

**T.C.
OSMANGAZI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
ESKİŞEHİR**

**MAGNEZYUM ALAŞIMI AZ91' İN KOROZYON DAVRANIŞINA KATILAŞMA
HIZI İLE Si ve Y KATKI ELEMENTLERİNİN ETKİSİ**

ARZU TANVERDİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı

EYLÜL, 2005

MAGNEZYUM ALAŞIMI AZ91' İN KOROZYON DAVRANIŞINA KATILAŞMA
HIZI İLE Si ve Y KATKI ELEMENTLERİNİN ETKİSİ

ARZU TANVERDİ

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı
METALURJİ Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: DOÇ. Dr. MUSTAFA ANIK

EYLÜL, 2005

ARZU TANVERDİ' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “MAGNEZYUM ALAŞIMI AZ91' İN KOROZYON DAVRANIŞINA KATILAŞMA HIZI İLE Si ve Y KATKI ELEMENTLERİNİN ETKİSİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Doç. Dr. MUSTAFA ANIK

Üye :

Üye :

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Silisyum ve yitrium alaşım elementlerinin ve soğutma hızının magnezyum-alüminyum-çinko alaşımı AZ91 'in anodik davranışı üzerindeki etkisi, H₃PO₄ tampon çözeltisinde, pH 7, pH 11 ve Cl⁻ iyonu bulunan pH 11 ortamda, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle araştırılmıştır. Silisyum sadece ötektik fazda gözlenirken, yitrium hem ötektik fazda hem de α matriks fazı içinde karşımıza çıkmıştır. pH 7 'de silisyum, alaşımın korozyon direncinde önemli bir etki yaratmamaktadır. Bununla birlikte, yitrium, pH 7 ortamında alaşımın korozyon direncini bir miktar düşürmektedir. pH 11 değerinde ise her iki alaşım elementinin de AZ91 alaşımının korozyon direncini etkilemediği gözlenmiştir. Cl⁻ iyonu yerel korozyonu hızlandırmakta ve alaşımın korozyon direncini düşürmektedir. Soğutma hızının artmasıyla da AZ91 alaşımının tane boyutları küçülmüş tane içi ve tane sınırlarında Al miktarı farklılık göstermekte, tane sınırlarında daha fazla birikmektedir. pH 7' de soğutma hızının artmasıyla AZ91 alaşımın korozyon direnci artar. pH11 'de ise hızlı soğutma ile elde edilen şeritlerin korozyon akım yoğunluğu ve katodik akım yoğunluğu küçülmüştür.

SUMMARY

Effects of the additional elements are Si and Y, and solidification rate on magnesium-aluminium-zinc alloy AZ91 's corrosion behavior were investigated in H₃PO₄ buffered solutions at pH 7 and 11 in the presence and absence of Cl⁻ ions using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy technique. Although silicon was observed only in eutectic phase but yttrium was in eutectic phase and α matrix phase. At pH 7 condition, while Y additional element were reduced the corrosion resistance of AZ91, Si was not effective corrosion resistance of AZ91. At pH 11 there is no influence of these elements were observed. The presence of Cl⁻ ions accelerated localized attacks in eutectic phase and near the eutectic phase that reduce the corrosion resistant of alloys. By the increase of solidification rate, grain size of AZ91 was smaller. At pH 7 by rapidly solidification corrosion resistant of AZ91 was increased. But according to observations at pH 11, solidification rate had a significant influence to reduce the cathodic current of AZ91. Connecting with this subject corrosion potential was reduced.

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Doç Dr. Mustafa Anık' a, SEM ve EDS çalışmaları, alaşımların ergitilmesi ve hızlı soğutulmuş şeritlerin üretilmesi aşamalarında bizlere yardımcı olan Prof. Dr. Remzi Gürler' e, Dr. Bedri Baksan' a ve Araş. Gör. İbrahim Çelikyürek' e, maddi manevi her türlü destekleri için aileme, eşim ve laboratuvar çalışmalarımınla bilgi ve desteği için arkadaşım Peyman Avcı' ya sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Magnezyum Elementi.....	2
1.2 Magnezyumun Doğada Bulunuş Şekli.....	3
1.3 Magnezyumun Elde Edilme Yöntemi.....	4
1.4 Magnezyum Alaşımları.....	5
1.5 Magnezyum Alaşımlarının Üretim Yöntemleri.....	7
1.5.1 Magnezyum döküm alaşımları.....	7
1.5.2 Dövme magnezyum alaşımları.....	9
1.6 Magnezyum Alaşımlarının Temel Malzeme Özellikleri.....	10
2.MAGNEZYUM KOROZYONUNUN NEDENLERİ.....	11
2.1 Sulu Çözeltilerde Magnezyumun Genel Korozyonu.....	11
2.2 Mg-H ₂ O ve Al-H ₂ O Sistemleri İçin Potansiyel-pH Diyagramları.....	14
2.3 Bu Çalışmanın Amacı.....	17
3. ELEKTROKİMYASAL İMPEDANS TEORİSİ.....	18
3.1 Metal Çözelti Ara Yüzeyi ve Korozyon Tepkimelerinde İ-E İlişkisi...	19
3.2 Alternatif Akım Uygulanması ve Metal/Çözelti Ara Yüzeyindeki Olası Dirençlerin Analizi.....	20
3.3 AC İmpedans Diyagramlarının Değerlendirilmesi.....	29
4.DENEYSEL YÖNTEMLER.....	33
4.1. Numunelerin Hazırlanması.....	33
4.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	36
4.3. Elektrotların Hazırlanması.....	36
4.4. Kullanılan Cihazlar ve Elektrokimyasal Metodlar.....	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	40

5.1. Si Ve Y Alaşım Elementlerinin AZ91 'in Anodik Davranışına Etkisi.	40
5.1.1. Alaşımların mikroyapısı.....	40
5.1.2.Potansiyodinamik polarizasyonlar.....	47
5.1.3. İmpedans spektroskopisi.....	51
5.2. Hızlı Soğutmanın AZ91 'in Anodik Davranışına Etkisi.....	55
5.2.1. Mikroyapılar.....	55
5.2.2. Potansiyodinamik polarizasyonlar.....	58
5.2.3. İmpedans spektroskopisi.....	61
6. GENEL DEĞERLENDİRME.....	63
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		<u>Sayfa</u>
2.1	Mg–H ₂ O ve Al–H ₂ O sistemlerinin üst üste bindirilmiş potansiyel pH diyagramları. Toplam çözünmüş metal aktivitesi 10 ⁻⁶ . Kalın çizgiler Mg–H ₂ O ince çizgiler ise Al–H ₂ O sistemine aittir.....	15
3.1	Metal-çözelti derinliği diyagramında ara yüzey DC uygulaması ile polarizlenmektedir.....	19
3.2	Yüzeğe uygulanan alternatif akım (AC) ve buna yanıt olarak alınan değişken potansiyel bir I-E eğrisi.....	21
3.3	(a) Sadece direnç (R) etkisinin olduğu durumlarda AC direnç devresi (b) Akım ve potansiyelin zamana bağlı değişimi.....	22
3.4	(a) AC indüktif direnç (R _L) devresi (b) i ve E 'nin sinüzoidal değişimi. 90° faz farkı ile gerçekleştirilince meydana gelen değişimler.....	23
3.5	(a) AC kapasitif direnç devresi (b) Sinüzoidal akım ve potansiyel değişimler.....	24
3.6	Metal / çözelti ara yüzeyinde oluşturulan bir eşdeğer devre.....	25
3.7	Metal yüzeyinde olası bir koruyucu film ya da kaplama olduğu durumlarda tasarlanan eşdeğer devre.....	26
3.8	Yüzey kaplaması olmayan metal / çözelti ara yüzeyi için, indüktif etki ihmal edilerek oluşturulan eşdeğer devre ve bu devreye göre elde edilmesi beklenen Nyquist ve Bode diyagramları.....	27
3.9	0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisinde, demir elektrotla (%99,99Fe) elde edilmiş olan bir Nyquist diyagramı.....	29
3.10	0,5 M Na ₂ SO ₄ çözeltisine, 10 mM hekzan(1,6) bifosforik asitten eklenerek oluşturulan ortamda, demir elektrotla (%99,99Fe) elde edilmiş olan Nyquist diyagramı.....	30

3.11	(a) inhibitör, (b) betonarme çeliği, (c) polimer kaplama (paslanmaz çelik üzerinde) (d) polimer kaplama (yumuşak çelik üzerinde)	31
	için Nyquist diyagramları.....	
4.1	Melt Spin Ünitesi.....	35
4.2	Melt Spin Ergitme Ünitesi.....	35
4.3	Döner disk elektrot.....	37
4.4	Deney düzeneği.....	38
4.5	Korozyon Hücresi.....	39
5.1	Mg-Al faz diyagramı.....	41
5.2	Si-H ₂ O sistemine ait potansiyel pH diyagramı. Toplam çözünmüş metal aktivitesi 10 ⁻⁶	43
5.3	Y-H ₂ O sistemine ait potansiyel pH diyagramı. Toplam çözünmüş metal aktivitesi 10 ⁻⁶	44
5.4	(a) %1 Si ve (b) %2 Y içeren AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri.....	46
5.5	AZ91, AZ91-%1 Si ve AZ91-%2 Y alaşımlarının pH 7 deki polarizasyon davranışları.....	48
5.6	AZ91, AZ91-%1 Si ve AZ91-%2 Y alaşımlarının ve pH 11 deki polarizasyon davranışları.....	49
5.7	AZ91, AZ91-%1 Si ve AZ91-%2 Y alaşımlarının ve pH 11 Cl ⁻ lu çözeltide polarizasyon davranışları.....	50
5.8	AZ91, AZ91-%1 Si ve AZ91-%2 Y alaşımlarının (a) pH 7 ve (b) pH 11 için elde edilen EİS diyagramları. [İndekslenen deneysel verilerden geçen kalın çizgiler geliştirilen ilgili model devreye göre çizilmiştir.....	53
5.9	a) Model Devre 1, b) Model Devre 2.....	54
5.10	AZ91 (a) 100 büyütmede döküm numunesinin optik ve (b) 2000 büyütmede 1000 devir/dak (rpm) dönme hızında üretilen şeridin SEM görüntüleri.....	56

5.11	1000 devir/da (rpm) dönme hızında üretilen AZ91 şeritte Al, Zn ve Mg için yapılan EDS element analizi. Görülen analiz çizgi uzunluğu 45 mikrondur.....	57
5.12	AZ91 şeritler ve döküm numunesinin pH 7 de ki polarizasyon davranışları.....	59
5.13	AZ91 şeritler ve döküm numunesinin ve pH 11 de ki polarizasyon davranışları.....	60
5.14	AZ91 şeritler ve döküm numunesinin (a) pH 7 ve (b) pH 11 de elde edilen EİS diyagramları. [İndekslenen deneysel verilerden geçen kalın çizgiler geliştirilen ilgili model devreye göre çizilmiştir].....	62

1.GİRİŞ

Magnezyum, günümüzde uçak ve uzay endüstri başta olmak üzere konstrüksiyon malzemesi olarak kullanılan metalik malzemeler içinde en hafif olanıdır. Yoğunluğu ve buharlaşma özellikleri bakımından plastiklere benzetilirken, aynı zamanda bir metalin mekanik özelliklerine de sahiptir. Yakıt verimliliği ve performans artırımı için yoğunluk, dayanım ve rijitlik avantajı bakımından aranan bir malzeme olmuştur. Ayrıca, magnezyum mühendislik plastiklerine göre çok daha katı ve çok daha fazla geri dönüşümü mümkün bir malzemedir. Düşük ağırlık kadar önemli olan geri dönüşebilirlik, dünya hammadde ve enerji kaynaklarının korunması için malzeme seçiminde etken bir faktör haline gelmiştir. Magnezyum, özellikle Al ve Zn başta olmak üzere, toprak alkali metaller ve de eser miktardaki Si, Y, Ca, Sr, Ba, Sb, Sn, Pb ve Bi gibi elementlerle alaşımlandırma yapılarak, mekanik özellikleri artırılmakta ve ortaya koyduğu performansla kullanım sahası giderek artırılmaktadır [1]. Silikon (Si) yaklaşık %0.2 – 0.5 civarlarında alaşımın sünekliliğini (ductility), yitrium (Y) elementi ise genelde %1, maksimum ise %2 civarlarında alaşımın sürünme (creep) direncini arttırmak amacıyla Mg – Al – Zn alaşımlarına eklenmektedir [2]. Genelde mekanik özelliklere odaklanarak eklenen bu alaşımlandırma elementlerinin alaşımın korozyon davranışını nasıl etkilediği konusunda literatürde hemen hemen hiçbir kayda değer veri bulunmamaktadır.

1.1 Magnezyum Elementi

Yer kabuğunda en yaygın olarak bulunan, magnezyum elementinin özelliklerini şu şekilde belirtebiliriz.

Simgesi	: MGK
Atom numarası	: 12
Atom ağırlığı	: 24.312
İyon değeri	: +2
Kaynama noktası	: 1107 °C
Ergime noktası	: 650 °C
Yoğunluğu	: 1.74gr/cm ³
Elektron düzeni	: 3S ²
Kristal yapısı	: hekzagonal
Kovalent yarıçapı	: 1.36 °A
Atom yarıçapı	: 1.60 °A (12 koordinasyon sayılı metalik durumda)
İyon yarıçapı	: 0.65 °A (6 koordinasyon sayılı kristaldeki)
Atom hacmi	: 14.0 (atom ağırlığı/yoğunluk)
Birinci iyonlaşma enerjisi:	176 kcal/mol
Özgül ısısı	: 0.25 cal/g °C
Isı iletkenliği	: 0.38 cal/cm ² , s.cm.°C (oda sıcaklığında)
Elektrik iletkenliği	: 0.224 mikroohm ⁻¹ (0° ile 20 °C arasında)
Erime ısısı	: 2.14 kcal/atomgram
Kaynama noktası	: 32.517 kcal/atomgram
Asid-Baz özelliği	: baz

1.2 Magnezyumun Doğada Bulunuş Şekli

Magnezyum, gümüş renkli, hafif ve parlak bir metaldir. Havada hemen mat renkli ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Yaklaşık 500 °C 'nin üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığında parlak bir alev ile yanarak MgO 'e dönüşür. Kolaylıkla şekil verilip ince plaka haline getirilebilir. Magnezyum elementine, refrakter malzemelerin temel niteliğini kazandıran husus oksijene olan yüksek afinitesi ve oksijen ile meydana getirmiş olduğu MgO 'in 2800 °C sıcaklıklara kadar ergimeyip katılığını muhafaza edebilmesidir. Oksijen ve tabiattaki en yaygın oksijen bileşiği olan SiO₂ ile daha kolay bileşik meydana getirebilmektedir. Yüksek kimyasal reaksiyon kabiliyetinden dolayı tabiatta saf olarak magnezyuma rastlanmamaktadır. Bu sebeple tabiattaki bilinen magnezyum minerallerinin yaklaşık 2/3 'ü silikatlardan oluşmaktadır [1].

Magnezyum elementinin doğada asıl bulunuş şekli, suda çözünmeyen bir cisim olan, dolomit {(Mg,Ca)CO₃} ve Magnezit (MgCO₃) ile suda çözünen ve kaya tuzu maden ocaklarında, kaya tuzunun üzerindeki tabakaları oluşturan MgCl₂ ve MgSO₄ ve bunların potasyum bileşikleriyle yaptıkları çifte tuzlar olan Kainit (KCl.MgSO₄.3H₂O), Şönit {K₂SO₄.MgSO₄.6H₂O} ve Karnalit (MgCl₂.KCl. H₂O)'tir. Aspest ise önemli bir magnezyum kaynağıdır. Bundan başka magnezyum karışık silikatlar şeklinde Talk'ı ve Amyant'ı oluşturur. Deniz suyunda % 0.127 magnezyum metali bulunur [2].

Magnezyum elementinin kayalar içerisindeki dağılımı incelendiğinde, büyük farklılıklar göze çarpmaktadır. Magmatik kayalar içerisinde ortalama Mg oranı en fazla olan kayaç grubu % 34'lük bir değerle peridotitlerdir. Kayaçların SiO₂ oranı arttıkça, yarı asitleştikçe, Mg oranı hızla azalmaktadır. Ayrıca, püskürük kayalarda, derinlik eşdeğerine nazaran daha az Mg bulunur. Örneğin derinlik kayacı Dioritt'de ortalama % 6.42 Mg oranı mevcut iken, onun püskürük eşdeğeri olan Andezit'ler de bu oran % 5.49'dur. Ancak derinlik ve püskürük kayalardaki Mg farkı, kayaçların asitleşmesi ile gittikçe azalmaktadır. Örneğin Diorit ile Antresit arasındaki fark % 0.93 iken asidik Granit ile Riyolit arasındaki fark sadece % 0.25'dir. Gerek ultrabazik kayalardaki yüksek Mg oranı ve gerekse derinlik kayalarında püskürük kayalara nazaran daha fazla Mg rastlanmasının tek nedeni Mg elementinin oksijene karşı çok

yüksek afiniteye sahip olmasıdır. Böylece MgO ve onun meydana getirmiş olduğu bileşikle (önce silikatlar) magmatik differansiyasyonun (meydana geliş hareketinin) daha ilk safhalarda kristalleşerek konsantre olmasıdır. Metamorfik kayalardaki ortalama Mg oranları da oldukça değişik olup, genel olarak metamorfizmasının şiddeti arttıkça kayalardaki Mg oranı da artmaktadır [2].

Tortuş kayalarda ise en yüksek Mg oranı karbonatlardadır. Dolomit bu grupta olup % 23'e kadar MgO içerebilmektedir. Genelde normal karbonatlar % 4.7 Mg içerirken deniz karbonatlarında bu oran % 4'e düşer ki bu da deniz diplerini oluşturan tortullar içerisindeki Kalsit'in bol olması ve magnezyumun kalsitin oluşumu sırasında Kalsit kristal kafesine güç ile açıklanabilir [2].

Ekonomik olarak kazanılabilir magnezyum minerali 11 ülkede ve bu ülkelerdeki 38 önemli yatakta mevcut bulunmaktadır. Türkiye'de ise magnezit yataklarının önemli bir bölümü Konya-Kütahya-Eskişehir üçgeninde bulunmakta olup, geri kalanı Erzincan, Çankırı ve diğer illerde dir [2]

1.3 Magnezyumun Elde Edilme Yöntemi

Magnezyumun elde edilmesi; ergimiş magnezyum klorürün ($MgCl_2$) indirgenme prensibine göre elektrolizi, dolomitten kimyasal yollarla kalsinasyon, presipitasyon (çökeltme) ve klorinasyon yöntemleri ile veya doğrudan tuzlu sulardan magnezyum oksidin (MgO) termal redüksiyonu ile yapılır. $MgCl_2$ 'ün elektrolizi için 25 MJ/kg elektrik enerjisine ihtiyaç varken, elektrolitik hücre içindeki bazı etkilerden dolayı akım verimliliği sınırlanır ve gerekli enerji 40-80 MJ/kg olur. Bütün magnezyum üreticileri bu değeri en çok 40 MJ/kg veya daha altında tutmaya çalışmaktadırlar. Bir karşılaştırma yapılırsa, elektroliz yöntemi ile Al_2O_3 'den alüminyum metal üretimi için 47 MJ/kg enerji gerekmektedir. Magnezyum üretimi için gerekli toplam enerji yaklaşık 125 MJ/kg iken, hacimce düşünüldüğünde magnezyum üretimi alüminyum üretiminden daha az enerji gerektirmektedir. Ancak magnezyumun bir ileri kademe daha indirgenmesi için alüminyumdan daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır [2].

Dünyada toplam üretimin %75 'i elektroliz tesislerinde, geri kalan %25 'i silikotermik yöntemlerle yapılmaktadır. Magnezyum, klorür redüksiyonunda metalik magnezyum ve klorürün olarak ortaya çıkar. Magnezyum döküm ingotları şeklinde katı halde, klorür ise gaz halinde bulunur. Magnezyumun üretildiği başka bir metod ise magnezyum oksidin silisyum ile redüksiyonudur. Bu proste ferro silisyum katı halde magnezyum oksitle reaksiyona girer ve yüksek sıcaklık, düşük basınç koşullarında magnezyum gaz hale geçer. Reaktörün soğutucularında magnezyum kristalleri kondanse olurlar. Bu kristaller ergitilip, ingotlar halinde dökülürler. Ancak, magnezyum ve alaşımlarının kullanımını sınırlayıcı önemli faktör olan korozyon özellikleri, yüksek saflıkta üretilen alaşımlarla iyileştirilebilmektedir. Düşük yoğunluk ve ergitme sıcaklığı diğer alternatif metallere göre dökümde ve talaşlı imalatta önemli kolaylıklar sağlamaktadır. Örneğin, magnezyumun lityum elementi ile yaptığı alaşım süper hafif bir alaşımdır (1.3 gr/cm^3). Bu kadar düşük yoğunluğa rağmen lityum içeren Mg ve Al alaşımlarının spesifik E modülü çeliğe göre daha yüksektir [2].

1.4 Magnezyum Alaşımları

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 uçak ve uzay endüstrisi ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımları iki ana mekanizmayla mukavemetlendirilirler:

- Katı Eriyik Sertleştirilmesi
- Çökelti sertleştirilmesi

Katı eriyik sertleştirilmesi tamamen elementlerin atomik boyutları ile ilgilidir. Magnezyum içinde maksimum çözünebilen elementler II B grubu elementleridir. Bunlardan en önemlileri çinko ve kadmiyumdur. Sadece kadmiyum yüksek sıcaklıklarda ($>253 \text{ }^\circ\text{C}$) 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, az miktarda yüzey aktif elementler olan Ca, Sr, Ba veya Sb, Sn, Pb ve Bi katılarak mikroalaşımlandırma denenmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen yeni magnezyum alaşımlarında nadir toprak metalleri kullanılmaktadır. Bir değerlendirmeye göre, magnezyum alaşımlarının genel özellikleri kullanım alanlarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir ;

- Saf magnezyum alaşımı AZ91, konvensiyonel 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 servis koşullarında transmisyon 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, transmisyon elemanı olarak ve yarış arabalarında kullanılır.
- Süper hafif Mg-Li bazlı alaşımlar bilgisayar elemanı olarak plastik ve diğer benzer malzemelerin yerine ikame edilmektedir.
- MMCs(Metal Matris Kompozit) magnezyum alaşımları 350 °C 'nin üzerindeki servis sıcaklıklarında motor elemanı, örneğin piston üretiminde kullanılır [2].

1.5 Magnezyum Alaşımlarının Üretim Yöntemleri

Magnezyum genellikle diğer metallerin üretildiği metodlarla şekillendirilir. Üretim metodunun seçiminde malzemeden beklenen optimum özellikler dikkate alınmalıdır. Bazı özel parçaların şekillendirilmesinde spesifik üretim yöntemleri tercih edilebilir. Magnezyum için en uygun şekillendirme yöntemi yüksek basınçlı pres döküm ve ekstrüzyon yöntemleridir [2].

Genel olarak bakıldığında döküm yolu ile şekillendirilen magnezyum miktarında son yıllarda önemli artışlar gözlenmektedir. Bu çok kuvvetli artış, araştırma-geliştirme, yeni magnezyum yataklarının açılması ve var olanlarının genişlemesi ile gerçekleşmiştir. Magnezyum dökümünde meydana gelen global büyümenin önümüzdeki yüzyılda da hızlı bir gelişme göstereceği tahmin edilmektedir [2].

1.5.1 Magnezyum döküm alaşımları

Magnezyum alaşımları için bir çok değişik döküm yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemler soğuk ve sıcak kamaralı döküm, savurma döküm, sürekli döküm ve kum dökümdür. Farklı magnezyum alaşımları için farklı yöntemler uygulanmakta ve bu alaşımlar farklı mekanik özellikler göstermektedir. Genellikle magnezyum alaşımları, otomobil parçalarında, uzay endüstrisinde ve elektrik-elektronik sanayinde kullanılmak üzere pres döküm tekniği ile üretilirler. Pres döküm yönteminin genel avantajları şunlardır:

- Yüksek üretilebilirlik
- Yüksek hassasiyet
- İyi döküm yüzeyi
- İnce kesitli ve kompleks şekilli parçaların üretimi.

Bu döküm yönteminin magnezyum alaşımlarının üretimindeki en önemli avantajı ise, hafiflik, yüksek spesifik dayanım, iyi işlenebilirlik, iyi dökülebilirlik, düşük ergime sıcaklığı ve düşük ergitme enerjisi olarak ortaya çıkmaktadır.[2].

En önemli pres döküm magnezyum alaşımı grubu magnezyum-alüminyum sistemidir. Alüminyum bu sisteme yüksek dayanım ve iyi dökülebilirlik kazandırır. Pres dökümün kolaylıkla yapılabilmesi için % 3 'ün üzerinde alüminyum ilave edilmesi gereklidir. Çinko magnezyum alaşımlarında mukavemet artırıcı rol oynar, ancak % 2 'nin üzerinde sıcak kırılma sebebinde sebep olur. Manganyum bir ürünü olan Al- Mn-Fe

bileşikleri sıvı metalin akışkanlığını düşürür ve mikroyapıyı inceltir. Fe, Ni ve Cu korozyon direnci üzerinde zararlı etkiye sahiptir. Demir miktarı ve Fe/Mn oranı magnezyum alaşımlarında kritiktir ve korozyon dayanımı bakımından kontrol altında tutulmalıdır [2].

Magnezyum döküm alaşımlarında döküm sıcaklığı yaklaşık olarak AZ91 için 650-680°C, AM60 için 670-685 °C, AS41 için 665-680 °C civarındadır. AZ91 magnezyum alaşımı için 50 °C 'lık artış için yaklaşık 480 kcal/dm³ enerji gereklidir. Bu, ADC1₂ (Al-Si12CuFe) alaşımı için gerekenden %70 daha küçüktür [2].

Magnezyum pres kalıp alaşımları geleneksel olarak bazı tip fluks (temizleme ve koruyucu tozlar) ile ergitilirler. Tipik bir fluks tuz karışımı DOW230 hac % olarak 55 KCl+34 MgCl₂+9 CaCl₂+2 CaF şeklinde. Kükürt tozları sıvı magnezyumun yüzeyinde tutuşturulur. Bugün, SF₆ içeren gaz karışımları sıvı magnezyumu korumak için kullanılmaktadır. Döküm malzemesi içinde kalan fluks inkluzyonları korozyon dayanımını düşürmektedir [2].

SF₆ %5 'in üstündeki konsantrasyonlarda kullanıldığında magnezyum için çok iyi bir koruyucu olmakta, ancak çelik kalıplarla ve pota ile reaksiyona girmektedir. Magnezyum alaşımlarına çok az miktarda berilyum ilavesi çok efektif olarak yanmayı engellemektedir. Magnezyum alaşımlarının pres dökümü için sıcak veya soğuk kamaralı teknolojiler uygulanmaktadır. Bu yöntemde sıvı metal, pistonlar vasıtası ile kalıba itilir [2].

Bu yöntemin avantajları şunlardır.

- Yüksek üretilebilirlik
- Düşük metal sıcaklığı ve uzun kalıp ömrü
- Metalin çok iyi korunması.

Buna karşılık yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Örneğin makineler pahalı ve karmaşık, bakımı pahalıdır. Sıcak kamaralı yöntemde nispeten küçük magnezyum alaşımı parçalar dökülür [2].

Soğuk kamaralı pres dökümde ise pistonlar eritme fırınından dağıtılır. Bu yöntemin avantaj ve dezavantajları sıcak kamaranınkinin tam tersidir. Bu metoda sıvı metal fırın içinden doğrudan silindirler vasıtası ile taşındığından magnezyum metali oksidasyondan korunur. Yeni döküm teknolojileri vakum altında döküm, squeeze döküm yöntemlerinin magnezyum alaşımlarına uygulanması ve magnezyum matriks kompozitlerin (MMC) üretilmesine yöneliktir [2].

1.5.2 Dövme magnezyum alaşımları

Dövme magnezyum alaşımları haddelenmiş levha veya folyo, ekstrüzyon (çubuk, boru ve şekilli parçalar) ve yapısal uygulamalar için dövme mamuller olarak üretilir. Bu dövme magnezyum alaşımlarının en önemli avantajı düşük fiyat, yüksek mukavemet ve sünekliktir. Ayrıca döküm haline göre mekanik özellikler bakımından daha fazla alanda kullanılma özelliğine sahiptir. Dövme magnezyum alaşımlarının diğer bir üretim yöntemi ise hızlı katılaştırmadır [2].

1.6 Magnezyum Alaşımlarının Temel Malzeme Özellikleri

Magnezyum alaşımları yüksek oranda şekillendirme kabiliyeti ve darbe dayanımı; çok yüksek saflıktaki alaşımlarda çok iyi korozyon dayanımı gösterir. Magnezyum alaşımları döküm prosesinde yüksek döküm hızı, talaşlı imalatta uzun takım ömrü ve çok iyi mekanik işlenebilirlik gösterirler [1].

Magnezyumun çevre dostu bir metal olduğu belirtilmektedir. Günümüzde malzeme seçimini çevresel faktörlerin ortaya koyduğu kriterler belirlemektedir. Bu faktörler hammaddeden başlayarak üretim, işleme ve geri dönüşüm aşamalarını

etkilemektedir. Malzeme üretimi ve kullanımının toplam ekolojik etkileri artık karşımıza çıkan önemli bir olgudur [1].

Geri dönüşüm doksanlı yıllar için bir anahtar kelime durumundadır. Artan kullanım alanları ile birlikte geri dönen magnezyum hurdalarında da bir artış olmuştur. Bu hurdaların ergitilmesi ve dökümü ile ilgili proses tanımlamaları ve proses sınırları belirlenmiştir [1].

Magnezyum termoplastik özelliğe sahip plastik malzemelere bir alternatif oluşturmaktadır. Magnezyumun yüksek derecelerdeki fleksibilitesi, çalışma koşullarındaki yüksek verimi, yapısal konstrüksiyonlarda gerekli olan dayanımı sebebi ile plastiklere göre çok daha yüksek bir avantaja sahiptir. Plastiklerin güneş ışınlarına maruz kalması ile mekanik özelliklerinde düşme, yaşlanma veya renk değişimi meydana gelirken, magnezyum alaşımlarının bu konudaki avantajı tartışılmaz. Bunun yanında uygun fiyat avantajı da dikkate alınmalıdır [1].

2. MAGNEZYUM KOROZYONUNUN NEDENLERİ

Zayıf korozyon direnci magnezyumun bilinen özelliğidir ve bu özellik başta uçak ve uzay endüstri olmak üzere magnezyumun birçok alanda kullanımını kısıtlamaktadır. Magnezyum, mühendislik uygulamalarında kullanılan en aktif metaldir ve bazı doğal çevre koşullarında kendiliğinden korozyona uğramaktadır. Bu nedenle, örnek olarak gemilerin tekne kısımlarında, yer altı boru hatlarında ve çelik borularda ve böyle bir çok yapısal uygulamalarda kurban anot olarak kullanılmaktadır. Bu özelliğine rağmen kaplama yapılmış magnezyum, atmosfer korozyonuna karşı yumuşak çelikten daha dirençlidir. Bunlardan başka magnezyum alaşımları, sulu ortamda uygun alaşımlandırma ile ve yüzey davranışlarının arandığı durumlarda da sık sık uygulanır.

Örneğin Mg-4Al-0,2Mn' li kanolar on yılı aşkın süredir tatlı su gölünde boyanmaksızın kullanılmaktadır. Alaşım elementlerinin magnezyumun korozyon direnci üzerine etkileri daha iyi anlaşıldıkça, yapısal uygulamalarda magnezyumun daha önemli roller alması sağlanacaktır [3].

2.1 Sulu Çözeltilerde Magnezyumun Genel Korozyonu

Magnezyumun sulu ortamlardaki çözünürlüğü, magnezyum hidroksit ve hidrojen gazı oluşumuyla birlikte O₂ konsantrasyonuna karşı duyarsız elektrokimyasal reaksiyon yoluyla ilerler. Reaksiyon 2.1 bütün reaksiyonu tanımlar;



Bu genelleştirilmiş reaksiyon birbirini takip eden reaksiyonlardan meydana gelir.



Yukarıda görülen ara basamakları içeren mekanizmada, başlangıç ürünü olan tek değerlikli magnezyum iyonu çok kısa bir ömre sahiptir. 2.1 nolu reaksiyonun kinetiği hakkında yapılan bir çok çalışma, açık-devre koşullarında, pH 11 den düşük olduğunda, etkilerin oranı; reaktanlardan difüzyonu yada yüzey filminin kontrolü ile sağlandığı üzerinedir. Yapılan çalışmalar sonucunda, tampon çözeltilerin pH değerinin ortalama 9-10 aralığındaki çözünme oranı, korozyon potansiyeli ile kontrol edilmektedir [3].

Metal yüzeyi pH derecesi 11 civarında dengede olan Mg (OH)₂ 'nin oluşumu sebebiyle bölgesel pH artışlarına maruz kalır. Film tarafından sağlanan koruma bu yüzden yüksek dayanım gösterir. Magnezyum, serbest grupların filme karşı

gösterdikleri etkilerde ve küçük hacimli sularda korozyona karşı dirençlidir. Atmosferle etkileşen magnezyum karbondioksit ile tepkimeye girerek su sızdırmaz hidroksit filmi gibi davranan magnezyum karbonat formunu oluşturur. Yüksek saflıktaki magnezyum bu nedenle yüksek korozyon direnci potansiyeline sahip olmaktadır. Magnezyum alaşımlarının atmosfer altındaki performansı demirden daha iyidir. Ortaya çıkan problemler, metal veya alaşımın katot etkili malzeme ile galvanik çift oluşturması yada doğal çevre koşullarının koruyucu film oluşumuna neden olmasını önlediği zamanlarda ve empürite elementlerinin galvanik hücre reaksiyonlarının ilerlediği katmanlarda mevcut bulunması bu tür problemleri ortaya çıkartmaktadır [3].

Brun, Magnezyumu %3' lük polarize edilmemiş sodyum klorit içine daldırarak enfraruj spektrometresini ve X-ışınları difraksiyonunu kullanarak Mg üzerindeki filmi tanımlamıştır. Ayrıca $Mg(OH)_2$ den başka, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Mg_3(OH)_5 \cdot Cl \cdot 4H_2O$ gibi katkısı belirlenemeyen türlere karşılık gelen klor içerikli bileşenleri saptamıştır. Brossard ve Piron, klor iyonları içeren alkali çözeltiler içinde anodik olarak polarize edilmiş saf magnezyumun korozyon ürünlerini incelemiştir. Auger, elektron spektrometresini kullanarak, yaklaşık formülü $5(Mg(OH)_2) \cdot MgCl_2$ olan tek klor kompleksini kayıt etmişlerdir [3].

Yüzey filminin korozyon kinetiğinin kontrolünde çok önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir. İyi pasif filmler katyonların dışarıya akışını, zarar veren anyonların ve oksitleyicilerin içeriye akışını kısıtlamaktadır. Ayrıca zarar veren anyonların ve oksitleyicilerin içeriye akışına direnç gösterir ve yerel bozulmalarda kendi kendini onarabilmektedir. Pasif filmlerin koruyabilme kabiliyeti büyük ölçüde yapısına ve kompozisyonuna bağlıdır. Korozyon pasif filmdeki bozulmalar nedeniyle meydana gelmektedir. Bu saldırıların oluşumu, bozulmaya uğramamış filmin çevresinde meydana gelen katodik reaksiyonlarla desteklenirken, metalde yerel bozulmaların olduğu yerlerde hızla çukurlaşmasıyla karakterize edilmektedir. Sonradan oluşan çukurlaşmalar kırılmalar meydana gelmeden önce pek gözlenmemektedir. Yüzey filminin hasarlanmaya karşı direnci ve hasar meydana geldikten sonra kendini onarmayı başarma özelliği, klor gibi zararlı türleri içeren çevrelerde korozyon direnci ile kontrol edilmektedir. Kristalin olmayan filmlerin böyle ortamlarda kristalin olan

filmlerden daha iyi koruma sağladıkları görülmektedir. Bunu doğasında var olan daha iyi bozunma direnci, yüksek süneklik ve daha hızlı yeniden pasifleşme oranı ile başarmaktadır [3].

Song ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, saf magnezyumun 1N NaCl çözeltisi içinde farklı pH değerlerinde gösterdikleri elektrokimyasal polarizasyon davranışlarını, hidrojen gelişim oranlarını ve ICPAES yardımıyla çözünen magnezyumun miktarını ölçmüşlerdir. Magnezyum üzerinde oluşan filmin korozyon kontrolünde önemli bir etken olduğunu ve uygulanan elektrot potansiyeli arttırıldığında bu filmin kalınlığının azaldığını göstermişlerdir [4].

Song ve arkadaşları, başka bir çalışmada AZ21, AZ91 ve AZ501 'in korozyon davranışını anlayabilmek için 1N NaCl içinde pH11' de elektrokimyasal polarizasyon akımlarını, elektrokimyasal AC impedans spektroskopilerini, hidrojen gelişim oranı ve magnezyum çözünme hızı ölçme çalışmaları yapmışlardır[4]. Sonuç olarak korozyon hızının AZ501, AZ21, AZ91 şeklindeki sırayla değiştiğini göstermiş ve bunun, alaşım mikroyapılarındaki farklılıktan kaynaklandığını belirlemişlerdir. Bu nedenle elektron mikroskopu ve optik mikroskop yardımıyla alaşım mikroyapılarını incelemişlerdir.

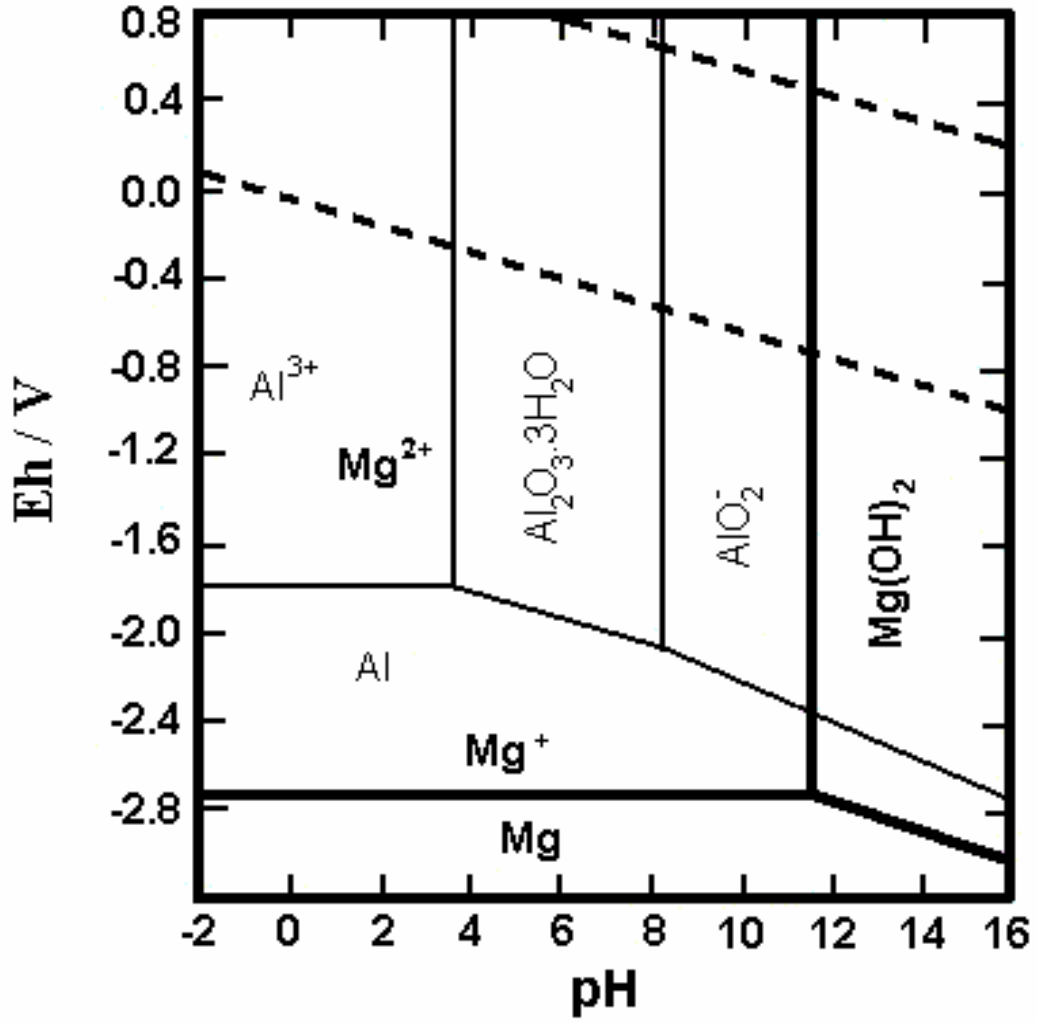
Çalışmaları sonunda β ötektik faz karışımının çözelti içinde kararlı ve etkili bir katot olduğunu ve yapıda bulunuşuna göre iki farklı davranışta hareket ettiğini saptamışlardır. Song ve arkadaşlarına göre, eğer β ötektik faz karışımı α matriks içinde küçük miktarlarda bulunuyorsa, galvanik katot gibi hareket eder ve α matriksin korozyon hızını arttırmaktadır. Diğer yandan eğer β ötektik faz karışımı miktarı yüksekse anodik bariyer gibi hareket eder ve alaşım tümüyle korozyona uğramaktadır. Song ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda α matriks içindeki Al miktarı artışının, anodik çözünme hızını ve katodik hidrojen gelişim oranını arttırdığını görmüşlerdir. α matriks içinde bulunan Zn 'nin ise tam tersi bir etki yaratacağını öne sürmüşlerdir [5].

Konuyu toparlarsak, sulu ortamdaki magnezyum korozyonu 2.1 nolu reaksiyona göre elektro kimyasal yol ile ilerler. Magnezyum, alkali ortamda ve yüzey pH 'ının

artış gösterebileceği zayıf tampon çözeltilerde kendini koruyabilmek için yüzey filmi oluşturur. Magnezyumun pasifliği bir takım anyonlar klor, sülfat ve nitrat içerdiğinde bozulur. Alaşımlandırma bu filmin doğasını etkiler, fakat bu etkilerin anlaşılabilirliği çok zayıftır. Magnezyum alaşımlarının korozyonu empürite elementlerinin yokluğuna bağlıdır. Bu elementler belirtilen toleransları geçtiğinde mevcut korozyon direnci aniden düşer.

2.2 Mg-H₂O ve Al-H₂O Sistemleri İçin Potansiyel-pH Diyagramları

Pourbaix diyagramları en genel anlamda metal, iyon ve oksitlerin termodinamik kararlılığa sahip oldukları alanları gösterirler, komşu alanları birbirinden ayıran sınırlar kimyasal ve elektrokimyasal dengeleri tanımlamaktadır. Şekil 2.1.' de Mg-H₂O ve Al-H₂O sistemlerine ait pourbaix diyagramları verilmiştir. Bu diyagramda toplam çözünmüş magnezyum ve alüminyumun aktivitesi 10^{-6} olarak sabitlenmiştir. Diyagramdaki kesik çizgiler suyun kararlılık limitlerini göstermektedir. Su, üst kesik çizgilerin üzerinde moleküler oksijene, alt kesik çizgilerin altında moleküler hidrojene bozunmaktadır.



Şekil 2.1 Mg-H₂O ve Al-H₂O sistemlerinin üst üste bindirilmiş potansiyel pH diyagramları. Toplam çözülmüş metal aktivitesi 10⁻⁶. Kalın çizgiler Mg-H₂O ince çizgiler ise Al-H₂O sistemine aittir.

Şekil 2.1 'de kalın çizgiler ve koyu harfler Mg-H₂O sistemine, diğer çizgilerle harfler de Al-H₂O sistemine aittir.. Magnezyum için bağımsızlık bölgesi çok düşük potansiyelli bölgelerde yer almaktadır ve pH 11 'in altında hem Mg⁺ hem de Mg²⁺ iyonları magnezyum aktif çözünme ürünleri, olarak yer almaktadır. pH 11 ve yukarısında, Mg (OH)₂ oluşumunun Mg yüzeyinde olması beklenir.

Alüminyum nötr koşullarda pasif haldedir. Asidik ve bazikliğin yüksek olduğu koşullarda ise aktif halde çözünmektedir. Özellikle bu çalışmada önemli bir pH değeri olan pH 11 (Mg (OH)₂ oluşum denge pH değeri) de alüminyumun aktif halde olduğuna dikkat edilmelidir.

Şekil 2.1, Mg–Al alaşımlarının çözünme termodinamik koşulları ile ilgili fikir verebilir. Ancak bu alaşımların çözünme kinetikleri ile ilgili fikir sahibi olabilmek için metal yüzey filmlerinin çok iyi karakterize edilmesi gerekmektedir. XPS karakterizasyonlarına bağlı olarak literatürde AZ21, AZ501 ve AZ91 üzerinde oluşan filmlerin tahmini kompozisyonları verilmiştir[5]. AZ21 üzerinde iç-kompak Al₂O₃ / MgO kompozit filmi ve onun üzerinde dış-gözenekli Mg(OH)₂ filmi, AZ501 üzerinde ise iç-kompak (Mg,Al)_xO_y ve onun üzerinde dış-gözenekli (Al,Mg)_m(OH)_n filmi olduğu rapor edilmiştir[5]. Kısaca alaşımdaki alüminyum miktarı arttıkça alaşım yüzeyinde filmin karakteristiği saf magnezyum üzerindeki film karakteristiğinden uzaklaşıp saf alüminyum üzerindeki film karakteristiklerine benzemektedir. AZ91 -ki bu çalışmada asıl incelenen alaşım- alaşımındaki α- matriks ve β- faz üzerindeki film karakteristikleri de sırasıyla AZ21 ve AZ501 film karakteristiklerine benzeyebileceği tahmin edilmiştir [5].

2.3 Bu Çalışmanın Amacı

Günümüze kadar yapılan çalışmalarla Mg-Al alaşımı olan AZ91 'in anodik davranışı hakkında birçok veri elde edilmiştir.[3,4,5,6,7,8,9] Ancak alaşımlandırma ve hızlı soğutmanın AZ91 'in anodik davranışına olan etkileri hakkında yeterli bir bilgi bulunmamaktadır. Literatürdeki diğer çalışmalardan yola çıkarak AZ91 alaşımının anodik davranışına alaşımlandırmanın ve hızlı katılaştırmanın etkisi, 0.1 M H₃PO₄ tampon çözeltilerinde Cl⁻ 'suz pH 7, pH 11' de ve 1M Cl⁻ 'lu pH 11'de potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği kullanılarak araştırılmıştır.

Bu çalışmayla AZ91 alaşımının endüstrideki uygulama alanlarına yarar sağlanması amaçlanmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, literatürde rapor edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak uygunluk sağlanmaya çalışılmıştır.

3. ELEKTROKİMYASAL İMPEDANS TEORİSİ

Korozyon hızını ölçme teknikleri genel olarak elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan diye iki sınıfta değerlendirilir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı ölçümü, hızlı sonuç vermesi nedeniyle uzun yıllar tercih edilmiştir. Ancak elektrokimyasal olmayan ve daha kaba sonuç veren diğer yöntemlerle olan uyumsuzluklar da bilinmektedir. Metal yüzeyinde adsorblanan iyon yada moleküllerin yüzeyin elektriksel alanını değiştirdiği bunun sonucu olarak çoğu yüzey tepkimelerinin, bu arada korozyon tepkimelerinin de bundan etkilendiği bilinmektedir. İyonların yükleri nedeniyle, yüzeyde oluşturacağı elektriksel alan dıştan uygulanacak bir potansiyelin yanında çok küçük olacaktır. Bu nedenle, korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan aşırı potansiyel, Tafel ekstrapolasyonu yönteminde olduğu gibi büyük değerlere sahipse, belirlenen korozyon hızının çok hatalı olması beklenmelidir. Polarizasyon direnci yönteminde uygulanan küçük potansiyeller de (5-10 mV), iyonların oluşturacağı alandan çok daha güçlüsünü oluşturacaktır. Bu mantıkla yaklaşıldığında polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen korozyon hızları da güvenli değildir. Ayrıca, polarizasyon direnci yöntemi ile korozyon hızı belirlemede, polarizasyon direncini yük transfer direncine (R_t) eşdeğer olduğu gibi gerçekten son derece uzak bir kabulden yola çıkılmaktadır. Oysa metal yüzeyi ile Lugin kapileri arasında ölçülen direnç yük transfer direncine ek olarak çift tabakanın kapasitif direnci (R_c), difüz tabaka boyunca oluşabilecek indüktif direnç R_L ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç R_a , v.b dirençleri içermektedir. Yöntemde hızın büyüklüğünü belirleyecek tafel sabiti oranı B de bir çok belirsizliği içermektedir. Öyleyse, elektrokimyasal olacak ve hızlı sonuç alınacak ve hem de yüzey yapısı fazla bozulmayacak bir yöntem olan Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemi (EİS) (AC İmpedansı tekniği) korozyon hızı belirlemede daha yararlı olmalıdır [10].

3.1 Metal Çözelti Ara Yüzeyi ve Korozyon Tepkimelerinde İ-E İlişkisi

Şekil 3.1 'de metal / çözelti ara yüzeyi gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Metal-çözelti derinliği diyagramında ara yüzey DC uygulaması ile polarizlenmektedir.

Korozyon tepkimelerinde sadece aktivasyon denetiminin söz konusu olduğu Butler Volmer yaklaşımına göre, I. bölgedeki yük transfer hızı ile ilgili olarak, akım potansiyel ilişkisi tersinir elektrot potansiyelinden itibaren,

$$i = i_0 \left[e^{(1-\alpha)F\eta/Rt} - e^{-\alpha F\eta/Rt} \right] \quad \eta = E - E_0 \quad 3.1$$

bağıntısı ile verilir. Burada i_0 yük değişim akım yoğunluğu, η , tersinir elektrot potansiyelinden sapma (aşırı gerilim), α , yük transfer katsayısıdır[11]. Korozyon potansiyelinden itibaren η aşırı gerilim altında devreden geçen i akımı da,

$$i = i_{cor} \left[e^{(1-\alpha)F\eta/Rt} - e^{-\alpha F\eta/Rt} \right] , \quad \eta = E - E_{cor} \quad 3.2$$

bağıntısı ile verilir. Burada, i_{cor} korozyon akımını, η , potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan kısmını (aşırı gerilimi) göstermektedir[11].

Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ya da katodik aşırı gerilimlerde, Tafel denklemleri olarak bilinen;

$$\eta = \pm a \mp b \log i \quad 3.3$$

bağıntısının uygulanabildiği bilinmektedir. Bu bağıntıya göre $\eta = 0$ iken $i = i_{kor}$ 'dur. Korozyon potansiyeli dolayında ise

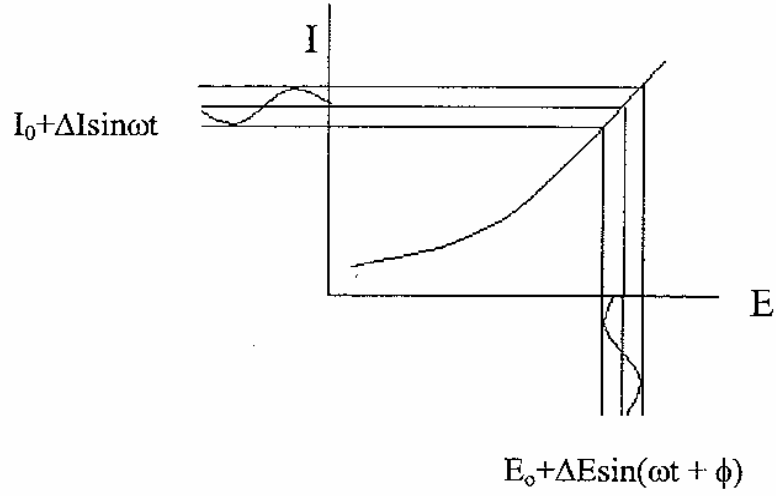
$$i_{kor} = B \cdot R_p^{-1}, \quad \left[B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \right] \quad 3.4$$

bağıntısı uygulanmaktadır. Burada R_p , polarizasyon direnci, b_a ve b_c , sırası ile anodik ve katodik Tafel sabitleridir.

Buraya kadar yapılan ölçmelerde tamamen DC uygulaması yapılmaktadır ve yüzey bir yöne doğru (anodik ya da katodik) polarizlenmektedir. Bunun sonucu olarak yüzey sürekli değişmektedir [11].

3.2 Alternatif Akım Uygulanması ve Metal/Çözelti Ara Yüzeyindeki Olası Dirençlerin Analizi

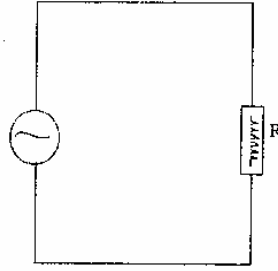
Alternatif akım (AC) uygulanması halinde çözelti ara yüzeyindeki kapasitif etki, difüz tabaka ve daha dışa doğru indüktif etkiden kaynaklanan dirençlerin de dikkate alınması halinde ölçülen R_p direncinin değeri ne olacaktır? Bunları ayrı ayrı ele alabiliriz. Bunun için yüzeye uygulanan alternatif akım (AC) ve buna yanıt olarak alınan değişken potansiyel bir I-E eğrisi üzerinde şematik olarak Şekil 3.2 'deki gibi gösterilebilir:



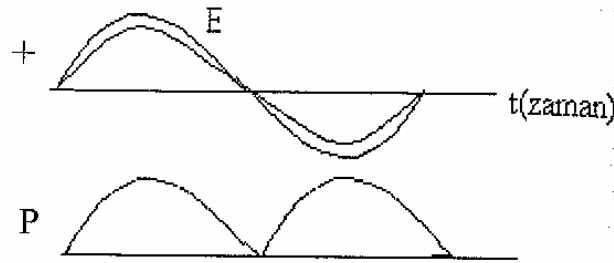
Şekil 3.2 Yüzeye uygulanan alternatif akım (AC) ve buna yanıt olarak alınan değişken potansiyel bir I-E eğrisi.

1. devrede sadece direnç (R) etkisi varsa, AC direnç devresi Şekil 3.3.a 'da olduğu gibidir. Direnç akım geçişine doğrudan engelleme yapacağı için akım ve potansiyelin zamana bağlı değişimi aynı fazda gerçekleşecektir (Şekil 3.3.b) [10].

Geçen akımına bağlı olarak birim zamanda kaybedilen enerji de (güç, $p=I.E$) şeklin alt kısmında işaretlenmiştir. Görüldüğü gibi ısı olarak sürekli enerji kaybı vardır, ($p>0$) [10].



a



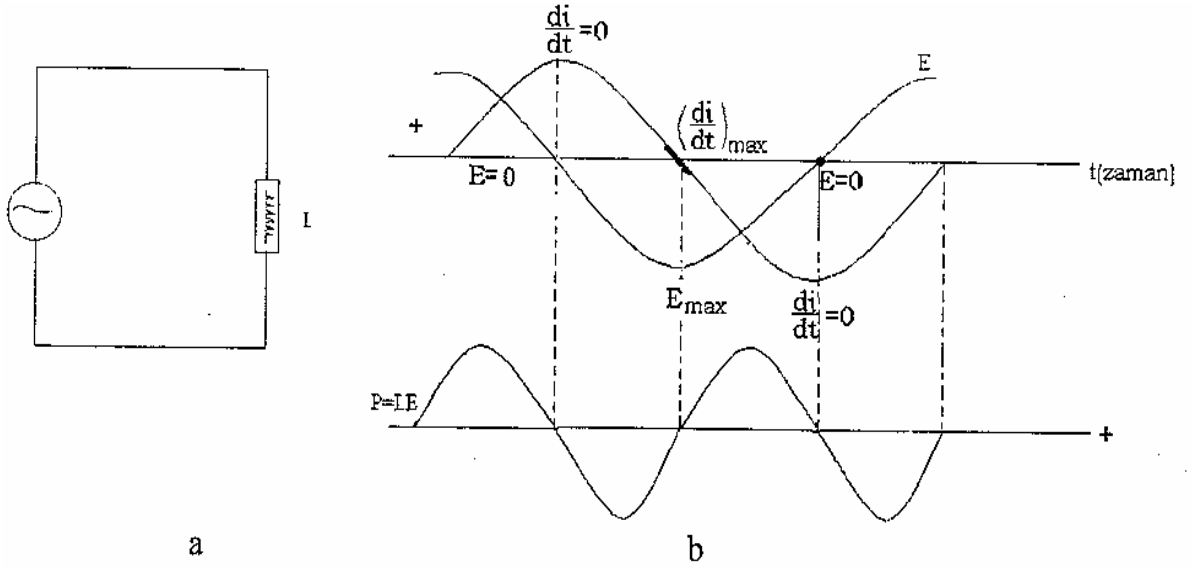
b

Şekil 3.3 (a) Sadece direnç (R) etkisinin olduğu durumlarda AC direnç devresi
(b) Akım ve potansiyelin zamana bağlı değişimi.

2. devrede indüktif etki varsa, AC indüktif direnç (R_L) devresi Şekil 3.4.a 'da gösterilmiştir. Burada L indüktans olup;

$$E = L \frac{di}{dt} \quad 3.5$$

bağıntısına göre potansiyelin büyüklüğü akımın zamanla değişme hızına bağlıdır. di / dt ne kadar büyükse potansiyel de o kadar büyüktür. Akım değişiminin maksimum olduğu yerde potansiyel maksimum olacağından i ve E nin sinüzoidal değişimi 90° faz farkı ile gerçekleştirilince değişimler Şekil 3.4.b 'de görüldüğü gibi şematize edilebilir:



Şekil 3.4 (a) AC indüktif direnç (R_L) devresi
 (b) i ve E 'nin sinüzoidal değişimi. 90° faz farkı ile gerçekleştirilince meydana gelen değişimler

Süreç içerisinde net bir enerji kaybı olmadığı görülmektedir. Negatif güç indüktif etki ile devreye güç pompalanabildiğini göstermektedir. İndüktif etki ile akımın değişme hızı potansiyeli belirlediğinden akım geçişine karşı gösterilen direnç (R_L) alternatif akım frekans ile doğru orantılıdır ve

$$R_L = 2\pi fL = \omega L \quad (\omega = 2\pi f) \quad 3.6$$

bağıntısı ile verilebilir. Bu direnç alternatif akımın frekansına bağlı olduğundan sanaldır. $R_L = j\omega L$ şeklinde ifade edilir.

3. devrede sadece kapasitif etki varsa, AC kapasitif direnç devresi şekil 3.5.a 'da görüldüğü gibidir. Burada C , Farad olarak kapasitanstır. Kapasitörden geçecek akım-potansiyel değişimi ile orantılıdır,

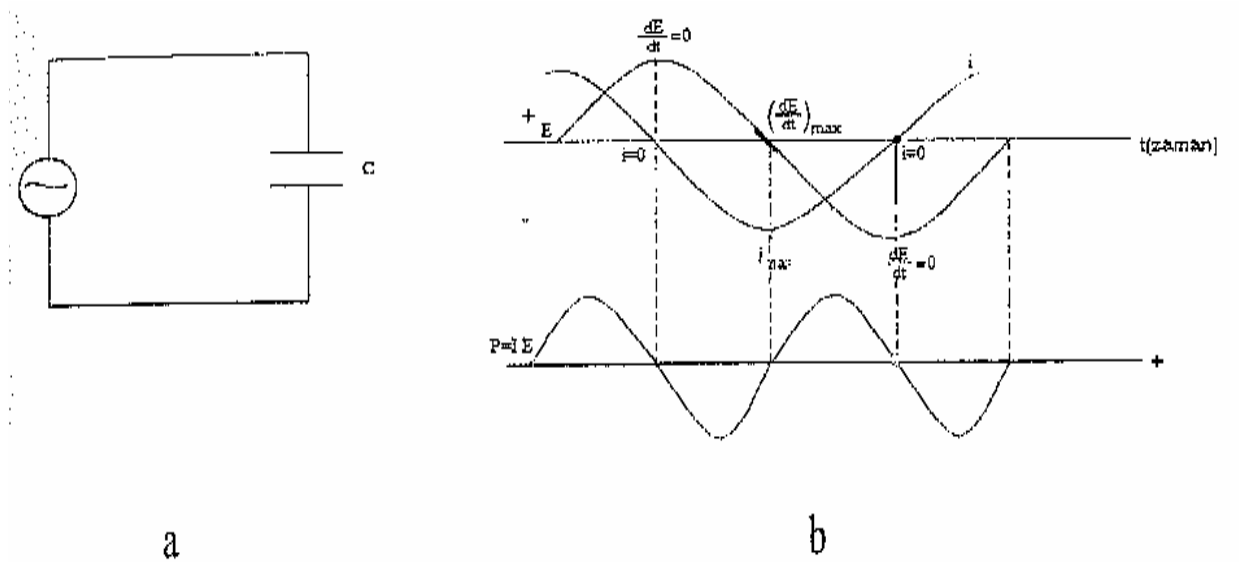
$$i = \frac{dE}{dt} \quad 3.7$$

potansiyel değişme hızı (frekans) büyükse akım büyük. Yani direnç küçülür. Buna göre kapasitif direnç frekansla ters orantılıdır.

$$R_c = \frac{1}{2\pi fC} = \frac{1}{\omega C} \quad 3.8$$

R_c direnci de sanaldır. $R_c = \frac{1}{j\omega C}$ şeklinde ifade edilir[10].

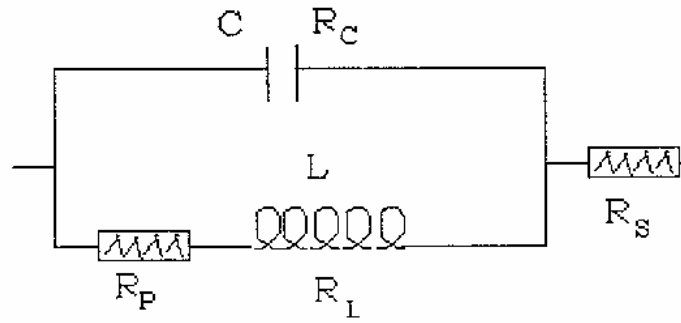
Potansiyel değişim hızı akımı belirlediğinden sinüzoidal akım ve potansiyel değişimleri aşığıdaki şekilde gösterilebilir (Şekil 3.5.b)



Şekil 3.5 (a) AC kapasitif direnç devresi
(b) Sinüzoidal akım ve potansiyel değişimler

Görüldüğü gibi kapasitör üzerinde de güç kaybı olmamaktadır. Elektrokimyasal bir sistemde, metal / çözelti ara yüzeyinde normal direnç etkisi ile birlikte kapasitif

direnç metal/OHP arasında, indüktif direnç ise difüz tabaka ve çözelti içine doğru olan bölgelerde etkin olmalıdır. İndüktif ve kapasitif dirençler hem sanal hem de frekansa bağlılıkları vektörel olarak ters yönlüdür. Tüm dirençler dikkate alındığında metal / çözelti ara yüzeyinde Şekil 3.6 'daki gibi bir eşdeğer devre tasarlamak olanaklıdır[10].



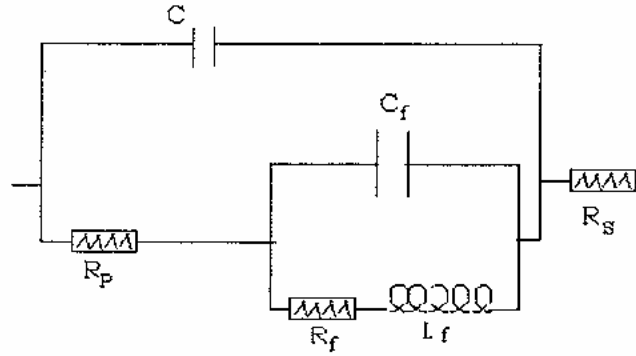
Şekil 3.6 Metal / çözelti ara yüzeyinde oluşturulan bir eşdeğer devre

Burada, R_s çözelti direncini temsil etmektedir. Tasarlanan eşdeğer devreye göre ölçülecek toplam direnç (impedans, Z) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir.

$$Z = \frac{R_p + j\omega L}{(1 - \omega^2 CL) + j\omega CR_p} + R_s \quad 3.9$$

Metal/çözelti ara yüzeyinde metalin ortamla etkileşmesini engellemeye yönelik bir perdeleme varsa; örneğin korozyon ürünlerinden oluşan bir birikinti, inhibitör (yüzeyde adsorplanarak ince bir film oluşturması hali), inhibitörün yüzeyde ince polimerik bir film oluşturması, polimer filmi ile kaplama, boyama ve hatta beton içinde bulunan betonarme çeliğinin korunmasında betonun perdelemesi v.b. eşdeğer devre üzerinde akımın geçiş yolunda yeni elemanlar eklenerek devre genişletilebilir. Perde etkisi yapan yüzey oluşumu basit bir direnç olabileceği gibi, indüktif ve kapasitif etkileri de olabilecektir. Moleküler ya da iyon karakterli inhibitör adsorpsiyonu, pasif metallerdeki yüzey oksiti, iletken polimer kaplamalar vb. elektriksel eşdeğer devrede farklı davranışlar gösterecektir. Ancak tasarlanan her etkinin toplam direnç üzerine

katkısı farklı büyüklüklerde olabileceği düşünülmelidir. Bunlardan bazıları bazı koşullarda ihmal edilebilir. Metal yüzeyinde olası bir koruyucu film ya da kaplama varsa aşağıdaki şekilde bir eşdeğer devre tasarlanabilir (Şekil 3.7) [10].



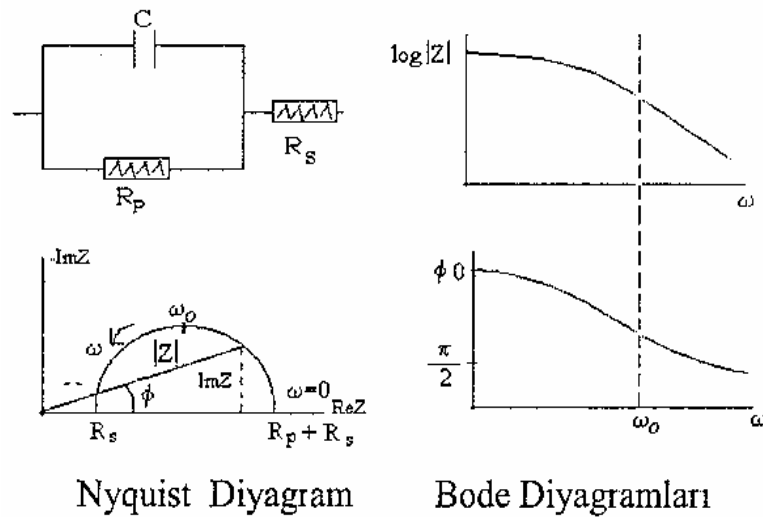
Şekil 3.7 Metal yüzeyinde olası bir koruyucu film ya da kaplama olduğu durumlarda tasarlanan eşdeğer devre.

Burada, C ve C_f sırası ile çift tabaka ve kaplama (film) kapasitesi, R_p ve R_f : sırası ile çift tabaka ve filmin polarizasyon direnci, L_f : filmin indüktansı (yüzey koşullarına göre benzer indüktans çift tabak için de tasarlanabilir), R_s : çözelti direnci. Bu devrenin impedansı da aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir:

$$Z = \frac{(R_f + R_p - \omega^2 C_f L_f R_p) + j\omega [R_p R_f C_f +]}{1 - \omega^2 [L_f (C + C_f) + C C_f R_f R_p] + j\omega [C_f R_f + C (R_f + R_p - \omega^2 C_f L_f)]} + R_s \quad 3.10$$

Bu bağıntıdan, alternatif akım frekansının sıfıra gittiği limit koşullarda impedansın $Z = R_p + R_f + R_s$ olduğu kolayca görülebilir. Frekans çok yüksek değerlerde ise Z 'nin büyüklüğü bir çok parametreye bağlıdır. Son bağıntı tüm frekans aralığı için reel ve kompleks dirençlere ayrıştırılarak, bu dirençlerin birbirlerine göre değişimi ve frekansa bağlılıkları Nyquist diyagramları olarak elde edilir. Toplam direnci impedansın $\log Z$ olarak ya da faz açılarına göre değişimleri de çizilerek değerlendirilmektedir

(Bode Diyagramları). Ancak yukarıda verilen bağıntının bu şekilde analizi çoğunlukla zor olduğundan ya elde edilen deneysel diyagramlar simülasyonla bu bağıntılara uyarlanarak devre elemanlarının katkıları tahmin edilmeye çalışılmakta ya da basite indirgenmiş eşdeğer devrelere göre çizilen diyagramlar esas alınarak daha karmaşık diyagramların analizi yapılmaktadır. Örneğin yüzey kaplaması olmayan metal / çözelti ara yüzeyi için, indüktif etki ihmal edilerek oluşturulan eşdeğer devre ve bu devreye göre elde edilmesi beklenen Nyquist ve Bode diyagramları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 3.8) [10].



Şekil 3.8 Yüzey kaplaması olmayan metal / çözelti ara yüzeyi için, indüktif etki ihmal edilerek oluşturulan eşdeğer devre ve bu devreye göre elde edilmesi beklenen Nyquist ve Bode diyagramları.

Korozyon hızı belirlemede yaygın olarak kullanılan Nyquist diyagramıdır.

Görüldüğü gibi bu diyagram yarım daire biçimindedir. Basit eşdeğer devreye göre matematiksel olarak elde edilen impedans değeri,

$$Z = \frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} + R_s \quad (3.11)$$

olup, bağıntı aşağıdaki şekilde tekrar düzenlenebilir,

$$Z = \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} - j \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2} + R_\zeta \quad 3.12$$

Z^I : reel impedans, Z^{II} : kompleks impedans olmak üzere,

$$Z^I = \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} \quad , \quad Z^{II} = \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2} \quad 3.13$$

bağıntıları yazılıp Z^I ile Z^{II} arasında ω yok edilerek aşağıdaki bağıntıya ulaşılabilir[10],

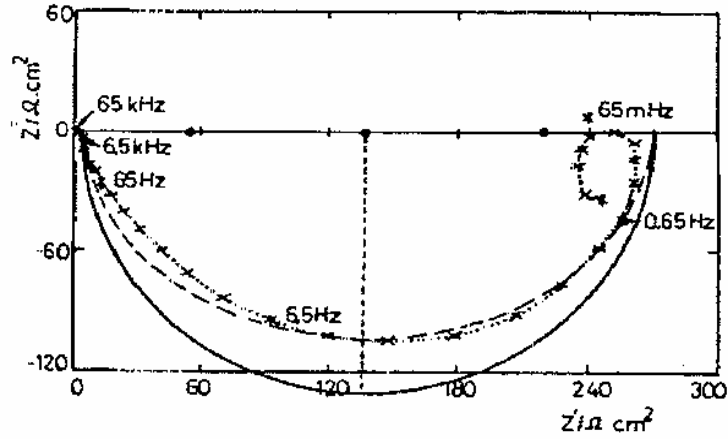
$$\frac{\left[Z^I - \left(R_\zeta + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2}{\left(\frac{R_p}{2} \right)^2} + \frac{(Z^{II})^2}{\left(\frac{R_p}{2} \right)^2} = 1 \quad 3.14$$

Bu son bağıntının elde edilmesinde de bazı yaklaşımlar yapılmıştır. Daha karmaşık bir konumda iken matematiksel bağıntı daha çok bir elipsin denklemine uymaktadır. Yapılan yaklaşımlar ve ihmal edilen indüktif etki de dikkate alınırca, denel olarak elde edilen diyagramların yarım daire yapısına uymama olasılıkları daha fazladır. Aşağıda bazı denel eğriler, eğrilerin elde edildiği koşullar ve koşulların olası direnç katkıları üzerinde durulacaktır [10].

3.3 AC İmpedans Diyagramlarının Değerlendirilmesi

0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde, demir elektrotla (%99,99Fe) elde edilmiş olan bir Nyquist diyagramı Şekil 3.9 'de görülmektedir. Diyagram yarım daireden oldukça

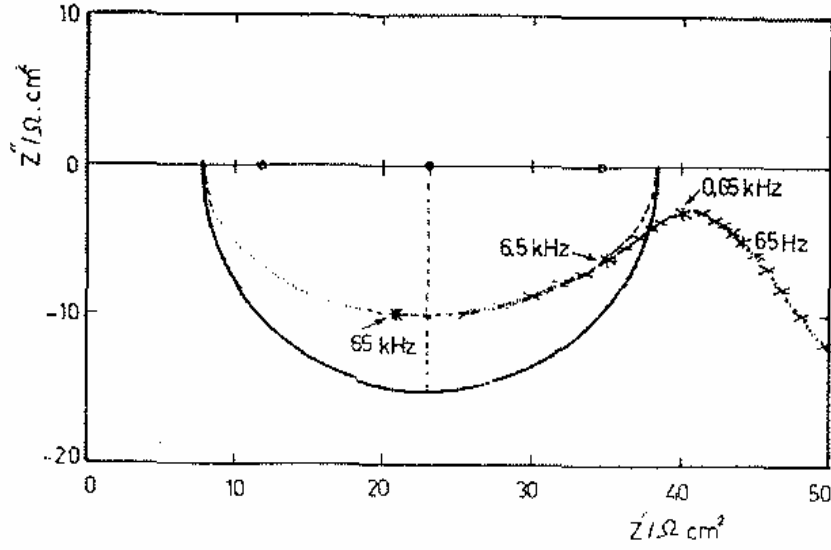
farklıdır. Yüksek frekanslarda Z'' değeri sıfır dolayındadır. Düşük frekanslarda bir indüktif lup vardır.



Şekil 3.9 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinde, demir elektrotla (%99,99Fe) elde edilmiş olan bir Nyquist diyagramı.

Elde edilen koniğin çapı R_p eşdeğer devrede tanımlanan ve yarım dairenin çapını karşılayan R_p den (bunu karşılayan yük transfer direnci de, R_t) farklıdır. Eğri döner disk elektrotla elde edilmiş olup difüz tabaka bölgesinde çoğu birikintiler yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Difüz tabakanın daha kalıcı kısmını temsil eden R_d direnci, R_t ile birlikte ölçülen R_p yi oluşturmaktadır[10].

Şekil 3.9 'un elde edildiği ortama, oldukça iyi bir inhibitör olan Hekzan (1,6) bifosforik asitten 10 mM eklenerek oluşturulan ortamda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 3.10 'da görüldüğü gibidir.

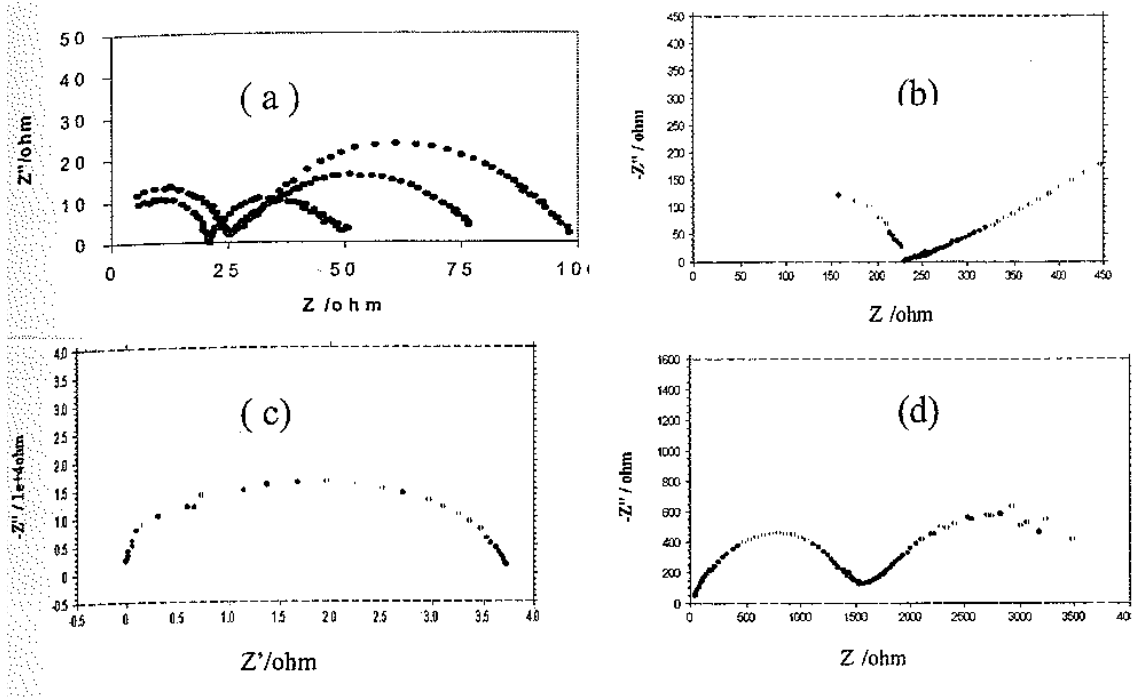


Şekil 3.10 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisine, 10 mM hekzan(1,6) bifosforik asitten eklenerek oluşturulan ortamda, demir elektrotla (%99,99Fe) elde edilmiş olan Nyquist diyagramı.

Yüksek frekanslarda adsorbe moleküller yüzeyden yeterince kopartılmamış ve difüz tabaka bölgesindeki birikintiler yeterince uzaklaştırılmayarak Warburg impedansı oluşmuştur[10].

Buraya kadar görülen değişimler, çok sayıda eğrilerde ve inhibitör etkinliklerine de bağlı olarak elde edilmiştir. Konik şeklindeki bölgenin yarım daireden sapması, çoğu çalışmacı tarafından, nedeni belli olmayan bir şekilde, düzeltme faktörleriyle çarpılarak değerlendirilmeye çalışılmıştır. Oysa, elektrokimyasal sistemlerdeki metal / çözelti ara yüzeyinin, tam bir kondansatör yapısı göstermemesi ve indüktif etkinin dikkate alınmaması bu sapmanın nedeni olmalıdır[10].

Örnek Nyquist diyagramları ise, inhibitör, betonarme çeliği, polimer kaplama (paslanmaz çelik üzerinde) ve polimer kaplama (yumuşak çelik üzerinde) için sırası ile Şekil 3.11 a, b, c ve d 'de verilmiştir.



Şekil 3.11 (a) inhibitör,
 (b) betonarme çeliği,
 (c) polimer kaplama (paslanmaz çelik üzerinde)
 (d) polimer kaplama (yumuşak çelik üzerinde)
 için Nyquist diyagramları

Şekillerden görüldüğü gibi, metal / çözelti ara yüzeyine ulaşan porlar ya da deforme kaplamalarda yarım dairesel kısımlar (R_t) görülebilmekte, paslanmaz çelik ya da ince koruyucu polimer kaplamalarda sadece örtünün direnci ölçülebilmektedir[10].

Sonuç olarak AC impedans tekniği ile korozyon hızının belirlenmesinde elde edilen diyagramların yorumlanması önemli olmaktadır. Basit eşdeğer devrelere benzetilerek yapılan yorumlar özellikle kaplamalı malzemeler için yeterli sonuç vermemekle birlikte, yaklaşımlara ışık tutmaktadır. Karmaşık devrelerin analizi ise zor

olup simülasyon uygulanarak yorumlanmaya çalışılmaktadır. Diyagramların korozyon hızıyla ilişkilendirilmesinde ise deneyimler ve birikim yol gösterici olmalıdır [10].

Bu çalışmada, Silisyum ve Yitrium ile alaşımlandırılan AZ91 için ve AZ91 'in hızlı soğutulmasıyla oluşturulan şeritlere ait EİS diyagramları ileriki bölümlerde sunulmuştur.

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışmada, AZ91 alaşımının Yttriyum ve Silisyum ilavesi ile üretilmiş parçalarının ve döküm parçalarının hızlı soğutulmasıyla elde edilen şeritlerin korozyon özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir.

4.1. Numunelerin Hazırlanması

99,9% saflıktaki magnezyum, alüminyum ve çinko ingotlar Alfa Aesar 'dan satın alınmıştır. Alaşım argon gazı atmosferi altında elektrik direnç ısıtmalı fırında 750°C 'de 45 dakika tutularak ergitilmiş ve 1 cm çapındaki metal kalıplara dökülerek havada soğutmaya bırakılmak suretiyle elde edilmiştir.

Silikon ve yttriyum ilaveli AZ91 alaşımını üretebilmek amacıyla öncelikle Ar gaz atmosferinde Al-Si ve Al-Y mastır alaşımları üretilmiştir. Bu mastır alaşımlarının ergime sıcaklıkları (1000°C - 1100°C) saf Si ve Y' un erime sıcaklıklarından çok daha düşük olduğu için AZ91-Si ve AZ91-Y alaşımlarının üretilebilmesi daha az problemlidir. Mastır alaşımlar ile havası vakumlanmış ve temiz Ar gazı ile basıncı ayarlanmış fırında yaklaşık %1 Si ve %2 Y içeren AZ91 alaşımları üretilmiştir. Bileşimlerinin tutturulabilmesi için çok sayıda üretim tekrarı yapılmak zorunda kalınan bu alaşımların kimyasal analizleri Tablo 4.1' de sunulmuştur.

Tablo 4.1 Çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal bileşimi (% Ağırlık)

Numune	% Mg	%Al	%Zn	% Si	% Y	% Fe	% Cu	% Ni	Mikroyapı
AZ91	Denge	8.0 – 8.5	0.8 – 0.9	-	-	<0.005	<0.001	<0.001	α matriks ve $\alpha + \beta$ ötektik
AZ91- %1Si	Denge	8.0 – 8.5	0.8 – 0.9	0.75– 0.85	-	<0.005	<0.001	<0.001	α matriks ve $\alpha + \beta$ ötektik
AZ91- %2Y	Denge	8.0 – 8.5	0.8 – 0.9	-	1.8 – 2.0	<0.005	<0.001	<0.001	α matriks ve $\alpha + \beta$ ötektik

AZ91 alaşımı daha önceden anlatıldığı gibi dökülmüştür. Bu alaşımdan kesilen parçalar melt-spin ünitesindeki (Şekil 4.1) 1 cm çapındaki cam tüpe doldurulmuş ve vakumlandıktan sonra Ar gazı basılan bu tüpte ergitme gerçekleştirilmiştir. Eriyik metalin tüpün alt yüzeyindeki 1 mm çapındaki orifisten 500 , 1000 , 1500 ve 2000 devir/dak (rpm) hızla dönen 25 cm çapındaki bakır tekerleğin üzerine damlatılması suretiyle kalınlıkları 180 mikron ile 90 mikron arasında değişen şeritler elde edilmiştir.

Üretilen şeritler uygun boyutlarda kesilip bakır çubuk ile iletkenliği sağlanan teflon parçalara gömülerek deney numuneleri hazırlanmıştır. Deneylerde yararlanılan yöntem ve cihazların detayları ileriki bölümlerde anlatılacaktır. Yüksek kimyasal reaktivliğe sahip ancak kalınlığı sadece 90 ile 180 mikron arasında olan bu numunelerle

elektrokimyasal deneyleri gerçekleştirmek ancak çok fazla sayıda tekrar yapmak ile mümkün olabilmiştir. Tekrarlanan deneylerden elde edilen eğrilerin içinden de eğilimleri en karakteristik şekilde yansıtımlar seçilmiştir.



şekil 4.1 Melt Spin nitesi



şekil 4.2 Melt Spin Ergitme nitesi

4.2. Çözeltilerin Hazırlanması

H_3PO_4 , KOH, K_2SO_4 ve NaCl kimyasalları Alfa Aesar'dan satın alınmıştır. Bütün çözeltiler damıtılmış sudan hazırlanmıştır. Su, deneyden önce argon gazı ile deoksidize edilmiştir. Çözeltilerde 0,1 M H_3PO_4 , tampon çözelti olarak; H_2SO_4 ve KOH, çözelti pH'ını ayarlamak için; 0,1 M K_2SO_4 ise çözeltinin iyonik gücünü sabitlemek yani destek elektrolit olması için kullanıldı.

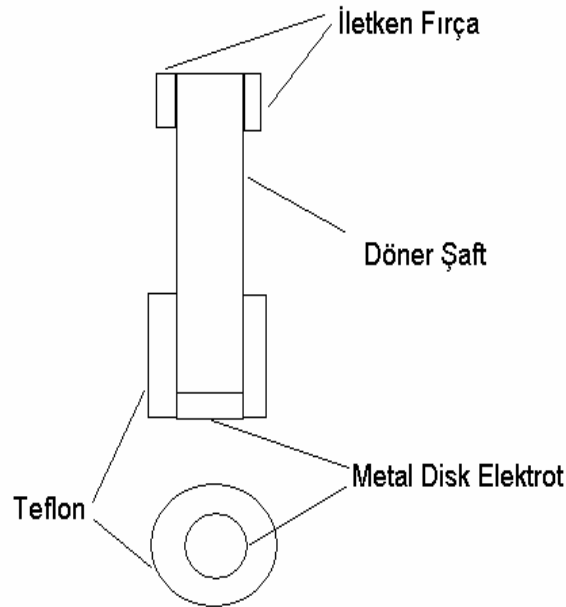
4.3. Elektrotların Hazırlanması

Elektrot olarak yüzey alanı 0.5 cm² çapında AZ91, AZ91-%1Si ve AZ91-%2Y döküm numuneleri ile yüzey alanları 0,3 ile 0,8 cm² arasında değişen, aynı alaşımlardan üretilen şeritler kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrotlar silindirik bir teflon parçanın içine gömüldü. Teflon taşıyıcı ve elektrot arasındaki boşluğu bloke etmek için epoksi uygulandı ve vakumda sertleştirildi. Her bir deneyden önce elektrot yüzeyi 800-1000-1200 nolu zımpara kağıdıyla zımparalandı ve 1µm boyutundaki elmas pastayla parlatıldı. Parlatılan elektrot, yüzeyden elmas pasta izlerini kaldırmak için aseton ve damıtılmış su ile temizlendi. Numunenin parlatılması ve ardından test hücresi içerisine koyulması arasındaki zaman mümkün olduğu kadar kısa (<1dakika) tutulmaya çalışıldı.

4.4. Kullanılan Cihazlar ve Elektrokimyasal Metodlar

Elektrodun çözeltiliye göre hareket ettiği çeşitli elektrokimyasal yöntemler vardır. Bu yöntemlerde ya elektrot kendisi hareket eder, yada çözelti hareketsiz elektroda gitmeye zorlanır. Bu şekilde reaksiyona girenlerin ve ürünlerin kütle transferini içeren metotlara hidrodinamik metotlar denir [13].

Hidrokinamik metotların en büyük avantajı, zamandan bağımsız koşulların (steady-state) çok hızlı bir şekilde elde edilmesi ve ölçümlerin büyük bir hassasiyetle yapılabilmesidir. Hidrokinamik metotların uygulanmasında birçok elektrot konfigürasyonu kullanılabilir. Bunların içinde en çok kullanılanı döner disk elektrodudur. Çünkü hidrokinamik eşitlikler ve difüzyon eşitlikleri, bu sistemde zamandan bağımsız koşullar için çok doğru bir şekilde çözülebilmektedir. Bu elektrodun yapısı basit olup, yalıtkan bir çubuk içine gömülmüş disk elektrot malzemesinden oluşur. Genellikle metal; teflon, epoksi, reçine yada diğer plastikler içine gömülür (Şekil 4.3). Döner disk elektrodun tasarımındaki en önemli husus, yalıtkan malzeme ile elektrot arasına çözeltinin sızmasıdır. Disk elektrodun temas halinde olduğu döner şaft bir motor tarafından belli bir frekansla döndürülür [13].



Şekil 4.3 Döner disk elektrot.

Çalışma elektrodu, yardımcı elektrot (karbon çubuk) ve referans elektrottan (doymun kalomel elektrot; SCE) oluşan standart üç-elektrot sistemi kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümlerde DC105 DC Korozyon Analiz Yazılım modeli ile bilgisayar tarafından kontrol edilen Gamry PC4/300 mA model potansiyostat/galvanostat kullanıldı. Döner disk elektrot deneyleri, EG&G 616 model döner disk elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Elektriksel bağlantı, elektrodun döner disk elektrot sistemine bağlanması suretiyle, elektrodun arkasından sağlandı. Şekil 4.4 'de deneylerin gerçekleştirildiği deney düzeneği gösterilmiştir. Tüm deneyler 800 ml'lik bir cam hücrede yapıldı (Şekil 4.5).



Şekil 4.4 Deney düzeneği



Şekil 4.5 Korozyon Hücresi

Mikroyapı analizi zımparalanıp parlatılmış numuneler su ve alkol ile yıkanarak nital dağlayıcı ile dağlandı. Dağlama işleminden hemen sonra tekrar saf su ve alkol ile yıkandı. Kurutucuda kurutuldu. Korozyon öncesine ait mikroyapı fotoğrafları çekildi. Mikroskop incelenmesinden sonra hazırlanan numuneler SEM de analiz edildi.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, katodikten anodik yöne 1mV/sn tarama hızında, geniş bir potansiyel aralıkta oluşturulmuştur. Polarizasyon deneylerinden önce elektrot, açık devre potansiyelinde 1 saat tutulmuştur.

EIS analizleri elektrotlar açık devre potansiyellerinde kararlılığına ulaşana kadar bekletildikten sonra 6500 Hz 'den 0,01 Hz 'ye kadar olan frekans aralıklarında tarama yapılarak elde edilmiştir.

Aksi belirtilmedikçe, tüm potansiyeller doygun kalomel referans elektroduna göre yazılmıştır (SCE; SHE'ye göre +0.241 V).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

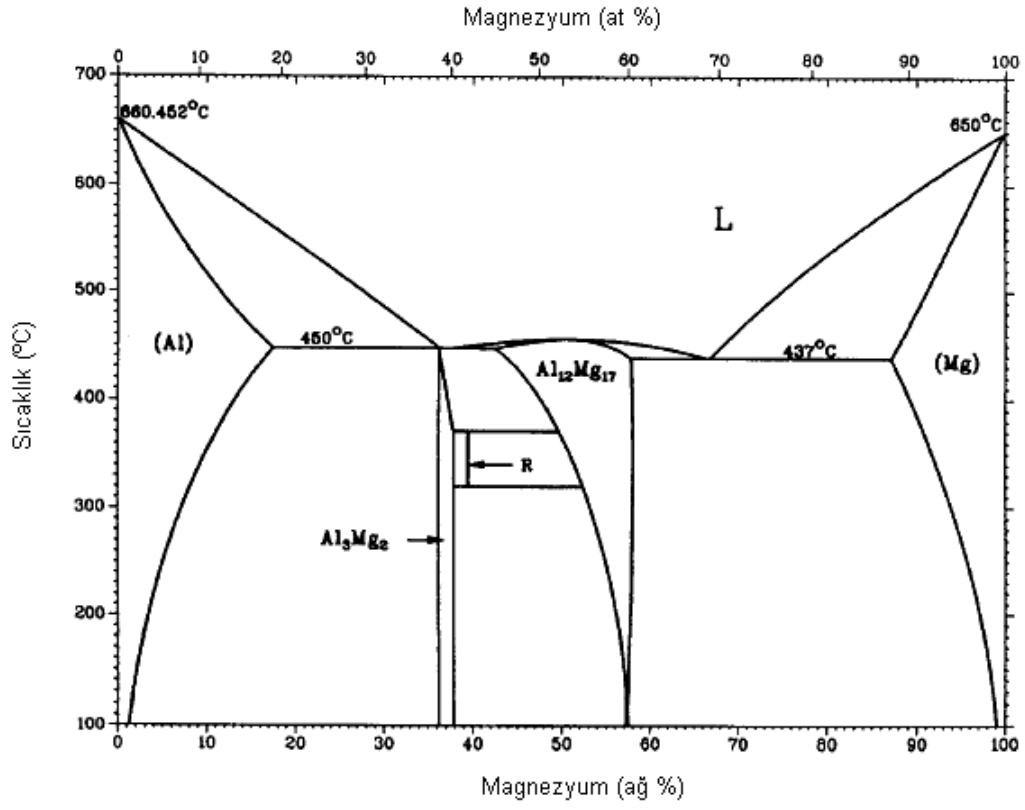
Yapılan deneylerin sonuçları aşağıda sunulmuştur.

5.1. Si Ve Y Alaşım Elementlerinin AZ91 'in Anodik Davranışına Etkisi

Si ve Y elementlerinin AZ91 alaşımına eklenmesi ile alaşımın mekanik özelliklerinde değişme olduğu daha önceki konularda bahsedilmiştir.

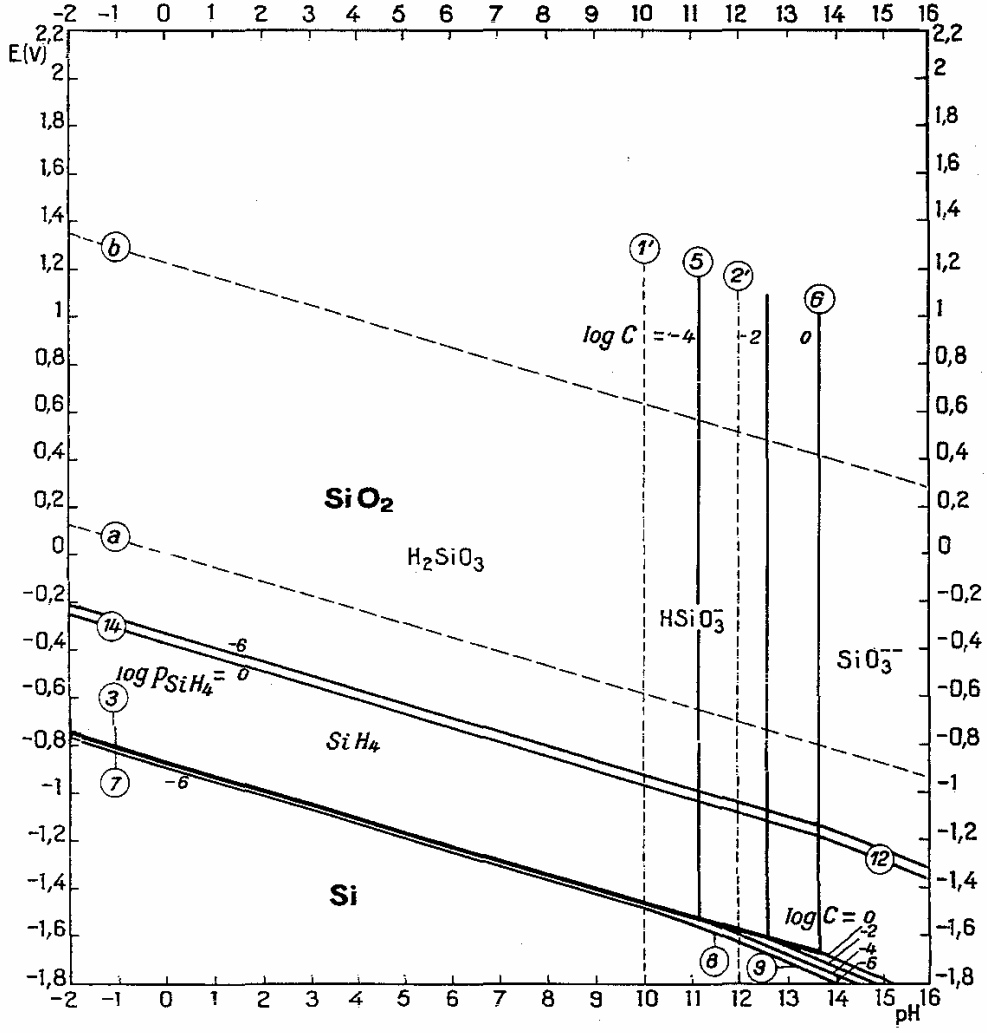
5.1.1. Alaşımların mikroyapısı

Tablo 4.1 'de AZ91, AZ91-%1Si ve AZ91-%2Y alaşımlarının kimyasal bileşimleri gösterilmiştir. Şekil 5.1 'de Mg-Al ikili faz diyagramı verilmiştir. Faz diyagramından da açıkça anlaşılacağı gibi AZ91 alaşımı α ve β faz karışımlarının her ikisini de içerdiği görülür.

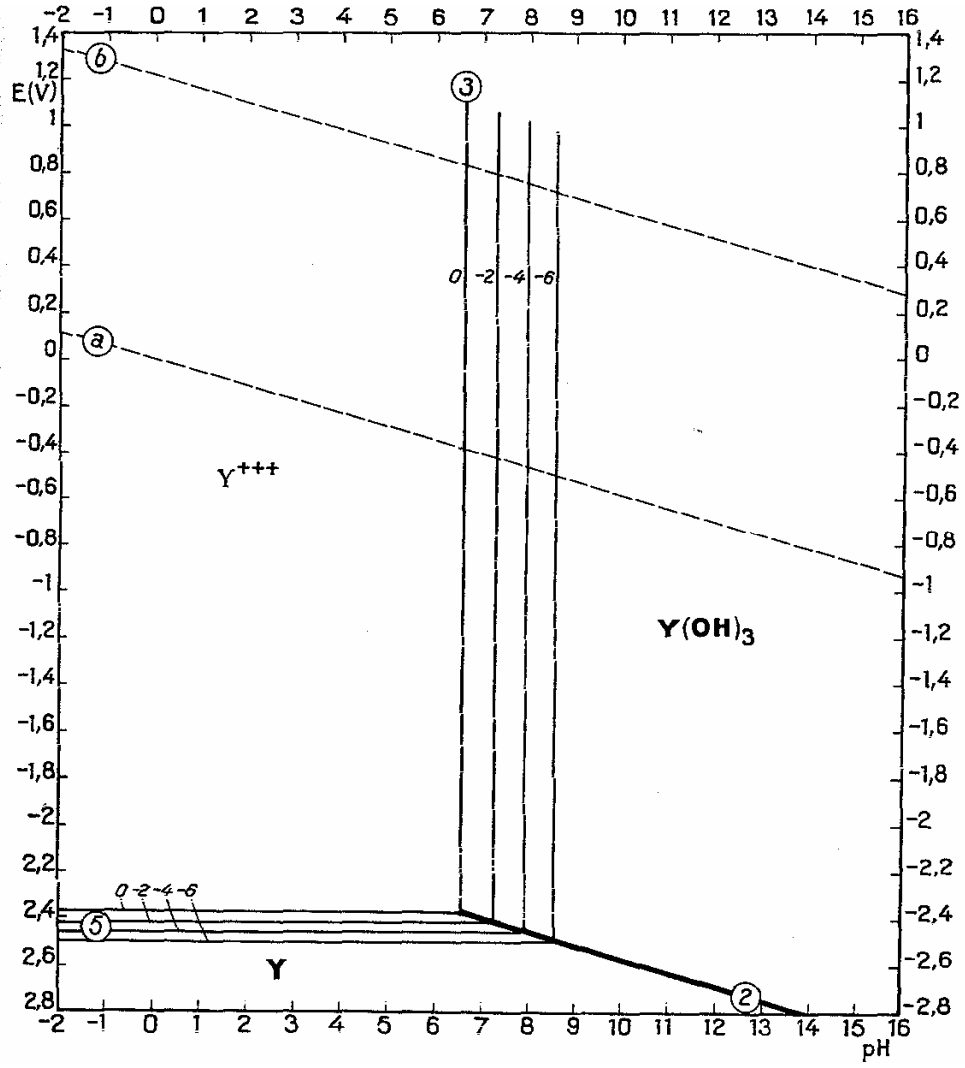


Şekil 5.1 Mg-Al faz diyagramı

Daha önceden AZ91 alaşımına Silisyumun ağırlıkça %0,2-0,5, Yitriyumun ise %1-2 civarında eklendiğinden bahsetmiştik. Eklenen Si ve Y miktarları oldukça düşüktür. Bu nedenle bu elementlerin alaşımın toplam korozyon direncine önemli etkiler yapacağı beklenilmeyebilir. Ancak ilginç olan potansiyel –pH ilişkilerine bakıldığında , bizim koşullarımızda (pH 7 ve 11 ‘de) silisyumun alüminyum, yitriyumun ise magnezyum gibi davrandığının görülmesidir. Diğer bir ifade ile pH 7 ‘de Si pasif Y aktif, pH 11 de ise tersine Si aktif Y pasif haldedir (Şekil 5.2 ve Şekil 5.3)[12]. Bu nedenle Si ve Y elementlerinin AZ91’in bütün mikroyapısı boyunca homojen mi dağıldıkları yoksa α -matriks yada ötektik faz karışımı içinde mi toplandıkları önem kazanmaktadır. Bu çalışma kapsamında çok genel olarak bu özelliklere dikkat edilmiştir.



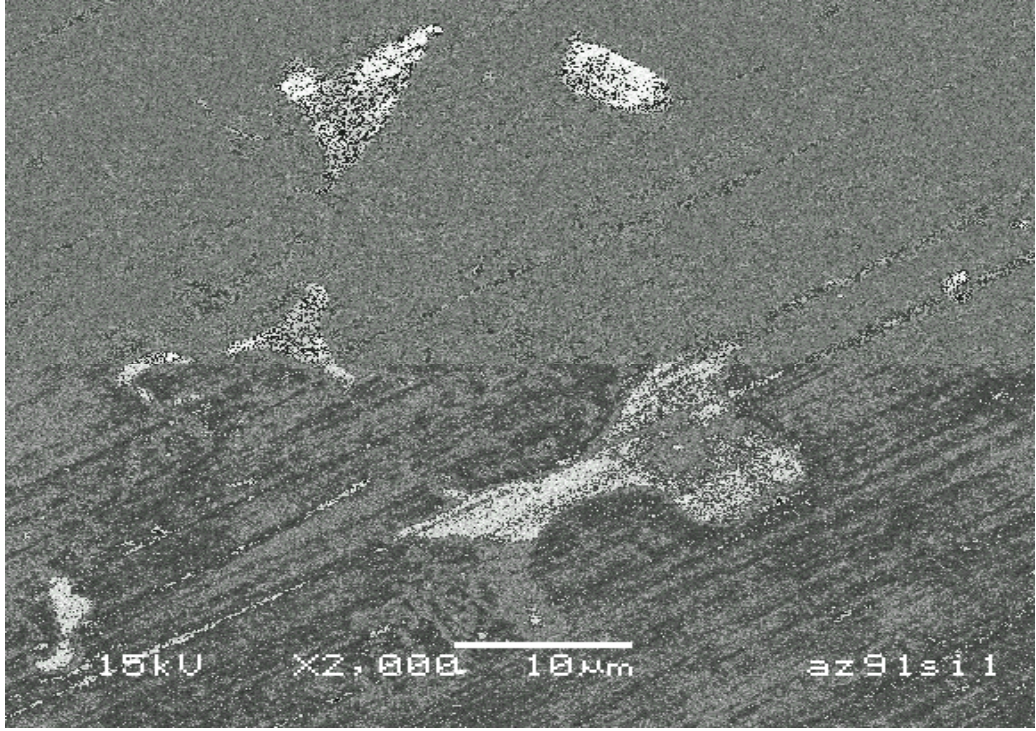
Şekil 5.2 Si-H₂O sistemine ait potansiyel pH diyagramı. Toplam çözülmüş metal aktivitesi 10⁻⁶.



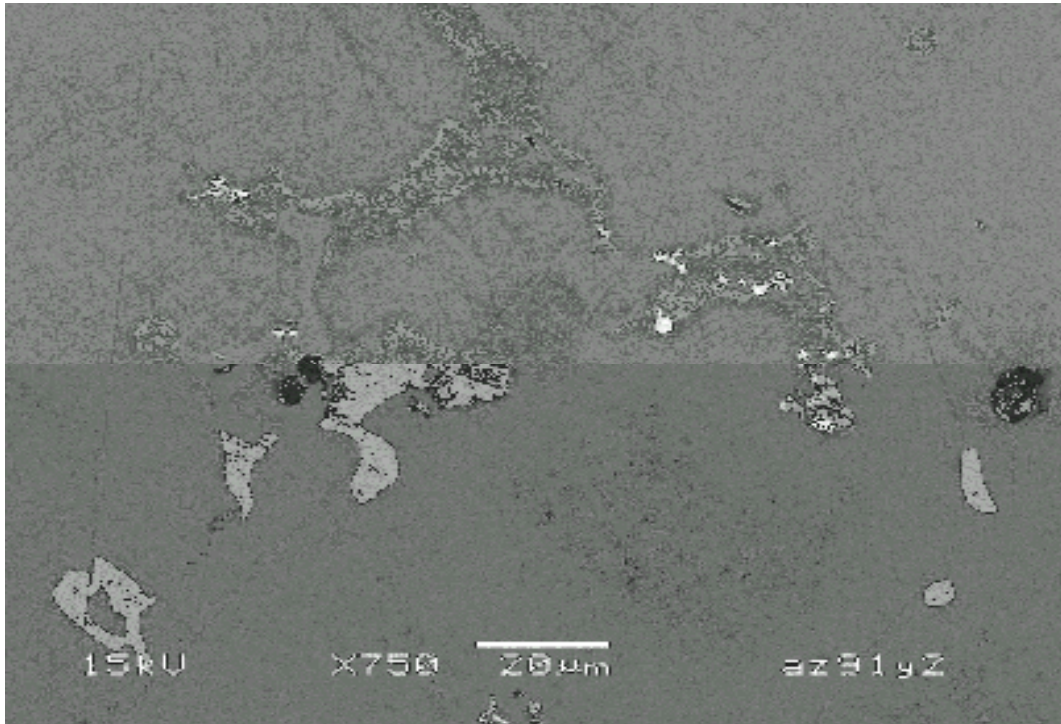
Şekil 5.3 Y-H₂O sistemine ait potansiyel pH diyagramı. Toplam çözünmüş metal aktivitesi 10^{-6} .

Silisyum ve yitriyum içeren AZ91 alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.4.(a) ve 5.4.(b) de sunulmuştur. Görüldüğü üzere şekilde AZ91 alaşımının mikroyapısı α - matriks ve $\alpha + \beta$ ötektik faz karışımından oluşmakta, Si ve Y'un bulunması alaşım mikroyapısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamaktadır.

Yapılan noktasal analizlerde Si'un α - matriks içinde hiç bulunmadığı ve genelde %0.45 ile %1.25 arasında değişen oranlarda ötektik faz karışımının içinde bulunduğu gözlenmiştir. Yitriyum için yapılan noktasal analizler ile de bu elementin maksimum %1 oranında α - matriks içinde, ortalama %2.5 oranında ise ötektik faz karışımı içinde olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak Si'un sadece ötektik karışım içinde toplandığı, Y'un ise ötektik karışım içinde daha fazla olmakla birlikte bütün mikroyapıya dağıldığı söylenebilir.



(a)



(b)

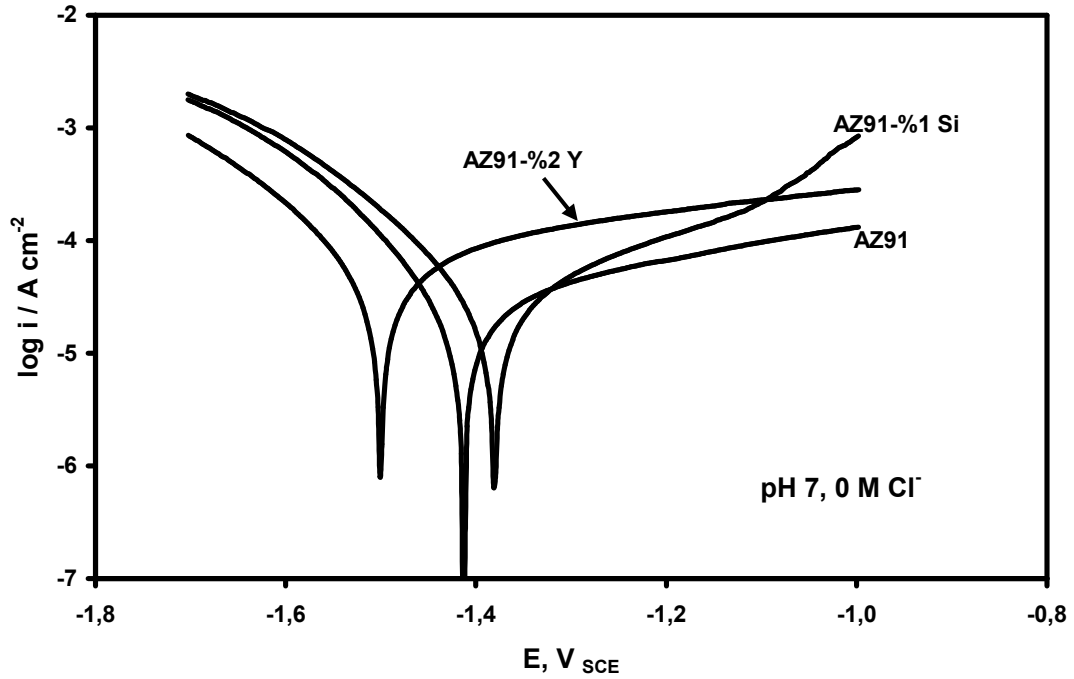
Şekil 5.4 (a) %1 Si ve (b) %2 Y içeren AZ91 alaşımlarının SEM görüntüleri.

5.1.2. Potansiyodinamik polarizasyonlar

AZ91, AZ91-%1Si ve AZ91-%2Y alaşımlarının pH 7’de Cl⁻ suz ortamda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.5 ’de gösterilmiştir.

pH 7 de Y içeren alaşımın korozyon ve anodik akım yoğunlukları diğerlerinden daha yüksek görünmektedir. Bu pH değerinde Mg’ dan biraz daha reaktif olan Y’un alaşımın korozyon direncini bir miktar düşüreceği beklenebilir. Ancak Y’lu alaşımın en büyük problemi bir çok üretim parametresini denememize rağmen yapıda bir miktar porozitenin oluşmasıdır. Şekil 5.4.(b) de görülen bazı siyah noktalar bu poroziteleri göstermektedir. Dolayısı ile alaşım korozyon direncinde bu porozitelere bağlı bir düşüşünde olması mümkündür. Katodik akımdaki düşüş ise bütün yapıya dağılan Y, alaşım yüzeyinin iletkenliğini bir miktar düşürdüğünü gösterir.

Alaşımların anodik akımları incelendiğinde $i_a \text{ AZ91} < i_a \text{ AZ91-}\%1\text{Y}$ olduğu gözlenir. AZ 91-%1Y alaşımın yüksek anodik akımı bu pH değerinde aktif yitriyumun alaşım içinde; hem ötektik fazda hem de α matriks fazı içinde yayılmış olmasıyla açıklanabilir. Ancak anodik potansiyel arttıkça Si ’lu alaşımın anodik akım yoğunluğu da artmakta ve sabit anodik akım yoğunluğuna sahip olan Y ’lu alaşımın anodik akım yoğunluğuda -1.1 V civarlarında geçmektedir. Bu tür davranışlar genelde çözünmenin büyük ölçüde yerel bölgelerde yoğunlaşması durumunda görülür. Yaptığımız analizlerde biz gözlemleyemedik ancak Mg–Al–Si alaşımlarında Mg₂Si metallerarası bileşik olduğu ve bu aktif bileşik çözünerek çukurcuk korozyonu oluşumuna sebep oldukları bilinmektedir [5]. Eğer ötektik karışım içine yoğunlaşan Si elementi karışım içinde bu tür aktif metallerarası bileşikler oluşturuyor ise pH 7 ‘de çözünme sadece tane içlerine sıkışmayabilir ve bu pH değerinde anodik bariyer işlevi görmekte olan ötektik karışım içinde de yerel çözünmeler olabilir. Anodik potansiyel arttıkça da doğal olarak bu çözünmenin şiddeti artacaktır. Ancak bu yorumdan emin olabilmek için AZ91_Si alaşımlarında çok daha detaylı mikroyapı analizleri yapmak gerekmektedir (Detaylı TEM çalışmaları tasarlanabilir).

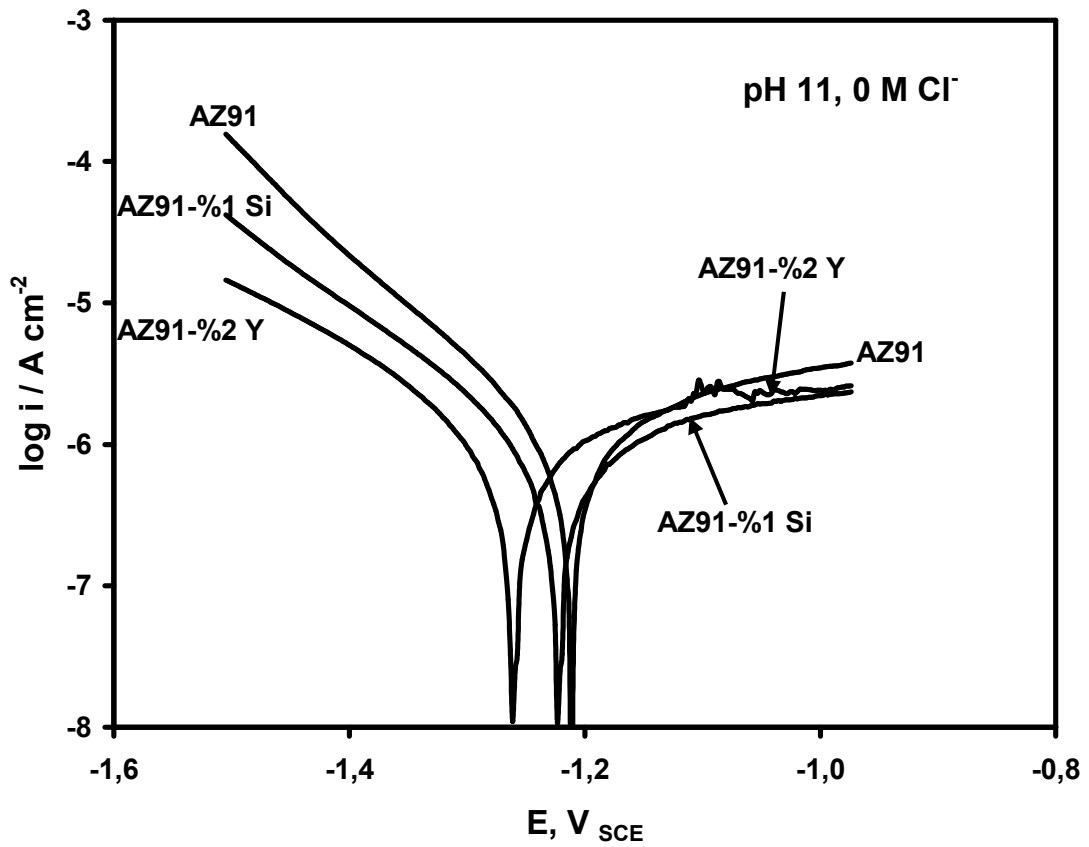


Şekil 5.5 AZ91, AZ91-%1 Si ve AZ91-%2 Y alaşımlarının pH 7 deki polarizasyon davranışları.

Mg-Al pourbaix diyagramına göre pH 11 'de Mg pasif, Al aktif haldedir. Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı üzere AZ91 $\alpha+\beta$ ötektik faz karışımından ve α matriksten oluşuyordu. pH 11'de ötektik faz karışımının anodik bariyer etkisi ortadan kalkmış ve bu bölgeler esas korozyona uğrayan bölgeler haline gelmiştir[14].

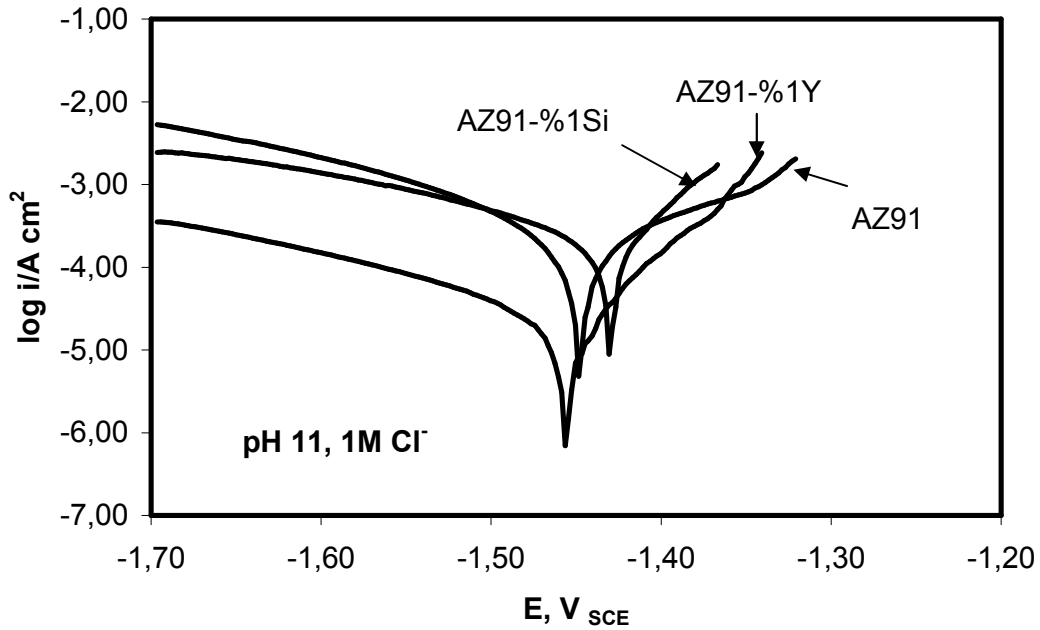
AZ91 alaşımı üzerinde pH 11 de koruyucu bir hidroksit ($Mg(OH)_2$) tabakası oluşmaktadır. Bu tabaka bütün yüzeyi tam olarak kapladığı takdirde altındaki mikroyapının alaşım korozyon davranışına olan etkisini maskeleyebilmektedir. Ancak Si ve Y elementlerinin bu hidroksit tabakasına girerek tabakanın özelliklerini etkileyip etkilemediği, cevaplandırılması gereken bir soru olarak kalmaktadır. Bu soruyu yanıtlayabilmek için ise öncelikle hidroksit yapısının bileşimi X-ray foto-elektron spektroskopisi (XPS) gibi bir yöntemle incelenmelidir.

Bu çalışmada pH 11 'de elde ettiğimiz potansiyodinamik polarizasyon eğrileri her alaşım için öncelikle Şekil 5.6 'da ayrıntılı çizilmiştir. Yitrium ve Silisyum ilavesi ile, AZ91 alaşımının bu pH değerinde korozyon ve anodik akım yoğunluğunda kayda değer bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Y ve Si elementleri bu pH değerinde alaşımın korozyon direncini değiştirmemektedir.



Şekil 5.6 AZ91, AZ91-%1 Si ve AZ91-%2 Y alaşımlarının ve pH 11 deki polarizasyon davranışları.

pH 11 'de Cl^- iyonunun alaşımlarımız üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çözeltiliye 1 M NaCl ekleyerek elde ettiğimiz potansyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.7 'de dir. Grafikten de anlaşılacağı üzere Cl^- tüm alaşımlarımızda aynı etkiyi göstermiştir. AZ 91 alaşımı pH 11 'de daha düşük korozyon akım yoğunluğuna sahipken, Cl^- içeren çözeltilide tüm alaşımlarımızın korozyon akım yoğunlukarı yükselmektedir. Bunun nedeni olarak ötektik faz ve ötektik faza yakın bölgelerde yerel korozyonun hızlanmasıdır. Ayrıca katodik akımlarda da güçlü bir artış gözlenmektedir. Song' un varlığını öne sürdüğü oksit film oluşumlarından yola çıkarsak, yüzeydeki katodik akımların artışı dış yüzeyi kapladığı varsayılan iyonik iletken tabakanın hasara uğraması ile AZ91 için, bu pH değerinde aktif olarak çözünen Al' un, Cl^- iyonu varlığında daha içte bulunan tabakadan taşınmasına bağlanabilir.



Şekil 5.7 AZ91, AZ91-%1 Si ve AZ91-%2 Y alaşımlarının ve pH 11 Cl^- 'lu çözeltilide polarizasyon davranışları.

5.1.3. İmpedans spektroskopisi

AZ91, AZ91-%1 Si, AZ91-%2 Y alaşımlarının pH 7 ve pH 11’ de korozyon potansiyellerinde elde edilen elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) verileri Şekil 5.8 (a) ve (b)’ de verilen diyagramlarda gösterilmiştir. Elde edilen bu EIS verileri pH 7 için Şekil 5.9 (a)’ daki, pH 11 için Şekil 5.9 (b)’ deki model devrelere göre modellenmiştir.Şekil 5.9 (a)’ daki model devrelerde kapasitör (C) yerine sabit faz elementi (Q) kullanılmıştır. Elektrokimyasal sistemlerde pürüzlülük ve homojen olmama gibi sebeplerden dolayı yüzeyler her zaman ideal kapasitör gibi davranmazlar. Sabit faz elementi ile kapasitör arasındaki, zaman sabiti (τ) kavramı yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\tau = (QR)^{1/n} \quad 6.1.1$$

$$C = Q \tau^{1/n} \quad 6.1.2$$

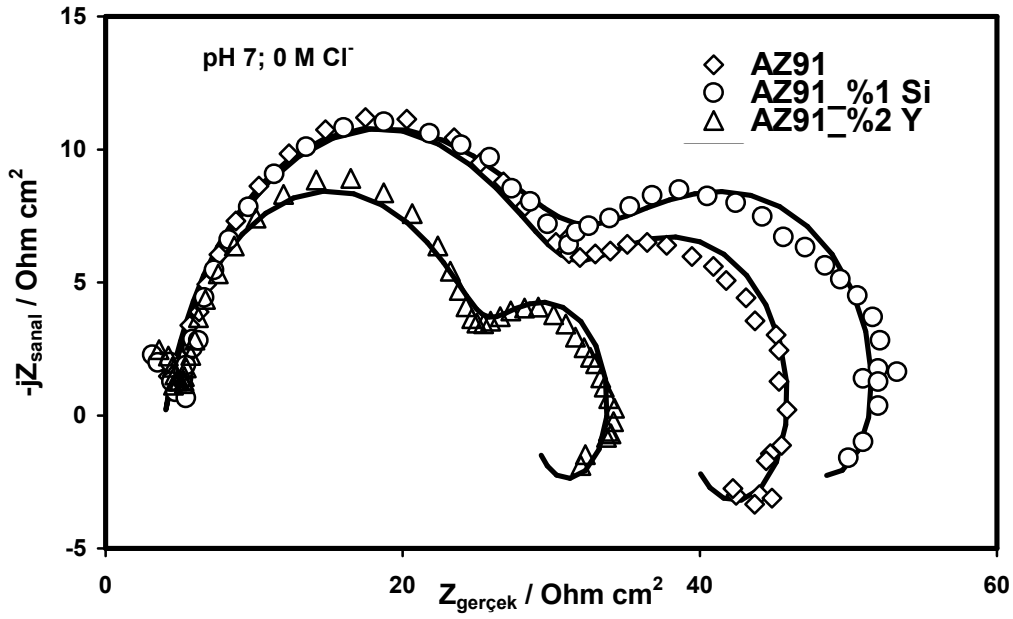
Sabit faz elementi impedansı ise:

$$X_Q = 1 / [(j\omega)^n Q] \quad 6.1.3$$

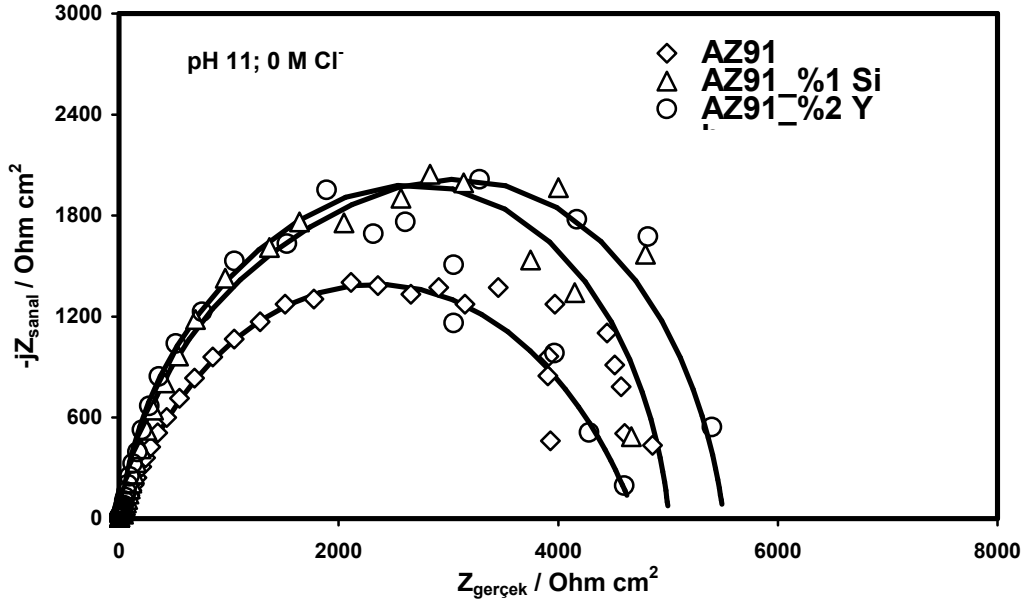
Yukarıdaki eşitlikte R direnç, j kompleks sayı paramatresi ($j = (-1)^{1/2}$), w açısal frekans ($w = 2\pi f$; frekans) ve n ise değeri -1 ile 1 arasında değişen bir sabittir. n değeri 1 ise sabit faz elementi kapasitöre eşit olmaktadır.

Korozyon potansiyelinde elde edilen bu veriler potansiyodinamik deneyler sonucu elde edilen genel eğilimleri desteklemektedir. pH 7 ‘de Y’ lu alaşımın yük transfer direnci diğer alaşımların yük transfer direncinden küçüktür. Silikonlu alaşımla AZ91’in EİS verileri birbirlerine çok yakın değerlerdedir. pH 11 ‘de de alaşımların EİS verileri arasında kayda değer farklılıklar görülmemektedir. Yüksek frekans kapasitif elektrik devresi (KED) ile iç içe geçmiş durumda görülen ve daha önce yüzeydeki koruyucu filme ait olduğunu belirtilen düşük frekans KED’ sine ait verilerdeki saçılmaların Y ve Si içeren alaşımlarda biraz daha fazla olduğu söylenebilir[15]. Bu

durum, alaşımdaki Y ve Si elementlerinin koruyucu tabakanın içine de yayındıklarını ve bir miktar bu tabakanın fiziksel özelliklerini değiştirdiklerini göstermektedir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi XPS gibi bir analiz ile karakterizasyon yapmadan bu tespitten emin olmak mümkün değildir.

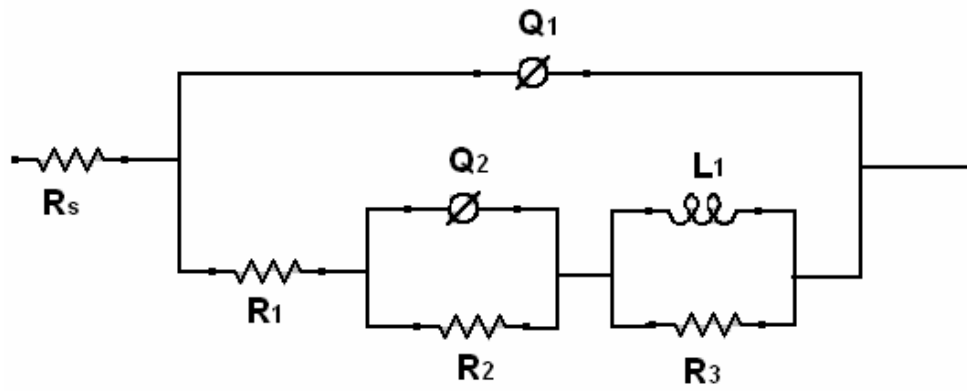


(a)

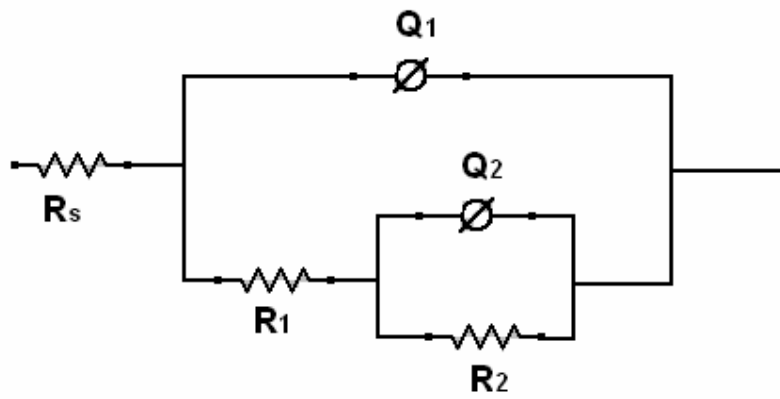


(b)

Şekil 5.8 AZ91, AZ91-1% Si ve AZ91-2% Y alaşımlarının (a) pH 7 ve (b) pH 11 için elde edilen EIS diyagramları. [İndekslenen deneysel verilerden geçen kalın çizgiler geliştirilen ilgili model devreye göre çizilmiştir].



(a)



(b)

Şekil 5.9 a) Model Devre 1, b) Model Devre 2.

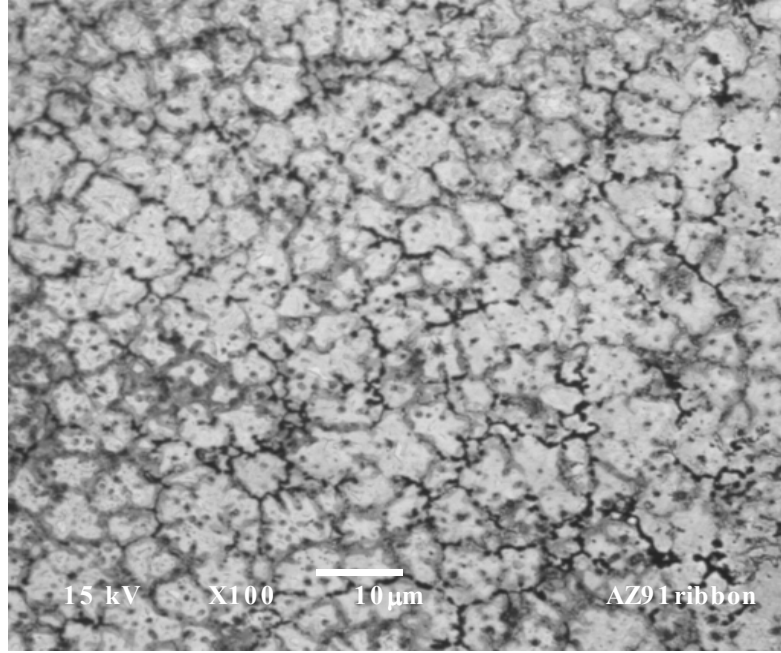
5.2. Hızlı Soğutmanın AZ91 'in Anodik Davranışına Etkisi

Magnezyum alaşımlarının kullanımlarını kısıtlayan en önemli faktörün mekanik özelliklerinin ve korozyon dirençlerinin düşük olmasıdır. Hızlı soğutma prosesleri yardımıyla mikroyapının inceltilmesi bu sınırlamaların ortadan kaldırılabilmesi için yapılan çalışmalar arasındadır [16].

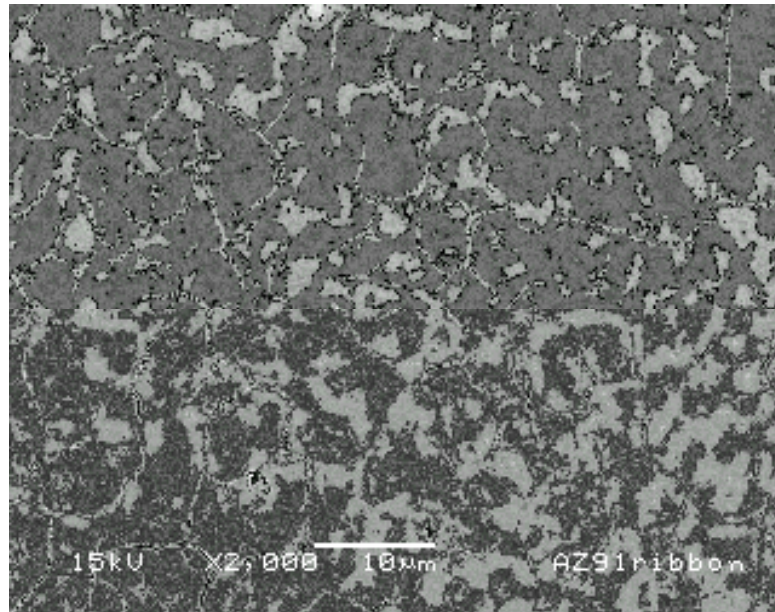
5.2.1. Mikroyapılar

Şekil 5.10.(a) 'da 100 büyütmede elde edilen döküm AZ91 alaşımının optik mikroskop görüntüsü, Şekil 5.10.(b) 'de ise 2000 büyütmede elde edilen şeridin (1000 devir/dak (rpm) dönme hızında üretilen) SEM görüntüsü sunulmuştur. Döküm AZ91 alaşımında ortalama tane boyutu yaklaşık 70 mikrondur. Şeritte oluşan tanelerin ortalama boyutu ise 10 mikrondan daha azdır. Buna göre soğutma hızına bağlı olarak tane boyutunda küçülme gözlenmiştir.

Şekil 5.10.(b) de görüntülenen şeritdeki Al, Zn ve Mg için yapılan EDS element analizi Şekil 5.11 'de verilmiştir. 45 mikron uzunluk boyunca yapılan analizde özellikle Al miktarının tane içi ile tane arasında farklılık gösterdiği Şekil 5.11 'da açıktır (Tane sınırlarında daha yüksek). Ancak, bu kompozisyon farklılığı Şekil 5.10.(a) 'daki kadar yüksek değildir.

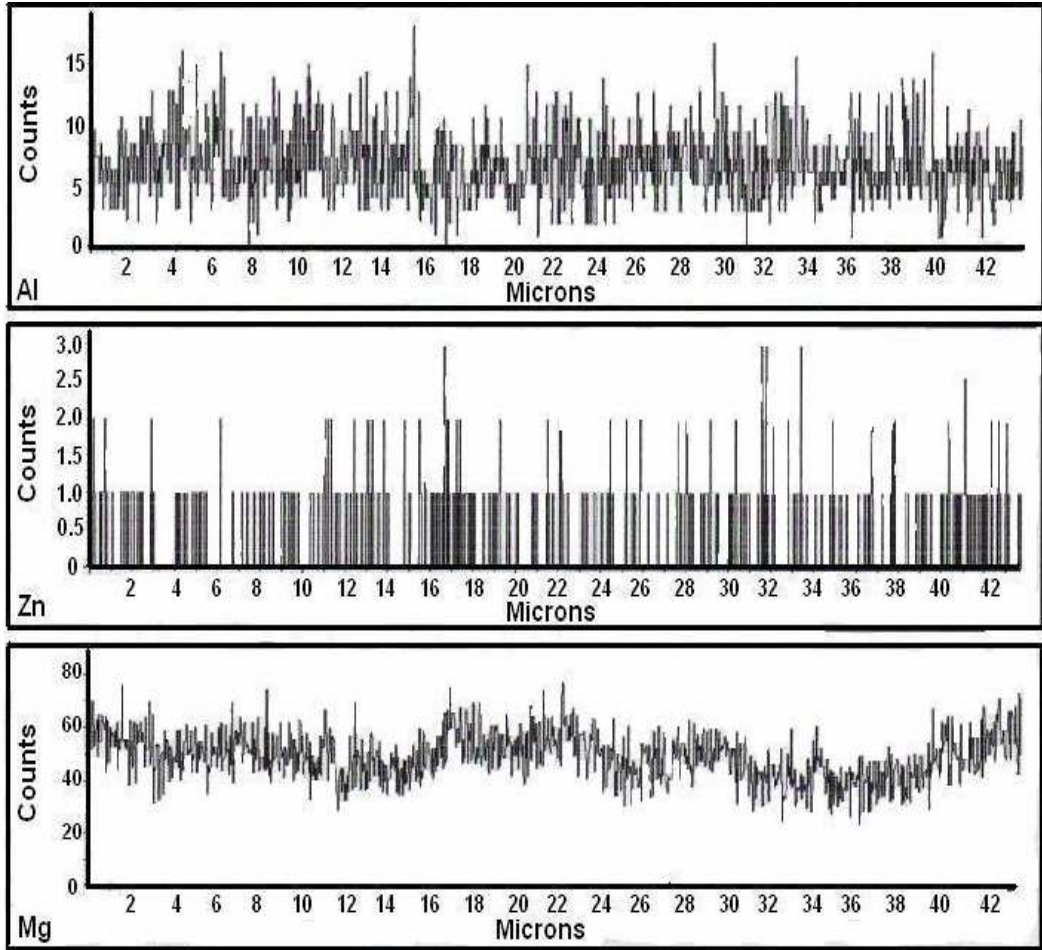
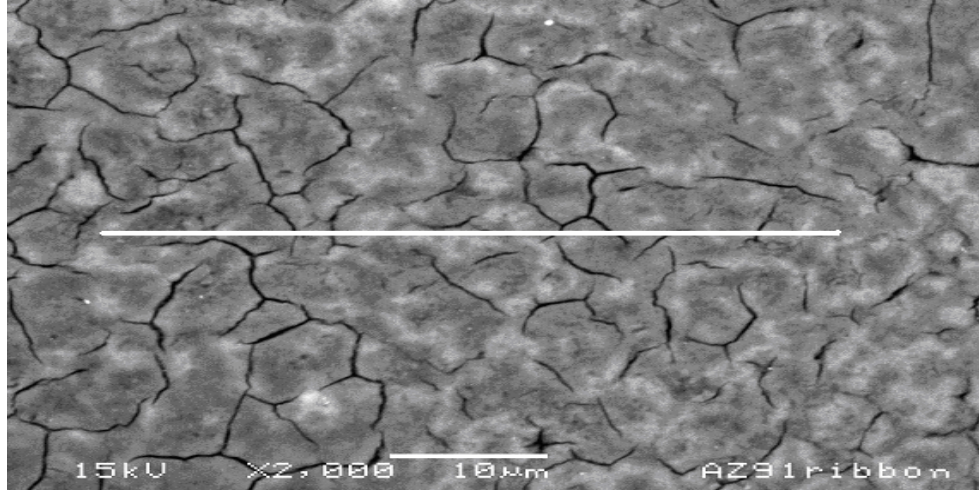


(a)



(b)

Şekil 5.10 AZ91 (a) 100 büyütmede döküm numunesinin optik ve (b) 2000 büyütmede 1000 devir/dak (rpm) dönme hızında üretilen şeridin SEM görüntüleri.

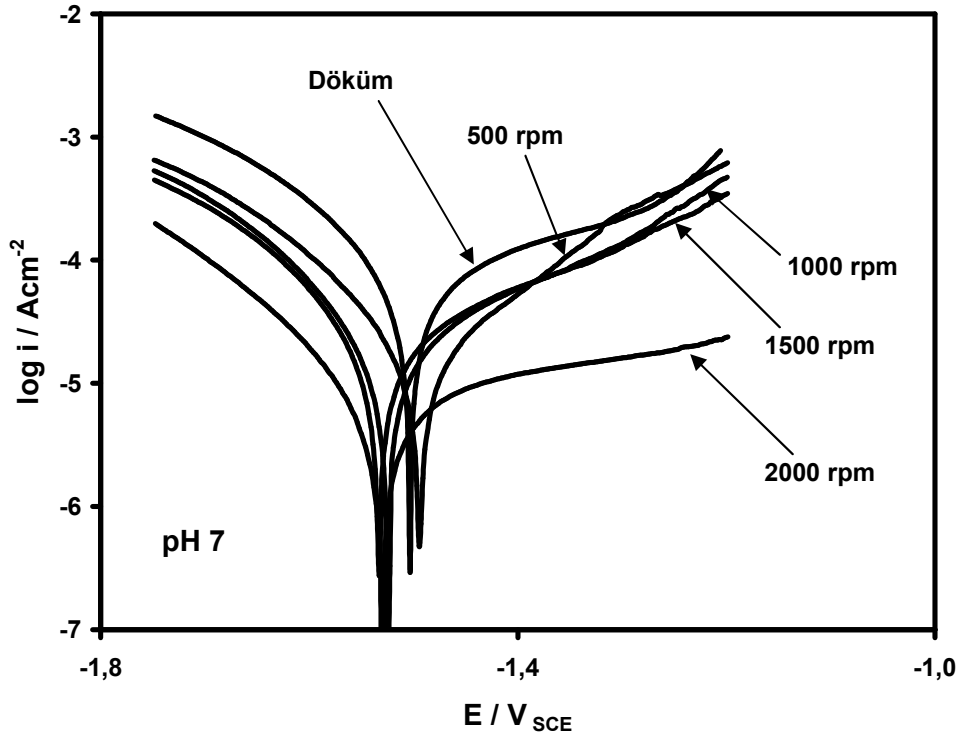


Şekil 5.11 1000 devir/dak (rpm) dönme hızında üretilen AZ91 şeritte Al, Zn ve Mg için yapılan EDS element analizi. Görülen analiz çizgi uzunluğu 45 mikrondur.

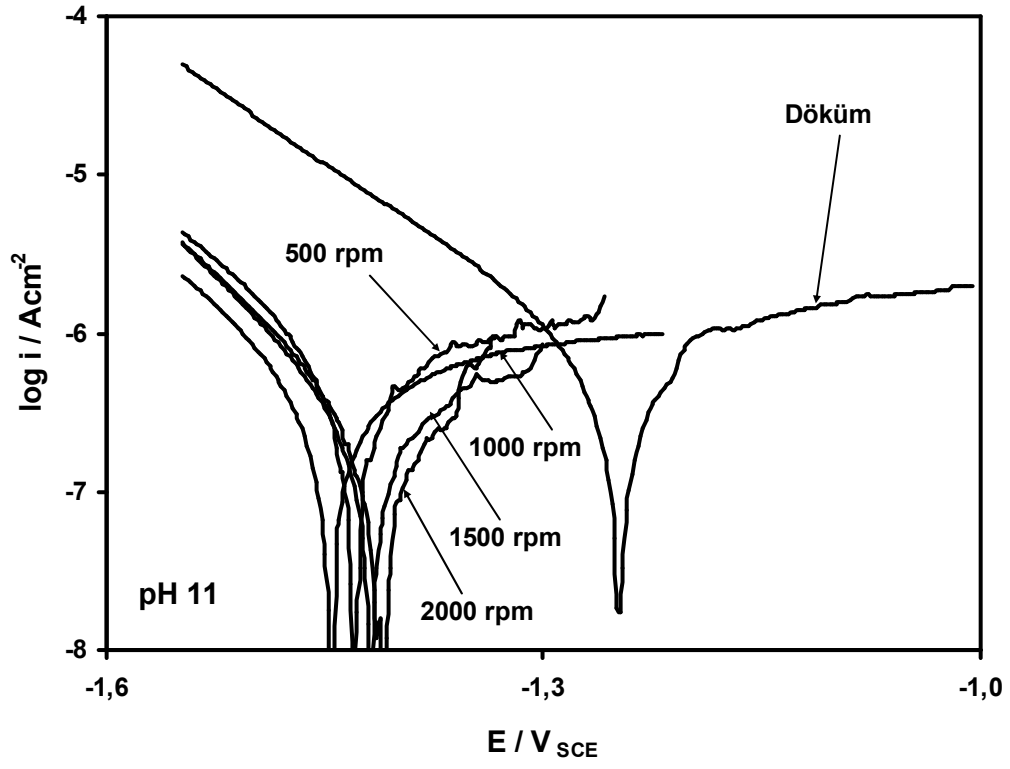
5.2.2. Potansiyodinamik polarizasyonlar

Şeritlerin pH 7’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.12’de gösterilmiştir. Karşılaştırma amacıyla döküm numunesinin polarizasyon eğrisi de şekillere eklenmiştir. Grafiğine bakılacak olursa AZ 91 döküm numunesinin anodik ve katodik akım yoğunlukları şeritlerinkinden yüksektir ve üretim hızı arttıkça şeritlerin anodik ve katodik akım yoğunlukları daha da düşmektedir. Şeritlerin akım yoğunluklarındaki bu düşüş büyük ölçüde küçülen tane boyutlarına bağlanabilir (Şekil 5.10.(b)). Tane boyutları küçüldükçe yüzey iletkenliği düşeceğinden şeritler üzerindeki katodik akım da buna bağlı olarak düşecektir. Şeritlerdeki tane içi ile tane sınırındaki Al miktarındaki fark (Şekil 5.11) döküm numunelerindeki kadar yüksek olmamakla birlikte pH 7 de çözünme bölgelerinin yine büyük ölçüde tane içlerine sıkışacağı beklenebilir. Bu durumda küçülen tane boyutu ile çözünme alanı da küçüleceğinden toplam anodik akımın düşmesi normal olacaktır. Bu pH değerinde alüminyumun pasif olduğu hatırlanırsa, tane sınırlarında Al miktarının fazla olmasıyla şeritlerin korozyon dirençleri üretim hızlarıyla birlikte artmaktadır.

pH 11’de elde edilen potansiyodinamik eğrilerin tamamı Şekil 5.13 ‘de gösterilmiştir. Öncelikle dikkat çeken şeritlerin katodik akım yoğunluklarının AZ91 alaşımına göre oldukça düşük olmasıdır. Anodik akımda kayda değer değişikliklerin olmadığı açıktır. Katodik akımdaki düşüş korozyon potansiyellerini de bir miktar etkilemekte ki, şeritlerin korozyon potansiyelleri düşük potansiyellere doğru kayma göstermiştir. Ayrıca pH 11’de de şeritlerin korozyon dirençlerinde artış görülmektedir.



Şekil 5.12 AZ91 şeritler ve döküm numunesinin pH 7 de ki polarizasyon davranışları



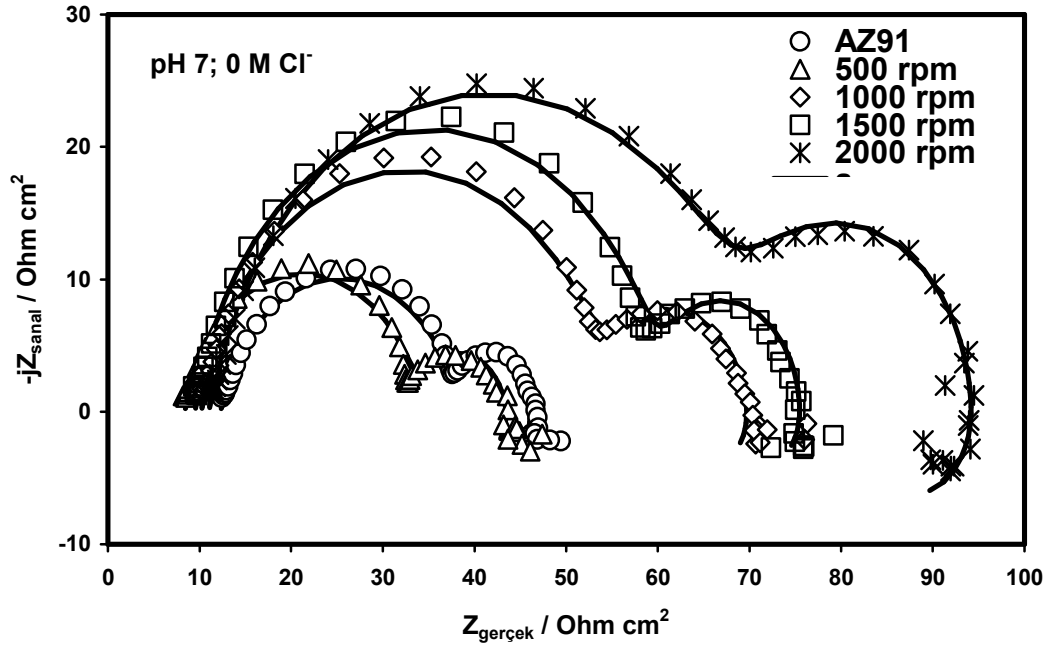
Şekil 5.13 AZ91 şeritler ve döküm numunesinin ve pH 11 de ki polarizasyon davranışları.

5.2.3. İmpedans spektroskopisi

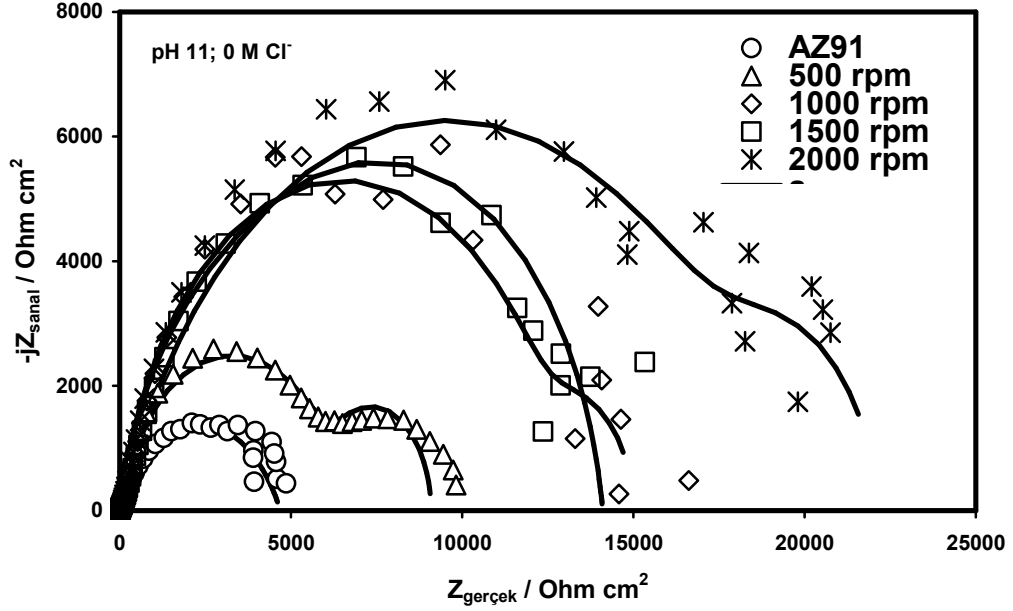
Şeritler ve döküm numunesinin EİS verileri pH 7 ve pH 11 için sırasıyla Şekil 5.14 (a) ve (b) de verilmiştir.

pH 7 de model devre 1 e göre elde edilen döküm ve şeritlerin (500 , 1000 , 1500 ve 2000 devir/dak (rpm)) yük transfer dirençleri (R) karşılaştırıldığında oran şu şekildedir: $R_{500} = 1.06R_{\text{döküm}}$, $R_{1000} = 2.1R_{\text{döküm}}$, $R_{1500} = 2.5R_{\text{döküm}}$ ve $R_{2000} = 2.8 R_{\text{döküm}}$. Özetle Şekil 5.12 'da gösterildiği gibi şeritlerin üretim hızları attıkça (tane boyutları küçüldükçe), korozyon dirençleri de artmaktadır.

Benzer şekilde pH 11 de model devre 2 ye göre elde edilen dirençlerde karşılaştırılabilir. Buna göre yük transfer ve film dirençlerinin toplamaları karşılaştırılır ise oran şu şekildedir: $R_{500} = 1.9R_{\text{döküm}}$, $R_{1000} = 3R_{\text{döküm}}$, $R_{1500} = 3.2R_{\text{döküm}}$ ve $R_{2000} = 4.5 R_{\text{döküm}}$. pH 11 de tane boyutlarının etkisi EİS deney verileri ile potansiyodinamik polarizasyon deney verilerine nazaran (Şekil 5.14 (b)) daha çarpıcı bir şekilde sunulabilmektedir. Bu sonuç EİS gibi yüzeyi çok daha küçük potansiyellerle (bizim deneylerimizde ± 5 mV) zorlayan yöntemlerin, şerit gibi ince numunelerin korozyon karakteristiklerini daha net yansıtabilmesine bağlanabilir.



(a)



(b)

Şekil 5.14 AZ91 şeritler ve döküm numunesinin (a) pH 7 ve (b) pH 11 de elde edilen EIS diyagramları. [İndekslenen deneysel verilerden geçen kalın çizgiler geliştirilen ilgili model devreye göre çizilmiştir].

6. GENEL DEĞERLENDİRME

Magnezyum alüminyum çinko alaşımı AZ91 'in H_3PO_4 tampon çözeltisinde pH 7 ve pH 11 'de korozyon davranışına silisyum ve yitrium katkı elementlerinin ve katılma hızının etkileri potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak araştırıldı. Ayrıca mikroyapı SEM görüntüleri sunuldu. Bütün sonuçlar aşağıda sıralandı.

1. AZ91 alaşımına %1 oranında katılan Silisyum α -matriks içinde hiç gözlenmezken % 0.45 ile %1.25 arasında değişen oranlarda ötektik faz karışımı içinde bulunduğu gözlenmiştir.
2. AZ91 alaşımına %2 oranında katılan Yitrium ise maksimum %1 oranında α -matriks içinde, %2.5 oranında ise ötektik faz karışımı içinde olduğu tespit edilmiştir.
3. Yitrium pH 7 'de AZ91 döküm alaşımının korozyon direncini düşürmektedir. Bu olay pH 7 değerinde yitriumun aktif olması ve alaşım içinde hem ötektik fazda hem de α -matriks içinde dağılmasıyla açıklanmıştır. pH 11 değerinde ise yitriumun alaşımın korozyon direncini etkilemediği söylenebilir.
4. Silisyum da yitrium gibi pH 7 'de alaşımın korozyon direncini bir miktar düşürmektedir. Mg-Al-Si alaşımlarında, çukurcuk korozyonuna sebep olan metallerearası bileşik oluşması ve bunların ötektik karışım içinde oluşturduğu yerel çözünmeler bu düşüşe neden olabilir. pH 11 değerinde silisyum katkı elementi AZ91 'in korozyon direncini etkilememektedir.
5. Cl^- iyonu ötektik faz ve ötektik faza yakın bölgelerde, yerel korozyonu hızlandırmış ve döküm AZ91, AZ91-%1Si ve AZ91-%2Y alaşımların korozyon dirençlerini düşürmüştür.

6. Soğutma hızının artmasıyla AZ91 alaşımının tane boyutları küçülmüştür ve elde edilen şeritlerin tane içi ve tane sınırlarındaki Al miktarının farklılık gösterdiği, tane sınırlarında daha fazla olduğu görülmüştür.
7. AZ91 'in 500, 1000, 1500 ve 2000 devir/dak (rpm) hızlarında elde edilen şeritlerin katodik ve anodik akımları pH 7 'de, soğutma hızının artmasıyla düşmektedirler. Ayrıca tane sınırlarındaki Al miktarının fazla olması ve bu pH değerinde Alüminyumun pasif olması sebebiyle şeritlerin korozyon dirençleri daha yüksektir.
8. pH 11' de ise AZ91 'in 500, 1000, 1500 ve 2000 devir/dak (rpm) hızlarında elde edilen şeritlerin anodik akımlarında önemli bir fark gözlenmezken korozyon akım yoğunlukları ve katodik akımlar küçülmüştür. Katodik akımlarda gözlenen bu düşüslere bağlı olarak hızlı soğutma ile AZ91 alaşımının korozyon potansiyellerini düşük potansiyellere kaymaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. www.kumas.com.tr , Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş
2. H. Zeytin. Magnezyum alaşımları: Otomotiv endüstrisinde uygulamaları ve geleceği,1999
3. GL. Makar, J. Kruger. Corrosion of Magnesium.Int Mater Rev 1993;38:138-53
4. G. Song, A. Atrens, D.St john, J. Nairn, Y.Li. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1N NaCl, Corr. Sci. 1997; 39: 855-875.
5. G. Song, A. Atern, X. Wu, B. Zhang. Corrosion behavior of AZ21,AZ501, and AZ91 in sodium chloride. Corros Sci 1998; 40: 1769-91
6. G. Song, A. Atrens, and M. Dargusch, Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91, Corros. Sci. 1999; 41: 249-273.
7. R. Ambat, N. N. Aung, and W. Zhou, Evaluation of microstructural effects on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy, Corros. Sci. 2000; 42: 1433-1455.
8. S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz, and P. Steinmetz, A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloy, Corros. Sci. 2003; 45: 2741-2756.
9. G. Song, A. L. Bowles, and D. H. StJohn, Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D, Mater. Sci. Eng. A 2004; 366: 74-86
10. M. Erbil, Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı,2002
11. www.gamry.com , Electrochemical İmpedans Spectroscopy Primer, Copyright 2005.
12. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, 1974: 177&458.
13. M. Anık, T. Cansızoğlu and S.Çevik, Diffusion effect on the anodic reactions of tungsten, Turk. J. Chem. 2004; 28: 425-439
14. M. Anık, P. Avcı, A. Tanverdi, İ. Celikyürek, B. Baksan, R. Gürler. Effect of the eutectic pHase mixture on the anodic behavior of alloy AZ91. Materials and Desing 2004

15. P. Avcı, Magnezyum Alüminyum Çinko alaşımı AZ91' in korozyon davranışına alaşım mikroyapısının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, 2005
16. Govind, K. S. Nair, M. C. Mittal, K. Lal, R. K. Mahanti, and C. S. Sivaramakrishnan, Development of rapidly solidified magnesium-aluminum-zinc alloy, Mater. Sci. Eng. A 2001; 304-306: 520-523.
17. K. C. Emregül and A. A. Aksüt, The behavior of aluminum in alkaline media, Corr. Sci. 2000; 42: 2051-2067.
18. J. H. Wit and H. J. Lenderink, Electrochemical impedans spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behavior of aluminum, Electrochim. Acta 1996; 41: 1111-1119.