



LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**MAGNEZYUM ALAŞIMLARA HİDROFOBİK ÖZELLİK
KAZANDIRILARAK KOROZYON DİRENCİNİN ZAMANA
BAĞLI İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGE KAMACI

TEMMUZ 2021



LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

MAGNEZYUM ALAŞIMLARA HİDROFOBİK ÖZELLİK
KAZANDIRILARAK KOROZYON DİRENCİNİN ZAMANA
BAĞLI İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZGE KAMACI

DANIŞMAN

DOÇ.DR. HASAN KÖTEN

TEMMUZ 2021

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt ederim.

Özge KAMACI

Danışmanlığını yaptığım işbu tezin tamamen öğrencinin çalışması olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığını taahhüt ederim.

Doç.Dr. Hasan KÖTEN

İMZA SAYFASI

Özge Kamacı tarafından hazırlanan ‘MAGNEZYUM ALAŞIMLARA HİDROFOBİK ÖZELLİK KAZANDIRILARAK KOROZYON DİRENCİNİN ZAMANA BAĞLI İNCELENMESİ’ başlıklı bu yüksek lisans tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Hasan KÖTEN

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler

Prof. Dr. Abdülmecid TÜRÜT

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI

İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa

Tez Savunma Tarihi: 14/07/2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi hazırlamamda bilgilerini benimle paylaşan, değerli katkılardan dolayı hocam ve danışmanım olan Sayın. Doç. Dr. Hasan Köten'e teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans sürecimiz boyunca, yazdığımız projelerde bizleri yönlendirdiği için ayrıca kendilerine teşekkürlerimizi sunarız.

Tezimin deneysel kısımlarında bana her türlü katkıyı sağlayan, laboratuvarının kapılarını bana sonuna kadar açan, maddi manevi tüm desteğiyle en zor zamanımda yanımda olan, Sayın hocam Prof.Dr. Sevda Avcı'ya çok teşekkür ederim.

Yine tezimin en önemli kısımlarından biri olan biyo uyumluluk testlerini gerçekleştirmemde bana koşulsuz yardımcı olan çok değerli hocam Sayın.Dr. Öğretim üyesi Ümmühan Demir'e çok teşekkür ederim.

Tezimin deney kısmında eksik malzemlerimi tamamlamada yardımcı olan Sayın. Prof.Dr Turgay Çakmak hocama çok teşekkür ederim.

Tezimin analiz kısımlarında, zorlu koşullara rağmen hiçbir desteğini esirgemeyen Sayın.Öğretim. Görevlisi Enes Ataş hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Magnezyum alaşım plakaları bulmamda bana yardımcı olan Nur Plastik Otomotiv ürünleri satış pazarlama müdürü olan Sayın. Muammer Dikmen'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca manevi olarak her zaman yanımda olan, nice projeleri birlikte yapabilme hayalleri kurduğumuz her zaman bir telefon uzaklığında olan canım arkadaşım kıymetli dostum, Necla Yücel'e çok teşekkür ederim. Tezimde eksik malzemelerimi toparlamamda yardımcı olduğu için ayrıca kendisine teşekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi her türlü desteği bana sunan, her zaman arkamda duran canım babama çok teşekkür ederim. Hayatımın her alanında yanımda olan, her düştüğümde beni

kaldırıp daha da güçlü olmamı sağlayan, neşe kaynağım, canım anneme çok teşekkür ederim. Yine her adımda yanımda olan, bana benden daha çok inanan motivasyon kaynağım, öteki yarım herşeyim Güncem'e bitmez tükenmez sabırından dolayı çok teşekkür ederim.

ÖZET

**MAGNEZYUM ALAŞIMLARA HİDROFOBİK ÖZELLİK
KAZANDIRILARAK KOROZYON DİRENCİNİN ZAMANA
BAĞLI İNCELENMESİ**

ÖZGE KAMACI

Yüksek Lisans Tezi, Nano Bilim ve NanoMühendislik Ana Bilim Dalı,
Nano Bilim ve Nanomühendislik Programı

Danışman: Doç. Dr. Hasan KÖTEN

Bu tez çalışmasında, AZ31B magnezyum alaşımının korozyona olan direncinin zamana karşı değerlendirilmesi yapılmıştır. AZ31B, magnezyum alaşımı korozyona olan hassasiyetinden ötürü eleforetik kaplama yöntemiyle kaplanması uygun görülmüştür. Elektroforetik kaplama yöntemiyle tek adımda, biyo uyumlu malzemelerle alaşım yüzeylerinin pratik olarak kaplanması yapılabilmektedir. Magnezyumun korozyona olan hassasiyetinin giderilmesi amacıyla, alaşım yüzeylerinin karakterizasyonu değiştirilmiştir. Alaşımların kaplanmasıyla yüzey karakterizasyonu süperhidrofobik ve hidrofobik hale getirilmiştir. Stearik asit ve magnezyum nitrat içerikli kaplama malzemeleri alaşımların, yüzey enerjisinin düşürülmesi hedeflenmiştir.

Yüzey kaplaması yapılmış alaşımların, korozyona olan dirençlerinin kaplanmamış alaşım örneklerine göre yüksek olduğu gösterilmiştir. Tez çalışmasının özgün değerlerini tartışmak gerekirse, AZ31B alaşımları ilk defa uzun süre limitinde koroziyon sınırlarında bekletilip kaplama sayesinde hidrofobik özelliğini koruduğu görülmüştür. Yine AZ31B alaşımı biyo implant ham malzemesi olarak kullanıldığından yine ilk defa vücut koşullarını simüle eden ortamda korozyona uğraması değerlendirilmiştir. Kaplanmış AZ31B numunelerinin yaklaşık bir ay kadar DMEM içinde stabilizasyonlarını korudukları gösterilmiştir. Kaplama örnekleri olarak alınan

K.10AZ31B, K.12AZ31B alaşımlarının, süperhidrofobik yüzey karakterizasyonunda olduğu, K.8AZ31B ve K.D.10AZ31B örneklerinin hidrofobik olarak kaplandığı gösterilmiştir. Yine ilk defa bu konsantrasyonlarda AZ31B örnekleri kaplaması yapılmıştır. Kaplama örneklerinin başarıyla yapıldığı ve uzun bir müddet hem %3.5 NaCl ortamında hem de içinde antibiyotik barındıran DMEM içinde kaplamaların varlığının devam ettiğı gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: AZ31B, Korozyon Direnci, Elektroforetik Kaplama, Stearik asit, Biyo implant

ABSTRACT
TIME-DEPENDENT EXAMINATION OF CORROSION
RESISTANCE BY FEATURING MAGNESIUM ALLOYS WITH
HYDROPHOBIC PROPERTIES

ÖZGE KAMACI

Master Thesis, Nano Science and NanoEngineering, Nano Science and
Nanoengineering Program

Advisor: Doç. Dr. Hasan KÖTEN

June, 2021

In this thesis, the corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy was evaluated against time. Because of its sensitivity to corrosion, AZ31B magnesium alloy was chosen to be coated with electrophoretic coating method. With the electrophoretic coating method, it is possible to coat the alloy surfaces practically with biocompatible materials in one step.

The characterization of the alloy surfaces has been changed in order to eliminate the susceptibility of magnesium to corrosion. Surface characterization has been made superhydrophobic and hydrophobic by coating the alloys. Stearic acid and magnesium nitrate-containing coating materials are aimed to reduce the surface energy of alloys.

It has been shown that the corrosion resistance of the surface coated alloys is higher than the uncoated alloy samples. To discuss the authenticity of the thesis, it was observed for the first time that AZ31B alloys were kept in corrosive liquids for a long time and preserved their hydrophobic properties thanks to the coating. Since AZ31B alloy is used as a bio implant raw material, corrosion has been evaluated for the first time in an environment simulating body conditions. Coated AZ31B samples have been shown to retain their stabilization in DMEM for approximately one month. It has been shown that K.10AZ31B, K.12AZ31B alloys taken as coating samples have

superhydrophobic surface characterization, and K.8AZ31B and K.D.10AZ31B samples are hydrophobic coated. For the first time, AZ31B samples were coated at these concentrations. It has been shown that the coating samples were made successfully and the coatings continued for a long time both in 3.5% NaCl environment and in DMEM containing antibiotics.

Keywords: AZ31B, Corrosion Resistance, Electrophoretic Coating, Stearic acid, Bio implant

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
TABLO LİSTESİ.....	xv
KISALTMALAR.....	xvii
1.GİRİŞ	1
1.1 MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	1
1.2 MAGNEZYUM YATAKLARI VE DÜNYADAKİ REZERVLERİ.....	2
1.3 MAGNEZYUM ALAŞIMLARI ÇEŞİTLERİ VE MAGNEZYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	3
1.3.1 En sık Kullanılan Magnezyum Alaşımlar ve Sınıflandırma Yöntemleri	4
2.MAGNEZYUM BİYO İMPLANTLARI	6
2.1. MEDİKAL ALANDA MAGNEZYUM ALAŞIMLARIN KULLANIMI, BİYOMATERYALLERİN TANIMI	6
2.2 VÜCUTTA KULLANILAN İMPLANTLARIN ÖZELLİKLERİ.....	7
2.3 İMPLANTLARDA KULLANILAN MALZEMELER.....	9
2.3.1 Paslanmaz Çelik Bazlı İmplantlar	9
2.3.2 Kobalt-Kromyum Alaşım Bazlı İmplantlar.....	11
2.3.3 Titanyum Bazlı Alaşım İmplantlar	12
2.3.4 Polimer Bazlı İmplantlar.....	13
2.4. MAGNEZYUM BİYO İMPLANTLAR.....	15
2.4.1 Kullanım Alanlarına Göre İmplantlar	15
2.4.1.1 Vasküler Cerrahide Magnezyum İmplantlar.....	15
2.4.1.2 Ortopedik Uygulamalarda Magnezyum İmplantlar	17
3. MAGNEZYUMUN YAPISAL KISITLAYICI ÖZELLİKLERİ	18
3.1 SÜNEKLİLİK.....	19
3.2 SAFSIZLIK.....	20
3.3 VÜCUT SIVISINDA MAGNEZYUMUN KOROZYONA UĞRAMASI	22
3.3.1 Protein ve Protein Gruplarının Magnezyum Biyoimplantları Korozyona Uğratma Mekanizmaları	23
3.4. Magnezyum implantlarda Geleceğe Dönük Yaklaşımlar	23
4.KOROZYON	24
4.1 KOROZYONUN TANIMI.....	24
4.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Tanımı.....	26

4.2. KOROZYON ÇEŞİTLERİ	28
4.2.1 Galvanik Korozyon	29
4.2.2. Oyuk (Pitting) Korozyon	32
4.2.3 Çatlak Korozyonu	34
4.2.4 Tanecikler Arası Korozyon	35
4.2.5 Seçici Korozyon	37
4.2.6 Aşındırma (Erozyon) Korozyonu	39
4.2.7 Gerilim Korozyonu Çatlakları	41
4.2.8 Yorulma Korozyonu	44
5.KOROZYONU ÖNLEME YÖNTEMLERİ	46
5.1 ALAŞIMA YENİ ELEMENTLER EKLEMESİ	46
5.2 İYON İMPLANTASYONU	48
5.3 METALLERİN TANECİK YAPILARININ KÜÇÜLTÜLMESİ	50
5.3.1 Hızlı Soğutma İşlemi İle Tanecik Yapsının Küçültülmesi	50
5.3.2 Isıtma işlemi İle Tanecik Yapısının Küçültülmesi	51
5.4 KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME METODU (CVD)	52
5.5 ANOTLAMA	54
5.6 ORGANİK BİLEŞİKLER VE POLİMERLERLE KAPLAMA	57
5.6.1 Sol-Jel Metodu	57
5.7 ELEKTRO DEPOLAMA	60
5.7.1 Elektroforetik Kaplama	63
5.7.1.1 Elektroforetik Kaplama Mekanizması	65
5.7.1.2 Elektroforetik Kaplama Parametreleri	66
7.YÖNTEM	93
7.1 Deneyisel Çalışmada Kullanılan Malzemeler	93
7.2 YÖNTEM	95
7.2.1 Numune Hazırlanması	95
7.2.2 Elektro Depolama Deneyi İçin Kimyasal Solüsyonların Hazırlanması	96
7.2. 3 Elektro Depolama (Elektroforetik Depolama) Düzenegi ve Kaplama İşlemleri	97
7.2.4 Korozyon Deneyi	98
7.2.5 Koroziv AZ31B numunelerinin Karakterizasyon Deneyleri	100
8.SONUÇ	100
8.1 SEM GÖRÜNTÜLERİ SONUÇLARI	100
8.2 EDX SONUÇLARI	112

8.3 SU İLE TEMAS AÇISI (WCA) SONUÇLARI.....	123
9.TARTIŞMA	127
9.1 SEM GÖRÜNTÜLERİNİN YORUMU	130
9.2 EDX ANALİZ YORUMU.....	135
9.3 SU İLE TEMAS AÇISININ YORUMU	141
KAYNAKÇA.....	146
ÖZGEÇMİŞ	160
EKLER. (TABLE-1) AZ31B.....	

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Biyoimplantların vücuttaki kullanımları ve materyallerin bölgesel yerleşimi	8
Şekil. 2 : a) Kobalt krom alaşımının farklı sıvı ortamlarında iyon kaçıışı b) Nikel-krom alaşımdan farklı sıvı ortamlarında iyon kaçıışı.....	12
Şekil. 3 Xu ve ark, iki farklı uygulama ile balon stentlerin korozyona tepkisi.....	17
Şekil.4 Korozyon-safsızlık ilişkisi	21
Şekil. 5 Korozyon döngüsü.....	25
Şekil.6 Sulu ortamda $Fe(OH)_2$ oluşum mekanizması.....	27
Şekil. 7 Korozyon Çeşitleri	29
Şekil. 8 %3.5 NaCl solüsyonuna batırılan AZ31-Ni alaşımlarının dakikalara göre galvanik korozyon görüntüleri a) AZ31 nikel ile bağlanmamış yüzeyi b) AZ31-Ni 0. dakika kalın koroziyon ürün c) AZ31-Ni 40. dakika. d) AZ31-Ni 60. dakika kalın galvanik korozyon ürünü.....	31
Şekil.9 Klor iyonun metal pasif filmini bozup oyuk korozyon oluşturma şeması	32
Şekil.10 Tanecikler Arası Korozyon.....	36
Şekil.11 AE81 magnezyum alaşımda alüminyum içeriğinin yoğunluğu bakımından taneler arası korozyona uğrama morfolojisi.....	37
Şekil.12 Magnezyuma karışan eser elementlerin alaşımları, korozyona uğratma oranları	48
Şekil. 13 CVD yöntemi kurulum şeması	54
Şekil. 14 Sol-Jel işlem basamakları	59
Şekil. 15 Elektrodepolama Şematik Gösterimi	61
Şekil.16 Elektrodepolama metodunda, giriş ve çıkışa ait parametreler	63
Şekil.17 a) katodik elektroforetik elektrodepolama b) anodik elektroforetik elektrodepolama	65

Şekil. 18 Süspansiyonda ki Zeta Potansiyeli	69
Şekil.19 Yüzeyin su ile temas davranışları	74
Şekil. 20 Alüminyum alaşımların elektrodopolama ile Ni/SA ile kaplamalarının SEM görüntüsü.....	78
Şekil. 21 10. Dakika da en iyi kaydedilmiş kaplama WCA derecesi ve kaplama morfolojisi, Gül yaprağı şeklindedir	79
Şekil. 22 E.1 (a,b), E.2 (c,d), E.3 (e,f), E4 (g,h)	82
Şekil. 23 Nikel ile kaplanmış magnezum alaşımın Self-assembly oluşum şeması ..	85
Şekil. 24 SA-HAP, SAMS metoduyla kaplanması sonucu SEM görüntüsü	89
Şekil. 25 Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	94
Şekil. 26 : Elektro depolama Düzeneği.....	95
Şekil. 27 Ultrasonik temizleyici ve kaplanmaya hazır AZ31B plaka	96
Şekil. 28 Hazırlanmış kaplama solüsyonu	97
Şekil. 29 : Elektro depolama Düzeneği.....	98
Şekil. 30 Numunelerin kaplanması İşlemi	98
Şekil.31 Yukarıda ki şekilde, %3.5 NaCl içinde korozyona bırakılmış AZ31B numuneleri ve Alttaki şekilde DMEM içinde korozyona bırakılmış AZ31B numune çifti	100
Şekil. 32 SA/Mg ⁺² : (8/1) K.8.AZ31B koroziif ortama sokulmamış kaplama yapılmış görüntüsü.....	101
Şekil. 33 SA/Mg ⁺² elektro depolama sonrası katot.....	102
Şekil. 34 SA/Mg ⁺² : (8/1) : K.8. AZ31B 2 Hafta oda koşullarında bekleyip 1 hafta boyunca koroziif ortamda bekletilmiş görüntüsü.....	102
Şekil.35 SA/Mg ⁺² : 8/1: K.8.AZ31B 4. Hafta sonunda koroziif ortamda bekletilmiş görüntüsü.....	103
Şekil. 36 SA/Mg ⁺² : (10/1) K.10.AZ31B 1. Hafta koroziif ortamda bekletilmiş görüntüsü.....	103

Şekil. 37 SA/Mg ⁺² : (10/1) K.10.AZ31B 4. Haftanın sonunda korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü.....	104
Şekil. 38 . SA/Mg ⁺² : (12/1) K.12.AZ31B 1. Hafta korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü.....	104
Şekil. 39 . SA/Mg ⁺² : (12/1) K.12.AZ31B 3. Haftanın sonunda korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü.....	105
Şekil. 40 K.S.AZ31B 1. Hafta korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü	106
Şekil. 41 K.S.AZ31B 3. Haftanın sonunda korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü	106
Şekil. 42 K.15.AZ31B SA/Mg ⁺² :(15/1) Denemek amacıyla 1. Hafta korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü	107
Şekil. 43 . K.D.10. AZ31B SA/Mg ⁺² : (10/1) 1.Hafta ,DMEM içinde bekletilmiş görüntüsü.....	108
Şekil. 44 K.D.10. AZ31B SA/Mg ⁺² : (10/1) 3. Hafta sonunda sonunda DMEM içinde bekletilmiş görüntüsü	108
Şekil. 45 K.D.10.AZ31B SA/Mg ⁺² : (10/1) 3. Hafta sonunda sonunda DMEM içinde bekletilmiş yakın görüntüsü	109
Şekil. 46 ve Şekil. 47 K.8.AZ31B -1. ve 2. Tekrar ölçümü.....	123
Şekil. 48 K.8.AZ31B -3. Tekrar Ölçümü.....	123
Şekil. 49 ve Şekil. 50 K.10.AZ31B 1. Ve 2.Tekrar Ölçümü	124
Şekil. 51 ve Şekil. 52 K.12AZ31B 1. Ve 2. Tekrar Ölçümü	125
Şekil. 53 K.12AZ31B 3. Tekrar Ölçüm	125
Şekil. 54 ve Şekil. 55 K.15.AZ31B 1. Ve 2. Tekrar Ölçüm	126
Şekil. 56 ve Şekil. 57 K.S AZ31B 1. Ve 2. Tekrar Ölçüm	126
Şekil. 58 ve Şekil. 59 K.D.AZ31B 1. Ve 2.Tekrar Ölçüm.....	127
Şekil. 60 K.D.AZ31B 3. Tekrar Ölçüm	127
Şekil. 61 AZ31 de sınır tane boyları ve farklı fazlar görülmektedir.	131
Şekil. 62 AZ31 numunelerinin iğnemsî süper hidrofobik kaplama SEM görüntüleri	131

Şekil. 63 14 gün boyunca 0.6 M NaCl solüsyonunda bekletilen, korozyona uğramış AZ61 magnezyum alaşım görüntüsü	133
Şekil. 64 Solda ki kaplama K.15.AZ31B , sağdaki kaplama K.10.AZ31B	134

TABLO LİSTESİ

Tablo.1 Magnezyum Fiziksel Özellikleri	2
Tablo.2 Çin ve diğer magnezyum üreticisi ülkelerin 2009-2011 seneleri arasındaki magnezyum üretim kapasiteleri gösterilmektedir	3
Tablo.3 ASTM kodlama Sistemi.....	5
Tablo.4 İmplant yapımında tercih edilen biyopolimerler	14
Tablo.5 Bazı polimerik kaplama malzemeleri ve korozyon -izleme teknikleri	57
Tablo. 6 Solventlerin dielektrik sabitleri ve kaplama süspansiyonu hazırlanırken olması gereken viskoz değerleri.....	68
Tablo. 7 Magnezyum Alaşım (AZ31B) içeriği ve Fiziksel Özellikleri	94
Tablo. 8 Hazırlanacak Süspansiyon Konsantrasyonları.....	97
Tablo. 9 K.8. AZ31B 1. Hafta EDX analiz sonucu	112
Tablo. 10 K.8. AZ31B 4.Hafta sonu , EDX analiz sonucu	113
Tablo. 11 K.10.AZ31B 1. Hafta EDX Analizi Sonucu.....	114
Tablo. 12 K.10.AZ31B 4. Hafta EDX Analiz Sonucu.....	115
Tablo. 13 K.12.AZ31B 1. Hafta EDX Sonucu	116
Tablo.14 K.12.AZ31B 3. Haftanın sonu EDX analiz sonucu.....	117
Tablo. 15 Kaplanmamış .K.S.AZ31B 1. Hafta EDX analiz sonucu	118
Tablo. 16 Kaplanmamış .K.S.AZ31B 3. Haftanın Sonu EDX Analizi.....	119
Tablo. 17 . K.15. AZ31B 1. Hafta EDX Analiz Sonucu.....	120
Tablo. 18 K.D.10. AZ31B 1. Hafta EDX Analiz Sonucu	121
Tablo. 19 K.D.10. AZ31B 3. Hafta sonu EDX analiz Sonucu	122

Tablo.20: K.8.AZ31B Temas açısı sonuçları.....	124
Tablo. 21 K.10.AZ31B Temas açısı sonuçları.....	124
Tablo. 22 K.12.AZ31B Temas açısı sonuçları.....	125
Tablo. 23 K.15.AZ31B Temas açısı sonuçları.....	126
Tablo. 24 K.S.AZ31B Temas açısı sonuçları.....	126
Tablo. 25 K.D.10.AZ31B Temas açısı sonuçları.....	127
Tablo. 26 K.8.AZ31B 1. ve 4. Hafta C, O, Mg ⁺² ağırlıkça elementel değişimi.....	137
Tablo. 27 K.10.AZ31B 1. ve 4. Hafta ağırlıkça C, O, Mg ⁺² elementel değişimi...	138
Tablo. 28 K.12.AZ31B 1. Ve 3. Hafta ağırlıkça C, O, Mg ⁺² elementel değişimi..	139
Tablo. 29 K.S.AZ31B 1. ve 3. Hafta ağırlıkça C, O, Mg ⁺² elementel değişimi ...	140
Tablo. 30 K.D.10.AZ31B 1. ve 3. Hafta ağırlıkça C, O, Mg ⁺² elementel değişimi	141
Tablo. 31 Örneklerin konsantrasyonlarına göre WCA ° dereceleri	145

KISALTMALAR

AGS:	Basra Körfezi Deniz Suyu
Al:	Alüminyum
Al ₂ O ₃ :	Alüminyum oksit
AQ80M:	Magnezyum alaşım
ASTM:	American Society for Testing and Materials
AZ:	Alüminyum- Çinko alaşım serisi
AZ31:	Magnezyum alaşım
AZ31B:	Magnezyum alaşım
AZ80:	Magnezyum alaşım
AZ91:	Magnezyum alaşım
AZ91D:	Magnezyum alaşım
BCC:	Body centre cubic
C:	Karbon
C ₂ H ₅ OH:	Etanol
Ca:	Kalsiyum
CaP:	Kalsiyum Fosfor
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH:	Stearik Asit
Cl ⁻ :	Klor iyonu
Co/SA:	Kobalt/ Stearik asit
CoCrMo:	Kobalt Krom Molibden
CoNiCrMo:	Kobalt Nikel Krom Molibden
Cr ₂ O ₃ :	Kromik oksit
Cyclic stress:	Dolaşımsal gerilim
DMEM:	Dulbecco's Modified Eagle's Medium
Dy:	disprozyum

EDX: Enerji Dağılımı X ışını Spektroskopisi
EIS: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EPD: Elektroforetik Depolama
EV31: Eser element içerikli magnezyum alaşım
Fe (OH)₂: Demir oksit
Fe⁺²: Demir iyonu
Gd: Gadolinyum
Ge: Germanyum
GPTMS: Glisidoksipropil trimetoksisilan
H₂SO₄: Sülfürik asit
HA: Hard Anotlama
HAP: Hidroksi apatit
HCL: Hidroklorik asit
HF: Hidrojen florür
JDBM: Mg-Nd-Zn-Zr içerikli stent
La: Lantan
MAO: Mikro Ark Oksidasyon
Maq⁺²: Hidratlanan metal
Mg⁺²: Magnezyum iyonu
Mg(NO₃)₂. 6H₂O: Magnezyum Nitrat Hegzahidrat
Mg(OH)₂: Magnezyum hidroksit
MgAl₂O₄: Magnezyum alüminat
MgF₂: Magnezyum florür
MgO: Magnezyum oksit
M_m: metal bağlanan kısım
MTES: Metil trimetil oksil silane
Na: Sodyum
NaCl: Sodyum klorür
NaOH: Sodyum hidroksit

Nd: Neodimyum
Ni⁺²/SA: Nikel/ Stearik asit
NZ30K: Magnezyum alaşım
O: Oksijen
P: Fosfor
PDLLA: Poli D,L laktik asit
PDMS: Polidimetilsiloksan
PE: Polietilen
PEI: Polietilenimin
PMMA :Polymethyl methacrylate, Pleksi
PO₄⁻³: Fosfat
PP: Polipropilen
PS: Polisülfon
PTFE: Politetrafloroetilen , Teflon
PU: Poliüretan
QE22: Eser element içerikli magnezyum alaşım
SA/Mg⁺²: Steaik asit/Magnezyum nitrat
SA: Stearik asit
SAMs: Self assembled monolayers
SBF: Simulated Body Fluid
SEM: Taramalı elektron mikroskobu
Si: Siliyum
SiC: Silisyum karbür
TEOS: Tetra etil orto silikat
TETA: Tri etilen tetramin
Ti: Titanyum
Ti-6Al-4V: Titanyum alaşım
TiO₂: Titanyum oksit :
TMOS: Tetra metil ortosilikat

TZ51: Magnezyum alaşım

V: Vanadyum

WCA: Su ile temas açısı

WE43: Magnezyum alaşım

Y: İttriyum

ZE41: Eser element içerikli magnezyum alaşım

Zn: Çinko

ZnO: Çinko oksit

Zr: Zirkonyum

1.GİRİŞ

1.1 MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Magnezyum alaşımları ve magnezyum metali günümüzde hemen hemen her alanda, her sanayi kolunda günlük hayatımızı kolaylaştıran birçok cihaz, teknolojik uygulamalar gibi yaşamamızı etkileyen birçok yerde araç ve gereç olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Magnezyum metal ve alaşımlarından elde edilen ürün ve uygulamaları, farketmesek de hayatımızın birçok alanında ihtiyaçlarımızı karşılamak adına araç olarak direkt veya indirekt olarak kullanılmaktayız.

Magnezyum ve magnezyum alaşımların temel özelliklerine bakıldığında genel olarak hafif ancak dayanımları yüksek materyallerdir. Bu özelliklerinden ötürü birçok sanayi kolunda rahatça işlenip kullanıma uygundurlar. Ancak magnezyum metal olarak sanayide kullanımı pek yaygın değildir çünkü düşük dayanımdan ötürü tercih edilmez. Sanayi sektörlerinde kullanımı sırasında mutlaka alaşımlandırılarak kullanımı tercih edilmektedir (Öztürk,2012).

Magnezyumun fiziksel özelliklerine bakıldığında, yeryüzünde dördüncü olarak en çok bulunan elementtir. Yer yüzünde bulunma hali silikat şeklinde olmaktadır. Kaya parçaları üzerinde diğer elementlere göre yoğunluk olarak beşinci sırada bulunmaktadır. Sulu yani deniz ve okyanuslarda iyonik olarak ikinci olarak en fazla bulunan elementtir (Teng ,2017).

Magnezyumun atom numarası 12'dir. Atom ağırlığı 24,3050g/mol olarak belirlenmiştir. Periyodik tabloda alkali element grubunda II sütuna yerleşmiştir. Yoğunluğu 1,738 g/cm³ olup, düşük yoğunluğa sahiptir. Düşük yoğunluğu ve hafifliğinden ötürü işlenmesi kolay metallerdendir. Erime sıcaklığı 650° C , kaynama noktası 1090° C'dir (Teng,2017). Renk olarak şeffaf gümüş beyazdır, esneme katsayısı (Young's modulus) 41-45 GP olarak belirlenmiştir. Bunun yanında yüksek ısı ve elektriksel iletkenliğe sahip olup elektromagnetik radyasyona karşı dirençlidir (Manakari, vd ,2017). Saf magnezyumun termal iletkenliği 156 W m⁻¹K⁻¹ olarak belirtilmiştir. Yine saf magnezyumun mekanik özelliklerine bakıldığında maksimum

çekme mukavemeti (UTS) 11.5 Mpa, gerilim akma dayanımı (yield strength) 2,5 Mpa olarak belirtilmiştir (Li, vd; 2020). Kristal yapı olarak da ortam koşullarında hegzagonal sıkı paket yapısında bulunmaktadır (Li, vd; 2010).

Atom No.	12
Atom Ağırlığı	24,31 g
Renk	Gümüş grisi
Yoğunluk	1,738 g.cm ⁻³ 20 °C'de 1,58 g.cm ⁻³ 650 °C'de (l)
Ergime Noktası (T _{erg})	650 °C
Buharlaşma Noktası (T _{buh})	1107 °C
Sertlik (500 kg yük, 10 mm'lik bilya)	2,0 Mohs (30 Brinel)
Kristal Yapısı	Hegzagonal sıkı paket
Yanma Isısı	25020 kJ.kg ⁻¹
Alev Sıcaklığı	~ 2880 °C
Ergime Isısı	368 kJ.kg ⁻¹
Buharlaşma Isısı	5272 kJ.kg ⁻¹
Özgül Isı	1025 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹ 20 °C'de
Buhar Basıncı	20 Pa 527 °C'de (s) 360 Pa 650 °C'de (l) 1400 Pa 727 °C'de
Valans Durumu	Mg ²⁺
Viskozite	1,25 cp 650 °C'de (l)
Elastik Modülü	Gerilim Halinde : 6,25 x 10 ⁶ psi Büküm Halinde : 2,5 x 10 ⁶ psi Poisson Oranı : 0,33

Tablo.1 Magnezyum Fiziksel Özellikleri (Yiğit, 2004 yük.lis.tez İTÜ, 2004 s,4)

1.2 MAGNEZYUM YATAKLARI VE DÜNYADAKİ REZERVLERİ

Magnezyum farklı bileşikler halinde okyanuslarda, kayalarda, yer kabuğunda magnesite cevherinde, dolomit cevherinde ,karnalit cevherinde, brisit cevherinde, serpantin cevherinde, olivin cevherinde ve doğal yapılarda magnezyum içerikli bileşikler halinde bulunmaktadır. Magnezyum hiçbir zaman saf olarak doğada bulunmaz çeşitli doğal işlemler veya mekanik işleme prosedürleri ile magnezyum metali elde edilir. İçinde en fazla magnezyum elementi barındıran magnezit kaynaklarına bakıldığında dünyada yaklaşık 12 milyon ton kadar olduğu tahmin edilmektedir. İşlenebilir magnezit kaynaklarının bulunduğu ülkeler olarak Çin, Rusya, Kuzey Kore, Avusturalya, Slovakya, Brezilya, Türkiye, Hindistan ve Kanada olarak belirlenmiştir (Simandl vd,2007). (Tablo. 2 de verilmiştir)

Countries	Mine production (tonnes)			%
	2009	2010	2011	
China	501,000	654,000	661,000	86
Russia	37,000	37,000	37,000	5
Israel	19,405 (r)	23,309 (r)	30,000	4
Kazakhstan	21,000	21,000	21,000	3
Brazil	16,000	16,000	16,000	2
Ukraine	2,000	2,000	2,000	0
Serbia	1,500	1,500	1,500	0
USA	W	W	W	-
Total (rounded)	598,000	755,000	771,000	-

Source: USGS (2013), 2011 Minerals Yearbook, Magnesium, W – Withheld, r – reported figure

Tablo.2 Çin ve diğer magnezyum üreticisi ülkelerin 2009-2011 seneleri arasındaki magnezyum üretim kapasiteleri gösterilmektedir (European Commission ARES; 2014)

1.3 MAGNEZYUM ALAŞIMLARI ÇEŞİTLERİ VE MAGNEZYUM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Magnezyum kendi başına doğada saf olarak bulunmamaktadır. Ancak işlendikten sonra saf magnezyum metali eldesi sağlanmaktadır. Ayrıca saf magnezyum metalinin tek başına hegzagonal yapısı, germe çekme kuvvetindeki yetersizlik , korozyona olan direncinin zayıflığı gibi fiziksel olarak yetersiz özelliklere sahip olması, genellikle uygulanmasının yoğun olduğu sektörlerde alaşım halinde kullanımına yol açmaktadır. Genellikle magnezyumun kullanıldığı birçok alanda saf magnezyumun kullanımı sınırlıdır.

Magnezyum alaşım eldesi işlemlerini incelemek gerekirse, çeşitli metallerle birlikte eritip döküm yöntemi kullanılmaktadır. Magnezyum ve magnezyum alaşım ürünlerinin şekillendirme yöntemleri; formlandırma (dövere), ekstrüksiyon, haddeme olarak bilinmektedir. Magnezyum alaşım imalat yöntemlerinden; eritip kumla döküm, basınçlı kalıp yöntemi ile döküm, sürekli döküm, yarı sürekli döküm olarak kendi arasında sınıflanır. Teknolojinin gelişimi ile birlikte magnezyum alaşım imalat yöntemleride gelişim göstermiştir. En fazla gelişim ve çeşitlenme döküm yöntemlerinde olmaktadır. Şöyle ki; vakum altında döküm, yüksek basınçla birlikte döküm, sıkıştırma ile döküm, kalıp dökümde köpüklendirme ile döküm, ablasyon döküm, yarı katı döküm bunlardan bazılarıdır. Bu çeşitlenmenin nedeni özellikle, otomotiv ve uydu sistemleri yapımında kullanılan hafif metal olan magnezyumun

amaçlarına uygun en efektif kullanımını mümkün kılmak amacıyla düşünülmüştür (Luo.A vd, 2014).

1.3.1 En sık Kullanılan Magnezyum Alaşımlar ve Sınıflandırma Yöntemleri

Magnezyum alaşımlar birçok farklı sektörde kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımlar kullanıldıkları alan, işlemin gerektirdiği koşullara uygun olarak ticari tiplere ayrılmaktadır. Magnezyum alaşımların adlandırılması, içeriklerindeki magnezyum ve alaşımların yüzdelere göre numaralandırma sistemi ile universal olarak tanımlanmaktadır.

Endüstride kullanılan bu sisteme ASTM (American Society for testing and materials) sistemi adı verilir. Alfanoümerik kodlara göre alaşımlara kod numaraları verilmektedir.

Örnek olarak AZ91E-T6 alaşımı; ticari olarak bu kod sistemi ile isimlendirildiğinde, bu alaşımı kullanacak kişi ve kurumlar içeriğindeki elementlerin oranını ve alaşımın hangi elementlerden oluştuğunu bilmeleri açısından kolaylık sağlamaktadır. Buna göre AZ91E-T6 alaşımında; ilk kısım olan AZ: kullanıcıya alaşımın hangi temel elementlerden oluştuğunu göstermektedir. Bu örnekte AZ: Alüminyum ve çinkonun periyodik cetveldeki simgelerini kullanıcıya belirtip, alaşımın yüzde olarak en fazla bu iki elementten oluştuğunu göstermektedir. İkinci kısım olan 9 ve 1'e gelindiğinde; sırasıyla yuvarlatılmış oran olarak düşünülürse %9 alüminyum ve %1 çinkonun bu alaşımda yer aldığını simgelemektedir. Üçüncü kısım olan E harfi ise; standart sistemdeki beşinci ek elementi simgelemektedir. T6: alaşımın işlenirken kullanılan metodu belirtmektedir (Moosbrugger ; 2017) .

Standard four-part ASTM system of alloy and temper designations for magnesium alloys *

First part	Second part	Third part	Fourth part
Indicates the two principal alloying elements	Indicates the amount of the two principal alloying elements	Distinguishes between different alloys with the same percentages of the two principal alloying elements	Indicates condition (temper)
Consists of two code letters representing the two main alloying elements arranged in order of decreasing percentage (or alphabetically if percentages are equal)	Consists of two numbers corresponding to rounded-off percentages of the two main alloying elements and arranged in same order as alloy designations in first part	Consists of a letter of the alphabet assigned in order as compositions become standard	Consists of a letter followed by a number (separated from the third part of the designation by a hyphen)
A—aluminum; B—bismuth; C—copper; D—cadmium; E—rare earth F—iron; G—magnesium; H—thorium K—zirconium L—lithium M—manganese N—nickel P—lead Q—silver R—chromium S—silicon T—tin W—yttrium Y—antimony Z—zinc	Whole numbers	Letters of alphabet except I and O	F--as fabricated O--annealed H10 and H11—slightly strain hardened H23, H24, and H26-strain hardened and partially annealed T4--solution heat treated T5--artificially aged only T6--solution heat treated and artificially aged T8--solution heat treated, cold worked, and artificially aged

Tablo.3 ASTM kodlama Sistemi (Moosbrugger ; 2017)

Genel olarak magnezyum alaşımlardaki elementler ve kullanım amaçlarına bakılırsa;

Alüminyum: Genellikle %10 ile %6 kadar alüminyum magnezyum alaşım içeriğinde bulunmaktadır. Bu değerlerin yüzde olarak alaşım içinde olmasının nedeni uygun sünekliliği ve dayanımı alaşıma kazandırmaktır. Özellikle otomotiv sektöründe kullanılan magnezyum alaşımlarda sürünmeye karşı dayanım çok önemlidir. Sürünme direnci dökme demir ve alüminyum yardımıyla arabaların güç aktarım bileşenlerine kazandırılır. Sürünme direnci, yüksek sıcaklık ve sabit yük altında malzemenin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Özellikle magnezyum alaşımlar 125° -130° C lerde düşük stres altında dahi olsalar sürünme dirençleri düşer ve plastik deformasyona uğrarlar. Bu bilgi ile bağıntılı olarak magnezyum alaşımların alüminyum içerikli formuna ($Mg_{17} Al_{12}$) sahip bileşene çeşitli işlemler yapılarak sürünme direncinde iyileştirmeler yapılabilir (Zhu vd; 2012).

Kalsiyum: Özellikle kalsiyum ilavesi ile magnezyum alaşımların metalik yapı taşı olan tanecik boyutlarının küçültülmesi gerçekleştirilir. Bu şekilde alaşımın mekanik özellikleri sağlamlaştırılır. Magnezyum alaşımlara eklenen kalsiyum miktarı

genellikle %0.3 kadar olup malzemenin termal ve mekanik özelliklerini iyileştirir. Ayrıca sürünme direncini artırır.

Seryum: Magnezyum alaşımına eklenen seryum elementi korozyon direncini artırmaktadır. Magnezyum- seryum alaşımından yapılan malzemenin esnekliğinin arttığı ancak malzemenin akma mukavemetinin düştüğü bilinmektedir.

Bakır: Magnezyum alaşımı içindeki bakır elementi, hem oda sıcaklığında, hem yüksek sıcaklıkta da malzemenin mukavemetini artırmaktadır. Ancak magnezyum alaşım içinde bakır elementi; oran olarak % 0.05'den fazla bulunduğunda, korozyon direncinde ve malzemenin sünekliğinde azalma olduğu bilinmektedir (Moosbrugger ,2017; Yang vd, 2008).

2.MAGNEZYUM BİYO İMPLANTLARI

2.1. MEDİKAL ALANDA MAGNEZYUM ALAŞIMLARIN KULLANIMI, BİYOMATERYALLERİN TANIMI

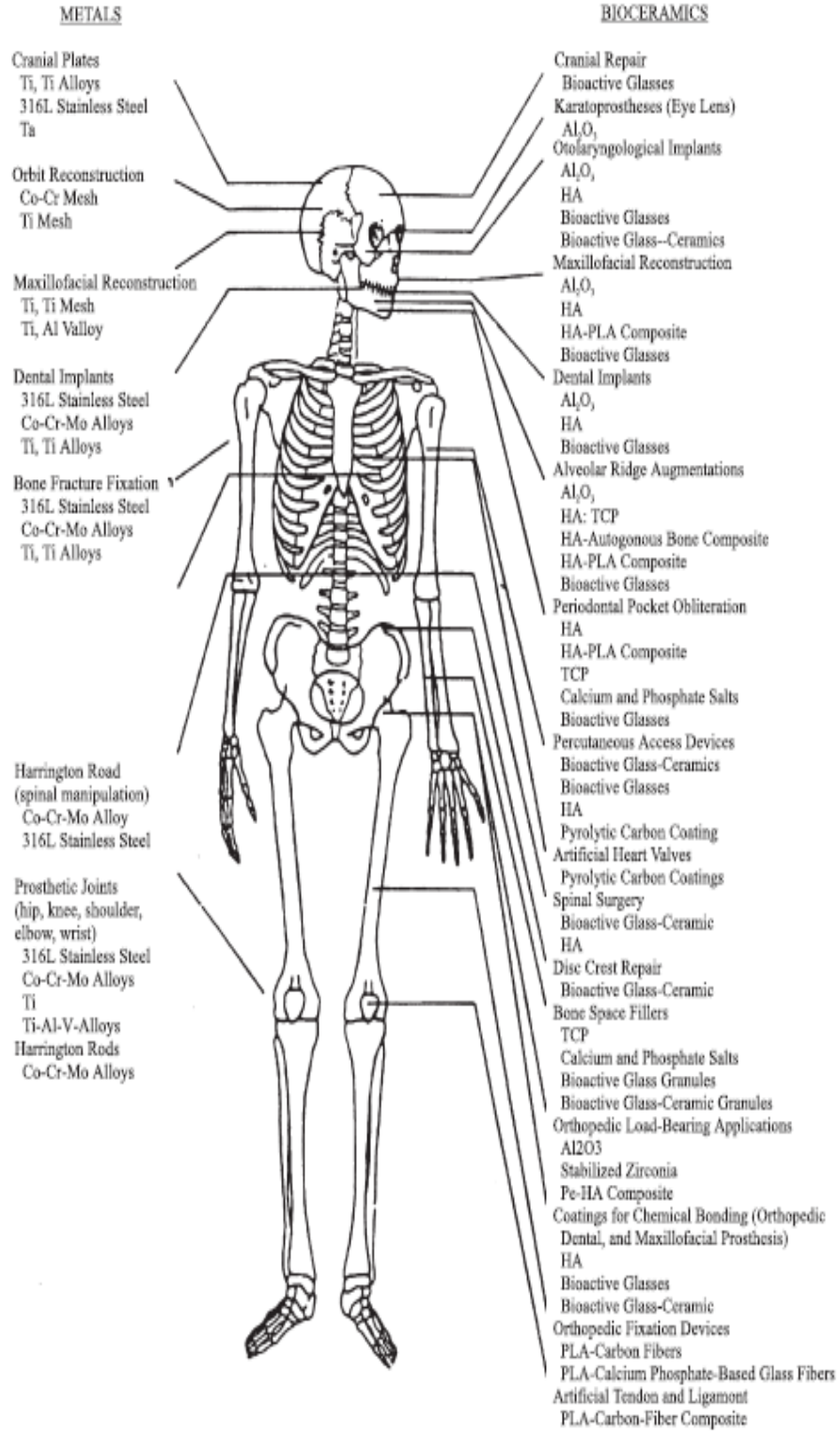
Magnezyum alaşımlar tarihsel geçmişine bakıldığında fiziksel ayrıcalıklarından ötürü savunma sanayinde kullanıldığı gibi yıllardır medikal alanda da kullanılmaktadır. Medikal alanda, bu çalışmada da üzerine sıklıkla değinilecek kısım olan magnezyum içerikli implant ürünü olarak vücudun hasarlı bölgelerinde tedavi aracı olarak uygulanmaktadır. Biyo materyallerin vücutta kullanılmasının belli başlı amaçları vardır. Bunlar; eksik olan bölgenin yerini doldurup uzun süreli işlev görmek, hasarlı bölgede tekrar doku oluşumunu sağlamak, doku oluşumu sağlanması itibarıyla ile vücuda zarar vermeden kendi kendine parçalanabilme gibi özellikler sayılabilir.

Biyomateriyaller gelişimlerine bağlı olarak yıllara göre farklı şekillerde tanımlanmışlardır. Öncelikle tıbbi cihaz olarak vücutta kan, doku ve hücrelerle kontakt içinde olup işlev gören veya vücutta fonksiyon kaybı olan bölgenin yerini tutan cihazlar olarak tanımlanmışlardır. Bir başka tanımda, inert yani hareketsiz olarak vücutla yakın kontakta bulunan medikal cihazlar olarak tanımlanmıştır. Teknolojinin

ilerlelemesi ile birlikte biyo materyaller sentetik yapıdan çıkıp, sentetik veya doğal malzeme orjinli materyallerden yapılan işlev olarak; organ, doku, vücut sıvıları, kan ile yakın temasta bulunup, protez, implant, tanı, teşhis ve depolama amacıyla kullanılan vücuda hiçbir yan etkisi olmadan çalışan ,zamana bağlı olarak vücudun belli bir bölgesini, organını, dokusunu sistemini tedavi eden, birikimini sağlayan veya işlevini değiştiren tıbbi cihazlar olarak tanımlanmışlardır. Bu bakımdan biyo malzemeler üretildikleri malzeme bakımından gruplandırıldıklarında, yapım orjinlerine göre farklı sınıflara ayrılmaktadırlar. Bunlar metalik biyomateryaller, seramik biyomateryaller, polimerik biyomateryaller, kompozit biyomateryaller olarak bilinmektedir (Boretos ve Eden, 1984; Parida vd, 2012).

2.2 VÜCUTTA KULLANILAN İMPLANTLARIN ÖZELLİKLERİ

Biyo implant kullanımının, tarihsel geçmişine bakıldığında insanlık tarihi kadar eski olduğu söylenebilir. Ancak biyoimplantlarda metallerin keşfi 1900'li yıllarda başlamıştır. Biyo materyallerin kullanım nedenleri, vücuttaki deforme bölgeyi düzeltmek, eksik doku veya organ gibi hayati fonksiyonları tamamlamak olarak tanımlanabilir. Ayrıca biyomateryallerin bir diğer görevi, iskelet sistemindeki eksiklikleri tamamlayarak veya doldurarak tamir etmeye çalışmak olarak değerlendirilebilir (Kamachimudali vd, 2003).



Şekil 1. Biyoimplantların vücuttaki kullanımları ve materyallerin bölgesel yerleşimi (Kamachimudali vd, 2003)

Vücutta kullanılacak biyomateryallerin temel özellikleri, en başta da belirtildiği gibi ilk olarak biyouyumlu olmalıdırlar. Vücutta yan etki yaratmayıp herhangi bir alerjik reaksiyona veya deride iritasyona neden olmamalıdır. Bu özellikler ile birlikte metalik korozyon açısından değerlendirildiğinde; korozyan karşı dirençli malzemelerden implant üretimi yapılmalıdır. Neden olarak, özellikle metalik implantlar, biyo parçalanır olmadıkları müddetçe uzun süreli vücutta kalacaklarında dolayı korozyona uğramaları muhtemeldir. Oluşan korozyon ürünleri insan sağlığını tehdit edebilmektedir. Ayrıca; fiziksel olarak vücudun herhangi bir yerinde baskıya maruz kalacak bir implant yerleştirilecekse, mekanik olarak vücuda uygun tasarımı yapılmazdır. Örnek vermek gerekirse, ayak, diz gibi ağırlığı taşıyacak bölgelerdeki implantlar basınç, gerilim veya esneme kuvvetlerini karşılayamayacak şekilde dizayn edildiklerinde implantlarda metal yorgunluğu oluşabilmektedir. Sonuç olarak implantta aşınma ve işlevsizlik oluşabilmektedir. Ekonomik olarak tüketicinin rahatça ulaşabilmesi için maddi olarak uygun malzemelerden üretim gerçekleştirilmelidir (Kang vd, 2018).

2.3 İMPLANTLARDA KULLANILAN MALZEMELER

Vücutta en sık kullanılan implant ham madde malzemeleri, paslanmaz çelik, kobalt-kromyum alaşım materyalleri, titanyum ve polimerler olarak sıralanabilir.

2.3.1 Paslanmaz Çelik Bazlı İmplantlar

Paslanmaz çeliğin ilk implant malzemesi olarak kullanımı, 1930'lu yıllara dayanmaktadır. Hatta bununla ilgili ilk cerrahi operasyon olarak, kalça protezi literatürde geçmektedir. Şöyle ki, *Wiles 1958* 'de yaptığı kalça protezinde ilk önce aşındırılmış metal spreyle aşındırılmış eklem yüzeyleri kaplanmıştır. Ancak, metal hızlı eridiğinden ötürü, oksiasitilen kimyasalının ortaya çıkması deneyi başarısızlıkla sonuçlanmıştır. İmplant olarak tamamen kırık olan kalçanın çanak kısmı ve femur başına paslanmaz çelik aparatlar takılıp, çalışmaya bağlı yapılan hayvan deneyleri sonucunda hayvanların hareket edip yürüyebildikleri kaydedilmiştir (Wiles vd, 1958).

Paslanmaz çeliğin içerik malzeme olarak kullanımı ve şekli açısından değerlendirilmesi geniş bir yelpazede bulunmaktadır. Genel olarak paslanmaz çelik, kendisinden yapılan materyallere süneklik ve sertlik gibi mekanik özellikler kazandırmaktadır. Mekanik değerlendirmesi, gerçek kemiğe oranla elastikiyet modülü daha büyüktür, germe çekmeye dayanımı fazladır (Kang vd, 2018).

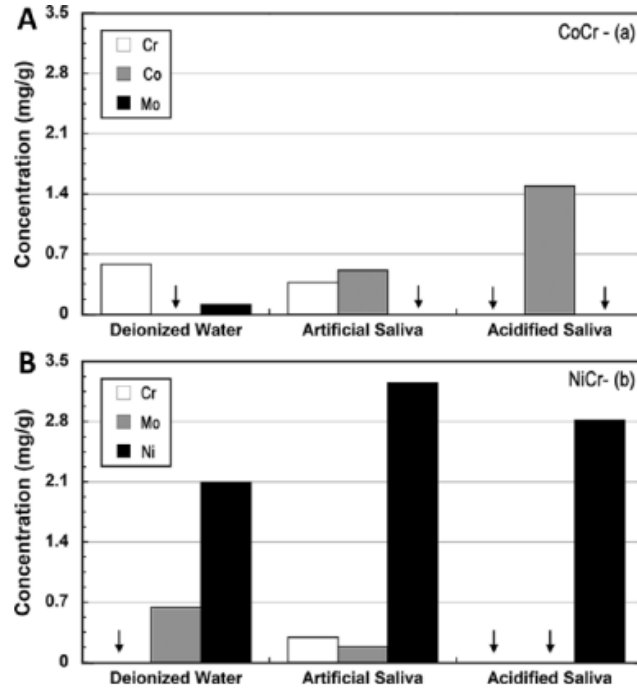
Paslanmaz çelik kristal yapısına göre; östentik paslanmaz ve feritik paslanmaz çelik olmak üzere iki çeşit çelik tipi olarak biyo implantlarda kullanılmaktadır. Aradaki fark; feritik paslanmaz çelik içeriğinde nikel içermediğinden vücutta alerjik veya toksik etki yaratma oranı daha azdır. Ancak östentik paslanmaz çelikler, nikel içeriğine sahip olduklarından vücuda dağılımları sebebiyle dermatit alerjisi yaratabilirler (Zaman vd, 2015). *Yang ve ark,2010*'da yazdığı derlemede östentik paslanmaz çeliklerden imal edilen implantlarda nikel oranına bağlı olarak deri hassasiyetinin artabileceğini belirtmiştir. Paslanmaz çelikte nikel kullanım nedeni olarak, çeliğin yapısını güçlendirdiği ve korozyona karşı direnci artırdığı gösterilmektedir. Derlemede implantlarda kullanılan bu östentik paslanmaz çelikler yerine yüksek nitrojenli nikelsiz paslanmaz çeliğin geliştirilmesiyle birlikte vücutta herhangi bir yan etki oluşmadığına değinilmiştir. Nitrojen, östentik yapıyı paslanmaz çeliğe kazandırmıştır. Ayrıca, nikelin sağladığı germe çekmeye dayanımı ve yüksek korozyon direncini nitrojende sağlamıştır. Bununla birlikte nikelin meydana getirdiği yan etkiler, bu yeni tür yüksek nitrojenli nikelsiz paslanmaz çelik implantlarda meydana gelmediği gösterilmiştir (Yang vd, 2010)

Paslanmaz çeliğin korozyona olan direnç mekanizması, korozyon sırasında ince oksit tabaka oluşturarak kendilerini korozyona karşı koruyacak mekanizma geliştirilmesiyle sağlanır. Paslanmaz çeliğin korozyona olan direncini artırılması, elektro cilalama ile düzgün yüzey pürüzlülüğü sağlanarak oluşturulmaktadır. Ayrıca paslanmaz çeliğin yüzeyi lazer işlemine tabi tutulduğunda korozyon direnci artırılabilir. Bunun dışında hibrit plazma gazı verilerek (nitrojen ve metan) yüzeyde çift katman oluşturulup paslanmaz çelik alaşımlarının korozyona olan dirençleri yükseltilebilir. Potansiyel dinamik kutuplama metodu ile hidrojen ve oksijen potansiyel değerleri ile oynanıp film tabakası oluşturulup yine korozyona karşı malzemenin direnci artırılmaktadır (Kang vd, 2018).

2.3.2 Kobalt-Kronyum Alaşım Bazlı İmplantlar

Kobalt içerikli materyallerin, implant türü biyomedikal cihaz olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bunlardan bir tanesi kobalt krom molibden (CoCrMo) alaşımı ve bir diğeri kobalt nikel krom molibden (CoNiCrMo) alaşımı biyo malzeme olarak implant veya protez üretimi amacıyla biyomühendisler tarafından kullanılmaktadır. Kobalt içerikli alaşımlardan yapılan implantlar paslanmaz çeliğin aksine geçici kullanımlarda değil uzun ömürlü kullanımlar için üretilmişlerdir. Kobalt yapı olarak vücutta inflamasyon yaratmayan, biyo uyumlu elementtir. Bu sebeple implant malzemesi olarak değerlendirilir. Kobalt kromlu alaşımların diğer implant malzemesi olan metallere oranla korozyon direnci yüksektir. Birçok çalışmada da gösterildiği gibi içerik olarak klorlu bir ortam yaratıldığında, kobalt kendiliğinden, üzerinde pasif oksit bir tabaka oluşturarak malzemenin korozyona uğramasını engellenmektedir. Oluşan pasif tabaka bileşiği; kromik oksit (Cr_2O_3) olarak adlandırılır, burada korozyonu engelleyen pasif tabakanın yüzdesel olarak çoğunluğu kromdur. Bu bilgilere ek olarak kobalt alaşım üretim metodu olarak, döverek aşındırma ile elde edilen Co Ni CrMo alaşımları , ekstra yorulma dayanımına, yüksek germe çekme mukavemeti gibi fiziksel özelliklere sahip olurlar. Böylece kobalt bazlı implantların uzun süreli neredeyse hayat boyu kullanımı mümkün olmaktadır (Kang vd, 2018; Manam vd, 2017; Aherwar vd 2016).

Kobalt krom alaşımlarının korozyona olan dirençlerini geliştirmeye yönelik literatürel çalışmalar mevcuttur. Bunlardan bir tanesi, *Mercieca ve ark, 2018*’ de yaptıkları bir çalışmada, kobalt krom ve nikel krom alaşımlarının yapay asidik tükürük ortamında, korozyona uğramaları karşılaştırılmıştır. Alaşımlar, yapay tükürük, yapay asidik tükürük ve diyonize suda 30 gün boyunca bekletilip korozyona uğramaları tespit edilmiştir. Buna göre, her iki kromlu alaşımın, asidik ortamdan çok fazla etkilenmemiş olduğu gözlemlenmiştir. Ancak nikel kromlu alaşım, yapay tükürük ortamında yüzeyinde çözünmeler olduğu gözlemlenmiştir. Her iki alaşıma uygulanan korozyon direnç testlerinde kobalt kromlu alaşım, nikel kromlu alaşıma göre daha az korozyona uğradığı kaydedilmiştir. (Şekil.2 de gösterilmiştir). Yapay tükürük ortamında nikel iyonlarının hızlı çözünümü gözlemlendiğinden dolayı diş protezlerinde nikel krom bazlı alaşımlar yerine kobalt krom bazlı alaşımlar kullanımın daha uygun olduğu belirtilmiştir (Mercieca vd, 2018).



Şekil. 2 a) Kobalt krom alaşımasının farklı sıvı ortamlarında iyon kaçıışı b) Nikel-krom alaşımdan farklı sıvı ortamlarında iyon kaçıışı (. (Mercieca vd, 2018)

2.3.3 Titanyum Bazlı Alaşım İmplantlar

İmplant olarak titanyum elementi değerlendirildiğinde inert bir materyal olup , vücuda biyo uyumludur. İnflamasyona sebep olmamaktadır. Bunun yanında hava ile temas ettiğinde titanyum kendini korozyondan korumak maksadıyla yüzeyinde titanyum oksit (TiO_2) film tabakası oluşturur. Film tabakası kalınlığı 3-10 nm civarındadır. Titanyum yüzeyde oluşan bu film tabakası kendiliğinden oluştuğu gibi kırılması da kolay olmaktadır. Film tabakası kırıldığında da malzemenin korozyona uğraması kolaylaşmaktadır. Bu sebeple, metal yüzeylere uygulanan korozyona direnci artırıcı önlemler titanyum için de geçerlidir (Liu vd, 2018; De. V vd, 2013; Oldani vd, 2012).

Ti-6Al-4V kodlu titanyum alaşım malzeme biyo implant yapımında üreticilerin en çok tercih ettiği alaşım olmuştur. İçerik olarak ağırlıkça elementel yüzdeleri şöyledir; %90 Ti, %6 Al, %4 V elementlerinden meydana gelmektedir. Mekanik özellikleri bakımından ince yapılı, oksit tabaka oluşturmaya meyillidir. Yüksek mukavemet gücü sayesinde vücutta basınca maruz kalan bölgelerde Ti-6Al-4V kullanılmaktadır. Ankaraj bölgeler, femural bileşenlerde, kalça eklemlerinde diğer implant alaşım

malzemeleri ile kombine veya tek başına uygulanmaktadır (Zaman vd,2015; Liu vd, 2018).

Titanyum implantların birçok avantajının yanında dezavantajları da mevcuttur. Özellikle Ti-6Al-4V alaşımında, çok kullanıma bağlı olarak metal yorgunluğu oluşmaktadır. Yorulma dayanımındaki düşüklüğün sebebi; titanyum alaşımlarının düşük sert yapısıdır. Yorulma direncinin düşüklüğüne bağlı aşınma görülmektedir. Yapıdaki yorulma ile implantın aşınmasına bağlı olarak, implant yavaş yavaş küçük parçalar halinde dökülmektedir. Bu parçalar doku ve organlarda birikim yaratabilir (De vd, 2013). Titanyum alaşımlarının vücutta bir zaman sonra inflamasyona sebep olduğu bilinmektedir. Özellikle Ti-6Al-4V ve nikel içeren alaşımlarında alüminyum ve vanadyum dokularda birikebilir (Zaman vd,2015; Oldani vd, 2012) .Titanyum alaşımlarından, en çok kullanılan Ti-6Al-4V korozyonla ilişkisini inceleyen literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Ti-6Al-4V alaşımının ağız içi ortodontik tedavilerde vida olarak da kullanılabilir. Ağız içi florasındaki farklı pH değerlerinde titanyum alaşımlarının korozyon direncinin değişimini araştıran çalışmalar bulunmaktadır. *Huang ve ark, 2017*'de yaptıkları çalışmada, florür ve tuzlu su içeren dört farklı ağız gargarasının Ti-6Al-4V üzerindeki koroziyon etkisini incelemişlerdir. Titanyum alaşımlar su ve hava gibi ortamlarda kaldıkları anda yüzeylerini korumak için doğal yapıları sebebiyle TiO₂ film geliştirdikleri gözlemlenmiştir. Ancak, solüsyonların florür konsantrasyonları arttıkça titanyum alaşımlarının korozyon direncinin azaldığı görülmüştür. Yine çalışmaya bağlı olarak pH derecelerinin korozyon direnci üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde; florür konsantrasyonları sabit alındığında, düşük pH ortamında titanyum alaşımlarının korozyon direncinin düşük olduğu açıklanmıştır. Titanyum alaşım içerikli dental implant kullanan kişilerin uzun süreli yoğun florür içeren gargara kullanımına bağlı olarak implantlarında yüzey aşınmaları ve korozyon görülmektedir (Huang vd, 2017).

2.3.4 Polimer Bazlı İmplantlar

İmplant malzemesi olarak kullanılan polimerler; bir organ veya dokunun yerini alabilen fonksiyonunu yerine getirebilen ,vücut ile biyo uyumlu çalışan küçük ünite monomerlerin tekrarı ile oluşan büyük molekül ağırlıklı yapı malzemeleridir. İmplant polimerler, doğal veya sentetik orijinli olabilmektedirler. Bunun dışında vücutta

herhangi bir alerjik reaksiyona veya inflamasyona neden olmayacak özellikle biyouyumlu malzemelerden seçilmelidir (GEC, 2018).

Name of polymer	Typical applications
Polyvinylchloride (PVC)	Blood tubing, as blood bags.
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	Tubing, endoscopes, cannulas, catheter linings, Synthetic blood vessels, Surgical sutures.
Polyethersulfone (PES)	Tubing, catheters
Polyethylene (PE)	Orthopedic sutures, artificial tendons
Polyetheretherketone (PEEK)	Dentistry products, rigid tubing
Polysulfone (PS)	Surgical and medical devices, clamps, artificial Heart components, heart valves
Polypropylene (PP)	Heart valves
Carbon fiber	Dental implants, Total Hip joint, Tendons ,Ligaments
Glass fiber	Intramedullary nails, Bone cement
Poly(methyl methacrylate) PMMA	Bone cement

Tablo.4 İmplant yapımında tercih edilen biyo polimerler .(GEC, 2018)

Dental implant tedavilerinde ve ortopedik tedavilerde polimerlerden yararlanılır. Buna göre ilk dental protez, 1930’larda pleksi olarak bilinen (polymethyl methacrylate) PMMA, teflon olarak bilinen politetrafloroetilen PTFE’den üretilmiştir. Diş protezi yapımında en çok kullanılan polimer yapıları malzemeler; poliamide, polietilen (PE), poliüretan (PU), polipropilen (PP), polidimetilsiloksan (PDMS), polisülfon (PS) ve silikon gibi yapı malzemeleridir. Polimer bazlı materyaller, mekanik olarak implanta dayanım ve elastikiyet sağladığı için tercih edilirler. Özellikle diz eklemi, vücudun en hareketli kısımlarından biri olduğundan ve vücudun ağırlığı bu kısma basınç uyguladığından dolayı kırılabilir ve esnemeyi karşılayabilecek metalik kökenli implant uygulaması yanlıştır. Araştırmacılar eklemlerde, polimerlerin esneme özelliğinden yararlanmak istemişlerdir. Polimerlerin düşük elastik modül katsayıları sayesinde implant işlemi sonrasında özellikle kemik üzerinde stress shield efekti devre dışı kalır. Bu da kemiğin alt kısmının hacim kazanarak defektli bölgenin iyileşmesine yardımcı olmaktadır. Metalik malzemelerin yan etkisi olan stress shield efekti, biyo polimer implantlar sayesinde bir bakıma engellenmiş olmaktadır. Biyo polimerlerin implant

malzemesi olarak kullanılırken oluşan dezavantajları; mekanik özellikleri metallere göre yetersizdir. Özellikle kullanılan polimer hidrofobik kökenliyse üstünde hücre yapışıp gelişmesine olanak sağlamaz. Bazı polimerler vücutta yan etki yaratma potansiyellerine sahiptirler (Kang vd, 2018; Witte vd, 2015).

2.4. MAGNEZYUM BİYO İMPLANTLAR

2.4.1 Kullanım Alanlarına Göre İmplantlar

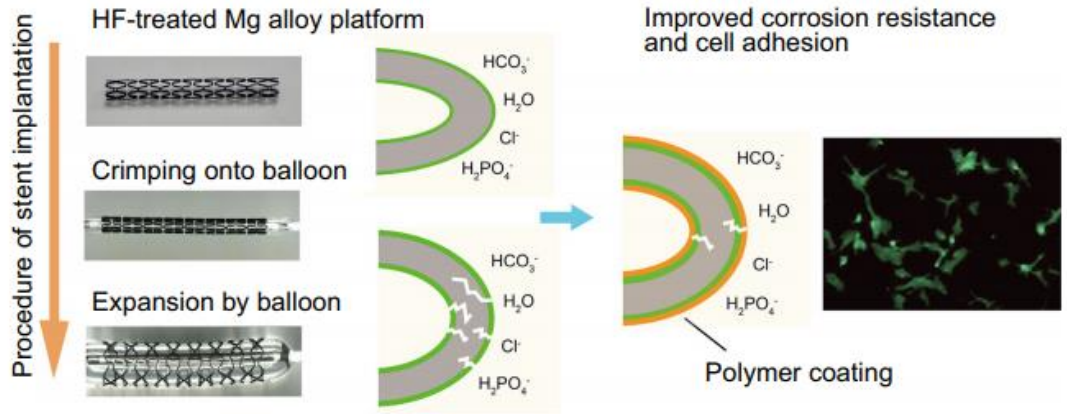
2.4.1.1 Vasküler Cerrahide Magnezyum İmplantlar

Vasküler cerrahi denildiğinde, magnezyum kökenli implantlardan stent ilk olarak akla gelmektedir. Stent olarak da magnezyum alaşımlardan yapılan stentler koronar stentler olarak, günümüzde kardiyovasküler cerrahide yerini almaktadırlar. Yine baştan beri belirtilen magnezyumun hızlı parçalanması sorunu, bir şekilde damar iyileşene kadar yavaşlatılması için çalışmalar yapılmıştır. İlk 1980’lerde yapılan stentlerde özellikle miyokardiyal rekonstrüksiyon uygulamaları o zamanlarda kullanılan *Dacron* adı verilen sentetik stentlerle yapılmaktadır. Bu stentler ortalama kan akışı için gerekli pompalamayı sağlayacak şekilde dizayn edilmediği anlaşılmıştır. Bunun yanında sentetik materyallerden yapılan stentler, defektli olan sol ventrükül için tekrar hücre gelişimi ve rejenerasyonu sağlamada yetersiz olduğu anlaşılmıştır. Tüm bu olumsuz gelişmelerden ötürü, metallerden destek alınması fikrine gidilmiştir. Bu anlamda kendi kendine parçalanıp, rejenerasyonu destekleyen magnezyum alaşımların stent yapımında kullanma fikri ortaya çıkmıştır. Magnezyum stentler, teller, greftler ,farklı kalp hastalıklarının tedavisinde kullanılırken korozyon ihtimali her zaman mevcuttur. Bu istenmeyen durumu engellemek ve stentin ömrünü uzatmak amacıyla çeşitli uygulamalarda bulunulmuştur. Mesela magnezyum, stent ham maddesi olarak kullanılırken, hızlıca parçalanmasını engellemek amacıyla, kalsiyum, eser elementler, alüminyum, lityum gibi elementlerle stentler desteklenip, korozyonu dengelemeye veya kontrol altına almaya çalışılmıştır. Kalsiyum; korozyonu engelleyici ek malzeme olarak düşünüldüğünde, metalin kristal yapısında tanecik yapısını düzenlediğini ve böylece parçalanmayı geciktirdiği anlaşılmıştır. Magnezyum alaşım, içine konulan alüminyumun da korozyonu önleyici etkisi olduğu bilinmektedir. Mekanizma şu

şekilde tarif edilebilir; içerik olarak alüminyuma sahip magnezyum alaşımlar, koroziif ortama sokulduklarında alaşımanın dış yüzeyinde fiziko kimyasal tepkimler sonucunda alüminyum oksit (Al_2O_3) bileşiğinden oluşan ,dış tabaka oluşmaktadır. Bu tabaka, korozyona karşı magnezyum alaşımı korumaktadır. Kardiyovasküler uygulamalarda korozyonun bir veya iki farklı tipi görülebilir. Neden olarak, genellikle stentler tek alaşımdan oluşmamaktadır (Schilling vd, 2017).

Korozyona ve erken parçalanmaya karşı *Wu ve ark, 2019'da* geliştirdiği soluk borusu stenti çalışması incelendiğinde, piyasadaki mevcut trake stentlerinin mekanik özelliklerini ve özellikle korozyona olan dirençlerini yetersiz bulduklarından, kendileri AZXM kodlu yeni bir stent tasarlamışlardır. Tasarladıkları stente içerik olarak eklenen kalsiyum, alaşımanın çekirdek tane sınırlarında düzgün bir dağılım sağlanmıştır. Ticari olarak satılan AZ31'e göre ,tasarım stentin mukavemeti daha yüksek bulunmuştur. Korozyon direnci bakımından yeni geliştirilen AZXM'e uygulanan ekstrüzyon işlemi sonucu korozyon direncinin arttığı gözlemlenmiştir (Wu ve vd, 2019).

Xu ve ark, 2020 'de yaptıkları çalışmada; hem hidrojen florür (HF) ile işlem gören stentlerin hem de PDLLA (poli D,L laktik asit) ile kaplanan stentlerin, balon katater halinde kullanımları sırasında ,uğradıkları mekanik stres sonucu oluşan korozyon kırıklarını incelemişlerdir. Hangi kaplama çeşiti ile stentin korozyona karşı direncinin daha yüksek olduğunu değerlendirmişlerdir. Buna göre, HF ile muamele yapılmayan stentlerde korozyon direnci düşük bulunmuştur. HF 'ün konsantrasyonu arttıkça stentlerin korozyon direnci yüksek olduğu görülmüştür. Magnezyum alaşımanın dış yüzeyinde, magnezyum florür (MgF_2) ve magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ gibi korozyona uğramayı engelleyen koruyucu tabakaların oluştuğu gözlemlenmiştir. HF konsantrasyonu arttıkça tabaka kalınlaşıp korozyona olan direnci artırmıştır. Ancak HF ile muamele gören stentlerin, balon stent haline getirilmeleri ile kırıklar oluşmuştur. Salınımına bakıldığında ise; hem polimerle kaplama hem de HF ile muamele edilen stentlerin yüksek yüzey enerjisine sahip olduklarından ötürü moleküller birbirlerine sıkı sıkı tutunurlar, bu şekilde dışarı magnezyum iyonu (Mg^{+2}) salınımı gerçekleşmez (Xu vd, 2020).



Şekil. 3 Xu ve ark, iki farklı uygulama ile balon stentlerin korozyona tepkisi (Xu vd, 2019)

Yukarıda verilen örnekler gibi stentlerde korozyon direncini artırmak amacıyla farklı teknik uygulamalarda yapılmaktadır. Metalin tanecik boyutunu küçültme, işleme sırasında hal değişimi proseslerinden yararlanma, yüzey kaplama gibi metodlar kullanılmaktadır. Bunun yanında mikro ark oksidasyonu, anotlama, buharla muamele, alkali ısıtma işlem, florürle kaplama, elektroliz, fosfatla yüzey kaplama, dövme, iyon implante etme, polimerlerle kaplama korozyon direncini yükseltici tekniklerden bazılarıdır (Schilling vd, 2017).

2.4.1.2 Ortopedik Uygulamalarda Magnezyum İmplantlar

Magnezyum alaşımlar, ortopedik implant ve protezlerde biyo uyumlulukları ve mekanik özellikleri bakımından tercih edilen materyallerdir. Ayrıca, Mg^{+2} katyon olarak vücutta yararlı, fiziksel dengeyi bozmayan ve en çok bulunan elementlerden biridir. Magnezyum, metabolizmadaki yeri ve faydalarına değinilecek olunursa; vücutta en çok bulunan dördüncü ana elementtir. Magnezyumun vücutta homeostazda ki, yeri ve dengeyi koruma çabaları incelendiğinde; DNA replikasyonunda, replikasyona bağlı protein sentezinde, hücreye sağladığı anti oksidatif etki ve son olarak da hücre parçalanması (apoptoz) da yeri olduğu bilimsel araştırmalarla kanıtlanmıştır. Magnezyum elementel olarak hücresel döngüde azaldığında yerine aynı iyon değerlikli başka bir metal gelmekte ve döngüyü bozulup oksidatif strese bağlı olarak genomik stabiliteyi bozmaktadır (Hartwig vd,2001). Magnezyumun elementel olarak canlı sağlığındaki yeri ve vücudun homeostazını desteklediği için,

magnezyum alaşımlarından yapılan implantların biyouyumlu olması gerektiği sonucu buradan çıkarılabilir. Magnezyum ve alaşımları, doğal kemiğe göre yüksek mukavemetli biyomateryallerdir. Kemik yapı olarak tüm vücut ağırlığını kaldırdığından esneme katsayısının yüksek olması beklenir, bu durum özellikle kortikal kemik yerine geçen magnezyum alaşım implantlarla sağlanmıştır. Magnezyumun elastik modülü 40-45 GPA, sıkıştırma katsayısı 65-100 MPA olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin doğal kemik yapısının mekanik değerleri ile benzer ve aşağı yukarı aynı olduğu için, diğer metallerden yapılan protez ve implantlardaki en büyük sorun olan stress shield faktörü bu değerlerle birlikte elimine edilmiştir. Bu özelliklere ek olarak magnezyumun hafif yapısı da protez üzerindeki kuvveti protezin her bölgesine eşit yayarak, altta yeni gelişmekte olan kemiğin üzerine yük bindirmeyerek eşit dağılım sağlanmaktadır (Wang vd, 2020; Waizy vd,2013).

Magnezyum parçalandığında, diğer implantlara göre, oluşan elektrokimyasal reaksiyon sonucu çıkan ürün olan $Mg(OH)_2$, implant yüzeyinde koruyucu film oluşturup implantı bir süre korozyona ve dış etkenlere karşı korumaktadır. Ortopedik magnezyum implantlarda vücut sıvıları ile birlikte oluşan yeni bileşik formları kalsiyum ve fosfat ağırlıklı olmaktadır. Bir taraftan da vücut sıvısındaki bileşiklerin magnezyum alaşımlarla bileşimiyle birlikte doğal bir korozyona karşı koruma filmi magnezyum alaşım üzerinde oluşmaktadır. Oluşan film bileşik yapısı; $Mg_xCa_y(PO_4)_z(OH)_n$, magnezyum implantın parçalanmaması için doğal bir kalkan görevi görmektedir. Bu durum, magnezyum alaşımlardan yapılan ortopedik implantlar için avantaj olarak değerlendirilebilir. Yapılan çalışmalar sonucu vücut sıvısındaki protein, mineral, kemik hücrelerinin diğer bileşiklerle olan etkileşiminin, magnezyum alaşımların degradasyonunu yavaşlattığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Kamrani vd, 2019).

3. MAGNEZYUMUN YAPISAL KISITLAYICI ÖZELLİKLERİ

Magnezyum implantların, biyo malzeme alanında birçok kullanım avantajının yanında, malzemenin fiziksel özelliklerinden mütevelliit bölgesel veya tüm sistemi

etkileyebilecek kullanım zorluklarını da birlikte değerlendirmek gereklidir. Kullanım zorlukları ile beraber magnezyum alaşımların hızlı degradasyon problemleri de aynı değerlendirmenin için de yer almalıdır. Bunun nedeni magnezyum alaşımların fiziksel özellikleri sebebi ile meydana gelen hızlı parçalanma en önemli sorun olarak görülmektedir. Bir diğer problemde, mgnezyumun yine fiziksel ve moleküler yapısından ötürü süneklikliğinde eksiklik olmasıdır.

3.1 SÜNEKLİLİK

Saf magnezyum, implant olarak ele alındığında, tek başına vücudun tüm basıncını ve ağırlığına dayanmakta güçsüz kalmaktadır. Magnezyum kristal yapısı hegzagonal paketli olduğundan, kayma sistemi katsayısı sınırlıdır. Platisite oranı düşüktür. Bu durum deformasyonunu zorlaştırmaktadır. Bu sebeple magnezyum alaşımlar hazırlanırken bazı ön işlemlere tabi tutulur. Burada ki amaç, sünekliği artırıp işlenebilirliği artırmaktır. Magnezyuma yapılan ön işlemlerden bazıları, sıcak haddeleme, sıcak kalıplama olarak bilinir. Bunun yanında magnezyum, alaşım haline getirilirken sünekliği artırmak amacıyla belli elementler seçilip alaşıma eklenmektedir. Bunlar kalsiyum (Ca) , alüminyum (Al), çinko (Zn), zirkonyum (Zr) ve bazı nadir elementler olarak seçilir ve alaşıma eklenir. Özellikle bu elementlerle oluşturulan alaşımların ,magnezyumun hegzagonal kristal yapısında etkili olup, kayma katsayısını değiştirip malzemenin işlenebilirliğini kolaylaştırmaktadırlar (Gao vd, 2009; Sezer vd, 2018).

Nayak ve ark, 2016' da yaptıkları çalışmada, ortopedik implant üretirken magnezyumun daha işlevsel kullanılması açısından metal yapının tane düzenlemesi fikrinden yola çıkarak, bir deney düzenlemişlerdir. Çalışmaya göre, Mg-Zn alaşımı haddelenerek plastik deformasyona sokulmuş, malaşımın mikro yapısal düzenlenmesinde tane yapısı inceltilirken tahmin edildiği gibi malzemenin deformasyonu artmaya başlamıştır. Haddeleme ile plastik deformasyon artmış süneklik de aynı oranda artmıştır. Ancak haddeleme işlemleri ile tane sınırlarında

kristalizasyonda yeni çekirdeklenmelere bağı olarak ince tanecikler oluşumu sebebiyle malzemenin korozyona olan direncinin azaldığı görülmüştür (Nayak vd, 2016).

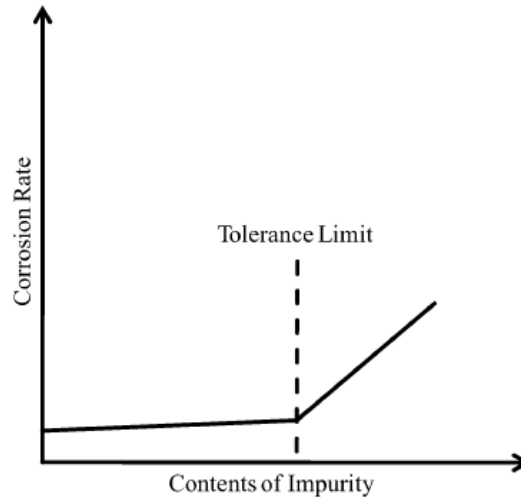
Liao ve ark, 2020'de yaptıkları çalışmada, AZ80 magnezyum alaşımının, element değerliklerini değiştirmişlerdir. Alaşımı farklı sıcaklıklarda döndürme (milden basarak metalleri plastik deformasyona sokma) işlemi, ekstrüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda yüksek süneklilik potansiyeline sahip yeni $Mg-8.10Al-0.42Zn-0.51Mn-1.52La-1.10Gd-0.86Y$ alaşımı eldesi sağlanmıştır. Milin geçtiği eksen boyunca magnezyum alaşımda yüksek deformasyon görülmüştür. Oluşan modelde metallerde görülen dislokasyon hatasında artış olduğu gözlenmiştir. Bu da plastik deformasyonun olduğunu gösterir. Döndürme eksenini boyunca sınır taneciklenmesinde artışa bağı olarak ikizlenmeyle çekirdeklenme oluşmuştur. Milin dönmesi ile magnezyum alaşım üzerinden geçiş yaptığı bölgelerde tekrar rekristalizasyon oluşmaktadır. Böylece deformasyona bağı tanecik boyutlarının küçülmesi görülmektedir (Liao vd, 2020). Daha öncede denildiği gibi, tanecik küçülmesi metalin ekstrüksiyon ve döndürülme işlemleri ile metalin kristalizasyonunda zayıflama oluşmuştur. Bu duruma bağı olarak süneklilik de malzemenin iyileşmesi gözlenmiştir.

3.2 SAFSIZLIK

Magnezyum alaşımlarda degradasyonu hızlandırabilecek bir diğer problem, empürite (impurity) yani safsızlık olarak değerlendirilmiştir. Açıklamak gerekirse; metallere belirli bir özellik kazandırmak amacıyla eklenen atomlar malzemenin saf yapısını bozup malzemeye yeni özellikler kazandırmaktadır. Bu oluşan yeni yapıya empürite yapı denilmektedir. Bir nevi metal kusuru olarak görülmekteyse de aslında yeni bir alaşım üretimi yapılmaktadır.

Biyo parçalanır magnezyum alaşımlara, bazen bilerek bazen de üretim esnasında bilmeyerek kontaminant etkisi ile farklı elementler eklenebilir. Magnezyum alaşımlar, elemetel olarak yoğun bir perspektife sahip olduğu söylenebilir. Magnezyum alaşımlarda ki bu elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, alaşımın korozyona uğramasında belirleyici faktörlerdendir. Magnezyum alaşım içinde en çok bulunan

demir elementine bakıldığında magnezyumun kristal yapısındaki bir kusur olarak görünmektedir. Magnezyum içinde çözünen demir ağırlıkça yüzde %0.008 kadardır. Magnezyum alaşımında bulunan kalay ve nikel yine yüksek bir sıcaklıkta küçük bir oranda çözüldüğü bilinmektedir. Bu değerlerin hepsi birleştirilince elementlerin belli bir standart eşiğinde olması gerektiği anlaşılmaktadır. Yani demir, nikel, kalay magnezyum içinde belirli bir tolerans limitini aştıkları anda korozyon başlamaktadır. Bu oluşumun nedeni, elementlerin belli bir eşik değeri geçtikleri anda alaşımda katodik tarafa doğru elektrokimyasal aktivite artışı hızlıca olmaktadır. Böylece magnezyum alaşım korozyona açık hale gelmektedir. Elektrokimyasal olarak değerlendirildiğinde magnezyum alaşımın hızlı korozyon artışının olması demir, nikel ve diğer sayılan elementlerin elektrokimyasal özellik bakımından düşük çözünme toleranslarından ötürü asil elementler sınıfında olmalarındandır. Bu bilgiler ışığında korozyon derecesinde artış, magnezyum içerisinde çözünen bazı element oranlarının yüzdesi ile de anlaşılır. Safsızlık oranı arttıkça korozyona olan direnç azalmaktadır. Böylece magnezyum alaşımların biyo yıkılabilirliğinin arttığı sonucu çıkarılabilir (Liu vd, 2018; Waizy vd, 2013).



Şekil.4 Korozyon-safsızlık ilişkisi (Waizy vd, 2013)

Hofstetter ve ark, 2014'de yaptıkları araştırmada ultra saf magnezyumu ve saf magnezyumu in vitro ve in vivo şartlar altında ki korozyona olan direncini saptamaya çalışmışlardır. Saf magnezyumun içinde bir miktarda olsa demir olduğu bilinmektedir.

Demirin korozyona olan direnci, yapıya sağladığı mekanik destek araştırılmıştır. Saf magnezyum, ultra saf magnezyuma oranla içinde demirce zengin olup kristal yapısı body centre cubic (BCC) şeklindedir. Alaşım oluştururken, belli elementlerin konsantrasyonları, eşik değeri geçtiklerinde kristal yapı değişip, korozyona olan direnç düşmektedir. Magnezyum içindeki demir oranı eşik değerini aştığı anda saf magnezyumun hegzagaonal sıkı paketli yapısı, BCC'ye dönüşür ve alaşımın korozyona uğramasını artırır. Saf magnezyum alaşımında, demir oranı, 37 ppm civarında olduğunda kristal yapı bozulup, hızlı parçalanma eşiğine gelmektedir. Bunun bir sebebi de çalışmada magnezyum alaşım eldesinde yaşlandırma ve döküm ön işlemleri uygulanmıştır. Demirce zengin olan BCC kristal yapısında olan saf magnezyum, katotik taraf gibi davrandığından korozyonu artırmış olabilir (Hofstetter vd, 2014).

Bütün bu yukarıda bahsedilen işlemlerin nedeni magnezyum alaşımların daha yavaş parçalanmaları amacıyla malzeme iyileştirilmesine yöneliktir. Malzemenin safsızlığından oluşan kristal yapı ile korozyon oranı arasında ki bağıntı dikkat çekicidir. Yine yaşlandırma ve belli sıcaklıklarda döküm işlemi magnezyumun plastitesini deforme edip, kristal yapısındaki dislokasyonu engellemek amacıyla yapıldığı yukarıdaki çalışmalardan ve bilgilerden anlaşılmaktadır. Dislokasyon arttıkça malzemenin safsızlığının da arttığını yukarıdaki bilgilerden çıkarılabilir. Yabancı elementler veya bileşikler magnezyum alaşım yapmak üzere giriş yaptığında dislokasyonu engelleyip, ortamda gerilime bağlı malzemenin mekanik yapısında değişikliklere neden olmaktadır. Bu durum da, yeni alaşımın istenilen mekanik dayanıma sahip olmasını sağlamaktadır. Aynı şekilde alaşıma eklenen çözünmemiş elementler, magnezyum alaşımında, katotik ve anodik davranışta bulunabilirler. Bu şekilde magnezyumun film tabakasını parçalayabilirler. Bu durumun oluşmasında, ikinci faz için çökelti oluşturabilecek elementlerin tipleri, çözünme dereceleri ve yapılan ön işlemler etkili olmaktadır (Chen.K vd, 2015; Turgut , Ty).

3.3 VÜCUT SIVISINDA MAGNEZYUMUN KOROZYONA UĞRAMASI

Biyo parçalanır magnezyum implantlar, vücut sıvıları ile temas halinde olduklarında çeşitli korozyon türlerine maruz kalırlar. Vücut sıvıları, çeşitli anyonlar, katyonlar yani

değerlik almış elementler ve bileşiklerden oluşan bir sistemdir. Korozyon başlı başına elektrokimyasal bir reaksiyon olarak tanımlandığından, vücut sıvılarının doğasında barındırdığı anyonik ve katyonik reaksiyonlar sebebiyle implantı yavaş yavaş parçalamaları ve tüketmeleri ile yıkım başlamaktadır. Buradaki hadise tamamen implantın çevresel şartlar sebebiyle kimyasal reaksiyonlara dahil olup tüketilmesi olarak kabaca tanımlanır (Manivasagam, vd,2010).

3.3.1 Protein ve Protein Gruplarının Magnezyum Biyoimplantları Korozyona Uğratma Mekanizmaları

Vücut içinde üretilen proteinler, kendilerini metal iyonlarına bağlama gibi bir özellikleri bulunmaktadır. Metal iyonlarına bağlanan proteinler, yapıları gereği ilgili yerlere gidebildikleri için yanlarında metal iyonlarını da getirirler. Bu durum sonucu magnezyumun kendi koruma kalkanı olan pasif filminin yapısını bozarlar. İmplant yüzeyde katyonik bir aşırılık oluşarak korozyona zemin hazırlanmaktadır. Ayrıca, proteinler implant yüzeyinde absorbe olurken , yüzeydeki kimyasal reaksiyon sonucu oluşan oksijeni azaltırlar bu durum korozyonun başlaması için uygun bir fırsat oluşturmaktadır (Manivasagam, vd,2010).

3.4. Magnezyum implantlarda Geleceğe Dönük Yaklaşımlar

Magnezyum implantlara yapılan ekstra uygulamalarla akıllı implant teknolojileri geliştirilmiştir. Vücuda tam biyo uyumlu, korozyona karşı ve dış etkenlere karşı iyileşme sürecine paralel giden yeni tasarım ürünler geliştirilmektedir.

Mao ve ark, 2012'de ürettikleri akıllı magnezyum implant teknolojisinde, Mg-Nd-Zn-Zr (JDBM) elementleri kullanılmış ve stent olarak üretimi yapılmıştır. WE43 magnezyum alaşımı ve JDBM yapay plazma içine batırma testine tabi tutulup korozyon ölçümü yapılmıştır. Korozyon testine bakıldığında patentli ürün olan JDBM 'nin korozyona karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. JDBM içeriği itibari ile tane küçültücü özelliğe sahiptir. Böylece ortamdaki pasivasyon kinetiğini artırıp, galvanik korozyon riskini düşürmeyi başarmışlardır. İçeriğindeki elementlerin sınır tane oranları artırıldığında korozyon riski de düştüğü görülmüştür. Bu yeniliklere ek olarak üretilen JDBM içeriğine kararlı bir element olan çinkoyu da eklemişlerdir. Çinko yapı olarak alaşım üstünde pasif film tabakanın oluşumunu hızlandırmıştır. Özellikle

Çalışmada belirtilen bir diğ er önemli nokta, yine ekstrüksiyon yöntemiyle JDBM'nin üretilmesidir. Ekstr ksiyon işlemi, alaşımlara tane küçültücü özellik kazandırır. Alaşımsal  zellikleri sebebiyle korozyonun yapısı y zeyssel ve tek formda olduğu görülmüştür. Bu durum, magnezyum alaşımlarda genel olarak oluşan çukur korozyon mekanizması ile çelişmektedir (Mao vd, 2012).

Yukarıda bahsedilen JDBM alaşımının iki farklı implant uygulaması için serileri üretilmiştir. JDMB-1: Ortopedik implantlar için kemik yapısını taklit ettiği için sünekliliği ayarlanabilir özellikte üretimi yapılmıştır. Stent uygulamaları için JDMB-2  retilmiştir. Bu durum, stentte yüksek süneklilik kazandırmıştır. Ancak damar yapısı taklidi olarak orta düzeyde dayanımlıdır (Ding,2016).

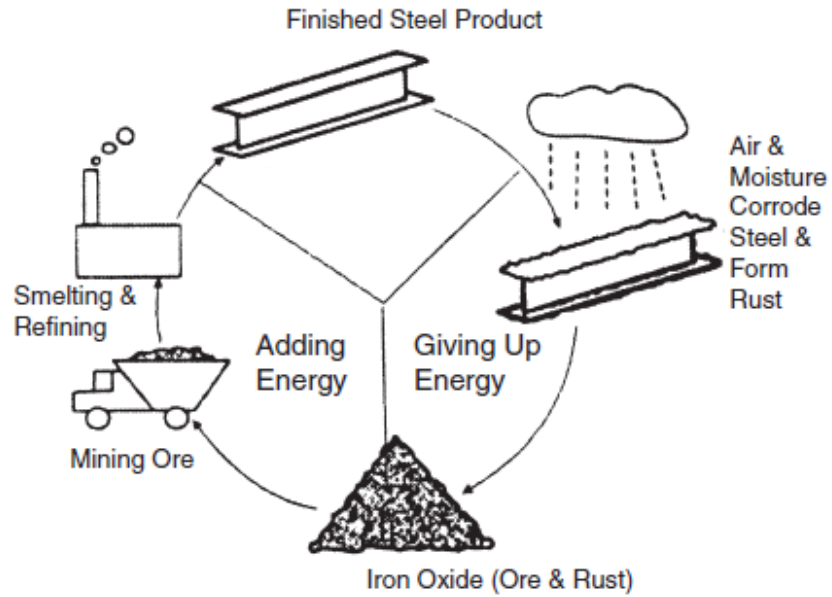
Magnezyum alaşımları geliştirme çabalarında, değinilmesi gereken çalışma konu kapsamları şu şekilde olmalıdır; magnezyum alaşım üretimi sırasında safsızlık oranları kontrolü, alaşım elementleri , işleme metodları, korozyona karşı koruma teknikleri araştırılmalıdır.

Bu konulara ek olarak, magnezyum alaşım implantların vücutta degradasyonları sırasında v cudaya yararlı minerallerin ve elementlerin onarım mekanizmalarını aktive edecek şekilde sisteme dahil edilmesi, parçalanma sonunda özellikle ortamın alkali oluşu gibi hücresel aktiviteleri olumsuz etkileyecek şartların ortadan kaldırılması gibi konular değerlendirilmelidir. Ayrıca, magnezyum implantları da yapay doku iskeleleri gibi düşünülürse yüzey özelliklerini geliştirici ekstra hücre yapışmasını destekleyecek porlu yüzeyle sahip olmasını sağlacak fonksiyonlar eklenmesi gibi konular üzerinde durulmalıdır. Bu konu başlıkları, biyopar alanır magnezyum alaşımlar üzerinde her gün yeni araştırmalar yapılmasıyla daha da genişleyecek ve derinleşecektir (Chen vd, 2014).

4.KOROZYON

4.1 KOROZYONUN TANIMI

Korozyon ile ilgili çalışmalara ve derlemelere bakıldığında, korozyonun çok farklı tanımları bulunmaktadır. Ancak genel bir çıkarım yapılırsa, doğal atmosfer şartları altında metaller ve alaşımlar bileşik yapıları itibari ile durağan olarak kalmaya meyilli değildirler. Metaller ve alaşımlar su, hava, nem gibi dış faktörlere bağımlı olarak inorganik bileşiklerini kullanarak daha düşük enerji seviyelerine düşmeye çalışırlar, düşük enerji seviyesinde kalma durumunda metalin oluşturduğu yeni hal durumuna korozyona uğraması adı verilir. Korozyon, doğada ve günlük hayatta sıklıkla karşılaşılan döngünün bir parçası olarak da değerlendirilebilir. Kimyasal element ve bileşikler alt enerji seviyelerine geçmeye meyilli olduklarından dış etkenlerden etkilenecek bir alt enerji seviyesinde stabilize duruma geçerler. Korozyon yeni hal durumu, doğada en fazla metaller arasında demir de görülmektedir. Bir döngü içinde değerlendirilirse, demir doğadaki su ve oksijenden paslanıp demir oksit kompozisyonunu oluşturup pası meydana getirmektedir. Bu döngüsel kavramlar diğer metaller için de geçerlidir (Davis J.R, 2000; Hansson, 2011).



Şekil. 5 Korozyon döngüsü (Davis J.R, 2000)

Korozyon sözcüğü Latince'den *corrodere* kelimesinden dilimize yerleşmiştir. Etimolojik olarak parçaların kemirilmesi anlamında kullanılmaktadır. Özellikle metaller düşünüldüğünde, çevresel döngü içinde metallerin elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yitirilmesi ve yeni bir form haline gelmesi manası taşımaktadır. Sadece fiziksel koşullardan dolayı metaller

bozulmaya uğramaz. Metaller kimyasal bileşiklerle yakın ilişkilere maruz kaldıklarında korozyon etkileşime girebilirler, korozyon kimyasallarının konsantrasyonu, içerikleri (elementel), korozyona etki eden faktörler arasında sayılabilir.

Korozyonun fiziksel ve kimyasal ürünleri, günlük hayatta karşılaşılabilen, görülebilen olgulardır. Korozyonun en basitinden kimyasal reaksiyon sonucunda metal yüzeyinde ve iç tabakalarında korozyon ürünleri olarak *pit* (çukur, aşınma belirtileri), *crack* (çatlak) en fazla karşılaşılan deformasyonlardır. Kimyasal belirtiler dışında, mekanik olarak korozyon ürünleri metal yüzeyinde oluşan erozyonlar olarak tanımlanabilir. Erozyon, kavramı aslında başlı başına bir metalin ağırlığının kaybı olarak değerlendirilmektedir. Mekanik reaksiyonlar sonucu metal veya alaşım yapısında incelmeye, deformasyona bağlı şekil bozulmaları olmaktadır. Erozyonel korozyonda yine dış etkenlere bağlı olarak, gaz veya sıvıların metal yüzeyde bir türümlansa girip metal parçacıkların içeriden oyulmaları ile oluşan fiziksel bir durum olarak tanımlanır. Bazen gaz-katı parçacıkların, metal yüzeyde içeri doğru erozyonel aktiviteleri sonucu metalin termal, optik, mekanik özellikleri tamamen değişmektedir (Davis J.R, 2000; Groysman, 2010).

4.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Tanımı

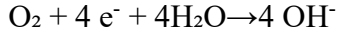
Korozyonun tanımı yapılırken, metallerin elektron vermeye yatkın olduklarından bahsedilmiştir. Metaller ,özellik olarak elektrik ve termal iletkenlikleri yüksek materyallerdir. Süneklikleri de yüksek olduğundan, dövülebilirlik, parlaklık ve ışığı yansıtılabilme gibi özelliklere sahiptirler. Fiziksel olarak tanımlandıktan sonra elektrokimyasal aktivasyon olarak tanımlanırsa; metal atomları serbest dolaşım halinde elektron atomları ile birlikte metalik bağlar oluşturarak birlikte bulunurlar. Metal atomları pozitif yüklü olup elektron denizi içinde yüzmektedirler. Ancak metal atomlarının etrafında gezen bu elektronlar oldukça aktiftir ve sürekli hareket halinde gezinirler. Metaller elektron verip ametallerle bir araya geldiklerinde oksidasyon işlemi meydana gelmektedir.

Kısaca örneklendirilirse;

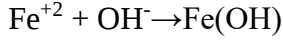
$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-2}$ Demir atomu iki elektron vererek artık Fe^{+2} katyonuna dönüşmüştür.

Yani basitçe, metallerin sıvı ortamda anodik çözülmesi işlemi ile anodik çözünme meydana gelir.

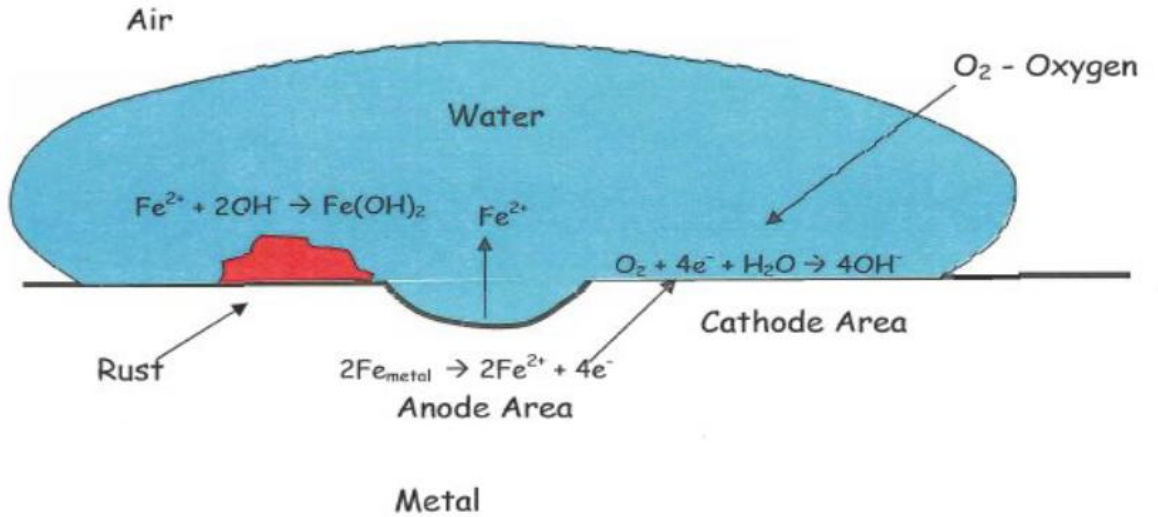
Katodik Reaksiyon:



Serbest kalan dört OH^- iyonu suya geçer ve demir ile birlikte bileşim yaparlar; demir oksit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) ürününü, yani pası oluştururlar.

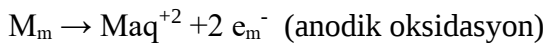


Tabi ki; burada çıkan elektronu kabul eden bir de oksijen , sülfür veya klorürden oluşan oksidan tarafı olmak zorundadır. Elektronunu veren metal artık okside veya paslanmış olarak kabul edilir. Fe^{+2} katyonu oksijene iki elektronu verir ve bileşik olarak FeO oluşur bu da korozyon ürünü olarak kabul edilmektedir (Groysman, 2010; Hawkes, 2020).



Şekil.6 Sulu ortamda $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşum mekanizması (Hawkes, 2020)

Korozyon elektrokimyası, aslında redoks tepkime modeli ile en basit şekilde gösterimi yapılabilir. Anodik tarafta oksidasyon işlemi yapılırken , katodik tarafta redüksiyon işlemi gerçekleşmektedir.



Burada redoks tepkimesine göre, elektron veren yükseltgenirken, elektron alan kısım ki bu katodik alanda görülmektedir, indirgenir olarak yorumlanabilir.



yine genel bilgilere dayanarak elektron alan reaksiyonun kısmı indirgenmektedir.

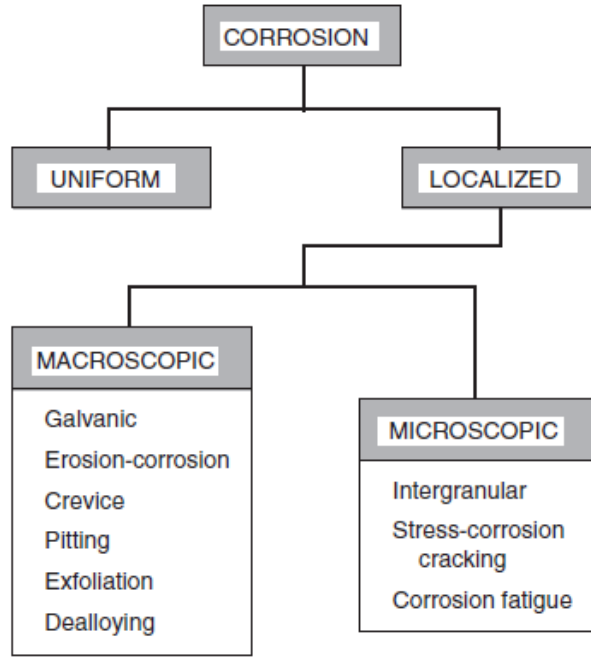
Gösterime göre M_m : metal bağlanan kısım, Maq^{+2} hidratlanan metal, Oxaq oksidant, Red(e-redox)aq redoks tepkimesinde indirgenen,

Buna göre redoks tepkimelerine göre toplam tepkime;

$M_m + 2\text{Oxaq} \rightarrow M^{+2}aq + 2\text{Red(e-redox)aq}$ olarak yazılır. Bütün bu tepkime yüzey ile metal arasında ki elektron alışverişi yani yük değişimi ile gerçekleşmektedir (Sato, 2012).

4.2. KOROZYON ÇEŞİTLERİ

Korozyon çeşitleri tartışıldığında, öncelikle hem magnezyum alaşımlarda, hem de diğer metallerin maruz kaldığı korozyon tipine göre sınıflandırmalar yapıldığı görülmektedir. Korozyon tipleri; lokalize , uniform , parçalı olarak yüzey etkileşimine göre sınıflara ayrılırlar. Yüzeylerde oluşan korozyon tipleri de, kendi aralarında farklı gruplara ayrılmaktadırlar. Özellikle bazı korozyon tipleri magnezyum alaşımlarda daha fazla görüldüğünden örneklemeler bu tipler üzerinden yapılacaktır. Korozyonlar yüzeyde oluşturdukları hasar bakımından lokalize ve genel korozyon (uniform) olarak sınıfa ayrılmaktadırlar (Davis, J. R, 2000).



Şekil. 7 Korozyon Çeşitleri (Davis, J. R, 2000)

4.2.1 Galvanik Korozyon

Bu korozyon tipi iki ayrı metalin bir arada bulunması sonucu oluşan korozyon tipi olarak tanımlanmaktadır. Galvanik korozyon mekanizmasında, bir metal anot olarak ,diğeri katot olarak davranır. Anot olan kısımdaki metal çözünmeye başlar, katotta ki metalse çözünmeyi aksine kendi korumasını artıracak şekilde davranış sergilemektedir. Her iki metal, cins olarak birbirinden farklıdır, elektrik akımının içinde dolaştığı elektrolit sıvısı içinde korozyon olayı gerçekleşir(Hansson,2011; Hawkes, 2020). Aşağıda, galvanik korozyonun oluşma durumları verilmiştir;

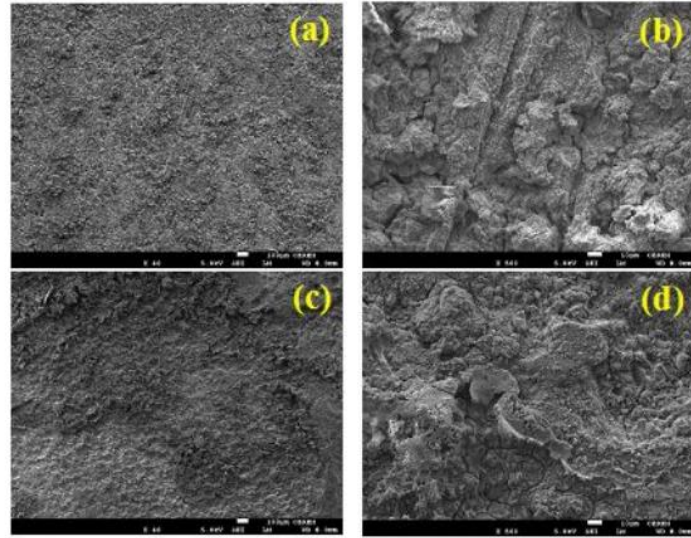
- İki metalin periyodik cetveldeki konumlarında, cetvelde bir metal yukarıda ve diğer metal aşağıda ise, anot olan metal hızlıca korozyona uğrayabilir. Ancak iki metal periyodik cetvelin altında ve birbirlerine yakınlarsa katot tarafında koruma altına alınır ve korozyon yavaşlar.
- Anot ve katot kutuplaşması aynı zamanda dalgalı bir seyir izliyorsa yani, anotun potansiyel farkı, katotla yer değiştiriyorsa burada galvanik korozyonda artış beklenebilir.

- Metallerin kutuplaşması arasındaki potansiyel fark, galvanik korozyon oranını belirleyen etmenlerden birdir.
- Bazı durumlarda, metal iyon konsantrasyonu fazla olan metalin diğer metale oranla galvanik korozyona uğrama oranı daha fazladır. Çünkü iyon vermeye daha yatkındırlar. İyon konsantrasyonu fazla olan metal katot durumunda olmaktadır.
- Anot ve katot tarafına bağlanan metallerin boyutları galvanik korozyona uğrama bakımından önemlidir. Katot kısmına, anoda oranla ebat olarak daha büyük bir metal konulduğunda burada oluşan akım dengesi değişecektir. Ancak anotta bulunan küçük metalin korozyonu daha az olacaktır (Eliaz, 2019; Bilgiç, 2018).

Magnezyumun galvanik korozyona uğrama mekanizması; magnezyum metali, elektroliz ortamında düşük hidrojen gazı varlığında , yüksek voltaj uygulamasında galvanik korozyona uğramaktadır. Ancak bu durumun oluşması için karşısına konulan elektrotta ki metalin demir, nikel, bakır metallerinden biri olması gerekmektedir. Magnezyum alaşımının içerisindeki, fazların çeşitliliği yani ikinci fazların yapısı da galvanik korozyonu engelleyebilir veya artırabilir. Şöyle ki; AZ91 alaşımında farklı fazlar bulunmaktadır, bunlar β , $Mg_{17}Al_{12}$ gibi belirleyici fazlardır. Özellikle $Mg_{17}Al_{12}$ fazı, metalin düzleminde ya da matriksinde kendi başına katodik görev yaparak, magnezyum alaşımı inert hale getirip pasif film oluşturmasını tetiklemektedir (Zeng vd, 2006, 2018,; Atrens vd, 2011).

Kielbus, 2007' de magnezyum alaşımlarla yürüttüğü çalışmada, “Elektron 21” kodlu alaşımı üretmiştir. Tasarımında magnezyum alaşıma bazı ön işlemler uygulanmıştır. Bu ön işlemler, magnezyum alaşımının kristalizasyonunu ve mikro yapısını değiştirmiştir. Buna göre; ön ısıtma özellikle korozyon oranını düşürmüştür. Isıtma ile, alaşımda ki ara metalik fazda kalıntılar birikmesi sağlanmıştır. Yaşlandırma ile de metal düzlemdeki, fazlardan olan β fazının oranının arttığı gözlemlenmiştir. Böylece, alaşımın korozyona olan direnci yükselmiştir. Magnezyum alaşımının ara fazlarında, biriken kalıntıların (tortu) mikro galvanik korozyon bakımından kendi başına bir katot görevi gördüğü anlaşılmıştır (Kielbus, 2007).

AlHazaa ve ark, 2015' de yürüttükleri çalışmada AZ31 magnezyum alaşımı nikel ile kaplanıp geçici sıvı ara faz işlemine sokulmuştur. Kaplanmış AZ31 alaşımları korozyon testlerine tabi tutulmuştur. İki ayrı metal söz konusu olduğundan AZ31'e bağlanmış nikelli alaşımların SEM görüntülerinde zamana bağlı galvanik korozyon görülmektedir (Şekil.8).



Şekil. 8 : %3.5 NaCl solüsyonuna batırılan AZ31-Ni alaşımlarının dakikalara göre galvanik korozyon görüntüleri a) AZ31 nikel ile bağlanmamış yüzeyi b) AZ31-Ni 0. dakika kalın korozif ürün c) AZ31-Ni 40. dakika. d) AZ31-Ni 60. dakika kalın galvanik korozyon ürünü

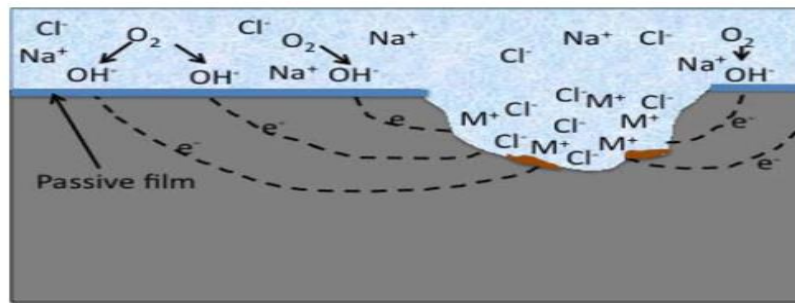
Magnezyumlu alaşımda, nikel bağlanma süresini ve nikel konsantrasyon oranını artırdıkça galvanik korozyona olan direncin düştüğü gözlenmiştir (AlHazaa ve ark, 2015). İkincil fazlar, magnezyum alaşım içinde mikro katot gibi davranırken içine eser element eklenen magnezyum alaşımlar aktivasyonları sebebiyle bazen mikro anot görevi de görmektedirler. Bununla ilgili bir çalışmaya bakılırsa; *Liu ve ark, 2016'*de özel tasarım magnezyum alaşım üretmişlerdir. Alaşımın kristalizasyon yapısı incelendiğinde, sınır tanelerinde çok fazla sayıda ikincil fazlar olduğu gözlemlenmiştir. Farklı zaman aralıklarında tasarım EW75 magnezyum alaşımları sodyum klorür (NaCl) daldırılma testi uygulanıp, galvanik korozyon aktivitesine bakılmıştır. İlk daldırılmada 10 dakika zaman tutulmuştur. EW75 içindeki bazı ikincil fazların korozyona uğramak için magnezyum matriks içinde mikro anot olarak davrandığı bazılarının ise mikro katot olarak davranış sergilediği görülmüştür. Bu çalışmada, tasarım alaşımda ki, ikincil fazların korozif ortamda kalma zamanlarına

göre tercihen mikro anot olarak da davranabildiklerini göstermektedir (Liu.J ve ark, 2016).

4.2.2. Oyuk (Pitting) Korozyon

Oyuk veya çukur korozyon, metal yüzeylerinin görsel olarak bütünlüğünü bozan bir korozyon tipidir. Tek form (unifom) olarak gözlenmez genellikle lokalize olarak metal ve alaşım yüzeylerinde oluşmaktadır. Gözleme bağlı tanım yapılacaksa, tüm metal yüzeyinden ziyade küçük bir alan dahilinde çukurlaşma veya kavitasyon şeklinde görülmektedir. Diğer korozyon tiplerine bağlı olarak, metal yüzeylerdeki pasif film degradasyonu sonucu oluşan çatlaklar, metal yıpranması sonucunda oluşan kırıklar, metalin kendine has kusurlu yapısı ve pasif filmlerdeki çiziklerin büyümeleri ile birlikte oyuk korozyona dönüşüm mekanizmaları tetiklenmektedir. Oyuk korozyonun oluş prensibi incelendiğinde, tüm metal yüzeyinde çeşitli sebepler sonucu oluşan bölgesel oyuklar anot olarak değerlendirilir, oyuk dışında kalan diğer tüm metal katot olarak değerlendirilmektedir. Oyuk korozyon sonucu metalin homojen yapısı bozulduğundan diğer korozyon tipleride aynı metalde görülebilmektedir. Oyuk korozyon oluş mekanizmalarını açıklayan teoriler şöyledir;

- Klor gibi metal pasif film tabakasını bozacak solüsyonların metal yüzeylerinin belirli noktalarına saldırması,
- Oksijen veya klor iyonlarının metal yüzeye absorbe olmaları sırasında oluşan rekabetten dolayı metal yüzeyini defektli bölge haline getirmeleri,
- Metal yüzeyde oluşan pasivasyon işleminin bozulması ve tekrar tamiri arasında geçen işlemler sırasında oyuk korozyonun oluşması mümkün olmaktadır (Hansson, 2011; Akpanyung vd, 2019).



Şekil.9 Klor iyonun metal pasif filmini bozup oyuk korozyon oluşturma şeması (Hansson, 2011).

Metal yüzeylerin agresif solüsyonlara maruz kalması oyuk korozyon oluşma potansiyelini arttırmaktadır. Buna göre literatürde agresif solüsyon olarak, içeriğindeki klorid ve iyot iyonlarından ötürü deniz suyu ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca oyuk korozyona karşı dirençte metal pürüzlülüğü önemlidir, metal yüzeylerin bazı ön işlemlerden geçirilmesi veya cilalanması oyuk korozyona karşı direnci artırıcı etkisi olmaktadır (Akpanyung vd, 2019).

Mitchell ve ark, 2020'de, AZ31 magnezyum alaşım örneklerinde oyuk korozyon mekanizmalarını araştırmışlardır. Örneklerden bir tanesine hiç işlem uygulanmamıştır, bir örneğin yüzeyi, Al_2O_3 soğuk püskürtme ile sert hale getirilmiştir (kırmalı püskürtme metodu) , bir diğer örneğin yüzeyi 1200 gritlik silikon karbür kağıdı ile cilalama işlemi uygulanmıştır. Her üç örnekte tuzlu su buhar odasında (salt fog chamber) bekletilmiştir. Tuzlu su buhar odası sonrası, örnek magnezyum alaşım yüzeylerdeki oksitlenmeye bakıldığında cilalanan örnek haricinde diğer iki örnekte yüzey sertlikleri değiştirildiğinden dolayı oksitlenmiş, hidrat kristalleri görülmüştür. Yüzeyleri pürüzlü örnekler oyuk korozyona her zaman daha yatkındır (Mitchell vd, 2020).

Sherif 2012'de, yaptığı çalışmada magnezyum alaşımlar , ayrı ayrı solüsyonlarda korozyona uğratılmıştır. Oluşan korozyon tipleri ve mekanizmaları tartışılmıştır. Birinci solüsyon, Basra körfez denizinden alınan su örneği olarak belirlenmiştir. İkinci solüsyon ise, %3.5 NaCl olarak belirlenmiştir. Basra Körfezi deniz suyunda (AGS), içerik olarak, katı parçacıklar süspanse olarak bulunmaktadır. Bunun yanında inorganik tuzlar, Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , Ca^+ , yüksek oranda klor ve oksijenle doyurulmuş solüsyon olarak kaydedilmiştir. Farklı bir solüsyon olan AGS, NaCl ye göre içeriğindeki oksijen ve klor oranının fazlalığından ötürü magnezyum tabakalar üzerinde oyuk korozyon oluşumunda daha etkili ve agresif olduğu anlaşılmıştır (Sherif, 2012).

Sıcaklığın, metalleri oyuk korozyona uğratması da yine tartışılan bir konu olmuştur. Bu konu hakkında, literatürde çalışmalar bulunmaktadır. *Feliu ve ark, 2019*'da AZ31B magnezyum alaşımlarının, Ringer çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda dört gün boyunca daldırılıp oyuk korozyona uğramalarını gözlemlemiştirlerdir. Çalışmada, AZ31B örnekleri iki farklı sıcaklık olan 20 °C ve 37°C de dört gün boyunca Ringer's

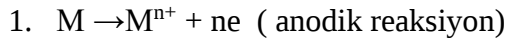
solüsyonunda bırakılmıştır. AZ31B magnezyum alaşımlarında, düşük sıcaklıkta 20°C de 2-4 gün içinde korozyon ürünü görülmemiş ancak sıcaklık 37°C ye çıkartıldığında, oyuk korozyon görülmeye başlanmıştır. AZ31B magnezyum alaşımları ,alüminyumca zengindirler. Çalışmada beklenen korozyon ürünleri olarak, Al/Mg oranındaki değişimdir. Sıcaklık artmasıyla, korozyon tabakası olarak kabul edilen Al/Mg oranı, AZ31B yüzeyinde kalınlık olarak azalmıştır. Bu durum korozyon ürünü olarak ortaya çıkan alüminyumca zengin tabaka Ringers solüsyonu ile etkileşime girip klor tuzu halinde sıvıya karışıp kalınlıkta değişime yol açmıştır. Sıcaklık arttıkça ,metal yüzeyin koruma tabakası zayıflamıştır. Böylece yüzeyin, oyuk korozyona uğraması kolaylaşmaktadır (Feliu vd, 2019).

Yun ve ark, 2011 'de , magnezyum alaşımlarını farklı pH aralıklarında oyuk korozyona uğrama dirençlerini değerlendirmişlerdir. AZ91D magnezum alaşımı, farklı pH larda sodyum sülfata batırılıp , zamana göre korozyon ürünü değerlendirilmesi yapılmıştır. pH değerleri 2, 4, 7, 9 ve 12 olarak alınmıştır. İlk önce numunelerin daldırma sürelerine göre ağırlık kayıplarının fazla olduğu görülmüştür. pH değerlerine göre kütle kaybı ters orantılı olduğu görülmüştür .Yani pH arttıkça kütle kaybı azalmıştır. Oyuk korozyon mekanizması anlatılırken, anot tarafında korozyon başladığı için pH değerini düşürüp, asidik değerlere ulaşıldığından bahsedilmiştir . Metalin diğer kısımlarının ise bazik olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada anlatılan bu bilgiyi, doğrular niteliktedir. Çalışmada bakılan bir diğer önemli konu ,yüzey pürüzlülüğü olmuştur . pH 2' de AZ91D lerin yüzey pürüzlülüğü en fazladır . pH yükseldikçe pürüzlülük azalmaktadır. Bunun nedeni pH 2 asidik olduğu için magnezyumun yüzeyinde göçükler oyuklar oluşmuştur (Yun vd, 2011).

4.2.3 Çatlak Korozyonu

Çatlak veya aralık korozyonu, olarak da bilinen bu korozyon tipi metal yüzey üzerinde bölgesel olarak görülmektedir. Çatlak korozyonu genel olarak; metal tiplerinden paslanmaz çelik, demir ve alüminyum alaşımlarda karşılaşılan sorun olarak gündelik hayatta yer almaktadır. Korozyonun oluşumunda, oksijen konsantrasyonundaki değişim majör roldedir. Görülme yeri olarak metal yüzeyde dar hasas bölgelerde ortaya çıkmaktadır. Kılcal damar etkisi denilen ince yapılı bir yere uygulanan basınçla birlikte metal ile yalıtkan malzeme arasında kalan elektrolitin bozunumu sonucu,

ortamda oluşan konsantrasyon dengesizliğinden dolayı meydana gelmektedir. Çatlak korozyonun olduğu bölge ile metal yüzeyin diğer taraflarındaki oksijen hacimi konsantrasyonu farklıdır. Korozyonun oluşumunda tetikleyici mekanizmalarının başında, mikro çevre ögesi gelmektedir. Çatlak korozyon kendi mikro çevre ortamını hazırlar ve oluşum mekanizmasını bu doğrultuda başlatmaktadır. Her ortamda olması gereken oksijen, çatlak korozyonunda sınırlı veya bulunmamaktadır. Görüldüğü yer bakımından aralıklı yerler yani iki metalin bileşim yerleri, korozyon ürünlerinin altı , olarak sıralanır. Oksijen azalması ile çatlak korozyon oluşumu başlamaktadır. Korozyonun olduğu bu bölge anot gibi düşünülebilir (Zeng vd, 2018).



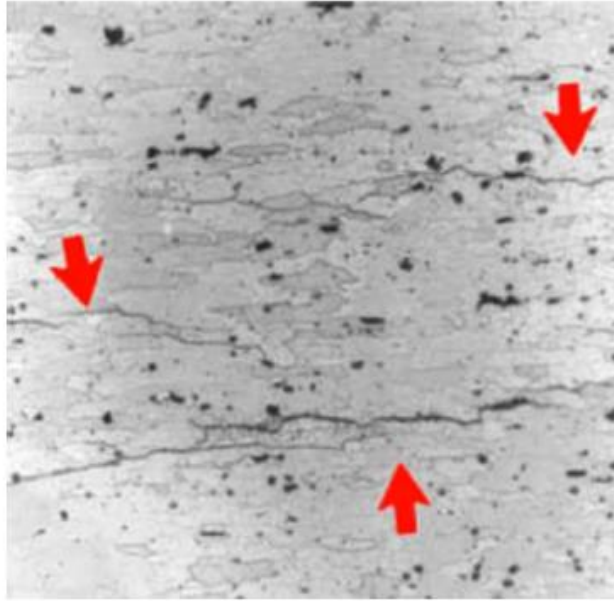
2. Çatlak korozyonda oksijen tüketimi hızlanır
3. $Cl^- + OH^-$ çatlak korozyonun olduğu yere sürüklenir
4. Korozyon ürünü oluşumu için bölgede $MCl_n + n H_2O \rightarrow M(OH)_n + nHCl$ reaksiyonu meydana gelir.

Düşük pH da tekrar metal çözünümü olur, M^+ iyonunun çıkışı, Cl^- iyonu ile karşılaşp, döngünün sürekli otokatalitik olarak devamlı olması beklenir (Eliaz ve Noam, 2019; Rashidi vd, 2007).

4.2.4 Tanecikler Arası Korozyon

Genel olarak metal alaşımların oluşumu düşünüldüğünde, üç metal düzlemde iki farklı metalin birleşimi gerçekleştiğinden, alaşıma katılan her metalin kendine ait tanecik sınırları mevcuttur. Bu sınırlar, birbirlerinden tanecik sınırı adı verilen düzlemler veya kesitlerle ayrılmaktadırlar. Alaşım bileşimindeki, daha az soy metaller reaksiyon gösterme bakımından bu sınır çizgileri boyunca çözünme gösterebilirler. Örnek vermek gerekirse, paslanmaz çelik kritik sıcaklıkta eritmeye başlandığında, çeliğin içindeki bileşiklerin fiziksel özelliklerinden dolayı ,sıcaklığa verdikleri tepki farklıdır. Bu sebepten ötürü, metal alaşımların özelliklerinden biri olan, pasif film oluşturma çabası tehlikeye girer. Çünkü, tanecik sınırlarında, inter metalik fazdan ötürü alaşıma katılan metallerin çökeltileri oluşmaktadır. Bu çökeltiler sınır boyunca birikirler, genel

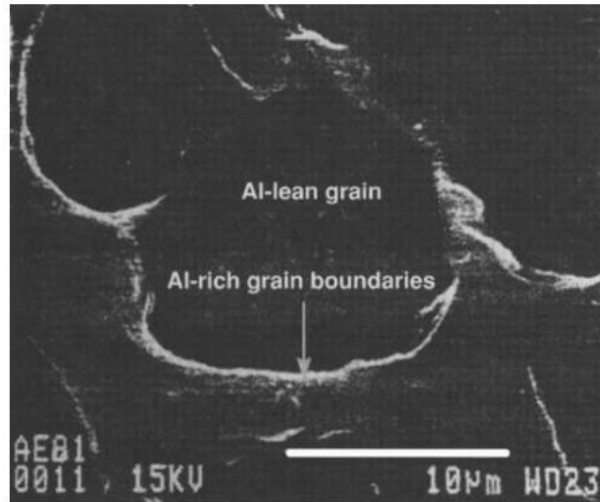
alaşım sistemindeki taneciklerden, fiziksel veya kimyasal olarak ayrışım gösterebilirler. Tanecikler arası korozyon anlatılırken, aslında taneciklere yapılan bir atak olarak tabir edilebilir. Neden olarak, tanecik sınırları boyunca oluşan çökeltilerin oluşumu, bu tanecik sınırlarına yakın bölgelerdeki diğerk metal gruplarına ait taneciklerin buralara yaptıkları ataklar olarak değerkendirilebilir. Sonuç olarak bakıldığında tanecik sınırı boyunca iki farklı tanecik grubu arasında oluşan gerilimler nedeniyle ,bölgede korozyon mekanizması devreye girmektedir. Özellikle intermetalik fazda oluşan arada çözünemeyen metal grupların safsızlıkları alaşım içinde potansiyel farklar yaratır. Tanecikler arasında oluşan korozyon mekanizması, dışarıdan gelen klor iyonları gibi korozyonun oluşumunu tetikleyici unsurların varlığında daha da fazla görülür. Tanecik sınırlarındaki çökeltiler, tüm alaşımdaki taneciklere göre farklı koroziif etkiler göstermeye başlarlar. Korozyon genel olarak , koroziif etkenlerin konsantrasyonları varlığı ile oluştuğundan ötürü özellikle farklı metallere ait tanecik sınırlarının kesişiminde veya ayrımında daha çok oluştuğı düşünölmektedir (Zeng vd, 2006; Hansson, 2011; Moldovan vd, 2014).



şekil.10 Tanecikler Arası Korozyon (Hansson, 2011)

Tanecikler arası korozyon, magnezyum alaşımlarda nadir olarak görölmektedir. Magnezyum alaşımlarda tanecikler arası korozyon görölmemesinin çeşitli sebepleri

mevcuttur. Neden olarak gösterilen, magnezyum alaşımlarda tanecik sınırları katodik konumdadırlar. Katodik konumda olması dışarıdan tanecik sınırlarına atak için engel teşkil eder, yani magnezyumun tanecik sınırlarında katodik koruma olduğundan ancak korozyon direncini yenip içeri giriş olması gerekmektedir. Ancak magnezyum alaşım içindeki bileşenlerin konsantrasyon oranları bu konumda önemlidir. Magnezyum alaşımın ilk safhalarında lokalize olarak magnezyum tane sınırlarında olan çökelti korozi sıvı etkileri ile taneler arası korozyona uğramaktadırlar. Örnek vermek gerekirse, *Ghali vd, 2004*'de yaptığı çalışmada, AE81 korozi ortama tabi tutulduğunda, her metal alaşım gibi pasif film tabakası oluşturmaya doğru eğilimlidir. Ancak AE81 yüzeyinde pasif film tabakası üzerinde çizikler oluştuğu görülmüştür. Nedeni magnezyum alaşımında bulunan tane sınırlarında alüminyumun hızlı korozyona uğraması tanecikler arası korozyona sebep olmasıdır. Yani tane sınırları boyunca düşük konsantrasyonlu alüminyum bölgeleri, tane sınırı dışında kalan bölgelere oranla korozyona hızlıca uğradığı şekilde de görülmektedir (*Ghali vd, 2004*; *Zeng vd, 2006*).



Şekil.11 AE81 magnezyum alaşımda alüminyum içeriğinin yoğunluğu bakımından taneler arası korozyona uğrama morfolojisi (*Ghali vd, 2004*)

4.2.5 Seçici Korozyon

Termodinamik yasalarına göre, alaşım içindeki elementsel karışım, korozyona uğrayacağı bir çevreye bırakıldıklarında alaşımdaki bazı elementler korozyona uğrayabilir, geri kalan elementler korozi ortamda çözünmeyebilir. Alaşımdaki

elementlerden biri soyulur ve genellikle geriye dirençli olan aslında soy metal olarak bilinen metal kalabilir. Bu durum bir bakıma alaşımdaki metallere birinin korozyona uğraması anlamını taşıdığı için seçmeli veya seçici (dealloy) korozyon modeli olarak tanımlanmaktadır. Alaşım içindeki korozyona daha yatkın olan metal korozyona uğradıktan sonra, geri kalan sistemin yüzey özellikleri, yapısı değişime uğrar.

Korozyon ölçüm değerlendirilmesinde ,kullanılan her metalin kendine ait elektrokimyasal özellikleri bakımından incelendiğinde alaşımdaki metallere elektrokimyasal potansiyelleri seçici korozyona uğrama kapasitelerini belirlemektedir. Bu anlamda, işlem termo dinamik yasaları altında düşünülüp değerlendirilmelidir. Aktif ve soy metaller arasındaki enerji potansiyel farkı fazladır. Seçici korozyonda aktif elementin korozyona uğraması beklenir (Ding vd, 2017). Mekanizma olarak ayrıca açıklamak gerekirse; elektrolit sıvısı içinde metal alaşımın katot tarafında katmanlaşma oluşur, ardından anodik tarafta ise alaşım içinde çözünmeler oluşmaktadır. Bu oluşumların sonucu olarak kalan alaşım süngerimsi gözenekli, sünek ve yumuşak olmaktadır. Bu şekilde de malzemenin özelliği ile oynanabilir, istenilen yüzey şekline getirilmesi mümkün olmaktadır (Eliaz vd,2019).

Magnezyum alaşımlarda seçici korozyon çalışmalarına bakıldığında; *Prosek ve ark,2007*'de yürüttükleri çalışmada; magnezyum ve çinko alaşımları, klorid solüsyonu içinde ve atmosfer koşulları altında 28 gün bekletilmiştir. Her iki alaşımdaki, elementin ağırlıkça kayıpları ve korozyona uğramada, hangi seçilmiş metalin korozyona olan yatkınlığı değerlendirilmiştir. Çalışmada yapılan bir uygulamada ısıya bağlı alaşım oluştururken farklı ZnMg faz diagramları bulunmuştur. Çinkonun olduğu bölgeye doğru reaksiyonun ilerlediği gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ölçüm testinde magnezyum oranının fazla olduğu görülmüştür. Açık nemli hava da Zn-Mg alaşımları, pasif film tabakası oluşturarak korozyonun etkilerini dindirdiği gözlemlenmiştir. Magnezyumun farklı fazlarındaki oluşan film tabakası magnezyumun bir nebze de olsa az çözünümünü sağlamıştır. Pasif film tabakalarının oksijen redüksiyonunu kesmedeki önemi, çalışmada anlatılmıştır (Prosek vd ark,2007). Magnezyum alaşımların, sahip oldukları farklı faz diagramları, içinde bulundukları koroziv solüsyonlarda gösterdikleri etkinlikler ve korozyon tiplerinin seçiliminde belirleyici unsurları oluşturmaktadır. Yani farklı faz bileşenlerine sahip bir alaşım her koroziv çözeltide çözünmeyebilir ya da çözünse de farklı korozyon tiplerine

ait karakteristik özellikler gösterebilmektedir. *Li ve ark, 2019*'da içinde farklı faz diagram karakterleri barındıran magnezyum-alüminyum alaşımlarını sülfürik asit (H_2SO_4) ve asetik asit çözeltileri içinde verdikleri koroziyon tepkileri değerlendiren bir çalışma yürütmüşlerdir. Alaşım olarak, içinde farklı faz diagramları bulunduran AZ91D, AZ61 magnezyum alaşım serileri kullanılmıştır. Mikro yapıları incelendiğinde α -Mg fazın dendrit kollar halinde magnezyum matrisine yayıldığı gözlemlenmiştir. Bu fazın seçilimli olarak korozyona uğradığı kaydedilmiştir. H_2SO_4 içinde, alaşımların zamanla birlikte korozyon ürünleri artmış ancak ötektik fazın korozyona karşı, α -Mg faza göre daha dirençli olduğu ortaya çıkmıştır. Sülfürik asitte magnezyum alaşımların α -Mg fazı, yine magnezyum alaşımında olan β fazına göre daha hızlı çözündüğü görülmüştür. Sadece, tabakalar halinde magnezyum alaşımın $Mg_{17}Al_{12}$ fazı geriye kalmıştır. Asetik asitte, alaşımında ki α -Mg fazı dendritleri yine çözülmüş geriye β ve α magnezyum fazlar kalmıştır. Zamanla birlikte β faz içindeki α magnezyum ötektik fazlar sökölüp oyuk (pit) korozyon modelleri ortaya çıkmıştır. Sonuçta, burada fazlar bakımından $Mg_{17}Al_{12}$ asetik asitte, sülfürik asite oranla seçilimli olarak daha yüksek bir korozyon direncine sahiptir. Seçilimli korozyon bu örnekte olduğu gibi alaşımların belirli fazlarına etki edip, onları korozyon seçilimine maruz bırakabilir (Li vd, 2019).

4.2.6 Aşındırma (Erozyon) Korozyonu

Erozyon korozyonu, diğer korozyon tipleri içinde endüstriyel çerçeveden bakıldığında üreticinin ürettiği alaşım veya metal ürünlere en zararı dokunan korozyon tipidir. En basit tanımıyla erozyon korozyonu, bir sıvı içinde bulunan sert katı parçacıkların, sıvının hareketlerini takiben metal katı yüzeye çarpararak madde kaybına yol açmasıdır. Diğer birçok korozyon tipi tanımlamasında kullanılan elektrokimyasal ve kimyasal işlemlerin sonucu oluşan parçalanma durumu, erozyonel korozyonda sadece mekanik parçalanma olarak görülmektedir. Metal yüzeyle katı parçacıkların sıvı yardımıyla yüzeye vurup metal yüzeyden kopmalar meydana getirmesi olarak da erozyon korozyonu açıklanabilmektedir. Bu bağlamda metal yüzeylerde gerçekleşmesi yine alaşımlarda kompleks bir uygulama sonucu meydana gelir. Gazlar içindeki katı parçacıklarda bu kavrama girer sıvı içinde katı parçacıklarda bu kavramda irdelenmektedir. Erozyon korozyonu sonucu başka korozyon tipleri oluşabilmektedir. Katı yüzeydeki parçalar yerinden çıktıklarında o bölge zayıflar, korozyonun baş

gösterdiği yerlerden biri olan tane sınırları inceler zayıflar, taneler arası oyuk korozyonlar, oyuk korozyon, çatlak korozyon tipleri oluşmaya başlar (Ayyagari vd, 2018; Kuruvila vd; 2018).

Erozyon korozyonu oluşumu belli parametrelere bağlıdır. Bu parametreler, belli modellemelere ve görüşlere dayalı olarak bulunmuştur. Kısaca parametrelere ve modellemelere değinilirse; İlk olarak, *Zheng ve ark , 2014*'de erozyon korozyon mekanizması hakkında vardıkları sonuç, metaller bilindiği gibi dışardan etkilere karşı kendilerini savunmak amacıyla pasif film tabakaları geliştiriler, bu filmler sıvı akış hızı ile kopabilir. Bu şekilde metaller, erozyon korozyonu olmadan bile diğer korozyonlara açık hale gelirler. Burada akış hızının önemi vurgulanmak istenmiştir. Erozyon korozyonundaki bir diğer etki mekanizması *Clarck, 2002*'de yürüttüğü çalışmada ,erozyon korozyonunu yaratacak katı parçaların büyüklüğü ve şekillerinin mekanizmaya doğrudan etkisini anlatmaya çalışmıştır. Buna göre, katı parça büyüdükçe etki enerjisi büyür ve katı yüzeye çarptıkça korozyonu artırıcı bir etki yaratır (*Clark, 2002; Zheng vd , 2014; Kuruvila vd; 2018*). Modellemelere bakıldığında; İlk model, *Finnie ve Bitter* parça kopması modeli olarak, darbeyi vuran sıvı içindeki katı parçanın yönü, aşındırıcı parçanın yüzeye vurduktan sonra hareketini baz almışlardır. Aşındırıcı parçanın öne veya arkaya doğru hareketi ,yüzeyi kesme şeklini belirleyeceğini düşünmüşlerdir. *Finnie , 1958*'de yaptığı çıkarım şöyledir, “metal yüzeye vurucu darbeyi indiren aşındırıcı partikülün eğimli veya normal açı ile geliş metal yüzeyde oluşan erozyonu iki ayrı modele ayırmaktadır” diye kavramlaştırmıştır. Metal yüzeye aşındırıcı etki yaratan partikülün eğimli geliş yüzeyde farklı bir kesim modeli oluşturduğundan , bu modele göre çıkarımlar ve matematiksel olarak denklemlendirme işlemleri geliştirmişlerdir. Normal etki yaratacak şekilde yüzeyde aşındırıcılık yaratan partikül ise, yüzeyi plastik deformasyona uğratmaktadır. *Bitter'e* göre, “tekrarlanan aşındırıcı etki bölgeden normal olarak parça kopmasını sağlar”. Bir diğer modelleme görüşü *Hutchings 'e* ait olan sünek metallerdeki erozyon görüşünde, “aşındırıcılık yapacak partikülün küresel oluşu, metallerin tabaka tabaka olan yüzeyinden plaka ayrımı yapmaktadır”. Aşındırıcılıkta, kopan parça ancak belirli bir plastik deformasyon yükü birikimi sonucunda kritik bir seviyeye ulaşmaktadır. Böylece erozyon oranı boyutsuzdur diyerek formüle etmiştir. *Hutchings*'in bir diğer erozyon mekanizması, “aşındırıcılık

yaratan partikülün boyutu dışında yapısı, vurulan zeminin özelliği, ara yüz dayanımı gibi faktörler de erozyon mekanizmasına dahil edilmelidir” diye eklemektedir (Finnie, 1958; Bitter, Bölüm I ve Bölüm II, 1963; Hutchings, 1981, 1991, 1992. Erozyon korozyonu hakkındaki değişik görüşleri ve mekanizmaları anlatmaya çalışan başka bilim insanlarında çalışmaları mevcuttur. Yukarıdaki çalışmaların hepsi tek bir kitabın referansları ile birlikte alıntıdır (Stack, vd 2011).

Jayabharathy ve ark, 2018’de yaptıkları çalışmada, magnezyum alaşımlarda erozyon korozyonunu incelemişlerdir. AZ31 ve AZ91 kodlu alaşımlarını, wt %3,5 NaCl çözeltisi içinde devamlı akışa maruz bırakmışlardır. Bazı örnekler devamlı akışa maruz bırakılmamıştır. Akışın verdiği hız ve baskı ile magnezyum alaşımlar, AZ31 ve AZ91 altı saatlik belirli akış dinamiği sonunda alaşımın yapısı gereği oluşan pasif film parçalanmıştır. Parçalanmış yerlere klorür iyonları yerleştiği ve buralarda magnezyumun yüzeyde biriktiği gözlemlenmiştir. Erozyon korozyonu magnezyum alaşımlarda çatlak korozyonuna yol açtığı çalışmada gösterilmiştir (Jayabharathy vd, 2018).

4.2.7 Gerilim Korozyonu Çatlakları

Strese dayalı korozyon çatlağı, ağır koroziv sıvı da, gerilim altında metaller ve alaşımlarda çatlaklar oluşmasıdır. Metallerde, en çok olabileceği durumlar, metalin koroziv solüsyonda anodik çözülmesinde ve çözünmelere bağlı olarak metal yüzeyden çıkan hidrojenin yüzeyde kırık oluşturduğu alanlardır (Hu.H vd, 2014; Zeng vd, 2018).

Gerilim korozyonunun oluşması için gerekli şartların bir arada olması gerekmektedir. Bunlar çevresel etkenler, malzemenin çekme stresi ve malzemenin gerilim korozyon çatlağı oluşmasına yatkın bir karaktere sahip olmasıdır. Bu koşullar bir araya geldiğinde, malzemede gerilim korozyonunun oluşması muhtemeldir. Stres korozyon çatlaklarının oluşması, diğer korozyon tipleri gibi hemen veya belirli bir vakit geçtikten sonra değil, aradan yıllar geçtikten sonra bile malzemede gerilime dayalı çatlaklar oluşabilmektedir. Gerilime bağlı çatlak korozyonunun, tanımı yapılırken farklı farklı görüşler ortaya çıkmıştır. Bazı bilim insanları çevre şartlarının ve malzeme duyarlılığının daha ön planda olmasını savunurken, bazıları bu görüşün zıttını dile getirmişlerdir. Bazı tanımlamalara göre de, özellikle sünek metal yapısının kendiliğinden bozuk oluşu, yani hatalı olması metalin yavaş yavaş kırılarak göçmesi

olarak da strese bağılı gerilim korozyonu ifade edilebilir. Oluşumu, metal ve alaşımların yüzeylerinde değıl, yığın malzemenin içinden dallar halinde çatlaklar şeklinde görülebılır. Metallerin kristal yapıları ve tanecik düzleminden oluştuğı düşünöldüğünde, hem tanecikler arası (transgranular) ve tane sınırlarında (intergranular) stres korozyonu oluşmaktadır. Özellikle bazı görüşlere göre; metalin tanecikli yapısında sınır tane yapısında dislokasyonların yoğunluğunun değışimi ile metalin yapısal düzenlemelere bağılı olarak da intergranular korozyon sonucu çatlakları oluşabilir. Mekanizmaların ilk anlatımı yapılırken hidrojen yayılımının da strese bağılı korozyonu geliştirici bir faktör olduğunun altı çizilmiştir. Şöyle ki, metal yüzeylerde ve metalin daha derinlerinde hidrojen gazının çıkışı çatlaklarda meydana gelir. Ancak bu istenmeyen durum, malzemenin kalıcı şekil değışikliği olan plastik deformasyonu azaltabilir. Bu fikir şöyle yorumlanabilir, oluşan çatlaklar sayesinde malzeme gerilim yükünü buralardan geri boşalttığı için bir nevi esnemesi sağlanmaktadır. Çevresel şartlar dışında stres korozyonunun oluşum faktörlerinden bir diğeri de, ortamdaki gerilimdir. Metal malzeme hızlı ve yoğun bir gerilim altına sokulursa, kısa zamanda malzemede çatlakların oluşması kolaylaşmaktadır. Malzeme üzerinde yaratılan gerilim illa fiziki olmak zorunda değıldir. Çevresel şartlar, metalin içeriğı, metal kristal yapı dizilimi, sıcaklık gibi faktörler metalde az dahi olsa gerilime sebep olabilir. Çevresel etkiler ve malzemenin yapısı uzun zaman aralıklarında metalde gerilim yaratabilir. Ancak en başlarda da değınildiği gibi her metalin kendine özğü stres eşik değeri vardır. Çevresel şartlara bağılı bu eşik değeri, aşıldığı anda çatlaklar oluşmaya başlar. Bu eşik değerin altında bir gerilim, malzemeye tatbik edildiğinde çatlakların oluştuğı yerlerde metalin kendine has olan koruma film tabakaları tekrar yeniden oluşur ve metalin pasif film tabakasının tamiri gerçekleşir. Yani eşik değerin altında olduğü için, çatlak yol haritasına göre pasif film tabakası tamir edilebilir. Metal malzemenin gerilim eşik değeri aşıldığında ise; koruyucu film tabakasının tamir mekanizması, bozulma oranına yetişemez aynı anda tamir mekanizması ile çatlak oluşumu paralel hareket etmemektedir. Metalin koroziif ortamda çözünmesinin fazla oluşu çatlak oluşum mekanizmasını tetikler, malzemenin gerilim eşik değeri aşıldığı için bozunuma uğrar (Loto vd, 2017; Khalifeh, 2019).

Catar ve ark, 2019'da yaptıkları çalışmada, alüminyum içerikli olan AZ31, AZ61 ve AZ91 alaşımlarının farklı pH derecelerine sahip ortamlarda, esneme, son mukavemet

gücü değerlerini ölçüp karşılaştıma yapılmışlardır. Çıkan sonuçlar yorumlandığında, kullanılan test metodu yavaş deformasyon olarak belirlenmiştir. Yavaş deformasyon oranı testinde pH önce asidik, bazik ve nötr konuma getirilip magnezyum alaşımlarda gerilime dayalı oluşan çatlakların oranının ölçümü yapılmıştır. Buna göre asidik ortamda, her üç alaşımda da çatlak oluşum indeksini arttığı görülmüştür. Bazik ortamda ise, bu sefer her üç alaşımın stres korozyona olan dirençleri yüksektir. Yine bu çalışmada da alüminyum oranı ,içerik olarak fazla olan AZ91 alaşımının stres korozyonuna karşı daha direçli olduğu ortaya çıkmaktadır. Yani alaşımların bileşenlerinin oranları stres korozyon çatlak oluşumunda belirleyici bir göstergedir (Catar vd, 2019).

Kannan ve ark, 2007'de yaptıkları çalışmada, içinde eser elementler bulunan magnezyum alaşımlarındaki gerilime bağlı stres korozyonuna uğramalarını değerlendirmişlerdir. İçinde eser elementler olan ZE41, QE22 ve EV31 magnezyum alaşımlarını, yavaş deformasyon testine sokmuşlardır. Korozyon oranları, incelenirken ikinci fazlarda ve tane sınır boyları gibi malzemenin mikro yapısını ile bağıntılı etmenlerin varlığı dikkate alınmıştır. Alaşımların tane sınır boylarında biriken ve dislokasyonu engelleyen elementlerin eser elementler olduğu ortaya çıkmıştır. Deformasyon testine göre, içinde eser element olan, ZE41 alaşımında tane sınır boyları etrafında kırınımalar görülmüştür. QE22 alaşımında ise, hem transgranular hem de intergranular kırıklar oluşmuştur. Ayrıca, QE22 alaşımının faz diyagramında, α fazının korozyona uğradığı anlaşılmıştır. EV31A alaşımın da ise, havada, distile su ve korozyon ortamda farklı kırık modelleri yani intergranular, transgranular ve ikinci faza bağlı kırıklar bir arada veya tek tek görülmüştür. Magnezyum alaşımların içindeki eser elementlerin niteliği tane sınırlarında birikme oranları, alaşımların stres korozyona bağlı çatlak oluşumuna karşı direncini etkilediği görülmektedir (Kannan vd, 2007).

Yin ark,2018'de magnezyum- alüminyum ve çinko içeren, dövülme metoduyla elde edilen alaşımda, strese bağlı korozyon çatlak oluşumunu değerlendirmişlerdir. Örneklerin bazıları mikro-ark oksidasyonu yöntemiyle bir ve iki kat kaplanmış, bazı örneklerle kaplama işlemi yapılmamıştır. Tek kat ile kaplanan alaşım örneklerinin, istemli olarak strese bağlı korozyona sokulduklarında sadece kap kısımlarında parçalanmalar olduğu görülmüştür. İki kat kaplanmış magnezyum alaşım örneklerinde

ise, kaplamanın tam bariyer görevi görerek korozyona karşı örneğin korunması sağlanmıştır. Dövülerek oluşturulan, bir diğer örnek olan AQ80M alaşımında, sadece az miktarda oyuk korozyon görülmüştür. Zamanla oyuk korozyonda artış olmuştur. Strese bağlı korozyon, oyuk korozyonunu tetiklemiştir. Ayrıca, AQ80M alaşımında tane boyutlarının küçültülmesi ile sterse bağlı korozyona olan duyarlılıkta azalma meydana gelmiştir. Neden olarak da, dövme yöntemiyle oluşturulan alaşımlarda taneciklerin boyutları küçülmektedir. Metalde tanelerin küçültülmesi, metali korozyona karşı korumaktadır. Böylece, β fazının tane boylarında eşit dağılımı sayesinde alaşımın, korozyona karşı direnci artmaktadır (Yin vd,2018).

4.2.8 Yorulma Korozyonu

Yorulmaya bağlı korozyon, genellikle metalin kullanıldığı her iş sahası ve gündelik yaşamda insanların sıklıkla karşılaştığı bir durumdur. Metal malzemeler kullanım ömürleri boyunca belli bir işi sürdürürken tekrarlanan aktivite boyunca yıllara dayalı bir yorgunluğa erişirler. Bu mevcut metal yorgunluğu metal malzemelerde kopmalara , çatlakların yayılımına sebep olur.

Metal yorgunluğuna bağlı kırıklar ikiye ayrılmaktadır. İlk olarak, başlangıç çatlaklarının oluşumuyla çatlakların büyüme gelişmesi olarak değerlendirilir. Daha sonra, alaşımda oluşan küçük mikro kırıklar büyük kırıklarla birleşir ve beraber metalin yorulmasına bağlı olarak makro kırıkları oluşturmaktadırlar.

Yorulmaya bağlı korozyonda, diğer korozyon türlerinde olduğu gibi çevre şartları, korozyonun oluşum mekanizmasında ilk sırada gelen etmen değildir. Malzemenin mikro yapısı ve fiziksel özellikleri, ön planda değerlendirilir. Metalin fiziksel özellikleriyle anlatılmak istenen, dayanacağı maksimum stres, stresin yayılım alanı, stres oranı, döngüsel hareket sıklığı, stresin yani gerininin orjin noktası, çatlak boyutu , şekli, alaşıma eklenen ekstra maddeler (MnS inclusions gibi) korozyonu tetikleyici nitelikte olabilmesi gibi özellikler akla gelmelidir. Metalin mikro yapısının korozyonu etkilemesi ise şu noktalarda olmaktadır; metalin kristal yapısı, kristal yapıya eklenen elementlerin dağılımı, tane sınırında birikimler, mikro yapısal çatlaklar olarak düşünülmektedir. Çevresel etkiler baz alındığında ise; ortamın sıcaklığı, pH, metalin bulunduğu ortamın gaz veya likit olması , elektrik potansiyeli, çevrenin vizkozitesi düşünülmelidir. Çatlakların oluşum mekanizması; genellikle

transgranular yapıda olduğu bilinmektedir. Birden bire oluşan çatlaklar beraber hareket eden birbirine paralel giden yapıdadır. Yavaş yapıda ilerleyen bir çatlak mekanizması oluştuğunda ise, genellikle yıllara dayanmaktadır. Bununla birlikte, yavaş ilerleyen çatlağın deformasyon hızı düşse bile çevresel etkilerin artışı ile çatlaklar ilerlemeye devam eder. Bu korozyon tipinin oluşumu anlatılırken, ortamın koroziv etkisi, sürekli dolaşımsal gerilim (cyclic stress), metalin üstüne gerilim yüklenme sıklığı gibi özelliklere bağlı olduğu başından beri anlatılmaya çalışılmıştır. Ancak bu noktalar derinlemesine araştırılrsa dahi; bu korozyon tipini anlatmakta yetersiz kalabilir (Eliaz vd, 2019; Abbasi,2019).

Yorulma korozyonunun tüm mekanizmalarını biyo implant örneği ile açıklamak gerekirse; biyo implantlarda defektli bölgeye konulan taşıyıcı implantın üstüne yük binmesi ve implantın olduğu bölge hareket halinde olması, implantın zamanla dayanıksız hale gelip çatlaklar oluşturmaya yol açmaktadır. Biyo implantlar, vücut sıvısındaki Na^+ , Cl^- , Mg^{+2} , SO_4^{2-} gibi bileşik ve elementlerle sürekli temas içinde olduğundan biyo implantın doğal koroziv ortamı sağlanmış olmaktadır. Sürekli devam eden dolaşımsal hareketler sebebiyle bir zaman sonra biyo implantın metal yüzeyindeki pasif filmde kopmalar olması beklenir. Pasif film parçalanması ile birlikte kalan metal yüzeyin mikro yapısı plastik deformasyona açısından açık hedef haline gelebilir (Antunes vd, 2012).

Gu ve ark, 2010 'da biyo parçalanır implant ham maddesi olan AZ91D magnezyum alaşımını ve kalıplanmış WE43 alaşımlarının, SBF (simulated body fluid) içindeki yorulma korozyonunu değerlendirmişlerdir. Örneklere tekrarlayan döngüsel yükleme testleri, yani yorulma testleri uygulanmıştır. Buna göre AZ serilerinde olan alüminyum ve çinko, sınır tanecik boylarında dağılımlarından ötürü yorulma korozyonuna karşı dayanımlarının arttırdığı bilinmektedir. Dövme olarak elde edilen WE43 alaşımında , taneciklerin boyutları daha küçük olduğu için her zaman dayanımı daha fazla olacaktır. Bu sebeple çatlakların oluşmasına karşı, dayanımı daha fazladır. Yani bir bakıma alaşımın nasıl elde edildiği her zaman önemlidir. Çünkü tane sınır boylarında bulunan fazların çeşidi ve boyutu, alaşımı ya dayanıklı yapar ya da yorulma korozyonuna açık hale getirebilir. SBF içinde yükleme testi sonucu, hem tekrarlayan yüklemelerde hem de ortamın koroziv olması ile korozyon ürünü olan çatlakların oluşumu söz konusudur. Basınçla birlikte yükleme döngüsü ele alındığında,

yorulma korozyonu oranı AZ91D’de artar. WE43’de tanecik boyutlarının ufaklığı alaşımı daha sert yaptığından dolayı, yüksek basınçta daha fazla tekrarlayan yüklemeye karşı yorulma dayanımı AZ91D ‘ye göre daha fazladır(Gu vd, 2010) . Yorulma korozyonuna, sadece agresif korozif ortam medyaları değil, metalin bulunduğu çevrenin nemi ve sıcaklığı da bir başka etkindir. *Bhuiyan ve ark,2009*’ da yaptıkları çalışmada, kaplanmış AZ61 magnezyum alaşımının yüksek nemli ortamda ve ağırlıkça %5 NaCl medyasındaki yorulma korozyonuna bağlı gösterdiği direnç incelenmiştir. Farklı çevre ortamlarında, alaşımlarda oluşan etkiler başka olacağından, magnezyum alaşımların hangi ortamlarda nasıl kullanılması gerektiğinin anlaşılması açısından çalışma önem taşımaktadır. Kaplanan örnekler, yüksek neme karşı alaşımı korumaktadır. Ancak NaCl’li ortamda Cl⁻ iyonlarının agresifliği yüksek olduğundan bir yere kadar magnezyum alaşımında koruma gözlenir. Çatlakların oluşumu kaplamanın olduğu yerlerde görülmüştür. Düşük nemde kaplanmış veya kaplanmamış örneklerde yorulmaya bağlı çatlak geliştirme oranları aynıdır. Ancak yüksek nem ve NaCl’li ortamda kaplamanın önemi ortaya çıkmaktadır. Klasik kaplama metodunun bu çalışmada olduğu gibi sadece yüksek neme karşı malzemeyi yorulmaya bağlı korozyona karşı koruduğu ancak NaCl’li medyalara karşı ,alaşımın kaplama ile korunmasının yetersiz olduğu ortaya çıkmaktadır (Bhuiyan vd,2009).

5.KOROZYONU ÖNLEME YÖNTEMLERİ

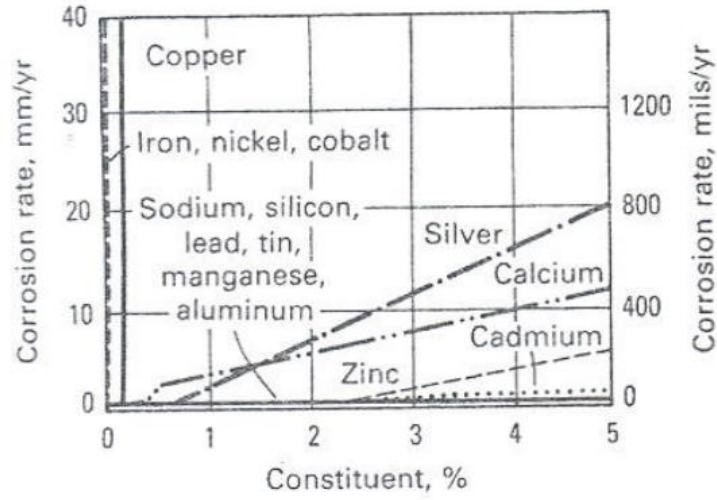
Korozyonun tanımı , çeşitleri tartışıldıktan sonra bir diğer kısım olan ve tezin de konusunu teşkil eden metal yüzeylerin korozyona olan direncinin nasıl artırılacağı detayları ile anlatılacaktır.

5.1 ALAŞIMA YENİ ELEMENTLER EKLEMESİ

Magnezyum alaşımlarda, sonradan eklenen bazı elementler magnezyum alaşımında safsızlığa yani düzensizliğe sebep olabilir. Metal içindeki kristal matriks yapısında dağılım mekanizmalarında elementlerin noktasal yerleşiminde, sonradan eklenen

elementler katışık bir madde olarak yerleşip düzensizliğe sebep olabilir. Alaşım oluşturma mekanizmalarında, bahsedildiği üzere alaşımın saflığının bozulmasıyla mekanik ve fiziksel özellikleri oldukça etkilenmektedir. Örnek vermek gerekirse; Fe , Ni, Cu magnezyum alaşım içinde safsızlığı artırıcı elementler olarak değerlendirilmişlerdir. Bu elementler korozyonel özellik açısından magnezyum alaşım matrisinde galvanik korozyona sebep olmaktadır. Magnezyum alaşımında bu elementlerin, hangi konsantrasyon limitlerinde oldukları önemlidir. Belirlenmiş olan konsantrasyon limitlerini aşan elementler magnezyumun hegzagonal paketli yapısını bozup, alaşımın farklı kristal yapıya dönüşmesine neden olurlar. Bu durum, magnezyum alaşımın korozyona uğramasını hızlandırabilir veya korozyona karşı direnci aktifleştirebilirler. Magnezyum alaşıma eklenen ve en çok bilinen eser elementler, itriyum (Y), gadolinyum (Gd), neodimyum (Nd), disprozyum (Dy), lantan (La) olarak belirtilmiştir. Magnezyum alaşım içindeki Fe içeriğinin konsantrasyonun bilinmesi ile birlikte korozyona uğramadaki hızı kontrol edilebilir. *Dai ve ark, 2020*'da AZ61 içeriğindeki Fe elementlerinin oranı ile birlikte korozyon hızının ayarlanması hakkında yaptıkları çalışmada, AZ61 içeriğindeki Fe elementi oranı 150 ppm ile 10 ppm arasında değiştirmişlerdir. Alaşımın, %3.5'lik NaCl solüsyonunda ki korozyona uğrama hızını belirlemişlerdir. Fe içeriği az olan (10 ppm) alaşımın safsızlığı azalttığı beraberinde korozyon oranının da azalttığını gözlemlenmiştir. Fe içeriği azaltılması ile mikro galvanik reaksiyon hızı azalmıştır (Chen, vd 2015; Dai vd, 2020).

Yapılan çalışmalar ve değerlendirmeler ışığında saf magnezyuma eklenen 14 adet element magnezyumdaki korozyonu artırmaktadır. Ayrıca, intermetalik fazda kalan magnezyum içinde çözünme diyagramları düşük olan elementler kendi başlarına elektrokimyasal olarak potansiyel farklar yaratmaktadırlar. Bu elementlerin tolerans limitlerinin öğrenilmesiyle, magnezyum alaşımlar hazırlanırken kontrollü olarak eklenerek korozyona olan direnç sağlanmaktadır (Bell vd, 2006).



Şekil.12 Magnezyuma karışan eser elementlerin alaşımları, korozyona uğratma oranları (Bell vd, 2006)

5.2 İYON İMPLANTASYONU

Yüklenmiş iyon ışınları kullanılarak, katı metal yüzeyine yapılan implantasyon işlemidir. Böylece metal yüzeylerin, kendine ait özellikleri kullanım amacına göre modifiye edilmesi tekniğidir. Burada modifiye etmek denilirken metal yüzeyin daha çok korozyona olan direncini yükseltmek anlamında kullanılmaktadır. İyon implantasyonu, metal katı bir yüzeye belirlenen yüzey derinliğine göre, bir vakum odasından çıkan yüksek hızla yüklenmiş iyonlar vasıtasıyla bombardımana tutma işlemi olarak kısaca tanımlanabilir. Bombardımanda kullanılan iyonlar çarpma ile birlikte enerjilerini kaybederek, bulundukları enerji tabakalarının bir alt segmentine geçerler. İyonlar metalin yüzeyine çarptıklarında enerji kaybederek daha kararlı bir yapıya geçmektedirler. Metalin, alt yüzeyine yerleşen iyonlar metalin korozyona uğrama özelliklerini veya fiziksel yapılarını değiştirirler. İyon impantasyonu işlemi genellikle tek tabaka halindedir. Kaplama gibi yüzeyi tabakalara ayırmaz. Metalin veya alaşımın yüzeyine yerleşen iyon tabakası ince olduğundan uzun süre varlıklarını koruyamazlar. Magnezyum alaşımlarda yapılan iyon implantasyonu işleminde gaz-iyon implantasyonu ve metal iyon implantasyonu teknikleri kullanılır(McCafferty , 2001; Tian vd, 2015).

Chunbei ve ark, 2009'da AZ31B magnezyum alaşımına oksijen gaz plazma immersiyonunu, farklı voltaj sistemleri kullanarak uygulamışlardır. Buna göre; yüzeye oksijen plazması uygulandığında, yüzeyde MgO ve magnezyum alüminat ($MgAl_2O_4$) tabakaları oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapılan işlemde, gaz implantasyonu yapılırken kullanılan bias voltaj değerleri artırıldığında, AZ31B alaşımlarında oksijenle kaplanmış tabaka kalınlığında artış olduğu gözlemlenmiştir. Plazma teknolojisinde plakaya gereğinden fazla oksijen verilmesi, magnezyum plakanın korozyona olan direncini zayıflatmaktadır. Çalışmada da anlatıldığı gibi implantasyonda kullanılan voltaj değerlerinin değişkenliği, metal yüzeylerini modifiye etmekte etkilidir. Böylece magnezyum alaşımın korozyon bakımından iyileştirilmesi yapılabilir (Chunbei vd, 2009).

Xu ve ark, 2013'de yaptıkları çalışmada, magnezyum alaşımlar üzerinde iki farklı teknik uygulaması yapmışlardır. Çalışmada, farklı voltaj değerleri kullanılıp, magnezyum alaşımlara plazma oksijen immersiyonu tekniği kullanılmıştır. Ayrıca alaşımlara krom iyon plazma tekniği ile krom iyonları implante edilmiştir. Buna göre, magnezyum alaşımların korozyona karşı oluşturduğu oksit film tabakasının altında krom iyonları, krom oksit tabakasını oluşturmuşlardır. Yüksek iyon implantasyon voltajı uygulandığında daha kalın krom oksit tabakası oluştuğu gözlemlenmiştir (Xu.R vd, 2013)

Gaz iyon implantasyonu gibi metal iyon implantasyonu, magnezyum alaşımların yüzey tabakasında bulunan oksijence zengin olan kısmı pasivize etmektedir. Gaz iyon implantasyonu ile metal iyon implantasyonu arasında ki fark, magnezyum alaşımının yüzey tabakasına metal element iyonlarının absorbe edilmesi işlemidir. Zirkonyum, titanyum, tantalum insan vücudu ile biyo uyumlu elementler olduklarından genellikle metal iyon implantasyonunda sıklıkla kullanılmaktadırlar (Tian vd, 2015).

Fei ve ark, 2007'de titanyumun, AZ31 magnezyum alaşımlarına implantasyonu çalışmasında *metal vapor vacuum arc* adı verilen bir teknikle implantasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Alaşımların, korozyona olan direncine bakıldığında magnezyum alaşımların yüzeyleri Ti ile kaplandığından, yüzeydeki titanyum oksit tabaka pasivize edilip korozyona olan resistansın artırıldığı gözlemlenmiştir. İmplantasyon işleminde

kullanılan bu teknik sayesinde kalın bir titanyum oksit tabaka oluşturulup dışardan gelen korozyonu önleyebilmişlerdir (Fei vd,2007).

5.3 METALLERİN TANECİK YAPILARININ KÜÇÜLTÜLMESİ

Alaşımların döküm ile hazırlanmasında, çeşitli tekniklere veya ekstra tanecik inceltici ajanlar kullanılarak metallerin kristal yapılarındaki, sınır tane boylarındaki her taneciğin boyutlarının küçültülmesi işlemi gerçekleştirildiği bilinmektedir. Böylece metal daha sert bir hale gelerek mekanik olarak dayanım kazanmaktadır. Tanecik boyutu küçültülmesi ile metal malzeme korozyona karşı iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Tanecik küçültme işlemleri, metalin üretim aşamasında yapıldığı için alaşımların üretim yöntemlerine bağlı olarak da çeşitlilik gösterir.

Metaller kristallenip genişlemesi tanecik sınır boylarında gerçekleştiği bilinmektedir. Sınır boylarındaki taneciklerin küçültülmesi ile istenmeyen birleşikler veya elementlerin metalin yapısına dağılımı engellenmektedir (St John vd, 2005; Hu vd, 2014).

5.3.1 Hızlı Soğutma İşlemi İle Tanecik Yapısının Küçültülmesi

Hızlı soğum işlemi ile birlikte tanecikler birden küçülür, metaldeki taneciklerin küçülmesi ile daha homojenize bir yapı oluşarak metalin her yerinde aynı mekanik özelliklerin oluşması beklenir. Böylece metalin fiziksel özelliklerinde iyileşme meydana gelmektedir. Metalin kristalizasyonundaki nükleasyon (taneciklenme) oranının artması ile metalde soğuma veya katılaşma oranı da beraberinde artmaktadır. İşlem; metallerin eritilip uygun derecede soğutulmasıyla birlikte birbirine eşit olmayan boyutlarda, ince kristallerin (taneciklerin) oluşturulmasıdır (Hu vd, 2014; Guan vd, 2017).

Magnezyum alaşımlarda hızlı soğuma ile taneciklerin küçültülüp korozyon direncinin artırılması ile ilgili çalışmaları incelendiğinde; *Agihon ve ark, 2014*'de AZ80 magnezyum alaşımlarına hızlı soğutma işlemlerinden biri olan; eriyik eğirme tekniği (melt spinning) ile soğutulup stres korozyonu dirençleri ölçülmüştür. AZ80 alaşımının korozyona uğraması; SEM görüntülerinde görülen β fazlarına ve oluşan fazlarda kurdela şekillerine göre incelemeler yapılmıştır. SEM görüntülerinde, kurdela

yapılarındaki korozyonun azalması, AZ80 hızlı soğuma ile korozyon direncinin artırılması ile mümkün olmuştur. İçerik olarak alaşımda α faz içinde Al çözünümü arttıkça korozyona olan direncin arttığı anlaşılmıştır (Aghion vd, 2014).

5.3.2 Isıtma işlemi İle Tanecik Yapısının Küçültülmesi

Isıtma işlemi ile alaşım içindeki mikro yapıların özellikle fazların hareketi ve dağılımları sağlanır. Örnek verilirse, özellikle magnezyum alaşımlar düşünüldüğünde korozyona karşı direncin artması sağlayan; β faz $Mg_{17}Al_{12}$ kalıntıları ve fazların, sınır tanecik boylarına dağılımları sağlanarak alaşımların korozyona olan direnci artırılır. Alaşımların veya metallerin ısıtılması ön işlemi; kabaca yüksek bir sıcaklığa kadar metalin ani ısıtılmasıdır. Ancak, ani hızlı ısıtma işleminde, metalin erime sıcaklığına kadar ısıtılması ve bu sıcaklığın aşılmasıyla oksidasyon, gaz absorpsiyonu ve metalin tanelerinin irileştirilmesi sağlanır. Yapılan işlem; alaşım hızlı bir şekilde erime sıcaklığına kadar ısıtılır. Metalin erime sıcaklığı hangi derece ise, o derecede bir müddet tutulur. Ardından hızlı soğutma işlemi uygulanarak dökme sıcaklığında bırakılması ile ısıtma işlemi tamamlanır. Magnezyum için ısıtma işleminde; magnezyum alaşıma katılan elementler ve yüzdeleri, bu elementlerin ara fazlarda yarı çözünmelerine bağlı olarak oluşturdukları kalıntılar gibi farklı faktörler magnezyum alaşımların korozyona olan dirençlerinde önem arz etmektedir. Özellikle magnezyum alaşıma uygulanan ön ısıtma işlemi alaşımın anodik film oluşturmada ki elektrokimyasal yapısını etkilemektedir (St John vd, 2005; Frank ve Kasprzak, 2013; Hu vd, 2014).

Safarpour ve ark, 2019'da yaptıkları çalışmada, AZ91 magnezyum alaşım örnekleri önce $410^{\circ}C$ 'de 24 saat tavlama maruz bırakılmışlardır. Buradaki amaç tavlama ile alaşımların sahip oldukları farklı fazların erimesini sağlamaktır. Daha sonra farklı stearik asit etanol solüsyonuna daldırılıp, ardından tekrar ikinci bir ısıtma işlemi olarak farklı saat aralıklarında $190^{\circ}C$ 'de ısıtılmışlardır. Çalışmada varılmak istenen nokta, magnezyum alaşımların stearik asit solüsyonları ile kaplanıp ısıtma işlemi ile birlikte alaşımların yüzeylerinin süperhidrofobik hale getirmektir. Süper hidrofobik hale gelen yüzeyler korozyona karşı magnezyum alaşımı koruyacağı düşünülmektedir. Buna göre, iki ayrı faz yapısı çalışmada görülmektedir. Bir tanesi α fazı, bir diğer faz ise; magnezyum alaşımlarda katı kalıntı faz olarak adlandırılan $Mg_{17}Al_{12}$ fazlarıdır. Bu

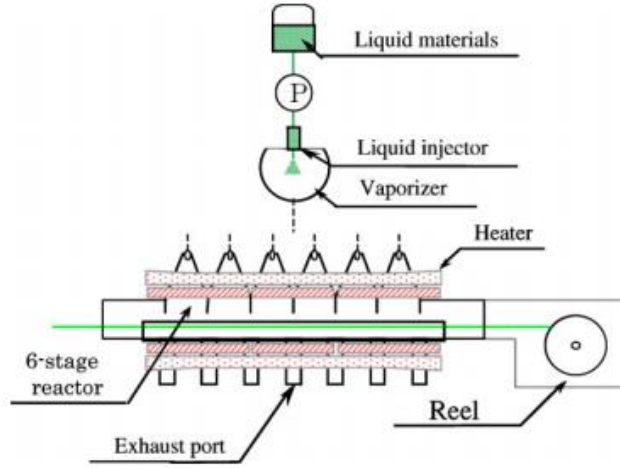
fazların kalıntı yaratarak malzemenin kristal yapısında sınır tane boylarında birikerek, malzemenin sertleşmesine ve dayanımını artırdığı bilinmektedir. Solüsyon uygulaması ve ısıtma işlemi ile birlikte farklı ısıtma derecelerine göre alaşımların yüzey özellikleri tamamen değişmiştir. Yüzeyde, iğne yapıda lameller oluşup, yüzeyler lotus etkisine benzer süperhidrofobik yüzeyler haline gelmiştir (Safarpour vd, 2019). Bu çalışmanın bir benzeri; *Liu ve ark, 2016*'da, TZ51 magnezyum alaşımları stearik asit ile kaplandıktan sonra 200°-300°C de tavlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, kaplanan örnekler, 200°C sıcaklıkta stabil olarak kalırken, 300°C sıcaklıkta alaşım yüzeyleri süper hidrofobik hale gelmektedir. Ancak yüksek sıcaklıkta kaplanan alaşımların stabilizasyonu bozulmuştur. Bu durumun nedeni stearik asit yüksek sıcaklıkta düşük yüzey enerjisine sahip olmaktadır. Bu sebeple yüzeylerin su ile kontakt açısı düşmeye başlar. Anodik oksidasyon korumasına sahip olan süperhidrofobik yüzeyler su iticiliğinden dolayı korozyon rezistansları daha yüksek olmaktadır (Liu.Y vd , 2016).

5.4 KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME METODU (CVD)

Gaz fazında, yüksek vakum altında yarı iletkenlerin sağladığı yüksek dayanımda ve kalitede katı malzemelerin kaplanması amacıyla, malzeme üzerinde buhar fazı biriktirilmesi ile oluşan işlemler bütünüdür. Bu metod ile, yüksek sıcaklıkta gaz fazında kimyasal reaksiyonlar olduğu için, kaplanan katıların (metal) ergimeleri zor olduğundan reaksiyonda katıların erime sıcaklıklarının çok altına düşürülerek metaldeki tanecik boyutları ayarlanır. Kullanıcıya sağladığı kolaylıklardan biri de atık madde birikimi çok azdır. Uçucu buhar fazında ki kaplama malzemeleri ve ısıtıcılar kimyasal reaksiyona uygun olacak şekile ayarlanır. Kimyasal reaksiyon, materyal yüzeyi ile malzeme yüzeyine verilen buharlaşan kaplama malzemesi arasında gerçekleşmektedir. Aşağıda ki şemadan da anlaşılacağı gibi ısıtılan likit malzeme, buhar fazına hızlıca geçer arada ki pompa yardımıyla malzeme üzerine verilmeden önce ısıtılıp malzeme ile kaplama materyali arasında kimyasal reaksiyon oluşumu sağlanmaktadır. Burada sadece kaplanacak malzeme için ısıtılan bölgenin kaplanması sağlanır. CVD yöntemi, kaplama materyallerinin tek tek veya kompozit olarak

kullanımında geniş bir yelpazeye sahiptir. Bunun yanında bu materyallerin farklı formları açısından da kullanıcıya destek sağlanır. Kullanılan materyaller; karbür, nitritler, oksinitritler elementel olarak kullanılabilir. Bileşik olarak, siliysum (Si), oksijen (O), germanyum (Ge), karbon (C) kompozitleri bu yöntemde kaplama materyali olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında karbon formları, element ve kompozitler malzeme üzerinde mikroyapısal olarak mono kristal, polikristal ve amorf hallerinde bulunabilmektedir (Hu vd, 2014; Fotovvati vd, 2019).

Chen ve ark, 2010'da alüminyum elementini depozit kaplama katı malzemesi olarak kullanmışlardır. Çalışmada, AZ91 magnezyum alaşımı üstüne CVD tekniği ile kaplama yapılırken, sıcaklığın düşük olması için 400°C'ye ayarlanmıştır. Çalışmada verilere göre magnezyum alaşımları CVD ile kaplanırlarken, genellikle yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede kaplama işlemi uygulanmaktadır. Ancak bu koşullarda, alaşımın erimesiyle çatlaklaşma problemi yaşandığından bahsedilmiştir. Bu sorunun çözümü açısından daha düşük sıcaklık ve kısa sürede kaplama yapılmasının uygun olacağı görüşüne varılmıştır. Sonuç olarak, düşük sıcaklık ile rekristalizasyon işlemi olduğundan, alüminyum içerikli intermetalik ara fazlar ortaya çıkmaktadır. Bu durum sayesinde alaşımda korozyona ve yıpranmaya karşı direnç oluşturması beklenmiştir. Alüminyum ile kaplanan AZ91 alaşımında alt tabakanın ince oluşundan dolayı, alaşımın derinlerinde alüminyum içeriklerinin bulunduğu gözlemlenmiştir. CVD metodu uygulanması ile alaşımın ara fazlarından olan; intermetalik magnezyum-alüminyum fazın, $Mg_{17}Al_{12}$ olduğu anlaşılmıştır. CVD ile birlikte magnezyum alaşım yüzeyinde oluşan plastik deformasyon sonucu, içeride Al atomlarının difüzyonu sağlanmıştır. İçeri giren alüminyum atomları ile birlikte çok fazla ince sınır tane boyları meydana gelip malzemeyi korozyona karşı korumuşlardır (Chen vd, 2010).



Şekil. 13 CVD yöntemi kurulum şeması (Fotovvati vd, 2019)

5.5 ANOTLAMA

Anotlama işleminin amacı, elektrolitik bir işlem olarak, korozyonun metal yüzeye işlemlerini, engellemektir. Bu sebeple, metal alaşımlarda kalın, inert ve stabil tek form olarak oluşturulan oksit tabakalanma işlemi olarak tanımlanabilmektedir. İşlem bir bakıma bir elektrolitik hücre içinde ve elektrik alanında meydana gelmektedir. İşlem; anotta ki metalin, korozif ortamda yarattığı oksit film tabakasını kolaylaştırma mantığı ile ilerlemektedir. İşlemin bir artı yanında kontrol edilebilmesidir. Bu oksit tabakanın kendi iç parametrelerinin ayarlanmasında ve üretiminde bazı önemli faktörler devreye girmektedir. Bunlar; elektro kimyasal hücre içinde kullanılan elektrolitin çeşidi, elektrolitin konsantrasyonu, elektrolitin hazırlanması sonrası kullanım sıcaklığı, mevcut akımın yoğunluğu, akış hızı, anot ve katotun yüzey hacim oranları dikkate alınması gereken parametrelerdir.

Anotlama işlemi başta da değinildiği gibi hafif metallerde sıklıkla korozyona, metal yorgunluğuna karşı kullanılan önleyici bir koruma yöntemidir. Elektrokimyasal elektrik alan yardımıyla anyonlar (- yüklü iyonlar) anota doğru yönelip metalde oksit koruyucu tabaka oluşturmaları anotlama işlemi olarak belirtilir(Wielage vd, 2008; Minagar vd, 2012; Hu vd, 2014).

Örnek üzerinden açıklamak gerekirse; Elektrokimyasal düzenek içinde koruyucu oksit film ile kaplanması düşünülen alüminyum metali anot elektrotu olarak belirlenirken, kaplanmasına yardım için diğer belirlenen metal katot elektrotu olarak belirlenir. İşlemde alüminyumun anotlaması yapılacağı için elektrik alanı altında elektroliz sıvısı içinde belirli yükte iyonlar bulunmaktadır. Bunlar; Al^{+3} katyonları, O^{-2} ve OH^{-} anyonları elektrolit sıvısında mevcuttur. Bu anyon ve katyonlar elektrik akımı ile mobilize hareket etmeleri sağlanır. Ortamın geriliminin düşüşü ile elektrolit içinde elektrik alanı yaratılmaktadır. Metal oksit veya örneğe bağlı olarak alüminyum oksit elektrolit ara yüzünde izole oksit tabakasının oluşumu sağlanır. OH^{-} ve O^{-2} anyonları metal ara yüzeyde birikimi olmaktadır. Burada biriken anyonlar alüminyumdan çıkan katyon olan Al^{+3} ile reaksiyona girmektedirler. Sonuç olarak alüminyum yüzeyde oksit tabası oluşumu sağlanır. Bu bilgiler dışında özellikle korozyona karşı anotlama işlemi uygulandığında son olarak mühürleme adı verilen bir teknik daha kullanılmaktadır. Bu işlem malzemenin korozyon direncini artırmada kullanılır. Anotlama işlemi sonunda metal yüzeyde oluşan film tabaka gözenekli (pore) bir yapıya sahip olabilir. Bu yapıdan korozif sıvıların içeri girişi engellemek amacıyla bu pore yapıları anotlama işlemi sonunda mühürleme ile doldurulur. Hidrotermal mühürleme adı verilen bu işlem; anotlanan kısım için korozyonu önleyici ek malzemeler olan veya olmayan kaynar suya anodun batırılmasıdır olarak tarif edilebilir (Martínez, vd 2020).

Anotlama ile ilgili literatür örnekleri; *Shao ve ark 2018*'de alüminyum metalinin korozyona karşı korunmasında iki farklı metodu karşılaştırmıştır. Hard Anotlama (HA) ve mikro ark oksidasyon (MAO) metodları kullanılmıştır. HA metoduyla kaplanan alüminyum metalinde, intermetalik fazlarda ara çözünmeler olduğundan bir takım kaviteasyonlar olduğu görülmüştür. Bu kaviteasyonların mikro çatlaklar oluşturduğu gözlemlenmiştir. MAO ile kaplama da ise, metal yüzeyde irili ufaklı kraterimsi yapılar ortaya çıkmıştır. MAO metodu ile kaplanan alüminyum alaşımı, HA anotlama metodu ile kaplanan alüminyuma göre daha uzun süreli korozyona karşı koruma sağladığı tespit edilmiştir. HA ile kaplama da mikro çatlaklardan giren korozif medya içeri doğru kendine kanal açıp anotlama ile oluşturulan film tabakasını yıkma eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır. MAO ile kaplama tekniğinde, metal yüzeyin dış

eperi daha sert ve az gözenekli olduğundan dolayı içeri koroziif maddenin girişi bir bakıma engellenmiş olur (Shao vd, 2018).

Anotlama parametrelerinden, g düzeneğinde voltaja bağlı kaplamada meydana gelen değişikliklerle ilgili çalışmalar da mevcuttur. *Karambakhsh ve ark, 2010*'da biyo implant materyali olan titanyum alaşımları, anotlama ile kaplamışlardır. Titanyum alaşımlara, 10-120 V arası farklı voltaj uygulamaları yapıldığında her voltaja göre titanyum alaşımın renginin değiştiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, farklı voltajlarda oksitlenme sonucu oluşan tabakaya vuran ışık reflekte olurken farklı ışık dalgalarında görülmektedir. Başka bir anlamda farklı voltaj uygulamaları ile oksitlenen tabakaların kalınlığı hakkında fikir yürütülebilir. Anotlamada voltaj arttıka, oksitlenme kalınlığının arttığı belirtilmiştir (Karambakhsh vd, 2010).

Bazı çalışmalarda, metalin korozyona olan direncinin artırılması amacıyla anotlama sonunda mühürleme işleminin de yapıldığı görülmektedir. *Zhang ve ark, 2018*'de, yaptıkları çalışmada, AZ31 magnezyum alaşımını anotlanmışlardır. Ardından alaşımı mühürlemek için, sulu ve susuz sıcak kaynar su ile çift hidroksit tabaka (LDHs) oluşumunu sağlamışlardır. Su buharında veya direkt kaynar suda mühürlenen AZ31 rnekleri, karşılaştırılmalı korozyon değerlendirilmesine tabi tutulmuştur. Buna göre, AZ31 alaşımları su ile mhrlendiğinde oluşan anodik tabaka, susuz mhrlemeye göre daha kalın olduğu ortaya çıkmıştır. Sıcak su ile mühürlenen alaşımların kinetik enerjisinin artmasıyla, nano boyutta yapılarında kademeli tabaka artışı oluşmaktadır. LDH metoduyla yüksek basınç ve sıcaklıkta magnezyum alaşım yüzeylerinde otomatikman karbonat oluşumu meydana gelmiştir. Tuz olamadan dahi yapıyı sertleştirmişlerdir. Bu karbonat yapıları, magnezyum alaşımda anotlama ile oluşan pore yapılarını kapatmakta görev aldıkları anlaşılmıştır. Susuz mühürlenen magnezyum alaşımlar gözenekli film tabakaları sebebiyle korozyona olan dirençleri, su ile mühürlenen magnezyum alaşımlara göre düşük olduğu ortaya çıkmıştır (Zhang vd, 2018).

5.6 ORGANİK BİLEŞİKLER VE POLİMERLERLE KAPLAMA

Organik bileşik veya malzemelerle metal yüzeylerin kaplanması; metalin dış etkenlerden soyutlanması amacıyla malzeme bilimcilerin uyguladıkları metodlardan biridir. Organik kaplama olarak düşünüldüğünde, polimerik malzeme alt yapısı kullanılarak metallerin agresif çevre şartlarına karşı korunması sonucu çıkarılabilir. İnorganik polimerler hariç, organik kaplama olarak düşünüldüğünde polimerleri bu gruba dahil etmek doğru bir seçenektir. Kullanılacak polimer türlerinin iletken olması önemlidir. Organik polimerlerle kaplama işleminde sol-Jel metodu, boyama işlemi gibi çeşitli teknikler kullanılarak metal malzemelerin kaplanması gerçekleştirilir. İletken organik polimerler ile kaplamanın bir diğer önemli avantajı, metalin bir bariyer sistemi ile kaplanıp metalin hem fiziksel hem de kimyasal olarak tam korunması sağlanmaktadır (Zeng vd, 2008; Ates, 2016).

Coating materials	Corrosion monitoring technique	Type of metal used	Medium used	Protection efficiency
Polyaniline	Tafel extrapolation, EIS	Mild steel	HCl	Not measured
Polypyrrole	Potentiodynamic polarization	Pt, Au, Cu, Ti SS/ V2A, Fe	20 non-aqueous and aqueous electrolytes	90 %
Polyaniline	Chronoamperometry	Steel	Oxalic acid	Not measured
Polyaniline	Potentiodynamic polarization	Mild steel	H ₃ PO ₄	Not measured
Polyaniline	Galvanostatic polarization	AA3004	Oxalic acid	97.6%
CrN and diamond-like carbon	Physical vapor deposition	Mild steel	Sodium tartrate	75%
Polyaniline	CV or galvanostatic	Mild steel	H ₂ SO ₄	Not measured

Tablo.5 Bazı polimerik kaplama malzemeleri ve korozyon izleme teknikleri (Ates, 2016)

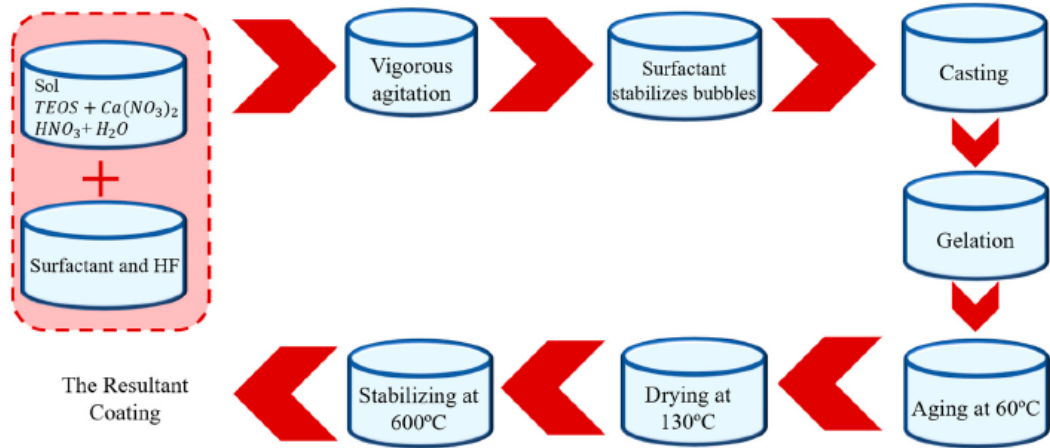
Tez çalışmasında, organik kaplama metodlarından sadece sol-jel metodunun örnekleri ile birlikte anlatımının yapılması uygun bulunmuştur.

5.6.1 Sol-Jel Metodu

Sol – jel metodu, organik bazlı kaplamalarda ince film tabakasıyla metallerin kaplanmasında öne çıkan uygulamalardan biri olarak kabul edilir. Özellikle korozyona karşı metallerin kaplanmasında sol jel metodunda kullanılan silane bazlı ajanlar,

yapısal ve moleküler olarak kaplama solüsyonlarına olan uygunluğundan ötürü tercih edilir. Organik materyaller dışında, organik- inorganik materyaller hibrit teknolojisi sayesinde silane yapılarına modifiye edilerek endüstriyel aplikasyonlarda sıklıkla kullanılır. Yoğunlaşma ve hidroliz reaksiyonları bu teknikte iki ana basamaktır. Sol jel metodunun, en önemli özelliklerinden biri de metallerden iyon sızıntısı olsa dahi kaplama yapılan tabakanın özellikleri geliştirilmeye açıktır. Sol-jel metodunda da anotlama ile kaplamada ki gibi mühürleme işlemi olmaktadır. Kaplama sırasında da gözenekler kapatılır.

Mekanizma şu şekildedir; bir sol fazı bir de jel fazı olmak üzere işlem iki etepta tamamlanır. Öncelikle, işlem başlatıcı (öncü) adı verilen molekül veya katalizör gruplarından oluşur bunlar reaksiyon boyunca öncülük eden gruplardır. Bunlar, genellikle katılardan sentezlenmiş kolloid (asılı parça) parçacıklardır. Serbest hareketleri bulunmaktadır. Metal ve metalloid olup ligand gibi bağlayıcıları üstlerinde taşıyabilirler. Literatür çalışmalarında, öne çıkan TEOS (tetra etil orto silikat), TMOS , (tetra metil ortosilikat), CaP (kalsiyum fosfor) grupları su ile yoğunlaşma reaksiyonuna girerek başlangıç (öncüler) yapılır. Öncü gruplar su, etanol gibi solventler içinde polimerizasyon (yoğunlaşma) reaksiyonuna girerler. İşlem, hidroliz reaksiyonu olarak tanımlanabilir. Bazen bu reaksiyon yavaş olduğunda, işlemi hızlandırmak amacıyla çeşitli katalizatörler kullanılmaktadır. Su ile öncü moleküllerin dağılımı veya serbest hareketlerle çözünmesi sonucu oluşan reaksiyona “sol” adı verilmektedir. İşlemin ikinci kısmı olan “jel” ise, sol ile hazırlanan solüsyonun, farklı sıcaklıklarda ısıtılıp solüsyonun bir bakıma viskozunun artırılması işlemidir. Sıcaklıkla, daha önce süspansiyon halinde olan sıvı çözeltideki suyun uçurulup jel haline getirilmesidir. Bu şekilde sol-jel solüsyonu hazırlanır. Metallerin sol jel metoduyla kaplanmasında, metal parça sol-jele batırılır veya hızla kaplama cihazı olan (spin coat) ile belli bir hızda kaplanır. Sol-jel sistemi ile metal yüzeylerin kaplanmasında etkili olan faktörler; hidroliz işlemi sırasında, sol hazırlanırken kullanılan solventlerin açıcılığının etkin olması, jel kısmında hazırlanan çözeltinin buharlaşmasının yeterli olabilmesi önemlidir. Her çözelti de önemli olduğu gibi pH etkisi, sıcaklık, yoğunlaşma basamağında gaz fazına geçme sırasında basınç ve kolloidal parçacıkların boyutları önemli faktörlerdir (Bera vd, 2013; Fotovvati vd, 2019).



Şekil. 14 Sol-Jel işlem basamakları (Fotovvati vd, 2019)

Qian ve ark, 2017'de AZ31B magnezyum alaşımlarına, iki öncü kimyasal olan TEOS ve Glisidoksi propil trimetoksisilan (GPTMS) hibrit sisteminde kullanmışlardır. Daha önce belirtildiği gibi, işlem basamaklarını hızlandırmak veya aradaki kimyasal bağları güçlendirmek için çeşitli kimyasal ajanlar kullanılmaktadır. Tri etilen tetramin (TETA) ajan olarak, çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Sol jel ile kaplanan örnekler korozyona tabi tutulmuştur. Kaplanmamış AZ31B örnekleri, kaplanan örneklerin EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) değerleri karşılaştırıldığında, korozif ortamda kaplanan AZ31B alaşımlarının, zamanla empedans değerleri düşmüştür. Ancak kaplama ile oluşan, silika filmlerde, sol yapımında metallerin daldırılması sırasında bekletme süresi artırıldığında kaplamanın, korozif ortam açısından daha uzun süreli dayanım yaratacağı ortaya çıkmıştır (Qian vd, 2017).

Wang ve ark ,2012'de döküm NZ30K magnezyum alaşımlarına, MAO işlemi uygulamışlardır. Ardından kaplamanın daha da güçlü olması için sol-jel metodu ile kaplanan örneklerle ikinci bir kaplama uygulamışlardır. MAO işlemi sırasında alaşıma anotlama uygulanmıştır. Anotlanan ve MAO ile işlem gören alaşımlarda ara tabakanın porlu ve sert bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Ancak bu durumda, MAO ve anotlanan alaşımların yüzey enerjisi düşüklüğünden ötürü hidrofobikliğinde azalma olmuştur. Bu sebeple sol jel ile kaplama yapılmıştır. Sol-jel de kullanılan öncü kimyasalların konsantrasyonlarına ve çeşitlerine göre ,alaşım numunelerinde karşılaştırma yapmışlardır. Çalışmanın önemli noktalardan biri, öncüler sayesinde

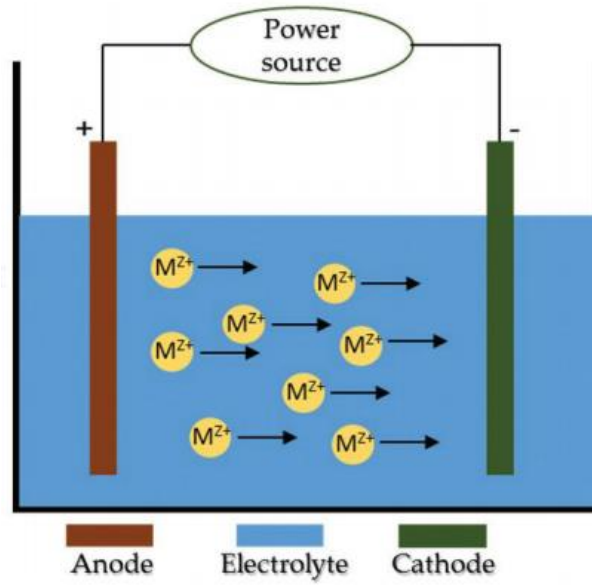
oluşturulan kollaidal partiküllerin boyutları ne kadar küçükse, magnezyum örneğinin MAO ile anotlanan ara tabakasına giriş yapmaları o kadar kolaylaşmaktadır. Böylece MAO ve küçük kollaidal partiküller, öncü olarak kullanılan metil trimetil oksil silane (MTES) sayesinde, kaplamanın süperhidrofobik hale geldiği görülmüştür. Bu durumun açıklaması ise; MTES'daki metil grupları su ile kontakt açısını artırıp kaplanan alaşımı, süperhidrofobik hale getirmektedir (Wang vd,2012).

Castro ve ark,2019'da AZ31B ve AZ91D alaşımları üzerine sol jel metodu ile kaplama çalışması yapmışlardır. Korozyona karşı kaplanmış numunelerin, performans değerlendirmesinde bulunmuşlardır. İnsan vücut sıvısını, simüle etmek maksadıyla SBF solüsyonunda kaplanmış alaşımlar bırakılmış ve korozyona uğrama (degradasyon) dirençleri ölçülmüştür. Sol jel metodu ile alaşımlar kaplanırken öncü kimyasallar olarak farklı bileşik kombinasyonları kullanmışlardır. Çalışmada hazırlanan öncü kombinasyonlar; TEOS/GPTMS ve TEOS/MTES olarak belirlenip, her iki alaşım sol jel metodunda kullanılmıştır. TEOS/MTES sol jel kaplama kombinasyonunun, SBF içinde daha az korozyon ürünü ortaya çıkardığı görülmüştür. MTES deki metil grupları, kaplamayı korozyona karşı dirençli hale getirmiştir. Bu sebeple sol jel metodunda kullanılan kimyasalların bağ grupları, korozyona karşı metali korumak açısından önem taşımaktadır (Castro vd,2019).

5.7 ELEKTRO DEPOLAMA

Elektro depolama, iletken veya yarı iletken metaller üzerinde, metalik kaplama sonucu film tabakaları oluşturma işlemi olarak, kabaca tanımlanabilir. Düzenek içerik olarak; iyon transferi işleminin uygun bir çözelti yardımıyla yapılabilmesi olarak açıklanabilir. Harici bir güç kaynağı ile elektrotta bulunan metalin iyon kaybının gerçekleşmesiyle mekanizma ilerler. Elektroliz banyosunda bulunan solüsyonun içeriğindeki bileşiklerin, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sayesinde iyon kaybı ve metalin kaplanması aynı anda gerçekleşir. Bu olaya elektroliz, elektro depolama veya otokatalitik depolama isimleri verilmektedir. Burada ki kilit nokta, anot ve katot uçlarında ki potansiyel fark sayesinde, iyon transferinin gerçekleşmesidir. Hem anot, hem katot ikisi de kaplama malzemesi olarak kullanılacak solventler içine batırıldıktan

sonra bir elektrottan diğetine iyon verilmesi işlemi elektrodepolama olarak da, anlatılabilir. Sistemde bir veya iki tane metal alaşım kullanılmaktadır. Birincisi anot (kurban anot) bir diğeri de kalıcı anot (katot) olarak isimlendirilir. Kurban olarak tabir edilen anot ,aslında iyon kaybeden veya çözünümeye uğrayan anot olarak bilinir. Daimi anot ise; sabit olarak üstünde elektron biriktiren ve artık katot olarak bilinen anottur. Anot, elektronlarını elektrolit sıvısına verir, sıvı ile birlikte gelen iyonlar elektrik devre modelini tamamlamak amacıyla katotta birikerek istenilen kaplama işlemini oluşturlar (Zangari, 2015; Mundotiya ve Ullah, 2018; Fotovvati vd, 2019).



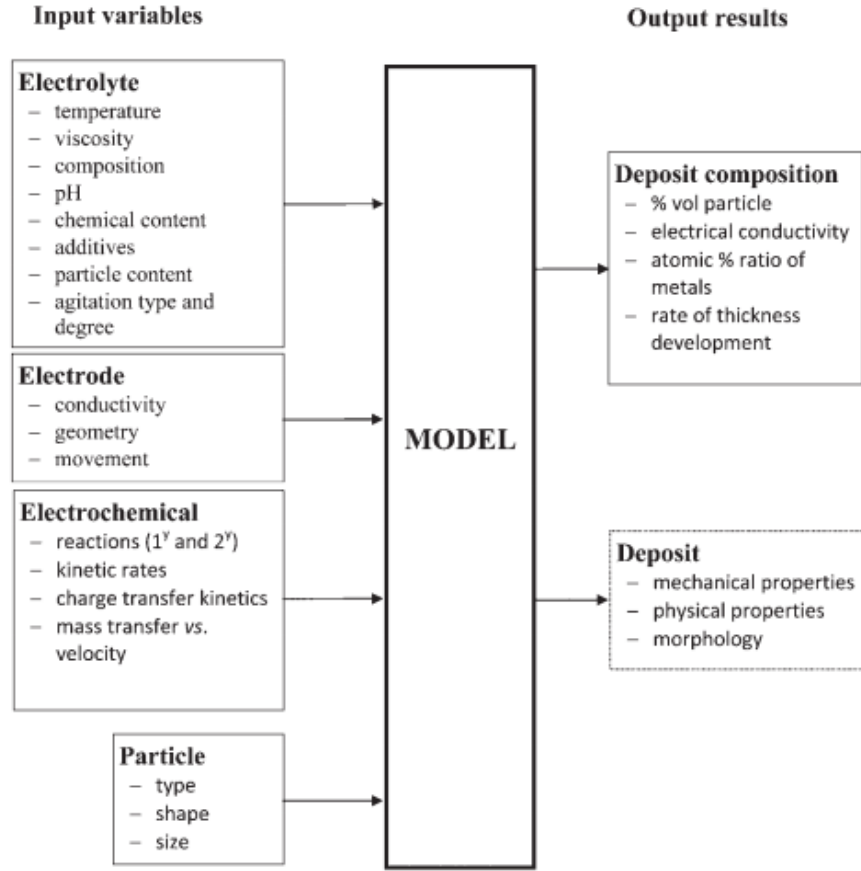
Şekil. 15 Elektrodepolama Şematik Gösterimi (Mundotiya ve Ullah, 2018)

Metal yüzeylerde başarılı bir kaplama işlemi gerçekleştirmek isteniyorsa, bazı adımlar takip edilmelidir. Katota iyonların geçmesi amacıyla yüklenen iyonların özelliğinin bilinmesi, anottan yayılım yapacak iyonların koşullarının araştırılması, katot kısmına geçen iyonların kütle transferi amacıyla katotun yüzey sınır özelliklerinin hesaplanması, katot tarafına yüklerin geçişi için uygun elektriksel potansiyel gradientlerin hesaplanması ile işlem basamakları tamamlanır. Ancak bu işlem basamaklarının tam anlamıyla gerçekleşmesi için bazı parametresel verilere ihtiyaç duyulur. Partiküllerin geçişleri için şekilleri ve boyutları, partiküllerin konsantrasyonları, elektrolitin içeriği ve konsantrasyonu, elektrolite eklenen ek maddeler, ortam sıcaklığı, pH, yüzey aktif maddeler (surfactant), işleme verilen

akımın yoğunluğu, elektro tank içinde verilen akım ile birlikte hareket eden partiküllerin akış hızları, elektro tankın şekli, elektrotların şekli ve boyutları, elektrotların birbirine olan uzaklıkları gibi değerler bilinmelidir.

Kaplama materyalleri metalin tipine göre ve endüstriyel alanda kullanım amacına göre şekillenmektedir. Kaplama materyalleri aşağıda verilmiştir.

- Metal- Sert Seramikler; Özellikle otomotiv sektöründe, metal aksamaların mukavemetini artırma amacıyla seramiklerle kaplama yapılmaktadır. Nikel-silisyum, nikel-teflon kullanılan kaplama malzemelerindendir.
- Metal- Polimer kaplamalar; Korozyona karşı direnç artırma, kendi kendine malzemenin yüzeyini kayganlaştırma gibi yüzeyi hidrofobik hale getirecek malzemelerden seçilmektedir. Metallerin kaplandığı polimer malzemeler; polistren, polyester, poli üretan, poli anilin olarak bilinmektedir.
- Metal- Yumuşak Seramik partikülleri; Yumuşak seramik ile kaplama, elektriksel iletimi artırma amacıyla genellikle sanayide kullanılır. Bunun yanında malzemelerin tribolojik özellikleri (yağlanma, sürtünme) geliştirmek amacıyla tercih edilir. Nikel silisyum oksit, çinko-titanyum oksit, çinko- grafit gibi literatürde çeşitli kaplama malzemesi örnekleri bulunmaktadır.
- Metal- hibrit partiküller: Kaplama materyali olarak polimer film- inert partikül kompozitlerin elektro depolama ile metal yüzeylerde kullanılması olarak tanımlanabilir. Metalik malzemenin tribolojik özelliklerini geliştirmek, dayanım gücünü artırmak, korozyona karşı metali korumak amacıyla kullanılmaktadırlar. Kobalt-nikel-manganez- fosfat kalıcı mıknatısları, gümüş-titanyum oksit, titanyum oksit polianilin nanotüpleri kaplama malzemesi olarak sayılabilir (Walsh ve Ponce de Leon, 2014).



Şekil.16 Elektrodepolama metodunda, giriş ve çıkışa ait parametreler (Walsh ve Ponce de Leon, 2014)

5.7.1 Elektroforetik Kaplama

Bu tez çalışmasında, magnezyum alaşımların kaplanmasında elektroforetik (EPD) kaplama metodu ile deneyler yürütülmüştür.

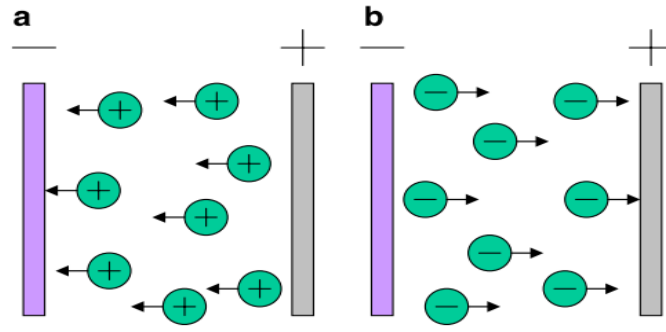
Elektroforetik kaplama, çalışma alanı olarak malzeme biliminin ve nanoteknolojinin birçok uygulamasında araştırmacıların ilgisini çeken kaplama tekniklerinden biridir. Biyoloji, malzeme bilimi, fizik, kimya ve nano mühendislik dallarında elektroforetik yüzey kaplama tekniklerinden yararlanır. Bunun nedeni; öncelikle elektriksel alan da çalışmaların yürütülmesi ve içerik olarak kullanılan kaplama materyallerinin polimer, kolloidal malzeme, enzim, protein ve katı inorganik ve organik yapılardan oluşmasından ileri gelmektedir. Bu sebeple birçok bilim dalında yöntem olarak

kullanılır. Elektroforetik kaplama metodundan yararlanırken bu alanlarda da yeterli donanıma sahip olmak gereklidir.

Elektroforetik kaplamanın tarihsel geçmişine bakıldığında, Rus bilim insanı Ruess, balçık partiküllerinin su ile birlikte, elektrik alanında hareketlerini incelemiştir. İlk deneysel uygulama 1927’de E. Harsanyi tarafından toryum dioksit, tungsten platinyumu katoda yerleştirip emilatör elektron tüpde uygulamasıyla ilk patentli çalışma olarak tarihe geçmiştir. Kollaidal süspanse kaplama materyali olarak seramik, elektroforetik depolama metoduyla, Hamaker tarafından ilk defa kullanılmıştır. Bu teknik, 1980’lerden itibaren hala üzerinde ARGE çalışmalarının devam ettiği ve sürekli geliştirilen kaplama tekniği olması özelliğini korumaktadır (Besra ve Liu 2007; Boccaccini vd, 2010; Amrollahi vd, 2015).

Genel çalışma mekanizması şöyledir; Daha önce de belirtildiği gibi bu sistemde kaplama materyali kollaidal partiküllerden oluşmaktadır. Elektrik güç kaynaklarından çıkan elektrik alanı altında süspanse solüsyon içinde yüklenmiş olan parçacıkların hareketi ile birlikte belirlenen materyal üzerine ince veya kalın film tabakaları kaplanması işlemidir. Burada diğer tekniklere göre yapılan ayırım ince veya kalın kelimeleri ile anlamlandırılır. Bu ayırımın altını çizilmesinin nedeni, diğer kaplama yöntemlerinin aksine elektroforetik uygulama ile birlikte kalın film tabakaları elde edilmesi sağlanmaktadır. Diğer kaplama tekniklerinden bir başka farklılığı ise, kaplanacak metalin şeklinin, yapılacak uygulamaya göre adaptasyonun kolaylık sağlayacak şekilde dizayn edilebilmesidir. Yani elektro depolama yapılacak süspanse partiküller silindirik, elips veya herhangi bir geometrik şekilde olsa dahi, elektrotta ki metallere yapılan ayarlamalarla istenilen kaplama modeli elde edilmektedir.

Elektroforetik depolama da iki farklı sınıflandırma mevcuttur. Solüsyonda ki partiküllerin yüklendikleri yükün pozitif veya negatif olmasına göre sınıflandırılabilir. Solüsyonda ki partiküller pozitif yüklü oldukları takdirde katot tarafına doğru göç edeceklerinden bu duruma katodik elektroforetik elektro depolama denilir. Solüsyon da ki partiküller negatif yüklendiklerinde, anoda doğru göç edeceklerinden bu duruma anodik elektroforetik elektrodepolama adı verilir (Besra ve Liu 2007). (Şekil.17 de görülmektedir)



Şekil. 17 a) katodik elektroforetik elektrodepolama b) anodik elektroforetik elektrodepolama (Besra ve Liu 2007)

Diğer önemli bir yanı süspansiyon hazırlanırken, genellikle organik solventler kullanılır. Sulu sistemlere az voltaj uygulanması ve kontrolleri kolay olduğundan tercih edilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar ve uygulamalar dahilinde elektroforetik uygulamalarda sadece metal kaplamalar değil, polimerler, cam ürünleri , seramikler ve benzeri kompozit materyallerin kaplamalarıda yapılmaktadır. Bununla birlikte büyük boyutta kütle (bulk) materyallerin, mikrometreden metreye kadar sistemelerin endüstriyel alanda elektroforetik kaplanması mümkündür. Yine son yıllarda ki en büyük avantaj olarak şu gösterilebilir, kaplama materyali olarak biyolojik malzemeler ve nano malzemelerin de kullanıldığına dair çalışmalar bulunmaktadır. En önemli avantajlarından biri de istenirse porlu, üç boyutlu, ince veya kalın film tabakaları kullanılacak malzemeye birlikte ayarlanabilmektedir. Dezavantajları ve uygulama sırasında dikkat edilmesi gereken bir husus ise, hazırlanan solüsyonun içinde kesinlikle su bulunmamalıdır. Neden olarak, su ile hazırlanan elektroliz solüsyonunda hidrojen değişimi (hydrogen evolution)'ı gözlenmektedir. Su, elektrotlar üzerinde elektrik alanı ile birlikte oksijen gazı çıkarmaya başlayarak kaplamanın formasyonunu bozmaktadır (Boccaccini vd, 2010; Amrollahi vd, 2015).

5.7.1.1 Elektroforetik Kaplama Mekanizması

Genel olarak elektroforetik mekanizma iki basamaklı bir çalışma sisteminden oluşmaktadır. İlk işlem, elektroforezde, dışardan (harici) güç kaynağı kullanılarak (AC, DC) elektroliz sıvısı içindeki süspans partiküllerin, elektrik alanı yardımıyla bir

elektrotta doğru yönelmesiyle başlamaktadır. Bu sırada elektroda yönelen partiküller bu alanda depolanma yaptıkları sırada artık yüklerini kaybederler. İkinci işlem, elektrot yüzeyinde beraber toplanan partiküller artık bir pıhtı kıvamında birleşme pozisyonunu alırlar. Burada birleşmeleriyle elektrokimyasal reaksiyonlar ve agregasyon oluşumu gerçekleşir. Büyük partiküller halinde elektrot yüzeyinde yeni oluşumlarıyla artık kaplanmış tabaka halini alan form yapısı meydana gelir.

Elektroforetik kaplama mekanizmasının bazı kilit noktaları mevcuttur; birincisi metal veya kaplanacak olan materyal üstünde kümelenen kaplama malzemelerinin yoğunluğunda artış olduğunda sistem kendi kendine kapatmaya geçmektedir. Yine elektrot üzerinde kümelenen kaplama tabakasının her yerde tek kalınlıkta olmadığı durumlar mevcuttur. Uniform tabaka oluşamamasının nedeni sisteme verilen elektrik alanında ki gücün dış etkenlerden ötürü sürekli sabit bir değerde kalmamasıdır. Sistemdeki potansiyel volt değerleri mega ile metre arasında seçilmelidir. Solüsyondaki iyon konsantrasyonu düşük olduğu durumlarda, sistem depolamayı devam ettirmek amacıyla volatjın artırılmasına ihtiyaç duymaktadır. Düşük iyon konsantrasyonu ile artan voltaj sonucunda tabakalanmada belli bir düzen olmadığı anlaşılır. Yüzeye yapışan partiküllerin yükleri aşırı gerilimden kendilerini korumak için sıkışma kuvvetine maruz kalırlar. Sonuç olarak yüksek voltajla birlikte ince film tabakası oluşumu gerçekleşmektedir (Amrollahi, vd, 2015; Fotovvati vd, 2019).

5.7.1.2 Eleetroforetik Kaplama Parametreleri

Kaplama paramatereleri ve etkenleri kendi arasında iki ana başlık altında incelenir.

1. Elektroliz süspansiyonuna etki eden parametrik veriler
2. İşlemin fiziksel parametreleri,

Süspansiyonu Etkileyen Parametreler:

Partiküllerin Boyutları: Partiküllerin boyutları; süspansiyon solüsyonunda ki partiküllerin hareketinin durumuna göre bu parametrik veri hakkında yorum yapılabilir. Süspansiyon içinde partiküller stabil veya dağınık durumları, partikül boyutlarıyla yakından bağlantılıdır. İki durumdan birinde süspansiyon içindeki partiküllerin, asılı duruşları kaplamayı ya homojen ya da yumuşak dağınık halde depolanmasına sebep olur. Sistemde solüsyon içinde hareketsiz halde dolaşan yüklü partiküllerin kümelenmesi depolanmanın gradiyenti ile ilişkilidir. Bu anlamda büyük

partiküller yer çekimi ile birlikte çökme eğilimine girebilirler. Bu sebeple yapılması gereken elektroforetik gücün yer çekimini alt edecek şekilde devreye tatbik edilmesidir. Büyük partiküllerin oluşturduğu süspansiyon çözeltiler sedimantasyona uğradıklarından ötürü kaplamada uniform bir yapı oluşturmada problem yaratabilirler. Gradyent sebebiyle depolama yapılan elektrotta kaplama sonunda ince ve kalın tabakalar bir arada görülebilir. Kaplama yapılmadan önce süspansiyonda ki partiküllerin boyutları küçültülmesi ile uniform kaplama elde edilmesi kolaylaşmaktadır (Besra ve Liu 2007; Amrollahi, vd, 2015).

Farnoush ve ark, 2013'de yaptıkları çalışmada Ti-6Al-4V titanyum alaşımına elektroforetik kaplama (EPD ile süspanse etanol-hidroksi apatit (HAP) solüsyonun depolanmasının ,partikül boyutu ve HAP'nın depolanma kinetiği arasında ki ilişkiyi açıklamaya çalışmışlardır. Depolanma ağırlığının tahmini değerlerini hesaplamada kullanılan *Hamaker, Baldisserrri ve Zhang* modellemelerinden faydalanmışlardır. Sonuçlara göre, etanolde iki farklı süspansiyon halinde HAP kullanılmıştır. Hem mikron (m-HA) ve nano (n-HA) boyutta HAP farklı 20-40V arasındaki voltajla alaşımlar üzerine elektroforetik kaplama yapılmıştır. m-HA boyutta yayılımının elektro depolama esnasında dağılımlarının, nano boyuta göre daha fazla olduğu görülmüştür. Parçacıkların zeta potansiyeli (süspansiyon içindeki partiküllerin birbirlerine uyguladıkları itme-çekme ölçümü) düştükçe partiküllerin boyutlarının da küçüldüğü anlaşılmıştır. Ancak zamanla birlikte depolanma oranı düştüğü anlaşılmıştır. Depolanma oranının düşüşü zamana bağlı parçacık boyutlarının küçülmesi ile doğru orantılıdır. Voltaj düşürülmesi ile depolanma oranının da düştüğü görülmüştür. Elektrostatik kuvvetler ancak voltaj artırılması ile arttığı için voltaj artması ile birlikte hem mikron boyutta hem de nano boyutta kaplama ürünün de artış olabilir, sonucu çıkarılmıştır (Farnoush vd, 2013).

Süspanyionların Dielekrik Sabiti: Dielektirik sabiti, çalışılan süspansiyonun içeriğinde kullanılan solventlere göre değiştiği aşağıda ki tabloda (Tablo. 6) verilmiştir. Dielektrik sabiti genel olarak 12'den az, 25'den fazla olduğu durumlarda sistem iyonik konsantrasyonu fazla olarak algılamasından dolayı ortamda çift tabakalı kendine göre bir alan yaratıp sistemin kapanmasına yol açmaktadır. Çok düşük dielektrik sabitine sahip medyalarla çalışıldığında süspansiyondaki partiküllerin ayrışması için yeterli güç sağlanamaz. Bunun yanında bir önemli nokta da saflıktır. Süspansiyon

hazırlanırken saf olmayan (impurty) malzemelerle çalışılması süspansiyonun iletkenliğinde değişime sebep olmaktadır. Safsızlığın olduğu süspansiyonlarda partiküllerin stabil halde olmaları engellenir. Partiküllerin elektrik yüklenmelerinde aksaklıklar meydana gelir. Kaplama yapmak için ideal dielektrik sabitinin yüksek olması istenirken, çalışılan süspansiyonun iyonik konsantrasyonun düşük olması beklenmektedir. Düşük iyonik konsantrasyon elde etmek için çözelti hazırlanırken viskozunun düşük olarak ayarlanması uygun olacaktır (Besra ve Liu 2007; Amrollahi, vd, 2015).

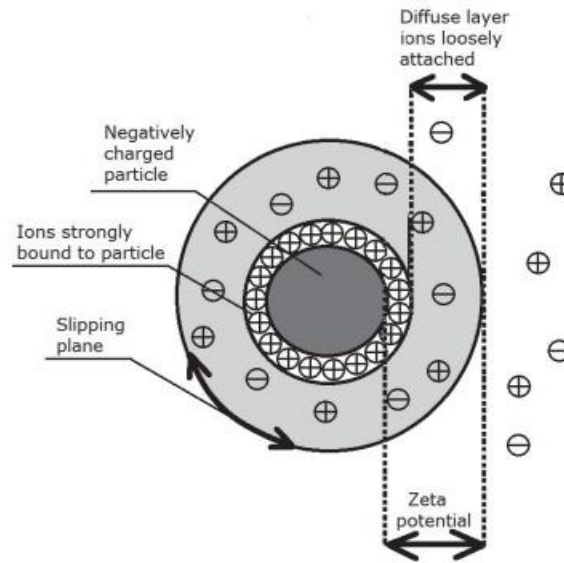
Solvents	Viscosity (cP) = $10^{-3} N.s.m^{-2}$	Relative dielectric constant
Acetone	0.3087	20.7
Methanol	0.557	32.63
Water	0.890	78.2
Ethanol	1.0885	24.55
Acetylacetone	1.09	25.7
<i>n</i> -Propanol	1.9365	20.33
Iso-propanol	2.0439	19.92
<i>n</i> -Butanol	2.5875	17.51
Ethylene glycol	16.265	37.7

Tablo. 6 Solventlerin dielektrik sabitleri ve kaplama süspansiyonu hazırlanırken olması gereken viskoz değerleri (Amrollahi, vd, 2015)

Solventin İletkenliği ve Viskozitesi: Kaplama çözeltisinin iletkenliği yüksek olduğunda içeriğindeki partiküllerin hareketleri yavaşlamaktadır. Hareketleri yavaşlayan partiküller sebebiyle de elektrotlarda depolanmanın yavaş olması beklenir. Hazırlanan çözeltinin iletken direnci yüksek olduğunda ise, partiküllerin stabilizasyonu bozulur kendi kendilerine yüklenmeye geçerler. Bu hızlı yüklenme ile kaplamadaki tüm süspansiyonun ısı ve elektriği iletme gücü artar (Besra ve Liu 2007).

Zeta Potansiyeli: Zeta potansiyeli , EPD sistemindeki süspansiyonun stabilitesi ile yakından ilgilidir. Zeta potansiyeli; EPD ile kaplamanın yoğunluğu, süspansiyon içindeki partiküllerin gidiş yönü ve hızları, partiküllerin birbirlerini itici güçleri, karşı tarafa yüklenen ham yoğun kaplama oranı hakkında bilgi verir. Süspansiyonda partiküllerin ilerlemesini değiştirmek için zeta potansiyelini manipüle etmek gereklidir. Bu durum ancak, belli başlı hamlelerle mümkündür. Bunlar, sisteme asit, baz ve çeşitli ek maddeler ekleyerek partiküllerin hız değişimi ve birbirlerine olan itici

veya çekici etkileşimlerinde yapılan oynamalarla gerçekleşebilir. Böylece karşı tarafa depolanan partikül oranı ile birlikte zeta potansiyelleri değişmektedir. Partiküllerin birbirleri ile etkileşiminden bahsedilirken, moleküller arası elektrostatik kuvvetler ve van der Waals etkileşimleri anlatılmaktadır. Zeta potansiyelini iki kısımda ele alınır. Biri, yüzeye yakın olan kısma “*Stern layer*” denilmektedir. Bu tabaka içerik olarak likit iyonları barındırır . Süspansiyonda ki partiküller zıt yüklere sahip oldukları için Stern layer da ki, partiküllere yapışma eğilimi gösterirler. Diğer kısım ise difüzyon tabakasıdır. Difüzyon tabakanın iyonları ise sistemdeki elektrik kuvvetleri ile etkileşime geçip, devinim hareketi yapmaktadırlar. Bu durumda, iki ayrı etkileşim olmasıyla birlikte çift tabakalı elektrik bandı oluşmaktadır. Eğer, sistemdeki süspansiyon çözeltisinin potansiyel enerjisi sıfır olduğunda, zero potansiyeli ismi verilmektedir. Partiküllerin süspansiyonda tam dağılımı veya kümelenme halinde dolaşımları zeta potansiyel değerlerine bakılarak anlaşılır(Besra ve Liu 2007; Hu.S vd, 2020; Laska ve Bartmański ,2020).



Şekil. 18 Süspansiyonda ki Zeta Potansiyeli (Laska ve Bartmański ,2020)

Jafarpour ve Aghajani, 2019’da yaptıkları çalışmada, paslanmaz çelik üzerine SiC (silisyum karbür) ve mullite (silikat minerali) nanopartiküllerini süspanse edip EDP metoduyla kaplanmasını gerçekleştirmişlerdir. Ancak burada kaplamada seyreltici madde olarak PEI (polietilenimin) kullanılmışlardır. Seyreltici madde ile birlikte zeta potansiyelindeki değişim ve süspansiyonun stabilizasyonu incelenmişleridir.

Seyreltici madde ile süspansiyonda ki partiküller birbirlerine bağlanmıştır. Eklenen seyreltici polimer olan PEI'nın zincirleri birbirinden ayrılıp, elektrostatik itme kuvveti oluşturmaktadır. Böylece solüsyonun stabilitesi sağlanmaktadır. Solüsyonların zeta potansiyel değerleri ölçülerek eklenmesi gereken optimum seyreltici miktarı anlaşılmıştır. PEI yaspısı sebebiyle solüsyonlar sterik etkiye sokulup kümelenme engellemektedir (Jafarpour, 2019).

Süspansiyonun Stabilitesi: Süspansiyonun stabil olması, kabaca süspansiyonda kümelenme veya topaklanma gibi ögelerin olmaması anlamına gelmektedir. Süspansiyonda topaklanma veya pıhtı gibi yapıların oluşması sonucu süspansiyonda sedimentasyonla altta birikim meydana gelmektedir. Oluşan bu yapı düzgün bir kaplamanın gerçekleştiremeyeceğini göstermektedir. Ancak, aşırı stabil bir süspansiyonda ise, ortamdaki elektrik alanı, partiküller arası itici kuvveti yenmeye yetmemektedir. Yine aynı şekilde başarısız bir kaplama elde edilmiş olunur. Süspansiyon içindeki büyük moleküllerin arasında mesafe olsa bile, çift tabakalı elektrik alan bariyer değeri olmadığında moleküller, uzun bir süre asılı olarak serbest hareket edebilirler. Bu anlamda moleküllerin boyutu 1µm den düşük olduğunda, uzun süre süspansiyon içinde serbest dolaşım hareketi olan *Brownian motion* durumunda kalabilmektedirler. Ancak molekül büyüklüğü 1µm den büyük olduğunda dışarıdan solüsyonun çalkalanması gibi ek işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Stabilizasyonun istenildiği gibi düzgün bir şekilde gerçekleşmesi için, süspansiyonun likit kısmında partiküllerin çözünmesi ve diğer partiküllerden etkilenmeden belirlenen elektrotta depolanma yapması gereklidir (Besra ve Liu 2007; Vilarinho vd, 2013).

İşlemle İlgili Parametreler

Uygulanan Gerilim: Genel olarak düşünüldüğünde kaplanması gereken elektrotta ki depolama oranının artması için uygulanması gereken potansiyelin de yüksek olması beklenmektedir. Elektrotta kaplama ürünün yerleşmesi, hız ve zaman gibi çeşitli ögelere bağlı olduğundan kinetik bir olgu olarak düşünülebilir. Bu sebeple, her zaman yüksek voltaj değeri uygulanan EPD sisteminde düzgün bir istiflenme örneği sonuç olarak alınamayabilir. Düzensiz şekilde depolanmanın voltaja bağlı çeşitli açıklamaları bulunmaktadır. Çok yüksek bir voltaj değeri kullanarak EPD sistemine uygulanması yapıldığında süspansiyon kendi içinde türbülansa girebilir. Türbülans

sebebiyle EPD sistem haznesindeki partiküllerin hızlarında oynamalar olabilmektedir. Partiküller elektroda düzgün bir formda yerleşecek zamanı bulamayıp dağılabilir veya uniform halde film tabakaları elde edilebilir. Elektrik alanı kuvveti çok düşük olduğunda ise, kaplama için işlem başlayamaz (Besra ve Liu 2007; Amrollahi, vd, 2015).

EPD, Depolama İşlem Zamanı: Depolama zamanı ile depolanan malzemenin ağırlığı arasında lineer bir bağıntı mevcuttur. Zamana bağlı olarak depolanan kütle miktarı düşmeye başlar. Depolanan tabaka miktarı olabilecek en kalın miktara geldiğinde depolanma durur. Depolamanın durduğu bu kalın miktar, depolanma için geçen zamanın en yüksek olduğu değerdir (Besra ve Liu 2007; Amrollahi, vd, 2015).

Wang vd ,2004 yılında yaptığı çalışmada EPD tekniğinde platinyum plakalar üzerine kollaidal çinko oksit (ZnO) nano partiküllerinin kaplanmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada uygulanan voltaj değerleri 20 ve 100V olup, zaman olarak 30 ile 1500 sn değerleri alınarak, EPD kaplama gerçekleştirilmiştir. Düşük voltaj ve kısa zaman aralığında yapılan kaplamada platinyum tabakanın kaplanmasında nanopartikül kütlelerinin düşük olduğu görülmüştür. Hem düşük voltaj, hem de yüksek voltajda depolama zamanı artırıldığında, önce depolanan ZnO miktarı fazla olduğu ancak belli bir doyuma ulaşıldığında aynı miktarda kaldığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durum, voltaj ile partiküllerin yerleşme zamanının artması ve süspansiyonun konsantrasyonu ile açıklanabilmektedir (Wang vd; 2004).

Juliadmi ve ark, 2017'de yaptıkları çalışmada dental implantlarda titanyum alaşımların HAP ile kaplanmasını, EPD tekniğiyle gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada değişken faktörler depolama zamanı ve voltaj olarak belirlenmiştir. Belirlenen voltaj değerleri 2, 5 ve 10V olarak alınmıştır. Kplama süresi 2 ve 5 dakika olarak belirlenmiştir. Buna göre, titanyum alaşım üzerine kaplanması hedeflenen HAP uzun süreli depolama zamanına bırakıldığında kalın bir HAP tabaka oluştuğu ancak yüzeye yapışmada sorun olduğu gözlenmiştir. Az voltajda ve kısa sürede depolama yapıldığında bu sefer, alaşımın yüzeyinin tam kaplanmadığı görülmüştür. Voltaj değerinin yüksek olması titanyumun, tüm yüzeyine HAP erişebilmesi açısından belirleyicidir. Ayrıca depolama zamanının artırılması ise yüksek voltajda kaplanan

titanyum alaşımlarının kalınlığının artması bakımından belirleyici olmaktadır (Juliadmi vd, 2017).

Kaplanacak Malzemenin İletkenliği: Malzemenin iletkenliği, diğer parametrelerde olduğu gibi kinetik değişkenlere bağlı olarak çalışır. Kaplanacak malzemeden, süspansiyon çözeltiye elektron akışının ne derecede olduğu sonuç olarak depolanan ürün miktarını belirler. Bu durum kullanılan malzemenin elektron alışverişine açık olup olmadığı ile paralel olarak değişir. Kaplanmak istenen malzemenin düşük iletkenliği olduğunda doğal olarak EPD sistemindeki elektron akışı zayıf olacağından depolama miktarı da düşük olacaktır. Düşük depolanma olduğu hallerde kaplamanın tek formda olması beklenemez (Besra ve Liu 2007; Amrollahi, vd, 2015; Hu vd, 2020).

Bu tez çalışmasında, EPD teknolojisi yöntem olarak kullanılacaktır. Elektroforetik kaplama tekniklerinin parametrelerini örnekler ile açıklaması yapıldıktan sonra tezde uygulamasının daha net anlatımı yapılması için bazı literatür çalışmalarına geçilecektir. Ancak deneysel kısımda magnezyum alaşımların korozyona olan dirençlerinin süper hidrofobik /hidrofobik yüzey kaplaması sayesinde artırıldığı düşünüldüğünden hidrofobik, hidrofilik ve süper hidrofobik kaplamanın tanımını yapmak gereklidir. Bu tanımlamalar yapıldıktan sonra EPD nin kaplama uygulamaları açısından literatür çalışmasına geçilmesi uygun bulunmuştur.

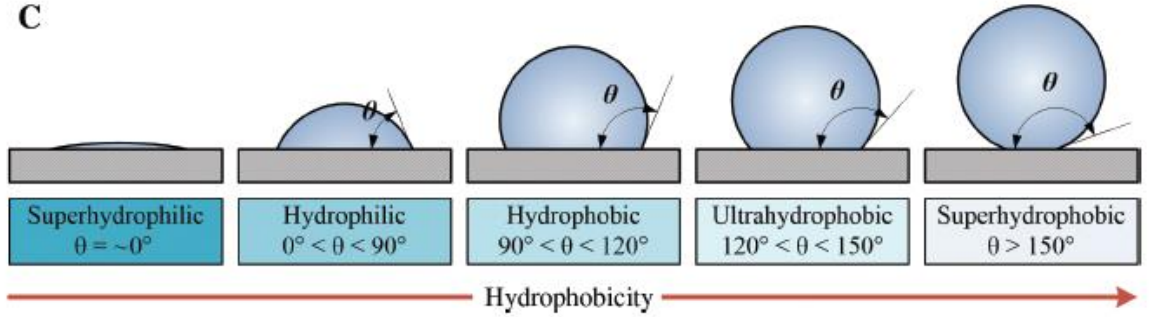
6.SÜPER HİDROFOBİK, HİDROFOBİK, HİDROFİLİK

Malzemelerin karakterize özelliklerini belirlemek için birçok yeni teknik geliştirilmiştir. Karakteri belirlenen malzemelere yeni özellikler kazandırılması nano mühendislik dalının çalışma konularından birini teşkil etmektedir. Malzemenin karakterizasyonu belirleyen yöntemlerden bir tanesi de su ile yaptığı temas açısını değerlendirilmesidir. Malzemelerin, suyu emme veya itme özelliğini saptayan su ile kontakt açısı analizleri yüzey karakterizasyonunu belirleyen önemli göstergelerden biridir. Malzemenin doğal özelliklerden bir tanesi olan su ile kontakt açısının bilinmesi, birçok mühendislik alanında çalışan araştırmacılara malzeme yüzeyini manüple edebilme açısından yeni fikirler geliştirebilmelerine zemin hazırlamaktadır.

Bu fikirler doğrultusunda araştırmacılara malzemeyi kullanım amacına yönelik, yeni özellikler kazandırabilme imkanları ortaya çıkmaktadır.

Malzeme bilimciler, malzemenin karakterizasyonunu belirlerken “lotus efekt” denilen özel bir kavramı kullanmaktadırlar. Lotus efekt, lotus çiçeği (*Nelumbo nucifera*) nin yapraklarından ilham alınarak günümüzdeki malzemeleri kullanım amaçlarına uygun tasarım yapılırken faydalanılan ve değiştirilebilen bir özelliktir. Lotus efekt ile malzemenin yüzeyinde su birikimi olamamaktadır. Süperhidrofobik kavramı, lotus yapraklarında gözlenen ve sıvı itişini sağlayan hiyerarşik özel bir yapıyla mümkün olmaktadır. Yapı da papiller şeklinde epidermal hücreler ve epikutikular balmumu tabakası yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Hiyerarşik yapı denilirken bu farklı tabaka yapılarına ait farklı iğne motifleri bulunmaktadır. Hiyerarşik yapıda, lotus çiçeğinin yaprak katmanları kalınlığı sırasıyla şöyledir; papiller tekform olarak tabakanın kalınlığı 3-10 μm , epikutikuler balmumu tabakanın kalınlığı 70-100 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, balmumu tabakanın su ile temas açısı değerlendirildiğinde 162° olarak belirlenip süperhidrofobik olduğu anlaşılmıştır. Böylece açılara dayanarak su ile yapılan temasa göre hidrofobik, hifrofilik ve süper hidrofobik terimleri ortaya çıkmıştır. Açılara ve materyalin dokusuna, zemine göre bazı yapısal özellikler belirleyici faktörler olmaktadır. Diğer önemli faktörler; zemin ile yapı arasında ki çıkıntının eğimi, zemine ve materyale göre farklı pürüz yapıları dikkat edilen konulardan bazılarıdır. Üstünde en çok durulan konu ise zeminin yapısı şekli (dikey, yuvarlak) hem endüstriyel alanda hem de akademik çalışmalarda malzeme karakterizasyonunu belirlemede farklılıklar yaratmaktadır. Yüzeyin su ile temas davranışında dört farklı ayrımsal alan mevcuttur. İlk ikisi en çok bilinen ve ilk olarak belirlenen hidrofobiklik ve hidrofilik alanlardır. Su ile temas açısına göre (WCA) hidrofilik $10^\circ < \theta < 90^\circ$, hidrofobik $90^\circ < \theta < 150^\circ$ hidrofobik olarak derecelendirilerek ,ayrılar yapılmıştır. Ancak malzemelerin kaplanması, malzemelerin karakterizasyonuna bağlı olarak çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımında farklı tanımlara ihtiyaç duyulduğundan “süper” kelimesinin de eklenmesi uygun bulmuştur. Buna göre süperhidrofilik malzemenin yüzey karakterizasyonu; sıvının materyal zeminine gömülmüş veya zeminin tamamen ıslanmış olması olup, WCA derecesi $\theta < 10^\circ$ veya $1^\circ < \theta < 10^\circ$ olarak değerlendirilmiştir. Süper hidrofobik malzeme karakterizasyonu ise, asla ıslanmamış yüzeye sahip, WCA

derecesi, $\theta > 150^\circ$ olarak değerlendirilmiştir. Derece olarak 90° değerlendirmelerde belirleyici unsurdur. Bazen WCA açısı, 120° olan materyallerin karakterizasyonu çalışmalarda ultra hidrofobik olarak tanımlandığı da görülebilir.



Şekil.19 Yüzeyin su ile temas davranışları (Himma vd, 2019)

Yüzeyin süperhidrofobik davranışı, düşük temas açısı histersizi ve kayma açısının düşüklüğü ile bağlantılı olarak tarif edilebilir. Süperhidrofobik bir yüzeyde, yüzeyin aşırı pürüzlülüğü çıkıntılı olması gözenek boyutunun küçüklüğü da belirleyici faktörlerdendir.

Süperhidrofobiklik, hidrofiliklik kavramlarının korozyon ile bağlantısına gelindiğinde, yüzeyin hidrofobitesini artırmak korozyon oranında düşüşe sebep olmaktadır. Bir anlamda yüzeyin kayma açısı ile bağlantılıdır. Metal yüzeyin su ile kayma açısı düşük olduğunda ve su ile temas açısı (WCA) değeri yüksek bulunduğunda metalin korozyona uğrama oranı düşüktür. Organik veya inorganik materyellerle kaplanan metallerin, sıvı ortamda ki koroziv iyonları difüz etmeleri uzun bir süre zarfında olmaktadır. Özellikle kaplama ile korozyona karşı korunan metallerin yüzey serbest enerjileri düşük olduğundan hidrofobik hale gelmektedirler. Bu sebepten ötürü, kaplanan metallerin korozyona olan dirençleri yüksek olmaktadır.

Hidrofobiklik, hidrofiliklik ve süper hidrofobiklik kavramlarını özet olarak toplamak gerekirse, katı malzemenin yüzey enerjisi düştüğünde malzemenin hidrofobiklik özelliği artmaktadır. Malzemenin bu yüzey özelliğinin yanında morfolojik yapısının da aşırı pürüzlü olması süper hidrofobikliği artırmaktadır. Ayrıca başlarda anlatıldığı gibi yüzeyin hidrofobikliğinin artması ile kayma dercesinin aynı anda düşmesinin bilinmesi sadece yüzey karakterizasyonunu belirlememektedir. Süperhidrofobik ve

hidrofobik yüzeylerde düşük kayma derecelerine sahip olunması için yüzeyin uzun iğneli tabaklardan oluşması gerekmektedir. Bu durum yüzeyde hiyerarşik bir morfolojik yapıyı gerektirmektedir. Bu yapılarda hava yüzeyde sıkıştırıldığından dolayı kayma açıları düşmektedir. İğneli tabakalı hiyerarşik yüzey yapıları pürüz olarak adlandırıldığından pürüzlü yapıların fazla olduğu materyallerde hidrofobiklik artmaktadır (Miwa vd, 2000; Pehkonen ve Yuan 2018; Himma vd, 2019).

Elektro depolama ile yüzey kaplamanın malzemenin korozyona olan direncini yükselttiğini gösteren birçok literatür çalışması bulunmaktadır. Ancak bu tez çalışmasında WCA açısı ve SEM, EDX analizleri de baz alındığından literatür örnekleri bu testler üzerinden verilecektir.

Elektroforetik uygulamanın en sık kullanıldığı metallerden biri çelik olmuştur. *Dey ve ark, 2018'* de yaptıkları çalışmada kaplama malzemesi olarak aldıkları TiO_2 'in yumuşak (akışkan) fosfatlanmış çelik üzerine süperhidrofobik yüzey eldesi amacıyla kullanmışlardır. Kaplanan çeliğin yüzeyinin hidrofobikliğini artırmak amacıyla KF-99 kimyasalı içinde bekletip hidrojen bağları oluşumu sağlanmıştır. Kaplama sonunda KF-99 ile ekstra bir işlem yapılan örneklerde kaplama yüzeyinde silane (silikon) depolandığı görülmüştür. Böylece, yüzeyin pürüzlülüğü artmıştır. Kaplanmış çeliğin, su ile temas açısı artmıştır. Silane efekti sayesinde ,kaplamanın üstünde bir kalkan etkisi yaratıldığından, korozi ortamda içeri korozyonel sıvı girişi engellenmiştir (Dey vd, 2018).

Hu ve ark, 2020' de yaptıkları araştırmada çinko elementi kullanarak, karbon çeliği yüzeyine elektro depolama yöntemiyle kaplama yapılmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, çinko ,karbon çeliğinin hidrofobitesi artırmıştır. Kaplama sonucu su ile temas açısını daha da arttırmak amacıyla kaplanan örnekler, stearik asit (SA) ile modifikasyona uğratılmıştır. Böylece, çift kaplama yapılan örnekler, tek kat kaplama yapılan örneklerle nazaran mikro ve nano boyutta yapıları beraber taşımaktadır. Çinko ile kaplama sonucu yüzeye SA müdahalesi yapılması ile, karbon çeliğinin yüzey enerjisi düşürülmüştür. Kaplama yüzey, pürüzlü hale gelip, hidrofobitesi artmıştır. Bu durumun nedeni şöyle açıklanır; kaplanan yüzeyde, stearik asidin yapısından ötürü hava yastıkları diye tabir edilen hava sıkışmaları oluşmaktadır. Bu durum yüzeyin enerjisini düşürüp süperhidrofobik hale gelmesini sağlamaktadır. Korozyona olan

direncin kaplama tekniği ile artması ise, yüzey enerjisi stearik asit ve çinko ile düşürüldüğünden ötürü, kaplanmış çelik yüzeyin pürüzlü ve hidrofobik bir hale gelmesi ile açıklanmaktadır (Hu.C vd 2020).

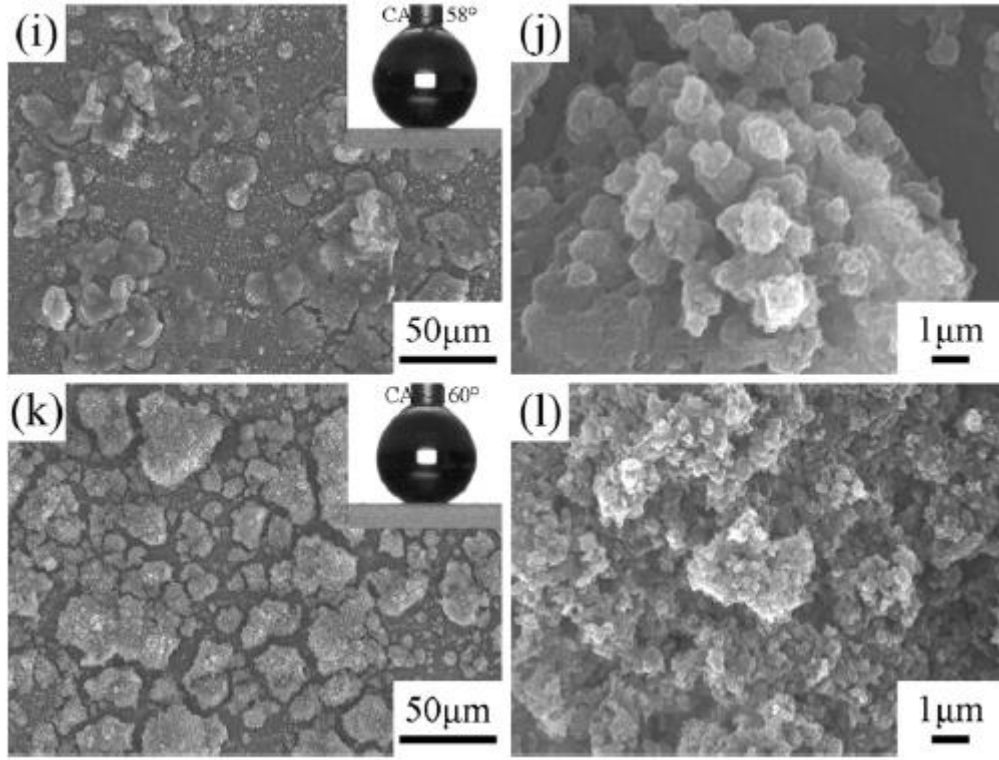
Xu ve ark, 2019'da yaptıkları çalışmada, bakır plaka üzerine, EPD metoduyla alüminyum izopropoksit-etonollü-stearik asit süspansiyonunun kaplanmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada hazırlanan süspansiyon çözeltinin farklı konsantrasyonlarının, yüzeyin su ile kontak açısında (WCA) yarattıkları değişimi gözlemlemişlerdir. Buna göre AlO_x/SA elektro depolama çözeltisinin konsantrasyonu, yani solüsyonda ki malzeme ağırlığı arttıkça WCA derecesinin arttığı belirtilmiştir. Süspansiyon çözeltide oluşan, alüminyum oksidin molar ağırlığı arttıkça, ortamdaki stearik asit ile birleşme kapasitesi artmıştır. Böylece bakırın yüzeyindeki film kalınlığı ile birlikte pürüzlü yüzey formu daha da artmıştır. Ancak, süspansiyon çözeltide oluşan alüminyum stearatın molar yükü arttıkça, bakır kaplamada kırıklara sebep olmuştur. Çözeltinin molar yükü arttıkça, WCA açısı düşer ve korozyonun iyonları içeri giriş yapabilir. Bu sebeple çalışmalarda kaplama malzemelerinin konsantrasyonları çok önemlidir (Xu vd, 2019).

Sıklıkla bahsedilen ve tez çalışmasında da kullanılan, stearik asit ile süper hidrofobik yüzeyler arasında ki bağının nasıl oluştuğunu açıklamak gereklidir. Süper hidrofobik yüzey karakterizasyonunda, malzemenin kaplama sonunda ki yüzeyi ile sıvı ortam arasında ince bir hava tabakası hapsediğinden, dışardan gelen herhangi bir sıvının içeri girişi mümkün olmamaktadır. Süperhidrofobik bir yüzey sayesinde, kaplanan malzemenin yeni yüzeyi, girintili çıkıntılı pürüzlü hale gelmektedir. Girintili çıkıntılı yeni yüzey oluşumuyla, malzeme geniş yüzey alanı/ hacim oranına sahip olmaktadır. Bu durum kaplanan malzemedeki, serbest yüzey enerjisinin düşmesine neden olmaktadır. Süper hidrofobiklerin, kaplama malzemesi olarak kullanım nedeni bu mantıktan ileri gelmektedir. Stearik asit kristalize edildiğinde, farklı kristal yapıları içerdiği gözlemlenmiştir. Bunlar; eşkenar kristal yapı, yağ asitlerinin kristalize B formu ve çok sayıda karbon atomu olarak sıralanmaktadır. İçeriğindeki lateral kristallerin boyutları $0.1\mu m$ - $20\mu m$ arası değişmektedir. Farklı formda kristal yapıları bir arada bulundurduğundan stearik asidin yüzeyi son derece pürüzlüdür. Böylece kaplandığı malzemenin yüzeyini hidrofobik hale getirmektedir. Tek başına stearik

asidin su ile kontakt açısının zamana göre değişimine bakıldığında, uzun bir süre, yüzey tabakalarının dayanıklılığını koruduğu gözlemlenmiştir (Joseph ve Neto, 2010).

Du ve ark, 2020 ' de alüminyum yüzeylerin EPD metoduyla, stearik asit ve hidroklorik asit (HCL) kullanarak, farklı konsantrasyonlarda kaplanması deneyini gerçekleştirmişlerdir. Deney sırasında metallerdeki elektrik iletkenliği artmıştır. Bu durumun nedeni; HCl konsantrasyonu arttıkça, kaplama için gerekli olan elektrokimyasal reaksiyonlar ve iyon değişim transferi hızlanmaktadır. Bunun yanında elektro depolama zamanında oluşan değişimin, kaplanan alüminyum alaşım oranı, WCA değeri üzerindeki etkisine bakıldığında; elektro depolama zamanı arttıkça WCA derecesinin de arttığı görülmüştür. 30 günlük korozyon direnç testi uygulaması yapıldığında, hiç kaplanmamış örneklere nazaran SA-HCl ile kaplanan alüminyum örneklerin korozyona dokuz kat daha dirençli olduğu anlaşılmıştır (Du vd, 2020).

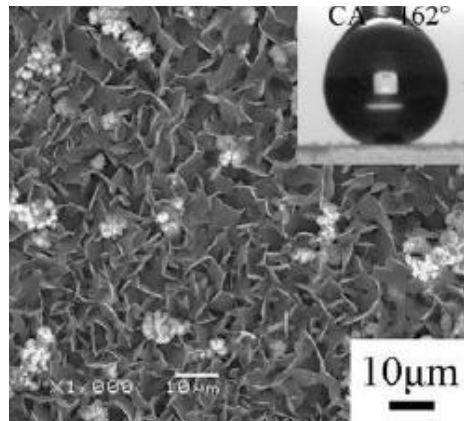
Xu ve ark, 2016 ' da alüminyum alaşım plakalar üzerine, EPD metodu kullanarak, nikel nitrat, stearik asit süspanse çözeltisini kaplama malzemesi olarak uygulamışlardır. Ni^{+2}/SA molar oranı arttıkça, kaplamanın su ile temas açısının arttığını gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde kaplamanın karnıbahar denilen tipte kümeler halinde olduğunu görmüşlerdir(Şekil.20). Karnıbahar şeklinde kaplama görüntüsünün olma nedeni; alüminyum plaka içinde inter metalik içeriklerde meydana gelen çekirdeklenmelerden ötürü olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada kaplama şeklinde oluşan pürüzlü yapının, süperhidrofobik yüzey oluşturmada etkinliği anlatılmıştır. Karnıbahar şeklinde kaplamaların oluşu, içeri hava hapsedildiğinin ve böylece dışarıdan koroziv iyonların içeri girşinin engellenmiş olduğunu göstermektedir(Xu.N vd, 2016).



Şekil. 20 Alüminyum alaşımların elektrodopolama ile Ni/SA ile kaplamalarının SEM görüntüsü (Xu vd, 2016)

Xiong ve ark, 2017' de yaptıkları çalışmada alüminyum alaşım plaka üzerine, elektro depolama yöntemiyle kobalt tuzu/stearik asit süspanse çözeltisini kaplama solüsyonu olarak kullanılmışlardır. Kobalt ve stearik asitten oluşan süperhidrofobik ince film tabakasının morfolojik yapısı bal peteğini andırmaktadır. Bu şekilde olan kaplama örneklerinin Co/SA oranında kobalt mol miktarı arttırıldığında yüzey enerjisinin düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece kaplama morfolojisinin bal peteği şeklini almasına sebep olmuştur. Bal peteği şeklinde kaplanan alüminyum plakaların su ile temas açıları, 161° 'ye kadar çıkmıştır. Ancak her kaplamada belirli bir eşik konsantrasyon değeri mevcuttur. Süspansiyon çözeltide, kobalt miktarı, kobalt steart içinde eşik değeri aştığında, WCA derecesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Kaplama çözeltisinde, konsantrasyonların değişmesi ile birlikte kaplama morfolojisi de değişmektedir. Bal peteği şekli bozulduğu gözlemlenmiştir. WCA değerinin en yüksek olduğu Co/SA konsantrasyonunda korozyona olan direnç de yüksek olarak bulunmuştur (Xiong vd, 2017).

Xu ark, 2016’ da yaptıkları çalışmada alüminyum yüzey üzerine, kaplama materyali olarak, inorganik bileşik olarak bakır nitrat tuzu, organik bileşik olarak da etanolde çözündürülmüş stearik asit çözeltisi kullanmışlardır. Kaplama olarak alaşımlar EPD metoduyla kaplanmışlardır. Kaplama sonucu inorganik ve organik kimyasallar bileşik olarak, bakır stearat bileşiğini oluşturmuşlardır. Çalışmada dikkat çeken bir nokta, oluşan morfolojik kaplama yapısının, gül yaprağı şeklinde olmasıdır. Kaplamada alaşımlar, 5 ve 10 dakika olarak belli sürelerle EPD haznesinde tutulmuştur. 5. dakika kaplanan alüminyum plakalar süper hidrofobik yüzey haline gelmiştir. Ancak 10. dakikadan sonra, kaplama morfolojisi şekli olan gül yapraklarının, yapısı bozulmaya uğramıştır. Bu durumun nedeni; havanın sıkışacağı bir ortam kalmadığı gerekçesiyle açıklanmaktadır. Buradan da kaplama yüzey karakterizasyonu için, belirli bir konsantrasyon gerektiği gibi belirli bir zaman dilimi eşiği olduğu sonucu çıkarılabilir (Xu.Na vd, 2016).



Şekil. 21 10. Dakika da en iyi kaydedilmiş kaplama WCA derecesi ve kaplama morfolojisi, Gül yaprağı şeklindedir. (Xu ark, 2016)

Chen ve ark, 2013’de yaptıkları çalışmada nikel plakalara, çeşitli kimyasallar kullanarak elektro depolama metoduyla kaplama yapmışlardır. Plakalar kaplandıktan sonra, stearik asit ile birlikte yüzey karakterizasyonu değiştirilmiştir. Stearik asit yardımıyla, kaplı nikel plakaların yüzey enerjileri düşürülmüştür. Bu şekilde kaplanan plakaların yüzey özellikleri hidrofobik hale dönüşmüştür. Stearik asit ile modifiye edilmeyen kaplanmış nikellerin üzerine su damlacığı konulduğunda kayma açısının çok düşük olduğu, su damlacığının yüzeyden geç kaydığı anlaşılmıştır. Ancak stearik asit ile süper hidrofobik hale gelen yüzeyde kayma açısı düşük bulunmuştur. Stearik

asit müdahalesi ile yüzeyde koni şeklinde morfolojik yapı oluşturulmuştur. Stearik asit ile yüzey modifiye edildiğinde, yüzey şekillerinin boyutlarında büyüme gözlenmiştir. Bu sebeple yüzeyden suyun kaydığı sonucu çıkarılmıştır (Chen vd, 2013).

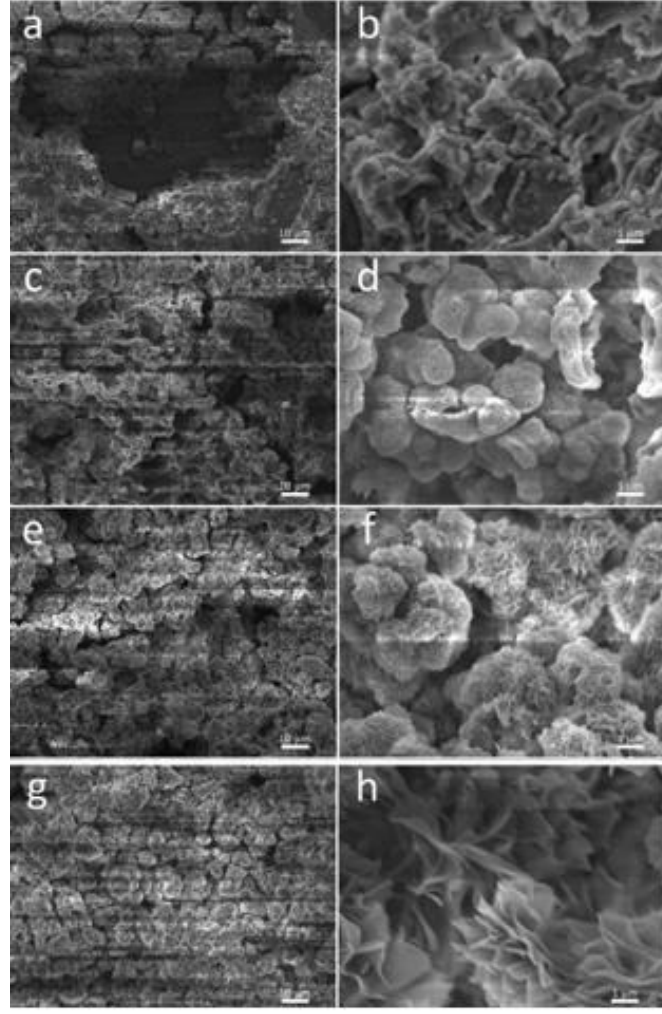
Kaplanma sonrası, materyallerin SEM görüntülerinde farklı farklı yüzey şekillerin bir arda olduğu görülmüştür. *Xiao ve ark, 2015*'de bakır plakalar üzerine elektro depolama yöntemiyle kaplanan kobalt filmlerinin SEM morfolojik görüntülerinde, nano koniler, dikenimsi yapılar beraber gözlenmişlerdir. Çalışmada elektro depolama zamanı ve akım yoğunluğunun, şekil morfolojisinde yarattığı değişiklikler ön plandadır. Şöyle ki, kaplamada akım yoğunluğunun artması ile birlikte kapalama morfolojisinde koni ve deniz kabukları şekillerinin yoğunluğunda artış olmuştur. Bununla birlikte şekillerin boyutlarında büyüme gözlemlenmiştir. Depolama zamanı arttıkça, düşük akım yoğunluğunda bile, daha karmaşık morfolojideki kaplama yapıları elde edilmiştir. Deneyin ikinci kısmında az miktarda stearik aside batırılan kaplanmış bakır plakalarda morfolojinin hiyerarşik bir yapı haline geldiği gösterilmiş ve buna bağlı WCA açısı artmıştır (Xiao vd, 2015).

Yukarıda ki, literatür örneklerinde de görüldüğü üzere birçok farklı metal grubunda stearik asit kullanarak, elektro depolama metodu ile süperhidrofobik/hidrofobik kaplamalar yapılmıştır. Magnezyum alaşımların stearik asit ile kaplanmasıyla ilgili literatür çalışmalarından önce tez çalışmasının referans alındığı örnek çalışmanın, değerlendirilmesi uygun görülmüştür. Deneysel tez çalışması ve referans çalışmanın arasında ki farklar karşılaştırılmalı olarak verilecektir.

Zheng ve ark, 2019'da yaptıkları çalışmada AZ31 magnezyum alaşım üzerine, stearik asit ve magnezyum nitratin farklı konsantrasyonlarda ki karışımları hazırlanıp, EDP metodu ile alaşımlara kaplama yapmışlardır. Kaplama sonucunda farklı konsantrasyonlar ile kaplanan AZ31 alaşımlarının korozyona olan dirençleri değerlendirilmiştir. Bu tez çalışmasında ise, magnezyum alaşım olarak AZ31B kullanılmıştır. Ayrıca stearik asit/magnezyum nitrat konsantrasyon aralıkları değiştirilmiştir. Bununla birlikte geliştirilebilir biyoimplant ham maddesi olarak AZ31B alaşımlarının implant malzemesi olarak kullanılabileceği düşüncesinden dolayı, simüle vücut sıvısında WCA, SEM ve EDX analizlerinden değerlendirmeler yapılmıştır. *Zheng ve ark, 2019*'da yaptıkları çalışmaya gelinirse, AZ31 magnezyum

alaşımları, kaplama konsantrasyon aralıkları SA/Mg⁺² (E1: 2/1, E2: 4/1, E3:10/1, E4: 20/1) alınarak çözeltiler hazırlanmıştır. 30 dk, 30V katodik EPD uygulaması yapılmıştır. SEM görüntülerinde düşük konsantrasyonlarda mikro küreler yoğunluktayken, SA/Mg⁺² konsantrasyonu arttıkça mikro ve nano küreler bir arada bulunmaktadır.

SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi kaplama solüsyon konsantrasyonları arttıkça pürüzlü yapı da artma görülmektedir. Bu sebeple E.1 tam süper hidrofobik kaplama olmadığı anlaşılmıştır. EDX analizinde görülmesi gereken elementler magnezyum, karbon, oksijen olarak belirlenmiştir. Neden olarak süspansiyon çözelti, bileşik oluşturduğunda magnezyum stearat (C₃₆H₇₀MgO₄) olmaktadır. Tez çalışmasında da bu elementler üzerinden değerlendirme yapılacaktır. *Zheng ve ark,2019*'da ki çalışmalarında, kaplanan AZ31 örneklerinin su ile yaptığı temas açılarına gelinirse; düşük konsantrasyonlarda SEM görüntülerinde sadece mikro küreler olduğundan E1 örneğinin su ile temas açısı düşüktür. Ancak diğer konsantrasyonlarda hem mikro hem nano yapılar bir arada olduğundan pürüzlü bir yüzey yapısı mevcuttur. Diğer örneklerin, WCA açıları yüksektir. Bu çalışmada örnekler korozyon %3.5 NaCl'lü ortamda 1 hafta bekletildikten sonra tekrar WCA açıları ölçülmüştür. Örneklerin WCA açılarının bazılarında hidrofobikliğe doğru düşüş gözlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda kaplanmış AZ31 alaşımlarının, korozyona olan dirençlerinin değerlendirilmesinde; E1,E2,E4 korozyon akım yoğunlukları, E3 örneğine oranla daha yüksektir. E3 örneği, en düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip örnek olarak belirlenmiştir. Süper hidrofobik açısı en yüksek olan örnek de E3 olarak analiz edildiği için kaplama ile korozyona olan direnç arasında ki bağıntı bu çalışmada net olarak gösterilmiştir (*Zheng vd,2019*).



Şekil. 22 E.1 (a,b), E.2 (c,d), E.3 (e,f), E4 (g,h) (Zheng ve ark, 2019)

Kang ve Li, 2017'de yaptıkları çalışmada, AZ31 magnezyum alaşımlarının elektro depolama yöntemiyle kaplanmasında sadece stearik asit kullanımının yeterli olmadığını düşünerek seryum nitrati da oluşturdukları süspansiyon çözeltisine eklemişlerdir. Kaplama sırasında kullandıkları voltajı değerleri 30 V-50 V olarak belirlemişlerdir. SEM görüntülerinde, AZ31 alaşımlarının kaplanmasında yüksek voltajda mikro ve nano yapıların dağılımının daha düzensiz ve daha büyük olduğu ortaya çıkmıştır. Kaplamaların, WCA açılarının yüksek voltajda düştüğü görülmüştür. Bu durumun nedeni, kaplama kimyasallarının iletkenlik değerlerinden ötürü olabileceği çalışmada anlatılmıştır. Seryum nitrat tek başına düşük yüzey enerjisine sahip bir bileşik olduğundan, stearik asitle birleşince oluşan seryum stearat AZ31 kaplanmasının, yüzey enerjisini ekstra düşürmektedir. Bu sayede kısa sürede daha

etkin bir kaplama elde edilmiş olduğu gösterilmiştir. Süper hidrofobik yüzeye sahip bu kaplamanın içeriğindeki hiyerarşik nano ve mikro yapılar sebebiyle korozyondan korunma, yüzeyde daha fazla hava hapsedilmesiyle mümkün olmuştur (Kang ve Li, 2017).

Bazı çalışmalarda magnezyum alaşımların korozyona olan hassasiyetinin yüksek oluşundan ötürü çift katla kaplama yöntemine gidilmiştir. *Liu ve ark , 2020*'de AZ31B alaşımları üzerine yaptıkları kaplamada, çift kat metodunu geliştirmişlerdir. AZ31B alaşımlarını seryum oksit kullanarak, elektro depolama metoduyla kaplamışlardır. Ardından, kaplı alaşımları, stearik asit (SA) solüsyonuna batırmışlardır. Deneyde ayrıca stearik asite batırmadan önce ve sonra kaplama zamanını 5 -90 dak arası belirleyerek, farklı depolama zamanlarında yüzey hidrofobitesi ölçümü yapmışlardır. Depolama zamanı arttıkça, WCA açısı yükselmiştir. Tek başına seryum oksit ile kaplanan örnekler sadece 45 dakika boyunca kaplanmadan hemen sonra süper hidrofobik hale geldikleri görülmüştür. Seryum oksit ile kaplanıp üzerine stearik asit modifikasyonu yapılan örnekler depolama dakikası farketmeksizin süper hidrofobik yüzey özelliği kazanmışlardır. SA ile modifiye olamayan AZ31B örneklerinde kaplamalarda kırıklar olduğu görülmüştür . SA ile modifiye olan örneklerde ise kırık ve çatlaklar bulunmamaktadır. Stearik asidin organik yapısı kaplamada ki küçük çatlakların sayısını azaltmaktadır. Kaplanan örneklerde stearik asitin yüzeyden salınıp, korozyona uğraması 100 saat sonra gerçekleşmiştir. Yüzeyden salınan stearik asit yerine klor iyonlarının alaşıma giriş mekanizması şu şekilde açıklanır; süperhidrofobik yüzey oluşumu sırasında meydana gelen porlarda sıkıştırılan hava yerine iyonların içeri girdiği söylenmektedir (Liu vd , 2020).

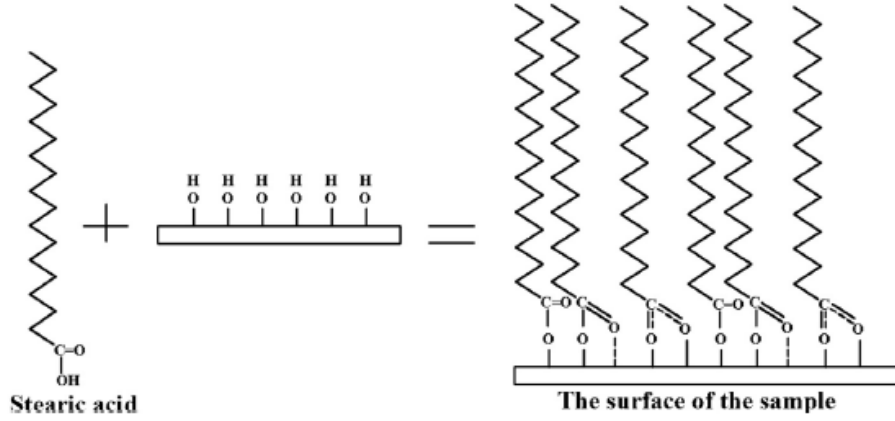
She ve ark, 2013'de yaptıkları çalışmada elektro depolama metoduyla AZ91D alaşımlarını nikel ile kaplamışlardır. Ardından, alaşım örnekleri stearik asite daldırılarak farklı koroziyon medyalarda ve atmosfer şartlarında korozyona olan dayanımları ölçülmüştür. Nikel ile AZ91D alaşımları kaplanırken elektro depolama zamanı artırıldıkça kaplama yüzeyinin dokusu pürüzlü ve kozalak görünümünde bir şekil almıştır. Kaplanmış AZ91D numunelerinin yüzeyleri, zamanla birlikte daha da pürüzlü hale gelip, süper hidrofobik karakter yapısına ulaşmıştır . Nikel ile kaplanan AZ91D alaşımları stearik aside batırıldıktan sonra farklı koroziyon medyalarda korozyona uğramaları test edilmiştir. Buna göre, yüksek konsantrasyonlu NaCl koroziyon

çözeltisinde bile kaplı AZ91D alaşımları stabilitesini koruduğu gözlenmiştir. Bunun yanında kaplı AZ91D alaşımları, bir başka koroziif medya olan H_2SO_4 de bile 24 saat boyunca stabilitesini muhafaza edip, süper hidrofobik karakter yapısını korumuşlardır. Ancak sodyum hidroksit (NaOH) solüsyonunda; stearik asidin NaOH ile reaksiyona girmesi sonucu 3. saat sonunda WCA derecesi yavaş yavaş düşmeye başlamaktadır. Farklı koroziif medyalarda bile nikel ile kaplanan, stearik asitle modifiye edilmiş AZ91D alaşımlarının, korozyona olan direncinin yüksekliğini ve stabilitesini koruduğu anlaşılmıştır (She ve ark, 2013).

Chu ve ark, 2014'de yaptıkları çalışmada, AM60B magnezyum alaşımları, kobalt ve çinko metallerini barındıran kolin klorür süspanse çözeltisi kullanılarak, elektro depolanmasını gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra Zn-Co ile kaplanan magnezyum alaşım stearik asitle modifikasyonu yapılmıştır. Modifikasyon sonucu kaplı alaşımlar, süper hidrofobik hale gelip korozyon dışında da, mekanik olarak dayanıklı hale geldiği kanıtlanmıştır. Magnezyum alaşımlar, çinko ve kobalt ile kaplandıklarında dış yüzeyleri düzensiz mikro ve nano gözenek yapılarından oluştuğu gözlenmiştir. Çalışmada, kaplanan alaşım örneklerinin, SA ile modifiye edilmeden önce ve sonra WCA açısı ölçümü yapılmıştır .SA ile modifiye edilmeden önce kaplı magnezyum alaşımların düzensiz pore yapılarına sahip olduğu ancak hidrofilik yüzey karakterinde oldukları ortaya çıkmıştır. Kaplı alaşımlar ,SA ile modifiye edildiklerinde WCA açıları 150° üstüne çıktığı kaydedilmiştir. SA ile modifiye edilen kaplı magnezyum alaşımlar, 30 saat boyunca suyun altında bırakılsa da WCA açıları stabil kalmıştır. Suyun altında 80 saat kalan kaplanmış, SA ile modifiye edilmiş magnezyum alaşımların WCA değerlerinin yavaş yavaş düşme gözlenmiştir (Chu vd, 2014).

Liu ve ark ,2014'de yaptıkları çalışmada, elektro depolama metoduyla atmosfer şartları altında 10 hafta kadar süre süper hidrofobik halde kalabilen kaplanmış magnezyum alaşım üretmeyi başarmışlardır. Çalışmada, AZ91D magnezyum alaşımları, nikel elementiyile elektro depolama metodu kullanılarak kaplanmışlardır. Daha sonra, kaplanan AZ91D alaşımları, stearik asit ile modifikasyona uğratılmıştır. Modifikasyon işlemi sonucu alaşım yüzeyleri, süper hidrofobik hale dönüşmüştür. SA ile kaplanmış AZ91D alaşımlarının yaptığı kimyasal bağ kompozisyonunda, kendiliğinden bağ oluşturma (self-assembly) mantığı esasına dayanmaktadır. İki dişli bağlantı denilen “bidentate” yani SA da ki ligand bağlanma grupları, magnezyum metallerini kendi

yapısına eklemektedir. Stearik asitte bulunan karboksil grubu, magnezyum yüzeyindeki OH gruplarına bağlanmaktadır. (Şekil. 23 de gösterilmektedir) Modifikasyonun kimyası bu şekilde açıklanmaktadır (Liu vd ,2014).



Şekil. 23 Nikel ile kaplanmış magnezum alaşımının Self-assembly oluşum şeması (Liu vd ,2014)

Zhang ve ark, 2019’ da magnezyumun katodik kaplanması sonucu elde edilen $Mg(OH)_2$ kaplama ürününün, süperhidrofobik hale getirilmesi hakkında çalışma yürütmüşlerdir. Magnezyumun kendi film tabakası oksitlendirilerek elektro depolama ürünü olarak yararlanılmıştır. $Mg(OH)_2$, SA ile modifiye edildiğinde, statik temas açısı, sıcaklık ve SA’nın konsantrasyonu gibi değerler, $Mg(OH)_2$ yüzey hidrofobitesinde oluşan değişimler incelenmiştir. SA konsantrasyonu artırıldığında, paralel olarak magnezyumun WCA açısı artmıştır. Ancak bir zaman sonra stabil kalarak lineer devam ettiği görülmüştür. Bu değişim durumu, SA içinde daldırılma periyod zamanı ve sıcaklık içinde geçerlidir. Her iki parametrik değer için, SA ile modifiye edilmiş $Mg(OH)_2$, metalinde, WCA değeri önce artmış fakat belirli eşik değeri geçtikten sonra WCA değeri düşmeye başlayıp stabil olarak devam etmiştir. Bu pencereden bakıldığında $Mg(OH)_2$ ile kaplanan magnezyumun, SA ile modifikasyonunda eşik değerlere (optimum) göre deney yapılması gerektiği anlaşılmıştır. Korozyon testine bırakılan örneklerde, katodik kaplanan ve SA ile modifiye edilen magnezyum örneklerinin, sadece kendi film tabakasına sahip kaplanmamış örneklere nazaran, korozyona direnci, 8 kat fazla olarak bulunmuştur. Çalışmadan çıkarılacak sonuç, sadece katodik kaplama yapılan magnezyum

örneklerinin SA ile modifiye edilmesi bile yüzey hidrofobitesini artırıp korozyona olan direnci sağlamakta yeterli olmaktadır (Zhang.Y vd, 2019).

Zhang,Tang ve ark, 2019'da yaptıkları çalışmada magnezyum plakaları, anodik oksidasyona uğratıp, magnezyum nitrat ve kalsiyum nitratla kaplamışlardır. İkinci basamakta ise anodik oksidasyona uğrayan magnezyum alaşımları, bu sefer elektro depolama yöntemiyle kalsiyum nitrat ve stearik asit ile tekrar kaplamışlardır. Kaplama sırasında değişen voltaj değerlerine (20, 50, 100 V) göre kaplama yapılmıştır. Bu değerlerin, kaplama sonunda korozyon direncine olan yansımaları gösterilmiştir. Anotlanan magnezyum alaşımlarda, birçok kırık ve çatlaklar oluşmuştur. Üzerine kalsiyum stearat bileşiği ile kaplama yapıldığında kırıkların azaldığı anlaşılmıştır. Voltaj artırılmasıyla beraber kaplama yüzeyinde çeşitli girinti ve çıkıntılar oluşmaya başlamıştır. Pürüzlü yüzeyin boyutu genişlemiştir. Magnezyum alaşımda voltajla birlikte yüzeyin çekirdeklenmesi ve kaplama ürünlerinin partiküllerinin büyümesi gözlenmiştir. Aynı şekilde voltaj artmasıyla yüzey pürüzlülüğü ile birlikte WCA değeri (hidrofobite) de yükselmektedir. Örnekler SBF sıvısına batırılmıştır. SBF içinde batırılma zamanı arttıkça hidrofobik yüzey, hidrofilik yüzey dönüşmüştür. 100V da kaplanan alaşımların, SBF içinde bırakılıp dayanım süreleri, 50V da kaplanan alaşımların dayanım sürelerine oranla daha düşüktür. Nedeni 100V'da kaplama yapılırken, kaplama yüzeyinin çekirdeklenerek büyümesi daha hızlıdır. Bu hızlı büyüme de çatlaklar oluşmuştur. Oluşan çatlaklardan da SBF içeriğindeki agresif iyonlar kaplanmış alaşıma sızdığından korozyona olan direnç düşmektedir (Zhang, Tang vd, 2019). Tüm bu parametrik veriler düşünüldüğünde, elektro depolama da voltaj önemli bir değer oluşturmaktadır. Yüksek voltajda kaplama materyalinin çekirdeklenip büyüme oranının değişmesi, kaplamanın morfolojisi ve korozyona uğrama oranını etkilemektedir.

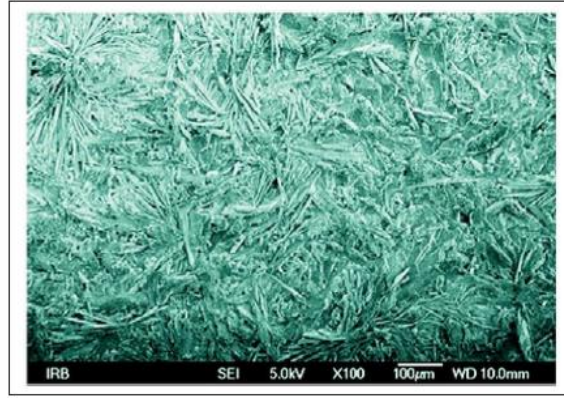
Elektro depolama metodunda, elektroliz süspansiyon kaplama sıvısında bazı literatür örneklerinde stearik aside alternatif olarak miristik asit kullanıldığı görülmüştür. Miristik asitten kısaca bahsetmek gerekirse, stearik asit gibi doğal kaynaklardan elde edilen uzun karbon zincirlerine sahip doymuş yağ asididir. Hindistan cevizi ve hurma çiçeğinin yağlarından elde edilir(Tholstrup vd, 2003). Magnezyum alaşım yüzeylerinin süper hidrofobik hale getirip, uzun karbon zincirleri sayesinde yüzey enerjisini söndürmek amacıyla miristik asit kullanılmaktadır. Miristik asidin literatür

de magnezyum ile birlikte kullanıldığı çalışma sayısı sınırlıdır. Ancak süper hidrofobik/hidrofobik yüzey elde edilmesinde, magnezyum alaşımların farklı alternatif çözeltilerle kaplanması tartışılacağı için miristik asitle yapılan çalışmalara değinilecektir. *Liu ve ark, 2015*'de yaptıkları çalışmada, miristik asit ve seryum nitrati kaplama çözeltisi olarak kullanmışlardır. Çalışmada, magnezyum alaşımlar seryum miristat süspansiyonu ile kaplanıp, yüzey hidrofobikliğine göre korozyona olan davranış modelleri tartışılmıştır. Çalışmada seryum miristat, EPD metoduyla magnezyum alaşımlara 10V-40V arası voltajla kaplanması yapılmıştır. Voltaj artırılmasıyla, hiyerarşik yapıda, levhaya benzer düzgün dağılımlı şekiller elde edilmiştir. Kaplama şekli tomurcuk benzeri olması ,aralara daha fazla hava sıkıştırılmasını sağlamıştır. Bu durum yüzeyin otomatik olarak WCA açısını yükseltip, kayma açısını (SA) düşürmüştür. Kaplanmış örnekler, korozyon medya içine daldırıldığında hava keseleri sayesinde içeri agresif iyon girişi engellenmiş olmaktadır (Liu vd, 2015). Aynı çalışma grubu, *Liu,Yan ve ark, 2017*' de biyoimplantlarda kullanılan, TZ51 biyo parçalanır magnezyum alaşımlarını elektro depolama metodu yardımıyla, miristik asit ile kaplamışlardır. Böylece magnezyum alaşımları, klinik uygulamalarda korozyona karşı dirençli hale getirmeye çalışmışlardır. Bir önceki çalışmalarında kullandıkları, seryum miristatı kaplama süspansiyonu olarak bu çalışmalarında da, değerlendirip süperhidrofobik yüzey elde etmeye çalışmışlardır. Ancak bu çalışmalarında kaplanmış magnezyum alaşımı biyo implant olarak kullanımının uygunluğunu göstermek için SBF de bekletmenin daha doğru olacağını düşünmüşlerdir. TZ51 alaşımlarını elektro depolama ile kaplarken farklı zaman aralıklarında kaplama yapmışlardır. Elektro depolama da seryum miristat magnezyum alaşımın yüzeyinde elektrik alanı yardımıyla kristal yapı oluşturmuştur. Depolama zamanı arttıkça hiyerarşik mikro-nona yapılar gelişmiştir. Ancak depolama zamanı çok fazla tutulduğunda bu sefer mikro yapılar çok fazla genişlediği ve kaplama yapısını bozduğu görülmüştür. Kaplanmış ve kaplanmamış TZ51 alaşımları SBF içine bırakıldıklarında kaplanmış alaşımlar, süper hidrofobik yapıdan ötürü oluşan hava yastıkları sebebiyle SBF iyonlarının içeri girişini engellemişlerdir (Liu, Yan vd, 2017).

Tez çalışmasına ilk başlarken , magnezyum alaşımların elektro depolama yöntemiyle kaplanıp pratik uygulamalarda implant olarak kullanımının önünü açmak olduğu, çalışmanın amaçlarından biri olarak belirtilmiştir. Tezin amacı magnezyum

alaşımlardan, biyo implant oluşturmak değil, biyoimplant malzemesi olarak kullanılan magnezyum alaşımların korozyona olan hasasiyetinin giderilmesi için çalışma yürütülmüştür. Bu sebeple literatür taramasının bu kısımdan sonra biyomedikal alanda kullanılan magnezyum alaşımların korozyona olan direncinin iyileştirilmesi için yapılmış olan araştırmaların incelenmesi uygun bulunmuştur.

Škugor ve ark, 2019' da yaptıkları çalışmada, magnezyum alaşım yüzeyine stearik asit ve hidroksi apatit (HAP) bileşikleriyle elektrodepolama kaplama yapmışlardır. EPD metoduyla alaşımların kaplanmaları sırasında, kendi kendine düzenleme ve tabaka oluşturma mekanizmalarını incelemişlerdir. Stearik asit gibi karboksil uçlu grupların, kendine bağlanan kalsiyum fosfat gruplarını domine etme, yönlendirip elektrodepolama sırasında tabaka oluşturma gibi etkileri mevcuttur. Stearik asit gibi kendi kendine düzenlenen grupları içeren asitlerle yapılan düzenleme işlemine self assembled monolayers (SAMs) adı verilmektedir. SAMs tekniği ile, bu grupların son mono tabakalarında ki polar kafa elemanları ile yüzeyi etkileyip, yüzeye grup bileşik yükleme işleminde kullanılır. Bu polar kafa grubunda bulunan bileşikler, yüzeyde oluşan oksit tabaka ile etkileşime girer ve yüzeye istenilen kaplama için hazır hale getirirler. Magnezyum alaşımlar, SAMs oluşumunu sağlamak maksadıyla, SA içine daldırılmaktadır. SAMs mekanizmasıyla alaşımlara, kalsiyum fosfat bileşiğinin elektrodepolanması yapılmaktadır. SA ile modifiye edilip, HAP ile kaplanan alaşımlarda yoğun kristal tabaka oluşumuna rastlanmıştır. SEM görüntülerinde yüzeyde kaplanma şeklinin, iğnemsî yapılardan oluştuğu ve bu yapıların kalsiyum fosfat kristalleri olduğu anlaşılmıştır. Solüsyonda ki Ca^{+2} molekülleri $-COOH$ tarafına çekilmektedir. Böylece SA'nın aşırı doymuş yağ asitleri negatif yüzeye yaklaşmaktadır, yeni oluşum karboksilli Ca grupları tüm yüzeye dağılırlar. Oluşan bariyer yapısı organik asitleri barındıran biyo seramik yapısı halini almıştır. Bu çalışma HAP kaplanan yüzeylerde oluşan, minerilizasyonu anlatmak amacıyla verilmiştir (Škugor vd, 2019).



Şekil. 24 SA-HAP, SAMS metoduyla kaplanması sonucu SEM görüntüsü (Şkugor ve ark, 2019)

Wen ark, 2009’da yaptıkları çalışmada, AZ31 alaşımlarını katodik elektro depolama metoduyla HAP ile kaplanmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada HAP ile katodik kaplanan AZ31 alaşımları, alkali uygulamaya maruz bırakılmıştır. Kaplama sonucu, SEM görüntüleri incelendiğinde kasımpatı şeklinde kaplama morfolojisi elde edilmiştir. SEM görüntüsünde hem dikalsiyum fosfat ve HAP beraber bulunmaktadır. EDS analizinden çıkan oranlara göre alakli solüsyon ile müdahale ile dikalsiyum fosfat bileşiğinin HAP çevirimi meydana gelmiştir. Korozyon testinde, alkali solüsyon kullanılarak kaplanan alaşımların korozyona olan direnci artırmıştır. SBF içinde HAP kaplı alaşımlar, 30 gün bekletildiğinde, parçalanmanın ilk günlerde hızlı daha sonra yavaşladığı görülmüştür. Bunun nedeni alaşımların kaplamasında kalsiyum-fosfat-magnezyum depolama ürünleri, kaplmadan içeriye Cl^- iyonlarının girişini engellemektedir. Korozyonun yavaş ilerlemesinin bir nedeni de ara yüzeyde fazlaca Mg^{+2} iyonu bulunduran alaşımlarda kalsiyum-fosfat-magnezyum depolama ürünlerinin artması bariyer görevi görmesini sağlar. Alkali solüsyon ile yüzeye müdahale yapıldığında, yüzey iğnemsı bir morfolojiye sokulmaktadır. Bu durum, HAP depolanmasını destekeler ve artırmaktadır (Wen vd, 2009).

Zhang ve ark, 2012’de yaptıkları çalışmada, AZ91D magnezyum alaşımlarını öncelikle HAP ile elektro depolama metoduyla kaplandıktan sonra stearik asitte bekletmişlerdir. HAP ile kaplamada örneklerin ilk önce kristalize oldukları anlaşılmıştır. SA ile müdahale edilmesiyle kristalizasyonun bozulmadığı gösterilmiştir. Korozyona olan direnci ölçen EIS testinde, HAP ve SA ile kaplanan magnezyum örneklerinin korozyon olan direnç frekanslarının, sadece HAP ile

kaplanan magnezyum alaşımların korozyon olan direnç frekanslarından daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır (Zhang vd 2012).

Tang ve ark, 2013'de yaptıkları magnezyum alaşımlarının kaplama çalışmasında, magnezyum-zirkonyum içerikli alaşımların bir kısmı MAO tekniği kullanılarak, potasyum florür, sodyum silikat ile kaplanmıştır. Alaşımların diğer bir kısmı ise, çalışmada ismi verilmeyen solventlerle EPD metoduyla ayrıca kaplanmıştır. Kaplanan örnekler, in vitro çalışması olarak farlerin defektli bölgelerinde implant malzemesi olarak denenmiştir. EPD ve MAO uygulaması ile kaplanan implantların birbirinden ayrı olarak, farlerde implantasyon sonrası, mineral yoğunluğu test edilmiştir. MAO uygulaması sonucu minerel kaybının, sadece EPD uygulmasına oranla daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sebeple MAO metodu, implantasyonda EPD'ye oranla malzemenin korozyona olan direncini düşürebildiği sonucu çıkarılabilir (Tang vd, 2013).

Wu ve ark, 2010'da yaptıkları çalışmada, hem kemik gelişimini destekleyen HAP malzemesini hem de HAP'in magnezyum alaşıma sabitlenmesini sağlayan kitosan polimerini iki farklı teknikle, kullanmaya karar vermişlerdir. Çalışmada, MAO tekniği kullanılarak, AZ91D alaşımı içeriği flor, fosfat ve silikat içeren bileşiklerle kaplanmıştır. EPD metoduyla, kaplanmış alaşımlar, etanol-HAP ve HAP/kitosan-asetik asitli süspanse çözeltileriyle tekrar kaplanmıştır. Metal yüzeye seramik malzemelerin yapışması sırasında oluşan güçlük, çalışmada kitosanlı süspansiyonların konsantrasyonlarının arttırılmasıyla aşıldığı görülmüştür. Önemli noktalardan biri de sadece etanol-HAP ile oluşan kaplama örneklerinin çatlaklarla dolu olmasıdır. EPD sırasında sadece etanol-HAP süspansiyonlarının, katottan gaz çıkışını engellediği görülmüştür. Süspansiyonun konsantrasyonu ile birlikte artan viskozite sebebiyle partiküllerin hareketinin sınırlandırılmasından dolayı çatlakların oluştuğu fikrine varılmıştır. Kitosan-HAP'li süspansiyonlarda kaplama sonucunda çok fazla gözenek oluşumu meydana gelmiştir. Bu durum; EPD sırasında gaz emisyonunun rahat olmasını sağlamaktadır. Böylece, kaplamada çatlaklar oluşmamıştır. Bir başka sebep olarak da kitosan-HAP kaplama yüzeyinin enerjisini düşürüp çatlak oluşumunu engellediği düşüncesidir. Korozyon testinde, PBS solüsyonunda, örnekler bekletildiğinde, örneklerin kaplama tabakalarında dikalsiyum fosfat dihidrat ve HAP olması beklendiğinden, kemikleşmenin ilk ayağı olan bu bileşiklerin varlığı, HAP/kitosan-

asetik asitli kaplamalarda görülmüştür (Wu vd, 2010). Bu çalışma kaplama tekniklerinin dışında, kemik biyo implantlarında, magnezyum alaşımların kaplanmasında seramiklerle birlikte polimerlerden de yararlanılmasının faydalı olacağını göstermektedir.

Antoniac ve ark, 2020'de yaptıkları çalışmada değişken içeriklere sahip magnezyum-çinko-manganez alaşımlarının, HAP ile EPD metodu kullanarak kaplanmasını gerçekleştirmişlerdir. Kaplamadan önce ve sonra mekanik olarak biyoparçalanma (korozyon) zamanın ayarlanmasını incelemişlerdir. Çalışmada, bazı magnezyum alaşım örnekleri EPD metoduyla HAP ile kaplanmıştır, bazı örnek alaşımlar ise kaplanmamıştır. İki ayrı alaşımın SBF içinde bekletilip degradasyonuna bakıldığında, burada metal alaşımların içeriklerinin, matriks yapısı, tanelerinin boyutları ve morfolojilerinin önemi ortaya çıkmıştır. HAP kaplı örneklerin korozyona olan direncinin daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Çalışmada iki ayrı alaşım kullanılmıştır. Birinin içinde kalsiyum bulunmazken, bir diğer alaşımda kalsiyum olup, daha az çinko bulunmaktadır. Alaşımların içerikleri sebebiyle özellikle kalsiyum olanlarda, farklı mikro ara fazlar bulunduğu için daha fazla hidrojen gazı dışarı salınımı olmaktadır. Ayrıca, kalsiyumlu alaşımlarda, ana matriksinden bağımsız küçük parçalar halinde elementlerde olması sebebiyle SBF içinde daha hızlı degradasyona girmektedir. Bu sebeple alaşımın içeriği korozyon hızını kontrol etmekte önemli bir faktördür (Antoniac vd, 2020).

Magnezyum alaşımlar son yapılan çalışmalarda HAP dışında polimerler, proteinler ve çeşitli mineral karışımları ile EPD metoduyla kaplanmaları yapılmıştır. Magnezyumun degradasyonun ayarlanması ve şuana kadar bilinen malzemeler dışında kaplanması incelendiğinde farklı literatür örnekleri mevcuttur. Bunlardan biri de, magnezyum alaşımların minerallerle kaplanmasıdır. *Razavi ve ark, 2014* 'de yaptıkları çalışmada, MAO ve EPD yöntemlerini beraber kullanarak, magnezyum alaşımların üzerine akarmenit süpansiyonun kaplamasını yapmayı başarmışlardır. Akarmenit bir biyo seramik türüdür. Kaplama sonucu akarmenit ile kaplanan alaşımların, korozif ortam davranışı ve degradasyon zamanı değerlendirilmiştir. Çalışmada, ilk önce MAO yöntemiyle, üzerlerinde okside film oluşturulan magnezyum alaşımlar, akarmenit nano tozları ile süspanse edilip, EPD yöntemiyle üzerlerine tekrar bir tabaka daha oluşturmak üzere kaplanmıştır. Kaplama sonucu, akarmenit sebebiyle alaşımların dış

yüzeyi porlu ve pürüzlü bir yapıya sahip olmuştur. SBF çözeltisinde kaplanan alaşım örneklerinin, korozyona olan dirençleri, kaplanmayan alaşım örneklerine göre daha yüksektir. Kaplanan ve kaplanmayan alaşım örnekleri SBF içinde, 672 saat bekletilmiştir. Kaplanan örneklerde kalın çatlaklar mevcuttur. Çatlakların üstünde tabakalaşma oluşmuştur. Kaplanan örnekler üzerinde oluşan , kalsiyum magnezyum fosfat tabaka korozyona karşı kaplanan örneğin yüzeyini korumaktadır. Bu kalın kırık tabakanın oluşum nedeni, SBF'nin kaplamada akarmenit yüzeyle reaksiyona girip pH değerini yükseltmesi ve akarmenit içeriğinde bulunan elementlerin çözünmeden tabaka oluşturmaları olarak yorumlanmıştır. Bu sebeple SBF çözeltisinde 672 saat kalan örnekler, sahip oldukları kalın kalsiyum-fosfat tabaka sayesinde korozyona uğramaları düşüktür. Ancak kaplanmayan örnekler, ilk saatlerden itibaren hızlıca korozyona uğradığı belirtilmiştir (Razavi vd, 2014).

Akram ve ark, 2020'de yaptıkları çalışmada magnezyum-silisyum-stronsiyum alaşımı üzerine EPD metodu kullanarak, biyoaktif cam/kitosan/jelatin kompozit polimerleri ile kaplama yapmışlardır. Kaplama sırasında voltaj değerleri değişimi ile birlikte, korozyon oranını tespitini araştırmışlardır. Süspansiyon çözelti hazırlanırken, biyo cam üretiminde, tane parçalarının büyüklüğü veya küçüklüğü süspansiyon stabilitesini etkilemektedir. Biyo cam parçaları küçük boyutta üretilmiştir. Küçük taneli çözelti, stabilizeyi pozitif etkilemiştir Peak ,voltaj ayarına göre değerlendirildiğinde; yüksek genişlikte dalga ayarı ile çalışılması ile kaplama sonucu depolanan ürünün miktarında artışa sebep olmuştur. Bunun yanında, yüksek genişlikte dalga ayarı ile çalışıldığında, kaplamanın morfolojik olarak tek form yapısında meydana geldiği gözlemlenmiştir. Korozyon oranı değerlendirildiğinde, kompozit çözeltinin magnezyum alaşımının tüm kısımlarını kavradığı ve tek form yapısında kapladığı görülmüştür. Kaplanan örnek alaşımların, korozyon akım yoğunluğu düşük bulunmuştur. Bu sebeple, korozyona uğrama oranları daha düşüktür. Çalışmada, çözeltinin stabilitesi, korozyon oranını belirleyen faktörlerden biri olduğu özellikle belirtilmiştir (Akram vd, 2020).

Rehman ,2020 ' de yaptığı çalışmada magnezyum alaşımları kaplamak amacıyla zein (prolamin grubu mısır besi dokusuna ait bir proteindir, doku mühendisliğinde kullanılmaktadır) proteinini ve biyo cam kompozitini kullanarak, alaşımları EPD metoduyla kaplanmasını gerçekleştirmiştir. Hazırlanan süspanse kompozit malzemeye kaplanan magnezyum alaşımlar, SBF içinde 3,7, 21 gün bekletilip

korozyon oranı değerlendirilmiştir. Kaplanan alaşımların, SEM görüntülerinde kompozit kaplamada zein sayesinde alaşımın üstünde gözenek yapılarının oluştuğu ancak biyo camın düzensiz dağılımının oluştuğu gözlenmiştir. Gözenek yapısının oluşma nedeni, SBF çözeltisinde, 21 gün bekletilen zein/biyocam ile kaplanan alaşımlarda öncelikle protein polimer yapısında olan zeinin parçalanması sebebiyle oluştuğu düşünülmüştür. Biyocamın yapısında ki, bileşiklerle etkileşime giren SBF solüsyonu, alaşım yüzeyinde HAP kalıntıları oluşturduğu görülmüştür. SBF içinde, kaplanmış örneklerin kalma süresi uzadıkça sermik (kalsiyum, fosfat) yapılı kalıntının yapısı degrade olup, malzemenin korozyona uğrama oranı artmaktadır (*Rehman, 2020*).

7.YÖNTEM

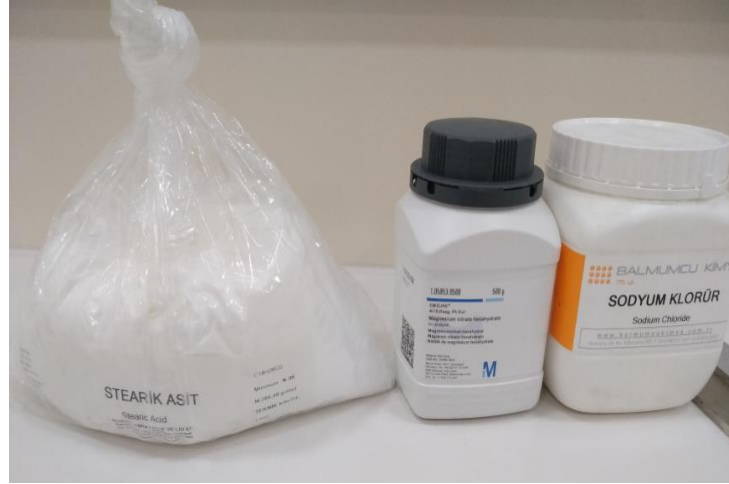
Deneyisel çalışmanın ilk bölümünde, hazır olarak alınan AZ31B magnezyum alaşımının, deneye hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Hazırlama işlemi ardından, AZ31B numunelerinin EPD metodu ile kaplanmaları için gerekli malzemelerin tedariki sağlanmıştır. AZ31B magnezyum alaşımları belirlenmiş olan metoda uygun bir şekilde kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Kaplanması gerçekleştirilen AZ31B numuneleri belirlenmiş zaman aralıklarında korozyona testine tabi tutulmuştur. Korozyon sırasında gerekli karakterizasyon testleri uygulaması yapılmıştır. En son olarak da testlerin değerlendirilmesi ve yorumlanması yapılmıştır.

7.1 Deneyisel Çalışmada Kullanılan Malzemeler

AZ31B magnezyum alaşım plakaları, Nur Plastik Otomotiv Ürünleri Sanayi. Ltd. Sti şirketinden tedarik edilmiştir. Kaplama için kullanılan sarf malzemeler ve kimyasallar Balmumcu Kimya.Ltd .Sti şirketinden temin edilmiştir.

EPD için hazırlanan süspansiyon çözeltide kullanılan malzemeler; %100 Absolute (saf) Etanol (MERCK) C_2H_5OH , Stearik asit (Balmumcu Kimya) $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

, Magnezyum Nitrat Hegzahidrat 500 Gr (Merck) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Magnetik karıştırıcı (Corning 420D-PC), Hassas terazi (Radwag)



Şekil. 25 Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Alaşımları korozyona uğratma amacıyla kullanılan malzemeler: Sodyum klorür (NaCl), DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium); Gibco, %10 FBS, D-glukoz % 4.5 g/l, %1 L-Glutamine, %1 PS (100U penicilline, 0.1mg/ml streptomycin.

AZ31B Magnezyum Plaka Hazırlama Materyalleri;

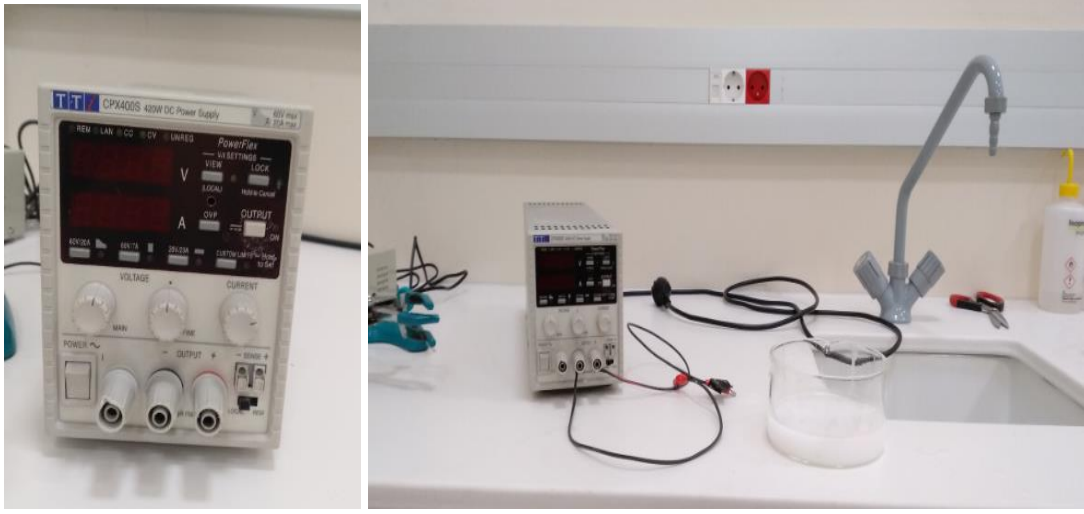
AZ31B Magnezyum Alaşım İçeriği

Alloy	Composition wt %								Mechanical Properties		
	Al	Zn	Mn	Cu	Si	Fe	Ni	Mg	Tensile strength	Yield Strength	Elongation percentage
AZ31B Mg alloy	2.5 – 3.5	0.6 – 1.4	0.2 – 1.0	0.05	0.10	0.005	0.005	balance	262 MPa	179 MPa	8 %

Tablo. 7 Magnezyum Alaşım (AZ31B) içeriği ve Fiziksel Özellikleri (Sevvel ve Jaiganesh, 2016)

Magnezyum plakaları kesmek için elektrikli büyük boy testere, plakaların korozyondan temizlenmesi için 180-800 grid silikon karbid kağıdı, ultrasonik temizleyici İstanbul Medeniyet Üniversitesi'nin ilgili bölümlerinden temin edilmiştir.

AZ31B Kaplama Düzeneği; İletken anot ve katot crocodile (timsah ağızlı) kablolar, DC güç kaynağı (TTİ :CPX400 S420 W), elektro depolama banyosu



Şekil. 26 : Elektro depolama Düzeneği

7.2 YÖNTEM

7.2.1 Numune Hazırlanması

Magnezyum plakalara 4.5 cm boyunda, 0.4 cm yüksekliğinde, 0.9 cm eninde ölçülerle elektrikli testere yardımıyla kesim işlemi uygulanmıştır. Kesilen AZ31B numuneleri depolanmadan önce temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Alaşımın temizleme işlemi; ilk önce 180 P silisyum karbür kağıdı ve daha sonra 800 P lik siliyum karbür kağıdı ile üstlerinde herhangi bir pas kalmayacak şekilde zımparalanarak gerçekleştirilmiştir. Zımparalanan numunelerin üzerinde herhangi bir toz ve korozyon birikintisi kalmaması amacıyla ultrasonik temizleyici yardımıyla farklı solüsyonlar kullanılarak temizleme işlemine devam edilmiştir. İlk önce, iki adet AZ31B alaşım numunesi bir behere alınıp üstlerini kaplayacak kadar distile suya konulup 10 dakika boyunca ultra sonik temizleyicide yıkamaya bırakılmışlardır. Ardından numuneler bir cımbız yardımıyla alınıp, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır. Daha sonra behere %100 susuz etanol eklenip, numunler tekrar, 10 dakika boyunca ultrasonik temizleyicide tüm kirlerinden arındırılmak üzere temizlemeye bırakılmıştır.



Şekil. 27 Ultrasonik temizleyici ve kaplanmaya hazır AZ31B plaka

7.2.2 Elektro Depolama Deneyi İçin Kimyasal Solüsyonların Hazırlanması

Elektro depolama işlemine geçilmeden önce Tablo.8’de gösterilen, konsantrasyonlarda süspansiyon çözeltiler hazırlanmıştır. Solüsyonların hazırlanma işleminde, AZ31B numunleri için SA/Mg⁺² konsantrasyonları (8/1, 10/1,12/1,15/1) olmak üzere, mol değerlerine göre ,stearik asit ve magnezyum nitrat kimyasalları ayrı ayrı hassas terazide tartılıp, deneyde belirtilen susuz etanol içinde çözünmeye bırakılmıştır. Karışım solüsyonları, ayrı ayrı magnetik karıştırıcıda 700- 1050 devirde, 1 gün süre ile çözünmesi sağlanmıştır.



Şekil. 28 Hazırlanmış kaplama solüsyonu

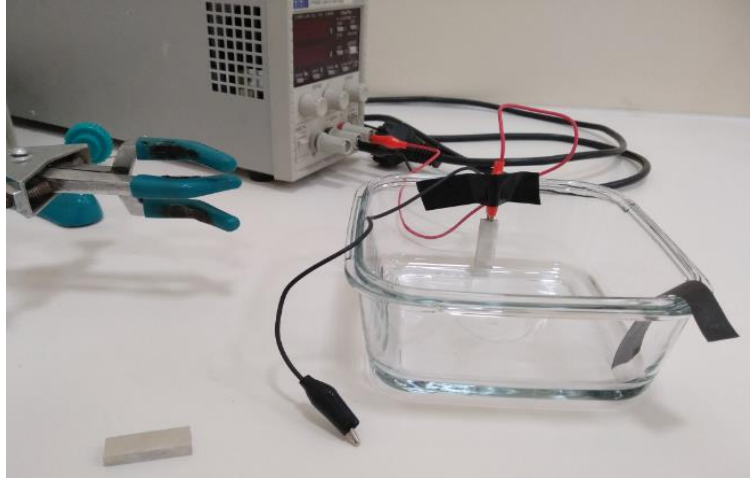
	Stearik asit (mol)	Magnezyum Nitrat (mol)	Susuz Etanol (ml)	SA/Mg ⁺²
K.8.AZ31B	0.03	0.00375	150	8/1
K.10.AZ31B	0.03	0.003	150	10/1
K.12.AZ31B	0.03	0.0025	150	12/1
K.15.AZ31B	0.03	0.5128	150	15/1

Tablo. 8 Hazırlanacak Süspansiyon Konsantrasyonları

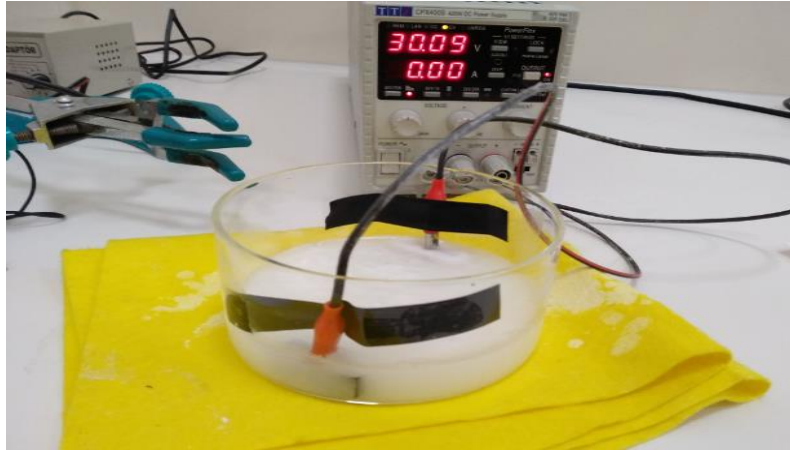
7.2. 3 Elektro Depolama (Elektroforetik Depolama) Düzenegi ve Kaplama İşlemleri

AZ31B numuneleri tablo. 8’ de verilen değerler ile kaplanmadan önce kaplama düzenegi hazırlanmıştır. Ardından gerekli görülen metodoloji çalışmaları yapılmıştır. DC güç kaynağının anot ve katot uçlarına timsah ağızlı kablolar bağlanmıştır. Düzenekte anot üzerinden kaplama yapılması planlandığından güç kaynağının (-) ucuna anot, (+) ucuna ise katot bağlanmıştır. Yapılacak kaplama işleminde anot kaplansa da, katodik elektro depolama işlemidir. Kabloların uçlarına iki adet temizlenmiş AZ31B alaşım numuneleri tuturulmuştur. Her iki numunenin arasında ki mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır. Elektro depolama işlemi için belirlenen süre 30 dakika olarak belirlenmiştir. Elektro depolama ile kaplama işleminde kullanılan potansiyel gerilim 30V olarak belirlenmiştir. Elektro depolama düzeneginin hazırlanmasından sonra belirlenen konsantrasyonlarda ki solüsyonlar elektro

depolama banyosuna 150 ml olacak şekilde konulmuştur. Belirlenen süre ve voltaj değerinde her örneğin ayrı ayrı kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanan AZ31B numuneleri, susuz etanolle yıkanıp ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil. 29 : Elektro depolama Düzeneği



Şekil. 30 Numunelerin kaplanaması İşlemi

7.2.4 Korozyon Deneyi

Kaplanan, AZ31B numuneleri kaplama konsantrasyon değerlerine göre ayrı ayrı beherlere alınmıştır. Her behere, ağırlıkça %3.5 NaCl solüsyonu hazırlanıp, kaplanan

numunler içine atılmıştır. Ayrıca kaplanmamış bir çift AZ31B örneği de yine aynı şekilde, %3.5 NaCl solüsyonuna karşılaştırma yapmak amacıyla bırakılmıştır. Deney planında kaplanan magnezyum alaşım numunelerinin 1. 3. ve 4. hafta olmak üzere karakterizasyon testlerine tabi tutulması planlanmıştır. Karakterizasyon testlerinden biri olan, su temas açısı testi, Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB analiz laboratuvarında gerçekleştirileceği için 1. Hafta korozyona uğratılmış numunelerin kargo ile gönderilmesi sağlanmıştır. Bu sebeple, AZ31B magnezyum alaşım numuneleri tüm konsantrasyonlar için 2 adet hazırlanmıştır. Tezin bir amacı da kaplanmış magnezyum alaşımların biyoimplant malzemesi olarak kullanımının önünü açmak olduğundan, seçilen konsantrasyonlarda kaplanan bir örnek çifti, DMEM sıvısı içinde bekletilip aynı testlere tabi tutulup diğer örnekler gibi aynı süre zarfında korozyona uğratılması sağlanmıştır.





Şekil. 31 Yukarıda ki şekilde, %3.5 NaCl içinde korozyona bırakılmış AZ31B numuneleri altta ki şekilde, DMEM içinde korozyona bırakılmış AZ31B numune çifti

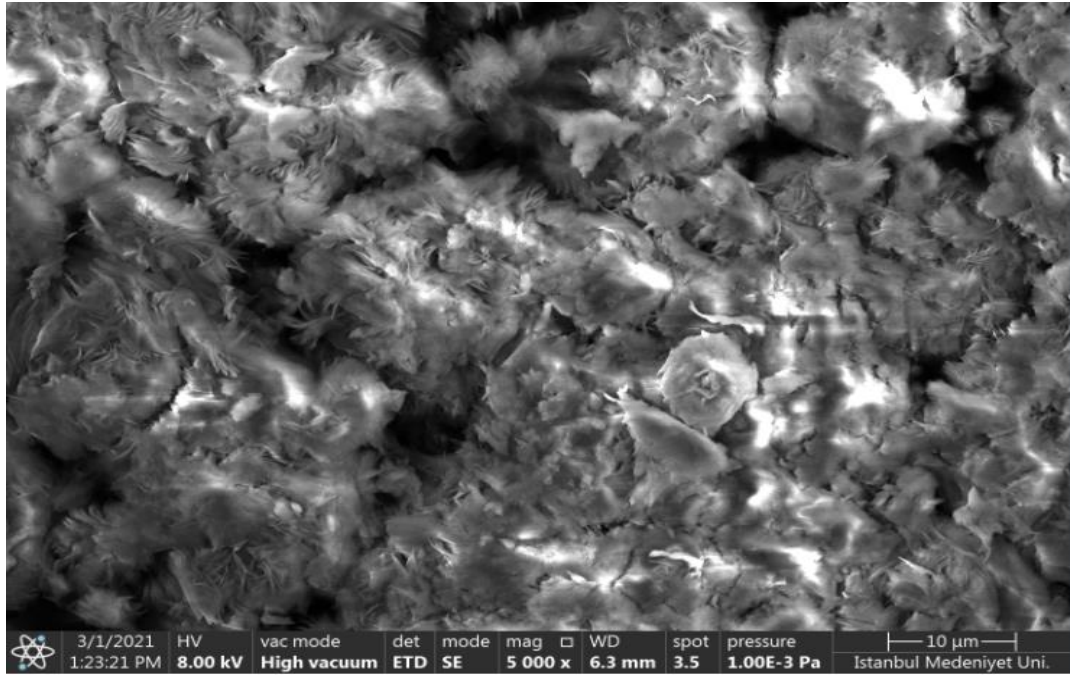
7.2.5 Koroziv AZ31B numunelerinin Karakterizasyon Deneyleri

Kaplanan ve kaplanmayan AZ31B numuneleri 1., 3., 4. hafta yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analizleri yapılmıştır. Ayrıca SEM mikroskobuna bağlı olarak, incelemesi yapılan numunelerin element yüzde oranlarının belirlenmesi amacıyla EDX analizleri yapılmıştır. Bunun yanında numunelerin kaplanması sonucu örneklerin yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla, (Biolin Scientific Attension Theta Flex) su ile temas açısı cihazıyla ölçülmüştür. Numunelerin su ile temas açısı ölçümleri Bursa Teknik Üniversitesi Merlab laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler yapılırken tuzlu suda 1 hafta bekletilmiş kaplanmış ve kaplanmamış numuneler ile birlikte DMEM içinde 1 hafta bekletilmiş numunelerin ölçümleri alınmıştır.

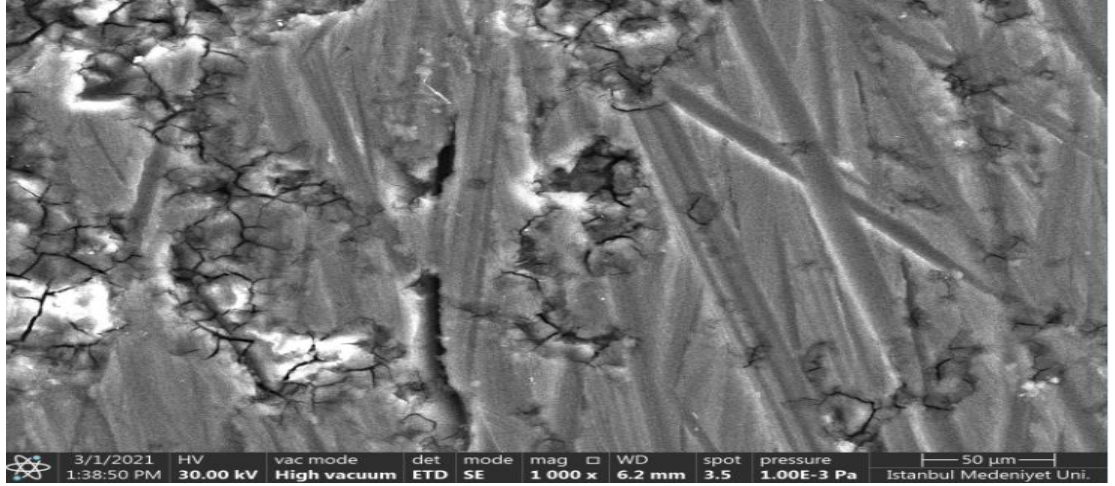
8.SONUÇ

8.1 SEM GÖRÜNTÜLERİ SONUÇLARI

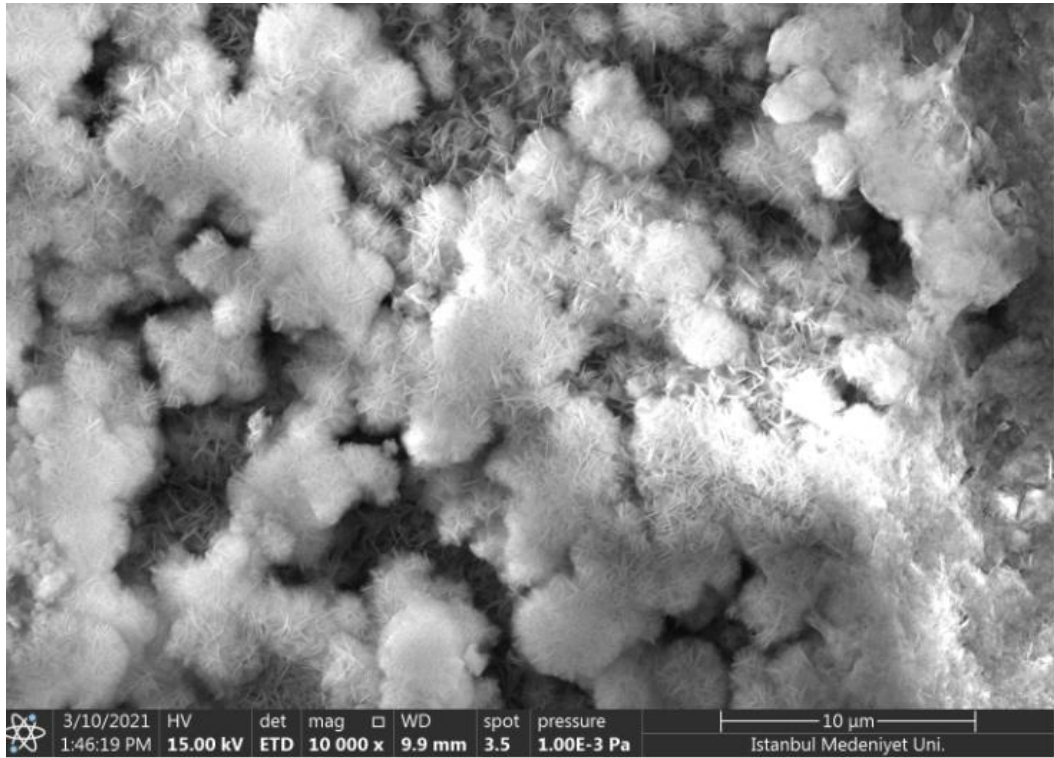
AZ31B kaplanmış ve kaplanmamış numunelerinin SEM çekimleri, çekim şartlarına göre, çekim aralıkları; 1. ve 4. haftanın sonunda, bazı çekimler 1. ve 3. haftanın sonunda yapılması uygun bulunmuştur. Her numune korozi ortamda bekletildikten sonra çekimleri yapılmıştır. Bu çekimlerde katodik elektroforetik depolama yapıldığı için elektro depolama da anotta (-) kaplanan örneklerin çekimleri alınmıştır.



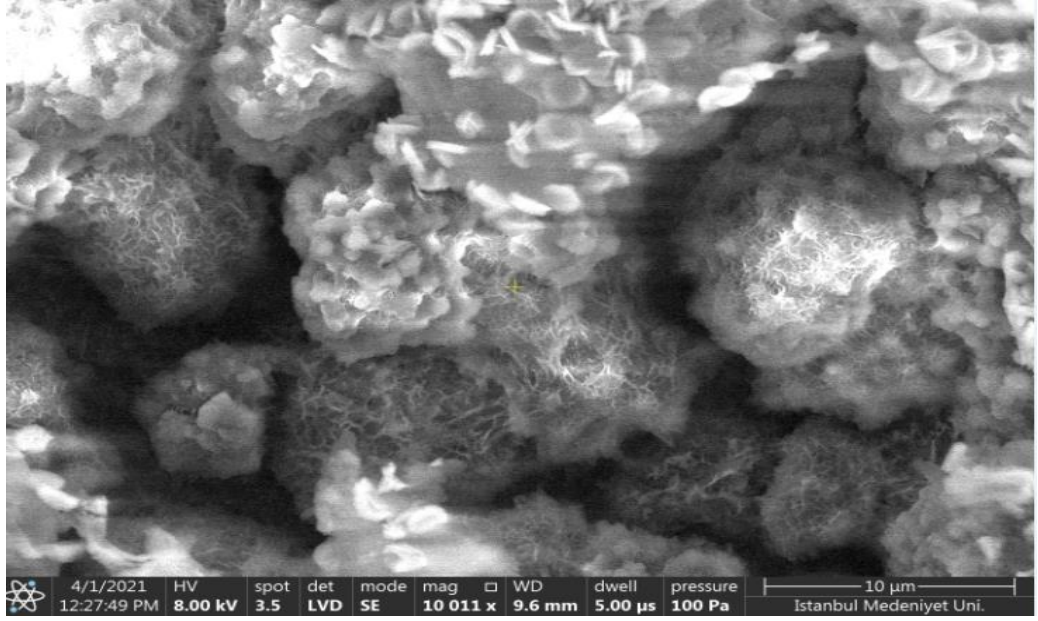
Şekil. 32 SA/Mg⁺²: (8/1) K.8.AZ31B korozi ortamına sokulmamış kaplama yapılmış görüntüsü



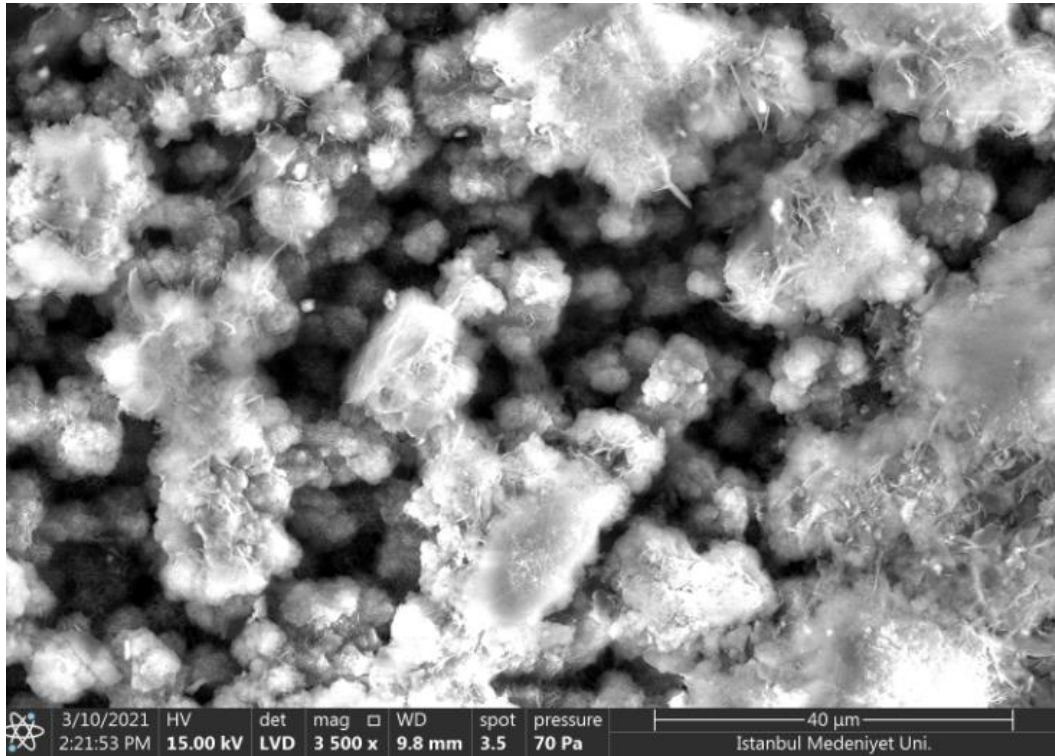
Şekil. 33 SA/Mg⁺² elektro depolama sonrası katot



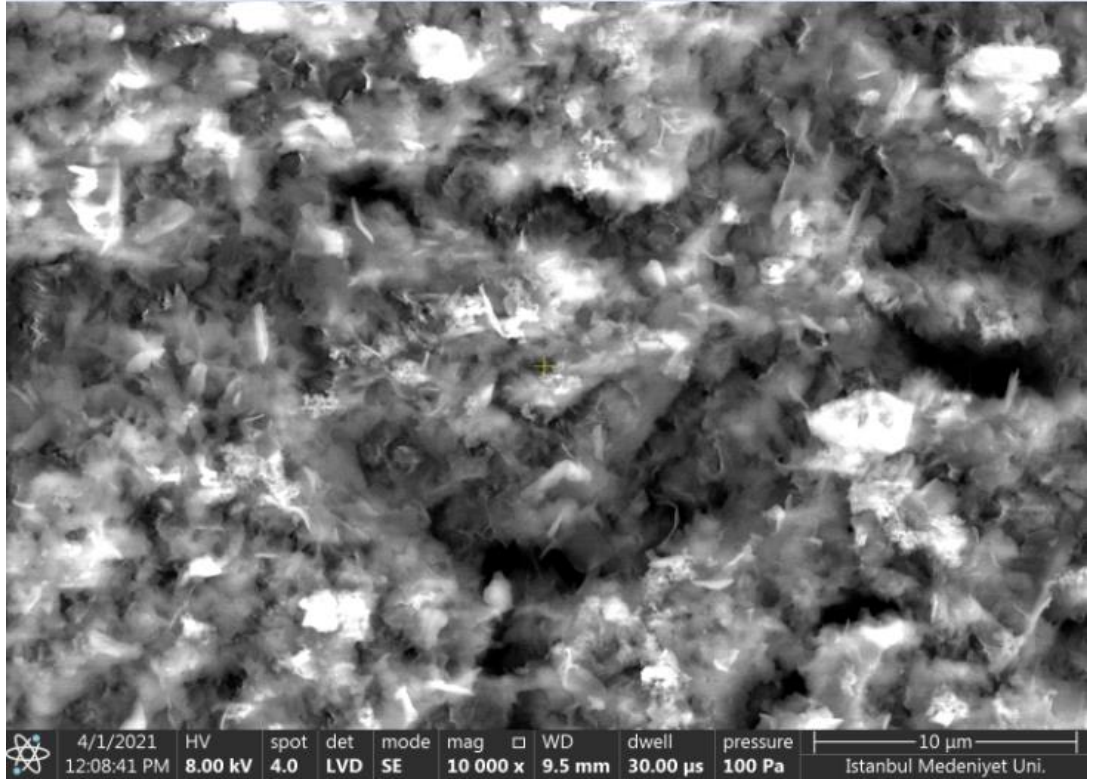
Şekil. 34 SA/Mg⁺² : (8/1) : K.8. AZ31B 2 Hafta oda koşullarında bekleyip 1 hafta boyunca korozi ortamda bekletilmiş görüntüsü



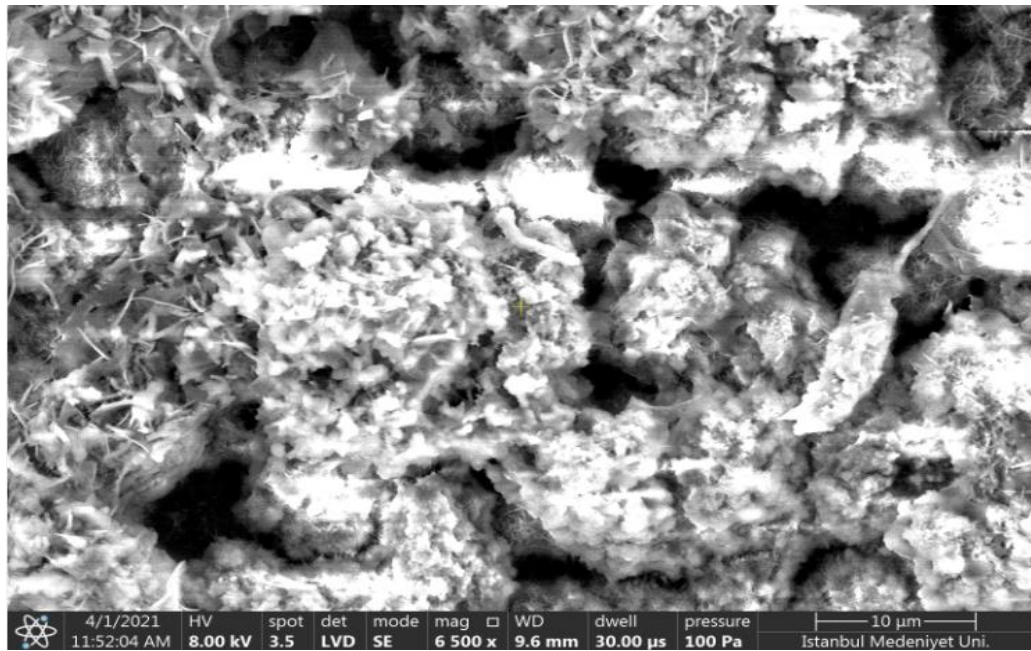
Şekil.35 SA/Mg⁺² : 8/1: K.8.AZ31B 4. Hafta sonunda korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



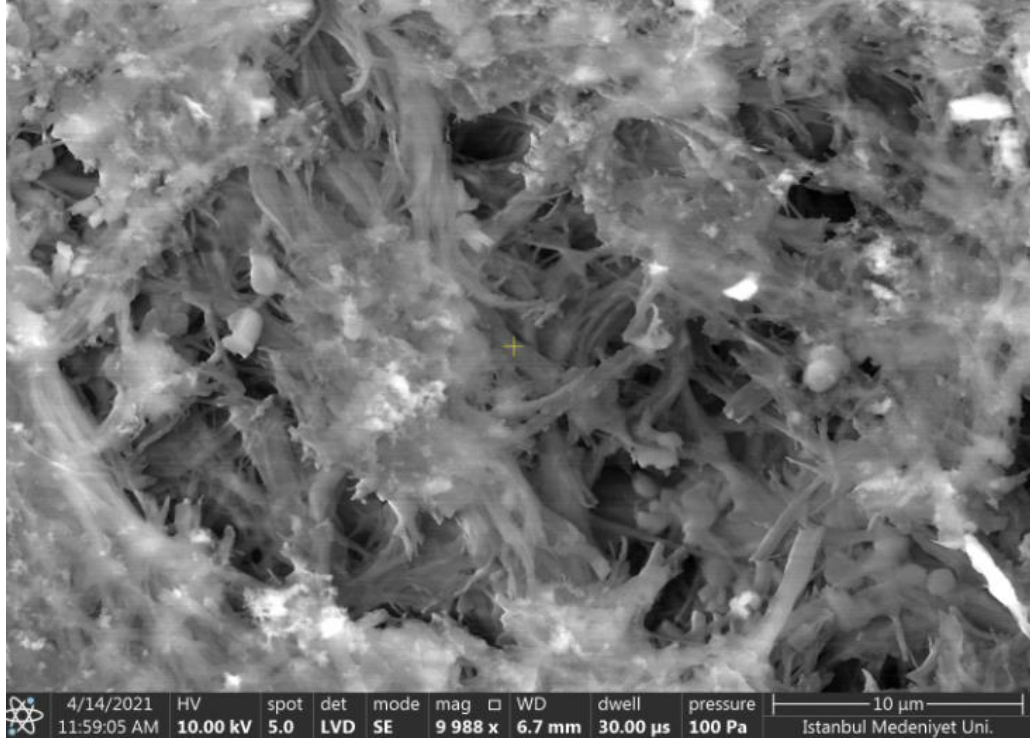
Şekil. 36 SA/Mg⁺²: (10/1) K.10.AZ31B 1. Hafta korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



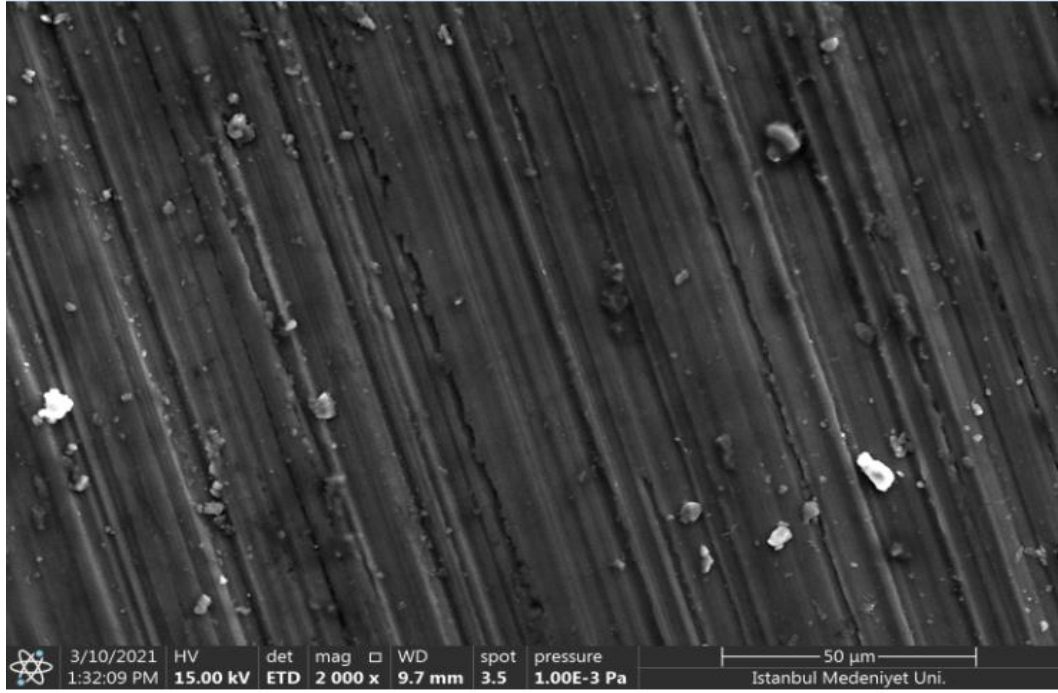
Şekil. 37 SA/Mg⁺²: (10/1) K.10.AZ31B 4. Haftanın sonunda korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



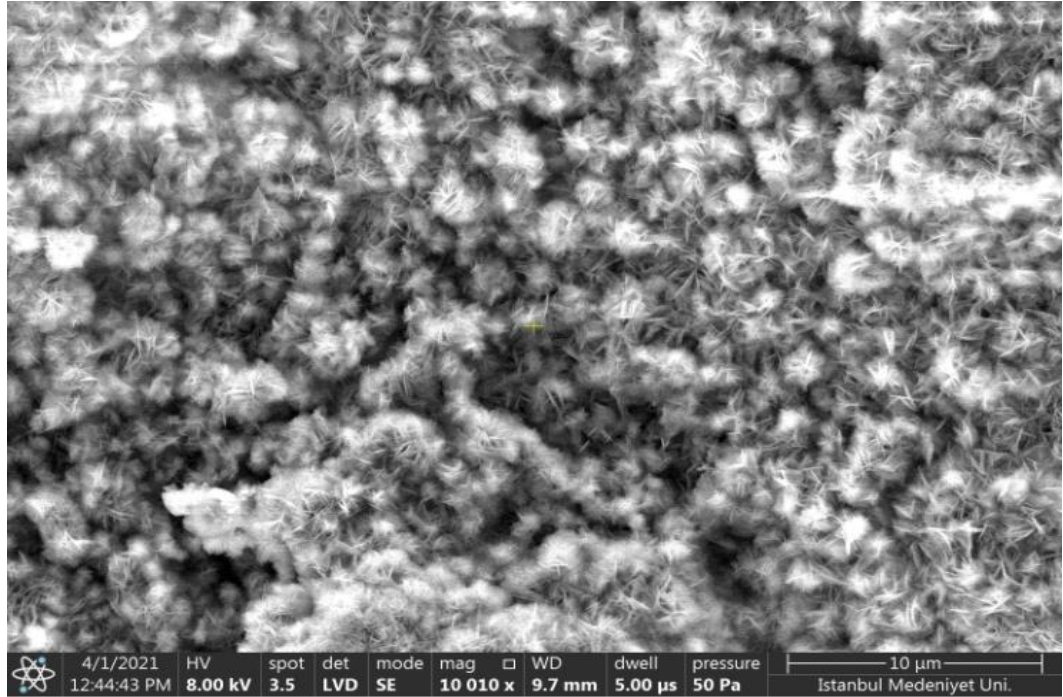
Şekil. 38 SA/Mg⁺²: (12/1) K.12.AZ31B 1. Hafta korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



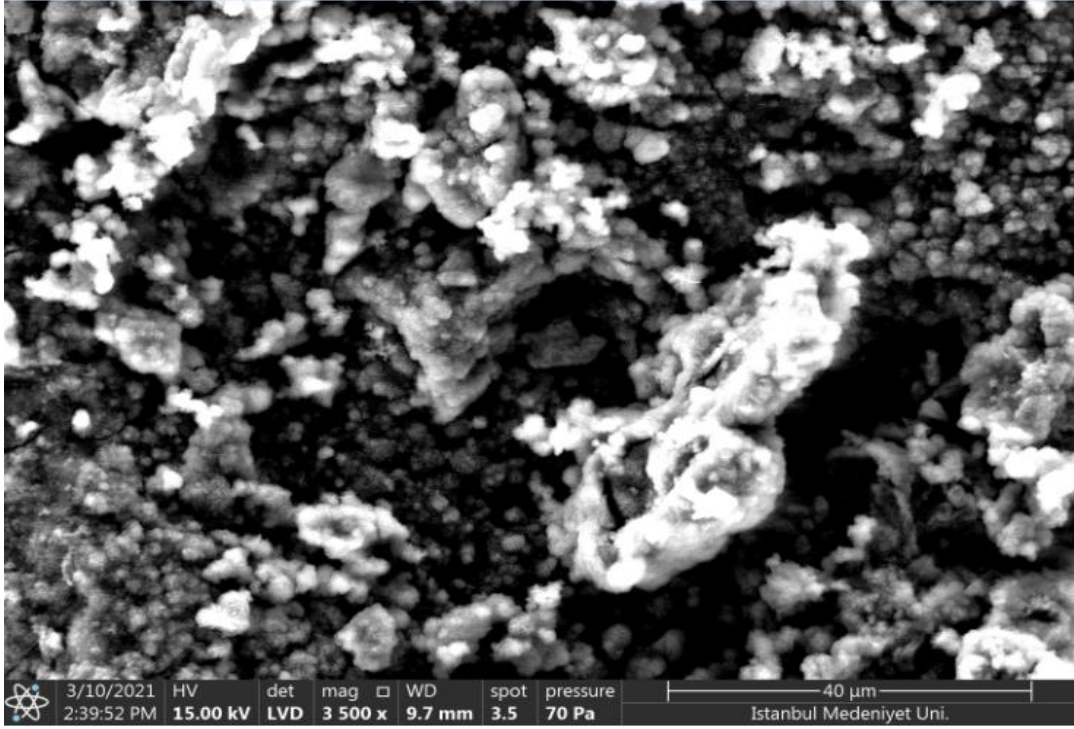
Şekil. 39 SA/Mg⁺² : (12/1) K.12.AZ31B 3. Haftanın sonunda korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



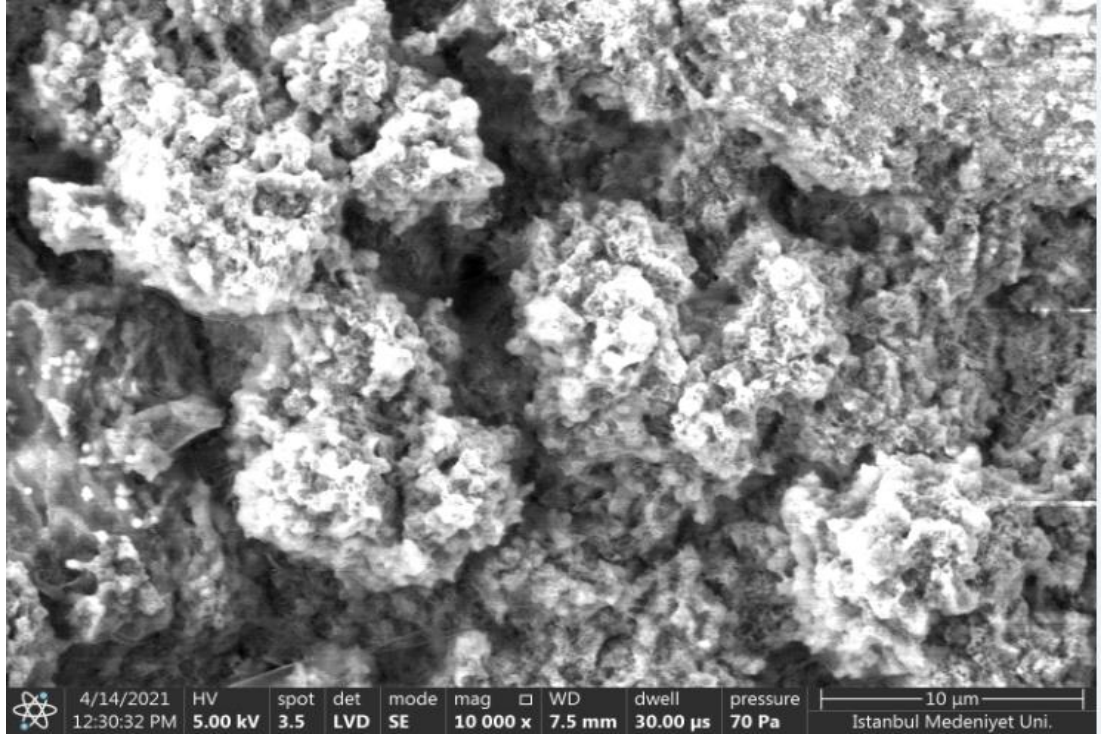
Şekil. 40 K.S.AZ31B 1. Hafta korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



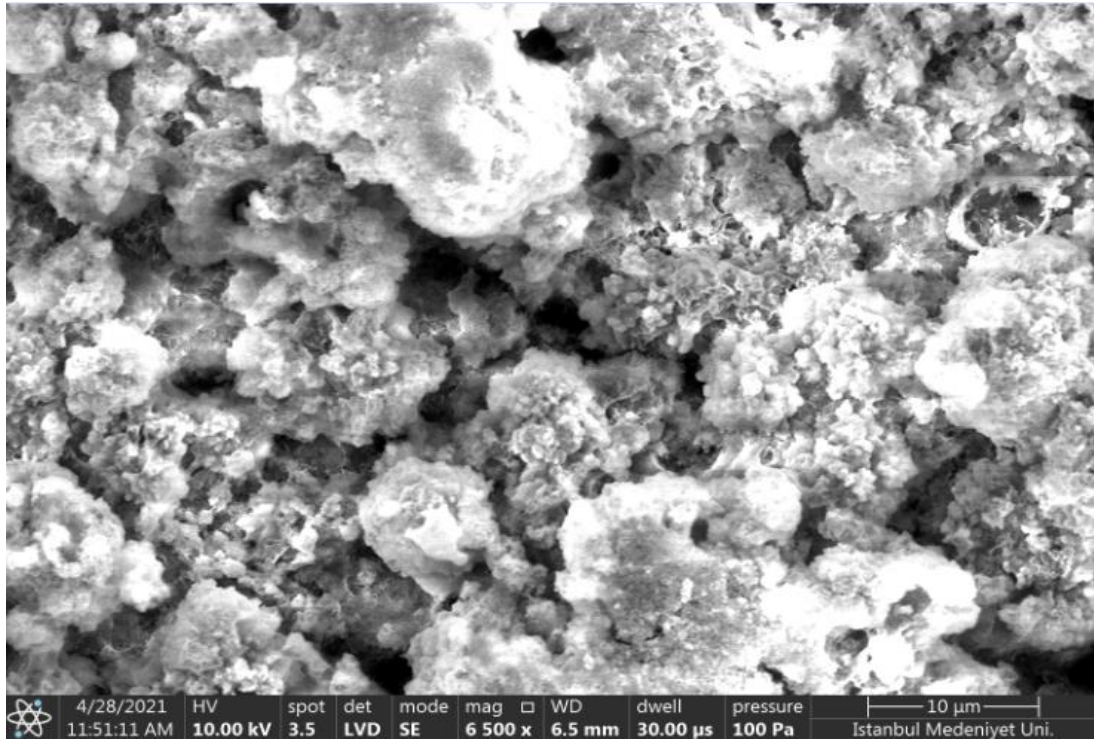
Şekil. 41 K.S.AZ31B 3. Haftanın sonunda korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



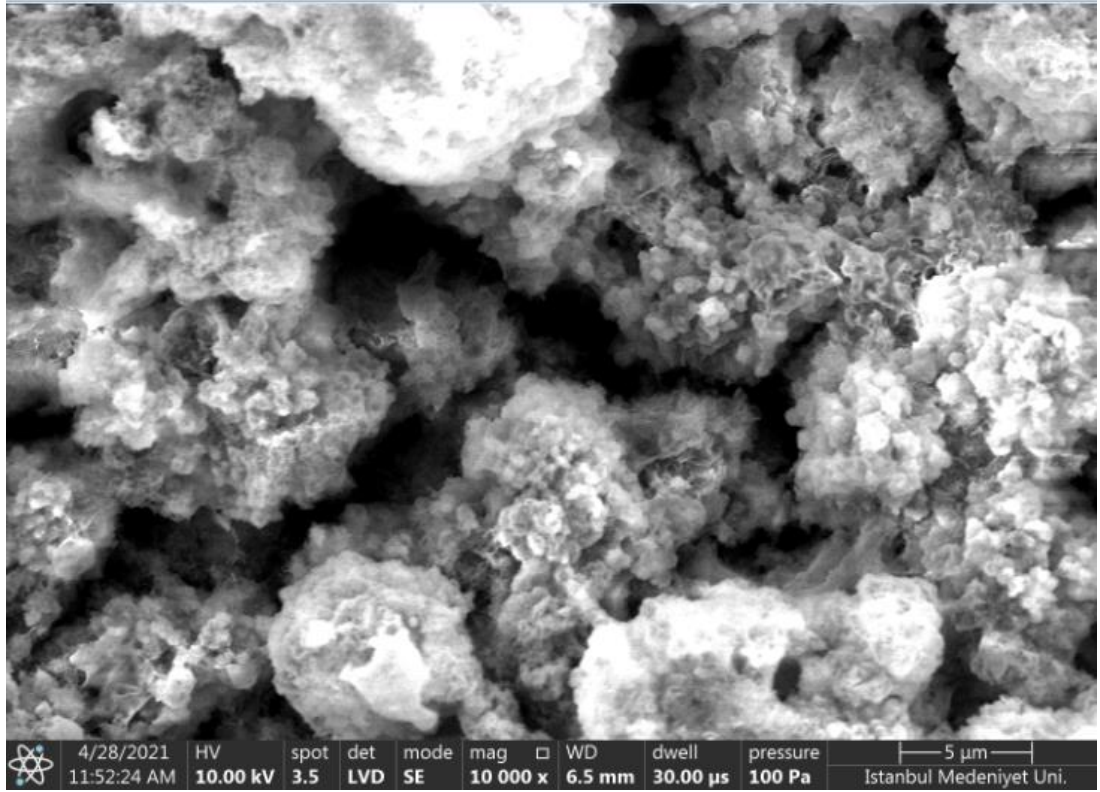
Şekil.42 K.15.AZ31B SA/Mg²⁺:(15/1) Denemek amacıyla 1. Hafta korozif ortamda bekletilmiş görüntüsü



Şekil. 43 . K.D.10.AZ31B SA/Mg²⁺: (10/1) 1.Hafta ,DMEM içinde bekletilmiş görüntüsü



Şekil.44 K.D.10.AZ31B SA/Mg²⁺: (10/1) 3. Hafta sonunda sonunda DMEM içinde bekletilmiş görüntüsü



Şekil. 45 K.D.10.AZ31B SA/Mg⁺²: (10/1) 3. Hafta sonunda sonunda DMEM içinde bekletilmiş yakın görüntüsü

SEM Görüntü Sonuçları:

Konsantrasyonları SA/Mg⁺² (8/1, 10/1) olan örnekler, korozif %3.5 NaCl'li solüsyonda tutulup, SEM görüntüleri 1. ve 4. Hafta çekilmesine karar verilmiştir. SA/Mg⁺² (12/1) örnekleri, %3.5 NaCl'li solüsyonda tutulup, 1 ve 3. Haftanın sonunda SEM görüntüleri çekilmiştir. Örnekler, yüksek konsantrasyonlu olduğu için 4. haftada görüntünün bozulabileceği düşünülmüştür. Nitekim ki, verilen görüntüde 3.hafta itibari ile SA/Mg⁺² (12/1) örneğinin görüntüsünde oluşan koruyucu tabakada açılmalar ve tabakanın kendini korunamadığı görülmüştür. SA/Mg⁺² (15/1) örneğinde karşılaştırma ve deneme yapmak amacıyla SEM çekimi yapılmıştır. Örneğin kaplama solüsyonunda hata olduğu için deneyde veri olarak alınmayacaktır. SA/Mg⁺² (10/1) olan numuneler, DMEM içinde 1ve 3. hafta bekletilip, SEM çekimi yapılmıştır.

Kaplanmamış numunelerde yine 1 ve 4 hafta boyunca %3.5 NaCl 'li solüsyonda tutulup, SEM çekimlerine alınmıştır.

SEM görüntüleri sırasıyla incelendiğinde; Şekil.32'de, K.8.AZ31B magnezyum alaşımının kaplanmasından bir gün sonra SEM çekimi uygulanmıştır. Görüntüde stearik asit ile kaplamalar ile ilgili literatür çalışmalarında verilen gül yaprağı motifi görülmektedir. İlgili literatür çalışmalarına tartışma kısmında değinilecektir. Ancak görüntüye bakıldığında numunenin, stearik asit ve magnezyum nitrat ile yüzey kaplamasının gerçekleştiği söylenebilir. Örnek koroziif ortama bırakılmamıştır.

Şekil.33'de, elektro depolama sonrası elektron veren katodun SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde katot elektrik alanına maruz kalıp, elektron verici pozisyonunda olduğundan çatlak korozyonuna veya strese bağlı gerilim korozyonuna uğradığı görüntüde görülmektedir. Katotun ortasında ve etrafında ki çizgiler ise, kaplama işlemi olmadan önce malzemeler zımparalandığından dolayı SEM görüntüsünde çizikler görünmektedir. Katot koroziif ortama bırakılmamıştır.

Şekil.34'de, K.8.AZ31B numunesi laboratuvar koşulları sebebiyle yaklaşık iki hafta oda şartlarında bekletilip , daha sonra 1 hafta boyunca ağırlıkça %3.5'lik NaCl koroziif solüsyonda tutulduktan sonra SEM çekimine alınmıştır. Görüntüde, mikro yapılar ve nano iğsi yapılardan plakalar oluşup, kaplamanın dikenimsi bir hal aldığı ortaya çıkmıştır. Kaplama 2 hafta oda şartlarında kalıp , 1 hafta koroziif ortamda kalsa da kaplayıcılığı sürmektedir.

Şekil.35'de, K.8.AZ31B örneğinde ise yine literatür çalışmalarında ki stearik asitle kaplamalar sonucu oluşan süper hidrofobik kaplama yüzey modelini gösteren karınibahar görüntüsü kaplamada oluşmuştur. Buradan yüzeyin kaplandığı fikri oluşmaktadır. İstenilen bu kaplama şeklinin koroziif ortamda, 4. Hafta sonunda bile stabilitesini koruması başarılı bir kaplama modeli elde edildiğini göstermektedir.

Şekil.36'da, (10/1) K.10.AZ31B numunesi 1.hafta ,%3.5'lik NaCl'lü koroziif ortamdaki görüntüsü; kaplama konsantrasyonu artırıldığında kaplamanın mikro ve nano yapıda kaplama şekillerinin bir arada bulunduğu, hiyerarşik görüntünün eldesi sağlanmıştır. Tez çalışmasıyla ilgili olan referans kaynaktaki SEM görüntüsüne benzer bir görüntü gösterilmiştir. Fakat mikro ve nano yapılar daha ayırık hizalanmıştır.

Şekil.37’de, K.10.AZ31B numunesi 4 hafta boyunca %3.5 ‘lik NaCl solüsyonunda kalmasına rağmen görüntüde hala mikro ve nano yapılar bir arada bulunmaktadır. Kaplamada herhangi bir açılma ve dağılma görülmemektedir. Bu da bize ilgili literatür çalışmalarının arasında en uzun süre korozif ortamda bekletilmesine rağmen, kaplama da morfolojik bir bozukluk olmadığını göstermektedir.

Şekil.38’de, K.12.AZ31B numunesinin 1 hafta boyunca, korozif, %3.5 NaCl’lü solüsyonda bekletilmesi sonucu elde edilen SEM görüntüsünde; mikro ve nano yapılar tabakalar halinde ayrık bir şekilde beraber bulunmaktadır. Yine karnıbahar görüntüsü bu konsantrasyonda da elde edilmiştir. Görüntüde bu sefer iğsi yapılar da bulunmaktadır. Morfolojik olarak alaşımın başarıyla kaplandığı söylenebilir.

Şekil.39’da , K.12.AZ31B numunesi, 3. haftanın sonunda ki SEM görüntüsüne bakıldığında, korozif %3.5 ‘lik NaCl solüsyonun kaplamadan içeri giriş yaptığı düşünülmektedir. Kaplamada yer yer bozulmalar meydana gelmiştir.

Şekil.40’da, K.S.AZ31B numunesi, kaplanmamış olup, 1 hafta boyunca korozif %3.5 ‘lik NaCl’lü solüsyonda bekletildikten sonraki SEM görüntüsünde, 50 µm lik büyük ölçekte çekimi yapılmıştır. Görüntü bütün diğer SEM çekimleri gibi 10µm olmadığı için kıyaslama yapmak için yetersizdir. Ancak tartışma bölümünde kaplama yapıldıktan sonra çekilen fotoğraftan korozyona uğradığı anlaşılmaktadır.

Şekil.41’de, K.S.AZ31B numunesi, 3 hafta boyunca korozif, %3.5’lik NaCl solüsyonlu ortamda kalmıştır. Kaplama yapılmamış AZ31B numunesinde korozyon ürünleri tabaka halinde dikenimsi kristal yapılar oluşturmuştur. Bu sebeple 3 hafta sonunda kaplanmamış bir magnezyum alaşımının hızlıca korozyona uğradığı sonucu çıkarılabilir.

Şekil.42’de, K.15.AZ31B örneği sadece yüksek konsantrasyonda kaplama yüzeyinde oluşacak görüntü merak edildiği için SEM görüntüsü alınmıştır. Ayrıca bu örnek %100 saf etanolla hazırlanamadığı için kaplandıktan ve korozif ortama bırakıldıktan 1 hafta sonunda kaplama yüzeyinde çatlaklar oluşmuş ve H₂ çıkışı meydana gelmiştir. Bu sebeple diğer örneklerle karşılaştırmaya alınmayacaktır.

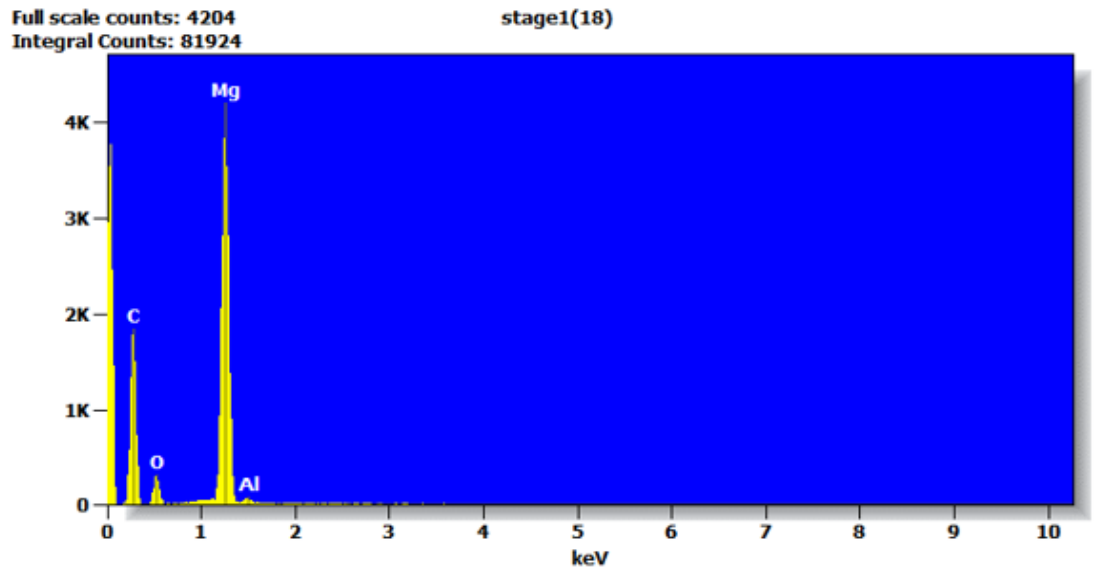
Şekil.43’de, K.D.10.AZ31B, DMEM içinde bekletilen kaplanmış magnezyum alaşım örneğinin 1 hafta sonra SEM görüntüsünde, karnıbahar şeklinde olan yüzey kaplaması

oluşturmuştur. Bu görüntü daha önce ki referans SEM görüntüleri ile de benzer olduğundan kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığı izlenimi vermektedir.

Şekil.44’de, K.D.10.AZ31B numunesinin ,DMEM içinde 3. Hafta bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüsü, karnibahar şeklinde olan yüzey kaplama morfolojisinin yapısının stabilitesini koruduğu gözlenmiştir. Ancak 5µm lik detaylı görüntüde kenarlarda çok azda olsa dağılma olabileceği şüphesi taşımaktadır. Yine de uzun süreli yüzey stabil morfolojisi korumuştur.

8.2 EDX SONUÇLARI

K.8.AZ31B numunesinin, 2.hafta oda koşullarında bekletilip, %3.5 NaCl’lü solüsyonunda 1. hafta ve 4. Hafta korozyona uğratılması sonucu, EDX analiz verileri;

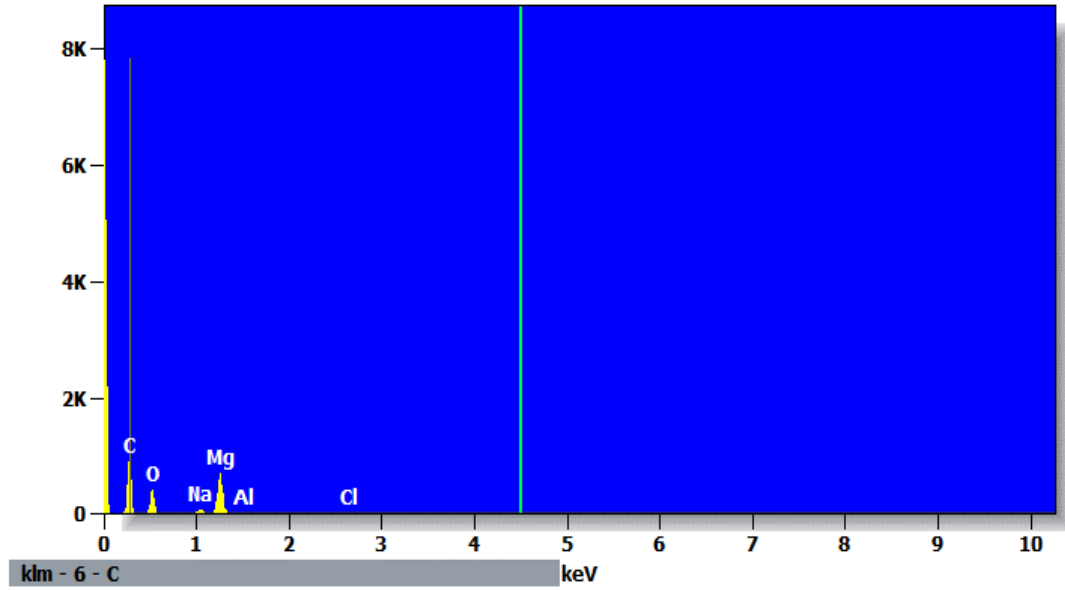


Quantitative Results for: stage1(18)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	12605	---	4.495	50.02	64.37
O	2013	---	4.524	11.77	11.37
Mg	36301	---	1.322	37.38	23.78
Al	558	---	1.927	0.83	0.48
Total				100.00	100.00

Tablo. 9 K.8. AZ31B 1. Hafta EDX analiz sonucu

K.8.AZ31B 1. Hafta sonucunda numunenin iki hafta oda şartlarında, bir hafta da %3.5 NaCl'li korozif ortamda beklemesi ile Tablo.8'deki veriler elde edilmiştir. Kaplamada ki magnezyum stearat bileşiğinden ötürü C , O ve Mg elementlerinin örnek yüzeyine bağlandığı görülmüştür. Bağlantı grubu olan (MgOH)₂ dolayı Mg elementi, örneğin dışarda beklemesi ve kaplamada olan sıyrılmalardan ötürü Al elementi ortaya çıkmıştır.

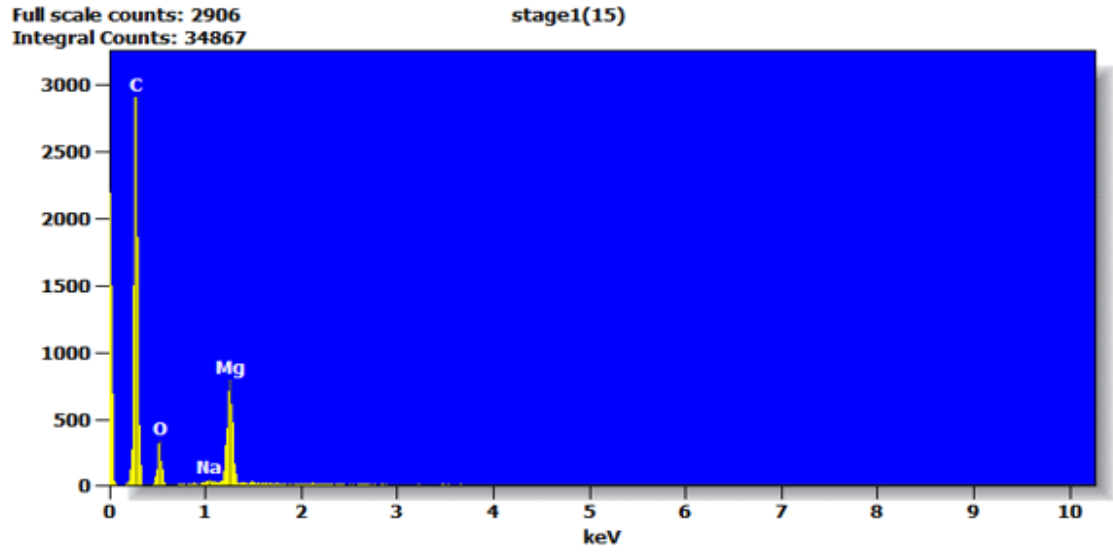


Quantitative Results for: Base(8)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	4188	---	3.363	41.49	52.20
O	2254	---	3.665	35.55	33.58
Na	493	---	1.980	2.50	1.64
Mg	4737	---	1.586	19.44	12.09
Al	100	---	1.767	0.45	0.25
Cl	120	---	1.259	0.57	0.24
Cl	310	---	0.000	---	---
Total				100.00	100.00

Tablo. 10 K.8. AZ31B 4.Hafta sonu , EDX analiz sonucu

Tablo.10'da K.8.AZ31B numunesinin 4. haftanın sonunda, %3.5 NaCl'li korozif ortamda bekletilmesi sonucu elde edilen EDX analiz verilerine göre, numunenin yavaş yavaş korozif etkide kalmasıyla Cl⁻ ve Na⁺ iyonları analizde görülmektedir. Diğer taraftan stearik asit kaplama ürünü olan C varlığı stabilitesini sürdürmektedir.

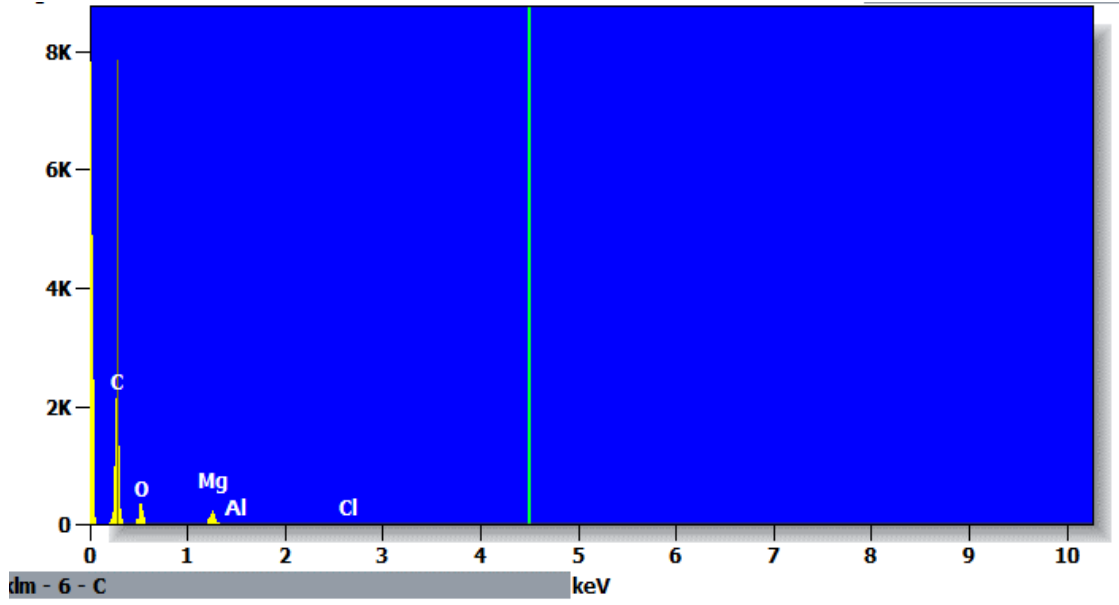


Quantitative Results for: stage1(15)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	14342	---	2.391	63.06	72.37
O	1668	---	5.033	22.63	19.50
Na	175	---	1.922	0.54	0.32
Mg	5582	---	1.518	13.77	7.81
Total				100.00	100.00

Tablo. 11 K.10.AZ31B 1. Hafta EDX Analizi Sonucu

Tablo.11’de, K.10.AZ31B numunesinin 1. Hafta %3.5 NaCl’lü korozif ortamda bekletilmesi sonucu elde edilen EDX verileri yer almaktadır. Kaplamanın başarılı olduğu, içeriğindeki ağırlıkça yüksek olan C ve O elementleri seviyesinden anlaşılmaktadır.

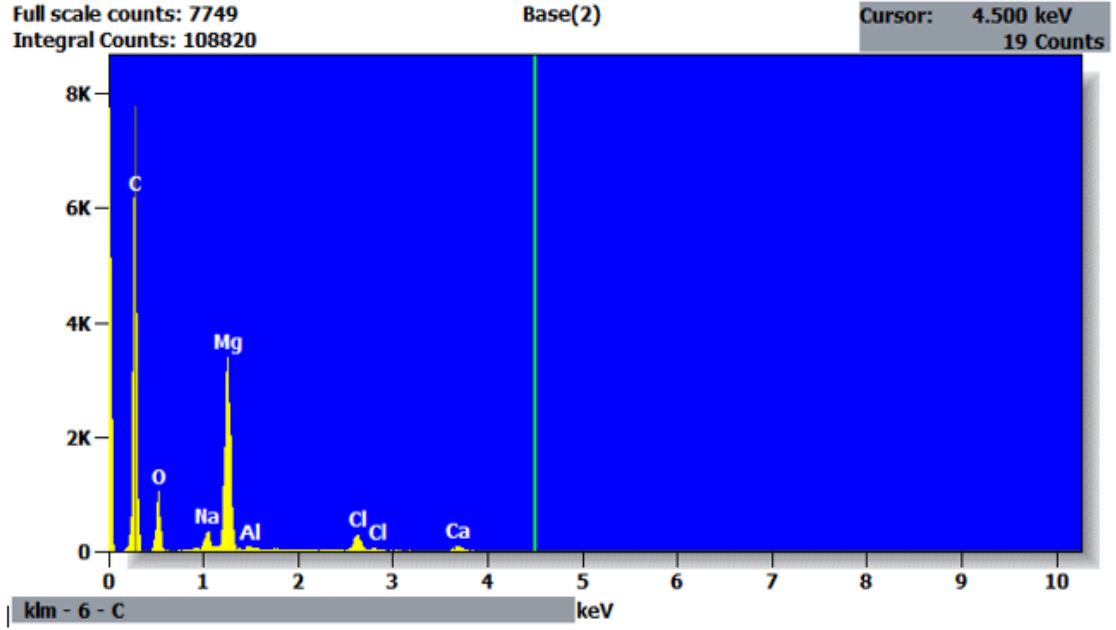


Quantitative Results for: Base(3)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	9324	—	1.674	55.03	64.97
O	1902	—	2.173	29.98	26.57
Mg	1686	—	1.268	12.97	7.57
Al	82	—	1.320	0.70	0.37
Cl	81	—	1.246	1.32	0.53
Cl	719	—	0.000	—	—
Total				100.00	100.00

Tablo. 12 K.10.AZ31B 4. Hafta EDX Analiz Sonucu

K.10.AZ31B numunesi, 4 hafta boyunca, %3.5 NaCl'lü korozif ortamda bekletilmesi sonucu elde edilen EDX verileri Tablo.12'de sunulmuştur. Magnezyum stearat kaplamasının varlığı stabil denilebilecek kadar mevcuttur. Ancak 4.haftanın sonunda kaplamada yavaş yavaş dökülmelere bağlı Cl⁻ iyon girişi oluşmuştur.

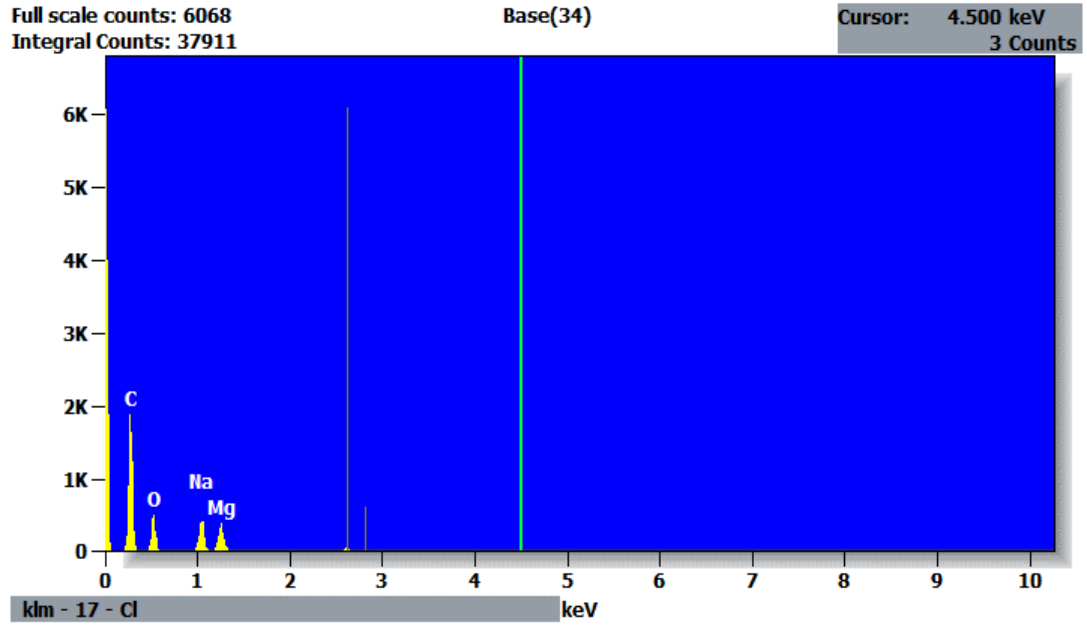


Quantitative Results for: Base(2)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	28133	---	3.376	54.60	66.86
O	5016	---	4.870	20.56	18.90
Na	2239	---	1.847	2.07	1.33
Mg	24206	---	1.504	18.46	11.17
Al	291	---	1.699	0.25	0.14
Cl	2813	---	1.246	2.59	1.07
Cl	2121	---	0.000	---	---
Ca	1139	---	1.173	1.46	0.54
Ca	0	---	0.000	---	---
Total				100.00	100.00

Tablo. 13 K.12.AZ31B 1. Hafta EDX Sonucu

K.12.AZ31B numunesinin, 1. hafta %3.5 NaCl'li korozif ortamda bekletilmesi sonucu elde edilen EDX verileri Tablo.13'de sunulmuştur. Magnezyum stearat bileşiği ile kaplanma sonucu C,O elementleri ve numune yüzeyinde bulunan $Mg(OH)_2$ grubuna bağlı elementler tabloda verilmiştir. EDX verilerindeki Ca elementinin nasıl var olduğu hakkında bir bilgi bulunamamıştır.

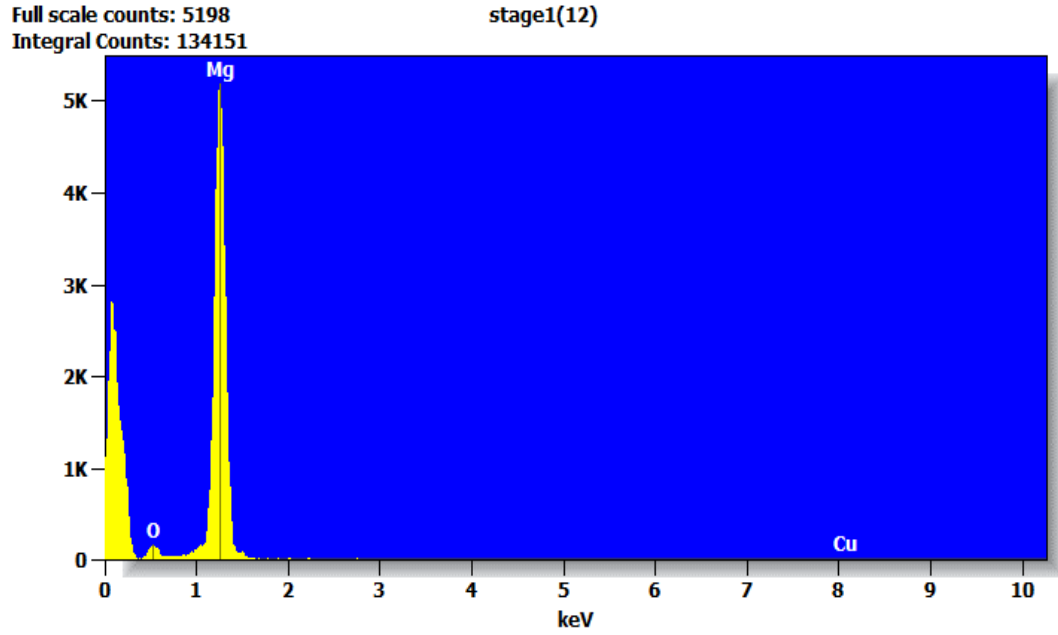


Quantitative Results for: Base(34)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	9032	---	2.243	47.66	58.70
O	2552	---	2.613	28.54	26.38
Na	2695	---	1.531	12.37	7.96
Mg	2479	---	1.455	11.43	6.96
Total				100.00	100.00

Tablo.14 K.12.AZ31B 3. Haftanın sonu EDX analiz sonucu

K.12.AZ31B numunesi, 3 hafta boyunca korozyon, %3.5 NaCl'li ortamda bekletilmesi sonucu EDX verileri Tablo.14'de verilmiştir. Beklendiği gibi magnezyum stearat bileşiğine bağlı olarak C,O ve Mg elementleri analizde bulunmuştur.

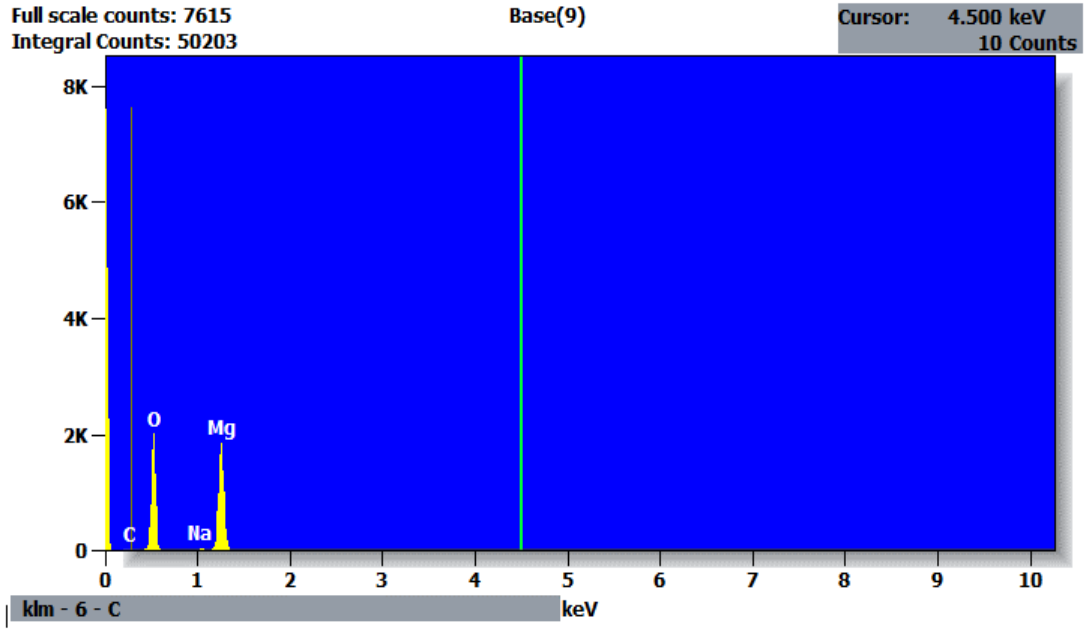


Quantitative Results for: stage1(12)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
O	2818	---	2.228	11.70	16.81
Mg	70463	---	1.109	87.69	82.97
Cu	34	---	1.273	0.61	0.22
Cu	0	---	0.000	---	---
Total				100.00	100.00

Tablo. 15 Kaplanmamış .K.S.AZ31B 1. Hafta EDX analiz sonucu

K.S.AZ31B numunesinin 1 hafta boyunca, %3.5 NaCl'li korozif ortamda bekletilmesi sonucu elde edilen EDX verileri Tablo.15'de sunulmuştur. Kaplama yapılmadığı için stearik aside bağlı C elementi görülmemektedir. Korozif ürünlere bağlı O, Mg elementlerin ağırlıkça miktarı yüksektir.

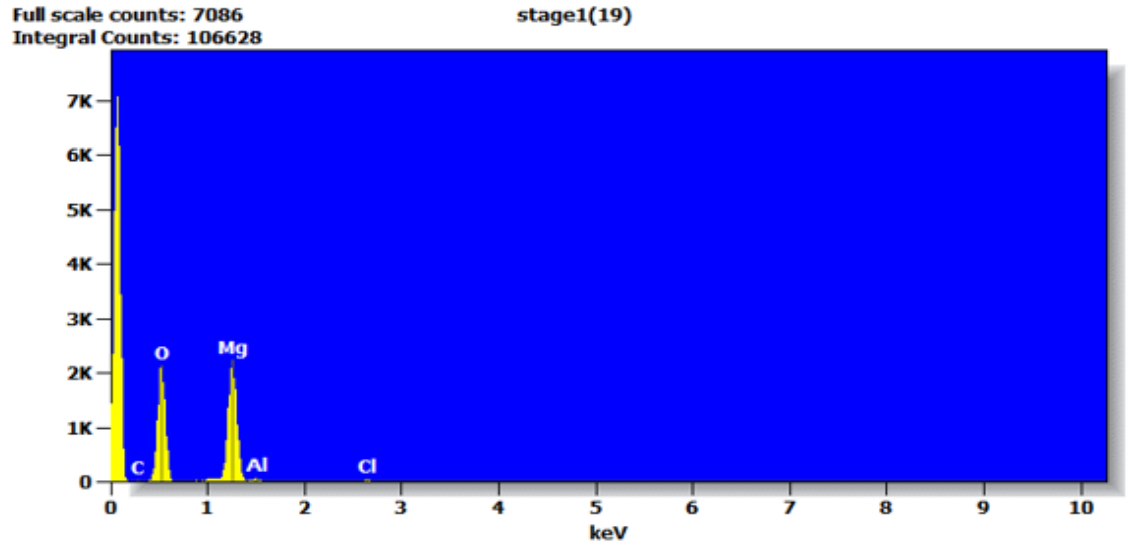


Quantitative Results for: Base(9)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	40	—	5.490	0.51	0.79
O	10613	—	1.585	56.84	66.38
Na	234	—	1.971	0.93	0.75
Mg	13260	—	1.546	41.72	32.07
Total				100.00	100.00

Tablo. 16 Kaplanmamış .K.S.AZ31B 3. Haftanın Sonu EDX Analizi

K.S.AZ31B numunesinin, 3. haftanın sonunda %3.5 NaCl'li korozif ortamda bekletilmesiyle, EDX Analiz sonuçları Tablo.16'da verilmiştir. Korozif ürünlere bağlı O, Mg elementlerinin ağırlıkça oranları beklenildiği gibi yüksek olarak değerlendirilmiştir. Tabloda, az miktarda Na⁺ olması pasif yüzey tabakanın kırılıp içeri iyon girişinin gerçekleştiğini göstermektedir.

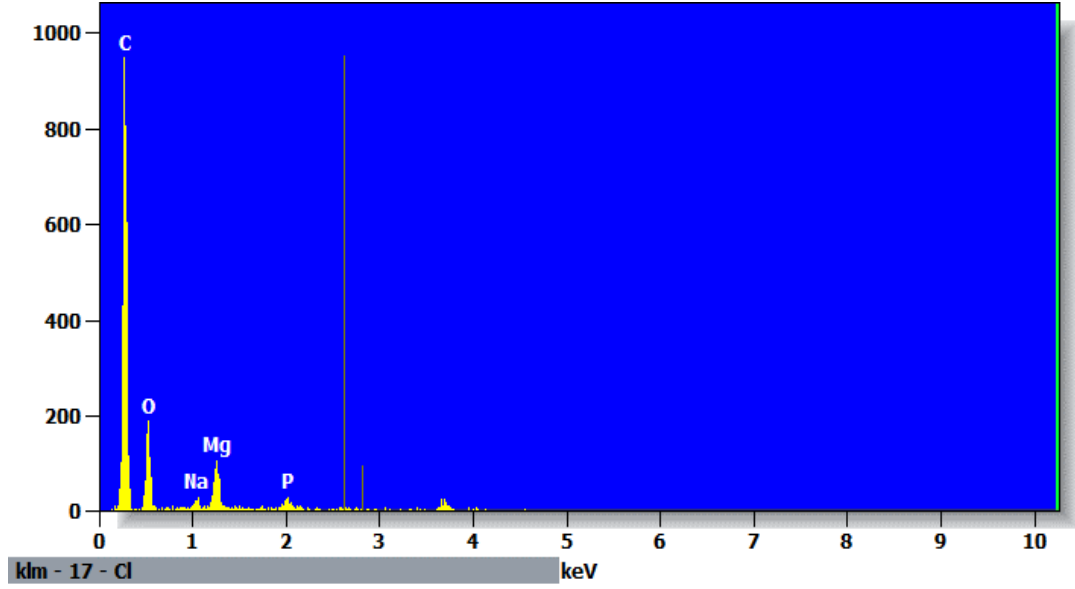


Quantitative Results for: stage1(19)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	0	---	5.604	0.00	0.00
O	18775	---	1.592	57.66	67.57
Mg	22814	---	1.534	40.69	31.39
Al	400	---	2.114	0.97	0.68
Cl	310	---	1.294	0.68	0.36
Cl	0	---	0.000	---	---
Total				100.00	100.00

Tablo. 17 . K.15. AZ31B 1. Hafta EDX Analiz Sonucu

K.15.AZ31B numunesinin 1 hafta boyunca, %3.5 NaCl'li korozif ortamda bekletilmesiyle EDX analiz sonucu Tablo.17 de verilmiştir. Kaplamanın saf olmayan etanol yüzünden başarısız olduğu kaydedilmiştir. Buna göre kaplama gerçekleşmediğinden C elementi sonuçlarda görülmemektedir.

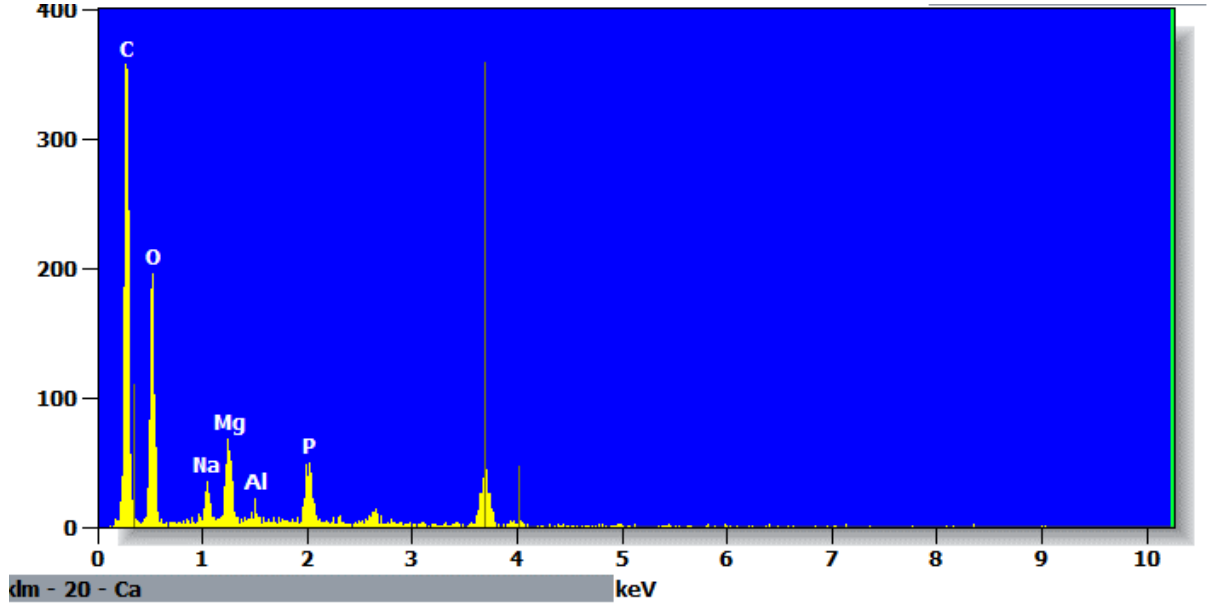


Quantitative Results for: Base(38)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	4446	---	1.931	56.25	65.65
O	892	---	2.970	31.43	27.54
Na	105	---	1.631	1.43	0.87
Mg	667	---	1.387	8.10	4.67
P	204	---	1.250	2.79	1.26
P	0	---	0.000	---	---
Total				100.00	100.00

Tablo. 18 K.D.10. AZ31B 1. Hafta EDX Analiz Sonucu

K.D.10. AZ31B numunesinin 1. Hafta , DMEM içinde bekletilmesi sonucu elde edilen EDX analiz verileri Tablo.18’de verilmiştir. Kaplamanın başarılı olduğu, C, O, Mg elementlerinin ağırlıkça beklenen oranlarda çıkmasından dolayı söylenebilir. Bunun dışında çok az miktarda P elementinin analizde çıkması kaplamada düzensizlik olabileceği kanısını oluşturmaktadır.



Quantitative Results for: Base(44)

Element	Net Counts	Int. Cps/nA	ZAF	Weight %	Atom %
C	1855	—	2.478	41.86	52.47
O	948	—	2.445	38.82	36.53
Na	164	—	1.600	3.09	2.02
Mg	438	—	1.380	7.54	4.67
Al	71	—	1.365	1.24	0.69
P	385	—	1.239	7.44	3.62
P	0	—	0.000	—	—
Total				100.00	100.00

Tablo. 19 K.D.10. AZ31B 3. Hafta sonu EDX analiz Sonucu

K.D.10.AZ31B numunesinin 3 hafta boyunca, DMEM içinde bekletilmesi sonucu elde edilen EDX analiz verileri Tablo.19’da verilmiştir. Sonuçlara göre C, O ve Mg elementlerinin olması numune kaplamasının, 3. haftanın sonunda dahi stabilitesini koruduğunu göstermektedir. P ve Na elementlerinin analizde çıkması kaplamanın yer yer bozulmaya uğramış olduğunu gösterir. 3.haftanın sonunda, DMEM solüsyonun koroziyon iyonlarının, kaplamadan içeri girişi yaptıkları görülmektedir.

8.3 SU İLE TEMAS AÇISI (WCA) SONUÇLARI

Malzemenin su ile yaptığı açıya göre yüzey karakterizasyonun belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmadır.

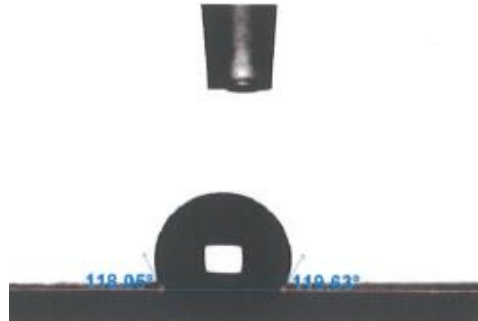
K.8. AZ31B (WCA) Sonuçları

K.8.AZ31B numunesinin oda koşullarında ve %3.5 NaCl'li korozyon ortamında bekletilmesine rağmen hidrofobik yüzey karakterinde kaplamanın gerçekleştiği gösterilmektedir.



Şekil. 46 K.8.AZ31B -1. Tekrar ölçümü

Şekil. 47 K.Z.AZ31B-2. Tekrar Ölçümü



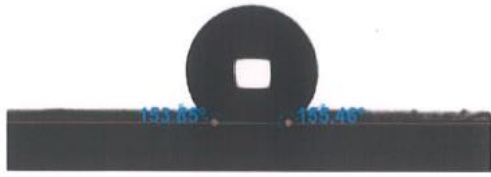
Şekil. 48 K.8.AZ31B -3. Tekrar Ölçümü

	Sol Temas Açısı [°]	Sağ Temas Açısı [°]	Ortalama Temas Açısı [°]
Tekrar 1	122,12	114,71	118,41
Tekrar 2	127,19	128,74	127,97
Tekrar 3	118,05	119,63	118,84

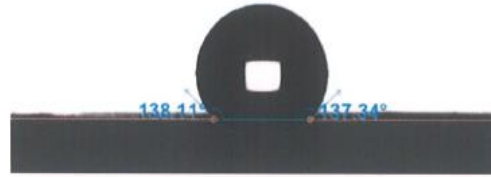
Tablo.20 K.8.AZ31B Temas açısı sonuçları

K.10.AZ31B (WCA) Sonuçları

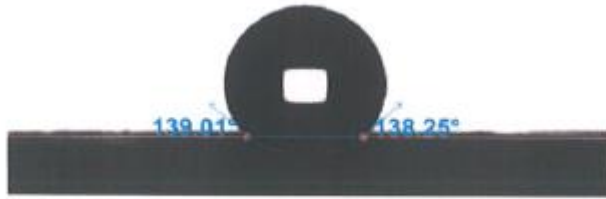
K.10.AZ31B numunesinin WCA sonuçları; numunenin, korozyonlu, %3.5 NaCl'li ortamda 1 hafta bekletilmesine rağmen 150° dereceden aşan açı değeri elde edildiğinden ötürü numune süper hidrofobik yüzey karakterizasyonuna sahiptir.



Şekil. 49 K.10.AZ31B 1. Tekrar Ölçümü



Şekil.50 K.10.AZ31B 2.Tekrar Ölçümü



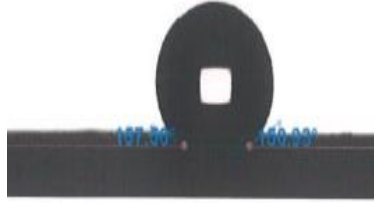
Şekil. 51 K.10.AZ31B 3. Tekrar Ölçümü

	Sol Temas Açısı [°]	Sağ Temas Açısı [°]	Ortalama Temas Açısı [°]
Tekrar 1	153,85	155,46	154,66
Tekrar 2	138,11	137,34	137,73
Tekrar 3	139,01	138,25	138,63

Tablo. 21 K.10.AZ31B Temas açısı sonuçları

K.12.AZ31B (WCA) Sonuçları

K.12.AZ31B numunesinin WCA sonuçlarında; numunenin korozyif, %3.5 NaCl'li ortamda 1 hafta bekletilmesine rağmen 150° dereceyi aşan değerler elde edildiğinden ötürü numune süper hidrofobik yüzey karakterizasyonuna sahiptir.



Şekil. 51 K.12AZ31B 1. Tekrar Ölçümü



Şekil. 52 K.12AZ31B 2. Tekrar Ölçümü



Şekil. 53 K.12AZ31B 3. Tekrar Ölçümü

	Sol Temas Açısı [°]	Sağ Temas Açısı [°]	Ortalama Temas Açısı [°]
Tekrar 1	157,56	150,93	154,25
Tekrar 2	123,09	122,49	122,79
Tekrar 3	133,62	131,56	132,59

Tablo. 22 K.12.AZ31B Temas açısı sonuçları

K.15.AZ31B (WCA) Sonuçları

Örnek değerlendirme dışıdır . Sağlıklı ölçüm alınamadığı, testi yapan kurumca belirtilmiştir.



Şekil. 54 K.15.AZ31B 1. Tekrar Ölçüm



Şekil. 55 K.15.AZ31B 2. Tekrar Ölçüm

	Sol Temas Açısı [°]	Sağ Temas Açısı [°]	Ortalama Temas Açısı [°]
Tekrar 1	108,29	113,76	111,02
Tekrar 2	16,94	30,95	23,94
Tekrar 3	-	-	-

Tablo. 23 K.15.AZ31B Temas açısı sonuçları

K.S.AZ31B (Kaplanmamış AZ31B) WCA Sonuçları

K.S.AZ31B kaplanmamış numunenin, 1 hafta boyunca %3.5 NaCl'li korozif ortamda bekletilmesiyle hidrofilik yüzey karakterizasyonuna sahip olduğu gösterilmiştir.



Şekil. 56 K.S AZ31B 1. Tekrar Ölçüm



Şekil. 57 K.S AZ31B 2. Tekrar Ölçüm



Şekil. 58 K.S AZ31B 3. Tekrar Ölçüm

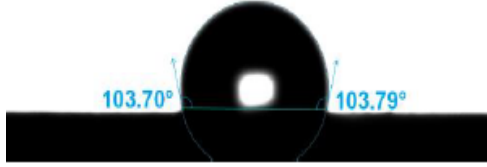
TEST SONUÇLARI

“K.S.AZ31B” kodlu numune son derece hidrofilik olduğundan temas açısı değeri ölçülememiştir.

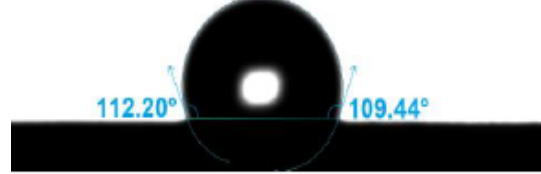
Tablo. 24 K.S.AZ31B Temas açısı sonuçları

K.D.AZ31B WCA Sonuçları

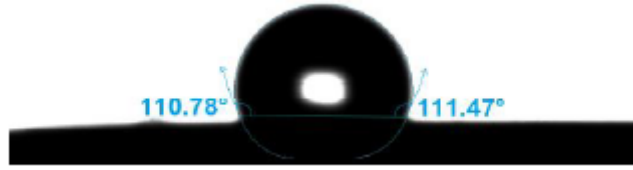
K.D.AZ31B numunesi, DMEM içinde 1 hafta bekletilmesi sonucu, WCA değerlendirilmesinde numune, hidrofobik yüzey karakterizasyonuna sahip olduğu gösterilmiştir.



Şekil. 58 K.D.AZ31B 1. Tekrar Ölçüm



Şekil. 59 K.D.AZ31B 2. Tekrar Ölçüm



Şekil. 60 K.D.AZ31B 3. Tekrar Ölçüm

	Sol Temas Açısı [°]	Sağ Temas Açısı [°]	Ortalama Temas Açısı [°]
Tekrar 1	103,70	103,79	103,74
Tekrar 2	112,20	109,44	110,82
Tekrar 3	110,78	111,47	111,13

Tablo. 25 K.D.10.AZ31B Temas açısı sonuçları

TARTIŞMA

Magnezyum ve alaşımları bir çok farklı sektörde kullanılmaktadır. Özellikle medikal alanda implantlarda, havacılık sektöründe, otomobil, bilgisayar parçaları ve

telekomünikasyon sanayisinde sıklıkla kullanılmaktadır (Boinovich vd,2013). Bu tezde magnezyum alaşımlarının korozyon direncinin elektroforetik yöntemlerle artırılıp, bir nevi malzemelerin yüzeylerine süper hidrofobik/hidrofobik özellik kazandırma amacı güdülmüştür. Medikal sektörde biyo parçalanır magnezyum implantların kullanımı göz önüne alındığında, magnezyumun vücut içindeki korozyon direncinin artırılması bu tezin çalışma başlıklarından biri olmuştur. Çalışma, ileride üretilecek biyo parçalanır implantlar için korozyon direnci artırılmış malzeme geliştirilmesi açısından, “malzeme iyileştirme” çalışması olarak belirlenmiştir. Çalışmaya genel hatlarıyla bakıldığında magnezyum metali ve alaşımlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri detaylıca işlenmiştir. Bununla birlikte tezde çalışılan magnezyum alaşımın biyo implant malzeme olarak kullanımı hakkında detaylıca bilgiler verilmiştir .Magnezyumun in vitro ve in vivo şatlarda korozyon ile ilişkisi en ince ayrıntısına kadar tez çalışmasında yer almaktadır. Bu çalışma, sadece deneysel tez çalışması dışında, korozyon tiplerini tanımlayan, oluşum mekanizmalarını, fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal hatta biyolojik açıdan bile anlatan çok kapsamlı bir yayın olma değerini taşımaktadır. Çalışmanın bir diğer ilgi çekici yanı ise, korozyon hakkında çok geniş literatür taramasını ve çözüm önerilerini bünyesinde bulundurmasıdır. Böylece, bu konuda çalışacak araştırmacıların yararlanabileceği geniş bir kaynak olduğu düşünülmektedir.

Tez çalışmasının deneysel kısmına gelindiğinde, AZ31B magnezyum alaşım numunlerinin korozyona olan hassasiyetinin, biyo uyumlu olacak şekilde giderilmesi amaçlanmıştır. Tüm kullanılan malzemelerin biyo uyumlu olmasına özen gösterilmiştir. Teze başlarken anlatıldığı gibi, amaç magnezyum ham maddesi kullanarak biyo implant dizayn etmek değil, implant sektöründe de kullanılan magnezyum ham maddesinin korozyona olan düşük direncini yükseltmektir. Bu konu hakkında yapılan sayısızca çalışmadan özellikle nano teknolojik uygulamaları da içerebilen bir çalışma planlanmıştır. Bu sebeple kullanılan kimyasalların bazılarının, nano teknolojik özelliklerinden yararlanılmıştır.

Bu bakımdan magnezyum alaşımların korozyona olan direncini yüzey özelliklerini değiştirerek artıran deneysel bir çalışma olan Zheng vd, 2019’da yaptıkları araştırmanın izinden gidilmiştir. Tez çalışmasının amacı, referans alınan bir çalışmayı biyo uyumlu ve farklı konsantrasyon aralıklarında korozyona olan direncinin

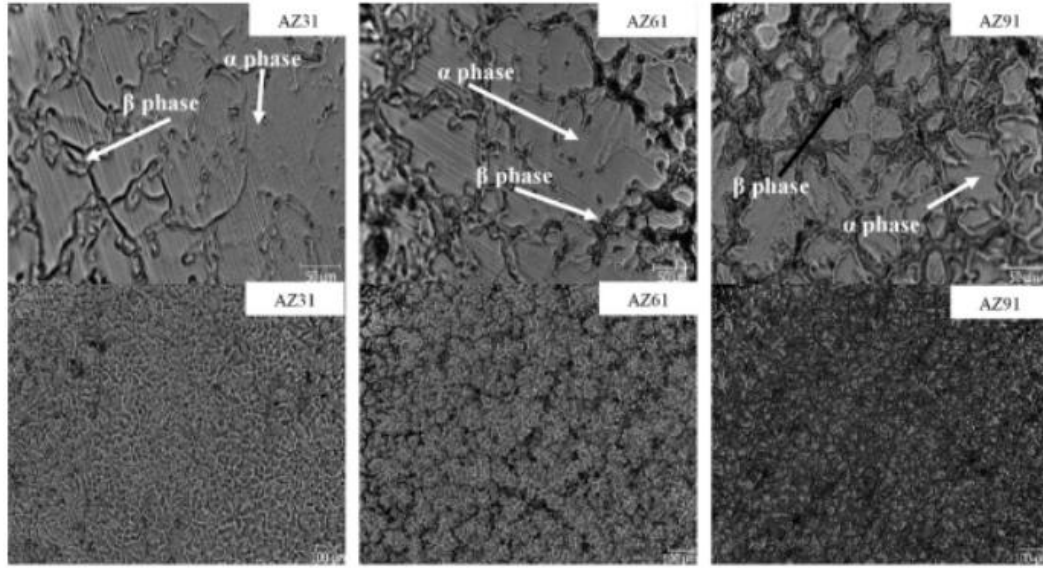
yükseltmek olarak belirlenmiştir. Belirlenen hedefe giderken, kaplanma metodu ile değişen yüzey karakterizasyonun en ince ayrıntılarıyla tartışılmasına özen gösterilmiştir. Bu sebeple magnezyum alaşım olarak kullanılan AZ31B , ilk defa DMEM ortamında yüzey karakterizasyonu değerlendirmesine tabi tutulmuştur. Bunun yanında yine AZ31B magnezyum alaşımı ilk defa stearik asit ile EPD yöntemi kullanılarak korozyona karşı kaplanması gerçekleştirilmiştir. Bu kaplama sırasında referans alınan çalışmadan ayrı olarak, anot kısmında EDP elektro depolama uygulaması yapılmıştır. AZ31B kaplanması başarıyla yapıldıktan sonra SEM, EDX, WCA analizleri yapılmıştır. Çalışmada, kaplama sonunda yüzeylerin süperhidrofobik/hidrofobik olarak kaplanmasıyla korozif ortamda alaşımların dayanımının arttığı gösterilmiştir. K.10.AZ31B, K.12.AZ31B numuneleri korozif ortamda, bir hafta bekledikleri halde yüksek WCA derecesine sahip olarak süper hidrofobik yüzey karakterizasyonunda kaplanmışlardır. K.8.AZ31B numunesi hidrofobik olarak kaplanmıştır. Ancak bu numunenin ilk deneme olması, uzun bir süre oda koşullarında bekletilip, daha sonra korozif ortama konulması aslında süper hidrofobik yüzey karakterizasyonunda olmasının muhtemel olduğu düşüncesini yaratmaktadır. Bunun yanında yüzey karakterizasyon çalışmasında kaplama konsantrasyonlarının belirli bir eşik değerini geçtiğinde kaplamada düzensiz morfolojik yapının oluşacağı gösterilmiştir. Zhang vd, 2019 yılında yaptıkları çalışmayla bu bulgu desteklenmiştir. EPD kaplamasının en önemli parametrelerinden biri olan süspanse solüsyonların hazırlanmasında kullanılan solventlerin stabilitesi, bu çalışmada öne çıkan parametrik verilerden biridir. Deneysel çalışmada, kaplama sırasında elde olmayan nedenlerden dolayı kullanılan solventin safsızlığı sebebiyle, numune kaplanmasının gerçekleşmemesi, Amrollahi vd, 2015’de kaleme aldıkları derleme çalışmasında ki bulguları destekler niteliktedir. Bu bakımdan AZ31B numunelerinin tüm parametrik verilere göre kaplanması deneysel çalışmada detaylıca yer verilmiştir. Bununla birlikte deneysel çalışma bir bakıma da vücut içine yerleştirilen magnezyum içerikli biyo implantların, zamana bağlı korozyon direncinin iyileştirilmesi olduğundan, örnek literatür çalışmalarında belirlenen süre limitinden daha geniş aralıkta inceleme yapılmıştır. İlk defa DMEM içinde AZ31B numunelerinin üç ve dört hafta gibi uzun bir süre zarfında bekletilmesinin gerçekleştirildiği ilk çalışma olma niteliğindedir. DMEM içinde bekletilen

K.D10AZ31B numunesi SEM görüntülerinde ve EDX analizlerine göre beklenenden daha da güçlü dayanım gösterebildiği çalışmada belirtilmiştir. Numunenin başarılı kaplanması bu bakımdan önemlidir. Korozyon direnci artırılmış magnezyum alaşımların, insan sağlığına uyumlu malzemelerle kaplanabileceği çalışmada gösterilmiştir. Hücre besiyeri olan DMEM içinde kaplanan magnezyum alaşımların bir nevi hücreye uyumluluğu da denenmiş olduğundan, referans çalışmadan harici olarak, kullanılan solüsyonların DMEM ile uyumuna da bakılmıştır. Az maliyetle ve az toksik malzeme ile korozyon direncinin iyileştirilebileceği gösterilmiştir. Kullanılan kaplama solüsyonlarından stearik asidin biyo malzeme olup, insanlar tarafından tüketildiğinden dolayı implant kaplaması olarak da kullanıma açıktır. Çalışmada, korozyon direncini az maliyetle tek adımda kolaylıkla artırılması gerçekleştirildiğinden, bu alanda çalışacak bilim insanlarına, bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel çalışmanın yararlı bir kaynak olabileceği düşünülmektedir.

9.1 SEM GÖRÜNTÜLERİNİN YORUMU

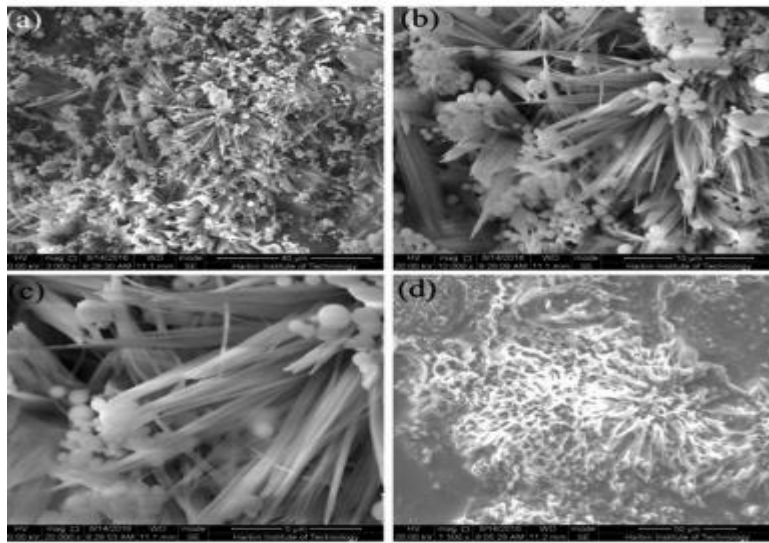
SEM görüntülerini ilgili literatür örnekleri ile tek tek değerlendirmek gerekirse Şekil.32’de K.8.AZ31B numunesinin kaplandıktan hemen sonraki görüntüsü, Xu vd, 2016’ da yaptıkları çalışmada ki SEM görüntüsüne benzemektedir (Şekil.21). Şekil. 32’de, hiçbir korozyon ortamı olmadığı için kaplama şeklinin gül yaprağı şeklinde olduğu görülmektedir. Ayrıca stearik asitle yapılan kaplamalarda gül yaprağı , karnıbahar benzeri topak yapılar olduğu için kaplamanın korozyona uğramadan ilk halinin başarılı olduğu sonucu çıkarılır.

Şekil.33’de, üzerinde kaplama yapılmış , elektron veren konumda olan K.8.AZ31B plakası görülmektedir. Elektron verdiği için ve alaşım içindeki farklı inter metalik fazlardan dolayı çatlaklar görülmektedir. Catar vd, 2019’ da yaptıkları çalışmanın SEM görüntüsünde strese bağlı korozyon çatlakları mevcuttur. Çatlaklardan sınır tane boyları görülmektedir. Şekil. 61’de benzer bir görüntü mevcuttur. Ayrıca kaplama öncesi zımparalamanın yarattığı izler alaşımda görülmektedir.



Şekil. 61 AZ31 de sınır tane boyları ve farklı fazlar görülmektedir. (Catar vd, 2019)

Şekil. 34’de, kaplanıp, oda koşullarında 2 hafta tutulup, daha sonra 1 hafta korozif %3,5 NaCl’li ortamda bekletilmiş, K.8.AZ31B örneğinde mikro ve nano yapıları oluşturan iğnemi görüntü topakları bir arda bulunmaktadır. Bunun nedeni süper hidrofobik yüzeylerde mikro ve nano yapılar hiyerarjik bir düzende bir arada olmalarından ötürüdür. Ayrıca şekilde, uzun süre bekletilmenin verdiği şekil bozuklukları da görülmektedir. Bu görüntüye benzer bir görüntüye Song vd, 2017’de magnezyum alaşımlarının stearik asitle yüzey özelliklerinin değiştirilmesi çalışmasında görülmektedir.



Şekil. 62 AZ31 numunelerinin iğnemi süper hidrofobik kaplama SEM görüntüleri (Song ve ark, 2017)

Şekil. 35’de K.8. AZ31B kaplanmış numunenin yüzey görüntüsünde, mikro ve nano yapılar iyice iç içe geçmiştir. 4. haftanın sonunda yapının yavaş yavaş bozulmaya başladığı sonucu çıkarılabilir. Nano yapılar bir araya gelip mikro yapı haline geldiği anlaşılmaktadır.

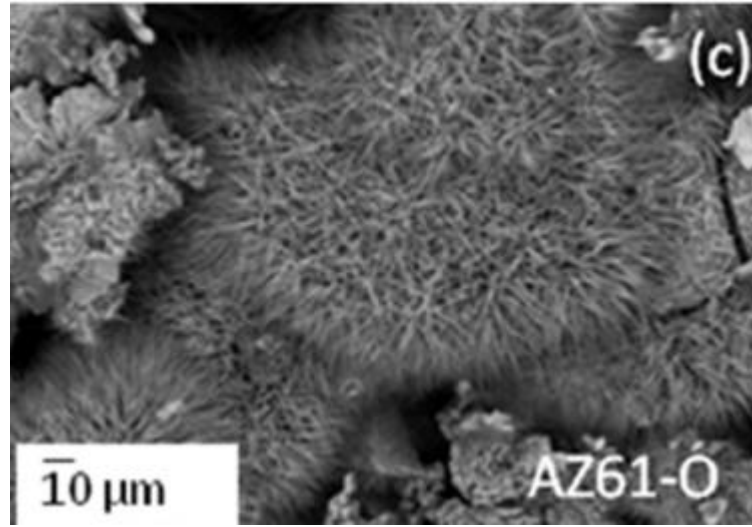
Şekil.36’da, K.10.AZ31B numunesinde, Zheng vd 2019 yılında yaptıkları araştırmadaki AZ31 üzerine EPD metoduyla uygulanan SA/Mg⁺² süspansiyon çözeltisinin kaplama SEM görüntüleriyle birebir aynı morfolojik yapı elde edilmiştir. Burada da yine mikro ve nano yapıların beraber hiyerarşik yüzey morfolojisi bulunmaktadır. Şekil.36’daki yüzey morfolojisinin karnabahar motifinde olduğu söylenebilir. Bu durumda AZ31B numunelerine yapılan kaplama işleminin başarılı olduğu sonucu çıkarılabilir. Xu ve ark, 2016’da yaptıkları çalışmada alüminyum plakara EPD metoduyla Ni/SA kaplamalarında ,alüminyum plaka içinde inter metalik içeriklerde meydana gelen çekirdeklenmelerden ötürü karnabahar motifinde yüzey morfolojisi oluştuğu düşünülmektedir. Burada da magnezyum alaşımlarda intermetalik fazlar olduğundan ötürü çekirdeklenme sonucu karnabahar şeklinde yüzey morfolojisi olabileceği düşünülmektedir.

Şekil.37’de, K.10.AZ31B numunesi, 4 hafta boyunca %3.5 NaCl’li korozyif ortamda olması sebebiyle SEM görüntüsünde mikro yapılarda açılmalar meydana gelmiştir. Ayrıca, Zheng vd, 2019; Liu vd , 2020’de, yaptıkları çalışmalarda stearik asit ile kaplanan magnezyum alaşımların en fazla 100 saat kadar dayanabildiği gösterilmiştir. Ancak bu tez çalışmasında 3 veya 4 haftalık süre zarflarında korozyif ortamda bekletilme yapılmıştır, sonuç olarak hala magnezyum stearat kaplamaların yüzeyde olduğu görülmektedir.

Şekil.38’de, K.12.AZ31B çözelti konsantrasyonu arttıkça yüzey morfolojisinde değişim olmuştur. Zheng vd, 2019’da yaptıkları çalışmada olduğu gibi (SA/Mg⁺²) konsantrasyon değeri arttıkça kaplama yüzeyinin daha pürüzlü hale geldiği görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlu SA değeri sebebiyle, yüzeyin yüzey enerjisi düşüp süper hidrofobik yüzey görüntüsü elde edilmiştir.

Şekil. 39’da , K.12.AZ31B numunesinde , literatürdeki verilere göre de belirli zaman limitinin üzerine çıkıldığı için artık magnezyum stearat kaplamasında dağılmalar oluşmuştur. Kaplamanın bozulduğu yerlerde korozif solüsyonun yayılım yaptığı ve kaplamanın stabilitesinin bozulduğu sonucu çıkarılabilir. Bu anlamda AZ31B alaşımı üzerine yüksek konsantrasyonlu magnezyum stearat kaplaması yapılacaksa eldeki çalışma düzeneğine göre en fazla 1 ay kaplamanın bozulmadan kalabileceği söylenebilir. Tabiki, çalışmanın geliştirilebilirliği açısından yeni düzenlemelerle kaplamanın daha uzun süre muhafaza edilebilirliği her zaman mümkündür.

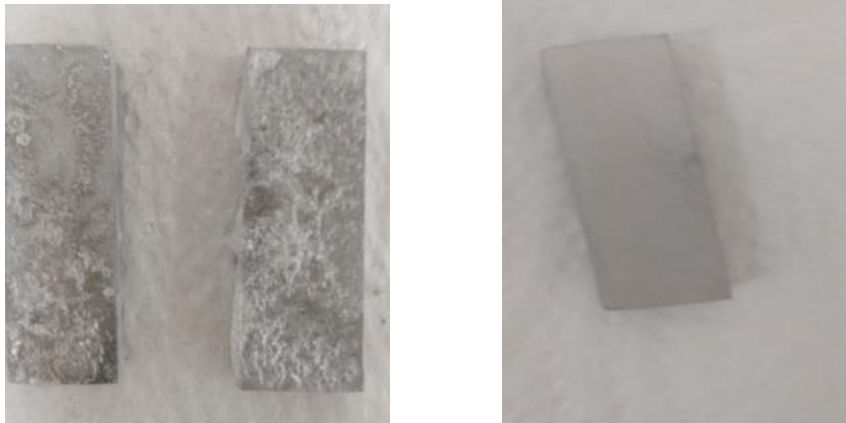
Şekil. 40 ve Şekil. 41’de K.S.AZ31B kaplanmamış numunlerinin, korozif %3.5 NaCl’li ortamda oksitlenerek korozyona uğradığı görülmektedir. Korozyona uğrayan magnezyum alaşımlarda özellikle SEM görüntülerinde dikey bir çok iğnemi yapı oluşmaktadır. Bu görüntüye ay çiçeği adı verilmektedir. Bu durumun nedeni korozyonun artık alaşımın iç yüzeyine kadar ilerlediğinden ötürü oluşmaktadır (Feliu JR ve Llorente, 2015). Her iki korozyona uğramış numunede de *Feliu vd, 2015’* de yaptıkları çalışmanın SEM görüntülerine benzer görüntü eldesi sağlanmıştır.



Şekil. 63 14 gün boyunca 0.6 M NaCl solüsyonunda bekletilen, korozyona uğramış AZ61 magnezyum alaşım görüntüsü (Feliu vd, 2015)

Şekil. 42’de, K.15.AZ31B numunesi, kaplama sırasında kullanılan etanolün saf olmadığı ortaya çıktığından dolayı ne yazık ki başarılı bir kaplama gerçekleştirilememiştir. Etanol yüzünden kaplamanın başarısız olduğu, kaplama sonrası çekilen görüntülerde açıkça ortaya konmaktadır. K.15.AZ31B üzerinde

kaplama sonrası, baloncuklar ve kalın bir yüzey olduğu gözlenmiştir. K.10.AZ31B üzerinde ise kaplama sonrası ince şeffaf bir tabaka olduğu gözlenmiştir. Safsızlığın olduğu solüsyonlarda; ya açıcılarla ya da seyrelticiler yardımıyla solüsyonun stabilitesi sağlanmaktadır. Bu durumda, stabilizasyon olmadığı için elektrik alanı altında yüklü partiküllerin dağılımı düzgün olmadığından, şekildeki gibi belirli bölgelere yığılım oluşmuştur. Hem konsantrasyon fazlalığı ve saf olmayan solventler sebebiyle, süspansiyonun viskozitesi yüksektir. Yüksek viskozlu çözeltilerde dielektrik sabiti istenilen ölçüde olmadığı ve partiküllerin hareket etmesi için yetersiz olduğunda, çözeltide kaplanmanın bozulduğu Besra vd, 2007'deki derlemelerinde anlatılmıştır. K.15.AZ31B numunesinde de benzer bir durumun olduğu düşünülmektedir. Bir diğer görüş olarak da, kaplama yüzeyinde oluşan kabartı ve dalgalanmaların H₂ gazı dağılımı sırasında olduğu olarak yorumlanabilir. Saf olmayan sulu etanol ile hazırlanan elektroliz solüsyonunda hidrojen değişimi (hydrogen evolution)'ı gözlenmektedir. Su, elektrotlar üzerinde elektrik alanı ile birlikte oksijen gazı çıkarmaya başlayarak kaplamanın formasyonunu bozmaktadır (Boccaccini vd, 2010; Amrollahi vd, 2015).



Şekil. 64 Solda ki kaplama K.15.AZ31B , sağdaki kaplama K.10.AZ31B

Şekil.43 ve Şekil. 44 de, K.D.10. AZ31B numuneleri, 1 ve 3. haftalarda vücut sıvısını simüle etmek amacıyla DMEM içinde bırakılmıştır. Her iki kaplamanın da morfolojisinin düzgün olduğu görülmektedir. DMEM içinde bulunan kalsiyum iyonlarının stearik asitle birleşip kristal tabakalar oluşturduğu izlenimi, SEM

görüntülerinde görülmektedir. Neden olarak diğer SEM görüntülerine nazaran, K.D.10.AZ31B numunelerinin daha pürüzlü ve parlak ve dikenmisi çıkıntılara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Škugor vd, 2019 yılında yaptıkları çalışmada magnezyum alaşımlar kaplanıp SBF içine bırakıldığında oluşan bariyer tabakanın kalsiyum, fosfattan oluştuğu belirtilmiştir. Nitekim EDX analizinde de benzer bir sonuç çıkmıştır. SEM görüntülerine bakılınca, süperhidrofobik kaplamalarda en çok görülen morfolojik yüzey yapısı olan karnıbahar kaplama şekli Şekil.43 ve Şekil.44 de mevcuttur. Xu vd, 2016’da yaptıkları çalışma olan alüminyum alaşımlar üzerine EPD metoduyla Ni/SA kaplanması, çalışmasında benzer SEM görüntüleri elde edilmiştir. Şekil.20’de karnıbahar morfolojisinde yüzey kaplaması verilmiştir.

9.2 EDX ANALİZ YORUMU

Tez çalışmasının referans aldığı çalışmaya göre değerlendirme yapılacaktır. Çalışmada süspansiyon sıvı içindeki magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2$) ile stearik asitin ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) beraber yaptıkları bileşik magnezyum stearat olduğu anlatılmıştır. Magnezyum stearat ($C_{36}H_{70}MgO_4$) olarak gösterilmektedir. Zheng ve ark, 2019’da yaptıkları çalışmadan referans alınan XPS değerlerine göre, C, O, Mg elementleri yüksek yoğunlukta olduğu belirtilmiştir. Özellikle karbonun diğer iki elemente göre yoğunluğu daha fazladır. Bu oluşumun nedeni; stearik asidin uzun karbon zincirlerine sahip olmasıdır. Tez çalışmasının, EDX sonuçlarına göre de, magnezyum stearat için ağırlık olarak alaşım üstündeki C,O, Mg elementlerinin sayısal oranı, kaplama yapılıp yapılmadığını gösteren belirteç görevindedir. Bunun bir nedeni de, Liu ve ark ,2014’ de çalışmalarında bahsettiği kimyasal bağların kendi kendine düzenleme yapıp (self assembly) grupların birbirine bağlanması esasına dayanır. Çalışmada da bahsedildiği gibi stearik asit bileşiğindeki ligand bağlanma grubu olan karboksil uçlarında ki (OH-C=O)grupları, magnezyumun yüzey tabakasında ki OH grubu ile bağlanmaktadır . Škugor vd 2019 yılında yaptıkları çalışmada, kendi kendine düzenleme ve tabaka oluşturma mekanizmalarından söz edilmiştir. Bu çalışmada,

SA'in karboksil gruplarının, kalsiyum fosfat gruplarına bağlanmada ki rolü açıkça anlatılmaktadır. Ca^{+2} grupları, negatif olan karboksil uçları tarafından çekilip, stearat çözeltisine bağlanmaktadır. Bu tez çalışmasında da, çözelti içindeki magnezyum nitratin Mg^{+2} grubu, SA'nın karboksil ucu tarafından çekilip kendine eklenmektedir. EPD işlemi sırasında, oluşan magnezyum stearatın karboksil ucu, alaşım üzerinde tabaklanan $Mg(OH)$ 'e yüzeyine bağlanması ile AZ31B alaşımının kaplanma işlemi gerçekleşmektedir. Bu şekilde anotdaki magnezyum alaşımda depolanma olmaktadır (Liu vd ,2014; Zheng vd, 2019; Škugor vd, 2019).

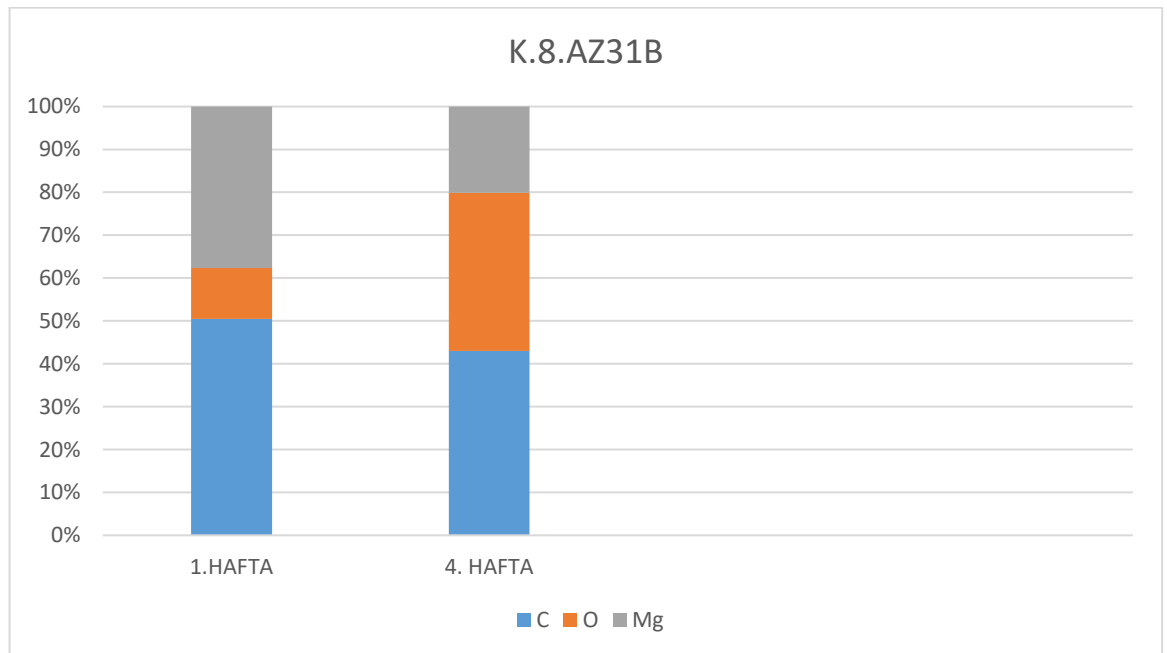
Bu sebeple EDX analizinde C, O, Mg elementlerinin yüzdece ağırlıklı olduğu sonuçlar görülmektedir. Ancak EDX analizi değerlendirmesi tez çalışmasında belirlenen konsantrasyonlara göre 1, 3 ve 4. haftalarda yapıldığı için, her konsantrasyon grubu kendi arasında değerlendirilecektir.

Tablo. 9'da, K.8.AZ31B numunesinin 1. hafta, genel EDX analiz yorumuna göre, 1. hafta da C elementi ağırlıkça oranı %50, O elementi oranı %11 ve Mg elementi %37,38 olarak görülmektedir. Elementel olarak C yüksek değerde olması kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir. Ayrıca korozif medya elementi olan %3.5 NaCl den Na veya Cl iyonun EDX analizinde olmaması da kaplama da içeri kaçış olmadığının bir göstergesidir.

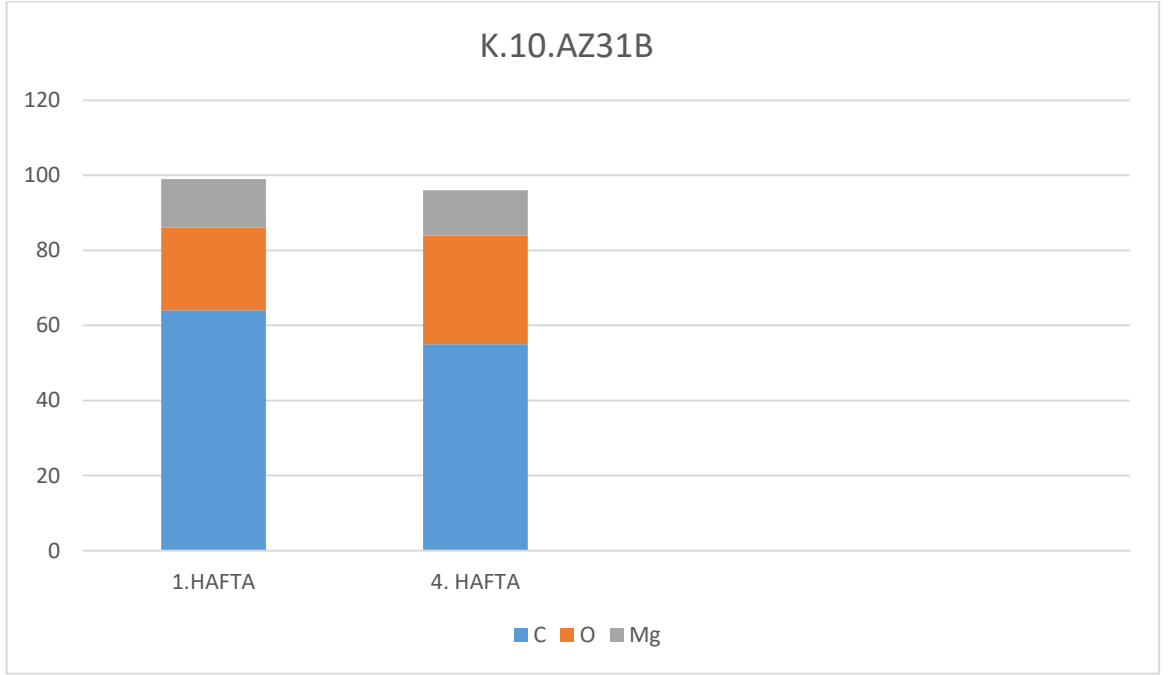
Tablo.10'da, K.8.AZ31B numunesinin 4. hafta EDX sonucunda C elementi ağırlıkça oranı %41.49 , O elementi %35.55 , Mg %19.44 olarak görülmektedir. Burada kaplamanın 1 ay sonra yavaş yavaş bozulduğu anlaşılabılır. Neden olarak, C elementi yüzdece oranı düşmesiyle birlikte sonuçlarda çok az miktarda Cl^- iyonu olduğu belirtilmiştir. Oksijenin de oranca artması oksitlenmenin başladığının gösterir. Bu sonuçtan çıkarılacak yorum, magnezyum alaşımları magnezyum stearat ile kaplanmasıyla birlikte yaklaşık 1 ay kadar sonra yavaş yavaş çözünmeler başlamaktadır. Liu ve ark, 2020' de yaptıkları çalışmada AZ31B alaşımlarını seryum oksit ile kaplayıp tekrar stearik asitle kaplanmasına rağmen 100 saat sonra alaşım üzerinden stearik asidin salındığını gösteren bir çalışma yayınlamışlardır. Bu veriye göre tez çalışmasında elde edilen kaplama bileşiği olan magnezyum stearatın daha dayanımlı olduğu söylenebilir (Liu vd, 2020).

Tablo.11’de 1. Hafta K.10.AZ31B numunesinde, ağırlıkça elementel yüzdelere; C %63.06, O %22.63, Mg^{+2} %13.77 olarak belirenmiştir. Yüksek karbon elementi varlığından ve azımsanacak oranda olan Na oranından ötürü kaplamanın başarılı olduğu söylenebilir. Ayrıca kaplamanın SEM görüntülerinde de kaplama yüzeyinin magnezyum stearat sayesinde süperhidrofobik karakterde olduğu sonucu çıkarılmaktadır. SEM görüntülerinde yüzeyde oluşan hava yastıkları stearik asitin kaplamada kullanılmasından ötürü oluşmaktadır. Stearik asidin yeterli ölçüde olduğu ,EDX analizinde kaplamanın ağırlıkça C elementinden oluşmasıyla kanıtlanmaktadır.

Tablo. 12’de, K.10.AZ31B numunesinde 4. haftaya gelindiğinde ise ağırlıkça elementel yüzde oranlar; C elementel oranı %55.05, O oranı %29, Mg^{+2} oranı ise %12.97 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin yanında çok az miktarda Cl^- iyonu mevcuttur. Kaplamada C elementel olarak çok az bir miktarda düşüş yaşamıştır. Bu bakımdan kaplama stabilitesini korumuş denebilir. Oksijenin yükselmesi ise yavaş yavaş oksitlenmenin başladığını belirtmektedir. Ancak yine de literatürdeki örneklerle göre kaplamanın dayanımı yüksektir. Tıpkı K.8.AZ31B numunesindeki gibi yaklaşık 1 ay sonra stearik asit salınımı yüzeyden az dahi olsa başlamıştır. Bu iki numunede de benzer oranlar görüldüğünden kaplama için ideal konsantasyonların kullanıldığı sonucu çıkarılabilir.



Tablo. 26 K.8.AZ31B 1. ve 4. Hafta C, O, Mg^{+2} ağırlıkça elementel değişimi

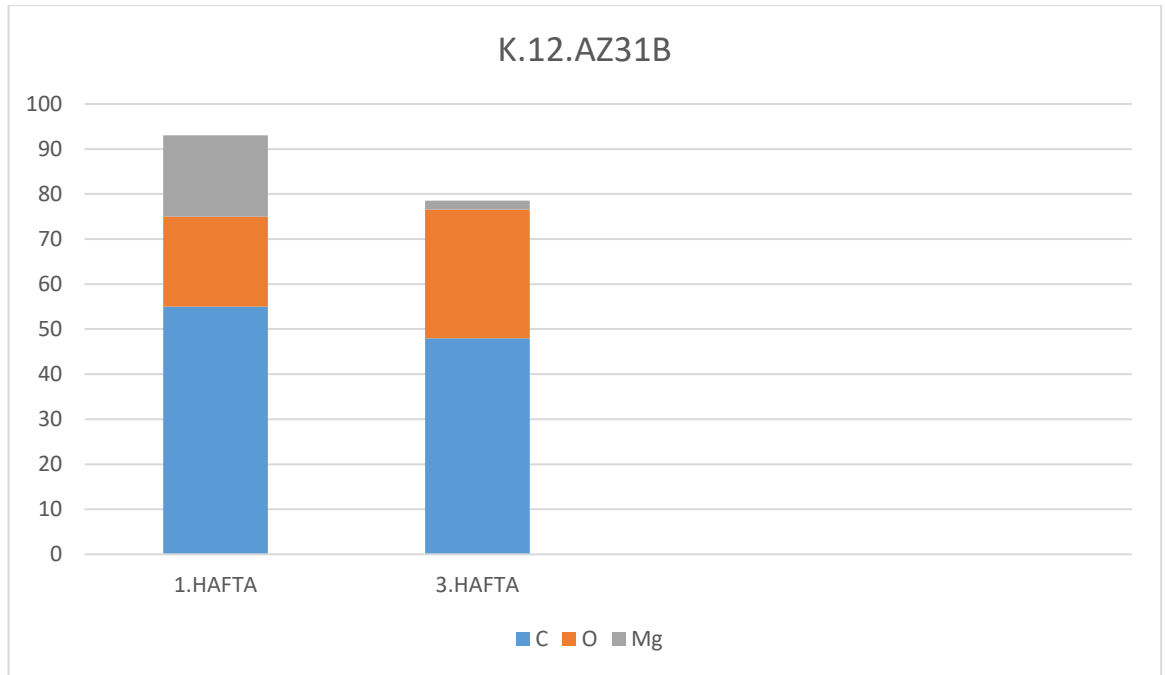


Tablo. 27 K.10.AZ31B 1. ve 4. Hafta ağırlıkça C, O, Mg⁺² elementel değişimi

Tablo. 13’de, K.12.AZ31B numunesinin 1. hafta ağırlıkça elementel yüzde oranları; C elementi ağırlıkça oranı %54.60, O %20.56, Mg⁺ %18.46 olarak belirlenmiştir. K.12.AZ31B numunesinin, EDX analizinde az miktarda Cl⁻iyonu olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri yorumlanırken, Zheng ve ark, 2019 ‘da yaptıkları çalışmada, SA/Mg⁺² konsantrasyonu artışında nano yapılar mikroya doğru birleştiği söylenmiştir yani hiyerarşik yapıda dağılmalar olabileceği belirtilmiştir. Bu anlamda kaplama sırasında K.12.AZ31B numunelerinin her tarafında, konsantrasyon yoğunluğundan ötürü elektrik alanında yüklü kaplama partiküllerin depolanmasında belirli yerlerde birikmeler olabilmektedir veya belirli yerlerde ince tabaka oluşumundan ötürü korozyon medyasında bulunan Cl⁻ iyonu girişi daha kolay olabilmektedir. Besra vd, 2007 de yazdıkları derlemede, kaplama solüsyonun yüksek viskozitesi sebebiyle kaplamanın her yerinde eşit partikül dağılımının olamayabileceği söylenmiştir (Besra, vd 2007).

Tablo. 14 de, K.12.AZ31B 3. Haftanın sonunda ağırlıkça elementel yüzde oranları, C %47.66, O %28.54 ve Mg⁺² %11.43 olarak görülmüştür. SEM görüntülerinden Şekil. 39’da görüldüğü gibi kaplama yapısı 3. haftanın sonunda bozulduğu anlaşılmaktadır. Bu durum sebebiyle, Na elementinin ağırlıkça yüzdesi %12.37 olarak EDX analizinde

çıkması bu görüntüyü doğrular niteliktedir. Yani kaplama konsantrasyonlarının belli eşik değerin altında veya üstünde bir değerde hazırlanması, kaplamada düzensizliğe veya erken bozunuma sebep olabilir. *Xiong ve ark, 2017’de* yaptıkları çalışmada alüminyum plakalar üzerine, EPD metoduyla Co/SA kaplaması gerçekleştirmişlerdir. Çözeltideki Co miktarı artırılınca kaplama morfolojisinin bozulduğu görülmüştür. Tez çalışmasında, belirlenen optimum konsantrasyonlar SA/Mg⁺²: 8-12/1 arası değişebilir olarak yorumlanabilir. Aynı şekilde Zheng ve ark, 2019 ‘da yaptıkları çalışmada belirli bir Mg/SA konsantrasyonun üzerine çıkıldığında, korozyona olan direnç de düşmektedir. Korozyona olan direncin düşmesi su ile temas açıları verilerinin süperhidrofobiklikten hidrofobikliğe kayması sebebiyle oluşmaktadır. Yani yüksek konsantrasyonlu kaplamalarda stabilizasyonun bozulma ihtimali her zaman vardır.

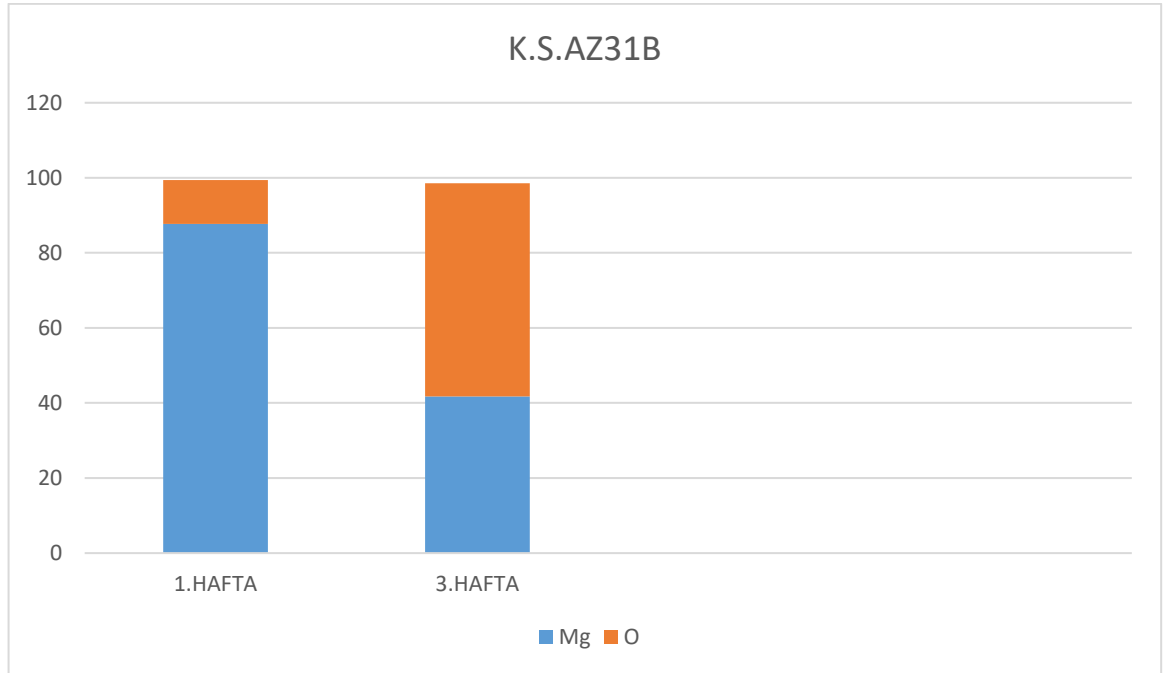


Tablo. 28 K.12.AZ31B 1. Ve 3. Hafta ağırlıkça C, O, Mg⁺² elementel değişimi

Tablo.15’de kaplanmamış K.S.AZ31B numunelerinin, elementel olarak yüzdeleri görünmektedir. Kaplama olmadığı için karbon elementi beklenmemelidir. Ancak magnezyum alaşımları, kendilerini korozyon ortamdan korudukları için, Mg(OH)₂ pasif tabaka yaptıkları unutulmamalıdır. Bu sebeple EDX analizini incelerken Mg⁺², O

elementlerini göz önünde bulundurmak gereklidir. 1. haftada K.S.AZ31B numunesi kaplanmadığı ve korozif ortamda film tabakası oluşturduğu için Mg^{+2} ağırlıkça yüzdesi %87.69, O elementi ağırlıkça yüzdesi %11.70 olarak görülmektedir.

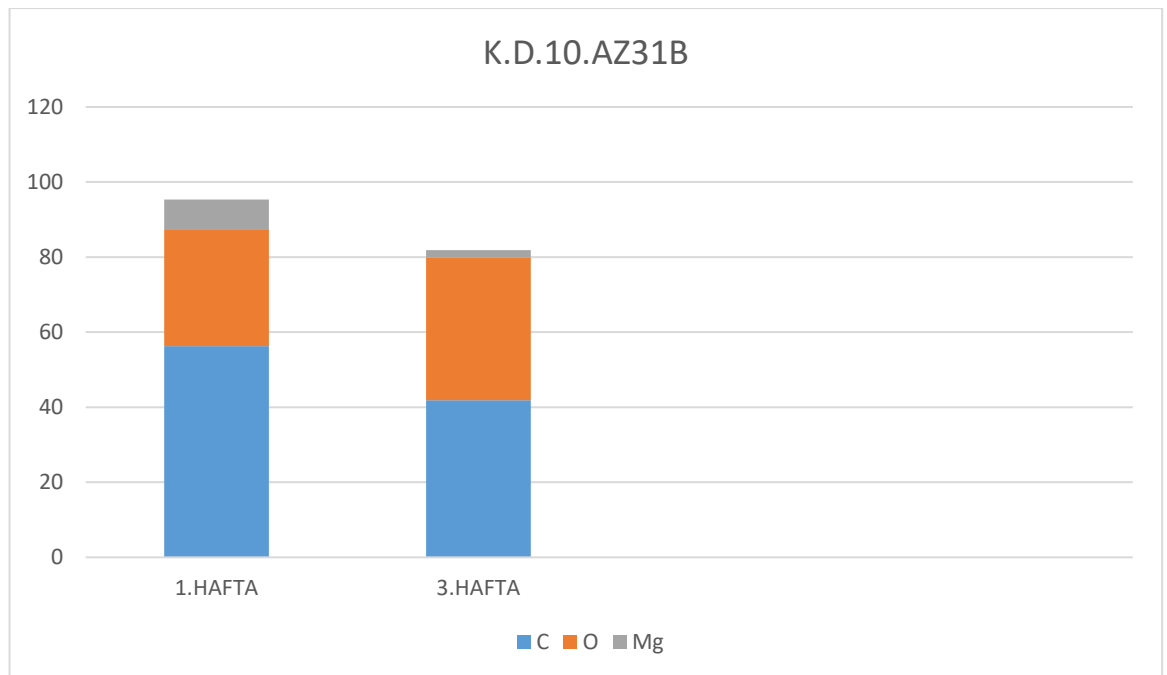
Tablo.16'da, K.S.AZ31B kaplanmamış numunenin 3.haftanın sonunda korozif ortamda bekletilmesiyle EDX analizinde çıkan değerler şöyledir; elementlerin ağırlıkça yüzde oranları Mg^{+2} %41.72 , O %56,84 olarak değerlendirilmiştir. Buna göre alaşımın 1 hafta ve 3 hafta korozif ortamda bekletilmesiyle, Mg^{+2} elementinde azalma olması, pasif koruyucu tabakanın zarar gördüğünü ve Mg^{+2} elementinin korozyon ile çözüldüğünü göstermektedir. Bu görüşü destekleyen bir değerde O elementinin yüzdesindeki artıştır. Alaşımların yüzeyinde oksitlenme olduğundan, O elementinde ağırlıkça oranında yükselme olmuştur.



Tablo. 29 K.S.AZ31B 1. ve 3. Hafta ağırlıkça C, O, Mg^{+2} elementel değişimi

Tablo.18'de 1. Hafta, DMEM ortamına bırakılan K.D.10.AZ31B numunelerinin, ağırlıkça elementel yüzde oranları; C %56.25, O %31.43, Mg^{+} %8.10 olarak verilmiştir. Tablo. 19'da, 3. Hafta, DMEM ortamına bırakılan K.D.10.AZ31B numunelerinin, ağırlıkça elementel yüzde oranları; sonunda C %41.86, O %38.82, Mg^{+2} %7.54 olarak verilmiştir. Buna göre karbon elementinde haftalara göre düşmenin

nedeni; vücut sıvısının simülasyonu olan DMEM'in, %3.5 NaCl solüsyonuna oranla daha agresif yapıda olmasıdır. Ayrıca, K.D.10.AZ31B numunesinin SEM görüntüsü olan, Şekil. 44'de bahsedildiği gibi yüzey DMEM deki kalsiyum iyonlarının fazlalığından ötürü daha kristal bir yapı oluşmuş olabilir. DMEM içinde bulunan antibiyotik ve diğer birçok etken madde alaşım yüzeyi ile etkileşime girmiş olabilir. Oksijenin haftalara göre artışının sebebi kaplamanın DMEM içindeki agresif iyonlarca parçalanıp oksitlenmenin oluşacağı düşüncesidir. Nitekim, DMEM içindeki K.D.10.AZ31B 3. Haftasında EDX analizinde DMEM solüsyonunda bulunan fosfor (P) elementi görülmektedir.



Tablo. 30 K.D.10.AZ31B 1. ve 3. Hafta ağırlıkça C, O, Mg⁺² elementel değişimi

9.3 SU İLE TEMAS AÇISININ YORUMU

Tablo.20'de K.8.AZ31B numunesinin WCA sonuçlarına göre; numuneye elektroforetik kaplama uygulanıp, 1 hafta %3.5 NaCl'lü korozif ortamda bekletilmesiyle, numune hidrofobik yüzey karakterizasyonu özelliği göstermektedir. Ancak bu numunenin, SEM görüntüleri ve EDS analizindeki tutarlılığa göre süper hidrofobik olması bekleniyordu. Süper hidrofobik açı sonucunun alınamamasının nedeni

örneğin uzun bir süre atmosfer koşulları altında beklemesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir. En az iki hafta oda şartlarında kaldıktan sonra bir hafta korozyon ortamına bırakılıp test için Bursa Teknik Üniversitesine gönderimi yapılmıştır. Magnezyum üzerindeki magnezyum stearat kaplamasının ne kadar hassas olduğu da düşünülürse sonucun süper hidrofobik yüzey yerine hidrofobik yüzey derecesinde çıkması olası bir durum teşkil etmektedir. Yine de örneğin WCA derecesinin, en fazla $127,97^\circ$ olması korozyona karşı numunenin korunması bakımından yeterli olmaktadır. Bu sebeple de EDX analizinde de 4 haftalık karbon elementinin ağırlıkça azalma yüzdesinin az miktarda olması bu kanıyı destekler niteliktedir.

Tablo.21’de, K.10.AZ31B numunesinin WCA sonuçlarına göre değerlendirme yapılırsa, numunenin WCA değerinin en fazla $154,66^\circ$ dereceye kadar çıkması numunenin yüzey karakterizasyonun süper hidrofobik özellikte olduğunu göstermektedir. Ayrıca birçok literatür çalışmasında magnezyum alaşım numuneleri kaplandıktan hemen sonra WCA değerleri ölçümü yapılmıştır. Bu tez çalışmasında ise, 1 hafta korozyona bırakıldığı halde bu sonuçlar elde edilmiştir. Korozyona bırakıldıktan sonra kargo ortamında numuneler Bursa’ya gönderilmiştir. Magnezyum kaplamanın kırılma, çizilme ve ezilmeye karşı hassasiyetide göz önünde bulundurulursa, elde edilen tekrar derecelerinin daha da yüksek çıkması muhtemel olacaktır. Ayrıca numunelerdeki, her tekrar WCA derecesinin eşit olmaması EPD kaplama parametrelerindeki değişkenlerden dolayı olabilir. Bunlar, süspansiyonu etkileyen parametreler ve işleme alakalı parametrelerdir. Bu değerlendirmelerden dolayı ölçüm tekrarlarında, farklı WCA değerlerinin çıktığı düşünülmektedir. Kaplama sırasında voltajda olan oynamalar, anot ve katotun boyutlarında her numune için aynı olmaması, her numunenin birbirine olan uzaklığının eşit olmaması, süspansiyon konsantrasyonlarında ki değişimler gibi sıralanabilir. Bu farklılıklardan dolayı numune kaplamalarında eşit partikül dağılımı olmadığı anlaşılmaktadır. Besra ve Liu 2007; Amrollahi, vd, 2015 yazdıkları derlemelerin EPD parametreleri kısmından bu sonuçlar çıkarabilir (Besra ve Liu 2007; Amrollahi, vd, 2015).

Tablo. 22 de, K.12AZ31B numune WCA sonuçları, numunenin WCA değeri en fazla $154,25^\circ$ dereceye kadar çıkması kaplama sonucu magnezyum alaşımın süper hidrofobik yüzey özelliği kazandığı izlenimini vermektedir. Ancak tekraralarda sağdan, soldan ölçümlerin yapıldığında her yerin eşit kaplanmadığı düşüncesini yaratır. Bunun

nedeni, EPD kaplama parameterlerinde oluşan değişiklikler sebebiyle olmuş olabilir. Bunlar, süspansiyon stabilitesindeki değişimler, kaplama sırasında uygulanan gerilim için çalışma ortamında oluşan voltaj değişimleri, kaplamalarda yığılmalar gibi düzensizlikler oluşturabilir (Besra vd,2007 ;Amrollahi vd, 2015).

Tablo. 23’de, K.15.AZ31B numunesinin WCA sonucunda ölçüm alınamadığı rapor edilmiştir. Bunun nedeni, şekil.64’de soldaki K.15AZ31B numunesinin kaplama sonrası fotoğrafta görüldüğü gibi, yüzey morfolojisinde düzensizlikler ve kabartılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Korozyonlu solüsyona atıldığı anda, kaplanmış numunede çatlak korozyonu meydana gelip, çatlaklardan H₂ gazı çıkışı olduğu görülmüştür. Bu durumun nedeni ilk başta temin edilen EPD solventinin saf olmamasıdır. Alınan etanolün saf olmaması sebebiyle süspansiyon çözeltide dağılım dengesi bozulur, her solventin kendi dielektrik sabiti vardır. Solventler elektrik alanında bu sabit kuvvetler sayesinde hareket eder (Besra vd,2007). Bu sebeple EPD çözeltisi hazırlanırken saf malzemeler tercih edilir. K.15.AZ31B numunesinin kaplamasında kullanılan etanol saf olmadığından depolanma işlemi dengesiz olmuştur. Sulu ortam söz konusu olduğundan, H₂ gazı evolasyonu mümkün olmamıştır. Elektrotlardan oksijen gazı çıkışı deney sırasında gözlemlenmiştir. Su, elektrotlar üzerinde elektrik alanı ile birlikte oksijen gazı çıkarmaya başlayarak kaplamanın formasyonunu bozduğu Boccaccini, 2010’da, Amrollahi vd, 2015’de yazdıkları derlemede belirtilmiştir. Koroziif ortama atıldığı anda, kaplama üzerindeki çatlaklardan iyon girişı hızla meydana geldiğinden WCA açısı alınması mümkün olmamıştır.

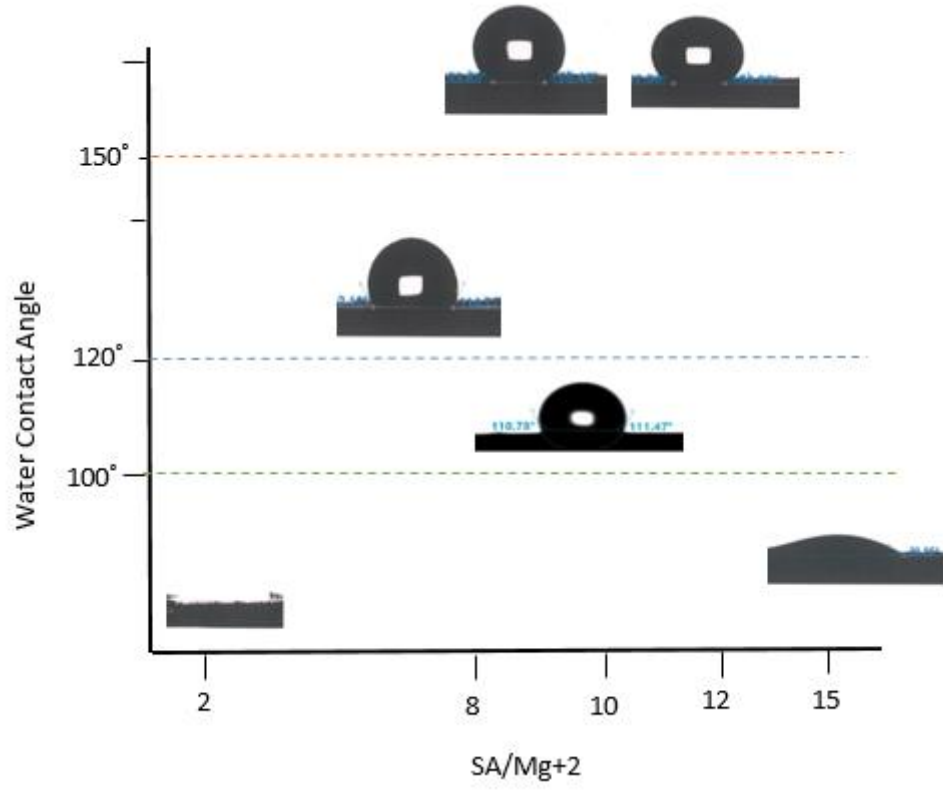
Tablo. 24’de, K.S.AZ31B numunesi kaplama yapılmadan koroziif %3.5’lik NaCl’li ortamda 1 hafta bekletilip, WCA değeri ölçülmüştür. Magnezyum, en başından beri anlatıldığı gibi korozyona olan direnci çok düşük bir metal olduğu için oksitlenmeye uğrayıp, hidrofilik hale gelmiştir. Magnezyumun korozyona olan direnci o kadar düşüktür ki, laboratuvar ortamında koroziif (%3.5’lik NaCl) çözeltisine bırakıldıktan yaklaşık bir saat sonra tamamen korozyona uğramıştır. Şekil.65’de magnezyum alaşıımın koroziif çözeltiye atıldıktan 1 saat sonraki oksitlenmiş görüntüsü verilmiştir.



Şekil. 65 K.S.AZ31B ,%3.5'lik NaCl içinde, 1 saat bekletildikten sonra alınan görüntüsü

Tablo. 25'de, K.D10.AZ31B numunesinin WCA sonuçlarına göre, 1 hafta DMEM içinde bırakılan örneğin hidrofobik yüzey karakterizasyonunda kaplandığı gösterilmektedir. DMEM sıvısının agresif olduğu bilinmektedir. DMEM sıvısı içeriğinde, fazla miktarda Ca^{+2} , PO_4^{-3} ve NaHCO_3 gibi birçok molekül ve bileşiği bulundurmaktadır. Bu molekül ve bileşikler Mg^{+2} yüzeyi ile etkileşime girdikleri ve elektroliz solüsyonun pH derecesini dahi değiştirdikleri bilinmektedir. *Mei ve ark, 2020*'de yazdıkları derleme makalede, bazı magnezyum alaşımların 30 saati aşan sürede DMEM sıvısı içinde bırakılmaları sonucu hızlı bir şekilde korozyona uğradıkları belirtilmiştir. Bununla birlikte DMEM sıvısı içinde bulunan yüksek miktarda antibiyotiklerin de magnezyum alaşım korozyon direncini düşürmede etkili olduğu söylenmektedir (*Mei vd, 2020*). Tez çalışmasında K.D.10.AZ21B numuneleri, 1 hafta boyunca DMEM içinde bekletilmiştir. Ayrıca DMEM sıvısı antibiyotiklerle hazırlandığı bilinmektedir. Bu etkiler toplamında kaplanan K.D.10AZ31B hidrofobik olarak değerlendirilmesi olağan bir beklenti sonucudur.

Tartışmada yorumlanan kaplanmış ve kaplanmamış AZ31B magnezyum alaşım örneklerinin yüzey karakterizasyon özellikleri genel olarak aşağıda ki grafikte verilmiştir. Grafikte kaplama konsantrasyonlarına göre WCA ölçüm değerlerinin değişimi gösterilmiştir. (Şekil. 31)



Tablo. 31 Örneklerin konsantrasyonlarına göre WCA ° dereceleri

KAYNAKÇA

- Abbasi, F. A. (2019) Review Study on Corrosion Fatigue and its Related Testing Method-ologies. *Journal of Mechanical Engineering Research*.
- Afrin, N., Chen, D. L., Cao, X., & Jahazi, M. (2008). Microstructure and tensile properties of friction stir welded AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 472(1-2), 179-186.
- Aghion, E., Jan, L., Meshi, L., & Goldman, J. (2015). Increased corrosion resistance of the AZ80 magnesium alloy by rapid solidification. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 103(8), 1541-1548.
- Aherwar, A., Singh, A. K., & Patnaik, A. (2016). Cobalt Based Alloy: A Better Choice Biomaterial for Hip Implants. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 30(1).
- Akpanyung, K. V., & Loto, R. T. (2019, December). Pitting corrosion evaluation: a review. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1378, No. 2, p. 022088). IOP Publishing.
- Akram, M., Arshad, N., Aktan, M. K., & Braem, A. (2020). Alternating Current Electrophoretic Deposition of Chitosan–Gelatin–Bioactive Glass on Mg–Si–Sr Alloy for Corrosion Protection. *ACS Applied Bio Materials*, 3(10), 7052-7060.
- AlHazaa, A. N., Sherif, E. S. M., & Abdo, H. S. (2015). Galvanic corrosion in 3.5 wt.% NaCl solutions of magnesium alloy AZ31 coupled with Ni after different bonding periods of time. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 5420-5433.
- Amrollahi, P., Krasinski, J. S., Vaidyanathan, R., Tayebi, L., & Vashae, D. (2015). Electrophoretic deposition (EPD): Fundamentals and applications from nano-to micro-scale structures. *Handbook of Nanoelectrochemistry*, Springer International Publishing Switzerland.
- Antoniac, I., Miculescu, F., Cotrut, C., Ficai, A., Rau, J. V., Grosu, E., ... & Cristescu, I. (2020). Controlling the Degradation Rate of Biodegradable Mg–Zn–Mn Alloys for Orthopedic Applications by Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coating. *Materials*, 13(2), 263.
- Antunes, R. A., & de Oliveira, M. C. L. (2012). Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: mechanisms and mitigation. *Acta biomaterialia*, 8(3), 937-962.
- Ates, M. (2016). A review on conducting polymer coatings for corrosion protection. *Journal of adhesion science and Technology*, 30(14), 1510-1536.
- Atrens, A., Liu, M., & Abidin, N. I. Z. (2011). Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. *Materials Science and Engineering: B*, 176(20), 1609-1636.
- Ayyagari, Aditya, et al. "Corrosion, erosion and wear behavior of complex concentrated alloys: A review." *Metals* 8.8 (2018): 603.

- Bell, S., Davis, B., Javaid, A., & Essadiqi, E. (2006). *Final report on effect of impurities in magnesium* (No. 2005-29). Technical Report.
- Bera, S., Udayabhanu, G., Narayan, R., & Rout, T. K. (2013). Sol–gel process for anticorrosion coatings. *J. Res. Updates Polym. Sci*, 2, 209.
- Besra, L., & Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in materials science*, 52(1), 1-61.
- Bhuiyan, M. S., Ostuka, Y., Mutoh, Y., Murai, T., & Iwakami, S. (2010). Corrosion fatigue behavior of conversion coated AZ61 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 527(18-19), 4978-4984.
- BILGIC, S. (2018). Galvanic Corrosion. *The Eurasia Proceedings of Science Technology Engineering and Mathematics*, (4), 259-262.
- Bitter, J. G. A. (1963). A study of erosion phenomena part I. *wear*, 6(1), 5-21.
- Bitter, J. G. A. (1963). A study of erosion phenomena: Part II. *Wear*, 6(3), 169-190.
- Boccaccini, A. R., Keim, S., Ma, R., Li, Y., & Zhitomirsky, I. (2010). Electrophoretic deposition of biomaterials. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(suppl_5), S581-S613.
- Boinovich, L. B., Emelyanenko, A. M., Pashinin, A. S., Gnedenkov, S. V., Egorkin, V. S., & Sinebryukhov, S. L. (2013). Mg alloy treatment for superhydrophobic anticorrosion coating formation. *Surface Innovations*, 1(3), 162-172.
- Boretos, J. W., & Eden, M. (1984). Contemporary biomaterials: material and host response, clinical applications, new technology and legal aspects.
- Castro, Y., & Durán, A. (2019). Control of degradation rate of Mg alloys using silica sol–gel coatings for biodegradable implant materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 90(1), 198-208.
- Catar, R., & Altun, H. (2019). Investigation of Stress Corrosion Cracking Behaviour of Mg-Al-Zn Alloys in Different pH Environments by SSRT Method. *Open Chemistry*, 17(1), 972-979.
- Chen, K., Dai, J., & Zhang, X. (2015). Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys for biomedical applications. *Corrosion Reviews*, 33(3-4), 101-117.
- Chen, W., He, Y., & Gao, W. (2010). Al diffusion coating on Mg alloy by a surface nanocrystallization enhanced CVD process. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 1(4), 288-293.
- Chen, Y., Xu, Z., Smith, C., & Sankar, J. (2014). Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta biomaterialia*, 10(11), 4561-4573.
- Chen, Z., Tian, F., Hu, A., & Li, M. (2013). A facile process for preparing superhydrophobic nickel films with stearic acid. *Surface and Coatings Technology*, 231, 88-92.

- Chu, Q., Liang, J., & Hao, J. (2014). Facile fabrication of a robust super-hydrophobic surface on magnesium alloy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 443, 118-122
- Chunbei, W., Chunzhi, G., Xiubo, T., Shiqin, Y., Fu, R. K., & Chu, P. K. (2009). Surface properties of AZ31B magnesium alloy by Oxygen plasma immersion ion implantation. *Plasma Science and Technology*, 11(1), 33.
- Clark, H. M. (2002). Particle velocity and size effects in laboratory slurry erosion measurements OR... do you know what your particles are doing?. *Tribology International*, 35(10), 617-624.
- Dai, Y., Chen, X. H., Yan, T., Tang, A. T., Zhao, D., Luo, Z., ... & Pan, F. S. (2020). Improved Corrosion Resistance in AZ61 Magnesium Alloys Induced by Impurity Reduction. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33(2), 225-232.
- Davis, J. R. (2000). The effects and economic impact of corrosion. Corrosion: Understanding the Basics, 1st ed.; ASM International: Materials Park, OH, USA, 1-21.
- Dey, S., Chatterjee, S., Singh, B. P., Bhattacharjee, S., Rout, T. K., Sengupta, D. K., & Besra, L. (2018). Development of superhydrophobic corrosion resistance coating on mild steel by electrophoretic deposition. *Surface and Coatings Technology*, 341, 24-30.
- Ding, W. (2016). Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials. *Regenerative biomaterials*, 3(2), 79-86.
- Ding, Y. S., Gao, K. Y., Lin, C. J., Wen, S. P., Huang, H., Wu, X. L., ... & Zhou, D. J. (2017). The effect of Mg content on intergranular corrosion of Al-Mg-Mn alloys after annealing. In *Materials Science Forum* (Vol. 877, pp. 514-521). Trans Tech Publications Ltd.
- Du, X. Q., & Chen, Y. (2020). Corrosion inhibition by a superhydrophobic surface on aluminum that was prepared with a facile electrochemical route. *Materials Research Express*, 7(5), 056405.
- Eliaz, N. (2019). Corrosion of metallic biomaterials: A review. *Materials*, 12(3), 407.
- ENTR, D. (2014). Report on critical raw materials for the EU. *Ares* (2015), 1819503.
- Farnoush, H., Mohandesi, J. A., & Fatmehsari, D. H. (2013). Effect of particle size on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings: a kinetic study based on a statistical analysis. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10(1), 87-96.
- Fei, C. H. E. N., Hai, Z. H. O. U., Suo, C. A. I., Fanxiu, L. V., & Chengming, L. I. (2007). Corrosion resistance properties of AZ31 magnesium alloy after Ti ion implantation. *Rare Metals*, 26(2), 142-146.
- Feliu Jr, S., & Llorente, I. (2015). Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. *Applied Surface Science*, 347, 736-746.

- Feliu, S., Veleza, L., & García-Galván, F. (2019). Effect of Temperature on the Corrosion Behavior of Biodegradable AZ31B Magnesium Alloy in Ringer's Physiological Solution. *Metals*, 9(5), 591.
- Finnie, I. (1958). The mechanism of erosion of ductile metals. In *3rd US national congress of applied mechanics*.
- Fotovvati, B., Namdari, N., & Dehghanghadikolaei, A. (2019). On coating techniques for surface protection: A review. *Journal of Manufacturing and Materials processing*, 3(1), 28.
- Frank, C., & Kasprzak, W. (2013). Heat treatment of magnesium alloys—current capabilities. In *Materials Science Forum* (Vol. 765, p. 466).
- Gao, W., & Liu, H. (2009, August). A highly ductile magnesium alloy system. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 4, No. 1, p. 012003). IOP Publishing.
- GEC, K. V. (2018). Polymers used as implant Biomaterials: A review.
- Ghali, E., Dietzel, W., & Kainer, K. U. (2004). General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review. *Journal of materials engineering and performance*, 13(1), 7-23.
- Groisman, A. (2010). Corrosion mechanism and corrosion factors. In *Corrosion for everybody* (pp. 1-51). Springer, Dordrecht.
- Gu, X. N., Zhou, W. R., Zheng, Y. F., Cheng, Y., Wei, S. C., Zhong, S. P., ... & Chen, L. J. (2010). Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys—AZ91D and WE43—in simulated body fluid. *Acta biomaterialia*, 6(12), 4605-4613.
- Guan, R. G., & Tie, D. (2017). A review on grain refinement of aluminum alloys: progresses, challenges and prospects. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 30(5), 409-432.
- Hansson, C. M. (2011). The impact of corrosion on society. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(10), 2952-2962.
- Hartwig, A. (2001). Role of magnesium in genomic stability. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 475(1-2), 113-121.
- Hawkes, W. The Principle Mechanisms of Corrosion. 2020
- Himma, N. F., Prasetya, N., Anisah, S., & Wenten, I. G. (2019). Superhydrophobic membrane: progress in preparation and its separation properties. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(2), 211-238.
- Hofstetter, J., Martinelli, E., Weinberg, A. M., Becker, M., Mingler, B., Uggowitzer, P. J., & Löffler, J. F. (2015). Assessing the degradation performance of ultrahigh-purity magnesium in vitro and in vivo. *Corrosion Science*, 91, 29-36.
- Hu, C., Xie, X., Zheng, H., Qing, Y., & Ren, K. (2020). Facile fabrication of superhydrophobic zinc coatings with corrosion resistance via an electrodeposition process. *New Journal of Chemistry*, 44(21), 8890-8901.

- Hu, H., Nie, X., & Ma, Y. (2014). Corrosion and surface treatment of magnesium alloys. *Magnesium Alloys-Properties in Solid and Liquid States*, 67-108.
- Hu, S., Li, W., Finklea, H., & Liu, X. (2020). A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells. *Advances in colloid and interface science*, 276, 102102.
- Huang, G. Y., Jiang, H. B., Cha, J. Y., Kim, K. M., & Hwang, C. J. (2017). The effect of fluoride-containing oral rinses on the corrosion resistance of titanium alloy (Ti-6Al-4V). *Korean journal of orthodontics*, 47(5), 306.
- Hutchings, I. M. (1981). A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence. *Wear*, 70(3), 269-281.
- Hutchings, I. M. (1991). Abrasive and erosive wear of metal-matrix composites.
- Hutchings, I. M. (1992). Tribology: friction and wear of engineering materials: Edward Arnold, (Fax: +44 (0) 732 461321) 1992, 352pp, £19.95 paperback, ISBN 0 340 56184.
- Jafarpour, M., & Aghajani, H. (2019). Electrophoretic deposition of bi-layered nano-sized silicon carbide/mullite coating from stabilized suspensions. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-10.
- Jayabharathy, S., & Mathiazhagan, P. STUDY OF EROSION CORROSION BEHAVIOUR OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS.
- Joseph, K. R., & Neto, C. (2010). On the Superhydrophobic Properties of Crystallized Stearic Acid. *Australian journal of chemistry*, 63(3), 525-528.
- Juliadmi, D., Fauzi, V. R., Gunawarman, H. N., & Idris, M. H. (2017). Hydroxyapatite coating on titanium alloy Ti-6Al-4V with electrophoretic deposition (EPD) for dental root application. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Informational Technol*, 7(6), 2152-2158.
- Kamachimudali, U., Sridhar, T. M., & Raj, B. (2003). Corrosion of bio implants. *Sadhana*, 28(3), 601-637.
- Kamrani, S., & Fleck, C. (2019). Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review. *Biometals*, 32(2), 185-193.
- Kang, C. W., & Fang, F. Z. (2018). State of the art of bioimplants manufacturing: part I. *Advances in Manufacturing*, 6(1), 20-40.
- Kang, Z., & Li, W. (2017). Facile and fast fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy by one-step electrodeposition method. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 50, 50-56.
- Kannan, M. B., Dietzel, W., Blawert, C., Atrons, A., & Lyon, P. (2008). Stress corrosion cracking of rare-earth containing magnesium alloys ZE41, QE22 and Elektron 21 (EV31A) compared with AZ80. *Materials Science and Engineering: A*, 480(1-2), 529-539.
- Karambakhsh, A., Afshar, A., & Malekinejad, P. (2012). Corrosion resistance and color properties of anodized Ti-6Al-4V. *Journal of materials engineering and performance*, 21(1), 121-127.

- Khalifeh, A. (2019). Stress corrosion cracking damages. *Failure Analysis*, 25.
- Kielbus, A. (2007). Corrosion resistance of Elektron 21 magnesium alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 22(1), 29-32.
- Kuruvila, R., Kumaran, S. T., Khan, M. A., & Uthayakumar, M. (2018). A brief review on the erosion-corrosion behavior of engineering materials. *Corrosion Reviews*, 36(5), 435-447
- Laska, A., & Bartmański, M. (2020). Parameters of the electrophoretic deposition process and its influence on the morphology of hydroxyapatite coatings. Review. *Inżynieria Materialowa*, 20-25.
- Li, P., Gao, G., Wang, Y., & Ma, Y. (2010). Crystal structures and exotic behavior of magnesium under pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21745-21749.
- Li, S., Yang, X., Hou, J., & Du, W. (2020). A review on thermal conductivity of magnesium and its alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(1), 78-90.
- Li, Y., Wei, Y., & Yang, S. (2019). De-alloying Behavior of Mg–Al alloy in Sulphuric Acid and Acetic Acid Aqueous Solutions. *Materials*, 12(13), 2046.
- Liao, Q., Hu, W., Le, Q., Chen, X., Hu, K., Cheng, C., & Hu, C. (2020). Microstructure, Mechanical Properties and Texture Evolution of Mg–Al–Zn–La–Gd–Y Magnesium Alloy by Hot Extrusion and Multi-Pass Rolling. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33, 1359-1368.
- Liu, C., Ren, Z., Xu, Y., Pang, S., Zhao, X., & Zhao, Y. (2018). Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: a review. *Scanning*, 2018.
- Liu, J., Song, Y., Chen, J., Chen, P., Shan, D., & Han, E. H. (2016). The special role of anodic second phases in the micro-galvanic corrosion of EW75 Mg alloy. *Electrochimica Acta*, 189, 190-195.
- Liu, Qin, Dexin Chen, and Zhixin Kang. "One-step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy." *ACS applied materials & interfaces* 7.3 (2015): 1859-1867
- Liu, X., Chen, S., Tsoi, J. K., & Matinlinna, J. P. (2017). Binary titanium alloys as dental implant materials—a review. *Regenerative biomaterials*, 4(5), 315-323.
- Liu, X., Zhang, T. C., He, H., Ouyang, L., & Yuan, S. (2020). A stearic Acid/CeO₂ bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition. *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 155210.
- Liu, Y., Xue, J., Luo, D., Wang, H., Gong, X., Han, Z., & Ren, L. (2017). One-step fabrication of biomimetic superhydrophobic surface by electrodeposition on magnesium alloy and its corrosion inhibition. *Journal of colloid and interface science*, 491, 313-320.

- Liu, Y., Yao, W., Yin, X., Wang, H., Han, Z., & Ren, L. (2016). Controlling wettability for improved corrosion inhibition on magnesium alloy as biomedical implant materials. *Advanced Materials Interfaces*, 3(8), 1500723.
- Liu, Y., Yin, X., Zhang, J., Yu, S., Han, Z., & Ren, L. (2014). A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, 125, 395-403.
- Loto, C. A. (2017). Stress corrosion cracking: characteristics, mechanisms and experimental study. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 93(9), 3567-3582.
- Luo, A. A. (2014). Alloy Development, Manufacturing and Design for Magnesium Applications. In *Magnesium Technology 2014* (pp. 5-5). Springer, Cham.
- Manakari, V., Parande, G., & Gupta, M. (2017). Selective laser melting of magnesium and magnesium alloy powders: a review. *Metals*, 7(1), 2.
- Manam, N. S., Harun, W. S. W., Shri, D. N. A., Ghani, S. A. C., Kurniawan, T., Ismail, M. H., & Ibrahim, M. H. I. (2017). Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698-715.
- Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., & Rajamanickam, A. (2010). Biomedical implants: corrosion and its prevention-a review. *Recent patents on corrosion science*.
- Mao, L., Yuan, G., Wang, S., Niu, J., Wu, G., & Ding, W. (2012). A novel biodegradable Mg–Nd–Zn–Zr alloy with uniform corrosion behavior in artificial plasma. *Materials Letters*, 88, 1-4.
- Martínez-Viademonte, M. P., Abrahami, S. T., Hack, T., Burchardt, M., & Terryn, H. (2020). A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. *Coatings (Basel)*, 10(11), 1cp-1cp.
- McCafferty, E. (2001). Effect of ion implantation on the corrosion behavior of iron, stainless steels, and aluminum—a review. *Corrosion*, 57(12), 1011-1029.
- Mei, D., Lamaka, S. V., Lu, X., & Zheludkevich, M. L. (2020). Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals—a critical review. *Corrosion Science*, 108722.
- Mercieca, S., Caligari Conti, M., Buhagiar, J., & Camilleri, J. (2018). Assessment of corrosion resistance of cast cobalt-and nickel-chromium dental alloys in acidic environments. *Journal of applied biomaterials & functional materials*, 16(1), 47-54.
- Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C. (2012). A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta biomaterialia*, 8(8), 2875-2888.
- Mitchell, J., Crow, N., & Nieto, A. (2020). Effect of surface roughness on pitting corrosion of AZ31 Mg alloy. *Metals*, 10(5), 651.

- Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T. (2000). Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16(13), 5754-5760.
- Moldovan, P., Stanica, C. N., Ciobanu, G., Ungureanu, I., Iorga, G. M., & Buțu, M. (2014). Intergranular corrosion of AA 5083-H321 aluminum alloy. *UPB Sci Bull Series B*, 76(3), 169-180.
- Moosbrugger, C. (2017). Introduction to magnesium alloys. *ASM International*, 1A10.
- Mundotiya, B. M., & Ullah, W. (2018). Morphology Controlled Synthesis of the Nanostructured Gold by Electrodeposition Techniques. In *Novel Metal Electrodeposition and the Recent Application*. London, UK: IntechOpen.
- Nayak, S., Bhushan, B., Jayaganthan, R., Gopinath, P., Agarwal, R. D., & Lahiri, D. (2016). Strengthening of Mg based alloy through grain refinement for orthopaedic application. *journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 59, 57-70.
- Oldani, C., & Dominguez, A. (2012). Titanium as a Biomaterial for Implants. *Recent advances in arthroplasty*, 218, 149-162.
- Öztürk, F., & Kaçar, İ. (2012). MAGNEZYUM ALAŞIMLARI VE KULLANIM ALANLARININ İNCELENMESİ. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1(2), 12-20.
- Parida, P., Behera, A., & Mishra, S. C. (2012). Classification of Biomaterials used in Medicine.
- Pehkonen, S. O., & Yuan, S. (2018). Superhydrophobic Film Coatings for Corrosion Inhibition. In *Interface Science and Technology* (Vol. 23, pp. 133-184). Elsevier.
- Prosek, T., Nazarov, A., Bexell, U., Thierry, D., & Serak, J. (2008). Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corrosion Science*, 50(8), 2216-2231.
- Qian, Z., Wang, S., & Wu, Z. (2017). Corrosion Behavior Study of AZ31B magnesium Alloy by Sol-Gel Silica-based Hybrid Coating. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 8269-8279.
- Rashidi, N., Alavi-Soltani, S. R., & Asmatulu, R. (2007). Crevice corrosion theory, mechanisms and prevention methods.
- Razavi, M., Fathi, M., Savabi, O., Razavi, S. M., Beni, B. H., Vashaei, D., & Tayebi, L. (2014). Controlling the degradation rate of bioactive magnesium implants by electrophoretic deposition of akermanite coating. *Ceramics International*, 40(3), 3865-3872.
- Rehman, U., & Atiq, M. (2020). Zein/Bioactive Glass Coatings with Controlled Degradation of Magnesium under Physiological Conditions: Designed for Orthopedic Implants. *Prosthesis*, 2(3), 211-224.
- Safarpour, M., Hosseini, S. A., Ahadani-Targhi, F., Vašina, P., & Alishahi, M. (2020). A transition from petal-state to lotus-state in AZ91 magnesium

- surface by tailoring the microstructure. *Surface and Coatings Technology*, 383, 125239.
- Sato, N. (2012). Basics of corrosion chemistry. *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, 1.
- Schilling, T., Bauer, M., LaLonde, L., Maier, H. J., Haverich, A., & Hassel, T. (2017). Cardiovascular Applications of Magnesium Alloys. *Magnesium Alloys*, 191.
- Sevvel, P., & Jaiganesh, V. (2016). Impact of tool profile on mechanical properties of AZ31B mg alloy during FSW using optimized parameters. *FME Transactions*, 44(1), 43-49.
- Sezer, N., Evis, Z., Kayhan, S. M., Tahmasebifar, A., & Koç, M. (2018). Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *Journal of magnesium and alloys*, 6(1), 23-43.
- Shao, L., Li, H., Jiang, B., Liu, C., Gu, X., & Chen, D. (2018). A comparative study of corrosion behavior of hard anodized and micro-arc oxidation coatings on 7050 aluminum alloy. *Metals*, 8(3), 165.
- She, Z., Li, Q., Wang, Z., Li, L., Chen, F., & Zhou, J. (2013). Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability. *Chemical Engineering Journal*, 228, 415-424.
- Sherif, E. M. (2012). Corrosion behavior of magnesium in naturally aerated stagnant seawater and 3.5% sodium chloride solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 4235-4249.
- Simandl, G. J., Schultes, H., Simandl, J., & Paradis, S. (2007). Magnesium-Raw Materials, Metal Extraction and Economics-Global Picture. In *Digging Deeper, Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting* (pp. 827-831).
- Škugor Rončević, I., Vladislavić, N., Buzuk, M., & Buljac, M. (2020). Electrodeposition of hydroxyapatite coating on Mg alloy modified with organic acid self-assembled monolayers. *Journal of Chemical Research*, 44(3-4), 212-220.
- Song, F., Wu, C., Chen, H., Liu, Q., Liu, J., Chen, R., ... & Wang, J. (2017). Water-repellent and corrosion-resistance properties of superhydrophobic and lubricant-infused super slippery surfaces. *RSC advances*, 7(70), 44239-44246.
- Stack, M. M., Jana, B. D., & Abdelrahman, S. M. (2011). Models and mechanisms of erosion–corrosion in metals. In *Tribocorrosion of passive metals and coatings* (pp. 153-187e). Woodhead Publishing.
- StJohn, D. H., Qian, M. A., Easton, M. A., Cao, P., & Hildebrand, Z. (2005). Grain refinement of magnesium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(7), 1669-1679.
- Tang, J., Wang, J., Xie, X., Zhang, P., Lai, Y., Li, Y., & Qin, L. (2013). Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed for orthopaedic applications. *Journal of Orthopaedic Translation*, 1(1), 41-48.

- Teng, F. Z. (2017). Magnesium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1), 219-287.
- Tholstrup, T., Vessby, B., & Sandstrom, B. (2003). Difference in effect of myristic and stearic acid on plasma HDL cholesterol within 24 h in young men. *European journal of clinical nutrition*, 57(6), 735-742.
- Tian, P., & Liu, X. (2015). Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications. *Regenerative biomaterials*, 2(2), 135-151.
- Turgut Gülmez, “KRİSTAL MALZEMELERİN DAYANIMLARININ ARTIRILMASI”, Ders Notları, T.Y
- Vilarinho, P. M., Fu, Z., Wu, A., & Kingon, A. I. (2013). Critical role of suspension media in electrophoretic deposition: the example of low loss dielectric BaNd₂Ti₅O₁₄ thick films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(6), 1670-1679.
- Waizy, H., Seitz, J. M., Reifenrath, J., Weizbauer, A., Bach, F. W., Meyer-Lindenberg, A., ... & Windhagen, H. (2013). Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications. *Journal of Materials Science*, 48(1), 39-50.
- Walsh, F. C., & Ponce de Leon, C. (2014). A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Transactions of the IMF*, 92(2), 83-98.
- Wang, J. L., Xu, J. K., Hopkins, C., Chow, D. H. K., & Qin, L. (2020). Biodegradable magnesium-based implants in orthopedics—a general review and perspectives. *Advanced science*, 7(8), 1902443.
- Wang, S., Guo, X., Xie, Y., Liu, L., Yang, H., Zhu, R., ... & Ding, W. (2012). Preparation of superhydrophobic silica film on Mg–Nd–Zn–Zr magnesium alloy with enhanced corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and sol–gel method. *Surface and Coatings Technology*, 213, 192-201.
- Wang, Y. C., Leu, I. C., & Hon, M. H. (2004). Kinetics of electrophoretic deposition for nanocrystalline zinc oxide coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(1), 84-88.
- Wen, C., Guan, S., Peng, L., Ren, C., Wang, X., & Hu, Z. (2009). Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications. *Applied Surface Science*, 255(13-14), 6433-6438.
- Wielage, B., Alisch, G., Lampke, T., & Nickel, D. (2008). Anodizing—a key for surface treatment of aluminium. In *Key Engineering Materials* (Vol. 384, pp. 263-281). Trans Tech Publications Ltd.
- Wiles, P. (1958). The surgery of the osteo-arthritis hip. *British Journal of Surgery*, 45(193), 488-497.
- Witte, F. (2015). Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review. *Acta biomaterialia*, 23, S28-S40.

- Wu, C., Wen, Z., Dai, C., Lu, Y., & Yang, F. (2010). Fabrication of calcium phosphate/chitosan coatings on AZ91D magnesium alloy with a novel method. *Surface and Coatings Technology*, 204(20), 3336-3347.
- Wu, J., Lee, B., Saha, P., & N Kumta, P. (2019). A feasibility study of biodegradable magnesium-aluminum-zinc-calcium-manganese (AZXM) alloys for tracheal stent application. *Journal of biomaterials applications*, 33(8), 1080-1093.
- Xiao, H., Hu, A., Hang, T., & Li, M. (2015). Electrodeposited nanostructured cobalt film and its dual modulation of both superhydrophobic property and adhesiveness. *Applied Surface Science*, 324, 319-323.
- Xiong, J., Sarkar, D. K., & Chen, X. G. (2017). Superhydrophobic honeycomb-like cobalt stearate thin films on aluminum with excellent anti-corrosion properties. *Applied Surface Science*, 407, 361-370.
- Xu, N., Sarkar, D. K., Chen, X. G., & Tong, W. P. (2016). Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process. *Surface and Coatings Technology*, 302, 173-184.
- Xu, Na, et al. "Superhydrophobic copper stearate/copper oxide thin films by a simple one-step electrochemical process and their corrosion resistance properties." *RSC advances* 6.42 (2016): 35466-35478.
- Xu, R., Yang, X., Jiang, J., Li, P., Wu, G., & Chu, P. K. (2013). Effects of chromium ion implantation voltage on the corrosion resistance and cytocompatibility of dual chromium and oxygen plasma-ion-implanted biodegradable magnesium. *Surface and Coatings Technology*, 235, 875-880.
- Xu, W., Rajan, K., Chen, X. G., & Sarkar, D. K. (2019). Facile electrodeposition of superhydrophobic aluminum stearate thin films on copper substrates for active corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, 364, 406-415.
- Xu, W., Sato, K., Koga, Y., Sasaki, M., & Niidome, T. (2020). Corrosion resistance of HF-treated Mg alloy stent following balloon expansion and its improvement through biodegradable polymer coating. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17, 1023-1032.
- Yang, K., & Ren, Y. (2010). Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. *Science and technology of advanced materials*.
- Yang, Z., Li, J. P., Zhang, J. X., Lorimer, G. W., & Robson, J. A. M. S. E. L. (2008). Review on research and development of magnesium alloys. *Acta metallurgica sinica (English letters)*, 21(5), 313-328.
- Yiğit, S. (2004). Kalsine Dolomitin Silikotermik Redüksiyonu İle Magnezyum Metal Üretimi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Yin, Z., Liu, F., Song, D., He, S., Lin, J., & Yu, F. (2018). Stress corrosion cracking of a forged Mg-Al-Zn alloy with different surface conditions. *Journal of Chemistry*, 2018.
- Yun, T., Yang, L. J., Li, Y. F., Wei, Y. H., Hou, L. F., Li, Y. G., & Murakami, R. I. (2011). Corrosion behaviour of die-cast AZ91D magnesium alloys in

- sodium sulphate solutions with different pH values. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(4), 912-920.
- Zaman, H. A., Sharif, S., Idris, M. H., & Kamarudin, A. (2015). Metallic biomaterials for medical implant applications: a review. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 735, pp. 19-25). Trans Tech Publications Ltd.
- Zangari, G. (2015). Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology. *Coatings*, 5(2), 195-218.
- Zeng, R. C., Yin, Z. Z., Chen, X. B., & Xu, D. K. (2018). Corrosion types of magnesium alloys. *Magnesium Alloys-Selected Issue*.
- Zeng, R. C., Zhang, J., Huang, W. J., Dietzel, W., Kainer, K. U., Blawert, C., & Wei, K. E. (2006). Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, s763-s771.
- Zeng, R., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N., & Blawert, C. (2008). Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Advanced Engineering Materials*, 10(8), B3-B14.
- Zhang, G., Wu, L., Tang, A., Weng, B., Atrens, A., Ma, S., ... & Pan, F. (2018). Sealing of anodized magnesium alloy AZ31 with MgAl layered double hydroxides layers. *RSC advances*, 8(5), 2248-2259.
- Zhang, X., Li, Q., Li, L., Zhang, P., Wang, Z., & Chen, F. (2012). Fabrication of hydroxyapatite/stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy. *Materials Letters*, 88, 76-78.
- Zhang, Y. F., Tang, S. W., Lin, T. G., Liu, G. Y., & Hu, J. (2019). Corrosion Properties of Calcium Stearate-Based Hydrophobic Coatings on Anodized Magnesium Alloy. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 32(9), 1111-1121.
- Zhang, Y., Cao, H., Huang, H., & Wang, Z. (2019). Hydrophobic modification of magnesium hydroxide coating deposited cathodically on magnesium alloy and its corrosion protection. *Coatings*, 9(8), 477.
- Zheng, T., Hu, Y., Pan, F., Zhang, Y., & Tang, A. (2019). Fabrication of corrosion-resistant superhydrophobic coating on magnesium alloy by one-step electrodeposition method. *Journal of Magnesium and Alloys*, 7(2), 193-202.
- Zheng, Z. B., Zheng, Y. G., Zhou, X., He, S. Y., Sun, W. H., & Wang, J. Q. (2014). Determination of the critical flow velocities for erosion–corrosion of passive materials under impingement by NaCl solution containing sand. *Corrosion science*, 88, 187-196.
- Zhu, S., Gibson, M., Easton, M., Zhen, Z., & Abbott, T. (2012). Creep resistant magnesium alloys and their properties. *METAL Casting Technologies*, <https://publications.csiro.au/rpr/download>, 21-25.

EKLER

Elastic (Young's, Tensile) Modulus	45 GPa6.5 x 10 ⁶ psi
Elongation at Break	%5.6 - 12
Fatigue Strength	100 to 120 MPa15 -18 x 10 ³ psi
Poisson's Ratio	0.29
Shear Modulus	17 GPa2.5 x 10 ⁶ psi
Shear Strength	130 -160 MPa 19 - 23 x 10 ³ psi
Tensile Strength: Ultimate (UTS)	240 to 270 MPa34 to 39 x 10 ³ psi
Tensile Strength: Yield (Proof)	120 to 180 MPa18 to 26 x 10 ³ psi
Termal Özellikler	
Latent Heat of Fusion	350 J/g
Maximum Temperature: Mechanical	150 °C (300 °F)
Melting Onset (Solidus)	600 °C (1120 °F)
Melting Completion (Liquidus)	600 °C (1110 °F)
Specific Heat Capacity	990 J/kg-K0.24 BTU/lb-°F
Thermal Conductivity Thermal Expansion	100 W/m-K60 BTU/h-ft-°F 26 µm/m-K
Electrical Properties	
Electrical Conductivity: Equal Volume	% 18 IACS
Electrical Conductivity: Equal Weight (Specific)	% 95 IACS
Otherwise Unclassified Properties	

Base Metal Price	12 % relative
Density	1.7 g/cm ³ 110 lb/ft ³
Embodied Carbon	23 kg CO ₂ /kg material
Embodied Energy	160 MJ/kg67 x 10 ³ BTU/lb
Embodied Water	970 L/kg120 gal/lb
Common Calculations	
Resilience: Ultimate (Unit Rupture Work)	13 to 25 MJ/m ³
Resilience: Unit (Modulus of Resilience)	170 to 370 kJ/m ³
Stiffness to Weight: Axial	15 points
Stiffness to Weight: Bending	70 points
Strength to Weight: Axial	39 to 44 points
Strength to Weight: Bending	50 to 55 points
Thermal Diffusivity	62 mm ² /s
Thermal Shock Resistance	14 to 16 points
Alloy Composition	
Magnesium (Mg)	Zinc (Zn)
Aluminum (Al)	Manganese (Mn)
Nickel (Ni)	Silicon (Si)
Residuals	Iron (Fe)
Copper (Cu)	Calcium (Ca)

Ekler: AZ31B Afrin vd, 2008 AZ31B Fiziksel özellikleri

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Driving Licence B

Marital Status Single

EĞİTİM

2019-2020 İstanbul Medeniyet Üniversitesi- Lisans üstü Eğitim Enstitüsü-Nano Bilim ve Nano mühendislik

2003 – 2007 Haliç Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

(B.Sc.,Moleküler Biyoloji ve Genetik)

1999 – 2001 Silivri Süper Lisesi/İstanbul

İŞ TECRÜBELERİ

Umut Biyoteknoloji

(Tükürük izolasyon yöntemi ile Meme Kanseri risk paneli gelistirme) Dönemsel proje bazında) 2017 nisan-2017 temmuz

TAYF Biyoteknoloji Ltd (2013-halen)

(Şirket ortaklığı-devam etmekte-, ARGE Koordinatörü, Yönetim Organizasyonu)

ONKİM Kök Hücre Teknolojileri (2011-2013)

(ARGE Projeleri Genel Koordinatörlüğü, Yönetimsel Mesul Müdür Yardımcısı)

DİLLER

Türkçe (Anadil)

İngilizce (Advanced)

İspanyolca (Beginner)

PROJELER

Tübitak 1507(Elektroeğirme cihazı üretimibiyopolimerlerle kıkırdak kemik üretimi.)

DAKA (Kronik Yara Bakım Merkezi Kurulumu Projesi)

SERTİFİKALAR

Deney Hayvanlarının Biyolojik Araştırmalarda Kullanılması Kursu İstanbul
Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi -

Thermo Scientific Products: (24 th- 27 th May 2010)

İstanbul Valiliği İl Sağlık Müd. Doğum Rehberlik (Lameze) Paneli Katılım Belgesi
(22 Nisan 2011)

Turkish Society Of Gnecological Endoscopy 4 th Annual Scientific Meeting.

YETKİNLİKLER

Hayvan doku kültürü

Kök hücre teknolojileri

Biyo-polimerlerin tedavi amaçlı tasarlanması

Etken maddelerin belirlenerek ilaç tasarımlarının yapılması

Bitki ekstraktı çıkarma

Kronik yaralarının tedavisi amacıyla dermokozmetik yara kremi üretimi

Kemik, kıkırdak doku graft üretimi

PCR, DNA izolasyonu, Kanser Risk paneli geliştirme, Sanger Yöntemi

Polimer kimyası, yapay doku üretimi Özellikle yapay kıkırdak geliştirmesi

BİLGİSAYAR BİLGİLERİ

Windows işletim sistemleri, Microsoft Office (i.e. MS Word, MS Excel, MS PowerPoint) , Windows 2010

Biyoinformatik programları, Genetik tarama programları, NCBI, Swiss Port.

SEMİNERLER VE KURSLAR

Cerrahpaşa Tıp Fakültesi 01.06.2009 - 23.06.2009

(Kan alma, FMF testi uygulaması , bcr-abl testi uygulaması, jak2 testi uygulaması,cDNA çıkarılma, DNA ve RNA izolasyonu, Dokudan RNA izolasyonu, doku parçalama, translokasyon testleri uygulamaları, laboratuvar alet ve cihazları kullanma.)

What's new in Dermatological Research:*Gürkan KAYA, MD, PhD Department of Dermatology, University Hospital of Geneva, Switzerland*

Nörostimülasyon ve Nöroimplantasyon *Prof. Dr. Metin TULGAR Uluslararası Nöroteknoloji Merkezi*

Sistem Biyolojisi*Prof. Dr. Betül KIRDAR /Boğaziçi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*

Gelişen Biyoteknolojik Süreçte Biyogüvenlik *Prof. Dr. Şeminur TOPAL/Yıldız Teknik Üniversitesi Biyoloji Bölümü*

Prenatal Tanı :*Prof. Dr. Nurettin BAŞARAN Genmer*

Molecular Medicine *Prof. Ivan RODRIGUEZ/ Dept. of Zoology and Animal Biology*

National Center of Competence “Frontiers in Genetics”, University of Geneva/Switzerland& Gürkan KAYA, MD, PhD/ Department of Dermatology, University Hospital of Geneva

