

Biyobozunur Mg-Ag Döküm Alaşımlarının Mikroyapı Mekanik ve İn Vitro Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi

Levent ELEN^{*1}, Yunus TÜREN², Hayrettin AHLATCI², Mehmet ÜNAL³

¹Karabük Üniversitesi, TOBB MYO, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 78050, Karabük, Türkiye

²Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 78050, Karabük, Türkiye

³Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İmalat Mühendisliği Bölümü, 78050, Karabük, Türkiye

(Alınış / Received: 03.03.2021, Kabul / Accepted: 10.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 20.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Mg-Ag alaşımları,
Biyomalzeme,
Mikroyapı,
Mekanik özellikler,
İn vitro korozyon özellikleri

Özet: Bu çalışmada, magnezyuma %1 ve %3 oranlarında gümüş ilave edilmiş Mg-Ag alaşımlarının döküm sonrası mekanik ve in vitro korozyon özellikleri incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, döküm alaşımlarındaki ilave edilen Ag'nin miktarı arttıkça yapıda ortaya çıkan ikincil fazlar (Mg_4Ag ve $Mg_{54}Ag_{17}$) daha belirginleşmiştir. Ayrıca Ag miktarı arttıkça, döküm yapısına kıyasla tanelerin incelendiği ve bu sayede alaşımların mekanik özellikleri de artmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinde ise Ag miktarına bağlı olarak, alaşımların korozyon akım yoğunlukları artış göstermiştir. Hank sıvısı ile yapılan testler sonucunda ise Mg-1Ag alaşımının korozyonu daha hızlı ilerlediği ve buna bağlı olarak da Mg-1Ag alaşımında daha fazla kütle kaybının olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar ışığında bakıldığında, Mg-Ag alaşımlarında Ag ilavesi ile deney sonuçlarının değişim göstermesi, Mg-Ag alaşımlarının gelişime açık olduğunu ve biyomalzeme olarak hayatımıza girmeye büyük bir aday olduğunu ortaya koymuştur.

Investigation of Microstructure, Mechanical and In Vitro Corrosion Properties of Biodegradable Mg-Ag Casting Alloys

Keywords

Mg-Ag alloys,
Biomaterials,
Microstructure,
Mechanical properties,
In vitro corrosion properties

Abstract: In this study, mechanical and in vitro corrosion properties of Mg-Ag alloys with 1% and 3% silver added to magnesium were investigated. According to the test results, as the amount of Ag added in the cast alloys increased, the secondary phases (Mg_4Ag and $Mg_{54}Ag_{17}$) emerging in the structure became more pronounced. In addition, it was observed that as the amount of Ag increased, the grains became finer compared to the cast structure and thus the mechanical properties of the alloys increased. In potentiodynamic polarization tests, the corrosion current density of the alloys increased depending on the amount of Ag. As a result of the tests performed with hanks solution, it was determined that the corrosion of the Mg-1Ag alloy progressed faster and therefore, there was more mass loss in the Mg-1Ag alloy. As a conclusion, due to the change in experimental results with Ag addition, it is revealed that Mg-Ag alloys are open to development and a great candidate to be used as a biomaterial in our lives.

1. Giriş

Magnezyumun insan vücuduna toksisite göstermemesi nedeniyle, son yıllarda yapılan çalışmalarda araştırmacılar tarafından, üstün özelliklere sahip bir biyomalzeme [1-3] olabileceği ortaya koyulmuştur. Mg^{2+} insan vücudunda birçok metabolik reaksiyonda ve biyolojik mekanizmada rol oynar [1]. Ayrıca magnezyumun elastik modülü (41-45 GPa) doğal kemiğe (3-20 GPa) oldukça yakındır [4,

5]. Magnezyumun özellikle de korozif davranışı biyomalzeme olarak tercih edilmesinde çok önemli bir diğer özelliğidir. Ancak insan vücudunda ki akışkanların pH dereceleri 1-9 arasında olan bir ortam yarattıkları için Biyomalzemelerin korozyon özelliklerinin yanısıra mekanik özelliklerinin de iyi olması gerekir.

Magnezyum içerisinde yüksek çözünürlüğe (Ağırlıkça %15) sahip olmakla birlikte katı çözelti oluşturarak

*İlgili yazar: leventelen@karabuk.edu.tr

magnezyum alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştiren gümüş (Ag) [6] biyomalzeme alanında oldukça önemli bir elementtir. Biyomalzeme alanında önemli bir element olmasının asıl nedeni ise bakterilerin DNA ve RNA yapısını deforme edip çoğalmasını ve yaşamını sürdürmesini engelleyerek antibakteriyel özellik göstermesidir [7].

Antibakteriyel kabiliyetin yanı sıra, alaşımlarda veya kaplamada az miktarda gümüş içeriğinin de sitouyumluluğunu ve hücre canlılığını belirgin şekilde artırdığı bildirilmiştir [8, 9]. Herhangi bir formda gümüşün bağışıklık, kardiyovasküler, sinir veya üreme sistemleri için toksik olmadığı [10] ve karsinojenik olmadığı düşünülmüştür [11]. Bu sebeple gümüşün son yıllarda sağlık alanında kullanımı oldukça yaygın hale gelmiştir. Literatürde Mg-Ag ile ilgili çalışmalar daha çok ekstrüzyon üzerine yoğunlaşmıştır. Mg-Ag döküm alaşımları üzerine çalışmalar az sayıdadır.

Dolayısıyla bu çalışmada saf Mg ve (%1, %3) gümüş içeren magnezyum gümüş alaşımlarının mikroyapı, mekanik ve in vitro korozyon özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda, Mg-Ag magnezyum alaşımlarının hazırlanmasında Bilginoğlu Endüstri firmasından temin edilen %99,9 saflıkta magnezyum ve 4D Makine ve Teknoloji firmasından temin edilen %99,9 saflıkta gümüş kullanılmıştır.

Alaşımların eritme ve döküm proseslerinde atmosfer kontrollü indüksiyon döküm ocağı kullanılmıştır. Döküm sıcaklığı 750 °C ve kalıp sıcaklığı 250 °C olarak belirlenmiştir. Eritme ve karıştırma işlemlerinin ardından döküm işlemi, kokil kalıp içerisine (CO₂+%1SF₆) gaz koruması altında yapılmıştır.

Mg-Ag alaşımlarının döküm sonrası kimyasal bileşimleri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü XRD- XRF laboratuvarındaki XRF (X-Işınları Floresans) yöntemi ile Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Mg-Ag alaşımlarının ağırlıkça element miktarları ve bileşimleri.

Alaşımlar	Element (% Ağı.)					
	Ag	Al	Si	Ca	Mn	Mg
Mg-1Ag	1.08	0.02	0.04	0.01	0.02	kalan
Mg-3Ag	3.35	0.02	0.03	0.01	0.02	kalan

Metalografik incelemeler için numune yüzeyleri sırası ile 400, 600, 800, 1200 ve 2000 mesh zımparalar ile saf su kullanılarak zımparalanmıştır. Daha sonra 1 µm alümina süspansiyon kullanılarak yüzeyler parlatılarak Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalografi Laboratuvarında Nikon Epiphot marka optik mikroskopta mikroyapıları incelenmiştir. Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM

mikroyapı inceleme biriminde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Ultra Plus) ile SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

Döküm sonrası 5 adet çekme numunesi hazırlanmıştır. Numunelerin çekme testleri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Çekme Testi Laboratuvarındaki Zwick/Roell Z600 çekme cihazında, $1,67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ çekme hızında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin sertlikleri, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Tahrifatlı Muayene Laboratuvarlarında bulunan Shimadzu marka HMV model Micro Hardness Tester cihazında Vickers sertlik testi ile belirlenmiştir. Sertlik deneyi 0,3 kg yük altında 15 sn uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

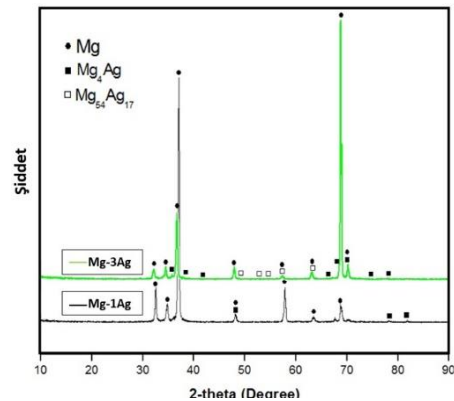
Numunelerin korozyon özelliklerinin karakterizasyonu $\sim 37 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 7.4 pH'a sahip ve kompozisyonu: NaCl 8.0 g/l, KCl 0.4 g/l, CaCl₂ 0.14 g/l, NaHCO₃ 0.35 g/l, C₆H₆O₆ 1.0 g/l, MgCl₂·6H₂O 0.1 g/l, MgSO₄·7H₂O 0.06 g/l, KH₂PO₄ 0.06 g/l, Na₂HPO₄·12H₂O 0.06 g/l. Bileşiminden oluşan hank sıvısında yapılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler $\sim 37 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 7.4 pH olan Hank sıvısı içerisinde, bilgisayar kontrollü DC105 korozyon analizine sahip Gamry model PC4/300 mA potansiyostat/galvanostat ile yapılmıştır.

Daldırma testleri 37 °C'de, 7.4 pH'a sahip hank sıvısında yapılmıştır. Daldırma işlemi 72 saat (3 gün) süre ile gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

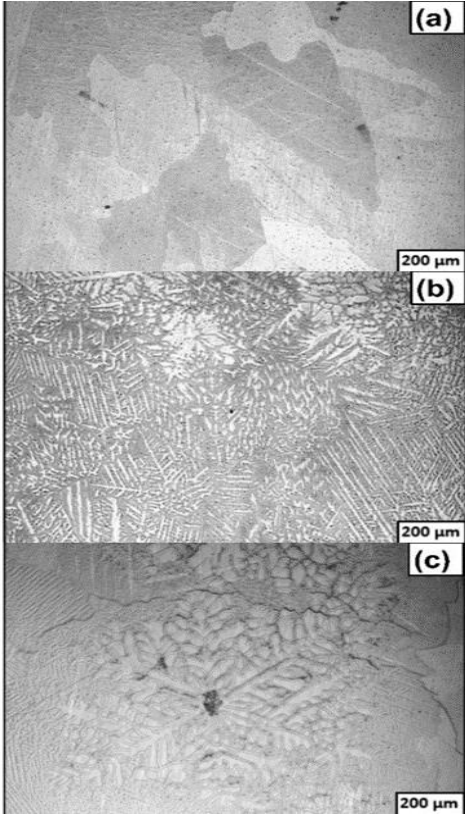
Döküm sonrası bütün numunelerin XRD profilleri Rigaku Ultima IV marka cihaz ile 10°-90° tarama açısı aralığında ve 3 °/dakika tarama hızında elde edilmiştir. Mg (JCPDS kart no 01-089-5003), Mg₄Ag (JCPDS kart no 00-045-1020) ve Mg₅₄Ag₁₇ (JCPDS 03-065-8314) kırınım tepeleri, döküm halindeki Mg-Ag alaşımının XRD modelinde gözlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Mg-1Ag ve Mg-3Ag alaşımlarının XRD analizi.

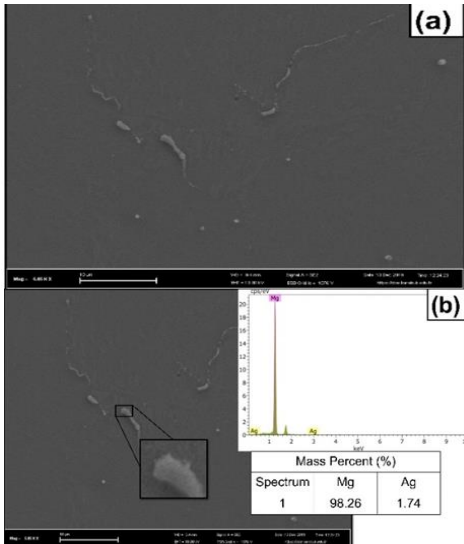
Mg-Ag alaşımlarının mikroyapısı incelendiğinde, dendiritik yapının gümüş içeriğinin artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum Dai vd. [12], yapmış oldukları

çalışmada da rapor edilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Alaşımların optik özellikleri (a) saf Mg, (b) Mg-1Ag, (c) Mg-3Ag.

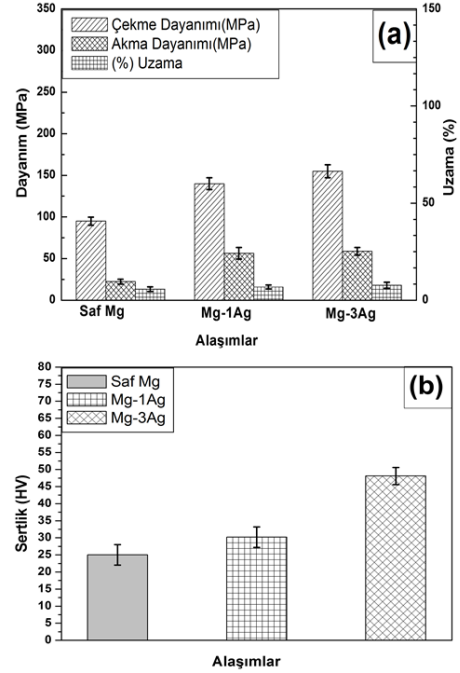
Şekil 3’te verilen SEM görüntüleri ve EDX analizleri sonucunda, ötekiğin büyük β -Mg₄Ag /Mg₅₄Ag₁₇ faz partiküllerinden ve α -Mg fazından oluştuğunu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Mg-3Ag (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizi.

Çekme testi sonucunda akma-çekme dayanımları ile yüzde uzama değerleri (Şekil 4(a)) tespit edilmiştir. Saf magnezyum ile kıyaslandığında, Ag ilavesi ile mekanik özelliklerin geliştiği düşünülmektedir. Gümüş miktarının artmasıyla (Şekil 4(a)), çekme

dayanımı Mg-1Ag alaşımında %47 Mg-3Ag alaşımında ise %60’lık bir artış olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca akma dayanımı her iki alaşımında da (Mg-1Ag ve Mg-3Ag) kayda değer bir artışın olduğu tespit edilmiştir. Sertlik değerleri ölçümünde Vickers (HV) cinsinden ölçüm yapılmış ve gümüş içeriğinin artması ile sertlik değerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4(b)). Özellikle Mg-3Ag alaşımında Saf Mg’ya kıyasla %95’lik bir artışın olduğu tespit edilmiştir.



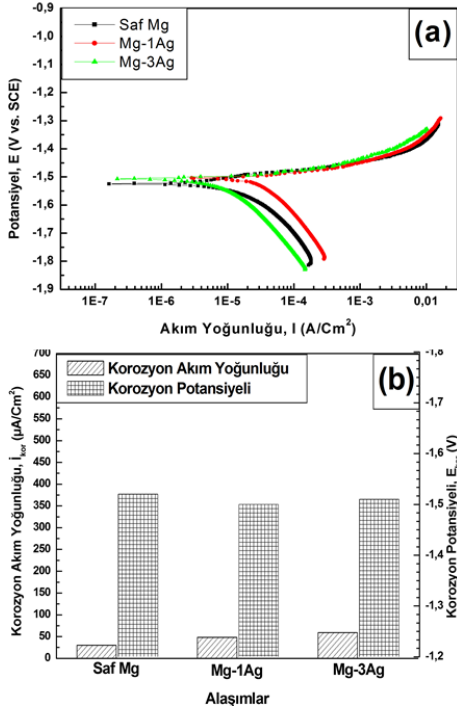
Şekil 4. Alaşımların içerdiği Ag miktarına göre, (a) çekme-akma dayanımı ve %uzama, (b) Sertlik değerleri.

Mekanik testlerden elde edilen sonuçlara göre, gümüş içeren ikincil fazların mekanik özellikler üzerinde olumlu etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Mg-Ag alaşımlarının sertliği, çekme ve akma dayanımı saf magnezyum ile karşılaştırıldığında belirgin bir iyileşme sağlamıştır. En düşük sertlik saf magnezyumda gözlenirken, artan gümüş içeriği ile daha fazla ikincil faz ve dendrit yapısına sahip (Şekil 2) Mg-3Ag alaşımında daha yüksek sertliğe yol açmıştır. Mekanik özelliklerde ki bu değişim, ikincil Mg-Ag fazının miktarı, büyüklüğü ve dağılımına bağlı olarak ortaya çıkmıştır. Benzer sonuçları Zhao vd. [13] yapmış oldukları çalışmada rapor etmiştir.

Polarizasyon testlerinin sonucunda Ag içeren alaşımlara ait korozyon akım yoğunlukları ve potansiyellerine bakıldığında (Şekil 5), %3 Ag ilavesi ile korozyon akım yoğunluğu arttığı gözlenmiştir.

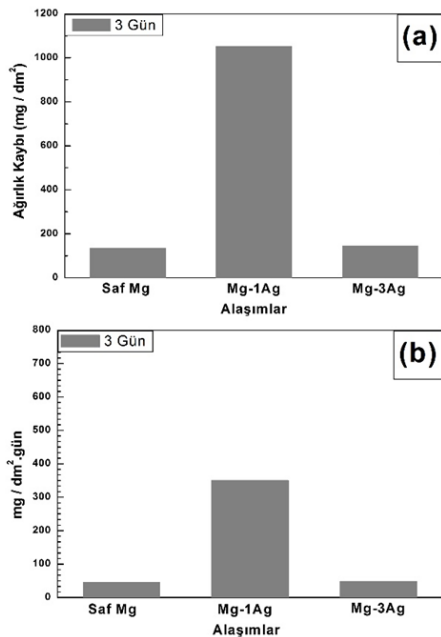
Galvanik korozyon oluşum prensibine göre, α -Mg (anot faz) oranının intermetalikler (katot faz) oranından büyük olması galvanik korozyonu hızlandırıcı rol oynar [14]. Bununla birlikte malzemelerde genel olarak çökeltmeler ve segregasyonlar tane sınırlarında olmaktadır. Dolayısıyla da yapı içerisinde meydana gelen ikincil fazların öncelikle ve büyük miktarlarda tane sınırları

boyunca çökmesi ve Ag ilavesinin artmasıyla intermetalik fazların çoğalması neticesinde (Şekil 5) farklı korozyon oranlarının ortaya çıkardığı düşünülmektedir.



Şekil 5. Alaşımların (a) potansiyodinamik polarizasyon test sonuçları (b) korozyon akım yoğunluğu ve potansiyel değerleri.

Şekil 6'da Saf Mg ve Ag içeren alaşımlarının daldırma korozyon testi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, 3. gün sonunda ki ağırlık kaybının (Şekil 6(a)) en fazla Mg-1Ag alaşımında olduğu ve buna bağlı olarak en yüksek korozyon hızına (Şekil 6(b)) sahip döküm alaşımı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6. Alaşımların Ag miktarına bağlı olarak 3 günlük daldırma korozyon testi sonrası, (a) ağırlık kaybı, (b) korozyon hızı.

Daldırma korozyon testleri sonuçları incelendiğinde, genel olarak Mg-1Ag ve Mg-3Ag alaşımlarında, saf Mg' a göre daha yüksek korozyon hızı ve ağırlık kaybının olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Ag'nin Mg üzerinde genel korozyonu arttırdığı anlamına gelir. Ancak Ag miktarının artması ile artan ikincil fazlar, çökeltiler ve daha ince taneli yapı sayesinde korozyon hızının azaldığı düşünülmektedir. Dolayısıyla çökeltilerin hem miktarı hem de dağılımı, mikrogalvanik korozyon prensibine bağlı olarak bozunma davranışını etkileyebilir [15, 16].

4. Sonuç

Yapılan çalışma sonucunda;

1- Mg'a ilave edilen Ag miktarının artmasıyla yapıda Mg₄Ag ve Mg₅₄Ag₁₇ fazlarının varlığı tespit edilmiştir.

2- Saf magnezyum ile kıyaslandığında, Ag ilavesi ile tane büyüklüğünün azaldığı ve bu sayede daha iyi mekanik özellikler ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

3- Genel olarak Ag miktarını artması ile alaşımların dayanımlarında önemli ölçüde artış olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde sertlik değerlerinin de paralel olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir.

4- Potansiyodinamik polarizasyon testinde %3'e kadar Ag ilavesi ile birlikte korozyon akım yoğunluğu artış göstermiştir.

5- Daldırma korozyon testlerinin sonuçları incelendiğinde, Mg-1Ag alaşımında daha fazla kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir.

6- Mg-Ag alaşımlarına uygulanan test ve deney sonuçlarına göre, Ag miktarına bağlı olarak farklı sonuçlar ortaya çıkması, bu alaşım türünün gelişime açık olduğu ve farklı alaşım elementleri ilavesi ile korozyon hızları kontrol altına alınabildiği takdirde iyi bir biyobozunur malzeme adayı olabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1002 no'lu ve 119M645 kodlu Hızlı Destek Projesi ile desteklenmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

[1] Song, G., Song, S. 2007. A possible biodegradable magnesium implant material. *Advanced Engineering Materials*, 9(4), 298-302.

- [2] Zheng, Y. F., Gu, X. N., Witte, F. 2014. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77, 1–34.
- [3] 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.
- [4] Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., Dias, G. 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734.
- [5] Purnama, A., Hermawan, H., Couet, J., Mantovani, D. 2010. Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: State-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation. *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1800–1807.
- [6] Zheng, Y. 2015. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. 1st., CRC Press, Taylor & Francis Group 600s.
- [7] Tie, D., Feyerabend, F., Müller, W.D., Schade, R., Liefeth, K., Kainer, K., Willumeit, R. 2013. Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys. *European Cells & Materials*, 25(25), 284–298.
- [8] Harges, J., Streiburger, A., Ahrens, H., Nusselt, T., Gebert, C., Winkelmann, W., Battmann, A., Gosheger, G. 2007. The influence of elementary silver versus titanium on osteoblasts behaviour in vitro using human osteosarcoma cell lines. *Sarcoma*, 2007, 26539.
- [9] Bosetti, M., Massè, A., Tobin, E., Cannas, M. 2002. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity. *Biomaterials*, 23(3), 887–892.
- [10] ATSDR 1990. Toxicological profile for silver. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp146.pdf> (Erişim Tarihi: 05.12.2021).
- [11] Furst, A., Schlauder, M.C. 1978. Inactivity of two noble metals as carcinogens. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 1(1), 51–57.
- [12] Dai, Y., Liu, H., Tang, Y., Xu, X., Long, H., Yan, Y., Lou, Z., Zhang, Y., Yu, K., Zhu, Y. 2018. A potential biodegradable Mg-Y-Ag implant with strengthened antimicrobial properties in orthopedic applications. *Metals*, 8(11), 948.
- [13] Zhao, Z., Chen, Q., Chao, H., Huang, S. 2010. Microstructural evolution and tensile mechanical properties of thixoforged ZK60-Y magnesium alloys produced by two different routes. *Materials and Design*, 31(4), 1906–1916.
- [14] Song, G.L., Atrens, A. 1999. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 1(1), 11–33.
- [15] Song, G., Atrens, A. 2003. Understanding magnesium corrosion - A framework for improved alloy performance. *Advanced Engineering Materials*, 5(12), 837–858.
- [16] Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, F., Feyerabend, F. 2008. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current opinion in solid state & materials science*, 12(5), 63–72.