



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK BASINÇLI DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN
BİYOBOZUNUR Mg ALAŞIMLARININ MEKANİK VE KOROZYON
ÖZELLİKLERİNE NADİR ELEMENT İLAVESİNİN ETKİSİ**

Selma ÖZARSLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HATAY
TEMMUZ-2018



T.C.

HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK BASINÇLI DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN
BİYOBOZUNUR Mg ALAŞIMLARININ MEKANİK VE KOROZYON
ÖZELLİKLERİNE NADİR ELEMENT İLAVESİNİN ETKİSİ**

Selma ÖZARSLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HATAY
TEMMUZ-2018

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK BASINÇLI DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BİYOBOZUNUR
Mg ALAŞIMLARININ MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNE
NADİR ELEMENT İLAVESİNİN ETKİSİ

Selma ÖZARSLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Doç. Dr. İdris SORAR danışmanlığında ve Doç. Dr. Hüseyin ŞEVİK ikinci danışmanlığında hazırlanan bu tez **12/07/2018** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. İdris SORAR
Başkan

Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Üye

Doç. Dr. Tarık AYDOĞMUŞ
Üye

Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Güven YARKADAŞ
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HMKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 16544

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

12/07/2018

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Selma ÖZARSLAN

ÖZET

YÜKSEK BASINÇLI DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BİYOBOZUNUR Mg ALAŞIMLARININ MEKANİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNE NADİR ELEMENT İLAVESİNİN ETKİSİ

Bu çalışmada, yüksek basınçlı döküm yöntemi kullanılarak magnezyum-kalay esaslı alaşımların üretimi gerçekleştirilmiştir. Saf magnezyuma (Mg) ağırlıkça %4 kalay (Sn) elementi ilave edilmiş ve üretilen Mg-4Sn alaşımı ana alaşım olarak belirlenmiştir. Daha sonra Mg-4Sn esaslı alaşımlara ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında seryum(Ce), lantanyum (La) ve itriyum (Y) nadir toprak elementleri ilave edilmiştir. Üretilen Mg-4Sn, Mg-4Sn-xCe, Mg-4Sn-xLa ve Mg-4Sn-xY (x=%1, 2 ve 4) magnezyum alaşımlarının biyobozunur malzeme olarak kullanımı araştırılmıştır. Her bir alaşımın mikroyapısal, mekaniksel ve korozyon özellikleri belirlenmiştir. Alaşımların mikroyapı özellikleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), enerji dağılımlı element (EDS) analizi ve X-ışını difraksiyon (XRD) analizi kullanılarak incelenmiştir. Bu analizler yardımı ile magnezyuma ilave edilen alaşım elementlerinin oluşturduğu fazlar tespit edilmiştir. Elde edilen alaşımların mekanik özelliklerinin belirlenmesi için nanoindentasyon, mikrosertlik ve çekme testleri yapılmıştır. Nanoindentasyon ve mikrosertlik testleri gerçekleştirilerek her bir alaşımın nano ve mikro sertlik değerleri ile indirgenmiş elastik modül değerleri ölçülmüştür. Çekme testleri ile alaşımların akma ve çekme mukavemetinin yanı sıra yüzde uzama değerleri de tespit edilmiştir. Alaşımların biyokorozyon davranışlarını incelemek üzere yapay vücut sıvısı olarak kullanılan Hanks dengeli tuz solüsyonu (Hanks Balanced Salt Solution; HBSS) içerisinde, potansiyodinamik polarizasyon testi ve kütle kaybı yöntemi ile alaşımların korozyon hızları tespit edilmiştir.

Mikroyapı analizleri sonucunda ilave edilen Ce, La ve Y nadir toprak elementlerinin Mg-4Sn alaşımının mikroyapısını önemli ölçüde etkilediği, yeni intermetalik fazların oluştuğu, dane boyutunu değiştirdiği tespit edilmiştir. Mg-4Sn alaşımına; Ce, La ve Y alaşım elementlerinin artan ağırlık oranlarında ilave edilmesiyle bütün alaşımların nano ve mikrosertlik değerleri ve indirgenmiş elastik modül değerlerinin arttığı görülmüştür. Yapılan çekme testleri ile Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 Ce ilavesi ile akma ve çekme mukavemeti değerinin arttığı görülmüştür. Daha fazla Ce ilavesiyle akma mukavemeti değerinin sabit kaldığı, çekme mukavemeti değerinin ve yüzde uzama değerinin ise artmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Mg-4Sn alaşımına La alaşım elementi ilavesinin artması ile ana alaşımın akma mukavemeti ve yüzde uzama miktarı artmış, fakat ağırlıkça %2 La ilavesine kadar ana alaşımın çekme mukavemeti değerini artırırken daha fazla La ilavesi çekme mukavemeti değerini bir miktar düşürmüştür. Ana alaşıma Y elementi ilavesi akma mukavemeti ve yüzde uzama değerini artırırken, çekme mukavemeti ağırlıkça %1 Y ilavesi ile artmış, fakat daha fazla Y ilavesi ile düşüş göstermiştir. Yapılan mekanik testler, mikroyapı analizinden elde edilen veriler ile birlikte yorumlanmıştır. Alaşımların biyokorozyon davranışını incelemek üzere gerçekleştirilen korozyon testleri sonucunda Mg-4Sn alaşımına Ce ve La ilavesinin ağırlıkça %1 olması halinde ana alaşımın bozunma hızını azalttığı, daha fazla oranlarda Ce ve La ilavesinin ana alaşımın bozunma hızını arttırdığı tespit edilmiştir. Mg-4Sn alaşımına ilave edilen Y miktarının artması ile alaşımın korozyon direncinin arttığı, ağırlıkça %4 Y ilavesi ile en iyi sonucun elde edildiği görülmüştür.

Yapılan alışmalar sonucunda Mg-4Sn alaşımına ilave edilen Ce, La ve Y alaşım elementlerinin ilave oranlarının alaşımın mikroyapısal, mekanik ve korozyon özelliklerinde önemli etkilere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Alaşımların mekanik ve biyokorozyon özellikleri göz önünde bulundurulduğunda Mg-4Sn-1Ce ve Mg-4Sn-1La alaşımlarının biyobozunur magnezyum alaşımı olarak kardiyovasküler stent olarak kullanılabilirliğinin olduğu, Mg-4Sn-2Y alaşımının ise biyobozunur ortopedik implant malzemesi olarak kullanılabilir olduğu dşnlmektedir.

2018, 135 sayfa

Anahtar kelimeler: Biyobozunur magnezyum alaşımları, Magnezyum-kalay alaşımları
Yüksek basınçlı dkm yöntemi, Mekanik zellikler, Korozyon zellikleri.



ABSTRACT

THE EFFECT OF RARE ELEMENT ADDITION ON THE MECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES OF BIODEGRADABLE Mg ALLOYS PRODUCED BY HIGH PRESSURE DIE CASTING METHOD

In this work, magnesium-tin based alloys were produced by high pressure die casting method. Pure magnesium (Mg) was added in an amount of 4% tin (Sn) and the produced Mg-4Sn alloy was identified as the main alloy. Subsequently, cerium (Ce), lanthanum (La) and yttrium (Y) rare earth elements were added to the Mg-4Sn based alloys in ratios of 1, 2 and 4% by weight. The use of Mg-4Sn, Mg-4Sn-xCe, Mg-4Sn-xLa and Mg-4Sn-xY ($x = 1, 2$ and 4) magnesium alloys as biodegradable materials was investigated. The microstructural, mechanical and corrosion properties of each alloy have been determined. Microstructure properties of alloys were investigated using Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Energy Dispersive Element (EDS) analysis and X-Ray Diffraction (XRD) analysis. With the help of these analyzes, phases formed by alloying elements added to magnesium were determined. Nanoindentation, microhardness tests and tensile tests were performed to determine the mechanical properties of the produced alloys. Nanoindentation and microhardness tests were used to measure the elastic modulus values of each alloy with reduced nano and micro hardness values. Tensile tests were also determined the elongation values of the alloys as well as yield and tensile strength. To investigate the biocorrosion behaviors of alloys, corrosion rates of alloys were determined by using Hanks Balanced Salt Solution (HBSS) as the artificial body fluid, potentiodynamic polarization test and mass loss method.

It was determined that rare earth elements of Ce, La and Y added of the microstructure analysis significantly affected the microstructure of Mg-4Sn alloy, formed new intermetallic phases and changed grain size. Mg-4Sn alloy; the addition of Ce, La and Y alloying elements at increasing weight ratios showed that nano and microhardness values and reduced elastic modulus values of all alloys increased. Tensile tests showed that the yield strength and tensile strength values increased with addition of 2% wt. Ce to the Mg-4Sn alloy. It was determined that the yield strength value remained constant while the tensile strength value and the elongation value continued to increase with the addition of more Ce. With the increase of the La alloy element addition to the Mg-4Sn alloy, the yield strength and elongation of the main alloy increased, but increased the tensile strength value of the main alloy to 2% wt. La addition, while the addition of La reduced the tensile strength value slightly. While the main alloying addition of Y element increased the yield strength and percent elongation, the tensile strength increased by 1% wt. addition but decreased by more Y addition. The mechanical tests were interpreted together with the data obtained from the microstructure analysis. As a result of the corrosion tests carried out to investigate the biocorrosion behavior of the alloys, the addition of Ce and La to the Mg-4Sn alloy decreased the corrosion rate of the main alloy if the Ce and La additions were 1% by weight and the addition of Ce and La at more ratios increased the corrosion rate of the main alloy. It has been found that with the increase of the amount of Y added to the Mg-4Sn alloy, the corrosion resistance of the alloy increases and the best results is obtained with addition of 4% Y by weight.

As a result of the studies, it has been concluded that the addition ratios of the alloying elements Ce, La and Y added to the Mg-4Sn alloy have significant effects on the microstructure, mechanical and corrosion properties of the alloy. Mg-4Sn-1Ce and Mg-4Sn-1La alloys can be used as biodegradable magnesium alloy as a cardiovascular stent and Mg-4Sn-2Y alloy can be used as biodegradable orthopedic implant material when mechanical and biocorrosive properties of alloys are taken into consideration.

2018, 135 pages

Keywords: Biodegradable magnesium alloys, Magnesium-tin alloys, High pressure die casting method, Mechanical properties, Corrosion properties.



TEŞEKKÜR

Uzun bir süre boyunca hayatımın belirli bir kısmını kapsamış olan ve laboratuvar çalışmalarımı adeta bir yaşam biçimine dönüştüren, akademik yaşamım boyunca bana yol gösterecek tecrübeler kazandıran böyle bir çalışmanın alanımda başka araştırmacılar için de yararlı olacağı kanısındayım.

Bu çalışma, yalnız benim çaba ve gayretimle sonuçlanamazdı. Şu halde, çalışmanın başarı ile sonuçlanması adına değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli danışman hocam Doç. Dr. İdris SORAR'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmasının yanı sıra her türlü maddi ve manevi imkânı sağlayan Mersin Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Öğretim Üyesi değerli danışman hocam Doç. Dr. Hüseyin ŞEVİK'e teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisans tezim boyunca kendisinden akademik hayatım boyunca yararlanacağım bilgiler öğrendiğim Sayın Prof. Dr. Gültekin ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca korozyon çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN ve Prof. Dr. Tuncay ÖZYILMAZ'a çok teşekkür ederim. Kıymetli mesai arkadaşım Dr. Ali TOZAR'a ve Dr. Selvin USTABAŞ TURGUT'a yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Selim ÇİFTYÜREK'e laboratuvar çalışmalarım boyunca numuneleri hazırlama sürecinde göstermiş olduğu yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli dostlarıma teşekkür ederim. Sevgili annem, babam ve kardeşlerime bu zorlu süreçte yanımda oldukları ve sevgilerini eksik etmedikleri için minnet borçluyum, iyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Biyomalzemeler	1
1.2. Biyobozunur Malzeme Olarak Magnezyum	3
1.2.1. Magnezyumun Ortopedik Uygulamadaki Kullanımı.....	8
1.2.2. Magnezyumun Kardiyovasküler Stent Uygulamasındaki Kullanımı	11
1.3. Biyobozunur Magnezyum Alaşımlarının Tasarımı.....	14
1.3.1. Üretim Yönteminin Belirlenmesi.....	14
1.3.2. Alaşım Elementlerinin Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Etkisi	16
1.4. Çalışmanın Amacı.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Magnezyum.....	28
3.1.2. Magnezyum- Kalay Alaşımları	29
3.1.3. Magnezyum- Nadir Toprak Elementi İlaveli Alaşımlar	30
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. Magnezyum Alaşımlarının Üretilmesi	31
3.2.2. Mikroyapı Analizleri.....	34
3.2.3. Çekme Testleri	35
3.2.4. Sertlik Testleri.....	36
3.2.4. Korozyon Testleri	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	44
4.1. Mikroyapı Çalışmaları	44
4.2. Çekme Testleri	67
4.3. Sertlik Testleri.....	78
4.4. Korozyon Testleri.....	91
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	115
5.1. Sonuçlar.....	115
5.2. Öneriler	119
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	135

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	a) Biyobozunur polimer (polilaktik) b) Bir domuzun uyluk kemiğine implant edilen Mg çubuğunun 18 hafta sonraki floroskopik görüntüsü c) Mg implantı etrafında gözlemlenen gaz baloncukları (Witte ve ark., 2005).....	4
Şekil 1.2.	a) Femoral kondilde Mg-5Ca-1Zn magnezyum alaşımlı kemik vidası ekstrüde edilmiş histoloji b) kemik vidanın enine kesitinin büyütülmüş görünümü, c) ameliyattan 24 hafta sonra kemik vidasının mikro-bilgisayarlı tomografisi (Cha ve ark., 2013).	10
Şekil 1.3.	Koroner stent implant örneği: a) kateter stenti tıkanıklık bölgesine gönderir, b) stenti plakaya itmek için balon şişirilir ve daralmış atardamarın açılması sağlanır, c) kateter çıkarılır ve stent arteri desteklemek ve kan akışını düzeltmek için bir süre kalır	11
Şekil 3.1.	Mg-Sn denge diyagramı.....	29
Şekil 3.2.	Numunelerin ergitilmesinde kullanılan indüksiyon fırını ve silisyum karbür pota (Mersin Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi).....	32
Şekil 3.3.	Yüksek basınçlı döküm cihazı (Mersin Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi)	32
Şekil 3.4.	Yüksek basınçlı döküm cihazında kullanılan metal kalıp (Mersin Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi).....	33
Şekil 3.5.	Basınçlı döküm yöntemi ile üretilen magnezyum alaşımları.....	34
Şekil 3.6.	Metalografik analiz yapılacak numunelerin görüntüleri.....	34
Şekil 3.7.	RAAGEN marka çekme cihazı.....	36
Şekil 3.8.	Maksimum kuvvet uygulanan bir malzemede uç geometrisinin sistematik gösterimi (Meng, 2010)	37
Şekil 3.9.	Oliver-Pharr metoduna göre yük-yerdeğiştirme eğrisinin sistematik gösterimi (Oliver ve Pharr, 1992)	37
Şekil 3.10.	Tafel eğrilerini (kırmızı kesikli çizgi) kullanarak deneysel polarizasyon eğrisinden (siyah sabit çizgi) Mg korozyon hızının belirlenmesinin şematik açıklaması	41
Şekil 4.1.	Mg-4Sn alaşımının XRD analizi.....	44
Şekil 4.2.	Mg-4Sn-1Ce alaşımının XRD analizi.....	45
Şekil 4.3.	Mg-4Sn-2Ce alaşımının XRD analizi.....	46
Şekil 4.4.	Mg-4Sn-4Ce alaşımının XRD analizi.....	46
Şekil 4.5.	Mg-4Sn-1La alaşımının XRD analizi	47
Şekil 4.6.	Mg-4Sn-2La alaşımının XRD analizi	48
Şekil 4.7.	Mg-4Sn-4La alaşımının XRD analizi	48
Şekil 4.8.	Mg-4Sn-1Y alaşımının XRD analizi	49
Şekil 4.9.	Mg-4Sn-2Y alaşımının XRD analizi	50
Şekil 4.10.	Mg-4Sn-4Y alaşımının XRD analizi	51
Şekil 4.11.	a) Mg-4Sn (3 kX) ve b) Mg-4Sn (7 kX) alaşımlarının SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital).....	52

Şekil 4.12.	Mg-4Sn-1Ce alaşımının a) 1,5 kX b) 20 kX c)40 kX ve d)70 kX büyütmelemlerde SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital)	53
Şekil 4.13.	a) Mg-4Sn-4Ce (3 kX) ve b) Mg-Sn-4Ce (50 kX) SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital).....	54
Şekil 4.14.	Mg-4Sn-4Ce alaşımının SEM ve EDS nokta analizi.....	55
Şekil 4.15.	a) Mg-4Sn-4Ce ve (15 kX) b) Mg-4Sn-4Ce (25 kX) SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital).....	56
Şekil 4.16.	a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Ce, c) Mg-4Sn-2Ce ve d) Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının SEM mikroyapısı (Nital).....	57
Şekil 4.17.	Mg-4Sn-1La alaşımının SEM ve EDS analizi	58
Şekil 4.18.	Mg-4Sn-4La alaşımının SEM görüntüleri (Nital)	59
Şekil 4.19.	Mg-4Sn-4La alaşımının SEM ve EDS analizi.....	60
Şekil 4.20.	Mg-4Sn-4La alaşımına ait EDS taramalı alan analiz sonuçları	61
Şekil 4.21.	a) Mg-4Sn ve b) Mg-4Sn-1La, c) Mg-4Sn-2La ve d) Mg-4Sn-4La alaşımlarının SEM mikroyapısı (Nital).....	62
Şekil 4.22.	Mg-4Sn-1Y alaşımının a) 1,5 kX, b) 3 kX, c) 60Kx ve d) 50 kX büyütmelemlerindeki SEM ve EDS analizi	63
Şekil 4.23.	Mg-4Sn-1Y alaşımının SEM ve EDS taramalı alan analizi	64
Şekil 4.24.	Mg-4Sn-2Y alaşımının a) 5 kX ve b) 30 kX büyütmelemlerindeki SEM ve EDS analizi	65
Şekil 4.25.	Mg-4Sn-4Y alaşımının a) 5 kX ve b) 30 kX büyütmelemlerindeki SEM ve EDS analizi	66
Şekil 4.26.	a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Y, c) Mg-4Sn-2Y ve d) Mg-4Sn-4Y alaşımlarının SEM mikroyapısı (Nital).....	67
Şekil 4.27.	Mg-Sn-Ce alaşımlarının a mukavemeti grafiği	70
Şekil 4.28.	Mg-Sn-Ce alaşımlarının çekme mukavemeti grafiği.....	70
Şekil 4.29.	Mg-Sn-Ce alaşımlarının yüzde uzama grafiği.....	71
Şekil 4.30.	Mg-Sn-La alaşımlarının akma mukavemeti grafiği.....	73
Şekil 4.31.	Mg-Sn-La alaşımlarının çekme mukavemeti grafiği.....	73
Şekil 4.32.	Mg-Sn-La alaşımlarının yüzde uzama grafiği	74
Şekil 4.33.	Mg-Sn-Y alaşımlarının akma mukavemeti grafiği	76
Şekil 4.34.	Mg-Sn-Y alaşımlarının çekme mukavemeti grafiği	76
Şekil 4.35.	Mg-Sn-Y alaşımlarının yüzde uzama grafiği.....	77
Şekil 4.36.	Magnezyum alaşımlarına uygulanan nanoindentasyon testi sonrası yüzeyin a) Topografik SPM görüntüsü (50 x 50 µm ²) ve b) Gradyent SPM görüntüsü (50 x 50 µm ²)	79
Şekil 4.37.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının yük-yer değiştirme eğrileri.....	80
Şekil 4.38.	a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Ce, c) Mg-4Sn-2Ce ve d) Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri (10 x 10 µm ²)	81

Şekil 4.39.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının mikrosertlik grafiği	83
Şekil 4.40.	a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Ce, c) Mg-4Sn-2Ce, d)Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının Vickers izlerinin optik görüntüleri.....	83
Şekil 4.41.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının yük- yer değiştirme eğrileri.....	85
Şekil 4.42.	a) Mg-4Sn ve b) Mg-4Sn-1La, c) Mg-4Sn-2La ve d) Mg-4Sn-4La magnezyum alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri (10x10 µm ²).....	86
Şekil 4.43.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La magnezyum alaşımlarının mikrosertlik grafiği	87
Şekil 4.44.	a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1La, c) Mg-4Sn-2La, d)Mg-4Sn-4La magnezyum alaşımlarının Vickers izlerinin optik görüntüleri	88
Şekil 4.45.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının yük- yer değiştirme eğrileri.....	88
Şekil 4.46.	a) Mg-4Sn ve b) Mg-4Sn-1Y, c) Mg-4Sn-2Y ve d) Mg-4Sn-4Y alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri (10x10 µm ²).....	89
Şekil 4.47.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Yve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının mikrosertlik grafiği	90
Şekil 4.48.	a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Y, c) Mg-4Sn-2Y, d)Mg-4Sn-4Y alaşımlarının Vickers izlerinin optik görüntüleri.....	91
Şekil 4.49.	Mg-Sn-RE magnezyum alaşımlarının daldırma testi öncesi görüntüleri.....	93
Şekil 4.50.	Mg-Sn-REE magnezyum alaşımlarının 3 günlük daldırma testi sonrası görüntüleri	93
Şekil 4.51.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki pH değişim grafiği	95
Şekil 4.52.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki bozunma hızı grafiği.....	96
Şekil 4.53.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları	97
Şekil 4.54.	Mg-4Sn (1), Mg-4Sn-1Ce (2), Mg-4Sn-2Ce (3) ve Mg-4Sn-4Ce (4) alaşımlarının HBSS içerisinde 7 günlük daldırma testi sonrası görüntüleri.....	97
Şekil 4.55.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrileri	99
Şekil 4.56.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki pH değişim grafiği	102
Şekil 4.57.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları	103
Şekil 4.58.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları	104

Şekil 4.59.	Mg-4Sn-1La (5), Mg-4Sn-2La (6) ve Mg-4Sn-4La (7) alaşımlarının HBSS içerisinde 7 günlük daldırma testi sonrası görüntüleri.....	105
Şekil 4.60.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrileri	106
Şekil 4.61.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki pH değişim grafiği.....	107
Şekil 4.62.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki bozunma hızları grafiği.....	108
Şekil 4.63.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları	109
Şekil 4.64.	Mg-4Sn-1Y (8), Mg-4Sn-2Y (9) ve Mg-4Sn-4Y (10) alaşımlarının HBSS içerisinde 7. gün sonundaki bozunma görüntüleri.....	109
Şekil 4.65.	Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrileri	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. İmplant olarak bazı biyomalzemeler ve kullanım alanları (Chen ve Thouas, 2015)	1
Çizelge 1.2. Bazı doku ve malzemelerin mekanik özellikleri (Gu ve Zheng., 2010)	7
Çizelge 1.3. Oda sıcaklığında döküm yöntemi ile üretilen bazı magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri (Penghuai ve ark.,2014)	17
Çizelge 3.1. Üretilen numunelerin ağırlıkça yüzde oranları	30
Çizelge 3.2. Üretilen numunelerin miktarları (gr)	33
Çizelge 4.1. Mg-4Sn-xCe, Mg-4Sn-xLa ve Mg-4Sn-xY (x= % 0, 1, 2 ve 4) alaşımlarının akma, çekme mukavemeti ve yüzde uzama değerleri.....	69
Çizelge 4.2. Mg-Sn-RE alaşımlarının Vickers mikrosertlik, nanosertlik ve elastik modül değerleri	79
Çizelge 4.3. Üretilen alaşımlarda bulunan fazların mikrosertlik (HV) değerleri.....	82
Çizelge 4.4. Magnezyum alaşımlarının korozyon verileri	98
Çizelge 4.5. Mg, Sn, Ce, La ve Y elementlerinin günlük alım dozları ve insan vücudunda bulunma miktarları (Anonymous).....	113
Çizelge 4.6. Bazı biyobozunur magnezyum alaşımlarının mekanik ve korozyon değerleri (Moravej ve Diego Mantovani, 2011)	114

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Ag/AgCl	: Gümüş/gümüş klorür
Al	: Alüminyum
Ca	: Kalsiyum
CaCl ₂	: Kalsiyum klorür
Ce	: Seryum
Co	: Kobalt
CO ₂	: Karbondioksit
HCl	: Hidroklorik asit
KCl	: Potasyum klorür
La	: Lantanyum
Mg (OH) ₂	: Magnezyum hidroksit
Mg	: Magnezyum
MgCl ₂	: Magnezyum klorür
MgF ₂	: Magnezyum florür
Mn	: Mangan
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
NaCl	: Sodyum klorür
NaHCO ₃	: Sodyum hidrojen karbonat
RE	: Nadir toprak elementi
SF ₆	: Sülfür hegzaförür
Sn	: Kalay
Ta	: Tantalyum
Y	: İtriyum
Zn	: Çinko

KISALTMALAR

ASM	: Amerikan Malzeme Derneği
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Derneği
CR	: Korozyon hızı

E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
EIS	: Elektro İmpedans Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu
GPa	: Gigapaskal
GRF	: Büyüme sınırlama faktörü
HBSS	: Hanks dengeli tuz solüsyonu
HV	: Vickers sertlik birimi
I_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
MPa	: Megapaskal
OCP	: Açık devre potansiyeli
OM	: Optik mikroskop
PLGA	: Poli-laktik-ko-glikolik asit
PLLA	: Poli-l-laktik asit
ppm	: Milyonda bir
r	: İyon yarıçapı
sa	: Saat
SBF	: Yapay vücut sıvısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SPM	: Taramalı Uç Mikroskopu
UTS	: Son çekme mukavemeti
V	: Volt
XRD	: X ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

1.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler canlı doku veya organların görev ve fonksiyonlarını yerine getirmek ve desteklemek için kullanılan doğal ve sentetik malzemelerdir. Biyomalzemeler genellikle; metalik, seramik, polimerik ve kompozit malzemeler olmak üzere dört ana başlıkta gruplandırılmaktadır.

Metalik biyomalzemelerin kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmakla birlikte 19. yy'da kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Metalik implantların gelişimi öncelikle kemik onarımı ve uzun kemiklerin iç kırıklarının sabitlenmesi gibi gereksinimlere yöneliktir. Bununla birlikte, demir, altın veya gümüşten yapılmış spinal teller ve kemik iğneleri gibi metalik malzemelerin implante edilmesine yönelik hiçbir girişim, Lister'in aseptik cerrahi tekniğinin 1860'larda uygulanmasına kadar başarılı olmamıştır (Park ve Lakes, 1992). Daha sonraları ortopedi cerrahisinde metalik malzemeler daha baskın hale gelmiş, geçici implantlar (örneğin, kemik plakaları, pimler ve vidalar) ve kalıcı implantlar (örneğin toplam eklem replasmanları) dahil olmak üzere çoğu ortopedik uygulamalarda önemli bir rol üstlenmişlerdir (Mazzocca ve ark., 2008; Chen ve Thouas'dan, 2015). Aynı zamanda metaller, diş dolguları ve kökleri de dahil olmak üzere, diş ve ortodontik uygulamalarda da kullanım alanı bulmuştur (Rupp ve ark., 1996; Chen ve Thouas'dan, 2015). Son yıllarda, metalik biyomalzemeler ile ilgili çalışmalar, vasküler stent olarak NiTi şekil hafızalı alaşımların uygulanması (Biehl ve ark., 2002; Chen ve Thouas'dan, 2015) ve yenilikçi magnezyum bazlı alaşımların geliştirilmesi gibi sert dokuların veya organların geleneksel olmayan tekniklerle rekonstrüktif cerrahinin uygulanmasına yönelik gerçekleştirilmektedir (Zberg ve ark., 2009; Chen ve Thouas'dan, 2015).

Bazı metalik biyomalzemeler Çizelge 1.1'de gösterilmektedir. Bu çizelgede ilk üç grupta bulunan biyomalzemeler ABD Gıda ve İlaç Kurumu (United States Food and Drug Administration; FDA) tarafından kabul edilmiş ve rutin olarak insan vücudunda kullanılan malzemelerdir. Bu biyomalzemelerin haricinde diğer grupta yer alan biyomalzemelerin olası etkileri ise halen araştırılmaktadır (Chen ve Thouas, 2015).

Çizelge 1.1. İmplant olarak bazı biyomalzemeler ve kullanım alanları (Chen ve Thouas, 2015)

Tipi	Başlıca Kullanımı	Ref.
Paslanmaz Çelik	Geçici aygıtlar (fraktür plaka, vida, kalça çivisi vb.) Kalça protezi	Geetha ve ark, 2009
Co esaslı alaşımlar	Kalça eklemi değiştirme Dişçilik uygulamaları	Geetha ve ark, 2009
Ti esaslı alaşımları	CoCrMo ve seramikler ile kalça protezinin baş ve gövdesi Diğer kalıcı aygıtlar (çivi, kalp pili)	Geetha ve ark, 2009
Diğer Metalik Biyomalzemeler		
NiTi	Ortodontik diş köprüleri Vasküler stent Vena kava filtresi Kafa içi anevrizma klipsi Yapay kalp için kasılabilen yapay kas	Duerig ve ark, 1990
Mg alaşımları	Biyobozunur ortopedik implant	Staiger ve ark, 2009; Heublein ve ark, 2003
Ta	Estetik ameliyatlara için dikiş ipliği Radyografik yapıcı	Wong ve Bronzino, 2007

Seramik biyomalzemelerin ve bunların bileşiklerinin son yıllarda yapılan çalışmalarla vücudun çeşitli kısımlarını, özellikle de kemiği genişletmek veya değiştirmek için kullanılabileceği fark edilmiştir. Vücut sıvısı içerisinde nispeten pasif olmaları, yüksek basınç dayanımı ve estetik açıdan hoş bir görünüme sahip olmaları nedeniyle özellikle diş hekimliğinde, diş kronları olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bazı karbon içerikli seramikler, özellikle kalp valfleri gibi kan arayüz uygulamaları için implant malzemesi olarak kullanılmaktadır (Park ve Lakes, 1992). Seramikler, gevrek malzemeler oldukları ve çatlamaların başlangıcında elastik olarak kırıldıkları için çentikler veya mikro çatlaklara karşı oldukça hassastır (Park ve Lakes, 1992). Ayrıca seramikler, biyouyumlu malzemeler olmasına rağmen zayıf mekanik özellikleri ve

asidik ortamdaki yüksek korozyon hızına sahip olmaları nedeniyle kemik implantı olarak kullanımı sınırlıdır (Park ve Lakes, 1992; Park ve Bronzino, 2002).

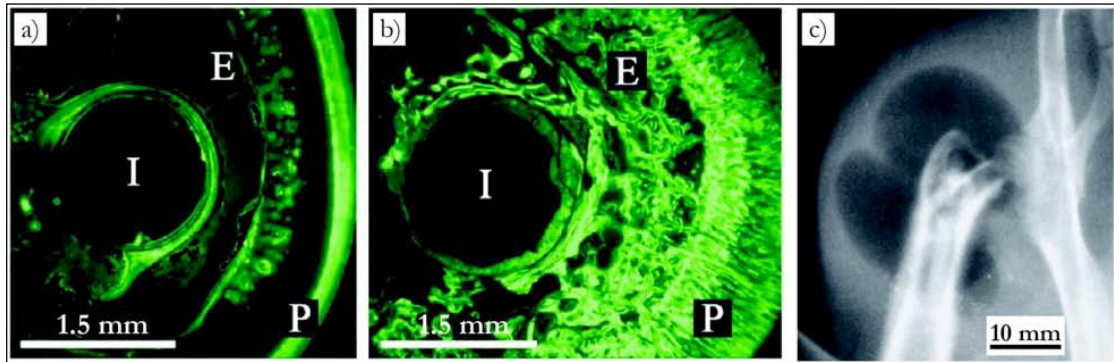
Polimerik biyomalzemeler, protez, dental malzemeler, implantlar, sargılar, ekstrakorporeal cihazlar, enkapülantlar, polimerik ilaç iletme sistemleri ve doku mühendisliği malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Lee, 1989; Park ve Bronzino, 2002). Metalik ve seramik malzemelerle karşılaştırıldığında başlıca avantajları; farklı şekilleri kolaylıkla alabilmeleri (lateks, film, levha, lifler, vb.), ikinci kez işlenebilirliklerinin olması, makul maliyet ve istenilen mekanik ve fiziksel özelliklerle kullanılabilirlik elde etmede üretim kolaylığı olarak sıralanabilmektedir (Park ve Bronzino, 2002). Fakat polimerler yumuşak malzemelerdir ve mekanik yüklemeyi tolere edemezler. Ayrıca, plastikleştirici, antoksidize edici veya stabilizatörler gibi bazı toksik katkı maddeler, polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu maddelerin vücut sıvısı içerisine sızması halinde ise konakçı dokuya zarar vermektedirler (Ratner ve ark., 2004; Tahmasebifar; 2015'den).

Kompozit biyomalzemeler diğer malzemelere kıyasla çeşitli avantajlara sahiptir. Kompozit malzemeler birbiri içerisinde kimyasal olarak çözünmeyen en az iki bileşenin bir araya getirilmesi ve her iki bileşenden de üstün özelliklerin elde edildiği malzeme sınıfıdır. Bu nedenle kullanılmak istenen yerde gerekli olan fiziksel ve/veya mekanik özellikleri karşılayabilecek malzemeler üretilmektedir. Örneğin bir kompozit malzeme sert, yüksek mukavemetli ve hafif malzeme olabilmesinin yanı sıra oldukça esnek ve uyumlu malzemeler de olabilmektedir. Biyomalzemelerde, kompozitin her bileşenin biyouyumlu olması önemlidir. Ayrıca, bileşenler arasındaki arayüzü vücut ortamı tarafından bozulmamalıdır. Biyomalzeme alanındaki bazı kompozit uygulamaları; diş dolgu kompozitleri, güçlendirilmiş metil metakrilat kemik çimentosu ve ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen ve gözenekli yüzeylere sahip ortopedik implantlar olarak sıralanabilmektedir (Park ve Bronzino, 2002).

1.2. Biyobozunur Malzeme Olarak Magnezyum

Biyomalzemeler ülkemizde yeni bir çalışma alanı olup insan vücudundaki kullanımı tarihin eski çağlarına kadar uzanmaktadır. Metalik biyomalzemeler ise 19. yüzyılın sonlarına doğru Lane'nin metal plakayı kırık kemik tedavisinde

kullanmasından sonra insan yaşamında önemli bir tedavi kaynağı olarak görülmüştür (Hermawan ve ark. 2011). Magnezyum, 1808'de Humphrey Davy tarafından keşfedildikten kısa bir süre sonra biyobozunur implant olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1878'de Mg telleri, Doktor Edward C. Huse tarafından hastaların kanamalarını durdurmak için damarları birbirine bağlamakta kullanılmıştır (Witte ve ark., 2010; Moravej ve ark., 2011; Kirkland ve ark., 2012). Fakat saf magnezyumun zayıf mekaniksel özelliği, vücut içerisindeki kullanımı sırasında hızlı bir şekilde korozyona uğraması ve bu nedenle gaz açığa çıkarmasından dolayı kullanımından kaçınılmış ve paslanmaz çelik kullanılmaya başlanılmıştır (Staiger ve ark., 2006; Moravej ve ark., 2011). Uzun yıllar boyunca kullanılan paslanmaz çelik 316L'deki Ni gibi toksik elementler vücut içerisinde metal alerjisine ve bazı deri hastalıklarına da sebep olduğu tespit edilmiştir (Gimenez-Arnau ve ark., 2000; Dou ve ark., 2003). PLLA (Poli-l-laktik asit) ve PLGA (Poli-laktik-ko-glikolik asit) gibi biyobozunur polimerler ise kemik implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat bu polimerlerin düşük mekanik özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamaları sınırlıdır (Hoffman; 1995). Vücut içerisinde kullanılacak biyobozunur malzemelerin mekanik özelliklerinin yanı sıra kemik ile orantılı bir bozunma sergilemesi de oldukça önemlidir. Şekil 1.1'de bir domuzun uyluk kemiğine implant edilen Mg çubuğunun ve biyobozunur bir polimer olan polilaktiğin 18 hafta sonraki floroskopik görüntüsü görülmektedir. Mg implantının kemik ile uyumlu olarak bozunma gösterdiği ve polimerin ise kemiğin büyümesini engelleyici bir davranış gösterdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 1.1. a) Biyobozunur polimer (polilaktik) b) Bir domuzun uyluk kemiğine implant edilen Mg çubuğunun 18 hafta sonraki floroskopik görüntüsü c) Mg implantı etrafında gözlemlenen gaz baloncukları (Witte ve ark., 2005)

Ayrıca yapılan diğer çalışmalarda magnezyumun kemik ile orantılı bozunma davranışı gösterdiği doğrulanmıştır (Witte ve ark., 2005; Gunde, 2010). Bunun dışında magnezyum alaşımlarının yüzeyinde oluşan korozyon tabakasının biyolojik kalsiyum fosfat birikimi sergilediğini ve tüm alaşımların, polimer ile karşılaştırıldığında kemik oluşumunu artırdığı görülmüştür (Witte ve ark., 2006). Bu nedenle magnezyum alaşımları metalik ve polimer biyomalzemelere göre birçok avantaja sahiptir.

"Akıllı" implantlar olarak tanımlanan biyobozunur implantlar, son yıllarda oldukça fazla ilgi görmektedir. Biyobozunur implantların geliştirilmesi için en önemli etkenlerden birisi fizyolojik ortamdaki bozunma özelliğidir (Chen ve ark., 2014). Biyobozunur malzemeleri diğer biyomalzemelerden ayıran en temel özellik, vücut içerisindeki işlevlerini tamamladıktan sonra bozunarak böbrekler vasıtasıyla vücuttan atılmalarıdır. Böylelikle implantın tedavi sonrasında vücuttan çıkarılması için ikinci bir ameliyata gerek duyulmaz ve hem ameliyat riskini hem de ameliyat masrafını ortadan kaldırmış olur (Staiger ve ark., 2006; Fare ve ark., 2010; Chen ve ark., 2014). Ayrıca geçici implant sınıfında yer alan biyobozunur alaşımlar ile kalıcı implantların neden olduğu uzun süreli endotel bozukluğu, kalıcı fiziksel yaralar ve kronik iltihaplanmaların azaltılması veya yok edilmesi mümkün hale gelmektedir (Moravej ve ark., 2011; Chen ve ark., 2014).

Medikal malzeme sektöründe polimer biyobozunur malzemeler baskın olmasına rağmen, bu malzemeler zayıf mekanik özelliklere sahiptirler. Dolayısıyla yük taşıyan implant uygulamaları için daha iyi mukavemet ve süneklik özelliklerine sahip biyobozunur Mg esaslı (Li ve ark., 2008; Zhang ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2012), Fe esaslı (Peuster ve ark., 2001; Schinhammer ve ark., 2010; Feng ve ark., 2013) ve Zn esaslı (Vojtech ve ark., 2011; Bowen ve ark., 2013) alaşımlar önerilmiştir (Chen ve ark., 2014). Biyobozunur Mg esaslı alaşımlar Fe esaslı ve Zn esaslı alaşımlara göre birçok avantaja sahiptir. Demir ve demir esaslı alaşımlar uygun mekanik özelliklere ve yüksek biyoyumluluğa sahiptir (Hermawan ve ark., 2010). Fakat saf demir ve demir esaslı alaşımların elastik modülü insan kemiğinin elastik modülünden oldukça fazladır ve gerilim yığılması olayına neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı bu malzemeler daha çok stent kullanımı için tercih edilmiştir. (Zheng, 2015). Son zamanlarda yapılan çalışmalar ise demirin biyobozunur stent olarak kullanımını sınırlamıştır. Çünkü demirdeki korozyon ürünlerinin yapılan çalışmalarda, damar içerisinde 9 aydan daha

fazla kalması halinde arter duvarında biriktiği gözlenmiştir (Pierson ve ark., 2012; Bowen ve ark., 2012). Ayrıca demir, magnezyum ve çinko sağlıklı bir insan vücudu için temel besleyici elementler olmasına rağmen, demirin günlük alımı (8-18 mg/gün) ve çinkonun (8-11 mg/gün) günlük alımı magnezyumun (240-420 mg/gün) ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür (Trumbo ve ark., 2002).

Çinko yeni nesil metalik biyobozunur malzeme olarak ilgi görmektedir. Çinkonun korozyon oranı, Fe ile Mg esaslı alaşımlar arasında bir değere sahiptir. Zn esaslı alaşımlar, Fe ve Mg esaslı biyobozunur alaşımlar ile karşılaştırıldığında yeni bir araştırma alanıdır ve daha fazla bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanı sıra hastalar için çinkonun bir günde 100-300 mg'dan fazla alınması ciddi sağlık problemlerine neden olabilmektedir (Johnson ve ark., 2007). Bu durumda çinkonun biyobozunur malzeme olarak kullanımını sınırlamaktadır.

Geleneksel metalik biyomalzemeler uzun zamanlardan beri oldukça yaygın kullanılmasına rağmen, bu malzemelerin kullanımını sınırlayan iki temel faktör vardır. CoCrMo veya Ti ve Ti alaşımları gibi biyomalzemelerin mekaniksel özellikleri insan kemiğinin mekaniksel özelliklerinden farklılık göstermektedir. Örneğin elastik modülü kemikten çok büyük olan bir malzemedan üretilen bir implant ile kemik dokusundaki gerilim dağılımı aynı olmadığından kemik dokusu günlük aktivitelerin yapılması esnasında hasara uğrayabilir (Rasmir-raven ve ark., 1995; Nagels ve ark., 2003; Salahshoor ve Guo; 2012). Gerilim yığılması olarak adlandırılan bu durum metalik implantların kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Metalik alaşımlarda karşılaşılan bir diğer önemli sorun ise, vücut sıvısı ile sürekli temas halinde olan bu biyomalzemelerin zamanla korozyona uğraması ve toksik etki yapabilecek iyonların oluşmasına sebebiyet vermesidir (Lhotka ve ark., 2003; Dearnly ve ark., 2005; Haynes ve ark., 1998; Salahshoor ve Guo; 2012). Magnezyum alaşımları ile kemik dokusunun mekaniksel özellikleri karşılaştırıldığında diğer metalik biyomalzemelere göre daha uygun özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Örneğin, magnezyumun yoğunluğu $1,738 \text{ g/cm}^3$ iken, 316 L paslanmaz çeliğin yoğunluğu $7,99 \text{ g/cm}^3$, insan kemiğinin yoğunluğu $1,8 \text{ g/cm}^3$ ile $2,1 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir. Dolayısıyla magnezyumun yoğunluğu insan kemiğine oldukça yakın olması önemli bir unsurdur. Bir başka mekaniksel özellik olan elastik modülü karşılaştırıldığında, magnezyum için bu değer 40-45 GPa, 316 L paslanmaz çelik için 193 GPa, insan kemiği içinse bu değer 5-23 GPa aralığında

olduğu görülmektedir (DeGarmo, 1997; Razavi ve ark., 2010; Gu ve Zheng, 2010). Çizelge 1.2’de bazı doku ve biyomalzemelerin mekanik özellikleri verilmiştir (Gu ve Zheng, 2010). Çizelge 1.2’den görüleceği gibi magnezyum esaslı alaşımlar mekanik özellikleri bakımından insan kemiği ile oldukça uyumludur. Kemik ve implant arasındaki elastik modül uyumsuzluğu; erken implant kaybı, iyileşme sürecinde hasar, iskelet kalınlaşması ve kronik inflamasyon gibi kritik klinik sorunlara neden olabilir (Salashor ve Gua, 2012). Magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri hali hazırda kullanılan diğer biyomalzemeler ile kıyaslandığında kemik ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 1.2. Bazı doku ve malzemelerin mekanik özellikleri (Gu ve Zheng., 2010)

Doku/Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastik modülü (GPa)	% Uzama
Kortikal Kemik	1,8–2,0	164–240	35– 83	5–23	1,07–2,10
Süngerimsi Kemik	1,0–1,4	–	1,5–38	10–1570 (MPa)	–
Arter Duvarı	–	–	0,50–1,72	1 (MPa)	–
Ti6Al4V	4,43	–	830–1025	114	12
sentetik HA	3,05–3,15	100–900	40–200	70–120	–
DL-PLA	–	–	29–35	1,9–2,4	–
Mg	1,74	–	86,8±2,5	41	13±1,4
AZ91D	1,81	160	230	45	3
AZ31	1,78	60–70	235	45	7
LAE442	–	–	247	–	18
WE43	1,84	–	280	44	10
AM60B	1,78	130	220	45	6–8
Mg-Zn-Mn	–	–	280,3±0,9	–	21,8±0,6
Mg-1Ca	–	–	239,6±7,2	–	10,6±0,6

1.2.1. Magnezyumun Ortopedik Uygulamalardaki Kullanımı

Kemik yaralanmaları, dünya genelinde hastaneye yatışların başlıca nedenlerinden birisidir. Kırılan kemikler normal kemik yöneliminde yanlış hizalanmalara ve dolayısıyla işlev bozukluğuna neden olurlar. Medikal cerrahlar implant kullanarak kırılan kemiğin doğal anatomik yapısını düzeltmeye çalışırlar (Uddin ve ark., 2015). Geleneksel olarak, kemik kırılmasının onarımı için metalik implantlar, örneğin kemik vidaları, çiviler ve plakalar kullanılır. Metalik implantlar, iyi biyouyumluluk ve yüksek mukavemete sahipken, elastik modülü çevresindeki kemikten oldukça büyüktür ve daha önce de bahsedildiği gibi gerilim yığılması olayına neden olur. Kemik osteoentegrasyon yoluyla iyileştikten sonra, implantların belirli bir zaman periyodundan (1-2 yıl) sonra ikincil bir ameliyatla vücuttan çıkarılması gerekir (Uddin ve ark., 2015).

Magnezyum, insan metabolizması için vazgeçilmez bir elementtir. Magnezyum iyonları insan vücudunda büyük miktarda bulunur ve birçok metabolik reaksiyona ve biyolojik mekanizmaya karışır. İnsan vücudu 70 kg vücut ağırlığı başına yaklaşık 35 g magnezyum içerir ve günlük magnezyum talebi yaklaşık 375 mg'dir. İnsan vücudunda dördüncü en bol katyondur ve hemen hemen yarısı kemik dokusunda bulunmaktadır. Ayrıca, Mg birçok enzim için bir kofaktör olup DNA ve RNA'nın yapısını dengeler. (Song ve Song, 2007; Li ve Zheng; 2013)

Yukarıdaki bilgiler, magnezyumu, ortopedik ve travma ameliyatlarında potansiyel kullanımından dolayı biyobozunur ve biyouyumlu bir malzeme haline getirmiştir (Uddin ve ark., 2015). İlk olarak, Avustralyalı-Alman hekim Erwin Payr tarafından tanıtılan Mg, intramedüller çubuklar gibi teller ve mandallarla kemik kırığı sabitlemede eklem hareketini düzeltmek için kullanılmıştır (Witte, 2010). Daha sonra, hayvanlarda ve insanlarda eklem hareketinin düzeltilmesi için Mg tabakalarının kullanımı üzerinde durulmuştur (Uddin ve ark., 2015).

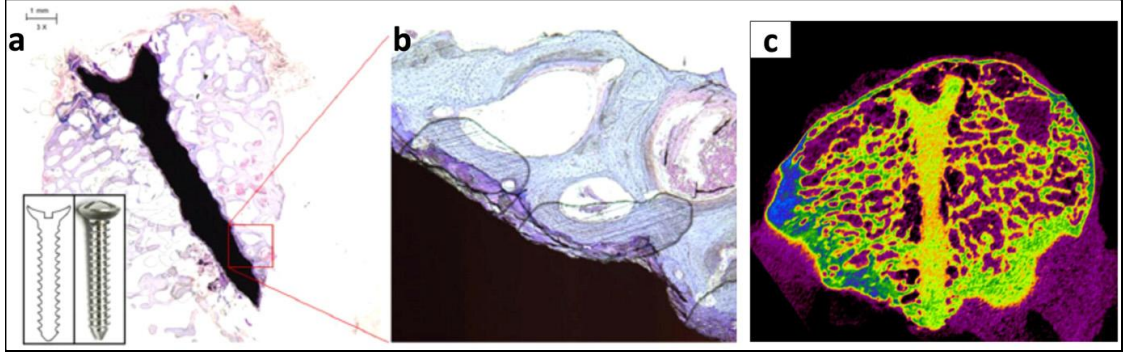
Bir Mg implantının yüzey alanı 9 cm^2 'den daha az ise çözünmüş Mg^{2+} , insan vücudu tarafından kolayca tüketilebilir. Bununla birlikte, korozyon prosesine bağlı olarak hızlı hidrojen/hidroksit anyon oluşumu, hastalar için ciddi sorunlara neden olabilir. Örneğin, hidrojenin hızla üretilmesi kan dolaşımındaki vasküler sistemde Mg stentinin muhtemel uygulanmasını engelleyebilir (Song ve ark., 2007; Uddin ve ark., 2015). Bu nedenle, fizyolojik bir ortamda saf magnezyum çok hızlı bir şekilde

koroziona uğradığından dolayı kemik veya eklem onarım tedavisinde implant olarak kullanımı sınırlanmıştır. Bu durum magnezyumun iyi biyouyumluluğu ve iyi mekaniksel özelliklere sahip olmasına rağmen, cerrahların implant uygulamalarında koroziona karşı dirençli sert metalik malzemeleri kullanmaya zorlamıştır (Sivakumar ve Rajeswari,1992; Amel-Farзад ve ark., 2007; Kanchanoma ve ark., 2008).

Saf magnezyumun biyomalzeme olarak kullanımında karşılaşılan sorunları çözmek için araştırmacılar, magnezyuma çeşitli alaşım elementleri ilave ederek farklı alaşımlar elde etmiş ve saf magnezyumun korozyon performansını geliştirme potansiyelini araştırmışlardır. Örneğin, saf magnezyumun mekaniksel özelliklerini geliştirmek ve korozyon direncini arttırmak için alaşım elementleri olarak çinko (Zn), alüminyum (Al), gümüş (Ag), itriyum (Y), zirkonyum (Zr), neodimyum (Nd) ve manganez (Mn) gibi metaller kullanılmıştır (Uddin ve ark., 2015).

Endüstriyel magnezyum alaşımlarının biyobozunur implant malzemesi olarak kullanımını değerlendirmek üzere birçok çalışma yapılmıştır. Witte ve ark. (2005) AZ31, AZ91, WE43 ve LAE442 gibi dört farklı magnezyum alaşımının *in vivo* (vücut içerisinde yapılan deneysel çalışmalar) korozyon davranışını araştırmışlardır. Tüm magnezyum alaşımlarının korozyon tabakasında, korozyon sürecini yavaşlatan ve alaşımın etrafını saran kemik dokusu ile doğrudan temas ettiği görülen kalsiyum fosfatlar bulunmuştur. Bu alaşımların biyobozunur polimerler ile karşılaştırıldığında kemik oluşumuna yardımcı olduğu görülmüştür (Witte ve ark., 2005). Yapılan bu çalışmaya dayanarak, özellikle nadir toprak elementleri içeren magnezyum alaşımlarının, kemik cerrahisinde implant malzemeleri olarak kullanım için uygun olduğu düşünülmüştür (Witte ve ark., 2005).

Başka bir çalışmada, Cha ve ark. (2013) Yeni Zelanda beyaz tavşanının femur kondilinde ekstrüzyonla üretilen biyobozunur Mg-5Ca-1Zn alaşımından yapılmış bir kemik vidasını implant etmişler ve 24 hafta boyunca gözlemişlerdir. Şekil 1.2'de Yeni Zelanda beyaz tavşanının femur kondiline yapılan kemik vidasının histolojik analizi, implant edilen numunenin etrafında yabancı cisim tepkisi ve belirgin kabarcık oluşumu olmaksızın yeni kemik oluşumu sergilediği görülmüştür.



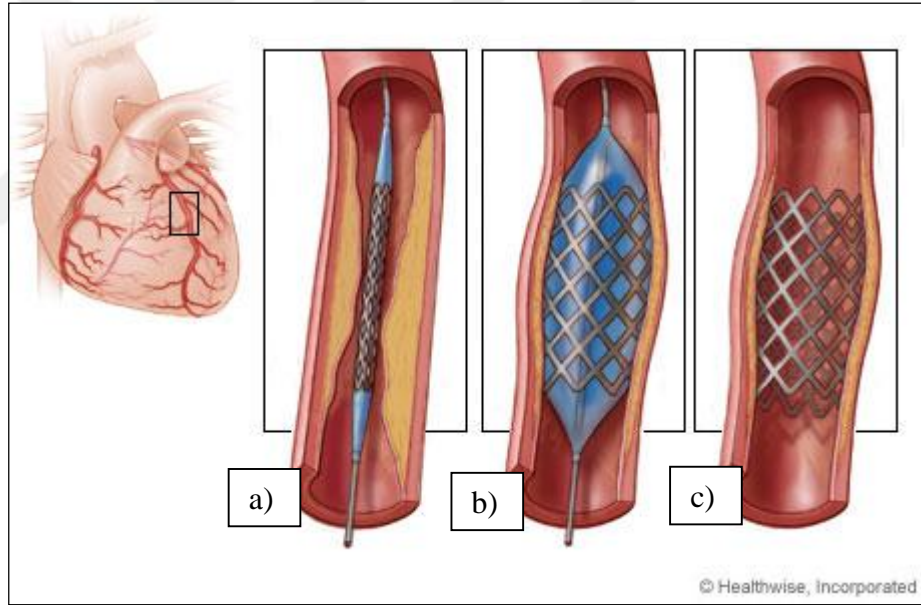
Şekil 1.2. a) Femoral kondilde Mg-5Ca-1Zn magnezyum alaşımlı kemik vidası ekstrüde edilmiş histoloji b) kemik vidanın enine kesitinin büyütülmüş görünümü, c) ameliyattan 24 hafta sonra kemik vidasının mikro-bilgisayarlı tomografisi (Cha ve ark., 2013).

Li ve ark., magnezyuma ilave edilen Ca miktarını ve üretim tekniklerini değiştirerek Mg-Ca'dan yapılmış iğneler geliştirmişlerdir. Bu iğneleri tavşanların sol ve sağ femoral shaftlarına implant ederek, bozunma sürecini 1, 2 ve 3 ay boyunca izlemişlerdir. Yapılan çalışmalarda kullanılan Mg-Ca iğneleri, Ti iğneleri ile karşılaştırılmış ve Mg-Ca alaşım iğneleri etrafında yeni kemik oluştuğu görülürken, Ti civarında belirgin bir kemik büyümesi gözlenmemiştir. Bütün sonuçlar, Mg-1Ca alaşımının yeni biyobozunur implant materyali olarak kabul edilebilir biyoyumluluğa sahip bir malzeme olduğunu göstermiştir (Li ve ark., 2008).

Biyobozunur magnezyum alaşımlarının gelişmekte olan bir iskelet sistemi içerisinde osteosentez malzemesi olarak kullanımı için spesifik özellikler bulundurması gerektirmektedir. Bu özellikler iyi biyoyumluluk, kırılmanın iyileşmesi sırasında yeterli mekanik kararlılık, kemik yapısının tam rejenerasyonu ve kemiğin iyileşme süreciyle dengeli, homojen bozunma performansı olarak sıralanmaktadır (Krausa ve ark., 2017). Ortopedik implantlarda, 90-180 günlük etkili bir kullanım ömrü sağlamak için, malzemenin minimum 200 MPa'lık akma dayanımına, %10'luk uzamaya ve 37 °C'de simüle edilmiş solüsyonlarda minimum 0,5 mm/yıl'lık bir bozunma hızına sahip olması gerekir (Erinc, 2009). Alaşım elementlerinin ve bunların bileşimlerinin uygun bir şekilde seçilmesiyle, Mg malzemesinin mikro yapısı, mekaniksel özellikleri süngerimsi kemiğe benzer olacak şekilde tasarlanabilir ve kemiğin yerine geçebilir. Böylelikle yenilikçi biyobozunur magnezyum alaşımlar ortopedik uygulamalarda başarılı bir implant malzemesi olarak kullanılabilir.

1.2.2. Magnezyumun Kardiyovasküler Stent Uygulamasındaki Kullanımı

Kardiyovasküler hastalıklar dünyadaki ölümlerin başlıca nedenidir. Kardiyovasküler hastalıklardan kaynaklanan ölümlerin 2030 yılına kadar 23.6 milyona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu ölümlerin yüzde yetmişi, koroner arter hastalığından kaynaklanmaktadır. Koroner arter hastalığında, arterin kolesterol birikiminden dolayı vücudun farklı organlarına kan ve oksijen temini yetersiz kalmaktadır (Fang ve ark., 2013; Bornapour, 2014'den). Arter tıkanıklığını gidermek için standart etkili bir tedavi, balon anjiyografidir. Şuanda, balon anjiyoplastilerin yaklaşık % 60'ı stent implantı ile gerçekleştirilir (Moravej ve Mantovani, 2011; Bornapour, 2014). Bu işlemde, tele metal kafesli bir tüp olan bir stent yerleştirilir ve ardından genişletilir. Daha sonra arterin düzgün şekilde açık kalması için kilitletilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Koroner stent implant örneği: a) kateter stenti tıkanıklık bölgesine gönderir, b) stenti plakaya itmek için balon şişirilir ve daralmış atardamarın açılması sağlanır, c) kateter çıkarılır ve stent arteri desteklemek ve kan akışını düzeltmek için bir süre kalır

Biyobozunur Mg alaşımları kemik fiksasyonundaki potansiyel uygulamalarına ek olarak, koroner arter stentleri olarak düşünülmüştür. Bir anjiyoplasti sonrası, normal kan dolaşımını sağlamak üzere daralmış arteri açmak ve tutmak için koroner stent uygulanır. Bu implamantasyon, tıbbi endüstrilerde başarılı bir kardiyovasküler prosedür olarak

kabul edilmiştir ve stent sonrası atardamarın yeniden daraltılması olgusu olan restenozu azaltabildiği görülmüştür (Uddin ve ark., 2015).

Kardiyovasküler stentler polimerler ve metaller olmak üzere iki sınıf altında incelenmiştir. PLLA gibi polimerler, yüksek biyouyumluluk özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda metallere nazaran ilk tercih olmuştur (Tan ve ark., 2013). Polimerden yapılan stentler iyi biyouyumluluğa sahipken, zayıf mekanik özellikler sergilemektedirler (Tsuji ve ark., 2001; Serruys ve Ong, 2006). Polimerik stentler, kan damarı normal kabiliyetine kavuşana kadar yeterli mekanik mukavemet sağlayamaz (Kang, 2014). Ayrıca klinik çalışmalar, polimer stentlerin arter çevresindeki dokularda iltihap oluşturduğunu göstermiştir (Moravej ve Mantovani, 2011). Metalik stentlerin ise polimerlere göre daha iyi mekanik mukavemete sahip olduğu, fakat aynı zamanda tromboza ve arterin içyüzeyinin kalınlaşmasına neden olduğu tespit edilmiştir (Ormiston ve Serruys, 2009). Kalıcı metalik implantlar, arteriyel dokunun normal büyümesini engeller; bu da özellikle çocuk hastalar için problem teşkil eder (Peuster ve ark., 2001).

Metalik ve polimerik stentlerdeki sorunlar, araştırmacıları daralmış veya hasar görmüş koroner arterlerin tedavisi için farklı bir çözüme yöneltmiştir. Hem polimer hem de metalik stentlerde karşılaşılan problemlere ideal bir çözüm olarak, bir stentin işlevini yerine getirmesi ve hastalıklı atardamarın fonksiyonunun yeniden kazandırılması için gerekli desteği sağlamış olması ve daha sonra doğal bir biyolojik süreçle vücut tarafından absorbe edilmesi beklenmektedir (Uddin ve ark., 2015). Üstün mekanik mukavemete sahip biyobozunur metalik stentler, polimerik ve metalik stentlerden daha fazla ilgi görmüş ve bu nedenle ticari gelişme aşamasına oldukça hızlı bir şekilde ulaşmıştır. Biyouyumluluk ve mekanik performansları göz önüne alındığında, demir ve magnezyumun bu uygulama için alternatif malzemeler olduğu düşünülmüştür (Moravej ve Mantovani, 2011).

Demir, vücut için vazgeçilmez bir unsur olmasına rağmen, fazla miktarda alımının zararlı etkilere neden olabileceği belirtilmektedir (Hermawan ve ark., 2010). Ayrıca biyobozunur olarak kullanılmak üzere tasarlanan demir stentler üzerine yapılan çalışmalar, demir stentin tamamen paslandığını ve daha hızlı bozulma oranı gerektirdiğini göstermiştir. Bu nedenle biyobozunur demir stentin ileriki çalışmaları

biyokorozyon hızının artırılmasına yönelik olması gerekmektedir (Peuster ve ark., 2001, Peuster ve ark., 2006, Uddin ve ark., 2015).

Demir esaslı stentlere alternatif olarak, daha üstün özellikler sergileyen biyobozunur Mg esaslı alaşımların kardiyovasküler stent uygulamalarında kullanılabilir olduğu görülmüştür. Heublein ve ark. (2003) domuzların koroner arterine altı Mg alaşımlarının implant edilmesinden sonra *in vitro* ve *in vivo* değerlendirmelerinden elde edilen sonuçları vermişlerdir. *In vitro* değerlendirmede, Mg alaşımlarının biyoyuymuluk oranının yüksek olduğu, ancak alaşımlarda bulunan Al iyonlarının serbest bırakılmasıyla hızlı bir şekilde azaldığı gösterilmiştir. Sıçanlar da yapılan *in vivo* inflamatuvar testleri ise, AE21'nin minimum inflamatuvar reaksiyon ve hızlı H₂ üretimi (doku ve hücre hasarına neden olabilecek) verdiğini göstermiştir. 2003-2007 yılları arasında hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar ve insanlarla yapılan klinik öncesi araştırmalar, Mg alaşımlı stentlerin kabul edilebilir bozunma süreleri üzerine yoğunlaşmıştır (Uddin ve ark., 2015). Örneğin, Mg esaslı bir metalik stentin ilk insan deneyi, PROGRESS-AMS'de (Bozunabilir Meta Stentlerle Koroner Stentlemenin Klinik Performansı ve Anjiyografik Sonuçları) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, stentin restenoz ve mekanik kaybına neden olan hızlı bir bozunuma sahip olduğunu göstermiştir (Bonan ve Asgar, 2009). Benzer bir çalışmada ise Mg esaslı stentlerin hızla bozunduğunu (yani implantasyondan bir aydan kısa bir süre sonra) gösterirken (Waksman, 2006), bir başka çalışma insan vücudundaki Mg esaslı stentlerin 4 ay sonra kontrollü bir şekilde bozunabileceğini göstermiştir (Erbel, 2007). Di Mario ve ark. (2004) bir başka çalışmada, WE43 magnezyum alaşımından yapılmış bir stent üzerine çalışma yapmışlardır. Magnezyum alaşımının paslanmaz çelik ile karşılaştırıldığında, magnezyum esaslı alaşımda restenoz olayının önemli ölçüde azalttığı görülmüştür (Di Mario, 2004). Peeters ve ark. (2005) ise, insanlara implant edilen Lekton Magic koroner stentleri (Biotronik, Bulach, İsviçre) araştırmışlar ve Mg esaslı stentlerin alerjik veya toksik reaksiyon belirtileri göstermediklerini bildirmişlerdir.

2006 yılında Waksman ve ark., evcil domuzlarda koroner arterlerde Mg stentler ve 316L paslanmaz çelik stentler kullanarak 3 ay boyunca *in vivo* biyoyuymuluk oranlarını değerlendirmiş ve magnezyum esaslı alaşımdan üretilen stentlerin güvenli olduğunu ve neointimal ile ilişkisinin çok düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, Mg alaşımının 316L stent üzerindeki avantajları şunlardır: (i) neointimal

oluşumda azalma, (ii) stent alanındaki olumlu damar yenilenmesi (30-56 gün), (iii) 56 gün sonra stent emiliminin tamamlanması, (iv) fibrin veya tromboembolik olaylara ilişkin herhangi bir kanıt bulunmadığı ve (v) 316L stentten çok daha düşük enflamasyon derecesi. Mg'nin düşük tromboembositesi, kanla temasta diğer metallere kıyasla yüksek elektronegatiflik derecesine bağlanmıştır (Waksman, 2006).

Magnezyumun stent olarak kullanımında yapılan *in vivo* çalışmalar ve ön klinik araştırmalardan çıkan sonuçlar şunlardır: (1) Mg stentlerinin korozyon hızını yavaşlatmak için yeni alaşımlar/yöntemler geliştirilmelidir, (2) Mg stentlerinin mekanik desteğinin devamı için alaşımlarının mekanik bütünlüğü geliştirilmelidir ve (3) kalın neointima oluşumu önlenmelidir. Sonuçlar, Mg'nin biyobozunur kardiyovasküler stent malzeme olarak kullanım için umut verici bir malzeme olduğunu, ancak biyobozunur bir stent malzeme olarak daha da geliştirilmesi gerektiğini göstermiştir (Song ve Atrens, 1999; Levesque ve ark., 2008, Bornapour, 2014).

1.3. Biyobozunur Magnezyum Alaşımlarının Tasarımı

1.3.1. Üretim Yönteminin Belirlenmesi

Üretim tekniği veya ek bir ısıl işlem, herhangi bir malzemenin mekanik ve korozyon özellikleri üzerinde önemli bir değişime neden olmaktadır (Avedesian ve Baker, 1999; Ben-Hamu ve ark., 2007; Gupta ve Ling, 2011). Üretim tekniği; döküm hataları, intermetalik fazların dağılımı, dane boyutu ve dislokasyon yapısı gibi mikroyapı heterojenliğini etkiler (Doležal ve ark., 2016). Ek ısıl işlem mikroyapıyı daha homojenize edebilir ve mevcut yapıyı inceltebilir (dane boyutu, tipik olarak magnezyum alaşımlarında bulunan intermetalik bileşiklerin boyutu, intermetalik parçacıkların çözünmesi gibi) (Doležal ve ark., 2016).

Magnezyum alaşımlarını üretmek için kullanılan tüm modern teknikler arasında yüksek basınçlı döküm tekniği oldukça popülerdir. Döküm işlemi sırasında hidrolik bir kuvvetle birlikte tutulan kalıp, erimiş metali dar bir aralıktan zorlayarak hızlı bir şekilde doldurur. Soğuk kamaralı döküm tekniği büyük parça dökümlerinin üretimi için kullanılırken, sıcak kamaralı döküm tekniği daha küçük boyutlu dökümler için kullanılır. Kalıp içine enjekte edilen ergimiş metal, 10 kg ağırlığa kadar çıkabilir ve bu

işlemin zaman periyotları, soğuk kamaralı dökümlerde 100 ms'den daha az sürer. Bu süreçlerdeki basınç değerleri maksimum 150 MPa'ya ulaşabilir. Bu işlem sırasında, metal 50~1000 °C/s arasında değişen yüksek bir soğutma oranı ile katılaşır. Bu durum da ince daneli malzeme oluşumuna neden olur (Polmear, 1994; Banerjee, 2013'den).

Yüksek basınçlı döküm yöntemi magnezyum alaşımları için birçok yönden uygun bir döküm tekniğidir. Bunlar (Banerjee, 2013):

- Magnezyum döküm alaşımlarının yüksek akışkanlık özelliği, dökümlerde karmaşık şekiller üretmeyi kolaylaştırır (Campbell, 1997; Banerjee, 2013'den). Bu teknik ile yaklaşık 2 mm kalınlığında ince döküm başarıyla yapılabilir. Bu teknik ile yaklaşık 2 mm kalınlığında ince döküm başarıyla yapılabilir.
- Magnezyumun çok düşük bir özgül ısı değerine sahip olması gerçeğine dayanan bu teknik, magnezyumun daha hızlı soğumasını sağlar. Bu, kalıp aşınmasının daha az olduğu ve tüm sürecin daha verimli hale geldiği anlamına gelir (Polmear, 1994; Banerjee, 2013'den).
- Kullanılan kalıpların çoğu çelikten yapıldığı için, diğer metal dökümlerin çoğunda kalıplardaki demir metal matriste çözünür ve bu da kalıp ile döküm arasındaki yapışmayı artırabilir. Magnezyum alaşımlarındaki çözünürlük değeri çok düşük olduğu için, kalıplar daha uzun süre dayanır ve magnezyum alaşımları kalıplardan herhangi bir ilave inklüzyon içermez ve neredeyse hiç yapışmaya neden olmaz. Bu, magnezyum alaşımlı dökümler için kalıp ömrünü daha da uzatması anlamına gelir (Banerjee, 2013).

Genel olarak sıcak kamaralı döküm ve soğuk kamaralı döküm olmak üzere iki tip yüksek basınçlı döküm tekniği vardır. Bu tez çalışmasında magnezyum alaşımları soğuk kamaralı döküm tekniği kullanılarak üretilmiştir.

Soğuk kamaralı döküm prosesi, magnezyumun dökümünde rakibi olan alüminyum dökümüne göre birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Yüksek hacimli, net şekilli bir süreç olarak, son derece rekabetçi endüstri uygulamalarında çok daha uygun maliyete sahiptir.
- Kısa çevrim süresi, erimiş magnezyumun kalıplarla temas süresini sınırlar ve kalıp malzemesi ve hava ile reaksiyon olasılığını en aza indirir.
- Çelik ile etkileşime girme eğilimi olan erimiş alüminyumun aksine, erimiş magnezyum çelik ekipman ile birlikte tutulabilir ve işlenebilir;

- Erimiş metalin kalıp boşluğuna hızlı bir şekilde enjekte edilmesi ve doldurulması, büyük parçaların çok ince kesitlere (örneğin, 1-1.5 mm) sahip olmasını sağlar;
 - Hızlı katılma oranları, çok ince dane boyutu elde etmesini sağlar (Luo, 2013).
- Bu çalışmada alaşımların mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirmek için soğuk kamaralı basınçlı döküm tekniği kullanılmıştır. Alaşımlar bu teknik ile üretilerek daha ince daneli ve yüksek mukavetli alaşımların elde edilmesi düşünülmüştür.

1.3.2. Alaşım Elementlerinin Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Etkisi

Yenilikçi biyobozunur magnezyum alaşımlarının yaygın olarak kullanılması için, günümüzde kullanılan biyobozunur malzemelerden daha üstün mekanik özelliklere, kullanım alanına göre belirlenen uygun bozunma hızına ve yüksek biyouyumluluk özelliklere ihtiyaç vardır. Bu durum çeşitli üretim tekniklerinin kullanılması, ek bir ısıl işlemin uygulanması ile mümkün hale geldiği gibi alaşım elementlerinin doğru seçimi ile de sağlanabilmektedir. Alaşım elementlerinin cinsi kadar ilave edilme miktarı da oldukça önemlidir. Bu nedenle saf magnezyumun yukarıda bahsedilen özelliklerini iyileştirmek için farklı üretim teknikleri ile alaşım elementi ilavesi ve ısıl işlem uygulamaları gibi yöntemler kullanılır.

Bugüne kadar gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda alaşım elementi ilavesiyle birlikte ısıl işlem uygulanmış veya ısıl işlemsiz saf magnezyumun mukavemeti genel olarak atmosferik ortamda iyileştirilmiştir. Fakat magnezyum alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılabilmesi için bozunma esnasında da mukavemetinin kabul edilebilir seviyelerde olması gerekmektedir. İdeal biyobozunur magnezyum alaşımlarının implamantasyon esnasında bozunmasıyla mekanik bütünlüğünün devamlılığının sağlanması oldukça önemli bir durumdur. Teorik olarak, mekanik bütünlüğünü devam ettirmek için bozunmanın çok yavaş başlaması ve dokunun iyileşmesi için gerekli zamanın sağlanmış olması gerekmektedir. Böylelikle mekanik bütünlük azalırken bozunma nispeten daha hızlı ilerler (Li ve Zheng; 2013). Magnezyum alaşımlı koroner stentler damar içerisindeki fonksiyonlarını tamamlaması için 6 ila 12 aylık bir sürede mekanik özelliklerini koruması beklenir. Bu stentler 12 ila 24 aylık bir sürede tamamen bozunurlar (Hermewan ve ark., 2010). Ortopedik

biyomalzemeler için, kırık kallus oluşumundan yeni kemik oluşumuna ve sonuçta katı kemik iyileşmesinden kemiğin orijinal gücünün çoğunu geri getirme aşamasına kadar 3-4 ay gerekmektedir (Ruedi ve ark., 2007; Li ve Zheng; 2013). Maalesef şu anda mevcut magnezyum alaşımlarının çoğunun çok hızlı bir şekilde bozunduğu ve bozunma başlangıcında mukavemetinin keskin bir şekilde düştüğü tespit edilmiştir (Zhang ve ark., 2010; Li ve Zheng; 2013).

Biyomalzeme olarak kullanılabilen Mg alaşımları sahip oldukları ana alaşım elementlerine göre Mg-Al (magnezyum-alüminyum), Mg-RE (magnezyum-nadir elementler) ve Mg-Zn (magnezyum-çinko) esaslı alaşımlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu alaşımların bazılarının üretim yöntemine göre mekanik özellikleri Çizelge 1.3'de listelenmiştir (Penghuai ve ark., 2014).

Çizelge 1.3. Oda sıcaklığında döküm yöntemi ile üretilen bazı magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri (Penghuai ve ark.,2014)

Mekanik Özellikler						
Seri	Alaşım	Koşullar	Çekme mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Yüzde Uzama (%)	
Mg-Al	AZ91	S-T6	270	145	6.0	
		S-T4	270	90	15	
		DC	230	150	3	
	AZ63	S-T6	232	122	5,5	
		S-T4	254	94	10	
		AM50	DC	210	125	10
		AM60	DC	225	130	8
	Mg-RE	AS41	DC	215	140	6
		QE22	S-T6	260	195	3
WE43		S-T6	250	162	2	
WE54		S-T6	250	185	2	
Mg-Zn	ZC63	S-T6	210	125	4	
	ZE41	S-T5	205	140	3,5	
	ZK51	S-T5	205	140	3,5	
	ZK61	S-T6	310	195	10	

(S:Kum döküm, DC: Kokil kalıba döküm, T4:Çözeltiyeye alma ısıl işlemi, T6: Çözeltiyeye alma+yaşlandırma, T5: Döküm+yaşlandırma)

Mg-Al esaslı alaşımlar iyi dökülebilirlik, düşük maliyet ve kabul edilebilir mekanik özelliklerinden dolayı magnezyum alaşım sınıfları içerisinde en çok kullanılan alaşımların başında gelmektedir. Çizelge 1.3'den görüldüğü üzere AZ91 alaşımı için çekme özellikleri, akma mukavemeti; 145 MPa, çekme mukavemeti 270 MPa ve uzaması %6 olarak bulunmuştur. İyi mekanik özelliklerinden dolayı endüstriyel kullanıma sahip Mg-Al alaşımlarının korozyon ve biyouyumluluk özellikleri geliştirilerek biyomalzeme olarak kullanılması düşünülmüştür. Fakat alüminyumun nörotoksik özellik gösterdiği ve aynı zamanda Alzheimer hastalığını tetiklediği, kaslara zarar verdiği ve osteokastların aktivitesini azalttığı ortaya çıkınca Mg-Al esaslı alaşımların biyomalzeme olarak kullanımını sınırlamıştır. (Okazaki, 1998; El rahman, 2003; Shingde, 2005; Ferreira, 2008). Bir diğer endüstriyel alaşım grubundan Mg-RE esaslı alaşımlar yüksek sıcaklıklarda (150-250 °C) yüksek akma ve çekme mukavemetine sahiptir. Mg-RE esaslı alaşımların arasında en çok bilinen alaşımlardan biri olan WE54 alaşımının akma, çekme mukavemeti ve uzaması sırasıyla; 185 MPa, 250 MPa ve %2'dir (Çizelge 1.3). Fakat Mg-RE alaşımlarının maliyeti oldukça yüksektir ve bu durum Mg-RE alaşımlarının kullanımını sınırlamaktadır. Aynı zamanda yüksek oranda kullanılan nadir toprak elementlerinin toksik etki gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle Mg-RE esaslı alaşımlarının biyouyumluluğu için kullanılan alaşımın miktarı da dikkatli belirlenmelidir. Mg-Zn alaşımları bir diğer biyomalzeme olarak kullanıma olasılığı söz konusu olan alaşım sınıfıdır. Mg-Zn esaslı magnezyum alaşımları yüksek mukavemet ve yüksek süneklığe sahiptir ve maliyetleri nispeten düşüktür. Örneğin ZK61 alaşımının akma, çekme mukavemeti ve uzaması sırasıyla; 195 MPa, 310 MPa ve %10'dir (Çizelge 1.3). Fakat döküm yöntemi ile üretilen Mg-Zn esaslı alaşımların sıcak yırtılma gibi döküm hataları içermesi üretimlerini kısıtlamaktadır.

Buraya kadar anlatılan Mg alaşımları içerisinde en iyi mukavemet değerlerine sahip olan alaşımların Mg-Gd esaslı, WE serileri ve Mg-Nd alaşımları gibi nadir element içeren magnezyum alaşımları olduğu görülmektedir (Çizelge 1.3). Bu alaşımlar yüksek çekme özellikleri göstermesine rağmen, nadir element içermesinden dolayı oldukça yüksek maliyetlere sahiptirler. Bu nedenle son yıllarda alternatif alaşım sınıfları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Literatür incelendiğinde görülmektedir ki en önemli çalışmalar Mg-Sn esaslı alaşımlar üzerine yapılmaktadır

(Penghuai ve ark., 20014). Kalay, insan vücudunda en önemli elementlerden birisidir ve biyomedikal uygulamalarda titanyum alaşımlarını hazırlamak için alaşım elementi olarak kullanılmıştır (Niinomi, 2003). Ayrıca bir başka çalışma da Sn'nin ortopedik magnezyum alaşımlı implantlar için iyi bir alaşım elementi olabileceği düşünülmüştür (Gu ve ark., 2016). Bunun üzerine Mg-Sn alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmış, Mg-1Sn ve Mg-3Sn alaşımlarının toksik etki göstermediği fakat daha fazla Sn ilavesinin alaşımın korozyon direncini azalttığı görülmüştür (Zhao ve ark., 2015). Magnezyuma ağırlıkça %1 ile 10 arasında Sn ilavesi ile elde edilen alaşımlarda en iyi mukavemet değerlerinin ağırlıkça Mg-5Sn alaşımında elde edildiği bilinmektedir (Liu ve ark., 2007). Mg-Sn alaşımlarının hem mekanik hem korozyon hem de biyouyumluluk özellikleri gözönüne alındığında Mg-4Sn alaşımlarının en uygun alaşım olduğu düşünülmüş ve Mg-4Sn alaşımını ana alaşım olarak ele alınmıştır.

Magnezyumun yüksek kimyasal aktivitesinden dolayı, alaşım elementlerinden herhangi birisi veya impuriteler intermetalik fazlar ya da saf formda Mg ve Mg alaşımlarının galvanik korozyonunu artırmaktadır. Alaşım elementlerinin az bir miktarı ile Mg matrisi her zaman mikroanot olarak işlev görürken, katı çözeltinin yüksek konsantrasyonu ile impuriti içeren partiküller, ikincil fazlar ve matris fazı ise mikrokatot olarak işlev görmektedir (Song; 2011). Alaşım elementleri magnezyum alaşımlarının korozyon direncini farklı sebeplerden etkilemektedir. İlk olarak Mg matrisi içerisinde alaşım elementlerinin katı çözünürlüğü korozyon potansiyelini değiştirir. Örneğin; Al içeren Mg matrisi Al miktarının artışıyla daha pasifleşmektedir. Zirkonyumun dağılımı danelerin merkezine doğrudur. Bu yüzden alaşım dane sınırları boyunca daha düşük bir korozyon direnci göstermektedir (Song; 2011). İkincisi ise alaşım elementlerinin konsantrasyonu katı çözülebilirlik sınırını geçtiğinde intermetalik fazlar oluşmaktadır. İntermetalik fazlar Mg matrisine göre daha kararlıdır. İkincil fazlar Mg alaşımlarının korozyonunda iki farklı rol oynamaktadır. İkincil fazlar Mg alaşımında korozyon oluşumunu sınırlar veya ertelemek üzere bir korozyon bariyeri olarak işlev yaparken, aynı zamanda matrisin korozyonunu hızlandıran mikrogalvanik katot olarak da işlev yapmaktadır. Üçüncü olarak, alaşım elementleri, özellikle bazı nadir toprak elementleri, korozyon tabakasının özelliklerini değiştirir. La ve Nd oksitleri Mg(OH)₂ ile birleşerek, korozyon direncini iyileştirir. Er, Mg(OH)₂ katmanının stabilitesini geliştirir ve bu

nedenden dolayı korozyon direncini azaltır. Son olarak Zr, Sr ve Ca gibi dane inceltici alaşım elementleri korozyon direncini iyileştirir (Zheng, 2015).

Nadir toprak elementleri genellikle magnezyum ve alaşımlarının mukavemetini artırdığı, döküm hatalarını azalttığı için kullanılmaktadır (Avedesian ve Baker; 1999). Nadir toprak elementlerinin mühendislik alaşım elementi olarak kullanılması mişmetal veya didymium olarak gerçekleştirilir, buna göre mişmetal ağırlıkça % 50 seryum ve geri kalanı da neodimyum ve lantan içermektedir (Avedesian ve Baker; 1999). Biyobozunur bir implant malzemesinin geliştirilmesi ile ilgili olarak, RE'nin eklenmesi korozyon direncinin artmasını sağlayabilir (Switzer, 2005; Wu ve ark., 2005; Kannan ve Raman, 2008; Krause ve ark., 2010). Bununla birlikte, korozyon direncinin artması diğer alaşım elementlerine de bağlıdır. Seitz ve ark. (2011) yaptıkları bir çalışmada Al ve Nd'yi magnezyuma ilave etmiş ve korozyon direncinde bir azalma bildirilmiştir (Angrisani ve ark., 2012).

Jablonská ve ark. (2015), yaptıkları bir çalışmada magnezyumdaki yaygın olarak kullanılan Zn, Mn, Y, Gd ve Nd alaşım elementlerini incelemiştir. Magnezyum ve kalsiyum iyi bilinen biyouyumlu elementlerdir ve oldukça yüksek günlük alım dozuna sahiptir. Hücre hatlarının farklı tolerans yetenekleri dışında, bu sonuçların arkasındaki sebep korozyon oranına bağlı olabilir. Mg esaslı alaşımların korozyonu, hücre canlılığı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olan pH değerinde ve iyon konsantrasyonunda değişikliklere yol açar. Mevcut yazarların bir kısmı, farklı ekstrüzyon oranları ve ekstrüzyon sıcaklıkları ile elde edilen farklı korozyon oranlarına sahip saf magnezyumun etkisini araştırmıştır. Sonuçlar, korozyon oranının hücre canlılığı üzerinde ve ayrıca hücre canlılığında önemli bir rol oynadığını doğrulamıştır.

RE'lerin etkisi ve toksisitesi hakkında birçok çalışma vardır. Nadir toprak elementlerinin özellikle yüksek konsantrasyonlarda toksik etkileri olduğu düşünülmektedir (Jha ve Singh, 1994; Hirano ve Suzuki, 1996; Wells ve Wells; 2001; Feyerabend ve ark., 2010). Bu nedenden dolayı bu çalışmada nadir toprak elementlerinin ağırlıkça oranları %1, 2 ve 4 olarak seçilerek düşük miktarda kullanımı tercih edilmiştir. Mg alaşımlarında düşük miktarlarda kullanılan nadir toprak elementlerinin tolere edilebilir olduğu bilinmektedir (Song, 2007). Aynı zamanda alaşımların biyobozunma hızları tespit edilerek, elementlerin vücut için günlük alım limitini geçip geçmediği incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında magnezyum-kalay esaslı alaşımlara ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Ce, La ve Y nadir toprak elementleri ilave edilerek basınçlı döküm yöntemi ile yenilikçi alaşımlar üretilmesi ve bu alaşımların mikroyapı, mekanik ve biyokorozyon davranışlarının incelenmesi, bu çalışmanın ana başlıklarını oluşturmuştur. Çalışmada üretilen alaşımların özellikleri, mevcut biyobozunur alaşımlarla karşılaştırılarak biyomalzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Mg-Sn-RE alaşım serilerinin mikroyapı özelliklerinin araştırılması için SEM ve XRD analizleri kullanılmıştır. Alaşımların mekanik özellikleri için çekme testleri gerçekleştirilmiş ve bu testlerden akma, çekme mukavemeti değerleri ile yüzde uzama değerleri elde edilmiştir. Ayrıca nano ve mikrosertlik testleri ile alaşımların sertlik ve elastik modül değerleri hesaplanmıştır. Alaşımların korozyon testleri için ise potansiyodinamik polarizasyon testleri ve kütle kaybı yöntemi ile bozunma hızları tespit edilmiştir. Mekanik ve korozyon testlerinden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, Mg-Sn-Ce, Mg-Sn-La ve Mg-Sn-Y alaşımlarının biyobozunur malzeme olarak kardiyovasküler stent ve ortopedik uygulamalarında kullanılabilirliği tartışılmıştır.

1.4. Çalışmanın Amacı

Basınçlı döküm yöntemi ile üretilen deneysel alaşımların biyomedikal uygulamalar için kullanımını değerlendirmek için en önemli faktörler mekanik özellikleri, biyoyumluluk ve korozyon/bozunma oranıdır. Bu tez çalışmasında üretilen alaşımlar bu alanlar içerisinde değerlendirilecektir.

Amaç: Bu araştırmanın amacı, kardiyovasküler stent uygulamaları ve ortopedi uygulamaları için yeni magnezyum alaşımlarının genel performansını değerlendirmektir. Çalışmanın alt amaçları ve beklenen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

Spesifik Amaç 1: Basınçlı döküm yöntemi ile üretilen Mg-Sn-xCe, Mg-Sn-xLa ve Mg-Sn-xY alaşım sistemlerinin mekanik özelliklerinin kapsamlı bir değerlendirmesini yapmak.

Beklenen Sonuçlar: Yeni biyobozunur Mg-Sn-xCe, Mg-Sn-xLa ve Mg-Sn-xY üçlü magnezyum alaşımları mevcut magnezyum döküm alaşımları ve biyobozunur magnezyum alaşımları ile karşılaştırılabilir mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir.

Spesifik Amaç 2: Elektrokimyasal potansiyodinamik polarizasyon yöntemlerinin yanı sıra gravimetrik ağırlık kaybı yöntemleri kullanılarak Mg-Sn-xCe, Mg-Sn-xLa ve Mg-Sn-xY alaşımlarının parçalanma kinetiğini belirlemek.

Beklenen Sonuçlar: Soğuk kamaralı basınçlı döküm yöntemiyle üretilen Mg-Sn-xCe, Mg-Sn-xLa ve Mg-Sn-xY alaşımlarının stent uygulaması için 3-6 aylık zaman periyodu içerisinde vasküler yapılanmanın tamamlanması için gerekli bozunma hızına sahip olması ve ortopedi uygulamalarda kullanılabilmesi için 6-12 aylık zaman periyodu içerisinde kemik gelişimine paralel olarak bozunması beklenmektedir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Liu ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada, Mg-5Sn döküm alaşımına didmiyum (neodimyum-praseodimyum karışık metal, Nd:Pr= 3:1) ilavesinin alaşımın mekanik özelliklerine ve mikroyapısına etkisini araştırmışlardır. Genel olarak didmiyum ilavesi ile ana alaşımın mikroyapısında dane sınırlarında tüy şeklindeki $Sn_x(Nd,Pr)_y$ fazının oluştuğu görülmüştür. Ayrıca ağırlıkça % 2'ye kadar ilave edildiği zaman dane inceltmeye neden olduğu görülmüştür. Oluşan ikincil faz ve dane incelmesinin etkisiyle ana alaşımın çekme mukavemeti ve sünekliliğinin muazzam bir şekilde iyileştiği (çekme mukavemeti yaklaşık %27, süneklilik ise yaklaşık %8) rapor edilmiştir. Fakat daha fazla ilave edildiği zaman ters etki yaptığı görülmüştür.

Liu ve ark. (2007) bir diğer çalışmalarında, Mg-5Sn ve Mg-5Sn-2Di döküm alaşımlarına çekme ve sürünme testleri yapmıştır. Elde edilen sonuçlar endüstriyel kullanımı olan AE42 alaşımı ile karşılaştırılmış, oda ve yüksek sıcaklık mukavemeti değerlerinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni ise Mg-5Sn alaşımının mikroyapısı esas olarak dane sınırları boyunca termal olarak kararlı Mg_2Sn intermetaliklerinin varlığı ve alaşıma ağırlıkça % 2 Di ilave edilmesi ile oluşan yeni Sn-Di fazın dislokasyon hareketlerini kısıtlaması ve yüksek sıcaklıklarda dane sınırı kaymasını önlemesi olarak açıklanmıştır.

Zhang ve ark. (2008) yaptıkları bir çalışmada, Mg- 2La (% 5-8,5 Sn-2% La %wt.) alaşımına farklı ağırlık oranlarında (%5-8,5) kalay ilavesinin alaşımın mikroyapı, çekme mukavemeti ve sürünme direncine etkisini incelemiştir. Sonuçlar, Mg-(5-8,5)%Sn-2%La alaşımlarda mevcut olan fazların α -Mg fazı, Mg_2Sn ve Mg-La-Sn üçlü bileşiklerinden oluştuğunu göstermektedir. Mg-5Sn-2La ile Mg-5Sn alaşımı karşılaştırıldığında Mg_2Sn fazının miktarının arttığı ve dane boyutunun küçük olduğu görülmüştür. Mg-2La alaşımındaki Sn içeriğinin artmasıyla Mg_2Sn bileşiğinin içeriği artarken, Mg-Sn-La bileşiğinin içeriğinin çok az değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada termal kararlı Mg-Sn-La ve Mg_2Sn intermetaliklerinin, alaşımların çekme özelliklerini ve sıkıştırılmalı (basma) sürünme direncini geliştirmekte etkin role sahip olduğu bildirilmiştir.

Wei ve ark. (2009), Mg-5Sn, Mg-5Sn-2La, Mg-6,5Sn-2La ve Mg-8,5Sn-2La alaşımlarının sürünme davranışlarını incelenmiştir. Mg-xSn-2La (x = 5 wt.%, 6,5 ve 8,5

wt.) alařımlarının sűrűnme direnci, 473 K^o sıcaklıkta 25 ila 35 MPa uygulanan gerilimlerde Mg-5Sn alařımına kıyasla çok daha iyi olduęu grűlműřtir. Bunun nedeninin Mg-Sn-La alařımlarında oluřan çubuk benzeri ve kaba řekilli intermetalik fazına baęlı olduęu dűřűnűlműřtir.

Wang ve ark. (2010) yapmıř oldukları bir çalıřmada, Mg-(1,65-11,52)Sn-2Nd alařımlarının mikroyapılarını, çekme özelliklerini ve sűrűnme davranıřlarını incelenmiřlerdir. Mg-Sn-Nd alařımlarının mikroyapıları, nadir toprak elementi içeren dendritik α -Mg, Mg₂Sn ve Mg-Sn-Nd űlű fazından oluřtuęu grűlműřtir. 140 MPa'lık en yűksek gerilim mukavemeti ve % 9,7'lik kırılma sonrası uzama yűzdesine, Mg-%8,23Sn-2%Nd bileřimi ile ulařılmıřtır. Mg-8,23Sn-2Nd alařımın sűrűnme direnci, 35 MPa'lık uygulanan yűk için 200 C'de, Mg-Sn-Nd űlű intermetalik bileřikler ve ısıl dirence sahip Mg₂Sn fazların oluřumu nedeniyle dięer alařımlara göre daha iyi sonuç verdięi rapor edilmiřtir.

Zhao ve ark. (2010), 350 C'de ekstrűzyon ile deforme edilmiş Mg-1,0% Sn-xY (x =%1,5, 3, 3,5 atomik oran) alaşımlarının mikroyapı ve çekme özelliklerini araştırılmışlardır. Y ilavesi ile dane boyutlarının arttığı grűlműř ve α -Mg matrisinin ortalama dane boyutu sırasıyla 6, 8 ve 12 μ m olarak lűlműřtir. Mikroyapı ve mukavemet arasındaki ilişki ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Sonuç olarak, Y alaşım elementinin ilavesinin, Mg-Sn esaslı alaşımın dane boyutunu azaltmakta çok az etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Mg-Sn-%1,5 Y alaşımında sadece MgSnY fazı, Mg-Sn-%3,5 Y alaşımında Sn₃Y₅ fazı bulunurken, ikisi de aynı anda Mg-Sn-%3,0 Y alaşımında bulunmaktadır. Mg-Sn-3,0% Y alaşımı, diğer iki alaşıminkinden % 50 daha fazla 305 MPa'ya ulaşan en yűksek çekme mukavemetine sahiptir.

Pan ve Yang (2011), Mg-3Sn-1Mn magnezyum alařımının mikroyapı ve mekanik zelliklerine Zr, Sc ve Ce katkılarının etkilerini incelemiřlerdir. Sonuçlar, Mg-3Sn-1Mn alařımına aęırlıkça %0,36 Sc ve % 0,87 Ce eklenmesinin sırasıyla Mg-Sn-Sc ve Mg₁₂Ce fazlarının oluřumuna yol açtıęını; buna karřılık aęırlıkça % 0,43 Zr ilavesi ile yeni faz oluřmadıęı grűlműřtir. Aynı zamanda, aęırlıkça % 0,43 Zr ve % 0,87 Ce eklenmesi daneleri inceltirken, aęırlıkça % 0,36 Sc alařım elementinin ilave edilmesinin daneleri bűyűttűęu grűlműřtir. Buna ek olarak, Mg-3Sn-1Mn alařımına aęırlıkça %0,43 Zr, %0,36 Sc ve %0,87 Ce ilave edilmesi, alařımın çekme ve sűrűnme özelliklerini iyileřtirirken, aęırlıkça %0,43 Zr ilavesi, sűrűnme özelliklerini

geliştirmemiştir. Zr, Sc ve Ce içeren alaşımlar arasında, ağırlıkça %0,87 Ce alaşım elementinin eklenmesiyle elde edilen alaşımın iyi çekme ve sürünme direncine sahip olduğu görülmüştür.

Yang ve ark. (2014), yaptıkları bir çalışmada Ce, Y ve Gd ilavelerinin Mg-3Sn-2Sr alaşımının mikroyapı ve mekanik özelliklerine olan etkilerini incelemiştir. Yapılan çalışmada elde edilen bulgulara göre ana alaşım 3 farklı fazdan yani α -Mg, birincil ve ötektik SrMgSn ve Mg₂Sn intermetalik fazlarından oluşmaktadır. Mg-3Sn-2Sr alaşımına %1,0 Ce, %1,0Y ve %1,0 Gd ayrı ilave edildikten sonra sırasıyla Mg₁₂Ce, YMgSn, GdMgSn fazları ayrıca oluşmuştur. Buna ilave olarak Ce ve Gd ilaveli alaşımlarda XRD sonuçlarında rastlanmamasına rağmen EDS analizlerinde tespit edilmiş Mg₁₇Sr₂ fazları mevcuttur. Her üç alaşım elementinin ilavesi ana alaşımın hem oda hem de yüksek sıcaklıktaki mukavemetini iyileştirdiği görülmüştür.

Yu ve ark. (2015), Mg-Y-Sn, Mg-Y ve Mg-Sn alaşımlarının yüksek sıcaklık oksidasyon özelliklerini ve korozyon davranışını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, Mg-Y-Sn ve Mg-Y alaşımlarının saf Mg ve AZ31'e kıyasla daha iyi oksidasyon direnci sergilediği gösterilmiştir. Mg-Y-Sn ve Mg-Y alaşımları, 500°C'de 6 saat boyunca atmosferik ortamda bekletilerek elde edilen oksit filminin Y₂O₃ ve MgO'dan oluştuğu görülmüştür ve bu oksit filmi alaşımların oksidasyonunu korumada etkin rol oynamıştır. Aynı zamanda, elektrokimyasal korozyon ve daldırma testleri, oksitlenmiş Mg-Y-Sn ve Mg-Y alaşımlarının korozyon direncinin, yüksek sıcaklıkta oksidasyona uğramamış alaşımlara kıyasla daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Y alaşım elementinin neden olduğu oksit filmin korozyona direnci geliştirmede belirleyici bir rol oynadığı söylenebilmektedir.

Zhao ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, Mg-Sn-Ca alaşımlarının ekstrüzyon işlemi sonrasında, çekme, daldırma ve elektrokimyasal testler kullanılarak ortopedik uygulamalar için kullanımını araştırmışlardır. Elde edilen bulgular neticesinde, %1 Sn ve %0,2-0,5'lik Ca içerikli alaşımların mikroyapılarının ekstrüzyon sonrasında homojen hale geldiği ve bunun mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Ayrıca Ca içeriğinin % 1,5'e kadar artırılması mukavemeti artırırken, süneklik ve korozyon direncini olumsuz etkilediği rapor edilmiş, % 0,5 Ca içeren alaşım için, Sn içeriği % 1'den %3'e yükseldiğinde, çekme mukavemeti artarken korozyon direnci azalmıştır.

Sonuç olarak, yapılan çalışmada Mg-1Sn-0,5Ca alaşımının, biyobozunur bir ortopedik implant olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Ding ve ark. (2017) yapmış oldukları çalışmada, döküm Mg-5Sn-2Ce-xZn ($x =$ ağırlıkça 0, %2, %4) alaşımlarının mikroyapısını, mekanik özelliklerini ve sürünme direnci incelemiştir. Sonuçlar, Ce içeren bileşimlerin MgSnCe fazı ve bilinmeyen bir faz oluşturduğunu ve bunların Mg-5Sn-2Ce-xZn alaşımlarında baskın intermetalikler olduğunu göstermiştir. Zn içeriği ağırlıkça % 2'ye yükseldiğinde, Ce ihtiva eden bileşikler kısmen çubuk benzeri bir görünümünden tabaka benzeri bir görünüme değişmiştir. Mg-5Sn-2Ce alaşımı Zn içeren alaşım ile karşılaştırıldığında sırasıyla çekme ve yüzde uzamada %39 ve %112 oranında artma ve ikincil sürünme hızında artma (175 °C/55 MPa) görülmüştür. Bu değişimin, yüksek miktarda Zn'nin α -Mg matrisinde çözülmesinin ve Ce içeren bileşiklere Zn ilave edilerek değiştirilmesinden kaynaklandığını söylemişlerdir.

Chen ve ark. (2017), itriyum (Y) katkısının, döküm Mg-5Sn-3Zn'nin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, Y'nin Mg-5Sn-3Zn'ye ilavesinin sadece daneleri inceltmekle kalmayıp aynı zamanda yüksek kararlılığa sahip MgSnY fazını arttırdığını göstermiştir. Ağırlıkça %0,2-0,8 oranında Y ilavesi, döküm alaşımların mekanik özelliklerini etkileyecek olan MgSnY fazının miktarını ve boyutunu artırmıştır. Ayrıca Mg₂Sn ve MgZn₂'nin çökelme davranışı da tartışılmıştır. Mg-5Sn-3Zn alaşımına Y ilavesi, genel olarak mekanik özelliklerini geliştirdiği fakat Y'nin fazla miktardaki ilavesinin ise bu özellikleri azalttığı görülmüştür. Ana alaşıma ağırlıkça %0,5 Y ilavesi ile çekme mukavemetinin 229 MPa'ya; oda sıcaklığındaki uzamanın ise % 19 değerine ulaştığı kaydedilmiştir.

Yarkadaş ve ark. (2018) yapmış oldukları bir çalışmada, Mg-5Sn alaşımına seryum ilavesinin alaşımın mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırmışlardır. Yapılan mikroyapısal araştırmalar, seryum ilavesinin dane inceltmeye yol açtığını göstermiştir. Ayrıca, Ce'nin Mg-5Sn alaşımına ilavesinin alaşımda Ce₅Sn₄ ve CeMgSn gibi yeni fazların oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. Bu intermetalik fazların, Mg-5Sn alaşımının sertlik değerinin artmasında etkili olduğu düşünülmüştür. Ayrıca, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda çekme testi sonuçları, Ce ilaveli alaşımın akma ve çekme mukavemetinin ana alaşımdan daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Uzama, ağırlıkça %5 Ce ilavesi ile en yüksek değerine ulaşırken, Ce'nin

daha fazla miktardaki ilavesinin hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklardaki uzamayı azalttığı görülmüştür.

Zhao ve ark. (2018), ekstrüzyon Mg-xSn (x= 1,3- 2,4- 3,6 ve 4,7 %w.t.) alaşımların gerinim sertleşmesi davranışına Sn ilavesinin etkisini, oda sıcaklığında gerçekleştirilen çekme testleri ile araştırmışlardır. Mg-Sn alaşımlarının genel olarak, Mg-3Sn ve Mg-4Sn'de mevcut olan α -Mg matrisi ve ikinci faz olan Mg₂Sn'den oluştuğu görülmüştür. Ortalama dane boyutu, Sn ilavesi ağırlıkça % 1,3'den % 4,7'ye yükseldikçe 15,6 μ m'den 3,6 μ m'ye düşmüştür. Deney sonuçları, Sn ilavesinin ekstrüzyon Mg-Sn alaşımlarının gerinim sertleştirme kabiliyetini azalttığını, ancak çekme mukavemeti, akma mukavemeti ve yüzde uzama değerlerinde belirgin bir artışa neden olduğunu göstermiştir.

Hu ve ark., (2018), sıcak haddelenmiş ve tavlanmış Mg-5Sn-2Zn alaşımını ön gerilme ve yaşlandırma işlemine tabi tutmuş ve alaşımların mikro-yapısal değişimini ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Doğrudan 150 °C'de 48 saat yaşlandırılan numunelerin akma mukavemetinde küçük bir artış (~10 MPa) görülmüştür. Ayrıntılı mikroyapısal karakterizasyon, ön gerilimin Mg₂Sn çökeltilerini incelttiğini ve yoğunluğunu arttırdığını göstermiştir. Akma mukavemetindeki artışın Mg₂Sn'nin çökeltme sertleşmesini ve dislokasyon sertleşmesini artırması ve yönlenmeye bağlı mukavemetlenmenin zayıflığından kaynaklandığı düşünülmüştür.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Magnezyum

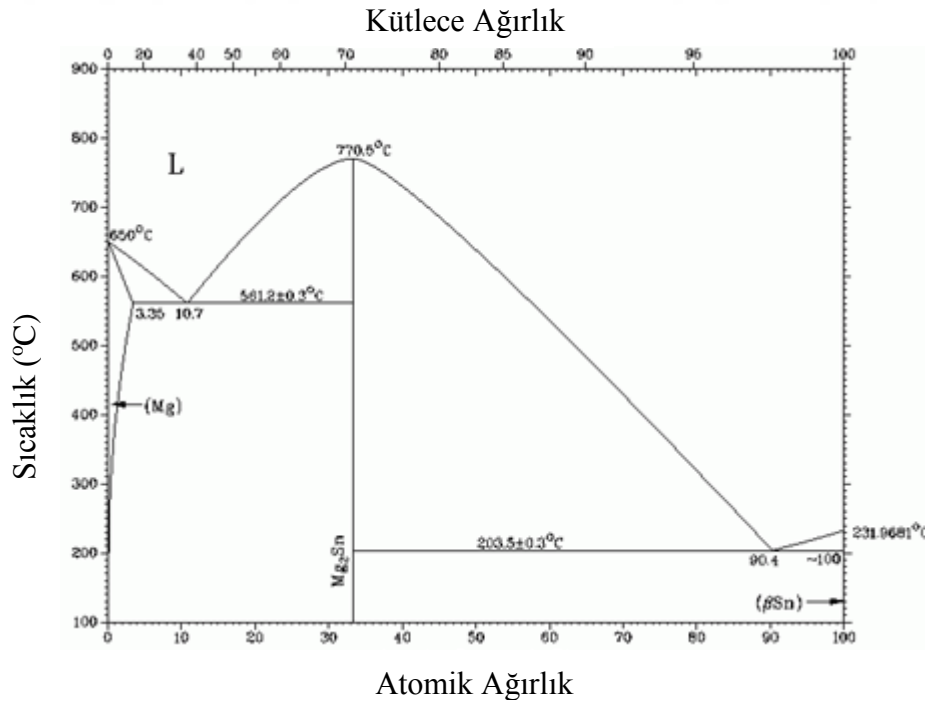
Magnezyum, yaklaşık olarak yer kabuğunun %2,7'sini oluşturmakla birlikte çeşitli ham maddelerden magnezyum metali üretilebilmektedir. Metalik magnezyum elementi şu anda dünyada kullanılabilir en düşük yoğunluğa sahip metaldir. Hegzagonal sıkı paket yapıya sahip magnezyum, diğer kristal yapılar ile karşılaştırıldığında daha az kayma sistemine sahiptir. Bu nedenle özellikle düşük sıcaklıklarda magnezyumu deforme edebilmek son derece kısıtlıdır (Pekguleryuz, 2003; Lihong, 2010; Şevik, 2011'den).

Magnezyum atomik boyutları $a=0,320$ nm, $c=0,520$ nm kenar uzunluklarına ve $c/a=1,624$ oranına sahiptir. Atomik çapı gözönüne alındığında Mg, alüminyum (Al), çinko (Zn), seryum (Ce), itriyum (Y), gümüş (Ag), zirkonyum (Zr) ve toryum (Th) gibi çözelti elementleri ile alaşım yapabilmektedir. (Polmear, 1995; Song ve Atrens, 1999; Koç, 2013'den). Magnezyum metalinin mekanik ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Kainer ve Buch, 2003; Koç, 2013).

Atom numarası	: 12
Atom ağırlığı	: 24,312 g/mol
Kaynama noktası	: 1090 °C
Ergime noktası	: 650 °C
Yoğunluğu	: 1,74 g/cm ³
Kristal yapısı	: Hegzagonal sıkı paket (HSP)
Çekme dayanımı	: 80-180 MPa
Young modülü	: 45 GPa
Uzama	: % 1-12
Atom hacmi	: 14,0 (atom ağırlığı/yoğunluk)
Özgül ısısı	: 0,25 cal/g °C
Isı iletkenliği	: 156 W/m°K (oda sıcaklığında)

3.1.2. Magnezyum- Kalay Alaşımları

Kalay, Mg'den daha düşük ergime sıcaklığına ve akıcılığa sahip elementtir. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi kalay elementi 561°C'de yaklaşık ağrlıkça %14,85 değerlerinde magnezyum içerisinde çözünmektedir. Bu çözünürlük 200°C'de ağrlıkça % 0,45 değerine düşer ve oda sıcaklığında çözünürlük yok denecek kadar azalır. Magnezyum-kalay ikili alaşımları yüksek ergime sıcaklığına sahip Mg₂Sn intermetaligi içermektedir. Mevcut Mg₂Sn intermetaligi termal kararlılığa sahiptir ve Mg'ye ilave edilen Sn, alaşımın sünekliğini artırır, sıcak işlem sırasında da alaşımın çatlama eğilimini azalttığı için aynı zamanda alaşımın işlenebilirliğini de artırmaktadır. Son dönemlerdeki çalışmalara göre Mg alaşımlarına ağrlıkça %5'e kadar kalay ilavesi, bu alaşımların çekme mukavemetini ve sürünme direncini artırmaktadır. Buna karşın alüminyum ve/veya çinko elementi içeren alaşımlarda korozyon direncini düşürmektedir. Günümüzde halen bu alaşımlar ticari bir değer kazanamamıştır ve araştırmacılar bu alaşımların çeşitli kombinasyonları üzerine çalışmalarını sürdürmektedirler (Şevik, 2011).



Şekil 3.1. Mg-Sn denge diyagramı

3.1.3. Magnezyum- Nadir Toprak Elementi İlaveli Alaşımlar

Nadir toprak elementleri magnezyum ile sınırlı oranda çözünürlük içermektedir. Bundan dolayı Mg-RE alaşımlarında çökeltme sertleşmesi meydana gelir ve daha iyi mekanik özellikler sergilerler. Yapılan çalışmalar magnezyuma RE ilavesinin dökülebilirliği, yüksek ısı dayanımını ve sürünme direncini artırdığını ve aynı zamanda döküm hatalarından biri olan porozite miktarını azalttığını göstermiştir (Lu ve ark., 2000; Kammer, 2006; Koç; 2013'den). İtiryum, neodymium, seryum gibi toprak elementleri, çökeltme sertleşmesi mekanizması vasıtasıyla saf magnezyumun hem oda hem de yüksek sıcaklıkta mekanik özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir (Lu et al., 2000; Barber, 2004; Koç 2013'den).

Bu çalışmada, Mg-4Sn (magnezyum-kalay) alaşımına farklı ağırlık oranlarında seryum lantanyum ve itiryum (ağırlıkça %1, 2 ve 4) ilave edilerek koruyucu atmosfer altında soğuk kamaralı basınçlı döküm yöntemi ile ayrı ayrı üretilmiştir. İlave oranları RE/Sn oranı 1, 0,5 ve 0,25 olacak şekilde belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de üretilen Mg alaşımlarının ağırlıkça yüzde oranları verilmiştir. Alaşım elementlerinin ilavesinin Mg-4Sn alaşımının mekanik ve korozyon özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.1. Üretilen numunelerin ağırlıkça yüzde oranları

Alaşım	Alaşım	Sn	Ce	La	Y	Mg
1	Mg-4Sn	4	-	-	-	Kal.
2	Mg-4Sn-1Ce	4	1	-	-	Kal.
3	Mg-4Sn-2Ce	4	2	-	-	Kal.
4	Mg-4Sn-4Ce	4	4	-	-	Kal.
5	Mg-4Sn-1La	4	-	1	-	Kal.
6	Mg-4Sn-2La	4	-	2	-	Kal.
7	Mg-4Sn-4La	4	-	4	-	Kal.
8	Mg-4Sn-1Y	4	-	-	1	Kal.
9	Mg-4Sn-2Y	4	-	-	2	Kal.
10	Mg-4Sn-4Y	4	-	-	4	Kal.

İlave oranlarının farklı mikroyapı oluşumuna neden olabileceği bilinmektedir. Örneğin, Pekgülyüz ve ark. (2003) yaptıkları bir çalışmada farklı mikroyapı oluşumunun magnezyuma ilave edilen Sr/Al oranına bağlı olduğunu görmüştür. Bu oranın 0,3 değerinin altında olduğu durumda, Al₄Sr intermetalığı yapıda ikincil fazdır. Bu oran daha yüksek olduğu zaman, iri yapıda ikincil intermetalik faz (üçlü MgAlSr fazı), Al₄Sr intermetalığı ile birlikte gözlenmiştir (Şevik, 2011). Bu nedenle Mg-Sn esaslı alaşımlara farklı ağırlık oranlarında Ce, La ve Y ilave edilmesiyle mikroyapıdaki değişimin mekaniksel ve korozyon özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Magnezyum Alaşımlarının Üretilmesi

Basınçlı döküm, ergitilen metalin yüksek basınç ve yüksek hız altında metal kalıba gönderilmesi esasına dayanan döküm yöntemidir. Bu yöntemde sıvı haldeki metal, kalıbı doldurduktan sonra ısısını metal kalıba aktarmakta ve metal kalıptan da ısı ortama aktarılmaktadır. Böylelikle ergimiş metalin soğuyarak katılaşması ile parça üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ile ekstra yüzey işlemesi gerekmeden kalıp tasarımına bağlı olarak seri üretim yapılması mümkündür.

Ergitme işlemi 1,5 kW gücünde indüksiyon ergitme fırınında (Şekil 3.2) Silisyum karbür pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Magnezyum alaşımları oldukça hızlı oksitlenmektedir. Bu nedenle magnezyumun eritilmesi esnasında mutlaka koruyucu gaz kullanılmalıdır. Koruyucu gazlar alaşımın mikro yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Magnezyum için en ideal koruyucu gazın SF₆ (sülfür hegzaflorid) olduğu bilinmektedir. %9'luk SF₆ gazının metal içerisinde kirlilik oluşturduğu (Arruebarrena ve ark., 2007), %1 oranında kullanılan SF₆'nın ise kalıp metal reaksiyonu bastırmada etkisi olduğu ifade edilmiştir (Zhang ve Morin 2004). Fakat SF₆, %4 oranında kullanıldığında kalıp-metal reaksiyonunu bastırmada önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür (Herrero-Dorca ve ark., 2012; Jafari ve ark., 2014). Bu nedenle magnezyum alaşımlarının ergitme işlemi esnasında koruyucu atmosfer olarak %96 CO₂ ve %4 SF₆ gaz karışımı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Numunelerin ergitilmesinde kullanılan indüksiyon fırını ve silisyum karbür pota (Mersin Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi)

Alaşım lar yüksek saflıkta magnezyum, kalay, seryum, lantanyum ve ittriyum kullanılarak hazırlanmıştır. Her bir alaşım için eriyik 750 °C sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Bekleme gerçekleştirildikten sonra koruyucu gaz ortamında karıştırma gerçekleştirilmiş ve Şekil 3.3'de görülen 100 ton kapasiteli soğuk kamaralı basınçlı döküm cihazında üretimler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Yüksek basınçlı döküm cihazı (Mersin Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi)

Basınçlı döküm cihazındaki metal kalıp 130 gr'lık numunelerin üretimine göre hazırlanmıştır. Döküm cihazında kullanılan metal kalıp ise Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Üretilen numunelerin miktarları (gr)

Alaşım	Alaşım	Sn	Ce	La	Y	Mg
1	Mg-4Sn	5,2	-	-	-	Kal.
2	Mg-4Sn-1Ce	5,2	1,3	-	-	Kal.
3	Mg-4Sn-2Ce	5,2	2,6	-	-	Kal.
4	Mg-4Sn-4Ce	5,2	5,2	-	-	Kal.
5	Mg-4Sn-1La	5,2	-	1,3	-	Kal.
6	Mg-4Sn-2La	5,2	-	2,6	-	Kal.
7	Mg-4Sn-4La	5,2	-	5,2	-	Kal.
8	Mg-4Sn-1Y	5,2	-	-	1,3	Kal.
9	Mg-4Sn-2Y	5,2	-	-	2,6	Kal.
10	Mg-4Sn-4Y	5,2	-	-	5,2	Kal.



Şekil 3.4. Yüksek basınçlı döküm cihazında kullanılan metal kalıp (Mersin Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi)

Kullanılan kalıp her bir üretimden 4 adet çekme çubuğu elde edecek şekilde dizayn edilmiştir (Şekil 3.5). Metalografik analiz için hazırlanan numunelere ait örnek görüntüler Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Basınçlı döküm yöntemi ile üretilen magnezyum alaşımları



Şekil 3.6. Metalografik analiz yapılacak numunelerin görüntüleri

3.2.2. Mikroyapı Analizleri

Mg-Sn esaslı alaşımların mikroyapı analizleri için X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve Enerji Dağılımlı Element (EDS) analizi kullanılmıştır. Rigaku marka Smartlab model X-ışını difraktometresi

kullanılarak deney alaşımlarında mevcut olan fazların belirlenmesi için X-ışını kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Cu-K α radyasyonu 40kV gerilim ve 30 mA akımda, 20 ile 55 derece arasında 1 derece/dk ölçüm hızı kullanılmış ve ICDD veri tabanına göre faz tanımlaması yapılmıştır.

Mikroyapı analizi yapılacak numuneler, üretilen numunelerin döküm merkezlerinden tel erezyon ile 10 mm çapında ve 2 mm kalınlığında silindirik şekilde çıkarılmıştır. Şekil 3.6 ile gösterilen bu numuneler metalografik olarak incelenmek üzere hazırlanmıştır. Magnezyum alaşımları oldukça aktif malzemelerdir. Su ile reaksiyona girdiklerinde çok hızlı tepkime yaptıkları için çoğu parlatma solüsyonları kullanılamamaktadır. Ayrıca magnezyum alaşımlarının yumuşak Mg matrisi ve bu matrise göre nispeten daha sert olan intermetalik fazların varlığı nedeniyle zımparalama işleminde yüksek hızlarda bu intermetalik fazların ana matristen koptuğu gözlenmiştir. Bu nedenden dolayı oldukça dikkatli bir parlatma işlemi gerekmektedir. Öncelikle numunelerin yüzeyleri 800 ve 1200 gritlik zımparalama işleminin ardından 1µm alümina pasta kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatma işleminin hemen ardından numunelerin yüzeyi saf su ve alkol ile yıkanarak kurutulmuştur. Alaşımların dane yapılarının ve oluşan intermetalik fazların belirgin hale gelmesi için Nital (%2 nitrik asit, %98 etil alkol) ile numunelerin yüzeyi dağlanmıştır.

Metalografik numune hazırlama işlemleri tamamlandıktan sonra mikroyapı görüntüleri için ZEISS marka SUPRA 55 model FE-SEM kullanılmıştır. 10kV'lık enerji kullanılarak 3kX ve 50 kX arasındaki büyütme oranlarında görüntüler alınarak mikroyapı morfolojileri tanımlanmıştır. Ayrıca hem nokta hemde alan taramalı EDS analizleri kullanılarak X-ışınlarında elde edilen fazların varlığı desteklenmiştir.

3.2.3. Çekme Testleri

Üretilen alaşımların çekme deneyleri RAAGEN marka universal çekme cihazında yapılmıştır. Her bir numunenin mukavemeti ve yüzde uzama değerlerinin hesaplanması için 4 adet numune kullanılarak, elde edilen değerlerin ortalaması sonuç olarak kabul edilmiştir. Çekme testleri 36,5 °C vücut sıcaklığında ve çekme hızı 0,2 mm/min olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7'de çekme deneylerinde kullanılan RAAGEN marka bilgisayarlı çekme cihazı görülmektedir.

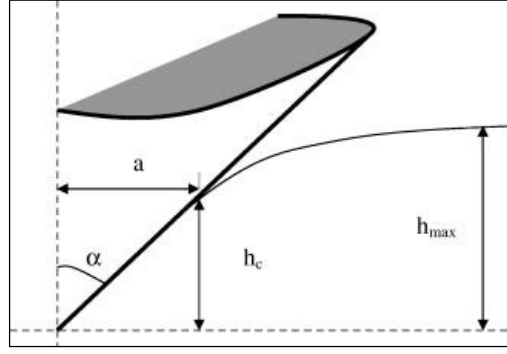


Şekil 3.7. RAAGEN marka çekme cihazı

3.2.4. Sertlik Testleri

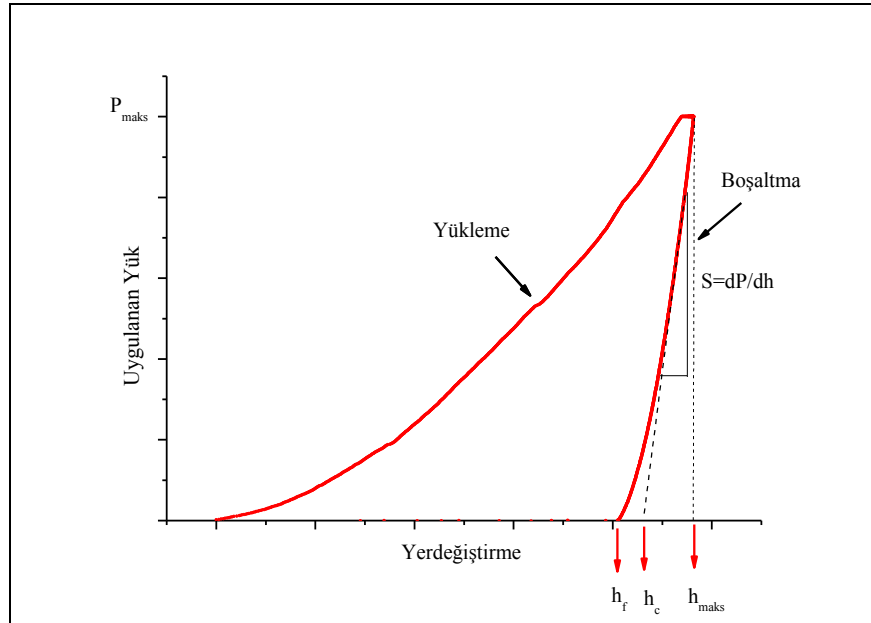
Numunelerin sertlik testleri için nanoindentasyon ve mikrosertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Nanoindentasyon testleri ile alaşımların her birinin nanosertlik ve elastik modül değerleri hesaplanmıştır.

Nanoindentasyon analizi son yıllarda çok küçük ölçekler kullanılarak malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemede oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir. Nanoindentasyon testlerinde yük-yer değiştirme tepkisini ölçmek için yüksek çözünürlüklü cihazlar kullanılmaktadır. Böylelikle daha doğru sonuçlar elde edilmesi mümkün hale gelmiştir (Fischer-Cripps, 2004; Meng, 2010'dan). Özel olarak tasarlanan sertlik ucu malzeme içerisine girer ve buradaki yüke bağlı olarak elde edilen yer değiştirme değerleri kaydedilir. Sertlik ucu malzeme içerisine girdiğinde hem plastik hem de elastik deformasyon meydana gelir ve sertlik ucunun geometrik şekline bağlı olarak h_c ile ifade edilen kontak derinliği oluşur. Şekil 3.8'de maksimum kuvvet uygulanan bir malzemede sertlik ucu geometrisinin sistematik bir gösterimi bulunmaktadır (Meng, 2010).



Şekil 3.8. Maksimum kuvvet uygulanan bir malzemede uç geometrisinin sistematik gösterimi (Meng, 2010)

Nanosertlik testlerinden elde edilen yük-yer değiştirme eğrilerini analiz etmek için kullanılan birçok analitik yöntem bulunmasına rağmen (Doerner and Nix, 1986; Oliver and Pharr, 1992; Hainsworth et al., 1996; Cheng and Cheng, 2000; Bull, 2002; Cheng ve Cheng, 2004) bunlar arasında en popüler olanlardan birisi ilk önerilen yöntem olan Oliver-Pharr yöntemidir (Oliver ve Pharr, 1992). Bu yönteme göre sertlik ve elastik modül, yükleme ve boşalma eğrisinden belirlenebilmektedir (Oliver ve Pharr, 2004). Oliver-Pharr yöntemine göre sistematik bir nanoindentasyon testinin yük-yer değiştirme eğrisi Şekil 3.9’da verilmektedir.



Şekil 3.9. Oliver-Pharr metoduna göre yük-yerdeğiştirme eğrisinin sistematik gösterimi (Oliver ve Pharr, 1992)

Bir malzemenin nanosertlik değeri (H_N), denklem 3.1 ile verilen uygulanan maksimum yükün kontak alanına bölümü olarak tanımlanır.

$$H_N = \frac{P_{maks}}{A_c} \quad (3.1.)$$

Burada P_{maks} uygulanan maksimum yükü, A_c ise kontak alanını ifade eder. Kontak derinliği h_c ise denklem 3.2 kullanılarak hesaplanır:

$$h_c = h_{maks} - \beta \frac{P_{maks}}{S} \quad (3.2.)$$

Burada; h_{maks} maksimum derinliği, S boşalma eğrisinin eğimini ($S=dP/dh$) ve kontak katılığını ifade eder. β ise ucun geometrisine bağlı bir sabittir. Bu çalışmada Berkovich uç kullanıldığı için β 'nın değeri 1,034 olarak alınmıştır. İndirgenmiş elastik modülü E_r ise denklem 3.3 ile gösterilmiştir.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.3.)$$

Burada E ve ν , sırasıyla, Young modülü ve Poisson oranıdır. Alt indis olarak kullanılan s numunenin, i ise ucun Young modülü ve Poisson oranını ifade eder. Dolayısıyla, geleneksel bir nanoindentasyon ölçümünde, indirgenmiş elastik modül, aşağıda gösterildiği gibi maksimum yükte boşaltma eğrisinin eğiminden belirlenir:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{A_c} \quad (3.4.)$$

Her bir magnezyum alaşımının indirgenmiş elastik modül (E_r) ve nanosertlik değerini (H_N) belirlemek için nanoindentasyon analizi yapılmıştır. Testler için Hysitron Triboindenter TI950 cihazı kullanılmıştır. Sertlik testi sonrası yüzey analizi için, yüzeyin görüntüsü taramalı uç mikroskopu ile (Scanning Probe Microscopy; SPM) sertlik testi öncesi ve sonrası olarak kaydedilmiştir. Sertlik ucu olarak elmas Berkovich kullanılmıştır. Testler, yük kontrollü geribildirim modunda, 5mN'luk maksimum kuvvet altında yüzey üzerinde oluşturulan 3x3'lük bir matris üzerine 9 farklı yük uygulanarak,

10 saniye yükleme ve boşaltma ve 5 saniye bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Testler Oliver-Pharr analiz yöntemine uygun olarak 3x3 analiz matrisi ile yapılmıştır. Oliver-Pharr analizine göre nanoindentasyon testlerinde, uygulanan yükü geri çekmek suretiyle, uygulanan yük ve yer değiştirmesi sürekli izlenir, toplanan veriden bir yük-yer değiştirme eğrisi oluşturulur ve eğriden numune sertliği ve elastik modül hesaplanabilir.

Malzemelerin mikrosertlik ölçümleri için Vickers sertlik ölçümü yapılmıştır. Vickers sertlik testinde, 136°'lik bir tepe açısına sahip kare tabanlı elmas piramit şeklinde uç kullanılmaktadır. Belirlenen sertlik Vickers testi kullanılarak bir malzemenin sertliği HV olarak gösterilir. Sertliği belirlemek için uç tarafından numune yüzeyinde oluşan izin köşegenleri ölçülür. Daha sonra aşağıdaki denklem HV değerini hesaplamak için kullanılır (NS-EN ISO 6507-1).

$$HV = 0.1891 \frac{P}{d^2} \quad (3.5)$$

Burada P, malzemede kullanılan kuvvettir ve d numune üzerine uygulanan yükün bıraktığı iz üzerindeki köşegenlerin uzunluklarının ortalamasıdır.

Bu tez çalışmasında her bir numune yüzeyinden beş test gerçekleştirilmiş ve her bir testten elde edilen değerlerin ortalaması alınarak Vickers sertlik değeri hesaplanmıştır. Vickers sertlik testleri 10 s bekleme sürelerinde ve 1000gf yük altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen izlerin görüntüleri ters metal mikroskopu ile kaydedilmiştir.

3.2.4. Korozyon Testleri

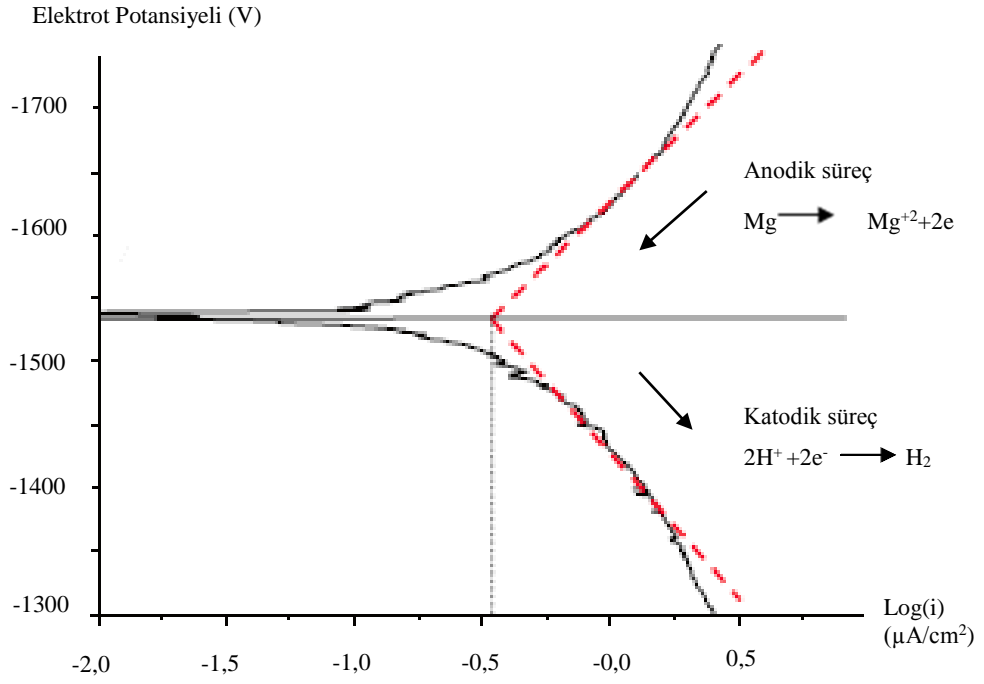
Metallerin sıvı bir çözeltiliyle temas ettiğinde korozyona uğrama nedeni "maddenin maksimum düzensizlik durumuna eğilim gösterdiği" 2. Termodinamiğin Temel İlkesi tarafından kolaylıkla açıklanmaktadır. Bu nedenle, metali oluşturan atomlar nispeten sıralı bir durumda olduklarından, kimyasal olarak potansiyelini (veya serbest enerjiyi) azaltmak için yüzey atomları kristal kafesden ayrılma eğilimi gösterecektir, çünkü tüm sistem minimum enerji durumuna eğilim gösterir (Fernandes, 2011).

Metallerin korozyon ölçümleri için farklı teknikler kullanılmaktadır. Kaplamasız metalin korozyon kararlılığı geleneksel olarak, zaman ve alan başına malzeme ağırlığı

kaybının bir ölçüsü olan korozyon hızı ile tanımlanır ve genellikle mg/gün/cm^2 olarak ifade edilir (Song ve Atrens, 2003). Bu elektrokimyasal olmayan yöntem herhangi bir metalik numune için geçerlidir. Çözelti iyonlarının saptanması ve gaz değişiminin izlenmesi gibi diğer yöntemler de sıklıkla uygulanabilir ancak sadece elektrolit içinde çözünebilen gaz ve korozyon ürünleri ortaya çıkaran korozyon prosesleri için uygundur. Magnezyum ve magnezyum alaşımları için, üç yöntem de sulu klorür çözeltilerinde testler gerçekleştirildiğinde uygundur (Fernandes, 2011).

Korozyon hızlarını belirlemek için genellikle elektrokimyasal teknikler kullanılmaktadır. Korozyon akımı belirlenir ve daha sonra bilinen bir korozyon mekanizması ve Faraday yasası dikkate alınarak korozyon hızı ile ilişkilendirilir. Korozyon akımı hemen ölçülemez, çünkü açık devre potansiyelinde (OCP), anotta üretilen tüm elektronlar katotta tüketilir ve bu nedenle sistemden net akım akmaz. Bununla birlikte, korozyon akımı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve polarizasyon yöntemleri ile belirlenebilir (Fernandes, 2011).

Polarizasyon yöntemlerinde, sıklıkla doğru akım kullanılır. Katodik bir potansiyel uygulayan bir numunenin korozyon potansiyelini kutuplaştırmak ve bunu kademeli olarak anodik değerlere yükseltmekten oluşur. Korozyon potansiyeli E_{kor} 'un anodik ve katodik eğrilerin tanjantı (Tafel eğimleri) alınarak, Şekil 3.10'da gösterildiği gibi korozyon akım değerinin elde edilmesi sağlanır. Korozyon akımı elde edildiğinde, korozyon hızı belirlenebilir. Korozyon akımı sadece katodik eğimi kullanarak belirlenebilir, çünkü korozyon potansiyelinde anodik ve katodik akımlar aynıdır, anodik eğim genellikle daha zor ve üniform olmayan analizler için kullanılmaktadır (Fernandes, 2011).



Şekil 3.10. Tafel eğrilerini (kırmızı kesikli çizgi) kullanarak deneysel polarizasyon eğrisinden (siyah sabit çizgi) Mg korozyon hızının belirlenmesinin şematik açıklaması

Elde edilen eğrinin anodik kısmını ve katodik kısmını lineer olarak E_{kor} korozyon potansiyeline ekstrapolare ederek bazı korozyon parametreleri elde edilir. Polarizasyon eğrisi ölçümleri ASTM tarafından G 5-94 no ile "Potansiyostatik ve Potansiyodinamik Anodik polarizasyon ölçümler yapmak için Standart Referans Test metodu" olarak standarize edilmiştir (Ritter ve Molander, 2010). *İn-vitro* korozyon potansiyelini belirlemek için yapılan Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları serbest korozyon potansiyelinin 350 mV negatifinden 350 mV pozitifine doğru 1 mV/s hızla taranarak Tafel eğrileri elde edilmiştir. Daha sonra program yardımıyla bu eğriler Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle fitlenerek korozyon verileri elde edilmiştir.

Numunelerin elektrokimyasal korozyon deneyleri CH Instruments firmasının "Electrochemical Analyzer" markalı 602E modeli "Potansiyostat/Galvanostat" cihazı kullanılarak yapıldı. Deneylerin tamamında özellikle yüksek çözelti direncine sahip hücreler için kullanılan standart üç elektrotlu sistem kullanıldı. Sistemde, çalışma elektrotu olarak basınçlı döküm yöntemi ile üretilen magnezyum alaşımları, karşıt elektrot (platin tel) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanıldı. Korozyon

deneylerinde, çalışma elektrodu olarak numune yüzeyleri 1 cm² yüzey alanına sahip olacak şekilde sabitlenmiştir.

Biyomalzemelerin korozyon analizi için sulu çözelti olarak fizyolojik tuzlardan elde edilen yapay vücut sıvılarının kullanılması oldukça yaygın bir yöntemdir. İlk olarak 1882 yılında Ringer tarafından geliştirilen fizyolojik tuzlardan yapay vücut sıvıları türetilmiştir. Hanks tarafından dengeli tuz solüsyonu (Balanced Salt Solution, BSS) hazırlanmış ve HBSS olarak adlandırılmıştır. Bu solüsyonun iyon konsantrasyonu, insan kan plazmasını başarıyla taklit edilerek hazırlanmıştır (Demirkol, 2013). HBSS; 8 g/L NaCl, 0,4 g/L KCl, 0,25 g/L NaH₂PO₄·2H₂O, 0,35 g/L NaHCO₃, 0,06 g/L Na₂HPO₄·2H₂O, 0,19 g/L CaCl₂·2H₂O, 0,4 g/L MgCl₂·6H₂O, 0,06 g/L MgSO₄·7H₂O, 1 g/L glukoz kullanılarak hazırlandı ve tüm ölçümler oda sıcaklığında ve 7,4 pH değerinde yapıldı. Numunelerin yüzeyleri korozyon ölçümleri öncesinde 1200, 2400 ve 4000 grid kâğıtlar kullanılarak parlatıldı. Tarama hızı 1 mVs⁻¹ ve taranacak potansiyel aralığı korozyon potansiyelinin 350 mV altında ve üstündeki aralıkta belirlendi. Magnezyum alaşımlarının korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve polarizasyon direnci Tafel ekstrapolarizasyon yöntemiyle belirlendi. Bu değerler kullanılarak ASTM G 102 standartına göre alaşımların korozyon hızları denklem 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır (Baboian, 2005).

$$Korozyon\ hızı = \frac{Kx i_{kor} x EW}{D} \quad (3.6)$$

Burada; K: 3,27.10⁻³, i_{kor}: korozyon akım yoğunluğu (µA/cm²), EW: eşdeğer ağırlık, D: yoğunluk (g/cm³)olarak kullanılmıştır.

Korozyon ölçümleri için kimyasal bir yöntem olarak kullanılan kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızının tayin edilmesi numunelerin bozunma davranışını gözlemleyebilmek için oldukça önemlidir. HPDC ile üretilen numuneler kütle kaybı ile korozyon tayini için belli boyutlarda kesildi ve her bir numunenin yüzeyi 800 grid silisyum karbür (SiC) kağıt kullanılarak hazırlandı. Her bir numunenin başlangıç yüzey alanları ve ağırlıkları testlerden önce ölçülerek kaydedildi. Kütle kaybı testleri için yukarıda verilen HBSS'ye ait kimyasal kompozisyonlar kullanıldı. Tüm testler için solüsyonların başlangıç pH'ı 7,4 değerine ayarlandı ve bütün testler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çözelti solüsyonları 100 ml olarak kullanıldı ve her numune ortasından

delinerek bir ip yardımıyla tutucuya bağlandı. Her numune için 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96, 168, 336 ve 506 saatlik sürelerde solüsyondan çıkarıldı, yüzeyler temizlendi ve kütle kaybı ölçüldü. Ayı zamanda, belli zaman aralıklarında solüsyonların pH değişimi her bir numune için ölçüldü.

Kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızının ortalama değeri, üçlü korozyon testlerinin ortalama değerleri alınarak hesaplandı. Her bir numunenin korozyon hızını hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanıldı:

$$R = \frac{m}{t \cdot A} * 24 \quad (3.7)$$

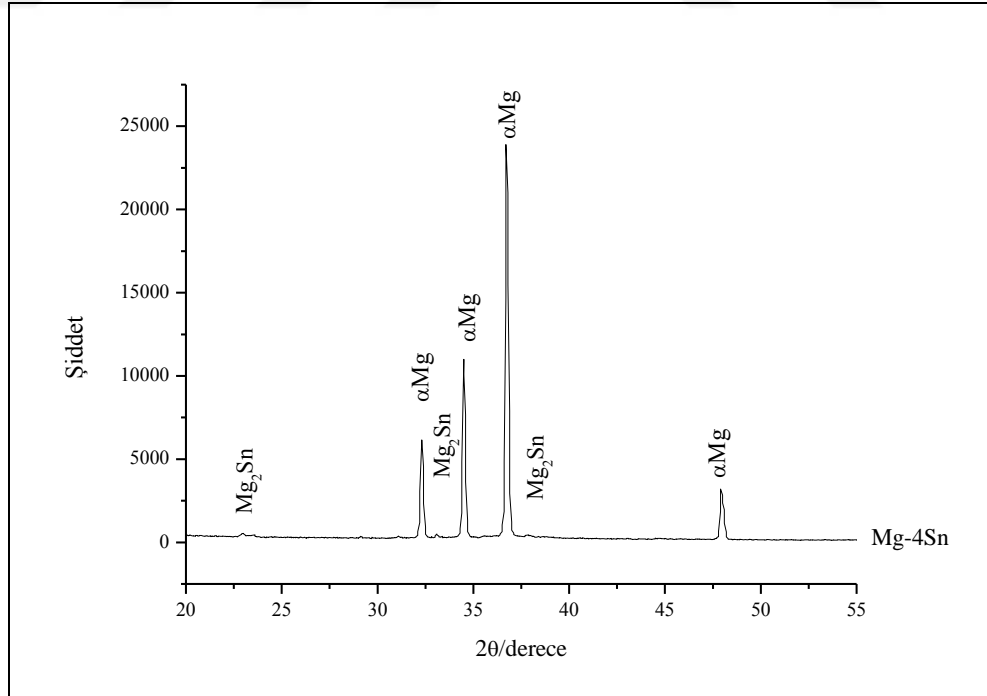
Burada: R : korozyon hızı (mg/gün/cm^2), m : kütle kaybı (gr), t : daldırma süresi (gün), A : yüzey alanı (cm^2) olarak verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölüm basınçlı döküm yöntemi ile üretilen magnezyum alaşımlarının mikroyapı çalışmaları, çekme, sertlik ve korozyon testleri olmak üzere dört alt bölüm başlığında incelenecektir.

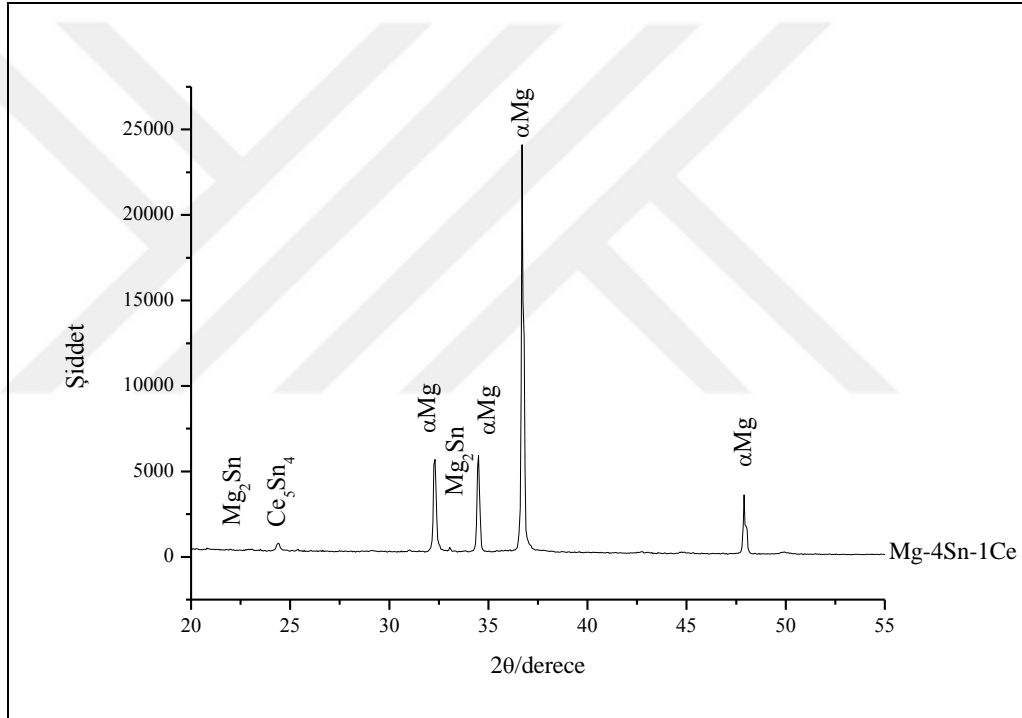
4.1. Mikroyapı Çalışmaları

Magnezyum ve kalayın ikili faz diyagramı incelendiğinde (Şekil 3.1), kalay elementi 561°C’de yaklaşık ağırlıkça %14,85 değerlerinde magnezyum içerisinde çözünmekteyken, 200°C’de ani bir şekilde %0,45’e düşmekte ve oda sıcaklığında çözünürlük yok denecek kadar azalmakta olduğundan daha önce bahsedilmiştir.. Ayrıca Mg-Sn ikili alaşımları yüksek ergime sıcaklığına sahip Mg₂Sn (770°C) intermetalığı içermektedir. Ana alaşım olarak belirlenen Mg-4Sn alaşımının X-ışınları analizi sonuçları Şekil 4.1’den görüldüğü gibi, ana alaşım α-Mg ve Mg₂Sn olmak üzere iki farklı fazdan oluşmaktadır.



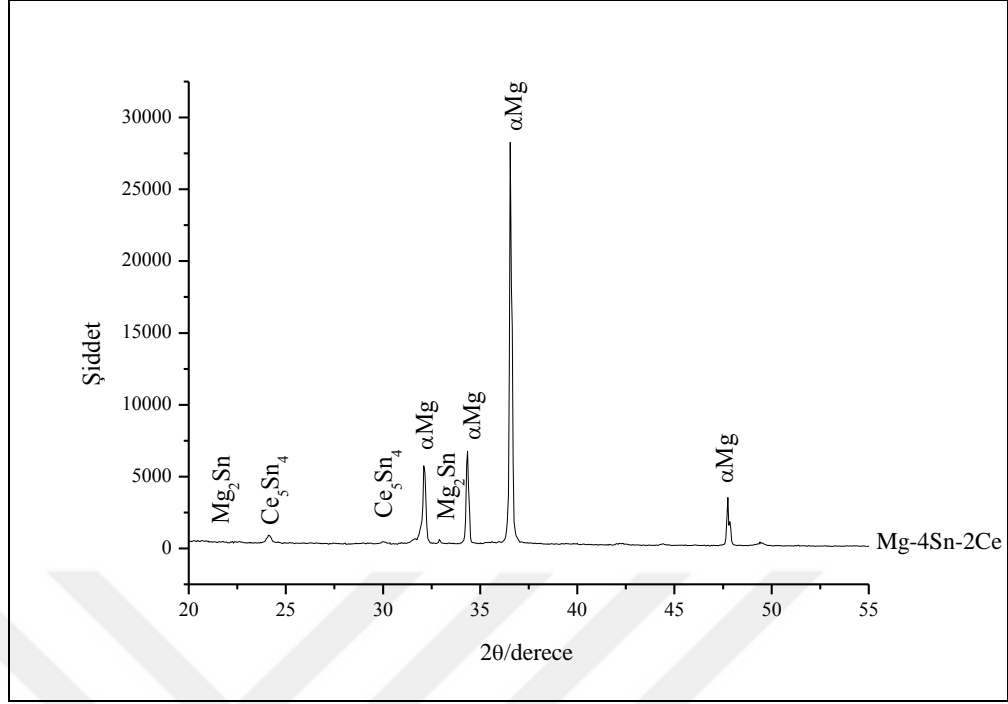
Şekil 4.1. Mg-4Sn alaşımının XRD analizi

Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında Ce ilave edildiğinde elde edilen Mg-4Sn-1Ce alaşımına ait XRD grafiği Şekil 4.2’de görülmektedir. Ağırlıkça %1 Ce ilave edildiğinde ana alaşımda mevcut olan fazlara ilaveten ortorombik kristal kafese ve yüksek ergime sıcaklığına (1510 C) sahip (Franceschi, ve Costa, 1988) Ce_5Sn_4 fazı tespit edilmiştir. Mg-4Sn-1Ce alaşımında Ce/Sn oranı 0,25’tir. Alaşımda mevcut olan Sn elementi Mg ile Mg_2Sn intermetalini oluştururken, ilave edilen Ce elementi bir miktar Sn ile Ce_5Sn_4 fazını oluşturmuştur. Mg-4Sn-1Ce alaşımına ait XRD grafiği Mg-4Sn alaşımına ait XRD grafiği ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %1 Ce ilavesi Mg_2Sn intermetalik fazının pik Şiddetinde bir azalmaya neden olduğu görülmektedir.



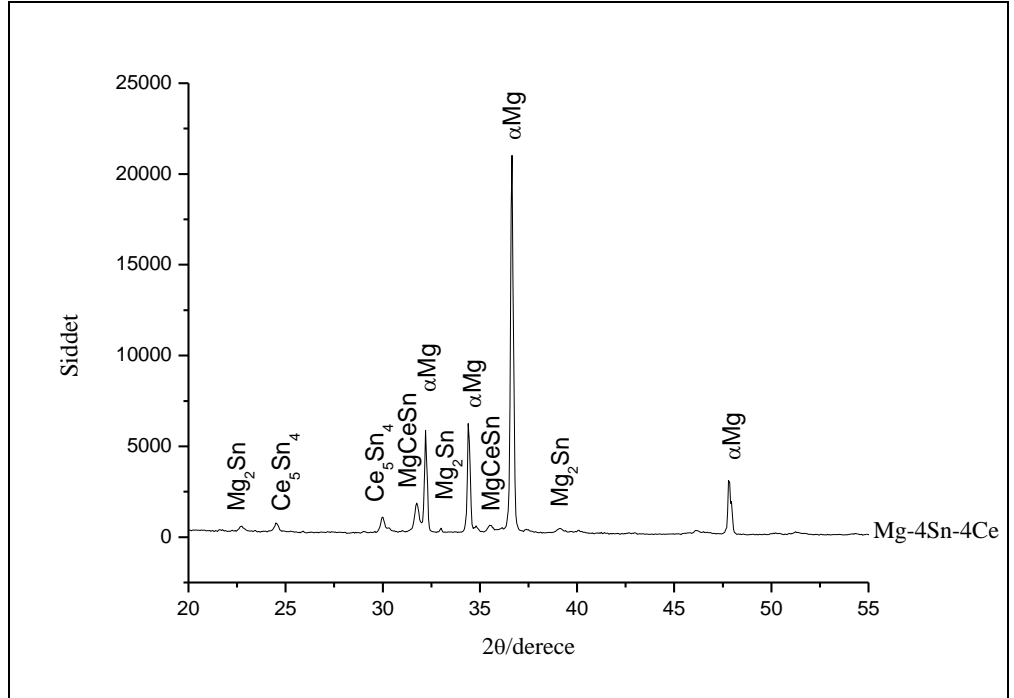
Şekil 4.2. Mg-4Sn-1Ce alaşımının XRD analizi

Şekil 4.3’te Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 oranında Ce ilavesi ile üretilen Mg-4Sn-2Ce alaşımına ait XRD analizi verilmektedir. Ağırlıkça %2 oranında yapılan Ce ilavesi ile α -Mg, Ce_5Sn_4 ve Mg_2Sn piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca Ce ilavesinin artışı ile Mg_2Sn intermetaline ait piklerin Şiddetinin azaldığı bir başka deyişle alaşım içerisindeki miktarının azaldığı ve Ce_5Sn_4 intermetalik fazının ise miktarının arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.3. Mg-4Sn-2Ce alaşımının XRD analizi

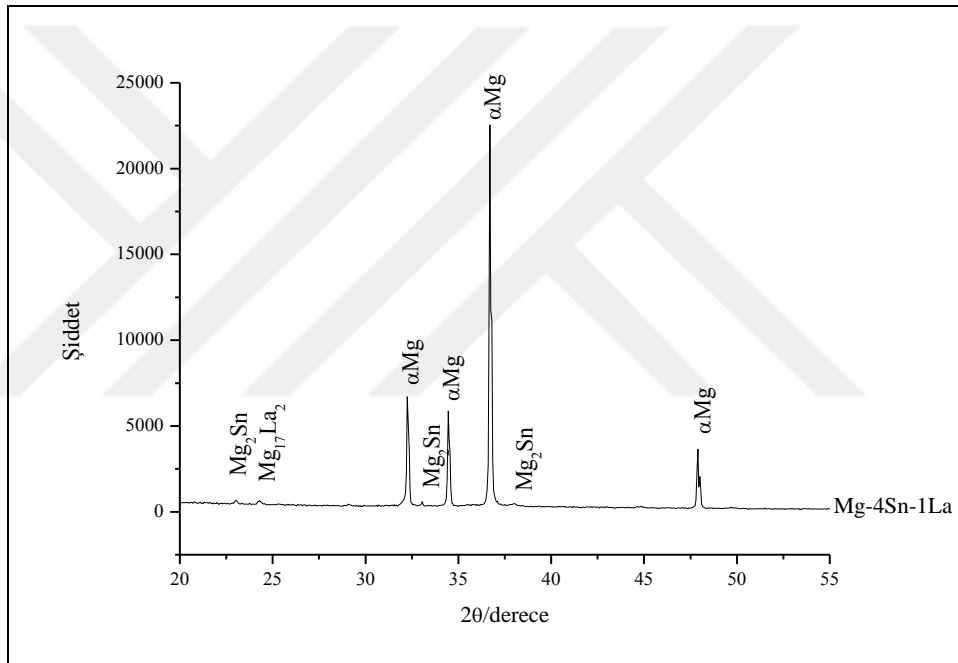
Şekil 4.4’de Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %4 oranında Ce ilavesi ile elde edilen Mg-4Sn-4Ce alaşımına ait XRD analizi verilmiştir.



Şekil 4.4. Mg-4Sn-4Ce alaşımının XRD analizi

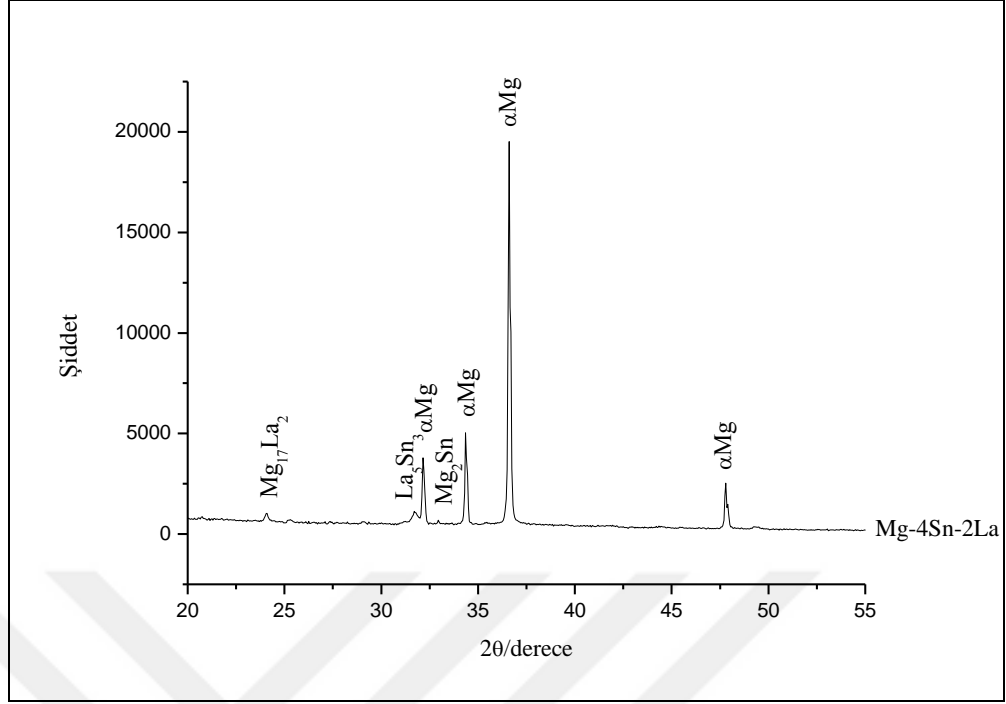
Şekil 4.4. incelendiğinde ağırlıkça %2 oranında yapılan Ce ilavesi ile α -Mg, Ce_5Sn_4 ve Mg_2Sn piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca Ce ilavesinin artışı ile Mg_2Sn intermetalğine ait piklerin şiddetinin azaldığı bir başka deyişle alaşım içerisindeki miktarının azaldığı ve Ce_5Sn_4 intermetalik fazının ise miktarının arttığı gözlenmektedir.

Şekil 4.5'te Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında La ilavesi ile üretilen Mg-4Sn-1La magnezyum alaşımının XRD analizi verilmektedir. Mg-4Sn alaşımında görülen α -Mg ve Mg_2Sn intermetalik fazına ait piklerin yanı sıra, La ilavesiyle $Mg_{17}La_2$ intermetalik fazına ait pik tespit edilmiştir.



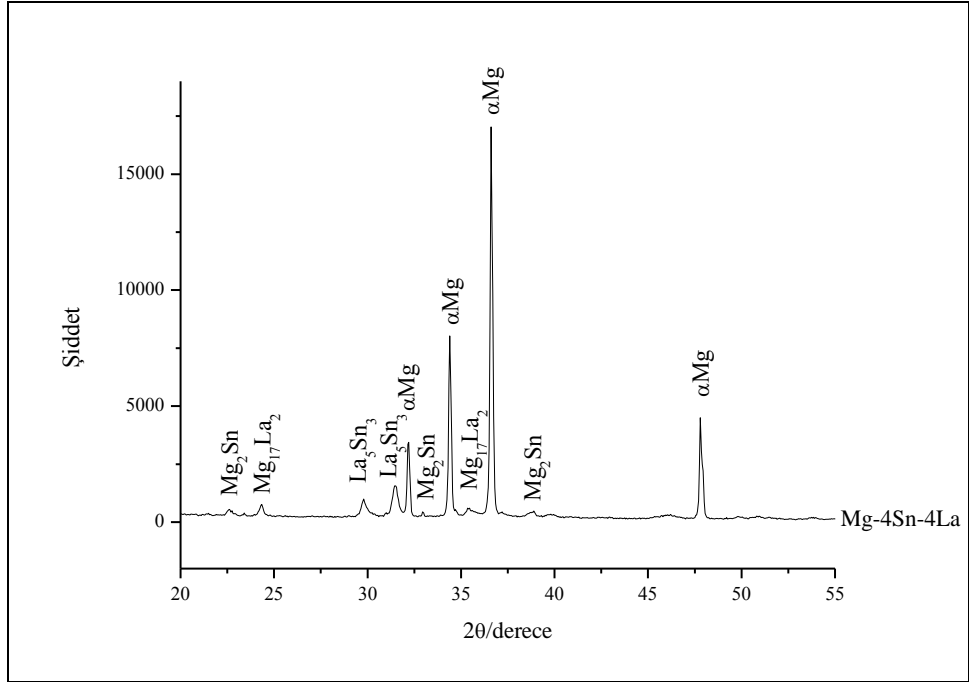
Şekil 4.5. Mg-4Sn-1La alaşımının XRD analizi

Şekil 4.6'da Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 oranında La ilavesi yapılarak üretilen Mg-4Sn-2La alaşımının XRD grafiği verilmektedir. Ağırlıkça %2 oranındaki La ilavesi ile alaşımın XRD grafiğinde ağırlıkça %1 La içeren alaşımda mevcut olan α -Mg, Mg_2Sn ve $Mg_{17}La_2$ intermetalik fazlarının yanı sıra La_5Sn_3 (hegzagonal) intermetalığının varlığı tespit edilmiştir (De Negri ve ark., 2011; Palenzona ve Cirafici, 1992). Ayrıca X-ışınları sonuçlarından lantanyum ilavesinin artışı ile oluşan yeni intermetalik faz mevcut Mg_2Sn intermetalik fazının şiddetini, buna bağlı olarak miktarını düşürdüğü söylenebilir.



Şekil 4.6. Mg-4Sn-2La alaşımının XRD analizi

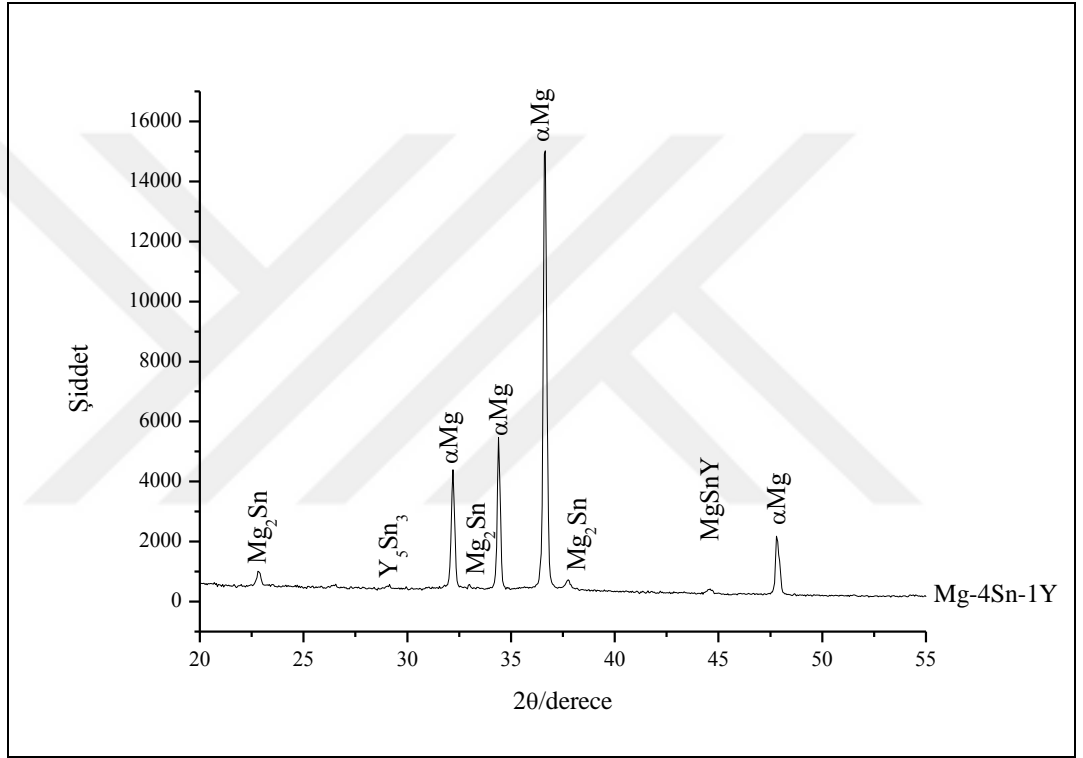
Mg-4Sn magnezyum alaşımına ağırlıkça %4 oranında La ilavesi ile elde edilen Mg-4Sn-4La alaşımının XRD analizi Şekil 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.7. Mg-4Sn-4La alaşımının XRD analizi

Mg-4Sn-4La alaşımının XRD grafiğinden elde edilen sonuçlar, Mg-4Sn-2La alaşımının XRD grafiği ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %4 oranındaki La ilavesi yeni bir faz oluşumuna neden olmamış ve var olan fazlar α -Mg, Mg_2Sn ve $Mg_{17}La_2$ ve La_5Sn_3 olarak belirlenmiştir. Ek olarak La_5Sn_3 intermetalik fazının pik şiddetinin alaşım elementi miktarının artışı ile yükseldiği söylenebilmektedir.

Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında itriyum ilave edildiğinde elde edilen Mg-4Sn-1Y alaşımına ait XRD grafiği şekil 4.8'de görülmektedir.

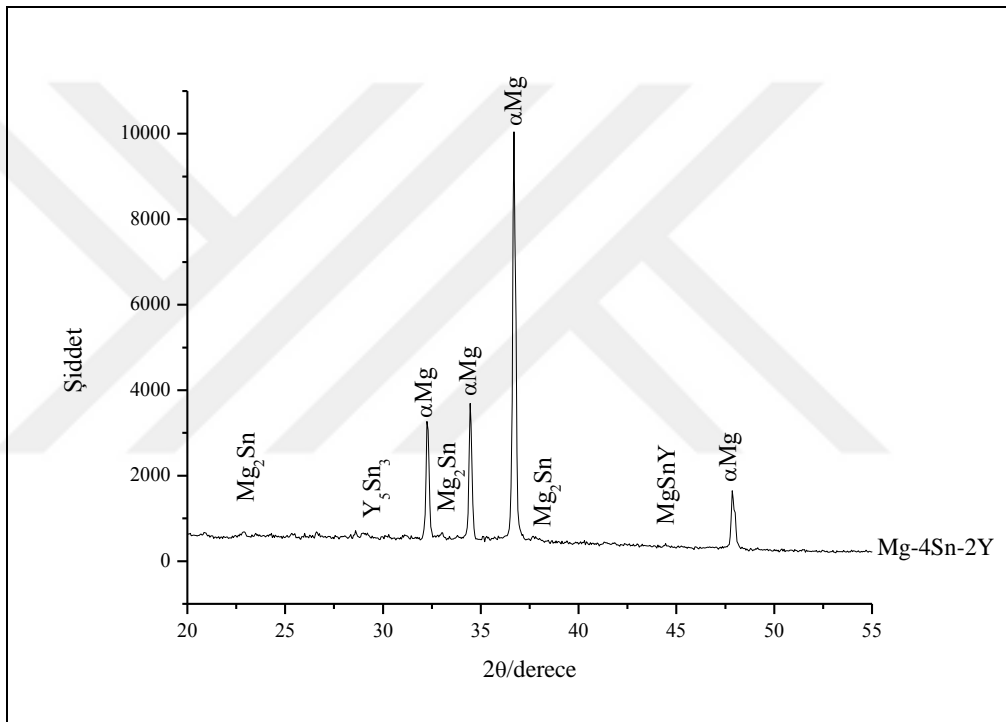


şekil 4.8. Mg-4Sn-1Y alaşımının XRD analizi

İkili Mg-Sn (Zhou ve ark., 2014) ve Mg-Y (Guo ve ark., 2007) sistemindeki daha önce yapılan araştırmalar Sn'nin 561 C'de α -Mg fazında %3,35 atomik oranında maksimum znrlğe, Y'un ise 566 C'de Mg fazında %3,75 atomik oranında maksimum znrlğe sahip olduğunu göstermiştir (Muthuraja ve ark., 2017). Buna karşılık, hem Sn hem de Y birlikte ilave edildiğinde α -Mg içinde katı znrlğ (<0,2 at.%) oldukça düşüktür. Ağırlıkça %1 Y ilave edildiğinde ana alaşımda mevcut olan fazlara ilaveten hegzagonal kristal kafese ve yüksek ergime sıcaklığına (1940 C) sahip (Muthuraja ve ark., 2017) Sn_3Y_5 ve $MgSnY$ fazı tespit edilmiştir. Mg-4Sn-1Y

alaşımında Sn/Y oranı 0,25'tir. Alaşımında mevcut olan Sn elementi Mg ile Mg_2Sn intermetalliğini oluştururken, ilave edilen Y elementi bir miktar Sn ile Y_5Sn_3 ve üçlü bir faz olan $MgSnY$ fazını oluşturmuştur.

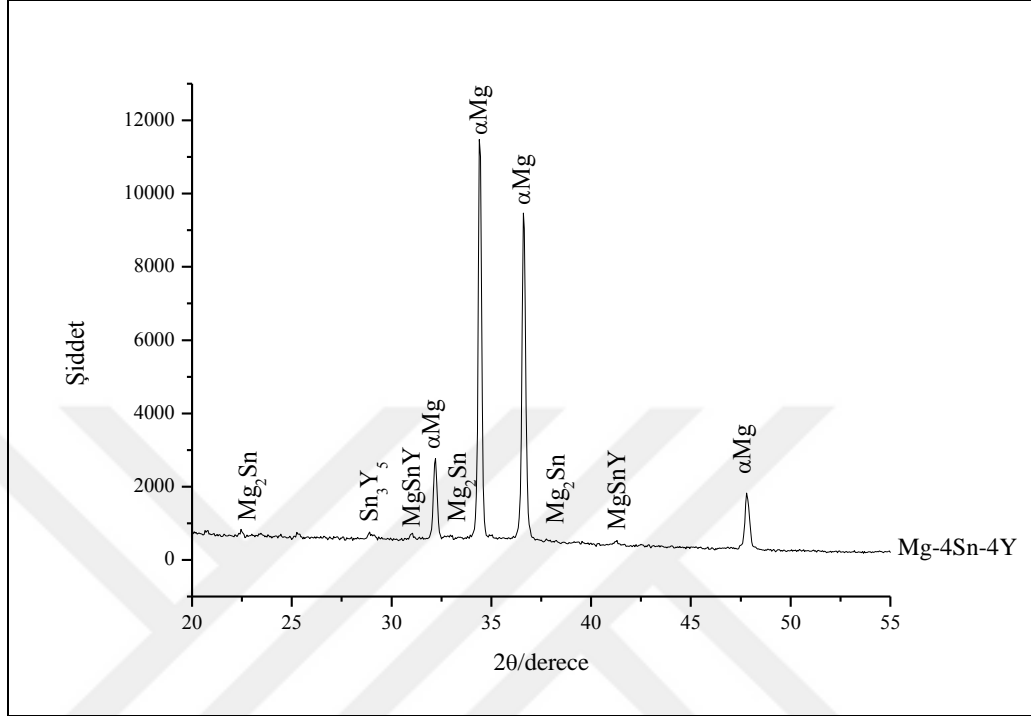
Şekil 4.9'da Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 oranında Y ilavesi ile üretilen Mg-4Sn-2Y alaşımına ait XRD analizi verilmektedir. Ağırlıkça %2 oranında yapılan Y ilavesi ile α -Mg, Mg_2Sn , Sn_3Y_5 ve $MgSnY$ piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca Y ilavesinin artışı ile Mg_2Sn intermetalğine ait piklerin şiddetinin azaldığı bir başka deyişle alaşım içerisindeki miktarının azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.9. Mg-4Sn-2Y alaşımının XRD analizi

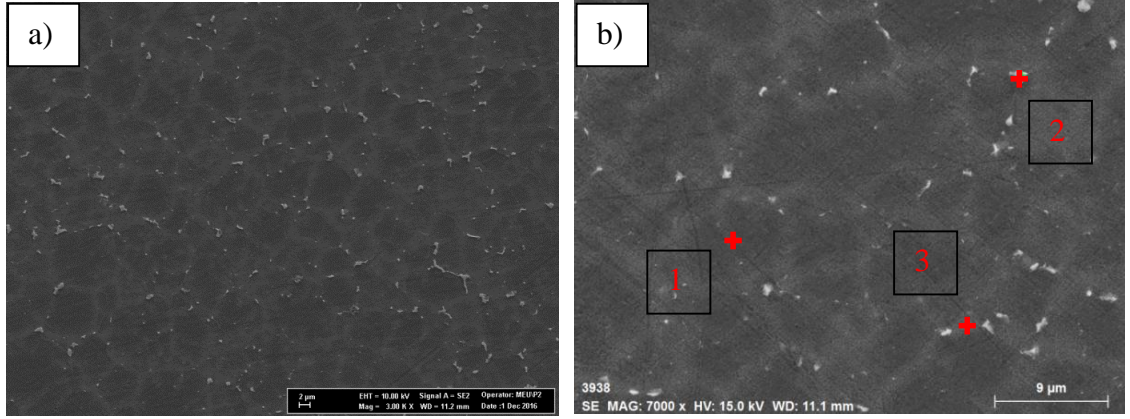
Şekil 4.10'da Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %4 oranında Y ilavesi ile elde edilen Mg-4Sn-4Y alaşımına ait XRD analizi verilmiştir. XRD grafiği incelendiğinde, Mg-4Sn-2Y alaşımında olan α -Mg, Mg_2Sn , Sn_3Y_5 ve $MgSnY$ fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Mg-4Sn-4Y alaşımında gözlenen Mg_2Sn intermetalik fazındaki azalma ve Sn_3Y_5 ve $MgSnY$ intermetaliklerin pik şiddetinde artışın olduğu görülmektedir. X-ışınlarından elde edilen pik şiddetlerinde artış ve azalışın genel olarak kalay elementinin tüm alaşımlarda sabit fakat itriyum ilavesinin değişken olmasının bir sonucu olduğu,

alaşımlardaki mevcut kalayın katılma esnasında Y ile yeni intermetalik fazlar gerçekleşmesiyle ana alaşımdaki ikincil fazın miktarının azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.10. Mg-4Sn-4Y alaşımının XRD analizi

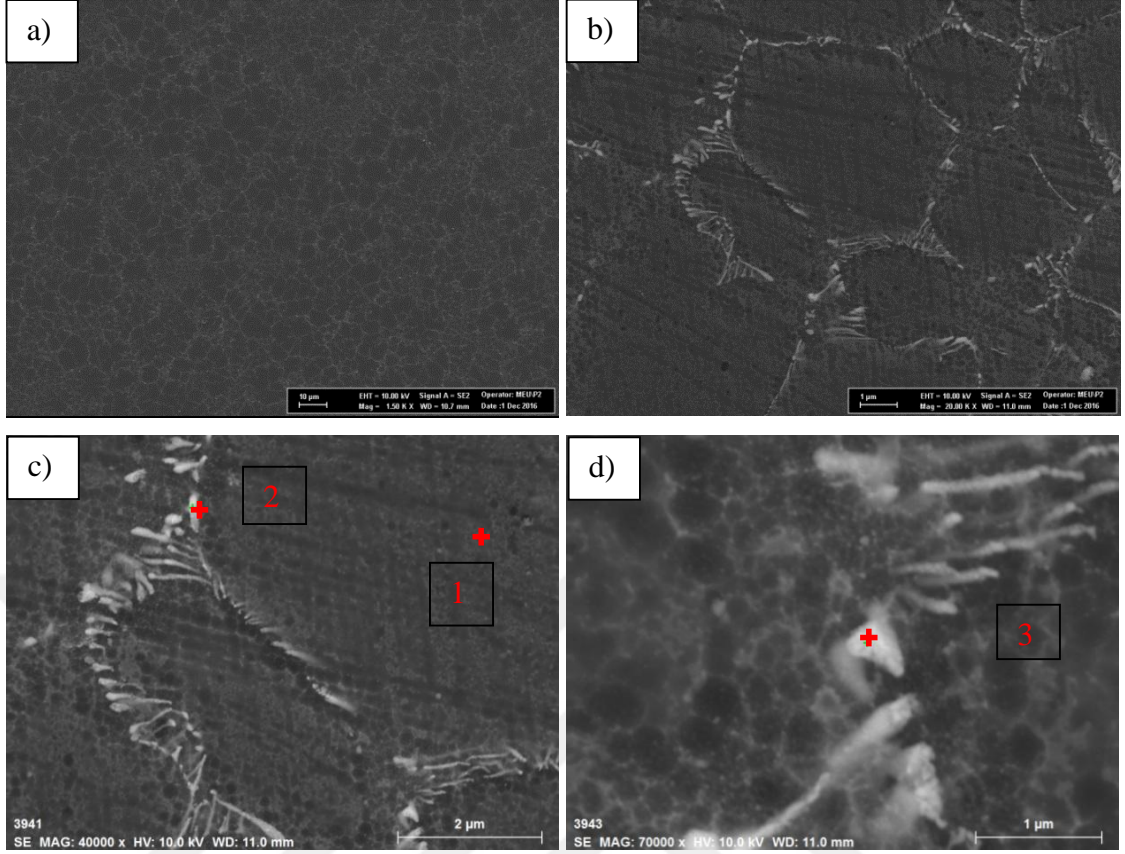
Üretilen alaşımların X-ışınları analizlerinde tespit edilen fazların ayrıntılı olarak incelenmesi için bu çalışmada çeşitli büyütme SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Magnezyuma ağırlıkça %4 oranında kalay ilavesi ile üretilen Mg-4Sn ana alaşımına ait SEM ve EDS analizi Şekil 4.11’de verilmektedir. Şekil 4.11 a)’da ana alaşımın genel görüntüsü görülmektedir. Mg-4Sn alaşımı başlıca α -Mg (koyu bölge) ve ötektik yapı (kalan gri bölge) olmak üzere iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Atomik oranlar gözönüne alındığı zaman, analiz no 1 α -Mg fazını göstermekte ve içerisinde bir miktar kalay alaşım elementinin çözüldüğü görülmekte, analiz no 2 kalayca zengin ötektik bölgeyi, analiz no 3 ise ikincil faz olarak dane sınırlarında bulunan Mg_2Sn intermetalik fazını göstermektedir.



Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)		Atomik Oran
	Mg	Sn	Mg/Sn
1	98,98	1,02	-
2	95,62	4,08	-
3	71,72	28,28	2,53

Şekil 4.11. a) Mg-4Sn (3 kX) ve b) Mg-4Sn (7 kX) alaşımlarının SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital)

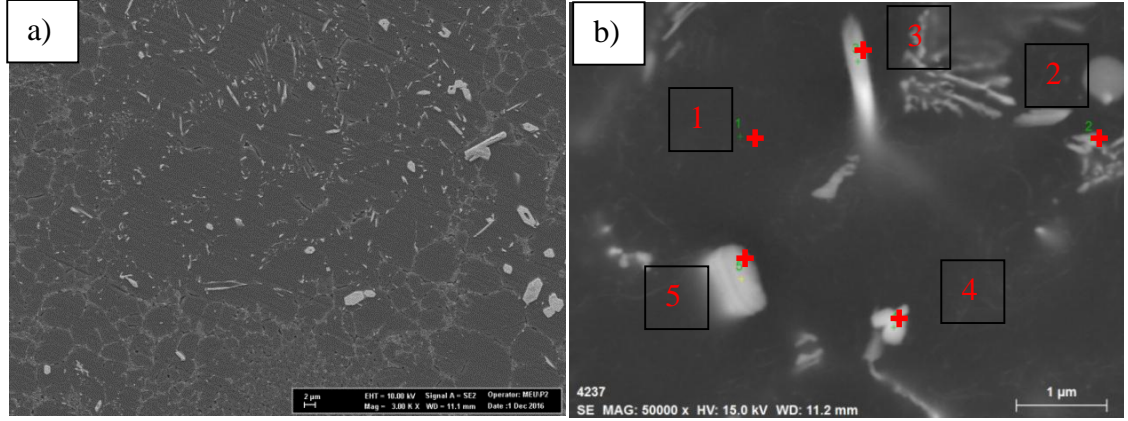
Şekil 4.12’de Mg-4Sn-1Ce alaşımının farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri ve EDS analizi verilmektedir. Şekil 4.12 a)’da Mg-4Sn-1Ce alaşımının genel görüntüsü görülmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi, üretim yöntemine bağlı olarak bazı danelerin büyük olduğu ama genel görüntünün çok küçük danelerden oluştuğu söylenebilmektedir. Mg-4Sn-1Ce alaşımı başlıca α -Mg (koyu bölge) ve ötektik yapı (kalan gri bölge) olmak üzere iki farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.12 b)’de ise alaşımın daha yüksek büyütmedeki görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.12 b)’den görüldüğü gibi dane sınırlarında oluşan intermetalik faz çubuksu oluşmuştur. Şekil 4.12 c) ve d)’deki atomik oranlar göz önüne alındığı zaman, analiz no 1 α -Mg fazını göstermekte ve içerisinde bir miktar kalay ve seryum alaşım elementinin çözündüğü görülmekte, analiz no 2 ve 3 ise Ce_5Sn_4 intermetalik fazının hem çubuksu hem de ağsı yapıda dane sınırlarında oluştuğunu göstermektedir.



Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	Ce	Mg/Sn	Mg/Ce	Sn/Ce
1	99,03	0,63	0,34	-	-	-
2	83,75	11,44	4,81	7,32	-	2,37
3	84,87	11,33	3,80	7,49	-	2,98

Şekil 4.12. Mg-4Sn-1Ce alaşımlının a) 1,5 kX b) 20 kX c)40 kX ve d)70 kX büyütmelemlerde SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital)

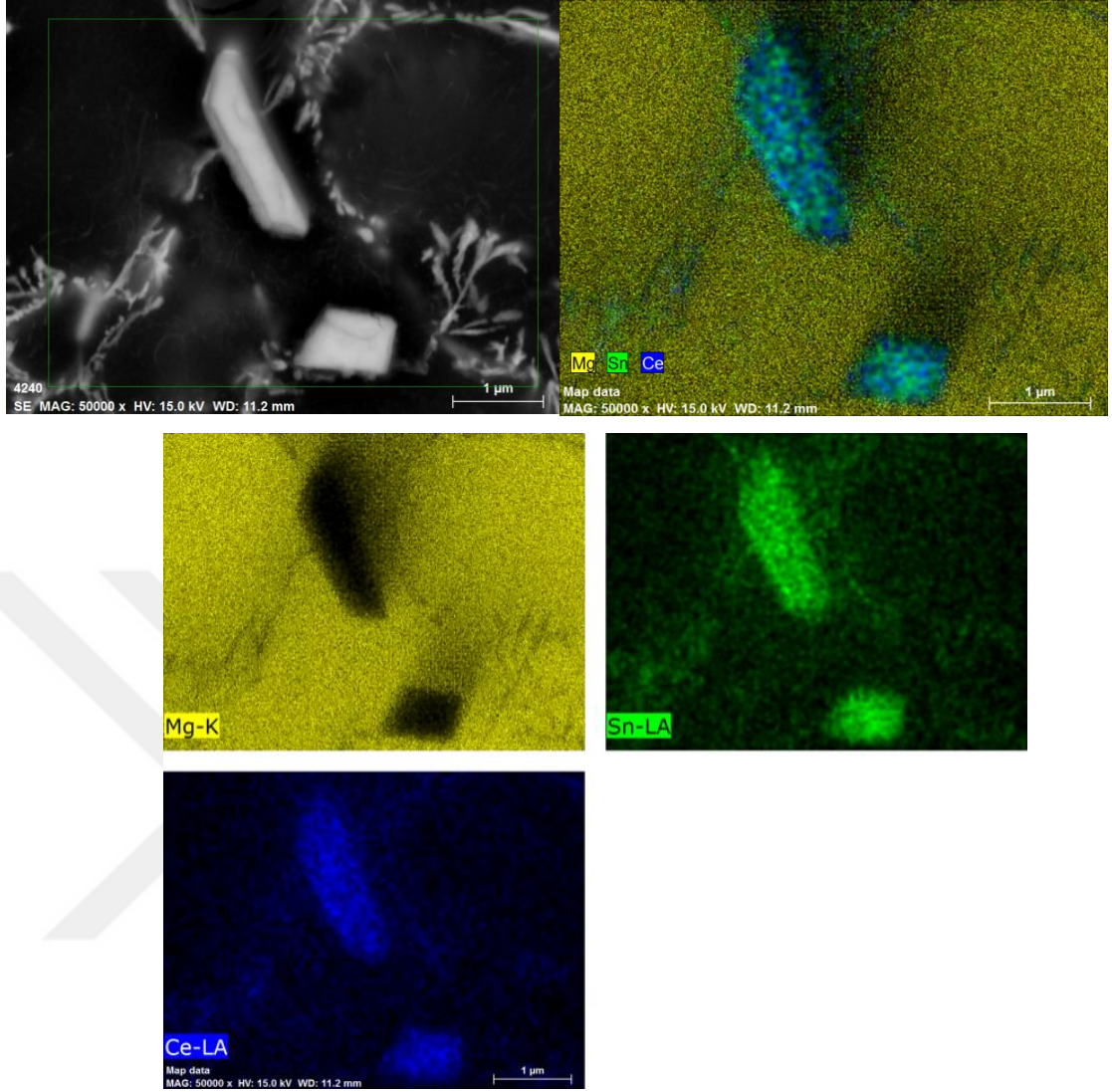
Şekil 4.13'te Mg-4Sn alaşımlına ağırlıkça %4 oranında Ce ilavesi ile elde edilen Mg-4Sn-4Ce alaşımlının farklı büyütmelemlerde SEM görüntüleri ve EDS analizi verilmiştir. Şekil 4.13 a) ve b)'den görüldüğü gibi, Mg-4Sn alaşımlına ağırlıkça %4 oranında Ce ilave edildiği zaman mikroyapıda kaba, çoğu keskin köşeli farklı geometrik şekillere sahip bir faz bulunmaktadır.



Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	Ce	Mg/Sn	Mg/Ce	Sn/Ce
1	99,25	0,61	0,14	-	-	1
2	97,01	1,56	1,43	-	-	1,09
3	95,17	2,44	2,39	-	-	1,02
4	97,94	1,06	1,00	-	-	1,06
5	92,92	3,13	3,95	-	-	0,79

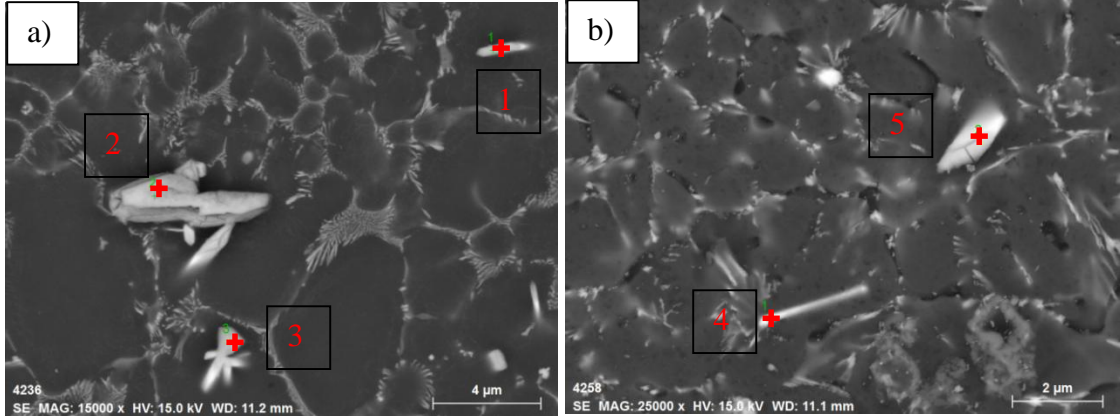
Şekil 4.13. a) Mg-4Sn-4Ce (3 kX) ve b) Mg-Sn-4Ce (50 kX) SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital)

Atomik oranlar değerlendirildiği zaman, şekil 4.13 b) analiz no 1, α -Mg fazı içerisinde bir miktar kalay ve seryum alaşım elementinin çözüldüğü görülmekte, analiz no 2 ise Ce_5Sn_4 intermetalığının varlığını kanıtlamaktadır. Analiz no 3, 4 ve 5 ise $Sn/Ce \cong 1$ atomik oranına sahip farklı geometrik şekle sahip yeni faz olan $MgCeSn$ intermetalığını göstermektedir. EDS nokta analiz sonuçlarını desteklemek amaçlı alan taraması yöntemi kullanılmıştır. Mg-4Sn-4Ce alaşımını üzerinde yapılan alan taraması yöntemi de Ce_5Sn_4 intermetalığının varlığını desteklemektedir (Şekil 4.14). Şekil 4.14 incelendiğinde parlak gri renkli intermetalik fazın içerisinde hiç Mg barındırmadığı görülmektedir. Dolayısıyla bu fazın sadece Ce ve Sn tarafından oluşturulan bir intermetalik olduğu açıktır.



Şekil 4.14. Mg-4Sn-4Ce alaşımının SEM ve EDS nokta analizi

Şekil 4.15’de Mg-4Sn-4Ce alaşımının farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri ve EDS sonuçları verilmiştir. Şekil 4.15 a) analiz no 1 ve analiz no 3 incelendiğinde farklı geometrilere sahip fakat yaklaşık aynı atomik oranlara sahip olan MgSnCe fazını gösterdiği görülmektedir. Analiz no 2 ise $Ce/Sn \cong 1,22$ atomik orana sahip olduğu ve dolayısıyla atomik oranı 1,25 olan Ce_5Sn_4 intermetalğini göstermektedir. Mg-4Sn-4Ce alaşımının farklı bölgesinden alınan Şekil 4.15 b)’de verilen SEM ve EDS sonuçları incelendiğinde ise, analiz no 4’ün $Ce/Sn \cong 1,22$ atomik oranını verdiği ve dolayısıyla bu intermetalğin Ce_5Sn_4 ’e ait olduğu, analiz no 5’in ise Sn ve Ce miktarlarının aynı olması nedeniyle MgSnCe intermetalğine ait olduğu görülmüştür.

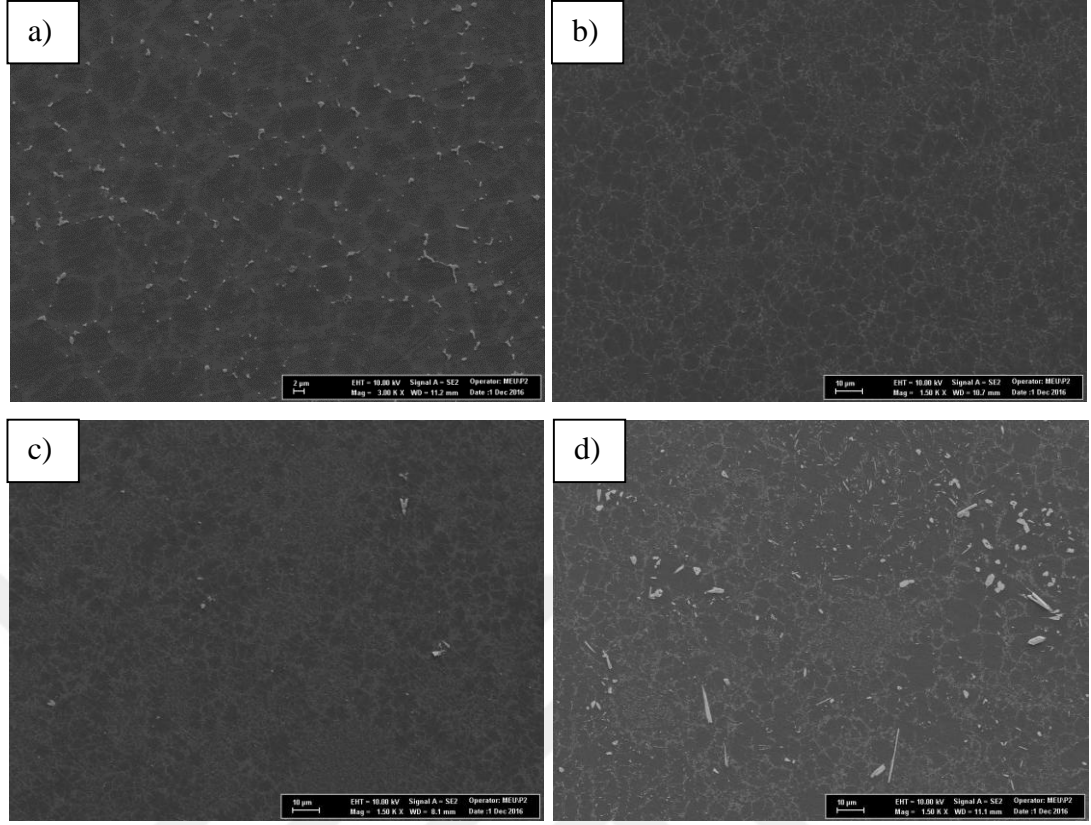


Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	Ce	Mg/Sn	Mg/Ce	Ce/Sn
1	87,97	5,97	6,06	-	-	1,01
2	57,57	19,10	23,33	3,01	2,46	1,22
3	85,02	7,20	7,78	-	-	1,08
4	92,13	3,54	4,33	-	-	1,22
5	87,96	6,02	6,02	-	-	1,00

Şekil 4.15. a) Mg-4Sn-4Ce ve (15 kX) b) Mg-4Sn-4Ce (25 kX) SEM mikroyapısı ve EDS analizi (Nital)

Ce elementinin dane inceltici özelliği iki ana mekanizma ile açıklanabilir. Birincisi düşük çözünürlüğe sahip seryumun katılma esnasında sıvı/katı arayüzeyinde bulunarak dane büyüme kinetiğini etkilemiş olmasıdır. İkincisi ise X-ışınları çalışmasında bahsedilmiş olan seryum içerikli alaşımlarda var olan yüksek ergime sıcaklığına sahip (1510°C) Ce_5Sn_4 ve $MgCeSn$ (1200 °C) (Kozlov ve ark., 2014) intermetaliklerinin varlığı katı/sıvı ara yüzeyindeki yapısal aşırı soğuma etkisini artırması olarak açıklanabilir.

Şekil 4.16'da sırasıyla Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımların düşük büyütmede SEM görüntüleri verilmektedir. Soğuk kamaralı basınçlı döküm yöntemiyle üretilen alaşımlarda homojen dane boyutu elde edilemediği bazı bölgelerde iri danelere rastlandığı bilinmektedir. Şekil 4.16'daki SEM görüntüleri göz önüne alındığı zaman benzer duruma rastlanmış yani ana alaşım ve modifiye edilmiş alaşımlarda iri daneler görülmüştür. Aynı zamanda Ce ilavesi, Mg-4Sn alaşımının dane boyutunu gözle görülür bir biçimde düşürdüğü söylenebilmektedir.

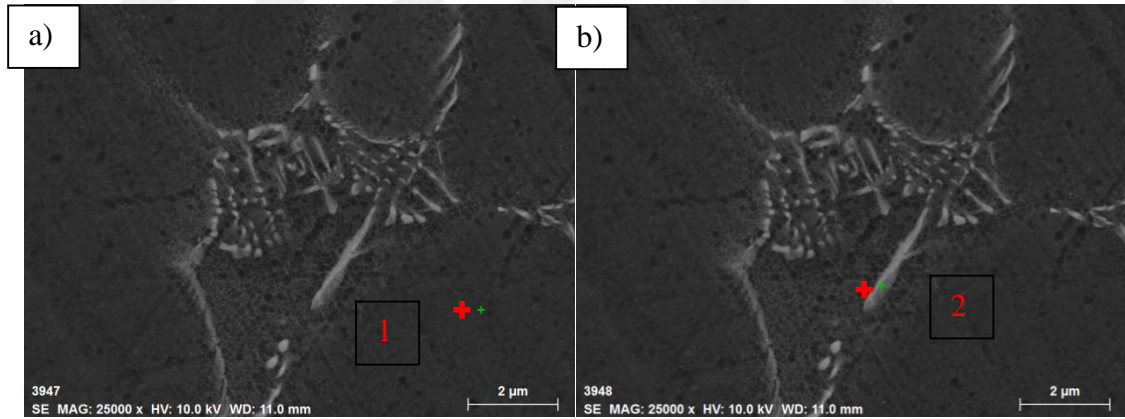


Şekil 4.16. a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Ce, c) Mg-4Sn-2Ce ve d) Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının SEM mikroyapısı (Nital)

Magnezyum alaşımlarının mikroyapı ve dane boyutunun kontrolü ile mekanik özelliklerinin geliştirildiği bilinmektedir (Yu, 2003; Jager, 2006; Batnett, 2007; Y1, 2006; Yu, 2003). Dane inceltici yöntemler sadece mukavemeti, tokluk ve sünekliliği iyileştirmekle kalmayıp, aynı zamanda ayrılma, porozite gibi üretim kusurlarını azaltır (StJohn, 2005). Bu nedenlerden dolayı yaklaşık son on yıldır magnezyum alaşımların mekanik özelliklerini geliştirmek için dane inceltici mekanizmalar üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bazı araştırmacılar döküm prosesi ile magnezyum alaşımları için dane inceltici çalışmalar yapmıştır. Örneğin, katılaştan eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması ve karıştırılması, bazı yüksek basınçlı döküm prosesinde dane yapısını etkili biçimde düzenler (Al-Samman, 2008; Sıvapragash, 2008). Nadir toprak elementlerinden bazılarının döküm magnezyum alaşımları için etkili bir dane inceltici olduğu bilinmektedir. La, Pr ve Ce'nin Al içeren Mg alaşımlarına ilavesinin dane inceltici olarak önemli bir etki yaptığı görülmüştür (Thao ve ark., 2006). Thao ve ark., dane inceltici mekanizmanın başlıca nedeninin, büyüyen sıvı/katı ara yüzün önünde ayrılmış

RE elementlerinin dane büyüme kinetiğini kısıtlanması olduğunu düşünmüşlerdir. Ayrıca, bu durum La, Ce ve Nd'nin saf magnezyuma eklenmesiyle ve Ce ve Y gibi RE'leri Mg-Al alaşımlarına ilave ederek de desteklenmiş ve dane inceltici olarak magnezyumu etkilediği görülmüştür (Chia, 2009; Tian, 2008; Jiang, 2013).

Şekil 4.17'de Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında La ilavesi ile üretilen Mg-4Sn-1La alaşımının SEM ve EDS analizleri verilmektedir. Alaşımın XRD analizi incelendiğinde (Şekil 4.5) La ilavesi ile Mg₂Sn intermetalik fazına ek olarak yüksek erime noktasına sahip kararlı Mg₁₇La₂ (Zhang ve ark., 2015) ve La₅Sn₃ intermetalik fazlarının oluştuğu tespit edilmişti. Şekil 4.17 a) incelendiğinde analiz no 1 α-Mg fazını göstermekte ve içerisinde bir miktar kalay ve lantanyumun alaşım elementinin çözüldüğü görülmektedir. Şekil 4.17 b)'de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde dane sınırlarında oluşan çubuksu yapının Mg₁₇La₂ intermetalik fazına ait olduğu görülmektedir. SEM görüntüsüne ait EDS analiz no 2'de Mg/La atomik oranının yaklaşık 6,87 olduğu dolayısıyla Mg₁₇La₂ intermetalik fazının atomik oranıyla da uyumlu olduğu görülmektedir.

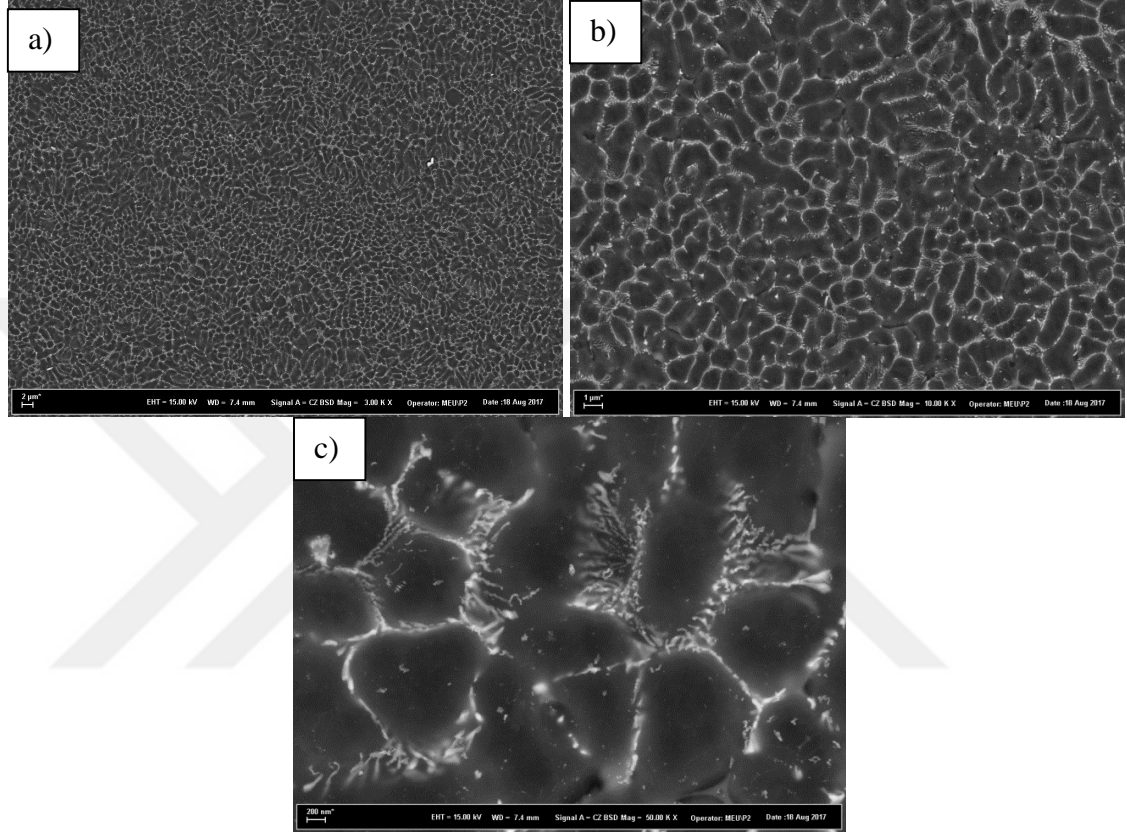


Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	La	Mg/Sn	Mg/La	Sn/La
1	99,64	0,32	0,04	-	-	-
2	74,2	14,93	10,87	5,14	6,87	1,37

Şekil 4.17. Mg-4Sn-1La alaşımının SEM ve EDS analizi

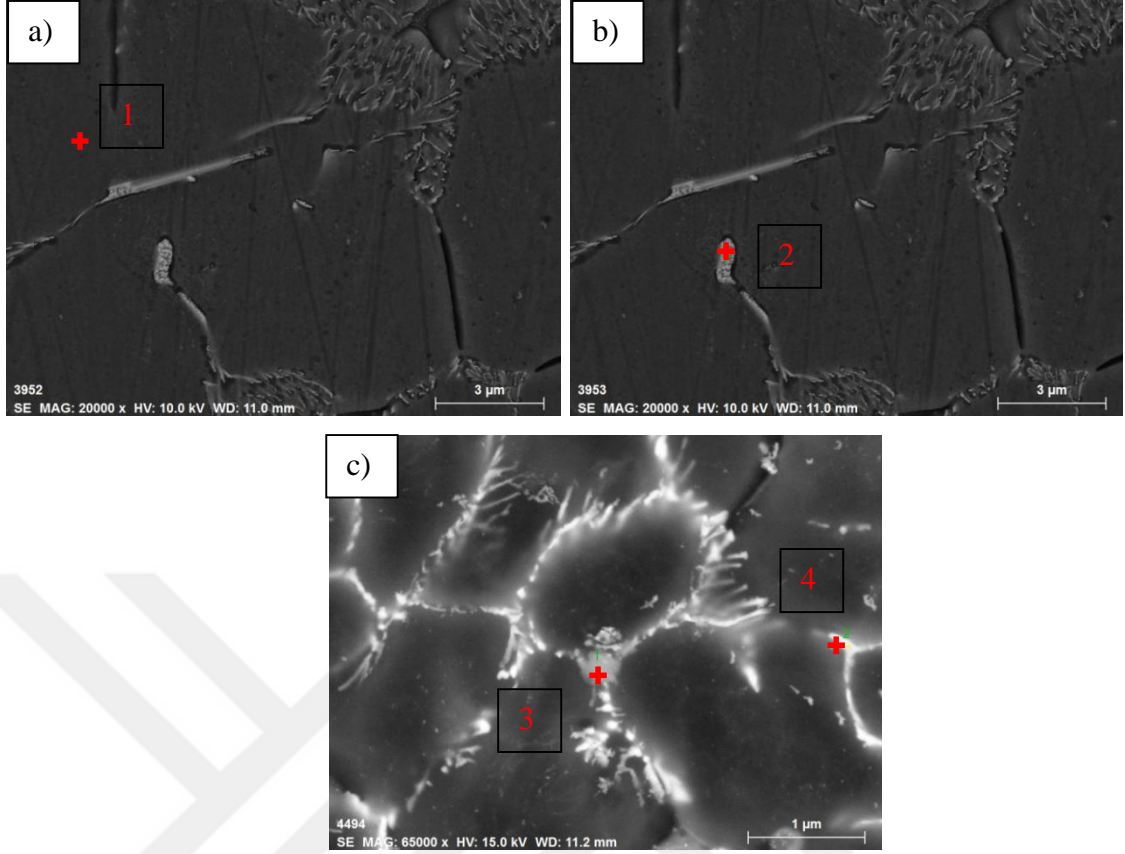
Şekil 4.18 a) Mg-4Sn-4La alaşımının 3 kX büyütmedeki, b) ise 10 kX ve c) ise 50 kX büyütmedeki SEM görüntülerini vermektedir. Mg-4Sn-4La alaşımının SEM

görüntüleri incelendiğinde dane sınırları oldukça homojen bir dağılıma sahip olduğu, α -Mg'un hücresel görüntüsünü koruduğu ve intermetaliklerin dane sınırlarında olduğu görülmektedir. Bazı intermetaliklerin ise kaba bir form aldığı ve dane sınırları içerisinde doğru büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 4.18. Mg-4Sn-4La alaşımının SEM görüntüleri (Nital)

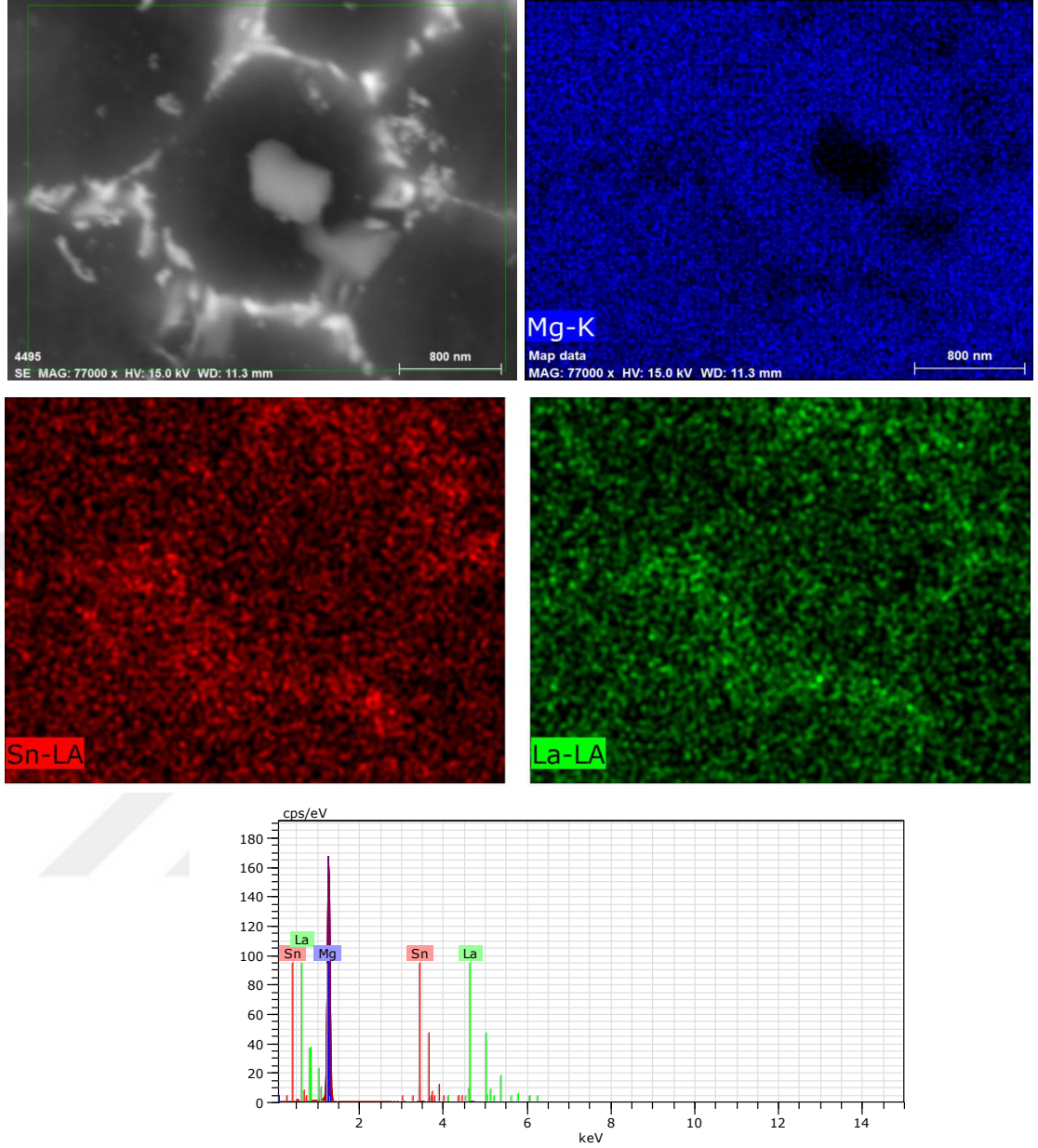
Şekil 4.19 a), b) ve c)'de Mg-4Sn-4La alaşımının SEM ve EDS analiz gösterilmektedir. Mg-4Sn-4La alaşımına ait XRD grafiğinden α -Mg, Mg_2Sn , $Mg_{17}La_2$ ve La_5Sn_3 fazlarının bulunduğu gösterilmiştir (Şekil 4.7). Şekil 19 a)'daki analiz no 1 incelendiğinde Mg'a ilave edilen Sn ve La'nın bir miktarının α -Mg içerisinde çözündüğü görülmektedir. Analiz no 2 incelendiğinde ise oluşan intermetalik $Mg/Sn \cong 2,32$ atomik oranına sahip Mg_2Sn fazına ait olduğu, analiz no 3'teki intermetalik $Sn/La \cong 1,75$ atomik oranına sahip La_5Sn_3 intermetalik fazına ait olduğunu söyleyebilmekteyiz. Analiz no 4 incelendiğinde La ve Sn'in atomik oranlarından ($Sn/La \cong 0,84$) La_5Sn_3 intermetalikine ait olduğu görülmektedir.



Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	La	Mg/Sn	Mg/La	Sn/La
1	99,96	0,04	0,00	-	-	-
2	59,18	25,43	15,39	2,32	3,84	1,65
3	90,73	5,90	3,37	-	-	1,75
4	93,06	3,17	3,77	-	-	0,84

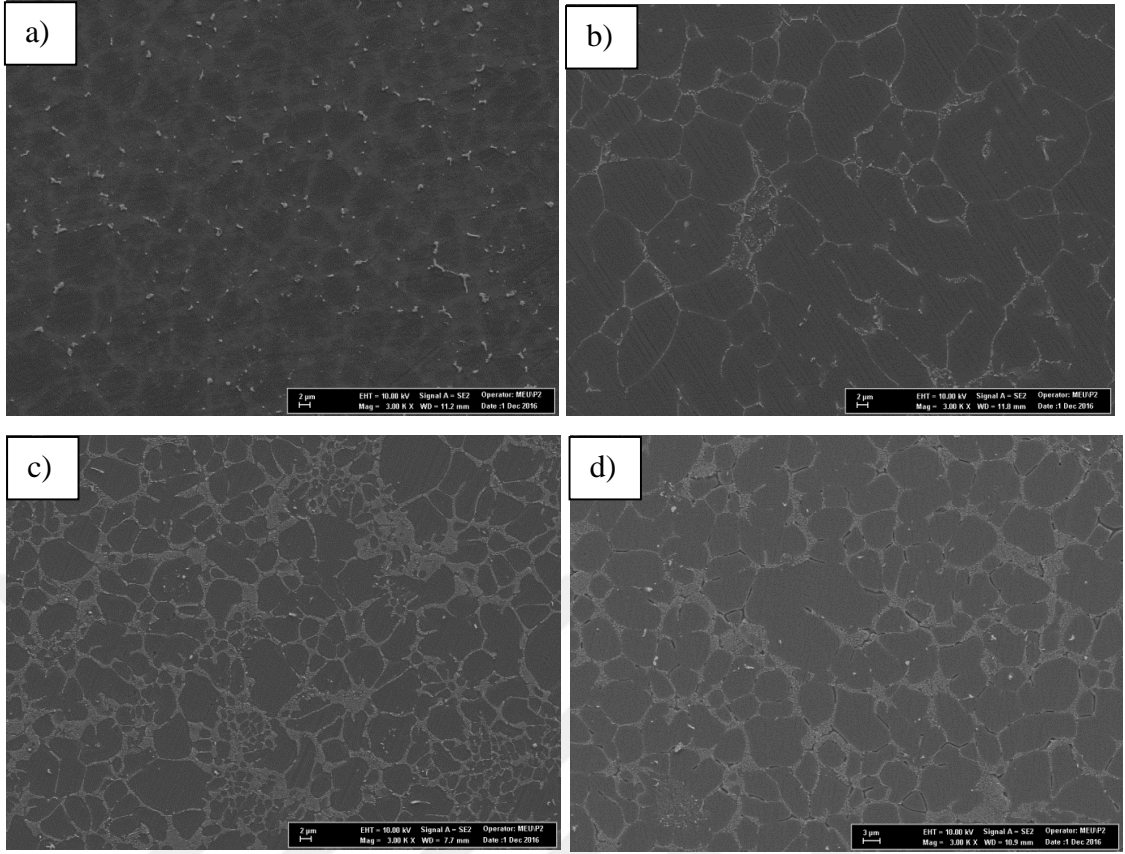
Şekil 4.19. Mg-4Sn-4La alaşımının SEM ve EDS analizi

Şekil 4.20’de Mg-4Sn-4La alaşımına ait EDS taramalı alan analiz sonuçlarını göstermektedir. EDS taramalı alan analizi incelendiğinde α Mg’un hücresel yapısı içerisine doğru oluşan intermetalik fazın Mg içeren bir faz olmadığı görülmektedir. EDS sonuçlarından bu fazın La ve Sn tarafından oluşturulan La_5Sn_3 fazı olduğu Şekil 4.7’de verilen XRD sonuçları ile tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. Mg-4Sn-4La alaşımına ait EDS taramalı alan analiz sonuçları

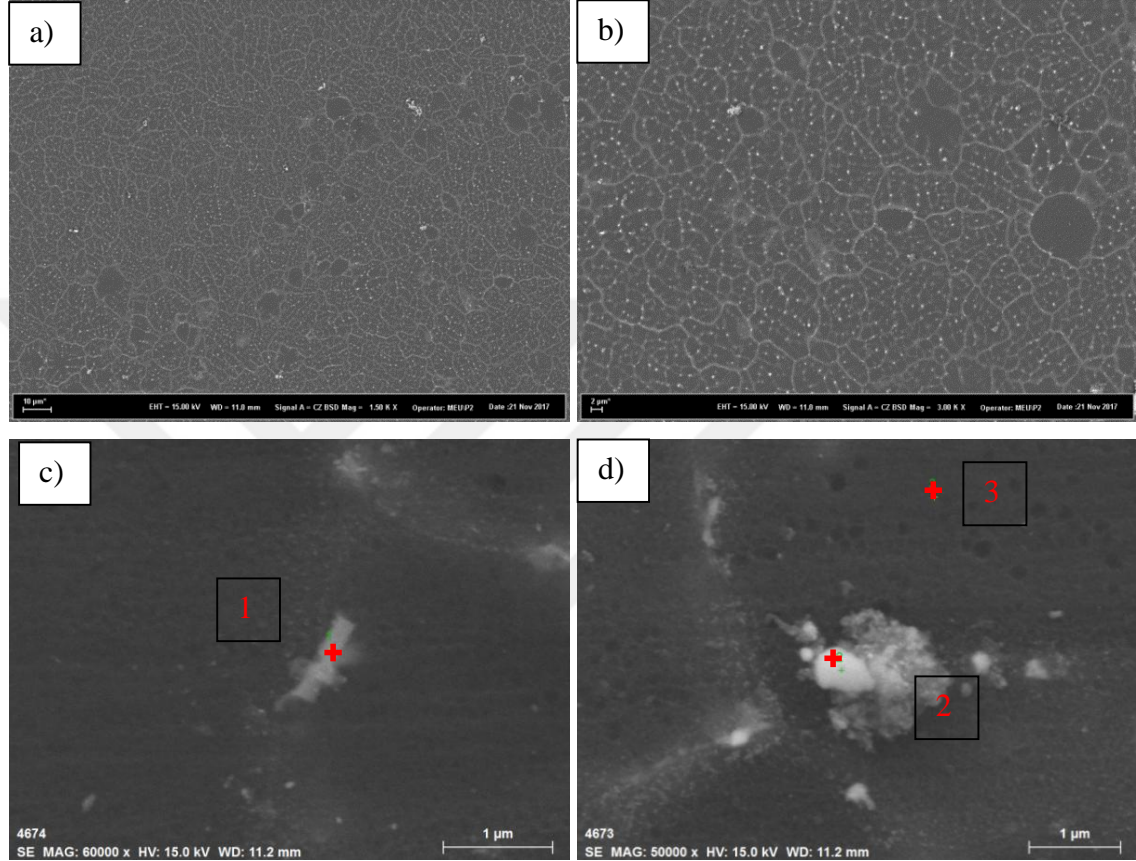
Şekil 4.21’de Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranında La ilavesi ile üretilen alaşımların SEM görüntüleri verilmektedir. La ilavesinin miktarının artmasıyla alaşımın dane boyutunda gözle görülür bir küçülme olduğu ve yapının giderek daha dendritik bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Ağırlıkça %2 oranında La ilavesiyle birlikte alaşımın mikroyapısında kaba daneli fazların oluştuğu ve bu fazların La miktarının artmasıyla arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.21. a) Mg-4Sn ve b) Mg-4Sn-1La, c) Mg-4Sn-2La ve d) Mg-4Sn-4La alaşımlarının SEM mikroyapısı (Nital)

Şekil 4.22 a) ve b)'de Mg-4Sn-1Y alaşımının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri, c) ve d)'de ise EDS analizi verilmektedir. Şekil 4.22 a)'da Mg-4Sn-1Y alaşımının genel görüntüsü görülmektedir. Mg-4Sn alaşımında Mg_2Sn intermetalik fazının dane sınırları boyunca büyüme gösterdiği açıklanmıştı. Ağırlıkça %1 oranında ilave edilen Y ile oluşan yeni fazların dane sınırları boyunca oluştuğunu, bazı fazların ise dane sınırları içerisinde oluştuğu görülmektedir. Mg-4Sn-1Y alaşımı başlıca α -Mg (koyu bölge) ve ötektik yapı (kalan gri bölge) olmak üzere 2 farklı bölgeden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.22 b) ise alaşımın daha yüksek büyütmedeki görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.22 c) ve d)'den görüldüğü gibi Y ilavesi ile dane sınırlarında oluşan intermetalik fazlar iki farklı morfolojiye sahiptir. Şekil 4.22 c) ve d)'deki atomik oranlar göz önüne alındığı zaman, analiz no 1 ile verilen fazın EDS analizinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde Y/Sn atomik oranının 1,57 olduğu görülmektedir. Şekil 4.9 ile verilen XRD analizi göz önüne alındığında Y/Sn atomik oranını 1,66 olan Sn_3Y_5 fazı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca analiz no 2 ile verilen fazın morfolojik

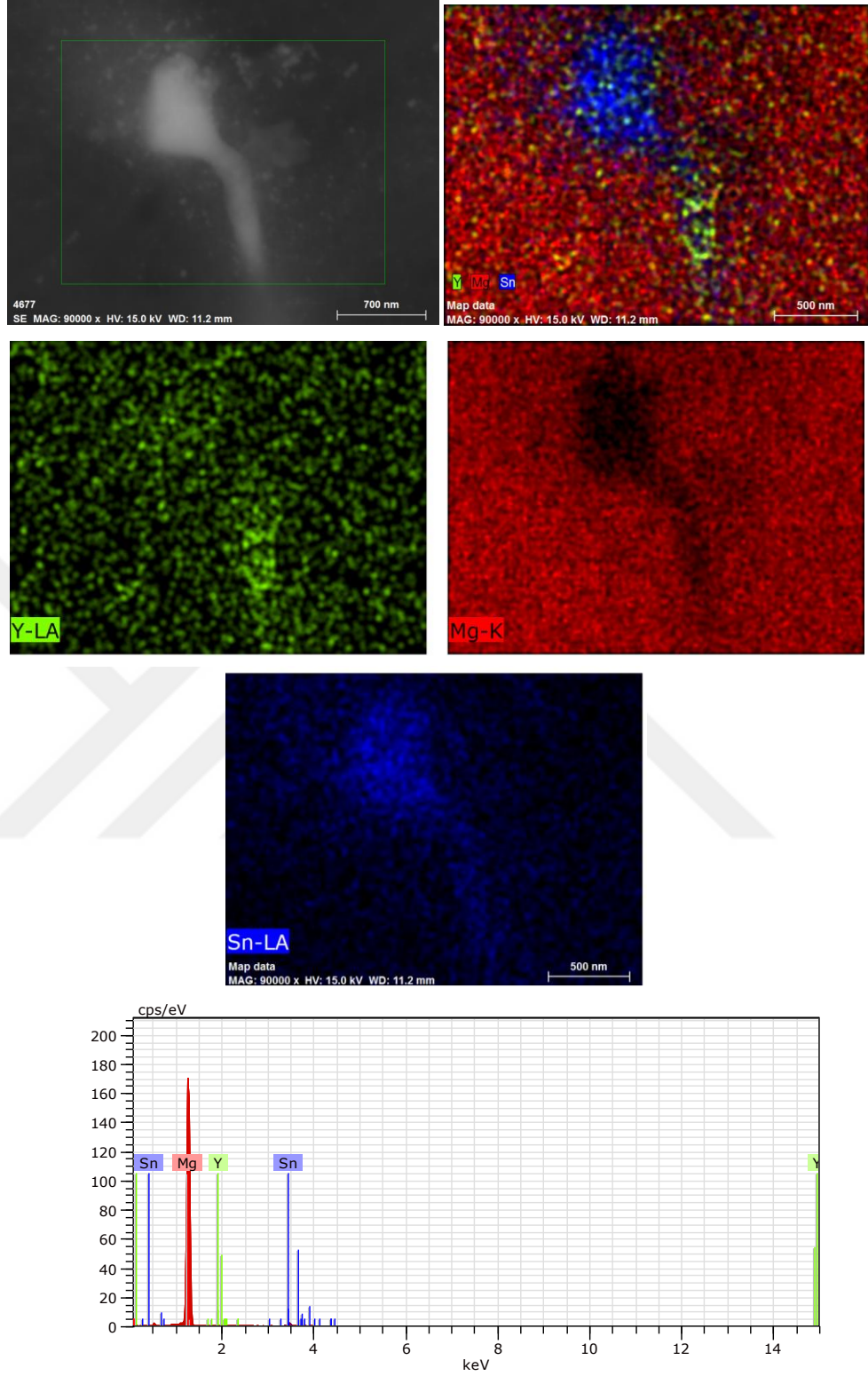
olarak MgSnY fazına benzerlik gösterdiği söylenebilmektedir. Analiz no 3'deki atomik oranlar değerlendirildiği zaman, şekil 4.22 d) α -Mg fazı içerisinde bir miktar kalay alaşım elementinin çözündüğü ve itriyum alaşım elementinin α -Mg matrisi içerisinde çözünmediği görülmektedir.



Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	Y	Mg/Sn	Mg/Y	Y/Sn
1	71,45	11,1	17,44	6,43	4,09	1,57
2	51,31	17,26	31,43	2,97	1,63	1,82
3	93,54	1,68	0,00	-	-	-

Şekil 4.22. Mg-4Sn-1Y alaşımının a) 1,5 kX, b) 3 kX, c) 60kX ve d) 50 kX büyütmelerindeki SEM ve EDS analizi

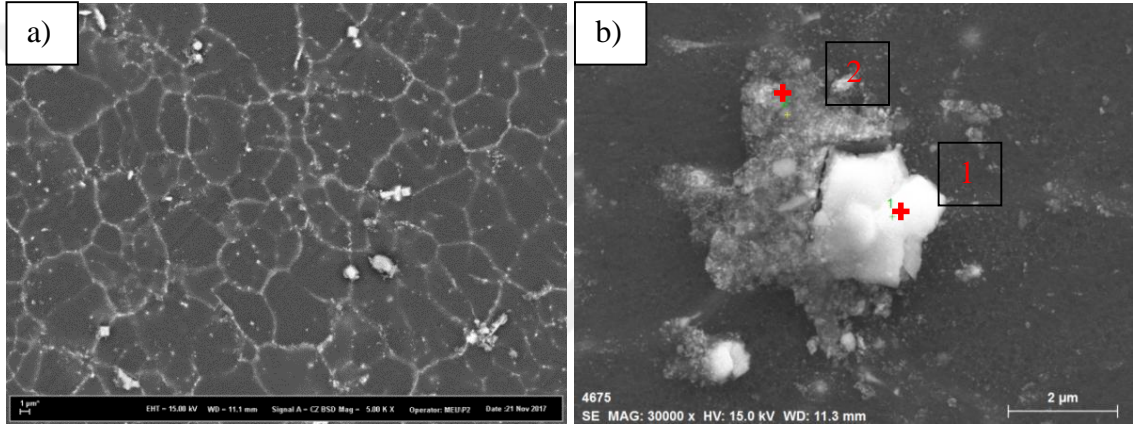
Şekil 4.23'de Mg-4Sn-1Y alaşımına ait SEM görüntüsü ve taramalı alan EDS sonuçları verilmektedir. EDS sonuçları incelendiğinde küresel morfolojiye sahip olan fazın Mg içermediği, Sn ve Y'den oluşan Sn_3Y_5 fazı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.23. Mg-4Sn-1Y alaşımının SEM ve EDS taramalı alan analizi

Şekil 4.24'de Mg-4Sn-2Y alaşımının farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri ve EDS sonuçları verilmiştir. Şekil 4.24 a)'daki ağırlıkça %2 oranında Y ilavesi ile elde

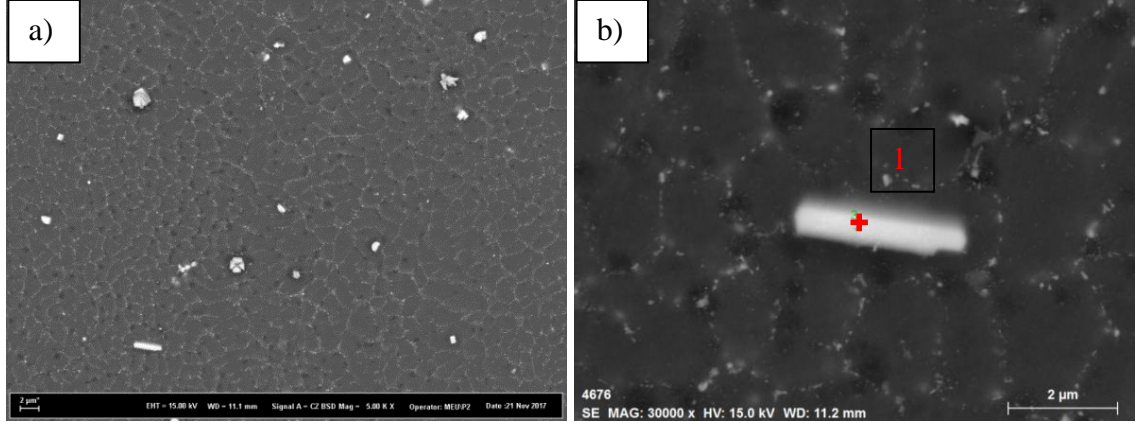
edilen alaşımın SEM görüntüsüne göre alaşımın dane boyutu küçülmüş, Y ilavesi ile ortaya çıkan fazla dane sınırları boyunca yayılmış, bazı fazların ise dane sınırlarının içerisinde olduğu görülmüştür. Şekil 4.24 b) de verilen SEM görüntüsünün EDS nokta analizinden elde edilen veriler analiz no 1 ile gösterilmiştir. Analiz no 1 incelendiğinde küresel morfolojiye sahip olan bu fazın Sn/Y \cong 1,00 atomik oranlara sahip MgSnY intermetalik fazını gösterdiği görülmektedir. Analiz no 2 ile verilen fazın Mg/Sn atomik oranının 1,40 olduğu ve Mg₂Sn fazını işaret ettiği düşünülmektedir. Dolayısıyla MgSnY fazının dane sınırlarında oluşan Mg₂Sn intermetalik fazı boyunca büyüdüğünü söyleyebiliriz.



Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	Y	Mg/Sn	Mg/Y	Sn/Y
1	40,84	29,98	29,18	-	-	1,02
2	59,63	21,66	18,71	1,40	3,18	1,15

Şekil 4.24. Mg-4Sn-2Y alaşımının a) 5 kX ve b) 30 kX büyütmelemindeki SEM ve EDS analizi

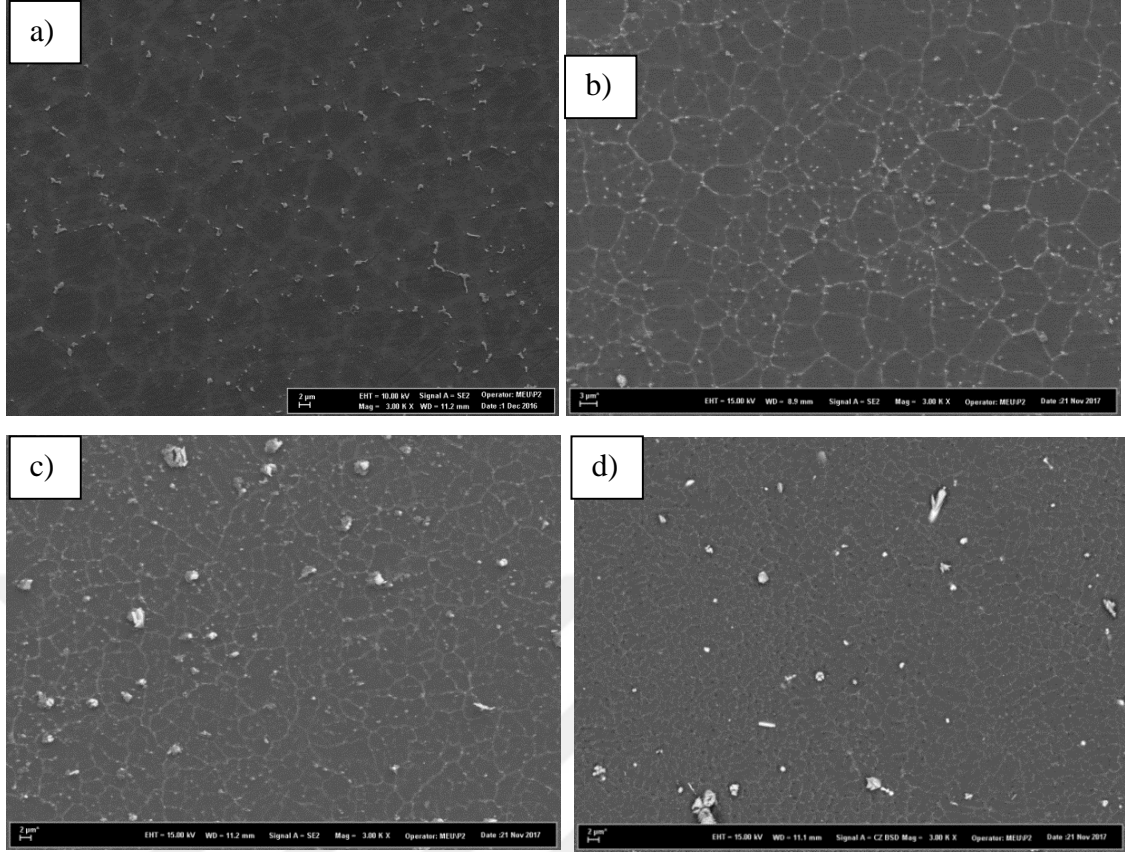
Mg-4Sn-4Y alaşımına ait SEM ve EDS sonuçları Şekil 4.25’de verilmiştir. Şekil 4.25 a) incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %4 Y ilavesinin alaşımın dane sınırlarını küçülttüğü ve Y ilavesi ile oluşan intermetalik fazların miktarlarının arttığı ve kaba bir form aldığı görülmektedir. Şekil 4.25 b) ile verilen intermetalik faza ait EDS sonuçları Sn/Y atomik oranının yaklaşık 0,92 olduğunu dolayısıyla çubuk şeklinde morfolojiye sahip olan bu fazın MgSnY intermetalik fazı olduğunu göstermiştir.



Analiz No	Kimyasal Bileşim (at.%)			Atomik Oran		
	Mg	Sn	Y	Mg/Sn	Mg/Y	Sn/Y
1	77,69	7,45	8,30	7,24	6,71	0,92

Şekil 4.25. Mg-4Sn-4Y alaşımının a) 5 kX ve b) 30 kX büyütmelemindeki SEM ve EDS analizi

Magnezyuma nadir toprak element ilavesi ile yapılan dane inceltme mekanizmasını açıklamak üzere birçok çalışma yapılmıştır. Yüzey aktif element olan İtriyum, metal sıvının yüzey enerjisini düşürür, böylece kritik çekirdeklenme enerjisi, daha fazla çekirdeklenmeyi sağlamak üzere düşer. İtriyum aynı zamanda, büyüme kinetiğini değiştirmek için katılaşma esnasında katı-sıvı arayüzde ayrışarak, özellikle de dendritin büyüme sürecini kontrol etmek için büyümeyi sınırlayan faktör değerini (Growth Restraining Factor; GRF) değiştirerek dane yapısını inceltir. GRF değeri ne kadar yüksek olursa, danelerin büyümesini de engeller ve Y'nin miktarının fazla olması sıvı fazdaki GRF değerini artırır böylelikle dendritin büyümesini engeller ve danelerin önemli bir miktarda incelmeye neden olur. Şekil 4.26'da Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranında ilave edilen İtriyumun alaşımın mikroyapsındaki değişimini gösteren SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.26'dan da görüleceği üzere Mg-4Sn alaşımına Y ilavesi alaşımın dane boyutunu önemli ölçüde küçültmüştür. Aynı zamanda Y ilavesi ile alaşımın dane boyutunun homojen dağıldığı ve kaba forma sahip intermetalik fazların miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca magnezyuma kalay ilavesi ile Mg₂Sn fazlarının dane sınırları boyunca büyüme gösterdiği bilinmektedir. Y ilavesi ile büyüme kinetiği yine dane sınırları boyunca gerçekleşirken bazı intermetalik fazların ise α -Mg matrisi içerisinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.26. a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Y, c) Mg-4Sn-2Y ve d) Mg-4Sn-4Y alaşımlarının SEM mikroyapısı (Nital)

İtriyum elementinin dane inceltici mekanizması özetlenirse bu durum iki ana neden ile açıklanabilir. Bunlardan ilki, yüzey aktif bir element olan itriyumun büyüme kinetiğini değiştirmek için katılaşma esnasında katı-sıvı arayüzde ayrışarak, özellikle de dentritin büyüme sürecini etileyerek dane yapısını inceltmesidir. Diğer neden ise Mg-4Sn-xY (x=1, 2 ve 4%) alaşımlarının XRD analizi çalışmalarında tespit edilen yüksek erime noktasına sahip (1940 °C) Sn_3Y_5 intermetalik fazının ve α Mg fazına göre nispeten daha kararlı bir yapıya sahip olan MgSnY intermetalik fazının oluşması olarak açıklanabilir.

4.2. Çekme Testleri

Magnezyum metaline alaşım elementi olarak alüminyum ilavesinin hem mekanik özellikleri hem de korozyon direncini arttırdığı önceki bölümlerde bahsedilmişti. Fakat son yıllarda insan vücuduna zararlı olduğu tespit edildikten sonra farklı alaşım

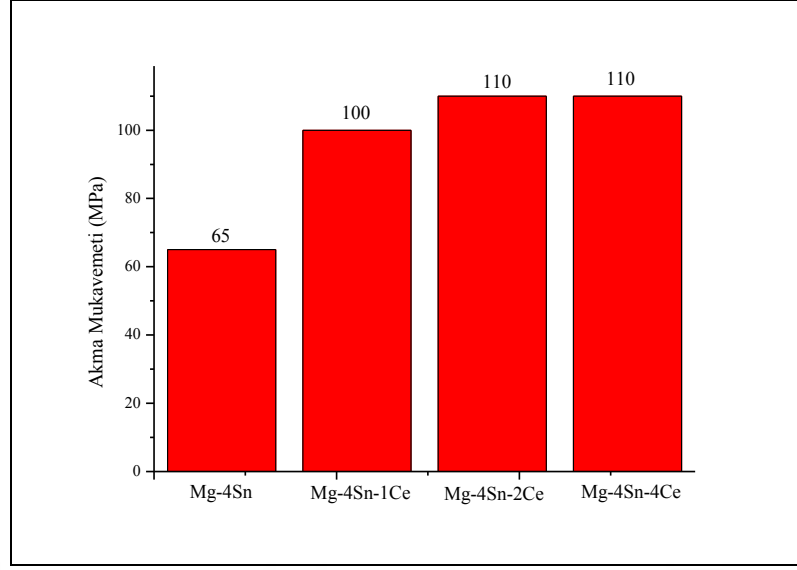
elementleri ile yenilikçi magnezyum alaşımları (Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Sr ve diğerleri) geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu yenilikçi magnezyum alaşımlarından bir tanesi de Mg-Sn alaşım sistemleridir. Magnezyum metaline farklı ağırlık oranlarında kalay ilavesi, çeşitli üretim yöntemleri ile gerçekleştirilmiş ve mikroyapısal ve mekanik sonuçlar irdelenmiştir. Örneğin, Liu ve ark. (2007) kokil kalıba döküm yöntemi ile farklı ağırlık oranlarında (ağırlıkça %1-10 arasında) kalay ilaveli Mg-Sn ikili alaşımları üretmiş ve bu alaşımların mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine çalışma yapmışlardır. Elde ettikleri bulgular sonucunda Mg-5Sn alaşımının en iyi çekme mukavemetine (yaklaşık 110 MPa) sahip olduğunu belirtmişlerdir. Liu ve arkadaşları mekaniksel özelliklerin iyileşmesini dane sınırlarında oluşan Mg₂Sn ikincil fazın dislokasyon hareketlerini kısıtlamasına bağlamıştır. Daha fazla kalay ilavesinin ise mekanik özellikleri olumsuz etkilediği, bunun nedeninin ise oluşan bu ikincil fazın poligonal ve keskin köşeli oluşmasından dolayı çentik etkisini baskın hale getirmesi olduğu belirtilmiştir (Liu ve ark., 2007). Keskin (2011) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise saf magnezyuma ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında kalay ilave etmiş ve benzer sonuçlar elde etmiştir. Bir diğer çalışmada Zhang ve ark. (2008) Mg-Sn-La l alaşım sistemi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Lantanyum ilavesi ile Mg-Sn-La l bir intermetalidin oluştuğu bu intermetalidin Mg₂Sn ile birlikte mekanik özelliklerini iyileştirdiği rapor edilmiştir. zarslan ve ark. (2018) Mg-Zn alaşımına farklı ağırlık oranlarında La ilavesi ile alaşımın çekme mukavemeti değerinin arttığını göstermişlerdir. Yarkadaş ve ark. (2018) ise Mg-5Sn alaşımına farklı ağırlık oranlarında Ce (% 3, 5 ve 7) ilavesi gerçekleştirmiştir. Ce alaşım elementinin ilavesi ile alaşımlarda ısıl kararlığa sahip Ce₅Sn₄ ve MgSnCe l intermetaliklerinin oluştuğunu tespit etmiş ve dane sınırlarında oluşan bu intermetaliklerin dislokasyon hareketlerini kısıtladığını rapor etmişlerdir. Bu durumda hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda mukavemetin belli bir değere kadar arttırdığı görülmüştür. Mg-Sn alaşımına Dy (Liu ve ark, 2006; Liu ve ark., 2007), La (Zhang ve ark, 2008; Wei ve ark., 2009), Nd (Wang ve ark., 2010), Ce (Yang ve ark., 2011; Pang ve Yang., 2011) ve Y (Wang ve ark., 2012) gibi nadir toprak elementleri farklı oranlarda ilave edilerek yapılan birçok çalışma mevcuttur. Bu alışmalarda RE içeren ikincil fazların oluşumu ve genel olarak magnezyum içerisinde düşük çözünürlüğe sahip olmalarından dolayı dane boyutunda azalma ve Mg-Sn alaşımların mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür (Ding ve

ark., 2017). Bu çalışmada Mg-4Sn alaşımına farklı ağırlık oranlarında Ce, La ve Y ilavesi gerçekleştirilerek üretilen alaşımların çekme deneyi sonrası elde edilen akma, çekme ve yüzde uzama verileri elde edilmiş, sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Mg-4Sn-xCe, Mg-4Sn-xLa ve Mg-4Sn-xY (x= % 0, 1, 2 ve 4) alaşımlarının akma, çekme mukavemeti ve yüzde uzama değerleri

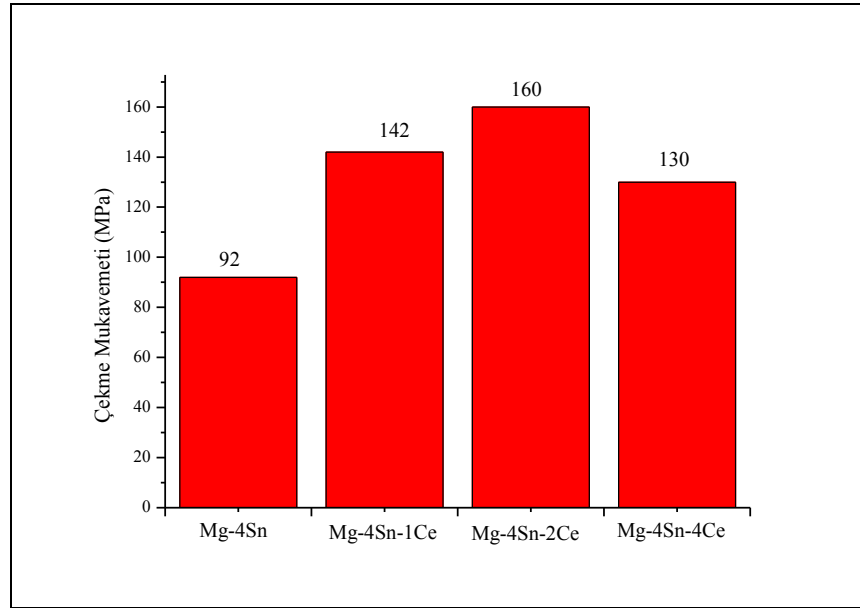
Alaşım No	Alaşım Adı	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Yüzde Uzama (%)
1	Mg-4Sn	65(±2)	92(±4)	7(±1)
2	Mg-4Sn-1Ce	100(±1)	142(±5)	8,5(±1,2)
3	Mg-4Sn-2Ce	110(±5)	160(±10)	10(±1,3)
4	Mg-4Sn-4Ce	110(±3)	130(±5)	8(±0,5)
5	Mg-4Sn-1La	95(±5)	126(±5)	8,2(±0,2)
6	Mg-4Sn-2La	105(±5)	171(±3)	8,2(±0,2)
7	Mg-4Sn-4La	130(±10)	165(±5)	8,5(±0,5)
8	Mg-4Sn-1Y	100(±5)	180(±2)	11(±0,1)
9	Mg-4Sn-2Y	100(±3)	165(±7)	12(±0,3)
10	Mg-4Sn-4Y	115(±1)	154(±4)	16(±0,1)

Şekil 4.27’de Mg-4Sn alaşımına Ce ilavesinin akma mukavemeti değerine etkisi görülmektedir. Şekil 4.27 incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 Ce ilavesine kadar akma mukavemeti değerlerinin arttığı, %4 oranında Ce ilavesi ile akma mukavemeti değerinin aynı kaldığı görülmüştür. Mg-Sn alaşımının akma mukavemeti 65 MPa olarak ölçülürken ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Ce ilavesi ile alaşımların akma mukavemeti değerleri sırasıyla 100, 110 ve 110 olarak ölçülmüştür. Mg-Sn-Ce alaşımları için en iyi mukavemet değeri ağırlıkça %2 ve %4 Ce ilavesinde görülmüştür. Mg-Sn alaşımının çekme mukavemeti 65 MPa’dan %70 artışla 110 MPa’ya çıkmıştır.



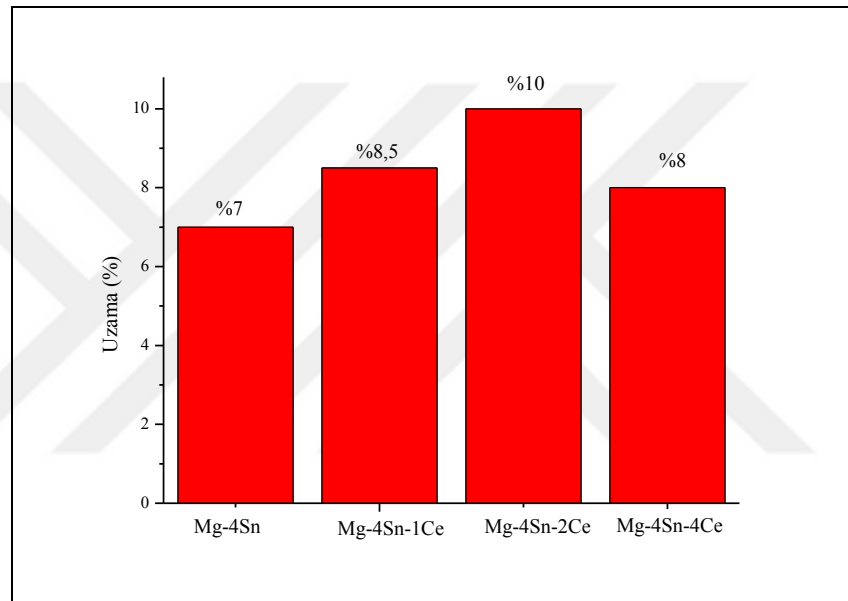
Şekil 4.27. Mg-Sn-Ce alaşımlarının a mukavemeti grafiği

Şekil 4.28'den g r ld ğu gibi Mg-4Sn alaşımının çekme mukavemeti 92 MPa olarak ölçülürken ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Ce ilavesi ile alaşımların çekme mukavemeti değerleri sırasıyla 142, 160 ve 130 olarak  l lm Őt r. Mg-Sn-Ce alaşımları için en yüksek çekme mukavemeti değerini ağırlıkça %2 Ce ilavesinde görülmüştür. Mg-Sn alaşımının çekme mukavemeti 92 MPa'dan %74 artışla 160 MPa'ya çıkmıştır.



Şekil 4.28. Mg-Sn-Ce alaşımlarının çekme mukavemeti grafiği

Şekil 4.29'da ise Mg-Sn-Ce alaşımlarının yüzde uzama grafiği verilmiştir. Şekil 4.29'dan görüldüğü üzere Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 ve %2 oranlarında Ce ilavesi ile yüzde uzama değerinin (sünekliğinin) arttığı, %4 oranında Ce ilavesi ile azalma meydana geldiği görülmüştür. Mg-Sn alaşımının sünekliği %7 olarak ölçülürken ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Ce ilavesi ile alaşımların yüzde uzama değerleri sırasıyla % 8,5, 10 ve 8 olarak ölçülmüştür. Mg-Sn-Ce alaşımları için en iyi yüzde uzama değeri ağırlıkça %2 Ce ilavesinde görülmüştür. Mg-Sn alaşımının yüzde uzama değeri % 7'den %42'lik bir artışla %10'a çıkmıştır.



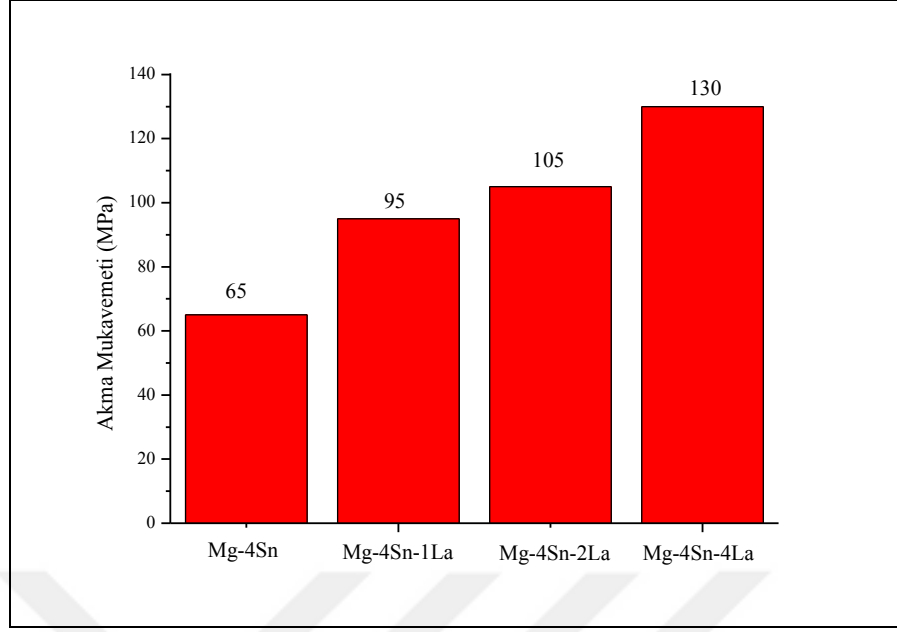
Şekil 4.29. Mg-Sn-Ce alaşımlarının yüzde uzama grafiği.

Mikroyapı çalışmalarını göz önüne alırsak, seryum alaşım elementinin α -Mg fazı içerisinde bir miktar çözüldüğü görülmektedir. Bu durum katı eriyik sertleşmesi mekanizmasını oluşturmakta ve dislokasyon hareketlerini kısıtlayıcı rol oynamaktadır. Ayrıca Mg-4Sn alaşımına seryum ilavesi ile alaşımın dane boyutunun düştüğü ve bu çalışmada Mg-4Sn-4Ce alaşımında en düşük dane boyutunun elde edildiğine daha önce değinilmişti. Hall-Petch bağıntısına göre, dane boyutunun azalmasıyla mekanik özelliklerde özellikle akma ve çekme mukavemeti değerlerinde iyileşme beklenir. İyileşmenin ana nedeni alaşımda bulunan dane sınırlarının yoğunluğunu arttırdığı ve bu durumun dislokasyon hareketlerini kısıtlamasıdır. Bu çalışmada seryum elementinin Mg-4Sn alaşımının hem akma hem de çekme mukavemetini arttırmasının nedenlerinden

birtanesinin dane boyutunu azaltması olduğu düşünülmektedir. Mg-4Sn alaşımına seryum ilavesi ile alaşımın dane sınırlarında Mg₂Sn intermetalığı ile birlikte yeni bir faz olan Ce₅Sn₄ intermetalığı oluşmaktadır. Bununla birlikte Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 seryum ilavesinden sonra MgCeSn üçlü intermetalığı oluşmaktadır. Ayrıca MgCeSn üçlü intermetalik fazının α-Mg danelerinin içinde de oluştuğu gözlenmiştir. Bunun da dispersiyon sertleşmesini sağladığı düşünülmektedir. Dispersiyon sertleşmesi dislokasyon hareketini zorlaştıracığı için mukavemet artışında etkili olduğu söylenebilir. Buna karşın çubuksu ve keskin köşeli MgCeSn üçlü intermetalığının yoğunluğunun artması akma mukavemetinin sabit kalmasına neden olurken çekme mukavemetinde ters etki oluşturmaya başladığı gözlenmiştir. Ağırlıkça %2 Ce ilavesine kadar ana alaşımın sünekliliği artarken %4 Ce ilavesi ile süneklilik düşmüştür. Fakat halen ana alaşımdan daha sünektir. Ağırlıkça %4 Ce ilavesinde tespit edilen çubuksu ve keskin köşeli MgCeSn üçlü intermetalik fazın çentik etkisi nedeniyle sünekliliğe olumsuz etkisinin olduğu düşünülmektedir. Seryum ilaveli alaşımların akma ve çekme mukavemetinin daha yüksek olmasının nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

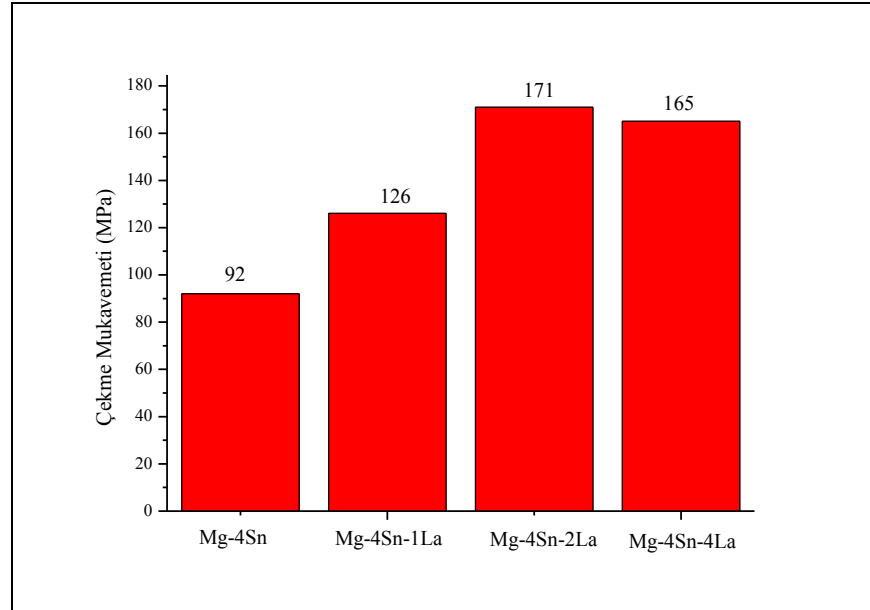
- Ce ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olması,
- Bir miktar Ce elementinin α-Mg içerisinde çözünmesi ile katı eriyik sertleşme mekanizmasının aktif hale gelmesi,
- Mg₂Sn intermetalığının yanı sıra MgSnCe ve Ce₅Sn₄ intermetaliklerinin oluşması,
- MgCeSn intermetalığının dane içinde de oluşmasıyla dispersiyonla sertleşme mekanizmasının aktif olması.

Lantanyum alaşım elementinin Mg-4Sn alaşımının akma, çekme mukavemeti ve yüzde uzamasına etkisi sırasıyla Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32’de ayrı ayrı verilmiştir. Şekil 4.30’da görüldüğü gibi, Mg-Sn alaşımının akma mukavemeti La ilavesi ile sürekli artmaktadır. Mg-Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 La ilavesi ile sırasıyla akma mukavemeti 95, 105 ve 130 MPa bulunmuştur. En iyi akma mukavemeti değeri ağırlıkça %4 La ilavesi ile elde edilmiş ve yaklaşık % 100 arttırılarak 65 MPa’dan 130 MPa değeri elde edilmiştir.



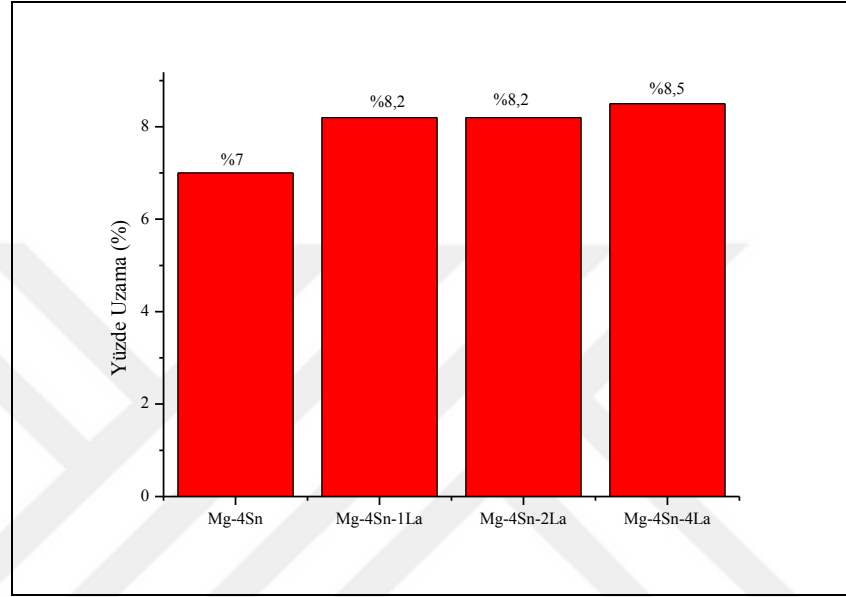
Şekil 4.30. Mg-Sn-La alaşımlarının akma mukavemeti grafiği.

Şekil 4.31' incelendiğinde Mg-4Sn alaşımının çekme mukavemeti ağırlıkça %2 La ilavesine kadar artmış daha sonra bir miktar düşüş göstermiştir. Alaşımın çekme mukavemeti değerleri ağırlıkça %1, 2 ve 4 La ilavesi ile 126, 171 ve 165 MPa bulunmuştur. Mg-4Sn alaşımının çekme mukavemeti 92 MPa değerinden %2 La ilavesi ile %85 iyileşme ile 171 MPa değerine çıkmıştır.



Şekil 4.31. Mg-Sn-La alaşımlarının çekme mukavemeti grafiği.

Mg-Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 La ilavesinin alaşımın yzde uzamalarına etkisi Şekil 4.32’de gsterilmiştir. Şekil 4.32’den lantanyum alaşım elementinin ilavesi ile Mg-4Sn alaşımının sunekliliğinin bir miktar arttığı gsterilmektedir. Mg-4Sn alaşımının uzama değeri %7 iken ağırlıkça %1, 2 ve 4 La ilavesiyle yzde uzama değeri sırasıyla %8,2, 8,2 ve 8,5 olarak olcmluştur.



Şekil 4.32. Mg-Sn-La alaşımlarının yzde uzama grafiği

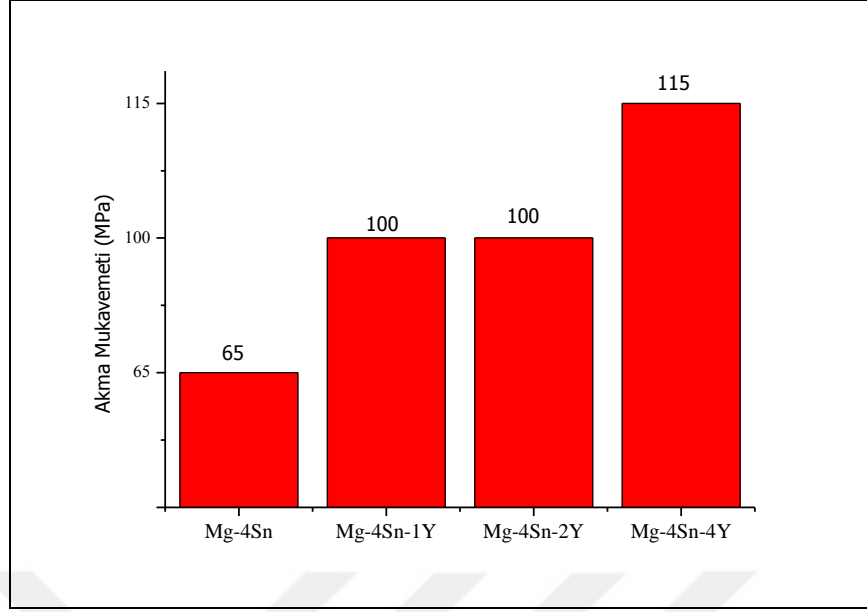
Mikroyapı analizlerinden bahsedilen önceki bolumdeki calışmalar göz onüne alındığı zaman, lantanyum alaşım elementinin α -Mg fazı iherisinde bir miktar cözundüğu gsterilmektedir. Bu durum aynı seryum ilavesinde olduğu gibi katı eriyik sertleşmesi mekanizmasını oluşturmakta ve dislokasyon hareketlerini kısıtlayıcı rol oynadığı dűřunlmektedir. Ayrıca Mg-4Sn alaşımına lantanyum ilavesi ile alaşımın dane boyutunun dűřtüđu ve bu calışmada lantanyum ilaveli alaşımlardan Mg-4Sn-4La alaşımında en dűřük dane boyutunun elde edildiğine daha önce değinilmişti. Hall-Petch bağıntısına gbre, dane boyutundaki azalma ile alaşımın mekaniksel ozelliklerinin iyileştiği, bunun nedeninin alaşımda bulunan dane sınırlarının yoğunluğunun artması ve bu durumun dislokasyon hareketlerini kısıtlaması olduğu bilinmektedir. Bu calışmada lantanyum elementinin Mg-4Sn alaşımının hem akma hem de cekme mukavemetini arttırmasının nedenlerinden bir tanesinin dane boyutunu azaltması olduğu dűřunlmektedir. Mg-4Sn alaşımına lantanyum ilavesi ile alaşımın dane sınırlarında

Mg₂Sn intermetalığı ile birlikte yeni fazlar olan La₅Sn₃ ve Mg₁₇La₂ intermetalikleri oluşmaktadır. Bu intermetaliklerin dislokasyon hareketini zorlaştıracığı için mukavemet artışında etkili olduğu söylenebilir. Buna karşın La₅Sn₃ intermetalığının yoğunluğunun artması akma mukavemetinin ve sünekliliğinin halen artmasına neden olurken çekme mukavemetinde ters etki oluşturmaya başladığı gözlenmiştir. Ayrıca La₅Sn₃ intermetalığının %4 La ilaveli alaşımlarda dane içerisinde de yer alması dispersiyon sertleşmesi mekanizmasıyla alaşımın akma mukavemetinin artışına katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

Mg-Sn-La alaşımlarının çekme testleri sonucunda elde edilen veriler değerlendirilirse; Mg-Sn alaşımına ağırlıkça %4 La ilavesi alaşımın akma mukavemetini ve yüzde uzamasını artırmış, fakat alaşımın çekme mukavemeti ağırlıkça %2 La ilavesi ile en yüksek değerini almış, ağırlıkça %4 La ilavesi ile çok az da olsa bir düşme meydana gelmiştir. La ilavesi ile ana alaşımın mekanik özelliklerinin iyileşmesinin nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

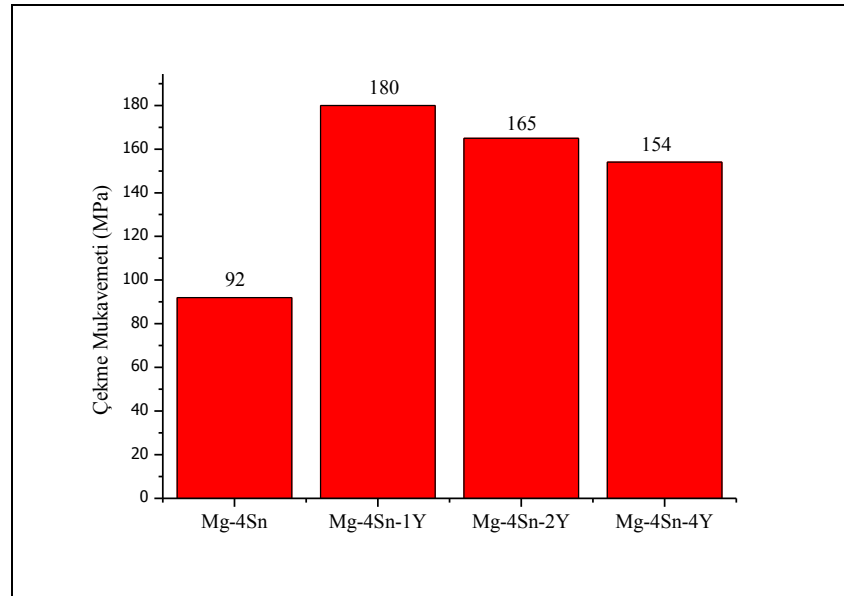
- La ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olması
- Bir miktar La elementinin α -Mg içerisinde çözünmesi ve bu durumun katı eriyik sertleşme mekanizmasına yardımcı olması
- Yüksek ergime sıcaklığına sahip kararlı La₅Sn₃ ve Mg₁₇La₂ intermetalik fazların oluşması,
- La₅Sn₃ intermetalığının ötektik bölge dışında dane içinde de var olması.

Şekil 4.33'te Çizelge 4.1'de verilen değerlerden elde edilen Mg-Sn-Y alaşımlarına ait akma mukavemeti grafiği verilmiştir. Şekil 4.33'ten görüldüğü gibi Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça Y ilavesinin artmasıyla akma mukavemeti değerlerinin arttığı, %4 oranında Y ilavesi ile akma mukavemeti değerinin maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Mg-4Sn alaşımının akma mukavemeti 65 MPa olarak ölçülürken ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Y ilavesi ile alaşımların akma mukavemeti değerleri sırasıyla 100, 100 ve 115 MPa olarak ölçülmüştür. Mg-Sn-Y alaşımları için en iyi mukavemet değeri ağırlıkça %4 Y ilavesinde görülmüştür. Mg-Sn alaşımının çekme mukavemeti 65 MPa'dan %69 artışla 110 MPa'ya çıkmıştır.



Şekil 4.33. Mg-Sn-Y alaşımlarının akma mukavemeti grafiği

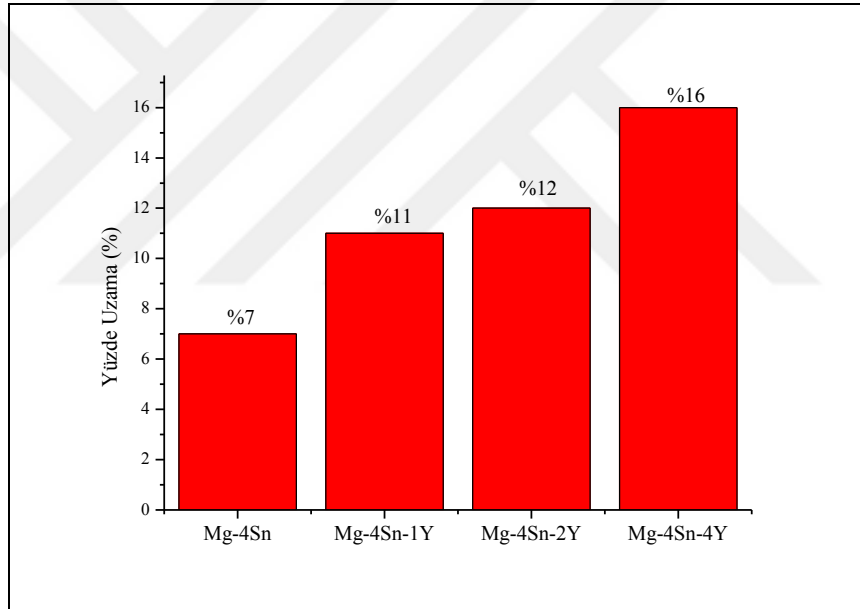
Őekil 4.34’de Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça ağırlıkça %1, 2 ve 4 Y ilavesi ile elde edilen çekme mukavemeti değerlerine ait grafik verilmiştir. Mg-4Sn alaşımının çekme mukavemeti ağırlıkça %1 Y ilavesine kadar artmış daha sonra bir miktar dűřűř gűstermiřtir. Alaşımın ekme mukavemeti değerleri ağırlıkça %1, 2 ve 4 Y ilavesi ile sırasıyla 180, 165 ve 154 MPa bulunmuştur.



Şekil 4.34. Mg-Sn-Y alaşımlarının çekme mukavemeti grafiği

En iyi çekme mukavemeti ağırlıkça %1 Y ilavesi ile elde edilmiş, Mg-4Sn alaşımının çekme mukavemeti 92 MPa değerinden %95 iyileşme ile 180 MPa değerine çıkmıştır. Ağırlıkça %4 Y ilavesi ile çekme mukavemeti bir miktar düşmesine rağmen halen ana alaşımdan %67 daha yüksek değer elde edilmiştir.

Şekil 4.35’de Mg-Sn-Y alaşımlarının yüzde uzama grafiği verilmiştir. Şekil 4.35’ten görüldüğü üzere Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça % 1, 2 ve %4 oranlarında Y ilavesi ile yüzde uzama değerinin arttığı görülmüştür. Mg-Sn alaşımının sünekliği %7 olarak ölçülürken ağırlıkça % 1, 2 ve 4 oranlarında Y ilavesi ile alaşımların yüzde uzama değerleri sırasıyla %, 11, 12 ve 16 olarak ölçülmüştür. Mg-Sn-Y alaşımları için en iyi yüzde uzama değeri ağırlıkça %4 Y ilavesinde görülmüştür. Mg-Sn alaşımının yüzde uzama değeri % 7’den % 128’lik bir artışla %16’ya çıkmıştır.



Şekil 4.35. Mg-Sn-Y alaşımlarının yüzde uzama grafiği

Mg-Sn-Y üçlü magnezyum alaşımlarının mikroyapı çalışmalarında bahsedildiği üzere yapılan XRD, SEM ve EDS analizlerinden; Mg-4Sn alaşımına Y ilavesinin artmasıyla alaşımın dane boyutunda küçülme olduğu ve Y ilavesiyle oluşan intermetaliklerin α -Mg matrisi içerisinde yer aldığı görülmüştü. Mg-Sn-Y alaşımlarının akma, çekme ve yüzde uzama değerleri incelendiğinde mikroyapıdaki değişimin önemli bir ölçüde etkili olduğu görülmektedir. Mg-Sn-Y üçlü sisteminde α -Mg matrisi ile dengede olan, yüksek termal kararlılığa sahip Sn_3Y_5 ve MgSnY intermetalik bileşiklerin

olduğu bilinmektedir (Gorny ve ark., 2007; Zhao ve ark., 2009). Yapılan mikroyapı çalışmaları bu intermetaliklerin oluştuğu kanıtlanmıştır. Sn_3Y_5 ve MgSnY intermetalikleri mukavemet artırıcı fazlar olarak düşünmemizi ve böylece yüksek performanslı Mg alaşımları tasarlamamızı sağlamaktadır (Zhao ve ark., 2010).

Mg-Sn-Y alaşım serisi için çekme testlerinden elde edilen bulgulara göre; Mg-Sn alaşımına ağırlıkça %1 Y ilavesi alaşımın çekme mukavemeti, ağırlıkça %4 Y ilavesi ile akma mukavemeti ve yüzde uzama değerleri maksimum değere ulaşmıştır. Ağırlıkça %4 Y ilavesi ile akma ve çekme mukavemeti değerlerindeki düşüşün, Y ilavesi ile Sn_3Y_5 ve MgSnY intermetalik fazların miktarlarının ve boyutlarının artarak heterojen bir dağılım göstermesinden kaynaklandığı düşünülmüştür (Zhao ve ark., 2010). Y ilavesi ile ana alaşımın mekanik özelliklerinin iyileşmesinin nedenleri ise aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Y ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olması,
- Yüksek termal kararlılığa sahip Sn_3Y_5 ve MgSnY intermetalik bileşiklerin oluşması.

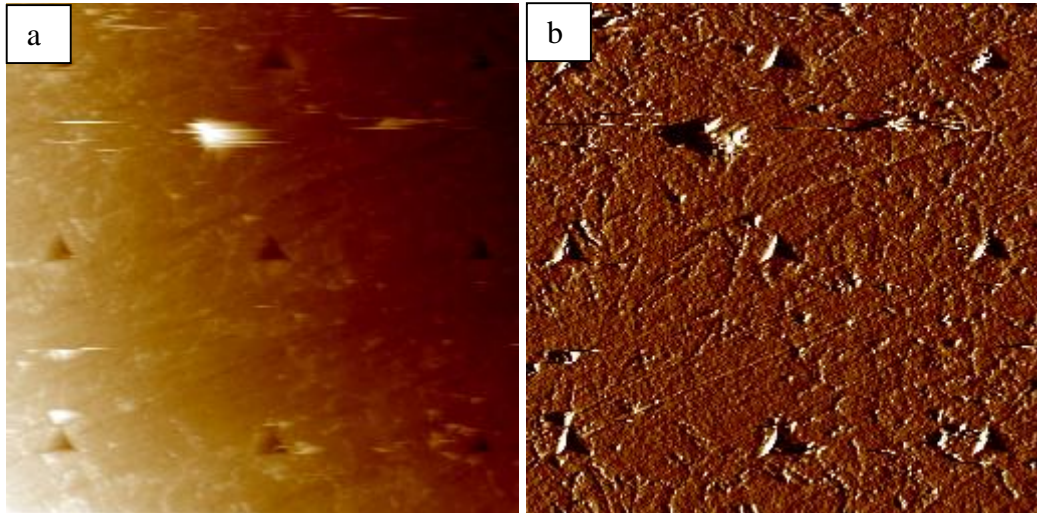
4.3.Sertlik Testleri

Yüksek basınçlı döküm yöntemi ile Mg-Sn esaslı alaşımlara farklı ağırlık oranlarında Ce, La ve Y nadir toprak elementleri ilave edilerek üretilen her bir alaşıma nanoindentasyon ve mikrosertlik testleri gerçekleştirilmiştir. İndentasyon testlerinden elde edilen mikro ve nanosertlik değerleri ile indirgenmiş elastik modül değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. Çizelge 4.2 incelendiğinde alaşımların mikro ve nanosertlik değerlerinde önemli bir farklılık görülmektedir. Bunun birkaç nedeni vardır. Öncelikle mikrosertlik malzemenin ortalama sertlik değerini verirken, nanosertlik ise malzemenin daha küçük bir bölgesi üzerinden alınan sertlik değerini vermektedir. Ayrıca Pharr ve Oliver (1989) Ag tek kristali üzerine yaptıkları bir çalışmada küçük yüklerde malzemenin nanosertlik değerinin keskin bir artış gösterdiğini ve bunun nedeninin yerel dislokasyon mekanizmaları olduğunu göstermişlerdir. Dolayısıyla nanosertliği ölçülen malzemelerin sertlik değerinin mikrosertlik değerinden daha fazla çıkması olası bir durumdur (Qian ve ark., 2005).

Çizelge 4.2. Mg-Sn-RE alaşımlarının Vickers mikrosertlik, nanosertlik ve elastik modül değerleri

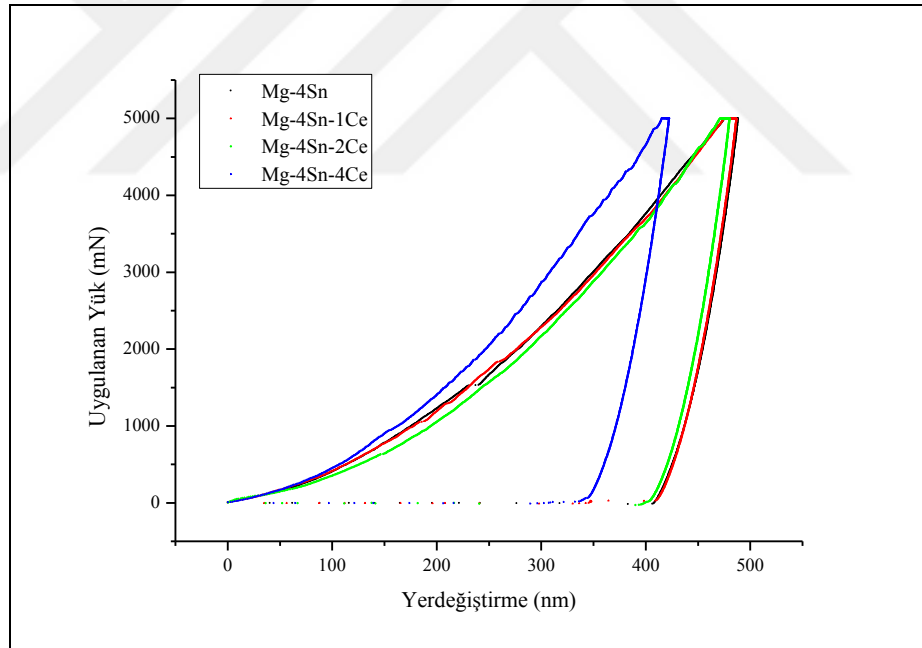
Alaşım No	Alaşım Adı	Vickers Mikrosertlik		Nanosertlik (GPa)	Elastik Modül (GPa)
		(HV)	(GPa)		
1	Mg-4Sn	39,2±0,3	0,38	0,85	39,54
2	Mg-4Sn-1Ce	48,2±0,2	0,47	0,85	39,71
3	Mg-4Sn-2Ce	49,3±0,5	0,48	0,87	41,00
4	Mg-4Sn-4Ce	53,2±0,5	0,52	1,14	44,10
5	Mg-4Sn-1La	47,3±0,2	0,46	0,85	40,07
6	Mg-4Sn-2La	50,8±0,2	0,50	0,90	40,92
7	Mg-4Sn-4La	52,4±0,6	0,51	0,99	44,34
8	Mg-4Sn-1Y	43,3±0,3	0,42	0,87	40,17
9	Mg-4Sn-2Y	45,9±0,5	0,45	0,94	41,00
10	Mg-4Sn-4Y	48,7±0,4	0,48	1,05	42,19

Şekil 4.36'da bir magnezyum alaşımının 50x50 μm^2 'lik yüzeyine uygulanan 3x3 matrislik alanın Topografik SPM görüntüsü ve Gradyent SPM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.36. Magnezyum alaşımlarına uygulanan nanoindentasyon testi sonrası yüzeyin a) Topografik SPM görüntüsü (50 x 50 μm^2) ve b) Gradyent SPM görüntüsü (50 x 50 μm^2)

Şekil 4.37’de Mg-Sn-Ce alaşım serilerinin uygulanan maksimum yük ve yer değiştirme eğrileri verilmektedir. Eğriler incelendiğinde herhangi bir *pop-in* olayı görülmemektedir. Bu durumda malzemenin nano düzeyde homojen bir yapıya sahip olması ve malzeme yüzeyinde herhangi bir çatlak olayının mevcut olmadığı söylenebilir. Yük ve yer değiştirme grafiğinde eğrilerin yükleme ve boşaltma eğrisi arasındaki alan plastik deformasyon nedeniyle alaşımdan yayılan enerjiyi temsil eder ve boşaltma eğrisinin altındaki alan deformasyon için elastik enerjiyi temsil eder. Şekil 4.37 incelendiğinde alaşımların aynı yük altında farklı yer değiştirme değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Mg-4Sn alaşımına artan miktarlarda Ce ilavesi alaşımın nanosertlik ve elastik modül değerlerinin de artmasına neden olmuştur. Elastik modül ve sertlik arasında temel bir bağıntı bulunmamakla birlikte indentasyon tekniğinin ilerlemesi bu iki parametrenin birlikte değerlendirilmesini mümkün hale getirilmiştir (Oliver ve Pharr; 1992; Sneddon,1965; Pharr ve ark., 1992).

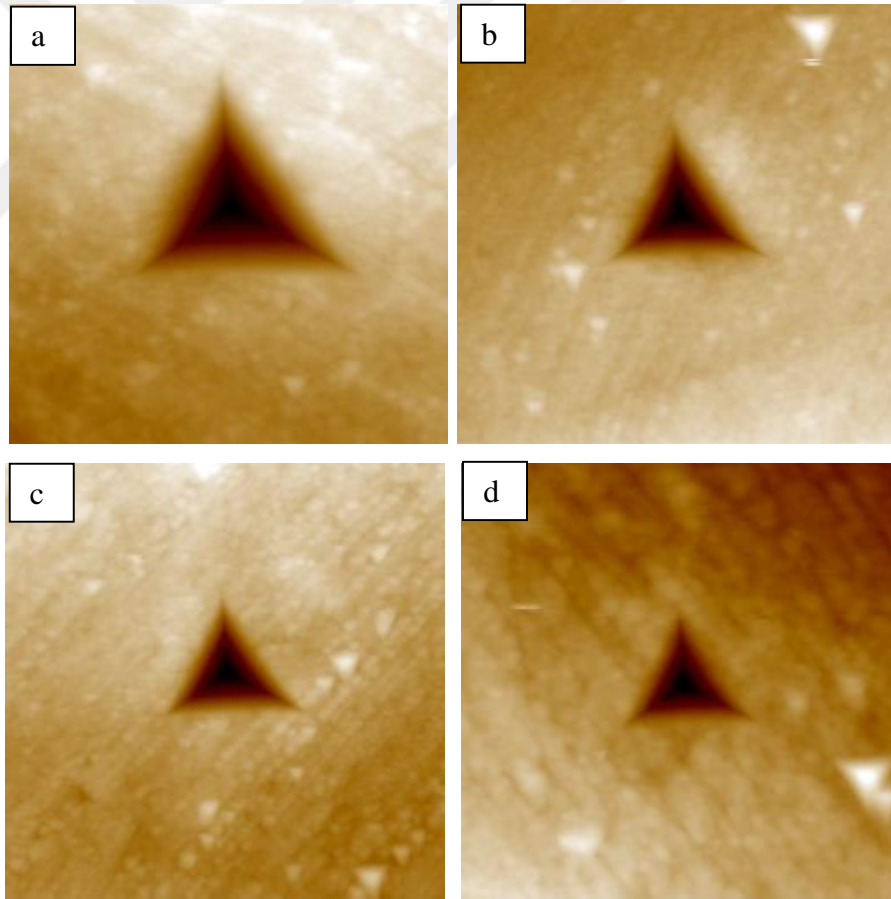


Şekil 4.37. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının yük-yer değiştirme eğrileri

Oliver-Pharr (1992) tarafından verilen derinlik duyarlı indentasyon tekniği, elastik modül ve sertlik arasındaki teorik ilişkiyi kurmak için bir ipucu sağlamıştır ve bunun için indirgenmiş elastik modül ifadesi kullanılmıştır (Bao ve ark., 2004). Yapılan istatistiksel çalışmalarda ise elastik modülün genellikle sertliğin artan bir fonksiyonu

olduğu belirtilmektedir (Prasad ve ark., 1999). Yapılan bu istatikselsal çalışmalar ile kurulan bağıntının malzemenin cinsine göre değişkenlik gösterdiği de bilinmektedir (Bao ve ark., 2004). Mg-Sn-Ce alaşım serilerinde ise indirgenmiş elastik modülün sertlik ile orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi Mg-4Sn alaşımının nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değeri 0,85 GPa ve 39,54 GPa iken ağırlıkça %4 Ce ilavesi ile 1,14 GPa ve 44,10 GPa değerlerine yükselmiştir. Dolayısıyla Mg-Sn-Ce alaşım serileri için en yüksek nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değeri Mg-4Sn-4Ce alaşımı için elde edilmiştir.

Mg-Sn-Ce alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına Ce ilavesi ile izlerin görüntüsünün küçüldüğü, dolayısıyla malzemenin daha sert bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir (şekil 4.38).



şekil 4.38. a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Ce, c) Mg-4Sn-2Ce ve d) Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri (10 x 10 μm^2)

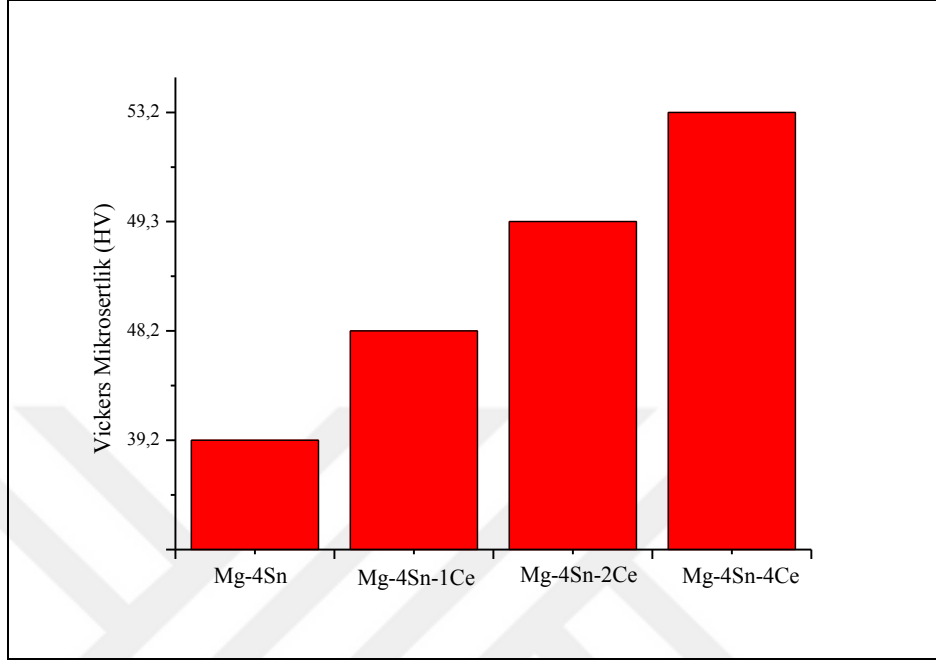
Elde edilen mikro sertlikteki artışın nedenlerini ayrıntılı bir şekilde irdeleyebilmek için üretilen tüm alaşımlardaki mevcut fazların mikro sertlik değerleri tespit edilmiştir. Çizelge 4.3’de elde edilmiş mikrosertlik değerleri görülmektedir. Alaşımlarda bulunan fazların boyutları oldukça küçük olduğundan uygulanan yük minimum değerde tutulmuştur. Her bir alaşımda bulunan mevcut fazlara 10 gf’lik bir kuvvet uygulanmış ve yükün numne üzerinde bıraktığı izin köşegen uzunluklarının ortalamaları alınarak hesaplama yapılmıştır. Fazların boyutları göz önüne alındığında elde edilen sertlik değerleri fazın bulunduğu ötektik bölgenin de sertlik değerini içerisine aldığı düşünülerek değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 4.3. Üretilen alaşımlarda bulunan fazların mikrosertlik (HV) değerleri

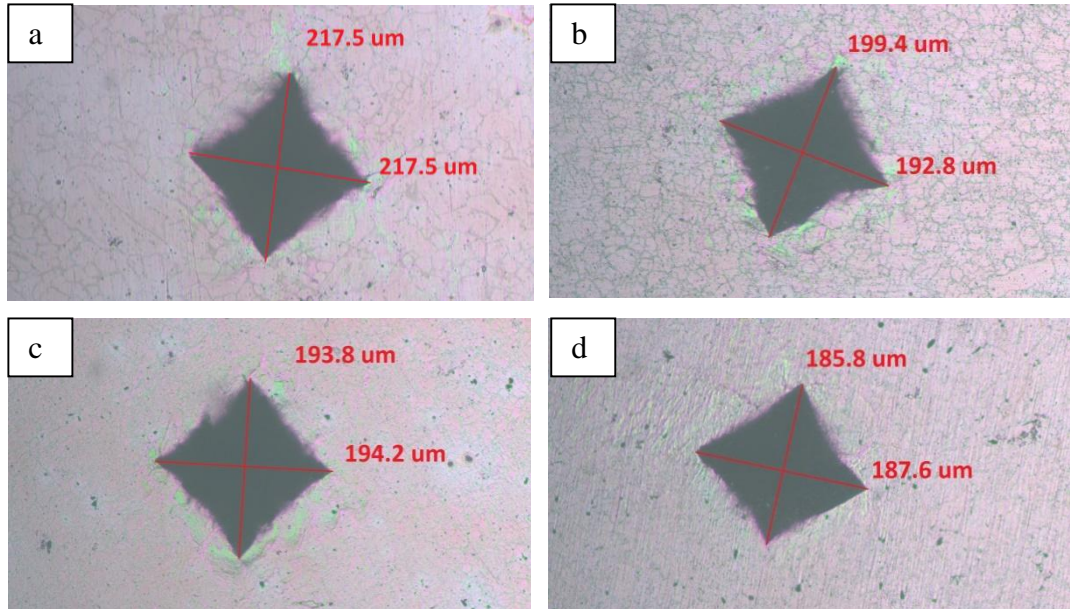
Alaşım Adı	α -Mg	Mg ₂ Sn	Ce ₃ Sn ₄ + Ötektik	MgSnCe + Ötektik	Mg ₁₇ La ₂ + Ötektik	La ₅ Sn ₃ + Ötektik	Y ₅ Sn ₃ + Ötektik	MgSnY + Ötektik
Mg-4Sn	40,1	118	-	-	-	-	-	-
Mg-4Sn-1Ce	49,6	118	145	-	-	-	-	-
Mg-4Sn-2Ce	50,2	118	145	-	-	-	-	-
Mg-4Sn-4Ce	55,3	-	145	140	-	-	-	-
Mg-4Sn-1La	48,4	118	-	-	135	-	-	-
Mg-4Sn-2La	52,3	118	-	-	135	172	-	-
Mg-4Sn-4La	54,3	118	-	-	135	172	-	-
Mg-4Sn-1Y	44,6	118	-	-	-	-	142	168
Mg-4Sn-2Y	47,3	118	-	-	-	-	142	168
Mg-4Sn-4Y	49	118	-	-	-	-	142	168

Mg-Sn-Ce alaşım sistemine ait sertlik grafiği Şekil 4.39’da verilmiştir. Çizelge 4.2’den elde edilen verilerle hazırlanan bu grafik incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında ilave edilen Ce alaşımın sertlik değerinde bir artışa neden olmuştur. Şekil 4.40’ta mikrosertlik testleri sonrası Mg-Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-

4Sn-2Ce, ve Mg-4Sn-4Ce magnezyum alaşımlarının Vickers izlerinin optik goruntuleri verilmiştir.



şekil 4.39. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının mikrosertlik grafiği



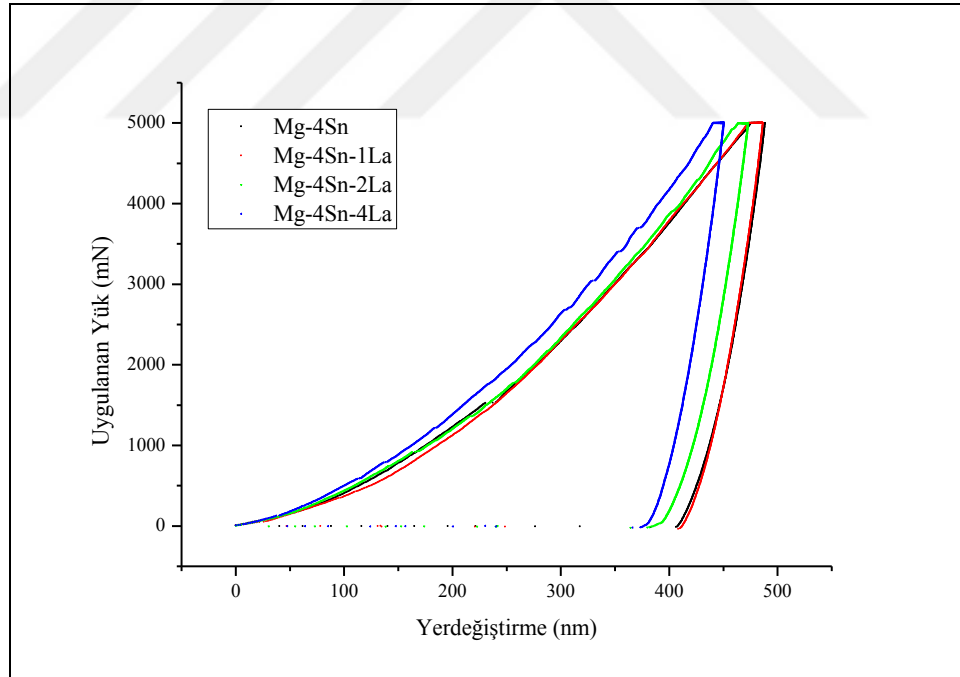
şekil 4.40. a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Ce, c) Mg-4Sn-2Ce, d) Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının Vickers izlerinin optik goruntuleri

Bu bölümün Mikroyapı çalışmaları kısmında Şekil 4.16’da verildiği gibi Ce ilavesi ile α -Mg dane boyutu küçülmüş ve hem çubuksu hem de ağsı yapıya sahip Ce_5Sn_4 intermetalik fazı ve aynı zamanda farklı geometrilere sahip MgSnCe üçlü intermetalik fazı oluşmuştur. Alaşıma ilave edilen Ce miktarının artması ile bu intermetalik fazların daha kaba yapıda dane sınırları içerisinde olduğu görülmüştür. Mg-Sn-Ce alaşımlarında mevcut olan fazların mikrosertlik ölçümlerine göre alaşımda Ce ilavesi ile daha sert intermetaliklerin olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarından da bilindiği üzere, magnezyuma kalay alaşım elementi ilavesi ile elde edilen alaşımda kararlı Mg_2Sn intermetalikliği oluşmaktadır. Bu çalışmanın ana alaşımı olan Mg-4Sn alaşımında var olan Mg_2Sn intermetalik fazının sertliği yaklaşık 118 HV olarak ölçülmüştür. Kim ve ark. (2008) yaptıkları bir çalışma da Mg_2Sn intermetalik fazın sertliği 1,2 GPa (~122 HV) olarak bulmuşlardır. Bir başka çalışma da Şevik ve Kurnaz (2014) ise Mg_2Sn intermetalik fazın sertliğini 105 HV olarak tespit etmişlerdir. Dolayısıyla bu çalışmada bulunan değerlerin yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Mg-4Sn alaşımına ilave edilen Ce alaşım elementi mikroyapı çalışmasında behsedildiği gibi α -Mg fazının içerisinde bir miktar çözülmüş ve muhtemelen bu nedenle fazın sertliğini arttırmış ve 40,1 HV değerinden 55,3 HV değerine çıkmasına neden olmuştur (Çizelge 4.3). Alaşımlarda oluşan intermetaliklerin çok küçük olması nedeniyle her bir intermetalikğin sertliği tespit edilememiş buna karşın fazların sertliğinin ötektik bölge ile birlikte ortalama değerleri ölçülmüştür. Sonuç olarak seryum ilavesi ile oluşan Ce_5Sn_4 +ötektik fazın sertliği yaklaşık 145 HV ve ötektik+MgSnCe çubuksu görünümdeki intermetalik fazın sertliği ise 140 HV olarak bulunmuştur. Mg-4Sn ve seryum ilaveli alaşımların genel sertlik değerleri karşılaştırıldığında seryumun α -Mg dane içerisinde bir miktar çözünmesi ve yeni sert intermetaliklerin oluşması ana alaşımın sertliğini arttırmıştır. Mg-4Sn alaşımının mikrosertlik değeri 39,2 HV iken, en fazla artış Mg-4Sn-4Ce alaşımında tespit edilmiş ve mikrosertlik değeri %35 artış ile 53,2 HV olmuştur. Sonuç olarak seryum ilavesi ile alaşımların mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerlerindeki artışın nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Ce ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olması,
- Bir miktar Ce elementinin α -Mg içerisinde çözünerek, katı eriyik sertleşmesine katkıda bulunması,

- α -Mg'ya göre sert bir intermetalik olan Mg_2Sn intermetalikliğinin yanı sıra daha sert $MgSnCe$ ve Ce_5Sn_4 intermetaliklerinin oluşması,
- $MgCeSn$ intermetalikliğinin dane içinde var olması ve bu nedenle dispersiyon sertleşmesine neden olması.

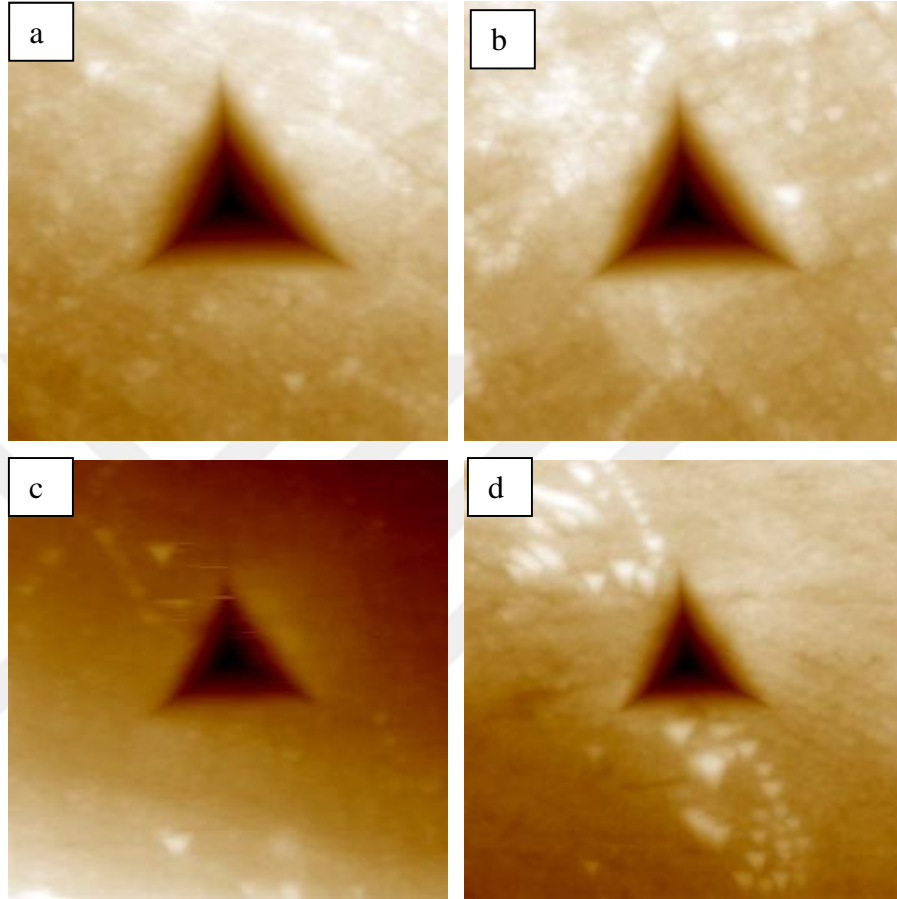
Mg-Sn-La alaşım serilerinin nanoindentasyon testlerinden elde edilen yük- yerdeğiştirme eğrileri Şekil 4.41'de verilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen indirgenmiş elastik modül ve nano sertlik değerleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.41 incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına La ilavesi ile alaşımın aynı yük altında yer değiştirme değerinin azaldığı dolayısıyla malzemenin daha sert bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda yük- boşaltma eğrileri arasında kalan bölgenin ise daraldığı dolayısıyla alaşımdan yayılan enerjinin azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.3'e bakıldığında Mg-4Sn alaşımının nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değeri 0,85 GPa ve 39,54 GPa iken ağırlıkça %4 La ilavesi ile 0,995 GPa ve 44,34 GPa değerlerine yükselmiştir.



Şekil 4.41. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımalarının yük- yer değiştirme eğrileri

Şekil 4.42'de ise Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La magnezyum alaşımalarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri ($10 \times 10 \mu m^2$)

verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına La ilavesi ile izlerin görüntüsünün küçüldüğü görülmekte dolayısıyla malzemenin daha sert bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir.

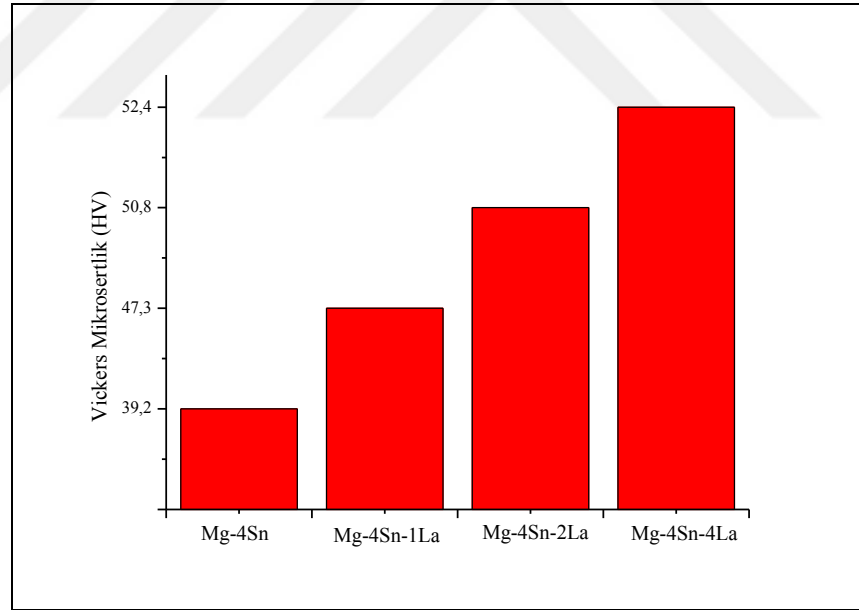


Şekil 4.42. a) Mg-4Sn ve b) Mg-4Sn-1La, c) Mg-4Sn-2La ve d) Mg-4Sn-4La magnezyum alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri (10x10 μm^2)

Mg-Sn-La alaşım serilerinin Vickers sertlik grafiği Şekil 4.43 ile verilmiştir. Mg-4Sn alaşımına ilave edilen La elementinin, α -Mg dane boyutunun küçülmesine neden olduğunu bu bölümün mikroyapı incelemeleri kısmından biliyoruz. Çizelge 4.2 incelendiğinde ise Mg-Sn-La alaşım serilerine yapılan mikro sertlik ölçümü ile Mg-4Sn alaşımının α -Mg fazının sertliğinin 40,1 HV değerinden ağırlıkça %4 La ilavesi ile 55,3 HV değerine yükseldiği görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.3 ile verilen Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımında bulunan ötektik+Mg₁₇La₂ intermetalik fazının sertlik değeri 135 HV olarak bulunmuştur. Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımında bulunan ötektik+ La₅Sn₃ intermetalik fazının sertliği ise 172 HV olarak ölçülmüştür. La

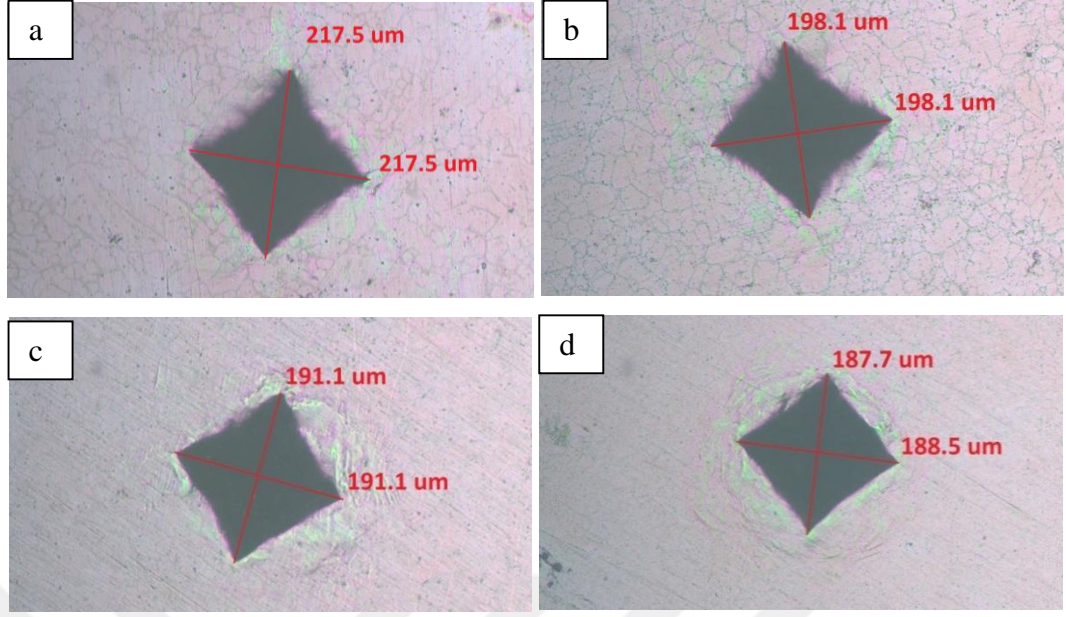
ilavesi ile ortaya çıkan intermetalik fazların sert intermetalikler olduğu görülmektedir. Mg-4Sn alaşımının Vickers mikrosertlik değeri 39,2 HV iken, ağırlıkça %4 La ilavesi ile %34'lük bir artış göstererek 52,4 HV değerine ulaşmıştır. Dolayısıyla yapılan mikro ve nanoindentasyon testlerinden elde edilen veriler Mg-4Sn alaşımının sertlik ve indirgenmiş elastik modül değerinin ağırlıkça %4 La ilavesi ile maksimum değere ulaştığını göstermektedir. La ilavesi ile alaşımın mikro yapısında önemli farklılıklar olduğu ve mikroyapıdaki değişimin mekanik özellikleri birebir etkilediği bilinmektedir. Dolayısıyla Mg-4Sn alaşımına La ilavesi ile alaşımın mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerindeki artışın nedenlerini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

- La ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olması
- Bir miktar La elementinin α -Mg içerisinde çözünmesi ve böylelikle katı eriyik sertleşme mekanizmasının oluşması
- Yüksek ergime sıcaklığına sahip kararlı ve oldukça sert La_5Sn_3 ve $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ intermetalik fazların oluşması.



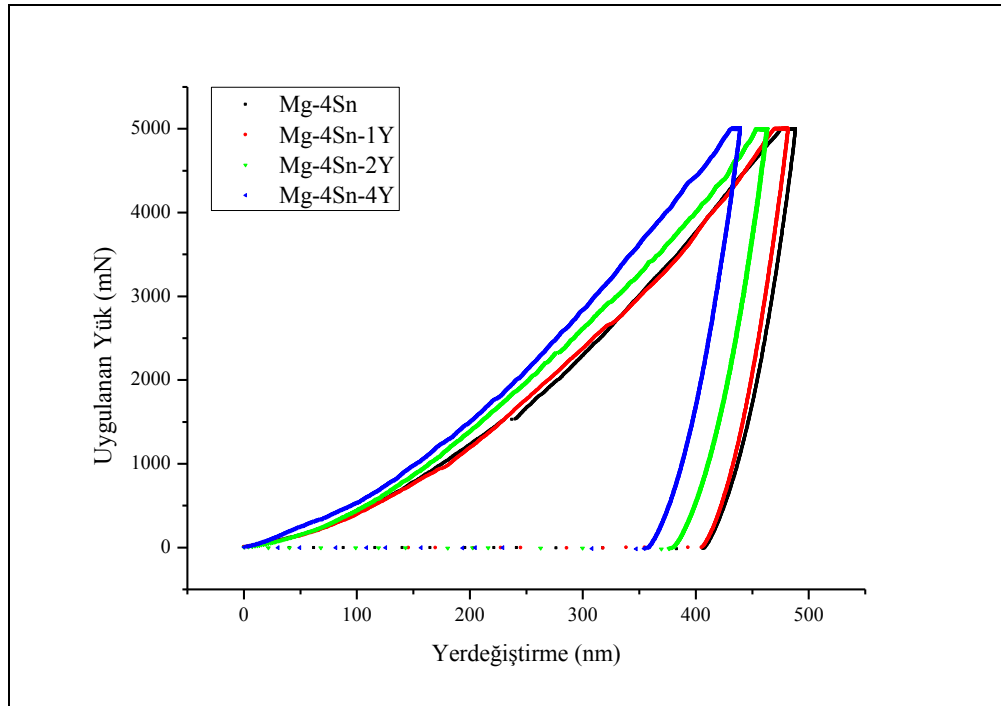
Şekil 4.43. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La magnezyum alaşımlarının mikrosertlik grafiği

Şekil 4.44'de Mg-Sn-La alaşımlarının Vickers sertlik izlerinin optik görüntüleri incelendiğinde alaşımlara uygulanan yüklerin alaşım yüzeyinde meydana getirdikleri izlerin La ilavesi ile küçüldüğü görülmektedir.



Şekil 4.44. a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1La, c) Mg-4Sn-2La, d)Mg-4Sn-4La magnezyum alaşımlarının Vickers izlerinin optik görüntüleri

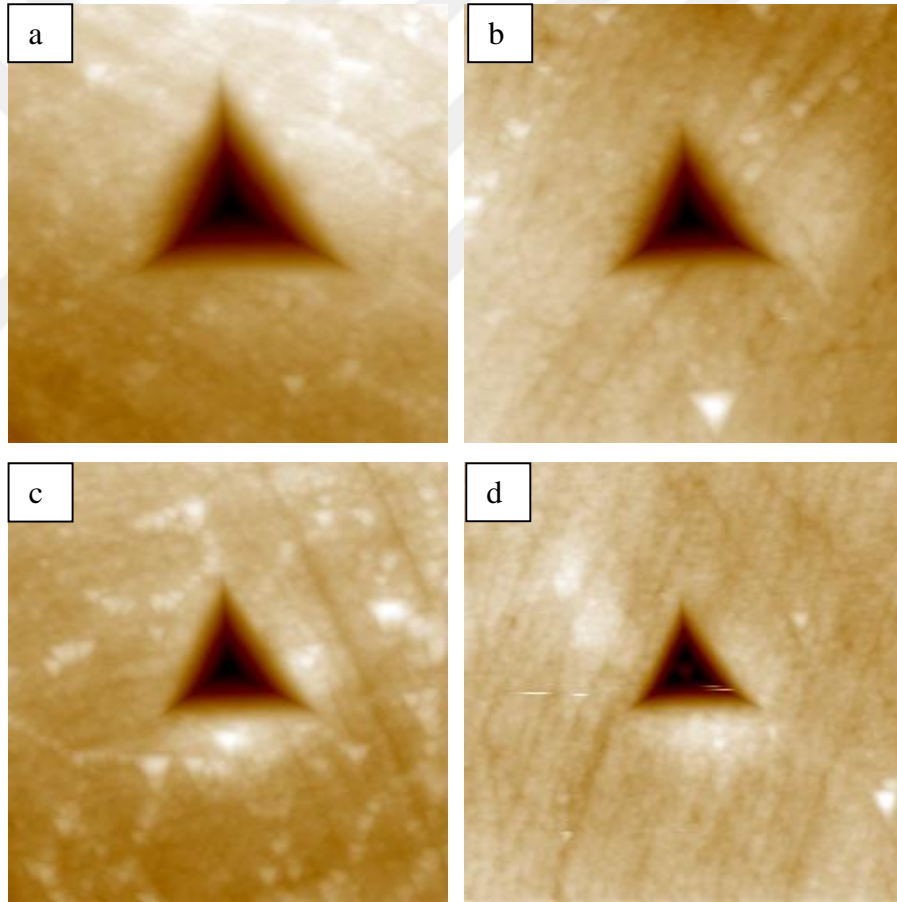
Mg-Sn-Y alaşım serilerinin nanoindentasyon testlerinden elde edilen yük- yerdeğiştirme eğrileri Şekil 4.45’de verilmektedir.



Şekil 4.45. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının yük- yerdeğiştirme eğrileri

Şekil 4.45 incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına Y ilavesi ile alaşımın aynı yük altında yer değiştirme değerinin azaldığı dolayısıyla malzemenin daha sert bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 4.2'ye bakıldığında Mg-4Sn alaşımının nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değeri 0,85 GPa ve 39,54 GPa iken ağırlıkça %4 Y ilavesi ile 1,05 GPa ve 42,19 GPa değerlerine yükselmiştir.

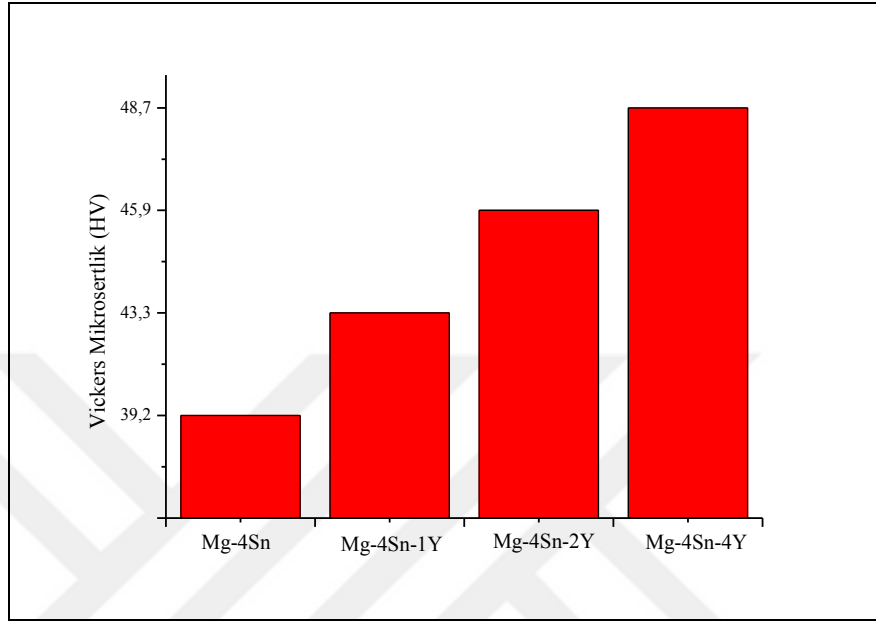
Şekil 4.46'da ise Mg-Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y magnezyum alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına Y ilavesi ile izlerin görüntüsünün küçüldüğü görülmekte dolayısıyla malzemenin daha sert bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.46. a) Mg-4Sn ve b) Mg-4Sn-1Y, c) Mg-4Sn-2Y ve d) Mg-4Sn-4Y alaşımlarının nanoindentasyon testi sonrası SPM görüntüleri ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)

Mg-Sn-Y alaşım serilerine ait Vickers mikrosertlik grafiği Şekil 4.47'de verilmiştir. Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Y ilavesi alaşımların

sertliğini sırasıyla 39,2'den; 43,3, 45,9 ve 48,7 HV değerine yükselmiştir. En yüksek mikrosertlik değeri %4 Y ilavesi ile elde edilmiştir. Ağırlıkça %4 Y ilavesi ile alaşımın sertliği %24 artarak 48,7 HV değerine çıkmıştır.



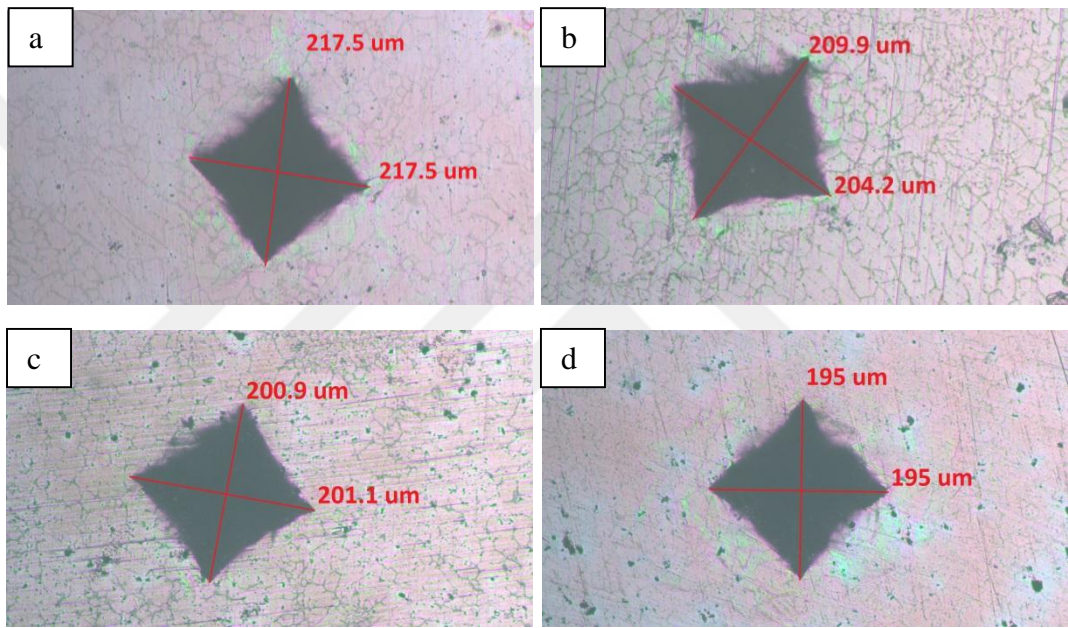
Şekil 4.47. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının mikrosertlik grafiği

Mg-Sn-Y alaşım sisteminin mikroyapı çalışmalarında bahsedildiği gibi Y ilavesi alaşımın dane boyutunu önemli ölçüde küçültmüş ve yeni intermetalik fazların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Y_5Sn_3 ve MgSnY intermetalik fazların ise yapıya homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Çizelge 4.3 ile verilen Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarında bulunan ötektik+ Y_5Sn_3 intermetalik fazlarının sertlik değerleri 142 HV ve ötektik+MgSnY intermetalik fazların sertliği 168 HV olarak bulunmuştur. Mg-Sn alaşımında Y ilavesi ile oluşan bu intermetaliklerin sert intermetalikler olduğu görülmektedir. Yukarıda bahsedilen sonuçlar değerlendirildiği zaman M-Sn-Y alaşım sisteminde Y artışı ile sertliğin artışının nedenleri; dane boyutundaki küçülme, sert intermetaliklerin oluşması ve yapıya homojen dağılması olarak açıklanabilmektedir. Sonuç olarak Mg-4Sn alaşımına Y ilavesi ile alaşımların nanosertlik, mikrosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerlerindeki artışın nedeni aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Y ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olması,

- Yüksek termal kararlılığa ve yüksek sertlik değerine sahip Sn₃Y₅ ve MgSnY intermetalik bileşiklerin oluşması,
- MgSnY intermetalığının ötektik bölge dışında dane içinde de var olması

Şekil 4.48’de Mg-Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y magnezyum alaşımlarının Vickers izlerinin optik görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde alaşımlara uygulanan yüklerin alaşım yüzeyinde meydana getirdiği izlerin Y ilavesi ile küçüldüğü görülmektedir. Bu da alaşımların daha sert bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.48. a) Mg-4Sn, b) Mg-4Sn-1Y, c) Mg-4Sn-2Y, d) Mg-4Sn-4Y alaşımlarının Vickers izlerinin optik görüntüleri

4.4. Korozyon Testleri

Tüm metal ve metal alaşımlar korozyona uğrama eğilimindedir. Bu nedenle metal ve alaşımların farklı korozif ortamlarda korozyon davranışlarının belirlenmesi gerekmektedir. Metallerin korozyona eğilimleri elektromotor kuvvet serisindeki yerlerine göre tahmin edilebilmektedir (Kaesche, 2012). Fakat alaşımların korozyon davranışları karmaşıktır. Bunun ana nedenleri alaşımın içerdiği elementlerin, mikroyapının ve yüzey özelliklerinin çok farklı davranışlar sergilemesidir. Alaşımların buldukları ortamdaki korozyon davranışlarını belirlemede en temel veri o alaşımın

korozyon hızıdır. Alaşımlar için korozyon hızı, alaşımın birim zamandaki çözünme miktarı olarak tanımlanabilir. İlk dönemlerde korozyon hızı yalnızca ağırlık kaybı (kimyasal) yöntemi ile belirlenmekteydi (Bland ve ark., 2015; Curioni ve ark., 2015). Günümüzde de sıklıkla kullanılan bu yöntemin deneylerin uzun sürmesi, deney sonundaki verilerin o anki korozyon hızı değil de başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermesi gibi bazı dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle elektrokimyasal teknikler gibi nispeten daha pratik yöntemler geliştirilmiş ve korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Metalin belirli bir elektrolit içindeki polarizasyon eğrileri potansiyostatik yöntem veya galvanostatik yöntem ile çizilebilmektedir (Lebouil ve ark., 2014; Curioni, 2014; Fajardo ve ark. 2015). Sonuç olarak, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler aşağıdaki gibi özetlenebilir (Esmaily ve ark., 2017);

Kimyasal yöntemler;

- ✓ korozyona uğrayan metal ve alaşımın kütle kaybı hesabı,
- ✓ korozif ortamdaki korozyon ürünlerinin miktarı,
- ✓ korozyon reaksiyonu sırasında oluşan gaz miktarının hesaplanması.

Elektrokimyasal yöntemler ise;

- ✓ Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
- ✓ Lineer polarizasyon yöntemi,
- ✓ Alternatif akım empedans ölçme yöntemi,
- ✓ Elektrokimyasal gürültü ölçümü yöntemleri ile ölçülür.

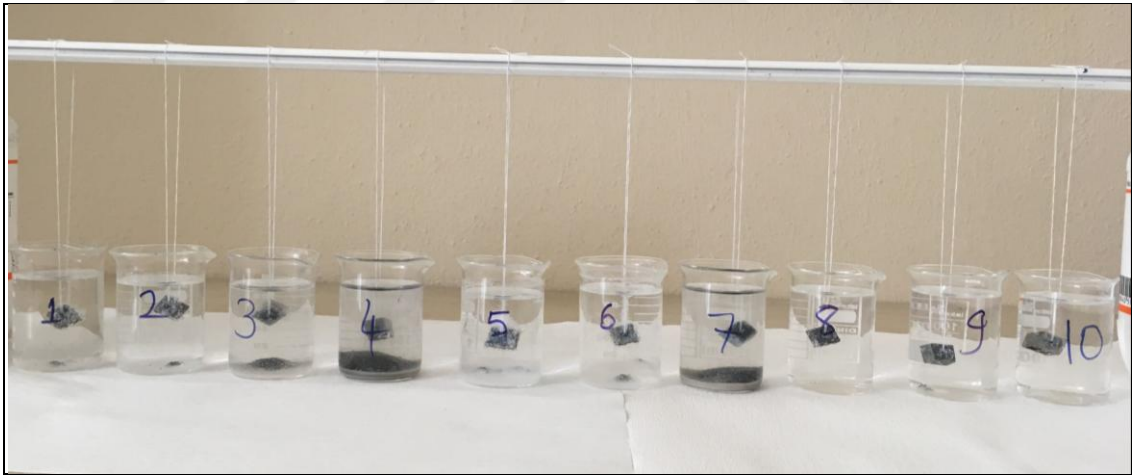
Magnezyum alaşımları içinde yukarıda bahsedilen her iki teknikte kullanılmaktadır. Bu bölümde, basınçlı döküm yöntemi ile üretilen Mg alaşımlarının korozyon direncini veya korozyon hızını belirlemek için hem kimyasal yöntemler hem de elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Kimyasal yöntem olarak, kütle kaybı yöntemi, elektrokimyasal yöntem olarak Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri ile bu çalışmada üretilen Mg alaşımlarının korozyon hızları tayin edilmiştir.

Mg-4Sn esaslı alaşımlara farklı ağırlık oranlarında Ce, La ve Y elementleri ilave edilerek elde edilen alaşımların uzun süreli korozyon davranışlarını değerlendirmek için HBSS içerisinde daldırma testleri yapılmıştır. Daldırma testleri oda sıcaklığında 100 ml'lik HBSS içerisinde 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96, 168, 336 ve 504 saat daldırma sürelerinde yapılmıştır. Şekil 4.49'da Mg-Sn-REE alaşımlarının HBSS içerisinde daldırma testlerinin başlangıç görüntüsü verilmektedir.



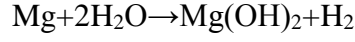
Şekil 4.49. Mg-Sn-RE magnezyum alaşımlarının daldırma testi öncesi görüntüleri

Şekil 4.50'de ise 3 günlük daldırma süresi sonrasında magnezyum alaşımların görüntüsü verilmiştir. Daha uzun sürelerde 4 (Mg-4Sn-4Ce) ve 7 (Mg-4Sn-4La) numaralı magnezyum alaşımları tamamen bozunduğu için 3 günlük daldırma süresi sonrası görüntüleri kullanılmıştır.



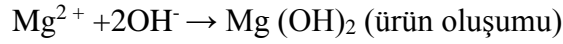
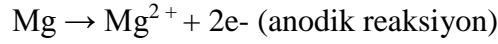
Şekil 4.50. Mg-Sn-REE magnezyum alaşımlarının 3 günlük daldırma testi sonrası görüntüleri

Yapay vücut sıvılarının değişen pH değeri korozyon davranışını yansıtır ve genellikle magnezyumun bozunma oranının bir göstergesi olarak kabul edilir (Pan ve ark., 2016). Sulu çözeltilerde magnezyumun korozyon reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:



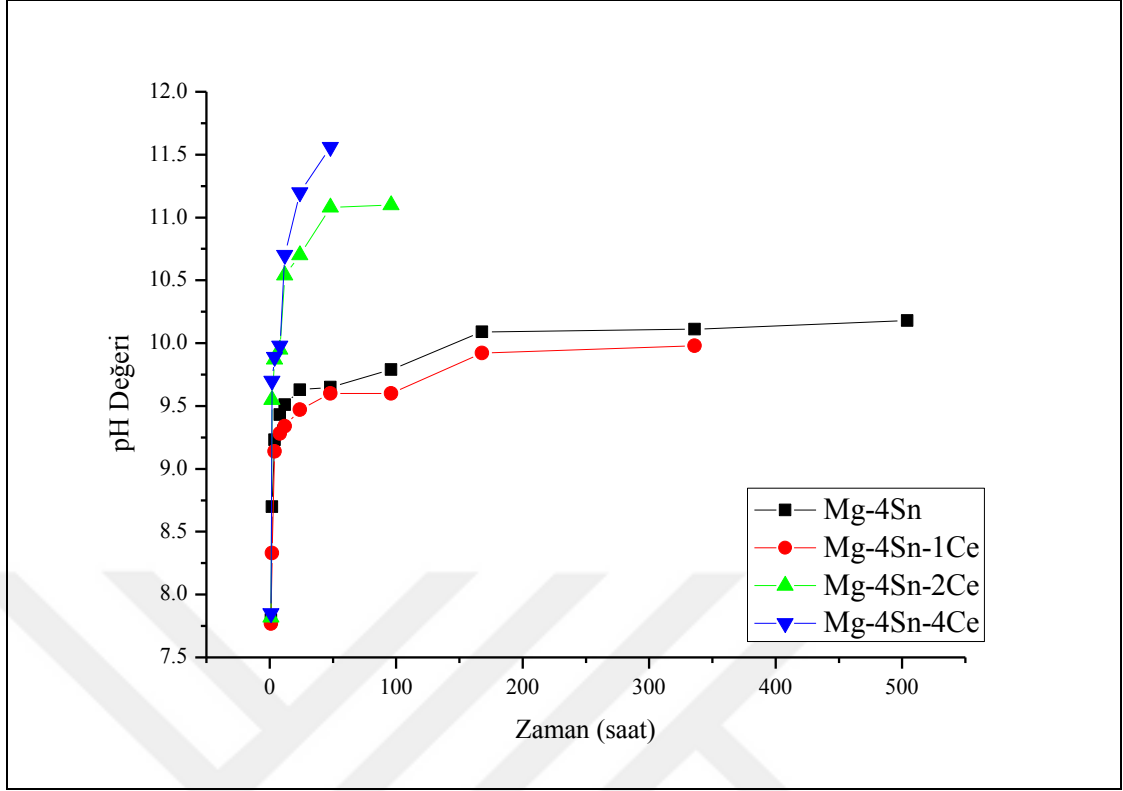
Denklemden görüldüğü gibi Mg, H₂O ile tepkimeye girerek magnezyumun bozunmasına ve çevrenin pH değerinin artmasına neden olur (Han ve ark., 2016).

Magnezyum sulu çözeltilerde korozyon reaksiyonları ise üç reaksiyon ile ifade edilir (Song ve Atrens, 1999):



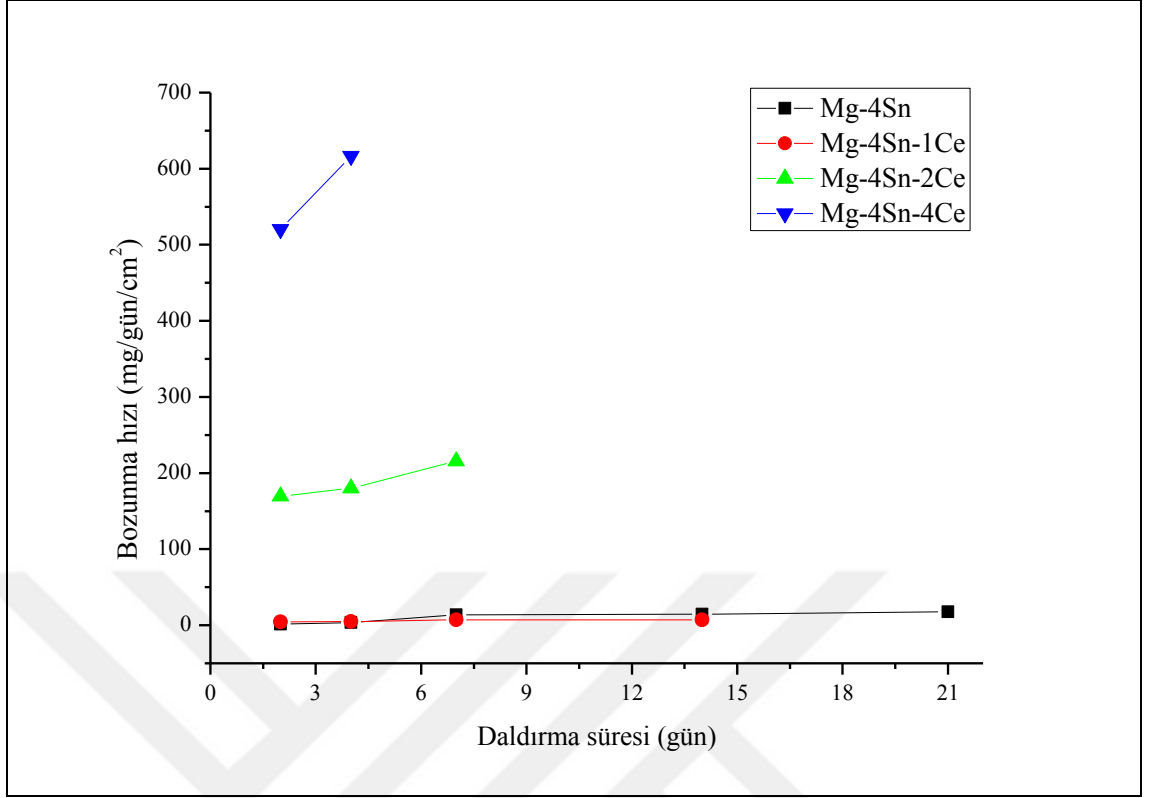
Reaksiyonun başlangıç evresinde sürekli Mg çözünmesi, H⁺ iyonlarını tüketir ve OH⁻ iyonlarını artırarak pH değerini yükseltir (Song ve Song, 2006). Mg alaşımlarının korozyonunun, pH 11,4'ün üzerinde olduğu ve korozyonun nötr koşullarda en şiddetli olduğu durumlarda gerçekleştiği bilinmektedir. Yapay vücut sıvıları içerisinde gerçekleştirilen testler akışkan olmayan koşullar altında yapılmaktadır. Bu nedenle pH artışı kan akışının pH değerini değiştireceğinden insan vücudunu tamamen simüle etmesi mümkün değildir (Zeng ve ark., 2008; Bornapour, 2014)

Şekil 4.51, Mg-Sn-Ce alaşım serilerinin farklı daldırma sürelerinde HBSS'nin pH değişim değerini göstermektedir. Biyobozunur implantların ilk aşamalarında korozyon hızı, implantın çevreleyen doku tepkisinde kritik bir rol oynamaktadır. İmplantların çok hızlı bozunum hızı, kemik dokusunun rejenerasyonunu olumsuz yönde etkileyen osteoliz oluşumuna yol açar (Guan ve ark., 2012). Bu nedenle, Mg-Sn esaslı alaşımların başlangıçtaki bozunma hızının azaltılması, implant uygulamaları için çok önemli bir husustur. Şekil 4.51'den görülebileceği gibi, pH değerleri, tüm numuneler için daldırma süresinin artmasıyla artmaktadır. Alaşımların hemen hemen hepsinin pH değeri iki günlük daldırma süresi sonrasında stabil hale gelerek daha yavaş bir değişim göstermiştir. Şekil incelendiğinde, Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Ce ilavesi ile pH değişiminin daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür.



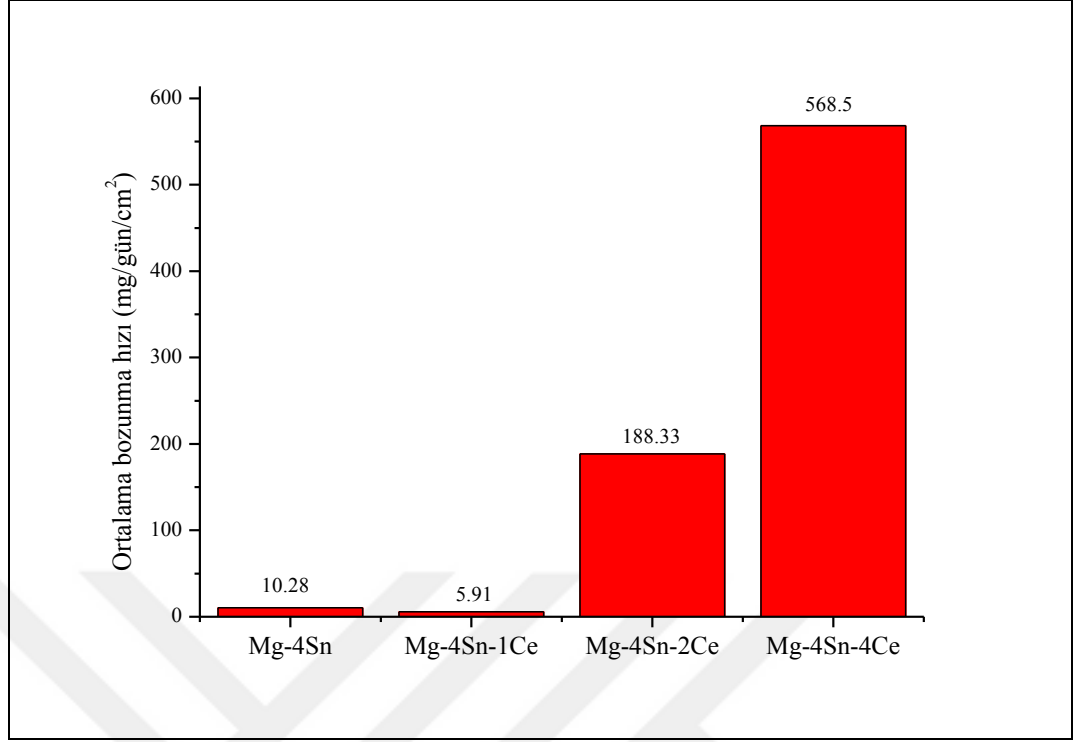
Şekil 4.51. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki pH değişim grafiği

Şekil 4.52, HBSS içerisinde Mg-Sn-Ce alaşım sistemlerinin farklı daldırma sürelerinde kütle kaybı yöntemi ile hesaplanan bozunma hızını göstermektedir. Herbir daldırma süresi sonrasında numunelerin yüzeyi korozyon ürünlerinden temizlenerek tartılmış ve kütle kaybı hesaplanmıştır. Fakat numunelerin birçoğunda 24 saate kadar olan daldırma sürelerinde (1, 2, 4, 8, 12 ve 24 saat) kütle artışı tespit edilmiştir. Daldırma testi sonrasında numuneler üzerindeki korozyon ürünleri temizlenirken MgO tabakası yapının numunelere sıkı bir şekilde yapıştığı dolayısıyla kütle artışının bu nedenle ortaya çıktığı düşünülmüştür. Dolayısıyla 48 saate kadar olan daldırma testlerinde bozunma hızı hesaplanırken kütle artışı 0 alınarak hesaplama yapılmıştır. Daldırma testleri Mg-4Sn için 21 güne kadar, Mg-4Sn-1Ce için 14 güne kadar olan süreler için gerçekleştirilmiştir. Fakat Mg-4Sn-2Ce alaşımı 7. günde ve Mg-4Sn-4Ce alaşımı 5. günde kütlelerinin tamamına yakını kaybettiği için daha uzun daldırma sürelerindeki testler bu alaşımlar için durdurulmuştur. Şekil 4.52 incelendiğinde alaşımların bozunma hızının daldırma süresi ile arttığı ve daha sonra hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.52. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki bozunma hızı grafiği

Şekil 4.53; Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızı değişimini göstermektedir. Ortalama bozunma hızları Mg-4Sn alaşımı için 2, 4, 7, 14 ve 21 gün; Mg-4Sn-1Ce alaşımı için 2, 4, 7 ve 14 gün; Mg-4Sn-2Ce alaşımı için 2, 4 ve 7 gün; Mg-4Sn-4Ce alaşımı için 2 ve 4 günlük daldırma sürelerinin ortalamaları alınarak elde edilmiştir. Grafik incelendiğinde Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının ortalama bozunma hızları sırasıyla; 10,28, 5,91, 188,33 ve 568,5 mg/gün/cm² olarak bulunmuştur. Sonuçlar Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında Ce ilavesinin bozunma hızını yavaşlattığını fakat ağırlıkça %2 ve %4 Ce ilavesinin alaşımın bozunma hızını artırdığını göstermektedir.



Şekil 4.53. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları

Mg-Sn-Ce alaşım serilerine ait 7 günlük daldırma testi görüntüleri Şekil 4.54 ile verilmektedir. Şekil incelendiğinde en fazla kütle kaybının 4 numaralı Mg-4Sn-4Ce alaşımında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.54. Mg-4Sn (1), Mg-4Sn-1Ce (2), Mg-4Sn-2Ce (3) ve Mg-4Sn-4Ce (4) alaşımlarının HBSS içerisinde 7 günlük daldırma testi sonrası görüntüleri

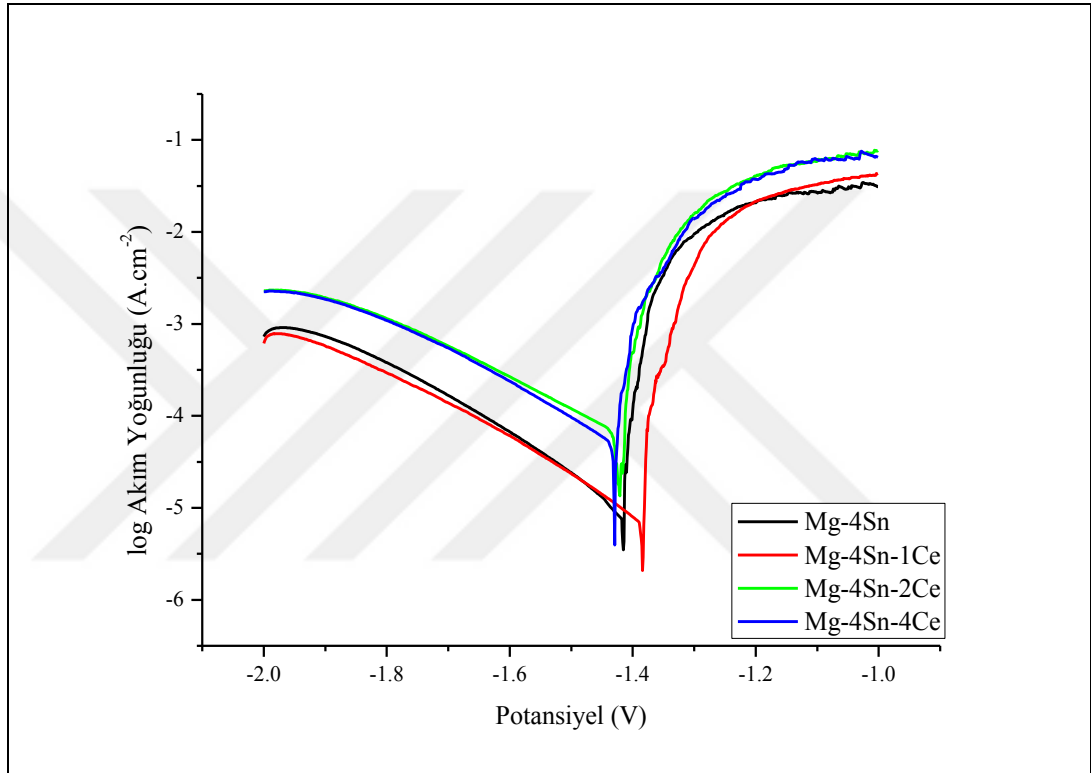
Magnezyum alaşımlarının korozyon davranışını incelemek için Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri kullanılmıştır. Çizelge 4.4’de magnezyum alaşım serilerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen veriler gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. Magnezyum alaşımlarının korozyon verileri

Alaşım No	Alaşım Adı	E_{kor} (V)	$i_{kor}(\mu A.cm^{-2})$	Korozyon Hızı	
				(mpy)	mm/yıl
1	Mg-4Sn	-1,415	123	95	2,41
2	Mg-4Sn-1Ce	-1,384	106	79	2,00
3	Mg-4Sn-2Ce	-1,421	201	148	3,76
4	Mg-4Sn-4Ce	-1,429	295	208	5,28
5	Mg-4Sn-1La	-1,367	99	75	1,91
6	Mg-4Sn-2La	-1,462	300	223	5,67
7	Mg-4Sn-4La	-1,465	417	297	7,54
8	Mg-4Sn-1Y	-1,391	24	18,5	0,47
9	Mg-4Sn-2Y	-1,361	20	15,8	0,40
10	Mg-4Sn-4Y	-1,352	20,5	15,1	0,38

şekil 4.49’da Mg-Sn-Ce alaşım serilerine ait Potansiyodinamik polarizasyon (anodik veya katodik) eğrileri görülmektedir. Hem anodik hem de katodik polarizasyonlar, oda sıcaklığında HBSS içerisinde 1 saat bekletilip, açık devre potansiyeli alındıktan sonra korozyon potansiyelinin ± 400 mV aralığında gerçekleştirilmiştir. şekil 4.55 incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına ağrılıka %1 Ce ilavesi ile alaşımın potansiyel değerinin -1,415 V’dan -1,384 V’a yükseldiği yani daha pozitif yöne kaydđı görülmektedir. Fakat alaşıma ilave edilen Ce miktarının artması Mg-4Sn alaşımının korozyon potansiyelinde azalmaya neden olduğu görülmektedir. Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımları için korozyon potansiyelleri sırasıyla -1,421 ve -1,429 V değerine düşmüştür. Ayrıca Mg-4Sn alaşımının akım yoğunluğunun da ağrılıka %1 Ce ilavesi ile azaldığı, alaşıma ilave edilen Ce miktarının %2 ve %4 olması halinde akım

yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Çizelge 4.4'den görüldüğü gibi alaşımın korozyon hızı hesaplandığında Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 Ce ilave edildiğinde korozyon hızının 95 mpy'den 79 mpy'ye düştüğü yani korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Fakat ağırlıkça %2 ve %4 oranlarında Ce ilavesinin alaşımın korozyon direncini olumsuz etkilediği ve korozyon hızının Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımları için sırasıyla 108 ve 208 mpy değerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.55. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Ce, Mg-4Sn-2Ce ve Mg-4Sn-4Ce alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrileri

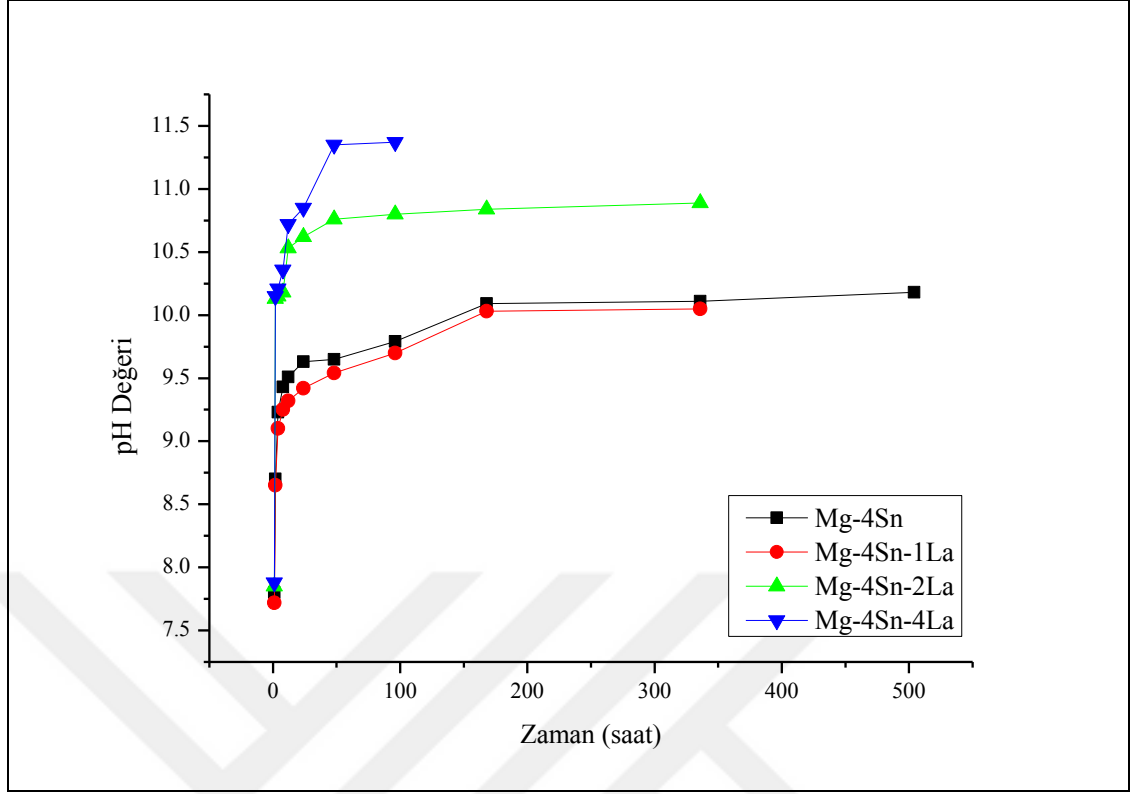
Literatür incelendiği zaman, magnezyum alaşımlarının korozyon davranışında mikroyapısal değişimlerin etkin bir rol oynadığı görülmektedir (Alvarez-Lopez ve ark., 2010; Wen ve ark., 2009; Song, 2005; Song ve ark., 1999; Song ve ark., 1998). Mg alaşımlarında oluşan intermetalikler, mikro galvanik çiftler oluşturabilmekte ve saf Mg'den farklı korozyon potansiyeline sahip olmaktadır (Xheng ve ark., 2008). Bu nedenle, dane sınırları ve interdendritik alanlar, yerel korozyon bölgeleri haline gelebilmekte böylece korozyon hızının artmasına neden olabilmektedir (Bornapour, 2014). Örneğin, Neil ve ark. (2009) ZE41 matrisinin, 0,001 M NaCl solüsyonuna 18

saat daldırıldığında T fazı (Mg_7Zn_3RE) nedeniyle galvanik korozyona uğradığını bulmuşlardır. Coy ve ark., (2010) katodik fazlar, Zr_4Zn fazı ve T fazı nedeniyle ZE41 matrisinin mikro galvanik korozyona uğradığını göstermişlerdir. Bununla birlikte, ikincil fazlar sürekli ağ şeklinde olduğu zaman, bariyer etkisinden dolayı Mg alaşımının korozyon hızını azaltabilmektedir (Song ve Atrens; 1999). Yapılan bir çalışmaya göre; alüminyumun ağırlıkça %2'den daha fazla magnezyum alaşımlarına ilave edilmesiyle ikincil bir intermetalik faz olan $Mg_{17}Al_{12}$ (β fazı) oluşumuna neden olur (Song; 2005). Her ne kadar β fazı, Mg-Al alaşımlarında (Song ve Atrens, 1999; Song; 2005; Song ve ark., 2004) korozyon bariyeri olarak rol oynamış olmasına rağmen, β fazı aktif bir katot gibi davranarak AZ alaşımlarının korozyon hızını artırabilmektedir (Song ve Atrens, 1999; Song; 2005; Ben-Haroush ve ark., 2008). Song ve ark., β fazının miktarı ve dağılımına bağlı olarak AZ alaşımlarının korozyonunda iki farklı rol oynadığını iddia etmiştir (Song ve Atrens, 1999; Song; 2005; Song ve ark., 2004). β fazı mikroyapıda ince ve sürekli dağıldığı zaman korozyona karşı bir anodik bariyer gibi davranır. Aksi takdirde, β fazı bir galvanik katot gibi davranır ve alaşımın korozyonunu hızlandırmaktadır (Song ve Atrens, 1999; Song; 2005; Song ve Atrens, 2003; Song ve ark., 1999). Mg-4Sn ana alaşımına farklı ağırlık oranlarında Ce ilavesi mikroyapısal değişime neden olmuş ve bu nedenle alaşımın korozyon davranışı farklılık göstermiştir. Mg-4Sn ana alaşımına ilave edilen Ce bu bölümün mikroyapı çalışmaları kısmında bahsedildiği üzere bir miktarı dane içerisinde çözünmüş ve kalan kısmı ikincil fazların oluşumuna neden olmuştur. Seryumun ağırlıkça %1 oranında ana alaşıma ilave edilmesi Mg-4Sn alaşımında mevcut olan Mg_2Sn fazının yanı sıra Ce_5Sn_4 fazının oluşumuna neden olmuştur. Fakat Ce ilavesinin ağırlıkça %2 ve 4 oranlarında yapılması mikroyapı kısmında da görüldüğü üzere Ce_5Sn_4 intermetalığının keskin köşeli ve kaba bir formda da oluşmasına neden olmuş ve aynı zamanda $MgSnCe$ üçlü intermetalik fazını oluşturduğu gözlenmişti. Literatür incelendiği zaman Mg-Sn alaşımlarında mevcut olan Mg_2Sn intermetalığının oluşması ve kalay ilavesi ile artması alaşımın korozyon direncini iyileştirdiği bilinmektedir. Bu çalışmada ağırlıkça %1 Ce ilavesi ile ana alaşımın korozyon direnci artış göstermiştir. Bunun ana nedeni alaşım elementinin dane boyutunu düşürmesi böylece pasif bir bariyer görevi görmesi bir miktar dane içinde çözünmesi ve ikincil fazların ince ve süresiz oluşması olarak sıralanabilir.

Mg alaşımlarındaki dane boyutu, döküm yöntemi ile büyük ölçüde değişmektedir (Bowles ve ark., 2004; Nagasekhar ve ark., 2009) ve dane boyutundaki bu değişim sadece alaşımın fiziksel özelliklerini değil, aynı zamanda korozyon performansını da etkilemektedir. Mg alaşımlarındaki danelerin büyüklüğünün korozyon davranışını etkilediği dane boyutundaki azalmanın korozyon hızında azalmaya neden olduğu birçok çalışmada bildirilmiştir (Ralston ve Birbilis, 2010; Asmussen, 2014). AZ31, AZ91, ZK60 ve nadir toprak elementi içeren alaşımlar gibi birçok Mg alaşımında aynı eğilim olduğu gösterilmiştir (Asmussen, 2014). Dane boyutunun azalması ile ortaya çıkan daha iyi korozyon davranışının nedeninin daha iyi bir pasif tabakanın oluşmasından kaynaklandığı öne sürülmüştür (Liao, ve ark., 2012). Dane boyutunun bir sonucu olarak elementsel dağılım, bu tezde tartışıldığı gibi korozyon davranışını etkilemiştir. Mg-Sn-Ce alaşımlarındaki Mg danelerinin merkezinde bulunan daha yüksek Ce içeriği ve dane sınırlarındaki Sn ve Ce içeriği danenin korozyon direncini artırabilir, fakat aynı zamanda dane sınır korozyonunu başlatabilir (Ballerini ve ark., 2005). Bununla birlikte mevcut literatürden, dane boyutunun yanı sıra mikrogalvanik çiftlerin ve kendi kendini koruma süreçleri gibi diğer mikroyapısal faktörlerin de korozyona etki ettiği açıktır (Hoog ve ark., 2008; Asmussen, 2014).

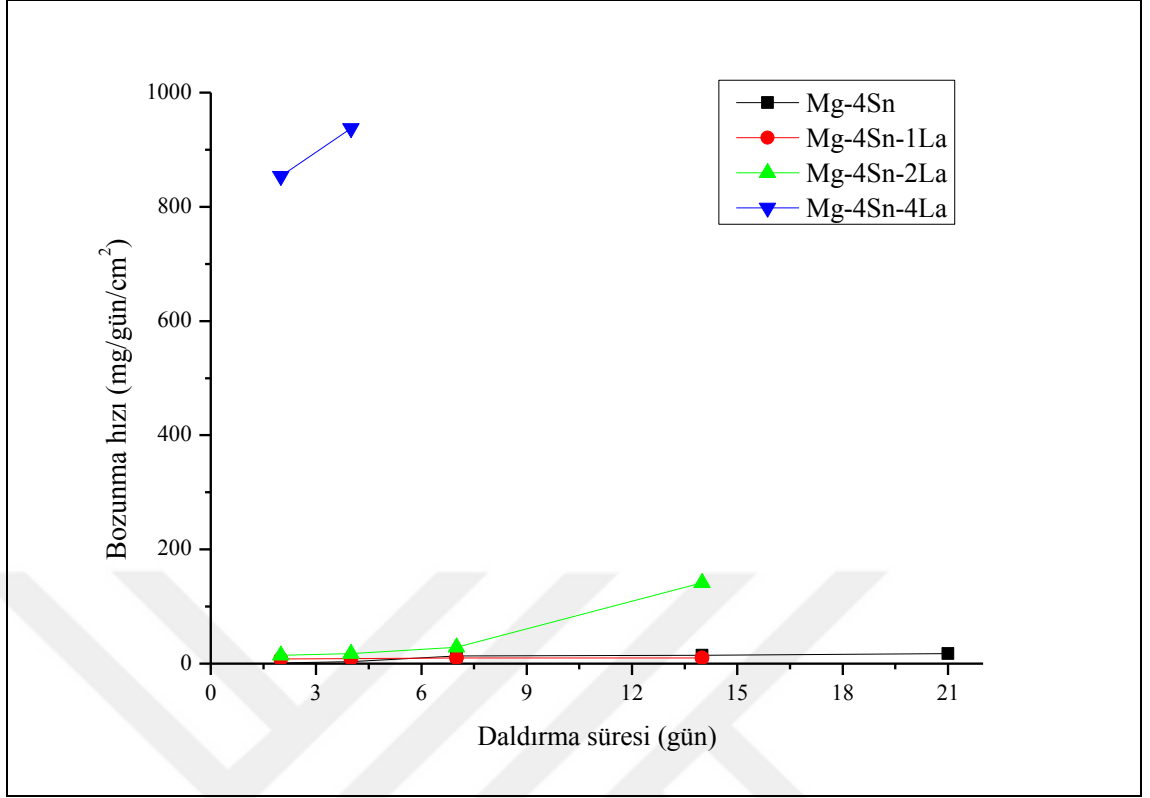
Daha fazla Ce ilavesi ile korozyon hızının arttığı görülmektedir. Muhtemelen Ce ilavesinin artmasıyla korozyon direncinin düşmesi, mevcut kaba Ce_5Sn_4 ve $MgSnCe$ üçlü intermetalini oluşması ve korozyon direncini arttırdığı bilinen Mg_2Sn intermetalini (Keskin, 2011) azalması olarak düşünölmektedir.

şekil 4.56, Mg-Sn-La alaşım serilerinin farklı daldırma sürelerinde HBSS'nin pH değişim grafiğini göstermektedir. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının pH değeri daldırma süresinin artmasıyla artmış, sadece ortam sıcaklığının değişiminden kaynaklandığı düşünölen bazı aralıklarda azalma göstermiştir. Mg-4Sn-4La alaşımını 96. saat (5.gün) içerisinde tamamen bozunduğu için pH değişimi sadece bu süreye kadar ölçölmüştür. Alaşımların 168 saatlik daldırma süresinden sonra pH değişiminin hemen hemen sabit kaldığı görölmektedir. Grafik incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında La ilavesi ile pH değerinin arttığı görölmektedir.



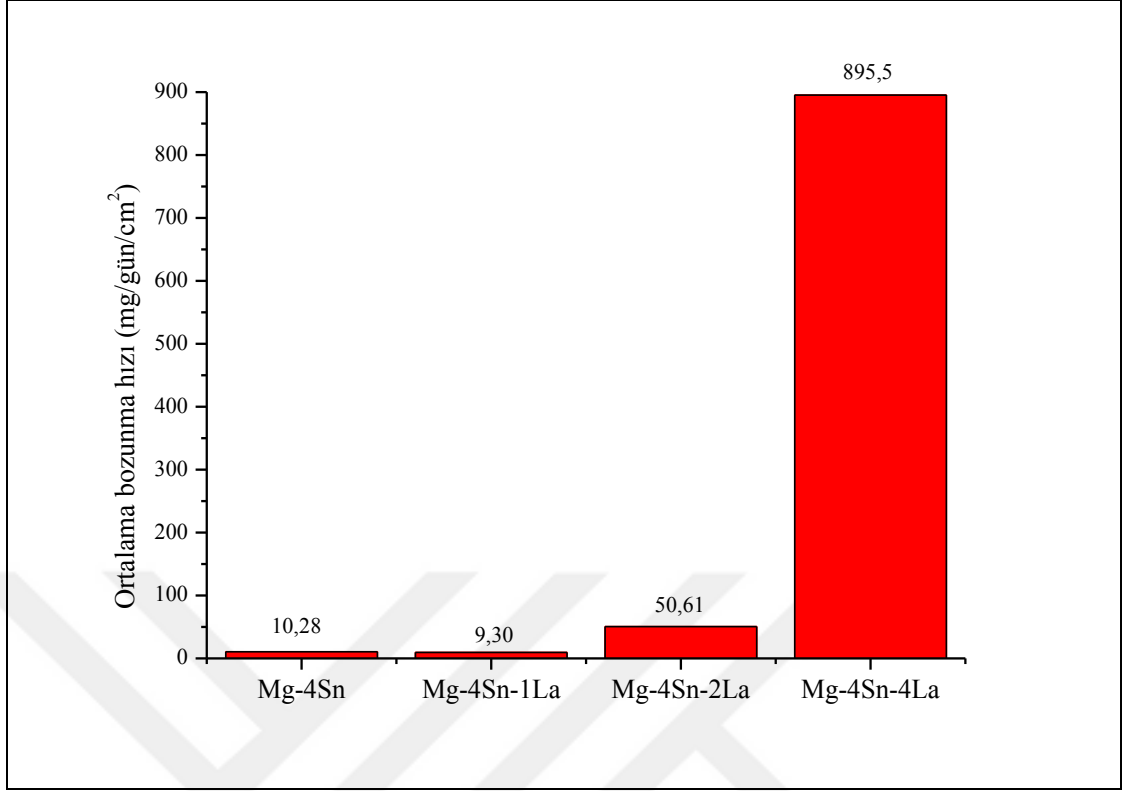
Şekil 4.56. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki pH değişim grafiği

Şekil 4.57, Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS solüsyonu içerisinde farklı daldırma sürelerindeki bozunma hızlarını vermektedir. Mg-Sn-Ce alaşım sistemlerinde olduğu gibi alaşımın ilk iki günlük daldırma süreleri boyunca, daldırma testi sonrasında alaşımların kütlelerinde artış meydana geldiğinden alaşımın bozunma hızı 0 olarak kabul edilmiştir. Mg-4Sn-4La alaşımı ilk bozunan alaşım olduğundan bu alaşım için daldırma testi sadece 2 ve 4 günlük süreler için yapılmıştır. Mg-4Sn-1La ve Mg-4Sn-2La için 14 güne kadar, Mg-4Sn için 21 güne kadar daldırma testi yapılmış ve kütle kaybı yöntemi ile bozunma hızları hesaplanmıştır. Alaşımlar 2 günlük daldırma testi süresince en hızlı bozunma hızına sahip oldukları, daha uzun sürelerde ise daha yavaş bozularak sabit bir değer aldıkları görülmektedir. Bozunma hızlarının implamantasyon sürecinin ilk zamanlarında oldukça önemli olduğundan bahsedilmiştir. Dolayısıyla grafikten alaşımların bozunma hızlarının nispeten yavaş olduğunu görebilmekteyiz. Şekil 4.56 ile verilen pH değişim grafinin Şekil 4.57 ile verilen bozunma hızları grafiği ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.57. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları

Şekil 4.58 ile verilen grafik, Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızı değişimini göstermektedir. Ortalama bozunma hızları Mg-4Sn alaşımı için 2, 4, 7, 14 ve 21 gün; Mg-4Sn-1La ve Mg-4Sn-2 La alaşımı için 2, 4, 7 ve 14 gün; Mg-4Sn-4 La alaşımı için 2 ve 4 günlük daldırma sürelerinin ortalamaları alınarak elde edilmiştir. Grafik incelendiğinde Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının ortalama bozunma hızları sırasıyla; 10,28, 9,30, 50,61 ve 895,5 mg/gün/cm² olarak bulunmuştur. Sonuçlar Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında La ilavesinin bozunma hızını çok hafif yavaşlattığını fakat ağırlıkça %2 ve %4 Ce ilavesinin alaşımın bozunma hızını artırdığını göstermektedir.



Şekil 4.58. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları

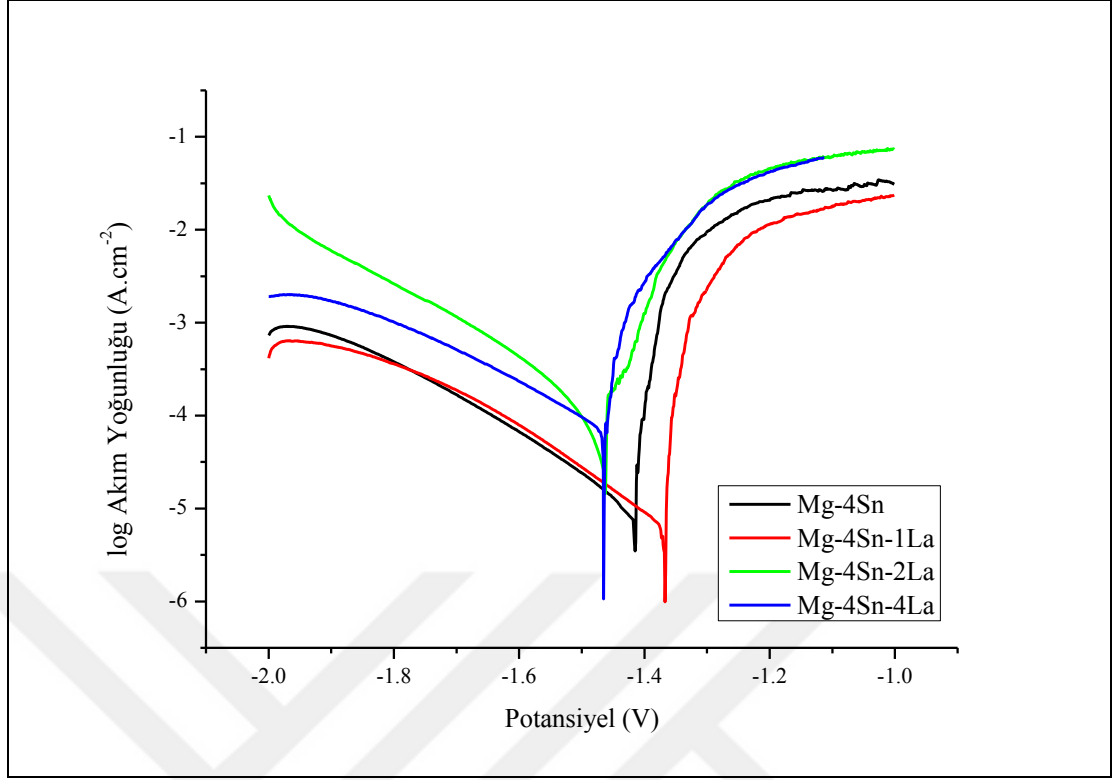
Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak elde edilen Tafel eğrileri yorumlanırken, alaşımların mikroyapısında ortaya çıkan fazların alaşımların korozyon davranışını etkilediğinden bahsedilmiştir. Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça farklı oranlarda ilave edilen La elementinin alaşımların mikroyapısında ikincil fazların ortaya çıkmasına ve dane boyutunu küçülttüğünü bilmekteyiz. La ilave ile ortaya çıkan fazların ise daha pozitif potansiyele sahip olduğu ve daha kararlı intermetalikler olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla ağırlıkça %1 La ilavesi ile daha az miktarda intermetaliklerin oluşması ve dane boyutunun Mg-4Sn'ye göre küçülmesi nedeni ile az da olsa bozunma hızı yavaşlamış fakat ağırlıkça %2 ve %4 La ilavesi ile oluşan intermetaliklerin miktarında oldukça fazla bir artış meydana gelmiştir. Bu intermetaliklerin daha kararlı olmalarının mikrogalvanik korozyonu hızlandırarak α -Mg matrisinin çok hızlı bozunmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.59'da 7. gün sonunda alaşımların HBSS içerisindeki bozunma görüntüleri verilmektedir. Mg-4Sn-1La alaşımının daha az fakat Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının oldukça fazla bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.59. Mg-4Sn-1La (5), Mg-4Sn-2La (6) ve Mg-4Sn-4La (7) alaşımlarının HBSS içerisinde 7 günlük daldırma testi sonrası görüntüleri

Şekil 4.60'da, Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen potansiyodinamik polarizasyon testinden elde edilen Tafel eğrileri verilmiştir. Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 La ilavesi alaşımın korozyon potansiyel değerinin daha pozitif yöne doğru kaymasına neden olmuştur. Mg-4Sn alaşımının potansiyel değeri -1,415 V iken Mg-4Sn-1La alaşımının korozyon potansiyeli -1,367 V değerine yükselmiştir. Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 ve %4 oranında La ilavesi alaşımın korozyon potansiyelini -1,415 değerinden sırasıyla -1,462 ve -1,465 V değerine kadar düşürmüştür. Mg-4Sn alaşımına %1 oranında ilave edilen La alaşımın akım yoğunluğunu $123 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerinden $99 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerine düşürmüştür. Fakat alaşıma %2 ve %4 oranlarında La ilavesi alaşımın akım yoğunluğu değerini sırasıyla 201 ve $295 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerine yükseltmiştir. Ayrıca Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 La ilavesi alaşımın korozyon hızını 95 mpy değerinden 76 mpy değerine düşürmüştür. Bu durumda Mg-4Sn alaşımına %1 La ilavesinin alaşımın korozyon direncini artırdığını söyleyebilmemiz mümkündür. Fakat ağırlıkça %2 ve %4 La ilavesi alaşımın korozyon hızını yükselterek sırasıyla 300 ve 417 mpy değerine çıkartmıştır. Sonuçlar incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına düşük miktarda La ilavesinin alaşımın korozyon direncini yükseltirken %1'den fazla ilave edilmesi durumunda korozyon direncini zayıflatıcı bir etki yaptığı görülmüştür.

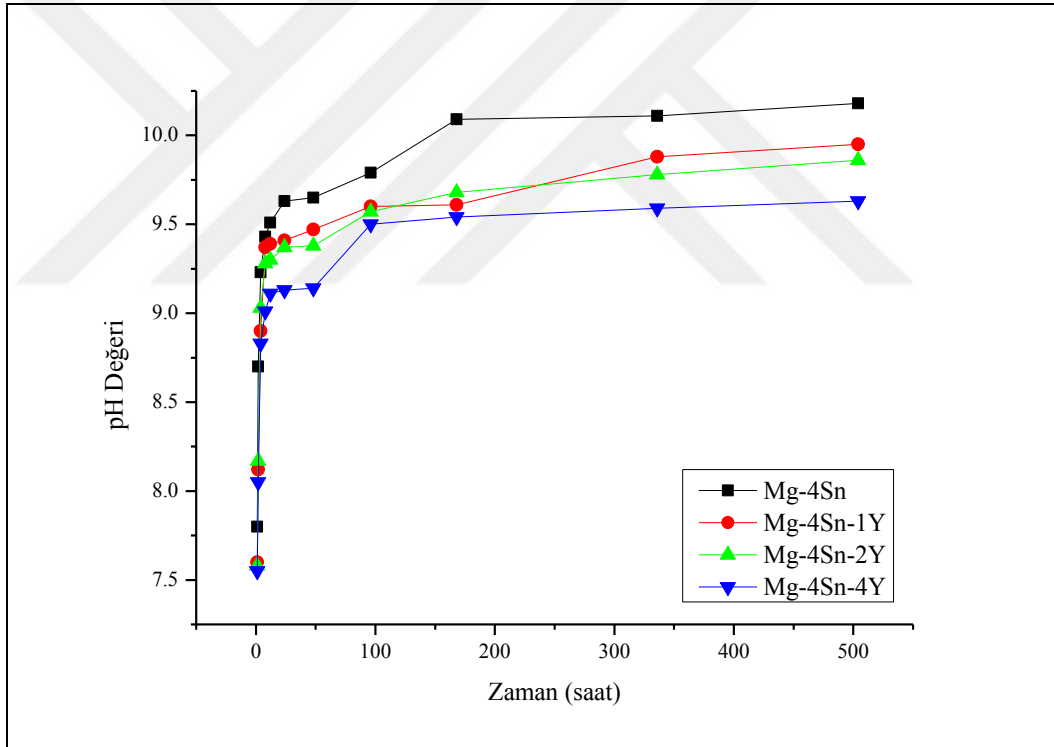


Şekil 4.60. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1La, Mg-4Sn-2La ve Mg-4Sn-4La alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrileri

Literatür incelendiği zaman, saf magnezyum metaline La alaşım elementi ilavesi ile oluşan $Mg_{12}La$ veya daha kararlı bir intermetalik olan $Mg_{17}La_2$ fazlarının, α -Mg ile galvanik çift oluşturup korozyon direncini olumsuz yönde etkilediği görülmektedir (Campos, 2016). Nadir element miktarının artmasıyla yukarıda bahsedilen intermetaliklerin miktarı arttığı için korozyon hızında önemli derecede artmaktadır. Mg-4Sn ana alaşımına La alaşım elementi ilavesi ile korozyon davranışı Ce alaşım elementi ilavesine benzer bir davranış sergilemiştir. Ağırlıkça %1 oranında La ilavesi ile korozyon direncinde artma olmuş fakat La ilavesinin ağırlıkça %2 ve %4 olması halinde korozyon direncinde önemli ölçüde bir azalma meydana gelmiştir. Korozyon direncinin artışının ana nedeni alaşım elementinin dane boyutunu düşürmesi böylece pasif bariyer görevi görmesi, bir miktar dane içinde çözünmesi ve ikincil fazların ince ve süresiz oluşması olarak sıralanabilir. Ağırlıkça %1'den daha fazla La ilavesi ile korozyon hızının arttığı görülmektedir. Muhtemelen La ilavesinin artmasıyla korozyon direncinin düşmesi, mevcut $Mg_{17}La_2$ ve La_5Ce_3 intermetalik fazlarının alaşım içerisinde artmasıyla

mikro-galvanik korozyonun hız kazanması ve korozyon direncini arttırdığı bilinen Mg₂Sn intermetalığının azalması olarak düşünülmektedir.

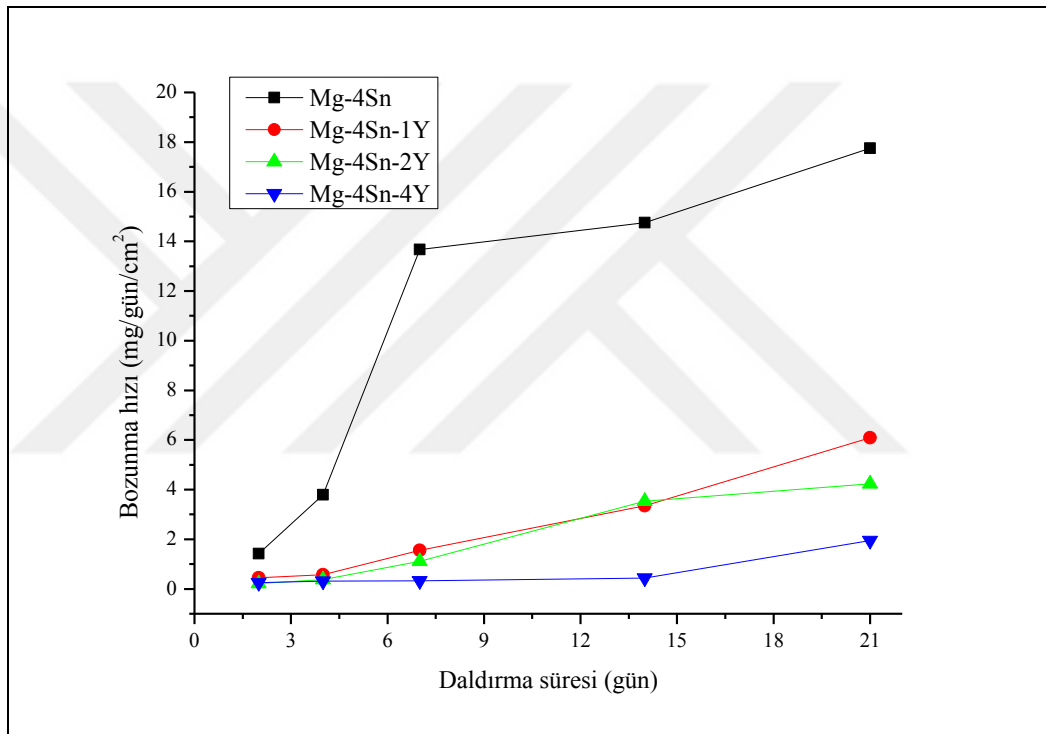
Şekil 4.61’de Mg-Sn-Y alaşım serilerinin farklı daldırma sürelerinde HBSS içerisindeki pH değişim grafiği verilmiştir. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının pH değeri daldırma süresinin artmasıyla artmış, sadece bazı aralıklarda azalma göstermiştir. Mg-Sn-Y alaşım serilerinin 168 saatlik daldırma süresinden sonra pH değişiminin hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Grafik incelendiğinde Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça % 1, 2 ve 4 oranlarında Y ilavesi ile pH değerinin azaldığı görülmektedir. pH değişiminin bozunma hızları hakkında doğrudan bilgi verdiği göz önüne alındığında Y ilavesinin pH değerini azalttığı dolayısıyla daha yavaş bir bozunma gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.61. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki pH değişim grafiği

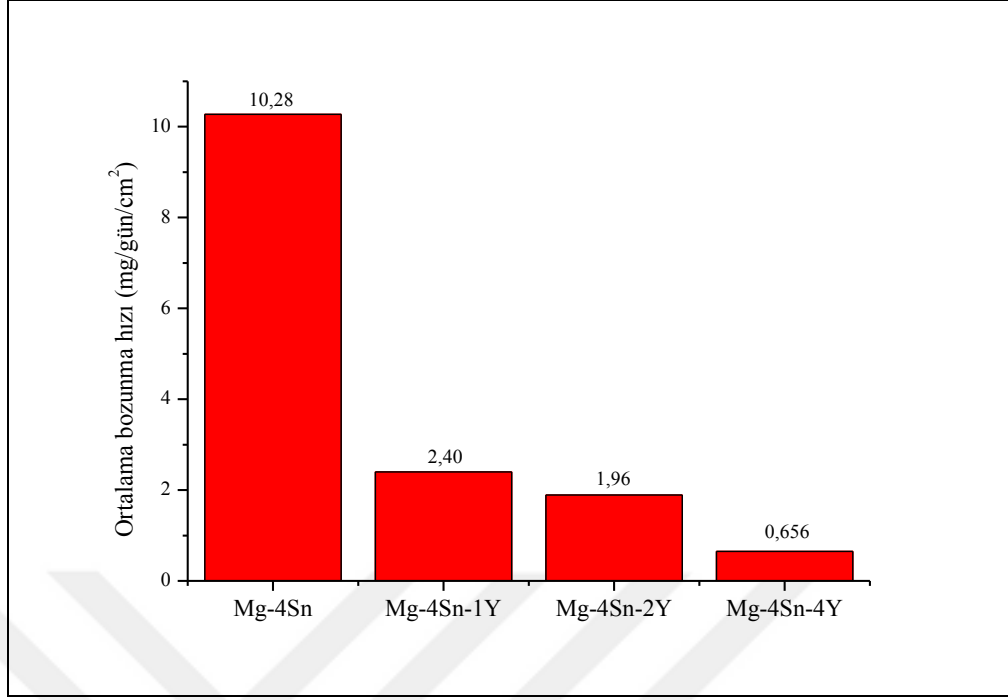
Şekil 4.62 ile verilen grafik, Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki bozunma hızlarını vermektedir. Diğer alaşım sistemlerinde olduğu gibi alaşımın ilk iki günlük daldırma süreleri boyunca, daldırma testi sonrasında alaşımların kütlelerinde artış meydana

geldiğinden alaşımların bozunma hızı 0 olarak kabul edilmiştir. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının her biri için 21 güne kadar daldırma testi yapılmış ve kütle kaybı yöntemi ile bozunma hızları hesaplanmıştır. Alaşımların daldırma süresinin artışı ile bozunma hızlarının arttığı 7 günlük daldırma testi süresinden sonra hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Şekil 4.62'den Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça farklı oranlarda ilave edilen Y miktarının artmasıyla alaşımların bozunma hızının yavaşladığı görülmektedir. Bu durumun Şekil 4.61 ile verilen pH değişim grafiği ile de uyumlu olduğu görülmektedir.



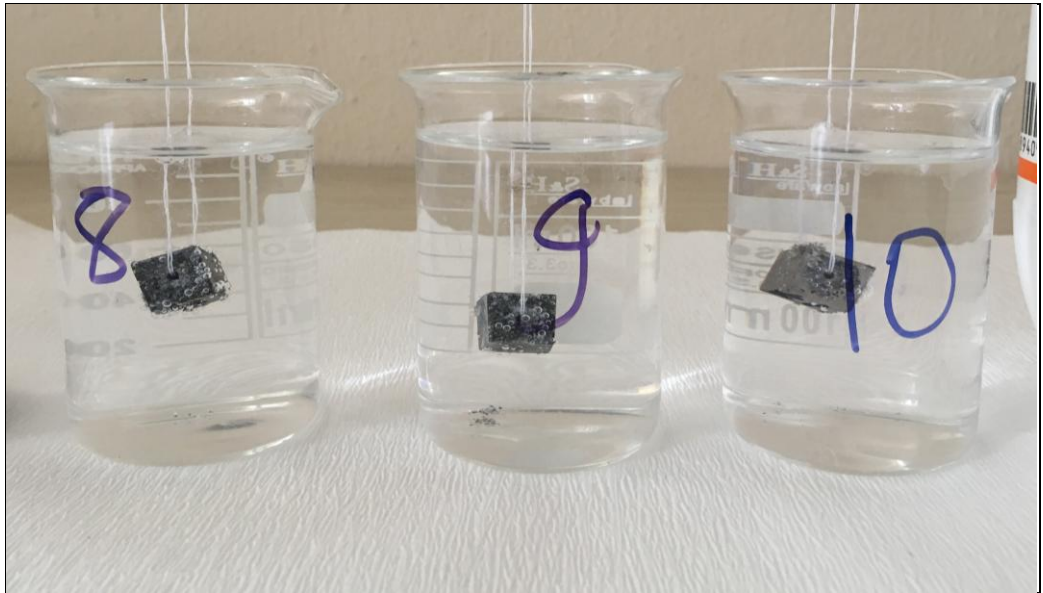
Şekil 4.62. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde farklı daldırma sürelerindeki bozunma hızları grafiği

Şekil 4.63'te Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde 2, 4, 7, 14 ve 21 günlük daldırma testleri yapılarak kütle kaybı yöntemi ile hesaplanan ortalama bozunma hızı değişim grafiği verilmektedir. Grafik incelendiğinde Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının ortalama bozunma hızları sırasıyla; 10,28, 2,40, 1,96 ve 0,656 mg/gün/cm² olarak bulunmuştur. Sonuçlar Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça Y ilavesinin bozunma hızını azalttığını göstermektedir.



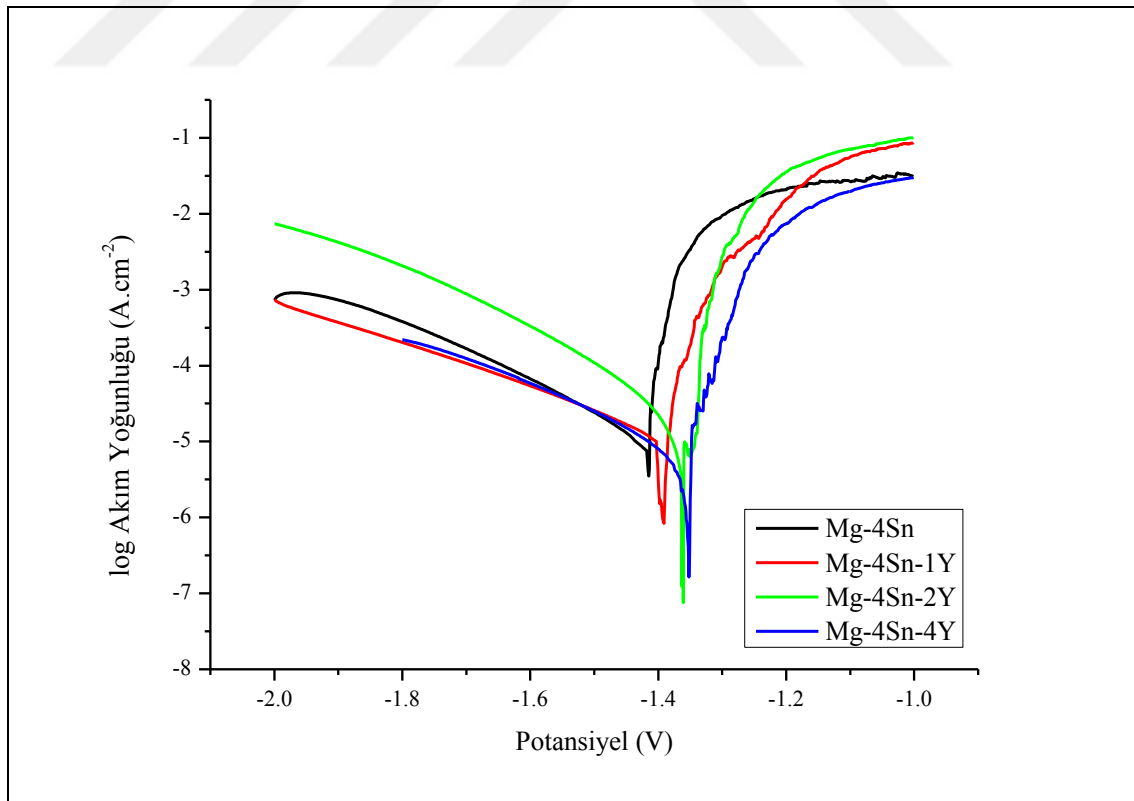
Şekil 4.63. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde ortalama bozunma hızları

Şekil 4.64'te Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde 3 günlük daldırma testi görüntüsü verilmektedir. Şekilden anlaşıldığı üzere alaşımlarda çok az miktarda bozunma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.64. Mg-4Sn-1Y (8), Mg-4Sn-2Y (9) ve Mg-4Sn-4Y (10) alaşımlarının HBSS içerisinde 7. gün sonundaki bozunma görüntüleri

Şekil 4.65'te Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen potansiyodinamik polarizasyon testinden elde edilen Tafel eğrileri verilmiştir. Çizelge 4.4'de Tafel eğrilerinden belirlenen korozyon parametreleri bulunmaktadır. Tablo incelendiğinde Şekil 4.65'ten de görüldüğü gibi Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça farklı katkı oranlarında Y ilavesi alaşımın korozyon potansiyelini daha pozitif tarafa taşımıştır. Mg-4Sn alaşımının korozyon potansiyeli -1,415 V iken ağırlıkça %1, %2 ve %4 Y ilavesi ile sırasıyla -1,391 V, -1,361 V ve -1,352 V değerine yükselmiştir. Bununla birlikte Mg-4Sn alaşımına Y ilavesi ile akım yoğunluğu değerlerinde de azalma görülmüştür. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının akım yoğunluğu sırasıyla 123, 24, 20 ve 20,5 ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) değerlerine düşürmüştür. Ayrıca alaşımların korozyon hızları hesaplandığında Mg-4Sn alaşımına Y ilavesi ile alaşımın korozyon hızında bir düşüş gözlenmiştir. Mg-4Sn alaşımının korozyon hızı 95 mpy iken ağırlıkça %1, %2 ve %4 Y ilavesi ile sırasıyla 18,5, 15,8 ve 15,1 değerine kadar düşmüştür. Bu durum Y'nin, Mg-4Sn alaşımının korozyon direncini artırmak için etkili bir alaşım elementi olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.65. Mg-4Sn, Mg-4Sn-1Y, Mg-4Sn-2Y ve Mg-4Sn-4Y alaşımlarının HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrileri

Literatür incelendiği zaman, saf magnezyum metaline Y ilavesi ile $Mg_{24}Y_5$ intermetalığının oluşması ve bu intermetalığe bağlı olarak katodik etki oluşumu sonucu magnezyum metalinin korozyon direncinin düştüğü rapor edilmiştir (Gusieva ve ark., 2015). Fakat çeşitli alaşımlara (örneğin AZ serisi) Y ilavesi ile korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. Bu artışın temel nedenlerinin; dane inceltme, diğer alaşım elementleri ile intermetalik oluşturmak (Al_2Y gibi) ve var olan intermetaliklerin miktarını veya morfolojisini değiştirmesi olduğu görülmektedir. (Pu ve ark., 2011; Pu ve ark., 2012, Campos, 2016). Ayrıca, magnezyum alaşımlarına ilave edilen bazı alaşım elementleri alaşımın yüzeyinde oluşan filmin karakteristiğini değiştirdiklerinden dolayı, alaşımın korozyon davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, iki Al^{3+} iyonu, Mg-Al alaşımlarındaki yüzey filminde tetrahedral $Mg(OH)_2$ kafesindeki üç Mg^{2+} iyonunun yerini alabilir (Fairman ve Bray, 1971). Velikokhatnyi ve Kumta (2010), Ca, Y ve Al ile alaşımlamanın güçlü bir kohezyon enerjisinden dolayı daha kararlı, kimyasal olarak daha az reaktif bir hidroksit film oluşturacağını belirtmişlerdir (Cao ve ark., 2016). Ayrıca, magnezyuma RE ve Y ilavesinin, Mg alaşımlarının korozyon direncini ve mekanik özelliklerini 250 °C'ye kadar olan sıcaklıklara kadar geliştirdiği görülmüştür (Arrabal ve ark., 2008; Emley ve ark., 1966; Neubert ve ark., 2007; Mengucci ve ark., 2008; Ben-Hamu ve ark., 2007; Zhu ve ark., 2010; Sanchez ve ark., 1996; Cao ve ark., 2016'dan). Liu ve ark. (2010) seyreltik sülfat çözeltisinde Mg-Y alaşımlarının iyi bir koruyucu film olduğunu göstermişlerdir. Rosalbino ve ark., (2005; 2006) Er'in Mg (OH)₂ kafesine dâhil edilmesiyle korozyon hızlarının azaldığını bildirmiştir. Dolayısıyla Y alaşım elementinin magnezyum alaşımlarında etkili bir yüzey oksit filmi oluşturduğu ve bu nedenle alaşımın korozyon direncini artırdığı düşünülmektedir (Cao ve ark., 2016).

Çizelge 4.5'te Mg, Sn, Ce, La ve Y elementlerinin yetişkin bir insan vücudu için günlük alım dozu ve insan vücudunda bulunma miktarları verilmiştir. Alaşımların bozunma sırasında vücuda bıraktıkları element miktarları, korozyon testleri ve mekanik testleri sonucunda belirlenen uygun alaşımlar üzerinden gidilerek hesaplama yapılmıştır. Mg-Sn-Ce alaşım sistemleri için HBSS içerisinde yapılan daldırma testi sonucunda elde edilen veriler en iyi bozunma hızına sahip alaşımın Mg-4Sn-1Ce olduğunu göstermiştir. Mg-4Sn-1Ce alaşımının ortalama bozunma hızı $\sim 5,91$ mg/gün/cm² olarak hesaplanmıştır. Tipik stent yüzey alanı 45-100 mm² (Bornopour, 2014) ve ortopedik

uygulamalarda kullanılan bir magnezyum çivisinin yüzey alanı 450-1000 mm² (Windhagen ve ark., 2013) aralığında değişmektedir. Mg-1Sn-1Ce alaşımının bozunma hızı göz önüne alındığında ortopedik uygulamalardan ziyade kardiyovasküler stent uygulamaları için daha uygun olduğu görülmektedir. Mg-4Sn-1Ce alaşımı için biyo-korozyon esnasında alaşımın kütle kaybının % 4'ünün Sn ve % 1'inin Ce olduğu göz önüne alınırsa ortalama maksimum Ce emiliminin ~0,06 mg/gün, Sn'in ise 0,24 mg/gün olduğu hesaplanmıştır. Çizelge 4.5'ten görüldüğü üzere Sn ve Ce için maksimum günlük alım dozları sırasıyla 3,6 ve 8 mg/gün olarak değişmektedir. Dolayısıyla stent kullanımı göz önüne alındığında Mg-4Sn-1Ce alaşımı için günlük alım dozlarının bu değerlerin çok altında olduğu görülmektedir. Mg-4Sn-1Ce alaşımının kardiyovasküler stent kullanımı için günlük alım dozunu aşmadığını söyleyebiliriz.

Mg-Sn-La alaşım sistemi içerisinde en iyi bozunma hızına sahip alaşımın Mg-1Sn-1La olduğu bulunmuştur ve bozunma hızı ~ 9,30 mg/gün/cm² olarak hesaplanmıştır. Mg-4Sn-1La alaşımı için biyo-korozyon esnasında alaşım kütle kaybının % 4'ünü Sn ve % 1'ini La oluşturmaktadır. Dolayısıyla maksimum 1cm²'lik yüzey alanına sahip bir stent göz önüne alınırsa ortalama maksimum Sn emiliminin ~0,37 mg/gün, La emiliminin ise 0,09 mg/gün olarak hesaplanmaktadır. Çizelge 4.5'te, Sn ve La için verilen maksimum günlük doz miktarlarının sırayla 3,6 mg/gün ve 3,0 mg/gün olduğu göz önüne alındığında Mg-1Sn-1La alaşımı için hesaplanan günlük alım dozlarının bu değerlerin çok altında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Mg-4Sn-1La alaşımı için bozunma esnasında vücudun günlük alım dozunu aşmadığı sonucuna varabilmekteyiz.

Y ilavesinin ise Mg-4Sn alaşımın korozyon direncini önemli ölçüde geliştirdiği ve Mg-4Sn-4Y alaşımının en iyi biyobozunma hızına sahip alaşım olduğu görülmektedir. Ortopedik uygulamalar için magnezyum alaşımlarının bozunma hızlarının 0,5 mm/yıl'dan daha az olması gerektiği "Giriş" kısmında ifade edilmişti (Erinc ve ark., 2009). Tafel eğrilerinden elde edilen verilerin verildiği Çizelge 4.4. incelendiğinde Mg-Sn-Y alaşım sistemlerinin ortopedik uygulamalar için uygun olduğu görülmektedir. Daldırma testleri sonucunda Mg-4Sn-4Y alaşımının ortalama bozunma hızı ~0,65 mg/gün/cm² olarak hesaplanmıştır. İmplantasyon sonrasında Mg-4Sn-4Y alaşımı bozunarak kütlelerinin %4'ünü oluşturan kalay ve itriyum vücut tarafından emilecektir. Ortopedik uygulamalarda kullanılan tipik bir çivinin maksimum yüzey alanınının 10 cm²

olduğu düşünülürse, maksimum kalay ve itriyum emilimi ~0,26 mg/gün olmaktadır. Bu değerlerin Çizelge 4.5'te verilen Sn ve Y alım değerlerinin altında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla yüksek korozyon direncine dolayısıyla düşük bozunma hızına sahip Mg-4Sn-4Y alaşımı vücut tarafından emilimi esnasında günlük alım dozunu aşmadığı sonucuna varmaktayız.

Çizelge 4.5. Mg, Sn, Ce, La ve Y elementlerinin günlük alım dozları ve insan vücudunda bulunma miktarları (Anonim)

Element	Günlük alım dozu (mg/gün)	İnsan vücudundaki miktarı (mg)
Mg	250-380	19
Sn	0,2-3,6	20
Ce	0,2-8,0	40
La	1,2-3,0	0,8
Y	0,28	0,6

Mevcut magnezyum alaşımının *in-vivo* implantasyonunun yanı sıra, daha yüksek mekanik özellikler ve korozyon direnci elde etmek için yeni magnezyum alaşımlarının geliştirilmesi ile ilgili araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, magnezyum alaşımları, demir esaslı alaşımlardan daha düşük mekanik özelliklere ve daha hızlı bozulmaya sahiptir. Biyobozunur stentler için incelenen farklı magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri ve bozunma hızı ile ilgili bilgiler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde stent olarak kullanılmakta olan bir biyobozunur WE43 magnezyum alaşımının potansiyodinamik polarizasyon testinden elde edilen bozunma hızı değeri 1,35 mm/yıl olduğu görülmektedir. Yaptığımız bu çalışmada Mg-4Sn-1Ce ve Mg-4Sn-1La alaşımlarının kardiyovasküler stent olarak kullanımının uygun olduğunu Çizelge 4.6 ile verilen değerlere bakarak karşılaştırabiliriz. Mg-4Sn-1Ce ve Mg-4Sn-1La alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilen korozyon hızları 2,00 ve 1,91 mm/yıl olarak bulunmuştur. Buradan WE43 magnezyum alaşımının korozyon hızına daha az miktarda nadir toprak elementi ile alaşımlama yaparak ulaşabildiğimiz görülmektedir.

Çizelge 4.6. Bazı biyobozunur magnezyum alaşımlarının mekanik ve korozyon değerleri (Moravej ve Diego Mantovani, 2011)

Malzeme	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama (%)	<i>In-vitro</i> Bozunma hızı (mm/yıl) *	Ortalama dane boyutu (µm)	Ref.
316L SS: tavllanmış	190	490	40	-	12–30	ASTM F138
Saf Mg: döküm	20	86	2-13	407	-	Hermewan ve ark.,Gu ve Zheng, 2010
WE43 alloy: ekstrüzyon-T5	195	280	2	1,35	10	Gu ve Zheng, 2010
AM60BF:döküm	-	220	6–8	8,97	25	Hermewan ve ark.,Gu ve Zheng, 2010Levesque ve ark.,2008
ZW21: ekstrüzyon	200	270	17	-	4	Hanzi 2009; 2010

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada basınçlı döküm yöntemi kullanılarak Mg-Sn esaslı magnezyum alaşımına farklı ağırlık oranlarında Ce, La ve Y nadir toprak elementleri ilave edilmiştir. Üretilen Mg-4Sn-xCe, Mg-4Sn-xLa ve Mg-4Sn-xY (x=1, 2 ve 4) magnezyum alaşımlarının biyobozunur malzeme olarak kullanılabilirliğinin tespiti için alaşımın mikroyapısı, mekanik özellikleri ve korozyon özellikleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Mg-Sn-Ce, Mg-Sn-La ve Mg-Sn-Y alaşım serileri için aşağıda açıklanmıştır.

Mg-Sn-Ce alaşım serilerinden elde edilen sonuçlar:

Mg-4Sn alaşımına farklı ağırlık oranlarında Ce ilavesi alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olmuş ve Mg₂Sn intermetalığının yanı sıra, MgSnCe ve Ce₅Sn₄ gibi yüksek kararlılık ve yüksek erime noktasına sahip yeni intermetalikler oluşmuştur. Yapılan EDS analizleri ile bir miktar seryumun α-Mg içerisinde çözündüğü ve MgCeSn intermetalığının de dane içerisinde oluştuğu tespit edilmiştir.

Yapılan çekme testleri ile Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %2 Ce ilavesi ile akma ve çekme mukavemeti değerinin maksimum değere ulaştığı, ağırlıkça %4 Ce ilavesi ile akma mukavemeti değerinin sabit kaldığı, çekme mukavemeti değerinin arttığı ve yüzde uzama değerinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Mg-Sn-Ce alaşım serileri içerisinde en iyi mukavemet ve yüzde uzama değerleri Mg-4Sn-2Ce alaşımı ile elde edilmiştir. Mg-4Sn alaşımının akma, çekme ve yüzde uzama değerleri sırasıyla 65 MPa, 92 MPa ve %7 iken, ağırlıkça %2 Ce ilavesi ile bu değerler 110 MPa, 160 MPa ve %10 değerlerine ulaşmıştır. Ağırlıkça %2 Ce ilavesi ile akma, çekme mukavemeti ve yüzde uzama değerlerinde gözlenen bu artışın nedenleri; Ce ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olması, bir miktar Ce elementinin α-Mg içerisinde çözünmesi ile katı eriyik sertleşme mekanizmasının aktif hale gelmesi, Mg₂Sn intermetalığının yanı sıra sert MgSnCe ve Ce₅Sn₄ intermetaliklerinin oluşması ve MgCeSn intermetalığının dane içinde de oluşmasıyla dispersiyonla sertleşme mekanizmasının aktif olması ile açıklanmıştır. Mikro ve nanosertlik analizlerinden elde edilen veriler Ce ilavesi ile alaşımların mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerlerinin arttığını

göstermiştir. En yüksek mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerleri Mg-4Sn-4Ce alaşımında elde edilmiştir. Mg-4Sn alaşımının mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerleri sırasıyla 39,2 HV, 0,85 GPa ve 39,54 GPa iken, ağırlıkça %4 Ce ilavesi ile bu değerler 53,2 HV, 1,14 GPa ve 44,10 GPa değerlerine ulaşmıştır. Mg-4Sn-4Ce alaşımının dane boyutunun küçük olması, Ce_5Sn_4 fazının dane sınırlarında bulunması ve MgSnCe intermetalik fazının dane içerisinde bulunması, alaşımın dislokasyon hareketini engelleyici bir rol üstlenmesi ve bu intermetalik fazların sert intermetalikler olması nedeniyle alaşımın sertliğinin artmasına neden olmuştur.

Alaşımın biyokorozyon hızlarının tespit edilmesi için elektrokimyasal yöntem olan potansiyodinamik polarizasyon testleri ve kütle kaybı yöntemine dayanan daldırma testleri HBSS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hem potansiyodinamik testler hem de daldırma testlerinden elde edilen sonuçlar, Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında Ce ilavesinin alaşımın korozyon direncini artırdığını fakat Ce ilavesinin artması ile korozyon direncinin oldukça düştüğünü göstermiştir. Tafel eğrilerinden ve kütle kaybı yöntemiyle elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan korozyon hızları Mg-4Sn alaşımı için sırasıyla 2,41 mm/yıl ve 10,28 mg/gün/cm² iken ağırlıkça %1 Ce ilavesi ile bu değerler 2,00 mm/yıl ve 5,91 mg/gün/cm² değerlerine düşmüştür. Fakat ağırlıkça %2 ve %4 Ce ilavesi alaşımın korozyon hızını oldukça fazla artırmıştır. Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 Ce ilavesi ile korozyon direncindeki artışın nedeni intermetalik fazların dane sınırları boyunca homojen olması ve dane boyutunu etkileyerek korozyon bariyeri olarak işlev yapması ile açıklanmıştır. Ağırlıkça %2 ve %4 Ce ilavesi ile mevcut intermetaliklerin miktarı artmış ve α -Mg'a göre daha yüksek korozyon potansiyeline sahip bu intermetalik fazlar mikro katot olarak işlev yaparak mikro galvanik korozyonun artması ve α -Mg matrisinin çok hızlı bir şekilde korozyona uğraması ile sonuçlanmıştır.

Mg-Sn-Ce alaşımlarına ait mekanik ve biyokorozyon verileri birlikte değerlendirildiğinde Mg-4Sn-1Ce alaşımının biyobozunur malzeme olarak kullanılabilir olduğu düşünülmektedir. Mg-4Sn-1Ce alaşımının akma mukavemeti değeri 100 MPa, çekme mukavemeti 142 MPa, yüzde uzama değeri 8, mikrosertlik değeri 48,2 HV, nanosertlik 0,855 GPa ve indirgenmiş elastik modül değeri 39,71 GPa olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal korozyon hızı 2 mm/yıl, biyobozunma hızı ise 5,91 mg/gün/cm² olarak bulunmuştur. Bu değerler diğer biyobozunur magnezyum alaşımları

ile karşılaştırılmış ve kardiyovasküler stent uygulamalarında kullanım için uygun mekanik ve korozyon özelliklerine sahip olduğu görülmüştür.

Mg-Sn-La alaşım serilerinden elde edilen sonuçlar:

Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında La ilavesi alaşımın dane boyutunda küçülmeye neden olmuş ve Mg₂Sn intermetalik fazların yanı sıra yüksek ergime sıcaklığına sahip kararlı La₅Sn₃ ve Mg₁₇La₂ intermetalik fazlar oluşmuş ve yapılan SEM ve EDS analizlerinden bir miktar La elementinin α -Mg içerisinde çözünmesine ve La₅Sn₃ intermetalik fazının ötektik bölge dışında dane içinde de var olmasına neden olmuştur.

Yapılan çekme testleri ile Mg-Sn alaşımına ağırlıkça %4 La ilavesi alaşımın akma mukavemetini ve yüzde uzamasını artırmış, fakat alaşımın çekme mukavemeti ağırlıkça %2 La ilavesi ile en yüksek değerini almış, ağırlıkça %4 La ilavesi ile çok az da olsa bir düşme meydana gelmiştir. Mg-4Sn-4La alaşımının akma mukavemeti değeri 130 MPa, çekme mukavemeti değeri 165 MPa ve yüzde uzama değeri 8,5 olarak bulunmuştur. La ilavesi ile ana alaşımın mekanik özelliklerindeki iyileşmenin nedenleri; La ilavesinin dane boyutunda küçülmeye neden olması, bir miktar La elementinin α -Mg içerisinde çözünmesi ve bu durumun katı eriyik sertleşme mekanizmasına yardımcı olması, yüksek ergime sıcaklığına sahip kararlı La₅Sn₃ ve Mg₁₇La₂ intermetalik fazların oluşması ve La₅Sn₃ intermetalik fazının ötektik bölge dışında dane içinde de var olması şeklinde açıklanmıştır. Mikro ve nanosertlik analizlerinden elde edilen veriler La ilavesi ile alaşımların mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerleri arttığını göstermiştir. En yüksek mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerleri Mg-4Sn-4La alaşımında elde edilmiştir. Mg-4Sn-4La alaşımının mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerleri sırasıyla 52,4 HV, 0,995 GPa ve 44,34 GPa değerlerine ulaşmıştır. Mg-4Sn-4La alaşımının dane boyutunun küçük olmasına, oluşan intermetaliklerin sert olması ve La₅Sn₃ intermetalik fazının ötektik bölge dışında dane içinde de var olması alaşımın dislokasyon hareketini engelleyerek alaşımın sertliğinin artmasına neden olduğu düşünülmüştür.

Potansiyodinamik testler ve daldırma testlerinden elde edilen sonuçlar, Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 oranında La ilavesinin alaşımın korozyon direncini artırdığını fakat La ilavesinin artması ile korozyon direncinin oldukça düştüğünü göstermiştir. Tafel eğrilerinden ve kütle kaybı yöntemiyle elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan

korozyon hızları Mg-4Sn-1La alaşımı için sırasıyla 1,91 mm/yıl ve 9,30 mg/gün/cm² değerlerine düşmüştür. Fakat ağırlıkça %2 ve %4 La ilavesi alaşımın korozyon hızını oldukça fazla artırmıştır. Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1 La ilavesi ile korozyon direncindeki artışın intermetalik fazların dane sınırları boyunca homojen yayılması ve dane boyutunu etkileyerek korozyon bariyeri olarak işlev yapması ile açıklanmıştır. Ağırlıkça %2 ve %4 La ilavesi ile mevcut intermetaliklerin miktarı artmış ve α -Mg'ya göre mevcut intermetalik fazların daha yüksek korozyon potansiyeline sahip olması nedeniyle mikro katot olarak işlev yaparak mikro galvanik korozyonun artmasına ve α -Mg matrisinin çok hızlı bir şekilde korozyona uğramasına neden olduğu görülmüştür.

Mg-Sn-La alaşımlarına ait mekanik ve biyokorozyon verileri birlikte değerlendirildiğinde Mg-4Sn-1La alaşımının biyobozunur malzeme olarak kullanımının uygun olduğunu düşünülmüştür. Mg-4Sn-1La alaşımının akma mukavemeti değeri 95 MPa, çekme mukavemeti 126 MPa, yüzde uzama değeri 8,2, mikrosertlik değeri 47,3 HV, nanosertlik 0,854 GPa ve indirgenmiş elastik modül değeri 40.07 GPa olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal korozyon hızı 1,95 mm/yıl, biyobozunma hızı ise 9,30 mg/gün/cm² olarak bulunmuştur. Bu değerler diğer biyobozunur magnezyum alaşımları ile karşılaştırılmış ve kardiyovasküler stent uygulamalarında kullanım için uygun mekanik ve korozyon özelliklerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Mg-Sn-Y alaşım serilerinden elde edilen sonuçlar:

Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranlarında Y ilavesi alaşımın dane boyutunda küçülmeye ve Mg₂Sn intermetalikliğinin yanı sıra yüksek ergime sıcaklığına sahip Sn₃Y₅ ve MgSnY intermetalik bileşiklerin oluşmasına neden olmuştur.

Mekanik özellikler incelendiğinde ise Mg-4Sn alaşımı için maksimum çekme mukavemeti değeri ağırlıkça %1 Y ilavesi ile elde edilmiştir. Y ilavesinin artması ile akma mukavemeti ve yüzde uzama değerinde artış meydana gelmiştir. Mg-4Sn-1Y alaşımının akma mukavemeti değeri 100 MPa, çekme mukavemeti değeri 180 MPa ve yüzde uzama değeri 11 olarak bulunmuştur. İtiryum ilavesi alaşımın çekme özelliklerinde meydana gelen iyileşmenin nedenlerinin; Y ilavesinin alaşımın dane boyutunda küçülmenin meydana gelmesi ve α -Mg matrisi ile dengede olan, yüksek termal kararlılığa sahip Sn₃Y₅ ve MgSnY intermetalik bileşiklerin oluşması olarak açıklanmıştır. Sertlik analizlerinden elde edilen veriler Y ilavesi ile en yüksek mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerleri Mg-4Sn-4Y alaşımında

elde edilmiştir. Mg-4Sn-4Y alaşımının mikrosertlik, nanosertlik ve indirgenmiş elastik modül değerleri sırasıyla 48,7 HV, 1,05 GPa ve 42,19 GPa değerlerine ulaşmıştır. Mg-4Sn-4Y alaşımının dane boyutunun küçük olması, oluşan intermetaliklerin sert olması alaşımın sertliğinin artmasına neden olduğu düşünülmüştür.

Biyokorozyon testlerinden elde edilen sonuçlar, Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça Y ilavesinin artmasıyla ana alaşımın korozyon direncinin artırdığını göstermiştir. Maksimum korozyon direnci Mg-4Sn-4Y alaşımında elde edilmiştir. Tafel eğrilerinden ve kütle kaybı yöntemiyle elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan korozyon hızları Mg-4Sn-4Y alaşımı için sırasıyla 0,38 mm/yıl ve 0,656 mg/gün/cm² değerlerine düşmüştür. Mg-4Sn alaşımına ağırlıkça Y ilavesi ile korozyon direncindeki artışın nedenlerinin dane yapısının incelenmesi ve alaşımın HBSS içerisinde Y ilavesinden kaynaklanan koruyucu bir oksit film tabakası oluşturduğu bu nedenle korozyona karşı oldukça etkili bir koruma gerçekleştirdiği düşünülmektedir.

Mg-Sn-Y alaşımlarına ait mekanik ve biyokorozyon verileri birlikte değerlendirildiğinde Mg-4Sn-2Y alaşımının biyobozunur malzeme olarak kullanımının uygun olduğu düşünülmüştür. Mg-4Sn-2Y alaşımının akma mukavemeti değeri 100 MPa, ekme mukavemeti değeri 180 MPa ve yüzde uzama değeri 11, mikrosertlik değeri 45,9 HV, nanosertlik 0,948 GPa ve indirgenmiş elastik modül değeri 41,00 GPa olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal korozyon hızı 0,40 mm/yıl, biyobozunma hızı ise 1,46 mg/gün/cm² olarak bulunmuştur. Bu değerler göz önüne alındığında Mg-4Sn-2Y alaşımının biyobozunur ortopedik uygulamalar için uygun mekanik ve korozyon özelliklerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2. neriler

Bu tez çalışmasında Mg-Sn esaslı biyozunur magnezyum alaşımına farklı ağırlık oranlarında Ce, La ve Y ilave edilerek bu malzemelerin mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir.

Yapılan alışmalar sonucunda bazı magnezyum alaşımların kardiyovasküler, bazı magnezyum alaşımlarının ise ortopedik implant malzemesi olarak kullanımının uygun olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalar da bu malzemelerin *in-vivo* ve *in-vitro* alışmaları yapılarak alaşımların olası etkileri incelenebilir.

Bu çalışmada üretilen alaşımların mekaniksel özelliklerinin daha fazla iyileştirilmesi kullanım alanlarını genişleteceği için en iyi sonuçları veren alaşımlara dördüncü alaşım elementi ilavesi gerçekleştirilebilir ve mekaniksel özelliklerin değişimi incelenebilir. Aynı zamanda döküm magnezyum alaşımlarının ısıl işlem, tavlama, yaşlandırma gibi ek mekanik işlemlerle daha iyi mekanik özelliklere sahip oldukları bilinmektedir. Bu çalışmada üretilen magnezyum alaşımları hiçbir ek işleme maruz kalmadan incelenmiştir. Dolayısıyla yapılacak ek işlemler ile daha iyi mekanik ve korozyon özelliklerinin elde edilmesi olasıdır. Ayrıca biyobozunur magnezyum alaşımlarına kaplama yapılması ile daha iyi korozyon özellikleri de elde edilmektedir. İlerleyen çalışmalarda döküm magnezyum alaşımlarına ek mekanik işlemler ile mekanik özellikleri veya kaplama işlemleri ile korozyon özellikleri iyileştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Al-Samman, T. and Gottstein, G., 2008. Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium. **Materials Science and Engineering: A**, 490 (1-2): 411-420.
- Alvarez-Lopez, M., Pereda, M.D., Del Valle, J.A., Fernandez-Lorenzo, M., Garcia-Alonso, M.C., Ruano, O.A. and Escudero, M.L., 2010. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. **Acta Biomaterialia**, 6 (5): 1763-1771.
- Amel-Farzad, H., Peivandi, M.T. and Yusof-Sani, S.M.R., 2007. In-body corrosion fatigue failure of a stainless steel orthopaedic implant with a rare collection of different damage mechanisms. **Engineering Failure Analysis**, 14 (7): 1205-1217.
- Andrews, E.W., 1917. Absorbable metal clips as substitutes for ligatures and deep sutures in wound closure. **Journal of the American Medical Association**, 69 (4): 278-281.
- Angrisani, N., Seitz, J.M., Meyer-Lindenberg, A. and Reifenrath, J., 2012. Rare earth metals as alloying components in magnesium implants for orthopaedic applications. **In New Features on Magnesium Alloys**. InTech.
- Anonim, 2018. Tin. <http://www-jmg.ch.cam.ac.uk/data/wei/tin.html> Erişim tarihi: 27.03.2018.
- Arruebarrena, G., Hurtado, I., Väinölä, J., Cingi, C., Dévényi, S., Townsend, J., Mahmood, S., Wendt, A., Weiss, K. and Ben-Dov, A., 2007. Development of Investment-Casting Process of Mg-Alloys for Aerospace Applications. **Advanced Engineering Materials**, 9 (9): 751-756.
- Asmussen, R.M., 2014. The Influence of Microstructure on the Corrosion of Magnesium Alloys. The University of Western Ontario, Graduate Program in Chemistry Doctorate Thesis.
- Avedesian, M.M. and Baker, H. eds., 1999. ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys. **ASM international**.
- Baboian, R., 2005. Corrosion tests and standards: application and interpretation. **ASTM international**.
- Ballerini, G., Bardi, U., Bignucolo, R. and Ceraolo, G., 2005. About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, 47 (9): 2173-2184.
- Banerjee, A., 2013. Process-Structure Relationships of Magnesium Alloys. The University of Western Ontario Graduate Program in Mechanical and Materials Engineering Master thesis.
- Bao, Y.W., Wang, W. and Zhou, Y.C., 2004. Investigation of the relationship between elastic modulus and hardness based on depth-sensing indentation measurements. **Acta Materialia**, 52 (18): 5397-5404.
- Barnett, M.R., 2007. Twinning and the ductility of magnesium alloys: Part I: "Tension" twins. **Materials Science and Engineering: A**, 464 (1-2): 1-7.
- Ben-Hamu, G., Eliezer, D. and Shin, K.S., 2007. The role of Si and Ca on new wrought Mg-Zn-Mn based alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 447 (1-2): 35-43.

- Ben-Haroush, M., Ben-Hamu, G., Eliezer, D. and Wagner, L., 2008. The relation between microstructure and corrosion behavior of AZ80 Mg alloy following different extrusion temperatures. **Corrosion Science**, 50 (6): 1766-1778.
- Bland, L.G., King, A.D., Birbilis, N. and Scully, J.R., 2014. Assessing the corrosion of commercially pure magnesium and commercial AZ31B by electrochemical impedance, mass-loss, hydrogen collection, and inductively coupled plasma optical emission spectrometry solution analysis. **Corrosion**, 71 (2): 128-145.
- Bonan, R. and Asgar, A.W., 2009. Biodegradable Stentsâ Where Are We in 2009?.nan R., **Cardiology**, 6: 81-4.
- Bornapour, M., 2014. Investigation of New Biodegradable Magnesium Alloy with Improved Biocorrosion, Biocompatibility and Mechanical Properties for Use in Temporary Cardiovascular Stents. **Doctoral dissertation, McGill University Libraries**.
- Bowen, P.K., Drelich, J. and Goldman, J., 2013. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. **Advanced materials**, 25 (18): 2577-2582.
- Bowen, P.K., Drelich, J., Buxbaum, R.E., Rajachar, R.M. and Goldman, J., 2012. New approaches in evaluating metallic candidates for bioabsorbable stents. **Emerging Materials Research**, 1 (5): 237-255.
- Bowles, A., Nogita, K., Dargusch, M., Davidson, C. and Griffiths, J., 2004. Grain size measurements in Mg-Al high pressure die castings using electron back-scattered diffraction (EBSD). **Materials transactions**, 45 (11): 3114-3119.
- Campos, M.D.R.S. and del Rosario, M., 2016. The role of intermetallic phases in the corrosion of magnesium-rare earth alloys (Doctoral dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg).
- Cao, F., Song, G.L. and Atrens, A., 2016. Corrosion and passivation of magnesium alloys. **Corrosion Science**, 111: 835-845.
- Cha, P.R., Han, H.S., Yang, G.F., Kim, Y.C., Hong, K.H., Lee, S.C., Jung, J.Y., Ahn, J.P., Kim, Y.Y., Cho, S.Y. and Byun, J.Y., 2013. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases. **Scientific reports**, 3: 2367.
- Chen, Q., Thouas, G.A., 2015. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 87: 1-57.
- Chen, Y., Xu, Z., Smith, C. and Sankar, J., 2014. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. **Acta biomaterialia**, 10 (11): 4561-4573.
- Chen, Y.A., Wang, Y. and Gao, J., 2018. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Zn-Y alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 740: 727-734.
- Cheng, W.L., Park, S.S., Tang, W.N., You, B.S. and Koo, B.H., 2010. Influence of alloying elements on microstructure and microhardness of Mg-Sn-Zn-based alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 20 (12): 2246-2252.
- Cheng, Y.T. and Cheng, C.M., 2000. What is indentation hardness?. **Surface and Coatings Technology**, 133: 417-424.

- Cheng, Y.T. and Cheng, C.M., 2004. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 44 (4-5): 91-149.
- Chia, T.L., Easton, M.A., Zhu, S.M., Gibson, M.A., Birbilis, N. and Nie, J.F., 2009. The effect of alloy composition on the microstructure and tensile properties of binary Mg-rare earth alloys. **Intermetallics**, 17 (7): 481-490.
- Constantinides, G., Silva, E.C., Blackman, G.S. and Van Vliet, K.J., 2007. Dealing with imperfection: quantifying potential length scale artefacts from nominally spherical indenter probes. **Nanotechnology**, 18 (30): 305503.
- Coy, A.E., Viejo, F., Skeldon, P. and Thompson, G.E., 2010. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. **Corrosion Science**, 52 (12): 3896-3906.
- Curioni, M., 2014. The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. **Electrochimica Acta**, 120: 284-292.
- Curioni, M., Scenini, F., Monetta, T. and Bellucci, F., 2015. Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. **Electrochimica Acta**, 166: 372-384.
- De Negri, S., Solokha, P., Pavlyuk, V. and Saccone, A., 2011. The isothermal section of the La–Ag–Mg phase diagram at 400° C. **Intermetallics**, 19(5), pp.671-681.
- Dearnley, P.A., 2005. A brief review of test methodologies for surface-engineered biomedical implant alloys. **Surface and Coatings Technology**, 198 (1-3): 483-490.
- DeGarmo, E.P., Black, J.T., Kohser, R.A. and Klamecki, B.E., 1997. Materials and process in manufacturing. **Prentice Hall**.
- Demirkol, N., 2013. Koyun Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Di Mario, C., Griffiths, H.U.W., Goktekin, O., Peeters, N., Verbist, J.A.N., Bosiers, M., Deloose, K., Heublein, B., Rohde, R., Kasese, V. and Ilsley, C., 2004. Drug-eluting bioabsorbable magnesium stent. **Journal of interventional cardiology**, 17 (6): 391-395.
- Ding, W., Chen, Y.C., Xiao, S., Cui, Z. and Peng, C. 2017. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-5Sn-2Ce-xZn alloys. **Journal of Rare Earths**, 35(6): 585-592.
- Doerner, M.F. and Nix, W.D., 1986. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. **Journal of Materials research**, 1 (4): 601-609.
- Doležal, P., Zapletal, J., Fintová, S., Trojanová, Z., Greger, M., Roupčová, P. and Podrábský, T., 2016. Influence of processing techniques on microstructure and mechanical properties of a biodegradable Mg-3Zn-2Ca alloy. **Materials**, 9 (11): 880.
- Dou, X., Liu, L.L. and Zhu, X.J., 2003. Nickel-elicited systemic contact dermatitis. **Contact dermatitis**, 48 (3): 126-129.
- Eliezer, D. and Alves, H., 2002. Corrosion and oxidation of magnesium alloys. **Handbook of materials selection**, 267-291.

- El-Rahman, S.S.A., 2003. Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment). **Pharmacological Research**, 47 (3): 189-194.
- Erbel, R., Di Mario, C., Bartunek, J., Bonnier, J., de Bruyne, B., Eberli, F.R., Erne, P., Haude, M., Heublein, B., Horrigan, M. and Ilesley, C., 2007. Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial. **The Lancet**, 369 (9576): 1869-1875.
- Erinc, M., Sillekens, W.H., Mannens, R.G.T.M. and Werkhoven, R.J., 2009. Applicability of existing magnesium alloys as biomedical implant materials. **Magnesium Technology**. New York TMS, 209-14.
- Esmaily, M., Svensson, J.E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G.S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S. and Johansson, L.G., 2017. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Materials Science**, 89: 92-193.
- Fairman, L. and Bray, H.J., 1971. Transgranular see in Mg-Al alloys. **Corrosion Science**, 11 (7): 533-541.
- Fajardo, S. and Frankel, G.S., 2015. Gravimetric method for hydrogen evolution measurements on dissolving magnesium. **Journal of The Electrochemical Society**, 162 (14): C693-C701.
- Fang, G., Ai, W.J., LeeFlang, S., Duszczyk, J. and Zhou, J., 2013. Multipass cold drawing of magnesium alloy minitubes for biodegradable vascular stents. **Materials Science and Engineering: C**, 33 (6): 3481-3488.
- Farè, S., Ge, Q., Vedani, M., Vimercati, G., Gastaldi, D., Migliavacca, F., Petrini, L. and Trasatti, S., 2010. Evaluation of material properties and design requirements for biodegradable magnesium stents. **Matéria (Rio de Janeiro)**, 15 (2): 96-103.
- Feng, Q., Zhang, D., Xin, C., Liu, X., Lin, W., Zhang, W., Chen, S. and Sun, K., 2013. Characterization and in vivo evaluation of a bio-corrodible nitrided iron stent. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24 (3): 713-724.
- Ferreira, P.C., Piai, K.D.A., Takayanagui, A.M.M. and Segura-Muñoz, S.I., 2008. Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease. **Revista latino-americana de enfermagem**, 16 (1): 151-157.
- Feyerabend, F., Fischer, J., Holtz, J., Witte, F., Willumeit, R., Drücker, H., Vogt, C. and Hort, N., 2010. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. **Acta biomaterialia**, 6 (5): 1834-1842.
- Franceschi, E.A. and Costa, G.A., 1988. The phase diagram of the Ce-Sn system up to 50 at.% Sn. **Journal of thermal analysis**, 34 (2) 451-456.
- Giménez-Arnau, A., Rimbau, V., Serra-Baldrich, E. and Camarasa, J.G., 2000. Metal-induced generalized pruriginous dermatitis and endovascular surgery. **Contact dermatitis**, 43 (1): 35-40.
- Gorny, A., Bamberger, M. and Katsman, A., 2007. High temperature phase stabilized microstructure in Mg-Zn-Sn alloys with Y and Sb additions. **Journal of Materials Science**, 42 (24): 10014-10022.
- Grunde, P., 2010. Biodegradable magnesium alloys for osteosynthesis (Doctoral dissertation, ETH Zurich).

- Gu, X., Zheng, Y., Cheng, Y., Zhong, S. and Xi, T., 2009. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. **Biomaterials**, 30 (4): 484-498.
- Gu, X.N. and Zheng, Y.F., 2010. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. **Frontiers of Materials Science in China**, 4 (2): 111-115.
- Guan, R.G., Shen, Y.F., Zhao, Z.Y. and Misra, R.D.K., 2016. Nanoscale precipitates strengthened lanthanum-bearing Mg-3Sn-1Mn alloys through continuous rheo-rolling. **Scientific reports**, 6: 23154.
- Guo, C., Du, Z. and Li, C., 2007. A thermodynamic description of the Gd-Mg-Y system. **Calphad**, 31 (1): 75-88.
- Gupta, M. and Ling, S.N.M., 2011. Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites. **John Wiley & Sons**.
- Gusieva, K., Davies, C.H.J., Scully, J.R. and Birbilis, N., 2015. Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying. **International Materials Reviews**, 60 (3): 169-194.
- Haynes, D.R., Boyle, S.J., Rogers, S.D., Howie, D.W. and Vernon-Roberts, B., 1998. Variation in cytokines induced by particles from different prosthetic materials. **Clinical orthopaedics and related research**, 352: 223-230.
- Hermawan, H., Dubé, D. and Mantovani, D., 2010. Developments in metallic biodegradable stents. **Acta biomaterialia**, 6 (5): 1693-1697.
- Hermawan, H., Ramdan, D. and Djuansjah, J.R., 2011. Metals for biomedical applications. **In Biomedical engineering-from theory to applications**. InTech.
- Herrero-Dorca, N., Etxeberria, H.S., Hurtado, I., Andres, U., Rodriguez, P. and Arruebarrena, G., 2012. Analysis of different inhibitors for magnesium investment casting. In IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, 27(1): 012072. IOP Publishing.
- Heublein, B., Rohde, R., Kaese, V., Niemeyer, M., Hartung, W. and Haverich, A., 2003. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology?. **Heart**, 89 (6): 651-656.
- Hirano, S. and Suzuki, K.T., 1996. Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. **Environmental health perspectives**, 104 (1): 85.
- Hofmann, G.O., 1995. Biodegradable implants in traumatology: a review on the state-of-the-art. **Archives of orthopaedic and trauma surgery**, 114 (3): 123-132.
- Hoog, C., Birbilis, N. and Estrin, Y., 2008. Corrosion of pure Mg as a function of grain size and processing route. **Advanced Engineering Materials**, 10 (6): 579-582.
- Hu, T., Xiao, W., Wang, F., Li, Y., Lyu, S., Zheng, R. and Ma, C., 2018. Improving tensile properties of Mg-Sn-Zn magnesium alloy sheets using pre-tension and ageing treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, 735: 1494-1504.
- Huse, E.C., 1878. A new ligature. **Chicago Med J Exam**, 172 (2).
- Ion, S.E., Humphreys, F.J. and White, S.H., 1982. Dynamic recrystallisation and the development of microstructure during the high temperature deformation of magnesium. **Acta Metallurgica**, 30 (10): 1909-1919.
- Isaza, S.J., 2014. Characterization of the mechanical and morphological properties of cortical bones by nanoindentation and Atomic Force Microscopy (Doctoral dissertation, Université de Technologie de Compiègne).

- Jafari, H., Idris, M.H. and Ourdjini, A., 2014. An alternative approach in ceramic shell investment casting of AZ91D magnesium alloy: In situ melting technique. **Journal of Materials Processing Technology**, 214 (4): 988-997.
- Jäger, A., Lukáč, P., Gärtnerová, V., Haloda, J. and Dopita, M., 2006. Influence of annealing on the microstructure of commercial Mg alloy AZ31 after mechanical forming. **Materials Science and Engineering: A**, 432 (1-2): 20-25.
- Jha, A.M. and Singh, A.C., 1994. Clastogenicity of lanthanides—induction of micronuclei in root tips of *Vicia faba*. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, 322 (3): 169-172.
- Johnson, A.R., Munoz, A., Gottlieb, J.L. and Jarrard, D.F., 2007. High dose zinc increases hospital admissions due to genitourinary complications. **The Journal of urology**, 177 (2): 639-643.
- Kaesche, H., 2012. Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems. Springer Science & Business Media.
- Kanchanomai, C., Phiphobmongkol, V. and Muanjan, P., 2008. Fatigue failure of an orthopedic implant—A locking compression plate. **Engineering Failure Analysis**, 15 (5): 521-530.
- Kang, D.H., Park, S.S. and Kim, N.J., 2005. Development of creep resistant die cast Mg–Sn–Al–Si alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 413: 555-560.
- Kang, S.H., Park, K.W., Kang, D.Y., Lim, W.H., Park, K.T., Han, J.K., Kang, H.J., Koo, B.K., Oh, B.H., Park, Y.B. and Kandzari, D.E., 2014. Biodegradable-polymer drug-eluting stents vs. bare metal stents vs. durable-polymer drug-eluting stents: a systematic review and Bayesian approach network meta-analysis. **European heart journal**, 35 (17): 1147-1158.
- Kang, Y.B. and Pelton, A.D., 2010. Modeling short-range ordering in liquids: the Mg–Al–Sn system. **Calphad**, 34 (2): 180-188.
- Kannan, M.B. and Raman, R.S., 2008. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid. **Biomaterials**, 29 (15): 2306-2314.
- Keskin, S., 2011. Kalay ve çinko elementlerinin magnezyum metaline ilavesi ve özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Kim, B.H., Jeon, J.J., Park, K.C., Park, B.G., Park, Y.H. and Park, I.M., 2008. Microstructural characterisation and mechanical properties of Mg–x Sn–5Al–1Zn alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, 21 (1-4): 186-192.
- Kim, B.H., Lee, S.W., Park, Y.H. and Park, I.M., 2010. The microstructure, tensile properties, and creep behavior of AZ91, AS52 and TAS652 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 493 (1-2): 502-506.
- Kirkland, N.T., Birbilis, N. and Staiger, M.P., 2012. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. **Acta biomaterialia**, 8 (3): 925-936.
- Koç, E., 2013. Biyoçözünür magnezyum alaşımlarının korozyona bağlı mekanik davranışlarının araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.

- Kozlov, A., Gröbner, J. and Schmid-Fetzer, R., 2014. Phase formation in Mg-Sn alloys modified by Ca and Ce. **Journal of phase equilibria and diffusion**, 35 (4): 502-517.
- Kraus, T., Fischerauer, S., Treichler, S., Martinelli, E., Eichler, J., Myrissa, A., Zötsch, S., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F. and Weinberg, A.M., 2017. The influence of biodegradable magnesium implants on the growth plate. **Acta biomaterialia**.
- Krause, A., Von der Höh, N., Bormann, D., Krause, C., Bach, F.W., Windhagen, H. and Meyer-Lindenberg, A., 2010. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae. **Journal of materials science**, 45 (3): 624.
- Kutniy, K.V., Papirov, I.I., Tikhonovsky, M.A., Pikalov, A.I., Sivtsov, S.V., Pirozhenko, L.A., Shokurov, V.S. and Shkuropatenko, V.A., 2009. Influence of grain size on mechanical and corrosion properties of magnesium alloy for medical implants. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, 40 (4): 242-246.
- Lebouil, S., Duboin, A., Monti, F., Tabeling, P., Volovitch, P. and Ogle, K., 2014. A novel approach to on-line measurement of gas evolution kinetics: Application to the negative difference effect of Mg in chloride solution. **Electrochimica Acta**, 124: 176-182.
- Lévesque, J., Hermawan, H., Dubé, D. and Mantovani, D., 2008. Design of a pseudo-physiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials. **Acta biomaterialia**, 4 (2): 284-295.
- Lhotka, C., Szekeres, T., Steffan, I., Zhuber, K. and Zweymüller, K., 2003. Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements. **Journal of Orthopaedic Research**, 21 (2): 189-195.
- Li, L., Gao, J. and Wang, Y., 2004. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. **Surface and Coatings Technology**, 185 (1): 92-98.
- Li, N. and Zheng, Y., 2013. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review. **Journal of Materials Science & Technology**, 29 (6): 489-502.
- Li, Z., Gu, X., Lou, S. and Zheng, Y., 2008. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. **Biomaterials**, 29 (10): 1329-1344.
- Liao, J., Hotta, M. and Yamamoto, N., 2012. Corrosion behavior of fine-grained AZ31B magnesium alloy. **Corrosion Science**, 61: 208-214.
- Liu, H., Chen, Y., Tang, Y., Huang, D. and Niu, G., 2006. The microstructure and mechanical properties of permanent-mould cast Mg–5 wt% Sn–(0–2.6) wt% Di alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 437 (2): 348-355.
- Liu, H., Chen, Y., Tang, Y., Wei, S. and Niu, G., 2007. Tensile and indentation creep behavior of Mg–5% Sn and Mg–5% Sn–2% Di alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 464 (1-2): 124-128.
- Liu, M., Schmutz, P., Uggowitzer, P.J., Song, G. and Atrens, A., 2010. The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys. **Corrosion Science**, 52 (11): 3687-3701.

- Luo, A.A., 2013. Magnesium casting technology for structural applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, 1 (1): 2-22.
- Máthis, K., Gubicza, J. and Nam, N.H., 2005. Microstructure and mechanical behavior of AZ91 Mg alloy processed by equal channel angular pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, 394 (1-2): 194-199.
- Meng, Y., 2010. Methods for characterizing mechanical properties of wood cell walls via nanoindentation.
- Moravej, M. and Mantovani, D., 2011. Biodegradable metals for cardiovascular stent application: interests and new opportunities. **International journal of molecular sciences**, 12 (7): 4250-4270.
- Muthuraja, C., Akalya, A., Ahmed, R.R., Nampoothiri, J., Balasundar, I. and Ravi, K.R., 2017. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Mg-rich region of Mg-Sn-Y alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 695: 3559-3572.
- Nagasekhar, A.V., Easton, M.A. and Caceres, C.H., 2009. Solute content and the grain microstructure of high pressure diecast magnesium–aluminium alloys. **Advanced Engineering Materials**, 11 (11): 912-919.
- Nagels, J., Stokdijk, M. and Rozing, P.M., 2003. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty. **Journal of shoulder and elbow surgery**, 12 (1): 35-39.
- Neil, W.C., Forsyth, M., Howlett, P.C., Hutchinson, C.R. and Hinton, B.R.W., 2009. Corrosion of magnesium alloy ZE41–The role of microstructural features. **Corrosion Science**, 51 (2): 387-394.
- Niinomi, M., 2003. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and technology of advanced Materials*, 4 (5): 445.
- Okazaki, Y., Rao, S., Ito, Y. and Tateishi, T., 1998. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Biomaterials**, 19 (13): 1197-1215.
- Oliver, W.C. and Pharr, G.M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of materials research**, 7 (6): 1564-1583.
- Oliver, W.C. and Pharr, G.M., 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of materials research**, 19 (1): 3-20.
- Ormiston, J.A. and Serruys, P.W., 2009. Bioabsorbable coronary stents. **Circulation: Cardiovascular Interventions**, 2 (3): 255-260.
- Özarıslan, S., Şevik, H. and Sorar, I., 2018. Investigation of biodegradable ternary Mg-Zn-La magnesium alloys. **In AIP Conference Proceedings**, 1935 (1): 050005. AIP Publishing.
- Palenzona, A. and Cirafici, S., 1992. The la-sn (lanthanum-tin) system. **Journal of phase equilibria**, 13 (1): 42-49.
- Pan, C.J., Hou, Y., Wang, Y.N., Gao, F., Liu, T., Hou, Y.H., Zhu, Y.F., Ye, W. and Wang, L.R., 2016. Effects of self-assembly of 3-phosphonopropionic acid, 3-aminopropyltrimethoxysilane and dopamine on the corrosion behaviors and biocompatibility of a magnesium alloy. **Materials Science and Engineering: C**, 67: 132-143.

- Pang, F.S., Yang, M.B., 2011. Preliminary investigations about effects of Zr, Sc and Ce additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-1Mn (wt.%) magnesium alloy. **Mater. Sci. Eng. A**, 528 (15): 4973.
- Park, J.B and Bronzino, J.D., 2002. Biomaterials: principles and applications. **Crc press**.
- Park, J.B., 1992. Lakes, Biomaterials: An Introduction. **Plenum Press**, New York.
- Park, K.C., Kim, B.H., Park, Y.H. and Park, I.M., 2010. Evaluation of microstructure and mechanical properties of Mg-xCe-0.5 Zn alloys by nano-indentation. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 20 (7): 1240-1243.
- Peeters, P., Bosiers, M., Verbist, J., Deloose, K. and Heublein, B., 2005. Preliminary results after application of absorbable metal stents in patients with critical limb ischemia. **Journal of Endovascular Therapy**, 12 (1): 1-5.
- Penghuai, F., Liming, P., Haiyan, J., Wenjiang, D. and Chunquan, Z., 2014. Tensile properties of high strength cast Mg alloys at room temperature: A review. **China Foundry**, 4: 009.
- Peuster, M., Hesse, C., Schloo, T., Fink, C., Beerbaum, P. and von Schnakenburg, C., 2006. Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta. **Biomaterials**, 27 (28): 4955-4962.
- Peuster, M., Wohlsein, P., Brüggmann, M., Ehlerding, M., Seidler, K., Fink, C., Brauer, H., Fischer, A. and Hausdorf, G., 2001. A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits. **Heart**, 86 (5): 563-569.
- Pharr, G.M. and Oliver, W.C., 1989. Nanoindentation of silver—relations between hardness and dislocation structure. **Journal of Materials Research**, 4 (1): 94-101.
- Pharr, G.M., Oliver, W.C. and Brotzen, F.R., 1992. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. **Journal of materials research**, 7 (3): 613-617.
- Pierson, D., Edick, J., Tauscher, A., Pokorney, E., Bowen, P., Gelbaugh, J., Stinson, J., Getty, H., Lee, C.H., Drelich, J. and Goldman, J., 2012. A simplified in vivo approach for evaluating the bioabsorbable behavior of candidate stent materials. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, 100 (1): 58-67.
- Poddar, P., Kamaraj, A., Murugesan, A.P., Bagui, S. and Sahoo, K.L., 2017. Microstructural features of Mg-8% Sn alloy and its correlation with mechanical properties. **Journal of Magnesium and Alloys**, 5 (3): 348-354.
- Prasad, S.A., Mayuram, M.M. and Krishnamurthy, R., 1999. Response of plasma-sprayed alumina–titania composites to static indentation process. **Materials Letters**, 41 (5): 234-240.
- Pu, Z., Song, G.L., Yang, S., Outeiro, J.C., Dillon Jr, O.W., Puleo, D.A. and Jawahir, I.S., 2012. Grain refined and basal textured surface produced by burnishing for improved corrosion performance of AZ31B Mg alloy. **Corrosion Science**, 57: 192-201.
- Pu, Z., Yang, S., Song, G.L., Dillon Jr, O.W., Puleo, D.A. and Jawahir, I.S., 2011. Ultrafine-grained surface layer on Mg–Al–Zn alloy produced by cryogenic burnishing for enhanced corrosion resistance. **Scripta Materialia**, 65 (6): 520-523.

- Qian, L., Li, M., Zhou, Z., Yang, H. and Shi, X., 2005. Comparison of nano-indentation hardness to microhardness. **Surface and Coatings Technology**, 195 (2-3): 264-271.
- Qu, X.L., Han, B., Zhao, W.B., et al., 2014. Effect of heat treatment on microstructure evolution and mechanical properties of Mg-7Sn-4Al-2Zn-xSr alloy. **Foundry**, 63 (3): 275-279. (In Chinese)
- Ralston, K.D. and Birbilis, N., 2010. Effect of grain size on corrosion: a review. **Corrosion**, 66 (7): 075005-075005.
- Rashmir-Raven, A.M., Richardson, D.C., Aberman, H.M. and De Young, D.J., 1995. The response of cancellous and cortical canine bone to hydroxylapatite-coated and uncoated titanium rods. **Journal of Applied Biomaterials**, 6 (4): 237-242.
- Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. and Lemons, J.E., 2004. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Elsevier.
- Razavi, M., Fathi, M.H. and Meratian, M., 2010. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion evaluation of biodegradable AZ91-FA nanocomposites for biomedical applications. **Materials science and engineering: A**, 527 (26): 6938-6944.
- Ritter, S. and Molander, A. 2010. Corrosion monitoring in nuclear systems: research and applications. Published by Maney Publishing on behalf of the European Federation of Corrosion and The Institute of Materials, **Minerals & Mining**.
- Rosalbino, F., Angelini, E., De Negri, S., Saccone, A. and Delfino, S., 2006. Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg-Al-RE alloys (RE= Ce, Er). **Intermetallics**, 14 (12): 1487-1492.
- Rüedi, T.P., Buckley, R.E. and Moran, C.G., 2007. AO philosophy and evolution. AO Principles of Fracture Management. 2nd ed., Davos, Switzerland: **AO Publishing**, 1-6.
- Salahshoor, M. and Guo, Y., 2012. Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance. **Materials**, 5 (1): 135-155.
- Schinhammer, M., Hänzli, A.C., Löffler, J.F. and Uggowitzer, P.J., 2010. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. **Acta biomaterialia**, 6 (5): 1705-1713.
- Seelig, M.G., 1924. A study of magnesium wire as an absorbable suture and ligature material. **Archives of Surgery**, 8 (2): 669-680.
- Serruys, P.W., Kutryk, M.J. and Ong, A.T., 2006. Coronary-artery stents. **New England Journal of Medicine**, 354(5): 483-495.
- Shingde, M., Hughes, J., Boadle, R., Wills, E.J., Pamphlett, R., 2005. Macrophagic myofasciitis associated with vaccine-derived aluminium. **The Medical Journal of Australia**, 183 (3): 145-146.
- Sivakumar, M. and Rajeswari, S., 1992. Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced stress corrosion cracking. **Journal of Materials Science Letters**, 11 (15): 1039-1042.
- Sivapragash, M., Lakshminarayanan, P.R., Karthikeyan, R., Hanumantha, M. and Bhatt, R.R., 2008. Hot deformation behavior of ZE41A magnesium alloy. **Materials & Design**, 29 (4): 860-866.

- Sneddon, I.N., 1965. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. **International journal of engineering science**, 3 (1): 47-57.
- Song, G. and Atrens, A., 2003. Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance. **Advanced engineering materials**, 5 (12): 837-858.
- Song, G. and Song, S., 2006. Magnesium as a possible degradable bio-compatible material. In **45th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Magnesium Technology in the Global Age**, Montreal (p. 359).
- Song, G. and Song, S., 2007. A possible biodegradable magnesium implant material. **Advanced Engineering Materials**, 9 (4): 298-302.
- Song, G. and StJohn, D., 2002. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ. **Journal of Light Metals**, 2 (1): 1-16.
- Song, G., 2005. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. **Advanced Engineering Materials**, 7 (7): 563-586.
- Song, G., 2007. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. **Corrosion science**, 49 (4): 1696-1701.
- Song, G., Atrens, A. and Dargusch, M., 1998. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. **Corrosion science**, 41 (2): 249-273.
- Song, G., Bowles, A.L. and StJohn, D.H., 2004. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D. **Materials Science and Engineering: A**, 366 (1): 74-86.
- Song, G.L. and Atrens, A., 1999. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. **Advanced engineering materials**, 1 (1): 11-33.
- Song, G.L., 2011. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys. In **Corrosion of Magnesium alloys** (pp. 3-65).
- Song, Y.W., Shan, D.Y., Chen, R.S. and Han, E.H., 2007. Study on electroless Ni-P-ZrO₂ composite coatings on AZ91D magnesium alloys. **Surface Engineering**, 23 (5): 334-338.
- Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J. and Dias, G., 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. **Biomaterials**, 27 (9): 1728-1734.
- StJohn, D.H., Qian, M.A., Easton, M.A., Cao, P. and Hildebrand, Z., 2005. Grain refinement of magnesium alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 36 (7): 1669-1679.
- Switzer, E., 2005. Resorbierbares metallisches Osteosynthesematerial. **Hannover, Stiftung Tierärztliche Hochschule**, Diss.
- Şevik, H., 2011. Magnezyum alaşımlarının kontrollü atmosferde basınçlı döküm yöntemi ile üretilmesi v e alaşım elementlerinin özelliklere etkisinin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Tahmasebifar, A., 2011. An investigation of the microstructural and mechanical properties of tri-calcium phosphates doped with aluminum and fluoride ions. Doctoral dissertation, Middle East Technical University.
- Takenaka, T., Ono, T., Narazaki, Y., Naka, Y. and Kawakami, M., 2007. Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements. **Electrochimica Acta**, 53 (1): 117-121.
- Tan, L., Yu, X., Wan, P. and Yang, K., 2013. Biodegradable materials for bone repairs: a review. **Journal of Materials Science & Technology**, 29 (6): 503-513.

- Tao, W., Milin, Z., Zhongyi, N. and Bin, L., 2006. Influence of rare earth elements on microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloys. **Journal of Rare Earths**, 24 (6): 797-800.
- Tian, X., Wang, L.M., Wang, J.L., Liu, Y.B., An, J. and Cao, Z.Y., 2008. The microstructure and mechanical properties of Mg-3Al-3RE alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 465 (1-2): 412-416.
- Trumbo, P., Schlicker, S., Yates, A.A. and Poos, M., 2002. Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and amino acids. **Journal of the American Dietetic Association**, 102 (11): 1621-1630.
- Tsuji, T., Tamai, H., Igaki, K., Kyo, E., Kosuga, K., Hata, T., Okada, M., Nakamura, T., Komori, H., Motohara, S. and Uehata, H., 2001. Biodegradable polymeric stents. **Curr Interv Cardiol Rep**, 3 (1): 10-17.
- Uddin, M.S., Hall, C. and Murphy, P., 2015. Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants. **Science and technology of advanced materials**, 16 (5): 053501.
- Vojtěch, D., Kubásek, J., Šerák, J. and Novák, P., 2011. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. **Acta Biomaterialia**, 7 (9): 3515-3522.
- Waksman, R., Pakala, R., Kuchulakanti, P.K., Baffour, R., Hellinga, D., Seabron, R., Tio, F.O., Wittchow, E., Hartwig, S., Harder, C. and Rohde, R., 2006. Safety and efficacy of bioabsorbable magnesium alloy stents in porcine coronary arteries. **Catheterization and Cardiovascular Interventions**, 68 (4): 607-617.
- Wang, J., Fu, J., Dong, X. and Yang, Y., 2012. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Al-Sn-Y-Nd alloy. **Materials & Design**, 36: 432-437.
- Wang, Q., Chen, Y., Xiao, S., Zhang, X., Tang, Y., Zhao, Y., 2010. Study on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Nd alloys. **Journal of Rare Earths**, 28 (5): 790-793.
- Wei, S., Chen, Y., Tang, Y., Liu, H., Xiao, S., Niu, G., Zhang, X. and Zhao, Y., 2008. Compressive creep behavior of as-cast and aging-treated Mg-5 wt% Sn alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 492 (1-2): 20-23.
- Wei, S., Chen, Y., Tang, Y., Zhang, X., Liu, M., Xiao, S. and Zhao, Y., 2009. Compressive creep behavior of Mg-Sn-La alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 508 (1-2): 59-63.
- Wells, W.H., Wells, V., 2001. The Lanthanides, Rare Earth Metals. In: Bingham E, editor. *Metals and metal compounds, compounds of inorganic nitrogen, carbon, oxygen, and halogens*. **New York: Wiley**. 423458.
- Wen, Z., Wu, C., Dai, C. and Yang, F., 2009. Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid. **Journal of Alloys and Compounds**, 488 (1): 392-399.
- Windhagen, H., Radtke, K., Weizbauer, A., Diekmann, J., Noll, Y., Kreimeyer, U., Schavan, R., Stukenborg-Colsman, C. and Waizy, H., 2013. Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study. **Biomedical engineering online**, 12 (1): 62.

- Witte, F., 2010. The history of biodegradable magnesium implants: a review. **Acta biomaterialia**, 6 (5): 1680-1692.
- Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H.A., Kaese, V., Pisch, A., Beckmann, F. and Windhagen, H., 2006. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. **Biomaterials**, 27 (7): 1013-1018.
- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C.J. and Windhagen, H., 2005. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials**, 26 (17): 3557-3563.
- Wu, G., Fan, Y., Gao, H., Zhai, C. and Zhu, Y.P., 2005. The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D. **Materials Science and Engineering: A**, 408 (1-2): 255-263.
- Xi, H., Jihua, C., Hongge, Y., Bin, S., Guanghao, Z. and Chongming, M., 2013. Effects of minor Sr addition on microstructure and mechanical properties of the as-cast Mg-4.5 Zn-4.5 Sn-2Al-based alloy system. **Journal of Alloys and Compounds**, 579: 39-44.
- Xiao, W., Jia, S., Wang, J., Yang, J. and Wang, L., 2008. The influence of mischmetal and tin on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-5Al-based alloys. **Acta materialia**, 56 (5): 934-941.
- Xiao, W., Jia, S., Wang, L., Wu, Y. and Wang, L., 2010. Effects of Sn content on the microstructure and mechanical properties of Mg-7Zn-5Al based alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 527 (26): 7002-7007.
- Yang, M.B., Hou, M.B., Zhang, J., Pan, F.S., 2014. Effects of Ce, Y and Gd additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Sr magnesium alloy. Research article. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 24: 8, 2497-2506.
- Yang, M.B., Qin, C.Y., Pan, F.S., Zhou, T., 2011. Comparison of effects of cerium, yttrium and gadolinium additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-1Mn magnesium alloy. **Journal of Rare Earths**, 29 (6): 550-557.
- Yarkadaş, G., Kumruoğlu, L.C. and Şevik, H., 2018. The effect of Cerium addition on microstructure and mechanical properties of high pressure die cast Mg-5Sn alloy. **Materials Characterization**, 136: 152-156.
- Yi, S.B., Zaefferer, S. and Brokmeier, H.G., 2006. Mechanical behaviour and microstructural evolution of magnesium alloy AZ31 in tension at different temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, 424 (1-2): 275-281.
- Yu, X., Jiang, B., Yang, H., Yang, Q., Xia, X. and Pan, F., 2015. High temperature oxidation behavior of Mg-Y-Sn, Mg-Y, Mg-Sn alloys and its effect on corrosion property. **Applied Surface Science**, 353: 1013-1022.
- Zeng, R., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N. and Blawert, C., 2008. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. **Advanced Engineering Materials**, 10 (8).
- Zhang, Q., Libo, T., Cheng, L., Jiang, Z., Jian, Meng. And Zhang, H., 2015. Effect of Ce/La microalloying on microstructural evolution of Mg-Zn-Ca alloy during solution treatment. **Journal of Rare Earths**, 33 (1): 70-76.
- Zhang, S., Zhang, X., Zhao, C., Li, J., Song, Y., Xie, C., Tao, H., Zhang, Y., He, Y., Jiang, Y. and Bian, Y., 2010. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. **Acta biomaterialia**, 6 (2): 626-640.

- Zhang, X., Yuan, G., Niu, J., Fu, P. and Ding, W., 2012. Microstructure, mechanical properties, biocorrosion behavior, and cytotoxicity of as-extruded Mg–Nd–Zn–Zr alloy with different extrusion ratios. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 9: 153-162.
- Zhang, X.P., Chen, Y.G., Xiao, S.F., Tang, Y.B., Gao, Niu, Wei, S.H. and Zhao, Y.H., 2008. Microstructure, tensile properties and compressive creep resistance of Mg-(5–8.5)% Sn-2% La alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 18: 299-305.
- Zhang, Z. and Morin, G., 2004. Effect of inhibitor gas on mould-magnesium reactions in investment casting. **Magnesium Technology**, 197-202.
- Zhao, C., Pan, F., Zhao, S., Pan, H., Song, K. and Tang, A., 2015. Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg–Sn implant alloys prepared by sub-rapid solidification. **Materials Science and Engineering: C**, 54: 245-251.
- Zhao, C.Y., Pan, F.S. and Pan, H.C., 2016. Microstructure, mechanical and biocorrosion properties of as-extruded Mg–Sn–Ca alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 26 (6):1574-1582.
- Zhao, H.D., Qin, G.W., Ren, Y.P., Pei, Chen D., Guo, Y., 2010. Microstructure and tensile properties of as-extruded Mg–Sn–Y alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 20 (2): 493-497.
- Zhao, H.D., Qin, G.W., Ren, Y.P., Pei, W.L. and Guo, Y., 2009. Isothermal sections of the Mg-rich corner in the Mg–Sn–Y ternary system at 300 and 400° C. **Journal of Alloys and Compounds**, 481 (1-2): 140-143.
- Zhao, M.C., Liu, M., Song, G. and Atrens, A., 2008. Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91. **Corrosion Science**, 50 (7): 1939-1953.
- Zheng, Y., 2015. Magnesium alloys as degradable biomaterials. **CRC Press**.
- Zhou, B.C., Shang, S.L. and Liu, Z.K., 2014. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the Sn–Sr and Mg–Sn–Sr systems. **Calphad**, 46: 237-248.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1986 yılında Erzurum'un Tortum ilçesinde doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise eğitimini İzmir'in Kemalpaşa ilçesinde tamamladı. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünü kazandı ve 2009 yılında lisans eğitimini tamamladı. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Eylül 2009-Ocak 2012 tarihleri arasında Yüksek Lisans öğrenimine devam etti. Şubat 2011 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2012 yılında Selçuk Üniversitesi Fizik Anabilim Dalından Yüksek Lisans derecesiyle mezun oldu. Şubat 2013 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.