

STUDI PENAMBAHAN UNSUR Ca PADA PADUAN BINER Mg-Ca TERHADAP PEMBENTUKAN FASA DAN KOROSI IN-VITRO UNTUK APLIKASI IMPLAN MAMPU LURUH

Franciska P. Lestari^{a,*}, Ardi Tri^b, Dhyah Annur^a, I Nyoman G. Putrayasa^a, Moch. Syaiful Anwar^a, Ika Kartika^a

^aPusat Penelitian Metalurgi dan Material, LIPI
Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan

^bUniversitas Sultan Ageng Tirtayasa, Banten
E-mail: *fran011@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 13-05-2015, revisi tanggal : 20-07-2015, diterima untuk diterbitkan tanggal 18-08-2015

Intisari

Paduan magnesium merupakan paduan yang tengah dikembangkan untuk aplikasi biomedis karena memiliki sifat mampu luruh dan juga biokompatibel. Pada penelitian kali ini dikembangkan paduan logam biner Mg-Ca dengan komposisi 1%berat, 4%berat, dan 7%berat Ca yang dibuat dengan teknik metalurgi serbuk untuk mengetahui pengaruh penambahan unsur Ca terhadap fasa yang terbentuk dan ketahanan korosi paduan. Evaluasi fasa yang terbentuk dilakukan dengan menggunakan *x-ray diffractometry* (XRD) dan uji korosi secara elektrokimia yang dievaluasi melalui in-vitro dengan polarisasi potensiodinamik dalam larutan Hank's pada temperatur ruang. Penambahan paduan Ca menyebabkan terbentuknya formasi fasa Mg₂Ca yang secara sistematis meningkatkan laju korosi dan menurunkan potensial korosi paduan Mg-Ca. Hasil uji XRD menunjukkan fasa Mg₂Ca terbentuk pada paduan Mg-7Ca. Hasil uji elektrokimia juga mengindikasikan bahwa laju korosi meningkat dan potensial korosi menurun dengan penambahan unsur Ca akibat terbentuknya fasa Mg₂Ca yang lebih katodik. Fenomena tersebut di atas mengindikasikan bahwa Mg-1Ca merupakan kandidat serta paduan optimal yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan produk implan mampu luruh.

Kata Kunci: Paduan Mg- Ca, Fasa Mg₂Ca, Potensial korosi, Implan mampu luruh

Abstract

Magnesium alloy is currently being developed for biomedical devices application due to its biodegradable and biocompatible properties. In this study, Mg- Ca (1% wt, 4%wt, and 7%wt Ca) alloys have been prepared through powder metallurgy process to study the effect of Ca addition to the phase transformation and the corrosion properties. Phase transformation were characterized through X-Ray Diffractometry (XRD). Meanwhile, the corrosion properties were evaluated in- vitro by means of polarization potentiodynamic in Hank's solution. The electrochemical tests were carried out at room temperature using a corrosion measurement system. It was shown that Ca addition affect the formation of Mg₂Ca phase which systematically could increase the corrosion rate and reduce potential corrosion of Mg- Ca alloy. From XRD evaluation, it can be seen that Mg₂Ca phase were formed at Mg-7Ca alloy. The electrochemical testing also indicated the increasing of corrosion rate and the reduction of potential corrosion along with Ca addition were caused by formation of Mg₂Ca phase which was more cathodic. This phenomena had shown that Mg-1 Ca alloy could be studied further as a raw material for biodegradable implant application.

Keywords: Mg-Ca alloy, Mg₂Ca phase, Potential corrosion, Biodegradable implant

1. PENDAHULUAN

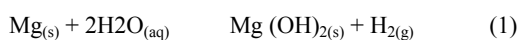
Saat ini, logam magnesium (Mg) menjadi perhatian karena merupakan material yang tepat untuk aplikasi implan yang mampu terdegradasi dalam tubuh secara gradual, bermanfaat dalam

penyerapannya atau jika kadarnya berlebih dapat dikeluarkan melalui urin^[1,2]. Selain itu, pelepasan ion Mg²⁺ ke dalam tubuh dapat membantu pertumbuhan jaringan tulang serta mempercepat waktu penyembuhan. Mg juga

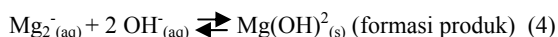
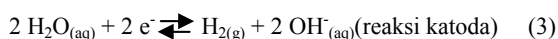
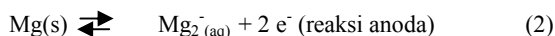
memiliki biokompatibilitas yang baik, densitasnya rendah, kekuatan spesifik yang tinggi^[3] serta modulus elastisitas yang hampir sama dengan tulang sehingga dapat menghindari *stress shielding* pada tulang^[4]. Namun, aplikasi Mg terbatas karena ketahanan korosinya yang rendah, pelepasan gas hidrogen dan tingginya laju degradasi ketika berada dalam cairan tubuh manusia^[5,6,7,8]. Karakteristik inilah yang menurunkan sifat mekanik dari Mg murni sebelum jaringan baru terbentuk sempurna dan sembuh.

Setelah proses implantasi, permukaan implan akan dipenuhi oleh jaringan yang tumbuh di sekitar dan larutan tubuh yang bersifat korosif. Komposisi kimia dari implan turut menentukan perubahan di dalam tubuh. Paduan logam untuk biomaterial harus memiliki ketahanan korosi yang baik, tidak meracuni dan sifat mekanik yang baik dalam tubuh untuk mentransfer beban. Logam magnesium murni memiliki ketahanan korosi dan sifat mekanik yang rendah sehingga diperlukan elemen paduan yang tepat untuk meningkatkan sifat mekanik dan ketahanan korosi yang efektif dari logam magnesium^[9]. Ion Mg tidak mempengaruhi jaringan ketika digunakan dalam tubuh manusia dan secara signifikan tidak mempengaruhi regenerasi dan viabilitas setelah dikonfirmasi melalui studi in vitro pada sel osteoblast manusia^[10].

Magnesium dan paduannya diketahui terdegradasi dalam lingkungan basah melalui reaksi secara elektrokimia (korosi) yang menghasilkan magnesium hidroksida dan gas hidrogen^[11]. Li dkk^[12] menyatakan bahwa produk korosi yang utama pada paduan Mg, baik secara in vivo ataupun in vitro yaitu Mg(OH)₂. Secara keseluruhan, reaksi magnesium pada lingkungan air yaitu^[12]:



Berikut ini merupakan reaksi parsial:



Berdasarkan investigasi sebelumnya, unsur Ca, Mn dan Zn merupakan unsur yang tepat yang secara gradual dapat terdegradasi di dalam tubuh manusia bersama dengan logam magnesium tanpa menimbulkan serum Mg²⁺, atau yang merusak organ penting seperti ginjal^[12,14,15]. Dalam sistem Mg, Mg-Ca dan Mg-Zn merupakan paduan kombinasi yang baik

dalam menghasilkan sifat mekanik dan korosi untuk aplikasi biomedis^[12, 16, 17].

Kalsium (Ca) adalah salah satu elemen yang bisa mengontrol laju korosi pada paduan Mg^[18]. Untuk aplikasi penggantian tulang, Ca merupakan elemen yang dapat digunakan dalam paduan logam Mg. Hal ini dikarenakan Ca merupakan komposisi utama di dalam tubuh manusia yang dapat membentuk proses penyembuhan luka. Ca bersama dengan tulang juga dapat membentuk hidroksiapatit (HA) selama korosi di dalam tubuh^[18]. Selain itu, Ca adalah elemen paduan yang relatif tidak mahal dengan densitas Ca yaitu 1,55 g/cm³ yang juga rendah seperti densitas Mg yaitu 1,74 g/cm³, dimana dapat menjaga sifat spesifik paduan ini sehingga sangat menarik untuk mempelajari paduan Mg-Ca sebagai aplikasi di bidang medis.

Studi sebelumnya^[12,13] memaparkan bahwa sistem paduan Mg-Ca menunjukkan sifat mekanik yang sesuai dan sifat biokompatibilitas yang baik. Namun, sifat mekanik dan ketahanan korosi dari paduan Mg-Ca *as cast* akan menurun seiring penambahan Ca. Pada penelitian kali ini, digunakan metode metalurgi serbuk untuk mengetahui pengaruh komposisi Ca terhadap ketahanan korosi paduan Mg-Ca dalam larutan Hank's.

Oleh sebab itu, pendekatan-pendekatan di atas sangat diperlukan untuk mengembangkan paduan Mg-Ca dengan ketahanan korosi yang baik dalam aplikasi biomedis. Dengan adanya penelitian ini, diharapkan dapat diketahui pengaruh komposisi Ca terhadap pembentukan fasa dan korosi in vitro paduan biner Mg-Ca sehingga dapat dikembangkan material yang tepat sebagai bahan dasar implan mampu luruh.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

A. Persiapan Material

Mg-Ca dengan komposisi nominal Mg-1% berat Ca, Mg-4% berat Ca dan Mg-7% berat Ca dimana didenotasikan untuk campuran serbuk terdiri dari (serbuk kalsium 1%, 4 %, dan 7 % berat) dibuat dengan metoda metalurgi serbuk dengan material utama serbuk magnesium dengan kemurnian 98,5% dengan ukuran partikel 0,06-0,3 mm, serbuk kalsium granular dengan kemurnian 98,0% yang kemudian dihaluskan sehingga berukuran ≤ 44 μm. Pencampuran dan penghalusan serbuk Mg dan Ca kemudian dilakukan melalui proses *dry milling* dengan *shaker ball mill* selama 2 jam. Setelah proses *milling*, campuran serbuk dikompaksi dengan beban 100 MPa kemudian ditahan selama 10 menit dan hasilnya berupa *green density* dengan diameter 25 mm. Proses

kemudian dilanjutkan dengan *sintering* pada suhu konstan yaitu 550 °C dengan waktu tahan sinter 2 jam.

B. Karakterisasi Komposisi dan Strukturmikro

X-ray diffraction analysis (XRD) digunakan untuk mengetahui fasa dari paduan Mg-Ca yang telah dilakukan proses sinter. *Scan* XRD dilakukan pada 2θ dari 10° hingga 80°. Pengukuran XRD dioperasikan pada 35 mA dan 40kV, menggunakan radiasi Cu K α .

Untuk melihat strukturmikro paduan Mg-Ca sinter dipelajari dengan *scanning electron microscopy* (SEM). Spesimen dipreparasi dengan standar prosedur metalografi tanpa etsa dilanjutkan dengan pelapisan emas.

C. Pengujian Kekerasan

Pengujian kekerasan dilakukan dengan *Vicker's hardness testing machine* dengan sampel yang sudah dipreparasi sesuai dengan standar ASTM E92-82. Beban yang digunakan yaitu 10 kg selama 10 detik.

D. Pengujian Elektrokimia

Pengujian ketahanan korosi *in-vitro* sesuai dengan standar ASTM G5-94, diuji secara elektrokimia dengan menggunakan *potentiodynamic polarization* dalam larutan Hank's^[19] pada pH 7,4 dan temperatur 37 °C di udara terbuka. Tiga elektroda digunakan dalam pengujian ini, diantaranya elektroda kalomel (SCE), elektroda grafit (sebagai elektroda lawan) dan sampel sebagai elektroda kerja. Untuk semua sampel paduan biner Mg-Ca

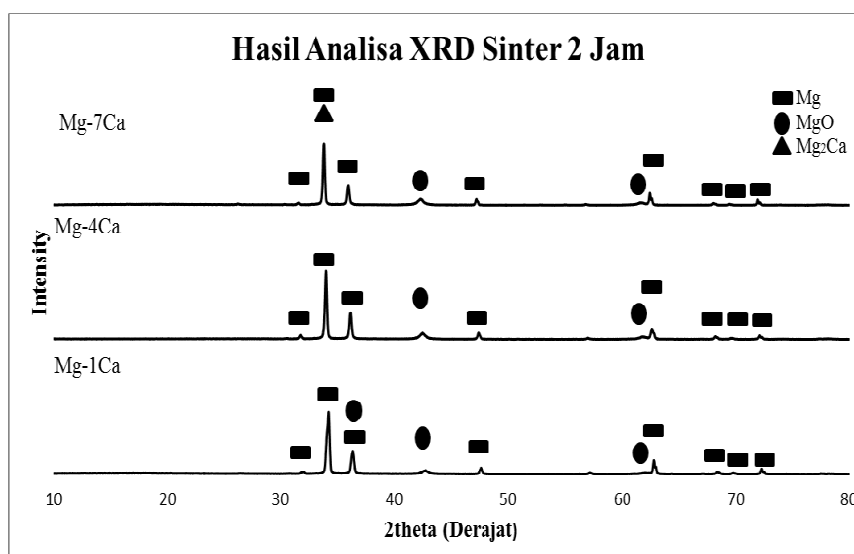
digunakan *potential scanning rate* konstan yaitu 1,5V/s. Permukaan yang mengalami kontak terhadap larutan Hank's yaitu 5,35 cm².

3. HASIL DAN DISKUSI

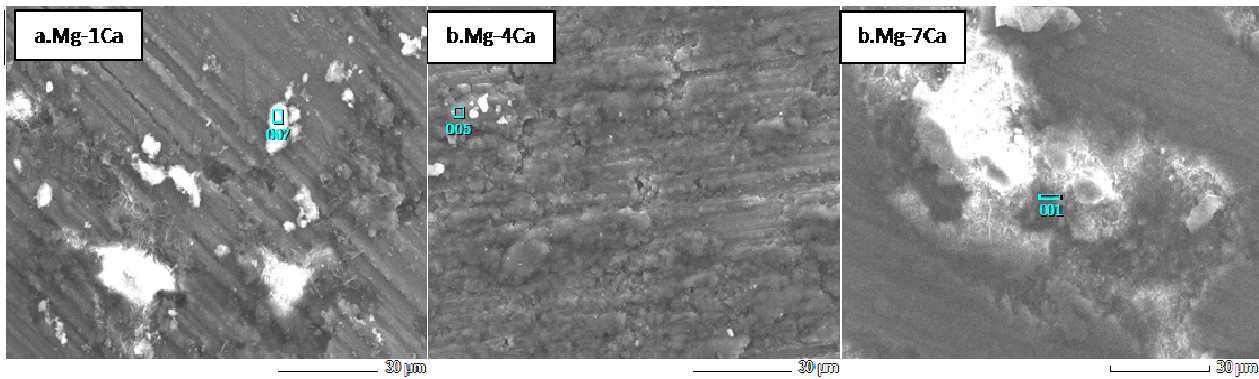
A. Hasil Karakterisasi Komposisi dan Strukturmikro

Gambar 1 menunjukkan kurva XRD hasil sinter paduan Mg-Ca dengan variasi komposisi Ca. Hasil analisa XRD pada paduan Mg-Ca terdeteksi adanya fasa Mg, MgO dan Mg₂Ca. Pada paduan Mg-1Ca dan Mg-4Ca hanya terbentuk fasa Mg dan MgO, sedangkan pada paduan Mg-7Ca terbentuk fasa Mg, MgO dan Mg₂Ca. Intensitas difraksi dari fasa Mg₂Ca pada $2\theta = 33,7^\circ$ dan bidang kristal (112), hadir dengan meningkatnya kadar Ca pada paduan Mg-7Ca. Fasa Mg₂Ca merupakan fasa intermetalik yang dapat meningkatkan sifat mekanik namun bersifat getas (*brittle*) dan dapat mengakibatkan kecenderungan menghasilkan retak (*crack formation*) antara Mg₂Ca dan matriks Mg^[20].

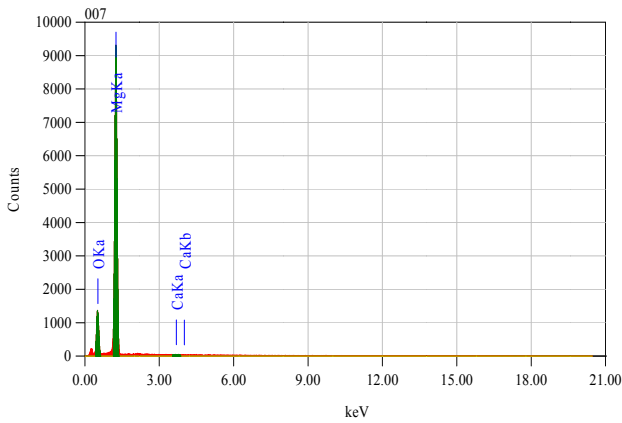
Secara strukturmikro, dari hasil karakterisasi SEM pada Gambar 2 terlihat distribusi Mg-Ca yang relatif seragam ditinjau dari persebaran partikel Ca, adanya mikro porositas dan ikatan antar fasa yang baik antara matriks Mg dan Ca. Tidak terlihat pula partikel Ca yang membentuk kluster secara signifikan, walaupun dengan kandungan Ca mencapai 7%. Di bagian permukaan terlihat adanya zat yang berwarna putih yang diindikasikan oksida yang terbentuk ketika proses penyinteran.



Gambar 1. Pola difraksi hasil XRD pada paduan biner Mg-1Ca, Mg-4Ca dan Mg-7Ca setelah proses sintering T = 550 °C waktu tahan sinter 2 jam

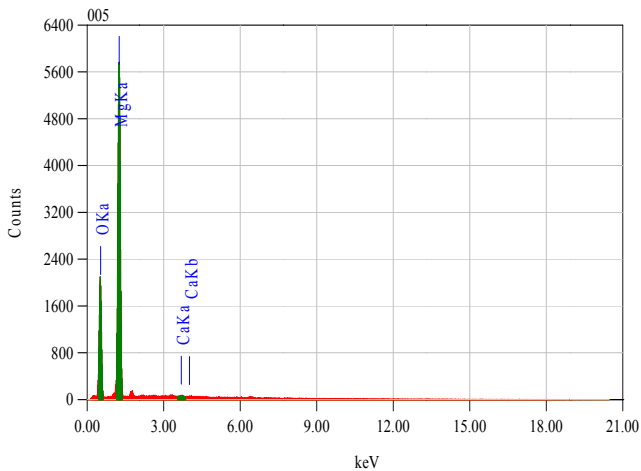


Gambar 2. Foto SEM paduan Mg-Ca hasil sintering T = 550 °C waktu tahan sinter 2 jam untuk komposisi; (a) Mg-1Ca; (b) Mg-4Ca; (c) Mg-7Ca



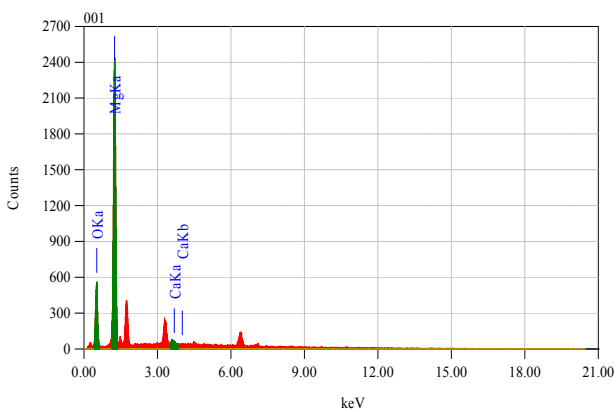
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
O K	0.525	27.21	0.81	36.22
Mg K	1.253	72.79	0.49	63.78
Ca K*				
Total		100.00		100.00

(a)



Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
O K	0.525	42.30	0.52	52.75
Mg K	1.253	57.39	0.41	47.10
Ca K*	3.690	0.31	0.66	0.16
Total		100.00		100.00

(b)



Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
O K	0.525	34.92	0.78	44.92
Mg K	1.253	65.02	0.54	55.05
Ca K*	3.690	0.05	0.96	0.03
Total		100.00		100.00

(c)

Gambar 3. Hasil EDS paduan Mg-Ca hasil sintering T = 550 °C waktu tahan sinter 2 jam dengan komposisi: (a) Mg-1Ca; (b) Mg-4Ca; (c) Mg-7Ca

Secara strukturmikro, dari hasil karakterisasi SEM pada Gambar 2 terlihat distribusi Mg-Ca yang relatif seragam ditinjau dari persebaran partikel Ca, adanya mikro porositas dan ikatan antarfasa yang baik antara matriks Mg dan Ca. Tidak terlihat pula partikel Ca yang membentuk klaster secara signifikan, walaupun dengan kandungan Ca mencapai 7%. Di bagian permukaan terlihat adanya zat yang berwarna putih yang diindikasikan oksida yang terbentuk ketika proses penyinteran.

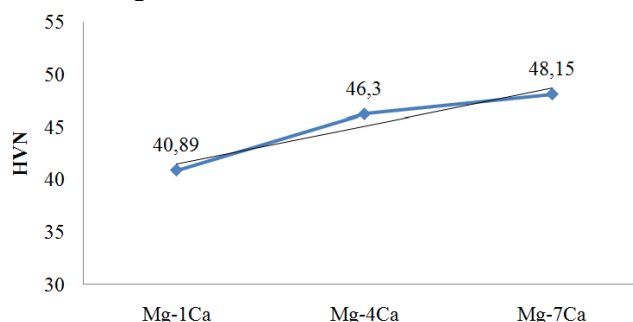
Dari hasil analisa EDS yang ditunjukkan pada Gambar 3, unsur yang dominan adalah Mg, Ca dan O. Berdasarkan EDS, kadar oksigen yang diperoleh relatif tinggi. Paduan Mg-1Ca menunjukkan nilai oksigen yang paling rendah dibandingkan dengan Mg-4Ca dan Mg-7Ca. Kadar Ca yang terlihat pada Mg-4Ca dan Mg-7Ca memungkinkan terbentuknya fasa Mg_2Ca . Namun dikaitkan dengan analisis XRD, terlihat bahwa hanya pada komposisi Mg-7Ca terlihat puncak karakterisasi Mg_2Ca . Di bagian permukaan juga terlihat adanya fasa berwarna putih di permukaan, kemungkinan adalah pembentukan Mg dan O menjadi oksida. Meskipun demikian, fasa MgO merupakan fasa yang dianggap tidak beracun untuk digunakan sebagai perangkat medis^[21].

B. Hasil Pengujian Kekerasan

Pengukuran kekerasan dengan uji Vicker's dari paduan biner Mg-Ca tertuang dalam grafik pada Gambar 4. Dari grafik terlihat adanya kenaikan kekerasan seiring dengan naiknya kandungan Ca dalam paduan. Peningkatan nilai kekerasan ini selaras dengan kemudahan terbentuknya presipitat fasa intermetalik Mg_2Ca pada *solid solution* Mg-Ca^[22,23]. Fasa intermetalik Mg_2Ca diketahui memiliki nilai kekerasan yang lebih tinggi dibandingkan dengan fasa α Mg.

C. Hasil Pengujian Elektrokimia

Pada pengujian ini digunakan plot diagram Tafel dalam larutan Hank's sebagai ilustrasi

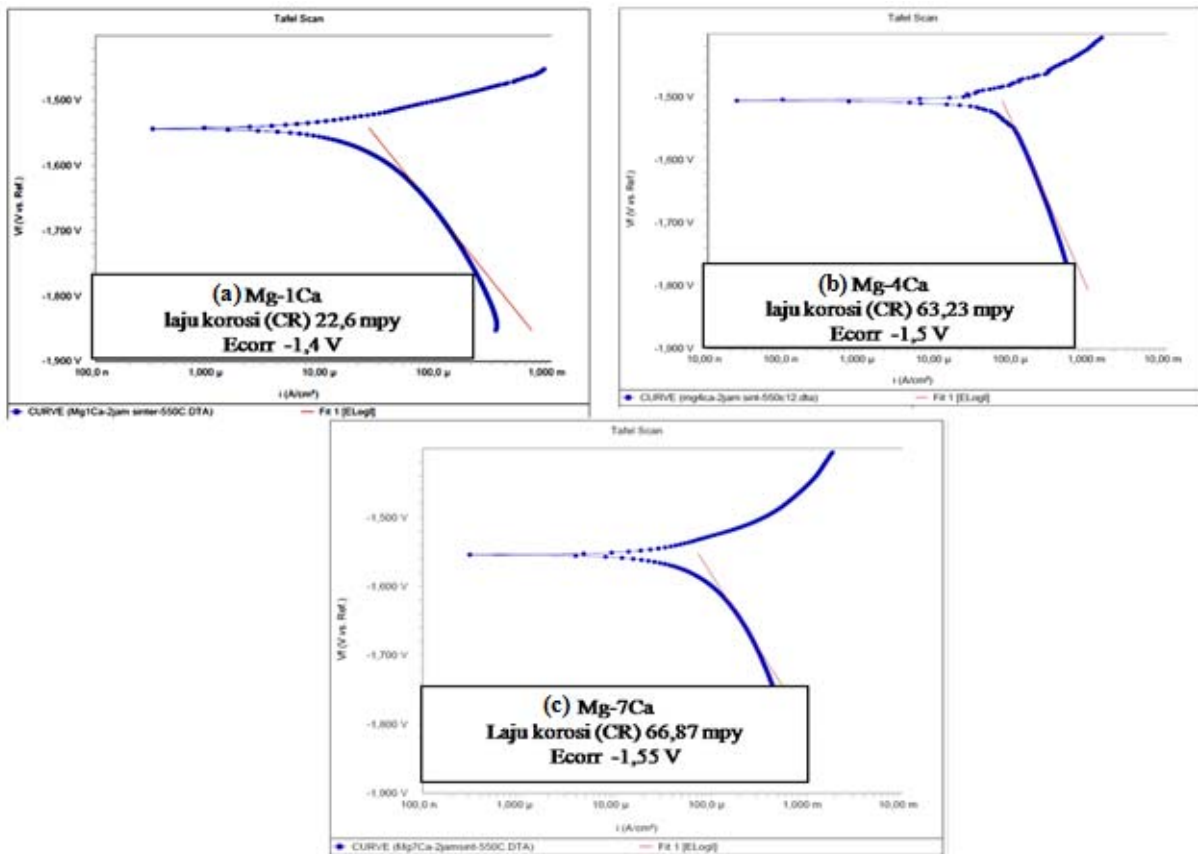


Gambar 4. Grafik hasil uji kekerasan pada paduan Mg- Ca hasil sintering $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ waktu tahan sinter 2 jam

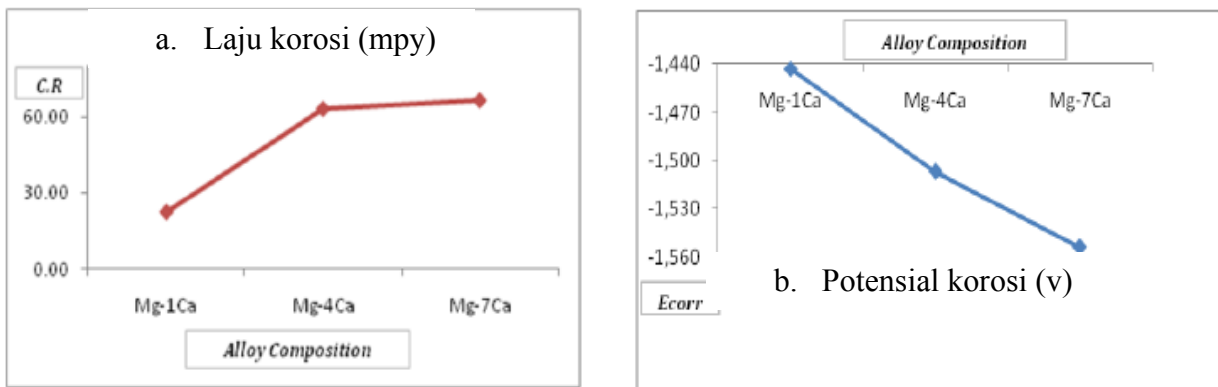
kinetika elektrokimia yang dihubungkan dengan laju overpotensial terhadap laju reaksi elektrokimia. Plot diagram tafel menghasilkan sebuah persamaan yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi laju korosi, pasivitas dan kerentanan korosi^[24]. Pengujian *potentiodynamic polarization* dalam larutan Hank's yang dilakukan adalah untuk mengevaluasi biodegradasi dari paduan Mg-Ca^[25]. Gambar 5 menunjukkan diagram Tafel yang dihasilkan dari paduan biner Mg-Ca dengan variasi komposisi Ca. Dari Gambar 5, dapat dilihat nilai potensial korosi dari masing- masing paduan dan juga laju korosinya.

Analisis perbandingan sifat korosi ditunjukkan pada Gambar 6a dan 6b. Pada Gambar 6a terlihat bahwa laju korosi (*corrosion rate*) memiliki pola peningkatan seiring dengan bertambahnya Ca. Lain halnya pada Gambar 6b, potensial korosi (E_{corr}) menurun atau menjadi lebih negatif seiring dengan semakin tingginya komposisi Ca dalam paduan berbasis Mg. Hal ini merupakan akibat dari aktivitas elektrokimia fasa Mg_2Ca yang memiliki reaktivitas tinggi secara kimia dan struktur kristal^[26]. Mg tidak dapat membentuk permukaan oksida yang stabil, karena memiliki *Pilling-Bedworth Ratio* <1 ^[26]. Hal ini diakibatkan oleh volume lapisan oksida yang dihasilkan Mg lebih rendah dibandingkan volume logam yang terkikis, sehingga mengindikasikan bahwa lapisan oksida tersebut tidak dapat melindungi.

Fasa Mg_2Ca memiliki kristal yang identik dengan struktur kristal Mg, besarnya dua kali lebih besar dari sudut parameter kisi (Mg: $a = 0,32093$, $c = 0,52107$; Mg_2Ca : $a = 0,623$, $c = 1,012$), kemudian muncul dugaan bahwa logam yang terkikis pada Mg_2Ca akan lebih besar dan besarnya PBR $\ll 1$. Peningkatan kadar Ca pada paduan Mg-Ca mengalami pergeseran potensial korosi paduan menjadi lebih anodik. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel mengalami reduksi dengan penambahan Ca, sementara laju korosinya meningkat.



Gambar 5. Tafel Scan paduan biner Mg-Ca hasil sintering T = 550 °C waktu tahan sinter 2 jam untuk komposisi; (a) Mg-1Ca; (b) Mg-4Ca; (c) Mg-7Ca



Gambar 6. Perbandingan sifat korosi paduan Mg- Ca hasil sintering T = 550 °C waktu tahan sinter 2 jam untuk; (a) laju korosi (b) potensial korosi

4. KESIMPULAN

Pada studi kali ini, dilakukan pembuatan paduan Mg-Ca (1%, 4%, dan 7% berat Ca) dengan metode metalurgi serbuk. Penambahan unsur Ca dalam paduan biner Mg-Ca akan mempengaruhi pembentukan fasa intermetalik Mg₂Ca. Adanya fasa Mg₂Ca dalam paduan biner Mg- Ca akan meningkatkan laju paduan dan menurunkan potensial korosi paduan. Hal ini disebabkan oleh aktivitas elektrokimia dari fasa Mg₂Ca yang memiliki reaktivitas tinggi secara kimia dan juga memiliki struktur kristal dengan *Pilling-Bedworth Ratio* <1. Oleh karena itu, paduan Mg-1Ca merupakan komposisi

optimum dalam penelitian kali ini yang dapat dikembangkan menjadi bahan dasar produk implan mampu luruh.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terimakasih kepada Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang telah membiayai penelitian ini melalui Program Tematik 2014. Terimakasih pula kami ucapkan kepada teknisi Lab. Metalurgi Fisik dan Manufaktur, Lab. Korosi, Lab. Analisa SEM P2MM-LIPI serta Lab. Terpadu Universitas Islam Syarif Hidayatullah yang telah membantu terlaksananya studi penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Chang, L. dkk, "Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment," *Corrosion Science.*, Vol. 72(0), pp. 118-124, 2013.
- [2] Rosemann, P. dkk, "Short and long term degradation behaviour of Mg-1Ca magnesium alloys and protective coatings based on plasma-chemical oxidation and biodegradable polymer coating in synthetic body fluid," *Materials and Corrosion.*, Vol. 64(8), pp. 714-722, 2013.
- [3] Brar, H.S. dkk, "A study of a biodegradable Mg-3Sc-3Y alloy and the effect of self-passivation on the in vitro degradation," *Acta Biomaterialia.*, Vol. 9(2), pp. 5331-5340, 2013.
- [4] Song, G, "Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys," *Corrosion Science.*, Vol. 49(4), pp. 1696-1701, 2007.
- [5] Zhang, E. dkk, "Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Si(-Ca, Zn) alloy for biomedical application," *Acta Biomaterialia.*, Vol. 6(5), pp. 1756-1762, 2010.
- [6] Witte, F. dkk, "Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites," *Biomaterials.*, Vol. 28(13), pp. 2163-2174, 2007.
- [7] Wang, L. dkk, "Corrosion and self-healing behaviour of AZ91D magnesium alloy in ethylene glycol/water solutions," *Materials and Corrosion.*, Vol. 63(8), pp. 713-719, 2012.
- [8] Li, J.G. dkk, "Corrosion characterization of microarc oxidation coatings formed on Mg-7Li alloy," *Materials and Corrosion.*, Vol. 64(5), pp. 426-432, 2013.
- [9] Wang, Y.Q. dkk, "The effect of Ca on corrosion behavior of heat-treated Mg-Al-Zn alloy," *Materials and Corrosion.*, Vol. 63(6), pp. 497-504, 2012.
- [10] Hallab, N.J. dkk, "Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts," *Journal of Biomedical Materials Research.*, Vol. 60(3), pp. 420-433, 2002.
- [11] Song, G.L. dkk, "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys," *Advanced Engineering Materials.*, Vol. 1(1), pp. 11-33, 1999.
- [12] Li, Z. dkk, "The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone," *Biomaterials.*, Vol. 29(10), pp. 1329-1344, 2009.
- [13] Ika Kartika, Bambang Sriyono, Dhyah Annur, M. Ikhlasul Amal, "Pembuatan Master Alloy Mg-Ca Sebagai Bahan Baku Paduan Metal Selular Mg-Zn-Ca," *Prosiding Seminar Material Metalurgi.*, hal 199-203, 2014.
- [14] Zhang, S. dkk, "Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial," *Acta Biomaterialia.*, Vol. 6(2), pp. 626-640, 2010.
- [15] Xu, L. dkk, "In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application," *Journal of Biomedical Materials Research Part A.*, Vol. 83A(3), pp. 703-711, 2007.
- [16] Li, N. dkk, "Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review," *Journal of Materials Science & Technology.*, Vol. 29(6), pp. 489-502, 2013.
- [17] Shi, Y. dkk, "MAO-DCPD composite coating on Mg alloy for degradable implant applications," *Materials Letters.*, Vol. 65(14), pp. 2201-2204, 2011.
- [18] Lee, C. dkk, "Effect of galvanic corrosion between precipitate and matrix on corrosion behavior of As-cast magnesium-aluminum alloys," *Metals and Materials.*, Vol. 6(4), pp. 351-358, 2000.
- [19] Kuwahara, H. dkk, "Precipitation of Magnesium Apatite on Pure Magnesium Surface during Immersing in Hank's Solution," *Materials Transactions.*, Vol. 42(7), pp. 1317-1321, 2001.
- [20] Wolff, M. dkk, "Sintering of Magnesium," *Advanced Engineering Materials.*, Vol. 12(9), pp. 829-836, 2010.
- [21] Seyedraoufi, Z.S, "Synthesis, microstructure and mechanical properties of porous Mg-Zn scaffolds," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.*, Vol. 21(0), pp. 1-8, 2013.
- [22] Harandi, S.E. dkk, "Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy," *Materials Research.*, Vol. 16, pp. 11-18, 2013.
- [23] Piatti, G. dkk, "Superplasticity of the Mg-Ca eutectic alloy," *Journal of Materials*

- Science Letters.*, Vol. 3(1), pp. 60-64, 1984.
- [24] Popova, S.N. dkk, "Determination of Corrosion Properties of Lacquered Tinplate in Citrate Solutions by DC and AC Electrochemical Methods," *Corrosion.*, Vol. 46(12), pp. 1007-1014, 1990.
- [25] Rad, H.R.B. dkk, "Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys," *Materials & Design.*, Vol. 33(0), pp. 88-97, 2012.
- [26] Kirkland, N.T. dkk, "In-vitro dissolution of magnesium–calcium binary alloys: Clarifying the unique role of calcium additions in bioresorbable magnesium implant alloys," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.*, Vol. 95B(1), pp. 91-100, 2010.