

Nadir Toprak Elementi İlaveli ZK60 (Ca/Ag) Alaşımlarının Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 17.06.2024

Kabul/Accepted: 03.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Investigation of Corrosion Properties of ZK60 (Ca/Ag) Alloys with Rare Earth Element Addition

Levent ELEN^{1*}, Deniz ERGİN², Yunus TÜREN³

¹ Karabük Üniversitesi, TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Karabük, Türkiye

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

³ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, ZK60 alaşımının farklı oranlarda (ağ. %0,5–1) ilave edilen nadir toprak elementleri (Y, Nd ve Ce) ile sabit oranda (ağ. %0,5) ilave edilen elementlerin (Ca, Ag) ve ekstrüzyon uygulamasının mikroyapı ve korozyon özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Ekstrüzyon işlemi, 270 °C’de, 0,3 m/s hızda ve 2,24:1 oranında yapılmıştır. Korozyon testleri Hank solüsyonu içerisinde ve 36 °C’de yapılmıştır. Faz analizi sonucunda ZK60 alaşımının mikroyapısında ana matris (α -Mg) fazının yanı sıra yapıda ve Zn_2Zr $MgZn_2$ intermetalik fazlar tespit edilmiştir. Nadir toprak elementi içeren ZK60-0,5E ile ZK60-1E alaşımlarının yapısında ise bu fazlara ek olarak $Mg_{54}Ag_{17}$, $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca nadir toprak elementi ilavesi ile tane yapılarının incelendiği ve ikincil faz partiküllerinin arttığı gözlenmiştir. ZK60 alaşımına uygulanan potansiyodinamik korozyon testleri neticesinde korozyon hızının oldukça yüksek olduğu, nadir toprak element ilaveleri ile oluşturulmuş olan ZK60-0,5E ve ZK60-1E alaşımlarda korozyon direncinin arttığı ve korozyon hızlarının da yavaşladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Mg alaşımları; ZK60; Mikroyapı; Korozyon.

Abstract

In this study, the ZK60 alloy was prepared with rare earth elements (Y, Nd and Ce) added at different composition (0.5–1 wt%) and elements (Ca, Ag) added at a fixed composition (0.5 wt%) and extrusion. The effect of its application on microstructure and corrosion properties was examined. The extrusion process was carried out at 270 °C, at a speed of 0.3 m/s and at a ratio of 2.24:1. Corrosion tests were performed in Hank’s solution at 36 °C. As a result of phase analysis, in addition to the main matrix (α -Mg) phase, Zn_2Zr and $MgZn_2$ intermetallic phases were detected in the microstructure of the ZK60 alloy. In addition to these phases, the presence of, $Mg_{54}Ag_{17}$, $Mg_3Y_2Zn_3$ and $Mg_{41}Nd_5$ phases was detected in the structure of ZK60-0.5E and ZK60-1E alloys containing rare earth elements. Additionally, it was observed that the grain structures became thinner and the secondary phase particles increased with the addition of rare earth elements. Potentiodynamic corrosion tests conducted on the ZK60 alloy revealed that the corrosion rate was rather high. Additionally, the ZK60-0.5E and ZK60-1E alloys made with rare earth element additions showed increased corrosion resistance and slower corrosion rates.

Keywords: Mg alloys; ZK60; microstructure; corrosion.

1. Giriş

Magnezyum (Mg), insan vücudundaki metabolik aktivitelerinde yer alan, kemik dokularında doğal olarak bulunan temel bir elementtir ve ayrıca RNA ve DNA yapılarını stabilize eden çeşitli enzimler için bir kofaktördür (Staiger vd. 2006; Song ve Song 2007). Mg alaşımları, fizyolojik ortamda uygun biyobozunurluğa sahiptir ve yeni kemik oluşumunu destekler (Witte vd. 2006). Ayrıca insan kemiği değerlerine yakın düşük yoğunluk ($1,7-2 \text{ g/cm}^3$) ve iyi elastiklik (41-45 GPa) gibi mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle, Mg alaşımları dünya çapında büyük ilgi görmüştür (Staiger vd. 2006; Zhou vd. 2011). Bu alaşımlar içerisinde, biyolojik olarak parçalanabilen ve implant malzemesi olarak kabul

edilmiş umut vaat eden Mg-Zn-Zr alaşımları, üstün mekanik özelliklere ve sito-uyumluluğa sahiptir (Huan vd. 2010; Gu vd. 2011).

Ayrıca bazı Mg alaşımları klinikte insan hastalıklarını tedavi etmek için kullanılmıştır (Windhagen vd. 2013; Kang vd. 2017). Ancak, geniş klinik uygulamalarını sınırlayan en önemli faktör, yüksek bozunma oranına sahip olmalarıdır. Mg ile yüzeyinde meydana gelen oksit tabakanın bağıl hacim oranları birden küçük olması halinde, malzeme yüzeyinde gözenekli ve kararsız bir tabakanın oluşumuna neden olmaktadır (Kelen 2023). Bu gözenekli ve kararsız yapı yüksek bozunmayı teşvik eder. Yüksek bozunma oranı, mekanik bütünlüğün kaybına ve bunun sonucunda implantın erken başarısızlığına neden

olur (Zainal Abidin vd. 2011; Frankel vd. 2013; Wu vd. 2013; Chen vd. 2018). Daha da önemlisi hızlı bozunmayla üretilen hidrojen çok hızlı salınır ve bu da insan vücudu tarafından emilemediği için doku nekrozuna neden olur (Staiger vd. 2006; Song ve Song 2007). İnsan vücut sıvıları gibi klorür içeren çözeltilerde saldırıya ve meydana gelen korozyona karşı hassas olan Mg bazlı malzemelerin, florür dönüştürme kaplaması (Song 2005), alkali ısıtma işlemi (Li vd. 2004) ve mikro ark oksidasyonu (Cui vd. 2015) dahil olmak üzere korozyon direncini artırmak için daha önceden bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir (Jiang vd. 2016). Ancak korozyon direnci için daha fazla gelişime ihtiyaç duyduğu ortaya çıkmıştır. Bunun üzerine bazı araştırmacılar (Ding vd. 2014; Zhang vd. 2015; Guan vd. 2016; Trivedi vd. 2016; Li vd. 2018; ERGİN vd. 2021) tarafından, özellikle nadir toprak elementlerinin eklenmesi, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini ve bozunma direncini iyileştirmek için etkili yöntem olduğu ortaya koyulmuştur. Bununla birlikte (Xiong vd. 2020) çalışmasında, ZK60 ekstrüde edilmiş Mg alaşımının ekstrüzyon yönü boyunca ön sıkıştırma deformasyonu (%3 ve 9 oranında) gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda %9 oranında sıkıştırma işlemi görmüş alaşımın korozyon direncinin, ekstrüde edilmiş ZK60 ve %3 oranında sıkıştırma işlemi görmüş alaşıma kıyasla en yüksek değerde olduğunu rapor etmiştir. Ayrıca (Jia vd. 2020) yapmış oldukları çalışmada, yüzey özelliklerini iyileştirmek ve biyomedikal magnezyumun SBF (simüle edilmiş vücut sıvısı) içinde kontrollü bozunmasını karşılamak için, ZK60 magnezyum üzerine 1×10^{16} ila 5×10^{16} iyon cm^{-2} aralığında farklı dozlarda ve 40 kV hızlanma voltajıyla Zr iyon implantasyonu gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak ZK60 alaşımının korozyon direncinin, Zr iyonu ile daha da etkili bir şekilde geliştirilebilir olduğunu rapor etmiştir. Bir başka çalışmada ise (Su vd. 2022), toz metalurjisi işlemi kullanılarak iki numune (Mg, Zn ve Zr (ZK60) alaşımından ve ZK60/10HA kompozitinden oluşan bir magnezyum alaşımı) üreterek SBF'de korozyon özellikleri incelemiştir. Sonuçlara göre ZK60'ın korozyon akım yoğunluğu ZK60/10HA'dan 3,2 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiş ve HA ile ZK60 alaşımlarının korozyon özelliklerinin geliştirilebileceği bildirilmiştir.

Bu nedenle çalışmamızda, farklı oranlarda Neodimyum (Nd), İtiryum (Y) ve Seryum (Ce) nadir toprak elementleri (REE)'nin yanı sıra, antibakteriyel özelliğe sahip Gümüş (Ag) (Tie vd. 2013), insan kemiğinin önemli bir bileşeni olarak ve de kemik gelişimini hızlandıran etkiye sahip Kalsiyum (Ca) (Li vd. 2016) elementleri ilave edilerek ekstrüzyon işlemi uygulanmış yeni tip Mg alaşımı üretimi amaçlanmıştır. Genel olarak literatürde, yalnızca REE

ilave edilmiş Mg-Zn-Zr-xREE alaşımlar göze çarpmaktadır. Dolayısıyla literatürde REE'nin yanı sıra Zr içeren Mg alaşımları (ZK serisi) diğer alaşımlara kıyasla biyomalzeme için uygun bir bileşime sahip olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca daha fazla geliştirilmesi gerektiği raporlanmıştır. Mg'un korozyonu üzerine araştırmacılar tarafından birtakım çalışmalar yapılmıştır. Örneğin (Kelen vd. 2022) yapmış oldukları çalışmada Tek eksenli sıcak presleme tekniği ile ürettikleri %5-%25 hacimsel oranlarda TiNi içeren Mg matrisli kompozit malzemelerin korozyon davranışlarının incelenmiştir. Fakat artan takviye miktarı ile birlikte kompozitlerin korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerlerinin de arttığını rapor etmiştir. Bir başka çalışmada ise (Djebarı vd. 2022) ZW21 alaşımlarının korozyon özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda ise daldırma korozyon testlerinde ZW21 alaşımının yüzeyinde zamana bağlı olarak oksit film tabakası oluştuğu ve korozyon hızının da buna bağlı olarak yavaşladığı bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada (Turen and Elen 2023) ise, REE, Zn ve Ca element ilaveli Mg-Ag alaşımlarının Hank's sıvısında korozyon ve buna bağlı bozunma özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın neticesinde, in vitro testlerin sonucu olarak döküm alaşımlarında daha büyük çukurlaşmaların gözlemlendiği, ekstrüde alaşımlarda ise daha küçük ve daha sığ korozyon çukurlarının gözlemlendiği rapor edilmiştir. Literatürde göze çarpan bir diğer çalışmada (Ünal ve Gören 2024) ise, dökme ve ekstrüzyon ZM21 alaşımına REE ve Ca element ilavesi yapılarak korozyon özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonunda Ca elementinin döküm alaşımları için korozyon dayanımlarında artış sağladığı rapor edilmiştir. Ancak REE dışında farklı element ilavesi ile Mg alaşımlarının korozyon özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar çok azdır. Literatürde önemli bir eksiklik olarak düşünülen bu durum dolayısıyla çalışmamızda, ekstrüde edilmiş Mg-Zn-Zr-(Y/Nd/Ce)-(Ag/Ca) alaşımlarının mikroyapı ve yapay vücut sıvısı içerisinde korozyon özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneyel çalışmalarda kullanılan %99,9 saflıkta Zn ve Mg elementleri ile Mg-%25Ca, Mg-%30Y, Mg-%20Nd, Mg-%20Ce master alaşımları ve %99,9 saflıkta Ag elementi sırası ile Bilginoğlu Endüstri firması, Nanografi Nano Teknoloji A.Ş. firması ve 4D Makine ve Teknoloji firmasından temin edilmiştir. Hank's sıvısı ise Biored firmasından temin edilmiştir. Alaşımların üretiminde atmosfer kontrollü indüksiyon ocağı kullanılmıştır. Döküm öncesi sıvı metal 750 °C sıcaklığa getirilmiştir. Dökümler, 250 °C (± 5 °C)'ye ısıtılmış çelik kalıp içerisine ve gaz ($\text{CO}_2 + \%1\text{SF}_6$) koruması altında yapılmıştır.

Döküm alaşımların kimyasal bileşimleri, Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılarak X-ışınları Floresans

(XRF) yöntemi ile belirlenmiştir. Analizden elde edilen sonuçlar Çizelge 1’de sunulmuştur.

Çizelge 1. Alaşımların kimyasal analiz sonuçları.

Alaşım	Kod	Kimyasal Kompozisyon, (ağ. %)								
		Mg	Zn	Zr	Y	Nd	Ce	Ag	Ca	Mn
ZK60	ZK60	Kal.	5,66	0,48	–	–	–	–	–	0,04
ZK60+(%0,5)YNdCe	ZK60-0,5E	Kal.	5,54	0,44	0,41	0,40	0,39	0,41	0,53	0,04
ZK60+(%1)YNdCe	ZK60-1E	Kal.	5,51	0,23	0,60	0,85	1,03	0,42	0,32	0,04

Ekstrüzyon işlemi için 32 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde biyetler hazırlanmıştır. Biyetlere hidrolik pres altında 0,3 mm/sn basma hızında ve 270°C sıcaklıkta ekstrüzyon işlemi uygulanarak 20x20x105 mm ebatlarında ekstrüzyon numuneleri elde edilmiştir. Metalografik incelemeler için numuneler sırası ile 400, 600, 800, 1000,1200 ve 2500 grit SiC zımpara ile zımparalanmış ve ardından 1µm alümina süspansiyon ile saf su kullanılarak parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Parlatma sonrası numuneler, 1 ml asetik asit, 1,2 gr picric asit, 2 ml H₂O ve 20 ml ethanol içeriğine sahip dağlama çözültisi içerisinde 5 sn süre ile dağlanmıştır. Daha sonra numunelerin optik mikroskopta (Nikon Epiphot marka) mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Ultra Plus) ile ayrıntılı mikroyapı görüntülemeleri yapılarak SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Potansiyodinamik korozyon testleri, bilgisayar kontrollü ve Gamry PC4/300 mA potansiyostat/galvanostat özel yazılım programı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu test numunesi (bakalite alınmış numunenin çalışma yüzeyi 0,19 cm² alana sahipti), referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrodu (SCE) ve karşı elektrot grafit çubuk kullanılmıştır. Testler hank solüsyonu içerisinde 36,5 °C sıcaklıkta, 1 mV.s⁻¹ tarama hızında ve -0,25 V +0,25 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Daldırma korozyon testleri, Çizelge 2’de kimyasal bileşimi gösterilen Hank çözültisinde, 36,5°C’de gerçekleştirilmiştir. Her bir alaşımdan 10x10x10 mm boyutlarında üçer adet kübik numuneler kesilip hazırlanmıştır.

Çizelge 2. Hank solüsyonu kimyasal bileşimi.

Reaktifler	Bileşen (g/L)
NaCl	8.00
NaHCO ₃	0.35
KCl	0.40
KH ₂ PO ₄	0.60
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.60
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.06
CaCl ₂	0.14
Na ₂ HPO ₄	0.06
C ₆ H ₆ O.2H ₂ O (Glikoz)	1.00

Testler öncesi her bir numunenin sahip olduğu yüzey alanı hesaplanmış ve ilk kütle (test öncesi) ölçümleri ile

son kütle (test sonrası) ölçümleri 0,001 mg hassasiyete sahip Precisa XB 220A marka hassas terazide tartılarak yapılmıştır. Test zaman aralıkları 24, 48, 72 saat olmak üzere numunelerin hepsi, ayrı ayrı kaplarda ve toplamda 72 saat süresince eş zamanlı olarak Hank solüsyonuna daldırılmıştır. Daldırma testleri her bir alaşımdan üç adet numuneye uygulanmıştır. Numuneler için hazırlanmış olan Hank solüsyonu ortamlarının, deney öncesinde ve deney sonrasında, Hanna Instruments marka HI 83141 Portable Analog pH/ORP meter tipi cihaz ile pH ölçümleri yapılmıştır.

3. Bulgular

3.1. XRD sonuçları

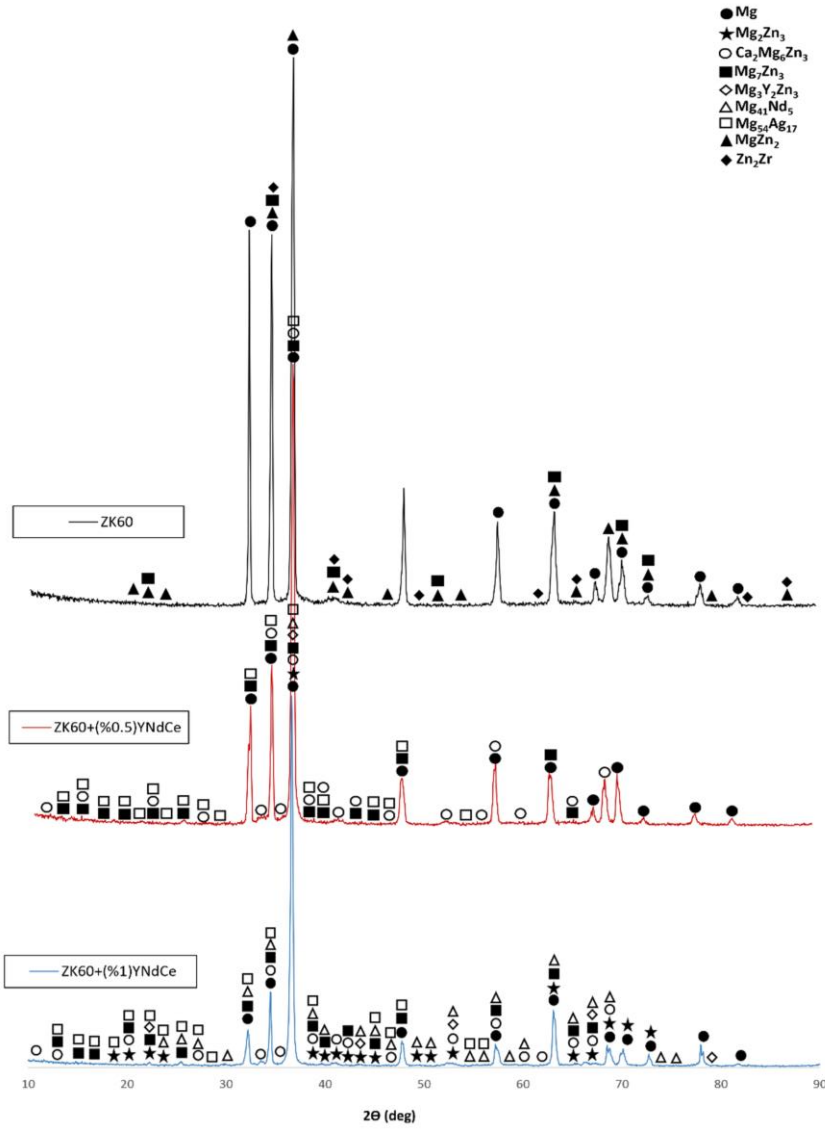
Döküm alaşımlarına ait XRD analizleri Şekil 1’de sunulmuştur. Analiz sonucunda alaşımların yapılarında ana matrisinin (α -Mg) yanı sıra Ca₂Mg₆Zn₃, Mg₂Zn₃, Mg₃Y₂Zn₃, Mg₇Zn₃, Mg₅₄Ag₁₇, Mg₄₁Nd₅, Zn₂Zr ve MgZn₂ fazları tespit edilmiştir. Literatürde (Zou vd. 2021) benzer fazların varlığından bahsetmiştir. (Lv vd. 2019) yaptıkları çalışmada ZK60 alaşımlarında MgZn₂ fazının daha domine bir şekilde ortaya çıktığını bildirmiştir. (Zhou vd. 2012) ise ağ. %2 oranında Nd ilave edilmiş Mg-Zn-Nd-Y-Zr ekstrüzyon alaşımında ikincil faz olarak ve ince yapıda Mg₄₁Nd₅ fazını bildirmiştir. Ayrıca (Ben-Hamu vd. 2006) yaptıkları çalışmada ekstrüzyon uygulanmış %0 - 0,8 – 1,7 ve 2,5 oranında Ag ilaveli Mg-6Zn alaşımında Ag ilavesinin artışı ile Mg₅₄Ag₁₇ fazını daha fazla gözlenebilir bir duruma getirdiğini rapor etmiştir.

3.2. Mikroyapı sonuçları

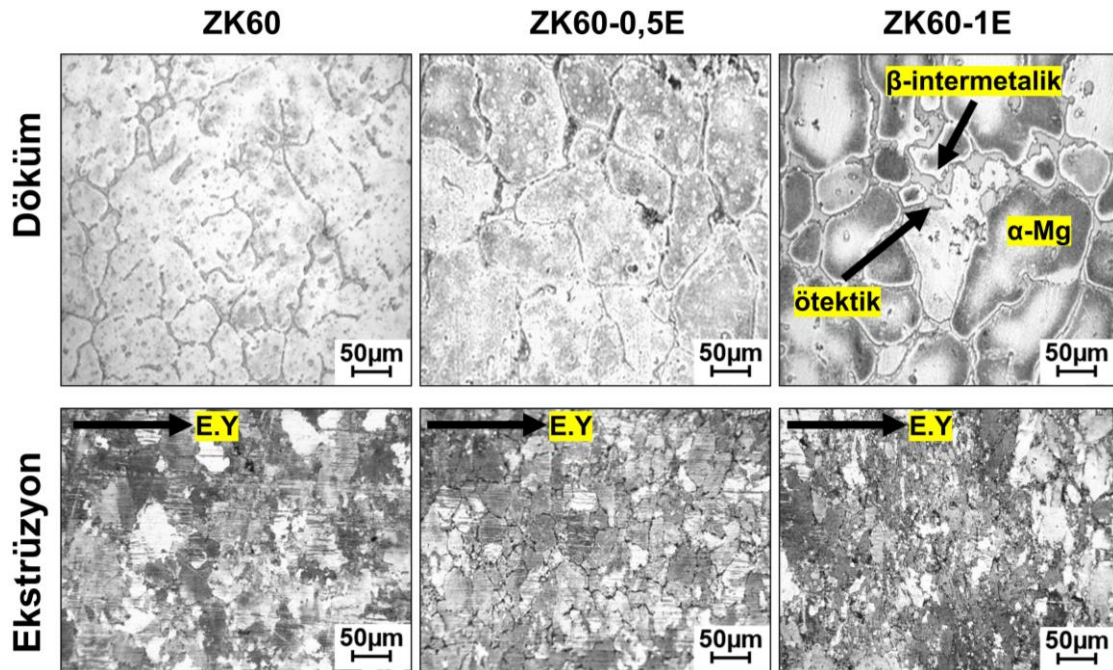
Şekil 2’de döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri ve Şekil 3’te döküm sonrası ortalama tane boyutları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ekstrüzyon ile oluşan dinamik yeniden kristalleşme (DYK) sebebiyle tane yapılarının incelendiği (Ma vd. 2003) gözlenmiştir. (Zou vd. 2021) yapmış oldukları çalışmada mikroyapının yaklaşık 42,3 µm boyuta sahip eş eksenli tanelerden oluştuğunu ve bazı β -fazlarının eksik bir şekilde çözülmüş ve de çoğunlukla tane sınırlarında yer aldığını rapor etmiştir. Bunun yanı sıra Y ilavesinin artması ile ZK60-0,5E ve ZK60-1E

alaşımlarında, meydana gelen DYK etkisi ile tanelerin, yapıda bulunan ikincil fazlar sebebiyle önemli ölçüde

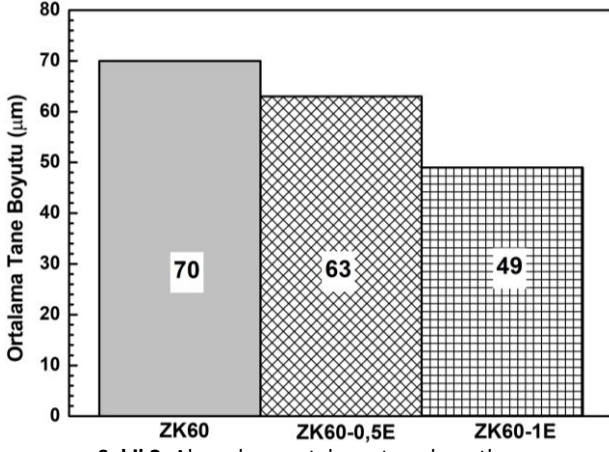
küçüldüğü tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar literatürde (Ma vd. 2003; Sheikhani vd. 2019) rapor edilmiştir.



Şekil 1. XRD analiz sonuçları



Şekil 2. Döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri.

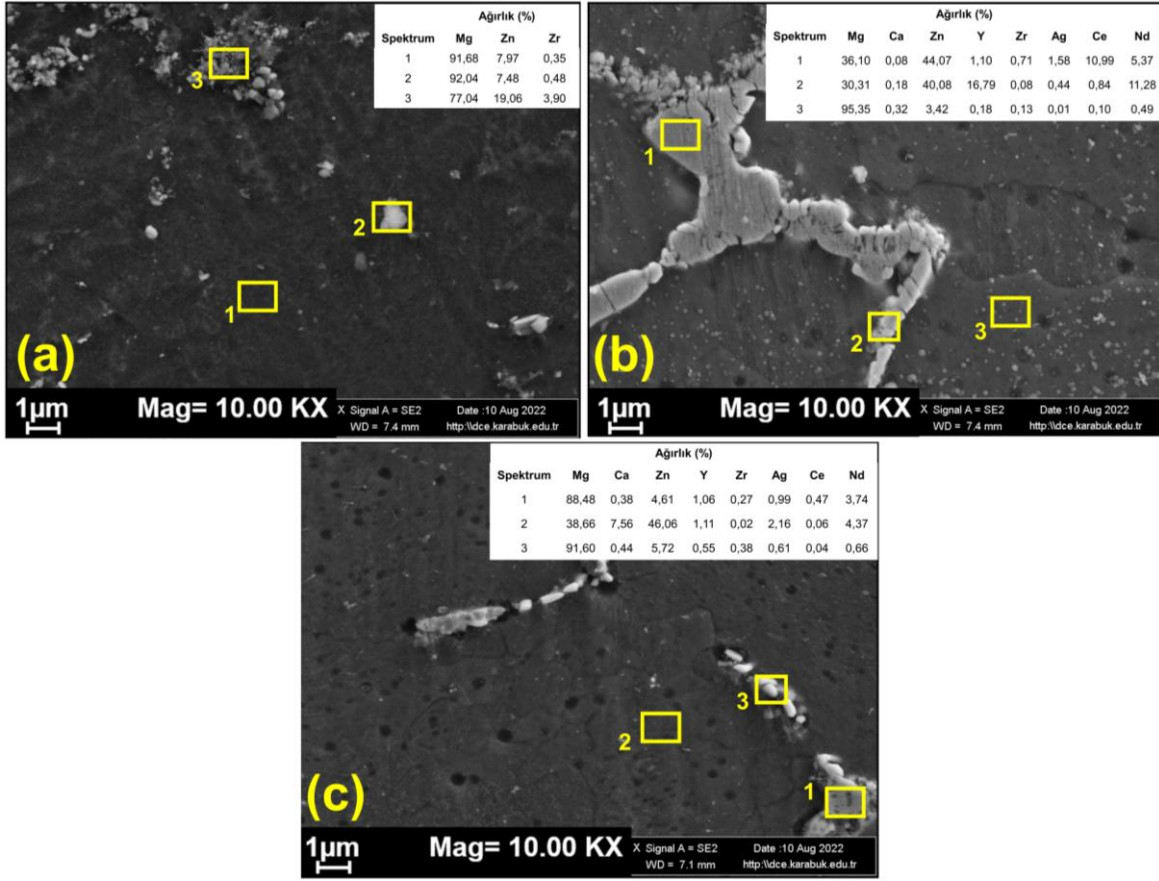


Şekil 3. Alaşımların ortalama tane boyutları.

Şekil 4'te ekstrüzyon alaşımlarına ait SEM ve EDX analizleri verilmiştir. SEM görüntüleri ve EDX analizleri incelendiğinde alaşım elementi ilavelerinin varlığı ve buna bağlı olarak ilave elementleri içeren partiküllerin, topaklanmaların varlığı (Zhou vd. 2007) göze çarpmaktadır.

REE ilavesiz ZK60 incelendiğinde (Şekil 4(a)), meydana gelmiş olan ve XRD analizleri (Şekil 1) ile tespit edilmiş olan ikincil fazların genel olarak ekstrüzyon doğrultusunda dağıldığı görülmektedir. REE ilaveli ZK60-0,5E ve ZK60-1E alaşımlarında ise REE'nin tane incelmeye neden olduğu (Şekil 3) gözlenmiştir. Bu durum, döküm yapısında REE'lerin tane sınırları boyunca

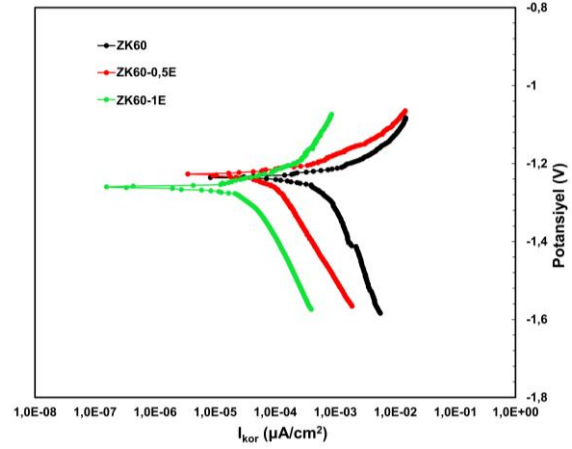
oluşturduğu intermetaliklerin etkisi, ekstrüzyon işlemi süresince tane büyümesini engellemesi ile meydana geldiği (Yu vd. 2018) şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte (Tong vd. 2010), AZ91 alaşımına ağırlıkça %0,5-1,5 Ce eklenmesinin alaşım tanesini önemli ölçüde inceletebileceğini ve Ce içeriği ağırlıkça %1,5 olduğunda ortalama tane boyutunun yaklaşık 10µm'ye kadar düştüğünü rapor etmiştir. Ayrıca (Sabbaghian vd. 2021) yapmış olduğu çalışmada, ZK60 alaşımının mikroyapısında görülen Kaba parçacıkların (10 µm'den büyük) Zr açısından zengin olduğu bildirilmiş ve bu parçacıkların ekstrüzyondan sonra kırılarak alaşımın tüm hacminde dağılmış olduğunu bildirmiştir. Dolayısıyla ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4) incelendiğinde, tane sınırlarında Zr bakımından zengin parçacıkların tespit edilmiş olması muhtemeldir. Bununla birlikte (Fu vd. 2023) ZK60 alaşımının korozyon direncini geliştirmek üzere yapmış olduğu çalışmada, ZK60 ve ZK60+%0,26Ca ilaveli alaşımları karşılaştırmıştır. Çalışma sonucunda ZK60 ve ZK60-Ca alaşımlarında tane boyutları sırasıyla ~ 84 µm ve ~ 73 µm olarak ölçüldüğünü rapor etmiştir. Ca ilaveli ZK60 alaşımının tane boyutunda ki azalmanın sebebini ise Ca'un tane inceltme etkisinden dolayı (Mandal vd. 2014) olduğunu rapor etmiştir.



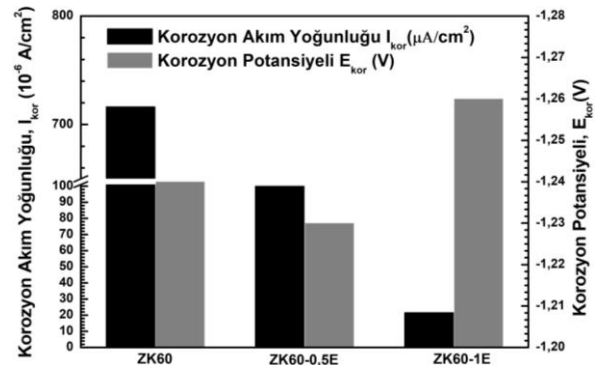
Şekil 4. Alaşımların ekstrüzyon sonrası (a) ZK60, (b) ZK60-0,5E, (c) ZK60-1E alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

3.3. Elektrokimyasal korozyon test sonuçları

Şekil 5'te ekstrüzyon alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilmiş Tafel eğrileri görülmektedir. Ayrıca alaşımlara ait korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerlerinin detayları Şekil 6'da sunulmuştur. Sonuçlar göz önüne alındığında, yüksek oranda REE ilaveli (ZK60-1E) alaşımın korozyon potansiyeli diğer alaşımlarla kıyaslandığında daha negatif yönde olduğu tespit edilmiştir. REE miktarı düşük olan (ZK60-0,5E) alaşım ise diğer alaşımlara kıyasla en soy korozyon potansiyeli değeri sergilediği gözlenmiştir. Benzer durum (Gören vd. 2021; Abdiyan vd. 2022) yapmış oldukları çalışmada rapor edilmiştir. Bununla birlikte, korozyon akım yoğunluğunun artan REE ilaveleri ile düşüş sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca Tafel eğrilerinin anodik bölgelerindeki, özellikle ZK60 alaşımının Tafel eğrilerinin anodik bölgelerinde ki eğri üzerinde meydana gelmiş çizgisel kırılmalar, test esnasında numune yüzeyinde meydana gelen $Mg(OH)_2$ 'nin tetiklediği bölgesel çözünmelerden kaynaklı olduğu (Zhang vd. 2011) söylenebilir. Ayrıca potansiyel değerlerinin yüksek olması, alaşımın yüzeyinde meydana gelen tabakanın ne kadar koruyucu ve kararlı olduğunu gösterir (Elen vd. 2022). Bu durum ZK60-0,5E alaşımının diğer alaşımlara kıyasla en soy korozyon potansiyeli değeri sergilemesinin bir nedeni olarak gösterilebilir.



Şekil 5. Potansiyodinamik polarizasyon Tafel eğrileri.



Şekil 6. Korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerleri.

3.4. Daldırma korozyon test sonuçları

Ekstrüzyon alaşımlarının Hank solüsyonu içerisinde gerçekleştirilen daldırma korozyon testi sonrası ağırlık kayıpları, korozyon hızları ve 72 saat sonunda pH değişim grafikleri Şekil 7'de verilmiştir. Daldırma korozyon test sonuçları incelendiğinde, 0 – 24 saat aralığında ağırlık kayıplarının tüm alaşımlarda stabil bir şekilde ilerlediği ve 24 saati tamamlayıp sonrasında (24 – 72 saat) dikkate değer miktarda artarak devam ettiği gözlenmiştir. Yüksek oranda REE ilaveli ZK60-1E alaşımında meydana gelen ağırlık kaybındaki artışın diğer alaşımlara kıyasla daha az olduğu görülmüştür. Alaşımların tümünde korozyon hızı, 0 – 24 saatte hızlı bir artış göstermiştir. Fakat 24 – 48 saat aralığında bu artış hızı, ZK60-0,5E ve ZK60-1E alaşımları için daha stabil halde devam ettiği görülmüştür. ZK60 alaşımında korozyon hızı 0 – 48 saat aralığında önemli ölçüde ve doğrusal olarak artış şeklinde devam etmiş, 48-72 saat aralığında ise yavaşlamıştır. Ayrıca korozyon ürünlerinin ortam içerisinde oluşturduğu çökelti çeşitliliğinin, alaşım elementi ilavesi artışıyla paralel olarak arttığı ve bu artışa bağlı olarak da korozyon ortamının pH değerlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

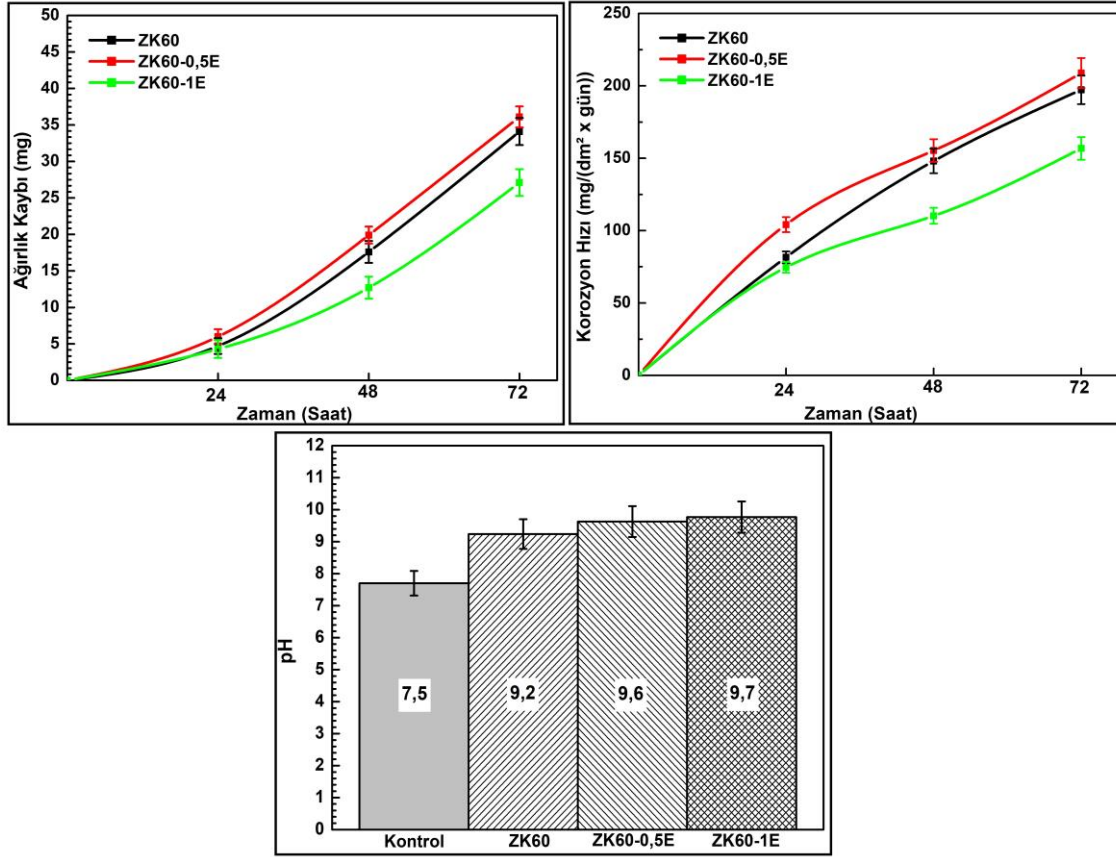
Alaşımların bozunma hızlarında meydana gelen artış dalgalanmaları, bozunma esnasında oluşan çökelti miktarı ile ilişkili olduğu ve bozunmanın öncelikle numunenin yüzeyinde meydana gelmesi, yüzeydeki süreksizliklerden ilerleyerek lokal korozyon meydana getirmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bozunma hızlarında meydana gelen yavaşlama ise, alaşımların belirli bir zaman dilimi içerisinde koruyucu tabaka (oksit film) meydana getirip korozyonu daha kontrollü halde ilerlemesini sağlama ve yavaşlatma eğilimlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Liu vd. (Liu vd. 2017) artan Y oranının yapıda $Mg(OH)_2$ ile Y_2O_3 bileşiklerinin oluşumunu sağlayabildiğini ve hemen hemen daha stabil bir oksit filmi oluşumunu tetiklediğini rapor etmiştir. Ayrıca Chen vd. (Chen vd. 2017) çalışmasında, $MgZn_2$ fazının ZK60 alaşımının tane sınırları boyunca çökelererek korozyon direncini zayıflattığını bildirmiştir. Bununla birlikte literatürde (Song ve Atrens 2003; Witte vd. 2008; Chen vd. 2017; Zengin vd. 2018) Nd ve Y içeren alaşımlarda, meydana gelen ikincil faz sayısının artması ve bu fazların katot görevi üstlenmelerinin mikrogalvanik korozyon mekanizmasının da etkisiyle bozunma

davranışlarını etkilediği ve korozyon hızını artırdığı bildirilmiştir.

Alaşımların, daldırma korozyon testleri sonrasında korozyon yüzeylerinin SEM ve EDX analizleri Şekil 8'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, korozyonun tane sınırlarından ve tane sınırı yakınlarında meydana gelmiş olan ikincil fazlardan ilerleyerek olduğu tespit edilmiştir. Mg alaşımlarında tane sınırları katot görevi görür ve tane içleri anot görevi görür ve dolayısıyla tane sınırı fraksiyonunun artmasıyla birlikte genel olarak korozyon hızı da artar (Reddy vd. 2023). Ayrıca literatürde (Song vd. 2012), Zn elementi ilaveli Mg alaşımlarında Mg-Zn esaslı intermetalik fazların mikrogalvanik korozyona neden olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte Ben-Hamu vd. (Ben-Hamu vd. 2006) yapmış oldukları çalışmada Mg-Zn esaslı alaşımlarda Ag ilavesinin daldırma korozyon testlerindeki korozyon hızlarında artışa neden olduğunu bildirmiştir.

Alaşımların bozunma yüzeyleri incelendiğinde, tümünde tane sınırları doğrultusunda ilerlemiş çukur korozyonu gözlenmiştir. Alaşıma ilave edilen elementlerin çözünürlüğü düşük olduğu durumlarda, katılma boyunca oluşan intermetalik fazların genel olarak α -Mg ana matrisiyle birlikte meydana getirdiği mikro galvanik etki, bozunmayı tetikleyerek korozyon direncinin de azalmasına sebep olmaktadır (Song ve Atrens 2003). Literatürde (Xu vd. 2016; Zengin ve Turen 2020) Mg'un Y elementi ilavesi ile korozyon direncinde artış gözlemlendiği rapor edilmiştir. Fakat ZK60-0,5E alaşımı 48 saatten 72 saate kadar artışla ilerleyerek 72 saatin sonunda pik noktası sergilemiştir (Şekil 7).

ZK60 alaşımı ile kıyaslandığında (Şekil 8(a)) korozyon hızının fazla olması; ikincil faz artışı ve buna bağlı olarak mikrogalvanik korozyon etkisi olduğu söylenebilir (Şekil 8(b)). Ayrıca ZK60-0,5E alaşımına ait daldırma sonrası numunenin yüzeyinde alaşım elementlerinin etkisiyle ikincil faz partiküllerinin sınırlarına yakın boşluklarda oluşan çukurlar diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında daha belirgin ve fazla olduğu görülmüştür Şekil (8). Bu sonuçlara bağlı olarak da 0,5 REE içeren alaşımların Ağırlık kaybı ve korozyon hızları (Şekil 7) ZK60 kıyasla bir miktar artış göstermiştir.



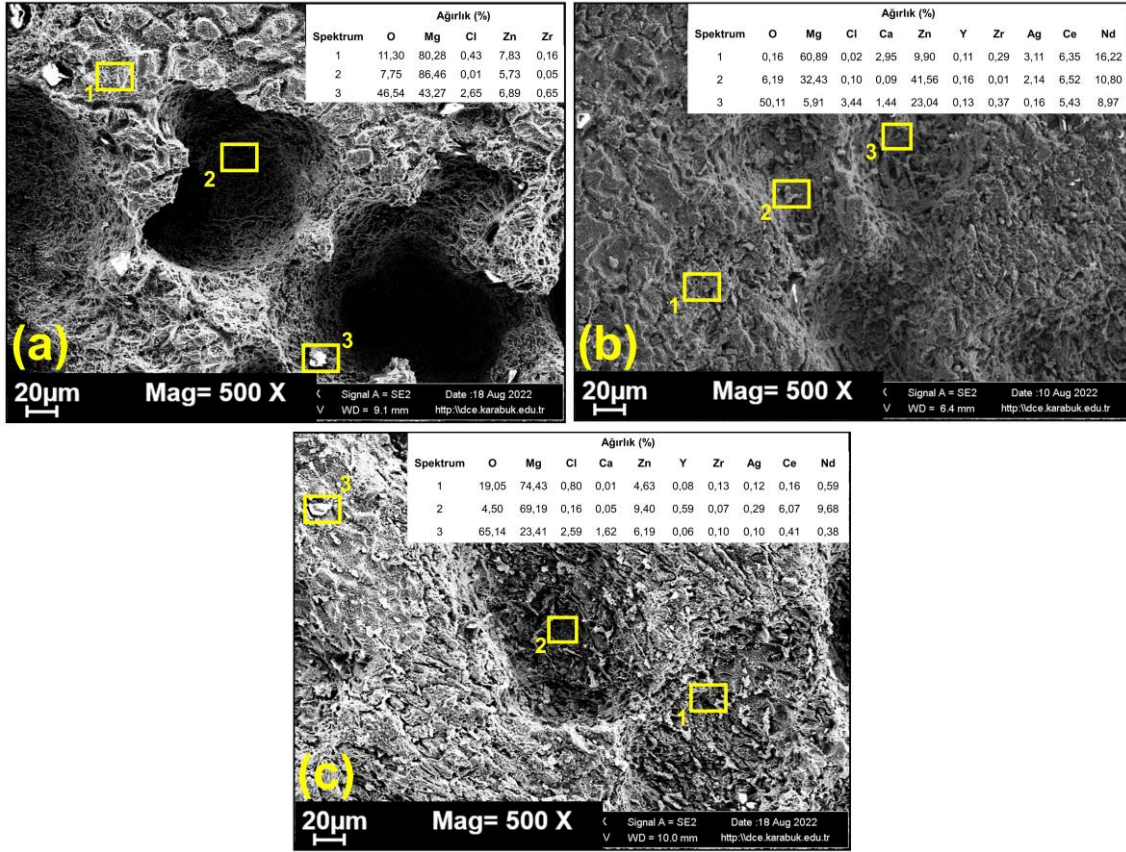
Şekil 7. Daldırma korozyon testi sonrası alaşımların ağırlık kayıpları, korozyon hızları ve pH değerleri.

Ancak %1 oranında Y ilaveli olan ZK60-1E alaşımı incelendiğinde (Şekil 7) korozyon direncinin yüksek olduğu görülmüştür. RE içeren bazı ikincil fazlar, Mg alaşımlarında çok nadir görülen Mg matrisinden bile daha pozitifdir (Xie vd. 2021). Örneğin, $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ ve $Mg_5(Gd,Y)$ 'nin elektrot potansiyellerinin Mg matrisinkinden daha düşük olduğu bildirilmektedir, bu da onları anodik bir ikincil faz haline getirmektedir (Liu vd. 2016; Song vd. 2017). Bu nedenle RE alaşımı, iç mikrogalvanik korozyonu azaltır (Xie vd. 2021). Dolayısıyla REE miktarının artışı (Şekil 8(c)) mikrogalvanik korozyon etkisini azaltarak alaşımı korozyona karşı daha dirençli hale getirdiği söylenebilir. Ayrıca Chang vd. (Chang vd. 2011), ZK serisi alaşımlarda Nd ve Y ilave edilmesi ile koruyucu görevi gören oksit film tabakasının stabilitesinin arttığı ve bu sayede korozyon direncinin iyileştiğini bildirmiştir. Dolayısıyla %1 oranında Y ilaveli olan ZK60-1E alaşımında bu etki gözlenmiştir. Bununla birlikte Mg alaşımının korozyon sürecinde, tane sınırları korozyon genişmesi için bir bariyer olarak kullanılabilir (Wang vd. 2020), böylece alaşımın korozyon direncinin artmasında etkili olur (Ci vd. 2023). Ayrıca tane incilmesi tane sınırı yoğunluğunun artmasına neden olur ve

korozyonun ilk aşamasında tane sınırı boyunca korozyon ürün tabakası hızla oluşur, böylece matrisin korozyon direnci artar (Argade vd. 2012; Kwon vd. 2021). Bu nedenle, Ca elementinin az miktarda eklenmesi taneciği inceltilir ve magnezyum alaşımının korozyon direncini artırabilir (Ci vd. 2023).

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, ZK60 Mg alaşımı ve farklı oranlarda (ağ. % 0,5 – 1 REE) nadir toprak elementleri ve bununla beraber sabit oranlarda (ağ. %0,5) Ca ve Ag ilave edilerek üretilmiş ZK60 Mg alaşımlarının mikroyapı ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Alaşımlara uygulanan analiz ve testler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur. ZK60 alaşımının faz analizinde α -Mg ana matrisinin yanı sıra yapıda Zn_2Zr ve $MgZn_2$ fazları tespit edilmiştir. Alaşım elementi çeşitliliği ile ve REE içeren ZK60-0,5E ile ZK60-1E alaşımlarında $Mg_{54}Ag_{17}$, $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Alaşımlamaya yakınlığı sebebiyle birçok elementle alaşımlandırılabilen Mg, özellikle de REE ile alaşımlandırılması ile farklı intermetalik bileşikler meydana getirerek dayanımın artması ile sonuçlanır.



Şekil 8. Daldırma korozyon testi sonrası (a) ZK60, (b) ZK60-0,5E, (c) ZK60-1E alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

Bununla birlikte, ZK60 alaşımına kıyasla REE ilave edilmiş alaşımların tane boyutları, dikkate değer bir şekilde küçüldüğü gözlenmiştir. REE ilavesi ile Mg ve alaşımlarında muhtemel meydana gelebilecek mikro gözeneği en aza indirir. Bu sayede küçük tane yapısının yanı sıra homojen bir tane dağılına da yardımcı olabilir. Potansiyodinamik korozyon testi sonucunda, ZK60 alaşımı yüksek oranda korozyon hızı sergileyerek en düşük korozyon direnci sergileyen alaşım olmuştur. En yüksek korozyon direnci ise yüksek oranda REE içeren ZK60-1E alaşımında gözlenmiştir. Daldırma korozyon testi sonucunda, tüm alaşımlarda 24 saat sonuna kadar ağırlık kayıplarının sabit artış göstererek ilerlediği fakat ZK60 alaşımının, 24 – 48 saat aralığında hızlı bir artış gösterdiği ve 48 saat sonrasında yavaşladığı gözlenmiştir. Mg matrisinin anodik çözünmesinin meydana gelmesi ve buna bağlı olarak alaşımların yüzeyinde meydana gelen gözenekli magnezyum hidroksit filmin, maruz kalmış olduğu korozif ortamın sürekli olarak yıkımına ve aşınmasına neden olur. Literatürde (Elen vd. 2022) ekstrüzyondan sonra yapının daha ince hale gelmesi ve anodik fazların yüzey alanının azalmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca (Liu vd. 2022) tarafından yapılan çalışmada, belirli bir ekstrüzyon oranında, korozyon oranları artan ekstrüzyon sıcaklığıyla birlikte azalan bir eğilim gösterdiği, 380 °C'de hafif bir artış gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmamızda ekstrüzyon sıcaklığının <380 °C

(270 °C) olarak seçilmiş olması, alaşımların korozyon dirençlerini olumsuz etkileyecek herhangi bir durum meydana getirmeyeceğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, korozyonun ekstrüzyon işlemiyle kontrol edilebileceğini ve ürünlerde daha dengeli bir korozyon oranının elde edilebileceğini ortaya koymaktadır (Elen vd. 2022). Ayrıca, REE lerin ilavesi ile Mg alaşımlarının korozyon direnci artış gösterirken aynı zamanda fizyolojik ortam içerisinde biyolojik uyumluluğu da artırır. Bunlar arasında, çözünürlük özellikleri ve hcp Mg alaşımlarıyla yüksek kafes uyumu nedeniyle nadir toprak elementi Nd yaygın olarak analiz edilmiştir; bu, yoğun paketlenmiş atom düzlemlerindeki c/a değerini ve atom yoğunluğunu değiştirebilir ve böylece Mg alaşımlarının korozyon direncini iyileştirebilir (Zhang vd. 2023). Daldırma korozyon testi sonrası SEM analizleri incelendiğinde, alaşımların yüzeyinde çukur korozyonunun meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu çukurlaşmalar bahsi geçen gözenekli oksit film yapısının aşınması ile ortaya çıkar. REE ilavesi ile korozyon direnci sağlanabilmesi nedeniyle yüksek oranda REE ilaveli ZK60-1E alaşımında ve bilhassa %1 oranında Y ilaveli alaşımın yüksek korozyon direnci sergilediği gözlenmiştir. Ancak (Tong vd. 2024) yapmış olduğu çalışmada, metal bazlı parçalanabilir implantların korozyon özellikleri esas olarak tane boyutu, bileşim, boyut, ikincil fazların dağılımı ve alaşımların doku dayanıklılığı gibi faktörlere

bağlı olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte REE lerin eklenmesi, α Zn matrisindeki tane boyutu inceltmesini büyük ölçüde artırabilir ve bu da iyileştirilmiş korozyon direncine yol açabildiğini (Tong vd. 2024) rapor etmiştir. Buna ilaveten (Zhu vd. 2013) yapmış olduğu çalışmada REE eklenmesinin metal eriyiğindeki safsızlıkları temizleyebileceğini ve eriyiği artılabileceğini, böylece malzemenin korozyon direncini artırabileceğini ileri sürmüştür. Literatürde bahsi geçen tüm bu tespitler, çalışmamızın sonuçları ile paralellik göstermektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak, Proje Yöneticisi

Yazar 2: Araştırma, Deneyleme,

Yazar 3: Deneysel tasarımı, Görselleştirme, metodoloji

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: KBUBAP-22-YL-029)

5. Kaynaklar

- Abdiyan, F., Khanlarkhani, A., Zahedi Asl, V., Biabani, P., Zhao, J., Najafi, S., vd. 2022. Effect of adding Y and Ce on corrosion behaviour of the extruded ZK60 magnesium alloy. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **57**(1), 1–6.
<https://doi.org/10.1080/1478422X.2021.1976085>
- Argade, G. R., Panigrahi, S. K. and Mishra, R. S. 2012. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium. *Corrosion Science*, **58**, 145–151.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.021>
- Ben-Hamu, G., Eliezer, D., Kaya, A., Na, Y. G. and Shin, K. S. 2006. Microstructure and corrosion behavior of Mg–Zn–Ag alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **435–436**, 579–587.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.109>
- Chang, J., Duo, J., Xiang, Y., Yang, H., Ding, W. and Peng, Y. 2011. Influence of Nd and Y additions on the corrosion behaviour of extruded Mg–Zn–Zr alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **18**(2), 203–209.
<https://doi.org/10.1007/s12613-011-0423-z>
- Chen, J., Tan, L., Etim, I. P. and Yang, K. 2018. Comparative study of the effect of Nd and Y content on the mechanical and biodegradable

properties of Mg–Zn–Zr–xNd/Y (x=0.5, 1, 2) alloys. *Materials Technology*, **33**(10), 659–671.

<https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1492227>

- Chen, J., Tan, L. and Yang, K. 2017. Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy. *Bioactive Materials*, **2**(1), 19–26.
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2016.12.002>

- Ci, W., Deng, L., Chen, X., Liu, C. and Pan, F. 2023. Effect of minor Ca addition on microstructure and corrosion behavior of Mg–Y–Ca alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, **26**, 7502–7515.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.112>

- Cui, X.-J., Liu, C.-H., Yang, R.-S., Li, M.-T. and Lin, X.-Z. 2015. Self-sealing micro-arc oxidation coating on AZ91D Mg alloy and its formation mechanism. *Surface and Coatings Technology*, **269**, 228–237.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.071>

- Ding, Y., Wen, C., Hodgson, P. and Li, Y. 2014. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. *Journal of Materials Chemistry B*, **2**(14), 1912–1933.
<https://doi.org/10.1039/C3TB21746A>

- Djebarı, K., Türen, Y., Ahlatcı, H. and Elen, L. 2022. Biyobozunur ZW21 Döküm Alaşımlarının Mikroyapı, Sertlik ve Korozyon Özelliklerini İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (43), 6–12.
<https://doi.org/10.31590/ejosat.1202073>

- Elen, L., Turen, Y., Ahlatcı, H., Unal, M. and Ergin, D. 2022. Microstructural, mechanical, and in vitro corrosion properties of biodegradable Mg–Ag alloys. *Biointerphases*, **17**(4), 041001.
<https://doi.org/10.1116/6.0001858>

- Ergin, D., Djebarı, K., Türen, Y., Ahlatcı, H., Elen, L. And Ünal, M., 2021. The Effects Of Rare Earth Elements (Yttrium, Neodymium And Cerium) on Microstructural, Hardness, And Tribological Properties Of Calcium And Silver Added As-Cast Zk60-(0.5%)Yndce And Zk60-(1%)Yndce Alloys. Iksad Global Publishing House, Samsun, Türkiye, 360-370.

- Frankel, G. S., Samaniego, A. and Birbilis, N. 2013. Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces. *Corrosion Science*, **70**, 104–111.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.017>

- Fu, W., Yang, H., Li, T., Sun, J., Guo, S., Fang, D., vd. 2023. Enhancing corrosion resistance of ZK60 magnesium alloys via Ca microalloying: The impact of nanoscale precipitates. *Journal of Magnesium and Alloys*, **11**(9), 3214–3230.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.06.011>

- Gören, H. A., Ünal, M., Türen, Y. and Ahlatcı, H. 2021. ZM21 Magnezyum Alaşımına Lantan ve Kalsiyum İlavesinin Mikroyapı, Mekanik ve Hadde

- Özelliklerine Etkisi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **8**(2), 1024–1031.
<https://doi.org/10.35193/bseufbd.1003822>
- Gu, X. N., Li, N., Zheng, Y. F. and Ruan, L. 2011. In vitro degradation performance and biological response of a Mg–Zn–Zr alloy. *Materials Science and Engineering: B*, **176**(20), 1778–1784.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.032>
- Guan, R. G., Shen, Y. F., Zhao, Z. Y. and Misra, R. D. K. 2016. Nanoscale precipitates strengthened lanthanum-bearing Mg–3Sn–1Mn alloys through continuous rheo-rolling. *Scientific Reports*, **6**(1), 23154.
<https://doi.org/10.1038/srep23154>
- Huan, Z. G., Leeflang, M. A., Zhou, J., Fratila-Apachitei, L. E. and Duszczak, J. 2010. In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg–Zn–Zr alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **21**(9), 2623–2635.
<https://doi.org/10.1007/s10856-010-4111-8>
- Jia, Y., Ba, Z., Chen, X., Zhou, B., Zhou, W., Liu, H., vd. 2020. Controlled surface mechanical property and corrosion resistance of ZK60 magnesium alloy treated by zirconium ion implantation. *Surface Topography: Metrology and Properties*, **8**(2), 025015.
<https://doi.org/10.1088/2051-672X/ab8c96>
- Jiang, S. T., Zhang, J., Shun, S. Z. and Chen, M. F. 2016. The formation of FHA coating on biodegradable Mg–Zn–Zr alloy using a two-step chemical treatment method. *Applied Surface Science*, **388**, 424–430.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.087>
- Kang, J., Han, J.-K., Yang, H.-M., Park, K. W., Kang, H.-J., Koo, B.-K., vd. 2017. Bioresorbable Vascular Scaffolds- Are We Facing a Time of Crisis or One of Breakthrough? *Circulation Journal: Official Journal of the Japanese Circulation Society*, **81**(8), 1065–1074.
<https://doi.org/10.1253/circj.CJ-17-0152>
- Kelen, F. 2023. Magnezyum ve Magnezyum Esaslı Malzemelerde Korozyon. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **11**(1), 41–56.
<https://doi.org/10.29130/dubited.1004053>
- Kelen, F., Aydoğmuş, T. and Gavgalı, M. 2022. Tek eksenli sıcak presleme tekniği ile imal edilen magnezyum matrisli kompozit malzemelerin korozyon davranışlarının incelenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **12**(1), 34–41.
<https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.894269>
- Kwon, J., Baek, S.-M., Jung, H., Kim, J. C., Lee, S.-Y. and Park, S. S. 2021. Role of microalloyed Sm in enhancing the corrosion resistance of hot-rolled Mg–8Sn–1Al–1Zn alloy. *Corrosion Science*, **185**, 109425.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109425>
- Li, H., Liu, D.-B., Zhao, Y., Jin, F. and Chen, M. 2016. The influence of Zn content on the corrosion and wear performance of Mg–Zn–Ca alloy in simulated body fluid. *Faculty of Engineering and Information Sciences - Papers: Part A*, 3890–3895.
<https://doi.org/10.1007/s11665-016-2207-0>
- Li, K., Injeti, V. S. Y., Trivedi, P., Murr, L. E. and Misra, R. D. K. 2018. Nanoscale deformation of multiaxially forged ultrafine-grained Mg–2Zn–2Gd alloy with high strength-high ductility combination and comparison with the coarse-grained counterpart. *Journal of Materials Science & Technology*, **34**(2), 311–316.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.07.023>
- Li, L., Gao, J. and Wang, Y. 2004. Evaluation of cytotoxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, **185**(1), 92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.004>
- Liu, J., Song, Y., Chen, J., Chen, P., Shan, D. and 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.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.075>
- Liu, X., Shan, D., Song, Y. and Han, E. 2017. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–Y binary magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, **5**(1), 26–34.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.12.002>
- Liu, Y., Wen, J., Li, H. and He, J. 2022. Effects of extrusion parameters on the microstructure, corrosion resistance, and mechanical properties of biodegradable Mg–Zn–Gd–Y–Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **891**, 161964.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161964>
- Lv, S., Meng, F., Lu, X., Yang, Q., Qiu, X., Duan, Q., vd. 2019. Influence of Nd addition on microstructures and mechanical properties of a hot-extruded Mg–6.0Zn–0.5Zr (wt.%) alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **806**, 1166–1179.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.300>
- Ma, C., Liu, M., Wu, G., Ding, W. and Zhu, Y. 2003. Tensile properties of extruded ZK60–RE alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **349**(1), 207–212.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00740-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00740-2)
- Mandal, M., Moon, A. P., Deo, G., Mendis, C. L. and Mondal, K. 2014. Corrosion behavior of Mg–2.4Zn alloy micro-alloyed with Ag and Ca. *Corrosion Science*, **78**, 172–182.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.012>
- Reddy, K. R. R. M., Mrudula, G., Elipey, M. K., Singaiah, K. and Prabhakar, G. V. N. B. 2023. Investigating the role of processing temperature on the microstructure evolution, mechanical properties, and corrosion behaviour of equal channel angular

- pressed AZ31 Mg alloy. *Engineering Research Express*, **6**(1), 015002.
<https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad1216>
- Sabbaghian, M., Fakhar, N., Nagy, P., Fekete, K. and Gubicza, J. 2021. Investigation of shear and tensile mechanical properties of ZK60 Mg alloy sheet processed by rolling and sheet extrusion. *Materials Science and Engineering: A*, **828**, 142098.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142098>
- Sheikhani, A., Palizdar, Y., Nezhad, M. S. A., Najafi, S. and Torkamani, H. 2019. The effect of Ce addition (up to 3%) and extrusion ratio on the microstructure and tensile properties of ZK60 Mg alloy. *Materials Research Express*, **6**(8), 086594.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1fa0>
- Song, G. 2005. Recent Progress in Corrosion and Protection of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, **7**(7), 563–586.
<https://doi.org/10.1002/adem.200500013>
- Song, G. and Atrens, A. 2003. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced Engineering Materials*, **5**(12), 837–858.
<https://doi.org/10.1002/adem.200310405>
- Song, G. and Song, S. 2007. A Possible Biodegradable Magnesium Implant Material. *Advanced Engineering Materials*, **9**(4), 298–302.
<https://doi.org/10.1002/adem.200600252>
- Song, Y., Han, E.-H., Shan, D., Yim, C. D. and You, B. S. 2012. The role of second phases in the corrosion behavior of Mg–5Zn alloy. *Corrosion Science*, **60**, 238–245.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.030>
- Song, Y., Shan, D. and Han, E.-H. 2017. Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93. *Journal of Materials Science & Technology*, **33**(9), 954–960.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.01.014>
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J. and Dias, G. 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, **27**(9), 1728–1734.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>
- Su, J., Teng, J., Xu, Z. and Li, Y. 2022. Corrosion-wear behavior of a biocompatible magnesium matrix composite in simulated body fluid. *Friction*, **10**(1), 31–43.
<https://doi.org/10.1007/s40544-020-0361-8>
- Tie, D., Feyerabend, F., Müller, W. D., Schade, R., Liefeth, K., Kainer, K. U., vd. 2013. Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys. *European Cells & Materials*, **25**, 284–298; discussion 298.
<https://doi.org/10.22203/ecm.v025a20>
- Tong, G., Liu, H. and Liu, Y. 2010. Effect of rare earth additions on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, s336–s340.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60493-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60493-1)
- Tong, X., Miao, D., Zhou, R., Shen, X., Luo, P., Ma, J., vd. 2024. Mechanical properties, corrosion behavior, and *in vitro* and *in vivo* biocompatibility of hot-extruded Zn-5RE (RE = Y, Ho, and Er) alloys for biodegradable bone-fixation applications. *Acta Biomaterialia*, **185**, 55–72.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2024.07.006>
- Trivedi, P., Nune, K. C. and Misra, R. D. K. 2016. Degradation behaviour of magnesium-rare earth biomedical alloys. *Materials Technology*, **31**(12), 726–731.
<https://doi.org/10.1080/10667857.2016.1213550>
- Turen, Y. and Elen, L. 2023. Effects of Zn, Nd, and Ca addition on the microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg-Ag alloys. *Metallurgical Research & Technology*, **120**(2), 215.
<https://doi.org/10.1051/metal/2022111>
- Ünal, M. and Gören, H. A. 2024. The effects of Nd, La, and Ca addition on the corrosion properties of as-cast and as-rolled ZM21 Mg alloys. *Metallurgical Research & Technology*, **121**(2), 207.
<https://doi.org/10.1051/metal/2024004>
- Wang, W., Wu, H., Sun, Y., Yan, J., Zhang, L., Zhang, S., vd. 2020. Local intragranular misorientation accelerates corrosion in biodegradable Mg. *Acta Biomaterialia*, **101**, 575–585.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.10.036>
- Windhagen, H., Radtke, K., Weizbauer, A., Diekmann, J., Noll, Y., Kreimeyer, U., vd. 2013. Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study. *Biomedical Engineering Online*, **12**, 62.
<https://doi.org/10.1186/1475-925X-12-62>
- Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H.-A., Kaese, V., Pisch, A., vd. 2006. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials*, **27**(7), 1013–1018.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.037>
- Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R., vd. 2008. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **12**(5), 63–72.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>
- Wu, G., Ibrahim, J. M. and Chu, P. K. 2013. Surface design of biodegradable magnesium alloys — A review. *Surface and Coatings Technology*, **233**, 2–12.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.009>
- Xie, J., Zhang, J., You, Z., Liu, S., Guan, K., Wu, R., vd. 2021. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion

- resistance via RE alloying. *Journal of Magnesium and Alloys*, **9**(1), 41–56.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.08.016>
- Xiong, Y., Zhu, T., Yang, J., Yu, Y. and Gong, X. 2020. Effect of Twin-Induced Texture Evolution on Corrosion Resistance of Extruded ZK60 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **29**(9), 5710–5717.
<https://doi.org/10.1007/s11665-020-05068-2>
- Xu, H., Zhang, X., Zhang, K., Shi, Y. and Ren, J. 2016. Effect of extrusion on corrosion behavior and corrosion mechanism of Mg-Y alloy. *Journal of Rare Earths*, **34**(3), 315–327.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60031-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60031-5)
- Yu, K., Dai, Y., Luo, Z., Long, H., Zeng, M., Li, Z., vd. 2018. In vitro and in vivo evaluation of novel biodegradable Mg-Ag-Y alloys for use as resorbable bone fixation implant. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **106**(7), 2059–2069.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36397>
- Zainal Abidin, N. I., Martin, D. and Atrens, A. 2011. Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg₂Zn_{0.2}Mn in Hank's solution at room temperature. *Corrosion Science*, **53**(3), 862–872.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.008>
- Zengin, H. and Turen, Y. 2020. Effect of Y addition on microstructure and corrosion behavior of extruded Mg–Zn–Nd–Zr alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, **8**(3), 640–653.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.06.004>
- Zengin, H., Turen, Y., Ahlatci, H. and Sun, Y. 2018. Mechanical Properties and Corrosion Behavior of As-Cast Mg-Zn-Zr-(La) Magnesium Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **27**(2), 389–397.
<https://doi.org/10.1007/s11665-017-3112-x>
- Zhang, B. P., Wang, Y. and Geng, L. 2011. *Research on Mg-Zn-Ca Alloy as Degradable Biomaterial*. IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/23929>
- Zhang, Y., Liu, Y., Zheng, R., Zheng, Y. and Chen, L. 2023. Research progress on corrosion behaviors and biocompatibility of rare-earth magnesium alloys *in vivo* and *in vitro*. *Journal of Rare Earths*, **41**(12), 1827–1842.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.03.005>
- Zhang, Z., Liu, X., Hu, W., Li, J., Le, Q., Bao, L., vd. 2015. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of Mg–Y–Zn–Zr alloys with specific Y/Zn mole ratios. *Journal of Alloys and Compounds*, **624**, 116–125.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.177>
- Zhou, H. T., Zhang, Z. D., Liu, C. M. and Wang, Q. W. 2007. Effect of Nd and Y on the microstructure and mechanical properties of ZK60 alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **445–446**, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.028>
- Zhou, X., Zhou, H. T., Zhang, Z. D., Liu, R. R. and Liu, L. B. 2012. Tensile Properties of Hot Extruded Mg-Zn-Nd-Y-Zr Alloy at Elevated Temperatures. *Advanced Materials Research*, **415–417**, 1157–1163.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.1157>
- Zhou, Y. L., Luo, D. M., Hu, W. Y., Li, Y. C., Hodgson, P. D. and Wen, C. E. 2011. Compressive Properties of Hot-Rolled Mg-Zr-Ca Alloys for Biomedical Applications. *Advanced Materials Research*, **197–198**, 56–59.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.197-198.56>
- Zhu, S., Liu, Z., Qu, R., Wang, L., Li, Q. and Guan, S. 2013. Effect of rare earth and Mn elements on the corrosion behavior of extruded AZ61 system in 3.5 wt% NaCl solution and salt spray test. *Journal of Magnesium and Alloys*, **1**(3), 249–255.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.10.003>
- Zou, J., Ma, L., Jia, W., Le, Q., Qin, G. and Yuan, Y. 2021. Microstructural and mechanical response of ZK60 magnesium alloy subjected to radial forging. *Journal of Materials Science & Technology*, **83**, 228–238.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.11.080>