



Farklı döküm yöntemleriyle üretilen Zn-%1Mg alaşımının mikroyapı, mekanik ve korozyon özelliklerinin karşılaştırılması

Comparison of microstructure, mechanical and corrosion properties of Zn-%1Mg alloy produced by different casting methods

Selma Özarslan^{1,*} 

¹ Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 31034, Hatay, Türkiye

Öz

Zn alaşımları sahip oldukları yüksek biyouyumluluk, nispeten yavaş (biyobozunur Mg ve Fe'ye göre) bozunma hızı ve yüksek mukavemetleri nedeniyle son zamanlarda biyobozunur malzeme arayışında dikkat çekmeye başlamıştır. Özellikle farklı elementler ile alaşımlama yapılarak Zn esaslı alaşımların mekanik ve korozyon özellikleri incelenmektedir. Bu çalışmada Zn-%1 Mg alaşımları; gravite (yerçekimi) döküm, manyetik alan altında gravite döküm ve yüksek basınçlı döküm (HPDC) yöntemi olmak üzere üç farklı döküm yöntemiyle üretilerek mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Her üç döküm yönteminde de Zn dendritik matris fazının ve Mg₂Zn₁₁ ötektik yapının oluştuğu tespit edilmiştir. Katılaşma anında manyetik alan uygulanmasının dendritik ve ötektik yapıyı incelttiği görülmüştür. Gravite dökümde katılaşma anında manyetik alan uygulanmasının Zn-Mg alaşımının mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. En yüksek Vickers sertlik değeri yüksek basınçlı döküm yöntemi ile elde edilirken, en düşük korozyon hızı manyetik alan altında gerçekleştirilen gravite döküm numunesinde elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyomalzemeler, Çinko alaşımları, Mikroyapı, Manyetik alan, Katılaşırma

1 Giriş

Günümüzde biyomalzeme alanındaki araştırmalar malzeme biliminin teknoloji ile birlikte ilerlemesiyle oldukça hız kazanmıştır. Özellikle son yıllarda biyobozunur malzemelerin kullanım alanının genişlemesiyle yeni malzeme arayışları; üretim metodolojisi ve alaşımlama teknikleri üzerine yoğunlaşmıştır [1]. Geçici implant uygulamalarında oldukça ilgi gören magnezyum ve magnezyum alaşımları yüksek biyouyumluluğuna rağmen yüksek korozyon hızı ve bozunma esnasında mekanik dayanımdaki hızlı düşüş halen üzerinde tartışılan bir sorun olarak durmaktadır [2,3]. Bu nedenle, son yıllarda araştırmacılar biyobozunur Mg alaşımlarına alternatif olarak Zn ve Fe esaslı malzemeler üzerine yoğunlaşmışlardır [4]. Fe esaslı malzemeler sahip oldukları mekanik özellikler nedeniyle ortopedik uygulamalardan ziyade kardiyovasküler uygulamalar için uygun görülmüş ve stent olarak kullanımı

Abstract

Zn alloys have recently attracted attention in the search for biodegradable materials due to their high biocompatibility, moderate (compared to biodegradable Mg and Fe) degradation rate, and high strength. In particular, the mechanical and corrosion properties of Zn-based alloys are investigated by alloying with different elements. In this study, the Zn-1% Mg alloys were produced using three different casting methods: gravity casting, gravity casting under a magnetic field, and high-pressure casting (HPDC). Their microstructure, mechanical, and corrosion properties were compared. It was determined that the Zn dendritic matrix phase and Mg₂Zn₁₁ eutectic structure were formed in all three casting methods. It has been observed that applying a magnetic field at the time of solidification thins the dendritic and eutectic structures. It has been observed that applying a magnetic field during solidification in gravity casting improves the mechanical and corrosion properties of the Zn-Mg alloy. While the highest Vickers hardness value was obtained by the high pressure die casting method, the lowest corrosion rate was obtained in the gravity casting sample performed under a magnetic field.

Keywords: Biomaterials, Zinc alloys, Microstructure, Magnetic field, Solidification

tercih edilmiştir [5]. Fakat demirdeki korozyon ürünlerinin damar içerisinde 9 aydan daha fazla kalması halinde arter duvarında biriktiği gözlenmiştir [6,7]. Çinko; demir ve magnezyum arasında bir korozyon hızına sahiptir ve bozunma sırasında magnezyum alaşımlarında olduğu gibi aşırı H₂ gazı açığa çıkarmamaktadır. Aynı zamanda vücut için temel öğelerden biri olması çinkoyu, magnezyuma alternatif biyobozunur metalik alaşım yapmaktadır [8,9]. Fakat saf çinko metalik implantlar için gerekli olan mekanik özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır [10]. Zn alaşımlarının mikroyapısı esas olarak bir matris fazı (α -Zn) ve genellikle sert ve kırılabilir olan intermetalik fazlar olarak adlandırılan ikincil fazlar içerir. [11]. Zn alaşımlarının mekanik özellikleri, bu intermetalik fazlardan ve hacim fraksiyonlarından, boyutlarından ve Zn matrisindeki dağılımlarından önemli ölçüde etkilenir ve bu mikroyapısal özellikler üretim tekniğine, işleme yöntemlerine ve alaşım

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: selmaozarslan@gmail.com (S. Özarslan)
Geliş / Received: 22.08.2023 Kabul / Accepted: 27.09.2023 Yayımlanma / Published: 15.10.2023
doi: 10.28948/ngumuh.1348335

elementine doğrudan bağlıdır [12]. Saf çinkonun biyobozunur alaşım olarak tasarlanması sırasında ilave edilecek elementlerin ötektik reaksiyon oluşturacak Zn'de katı çözünürlüğe sahip olması ve toksik özelliklere sahip olmaması tercih edilmelidir. Bu elementler Mg, Mn ve Li'dir [13].

Bu çalışmada alaşım elementi olarak magnezyum ağırlıkça %1 olarak belirlenmiş ve farklı üretim teknikleri ile Zn-Mg alaşımları üretilmiştir. Mostaed vd. [14], farklı ağırlıkça oranlara sahip Mg içerikleri (%0,15, %0,5, %1, %5) ile bir dizi Zn-Mg alaşımı üretmiştir. Dökme Zn-Mg alaşımlarının mikroyapısının, Zn dendritik taneler ve katmanlı $Zn+Mg_2Zn_{11}$ ötektik yapıdan oluştuğunu göstermişlerdir. Vojtěch vd. [15] ağırlıkça %3'e kadar Mg içeren Zn-Mg alaşımlarını incelemişlerdir. İncelenen tüm alaşımlar arasında, Zn-1Mg'nin en yüksek nihai gerilme mukavemeti (UTS: 190 MPa) ve uzama (%1,7) sergilediği görülmüştür. Galib ve Sharif [16], saf çinkoya ağırlıkça %1'den fazla Mg ilavesinin hipoötektik yapı oluşturduğu ve bu durumun Zn-Mg alaşımlarını kırılğan yaptığı, dolayısıyla sünekliği azalttığı için implant uygulamalarında yeterli gereksinimleri karşılamadığını belirtmişlerdir. Ayrıca Mg'nin Zn'ye %1'den fazla ilavesinin, oluşan Mg_2Zn_{11} fazının Zn'den daha hızlı korozyona uğraması nedeniyle yüzeyde bozulmaya neden olduğu bildirilmiştir [17]. Buna karşı, saf Zn'ye ağırlıkça %1'den daha az Mg ilavesi, tane sınırlarında ötektik yapıların ($Mg_2Zn_{11}+Zn$) oluşmasına yardımcı olarak tane büyümesini engellediği, böylece mekanik özellikleri arttırdığı bilinmektedir [18]. Bu nedenle birçok çalışma düşük Mg içeriklerine yönelik gerçekleştirilmiştir [19-22].

Çinko alaşımlarının mekanik özellikleri döküm koşullarına, alaşım elementine ve miktarına doğrudan bağlıdır [23]. İyi bilindiği üzere her döküm tekniğinde alaşımın sahip olacağı mikroyapı katılaşma/soğutma hızları ile değişkenlik gösterir. Bu çalışmada farklı katılaşma şartlarını oluşturmak için üç farklı döküm tekniği kullanılmıştır: i) gravite döküm ii) katılaşma anında manyetik alan uygulanan gravite döküm iii) yüksek basınçlı döküm. Çinko, yaygın olarak kullanılan tüm alaşımlar arasında en iyi dökülebilir metal olarak kabul edilse de çinko döküm alaşımları (die casting), alüminyum alaşımlarına kıyasla yeterince araştırılmamıştır [24]. Bu nedenle farklı döküm teknikleri uygulanarak Zn esaslı alaşımların özelliklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir.

Konveksiyon gibi katılaşma anında uygulanan işlemler bir malzemenin mikro ve makroyapısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bir manyetik alanın konveksiyon üzerinde önemli bir etki oluşturması, katılaşma anında manyetik alan uygulanmasını oldukça ilgi çeken bir araştırma haline getirmiştir [25-28]. Zn-Mg alaşımının farklı döküm teknikleri ile üretildiği çalışmalar olmasına rağmen, farklı üretim koşullarının özellikle katılaşma anında uygulanan manyetik alanın mikroyapı, mekanik ve korozyon özelliklerini nasıl etkilediğine dair sonuçlardan bahsedilmemiştir. Bu nedenle bu çalışma da HPDC tekniğinin, gravite dökümünün ve ayrıca manyetik alan altında gravite dökümünün; alaşımın mikroyapı evrimini nasıl etkilediği detaylıca incelenmiş ve mekanik ve korozyon özelliklerine etkisi yapılan testler ile ortaya

konmuştur. Zn'ye Mg ilavesi ile ortaya çıkan ötektik yapının farklı üretim teknikleri ile nasıl değiştiği detaylıca çalışılmıştır.

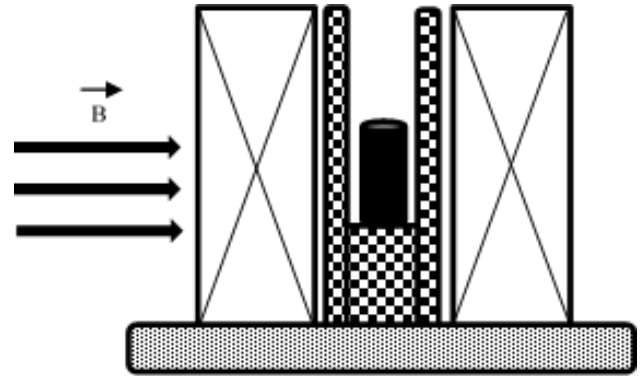
2 Materyal ve metot

2.1 Malzemelerin üretilmesi

Numunelerin üretiminde gravite döküm, manyetik alan altında gravite döküm ve basınçlı döküm olmak üzere üç farklı yöntem kullanılmıştır (Bk. Tablo 1). Ergitme işlemi 15kW kapasiteli indüksiyon ergitme fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SiC pota içerisinde önce saf çinko 550 °C sıcaklıkta ergitilmiş ve içerisine ağırlıkça %1 Mg olacak şekilde saf magnezyum ilave edilmiştir. Ergitme işlemi esnasında koruyucu atmosfer olarak argon gazı kullanılmıştır. Ergitme işlemi sonrasında eriyik karışım grafit kalıp içerisine dökülerek katılaştırılmıştır. Manyetik alan altında katılaşma işlemi ise eriyik hazırlandıktan sonra katılaştırma işlemi Şekil 1'de görülen manyetik dipol cihazında 2 Tesla'lık manyetik alan uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Son olarak aynı alaşım kompozisyonu tekrar hazırlanmış ve 100 ton kapama kuvvetine sahip soğuk kamaralı yüksek basınçlı döküm cihazı kullanılarak Zn-Mg alaşımları üretilmiştir. Üretim esnasında kalıp sıcaklığı 120 °C olarak ayarlanmıştır.

Tablo 1. Farklı döküm teknikleri ile üretilen Zn-Mg alaşımları

Numune Kodu	Döküm Tekniği
ZM-G	Gravite (Yerçekimi) döküm
ZM-M	Manyetik alan altında Gravite (Yerçekimi) döküm
ZM-H	Yüksek basınçlı döküm



Şekil 1. Manyetik alan altında katılaşma işleminin gösterimi

2.2 Mikroyapı karakterizasyonu

Mikroyapı analizleri için Thermo Fisher Scientific Apreo S marka/model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. X ışını kırınım (XRD) analizleri, Cu-K α radyasyonu 40kV'da uygulanmış ve 30mA, 1 derece/dk'lık bir adımla 0 ile 95 derece arasında alınmıştır. Faz tanımlaması ICDD veri tabanına göre yapılmıştır. Her bir üretim tekniğinde tüm numuneler aynı metalografik işlemlerden geçmiştir. Numuneler önce 800, 1200, 2500 ve 4000 gritlik SiC kağıtları ile zımparalanmış, daha sonra 1 μ m elmas pasta ile parlatılmıştır.

2.3 Mekanik karakterizasyon

Numunelerin sertlik hesaplanmasında mikrosertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Alaşımların mekanik özelliklerini belirlemek için Vickers mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Vickers sertlik testleri 1000 gf yük altında 10 s bekleme süresinde, numune yüzeyinden 5 farklı noktalarda alınarak ölçülmüştür.

2.4 Korozyon testleri

Elektrokimyasal ölçümler Tablo 2’de içeriği verilen Hank dengeli tuz solüsyonu (HBSS) içerisinde CHI602 elektrokimya test sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler klasik üç elektrotlu hücre sistemi ile alınmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşı elektrot olarak platin plaka ve çalışma elektrotu olarak 1 cm²’lik bir maruz kalma alanına sahip epoksi reçine ile kapatılmış deneysel numuneler kullanılmıştır. Anodik polarizasyon eğrileri, açık devre potansiyelinden (OCP) başlamış ve 0,5 mV.s⁻¹ tarama hızı ile 1saat boyunca ölçülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon testleri, numuneler HBSS içine daldırıldıktan sonra 0,5mV/s’lik bir tarama hızı ile gerçekleştirilmiş ve tarama potansiyeli -1,3V ile -0,7V aralığında alınmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilen veriler Tafel ekstrapolasyon metodu ile fitlenerek, korozyon potansiyeli, korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı hesaplanmıştır.

Tablo 2. Hank dengeli tuz solüsyonu içeriği (HBSS)

Kimyasal bileşenler	Konsantrasyon
NaCl	8.00 g/L
C ₆ H ₁₂ O ₆	1.00 g/L
KCl	0.40 g/L
NaHCO ₃	0.35 g/L
CaCl ₂	0.14 g/L
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.10 g/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.06 g/L
KH ₂ PO ₄	0.06 g/L
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	0.06 g/L

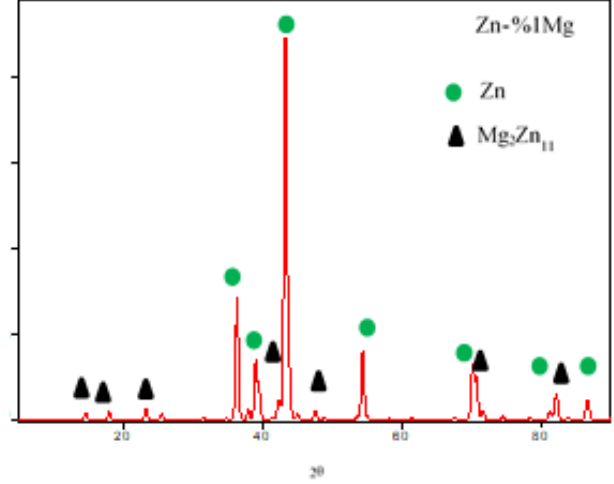
3 Bulgular ve tartışma

3.1 Mikroyapı karakterizasyonu

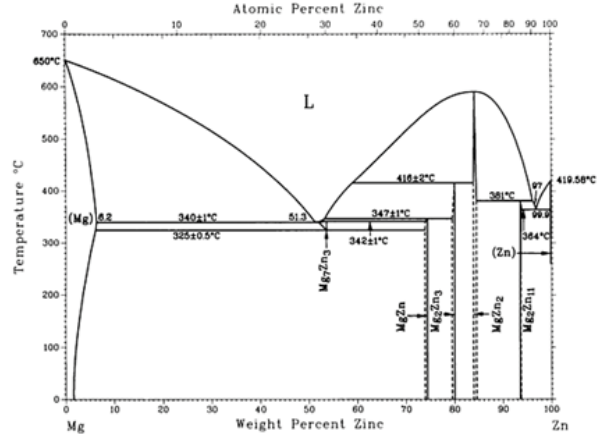
Şekil 2’de gravite döküm Zn-%1Mg alaışımının XRD grafiği görülmektedir. Şekil 3 ile verilen Zn-Mg faz diyagramına göre, Zn’deki Mg’nin maksimum çözünürlüğü 364 °C’de ağırlıkça yaklaşık %0,1’dir. Zn’ye ağırlıkça %3’e kadar Mg ilave edildiği zaman (ötektik bileşimin altında) Zn dendrit taneleri ile Mg₂Zn₁₁ intermetalliği oluşmaktadır [29]. Bu çalışmada üretilen Zn-%1Mg alaışımının XRD grafiği analiz edildiğinde alaışımın Zn fazı ile Mg₂Zn₁₁ intermetaliklerinden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 2 ile verilen Zn – Mg faz diyagramına göre, %1 Mg ilavesi ile Zn-Mg eriyiğinin 410 °C’ye soğutulmasıyla önce Zn fazının çöktüğünü daha sonra soğumanın devam etmesiyle 364 °C’de Mg₂Zn₁₁ fazının oluştuğu bilinmektedir [30].

Şekil 4’te farklı üretim teknikleri ile üretilen Zn-%1Mg alaşımlarına ait farklı büyütme SEM görüntüleri sırasıyla ZM-G(a-b), ZM-M (c-d) ve ZM-H (e-f) verilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi Mg’nin Zn içerisindeki çözünürlüğü çok düşüktür (yaklaşık %0,1’dir). Bu nedenle genel olarak düşük Mg ilavelerinde Zn fazı ile Mg₂Zn₁₁

intermetaliklerinden oluştuğu bilinmektedir [18]. SEM görüntüleri analiz edildiğinde XRD analizi ile de ortaya konulduğu üzere her üç üretim yöntemi ile üretilen Zn-%1Mg alaşımlarının, Zn taneleri (açık gri bölgeler) ve Zn+Mg₂Zn₁₁ ötektik (koyu gri bölgeler) yapıdan oluştuğu görülmektedir.



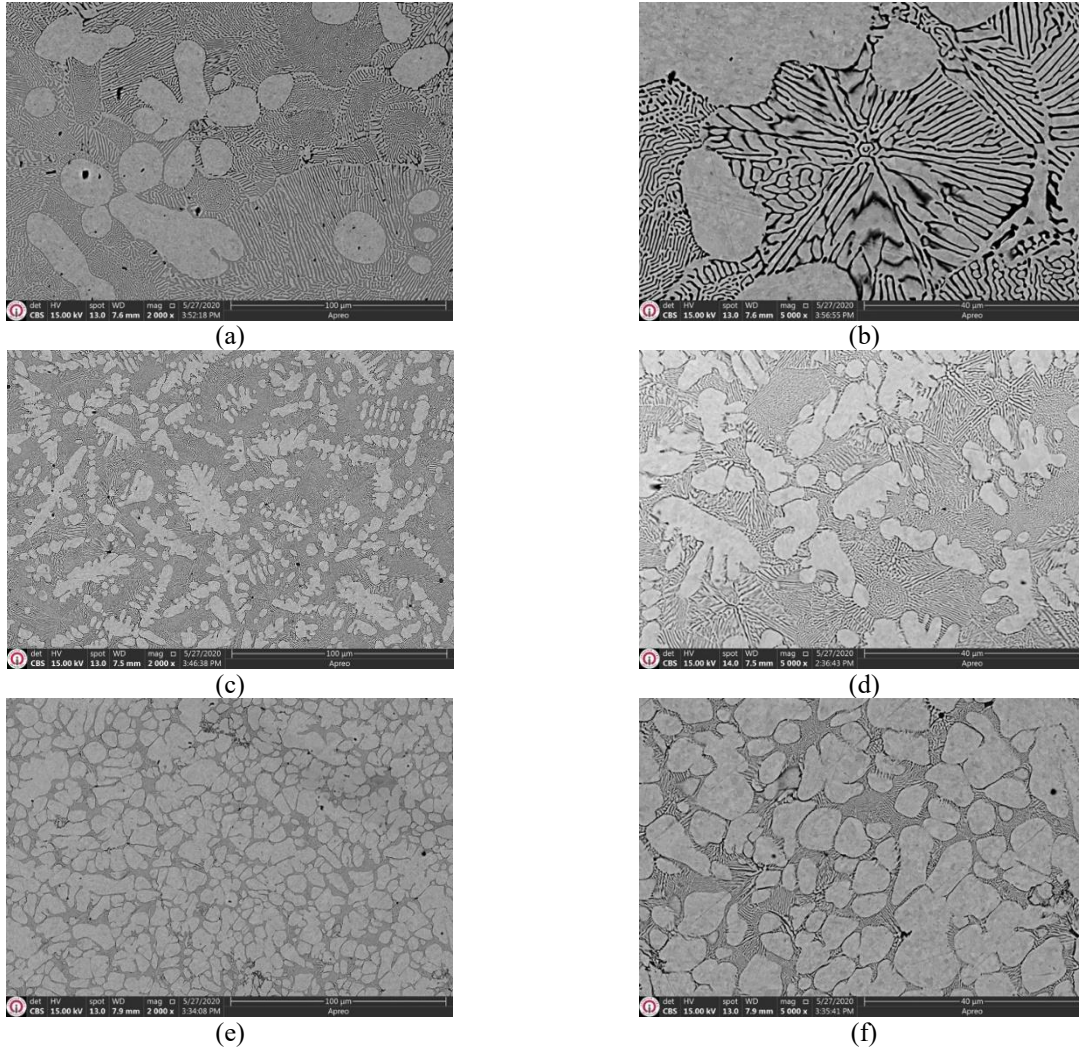
Şekil 2. Zn-%1Mg alaışımının XRD grafiği



Şekil 3. Zn-Mg ikili alaışımının faz diyagramı

Şekil 4 (a, b)’de ZM-G numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Mg ilavesi ile oluşan ötektikler, Şekil 4(a)’de gösterildiği gibi esas olarak Zn dendritleri etrafında oluşmuştur. Ötektik bölgenin detaylı SEM görüntüsü, Şekil 4(b)’de gösterilmektedir. Şekil 4(b)’deki katmanlı koyu alanlar Zn–Mg intermetalikleridir. Şekil 2’de gösterilen Zn–Mg faz diyagramına göre, ağırlıkça %1 Mg içeren Zn–Mg sıvısı yaklaşık 410 °C’ye soğuduğunda, önce sıvıdan Zn fazı çöker. Daha sonra Mg₂Zn₁₁ intermetalik bileşik 364 °C’de oluşur. Böylece Zn tane sınırları boyunca Zn ve Mg₂Zn₁₁ içeren ötektikler elde edilir [30,31]. Ötektik bölgenin hem kısa hem uzun lamellar yapıdan hem de spiral yapıdan oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4 (c-d) katılma esnasında manyetik alan uygulanan gravite döküm ZM-M alaışımına ait SEM görüntülerini vermektedir.



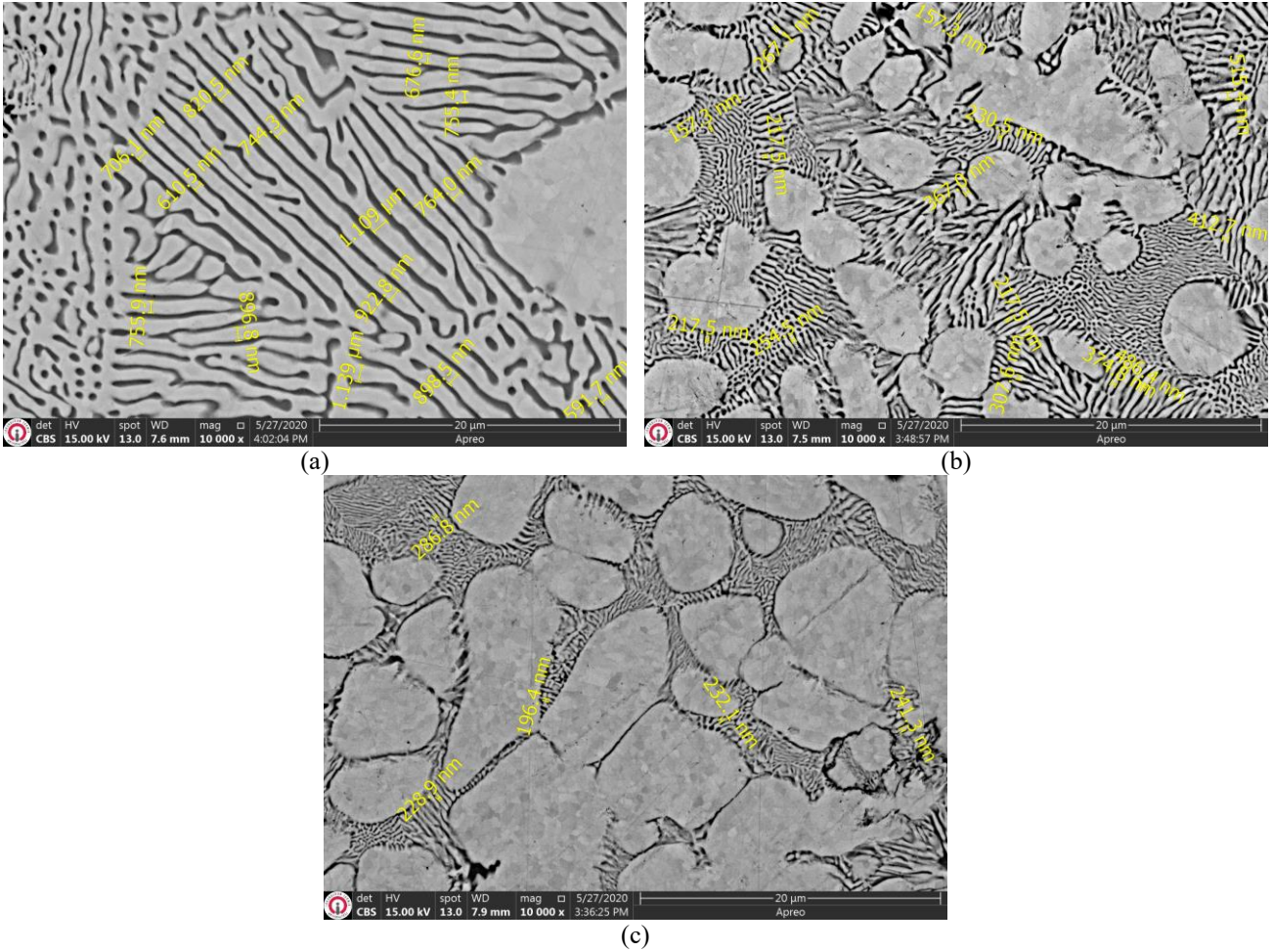
Şekil 4. Farklı üretim teknikleri ile üretilen ZM-G(a-b), ZM-M (c-d) ve ZM-H (e-f) alaşımlarına ait SEM görüntüleri

Sabit bir manyetik alanın uygulanması, katılaşma sırasında alaşımların mikroyapısını kontrol etmenin etkili yöntemlerinden biridir [32,33]. Katılaşma esnasında manyetik alan uygulanması Zn kristallerinin büyümesini engelleyerek yuvarlak Zn matrisinin dendritik yapıya dönüştürdüğü ve taneleri önemli ölçüde incelttiği söylenebilir. Vida vd. [34] tarafından yapılan çalışma da benzer morfolojik yapıları rastlanmıştır. Katılaşma anında manyetik alan uygulanmasının oluşturduğu bu etki Dong vd. [35] tarafından dendrit ucu ve dendritler arası alanların önündeki çözünen dağılımı üzerindeki etkisiyle açıklanmıştır. Zn-Mg alaşımı içerik olarak hem ağır hem de hafif elementlerin bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Gravite dökümde büyüme her zaman yerçekiminin tersi yönünde oluşmaktadır. Katılaşma anında hafif elementler yüzdürme ile yukarı çıkar ve sıvı fazda karışır, ağır elementler ise yerçekimi nedeniyle aşağı doğru hareket eder ve interdendrit alanlarda birikir. Böylelikle hem elektromanyetik sönlüme hem de termo-elektromanyetik konveksiyon mikroyapıdaki değişikliğe sebep olur [35-37].

Yüksek basınçlı dökümde yüksek soğuma hızı nedeniyle taneler genellikle küresel morfolojidedir. Yüksek soğutma

hızı yüksek çekirdeklenme hızına neden olmaktadır [38]. Kristaller komşu kristallerle çarpışmadan önce büyümek ve daha dendritik bir morfoloji oluşturmak için çok az alana sahiptir. Bu çalışmada da benzer sonuç elde edilmiş ve hızlı soğuma ile katılaşmanın gerçekleştiği basınçlı döküm yönteminde dendritik yapının küresel yapıya dönüştüğü ve ötektik karışımın diğer iki döküme göre daha ince oluştuğu gözlenmiştir.

Şekil 5'te her üç döküm ile elde edilmiş Zn-%1Mg alaşımlarının mikroyapısında var olan ötektik bölgedeki lameller arası mesafelere ait ölçümler görülmektedir. Şekil 5'teki tablodan anlaşıldığı gibi manyetik alan altında gerçekleştirilen üretimde lameller arası mesafe gravite döküm ile karşılaştırıldığında çok azaldığı, basınçlı döküm ile elde edilen mikroyapıda ise benzer sonuç elde edildiği görülmektedir. Sırasıyla ZM-G, ZM-M, ZM-H numunelerine ait ötektik bölgedeki ortalama lamellar arası mesafe 813,33 nm, 298,4 nm, 213 nm olarak ölçülmüştür. Lamellar arası mesafenin manyetik alan uygulanması ile azaldığı, yüksek basınçlı dökümde ise daha ince ötektik yapının oluştuğu fakat Zn tanelerinin manyetik alana göre arttığı görülmektedir.



Şekil 5. ZM-G (a), ZM-M (b), ZM-H (c) numunelerine ait SEM görüntüleri üzerinden alınan ölçümler

Her üç döküm yöntemi sonrasında elde edilen ZM-G, ZM-M, ZM-H numunelerine ait mikroyapı analizleri birbiri ile karşılaştırıldığında şu sonuçlar elde edilmiştir: i) Gravite dökümde Zn-Mg numunelerinin mikroyapısı iri Zn tanelerine ve ötektik bölge uzun ve mesafeli lamellar yapıya sahiptir. ii) Manyetik alan altında yapılan gravite dökümde ise küresel morfolojideki Zn taneleri dendritik görünümde daha küçük Zn tanelerine dönüşürken ötektik yapı incelmış ve lamellar arası mesafe kısalmıştır. iii) Yüksek basınçlı dökümde ise Zn taneleri homojen ve küresel forma dönüşmüş, ötektik yapı diğer numunelere göre incelmıştır.

3.2 Mekanik karakterizasyon

Tablo 3'te ZM-G, ZM-M ve ZM-H alaşımlarının 1000 gf yük uygulanmasıyla elde edilen 5 farklı ölçüm sonucunun ortalama Vickers mikrosertlik değerleri verilmiştir. Tablo 3'ten görüldüğü gibi en yüksek sertlik değeri yüksek basınçlı döküm yöntemi ile elde edilen ZM-H numunesi için $115,8 \pm 8,3$ HV olarak ölçülmüştür. Manyetik alan altında gravite döküm ile elde edilen ZM-M numunesi için bu değer $112,7 \pm 6,4$ HV ve en düşük Vickers mikrosertlik değeri gravite döküm ZM-G numunesi için $102,3 \pm 6,1$ HV olarak elde edilmiştir. Sonuçlar Liu vd. [39] tarafından elde edilen veriler (döküm Zn-0,8Mg: 71,1 HV) ile kıyaslandığında

alaşımların sertlik değerlerinin kayda değer bir oranda arttığı görülmüştür.

Çinko esaslı alaşımların mekanik özelliklerini dendrit morfolojisi, birincil ve ikincil dendrit kol aralıkları ve lameller arası mesafe önemli derecede etkilemektedir [34, 40-42]. Yüksek basınçlı döküm tekniği Zn-Mg alaşımının dendrit morfolojisini küreselle çevirmiş ve ötektik bölgenin daha ince hale gelmesini sağlamıştır. Sertlikteki artışın ana nedeni lameller arası mesafenin azalmış olması ve dendrit yapısının küçülmesi olarak ile ilişkilidir.

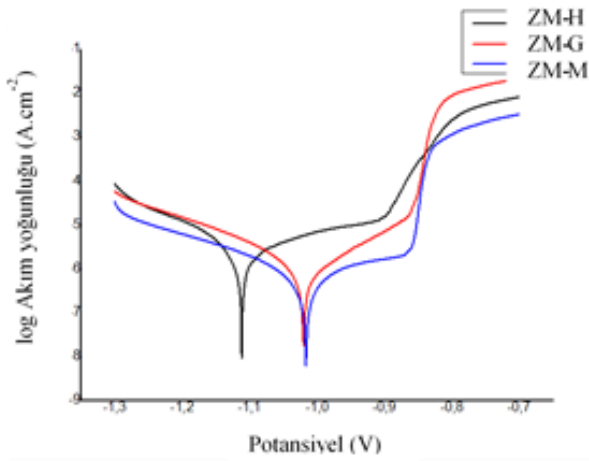
Tablo 3. ZM-G, ZM-M ve ZM-H numunelerine ait ortalama Vickers sertlik değerleri

Alaşım Kodu	Vickers sertlik değeri (HV)
ZM-G	102,3±6,1
ZM-M	112,7±6,4
ZM-H	115,8±8,3

3.3 Korozyon testleri

Farklı üretim teknikleri elde edilen ZM-G, ZM-M, ZM-H numunelerine ait korozyon potansiyeli (E_{kor}), akım yoğunluğu (i_{kor}) ve korozyon hızı (CR) değerleri; polarizasyon eğrilerinin hem katodik hem de anodik dalları kullanılarak Tafel ekstrapolasyon tekniği ile belirlenmiştir.

Şekil 6’de HBSS içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen Tafel ekstrapolasyon eğrileri verilmiştir. Tablo 4’te ise bu eğrilerden hesaplanan bazı korozyon parametreleri verilmiştir. Hem Şekil 6 hem de Tablo 4 incelediğinde en iyi korozyon hızına sahip alaşımın manyetik alan altında katılaştırma işlemi ile elde edilen ZM-M (CR=0,60 mm/yr) alaşımı olduğu görülmüştür. Aynı zamanda ZM-M numunesinin korozyon potansiyel değeri ($E_{kor}=-1,017$); ZM-G ($E_{kor}=-1,112$) ve ZM-H ($E_{kor}=-1,020$) numunelerine göre daha soy hale gelmiş, akım yoğunluğu değeri de azalmıştır. E_{kor} , genel korozyon açısından elektrokimyasal aktiviteye işaret eder ve i_{kor} , korozyon hızını belirtir. Bir malzemenin korozyona karşı direnci, korozyon potansiyeli daha az negatif olmaya başladığında, yani daha soylu hale geldiğinde ve akım yoğunluğunun azalmasıyla artar [34].



Şekil 6. ZM-G, ZM-M, ZM-H numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tablo 4. ZM-G, ZM-M, ZM-H numunelerine ait bazı korozyon parametreleri

Alaşım adı	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu A.cm^{-2}$)	Korozyon hızı (mm/yr)
ZM-H	-1.112	5.82	2.40
ZM-G	-1.020	1.3	0.76
ZM-M	-1.017	1.0	0.60

Zn-Mg alaşımlarında korozif etki tam olarak intermetaliklerde başlamaktadır [43]. Fakat halen Zn-Mg intermetaliklerinin korozyon davranışı üzerindeki etkileri anlaşılmamıştır [44,45]. Zn-Mg alaşımlarının korozyon hızının Mg içeriği, çökeltme fazları ve tane boyutları ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir [46]. Zn-Mg alaşımlarındaki ana korozyon mekanizması Zn matrisi ve Zn matrisinden daha yüksek potansiyeli sahip Mg_2Zn_{11} intermetalikleri arasındaki galvanik korozyon çiftinin oluşması ve Zn-Mg metal yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerin oluşturduğu pasivasyon etkisi ile açıklanabilmektedir. Zn’den ($E^{\circ}_{Zn} = -0,76$ V) daha düşük standart elektrot potansiyeline (E°) sahip bir alaşım elementi korozyona uğrar, bu da alaşımın yüzeyinde koruyucu bir pasif film oluşumuna yol açar ve bunun sonucunda, gelişmiş

bir korozyon direnci sergilenir. Li ($E^{\circ}Li = -3,04$ V), Mg ($E^{\circ}Mg = -2,37$ V) ve Mn ($E^{\circ}Mn = -1,19$ V) böyle bir etkiye sahiptir [13].

Bu çalışma farklı üretim teknikleri ile her bir deneysel numunenin mikroyapısında gözle görülür bir değişim gözlenmiştir. Mikroyapıdaki bu değişim mekanik özelliklerini olduğu kadar korozyon özellikleri üzerinde de etkiye sahip olmuştur. Mikroyapı kısmı incelendiğinde farklı üretim teknikleri ile Zn matrisinin dendrit boyutu ve ötektik bölgedeki yapının tamamen değiştiği gözlemlenmiştir. En düşük korozyon hızı ZM-M ile elde edilirken en yüksek korozyon hızı ZM-H numunesinde elde edilmiştir. Bu iki numunenin mikroyapısı karşılaştırıldığında ZM-M numunesinin daha ince dendritik yapıya ve ötektik bölgeye sahip olduğu görülmektedir. Dendritlerin boyutunun korozyon hızı üzerindeki etkisi halen tartışma konusudur. Fakat Mg, Zn gibi yüksek korozyon hızına sahip alaşımlarda tane boyutu ile korozyon hızı arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Ye vd. [47] yaptıkları bir çalışmada farklı Mg içerikleri ile elde ettikleri Zn-Mg alaşımlarının korozyon hızının, dendritlerin boyutu ve ötektik yapı ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Tane inceltme daha yüksek enerji ve kimyasal aktiviteye sahip olan tane sınırlarının miktarını artırarak korozyon oranının arttığı bilinmektedir [48]. Aynı zamanda daha ince tane boyutu koruyucu korozyon ürünlerinin oluşumuna imkân verir [49].

4 Sonuçlar

Bu çalışmada gravite döküm, manyetik alan altında gravite döküm ve yüksek basınçlı döküm teknikleri kullanılarak Zn-%1Mg alaşımları elde edilmiştir. Elde edilen alaşımların mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Her üç üretim tekniğinde de alaşımların mikroyapısı Zn dendritik matrisi ve Mg_2Zn_{11} intermetaliklerinden oluşmuştur. Her üretim tekniğinin, alaşımların hem dendritik yapısı hem de ötektik bölge üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Alaşımların mekanik ve korozyon özelliklerinde mikroyapıdaki bu etkinin bir sonucu olarak gözle görülür bir fark oluşmuştur. Daha ince tane boyutuna ve dendritik yapıya, ayrıca ince ötektik bölgeye sahip olan manyetik altında gravite döküm ile elde edilen Zn-Mg alaşımlarının optimum mekanik ve korozyon özellik sergilediği ve biyobozunur metalik malzeme olarak uygunluğa sahip olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışmada incelenen numunelerin üretimi Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin üretilmesi konusunda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Hüseyin Şevik’e teşekkür ederim.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %4

Kaynaklar

- [1] N. Tipan, A. Pandey and P. Mishra, Magnesium based alloys for biodegradable implants applications using additive manufacturing technique: a review. *Journal of Mechanics in Medicine and Biology*, 22 (06), 2250042, 2022. <https://doi.org/10.1142/S0219519422500427>
- [2] F. Abdiyan, A. Khanlarkhani, V. Zahedi Asl, P. Biabani, J. Zhao, S. Najafi and Y. Palizdar, Effect of adding Y and Ce on corrosion behaviour of the extruded ZK60 magnesium alloy. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 57 (1), 1-6, 2022. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2021.1976085>
- [3] M.M. Zerankeshi, and R. Alizadeh, Ag-incorporated biodegradable Mg alloys. *Materialia*, 23, 101445, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101445>
- [4] Y. Shi, Z. Xue, P. Li, S. Yang, D. Zhang, S. Zhou, Z. Guan, Y. Li and L.N. Wang, Surface modification on biodegradable zinc alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.149>
- [5] H. Hermawan, D. Dubé and D. Mantovani, Developments in metallic biodegradable stents. *Acta biomaterialia*, 6(5), 1693-1697, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.006>
- [6] D. Pierson, J. Edick, A. Tauscher, E. Pokorney, P. Bowen, J. Gelbaugh, J. Stinson, H. Getty, C.H. Lee, J. Drelich and J. Goldman, A simplified in vivo approach for evaluating the bioabsorbable behavior of candidate stent materials. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 100 (1): 58-67, 2012. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31922>
- [7] P.K. Bowen, J. Drelich, R.E. Buxbaum, R.M. Rajachar and J. Goldman, New approaches in evaluating metallic candidates for bioabsorbable stents. *Emerging Materials Research*, 1(5), 237-255, 2012. <https://doi.org/10.1680/emr.12.00017>
- [8] J. Duan, L. Li, C. Liu, Y. Suo, X. Wang and Y. Yang, Novel Zn-2Cu-0.2 Mn-xLi (x= 0, 0.1 and 0.38) alloys developed for potential biodegradable implant applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 916, 165478, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165478>
- [9] H. Yang, B. Jia, Z. Zhang, X. Qu, G. Li, W. Lin, D. Zhu, K. Dai and Y. Zheng, Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications. *Nature communications*, 11(1), 401, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7>
- [10] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák and P. Novák, Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. *Acta biomaterialia*, 7(9), 3515-3522, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.008>
- [11] H. Kabir, K. Munir, C. Wen and Y. Li, Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives. *Bioactive materials*, 6(3), 836-879, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.09.013>
- [12] J. Venezuela and M.S. Dargusch, The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: a comprehensive review. *Acta biomaterialia*, 87, 1-40, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.035>
- [13] Z.Z. Shi, X.X. Gao, H.J. Zhang, X.F. Liu, H.Y. Li, C. Zhou, Y.X. Yin and L.N. Wang, Design biodegradable Zn alloys: Second phases and their significant influences on alloy properties. *Bioactive materials*, 5(2), 210-218, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.02.010>
- [14] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, A. Mostaed, S. Loffredo, A.G. Demir, B. Previtali, D. Mantovani, R. Beanland and M. Vedani, Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 60, 581-602, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.03.018>
- [15] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák and P. Novák, Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. *Acta biomaterialia*, 7(9), 3515-3522, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.008>
- [16] R.H. Galib and A. Sharif, Development of Zn-Mg alloys as a degradable biomaterial. *Advanced in Alloys and Compounds*, 1, 1-7, 2015. <https://doi.org/doi:10.7726/aac.2016.1001>
- [17] H. Liu, H. Huang, Y. Zhang, Y. Xu, C. Wang, J. Sun, J. Jiang, A. Ma, F. Xue and J. Bai, Evolution of Mg-Zn second phases during ECAP at different processing temperatures and its impact on mechanical properties of Zn-1.6 Mg (wt.%) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 811, 151987, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151987>
- [18] P. Xue, M. Ma, Y. Li, X. Li, J. Yuan, G. Shi, K. Wang and K. Zhang, Microstructure, mechanical properties, and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn-1Fe-xMg alloy. *Materials*, 13(21), 4835, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13214835>
- [19] L.Q. Wang, Y.P. Ren, S.N. Sun, H. Zhao, S. Li and G.W. Qin, Microstructure, mechanical properties and fracture behavior of as-extruded Zn-Mg binary alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 30, 931-940, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0585-4>
- [20] H. Jin, S. Zhao, R. Guillory, P.K. Bowen, Z. Yin, A. Griebel, J. Schaffer, E.J. Earley, J. Goldman and J.W. Drelich, Novel high-strength, low-alloys Zn-Mg (< 0.1 wt% Mg) and their arterial biodegradation. *Materials Science and Engineering: C*, 84, 67-79, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.021>
- [21] L. Wang, Y. He, H. Zhao, H. Xie, S. Li, S., Y. Ren and G. Qin, Effect of cumulative strain on the microstructural and mechanical properties of Zn-0.02 wt% Mg alloy wires during room-temperature drawing process. *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 949-

- 957, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.059>
- [22] S. Lin, Q. Wang, X. Yan, X. Ran, L. Wang, J.G. Zhou, T. Hu and G. Wang, Mechanical properties, degradation behaviors and biocompatibility evaluation of a biodegradable Zn-Mg-Cu alloy for cardiovascular implants. *Materials Letters*, 234, 294-297, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.092>
- [23] A. Pola, M. Tocci and F.E. Goodwin, Review of microstructures and properties of zinc alloys. *Metals*, 10(2), 253, 2020. <https://doi.org/10.3390/met10020253>
- [24] Page, M.A.M and S., Hartmann, Experimental characterization, material modeling, identification and finite element simulation of the thermo-mechanical behavior of a zinc die-casting alloy. *International Journal of Plasticity*, 101, 74-105, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.10.010>
- [25] H. Li, Y. Fautrelle, L. Hou, D. Du, Y. Zhang, Z. Ren, X. Lu, R. Moreau and X. Li, Effect of a weak transverse magnetic field on the morphology and orientation of directionally solidified Al-Ni alloys. *Journal of Crystal Growth*, 436, 68-75, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.10.039>
- [26] G.R., Li, Wang, F.F., Wang, H.M. and Cheng, J.F., July. Microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy subjected to high static magnetic field. In *Materials Science Forum*, 898, 345-354, 2017. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.898.345>
- [27] Q. Wang, T. Liu, K. Wang, P. Gao, Y. Liu and J. He, Progress on high magnetic field-controlled transport phenomena and their effects on solidification microstructure. *ISIJ international*, 54(3), 516-525, 2014. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.516>
- [28] X. Li, A. Gagnoud, J. Wang, X. Li, Y. Fautrelle, Z. Ren, X. Lu, G. Reinhart and H. Nguyen-Thi, Effect of a high magnetic field on the microstructures in directionally solidified Zn-Cu peritectic alloys. *Acta materialia*, 73, 83-96, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.03.057>
- [29] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams v.3, pp. 1114, 1999.
- [30] C. Yao, Z. Wang, S.L. Tay, T. Zhu and W. Gao, Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 602, 101-107, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.025>
- [31] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry and J. Serak, Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corrosion Science*, 50(8), 2216-2231, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.008>
- [32] Z. Zhao, Y. Chai, S. Zheng, L. Wang and Y. Xiao, Electromagnetic field assisted metallic materials processing: A review. *steel research international*, 88(5), 1600273, 2017. <https://doi.org/10.1002/srin.201600273>
- [33] Z.H.I. Sun, M. Guo, J. Vleugels, O. Van der Biest and B. Blanpain, Strong static magnetic field processing of metallic materials: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(5), 254-267, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.08.001>
- [34] T.A. Vida, C. Brito, T.S. Lima, J.E. Spinelli, N. Cheung and A. Garcia, Near-eutectic Zn-Mg alloys: Interrelations of solidification thermal parameters, microstructure length scale and tensile/corrosion properties. *Current applied physics*, 19(5), 582-598, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.02.013>
- [35] Y. Dong, S. Shuai, J. Yu, W. Xuan, Z. Zhang, J. Wang and Z. Ren, Effect of high static magnetic field on the microstructure and mechanical properties of directionally solidified alloy 2024. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 978-989, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.259>
- [36] G.M. Oreper and J. Szekely, The effect of an externally imposed magnetic field on buoyancy driven flow in a rectangular cavity. *Journal of Crystal Growth*, 64(3), 505-515, 1983. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90335-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90335-4)
- [37] J.A. Shercliff, Thermoelectric magnetohydrodynamics. *Journal of fluid mechanics*, 91(2), 231-251, 1979. <https://doi.org/10.1017/S0022112079000136>
- [38] S. Otarawanna, C.M. Gourlay, H.I. Laukli, and A.K. Dahle, Microstructure formation in high pressure die casting. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 62(4), 499-503, 2009. <https://doi.org/10.1007/s12666-009-0081-2>
- [39] S. Liu, D. Kent, N. Doan, M. Dargusch and G. Wang, Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys. *Bioactive materials*, 4, 8-16, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.11.001>
- [40] P.R. Goulart, J.E. Spinelli, N. Cheung and A. Garcia, The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al-Fe alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 119(1-2), 272-278, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.063>
- [41] W.R. Osório, D.R. Leiva, L.C. Peixoto, L.R. Garcia and A. Garcia, Mechanical properties of Sn-Ag lead-free solder alloys based on the dendritic array and Ag3Sn morphology. *Journal of Alloys and Compounds*, 562, 194-204, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.050>
- [42] T.A. Costa, M. Dias, E.S. Freitas, L.C. Casteletti and A. Garcia, The effect of microstructure length scale on dry sliding wear behaviour of monotectic Al-Bi-Sn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 767-776, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.051>
- [43] P. Volovitch, C. Allely and K. Ogle, Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel. *Corrosion science*, 51(6), 1251-1262, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.005>
- [44] R. Krieg, A. Vimalanandan and M. Rohwerder, Corrosion of zinc and Zn-Mg alloys with varying microstructures and magnesium contents. *Journal of*

- The Electrochemical Society, 161(3), C156, 2014.
<https://doi.org/10.1149/2.103403jes>
- [45] T. Prosek, D. Persson, J. Stouilil and D. Thierry, Composition of corrosion products formed on Zn–Mg, Zn–Al and Zn–Al–Mg coatings in model atmospheric conditions. *Corrosion Science*, 86, 231-238, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.05.016>
- [46] H. Gong, K. Wang, R. Strich and J.G. Zhou, In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn–Mg alloy. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 103(8), 1632-1640, 2015.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33341>
- [47] L. Ye, H. Huang, C. Sun, X. Zhuo, Q. Dong, H. Liu, J. Ju, F. Xue, J. Bai and J. Jiang, Effect of grain size and volume fraction of eutectic structure on mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Zn–Mg binary alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 1673-1685, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.101>
- [48] N. Birbilis, K.D. Ralston, S. Virtanen, H.I. Fraser and C.H.J. Davies, Grain character influences on corrosion of ECAPed pure magnesium. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(3), 224-230, 2010.
<https://doi.org/10.1179/147842209X12559428167805>
- [49] S.H. Etefagh Far, A. Rahimi, M. Chaghazardi and A. Davoodi, Microstructure characterization and electrochemical corrosion behavior of Zn and Zn/Mg alloys in H₂SO₄ solution. *Journal of Central South University*, 22, 2007-2013, 2015.
<https://doi.org/10.1007/s11771-015-2722-4>

