

MAGNEZYUMUN (%99.95) BİYOBOZUNUR MALZEME OLARAK KULLANILMA POTANSİYELİ

Hüsnü GERENĞİ^{1*}, Ertuğrul KAYA¹, Marina CABRİNİ²

¹*Korozyon Araştırma Laboratuvarı, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Düzce Üniversitesi, 81620 Düzce, Türkiye*

²*Mühendislik ve Uygulamalı Bilimler ABD, Bergamo Üniversitesi, Dalmine (BG) 24044, İtalya*

E-Mail: husnugerengi@gmail.com

Özet- Uzun süreli tedavi gerektirmeyen kemik travmalarında kullanılacak vida ve diğer bağlantı elemanlarının biyobozunur özelliğe sahip magnezyum alaşımlardan yapılması, özellikle büyüme çağındaki çocuklarda uygulanan, metalik implantların zamanla neden olduğu olumsuz etkileri ortadan kaldırmaktadır. Bu çalışmanın amacı; saf magnezyumun yapay vücut sıvısı (SBF) içerisindeki korozyon mekanizmasını 30 saat süren açık devre potansiyeli ölçümleri (OCP) ve bu esnada yapılan *in-situ* pH ölçümleriyle araştırmak ve iki yöntem arasındaki korelasyonu ortaya koymaktır. Elde edilen veriler, çalışma elektrotunun yüzeyinde zamanla oluşan Mg(OH)₂ tabakasının korozyon hızını etkilediğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Mg; İmplant; Korozyon; OCP; pH

POTENTIAL USE OF MAGNESIUM (%99.95) AS BIODEGRADABLE MATERIAL

ABSTRACT- If screws and other fasteners to be used in bone trauma not requiring long-term treatment are made of biodegradable magnesium alloys, the negative side effects of metallic implants applied to growing children will be diminished. The purpose of this study was to measure the 30-h open circuit potential (OCP) of the corrosion mechanism of pure magnesium in synthetic body fluid (SBF) and to take *in situ* pH measurements during that time in order to establish the correlation between the two methods. The obtained data showed that the corrosion rate of the Mg(OH)₂ layer formed over time on the surface of the working electrode was affected.

Key Words: Mg; Implant; Corrosion; OCP; pH

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Magnezyum insan vücudunda bulunan katyonlardan biridir [1]. Demir, oksijen ve silisyum gibi elementlerden sonra %2.3'lük bulunma yüzdesiyle yeryüzünde en fazla bulunan sekizinci elementtir [2]. Magnezyum pratikte kullanılan en hafif metallerin başında gelmektedir. Yoğunluğu 1.74 g/cm^3 olup alüminyumun yoğunluğunun $3/2$ 'si ve demirin yoğunluğunun $1/4$ 'ü kadardır [3]. Elektromanyetik dalgalara karşı koruma, titreşim sönümleme, darbe direnci, işlenebilirlik, düşük özgül ağırlık, erime noktasının düşük olması ve geri dönüştürülebilirlik gibi pek çok cazip özellikleri vardır. Mükemmel darbe direnci ve üstün fiziko-mekanik özellikler, magnezyum ve alaşımlarını mikro-elektronik, tıp, uzay ve otomobil endüstrisindeki birçok uygulamalar için cazip malzeme haline getirmiştir [4].

Öte yandan saf magnezyumun mukavemeti düşük ve ısıya karşı direnci azdır. Agresif ortamda düşük korozyon direnci en önemli eksikliklerinin başında gelir. Magnezyuma katılan alaşım elementleri, magnezyumun mukavemetini, ısı direncini, sürtünme ve korozyon direncini geliştirir. Magnezyum metali çoğu alaşım elementi ile intermetalik fazlar oluşturabilmektedir. Bu fazın stabilitesi diğer elementlerin elektronegatifliği ile artmaktadır [5].

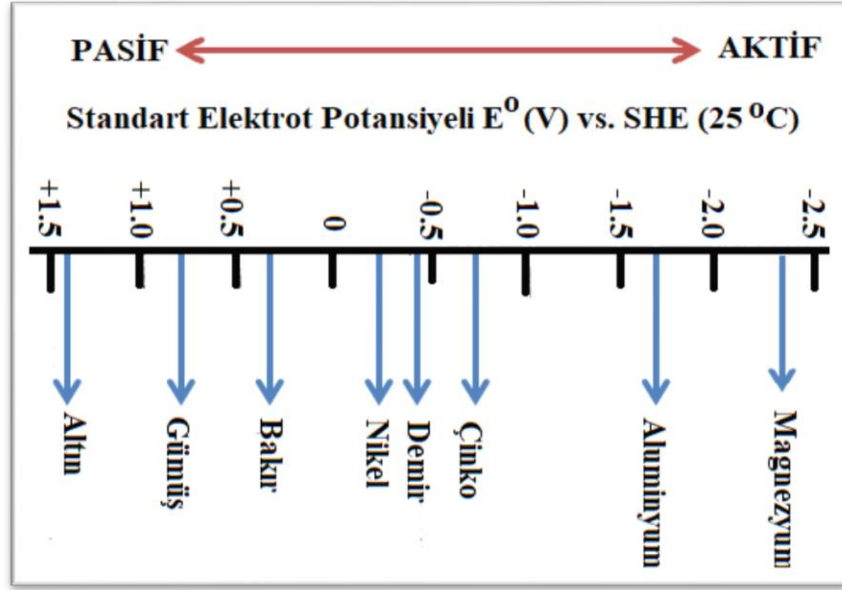
Biyolojik olarak bozulma genellikle mikroorganizmaların etkisiyle organik maddelerin basit kimyasallara parçalanması ile ilişkilendirilir. Fakat biyolojik olarak bozunmaya metaller de uğramaktadır [6].

Kalıcı implantlar için en çok kullanılan metalik biyomalzemeler biyouyumluluk ve yeterli mekanik dayanımı dolayısıyla Co-Cr-Mo [7], titanyum, östenitli çelik [8] ve Ti-6Al-4V [9] alaşımlarıdır. Bu materyallerin daha sonra vücuttan çıkarılması maliyetli ve vücudu tehdit edici olması nedeniyle son yıllarda biyolojik olarak bozunabilir implantlar geliştirilmeye çalışılmaktadır. Biyobozunur metalik implantlar için seçilen malzemeler nispeten hızlı biyolojik bozunabilirliklerinden ötürü demir bazlı [10] ve magnezyum bazlı [11] alaşımlardır.

1.1. Magnezyumun SBF Çözeltisi İçerisindeki Korozyon Mekanizması (Corrosion Mechanism of Magnesium in SBF Solution)

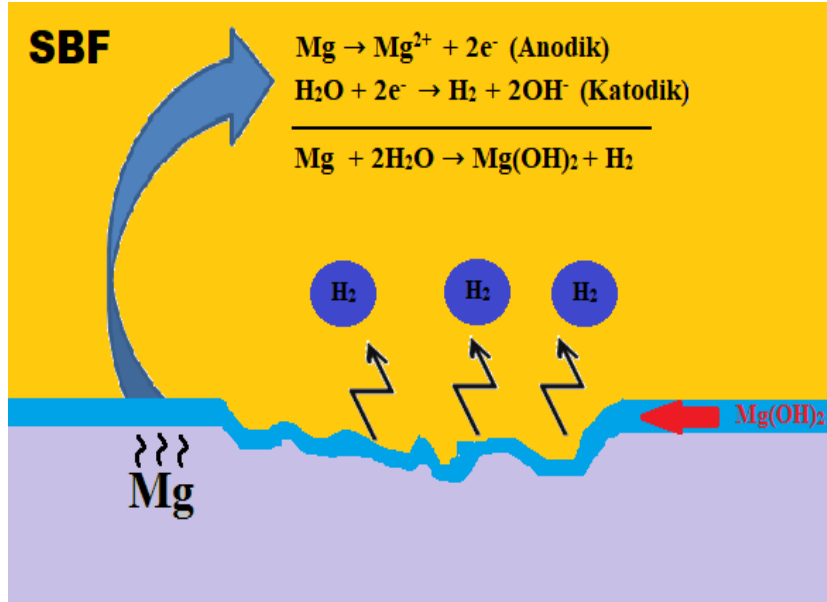
Magnezyum ve alaşımları kimyasal olarak en aktif yapıda olan metallerdir. Bu nedenle atmosferde, sulu ortamlarda, asidik, alkali, nötr çözeltilerde bile korozyona karşı hassasiyeti oldukça yüksektir. Kötü korozyon direnci, pek çok uygulamada yaygın şekilde kullanılmasını engellemektedir. Dolayısıyla magnezyum ve alaşımlarının korozyon mekanizması üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Magnezyum metalinin elektrokimyasal standart elektrot potansiyel değeri (Şekil 1) 25 °C'de -2.37 V 'tur [12]. Düşük klorür içeren ortamlarda magnezyum metalinin gerçek potansiyeli ise -1.7 V 'tur. Magnezyum yüzeyinde geniş pH aralığında koruma ve metalin yavaş çözünmesini sağlayan bir oksit film tabakası vardır. Standart potansiyel ve gerçek potansiyel arasındaki bu farkın nedeni magnezyum yüzeyindeki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ veya MgO film oluşumudur [13].



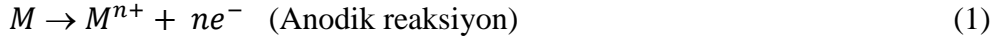
Şekil 1. Metallerin standart elektrot potansiyel değerleri (Standard electrode potential values of metals)

Şekil 2’de görüldüğü üzere sulu ortamda magnezyum metali su ile reaksiyona girdiğinde $Mg(OH)_2$ ve hidrojen gazı açığa çıkar [14].

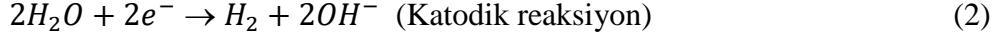


Şekil 2. Magnezyum ve alaşımlarının sulu ortamda çözünmesi (Dissolution of magnesium and its alloys in aqueous media)

Metal vücut içerisinde; proteinlerin, amino asitlerin, çeşitli tuzların, lipidlerin ve diğer organik bileşiklerin etkilerine maruz kalmaktadır. Şekil 3(a)’da görüldüğü üzere metal vücut sıvısına maruz bırakıldığında anodik reaksiyonun etkisiyle yükseltgenir (Eşitlik 1).



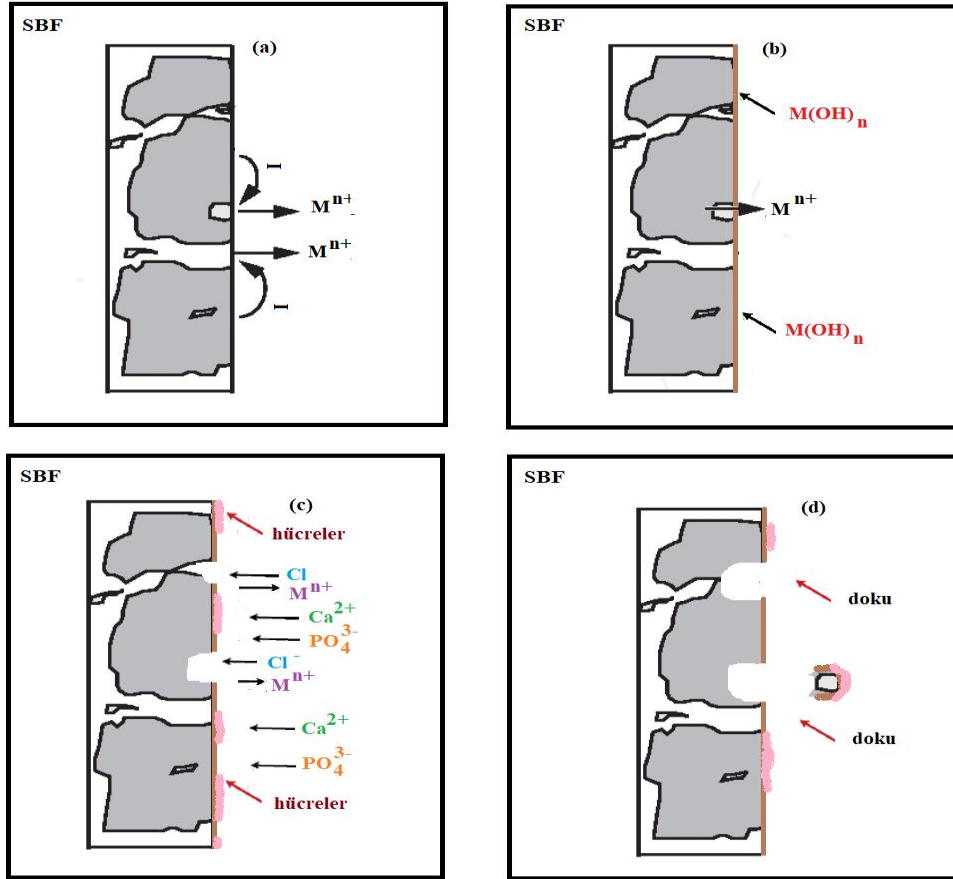
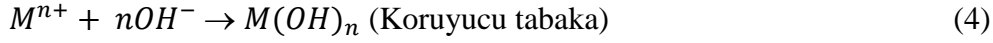
Ortaya çıkan bu elektronlar suyun indirgenmesine karşılık gelen katodik bir reaksiyon ile tüketilir (Eşitlik 2).



Biyobozunabilir metaller için çözülmüş oksijen indirgenir (Eşitlik 3).



Karşılıklı yürüyen anodik ve katodik reaksiyonların hızı metalin korozyon hızı ile doğru orantılıdır. Şekil 3(b)'deki gibi $M(OH)_n$ korozyon ürünü tabakasının metal yüzeyinde oluşması beklenir (Eşitlik 4).

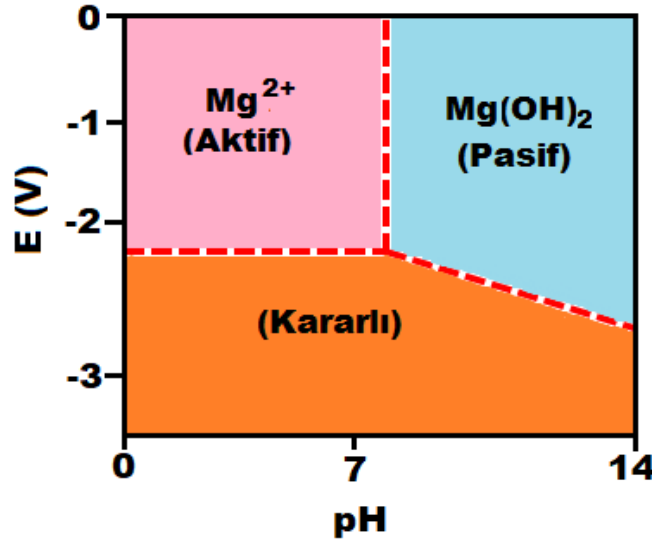
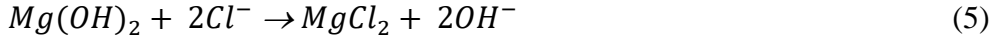


Şekil 3. Biyolojik olarak bozunabilir metallerin biyokorozyon diyagramı (Biocorrosion diagram of biodegradable metals)

Bununla birlikte vücut içindeki fizyolojik ortam özellikle $M(OH)_n$ koruyucu tabakası için son derece önemli olan klorür iyonlarının yüksek konsantrasyonundan dolayı oldukça agresiftir. Şekil 3(c)'de klorür iyonlarının $M(OH)_n$ tabakası üzerine adsorplanması koruyucu tabakanın parçalanmasına ve metalin korozyonuna neden olur.

Parçalanma ilerledikçe kalsiyum fosfat esaslı apatit oluşumu, vücut sıvısında lokalize alkalizasyon ve kalsiyum fosfat doygunluğu nedeniyle çözünmemiş $M(OH)_n$ katmanı üzerine çöker. Bu sırada vücuttaki bazı hücrelerin de metal yüzeyine yapıştığı gözlenir. İmplantasyon süresinin ilerlemesi ile yapışmış hücreler korozyon ürünlerine bitişik dokular oluşturmak üzere çoğalırlar [15-16]. Bu olaylar gerçekleşirken aşınmış bozunabilir metal düzensiz parçacıklar olarak matrisinden ayrışabilir ve çevreye dağılıp düşebilir (Şekil 3(d)). Parçacık boyutlarına bağlı olarak fibröz doku veya makrofajlar bu parçacıkları çevreleyerek metalik fazı tamamen bozunana kadar kuşatabilmektedir.

Katodik reaksiyon yoluyla ortaya çıkan hidroksit anyonları çözeltinin pH'ında artışa neden olmaktadır [17]. Vücut sıvısının pH değeri 11.5'ten büyük olduğunda $Mg(OH)_2$ tabakasının magnezyum alaşımını koruduğu görülmektedir [18]. Fakat pH değeri 11.5'in altına düştüğünde magnezyum alaşımlarının korozyonu hızlanmaktadır. Mg-H₂O Pourbaix diyagramında (Şekil 4) magnezyum alaşımlarının hangi pH aralığında aktif, pasif ve kararlı olduğu görülmektedir [19]. Vücut sıvısında pH 7.5'in altına düştüğünde $Mg(OH)_2$ tabakası vücut sıvısı içindeki Cl^- iyonlarıyla etkileşime geçerek çözünmeye neden olur (Eşitlik 5).



Şekil 4. Mg-H₂O Pourbaix diyagramı (25°C) (Pourbaix diagram of the Mg-H₂O (25°C))

Pasif sistemlerde, klorür iyonları korozyon direnci açısından zararlıdır. Bununla birlikte bazı çalışmalarda klorür iyonlarının yüzey kararlılığını arttırdığı bulunmuştur [20]. Fakat genel olarak magnezyum ve alaşımları üzerinde oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasının klorür iyonları tarafından çözünmesini hızlandırdığı bilinmektedir.

1.2. Alaşım Elementlerinin Korozyon Mekanizmasına Etkisi (The Effect of Alloying Elements on the Corrosion Mechanism)

Magnezyum alaşımlarının en büyük dezavantajı korozyonla birlikte yoğun hidrojen gazı açığa çıkarmasıdır. Bu gaz vücudun düzenleyemeyeceği bir hızda evrilip, deri altında

birikerek subkütan hidrojen birikmesine neden olmaktadır. Bu olumsuz durumu ortadan kaldırmak için magnezyuma çeşitli elementler ilave edilmektedir.

Strogonov ve diğer., yaptıkları çalışmada magnezyum metalinin korozyon dayanımını iyileştirmek için nadir toprak elementlerini alaşımlayarak metalin vücut içinde korozyona karşı dayanımını geliştirmişlerdir. Çalışmada ağırlıkça %0.4-4 nadir toprak elementi, %0.5-1.0 kalsiyum (Ca) veya Al, 50.05-1.2 kadmiyum (Cd), iz miktarda (<%0.8) Mn, Ag, Zr veya Si içeren magnezyum alaşımlarından implant vidalar üretilmiştir. Üretilen vidalar 3 mm ve 8 mm çapındadır. 3 mm çapında olan magnezyum alaşımlı vida 5 ay boyunca, 8 mm çapında olan magnezyum vida ise 11 ay boyunca vücut içinde korozyona uğramadan şeklini korumuştur [21].

Agarwal ve diğer., magnezyum ve alaşımlarının ortopedik uygulamalar için biyolojik olarak parçalanabilir implantlarda kullanılabilirliğini kapsamlı bir şekilde araştırmışlardır. Yapılan çalışma, ortopedik uygulamalar için biyolojik olarak bozunabilir magnezyum alaşımlarının korozyon, biyoyumluluk ve yüzey modifikasyonları üzerine odaklanmaktadır. Al, Mn, Ca, Zn ve nadir toprak elementleri gibi alaşım elementlerinin dâhil edilmesinin, magnezyum ve alaşımlarına karşı geliştirilmiş korozyon direnci sağladığı bulunmuştur. Sol-jel ve sentetik alifatik polyester esaslı kaplamaların, biyomimetik özelliklerinden dolayı daha yüksek biyoyumluluk özelliklerine sahip olan doğal polimerlere kıyasla geliştirilmiş korozyon direnci sergilediği de gözlemlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda yüzey modifikasyonu ortopedik uygulamalar için magnezyum bazlı biyomalzemelerin performansını arttırmak için umut vaat etmektedir [22].

Magnezyum metali alaşımlandırıldığında mekanik özelliklerinde iyileşmeler görülmektedir. Magnezyum alaşımları, yüksek özgül dayanımı, yüksek sönümlenme kapasitesi, daha iyi dökülebilirlik özelliği gibi üstün özellikler kazanır. Fakat alaşımlar içindeki elementler biyobozunur implantlar için istenmedik özelliklere neden olabilir.

Biyobozunur implantlar belirli bir süre sonra insan vücudu tarafından emilime uğramaktadır. Bu yüzden implantlar içinde insan vücuduna zarar vermeyecek elementler olması gerekmektedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi Ni, Al, Zr gibi elementler insan dokuları için uygun değilken Zn ve Ca insan vücudu için toksik olmayan elementlerdir ve magnezyum alaşımlarında potansiyel olarak kullanılmaktadır [23-26].

Magnezyum metaline ağırlıkça %5 ilavelerine kadar Al, Mn (\leq %0.2), Na, Ti, Si (\leq %0.15), Sn elementleri magnezyum alaşımlarının korozyon direncinde olumlu etkiler yaratmaktadır. Be, Ce, Pr, Y ve Zr elementleri ise maksimum %5 ilavesine kadar kullanıldıklarında korozyon direncini arttırmaktadır. Fe, Ni, Co, Cu elementleri %0.2 ve daha düşük oranlarda korozyon direncini azaltırken Ag, Ca, Zn elementleri %0.5-5 oranlarında kullanıldıklarında korozyon direncini arttırdığı rapor edilmiştir [27].

Çinko (Zn), magnezyum metali içinde nispeten iyi çözünürlüğe sahip bir alaşım metalidir ve alaşımın mekanik özelliklerinde iyileşmelere katkı sağladığı için alaşıma katılır. Zang ve diğer., yaptığı çalışmada Zn içeriği Mg-Zn alaşımlarında %4’e kadar yükseldiğinde magnezyum metalinin uzama, mukavemet ve korozyon direncinde belirgin bir şekilde artış olduğunu gözlemleyip rapor etmişlerdir [28].

Tablo 1. Magnezyuma ilave edilen bazı alaşım elementlerinin etkisi (The effect of some alloying elements added to the magnesium)

| Alaşım Elementleri | Mekanik ve Teknolojik Özellikleri | Döküm ve Ergime Özellikleri | Toksik Özellikleri | Korozyon Özellikleri |
|---------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|
| Al | Katı halde sertleştiricidir. | Dökülebilirliği iyileştirir | Toksik etkisi vardır | Korozyon dayanımını artırır |
| Ca | Bükülme dayanımını artırır. | Ergimiş metalin oksidasyonunu önler | Toksik değildir | Korozyon dayanımını artırır |
| Si | Sürünme özelliğini iyileştirir. | Dökülebilirliği artırır | Toksik etkisi iz miktardadır | Korozyon dayanımını azaltır |
| Zn | Ortam sıcaklığına dayanımı artırır. | Ergimiş metalin akışkanlığını artırır. | Toksik değildir | Korozyon dayanımını artırır |
| Zr | Çekme dayanımını iyileştirir. | Etkili tane incelticidir. | Yüksek konsantrasyon da toksik etkisi vardır | Korozyon dayanımını artırır |
| Nadir Toprak Elementleri | Çökeltme sertleşmesini iyileştirir | Dökülebilirliği iyileştirir | Toksik değildir | Korozyon dayanımını artırır |

Purvis ve diğer., yaptıkları çalışmalarda biyolojik implantlarda kullanılan iki magnezyum alaşımının çeşitli elementlerle takviyesi sonucu mikroyapılarını ve korozyon davranışlarını belirlemişlerdir. Magnezyum alaşımları, çinko, kalsiyum ve manganez içermektedir ve insan vücudu için adsorbe edilmek üzere tasarlanmıştır. Korozyon testleri sonucunda çinko ve kalsiyum içeren numunelerin yapay vücut sıvısı içinde korozyona karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür [29].

Wan ve diğer., saf magnezyuma ağırlıkça %0,6 Ca ilavesi ile magnezyum metalinin bükülme ve basınç dayanımının arttığı, daha yüksek bir Ca ilavesi yapıldığında bu özelliklerin bozulduğunu gözlemlemişlerdir. Alaşımların bozunma davranışlarını dikkate alarak uygun Ca içeriği %0,6-1 arasında olması gerektiğini rapor etmişlerdir [30].

Witte ve diğer., çalışmalarında Al ve Zn içeren AZ31 ve AZ91 alaşımlarını, nadir toprak elementi içeren WE43 ve LAE442 alaşımlarını kullanmışlardır. Bu dört

magnezyum alaşımının vücut içerisindeki çözünme davranışlarını incelemişlerdir. WE43 alaşımında bulunan nadir toprak elementleri ağırlıkça %4 yitrium (Y), %3 neodiyum (Nd), seryum (Ce) ve disprosyum (Dy) içermektedir. LAE442 alaşımında ise nadir toprak elementleri ağırlıkça %4 lityum (Li), %4 Al, %2 Nd, Ce, Dy ve lanfanyum (La) içermektedir. Bu alaşımlardan yapılan implantlar 1.5 mm çapında ve 20 mm boyunda çubuk şeklinde üretilerek hayvanların femur kemiğine yerleştirilmiştir. Aynı boyutlarda poliaktit implantta kontrol grubunda kullanılmış ve diğer implantlarla kıyaslanmıştır. 18 hafta sonunda magnezyum implantların tamamen çözüldüğü gözlenmiş ve polimer implanta göre yeni kemik oluşumu incelenmiştir. Magnezyum alaşımlı implantlar kullanıldığı zaman kemik bölgesinin arttığı rapor edilmiştir. Magnezyum alaşımları aralarında kıyaslandığında LAE442 alaşımında korozyon en yavaş gerçekleşmiştir. AZ31, AZ91 ve WE43 alaşımlarının aynı hızlarda korozyona uğrayıp çözüldüğü rapor edilmiştir [31].

Jingjing ve diğer., saf magnezyum ve AZ31 alaşımlarından yapılan implantların tavşanların kalça kemiklerine 9 hafta boyunca implantasyonunun sonucunda çözünme hızları karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 1 hafta implantasyon sonunda malzeme çıkarılmış ve hidrojen birikimi gözlemlenmemiştir. 9 hafta sonunda ise, hem saf magnezyum hem de AZ31 alaşımının çevresinde sert bir beyazımsı doku ile kaplandığı gözlemlenmiştir. Çözünme hızlarına bakıldığında saf magnezyumun AZ31 alaşımına göre vücut içerisinde daha erken çözüldüğü ve AZ31 alaşımının yeni kemik oluşumuna olumlu etki yaptığı rapor edilmiştir [32].

Mousa ve diğer., magnezyum ve alaşımlarının biyomedikal uygulamalardaki klinik uygulanabilirliğini kısıtlayan kötü korozyon direncini arttırmak için yüzey düzeltme teknikleri kullanılmışlardır. Çalışmada AZ31B magnezyum alaşımının yüzeyine biyoaktif CAP filmi, ZrO₂ nanopartikül içeren ve içermeyen karışım yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisi içinde anodize edilip çöktürülmüştür. Deneyler sonucunda numunelerde nanoyapıların oluşması implant yüzeyinde ekstra bir biyouyumluluk sağladığını göstermektedir [33].

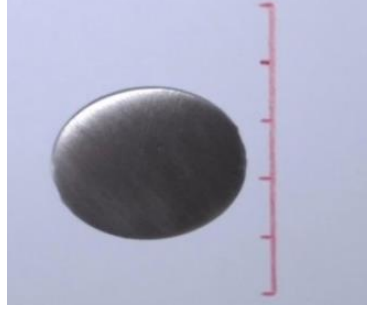
2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Materyal (Material)

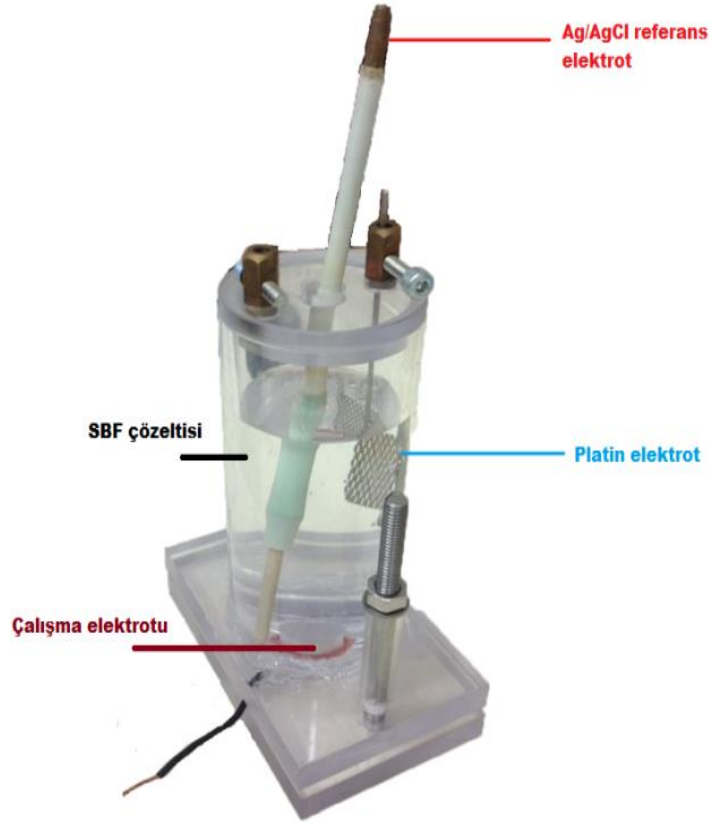
Deneyde kullanılan magnezyum metaline ait numuneler (Şekil 5) 1.5 cm çapında olup Goodfellow Cambridge Limited (England) şirketinden temin edilmiştir (Tablo 2). OCP ve pH ölçümleri Şekil 6'da gösterilen korozyon hücresinde yapılmıştır. Elektrolit olarak kullanılan yapay vücut sıvısı (SBF) Kokubo prosedürüne [34] göre hazırlanmış olup Tablo 3'te kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 2. Magnezyum metalinin kimyasal bileşimi (wt. %) (Chemical composition of the magnesium metal (wt. %))

| | Al | Zn | Mn | Si | Cu | Fe | Ca | Ni | Mg |
|--------------------------|----|----|-------|----|----|-------|----|----|--------|
| Çalışma Elektrotu | - | - | 0.017 | - | - | 0.028 | - | - | 99.955 |



Şekil 5. Deneyde kullanılan magnezyum çalışma elektrotu (Magnesium working electrode used in the experiment)



Şekil 6. Korozyon deneyleri için kullanılan korozyon hücresi (Corrosion cell used for corrosion experiments)

Tablo 3. Yapay vücut sıvısının (SBF) kimyasal bileşimi (Chemical composition of simulated body fluid (SBF))

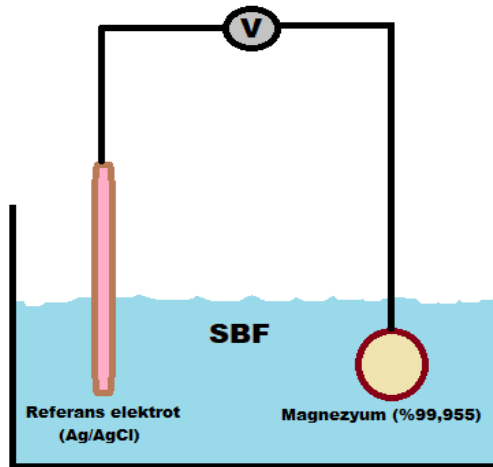
| S. No. | Kimyasal Bileşenler | Miktar (gr/1000 mL) |
|--------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1 | NaCl | 8.035 |
| 2 | NaHCO ₃ | 0.355 |
| 3 | KCl | 0.225 |
| 4 | K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O | 0.231 |
| 5 | MgCl ₂ .H ₂ O | 0.311 |
| 6 | 1 M HCl | 40 |
| 7 | CaCl ₂ | 0.292 |
| 8 | Na ₂ SO ₄ | 0.072 |
| 9 | ((CH ₂ OH) ₃ CNH ₂) | 6.118 |
| 10 | 1 M HCl | pH 7.4 oluncaya kadar uygun madde miktarı ilave edilecektir. |

2.2. Metot (Method)

Bu çalışmada Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi öncesi, sistemin kararlılık durumunun belirlenmesi amacıyla 30 saat süren açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü yapılmıştır. Çalışma elektrotunun, referans elektrota (Ag/AgCl) karşı ölçülen potansiyel değişimleri ile pH arasındaki korelasyon ortaya koyulmuştur. Bu sebeple her 6 saatte bir çalışılan sistemin pH değeri ölçülmüştür.

2.2.1. Açık Devre Potansiyel Yöntemi (Open Circuit Potential Method- (OCP))

Çalışma elektrotu ile elektrolit arasında gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlar Şekil 7'de gösterildiği gibi bir voltmetreye bağlanarak referans elektrotla çalışma elektrotu arasında oluşan potansiyel fark belirlenmektedir. OCP ölçümleri, çalışma elektrotunun korozyon mekanizması araştırılan ortamdaki korozyonu hakkında bilgi sağlamaktadır [35].



Şekil 7. Potansiyel ölçüm düzeneği (Potential measurement mechanism)

Bu çalışmada, GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı OCP ölçümlerinde kullanılmıştır. Çalışma elektrotu (%99.955 Mg) ile SBF arasındaki etkileşime bağlı olarak meydana gelen potansiyel değişimi 30 saat süreyle ölçülmüştür.

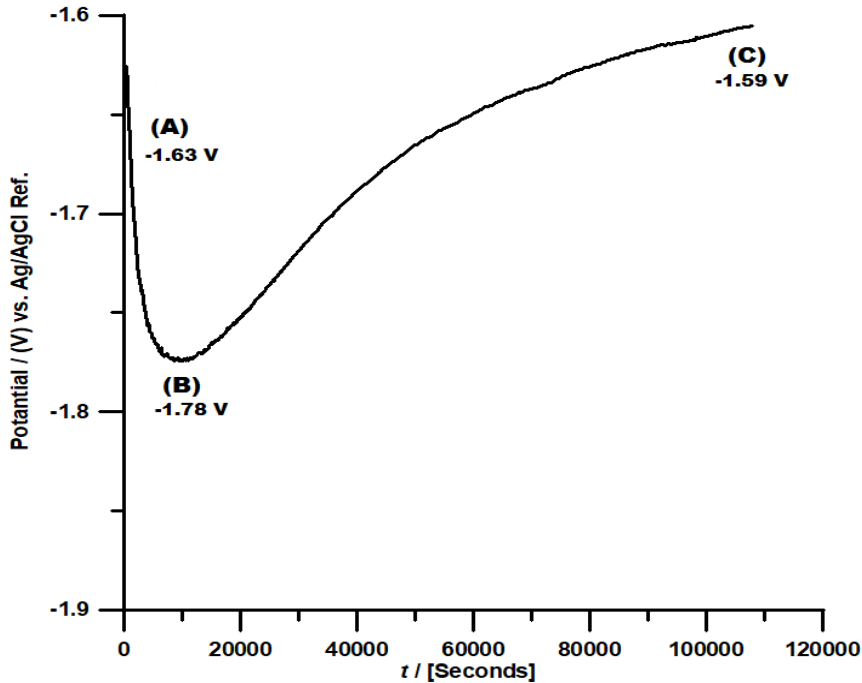
2.2.2. pH Etkisi (pH Effect)

pH asitlik, bazlık ve nötrlük derecesini tarif eden ölçü birimidir. Magnezyum ve alaşımları geniş pH aralıklarında vücut içerisinde korozyona uğradığı için özellikle magnezyum alaşımı ile yapılan çalışmalarda *in-situ* pH ölçümleri ve *in-vitro* karakterizasyonu oldukça önem taşımaktadır. pH değerindeki değişim korozyon mekanizmasının gerçekleşme hızı hakkında bilgi vermektedir. pH ölçümleri, EIS yöntemi öncesi yapılan OCP analizi sırasında yapılmıştır. Başlangıçta SBF çözeltisinin pH değeri literatüre uygun şekilde 7.4 olarak ölçülmüştür [36]. pH ölçümleri 6, 12, 18, 24 ve 30 saat sonunda, oda sıcaklığında ISOLAB el tipi pH ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS and DISCUSSION)

3.1. OCP Yöntemi (OCP Method)

OCP ölçümleri ile elde edilen veriler Şekil 8’de gösterildiği üzere grafik haline dönüştürülmüştür. Grafikte zamana bağlı olarak 3 farklı değişimin olduğu görülmektedir. Deney başlangıcında ölçülen -1.63 V değeri yaklaşık 3 saat boyunca -1.78 V’ a doğru azaldığı bölge (A), potansiyelin dip noktada olduğu bölge (B) ve potansiyelin artarak -1.59 V ulaştığı bölge (C) görülmektedir. Bu değişim sistemin dinamik olduğunu göstermektedir.



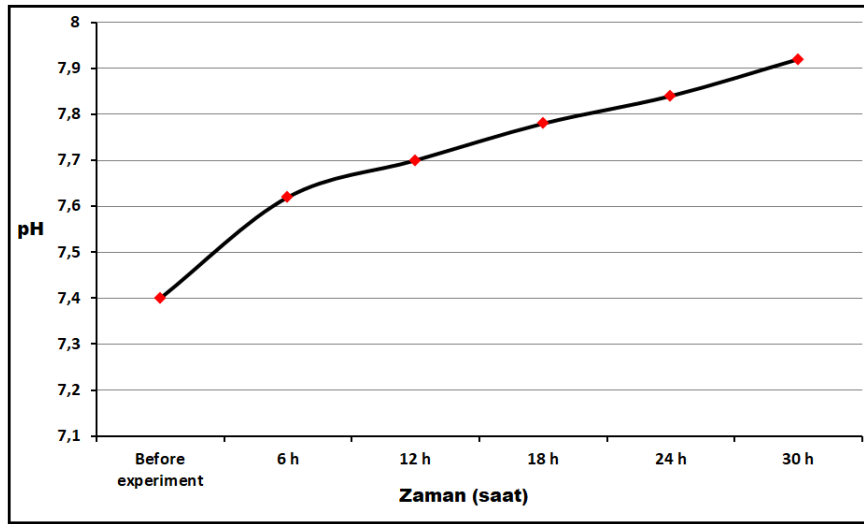
Şekil 8. OCP ölçüm sonuçları (OCP measurement results)

Şekil 8’de gösterilen açık devre potansiyelinde; (A) bölgesi, metal yüzeyinde korozyonun başlangıcını göstermektedir. Sistemin potansiyelinin hızla azalması

korozyon hızının ilerlediğini ve metalin korozyona uğradığını göstermektedir [37]. Sistemin potansiyeli (B) noktasına geldiğinde metal yüzeyindeki katodik reaksiyonlar sonucu hidrojen yükseltgenmesi azalır ve metalin korozyona uğrama hızı yavaşlar. Başlangıçtaki çok yüksek korozyon hızı çözeltinin alkalileşmesini ve $Mg(OH)_2$ filminin kısmen stabilizasyonunu tetikler. (B) noktasında korozyon hızı azalırken bir süre sonra açık devre potansiyelinde bir artış gözlenmektedir. Potansiyelin (C) noktasına gelmesi magnezyum metalinin yüzeyinde bir pasif filmin oluştuğunu ve metal yüzeyinde bu pasif filmin arttığını göstermektedir. Mg-H₂O Pourbaix diyagramı (Şekil 4) bu bulguyu doğrulamaktadır. Zamanla (B) noktasından, (C) noktasına doğru görülen değişim ve pH değerindeki artış çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan $Mg(OH)_2$ pasif filminin kalınlığının arttığını kanıtlamaktadır.

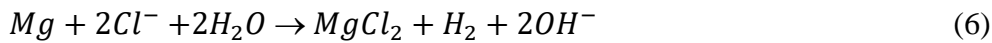
3.2. pH Verilerinin Değerlendirilmesi (Evaluation of pH Datas)

OCP ölçümleri öncesi ve sırasıyla 6, 12, 18, 24 ve 30 saat sonrası yapılan pH ölçümleri sonuçları Şekil 9’da gösterilmiştir.



Şekil 9. Deney öncesi ve deney sonrası SBF çözeltisindeki pH değişimi (pH change in SBF solution before and after experiment)

İmplant olarak kullanılacak malzemenin, bulunduğu ortamın pH değerini mümkün oldukça değiştirmemesi istenmektedir. Deney öncesi ölçülen pH değeri 7.4’ten 30 saat sonra %7.03 artarak 7.92 değerine çıkmıştır. Bu bulgu, çalışma elektrotunun SBF çözeltisi içerisindeki korozyon hızının, daldırma süresi ile arttığını göstermektedir. pH artışı metalde gerçekleşen katodik reaksiyonlar sonucu hidrojen iyonlarının tüketilmesine bağlıdır (Eşitlik 6).



Metal yüzeyindeki pH göstergesinin değişimi pH indikatörü olan fenilalanin çözeltisi ile Şekil 10’da gösterilmiştir. Renklenmenin yoğun olduğu bölgelerde (lokal) daha yüksek pH artışı görülmektedir. Bunun nedeni, numunenin tamamen (%100) saf olmamasıdır.



Şekil 10. Çalışma elektrotu yüzeyinde gerçekleşen bölgesel pH değişimi
(Local pH change on the surface of working electrode)

Numune içerisinde, magnezyum dışında demir (%0.028) ve mangan (%0.017) bulunmaktadır. Bu iki element magnezyuma göre daha soy metallerdir. Numune yüzeyinde zamanla bu metallere ait biriken muhtemel ürünler, çözülmeden metali korumaya devam eder. Bu durum, metal yüzeyinde hızla korozyona uğrayan magnezyum ile numune yüzeyinde oluşan muhtemel ürünler arasında katodik alan olarak işlev gören adalar oluşumuna neden olmakta ve magnezyumun çözünme oranını arttırıp metal yüzeyinde yeterli koruyucu $Mg(OH)_2$ tabakanın oluşumunu engellemektedir. Bu bulgu, OCP ölçümleri sonuçlarını desteklemektedir. pH değişimi en çok ilk 6 saat içerisinde gerçekleşmektedir. İlk 6 saatten sonra ölçülen pH değerindeki değişimin yaklaşık %2.56 civarında olduğu görülmüştür. Bu durum 6 saat sonunda sistemin dinamik süreçten daha stabil bir duruma geçtiğini göstermektedir.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA (CONCLUSION and DISCUSSION)

- Deney süresi boyunca (30 saat), pH ve potansiyel değişiminin belirgin bir şekilde artıyor olması, kullanılan çalışma elektrotunun vücut içerisinde implant olarak hâlihazırda kullanılamayacağını göstermektedir.
- %99.95 saflıktaki magnezyum metali ile yapılan bu çalışmada, çalışma elektrotunun ilk 6 saat içerisinde çok hızlı bir şekilde korozyona uğradığı ve sonra korozyon hızında yavaşlama olduğu saptanmıştır. Bu bulgu, SBF ortamında magnezyuma katılacak alaşım elementleri ile geliştirilecek Mg alaşımların yeni nesil biyomalzeme olarak kullanılabilceğini ortaya koymaktadır.
- Potansiyel değişimi ile pH ölçümleri arasındaki anlamlı bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur. OCP ölçümleri sırasında zamana bağlı pH değişiminin artması magnezyum metalinin korozyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir.

- OCP ölçümleri sırasında sistemin ilk 3 saatindeki potansiyelde meydana gelen azalma magnezyum metalinin hızlıca korozyona uğradığını göstermektedir. Bir süre sonra sistemin potansiyelinin artması magnezyum metali üzerinde oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasının magnezyum metalini korozyona karşı kısmen koruduğunu göstermektedir.
- Bu çalışma ile magnezyum alaşımlarının implant olarak uygulanması, vücuda uygun implantların geliştirilmesi için yapılacak *in-vitro* ve *in-situ* çalışmaların önemini ortaya koymaktadır. Yeni geliştirilecek biyobozunur Mg alaşımlara, elektrokimyasal yöntemler uygulandıktan sonra yapılacak olan *in-vivo* çalışmaların implant teknolojisine katacağı yenilikler geniş bir perspektifte araştırılmalıdır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT): Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2017.06.05.566). Korozyon hücresinin tasarım ve yapımında verdikleri destek için Polonya Gdansk Teknik Üniversitesinden Dr. Pawel Slepski ve Andrzej Dull'a teşekkür ediyoruz.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Fekry, A., and El-Sherief, R. (2009). Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid, *Electrochimica Acta*, . 54, 28, 7280-7285
- [2] Gray, J. E., and Luan B., (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys – A critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88-113.
- [3] Zhang, Y., Yan C., Wang F., Lou H., and Cao C., (2002). Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Tech.*, 161, 36-43.
- [4] Makar, G.L., and Kruger J., (1993). Corrosion of magnesium, *International Materials Reviews*, 38(3), 138-153.
- [5] Kainer, K.; Buch, F., (2003). Chapter 1: The Current State of Technology and Potential for Further Development of Magnesium Applications, *In: Magnesium-Alloys and Technology.*, Pages (1-22), Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Germany.
- [6] González, S., Pellicer, E., Suriñach, S., Baró, M.D., and Sort, J., (2013). Biodegradation and Mechanical Integrity of Magnesium and Magnesium Alloys Suitable for Implants, *Biodegradation - Engineering and Technology*, Dr. Rolando Chamy (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/55584.
- [7] Puleo, D.A., (1996). Biochemical surface modification of Co-Cr-Mo, *Biomaterials*, 17, 217-222.

- [8] Sumita, M., Hanawa T., Teoh S.H. (2004). Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials-review, *Materials Science and Engineering C*, 24, 753-760.
- [9] Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia A.K., (2009). Ti-based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants, A review. *Progress in Materials Science*, 54, 397-425.
- [10] Moravej, M., Mantovani, D., (2011). Biodegradable metals for cardiovascular stent application: interests and new opportunities, *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 4250-4270.
- [11] González, S., Pellicer E., Fornell J., Blanquer A., Barrios L., Ibañez E., Solsona P., Suriñach S., Baró M.D., Nogués C., Sort J., (2012). Improved mechanical performance and delayed corrosion phenomena in biodegradable Mg-Zn-Ca alloys through Pd-alloying, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 6, 53-62.
- [12] Song, G.L., Atrens, A., (2000). Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, *Advanced Engineering Materials*, 1(1), 11-33.
- [13] Zhang, W., (2005). *Corrosion Behaviour of AJ62x and AZ91D magnesium alloys in chlorine media*, M. Sc.Thesis, Laval University, Quebec, Canada.
- [14] Godard H.P., Jepson W.B., Bothwell M.R., Kane R.L., (1967) *The Corrosion of Light Metals*. In: John Wiley&Sons (ed.). New York.
- [15] Zheng, Y.F., Gu X.N., Witte F., (2014). Biodegradable metals, *Materials Science and Engineering R*, 77, 1-34.
- [16] Revie, R.W., Uhlig H.H., (2008). *Corrosion and Corrosion Control, 4th ed.*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- [17] Wang, L., Shinohara T, Zhang B-P., (2009). Influence of deaerated condition on the Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in dilute NaCl solutions, *Materials Transactions*, 50, 2563-2569.
- [18] Uddin, M.S, Colin H., Murphy P., (2015). Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 16, 05350.
- [19] Bradley, D. (2009). Neuronal nanotubes: Nanotechnology. *Materials Today*, 12(12), 14.
- [20] Quach, N.C., Uggowitzer PJ, Schmutz P. (2008). Corrosion behavior of an Mg-Y-RE alloy used in biomedical applications studied by electrochemical techniques. *Chemie*, 11, 1043-1054.

- [21] Stroganov, G.B., Savitsky, E., Mikhailovich, T., Nina, M., Terekhova, V. and Fedorovna, V., (1972). *Magnesium-base alloys for use in bone surgery*, US Patent No,3, 687, 135 .
- [22] Agarwal,S., Curtin,J., Duffy,B., Jaiswal, S., (2016). Biodegradable Magnesium Alloys for Orthopaedic Applications: A Review on Corrosion, Biocompatibility and Surface Modifications, *Materials Science & Engineering*, 68, 948-963.
- [23] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, (2006). *Magnesium technology*, Metallurgy, *Design Data,Applications*, Springer, Germany.
- [24] Zhou, Z., Liu X., Liu Q., Liu L., (2009). Evaluation of the potential cytotoxicity of metals associated with implanted biomaterials (I), *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 39, 81-91.
- [25] Seiler, H.G., H. Sigel, (1988). *Handbook of Toxicity of Inorganic Compounds*, Marcel Dekker Inc., New York.
- [26] Yamamoto, A.R., Honma, M. Sumita, (1998). Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells, *Journal of Biomedical Materials Research*, 39, 331–340.
- [27] Kaya, E., Gerengi, H. (2017). Magnesium and its alloys as biodegradable implants, *The International Conference on Material Science and Technology – IMSTEC*, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, Oral presentation/ CD, 11-13 October 2017.
- [28] Zhang, B., Y. Wang, L. Geng, (2011). *Chapter 9 in Biomaterials – Physics and Chemistry*, InTech, Rijeka, Croatia.
- [29] Purvis, F.L., Marquis, A.E., Wineman, S.A., (2016). Microstructure and Corrosion Behavior of a Magnesium Alloy for Bio-Implants, *Confidential Report*.
- [30] Wan, Y., G. Xiong, H. Luo, F. He, Y. Huang, X. Zhou, (2008). Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy, *Materials & Design*, 29, 2034–2037.
- [31] Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C.J. and Windhagen, H., (2005). In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, 26, 3557-3563.
- [32] Jingjing, H., Yibin, R., Jiang, Y., Zhang, B., and Yang, K., (2007). In vivo study of degradable magnesium and magnesium alloy as bone implant, *Frontiers of Materials Science in China*, 1 (4), 405-409.
- [33] Mousa, M.H., Hussein, H.K., Pant, R.H., Woo, M.H., Park, H.C., Kim, S.C., (2016). In vitro degradation behavior and cytocompatibility of a bioceramicanodization films on the biodegradable magnesium alloy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 488, 82-92.

- [34] Kokubo, T. & Takadama H., (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27, 2907-2915.
- [35] Gerengi, H., Ugras H.I., Solomon M.M., Umoren S.A., Kurtay M., Atar N. (2016). Synergistic corrosion inhibition effect of 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate and iodide ions for low carbon steel in HCl solution, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30, 2383-2403.
- [36] Kaya, E., Gerengi, H., (2017). Investigation of the corrosion resistance of metallic biomaterials. *Engineers of Future International Student Symposium – EFIS*, Bülent Ecevit University, Zonguldak, Oral presentation/ CD, 15-17 June 2017.
- [37] Berthome, G., Malki B., Baroux B., (2006). Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential, *Corrosion Science*, 48, 2432-2441.