



Nano elmas ilaveli Mg-3Sn-2Y alaşımının mekanik ve korozyon özelliklerinin incelenmesi

Effect of nano diamond addition on mechanical and corrosion properties of Mg-3Sn-2Y alloy

Eren Üstün¹ , Hüseyin Şevik^{2,*} 

^{1,2} Mersin Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 33100, Mersin, Türkiye

Öz

Magnezyum biyo uyumluluğundan dolayı biyobozunur implant uygulamaları için önemli bir adaydır. Magnezyum alaşımları korozyon reaksiyonları sonucunda çok hızlıca vücut içerisinde bozunur. Bu durum alaşımın mekanik özelliklerini düşürür ve implantın deforme olmasına neden olur. Bu nedenle araştırmacılar geçtiğimiz bir kaç yıldır magnezyum alaşımlarına yoğun bir şekilde nanopartikül takviyesi yapmakta ve mekanik özellikleri iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Çünkü nano boyuttaki malzemelerin mikro boyut ile karşılaştırıldığında daha üstün özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, Mg-3Sn-2Y alaşımı matriks olarak kullanılarak ve ağırlıkça %1 nano elmas ilavesi ile nanokompozit üretimi gravity döküm yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen alaşım ve nanokompozit numunelere çekme ve makro sertlik deneyleri gerçekleştirilmiş ve bu sonuçlar optik mikroskop (OM), alan taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve EDS analizleri ile desteklenmiştir. Alaşımın sertlik ve çekme mukavemetinin nano elmas ilavesi ile arttığı gözlenmiştir. Ayrıca korozyon testleri gerçekleştirilmiş ve Tafel eğrileri elde edilmiştir. Korozyon testleri sonucunda nano elmas ilavesinin alaşımın korozyon direncini iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Mg-Sn alaşımı, Nano elmas, Mekanik özellikler, Korozyon özellikleri, Biyobozunur malzeme

1 Giriş

Biyoyumlu malzemeler, vücudun işleyişine yardımcı olmak amacıyla üretilen ve belirli bir süre vücutla temas halinde olan malzemelerdir. Biyomalzemeler tipik olarak iki gruba ayrılabilir: biyobozunur ve biyobozunur olmayan malzemeler. Günümüzde biyobozunur olmayan titanyum, paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımları iyi biyoyumlulukları ve mekanik özellikleri nedeniyle kardiyovasküler stentler ve kırık ameliyatlarında ortopedik implantlar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Normalde bu ameliyatlarda kullanılan implantın damar veya kemik dokusunun iyileşme döneminden sonra vücutta biyolojik olarak parçalanması istenir. Bu nedenle son zamanlarda, biyolojik olarak parçalanabilen biyomalzemelerin (implantların) geliştirilmesi, ortopedik ve kardiyovasküler uygulamalar için kalıcı implantların neden

Abstract

Magnesium is an important candidate for biodegradable implant applications due to its biocompatibility. Magnesium alloys degrade very rapidly in the body as a result of corrosion reactions. This degrades the mechanical properties of the alloy and causes the implant to deform. For this reason, researchers have been intensively supplementing magnesium alloys with Nanoparticles for the past few years and trying to improve their mechanical properties. Because it is known that nano-sized materials have superior properties compared to micro-sized materials. In this study, using Mg-3Sn-2Y alloy as matrix and with the addition of 1 wt.% nano diamond, nanocomposites were produced by gravity casting method. Tensile and macro hardness tests were performed on the alloy and nano composite samples and these results were supported by optical microscope (OM), field scanning electron microscopy (FE-SEM) and EDS analysis. It was observed that the hardness and tensile strength of the alloy increased with the addition of nano diamond. Corrosion tests were also carried out and Tafel curves were obtained. As a result of the corrosion tests, it was observed that the addition of nano diamonds improved the corrosion resistance of the alloy.

Keywords: Mg-Sn alloy, Nano diamond, Mechanical properties, Corrosion properties, Biodegradable material

olduğu uzun vadeli komplikasyonlardan kaçınmak için bir alternatif olarak büyük ilgi görmüştür. Magnezyum, biyoyumluluğu nedeniyle biyolojik olarak parçalanabilen implant uygulamaları için umut verici bir adaydır. Ancak magnezyum alaşımları vücutta korozyon reaksiyonu yoluyla hızla biyolojik olarak bozunur, bu da mekanik özelliklerde erken bir düşüşe ve implant başarısızlığına yol açar [1-4].

Bu nedenle hem kabul edilebilir mekanik özelliklere hem de korozyon direncine sahip biyoyumlu magnezyum alaşımları elde etmenin yollarını bulmak son yılların önemli konuları arasındadır. Söz konusu sorunların üstesinden gelmek için bilim insanları tarafından birçok çalışma yürütülmekte olup, bu çalışmaların ana konularının Ca [5], Zn [6,7], Sn [8-10] ve RE (Nadir elementler) [11-13] ilavesiyle yeni biyoyumlu Mg alaşımlarının geliştirilmesi olduğu söylenebilir, ayrıca karbon nanotüpler [14,15],

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: sevik@mersin.edu.tr (H. Şevik)

Geliş / Received: 27.02.2023 Kabul / Accepted: 19.05.2023 Yayınlanma / Published: 15.07.2023

doi: 10.28948/ngumuh.1256604

hidroksiapatit [16], trikalsiyum fosfat [17], Y₂O₃ [18], ZnO [19] gibi çeşitli seramik takviye malzemelerinin bu alaşımlara eklenmesiyle elde edilen nanokompozitlerin de sorunu gidereceği düşünülmektedir.

Nanokompozit, fazlardan en az birinin boyutunun (genel olarak takviye) nanometre(nm) aralığında olduğu çok fazlı bir malzeme olarak tanımlanabilir [20]. Önceki çalışmalar, nm ölçekli takviyenin Mg alaşımlarının tane boyutunu azalttığı ve dolayısıyla mekanik özellikleri iyileştirmede nano boyutlu takviyenin dikkate değer olduğu görülmüştür [21]. Ayrıca bu mekanizma, çok sayıda bilim insanının çalışmalarının kanıtlandığı gibi Mg alaşımlarının korozyon direncini iyileştirebilmektedir [19,22–24].

Nano elmas (ND), bilinen tüm karbon türevi nanomalzemeler arasında en biyoyumlu malzeme olarak kabul edilmektedir [25,26]. Son çalışmalar ND'nin Mg alaşımları için yeni bir korozyon önleyici malzeme olarak kullanılabilceğini ortaya koymuştur. Örneğin, Gong ve arkadaşları [27] tarafından yapılan bir çalışmada toz metalurjisi tekniği kullanılarak Mg/Nano elmas kompozitleri üretilmiştir. Nano elmas partiküllerinin yüzeyde pasif kalsiyum fosfat tabakasının oluşumunda etkili bir rol oynadığını fark etmişler ve saf Mg'nin korozyon direncinin nano elmas partiküllerinin eklenmesiyle arttığını belirtmişlerdir. Öte yandan, α -Mg matrisi ve nano karbon arasındaki mikrogalvanik etki nedeniyle nano karbonun Mg'nin korozyon direnci üzerindeki zararlı etkisi bazı çalışmalar tarafından rapor edilmiştir [14,28,29]. Sonuç olarak, az miktarda nano elmas ilavesinin mukavemet ve sünekliği aynı anda artırdığı gözlenmiş, fakat korozyon direncini hangi yönde etkilediği tam anlaşılammış görülmektedir. Literatür incelendiği zaman ortopedik implant uygulamalarında güçlü bir aday olan Mg-Sn-Y üçlü alaşım sisteminin halen tatmin edici mekanik özellik ve korozyon direncine ulaşamadığı görülmekte ve ayrıca nano elmas ve türevlerinin bahsedilen özelliklere etkisinin incelenmediği görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın hedefi nano elmas ilavesinin Mg-Sn-Y esaslı alaşımın hem mekanik hem de korozyon özelliklerini nasıl etkileyeceğidir. Elde edilen sonuçların literatüre katkı sağlayacağı ön görülmektedir.

Bu çalışmada, Mg-3Sn-2Y alaşımına ağırlıkça %1 Nano elmas ilavesi gerçekleştirilmiştir. Üretimler gravity döküm yöntemi ile üretilmiş ve üretilen alaşım ve kompozit malzemenin mikroyapı çalışması, mekanik ve korozyon testleri yapılmıştır.

2 Materyal ve metot

Alaşım üretimi için saf magnezyum külçe, yüksek saflıkta kalay ve itriyum (%99.9) granülleri kullanılmıştır. Nanokompozit üretimi için ise Adamas Nano (ABD) tarafından üretilen nano elmas partikülleri (pozitif zeta ve 160 nm çap) kullanılmıştır. Ergitme işlemi elektrik dirençli fırın kullanılarak bir çelik pota içinde gerçekleştirilmiştir. Üretim her aşamasında koruyucu atmosfer olarak %4 SF₆ + %96 Argon karışım gazı kullanılmış ve böylece oksitlenme minimize edilmiştir. Her bir eriyik 10 dakika 740 °C sıcaklıkta bekletildikten sonra ultrasonik karıştırıcı (UIP220 – Hielscher) yardımıyla nano elmasların homojen dağılması

sağlanmıştır. Ergitme işlemi gerçekleştirildikten sonra hem alaşım hem de kompozitler pota içerisinde kontrollü bir şekilde katılaştırılmıştır.

Alaşım ve kompozit malzemenin mikroyapı incelemesi geleneksel metalografi yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiş olup dağılayıcı olarak 8 g pikrik asit, 5 ml asetik asit, 10 ml distile su ve 100 ml etanol içeren solüsyon kullanılmıştır. Mikroyapı ve faz tanımlamaları enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektrometresine sahip Tescan Vega 3 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca alaşım ve nanokompozitin tane boyutu görüntü analiz yazılımı (Clemex) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Makro sertlik testleri 31.25/2.5/30 kombinasyonlarına sahip Brinell sertlik cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çekme numuneleri, ASTM E8M-03 standardına göre 36.5 °C vücut sıcaklığında ve 0.2 mm/dk'lık çekme hızında Raagen Universal Çekme Cihazı ile test edilmiştir.

Nano elmas ilavesinin alaşımın korozyon özelliklerine etkisini belirlemek için daldırma ve potansiyodinamik polarizasyon testleri yapıldı. Korozyon testleri için Hanks tarafından geliştirilen iyon konsantrasyonu, insan kan plazmasını başarıyla taklit edebilen tuz çözeltisi (Hank's Balanced Salt Solution: (HBSS) 8 g/L NaCl, 0.4 g/L KCl, 0.4 g/L MgCl₂·6H₂O, 0.35 g/L NaHCO₃, 0.25 g/L NaH₂PO₄·2H₂O, 0.06 g/L Na₂HPO₄·2H₂O, 0.19 g/L CaCl₂·2H₂O, 0.06 g/L MgSO₄·7H₂O, 1 g/L glikoz) kullanıldı ve testler 36.5 °C vücut sıcaklığında gerçekleştirildi. Korozyon testleri için her bir kenarı 15 mm uzunluğunda olan kare kesitli numunelerin yüzeyi parlatıldı ve yüzey temizliği etanol ile gerçekleştirildi. Çözeltilerin başlangıç pH değeri 7.4 olarak belirlendi. Daldırma testi 384 saat süre ile gerçekleştirildi.

Numunelerin bozunma davranışı kütle kaybı yöntemi ile belirlenmiştir. HBSS içerisinde belli boyutlarda kesilen numuneler 1, 2, 4, 8, 12, 14, 48, 96 ve 192 saat bekletilerek, her süre sonunda kütle kaybı ölçülmüş ve korozyon hızı hesaplanmıştır. Numunelerin kütle kaybı hızı (mg/cm²/gün) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{kütle kaybı hızı} = \frac{\Delta m}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

Burada Δm =kütle kaybı (mg), A=yüzey alanı (cm²), t=geçen süre (gün), ρ ise yoğunluk (g/cm³). Magnezyum alaşımları için bu hesaplama aşağıdaki denklem ile mm/y olarak dönüştürülür [30].

Korozyon hızı (mm/y) = (2.10 x kütle kaybı hızı ((mg/cm²/gün))

Potansiyodinamik polarizasyon testleri ise CHI602E model Potentiostat-Galvanostat (CHI Instruments, Inc. Shanghai) cihazında yukarıda içeriği verilen çözelti kullanılarak geleneksel üç elektrotlu düzenek (karşı elektrot olarak platin plaka, referans olarak doymuş Ag-AgCl elektrotu ve çalışma elektrotu olarak numune) ile gerçekleştirildi. Numunelerin tuz çözeltisine maruz kalan yüzey alanı yaklaşık 1 cm² olarak ayarlandı.

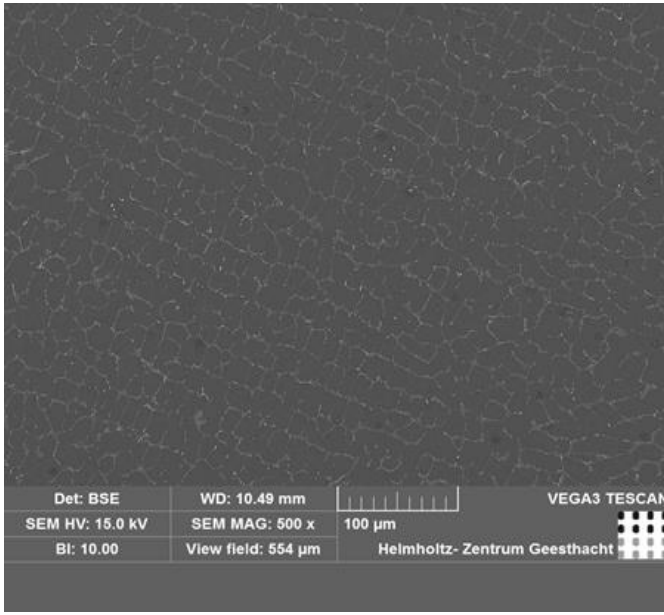
3 Bulgular ve tartışma

3.1 Mikroyapı ve karakterizasyon

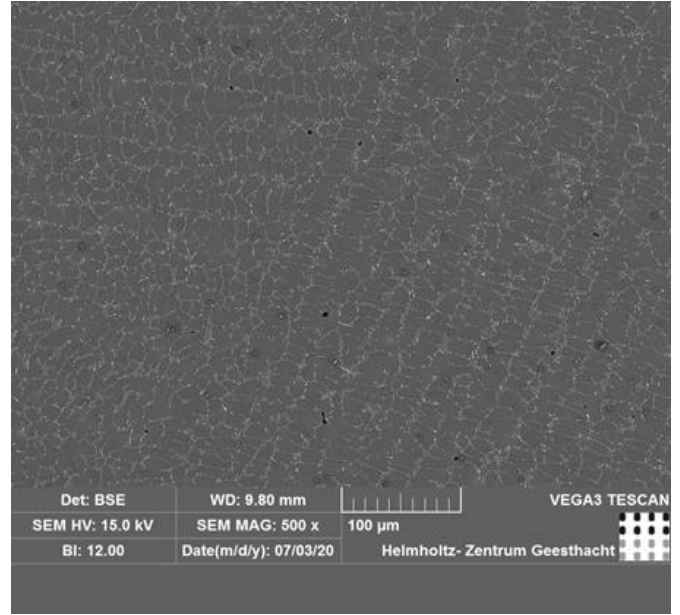
Üretilen alaşım ve nanokompozit malzemenin SEM ile yapılan mikroyapı karakterizasyonu Şekil 1'de, EDS analizi ise Şekil 2'de görülmektedir.

Görüntü analiz programı (Clemex) kullanılarak Mg-3Sn-2Y alaşımının ortalama tane boyutu 18 µm ve Mg-3Sn-2Y-%1Nano elmas nanokompozit malzemenin ise 12 µm elde edilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü gibi Mg-3Sn-2Y alaşımına nano elmas ilavesi katılma esnasında ekstra çekirdekleyici görevi gördüğü ve bir miktar tane boyutunun azalmasına

neden olduğu gözlenmektedir. Şekil 2a'da Mg-3Sn-2Y alaşımının EDS analiz sonucu görülmektedir. Spot 1'deki elementel analiz sonucu göz önüne alındığı zaman Sn ve Y alaşım elementlerinin α-Mg kristal kafes içerisinde çözünmediği, Spot 2'deki atomik oranlar ise Mg₂Sn intermetalik tane sınırlarında olduğu söylenebilir. Ayrıca spot 3'deki Sn/Y atomik oranı çubuksu MgSnY intermetalik tane oluştuğunu göstermektedir. Şekil 2b ise nano elmas ilaveli nanokompozit malzemenin EDS analiz sonucu vermektedir. Buradaki elementel analiz sonucu ilave edilen nano elmas partiküllerinin katılma esnasında tane içinde kaldığını göstermektedir.

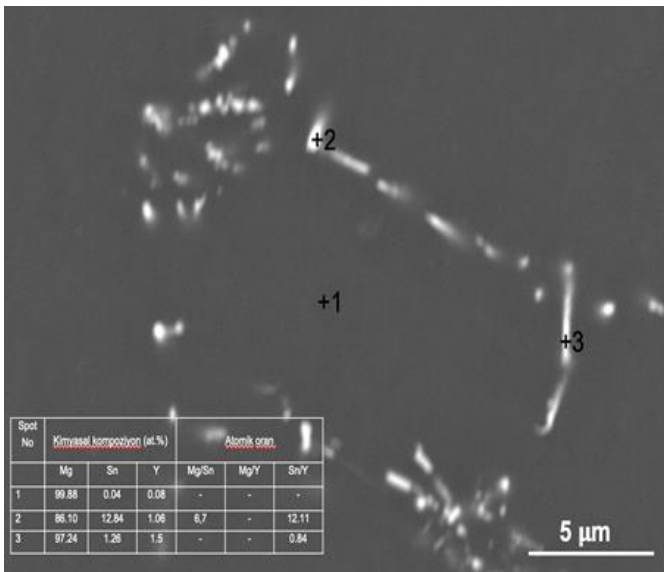


(a)

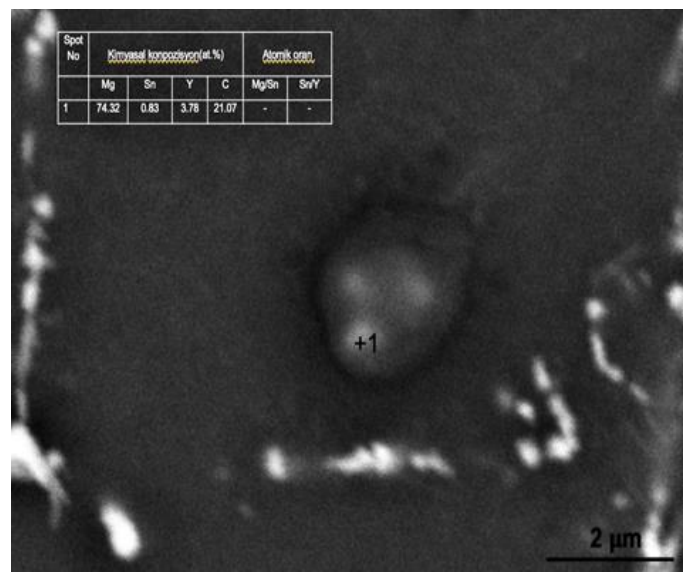


(b)

Şekil 1. Alaşım ve nanokompozit malzemenin SEM görüntüsü; a)Mg-3Sn-2Y (Tane boyutu: 18 µm), b)Mg-3Sn-2Y-%1Nano elmas (Tane boyutu: 12 µm)



(a)

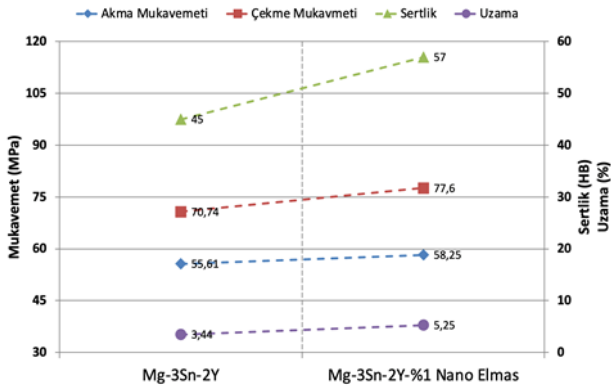


(b)

Şekil 2. Alaşım ve nanokompozit malzemenin EDS analizi; a) Mg-3Sn-2Y, b)Mg-3Sn-2Y-%1Nano elmas

3.2 Sertlik ve Çekme Testi

Mg-3Sn-2Y alaşımı ve Mg-3Sn-2Y-%1Nano elmas ilaveli nanokompozit malzemenin sertlik ve çekme test sonuçları Şekil 3’de görülmektedir. Şekil 3’de görüldüğü gibi Mg-3Sn-2Y alaşımının akma, çekme mukavemeti, makro sertlik ve yüzde uzama değerleri sırasıyla 55,61 MPa, 70,74 MPa, 45 Brinell ve % 3,44 olarak elde edilmiştir. Nano elmas ilavesiyle alaşımın akma mukavemeti % 4,7 yükselerek 58,25 MPa değerine, çekme mukavemeti %9,6 yükselerek 70,74 MPa değerinden 77,6 MPa değerine çıkmıştır. Makro sertlik değeri ve yüzde uzama değerleri de sırasıyla % 26,6 ve 52 artarak 57 Brinell ve %5,25 değerlerine yükselmiştir. Literatür incelendiğinde Mg alaşımlarına nano boyutta farklı partikül ilaveleri yapıldığı ve genel olarak mukavemet değerlerindeki artışın dispersiyon sertleşmesi (Orowan) mekanizması ile gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır [31,32]. Sert nano elmas partiküllerinin ilavesi sertliğin artışının temel nedeni olduğu söylenebilir. Mukavemet değerlerindeki iyileşme ise hem partikül ilavesinin bir miktar tane boyutunu azaltması hem de tane içerisinde bulunan sert nano elmasların dispersiyon sertleşmesi ve dislokasyon hareketini kısıtlayıcı rol oynamasına bağlanabilir.

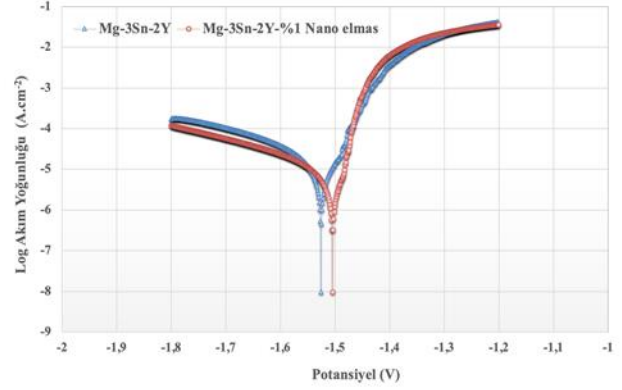


Şekil 3. Mg-3Sn-2Y alaşımı ve Mg-3Sn-2Y-%1Nano elmas ilaveli nanokompozit malzemenin sertlik ve çekme test sonuçları

3.3 Korozyon testi

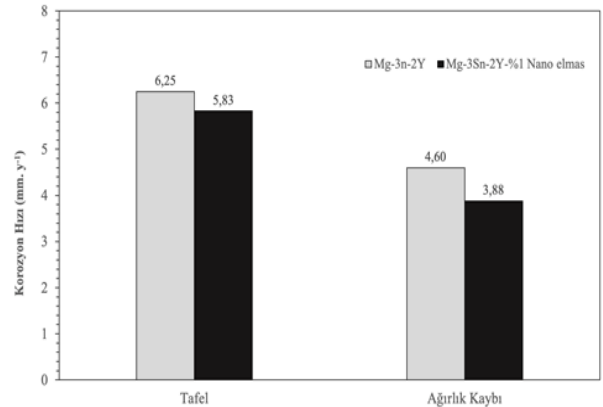
Vücuda implante edilmiş malzemenin korozyon hızı, implantın çevresinde bulunan dokunun tepkisinde kritik bir rol oynamaktadır. İmplant malzemenin hızlı bozunması, osteoliz oluşumuna yol açtığı bu durumda kemik dokusunun rejenerasyonunu olumsuz yönde etkilediği önceki çalışmalarda belirtilmiştir [12,33]. Bu nedenle, Mg-Sn esaslı alaşımların başlangıçtaki bozunma hızının azaltılması, implant uygulamaları için çok önem arz etmektedir. Şekil 4 Mg-3Sn-2Y alaşımı ve Mg-3Sn-2Y-%1 Nano elmas nanokompozit malzemenin HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrilerini göstermektedir. Şekil 4’ten görülebileceği gibi, alaşımın I_{corr} değeri $7.9 \mu A.cm^{-2}$, nanokompozit ilaveli malzemenin $5.97 \mu A.cm^{-2}$; E_{corr} değeri ise $-1.526 V$, nanokompozit malzemenin ise $-1.505 V$ olarak bulunmuştur. Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon hızı Mg-3Sn-2Y

alaşımı ve Mg-3Sn-2Y-%1Nano elmas ilaveli nanokompozit malzeme için sırasıyla $6,25 mm/y$ ve $5,83 mm/y$ olarak hesaplanmıştır. Nanokompozit ilavesi malzemenin potansiyel değerini pozitif yöne kaydırarak daha soy hale gelmesini sağlayarak böylelikle korozyona daha az uğradığını söylemek mümkündür.



Şekil 4. Mg-3Sn-2Y alaşımı ve Mg-3Sn-2Y-%1 Nano elmas nanokompozit malzemenin HBSS içerisinde gerçekleştirilen korozyon testinden elde edilen Tafel eğrileri

Nano elmas, bilinen tüm karbon türevli nanomalzemeler arasında en biyouyumlu malzeme olarak kabul edilir. Son çalışmalar, nano elmas’ın Mg alaşımları için yeni bir korozyon önleyici malzeme olarak kullanılabilirliğini ortaya koydu. Örneğin, Gong ve ark. tarafından yapılan bir çalışma toz metalurjisi tekniğini kullanarak Mg/nano elmas kompozitlerini üretmiş ve korozyon testleri gerçekleştirmişlerdir [34]. Nano elmas parçacıklarının yüzeyde pasif kalsiyum fosfat tabakasının oluşumunda etkili bir rol oynadığını fark etmişler ve nano elmas parçacıklarının eklenmesiyle saf Mg’nin korozyon direncinin iyileştirildiğini rapor etmişlerdir. Öte yandan, α -Mg matrisi ve nano karbon arasındaki mikro galvanik etki nedeniyle nano karbonun Mg’nin korozyon direnci üzerindeki zararlı etkisi bazı çalışmalar tarafından belirtilmiştir [14].



Şekil 5. Mg-3Sn-2Y alaşımı ve Mg-3Sn-2Y-%1 Nano elmas nanokompozit malzemenin HBSS içerisinde Tafel ve ağırlık kaybından elde edilen korozyon hızları

Şekil 5 Mg-3Sn-2Y alaşımı ve Mg-3Sn-2Y-%1 nano elmas nanokompozit malzemenin HBSS içerisinde Tafel ve ağırlık kaybından elde edilen korozyon hızlarını göstermektedir. **Şekil 5**'den görüldüğü gibi her iki yöntem ile hesaplanan korozyon hızları nano elmas ilavesinde daha düşüktür. Bir başka söylem ile nano elmas ilavesi alaşımın korozyon direnci iyileştirmiştir. Bu iyileşmenin temel nedenleri literatür ile de paralel olarak nano elmas partiküllerinin yüzeyde pasif kalsiyum fosfat tabakasını oluşturmuş olabileceği ve tane boyutundaki azalma olarak sıralanabilir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada Mg-3Sn-2Y alaşımına ağırlıkça %1 nano elmas ilavesi gerçekleştirilmiş ve elde edilen alaşım ve nanokompozit malzemenin mekanik ve korozyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Nano elmas ilavesi ile alaşımın tane boyutu bir miktar azalmıştır. Tane boyutunun azalmasının temel nedeninin nano elmas partiküllerinin katılma esnasında çekirdekleyici görevi görmüş olmasına bağlanmıştır.
- Nano elmas ilavesi ile alaşımın sertlik ve mukavemet değerlerinin iyileşmesi genel olarak hem partikül ilavesinin bir miktar tane boyutunu azaltması hem de tane içerisinde bulunan sert nano elmasların dispersiyon sertleşmesine neden olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.
- Nano elmas ilavesi ile alaşımın korozyon direnci iyileşme göstermiştir. Korozyon direncindeki artış nano elmas partiküllerinin yüzeyde pasif kalsiyum fosfat tabakasını oluşturmuş olabileceği ve tane boyutundaki azalma ile ilişkilendirilmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %5

Kaynaklar

- [1] Y. Eren, A. Gökçe, F. Findik, H. Ozkan and İ. Osman, Mechanical properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 87, 59–67, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.07.018>.
- [2] Z.Q. Zhang, Y.X. Yang, J.A. Li, R.C. Zeng and S.K. Guan, Advances in coatings on magnesium alloys for cardiovascular stents – A review, *Bioactive Materials* 6, 4729–4757, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.044>.
- [3] N. Li and Y. Zheng, Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review, *Journal Materials Science Technology* 29, 489–502, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.005>.
- [4] M. Shahin, K. Munir, C. Wen and Y. Li, Magnesium matrix nanocomposites for orthopedic applications : A review from mechanical , corrosion , and biological perspectives, *Acta Biomaterialia* 96, 1–19, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.06.007>.
- [5] N.T. Kirkland, M.P. Staiger, D. Nisbet, C.H.J. Davies and N. Birbilis, Performance-driven design of biocompatible Mg alloys, *Journal of Materials*, 63, 28–34, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0089-z>.
- [6] W. Wang, H. Wu, R. Zan, Y. Sun, C. Blawert, S. Zhang, J. Ni, M.L. Zheludkevich and X. Zhang, Microstructure controls the corrosion behavior of a lean biodegradable Mg–2Zn alloy, *Acta Biomaterialia* 107, 349–361, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.02.040>.
- [7] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang and Y. Bian, Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial, *Acta Biomaterialia* 6, 626–640, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>.
- [8] C. Zhao, F. Pan, S. Zhao, H. Pan, K. Song and A. Tang, Preparation and characterization of as-extruded Mg-Sn alloys for orthopedic applications, *Materials and Design*, 70, 60–67, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.12.041>.
- [9] J. Kubásek, D. Vojtěch, J. Lipov and T. Ruml, Structure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg-X (X = Sn, Ga, In) alloys, *Materials Science and Engineering C*, 33, 2421–2432, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.02.005>.
- [10] C. Zhao, F. Pan, S. Zhao, H. Pan, K. Song and A. Tang, Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg-Sn implant alloys prepared by sub-rapid solidification, *Materials Science and Engineering C*, 54, 245–251, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.042>.
- [11] Y. Chen, J. Dou, H. Yu and C. Chen, Degradable magnesium-based alloys for biomedical applications: The role of critical alloying elements, *Journal of Biomaterials Applications* 33, 1348–1372, 2019. <https://doi.org/10.1177/0885328219834656>.
- [12] Y.F. Zheng, X.N. Gu and F. Witte, Biodegradable metals, *Materials Science and Engineering R: Reports*. 77, 1–34, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>.
- [13] D. Liu, D. Yang, X. Li and S. Hu, Mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibilities of degradable Mg-RE alloys: A review, *Journal of Materials Research Technology* 8, 1538–1549, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.08.003>.
- [14] M.C. Turhan, Q. Li, H. Jha, R.F. Singer and S. Virtanen, Corrosion behaviour of multiwall carbon nanotube/magnesium composites in 3.5% NaCl, *Electrochimica Acta* 56, 7141–7148, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.082>.
- [15] C.D. Li, X.J. Wang, W.Q. Liu, K. Wu, H.L. Shi, C. Ding, X.S. Hu and M.Y. Zheng, Microstructure and strengthening mechanism of carbon nanotubes reinforced magnesium matrix composite, *Materials Science and Engineering A*. 597, 264–269, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.008>.
- [16] M. Razavi and Y. Huang, Effect of hydroxyapatite (HA) nanoparticles shape on biodegradation of Mg/HA

- nanocomposites processed by high shear solidification/equal channel angular extrusion route, *Materials Letters* 267, 127541, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127541>.
- [17] D.B. Liu, Y. Huang and P.B. Prangnell, Microstructure and performance of a biodegradable Mg-1Ca-2Zn-1TCP composite fabricated by combined solidification and deformation processing, *Materials Letters*, 82, 7–9, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.035>.
- [18] C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee and M. Gupta, Properties and deformation behaviour of Mg-Y2O3 nanocomposites, *Acta Materialia* 55, 5115–5121, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.032>.
- [19] T. Lei, W. Tang, S.H. Cai, F.F. Feng and N.F. Li, On the corrosion behaviour of newly developed biodegradable Mg-based metal matrix composites produced by in situ reaction, *Corrosion Science*, 54, 270–277, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.027>.
- [20] M. Pozuelo, Y.W. Chang and J.M. Yang, Effect of diamondoids on the microstructure and mechanical behavior of nanostructured Mg-matrix nanocomposites, *Materials Science and Engineering A*, 633, 200–208, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.02.062>.
- [21] H. Dieringa, L. Katsarou, R. Buzolin, G. Szakács, M. Horstmann, M. Wolff, C. Mendis, S. Vorozhtsov and D. StJohn, Ultrasound assisted casting of an AM60 based metal matrix nanocomposite, its properties, and recyclability, *Metals (Basel)*, 388, 1-13 2017. <https://doi.org/10.3390/met7100388>.
- [22] M. Ali, M.A. Hussein and N. Al-Aqeeli, Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 1162–1190, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.080>.
- [23] A. Madhan Kumar, S. Fida Hassan, A.A. Sorour, M. Paramsothy and M. Gupta, Electrochemical Corrosion and In vitro Biocompatibility Performance of AZ31Mg/Al2O3 Nanocomposite in Simulated Body Fluid, *Journal of Materials Engineering Performance*, 27, 3419–3428, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3448-x>.
- [24] S.Z. Khalajabadi, M.R. Abdul Kadir, S. Izman and R. Ebrahimi-Kahrizsangi, Fabrication, bio-corrosion behavior and mechanical properties of a Mg/HA/MgO nanocomposite for biomedical applications, *Material and Design* 88, 1223–1233, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.065>.
- [25] R. Kaur and I. Badea, Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications: Drug delivery and imaging systems, *International Journal of Nanomedicine*, 8, 203–220, 2013. <https://doi.org/10.2147/IJN.S37348>.
- [26] B.R. Lin, C.H. Chen, S. Kunuku, T.Y. Chen, T.Y. Hsiao, H. Niu and C.P. Lee, Fe Doped Magnetic Nanodiamonds Made by Ion Implantation as Contrast Agent for MRI, *Science Report*, 8, 1–6, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25380-1>.
- [27] H. Gong, B. Anasori, C.R. Dennison, K. Wang, E.C. Kumbur, R. Strich and J.G. Zhou, Fabrication, biodegradation behavior and cytotoxicity of Mg-nanodiamond composites for implant application, *Journal of Material Science: Materials Medicine* 26, 1–9, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5441-3>.
- [28] H. Fukuda, J.A. Szpunar, K. Kondoh and R. Chromik, The influence of carbon nanotubes on the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Science*, 52, 3917–3923, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.009>.
- [29] N.N. Aung, W. Zhou, C.S. Goh, S.M.L. Nai and J. Wei, Effect of carbon nanotubes on corrosion of Mg-CNT composites, *Corrosion Science*, 52, 1551–1553, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.025>.
- [30] M.C. Zhao, M. Liu, G. Song and A. Atrens, Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91, *Corrosion Science*, 50, 1939–1953, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.010>.
- [31] M. Gupta and N.M.L. Sharon, Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470905098>.
- [32] H. Şevik, S. Özarıslan and H. Dieringa, Assessment of the Mechanical and Corrosion Properties of Mg-1Zn-0.6Ca/Diamond Nanocomposites for Biomedical Applications, *Nanomaterials*, 12, 1–17, 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12244399>.
- [33] X. Gu and Y. Zheng, A review on magnesium alloys as biodegradable materials, *Frontier Material Science China*, 4, 111–115, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11706-010-0024-1>.
- [34] H. Gong, B. Anasori, C.R. Dennison, K. Wang, E.C. Kumbur, R. Strich and J.G. Zhou, Fabrication, biodegradation behavior and cytotoxicity of Mg-nanodiamond composites for implant application, *Journal of Materials Science: Materials Medicine* 26, 1–9, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5441-3>.

