

AZ63 MAGNEZYUM ALAŞIMININ KOROZYON DİRENCİNE KRIYOJENİK İŞLEMİN ETKİSİ

İsmail Deniz Kağan DEMİR¹ İlyas UYGUR¹

¹ Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fak, Makine Müh. Bölümü, 81620, Düzce, TÜRKİYE

Özet- Magnezyum alaşımları hafif olmasına rağmen korozyon direncinin sınırlı olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Fakat halen çelik ve alüminyum alaşımlarından sonra endüstride en çok kullanılan metalik malzeme Mg alaşımlarıdır. Çok düşük korozyon direnci Mg alaşımlarının en büyük sorunudur. Bu yüzden bu çalışmada; AZ63 magnezyum alaşımına 24 saat ve 48 saat -80°C’de kriyojenik işlem uygulanarak numunelerin elektro kimyasal empedans spektroskopisi yöntemi (EIS) ile korozyon direncindeki değişimi incelenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, kriyojenik işlem sonrası β fazının ve ince taneli yapıların artarak korozyon direncini önemli miktarda artırmıştır.

Anahtar Kelimeler- EIS, Korozyon, Kriyojenik, Magnezyum

THE EFFECT OF CROGENIC PROCESSING OF AZ63 MAGNESIUM ALLOY ON CORROSION RESISTANCE

Abstract- Although magnesium alloys are lightweight, their limited corrosion resistance limits their application. However, Mg alloys are the most widely used metallic materials in the industry after steel and aluminum alloys very low corrosion resistance is the major problem of Mg alloys. Therefore, in this study; The corrosion resistance of the samples was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) by applying cryogenic treatment to AZ63 magnesium alloy for 24 hours and 48 hours at -80 ° C. When the data obtained were examined, the β phase and fine-grained structures increased significantly after the cryogenic process and significantly increased the corrosion resistance.

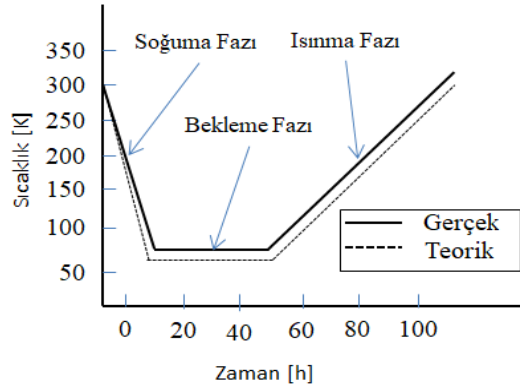
Key Words- EIS, Corrosion, Cryogenic, Magnesium

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Magnezyum, alüminyumdan %36 demirden %78 daha hafif bir metaldir. Bu özelliği ile modern teknoloji olan uzay, uçak, el aletleri, ev eşyaları ve otomotiv parçalarında kullanımı kaçınılmaz hale gelmektedir. Fakat saf halde magnezyumun kullanımı dayanıklılığının düşük olmasından dolayı mümkün değildir. Bu nedenle çeşitli alaşım elementleri ilave edilerek Mg alaşımlarının mukavemet/ağırlık, mukavemet/yoğunluk oranları diğer metal alaşımlarına göre rekabet edebilir hale gelmiştir. Fakat, korozyon direncinin zayıf olması havacılık ve otomotiv alanlarındaki kullanımlarını sınırlamaktadır [1].

Magnezyum alaşımlarının diğer önemli özellikleri, üstün özgül mukavemet, yüksek termal iletkenlik, iyi döküm kabiliyetidir. Bu özellikler, Al, Zn, Mn, Si, Fe, Th gibi farklı metallerin ilavesi ile daha da arttırılabilir [2].

Bir alaşımın özelliklerini iyileştirmenin diğer bir yolu, sıcaklık kontrolü ile mümkündür. Isıl işlem, eskiden beri yaygın bir uygulamadır, buna karşın Kriyojenik işlem, alaşımın özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemek için izlenen çok daha yeni bir yöntemdir. Kriyojenik işlem, malzemenin düşük sıcaklıklarda özelliklerinin geliştirilmesini kontrol etmek için kullanılan bir işlemdir. Kriyojenik işlem literatürde, malzemeleri sıfırın altındaki sıcaklıklara belirli hızlarda kontrollü şekilde soğutmak, bu sıcaklıkta bekletmek ve yine belirli hızlarla oda sıcaklığına ısıtmak olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem iki yolla yapılabilir: -80°C 'ye yakın sıcaklıklarda yapılan işlem (sığ kriyojenik işlem) ve -196°C 'de yapılan işlem (derin kriyojenik işlem) olarak ikiye ayrılır. Derin kriyojenik işlem, kriyojenik işlemin dışında daha belirli özellikleri geliştirmeye yardımcı olur [3]. Kriyojenik işlemin amacı malzeme mikroyapısında değişikliklere sebep olarak istenilen mekanik özelliklerin kazandırılmasıdır. Kriyojenik işlem metallerin özelliklerini iyileştirmek için geleneksel ısıl işlemi tamamlayıcı bir işlemdir. Kaplamaların aksine parçanın tüm bölümünü etkileyen, bir kereye mahsus yapılan ucuz ve kalıcı bir işlemdir [4]. Sığ ve derin kriyojenik işlemde genelde sıvı azot veya sıvı helyum kullanılır. Şekil 1'de tipik kriyojenik işlemin safhalarını gösteren şematik sıcaklık-zaman çizimi verilmiştir [5].



Şekil 1. Kriyojenik işlem için sıcaklık-zaman eğrisi.

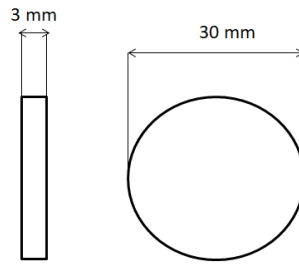
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), küçük genlikli bir AC bozulma sıklığı ile, elektrokimyasal bir sistemin empedansının değişiminin çalışmasını içerir. Empedans spektroskopisi tahribatsız bir tekniktir ve malzemenin zamana bağlı özellikleri hakkında bilgi verir, aynı zamanda pillerin korozyonu veya deşarjı gibi devam eden işlemler hakkında da bilgi verir. Örneğin; yakıt hücreleri, bataryalar veya başka herhangi bir elektrokimyasal işlemdeki elektrokimyasal reaksiyonlar. Genel olarak, empedans, Ohm yasasının sınırlaması olmadan, bir elektrik akımının akışına dayanma kabiliyeti olarak bilinir. Daha spesifik bir şekilde empedans; akım çeşitli dirençlerden, kapasitörler veya indüktörlerden oluşan bir devre içinden akarken gerçekleşen karmaşık bir direnç olarak tanımlanabilir. Empedans kavramı hem doğru hem de alternatif akımda çalışan sistemler için kullanılabilir olsa da, EIS tekniği yalnızca alternatif akım geçişi yapan sistemlere odaklanır. Ayrıca, yukarıda bahsedildiği gibi, sistemden geçen bozulmanın genliği, doğrusallığı korumak için yeterince küçük olmalıdır. Doğrusal bir sistem, süperpozisyonun önemli özelliğine sahip olan sistemdir ki bu özellik; girdi birkaç sinyalin ağırlıklı toplamından oluşuyorsa, çıkış sadece sistemin sinyallerin her birine verdiği tepkilerin üst üste binmesi (ağırlıklı toplam) şeklinde olmasıdır. Bu teknik kullanılarak analiz edilen çoğu

element, çok çeşitli çalışma koşulları için doğrusal bir davranış göstermez. Bununla birlikte, çok küçük tanımlı bir aralık için bu özellik analizden yararlanmak için kullanılabilir [6].

Asl ve ark. AZ91 magnezyum alaşımı üzerinde yaptıkları derin kriyojenik işlemlerin mikroyapı ve aşınma direnci üzerine etkileri çalışmasında β - $Mg_{17}Al_{12}$ intermetalik fazının morfolojisinin değiştiğini gözlemlemişlerdir. Ötektik β fazı matrise dağılmış bu değişiklikte birlikte aşınma direncinin iyileştiğini gözlemlemişlerdir [3]. AZ31 Dökme alaşım üzerinde daha önce yapılmış olan çalışmada da kriyojenik işlemlerden sonra mikroyapıda çok sayıda ikincil faz parçacığının çokeldiği ve faz morfolojisinin önemli ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen bir diğer bulguda alüminyum atomlarının çözünürlüğünün kriyojenik işlem sıcaklığı azaldıkça düştüğü yönünde olmuştur. Elde edilen mikroyapıdaki değişimler sonucunda düşük kriyojenik işlem sıcaklıklarında önemli ölçüde çekme ve uzama dayanımında artış gözlemlenmiştir [7]. Kriyojenik işlem sonrası ortaya çıkan β -fazı ($Mg_{17}Al_{12}$), toplam Al içeriğinde ağırlıkça %> 3 olduğunda, β -fazının, Mg alaşımlarının mikro galvanik korozyonunu çalıştıran bir katod olduğuna dair değerlendirmeler yapılmıştır [8-10]. Bu çalışmalarda β -fazının alaşımın gelişmiş katodik kabiliyetine katkıda bulunduğu çeşitli faktörlerle tespit edilmiştir. Mg alaşımlarında büyük taneler, β -fazının Al-Mn ve intermetallikler üzerinde katodik etkisini artırması, Mg-Al-Zn alaşımlarında Zn içeriğinin artmasıyla daha iyi katodik yetenek sergilemesi ve AZ91'e göre daha düşük β -fazına sahip olan AZ31'in korozyon direncini arttırmıştır [11]. Mg-Al-Zn Alaşımları son yıllarda özellikle otomotiv endüstrisinde birçok makine parçası imalatında kullanılmaktadır. Fakat düşük korozyon dirençleri en büyük problemdir. Bu bağlamda henüz literatürdede henüz yapılmamış olan AZ63 alaşımının kriyojenik işlem etkisinin araştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, bu çalışmada AZ63 Mg alaşımına sığ kriyojenik işlem uygulanmış ve işlemin mikroyapı ve korozyon direncine olan etkileri araştırılmıştır.

2. YÖNTEM (METHOD)

Deneylerde kullanılmak üzere Yıldırım Anot firmasından alınan AZ63 magnezyum alaşımları kullanılmıştır. AZ63 magnezyum alaşımlarından Şekil 2'de gösterildiği gibi 3 cm çapında olacak şekilde deneylerde kullanılmak üzere numuneler çıkarılmıştır. Kullanılan AZ63 magnezyum alaşımının kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir.

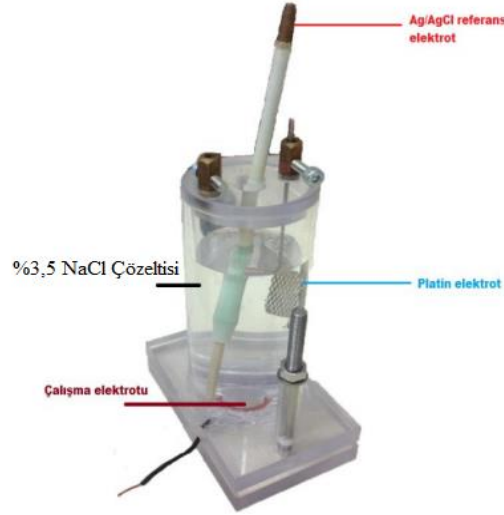


Şekil 2. Testlerde kullanılan numune ölçüleri (sample sizes used in tests).

Tablo 1. AZ63 Magnezyum alaşımının kimyasal analizi (AZ63 Magnesium alloy chemical analysis)

Element	Al	Zn	Mn	Si	Mg
%	5,12	2,54	0,18	0,01	92,15

Hazırlanan AZ63 numuneleri -80°C 'de 24 saat (AZ63 (24)) ve 48 saat (AZ63 (48)) süre ile kriyojenik işlem uygulanmıştır. Kriyojenik işlem uygulanan numuneler ve işlemsiz numune mikroyapısal olarak incelendikten sonra, numunelerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi testi, %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon dayanımları incelenmiştir. Korozyon incelemeleri için Şekil 3'de gösterilen korozyon hücresi kullanılmıştır. Korozyon deneylerinde GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır.

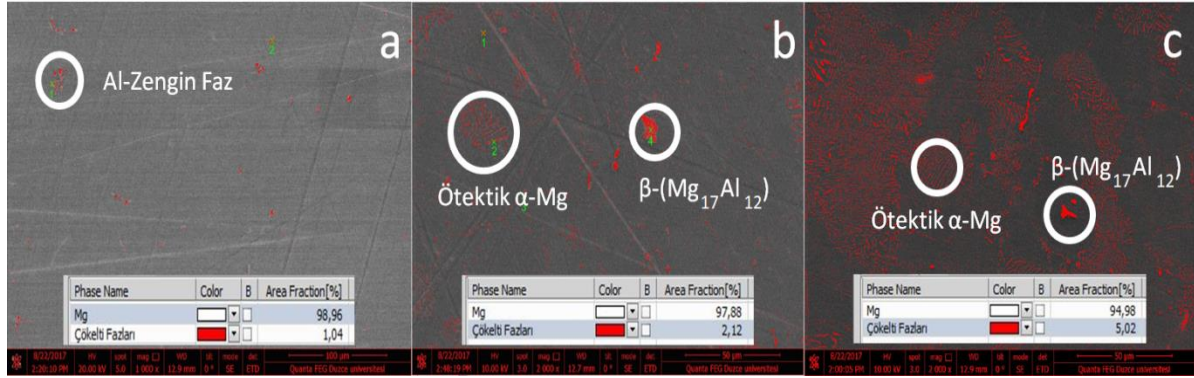


Şekil 3. Korozyon deneyleri için kullanılan korozyon hücresi (Corrosion cell used for corrosion experiments)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

3.1. SEM ve EDS Analizleri (SEM and EDS Analysis)

AZ63 magnezyum alaşımına -80°C 'de 24 saat ve 48 saat işlem uygulandıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. Farklı kriyojenik işlemlerden sonra elde edilen SEM görüntülerinde kriyojenik işlemsiz makro yapıda tek bir form görülmekte olup kısmi Al-Mn esaslı çökelti fazlarına rastlanmıştır. Fakat Kriyojenik işlem görmüş numunelerde ise daha üniform ve yüksek miktarda Mg-Al çökelti fazları gözlemiştir (Şekil 4.b) Artan kriyojenik işlem süresi ile Al-Mn fazlarının azaldığı ve Mg-Al tipi β -(Mg₁₇Al₁₂) fazlarının yapıya daha homojen dağıldığı gözlemlenmektedir. Çökelen faz (ötektik Mg) dağılımı da incelendiğinde işlemsiz numunede oran %1,04 olarak elde edilirken, 24 saat işlemlili numunede %2,12, 48 saat işlemlili numunede %5,02 faz dağılımı elde edildiği görülmektedir. Genel yüzey taraması ile elde edilen EDS sonuçları Tablo 2.'de verilmiştir. Yapılan araştırmalar da kriyojenik işlemler sonrasında ani kafes daralmaları meydana gelmiş ve bunun sonucunda ikincil α ve β fazlarının çökmesi için alan ekstra alanlar ortaya çıktığı saptanmıştır. Bunun yanında matris sıkıştıkça stres ve deformasyon enerjisi ortaya çıktığı bununda içsel enerjiye dönüşerek mikroyapıda iyileşmelere olanak sağladığı belirlenmiştir. Bu da malzemeni kısmi dayanım ve sertlik artışına sebep olmuştur [6].

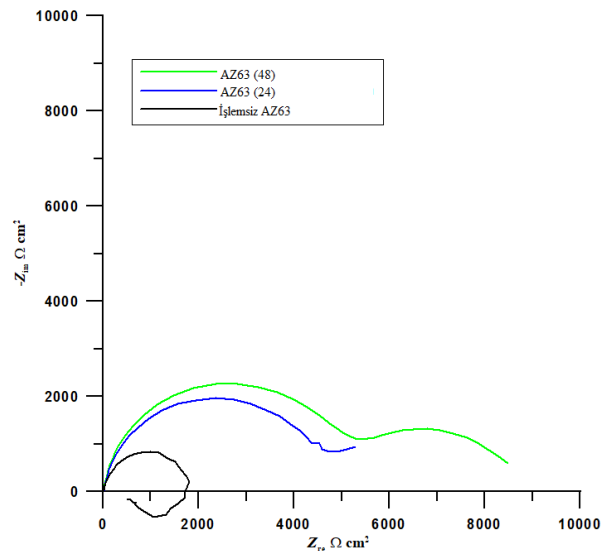


Şekil 4. Farklı kriyojenik işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri: (a) İşlemsiz AZ63 (b) AZ63 (24), (c) AZ63 (48) (SEM images of samples with different cryogenic treatments: (a) Non-process AZ63 (b) AZ63 (24), (c) AZ63 (48))

Tablo 2. Çökelmiş fazların genel karşılaştırmalı EDS sonuçları (ağırlıkça %) (General comparative EDS results of precipitated phases (% weight))

Elementler	Mg	Al
İşlemsiz AZ63	93,78	6,22
AZ63 (24)	92,03	7,97
AZ63 (48)	90,88	9,12

NaCl çözeltisi içerisinde AZ63 magnezyum metalinin korozyon davranışı oda sıcaklığında 24 saat süren deneyler sonunda hesaplanmıştır. Magnezyum alaşımını NaCl çözeltisi ortamında EIS yöntemi sonucu elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 5’de gösterilmiştir.



Şekil 5. %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (Nyquist curves obtained in 3.5% NaCl solution)

EIS ve LPR ölçümlerinden elde edilen parametreler incelendiğinde işlemsiz numunenin çözelti içerisindeki toplam korozyon direncinin Tablo 3’de görüldüğü gibi 2652 $\Omega.cm^2$

olduğu gözlemlenirken, kriyojenik işleme birlikte korozyon direncinin Tablo 4'te görüldüğü gibi 24 saat işlemlili numunede $5078 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 48 saat işlemlili numunede $8638 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olduğu görülmektedir. Açık bir şekilde kriyojenik işleme birlikte korozyon direncinde çok önemli bir artış (4 kata yakın) görülmüştür.

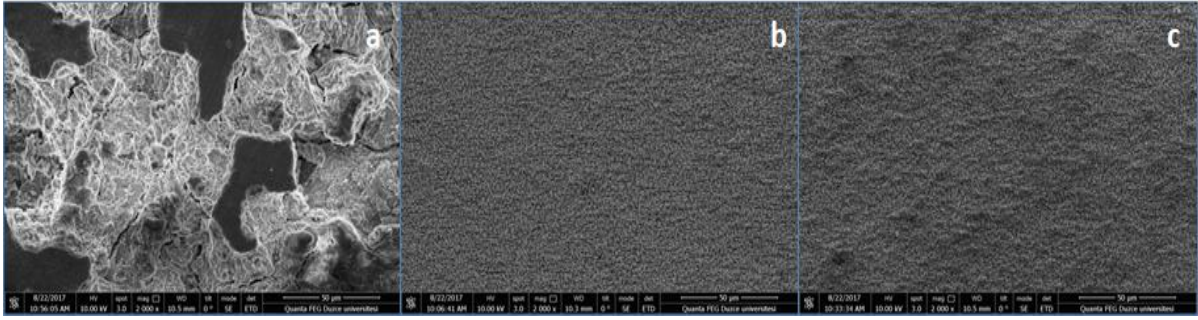
Tablo 3. %3,5 NaCl ortamından EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen işlemsiz numunenin korozyon parametreleri.

Numune	R_s	R_{po}	$\frac{Q}{(CPE_{layer})}$	n_{layer}	R_{ct}	L	$R=R_{po}+R_{ct}$
	Ω	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	P ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	-	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
İşlemsiz AZ63	21	1812	117,7	0.8	840	470,8	2652

Tablo 4. %3,5 NaCl ortamından EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen kriyojenik işlemlili numunelerin korozyon parametreleri.

Numune	R_s	R_{po}	$\frac{Q}{(CPE_{layer})}$	n_{layer}	R_{ct}	$\frac{Q}{(CPE_{dl})}$	n_{dl}	$R=R_{po}+R_{ct}$
	Ω	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	P ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	P ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$0 \leq n \leq 1$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
AZ63 (24)	23,6	4042	10,22	0,92	1036	836,6	0,8	5078
AZ63 (48)	21	5076	10,47	0.8	3562	675,7	0.8	8638

Korozyon deneyi sonrası elde edilen SEM görüntülerinde de Şekil 7'de görüldüğü gibi işlemsiz numunenin yüzeyinde bozulmalar gerçekleşirken, AZ63 (24), AZ63 (48) numunelerinde yüzeyin tuz çözeltisi ile kaplandığı görülmektedir. İşlemsiz numunede çok derin kavitsiyon ve çukurcular tüm yüzeyde bariz şekilde görülürken, artan kriyojenik işlem süresi ile yüzeylerin çok daha düz ve korozyon ürünlerinin ise çok sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Bu gözlemler Şekil 5 teki Nyquist eğrilerini teyit eder vaziyettedir. Genel yüzey taraması ile elde edilen EDS sonuçlarında (Tablo 5) kriyojenik işlemlili numunelerin korozyon deneyinden sonra yüzeylerinde yoğun klor (Cl) biriktiği görülmektedir. β -fazı, su stabilite bölgesinin altındaki sulu klorür ortamlarında bir korozyon potansiyeline sahiptir, bu da yapıyı korozyona duyarlı hale getirir. Bir Mg alaşımında β -fazı bulunduğu α -Mg matrisinden çok daha düşük bir çözünme hızına sahiptir, bu da korozyon bariyeri olarak davranmasına neden olur [12]. Ayrıca Mg alaşımlarının ötektik fazından (α -Mg ve β -fazın karışımı olan aşırı doymuş bölge) daha düşük korozyon oranlarına sahiptir [13]. Fazların yanı sıra korozyon direncindeki artış tane büyüklükleri ile de açıklanabilir; Mg alaşımlarındaki tane büyüklüğü, döküm prosedüründen büyük ölçüde etkilenir ve alaşımın sadece fiziksel özelliklerini değil aynı zamanda korozyon performansını da etkiler. Mg alaşımlarındaki taneciklerin büyüklüğünün korozyon davranışını etkilediği, tanecik boyutunda azalma ile korozyon oranında düşüş olduğu belirlenmiştir [14].



Şekil 7. Korozyon deneyi sonrası SEM görüntüleri a) işlemsiz AZ63, b) AZ63 (24), C) işlemsiz AZ63 (48) (SEM images after corrosion test a) AZ63 untreated, b) AZ63 (24), C) AZ63 (48))

Tablo 5. Korozyon deneyi sonrası EDS sonuçları (EDS results after corrosion test)

Elementler	C	O	Na	Mg	Al	Na	Cl
İşlemsiz AZ63	2,47	41,33	2,36	48,44	4,93	0	0,47
AZ63 (24)	12,99	36,56	0,82	16,45	1,83	0,92	30,44
AZ63 (48)	13,9	46,89	1,75	6,77	1,85	0,41	28,44

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

- Kriyojenik işlem görmemiş numunenin çok hızlı korozyona uğradığı ve yüzey yapısının bozulduğu gözlemlenirken, kriyojenik işleme tabi tutulan numuneler de tuz bileşenlerinin yapıya homojen olarak dağılıp yapışarak numunenin korozyonunu önlediği gözlemlenmiştir. Artan β -fazlarının katodik davranarak korozyon dayanımını artırdığı söylenebilir.
- Uygulana kriyojenik işlemler sonucunda magnezyum alaşımının korozyon direncinde kriyojenik işlemin süresi ile (4 kata yakın) bir artış olduğu görülmüştür.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1]. G.-L. Song, Z. Shi, Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys, Corros. Sci. 85 (2014) 126-140.
- [2]. G.L. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, Y. Li, The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl, Corros. Sci. 39 (1997) 855-875.
- [3]. K.M. Asl, A. Tari, F. Khomamizadeh, Mater. Sci. Eng. A 523 (2009) 27.
- [4]. Nalbant, Halime. Derin kriyojenik işlemin AISI 4140 çeliğinin aşınma davranışına etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, (2018) 3-4.
- [5]. P. Baldissera, C. Delprete, Open Mech. Eng. J. 2 (2008) 1.
- [6]. Gisela Auxiliadora Cepeda Arque, Development and Implementation of Techniques to Characterize Solid Oxide Fuel Cells, Master's Degree Thesis in Chemical and Industrial Processes Engineering (2016). 20-22
- [7]. Huang Zhiquan, Wei Jianchun, Huang Qingxue, Ma Lifeng, Gao Xiangyu, Yue Zhaohan Rare, Metal Materials and Engineering, 2018, 47(10): 2942-2948.

- [8]. G. Song, A. Bowles, D.H. St. John “Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D” *Mat. Sci. Eng. A* A366 (2004) 74-86
- [9]. R. Ambat, N.N. Aung, W. Zhou “Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy” *Corros. Sci.* 42 (2000) 1433-1455
- [10]. M.C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens “Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91” *Corros. Sci.* 50 (2008) 1939-19534
- [11]. Y. Cheng, T. Qin, H. Wang, Z. Zhang “Comparison of corrosion behaviour of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 517-524
- [12]. G. Galicia, N. Pebere, B. Tribollet, V. Viver “Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy” *Corros. Sci.* 51 (2008) 1789-1794
- [13]. H. Krawiec, S. Stanek, V. Vignal, J. Lelito, J. Suchy “The use of microcapillary techniques to study the corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy at the microscale” *Corros. Sci.* 53 (2011) 3108-3113
- [14]. K. Ralston, N. Birbilis “Effect of grain size on corrosion: A review” *Corrosion* 66 (2010) 075005-1-13