

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇİFT MERDANELİ SÜREKLİ DÖKÜM TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ AM50 VE
AM60 MAGNEZYUM ALAŞIMI LEVHALARIN KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Emin ZUBAROĞLU

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Burak DİKİCİ

VAN-2011

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇİFT MERDANELİ SÜREKLİ DÖKÜM TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ AM50 VE
AM60 MAGNEZYUM ALAŞIMI LEVHALARIN KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Emin ZUBAROĞLU

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Burak DİKİCİ

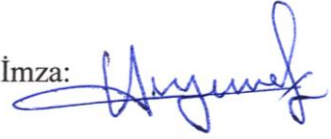
VAN-2011

KABUL VE ONAY SAYFASI

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Burak DİKİCİ danışmanlığında, Emin ZUBAROĞLU tarafından sunulan “Çift Merdaneli Sürekli Döküm Tekniği İle Üretilmiş AM50 ve AM60 Magnezyum Alaşımı Levhaların Korozyon Özelliklerinin Belirlenmesi” isimli bu çalışma “Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği” ve “Fen Bilimleri Enstitüsü Yönergesi”nin ilgili hükümleri gereğince 22/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hasan YUMAK

İmza:



Üye: Prof. Dr. Mehmet GAVGALI

İmza:



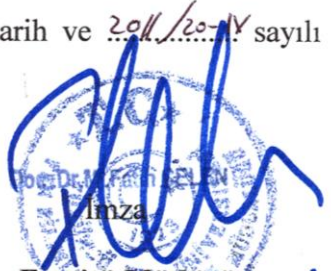
Üye: Yrd. Doç. Dr. Burak DİKİCİ

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01.07/2011 tarih ve 2011/20... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza:



Enstitü Müdürü

ÖZET

ÇİFT MERDANELİ SÜREKLİ DÖKÜM TEKİNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ AM50 VE AM60 MAGNEZYUM ALAŞIMI LEVHALARIN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ZUBAROĞLU, Emin

Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Burak DİKİCİ

Haziran 2011, 68 sayfa

Magnezyum alaşımlarının diğer metalik yapısal malzemelerin tümüne göre yoğunluğunun düşük ve spesifik mukavemetinin yüksek oluşu başta otomotiv, uçak ve uzay olmak üzere bir çok endüstri alanının yoğun ilgisini üzerine çekmektedir. Günümüzde, magnezyum esaslı sac levhaların üretim süreçleri ve mekanik özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına karşın bu malzemelerin korozyon davranışı üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Ayrıca, Mg ve alaşımlarının korozyon hızı uygulanacak ısıt işlemler ile de değişebilmektedir. Yeni alaşım bileşimleri geliştirmek ve farklı şekillendirme yöntemlerinin potansiyelini ortaya koymak amacıyla yoğurma alaşımları üzerinde çok kapsamlı araştırmalar sürmektedir. Bu çalışmada, çift merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilmiş AM50 ve AM60 Mg alaşımlı levhaların korozyon davranışları üzerine homojenleştirme ısıt işleminin etkisi potansiyodinamik polarizasyon (PDS) ve elektrokimyasal impedans (EIS) teknikleri kullanılarak %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde araştırılmıştır. Numunelerin korozyon öncesi ve sonrası mikroyapısal incelemeleri optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) yardımı ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yoğurma alaşımlar, AM50, AM60, korozyon, polarizasyon.

ABSTRACT

DESCRIPTION OF THE CORROSION BEHAVIORS OF AM50 AND AM60 MAGNESIUM ALLOYING SHEETS MANUFACTURED BY TWIN-ROLL STRIP CASTING METHOD

ZUBAROĞLU, Emin

Msc Thesis, Mechanical Engineering Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Burak DİKİCİ

Jun 2011, 68 pages

Magnesium alloys compared to all other metallic structural materials and the low density of the high specific strength, particularly in automotive, aircraft and aerospace industries to focus attention on a number of industries are taking. Although extensive investigations have been carried out on the mechanical properties of magnesium sheets, the corrosion behavior of these materials are still incomplete. In addition, corrosion rate of Mg alloys can be changed with heat treatments. Investigations of wrought magnesium alloys continue for new alloy development and finding different forming potentials. In this study, the corrosion behaviors of AM50 and AM60 Mg alloying sheets manufactured by twin-roll strip casting method was investigated with potentiodynamic polarization (PDS) technique in 3.5% NaCl aqueous solutions. Surface microstructures of the specimens before and after corrosion test have been observed by an optical microscope and scanning electron microscope (SEM).

Keywords: Wrought Mg alloys, AM50, AM60, corrosion, polarization

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesi ve tamamlanması aşamalarında, öncelikle tezimi değerlendirerek değerli görüş ve eleştirileriyle her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Burak DİKİCİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın finansal desteğini sağlayan Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına (Proje No: 2010-FBE-YL105) teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımı gerçekleştirme imkanı tanıyan Yüzüncü Yıl Üniversitesi Erciş Meslek Yüksekokulu Müdürü Sayın Doç. Dr. Ömer TERZİOĞLU'na, Laboratuvar çalışmalarındaki deney elemanlarımın temininde ve deney sonrası görüntülerin elde edilmesinde destek ve katkılarını esirgemeyen TÜBİTAK-MAM araştırma merkezinde görevli Sayın Dr. Özgür DUYGULU'ya, korozyon deneylerimin gerçekleştirilmesinde katkılarını esirgemeyen Öğr. Gör. Fehmi KALAYCI'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu tez çalışmam döneminde de maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli aileme en derin sevgilerimi sunarım.

Emin ZUBAROĞLU

06/06/2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
2.1. Al–Mn Esaslı Magnezyum Alaşımlarında Karşılaşılan Korozyon Türleri	3
2.2. Korozyon Davranışlarını Etkileyen Faktörler	9
2.2.1. Alaşım elementlerinin etkisi	9
2.2.2. Mikroyapı ve ikincil fazların etkisi	10
2.3. Al–Mn Esaslı Magnezyum Alaşımlarının Avantaj ve Dezavantajları	12
2.4. Al–Mn Esaslı Magnezyum Alaşımlarının Uygulama Alanları	13
2.5. Korozyonun Elektrokimyasal Oluşum Süreci ve Çeşitleri	15
2.6. Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Malzeme	24
3.1.1. Homojenleştirme ısıtma işlemi	24
3.2. Korozyon Testlerinin Yapılışı	25
3.2.1. Numunelerin hazırlanışı	25
3.2.2. Yöntem	26
3.2.3. Deneylerin yapılışı	27
3.2.4. OCP testlerinin uygulanışı	29
3.2.5. PDS testlerinin uygulanışı	30
3.2.6. EIS testlerinin uygulanışı	30
3.2.7. Tuz Püskürtme testlerinin uygulanışı	31
3.3. Karakterizasyon	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
5. SONUÇ	60
KAYNAKLAR	63
ÖZ GEÇMİŞ	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Magnezyumun diğer yaygın metaller ile karşılaştırmalı özellikleri (Shackelford ve James, 2001).....	2
Çizelge 2.1. Mg alaşımlarında sık rastlanan ikincil fazların NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon potansiyel değerleri (Mathieu ve ark., 2003; Song ve Atrens 2003)..	11
Çizelge 2.2. Elektrokimyasal gerilim dizisi (Yalçın, 1999; Uyar, 1995).....	17
Çizelge 3.1. AM50 ve AM60 magnezyum alaşımı levhaların kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça).....	24
Çizelge 4.1. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	38
Çizelge 4.2. Yaygın metal ve alaşımlarının %3-6 NaCl çözeltisi içerisindeki standart korozyon potansiyelleri (Song ve Atrens, 1999)	40
Çizelge 4.3. Mg alaşımlarında sık rastlanan metallerarası fazların NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon potansiyel değerleri (Mathieu ve ark., 2003; Song ve Atrens, 2003)	48
Çizelge 4.4 Şekil 4.23’de oksit bölgesinde kare ile işaretlenen alanda alaşım bileşenlerinin elementsel dağılımı	50
Çizelge 4.5 Nyquist datalarına fit edilen eğrilere karşılık gelen bileşenlerin değerleri.....	55
Çizelge 4.6. Mg alaşımı levhaların tuz püskürtme test sonuçları.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

AC	Alternatif Akım (Alternatif Current)
Ag/AgCl	Gümüş / Gümüşklorür
AgNO ₃	Gümüş nitrat
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
AM50	%5Al + <%1 Mn içeren magnezyum alaşımı
AM60	%6Al + <%1 Mn içeren magnezyum alaşımı
Au	Altın
β	Mg ₁₇ Al ₂ bileşiği
Cd	Kadmiyum
Cl	Klor
Cr ₂₃ C ₆	Kromkarbür
CrO ₃	Krom oksit
Cu	Bakır
E_{corr}	Korozyon Potansiyeli
E_{ocp}	Açık Devre Potansiyeli (Serbest Potansiyel, Open Circuit Potential)
E_{pil}	Elektro motor kuvveti
F	Faraday sabiti
Fe	Demir
KCl	Potasyum klorür
KF	Potasyum florür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HNO ₃	Nitrik asit
I_{corr}	Korozyon Akım Yoğunluğu
Mg	Magnezyum
MgO	Magnezyum oksit
MgO ₂	Magnezyum peroksit
Mg(OH) ₂	Magnezyum hidroksit
ml	Mililitre
Mn	Mangan
mV	Milivolt
n	Alınan-verilen elektron sayısı
NaCl	Sodyum klorür
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
Nd	Neodim
Ni	Nikel
Pt	Platin
s	Saniye
Sn	Kalay
t	Zaman
T4	Doğal yaşlandırma ısıtma işlemi

T6	Suni (yapay) yaşlandırma ısıı işleml
V	Volt
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum
μ	Mikron
ΔG	Toplam serbest enerji değışimi
316L	Düşük karbonlu paslanmaz çelik

Kısaltmalar

A	Amper
CE	Karşıı elektrot (Counter Electrode)
CR	Korozyon hızı (Corrosion rate)
EDS	Enerji Dağılımlı Spektrometre
EEC	Elektriksel Eşdeğer Devre (Electrical equivalent circuit model)
EIS	Elektrokimyasal İmpedans (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
HT	Homojenleştirme ısıı işleml
OCP	Açık Devre Potansiyeli (Open Circuit Potential)
PDS	Potansiyodinamik Polarizasyon (Potentiodynamic scanning)
RE	Referans Elektrot
SCC	Gerilmeli Korozyon Kırılması (Stress Corrosion Cracking)
WE	Çalışma Elektrotu (Working Electrode)
W	Watt

1. GİRİŞ

Neredeyse hayatımızın tüm alanlarında kullanılan mekanizmalar metal malzemeler içermektedir. Endüstri kollarının tamamında kullanılan metal malzemelerin kullanım alanlarına uyumlu, uzun ömürlü ve verimli olması istenmektedir. Günümüz sanayi koşullarında üretim yapılırken kullanılabilecek malzemenin mukavemeti, düşük yoğunluğu, kolay işlenebilirliği, ham madde ve enerji kaynaklarının korunabilirliği göz önüne alınırken, bunun yanı sıra korozyon direncinin sağlanması da ön plana çıkmaktadır.

Magnezyum alaşımları korozyon direnci haricinde yukarıda sayılan bu koşullara uyan yoğunluğu en düşük metal malzemedir. Magnezyum alaşımlarının korozyon direnci üzerinde yapılan çalışmaların olumlu sonuç vermesi durumunda otomotiv, uçak ve uzay endüstrisinde kullanılabilecek vazgeçilmez bir malzeme potansiyeline sahiptir. Magnezyumun en çok yararlanılan yanı, belki de sahip olduğu bu yüksek spesifik mukavemet (mukavemet/yoğunluk) özelliğidir. Saf halde mekanik özellikleri oldukça düşük olmasına karşın özellikle alüminyum (Al), çinko (Zn) ve manganla (Mn) alaşımlandığında, bu özellikler belirginlik kazanmaktadır (Song ve Atrens, 1999; Chuvil'deev ve ark., 2004; Zeng ve ark., 2006).

Hafifliği yanında, tamamen geri dönüşebilir olması, iyi sönümleme kapasitesi ve ısıyı çok iyi dağıtması, yüksek şekillendirme kabiliyeti ve yüksek darbe dayanım özellikleri sergilemesi magnezyum alaşımlarını özellikle otomotiv endüstrisi için oldukça avantajlı bir malzeme gurubu haline getirmiştir. Magnezyum konusunda halen dünya çapında yürütülmekte olan alaşımlama çalışmalarında hedeflenen, otomobil motor bölmesindeki sıcaklıklarda yeterli sürünme direncine sahip, aynı zamanda korozyon direnci yüksek ekonomik alaşımlar geliştirmektir (Kainer, 2003; Duygulu ve ark., 2006). Magnezyumun bazı önemli özellikleri diğer metallerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.1'de sunulmuştur (Shackelford ve James, 2001).

Magnezyum alaşımları otomobillerde, uçaklarda ve uzay endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve taleplerindeki ilgi devamlı artış gösteren metal

alaşımlarıdır. En yaygın alaşımlar, mekanik özellikleri iyi tespit edilen Al-Mn (AM50, AM60 gibi) alaşımları ile Al-Zn (AZ31, AZ91 gibi) alaşımlarıdır. Yüksek sıcaklıktaki iyi sürünme direncine sahip olan diğer Mg alaşımları ise nadir elementler ile (WE54, WE43 gibi) alaşımlanan metaller oluşturulmaktadır (Zucchi ve ark., 2006).

Çizelge 1.1. Magnezyumun diğer yaygın metaller ile karşılaştırmalı özellikleri (Shackelford ve James, 2001)

Özellik	Mg	Al	Cu	Zn	Fe
Özgül ağırlık (gr/cm^3)	1.74	2.70	8.94	7.10	7.87
Elektriksel direnci ($ohm.mm^2/m \times 10^2$)	4.46	2.66	1.68	6.0	9.8
Isı iletkenliği ($cal/cm^2.cm.s.^{\circ}C.$)	0.37	0.52	0.92	0.27	0.19
Isıl genleşme katsayısı ($mm/mm.^{\circ}C \times 10^{-6}$)	25.7	24.0	16.7	33.0	11.9
Ergime sıcaklığı ($^{\circ}C$)	651	660	1083	420	1535
Yanma ısısı ($Kcal/kg$)	6000	6970	–	1270	1600

Günümüzde teknolojinin ilerlemesine paralel olarak malzemelerden istenen özellikler de değişmektedir. Buna bağlı olarak malzemeler çeşitli işlemlerden geçirilerek korozyon direnci, dayanımı ve ortama uyum gibi özellikleri olumlu yönde değiştirilebilmektedir. Bu çalışmalar özellikle magnezyum ve alaşımlarına çeşitli ısıl işlemler uygulayarak korozyon duyarlılığını azaltmaya odaklanmıştır (Chang ve ark., 2007). Magnezyum alaşımlarının üretim süreçleri ve mekanik özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına karşın bu malzemelerin korozyon davranışı üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Bu durum magnezyum alaşımlarının kullanılabileceği alanların büyük bir bölümünde alüminyum alaşımlarının ağırlıklı olarak kullanılmasına sebep olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı: TÜBİTAK MAM, Malzeme Enstitüsünün yürüttüğü Sürekli Levha Döküm Teknolojisi projesi kapsamında, Kütahya’da kurulan Sürekli Döküm Hattında üretilen AM50 ve AM60 Mg alaşımı levhaların ve üretim sonrası uygulanan homojenleştirme ısıl işleminin, alaşımların korozyon davranışı üzerine etkilerini araştırmaktır.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Al-Mn Esaslı Magnezyum Alaşımlarında Karşılaşılan Korozyon Türleri

Magnezyum (Mg) alaşımları özellikle metalik impuriter içerdikleri ya da klor iyonlarınca zengin (agresif) ortamlara maruz kaldıkları zaman korozyon açısından oldukça zayıftırlar. Ancak, genellikle üzerlerinde oluşturdukları koruyucu oksit tabaka nedeniyle pek çok endüstriyel ve korozif ortamda atmosferik korozyona karşı orta karbonlu çelikten çok daha dayanıklıdırlar (Song ve Atrens, 1999; Gallaccio ve Cornet, 1960). AZ91 gibi döküm alaşımlarının korozyon direnci bazı Al alaşımları ve çelik ile karşılaştırıldığında çok daha iyidir. Genel olarak, Mg alaşımlarının korozyon hızı alüminyum (Al) ile orta karbonlu çelik arasında yer alır. Hatta bazı durumlarda Al'dan daha iyidir.

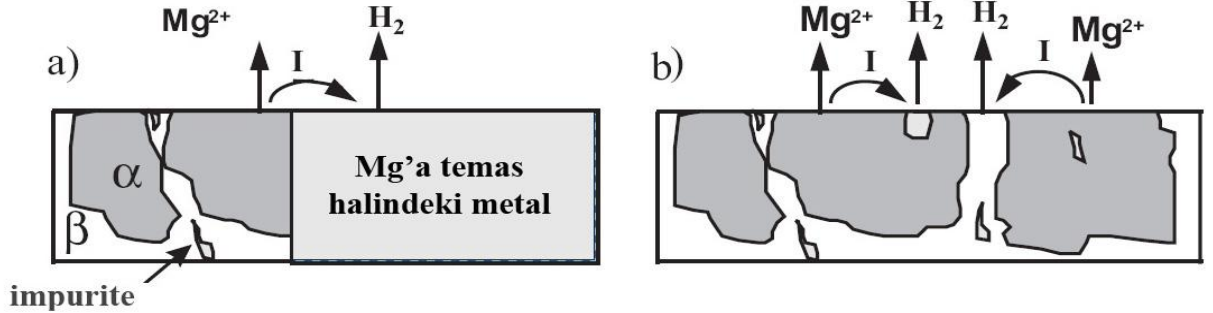
Tunold ve ark., (1977) yaptıkları çalışmada, Mg alaşımlarının korozyonunun üniform korozyon şeklinde geliyorken ticari saflıktaki saf magnezyumun genellikle tanelerarası (transgranular) korozyona maruz kaldığını bulmuşlardır. Benzer şekilde, Makar ve Kruger'de (1990) saf Mg'nin korozyonunun üniform olmadığını rapor etmişlerdir.

Chang ve ark., (2007) T4 (doğal yaşlandırma) ve T6 (suni yaşlandırma) ısıt işlemleri görmüş Mg-%3Nd-%0.4Zr alaşımlarının %5 NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışını ağırlık kaybı ve elektrokimyasal teknikleri kullanarak araştırmışlardır. Elektrokimyasal testlerde potansiyodinamik polarizasyon (PDS) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini benimsemişlerdir. Ağırlık kaybı sonuçlarına göre ısıt işlem görmeyen numunenin korozyon direncinin yaşlandırılmış numunelere göre daha iyi olduğunu bulmuşlar, ısıt işlem görmüş numunelerde ise doğal yaşlanmış numunenin suni yaşlandırılmış numuneye oranla daha yüksek korozyon direnci sergilediğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, ısıt işlem görmemiş numunenin yüzeyinde kompakt bir koruyucu film bulunduğunu, ısıt işlem görmüş numunelerde ise lokalize (çukurcuk) korozyonun oluştuğunu ve numune yüzeylerinde beyaz renkli korozyon ürünlerinin biriktiğini tespit etmişlerdir. Yaptıkları mikroyapı incelemelerinde, korozyonun ısıt işlem görmeyen numunede $Mg_{12}Nd$ bileşiklerinin etrafında, yaşlandırılmış alaşımlarda ise numune içerisindeki zirkonyumca (Zr) fakir

bölgelerde geliştiğini belirtmişlerdir. Bu sonuçları elektrokimyasal tekniklerle de doğrulamışlardır. Bu çalışma Mg alaşımlarının ısıtılma işlemi ile korozyon dirençlerinin değişebildiğini açığa çıkarması bakımından önemlidir.

Zeng ve ark., (2006) magnezyum alaşımlarının korozyonu üzerine yaptıkları araştırmada, bu alaşımlarda görülebilecek korozyon tiplerini şu şekilde bildirmişlerdir: i) galvanik korozyon, ii) çukurcuk korozyonu, iii) tanelerarası korozyon, iv) filiform korozyon, v) çatlak korozyonu, vi) gerilmeli korozyon ve vii) yorulmalı korozyon. Bu kapsamlı araştırma çalışmasında yukarıda ifade edilen korozyon türlerinin magnezyum ve alaşımları üzerindeki etkileri kısaca şu şekilde özetlenmiştir:

i. **Galvanik korozyon:** Mg alaşımları galvanik korozyona karşı oldukça duyarlıdır. Çalışmalar saf magnezyumun, alaşım elementleri ile bir araya gelmesi durumunda galvanik bozulmalarının kaçınılmaz olduğunu göstermiştir. Galvanik korozyon genellikle Mg ile birlikte bulunan katotların ağır lokalize korozyona maruz kalmaları durumunda gözlemlenmektedir. Bu korozyonun şematik olarak gösterimi Şekil 2.1’de görülebilir. Mg’ye dışarıdan temasta bulunan soy metaller ya da Mg alaışımının kendi bünyesinde bulunan ikincil fazlar ya da impurite katot olarak görev yapabilmektedirler.

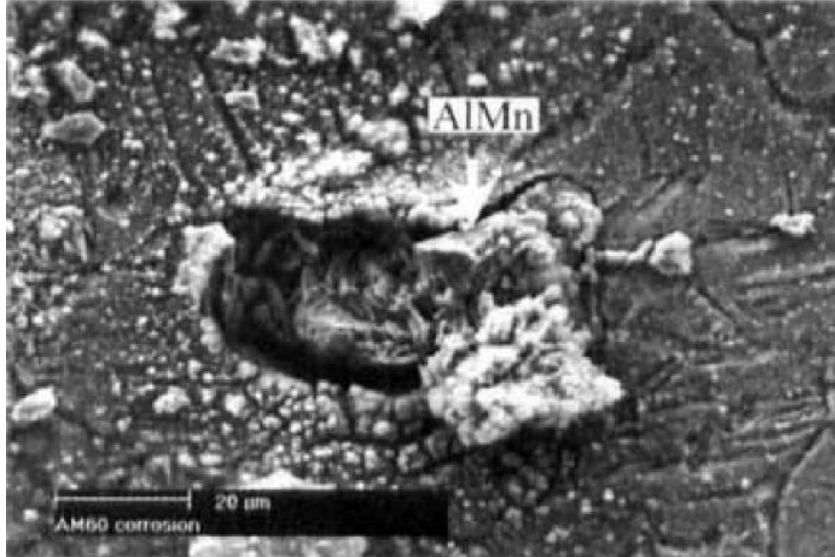


Şekil 2.1. Mg'nin a) harici ve b) kendi bünyesinden kaynaklanan galvanik korozyonu (Song ve Atrens, 1999).

Özellikle Ni, Fe ve Cu gibi elementlerin Mg içerisine katılması durumunda bu alaşım elementlerinin yapı içerisinde etkin katotlar olarak hareket ettikleri ve şiddetli galvanik korozyona sebep olabilecekleri bildirilmektedir. Buna mukabil, Al, Zn, Cd, Sn gibi metallerin hidrojene göre daha yüksek bir aşırı potansiyele sahip olmaları nedeniyle Mg için daha az galvanik etkiler oluşturduğu ifade edilmektedir (Froats ve ark., 1987).

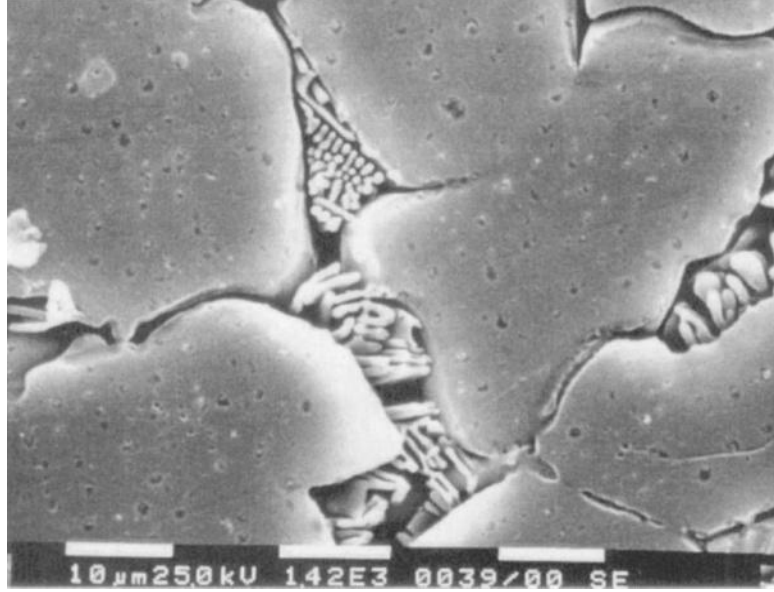
Özellikle AM50 ve AM60 magnezyum alaşımlarının sade karbonlu çelik, 316L paslanmaz çelik, pirinç ve alüminyum alaşımları ile birleşmesi durumunda yapı içerisinde Mg'nin anot olarak hareket ettiğini ve korozyon hızının ortaya çıkan galvanik etkiler nedeniyle arttığını göstermektedir. Yine bu çalışmalarda AM50 alaşımının galvanik etkisinin AM60 alaşımına göre daha fazla olduğu ve galvanik etkilerin uygun metal seçimi, iyi bir dizayn ve uygun kaplamalar ile önemli oranlarda azaltılabileceği ifade edilmektedir. Galvanik korozyon hızı ortamın yüksek iletkenliğe sahip olması, anot ve katot bileşenleri arasındaki büyük potansiyel farklılıklar, katot/anot oranının yüksek olması, anot–katot arası mesafelerin küçük olması durumunda artmaktadır.

ii. **Çukurcuk (lokalize, pitting) korozyonu:** Magnezyum doğal olarak pasif bir metaldir ve klor içerikli bir ortama maruz kaldığı zaman potansiyel, açık devre potansiyeline (serbest potansiyel, E_{ocp}) ulaştığı zaman çukurcuk korozyonu oluşmaya başlar. Yapılan gözlemler korozyon çukurlarının $Mg_{17}Al_{12}$ (β fazı) ve AlMn gibi ikincil faz parçacıklarının bitişiğindeki bölgelerde başladığını açığa çıkarmıştır. Alaşım içerisindeki AlMn, AlMnFe, $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Cu gibi bileşenler katot bunların etrafını saran magnezyum ise anot olarak hareket etmektedir. Örneğin %3.5'luk NaCl çözeltisine batırılmış AM60 alaşımında çukurcuklar AlMn partikülleri etrafında oluşmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. %3.5 NaCl çözeltisi içerisindeki AM60 magnezyum alaşımında oluşan çukurcuk morfolojisi (Zeng ve ark., 2006).

iii. **Tanelerarası (transgranular) korozyon:** İkincil fazlar magnezyum tane sınırlarında çöktüğü için bu noktalarda tanelerarası korozyon oluşabilmektedir. Konu üzerine yapılan çalışmalar göstermektedir ki; yapı içerisindeki metallerarası faz ve bileşikler tanelerarası korozyon duyarlılığını arttırmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, magnezyum alaşımlarının özellikle %3.5 NaCl ortamına maruz kalmaları durumunda alaşımın elektrolitle ilk temasından itibaren tane sınırlarında tercihli olarak korozyona başladığı ve bu korozyonun genellikle lokalize saldırılar şeklinde gerçekleştiğini göstermiştir (Valente 2001; Ghali ve ark., 2004). Yapılan mikroskobik incelemeler bu tip korozyonun tane sınırları boyunca ilerleyerek derinlemesine ve dar aralıklar şeklinde geliştiğini göstermiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. WE43-T6 magnezyum alaşımında tanelerarası korozyon (Valente, 2001).

Bazı çalışmalarda ise (Song ve Atrens, 1999; Makar ve Kruger, 1993), Mg alaşımlarının pek çoğunun tanelerarası korozyona karşı hemen hemen dirençli oldukları ve korozyonun tane sınırları boyunca ilerlemediği vurgulanmaktadır, yazarlar bunun sebebini ise; tane sınırı fazlarının tane içlerine göre katodik davranış sergilemelerine bağlamaktadırlar.

iv. **Filiform (kabuk altı) korozyon:** Konu üzerine çalışan bilim insanları (Zeng ve ark., 2006; Dexter, 1987; Ghali, 2000), filiform korozyonun metal yüzeyi üzerindeki yayılımına aktif galvanik hücrelerin sebep olduğunu, bu korozyon türünün genellikle çelik, alüminyum ve magnezyum alaşımları gibi metal yüzeyleri üzerinde

meydana geldiğini bildirmişlerdir. Filiform korozyon iyi bilindiği gibi lokalize korozyonun bir türüdür ve yukarıda bahsedilen çalışmalarda çukurcuk korozyonu başlamadan önce ortaya çıktığı ve çözeltinin oksijen ve klor iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak etkisinin değişebildiğini göstermiştir. Kabuk altı (filiform) korozyon aralık korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir ve genellikle metal yüzeyinde bulunan kaplama tabakaları altında gerçekleşir. Bu nedenle kaplanmamış saf Mg'de bu tür bir korozyon görülmemektedir.

v. **Aralık (crevice) korozyonu:** Aralık korozyonunu çatlakta suyun tutulması, buharlaşmanın etkisiz hale getirilmesi genişleme periyotları üzerinde dar bir zamanda metalin korozyonunun ilerlemesi olarak tanımlamışlardır. Saldırı formuna rağmen dar boşluklarda yarık korozyonu gibi görünen korozyon tiplerinin yarık korozyonu olmadığını bildirmişlerdir (Song ve Atrens, 1999; Makar ve Kruger, 1993). Aralık korozyonu ise Mg alaşımlarında pek görülmemektedir. Çünkü, magnezyumun korozyonu oksijen konsantrasyon farklılıklarına oldukça duyarsızdır (Song ve Atrens, 1999; Makar ve Kruger, 1993; Ghali ve ark., 2004).

vi. **Gerilmeli korozyon:** Gerilmeli korozyon kırılması özellikle mühendislik uygulamalarının çalışma şartları altında ortaya çıkabilmektedir. Konu üzerine yapılan çalışmalar özellikle haddelenmiş, ekstrüde edilmiş ve döküm yoluyla elde edilmiş magnezyum alaşımlarının gerilmeli korozyon kırılmasına oldukça duyarlı olduklarını göstermiştir. Magnezyum alaşımlarının gerilmeli korozyonunun özellikle nemli hava, yüksek saflıktaki su, NaCl, Na₂SO₄, H₂SO₄, KF, KCl, HNO₃ ve hidrojen klorid gibi çözeltilerinde oluşabildiği bildirilmiştir (Zeng ve ark., 2006; Winzer ve ark., 2005). Alüminyum içeren magnezyum alaşımlarının özellikle hava, distile edilmiş su ve klorid içeren çözeltiler içerisinde gerilim korozyonuna karşı oldukça duyarlı olduğu bildirilmiştir. Kırılma morfolojisi bakımından gerilmeli korozyonun iki çeşidi mevcuttur. Biri tanelerarası gerilmeli korozyon kırılması diğeri taneleriçi gerilmeli korozyon kırılmasıdır. Magnezyum alaşımlarının pek çoğu genellikle tanelerarası gerilmeli korozyon kırılmasına maruz kalmaktadır. Yapılan çalışmalar, tanelerarası gerilmeli korozyonun, matris içerisinde var olan herhangi bir çökeltiyle ilişkili olmadığını söylerken, taneleriçi gerilmeli korozyonun özellikle matris içerisinde tane sınırlarında çökelmiş olan Mg₁₇Al₁₂ gibi katodik fazların oluşturduğu lokalize galvanik saldırılarla ilişkili olduğunu göstermiştir (Zeng ve ark., 2006).

vii. Yorulmalı korozyon: Henüz net bir bilginin ileri sürülemediği yorulmalı korozyonla ilgili verilerin birçoğunun yorulma ömrüyle yakından ilgili olduğu görülmektedir. Yorulma mukavemeti, tane boyutu küçülüyorken artmaktadır. Pek çok deneysel sonuç sodyum klorür gibi koroziv çözeltilerde malzemenin yorulma ömrünün veya yorulma mukavemetinin önemli oranda azaldığını göstermektedir (Ghali ve ark., 2004). Ayrıca, koroziv bir ortamın ekstrüze edilmiş magnezyum alaşımlarının yorulma ömrünü döküm magnezyum alaşımlarına göre fark edilir derecede kısaltabileceği tespit edilmiştir. Ekstrüze edilmiş AM60 alaşımının yorulmalı kırılma başlangıcının AlMn parçacıklarıyla ilişkili olduğu görülmüştür. Bu alaşımlarda açık havada yorulmalı kırıklar, AlMn parçacıklarında ortaya çıkıyorken sulu çözeltilerde korozyon çukurları bu parçacıklar üzerinde sınırlanmaktadır (Zeng ve ark., 2006).

viii. Yüksek sıcaklık korozyonu: Yüksek sıcaklıklarda, magnezyumun oksidasyon hızı zamanın lineer bir fonksiyonu şeklindedir ve Mg üzerindeki koruyucu olmayan oksit tabakasının gelişmesine neden olmaktadır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça bu hız (oksidasyon hızı) artmaktadır. Al ve Zn gibi pek çok alaşım elemanı da bu oksidasyon hızını artırmaktadır. Magnezyum alaşımları üzerine literatürde yaygın olarak bulunan bilgiler, bu alaşımların korozyonunun kullanıldığı yere (atmosfere açık ya da kapalı) ve havadaki nem miktarına göre farklılık gösterdiğini göstermektedir (Song ve Atrens, 1999).

Magnezyum alaşımların korozyon dayanımlarının arttırılması konusundaki önemli gelişmeler 1980'li yıllarda meydana gelmiştir. Son yıllarda ise, AZ91HP ve WE54 (Mg-5.2Y-3.5Re-0.5Zr) gibi yüksek korozyon dayanımına ve deformasyon kabiliyetine sahip magnezyum alaşımları geliştirilmiştir ve bu şekilde otomobil parçalarındaki korozyon problemi büyük ölçüde ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır (Zeytin, 2000; Yavuz ve ark., 2009). Yüksek saflıktaki Mg alaşımları sergiledikleri iyi korozyon dirençleri nedeniyle nükleer endüstri alanlarında kullanılmaktadırlar. AZ81, AZ63 ve AM60 gibi diğer alaşımların kullanımı ise korozyon performanslarının iyileştirilmesiyle artacaktır.

2.2. Korozyon Davranışlarını Etkileyen Faktörler

2.2.1. Alaşım elementlerinin etkisi

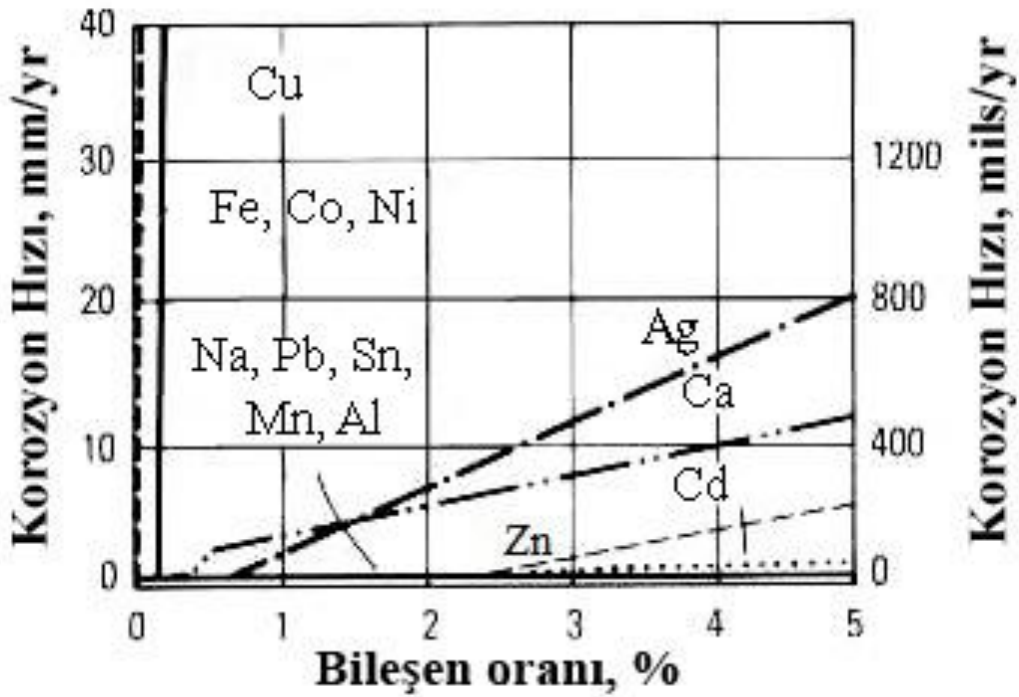
Magnezyumun alaşımlanmasında kullanılan başlıca elementler Al, Zn, Mn ve benzer gruplardır. Fe, Co, Ni ve Cu elementleri ise magnezyum alaşımlarının korozyonu için zararlıdır. Tüm bu alaşım elemanlarının eşik sınır değerleri Mg'nin lokalize korozyonu üzerinde oldukça önemli etkilere sahiptir. Bu alaşım elemanlarının oluşturduğu çoğu katodik karakterli impuritelere yada çökeltile mikro, sub-mikro lokal pillerin (korozyon hücrelerinin) oluşumunda görev alırlar. Özetle yapılan çalışmalar Na, Si, Pb, Sn, Mn ve Al alaşımları için %5'in altında bulunmaları halinde Mg'nin korozyon davranışı üzerinde ihmal edilebilir bir etki bıraktığını, ancak, Fe, Ni, Co ve Cu'nun ise çok düşük konsantrasyonlarda olsalar bile oldukça zararlı etkiler ortaya çıkardıklarını göstermektedir (Danielson, 2001). Örneğin %5 lik NaCl çözeltisindeki AZ91, AZ61 ve AZ31'in korozyon hızları Al içeriğinin azalmasıyla artmaktadır (Song ve Atrens, 2003).

Mikro yapıda segregasyon kompozisyonu korozyon davranışları üzerinde önemli etkiye sahiptir. Örneğin, Mn içeren AM50 ve AM20 magnezyum alaşımlarının korozyon testleri, çukurcukların düşük Al içeren alanlarda başladığını göstermektedir. Bu bölgelerinden başlayan çukurcuk korozyon ilerlemesi genellikle yüksek Al segregasyonunun bulunduğu alanlara ulaşınca durur (Song ve Atrens, 2003).

Mn magnezyum alaşımlarının korozyon direncini iyileştirebilir; fakat bu durum her zaman geçerli değildir. Magnezyum alaşımlarının korozyon hızı alaşımın Fe oranı ve Fe/Mn oranına bağlıdır. Daha düşük Al/Mn oranlı ve ikili Al-Mn fazı daha yüksek alaşımlar katodik potansiyele sahiptir. Bununla birlikte Mg-Al alaşımları içine Al-Mn ve Al-Mn-Fe intermetalik fazını oluşturmak için Mn eklendiği zaman korozyon hızı artar (Song ve Atrens, 2003).

Yapılan çalışmalar, Mg alaşımı içerisindeki Al oranının %1'den %8'e artırılıyorken gerilmeli korozyon kırılma duyarlılığının arttığını göstermektedir (Zeng ve ark., 2006). Ayrıca, artan Zn içeriğinin de gerilmeli korozyon kırılma duyarlılığını arttırdığı bilinmektedir.

Şekil 2.4'te 14 farklı alaşım elementinin NaCl çözeltisi içerisinde magnezyumun korozyon performansı üzerine etkisini göstermektedir (Froats ve ark., 1987). Bu şekilden de görülmektedir ki kadmiyum, çinko, kalsiyum ve gümüş elementleri magnezyumun korozyon hızını orta düzeyde etkilemesine karşın, demir, nikel, bakır ve kobalt gibi elementler oldukça zararlı etkiye sahiptirler. Magnezyumun korozyon direnci üzerine en az zararlı etkiye sahip alaşım elementlerinin ise Al, Mn, Na, Si, Pb olduğu yine dikkati çeken diğer bir noktadır. Bu tez çalışmasında da Mg levhaların alaşımlanmasında korozyon bakımından en az etkili olan bu alaşımlardan Al ve Mn tercih edilmiştir.



Şekil 2.4. %3 NaCl içeren çözelti içerisinde Mg'nin korozyon hızı üzerine alaşım elementlerinin etkisi (Froats ve ark., 1987).

2.2.2. Mikroyapı ve ikincil fazların etkisi

β fazı matrikse göre daha katodiktir dolayısıyla mikroyapıdaki hacimsel oranına ($f=V_{\beta}/V_{\alpha}$) bağlı olarak Mg alaşımlarının korozyonu üzerinde önemli bir rol oynar. Bu faz yalnızca bir korozyon bariyeri olarak değil yapı içerisinde bir katot olarak galvanik korozyona da sebep olabilmektedir (Song ve Atrens, 1999). Şayet f oranı düşükse, β

fazı bir katot olarak hareket eder ve α -Mg matriksinin genel korozyonunu hızlandırabilir. Şayet β fazı yüksekse β fazı genel korozyonu engelleyen bir bariyer olarak hareket edebileceği bildirilmiştir (Song ve Atrens, 1999).

Eliezer ve ark., (2003) yaptıkları araştırmalar sonucunda Mg alaşımlarının korozyon oranlarının demir içeriği ve Fe/Mn oranıyla ilgili olduğunu, daha düşük Al/Mn oranlı ve Al-Mn ikili fazı daha yüksek katodik potansiyele sahip olduğunu saptamışlardır. Bununla birlikte, Mg-Al alaşımları içerisinde Mn katıldığı zaman, yapı içerisinde Al-Mn-Fe ve Mg-Al metallerarası faz oluşturduğu için korozyon hızını artırır.

Mg-Al alaşımlarında sıklıkla gözlemlenen metallerarası bileşiklerin korozyon potansiyelleri Mathieu ve ark., (2003) tarafından Çizelge 2.1'deki gibi sunulmuştur. Buna göre Al-Mn metallerarası fazının korozyon potansiyeli $Mg_{17}Al_{12}$ metallerarası fazınınkinden daha yüksektir. Diğer bir ifade ile korozyon açısından Al-Mn fazı $Mg_{17}Al_{12}$ fazından daha zararlıdır. Örneğin %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde bir korozyon çukurcuğu oluşumuna β fazından daha ziyade Al-Mn parçacıkları sebep olmaktadır (Çizelge 2.1). Al-Mn ve β fazına ek olarak, magnezyum alaşımları içerisindeki diğer zararlı katodik fazlar Song ve Atrens (2003) tarafından sunulmuştur (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Mg alaşımlarında sık rastlanan ikincil fazların NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon potansiyel değerleri (Mathieu ve ark., 2003; Song ve Atrens 2003)

Faz	Korozyon Potansiyeli (V)
Mg	-1.55 / -1.65
AlMn	-1.28
Al ₆ Mn	-1.52
Al ₄ Mn	-1.45
Al ₈ Mn ₅	-1.25
$Mg_{17}Al_{12}$ (β)	-1.31 / -1.20
Al ₈ Mn ₅ (Fe)	-1.20

Günümüzde magnezyum alaşımlarının korozyon dayanımını artırmak amacıyla ya yüksek saflıkta magnezyum alaşımları üretilmeye çalışılmakta ya da bu alaşımların değişik kaplama yöntemleri ile (elektroliz, anotlama, kromatlama, konversion, keronite kaplamalar gibi) korunması yoluna gidilmektedir (Rudd ve ark., 2000; Anicai ve ark., 2005). Yüksek saflıkta impurite içermeyen Mg alaşımlarının üretimi oldukça pahalı ve

zor bir yöntemdir. Yukarıda adı sayılan kaplama yöntemlerinin ise birçok dezavantajları mevcuttur. Örneğin; anotlama çözeltileri, yoğunlukla kromat ve fosfat gibi sağlığa veya çevreye zararlı bileşenler içermektedir, keronite yöntemi ise genellikle hafif alaşımlar için uygulanan bir kaplama yöntemidir, konversion kaplamalarında da yüksek korozyon direnci sergileyen parçaların elde edilebilmesi için kaplama yapılacak Mg yüzeyinin çok hassas bir şekilde temizlenmiş olması gerekmektedir. Ayrıca, yapılan bu kaplamalar korozyona karşı pek çok durumda yalnızca geçici bir koruma sağlayabilmektedir (Duygulu ve ark., 2006).

2.3. Al-Mn Esaslı Magnezyum Alaşımlarının Avantaj ve Dezavantajları

Al-Mn esaslı magnezyum alaşımlarının birçok avantaj ve dezavantajları bulunmasına karşın bunlardan başlıcaları şunlardır (Duygulu ve ark., 2006; Kacar ve Öztürk, 2006; Kainer, 2003; Song ve Atrens, 1999; Üçüncüoğlu ve ark., 2008; Zeng ve ark., 2006):

Avantajları:

- Bütün metalik malzemeler içerisinde en düşük yoğunluğa sahiptir,
- Yüksek spesifik mukavemetleri vardır,
- Dökülebilirlik kabiliyetleri iyi olup, yüksek basınçlı kalıp dökümlerine uygundur,
- Yüksek kesme hızlarında talaşlı imalatla işlenebilirler,
- Kontrollü atmosfer şartlarında iyi kaynak edilebilirlik özellikleri sergilerler,
- Alaşımı oluşturan bileşenlerin saflık oranları arttıkça korozyon dirençleri iyileşir,
- Temin edilebilirlikleri kolay ve fiyatları diğer metallere göre daha düşüktür,
- Polimerik malzemelerle kıyaslandığında daha yüksek mekanik özellikler sergilerler, ayrıca geri dönüşebilirlik özellikleri bu malzemelere göre daha iyi olup elektrik ve ısı iletimleri ise oldukça yüksektir,
- Süneklilikleri diğer metallere oranla daha iyidir.

Dezavantajları:

- Elastisite modülleri düşüktür,
- Yüksek sıcaklıklardaki sürünme mukavemetleri sınırlıdır,

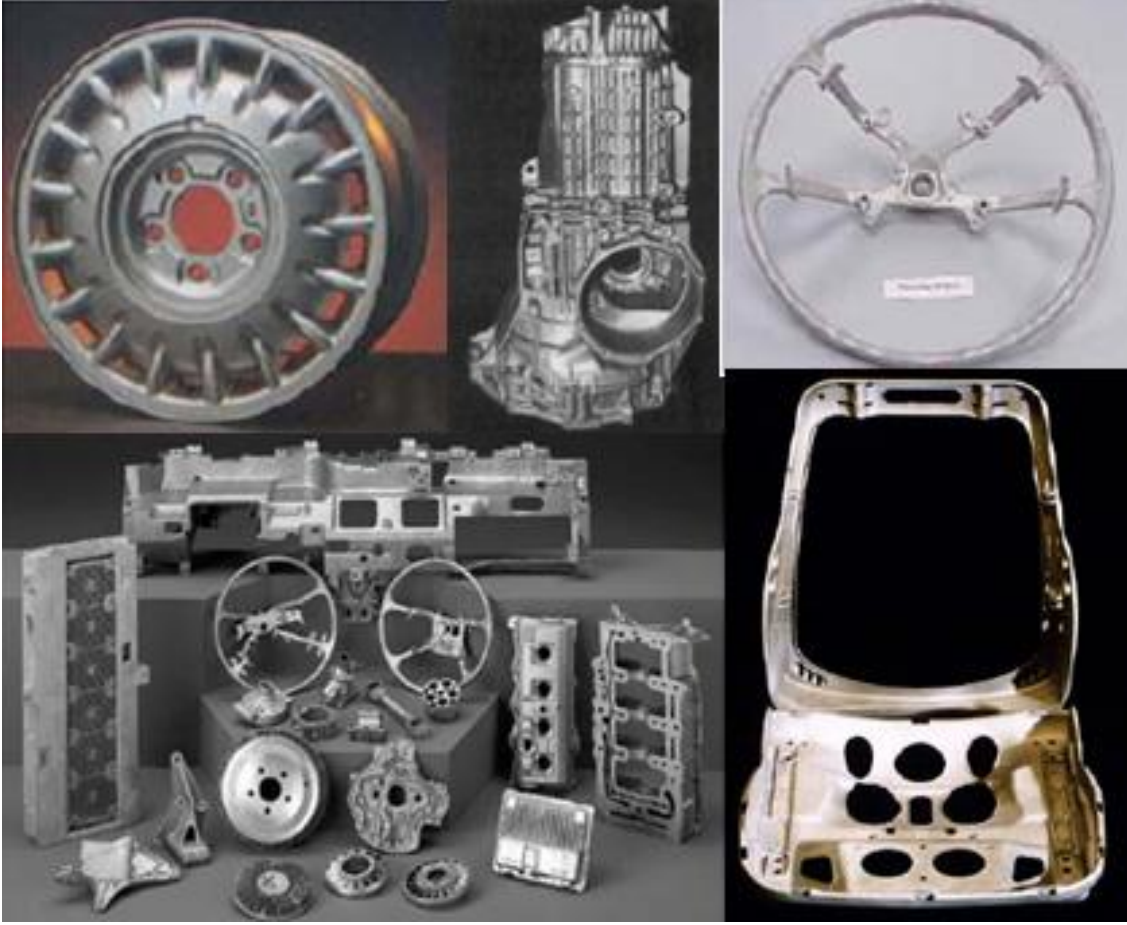
- Yüksek sıcaklık, oksidasyon ve mukavemet dirençleri düşüktür,
- Katılma esnasında bünyelerinde yüksek oranda kendine çekme gerilmeleri barındırırlar,
- Su ve nem ile temas ettiklerinde elektrokimyasal duyarlılıkları oldukça fazladır.

2.4. Al–Mn Esaslı Magnezyum Alaşımlarının Uygulama Alanları

Başta otomotiv ve havacılık sektöründe hafifliği dolayısıyla tercih edilen magnezyum alaşımlarının maliyet ve üretim koşullarının uzun süre sağlanamaması nedeniyle endüstriyel alanlarda kullanım potansiyeli bulması uzun zaman almıştır. Düşen maliyetler neticesinde magnezyum günümüzde hemen tüm endüstriyel alanlarda kendine yer bulmaya başlamıştır (Akdoğan, 2008).

Mn içeren AM serisi Mg alaşımları, yüksek toklukları ve enerji absorblama özellikleri sayesinde direksiyon simidi, tekerlek ve koltuk iskeleti yapımında kullanılmaktadırlar. Toprak alkali metalleri içeren alaşımlar olan WE ve Si içeren AS serisi alaşımları sürünmeye karşı dirençlidir ve 150-200°C'ye kadar olan sıcaklıklarda sürünme dirençleri nispeten yüksektir. Magnezyum döküm alaşımları otomobillerde direksiyon simidinden motor bloğuna kadar birçok parçada kullanım potansiyeline sahiptir (Duygulu ve ark., 2006).

Dişli kutusu, emme manifoldu, karter, yağ pompası gibi yüksek sıcaklıklarda çalışan parçaların üretimi için Mg alaşımları bir potansiyel oluşturmaktadır. İçten yanmalı motor bloklarında alüminyum, yüksek sıcaklıklara dayanımı ve yüksek mekanik gerilmeleri karşılayabilmesi nedeniyle yaklaşık 50 yıldır kendine yer bulmaktadır. Günümüzde ise dökme demirin yerini almaya başlamıştır. Ancak, alüminyum motor bloğu dökme demirden yapılarına göre % 66 hafifken, magnezyum blok % 75 daha hafiftir. Daha hafif olmasının yanında yüksek şok ve çökme dayanımı vardır. Ayrıca alüminyuma göre ses ve titreşimi daha iyi sönümleme kapasitesine sahiptir (Akdoğan, 2008). Magnezyum döküm alaşımlarından üretilmiş bazı otomobil parçaları Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Mg alaşımlarından üretilmiş otomobil parçaları (Duygulu ve ark., 2006; Akdoğan, 2008).

Son yıllarda, yakıt tüketiminde ekonomiklik sağlamak amacıyla toplam ağırlıkta düşüş yaklaşımı otomobil üreticileri için uyulması zorunlu olan ortak bir problem olmuştur. Çelik ve demir ürünlerinin yerine plastik, kompozit malzemeler, magnezyum ve alüminyum alaşımlarının kullanımı giderek artmaya başlamış, demir-çelik firmaları yüksek dayanım ve düşük ağırlık avantajı gösteren malzemelerle savaşmak durumunda kalmışlardır (Watari ve ark., 2007). Yüksek eğme dayancı ve bükülmezlik gerektiren kapı, kaput ve bagaj kapağı gibi geniş dış panel saclarında magnezyum alaşımlarının kullanımı çeliğe göre %50, alüminyuma göre %20 ağırlık kazancı sağlayabilecektir (Üçüncüoğlu ve ark., 2008).

Magnezyum konusunda halen dünya çapında yürütülmekte olan alaşımlama çalışmalarında hedeflenen, otomobil motor bölmesindeki sıcaklıklarda yeterli sürünme direncine sahip, aynı zamanda korozyon direnci yüksek ekonomik alaşımlar geliştirmektir (Duygulu ve ark., 2006). Magnezyum döküm alaşımlarının ileride daha

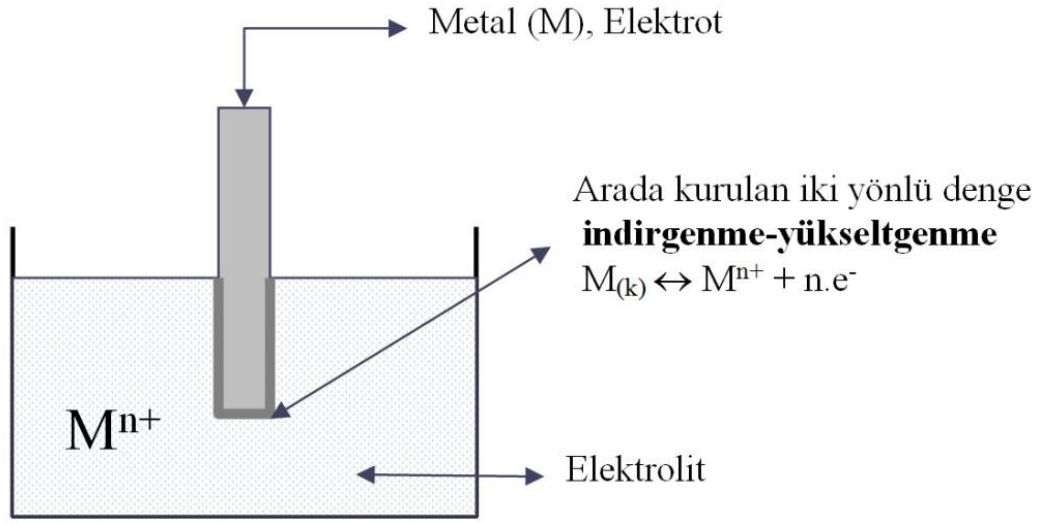
geniş kapsamlı kullanılabileceğine dair en iyi örneklerden biri de BMW firmasının yeni ürettiği magnezyum–alüminyum kompozit motor bloğudur. Bu, magnezyum alaşımlarının bir yüksek sıcaklık motor uygulamasında ilk kullanımıdır (Blawert ve ark., 2004). Metal matriksli kompozit magnezyum alaşımları da 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda motor elemanı ve hatta piston üretiminde kullanılabilmek potansiyeline sahiptir (Eliezer ve ark., 1998; Anonim, 2004).

Görülmektedir ki, Mg matriks içerisindeki intermetalik bileşenler, tane sınırları ve boyutları, safsızlaştırıcılar (impuriter) ve ısıt işlemler, Mg alaşımlarının korozyon performansı üzerinde büyük etkilere sahiptirler. Isıt işlemler intermetalik bileşenlerin mikro kimyasını ve matriks içerisindeki dağılımını değiştirerek bu alaşımların korozyon davranışını değiştirebilmektedir. Buna mukabil, alaşım elemanlarının oluşturduğu intermetalikler ve Mg alaşımlarının bozunma süreçleri üzerine yeterli çalışma bulunmamaktadır.

2.5. Korozyonun Elektrokimyasal Oluşum Süreci ve Çeşitleri

Korozyon: Metal ve alaşımlarının içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar geçirerek bozunmaları olayına korozyon denir.

Volta pillerinde (hücrelerinde) oluşan tepkimeler önemli elektrik kaynaklarıdır, bunlara benzer tepkimeler korozyon işleminin temelini oluşturur. Fakat korozyon tepkimeleri istenmeyen tepkimelerdir. Korozyon işlemi bu temel doğrultusunda şekil 2.6 ile açıklanabilir. Şekildeki gibi, bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırılırsa, çözeltiyle metal arasında hemen bir denge kurulur ve bu denge iki yönlüdür (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Yarı hücre (Uyar, 1995).

İki farklı elektrodu bir tel ile birleştirirsek, tam bir hücre elde etmiş oluruz (Şekil 2.7) böylece elektronlar; negatif yükü fazla olan elektrottan diğerine (daha az olana) doğru akarlar. Sonuçta anotta; oksidasyon sonucunda oluşan elektronlar, metalik tel üzerinden akarak katoda gider ve orada eş zamanlı olarak yürümekte olan katot reaksiyonunda (redüksiyon) harcanır. Elektrotlardaki bu reaksiyonları yürütücü kuvvet elektrotların potansiyelleri arasındaki farktır. Bu gerilim farkı; elektronlar için sürükleyici güç olduğundan genellikle hücrenin elektro motor kuvveti(emk) veya hücre gerilimi olarak adlandırılır. Birimi V veya mV'dir (Yalçın ve Koç 1997; 1999; Uyar, 1995; Çakır, 1990).

Belirli bir yarı hücrede yapılan ölçümde bulunan değerin aynı yarı hücrenin yer aldığı her elektrokimyasal hücrede kullanılmasının yararı düşünüldüğünde çok önemlidir. Böylece; birçok durumda hücre voltajının hesaplanması mümkün olacaktır. Bunu yapmak için; keyfi olarak seçtiğimiz bir yarı hücrenin gerilimini sıfır kabul ederiz. Daha sonra diğer yarı-hücreleri bu referansla karşılaştırırız. Herkesçe kabul edilen referans elektrot¹ hidrojen elektrottur. E^0 ile gösterilir (Uyar, 1995).

Standart hücre gerilimi ise; E^0_{pil} ile gösterilir. $E^0_{pil} = E_{anot} + E_{katot}$ şeklinde hesaplanır. Korozyon hücreleri pil hücrelerine benzer, bir pilin kendiliğinden akım üretmesi için E_{pil} 'in işaretinin (+) olması gerekir. Yani emk (+) olmalıdır. Şekil 2.7'de

¹ Elektrot potansiyellerini ölçmede kullanılırlar, potansiyelleri zamanla değişmeyen ve polarize olmayan elektrotlar olarak bilinirler.

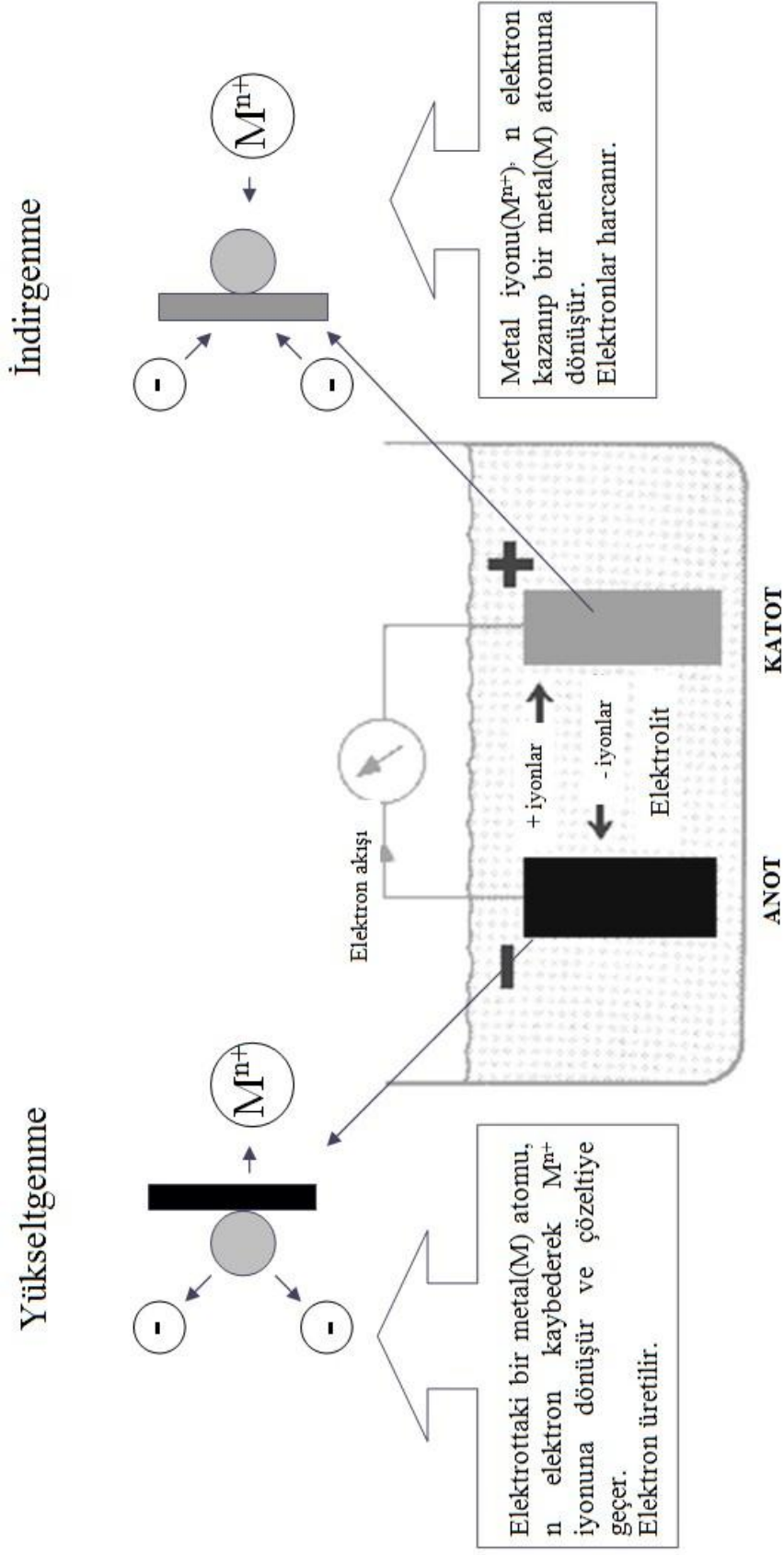
elektrokimyasal bir hücrenin şematik şekli görülmektedir. Bir metal ne derece aktif² ise, yani iyon haline geçme isteği ne derece yüksek ise o metalin korozyona uğraması da o derece kolay olur. Standart elektrolit potansiyelleri metallerin aktiflik durumu hakkında bir fikir verebilir. Bu amaçla elektrokimyasal gerilim dizisinden yararlanılır, bu gerilim dizisi korozyon eğilimini saptamak için kullanılır (korozyon hücresinin elektromotor kuvvetini ölçmek için kullanılır), dizinin yukarısındaki metaller aşağıdakilere göre örneğin çinko, bakır'a veya demir, hidrojen'e göre anodik tutum kazanırlar, başka bir deyişle standart elektrolit potansiyeli daha negatif olan metaller daha aktif sayılır. Çizelge 2.2'de elektrokimyasal gerilim dizisinin küçük bir kısmı verilmiştir (Uhlig, 1963; Uyar, 1995; Doruk, 1982; Yalçın ve Koç, 1999). Ancak metal yüzeyinin pasifleşmesi³ nedeniyle bu kuraldan sapmalar olabilir. Alüminyum alaşımları bu pasifleşmenin görüldüğü malzemelerdendir.

Çizelge 2.2. Elektrokimyasal gerilim dizisi (Yalçın, 1999; Uyar, 1995)

Element	İyon	Elektrot Potansiyeli (Volt)
Magnezyum	Mg ²⁺	-1.87
Alüminyum	Al ³⁺	-1.35
Demir	Fe ²⁺	-0.44
Kobalt	Co ²⁺	-0.29
Nikel	Ni ²⁺	-0.22
Hidrojen	H ⁺	0.00
Bakır	Cu ²⁺	+0.34
Altın	Au ³⁺	+1.3

² Korozyona uğramaya yatkın veya korozyona uğramakta olan metal.

³ Korozyona uğrayan bir elektrodun korozyon hızının azalması.



Şekil 2.7. Elektrokimyasal hücre (galvanik hücre, volta hücresi, iki yarı hücrenin birleşimi)

Korozyon mekanizmasına termodinamik açıdan bakarsak, bir volta hücresinde tepkime olması o hücrede bir elektriksel iş yapıldığı anlamına gelir (hücre işi); burada yapılan toplam iş;

$$W_{\text{elek.}} = n.F.E_{\text{pil.}} \text{ şeklinde hesaplanabilir.}$$

Pilde elde edilen elektrik enerjisi, o pilin elektrotlarındaki serbest entalpi azalışına eşit olacağından, $\Delta G = -n.F.E_{\text{pil}}$ şeklinde tanımlanabilir. Burada,

$$\Delta G = \text{Toplam reaksiyonun (anot+katot) serbest enerji değişimi (J)}$$

$$n = \text{Alınan-verilen elektron sayısı.}$$

$$F = \text{Faraday sabiti (96494 kulan)}$$

$$E_{\text{pil}} = e.m.k. (V)$$

O halde burada asıl amaç, iş miktarını hesaplamak değil, ölçülen hücre gerilimlerinden serbest enerji değişimini belirlemek olmalıdır. Bu halde, pilin kendiliğinden akım üretmesi için; $\Delta G < 0$ (-) yani $e.m.k. > 0$ (+) olmalıdır (Uhlig, 1963; Doruk, 1982; Çakır, 1990).

$E_{\text{pil}} > 0 \rightarrow (\Delta G < 0) \rightarrow$ Tepkime ileri yönde istemlidir, korozyon oluşur. (KOROZYON)

$E_{\text{pil}} < 0 \rightarrow (\Delta G > 0) \rightarrow$ Tepkime ters yönde istemlidir, korozyon oluşamaz. (BAĞIŞILIK)

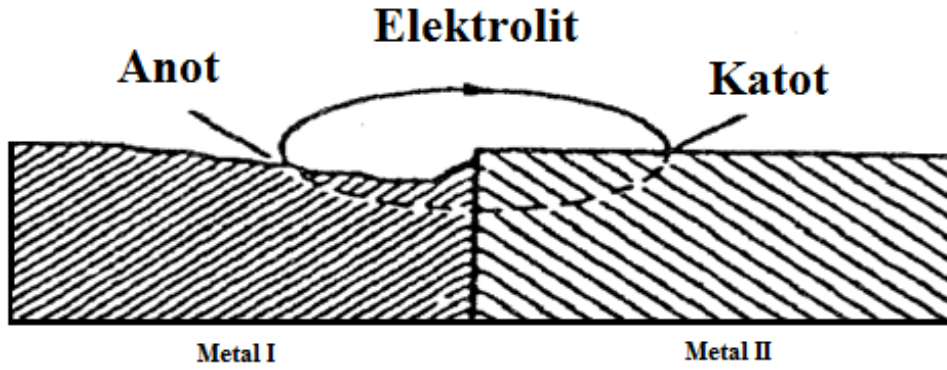
$E_{\text{pil}} = 0 \rightarrow (\Delta G = 0) \rightarrow$ Tepkime dengededir, korozyon oluşmaz. (PASİFLEŞME)

Metallerin korozyona uğramasının birden çok nedeni vardır. Metal ve alaşımlarında korozyon mekanik zorlamalar altında ve mekanik zorlanmasız olmak üzere iki şekilde oluşabilir. Kesin bir ayrım yapılamamasına karşın, bunlardan çatlak, gerilmeli, erozyonlu, yorulmalı ve aralık korozyonu genellikle mekanik zorlanmalar altında görülüyorken tanelerarası, galvanik, üniform ve çukurcuk korozyonu mekanik zorlanma olmaksızın da görülebilmektedirler. Aşağıda bu korozyon türleri kısaca tarif edilmiştir. Burada bahsedilen korozyon türleri metal ve alaşımlarında en sık rastlanan türlerdir.

Üniform korozyon (Homojen dağılımlı korozyon): Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Üniform korozyon sonucu metal

malzemenin kalınlığının her noktası aynı oranda korozyona uğrar. Eşit dağılımın başlıca kaynağı anodik ve katodik çevrelerin sürekli olarak yer değiştirmesidir. En yaygın görülen korozyon tipidir. Metal kaybı diğer korozyon türlerine göre çok yüksek olmasına karşın en az korkulan korozyon türüdür.

Galvanik korozyon: Birbiriyle temas halinde olan farklı türdeki metal ve alaşımların aynı ortama terk edilmesi halinde karşılaşılan korozyon türüdür. Galvanik korozyonun oluşumu temas halindeki metallerin sahip olduğu potansiyel farkın büyüklüğü ile ilgilidir. Temas halinde bulunan metallerden aktif olanı anodik tutum kazanarak hızlı bir şekilde korozyona uğrar, bu durumda daha soy olan metalin korozyonu yavaşlayacak ya da tamamen duracaktır.



Şekil 2.8. Aralarında potansiyel fark olan iki metal arasında meydana gelen galvanik korozyon (Anonim, 2010a).

Çukurcuk korozyonu (Pitting): Genellikle nötr ortamlarda bulunan metallerde korozyon olayının çok dar bölgelerde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan korozyon türüdür. Metal kaybının bu korozyon türünde üniform korozyona göre daha az olmasına karşın korozyon olayının tek bir noktada yoğunlaşması konstrüksiyonda ciddi tahribatlara yol açabilmektedir. Bununla birlikte çukurcuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması, dayanç kaybı yanında korozyonlu yorulma ve gerilimli korozyon olaylarının başlamasına neden olmaktadır. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile çukurcuk korozyonu en korkulan korozyon türlerinin başında gelir.

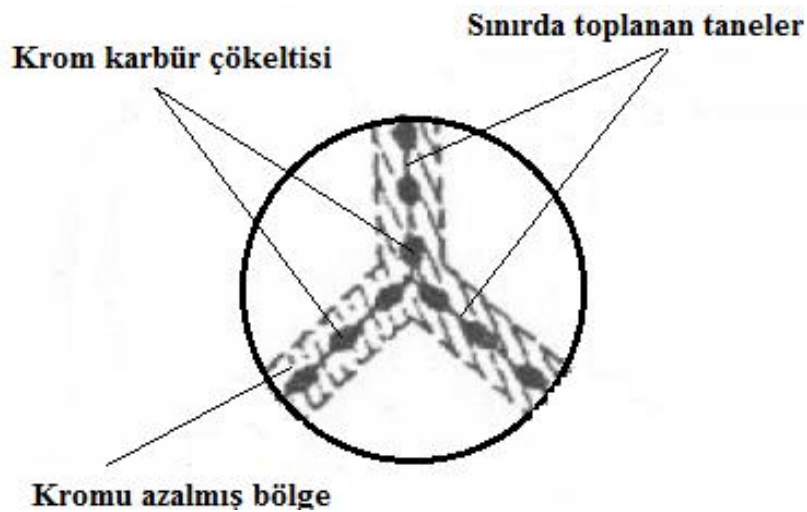
Aralık korozyonu: Makine parçalarının montajında yok edilemeyen dar bölgeler ve aralıklar içinde başlayan aralık korozyonu aralık içinde ve dışında yer alan

oksijen reaksiyonu ile başlar. Perçin, cıvata, conta gibi altı örtülü temas yüzeylerinde ve aralıklarda meydana gelen önemli bir korozyondur.

Seçici (Selektif) korozyon: Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirlerinden çok uzak olan metallere oluşan alaşımlardan birinin korozyona uğrayarak çözünmesi sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bakır-çinko alaşımlarında görülen çinko kaybı, dökme demirde ana yapının çözülmesi ile gelişen grafitleşme olayı bu korozyon çeşidine verilebilecek en iyi örnektir.

Tanelerarası korozyon (Kristallerarası korozyon): Bir malzemenin kristal yapısında, tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona tanelerarası korozyonu denir. Tanelerarası korozyonunun en belirgin özelliği çok küçük ağırlık kaybına karşın korozyon hızının tane sınırları yakınında çok yüksek değerlere ulaşmasıdır. Böylece malzemelerin kısa sürede tüm kesit alanı korozyona uğrayarak bozunmalarına yol açar.

Tanelerarası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür, örneğin, paslanmaz çelik yüksek sıcaklıklarda uzun süre ısıtılma tabi tutulur veya kaynak yapılırsa, Cr, C ile reaksiyona girerek tane sınırlarında kromkarbür'ler (Cr_{23}C_6) oluşturur. Dolayısıyla tane sınırları Cr'ce fakirleşir ve bu bölgeler Cr'ce zengin tane içleri ile bir galvanik çift oluşturarak çözünürler. Cr_{23}C_6 kendisi korozyona uğramaz. Ancak, tanelerarasındaki sınır bölgelerinde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf bir hale getirir (Doruk, 1982; Yalçın ve Koç, 1999).

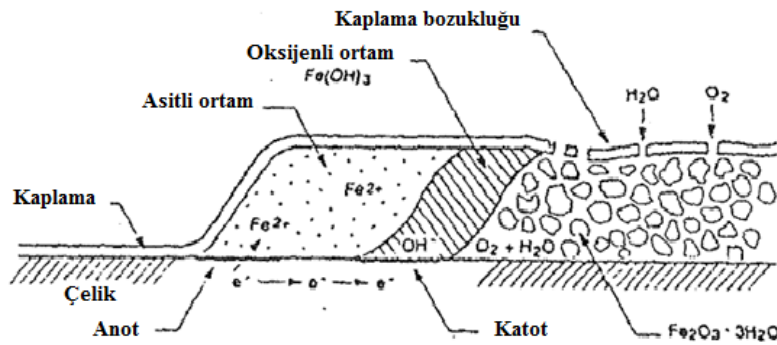


Şekil 2.9. Paslanmaz çelikte tanelerarası Cr_{23}C_6 çökeltisi (Yalçın ve Koç, 1999).

Gerilimli korozyon (Stress korozyonu): Aynı zamana rastlayan korozif ve mekanik etmenlerin yol açtığı bozunma türü olarak tanımlanabilen gerilimli korozyonun oluşabilmesi için; duyarlı bir malzeme, etken bir ortam, çekme gerilimi ve zaman koşullarının bir araya gelmesi gerekmektedir. Gerilimli korozyon tipinde bozunma parça yüzeyinde mevcut çatlaklar veya gerilim yoğunlaşmasına olanak sağlayan diğer geometrik düzensizliklerle başlar. Normal koşullar altında korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir plak oluşturduğu halde, gerilim altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur.

Erozyonlu korozyon: Malzeme yüzeyi ile ortam arasındaki bağıl hızın yüksek değerlere ulaştığı sistemlerde görülen bozunma çeşididir. Erozyonlu korozyon, durağan koşullara oranla metal kayıp hızının önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Malzemeye korozyon dayancını sağlayan yüzey tabakalarının uzaklaştırılması sonucu, durağan koşullar altında yeterli korozyon dayancına sahip malzemelerin hemen hepsi erozyonlu korozyona duyarlılık göstermektedir.

Filiform korozyonu: Aralık korozyonu ile benzerlik gösteren ve suya karşı bir ölçüde geçirgen maddelerle kaplanan metallerin, metal-kaplama ara yüzeyinde, köşe ve benzer düzensizliklerin bulunduğu yerlerde oluşan korozyon türüne filiform korozyon denir.



Şekil 2.10. Filiform korozyonu (Yalçın ve Koç, 1999).

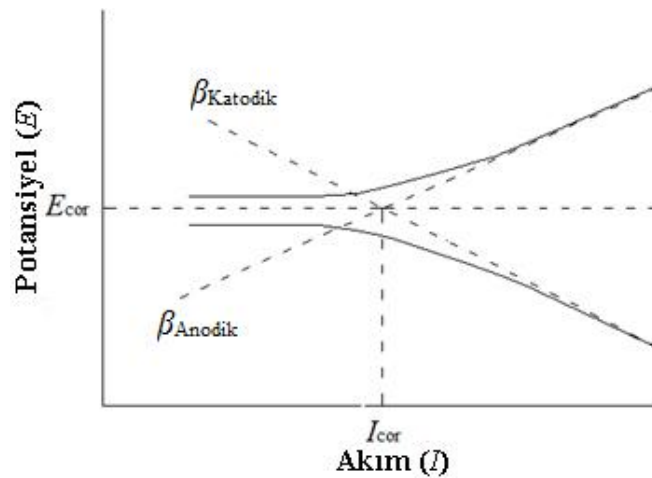
Çatlak korozyonu: Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltilerin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak

korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir.

2.6. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Deney numunelerinin elektrokimyasal olarak korozyon hızının belirlenmesi numune yüzeyindeki, anot ve katot yüzeyleri arasındaki akım farkına ulaşılmasıyla mümkün olmaktadır. Korozyon hızını belirleme yöntemlerinden “Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu” yönteminde de, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlediği akım, korozyon akımıdır. Korozyon akımı I_{corr} ve korozyon potansiyeli E_{corr} Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Korozyon hızının hesaplanmasında tafel eğimleri kullanılarak Stern ve Geary tarafından geliştirilen aşağıdaki bağıntı kullanılarak korozyon akım yoğunluğu belirlenebilir. Yapılan çalışmalar polarizasyon direnciyle korozyon akım yoğunluğu arasında sıkı bir ilişki olduğunu ve özellikle asit ve nötr ortamlarda bu ilişkinin β değerlerine bağımlılığını doğrulamaktadır (Menekşe, 2008; Akkum, 2006).

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{\beta_A \beta_K}{\beta_A + \beta_K} \left(\frac{di}{dE} \right)_{i=0}$$



Şekil 2.11. Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının tespiti.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

Bu tez çalışmasında TÜBİTAK/MAM Malzeme Enstitüsünün yürüttüğü Sürekli Levha Döküm Teknolojisi projesi kapsamında, Kütahya’da kurulan Sürekli Döküm Hattında üretilen magnezyum alaşımlı levhaların korozyon karakteristikleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. AM50 ve AM60 magnezyum alaşımı levhaların kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça)

Alaşım	Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Mg
AM50	5.4	0.29	0.08	0.006	0.0009	Geri kalan
AM60	6.2	0.27	0.08	0.007	0.0001	Geri kalan

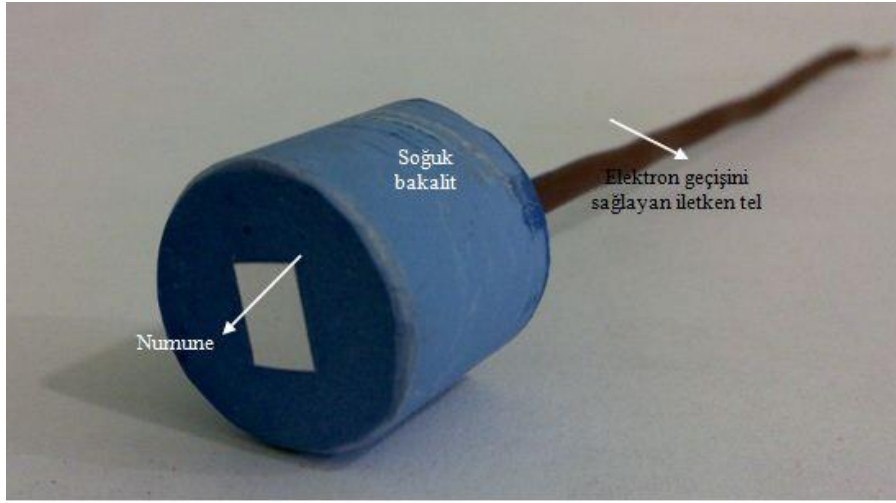
3.1.1. Homojenleştirme ısıtma işlemi

Homojenleştirme ısıtma işlemi yapı içerisindeki mikrosegregasyon oranını azaltmak, düşük ergime noktalı ötektik fazları uzaklaştırmak, katılaşma esnasında çözülmüş elementlerin kontrollü bir şekilde çökelmelerini sağlamak için yapıldı. Homojenizasyon işlemi başlıca alaşım elementlerinin zengin olarak bulundukları tane sınırlarından tane içlerine doğru difüzyon yardımıyla geçmesini sağlar. Bu işlemin tamamlanması için belli bir süreye ihtiyaç vardır ayrıca artan sıcaklık ile difüzyon oranı artmaktadır. Bu çalışmada, haddeleme yöntemi ile üretilmiş Mg alaşım örnekleri düşük sıcaklık fırınında 400°C’de 6 saat süreyle tavlanaarak homojenize edilmiştir. Ardından örnekler fırından alınıp havada soğutulmuştur. Bu tavlama işlemi için kullanılan parametreler homojenleştirme işlemi için sunulan endüstriyel skalalar baz alınarak uygulanmıştır. Ekonomik nedenlerle daha uzun bir tavlama süresi uygulanmasından kaçınılmıştır.

3.2. Korozyon Testlerinin Yapılışı

3.2.1. Numunelerin hazırlanışı

Üretimi ve ısıtıl işlemi gerçekleştirilen magnezyum alaşımı levhalardan, 1 cm² alanlı parçalar kesilip, bir yüzeyi elektron geçişini sağlayabilmesi için bakır bir tel ile sıkı geçme olacak şekilde birleştirilmiştir. Daha sonra, numunelerin korozyona uğrıtılacak yüzeyi hariç bağlantı noktası ve numunenin diğer tüm yüzeyleri soğuk bakalit ile kaplanarak yalıtılmıştır. Oluşturulan çalışma elektrotlarının şematik bir gösterimi Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Korozyon test numunesinin örnek bir resmi.

Çalışma elektrotlarını aynı yüzey pürüzlülük değerlerine ulaştırmak için sırasıyla 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numara silisyumkarbür bazlı zımpara kağıtları kullanılarak taşlanmıştır. Ardından numune yüzeyleri 6, 3 ve 1µm boyutundaki elmas süspansiyonlarla parlatılmıştır. Her bir zımparalama ve parlatma kademesinden sonra bir önceki zımparalama/parlatma kademesinde numune yüzeyinde kalan aşındırıcı parçacıkları uzaklaştırmak için numuneler 5'er dakika süreyle etil alkol içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiştir. Numune hazırlama safhalarında kullanılan zımparalama/parlatma cihazının bir görüntüsü Şekil 3.2’de, ultrasonik temizleme cihazının bir resmi ise Şekil 3.3’te sunulmuştur.



Şekil 3.2. Devir ayarlı, sürekli su akışlı parlatma cihazı.



Şekil 3.3. Yüzey temizleme işleminde kullanılan ultrasonik temizleme cihazı.

3.2.2. Yöntem

Bu tez çalışmasında, TÜBİTAK MAM, Malzeme Enstitüsü tarafından üretimi gerçekleştirilen alaşımlardan korozyon problemi en az olanını seçmek için farklı parametrelerin incelendiği çeşitli korozyon deneyleri yapılarak malzemenin korozyon özelliği farklı bakış açıları ile incelenmeye çalışılmıştır. Bu şekilde deneylerde elde edilen ortak sonuçlar ve optimum yaklaşımlara göre en yüksek korozyon direncini

sağlayan ve optimum üretim parametrelerine ulaştıracak sonuçlara ulaşılması hedeflenmiştir. Bu nedenle; bileşen değişkenliği göz önüne alınarak, numuneler üzerinde farklı elektrokimyasal testler zamana ve polarizasyon derecesine bağlı olarak yapılmıştır. Günümüzde, polarizasyon diyagramları, ideal şartlar altında elde edilirler ve malzemelerin korozyon davranışlarını karşılaştırmada yararlı bir metot olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada da polarizasyon yöntemi benimsenmiş, bu amaçla Potansiyostat/Galvanostat adı verilen cihaz yardımıyla polarizasyon diyagramları elde edilmiştir. Daha sonra, bu diyagramlardan yararlanarak, deneysel şartlar altında alaşımların bağışıklık, genel korozyon, çukurcuk korozyonu, pasiflik ve transpasiflik bölgeleri belirlenmiştir. Korozyon testlerin tümü ASTM G5 (ASTM 2004) standardı baz alınarak yapılmıştır. Numunelere uygulanan testler şunlardır:

- Açık devre potansiyel değişimlerinin ölçümü (OCP, potansiyel-zaman eğrileri),
- Potansiyodinamik polarizasyon (PDS, potansiyel-akım eğrileri) testleri,
- Tafel ekstrapolasyonu yönteminin uygulanması,
- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) testleri.

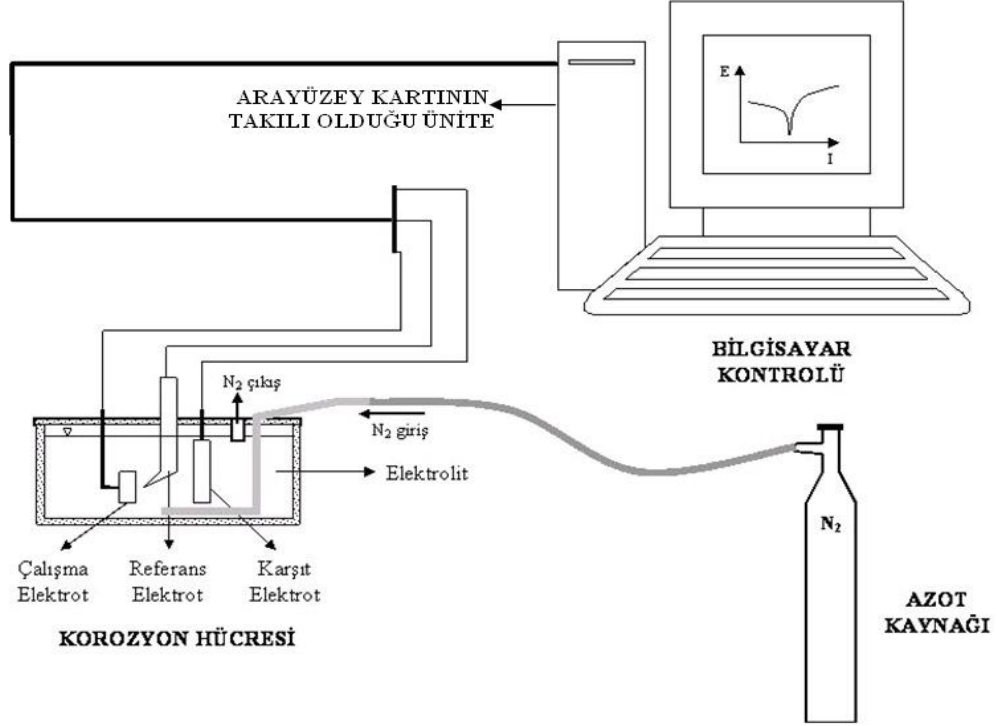
3.2.3. Deneylerin yapılışı

Deneyler GAMRY (USA) firmasının ürettiği PCI14/750 test cihazı kullanılarak %3,5 NaCl çözeltileri içerisinde yapılmıştır. Tüm ölçümler üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Deneylerde, referans elektrot (RE^4) olarak doygun gümüş/gümüşklorür elektrot (Ag/AgCl), karşıt elektrot (CE^5) olarak platin (Pt) tel ve çalışma elektrodu (WE) olarak da hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Testlerde kullanılan korozyon hücresi ve bağlantı elemanlarının şematik bir gösterimi Şekil 3.4'te, gerçek görüntüsü, Şekil 3.5'te, deney esnasında korozyon hücresinin bir görüntüsü Şekil 3.6'da, referans

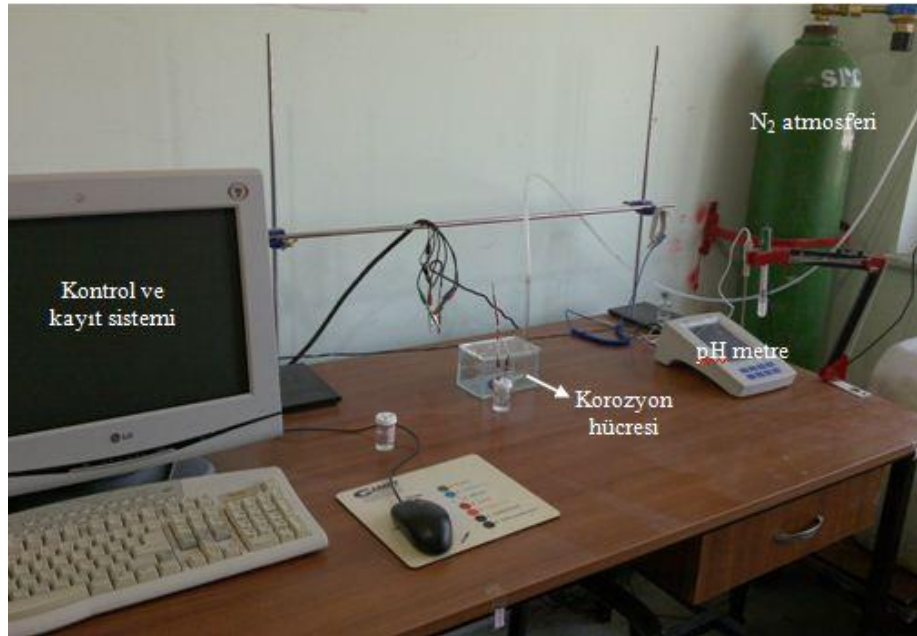
⁴ Referans Elektrot (RE): Gümüş/Gümüş Klorür'den (Ag/AgCl) imal edilmiştir. Referans elektrot, tuzlu su içerisindeki metal yapıların ölçümlerinde kullanılır ve potansiyeli deney süresince sabit kalır.

⁵ Platinden imal edilmiş, tel şeklinde olan ve elektriğin çözelti içinden çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayan bir elektrottur. Bu elektrot, çalışma elektrodu ile bir çift oluşturur fakat ölçülen potansiyelin büyüklüğünün tayininde rol almaz.

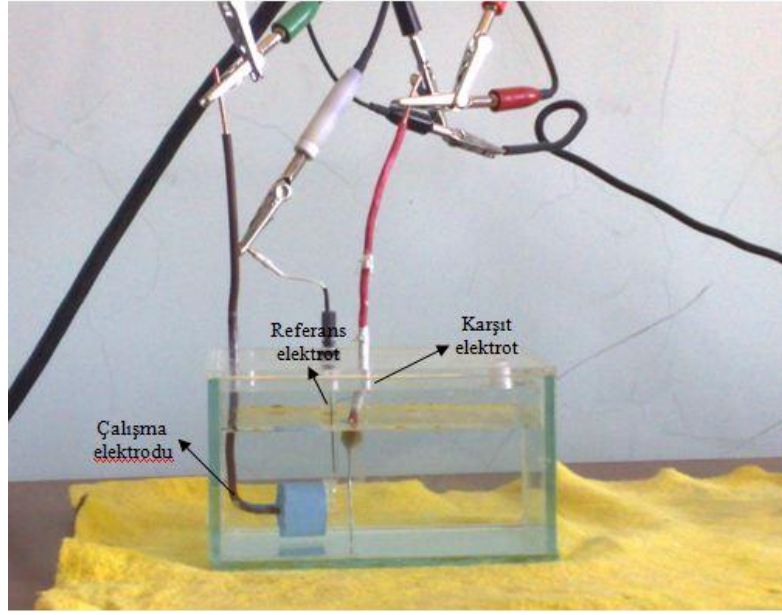
elektrot'un bir görüntüsü Şekil 3.7 (a) ve karşıtlı elektrot ise Şekil 3.7 (b)'de sunulmuştur.



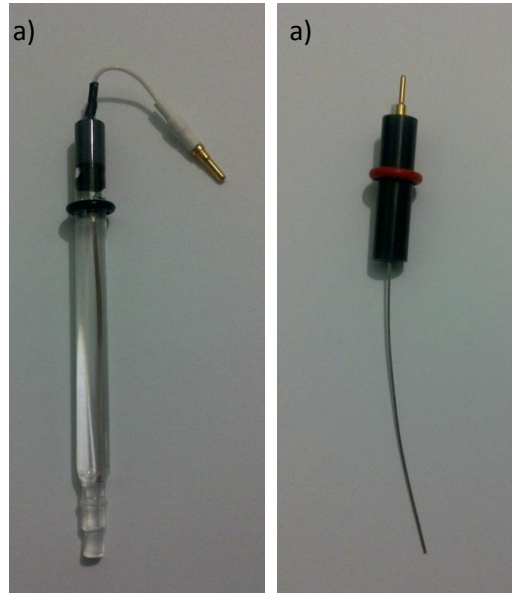
Şekil 3.4. Korozyon test ünitesinin bileşenleri ve bağlantı şekillerinin şematik gösterimi.



Şekil 3.5. Korozyon test ünitesinin gerçek görüntüsü.



Şekil 3.6. Çalışma elektrodu, Referans elektrot ve Karşıtl elektrodun korozyon hücresi içerisindeki bağlantı şekilleri.



Şekil 3.7. a) Referans elektrot (Ag/AgCl). b) Karşıtl elektrot (Pt).

3.2.4. OCP testlerinin uygulanışı

Bu testlerde, karma potansiyelin küçük zaman aralıklarındaki değişim miktarları (potansiyometrik, $dE-t$) ve/veya malzemenin açık devre potansiyelinde gösterdiği akım

miktarındaki değişimler ($di-t$) belirlenmiş, numunelerin lokalize etkileşimlerinin değerlendirilebilmesi için açık devre potansiyel değişimleri hesaplanmıştır.

3.2.5. PDS testlerinin uygulanışı

Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknik alışlagelmiş yönetmelere göre hem çok daha güvenilir hem de çok kısa zaman sürelerinde alaşımın tüm korozyon karakteristiğini ortaya çıkarabilecek yegâne yöntemdir. Denge halinde bulunan bir elektroda anodik yönde akım uygulandığında anot potansiyeli pozitif yöne, katodik yönde akım uygulandığında ise elektrot potansiyeli negatif yöne doğru kayar. Bu prensipten faydalananak, potansiyel değişimlere karşılık elde edilen dış akım yoğunluğunun logaritması grafiğe alınırsa, polarizasyon eğrileri ($E-\log i$) elde edilmiş olur. Elde edilen eğrilerden Tafel ekstrapolasyonu yardımıyla numunelerin korozyon hızı belirlenebilmektedir. Numunelere, PDS testleri normal atmosfer şartlarında uygulanmıştır. Numuneler ilk olarak, açık devre potansiyeline (OCP) ulaşana kadar bekletilmiş, daha sonra tüm deney numuneleri 1mV/s.'lik tarama hızlarında potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümlerine tabi tutulmuştur.

3.2.6. EIS testlerinin uygulanışı

EIS genellikle elektrokimyasal hücreye çok düşük bir AC voltaj uygulandığında hücre boyunca oluşan akımın ölçüsüdür. Bu testler esnasında her frekansa karşı gelen rezistans ve kapasitans değerleri elde edilerek, çizilecek NYQUIST ve BODE eğrilerinden Mg alaşımlarının korozyon davranışı, korozyon hızı, hücrede oluşan difüzyon olayları ve alaşımlar üzerindeki koruyucu oksit tabakalarının özellikleri belirlenebilmektedir. EIS testleri 100000–0.01 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Testler esnasında numunelere 10mV'luk (pik'ten pike) çok düşük bir AC voltaj uygulanmıştır. (± 5 mV farkla yenilenebilir olduğu görülmüştür. Bu deneylerde her tafel en az beş kez tekrar edilmiştir).

3.2.7. Tuz Püskürtme testlerinin uygulanışı

Mg alaşımı levhalar üzerinde yapılan elektrokimyasal test sonuçlarını doğrulamak amacıyla TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde numuneler üzerinde tuz püskürtme testleri yapılmıştır. Bu testler ASTM B117 (Ref. Eklenecek) standardına göre %5 NaCl solüsyonu içerisinde 10 gün (240 saat) süreyle gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ERICHSEN 606/400 model korozyon test ünitesi kullanılmıştır. Test öncesi numuneler ısıtma işlemi görmüş ve görmemiş levhalardan $4 \times 5 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilerek çıkarılmıştır. Uç kısımlarına 1 mm çapında asma delikleri açılmış daha sonra numuneler standart parlatma teknikleri uygulandıktan sonra etil alkol ile yıkanıp kurutulmuşlardır. Numune boyutları kumpas yardımıyla ölçülüp yüzey alanları hesaplanmıştır ardından hassas terazi ile tartılmışlardır. Deney sonrası (10 gün sonra) numuneler tuz püskürtme odasından alınıp üzerindeki korozyon ürünlerinden uzaklaştırmak amacıyla kromik asit (40gr CrO_3 , 10gr AgNO_3 ve 200ml saf su) kullanılarak 10 dakika yıkanmıştır ardından etil alkol ile durulanmıştır. Kurutulan numuneler tekrar tartılmış ve korozyon hızı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

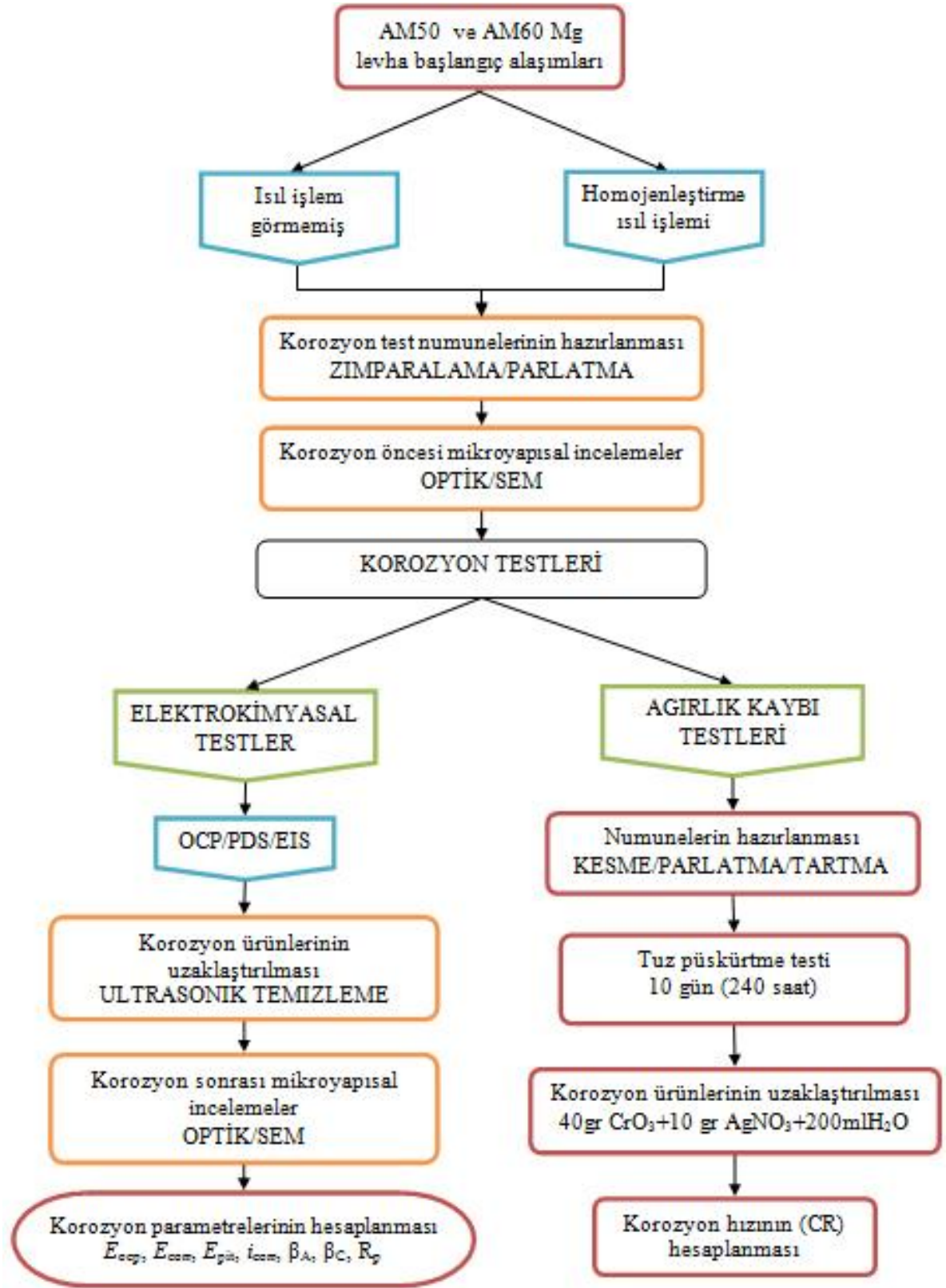
$$\text{CR} = W / A t$$

CR: korozyon hızı, W: kaybedilen ağırlık, A: korozyona maruz kalan orijinal yüzey alanı t: korozyona maruz kalma süresi.

3.3. Karakterizasyon

Numunelerin korozyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojileri, optik mikroskop (metal mikroskobu) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL-JSM-6335 FEG) ile incelenmiştir. Yarı kantitatif elementsel analizler SEM cihazı üzerinden Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca, alaşımların kimyasal bileşimlerini doğrulamak için numuneler üzerinde X-ray elementsel analizleri de yapılmıştır.

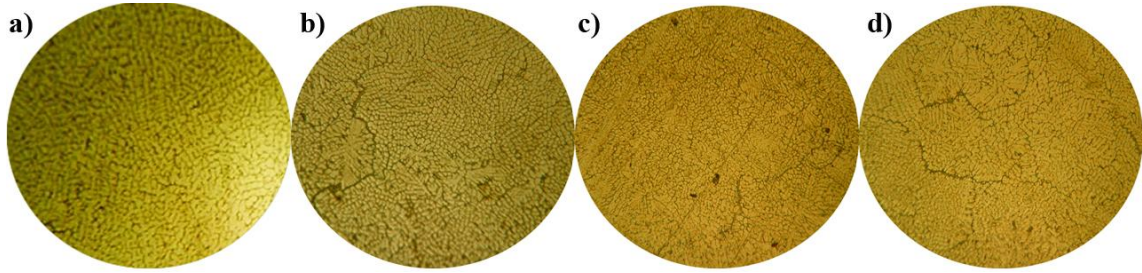
Bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların bir algoritması toplu olarak Şekil 3.8’de sunulmuştur.



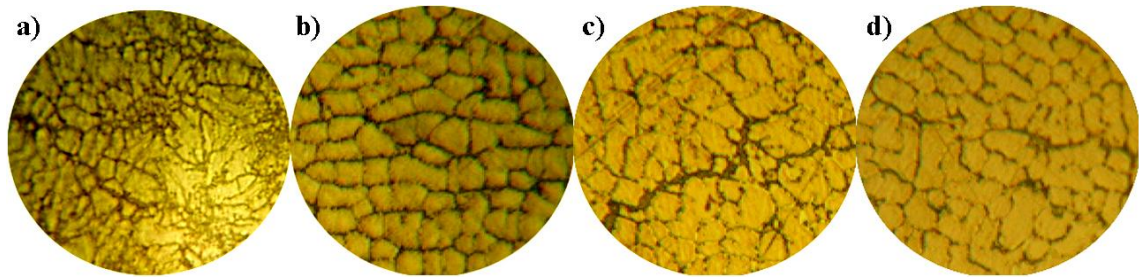
Şekil 3.8. Gerçekleştirilen deneysel aşamaların algoritmik gösterimi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bundan sonraki bölümlerde kolaylık sağlanması açısından ısıtma işlemi görmüş alaşımları tanımlamak için ‘HT’ (Homojenleştirme Tavlama) eki kullanılmıştır. Bu ‘ek’ adı geçen alaşımın homojenleştirme işlemine tabi tutulduğunu göstermektedir. Şekil 4.1 ve 4.2’de herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamış AM50 ve AM60 magnezyum alaşımlı levhaların değişik büyütme ölçeklerindeki dendritik mikroyapı görüntüleri sunulmuştur. Aynı büyütme oranlarında ısıtma işlemi sonrası dendritik tanelerin eşeksenli tanelere dönüştüğü gözlemlenmiştir. HT işlemi öncesi dendritik tane boyutları 200-300 mikron aralığında iken homojenleştirme ısıtma işlemi sonrasında eşeksenli tane boyutu 20 mikron altına inmektedir.



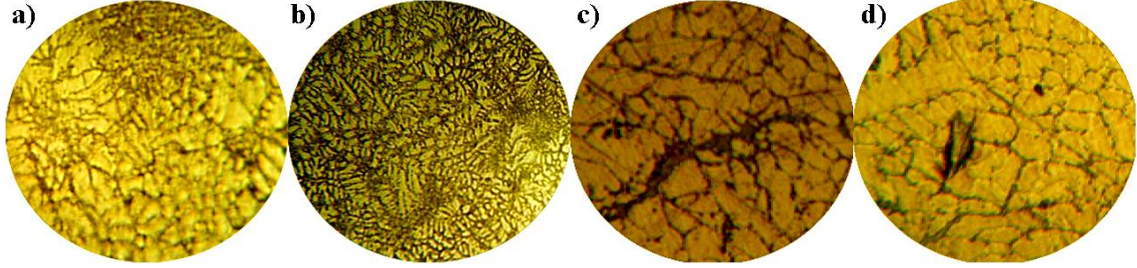
Şekil 4.1. Magnezyum alaşımı levhaların korozyon öncesi 100X büyütmedeki görüntüleri a) AM50, b) AM50-HT, c) AM60 ve d) AM60-HT.



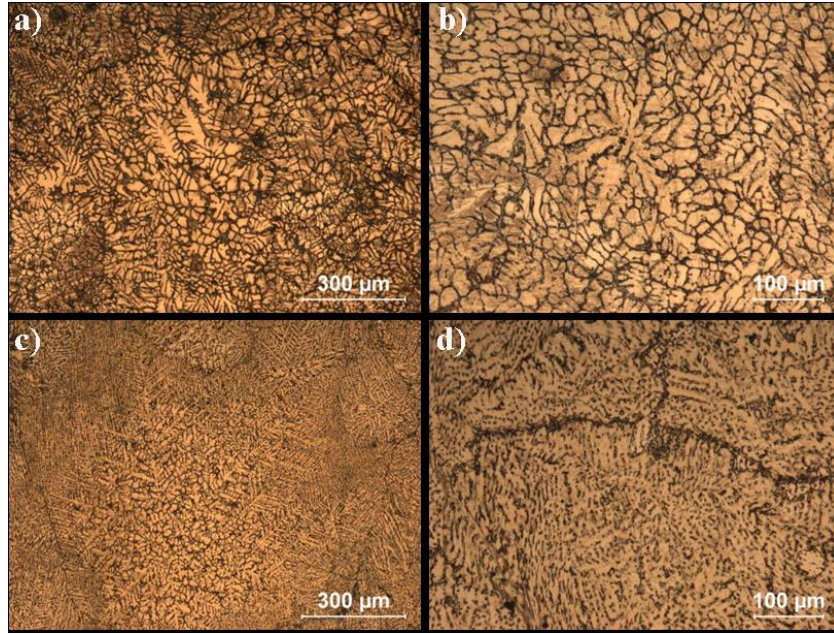
Şekil 4.2. Magnezyum alaşımı levhaların korozyon öncesi 200X büyütmedeki görüntüleri a) AM50, b) AM50-HT, c) AM60 ve d) AM60-HT.

Özellikle ısıtma işlemi öncesinde alaşımlar içerisinde küçük oranlarda da olsa bir takım mikroporozite ve mikrosegregasyon izlerinin mevcut olduğu görülmektedir (Şekil 4.3 ve 4.4). Homojen tavlama sonrasında mikroyapı

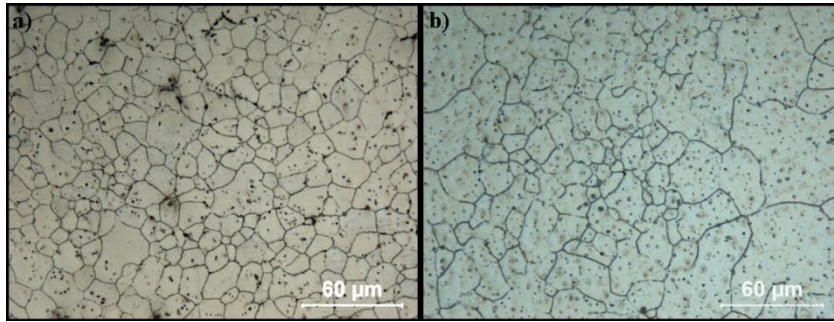
incelemelerinde ise makro segregasyonlara ve porozitelere rastlanmamıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.3. Isıl işlem görmemiş magnezyum alaşımı levhaların korozyon öncesi optik mikroskop görüntüleri (200X) a-b) AM50, c-d) AM60.

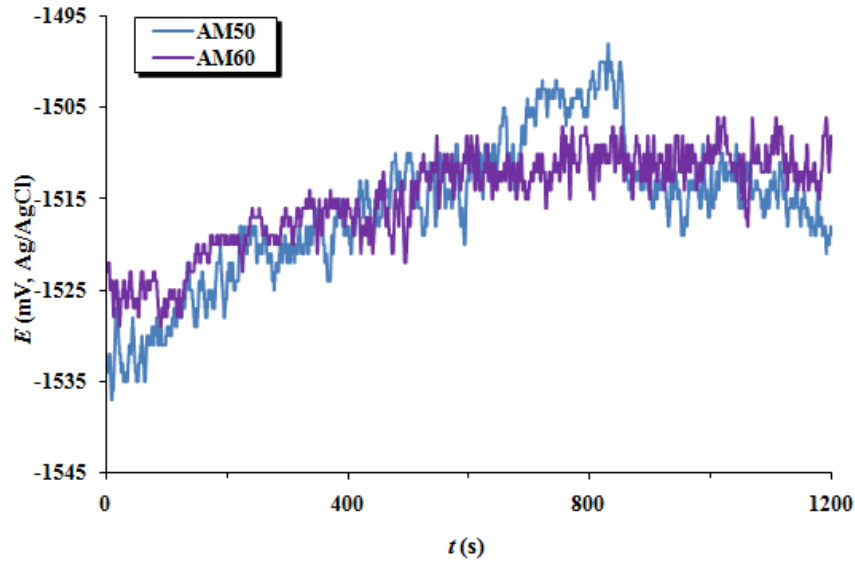


Şekil 4.4. Magnezyum alaşımı levhaların değişik büyütme ölçeklerindeki optik mikroskop görüntüleri a, b) AM50 ve c-d) AM60.

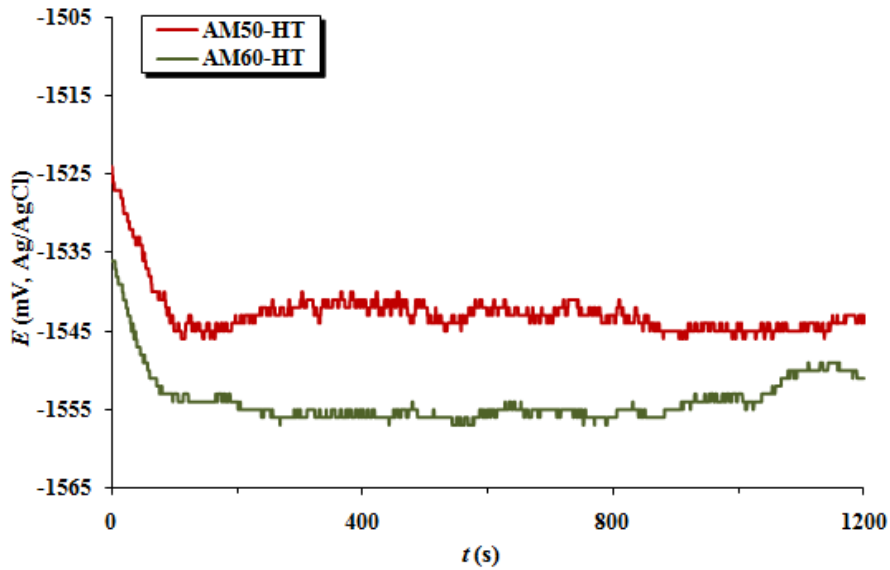


Şekil 4.5. 400°C'de 6 saat süre ile homojenleştirme ısıl işlemi görmüş a) AM50 ve b) AM60 magnezyum alaşımlı levhaların optik mikroskop görüntüleri.

Dislokasyonların gözlemlenmesi çok kolay olmamakla birlikte haddelenmiş bir yapıda, özellikle tane sınırlarında dislokasyon yoğunluklarının arttığı konuyla ilgilenenlerin iyi bildiği bir gerçektir. Şekil 4.6'da herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamış ve Şekil 4.7'de ise homojenleştirme ısıtma işlemi görmüş AM50 ve AM60 magnezyum alaşımlı levhaların %3.5'lik NaCl çözeltisi içerisindeki açık devre potansiyel (OCP) değişimleri görülmektedir.

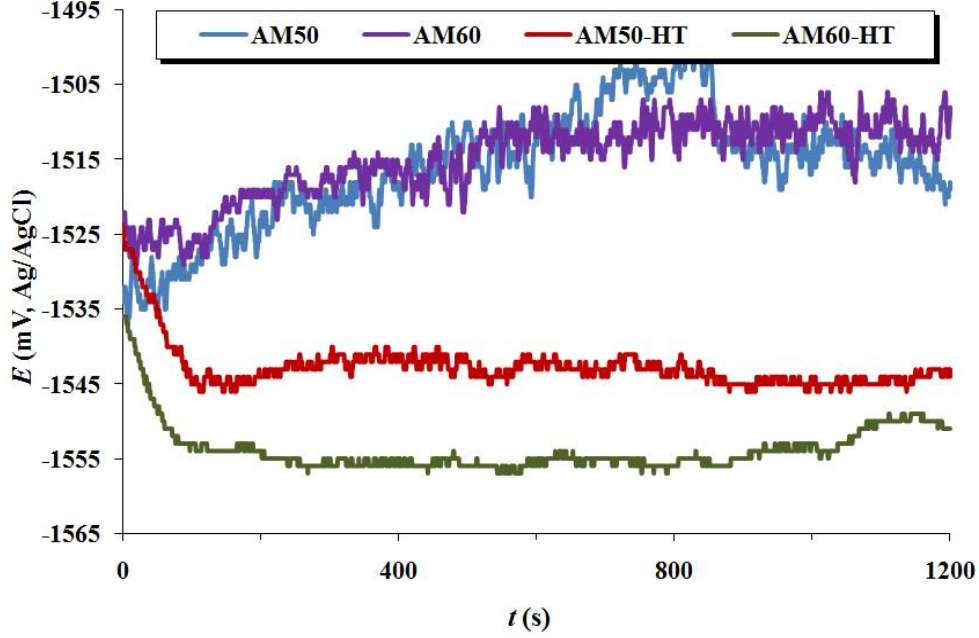


Şekil 4.6. Isıl işlem görmemiş AM50 ve AM60 magnezyum alaşımı numunelerinin açık devre potansiyel (OCP) değişimleri ($E_{ocp} - t$ eğrileri).



Şekil 4.7. Homojenleştirme ısıtma işlemi görmüş AM50 ve AM60 magnezyum alaşımlarının zamana karşı OCP değişimleri.

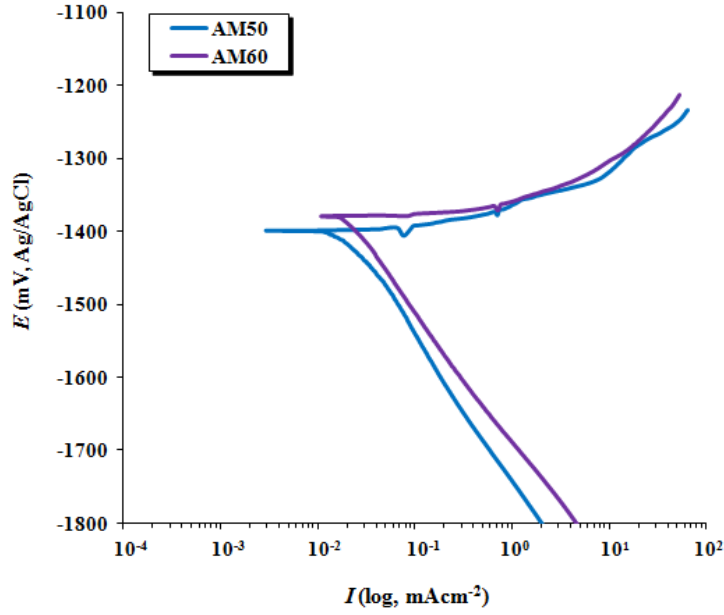
Her iki alaşımin ısıtıl işlem durumlarına bağlı olarak birlikte karşılaştırılmaları ise Şekil 4.8’de verilmiştir.



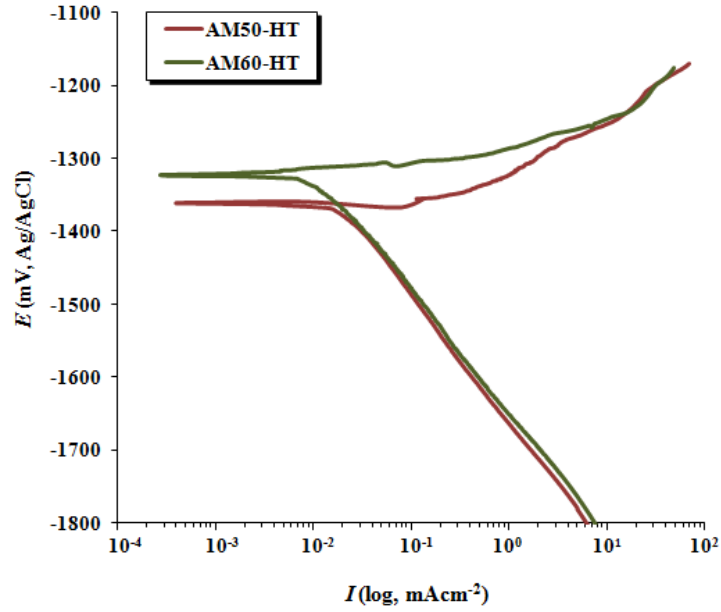
Şekil 4.8. Homojenleştirme ısıtıl işlemi görmüş ve görmemiş a) AM50 ve b) AM60 magnezyum alaşımı levhaların ısıtıl işlem durumuna bağlı olarak OCP değişimleri.

Eğriler incelendiğinde ilk dikkati çeken durumun ısıtıl işlem öncesi numunelerin serbest potansiyellerinin daha soy değerlerde oluşudur. Ancak, ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin, içinde bulundukları elektrolit ile kararlı hale ulaşma sürelerinin ısıtıl işlem görmemiş numunelere oranla çok daha az sürede gerçekleştiği ve elde edilen potansiyel değerlerinin gürültü genliklerinin daha düşük olduğu yine bu eğrilerden anlaşılmaktadır. Tüm bu durumlar birlikte değerlendirildiğinde, HT numunelerin yüzeyinde daha sıkı ve dirençli ancak daha ince bir koruyucu oksit filmi oluştuğu söylenebilir.

Şekil 4.9 ve 4.10’da, sırası ile AM50 ve AM60 magnezyum alaşımlı numunelerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası %3.5’lik NaCl çözeltisi içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon (PDS) taramaları görülmektedir.



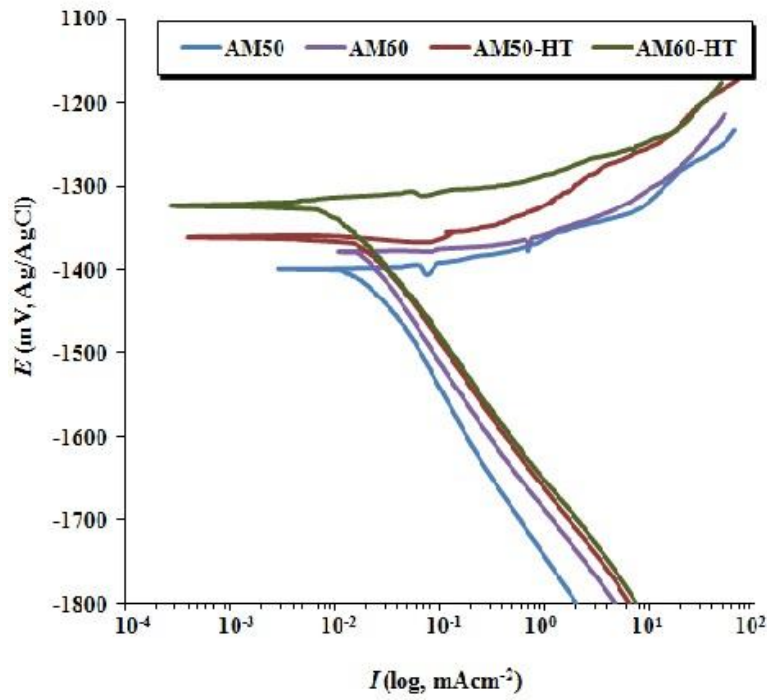
Şekil 4.9. Herhangi bir ısıt işlem görmemiş AM50 ve AM60 magnezyum alaşımı numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon taramaları (PDS) ($E - I$ eğrileri).



Şekil 4.10. Homojenleştirme ısıt işlemi görmüş AM50 ve AM60 magnezyum alaşımlarının PDS eğrileri.

Her iki alaşımın ısıt işlem durumlarına göre PDS eğrilerinin karşılaştırılmaları ise Şekil 4.11'de görülmektedir. Bu diyagramlardan elde edilen; açık devre (E_{ocp}) ve korozyon (E_{corr}) potansiyel değerleri, korozyon akım yoğunlukları (I_{corr}) ve Tafel

sabitleri (β_A , β_C) gibi korozyon parametreleri ise Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde %3.5 NaCl çözeltisinde homojenizasyon ısıtıl işlemi görmüş numunelerin korozyon direncinin ısıtıl işlem görmemiş numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir. % 3.5 NaCl çözeltisinde homojenizasyon ısıtıl işlemi görmüş numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{corr} : -1362 / -1323 mV), homojenizasyon ısıtıl işlemi görmemiş numunelerin polarizasyon akım değerine göre (E_{corr} : -1399 / -1379 mV) daha düşüktür.



Şekil 4.11. Homojenleştirme ısıtıl işlemi görmüş ve görmemiş a) AM50 ve b) AM60 magnezyum alaşımı levhaların PDS eğrileri.

Çizelge 4.1. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

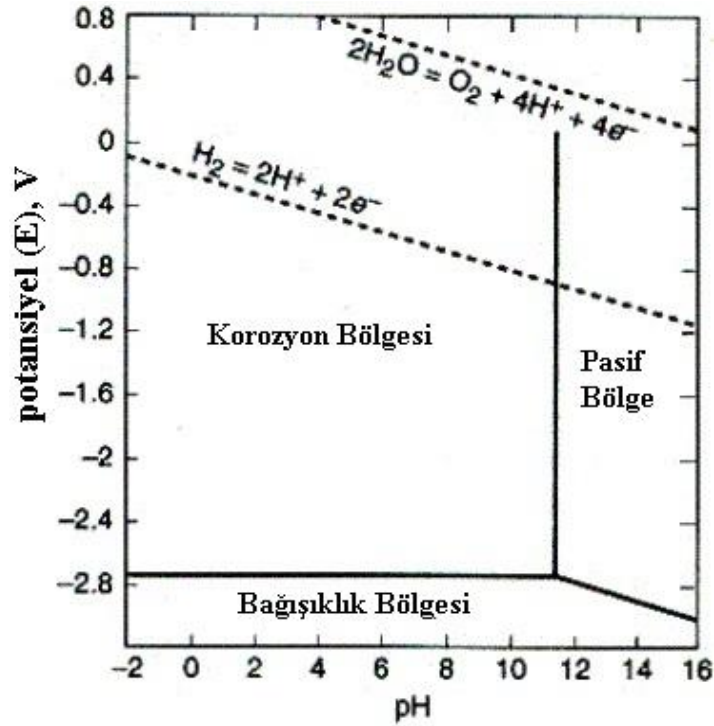
Alaşıım	E_{ocp} (mV)	E_{corr} (mV)	β_C (mV)	β_A (mV)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Stern ve Geary ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
AM50	-1518	-1399	-199.8	31.68	21.82	16.158
AM60	-1509	-1379	-182.5	9.484	17.83	13.004
AM50 - HT	-1544	-1362	-180.3	43.61	26.01	24.688
AM60 - HT	-1551	-1323	-173.9	21.76	11.42	10.674

Polarizasyon eğrileri incelendiğinde tüm alaşımlarda eğrilerin katodik bölgesinde potansiyel artıyorken akımın da lineer bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum tüm alaşımlarda aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması olduğunu göstermektedir (Şekil 4.11’de katodik kollar). Bu yüzden korozyon eğilimini belirlemede β_A , β_C büyüklüklerini karşılaştırmak daha belirleyici olabilir. Çizelge 4.1’e göre; AM60 levhalarda daha küçük çıkan bu değerler bu alaşımda anodik ve katodik aktivitelerin AM50 alaşımına göre daha az yoğun olduğu bilgisini vermektedir. Alaşımlar içerisinde en yüksek korozyon direnci bulunan numune -1325mV’luk korozyon potansiyeline sahip AM60-HT alaşımıdır. Ayrıca Şekil 4.11 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde alaşımların tümünün koruyuculuk bakımından saf Mg’ye göre oldukça iyi olduğu söylenebilir, çünkü literatürde saf Mg’nin NaCl sulu çözelti içerisindeki korozyon potansiyeli yaklaşık -1730mV civarında olduğu verilmiştir (Çizelge 4.2). Bu çalışmada alaşım levhalarda elde edilen korozyon potansiyel değerleri ise bu değere nazaran yaklaşık 400mV daha soy değerlerdedir. Ancak metalik karakterli malzemelerin korozyona maruz kalması açısından değerlendirildiğinde yinede bu oran çok yüksek sayılmayacaktır. Srinivasan ve ark. (2008), AM50 Mg döküm alaşımı üzerine yaptıkları bir çalışmada bu alaşımın, herhangi bir işlem görmemiş şartlar altında korozyon potansiyelinin yaklaşık -1390 mV civarında olduğunu belirtmişlerdir. Bu değer bizim sonuçlarımız ile oldukça uyum içerisinde (Bkz. Çizelge 4.1). Mg’nin Çizelge 4.2’deki standart potansiyel değeri ile bu çalışmada elde edilen gerçek korozyon potansiyeli arasındaki farklılık muhtemelen levha alaşım yüzeyi üzerinde oluşan $Mg(OH)_2$ veya MgO gibi yüzey oksit filminin oluşması nedeniyledir. Bununla birlikte Mg yüzeyinde oluşan oksit filminin doğası hala tam olarak anlaşılmış değildir (Froats ve ark., 1987). MgO su ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidroksit oluşturabilir böylelikle oksit filmleri hidrat olur (Makar ve Kruger, 1993). Ancak, Mg’nin Pourbaix diyagramı incelendiğinde oldukça geniş bir pH aralığında bu korozyon ürününün çok fazla koruyucu olmadığı görülebilir (Şekil 4.12). Mg alaşımlar üzerinde oluşan oksit filminin analizinde oksit tabakasının $MgO/Mg-Al$ -oksit şeklinde tabakalı bir yapıya sahip olduğu ve alaşım içerisindeki Al bileşeni arttıkça Mg’ce zengin oksit filminin incelendiği görülmüştür (Şekil 4.13). Bu durum Al’nin yararlı etkisini göstermektedir çünkü Al oldukça güçlü ve stabil bir oksit filmi oluşturmaktadır (Makar ve Kruger, 1993). Yapılan bir çalışmada %9 Al içeren bir Mg alaşımının klorürlü ortamlarda

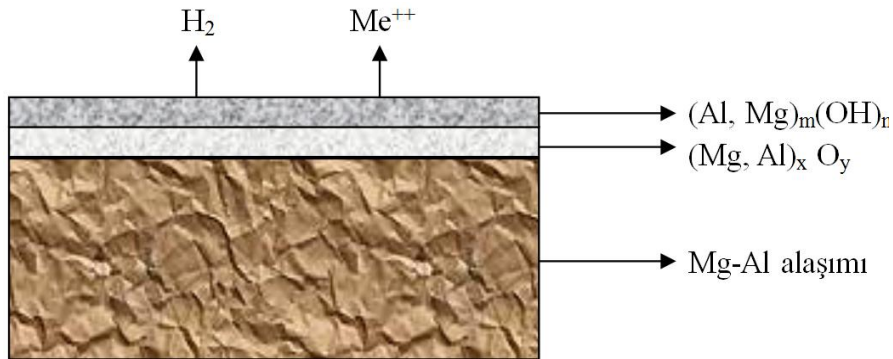
yüzeyi üzerinde oluşturduğu oksit filminin saf Mg üzerinde oluşan oksit filminden daha dirençli olduğu bulunmuştur (Song ve Atrens, 1999). Ayrıca korozyon ürünlerindeki Al/Mg ve Al/O oranları klorid çözeltisine daldırma zamanının artması ile artmaktadır.

Çizelge 4.2. Yaygın metal ve alaşımlarının %3-6 NaCl çözeltisi içerisindeki standart korozyon potansiyelleri (Song ve Atrens, 1999)

Metal	Korozyon Potansiyeli (V)
Mg	-1.73
Mg alaşımları	-1.67
Zn levha	-1.14
Zn	-1.05
Cd	-0.86
%99.99 Al	-0.85
Al, %12Si	-0.83
Orta karbonlu çelik	-0.78
Dökme demir	-0.73
Pb	-0.55
Sn	-0.50
Paslanmaz çelik, aktif	-0.43
Pirinç	-0.33
Cu	-0.22
Ni	-0.14
Paslanmaz çelik, pasif	-0.13
Ag	-0.05
Au	+0.18



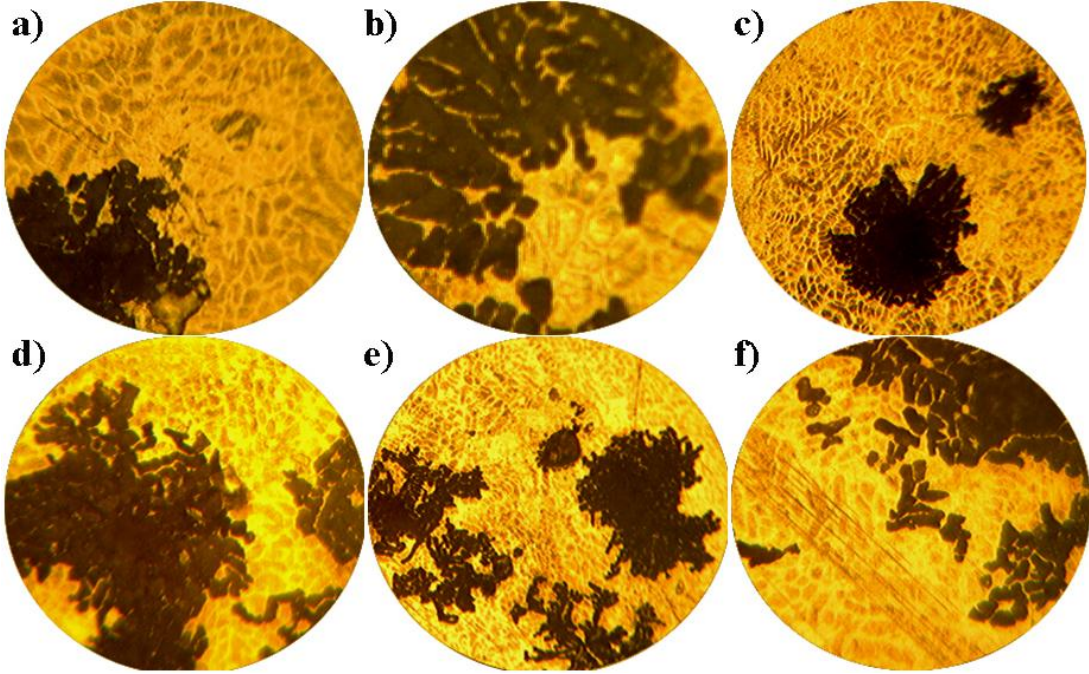
Şekil 4.12. Mg-H₂ için pourbaix diyagramı (Anonim, 2011).



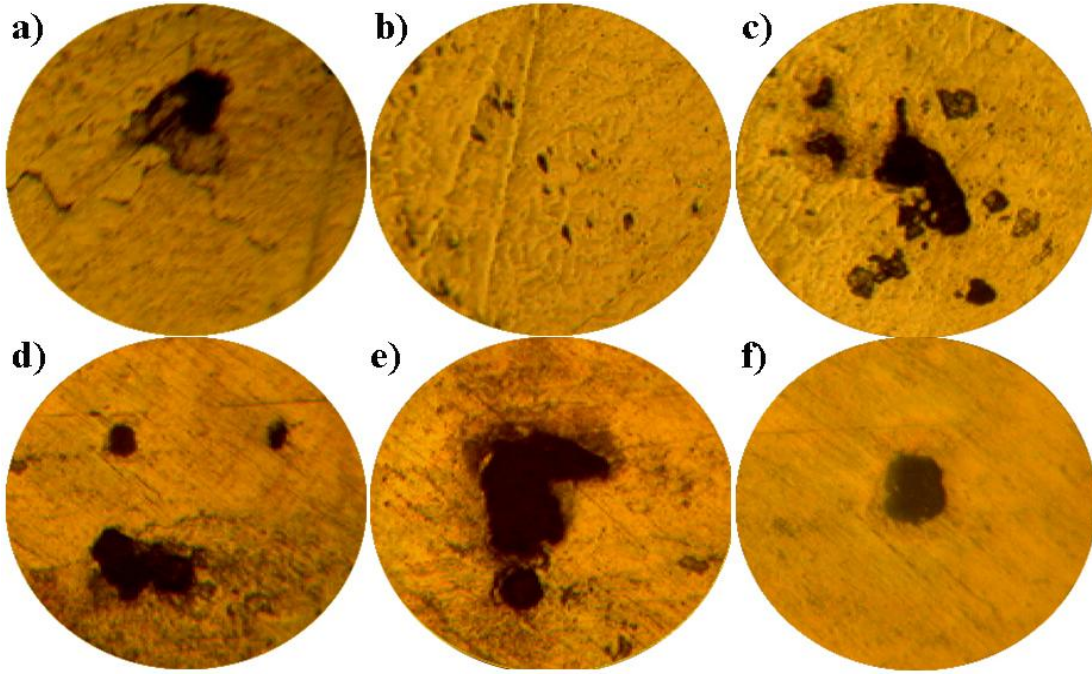
Şekil 4.13. Mg-Al alaşımında çözelti içerisinde korozyon potansiyelinde oluşan oksit film arayüzeyleri.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, magnezyum alaşımlarının özellikle %3.5 NaCl ortamına maruz kalmaları durumunda alaşımın elektrolitle ilk temasından itibaren tane sınırlarında tercihli olarak korozyona başladığı ve bu korozyonun genellikle lokalize saldırılar şeklinde gerçekleştiğini göstermiştir (Valente, 2001; Ghali ve ark., 2004). Korozyon sonrası yapılan metalografik incelemelerde bu tip korozyonun tane sınırları boyunca ilerleyerek derinlemesine ve dar aralıklar şeklinde geliştiğini göstermiştir (Şekil 4.14). Ancak, ısıtıl işlem sonrası korozyon morfolojisi tane sınırı

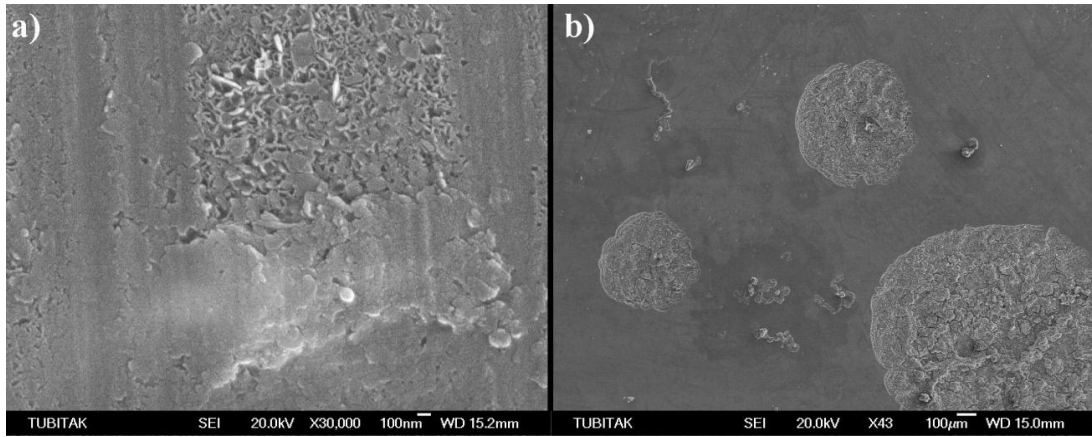
korozyonu yerine çukurcuk korozyonuna dönüşmüştür (Şekil 4.15). Bunun morfolojik açıdan şüphesiz birçok sebebi olabilir ve bu sebeplerden en önemlilerine aşağıdaki paragraflarda değinilmiştir. Ancak burada ifade edilmesi gereken en önemli ve başlıca sebep numunelere uygulanan homojenleştirme işlemidir. Homojenleştirme işleminin amacı; mikrosegregasyon oranını azaltmak, düşük ergime noktalı ötektik fazları uzaklaştırmak, katılaşma esnasında çözülmüş elementlerin kontrollü bir şekilde çökelmelerini sağlamaktır, bu görüşten hareketle, homojenleştirme işlemi sonrası yapıdaki azalan segregasyon sonucunda Al-Mn ikili ve Al-Mn-Fe üçlü metallerearası faz miktarının azalması alaşımın anodik aktivitelerini azaltacaktır (Shreir, 1979). HT işlemi sonrası korozyon direncindeki iyileşme bu görüşü doğrular niteliktedir (Çizelge 4.1). Çünkü korozyon sonrası yapılan mikroskobik incelemelerde homojenleştirme işlemi sonrası korozyon morfolojisinin yüzeysel yayılımı yerine çukurcuk korozyonuna dönüştüğü açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16). Şekil 4.16.b'de AM50-HT numunesi üzerinde henüz çekirdeklenmiş ve gelişmiş çukurcuklar bir arada görülmektedir.



Şekil 4.14. Isıl işlem görmemiş magnezyum alaşımı levhaların korozyon sonrası optik mikroskop görüntüleri a, b, c) AM50 ve d, e, f) AM60 (200X).



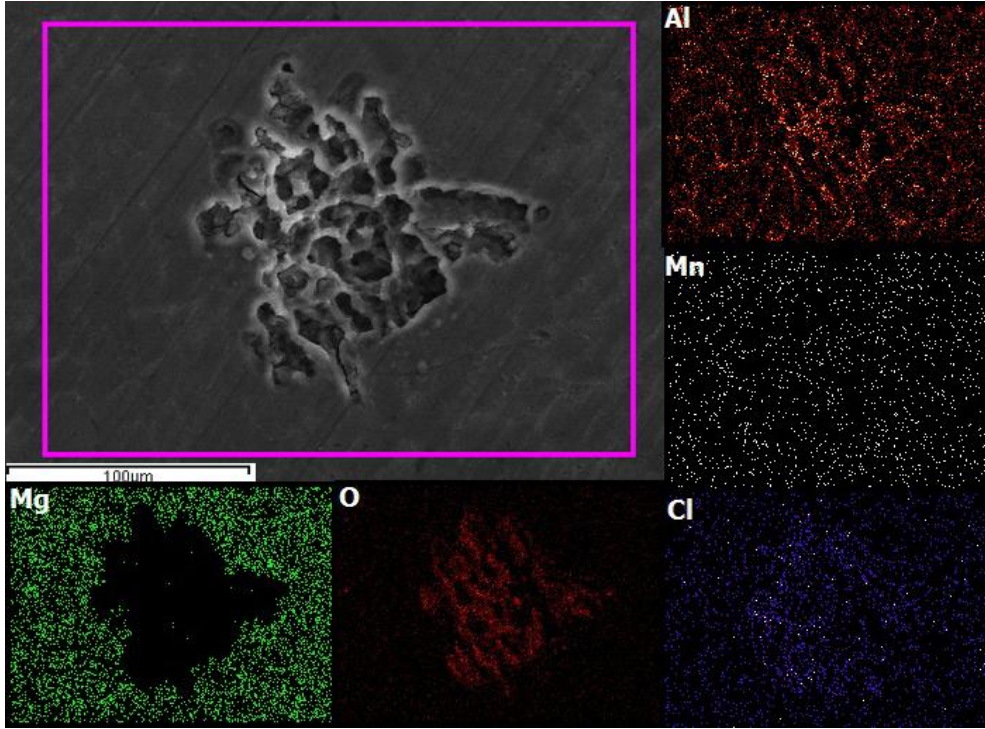
Şekil 4.15. Homojenleştirme ısıt işlem görmüş magnezyum alaşımı levhaların korozyon sonrası değişik büyütmelerdeki optik mikroskop görüntüleri: a, b, c) AM50-HT ve d, e, f) AM60-HT (200X).



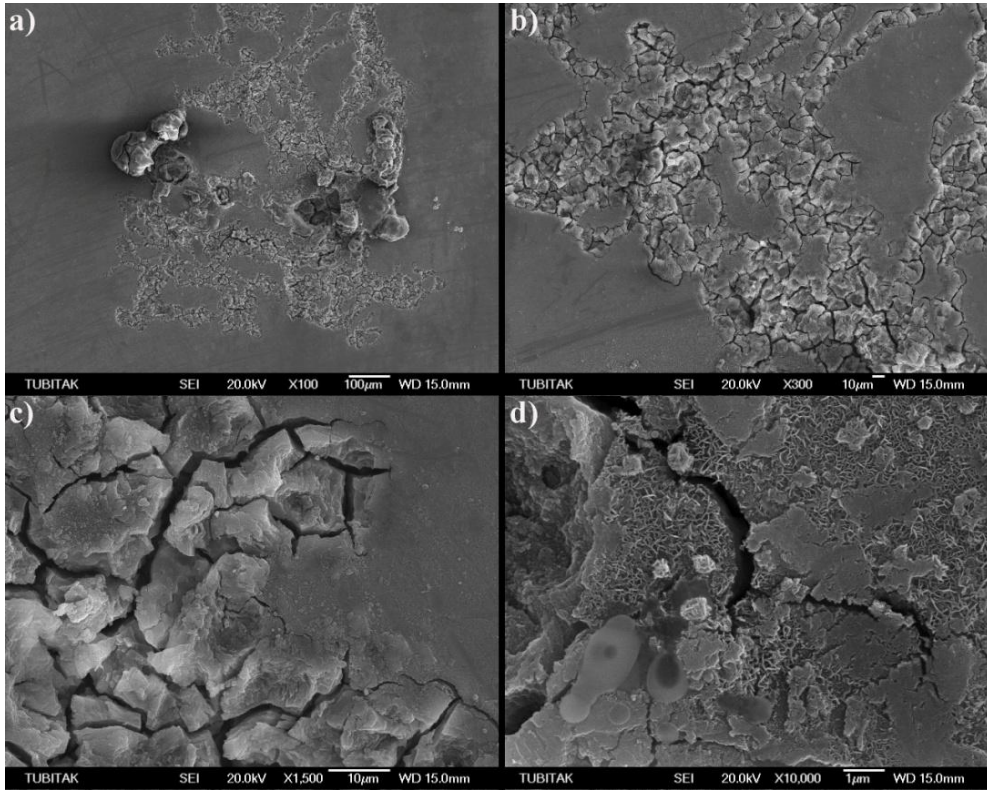
Şekil 4.16. AM50 alaşımlarının korozyon sonrası SEM görüntüleri a) ısıt işlem görmemiş ve b) 400°C'de 6 saat süre ile homojenleştirme ısıt işlemi görmüş.

Magnezyumun alaşımlanmasında kullanılan başlıca elementler Al, Zn, Mn ve benzer gruplardır. Fe, Co, Ni ve Cu elementleri ise magnezyum alaşımlarının korozyonu için zararlıdır (Makar ve Kruger, 1993). Tüm bu alaşım elemanlarının eşik sınır değerleri Mg'nin lokalize korozyonu üzerinde oldukça önemli etkilere sahiptir. Bu alaşım elemanlarının oluşturduğu çoğu katodik karakterli impuriterler ya da çökeltiler alaşım içerisinde mikro, sub-mikro lokal pillerin (korozyon hücreleri) oluşumunda

görev alırlar (Danielson, 2001). Saf-Mg'ye, Al ve Mn'nin katılması, Mg'nin çözelti potansiyelini daha soy potansiyellere kaydırmaktadır ve bu alaşım elemanları içerisinde Al'nin etkisi Mn ile karşılaştırılamayacak kadar çok daha büyüktür. Alaşım yüzeylerinde, Al ve Mn bulunan bölgelerde karma bir film oluşacaktır. Oluşan bu ince karma film elektriksel olarak Al_2O_3 oksit filminden daha iletkenidir. Çünkü; Al, alaşım yüzeyinde n-tipi bir oksit filmi oluşturur ve bu oksit filminin elektriksel iletkenliği ortamın oksijen basıncı ile azalır (Shreir, 1979). Bu nedenle korozyon Mg/Al arayüzeyinden daha ziyade Mg/Mn arayüzeylerinde devam eder (Şekil 4.17). Şekil 4.18'de alaşımlar üzerinde oluşan bu karma oksit film yapısı görülmektedir. Ayrıca, yapılan çalışmalar, Mn içeren AM50 ve AM20 magnezyum alaşımlarının korozyon testlerinde, çukurcukların düşük Al içeren alanlarda başladığını göstermektedir. Bu çukurcuk bölgelerinden başlayan korozyon ilerlemesi genellikle yüksek Al segregasyonunun bulunduğu alanlara ulaşınca durmaktadır (Song ve Atrens, 2003). Şekil 4.17 bu görüşü doğrulamaktadır.



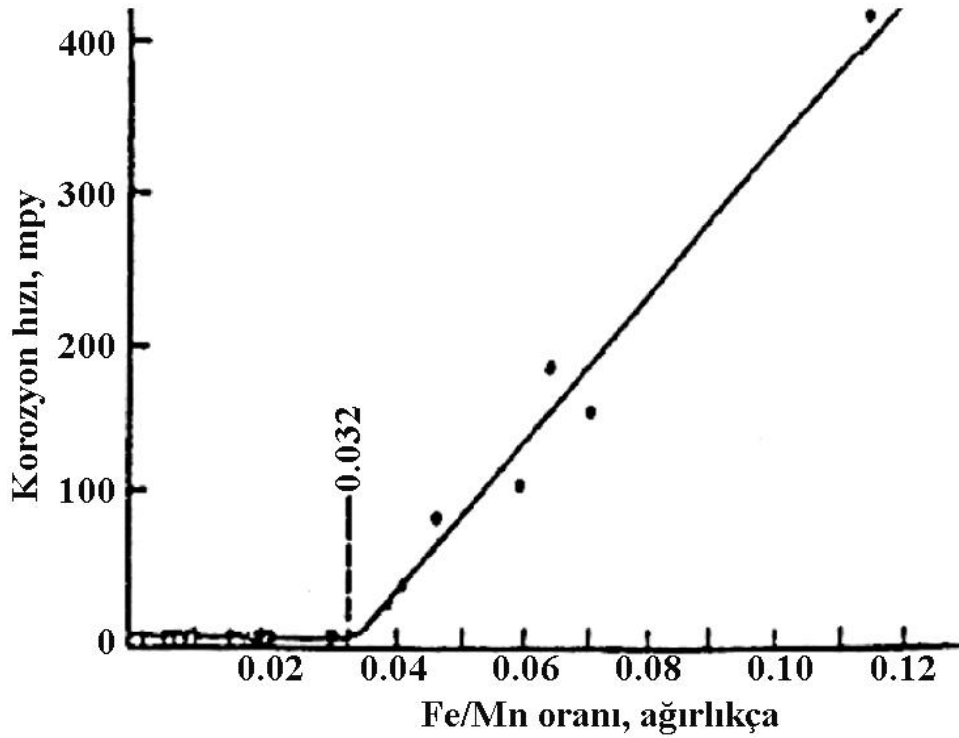
Şekil 4.17. Homojenleştirme ısıtma işlemi görmemiş AM50 magnezyum alaşımı levhanın yüzey oksit filmi üzerindeki Al, Mg, Mn, O ve Cl elementlerinin dağılımı.



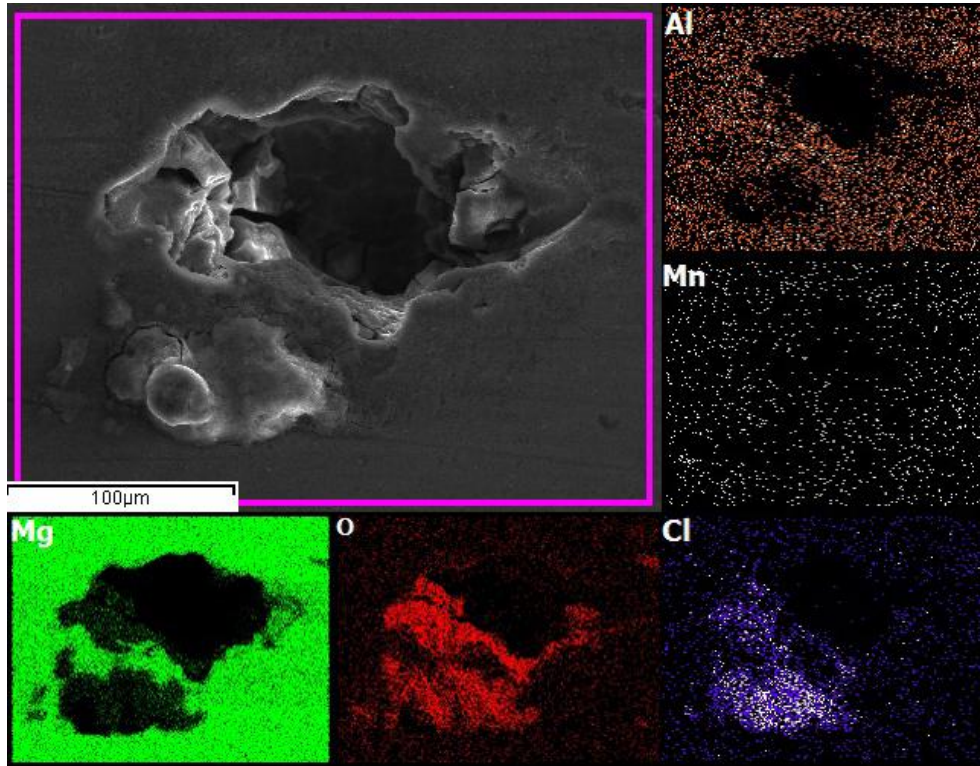
Şekil 4.18. AM60-HT alaşımı levhaların değişik büyütmelerdeki korozyon sonrası yüzey oksit film görüntüleri.

Mn elementi genellikle magnezyum alaşımlarının korozyon direncini iyileştirmek için katılır; fakat manganın kendisi korozyon direncini iyileştirmemektedir. Yapı içerisindeki impüritelerin miktarını azaltarak bu etkiyi sağlamaktadır. Örneğin %0.2'lik bir Mn katkısı impüritelerin etkisini azaltarak Mg alaşımlarının korozyon direncini artırır, bu oranın %1'e ulaşması durumunda ise Mg'un korozyon hızında oldukça belirgin bir azalış görülür (Makar ve Kruger, 1993; Song ve Atrens, 1999). Yine yapılan değişik çalışmalarda Fe'in Mg alaşımlarının korozyon hızı üzerinde önemli oranda etkili olduğu, eşik sınırının %0.017 olduğu bildirilmiştir (Makar ve Kruger, 1993; Hills, 1983). Bizim alaşımlarımızda bu sınırın çok altında maksimum %0.007 oranında Fe bulunmaktadır (Bkz. Çizelge 3.1). Dolayısıyla alaşımlarımızın korozyon direnci üzerinde Fe'nin çok fazla bir etkiye sahip olmadığını söyleyebiliriz. Ancak, literatüre göre, magnezyum alaşımlarının korozyon hızı alaşımın içerdiği Fe/Mn oranına sıkı bir şekilde bağlıdır (Song ve Atrens, 1999). Daha düşük Fe/Mn oranlı alaşımlar daha yüksek katodik potansiyellere sahip olabilmektedirler. Bizim alaşımlarımızda Fe/Mn oranları sırasıyla AM50 ve AM60 alaşımları için 0.0207 ve

0.0260'dır. Bu durumda, düşük Fe/Mn oranına sahip AM50 alaşımı içerisindeki katodik aktiviteler AM60 alaşımına göre daha fazla olacaktır. Polarizasyon eğrilerinin katodik bölgesi incelendiğinde bu durum açık bir şekilde görülmektedir. Yapılan çalışmalarda Mg'nin korozyon hızı üzerine Fe/Mn oranının etkisi Şekil 4.19'daki gibi verilmiştir. Bu şekle göre Fe/Mn oranının kritik sınırı 0.0320 olarak bildirilmiştir. Bizim alaşımlarımızda elde edilen oranlar yine bu eşik sınırın altındadır. Sonuçta alaşım içerisinde Fe/Mn oranının azalması, makro yapıdaki katot/anot alan oranı artıracaktır, bu durumda alaşım içerisinde korozyonun yüzeysel girişimden daha ziyade derinlemesine geliştiği çukurcuk korozyonu görülecektir ve buna bağlı olarak da korozyon hızlanacaktır (Şekil 4.20 ve Çizelge 4.1). Bu şekil ısıtıl işlem sonrası numunelerin korozyon morfolojisinin çukurcuğa dönüştüğünü göstermesi açısından da dikkat çekicidir.



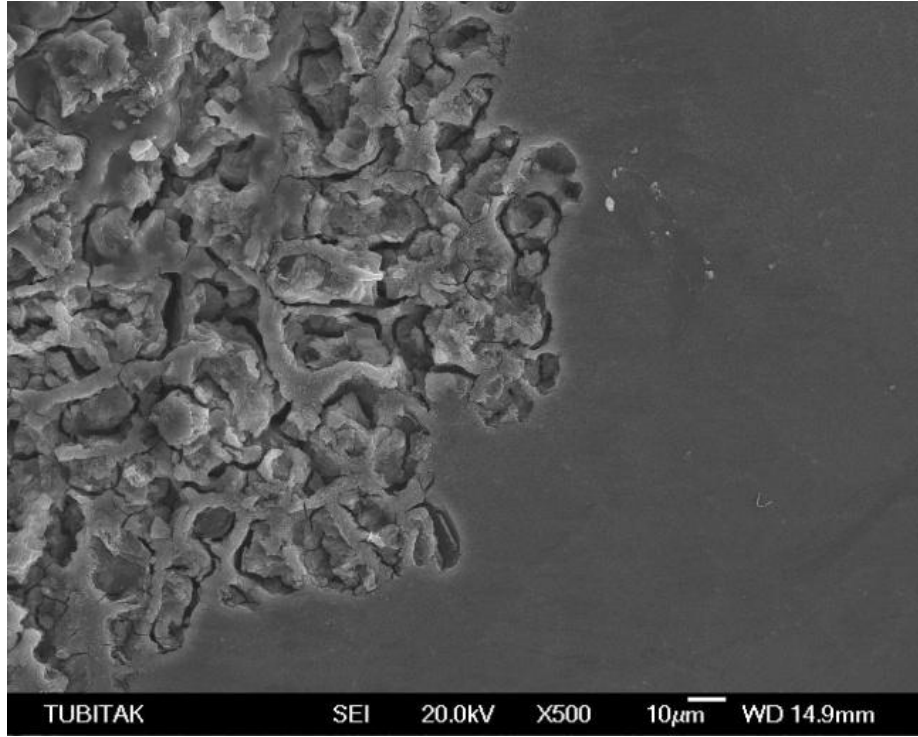
Şekil 4.19. Mg'nin korozyon hızı üzerine Fe/Mn oranının etkisi (Hills, 1983).



Şekil 4.20. AM50-HT magnezyum alaşımı levhanın yüzey oksit filmi üzerindeki Al, Mg, Mn, O ve Cl elementlerinin dağılımı.

Mg–Al alaşımlarında sıklıkla gözlemlenen metallerarası bileşiklerin korozyon potansiyelleri Mathieu ve ark. (2003) tarafından Çizelge 4.3’deki gibi sunulmuştur. Buna göre Al–Mn metallerarası fazının korozyon potansiyeli $Mg_{17}Al_{12}$ (β fazı) metallerarası fazınınkinden daha yüksektir. Diğer bir ifade ile korozyon açısından Al–Mn fazı $Mg_{17}Al_{12}$ fazından daha zararlıdır. Örneğin %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde bir korozyon çukurcuğu oluşumuna β fazından daha ziyade Al–Mn parçacıkları sebep olmaktadır (Çizelge 4.3). Al–Mn ve β fazına ek olarak, magnezyum alaşımları içerisindeki diğer zararlı katodik fazlar Song ve Atrens (2003) tarafından sunulmuş olup bu fazların korozyon potansiyelleri yine Çizelge 4.3’te toplanmıştır. Önceki çalışmada, bu levhalarda Al–Mn–Zn ve Al–Mn–Fe üçlü bileşiklerinin oluştuğu da ispatlanmıştı (Duygulu, 2009). β fazı veya matrise oranla daha soy potansiyellere sahip bu intermetelik fazların kendileri korozyona uğramazlar. Ancak, taneler arasındaki sınır bölgelerinde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf bir hale getirirler (Şekil 4.21). Numunelere uygulanan homojenleştirme işleminin asıl amacı da yapı içerisindeki bu ikincil fazları ve segregasyonları elimine etmektir. Ancak homojenleştirme işlemi

sonrası yapılan incelemelerde bu ikincil fazlarla segregasyonların tam olarak ortadan kalkmadığını göstermektedir. Ayrıca çift merdaneli döküm yöntemi yapı içerisinde eş eksenli ve aynı boyutta homojen tane yapısı oluşmasını da engellemektedir. Alaşımdaki tüm bu değişkenler korozyon açısından büyük farklılaşmalara yol açmaktadır.

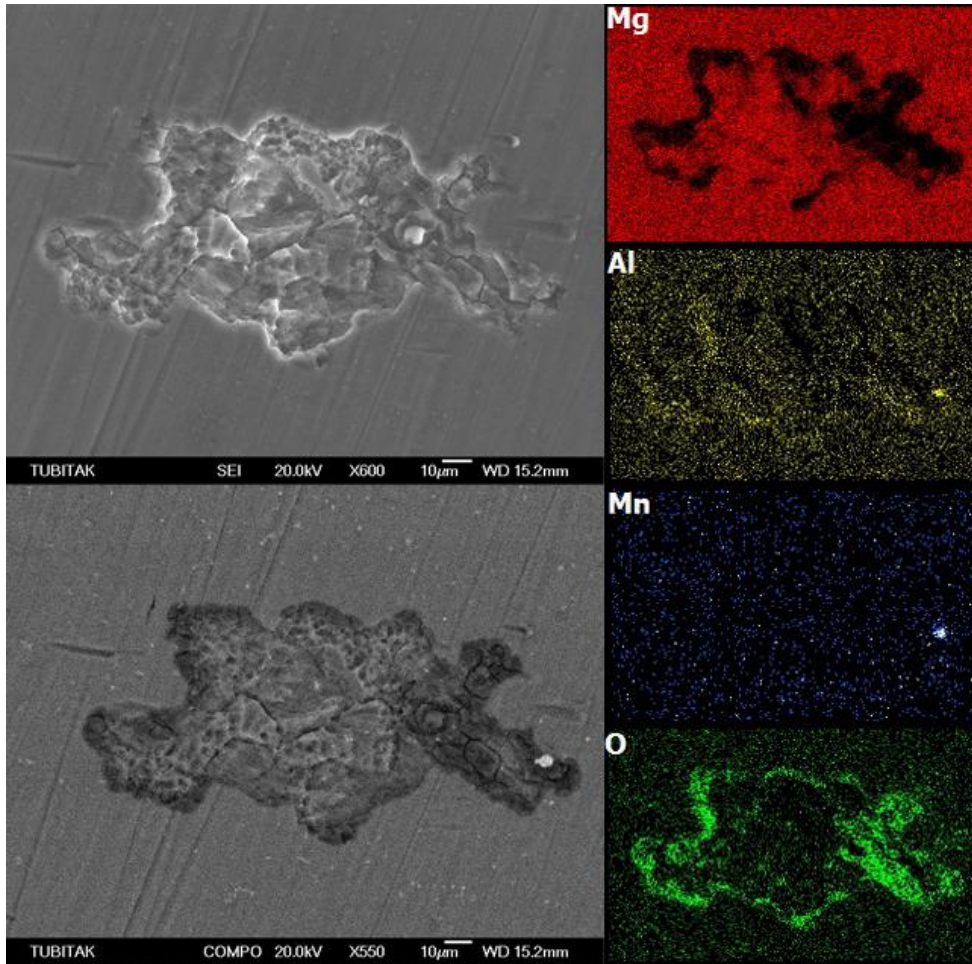


Şekil 4.21. Isıl işlem görmemiş AM60 magnezyum alaşımı levhanın korozyon sonrası SEM görüntüleri.

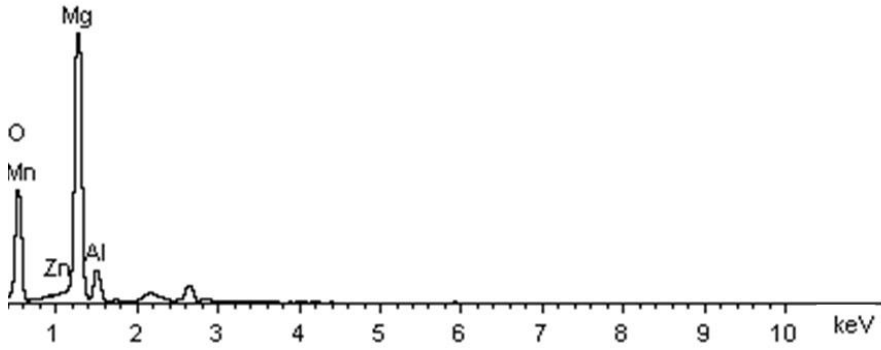
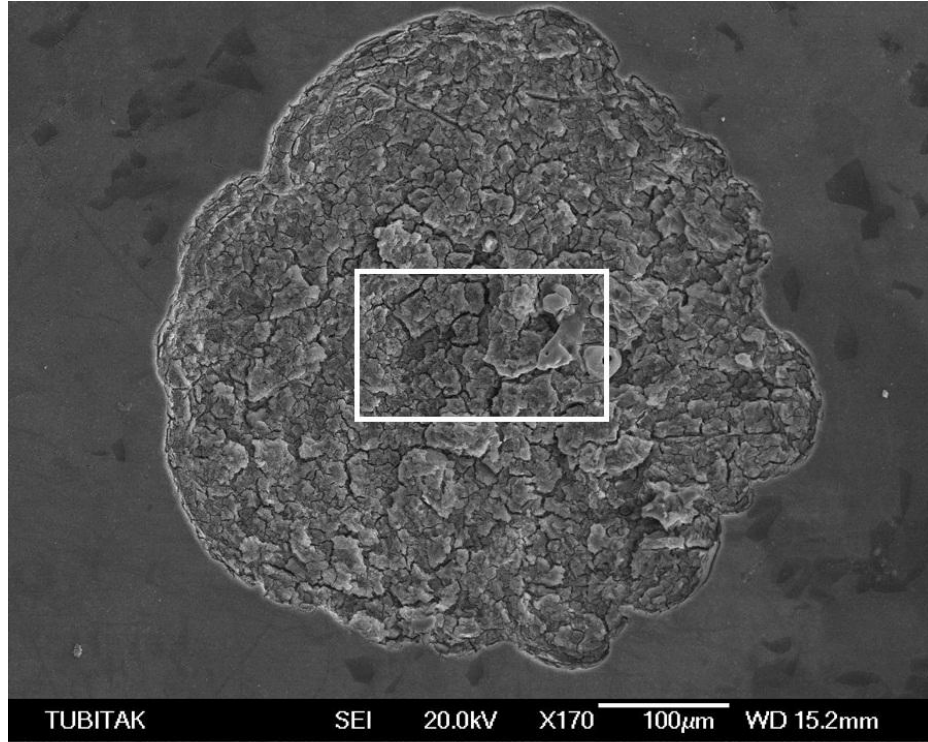
Çizelge 4.3. Mg alaşımlarında sık rastlanan metallerarası fazların NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon potansiyel değerleri (Mathieu ve ark., 2003; Song ve Artens, 2003)

Faz	Korozyon Potansiyeli (V)
AlMn	-1.28
Al ₆ Mn	-1.52
Al ₄ Mn	-1.45
Al ₁₈ Mn ₅	-1.25
Mg ₁₇ Al ₁₂ (β)	-1.31 / -1.20
Al ₁₈ Mn ₅ (Fe)	-1.20

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu seçici (selektif) korozyon adı verilen oldukça tehlikeli bir durum ortaya çıkar. Seçici korozyon genellikle elektrokimyasal gerilim dizisinde (galvanik dizide) birbirinden çok uzak olan metaller arasında görülür. Bu durum alaşımların belirli bir metal veya belirli bir faz üzerinde yoğunlaşarak öncelikle çözünmelerine sebep olur. Korozyon sonrası numunelerimiz üzerinde yapılan X-ray elementsel haritalandırma analizlerinde alaşım levhalarında beklendiği üzere birincil olarak Mg matris metalinin korozyona uğradığı görülmüştür (şekil 4.22). Seçici korozyon öncelikle malzemenin dayanım kaybına neden olur ve korozyonun etkili olduğu bu bölgelerde teorik olarak çekme dayanımının sıfıra indiği kabul edilir (şekil 4.23).



şekil 4.22. AM60-HT magnezyum alaşımı levhanın yüzey oksit filmi zerindeki Al, Mg, Mn ve O elementlerinin dağılımı ve kompozisyon grntş.

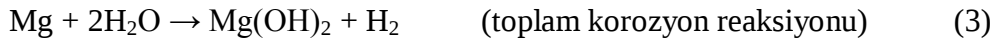
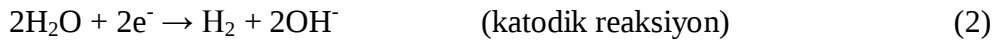
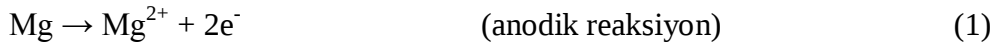


Şekil 4.23. AM50-HT magnezyum alaşımı levhanın korozyon hasarı oluşan bölgesinin elementsel (EDS) analizi.

Çizelge 4.4. Şekil 4.23'te oksit bölgesinde kare ile işaretlenen alanda alaşım bileşenlerinin elementsel dağılımı

Element	Ağırlıkça oran (%)	Atomik oran (%)
O	45.06	56.08
Mg	45.46	37.23
Al	8.69	6.42
Mn	0.51	0.19
Zn	0.28	0.09

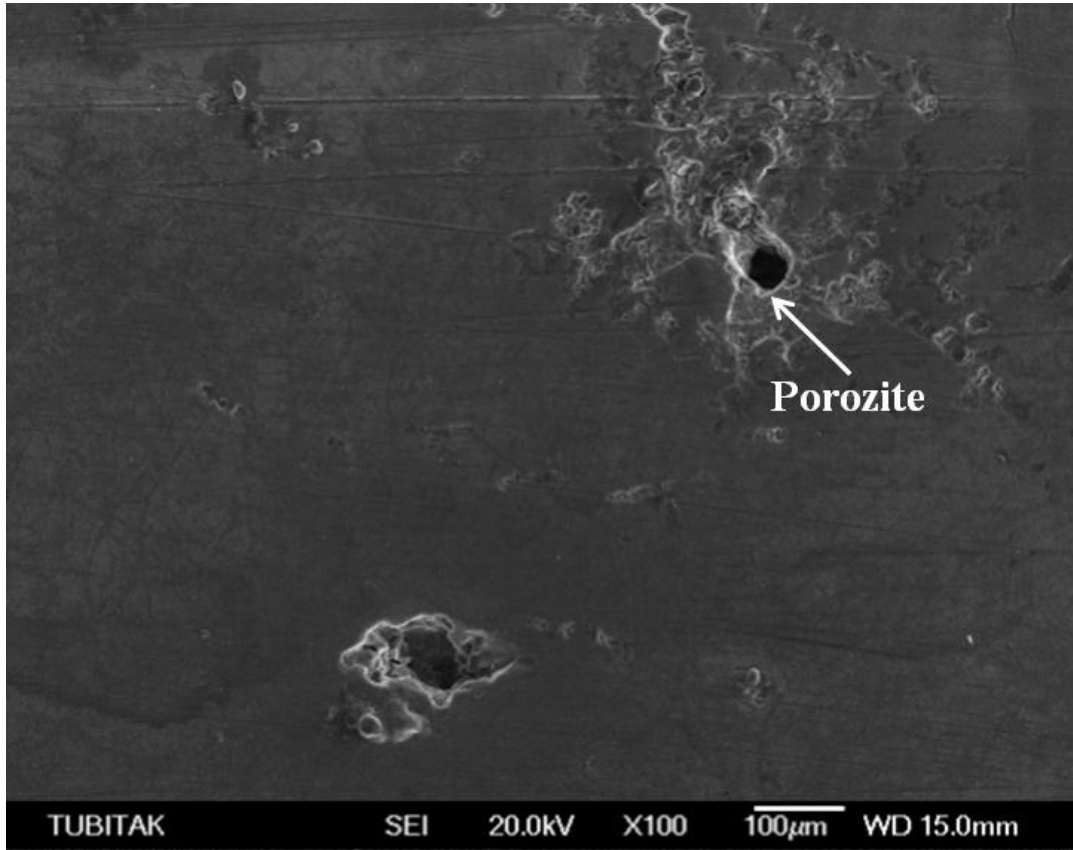
Kuru ortamlarda oksijenin varlığı önemli bir faktör olmasına rağmen sulu ortamlarda Mg'nin çözünümü, ürün olarak magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) ve hidrojen gazının (H_2) oluştuğu elektrokimyasal reaksiyonlarla gerçekleşir. Korozyon saldırısı genellikle Mg üzerindeki katodik ve anodik alanlar arasındaki mikro-galvanik çiftlerde meydana gelir. Bu esnada gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlarla toplam korozyon reaksiyonu eşitlik 1-3'te verilmiştir (Makar ve Kruger, 1993). Korozyon reaksiyonu anodik ve katodik reaksiyonların toplamı olarak göz önüne alınabilir.



Magnezyum alaşımlarının korozyon reaksiyonu ise sistematik çalışmalarla henüz ortaya konulmuş olmasa da bu alaşımların korozyon ürünlerinin saf Mg'nin ki ile benzer olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.23). Örneğin Song ve Atrens (1999), Mg-Al-Zn alaşımlarının anodik çözünmesi esnasında çözelti içerisine ilk olarak Mg bileşeninin çözündüğünü bazı durumlarda Al'nin de çözündüğünü ancak çözelti içerisinde çözünmüş Zn bileşenine rastlanmadığını bildirmişlerdir. Bu ve benzer bulgular Mg alaşımlarının yukarıdaki reaksiyonlarla korozyon prosesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu araştırma, alaşım elemanlarının yukarıdaki reaksiyonlar üzerinde kritik bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir. Literatüre göre Mg alaşımlarında yaygın görülen oksitlerden magnezyum oksit'in (MgO) içerisindeki bileşenlerin elementsel yüzdeleri Mg için %60.30 ve O için yaklaşık olarak %39.70 olarak verilmektedir. Magnezyum peroksit (MgO_2) içerisinde ise Mg'nin %43.17 ve O'nun ise yaklaşık olarak %56.83 olarak verilmektedir (Anonim, 2010-b). Çizelge 4.4'e göre Şekil 4.23'te beyaz çizgi ile işaretlenen bölgenin büyük oranda magnezyum peroksit içerikli bir oksit yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

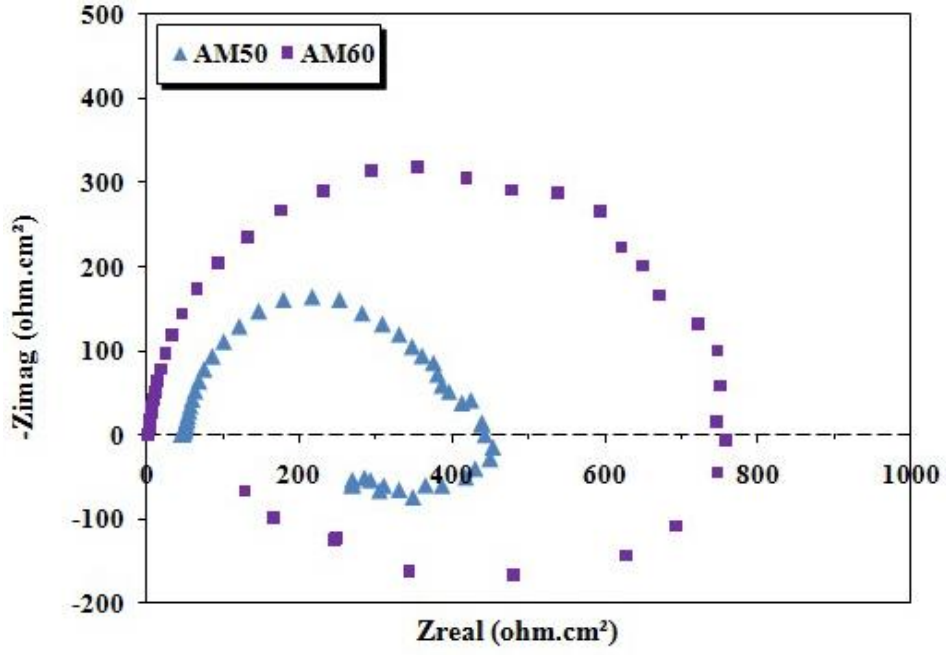
Alaşım içerisindeki poroziteler, elektrolitin durgun kaldığı bölgelerdir ve korozyon genellikle bu poroziteler etrafında çekirdeklenerek büyümeye başlar, bu nedenle içyapıdaki yüksek porozite içerikleri Mg levha alaşımların potansiyel değerlerini değiştirmiş olabilir. Giriş bölümünde de bahsedildiği gibi korozyon öncesinde yapılan mikroyapı araştırmalarında alaşımlarda az da olsa bir takım mikro

porizitelerin olduğu belirlenmişti. Şekil 4.24'te tercihli olarak alaşım içerisinde bulunan bir mikro poroziteden başlayıp yayılan korozyon görülmektedir. Ancak, korozyon öncesi yapılan metalografik incelemelerde üretilen levha alaşımlarda özellikle uygulanan haddeleme prosesi nedeniyle yok denecek kadar az miktarda porozite içerdikleri gözlemlenmişti (Bkz. Şekil 4.1-4.3). Bu durumda, Çizelge 4.1'de sunulan potansiyel değerlerindeki dalgalanmanın asıl sebebinin alaşımların içerdiği poroziteler olduğunu söylemek çok doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Dolayısı ile korozyon değerlerinde görülen farklılaşmaları alaşımın sahip olduğu termokimyasal geçmişte aramak daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

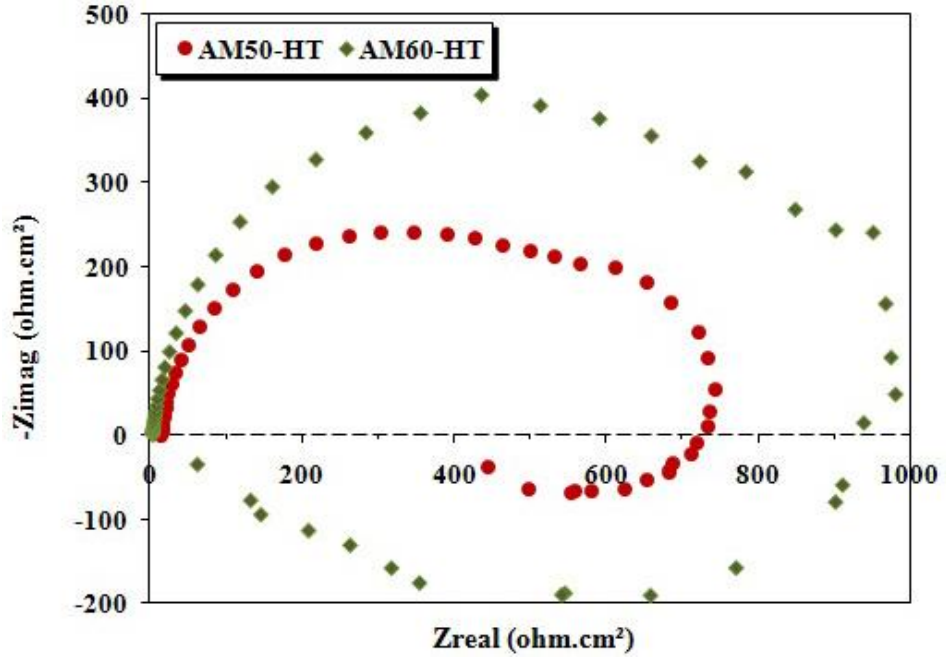


Şekil 4.24. AM50-HT magnezyum alaşımı levhaların korozyon sonrası yüzeyde oluşan çukurcuk korozyonunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.25 ve 4.26'da, sırası ile AM50 ve AM60 magnezyum alaşımlı numunelerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası %3.5'lik NaCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) testleri sonucunda elde edilen karşılaştırmalı Nyquist eğrileri görülmektedir.



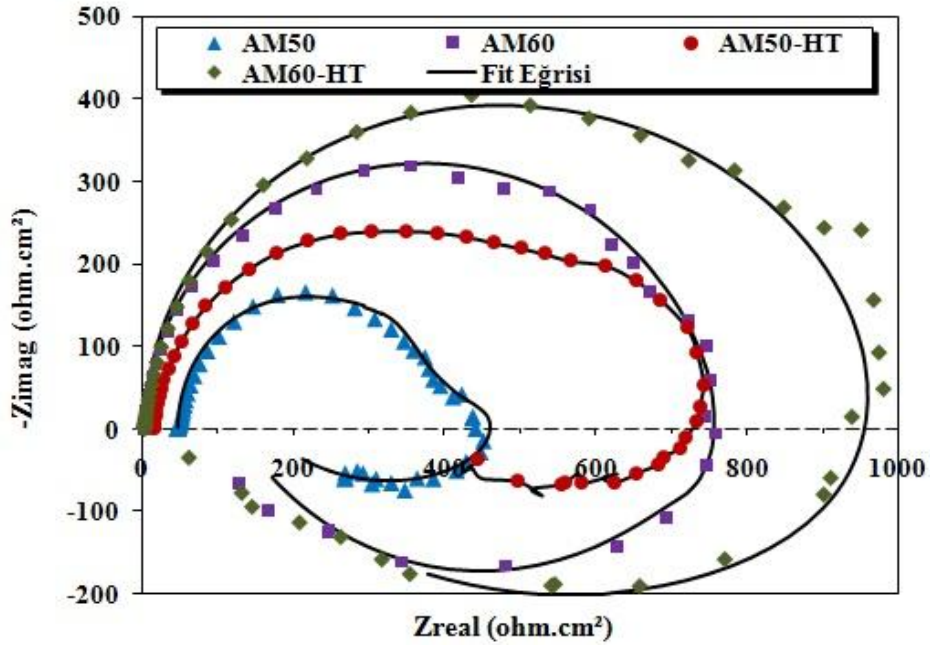
Şekil 4.25. Isıl işlem görmemiş AM50 ve AM60 Mg alaşımlarının EIS karakteristikleri.



Şekil 4.26. Isıl işlem görmüş AM50 ve AM60 Mg alaşımlarının karşılaştırmalı EIS karakteristikleri.

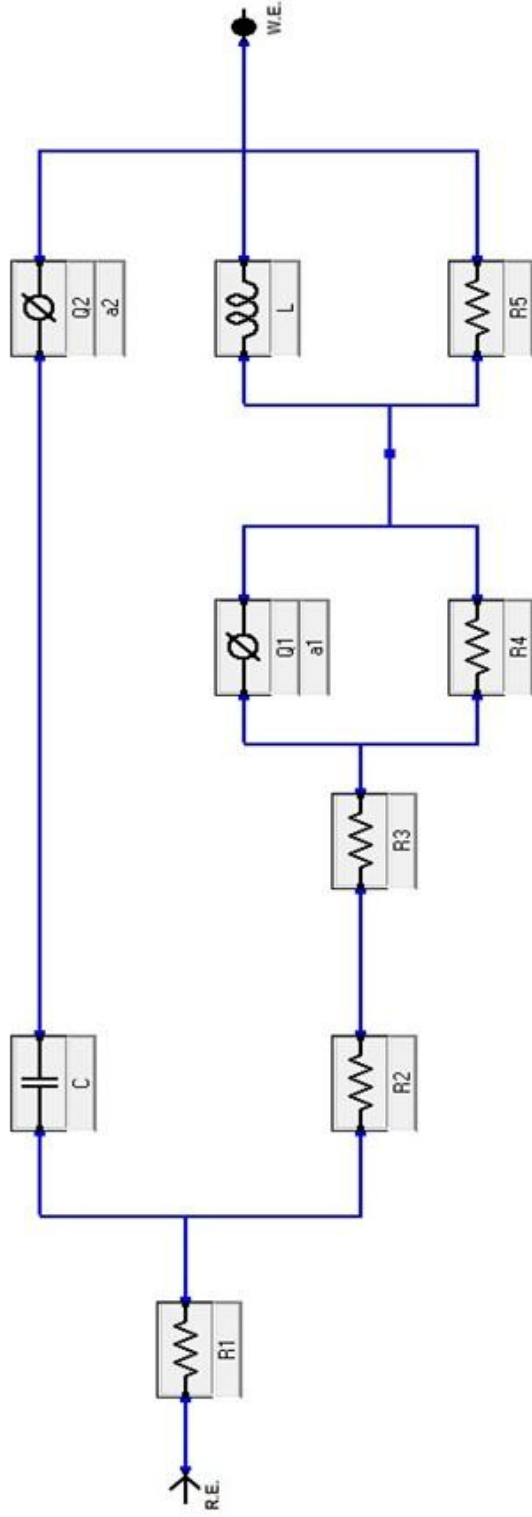
EIS sonuçlarını teorik olarak çözümlmek için korozyon test cihazının 'Echem Analyst' programı kullanılarak elde edilen dataları karşılayacak bir elektriksel eşdeğer devre modeli geliştirilmiştir. Bu model kullanılarak ısıtılmış ve ısıtılmamış Mg

alaşımı levhaların Nyquist datalarına fit eğriler elde edilmiştir. Bu eğrilerin karşılaştırmalı çizimleri Şekil 4.27’de fit etmede kullanılan model ise Şekil 4.28’de sunulmuştur. Bu eğrilere karşılık gelen bileşenlerin hesaplanan değerleri ise Çizelge 4.5’te sunulmuştur.



Şekil 4.27. Isıl işlem görmüş ve ısı işlem görmemiş; AM50 ve AM60 Mg alaşımlarının fit edilmiş karşılaştırmalı EIS karakteristikler.

Tüm alaşımlarda büyük bir kapasitif yarı daire Nyquist diyagramlarında açık bir şekilde görülmektedir. Alaşımların polarizasyon direnci bu yarı dairelerin çapından belirlenebilir. Şekil 4.27 alaşım tipi ve ısı işlem durumuna göre alaşımların polarizasyon dirençlerini göstermektedir. Şekle göre AM60-HT numunesinin %3.5 NaCl çözeltisi içerisindeki polarizasyon direnci diğer tüm numunelerden daha büyüktür. Bu durum AM50 alaşımında yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin daha hızlı uzaklaştırıldığını ve çalışma elektrotuna agresif iyonlarının taşınımının daha hızlı olduğunu göstermektedir. Yüksek frekanslardaki bu kapasitif luplar oldukça belirgindir. Şekil 4.27’de tüm alaşımlarda, düşük frekanslarda bir indüktif lup’un varlığı dikkat çekmektedir. Bu değişimler aynı zamanda bode eğrilerinde de görülmektedir. Düşük frekanslardaki indüktif luplar NaCl içerisinde alaşımların lokalize korozyona maruz kaldığını, yüksek frekanslardaki büyük kapasitif lup’un çapının azalması ise yüzey oksit filminin kırılarak çözünme hızının arttığını göstermektedir.

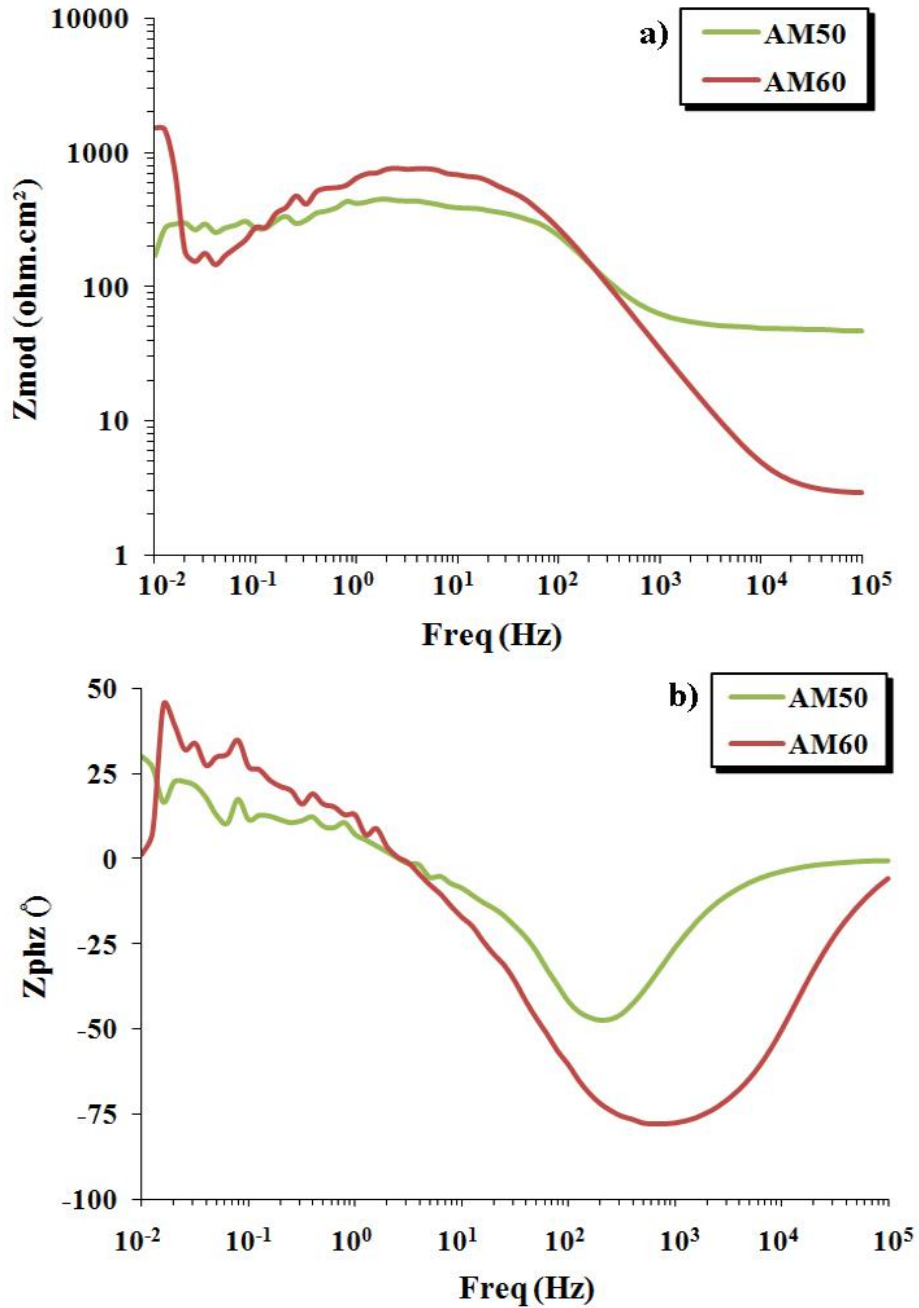


Şekil 4.28. elektriksel eşdeğer devre (EEC) modeli.

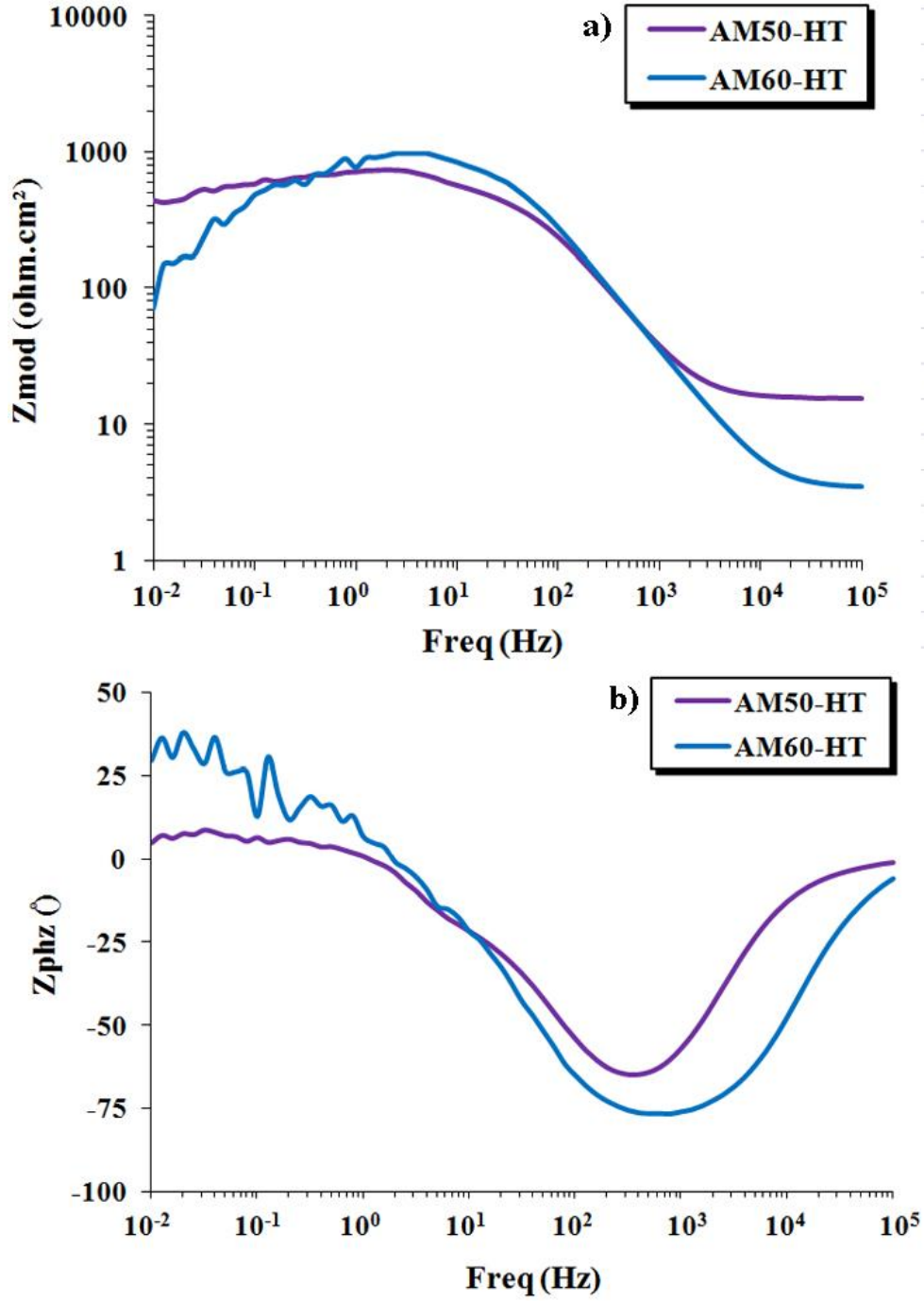
Çizelge 4.5 Nyquist datalarına fit edilen eğrilere karşılık gelen bileşenlerin değerleri

Alaşım	$Q1 \times 10^{-3}$ ($S.s^{1/2}/cm^2$)	$Q2 \times 10^{-15}$ ($S.s^{1/2}/cm^2$)	R1 (ohms.cm ²)	R2 (ohms.cm ²)	R3 (ohms.cm ²)	R4 (ohms.cm ²)	R5 (ohms.cm ²)	$Cx10^{-6}$ (F.cm ⁻²)	$L \times 10^{-3}$ (H.cm ²)
AM50	-9.332	-15.52	49.72	2159	-1799	-1113	-40730	5.947	-1.759
AM60	-1.051	-35.97	3.056	3166	-2397	-897.7	-16500	5.647	-4.800
AM50-HT	-13.91	-14.76	16.22	2881	-2268	-852.8	-26640	5.643	-1.909
AM60-HT	-1.284	-21.42	3.60	2290	-1467	-752.8	-45336	4.774	-1.376

EIS grafiklerinin yaygın gösterimlerinden biri de Bode diyagramlarıdır. Bode diyagramları frekansa bağlı olarak empedans ve faz açısı olmak üzere iki şekilde çizilmektedir. Şekil 4.29 ve 4.30'da, sırası ile ısıtılma işlemi görmemiş ve HT işlemi uygulanmış AM50 ve AM60 Mg alaşımlı levhaların Bode eğrileri sunulmuştur.



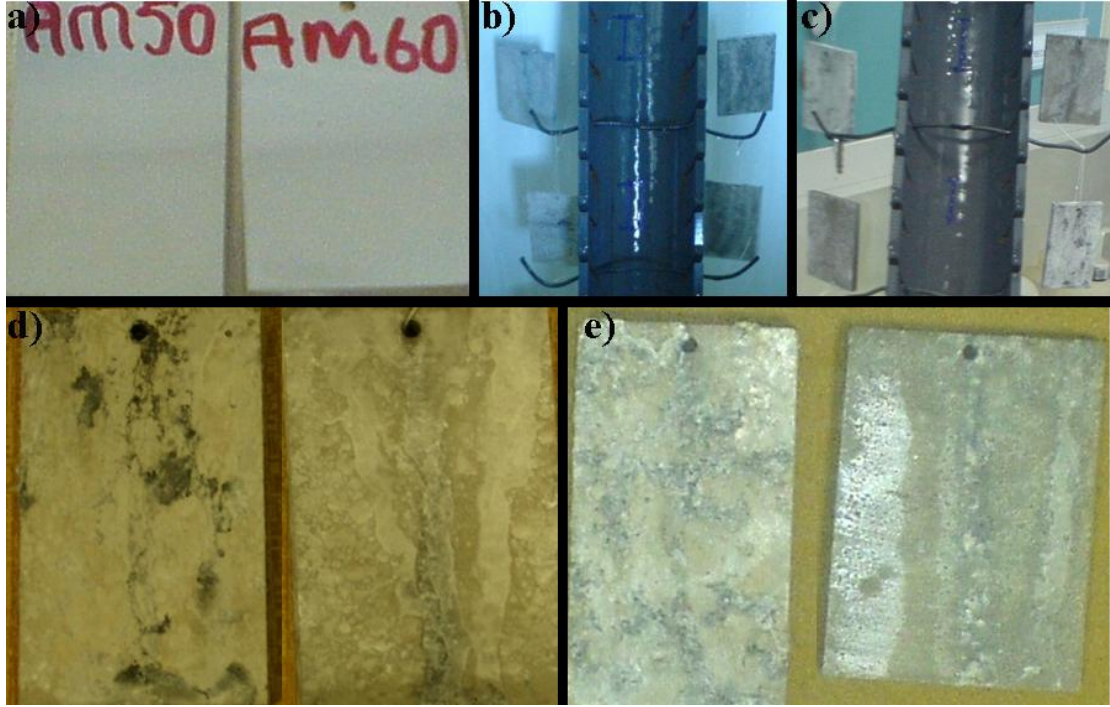
Şekil 4.29. AM50 ve AM60 Mg levhaların karşılaştırmalı Bode eğrileri: a) frekans-empedans, b) frekans-faz açısı.



Şekil 4.30. AM50-HT ve AM60-HT Mg levhaların karşılaştırmalı Bode eğrileri: a) frekans-empedans, b) frekans-faz açısı.

Mg alaşımı levhalar üzerinde yapılan elektrokimyasal test sonuçlarını doğrulamak amacıyla TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde numuneler üzerinde tuz püskürtme testleri yapılmıştır. Bu testler %5 NaCl solüsyonu içerisinde 10 gün (240 saat) süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.31’de numunelerin sırasıyla tuz püskürtme testi

öncesi, test esnası ve sonrasındaki fotoğrafları sunulmuştur. Çizelge 4.6’da bu testler sonucunda elde edilen bulgular verilmiştir. Elde edilen bulgular incelendiğinde, AM60 levha alaşımının hem ısıtılmış hem de ısıtılmamış durumlarda AM50 levha alaşımına oranla çok daha düşük korozyon hızları sergilediği görülmektedir. Bu testlerde doğal korozyon oluşum evreleri simüle edildiğinden lokalize korozyon gelişiminde olduğu gibi elektrokimyasal testler ile açığa çıkarılan bir çok korozyon mekanizması izlenemeyebilir. Bu test sonuçlarının elektrokimyasal testler ile farklılaşmasının ana sebeplerinden birisi budur. Bu açıdan bu testlerin çok esnek olduğunu söylemek doğru olmayacaktır. Ancak, görüldüğü gibi levhaların korozyon eğilimlerinin tespit edilmesinde oldukça faydalı ve endüstriye dönük sonuçlar sunabilmektedirler.



Şekil 4.31. Tuz püskürtme testi: a) test öncesi, b) test esnasında, c) test sonrası kurutma işlemi, d) AM50 ve Am60 levhaların test sonrası, e) AM50-HT ve AM60-HT numunelerin test sonrası görüntüleri.

Çizelge 4.6. Mg alaşımı levhaların tuz püskürtme test sonuçları

Alaşım Levha	İlk Boyutlar			Tuz testi		CrO ₃ ile		Korozyon hızı (mg/cm ² .gün)
	Boy (mm)	En (mm)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g)	Ağırlık (g)	sonrası	yıkama sonrası	
AM50	55.2	32.8	5.4	17.069	17.196	17.010		0.1290
AM60	54	39.9	4.2	15.906	15.982	15.876		0.0588
AM50-HT	58	32.5	5.4	17.901	18.128	17.812		0.1875
AM60-HT	57.8	36	4.3	14.14	14.219	14.108		0.0644

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, çift merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilmiş AM50 ve AM60 Mg alaşımlı levhaların korozyon davranışları üzerine homojenleştirme ısıt işleminin etkisi potansiyodinamik polarizasyon (PDS) ve elektrokimyasal impedans teknikleri kullanılarak %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde araştırılmıştır. Numunelerin korozyon öncesi ve sonrası mikroyapısal incelemeleri optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

- 1- Korozyon öncesi yapılan mikroyapısal incelemelerde homojenleştirme ısıt işleminin sonrası dentritik tanelerin eşeksenli tanelere dönüştüğü gözlemlenmiştir. HT işleminin öncesi dentritik tane boyutları 200-300 mikron aralığında iken homojenleştirme ısıt işleminin sonrasında eşeksenli tane boyutu 20 mikron kadar altına inmektedir.
- 2- Yine bu incelemelerde, ısıt işlemi öncesinde alaşımlar içerisinde küçük oranlarda da olsa bir takım mikroporozite ve mikrosegregasyon izlerinin mevcut olduğu ancak; Homojenleştirme tavlama sonrasında segregasyonların ve porozitelerin elimine edildiği görülmüştür.
- 3- Alaşımların Açık Devre Potansiyel (OCP) eğrileri incelendiğinde ısıt işlemi öncesi numunelerin serbest potansiyellerinin daha soy değerlerde olduğu. Ancak, ısıt işlemi uygulanmış numunelerin, içinde bulundukları elektrolit ile daha kısa sürede kararlı hale ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum HT numunelerin yüzeyinde daha sıkı ve dirençli ancak daha ince bir koruyucu oksit filmi oluştuğunu göstermektedir.
- 4- Polarizasyon testlerinde %3.5 NaCl çözeltisinde homojenizasyon ısıt işlemi görmüş numunelerin korozyon direncinin ısıt işlemi görmemiş numunelere göre daha iyi olduğu görülmüştür. Bu durum yapılan elektrokimyasal empedans testleri ve tuz püskürtme testleriyle de doğrulanmıştır.
- 5- Polarizasyon eğrileri incelendiğinde alaşımların tümünün aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması ile korozyona uğradığı belirlenmiştir.

- 6- Yapılan hesaplamalarda homojenizasyon ısı işlemi görmüş numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{corr} : -1362 – -1323 mV), homojenizasyon ısı işlemi görmemiş numunelerin korozyon potansiyel değerinden (E_{corr} : -1399 – -1379 mV) daha düşük değerlerde bulunmuştur.
- 7- Ayrıca yapılan literatür karşılaştırmalarıyla alaşımların tümünün koruyuculuk bakımından saf Mg'ye göre daha iyi olduğu görülmüştür.
- 8- Korozyon sonrası numuneler üzerinde yapılan X-ray haritalandırma analizlerinde Mg alaşımları üzerinde oluşan oksit filminin MgO/Mg-Al-oksit şeklinde tabakalı bir yapıya sahip olduğu ve alaşım içerisindeki Al bileşeni arttıkça Mg'ce zengin oksit filminin incelendiği görülmüştür.
- 9- X-ray elementsel haritalandırma analizlerinde yine alaşım levhalarında beklendiği üzere birincil olarak Mg matris metalinin korozyona uğradığı görülmüştür.
- 10- Korozyon sonrası yapılan metalografik incelemelerde korozyonun tane sınırları boyunca ilerleyerek derinlemesine ve dar aralıklar şeklinde geliştiği görülmüştür. Isıl işlem sonrası korozyon morfolojisi tane sınırı korozyonu yerine çukurcuk korozyonuna dönüşmüştür.
- 11- Değişik anodik akımlara polarize edilen alaşımların SEM incelemelerinde çukurcukların düşük Al içeren alanlarda başladığı ve genellikle yüksek Al içeren bölgelere ulaşıncaya durduğu görülmüştür.
- 12- Al-Mn içerikli Mg alaşımlarında Fe/Mn oranı korozyon direnci üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Bizim alaşımlarımızda bu oran sırasıyla AM50 ve AM60 alaşımları için 0.0207 ve 0.0260'dır. Bu durumda, düşük Fe/Mn oranına sahip AM50 alaşımı içerisindeki katodik aktiviteler AM60 alaşımına göre daha fazladır.
- 13- Al-Mn-Zn ve Al-Mn-Fe üçlü bileşiklerinin ya da β fazı gibi matrise oranla daha soy potansiyellere sahip intermetelik fazların kendilerinin korozyona uğramadıkları. Ancak, taneler arasındaki sınır bölgelerde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf bir hale getirdikleri bu durumun alaşımlar içerisinde korozyon açısından büyük farklılaşmalara yol açtığı tespit edilmiştir.
- 14- Yapılan EDS analizlerinde alaşımlı levhalar üzerinde oluşan oksit filminin büyük oranda magnezyum peroksit (MgO_2) içerikli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır.

- 15- Yapılan incelemelerde bazı alaşımlarda var olan küçük miktardaki mikro poroziteden başlayıp yayılan tercihli korozyon mekanizmaları belirlenmiştir.
- 16- EIS testleri Nyquist analizlerinde AM60-HT numunesinin %3.5 NaCl çözeltisi içerisindeki polarizasyon direnci diğer tüm numunelerden daha büyük olduğu tespit edilmiştir.
- 17- Yine EIS analizlerinde Bode eğrilerinde tüm alaşımlarda, düşük frekanslarda bir indüktif lup'un var olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akdoğan, A., 2008. Magnezyum ve Alaşımları. [http://www.yildiz.edu.tr/akdogan/lessons/malzeme2/Magnezyum ve Magnezyum Alasimlari.pdf](http://www.yildiz.edu.tr/akdogan/lessons/malzeme2/Magnezyum_ve_Magnezyum_Alasimlari.pdf). Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul. Erişim tarihi: 10.11.2010.
- Anicai, L., Masi, R., Santamaria, M. Quarto, F.D., 2005. A photoelectrochemical investigation of conversion coatings on Mg substrates. *Corrosion Science*, 47(12): 2883-2900.
- Anonim, 2011. Corrosion Behavior. <http://www.magnesium.com/w3/data-bank/index.php?mgw=217>. Magnesium alloys encyclopedia. Erişim tarihi: 03.06.2011.
- Anonim, 2010a. Korozyon Normları. <http://erdenerkimya.com/KorozyonNormlari.aspx>. Erdener Kimya, İstanbul. Erişim: 25 Mayıs 2011.
- Anonim, 2010b. WebElements Ltd. http://www.webelements.com/compounds/magnesium/magnesium_dichloride.html UK. Erişim tarihi: 01.06.2011.
- Anonim, 2004. MAG TECH 1: Magnesium alloys and processing technologies for lightweight transport applications – a mission to Europe. [http://www.improve.it/metro/file.php?file=/1/Papers/Aluminium and Magnesium Foundry Alloys/mg.pdf](http://www.improve.it/metro/file.php?file=/1/Papers/Aluminium_and_Magnesium_Foundry_Alloys/mg.pdf). Report of A Dti Global Watch Mission. Erişim tarihi: 11.11.2010.
- Akkum, V., 2006. *Galvanik Anotla Yapılan Katodik Koruma Uygulamalarında Anot Verimliliğinin Belirlenmesi Ve Ölçülmesi* (yüksek lisans tezi, basılmış). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- ASTM G5, 2004. *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International, USA, Standard reference test method for making potentiostatic and Potentiodynamic anodic polarization measurements.
- Blawert, C., Hort, N., Kainer, K.U., 2004. Automotive applications of magnesium and its alloys. *Trans. Indian Inst. Met.* 57(4): 397-408.
- Chang, J.W., Guo, X.W., Fu, P.H., Peng, L.M., Ding, W.J., 2007. Relationship between heat treatment and corrosion behaviour of Mg-3%Nd-0,4%Zr

- magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of Chine*, 17: 1152-1157.
- Chuvil'deev, V.N., Nieh, T.G., Gryaznov, M.Y., Kopylov, V.I., Sysoev, A.N., 2004. Superplasticity and internal friction in microcrystalline AZ91 and ZK60 magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 378: 253–257.
- Çakır, A., 1990. *Metallik korozyon ilkeleri ve kontrolü*. TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayını, Yay. No: 131, Ankara. 28-100.
- Danielson, M.J., 2001. Corrosion Technology, 22. *Environmental Effects on Engineering Materials Magnesium Alloys* (Editor: A. Philip, P.E. Schweitzer). Marcel Dekker Inc. New York. 253.
- Dexter, S.C., 1987.: *Corrosion: Lokalized Corrosion*. ASM Handbook 13. ASM International, Ohio-USA, 104-122.
- Doruk, M., 1982. *Korozyon ve önlenmesi*. ODTÜ basımı, Ankara. 1-123.
- Duygulu, Ö., 2009. *Production and Development of Wrought Magnesium Alloys* (doktora tezi). İTÜ, Institute of Science and Technology, İstanbul.
- Duygulu, Ö., Oktay, G., Kaya, A.A., 2006. Magnezyum alaşımlarının otomotiv sanayisinde kullanımı. *OTEKON'06, Otomotiv Teknolojileri Kongresi*. 24-28 Haziran 1993, Bursa.
- Eliezer, D., Aghion E., Froes F.H., 1998. Magnesium Alloys, Science, Technology and Applications. *Advanced Performance Materials*, 5(3):201-212.
- Eliezer, D., Uzan, P., Aghion, E., 2003. Effect of second phases on the corrosion behavior of magnesium alloys. *Material Science Forum*, 419-422: 857-866.
- Froats, A., Aune, T. K., Hawke, D., Unsworth, W., Hillis, J., 1987. *Corrosion: Corrosion on Magnesium and Magnesium Alloys*. ASM Handbook, 13. ASM International, Ohio-USA, 740-754.
- Gallaccio, A., Cornet, I., 1960., *Marine Atmosphere Exposure of Galvanic Couples Involving Magnesium*. ASTM Special Technical Publication, 255, Philadelphia. 25.
- Ghali, E., Dietzel, W., Kainer, K.U., 2004. General and localized corrosion of magnesium alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance (JMEPEG)*, 13 (1): 7–23.

- Ghali, E., 2000. *Corrosion and protection of magnesium alloys. Materials Science Forum*, **350 – 351**: 261-272.
- Hills, J.E., 1983. *The Effects of Heavy Metal Contamination on Magnesium Corrosion Performance*. SAE Technical Papers, 830523, Texas.
- Kainer, K.U., 2003. *Magnesium - Alloys and Technology*. ISBN: 3-527-30570-X, Wiley-VCH. Weinheim- Germany. 1-22.
- Kacar, İ., Öztürk, F., 2006. Magnezyum alaşımlarının şekillendirilmesindeki son gelişmeler. *TİMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi. 26-28 Nisan 2006, Balıkesir*. 354-361.
- Makar, G. L., Kruger, K., 1990. Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys. *J. Electrochemical Society*, **137**(2): 414-421.
- Makar, G. L., Kruger, K., 1993. Corrosion of Magnesium. *Int. Mater. Rev*, **38**(3):138-153.
- Mathieu, S., Rapin, C., Steinmetz, J., Steinmetz, P., 2003. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*, **45**: 2741-2755.
- Menekşe, C., 2008. *Klorürlü Ortamdaki Betonarme Çeliğinin Korozyonuna Asetat Ve Yapı Kimyasalının Etkisinin Araştırılması*. ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Rudd, A.L., Breslin, C.B., Mansfeld, F., 2000. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corrosion Science*, **42**(2): 275-288.
- Shackelford, J.F., William, A., 2001. *Materials Science and Engineering Handbook*. ISBN 0-8493-2696-6. CRC Press LLC, USA. 1928.
- Shreir L.L., 1979. *Corrosion Tien Wah Press Ltd.*, Singapore. s.1:222
- Srinivasan, P.B., Blawert, C., Dietzel W., 2008. Effect of plasma electrolytic oxidation treatment on the corrosion and stress corrosion cracking behaviour of AM50 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering*, **494**: 401-406.
- Song, G., Atrens, A., 1999. Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials*, **1**: 11-33.
- Song, G., Atrens, A., 2003. Understanding magnesium corrosion. *Advance Engineering Materials*, **5**(12): 837-858.

- Sprowls, D.O., 1987. *Corrosion: Evaluation of Stress – Corrosion Cracking*. ASM Handbook 13. ASM International, Ohio-USA, 245-282.
- Tunold, R., Holtan, H., Hagg Berge, M.B., Lasson, A., Steen-Hansen, R., 1977. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions. *Corrosion Science*, 17(4): 353-365.
- Uhlig, H.H., 1971. *Corrosion and Corrosion Control*. 2nd Edition. John Wiley and Sons Inc. New York USA. 72.
- Uhlig, H.H., 1963. *Corrosion and Corrosion Control*. John Wiley&Sons Inc., 1-60, U.S.A-Canada.
- Uyar, T., 1995. *Genel Kimya II*. Palme Yayıncılık, Ankara. 731-756.
- Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Duygulu, Ö., Temur, D.S., Kaya A.A., 2008. **4. Otomotiv Teknolojileri Kongresi**. 01-04 Haziran 2008, Bursa. 1-6.
- Valente, T., 2001. Grain boundary effects on the behavior of WE43 magnesium castings in simulated marine environment. *Journal of Materials Science Letters*, 20: 67–69.
- Watari, H., Haga, T., Paisern, R., Koga, N., Davey, K., 2007. Mechanical Properties and Metallurgical Qualities of Sheets Manufactured by Twin-Roll Casting. *Key Engineering Materials*, 345-346: 165-168.
- Winzer, N., Atrens, A., Song, G., Ghali, E., Dietzel, W., Kainer, K.U., Hort, N., Blawert, C., 2005. A critical review of the stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 7: 659–693.
- Yalçın, H., Koç, T., 1999. *Katodik Koruma*. Palme Yayıncılık, Ankara. 1-34.
- Yalçın, H., Koç, T., 1997. *Mühendisler için korozyon*. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara. 1-9.
- Yavuz, İ., Başpınar, M.S., Bayrakçeken, H., 2009. Metalik Köpük Malzemelerin Taşıtlarda Kullanımı. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*, 3: 43-51.
- Zeng, R.C., Zhang, J., Huang, W.J., Dietzel, W., Kainer, K.U., Blawert, C., Wei, K., 2006. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16: 763-771.
- Zeytin, K.H., 2000. *Alüminyum Alaşımları Otomotiv Endüstrisinde Uygulamaları ve Geleceği*. OSD Raporu, TÜBİTAK-MAM, Kocaeli.

Zucchi, F., Grassi, V., Frignani, A., Monticelli, C., Trabanelli, G., 2006.
Electrochemical behaviour of a magnesium alloy containing rare earth elements.
Journal of Applied Electrochemistry, 36:195–204.

ÖZ GEÇMİŞ

1984 yılında Antakya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antakya’da tamamladı. 2007 yılında Dicle Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Otomotiv Öğretmenliği Bölümü’nden mezun oldu. 2008 yılı Eylül ayında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.

Aralık 2009 yılından beri Van/Erciş’te Milli Eğitim Bakanlığı, Çıraklık Eğitim Merkezinde, Motorlu Araçlar Teknolojisi Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.