

Magnezyum Alaşımı AZ91'in pH 7'deki Korozyon Davranışının
Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
Yöntemiyle Araştırılması

Gizem Çelikten

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs – 2007

Analysis of the Corrosion Behavior of Alloy AZ91
By Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique
At pH 7

Gizem Celikten

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgy Engineering

May – 2007

Magnezyum Alaşımı AZ91'in pH 7'deki Korozyon Davranışının
Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
Yöntemiyle Araştırılması

Gizem Çelikten

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ANIK

Mayıs – 2007

Gizem elikten'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Magnezyum Alaşımı AZ91'in pH 7'deki Korozyon Davranışının Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Doç. Dr. Mustafa ANIK

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye : Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Üye : Doç. Dr. Aysel YURT

Üye : Y. Doç. Dr. Bedri BAKSAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

**Magnezyum Alaşımı AZ91'in pH 7'deki Korozyon Davranışının
Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
Yöntemiyle Araştırılması**

Gizem Çelikten

ÖZET

AZ91 alaşımının pH 7'de H_3PO_4 / KOH ile tamponlanmış K_2SO_4 çözeltilerindeki elektrokimyasal reaksiyon karakteristikleri Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) tekniği ile analiz edilmiştir. AZ91 alaşımının korozyon direnci büyük ölçüde alaşım yüzeyinde oluşan kompozit tabakadaki koruyucu $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 'ca zengin kısmın kararlılığına bağlıdır. Alaşım yüzeyinde oksit tabakasının bozunumu esas olarak matris katı çözeltili fazında oluşmaktadır. Orta frekans kapasitif luplarının büyük ölçüde $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 'ca zengin kısmın varlığında katı oksit fazındaki taşınım süreçlerinden kaynaklandığı görülmüştür. Alaşım yüzeyindeki kompozit oksit yapıda $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 'ca zengin kısmın eksikliğinde ise bu lupların oksit filminin bozulan bölgelerindeki Mg^+ iyon konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük frekans luplarının yüzeyde koruyucu bir tabaka olmadığı durumlarda ilgili türlerin yüzeye adsorbsiyonu sonucu oluştuğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum alaşımları, AZ91, korozyon, impedans.

**Analysis of the Corrosion Behavior of Alloy AZ91
By Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique
At pH 7**

Gizem Celikten

SUMMARY

The EIS technique was used to analyze the electrochemical reaction behavior of Alloy AZ91 in H_3PO_4 / KOH buffered K_2SO_4 solution at pH 7. The corrosion resistance of Alloy AZ91 was directly related with the stability of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rich part of the composite oxide / hydroxide layer on the alloy surface. The break down of the oxide layer was estimated to occur mainly on the matrix solid solution phase in Alloy AZ91. The medium frequency capacitive loop arose from the relaxation of mass transport in the solid oxide phase in the presence of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rich part and from Mg^+ ion concentration within the broken area in the absence of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rich part in the composite oxide structure on the alloy surface. It's seen that the low frequency inductive loops are formed when there's no protective film on the surface as the result of the absorbion of the related species to the surface.

Keywords: Magnesium alloys, AZ91, corrosion, impedance.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarında, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren, bilgisi, sabrı ve ilgisiyle her türlü olanağı sağlayan danışmanım Doç. Dr. Mustafa ANIK'a, yardımlarından dolayı Prof. Dr. Remzi GÜRLER'e, Arş. Grv. Dr. Bedri BAKSAN'a, Arş. Grv. İbrahim ÇELİKÜREK'e, her ihtiyacım olduğunda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve her aşamada bana destek olan sevgili arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET | iv |
| SUMMARY | v |
| TEŞEKKÜR | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| TABLolar DİZİNİ | xii |
| | |
| 1. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI | 1 |
| 1.1. Magnezyum Alaşımının Özellikleri..... | 1 |
| 1.2. Magnezyum Alaşımının Kullanım Özellikleri..... | 3 |
| 1.3. Magnezyum Alaşımının Korozyon Davranışı..... | 6 |
| 1.3.1. AZ91 alaşımının pH 7'deki korozyon davranışı..... | 10 |
| | |
| 2. HOMOJENLEŞTİRME ISIL İŞLEMİ | 12 |
| 2.1. Homojenleştirme Isıl İşleminin β Fraksiyonuna Etkileri..... | 12 |
| | |
| 3. ELEKTROKİMYASAL İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS) | 14 |
| | |
| 4. DENEYSEL YÖNTEMLER | 26 |
| 4.1. Malzemeler..... | 26 |
| 4.2. Metotlar..... | 26 |
| | |
| 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR | 28 |
| 5.1. Alaşımın Mikroyapısı..... | 28 |
| 5.2. Mg – H ₂ O, Al – H ₂ O ve Zn – H ₂ O Sistemlerinin Potansiyel – pH Diyagramları..... | 33 |
| 5.3. Potansiyodinamik Polarizasyon..... | 35 |
| 5.4. Çevrimsel Voltametre (CV)..... | 39 |
| 5.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi..... | 41 |

İÇİNDEKİLER (devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 6. EK BİLGİLER..... | 72 |
| 6.1. Model Devreden Elde Edilen $Z_{Gerçek} - Z_{Sanal}$ İlişkisi..... | 72 |
| 7. GENEL SONUÇLAR..... | 75 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ..... | 76 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil No</u> | | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------|---|-----------------|
| Şekil 3.1. | Şematik EIS diyagramları | 19 |
| Şekil 5.1. | Döküm ve Homojen AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri | 29 |
| Şekil 5.2. | Döküm AZ91 Alaşımının EDS çizgi analizi | 30 |
| Şekil 5.3. | Homojen A4, Homojen AZ61 ve Döküm AZ357 alaşımlarının SEM görüntüleri | 32 |
| Şekil 5.4. | Mg – H ₂ O, Al – H ₂ O ve Zn – H ₂ O sistemleri için üst üste Bindirilmiş potansiyel – pH diyagramları | 34 |
| Şekil 5.5. | AZ91(döküm), AZ91H (homojen), AZ357, AZ61H ve A4H alaşımlarının pH 7’de 0 rpm’deki polarizasyon davranışları | 36 |
| Şekil 5.6. | AZ91(döküm), AZ91H, AZ357 (döküm), AZ61H ve A4H alaşımlarının pH 7’de 1000 rpm’deki polarizasyon davranışları | 38 |
| Şekil 5.7. | AZ91D ve AZ91H alaşımlarının pH 7’de 1000 rpm dönme hızında Çevrimsel Voltametre yöntemiyle akım değerlerinin karşılaştırılması | 40 |
| Şekil 5.8. | Döküm AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,80 V ile -1,50 V arasındaki ve -1,50 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 42 |
| Şekil 5.9. | Döküm AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,90 V ile -1,50 V arasındaki ve -1,50 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 43 |
| Şekil 5.10. | Homojen AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,80 V ile -1,50 V arasındaki ve -1,50 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 44 |
| Şekil 5.11. | Homojen AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,90 V ile -1,50 V arasındaki ve -1,50 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 45 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Şekil No</u> | | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------|---|-----------------|
| Şekil 5.12. | Homojen A4 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,80 V ile -1,55 V arasındaki ve -1,55 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 46 |
| Şekil 5.13. | Homojen A4 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,75 V ile -1,50 V arasındaki ve -1,50 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 47 |
| Şekil 5.14. | Homojen AZ61 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,80 V ile -1,50 V arasındaki ve -1,50 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 48 |
| Şekil 5.15. | Homojen AZ61 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,75 V ile -1,50 V arasındaki ve -1,50 V ile -1,15 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 49 |
| Şekil 5.16. | AZ357 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,80 V ile -1,40 V arasındaki ve -1,30 V ile -1,10 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 50 |
| Şekil 5.17. | AZ357 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de -1,80 V ile -1,35 V arasındaki ve -1,35 V ile -1,10 V arasındaki potansiyellerde elde edilen impedans eğrileri | 51 |
| Şekil 5.18. | Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Model Devresi | 52 |
| Şekil 5.19. | AZ91D, AZ91H, A4H ve AZ61H alaşımlarının 0 rpm ve 1000 rpm dönme hızında, pH 7’de R_{ct} yük transfer direnci değerlerinin karşılaştırması | 65 |
| Şekil 5.20. | AZ91D, AZ91H, A4H, AZ61H ve AZ357 alaşımlarının 0 rpm dönme hızı ve pH 7’de normal ve büyütülmüş R_f film direnci değerlerinin karşılaştırması | 66 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Şekil No</u> | | <u>Sayfa No</u> |
|------------------------|---|------------------------|
| Şekil 5.21. | AZ91D, AZ91H, A4H, AZ61H ve AZ357 alaşımlarının 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de normal ve büyütülmüş R_f film direnci değerlerinin karşılaştırması | 68 |
| Şekil 5.22. | AZ91D, AZ91H, A4H ve AZ61H alaşımlarının 0 rpm ve 1000 rpm dönme hızında, pH 7’de R_{of} orta frekans direnci değerlerinin karşılaştırması | 69 |

TABLOLAR DİZİNİ

| <u>Tablo No</u> | | <u>Sayfa No</u> |
|------------------------|---|------------------------|
| Tablo 5.1. | Araştırılan alaşımların kimyasal kompozisyonları | 28 |
| Tablo 5.2. | Döküm AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 54 |
| Tablo 5.3. | Döküm AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 55 |
| Tablo 5.4. | Homojen AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 56 |
| Tablo 5.5. | Homojen AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 57 |
| Tablo 5.6. | Homojen A4 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 58 |
| Tablo 5.7. | Homojen A4 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 59 |
| Tablo 5.8. | Homojen AZ61 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 60 |
| Tablo 5.9. | Homojen AZ61 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 61 |
| Tablo 5.10. | Döküm AZ357 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 62 |
| Tablo 5.11. | Döküm AZ357 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri | 63 |

1. MAGNEZYUM ALAŞIMLARI

Magnezyum en hafif metallere biri olup, magnezyum alaşımları özel uygulamalarda kullanımlarına imkân veren üstün özelliklere sahiptirler. Özellikle yüksek özgül dayanımları (mukavemet / ağırlık oranları) taşıma ve havacılık gibi hafiflik gerektiren uygulamalarda bu alaşımları oldukça çekici kılar. Bunun sonucu olarak bu alaşımlar, gelecek için oldukça ümit verici özelliktedirler. Bununla birlikte Mg – Al – Zn alaşımlarının çok yaygın kullanılmamalarının en büyük nedeni, magnezyum alaşımlarının düşük korozyon dirençleridir [1]. Fe, Cu ve Ni bazlı safsızlıkların galvanik saldırısı ve mikroyapısal galvanik etkileşimler bu alaşımların düşük korozyon dirençlerinin temel sebepleridir [2 – 4]. Özellikle tane sınırlarına çökelen alüminyumca zengin faz ($Mg_{17}Al_{12}$) alaşımdaki hacimsel oranına bağlı olarak korozyon bariyeri işlevi veya etkin galvanik katot işlevi görmektedir [2, 4 – 7]. Matris fazdaki ya da yüzey oksit / hidroksit kompozit katman yapısındaki alüminyum miktarının da alaşımın korozyon davranışını önemli ölçüde etkilediği rapor edilmiştir [4, 8, 9].

1.1. Magnezyum Alaşımlarının Özellikleri

Magnezyumun yoğunluğu $1,7 \text{ gr / cm}^3$ olup, en hafif metallere biridir. Atom çapı $0,32 \text{ nm}$ olduğundan Al, Zn, Ce, Y, Ag, Zr ve Th gibi elementlerle alaşım oluşturmak için uygun büyüklüktedir [1]. Magnezyum alaşımları, $160 – 300 \text{ N / mm}^2$ çekme dayanımı, $80 – 190 \text{ N / mm}^2$ % 0,2 akma dayanımı ve % 2 – 15 kopma uzamasına sahip alaşımlardır. Bu alaşımlar kara taşıtlarında, elektronik, bilgisayar ve

spor gereçleri endüstrisinde kullanım alanı bulmaktadır. Geleneksel magnezyum alaşımları 1900'lü yılların ilk on yılında geliştirilmeye başlanmış ve 1930'lu yılların sonunda bir zirveye ulaşmıştır. İkinci zirve ise 1950'lerde görülmektedir. Son 40 yılda daha ziyade alüminyum ve çelik üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Ancak plastik ve fiberle güçlendirilmiş plastiklerle geleneksel magnezyum alaşımlarının ikamesi bu malzemeyi yeniden gündeme getirmiştir.

Geleneksel magnezyum alaşımları iki ana mekanizma ile mukavemetlendirilir:

- Katı Eriyik Sertleştirilmesi
- Çökelti sertleştirilmesi

Katı eriyik sertleştirilmesi tamamen elementlerin atomik boyutları ile ilgilidir. Magnezyum içinde en fazla çözünebilen elementler IIB grubu elementleridir. Bunlardan en önemlileri çinko ve kadmiyumdur. Sadece kadmiyum yüksek sıcaklıklarda ($> 253^{\circ}\text{C}$) magnezyum ile sürekli katı eriyik oluşturur. Magnezyumun önemli alaşım grupları magnezyum – alüminyum, magnezyum – çinko ve magnezyum – toprak alkali olarak gruplandırılırlar. Ama en geniş spektrum alüminyum ve çinko grubudur. Magnezyum alaşımlarının geliştirilmesinde, çok az miktarda yüzey aktif elementler olan Ca, Sr, Ba veya Sb, Sn, Pb ve Bi katılarak mikro alaşımlandırma denenmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen yeni magnezyum alaşımlarında nadir toprak metalleri kullanılmaktadır.

Magnezyum hafif yapısal bir metal oluşu ve yüksek mukavemeti ile ümit verici bir malzemedir. Magnezyum üretiminde ingot üretim maliyeti alüminyuma göre % 50 daha fazladır, ancak son ürün maliyeti daha düşüktür. Üretim verimliliği bakımından karşılaştırıldığında ise, alüminyum, çelik ve dökme demirden daha fazla değildir. Magnezyum alaşımı üretiminde her değişken ürünün kalitesini ve maliyetini etkiler. Bu

nedenle tüm üretim aşamaları incelenerek bu kademeler standart hale getirilmelidir. Örneğin metal saflığında meydana gelecek en küçük bir değişim mühendisleri endişelendirmektedir. ppm mertebesindeki Fe, Cu, Ni elementleri korozyon özelliklerini, sünekliği ve yorulma davranışını etkiler. Özellikle çok sayıda element içeren alaşımlar daha hızlı korozyona uğrarlar. Magnezyum sanayisi bunu nasıl çözeceğini düşünmektedir. Diğer bir örnek gaz boşluğu ve kalıntılardır. Aslında alüminyum için geçerli bu tür engeller magnezyum için de geçerlidir. Ancak bilinmeyen, magnezyum üretiminde işlem parametreleri ve limitlerdir. Mühendisler magnezyum için metalürjik yapıyı ve mekanik özellikleri tahmin etmek ve her yapılan işlemin sonuçlarından emin olmak istiyorlar. Magnezyumun diğer metallerle başa baş rekabet edebilecek üstün özelliklerini kanıtlanması gerekmektedir [10].

1.2. Magnezyum Alaşımlarının Kullanım Alanları

Magnezyum alaşımlarının genel özellikleri kullanım alanlarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Saf magnezyum alaşımı AZ91, geleneksel alüminyum alaşımlarına göre çok daha iyi korozyon dayanımına sahiptir. AZ serisi alaşımlar otomobil, havacılık, bilgisayar ve mobil telefonlarda kullanılır.
- Magnezyum alaşımlarından AM serisi alaşımlar yüksek toklukları ve enerji absorblama özellikleri bakımından özellikle direksiyon, tekerlek, otomobil koltuk iskeleti yapımında kullanılır.
- AE42 alaşımları, AS serisi alaşımlar ve ZC63 200°C'nin üzerindeki çalışma koşullarında aktarma elemanı ve motorlarda kullanılır.

- Yeni bir alaşım olan WE43 magnezyum alaşımı 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uzun süreli çalışmalarda olumsuz etkileri azaltır ve yüksek korozyon dayanımı gösterir. Bu alaşım hava – deniz araçlarının motorlarında, aktarma elemanı olarak ve yarış arabalarında kullanılır.
- Süper hafif Mg – Li bazlı alaşımlar bilgisayar elemanı olarak plastik ve diğer benzer malzemelerin yerine ikame edilmektedir.
- MMK (Metal Matris Kompozit) magnezyum alaşımları 350°C'nin üzerindeki çalışma sıcaklıklarında motor elemanı, örneğin piston üretiminde kullanılır [10].

Magnezyum alaşımları yüksek özgül dayanıma, iyi dökülebilirlik özelliklerine ve yüksek sönümlenme kapasitesine sahiptirler. Magnezyum ve alaşımları manyetik değildirler, yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptirler. Magnezyum bilinen bütün metotlarla işlenebilir ve şekillendirilebilir. Nispeten düşük ergime sıcaklığı (650°C) ve iyi kaynak kabiliyetine sahiptir. Otomobil üretiminde korozyona dirençli ve yüksek süneklığe sahip malzeme olarak son birkaç yıldır kullanımları artmıştır [1]. Malzeme olarak otomotiv endüstrisinde magnezyumun şansının artması, ona dünya rekabet piyasasında önemli avantajlar kazandıracaktır. Magnezyumun % 95'lik bir oranla kullanıldığı AZ91 alaşımı ile Al alaşımlarından en çok kullanılan A380 döküm alaşımı karşılaştırıldığında şu avantaj ve dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Zira bugün otomotiv endüstrisinde hafif metal olarak magnezyumun karşısında alüminyum durmaktadır:

- Magnezyum eliğin ve dökme demirin elastik modülünü azaltır, dökme demirlerde küresel grafitli yapı sağlayarak bu malzemenin titreşim söndürme özelliğini iyileştirir,
- Magnezyum, alüminyuma göre 1 / 3 oranında, çelikten ise % 75 daha hafiftir,
- Alüminyumun süneklıği % 3'tür; Al – Mg alaşımı AM50'de bu %10 olmaktadır.

- Çekme dayanımı, alüminyumdan % 25 daha azdır, ancak akma dayanımı aynıdır. Fakat özgül dayanım alüminyuma göre daha fazladır. Darbe dayanımı alüminyumdan % 10 daha düşüktür, ancak özgül darbe dayanımı daha yüksektir.
- Yorulma dayanımı alüminyuma göre % 35 daha düşük, ancak özgül yorulma dayanımı daha fazladır.
- Rijitlik: Magnezyumun modülü alüminyuma göre % 40 daha düşüktür ki bu bir dezavantajdır ve ısı genleşme gerilmesini azaltır.
- Çentik direnci alüminyuma göre daha iyidir, akma aynıdır.
- Korozyon özellikleri, yüksek saflıktaki alaşımlar için alüminyuma göre daha iyidir, ancak bazı uygulamalarda alüminyum daha iyidir.

Daha iyi rekabet için magnezyumun zayıf kalan noktalarının geliştirilmesi gereklidir. Bunun yanında magnezyumun en önemli dezavantajları şunlardır:

- Magnezyumun sürünme dayanımı 20°C de Al A380 alaşımına göre % 15 daha azdır.
- Magnezyumun ısı genleşme katsayısı alüminyuma göre %15 daha fazladır.
- Sertlik ise %30 daha düşüktür.

Bütün bu dezavantajlara karşılık magnezyumun üretilebilirliği tartışıldığında üretilebilirlik bakımından aşağıdaki noktalarla karşılaşılmaktadır.

- Kalıp Ömrü: Düşük katılma noktası nedeniyle ısı yorulma düşüktür ve çelik kalıplarla daha az reaksiyona girer.
- Üretilebilirlik: Magnezyumun özgül ısısı daha düşüktür ve katılması daha hızlıdır. Bu, birim ürün başına % 25 – 50 daha hızlı üretim demektir.

- İşlenebilirlik: Magnezyum alüminyuma göre % 50 daha hızlı işlenir, bu % 50'lik oran daha az güç demektir.
- Ölçülendirme: Magnezyumun yüksek akıcılık özellikleri ince cidarları doldurmada % 50 daha hassas (2 – 3 mm) ölçülendirme sağlar, bu nihai şekle yakın üretim demektir.
- Boyutsal Tolerans: Magnezyumda % 0,1 iken, alüminyumda bu oran % 0,2'dir.
- Birleştirilebilme: Sıcak kamaralı basınçlı döküm yönteminin kullanılabilirliği, farklı malzemelerle döküm yolu ile birleştirmeye imkân vermektedir.
- Metal kalitesi: Magnezyum alaşımlarının sıcak kalıba dökümü, gaz, oksit ve cüruf oluşumunu azaltır. Ancak sıvı metalin yüzeyinin çok iyi korunması gereklidir.

1.3. Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Davranışı

1,7 gr / cm³ yoğunluğu ile magnezyum alaşımları en hafif yapı malzemesidir. Otomobil üretiminde, portatif aletlerde, bilgisayarlarda, uçak ve diğer hafif makina üretiminde önemli avantajlara sahiptir. Malzeme seçiminde, magnezyum alaşımlarının korozyon özelliklerinin belirlenmesi için farklı malzemelerin korozyon davranışları dikkate alınır. Demir, nikel ve bakır gibi ağır metallerin magnezyumun korozyon hızı üzerindeki negatif etkisi çok uzun zamandır bilinmektedir. Ancak bunun pratik uygulaması daha yeni olmakla birlikte, 1980'li yıllarda alaşımların korozyon dayanımı konusunda önemli gelişmeler olmuştur. Son yıllarda yeni, korozyon dayanımı yüksek ve aynı zamanda deformasyon kabiliyeti olan alaşımlar geliştirilmiş ve otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır.

Diğer metalik malzemelerde olduğu gibi magnezyum alaşımlarının korozyon davranışında rol oynayan birçok faktör vardır. En temel faktörler şunlardır:

- Ortamın korozif etkisi,
- Alaşım kalitesi,
- Döküm pratiği
- Konstrüktif özellikler.

Atmosferik koşullarda magnezyumunun üzerinde magnezyum – karbonat ve sülfat gibi başka bir takım bileşiklerden oluşan bir koruyucu tabaka oluşur. Bu tabakaların oluşumu atmosferik koşullara bağlıdır. Bu tabaka normal atmosferik koşullarda korozif etkilere karşı oldukça iyi bir koruma sağlar. Rutubetli, tuz içeren atmosferlerde ve korozif endüstriyel ortamlarda oluşan gri ve poröz oksit filmi çok düşük koruyucu etkiye sahiptir. Saf su ve silikat, florür, fosfat ve bikromat çözeltilerinde korozyon önemli bir etkiye sahip değildir. Cl^- , Br^- , NO_3^- ve SO_4^- iyonlarının bulunduğu çözeltiler magnezyum için çok kuvvetli korozif ortamlardır. Kromik asit ve florik asit gibi mineral asitler magnezyum için çok tehlikelidir. Alkaliler genellikle magnezyum ve magnezyum alaşımlarına etki etmezler.

Magnezyum korozyonuna neden olan teknik anlamdaki en önemli sebepler, metallerin elektrokimyasal özelliklerinden ortaya çıkarılır. Magnezyum diğer yapı metallerine göre daha soy metal değildir. Magnezyum ve magnezyum alaşımlarının pratik korozyon potansiyeli çinko ve alüminyuma göre belirgin olarak negatiftir ve bu nedenle magnezyumun korozyon eğilimi çok fazladır. Bu nedenlerle magnezyum nötr veya alkali ortamlarda Mg hidroksit pasif filmi oluşturur. Bu pasif tabaka kararlı değildir ve tabakada çatlaklar oluşur, böylece aktifleşen metal yüzeyinde korozyon hızlanarak devam eder. Klor içeren korozif ortamların türü ve miktarına bağlı olarak

metal yapısı içinde bulunan safsızlıklar korozyon olayının devamında farklı roller oynar [10].

Magnezyum ve alaşımlarının katodik serbest korozyon potansiyelleri oldukça yüksektir. Bu yüzden magnezyum alaşımları, birçok diğer yapı malzemelerini korozyondan korumak için kurban anot olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte magnezyum alaşımlarının düşük korozyon direnci, düşük mukavemet arttırabilme yeteneği ve zayıf sünekliği, yapı uygulamalarında bu alaşımların kullanımını kısıtlamaktadır. Korozyon direnci, özellikle magnezyum alaşımı belli safsızlık elementleri içerdiğinde ve Cl⁻ iyonları gibi saldırgan elektrolit türüne maruz kaldığında zayıftır. Bununla birlikte magnezyum alaşımı üzerinde oluşan oksit filmi; kırsal, endüstriyel ve deniz ortamında atmosferik korozyona maruz kalan magnezyuma önemli bir koruma sağlayabilir. Çoğu durumda magnezyum ve alaşımlarının korozyonu bölgesel korozyon şeklinde başlar; fakat bazen korozyon yüzeysel ve yayılmış halde olur. Magnezyum ve alaşımlarının korozyon morfolojisi, alaşımın kimyasal bileşimine ve çevresel koşullara bağlıdır. Birçok magnezyum alaşımının zayıf korozyon direncine sahip olmasının iki ana nedeni vardır. Birincisi, ikincil fazların veya safsızlıkların sebep olduğu iç galvanik korozyon; ikincisi ise magnezyum üzerinde oluşan yarı pasif hidroksit filmidir.

Magnezyum alaşımları galvanik korozyona karşı oldukça hassastırlar. Galvanik korozyon genellikle magnezyumun katoda bitişik kısmında şiddetli biçimde yerleşmiş korozyon tipinde gözlenir. Ni, Fe ve Cu gibi düşük hidrojen polarizasyonuna sahip metaller magnezyum için etkin katotlar oluştururlar ve şiddetli galvanik korozyona neden olurlar. Taneler arası korozyona hemen hemen bağışıktır. Tane sınırlarındaki fazlar tane içine göre her zaman katodik olduğundan korozyon tane sınırları boyunca

ilerlemez. Nötr ve bazik tuzlu sulardaki korozyonu tipik olarak çukurcuk şeklinde meydana gelir. Magnezyum alaşımlarında aralık korozyonu olmaz. Çünkü magnezyum korozyonu oksijen konsantrasyonundaki farklılıklara karşı oldukça duyarsızdır. Magnezyum alaşımlarındaki gerilmeli korozyon kırılması çoğunlukla taneler arası türündendir. Al ve Zn gibi alaşımlama elementleri gerilmeli korozyon kırılmasına katkıda bulunurlar. Zn içeren alaşımlarda sadece akma gerilmesine yakın gerilmelerde gerilmeli korozyon kırılması olur. Klorür içeren nötr çözeltilerde ve hatta damıtılmış su içerisinde bu tür kırılmaya duyarlıdır. Magnezyum alaşımları florür içeren çözeltiler içerisinde gerilmeli korozyon kırılmasına karşı dirençlidirler. Artan sıcaklıkla birlikte oksitlenme hızı da önemli derecede artar. Al ve Zn gibi çoğu alaşımlama elementleri oksitlenme hızını artırır. Küçük miktarlarda Ce ve La içeren bir alaşımın saf magnezyumdan çok aşağıda bir oksitlenme hızına sahip olduğu bulunmuştur [1].

AZ91'in korozyon direnci alaşımın mikroyapısal özelliklerinden dolayı etkilenmektedir. α fazı olarak adlandırılan Mg – Al – Zn katı çözeltilisi birincil mikroyapıyı oluşturmaktadır. Bununla birlikte ısıtma işlemleriyle değişmez bir biçimde $Mg_{17}Al_{12}$ içeren baskın ikincil β fazı oluşturmaktadır. β fazı korozyona karşı oldukça dirençli ve α fazına göre katodiktir. Bununla birlikte α ve β fazları bir arada bulunduğu takdirde kolaylıkla galvanik korozyona neden olmaktadır.

AZ91 alaşımının mikroyapısındaki β fazı tipik olarak ötektik α olarak isimlendirilen alüminyumca zengin α fazıyla çevrilmiştir [11]. Al'ca zengin α ve birincil α , β fazına göre anodiktir ve β fazıyla galvanik korozyon hücresi oluşturabilirler [5, 11]. Galvanik korozyon miktarını belirleyen faktörler, anot – katot alanı oranlarını ve iki faz arasındaki potansiyel farklarını içermektedir. Galvanik korozyon katot – anot alanı oranı 0,5'ten fazla olduğunda hızlanabilir. Alüminyumca zengin α literatürde

bağımsız bir metalurjik durum olarak incelenmiştir. Fakat alüminyumca zengin α fazının bağımsız metalurjik kimliği ve AZ91 alaşımlarının korozyonunda bu fazın baskın mekanizma rolü üzerinde durulmamıştır. Araştırmacılar β fazının α fazıyla doğrudan bir hücre oluşturduğunu görmüşlerdir [2, 5, 8, 11, 12]. Bu mümkün olmasına rağmen, galvanik korozyondaki anot – katot alanı oranları prensiplerine dayanarak böyle küçük bir katodun (β) anodun (α) boyutuyla ilişkili olarak önemli bir galvanik etkiye neden olması pek beklenemez. Bununla birlikte eğer β , alüminyumca zengin α ile doğrudan bir hücre oluşturursa galvanik korozyon için geometrik koşullar bir hayli uygun duruma gelecektir [11].

1.3.1. AZ91 alaşımının pH 7'deki korozyon davranışı

Mg - Al sistemi faz diyagramı döküm mikroyapısında üç mikroyapısal elemanla tanımlanmaktadır. Bunlar; birincil α , ötektik α ve β fazıdır. Sonuç olarak birincil α ötektik α ve β fazıyla karşılaştırıldığında çok daha az Al içermektedir. Bu alanın genişliği katılma miktarına bağlıdır. β fazı α matrisinden daha katodik potansiyele sahiptir. Malzemenin korozyon davranışı ayrıca sulu ortamlarda kaldığında bu mikroyapıların nasıl etkileştiğine de bağlıdır [8]. β fazı ($Mg_{17}Al_{12}$) tane sınırlarında çökelmekte ve korozyon bariyer gibi davranmaktadır. Aynı zamanda matris α fazının (Mg katı çözeltilisi) Al içeriğindeki artışın nötr pH değerlerinde AZ91 korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. AZ91(döküm)'in korozyon potansiyeli -1500 ile -1600 mV seviyesindedir. AZ91'in düşük anodik akımı bu ötektik faz karışımının varlığına bağlanabilir. Yüksek Al içeriği ve esas olarak tane sınırlarında oluşan ötektik faz karışımındaki β fazı oluşumu tane içine korozyonu sınırlamalıdır ve pH 7'de

korozyonun taneden taneye sıçramasını engellemelidir. Korozyon bölgeleri, pH 7'de döküm alaşımında düşük Al içerikli tane içlerine yerleşir. Tane sınırları boyunca bulunan ötektik faz karışımı genel olarak korozyona uğramamış olarak görünür. Korozyon ilerledikçe tane içlerine atlayarak muhtemelen derinleşir. Ötektik faz karışımı etkili bir anodik bariyer gibi davranır ve pH 7'de tane içinde korozyon bölgelerinin yayılmasını önlemiş olur [3]. Korozyon tercihen ilk olarak birincil α fazında başlamaktadır. İngot malzeme için bu durum yüzeyde açıkça görülürken muhtemelen ince tane boyutundan dolayı kokil dökümde bu özellikler çok açık değildir [8]. pH 7'de Cl^- iyonu varlığında ortamın yüksek korozif karakteristiği nedeniyle AZ91'de ötektik faz karışımının korozyona karşı etkili bir bariyer gibi davranması beklenemez. Bunun yerine ötektik faz karışımı muhtemelen galvanik katot gibi davranır ve korozyon miktarını artırır.

2. HOMOJENLEŞTİRME ISIL İŞLEMİ

Homojenleştirme ve bunu takip eden AZ91 alaşımının yaşlandırma işlemi mekanik özellikler üzerinde önemli bir geliŐme sağlar. Fakat bu tür bir ısil işlem mikroyapının deęiŐtirilmesine karŐın korozyonda yüksek bir artıŐa neden olabilir. Kokil döküm durumundaki ingotun mikroyapısının birincil α , ötektik α ve β keltisi içerdiği gözlenir. Homojenleştirme ısil işlemi için, α taneleri önemli ölçüde Al'ca zenginleŐmektedir. 24 saat için 420°C'deki homojenleştirme ısil işlemi kokil döküm ingottaki β keltisini zmede etkili bulunmuştur. Ayrıca bu iŐlemle tane sınırları daha belirgin hale gelir. ısil işlem yapılmıŐ AZ91 alaşımının korozyon davranışı mikroyapıların daldırıldıkları sulu ortamlarla nasıl etkileştiğine bağlıdır. Homojenleştirme yüzeyde düzensiz daęılmıŐ birkaç derin çukurcuk gösterir. ısil işlem yapılmıŐ AZ91 mikroyapılarının korozyon ürünleri kokil döküm AZ91 ingotun korozyon ürünlerindeki gibi karıŐık Mg - Al oksitler içermektedir [6]. Ağırlıkça %4'ten fazla Al içeren homojenleştirilmiş Mg alaşımları için önemli miktarda Al zenginleőtirmesi iç tabakada belirlenmiştir [8].

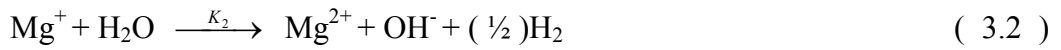
2.1. Homojenleştirme ısil İŞleminin β Fraksiyonuna Etkileri

AZ91 alaşımlarında β fazının morfolojisine bağlı olarak znme davranışında çift rol oynayabileceği grlmŐtur. znmeye karşı hem galvanik katot hem de bir anodik bariyer gibi davranabilir. Eğer α taneleri ince ve β fraksiyonu çok düŐükse β fazında oluşan oksit filmi neredeyse sürekli dir [8]. β fazının ($Mg_{17}Al_{12}$) korozyona karşı yüksek direnci yüzeyinde oluşan bu ince pasif filmin varlığına dayandırılmıŐtur. β

fazının hacimsel fraksiyonunun küçük olması durumunda α matrisinin korozyonunu hızlandıracağı, bununla birlikte hacimsel fraksiyonunun yüksek olması durumunda alaşımın toplam korozyonunu önleyecek anodik bir bariyer olarak hareket edebileceği görülmüştür. Homojenleştirilmiş alaşımdaki korozyon bölgeleri döküm alaşım yüzeyleriyle karşılaştırıldığında daha geniş ve sığdır. Homojenleştirme uygulanan alaşımda, katodik β fazının daha düşük bir miktarı ve yüksek Al içerikli matrisin homojenliği korozyonu önlemiştir ve sonuç olarak homojenleştirme koşulları içinde en iyi korozyon direncini göstermiştir. Homojenleştirme işlemi AZ91 ingotun korozyon direncini artırmıştır [6]. α taneleri ince ve β fraksiyonu çok düşük değilse β fazında oluşan oksit filmi neredeyse süreklidir. β fazında oluşan film yüksek miktardaki Al içeriğinden dolayı daha kararlıdır. Kararlı sürekli oksit filmi bariyer gibi davranır yani α fazının çözünmesi engellenir [8].

3. ELEKTROKİMYASAL İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (EIS)

Genel olarak magnezyumun anodik çözünmesi aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.



Metalik magnezyumun anodik çözünmesindeki ilk adım, reaksiyon (3.1) elektrokimyasal bir reaksiyonla Mg^+ iyonları üretir. Bu adım hız belirleyici adım olarak tanımlanabilir. K_{1+} ve K_{1-} reaksiyon (3.1) için ileri ve geri reaksiyon hızlarıdır. Daha sonra Mg^+ kimyasal hidrojen reaksiyonu (3.2) ile Mg^{2+} 'ye yükseltgenmektedir. K_2 reaksiyon (3.2) için ileri reaksiyon hızıdır. Reaksiyon (3.1) hız belirleyici adımdır, K_{1+} ve K_{1-} , K_2 'den çok daha küçük olmalıdır ve Mg^+ ara türlerinin konsantrasyonu (C_m) Mg^{2+} konsantrasyonundan çok daha düşük olmalıdır. Reaksiyon (3.1) - (3.3)'ün oldukça karmaşık süreçler olduğu belirtilmelidir. Her biri çok fazla detaylı ara adımlar içeriyor olabilir ve (3.1) - (3.3)'te belirtilmeyen fakat reaksiyon hızlarını etkileyen bazı diğer türleri içerebilir.

I_1 ve I_3 'ü elektrokimyasal reaksiyonlar (3.1) ve (3.3)'ün karşılığı olan akım yoğunlukları olarak kabul edelim.

$$I_1 = FK_{1+} - FC_mK_{1-} \quad (3.4)$$

$$I_1 = Fk_{1+}\exp(E/\beta_{1+}) - FC_mk_{1-}\exp(-E/\beta_{1-}) \quad (3.5)$$

$$I_3 = I_3\exp(-E/\beta_3) = 2FK_3 = 2Fk_3\exp(-E/\beta_3) \quad (3.6)$$

E elektrot potansiyeli, F Faraday sabiti, k_{1+} , k_{1-} ve k_3 reaksiyon (3.1) ve (3.3) için elektrokimyasal reaksiyon sabitleri, β_{1+} , β_{1-} ve β_3 reaksiyon sabitleri k_{1+} , k_{1-} ve k_3 ile ilgili Tafel sabitleridir.

Kısmen koruyucu yüzey filmi magnezyumun korozyon sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Yüzey filminin hasarlı kısmı (θ) artan potansiyel veya akım yoğunluğuyla artmaktadır. Kusursuz yüzey filmiyle kaplı bölgede ($1 - \theta$), katodik hidrojen reaksiyonu(I_{cp}) ve anodik magnezyum çözünmesi (I_{ap}) vardır. Bu nedenle, bütün elektrokimya, magnezyum elektrotun anodik ve katodik süreçleri (I_a ve I_c) yüzey filminin bozunan kısımlarında ve yüzey filminde oluşan reaksiyonların bir kombinasyonudur ve I_{ao} ile I_{co} şu şekilde tanımlanabilir:

$$I_a = \theta I_{ao} + (1 - \theta) I_{ap} \quad (3.7)$$

$$I_c = \theta I_{co} + (1 - \theta) I_{cp} \quad (3.8)$$

Yüzey filminin bozunan kısmındaki filmsiz yüzeye bağlı anodik ve katodik elektrokimyasal süreçler şu şekilde açıklanabilir:

$$I_{ao} = I_1 \quad (3.9)$$

$$I_{co} = I_3 \quad (3.10)$$

I_{cp} ve I_{ap} 'nin I_1 ve I_3 ile karşılaştırıldığında küçük bir önemi vardır çünkü filmli bir yüzeydeki bu reaksiyonlar genellikle oldukça zordur. Bu nedenle I_{cp} ve I_{ap} yüzey filminde hasarlı alanlar olduğunda genellikle ihmal edilebilir. I_{cp} ve I_{ap} sadece yüzey tamamen kusursuz bir yüzey filmiyle kaplı olduğu zaman hesaba katılmalıdır.

Bu durumda bazı kusurlu bölgeler olduğunda, filmsiz alan $1 > \theta > 0$ şeklinde ifade edilebilir. $I_{ao} \gg I_{ap}$ ve $I_{co} \gg I_{cp}$ olduğuna göre (3.7) ve (3.8) eşitlikleri şu şekilde yazılabilir:

$$I_a = \theta I_1 \quad (3.11)$$

$$I_c = \theta I_3 \quad (3.12)$$

Bütün film kaplaması $\theta \rightarrow 0$ durumunda (3.7) ve (3.8) eşitlikleri şu hale gelir:

$$I_a = I_{ap} \quad (3.13)$$

$$I_c = I_{cp} = I_{pc} \exp(-E / \beta_{pc}) \quad (3.14)$$

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) elektrokimyasal reaksiyon mekanizması çalışmaları için oldukça kullanışlı bir tekniktir. Elektrokimyasal bir korozyon sistemi genellikle çeşitli önemli reaksiyon süreçlerini içerir. Farklı reaksiyon süreçleri verilen bir elektrot potansiyelinde farklı reaksiyon hızlarına sahiptir. Değişen bir elektrot potansiyeline cevapları da aynı zamanda farklıdır. Bir reaksiyon süreci sadece eğer uygulanan potansiyelin değişim miktarı süreç hızıyla uyuyorsa önemli bir akım üretir. Bu nedenle eğer bir elektrotta uygulanan farklı frekanslarla küçük AC potansiyel serileri değişirse bu durumda elektrot reaksiyonlarında oluşan reaksiyon

süreçlerinin karşılıkları farklı frekans aralıklarında oluşur. Bu karşılıkları analiz ederek önemli süreçler anlaşılabilir [12].

EIS'te ölçülen miktar, elektrot ara yüzeyinin elektrokimyasal empedansı $Z(\omega)$ 'dır. Uygulanan potansiyel $E = E_0 \sin(\omega t)$ ve sonuçta oluşan akım yoğunluğu $i = i_0 \sin(\omega t + \phi)$ arasında frekansa bağlı oran faktörü $Z(\omega) = E(\omega) / i(\omega)$ 'dır. ω uygulanan frekans ve ϕ potansiyel ve akım yoğunluğu arasındaki faz açısıdır. $Z(\omega)$ karmaşık değerli vektör miktarı $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ 'dır ($Z'(\omega)$ gerçek, $Z''(\omega)$ hayali kısımlar ve $j = \sqrt{-1}$). Bilinen veri sunum şekli Şekil 3.1'de gösterildiği üzere EIS diyagramlarıdır. $Z'(\omega)$ x-ekseninde ($Z_{Gerçek}$), $-Z''(\omega)$ y-ekseninde ($-Z_{Sanal}$) yer almaktadır. Son akım başlangıç potansiyeliyle aynı frekansta olursa empedans basit bir dirence eşit olacaktır. Eğer $\phi = 0$ olursa $Z'' = 0$ olur ve $Z(\omega) = Z'(\omega) = R$ olur (R saf dirençtir). Bu durum Z' -ekseni üzerinde bir nokta olacaktır. Eğer faz açısı $\phi = +90^\circ$ olursa empedans; $Z' = 0$ ve $-Z'' \geq 0$ ile bir kapasitansa eşit olacaktır. Eğer faz açısı $\phi = -90^\circ$ olursa empedans $Z' = 0$ ve $-Z'' \leq 0$ ile bir indüktöre eşit olacaktır.

Potansiyel sinyalinin bozan küçük bir AC'ye bir elektrot sisteminin karşılığı iki kısmı içerir. Cevabın bir kısmı frekansın bir fonksiyonu olan ΔI_{NF} non-Faradaic akım yoğunluğudur. Bu, elektrot ve çözelti arasındaki ara yüzey boyunca olan yüklemeye ve boşaltma süreçlerinden kaynaklanmaktadır. Diğer cevap ΔI_F Faradaic akım yoğunluğudur. Bu, elektrot reaksiyonlarının hızındaki değişimi belirler. Bu nedenle ara yüzey, bir çift katman kapasitansı C_{dl} ve bir Faradaic geçirgenlik Y_F içeren paralel bağlı bir devreye eşittir. Reaksiyon serisi difüzyon içermediği durumda Faradaic süreci analiz etmek amacıyla bir teori geliştirilmiştir. Elektrot için geçirgenlik Y (veya empedans Z) şu şekilde tanımlanabilir:

$$\frac{1}{Z} = y = j\omega C_{dl} + Y_F \quad (3.15)$$

Eğer elektrot reaksiyonu bir yüzey durum değişkeni X ile kontrol ediliyorsa, Faradaic geçirgenlik Y_F şu şekilde tanımlanabilir:

$$Y_F = 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X) (\partial X' / \partial E) / [j\omega - \partial X' / \partial X] \quad (3.16)$$

$X' = dX/dt$ ve R_{ct} yük transfer direncidir. Tanımı:

$$R_{ct} = \partial E / \partial I_F \quad (3.17)$$

Daha sonra aşağıdaki ifade geliştirilmiştir:

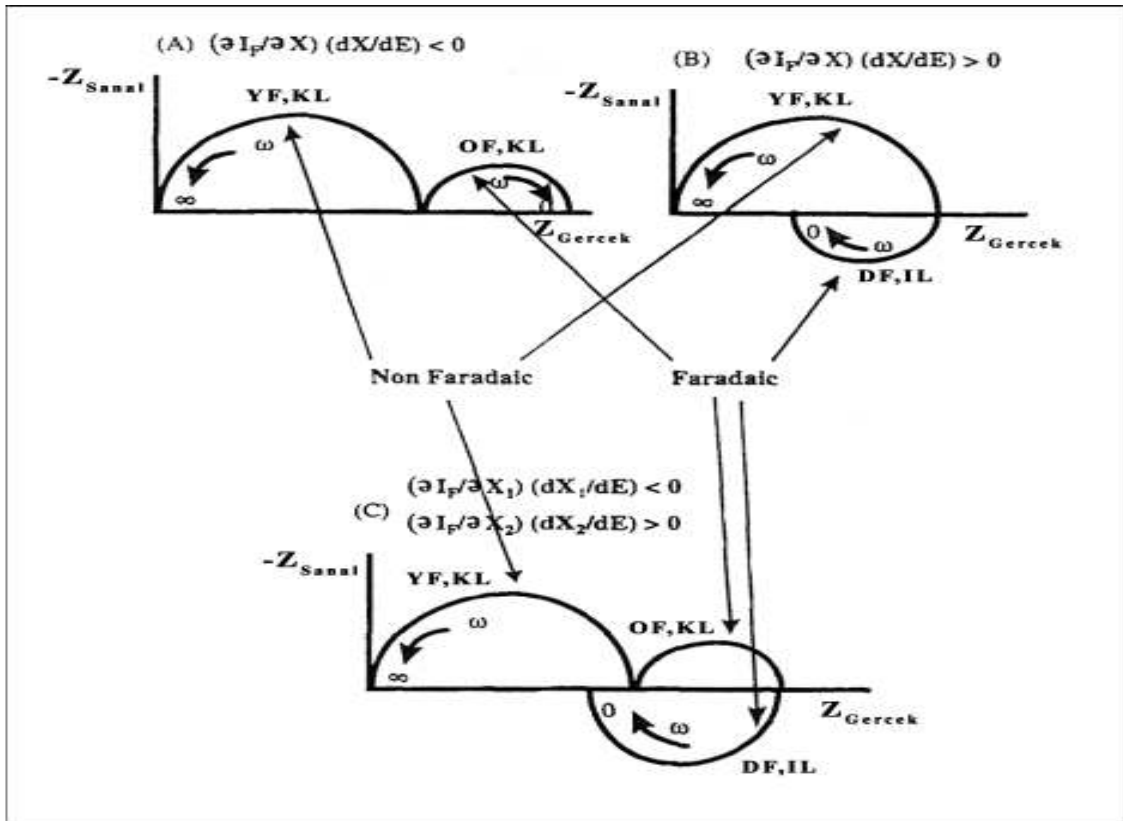
$$Y_F = 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X)(dX/dE) / [1 - j\omega / \partial X' / \partial X] \quad (3.18)$$

Benzer olarak;

$$Y = j\omega C_{dl} + 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X)(dX/dE) / [1 - j\omega / \partial X' / \partial X] \quad (3.19)$$

Şekil 3.1(a) ve (b) şematik EIS diyagramlarında denklem (3.19)'un tahmini şeklini göstermektedir. Bütün durumlarda yüksek frekansta C_{dl} çift katman kapasitansından kaynaklanan bir kapasitif lup bulunmaktadır. Şekil 3.1(a) ayrıca

$(\partial I_F / \partial X)(dX/dE) < 0$ olduğunda Faradaic elektrokimyasal reaksiyon sürecinden kaynaklanan orta frekandaki bir kapasitif lupu göstermektedir. Buna karşılık, Şekil 3.1 (b) $(\partial I_F / \partial X)(dX/dE) > 0$ olduğunda düşük frekans kısmında bir indüktif karakteristik olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Şematik EIS diyagramları. YF = Yüksek frekans, OF = Orta frekans, DF = Düşük frekans, KL = Kapasitif lup, İL = İndüktif lup.[12]

Elektrot süreçlerini kontrol eden iki yüzey durum değişkeni ve bu iki değişken X_1 ve X_2 birbirinden bağımsızsa elektrot geçirgenliği şu şekilde verilebilir:

$$Y_F = 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X_1)(dX_1/dE) / [1 - j\omega / (\partial X'_1 / \partial X_1)] \\ + (\partial I_F / \partial X_2)(dX_2/dE) / [1 - j\omega / (\partial X'_2 / \partial X_2)] \quad (3.20)$$

Faradaic ve non-Faradaic süreçler birleştirilirse şu şekilde olacaktır:

$$Y = j\omega C_{dl} + 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X_1)(dX_1/dE) / [1 - j\omega / (\partial X'_1 / \partial X_1)] \\ + (\partial I_F / \partial X_2)(dX_2/dE) / [1 - j\omega / (\partial X'_2 / \partial X_2)] \quad (3.21)$$

Şekil 3.1(c) şematik EIS diyagramını göstermektedir; iki kapasitif lup ve bir indüktif lup bulunmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki kapasitif lup esas olarak C_{dl} ve R_{ct} 'den kaynaklanmaktadır. Orta frekans (OF) ve düşük frekans (DF) aralığında biri kapasitif diğeri indüktif olan iki lup denklem (3.21)'in son iki teriminin sonucudur.

Reaksiyon serileri (3.1) – (3.3) iki yüzey durum değişkeni içermektedir: Yüzeyin filmsiz kısmı olan θ ve Mg^+ konsantrasyonu C_m . Bu değişkenler şu şekilde kabul edilirse:

$$X_1 = \theta \quad (3.22)$$

$$X_2 = C_m \quad (3.23)$$

İlk değişken θ artan uygulanan elektrot potansiyeli E ile artmıştır. $\theta \neq 0$ olduğunda;

$$d\theta/dE > 0 \quad (3.24)$$

Faradaic akım yoğunluğu her zaman anodik ve katodik akım yoğunlukları arasındaki fark olarak verilmektedir. Yani:

$$I_F = I_a - I_c \quad (3.25)$$

$\theta \neq 0$ olduğunda denklem (3.11) ve (3.12)'ye göre şu şekildedir:

$$I_F = \theta (I_1 - I_3) \quad (3.26)$$

Magnezyum anodik olarak polarize edildiğinde ölçülen akım yoğunluğu artan potansiyelle artmıştır. $I_F > 0$ ve $I_1 - I_3 > 0$ olacağından anodik akım yoğunluğu θ ile artmalıdır. Bu sonuçla;

$$\partial I_F / \partial \theta = I_1 - I_3 > 0 \quad (3.27)$$

Denklem (3.27) ve (3.24) birleştirilirse;

$$(\partial I_F / \partial \theta)(d\theta/dE) > 0 \quad (3.28)$$

EIS diyagramının yüzey durum değişkeni θ ile bağlantılı bir indüktif lup içermesi gerektiğini göstermektedir.

Bunun tersine, katodik polarizasyon kısmı için $I_F < 0$ ya da $I_1 - I_3 < 0$ 'dır, bu nedenle;

$$\partial I_F / \partial \theta = I_1 - I_3 < 0 \quad (3.29)$$

$$(\partial I_F / \partial \theta)(d\theta/dE) < 0 \quad (3.30)$$

ve θ değişiminin neden olduğu bir kapasitif lup beklenebilir.

Özet olarak denklem (3.28) ve (3.30) göstermektedir ki; ilk yüzey durum değişkeni θ , yüzey filminin hasarlı bölgesi, anodik olarak polarize edilmiş magnezyum için EIS diyagramında bir indüktif lup ortaya çıkarmaktadır ve katodik olarak polarize edilmiş magnezyum için bir kapasitif lup vermektedir. Bu tahminler kısmen koruyucu bir yüzey filmi içindir. Eğer yüzey filmi kusursuzsa, yani $\theta = 0$ ise bu luplar olmayacaktır.

İkinci değişken C_m için, $\theta \neq 0$ durumunda, denklem (3.6)'nın denklem (3.26)'da yerine koyulmasıyla;

$$I_F = \theta (FK_{1+} - C_m FK_{1-} - I_3) \quad (3.31)$$

Bu durum, şu anlama gelmektedir:

$$\partial I_F / \partial C_m = -\theta FK_{1-} < 0 \quad (3.32)$$

Elektrot sistemi durağan halde olduğunda AC empedans deneyi yönetildiği için;

$$dC_m / dt = \theta (K_{1+} - C_m K_{1-} - C_m K_2) = 0$$

$$C_m = K_{1+} / (K_{1-} + K_2) \quad (3.33)$$

Bu nedenle,

$$dC_m / dE = [(K_{1+} / \beta_{1+}) (K_{1-} + K_2) + K_{1+} K_{1-} / \beta_{1-}] / (K_{1-} + K_2)^2 \quad (3.34)$$

Basitçe reaksiyon (3.1) – (3.3) için olan transfer parametrelerinin yaklaşık 0,5 ve eşit olduğu varsayılırsa, $\beta_2 = \beta_{1+} = \beta_{1-} = \beta$ olacaktır. Daha sonra denklem (3.34) şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} dC_m / dE &= [K_{1+} (K_{1-} + K_2) + K_{1+} K_{1-}] / [\beta (K_{1-} + K_2)]^2 \\ &= (2K_{1+} K_{1-} + K_{1+} K_2) / [\beta (K_{1-} + K_2)]^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Bu nedenle,

$$dC_m / dE > 0 \quad (3.36)$$

$$(\partial I_F / \partial C_m) (dC_m / dE) < 0 \quad (3.37)$$

Denklem (3.37), $\theta \neq 0$ olduğunda, magnezyum yüzey filmi kusursuz olmadığında Mg^+ ara türlerinin EIS diyagramında kapasitif bir lup oluşturduğu anlamına gelmektedir. Bununla birlikte $\theta = 0$ için kusursuz bir film olması durumunda

denklem (3.31) geçerli değildir. C_m 'den söz edilemez ve I_F 'in C_m ile ilgisi kalmamaktadır. Ayrıca EIS diyagramında C_m 'den kaynaklanan bir kapasitif lup olmayacaktır.

Anodik olarak polarize edilmiş magnezyum elektrotlar orta ve düşük frekans bölgelerinde bir kapasitif bir de indüktif lup göstermektedir. İndüktif lup esas olarak kısmen koruyucu yüzey filmine ve kapasitif lup bozulan bölgedeki Mg^+ iyon konsantrasyonuna dayanmaktadır. Magnezyum katodik olarak polarize edildiğinde ise orta ve düşük frekansta kapasitif ve indüktif lup görülmemektedir. Bu durum oldukça negatif katodik potansiyellerde tamamen film kaplı magnezyum yüzeyiyle tutarlıdır. Bu durumda θ ve C_m artık yüzey durum değişkenleri değildir. Kusursuz film, sadece kapasitans (C_{dl}) ile dirence (R_{ct}) eşit olan arayüzey boyunca paralel bir devre gibi davranmaktadır. Bu nedenle EIS diyagramlarında sadece bir kapasitif lup görülmektedir.

E_{corr} 'da magnezyum için EIS diyagramları anodik ve katodik potansiyellerde olanların arasında bir durum sergiler. E_{corr} 'da , θ ve C_m hala yüzey durum değişkenleridir, bu nedenle EIS diyagramları anodik olarak polarize edilmiş magnezyumun diyagramlarına benzemektedir.

Yüksek frekans bölgesinde EIS diyagramlarında daima bir kapasitif lup bulunmaktadır. Bu, $R_{ct} // C_{dl}$ devresinden kaynaklanmaktadır. Anodik kısımda artan uygulanan potansiyelle R_{ct} 'nin düşmesinin nedeni şu şekilde açıklanabilir. Artan potansiyelle yüzey filminin hasarlı alanları artmaktadır ve hasarlı bölgenin reaksiyon direnci filmle kaplı bölgeninkinden çok daha düşüktür. R_{ct} korozyon potansiyeline yakın bir potansiyelde en yüksek değere sahiptir ve çok negatif katodik potansiyellerde

düşmektedir. Potansiyelin aşırı negatif olduğu durumda yüzeyde neredeyse kusursuz bir film vardır [12].

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Malzemeler

%99,98 saflıktaki Mg, Al ve Zn ingotlar uygun miktarlarda hazırlanarak vakumlanmış ve Ar gaz atmosferinde korunmakta olan fırında grafit pota içerisinde 750°C'de 45 dakika tutularak ergitilmiştir. Daha sonra eriyik, koruyucu gaz atmosferinde iç çapı 1 cm olan metal kalıplara dökülmüş ve bu şekilde katılaşma sağlanmıştır. Kalıptan çıkarılan alaşımlardan 0,8 cm çaplı (2,5 cm uzunluğunda) elektrotlar işlenerek hazırlanmıştır. Bazı alaşım örnekleri 420°C'de 24 saat bekletilip su verilerek homojenleştirilmiştir.

Bütün deney çözeltileri çift distile edilmiş sudan hazırlanmıştır. Su, deneyden önce Ar gazı verilerek oksijenden arındırılmış ve deneyler boyunca da sisteme gaz gönderimi devam etmiştir. Çözeltiler 0,1M H₃PO₄ ile tamponlanmış ve pH değeri KOH ile 7'de sabitlenmiştir. Bütün çözeltilerde 0,1M K₂SO₄ destek elektroliti olarak kullanılmıştır.

4.2. Metotlar

Elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrotlar silindir teflon parçalarına yerleştirilmiştir. Daha sonra teflon tutucu ile elektrot arasına epoksi reçine uygulanarak vakumla sertleşmesi sağlanmıştır. Çözeltiye daldırılan elektrot yüzeyi (0,5 cm²) 800 meshlik zımparayla zımparalanmış ve 1 µm'lik elmas pastayla her deney öncesi

parlatılmıştır. Parlatılan elektrot aseton ve çift distile edilmiş su ile yüzeye yapışabilecek kalıntıları temizlemek amacıyla durulanmıştır.

Standart üç elektrot sistemi kullanılmıştır: çalışma elektrotu (alaşım: geometrik alan $0,5 \text{ cm}^2$), yardımcı elektrot (karbon çubuk) ve referans elektrotu (doymuş kalomel elektrot). Elektrokimyasal ölçümler DC105 ve EIS300 korozyon analiz yazılımlarıyla kontrol edilen Gamry Model PC4 / 300 mA potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Deneyleerde EG&G Model 616 döner disk elektrot sistemi kullanılmıştır. Bütün deneyler 800 ml cam hücrede gerçekleştirilmiştir.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri potansiyeli $E_0 - 200 \text{ mV}$ 'tan (E_0 ; açık devre potansiyeli) $-1,2 \text{ V}$ ya da $-1,0 \text{ V}$ 'a $1 \text{ mV} / \text{s}$ tarama hızında artırarak 0 ve 1000 devir/dk dönme hızlarında gerçekleştirilmiştir. Her polarizasyon deneyi, elektrot durağan hale (Steady – State) ulaşana kadar 1 saat E_0 'da bekletildikten sonra yapılmıştır. Çevrimsel voltametre deneyleri, uygulanan potansiyel korozyon potansiyelinden $-1,0 \text{ V}$ olan zirve potansiyeline kadar çıkarılıp daha sonra tekrar korozyon potansiyeline dönülmesi kaydıyla $10 \text{ mV} / \text{s}$ tarama hızı ve 1000 devir/dk dönme hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri $-1,9 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ile $-1,15 \text{ V}_{\text{SCE}}$ değerleri arasında 0 devir/dk ve 1000 devir/dk devirle 50 kHz ile 0,01 Hz arasında 10 mV 'luk (pikten pike) değişimle yapılmıştır. Deney öncesi çalışılan potansiyelde elektrot en az 1 saat tutulmuştur.

Aksi belirtilmediği sürece bütün potansiyeller doymuş kalomel elektrot (SCE) referans alınarak ölçülmüştür ($+0,241 \text{ V}_{\text{SHE}}$). Bütün deneyler laboratuvar sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

SEM görüntüleri JEOL 5600 LV SEM cihazı ile elde edilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Alaşımların Mikroyapısı

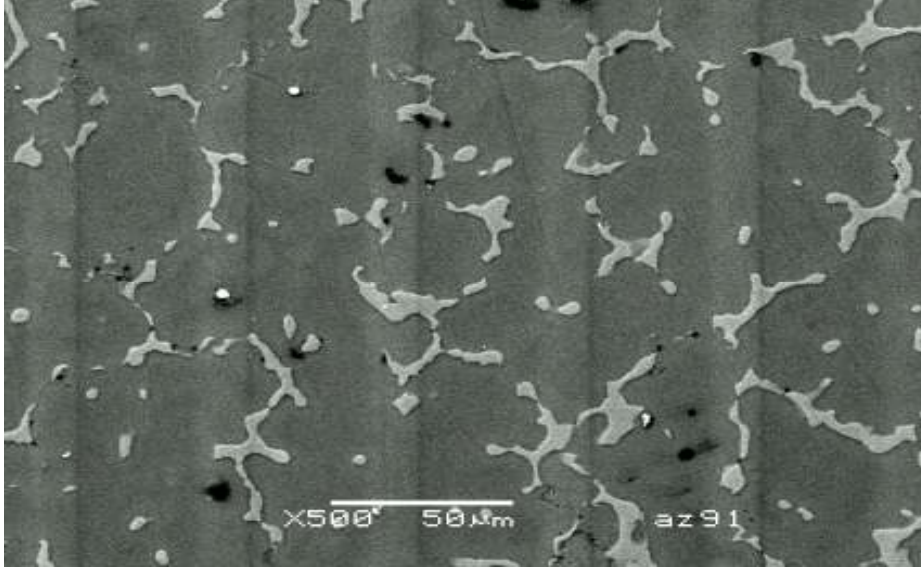
Döküm AZ91, döküm AZ357, homojen AZ61, homojen AZ91 ve homojen A4 alaşımlarının Tablo 5.1’de gösterilen spektroskopik kimyasal analizleri hazırlanmıştır.

Tablo 5.1. Araştırılan alaşımların kimyasal kompozisyonları

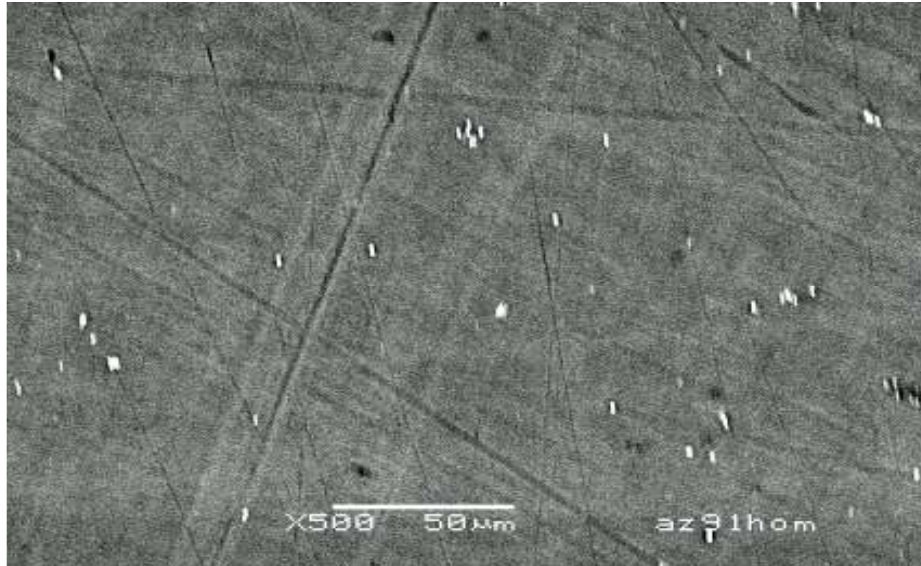
| Numune | Mg ağı.% | Al ağı.% | Zn ağı.% | Fe ağı.% | Cu ağı.% | Ni ağı.% |
|---------------------------|----------|-------------|-----------|----------|----------|----------|
| A4 (homojen) | Kalan | 3.6 – 3.8 | - | <0.005 | < 0.001 | < 0.001 |
| AZ61 (homojen) | - | 5.7 – 6.0 | 0.6 – 0.8 | <0.005 | < 0.001 | < 0.001 |
| AZ91 (döküm) | Kalan | 8.7 – 8.9 | 0.8 – 0.9 | <0.005 | < 0.001 | < 0.001 |
| AZ91 (homojen) | Kalan | 8.7 – 8.9 | 0.8 – 0.9 | <0.005 | < 0.001 | < 0.001 |
| AZ357 (döküm) | Kalan | 34.5 – 35.1 | 6.5 – 6.8 | <0.005 | < 0.001 | < 0.001 |

Döküm ve homojen AZ91 (% 9 Al - % 1 Zn) alaşımlarının mikroyapıları Şekil 5.1 (a) ve (b)’de verilmiştir. Döküm yapıda $\alpha + \beta$ ötektik faz karışımı (Şekil 5.1(a)’daki açık bölgeler) esas olarak α matris fazı etrafında görülmektedir. Şekil

5.1(b)'de homojenleştirme işleminin ötektik faz karışımını yapı boyunca tamamen çözdüğü açıkça görülmektedir.



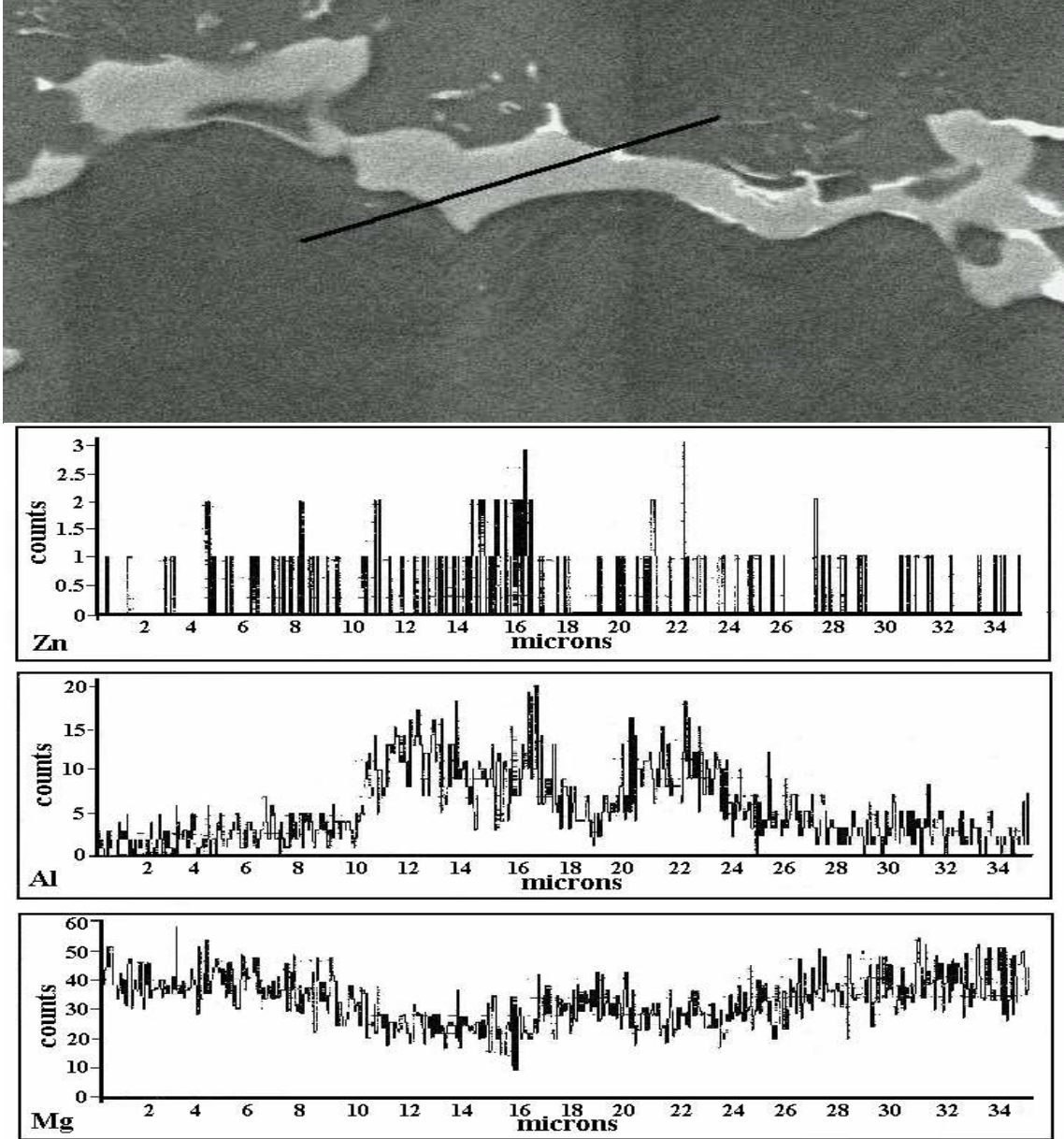
(a)



(b)

Şekil 5.1. (a) Döküm ve (b) Homojen AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri

Döküm AZ91 alaşımında ötektik faz karışımı ve çevresindeki kimyasal kompozisyonun çeşitliliği (EDS analizi) Şekil 5.2’de verilmiştir.

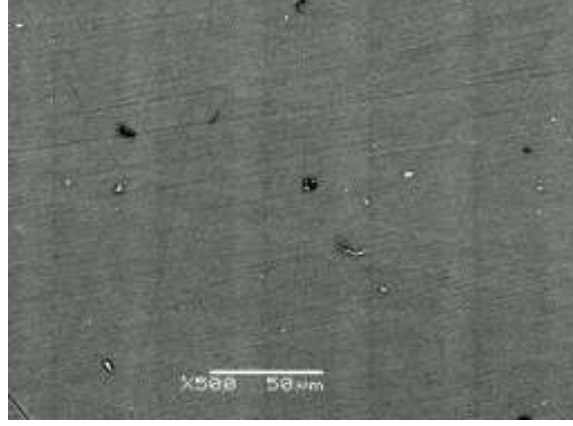


Şekil 5.2. EDS çizgi analizi, döküm AZ91’deki ötektik faz karışımı boyunca kimyasal kompozisyon değişimini (Zn, Al ve Mg) göstermektedir. Görülen analiz çizgi uzunluğu 35 mikrondur.

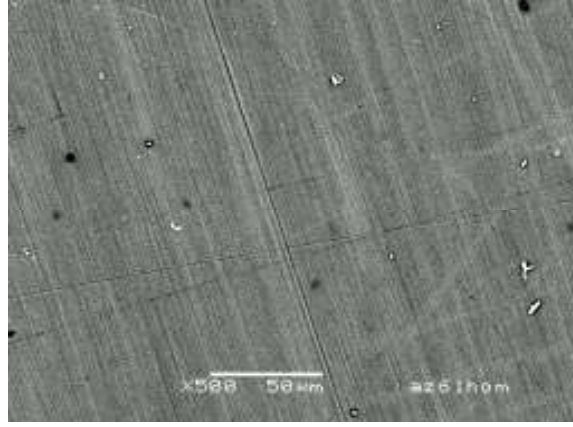
EDS çizgi analizi, döküm AZ91'deki ötektik faz karışımı boyunca kimyasal kompozisyon değişimini (Zn, Al ve Mg) göstermektedir. Görülen analiz çizgi uzunluğu 35 mikron dur. Optik mikrograflarda görüldüğü gibi AZ91D alaşımı $\alpha + \beta$ ötektik faz karışımı içermektedir. Yapılan çalışmalarda ötektik faz karışımının esas olarak tane sınırları boyunca oluştuğu görülmüştür. SEM görüntülerindeki tane sınırı boyunca uzanan açık renkli bölgeler alüminyumca zengin α (ötektik magnezyum katı çözeltilisi) + β ($Mg_{17}Al_{12}$) ötektik faz karışımını göstermektedir. Daha koyu bölgeler ise düşük miktarda alüminyumun çözündüğü matris α (Mg katı çözeltilisi) fazını göstermektedir.

Al ve Zn içerikleri normal olarak ötektik faz karışımında artmaktadır. Aslında EDS nokta analizine göre Al ve Zn içeriği beklenildiği gibi bu faz karışımında % 35 ve % 7'ye ulaşmaktadır. Benzer sonuçlar daha önce rapor edilmiştir [8, 15, 16]. Bu nedenle bu bölgenin esas elektrokimyasal davranışını gözlemlemek amacıyla % 35 Al ve % 7 Zn içeren bir alaşım tasarlanmış ve AZ357 olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde AZ61H alaşımı α matrisinin elektrokimyasal davranışına referans olarak kullanılmıştır ki EDS analizi (Şekil 5.2) matris fazının kompozisyonunu % 6 Al ve % 0,5 Zn olarak vermektedir. Sadece % 4 Al içeren bir alaşım (A4H olarak belirlenmiştir) AZ91D'nin korozyon direncinde, matris fazının Al içeriğindeki çeşitliliğinin etkisini gözlemlemek amacıyla bu çalışmada kullanılmıştır.

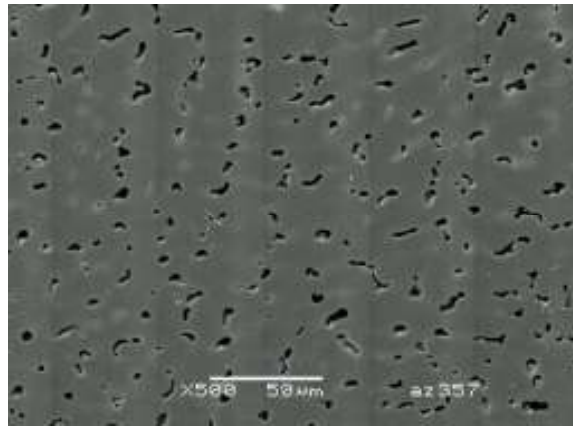
Şekil 5.3 (a) ve (b)'deki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi A4H (% 4 Al) ve AZ61H (% 6 Al - % 1 Zn) alaşımları herhangi bir faz karışımını yapıdan uzaklaştırmak amacıyla homojenleştirilmiştir.



(a)



(b)



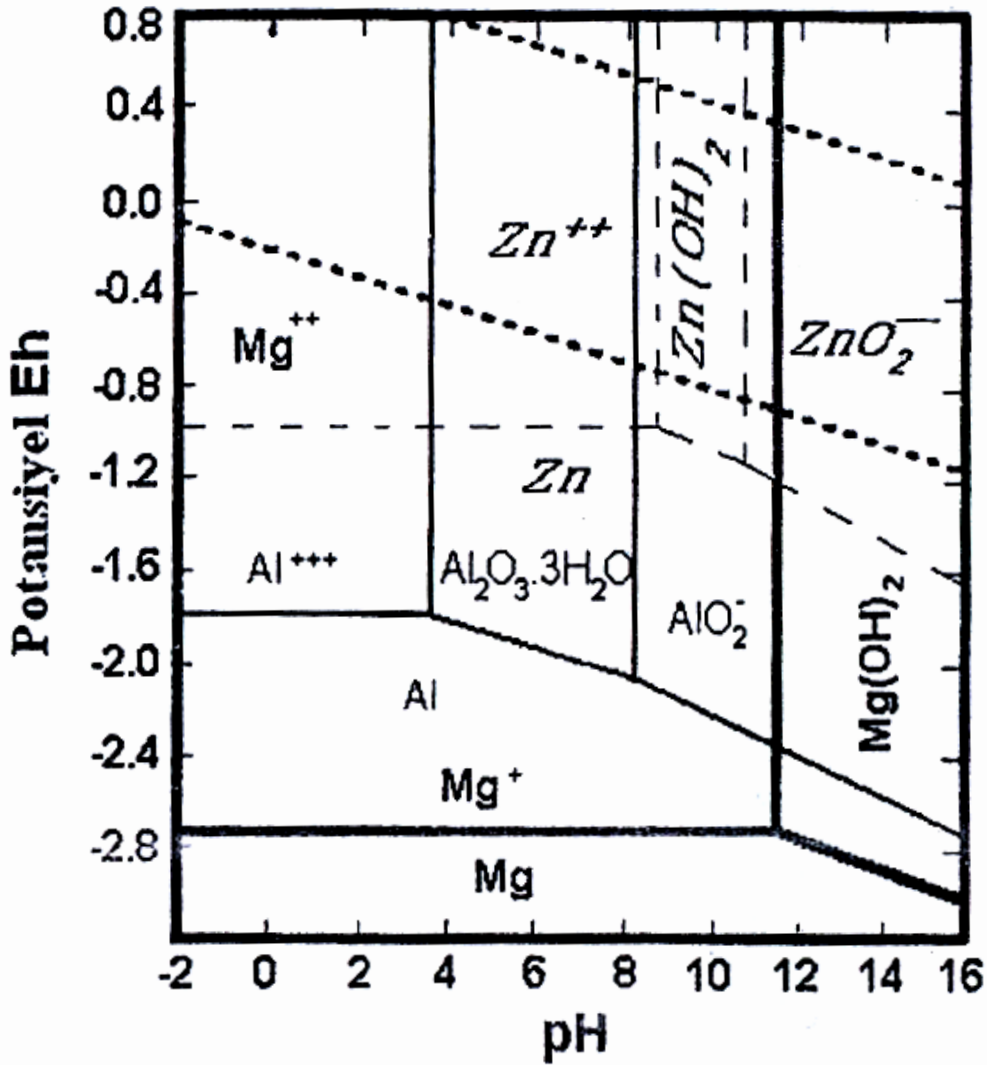
(c)

Şekil 5.3. (a) Homojen A4 (b) Homojen AZ61 ve (c) Döküm AZ357 alaşımlarının SEM görüntüleri

Şekil 5.3 (c)'de gösterilen döküm AZ357 alaşımının SEM görüntüleri alaşımın yüzeyi boyunca dağılan küçük oyukları göstermektedir. Bu oyuklar muhtemelen numuneye uygulanan ara işlemler sırasında kopan çok ufak partiküllere ait olabilir. AZ357 alaşımı homojenleştirilmemiştir ve faz karışımına referans olarak (fakat tek bir faza değil) döküm şeklinde ele alınmıştır.

5.2. Mg – H₂O, Al – H₂O ve Zn – H₂O Sistemleri için Potansiyel – pH Diyagramları

Mg – H₂O, Al – H₂O ve Zn – H₂O sistemlerine ait Pourbaix diyagramları üst üste bindirilmiş olarak Şekil 5.4'te sunulmuştur. Bu diyagramda toplam çözülmüş metal aktivitesi 10⁻⁶ değerinde sabitlenmiştir. Kalın çizgi ve harfler Mg – H₂O sistemine, ince çizgi ve harfler Al – H₂O sistemine ve ince kesik çizgilerle italik harfler de Zn – H₂O sistemine aittir. Şekildeki kalın kesik çizgiler suyun kararlılık sınırlarını göstermektedir. Su, üstteki kesikli çizginin üzerinde moleküler oksijene ayrışırken (1 atm'de) alttaki kesikli çizginin altında moleküler hidrojene ayrışır (1 atm'de). Diyagramda Mg için bağışık bölge çok düşük potansiyellerdedir ve pH 11'in altında Mg⁺ ve Mg⁺² iyonları aktif çözünme ürünleri olarak görülmektedir. pH 11 ve üzerinde ise metal yüzeyinde Mg(OH)₂ oluşumu beklenmektedir. Alüminyum nötr koşullarda pasif halde iken güçlü asidik ve güçlü bazik çözeltilerde ise aktif çözünmektedir. Çinko için pasif bölge pH 8,5 – 10,5 aralığında yer almaktadır. Bu çalışmada kullanılan pH değeri olan 7'de sadece alüminyumun pasif halde olduğu bu diyagramdan anlaşılmaktadır.

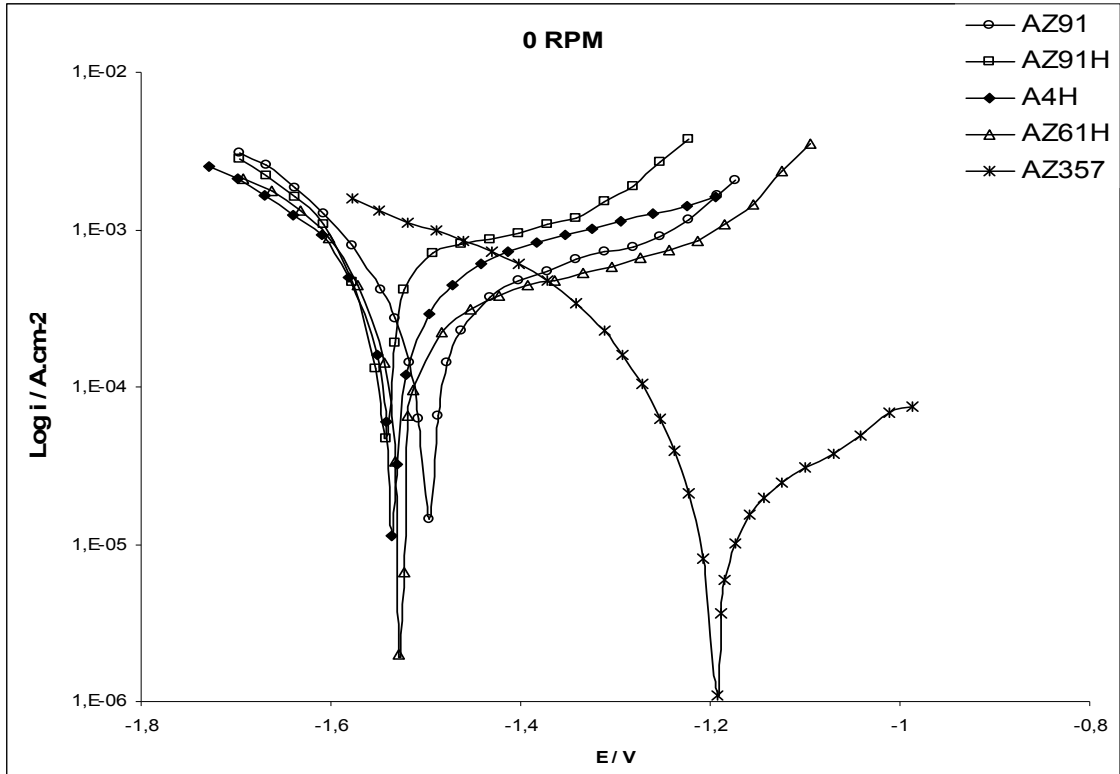


Şekil 5.4. Mg – H₂O, Al – H₂O ve Zn – H₂O sistemleri için üst üste bindirilmiş potansiyel – pH diyagramları. Toplam çözülmüş metal aktivitesi 10⁻⁶ değerinde sabitlenmiştir. Kalın kesik çizgiler suyun kararlı olduğu bölgeyi göstermektedir. Kalın çizgi ve harfler Mg – H₂O sistemine, ince çizgi ve harfler Al – H₂O sistemine ve ince kesik çizgilerle italik harfler de Zn – H₂O sistemine aittir.

Şekil 5.4'teki diyagram ilgili sistemlerde oluşan yarı kararlı türlerle ilgili bilgi sunmamaktadır. Bu türlerle ilgili bilgi ancak XPS gibi yüzey karakterizasyonlarıyla elde edilebilir [2]. Örneğin Song ve arkadaşları [2] bu tür karakterizasyonlardan sonra magnezyum alaşımları üzerinde oluşan oksit yapısıyla ilgili model geliştirmişlerdir: Alaşım yüzeyinde oluşan katman içi sıkı Al_2O_3 / MgO kompozit oksit ile daha gevşek yapıdaki dış gözenekli $Mg(OH)_2$ 'den oluşmaktadır. Alaşımdaki alüminyum miktarına ve bu katmanın büyüdüğü çözeltinin pH değerine bağlı olarak önerilen yapıda değişim olması normaldir. Ancak AZ91 alaşımı yüzeyinde pH 7 değerinde oluşan katmanın $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 'ca zengin içi sıkı ve gözenekli dış $Mg(OH)_2$ 'den oluştuğunu varsaymak çok yanlış olmayacaktır.

5.3. Potansiyodinamik Polarizasyon

Yapılan Potansiyodinamik Polarizasyon deneylerinde anodik tarama tekniği kullanılmıştır. Numuneler 0 ve 1000 devir/dk'de 1 mV / s tarama hızında - 1,90 V ile - 1 V arasında taranmıştır. 0 devir/dk'de alaşımların korozyon potansiyelleri şu şekilde sıralanabilir: $AZ91H < A4H < AZ61H < AZ91D < AZ357$. AZ91D, AZ91H, AZ61H ve A4H alaşımlarının korozyon potansiyelleri - 1,5 V ile - 1,55 V arasında değişirken AZ357 alaşımının korozyon potansiyeli - 1,2 V civarındadır. Deney sonucunda ortaya çıkan Şekil 5.5'teki grafikten görülebileceği gibi numunelerdeki % Al miktarı arttıkça korozyon potansiyeli (E_{cor}) artmıştır.



Şekil 5.5. AZ91(döküm), AZ91H (homojen), AZ357, AZ61H ve A4H alaşımlarının pH 7’de 0 rpm’deki polarizasyon davranışları

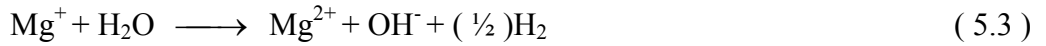
AZ91H alaşımının % Al miktarı düşünüldüğünde sıralamada sonuncu olmasının nedeni ötektik faz karışımının homojenleştirme işlemiyle tamamen çözünmesi ve toplam korozyon miktarının artmasıdır. Anodik ve katodik korozyon akımları şu şekilde sıralanabilir: i_a ; AZ357 < AZ61H < AZ91D < A4H < AZ91H ve i_c ; A4H < AZ61H < AZ91H < AZ91D < AZ357. Katodik akım miktarı alaşım kompozisyonuna bağlı oksit/hidroksit katmanı karakteristiğiyle kontrol edilen yüzey iletkenliğiyle ilgilidir [3].

Anodik polarizasyon eğrileri aşağıdaki reaksiyonlara göre magnezyumun Mg^+ iyonlarına oksidasyonunu temsil ederken katodik kısımlar su reaksiyonu boyunca

oluşan hidrojen oluşumunu temsil etmektedir ve her iki reaksiyon da filmsiz alanlarda daha kolay oluşmaktadır.



Ayrıca hidrojen oluşumu aşağıdaki reaksiyonda olduğu gibi su ve Mg^+ iyonları arasındaki doğrudan reaksiyon boyunca da oluşabilir [10].

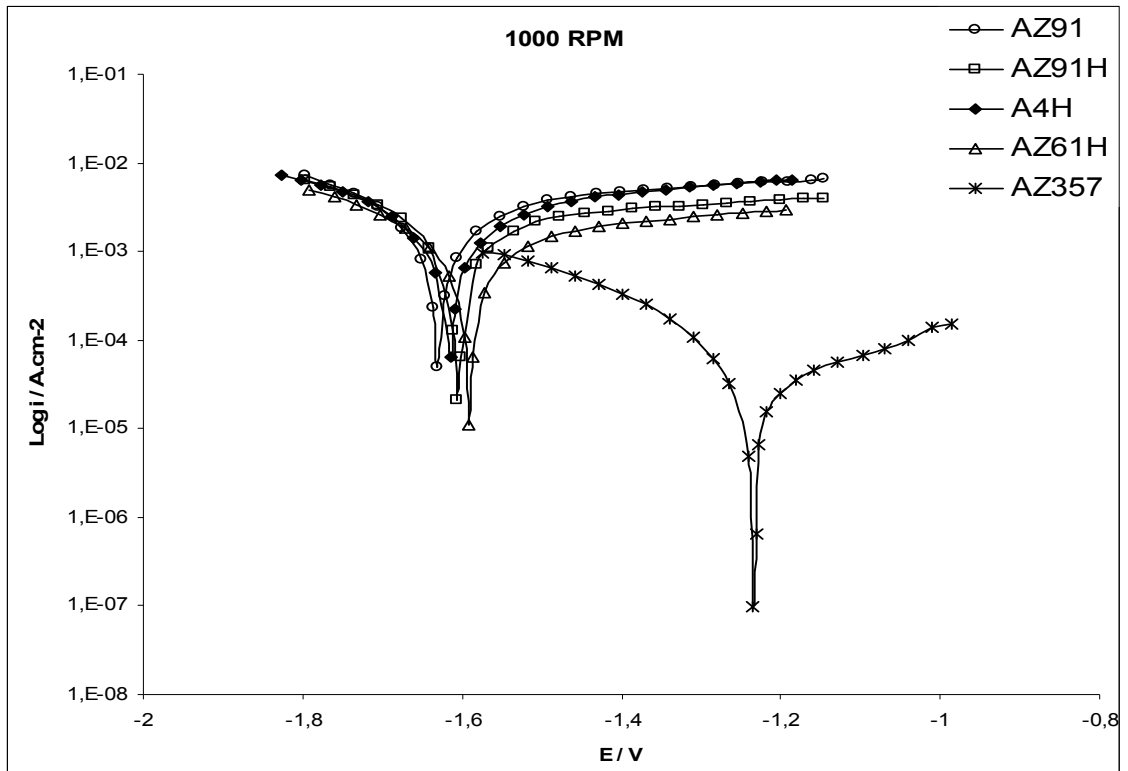


Eğrilerin anodik kısımlarında potansiyele bağlı korozyon akımları incelendiğinde en yüksek akımın AZ91H alaşımında ve en düşük akımın AZ357 alaşımında elde edildiği görülmektedir.

AZ91D alaşımının anodik akımının daha düşük olması ötektik faz karışımına bağlanabilir. Esas olarak tane sınırlarında oluşan ötektik faz karışımının yüksek Al içeriği ve β -fazı varlığı korozyon saldırısının tane içlerine yayılmasını sınırlamış ve taneler arası korozyonun yayılmasını önlemiştir [3].

Döküm AZ91, homojen AZ91, homojen A4, homojen AZ61 ve döküm AZ357 alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon davranışları pH 7'de 1000 rpm dönme hızında Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Aynı şekilde 1000 devir/dk'de alaşımların korozyon potansiyelleri şu şekilde sıralanabilir: AZ91D < A4H < AZ91H < AZ61H < AZ357. AZ91D, AZ91H, AZ61H ve A4H alaşımlarının korozyon potansiyeli – 1,6 V civarındadır. AZ357 alaşımının korozyon potansiyeli – 1,24 V civarında bulunmaktadır ve bu alaşımın korozyon ve anodik akımlarının her ikisi de düşük Al içerikli diğer

alaşımlardan önemli ölçüde düşüktür. AZ357 ve AZ61H alaşımları, ötektik faz karışımı ve matris katı çözeltilisinin polarizasyon davranışına referans olarak alındığına göre AZ91D alaşımının kendi matris fazının elektrokimyasal davranışını esas olarak yansıttığı görülmektedir. Matris fazı ve ötektik faz karışımında aynı zamanda bir galvanik etkileşim beklenir ki AZ357 alaşımı, AZ91D alaşımının korozyon potansiyelinde oldukça fazla katodik davranış göstermektedir. Eğer Şekil 5.6'da A4H, AZ61H ve AZ91H alaşımlarının anodik akımları karşılaştırılacak olursa matris fazının Al içeriğinin AZ91D alaşımının anodik akımlarında nasıl bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir.

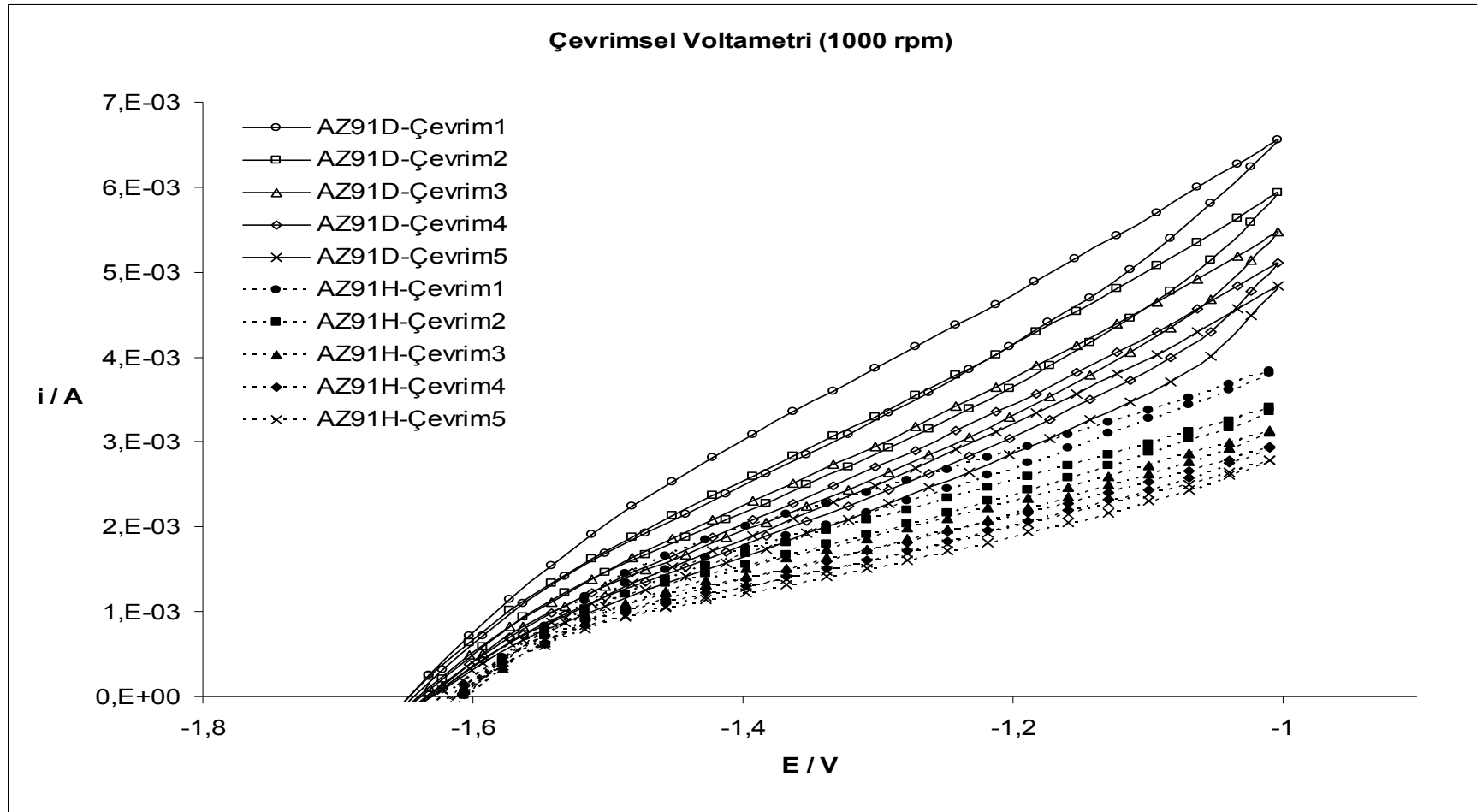


Şekil 5.6. AZ91(döküm), AZ91H, AZ357 (döküm), AZ61H ve A4H alaşımlarının pH 7'de 1000 rpm'deki polarizasyon davranışları

5.4. Çevrimsel Voltametre (CV)

pH 7’de ve 1000 devir/dk dönme hızında AZ91D ve AZ91H alaşımlarının beş ardışık çevrimsel voltametre davranışı Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Yapılan Çevrimsel Voltametre (CV) deneylerinde AZ91D ve AZ91H alaşımları tarama hızı 10 mV / s, çevrim sayısı 5 olarak, - 1,65 V’tan -1 V’a kadar incelenmiştir.

Şekil 5.6’daki eğilimlere benzer şekilde döküm alaşım homojen alaşımdan daha yüksek anodik akımlara sahiptir. Şekil 5.7’de görülebileceği gibi 1000 devir/dk dönme hızında AZ91 homojen alaşımının anodik akım değerleri yaklaşık 3 ile 4 mA arasındayken AZ91 döküm alaşımının anodik akım değerlerinin yaklaşık 5 ile 7 mA arasında olduğu görülmüştür. Çevrim sayısı arttıkça akım değerlerinin düştüğü görülmüştür. Açık bir biçimde alaşım yüzeyinde kısmen koruyucu bir oksit / hidroksit katmanı bulunmaktadır ve alüminyumca zenginleşerek ve / veya kalınlaşarak koruyucu özelliği iyileşmektedir. Numunelerin çözelti içerisinde kalma süresinin artmasıyla film kalınlığı artmaktadır. Koruyucu oksit tabakasının kalınlığının artmasıyla taşınım sürecine olan direnç artmakta ve dolayısıyla akım değerlerinde düşüş görülmektedir [13].

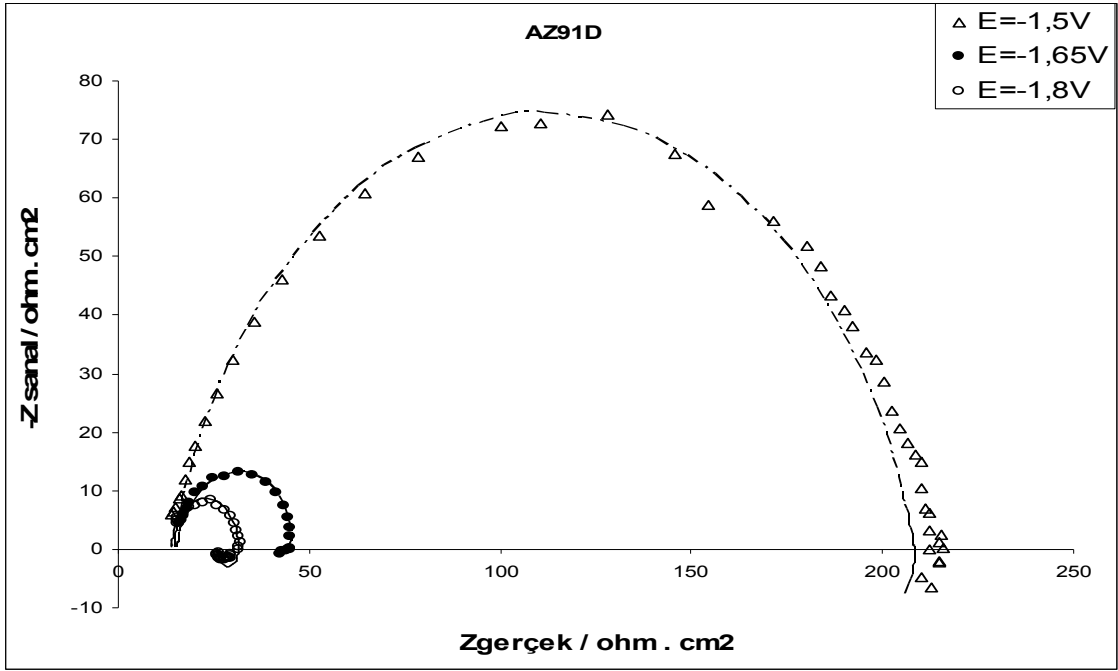


Şekil 5.7. AZ91D ve AZ91H alaşımlarının pH 7'de 1000 rpm dönme hızında Çevrimsel Voltametre yöntemiyle akım değerlerinin karşılaştırılması

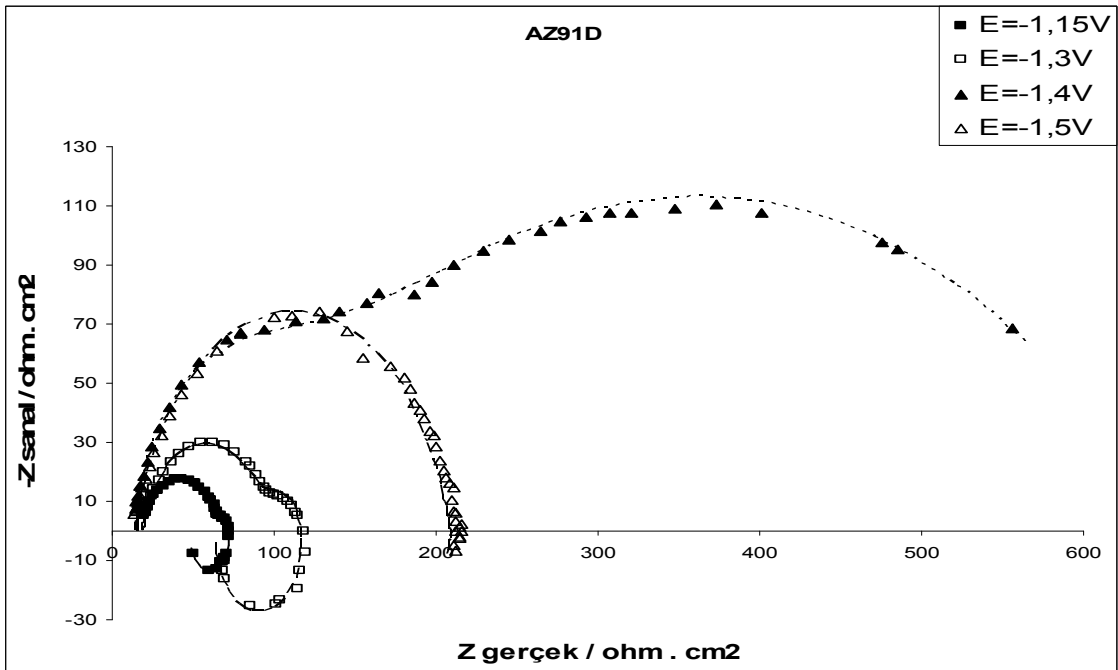
5.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Deneyleri

Yapılan çalışmalarda AZ91D (döküm), AZ91H (homojen), AZ357, AZ61H (homojen) ve A4H (homojen) Mg alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) $-1,1 V_{SCE}$ ile $-1,9 V_{SCE}$ potansiyel aralığında pH 7’de, 0 rpm ve 1000 devir/dk dönme hızlarında incelenerek Şekil 5.8 – Şekil 5.17 arasında sunulmuştur. Bütün alaşımların empedans spektralarının potansiyele bağlı değişim aynı karakteristikleri göstermektedir.

Genel olarak yapılan çalışmalar sonucu elde edilen EIS diyagramlarında anodik potansiyelerde bir yüksek frekans kapasitif lup (KL), bir orta frekans kapasitif lup (KL) ve bir de düşük frekans indüktif lup görülmüştür. Katodik potansiyelerde ($-1,90 V$ ve $-1,75 V$) bu alaşımların empedans spektraları bir yüksek frekans (yf) kapasitif lup bir de düşük frekans (df) indüktif lup ile karakterize edilmiştir ve orta frekanslı (of) kapasitif lup görülmemiştir. Korozyon potansiyeline ulaşılmasıyla aynı zamanda ortaya çıkan orta frekans (of) kapasitif lup Şekil 5.8 – 5.15’teki EIS diyagramlarında görülmektedir. Anodik potansiyellere doğru ilerledikçe df ve of kapasitif lupları büyümekte ve indüktif luplar $-1,4 V$ ile $-1,3 V$ potansiyel aralığına kadar küçülmektedir. Bu potansiyel aralığı aşıldığında ise ($-1,15 V$) yf ve of kapasitif lup boyutları küçülürken df indüktif lup boyutu büyüme eğilimi göstermektedir. Numunelere 1000 devir/dk devir uygulanması empedans spektrasının karakteristiğini değiştirmemekle birlikte bütün lupların küçüldüğü görülmüştür.

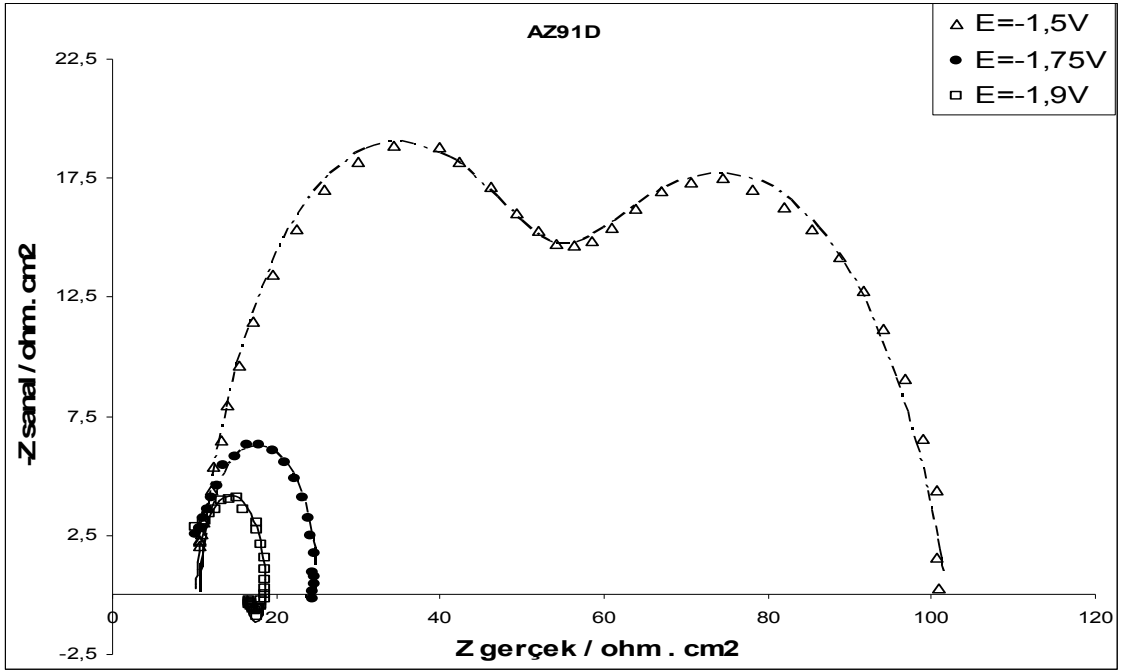


(a)

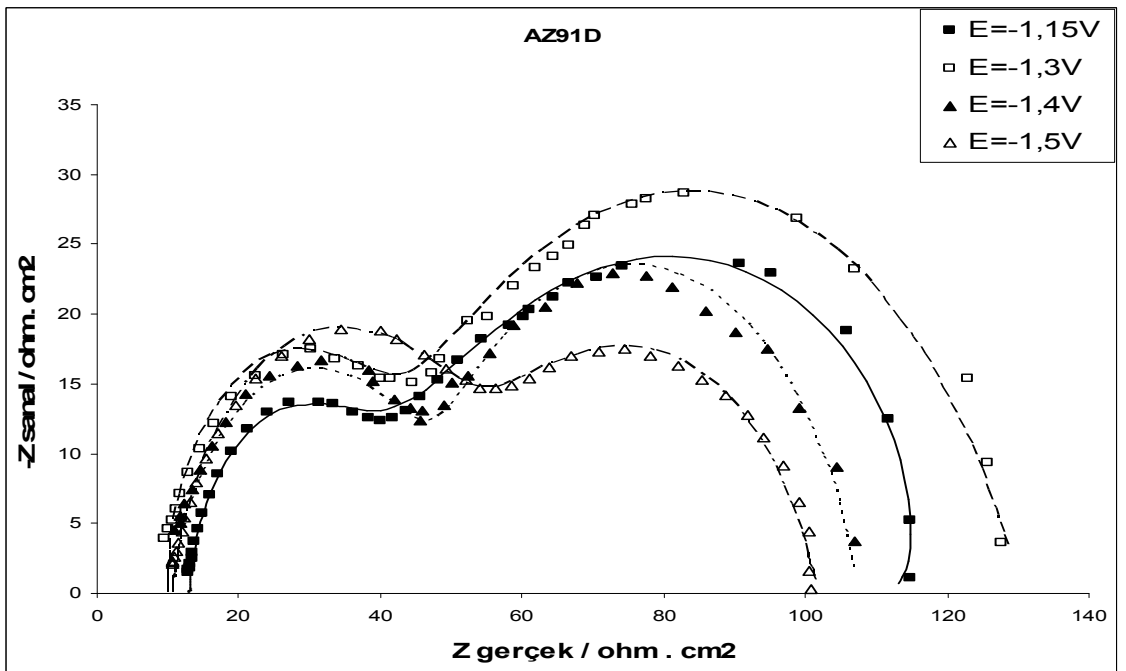


(b)

Şekil 5.8. Döküm AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) $-1,80 V_{SCE}$ ile $-1,50 V_{SCE}$ arasındaki (b) $-1,50 V_{SCE}$ ile $-1,15 V_{SCE}$ arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri

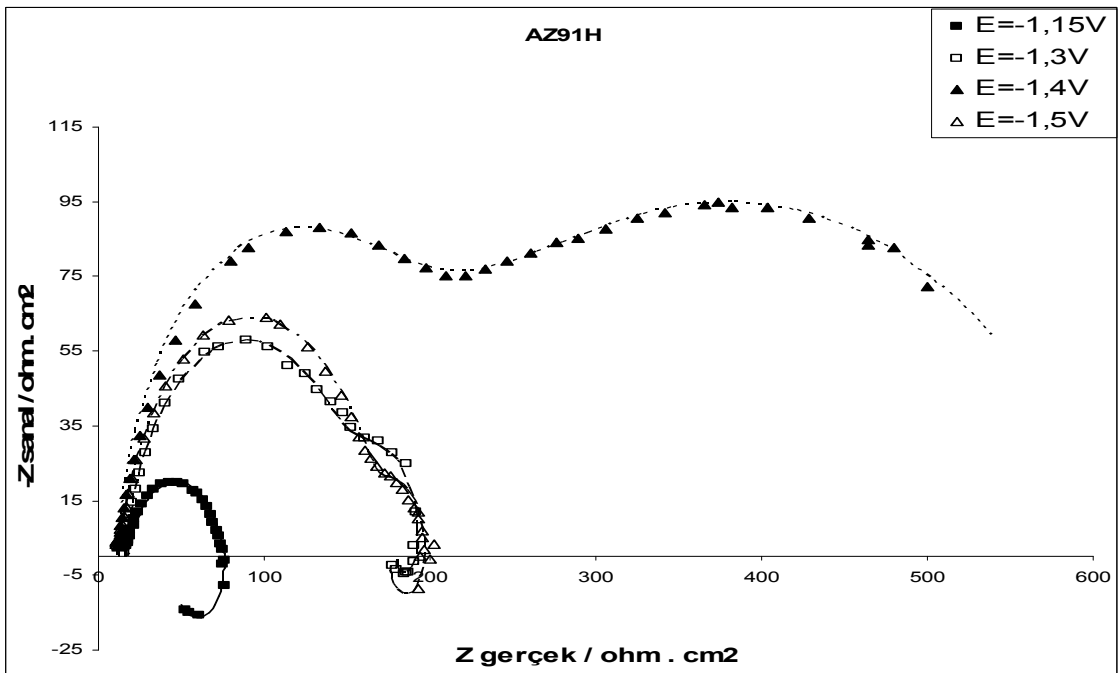
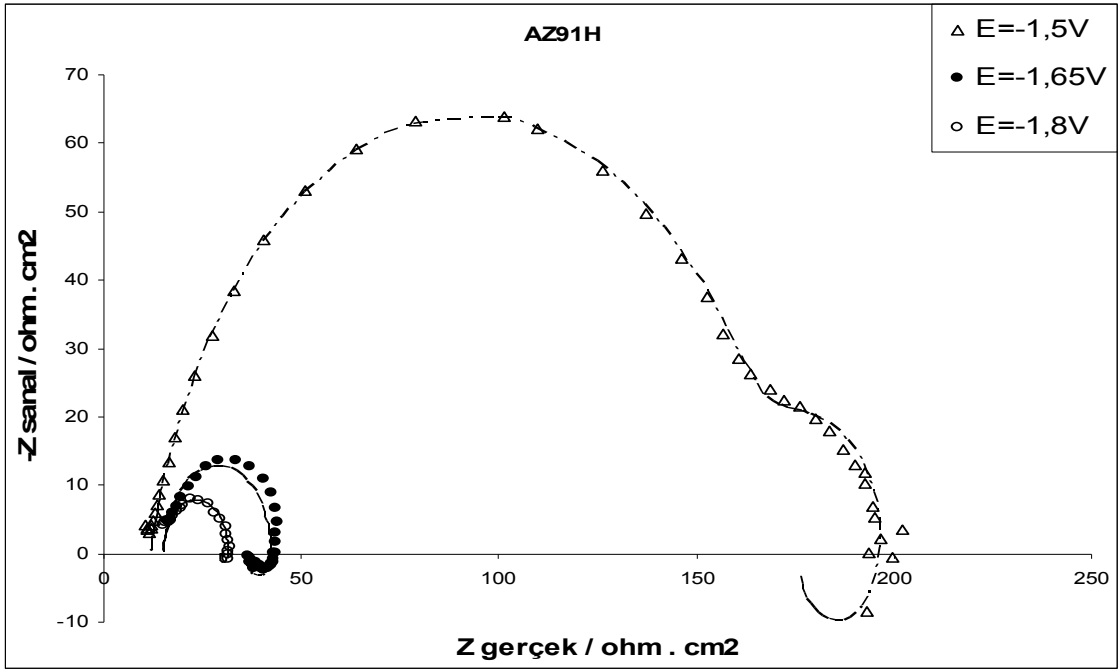


(a)

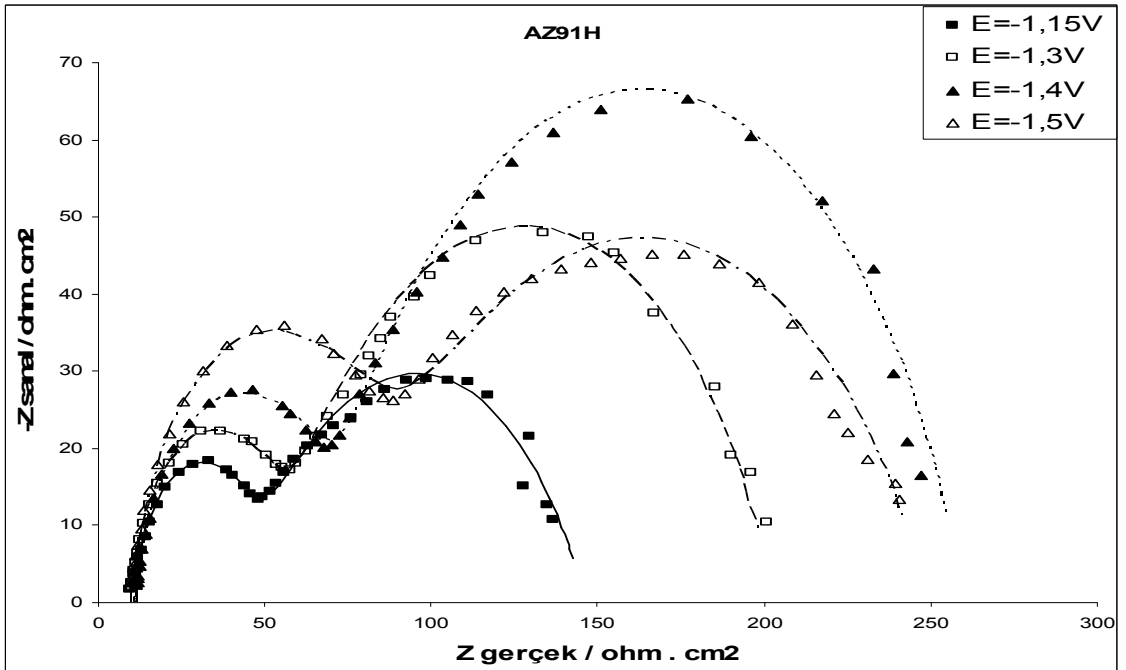
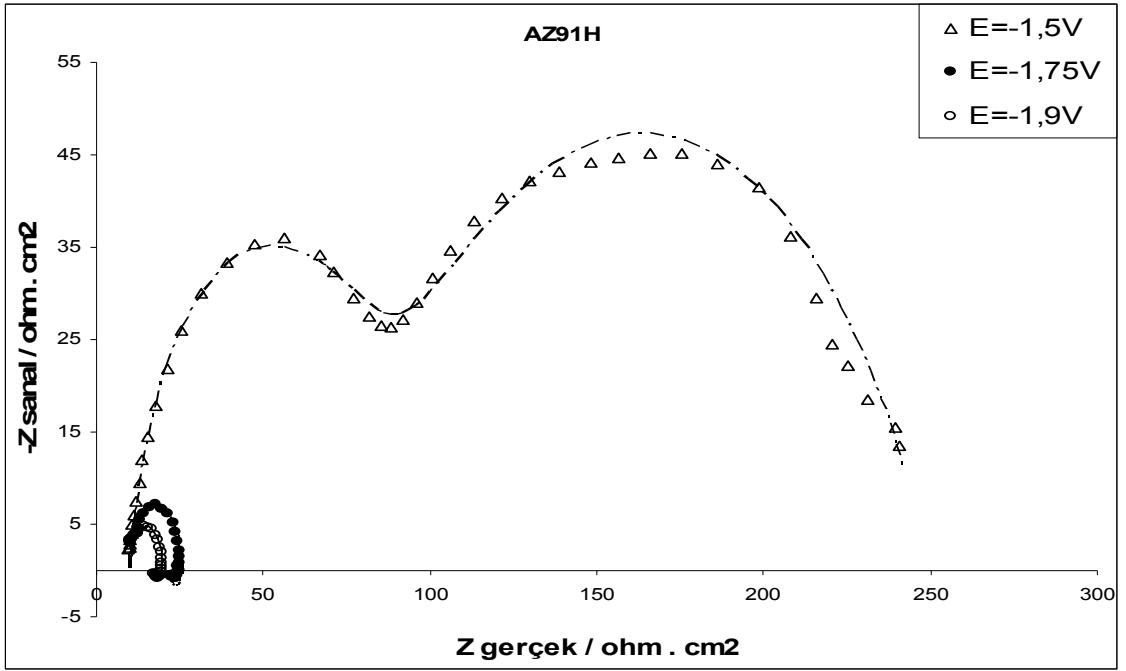


(b)

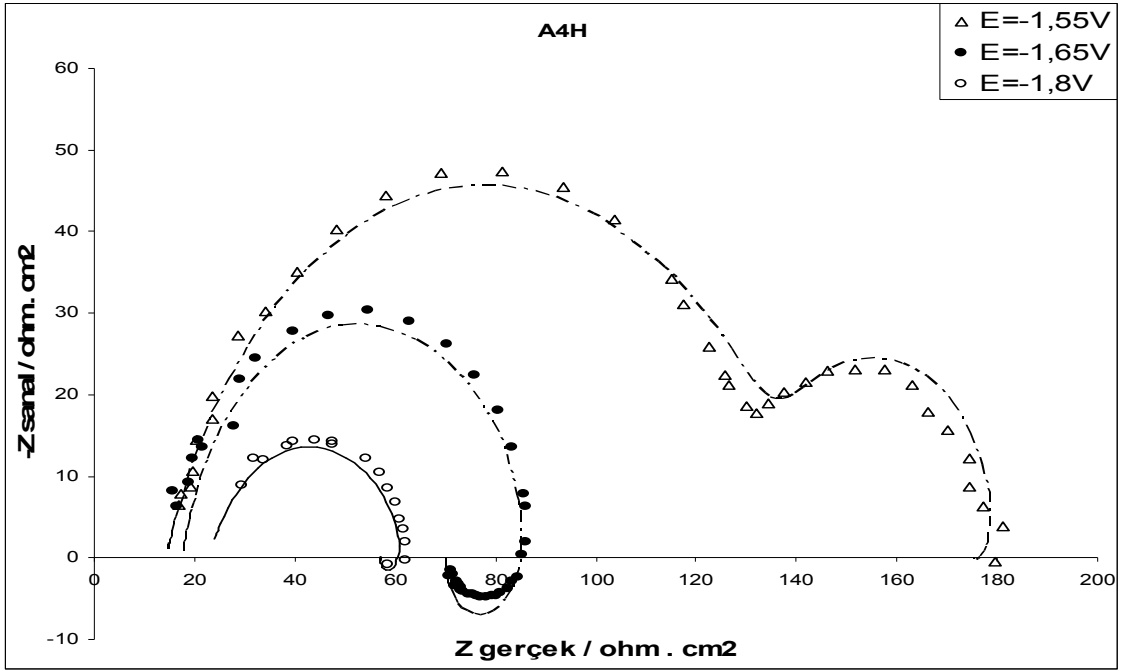
Şekil 5.9. Döküm AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de (a) -1,90 V_{SCE} ile -1,50 V_{SCE} arasındaki (b) -1,50 V_{SCE} ile -1,15 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri



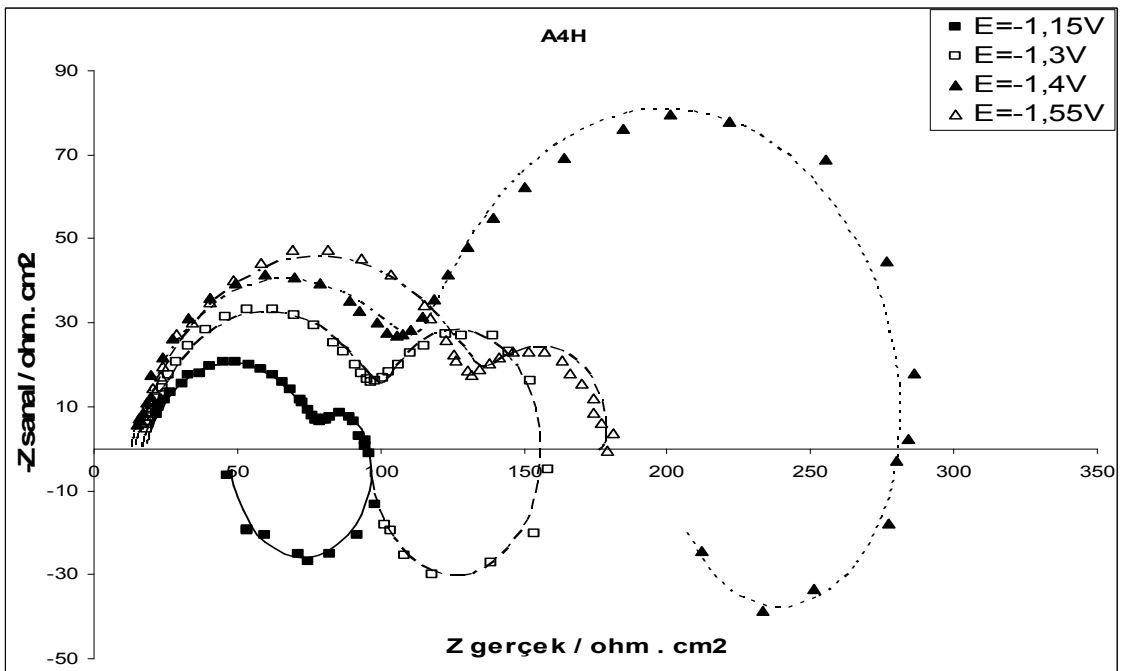
Şekil 5.10. Homojen AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) -1,80 V_{SCE} ile -1,50 V_{SCE} arasındaki (b) -1,50 V_{SCE} ile -1,15 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri



Şekil 5.11. Homojen AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) -1,90 V_{SCE} ile -1,50 V_{SCE} arasındaki (b) -1,50 V_{SCE} ile -1,15 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri

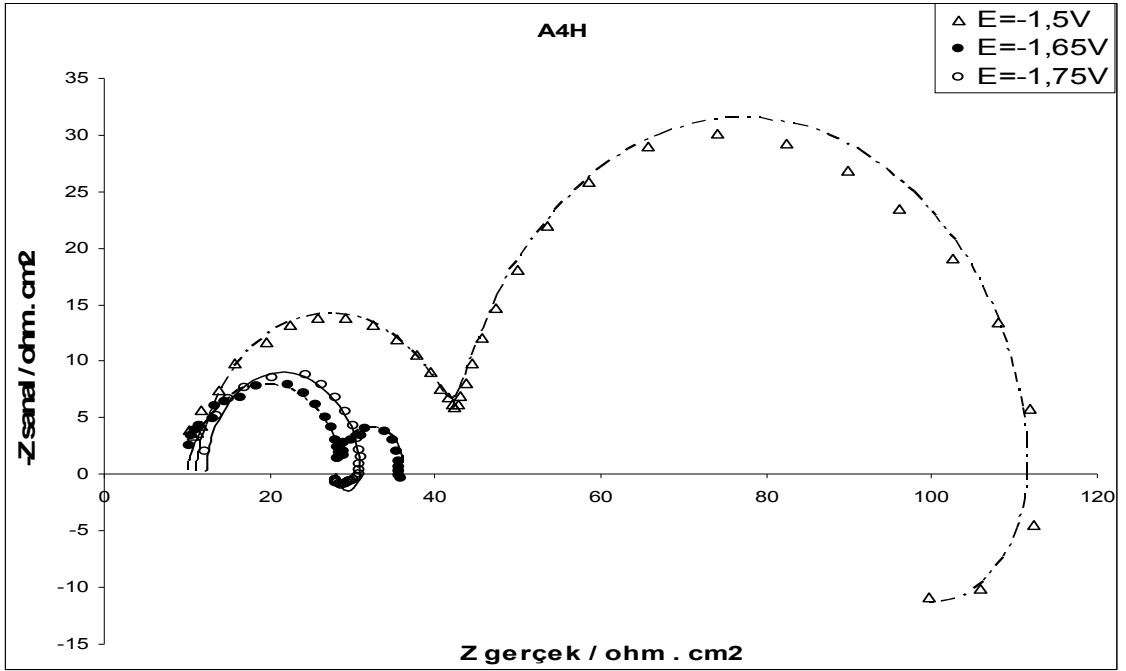


(a)

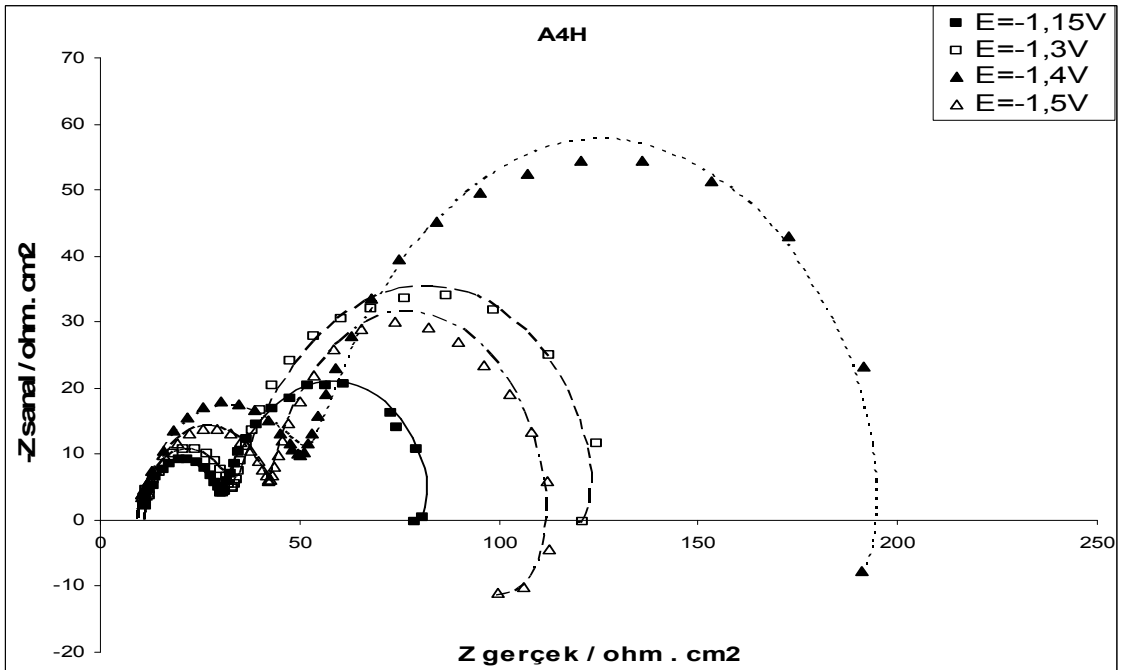


(b)

Şekil 5.12. Homojen A4 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) -1,80 V_{SCE} ile -1,55 V_{SCE} arasındaki (b) -1,55 V_{SCE} ile -1,15 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri

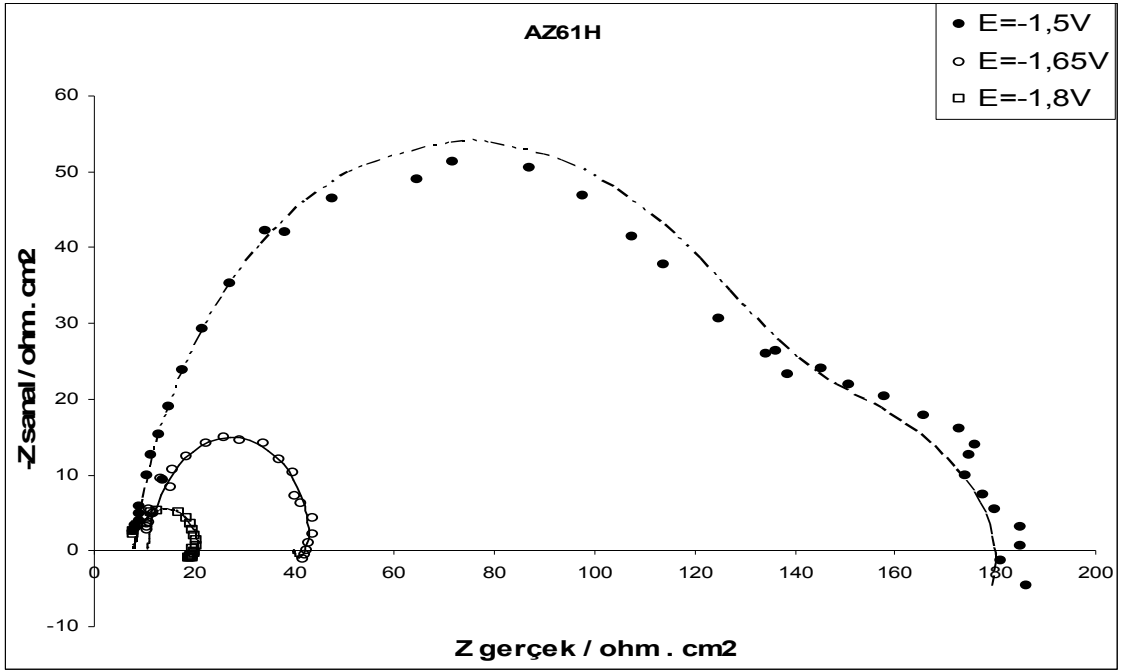


(a)

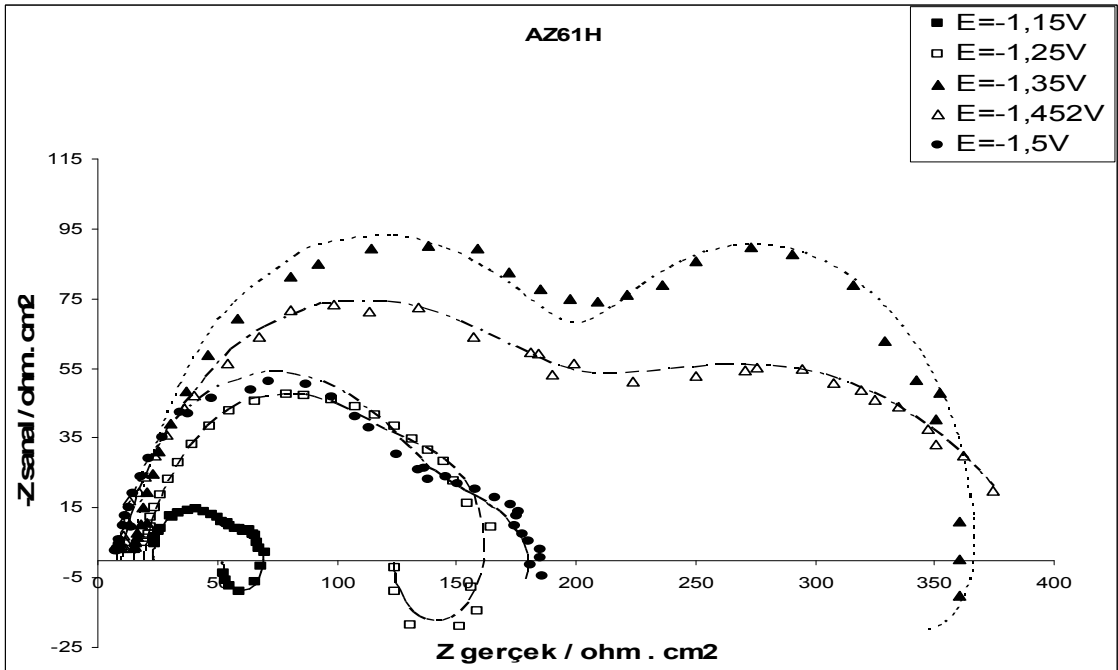


(b)

Şekil 5.13. Homojen A4 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) -1,75 V_{SCE} ile -1,50 V_{SCE} arasındaki (b) -1,50 V_{SCE} ile -1,15 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri

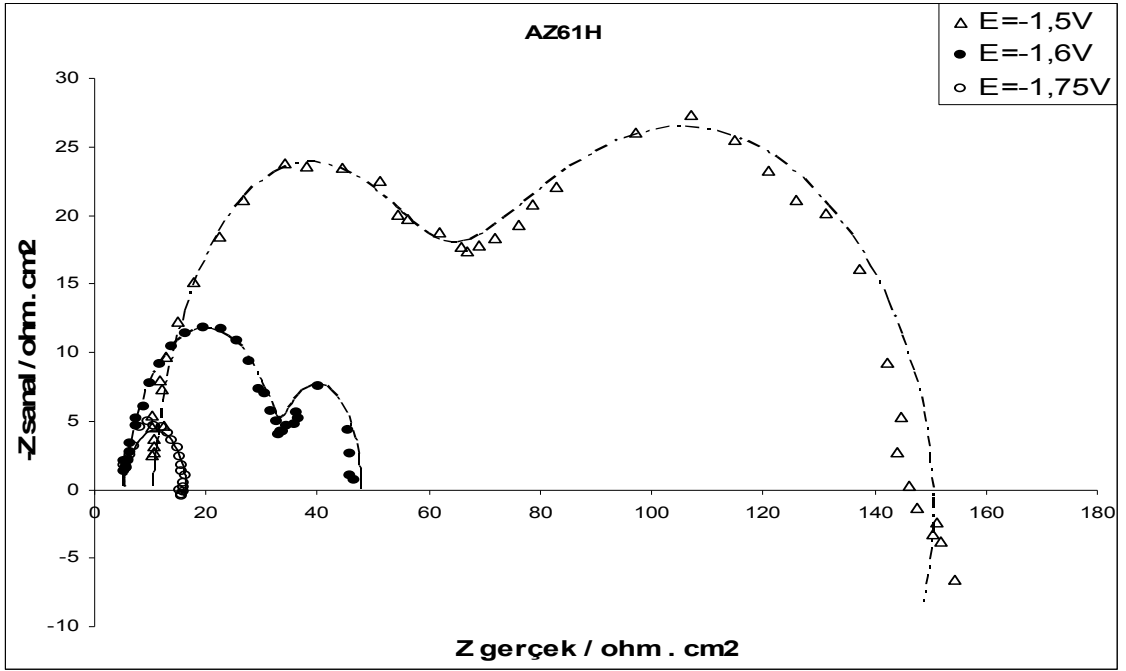


(a)

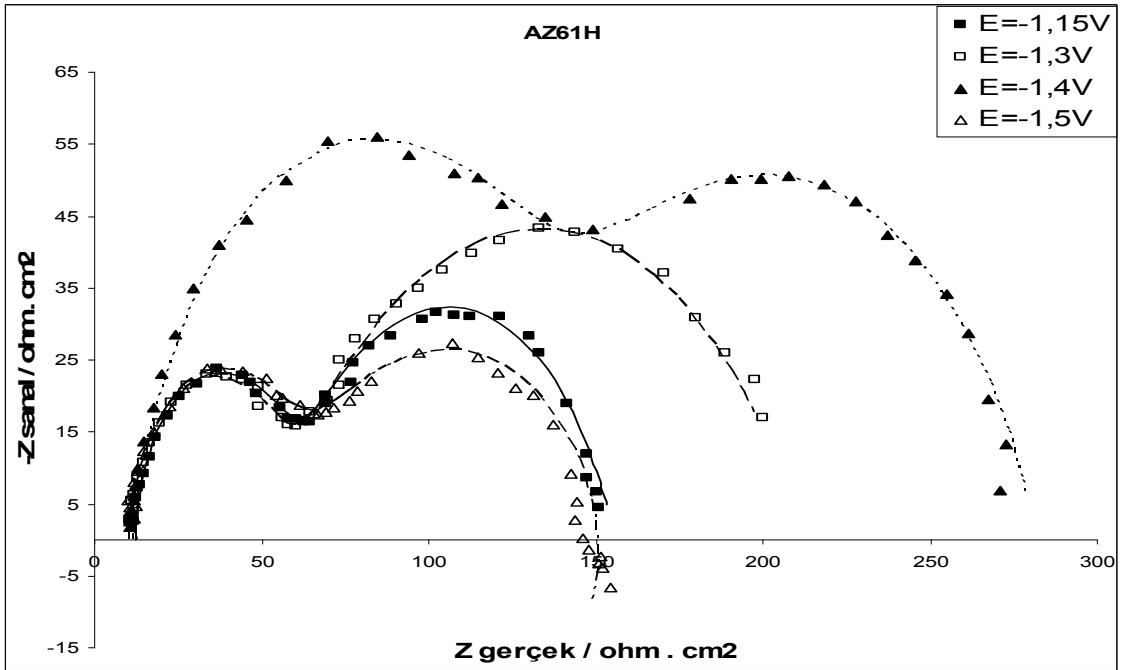


(b)

Şekil 5.14. Homojen AZ61 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) -1,80 V_{SCE} ile -1,50 V_{SCE} arasındaki (b) -1,50 V_{SCE} ile -1,15 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri

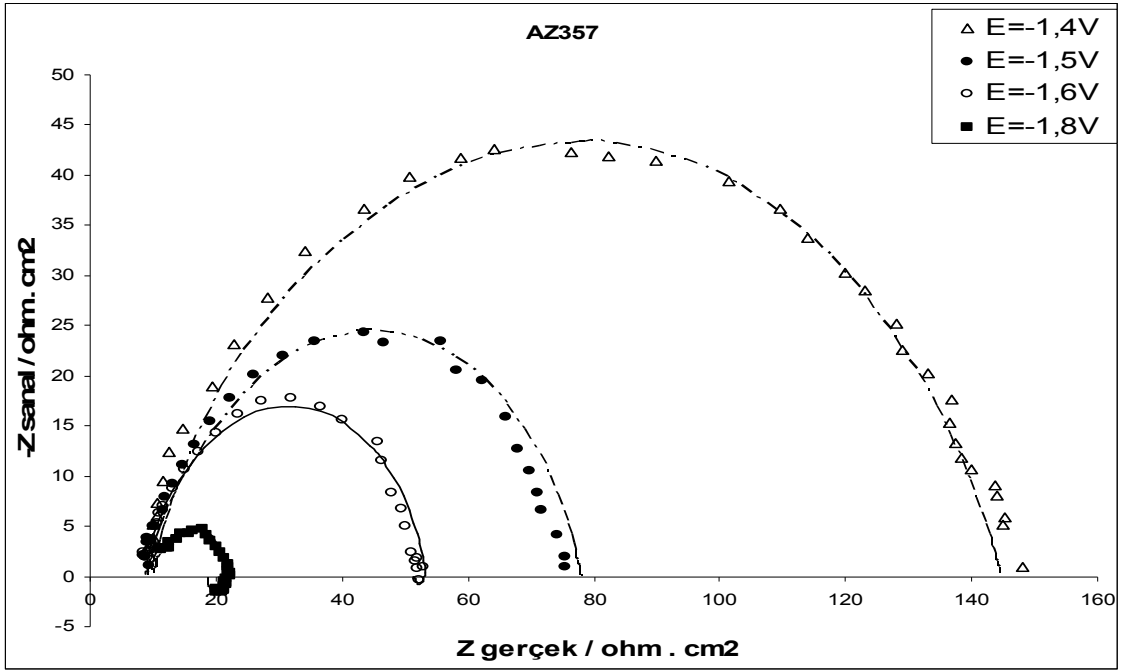


(a)

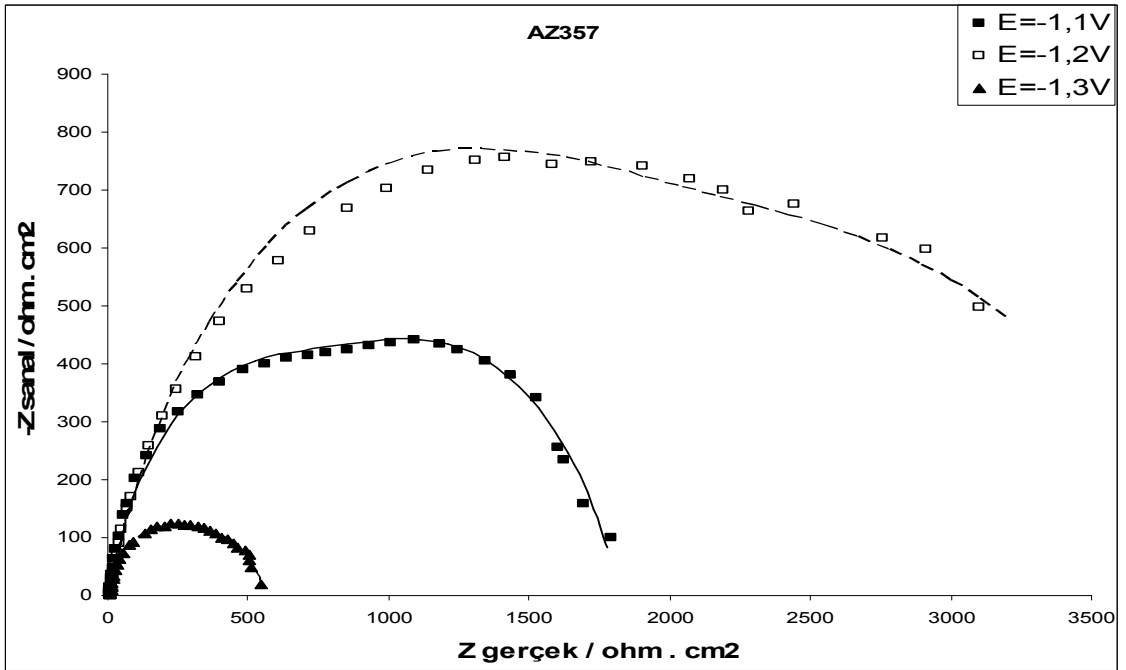


(b)

Şekil 5.15. Homojen AZ61 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7’de (a) -1,75 V_{SCE} ile -1,50 V_{SCE} arasındaki (b) -1,50 V_{SCE} ile -1,15 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri

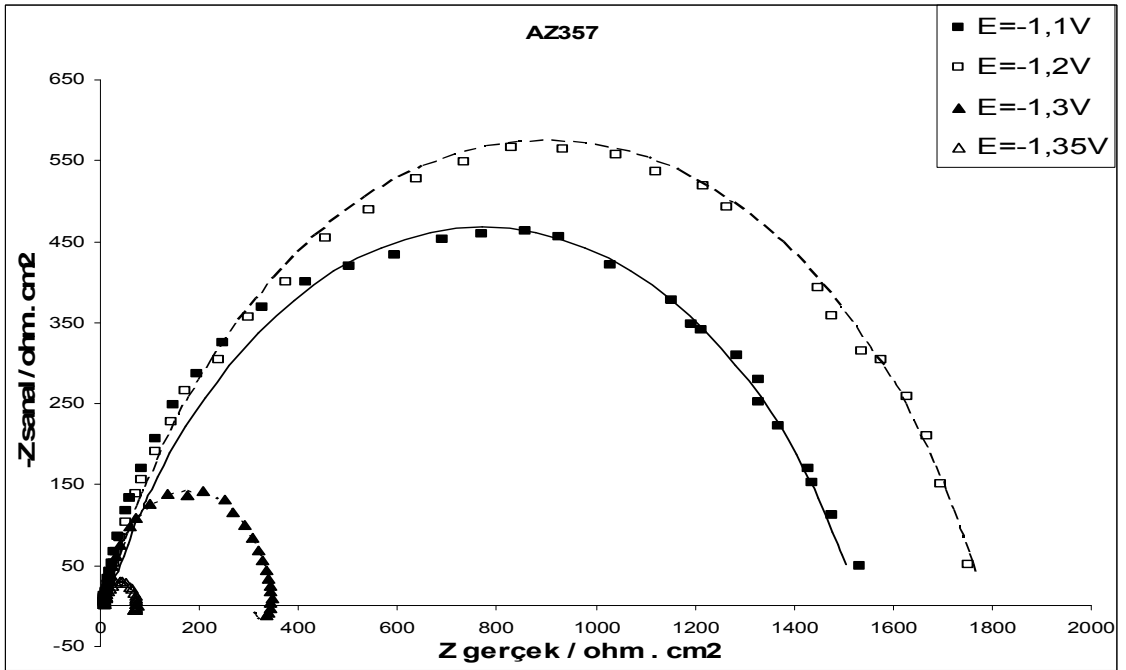
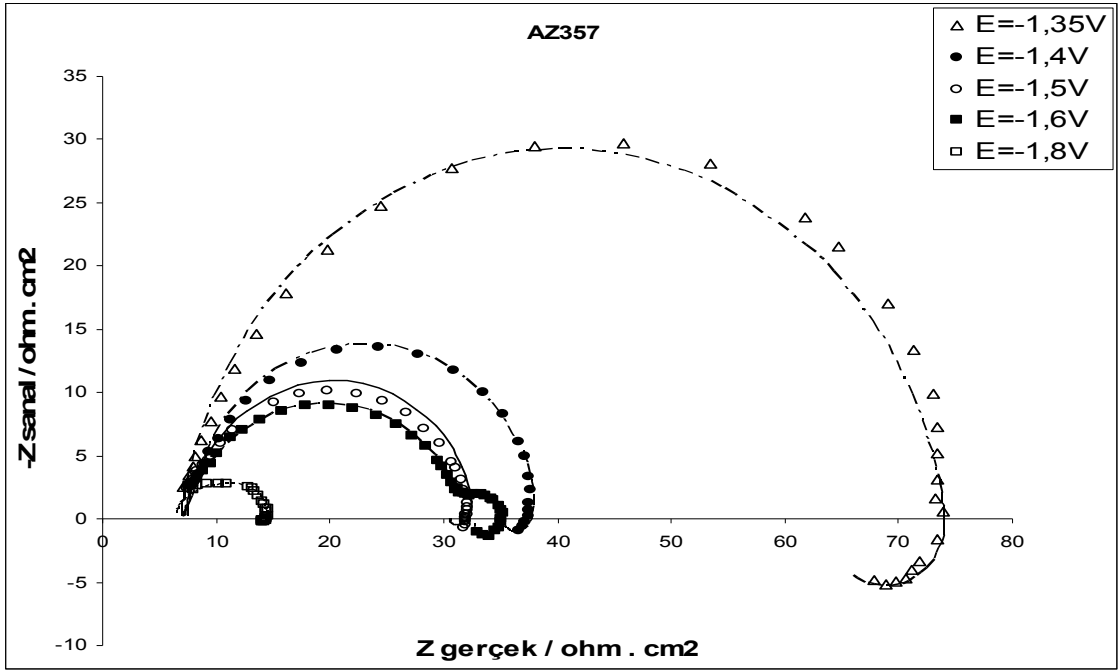


(a)



(b)

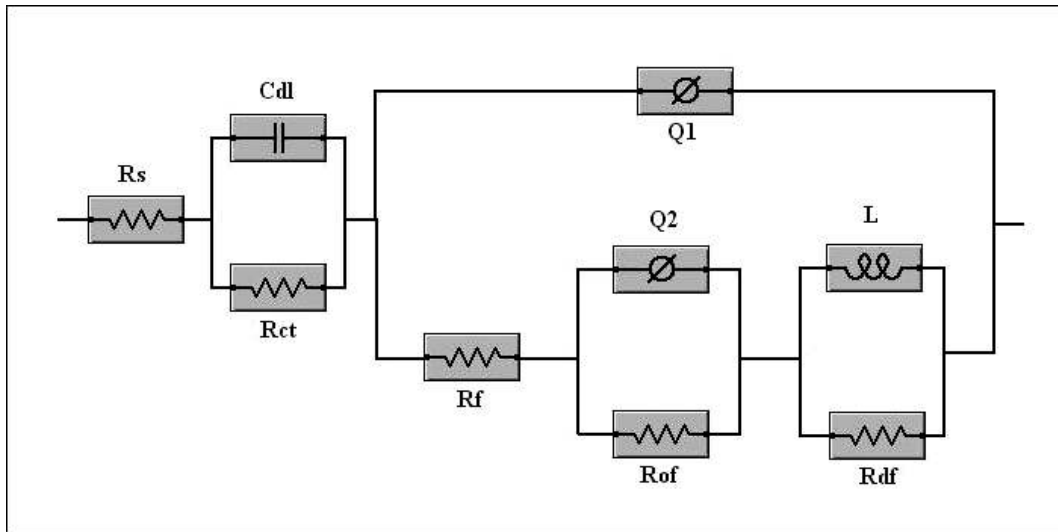
Şekil 5.16. AZ357 alaşımı için 0 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) -1,80 V_{SCE} ile -1,40 V_{SCE} arasındaki (b) -1,30 V_{SCE} ile -1,10 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri



Şekil 5.17. AZ357 alaşımı için 1000 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) -1,80 V_{SCE} ile -1,35 V_{SCE} arasındaki (b) -1,35 V_{SCE} ile -1,10 V_{SCE} arasındaki potansiyellerde elde edilen empedans eğrileri

AZ357 alaşımının empedans spektrası katodik potansiyelerde düşük Al içerikli diğer alaşımlarla benzer karakteristik özellikleri (bir yf kapasitif lup ve bir df indüktif lup) Şekil 5.16 – 5.17’de göstermiştir. Alaşımın korozyon potansiyeline (- 1,2 V) ulaşıldığında kapasitif lupun boyutu çok büyük olmaktadır. Belirtildiği gibi pH 7’de AZ357 alaşımının elektrokimyasal reaksiyon karakteristiği korozyon ve anodik potansiyelerde diğer alaşımlardan oldukça farklıdır.

Şekil 5.8 – 5.17’deki empedans eğrilerindeki deneysel veriler Şekil 5.18’de verilen uygun elektriksel devreye göre fit edilerek (Őekillerdeki deney verilerinden geçen kalın çizgi) elde edilmiştir.



Şekil 5.18. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Model Devresi

Modeldeki parametreler şu Şekilde sıralanabilir. R_s : Çözelti direnci. C_{dl} : Çift katman kapasitansı. R_{ct} : Yük transfer direnci. Q_1 : Film kapasitansını veren sabit faz elementi. R_f : Film direnci. Q_2 : Orta frekans kapasitif lupa ait sabit faz elementi.

R_{of} : Orta frekans kapasitif lupa ait direnç (Orta frekans direnci). L : Düşük frekans indüktif lupa ait indüktans, R_{df} : Düşük frekans indüktif lupa ait direnci (Düşük frekans direnci) göstermektedir. Bu devreye göre bulunmuş $Z_{Gerçek} - Z_{Sanal}$ ilişkisini veren ifade Bölüm 7.1.deki ek bilgiler kısmında sunulmuştur. İlgili elektrokimyasal parametrelerin nümerik değerlerini Simpleks metodu yoluyla elde etmek mümkündür. Çift katman kapasite değeri $50 \mu F / cm^2$ 'de sabitlenmiştir.

Tablo 5.2 – 5.11'de elektriksel devreye göre fit edilen elektrokimyasal parametrelere ait değerler verilmiştir.

Tablo 5.2. Döküm AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| AZ91D | -1,8 V _{SCE} | -1,65 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| <u>Rs</u> (ohm.cm ²) | 14 | 15,5 | 14,595 | 15,5 | 19,775 | 18,13 |
| <u>Cdl</u> (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| <u>Rct</u> (ohm.cm ²) | 1,0055 | 1,8435 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <u>Q1</u> | 2,16E-06 | 7,1E-06 | 1,09E-05 | 6,05E-06 | 0,00001 | 1,15E-05 |
| <u>Nf</u> | 0,494 | 0,4353 | 0,42785 | 0,5 | 0,423 | 0,4175 |
| <u>Rf</u> (ohm.cm ²) | 9,815 | 24,01 | 107 | 87,5 | 17,5 | 13 |
| <u>Q2</u> | 0,008385 | 6,65E-05 | 2,79E-05 | 0,000374 | 0,00061 | 0,00304 |
| <u>Nof</u> | 0,5 | 0,5 | 0,34185 | 0,2395 | 0,441 | 0,2995 |
| <u>Rof</u> (ohm.cm ²) | 1,2235 | 0,5305 | 60,5 | 550 | 26,745 | 17,16 |
| <u>L</u> (H.cm ²) | 0,1257 | 0,016895 | 1440,5 | 0,03095 | 53,95 | 18,285 |
| <u>Rdf</u> (ohm.cm ²) | 6,9 | 6,04 | 26,255 | 0,0005 | 57,65 | 32,79 |
| <u>Cf</u> (F.cm ²) | 1,93E-06 | 2,4E-06 | 4,41E-06 | 6,05E-06 | 2,67E-06 | 2,64E-06 |
| <u>Cof</u> (F.cm ²) | 0,008385 | 6,65E-05 | 2,76E-06 | 0,000303 | 0,000423 | 0,001065 |

Tablo 5.3. Döküm AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| AZ91D | -1,9 V _{SCE} | -1,75 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|---|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| R_s (ohm.cm ²) | 10,225 | 10,77 | 10,755 | 10,825 | 10,08 | 13 |
| C_{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R_{ct} (ohm.cm ²) | 0,674 | 5,34 | 0,001884 | 0 | 0 | 0 |
| Q₁ | 3,61E-06 | 7,68E-06 | 2,39E-05 | 2,74E-05 | 1,42E-05 | 3E-05 |
| n_f | 0,49865 | 0,4846 | 0,43775 | 0,44 | 0,4985 | 0,461 |
| R_f (ohm.cm ²) | 5,515 | 4,975 | 44,785 | 38 | 32,83 | 12,14 |
| Q₂ | 0,02332 | 2,25E-07 | 0,001075 | 0,00102 | 0,000811 | 0,001507 |
| n_{of} | 0,5 | 0,33375 | 0,3715 | 0,4085 | 0,3539 | 0,30695 |
| R_{of} (ohm.cm ²) | 0,001246 | 2,718 | 46,2 | 58,5 | 87,35 | 90 |
| L (H.cm ²) | 0,926 | 0,0111 | 7,14E-09 | 0,00605 | 2,2555 | 118,2 |
| R_{df} (ohm.cm ²) | 2,272 | 1,2065 | 1,04E-08 | 0,012795 | 0,005375 | 15,02 |
| C_f (F.cm ²) | 3,52E-06 | 5,81E-06 | 1,1E-05 | 1,3E-05 | 1,4E-05 | 1,73E-05 |
| C_{of} (F.cm ²) | 0,02332 | 3,61E-10 | 0,000614 | 0,00074 | 0,000481 | 0,001025 |

Tablo 5.4. Homojen AZ91 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| AZ91H | -1,8 V _{SCE} | -1,65 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| R_s (ohm.cm ²) | 14,885 | 15,45 | 12,125 | 12,53 | 16,245 | 17 |
| C_{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R_{ct} (ohm.cm ²) | 1,9195 | 0 | 0,001341 | 0 | 0 | 0 |
| Q₁ | 2,48E-06 | 2,57E-06 | 1,08E-05 | 7,74E-06 | 1,94E-05 | 3,64E-05 |
| n_f | 0,4845 | 0,48635 | 0,4295 | 0,47055 | 0,43255 | 0,3797 |
| R_f (ohm.cm ²) | 12,07 | 20,315 | 134,85 | 161,05 | 119,5 | 26,53 |
| Q₂ | 0,06015 | 0,000655 | 0,00115 | 0,000531 | 0,000808 | 0,000387 |
| n_{of} | 0,5 | 0,1108 | 0,5 | 0,24195 | 0,4697 | 0,3678 |
| R_{of} (ohm.cm ²) | 0,41895 | 0,33555 | 29,015 | 451,25 | 44,655 | 0,004485 |
| L (H.cm ²) | 0,0825 | 5,635 | 40,16 | 0,002608 | 19,36 | 210,2 |
| R_{df} (ohm.cm ²) | 2,7485 | 6,04 | 25 | 0,004519 | 22,65 | 32,89 |
| C_f (F.cm ²) | 1,86E-06 | 2,03E-06 | 4,62E-06 | 5,55E-06 | 9,33E-06 | 6,26E-06 |
| C_{of} (F.cm ²) | 0,06015 | 1,2E-14 | 0,00115 | 0,000507 | 0,000713 | 5,41E-06 |

Tablo 5.5. Homojen AZ91 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| AZ91H | -1,9 V _{SCE} | -1,75 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|---|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| R_s (ohm.cm ²) | 10,18 | 10,785 | 10 | 11,63 | 10,045 | 10,815 |
| C_{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R_{ct} (ohm.cm ²) | 0,6075 | 1,056 | 0,5635 | 6,24E-14 | 0 | 0,25505 |
| Q₁ | 2,21E-06 | 3,18E-06 | 9,93E-06 | 1,37E-05 | 0,000015 | 1,54E-05 |
| n_f | 0,5 | 0,5 | 0,4554 | 0,4542 | 0,469 | 0,47795 |
| R_f (ohm.cm ²) | 6,905 | 10,455 | 76,3 | 60 | 47,5 | 37,275 |
| Q₂ | 0,001621 | 0,000204 | 0,000737 | 0,000662 | 0,0009 | 0,001293 |
| n_{of} | 0,5 | 0,4721 | 0,32105 | 0,3833 | 0,3675 | 0,33805 |
| R_{of} (ohm.cm ²) | 0,008025 | 2,38E-06 | 163 | 188,1 | 145,15 | 97,7 |
| L (H.cm ²) | 0,015005 | 1,4995 | 0,00722 | 0,0686 | 0,00107 | 9,14E-08 |
| R_{df} (ohm.cm ²) | 2,1495 | 2,946 | 0,000101 | 1,048 | 0,030915 | 1,85E-08 |
| C_f (F.cm ²) | 2,21E-06 | 3,18E-06 | 5,62E-06 | 7,67E-06 | 1,02E-05 | 2,21E-09 |
| C_{of} (F.cm ²) | 0,001621 | 6,24E-05 | 0,00049 | 0,000535 | 0,000712 | 1,12E-05 |

Tablo 5.6. Homojen A4 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| A4H | -1,8 V _{SCE} | -1,65 V _{SCE} | -1,55 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|---|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| R_s (ohm.cm ²) | 22,94 | 17,85 | 14,635 | 13,39 | 17 | 17,85 |
| C_{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R_{ct} (ohm.cm ²) | 0 | 2,8165 | 0,1263 | 0,3176 | 0,24145 | 0 |
| Q₁ | 6,59E-06 | 5,15E-06 | 9,44E-06 | 1,19E-05 | 1,26E-05 | 1,11E-05 |
| n_f | 0,37925 | 0,4331 | 0,3982 | 0,4137 | 0,4071 | 0,3832 |
| R_f (ohm.cm ²) | 33,385 | 49,48 | 118,95 | 2,9665 | 0,04236 | 0,000944 |
| Q₂ | 2,27E-06 | 7,38E-06 | 0,000584 | 0,000336 | 0,000499 | 0,001512 |
| n_{of} | 0,25235 | 0,5 | 0,5 | 0,4696 | 0,5 | 0,37955 |
| R_{of} (ohm.cm ²) | 0,767 | 7,16E-07 | 41,715 | 185,1 | 79,1 | 29,83 |
| L (H.cm ²) | 0,034375 | 0,28135 | 5,795 | 337,6 | 70,3 | 76,1 |
| R_{df} (ohm.cm ²) | 5,88 | 18,145 | 7,225 | 102,8 | 87,05 | 59,4 |
| C_f (F.cm ²) | 3,4E-12 | 1,78E-06 | 2,37E-06 | 1,86E-06 | 6,39E-07 | 6,29E-08 |
| C_{of} (F.cm ²) | 9,76E-24 | 7,38E-06 | 0,000584 | 0,000307 | 0,000499 | 0,000878 |

Tablo 5.7. Homojen A4 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| A4H | -1,75 V _{SCE} | -1,65 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| R _s (ohm.cm ²) | 12,3 | 10,2 | 11,17 | 9,625 | 9,38 | 11,085 |
| C _{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R _{ct} (ohm.cm ²) | 3,301 | 0,543 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Q ₁ | 3,41E-06 | 7,05E-06 | 7,17E-06 | 1,49E-05 | 8,73E-06 | 5,91E-06 |
| n _f | 0,4936 | 0,45755 | 0,46305 | 0,42 | 0,4561 | 0,499 |
| R _f (ohm.cm ²) | 12,19 | 10,385 | 7 | 8,415 | 10,42 | 5,895 |
| Q ₂ | 0,10195 | 0,001294 | 0,000594 | 0,000744 | 0,00099 | 0,001219 |
| n _{of} | 0,5 | 0,5 | 0,46385 | 0,4201 | 0,3985 | 0,3892 |
| R _{of} (ohm.cm ²) | 0,27115 | 13,96 | 70,3 | 147,65 | 99,25 | 62,35 |
| L (H.cm ²) | 0,2233 | 0,99 | 298,7 | 859 | 76,05 | 30,6 |
| R _{df} (ohm.cm ²) | 3,1645 | 7,59 | 24,875 | 35,875 | 13,865 | 12,3 |
| C _f (F.cm ²) | 3,05E-06 | 3,31E-06 | 3,63E-06 | 3,51E-06 | 4,07E-06 | 5,8E-06 |
| C _{of} (F.cm ²) | 0,10195 | 0,001294 | 0,000517 | 0,000636 | 0,00078 | 0,000869 |

Tablo 5.8. Homojen AZ61 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| AZ61H | -1,8 V _{SCE} | -1,65 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,452 V _{SCE} | -1,35 V _{SCE} | -1,25 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|---|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| R _s (ohm.cm ²) | 7,91 | 10,69 | 8,245 | 9,99 | 15,845 | 19,59 | 22,915 |
| C _{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R _{ct} (ohm.cm ²) | 1,1045 | 0,13415 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Q ₁ | 1,27E-05 | 7,07E-06 | 1,29E-05 | 1,28E-05 | 8,38E-06 | 1,42E-05 | 6,31E-06 |
| n _f | 0,43795 | 0,46845 | 0,44275 | 0,4213 | 0,47335 | 0,4343 | 0,47325 |
| R _f (ohm.cm ²) | 10,985 | 29,07 | 100 | 177,85 | 159 | 56,45 | 13,94 |
| Q ₂ | 3,11E-06 | 0,01725 | 0,001497 | 0,000802 | 0,0002 | 0,000188 | 0,000203 |
| n _{of} | 0,5 | 0,5 | 0,30995 | 0,28075 | 0,49765 | 0,4963 | 0,4853 |
| R _{of} (ohm.cm ²) | 3,06E-05 | 0,00368 | 49,6 | 207,95 | 151,05 | 48,3 | 15,34 |
| L (H.cm ²) | 0,00638 | 0,0504 | 989 | 0,4795 | 565 | 9,025 | 5,555 |
| R _{df} (ohm.cm ²) | 1,0535 | 4,0575 | 25,4 | 0,04076 | 42,16 | 59,8 | 18,28 |
| C _f (F.cm ²) | 4,37E-06 | 4,38E-06 | 6,53E-06 | 5,31E-06 | 6,24E-06 | 5,97E-06 | 4,02E-06 |
| C _{of} (F.cm ²) | 3,11E-06 | 0,01725 | 0,000711 | 0,000585 | 0,000198 | 0,000183 | 0,000178 |

Tablo 5.9. Homojen AZ61 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

| AZ61H | -1,75 V _{SCE} | -1,6 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,15 V _{SCE} |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| R _s (ohm.cm ²) | 5,13 | 5,175 | 10,615 | 11,93 | 10,335 | 12,13 |
| C _{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R _{ct} (ohm.cm ²) | 0 | 0,4009 | 0,5605 | 0 | 0 | 0 |
| Q ₁ | 3,08E-05 | 2,28E-05 | 8,35E-06 | 1,54E-05 | 1,32E-05 | 1,56E-05 |
| n _f | 0,413 | 0,4337 | 0,47175 | 0,43185 | 0,47 | 0,4737 |
| R _f (ohm.cm ²) | 10,52 | 28,735 | 6,335 | 132,95 | 47,645 | 49,14 |
| Q ₂ | 0,000143 | 0,001404 | 0,000968 | 0,000668 | 0,0014 | 0,001034 |
| n _{of} | 0,4996 | 0,5 | 0,3007 | 0,3617 | 0,3205 | 0,36805 |
| R _{of} (ohm.cm ²) | 0,003781 | 13,415 | 99,25 | 137,05 | 153,9 | 94,25 |
| L (H.cm ²) | 0,075 | 5,23E-07 | 1481 | 2,064 | 6,1E-07 | 3,03E-05 |
| R _{df} (ohm.cm ²) | 0,935 | 1,29E-06 | 42,31 | 0,4159 | 0,000015 | 8,25E-06 |
| C _f (F.cm ²) | 7,59E-06 | 9,18E-06 | 5,03E-06 | 7,22E-06 | 8,97E-06 | 1,13E-05 |
| C _{of} (F.cm ²) | 0,000142 | 0,001404 | 0,000514 | 0,000455 | 0,001288 | 0,000738 |

Tablo 5.10. Döküm AZ357 alaşımı için 0 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

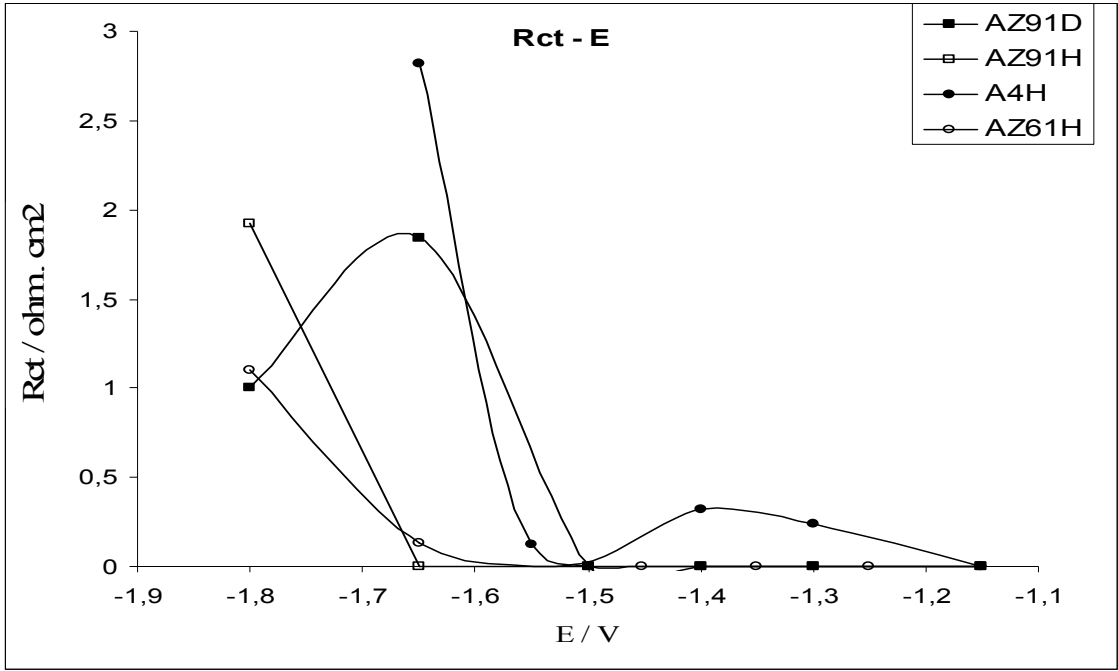
| AZ357 | -1,8 V _{SCE} | -1,6 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,2 V _{SCE} | -1,1 V _{SCE} |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R _s (ohm.cm ²) | 10,3 | 8,825 | 9,33 | 9,625 | 9,47 | 10,345 | 8,67 |
| C _{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 25 | 0,000025 | 0,000025 |
| R _{ct} (ohm.cm ²) | 2,63 | 1,5 | 1,2 | 1 | 0,49985 | 0,25 | 0,0025 |
| Q ₁ | 1,62E-05 | 1,59E-05 | 3,43E-05 | 3,29E-05 | 3,3E-05 | 1,65E-05 | 9,85E-06 |
| n _f | 0,4005 | 0,4385 | 0,412 | 0,36 | 0,363 | 0,395 | 0,446 |
| R _f (ohm.cm ²) | 5,655 | 41,51 | 64,05 | 144,15 | 502 | 2975 | 1700 |
| Q ₂ | 9,5E-07 | 4,4E-06 | 7,15E-07 | 5,5E-07 | 4,61E-06 | 2,19E-06 | 1,03E-06 |
| n _{of} | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| R _{of} (ohm.cm ²) | 4,48E-06 | 1,22E-06 | 4,88E-06 | 8,8E-07 | 3,02E-06 | 2,06E-06 | 0,000482 |
| L (H.cm ²) | 9 | 0,000001 | 7,35E-05 | 1,29E-06 | 5E-06 | 1,83E-06 | 1,36E-06 |
| R _{df} (ohm.cm ²) | 3,2065 | 1,99E-06 | 2E-05 | 3,53E-05 | 2,51E-06 | 9,6E-07 | 8,55E-07 |
| C _f (F.cm ²) | 2,26E-06 | 6,89E-06 | 1,25E-05 | 7,02E-06 | 1,18E-05 | 1,07E-05 | 3,06E-08 |
| C _{of} (F.cm ²) | 9,5E-07 | 4,4E-06 | 7,15E-07 | 5,5E-07 | 4,61E-06 | 2,19E-06 | 2,57E-16 |

Tablo 5.11. Döküm AZ357 alaşımı için 1000 rpm dönme hızında EIS Model Devreye göre elde edilen parametrelerin değerleri

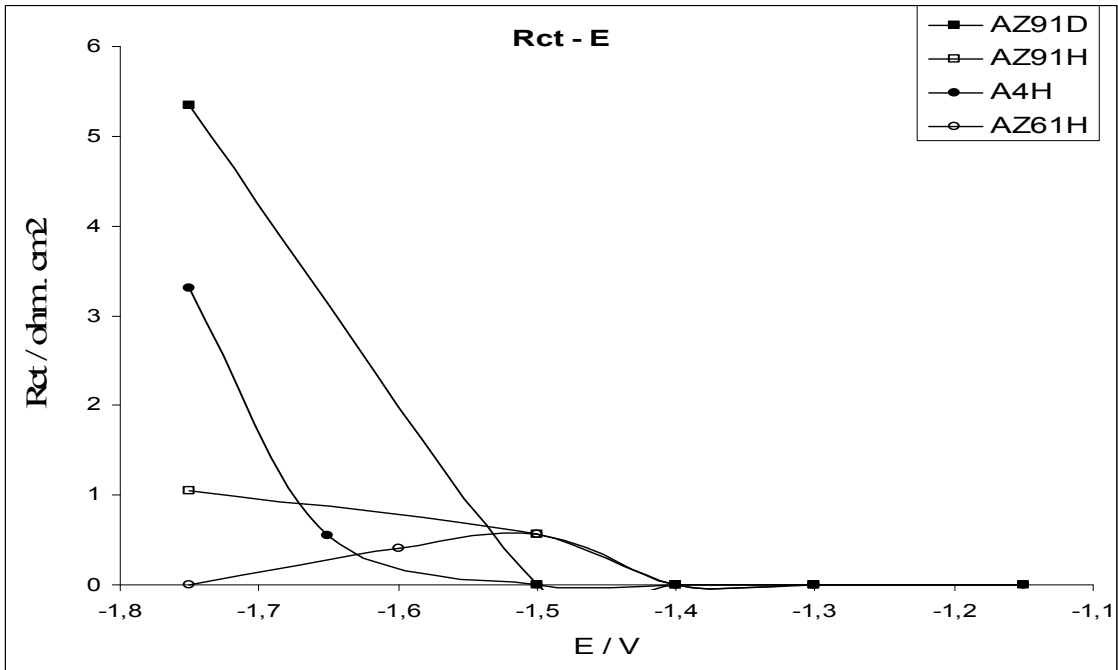
| AZ357 | -1,8 V _{SCE} | -1,6 V _{SCE} | -1,5 V _{SCE} | -1,4 V _{SCE} | -1,35 V _{SCE} | -1,3 V _{SCE} | -1,2 V _{SCE} | -1,1 V _{SCE} |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_s (ohm.cm ²) | 6,52 | 7,17 | 7,14 | 7,54 | 7,005 | 7,425 | 9,745 | 11,215 |
| C_{dl} (F.cm ²) | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 | 0,000025 |
| R_{ct} (ohm.cm ²) | 0,641 | 0,25 | 0,013195 | 0,001522 | 0,0011 | 0,00007 | 1,92E-06 | 9,15E-07 |
| Q₁ | 8,17E-06 | 2,39E-05 | 1,33E-05 | 7,55E-06 | 8,5E-06 | 1,31E-05 | 1,65E-05 | 1,73E-05 |
| n_f | 0,434 | 0,3995 | 0,44045 | 0,4665 | 0,4565 | 0,44 | 0,39645 | 0,4165 |
| R_f (ohm.cm ²) | 6,81 | 24,83 | 23,345 | 27,285 | 61,15 | 316,4 | 1775 | 1670 |
| Q₂ | 2,5E-06 | 2,54E-06 | 7,41E-07 | 2,07E-06 | 3,3E-06 | 7,25E-07 | 2,78E-06 | 1,43E-06 |
| n_{of} | 0,4951 | 0,5 | 0,49585 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| R_{of} (ohm.cm ²) | 3,48E-06 | 2,96E-06 | 2,09E-06 | 5,53E-07 | 2,87E-06 | 0,000001 | 1,83E-06 | 1,85E-06 |
| L (H.cm ²) | 3,26E-05 | 2,545 | 3,6595 | 0,81 | 0,5 | 35,7 | 4,11E-06 | 5,15E-07 |
| R_{df} (ohm.cm ²) | 0,00046 | 1,435 | 1,814 | 1,7345 | 6,395 | 25,45 | 2,5E-06 | 2,12E-06 |
| C_f (F.cm ²) | 2,27E-06 | 5,21E-06 | 5,36E-06 | 4,53E-06 | 4,72E-06 | 7,49E-06 | 9,41E-06 | 1,12E-05 |
| C_{of} (F.cm ²) | 1,97E-06 | 2,54E-06 | 5,97E-07 | 2,07E-06 | 3,3E-06 | 7,25E-07 | 2,78E-06 | 1,43E-06 |

Yüksek frekans kapasitif luplarının yük transfer ve yüzey oksit filminden kaynaklandığı konusunda fikir birliği bulunmaktadır [2, 12 – 14, 16]. Bu yöntemde çift katman kapasite değeri $50 \mu\text{F} / \text{cm}^{-2}$ 'de sabitlendiğinde yük transfer direnç değeri katodik potansiyellerde 1 ile 6 ohm.cm^2 aralığında değişmekte, korozyon potansiyeline yaklaşımları ile de (AZ357 alaşımı hariç) sıfır değerine doğru küçülmektedir. Bu durum Şekil 5.19'da da açıkça görülebilir.

Yukarıda bahsedilen Simpleks yöntemi uygulandığında kolayca yüzey filmi direnç değerlerini elde etmek de mümkündür. Yüzey oksit filmi direnç değerleri Şekil 5.20'de görüldüğü gibi -1,4 V'ta 200 ohm.cm^2 'ye kadar artmakta ve bu aralığın aşılmasıyla da AZ91D, AZ91H ve AZ61H alaşımlarının değerleri hızla düşmektedir. A4H alaşımının film direnci – 1,55 V'ta (korozyon potansiyeli) en yüksek değeri 120 ohm.cm^2 'ye ulaşır ve anodik potansiyellerde sıfır değerine düşer. Bu davranış anodik potansiyellerde alaşımların yüzey oksit filmlerinin alüminyumca zenginleşme derecesine bağlanabilir [6]. Muhtemelen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tipindeki katmanın bu tabakada oluşması veya kalınlaşması alaşım yüzeyindeki bu tabakanın pH 7 değerinde Şekil 5.4'teki E – pH diyagramından da görülebileceği gibi daha da koruyucu olmasını sağlamaktadır.

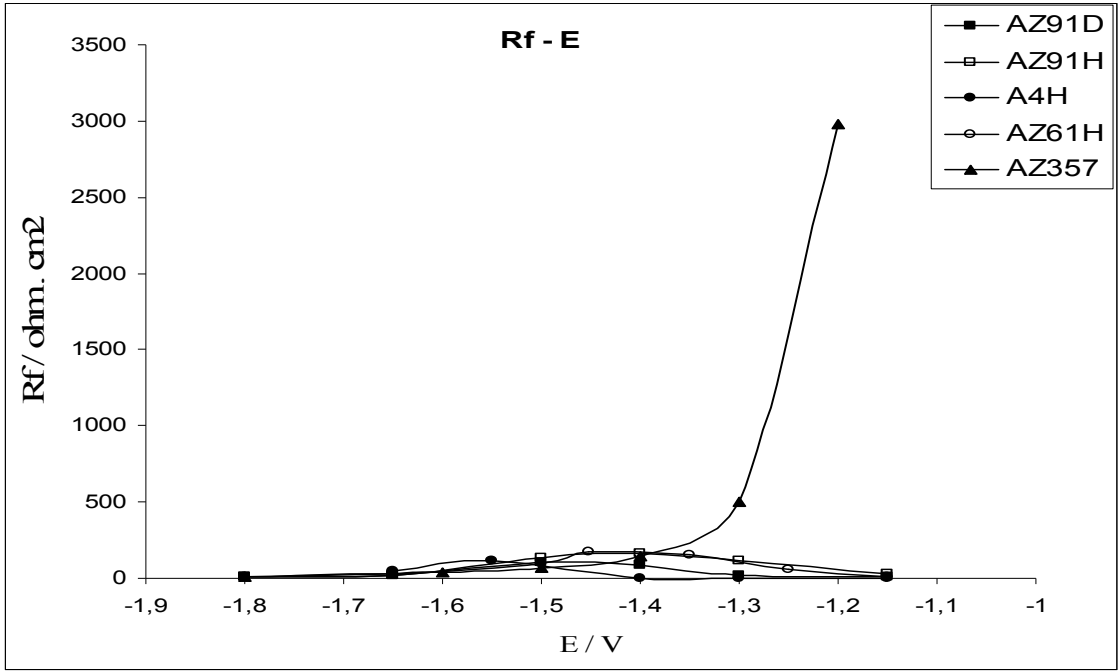


(a)

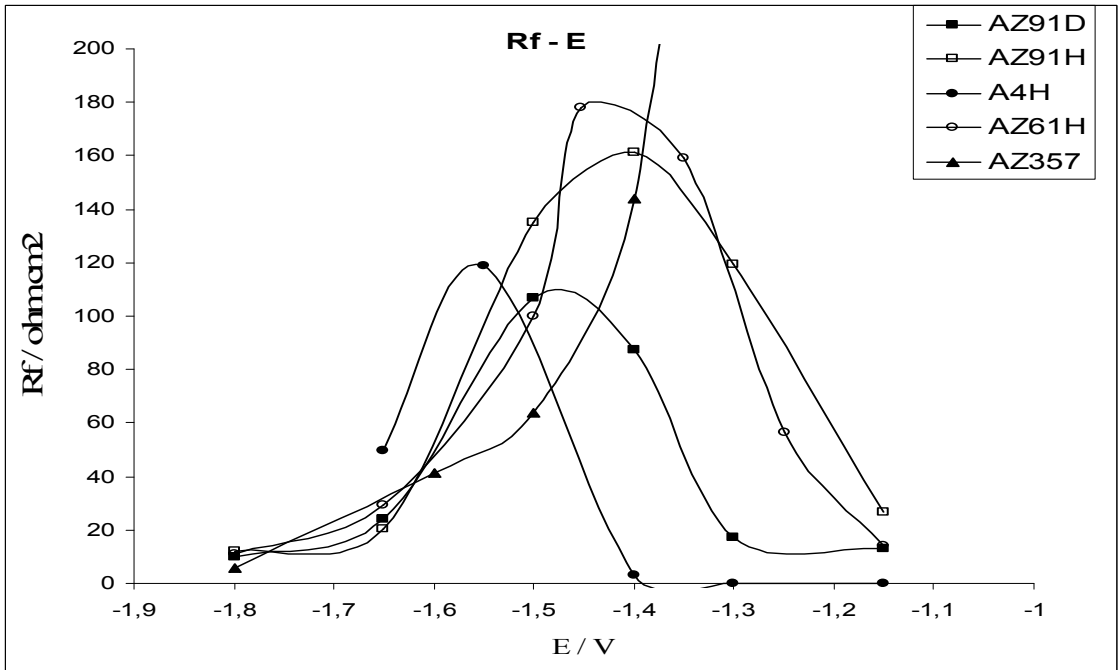


(b)

Şekil 5.19. AZ91D, AZ91H, A4H ve AZ61H alaşımlarının (a) 0 rpm (b) 1000 rpm dönme hızında, pH 7'de R_{ct} yük transfer direnci değerlerinin karşılaştırması



(a)

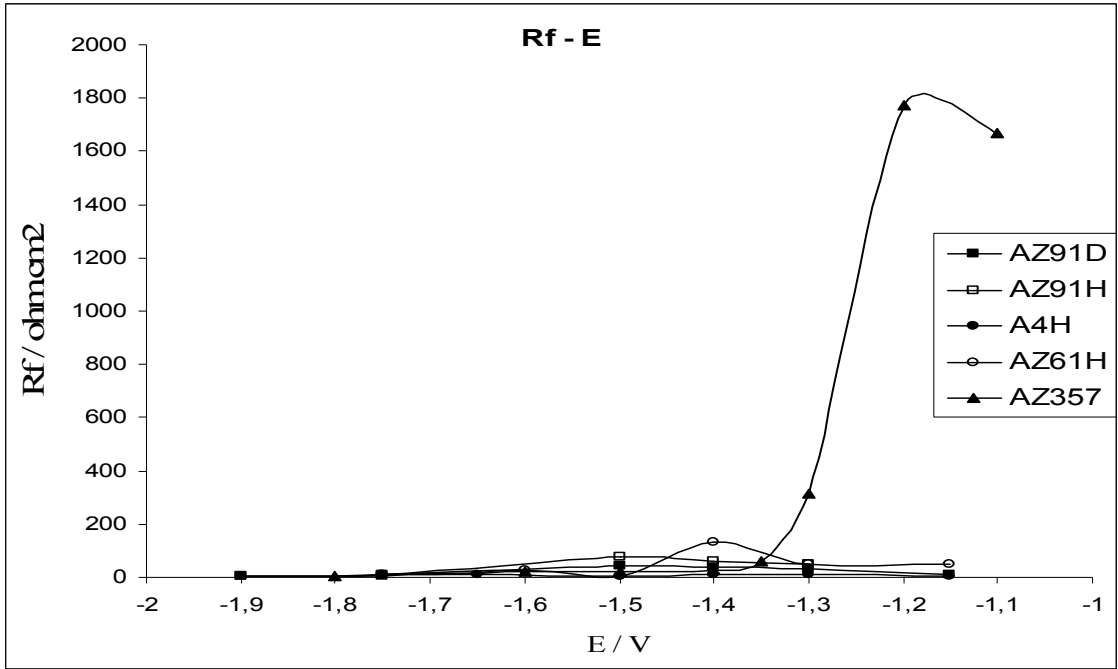


(b)

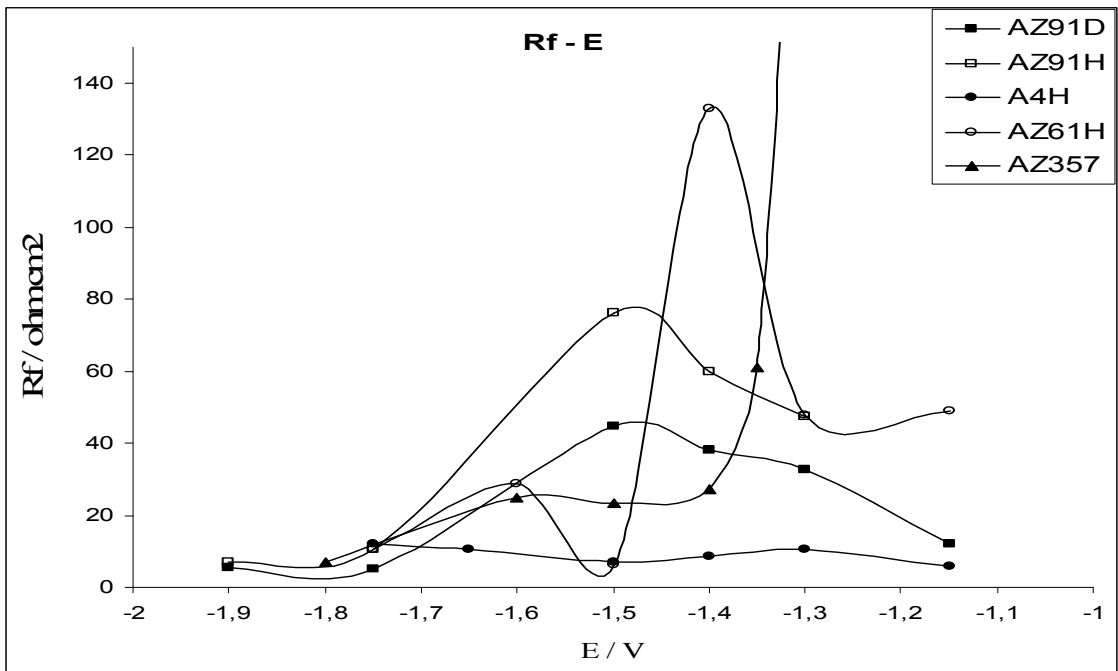
Şekil 5.20. AZ91D, AZ91H, A4H, AZ61H ve AZ357 alaşımlarının 0 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) normal (b) büyütülmüş R_f film direnci değerlerinin karşılaştırması

AZ357 alaşımının film direnci – 1,4 V'a kadar AZ91D'ninkiyle aynı kalmakta ve AZ357'nin korozyon potansiyeline ulaşılmasıyla Şekil 5.20'de görüldüğü gibi çok ani bir biçimde artmaktadır. Döküm AZ91, homojen AZ91 ve AZ61H – 1,4 V olan bir potansiyel değerinden sonra ani bir biçimde düşüş göstermektedir. Bu ani düşüş muhtemelen yüksek anodik aşırı gerilmelerde (-1,15 V) yüzeydeki tabakanın koruyucu kısmında oluşabilecek olan yerel hasarlara bağlanabilir. Bu nedenle AZ357 ve AZ61H alaşımlarının elektrokimyasal reaksiyon davranışları ötektik faz karışımı ve matris katı çözeltisinin elektrokimyasal reaksiyon davranışlarına referans ise dolayısıyla yerel hataların AZ91D'deki matris fazında oluşması beklenebilir. Bu gözlemler doğrultusunda AZ91D alaşımının korozyon davranışını büyük ölçüde mikroyapısal elemanlar arasındaki galvanik etkileşimlerin yerine alaşım yüzeyindeki katmanın ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) koruyuculuk özelliğinin kontrol ettiğini söylemek mümkündür [4, 16].

Devirle birlikte film direnci değerlerinde, hidrodinamik etkilerle kompozit yüzey oksit / hidroksit tabakasının zarar görmesinden dolayı Şekil 5.21'de de görüldüğü gibi 2 – 4 kat düşüş olmuştur. Film direncindeki bu düşüş, anodik potansiyelerde AZ91H ve AZ61H alaşımlarıyla karşılaştırıldığında AZ91D alaşımında daha azdır. Bu farklılık muhtemelen AZ91D alaşımının yüzeyinden aşınan ve kopan oldukça kırılınan β partiküllerinden kaynaklanmaktadır. Bu zgl hasarın bir sonucu olarak alaşımın yüzey filmi homojen olmayan ve korumasız bir hale gelmektedir. AZ357 alaşımının film direnci yine – 1,4 V'a kadar AZ91D'nin film direnciyle aynı aralıktadır ve daha sonra bu durumu ani bir yükselme takip eder.

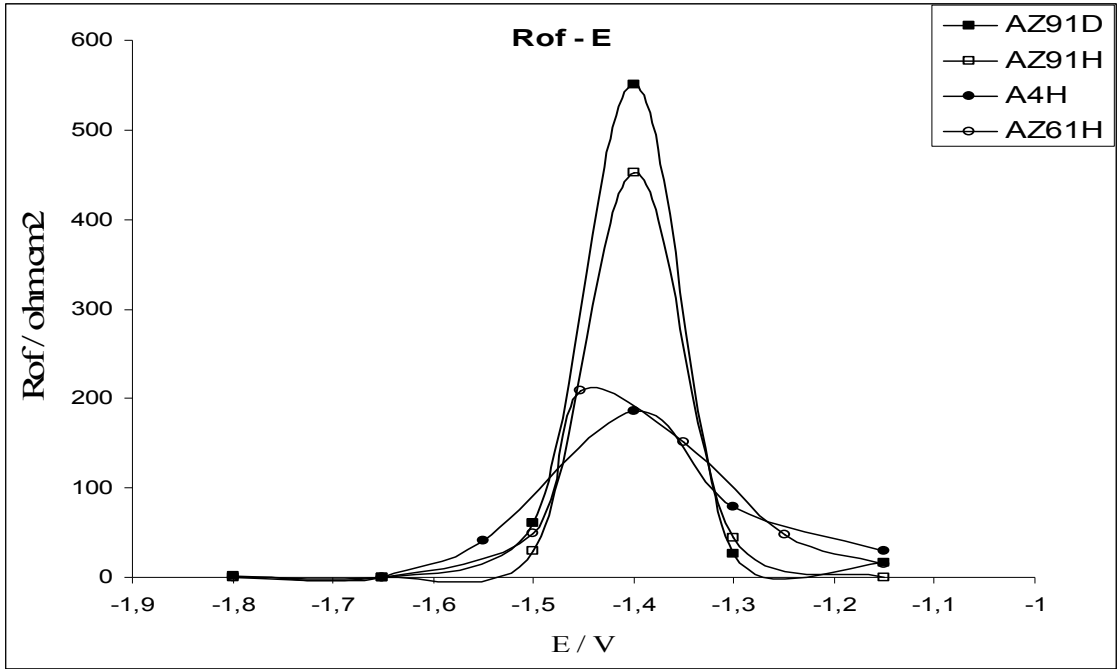


(a)

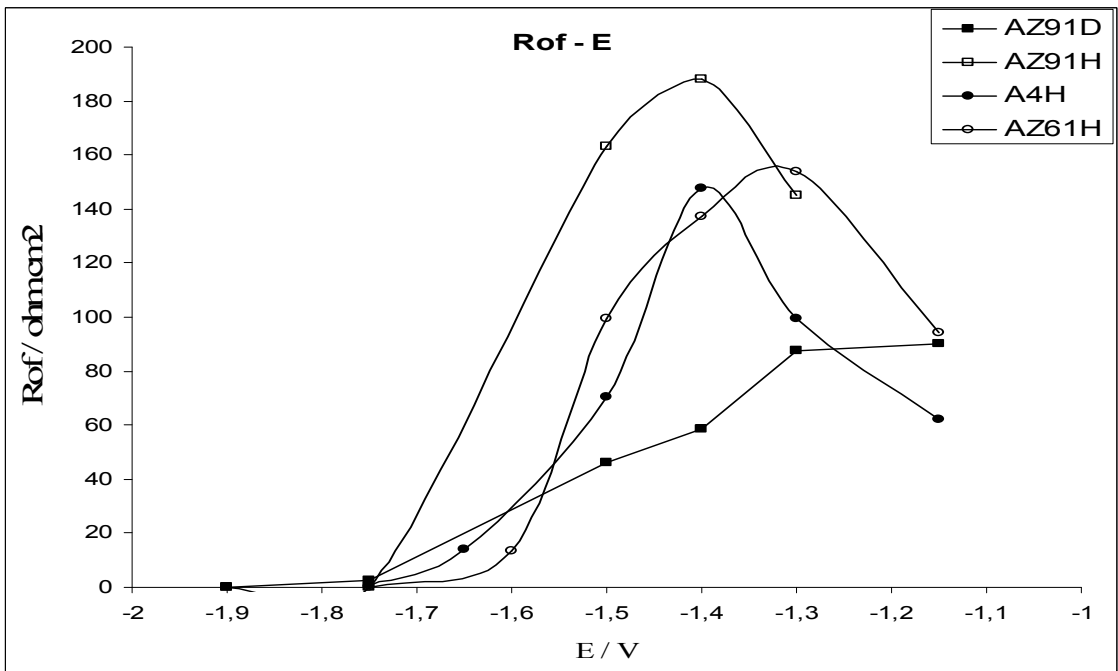


(b)

Şekil 5.21. AZ91D, AZ91H, A4H, AZ61H ve AZ357 alaşımlarının 1000 rpm dönme hızı ve pH 7'de (a) normal (b) büyütülmüş R_f film direnci değerlerinin karşılaştırması



(a)



(b)

Şekil 5.22. AZ91D, AZ91H, A4H ve AZ61H alaşımlarının (a) 0 rpm (b) 1000 rpm dönme hızında, pH 7'de R_{of} orta frekans direnci değerlerinin karşılaştırması

Şekil 5.8 – 5.15’te her bir alaşım için korozyon potansiyellerine ulaşılmasıyla orta frekans kapasitif luplar ortaya çıkmaktadır. Şekil 5.22’de de görüldüğü gibi elde edilen orta frekans direnç değerlerinin uygulanan potansiyele bağlı değişimi tamamen Şekil 5.20’deki oksit film direnç değerlerinin potansiyele bağlı gösterdiği değişim eğilimini yansıtmaktadır. Dirençler – 1,4 V’ta zirveye ulaşır ve sonra uygulanan potansiyelin artmasıyla ani bir düşüş gösterir. Literatürde Şekil 5.8 – 5.15’teki orta frekans kapasitif luplarının kökeni ile ilgili iki öneri bulunmaktadır. Song ve arkadaşlarına göre [2, 12] bu lup hasara uğrayan oksit bölgelerinde yığılan Mg^{+} iyon konsantrasyonuyla ilgilidir. Baril ve arkadaşları ise [13, 14] bu lup kalınlaşan oksit filmindeki taşınım süreciyle ilişkilendirmektedir. Bu çalışmadaki gözlemler ise (orta frekans kapasitif lupundan elde edilen dirençlerin potansiyele bağlı değişimi tamamen oksit film dirençlerinin potansiyele bağlı değişimine benzemektedir) Baril ve arkadaşlarının [13, 14] önerisini desteklemektedir. Oksit filminin direncinin artması ile doğal olarak oksit filmindeki taşınım sürecine karşı direnç de artmaktadır. A4H alaşımının davranışı bu öneride bir istisna oluşturmaktadır; alaşım yüzeyinde koruyucu ya da büyüyen bir oksit filmi olmamasına rağmen (Şekil 5.20 – 5.21; film direnci değerleri korozyon potansiyeline ulaştıktan sonra sıfır değerine düşmüştür.) Şekil 5.22 (a) ve (b)’de bütün uygulanan anodik potansiyelerde of kapasitif lup dirençleri bulunmaktadır. Bu nedenle A4H alaşımındaki of kapasitif luplarının varlığı Song’un [2, 12] önerisine göre açıklanabilir. Song ve arkadaşlarının [2, 12] önerisi eğer alaşım yüzeyindeki kompozit oksit yapıda (Saf Mg ve eşik değeri olan %4’ten daha düşük değerdeki Al içerikli Mg alaşımları için) hiç koruyucu $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ’ca zengin kısım yoksa esas olarak geçerli olabilir [16].

Elektrotların rotasyonu aynı şekilde Şekil 5.22 (b)'de görüldüğü gibi direnç değerlerinde genel bir düşüşe neden olur. Rotasyonla döküm AZ91'in direncindeki düşüş muhtemelen β partiküllerinin aşınmasından kaynaklanan bir komplikasyondan dolayı biraz daha öne çıkmaktadır.

Şekil 5.8 – 5.15'teki uygulanan potansiyelle df indüktif luplarının boyutlarının çeşitliliği nitel olarak açıklanabilir. Döküm AZ91, AZ91H ve AZ61H için film direncinin artmasıyla (-1,4 V'tan – 1,3 V'a potansiyel aralığında) df indüktif luplarının boyutu küçülmüş ya da tamamen kaybolmuştur (Şekil 5.8 – 5.11, 5.14 ve 5.15). Düşük frekans indüktif lupları sadece A4H için uygulanan bütün potansiyellerde yüksek frekans kapasitif luplarıyla yaklaşık ya da daha büyük boyutlu çıkmıştır (Şekil 5.12 – 5.13).

Şekil 5.8 – 5.15'te görülen düşük frekans indüktif luplar genelde $Mg(OH)^+$ ya da $Mg(OH)_2$ gibi türlerin yüzeye adsorbsiyonuna bağlanmaktadır [2, 12, 14 – 16]. Bu çalışmada yapılan deneylere göre bu luplar koruyucu oksit filmi kalınlaşınca küçülmekte ya da tamamen kaybolmakta, koruyucu oksit filmi hasara uğrayınca da tekrar büyümeye başlamaktadır. Bu gözlemlere göre ilgili türlerin yüzeye adsorbsiyonunun ancak yüzeyde koruyucu bir tabakanın mevcut olmadığı durumlarda önemli ölçüde gerçekleştiğini söylemek mümkündür ve sadece A4H alaşımı uygulanan bütün potansiyellerde oldukça büyük indüktif luplara sahiptir.

6. EK BİLGİLER

6.1. Model Devreden Elde Edilen $Z_{Gerçek} - Z_{Sanal}$ İlişkisi

Bilindiği gibi elektrokimyasal sistemlerde pürüzlülük ve homojen olmama gibi sebeplerden dolayı yüzeyler her zaman ideal kapasitans gibi davranmazlar. Sabit faz elementi ile kapasitans arasındaki ilişki, zaman sabiti (τ) kavramı yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\tau = (QR)^{1/n} \quad (6.1)$$

$$C = Q\tau^{(1-n)} \quad (6.2)$$

Bu nedenle kapasitans yerine (C) sabit faz elementi (Q) kullanılmıştır. Hesaplamalarda elde edilen C_f ve C_{of} değerleri de aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$C = Q^{1/n} R^{(1-n)/n} \quad (6.3)$$

Şekil 19'da verilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi model devresine göre ortaya çıkan empedans eğrilerinin hesaplanmasında aşağıdaki formül esas alınmıştır.(Z, X : empedans, ω :açısal hız; $\omega = 2\pi f$, f : frekans, j : karmaşık sayı sembolü; $j = \sqrt{-1}$, n : $0,5 \leq n \leq 1$ arasında değişen bir sabittir. n değeri 1 ise sabit faz elementi kapasitansa eşit olmaktadır.)

$$Z_{Toplam} = Z_{gerçek} - jZ_{sanal} = R_s + Z_1 + Z_4 \quad (6.4)$$

$$Z_1 = \frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dl} R_{ct}} \quad (6.5)$$

$$Z_2 = \frac{R_{of}}{1 + (j\omega)^{n_2} Q_2 R_{of}} \quad (6.6)$$

$$Z_3 = \frac{j\omega R_{df} L}{R_{df} + j\omega L} \quad (6.7)$$

$$\frac{1}{Z_4} = \frac{1}{R_f + Z_2 + Z_3} + \frac{1}{X_{Q_1}} \quad (6.8)$$

(6.8) denkleminde (6.6) ve (6.7) eşitlikleri yerlerine koyulup;

$$X_{Q_1} = \frac{1}{(j\omega)^{n_1} Q_1} \quad (6.9)$$

$$X_3 = j\omega L \quad (6.10)$$

$$j^n = \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + j\sin\left(n\frac{\pi}{2}\right) \quad (6.11)$$

(6.9), (6.10) ve (6.11) eşitlikleri ortaya çıkan denklemde yerlerine koyulduğunda aşağıdaki (6.12) denklemini ortaya çıkmaktadır.

$$Z_4 = \frac{x_1 + jx_2 \left(\frac{x_3 - jx_4}{x_3 + jx_4} \right)}{x_3 + jx_4} \quad (6.12)$$

Ortaya çıkan (6.12) denklemiyle (6.5) eşitliği (6.4) eşitliğinde yerine koyulduğunda (6.13) ve (6.14) eşitlikleri elde edilmektedir.

$$Z_{gerçek} = \frac{x_1 x_3 + x_2 x_4}{x_3^2 + x_4^2} + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dl} R_{ct}} + R_s \quad (6.13)$$

$$-jZ_{sanal} = \frac{x_1 x_4 - x_2 x_3}{x_3^2 + x_4^2} \quad (6.14)$$

İmpedans eğrilerinin x - eksenini (6.13) eşitliğindeki $Z_{gerçek}$ 'i, y - eksenini ise (6.14) eşitliğindeki $-jZ_{sanal}$ 'ı göstermektedir.

7. GENEL SONUÇLAR

AZ91D alaşımının pH 7'de H_3PO_4 / KOH ile tamponlanmış K_2SO_4 çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı EIS tekniğiyle analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- AZ91D alaşımının korozyon direnci alaşım yüzeyinde oluşan kompozit tabakanın koruyucu $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 'ca zengin kısmının kararlılığıyla doğrudan ilgilidir.
- Oksit tabakasının bozunumunun esas olarak matris katı çözeltisinde olduğu, bununla birlikte ötektik faz karışımı bölgesinde oluşmadığı görülmüştür.
- Orta frekans kapasitif luplarının $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 'ca zengin kısmının varlığında katı oksit fazındaki taşınım sürecinden ve alaşım yüzeyindeki kompozit oksit yapıda $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 'ca zengin kısmın eksikliğinde, bozulan bölgedeki Mg^+ iyonlarından kaynaklandığı gözlemlenmiştir.
- Düşük frekans indüktif luplarının potansiyele bağlı değişimine göre $Mg(OH)^+$ veya $Mg(OH)_2$ gibi türlerin yüzeye adsorbsiyonunun ancak yüzeyde koruyucu bir oksit tabakanın olmadığı durumlarda önemli ölçüde gerçekleştiği ve koruyucu oksit filminin oluşumunun bir sonucu olarak alaşımın çözünme miktarı azaldığında bu lupların da küçülüp yok olma eğilimi olduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] H. Altun, S. Sen ve M. Gavgalı, *Magnezyum alaşımlarının korozyon özellikleri*, 8.Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi Yayınları 70 – 85 (2002)
- [2] G. Song, A. Atrens, X. Wu ve B. Zhang, *Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride*, Corrosion Science 40 1769 – 1791 (1998)
- [3] M. Anık, P. Avcı, A. Tanrıverdi, İ. Çelikyürek, B. Baksan ve R. Gürler, *Effect of eutectic phase mixture on the anodic behaviour of alloy AZ91*, Materials and Design, 27 347 – 355 (2006)
- [4] M. Anık, G. Çelikten ve M. İ. Güneşdoğdu, *Mg – Al – Zn alaşımlarının H₃PO₄/KOH çözeltilerindeki korozyon davranışları*, 10.Uluslararası Korozyon Sempozyumu, 144 – 151 (2006)
- [5] G. Song, A. Atrens ve M. Dargusch, *Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D*, Corrosion Science 41 249 – 273 (1999)
- [6] N. N. Aung ve W. Zhou, *Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy* Journal of Applied Electrochemistry 32 1397 – 1401 (2002)
- [7] G. Song, A. L. Bowles ve D. StJohn, *Corrosion resistance of aged diecast magnesium alloy AZ91D*, Material Science and Engineering A 366 74 – 86 (2004)
- [8] R. Ambat, N. N. Aung ve W. Zhou, *Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy*, Corrosion Science 42 1433 – 1455 (2000)
- [9] S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz ve P. Steinmetz, *A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys*, Corrosion Science 45 2741 – 2755 (2003)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [10] H. Kazdal Zeytin, *Magnezyum alaşımları: Otomotiv endüstrisinde uygulaması ve geleceği*, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Otomotiv Sanayi Derneği (1999)
- [11] R. K. Singh Raman, *The role of microstructure in localized corrosion of magnesium alloys*, Metallurgical and Material Transactions A, Volume 35A (2004)
- [12] G. Song, A. Atrens, D. StJohn, X. Wu ve J. Nairn, *The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions*, Corrosion Science 39 1981 – 2004 (1997)
- [13] G. Baril ve N. Pebere, *The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions*, Corrosion Science 43 471 – 484 (2001)
- [14] G. Baril, C. Blanc ve N. Pebere, *AC impedance spectroscopy in characterizing time – dependent corrosion of AZ91 and AM50 magnesium alloys*, Journal of Electrochemical Society 148 B489 – B496 (2001)
- [15] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, C. Monticelli ve G. Trabanelli, *Electrochemical behaviour of a magnesium alloy containing rare earth elements*, Journal of Applied Electrochemistry 36 195 – 204 (2006)
- [16] M. Anık ve G. Çelikten, *Analysis of electrochemical reaction behaviour of alloy AZ91 by EIS technique in H₃PO₄/KOH buffered K₂SO₄ solutions*, Corrosion Science 49 1878 – 1894 (2007)