

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİZ MERDANELİ SÜREKLİ DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ
AZ31 MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gizem OKTAY SEÇGİN

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİZ MERDANELİ SÜREKLİ DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ
AZ31 MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Gizem OKTAY SEÇGİN
(521072007)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521072007 numaralı Doktora Öğrencisi **Gizem OKTAY SEÇGİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“İKİZ MERDANELİ SÜREKLİ DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ AZ31 MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Nurhan CANSEVER**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **24 Ocak 2012**
Savunma Tarihi : **4 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanmasında bana yol gösteren ve destek vererek yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, fikir ve önerileri ile bana destek veren hocam Sayın Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkür ederim. Elektrokimyasal test numunelerinin hazırlanması sırasında bana yardımcı olan Sertan SÜVARİ, Bilal TEYMUR, Cem BERK ve Mehmet ZARGA'ya (TÜBİTAK) teşekkürü borç bilirim. Fatma BAYATA'ya (İTÜ) ve çalışma arkadaşlarım Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Selda ÜÇÜNCÜOĞLU, Dr. Özgür DUYGULU ve Orhan İPEK'e (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Son olarak, beni her zaman destekleyerek yanımda olan annem Gülten OKTAY'a, babam Necmettin OKTAY'a, kardeşim İrem OKTAY'a ve eşim Alper SEÇGİN'e göstermiş oldukları sabır ve duyarlılıktan ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2012

Gizem OKTAY SEÇGİN
Metalurji ve Malzeme
Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. MAGNEZYUM VE MAGNEZYUM ALAŞIMLARI	5
2.1 Magnezyumun Özellikleri.....	5
2.2 Magnezyum Alaşımları.....	6
2.2.1 Magnezyum döküm alaşımları	8
2.2.2 Magnezyum yoğurma alaşımları	9
2.2.3 Alaşım elementlerinin etkisi.....	10
2.2.4 Empürite elementlerinin etkisi.....	13
2.2.5 Magnezyum alaşımlarının kullanım alanları	13
2.2.6 Magnezyum alaşımlarının otomotiv endüstrisindeki kullanım alanları.....	14
3. MAGNEZYUM DÖKÜM YÖNTEMLERİ	19
3.1 Direkt Soğutmalı Döküm Yöntemi.....	19
3.2 İkiz Merdaneli Sürekli Döküm Yöntemi	20
3.3 Basınçlı Döküm Yöntemi.....	25
4. MAGNEZYUM VE MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞINA İLİŞKİN GENEL BİLGİLER	27
4.1 Negatif Fark Etkisi (Negative Difference Effect – NDE).....	34
4.2 Magnezyumda Meydana Gelen Korozyon Türleri	37
4.2.1 Galvanik korozyon.....	37
4.2.2 Oyuklanma korozyonu	40
4.2.3 Aralık (crevice) ve kurtçuk (filiform-wormtrack) korozyonu.....	42
4.2.4 Gerilmeli korozyon çatlaması.....	44
4.3 Magnezyumun Korozyonunu Etkileyen Faktörler	44
4.3.1 Alaşım elementleri	44
4.3.2 Empürite elementleri.....	46
4.3.3 Mikroyapı ve ikincil fazlar	46
4.3.4 Çevresel faktörler.....	48
4.4 Magnezyumun Tuz Çözeltilerindeki Korozyon Mekanizması	49
4.5 Magnezyumun Korozyona Karşı Korunması.....	50
4.5.1 Elektrokimyasal kaplama	50
4.5.2 Dönüşüm (Conversion) kaplamaları	51
4.5.3 Hidrür kaplama	51
4.5.4 Anodizasyon	52
4.5.5 Kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme (KBB –FBB) yöntemleri	54

5. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ KOROZYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	55
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	73
6.1 Optik Emisyon Spektrometresi Çalışmaları	73
6.2 Mikroyapı Çalışmaları	74
6.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları	77
6.4 Tuz Püskürtme Testi.....	82
6.5 Elektrokimyasal Korozyon Testleri.....	93
6.5.1 Sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltisi	96
6.5.2 Sodyum klorür (NaCl) çözeltisi	102
6.5.2.1 Yüksek konsantrasyonlu NaCl çözeltisi.....	102
6.5.2.2 Düşük konsantrasyonlu NaCl çözeltisi	109
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	123
KAYNAKLAR.....	127
EKLER	135
ÖZGEÇMİŞ.....	141

KISALTMALAR

DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
İMSD	: İkiz Merdaneli Sürekli Döküm
DSD	: Direkt Soğutmalı Döküm
HC	: Hidro Karbon
ASTM	: American Society for Testing and Materials
RE	: Nadir Toprak Elementleri
AZ	: Alüminyum - Çinko (Al-Zn)
AM	: Alüminyum - Mangan (Al-Mn)
AS	: Alüminyum - Silisyum (Al-Si)
AE	: Alüminyum - Nadir Toprak Elementleri (Al-RE)
ZK	: Çinko - Zirkonyum (Zn-Zr)
HM	: Toryum - Mangan (Th-Mn)
AJ	: Alüminyum - Stronsiyum (Al-Sr)
PBR	: Pilling Bedworth Oranı
NDE	: Negatif Fark Etkisi
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Energy Dağılım Spektrometresi
CR	: Korozyon Hızı
W	: Ağırlık kaybı
A	: Numune yüzey alanı
t	: Çözeltiye maruz kalma süresi
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
BY	: Basamak Yüksekliği
BZ	: Basamak Zamanı
E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
E_{oy}	: Oyuklanma potansiyeli
i_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Magnezyum içeren başlıca mineraller ve magnezyum miktarları.	5
Çizelge 2.2 : Magnezyum alaşımlarındaki elementleri gösteren kod harfler	7
Çizelge 2.3 : Magnezyum döküm alaşımlarının kimyasal bileşimleri (ağ.%).....	8
Çizelge 2.4 : Magnezyum yoğurma alaşımlarının kimyasal bileşimleri (ağ.%).....	9
Çizelge 3.1 : Magnezyum levhaların İMSD yöntemi ile üretimine yönelik yapılan çalışmalar	22
Çizelge 4.1 : Levha alaşımlarının farklı atmosfer koşullarında 2,5 yıl süren korozyon testi sonuçları.....	27
Çizelge 4.2 : Normal hidrojen elektrotuna göre 25°C’de bazı elementlerin standart elektrot potansiyelleri	29
Çizelge 4.3 : Magnezyum elektrotların çeşitli sulu çözeltilerdeki korozyon potansiyelleri.....	30
Çizelge 4.4 : Magnezyum ve başlıca magnezyum ikincil fazlarının pH değeri 10,5 olan %5 NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyeli değerleri.....	39
Çizelge 4.5 : Çeşitli fazların ASTM D1384 çözeltisinde 3 saat süren daldırma işleminden sonra elde edilen korozyon potansiyelleri (pH 8,3)	47
Çizelge 4.6 : Magnezyum ve başlıca Mg ikincil fazlarının korozyon potansiyelleri (2 saat sonra havasız %5 NaCl çözeltisi, pH 10,5)	47
Çizelge 5.1 : Yapay asit yağmuru çözeltilerinin bileşimi ve konsantrasyonu	61
Çizelge 6.1 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların kimyasal bileşimini gösteren optik emisyon spektrometresi sonuçları (% ağ.).....	74
Çizelge 6.2 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), Tafel elektrokimyasal korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve katodik Tafel eğimi (β_k) değerleri.....	97
Çizelge 6.3 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisinde elde edilen korozyon ve oyuklanma potansiyeli değerleri	104
Çizelge 6.4 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisinde elde edilen korozyon ve oyuklanma potansiyeli değerleri	111
Çizelge A.1: İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), Tafel elektrokimyasal korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve katodik Tafel eğimi (β_k) değerleri (2. ve 3. deney)	137

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bazı metallerin özkütlelerinin magnezyumun özkütlesi ile kıyaslanması	6
Şekil 2.2 : Magnezyum alaşımlarının gelişimi ve spesifik özellikleri	8
Şekil 2.3 : Mg-Al-Zn-Mn alaşımına ait faz diyagramı.....	11
Şekil 2.4 : Magnezyum alaşımlarının elektronik endüstrisindeki kullanım alanlarına örnekler	14
Şekil 2.5 : Fotogravür uygulamalarında kullanılan yoğurma magnezyum levhalar.....	14
Şekil 2.6 : Magnezyum AS41 Beetle motoru ve Mg AZ91-AE42 motor karteri.....	15
Şekil 2.7 : Otomobillerde kullanılan magnezyum parça örnekleri.....	15
Şekil 2.8 : BMW magnezyum-alüminyum kompozit motor bloğu.....	16
Şekil 2.9 : Mercedes 300SLR LeMans, VW 31 Lupo kaporta ve Opel G90 panel.....	16
Şekil 2.10 : VW11 prototip otomobili ve iskeleti	17
Şekil 3.1 : Salzgitter firmasında DSD yöntemi ile üretilen plakalar ve haddeleme sonrasında elde edilen magnezyum levhalar	20
Şekil 3.2 : Magnezyum İMSD sistemini meydana getiren a) ergitme fırını, b) seramik ağız, c) sifon sistemi ve d) headbox ünitesi	22
Şekil 3.3 : Magnezyum ikiz merdaneli sürekli döküm sisteminin fotoğrafı.....	23
Şekil 3.4 : AZ31 levhanın İMSD yöntemi ile üretimi sırasında çekilen termal kamera görüntüsü ve fotoğrafı	24
Şekil 3.5 : AZ31 levhanın İMSD yöntemi ile üretimi sırasındaki ve sonrasındaki fotoğrafı.....	24
Şekil 3.6 : Endüstriyel ölçekli ısıtma fırını, sıcak haddeleme için kullanılan fırın ve merdaneler	25
Şekil 3.7 : Basınçlı döküm yöntemi ile üretilmiş magnezyum vites kutusu.....	26
Şekil 4.1 : Magnezyum yüzeyinde oluşan üç tabakalı oksit filmin şematik olarak gösterilişi.....	31
Şekil 4.2 : a) 25°C'deki Mg- H ₂ O sistemi için Pourbaix diyagramı, b) Perrault'a ait Pourbaix diyagramı, H ₂ moleküllerinin bulunması durumunda Mg-H ₂ O sisteminin dengesi	32
Şekil 4.3 : a) α , b) β ve c) AZ91 için yüzey filmi modelleri.....	33
Şekil 4.4 : NDE'nin polarizasyon eğrisi ile şematik olarak gösterilmesi	34
Şekil 4.5 : Kısmi koruyucu yüzey film modeli.	35
Şekil 4.6 : Tek değerlikli magnezyum iyon modeli	35
Şekil 4.7 : Düşen partikül modeli.....	36
Şekil 4.8 : MgH ₂ modeli	36
Şekil 4.9 : Elektrokimyasal korozyon ve magnezyumun yüzeyinde gerçekleşen NDE	37

Şekil 4.10 : a) Makro galvanik korozyon, b) mikro galvanik korozyon.....	38
Şekil 4.11 : Mg-Al alaşımlarında bulunan başlıca fazlar ile Mg arasında gerçekleşen galvanik korozyonun şematik olarak gösterilmesi.....	39
Şekil 4.12 : %3,5 NaCl sulu çözeltisine daldırılmış magnezyum AM60 alaşımının oyuk morfolojisi	41
Şekil 4.13 : Magnezyum AM60 alaşımının oyuklanma korozyonu mekanizması	41
Şekil 4.14 : Magnezyumda görülen kurtçuk korozyonu mekanizmasının şematik olarak gösterilmesi	43
Şekil 4.15 : AXJ530 thixocast magnezyum alaşımında meydana gelen kurtçuk korozyonu	43
Şekil 4.16 : Anodize edilmiş seramik oksit MAGOXID kaplamanın şematik olarak gösterilmesi (~ 25 µm kalınlık).....	53
Şekil 5.1 : a) Mg (%99), b) AZ31, c) AZ80 ve d) AZ91D alaşımlarının SEM görüntüleri.....	56
Şekil 5.2 : %3,5 NaCl çözeltisinde uygulanan daldırma işlemi sonrasında numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları.....	56
Şekil 5.3 : a) AZ31, b) AZ80 ve c) AZ91D magnezyum alaşımlarının ağırlık % 3,5 NaCl çözeltisinde 10 gün süre ile uygulanan daldırma işlemi sonrasında elde edilen SEM görüntüleri.....	57
Şekil 5.4 : a) AZ31, b) AZ80 ve c) AZ91D magnezyum alaşımlarının ağırlık % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat süre ile uygulanan daldırma işlemi sonrasında elde edilen SEM görüntüleri	58
Şekil 5.5 : AZ31 ve AZ91D alaşımlarına ağırlık %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat boyunca uygulanan daldırma işleminin ardından elde edilen çift çevrimsel polarizasyon eğrileri	59
Şekil 5.6 : Daldırma süresinin numunelerin anodik davranışı üzerindeki etkisi (ağırlık %3,5 NaCl çözeltisi).....	60
Şekil 5.7 : Daldırma süresinin numunelerin korozyon potansiyeli üzerindeki etkisi (ağırlık %3,5 NaCl çözeltisi)	60
Şekil 5.8 : AZ31 alaşımının mikroyapısı	61
Şekil 5.9 : B çözeltisine daldırılan AZ31 alaşımının yüzey morfolojileri a,b) 1 saat, c,d) 2 saat, e,f) 4 saat.....	62
Şekil 5.10 : AZ31 alaşımının A, B ve C çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri	63
Şekil 5.11 : AZ91D alaşımının mikroyapısı a) ışık mikroskobu, b) SEM görüntüsü	63
Şekil 5.12 : AZ91D alaşımının 0,6 mol/l NaCl, Na ₂ SO ₄ ve MgSO ₄ çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri	64
Şekil 5.13 : 0,6 mol/l a,b) NaCl, c) Na ₂ SO ₄ ve d) MgSO ₄ çözeltilerine 24 saat süre ile daldırılan AZ91D numunelerinin yüzey morfolojileri	65
Şekil 5.14 : AZ31 alaşımının farklı konsantrasyonlardaki a) NaCl, b) Na ₂ SO ₄ ve c) NaHCO ₃ çözeltilerindeki katodik ve anodik polarizasyon eğrileri	66
Şekil 5.15 : 0,01 mol/l a-d) NaCl, e-h) Na ₂ SO ₄ , ve i-l) NaHCO ₃ çözeltilerinde 72 ks süre ile farklı potansiyel değerlerinde potansiyostatik olarak polarize edilmiş AZ31 alaşımının yüzey morfolojileri	67
Şekil 5.16 : Mg-8Li alaşımının ve saf magnezyumun 0,1 M NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri	68
Şekil 5.17 : Mg-8Li alaşımına 0,1 M NaCl çözeltisinde a) 9 saat b) 24 saat ve c) 48 saat boyunca uygulanan daldırma işlemi sonrasındaki korozyon morfolojisi.....	69

Şekil 5.18 : Mg-8Li alaşımındaki kurtçuk korozyonu mekanizması .	70
Şekil 5.19 : 0,1 M NaCl çözeltisine 48 saat daldırıldıktan sonra Mg-8Li alaşımında meydana gelen kurtçuk korozyonu morfolojisi	70
Şekil 5.20 : Mg-Zn-Y-Zr alaşımında gerçekleşen korozyon mekanizması	71
Şekil 5.21 : 0,1 M NaCl çözeltisinde a) 10 dakika, b) 5 saat ve c) 10 saat süre ile Mg-Zn-Y-Zr alaşımına uygulanan daldırma işleminden sonra oluşan a) galvanik, b) kurtçuk ve c) oyuklanma korozyonu morfolojileri	72
Şekil 6.1 : Magnezyum levhaların en, boy ve yüzey bölümlerinin şematik gösterilişi.	74
Şekil 6.2 : İMSD AZ31 levhanın segregasyonlu ve segregasyonsuz bölgelerinden alınan boy kesitinin ışık mikroskobu görüntüleri	75
Şekil 6.3 : İMSD AZ31 levhanın segregasyonlu ve segregasyonsuz bölgelerinden alınan en kesitinin ışık mikroskobu görüntüleri	75
Şekil 6.4 : DSD AZ31 levhanın boy kesitinin ışık mikroskobu görüntüsü	75
Şekil 6.5 : DSD AZ31 levhanın en kesitinin ışık mikroskobu görüntüsü	76
Şekil 6.6 : a,c) İkiz merdaneli sürekli döküm ve b,d) direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilmiş AZ31 levhanın ışık mikroskobu görüntüleri	76
Şekil 6.7 : a,c) İMSD ve b,d) DSD AZ31 levhaların yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin ışık mikroskobu görüntüleri	77
Şekil 6.8 : İMSD AZ31 levhanın yapısında bulunan segregasyonların a,b) SEM ve c,d) ışık mikroskobu görüntüleri	78
Şekil 6.9 : İMSD AZ31 levha yapısında bulunan segregasyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDS Al, Zn, Mn ve O elementel harita analizi sonuçları	78
Şekil 6.10 : İMSD AZ31 levha yapısında bulunan Al-Zn segregasyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları	79
Şekil 6.11 : İMSD AZ31 levha yapısında bulunan Al-Mn segregasyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonucu	80
Şekil 6.12 : İMSD AZ31 levhanın Al-Zn ve Al-Mn segregasyon bölgelerinin ışık mikroskobu görüntüleri	80
Şekil 6.13 : DSD AZ31 levha yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları	81
Şekil 6.14 : a) İMSD ve b) DSD AZ31 levhaların tuz püskürtme testi öncesinde çekilmiş fotoğrafları	82
Şekil 6.15 : 10 gün boyunca uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın fotoğrafları a) 1 gün, b) 2 gün, c) 3 gün, d) 6 gün, e) 7 gün, f) 8 gün, g) 9 gün, h) 10 gün	83
Şekil 6.16 : 10 gün boyunca uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında DSD AZ31 levhanın fotoğrafları a) 1 gün, b) 2 gün, c) 3 gün, d) 6 gün, e) 7 gün, f) 8 gün, g) 9 gün, h) 10 gün	83
Şekil 6.17 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,c) İMSD AZ31 ve b,d) DSD AZ31 levhaların stereo mikroskop görüntüleri	85
Şekil 6.18 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,b,c) İMSD AZ31 ve d,e,f) DSD AZ31 levhaların SEM görüntüleri	85
Şekil 6.19 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,b,c) İMSD AZ31 ve d,e,f) DSD AZ31 levhaların oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri	86
Şekil 6.20 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,c) İMSD AZ31 ve b,d) DSD AZ31 levhaların oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri	86
Şekil 6.21 : Tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri	87

Şekil 6.22 : Tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgesinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri.....	87
Şekil 6.23 : İMSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin tuz püskürtme testi sonrasında çekilmiş SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.....	88
Şekil 6.24 : Tuz püskürtme testi sonrasında DSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgesinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 6.25 : DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin tuz püskürtme testi sonrasında çekilmiş SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.....	89
Şekil 6.26 : Tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhada bulunan ikinci oyuklanma bölgesinin SEM görüntüleri	90
Şekil 6.27 : Tuz püskürtme testi sonrasında DSD AZ31 levhada bulunan ikinci oyuklanma bölgesinin SEM görüntüleri.....	90
Şekil 6.28 : İMSD AZ31 levhada bulunan a,b) Al-Zn ve c,d) Al-Mn segregasyon bölgelerinin tuz püskürtme testi sonrasındaki SEM görüntüleri.....	91
Şekil 6.29 : İMSD AZ31 levhada bulunan a) Al-Zn ve b) Al-Mn segregasyon bölgelerinin tuz püskürtme testi sonrasındaki SEM görüntüleri, EDS analizi (ağ. %) ve harita analizi sonuçları.....	92
Şekil 6.30 : DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin ve matrisin tuz püskürtme testi sonrasında çekilmiş SEM görüntüleri	93
Şekil 6.31 : Elektrokimyasal testler için hazırlanan numunenin fotoğrafı	94
Şekil 6.32 : Elektrokimyasal testlerde kullanılan potansiyostat, elektrometre ve korozyon hücresinin fotoğrafı	95
Şekil 6.33 : Çevrimsel Voltametri (Basamak Modeli)/ Lineer Tarama yönteminin şematik olarak gösterilişi.....	96
Şekil 6.34 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.....	97
Şekil 6.35 : a,c,e) İMSD AZ31 ve b,d,f) DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki çözünme davranışını gösteren SEM görüntüleri.....	98
Şekil 6.36 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki çözünme mekanizması.....	99
Şekil 6.37 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde çözünmesi sonucunda meydana gelen oyuklanmaların SEM görüntüleri.....	100
Şekil 6.38 : İMSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetalliğinden ve matristen 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki çözünme işleminden sonra alınan SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.....	100
Şekil 6.39 : DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetalliğinden ve matristen 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki çözünme işleminden sonra alınan SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.....	101
Şekil 6.40 : İMSD AZ31 levhada bulunan a) Al-Zn ve b) Al-Mn segregasyon bölgesinden 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki çözünme işleminden sonra alınan SEM görüntüleri	101
Şekil 6.41 : Çevrimsel Voltametri (Basamak Modeli) / Tepe Noktası yönteminin şematik olarak gösterilmesi	102
Şekil 6.42 : İMSD (segregasyonsuz ve segregasyonlu) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında çekilen fotoğraflar	102

Şekil 6.43 :	İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki çevrimsel polarizasyon eğrileri	103
Şekil 6.44 :	a) Segregasyonsuz İMSD, b) DSD ve c) segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu oluşan oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri.....	104
Şekil 6.45 :	a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhalarda meydana gelen oyuklanmaların orta bölgelerinin SEM görüntüleri (0,5 M NaCl çözeltisi)	105
Şekil 6.46 :	a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhalarda meydana gelen oyuklanmaların SEM görüntüleri (0,5 M NaCl çözeltisi)	106
Şekil 6.47 :	a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhalarda meydana gelen oyuklanma ve kurtçuk korozyonu bölgelerinin SEM görüntüleri.....	107
Şekil 6.48 :	İMSD ve DSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgelerinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları .	108
Şekil 6.49 :	a) İMSD ve b) DSD AZ31 levhalarda bulunan Al-Mn intermetalikleri	109
Şekil 6.50 :	İMSD (segregasyonsuz ve segregasyonlu) ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında çekilen fotoğraflar.....	109
Şekil 6.51 :	İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki çevrimsel polarizasyon eğrileri	110
Şekil 6.52 :	a) Segregasyonsuz İMSD, b) DSD ve c) segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu oluşan oyuklanma ve kurtçuk korozyonu bölgelerinin SEM görüntüleri.....	111
Şekil 6.53 :	a) İMSD ve b) DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu meydana gelen oyukların SEM görüntüleri.....	112
Şekil 6.54 :	a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu meydana gelen kurtçuk korozyonu ve oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri	113
Şekil 6.55 :	İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyon mekanizması.	115
Şekil 6.56 :	AZ31 levhalarda oluşan magnezyum oksit tabakasının SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.....	116
Şekil 6.57 :	İMSD AZ31 levhada bulunan segregasyon bölgesinin 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında çekilmiş fotoğrafı ve SEM görüntüsü.....	117
Şekil 6.58 :	İMSD AZ31 levhada bulunan segregasyon bölgesinin 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında alınmış SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları.....	117
Şekil 6.59 :	Segregasyonlu İMSD AZ31 levhanın 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında oyuklanma bölgelerinden alınan SEM görüntüleri.....	118
Şekil 6.60 :	İMSD AZ31 levhanın 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında oyuklanma bölgelerinde bulunan Al-Mn intermetalikleri ...	118
Şekil 6.61 :	a,b) İMSD ve c,d) DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında matrisin ve Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri.....	119
Şekil 6.62 :	İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M ve 0,5 M NaCl çözeltilerindeki korozyon testleri sonrasında oluşan korozyon morfolojileri.	120

Şekil A.1 : İMSD (segregasyonsuz ve segregasyonlu) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri (2. deney).....	136
Şekil A.2 : Segregasyonsuz İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri (3. deney).....	137
Şekil B.1 : a,c,e) İMSD ve b,d,f) DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde çözünmesi sonucunda Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde oluşan oyukların SEM görüntüleri (2. deney).....	138
Şekil B.2 : Segregasyonlu İMSD AZ31 levhanın 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde çözünmesi sonrasında Al-Mn ve Al-Zn segregasyon bölgelerinin ve matrisin SEM görüntüleri (2.deney).....	139
Şekil B.3 : a,c,e) İMSD ve b,d,f) DSD AZ31 levhalara 0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal testler sonucunda Al-Mn intermetaliklerinin düşmesi sonucu partiküllerin çevresinde oluşan oyukların SEM görüntüleri (3. Deney).....	140

İKİZ MERDANELİ SÜREKLİ DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ AZ31 MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Küresel ısınmayı önlemeye yönelik olarak yürürlüğe giren Kyoto Protokolü ve yakıt tüketiminde tasarrufun gerekliliği, son yıllarda otomotiv sanayisinin daha hafif malzemelere yönelmesine sebep olmaktadır. 1.74 g/cm^3 'lük özkütlesi ile bilinen en hafif yapısal metal olan magnezyum, sahip olduğu önemli özellikleri ile otomotiv sanayisinin gelecekteki uygulamaları için çok büyük bir potansiyel durumundadır. Düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet, iyi döküm ve işlenebilirlik özelliklerine sahip magnezyumdan üretilmiş parçalarda karşılaşılan temel problem ise, çok reaktif bir metal olması sebebiyle korozyon direncinin düşük olmasıdır. Bu tez çalışmasında, farklı döküm teknikleri ile üretilen magnezyum AZ31 alaşımı levhalar korozyon davranışları açısından incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, direkt soğutmalı döküm (DSD) ile üretildikten sonra haddeleme işlemi ile 2 mm kalınlığında elde edilen magnezyum AZ31 alaşımı levhalar ve Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından desteklenen TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Projesi kapsamında ikiz merdaneli sürekli döküm (İMSD) yöntemi ile 1500 mm genişliğinde ve 4-8 mm kalınlığında üretilerek haddeleme işlemi ile 2 mm kalınlığında elde edilen magnezyum AZ31 alaşımı levhalar kullanılmıştır. Korozyon deneylerine başlanmadan önce, kullanılan magnezyum AZ31 alaşımı levhaların mikroyapısal özellikleri optik metalografi, taramalı elektron mikroskobu ve EDS analizi yöntemleri ile incelenerek, levhalar arasındaki mikroyapısal farklılıklar ortaya konmuştur. Magnezyum levhaların, ağırlık kaybı yöntemi ile korozyon hızlarının karşılaştırılması amacıyla ASTM B117 standardına göre tuz püskürtme testi uygulanmıştır. 0,5 M Na_2SO_4 , 0,5 M NaCl ve 0,01 M NaCl çözeltilerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda, magnezyum AZ31 levhaların polarizasyon eğrileri elde edilerek korozyon davranışları karşılaştırılmıştır. Korozyon testleri sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmaları ile levhaların yapısında bulunan Al-Mn partiküllerinin boyutunun, miktarının ve dağılımının İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon davranışları ve morfolojileri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak magnezyum AZ31 alaşımının korozyon özelliklerinin döküm yöntemi ile ilişkili olduğu, döküm yönteminin yarattığı mikroyapısal değişikliklerin, özellikle intermetalik dağılım ve boyutlarının korozyon hasarının oluşumu üzerinde önemli etkiler yapabileceği bu çalışma kapsamında gösterilmiştir. Hem direkt soğutmalı döküm, hem de ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen AZ31 alaşımında korozyon hasarının oluşum mekanizması elektrokimyasal ve mikroyapısal inceleme bulguları ile ilintilendirilerek açıklanmıştır.

CORROSION BEHAVIOUR INVESTIGATION OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY PRODUCED BY TWIN ROLL CASTING METHOD

SUMMARY

In recent years, there is an increasing interest in using lighter materials for various applications in transportation industry. Entering into action of Kyoto Protocol further motivated these activities. Magnesium, which is the lightest structural metal with a density of 1.74 g/cm^3 , is a potential material for the future transportation applications. Although magnesium components with their low density, high specific strength, good castability and machinability are very good candidates as structural materials, their low corrosion resistance is still a problem.

At present, magnesium automobile parts are commonly manufactured by using cast magnesium alloys since parts with complex geometry can be produced by die casting method. But recently, interest in wrought magnesium alloys increased due to their better mechanical properties compared to cast alloys.

In recent years, studies about the production of magnesium alloy sheet by twin-roll strip casting technique (TRC) have been increased mainly due to economical reasons. In conventional magnesium alloy sheet production, many rolling passes and annealing processes at elevated temperatures are required in order to achieve thin sheets with optimal microstructure. Therefore, twin-roll continuous casting technique, in which casting and hot rolling processes are combined into a single process, is considered as a more economic alternative technique to conventional magnesium alloy sheet production.

In this study, corrosion behaviours of magnesium AZ31 alloy sheets produced by different casting methods were investigated. In the experimental studies, magnesium AZ31 alloy sheets of 2 mm thick produced by direct chill casting (DCC) + rolling and AZ31 sheets of 2 mm thick and 1500 mm width produced by twin roll strip casting (TRC) + rolling within the scope of a Project of TUBITAK MRC Materials Institute supported by State Planning Organization of Turkey were used. Magnesium AZ31 alloy was chosen for this study since it is one of the most common wrought magnesium alloys. Chemical compositions of the magnesium AZ31 sheets were determined by optical emission spectrometer.

Before the corrosion tests, microstructural properties of magnesium AZ31 sheets were investigated by optical metallography, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) analysis to reveal the microstructural differences between them. Specimens were prepared by standard metallographic procedures in order to examine the microstructures in cross section and plane views. As expected, characterization studies on TRC and DCC AZ31 sheets indicated the important role of production method on microstructure. Number of Al-Mn intermetallic phases present in the TRC AZ31 sheet was higher and intermetallic sizes were smaller than these in DCC AZ31 sheet. The distribution of Al-Mn particles in the structure of TRC AZ31 was more homogeneous. Some Al-Mn

intermetallic phases containing iron were also detected both in TRC and DCC AZ31 sheets by SEM and EDS observations. Moreover, Al-Zn and Al-Mn segregation regions with different morphologies were also present in TRC AZ31 sheet. There was no significant difference between the grain sizes of magnesium sheets, but the distribution of the grain size was more homogenous in TRC AZ31 sheet.

Salt spray test (ASTM B117) was applied to the sheets for 10 days in order to compare the corrosion rates by weight loss method. After the corrosion test, specimens were immersed in a mixture of chromic acid and silver nitrate (200 g/l CrO_3 + 10 g/l AgNO_3) solutions for 5 minutes in order to remove the corrosion products. After removal of corrosion products, the TRC and DCC AZ31 sheets were washed with distilled water, dried and weighed. The corrosion rates calculated for TRC and DCC AZ31 samples were 0.060 and 0.040 $\text{mg}/\text{cm}^2\text{day}$, respectively. SEM studies indicated that there were not any significant differences between the corrosion morphologies of TRC and DCC AZ31 sheets, since the test environment was very aggressive.

Electrochemical corrosion tests were performed in 0.5 M Na_2SO_4 , 0.5 M NaCl and 0.01 M NaCl solutions. Three-electrode corrosion cells were employed in the experiments where AZ31 sheets, saturated calomel electrode and platinum were used as the working electrodes, the reference electrode and the counter electrode, respectively. The surface areas in contact with the electrolytes were 4 cm^2 for TRC and DCC AZ31 samples. The open circuit potential (E_{OCP}) measurements were recorded prior to polarization in Na_2SO_4 and NaCl electrolytes for 2 hours. Corrosion rates in Na_2SO_4 solution were determined from the polarization curves by Tafel extrapolation method.

After determining the E_{OCP} values of AZ31 sheets in 0.5 M Na_2SO_4 , polarization curve measurements were carried out at a scan rate of 1 mV/s, from -265 mV to +135 mV with respect to E_{OCP} . Polarization curves obtained in 0.5 M Na_2SO_4 indicated that corrosion rate (i_{corr}) and cathodic Tafel slope (β_c) of DCC AZ31 sheet were higher than that of TRC AZ31 specimens with and without segregations. However, there was no significant difference between the corrosion potentials (E_{cor}) of the sheets. The higher corrosion rate of DCC AZ31 sample in 0.5 M Na_2SO_4 can be explained by considering the size and distribution of Al-Mn particles. Normally, the corrosion rate of pure magnesium is low and homogenous in character in sodium sulphate solutions. However, the presence of intermetallics which are more cathodic to the substrate, increase the corrosion rate through microgalvanic cells formed between the matrix and the intermetallics. In DCC AZ31, the intermetallics are larger and thus penetrate deeper into the matrix. They stay longer in their places and continue their cathodic action in the microgalvanic cell for a longer period before falling out. Thus the cavities left behind the fallen out intermetallics in DCC AZ31 are deeper and higher in volume. In TRC AZ31 the intermetallics are very small. They easily fall out of their places after the dissolution of their periphery due to microgalvanic corrosion. Their time of action as cathodes are very low. The pits formed on TRC AZ31 are very shallow and their diameters are very small.

Cyclic polarization measurements of AZ31 sheets in 0.5 M NaCl and 0.01 M NaCl were also performed at a scan rate of 1 mV/s. The forward scanned polarization curves started from a cathodic potential of -250 mV to an anodic potential of +600 mV with respect to E_{OCP} . Reverse scan back to -280 mV with respect to E_{OCP} was also applied to the specimens after the forward scan. The corrosion and pitting

potentials of TRC and DCC samples in 0.5 M NaCl did not exhibit any appreciable difference. Furthermore, polarization curves obtained in 0.01 M NaCl solution showed that the corrosion potential of DCC AZ31 was lower, but the pitting potential was higher than TRC AZ31.

SEM observations of the samples immersed in Na₂SO₄ and NaCl solutions indicated that pitting corrosion occurred around the Al-Mn particles due to microgalvanic effects between the magnesium matrix and cathodic Al-Mn intermetallics. But in 0.01 M NaCl solution in addition to pitting, filiform corrosion was also observed. Since dissolved cations (Mg²⁺) attracts chloride ions inside the pits occurring around the Al-Mn intermetallic phases, magnesium chloride (MgCl₂) is formed. Hydrolysis reaction of MgCl₂ gives magnesium hydroxide and hydrochloric acid (HCl) which reduces the pH value of the solution inside the pits. These pitting sites permit the acidic solution to penetrate through the oxide film causing filiform corrosion. Initiation and growth of filiform filaments exhibited a strong relation to pitting sites and intermetallic size and distribution. Since the dissolution of the magnesium matrix and initiation of pits increased due to smaller Al-Mn intermetallic phases present in TRC AZ31, the lengths of filiform filaments were longer in TRC AZ31.

However, in 0.5 M NaCl solution filiform corrosion was only observed in DCC AZ31 sheets. In TRC AZ31, small Al-Mn intermetallic phases that were close to each other acted as pitting sites thus the matrix areas coated with the protective oxide film is reduced. Therefore, the areas where filiform filaments could have propagated is also reduced.

The results of this study showed clearly the role of microstructure on the localized corrosion and the possibility of obtaining different localized corrosion behavior for alloys with similar chemical compositions. In our case for Mg-Al-Zn-Mn alloys, the size and distribution of intermetallics in the structure showed a strong dependence on the production method which exerted a strong effect on their corrosion behavior.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Küresel ısınmayı önlemeye yönelik olarak yürürlüğe giren Kyoto Protokolü ve yakıt tüketiminde tasarrufun gerekliliği, son yıllarda otomotiv sanayisinin daha hafif ve çevre dostu malzemelere yönelmesine sebep olmaktadır. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'nin bir eki olan ve şimdiye kadar 183 ülkenin imzalayarak kabul ettiği Kyoto Protokolü'ne göre otomobillerde CO₂ emisyonunun günümüzdeki sınırı 140 g/km'dir [1,2]. Otomobil ağırlığındaki artış, çevreye verilen CO₂ gazı miktarının da artması sebebiyle küresel ısınmayı hızlandırmaktadır. Çevresel faktörler için sadece CO₂ emisyonunda değil, otomobillerin atmosfere bıraktığı diğer CO, HC, NO_x gaz, parçacık ve katı atıkların miktarında da büyük sınırlamalar ve zorlu hedefler getirilecektir. Bu hedeflere ulaşabilmek amacıyla, 1.74 g/cm³'lük özkütlesi ile bilinen en hafif yapısal metal olan magnezyum, sahip olduğu önemli özellikleri ile otomotiv sanayisinin gelecekteki uygulamaları için çok büyük bir potansiyel durumundadır [3].

21. yüzyıl malzemeleri arasında yer alan magnezyum alaşımları, alüminyumdan % 36, çelikten ise % 78 daha hafiftir ve yapısal metaller arasında en hafif olanıdır. Buna ek olarak yüksek spesifik mukavemet ve bükülmezliği, elektromanyetik etkenlere karşı iyi bir kalkan olması, iyi döküm ve işlenebilirlik özellikleri, ısıyı çok iyi dağıtması ve iyi sönümleme kapasitesi magnezyum alaşımlarının otomotiv ve havacılık sanayisi için aday malzemeler arasında ilk sıralarda yer almasını sağlamaktadır [4-8].

Hammadde ve enerji kaynaklarının korunabilmesi açısından geri dönüşebilirlik özelliği de, otomotiv sanayisinde malzeme seçiminde etken bir faktör haline gelmektedir. Avrupa Birliği'nin hedefi, otomobillerde kullanılacak malzemelerin 2015 yılına kadar % 95 geri dönüşebilir malzemeler olmasıdır. Japonya'da ise, yeni otomobillerde 2015 yılına kadar % 95 geri dönüşebilir malzeme kullanımı zorunlu hale getirilmiştir [9].

Diğer taraftan, magnezyumun kimyasal reaktivitesinin yüksek olması, aşınma, sürünme ve korozyon direncinin düşük olması magnezyumun pek çok uygulamada kullanımını sınırlandırmaktadır [10].

Magnezyum alaşımları çok iyi dökülebilirlik özellikleri göstermektedir. Magnezyum alaşımlarının dökümünde kullanılan yöntemler yüksek basınçlı döküm, yarı – katı döküm yöntemleri (thixocasting, thixomolding ve rheocasting), savurma döküm, sürekli döküm ve kum dökümdür [11,12].

Basınçlı döküm yönteminin üretim hızının yüksek olması, ince cidarlı ve boyutsal hassasiyeti daha fazla olan kompleks şekilli parçaların üretilebilmesi, kalıp ömürlerinin daha uzun olması ve iyi döküm yüzeylerinin elde edilmesi gibi avantajlara sahip olması, otomotiv uygulamalarında kullanılan çoğu magnezyum alaşımı parçanın bu döküm yöntemi ile üretilmesini sağlamıştır [11,13]. Fakat, yoğurma alaşımlarının (wrought) da döküm alaşımları ile karşılaştırıldığında daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [14,15].

Magnezyum yoğurma alaşımı mamülleri hadde ürünleri (plaka, levha ve folyo), ekstrüzyon ürünleri (çubuk, boru ve profil) ve dövme mamulleridir. Yoğurma alaşımlarının mukavemetleri ve süneklikleri döküm alaşımlarına göre daha yüksektir ve mekanik özellikleri otomotivdeki birçok uygulamaya elverişlidir. Yeni alaşım bileşimleri geliştirmek ve farklı şekillendirme yöntemlerinin potansiyelini ortaya koymak amacıyla, yoğurma alaşımları üzerinde çok kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Bu alandaki en önemli cephe ise, ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile direkt levha döküm çalışmalarıdır [12,16].

Dünya üzerindeki pek çok endüstriyel kurum, üniversite ve araştırma kurumu magnezyum alaşımlarının sürekli döküm teknolojisi ile ilgili laboratuvar ve endüstriyel ölçekli deneyler gerçekleştirmişlerdir. Başta Kore, Almanya, Avustralya, Çin, Japonya, Norveç, Kanada, ABD olmak üzere birçok ülkede ikiz merdaneli sürekli döküm tekniği ile magnezyum alaşımı levhalar üretilmiştir [17].

Direkt soğutmalı döküm (DSD) ile elde edilen külçelerin haddelenmesi esasına dayanan geleneksel levha üretim yönteminde ise, çok sayıda proses bulunması nedeniyle zaman ve enerji tüketimi oldukça fazladır. Bu nedenle, döküm ve sıcak haddelemenin tek adımda gerçekleştiği bir proses olan ikiz merdaneli sürekli döküm

yöntemi (İMSD), magnezyum alaşımı levha dökümü için alternatif bir yöntem olarak kabul edilmektedir [18-23].

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü tarafından 2004 yılında imzalanan DPT Magnezyum Projesi kapsamında, ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi kullanılarak, 2007 yılında Türkiye'nin ilk ve bu metot ile dünyanın en geniş AZ31, AZ61, AZ91, AM50 ve AM60 magnezyum alaşımı levhaları 1500 mm genişliğinde ve 4-8 mm kalınlığında üretilmiştir [24]. 2010 yılında ise, RIST ve POSCO tarafından 2000 mm genişliğindeki ve 4-8 mm kalınlığındaki AZ31 ve AZ61 magnezyum levhaların üretildiği bilinmektedir [25].

Bu tez çalışmasının amacı, geleneksel direkt soğutmalı döküm (DSD) ve TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü tarafından ikiz merdaneli sürekli döküm (İMSD) yöntemleri ile üretilerek haddelme işlemi ile 2 mm kalınlığında elde edilen magnezyum AZ31 alaşımı levhaların korozyon özellikleri üzerine üretim yönteminin etkisinin incelenmesidir. En yaygın olarak kullanılan yoğurma (wrought) magnezyum alaşımı olması nedeniyle, deneysel çalışmalarda magnezyum AZ31 alaşımı levhalar kullanılmıştır. Farklı döküm yöntemleri ile üretilen AZ31 alaşımı levhaların korozyon davranışlarının incelenmesi amacıyla, ASTM B117 standardına göre tuz püskürtme testi ve elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmıştır. Elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri karşılaştırılarak, AZ31 levhaların korozyon özellikleri açısından farklılıkları belirlenmiştir. Uygulanan korozyon testlerinin öncesinde ve sonrasında levhaların karakterizasyon çalışmaları yapılarak, her iki yöntem ile üretilen levhaların korozyon morfolojileri incelenmiştir.

2. MAGNEZYUM VE MAGNEZYUM ALAŞIMLARI

Sir Humphrey Davy tarafından 1808 yılında keşfedilen magnezyum, dünyada en çok bulunan altıncı metal ve sekizinci elementtir. 1828 yılında Fransız bilim adamı Antoine – Alexander Bussy, magnezyum klorürü metalik potasyum ile ergiterek yaptığı ayrıştırma işlemi ile metalik magnezyumu elde etmiştir. Magnezyumun elektrolitik redüksiyon ile klorürden ilk olarak üretimini ise, 1833 yılında Michael Faraday gerçekleştirmiştir [2].

Magnezyum, dünyada yaygın olarak bulunan pek çok mineralde doğal olarak bulunmaktadır. Magnezyum içeren başlıca mineraller ve magnezyum miktarları Çizelge 2.1’de görülmektedir [26].

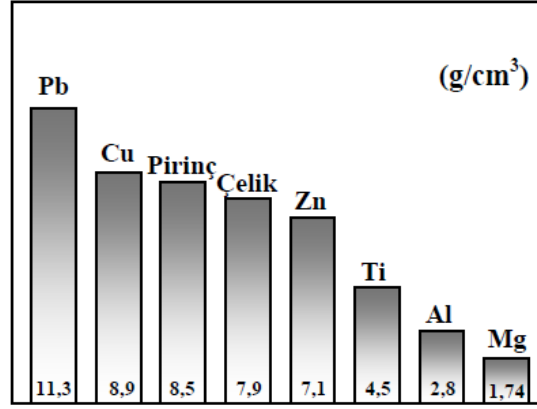
Çizelge 2.1 : Magnezyum içeren başlıca mineraller ve magnezyum miktarları [26].

Mineral Adı	Kimyasal Formül	Magnezyum Miktarı, ağırlık %
Brusit	$Mg(OH)_2$	41.7
Manyezit	$MgCO_3$	28.8
Serpantin	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	26.3
Dolomit	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$	13.2
Karnalit	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	8.8
Tuzlu göl suyu	$MgCl_2, MgSO_4$	0.8
Deniz suyu	$MgCl_2, MgSO_4$	0.14

Magnezyum metalinin üretilmesinde kullanılan başlıca yöntemler magnezit, tuzlu su ve deniz suyundan elde edilen ergimiş magnezyum klorürün ($MgCl_2$) elektrolizi ve magnezyum oksitin (MgO) ferrosilisyum ile termal redüksiyonudur [2].

2.1 Magnezyumun Özellikleri

21. yüzyıl malzemeleri arasında yer alan magnezyum, gümüş beyazlığında bir metaldir. $1,74 \text{ g/cm}^3$ ’lük özkütlesi ile alüminyumdan % 36, çelikten ise % 78 daha hafiftir ve yapısal metaller arasında en hafif olanıdır (Şekil 2.1) [4,8].



Şekil 2.1 : Bazı metallerin özkütlelerinin magnezyumun özkütlesi ile kıyaslanması [8].

Buna ek olarak yüksek spesifik mukavemet ve bükülmezliği, elektromanyetik etkenlere karşı iyi bir kalkan olması, iyi döküm, işlenebilirlik ve kaynak özellikleri, ısıyı çok iyi dağıtması, iyi sönümleme kapasitesi, elektrik ve ısı iletkenliğinin iyi olması, geri dönüşebilirlik özelliği magnezyum alaşımlarının diğer önemli avantajları arasında yer almaktadır [4-9].

Diğer taraftan, magnezyumun kimyasal reaktivitesinin yüksek olması, hekzagonal sıkı paket kristal yapısına sahip olması ve kayma sistemlerinin az olması nedeniyle soğuk şekillendirilebilirliğinin sınırlı olması, elastisite modülünün, aşınma ve sürünme direncinin düşük olması magnezyumun dezavantajları arasındadır [10,27].

Elektrokimyasal standart potansiyeli 25°C’de -2,37 V olan magnezyumun karakteristik özelliği, yapısal uygulamalarda kullanımını sınırlayan düşük korozyon direncidir. Fakat bakır, nikel ve demir gibi ağır metaller içermeyen yüksek saflıkta magnezyum kullanılarak ve uygulanan kaplama yöntemleri ile korozyon özellikleri iyileştirilebilmektedir [27,28].

2.2 Magnezyum Alaşımları

Magnezyum ticari olarak % 99,8’i aşan saflık değerlerinde kullanılmasına karşın, mühendislik uygulamalarında çoğunlukla alüminyum, çinko, mangan, nadir toprak elementleri, zirkonyum, toryum, gümüş gibi metaller ile alaşımlandırılarak kullanılmaktadır [2,29].

Magnezyum alaşımlarının gösterilmesinde kullanılan uluslararası bir kodlama sistemi bulunmamaktadır; fakat genel olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) B275-94 standardı kullanılmaktadır. Bu sistemde, ilk iki harf magnezyum alaşımında en çok bulunan elementleri ifade etmektedir (Çizelge 2.2) [28].

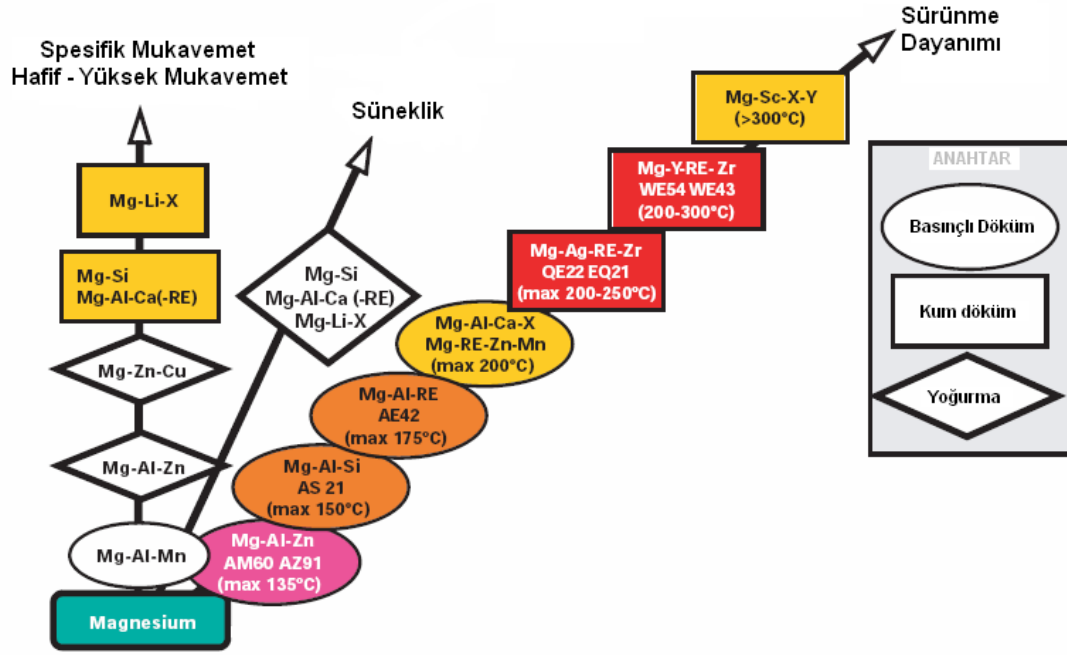
Çizelge 2.2 : Magnezyum alaşımlarındaki elementleri gösteren kod harfler [28].

Harf	Alaşım Elementi	Harf	Alaşım Elementi
A	Alüminyum	M	Mangan
B	Bizmut	N	Nikel
C	Bakır	P	Kurşun
D	Kadmiyum	Q	Gümüş
E	Nadir Toprak Elementleri	R	Krom
F	Demir	S	Silisyum
H	Toryum	T	Kalay
J	Stronsiyum	W	İtiryum
K	Zirkonyum	Y	Antimon
L	Lityum	Z	Çinko

Alaşımda en çok bulunan element, kodda ilk olarak gösterilmektedir. Magnezyum alaşımında en çok bulunan elementlerin miktarı eşit olduğu takdirde ise, kod harfler alfabetik olarak yazılmaktadır. Harflerden sonra kullanılan rakamlar, en çok bulunan iki alaşım elementinin yaklaşık miktarını ağırlık yüzdesi olarak göstermektedir. Magnezyum alaşımının saflık derecesi ise A, B, C harfleri ile belirtilmektedir [28].

Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Mn, Mg-Al-Mn, Mg-Zr, Mg-Zn-Zr, Mg-RE-Zr, Mg-Ag-RE-Zr, Mg-Y-RE-Zr ticari olarak üretilen magnezyum alaşımı gruplarıdır [2]. Mg-Al-Zn alaşım sistemi ise en yaygın olarak kullanılan magnezyum alaşımıdır. Mg-Al-Zn alaşımından üretilen döküm parçalarının nemli ortam koşullarında korozyona uğraması nedeniyle, 1925 yılında alaşıma az miktarda (ağ. % 0,2) mangan ilave edilmiştir ve magnezyum alaşımının korozyon direncinin arttığı görülmüştür [28,29]. Mangan, bir kısmı ergitme sırasında ayrılan intermetalik bileşikler (Al-Mn-Fe) oluşturarak, demir ve diğer ağır metal empüritelerinin giderilmesini sağlamaktadır [28,29].

Magnezyum alaşımları genel olarak döküm ve yoğurma (wrought) magnezyum alaşımları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Basınçlı döküm, kum döküm ve yoğurma magnezyum alaşımlarının gelişimi ve sahip oldukları spesifik özellikler Şekil 2.2’de verilen şemada görülmektedir [29].



Şekil 2.2 : Magnezyum alaşımlarının gelişimi ve spesifik özellikleri [29].

2.2.1 Magnezyum döküm alaşımları

Magnezyum alaşımlarının dökümünde kullanılan yöntemler yüksek basınçlı döküm, yarı – katı döküm yöntemleri (thixocasting, thixomolding ve rheocasting), savurma döküm, sürekli döküm ve kum dökümdür. Çok iyi dökülebilirlik ve yüksek mukavemet gibi avantajlara sahip olan AZ91 (Mg-9Al-1Zn), en yaygın olarak kullanılan magnezyum döküm alaşımıdır. AM60 ve AM50 alaşımlarının ise iyi süneklik, yüksek mukavemet, iyi dökülebilirlik ve enerji soğurma özellikleri bulunmaktadır. AS41, AS21, AE42 magnezyum alaşımları, oda sıcaklığında iyi mekanik özelliklere sahiptir ve 150 - 200°C'ye kadar olan sıcaklıklarda iyi sürünme davranışı göstermektedir. Magnezyum döküm alaşımlarının kimyasal bileşimleri Çizelge 2.3'te görülmektedir [30].

Çizelge 2.3 : Magnezyum döküm alaşımlarının kimyasal bileşimleri (ağ.%) [30].

Alaşım	Al	Zn	Mn	Si	RE
AZ91, MgAl9Zn1	9	0.7	0.3		
AM60, MgAl6Mn	6		0.4		
AM50, MgAl5Mn	5		0.4		
AM20, MgAl2Mn	2		0.4		
AS41, MgAl4Si	4		0.4	1	
AS21, MgAl2Si	2		0.4	1	
AE42, MgAl4RE2	4				2.5

2.2.2 Magnezyum yoğurma alaşımları

Yüksek basınçlı döküm yöntemi ile üretilen parçaların mekanik özelliklerinin önceden belirlenmesi, yoğurma alaşımlarından üretilen parçalar ile karşılaştırıldığında daha zordur. Bunun nedeni, basınçlı dökümdeki değişen katılma koşulları sebebiyle malzeme yapısının daha heterojen olmasıdır. Yoğurma alaşımlarının mukavemetlerinin ve sünekliklerinin döküm alaşımları ile kıyaslandığında daha iyi olduğu bilinmektedir [14,15,30,31].

Magnezyum yoğurma alaşımlarından elde edilen parçalar ekstrüzyon (çubuk, boru ve profil), hadde (plaka, levha ve folyo) ve dövme yöntemleri ile 300 – 500°C sıcaklık değerlerinde çalışılarak üretilmektedir [28]. Çizelge 2.4'te magnezyum yoğurma alaşımlarının kimyasal bileşimleri görülmektedir [26].

Çizelge 2.4 : Magnezyum yoğurma alaşımlarının kimyasal bileşimleri (ağ.%) [26].

Alaşım Grubu	Alaşım	Al	Mn	Zr	Zn	Diğer
Mg-Mn	M1A		1,2			
Mg-Mn-Zn	ZM21		1,0		2	
Mg-Mn-Zn-Cu	ZC71		1,0		6,5	1,2 Cu
Mg-Mn-Al-Zn	AZ10A	1,2	0,2		0,4	
	AZ21X1	2,0	0,15		1,2	
	AZ31	3,0	0,3		1,0	
	AZ61A	6,5	0,3		0,5	
	AZ80A	8,5	0,12		2,3	
Mg-Zn-Zr	ZK21A			0,45	4,0	
	ZK40A			0,45	5,5	
	ZK60A			0,45		
Mg-Y-Re	WE43			0,7		4,0Y; 3,4 RE
Mg-Th-Zr	HK31A			0,6		3Th
Mg-Th-Mn	HM21A		1,0			2Th
	HM31A		1,2			3Th

AZ31, ZE10, ZM21, HM21, HK31 ve ZK31 en yaygın hadde alaşımlarıdır. Bunlar arasında bulunan AZ31 (Mg-3Al-1Zn-0,3Mn) ise iyi mukavemet, süneklik, korozyon ve kaynaklanabilirlik özellikleri sebebiyle en çok kullanılan magnezyum levha alaşımıdır. AZ31 magnezyum levha alaşımı ile, en yaygın alüminyum levha alaşımı olan 5xxx serisi karşılaştırıldığında AZ31 alaşımının mukavemetinin biraz düşük, sünekliğinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, AZ31

magnezyum alaşımının elik ve alüminyum levha ile benzer sıcak derin çekilebilirlik özelliklerine sahip olduğu da bilinmektedir. AZ31 alaşımının 225°C sıcaklıktaki limit derin çekme oranının 2,6, alüminyumun limit derin çekme oranının 2,5, eliğinkinin ise 2,2 olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir [11,26,28,32,33].

HM21 (Mg-2Th-0,6Mn) 350°C'ye kadar olan sıcaklıklarda iyi sürünme özellikleri göstermektedir [26,28]. Magnezyum ekstrüzyon alaşımlarına örnek olarak ise AZ80, ZK21, ZK60, ZC71, ZM21 ve ZM61 verilebilmektedir. En ucuz magnezyum ekstrüzyon alaşımı olan ZM21 (Mg-2Zn-1Mn)'e yüksek hızlarda ekstrüzyon işlemi uygulanabilmektedir. Başlıca magnezyum dövme alaşımları ise AZ80, ZK60, AZ61 ve HM21'dir [26,28].

2.2.3 Alaşım elementlerinin etkisi

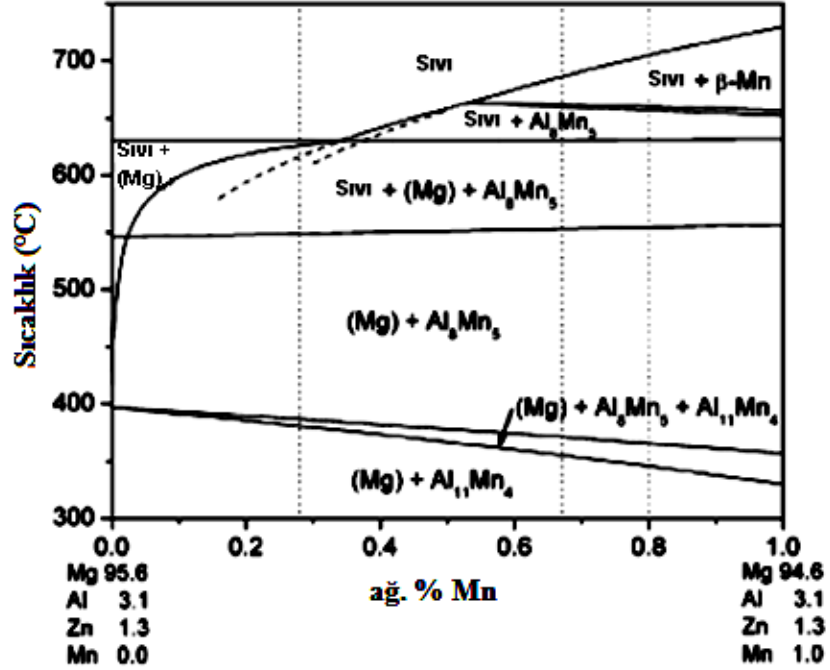
İlave edilen alaşım elementine ve elementin miktarına bağlı olarak magnezyumun fiziksel özellikleri değişmektedir. Alaşım elementlerinin magnezyumun özellikleri üzerindeki etkileri aşağıdaki şekildedir:

Alüminyum: Magnezyum alaşımlarında en çok kullanılan elementtir ve magnezyumdaki maksimum çözünürlüğü ağ.% 12,7'dir. Alüminyum mukavemeti, sertliği, dökülebilirliği ve korozyon direncini arttırmaktadır. Ergimiş magnezyum alaşımının oksidasyon hızını ise düşürmektedir. Alüminyum miktarı arttıka süneklik azalmaktadır. Mukavemetin ve sünekliğin en iyi kombinasyonu ise, magnezyum alaşımında ağ.% 6 alüminyum bulunduğunda elde edilmektedir [26,30].

Çinko: Genellikle oda sıcaklığı mukavemetini arttırmak amacıyla alüminyum ile birlikte kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımında bulunan demir ve nikel empritelerinin korozif etkilerini azaltmaktadır. Buna ek olarak, ergimiş metalin akışkanlığını arttırmaktadır. Fakat magnezyum alaşımı ağ.% 2'den fazla çinko içerdiğinde, uzama miktarı azalarak kırılma meydana gelmektedir. Sünekliğin azalması ise, çinko elementinin $Mg_{17}Al_{12}$ fazında tercihli olarak birikmesi şeklinde açıklanmaktadır. Çinko, magnezyum alaşımının mukavemetini arttırmak amacıyla zirkonyum, nadir toprak elementleri ve toryum ile birlikte de kullanılmaktadır [2,26].

Mangan: Genellikle diğer alaşım elementleri ile birlikte kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımı en fazla ağ. % 1,5 – 2 mangan içermektedir. Alüminyum içeren magnezyum alaşımlarında mangan, alüminyum ile $MnAl$, $MnAl_4$, $MnAl_6$, Al_8Mn_5 ve $Al_8(Mn,Fe)_5$ bileşiklerini oluşturmaktadır [26,29,30,34]. Mg-Al-Zn-Mn alaşımına ait

faz diyagramı Şekil 2.3'te görülmektedir [31]. Magnezyum alaşımlarına mangan ilave edilmesinin temel sebebi, manganın Fe-Mn çökeltileri oluşturarak demir miktarının kontrol altında tutulmasını sağlamasıdır. Bu şekilde, alaşımda bulunan ağır metal empüriteler giderilerek korozyon özellikleri iyileştirilmektedir [26,29,30].



Şekil 2.3 : Mg-Al-Zn-Mn alaşımına ait faz diyagramı [31].

Silisyum: AS serisi magnezyum alaşımlarında bulunan silisyum, meydana gelen Mg_2Si çökeltilerine bağlı olarak alaşımın sürünme dayanımı arttırmaktadır [35,36]. Mg-Si ötektik noktası olan % 1,16'dan fazla silisyum ilavesi ise, alaşımın mekanik özelliklerini olumsuz etkileyen kaba intermetalik partiküllerin oluşmasına neden olmaktadır [26,30]. Mg_2Si çökelti fazının zayıf bir katot olması nedeniyle silisyumun, magnezyum alaşımının korozyon hızı üzerinde olumsuz bir etkisi bulunmamaktadır. Mg_2Si çökelti fazının, pH değeri 10,5 olan % 5 NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyeli -1,65 V/SCE'dir ve -1,66 V olan saf magnezyumun korozyon potansiyeli değerine çok yakındır [28].

Kalsiyum: Nadir toprak elementleri ile karşılaştırıldığında daha ucuz ve hafif olan kalsiyum, tane sınırları boyunca oluşan Al_2Ca çökeltilerine bağlı olarak magnezyum alaşımının sürünme dayanımını arttırmaktadır [36]. Kalsiyum, magnezyum alaşımlarının tane boyutunun kontrolünde kullanılmaktadır. Levhaların haddelenebilirlik özelliklerini de iyileştirmektedir [26,30]. Alaşım elementlerinin korozyon hızı üzerindeki etkisi alaşımda bulunma yerine, şekline ve miktarına bağlı

olarak değişim göstermektedir. Magnezyum AC52 ve AC53 alaşımları, AM50 alaşımına kalsiyum ilave edilerek elde edilmektedir. Başlangıçta magnezyum içerisinde çözünen ve magnezyumun aktivitesini düşüren kalsiyum, alaşımın korozyon özelliklerini iyileştirmektedir. Magnezyum içerisindeki konsantrasyonu artan kalsiyum ise, Al ve Mg ile $(Mg_2Al)_2Ca$ intermetalik bileşiğinin oluşması ve galvanik hücre sayısının artması nedeniyle korozyon hızını arttırmaktadır [28].

Gümüş: Nadir toprak elementleri ile birlikte kullanılarak, magnezyum alaşımının yüksek sıcaklık mukavemetini ve sürünme dayanımını arttırmaktadır. Fakat alaşımın korozyon direncini azaltmaktadır [28].

Zirkonyum: Zn, Ag, Y, Th ve nadir toprak elementleri içeren magnezyum alaşımlarına ve saf magnezyuma ilave edilen zirkonyum, tane küçültücü olarak kullanılmaktadır. Berilyumun tane büyütücü etkisini azaltmaktadır. Örnek olarak, berilyum içeren AZ92 alaşımına ilave edilen % 0,2 Zr, alaşımın tane boyutunun 510 μm 'den 180 μm 'ye düşmesini sağlamaktadır. Bu şekilde alaşımın mekanik özellikleri iyileşmektedir [26,28,30].

Berilyum: Ergimiş metalin oksidasyonunu ve tutuşmasını engellemek amacıyla eser miktarda (10-15 ppm) kullanılmaktadır. Magnezyum eriyikten, demirin giderilmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Fakat Mg-Al alaşımlarına ilave edilen düşük miktardaki berilyum, tane büyümesine sebep olmaktadır [26].

Toryum: Magnezyum alaşımlarının sürünme dayanımını 350°C sıcaklığa kadar arttırmaktadır. Magnezyumun dökülebilirliğini iyileştirmektedir [30].

İttriyum: Magnezyum alaşımlarının yüksek sıcaklık mukavemetini ve sürünme dayanımını 300°C sıcaklığa kadar arttırmak amacıyla nadir toprak elementleri ile birlikte kullanılmaktadır [30].

Stronsiyum: Mg-Al alaşımlarına ilave edilen stronsiyum, tane boyutunun küçülmesini sağlamaktadır. Noranda Inc. tarafından geliştirilen AJ magnezyum alaşımı, BMW hibrid motor karterinde kullanılmaktadır. Tane boyutunun küçülmesine, oksit tabakasının yapısının ve bileşiminin değişmesine, mevcut fazların elektrokimyasal özelliklerinin değişmesine bağlı olarak alaşımın korozyon hızı azalmaktadır. Yeni geliştirilen Mg-Al-Sr magnezyum alaşımının sürünme dayanımının yüksek olması diğer olumlu özellikleri arasında yer almaktadır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında alaşımın Al-Sr-(Mg) intermetalik ikincil fazlarını

içerdiği gözlemlenmiştir. Magnezyum basınçlı döküm alaşımları AM60B, AS41, AE42 ve alüminyum basınçlı döküm alaşımı A380 ile karşılaştırıldığında, Mg-Al-Sr magnezyum alaşımının tuz püskürtme korozyon direncinin (0,09 – 0,15 mg/cm²gün) daha yüksek olduğu yapılan araştırmalar ile belirlenmiştir [28].

2.2.4 Empürite elementlerinin etkisi

Magnezyum alaşımlarının niteliği saflığına bağlı olarak değişmektedir. Empürite elementleri arasında en zararlı olanları demir ve nikeldir [26].

Nikel: Magnezyumun korozyon direncini düşürmektedir. Ticari alaşımlarda izin verilen nikel miktarı ağırlık % 0,01-0,03 değerleri arasındadır. Alaşımın korozyon direncinin yüksek olması için ise, nikel miktarının ağırlık % 0,002 değerini aşmaması gerekmektedir (ASTM B 94) [26].

Demir: Demirin de magnezyumun korozyon özellikleri üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Ticari alaşımlarda izin verilen demir miktarı ağırlık % 0,01-0,03 değerleri arasındadır. Alaşımın korozyon direncinin yüksek olması için ise, demir miktarının ağırlık % 0,005 değerini aşmaması gerekmektedir (ASTM B 94) [26].

Bakır: Magnezyum alaşımında bulunan bakır miktarı ağırlık % 0,05 değerinin üzerinde olduğunda alaşımın korozyon direncini azaltmaktadır; fakat yüksek sıcaklık mukavemetini arttırmaktadır [26].

2.2.5 Magnezyum alaşımlarının kullanım alanları

1983 yılında 27000 ton olan basınçlı döküm magnezyum alaşımı kullanım miktarının 2004 yılında 152000 ton değerine ulaşmış olması, son yıllarda basınçlı döküm magnezyum alaşımlarına olan ilginin arttığını göstermektedir [28]. Yoğurma alaşımlarının kullanım alanlarının ise, uygulanan proses optimizasyonu, yapılan alaşım geliştirmeler ve araştırmalar ile hızla geliştiği görülmektedir [28].

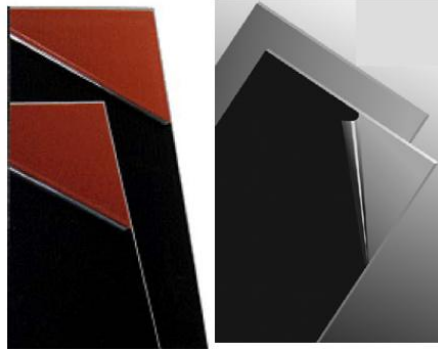
Yapısal metaller arasında en hafifi olan magnezyum alaşımları, bu özelliği nedeniyle otomotiv, havacılık ve uzay sanayisinin ilgisini çekmektedir. Helikopterlerde magnezyum döküm parçalar (vites kutusu, koltuk iskeleti ve pedal), uydularda ise döküm ve yoğurma magnezyum parçalar kullanılmaktadır. Elektromanyetik etkenlere karşı iyi bir kalkan olması sebebiyle ise, magnezyum alaşımlarının elektronik endüstrisinde (dizüstü bilgisayar, kamera, cep telefonu, televizyon kabini) pek çok kullanım alanı bulunmaktadır (Şekil 2.4) [17].

Magnezyum ve alaşımlarının uygulama alanlarının başında ise % 40 pay ile alüminyum alaşımlandırma gelmektedir. Alüminyuma ilave edilen düşük miktarlardaki magnezyum, alaşımın mukavemetini ve korozyon direncini arttırmaktadır. Magnezyum yaygın olarak katodik korumada kurban anot olarak da kullanılmaktadır [2,12,28].



Şekil 2.4 : Magnezyum alaşımlarının elektronik endüstrisindeki kullanım alanlarına örnekler [17].

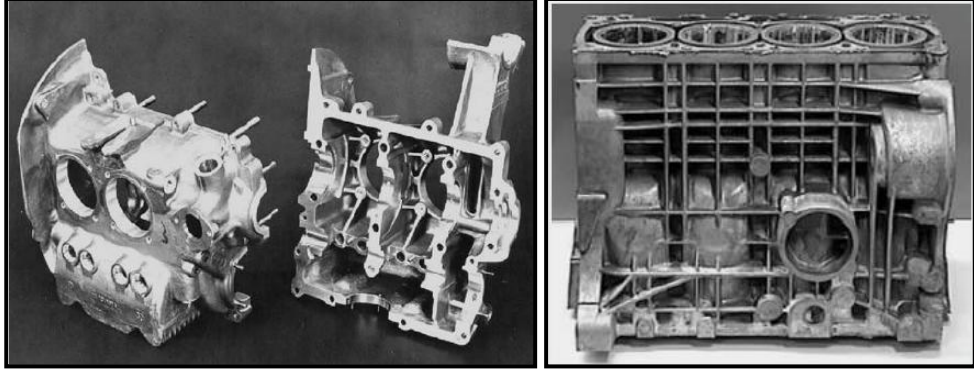
Yoğurma magnezyum alaşımı AZ31 ise, magnezyumun pek çok asit tarafından dağılanabilme özelliği nedeniyle matbaa sanayisinde foto-gravür uygulamalarında kullanılmaktadır (Şekil 2.5) [29].



Şekil 2.5 : Fotogravür uygulamalarında kullanılan yoğurma magnezyum levhalar [17].

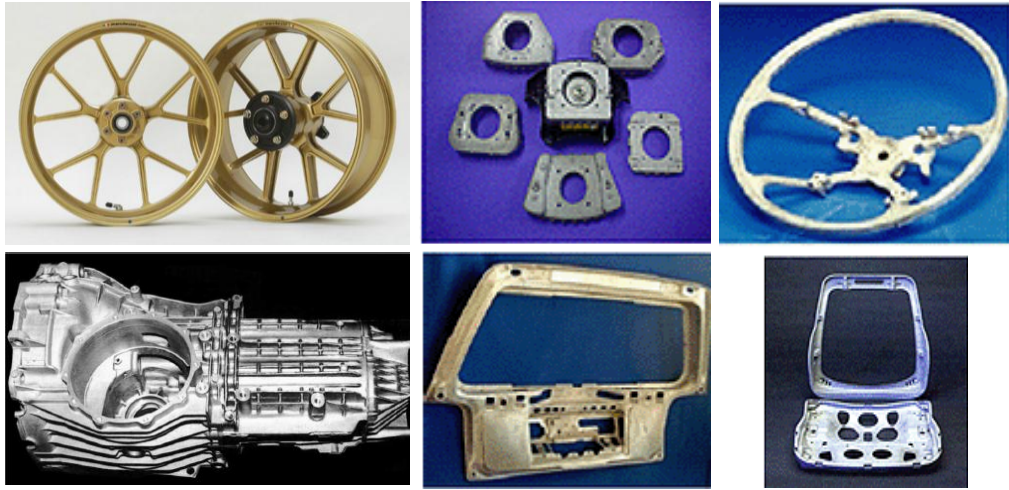
2.2.6 Magnezyum alaşımlarının otomotiv endüstrisindeki kullanım alanları

Son yıllarda, magnezyum alaşımlarının yüksek spesifik mukavemeti nedeniyle yoğun olarak kullanıldığı mühendislik uygulama alanlarının başında otomotiv sanayisi gelmektedir. Otomotiv endüstrisinin magnezyumla tanışması ise 1920'li yıllara dayanmaktadır. Magnezyumum otomotiv tarihindeki en önemli örneği, Volkswagen firmasının Beetle modelinde (hava soğutmalı motor, motor karteri, vites kutusu) 17 kg magnezyum alaşımının kullanılmış olmasıdır (Şekil 2.6). Günümüzde de, Volkswagen'in pek çok aracında magnezyum parçalar bulunmaktadır [26,30].



Şekil 2.6 : Magnezyum AS41 Beetle motoru ve Mg AZ91-AE42 motor karteri [30].

Magnezyum alaşımlarının yaygın olarak kullanıldığı otomotiv parçalarına örnek olarak koltuk iskeleti, tekerlek, gösterge tablosu, direksiyon simidi, motor valf kapağı, emme manifoldu, vites kutusu, kapı kolu, pedal ve yağ karteri verilebilmektedir (Şekil 2.7). Mangan içeren AM serisi alaşımlar, yüksek toklukları ve enerji soğurma özellikleri nedeniyle koltuk iskeleti, tekerlek ve direksiyon simidi yapımında kullanılmaktadır [1,26,28,30].



Şekil 2.7 : Otomobillerde kullanılan magnezyum parça örnekleri [1,7,37].

Magnezyumun bir yüksek sıcaklık motor uygulamasında ilk kez kullanılması ise, magnezyum-alüminyum kompozit motor bloğunun BMW firması tarafından üretilmesi ile gerçekleşmiştir (Şekil 2.8) [11,38].



Şekil 2.8 : BMW magnezyum-alüminyum kompozit motor bloğu [38].

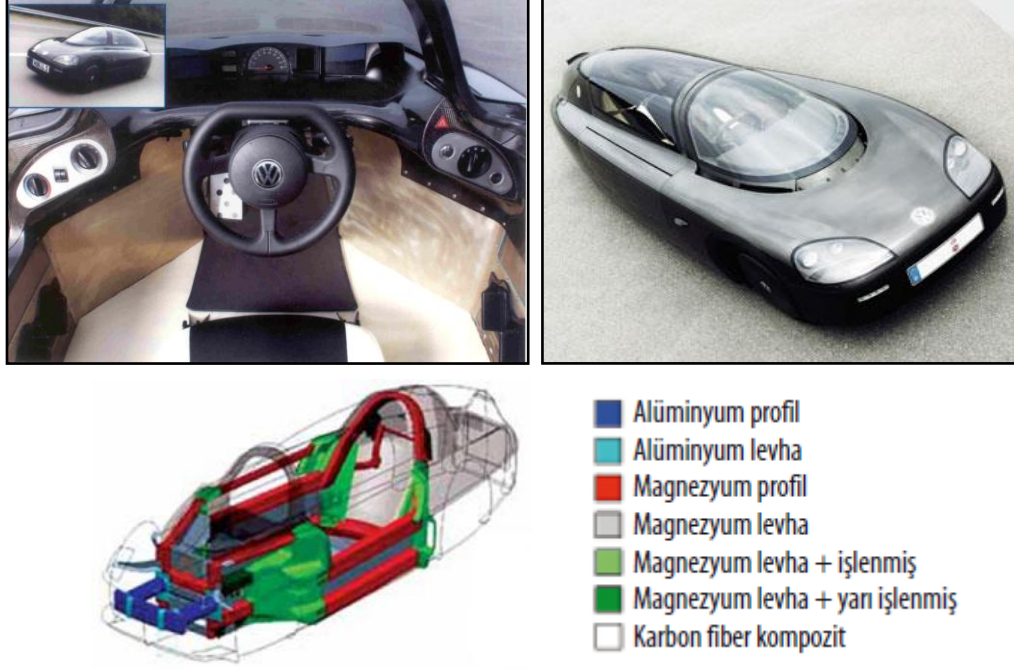
1940 ile 1970 yılları arasında askeri amaçlı olarak uçak ve prototip taşıt yapımında magnezyum levhalar kullanılmıştır. 1939 yılında Bugatti 57C Atlantic prototip arabasında ve 1955 yılında Mercedes 300SLR LeMans'ta magnezyum alaşımları levha şeklinde kullanılmıştır (Şekil 2.9) [16,30,39].



Şekil 2.9 : Mercedes 300SLR LeMans, VW 31 Lupo kaporta ve Opel G90 panel [16,30,39].

Otomobillerin dış yüzey parçalarında kullanılan magnezyum levhaların korozyon dirençlerinin artırılması ve kaplama yöntemlerinin iyileştirilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Günümüzde, magnezyum alaşımı levhalar lüks otomobillerde ve yarış arabalarında bulunmakla birlikte, VW 31 Lupo, Opel G90 gibi prototip otomobillerin üretiminde de kullanılmaktadır. VW 31 Lupo'nun kaportasında magnezyum AZ31 alaşımı levha, Opel G90'ın ise panel kısmında magnezyum levha kullanılmıştır (Şekil 2.9) [16,30].

Volkswagen'in toplam ağırlığı 290 kg olan ve 100 km mesafede 1 litre yakıt harcayan VW11 prototip otomobilinde araba iskeleti olarak magnezyum, dış yüzey olarak ise karbon fiber kompozit malzeme kullanılmıştır. Geleceğin otomobili VW11 için Volkswagen firmasının öngördüğü malzemeler Şekil 2.10'da görülmektedir [30].



Şekil 2.10 : VW11 prototip otomobili ve iskeleti [30,40].

3. MAGNEZYUM DÖKÜM YÖNTEMLERİ

Magnezyum alaşımlarının dökümünde kullanılan yöntemler yüksek basınçlı döküm, yarı – katı döküm yöntemleri (thixocasting, thixomolding ve rheocasting), savurma döküm, sürekli döküm ve kum dökümdür [11,12]. Bu tez çalışması kapsamında, çalışmanın konusu olan direkt soğutmalı döküm ve ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemleri ile otomotiv uygulamalarında kullanılan çoğu magnezyum alaşımı parçanın basınçlı döküm kullanılarak üretilmesi nedeniyle basınçlı döküm yöntemi açıklanacaktır.

3.1 Direkt Soğutmalı Döküm Yöntemi

Geleneksel magnezyum külçe döküm yöntemi olan direkt soğutmalı döküm (DSD) yöntemi, su soğutmalı bir kalıp içine yerleştirilmiş yardımcı bir kalıp içerisine ergimiş metalin dökülmesi, kalıpta bulunan metal önceden belirlenen yüksekliğe ulaştığında yardımcı kalıbın kontrollü bir hızla alçaltılması ve kalıptan çıkan katılaşmış kütüğe su püskürtülmesi prensibine dayanmaktadır [41].

Geleneksel magnezyum levha üretiminde, direkt soğutmalı döküm yöntemi ile elde edilen 300 mm’yi geçen kalınlıklardaki magnezyum kütüklere çok sayıda ısıl işlem ve haddeleme prosesi uygulanarak magnezyum levhalar elde edilmektedir [22,23].

Salzgitter Magnesium Technologie GmbH firması tarafından direkt soğutmalı döküm yöntemi ile 5 - 150 mm kalınlığında üretilen magnezyum levha ve plakalar Şekil 3.1’de görülmektedir. Magnezyum plakalara uygulanan birbirini izleyen çok sayıdaki haddeleme işlemi sonucunda maksimum 2000 mm genişliğinde magnezyum levhalar elde edilmektedir (Şekil 3.1) [17,42].

Magnezyum Elektron firması ise, direkt soğutmalı döküm yöntemi ile elde ettikleri maksimum 1115 mm genişliğindeki ve 2080 mm boyundaki kütüklerden magnezyum AZ ve ZM alaşımı plakalar ve levhalar üretmektedir [17,43].



Şekil 3.1: Salzgitter firmasında DSD yöntemi ile üretilen plakalar ve haddeleme işlemi sonrasında elde edilen magnezyum levhalar [17,42].

3.2 İkiz Merdaneli Sürekli Döküm Yöntemi

1948 yılında Hunter Engineering tarafından alüminyum levha üretimi için geliştirilen ikiz merdaneli sürekli döküm tekniği, döküm ve sıcak haddelemenin tek adımda gerçekleştiği bir proses olup, magnezyum alaşımı levha dökümü için alternatif bir yöntem olarak kabul edilmektedir [18-23]. Magnezyum alaşımı levhaların ikiz merdaneli sürekli döküm ile üretimi konusundaki ilk çalışmalar ise, 1980 yılında Dow ve Hunter Engineering tarafından gerçekleştirilmiştir [23].

İkiz merdaneli sürekli döküm (İMSD) yöntemi ile 10 mm kalınlığından ince magnezyum levhalar üretilebilirken, geleneksel külçe döküm tekniği ile 300 mm'yi geçen kalınlıklarda magnezyum yassı kütükler elde edilmektedir. Yassı kütüklere birkaç saat homojenleştirme ısı işlemi (AZ31 alaşımı için 480°C'de) uygulandıktan sonra, kütükler sürekli olarak ve birçok kez sıcak haddeleme işlemine tabi tutulmaktadır. Levhalara haddeleme işlemlerinin her pasosundan önce 340°C'de

ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu nedenle, çok sayıda proses içeren geleneksel levha üretim yönteminde zaman ve enerji tüketimi oldukça fazladır [22,23].

İkiz merdaneli sürekli döküm ile üretilen magnezyum alaşımı levhalar, geleneksel külçe döküm ile elde edilen magnezyum alaşımları ile eşdeğer çekme dayanımı özelliklerine sahiptir. Geleneksel döküm yönteminde 1-50 K/s olan katılma hızı değerleri, İMSD yönteminde 10^2 - 10^3 K/s değerleri arasında değişmektedir. İMSD yönteminde katılma hızının yüksek olması, yapıdaki segregasyon oranının azalmasını ve inklüzyon boyut dağılımı ile mikroyapısal homojenliğin iyileşmesini sağlamaktadır [22,23].

Döküm ve sıcak haddelemenin tek adımda gerçekleştiği ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi sıvı metalin, homojen bir sıcaklık dağılımı ile katılmanın gerçekleşeceği merdane yüzeylerine taşınarak sürekli olarak katılaştırılması, üretilen levhanın sarıma girmesi ya da istenilen boyutlarda kesilmesi esasına dayanmaktadır [18-23].

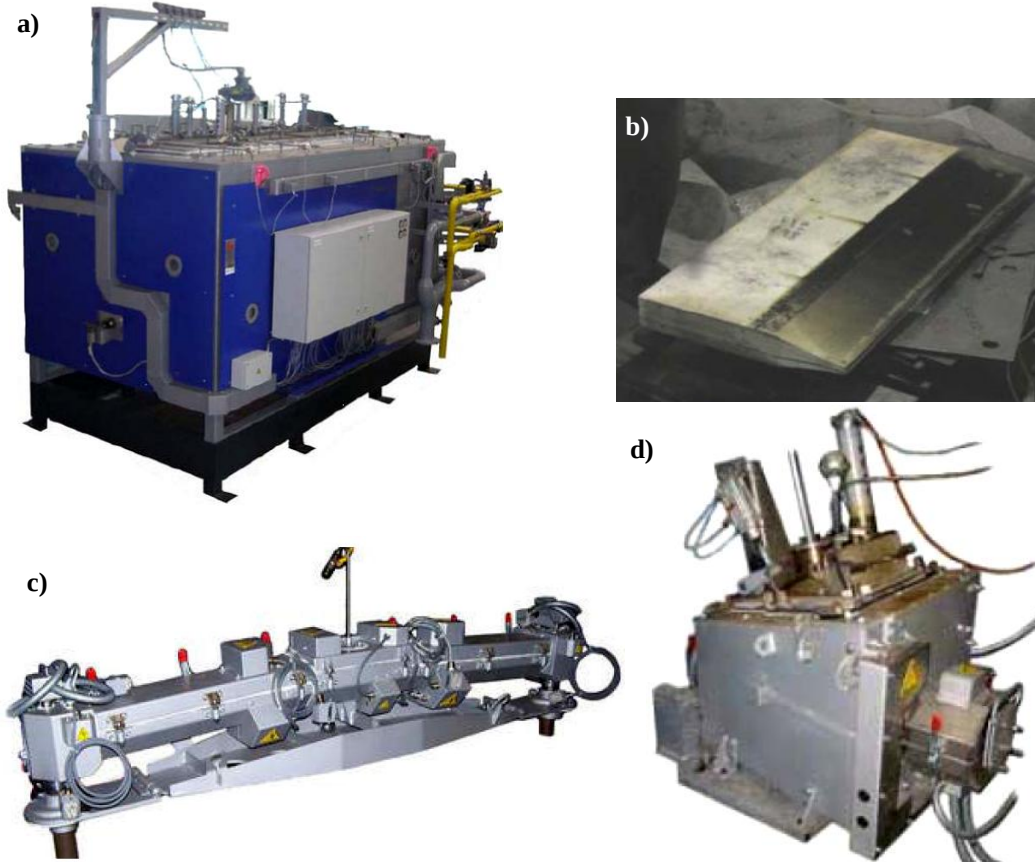
Dünya üzerindeki pek çok endüstriyel kurum, üniversite ve araştırma kurumu magnezyum alaşımlarının sürekli döküm teknolojisi ile ilgili laboratuvar ve endüstriyel ölçekli deneyler gerçekleştirmişlerdir. Kore (POSCO, RIST, University of Seoul, Pohang University of Science and Technology), ABD (Hunter, Dow), Almanya (Thyssen Krupp ve Salzgitter), Avustralya (CSIRO), Çin (Chongqing University, Northeast University ve General Research Institute of Nonferrous Metals), Kanada (McGill University), Japonya (Mitsubishi Aluminium Co. Ltd., Osaka Institute of Technology), Norveç (Hydro Aluminum) olmak üzere birçok ülkede ikiz merdaneli sürekli döküm tekniği ile magnezyum alaşımı levhalar üretilmiştir [17,18-25,44-70]. Günümüzde magnezyum levhaların ikiz merdaneli döküm yöntemi ile üretimine yönelik olarak yapılan çalışmalar Çizelge 3.1’de özetlenmektedir [23].

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü tarafından ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi kullanılarak, 2007 yılında Türkiye’nin ilk ve bu metot ile dünyanın en geniş magnezyum AZ31, AZ61, AZ91, AM50 ve AM60 alaşımı levhaları 1500 mm genişliğinde ve 4-8 mm kalınlığında üretilmiştir [17,24]. 2010 yılında ise, RIST ve POSCO tarafından 2000 mm genişliğindeki ve 4-8 mm kalınlığındaki magnezyum levhaların üretildiği bilinmektedir [25].

Çizelge 3.1 : Magnezyum levhaların İMSD yöntemi ile üretimine yönelik yapılan çalışmalar [23,24].

Ülke	Şirket/Enstitü	Levha Boyutları (e x b, mm)
Kore	POSCO (RIST)	600 x 4,5
Japonya	Mitsubishi Aluminium	250 x 5
	Gonda Metal	400 x 2 ~ 6
Çin	Luoyang Copper	600 x 7
	Yinguang Magnesium	600 x 2 ~ 8
Avustralya	CSIRO	600 x 2,3 ~ 5
Almanya	MgF	700 x 4 ~ 7
Norveç	Hydro Aluminium	700 x 4,5
Türkiye	TUBITAK	1500 x 4,5 ~ 6,5

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü magnezyum sürekli döküm sistemi maksimum 3200 kg magnezyum ergitme kapasitesine sahip ergitme ve tutma fırınlarından, eriyik metalin iki fırın arasındaki transferini sağlayan sifon sisteminden, seramik ağzın (tip) sıvı magnezyum ile doldurulmasını sağlayan headbox ünitesinden ve seramik ağızlardan meydana gelmektedir (Şekil 3.2).



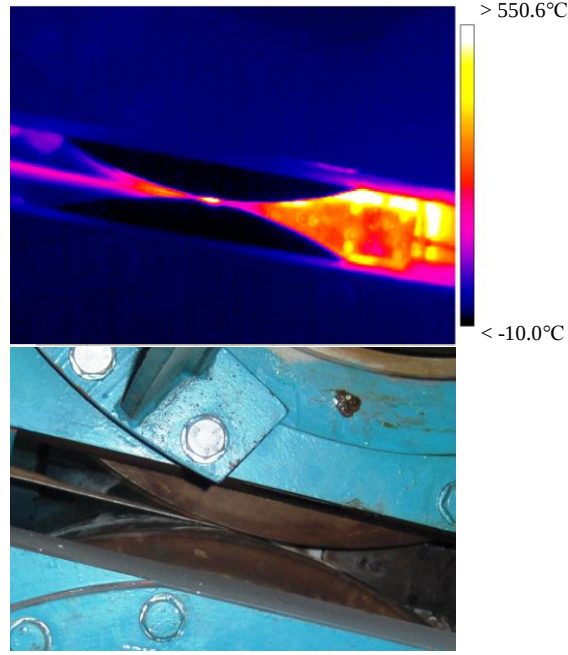
Şekil 3.2: Magnezyum İMSD sistemini meydana getiren a) ergitme fırını, b) seramik ağız, c) sifon sistemi ve d) headbox ünitesi.

Isıtılan kütükler, banyo sıcaklığı yaklaşık olarak 700°C olan ergitme fırınına şarj edilmiştir. Ergitme işlemi sırasında magnezyum alaşımını korumak için N₂, SF₆ gazları ve Al-Be alaşımı kullanılmıştır. Ergimiş metalin merdanelerin üzerine akmasını sağlamak amacıyla ise, 1500 mm genişliğinde seramik ağız (tip) kullanılmıştır. 1600 mm genişliğe ve 15° eğme açısı ile 1125 mm çapa sahip su soğutmalı çelik merdanelerin dönme hızı 3 m/dak'dır. Döküm işlemi öncesinde seramik ağız ve merdaneler şaloma yardımıyla ısıtılmıştır [17]. Şekil 3.3'te TUBİTAK magnezyum ikiz merdaneli sürekli döküm sistemi görülmektedir.



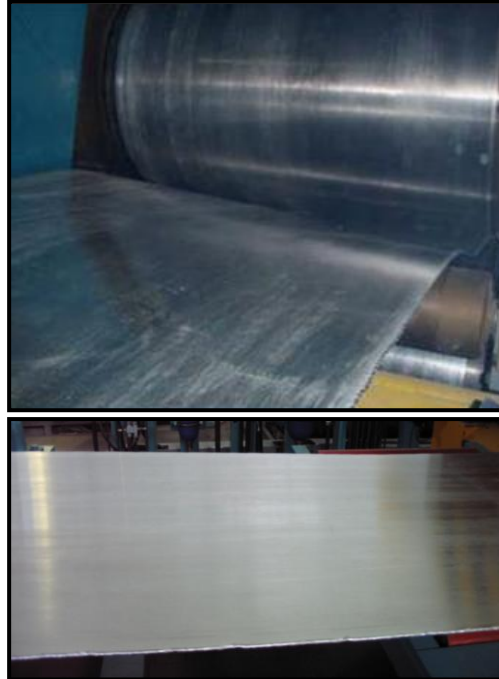
Şekil 3.3: Magnezyum ikiz merdaneli sürekli döküm sisteminin fotoğrafı.

Ergimiş haldeki magnezyum AZ31 alaşımının merdaneler tarafından soğutularak katılaşması sırasında çekilen termal kamera görüntüsü ve fotoğrafı Şekil 3.4'te verilmektedir. Seramik ağız aracılığı ile merdanelere gelen ergimiş magnezyumun katılaşmasının hemen ardından sıcaklığının yaklaşık olarak 550°C, su soğutmalı merdanelerden geçerek katılaşan ve levha halini alan magnezyumun sıcaklığının ise yaklaşık olarak 250 – 300°C olduğu termal kamera görüntüleri ile belirlenmiştir.



Şekil 3.4: AZ31 levhanın İMSD yöntemi ile üretimi sırasında çekilen termal kamera görüntüsü ve fotoğrafı.

6,5 mm kalınlığındaki magnezyum levhanın ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretimi sırasındaki ve 1500 mm genişliğindeki AZ31 magnezyum levhanın yüzey kalitesini gösteren üretim sonrasındaki fotoğrafları Şekil 3.5'te görülmektedir [71,72].



Şekil 3.5: AZ31 levhanın İMSD yöntemi ile üretimi sırasındaki ve sonrasındaki fotoğrafı [71,72].

İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile 6,5 mm kalınlığında üretilen magnezyum AZ31 levhanın, 2 mm kalınlığında elde edilebilmesi amacıyla levhaya sıcak haddeleme işlemi uygulanmıştır. Haddeleme işlemi öncesinde uygulanan ısıtma işlemi, magnezyum levhalara 400°C sıcaklıkta endüstriyel ölçekli fırında gerçekleştirilmiştir. Magnezyum levhalara, haddeleme işleminin her pasosu arasında 400°C’de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.6’da endüstriyel ölçekli ısıtma fırınının, sıcak haddeleme işlemi için kullanılan fırının ve haddenin fotoğrafları görülmektedir [71,72].

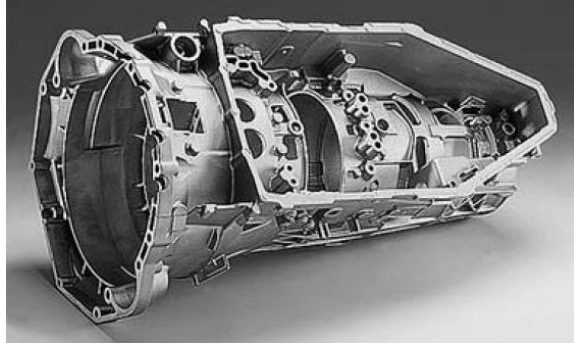


Şekil 3.6: Endüstriyel ölçekli ısıtma fırını, sıcak haddeleme için kullanılan fırın ve merdaneler [71,72].

3.3 Basınçlı Döküm Yöntemi

1910 yılında çinko döküm için H. H. Doehler tarafından keşfedilen basınçlı döküm yöntemi, sıvı metalin basınç altında metal kalıba doldurulması prensibine dayanmaktadır [13,26]. Basınçlı dökümde metalin kalıba doluş hızının çok yüksek olması, çok kompleks şekilli parçaların dökülebilmesine imkan sağlamaktadır. Kalıpların basınç altında doldurulması sebebiyle, ince cidarlı ve boyutsal hassasiyeti fazla olan parçalar üretilebilmektedir. Dökülen parça boyutlarında herhangi bir değişim olmaksızın, aynı kalıp kullanılarak çok sayıda döküm yapılabilir. Basınçlı döküm ile üretilen parçaların döküm yüzeylerinin iyi olması nedeniyle, çok az bir yüzey bitirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Basınçlı dökümün sahip olduğu olumlu özellikler, otomotiv uygulamalarında kullanılan çoğu magnezyum alaşımı parçanın bu döküm yöntemi ile üretilmesini sağlamaktadır [11,13,30,73].

Şekil 3.7’de basınçlı döküm yöntemi ile üretilmiş magnezyum vites kutusu görülmektedir [30].



Şekil 3.7: Basınçlı döküm yöntemi ile üretilmiş magnezyum vites kutusu [30].

4. MAGNEZYUM VE MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞINA İLİŞKİN GENEL BİLGİLER

Korozyon, metal ve alaşımların içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda metalik yapıların diğer kimyasal yapılara dönüşmesi ve malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde meydana gelen istenmeyen değişiklikler sebebiyle oluşan hasardır [74,75].

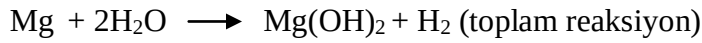
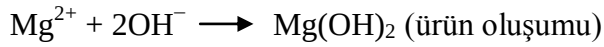
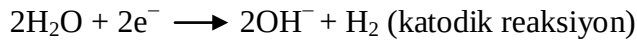
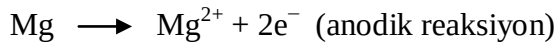
Magnezyumun, metal yüzeyinde oluşan gri oksit filmin koruyucu özellikte olması nedeniyle atmosferik korozyona karşı direnci yüksektir. Koruyucu filmin, metali saldırıya açık hale getirecek şekilde zarar görmesi durumunda korozyon meydana gelmektedir. Magnezyum alaşımlarının korozyonu neme bağlı olarak artış göstermektedir. Magnezyumun yüzeyinde bulunan oksit filmi, metali kırsal ve endüstriyel ortamlarda da büyük ölçüde korumaktadır [28-30]. Magnezyum AZ31 alaşımının farklı atmosfer koşullarındaki korozyon hızı değerlerinin, alüminyum ile düşük karbonlu çelik arasında yer aldığı Çizelge 4.1’de görülmektedir [29].

Çizelge 4.1 : Levha alaşımlarının farklı atmosfer koşullarında 2,5 yıl süren korozyon testi sonuçları [29].

Malzeme	Korozyon Hızı (mm/y)	2,5 Yıl Sonra Çekme Dayanımı Kaybı (%)
<i>Deniz atmosferi</i>		
Al alaşımı 2024	0,002	2,5
Mg alaşımı AZ31	0,018	7,4
Düşük karbonlu çelik	0,15	75,4
<i>Endüstriyel atmosfer</i>		
Al alaşımı 2024	0,002	1,5
Mg alaşımı AZ31	0,028	11,2
Düşük karbonlu çelik	0,025	11,9
<i>Kırsal atmosfer</i>		
Al alaşımı 2024	0	0,4
Mg alaşımı AZ31	0,013	5,9
Düşük karbonlu çelik	0,015	7,5

Hillis ve Reincheck ise yaptıkları çalışmada, tuz püskürtme testine ve Brazos Nehri Bölgesi'nde atmosferik koşullara maruz kalan çok düşük miktarlarda empürite içeren magnezyum AZ91 alaşımının, alüminyum 380 döküm alaşımından ve çelikten daha düşük korozyon hızlarına sahip olduğunu tespit etmişlerdir [76,77].

Havaya maruz kalan magnezyumun yüzeyinde oluşan gri oksit film, metali oksidasyona karşı korumaktadır. Sulu çözeltilerde ise magnezyum, su ile birlikte meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon sonucunda ayrışarak kristal $Mg(OH)_2$ kristal filmini ve hidrojen gazını oluşturmaktadır. Anodik (magnezyumun çözünmesi) ve katodik (hidrojen oluşumu) reaksiyonlar ile bunların toplamı olan genel korozyon reaksiyonu aşağıda görülmektedir. Malzeme üzerinde katodik reaksiyonun meydana geldiği bölgelerdeki fazla voltaj, magnezyumun korozyon davranışı üzerinde önemli rol oynamaktadır. Düşük fazla voltaja sahip olan katotlar, hidrojen oluşumunu kolaylaştırarak korozyon hızını arttırmaktadır [76,77].



Magnezyum alaşımlarının korozyon reaksiyonlarının, saf magnezyum ile benzerlik gösterdiği düşünülmektedir. Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Mg-Al-Zn alaşımının anodik çözünmesi sırasında magnezyumun çözelti içerisine çözünen temel bileşen olduğunu, az miktarda alüminyumun da çözüldüğünü, fakat çözeltide çözünmüş çinko bulunmadığını belirlemişlerdir. Buna bağlı olarak, magnezyumun korozyonu ile ilgili dört reaksiyonun, magnezyum alaşımlarının korozyon prosesi için de geçerli olduğu söylenebilmektedir [76,77].

Oldukça aktif bir metal olan magnezyumun 25°C sıcaklıktaki standart elektrot potansiyeli -2,37 V'dir (Çizelge 4.2). Öte yandan, sulu klorür çözeltisi ya da nötr çözelti içerisindeki korozyon potansiyeli, oluşan $Mg(OH)_2$ filminin yarattığı polarizasyon nedeniyle -1,5 V'den biraz daha negatiftir [26,78].

Çizelge 4.2 : Normal hidrojen elektrotuna göre 25°C’de bazı elementlerin standart elektrot potansiyelleri [26].

Elektrot	Reaksiyon	Potansiyel, V
Au, Au ³⁺	Au ³⁺ + e ⁻ → Au	1.50
Pt, Pt ²⁺	Pt ²⁺ + e ⁻ → Pt	1.20
Ag, Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0.80
Cu, Cu ²⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu	0.34
H ₂ , H ⁺		0.00
Sn, Sn ²⁺	Sn ²⁺ + e ⁻ → Sn	-0.14
Ni, Ni ²⁺	Ni ²⁺ + e ⁻ → Ni	-0.25
Co, Co ²⁺	Co ²⁺ + e ⁻ → Co	-0.28
Cd, Cd ²⁺	Cd ²⁺ + e ⁻ → Cd	-0.40
Fe, Fe ²⁺	Fe ²⁺ + e ⁻ → Fe	-0.44
Cr, Cr ²⁺	Cr ²⁺ + e ⁻ → Cr	-0.74
Zn, Zn ²⁺	Zn ²⁺ + e ⁻ → Zn	-0.76
Al, Al ³⁺	Al ³⁺ + e ⁻ → Al	-0.17
Mg, Mg ²⁺	Mg ²⁺ + e ⁻ → Mg	-2.37
Na, Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.71
K, K ⁺	K ⁺ + e ⁻ → K	-2.92
Li, Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.02

Magnezyumun yüzeyinde oluşan pasif film, alkali ortamlarda (11,5 pH değeri üzerinde) kararlı yapıdadır. Alüminyum ise, yüzeyinde gerçekleşen katodik reaksiyonun yarattığı lokal alkalileşme sonucu korozyona karşı hassas hale gelmektedir. Bu anlamda bakıldığında, magnezyumun alkali ortamlarda alüminyuma oranla korozyona karşı daha dirençli olduğu görülmektedir [28,79,80].

Saf magnezyumun yüzeyinde ince oksit film oluşmaktadır ve metalde devam eden oksidasyon sonucunda magnezyuma bitişik daha kalın hidratlı bir film meydana gelmektedir. Magnezyumun yüzeyinde oluşan ve korozyon ürünü olan magnezyum hidroksit (brusit) filmi, yüksek pH değerlerinde dahi yarı koruyucu özellik göstermektedir. Fakat koruyucu filmin, magnezyum hidroksitin plakaya benzer yapısına bağlı olarak düşük yoğunlukta olması, altta bulunan metale elektrolitin nüfuz etmesine neden olmaktadır [28].

Hekzagonal sıkı paket kafes yapısına sahip olan magnezyum ile metal yüzeyinde doğal olarak oluşan katmanlı yapıdaki pasif tabaka arasında geometrik uyumsuzluk bulunmaktadır. Buna bağlı olarak, pasif tabakada kırılmalara ve ayrılmalara neden olan basma gerilmeleri meydana gelmektedir [30].

Buna ek olarak, magnezyum hidroksitin ve metalik magnezyumun spesifik hacim oranı kullanılarak elde edilen kaplama derecesinin 1’den az olduğu belirlenmiştir. Pilling – Bedworth oranı (PBR) adı verilen bu değer, Mg(OH)₂ içeren pasif tabaka

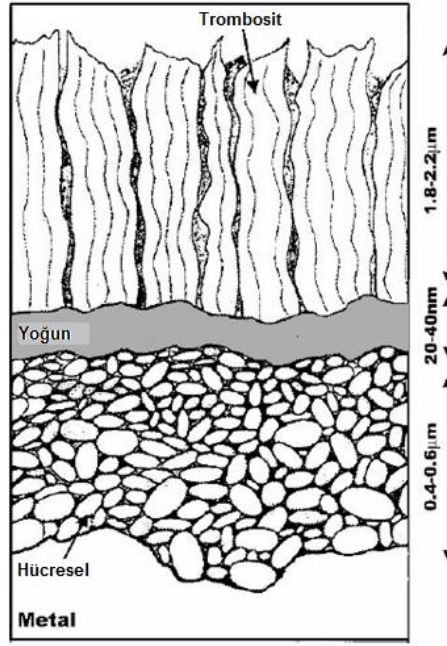
için 0,81'dir. Doğal olarak oluşan oksit pasif tabaka için kaplama derecesini belirten bu oranın 1'den düşük olması, metalin pasif tabaka tarafından tam olarak kaplanmadığını ifade etmektedir. Alüminyum için ise Pilling – Bedworth oranının 1,38 olması, doğal olarak oluşan pasif tabakanın metali tamamen kapladığını göstermektedir [30].

Buna ek olarak, saf magnezyumun yüzeyinde oluşan oksit film suda çözünür özellikte olması nedeniyle metali uzun süre koruyamamaktadır. Ortamda klorür, bromür, klorat ve sülfat bulunduğunda film, bu iyonlarla reaksiyona girerek suda çözünür özellikte olan magnezyum tuzları meydana getirmektedir. Bu nedenle, koruyucu pasif tabaka parçalanmaktadır. Magnezyum elektrotların, çeşitli sulu çözeltilerdeki korozyon potansiyelleri Çizelge 4.3'te görülmektedir [30,81].

Çizelge 4.3 : Magnezyum elektrotların çeşitli sulu çözeltilerdeki korozyon potansiyelleri [81].

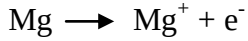
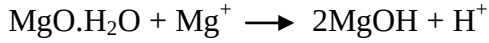
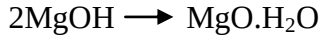
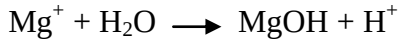
Elektrolit	E_{kor} (NHE)
<i>N</i> NaCl	- 1.72
<i>N</i> Na ₂ SO ₄	- 1.75
<i>N</i> Na ₂ CrO ₄	- 0.96
<i>N</i> HCl	- 1.68
<i>N</i> HNO ₃	- 1.49
<i>N</i> NaOH	- 1.47
<i>N</i> NH ₃	- 1.43
Ca(OH) ₂ doymuş	- 0.95
Ba(OH) ₂ doymuş	- 0.88

Bir çok durumda metallerin korozyonu, metalin yüzeyinde oluşan filmin özelliklerinden etkilenmektedir. Fakat, magnezyumun yüzey filminin niteliği halen tam olarak anlaşılamamıştır [76]. Hafif derecedeki asidik koşullarda magnezyumun yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluştuğu bilinmektedir. Bazik koşullarda ise, kararlı Mg(OH)₂ filmi bir pasifleşme tabakası oluşturarak magnezyumu korozyona karşı korumaktadır. Saf suya daldırıldıktan 48 saat sonra magnezyumun yüzeyinde oluşan oksit filminin morfolojisine ve yapısına bakıldığında, filmin üç tabakadan meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, iç kısımda bulunan tabakanın (0,4 – 0,6 µm) hücresel yapıda, MgO'dan oluşan orta tabakanın (20 - 40 nm) daha yoğun yapıda, 2 µm kalınlıktaki Mg(OH)₂ dış tabakasının ise trombosit benzer morfolojide olduğu belirlenmiştir. İç ve orta bölümde yer alan tabakaların yapısı, alaşım havaya maruz kaldığında oluşan filme benzemektedir [76,79].



Şekil 4.1 : Magnezyum yüzeyinde oluşan üç tabakalı oksit filmin şematik olarak gösterilişi [78].

Magnezyumun korozyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



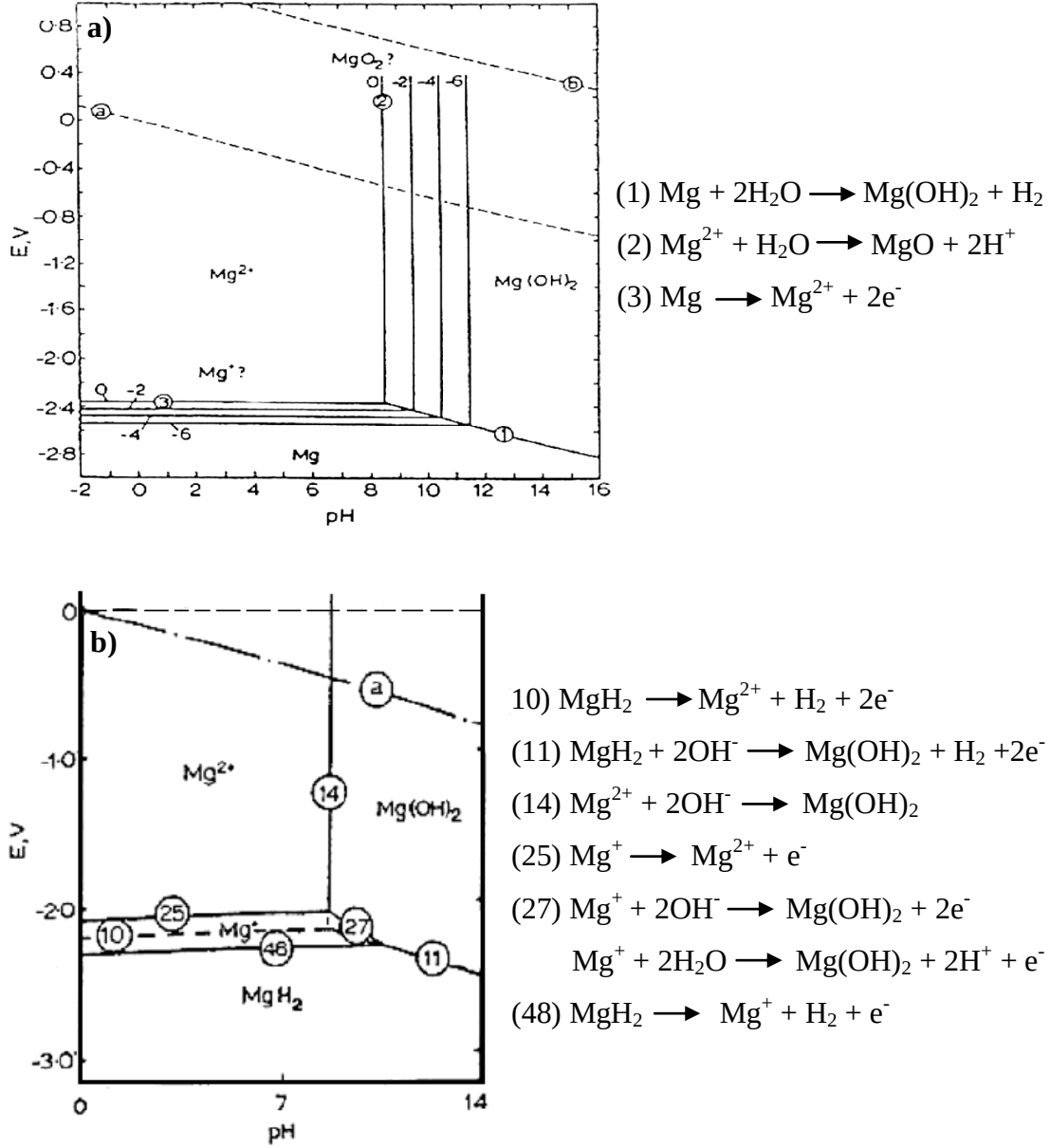
$\text{Mg}^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$ reaksiyonu elektrokimyasal olarak yazılsa da, $2\text{Mg}^+ \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Mg}^0$ disproporsiyonlaşma reaksiyonu verilmelidir.



Sulu çözeltilerde magnezyumun yüzeyinde oluşan koruyucu filmin üç tabakadan meydana gelmesi, korozyon gerçekleştiğinde orta kısımda meydana gelen daha yoğun yapıdaki ince MgO tabakası ile açıklanabilmektedir. Su transferinin olduğu dış yüzeyde ise daha az koruyucu özellikte olan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakası bulunmaktadır. İç kısımda bulunan tabakanın hücresel ve gözenekli yapıda olması ise $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ reaksiyonu sonucunda oluşan H_2 nedeniyle meydana gelen hidrojen gevrekliği ile ilişkilendirilebilmektedir.

Şekil 4.2a'daki Pourbaix diyagramında magnezyumun korozyonu sırasında gerçekleşen bütün reaksiyonlar açıklanamamaktadır. Bu nedenle, magnezyumun sulu ortamdaki korozyonu sırasında oluşan fazların kararlılık bölgeleri belirlendiğinde,

Perrault'a ait Şekil 4.2b'deki Pourbaix diyagramı ortaya çıkmaktadır. Bu diyagramda kırksekiz reaksiyon verilmiştir; fakat diyagramın farklı bölgelerini ayıran kararlı durumdaki reaksiyonlar Şekil 4.2b'de numaralandırılarak gösterilmektedir [76].

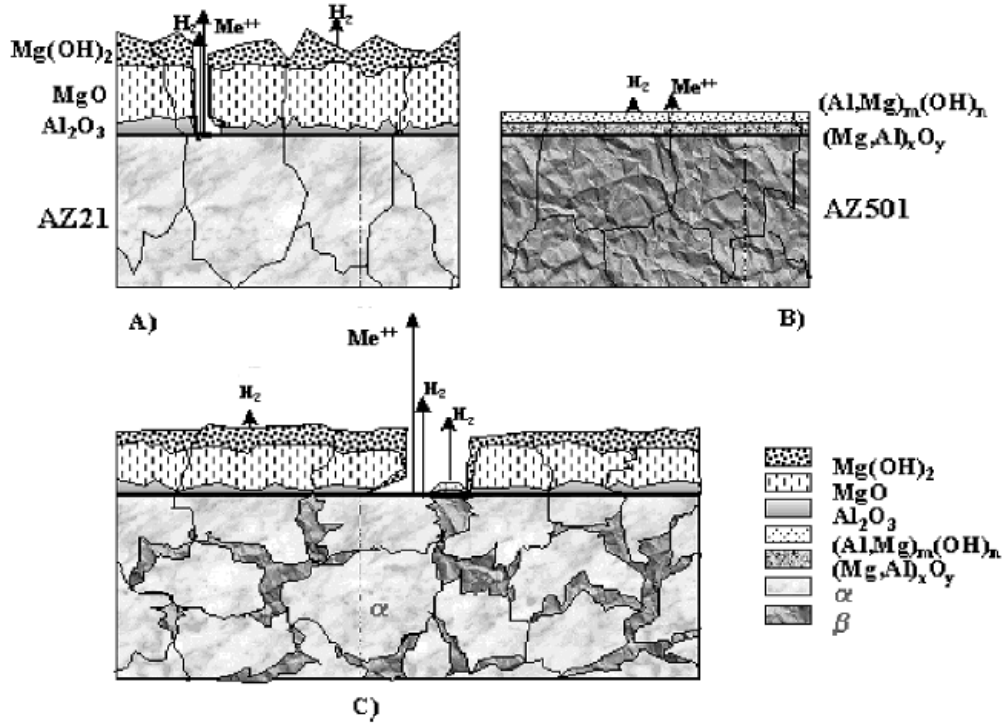


Şekil 4.2: a) 25°C'deki Mg- H₂O sistemi için Pourbaix diyagramı, b) Perrault'a ait Pourbaix diyagramı, H₂ moleküllerinin bulunması durumunda Mg-H₂O sisteminin dengesi [76].

Perrault, Pourbaix diyagramlarının magnezyum hidrür ve tek değerlikli magnezyum iyonu için termodinamik verileri içermesinin gerekli olduğunu düşünmüştür. Perrault, MgH₂ ve Mg⁺'yı göz önünde bulundurduğunda, sulu çözeltiler ile temas halinde bulunan magnezyum elektrot için termodinamik dengenin bulunmadığı sonucuna varmıştır [76].

Al, Zn ve Mn içeren magnezyum alaşımları atmosferik koşullara maruz kaldığında, yüzeylerinde oluşan filmlere uygulanan analizler sonucunda, Mg-Al alaşımlarının yüzeyindeki havada oluşmuş oksitin MgO/Mg-Al oksit/altlık malzeme şeklinde tabakalı yapıda olduğu ve Mg bakımından zengin oksitin kalınlığının Al miktarı arttıkça azaldığı belirlenmiştir [76].

Song ve arkadaşlarının AZ21, AZ501 ve AZ91 magnezyum alaşımlarının korozyon ve elektrokimyasal davranışlarını inceledikleri çalışmada, uyguladıkları XPS incelemeleri sonucunda oluşturdıkları yüzey filmi modelleri Şekil 4.3'te görülmektedir [76].



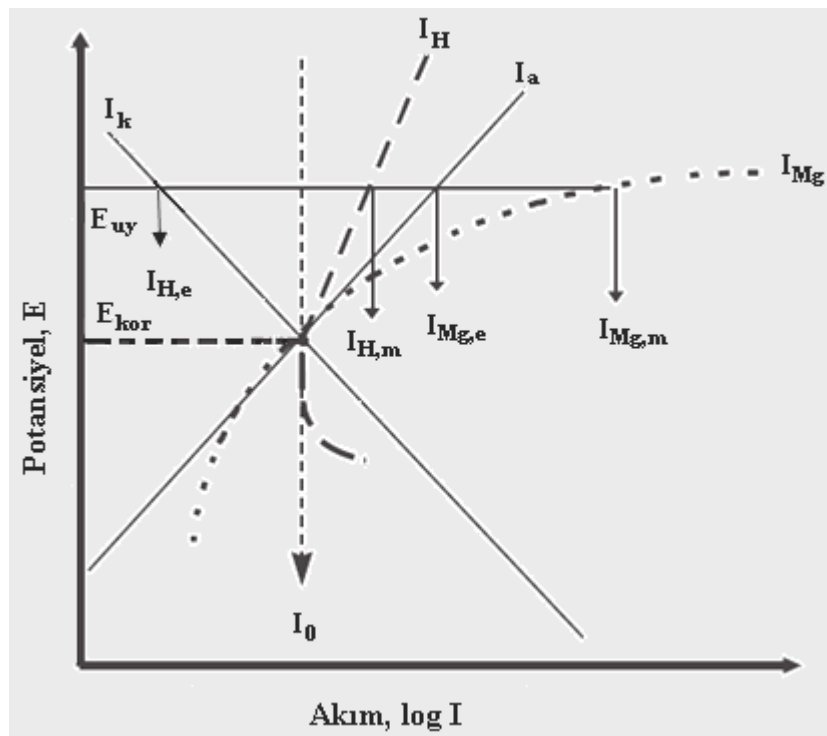
Şekil 4.3: a) α, b) β ve c) AZ91 için yüzey filmi modelleri [76].

Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, α fazı yüzeyinde oluşan yüzey filminin Al₂O₃ bakımından zengin iç tabakadan, orta kısımda bulunan MgO tabakasından ve Mg(OH)₂ dış tabakasından meydana geldiğini belirlemişlerdir. β fazı yüzeyinde meydana gelen yüzey filminin, çözelti/film arayüzeyindeki magnezyum/alüminyum hidroksit ve alaşım/film arayüzeyindeki magnezyum/alüminyum oksit oluşumuna bağlı olarak, α fazı yüzeyindeki filmden farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Buna ek olarak, β fazında bulunan filmin iç ve dış tabakalarının içerdiği alüminyum miktarının, α fazındaki yüzey filmindekine göre daha fazla olduğunu belirlemişlerdir [76].

4.1 Negatif Fark Etkisi (Negative Difference Effect – NDE)

Korozyon reaksiyonları, elektrokimyasal olarak anodik ve katodik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Normal koşullarda, uygulanan potansiyel arttıkça anodik reaksiyon (anodik çözünme) hızı artmakta, katodik reaksiyon (hidrojen oluşumu) hızı ise azalmaktadır. Fakat magnezyumda bu durumdan farklı olarak, uygulanan potansiyel arttıkça magnezyumun korozyon hızı ile birlikte hidrojen oluşum reaksiyon hızı da artmaktadır. Magnezyumda görülen bu elektrokimyasal olgu, Negatif Fark Etkisi (NDE) olarak adlandırılmaktadır. Bunun sonucunda, korozyon potansiyelindeki hidrojen oluşumu akım yoğunluğu ile anodik polarizasyon sonucu elde edilen hidrojen oluşumu akım yoğunluğu arasındaki fark negatif olmaktadır [76,77,82].

Şekil 4.4'te normal polarizasyon eğrisi ile NDE karşılaştırılmaktadır. Normal anodik ve katodik reaksiyonlar I_a ve I_k çizgileri ile gösterilmektedir. Bu reaksiyonların hızı korozyon potansiyelindeki (E_{kor}) I_0 değeridir [76,77].

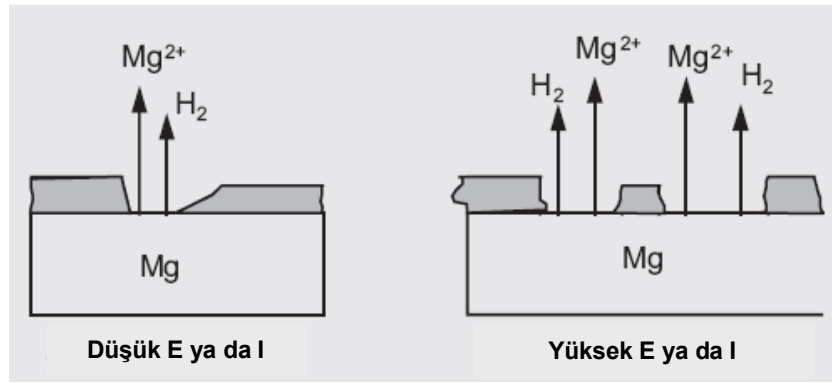


Şekil 4.4 : NDE'nin polarizasyon eğrisi ile şematik olarak gösterilmesi [76].

Çoğu metalde meydana gelen elektrokimyasal polarizasyon davranışı, potansiyele daha pozitif bir değer verildiğinde (E_{uy}) normal anodik reaksiyon hızının I_a eğrisi boyunca $I_{Mg,e}$ değerine artması, katodik reaksiyon hızının ise I_k eğrisi boyunca $I_{H,e}$ değerine azalması şeklindedir. Fakat potansiyel arttıkça I_{Mg} ve I_H kesikli çizgileri ile

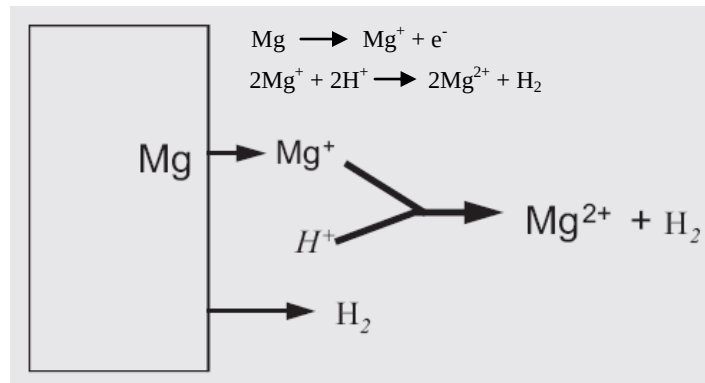
gösterildiği gibi, magnezyumun korozyon hızı ve hidrojen oluşumu reaksiyon hızı artmaktadır (Şekil 4.3). Bu nedenle, uygulanan E_{uy} potansiyeli için hidrojen oluşum hızı $I_{H,m}$ değeridir ve bu değer I_0 'dan büyük olması nedeniyle NDE meydana gelmektedir. Buna ek olarak, uygulanan E_{uy} potansiyeli için anodik çözünme hızı $I_{Mg,m}$ değeridir ve bu değer $I_{Mg,e}$ korozyon akımından büyük olduğu görülmektedir [76,77].

Bilim insanları, magnezyum ve magnezyum alaşımlarında meydana gelen Negatif Fark Etkisi'nin dört farklı mekanizmaya bağlı olarak gerçekleştiğini düşünmektedir. Mekanizma 1'de NDE, magnezyumun yüzeyinde oluşan kısmi koruyucu filmin anodik çözünme sırasında hasar görmesine bağlanmaktadır. Uygulanan potansiyel ya da akım yoğunluğu arttıkça, filmin koruyucu özelliği azalmaktadır (Şekil 4.5) [76,77].



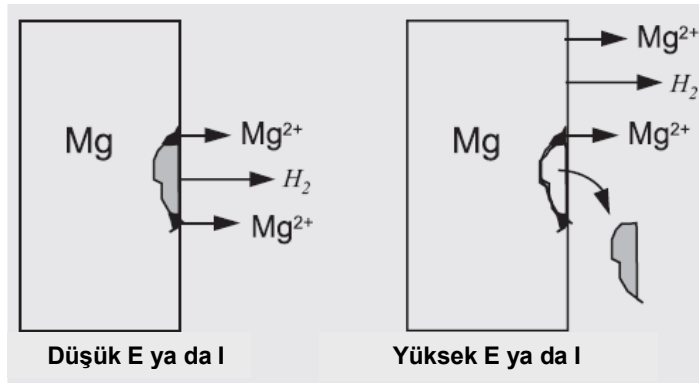
Şekil 4.5 : Kısmi koruyucu yüzey film modeli [76].

Mekanizma 2'de ise, anodik çözünme prosesi sırasında elektrokimyasal olarak oluşan Mg^+ tek değerlikli iyonunun kimyasal olarak reaksiyona girmesi nedeniyle hidrojen açığa çıkmaktadır (Şekil 4.6) [76].



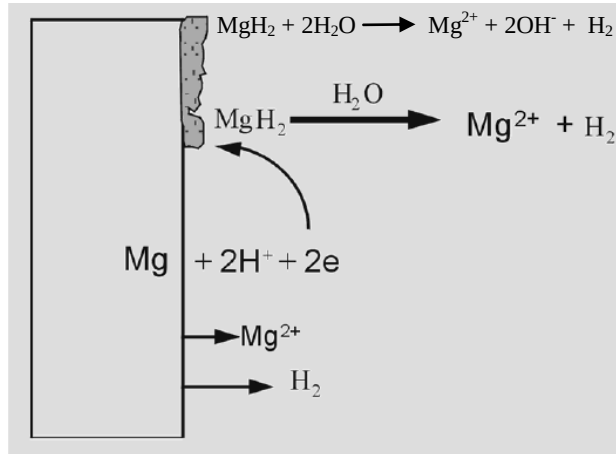
Şekil 4.6 : Tek değerlikli magnezyum iyon modeli [76].

Mekanizma 3'te NDE, ikincil faz partiküllerinin korozyon sırasında (özellikle daha yüksek anodik akım yoğunluğu ve potansiyel değerlerinde) düşmesi ile ilişkilendirilmektedir. Magnezyum matrise göre genellikle daha katodik olan ikincil faz partiküllerinin, meydana gelen lokal galvanik korozyon sonucunda düşmesi nedeniyle meydana gelen ağırlık kaybı, elektrokimyasal çözünme sebebiyle meydana gelen ağırlık kaybından daha fazla olmaktadır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, daha yüksek akım yoğunluğunda magnezyumdan koparak ayrılan partikül sayısı artmaktadır [76].



Şekil 4.7 : Düşen partikül modeli [76].

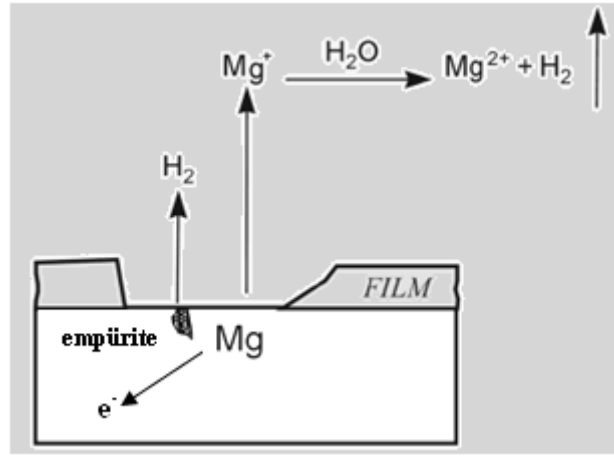
Mekanizma 4'te ise NDE, magnezyumun yüzeyinde oluşan MgH₂ ile açıklanmaktadır. MgH₂ suda oldukça reaktiftir ve Mg²⁺ ile H₂'ye parçalanmaktadır (Şekil 4.8) [76].



Şekil 4.8 : MgH₂ modeli [76].

Song, Atrens ve arkadaşları ise, NDE'nin Şekil 4.9'da şematik olarak gösterilen elektrokimyasal mekanizmaya bağlı olarak gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Bu mekanizmaya göre uygulanan potansiyel ya da akım yoğunluğu arttıkça,

magnezyumun yüzeyinde film bulunmayan alan artmaktadır. Film olmayan bölgelerde, tek değerlikli magnezyum iyonu ve hidrojen oluşumu ile birlikte korozyon meydana gelmektedir. Uygulanan potansiyel ya da akım yoğunluğu negatif olduğunda yüzey filmi zarar görmemektedir. Bu nedenle, magnezyumun anodik çözünmesi çok düşük seviyede olmaktadır. Fakat yüzey filminde hidrojen oluşumu devam etmektedir ve oyuklanma potansiyeline kadar, potansiyel arttıkça hidrojen oluşum hızı azalmaktadır. Oyuklanma potansiyeli değerinde ise, yüzey filmi parçalanmaya başlamaktadır. Bu nedenle, yüzey filmi bulunmayan bölgelerde hidrojen oluşumu ve magnezyumun çözünmesi kolaylaşmaktadır. Potansiyel ya da akım yoğunluğu arttıkça, film olmayan alanın genişlemesi sebebiyle hidrojen oluşumu ve anodik çözünme hızı da artış göstermektedir [76,77].



Şekil 4.9 : Elektrokimyasal korozyon ve magnezyumun yüzeyinde gerçekleşen NDE [76].

4.2 Magnezyumda Meydana Gelen Korozyon Türleri

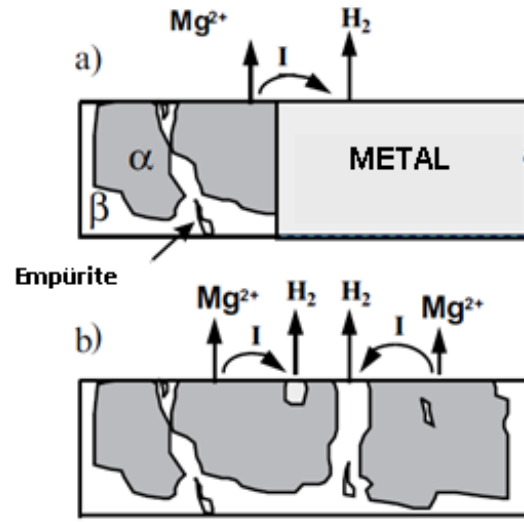
Magnezyum ve magnezyum alaşımlarında pek çok farklı korozyon türü meydana gelmektedir.

4.2.1 Galvanik korozyon

Magnezyumda, mühendislik metalleri arasında düşük elektronegatif potansiyele sahip olması nedeniyle galvanik korozyon meydana gelmektedir. Magnezyum diğer metaller ile temas ettiğinde kurban anot görevi görerek dış kısmından makro galvanik korozyona uğramaktadır (Şekil 4.10a). Galvanik korozyon hızını arttıran faktörler

anot-katot arasındaki mesafenin az olması, ortam iletkenliğinin, katot/anot alanı oranının, anot-katot arasındaki potansiyel farkının ise fazla olmasıdır [10,26,76].

Magnezyum alaşımında bulunan daha soy potansiyele ve düşük hidrojen fazla voltajına sahip Fe, Ni ve Cu gibi katodik empüriteler ya da fazlar ise, metalin iç kısmında mikrogalvanik hücreler meydana getirerek korozyonun oluşmasına sebep olmaktadır (Şekil 4.10b). Al, Zn, Cd ve Sn gibi aktif korozyon potansiyeline ve yüksek hidrojen fazla voltajına sahip metaller ise magnezyuma daha az zarar vermektedir [10,26,76].



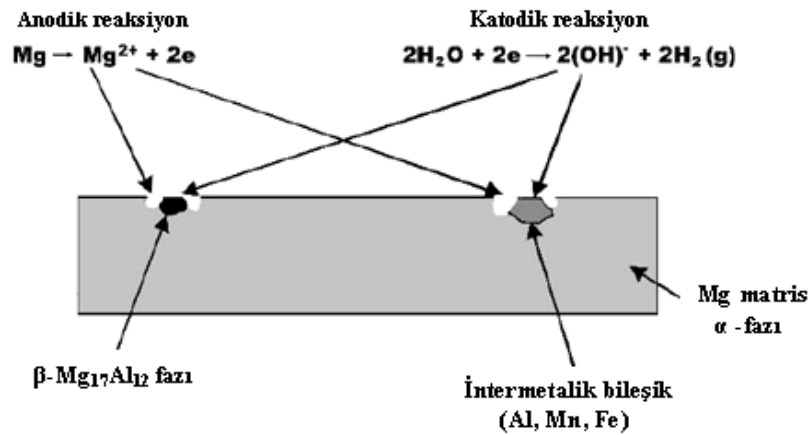
Şekil 4.10 : a) Makro galvanik korozyon, b) mikro galvanik korozyon [76].

Yüksek miktarda alüminyum içeren magnezyum AZ91 alaşımının tane sınırlarında bulunan $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ikincil fazı, matrise göre katodik davranmaktadır (Çizelge 4.4) [77]. Çizelge 4.4'te magnezyum ve başlıca magnezyum ikincil fazlarının 2 saat sonrasında, pH değeri 10,5 olan % 5 NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyeli değerleri görülmektedir. $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ikincil fazının korozyona karşı dirençli olmasının sebebinin ise, yüzeyinde meydana gelen ince pasif film olduğu bilinmektedir [77].

Çizelge 4.4 : Magnezyum ve başlıca magnezyum ikincil fazlarının pH değeri 10,5 olan %5 NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyeli değerleri [77].

Metal	$E_{\text{corr}}, V_{\text{SCE}}$
Mg	-1.65
Mg ₂ Si	-1.65
Al ₆ Mn	-1.52
Al ₄ Mn	-1.45
Al ₈ Mn ₅	-1.25
Mg ₁₇ Al ₁₂ (β)	-1.20
Al ₈ Mn ₅ (Fe)	-1.20
Beta-Mn	-1.17
Al ₄ MM	-1.15
Al ₆ Mn(Fe)	-1.10
Al ₆ (MnFe)	-1.00
Al ₃ Fe(Mn)	-0.95
Al ₃ Fe	-0.74

β-Mg₁₇Al₁₂ ikincil fazının, galvanik katot ve bariyer olmak üzere magnezyumun korozyonu üzerinde iki etkisi bulunmaktadır. Matriste bulunan β fazının hacim fraksiyonu çok küçük olduğunda, β-Mg₁₇Al₁₂ fazı mikrogalvanik katot olarak α matrisin korozyon hızını arttırmaktadır. Hacim fraksiyonu yüksek olduğunda ise, β fazı bariyer şeklinde davranarak alaşımın korozyonunu engellemektedir [46]. Mg-Al alaşımlarında bulunan başlıca fazlar ile magnezyum arasında gerçekleşen galvanik korozyon şematik olarak Şekil 4.11’de görülmektedir [78].



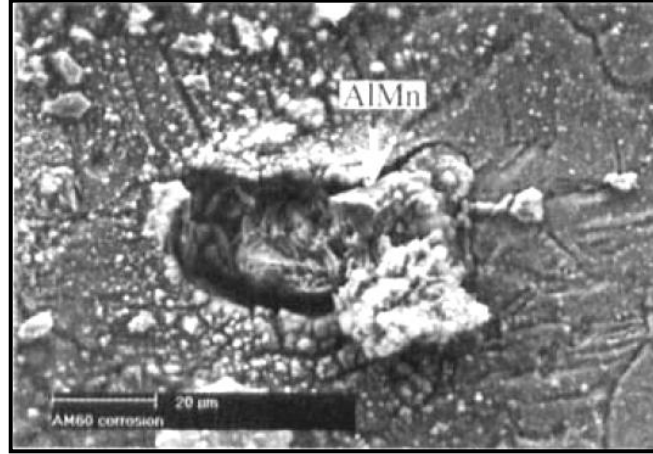
Şekil 4.11 : Mg-Al alaşımlarında bulunan başlıca fazlar ile Mg arasında gerçekleşen galvanik korozyonun şematik olarak gösterilmesi [78].

Galvanik korozyonun engellenmesi için uygun malzeme çifti seçilmesi, kaplama kullanılması ve tasarımın iyi olması gerekmektedir. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı en az olan ve katodik reaksiyon için yüksek polarizasyon direncine sahip olan malzemeler seçilerek korozyon engellenebilmektedir. Yüksek polarizasyon direnci, diğer metalde gerçekleşen katodik reaksiyonun (hidrojen oluşumunun) yavaş olduğunu ifade etmektedir. Bu şekilde, magnezyumun çözünmesi anlamına gelen anodik reaksiyon da yavaşlamış olmaktadır [83].

4.2.2 Oyuklanma korozyonu

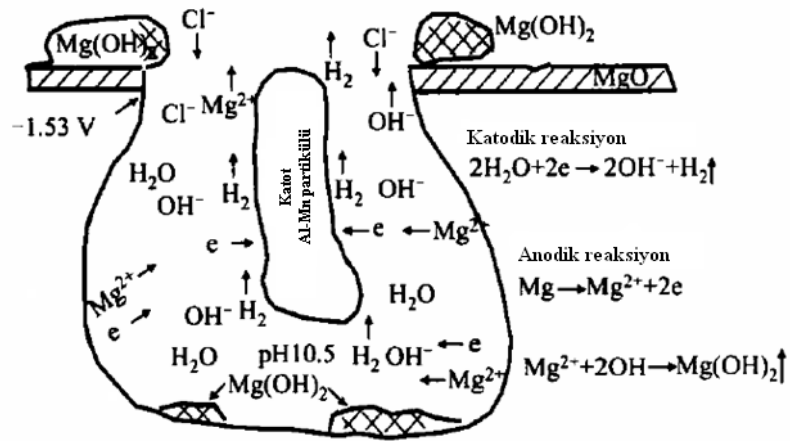
Magnezyum alaşımlarının oyuklanma (pitting) korozyonunun Cl^- ve SO_4^{2-} gibi saldırgan iyonların, pasif filmdeki hatalı bölgelere adsorpsiyonu ve bölgesel olarak penetrasyonu sonucunda meydana geldiği ileri sürülmektedir. Ortamın oksitleme gücünün artması sonucu korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kayması (anodik polarizasyon), oyuklanma oluşumunun gerçekleşmesine uygun aktif konum sayısının artmasına ve pasif filmdeki elektrik alanın yükselmesine sebep olmaktadır. Bunun sonucunda, Cl^- ve SO_4^{2-} anyonlarının adsorpsiyonu artarak oyuklanmayı kolaylaştırmaktadır [84].

Mitrovic – Scepanovic ve Brigham, magnezyum alaşımlarında oyuklanmanın başlamasına sebep olan klorür konsantrasyonu aralığının $2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$ M NaCl olduğunu tespit etmişlerdir [78]. Genel olarak oyuklanma korozyonunun, pasif filmin altındaki $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ve Al-Mn gibi intermetalik partiküllere bitişik hatalardan başladığı gözlemlenmektedir. Al-Mn, Al-Mn-Fe ve $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ gibi ikincil faz partiküllerinin katot, bunları çevreleyen magnezyum matrisin ise anot olarak davranması korozyonun bu bölgelerde hızlanmasına neden olmaktadır. Örneğin, % 3,5 NaCl çözeltisine daldırılmış magnezyum AM60 alaşımında, oyuklanmaların Al-Mn partiküllerinin çevresinden başladığı Şekil 4.12’de görülmektedir [10].



Şekil 4.12 : %3,5 NaCl sulu çözeltisine daldırılmış magnezyum AM60 alaşımasının oyuk morfolojisi [10].

Magnezyum AM60 alaşımasının, oyuklanma korozyonuna uğrama mekanizması şematik olarak Şekil 4.13'te görülmektedir. Atmosferik koşullarda magnezyum AM60 alaşımasının yüzeyinde, koruyucu oksit (MgO) filmi oluşmaktadır. AM60 alaşımı sulu NaCl çözeltisine maruz kaldığında ise, Cl^- iyonları Al-Mn partiküllerinin sınırında bulunan α alanlarına adsorbe olmaktadır. Oksit filmin parçalanma potansiyeli korozyon potansiyeline ulaştığında ise (AM60 için korozyon potansiyeli -1,53 V), Al-Mn partiküllerine göre anodik olan α matris çözünmekte ve Al-Mn partiküllerinin çevresinde oyuklanmalar meydana gelmektedir (Şekil 4.13) [10].



Şekil 4.13 : Magnezyum AM60 alaşımasının oyuklanma korozyonu mekanizması [10].

Magnezyum ve magnezyum alaşımlarının oyuklanma korozyonu konusunda yapılan çok az sayıdaki çalışmada, döküm ve hızlı şekilde katılaştırılan magnezyum alaşımlarının oyuklanma davranışları karşılaştırılmıştır. Hızlı katılma prosesi, alaşımların tane boyutunun küçülmesini sağlayarak korozyon özelliklerini

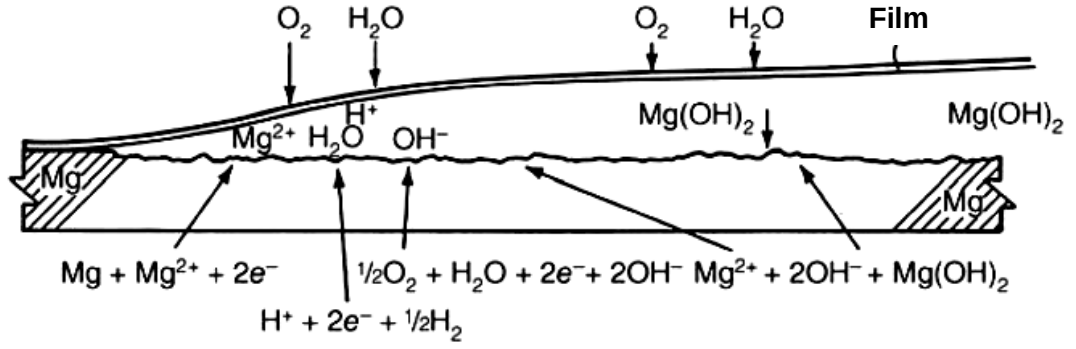
iyileştirmektedir. Yapılan çalışmalarda, oyuklanma direncini gösteren pasif akım yoğunluğu (i_p) ve oyuklanma potansiyeli (E_{oy}) parametreleri ölçülmüştür. Pasif akım yoğunluğu, pasif filmin koruyuculuk niteliğini belirleyen bir ölçüdür. Oyuklanma potansiyeli ise, oyuklanma saldırısı sonucunda pasif filmde meydana gelen hasara karşı filmin direncini belirtmektedir. Oyuklanma potansiyelinin yüksek olması, metal yüzeyinde bulunan filmin daha koruyucu olduğunu göstermektedir [10,28,78].

4.2.3 Aralık (crevice) ve kurtçuk (filiform-wormtrack) korozyonu

Aralığın bulunduğu kısma oksijenin girememesi sebebiyle meydana gelen anodik bölge ve aralığın dışındaki yüksek oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan katodik bölge nedeniyle metal, aralık (crevice) korozyonuna uğramaktadır. Fakat magnezyum korozyonunun oksijen konsantrasyonu farkından etkilenmemesi sebebiyle, magnezyum alaşımlarında aralık korozyonu görülmemektedir [10,28,76].

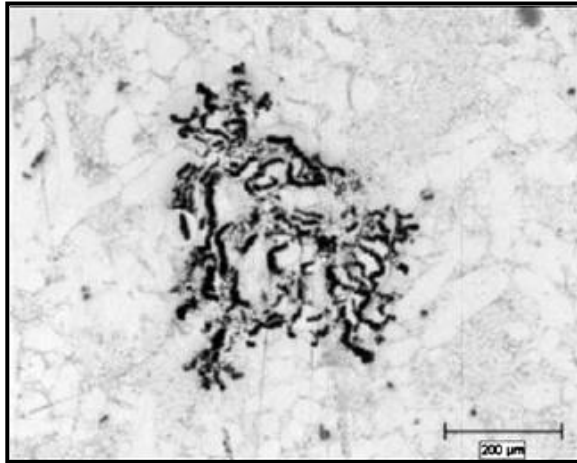
Aralık korozyonunun özel bir şekli olan kurtçuk (filiform) korozyonu, koruyucu kaplamaların ve anodizasyon tabakalarının altında meydana gelmektedir. Magnezyum – alüminyum alaşımlarının NaCl çözeltisi içerisinde oyuklanma ve kurtçuk korozyonuna maruz kaldığı yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Kaplama uygulanmamış Mg – Al alaşımlarında kurtçuk korozyonunun görülmesinin sebebi ise, alaşımin yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit filmidir. Şekil 4.14’te magnezyumda oluşan kurtçuk korozyonu mekanizması şematik olarak görülmektedir [28].

Korozyon oyuklanmaları başladıktan sonra, oyuklardan dışarı uzanan, dar ve yarı silindirik korozyon filamanları (iplikçikleri) şeklindeki kurtçuk korozyonu oluşmaktadır. Lunder ve arkadaşları korozyon iplikçiği yayılımının, iplikçiğin baş kısmında meydana gelen gaz oluşumu ile ortaya çıktığını, arka kısmının ise hemen pasifleştiğini gözlemlemişlerdir [85].



Şekil 4.14 : Magnezyumda görülen kurtçuk korozyonu mekanizmasının şematik olarak gösterilmesi [28].

Anodik polarizasyon, oyuklanmaya benzer şekilde kurtçuk korozyonu oluşumunu arttırmaktadır. 0,05 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen anodik polarizasyon sonrasında AXJ530 thixocast magnezyum alaşımında meydana gelen kurtçuk korozyonu Şekil 4.15'te görülmektedir. Kurtçuk korozyonu genellikle, oyuklanma korozyonu ile karşılaştırıldığında daha düşük klorür konsantrasyonlarında da meydana gelmektedir [28,76].



Şekil 4.15 : AXJ530 thixocast magnezyum alaşımında meydana gelen kurtçuk korozyonu [28].

Korozyon ürünlerinin morfolojilerinin ve bileşimlerinin farklı olması nedeniyle, kaplama işlemi uygulanmamış AZ31 alaşımında kurtçuk korozyonunun, buhar biriktirme yöntemi kullanılarak kaplanmış magnezyum AZ31 alaşımında ise genel korozyonun olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir [28].

4.2.4 Gerilmeli korozyon çatlaması

Magnezyumda meydana gelen gerilmeli korozyon çatlaması genellikle tane boyunca (transgranular) gerçekleşmektedir. Bazı durumlarda, Mg-Al-Zn alaşımlarında tane sınırları boyunca bulunan $Mg_{17}Al_{12}$ fazları nedeniyle ise, taneler arası (intergranular) gerilmeli korozyon çatlaması görülmektedir. Alüminyum ve çinko gibi alaşım elementlerinin ilave edilmesi, gerilmeli korozyon çatlamasının ilerlemesine sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalar, pH değerinin 10,2'nin üzerinde olduğu alkali çözeltilerde magnezyum alaşımlarının gerilmeli korozyon çatlamasına karşı oldukça dirençli olduğunu, klorür içeren nötr çözeltilerde ve saf suda ise alaşımda meydana gelen gerilmeli korozyon çatlamasının arttığını göstermektedir [76].

4.3 Magnezyumun Korozyonunu Etkileyen Faktörler

Magnezyum alaşımlarının korozyon davranışını etkileyen faktörler metalurjik (mikroyapı, alaşım elementleri, empürite elementleri) ve çevresel (sıcaklık, bağıl nem, pH, klorür konsantrasyonu) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

4.3.1 Alaşım elementleri

Alaşım elementlerinin, magnezyumun mekanik özellikleri ve korozyon davranışları üzerinde olumlu etkileri bulunmaktadır. Alaşım elementlerinin, magnezyum matris ile karşılaştırıldığında daha soy olan ikincil faz partiküllerini oluşturarak korozyonu hızlandırmak ya da korozyon ürünlerini zenginleştirerek korozyon hızını azaltmak gibi farklı etkileri bulunmaktadır. Magnezyum alaşımlarında bulunan başlıca alaşım elementleri olan alüminyum, çinko ve manganın, magnezyumun korozyon özellikleri üzerindeki etkileri aşağıdaki şekildedir [28]:

Alüminyum: Mg-Al alaşımlarının korozyon davranışları, alaşım elementlerinin dağılımına bağlı olarak değişmektedir [28]. Genel olarak alüminyum, magnezyumun korozyon direncini arttırmaktadır. Alüminyum miktarı % 4 değerine kadar artırıldığında, korozyon hızının süratle düştüğü belirlenmiştir. Daha sonra, % 9 değerine kadar ilave edilen alüminyumun ise, magnezyumun korozyon özelliklerini az miktarda iyileştirdiği belirlenmiştir [76].

Alüminyumun, magnezyumun korozyonu ile ilgili en önemli etkisi β - $Mg_{17}Al_{12}$ fazının korozyon bariyeri görevi görerek Mg-Al alaşımının korozyon direncini

arttırmasıdır. Buna ek olarak alüminyumun, magnezyumun yüzeyinde oluşan hidroksit filminin bileşimini değiştirerek korozyon özelliklerini iyileştirdiği de söylenmektedir [76].

Diğer taraftan alüminyumun, demirin tolerans sınırı değerini ağ. 170 ppm'den ağ. 20 ppm değerine düşürerek, magnezyumun korozyon özelliklerini olumsuz etkilediği de belirlenmiştir. Alüminyum miktarı arttıkça, demir tolerans sınır değeri düşmektedir [76].

Çinko: Çinko, magnezyumun elektrokimyasal olarak daha soy olmasını sağlayarak, korozyon hızını düşürmektedir. Ağ.% 1-3 çinko içeren Mg-Al alaşımlarında çinkonun, empürite tolerans sınırı değerlerini arttırarak alaşımın korozyon özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir. Magnezyum AM60 alaşımında bulunan empürite miktarı tolerans sınırı değerlerinin, magnezyum AZ91 ile karşılaştırıldığında daha düşük olmasının sebebinin AM60 alaşımında çinkonun bulunmaması olduğu düşünülmektedir [28,76].

Mangan: Özellikle AZ serisi alaşımlara ilave edilen mangan, empürite elementlerinin zararlı etkilerini azaltarak magnezyum alaşımlarının korozyon direncini arttırmaktadır. Magnezyum alaşımlarının korozyon hızı, bileşimindeki demir miktarına ve Fe/Mn oranına bağlı olarak değişmektedir. Mangan, eriyik magnezyum içerisindeki demir ile birleşerek, eriyiğin dip kısmına çöken ve alaşımın demir miktarını düşüren bir intermetalik bileşik meydana getirmektedir. Alaşımda kalan manganın ise, çökme ile uzaklaştırılamayan demirin olumsuz etkisini azaltıcı rolü bulunmaktadır. Buna ek olarak mangan, katılaşma sırasında metal içerisinde kalan demir partiküllerini kuşatarak daha az aktif olmalarını sağlamaktadır. Mangan ve magnezyum arasındaki galvanik aktivite, magnezyum ve demir arasındaki ile kıyaslandığında daha azdır [76].

Diğer taraftan, Al/Mn oranı düşük olan ikili Al-Mn fazı, yüksek katot potansiyeline sahiptir. Bu nedenle Mg-Al alaşımına, Al-Mn ve Al-Mn-Fe intermetalik fazlarının oluşması için mangan ilave edildiğinde korozyon hızı artmaktadır [83]. Nişancıoğlu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, alaşımda bulunan bütün demir ve mangan elementlerinin Al-Mn-Fe intermetalik bileşiğini oluşturduğunu, aldıkları EDS analizi ile matriste element halinde mangan ve demirin bulunmadığını tespit etmişlerdir [76].

4.3.2 Empürite elementleri

Magnezyum alaşımlarının korozyon performansı üzerinde olumsuz etkileri olan demir, nikel ve bakır gibi elementler empürite elementleri olarak adlandırılmaktadır. Hanawalt ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, on dört elementin magnezyum alaşımlarının tuzlu sudaki korozyon hızı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Fe, Ni, Cu ve Co'nun % 0,2'den daha düşük konsantrasyon değerlerinde korozyon hızını büyük ölçüde arttırıcı etkisi olduğunu, Ag, Ca ve Zn'nin % 0,5 - 5 konsantrasyon aralığında korozyon hızını arttırdığını, Al, Sn, Cd, Mn ve Si'nin ise magnezyumun korozyon hızı üzerinde çok az etkisi olduğunu tespit etmişlerdir [76].

Demirin, magnezyum matrise göre daha katodik davranan Al-Fe bileşikler halinde çökmesi nedeniyle, magnezyumda galvanik korozyon meydana gelmektedir. Saf magnezyumda ve magnezyum alaşımları için demirden daha zararlı olan nikel, düşük katı çözünürlüğe sahip olması nedeniyle magnezyum alaşımlarında ayrı bir faz olarak bulunmaktadır. Nikelin tolerans sınır değerinin, mangandan ya da diğer alaşım elementlerinden bağımsız olduğu, döküm yöntemine bağlı olarak ise değişim gösterdiği bilinmektedir. Kum döküm gibi düşük katılaşma hızına sahip döküm yöntemlerinde tolerans sınır değeri 10 ppm olan nikelin, basınçlı dökümdeki tolerans sınır değeri ise 50 ppm'dir. Mg-Al-Zn alaşımlarında bulunan bakırın ise, magnezyumun korozyon direnci üzerinde olumsuz etkisi bulunmaktadır. Oluşan Mg-Al-Cu-Zn fazında bulunan bakır miktarı arttıkça, korozyon potansiyeli daha soy değerlere kayarak galvanik korozyon meydana gelmektedir [10,76].

4.3.3 Mikroyapı ve ikincil fazlar

Birçok element oluşturdukları ikincil fazlar ile magnezyum alaşımlarının korozyon özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Örnek olarak, magnezyum matris ile karşılaştırıldığında katodik olan β -Mg₁₇Al₁₂ fazının, alaşım içindeki hacim fraksiyonuna bağlı olarak korozyon davranışları üzerindeki etkisi değişmektedir. Buna ek olarak, Mg-Al alaşımlarının mikroyapısında bulunan Al-Mn partiküllerinin korozyon potansiyeli, β -Mg₁₇Al₁₂ fazınıniki ile kıyaslandığında daha yüksektir (Çizelge 4.5). Bu nedenle, Al-Mn partiküllerinin magnezyum alaşımlarının korozyon direnci üzerindeki etkisi, β -Mg₁₇Al₁₂ fazınınkinden daha olumsuzdur. Al-Mn fazının korozyon tabakası alüminyum hidroksitten meydana gelmektedir [10].

Çizelge 4.5 : Çeşitli fazların ASTM D1384 çözeltisinde 3 saat süren daldırma işleminden sonra elde edilen korozyon potansiyelleri (pH 8,3) [10].

Faz	E_{kor}/V	Faz	E_{kor}/V
Mg	-1.55	$\alpha 5Al$	-1.45
$\alpha 3Al$	-1.49	$\alpha 9Al$	-1.40
$\alpha 5Al0.5Zn$	-1.43	$\beta-1Zn$	-1.24
$\beta (Mg_{17}Al_{12})$	-1.31	AlMn	-1.28

Mg-Al alaşımlarında bulunan β ve Al-Mn fazlarına ek olarak, demir bakımından zengin Fe-Al fazı da yüksek potansiyeline ve düşük hidrojen fazla voltajına bağlı olarak magnezyumun korozyon davranışını olumsuz etkilemektedir (Çizelge 4.6) [10].

Çizelge 4.6 : Magnezyum ve başlıca Mg ikincil fazlarının korozyon potansiyelleri (2 saat sonra havasız %5 NaCl çözeltisi, pH 10,5) [10].

Faz	E_{kor}/V	Faz	E_{kor}/V
Mg	-1.65	Beta-Mn	-1.17
Mg_2Si	-1.65	Al_4MM	-1.15
Al_6Mn	-1.52	$Al_6Mn (Fe)$	-1.10
Al_4Mn	-1.45	$Al_6 (MnFe)$	-1.00
Al_8Mn_5	-1.25	$Al_3Fe (Mn)$	-0.95
$Mg_{17}Al_{12} (\beta)$	-1.20	Al_3Fe	-0.74
$Al_8Mn_5 (Fe)$	-1.20		

Tane boyutu ve faz dağılımı gibi mikroyapısal parametreler, magnezyum alaşımlarının korozyon davranışlarını etkilemektedir. Üretim yöntemine bağlı olan alaşım mikroyapısı, magnezyum alaşımlarının korozyon özelliklerini değiştirmektedir. Mikroyapının ince taneli ve homojen olmasını sağlayan hızlı katılaşma, magnezyum alaşımlarının korozyon direncini iyileştirmektedir [26,76]. Aung ve Zhou yaptıkları çalışmada, AZ31B alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon özellikleri üzerine tane boyutunun ve ikizlenmenin (twinning) etkisini incelemişlerdir. Bunun sonucunda, ince taneli mikroyapıya sahip AZ31B alaşımında korozyon hızının daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Bunun sebebinin, tane sınırlarının dislokasyon hareketlerini engellemeleri ve fiziksel korozyon bariyerleri şeklinde davranmaları olduğunu belirtmişlerdir [86-88]. İkizlenmenin ise, magnezyum AZ31B alaşımının korozyon davranışı üzerinde olumsuz etkisi olduğunu, dislokasyon ve ikizlenme yoğunluğu arttıkça anodik çözünmenin de artış

gösterdiğini tespit etmişlerdir. Anodik metal çözünürlüğünün ise, dislokasyon çevresinde meydana gelen lokal denge potansiyeli düşüşüne bağlı olarak hızlanabileceğini belirtmişlerdir [86-88].

AZ serisi magnezyum alaşımlarının içerdiği alüminyum miktarı arttıkça, korozyon direnci de artış göstermektedir. Genel olarak, alüminyumun magnezyum alaşımının korozyon direnci üzerindeki etkisinin, β fazının dağılımına ve miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği kabul edilmektedir. Fakat AZ31 alaşımının matris fazından meydana gelmesi nedeniyle, β fazı teorisi genellikle AZ31 alaşımı için kullanılamamaktadır. Bu nedenle tane boyutu, kristal hatalar (dislokasyon ve ikizlenme) ve yüzey durumu (pürüzlülük ve saflık) alaşımın korozyon davranışını etkileyen temel faktörlerdir [89].

İnce ve üniform dağılıma sahip katodik fazların, magnezyum alaşımlarının korozyon direnci üzerindeki etkisinin olumsuz olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir [26,76].

4.3.4 Çevresel faktörler

Atmosferik ortamda bağıl nem arttıkça magnezyum alaşımlarının korozyon hızı artmaktadır. Sulu çözeltilerde, ortamın pH değerinin de korozyon morfolojisi ve oyuk sayısı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Magnezyum alaşımlarının nötr ya da alkali tuz çözeltilerindeki korozyonu sonucunda genellikle oyuklanmalar oluşmaktadır [10,76].

Ambat ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, tüm pH değerlerinde klorür iyon konsantrasyonu arttıkça korozyon hızının da arttığını tespit etmişlerdir. Klorür iyon konsantrasyonu arttıkça, açık devre korozyon potansiyeli daha negatif değerlere kaymaktadır [48,53]. Su içerisinde az miktarda bulunan çözünmüş alkali ya da toprak alkali metalleri (klorür, bromür, iyodür ve sülfatlar), magnezyumun yüzeyinde bulunan koruyucu filmin bölgesel olarak parçalanmasına neden olarak oyuklanmalara sebep olmaktadır [28].

Magnezyum alaşımlarının korozyon direnci, oda sıcaklığının üzerinde kullanılacak uygulamalar için yeterli düzeyde değildir. Sıcaklık arttıkça, magnezyum alaşımlarının saf sudaki korozyonu artmaktadır. Magnezyum AZ alaşımlarının 100°C sıcaklıktaki korozyon hızı 0,25-0,50 mm/yıl değerleri arasındadır. ZK60A alaşımının ve saf magnezyumun 100°C sıcaklıktaki korozyon hızının 25 mm/yıl

değerine kadar arttığı belirlenmiştir. 150°C sıcaklıkta ise, magnezyum alaşımlarında aşırı derecede korozyon meydana geldiği gözlemlenmektedir. AZ31B alaşımının 100°C sıcaklıktaki korozyon hızı 0,43 mm/yıl iken, 150°C sıcaklıktaki korozyon hızının 30,5 mm/yıl olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Ticari olarak saf magnezyumun oda sıcaklığında saf sudaki korozyon hızının $1,5 \times 10^{-2}$ mm/yıl, 100°C sıcaklıktaki korozyon hızının ise 16 mm/yıl olduğu yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir [28,78].

Karıştırma gibi magnezyumun yüzeyindeki koruyucu filmin bozulmasına neden olan ya da oluşumunu engelleyen durumlar, magnezyumun korozyon hızını arttırmaktadır. Magnezyum alaşımları, oda sıcaklığı koşullarındaki durgun saf suda korozyona karşı koruyucu bir film oluşturmaktadır [28,78].

4.4 Magnezyumun Tuz Çözeltilerindeki Korozyon Mekanizması

Anyonların bulunması nedeniyle potansiyel daha negatif değerlere düştükçe, hidrojen oluşumuna bağlı olarak oksijen indirgenmesi ihmal edilebilir seviyede kalmaktadır. Anyonun, magnezyumun potansiyelini düşürme kabiliyeti anyonun magnezyum tuzunun çözünürlüğüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Anyonların, magnezyum hidroksit filme göre daha asidik olan magnezyum tuzlarını oluşturdıkları metal yüzeyindeki anodik bölgelere, elektrokimyasal olarak taşındığı belirlenmiştir. Magnezyum Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} ve ClO_4^- gibi anyonların tuz çözeltilerinde hidrojen elektrot potansiyeline göre çok daha aktif hale gelmektedir. Tuzlar, potansiyeli daha az aktif seviyelere çekerek katodik reaksiyonu (hidrojen deşarjı) kolaylaştırmaktadır [28,78].

Magnezyumun NaCl, Na_2SO_4 ve NaOH çözeltilerindeki elektrokimyasal çözünme prosesinde, kısmen koruyucu olan yüzey filmi önemli rol oynamaktadır. Magnezyum öncelikle oksidasyona uğrayarak Mg^+ oluşturmaktadır. Daha sonra Mg^+ , hidrojen ve Mg^{2+} oluşturmak amacıyla su ile kimyasal reaksiyona girmektedir. Klor (Cl^-), yüzey filminin daha aktif olmasına ya da filmdeki hasarlı bölge alanının artmasına ve magnezyumdan, magnezyum tek değerlikli iyonlara olan elektrokimyasal reaksiyon hızının artmasına neden olmaktadır [28].

4.5 Magnezyumun Korozyona Karşı Korunması

Magnezyum ve magnezyum alaşımlarında, şiddetli oyuklanmalara sebep olarak metalin mekanik kararlılığının azalmasına ve görünümünün kötüleşmesine sebep olan galvanik korozyon meydana gelmektedir. Korozyon oluşumu, ağır metal empüritelerini minimum miktarda içeren yüksek saflıktaki magnezyum alaşımları kullanılarak en düşük seviyede tutulabilmektedir. Magnezyum alaşımlarının korozyon davranışını etkileyen temel faktörler parça tasarımının uygun olmaması, flaks kalıntıları, yüzey kirlilikleri, galvanik çiftler, alaşım kalitesi, uygun olmayan veya yanlış uygulanan yüzey koruma teknikleridir. Mühendisler ve tasarımcılar, alaşım geliştirme ve yüzey koruma işlemleri ile magnezyum alaşımlarının korozyon direncini iyileştirmeye ve magnezyumun korozif ortamlarda doğru şekilde kullanılmasına yönelik çalışmalar yapmaktadır [28,90].

Korozyonu önlemek için uygulanan en etkili yöntem ise malzemeyi kaplamaktır. Kaplama, metal ile çevresi arasında bariyer görevi görerek altlık malzemeyi korozyona karşı korumaktadır. Su ya da havaya maruz kalan magnezyumun yüzeyinde, kaplamanın uniformluğu ve yapışabilirliği üzerinde olumsuz etkisi olan oksit / hidroksit tabakası oluşmaktadır. Bu nedenle, magnezyum ve magnezyum alaşımlarına uygulanan kaplama prosesinden önce metal yüzeyine uygulanan temizleme işlemi büyük önem taşımaktadır [90].

Magnezyum ve magnezyum alaşımlarının korozyon direncini arttırmak amacıyla ortama ve duruma bağlı olarak tek başına ya da yağ, boya veya parafin ile birlikte kullanılan pek çok yüzey işlemi bulunmaktadır [28].

4.5.1 Elektrokimyasal kaplama

Magnezyumun kullanılacağı uygulama alanına göre istenen özelliklerdeki bir metalin kaplandığı elektrokimyasal kaplama yöntemi ile parçanın elektrik iletkenliği, dekoratif görünümü, aşınma ve korozyon direnci iyileştirilmektedir [90]. Özellikle spor arabaların iç kısmında kullanılan parçaların dekoratif amaçlı kaplanmasında kullanılmaktadır [91]. Elektro kaplama (electroplating) ve elektriksiz kaplama (electroless plating) olarak ikiye ayrılan elektrokimyasal kaplama yönteminde çözelti içindeki metal tuzu, parça yüzeyinde metalik formuna indirgenir. İndirgenme için gerekli elektronlar elektro kaplama yönteminde bir dış kaynaktan, elektriksiz ya da

kimyasal kaplama yönteminde ise çözeltide bulunan kimyasal indirgeyici maddeden veya altlık malzemesinden elde edilir [90].

Cu-Ni-Cr kaplama, saldırgan olmayan dış ve iç ortamlarda magnezyumun korozyon direncini arttırmaktadır. Dış uygulamalarda kullanılması amacıyla magnezyumun yüzeyinde gözeneksiz Cu-Ni-Cr kaplamaların elde edilmesi için, kaplama kalınlığının en az 50 µm olması gerekmektedir. Fakat magnezyumun otomotiv, havacılık, uzay ve denizcilik uygulamalarındaki kullanımının artmasını sağlayacak bir elektrokimyasal kaplama yöntemi henüz geliştirilememiştir. Elektriksiz nikel kaplamalar ise, bilgisayar ve elektronik uygulamalarında kullanılarak magnezyumun korozyon ve aşınma direncini arttırmaktadır [90].

4.5.2 Dönüşüm (Conversion) kaplamaları

Dönüşüm kaplamaları altlık metal oksitleri, kromatları, fosfatları veya yüzeye kimyasal olarak bağlanan diğer bileşiklerden oluşan bir tabaka oluşturmak amacıyla metal yüzeyinin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak işlem görmesi esasına dayanmaktadır. Magnezyuma uygulanan dönüşüm kaplamaları metalin boyama esaslı özelliklerini iyileştirmek ve korozyon direncini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Kromat, fosfat - permanganat ve florozirkonat olmak üzere farklı dönüşüm kaplama yöntemleri bulunmaktadır [90]. Kromatlama yöntemi, otomotiv endüstrinde kullanılan magnezyum parçaların elektro kaplama (e-coat) işleminden önce bir ön kaplama işlemi olarak kullanılmaktadır. Fakat Cr(6)'nın kanserojen olması nedeniyle, kromatlamının otomotiv uygulamalarındaki kullanımı engellenmektedir [91]. Bu nedenle, geleneksel kromat kaplamalara alternatif olarak çevreye daha az zararı olan fosfat – permanganat ve florozirkonat işlemleri kullanılmaktadır [90].

4.5.3 Hidrür kaplama

Krom esaslı kaplamalara alternatif olarak geliştirilen hidrür kaplama işleminde, katot olan magnezyum altlık malzemesi alkali metal hidroksit, amonyum tuzları ve benzer alkali malzemeler ile hazırlanan alkali çözelti içinde elektrokimyasal işleme tabi tutulmaktadır [90].

4.5.4 Anodizasyon

Metal ve alaşımların yüzeyinde kalın ve kararlı bir oksit filmi oluşturarak boya yapışabilirliğinin artırılması ve pasifleştirme işlemi amacıyla uygulanan anodizasyon işlemi elektrokimyasal bir prostestir. Anodizasyon işlemi sonucunda elde edilen filmler, metal ve kaplama arayüzeyi arasında ince bir bariyer tabakası ile bunu takip eden hücresel yapıdaki başka bir tabaka içermektedir. Hücreler sıcaklığa, uygulanan potansiyele, akım yoğunluğuna, elektrolit çeşidine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişen boyutlarda gözenekler içermektedir [28,90].

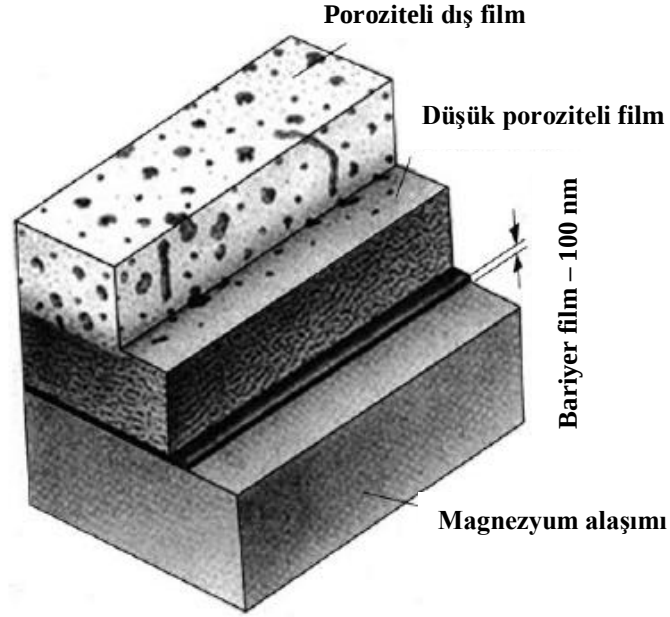
Magnezyum ve magnezyum alaşımlarına uygulanan farklı anodizasyon işlemleri bulunmaktadır. Dow Kimyasal tarafından geliştirilen ve her türlü magnezyum alaşımına uygulanabilen Dow 17 işleminde kullanılan anodizasyon banyosu, alkali metal hidroksitleri ve florür ve/veya demir tuzlarını içermektedir. Dow 17 işlemi ile iki fazlı ve iki katmanlı bir kaplama elde edilmektedir. Düşük potansiyel uygulanması sonucunda elde edilen yaklaşık 5 µm kalınlındaki ilk tabaka açık yeşil renktedir. Daha yüksek potansiyel uygulanarak elde edilen koyu yeşil renkteki diğer tabaka ise yaklaşık 30,4 µm kalınlığa sahiptir. Bu tabaka iyi boyama esaslı özellikler, yapışma mukavemeti ve korozyon direnci göstermektedir [90].

Magnesium Technology Licensing Ltd. tarafından geliştirilen ANOMAG prosesinde kullanılan anodizasyon banyosu, amonyak ve sodyum amonyum fosfatın sulu çözeltisidir. ANOMAG işlemi sonucunda elde edilen kaplama, $MgO-Mg(OH)_2$ sisteminden ve banyoda bulunan katkı maddelerine bağlı olarak $Mg_3(PO_4)_2$ gibi bileşiklerden meydana gelmektedir. Magnezyum parçalara uygulanan ANOMAG prosesi, uygulanacak boyanın metal yüzeyine yapışabilirliğinin ve korozyon direncinin artmasını sağlamaktadır [28,90].

AHC Oberflächentechnik GmbH firması tarafından geliştirilen MAGOXID kaplama işlemi, magnezyumun yüzeyinde oksit seramik tabakası oluşumunu sağlayan anodik plazma - kimyasal yüzey işlemidir. MAGOXID kaplama prosesinde plazma, az miktarda alkali olan bir elektrolit içinde ve parça (anot) yüzeyinin yakınında, kullanılan dış güç kaynağı ile deşarj olmaktadır. Oksijen plazma, kısa süreli kısmi ergimeye ve seramik oksit tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. MAGOXID kaplama işleminde kullanılan anodizasyon banyoları fosfat, borat, silikat, alüminat, florür gibi inorganik anyonlar ve asetat, oksalat gibi organik asitler içermektedir.

MAGOXID kaplama çok ince olan (100 nm) bariyer tabakadan, çok düşük miktarda gözenek içermesi nedeniyle korozyona karşı koruyucu seramik oksit tabakadan ve gözenek miktarı fazla olan dış seramik tabakadan meydana gelmektedir (Şekil 4.16) [28,90,92].

MAGOXID kaplama, yoğurma ve basınçlı döküm magnezyum alaşımlarına uygulanabilen etkili bir yüzey işlemidir ve otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır [28].



Şekil 4.16 : Anodize edilmiş seramik oksit MAGOXID kaplamanın şematik olarak gösterilmesi (~ 25 µm kalınlık) [28].

Magnezyum ve magnezyum alaşımlarına uygulanan Keronite yöntemi ise, parça yüzeyine deşarj olan kıvılcımlara bağlı olarak oluşan bir plazma anodizasyon işlemidir. Bunun sonucunda parça yüzeyi ergiyerek seramik tabakası meydana gelmektedir. Keronite işleminde kullanılan anodizasyon banyoları krom ve amonyak içermeyen elektrolitlerdir. Magnezyum yüzeyinde meydana gelen kaplama $MgAl_2O_4$, SiO_2 ve SiP bileşiklerinden oluşmaktadır [28,93]. Keronite işlemi ile magnezyum parçaların yüzeyinde büyük ölçüde üniform bir kaplama elde edilmektedir. Parçanın kenar bölümlerinde ise kaplama kalınlığı biraz daha fazladır. Keronite kaplamanın gözenekli olan üst yüzeyi, ardından uygulanacak her çeşit kaplama için elverişli yapıdadır ve otomobil gövdesi dış panellerine ön işlem olarak uygulanmaktadır. Keronite yöntemi, pek çok ortamda magnezyum parçayı korozyona karşı korumaktadır [28].

4.5.5 Kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme (KBB –FBB) yöntemleri

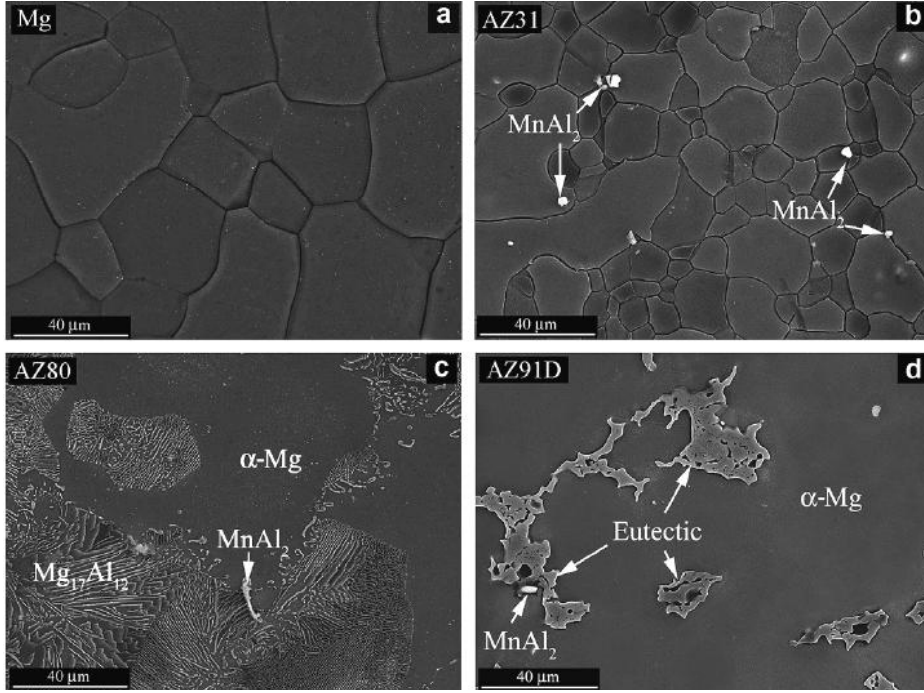
Bazı kimyasal buhar biriktirme yöntemleri, yüksek altlık malzemesi sıcaklıkları nedeniyle magnezyum için uygun değildir. Fakat $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ filmlerinin elde edildiği metal-organik (MO-KBB) metodu gibi düşük sıcaklık KBB yöntemleri magnezyuma uygulanmaktadır. Fiziksel buhar biriktirme işlemi (FBB) ile ise magnezyum altlık malzemesi üzerine SiC kaplanmaktadır [28].

5. MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ KOROZYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

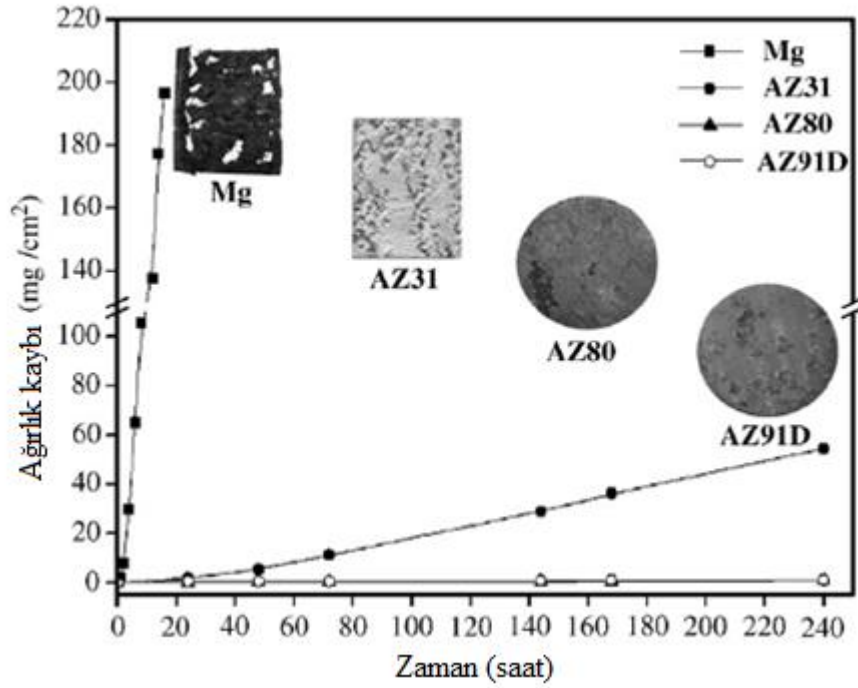
Son yıllarda farklı alaşımların geliştirilmesi, yeni yüzey işlemlerinin bulunması ve yapılan çalışmalar ile korozyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması, magnezyum alaşımlarının otomotiv endüstrisinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Otomotiv levha uygulamaları için gelecek vaat eden malzemeler arasında yer alan magnezyum AZ31 alaşımının, magnezyum döküm alaşımları olan AZ91 ve AM60 ile karşılaştırıldığında daha az miktarda alüminyum içermesi nedeniyle korozyon direnci daha düşüktür. Şimdiye kadar, AZ31 alaşımının korozyon davranışı üzerine yapılan çalışma sayısı fazla değildir [89]. Bu bölümde, magnezyum alaşımlarının korozyonu ile ilgili yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir.

Pardo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ticari AZ31, AZ80 ve AZ91D Mg-Al alaşımlarının korozyon davranışlarını elektrokimyasal ve gravimetrik test yöntemlerini kullanarak 25°C sıcaklığındaki ağırlık % 3,5 NaCl çözeltisinde incelemişlerdir. Magnezyum (% 99) ve AZ31 yoğurma koşullarında, AZ80 metal kalıba döküm yöntemi ile, AZ91 ise ingot döküm yöntemi ile elde edilmiştir. Magnezyum AZ31, AZ80, AZ91D ve magnezyumun (% 99) yapısını gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.1’de görülmektedir [94].

% 3,5 NaCl çözeltisinde uygulanan daldırma işlemi sonucunda alaşımlama işlemi uygulanmamış magnezyumun korozyon hızının en fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.2). Daldırma işlemi sonrasında, 196 mg/cm² korozyon hızı ile magnezyumun 16 saat süre sonunda tamamen çözündüğü görülmektedir. Diğer taraftan, magnezyumun korozyon direncinin alüminyum ilave edildiğinde arttığı görülmektedir. Bu nedenle, 10 günlük daldırma işlemi sonrasında ağırlık % 3 alüminyum bulunan AZ31 alaşımındaki ağırlık kaybının 55,2 mg/cm², ağırlık % 8 - 9 alüminyum içeren AZ80 ve AZ91D alaşımında meydana gelen ağırlık kaybının ise 0,75 mg/cm² ve 1,05 mg/cm² olduğu belirlenmiştir [94].

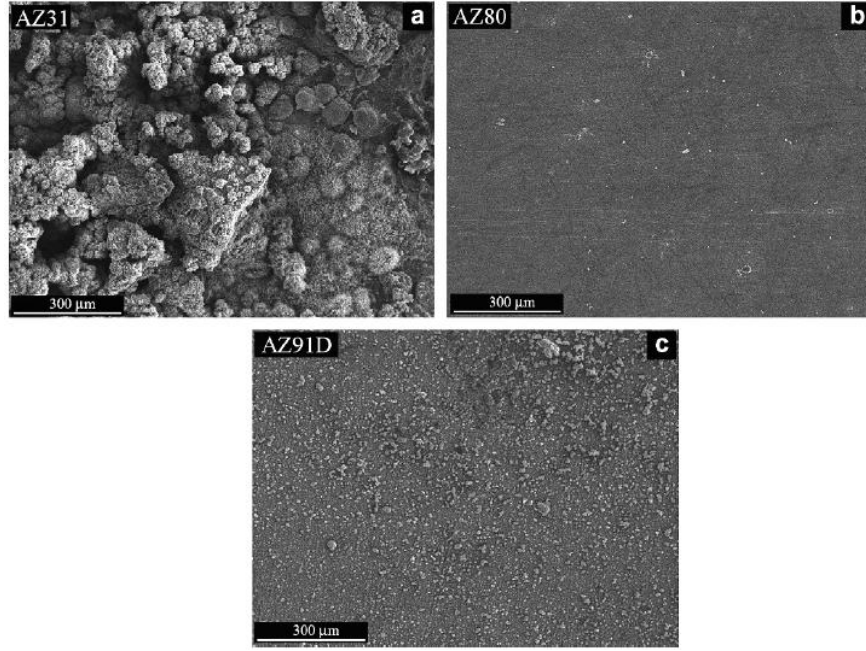


Şekil 5.1 : a) Mg (%99), b) AZ31, c) AZ80 ve d) AZ91D alaşımlarının SEM görüntüleri [94].



Şekil 5.2 : %3,5 NaCl çözeltisinde uygulanan daldırma işlemi sonrasında numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları [94].

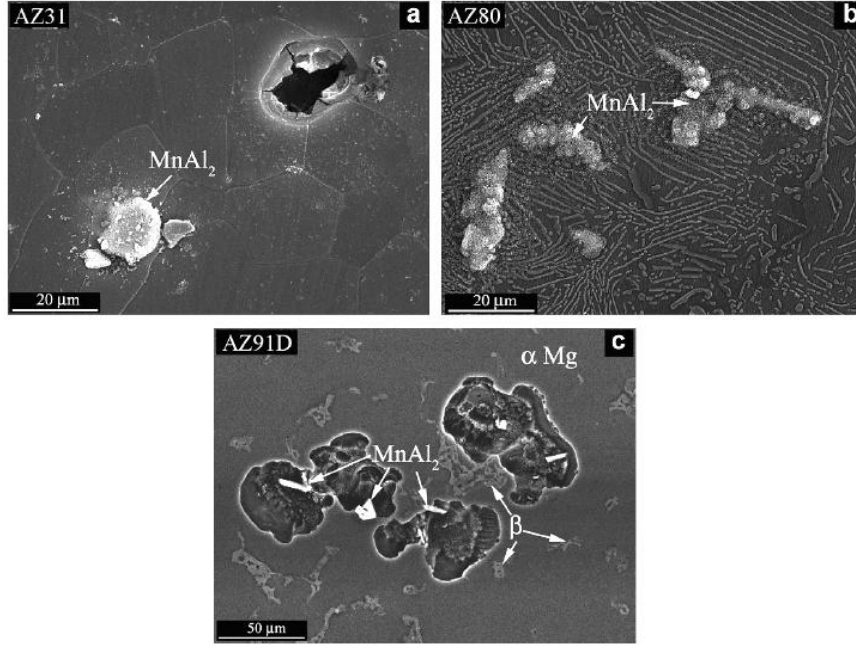
Ağ. % 3,5 NaCl çözeltisinde 10 gün süre ile uygulanan daldırma işlemi sonrasında numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.3 : a) AZ31, b) AZ80 ve c) AZ91D magnezyum alaşımlarının ağı.% 3,5 NaCl çözeltisinde 10 gün süre ile uygulanan daldırma işlemi sonrasında elde edilen SEM görüntüleri [94].

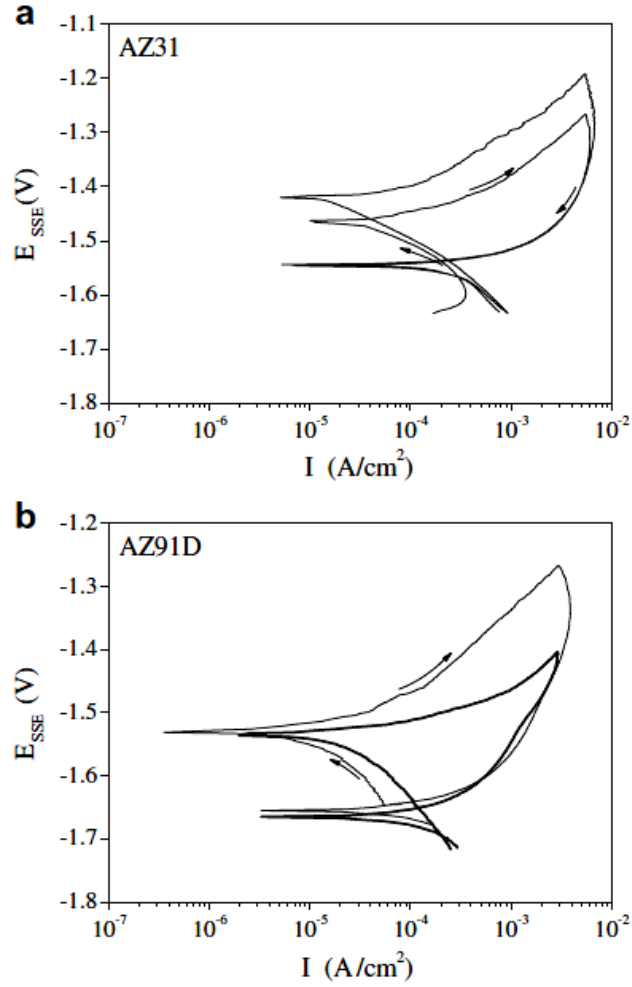
Alaşımlama işlemi uygulanmamış magnezyum 24 saat sonrasında tamamen çözünmüştür. AZ31 alaşımının korozyon direnci, alaşımlama işlemi uygulanmamış magnezyumunkinden daha iyi olmasına rağmen, numune yüzeyinde korozyon ürünlerinden oluşan kalın ve pürüzlü bir film tabakasının oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.3a). Alüminyum miktarının ağı.% 8 - 9 olması magnezyumun reaktivitesini azaltarak, AZ80 ve AZ91D alaşımlarının korozyon derecesinin daha düşük olmasını sağlamaktadır. Oldukça ince şekilde dağılmış olan β -Mg₁₇Al₁₂ fazı ağının ve alüminyum miktarı artışının korozyonu önleyen temel faktörler olduğu tespit edilmiştir [94].

Ağı.% 3,5 NaCl çözeltisinde uygulanan daldırma işlemi sonrasında AZ31, AZ80 ve AZ91D alaşımlarında meydana gelen korozyonun, matris / β -fazı ve matris / Al-Mn intermetalik bileşiklerinin arayüzeyinde meydana geldiği görülmektedir (Şekil 5.4) [94].



Şekil 5.4 : a) AZ31, b) AZ80 ve c) AZ91D magnezyum alaşımlarının ağı.% 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat süre ile uygulanan daldırma işlemi sonrasında elde edilen SEM görüntüleri [94].

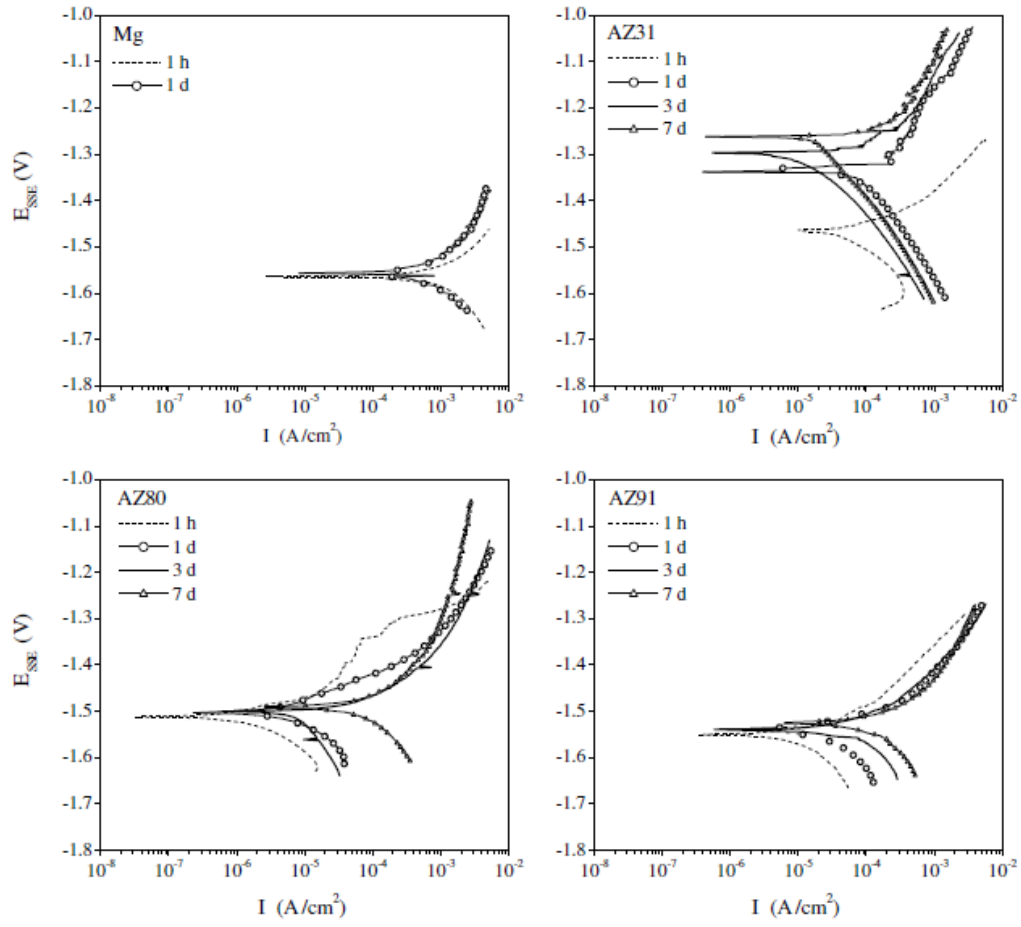
Numunelere ağı.% 3,5 NaCl çözeltisinde farklı süreler boyunca uygulanan daldırma işlemleri ile potansiyodinamik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Anodik, çevrimsel ve çift çevrimsel polarizasyon ölçümleri, 0,3 mV/s tarama hızı ile korozyon potansiyelinden -100 mV ve +400 mV potansiyel değerlerinde alınmıştır. AZ31 ve AZ91D alaşımlarına 1 saat boyunca uygulanan daldırma işleminin ardından elde edilen çift çevrimsel polarizasyon eğrilerinin, kararlı pasif tabakaya sahip malzemelerinki ile kıyaslandığında farklı davranış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.5). Alaşımların oyuklanma potansiyellerinin (E_{oy}) korozyon potansiyellerine (E_{kor}) yakın olması ve alaşımlar çözeltiye daldırıldıktan hemen sonra oyuklanmanın meydana gelmesi, iki çevrimde de oyuklanma oluşumunun görülememesine sebep olmaktadır. Fakat katodik bölümdeki akım yoğunluğunun ve malzeme yüzeyindeki korozyon ürünü oluşumunun yüksek olması, çözünme mekanizmasının genel korozyon şeklinde olduğunu göstermektedir [94].



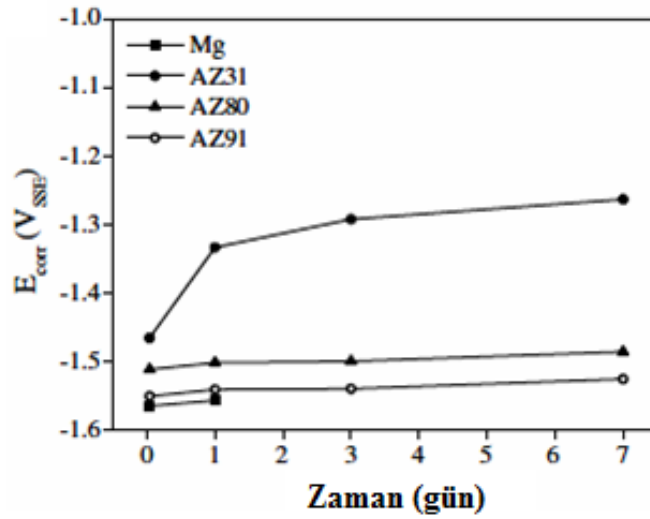
Şekil 5.5 : AZ31 ve AZ91D alaşımlarına ağı.%3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat boyunca uygulanan daldırma işleminin ardından elde edilen çift çevrimsel polarizasyon eğrileri [94].

Artan daldırma süresine bağlı olarak numunelerin gösterdikleri elektrokimyasal davranış Şekil 5.6'da görülmektedir. AZ80 ve AZ91 alaşımlarının korozyon potansiyellerinin (E_{kor}) daha soy değerlere kaydığı görülmektedir [94].

Korozyon potansiyeli değerlerindeki en önemli değişim ise, yüksek reaktivitesi nedeniyle yüzeyinde kalın korozyon tabakası oluşarak korozyonu sınırlayan ve E_{kor} değeri artan AZ31 alaşımında gerçekleşmiştir (Şekil 5.7) [94].



Şekil 5.6 : Daldırma süresinin numunelerin anodik davranışı üzerindeki etkisi (ağ.% 3,5 NaCl çözeltisi) [94].



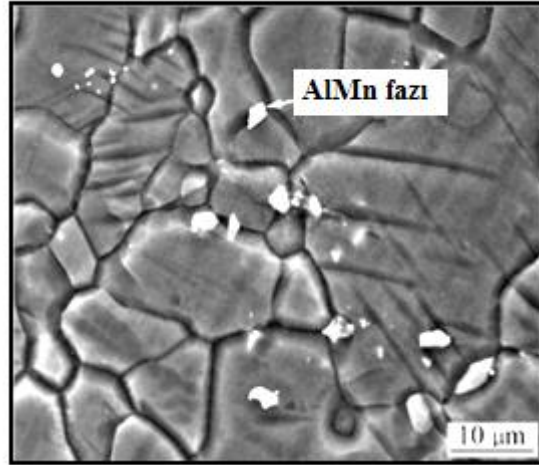
Şekil 5.7 : Daldırma süresinin numunelerin korozyon potansiyeli üzerindeki etkisi (ağ.% 3,5 NaCl çözeltisi) [94].

Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, otomobil parçalarında kullanılan magnezyum AZ31 alaşımının korozyon mekanizmasını ve yapay asit yağmuru çözeltisinde (SAR) bulunan Cl^- iyonlarının etkisini elektrokimyasal test yöntemleri ve SEM ile incelemişlerdir. Yapay asit yağmuru çözeltisinin (A çözeltisi) bileşimi ve konsantrasyonları Tablo 5.1’de görülmektedir. Cl^- iyonlarının miktarı, B ve C adı verilen yapay asit yağmuru çözeltilerinde ise, sırasıyla 1 ve 2 kat artırılmıştır [95].

Çizelge 5.1 : Yapay asit yağmuru çözeltilerinin bileşimi ve konsantrasyonu [95].

Bileşim	Konsantrasyon/(mg.L ⁻¹)
Sülfürik asit (96%)	31.85
Nitrik asit (70%)	15.75
Sodyum nitrat	21.25
Amonyum sülfat	46.20
Sodyum sülfat	31.95
Sodyum klorür	84.85

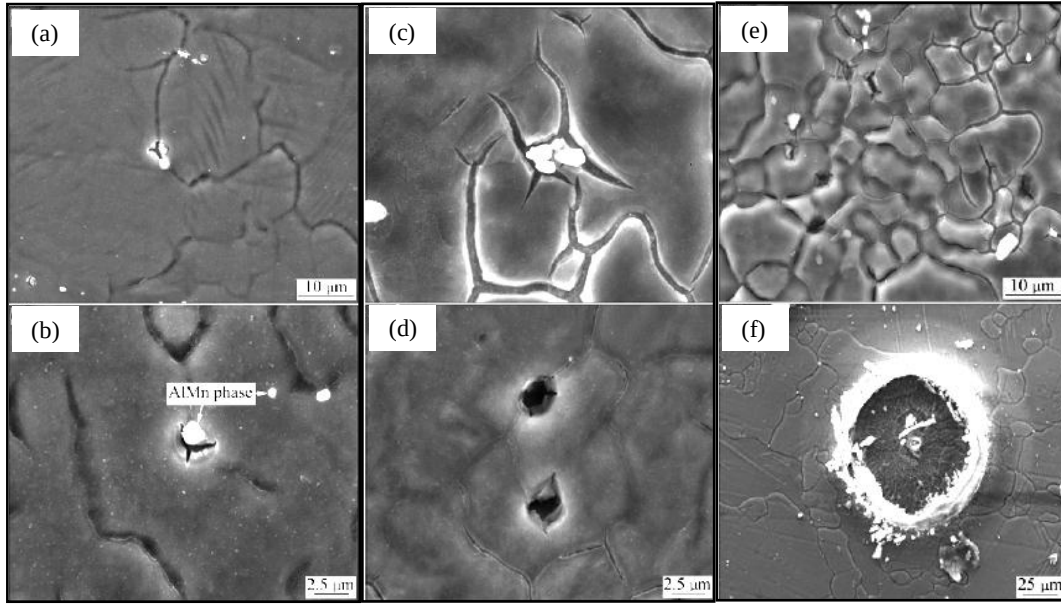
α -Mg ve Al-Mn fazlarından meydana gelen haddeleme işlemi uygulanmış AZ31 alaşımının mikroyapısı Şekil 5.8’de görülmektedir. Al-Mn fazları, tane sınırlarında ve matriste bulunmaktadır [95].



Şekil 5.8 : AZ31 alaşımının mikroyapısı [95].

B çözeltisine 1, 2 ve 4 saat boyunca daldırılan AZ31 alaşımlarının yüzey morfolojileri Şekil 5.9’da görülmektedir. Daldırma süresi 1 saat olduğunda, tane sınırlarında bulunan Al-Mn partiküllerinin çevresinde çatlakların olduğu gözlemlenmektedir. Daldırma süresi arttıkça, çatlakların büyüdüğü ve AZ31 alaşımından koparak ayrılan Al-Mn partikülü miktarının da arttığı belirlenmiştir.

Fakat, matriste yer alan Al-Mn partikülleri yapıda bulunmaktadır. 4 saat süren daldırma işleminden sonra ise, oyuklanma korozyonu meydana gelmektedir [95].

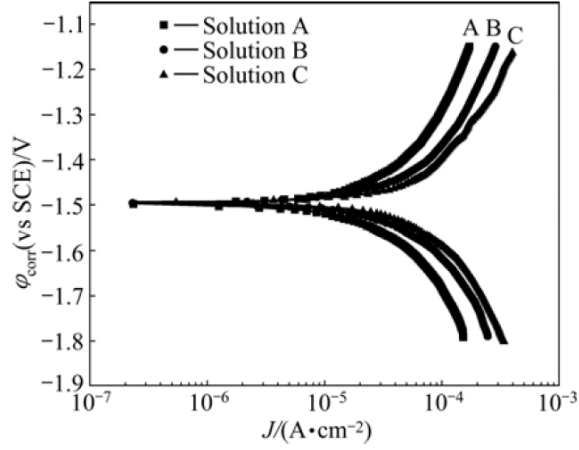


Şekil 5.9 : B çözeltisine daldırılan AZ31 alaşımının yüzey morfolojileri a,b) 1 saat, c,d) 2 saat, e,f) 4 saat [95].

Al-Mn fazı, magnezyum alaşımlarının bölgesel korozyonunda önemli rol oynamaktadır. β fazından daha soy olan Al-Mn fazı katot olarak davranmaktadır. Magnezyum matris üzerinde korozyona karşı koruyucu pasif Al_2O_3 filminin oluşmasını sağlayan alüminyumun da, magnezyum matrisin korozyonu üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle korozyon, alüminyum miktarının daha düşük olduğu Al-Mn fazının çevresinde meydana gelmektedir [95].

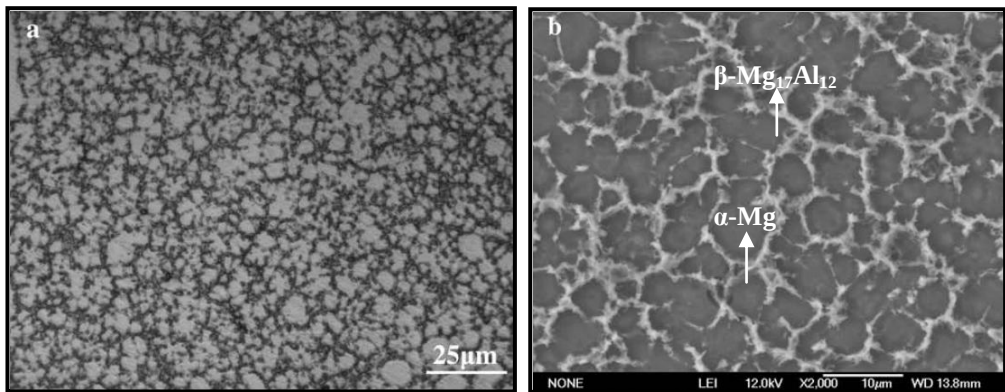
Aynı çalışmada yapılan polarizasyon ölçümleri, 0,5 mV/s tarama hızı ile açık devre potansiyeline göre (OCP) -0,3 V ve +0,4V potansiyel değerlerinde alınmıştır. Şekil 5.10'da AZ31 alaşımının, değişen miktarlarda Cl^- iyonu içeren A, B ve C yapay asit yağmuru çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri görülmektedir. E_{kor} 'un sabit olması, yapay asit yağmuru çözeltisindeki artan Cl^- iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak AZ31 alaşımının kararlılığının değişmediğini göstermektedir. Polarizasyon eğrilerindeki anodik çözünmeyi gösteren anodik bölümün ve hidrojen oluşumunu gösteren katodik bölümün ise, sağa doğru kaydığı görülmektedir. Bunun anlamı, artan Cl^- iyonu konsantrasyonu ile anodik çözünme hızının ve hidrojen oluşum hızının artmasıdır. Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışma sonucunda, magnezyum alaşımlarının yapay asit yağmuru çözeltisindeki korozyonunun, anodik çözünme hızı

ve hidrojen oluşum hızı tarafından kontrol edildiğini belirlemişlerdir. Cl^- iyonu konsantrasyonu arttıkça AZ31 alaşımının korozyon hızının da arttığı tespit edilmiştir [95].



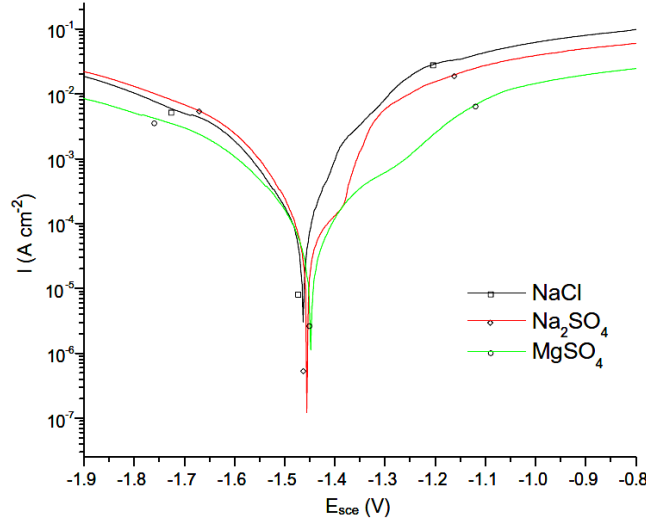
Şekil 5.10 : AZ31 alaşımının A, B ve C çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri [95].

Basınçlı döküm ile üretilen magnezyum parça kullanımının dış alan uygulamalarında artması, SO_2 ve asit yağmuru gibi atmosferik koşulların magnezyum alaşımının korozyon özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesine neden olmaktadır [96]. Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, basınçlı döküm yöntemi ile üretilen AZ91D alaşımının NaCl , Na_2SO_4 ve MgSO_4 çözeltilerindeki korozyon davranışını incelemişlerdir. Döküm halindeki AZ91D alaşımının mikroyapısının, α -Mg ve ötektik (α -Mg + β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) fazlarından meydana geldiği Şekil 5.11’de görülmektedir [96].



Şekil 5.11 : AZ91D alaşımının mikroyapısı a) ışık mikroskobu, b) SEM görüntüsü [96].

AZ91D alaşının 0,6 mol/l NaCl, Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri Şekil 5.12’de verilmektedir. Numunelere ait katot eğrilerinin akım yoğunluğu açısından benzerlik gösterdiği belirlense de, anot eğrileri akım yoğunluğu farklılık göstermektedir [96].

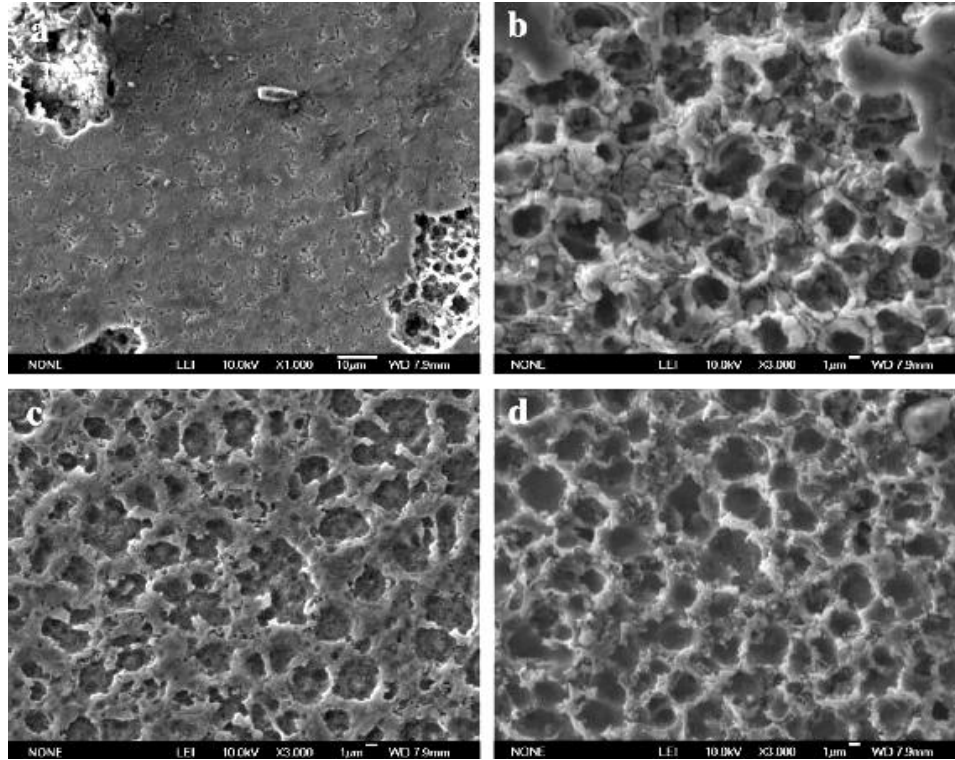


Şekil 5.12 : AZ91D alaşının 0,6 mol/l NaCl, Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri [96].

AZ91D alaşının Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltilerindeki anot eğrisi akım yoğunluğunun, NaCl çözeltisindeki akım yoğunluğundan düşük olduğu belirlenmiştir. NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyelinin -1,463 V, Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltilerindeki korozyon potansiyelinin ise -1,455 V ve -1,447 V olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrileri ile, AZ91D alaşının korozyon hızının NaCl çözeltisinde en yüksek, Na₂SO₄ çözeltisinde ise en düşük olduğu belirlenmiştir [96].

0,6 mol/l NaCl, Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltilerine 24 saat süre ile daldırılan numunelerin, korozyon ürünleri giderildikten sonra elde edilen yüzey morfolojileri Şekil 5.13’te verilmektedir. NaCl çözeltisine daldırılan numunenin yüzeyinde oyuklanmaların meydana geldiği görülmektedir. Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltilerine daldırılan numunelerin yüzeyinde meydana gelen oyukların ise, üniform şekilde dağıldıkları ve boyut olarak homojen oldukları belirlenmiştir. Buna ek olarak MgSO₄ çözeltisine daldırılan numunede oluşan oyukların, Na₂SO₄ çözeltisinde bulunanlar ile kıyaslandığında daha derin olduğu gözlemlenmektedir. Numunelerden alınan EDS analizi sonuçları oyukların çevresinde bulunan beyaz fazın β -Mg₁₇Al₁₂, oyukların ise α -Mg fazı olduğunu göstermektedir. Na₂SO₄ çözeltisine daldırılan numunenin

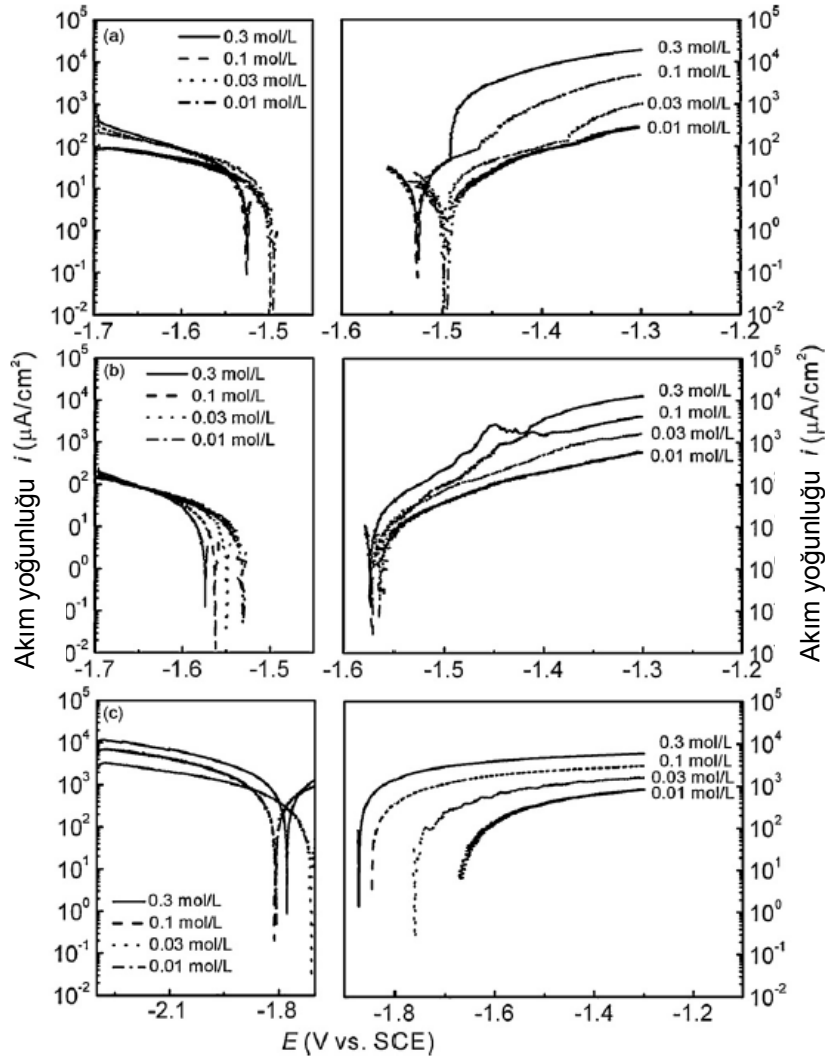
yüzeyinde bulunan α -Mg fazı ise, bu çözeltideki korozyon hızının daha düşük olduğunu ispatlamaktadır (Şekil 5.13c) [96].



Şekil 5.13 : 0,6 mol/l a,b) NaCl, c) Na₂SO₄ ve d) MgSO₄ çözeltilerine 24 saat süre ile daldırılan AZ91D numunelerinin yüzey morfolojileri [96].

Magnezyum alaşımlarının korozyonu ile ilgili literatürde bulunan çoğu çalışmanın, Cl⁻ iyonlarının magnezyumun korozyon davranışı üzerindeki etkisi üzerine olduğu bilinmektedir. Fakat, magnezyum alaşımlarının SO₄⁻² ve HCO₃⁻ sulu çözeltilerindeki korozyon özellikleri ile ilgili literatürde çok az çalışma bulunmaktadır [84,96-103]. Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada klorür, sülfat ve bikarbonat anyonlarının ekstrüzyon işlemi uygulanmış AZ31 alaşımının korozyon davranışı üzerindeki etkilerini elektrokimyasal ölçümler ile incelemişlerdir. AZ31 alaşımının 0,01 – 0,3 mol/l NaCl, Na₂SO₄ ve NaHCO₃ çözeltilerindeki katodik ve anodik polarizasyon eğrileri Şekil 5.14’te verilmektedir [84].

Benzer katodik polarizasyon davranışı gösteren numunelerde, katodik akım yoğunluğunun E_{kor}’dan süratle arttığı, daha sonra ise yavaşça -1,70 V (NaCl ve Na₂SO₄ çözeltilerinde) ve -2,30 V (NaHCO₃) değerlerine yükseldiği belirlenmiştir. Buna ek olarak, bütün numuneler için anodik akım yoğunluğunun çözelti konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir [84].

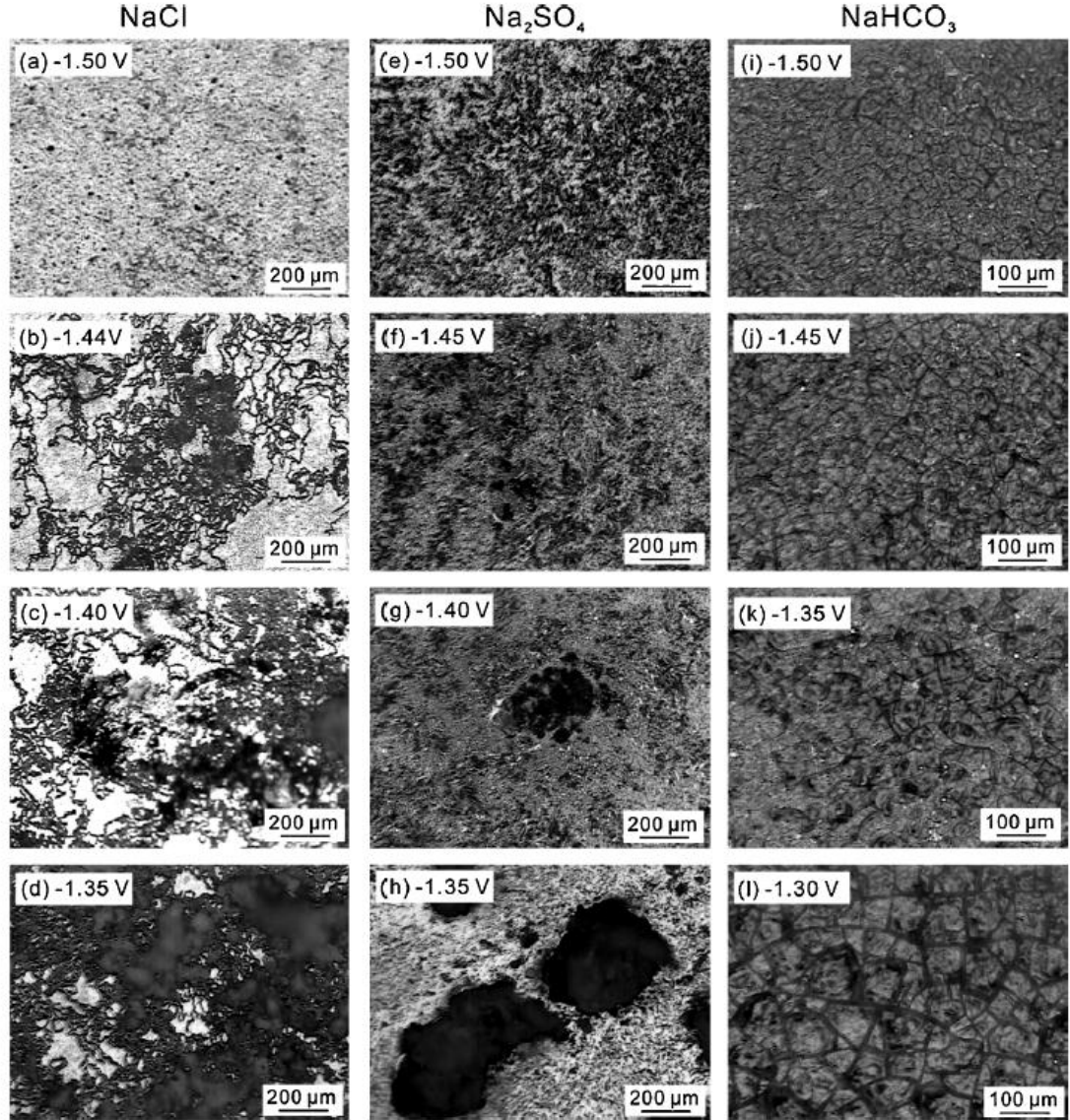


Şekil 5.14 : AZ31 alaşımının farklı konsantrasyonlardaki a) NaCl, b) Na₂SO₄ ve c) NaHCO₃ çözeltilerindeki katodik ve anodik polarizasyon eğrileri [84].

0,01 mol/l NaCl, Na₂SO₄ ve NaHCO₃ çözeltilerinde 72 ks süre ile farklı potansiyel değerlerinde potansiyostatik olarak polarize edilmiş AZ31 alaşımının yüzey morfolojileri Şekil 5.15'te görülmektedir [84].

Çözeltilerde, polarizasyon başladıktan hemen sonra hidrojen gazı kabarcıklarının oluştuğu gözlemlenmiştir. NaCl çözeltisinde -1,50 V potansiyelde polarize edilmiş numune yüzeyinde pasif film oluşumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir [84]. Polarizasyon potansiyelinin artması ile korozyon tabakası kalınlığında ve miktarında artış olmaktadır. -1,44 V ve -1,35 V polarizasyon aralığında, oyuklanma (pitting) ve kurtçuk (filiform) korozyonlarının meydana geldiği görülmektedir. Na₂SO₄ çözeltisinde, kalın pasif filmin -1,50 V ve -1,40 V potansiyel aralığında polarize edilmiş yüzeylerde; yüzeysel oyukların ise açığa çıkan hidrojen kabarcıkları

sebebiyle -1,40 V potansiyel değeriinde meydana geldiği belirlenmiştir. Malzemenin -1,35 V potansiyel değeriindeki polarizasyonu sonucunda, çapı 400 - 600 m arasında değişen boyutlarda oyuklanmalar oluşmaktadır. Bunların sonucunda, -1,40 V potansiyelde NaCl çözeltisinde polarize edilmiş numunede bölgesel korozyonun meydana geldiği, aynı potansiyel değeriinde Na₂SO₄ çözeltisindeki numunenin ise pasif durumda kaldığı tespit edilmiştir [84].

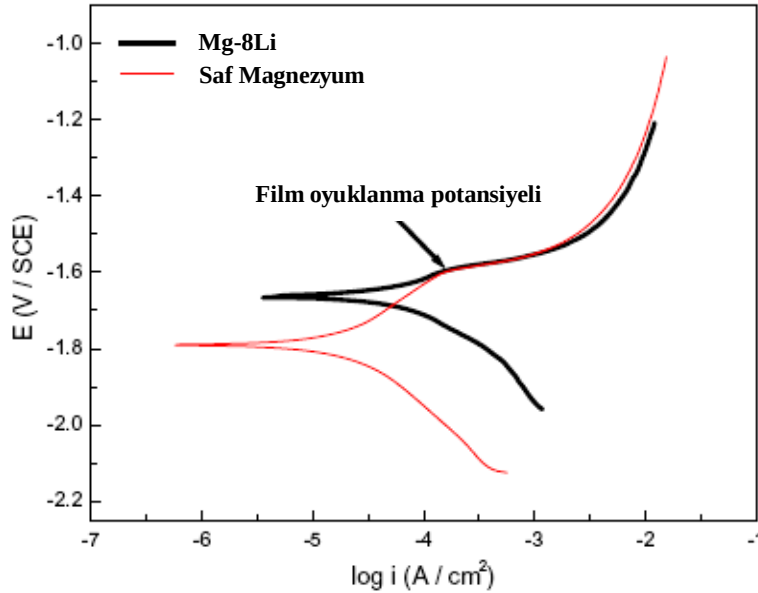


şekil 5.15 : 0,01 mol/l a-d) NaCl, e-h) Na₂SO₄, ve i-l) NaHCO₃ zeltilerinde 72 ks süre ile farklı potansiyel değeriinde potansiyostatik olarak polarize edilmiş AZ31 alaşımının yüzey morfolojileri [84].

Oyuklanmaların büyüdükten sonra birleşerek alaşım yüzeyinde bölgesel korozyonu meydana getirdiği belirlenmiştir. Kurtçuk korozyonunun ise, filmde bulunan zayıf alanlarda meydana gelen hidrojen yayılımının, yüzeydeki oksijen redüksiyonunun

yerini alması sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Wang ve arkadaşlarının yaptıkları deneysel çalışmalar, SO_4^{2-} anyonunun daha az saldırgan olması ve alaşımın yüzeyinde korozyonu engelleyen kalın korozyon ürününün oluşması sebebiyle, AZ31 alaşımının Na_2SO_4 çözeltisindeki korozyon direncinin NaCl ve NaHCO_3 çözeltileri ile kıyaslandığında daha iyi olduğunu göstermektedir [84].

Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çok hafif olması ve ilave edilen lityum elementine bağlı olarak mükemmel şekillendirilebilirlik özelliği göstermesi nedeniyle Mg-8Li alaşımının 0,1 M NaCl çözeltisindeki korozyon davranışını incelemişlerdir. Şekil 5.16'da Mg-8Li alaşımının ve saf magnezyumun 0,1 M NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri görülmektedir [104].

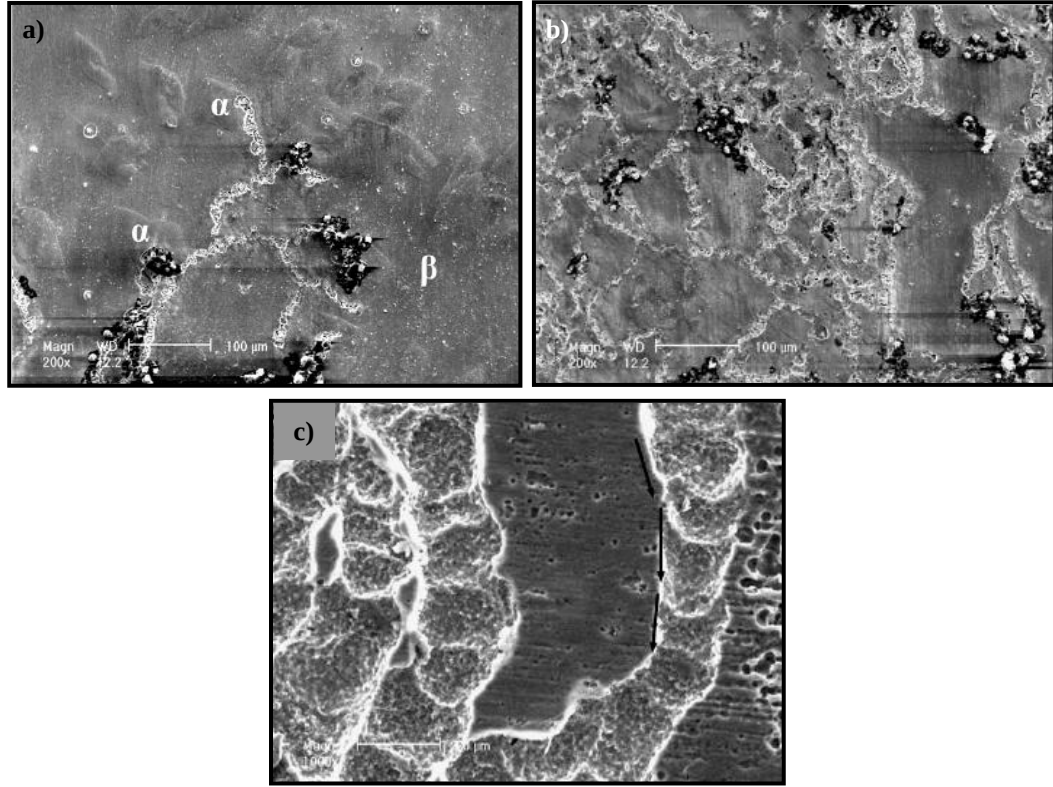


Şekil 5.16 : Mg-8Li alaşımının ve saf magnezyumun 0,1 M NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri [104].

Mg-8Li alaşımının i_{kor} değerinin, saf magnezyumun i_{kor} değeri ile karşılaştırıldığında daha yüksek olması nedeniyle Mg-8Li alaşımının korozyon direncinin daha düşük olduğu görülmektedir [104].

Song ve arkadaşları, 0,1 M NaCl çözeltisine farklı süreler boyunca maruz kalan Mg-8Li alaşımının korozyon davranışını EIS ölçümleri ile açık devre potansiyelinde incelemişlerdir. 9 saat süre ile uygulanan daldırma işlemi sonucunda kurtçuk korozyonu oluşumunun gerçekleştiği, 24 ve 48 saat süren daldırma işlemi sonrasında ise oyuklanma ve kurtçuk korozyonu oluşumunun arttığı Şekil 5.17'de görülmektedir. Song ve arkadaşları bu çalışma sonucunda, kurtçuk korozyonu

oluşumuna bağlı olarak Mg-8Li alaşımının yüzeyinde doğal olarak oluşan koruyucu bir oksit filmi bulunduğunu belirlemiştir [104].



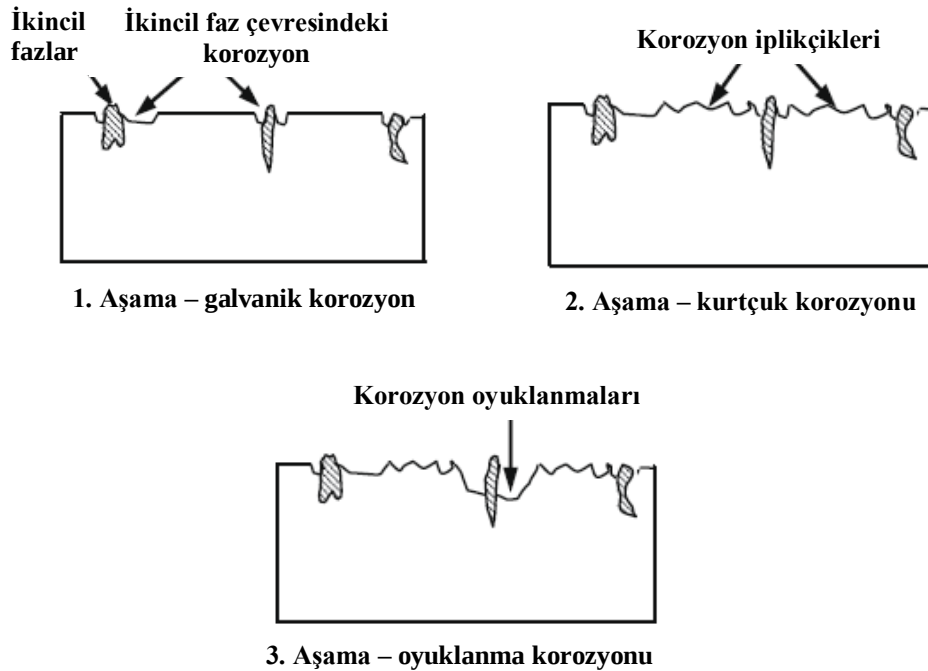
Şekil 5.17 : Mg-8Li alaşımına 0,1 M NaCl çözeltisinde a) 9 saat b) 24 saat ve c) 48 saat boyunca uygulanan daldırma işlemi sonrasındaki korozyon morfolojisi [104].

Klasik kurtçuk korozyonu mekanizmasında, katot bölgelerinde meydana gelen oksijen indirgenme reaksiyonu, korozyon filamanlarının (iplikçiklerinin) büyümesinde en önemli faktördür. Magnezyum alaşımlarında katodik reaksiyonun, oksijen indirgenmesi yerine hidrojen oluşumu şeklinde gerçekleşmesi nedeniyle, klasik kurtçuk korozyonu mekanizması magnezyum alaşımları için geçerli değildir [98,104-106].

Klasik oyuklanma korozyonu mekanizmasına göre, küçük boyuta sahip Cl^- iyonları magnezyumda bölgesel korozyon oyuklanmaları meydana getirmek amacıyla, metalin yüzeyinde bulunan oksit filme nüfuz etmektedir. Magnezyumda bulunan korozyon oyuklarının içerisinde anodik çözünme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Hidroliz reaksiyonuna bağlı olarak korozyon oyuklarının iç kısmı asidik özellikte olmaktadır [104].

Kurtçuk korozyonunun merkezdeki bir noktadan başlamasının ardından, bazı korozyon iplikçikleri farklı yönlerde doğru ayrılmaktadır. Korozyon iplikçiklerinin düz olmadıkları fakat belli bir simetriye göre hareket ettikleri görülmektedir. Başka bir iplikçik ile karşılaşan korozyon iplikçığının, büyümek amacıyla başka bir yöne doğru yayıldığı ya da yayılımını sonlandırdığı gözlemlenmektedir [107].

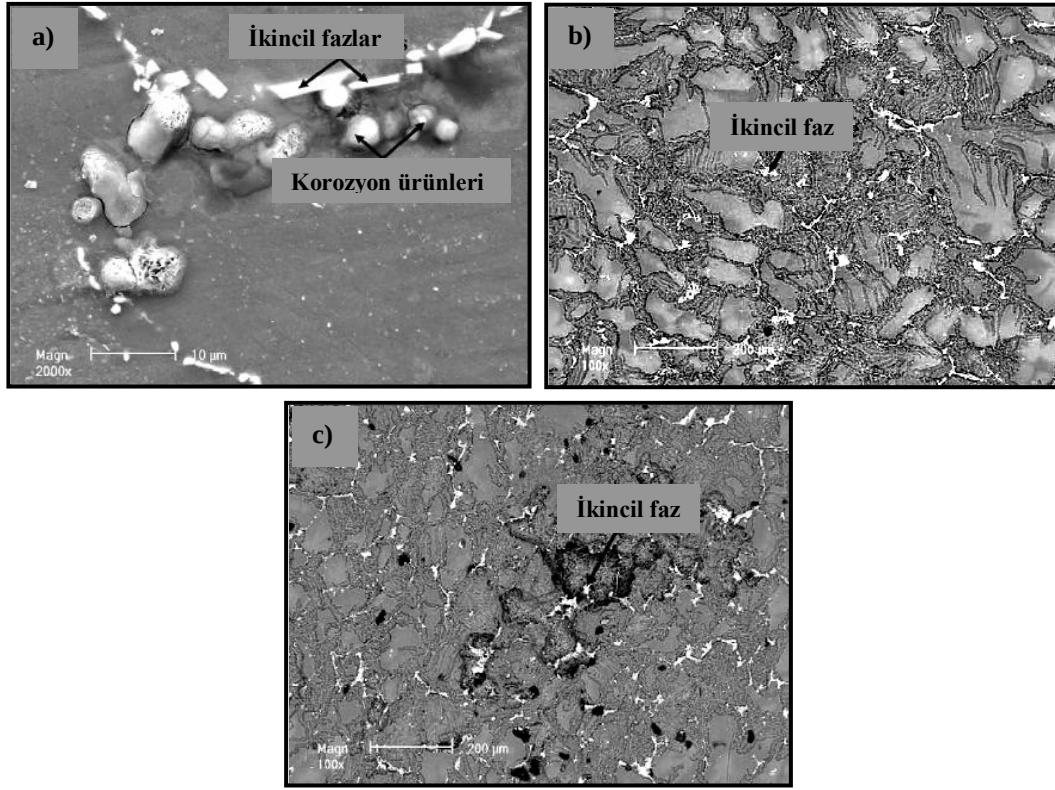
Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda yüksek mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle Mg-Zn-Y-Zr yoğurma alaşımının korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Farklı süreler ile 0,1 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen daldırma işlemleri sonucunda, korozyon prosesinin üç aşama halinde gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Korozyonun ilk olarak galvanik etki nedeniyle ikincil fazların çevresinde gerçekleştiği, ikinci aşamada α Mg matrisin merkez bölgelerinde kurtçuk korozyonunun meydana geldiği, son olarak ise ikincil fazların çevresinde oyuklanma korozyonunun olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.20’de Mg-Zn-Y-Zr alaşımında gerçekleşen korozyon mekanizmasının aşamaları şematik olarak görülmektedir [107].



Şekil 5.20 : Mg-Zn-Y-Zr alaşımında gerçekleşen korozyon mekanizması [107].

Mg-Zn-Y-Zr alaşımına 0,1 M NaCl çözeltisinde 10 dakika, 5 saat ve 10 saat süre ile uygulanan daldırma işleminden sonra oluşan galvanik, kurtçuk ve oyuklanma korozyonu morfolojileri Şekil 5.21’de görülmektedir. Song ve arkadaşları yaptıkları

Çalışma sonucunda, ikincil fazların Mg-Zn-Y-Zr alaşımının korozyon davranışı üzerinde büyük etkisi olduğunu belirlemişlerdir [107].



şekil 5.21 : 0,1 M NaCl çözeltisinde a) 10 dakika, b) 5 saat ve c) 10 saat süre ile Mg-Zn-Y-Zr alaşımına uygulanan daldırma işleminden sonra oluşan a) galvanik, b) kurtçuk ve c) oyuklanma korozyonu morfolojileri [107].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü tarafından 2004 yılında imzalanan DPT Magnezyum Projesi kapsamında, ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi kullanılarak, 2007 yılında Türkiye'nin ilk ve bu metot ile dünyanın en geniş AZ31, AZ61, AZ91, AM50 ve AM60 magnezyum alaşımı levhaları 1500 mm genişliğinde ve 4-8 mm kalınlığında üretilmiştir [71,72]. 2010 yılında ise, RIST ve POSCO tarafından 2000 mm genişliğindeki ve 4-8 mm kalınlığındaki magnezyum levhaların üretildiği bilinmektedir [25]. Bu çalışmada, ikiz merdaneli sürekli döküm (İMSD) ve direkt soğutmalı döküm (DSD) yöntemleri ile üretilerek haddeleme işlemi ile 2 mm kalınlığında elde edilen AZ31 magnezyum alaşımı levhaların korozyon özellikleri üzerine üretim yönteminin etkisi araştırılmıştır. İMSD ve DSD yöntemleri ile üretilen levhaların korozyon davranışlarının karşılaştırılması amacıyla yapılan deneysel çalışmalar için AZ31 magnezyum alaşımının seçilme sebebi, en çok kullanılan yoğurma (wrought) magnezyum alaşımı olmasıdır. Magnezyum AZ31 alaşımı levhaların kimyasal bileşimi optik emisyon spektrometresi ile belirlenmiştir. AZ31 magnezyum levhaların korozyon davranışının incelenmesi amacıyla ise tuz püskürtme ve elektrokimyasal test yöntemleri kullanılmıştır. Her iki döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhaların korozyon testleri öncesinde ve sonrasında karakterizasyonu ışık mikroskobu, stereo mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.1 Optik Emisyon Spektrometresi Çalışmaları

İkiz merdaneli sürekli döküm ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilerek haddeleme işlemi ile 2 mm kalınlığında elde edilen magnezyum AZ31 alaşımı levhaların kimyasal bileşimi optik emisyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Magnezyum AZ31 levhaların kimyasal bileşimi Çizelge 6.1'de verilmiştir.

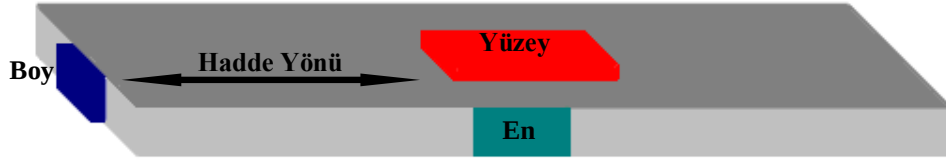
Çizelge 6.1 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların kimyasal bileşimini gösteren optik emisyon spektrometresi sonuçları (% ağı.).

Numune	Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Mg
İMSD AZ31	3,03	1,02	0,21	0,0039	0,0002	0,0004	95,7
DSD AZ31	3,21	1,06	0,26	0,0022	0,0005	0,0018	95,4

6.2 Mikroyapı Çalışmaları

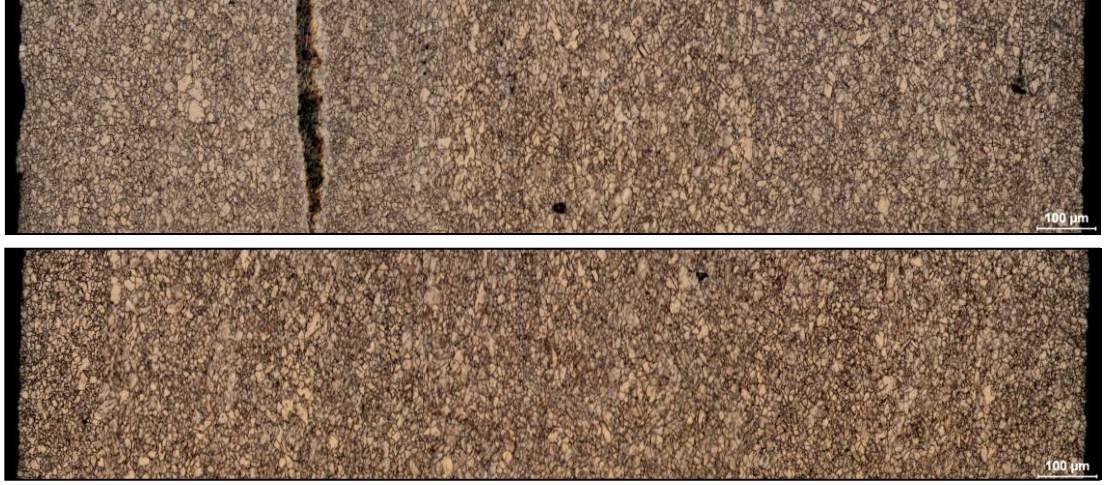
Magnezyum alaşımlarının korozyon davranışları, mikroyapısal özellikleri ile yakından ilgilidir. Bu nedenle, korozyon deneylerine başlanmadan önce kullanılan AZ31 levhaların mikroyapısal özellikleri optik metalografi ve taramalı elektron mikroskobu çalışmaları ile incelenerek, levhalar arasındaki mikroyapısal farklılıklar ortaya konmuştur.

Magnezyum İMSD ve DSD levhaların en, boy ve yüzey bölümlerinden numuneler alınarak metalografik incelemeler gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Levhaların en ve boy kısımlarından alınan numuneler üzerinde yapılan mikroyapı çalışmaları, levhanın hadde yönüne paralel ve dik olan bölümlerinin mikroyapısını göstermektedir.

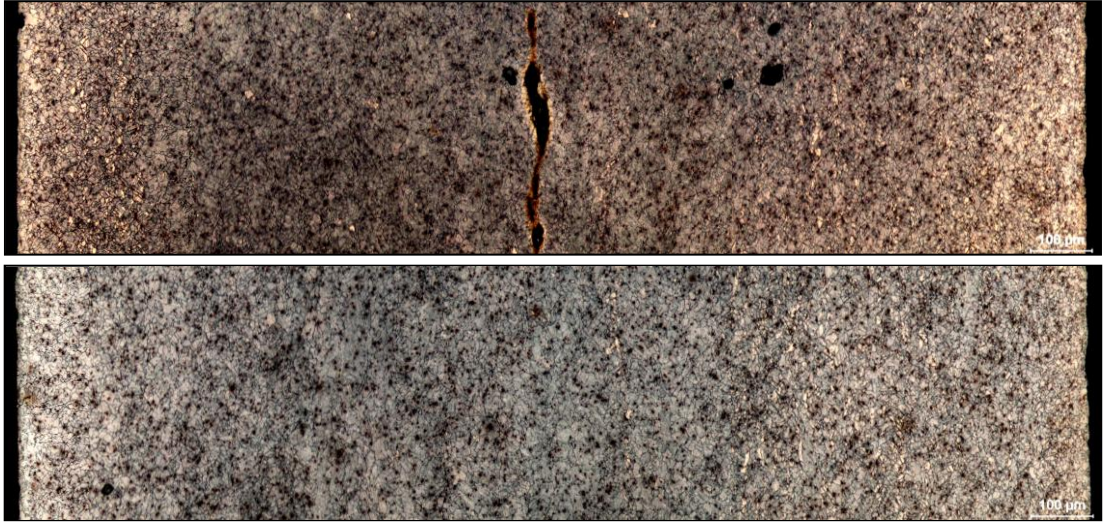


Şekil 6.1 : Magnezyum levhaların en, boy ve yüzey bölümlerinin şematik gösterilişi.

İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ve direkt soğutmalı döküm yöntemi ile üretildikten sonra haddeleme işlemi uygulanarak 2 mm kalınlığında elde edilen AZ31 levhaların mikroyapılarının ışık mikroskobunda incelenebilmesi amacıyla, epoksi ile kalıplanan numuneler standart metalografik yöntemler kullanılarak hazırlanmıştır. Zımparalama ve koloidal silika ile parlatma işlemlerinin ardından asetik pikral (4,2 g pikrik asit, 10 ml asetik asit, 70 ml etanol, 10 ml su) ile dağlanan numuneler, Nikon L150 model ışık mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhanın segregasyonlu ve segregasyonsuz bölgelerinden alınan boy ve en kesitinin ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.2 : İMSD AZ31 levhanın segregasyonlu ve segregasyonsuz bölgelerinden alınan boy kesitinin ışık mikroskobu görüntüleri.



Şekil 6.3 : İMSD AZ31 levhanın segregasyonlu ve segregasyonsuz bölgelerinden alınan en kesitinin ışık mikroskobu görüntüleri.

Direkt soğutmalı döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhanın boy ve en kesitlerinin ışık mikroskobu görüntülerinde, mikroyapıda bulunan Al-Mn intermetalikleri görülmektedir (Şekil 6.4 ve Şekil 6.5).

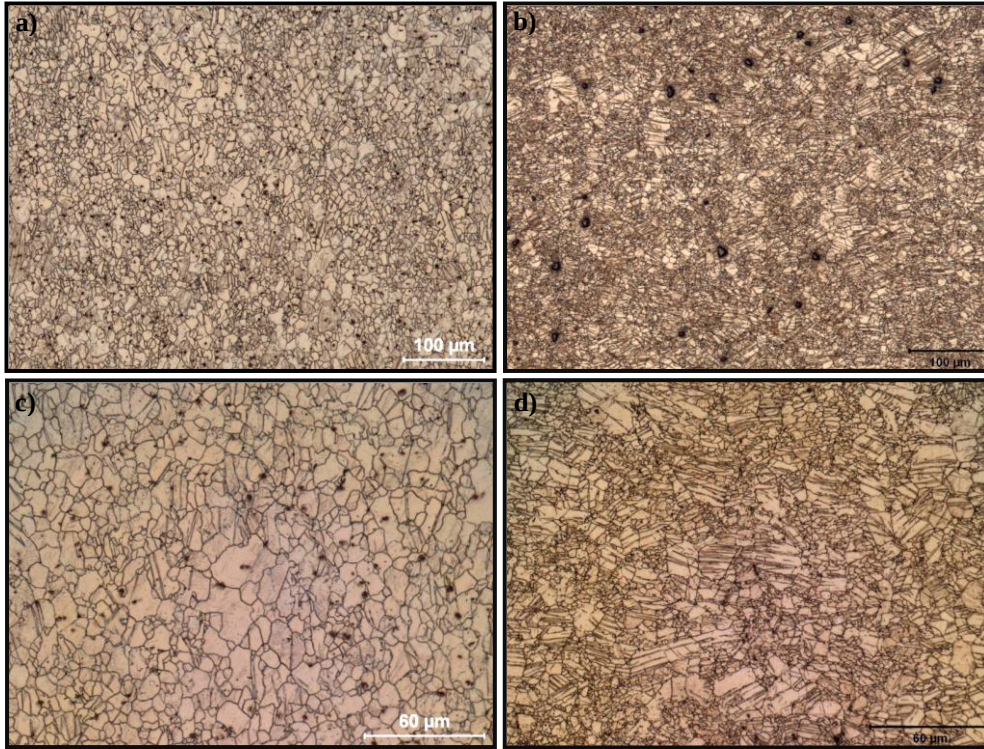


Şekil 6.4 : DSD AZ31 levhanın boy kesitinin ışık mikroskobu görüntüsü.



Şekil 6.5 : DSD AZ31 levhanın en kesitinin ışık mikroskobu görüntüsü.

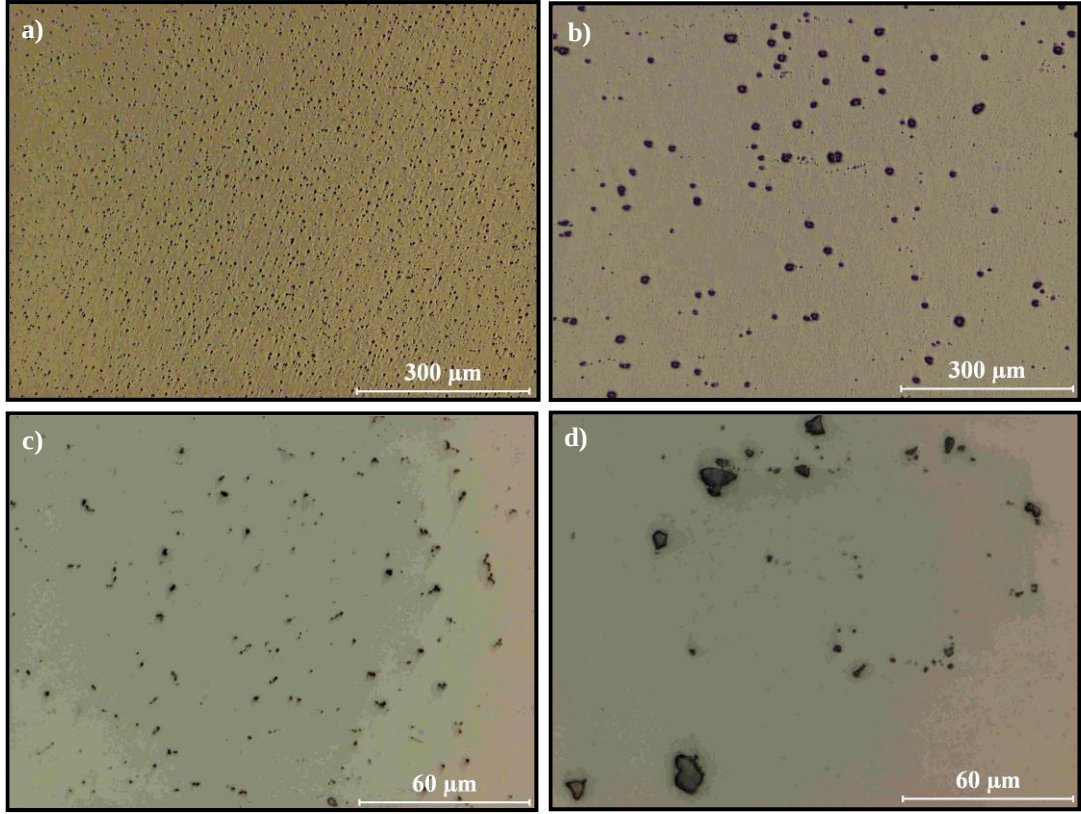
İkiz merdaneli sürekli döküm ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilmiş 2 mm kalınlığındaki AZ31 levhaların aynı büyütmelerdeki ışık mikroskobu yüzey görüntüleri Şekil 6.6’da verilmiştir. Magnezyum AZ31 levhaların yüzey mikroyapılarında DSD AZ31 levhanın tane boyutu ($\sim 9 \mu\text{m}$) ile İMSD AZ31’in tane boyutu ($\sim 12 \mu\text{m}$) arasında önemli bir fark bulunmadığı ve deformasyon miktarının daha fazla olmasına bağlı olarak DSD AZ31 levhadaki ikizlenme miktarının daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 : a,c) İkiz merdaneli sürekli döküm ve b,d) direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilmiş AZ31 levhanın ışık mikroskobu görüntüleri.

İMSD ve DSD AZ31 levhaların yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerini gösteren ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 6.7’de görülmektedir. İMSD AZ31 levhanın yapısında bulunan Al-Mn intermetalik fazlarının boyutu, DSD AZ31 levhadaki Al-Mn intermetaliklerinin boyutundan daha küçüktür. Bu intermetaliklerin İMSD AZ31 levha mikroyapısı içerisindeki dağılımı homojendir ve Al-Mn intermetalik

fazları yığınlar halinde bulunmaktadır (Şekil 6.7c). DSD AZ31 levhanın yapısında küçük Al-Mn intermetaliklerinin de bulunduğu ve Al-Mn intermetalik fazlarının DSD AZ31 alaşımı içerisindeki dağılımının heterojen olduğu görülmektedir (Şekil 6.7d).

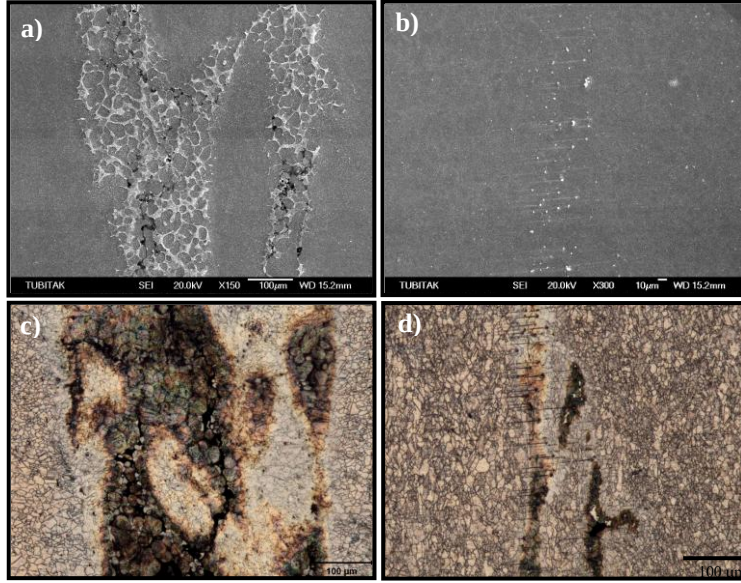


Şekil 6.7 : a,c) İMSD ve b,d) DSD AZ31 levhaların yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin ışık mikroskobu görüntüleri.

6.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları

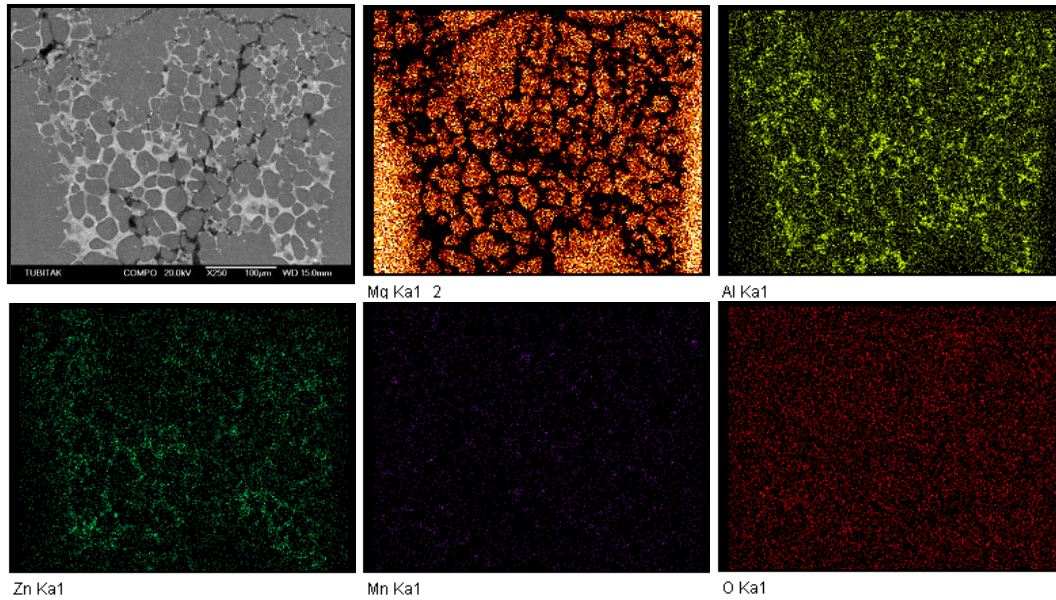
İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretildikten sonra haddeleme işlemi uygulanarak 2 mm kalınlığında elde edilen AZ31 levhalar, Oxford Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ve Inca yazılımı donanımlı JEOL-JSM-6335 FEG Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

İMSD AZ31 levhanın yapısında, morfolojik olarak farklı yapıda olan segregasyon bölgelerinin bulunduğu ışık mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile tespit edilmiştir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8 : İMSD AZ31 levhanın yapısında bulunan segregasyonların a,b) SEM ve c,d) ışık mikroskobu görüntüleri.

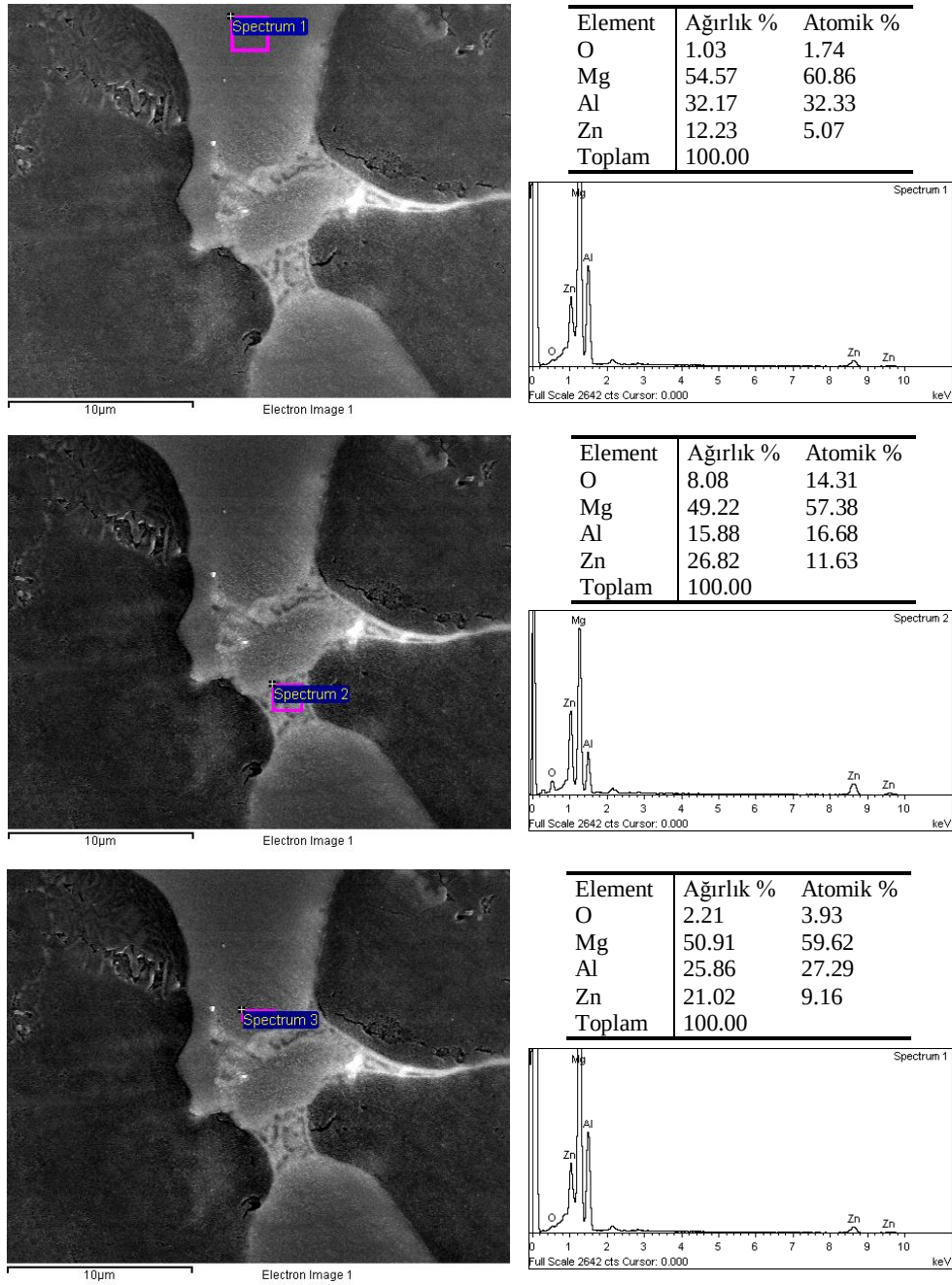
İMSD AZ31 levhanın yapısında bulunan segregasyonların Al-Zn ve Al-Mn açısından zengin olduğu SEM ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) yöntemleri ile belirlenmiştir. İMSD AZ31 levhanın Al-Zn segregasyon bölgesinden alınan SEM ve EDS elementel harita analizi sonucu Şekil 6.9’da görülmektedir.



Şekil 6.9 : İMSD AZ31 levha yapısında bulunan segregasyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDS Al, Zn, Mn ve O elementel harita analizi sonuçları.

İMSD AZ31 levhanın daha kaba yapıda olan segregasyon bölgesinden alınan elementel harita analizi, segregasyonun alüminyum ve çinko açısından zengin olduğunu, segregasyon bölgesinde mangan ve oksijen elementlerinin de bulunduğunu göstermektedir (Şekil 6.9).

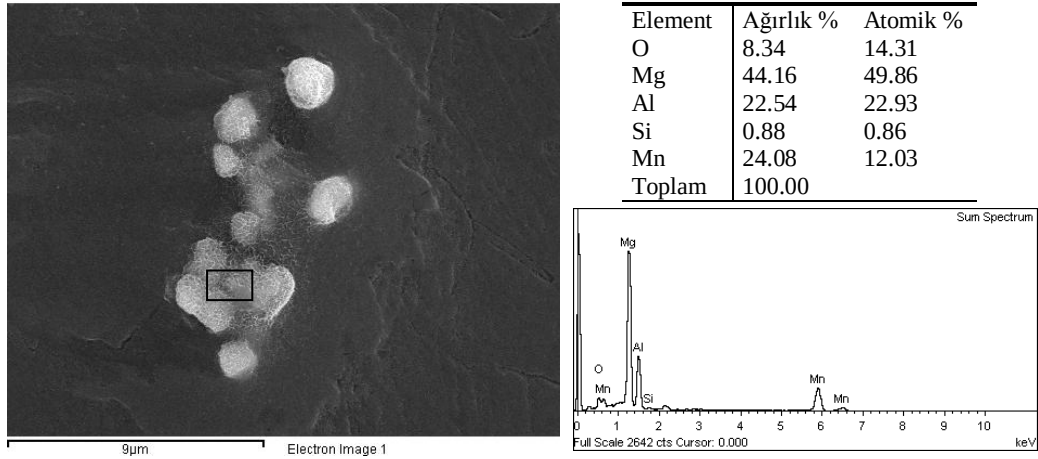
İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhanın yapısında bulunan alüminyum - çinko segregasyonunun farklı bölgelerinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS elementel analiz sonuçları Şekil 6.10’da verilmiştir.



Şekil 6.10 : İMSD AZ31 levha yapısında bulunan Al-Zn segregasyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları.

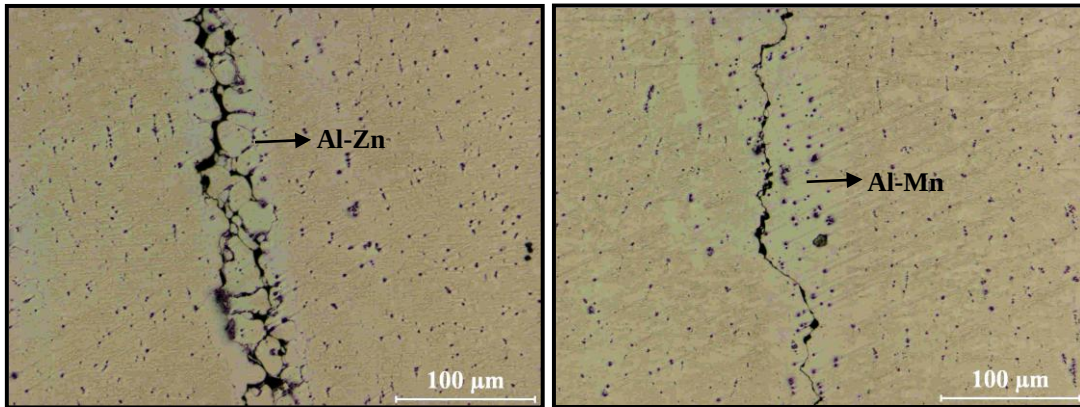
Segregasyonun morfolojik olarak farklı olan bölgelerinde, alüminyum ve çinko miktarının değişim gösterdiği EDS analizi sonuçlarında görülmektedir (Şekil 6.10).

İMSD AZ31 levhanın yapısında bulunan alüminyum – mangan segregasyonunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve EDS elementel analiz sonucu Şekil 6.11’de görülmektedir.



Şekil 6.11 : İMSD AZ31 levha yapısında bulunan Al-Mn segregasyon bölgesinin SEM görüntüsü ve EDS analizi sonucu.

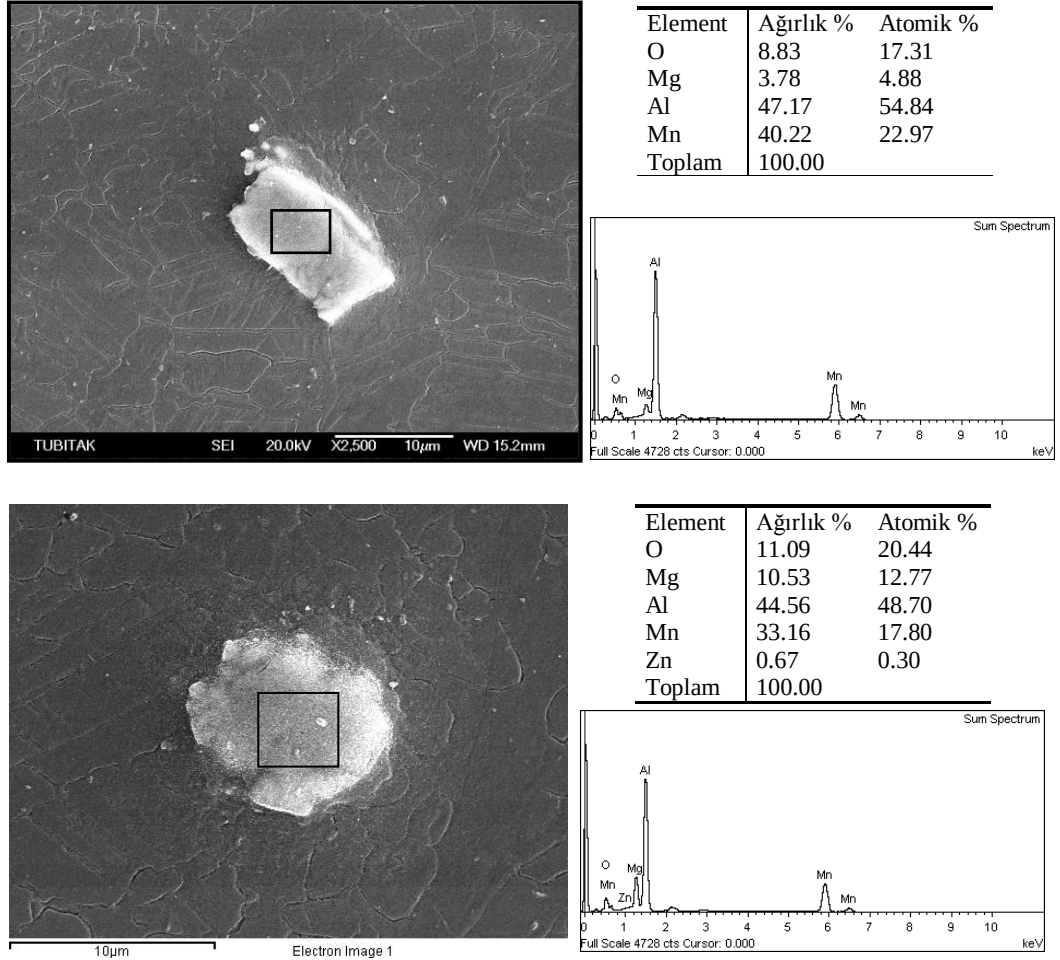
İMSD AZ31 levhanın ışık mikroskobu görüntülerinde, Al-Zn segregasyon bölgesi, yığınlar halinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin yer aldığı Al-Mn segregasyon bölgesi ve levhanın yapısında bulunan Al-Mn intermetalikleri görülmektedir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12 : İMSD AZ31 levhanın Al-Zn ve Al-Mn segregasyon bölgelerinin ışık mikroskobu görüntüleri.

Direkt soğutmalı döküm yöntemi ile üretilen magnezyum AZ31 levhanın yapısında boyutları 5-10 μm arasında değişen ve farklı morfolojilere sahip alüminyum – mangan intermetalikleri bulunmaktadır. Al-Mn intermetalik fazlarının

taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS elementel analiz sonuçları Şekil 6.13'te görülmektedir. EDS analizleri sonucunda, Al-Mn intermetaliklerinin değişen miktarlarda alüminyum ve mangan içerdikleri belirlenmiştir.



Şekil 6.13 : DSD AZ31 levha yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.

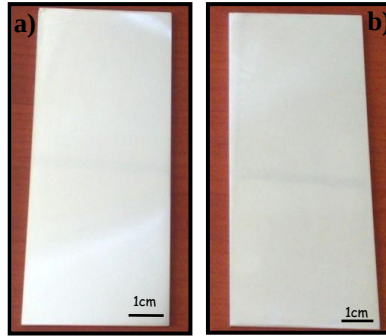
İMSD ve DSD AZ31 levhalara uygulanan karakterizasyon işlemleri sonucunda, numunelerin üretim yöntemine bağlı olarak mikroyapısal açıdan farklılık gösterdikleri belirlenmiştir. İMSD AZ31 levhanın yapısında yığınlar halinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin çok sayıda ve ufak olduğu, bu intermetalik fazların levha yapısındaki dağılımının homojen olduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, levhada farklı morfolojiye sahip Al-Zn ve Al-Mn segregasyon bölgelerinin de bulunduğu görülmüştür. DSD AZ31 levha yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin ise az sayıda ve büyük olduğu, Al-Mn intermetaliklerinin yapıdaki dağılımının heterojen olduğu gözlemlenmiştir. Her iki levhada da, bazı Al-Mn intermetalik fazlarının demir içerdiği belirlenmiştir. Buna ek olarak, İMSD ve DSD AZ31 levhaların tane

boyutu açısından farklılık göstermedikleri, İMSD AZ31 levhadaki tane boyutu dağılımının daha homojen olduğu ve DSD AZ31 levhada bulunan ikizlenme miktarının daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

6.4 Tuz Püskürtme Testi

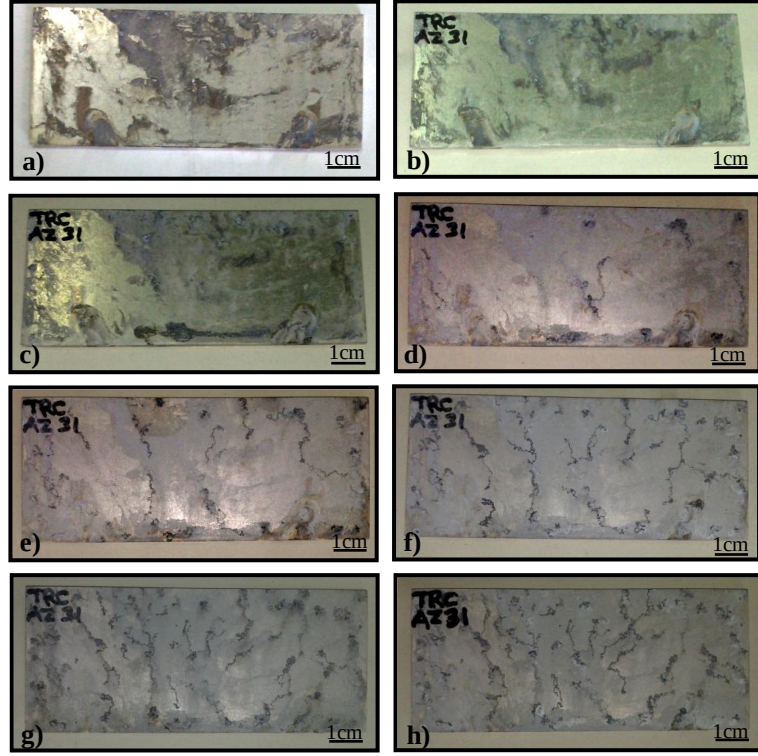
İkiz merdaneli sürekli döküm ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilen AZ31 levhaların korozyon davranışının incelenebilmesi amacıyla ASTM B117 standardına göre tuz püskürtme testi uygulanmıştır. Korozyon testlerinde Erichsen Tuz Püskürtme Cihazı kullanılmıştır.

4 cm x 10 cm boyutlarında kesilen magnezyum alaşımı levhaların yüzeylerine, korozyon testi öncesinde P600 - P4000 SiC kağıtlar ile zımparala işlemi uygulanarak, numunelerin yüzeyleri etanol ile temizlenmiştir. Magnezyum levhaların tuz püskürtme testi uygulanmadan önce çekilmiş fotoğrafları Şekil 6.14'te görülmektedir.

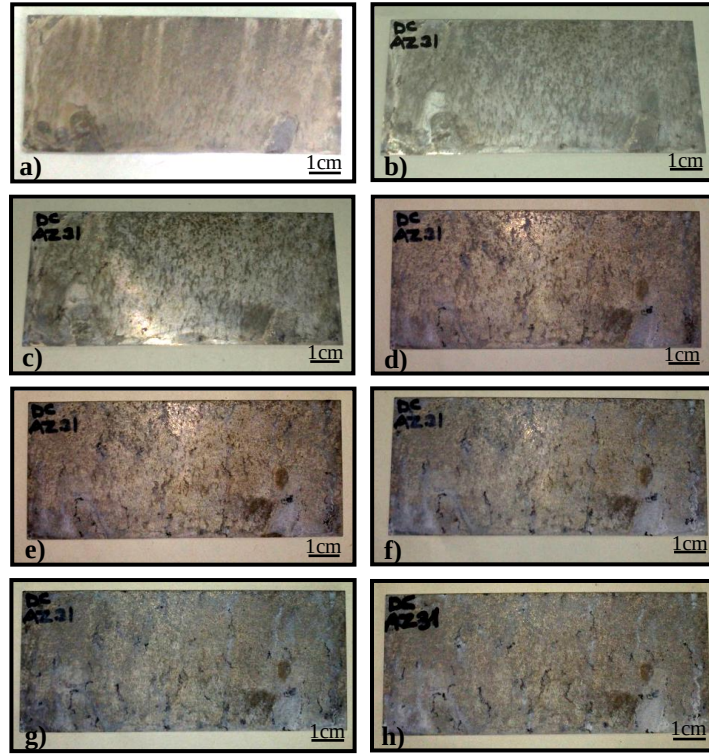


Şekil 6.14 : a) İMSD ve b) DSD AZ31 levhaların tuz püskürtme testi öncesinde çekilmiş fotoğrafları.

İMSD ve DSD yöntemleri ile üretilen AZ31 levhalara, %5 NaCl çözeltisi kullanılarak 10 gün süre boyunca tuz püskürtme testi uygulanmıştır. Kullanılan NaCl çözeltisinin pH değeri 6,5 – 7,2, kabin sıcaklığı ise 35°C'dir. Korozyon testi uygulandıktan sonra magnezyum AZ31 levhaların yüzey durumunu ve süreye bağlı olarak korozyon oluşumunu gösteren fotoğraflar Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da görülmektedir.



Şekil 6.15 : 10 gün boyunca uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın fotoğrafları a) 1 gün, b) 2 gün, c) 3 gün, d) 6 gün, e) 7 gün, f) 8 gün, g) 9 gün, h) 10 gün.



Şekil 6.16 : 10 gün boyunca uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında DSD AZ31 levhanın fotoğrafları a) 1 gün, b) 2 gün, c) 3 gün, d) 6 gün, e) 7 gün, f) 8 gün, g) 9 gün, h) 10 gün.

Uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın yüzeyinin, DSD AZ31 levhanın yüzeyi ile kıyaslandığında daha parlak olduğu, fakat İMSD AZ31 levhada oluşan korozyon dağılımının daha homojen ve fazla olduğu görülmektedir (Şekil 6.15 ve 6.16). İMSD ve DSD AZ31 levhalarda oluşan korozyon miktarının testin 3. gününden sonra arttığı gözlemlenmiştir.

Tuz püskürtme testinin ardından saf su ile temizlenerek ılık hava ile kurutulan numuneler, korozyon ürünlerinin giderilmesi amacıyla 5 dakika süre ile kromik asit ve gümüş nitrat karışımı olan çözeltiye (200 g/l CrO₃ + 10 g/l AgNO₃) daldırılmıştır. Daldırma işleminden sonra magnezyum levhalar saf su ile yıkanarak ılık hava ile kurutulmuştur.

Korozyon ürünlerini giderme işleminin ardından, İMSD ve DSD AZ31 magnezyum alaşımı levhaların ağırlıkları ölçülerek, meydana gelen ağırlık kaybından numunelerin korozyon hızları aşağıdaki formül [109] kullanılarak hesaplanmıştır **(6.1)**. Formüldeki CR korozyon hızını, W ağırlık kaybını, A test çözeltisine maruz kalan numune yüzey alanını, t ise numunenin çözeltiye maruz kalma süresini göstermektedir.

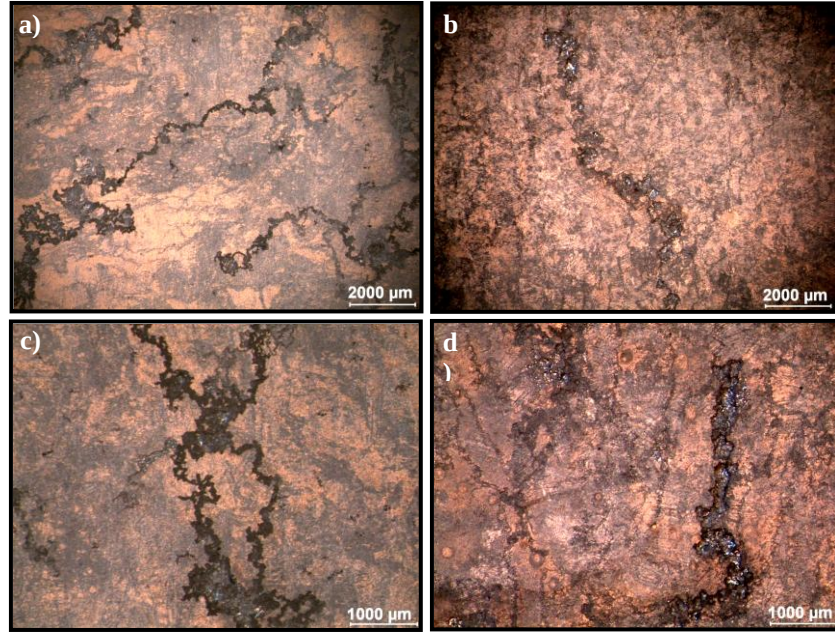
$$CR = W / At \quad (6.1)$$

10 gün boyunca uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın korozyon hızının 0,060 mg/cm²gün, DSD AZ31 levhanın korozyon hızının ise 0,040 mg/cm²gün olduğu ağırlık kaybı yöntemine göre belirlenmiştir. İMSD AZ31 levhanın korozyon hızının, DSD AZ31 levhanın korozyon hızı ile karşılaştırıldığında daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Tuz püskürtme testi uygulanan magnezyum AZ31 levhaların karakterizasyon çalışmaları stereo mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ve EDS elementel analiz yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

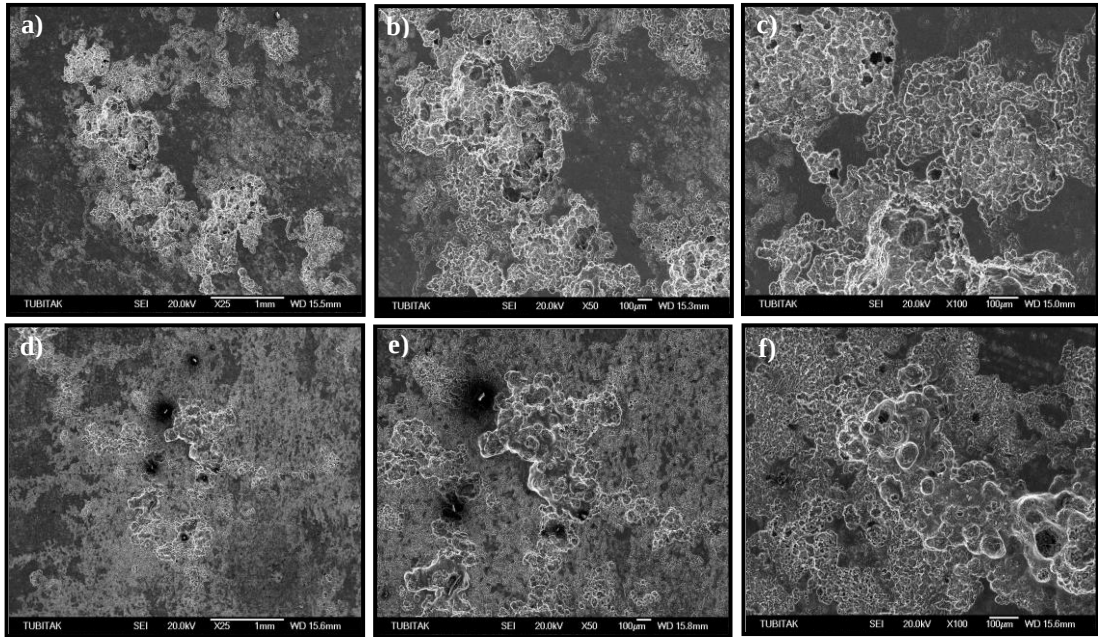
İMSD ve DSD AZ31 magnezyum levhalara 10 gün boyunca uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında meydana gelen korozyon bölgelerini gösteren stereo mikroskop görüntüleri Şekil 6.17’de verilmiştir. İMSD AZ31 levhanın stereo mikroskop görüntülerinde, tuz püskürtme testi sonrasında levhada meydana gelen oyuklanmaların, levhanın yapısında homojen şekilde dağılmış küçük boyuttaki Al-Mn intermetaliklerine bağlı olarak daha ince ve uzun iplikçikler şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 6.17a,c). DSD AZ31 levhada meydana gelen oyuklanma

morfolojisinin ise, Al-Mn intermetalik boyutlarının daha büyük olması nedeniyle daha kısa ve kalın iplikçikler şeklinde olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.17b,d).



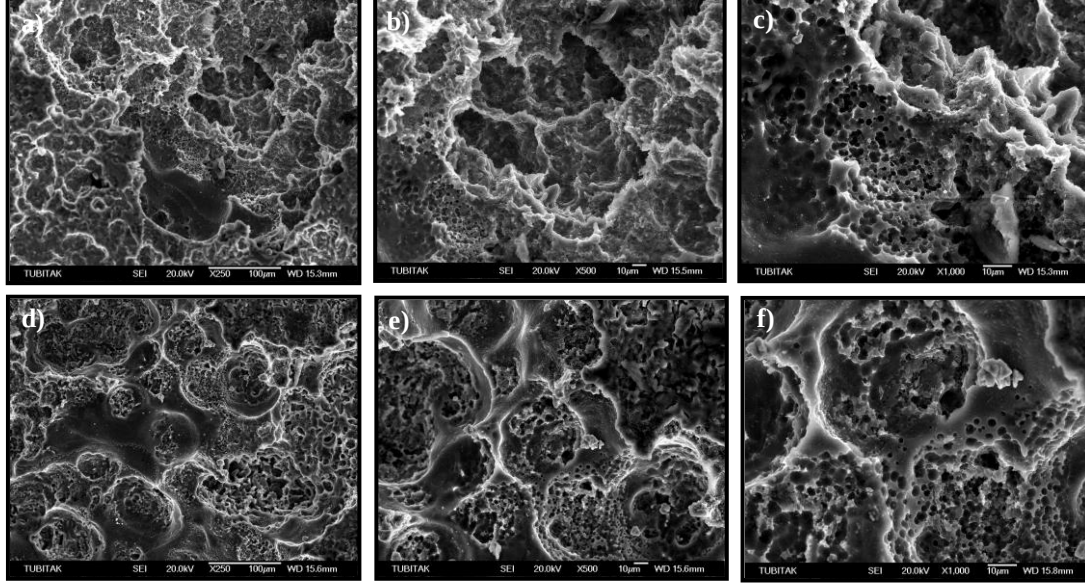
Şekil 6.17 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,c) İMSD AZ31 ve b,d) DSD AZ31 levhaların stereo mikroskop görüntüleri.

İMSD ve DSD AZ31 levhalara uygulanan tuz püskürtme testi sonrasında numunelerde meydana gelen oyuklanma bölgelerinin düşük büyütmelelerdeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.18’de verilmiştir.



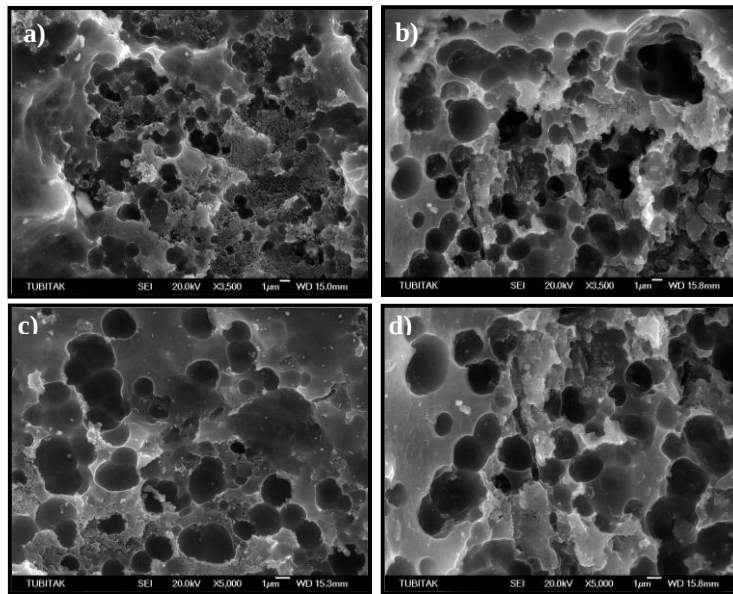
Şekil 6.18 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,b,c) İMSD AZ31 ve d,e,f) DSD AZ31 levhaların SEM görüntüleri.

İMSD ve DSD magnezyum AZ31 levhalarda tuz püskürtme testinden sonra meydana gelen oyuklanma bölgelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.19’da verilmiştir.



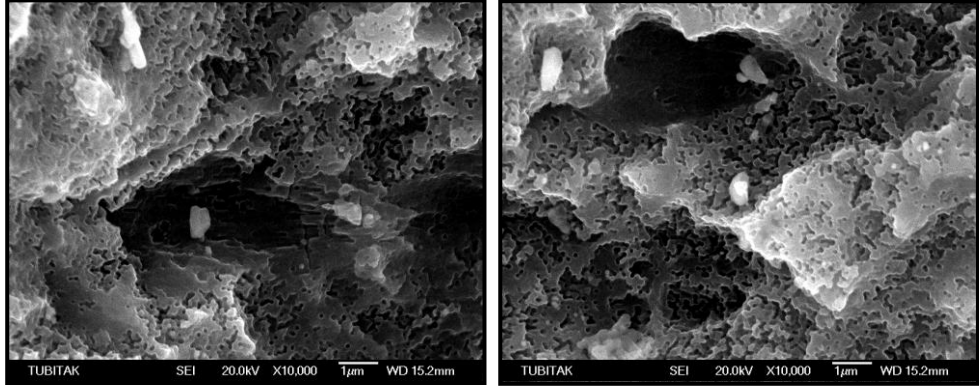
Şekil 6.19 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,b,c) İMSD AZ31 ve d,e,f) DSD AZ31 levhaların oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri.

Tuz püskürtme testi uygulanmış İMSD ve DSD AZ31 levhaların oyuklanma bölgelerinden alınan daha yüksek büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, bu bölgelerde çapı 0,5-10 µm arasında değişen boyutlarda küçük oyuklanmaların da bulunduğunu göstermektedir (Şekil 6.20).



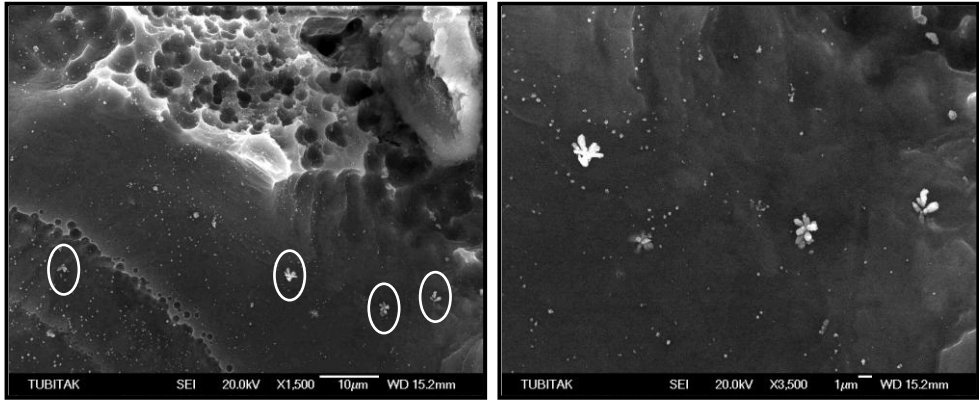
Şekil 6.20 : Tuz püskürtme testi sonrasında a,c) İMSD AZ31 ve b,d) DSD AZ31 levhaların oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri.

Tuz püskürtme testi uygulanmış İMSD AZ31 levhaların oyuklanma bölgelerinin süngerimsi yapıda olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.21).



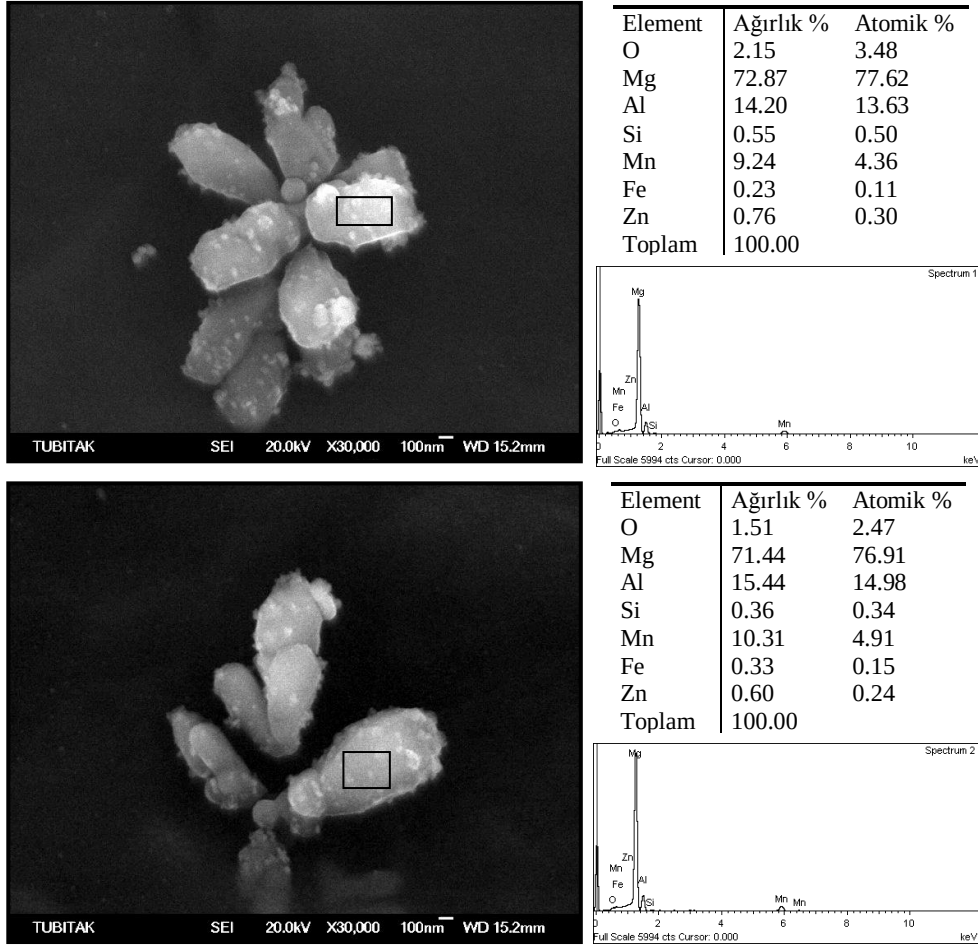
Şekil 6.21 : Tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri.

İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhanın tuz püskürtme testi sonrasında meydana gelen oyuklanma bölgelerinde yığınlar halinde bulunan Al-Mn intermetalik fazlarından alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.22’de görülmektedir. Al-Mn intermetalikleri solda bulunan SEM görüntüsünde yuvarlak içine alınarak gösterilmiştir.



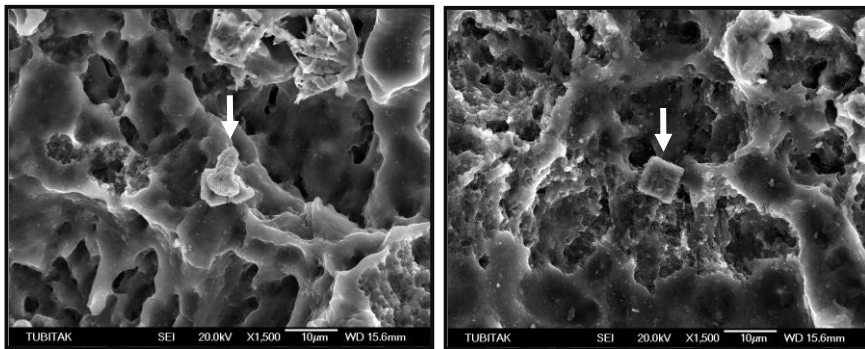
Şekil 6.22 : Tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgesinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri.

İMSD AZ31 levhada yığınlar halinde bulunan Al-Mn intermetalik fazlarının SEM görüntüleri ve EDS elementel analiz sonuçları Şekil 6.23’te verilmiştir. İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin bazılarının, düşük miktarda demir elementi içerdiği tespit edilmiştir.



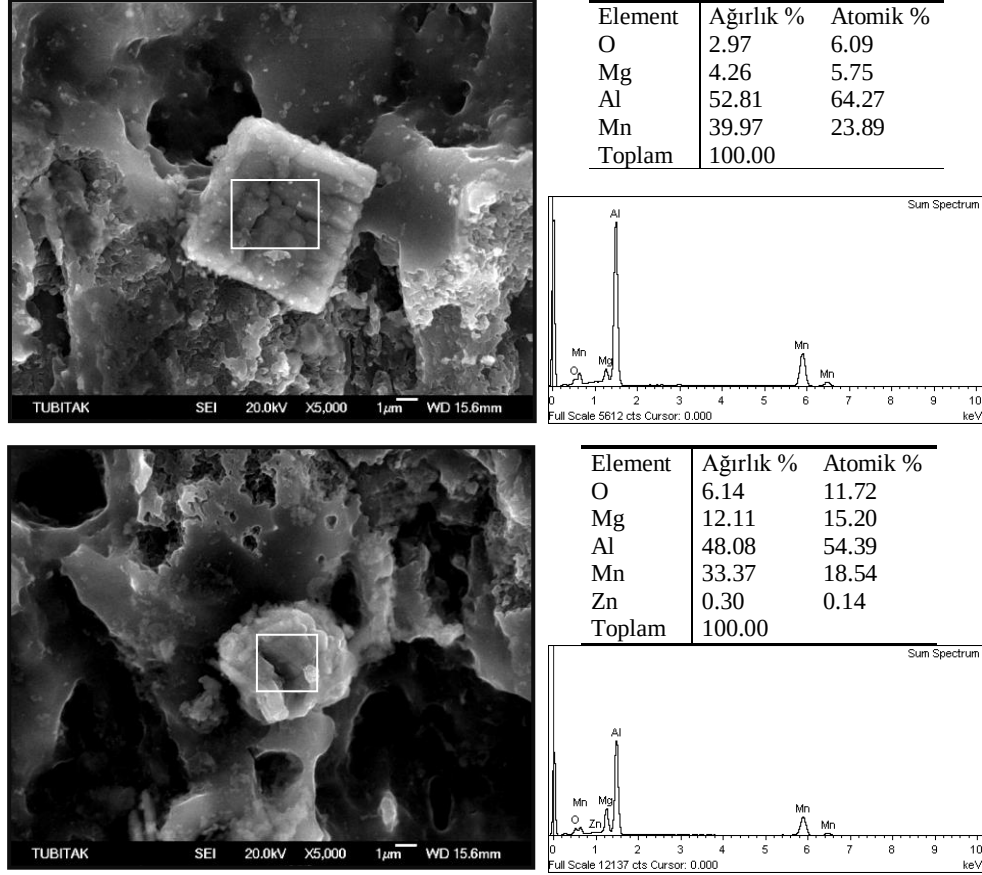
Şekil 6.23 : İMSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin tuz püskürtme testi sonrasında çekilmiş SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.

Direkt soğutmalı döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhanın yapısında ise, boyutları 5-10 μm arasında değişen farklı morfolojide Al-Mn intermetalikleri bulunmaktadır. Tuz püskürtme testi sonrasında meydana gelen oyuklanma bölgelerindeki Al-Mn intermetalik fazlarından alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.24'te verilmiştir. Al-Mn partikülleri, SEM görüntülerinde ok ile belirtilmiştir.



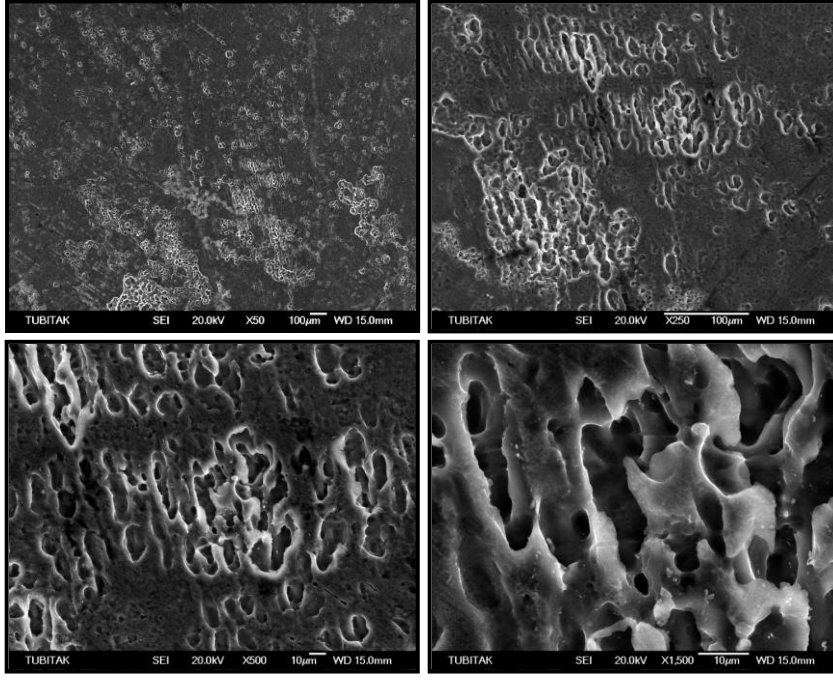
Şekil 6.24 : Tuz püskürtme testi sonrasında DSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgesinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri.

DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri ve EDS elementel analiz sonuçları Şekil 6.25'te görülmektedir. Al-Mn intermetalik fazlarının farklı miktarlarda alüminyum ve mangan içerdikleri belirlenmiştir.

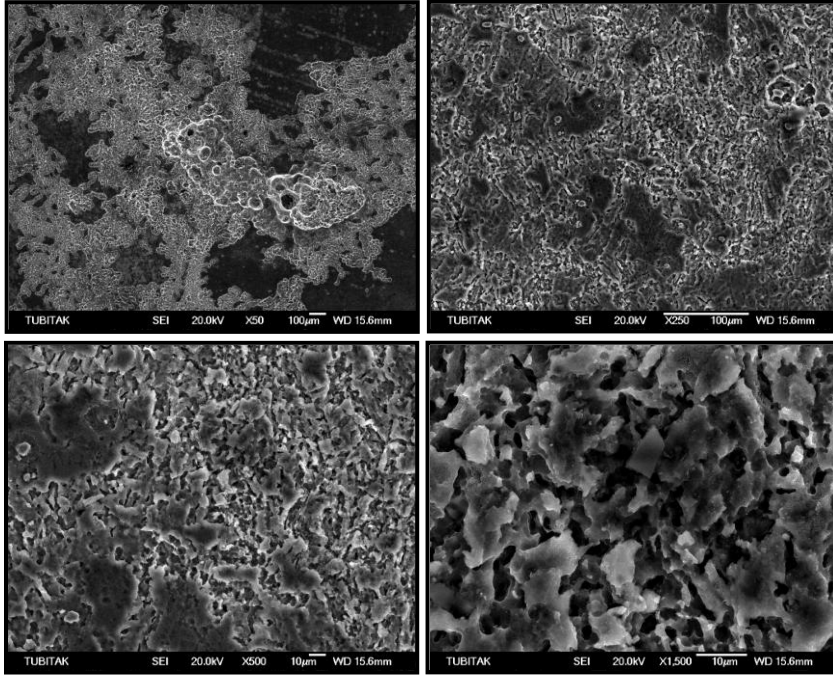


Şekil 6.25 : DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin tuz püskürtme testi sonrasında çekilmiş SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.

Tuz püskürtme testi sonrasında, ikiz merdaneli sürekli döküm ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilen magnezyum levhalarda farklı morfolojide oyuklanma bölgelerinin de meydana geldiği tespit edilmiştir. İMSD ve DSD AZ31 levhalarda bulunan ikinci oyuklanma bölgelerinin daha düşük büyütmedeki genel görüntüleri ve yüksek büyütmelerdeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.26 ve Şekil 6.27'de verilmiştir.



Şekil 6.26 : Tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhada bulunan ikinci oyuklanma bölgesinin SEM görüntüleri.

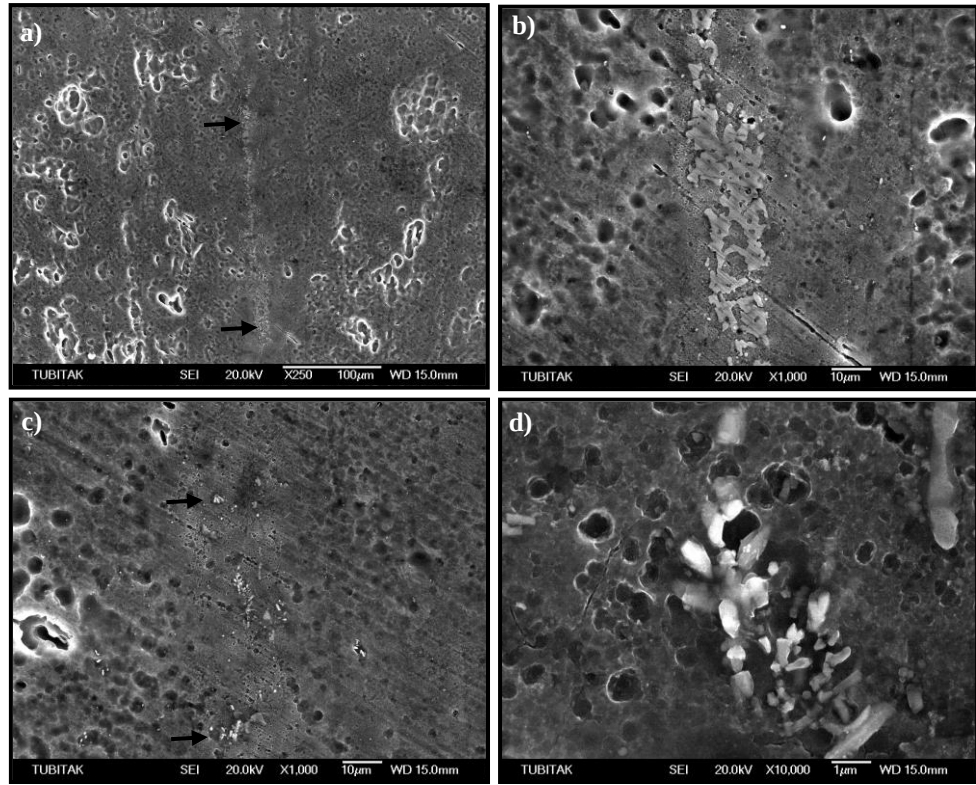


Şekil 6.27 : Tuz püskürtme testi sonrasında DSD AZ31 levhada bulunan ikinci oyuklanma bölgesinin SEM görüntüleri.

İMSD ve DSD yöntemleri ile üretilen AZ31 levhaların farklı morfolojideki ikinci korozyon bölgesinde bulunan oyuklanma derinliğinin, birinci bölge derinliği ile kıyaslandığında daha az olduğu gözlemlenmiştir. DSD AZ31 levhada bulunan ikinci

korozyon bölgesinin daha geniş alana yayıldığı ve oyuklanma derinliğinin İMSD AZ31 levha ile kıyaslandığında daha az olduğu belirlenmiştir.

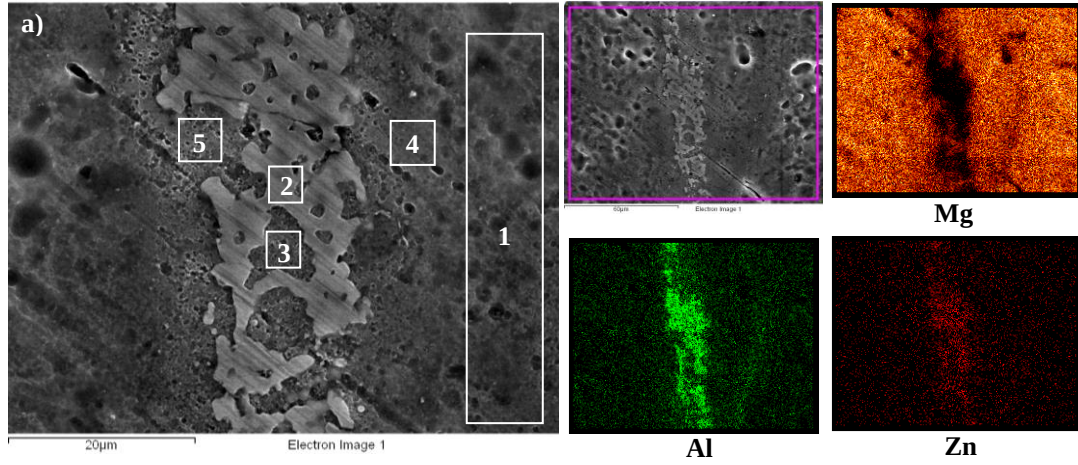
İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen AZ31 levhada bulunan segregasyon bölgelerindeki Al-Zn ve Al-Mn intermetaliklerinin, magnezyum matrise göre daha katodik davranması nedeniyle korozyona uğramadığı gözlemlenmiştir. Segregasyon çevresindeki matris bölgesinde oyuklanma korozyonunun meydana geldiği, Şekil 6.28 ve Şekil 6.29'daki taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde, EDS analizi ve elementel harita analizi sonuçlarında görülmektedir. Düşük büyütmedeki SEM görüntülerinde segregasyon bölgelerinin başlangıç ve bitiş noktaları oklar ile gösterilmiştir (Şekil 6.28). Al-Mn intermetaliklerinin çevresindeki magnezyum matris bölgesinde meydana gelen lokal mikrogalvanik korozyon sebebiyle, Al-Mn intermetaliklerinin düşerek oyuklanmaları meydana getirdikleri Şekil 6.28d'de görülmektedir.



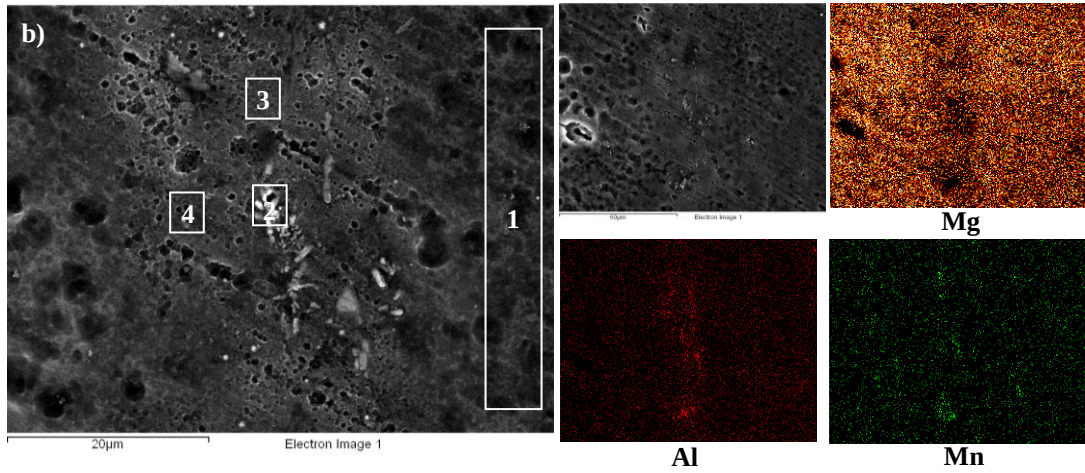
Şekil 6.28 : İMSD AZ31 levhada bulunan a,b) Al-Zn ve c,d) Al-Mn segregasyon bölgelerinin tuz püskürtme testi sonrasındaki SEM görüntüleri.

İMSD AZ31 levhanın Al-Zn ve Al-Mn segregasyon bölgelerinden, oyuklanma korozyonunun meydana geldiği segregasyonun çevresinden ve matristen alınan EDS elementel analiz sonuçları, Şekil 6.29'daki SEM görüntülerinde numaralandırılmış

ve çerçeve içerisine alınmış bölgelere aittir. Segregasyon bölgesinden uzaklaştıkça alüminyum miktarının azaldığı ve korozyonun arttığı tespit edilmiştir.



Bölge No	Mg	Al	Zn	Mn	Si	O
1	93.23	3.14	2.80	0.27	-	0.57
2	61.67	24.77	11.11	-	0.78	1.68
3	80.57	10.36	5.79	0.14	-	3.14
4	87.83	5.68	3.98	0.45	-	2.05
5	85.17	6.94	5.45	0.12	-	2.33

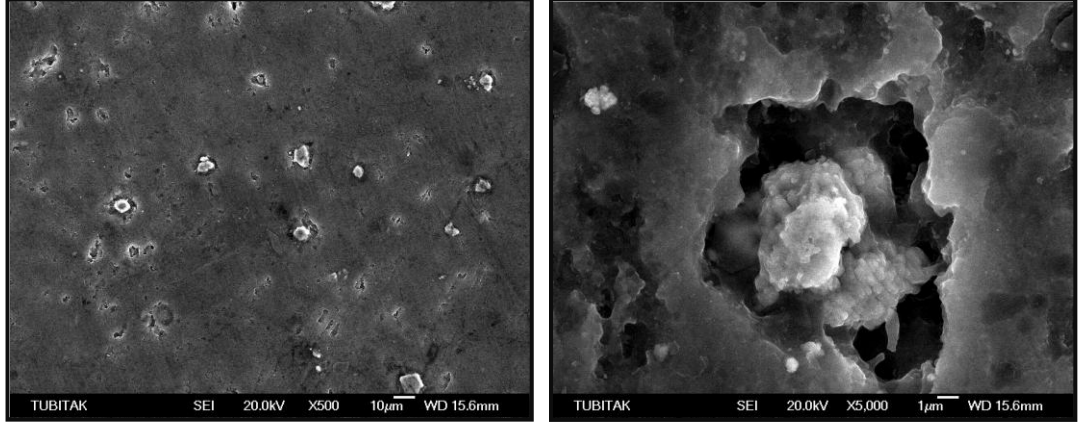


Bölge No	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	O
1	93.20	3.71	2.06	0.17	-	-	0.86
2	63.32	17.81	1.08	12.74	0.71	0.42	3.92
3	89.60	5.44	2.21	0.18	-	-	2.57
4	91.49	4.31	1.57	0.20	-	-	2.43

Şekil 6.29 : İMSD AZ31 levhada bulunan a) Al-Zn ve b) Al-Mn segregasyon bölgelerinin tuz püskürtme testi sonrasındaki SEM görüntüleri, EDS analizi (ağ.%) ve harita analizi sonuçları.

Tuz püskürtme testi sonrasında, DSD yöntemi ile üretilen AZ31 levhanın yapısında bulunan Al-Mn intermetalik fazlarının çevresinde de oyuklanma korozyonunun meydana geldiği, Al-Mn intermetaliklerinin ise magnezyum matrise göre daha

pozitif korozyon potansiyeli değerine bağlı olarak katodik davranması sebebiyle korozyona uğramadığı taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile tespit edilmiştir (Şekil 6.30).



Şekil 6.30 : DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin ve matrisin tuz püskürtme testi sonrasında çekilmiş SEM görüntüleri.

İMSD ve DSD AZ31 levhalara 10 gün süre ile uygulanan tuz püskürtme testi sonucunda, test ortamının oldukça agresif olması nedeniyle magnezyum levhalar arasında korozyon davranışları açısından önemli bir fark bulunmadığı görülmüştür. Magnezyum levhaların yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin ise, İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon özellikleri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, magnezyum matris ile daha katodik olan Al-Mn intermetalikleri arasında gerçekleşen mikrogalvanik etki nedeniyle, matrisin çözünmesi sonucunda Al-Mn intermetaliklerinin koparak oyuklanmaları meydana getirdikleri görülmüştür. Tuz püskürtme testi sonrasında, İMSD AZ31 levhada bulunan segregasyonun çevresindeki matris bölgesinde korozyonun olduğu, segregasyonun ise korozyona uğramadığı gözlemlenmiştir.

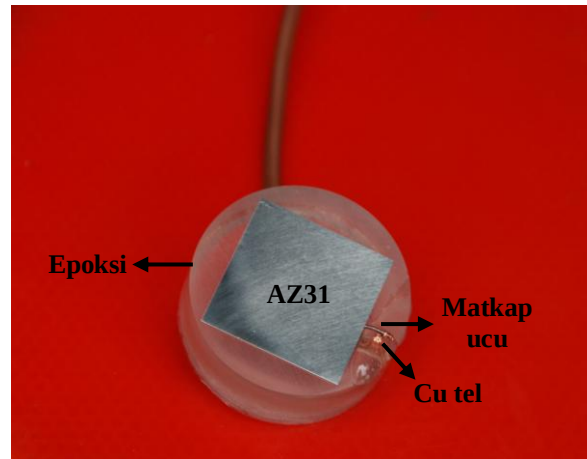
6.5 Elektrokimyasal Korozyon Testleri

İkiz merdaneli sürekli döküm ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilen magnezyum AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄, 0,5 M NaCl ve 0,01 M NaCl çözeltilerindeki korozyon davranışlarının incelenebilmesi amacıyla, levhalara elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda NaCl ve Na₂SO₄ çözeltilerinin kullanılmasının sebebi kirli atmosferik ortamlarda ve asit yağmurunda bulunan korozif Cl⁻ ve SO₄⁻² iyonlarının, otomotiv levha uygulamaları

için aday malzemeler arasında yer alan magnezyum AZ31 alaşımının korozyon davranışı üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

Uygulanan elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri kullanılarak segregasyonlu İMSD, segregasyonsuz İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki korozyon hızları (*i*_{kor}), korozyon potansiyelleri (*E*_{kor}) ve katodik Tafel eğimleri (β_k) belirlenip karşılaştırılmıştır. Buna ek olarak, AZ31 levhalara 0,5 M NaCl ve 0,01 M NaCl zeltilerinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda elde edilen çevrimsel polarizasyon eğrileri kullanılarak, levhaların korozyon potansiyelleri (*E*_{kor}) ve oyuklanma potansiyelleri (*E*_{oy}) tespit edilmiştir. Segregasyon bölgelerinin, İMSD yöntemi ile üretilen magnezyum levhaların korozyon davranışı üzerindeki etkilerinin incelenebilmesi amacıyla, levhaların segregasyon içeren ve içermeyen bölgelerinden alınan numunelere elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmıştır.

Elektrokimyasal korozyon testlerinin uygulanabilmesi amacıyla, 2 cm x 2 cm boyutlarında kesilen segregasyonlu İMSD, segregasyonsuz İMSD ve DSD AZ31 levhaların yaklaşık 2 mm kalınlığındaki kesitlerine 0,6 mm çapında elik matkap uçları monte edilmiştir. Bu işlemin ardından, elektrik iletkenliğinin sağlanabilmesi amacıyla elik matkap uçlarına bakır teller sarılarak, numuneler epoksiye alınmıştır (şekil 6.31).



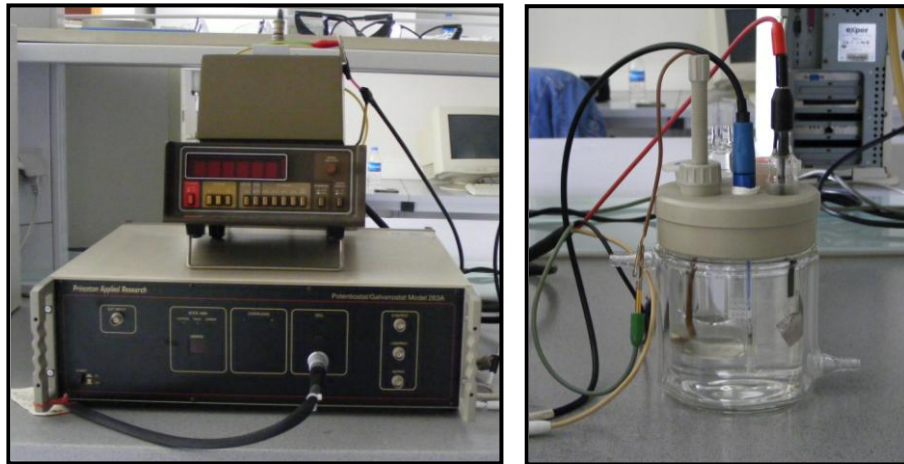
şekil 6.31 : Elektrokimyasal testler için hazırlanan numunenin fotoğrafı.

Kullanılan epoksinin, metal ile tam yapışma sağlayarak aralık korozyonuna sebep olmayacak özellikte olup olmadığı, Na₂SO₄ ve NaCl zeltilerinde gerçekleştirilen daldırma işlemi ile kontrol edilmiştir. Epoksiye alma işleminin ardından AZ31

levhaların çözeltiye maruz kalacak yüzeylerine, P600 - P4000 SiC kağıtlar ile zımparala işlemi uygulanmıştır.

Elektrokimyasal testlerde Princeton Applied Research 263A Model Potansiyostat / Galvanostat kullanılmıştır. Korozyon hücresi, çalışma elektrodu olan AZ31 levha, doymuş Kalomel ($\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Hg) referans elektrot ve platin yardımcı elektrottan meydana gelmektedir. 0,5 M Na_2SO_4 , 0,5 M NaCl ve 0,01 M NaCl çözeltilerine maruz kalan numunelerin ve platin yardımcı elektrotun yüzey alanları 4 cm^2 'dir. Elektrokimyasal testler öncesinde numune yüzeyleri etanol ile temizlenmiştir.

Açık devre potansiyel (Open Circuit Potential – OCP) ölçümleri yardımcı elektrottan akım geçirilmeden, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında yapılmıştır. Zamana bağlı olarak potansiyelde meydana gelen değişimler 2 saat süre ile Keithley 642 Model Elektrometre kullanılarak kaydedilmiştir. Bu şekilde, çalışma elektrodu / çözelti arayüzündeki anodik ve katodik reaksiyon akımlarının dengeye geldiği potansiyel değeri olan OCP ölçülmüştür. Numunelerin tespit edilen açık devre potansiyeli değerlerine göre 0,5 M Na_2SO_4 , 0,5 M NaCl ve 0,01 M NaCl çözeltilerindeki polarizasyonu için uygulanması gereken katodik (E_0) ve anodik (E_1) potansiyel değerleri belirlenmiştir. Şekil 6.32'de deneysel çalışmalarda kullanılan potansiyostat, elektrometre ve korozyon hücresinin fotoğrafı görülmektedir.



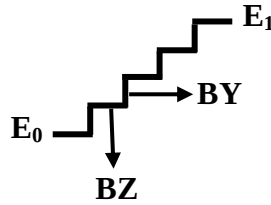
Şekil 6.32 : Elektrokimyasal testlerde kullanılan potansiyostat, elektrometre ve korozyon hücresinin fotoğrafı.

İkiz merdaneli sürekli döküm ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilen AZ31 levhaların 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisindeki çözünme davranışı, 0,5 M NaCl ve 0,01 M NaCl çözeltilerindeki oyuklanma korozyonu incelenmiştir. Buna ek olarak

üretim yönteminin, İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

6.5.1 Sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltisi

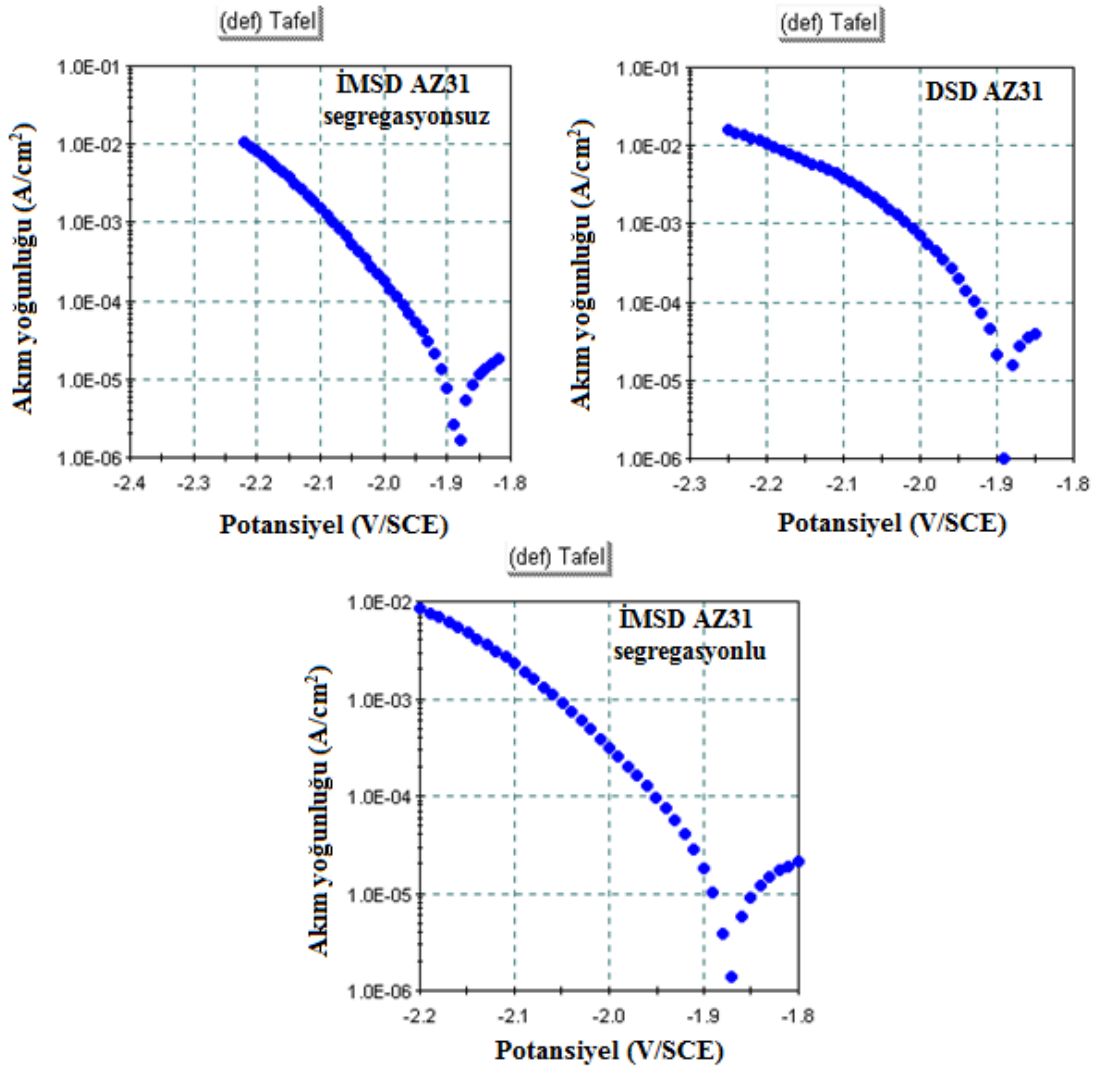
Magnezyum levhaların 0,5 M çözeltisindeki polarizasyonu, OCP'ye göre yaklaşık -265 mV katodik potansiyel (E_0) ve +135 mV anodik potansiyel (E_1) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Magnezyum levhaların polarizasyonunda Çevrimsel Voltametri (Basamak Modeli) / Lineer Tarama yöntemi kullanılmıştır (Şekil 6.33). Tarama, her 10 mV potansiyel değerinde (Basamak Yüksekliği - BY) 10 saniye beklenerek (Basamak Zamanı - BZ) 1 mV/s hızla yapılmıştır. Akımın dengeye gelmesi için beklenen süre ise 120 saniyedir.



Şekil 6.33 : Çevrimsel Voltametri (Basamak Modeli)/ Lineer Tarama yönteminin şematik olarak gösterilişi.

Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 6.34'te verilmiştir.

İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri kullanılarak korozyon potansiyeli (E_{kor}), Tafel elektrokimyasal korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve katodik Tafel eğimi (β_k) değerleri belirlenmiştir (Çizelge 6.2). Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu AZ31 levhaların korozyon akımı değerleri Tafel ekstrapolasyonu yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Polarizasyon eğrilerinde segregasyonlu İMSD, DSD ve segregasyonsuz İMSD AZ31 levhaların korozyon potansiyelleri arasında önemli bir fark bulunmadığı görülmüştür. Buna ek olarak, DSD AZ31 levhanın 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisindeki korozyon hızının ve katodik Tafel eğimi değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Segregasyonsuz İMSD AZ31 levhanın korozyon hızının ise en düşük olduğu belirlenmiştir. İMSD ve DSD AZ31 levhalara 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde uygulanan diğer elektrokimyasal korozyon testlerine ait sonuçlar Ekler Bölümü'nde verilmiştir.

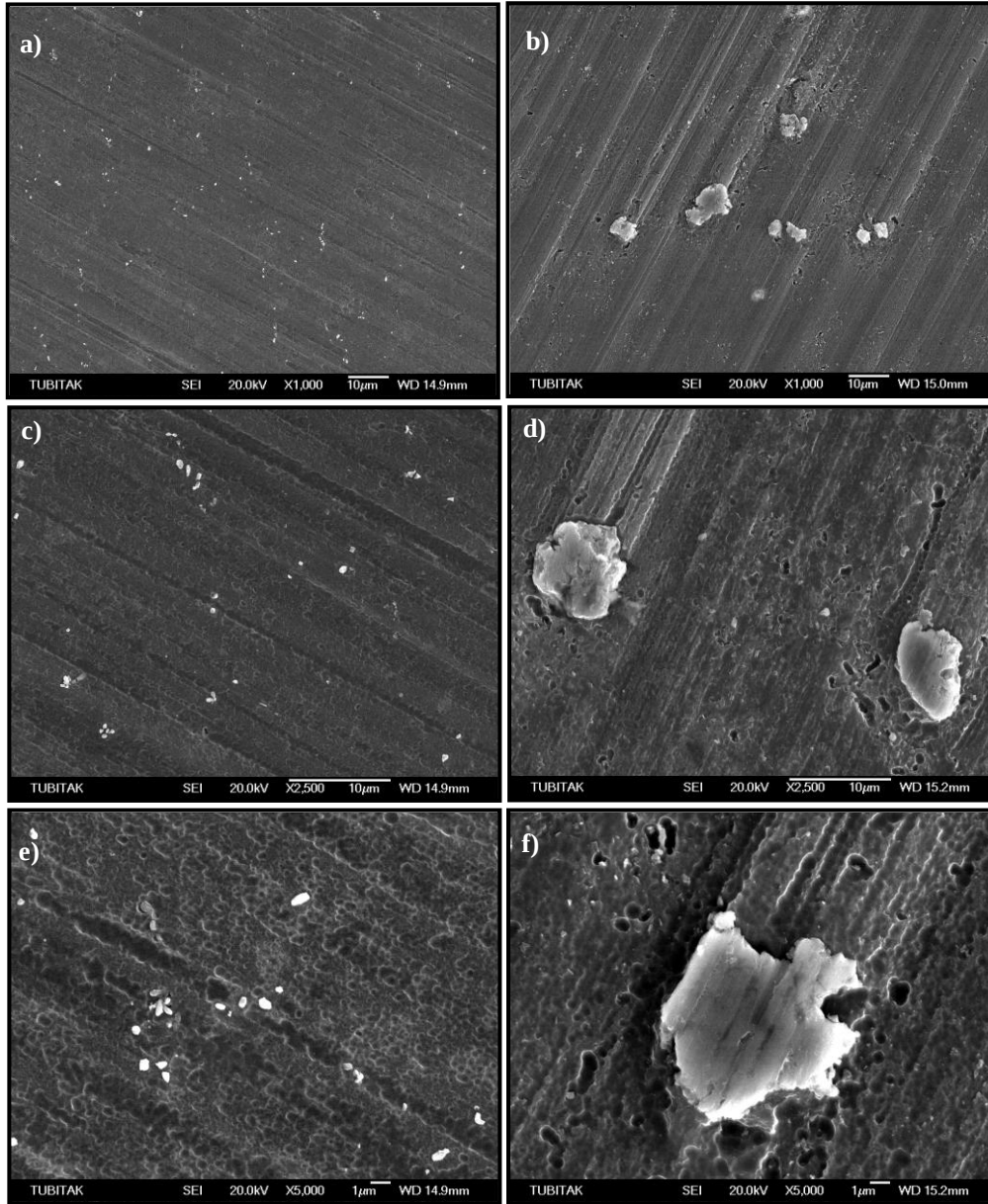


Şekil 6.34 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.

Çizelge 6.2 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), Tafel elektrokimyasal korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve katodik Tafel eğimi (β_k) değerleri.

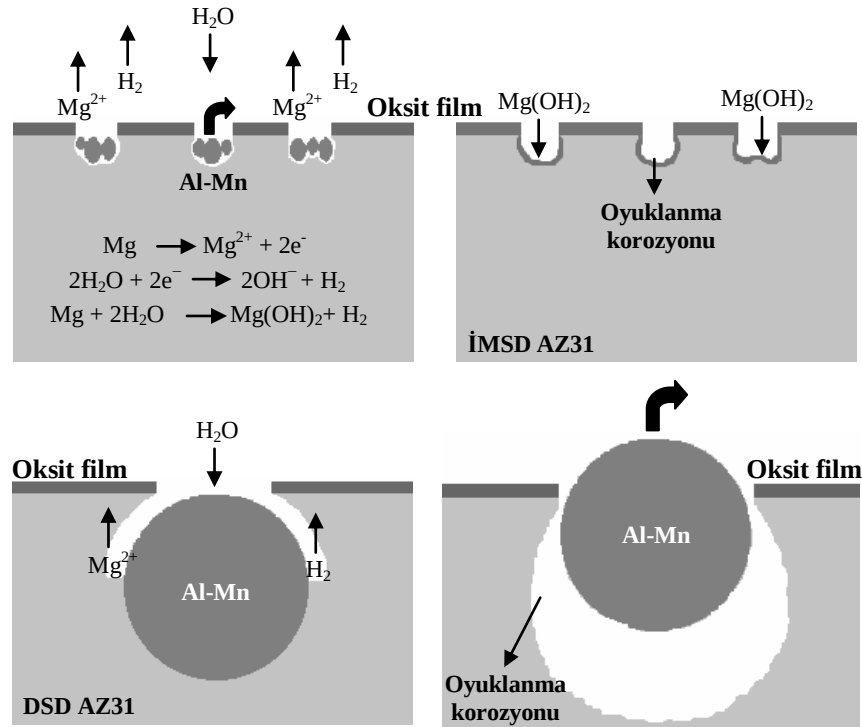
	E_{kor} (mV)	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_k (mV/dec)
Segregasyonsuz İMSD AZ31	-1880	21,2	100
Segregasyonlu İMSD AZ31	-1870	30	100
DSD AZ31	-1890	100	140

Segregasyonsuz İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme davranışlarını gösteren aynı büyütmelerdeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.35'te verilmiştir. Her iki levhada da Al-Mn intermetaliklerinin magnezyum matrise göre daha katodik olması sebebiyle çözünmenin, intermetaliklerin çevresinde yoğunlaştığı görülmektedir. Buna ek olarak, İMSD AZ31 levhanın 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme davranışının daha homojen olduğu gözlemlenmiştir.



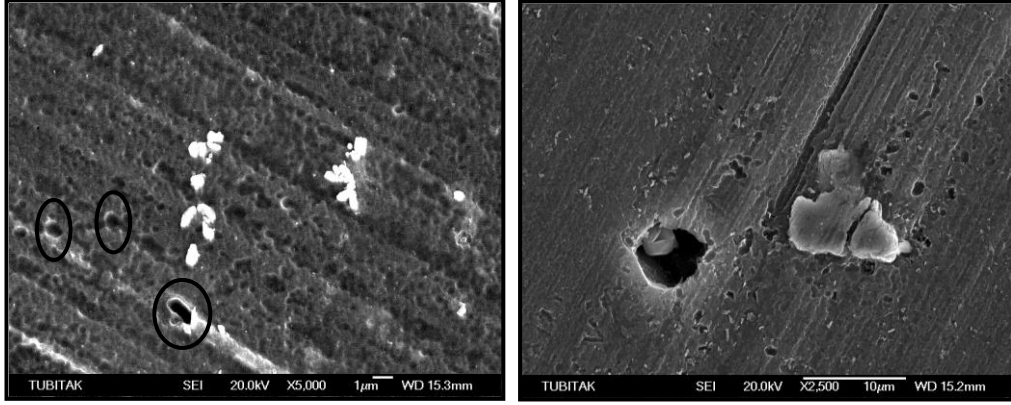
Şekil 6.35 : a,c,e) İMSD AZ31 ve b,d,f) DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme davranışını gösteren SEM görüntüleri.

İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme mekanizması Şekil 6.36’da şematik olarak görülmektedir. DSD AZ31 levhanın 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki korozyon hızının daha yüksek olmasının sebebi, yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin büyük olmaları ve matrise daha fazla nüfuz etmeleri nedeniyle, oluşan mikrogalvanik hücreler içindeki katodik etkilerinin daha uzun sürmesi şeklinde açıklanabilmektedir. Buna bağlı olarak, DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetalikleri matristen düştükten sonra meydana gelen oyuklar daha derin ve büyük olmaktadır. İMSD AZ31 levhanın yapısında ise daha küçük boyutta Al-Mn intermetalikleri bulunmaktadır. Meydana gelen mikrogalvanik korozyon nedeniyle bu intermetaliklerin çevresindeki matris bölgesinin çözünmesi ve intermetaliklerin matristen düşmesi daha kolay gerçekleşmektedir. Al-Mn intermetalik fazlarının ufak olmasına bağlı olarak katodik etkilerinin daha kısa sürmesi nedeniyle, daha sığ ve küçük oyuklar meydana gelmektedir (Şekil 6.36).



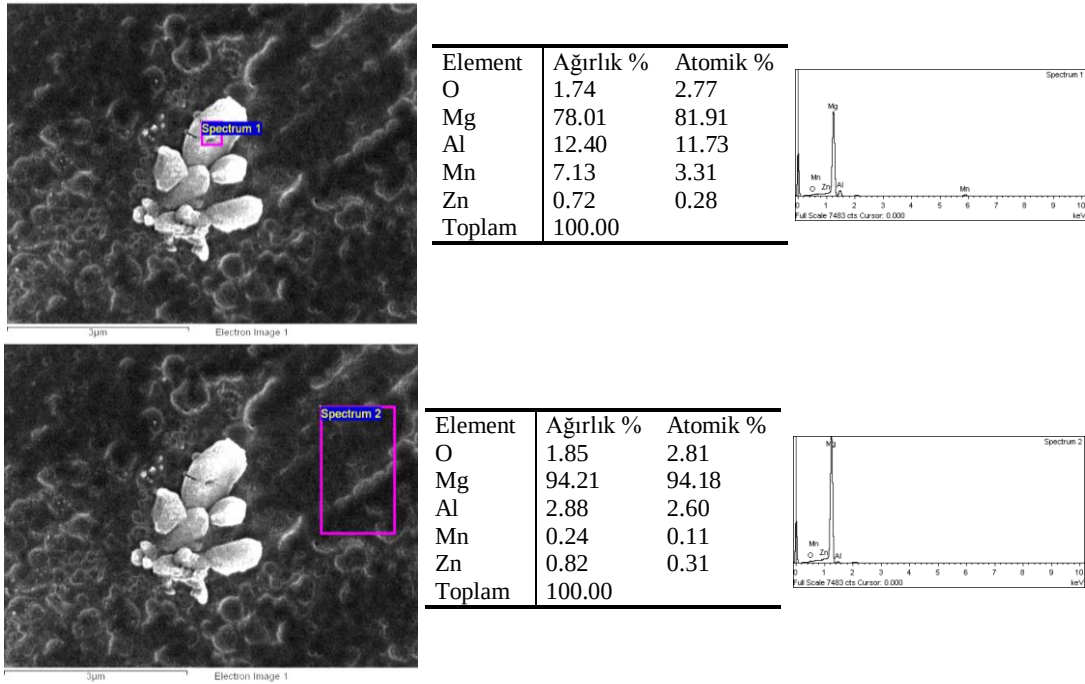
Şekil 6.36 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme mekanizması.

İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde çözünmesi sonucunda Al-Mn intermetaliklerinin matristen koparak oyuklanmaları meydana getirdiği görülmektedir (Şekil 6.37).

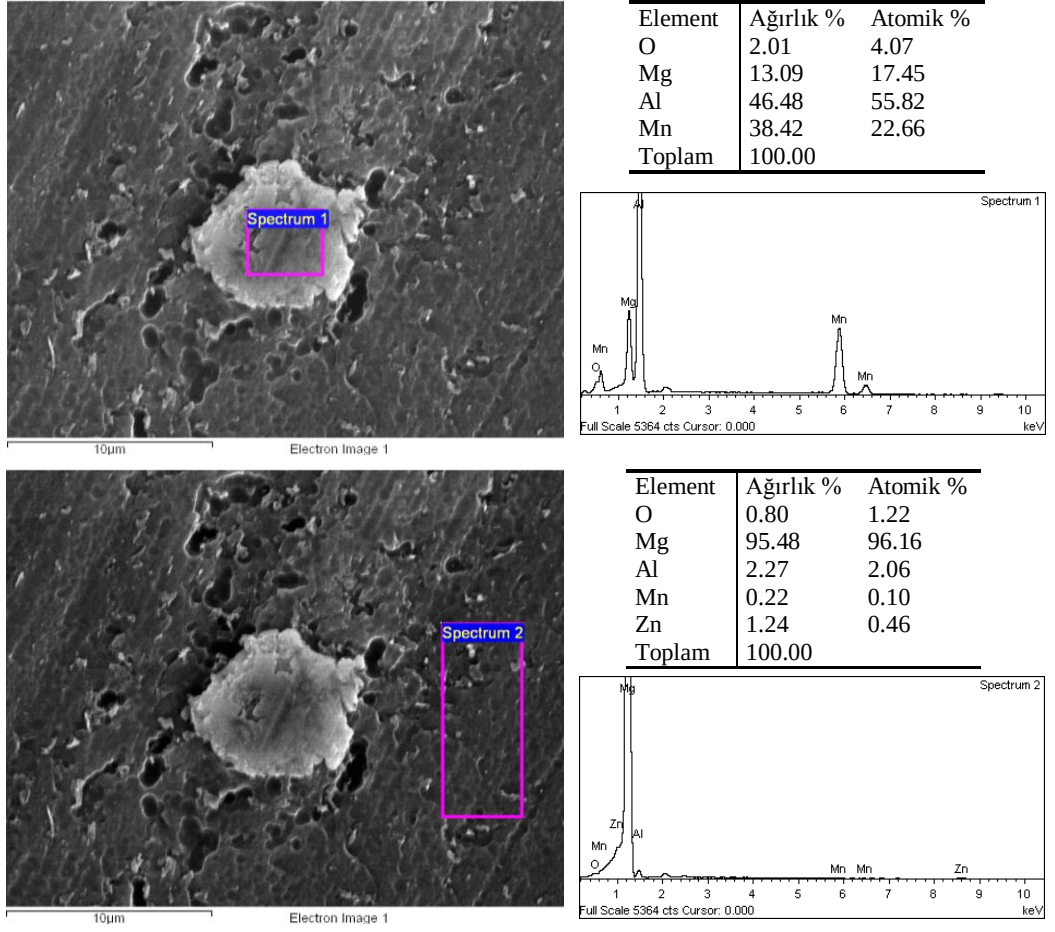


Şekil 6.37 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde çözünmesi sonucunda meydana gelen oyuklanmaların SEM görüntüleri.

İMSD ve DSD AZ31 levhalardan alınan SEM-EDS analizleri (Şekil 6.38 ve Şekil 6.39) sonucunda tespit edilen Al-Mn intermetaliklerinin korozyon potansiyelinin, magnezyum matrisin korozyon potansiyelinden daha yüksek olması sebebiyle matris çözünerek korozyona uğramaktadır.

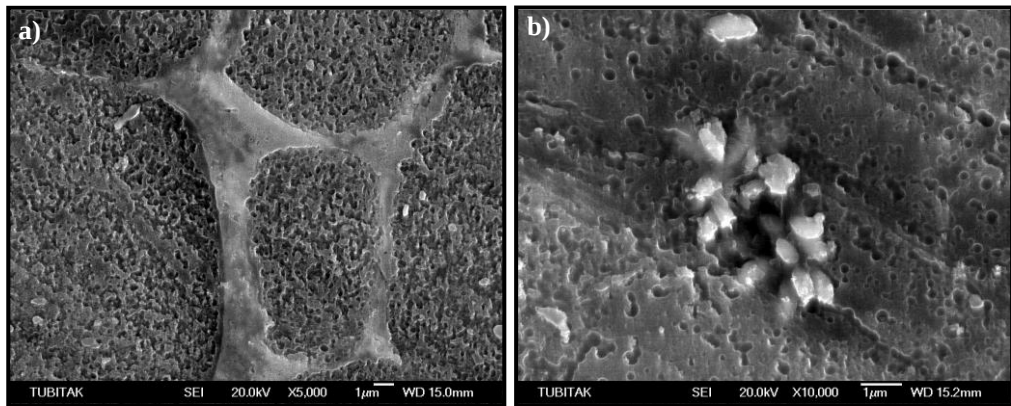


Şekil 6.38 : İMSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinden ve matristen 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme işleminden sonra alınan SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.



Şekil 6.39 : DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetalliğinden ve matristen 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme işleminden sonra alınan SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.

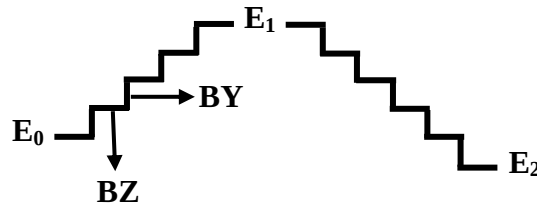
Segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki korozyonu sonucunda çözünmenin, Al-Zn ve Al-Mn segregasyonlarının çevresinde meydana geldiği taramalı elektron mikroskobu ile tespit edilmiştir (Şekil 6.40).



Şekil 6.40 : İMSD AZ31 levhada bulunan a) Al-Zn ve b) Al-Mn segregasyon bölgesinden 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme işleminden sonra alınan SEM görüntüleri.

6.5.2 Sodyum klorür (NaCl) çözeltisi

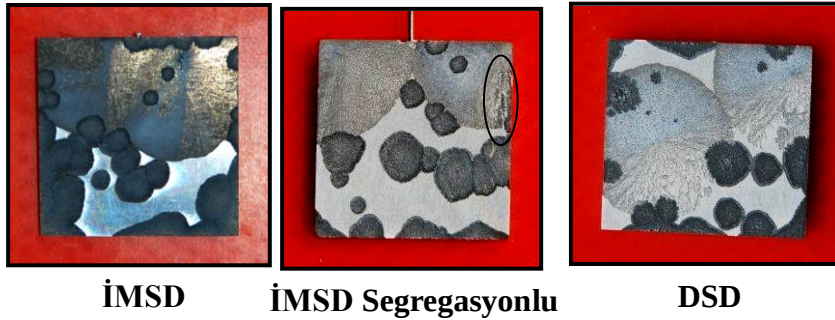
Magnezyum levhaların 0,5 M NaCl ve 0,01 M NaCl çözeltilerindeki polarizasyonu, OCP'ye göre yaklaşık -250 mV katodik potansiyel (E_0), +600 mV anodik potansiyel (E_1) ve -280 mV (E_2) değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Magnezyum levhaların polarizasyonunda Şekil 6.41'de şematik olarak gösterilen Çevrimsel Voltametri (Basamak Modeli) / Tepe Noktası (One Vertex) yöntemi kullanılmıştır. Tarama, her 10 mV potansiyel değerinde (Basamak Yüksekliği - BY) 10 saniye beklenerek (Basamak Zamanı - BZ) 1 mV/s hızla yapılmıştır. Akımın dengeye gelmesi için beklenen süre ise 120 saniyedir.



Şekil 6.41 : Çevrimsel Voltametri (Basamak Modeli) / Tepe Noktası yönteminin şematik olarak gösterilmesi.

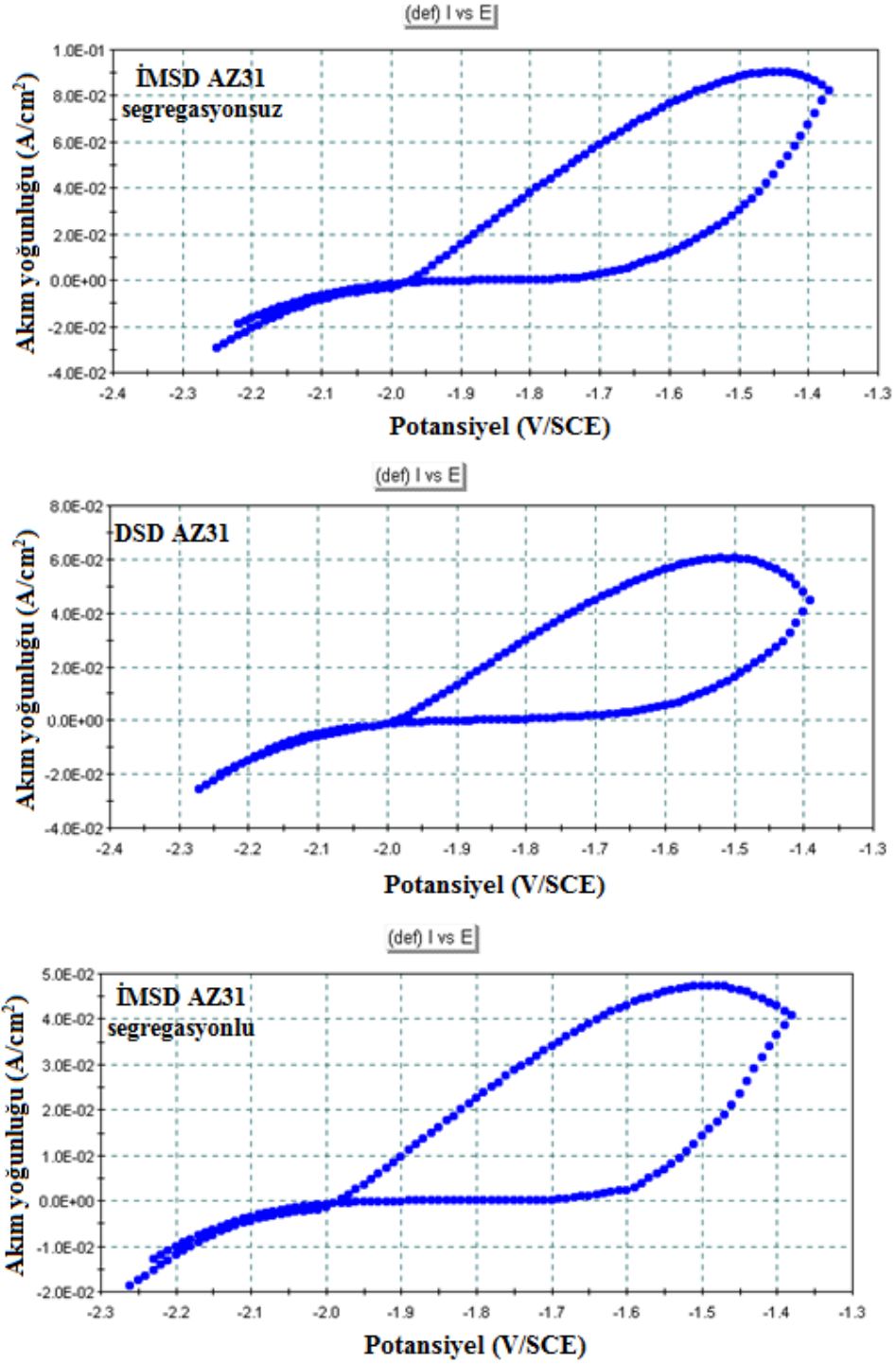
6.5.2.1 Yüksek konsantrasyonlu NaCl çözeltisi

Segregasyonsuz İMSD, segregasyonlu İMSD ve DSD AZ31 levhalara 0,5 M NaCl çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda numunelerin yüzeyinde meydana gelen oyuklanma bölgelerini gösteren fotoğraflar Şekil 6.42'de görülmektedir. Segregasyonlu İMSD AZ31 levhanın fotoğrafındaki işaretli alan segregasyon bölgesini göstermektedir.



Şekil 6.42 : İMSD (segregasyonsuz ve segregasyonlu) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında çekilen fotoğraflar.

Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki çevrimsel polarizasyon eğrileri Şekil 6.43'te verilmiştir.



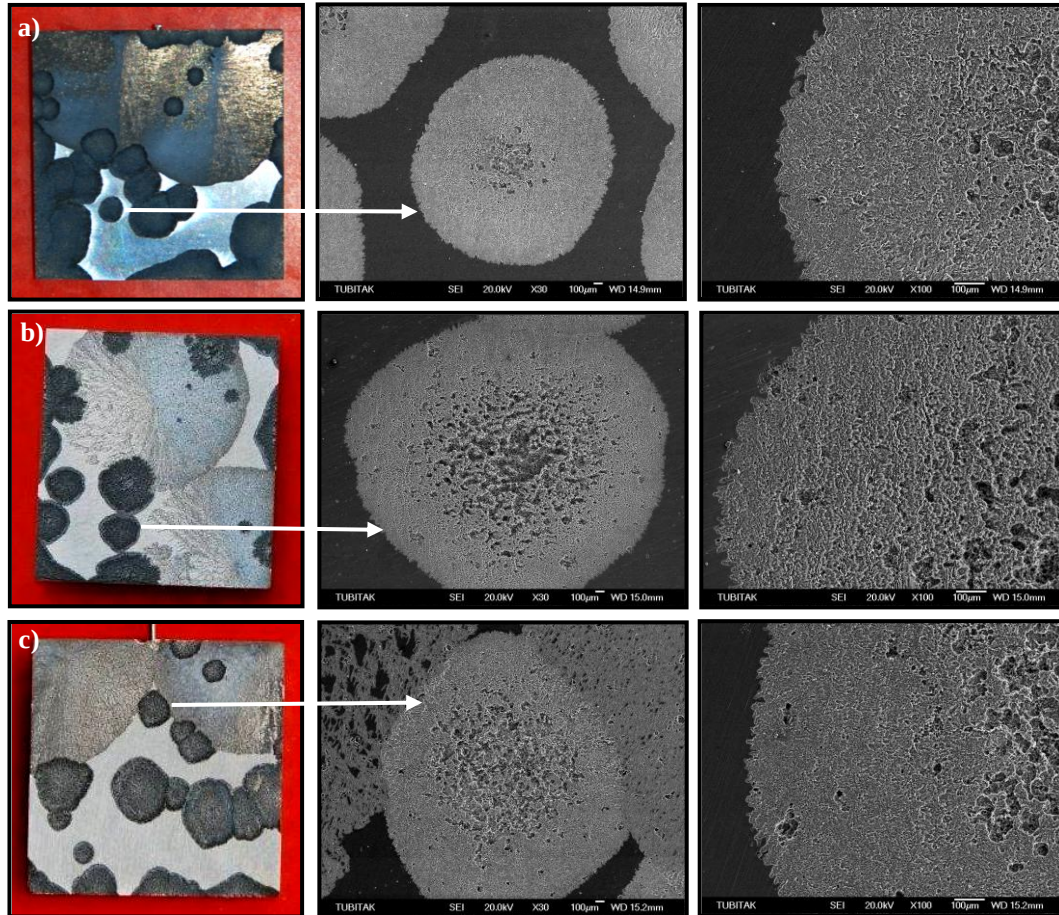
Şekil 6.43 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki çevrimsel polarizasyon eğrileri.

Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve oyuklanma potansiyeli (E_{oy}) değerleri çevrimsel polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir (Çizelge 6.3). İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon potansiyelleri arasında önemli bir fark bulunmadığı, segregasyonlu İMSD AZ31 levhanın oyuklanma potansiyelinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.3 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisinde elde edilen korozyon ve oyuklanma potansiyeli değerleri.

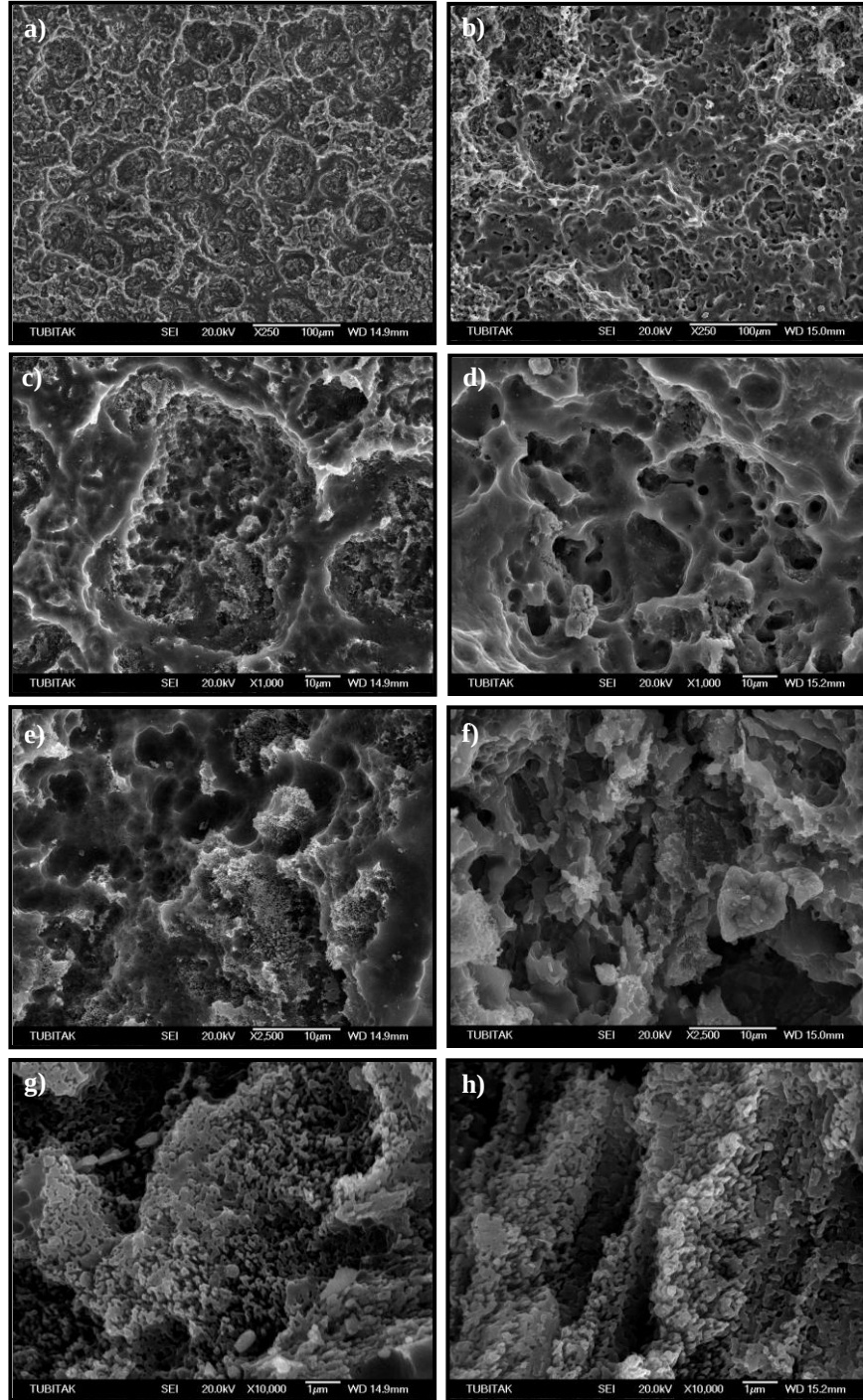
	E_{kor} (mV)	E_{oy} (mV)
Segregasyonsuz İMSD AZ31	-1950	-1650
Segregasyonlu İMSD AZ31	-1960	-1600
DSD AZ31	-1940	-1640

Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisinde çözünmesi sonucunda meydana gelen oyuklanma korozyonu bölgelerinin genel morfolojisini gösteren SEM görüntüleri Şekil 6.44'te verilmiştir. SEM görüntüleri, numunenin fotoğrafında ok ile belirtilen korozyon bölgelerini göstermektedir.



Şekil 6.44 : a) Segregasyonsuz İMSD, b) DSD ve c) segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu oluşan oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri.

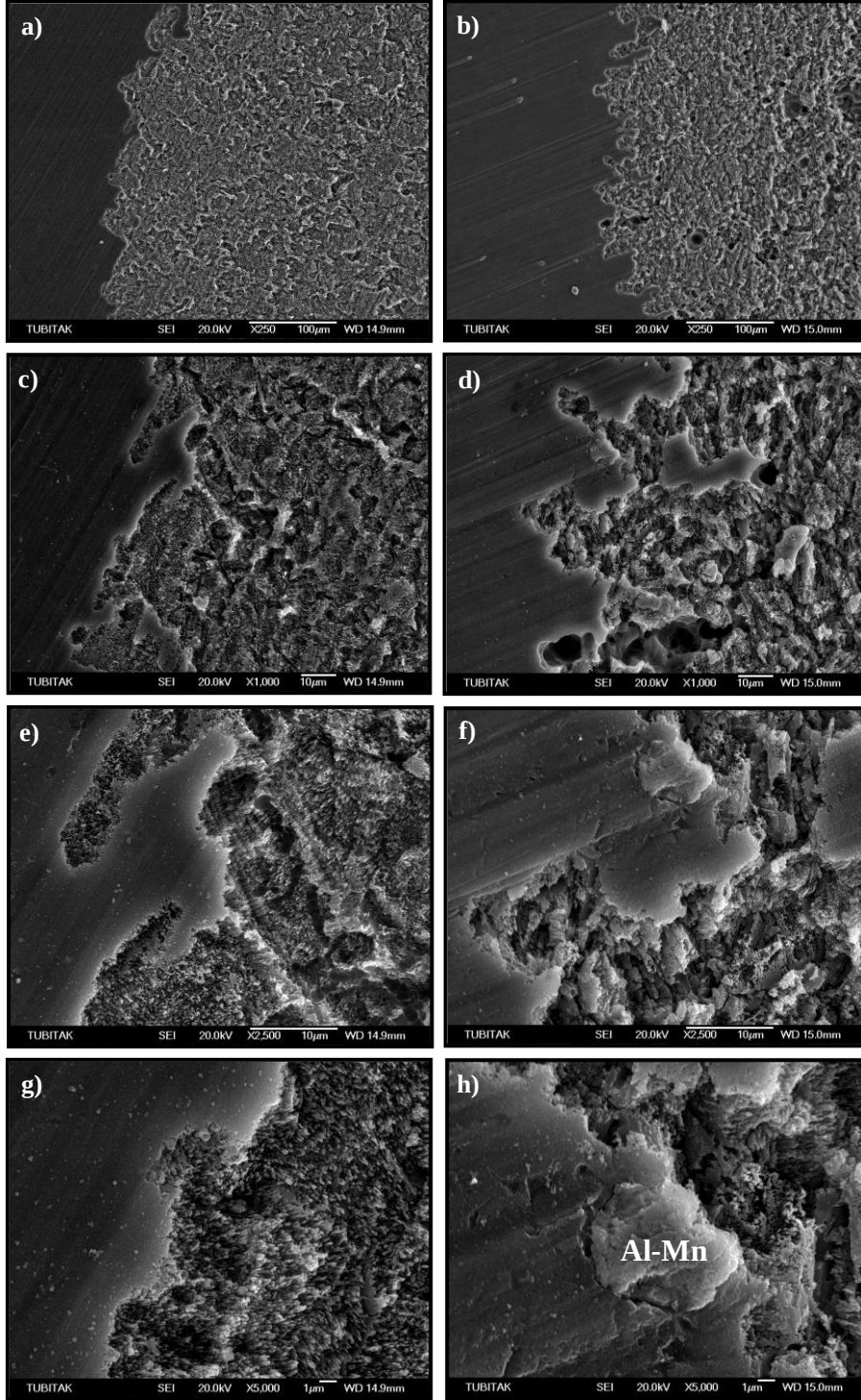
İMSD ve DSD AZ31 levhalarda korozyonun başladığı oyuklanma bölgelerinin orta kısımlarından alınan SEM görüntüleri Şekil 6.45'te verilmiştir.



Şekil 6.45 : a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhalarda meydana gelen oyuklanmaların orta bölgelerinin SEM görüntüleri (0,5 M NaCl çözeltisi).

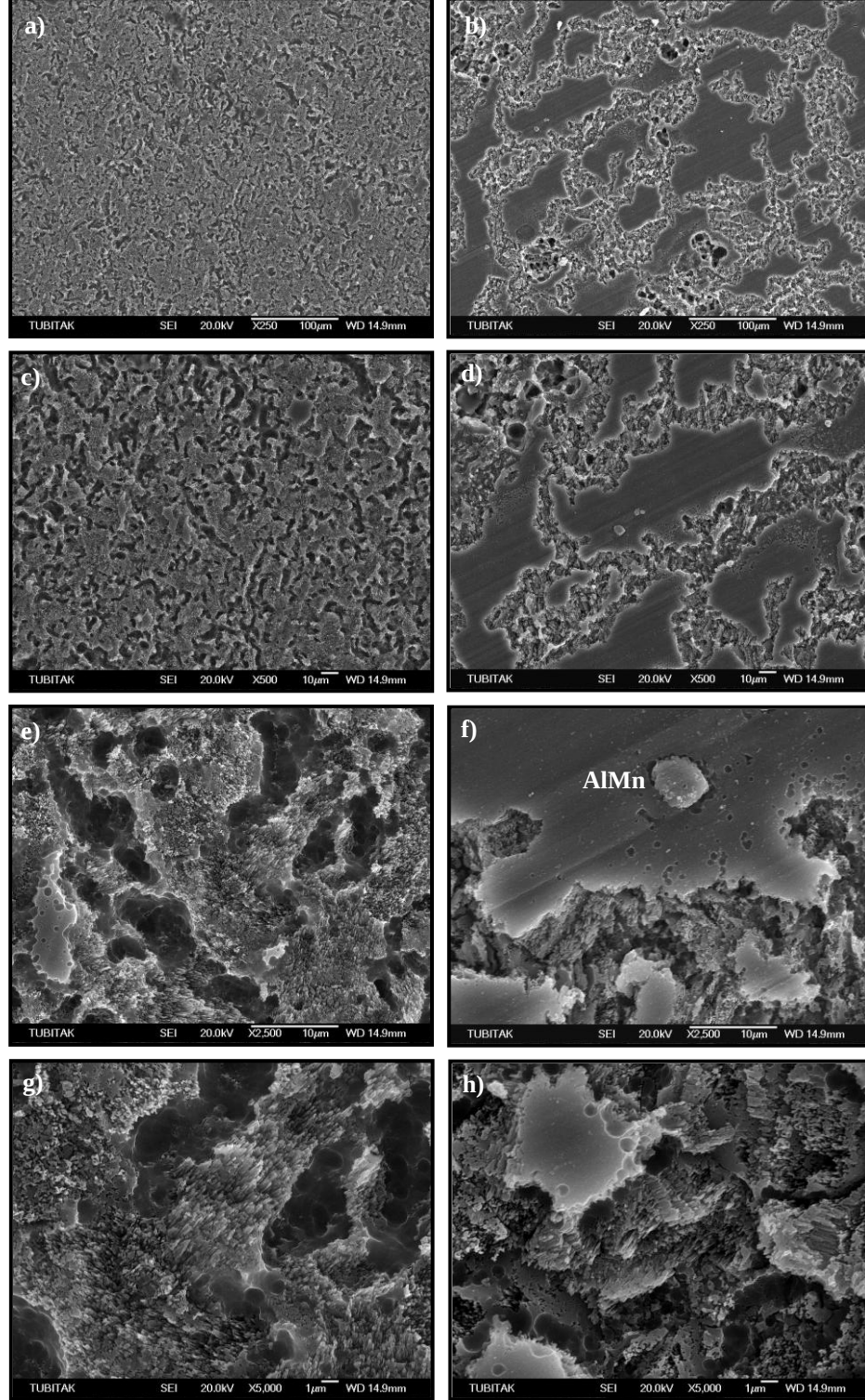
Segregasyonsuz İMSD ve DSD AZ31 levhaların oyuklanma bölgelerinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, DSD AZ31 levhada daha derin oyuklanmaların bulunduğunu göstermektedir (Şekil 6.46). Bunun nedeni, DSD AZ31

levhada bulunan Al-Mn intermetalik boyutlarının daha büyük olmasına bağılı olarak, elektrokimyasal korozyon testi sonucunda kopan Al-Mn intermetaliklerinin daha derin oyuklar meydana getirmesidir (Şekil 6.46b ve d). DSD AZ31 levhanın Şekil 6.46h'deki taramalı elektron mikroskobu görüntüsünde korozyonun, Al-Mn intermetalik fazının çevresinde oluştuğu görülmektedir.



Şekil 6.46 : a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhalarda meydana gelen oyuklanmaların SEM görüntüleri (0,5 M NaCl çözeltisi).

İMSD ve DSD AZ31 levhaların daha büyük alana yayılmış ikinci korozyon bölgelerinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile İMSD AZ31 levhanın daha fazla hasar gördüğü belirlenmiştir (Şekil 6.47).

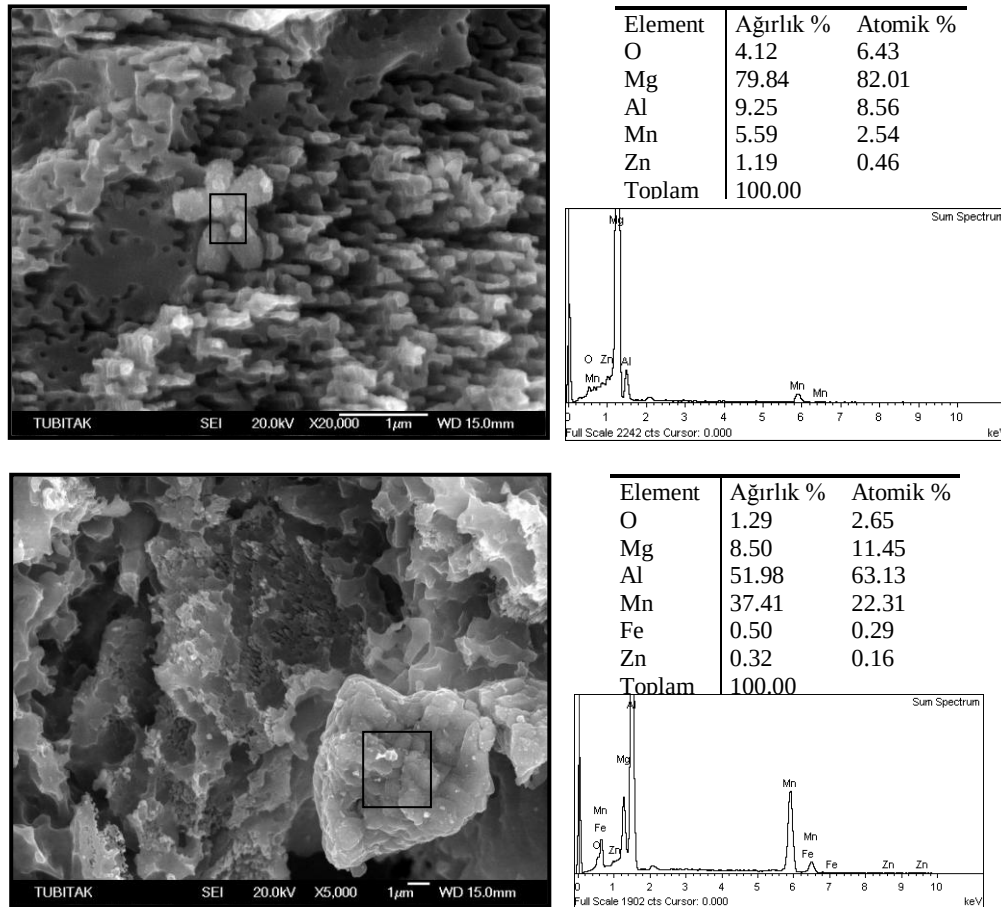


Şekil 6.47 : a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhalarda meydana gelen oyuklanma ve kurtçuk korozyonu bölgelerinin SEM görüntüleri.

Buna ek olarak, İMSD AZ31 levhada bulunan ikinci korozyon bölgelerinin oyuklanma korozyonu, DSD AZ31 levhadaki ikinci korozyon bölgelerinin ise kurtçuk korozyonu morfolojisine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin DSD AZ31 levhada bulunan büyük ve az miktardaki Al-Mn intermetaliklerine bağlı olarak, koruyucu oksit film miktarının daha fazla olması ve film altında kurtçuk korozyonunun ilerlemesi olduğu söylenebilmektedir. İMSD AZ31 levhada kurtçuk korozyonunun oluşmaması ise, yapısında küçük ve çok sayıda Al-Mn intermetaligi bulunması nedeniyle oyuklanma miktarının daha fazla olması ve koruyucu film miktarının azalması ile ilişkilendirilebilmektedir.

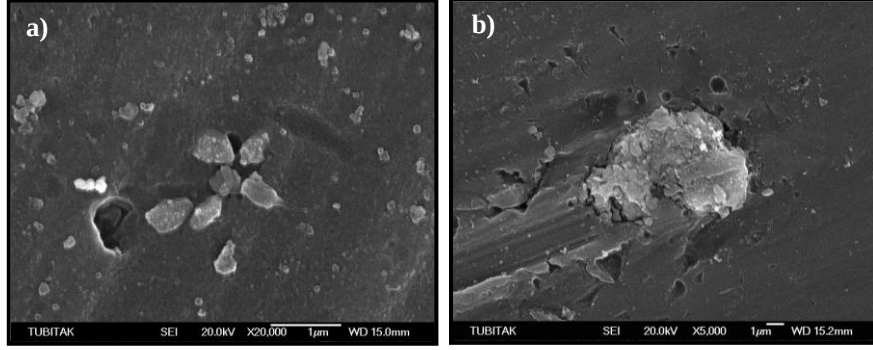
DSD AZ31 levhaya 0,5 M NaCl çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testi sonucunda Al-Mn intermetalik fazlarının çevresinde oyuklanmaların başladığı Şekil 6.47f'de görülmektedir.

İMSD ve DSD AZ31 levhaların oyuklanma korozyonu bölgelerinde bulunan Al-Mn partiküllerinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları Şekil 6.48'de verilmiştir.



Şekil 6.48 : İMSD ve DSD AZ31 levhanın oyuklanma bölgelerinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.

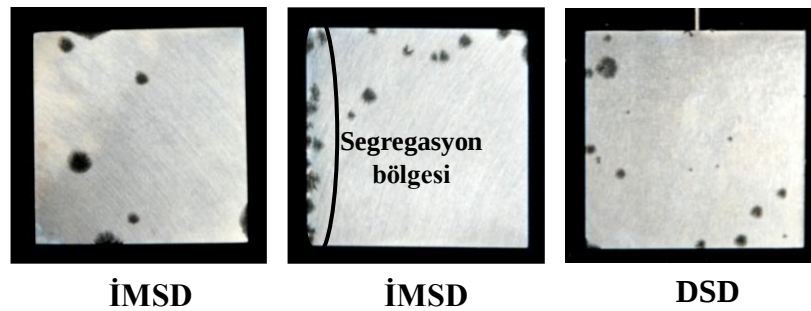
İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında hasar bulunmayan magnezyum matrinden alınmış SEM görüntülerinde, çözünmenin ve oyuklanmanın mikrogalvanik etki nedeniyle Al-Mn intermetalik fazlarının çevresindeki matris bölgesinde başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.49).



Şekil 6.49 : a) İMSD ve b) DSD AZ31 levhalarda bulunan Al-Mn intermetalikleri.

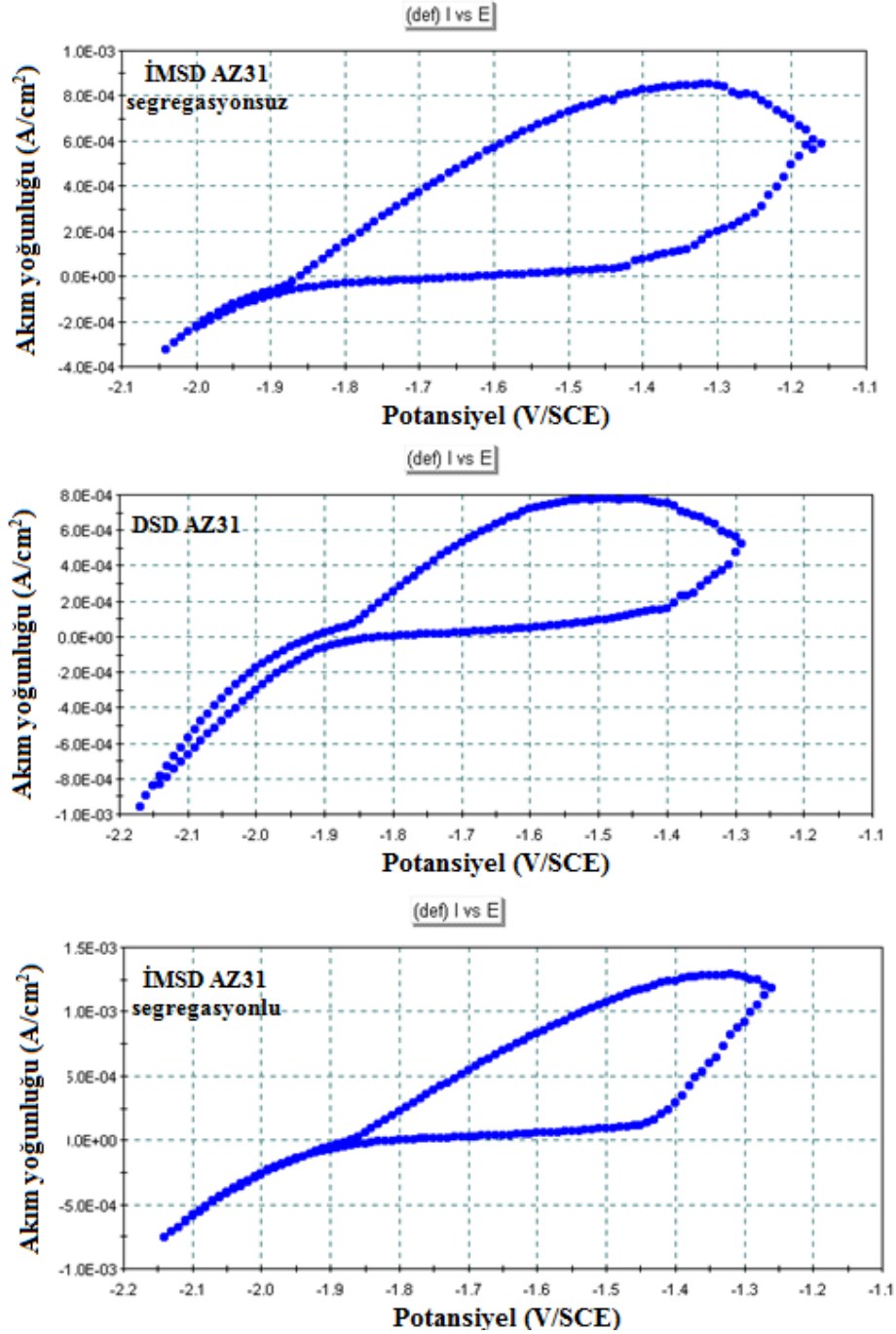
6.5.2.2 Düşük konsantrasyonlu NaCl çözeltisi

0,5 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda, çözeltinin oldukça agresif olması nedeniyle İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon davranışları açısından farklılıkları ortaya çıkmamıştır. Bu nedenle segregasyonsuz İMSD, segregasyonlu İMSD ve DSD AZ31 levhalara daha düşük konsantrasyondaki 0,01 M NaCl çözeltisinde de elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmıştır. Korozyon testleri sonucunda İMSD (segregasyonsuz ve segregasyonlu) ve DSD AZ31 levhaların yüzeyinde meydana gelen oyuklanmaları gösteren fotoğraflar Şekil 6.50’de görülmektedir. Segregasyonlu İMSD levhanın yüzeyinde oluşan oyuklanmaların, segregasyon bölgesinin çevresinde yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. En fazla oyuklanma korozyonunun segregasyonlu İMSD AZ31 levhada, en az oyuklanmanın ise İMSD AZ31 levhada olduğu görülmektedir.



Şekil 6.50 : İMSD (segregasyonsuz ve segregasyonlu) ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında çekilen fotoğraflar.

Segregasyonsuz İMSD, DSD AZ31 ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki çevrimsel polarizasyon eğrileri Şekil 6.51’de verilmiştir.



Şekil 6.51 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki çevrimsel polarizasyon eğrileri.

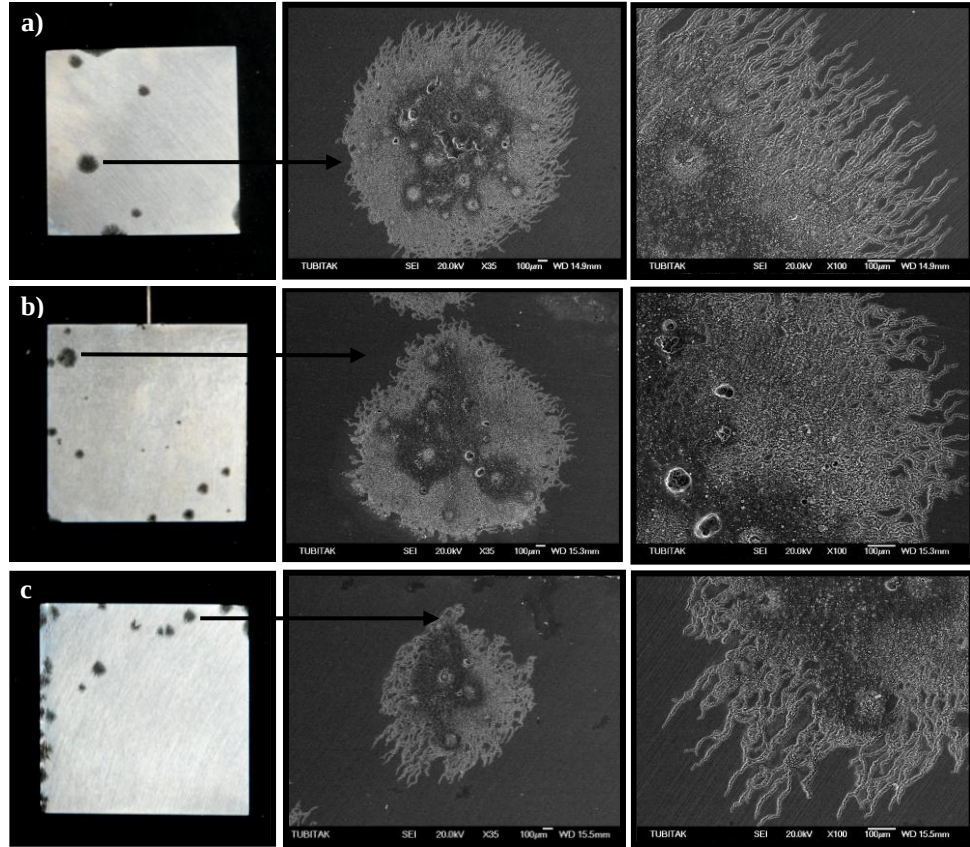
Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların korozyon ve oyuklanma potansiyeli değerleri çevrimsel polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. DSD AZ31 levhanın korozyon potansiyelinin en düşük, oyuklanma potansiyelinin ise en yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 6.4). Segregasyonsuz İMSD AZ31

levha en yüksek korozyon potansiyeli değerine, segregasyonlu İMSD AZ31 levha ise en düşük oyuklanma potansiyeli değerine sahiptir.

Çizelge 6.4 : İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisinde elde edilen korozyon ve oyuklanma potansiyeli değerleri.

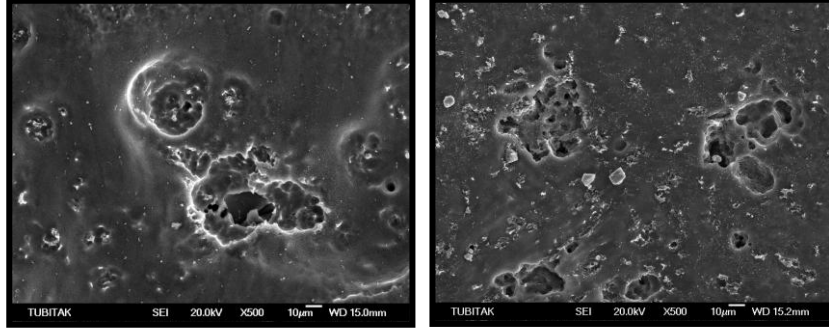
	E_{kor} (mV)	E_{oy} (mV)
Segregasyonsuz İMSD AZ31	-1660	-1420
Segregasyonlu İMSD AZ31	-1800	-1440
DSD AZ31	-1820	-1400

Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisinde çözünmesi sonucunda meydana gelen oyuklanma ve kurtçuk korozyonu bölgelerinin genel morfolojisini gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.52’de verilmiştir. SEM görüntüleri, numunenin fotoğrafında ok ile belirtilen korozyon bölgelerini göstermektedir.



Şekil 6.52 : a) Segregasyonsuz İMSD, b) DSD ve c) segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu oluşan oyuklanma ve kurtçuk korozyonu bölgelerinin SEM görüntüleri.

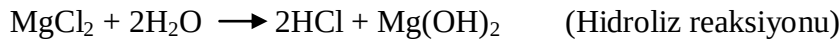
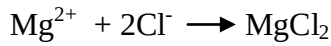
İMSD ve DSD AZ31 levhalarda oluşan oyuklanma bölgelerinin orta kısımlarından alınan SEM görüntüleri Şekil 6.53'te verilmiştir.



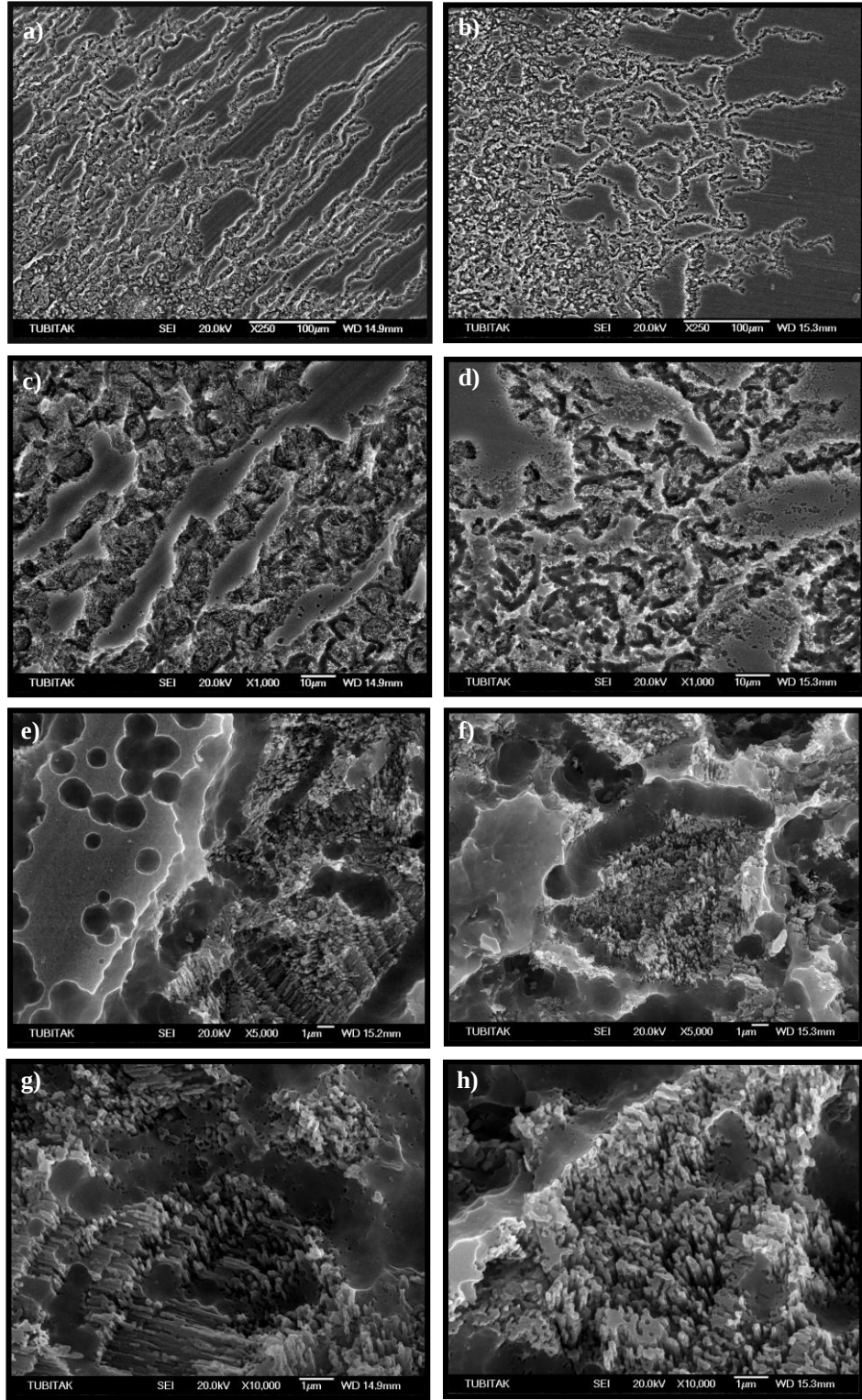
Şekil 6.53 : a) İMSD ve b) DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu meydana gelen oyukların SEM görüntüleri.

Segregasyonsuz İMSD ve DSD AZ31 levhaların oyuklanma ve kurtçuk korozyonu bölgelerinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, İMSD AZ31 levhada meydana gelen kurtçuk korozyonu iplikçiklerinin daha uzun ve miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir (Şekil 6.54).

Segregasyonsuz İMSD, DSD ve segregasyonlu İMSD AZ31 levhalarda bulunan Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde mikrogalvanik etki nedeniyle oyuklar oluşmaktadır. Çözünmüş katyonların oyuk içerisindeki klorür iyonlarını çekmesi sonucunda, hidroliz ile hidroksit ve asit oluşumuna neden olan magnezyum klorür ($MgCl_2$) meydana gelmektedir.

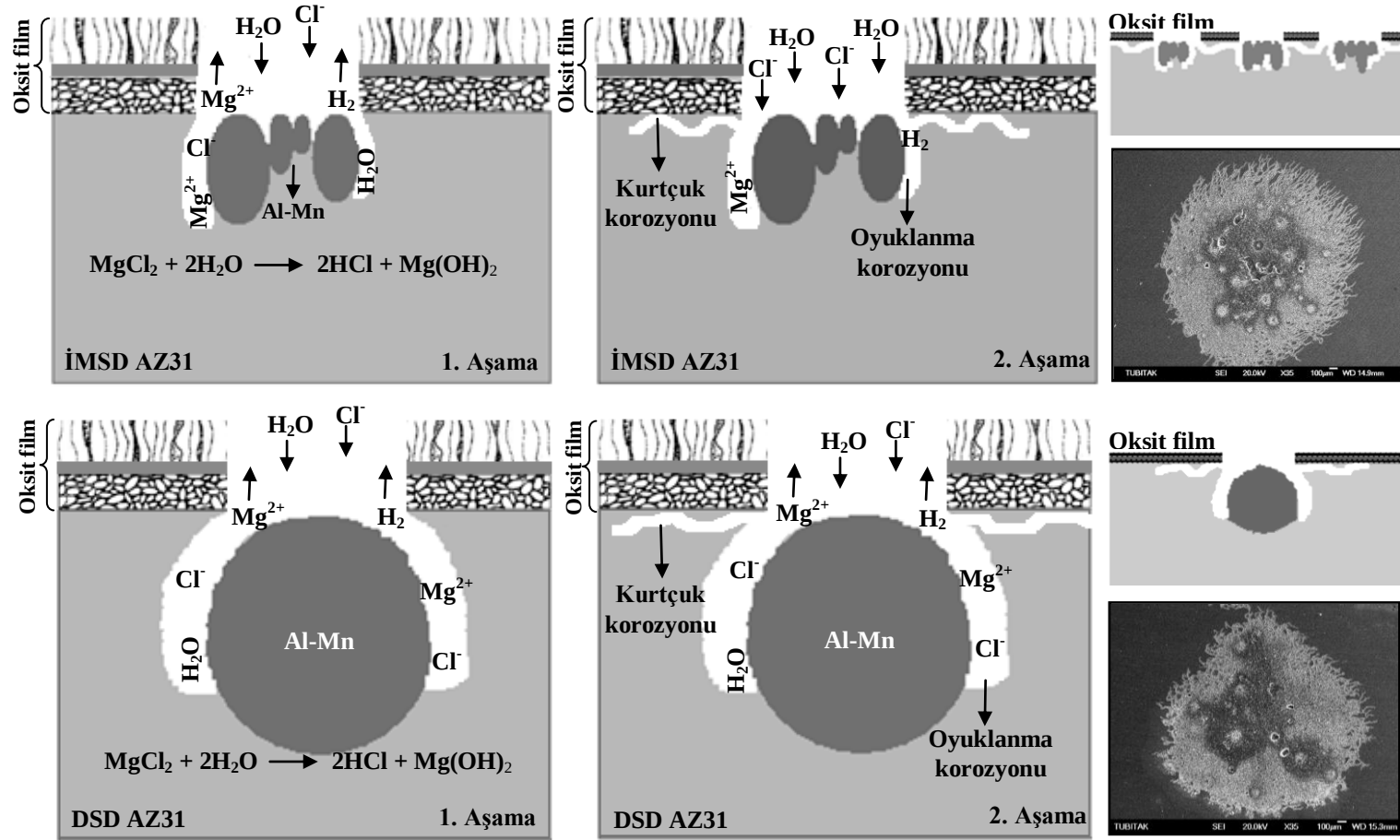


Magnezyum klorürün hidrolizi, oluşan agresif hidroklorik asit (HCl) sebebiyle oyukların içerisindeki çözeltinin pH değerinin düşmesine neden olmaktadır. Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde oluşan oyuklardan oksit tabakasının altına nüfuz eden bu asidik karakterdeki çözelti ilerleyerek, numunelerde kurtçuk korozyonunun oluşmasına sebep olmaktadır.



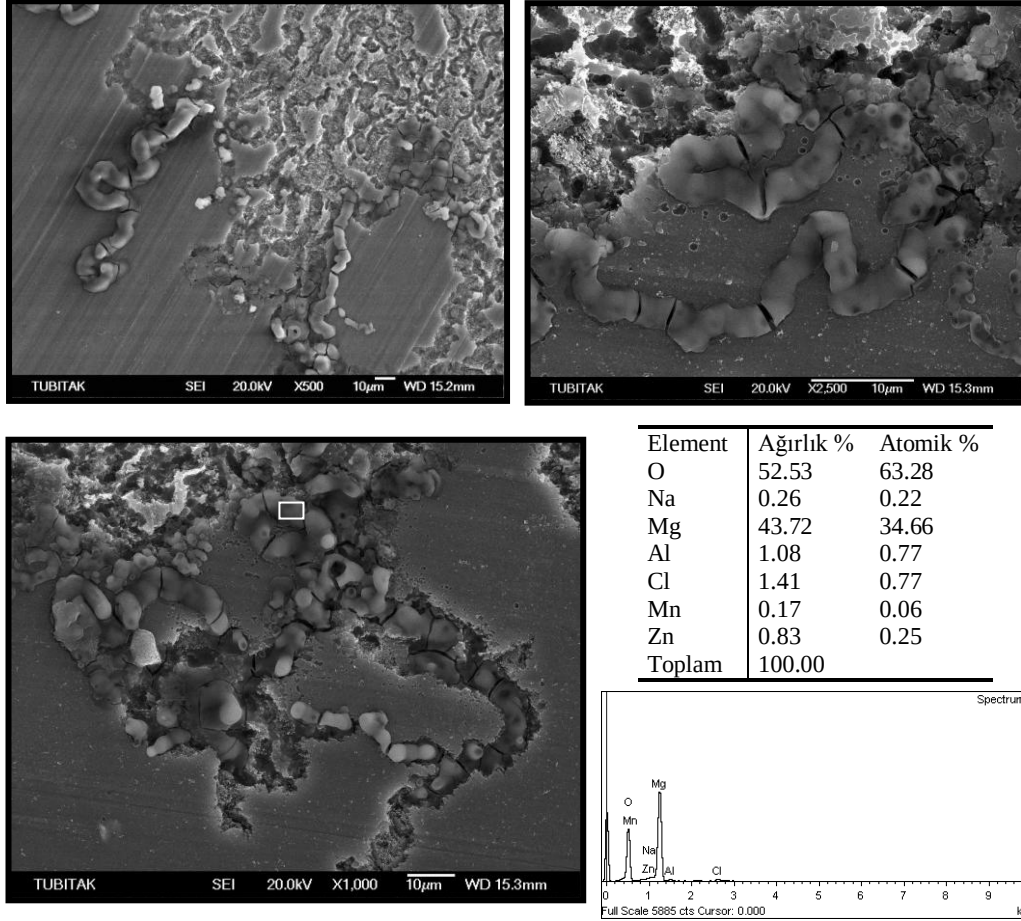
Şekil 6.54 : a,c,e,g) İMSD ve b,d,f,h) DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu meydana gelen kurtçuk korozyonu ve oyuklanma bölgelerinin SEM görüntüleri.

İMSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin boyutunun çok ufak ve miktarının fazla olması sebebiyle, alaşımda çok sayıda oyuk meydana gelmektedir. Bu oyuklarda bulunan asidik karakterdeki çözeltinin, oksit filmin altına penetrasyonu sonucunda İMSD AZ31 levhada daha uzun ve fazla sayıda kurtçuk korozyonu iplikçığı ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.54a). DSD AZ31 levhada olduğu gibi, malzeme yapısında az sayıda Al-Mn intermetalik fazı bulunduğu ise, mikrogalvanik etki sebebiyle matris bölgesinde oluşan oyuk miktarı azalmaktadır. Buna bağlı olarak da, çözeltinin DSD AZ31 yüzeyinde meydana gelen oksit filmin altına nüfuz edebileceği bölge sayısı azalarak, kurtçuk korozyonu iplikçikleri kısa ve az miktarda olmaktadır (Şekil 6.54b). İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki oyuklanma ve kurtçuk korozyonu mekanizması şematik olarak Şekil 6.55'te görülmektedir. Her iki levhada birinci aşama Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde oluşan oyuklara NaCl çözeltisinin penetrasyonunu, ikinci aşama ise oyuk içerisinde oluşan HCl nedeniyle asidik özellik kazanan çözeltinin gözenekli koruyucu film altına nüfuz etmesi sonucunda ilerleyen kurtçuk korozyonunu göstermektedir.



Şekil 6.55 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyon mekanizması.

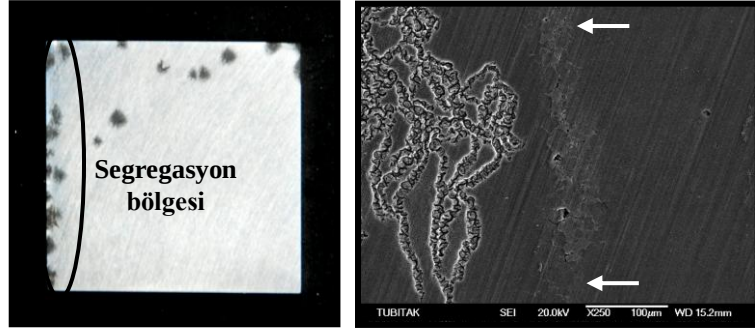
İMSD ve DSD AZ31 levhalarda kurtçuk korozyonu iplikçiklerinin üzerinde oluşan magnezyum oksit tabakasının SEM görüntüleri ve EDS elementel analiz sonuçları Şekil 6.56’da verilmiştir.



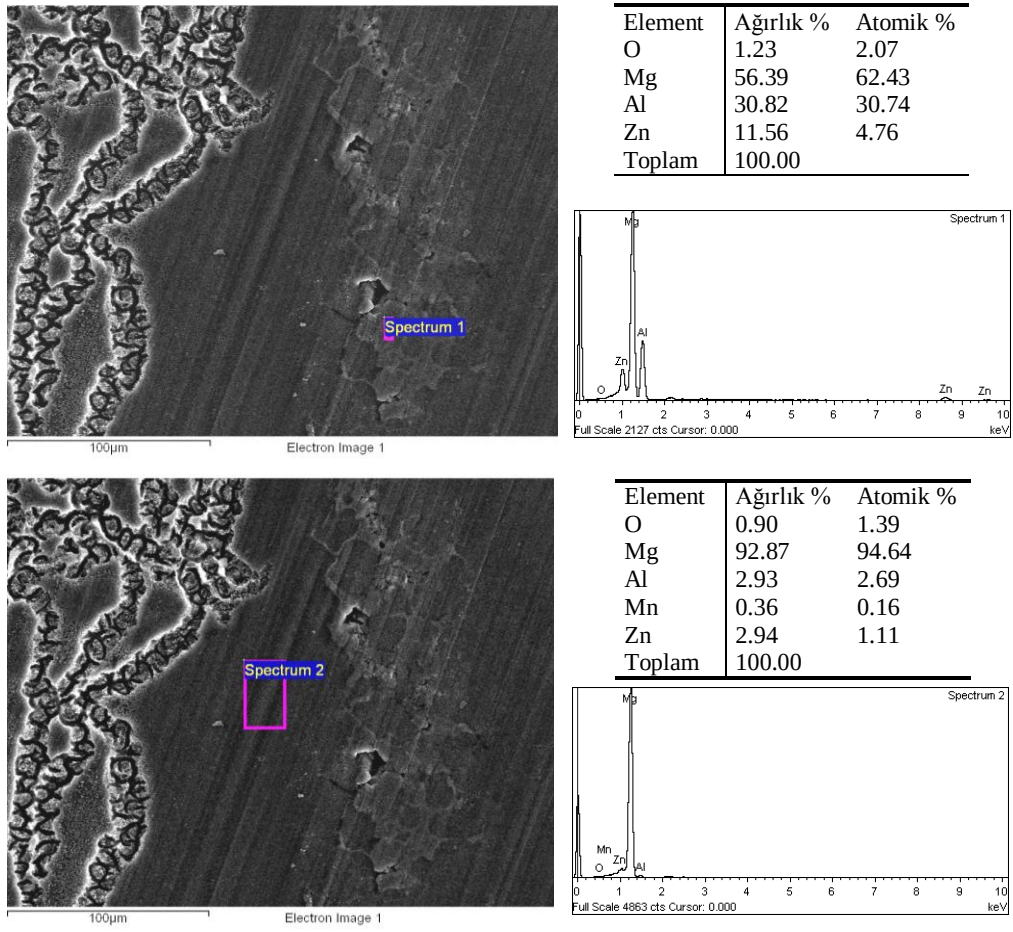
Şekil 6.56 : AZ31 levhalarda oluşan magnezyum oksit tabakasının SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları.

Segregasyonlu İMSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucunda segregasyon bölgesinin çevresinde yoğunlaşan oyuklanmalar Şekil 6.57’deki fotoğrafta ve SEM görüntülerinde görülmektedir. Segregasyonun başlangıç ve bitiş noktası oklar ile gösterilmiştir.

İMSD AZ31 levhanın 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında segregasyon bölgesinin ve kurtçuk korozyonunun meydana geldiği matrisin SEM görüntüsü, EDS analizi sonuçları Şekil 6.58’de verilmiştir. Segregasyonun alüminyum ve çinko bakımından zengin olduğu tespit edilmiştir.

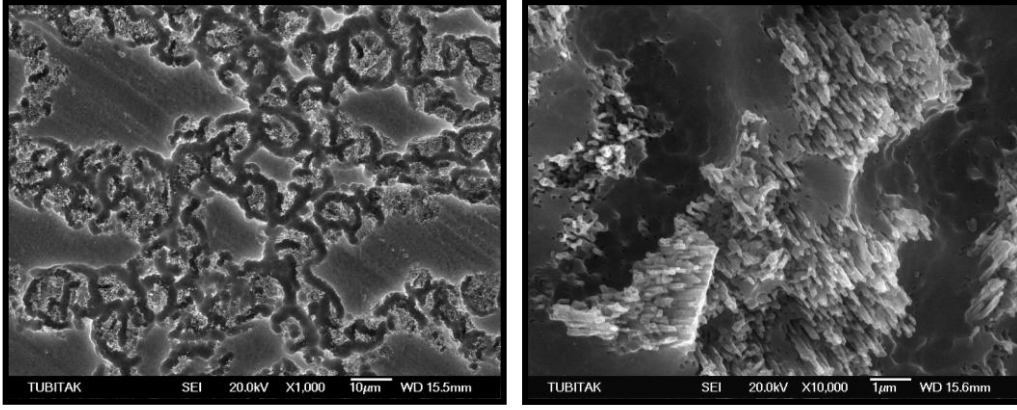


Şekil 6.57 : İMSD AZ31 levhada bulunan segregasyon bölgesinin 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında çekilmiş fotoğrafı ve SEM görüntüsü.



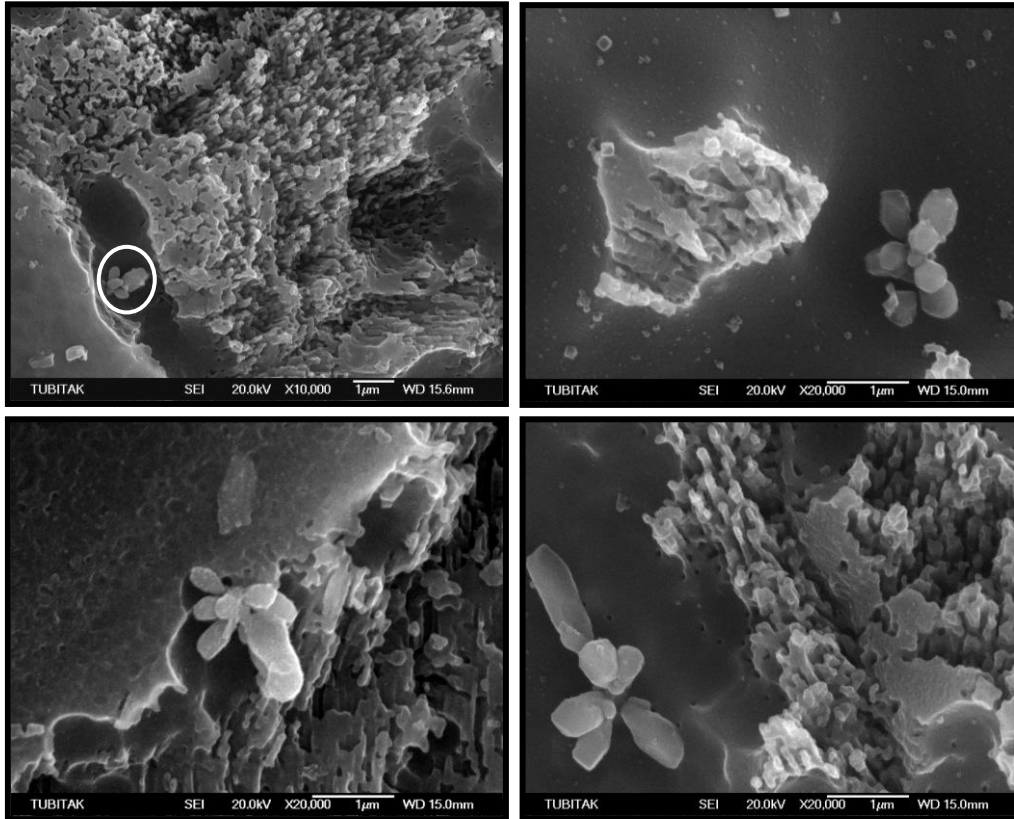
Şekil 6.58 : İMSD AZ31 levhada bulunan segregasyon bölgesinin 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında alınmış SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları.

Oyuklanma ve kurtçuk korozyonu bölgelerinden alınan daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.59’da görülmektedir.



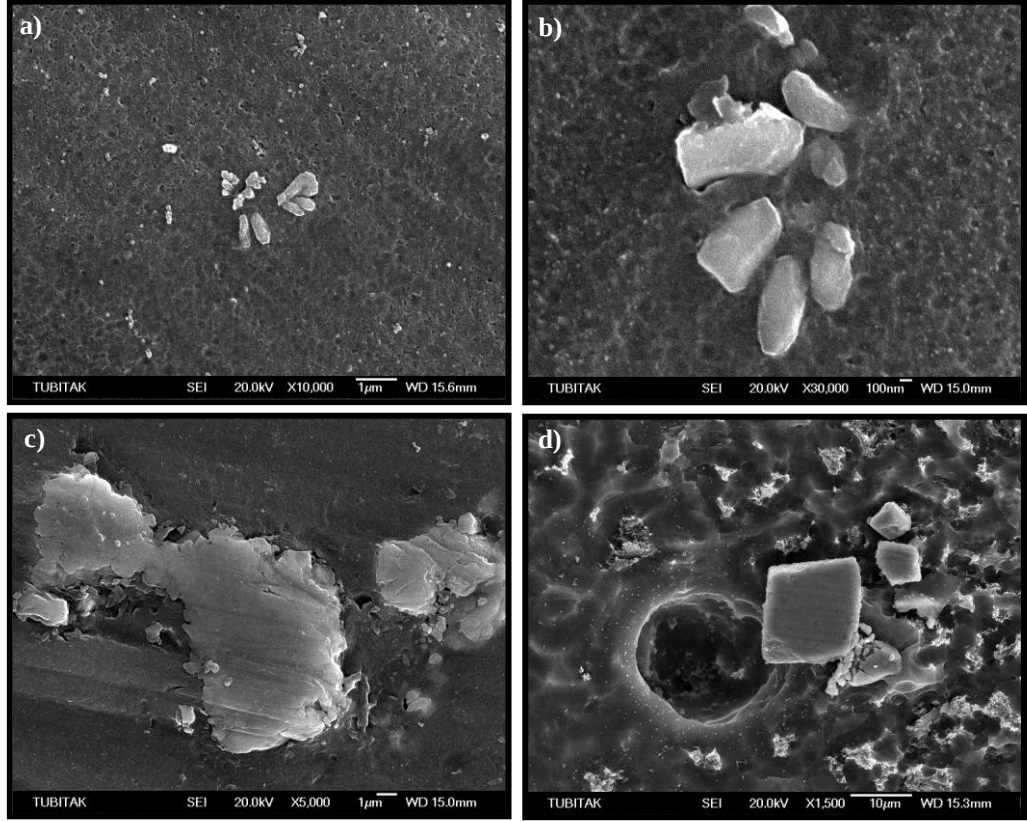
Şekil 6.59 : Segregasyonlu İMSD AZ31 levhanın 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında oyuklanma bölgelerinden alınan SEM görüntüleri.

İMSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin, levhanın 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında alınmış SEM görüntüleri Şekil 6.60'da verilmiştir. SEM görüntüleri oyuklanma bölgelerinde yığın halinde bulunan Al-Mn intermetaliklerini göstermektedir.



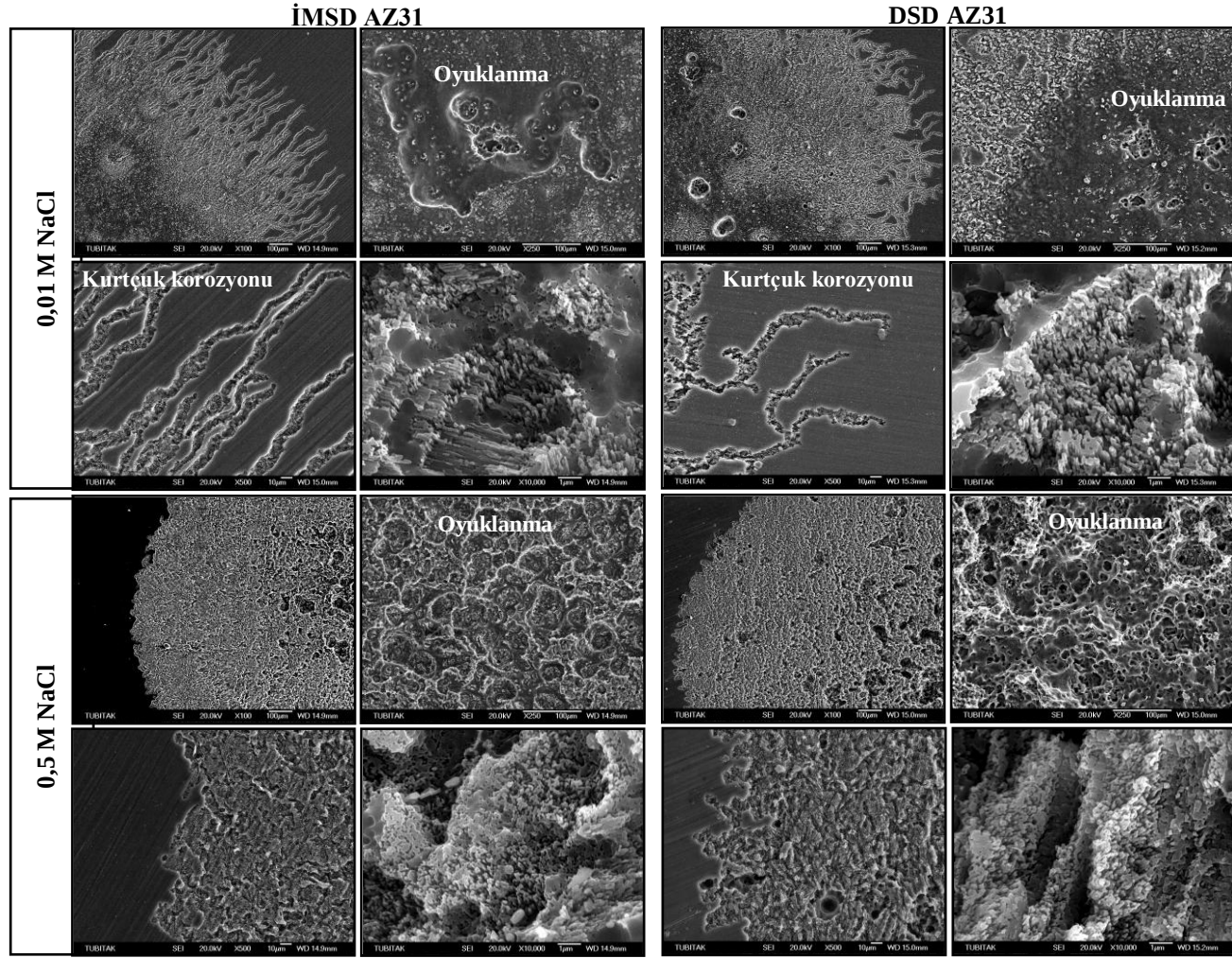
Şekil 6.60 : İMSD AZ31 levhanın 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında oyuklanma bölgelerinde bulunan Al-Mn intermetalikleri.

İMSD ve DSD AZ31 levhalarda bulunan Al-Mn intermetaliklerinin, levhanın 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında alınmış SEM görüntülerinde Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde çözünmelerin olduğu ve Al-Mn intermetalik fazlarının koparak oyuklanmaları meydana getirdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.61).



Şekil 6.61 : a,b) İMSD ve c,d) DSD AZ31 levhaların 0,01 M NaCl çözeltisindeki korozyonu sonrasında matrisin ve Al-Mn intermetaliklerinin SEM görüntüleri.

İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M ve 0,5 M NaCl çözeltisindeki elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda oluşan korozyon morfolojileri karşılaştırılmıştır (Şekil 6.62). AZ31 levhalara 0,01 M NaCl çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal testler sonucunda, her iki numunedeki korozyon morfojisinin orta kısımda yer alan oyuklanmaların çevresinde gelişen kurtçuk korozyonu şeklinde olduğu görülmektedir. 0,5 M NaCl çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal testler sonrasında ise, orta kısımdaki oyuklanmaların derinliğinin ve miktarının arttığı, oyuklanmaların çevresinden gelişen kurtçuk korozyonunun ise yerini oyuklanma korozyonuna bıraktığı gözlemlenmektedir.



Şekil 6.62 : İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,01 M ve 0,5 M NaCl çözeltilerindeki korozyon testleri sonrasında oluşan korozyon morfolojileri.

Segregasyonsuz İMSD, segregasyonlu İMSD ve DSD AZ31 levhalara Na₂SO₄ ve NaCl çözeltilerinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda, levhalarda bulunan Al-Mn intermetalliği miktarının, dağılımının ve boyutunun levhaların korozyon davranışları üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Al-Mn intermetaliklerinin magnezyum matrise göre daha katodik olması sebebiyle oluşan mikrogalvanik etki, Al-Mn intermetaliklerinin çevresindeki matris bölgesinde oyuklanma korozyonunun meydana gelmesine neden olmaktadır. Buna ek olarak, DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetaliklerinin İMSD AZ31 levhadaki Al-Mn intermetalik fazlarına oranla daha büyük olması nedeniyle, bu partiküllerin matristen kopması sonucunda daha derin oyuklar oluşmaktadır.

0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda, İMSD ve DSD AZ31 levhalar arasında korozyon potansiyelleri açısından önemli bir fark bulunmadığı, DSD AZ31 levhanın ise en yüksek korozyon hızına ve katodik Tafel eğimine sahip olduğu belirlenmiştir. DSD AZ31 levhanın korozyon hızının yüksek olmasının sebebi, Al-Mn intermetaliklerinin büyük olmaları ve matrise daha derin şekilde nüfuz etmeleri nedeniyle, katodik etkilerinin daha uzun sürmesi şeklinde açıklanabilmektedir. Buna ek olarak, segregasyonsuz İMSD AZ31 levhanın korozyon akım yoğunluğu değerinin ise en düşük olduğu tespit edilmiştir. İMSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn intermetalliği dağılımının homojen ve boyutlarının ufak olması nedeniyle 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki çözünme davranışının DSD AZ31 levha ile karşılaştırıldığında daha homojen olduğu gözlemlenmiştir.

0,5 M NaCl çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testlerinde çözeltinin çok agresif olması nedeniyle numunelerde oluşan hasarın fazla olmasına bağlı olarak, İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon davranışları arasındaki farklılıklar gözlemlenememiştir. İMSD ve DSD AZ31 levha arasındaki tek fark, DSD AZ31 levhada oyuklanma korozyonuna ek olarak kurtçuk korozyonunun da oluşmasıdır. Bunun nedeni, DSD AZ31 levhada birbirine uzak olan büyük ve az miktardaki Al-Mn intermetaliklerine bağlı olarak numune yüzeyindeki koruyucu film miktarının daha fazla olmasıdır. İMSD AZ31 levhada kurtçuk korozyonunun oluşmamasının sebebi ise, yapısındaki birbirine yakın, ufak ve çok sayıdaki Al-Mn intermetalığının oyuklanma sayısını arttırması nedeniyle koruyucu film miktarının azalmasıdır.

0,01 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda DSD AZ31 levhanın korozyon potansiyelinin en düşük, oyuklanma potansiyelinin ise en yüksek olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, segregasyonsuz İMSD AZ31 levhanın korozyon potansiyeli değerinin en yüksek olduğu görülmüştür.

Segregasyonsuz İMSD, segregasyonlu İMSD ve DSD AZ31 levhalara 0,01 M NaCl çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testleri sonrasında, numunelerde oyuklanma korozyonunun ve $MgCl_2$ 'nin hidrolizi sonucunda oluşan HCl'ye bağlı olarak asidik özelliği artan çözeltinin bu oyuklardan koruyucu film altına penetrasyonu sonucunda kurtçuk korozyonunun olduğu görülmüştür. İMSD ve DSD AZ31 levhalarda meydana gelen kurtçuk korozyonu iplikçiklerinin boyutunun ve sayısının, numunelerde bulunan Al-Mn intermetalik dağılımına, boyutuna ve miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği gözlemlenmiştir.

Literatürde AZ31 alaşımının Na_2SO_4 çözeltilerindeki korozyon davranışı ile ilgili çok az çalışma bulunmaktadır. Magnezyum alaşımlarının korozyonu ile ilgili literatürde bulunan çoğu çalışmanın, Cl^- iyonlarının magnezyumun korozyon davranışı üzerindeki etkisi üzerine olduğu görülmektedir. İMSD yöntemi ile üretilen AZ31 alaşımı levhaların Na_2SO_4 ve NaCl çözeltilerindeki korozyon özellikleri konusunda ise literatürde henüz çalışma bulunmamaktadır. Literatürdeki çalışmaların, magnezyum alaşımlarının Na_2SO_4 çözeltisindeki korozyon direncinin NaCl çözeltisi ile kıyaslandığında daha iyi olması açısından bu çalışma ile benzerlik gösterdiği görülmüştür [84,96]. Magnezyum alaşımlarının NaCl çözeltisindeki korozyon özellikleri ile ilgili literatürde bulunan çalışma sonuçlarının, meydana gelen korozyon türü (oyuklanma ve kurtçuk korozyonu) ve intermetaliklerin, magnezyum alaşımlarının korozyon davranışları üzerinde etkili olması bakımından da benzerlik gösterdiği belirlenmiştir [84,94,95,102-104,107,108].

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, ikiz merdaneli sürekli döküm ve direkt soğutmalı döküm yöntemleri ile üretilen magnezyum AZ31 alaşımı levhaların korozyon davranışlarının kıyaslandığı ilk çalışma olma özelliğine sahiptir. Bu çalışmada, farklı üretim yöntemleri kullanılarak üretilmiş magnezyum AZ31 alaşımı levhaların mikroyapısal ve korozyon özellikleri arasındaki ilişki vurgulanmıştır.

İkiz merdaneli sürekli döküm (İMSD) ve direkt soğutmalı döküm (DSD) yöntemleri ile üretilerek haddeleme işlemi ile 2 mm kalınlığında elde edilen magnezyum AZ31 alaşımı levhalara uygulanan optik emisyon spektroskopisi çalışmaları sonucunda, levhaların kimyasal bileşimi belirlenmiştir. DSD AZ31 levhada bulunan alüminyum, çinko ve mangan miktarının daha fazla, demir miktarının ise daha az olduğu tespit edilmiştir.

İMSD ve DSD AZ31 levhalara uygulanan karakterizasyon işlemleri sonucunda, magnezyum levhaların üretim yöntemlerinin farklı olmasına bağlı olarak mikroyapısal açıdan da farklılık gösterdikleri belirlenmiştir. İMSD ve DSD AZ31 levhalar arasında tane boyutu açısından önemli bir fark bulunmadığı, İMSD AZ31 levhadaki tane boyutu dağılımının daha homojen olduğu ve DSD AZ31 levhada bulunan ikizlenme miktarının ise daha fazla olduğu görülmüştür.

Mikroyapısal çalışmalar sonucunda, İMSD ve DSD AZ31 levhalarda bulunan Al-Mn intermetaliklerinin morfoloji, boyut, dağılım ve miktar bakımından değişim gösterdiği görülmüştür. İMSD AZ31 levhanın yapısında yığınlar halinde bulunan Al-Mn intermetaliklerinin çok sayıda ve ufak olduğu, bu intermetalik fazların levha yapısındaki dağılımının homojen olduğu gözlemlenmiştir. DSD AZ31 levha yapısındaki Al-Mn intermetaliklerinin ise daha az sayıda ve büyük olduğu, bu intermetaliklerin DSD AZ31 levha yapısında heterojen şekilde dağıldıkları görülmüştür. Her iki levhada da, bazı Al-Mn partiküllerinin düşük miktarda demir içerdiği belirlenmiştir. Buna ek olarak, İMSD AZ31 levhanın yapısında Al-Zn ve Al-Mn olmak üzere farklı morfolojiye sahip segregasyon bölgelerinin bulunduğu, DSD AZ31 levhanın ise segregasyon içermediği tespit edilmiştir.

İMSD ve DSD AZ31 levhalara ASTM B117 standardına göre 10 gün süre ile uygulanan tuz püskürtme testi sonucunda, test ortamının oldukça agresif olması nedeniyle magnezyum levhalar arasında korozyon özellikleri açısından önemli bir fark bulunmadığı görülmüştür. Magnezyum levhaların yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin ise, İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon davranışları üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, magnezyum matris ile daha katodik olan Al-Mn intermetalikleri arasında gerçekleşen mikrogalvanik etki nedeniyle, matrisin çözünmesi sonucunda Al-Mn partiküllerinin koparak oyukları meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Tuz püskürtme testi sonrasında, İMSD AZ31 levhada bulunan segregasyonun çevresindeki matris bölgesinde korozyon olduğu, segregasyonun ise korozyona uğramadığı görülmüştür. Buna ek olarak, tuz püskürtme testi sonrasında İMSD AZ31 levhanın ağırlık kaybı yöntemine göre hesaplanan korozyon hızının $0,060 \text{ mg/cm}^2\text{gün}$, DSD AZ31 levhanın korozyon hızının ise $0,040 \text{ mg/cm}^2\text{gün}$ olduğu belirlenmiştir.

İMSD ve DSD AZ31 levhalara Na_2SO_4 ve NaCl çözeltilerinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda, levhaların yapısında bulunan Al-Mn intermetalik boyutunun, miktarının ve dağılımının levhaların korozyon davranışları ve morfolojileri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

$0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda, İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon potansiyelleri arasında önemli bir fark bulunmadığı görülmüştür. DSD AZ31 levhanın korozyon hızının ve katodik Tafel eğimi değerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Segregasyonsuz İMSD AZ31 levhanın korozyon hızının ise en düşük olduğu tespit edilmiştir. DSD AZ31 levhanın $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisindeki korozyon hızının daha yüksek olması, yapısında bulunan Al-Mn intermetaliklerinin büyük olmaları ve matrise daha fazla nüfuz etmeleri nedeniyle, oluşan mikrogalvanik hücreler içindeki katodik etkilerinin daha uzun sürmesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn partiküllerinin matristen düşmesi sonucu meydana gelen oyuklar daha derin ve büyük olmaktadır. İMSD AZ31 levhanın yapısında daha küçük boyutta Al-Mn intermetaliklerinin bulunması sebebiyle ise, bu intermetalik fazlarının çevresindeki matris bölgesinin çözünmesi ve intermetaliklerin matristen düşmesi daha kolay gerçekleşmektedir. Al-Mn intermetalik fazlarının ufak olmasına bağlı olarak katodik etkilerinin daha kısa sürmesi, matriste daha sık ve küçük oyukların meydana

gelmesini sağlamaktadır. Buna ek olarak, İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisindeki çözünme davranışları karşılaştırıldığında, İMSD AZ31'deki Al-Mn intermetalliği boyutunun ufak, dağılımının ise homojen olması nedeniyle çözünme davranışının da daha homojen olduğu gözlemlenmiştir. Bu ortamda homojen korozyona uğraması beklenen alaşımlarda, intermetalikler ve matris arasında oluşan mikrogalvanik hücrelerin korozyonun yer yer bölgesel hale gelmesine neden olduğu da tespit edilmiştir.

0,5 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda İMSD ve DSD AZ31 levhaların korozyon potansiyelleri arasında önemli bir fark bulunmadığı, segregasyonlu İMSD AZ31 levhanın oyuklanma potansiyelinin ise daha pozitif olduğu belirlenmiştir. 0,5 M NaCl çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal korozyon testlerinde çözeltinin çok agresif olması nedeniyle numunelerde fazla hasar oluşmuştur. İMSD ve DSD AZ31 levhalar arasındaki en önemli fark ise, DSD AZ31 levhada oyuklanma korozyonuna ek olarak kurtçuk korozyonunun da oluşmasıdır. Kurtçuk korozyonunun, malzeme üzerinde meydana gelen oyukların içerisinde oluşan saldırgan çözeltinin malzeme yüzeyini kaplayan oksit filmi altına sızarak meydana geldiği bilinmektedir. Çözünmüş katyonların, mikrogalvanik etki nedeniyle Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde oluşan oyukların içerisindeki klorür iyonlarını çekmesi sebebiyle magnezyum klorür (MgCl_2) oluşmaktadır. Magnezyum klorürün hidrolizi sonucunda ise magnezyum hidroksit ve hidroklorik asit (HCl) meydana gelmektedir. Oluşan agresif hidroklorik asit (HCl), oyukların içerisindeki çözeltinin pH değerinin düşmesine neden olmaktadır. Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde oluşan oyuklardan gözenekli oksit tabakasının altına nüfuz eden asidik karakterdeki bu çözelti ilerleyerek, numunelerde kurtçuk korozyonunun oluşmasına sebep olmaktadır. DSD AZ31 levhada birbirine uzak olan büyük ve az miktardaki Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde meydana gelen oyukların içinde oluşan saldırgan çözelti, oksit filmi altına sızarak kurtçuk korozyonuna neden olmaktadır. Öte yandan İMSD AZ31 levhada kurtçuk korozyonunun oluşmamasının sebebinin ise, yapısındaki birbirine yakın, ufak ve çok sayıdaki Al-Mn intermetalığının olduğu düşünülmektedir. Yüzeyde bulunan çok sayıdaki intermetalik çevresinde meydana gelen oyuklar arasında koruyucu filmle kaplı matris alanları da azdır. Diğer bir deyişle, oksit filmi ile kaplı matris alanının azalması kurtçuk korozyonunun ilerleyebileceği alanları da azaltmaktadır.

0,01 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda DSD AZ31 levhanın korozyon potansiyelinin en düşük, segregasyonsuz İMSD AZ31 levhanın korozyon potansiyeli değerinin ise en yüksek olduğu görülmüştür. DSD AZ31 levhanın oyuklanma potansiyelinin ise daha pozitif olduğu belirlenmiştir. Uygulanan korozyon testleri sonrasında, İMSD ve DSD AZ31 levhalarda hem oyuklanma ve hem de kurtçuk korozyonunun olduğu gözlemlenmiştir. İMSD ve DSD AZ31 levhalarda meydana gelen kurtçuk korozyonu iplikçiklerinin boyutunun ve sayısının, numunelerde bulunan Al-Mn intermetalik dağılımına, boyutuna ve miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. DSD AZ31 levhada bulunan Al-Mn partikülü miktarının az olması nedeniyle, mikrogalvanik korozyona bağlı olarak oluşan oyuk sayısı da az olmaktadır. Bunun sonucunda, asidik karakterdeki çözeltinin DSD AZ31 yüzeyinde oluşan koruyucu oksit filminin altına nüfuz edebileceği bölge içerisinde ilerlemesi de yavaş olduğundan, kurtçuk korozyonu iplikçikleri az miktarda ve kısa olmaktadır. İMSD AZ31 levhada ise, yüksek klorürlü çözeltiden farklı olarak bu çözeltide oyukların dışında kurtçuk korozyonuna da rastlanmıştır. Bu ortamda kurtçuk korozyonu oluşumunun nedeni ortamın daha az agresif olması nedeni ile oluşan oyuk sayısının az olması ile açıklanabilir. Yüksek klorür içeren çözeltiden farklı olarak, daha az alanda çekirdeklenecek büyüyen oyukların içerisindeki saldırgan sıvı, oyuklar arası mesafenin daha uzun olması nedeni ile oyuklar arasında bulunan oksit kaplı matris alanı içerisinde ilerleyerek kurtçuk korozyonu oluşumuna neden olabilmektedir. İMSD malzemelerde kurtçuk iplikçikleri daha incedir ancak boyları daha uzundur. Bunun nedeninin iplikçiğin oksit filmi altında ilerlerken karşılaştığı küçük intermetaliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksit filmi altında ilerleyen saldırgan çözelti bu küçük intermetaliklere rastladığında çözünme hızlanmakta, böylelikle iplikçik boyları daha da uzayabilmektedir.

Sonuç olarak magnezyum AZ31 alaşımının korozyon özelliklerinin döküm yöntemi ile ilişkili olduğu, döküm yönteminin yarattığı mikroyapısal değişikliklerin, özellikle intermetalik dağılım ve boyutlarının korozyon hasarının oluşumu üzerinde önemli etkiler yapabileceği bu çalışma kapsamında gösterilmiştir. Hem direkt soğutmalı döküm, hem de ikiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen AZ31 alaşımında korozyon hasarının oluşum mekanizması elektrokimyasal ve mikroyapısal inceleme bulguları ile ilintilendirilerek açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Külekçi, M. K.** (2008). Magnesium and its alloys applications in automotive industry, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Cilt **39**, sayı. 9-10, 851-865.
- [2] **Biröl, Y.** (2009). Otomotivde Alüminyumun Cazibesi, *Bilim ve Teknik*, **497**, 50-53.
- [3] **Kaese, V., Greve, L., Jüttner, S., Goede, M., Schumann, S., Friedrich, H., Holl, W. ve Ritter, W.** (2003). Approaches to use magnesium as structural material in car body, *Magnesium, Proceedings of 6th International Conference Magnesium Alloys and their Applications*, Ed. Kainer, K.U., DGM, 936-942.
- [4] **Avedesian, M. M. ve Baker, H.** (1999). *Magnesium and magnesium alloys*, ASM Specialty Handbook, Ohio.
- [5] **Emley, E. F.** (1966). *Principles of magnesium technology*, Pergamon, Oxford.
- [6] **Beck, E.** (1943). *The technology of magnesium and its alloys*, Hughes, F.A., and Co. Limited, London.
- [7] **Kainer, K. U. ve Buch, F. V.** (2003). The current state of technology and potential for further development of magnesium applications, *Magnesium Alloys and Technology*, Ed. Kainer, K.U., and Wiley-VCH.
- [8] **Polmear, I. J.** (2006). *Light alloys, metallurgy of the light elements*, Arnold, London.
- [9] **Zeytin, K. H., İnan, O. ve Teymur, B.** (1999). Magnezyum alaşımları: Otomotiv endüstrisinde uygulaması ve geleceği, TÜBİTAK-MAM Rapor, Gebze, Kocaeli.
- [10] **Zeng, R. C., Zhang, J., Huang, W. J., Dietzel, W., Kainer, K. U., Blawert, C. ve Ke, W.** (2006). Review of studies on corrosion of magnesium alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, 763-771.
- [11] **Blawert, C., Hort, N. ve Kainer, K. U.** (2004). Automotive applications of magnesium and its alloys, *Trans. Indian Inst. Met.*, Cilt **57**, sayı. 4, 397-408.
- [12] **Aghion, E. ve Bronfin, B.** (2000). Magnesium alloys development towards the 21st century, *Materials Science Forum*, **350-351**, 19-30.
- [13] **Çavuşoğlu, E. N.** (1981). *Döküm Teknolojisi, Döküm Yöntemleri – Dökme Demirler*, İTÜ, İstanbul.
- [14] **Beetles, C. J. ve Gibson, M. A.** (2005). Current wrought magnesium alloys: Strengths and weaknesses, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Cilt **57**, sayı. 5, 46-49.

- [15] **Doege, E. ve Dröder, K.** (2001). Sheet metal forming of magnesium wrought alloys – formability and process technology, *Journal of Materials Processing Technology*, **115**, 14-19.
- [16] **Moll, F., Mekkaoui, M., Schumann, S. ve Friedrich, H.** (2003). Application of Mg sheets in car body structures, *Proceedings of 6th International Conference Magnesium Alloys and their Applications*, pp. 936-942.
- [17] **Duygulu, Ö.** (2009). *Production and development of wrought magnesium alloys* (doktora tezi), İTÜ, İstanbul.
- [18] **Park, S. S., Lee, J. G., Lee, H. C. ve Kim, N. J.** (2004). Development of wrought Mg alloys via strip casting, *Magnesium Technology*, TMS, 107-112, USA.
- [19] **Cook, R., Grocock, P. G., Thomas, P. M., Edmonds, D. V. ve Hunt, J. D.** (1995). Development of the twin-roll casting process, *Journal of Materials Processing Technology*, **55**, 76-84.
- [20] **Liang, D. D., Borbidge, W., East, D. R. ve Allen, R. V.** (2006). Twin roll casting of magnesium and magnesium alloys, *United States Patent*, No: 7028749 dated 18.4.2006.
- [21] **Watari, H., Paisarn, R., Haga, T., Noda, K., Davey, K. ve Koga, N.** (2007). Development of manufacturing process of wrought magnesium alloy sheets by twin roll casting, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Cilt **20**, sayı. 1-2, 515-518.
- [22] **Allen R. V., East, D. R., Johnson, T. J., Borbidge, W. E. ve Liang, D.** (2001). Magnesium alloy sheet produced by twin roll casting, *Magnesium Technology*, TMS, 75-79, USA.
- [23] **Park, S. S., Park, W. J., Kim, C. H., You, B. S. ve Kim, N. J.** (2009). The twin-roll casting of magnesium alloys, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Cilt **61**, sayı. 8, 14-18.
- [24] **Kaya, A. A., Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Temur, D. S., ve Yücel O.** (2008). Production of 150 cm wide AZ31 magnesium sheet by twin roll casting, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 185-188.
- [25] **Park, W. J., Kim, J. J., Kim, I. J. ve Choo, D.** (2011). Wide strip casting technology of magnesium alloys, *Magnesium Technology*, TMS, 143-146, USA.
- [26] **Czerwinski, F.** (2008). *Magnesium Injection Molding*, Springer, USA.
- [27] **Mordike, B. L. ve Ebert, T.** (2001). Magnesium properties – applications – potential, *Materials Science and Engineering A*, **302**, 37-45.
- [28] **Ghali, E.** (2010). *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys, understanding, performance, and testing*, Jogh Wiley & Sons., USA.
- [29] **Polmear, I. J.** (2006). *Light alloys, from traditional alloys to nanocrystals*, Butterworth – Heinemann, UK.
- [30] **Friedrich, H. E. ve Mordike, B. L.** (2006). *Magnesium technology, metallurgy, design data, applications*, Springer, Germany.

- [31] **Laser, T., Nürnberg, M., Janz, A., Hartig, C., Letzig, D., Schmid-Fetzer, R., ve Bormann, R.** (2006). The influence of manganese on the microstructure and mechanical properties of AZ31 gravity die cast alloys, *Acta Materialia*, **54**, 3033-3041.
- [32] **Luo, A. A.** (2002). Magnesium: Current and potential automotive applications, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Cilt **54**, sayı. 2, 42-48.
- [33] **Chen, F. K. Huang, T. B. ve Chang, C. K.** (2003). Deep drawing of square cups with magnesium alloy AZ31 sheets, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, **43**, 1553-1559.
- [34] **Wang, Y., Xia, M., Fan, Z., Zhou, X. ve Thompson, G. E.** (2010). The effect of Al₈Mn₅ intermetallic particles on grain size of as-cast Mg-Al-Zn AZ91D alloy, *Intermetallics*, **18**, 1683-1689.
- [35] **Kaya, A. A., Pekgülyüz, M. ve Eliezer, D.** (2005). *High temperature deformation, alloys and processing of magnesium, The deformation and processing of structural materials*, CRC Press, Woodhead Publishing Limited, England.
- [36] **Pekgülyüz, M. O. ve Kaya, A. A.** (2003). Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications, *Advanced Engineering Materials*, Cilt **5**, sayı. 12, 866-878.
- [37] **Url-1** <<http://www.marchesiniwheels.com/ENG.>>, alındığı tarih 20.08.2011.
- [38] **Url-2** <<http://www.topspeed.com/cars/bmw/3-series/2007-bmw-3-series-coupe-e90-ar7412.html>>, alındığı tarih 10.11.2011.
- [39] **Url-3** <http://www.ritzsite.nl/300SL/03_300SL.htm>, alındığı tarih 20.08.2011.
- [40] **Url-4** <<http://www.seriouswheels.com/cars/top-vw-1-liter-car.htm>>, alındığı tarih 20.08.2011.
- [41] **Hao, H.** (2011). Casting technology and quality improvement of magnesium alloys, *Special Issues on Magnesium Alloys*, 1-24.
- [42] **Url-5** <<http://www.szmt.de>>, alındığı tarih 12.02.2007.
- [43] **Url-6** <<http://www.magnesium-elektron.com>>, alındığı tarih 17.09.2009.
- [44] **Ding, P., Jiang, B., Wang, J. ve Pan F.** (2007). Status and development of magnesium alloy thin strip casting, *Materials Science Forum*, **546-549**, 361-364.
- [45] **Watari, H., Haga, T., Shibue, Y., Davey, K. ve Koga, N.** (2006). Twin roll casting of magnesium alloys with high aluminum contents, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Cilt **18**, sayı. 1-2, 419-422.
- [46] **Kang, S. B., Chen, H., Kim, H. W. ve Cho, J. H.** (2008). Effect of reheating and warm rolling on microstructure and mechanical properties of twin roll strip cast Mg-4.5Al-1.0Zn-0.4Mn-0.3Ca alloy sheet, *Magnesium Technology*, TMS, 147-152, USA.

- [47] **Kawala, R., Oswald, M., Schmidt, C., Ullmann, M., Vogt, H. P. ve Cuong, N. D.** (2008). Development of a strip-rolling technology for Mg alloys based on the twin-roll-casting process, *Magnesium Technology*, TMS, 177-182, USA.
- [48] **Park, S. S. Bae, G. T., Lee, J. G., Kang, D. H., Shin, K. S. ve Kim, N. J.** (2007). Microstructure and mechanical properties of twin-roll strip cast Mg alloys, *Materials Science Forum*, **539-543**, 119-126.
- [49] **Lee, B. H., Bang, W., Ahn, S. ve Lee, C. S.** (2007). High temperature deformation behavior of strip-cast AZ31 Mg alloy, *Advanced Materials Research*, **15-17**, 461-466.
- [50] **Park, S. S., Kim, Y. M., Kang, D. H. ve Kim, N. J.** (2005). Development of Mg alloy sheets via strip casting, *Materials Science Forum*, **475-479**, 457-462.
- [51] **Chen, H., Kang, S. B., Yu, H., Kim, H. W. ve Min, G.** (2008). Microstructure and mechanical properties of Mg-4.5Al-1.0Zn alloy sheets produced by twin roll casting and sequential warm rolling, *Materials Science and Engineering A*, **492**, 317-326.
- [52] **Park, S. S., Oh, Y. S., Kang, D. H. ve Kim, N. J.** (2007). Microstructural evolution in twin-roll strip cast Mg-Zn-Mn-Al alloy, *Materials Science and Engineering A*, **449-451**, 352-355.
- [53] **Bae, J. W., Kang, C. G. ve Kang, S. B.** (2007). Mathematical model for the twin roll type strip continuous casting of magnesium alloy considering thermal flow phenomena, *Journal of Materials Processing Technology*, **191**, 251-255.
- [54] **Song, S. X., Horton, J. A., Kim, N. J. ve Nieh, T. G.** (2007). Deformation behavior of a twin-roll-cast Mg-6Zn-0.5Mn-0.3Cu-0.02Zr alloy at intermediate temperatures, *Scripta Materialia*, **56**, 393-395.
- [55] **Chen, H., Kang, S. B., Yu, H., Cho, J. H. ve Kim, H. W.** (2009). Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of twin roll cast and sequential warm rolled ZK60 alloy sheets, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt **476**, sayı. 1-2, 324-328.
- [56] **Nakaura, Y. ve Otori, K.** (2005). Properties of AZ31 magnesium alloy sheet produced by twin roll casting, *Materials Science Forum*, **488-489**, 419-426.
- [57] **Watari, H., Davey, K., Rasgado, M. T. A., Clark, L. D., Haga, T. ve Koga, N.** (2005). Effects of rolling condition on warm deep drawability of magnesium alloy sheets produced by twin-roll strip casting, *Materials Science Forum*, **475-479**, 489-492.
- [58] **Watari, H., Haga, T., Paisern, R., Koga, N. ve Davey, K.** (2007). Mechanical properties and metallurgical qualities of magnesium alloy sheets manufactured by twin-roll casting, *Key Engineering Materials*, **345-346**, 165-168.
- [59] **Watari, H., Haga, T., Koga, N. ve Davey, K.** (2007). Feasibility study of twin roll casting process for magnesium alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, **192-193**, 300-305.

- [60] **Mino, T., Asakawa, M., Lee, D., Fujiwara, T., Matsuzaki, K. ve Kobayashi, M.** (2006). Twin-roll strip casting of AZ61 magnesium alloy and improvement of formability by structure-control rolling, *Journal of Materials Processing Technology*, **177**, 534-538.
- [61] **Shuang, D. H., Lin, L. Y., Liang, N. Z., Zheng, L., Xianghua, L. ve Dong, G. W.** (2005). New processing technology of twin roll strip casting of AZ31B Magnesium Strip, *Materials Science Forum*, **488-489**, 615-618.
- [62] **Yang, C., Ding, P., Zhang, D. ve Pan, F.** (2005). The microstructure and processing in twin roll casting of magnesium alloy strip, *Materials Science Forum*, **488-489**, 427-430.
- [63] **Pan, F., Yang, M., Ma, Y. ve Cole, G. S.** (2007). Research and development of processing technologies for wrought magnesium alloys, *Materials Science Forum*, **546-549**, 37-48.
- [64] **Jiang B., Wang, J., Ding, P., Yang, C. ve Pan, F.** (2007). Rolling of AZ31 magnesium alloy thin strip, *Materials Science Forum*, **546-549**, 365-368.
- [65] **StJohn, D. H.** (2007). Overview of current international magnesium research and recent CAST CRC developments, *Advanced Materials Research*, **29-30**, 3-8.
- [66] **Ding, P., Pan, F., Jiang, B., Wang, J., Li, H., Wu, J., Xu, Y. ve Wen, Y.** (2008). Twin-roll strip casting of magnesium alloys in China, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 7-11.
- [67] **Zeng, J., Koitzsch, R., Pfeifer, H. ve Friedrich, B.** (2009). Numerical simulation of the twin-roll casting process of magnesium alloy strip, *Journal of Materials Processing Technology*, Cilt **209**, sayı. 5, 2321-2328.
- [68] **Löchte, L., Westengen, H. ve Rodseth, J.** (2005). An efficient route to magnesium alloy sheet: Twin roll casting and hot rolling, *Magnesium Technology*, TMS, 247-252, USA.
- [69] **Ju, D. Y. ve Hu, X. D.** (2006). Effect of casting parameters and deformation on microstructure evolution of twin-roll magnesium alloy AZ31, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**, 874-877.
- [70] **Watari, H., Davey, K., Rasgado, M. T., Haga, T. ve Izawa, S.** (2004). Semi-solid manufacturing process of magnesium alloys by twin-roll casting, *Journal of Materials Processing Technology*, **155-156**, 1662-1667.
- [71] **Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Temur, D. S., Yücel, O. ve Kaya, A. A.** (2009). Development of 1500 mm wide wrought magnesium alloys by twin roll casting technique in Turkey, *Magnesium Technology*, TMS, 385-390, USA.

- [72] **Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Temur, D. S., Yücel, O. ve Kaya, A. A.** (2009). Development of rolling technology for twin roll casted 1500 mm wide magnesium AZ31 alloy, *Magnesium Technology*, TMS, 379-384, USA.
- [73] **Doehler, H. H.** (1951). *Die casting*, McGraw – Hill Book Company, Inc., USA.
- [74] **Talbot D. ve Talbot J.** (1998). *Corrosion Science and Technology*, Materials Science and Technology, CRC Pres LLC, USA.
- [75] **Jones, D. A.** (1996). *Principles and prevention of corrosion*, Prentice – Hall, USA.
- [76] **Song, G. L. ve Atrens, A.** (1999). Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials*, Cilt **1**, sayı. 1, 11-33.
- [77] **Song, G. L. ve Atrens, A.** (2003). Understanding magnesium corrosion, a framework for improved alloy performance, *Advanced Engineering Materials*, Cilt **5**, sayı. 12, 837-858.
- [78] **Ghali, E., Dietzel, W. ve Kainer, K. U.** (2004). General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Cilt **13**, sayı. 1, 7-23.
- [79] **Zhang, W.** (2005). *Corrosion behavior of AJ62x and AZ91D magnesium alloys in chloride media* (doktora tezi), Laval University, Canada.
- [80] **Zanotto, F.** (2009). *Corrosion behaviour of the AZ31 magnesium alloy and surface treatments for its corrosion protection* (doktora tezi), Università degli Studi di Ferrara, Italy.
- [81] **Shaw, B. A.** (2003). *ASM Handbook*, Corrosion: Fundamentals, testing, and protection, corrosion resistance of magnesium alloys, ASM International, USA.
- [82] **Thomaz, T. R., Weber, C. R., Pelegrini, T., Dick, L. F. P. ve Knörnschild, G.** (2010). The negative difference effect of magnesium and of the AZ91 alloy in chloride and stannate-containing solutions, *Corrosion Science*, **52**, pp. 2235-2243.
- [83] **Skar, J. I.** (1999). Corrosion and corrosion prevention of magnesium alloys, *Materials and Corrosion*, **50**, 2-6.
- [84] **Wang, L., Shinohara, T. ve Zhang, B. P.** (2010). Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, 500-507.
- [85] **Ghali, E.** (2000). Corrosion and protection of magnesium alloys, *Materials Science Forum*, **350-351**, 261-272.
- [86] **Aung, N. N. ve Zhou, W.** (2010). Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Science*, **52**, 589-594.
- [87] **Hamu, G. B., Eliezer, D. ve Wagner, L.** (2009). The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **468**, 222-229.

- [88] **Andrei, M., Eliezer, A., Bonora, P. L. ve Gutman, E. M.** (2002). DC and AC polarization study on magnesium alloys, Influence of the mechanical deformation, *Materials and Corrosion*, **53**, 455-461.
- [89] **Song, G. L. ve Xu, Z.** (2010). The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet, *Electrochimica Acta*, **55**, 4148-4161.
- [90] **Gray, J. E. ve Luan, B.** (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, **336**, 88-113.
- [91] **Gregg, P.** (2005). Plating of magnesium – New developments, *Magnesium, Proceedings of 6th International Conference Magnesium Alloys and their Applications*, Ed. Kainer, K.U., DGM, 524-528.
- [92] **Walter, M.** (2005). Surface treatment of magnesium substrates, *Magnesium, Proceedings of 6th International Conference Magnesium Alloys and their Applications*, Ed. Kainer, K.U., DGM, 529-533.
- [93] **Hutchins, S., Shashkov, P. ve Shatrov, V.** (2005). New generation of Keronite process for corrosion protection of magnesium, *Magnesium, Proceedings of 6th International Conference Magnesium Alloys and their Applications*, Ed. Kainer, K.U., DGM, 553-558.
- [94] **Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Arrabal, R., Viejo, F. ve Matykina, E.** (2008). Corrosion behaviour of magnesium / aluminium alloys in 3.5 wt. % NaCl, *Corrosion Science*, **50**, 823-834.
- [95] **Liu, F., Song, Y., Shan, D. ve Han, E.** (2010). Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated acid rain solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **20**, 638-642.
- [96] **Yang, L., Wei, Y., Hou, L. ve Zhang, D.** (2010). Corrosion behaviour of die-cast AZ91D magnesium alloy in aqueous sulphate solutions, *Corrosion Science*, **52**, 345-351.
- [97] **Song, Y., Shan, D., Chen, R. ve Han, E. H.** (2009). Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution, *Corrosion Science*, **51**, 1087-1094.
- [98] **Baril, G. ve Pebere, N.** (2001). The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, *Corrosion Science*, **43**, 471-484.
- [99] **Pebere, N., Riera, C., Dabosi, F.** (1990). Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulphate solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, **35**, sayı. 2, 555-561.
- [100] **Chen, J., Wang, J., Han, E., Dong, J., Ke, W.** (2007). AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in 0.1 M sodium sulfate solution, *Electrochimica Acta*, **52**, 3299-3309.
- [101] **Hara, N., Kobayashi, Y., Kagaya, D., Akao, N.** (2007). Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions, *Corrosion Science*, **49**, 166-175.

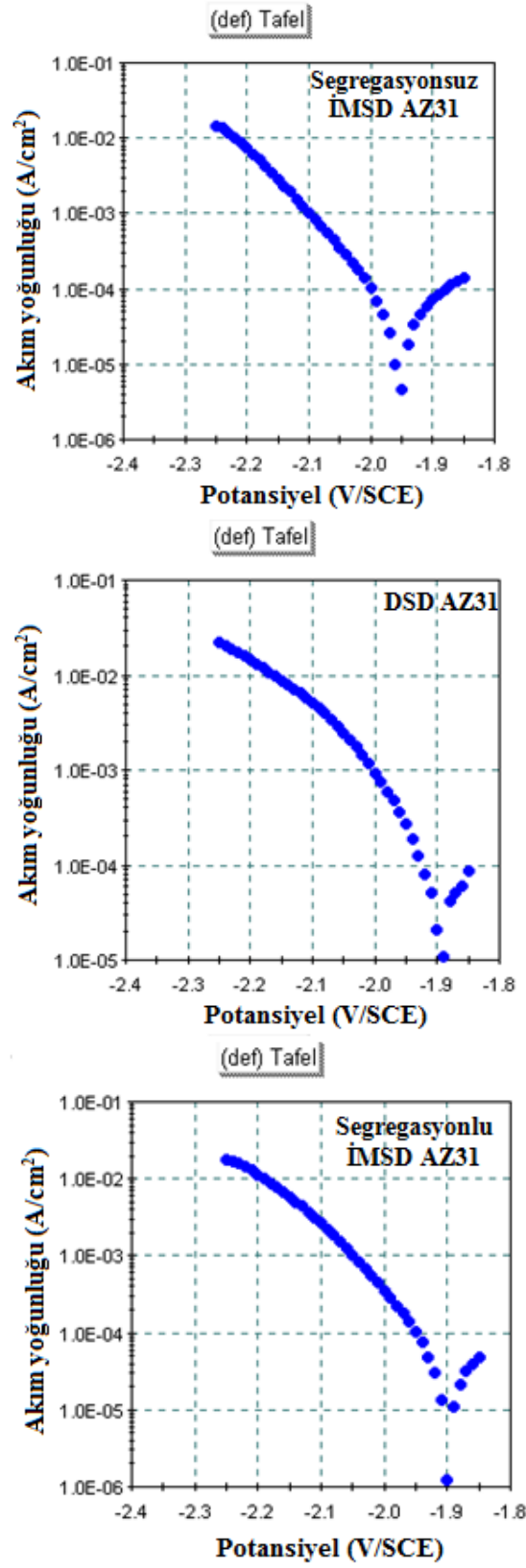
- [102] **Walke, W., Przondziono, J., Hadasik, E., Szala, J. ve Kuc, D.** (2011). Corrosion resistance of AZ31 alloy after plastic working in NaCl solutions, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Cilt **45**, sayı. 2, 132-140.
- [103] **Wang, L., Shinohara, T., Zhang, B.P., ve Iwai, H.,** (2009). Characterization of surface products on AZ31 magnesium alloy in dilute NaCl solution, *Journal of Alloys and Compounds*, **485**, 747-752.
- [104] **Song, Y., Shan, D., Chen, R. ve Han, E. H.** (2009). Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution, *Corrosion Science*, **51**, 1087-1094.
- [105] **Song, G., Atrens, A. ve Dargusch, M.** (1999). Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D, *Corrosion Science*, **41**, 249-273.
- [106] **Ambat, R., Aung, N. N. ve Zhou, W.** (2000). Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*, **42**, 1433-1455.
- [107] **Song, Y., Shan, D., Chen, R. ve Han, E. H.** (2010). Effect of second phases on the corrosion behaviour of wrought Mg-Zn-Y-Zr alloy, *Corrosion Science*, **52**, 1830-1837.
- [108] **Ruggeri, R. T. ve Beck, T. R.** (1983). An analysis of mass transfer in filiform corrosion, *Corrosion*, **39**, 452-465.
- [109] **Liu, C., Xin, Y., Tang, G. ve Chu, P. K.** (2007). Influence of heat treatment on degradation of bio-degradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering A*, **456**, 350-357.

EKLER

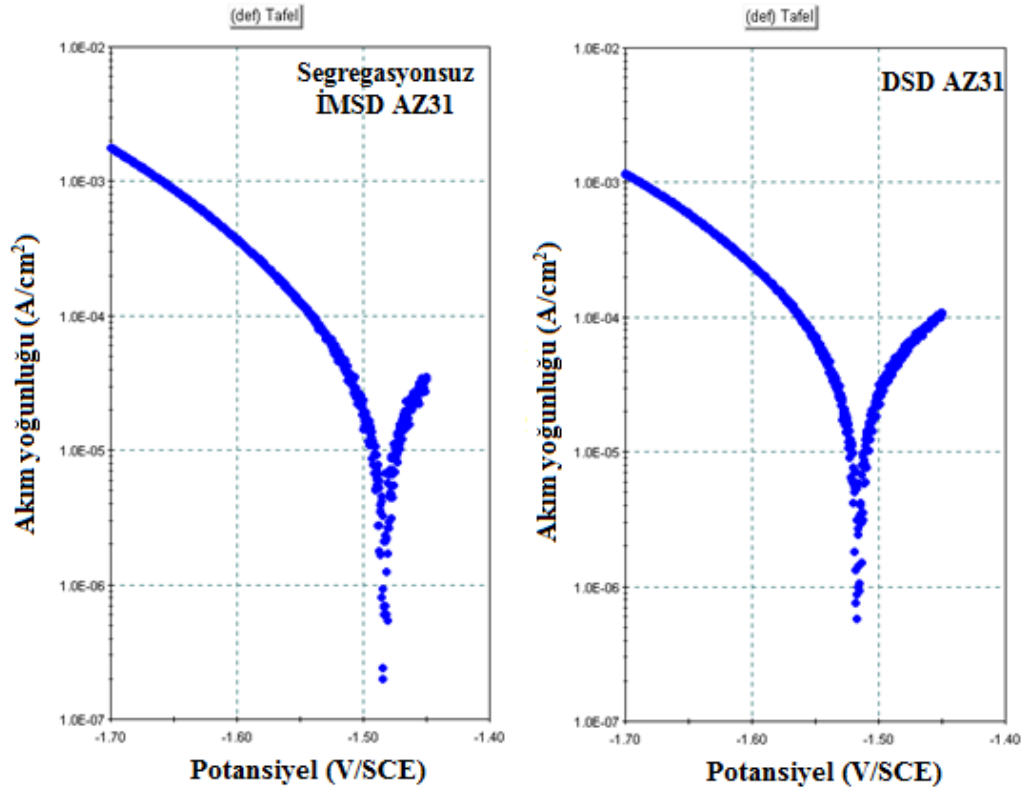
EK A: Polarizasyon Eğrileri

EK B: Karakterizasyon Çalışmaları

EK A: Polarizasyon Eğrileri



Şekil A.1 : İMSD (segregasyonsuz ve segregasyonlu) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri (2.deney).

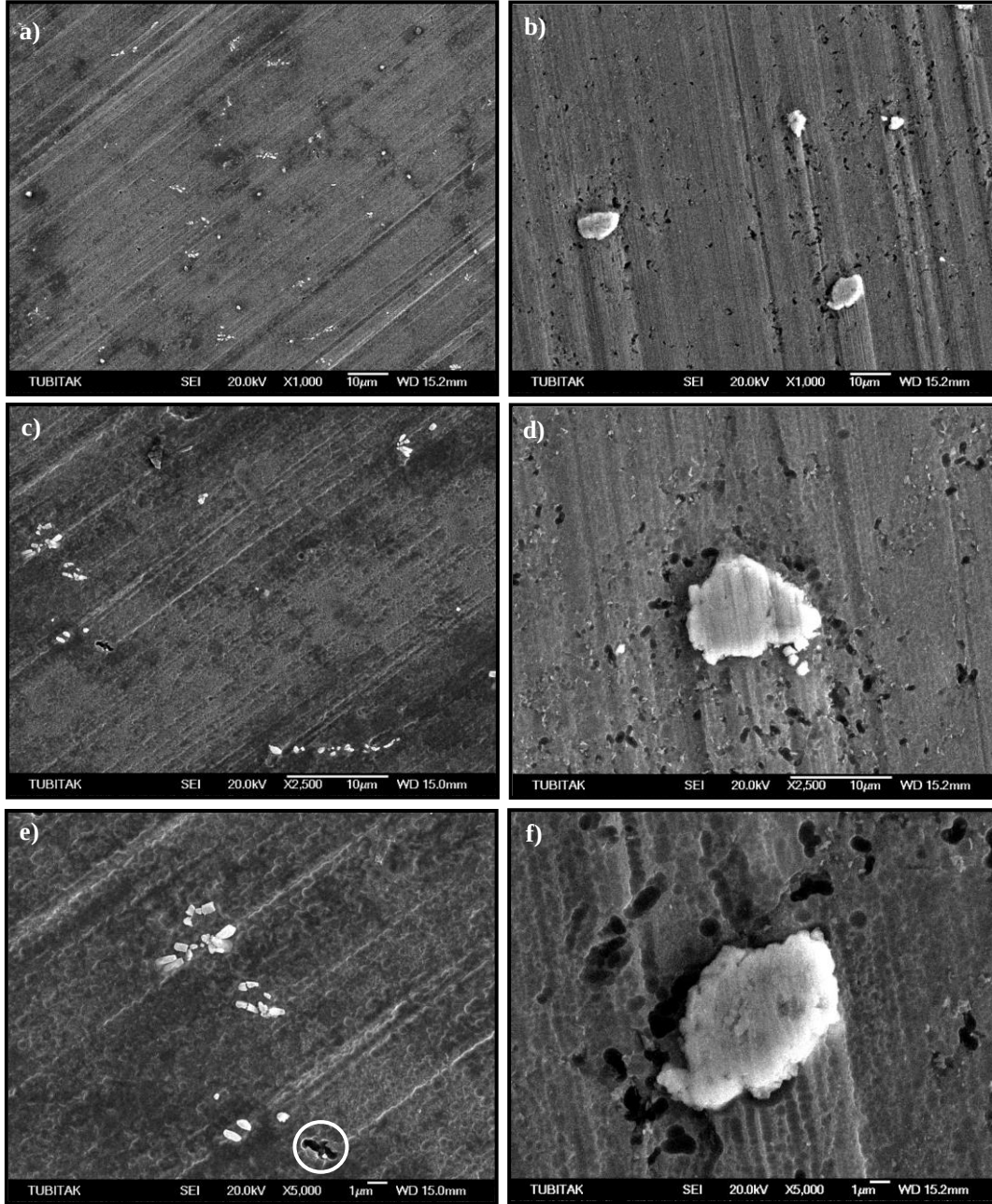


Şekil A.2 : Segregasyonsuz İMSD ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri (3.deney).

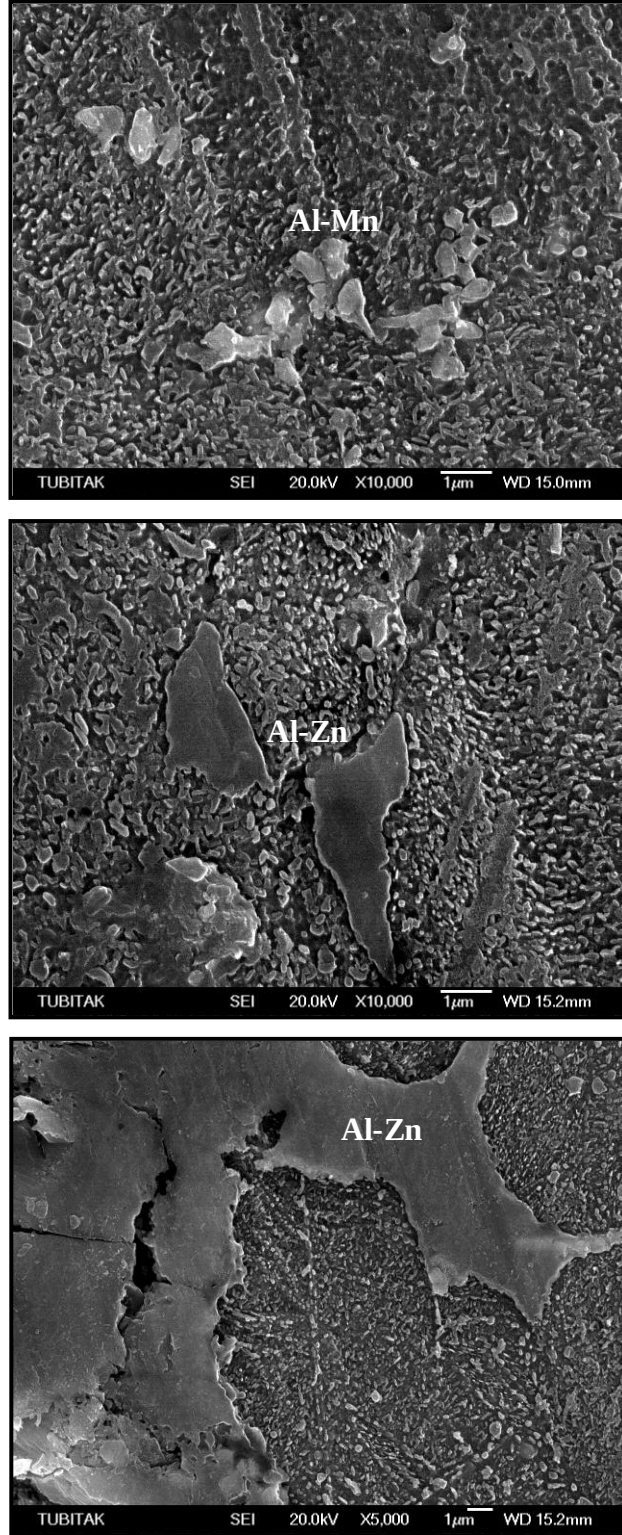
Çizelge A.1: İMSD (segregasyonlu ve segregasyonsuz) ve DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), Tafel elektrokimyasal korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve katodik Tafel eğimi (β_k) değerleri (2. ve 3. deney).

	2. DENEY			3. DENEY		
	E_{kor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	β_k (mV/dec)	E_{kor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	β_k (mV/dec)
Segregasyonsuz İMSD AZ31	-1950	75	100	-1480	50	110
Segregasyonlu İMSD AZ31	-1900	77,5	110	-	-	-
DSD AZ31	-1890	212	145	-1510	100	140

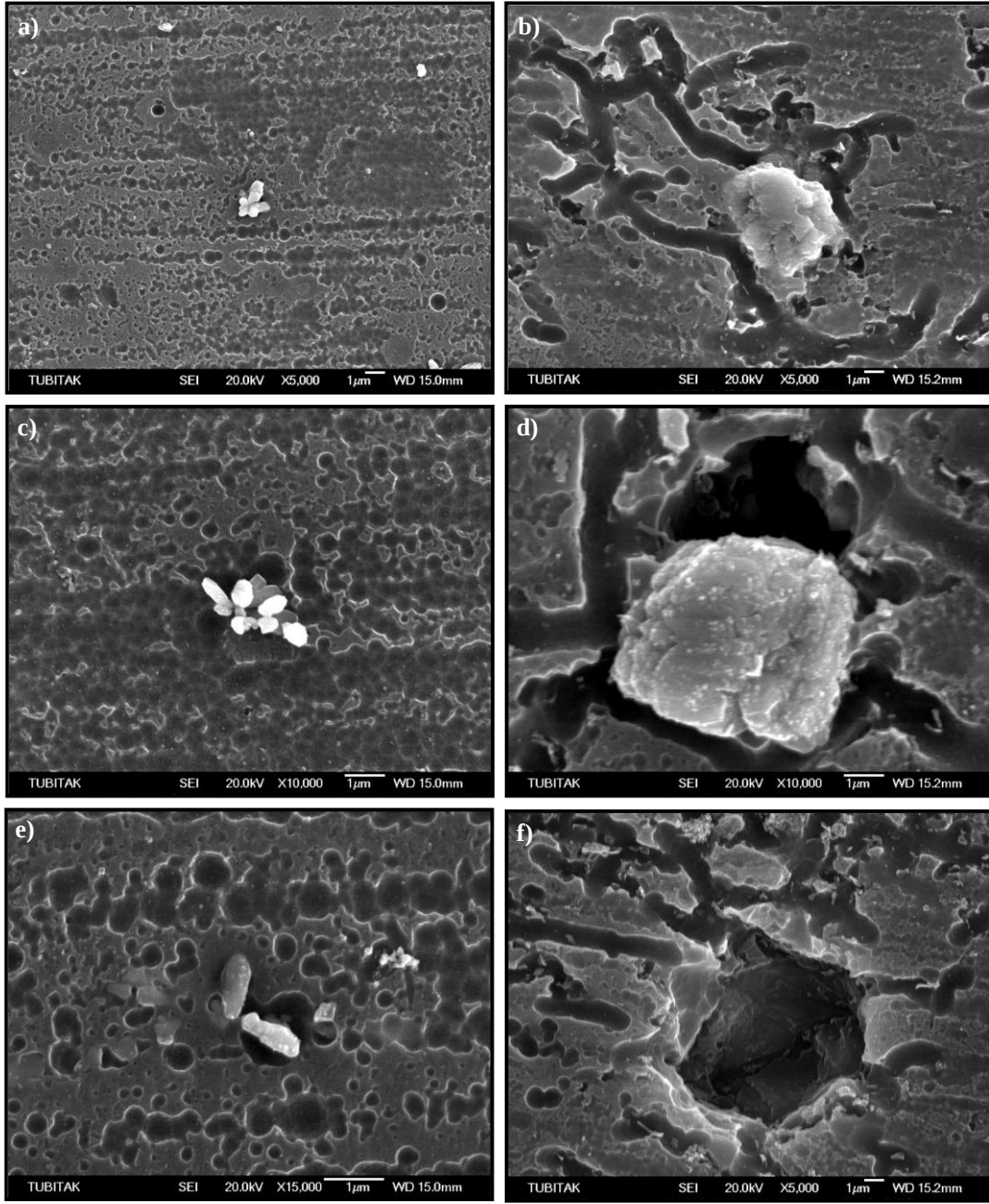
EK B: Karakterizasyon Çalışmaları



Şekil B.1 : a,c,e) İMSD ve b,d,f) DSD AZ31 levhaların 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde çözünmesi sonucunda Al-Mn intermetaliklerinin çevresinde oluşan oyukların SEM görüntüleri (2. deney).



Şekil B.2 : Segregasyonlu İMSD AZ31 levhanın 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde çözünmesi sonrasında Al-Mn ve Al-Zn segregasyon bölgelerinin ve matrisin SEM görüntüleri (2.deney).



Şekil B.3 : a,c,e) İMSD ve b,d,f) DSD AZ31 levhalara 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde uygulanan elektrokimyasal testler sonucunda Al-Mn intermetaliklerinin düşmesi sonucu intermetaliklerin çevresinde oluşan oyukların SEM görüntüleri (3. deney)

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gizem OKTAY SEÇGİN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 06.11.1983

Adres: TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, 41470, Gebze, Kocaeli

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, Araştırmacı

- TÜBİTAK MAM Başarı Ödülü, Magnezyum Alaşımları Geliştirme ve Otomotiv, Elektronik ve Savunma Sanayileri İçin Parça Üretimi, 2010.
- 139th TMS Annual Meeting 2010 Light Metals Division Magnesium Best Paper – Application, “Development of 1500 mm Wide Wrought Magnesium Alloys by Twin Roll Strip Casting Technique in Turkey”, Magnesium Technology 2009, San Francisco, 2009.
- Yrd. Doç. Dr. Mustafa Özerler Mikroyapı Fotoğraf Ödülü, Malzeme Bilimi Üçüncülük Ödülü, 19. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 2009.
- TÜBİTAK Bilimsel Yayınları Teşvik Ödülü, TÜBİTAK, 2008.
- Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm İkincisi, 2005.

Yayın Listesi:

Uluslararası Dergi Yayınları (SCI)

- Kaya, A. A., Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Temur, D. S. ve Yücel, O. (2008). Production of 150 cm wide Mg AZ31 sheet by twin roll strip casting, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 185-188.

Uluslararası Dergi Yayınları (diğer index)

- Oktay, G., Duygulu, Ö., and Kaya, A. A. (2007). Magnesium films deposited on different substrates via arc PVD method, *Materials Science Forum*, **546-549**, 519-522.

- **Duygulu, Ö., Kaya, R. A., Oktay, G., ve Kaya, A. A.** (2007). Investigation on the potential of magnesium alloy AZ31 as a bone implant, *Materials Science Forum*, **546-549**, 421-424.
- **Duygulu, Ö., Kaya, A. A., Oktay, G. ve Çınar Şahin, F.** (2007). Diffusion bonding of magnesium, zirconium and titanium as implant material, *Materials Science Forum*, **546-549**, 417-420.

Ulusal ve Uluslararası Kongre Bildirileri

- **Oktay Seçgin, G. ve Ürgen, M.** (2012). Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloys produced by twin roll casting and direct chill casting, *Eurocorr 2012*, İstanbul, 9-13 Eylül.
- **Kaya, M., Öztürk, F., Üçüncüoğlu, S., Oktay Seçgin, G., Duygulu, Ö. ve Yenice, M.M.** (2012). Torpido traversi borusunun AZ31 sac malzemeden üretiminin incelenmesi, *OTEKON'12, 6. Otomotiv Teknolojileri Kongresi*, Bursa, 4-5 Haziran.
- **Duygulu, Ö., Öztürk, F., Üçüncüoğlu, S., Oktay Seçgin, G., Yenice, M. ve Kaya, M.** (2011). Warm forming of twin roll casted AZ31 sheet for an automotive part, *9th International Conference on Magnesium Alloys and their Applications*, DGM, Weimar, Germany.
- **Üçüncüoğlu, S., Oktay Seçgin, G., Duygulu, Ö. ve Ekerim, A.** (2011). Magnezyum AZ31 alaşımı levhalarda farklı hızlarda haddeleme prosesinin mikroyapı, şekillendirilebilirlik ve tekstür üzerine etkisi, *20. Türk Elektron Mikroskopi Derneği Kongresi*, Antalya, 399-400, 22-25 Ekim.
- **Duygulu, O. Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Yücel, O. ve Kaya, A. A.** (2010). Effect of aging and thermomechanical processes in twin roll cast Mg AZ91 alloy sheet, *Magnesium Technology*, TMS, 527-532, USA.
- **Çorlu, B., Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Dursun, A. ve Dündar, M.** (2010). A TEM study of the microstructures of 3003 and 3003-Zr alloys produced by twin roll casting, *Magnesium Technology*, TMS, 753-758, USA.
- **Duygulu, Ö. Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Yucel, O., ve Kaya, A. A.** (2009). Twin roll casting and rolling of Mg AZ31 sheet, *8th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications*, DGM, Weimar, Germany.
- **Oktay, G., Üçüncüoğlu, S. ve Duygulu, Ö.** (2009). İkiz merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilen magnezyum alaşımı levhaların segregasyon davranışının incelenmesi, *19. Türk Elektron Mikroskopi Derneği Kongresi*, Trabzon, 74, 22-25 Haziran.
- **Üçüncüoğlu, S., Oktay, G. ve Duygulu, Ö.** (2009). AM50 magnezyum alaşımı için homojen tav pratiğinin ve çökelti partiküllerinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi, *19. Türk Elektron Mikroskopi Derneği Kongresi*, 79, Trabzon, 22-25 Haziran.

- **Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Kaya, A. A. ve Yücel, O.** (2009). Characterization of particles in magnesium alloy sheets via HRTEM, *19. Türk Elektron Mikroskopi Derneği Kongresi*, 69, Trabzon, 22-25 Haziran.
- **Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Temur, D. S., Yücel, O. ve Kaya, A. A.,** (2009). Development of rolling technology for twin roll casted 1500 mm wide magnesium AZ31 alloy, *Magnesium Technology 2009*, 379-384, TMS, USA.
- **Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Temur, D. S., Yücel, O. ve Kaya, A. A.,** (2009). Development of 1500 mm wide wrought magnesium alloys by twin roll strip casting technique in Turkey, *Magnesium Technology 2009*, TMS, 385-390, USA.
- **Oktay, G., Kaya, A. A. ve Ürgen, M.** (2008). Effects of Bias Voltage on the morphology of magnesium coatings deposited on Ti6Al4V substrates via cathodic arc PVD, *14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul.
- **Kaya, A. A., Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G. ve Temur, D. S.** (2008). Production of Mg AZ31 sheet by twin roll strip casting technique in Turkey, *14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul (Poster).
- **Üçüncüoğlu, S., Oktay, G., Duygulu, Ö., Temur, D. S. ve Kaya, A. A.** (2008). Production of Mg AZ31 sheet by twin roll strip casting technique, *OTEKON'08, 4. Otomotiv Teknolojileri Kongresi*, Bursa, 1-4 Haziran.
- **Kaya, A. A., Duygulu, Ö., Üçüncüoğlu, S., Oktay, G. ve Temur, D. S.** (2008). Production of 150 cm wide Mg AZ31 sheet by twin roll strip casting, *China MRS*.
- **Oktay, G., İpek, O., ve Kaya, A. A.** (2007). C55 çeliğinde dallanmış çatlaklar, *18. Ulusal (Uluslararası Katılımlı) Elektron Mikroskopi Kongresi*, Eskişehir.
- **Duygulu, Ö. Üçüncüoğlu, S., Oktay, G. ve Kaya, A. A.** (2007). Magnezyum alaşımlarının implant uygulamaları için difüzyonla birleştirilmesi, *18. Ulusal (Uluslararası Katılımlı) Elektron Mikroskopi Kongresi*, Eskişehir.
- **Kaya, A. A., Duygulu, Ö. Üçüncüoğlu, S., Oktay, G. ve Yücel, O.** (2007). Diffusion bonding of magnesium with magnesium, titanium and zirconium alloys, *The Second International Conference and Exhibition Magnesium - Broad Horizons*, Saint-Petersburg, Russia, 5-8 Haziran.
- **Oktay, G., Duygulu, Ö., Berk, C. ve Kaya, A. A.** (2006). Magnesium films deposited on different substrates using arc PVD method, *13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 706-710 (Poster).
- **Duygulu, Ö., Oktay, G., Berk, C. ve Kaya, A. A.** (2006). Diffusion bonding of Ti-6Al-4V alloy and zirconium as implant material, *13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 798-804 (Poster).

- Duygulu, Ö., Kaya, R. A., Oktay, G., Berk, C. ve Kaya, A. A. (2006). Can magnesium alloys be used as implants?- SEM examinations from an in vivo study, 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 725-729.
- Oktay, G., Duygulu, Ö. ve Kaya, A. A. (2006). Magnesium films deposited on different substrates via arc PVD method, 2nd International Conference on Magnesium (ICM 2006), Beijing, China, 25-30 Haziran.
- Duygulu, Ö., Kaya, R. A., Oktay, G. ve Kaya, A. A. (2006). Investigation on the potential of magnesium alloy AZ31 as a bone implant, 2nd International Conference on Magnesium (ICM 2006), Beijing, China, 25-30 Haziran.
- Duygulu, Ö., Kaya, A. A., Oktay, G. ve Çınar Şahin, F. (2006). Diffusion bonding of magnesium, zirconium and titanium as implant material, 2nd International Conference on Magnesium (ICM 2006), Beijing, China, 25-30 Haziran.
- Oktay, G., Duygulu, Ö., Berk, C. ve Kaya, A. A. (2006). Magnesium films deposited on different substrates using arc PVD method, 16th International Microscopy Conference, Sapporo, Japan, 1908 (Poster).
- Duygulu, Ö., Oktay, G., Berk, C. ve Kaya, A. A. (2006). Diffusion bonding of Ti-6Al-4V alloy and zirconium as implant material, 16th International Microscopy Conference, Sapporo, Japan, 1903 (Poster).
- Duygulu, Ö., Kaya, R. A., Oktay, G., Berk, C. ve Kaya, A. A. (2006). Can magnesium alloys be used as implants? SEM examinations from an in vivo study, 16th International Microscopy Conference, Sapporo, Japan, 1902 (Poster).
- Duygulu, Ö., Oktay, G. ve Kaya, A. A. (2006). Use of magnesium alloys in automotive applications, OTEKON'06, 3. Otomotiv Teknolojileri Kongresi, Bursa, 275-282.

Diğer Yayınlar

- Duygulu, Ö., Kaya, A. A., Kaya, R. A., Oktay, G. ve Witte, F. (2007). Application of magnesium alloys as implant material, *Biological Materials Science*, TMS (Poster).
- Oktay, G. (2006). Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, *Galvanoteknik*, 18-22, Kasım-Aralık.
- Duygulu, Ö., Oktay, G. ve Üçüncüoğlu, S. (2010). En hafif arabaya doğru... Magnezyum, *Bilim ve Teknik*, 54-57, Ocak.