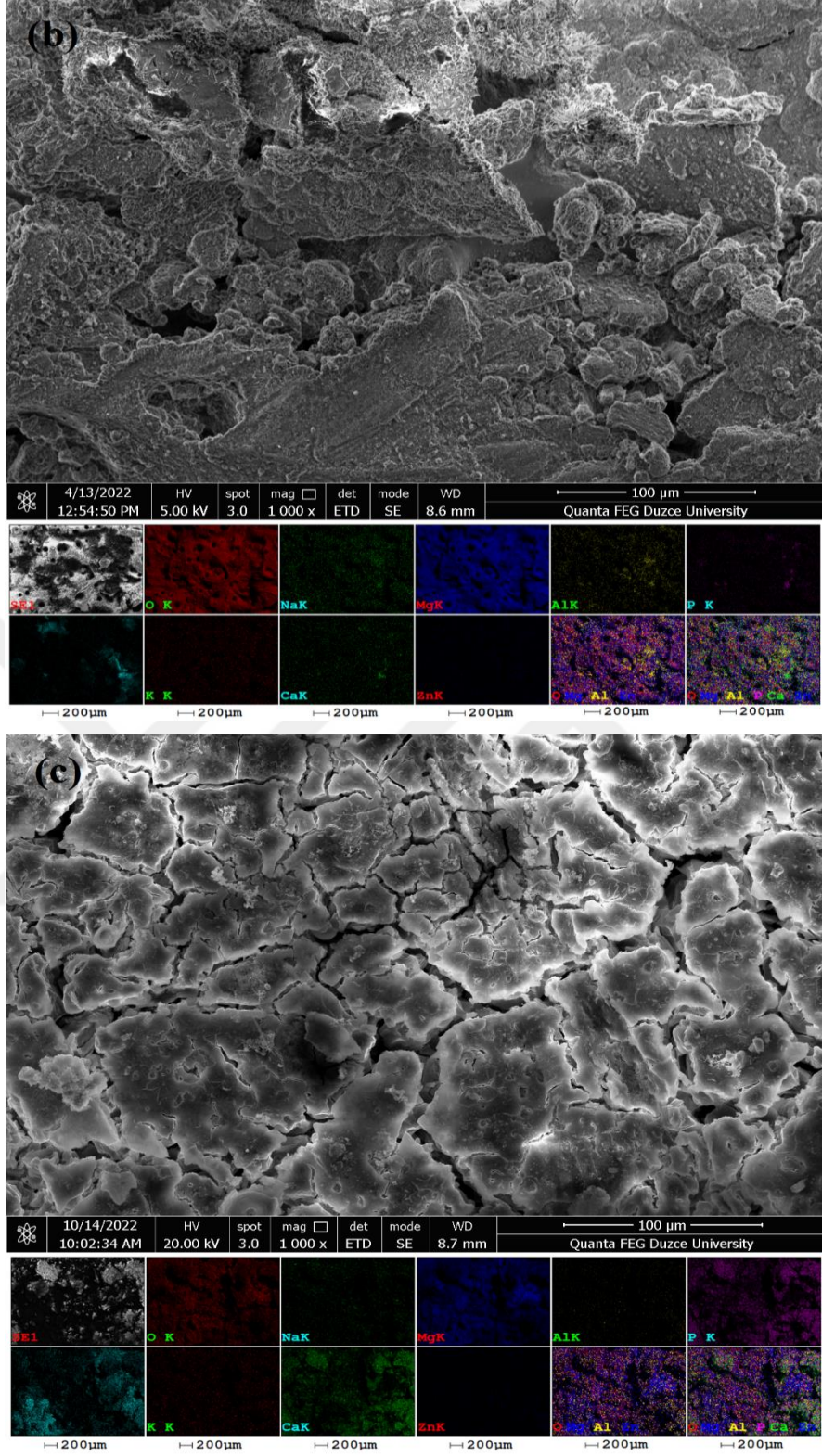
3.4.2.1. SEM-EDAX

DEIS deneyleri öncesi ve sonrası yüzey modifikasyonu uygulanmayan ve uygulanan AZ63 alaşımının yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişikliklerin SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri Şekil 3.41'de, EDAX spektrumu (Çizelge 3.22) gösterilmiştir. Zımparalamadan sonra elde edilen AZ63 Mg alaşım numunesinin Şekil 3.41 (a) taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopi element haritalama mikrografları gösterilmektedir. EDAX element haritalama mikrografları aşınmış yüzey üzerinde eşit olarak dağılmıştır Mg, Al ve Zn elementleri açıkça görülmektedir. EDAX (Çizelge 3.22) tarafından saptanan Mg ağırlık yüzdesi %93,79'tir. Alaşım elementlerinin ağırlık yüzdesi Al ve Zn için sırasıyla %5,42 ve %0,79'dur. Şekil 3.41 (b)'de alaşım numunesi yapay vücut sıvısında ciddi şekilde aşınmıştır ve tespit edilen Mg içeriği, yüzeyin korozyon ürünleri ile kaplanması nedeniyle %23,46'ya (Çizelge 3.21) düşmüştür. Şekil 3.41 (b)'de korozyona uğramış yüzeyde iki bölge görülmektedir.

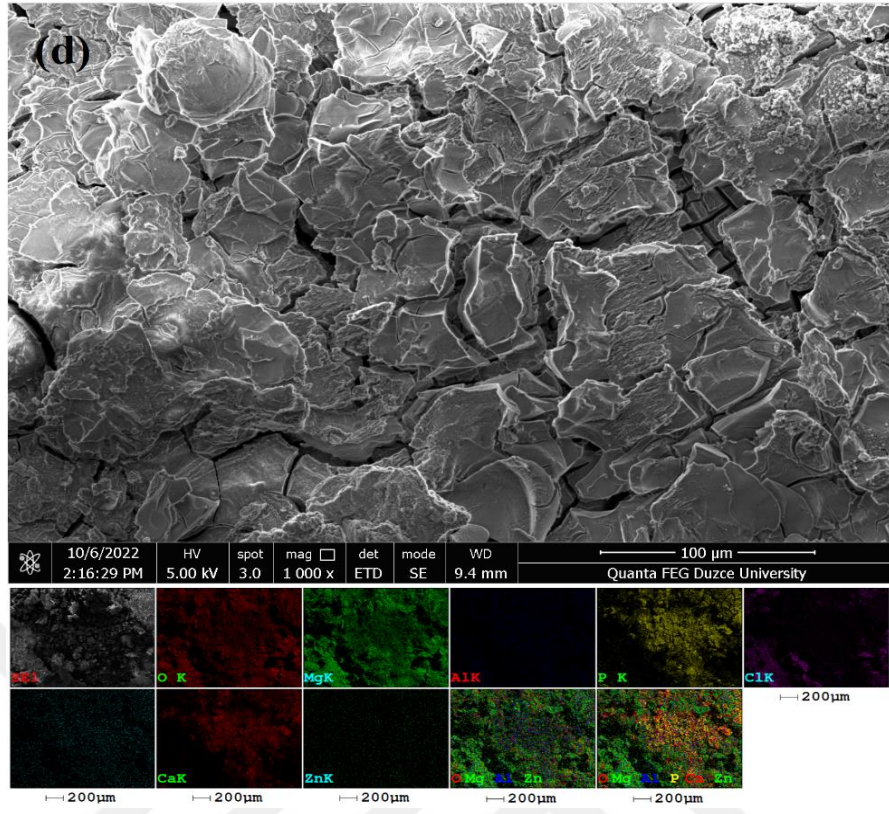
Bunlardan ilki çatlaklı alt bölge, ikincisi üst bölgede az miktarda dağılmış tebeşir benzeri ürünlerdir. Alt bölgenin çatlamasının nedeni, SEM analizi sırasında oluşan vakum atmosferinin korozyon ürün tabakasının dehidrasyonuna neden olabileceği düşünülmektedir. Çatlak iç katman, α -Mg matrisi üzerindeki tercihli saldırı nedeniyle oluşan magnezyum oksit/hidroksit katmanına karşılık gelmektedir [181]. EDAX elemental haritalama mikrografında Şekil 3.41 (b)'de çok belirgin olan tebeşir benzeri en üstteki katman, çökelmiş fosfat ve karbonattır. Çizelge 3.22'de C, O ve P'nin varlığı, korozyon ürününün bir oksit, hidroksit, fosfat ve karbonat karışımı olduğu iddiasına deneysel kanıt sağlamaktadır [208].



Şekil 3.41. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.



Şekil 3.41. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.



Şekil 3.41. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) deney öncesi, (b) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (c) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (d) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra SEM- EDAX element haritalama mikrografları görüntüleri.

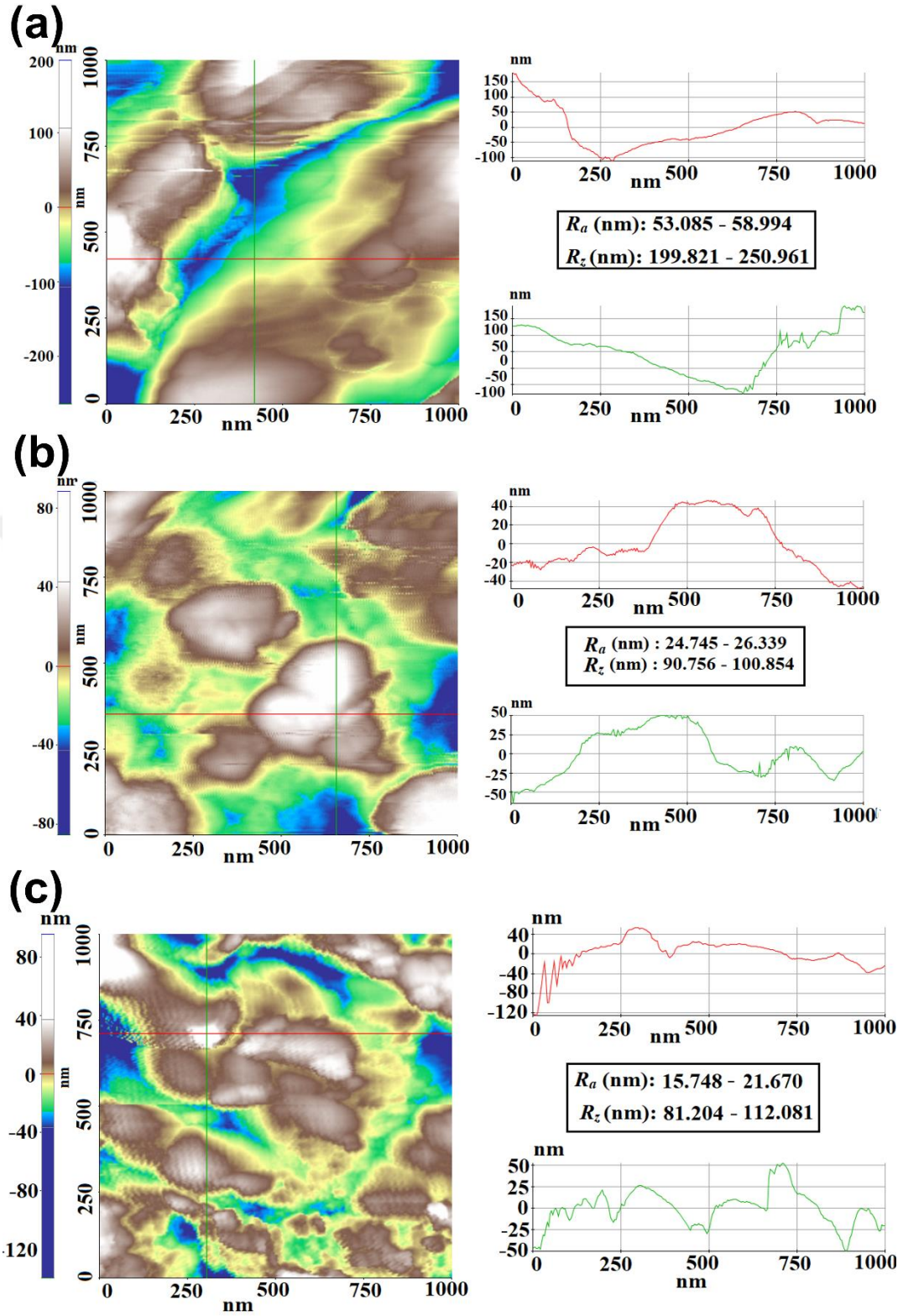
Çizelge 3.22. 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının EDAX analiz sonuçları.

AZ63 metali	Mg	O	Zn	Al	Ca	P
Deney Öncesi	93,79	-	0,79	5,42	-	-
Modifikasyon yapılmamış	23,46	49,35	0,47	5,83	7,11	11,29
H ₂ O ₂ modifikasyon	27,24	43,75	0,97	5,02	2,71	8,76
NaOH modifikasyon	25,77	46,80	0,70	5,12	3,69	7,01

25 °C'de 30 saat yapay vücut sıvısına daldırıldıktan sonra NaOH ve H₂O₂ ile işlenmiş AZ63 Mg alaşım numunelerinin SEM ve EDAX element haritalama mikrografları sırasıyla Şekil 3.41 (c) ve Şekil 3.41 (d)'de verilmiştir. Şekil 3.41 (c) ve Şekil 3.41 (d)'de yüzeyler, Şekil 3.41 (b)'deki gibi çatlaklı morfoloji sergilemektedir. Bu tür taneler arası çatlaklar, alkali bir ortamda yaygın olarak görülmektedir [209]. Bununla birlikte, ısı işlem de bu yüzeylerin çatlamasına katkıda bulunabilir. Buna karşılık, Şekil 3.41 (c) ve Şekil 3.41 (d)'de yüzeyler, Şekil 3.41 (b)'deki yüzeyden daha kompakt görünmektedir (özellikle Şekil 3.41 (d)). EDAX element haritalama mikrografları, elementlerin yüzeylerde daha düzgün dağıldığını açıkça göstermektedir. Bu gözlemler, yüzey işleminin, çalışılan aşındırıcı ortamdaki alaşımın korozyon direnci özelliğine fayda sağladığına dair deneysel sonuçları doğrulamaktadır. Çizelge 3.22'de O içeriğinde hafif bir azalma vardır (modifikasyona uğramamış aşınmış yüzey için %49.35'e göre NaOH ile modifikasyona uğramış yüzey için %46.80 ve H₂O₂ ile modifikasyona uğramış yüzey için %43.75), bu muhtemelen kaplamanın oksit tabakası ve apatit tabakası tarafından kaplanmasından kaynaklanmaktadır.

3.4.2.2. AFM

AZ63 Mg alaşımının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde 25 °C'de 30 saat daldırılmasından sonra, yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü ve topografyası AFM tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 3.42'de, 2D AFM görüntülerine sahip AZ63 alaşım numunelerinin pürüzlülük parametreleri gösterilmektedir.

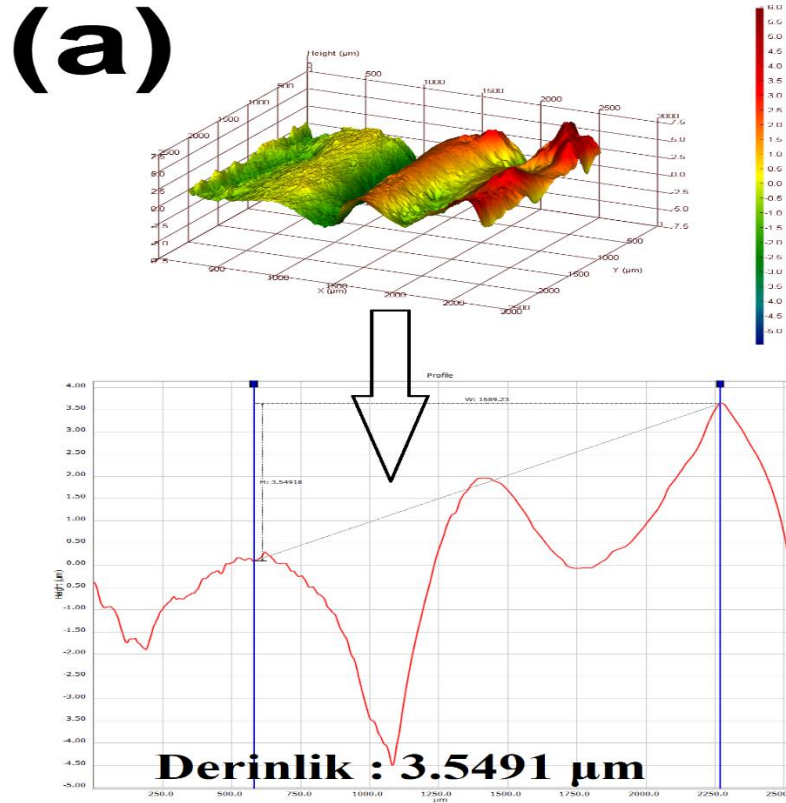


Şekil 3.42. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, NaOH (b) ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H_2O_2 ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra AFM görüntüleri.

AFM sonuçlarına göre (Şekil 3.42 (a)), modifikasyona uğramamış AZ63 alaşımı en pürüzlü yüzeye sahiptir. Merkez çizgisinden (R_a) ortalama profil sapması 53,085-58,994 nm ve tepe yüksekliğine (R_z) ortalama 199,821-250,961 nm'dir. NaOH ve H₂O₂ ile işlenmiş yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü, işlenmemiş yüzeylere kıyasla önemli ölçüde azalmıştır. R_a ve R_z değerleri, NaOH ile muamele edilen yüzey için sırasıyla 24,745-26,339 nm ve 90,756-100,854 nm'ye düşmüştür. H₂O₂ ile işlem gören yüzeyde, R_a ve R_z değerleri sırasıyla 15,748-21,670 nm ve 81,204-112,081 nm'ye düşmüştür. Bu sonuçlar diğer yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal sonuçları desteklemektedir.

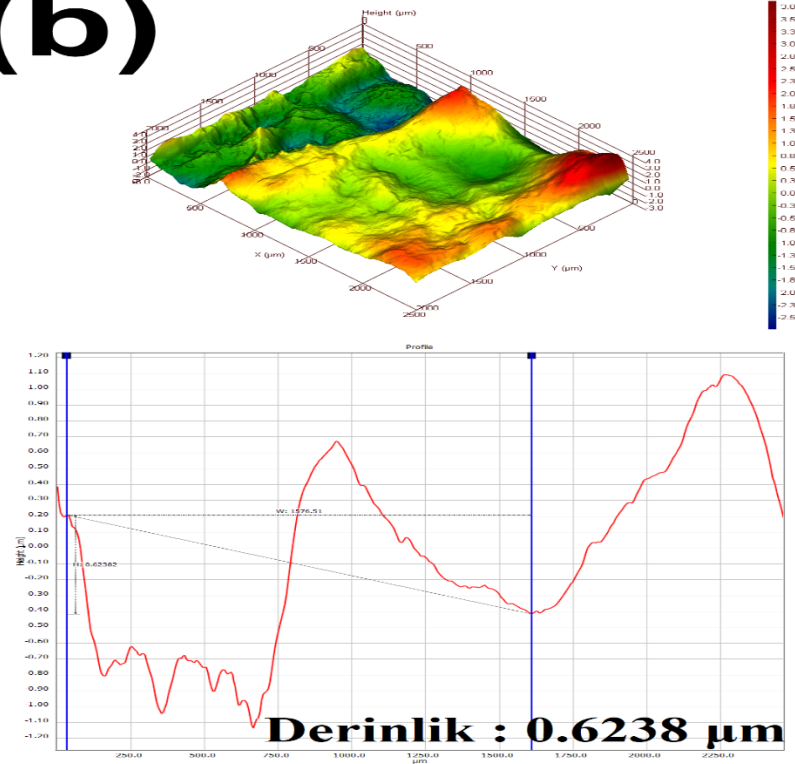
3.4.2.3. OP

AZ63 Mg alaşımının NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu uygulanan ve uygulanmayan örneklerinin DEIS deneyleri sonucunda yüzeylerinde meydana gelen morfolojik değişimlerin OP analizleri Şekil 3.43'te sunulmuştur. OP analizleri AZ63 Mg alaşımında korozyona uğramayan ve uğrayan bölgelerin arasındaki derinlik farkına göre incelenmiştir.

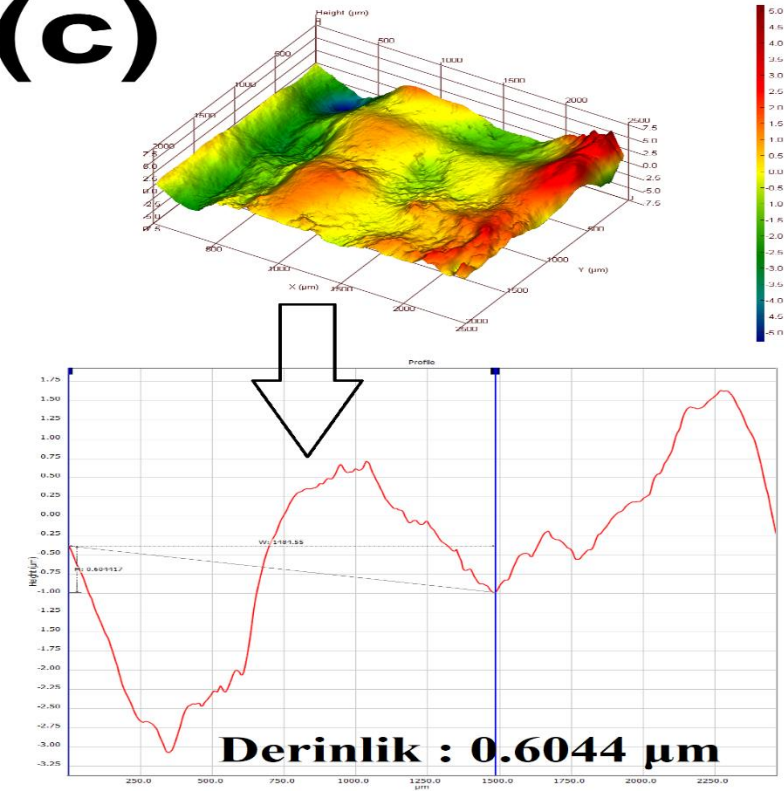


Şekil 3.43. Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.

(b)



(c)

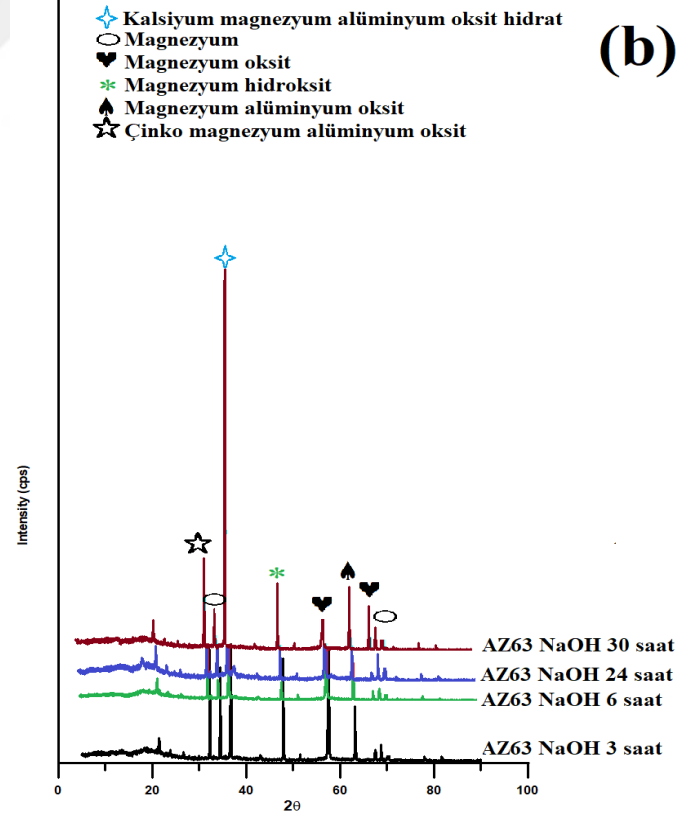
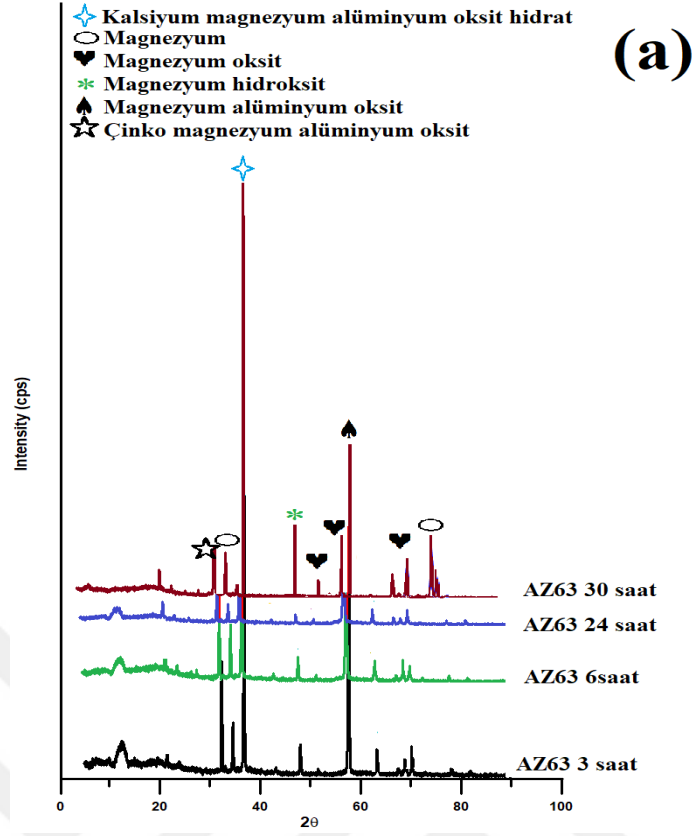


Şekil 3.43. (devam). Yapay vücut sıvısı çözeltisindeki AZ63 magnezyum alaşımlarının (a) 30 saatlik DEIS deneyinden sonra, (b) NaOH ile 30 saatlik DEIS deneyinden, (c) H₂O₂ ile 30 saatlik DEIS deneyinden sonra OP görüntüleri.

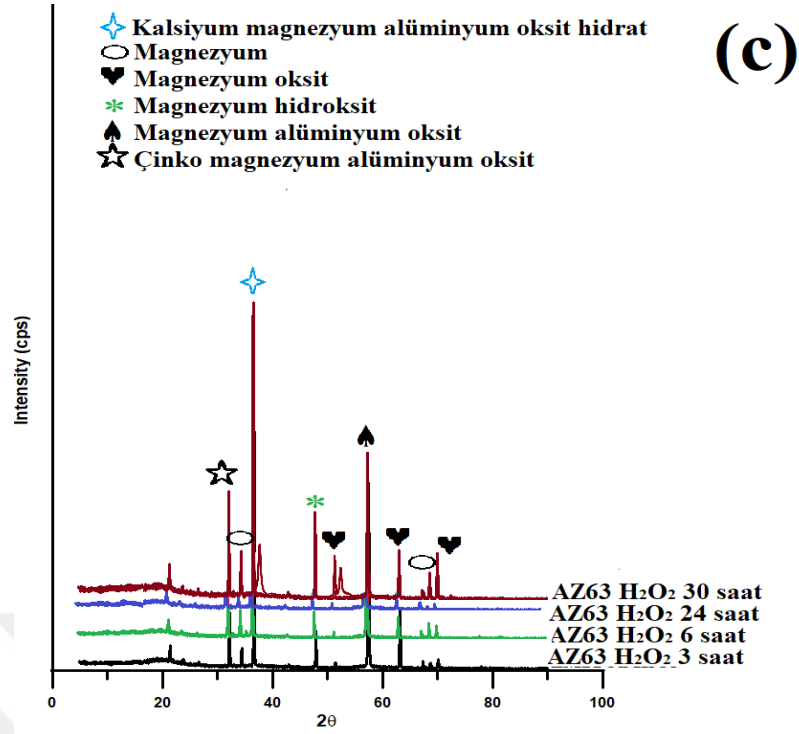
Şekil 3.43 incelendiğinde, AZ63 alaşımının yüzeyindeki korozyon tabakasının zamanla kalınlığının arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 3.43 (a)'ya yapılan 3D analiz görüntüsüne bakıldığında, korozyona uğrayan bölgede tepe şeklinde bir yapı oluşurken, korozyona uğramayan bölgede çukur bir alan bulunmaktadır. En düşük çukur bölgesi ile en yüksek tepe arasındaki fark, AZ63 Mg alaşımının yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin boyutu hakkında bilgi vermektedir. Şekil 3.43 (b)'de NaOH kimyasal modifikasyonu sonucunda metal yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin azaldığı ve buna bağlı olarak alaşımın korozyona karşı direnç kazandığı görülmektedir. Bu durum H_2O_2 yüzey modifikasyonunda da belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.43 (c)). Yüzey modifikasyonu uygulanmayan AZ63 alaşımının (Şekil 3.43 (a)) derinlik ölçümü sonucu 3,5491 μm iken NaOH kimyasal modifikasyonu sonucunda derinlik 0,6238 μm 'ye H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonu sonucu ise derinlik 0,6044 μm 'ye gerilemiştir. Bu durum açıkça kimyasal yüzey modifikasyonunun AZ63 Mg alaşımı yüzeyinde etkili bir koruma sağladığı görülmektedir.

3.4.2.4. XRD

25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat boyunca yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonra AZ63 Mg alaşımlarının yüzeylerinde oluşan korozyon ürünleri XRD ile analiz edilmiştir. Şekil 3.44'te gösterilen (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımlarının MgO, Mg(OH)₂, Apatit, alüminyum magnezyum oksit, çinko magnezyum alüminyum oksit gibi zamana bağlı korozyon ürünleri, daldırma süresine ve modifikasyona bağlı olarak değişmektedir. Bu durum literatürle uyum göstermektedir [139], [181], [204], [210]. Hem modifikasyona uğramamış hem de modifikasyona uğramış yüzeylerde, apatit tepe noktasının kırınım bandı yoğunluğunda, daldırma süresi ile yaklaşık $2\theta = 38^\circ$ 'de bir azalma gözlenmektedir. Bu durum korozyon tabakasının kalınlığında zamanla bir artış olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte, Şekil 3.44 (b ve c)'de kırınım bandı yoğunluğunun, Şekil 3.44 (b)'dekinden daha güçlü olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey modifikasyon işleminin korozyon direnci özelliğini iyileştirdiği deneysel sonuçlarla da korelasyon göstermektedir.



Şekil 3.44. (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.



Şekil 3.44. (devam). (a) modifikasyona uğramamış, (b) NaOH ile modifikasyona uğramış ve (c) H_2O_2 ile modifikasyona uğramış AZ63 Mg alaşımının 25 °C'de 3, 6, 24 ve 30 saat sonunda yapay vücut sıvısı çözeltisinde bekletildikten sonraki XRD kırınım desenleri.

3.4.3. AZ63 Metalinin İn Vitro Korozyon Ölçüm Sonuçları

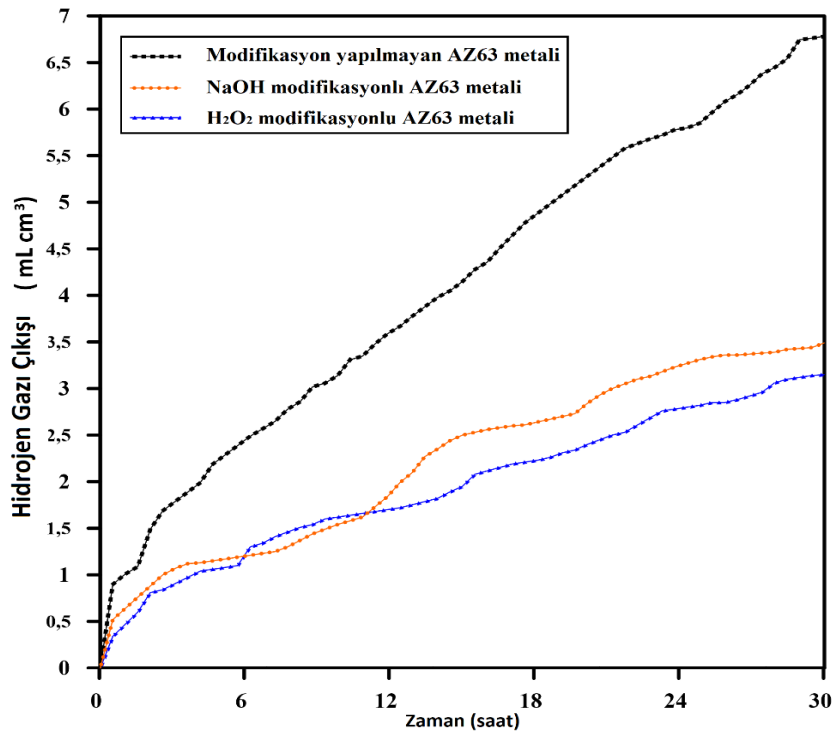
3.4.3.1. Kütle Kaybı, Hidrojen Gazı Çıkışı, pH Değişimi ve AAS Sonuçları

H_2O_2 ve NaOH kimyasal yüzey modifikasyonuna uğrayan ve uğramayan AZ63 Mg alaşımı 25 °C'de 30 saat yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde bekletilerek kütle kaybı yöntemi ile korozyon prosesi araştırılmıştır. Kütle kaybı deneylerinden hesaplanan kütle kaybı (mg), korozyon hızı (mpy) Çizelge 3.23'te gösterilmiştir. Yapay vücut sıvısı bileşenlerindeki kalsiyumun metalik matris ile kimyasal reaksiyonu sonucunda hızlı ve belirgin bir bozulma gözlenmiştir. Bu kalsiyum bakımından zengin tabaka metalin yüzeyinde birikmekte ve metalden küçük parçalar halinde ayrılarak hidrojen açığa çıkarmaktadır [191]. Bu küçük parçaların metal yüzeyden koparılmasıyla, bir süre sonra metalin yüksek oranda parçalanması ve bozulması başlamaktadır.

Çizelge 3.23. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki kütle kaybı sonuçları.

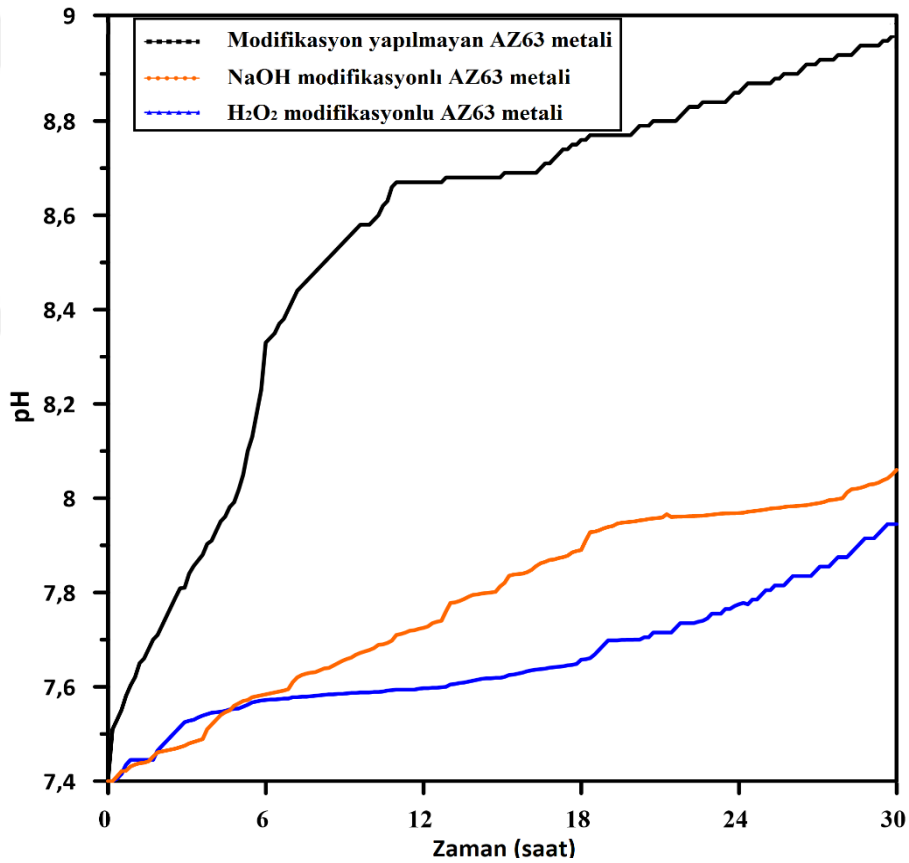
AZ63 metali	Kütle Kaybı (mg)	Korozyon hızı (mpy)
Modifikasyon yapılmamış	8,2	1519,45
NaOH modifikasyon	2,1	132,65
H ₂ O ₂ modifikasyon	1,7	95,98

Magnezyum sulu ortamda Denklem 15'e göre bozunmaktadır [192]. Reaksiyon sırasında salınan hidrojen gazının hacmi, magnezyumun çözünme hızı ile ilişkilidir. Hidrojen gazı çıkışının ölçümü tekniğinin uygulanması basittir ve hataya eğilimli değildir [193]. Şekil 3.45'te, 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde AZ63 Mg alaşımının modifikasyona uğramamış ve NaOH ve H₂O₂ modifikasyonuna uğramış numunelerin hidrojen gazı çıkışı ölçümünün zamana karşı bir fonksiyonlu grafiği verilmiştir. Sonuçlara göre, NaOH ve H₂O₂ ile modifikasyona uğratılan yüzey, yapay vücut sıvısı içerisinde gelişen hidrojen gazı hacminde önemli bir azalmaya neden olmuştur.



Şekil 3.45. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki hidrojen gazı çıkışı ölçüm sonuçları.

Magnezyum alaşımları çözündüğünde, metal yüzeyi ile temas eden sıvının pH'ını artıran hidrojen ve OH^- iyonları salınmaktadır [194]. Modifikasyona uğramamış numuneyi içeren yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH'ı (Şekil 3.46) başlangıç değeri 7,4'ten 8,88'ya yükselirken, H_2O_2 ve NaOH ile yüzey modifikasyonu yapılan numuneleri içeren yapay vücut sıvısı çözeltisinin pH'ı sırasıyla 7,89 ve 8,04'e yükselmiştir. Bununla birlikte, NaOH ve H_2O_2 ile modifikasyona uğramış alaşım yüzeyini içeren çözeltinin pH değerleri daha düşüktür ve modifikasyona uğramamış alaşımı içeren çözeltilerden daha yavaş artma eğilimindedir [43]–[45]. Korozyonun sonucu OH^- ve CO_2 'nin salınması, pH'taki artışla ilgilidir. Yapay vücut sıvısı çözeltisinde bulunan ortamın CO_2 'i karbonik asit ile dengededir. Yapay vücut sıvısı çözeltisinde bulunan CO_3^{2-} , H^+ ve HCO_3^- iyonlar Denklem 16 ve 17'deki eşitliklere göre çözünme dengesindedir [195], [196].



Şekil 3.46. 25 ° C'de yapay vücut sıvısı çözeltisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki pH ölçüm sonuçları.

AAS tekniği, metal ve sıvının etkileşimi ile arayüzde değiştirilen iyon konsantrasyonlarını belirlemek için önemli bir tekniktir [197], [198]. Yapay vücut sıvısı çözeltisi ile AZ63 Mg alaşımı arasında değiştirilen Mg, Al ve Zn iyonlarının konsantrasyonu, AAS kullanılarak araştırılmıştır.

Çizelge 3.24. 25 °C'de yapay vücut sıvısı çözeltilisinde modifikasyona uğramış ve uğramamış AZ63 Mg alaşımının 30 saat sonundaki AAS sonuçları.

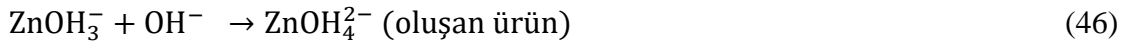
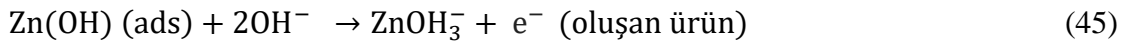
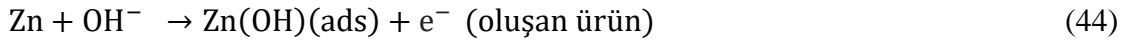
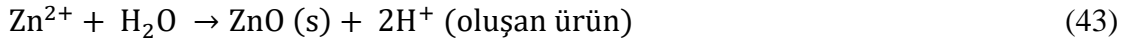
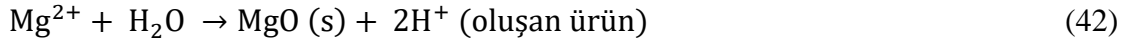
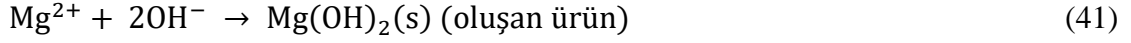
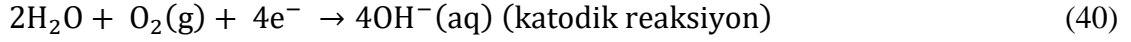
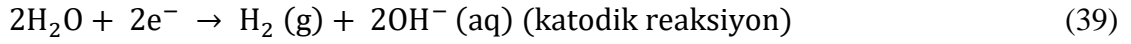
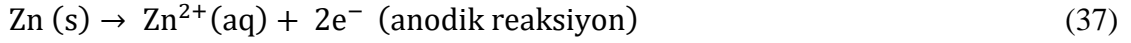
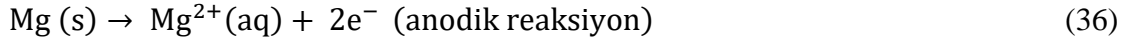
AZ63 metali	Element		
	Mg (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
Modifikasyon yapılmamış	616,25	0,044	0,081
NaOH modifikasyon	510,50	0,030	0,045
H ₂ O ₂ modifikasyon	498,50	0,017	0,025

Modifikasyona uğramamış ve uğramış AZ63 Mg alaşımı 30 saat yapay vücut sıvısı solüsyonunda tutulmuştur. Yapay vücut sıvısı solüsyonundaki magnezyum iyonu konsantrasyonu 616,25 ppm iken, çinko iyonu konsantrasyonu 0,044 ppm olarak ölçülmüştür (Çizelge 3.24). NaOH modifikasyonu sonrası magnezyum konsantrasyonunun 510,5 ppm'e, H₂O₂ modifikasyonu sonrası ise 498,5 ppm'e ulaştığı görülmektedir. AZ63 Mg alaşımının kimyasal modifikasyonlarından sonra yapay vücut sıvısı çözeltilisinde çözünme hızının düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar pH, ağırlık kaybı, XRD, SEM, AFM, OP ve elektrokimyasal yöntemlerle tutarlıdır.

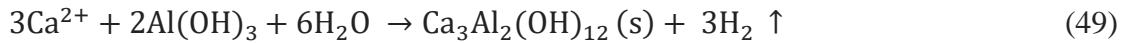
3.5. AZ SERİSİ METALLERİN YAPAY VÜCUT SIVISI ÇÖZELTİSİ İÇERİSİNDEKİ KOROZYON MEKANİZMASI

AZ31, AZ61 ve AZ63 metalinin kimyasal modifikasyonu sırasında NaOH ve H₂O₂ içerisinde 24 saat ısıtılması sonucunda, alaşım yüzeyinden bir Mg(OH)₂ tabakası oluşmuştur. 4 saat boyunca 250 °C'de ısıtılma işlemi ile metal yüzeyinde dehidrasyona bağlı çatlaklar oluşmuştur. Alaşımdaki en aktif element olan Mg ve alaşımdaki diğer aktif metaller olan alüminyum ve çinkonun yapay vücut sıvısı ortamında pH'a bağlı olarak oksit, hidroksit veya divalent iyon olarak oksitlendiği sonucuna varılabilmektedir. XRD sonuçları da bu durumu doğrulamaktadır [199].

Alaşımdaki elementler metal/film sisteminin performansını belirlemektedir. Alaşımdaki Al ve Zn, magnezyumun çözünme hızını yavaşlattığını göstermektedir (Denklemler 36-48). Metal oksidasyonu sırasında salınan elektronlar, katodik reaksiyonlar yoluyla çözeltilinin pH'ını artıran hidroksit filmlerinin oluşumunu tetiklemektedir [15,28–30].



Yapay vücut sıvısındaki klorür, bikarbonat, kalsiyum ve fosfat iyonları, metal yüzeyinde alaşım elementleri ve minerallerin oluşumunda potansiyel bir rol oynamaktadır. Bu ürünler koruyucu özelliklere sahiptir (Denklemler 29,30,31,32,49). Yüzeyde biriken ürünler, kimyasal işlemlerden sonra AZ31, AZ61 ve AZ63 metallerinin korozyon direncini etkili bir şekilde arttırmıştır. [203].



Yapay vücut sıvısındaki agresif Cl^{-} iyonları, metal yüzeyinde oluşan katmanlardan sızarak bu katmanların çözünmesine neden olmaktadır. Korozyon olayı sırasında oluşan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve MgO ve apatit gibi tabakaların büyümesini arttırmaktadır (Denklemler 33-35). Kalınlığı artan ve koruyucu etkiye sahip bir korozyon tabakasının oluşumu, numune ile korozyon tabakası arasındaki ara yüze ulaşan su moleküllerinin azalmasına yol açarak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin dehidrasyonuna neden olmaktadır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yapılmış ve yapılmamış ZM21, AZ31, AZ61 ve AZ63 Mg alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisindeki 30 saat süren elektrokimyasal testler ve bu testler sonrasında yapılan morfolojik analizler ile korozyon mekanizmaları araştırılmıştır. Araştırma sonucunda, aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

- Bu tez çalışması ile ZM21, AZ31, AZ61 ve AZ63 Mg alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde korozyonunun önlenmesi/yavaşlatılması amacıyla NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemi uygulanarak literatüre katkıda bulunulmuştur.
- Korozyon mekanizması dinamik bir süreçtir. Özellikle çok korozif ve korozyona karşı dayanıksız olan metallerin korozyon mekanizmasını aydınlatılmasında başarıyla kullanılan DEIS yöntemi ilk defa biyobozunur implant teknolojilerinde bu araştırmada kullanılmıştır.
- NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemi ile yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde ZM21, AZ31, AZ61 ve AZ63 Mg alaşımlarının korozyon hızını azalttığı yapılan elektrokimyasal korozyon belirleme yöntemleriyle (EIS, DEIS ve TP) kanıtlanmıştır. Elde edilen bulgular birbirlerini desteklediği görülmüştür.
- Potansiyel-pH diyagramlarının önemi vurgulanmış ve pH değişimlerinin korozyon mekanizmasına etkisi tartışılmıştır. Bu çalışmada, yapay vücut sıvısı çözeltisi içindeki pH değişiklikleriyle Mg alaşımlarının korozyon mekanizmalarında değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Bu bulgular, korozyonun pH ilişkisini anlamak ve korozyon önleme stratejileri geliştirmek için değerli bir bilgi sunmaktadır.
- Yapılan tüm elektrokimyasal deney sonuçlarına göre kullanılan NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemi ile Mg alaşımlarının korozyon direncinin arttığı görülmüştür. ZM21 -Mg alaşımı için en iyi modifikasyon reaktantı NaOH; AZ31, AZ61 ve AZ63 Mg alaşımları için ise H₂O₂ olduğu görülmüştür.

- SEM ve EDAX analizlerine göre, Mg alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisine maruz bırakıldığında bekleme süresinin artmasıyla birlikte yüzeylerinde MgO, Mg(OH)₂ ve apatit gibi bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu bileşikler, metalin korozyona karşı korunmasına yardımcı olan koruyucu bir tabaka oluşturmuştur. Bu sonuçlar, Mg alaşımlarının korozyon direncini artırmak için yüzey modifikasyonlarının etkili bir strateji olduğunu göstermektedir. NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemi sonrası bu tabakaların metal yüzeyinde daha kompakt halde yayıldığı görülmüştür.
- XRD analizleri incelendiğinde bekleme süresinin artışına ve NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna bağlı olarak yapay vücut sıvısı çözeltisine maruz bırakılan Mg alaşımları yüzeyinde meydana gelen MgO, Mg(OH)₂ ve apatit oluşumları metali korozyona karşı koruduğu görülmüştür. Bu bileşikler, metal yüzeyini korozyona karşı koruyucu bir tabaka oluşturarak, alaşımların dayanıklılığını artırmıştır. Özellikle apatit, biyomedikal uygulamalarda kemikleşmeyi teşvik eden ve implantların başarılı bir şekilde entegre olmasını sağlayan önemli bir mineraldir. Ayrıca, Mg alaşımlarındaki ikincil elementler, örneğin Al, Zn, ve Mn gibi elementlerin de oksit tabakalarının metal yüzeyinde meydana geldiği gözlenmiştir. Bu oksit tabakaları da metalin korozyona karşı korunmasına katkı sağlamıştır. Sonuç olarak, XRD analizleri, Mg alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisi içindeki performansını belirleyen önemli yüzey değişikliklerinin olduğunu göstermiştir. Bekleme süresinin artışı ve kimyasal yüzey modifikasyonları, alaşımların korozyona karşı dayanıklılığını artıran MgO, Mg(OH)₂, apatit ve ikincil elementlerin oksit tabakalarının oluşumunu desteklemiştir.
- AFM ve OP analizleri ile modifikasyon yapılmayan Mg alaşımlarının bekleme süresinin artışına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde artma meydana geldiği, NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde azalmalar yaşandığı görülmüştür.
- AAS yöntemi ile yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde çözünen Mg alaşımlarının Mg, Al, Zn elementlerinin yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisine transferi ölçülmüştür. NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yapılmayan Mg alaşımlarında bu transfer fazla iken, modifikasyon yapılan Mg alaşımlarında çözünme hızının azalmasına bağlı olarak element transferleri de azalmıştır.

- AAS ve hidrojen gazı çıkışı gibi yöntemlerin korozyon hızı yüksek sistemlerin korozyon mekanizmasının aydınlatılmasında başarıyla kullanılabileceği bu çalışmada kanıtlanmıştır.
- Kütle kaybı yöntemi sonucunda NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yapılmayan Mg alaşımlarında korozyon hızının arttığı, NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonuna bağlı olarak Mg alaşımlarının yapay vücut sıvısı çözeltisi içinde korozyon hızının azaldığı görülmektedir.
- Hidrojen gazı çıkışı ölçümleri ile yapay vücut sıvısı çözeltisi içerisinde Mg alaşımlarının hidrojen gazı çıkışı ölçülmüştür. NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yapılan numuneler ile yapılmayan numuneler karşılaştırıldığında NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu yapılan numunelere göre anlamlı bir şekilde daha düşük hidrojen gazı çıkışı sergilemiştir. Bu bulgular, Mg alaşımlarının biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyelini artırmak için kimyasal yüzey modifikasyonlarının etkili bir strateji olabileceğini işaret etmektedir. Özellikle, yapay vücut sıvısı gibi ortamlarda hidrojen gazı çıkışını azaltmak, alaşımların biyoyumluluğunu artırabilir ve uzun süreli implant uygulamaları için daha güvenilir çözümler sunabilir. Bu nedenle, ileri çalışmaların, Mg alaşımlarının hidrojen çıkışı performansını optimize etmek ve biyomedikal alanda kullanımlarını genişletmek için kimyasal yüzey modifikasyonlarının detaylı etkilerini incelemeye yönelik olması önem taşımaktadır.
- Tüm yüzey analiz yöntemleri ile elektrokimyasal yöntemlerin sonuçları arasında korelasyon mevcuttur.
- Elde edilen tüm sonuçlar AZ31, AZ61, AZ63 ve ZM21 Mg alaşımları üzerinde NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonunun yapay vücut sıvısı çözeltisi ortamında Mg alaşımlarını koruduğunu göstermektedir.
- Elektrokimyasal yöntemler birbiriyle kıyaslandığında yapay vücut sıvısı içerisinde Mg alaşımlarının korozyon hızı NaOH ve H₂O₂ kimyasal yüzey modifikasyonu ile yavaşlamıştır. Kimyasal yüzey modifikasyonları uygulanan bu metallerde en iyi korozyon direnci sırasıyla AZ61>AZ63>AZ31>ZM21 olarak bulunmuştur.

- Magnezyum ve alaşımlarının vücut içerisinde oldukça reaktiftir ve korozyon oranı >30-40 mm/yıl'dır. Bu çalışmada AZ31, AZ61, AZ63 ve ZM21 alaşımlarına yapılan yüzey modifikasyon yöntemleri bu korozyon oranlarının üzerindedir. Bu yüzden bu çalışma, AZ31, AZ61, AZ63 ve ZM21 Mg alaşımlarının implant olarak uygulanabilmesi için geliştirilecek in-vitro ve in-situ çalışmaların önemini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, bu alaşımların biyouyumluluk ve performanslarını daha da iyileştirmek için ileri araştırmalar ve testlerin yapılması önemlidir. Bu çalışma, implant malzemesi olarak Mg alaşımlarının potansiyelini vurgulayarak gelecekteki medikal uygulamalara yönelik ileri çalışmaların önemini ortaya koymaktadır.
- Biyobozunur Mg alaşımlı implantların başarılı tıbbi uygulamalara ulaşması için özel bilgi ve disiplinler arası yaklaşımlar gerekmektedir. Bu implantların geliştirilmesi sürecinde malzeme bilimciler, biyomedikal mühendisler, doktorlar ve diğer ilgili uzmanlar arasında sıkı bir işbirliği ve iletişim önemlidir. Mg alaşımlarının biyolojik uyumluluk, mekanik özellikler, korozyon direnci ve bozunma hızı gibi özelliklerinin dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca, implantların tasarımı, yüzey modifikasyonları, kaplamalar ve sterilizasyon süreçleri gibi faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle, başarılı Mg alaşımlı implantların geliştirilmesi için özel bilgiye, deneyime ve titizlikle yürütülen disiplinler arası çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] F. Witte, “The history of biodegradable magnesium implants: A review”, *Acta Biomaterialia*, c. 6, sayı 5, ss. 1680-1692, 2010.
- [2] S. A. Omar, J. Ballarre, W. H. Schreiner, & S. M. Ceré, “Micro Raman and XPS surface analysis to understand the electrochemical behaviour of AZ31 and AZ91 magnesium alloys as temporary implant materials.”, *Mater Today Commun*, c. 31, ss. 214-220, 2022.
- [3] D. S. Kumar, C. T. Sasanka, K. Ravindra, & K. N. S. Suman, “Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review”, *American Journal of Materials Science and Technology*, c.1, ss. 10-21, 2015.
- [4] A. A. Luo, “Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications”, *International Materials Reviews*, c. 49, sayı 1, ss. 13-30, 2004.
- [5] A. Dziubinska, & A. Gontarz, “A new method for producing magnesium alloy twin-rib aircraft brackets”, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, c. 87, sayı 2, ss. 180-188, 2015.
- [6] J. Tan, & S. Ramakrishna, “Applications of magnesium and its alloys: A review”, *Applied Sciences (Switzerland)*, c. 11, sayı 15, ss. 256-264, 2021.
- [7] S. Schumann, & H. Friedrich, “Current and future use of magnesium in the automobile industry”, içinde *Materials Science Forum*, c.1, ss. 51-56, 2003.
- [8] M. K. Kulekci, “Magnesium and its alloys applications in automotive industry”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, c. 39, sayı 9-10, ss. 851-865, 2008.
- [9] K. Sivanur, K. Umananda, & D. Pai, “Advanced materials used in automotive industry-a review”, *AIP Conference Proceedings*, c.1, ss.1-10, 2021.
- [10] S. X. Dou, E. W. Collings, O. Shcherbakova, & A. Shcherbakov, “Aluminium-stabilized magnesium diboride- A new light-weight superconductor”, *Superconductor Science and Technology*, c. 19, sayı, 4, ss. 333-337, 2006.
- [11] C. Tan., “Effect of laser power on laser joining of carbon fiber reinforced plastic to AZ31B Mg alloy”, *Optics & Laser Technology*, c. 145, s. 107449, 2022.
- [12] A. Sivashanmugam, T. P. Kumar, N. G. Renganathan, & S. Gopukumar, “Performance of a magnesium-lithium alloy as an anode for magnesium batteries”, *Journal of Applied Electrochemistry*, c. 34, ss. 1135–1139, 2004.
- [13] M. O. Pekguleryuz, & A. A. Kaya, “Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications”, *Advanced Engineering Materials*, c. 5, sayı 12. ss. 866-878, 2003.
- [14] B. R. Powell, P. E. Krajewski, & A. A. Luo, “Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive structures”, *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, c.3, ss. 114-173, 2010.

- [15] F. Tong, S. Wei, X. Chen, & W. Gao, “Magnesium alloys as anodes for neutral aqueous magnesium-air batteries”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 9, sayı 6, ss. 1861-1883, 2021.
- [16] L. Yan, G. L. Song, & D. Zheng, “Magnesium alloy anode as a smart corrosivity detector and intelligent sacrificial anode protector for reinforced concrete”, *Corrosion Science*, c. 155, ss. 13-28, 2019.
- [17] R. Radha, & D. Sreekanth, “Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 5, sayı 3, ss. 286-312, 2017.
- [18] J. Wang, J. Xu, C. Hopkins, D. H. Chow, & L. Qin, “Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics—A General Review and Perspectives”, *Advanced Science*, c. 7, sayı 8, s. 1902443, 2020.
- [19] P. Sekar, N. S, & V. Desai, “Recent progress in in vivo studies and clinical applications of magnesium based biodegradable implants – A review”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 9, sayı 4, ss. 1147-1163, 2021.
- [20] R. Radha & D. Sreekanth, “Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 5, sayı 3, ss. 286-312, 2017.
- [21] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, & L. Qin, “Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective”, *Biomaterials*, c. 112, ss. 287-302, 2017.
- [22] N. T. Kirkland, N. Birbilis, & M. P. Staiger, “Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations”, *Acta Biomaterialia*, c. 8, sayı 3, ss. 925-936, 2012.
- [23] F. Witte, “In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response”, *Biomaterials*, c. 26, sayı 17, ss. 3557-3563, 2005.
- [24] L. Xu, F. Pan, G. Yu, L. Yang, E. Zhang, & K. Yang, “In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy”, *Biomaterials*, c. 30, sayı 8, ss. 1512-1523, 2009.
- [25] L. Xu, E. Zhang, D. Yin, S. Zeng, & K. Yang, “In vitro corrosion behaviour of Mg alloys in a phosphate buffered solution for bone implant application”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, c. 19, sayı 3, ss. 1017-1025, 2008.
- [26] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, & G. Dias, “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review”, *Biomaterials*, c. 27, sayı 9, ss. 1728-1734, 2006.
- [27] M. Marques de Castro, D. Ribeiro Lopes, & L. Viana Dias, “Mg-Based Composites for Biomedical Applications”, içinde *Magnesium Alloys Structure and Properties*, c.4, sayı 1, ss. 1-12, 2022.
- [28] Y. Sun, “Translational status of biomedical Mg devices in China”, *Bioactive Materials*, c. 4, ss. 358-365, 2019.
- [29] P. C. Salgado, “Bone Remodeling, Biomaterials And Technological Applications: Revisiting Basic Concepts”, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, c. 02, sayı 3, ss. 318-328, 2011.

- [30] S. A. Karpov, G. D. Tolstolutsкая, & A. S. Kalchenko, “Effect of noble-gas bubbles on deuterium trapping behavior in argon pre-implanted stainless steel”, *Journal of Nuclear Materials*, c. 566, s. 153661, 2022.
- [31] Y. Tang, X. Zhou, Q. Zhang, L. Chen, K. Zhao, & Z. Wu, “Enhanced mechanical properties of porous titanium implants via in-situ synthesized titanium carbide in lamellar pore walls”, *Ceramics International*, c. 48, sayı 4, ss. 5083-5090, 2022.
- [32] Q. Hu, “Implanted cobalt ions in two zinc-based frameworks: Improved electrocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *Chemical Engineering Journal*, c. 427, s. 130952, 2022.
- [33] F. Bartolomeu, M. M. Costa, N. Alves, G. Miranda, & F. S. Silva, “Additive manufacturing of NiTi-Ti6Al4V multi-material cellular structures targeting orthopedic implants”, *Optics and Lasers in Engineering*, c. 134, s. 106208, 2020.
- [34] Z. Zhang, “Cell-based resorption assays for bone graft substitutes”, *Acta Biomaterials*, c. 8, sayı 1, ss. 13-19, 2012.
- [35] R. Mittal, J. Morley, H. Dinopoulos, E. G. Drakoulakis, E. Vermani, & P. V. Giannoudis, “Use of bio-resorbable implants for stabilisation of distal radius fractures: the United Kingdom patients’ perspective”, *Injury*, c. 36, sayı 2, ss. 333-338, 2005.
- [36] Y. F. Zheng, X. N. Gu, & F. Witte, “Biodegradable metals”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, c. 77, ss. 1-34, 2014.
- [37] H. Li, Y. Zheng, & L. Qin, “Progress of biodegradable metals”, *Progress in Natural Science: Materials International*, c. 24, sayı 5, ss. 414-422, 2014.
- [38] J. Göken, J. Bohlen, N. Hort, D. Letzig, & K. U. Kainer, “New development in magnesium technology for light weight structures in transportation industries”, içinde *Materials Science Forum*, c.1, sayı 1, ss. 153-160. 2003.
- [39] M. Ali, M. A. Hussein, & N. Al-Aqeeli, “Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, c. 792. ss. 1162-1190, 2019.
- [40] M. Rahman, N. K. Dutta, & N. Roy Choudhury, “Magnesium Alloys With Tunable Interfaces as Bone Implant Materials”, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, c. 8, sayı 1, ss. 1-10, 2020.
- [41] N.-E. L. Saris, E. Mervaala, H. Karppanen, J. A. Khawaja, & A. Lewenstam, “Magnesium”, *Clinica Chimica Acta*, c. 294, sayı 1, ss. 1-26, 2000.
- [42] L. A. Martini, “Magnesium Supplementation and Bone Turnover”, *Nutrition Reviews*, c. 57, sayı 7, ss. 227-229, 2009.
- [43] H. Gerengi, M. Cabrini, M. M. Solomon, E. Kaya, L. Gritti, & M. L. Yola, “Chemical, electrochemical, and surface morphological studies of the corrosion behavior of the az31 alloy in simulated body fluid: effect of NaOH and H₂O₂ surface pretreatments on the corrosion resistance property”, *ACS Omega*, c. 7, sy 30, ss. 26687-26700, 2022.
- [44] H. Gerengi, M. Cabrini, M. M. Solomon, & E. Kaya, “Understanding the corrosion behavior of the AZ91D alloy in simulated body fluid through the use of dynamic EIS”, *ACS Omega*, c. 7, sy 14, ss. 11929-11938, 2022.

- [45] H. Gerengi, M. Cabrini, M. M. Solomon, & E. Kaya, “Assessment of the corrosion behaviour of untreated and chemically treated pure magnesium in simulated body fluid”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, c. 37, sayı 11, ss. 1789-1805 2022.
- [46] H. N. Vatan, R. Ebrahimi, & M. Kasiri, “Structural, tribological and electrochemical behavior of SiC nanocomposite oxide coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ31 magnesium alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, c. 683, sayı 1, ss. 241-255, 2016.
- [47] V. Tsakiris, C. Tardei, & F. M. Clicinschi, “Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 9, sayı 6, ss. 1884-1905, 2021.
- [48] M. Pogorielov, E. Husak, A. Solodivnik, & S. Zhdanov, “Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements”, *Interventional Medicine and Applied Science*, c. 9, sayı 1, ss. 27-38, 2017.
- [49] G. K. Levy, “Evaluation of biodegradable Zn-1%Mg and Zn-1%Mg-0.5%Ca alloys for biomedical applications”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, c. 28, sayı 11, s. 174, 2017.
- [50] H. Y. López, D. A. Cortés-Hernández, S. Escobedo, & D. Mantovani, “In vitro bioactivity assessment of metallic magnesium”, *Key Engineering Materials*, c. 309-311, ss. 453-456, 2006.
- [51] H. Kuwahara, “Surface reaction of magnesium in hank’s solutions”, *Materials Science Forum*, c. 350-351, ss. 349-358, 2000.
- [52] N. T. Kirkland, I. Kolbeinsson, T. Woodfield, G. J. Dias, & M. P. Staiger, “Synthesis and properties of topologically ordered porous magnesium”, *Materials Science and Engineering: B*, c. 176, sayı 20, ss. 1666-1672, 2011.
- [53] K. G. Davis, W. S. Marras, & T. R. Waters, “Evaluation of spinal loading during lowering and lifting”, *Clinical Biomechanics*, c. 13, sayı 3, ss. 141-152, 1998, doi: 10.1016/S0268-0033(97)00037-5.
- [54] A. Atrens, G.-L. Song, F. Cao, Z. Shi, & P. K. Bowen, “Advances in Mg corrosion and research suggestions”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 1, sayı 3, ss. 177-200, 2013.
- [55] A. Atrens, S. Johnston, Z. Shi, & M. S. Dargusch, “Viewpoint - Understanding Mg corrosion in the body for biodegradable medical implants”, *Scripta Materialia*, c. 154, ss. 92-100, 2018.
- [56] G. Song & A. Atrens, “Understanding magnesium corrosion a framework for improved alloy performance”, *Advanced Engineering Materials*, c. 5, sayı 12, ss. 837-858, 2003.
- [57] J. G. De Frutos, “*Local surface environment and degradation processes of degradable magnesium biomaterials under simulated physiological conditions dissertation*”, Kiel: Kiel Üniversitesi, Teknik Fakülte, Doktora Tezi, 2020.
- [58] S. Virtanen, “Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility”, *Materials Science and Engineering: B*, c. 176, sayı 20, ss. 1600-1608, 2011.

- [59] U. Riaz, I. Shabib, & W. Haider, “The current trends of Mg alloys in biomedical applications- review”, *Journal of Biomedical Materials Research-Part B Applied Biomaterials*, c. 107, sayı 6, ss. 1970-1996, 2019.
- [60] G. Song, “Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys”, *Corrosion Science*, c. 49, sayı 4, ss. 1696-1701, 2007.
- [61] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, & S. Jaiswal, “Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications”, *Materials Science and Engineering: C*, c. 68, ss. 948-963, 2016.
- [62] B. N. Grgur, B. Z. Jugović, & M. M. Gvozdenović, “Influence of chloride ion concentration on initial corrosion of AZ63 magnesium alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, c. 32, sayı 4, ss. 1133-1143, 2022.
- [63] H. L. Lord, W. Zhan, & J. Pawliszyn, “Fundamentals and applications of needle trap devices”, *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, c.4, ss. 677-697. 2012.
- [64] G. L. Makar & J. Kruger, “Corrosion of magnesium”, *International Materials Reviews*, c. 38, sayı 3, ss. 138-153, 1993.
- [65] G. Song, A. Atrens, & M. Dargusch, “Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D”, *Corrosion Science*, c. 41, sayı 2, ss. 249-273, 1998.
- [66] M.-C. Zhao, M. Liu, G. Song, & A. Atrens, “Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91”, *Corrosion Science*, c. 50, sayı 7, ss. 1939-1953, 2008.
- [67] K. Gusieva, C. H. J. Davies, J. R. Scully, & N. Birbilis, “Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying”, *International Materials Reviews*, c. 60, sayı 3, ss. 169-194, 2015.
- [68] L. Hou, “Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and biocompatibility of as-extruded biodegradable Mg–3Sn–1Zn–0.5Mn alloy”, *Journal of Materials Science & Technology*, c. 32, sayı 9, ss. 874-882, 2016.
- [69] E. Koç, M. B. Kannan, M. Ünal, & E. Candan, “Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium–zinc binary alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, c. 648, ss. 291-296, 2015.
- [70] N. Sato, “Basics of corrosion chemistry”, *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, c. 1, sayı 1, ss. 1-32, 2011.
- [71] N. T. Kirkland & N. Birbilis, “Magnesium biomaterials: design, testing, and best practice”, *Magnesium Biomaterials*, c. 1, sayı 1, ss. 1-12, 2014.
- [72] M. Esmaily, “Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion”, *Progress in Materials Science*, c. 89, ss. 92-193, 2017.
- [73] W. F. Nig, K. Y. Chiu, & F. T. Cheng, “Effect of pH on the in vitro corrosion rate of magnesium degradable implant material”, *Materials Science and Engineering: C*, c. 30, sayı 6, ss. 898-903, 2010.
- [74] T. Cain, L. G. Bland, N. Birbilis, & J. R. Scully, “A compilation of corrosion potentials for magnesium alloys”, *Corrosion*, c. 70, sayı 10, ss. 1043-1051, 2014.

- [75] D. Snihirova, M. Taryba, S. V. Lamaka, & M. F. Montemor, “Corrosion inhibition synergies on a model Al-Cu-Mg sample studied by localized scanning electrochemical techniques”, *Corrosion Science*, c. 112, ss. 408-417, 2016.
- [76] G. L. Makar & J. Kruger, “Corrosion of magnesium”, *International Materials Reviews*, c. 38, sayı 3, ss. 138-153, 1993.
- [77] O. S. Pokrovsky & J. Schott, “Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, c. 68, sayı 1, ss. 31-45, 2004.
- [78] L. Wang, T. Shinohara, & B.-P. Zhang, “Influence of deaerated condition on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in dilute NaCl solutions”, *Materials Transactions*, c. 50, sayı 11, ss. 2563-2569, 2009.
- [79] E. Michailidou, H. N. McMurray, & G. Williams, “Quantifying the role of transition metal electrodeposition in the cathodic activation of corroding magnesium”, *Journal of The Electrochemical Society*, c. 165, sayı 5, ss. 195-205, 2018.
- [80] D. Mercier, J. Światowska, S. Zanna, A. Seyeux, & P. Marcus, “Role of segregated iron at grain boundaries on Mg corrosion”, *Journal of The Electrochemical Society*, c. 165, sayı 2, ss. 42-49, 2018.
- [81] Y. Zheng, Y. Li, J. Chen, & Z. Zou, “Effects of tensile and compressive deformation on corrosion behaviour of a Mg–Zn alloy”, *Corrosion Science*, c. 90, ss. 445-450, 2015.
- [82] R. Willumeit, “Chemical surface alteration of biodegradable magnesium exposed to corrosion media”, *Acta Biomaterilia*, c. 7, sayı 6, ss. 2704-2715, 2011.
- [83] C. Zhao, H. Wu, P. Hou, J. Ni, P. Han, & X. Zhang, “Enhanced corrosion resistance and antibacterial property of Zn doped DCPD coating on biodegradable Mg”, *Materials Letter*, c. 180, ss. 42-46, 2016.
- [84] H. S. Han, “Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals”, *Materials Today*, c. 23, ss. 57-71, 2019.
- [85] H. R. Bakhsheshi-Rad, M. Abdollahi, E. Hamzah, A. F. Ismail, & M. Bahmanpour, “Modelling corrosion rate of biodegradable magnesium-based alloys: The case study of Mg-Zn-RE-xCa (x = 0, 0.5, 1.5, 3 and 6 wt%) alloys”, *Journal of Alloys and Compound*, c. 687, ss. 630-642, 2016.
- [86] D. Zhao, “Visual H₂ sensor for monitoring biodegradation of magnesium implants in vivo”, *Acta Biomaterilia*, c. 45, ss. 399-409, 2016.
- [87] Y. Yang, J. Scantlebury, & E. Koroleva, “A Study of calcareous deposits on cathodically protected mild steel in artificial seawater”, *Metals (Basel)*, c. 5, sayı 1, ss. 439-456, 2015.
- [88] X. Li, C. Chu, & P. K. Chu, “Effects of external stress on biodegradable orthopedic materials: A review”, *Bioactive Materials*, c. 1, sayı 1, ss. 77-84, 2016.
- [89] Y. Koo, “The effects of static and dynamic loading on biodegradable magnesium pins in vitro and in vivo”, *Scientific Reports*, c. 7, sayı 1, s. 14710, 2017.
- [90] D. Mei, S. Lamaka, X. Lu, & M. L. Zheludkevich, “Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review”, *Corrosion Science*, c. 171, sayı 1, ss. 1-14, 2020.

- [91] G. Williams, H. Dafydd, & R. Subramanian, “Chloride ion concentration effects on passivity breakdown in magnesium”, *The Electrochemical Society Transaction*, c. 58, sayı 31, ss. 23-34, 2014.
- [92] W. Ma, Y. Liu, W. Wang, & Y. Zhang, “Effects of electrolyte component in simulated body fluid on the corrosion behavior and mechanical integrity of magnesium”, *Corrosion Science*, c. 98, ss. 201-210, 2015.
- [93] M. Pannach, S. Bette, & D. Freyer, “Solubility equilibria in the system $Mg(OH)_2 - MgCl_2 - H_2O$ from 298 to 393 K”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, c. 62, sayı 4, ss. 1384-1396, 2017.
- [94] C. Taltavull, Z. Shi, B. Torres, J. Rams, & A. Atrens, “Influence of the chloride ion concentration on the corrosion of high-purity Mg, ZE41 and AZ91 in buffered Hank’s solution”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, c. 25, sayı 2, ss. 329-345, 2014.
- [95] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang, & P. K. Chu, “Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment”, *Acta Biomaterialia*, c. 4, sayı 6, ss. 2008-2015, 2008.
- [96] G. Baril & N. Pébère, “The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions”, *Corrosion Science*, c. 43, sayı 3, ss. 471-484, 2001.
- [97] L. Yang, Y. Wei, L. Hou, & D. Zhang, “Corrosion behaviour of die-cast AZ91D magnesium alloy in aqueous sulphate solutions”, *Corrosion Science*, c. 52, sayı 2, ss. 345-351, 2010.
- [98] N. A. Agha, F. Feyerabend, B. Mihailova, S. Heidrich, U. Bismayer, & R. Willumeit-Römer, “Magnesium degradation influenced by buffering salts in concentrations typical of in vitro and in vivo models”, *Materials Science and Engineering: C*, c. 58, ss. 817-825, 2016.
- [99] I. B. Leonor, A. I. Rodrigues, & R. L. Reis, “Designing biomaterials based on biomineralization for bone repair and regeneration”, içinde *Biomineralization and Biomaterials*, c. 1, ss. 377-404, 2016.
- [100] A. Dhanapal, S. Rajendraboopathy, V. Balasubramanian, S. R. Rao, & A. R. T. Zaman, “Effect of pH values, chloride ion concentration and exposure time on pitting corrosion rates of friction stir welded AZ61A magnesium alloy in sodium chloride solution using surface response methodology”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, c. 47, sayı 6, ss. 425-440, 2012.
- [101] N. T. Kirkland, “Buffer-regulated biocorrosion of pure magnesium”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, c. 23, sayı 2, ss. 283-291, 2012.
- [102] R.-C. Zeng, X.-T. Li, S.-Q. Li, F. Zhang, & E.-H. Han, “In vitro degradation of pure Mg in response to glucose”, *Scientific Reports*, c. 5, sayı 1, s. 13026, 2015.
- [103] J. Gonzalez, R. Q. Hou, E. P. S. Nidadavolu, R. Willumeit-Römer, & F. Feyerabend, “Magnesium degradation under physiological conditions – Best practice”, *Bioactive Materials*, c. 3, sayı 2, ss. 174-185, 2018.
- [104] Y. Liu, “Fundamental Theory of biodegradable metals—definition, criteria, and design”, *Advanced Functional Materials*, c. 29, sayı 18, ss. 1805402, 2019.
- [105] K. Kumar, R. S. Gill, & U. Batra, “Challenges and opportunities for biodegradable magnesium alloy implants”, *Materials Technology*, c. 33, sayı 2, ss.153-172, 2018.

- [106] V. V. Ramalingam, P. Ramasamy, M. Kovukkal, & G. Myilsamy, “Research and development in magnesium alloys for industrial and biomedical applications: A review”, *Metals and Materials International*, c. 26, sayı 4, ss. 409-430, 2020.
- [107] F. Rosalbino, S. de Negri, G. Scavino, & A. Saccone, “Microstructure and *in vitro* degradation performance of Mg-Zn-Mn alloys for biomedical application”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, c. 101, sayı 3, ss. 704-711, 2013.
- [108] R. Kumar & P. Katyal, “Effects of alloying elements on performance of biodegradable magnesium alloy”, *Materials Today: Proceedings*, c. 56, ss. 2443-2450, 2022.
- [109] C. Shuai, S. Li, S. Peng, P. Feng, Y. Lai, & C. Gao, “Biodegradable metallic bone implants”, *Materials Chemistry Frontiers*, c. 3, sayı 4, ss. 544-562, 2019.
- [110] X. Zhang, Z. Wang, G. Yuan, & Y. Xue, “Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Mg–Nd–Zn–Zr alloys by double extrusion”, *Materials Science and Engineering: B*, c. 177, sayı 13, ss. 1113-1119, 2012.
- [111] M. A. Moustafa, F. H. Samuel, & H. W. Doty, “Effect of solution heat treatment and additives on the microstructure of Al-Si (A413.1) automotive alloys”, *Journal of Materials Science*, c. 38, sayı 22, ss. 4507-4522, 2003.
- [112] Y. Wan, G. Xiong, H. Luo, F. He, Y. Huang, & X. Zhou, “Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy”, *Materials Design*, c. 29, sayı 10, ss. 2034-2037, 2008.
- [113] W. Xu, Y. C. Xin, B. Zhang, & X. Y. Li, “Stress corrosion cracking resistant nanostructured Al-Mg alloy with low angle grain boundaries”, *Acta Materilia*, c. 225, ss. 117607, 2022.
- [114] X. Yan, P. Wan, L. Tan, M. Zhao, C. Shuai, & K. Yang, “Influence of hybrid extrusion and solution treatment on the microstructure and degradation behavior of Mg-0.1Cu alloy”, *Materials Science and Engineering: B*, c. 229, ss. 105-117, 2018.
- [115] P. C. Ferreira, K. A. Piai, A. M. M. Takayanagui, & S. I. Segura-Muñoz, “Aluminum as a risk factor for Alzheimer’s disease”, *Revista Latino-Americana de Enfermagem*, c. 16, sayı 1, ss. 151-157, 2008.
- [116] Z. Wen, C. Wu, C. Dai, ve F. Yang, “Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid”, *Journal of Alloys Compounds*, c. 488, sayı 1, ss. 392-399, 2009.
- [117] C. Miura, “*In vivo* corrosion behaviour of magnesium alloy in association with surrounding tissue response in rats”, *Biomedical Materials*, c. 11, sayı 2, ss. 025001, 2016.
- [118] H. Yang, “Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications”, *Nature Communications*, c. 11, sayı 1, ss. 401-410, 2020.
- [119] D. Noviana, D. Paramitha, M. F. Ulum, & H. Hermawan, “The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats”, *Journal of Orthopaedic Translation*, c. 5, ss. 9-15, 2016.

- [120] Y. Ding, C. Wen, P. Hodgson, & Y. Li, “Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review”, *Journal of Materials Chemistry B*, c. 2, sayı 14, ss. 1912-1933, 2014.
- [121] B. Zhang, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang, & L. Geng, “Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions”, *Materials Science and Engineering: C*, c. 31, sayı 8, ss. 1667-1673, 2011.
- [122] Y. He, “Biocompatibility of bio-Mg-Zn alloy within bone with heart, liver, kidney and spleen”, *Science Bulletin (Beijing)*, c. 54, sayı 3, ss. 484-491, 2009.
- [123] S. V. S. Prasad, S. B. Prasad, K. Verma, R. K. Mishra, V. Kumar, & S. Singh, “The role and significance of Magnesium in modern day research-A review”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 10, sayı 1, ss. 1-61, 2022.
- [124] S. Song, G.-L. Song, W. Shen, & M. Liu, “Corrosion and electrochemical evaluation of coated magnesium alloys”, *Corrosion*, c. 68, sayı 1, ss. 015005-1-015005-12, 2012.
- [125] G. Eddy Jai Poinern, S. Brundavanam, & D. Fawcett, “Biomedical magnesium alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant”, *American Journal of Biomedical Engineering*, c. 2, sayı 6, ss. 218-240, 2013.
- [126] D. S. Gandel, M. A. Easton, M. A. Gibson, & N. Birbilis, “Influence of Mn and Zr on the corrosion of Al-Free Mg Alloys: Part 2—Impact of Mn and Zr on Mg alloy electrochemistry and corrosion”, *Corrosion*, c. 69, sayı 8, ss. 744-751, 2013.
- [127] N. Li & Y. Zheng, “Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review”, *Journal of Materials Science and Technology*, c. 29, sayı 6, ss. 489-502, 2013.
- [128] D. Ding, J. Roth, & R. Salvi, “Manganese is toxic to spiral ganglion neurons and hair cells in vitro”, *Neurotoxicology*, c. 32, sayı 2, ss. 233-241, 2011.
- [129] Y. Cheng, T. Qin, H. Wang, & Z. Zhang, “Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, c. 19, sayı 3, ss. 517-524, 2009.
- [130] J. Li, J. Huang, Y. Tian, & C. Liu, “Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, c. 19, sayı 1, ss. 50-54, 2009.
- [131] T. Ishizaki, I. Shigematsu, & N. Saito, “Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy”, *Surface Coating Technology*, c. 203, sayı 16, ss. 2288-2291, 2009.
- [132] M. Jamesh, S. Kumar, & T. S. N. Sankara Narayanan, “Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer’s solution - Long term evaluation by EIS”, *Corrosion Science*, c. 53, sayı 2, ss. 645-654, 2011.
- [133] L. Wu, F. Pan, M. Yang, J. Wu, & T. Liu, “As-cast microstructure and Sr-containing phases of AZ31 magnesium alloys with high Sr contents”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, c. 21, sayı 4, ss. 784-789, 2011.

- [134] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, & E. H. Han, “Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid”, *Materials Science and Engineering C*, c. 29, sayı 3, ss. 1039-1045, 2009.
- [135] C. Liu, Y. Zhao, Y. Chen, P. Liu, & K. Cai, “Surface modification of magnesium alloy via cathodic plasma electrolysis and its influence on corrosion resistance and cytocompatibility”, *Material Letter*, c. 132, ss. 15-18, 2014.
- [136] S.-H. Ye, “Surface modification of a biodegradable magnesium alloy with Phosphorylcholine (PC) and Sulfobetaine (SB) functional macromolecules for reduced thrombogenicity and acute corrosion resistance”, *Langmuir*, c. 29, sayı 26, ss. 8320-8327, 2013.
- [137] J. Wang, H. Jiang, Y. Bi, J. Sun, M. Chen, & D. Liu, “Effects of gas produced by degradation of Mg–Zn–Zr Alloy on cancellous bone tissue”, *Materials Science and Engineering: C*, c. 55, ss. 556-561, 2015.
- [138] M. Strzelecka, J. Iwaszko, M. Malik, & S. Tomczyński, “Surface modification of the AZ91 magnesium alloy”, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, c. 15, sayı 4, ss. 854-861, 2015.
- [139] Y. Sasikumar, M. M. Solomon, L. O. Olasunkanmi, & E. E. Ebenso, “Effect of surface treatment on the bioactivity and electrochemical behavior of magnesium alloys in simulated body fluid”, *Materials and Corrosion*, c. 68, sayı 7, ss. 776-790, 2017.
- [140] J. Hofstetter, “High-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys with excellent biodegradation performance”, *The Minerals, Metals & Materials Society*, c. 66, sayı 4, ss. 566-572, 2014.
- [141] Y.-L. Zhou, J. Liu, D.-M. Luo, & D. C. Chen, “Evaluation of the effect of Nd content and extrusion process on thermal conductivity of Mg-Mn-Zn-Nd alloys”, *Crystals (Basel)*, c. 8, sayı 11, s. 427, 2018.
- [142] R. Kumar & P. Katyal, “Effects of alloying elements on performance of biodegradable magnesium alloy”, *Materials Today: Proceedings*, c. 56, ss. 2443-2450, 2022.
- [143] L. Shi, S. Chen, M. B. Shahzad, Z. Wei, & B. Leng, “Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of an elastic poly (butyleneadipate-co-terephthalate) composite coating for AZ31 magnesium alloy vascular stents”, *Prog Organic Coating*, c. 172, ss. 107138, 2022.
- [144] C. Plaass, “Bioabsorbable magnesium versus standard titanium compression screws for fixation of distal metatarsal osteotomies – 3 year results of a randomized clinical trial”, *Journal of Orthopaedic Science*, c. 23, sayı 2, ss. 321-327, 2018.
- [145] J.-M. Seitz, A. Lucas, & M. Kirschner, “Magnesium-Based Compression Screws: A Novelty in the Clinical Use of Implants”, *The Minerals, Metals & Materials Society*, c. 68, sayı 4, ss. 1177-1182, 2016.
- [146] H. Windhagen, “Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study”, *Biomedical Engineering Online*, c. 12, sayı 1, sa. 62-72, 2013.
- [147] M. Ezechieli, “Biomechanical properties of a novel biodegradable magnesium-based interference screw”, *Orthopedic Review*, c. 8, sayı 2, ss. 1-10, 2016.

- [148] R. Biber, J. Pauser, M. Brem, & H. J. Bail, “Bioabsorbable metal screws in traumatology: A promising innovation”, *Trauma Case Reports*, c. 8, ss. 11-15, 2017.
- [149] H. Y. Ang, Y. Y. Huang, S. T. Lim, P. Wong, M. Joner, & N. Foin, “Mechanical behavior of polymer-based vs. metallic-based bioresorbable stents”, *Journal of Thoracic Disease*, c. 9, sayı S9, ss. 923-934, 2017.
- [150] R. Erbel, “Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial”, *The Lancet*, c. 369, sayı 9576, ss. 1869-1875, 2007.
- [151] L. Testa, “Sustained safety and clinical performance of a drug-eluting absorbable metal scaffold up to 24 months: pooled outcomes of BIOSOLVE-II and BIOSOLVE-III”, *EuroIntervention*, c. 13, sayı 4, ss. 432-439, 2017.
- [152] H. Hermawan, “Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications”, *Progress in Biomaterials*, c. 7, sayı 2, ss. 93-110, 2018.
- [153] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, & L. Qin, “Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective”, *Biomaterials*, c. 112, ss. 287-302, 2017.
- [154] X. Zhang, G. Yuan, L. Mao, J. Niu, & W. Ding, “Biocorrosion properties of as-extruded Mg–Nd–Zn–Zr alloy compared with commercial AZ31 and WE43 alloys”, *Materials Letter*, c. 66, sayı 1, ss. 209-211, 2012.
- [155] E. Willbold, “Magnesium alloys: A stony pathway from intensive research to clinical reality. Different test methods and approval-related considerations”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, c. 105, sayı 1, ss. 329-347, 2017.
- [156] W. Ding, “Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials”, *Regenerative Biomaterials*, c. 3, sayı 2, ss. 79-86, 2016.
- [157] L. M. Sithole, & N. Madushele, “Surface treatment of magnesium AZ61 alloy with stainless steel powder by friction stir processing”, *Procedia Manufacturing*, c. 35, ss. 1047-1053, 2019.
- [158] H. Hermawan, “Biodegradable metals: State of the art”, *Progress in Biomaterials*, c.1, sayı 1, ss. 13-22, 2012.
- [159] J. Wang, “Flow-induced corrosion behavior of absorbable magnesium-based stents”, *Acta Biomaterials*, c. 10, sayı 12, ss. 5213-5223, 2014.
- [160] T. Kokubo & H. Takadama, “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, c. 27, sayı 15, ss. 2907-2915, 2006.
- [161] P. Slepski, H. Gerengi, G. Gece, E. Kaya, M. Rizvi, & M. Szociński, “Electrochemical Evaluation of Sustainable Corrosion Inhibitors via Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Sustainable Corrosion Inhibitors I: Fundamentals, Methodologies, and Industrial Applications*, c.5, ss. 61-85, 2021.
- [162] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, & D. D. Macdonald, “Applications of Kramers—Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data—III. Stability and linearity”, *Electrochimica Acta*, c. 35, sayı 10, ss. 1559-1566, 1990.

- [163] D. D. Macdonald & M. Urquidi-Macdonald, "Application of kramers-kronig transforms in the analysis of electrochemical systems: 1. polarization resistance", *Journal of The Electrochemical Society*, c. 132, sayı 10, ss. 2316-2319, 1985.
- [164] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, & D. D. Macdonald, "Application of kramers-kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data: 11 . transformations in the complex plane", *Journal of The Electrochemical Society*, c. 133, sayı 10, ss. 2018-2024, 1986.
- [165] P. Slepski & K. Darowicki, "Optimization of impedance measurements using 'chirp' type perturbation signal", *Measurement*, c. 42, sayı 8, ss. 1220-1225, 2009.
- [166] K. Darowicki, P. Ślepski, & M. Szociński, "Novel application of dynamic electrochemical impedance monitoring to a cataphoretic coating process", *Progress in Organic Coating*, c. 149, ss. 126-139, 2020.
- [167] K. Darowicki, "Theoretical description of the measuring method of instantaneous impedance spectra", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, c. 486, sayı 2, ss. 101-105, 2000.
- [168] K. Darowicki, J. Orlikowski, & G. Lentka, "Instantaneous impedance spectra of a non-stationary model electrical system", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, c. 486, sayı 2, ss. 106-110, 2000.
- [169] K. Darowicki, S. Wysmulek, & A. Karólkowska, "Polynomial analysis as a new way of describing dynamic impedance spectra – Differential and relative impedance spectra", *Electrochemistry Communications*, c. 150, ss. 107476, 2023.
- [170] P. Slepski, M. Szocinski, G. Lentka, & K. Darowicki, "Novel fast non-linear electrochemical impedance method for corrosion investigations", *Measurement*, c. 173, ss. 1023-1056, 2021.
- [171] A. Atrens, G.L. Song, Z. Shi, A. Soltan, S. Johnston, & M. S. Dargusch, "Understanding the corrosion of Mg and Mg alloys", *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, c.1, ss. 515-534, 2018.
- [172] G. S. Frankel, A. Samaniego, & N. Birbilis, "Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces", *Corrosion Science*, c. 70, ss. 104-111, 2013.
- [173] J. A. Yuwono, C. D. Taylor, G. S. Frankel, N. Birbilis, & S. Fajardo, "Understanding the enhanced rates of hydrogen evolution on dissolving magnesium", *Electrochem Communication*, c. 104, s. 106482, 2019.
- [174] F. Malaret, "Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method", *Experimental Results*, c. 3, sayı 13, ss. 13-26, 2022.
- [175] K. D. Parry, K. F. Abd-El-Rahman, I. Brough, J. H. E. Freeman, J. Zhang, & A. R. Peaker, "The use of electron back-scattered diffraction to study the regrowth of amorphised silicon-based heterostructures", *Materials Science in Semiconductor Processing*, c. 4, sayı 1, ss. 121-123, 2001.
- [176] Y. Rabinovich, M. Esayanur, S. Daosukho, K. Byer, H. El-Shall, & S. Khan, "Atomic force microscopy measurement of the elastic properties of the kidney epithelial cells", *Journal of Colloid and Interface Science*, c. 285, sayı 1, ss. 125-135, 2005.
- [177] W. Kapłonek, "High-accuracy 3D optical profilometry for analysis of surface condition of modern circulated coins", *Materials*, c. 13, sayı 23, s. 531-532, 2020.

- [178] I. G. Shitu, “X-ray diffraction (XRD) profile analysis and optical properties of Klockmannite copper selenide nanoparticles synthesized via microwave assisted technique”, *Ceramics International*, c.1, ss. 203-2012, 2022.
- [179] A. Abarca, E. Canfranc, I. Sierra, & M. L. Marina, “A validated flame AAS method for determining magnesium in a multivitamin pharmaceutical preparation”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, c. 25, sayı 5-6, ss. 941-945, 2021.
- [180] H. Choe, “Evaluation of electrochemical impedance properties of anti-corrosion films by arc thermal metal spraying method”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, c. 1, sayı,3, ss. 30-35, 2015.
- [181] M. Ascencio, M. Pegguleryuz, & S. Omanovic, “An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time”, *Corrosion Science*, c. 87, ss. 489-503, 2014.
- [182] R. L. Sacci, F. Seland, & D. A. Harrington, “Dynamic electrochemical impedance spectroscopy, for electrocatalytic reactions”, *Electrochimica Acta*, c. 131, ss. 13-19, 2014.
- [183] A. S. Bandarenka, “Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy”, *Analyst*, c. 138, sayı 19, ss. 5540-5554, 2013.
- [184] H. Gerengi, “The use of dynamic electrochemical impedance spectroscopy in corrosion inhibitor studies”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, c. 54, sayı 3, ss. 536-540, 2018.
- [185] J. H. Chu, “A comparison study of Ce/La and Ca microalloying on the bio-corrosion behaviors of extruded Mg-Zn alloys”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 8, sayı 4, ss. 1269-1280, 2020.
- [186] X. N. Gu, W. Zheng, Y. Cheng, & Y. F. Zheng, “A study on alkaline heat treated Mg-Ca alloy for the control of the biocorrosion rate”, *Acta Biomaterialia*, c. 5, sayı 7, ss. 2790-2799, 2009.
- [187] H. Asadi, B. Suganthan, S. Ghalei, H. Handa, & R. P. Ramasamy, “A multifunctional polymeric coating incorporating lawsone with corrosion resistance and antibacterial activity for biomedical Mg alloys”, *Progress in Organic Coatings*, c. 153, ss. 1-12, 2012.
- [188] A. Witecka, “In vitro degradation of ZM21 magnesium alloy in simulated body fluids”, *Materials Science and Engineering C*, c. 65, ss. 59-69, 2016.
- [189] P. Yi, C. Dong, K. Xiao, & X. Li, “Study on corrosion behavior of β -Sn and intermetallic compounds phases in SAC305 alloy by in-situ EC-AFM and first-principles calculation”, *Corrosion Science*, c. 181, ss.1-8, 2021.
- [190] A. K. Shukla ve R. Balasubramaniam, “Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid”, *Corrosion Science*, c. 48, sayı 7, ss. 1696-1720, 2006.
- [191] I. Antoniac, “Controlling the degradation rate of biodegradable Mg-Zn-Mn alloys for orthopedic applications by electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating”, *Materials*, c. 13, sayı 2, 2020.

- [192] Y. Xin, C. Liu, X. Zhang, G. Tang, X. Tian, & P. K. Chu, “Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids”, *Journal of Materials Research*, c. 22, sayı 7, ss. 2004-2011, 2007.
- [193] F. Cao, “A Mg alloy with no hydrogen evolution during dissolution”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c.1, sayı 1, ss. 12-19, 2021.
- [194] J. Y. Uan, B. L. Yu, & X. L. Pan, “Morphological and microstructural characterization of the aragonitic CaCO₃/Mg,Al-Hydrotalcite coating on Mg-9 Wt Pct Al-1 Wt Pct Zn alloy to protect against corrosion”, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, c.1, sayı 1, ss. 3233-3245. 2008.
- [195] M. Esmaily, “Influence of temperature on the atmospheric corrosion of the Mg-Al alloy AM50”, *Corrosion Science*, c. 90, ss. 420-433, 2015.
- [196] S. Feliu & I. Llorente, “Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability”, *Applied Surface Science*, c. 347, ss. 736-746, 2015.
- [197] D. Horkavcová, A. Stříbny, K. Schuhladen, P. Bezdička, A. R. Boccaccini, & D. Rohanová, “Effect of buffer in simulated body fluid on morphology and crystallinity of hydroxyapatite precipitated on 45S5 bioactive glass-derived glass-ceramic scaffolds: comparison of Good’s buffer systems and TRIS”, *Material Today Chemistry*, c. 21, ss. 16-26, 2021.
- [198] V. Anand, K. J. Singh, K. Kaur, H. Kaur, & D. S. Arora, “B₂O₃-MgO-SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅-ZnO bioactive system for bone regeneration applications”, *Ceramic International*, c. 42, sayı 2, ss. 3638-3651, 2016.
- [199] W. A. Badawy, N. H. Hilal, M. El-Rabee, & H. Nady, “Electrochemical behavior of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions of different pH”, *Electrochimica Acta*, c. 55, sy 6, ss. 1880-1887, 2010.
- [200] M. P. Brady, “Tracer film growth study of hydrogen and oxygen from the corrosion of magnesium in water”, *Journal of The Electrochemical Society*, c. 161, sayı 9, ss. 395-404, 2014.
- [201] D. Persaud-Sharma & A. Mcgoron, “Biodegradable magnesium alloys: A review of material development and applications”, *Journal of Biomimetics, Biomaterials, and Tissue Engineering*, c. 12, sayı 1. ss. 25-39, 2012.
- [202] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, J. W. Drelich, & M. Vedani, “Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications”, *Acta Biomater*, c. 71, ss. 1-23, 2018.
- [203] C. García-Mintegui, “Zn-Mg and Zn-Cu alloys for stenting applications: From nanoscale mechanical characterization to in vitro degradation and biocompatibility”, *Bioact Mater*, c. 6, sayı 12, ss. 4430-4446, 2021.
- [204] A. Frignani, V. Grassi, F. Zanotto, & F. Zucchi, “Inhibition of AZ31 Mg alloy corrosion by anionic surfactants”, *Corrosion Science*, c. 63, ss. 29-39, 2012.
- [205] N. S. McIntyre & C. Chen, “Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions”, *Corrosion Science*, c. 40, sayı 10, ss. 1697-1709, 1998.
- [206] Y. Song, E.-H. Han, K. Dong, D. Shan, C. D. Yim, & B. S. You, “Effect of hydrogen on the corrosion behavior of the Mg-xZn alloys”, *Journal of Magnesium and Alloys*, c. 2, sayı 3, ss. 208-213, 2014.

- [207] L. Jiang, “Biodegradation of AZ31 and WE43 magnesium alloys in simulated body fluid”, *Journal of The Electrochemical Society*, c.3, sayı1,1, ss.106-115, 2015.
- [208] Y. Liu, M. Curioni, & Z. Liu, “Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rates of Mg-1Ca alloy in simulated body fluid”, *Electrochimica Acta*, c. 264, ss. 101-108, 2018.
- [209] G. Jiang, D. Xu, S. Guo, L. Liu, B. Hao, & M. Wang, “Corrosion behavior and mechanisms of Al₂O₃ and Mo coated Zircaloy-4 in high-temperature lithiated water”, *Corrosion Science*, c. 201, ss. 110270, 2022.
- [210] C. Wen, S. Guan, L. Peng, C. Ren, X. Wang, & Z. Hu, “Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications”, *Applied Surface Science*, c. 255, sayı 13, ss. 6433-6438, 2009.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Ertuğrul Kaya

Yabancı Dili :İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2023
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2017
Lisans	Biyoloji Öğretmenliği	Dokuz Eylül Üniversitesi	2015
Lise	Matematik-Fen Bilimleri	Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2010

YAYINLAR

Tezden Çıkan SCI Endeksli Yayınlar

[1] H. Gerengi, M. Cabrini, M. M. Solomon, E. Kaya, L. Gritti, & M. L. Yola, "Chemical, Electrochemical, and Surface Morphological Studies of the Corrosion Behavior of the AZ31 Alloy in Simulated Body Fluid: Effect of NaOH and H₂O₂ Surface Pretreatments on the Corrosion Resistance Property," *ACS Omega*, c. 7, sayı 30, ss. 26687–26700, 2022.

[2] E. Kaya, H. Gerengi & M. Cabrini, Effect of chemical treatment on the corrosion behavior of Mg-2Zn-1Mn (ZM21) magnesium alloy" *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08421-3>.

SCI Endeksli Yayınlar

- [1] M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya, E. Kaya & S. A. Umoren, "Synergistic inhibition of St37 steel corrosion in 15% H₂SO₄ solution by chitosan and iodide ion additives," *Cellulose*, c. 24, sayı. 2, ss. 931-950, 2017.
- [2] H. Gerengi, M. M. Solomon, M. Kurtay, G. Bereket, K. Göksen, M. Yıldız & E. Kaya, "Electrochemical and morphological assessments of inhibition level of 8-hydroxylquinoline for AA2024-T4 alloy in 3.5% NaCl solution," *Journal of Adhesion Science and Technology*, c. 32, ss. 207-223, 2017.
- [3] M. M. Solomon, H. Gerengi, S. A. Umoren, N. B. Essien, U. B. Essien & E. Kaya, "Gum Arabic-silver nanoparticles composite as a green anticorrosive formulation for steel corrosion in strong acid media," *Carbohydrate Polymers*, c. 181, ss. 43-55, 2018.
- [4] H. Gerengi, M. M. Solomon, E. Kaya, F. E. Bağcı & E. J. Abai, "An evaluation of the anticorrosion effect of ethylene glycol for AA7075-T6 alloy in 3.5% NaCl solution," *Measurement*, c. 116, ss. 264-272, 2018.
- [5] M. Yıldız, H. Gerengi, M.M. Solomon, E. Kaya & S.A. Umoren, "Influence of 1-butyl-1-methylpiperidinium tetrafluoroborate on St37 steel dissolution behavior in HCl environment," *Chemical Engineering Communications*, c. 205, ss. 538-548, 2018.
- [6] H. Gerengi, M. M. Solomon, S. Öztürk, A. Yıldırım, G. Gece & E. Kaya, "Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitron against St37 steel corrosion in acidic medium: Experimental and theoretical approaches," *Materials Science & Engineering C*, c. 93, ss. 539-553, 2018.
- [7] H. Gerengi, N. Şen, İ. Uygur & E. Kaya, "Corrosion behavior of dual phase 600 and 800 steels in 3.5 wt. % NaCl environment," *Journal of Adhesion Science and Technology*, c. 34, ss. 903-915, 2020.
- [8] H. Gerengi, R. Cakmak, B. Dag, M. M. Solomon, H. A. A. Tuysuz & E. Kaya, "Synthesis and anticorrosion studies of 4-[(2-nitroacetophenonylidene)-amino]-antipyrine on SAE 1012 carbon steel in 15 wt.% HCl solution," *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2020.
- [9] H. Gerengi, M. Cabrini, M. M. Solomon, & E. Kaya, "Assessment of the corrosion behaviour of untreated and chemically treated pure magnesium in simulated body fluid," *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2022.

- [10] H. Gerengi, M. Cabrini, M. M. Solomon, E. Kaya, L. Gritti, & M. L. Yola, “Chemical, Electrochemical, and Surface Morphological Studies of the Corrosion Behavior of the AZ31 Alloy in Simulated Body Fluid: Effect of NaOH and H₂O₂ Surface Pretreatments on the Corrosion Resistance Property,” *ACS Omega*, c. 7, sayı 30, ss. 26687–26700, 2022.
- [11] H. Gerengi, M. Cabrini, M. M. Solomon, & E. Kaya, “Understanding the Corrosion Behavior of the AZ91D Alloy in Simulated Body Fluid through the Use of Dynamic EIS,” *ACS Omega*, c. 7, sayı 14, ss. 11929–11938, 2022.
- [12] E. Kaya, H. Gerengi & M. Cabrini, Effect of chemical treatment on the corrosion behavior of Mg-2Zn-1Mn (ZM21) magnesium alloy” *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08421-3>.