

Çift Merdaneli Sürekli Döküm Tekniği ile Üretilmiş AZ ve AM Serisi Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması

Fehmi KALAYCI¹, Emin ZUBAROĞLU²

¹Erciş MYO, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

²Samandağı Meslek ve Teknik Anadolu Lisesi, Hatay, Türkiye

✉: fehmikalayci@gmail.com.tr

Geliş (Received):02.04.2017

Düzeltilme (Revision):27.05.2017

Kabul (Accepted): 01.06.2017

ÖZ

Magnezyum alaşımlarının diğer metalik yapısal malzemelerin tümüne göre yoğunluğunun düşük ve spesifik mukavemetinin yüksek oluşu başta otomotiv, uçak ve uzay olmak üzere bir çok endüstri alanının yoğun ilgisini üzerine çekmektedir. Günümüzde, magnezyum esaslı sac levhaların üretim süreçleri ve mekanik özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına karşın bu malzemelerin korozyon davranışı üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Ayrıca Mg ve alaşımlarının korozyon hızı uygulanacak ısıl işlemler ile değişebilmektedir.

Yeni alaşım bileşimleri geliştirmek ve farklı şekillendirme yöntemlerinin potansiyelini ortaya koymak amacıyla yoğurma alaşımları üzerinde çok kapsamlı araştırmalar sürdürmektedir. Bu çalışmada, çift merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilmiş AZ ve AM serisi alaşımlı levhaların korozyon davranışları potansiyodinamik polarizasyon (PDS) teknikleri kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: AZ ve AM, Korozyon, Magnezyum.

Comparison of Corrosion Behaviours of AZ and AM Series Magnesium Alloys Produced by Double Large Continuous Casting Technique

ABSTRACT

Magnesium alloys have low density and high specific strength compared to other metallic structural materials, and they are attracted to the intense interest of many industries, especially automotive, aircraft and space. Today, many studies have been carried out on the production processes and mechanical properties of magnesium-based sheet metal, but studies on the corrosion behaviour of these materials are still in progress. In addition, the corrosion rate of Mg and its alloys can be changed by heat treatment. Extensive research is underway on kneading alloys to develop new alloy compositions and to demonstrate the potential of different forming methods. In this study, corrosion behaviour of AZ and AM series alloy plates produced by double cast continuous casting method was investigated in 3,5% NaCl solution using potentiodynamic polarization (PDS) techniques

Keywords: AZ and AM, Corrosion, Magnesium.

GİRİŞ

Magnezyuma XXI. yüzyılın en popüler metalik malzemesi gözü ile bakılmaktadır. Sahip olduğu 1.74 gr/cm³ yoğunluğu ile alüminyumdan % 36, çelikten % 78 daha hafif olan magnezyum alaşımları, yapısal metaller arasında en hafif olanıdır. Pek çok magnezyum alaşımı ise yapısal metaller içerisinde oldukça yüksek spesifik mukavemet oranına sahiptir [1-4]. Mg ‘hegzagonal’ bir kafes yapısına sahiptir. Sahip olduğu atom yarıçapı da çok fazla sayıda elementle katı çözünlüğe müsaade eder.

Magnezyum en hafif yapısal metal olması nedeniyle ağırlık tasarrufu istenilen, otomotiv, uzay-uçak, elektronik, askeri vb. alanlarda giderek artan bir şekilde kullanıma girmektedir. Bunun yanı

sıra, iyi dökülebilirlik özellikleri, yüksek sönümlenme kapasitesi, elektromanyetik etkenlere karşı iyi bir kalkan olması, ısıyı çok iyi dağıtması magnezyum alaşımlarını özellikle otomotiv endüstrisi için aday malzemeler arasında en üst sıralarda tutmaktadır [2, 5-7].

B-36 bombardıman uçağının ağırlığı toplam 8,6 tondur. Yaklaşık 3,4 ton Mg alaşımlarından oluşmaktadır. Mg alaşımı yerine Al alaşımı kullanılmış olsaydı 4,5 tonluk fazla bir ağırlık oluşturacaktı [8]. Magnezyum alaşımlarının önemi, yüksek mukavemet / ağırlık oranı, yüksek boyutsal kararlılık, iyi işleme ve geri dönüştürülebilirlik özelliği nedeniyle çeşitli endüstrilerde önemli ölçüde artmıştır [9].

Günümüzde teknolojinin ilerlemesine paralel olarak malzemelerden istenen özellikler de değişmektedir. Buna bağlı olarak malzemeler çeşitli işlemlerden geçirilerek korozyon direnci, dayanımı ve ortama uyum gibi özellikleri olumlu yönde değiştirilebilmektedir. Saf halde mekanik özellikleri oldukça düşük olmasına karşın özellikle alüminyum (Al), çinko (Zn) ve manganla (Mn) alaşımlandığında, bu özellikler belirginlik kazanmaktadır [10-12]. En yaygın alaşımlar, mekanik özellikleri iyi tespit edilen Al-Mn (AM50, AM60 gibi) alaşımları ile Al-Zn (AZ31, AZ91 gibi) alaşımlarıdır. Yüksek sıcaklıktaki iyi sürünme direncine sahip olan diğer Mg alaşımları ise nadir elementlerden oluşturulmaktadır [13].

Magnezyum, özellikle Al, Zn ve Mn başta olmak üzere, toprak alkali metaller ve eser miktarlardaki Si, Y, Ca, Sr, Ba, Sb, Sn, Pb ve Bi gibi elementlerle alaşımlandırma yapılarak, mekanik özellikleri artırılmakta ve ortaya koyduğu performansla kullanım sahası giderek artmaktadır. Mg-Al-Zn (AZ91) alaşımları, çoğunlukla otomobil parçalarının dökümü için kullanılır ve bu alaşımın dökülebilirlik kabiliyeti oldukça iyidir [6]. Bazı çalışmalarda özellikle magnezyum ve alaşımlarına çeşitli ısı işlemler uygulayarak korozyon duyarlılığını azaltmaya odaklanılmıştır [14].

Günümüzde, magnezyum esaslı sac levhaların üretim süreçleri ve mekanik özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına karşın bu malzemelerin korozyon davranışı üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Ayrıca, Mg ve alaşımlarının korozyon hızı uygulanacak ısı işlemler ile de değişebilmektedir. Yeni alaşımlar ve farklı şekillendirme yöntemlerinin potansiyelini ortaya koymak amacıyla yoğurma alaşımları üzerinde detaylı çalışmalar devam etmektedir. Çevreyi korumak amacıyla Avrupa Birliğinin yasal zorunluluklar getirmesinden dolayı, araçların ağırlığının azaltılma gereksinimi, magnezyuma alaşımlarına olan ilginin artmasına neden olmuştur. Bu konuda yeni alaşım geliştirme ve tasarım iyileştirme süreçleri başlatılmıştır [15].

Magnezyum zararlı toksitler çıkarmaz ve bilinen bütün yöntemlerle şekillendirilebilir bir elementtir [16]. Magnezyum alaşımlarının çeşitli sektörlerde giderek artan öneme sahip olmasının diğer nedenleri ise yüksek boyutsal kararlılığı ve tamamen geri dönüşebilir olmasıdır. Ayrıca, enerji ve hammadde kaynaklarının korunması, geri dönüşümüne olanak sağlanması kullanılacak malzemenin seçiminde önemli etkenlerden birisi olmaktadır [17].

Magnezyum alaşımları bilhassa metalik impuritelere ya da klor iyonları zengin ortamlarda korozyon açısından oldukça savunmasızdırlar. Fakat oluşturdukları koruyucu oksit tabaka nedeniyle genellikle korozif ortamda orta karbonlu çelikten daha çok atmosferik korozyona karşı dayanıklıdırlar [10, 18]. AZ91 gibi döküm alaşımlarının korozyon

direnci bazı Al alaşımları ve çelik ile karşılaştırıldığında çok daha iyidir. Genel olarak, Mg alaşımlarının korozyon hızı alüminyum (Al) ile orta karbonlu çelik arasında yer alır. Hatta bazı durumlarda Al'dan daha iyidir.

Araçların kaput, bagaj kapağı ve kapı gibi bükülmezlik gerektiren geniş dış parçalarında magnezyum alaşımları çeliğe oranla %50, alüminyuma oranla %20 ağırlık kazancı oluşturmaktadır. Genelde mekanik özelliklere odaklanarak eklenen bu alaşımlandırma elementlerinin alaşımın korozyon davranışını nasıl etkilediği konusunda ise çalışmalar devam etmektedir. Bu konudaki eksiklik bu alaşımların mühendislik uygulamalarında kullanımını oldukça sınırlamaktadır.

Plaka, levha, folyo, çubuk, boru ve profil ve dövme mamullerin eldesi için kullanılan deformasyon kabiliyeti nispeten yüksek alaşımlar, magnezyum yoğurma alaşımlarıdır. Yoğurma alaşımları döküm alaşımlarına göre segregasyon içermemeleri, ince tane yapıları nedeniyle daha iyi mekanik ve korozyon direnci özellikleri sergilemektedir [19].

Ergitme + külçe + homojenleştirme ısı işlemleri + haddeleme + ısıtma + sıcak haddeleme + ılık haddeleme + soğuk haddeleme + yaşlandırma tavı gibi geleneksel külçe haddesi ile levha üretimi oldukça fazla işlemlerden oluşmaktadır. Bu nedenle geleneksel döküm tekniğinde enerji ve zaman kaybı ihmal edilemeyecek düzeyde yüksektir. Ayrıca geleneksel külçe haddesi ile levha üretimi ekonomik bir yöntem olmadığı için magnezyumun üstün özelliklerine rağmen Mg-levha halen geniş çaplı bir endüstriyel tüketime ve üretime sahip değildir. Haddeleme kademelerini minimuma indirecek ve ekonomiklik sağlayacak yegâne yöntem çift merdaneli direkt levha dökümüdür [20]. Çift merdaneli döküm tekniğinde döküm tekniğinde levha bu kadar işlemde geçmeden direkt olarak elde edildiği için külçe haddelemesine dayanan konvansiyonel levha üretimine nazaran çok daha ucuz olarak üretilmektedir [1]. Aynı zamanda çift merdaneli döküm yönteminde malzemenin mikroyapısı iyileşmekle birlikte deformasyona izin veren malzemede üretilmektedir [20].

Yapılan çalışmalar, özellikle magnezyum ve alaşımlarına çeşitli ısı işlemler uygulayarak korozyon duyarlılığını azaltmaya odaklanmıştır [21]. Magnezyum alaşımlarının üretim süreçleri ve mekanik özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına karşın bu malzemelerin korozyon davranışı üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir.

Birçok magnezyum alaşımının düşük korozyon direncinin başlıca iki temel sebebi vardır. Birincisi, iç galvanik korozyon, buna ikincil fazlar veya impuritelere (kirlilik) sebep olduğu düşünülmektedir. Mg alaşımları içerdikleri kirleticiler (Fe, Ni, ve Cu), nedeniyle nemli ve anodik magnezyum matris ile mikro hücreler

meydana getirirler. İkinci temel sebep ise; magnezyum üzerindeki yarı pasif hidroksit filmin, alüminyum ve paslanmaz çelik gibi metaller üzerinde oluşan pasif filmlerden çok daha az stabil olmasıdır. Oluşan bu film tabaka magnezyum ve

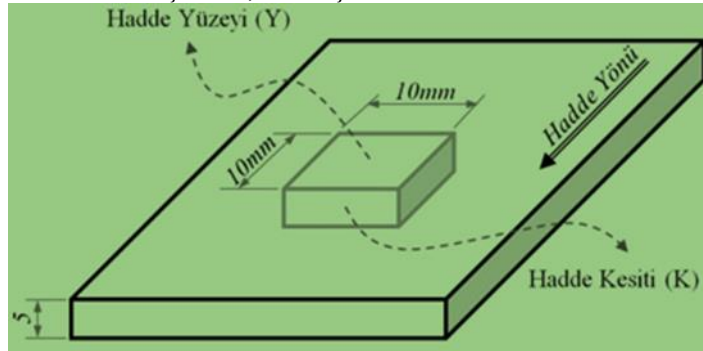
alaşımını çukurcuk korozyonuna karşı hassas duruma getirmektedir. Bu durumda, magnezyum ve alaşımlarının korozyonu genellikle lokalize korozyon şeklinde oluşmaktadır. Bu alaşımların korozyon morfolojileri ise alaşım kompozisyonu ve çevre şartlarıyla yakından ilişkilidir [22].

MATERYAL ve YÖNTEM

Mg alaşımları; sırası ile iki harf, iki haneli rakamlar şeklinde kodlanarak işaretlenmektedir[23]. Harfler ana alaşım elementlerini göstermekte rakamlar ise bu elementlerin yüzdeleri belirtmektedir. Yüzdeler en yakın tam sayıya yuvarlanarak yazılmaktadır.

Homojenleştirme ısıl işlemi yapı içerisindeki mikrosegregasyon oranını azaltmak, düşük ergime noktalı ötektik fazları uzaklaştırmak, katılma

esnasında çözülmüş elementlerin kontrollü bir şekilde çökelmelerini sağlamak için yapılmıştır. Homojenizasyon işlemi başlıca alaşım elementlerinin zengin olarak buldukları tane sınırlarından tane içlerine doğru difüzyon yardımıyla geçmesini sağlar. Bu işlemin tamamlanması için belli bir süreye ihtiyaç vardır ayrıca artan sıcaklık ile difüzyon oranı artmaktadır. Bu çalışmada, haddeleme yöntemi ile üretilmiş Mg alaşım örnekleri laboratuvar fırınında 400°C'de 6 saat süreyle tavlanaarak homojenize edilmiştir. Ardından örnekler fırından alınıp havada soğutulmuştur. Bu tavlama işlemi için kullanılan parametreler homojenleştirme işlemi için sunulan endüstriyel skalalar temel alınarak uygulanmıştır. Üretimi ve ısıl işlemi gerçekleştirilen magnezyum alaşımı levhalardan, 1x1 cm² alanlı parçalar kesilip (Şekil 1), bir yüzeyi elektron geçişini sağlayabilmesi için bakır bir tel ile sıkı geçme olacak şekilde birleştirilmiştir.



Şekil 1. Haddelenmiş Mg alaşımı levhalarından numunelerin çıkarılışı.

Çalışma elektrotlarını aynı yüzey pürüzlülük değerlerine ulaştırmak için sırasıyla 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numara silisyum karbür bazlı zımpara kâğıtları kullanılarak taşlanmıştır. Ardından numune yüzeyleri 6, 3 ve 1µ boyutundaki elmas süspansiyonlarla parlatılmıştır. Her bir zımparalama ve parlatma kademesinden sonra bir önceki zımparalama/parlatma kademesinde numune yüzeyinde kalan aşındırıcı parçacıkları uzaklaştırmak için numuneler 5'er dakika süreyle etil alkol içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiştir.

Deneyler %3,5 NaCl çözeltisi kullanılarak 500 ml.'lik korozyon hücresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler GAMRY (USA) firmasının ürettiği PCI14/750 test cihazı kullanılarak %3,5 NaCl çözeltileri içerisinde yapılmıştır. Tüm ölçümler üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Deneylerde, referans elektrot (RE4) olarak doygun gümüş/gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl), karşıt elektrot (CE5) olarak platin (Pt)

tel ve çalışma elektrodu (WE) olarak da hazırlanan numuneler kullanılmıştır.

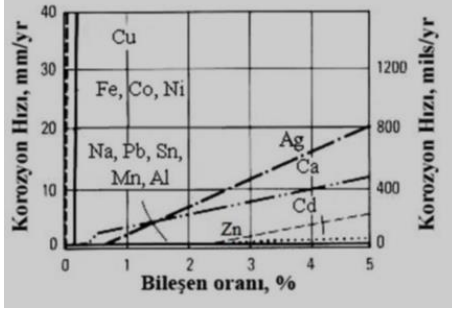
Sürekli Döküm Hattında üretilen magnezyum alaşım levhaların korozyon karakteristikleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimleri Tablo1'de verilmiştir.

Tablo1. Magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimleri (% Ağırlıkça)

Alaşım	Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Mg
AZ31	2,7	1,03	0,31	0,003	0,0002	Kal.
AZ61	6,0	0,84	0,23	0,004	0,0003	Kal.
AZ91	8,3	0,74	0,18	0,005	0,0002	Kal.
AM50	5,4	0,29	0,08	0,006	0,0009	Kal.
AM60	6,2	0,27	0,08	0,005	0,0001	Kal.

Şekil 2'de farklı alaşım elementinin NaCl çözeltisi içerisinde magnezyumun korozyon performansı üzerine etkisini göstermektedir[26]. Bu şekilden de görülmektedir ki kadmiyum, çinko, kalsiyum ve gümüş elementleri magnezyumun korozyon hızını orta düzeyde etkilemesine karşın, demir, nikel,

bakır ve kobalt gibi elementler oldukça zararlı etkiye sahiptirler. Magnezyumun korozyon direnci üzerine en az zararlı etkiye sahip alaşım elementlerinin ise Al, Mn, Na, Si, Pb olduğu yine dikkati çeken diğer bir noktadır. Bu çalışmada Mg levhaların alaşımlanmasında korozyon bakımından en az etkili olan bu alaşımlardan Al ve Mn tercih edilmiştir.



Şekil2. %3 NaCl içeren çözelti içerisinde Mg'un korozyon hızı üzerine alaşım elementlerinin etkisi [24].

Magnezyum alaşımların korozyon dayanımlarının artırılması konusundaki önemli gelişmeler 1980'li yıllarda meydana gelmiştir. Son yıllarda ise, AZ91HP ve WE54 (Mg-5.2Y-3.5Re-0.5Zr) gibi yüksek korozyon dayanımına ve deformasyon kabiliyetine sahip magnezyum alaşımları geliştirilmiştir ve bu şekilde otomobil parçalarındaki korozyon problemi büyük ölçüde ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır [25]. Otomotiv endüstrisinde kullanılan önemli magnezyum alaşım grupları alüminyum, çinko ve toprak alkali metalleri içeren alaşımlardır. Magnezyum-alüminyum-çinko alaşımı AZ91 (%9Al, %1Zn), en yaygın magnezyum döküm alaşımıdır ve konvansiyonel alüminyum alaşımlarına yakın korozyon dayanımına sahiptir [19]. AZ91 alaşımı özellikle otomotiv, bilgisayar ve uçak gibi endüstri kollarında geniş uygulama alanları bulmaktadır. Yüksek saflıktaki Mg alaşımları sergiledikleri iyi korozyon dirençleri nedeniyle nükleer endüstri alanlarında kullanılmaktadırlar.

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

[28]. Örneğin %5'lik NaCl çözeltisindeki AZ91, AZ61 ve AZ31'in korozyon hızları Al içeriğinin azalmasıyla artmaktadır [27].

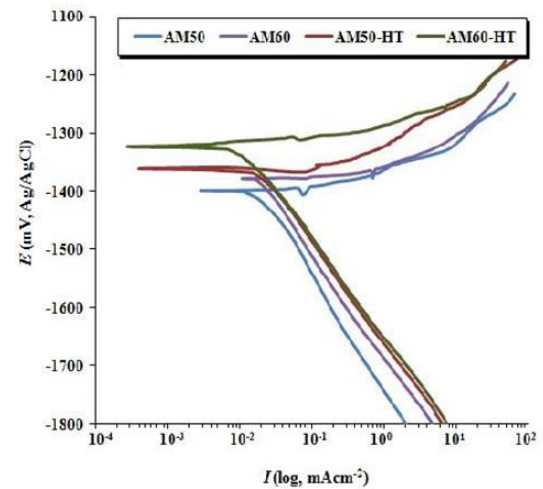
Mikro yapıda segregasyon kompozisyonu korozyon davranışları üzerinde önemli etkiye sahiptir. Örneğin, Mn içeren AM50 ve AM20 magnezyum alaşımlarının korozyon testleri, çukurcukların düşük Al içeren alanlarda başladığını göstermektedir. Bu bölgelerinden başlayan çukurcuk korozyon ilerlemesi genellikle yüksek Al segregasyonunun bulunduğu alanlara ulaşıncaya kadar durur [29].

Mn magnezyum alaşımlarının korozyon direncini iyileştirebilir; fakat bu durum her zaman geçerli değildir. Magnezyum alaşımlarının korozyon hızı alaşımın Fe oranı ve Fe/Mn oranına bağlıdır. Daha düşük Al/Mn oranlı ve ikili Al-Mn fazı daha yüksek alaşımlar katodik potansiyelle sahiptir. Bununla birlikte Mg-Al alaşımları içine Al-Mn ve Al-Mn-Fe intermetalik fazını oluşturmak için Mn eklendiği zaman korozyon hızı artar[29].

Yapılan çalışmalar, Mg alaşımı içerisindeki Al oranının %1'den %8'e artırılıyorken gerilmeli korozyon kırılma duyarlılığının arttığını göstermektedir [12]. Ayrıca, artan Zn içeriğinin de gerilmeli korozyon kırılma duyarlılığını arttırdığı bilinmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 3 ve 4 incelendiğinde %3,5 NaCl çözeltisinde homojenizasyon ısıl işlemi görmüş numunelerin korozyon direncinin ısıl işlem görmemiş numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir. % 3.5 NaCl çözeltisinde homojenizasyon ısıl işlemi görmüş numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{corr}: -1362 / -1249 mV), homojenizasyon ısıl işlemi görmemiş numunelerin polarizasyon akım değerine göre (E_{corr}: -1409 / -1338 mV) daha düşüktür.

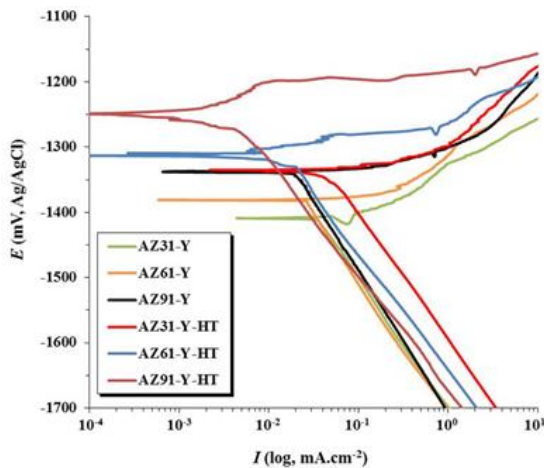


Şekil3. Homojenleştirme ısıl işlemi görmüş ve görmemiş AM50 ve AM60 magnezyum alaşımı levhaların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisindeki karşılaştırılmalı PDS eğrileri

Tablo 2. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Alaşım	E_{ocp} (mV)	E_{corr} (mV)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV/dec.)	β_A (mV/dec.)
AZ31	-1543	-1409	40,16	-189,70	61,28
AZ61	-1516	-1381	33,02	-195,40	44,76
AZ91	-1501	-1338	20,76	-213,10	31,55
AZ31-HT	-1539	-1335	45,94	-183,30	53,43
AZ61-HT	-1509	-1310	19,36	-180,80	31,46
AZ91-HT	-1495	-1249	4,02	-179,40	7,67
AM50	-1518	1399	21,82	-199,8	31,68
AM60	-1509	1379	17,83	-182,5	9,84
AM50-HT	-1544	-1362	26,01	-180,3	43,61
AM60-HT	-1551	-1323	11,42	-173,9	21,76

E_{ocp} ; açık devre potansiyelini, E_{corr} ; korozyon potansiyelini, E_{pit} ; çukurcuk potansiyelini, I_{corr} ; korozyon akım yoğunluğunu, β_A ve β_c ise sırası ile anodik ve katodik Tafel sabitlerini ifade etmektedirler.



Şekil4. Homojenleştirme ısıl işlemi görmüş ve görmemiş AZ31-61 ve 91 Mg alaşımı levhaların %3.5'lik NaCl çözeltisi içerisindeki karşılaştırılmalı PDS eğrileri.

Levhaların PDS eğrileri incelendiğinde tüm alaşımlardaki eğrilerin katodik bölgesinde potansiyel artıyorken akımın da lineer bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum tüm alaşımlarda aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bazı durumlarda korozyon eğilimini belirlemede β_A büyüklüklerini karşılaştırmak daha belirleyici olabilir.

Tablo 2'ye göre özellikle hadde yüzeylerinde, β_A değerlerinin Al alaşım miktarı arttıkça azalması bu numunelerde anodik aktivitelerin yavaşladığını göstermektedir.

Tablo 2' incelendiğinde ilk olarak, %3,5 NaCl çözeltisinde HT (homojenleştirme tavı görmüş levhaları tanımlamak için 'HT' eki kullanılmıştır)

işlemi uygulanmış levhaların ısıl işlem uygulanmamış numunelere göre, AZ alaşımların AM alaşımlara göre korozyon dirençlerinin daha iyi olduğu dikkati çekmektedir.

Ayrıca, levhaların içerdiği Al alaşım miktarı arttıkça numunelerin genel korozyon özelliklerinin iyileştiği söylenebilir. Klasik düşünülürse, hem AZ hem de AM alaşımlarda Al içeriği arttıkça, E_{corr} değerlerinin soylastığı, I_{corr} korozyon akım yoğunluğu değerlerinin ise azaldığı bariz bir şekilde görülmektedir. AZ-HT işlemi uygulanmış levhaların AM-HT işlemi uygulanmış levhalara göre korozyon dirençlerinin daha iyi olduğu görülmektedir.

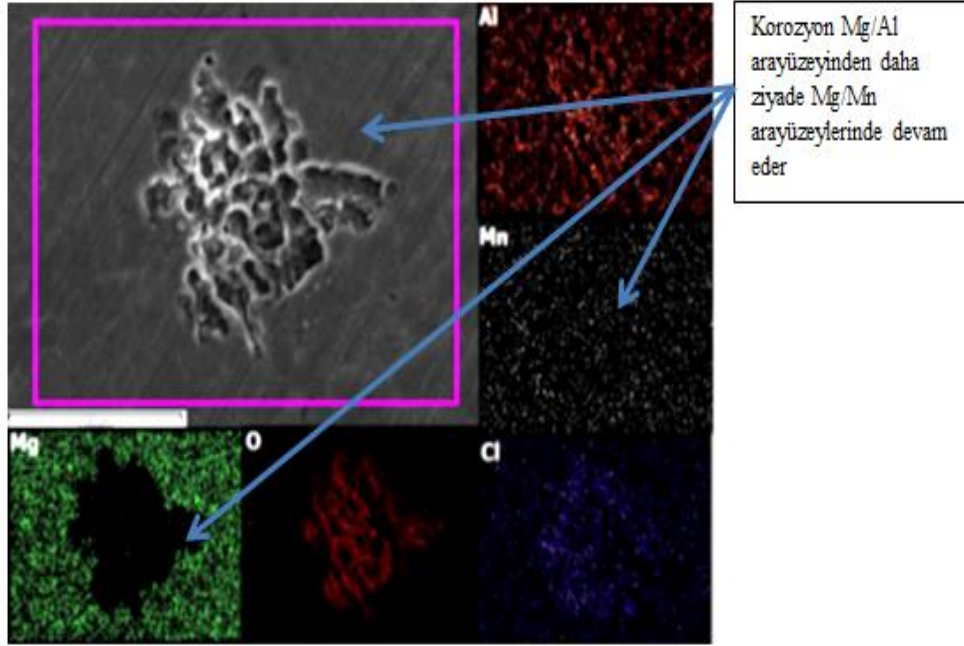
E_{corr} potansiyel değerlerinin ve I_{corr} korozyon akım yoğunluğu değerlerinin AZ alaşımlarda AM alaşımlardan (HT işlemi uygulanmış veya uygulanmamış) daha iyi olduğu görülmektedir. Alaşımlar içerisinde en yüksek korozyon direnci bulunan numune hadde yüzeyinde -1249mV'luk korozyon potansiyeline sahip AZ91-HT alaşımıdır.

Ayrıca Şekil 3-4 ve Tablo 2'yi incelendiğimizde alaşımların tümünün koruyuculuk bakımından saf Mg'ye göre oldukça iyi olduğu söylenebilir, çünkü literatürde saf Mg'nin NaCl sulu çözelti içerisindeki korozyon potansiyeli yaklaşık -1730mV civarında olduğu verilmiştir. Ayrıca, %9 Al içeren bir Mg alaşımının klorürlü ortamlarda yüzeyi üzerinde oluşturduğu oksit filminin saf Mg üzerinde oluşan oksit filminden daha dirençli olduğunu literatürde bildirmiştir.

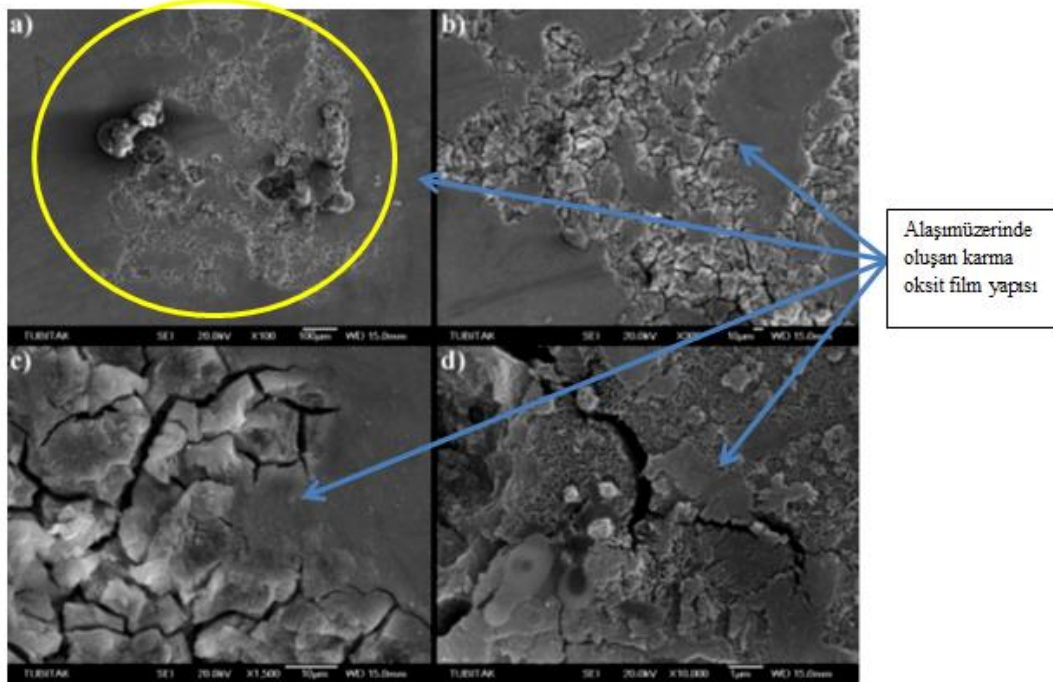
Saf-Mg'ye, Al ve Mn'nin katılması, Mg'nin çözelti potansiyelini daha soy potansiyellere kaydırmaktadır ve bu alaşım elemanları içerisinde Al'un etkisi Mn ile karşılaştırılmayacak kadar çok daha büyüktür. Alaşım yüzeylerinde, Al ve Mn bulunan bölgelerde karma bir film oluşacaktır.

Oluşan bu ince karma film elektriksel olarak Al_2O_3 oksit filminden daha iletkenidir. Çünkü Al, alaşım yüzeyinde n-tipi bir oksit filmi oluşturur ve bu oksit filminin elektriksel iletkenliği ortamın oksijen basıncı ile azalır [30]. Bu nedenle korozyon Mg/Al arayüzeyinden daha ziyade Mg/Mn arayüzeylerinde devam eder (Şekil 5). Şekil 6'da alaşımlar üzerinde oluşan bu karma oksit film yapısı görülmektedir. Ayrıca, yapılan çalışmalar,

Mn içeren AM50 ve AM20 magnezyum alaşımlarının korozyon testlerinde, çukurcukların düşük Al içeren alanlarda başladığını göstermektedir. Bu çukurcuk bölgelerinden başlayan korozyon ilerlemesi genellikle yüksek Al segregasyonunun bulunduğu alanlara ulaşınca durmaktadır [26]. Şekil 5'de bu görüşü doğrulamaktadır.



Şekil5. Homojenleştirme Isıl İşlemi Görmemiş AM50 Magnezyum Alaşımı Levhanın Yüzey Oksit Filmi Üzerindeki Al, Mg, Mn, O ve Cl Elementlerinin Dağılımı. (Şekil, taramalı elektron mikroskobundan (SEM, JEOL JSM-6335F) elde edilmiştir)



Şekil 6. AM60-HT Alaşımı Levhaların Değişik Büyütmelerdeki Korozyon Sonrası Yüzey Oksit Film Görüntüleri. a) x100 b) x300 c) x1500 d) x10000 büyültmeler. (Şekil, taramalı elektron mikroskobundan (SEM, JEOL JSM-6335F) elde edilmiştir.

SONUÇ

%3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon davranışları incelenen alaşımların Açık Devre Potansiyel değerleri Tablo 2'den incelendiğinde ısıtılma işlem öncesi numunelerin serbest potansiyellerinin daha soy değerlerde olduğu. Ancak, ısıtılma işlem uygulanmış numunelerin, içinde buldukları elektrolit ile daha kısa sürede kararlı hale ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum HT numunelerin yüzeyinde daha sıkı ve dirençli ancak daha ince bir koruyucu oksit filmi oluştuğunu göstermektedir.

Ayrıca yapılan literatür karşılaştırmalarıyla AM ve AZ alaşımların tümünün koruyuculuk bakımından saf Mg'ye göre daha iyi olduğu görülmüştür.

Değişik anodik akımlara polarize edilen alaşımların SEM incelemelerinde çukurcukların düşük Al içeren alanlarda başladığı ve genellikle yüksek Al içeren bölgelere ulaşınca durduğu görülmüştür. (Şekil 5'de oklar ile gösterilmiştir.)

Literatür çalışmalarında, Mg alaşımlarının korozyonunun üniform korozyon şeklinde gelişirken ticari saflıktaki saf magnezyumun genellikle tanelerarası (transgranular) korozyona maruz kaldığı görülmüştür.

Literatür taramalarında özellikle magnezyum ve alaşımlarına çeşitli ısıtılma işlemleri uygulanarak korozyon duyarlılığı azaltılmaya çalışılmıştır.

Yapılan incelemelerde, ısıtılma işlem öncesinde alaşımlar içerisinde küçük oranlarda da olsa bir takım mikroporozite ve mikrosegregasyon izlerinin mevcut olduğu ancak; Homojenleştirme tavlama sonrasında segregasyonların ve porozitelerin elimine edildiği görülmüştür.

Korozyon sonrası yapılan metalografik incelemelerde korozyonun tane sınırları boyunca ilerleyerek derinlemesine ve dar aralıklar şeklinde geliştiği görülmüştür. Isıtılma işlem sonrası korozyon morfolojisi tane sınırı korozyonu yerine çukurcuk korozyonuna dönüşmüştür.

Potansiyodinamik polarizasyon (PDS) teknikleri kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde yapılan çalışmaların sonucunda. Çift merdaneli sürekli döküm yöntemi ile üretilmiş AZ ve AM serisi alaşımlı levhaların korozyon davranışları incelendiğinde homojenizasyon ısıtılma işlemi görmüş numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{corr}: -1362 / -1249 mV), homojenizasyon ısıtılma işlemi görmemiş numunelerin korozyon potansiyel değerinden (E_{corr}: -1409 / -1338mV) daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] Duygulu Ö., Yücel O., Kaya A. A. Magnezyum levha alaşımlarının üretimi ve geliştirilmesi, İTÜ Dergisi / D Mühendislik, 9, 4, 133-138, 2010.
- [2] Watari H., Paisarn R., Haga T., Noda K., Davey K., Koga N. Development of manufacturing process of wrought magnesium alloy sheets by twin roll casting, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 20, 515-518, 2007.
- [3] Doege E., Dröder K. Sheet metal forming of magnesium wrought alloys – formability and process technology, Journal of Materials Processing Technology, 115, 14-19, 2001.
- [4] Yoshihara S., Yamamoto H., Manabe K., Nishimura H. Formability enhancement in magnesium alloy deep drawing by local heating and cooling technique, Journal of Materials Processing Technology, 143-144, 612-615, 2003.
- [5] Salman S. A., Ichino R., Okido M. A. Comparati and electrochemical study of AZ31 and AZ91 magnesium alloy, International Journal of Corrosion, 1-7, 2010.
- [6] Elizer D., Aghion E., Froes F. H. Advanced performance materials, Magnesium Science Technology and Applications, 5, 201-202, 1998.
- [7] Inoue H., Sugahara K., Yamamoto A., Tsubakino H. Corrosion rate of magnesium and its alloys in buffered chloride solutions, Corrosion Science, 44, 603-610, 2002.
- [8] Öztürk F., Kaçar İ. Magnezyum alaşımları ve kullanım alanlarının incelenmesi, Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 1, 12-20, 2012.
- [9] Emley E. F. Principle of Magnesium Technology, Pergamon Press, London, UK, 1996.
- [10] Song G., L., Atrons, A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys, Advanced Engineering Materials, 1, 11-33, 1999.
- [11] Chuvil'deev V. N., Nieh T. G., Gryaznov M. Y., Kopylov V. I., Sysoev A. N. Superplasticity and internal friction in microcrystalline AZ91 and ZK60 magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing. Journal of Alloys and Compounds, 378, 253-257, 2004.
- [12] Zeng R. C., Zhang J., Huang W. J., Dietzel W., Kainer K. U., Blawert C., Wei K. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, 763-771, 2006.
- [13] Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Monticelli C., Trabaneli G. Electrochemical behaviour of a magnesium alloy containing rare earth elements. Journal of Applied Electrochemistry, 36, 195-204, 2006.
- [14] Chang J. W., Guo X. W., Fu P. H., Peng L. M., Ding W. J. Relationship between heat treatment and corrosion behaviour of Mg 3% Nd-0,4 %Zr64 magnesium alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17, 1152-1157, 2007.
- [15] Kacar İ., Öztürk F. Magnezyum alaşımlarının şekillendirilmesindeki son gelişmeler, TİMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi, Balıkesir, 26-28, 2006.
- [16] Song G., L., Andrej A., Matthew D. Influence of microstructure on the die cast AZ91D, Corrosion Science, 41, 249-273, 1999.
- [17] Erçayan Y., İrizalp S. G., Saklakoğlu N. A380 alaşımında yarı-katı şekillendirmenin kompozit yapılara etkisinin incelenmesi, I. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu, İzmir, 2011.
- [18] Gallaccio A., Cornet I. ASTM, 255, 1960.
- [19] Duygulu Ö., Oktay G., Kaya A. A. Magnezyum alaşımlarının otomotiv sanayisinde kullanımı, Otomotiv Teknolojileri Kongresi, OTEKON2006, Bursa, 24-28, 2006.
- [20] Ding P. D., Jiang B., Wang J., Pan F. S. Status and development of magnesium alloy thin strip casting, Materials Science Forum, 361- 364, 2007.
- [21] Cheng Y. L., Qin T. W., Wang H. M., Zhang Z. Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys. Trans. Nonferrous Met. Soc., China, 19, 517-524, 2009.

- [22] Polmear I. J. Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals, 1989.
- [23] Rudd A. L., Breslina C. B., Mansfeld F. The Corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium, Corrosion Science, 42, 275-288, 2000.
- [24] Zhang Z., Development of magnesium-based alloys for elevated temperature applications, Doctor of These, Faculte Des Sciences Et De Genie Universite, Quebec-Canada, 2-75, 2000.
- [25] Bolstad J., Magnesium alloy development for intelligent magnesium designs, SinoMaG Seminar, Beijing-China, 8-14, 2000.
- [26] Froats A., Aune T. K., Hawke D., Unsworth W., Hillis J. Corrosion of magnesium and magnesium alloys, In Metals Handbook, Metarials Park, 13, 740-754, 1987.
- [27] Zeytin K., H. İnan, O. Teymur, B. Magnezyum alaşımlarının otomotiv endüstrisinde uygulaması ve geleceği, TÜBİTAK-MAM, 1999.
- [28] Danielson M. J. Corrosion technology, 22. environmental effects on engineering materials magnesium alloys, Marcel Dekker Inc. New York, 253, 2001.
- [29] Song G. L., Atrens A. Understanding magnesium corrosion. Advance Engineering Materials, 5, 837-858, 2003.
- [30] Shreir L. L. Corrosion Tien Wah Press Ltd., Singapore. 1, 222, 197.

