



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

AZ Serisi Mg Alaşımlarının Korozyon Davranışlarında β -Fazının Rolü

Şennur CANDAN ^{a,*}, Serdar ÇİM ^a, Seren EMİR ^a, Ercan CANDAN ^a

^aMakine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: sennur.candan@bilecik.edu.tr

ÖZET

AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon mekanizmalarını anlamaya yönelik literatürde birçok çalışma bulunmasına rağmen, bu alaşımların korozyonunda β fazının rolü üzerindeki görüşler çelişkilidir. Dolayısıyla bu derleme çalışmasında, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyonu üzerine mikro alaşımlama elementlerinin ve katılaşma hızının β fazı yapısına olan etkileri irdelenmiştir. Ayrıca, alaşımların korozyon özelliklerinde yüzeyde oluşan oksit filmi- β fazı ilişkisi de değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, AZ serisi Mg alaşımlarındaki β fazının boyutuna ve miktarına bağlı olarak hem korozyonu artırıcı hem de engelleyici rol oynadığını göstermiştir. Literatürde, bazı araştırmacıların neden β fazının bariyer etkisi ile korozyonu engellediğini veya bazılarının tam tersi neden β fazının mikrogalvanik çift oluşturarak galvanik korozyonu arttırdığı konusundaki çelişkili değerlendirmelerin üretim yöntemlerinden ve buna bağlı β fazı yapısındaki farklılıklardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: AZ Serisi Mg Alaşımları, İntermetalik, Korozyon.

Role of β phase on Corrosion Behaviour of AZ Series Mg Alloys

ABSTRACT

Although there are numerous studies to understand the corrosion mechanisms of AZ series Mg alloys, the views on the role of β -phase in the corrosion of these alloys are contradictory. This review focuses on the influence of micro alloying elements and the solidification rate on the β phase structure, affecting the corrosion of AZ series Mg alloys. Additionally, the oxide film- β phase relationship on the surface of the alloys also are evaluated on their corrosion properties.

The results showed that the β phase in AZ series Mg alloys play two-side role; enhancing or inhibiting the corrosion depending on the size and amount of β phase. In the literature, the β phase inhibits the corrosion by barrier effect or vice versa promotes corrosion by microgalvanic coupling, which are attributed to the

differences in production methods and consequent β phase structure which is why some researchers have come to the contradictorily conclusions.

Keywords: AZ Series Mg Alloys, Intermetallic, Corrosion.

I. GİRİŞ

Saf Magnezyumun (Mg) sahip olduğu en önemli özelliği ağırlık olarak alüminyumdan %35 ve demirden %75 daha hafif olmasıdır. Özgül mukavemet değerlerinin yüksek olmasından dolayı AZ, AM, AS serisi Mg alaşımları otomotiv endüstrisinden elektronik ve uzay endüstrisi gibi birçok mühendislik alanında kullanım alanlarına sahip olmakla birlikte düşük toksik özelliği nedeniyle biyoyumlu ve biyo-bozunur bir metalik biyomalzeme olarak, ortopedik implant uygulamalarında plaka ve vida yapımında potansiyel implant malzemeler olarak kullanılması da son yıllarda ilgi çekmektedir [1-11].

Uygulama koşullarına bağlı olarak, Mg'un korozyon dayanımı mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi kadar önemli diğer bir faktördür. Korozyon tipik olarak birçok uygulamada, özellikle sulu çözeltilere maruz kalması beklenen ve ayrıca deniz atmosferi veya karayollarındaki tuz kaynaklı korozif ortam uygulamalarında, Mg'un kullanımını kısıtlar. Dolayısıyla, elektrokimyasal olarak oldukça aktif bir metal olmasından kaynaklanan zayıf korozyon özellikleri, Mg ve alaşımlarının herhangi bir koruma uygulanmadan kullanılmalarını sınırlandırmaktadır [12,13].

AZ serisi Mg alaşımının korozyon mekanizmalarını anlamaya yönelik literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [14-35]. Ancak, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışları üzerindeki görüşler halen çelişkilidir. Bazı araştırmacılar [14,15], AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon direncinin bileşimdeki Al miktarının % 8-9(ağ.) değerlerine ulaştığında farkedilebilir şekilde geliştiğini, bunun nedeninin de $Mg_{17}Al_{12}$ (β) intermetalik faz yapısının koruyucu bariyer etkisi yapmasından kaynaklandığını ileri sürmektedir. Diğer taraftan, bazı araştırmacılar [22,23,26,30], β fazının koruyucu bariyer etkisi yapmadığını tam tersi korozyon direncinde alaşım matrisi ile mikrogalvanik hücre gibi hareket ederek korozyonu hızlandırıcı etki yaptığını rapor etmişlerdir.

Yukarıda bahsedilen [16,17,19,20,22,23,30] AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışları ile ilgili araştırmalar sistematik olarak kapsamlı değerlendirilmemiştir. Oysa, alaşım elementi [18,21,25, 28-35], soğuma hızı [20,24,32] ve üretim yöntemlerinin [33] mikroyapıyı önemli ölçüde etkilediği ve dolayısıyla alaşımın korozyon davranışları üzerinde ciddi etkiler yaptığı bilinmektedir. Örneğin; AZ31 ve AZ61 alaşımları AZ91 alaşımı ile karşılaştırılmış [17,27] ve alaşımların üretim yöntemlerine bakılmaksızın içerdiği Al miktarı dikkate alınarak tartışılmıştır. Değerlendirilen araştırmalarda [17,27], AZ91 alaşımı biyet formunda ve AZ31 alaşımı haddelenmiş plaka formundadır.

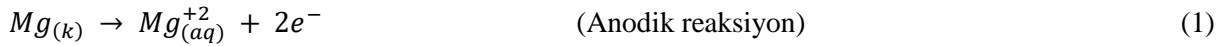
Bu derleme çalışmasında, literatür verileri ile daha önceki ve devam eden çalışmalarımız karşılaştırılmış, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyonu üzerine mikro alaşımlama elementleri ve katılma hızı gibi üretim farklılıklarının β fazı yapısına olan etkileri irdelenmiştir. Aynı zamanda alaşımların korozyon özellikleri, β fazı yapısı ve yüzeyde oluşan oksit filmi- β fazı ilişkisinde değerlendirilmiştir.

II. Mg ALAŞIMLARINDA MEYDANA GELEN KOROZYON TÜRLERİ

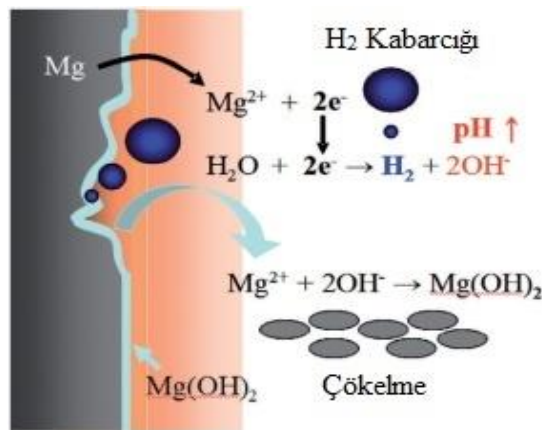
Magnezyum doğal yapısıyla pasif bir metaldir. Ancak bulunduğu ortama göre Mg'un korozyonu daima sorun olmaktadır. Mg alaşımlarında meydana gelen korozyonun çoğu klorür (Cl⁻) iyonları içeren çözeltilerde yani %3.5 NaCl çözeltilerinde çalışılmaktadır. Bu çözeltilerin kullanılmasının nedeni, günlük hayatımızda kullandığımız ekipmanların, araçların ve makinelerin bulunduğu ortamların deniz gibi tuzlu suların yakınında olması veya otomobil gibi vasıta araçlarının kullanıldığı yollardaki tuzluluk oranının bu değere sahip olmasıdır [36,37].

Son yıllarda yapılan derleme makalelerinde Mg ve alaşımlarının korozyonu ve korozyon mekanizması ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir [38-45]. Bu çalışmalara göre genel olarak Mg ve alaşımlarının zayıf korozyon direnci, yüzeyde oluşan oksit filmlerinin tamamen koruyucu olmaması, özellikle Fe, Ni ve Cu gibi safsızlıklar veya Mg₁₇Al₁₂[37,44-48], AlMn [47], Mg₁₂Nd [48], gibi benzer ikincil fazlardan kaynaklanan galvanik veya bimetalik korozyonun olmasına dayandırılmaktadır.

Mg'un elektrokimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Mg'un korozyonu Şekil 1'de şematik olarak görülmektedir. Mg, su ile reaksiyona girerek çözünür (1) ve metalde yükseltgenme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan elektronlar e⁻, (1) suyun indirgenmesine karşılık gelen katodik reaksiyon ile tüketilir (2). Reaksiyon sırasında H₂ açığa çıkması ve OH⁻ gruplarının oluşması sonucu ortamın pH'ı arttır (2). Reaksiyon sonucu, Mg²⁺ iyonları OH⁻ iyonları ile reaksiyona girerek, metal yüzeyine fiziksel olarak bağlanabilen suda düşük çözünürlüğe sahip Burisit ya da Magnezya sütü olarak adlandırılan Mg(OH)₂ (3) çöker [50].



Şekil 1. Mg çözünmesinin şematik gösterimi [50].

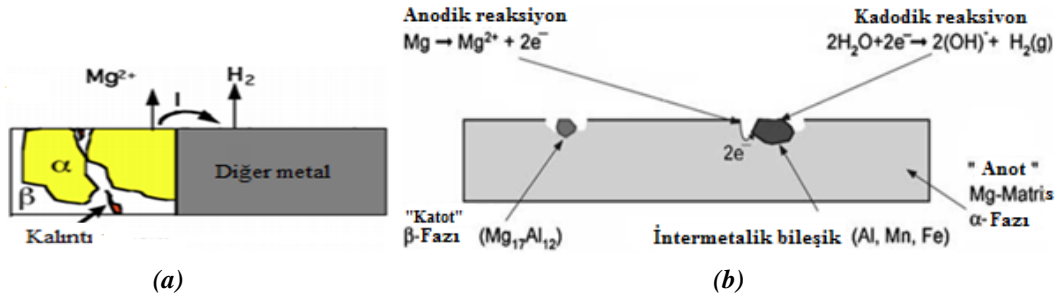
Magnezyum ve alaşımlarında, atmosferdeki kirlilik etkisi veya ortamdaki tuzların varlığı nedeniyle çeşitli korozyon türleri görülmektedir.

A.GALVANİK KOROZYON

Mg'un doğal aktivitesi nedeniyle galvanik korozyon daima sorun olmaktadır. Mg, çelikler, paslanmaz çelikler, Al alaşımları, Ti alaşımları ve Cu alaşımları gibi tipik yapı malzemelerine bağlandığında korozyona uğrar. Bu, Mg'nin beraber kullanıldığı diğer alaşım elementleri ile farklı korozyon potansiyellerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bazı mühendislik malzemelerinin korozyon potansiyelleri (E_{kor}), Tablo 1'de verilmiştir. Mg diğer alaşım elementlerine göre daha aktif değere sahiptir ve bunun sonucunda Mg galvanik çiftte anot olarak davranır. Mg alaşımlarında, meydana geldiği yere göre makro ve mikro galvanik korozyon olmak üzere iki tür galvanik korozyon gözlenebilir. Şekil 2 a'da makro, b'de mikro galvanik korozyon gösterilmiştir [37,45].

Tablo 1. Bazı metaller ve alaşımlar için% 3-6 NaCl çözeltilerinde korozyon potansiyelleri [37].

Metal	V_{SCE} (V)
Mg	-1.75
Mg-alaşımları	-1.67
Zn	-1.05
Al (%99.99)	-0.85
Dökme demir	-0.73
Paslanmaz çelik, aktif	-0.43
Cu	-0.22
Ni	-0.14

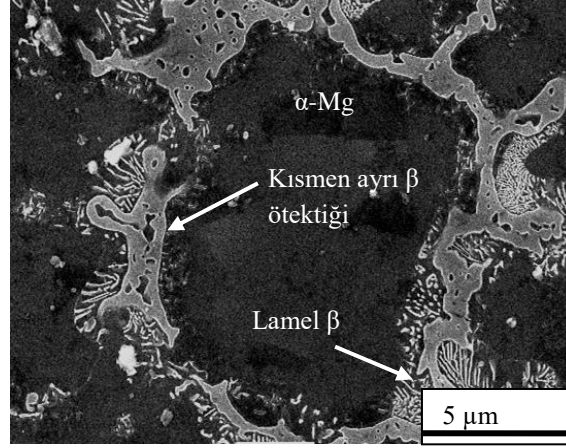


Şekil 2. Mg-Al alaşımlarının bazı fazları arasında tipik galvanik korozyonun şematik gösterimi (a) makro ve (b) mikro galvanik korozyon [37,45].

Xiao ve ark. [51], 2XXX alüminyum alaşımı ile birleştirilmiş AZ91D magnezyum alaşımının galvanik korozyonunu tuz püskürtme testi uygulayarak incelemiştir. AZ91D Mg alaşımının korozyonuna bağlı kuvvetli alkali ortam oluşması nedeniyle 2XXX alüminyum alaşımının bu ortamdaki kararsızlığı hızlı bir şekilde korozyona uğramasına neden olmaktadır. Korozyon ürünleri ile yüzeyin sürekli kaplanması sebebiyle, 2XXX alaşımı ve AZ91D alaşımı arasındaki potansiyel farkının belirgin şekilde artması galvanik korozyonun artmasına neden olmaktadır. Sonuçlar, AZ91D magnezyum alaşımının korozyonu üzerindeki galvanik etkinin, anodik ve katodik malzemeler arasındaki potansiyel farkla yakından ilişkili olduğunu göstermiştir.

İncelemeler [37,41,45,52-55], Mg alaşımlarının zayıf korozyon direncinin, korozyon ürünlerinin metal yüzeyini yeterince koruyamamasından ve lokal katotlar olarak işlev gören ikincil fazların varlığı ve

böylece korozyonun lokal mikro-galvanik hızlanmasına neden olduğunu göstermiştir. Örneğin, yüksek Al içeriğine sahip AZ91 gibi alaşımda tane sınırları boyunca kayda değer miktarda β (Şekil 3) fazı vardır (β fazı, AZ serisi Mg alaşımlarında β fazının korozyon ile olan ilişkisi başlığı altında açıklanmıştır).



Şekil 3. AZ91 Mg alaşımının mikro yapısı [25].

Mg ve bazı ikincil fazların korozyon potansiyel değerleri Tablo 2’de verilmiştir [48]. Mg, tüm ikincil fazlardan daha aktiftir ve sonuç olarak Mg matrisi anottur ve tercihen galvanik bir çiftte korozyona uğrar. Katot/anot yüzey alanı oranı pratikte büyük önem taşır. Galvanik korozyonun temel prensibinden de bilindiği gibi, galvanik bir hücrede, büyük katoda (intermetalikler) karşın küçük anot(α - Mg) bulunması anodik metalin daha fazla korozyona uğramasına neden olur [33].

Tablo 2. Mg ve Mg ikincil Mg fazlarının korozyon potansiyeli değerleri (ASTM D1384) [48].

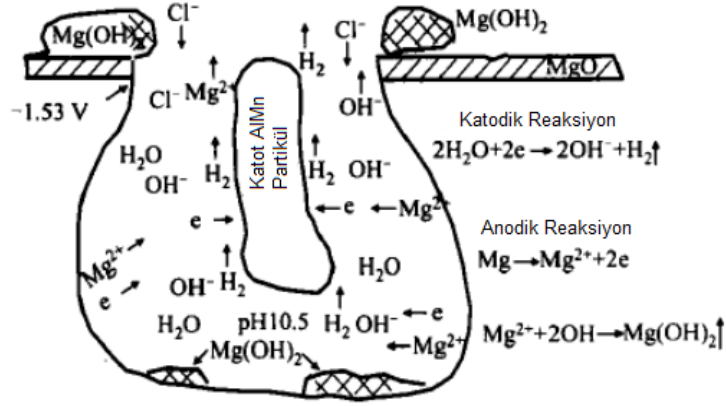
Metal	V_{SCE} (V)
Mg	-1.55
α 3Al	-1.49
α 5Al	-1.45
α 9Al	-1.40
α 5Al10.5Zn	-1.43
(β) $Mg_{17}Al_{12}$	-1.31
β -1Zn	-1.24
MnAl	-1.28

Mg alaşımları, diğer metallerle birleştğinde galvanik korozyon kaçınılmazdır. Dolayısıyla, uygun malzeme seçimi, doğru tasarım ve kaplamaların ve yalıtım malzemelerinin seçici kullanımı ile galvanik korozyon riski önemli ölçüde azaltılabilir.

B.ÇUKURCUK KOROZYONU

Mg pasif bir metaldir ve oksitleyici olmayan ortamda Cl^- iyonlarının varlığında Mg çukurcuk korozyonuna duyarlıdır [37]. Şekil 4’de Mg yüzeyinde çukur büyümesinin elektrokimyasal

mekanizması görülmektedir. İlk olarak, atmosfer ortamında Mg yüzeyinde pasifliği sağlayan MgO oksit film tabakası oluşur. Mg, NaCl sulu çözeltisine daldırıldığında pasif tabakadaki Cl⁻ iyonları film tabakasını zayıflatır ve oksit filminin kırılması sonucu çözünmeye başlar (Eşitlik 1) ve Mg(OH)₂ oluşumu ve H₂ açığa çıkar (Eşitlik2,3). Çukur içerisinde çok hızlı bir şekilde korozyon oluşurken yakın bölgelerde de oksijen indirgenmesi meydana gelir. Sonunda, korozyon ilerlemesi bir yarı-küresel korozyon çukuru oluşturarak pH artışına neden olur ve Mg(OH)₂ çukurların tabanlarında ve alaşımın yüzeylerinde çökerir.



Şekil 4. Mg alaşımının çukurcuk korozyon oluşum düzeni [38].

Genellikle, korozyon çukurları pasifliğin bozulması ile sonuçlanan Mg₁₇Al₁₂, AlMn gibi ikincil faz partiküllerine bitişik kısımlarda başlar [37,47]. Bunu, ikincil faz partiküllerinin AlMn, AlMnFe, Mg₁₇Al₁₂, Mg₂Cu tipindeki katot ve etrafındaki Mg matrisinin anot olduğu bir elektrolitik hücrenin oluşumu takip eder. Örneğin, magnezyum/alüminyum alaşımlarının %3.5 NaCl içindeki korozyon davranışlarının incelendiği bir çalışmada [47], korozyonun β fazı ile MnAl partiküllerinin çevresinde meydana geldiği rapor edilmiştir.

C.TANELER ARASI KOROZYON

Taneler arası korozyonda, tane sınırlarının amorf yapıda olması nedeniyle tane sınırlarının potansiyel farkı, tane içine göre daha büyük olmaktadır. Bunun sonucunda daha soy yapıda olan tane içi korunurken tane sınırı korozyona uğramaktadır.

Taneler arası korozyonun tane sınırlarında meydana gelmesinin nedeni, ikincil fazın o bölgelerde çökmesinden kaynaklanmaktadır. Tane sınırları daima çökelmelerin ve segregasyonların olduğu kısımlardır. Bu nedenle intermetalik faz içeren alaşımlar ya da bileşikler taneler arası korozyona yüksek duyarlılık göstermektedirler. Mg alaşımlarının taneler arası korozyonu olup olmadığı tartışılmaktadır. Maker ve ark. [44], Mg alaşımlarında tane sınırlarındaki fazların tanelere göre katodik olması nedeniyle gerçek anlamda taneler arası korozyon oluşmadığı konusunda ısrar etmişlerdir. Ancak başka çalışma [56], Mg alaşımlarında taneler arası korozyonun meydana gelebileceğini göstermektedir. Korozyon, tane sınırına bitişik alanda yoğunlaşma eğilimindedir [37,47].Valente [56], %3.5 NaCl çözeltisinde WE43 alaşımının tane sınırlarında tercihli etkileşimlerin sonucu taneler arası korozyonun meydana geldiğini rapor etmiştir. Yapay yaşlandırılmış AZ80 Mg alaşımında, %3.5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırma sonucunda taneler arası korozyonun meydana geldiği Zeng ve ark.[57] tarafından yapılan çalışmada rapor edilmiştir. Yaşlanma sonucunda matristeki ortalama Al miktarı azalmaktadır. Yaşlandırılmış AZ80 alaşımının matrisindeki düşük alüminyum konsantrasyonu,

yüzeyde daha az koruyucu bir oksit filmi oluşmasına neden olur. Bu nedenle, yaşlandırılmış AZ80 alaşımında meydana gelen korozyon atağı matriste β fazının yanında kolayca başlar. Al miktarının α matrisinde azalmasıyla birlikte korozyon hızının arttırılabileceği rapor edilmiştir [57].

D. GERİLİMLİ KOROZYON

Gerilimli korozyon çatlaması (SCC), mühendislik alet, ekipman vb. malzemelerde son derece tehlikeli bir korozyon hasar türüdür. Mg alaşımlarında SCC nemli ortamlarda, sularda, Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- ve SO_4^{2-} iyonlarının bulunduğu çözeltilerde meydana gelir. Kromik asit ve florik asit gibi mineral asitleri Mg için kuvvetli korozif ortamlar olmasına karşın Mg alaşımları florür içeren çözeltilerde SCC'ye karşı dayanıklıdır [37,58].

Gerilmeli korozyon çatlağı genellikle iki mekanizmadan birisiyle ifade edilir; çatlak ucunda anodik çözünme ile sürekli çatlak yayılması veya çatlak ucunda bir dizi mekanik kırılma ile süresiz çatlak yayılımı sonucu gevrek kırılma [52,54]. Çözünme ve gevrek kırılma için iki tip model vardır. Birincisi, tercihli saldırı modeli, (film kırılma, tünel sistemi teorisi vb); ikincisi ayrılma süreçleri ve hidrojen gevrekleşme (HE) teorisini içerir [52,54].

Mg alaşımlarında numunelerin kırılma morfolojisi temelinde taneler arası ve tane içi olmak üzere iki çeşit SCC vardır. Mg alaşımlarında gerilimli korozyon çatlamasının en yaygın olanı tane içi gerilimli korozyon çatlamasıdır [38]. Çoğu Mg alaşımları hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısına sahiptirler ve daha az kayma sistemleri nedeniyle gevrek kırılmaya yatkındırlar.

Song ve ark.[46] tarafından yapılan incelemede AZ31 alaşımının, 0.01 ve 0.1 mol/L NaCl çözeltilisi içerisinde gerilmeli korozyona duyarlı olduğu görülmüştür. Çalışma, anodik çözünme sonucu yüzey kusurları oluştuğu ve bu kusurların hidrojenin malzeme içerisine yayılmasını ve birikmesini bunun da SCC'yi tetiklediğini savunmaktadır. Böylece hidrojen, Mg alaşımlarının bağ kuvvetini azaltabilir, dolayısıyla hidrojen gevrekleşmesiyle sonuçlanabilir. Ancak, SCC çatlak büyümesi için hidrojen gevrekliği her zaman temel mekanizma olmayabilir [38].

Winzer ve ark.[59] tarafından yapılan çalışmada, alaşımdaki küçük bir değişimin SCC davranışında önemli farklılıklar ile sonuçlanabileceği rapor edilmiştir. AZ31 ve AZ91'in SCC çatlak yayılma hızının, AM30'dan daha yüksek olması Zn ve ikinci faz partiküllerinin etkisine dayandırılmaktadır.

Sonuç olarak, Mg alaşımlarında tane içi SCC herhangi türdeki çökeltilerle ilgili değildir. Taneler arası SCC ise, katodik β 'nın tane sınırlarında çökeltiler oluşturduğunda meydana gelen matris ile galvanik korozyon meydana getirmesi ile ilgilidir [38].

E. KOROZYONLU YORULMA

Korozyonlu yorulma, malzeme için korozif ortam hareketliliği ve periyodik olarak meydana gelen yüklerin, birlikte malzemede neden olduğu ve çatlaklar şeklinde kendini gösteren bir hasar çeşitidir. Çoğu parçalar uzun süreli aktif ortamlarda periyodik yükler maruz bırakılmaktadır. Pürüzlülük, yüzey kusurları, artık basınç gerilmeleri ve çevre şartları da bu etkenlerdendir. Yorulma hatalarının çoğu malzemelerin yorulma ömürleri ile ilgili olarak ortaya çıkmaktadır ve malzemelerin buldukları ortama göre ömürleri değişmektedir.

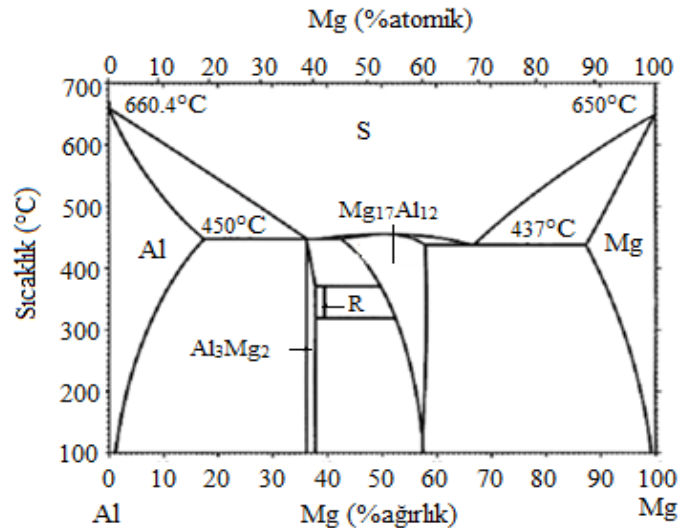
Birçok deneysel sonuçlar, musluk suyu veya damıtılmış sulara bile Mg alaşımlarının yorulma dayanımında veya yorulma ömründe önemli azalmalar olduğunu göstermiştir [60]. Örneğin, AZ91E-T6 Mg alaşımlarının yorulmalı korozyon direnci, %3.5 NaCl çözeltisinde havadakilere göre önemli ölçüde azalmıştır [61]. Korozif bir ortamda ekstrüde Mg alaşımlarının yorulma ömrü, döküm Mg alaşımları ile karşılaştırıldığında, daha belirgin bir şekilde kısalmıştır [62]. Eliezer ve ark. [63], NaCl bazlı solüsyonlarda ve 0.1 N Na₂B₄O₇-tampon çözeltisinde, döküm ve ekstrüde Mg-Al-Mn, Mg Al-Zn ve Mg-Zn-Zr alaşımlarının korozyonlu yorulma davranışlarını araştırmışlardır. Sonuçlar, tüm alaşımların yorulma ömrünün NaCl içeren çözeltilere kıyasla havada daha uzun olduğunu göstermiştir.

III. AZ SERİSİ Mg ALAŞIMLARINDA β FAZININ KOROZYON İLE OLAN İLİŞKİSİ

Alaşım elementleri ve katılma hızı metallerde ikincil fazları ve morfolojilerini etkileyen ana faktörlerdir. AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışlarındatemel faktör ise ikincil faz olan β fazı ve morfolojisidir. Dolayısıyla, β fazını doğrudan etkileyen Al oranı, mikro alaşım elementleri ve oranları ile katılma hızı gibi parametreler korozyon mekanizmalarının irdelenmesinde birlikte dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca, alaşımların korozyon özelliklerinde yüzeyde oluşan oksit filmininyapısıda dikkate alınması gereken diğer bir faktördür.

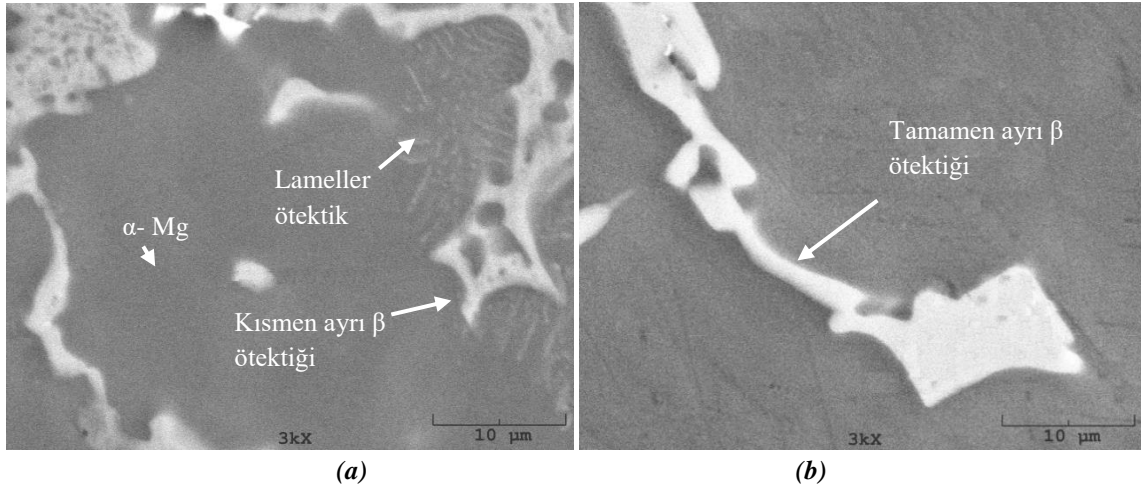
A. β FAZI

Ötektik β fazı, Mg-Al faz diyagramına (Şekil 5) göre, Al içeriğinin %13'ün üzerine çıktığı durumlarda meydana geldiği görülmektedir. Ancak, döküm sırasında dengesiz katılma şartlarında%2'ye kadar dahi Al içerdiğinde ötektik β fazı oluşabilmektedir [26]. β fazının morfolojisi temelde alaşımdaki Al miktarı [16,17,25,31,65,66], ergimiş metalin katılma hızı [24,32] ve alaşım elementi ilavesi ile bağlantılıdır [18,21,28-35,65,66].



Şekil 5. Mg-Al denge diyagramı [64].

Mg alaşımlarında farklı β fazı morfolojisi Al miktarı, mikro alaşımlama veya katılaşma şartlarına bağlı olarak; tamamen ayrı, kısmen ayrı veya lameller ötektik morfoloji şeklinde oluşabilmektedir [21,25]. Şekil 6'da AZ91 ve Ti ile mikro alaşımlandırılmış (AZ91+0.5Ti) AZ91 Mg alaşımlarının mikroyapıları verilmiştir. Küçük miktarda Zn ilavesi ile Al-Mg alaşımında ötektik morfolojisinin oluşma olasılığı mümkün olabilmektedir. Katılaşma sırasında Zn'nun yüksek segregasyon eğiliminden ve katılaşmanın ilk evrelerinde katı-sıvı ara yüzeyi önündeki yapısal alt soğumadan dolayı, birincil dentritlerin büyümesindeki artış dentritler arası mesafeyi azaltır ve buna bağlı tamamen ayrı β ötektiğinin oluşumuna yardımcı olur [67,68]. Lameller ötektik tamamen ayrı β -ötektiği ile yan yana olacak şekilde aşırı doymuş α -Mg katı çözeltilisinde oluşur. Genellikle kısmen ayrı β morfoloji yavaş katılaşma ve yüksek Al içeriğinde oluşmasına rağmen, tamamen ayrı β morfoloji basınçlı döküm veya düşük Al içeriğinde oluşmaktadır.



Şekil 6. (a) AZ91 ve (b) AZ91+0.5Ti içeren Mg alaşımlarının ikincil fazlarının morfolojisi [21].

Yüksek Al içeriğine sahip AZ91 alaşımlarında β fazı, matris yapısına göre katodik davrandığından (Tablo2) Mg-Al alaşımlarının korozyon direncini etkilemektedir. Bu nedenle, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon özelliklerinde içerisindeki β fazı belirgin bir etkiye sahip olmaktadır.

B. Al İÇERİĞİ- β FAZI İLİŞKİSİ

AZ serisi Mg alaşımında bulunan β fazının korozyon mekanizmalarını anlamaya yönelik literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [14-17,19,22,23,25,26,64]. Ancak, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışları üzerinde tartışmalı görüşler ileri sürülmüştür. Bazı araştırmacılar [14,15], AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon direnci alaşımdaki Al miktarının %8-9 değerlerine ulaştığında farkedilebilir şekilde geliştirdiğini, bunun nedeninin de β faz yapısının koruyucu bariyer etkisi yapmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Diğer taraftan bazı araştırmacılar [22,23,26,30], β fazının koruyucu bariyer etkisi yapmadığını alaşım matrisi ile mikro-galvanik hücre gibi hareket ettiğini ve korozyonu arttırdığını savunmaktadırlar. Bazı kaynaklarda [16,17,19], %9 Al içeren AZ91 alaşımlarının korozyon direncinin, AZ21 ve AZ31 magnezyum alaşımlarından daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Pardo ve ark. [17], AZ31, AZ80 ve AZ91D alaşımları ile Al'nin etkileri üzerine yapmış olduğu çalışmada β fazının bariyer etkisinin Al miktarı ile arttığını AZ91 alaşımında en fazla olduğu sonucuna varmıştır. Wang ve ark.[27], çalışmasında AZ61 alaşımı ile AZ31 alaşımı karşılaştırıldığında AZ61 alaşımının daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu gözlemlemiştir. Araştırmacılar [16,17,19,27], AZ91 Mg alaşımlarının daha düşük korozyon hızına sahip olmasını iki anahtar faktöre dayandırmışlardır; bunlar

matriste Al'nin zenginleşmesi ve korozyon sırasında koruyucu bariyer gibi hareket eden β fazlarının varlığıdır. Yukardaki araştırmacılar [16,17,19,27] farklı olarak, bazı araştırmacılar [22,23,26,30] β fazlarının korozyon sırasında koruyucu bariyer gibi hareket etmediğini aksine, alaşım matrisi ile mikro-galvanik hücre oluşturduğunu dolayısıyla korozyonu teşvik ettiğini belirtmektedirler. Galvanik korozyonun yoğunluğunun AZ91 alaşımlarında, AZ21 ve AZ31 alaşımlarına kıyasla oldukça fazla görüleceğini ve bunun nedeninin yapıdaki, mikro-galvanik hücre gibi hareket eden β fazlarından kaynaklandığını savunmaktadır [22,23,26,30].

Yukarıda bahsedilen [17,19,22,23,27] AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışları ile ilgili araştırmalar sistematik olarak kapsamlı değerlendirilmediği görülmüştür. Şöyle ki; alaşım elementi, soğuma hızı gibi üretim yöntemleri mikroyapıyı önemli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla, bu parametrelerin alaşımın korozyon davranışlarına ciddi etkiler yapacağı beklenmelidir. Örneğin; AZ31 ve AZ61 alaşımları AZ91 alaşımı ile karşılaştırılmıştır [17,27] ve alaşımların üretim yöntemlerine bakılmaksızın sadece içerdiği Al miktarı dikkate alınarak tartışılmıştır. Değerlendirilen araştırmalarda [17,27], AZ91 alaşımı biyet formunda ve AZ31 alaşımı haddelenmiş plaka formundadır ve mikroyapılarının farklı olması kaçınılmazdır.

Yukarıdaki söz konusu parametrelerin etkisi ile ilgili Candan ve Candan [25] tarafından, AZ21, AZ41, AZ61 ve AZ91 Mg alaşımlarının korozyon davranışları üzerine yapılan sistematik karşılaştırma çalışmalarında (benzer soğuma hızı ve safsızlıkta) Al miktarının artmasıyla alaşımda bulunan küresel şekilli β fazının, daha kaba lamelli ya da kısmen ayrılmış β ötektik yapısına dönüştüğü gözlenmiştir. Sonuçlar; Al ilavesinin %4 (AZ41) üzerindeki çalışmalarda korozyon direncinin daha zayıf olduğunu göstermiştir. Alaşımların korozyon direncindeki azalma, β fazlarının morfolojisi ve miktarı ile alaşım yüzeyindeki oksit filminin devamlılığının kaba β fazları tarafından kesintiye uğramasına dayandırılmıştır. Dolayısıyla bu sonuçlar, β 'nin bariyer etkisinden çok mikro-galvanik korozyona neden olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan, β 'nin bariyer etkisi yapması β fazı ağ yapısının boyutu ile de ilgili olabilir. Bu duruma aşağıdaki bölümlerde değinilecektir.

C.MİKRO ALAŞIMLAMA

AZ serisi Mg alaşımları, Y, Ce, Sb, Bi, Si, Ca, Ho, Sr, Sc, Pb ve Ti ile mikro alaşımlandırılarak korozyon özellikleri geliştirilebilmektedir [5,18,21,24,28,29,32,34,35,65,69-92].

Zhang ve ark. [72] %0.8 Y ilavesinin, tane inceltici özelliği nedeniyle korozyon direncinin geliştirilmesinde önemli bir etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir. AZ serisi alaşımlara Y elementi ilavesi Al_2Y fazını oluşturmaktadır. Aynı zamanda tane inceltici özelliği ile β fazının miktarını azaltması yanında matris içerisinde daha homojen dağılımlı β oluşumunu teşvik etmektedir. Bunun sonucu olarak AZ91 alaşımlarının korozyon dayanımlarında %0.8'e kadar Y ilavesi pozitif etki yapmaktadır. Buna karşılık, yüksek miktarda Y içeren (%2Y), AZ91E alaşımının korozyon miktarında artış olmaktadır [73].

Witte ve ark. [5], Mg alaşımlarının in vivokorozyon davranışlarını araştırmak için Al, Zn (AZ31 ve AZ91) ve nadir toprak elementleri (La, Y, Nd, Ce, Dy) içeren WE43 ve LAE442 Mg alaşımlarını karşılaştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda, LAE442 alaşımında korozyonun en yavaş gerçekleştiği, AZ31, AZ91 ve WE43 alaşımlarının ise benzer hızlarda çözüldüğü belirtilmiştir.

AZ91 alaşımlarının korozyon dayanımlarının geliştirilmesi için yapılan çalışmalarda [70,90,91], Ce ilavesinin etkisi araştırılmıştır. AZ91D alaşımına Ce ilavesi, korozyon bariyeri olarak işlev gören daha

bağlantılı β fazı oluşturduğunu [90] bir başka çalışmada ise [91] AZ91 alaşımında Ce'nun tane boyutunu azaltabildiğini böylece korozyon performansını artırdığını bildirmişlerdir. Bazı araştırmacılar [86] Ce'nin yüzey filmine katkıda bulunduğunu ve $Mg(OH)_2$ stabilize ettiğini öne sürmektedir. Bununla birlikte Sühholz [87], XPS analizi ile, RE elementlerinin Mg-Al alaşımlarının yüzey oksitine katkısı olmadığını rapor etmiştir.

AZ91 Mg alaşımına Sb veya Bi ilavesi, Mg_3Sb_2 veya Mg_3Bi_2 fazlarının oluşumuna neden olmaktadır [75]. Dolayısıyla, matrise göre katot olan bu fazlar alaşımının korozyon direncini düşürmektedir [75]. Alaşıma Sb ve Bi'nin birlikte ilavesi ise alaşımın korozyon direncinde önemli bir azalmaya neden olduğu rapor edilmiştir [75]. Mg-Al alaşımlarına Bi'nin ilavesi, Bi konsantrasyonları çözünürlük sınırının altında olsa bile iğne şekilli Mg_3Bi_2 fazı oluşmasına ve β fazını inceltici etkiye neden olmaktadır [88]. AZ91 alaşıma Bi ilavesinin etkisi üzerine yapılan başka bir çalışmada [73], Mg_3Bi_2 'nin yapıdaki varlığının alaşımın korozyon potansiyelini arttırdığını ve diğer bir çalışmada ise [89] hem anodik hem de katodik reaksiyon hızlarında bir artış meydana geldiğini göstermiştir.

Srinivasan ve ark. [69] tarafından yapılan bir çalışmada ise, AZ91 Mg alaşımının korozyon davranışı üzerine Si ve Sb'nin birlikte ilavesi korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. Bunun nedenini, ince çokgen şekilli Mg_2Si fazlarının oluşumuna ve Çin yazısı formuna göre korozyonu engellemede daha etkili olmasına dayandırmıştır.

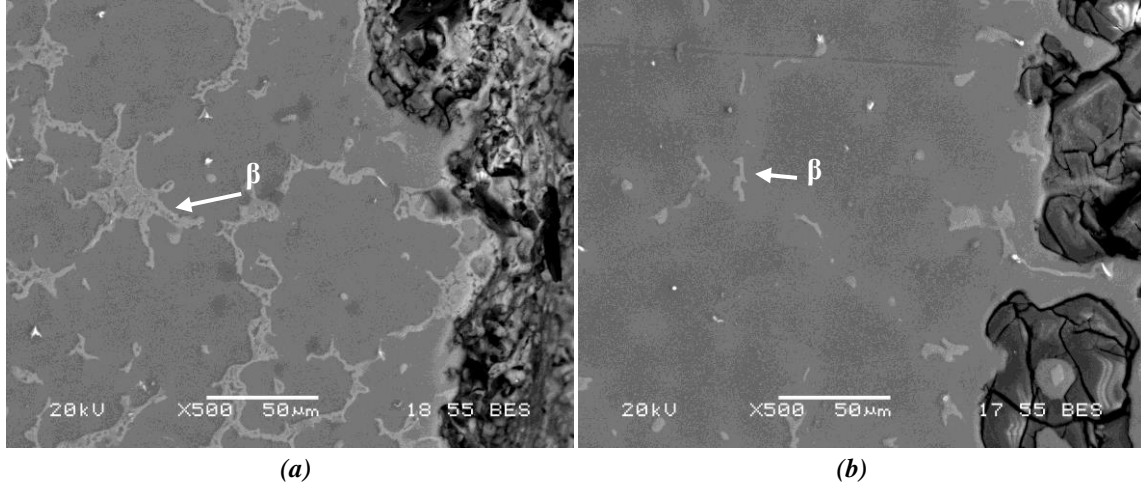
AZ91 Mg alaşımına Ca ilavesinin, korozyona karşı etkili bir bariyer olarak hareket eden [74,76] ağ biçimindeki Al_2Ca fazı nedeniyle alaşımın korozyon direncini arttırdığı rapor edilmiştir. Wu ve ark. [34] yaptığı çalışmada; AZ91'in korozyon davranışları, mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine Ca ve RE elementlerinin etkisini incelemişlerdir. Ca ilavesi, RE ilavesiyle kıyaslandığında, korozyon direncini arttırmıştır. %1 Ca ilave edilen AZ91 alaşımının korozyon direncinin artması Al_2Ca fazı oluşumuna dayandırılmıştır. Bu çalışmalar birbirini desteklemekle birlikte, genel olarak, Ca ilaveleri çözünürlük sınırına (%1.35) yakın veya daha fazla ilave edildiğinde Mg_2Ca oluşumunu nedeniyle Mg'un korozyonunun hızlanmasına neden olmaktadır [92-94].

Ho'nun Mg-9Al alaşımlarına etkisi üzerine yapılan bir çalışmada [35], alaşımın korozyon direncinin geliştiği rapor edilmiştir. Ho ile ilgili bugüne kadar yapılan sınırlı araştırmalar [35], Mg-Al alaşımına (AZ91D) %0.24 ve %0.44 oranında Ho ilavesinin, Al ile Ho-içeren intermetalik fazların oluşumu nedeniyle β fazını azaltarak korozyon oranını azaltabileceğini öne sürmüştür.

Sr elementi, Mg-Al-Zn sistemlerinde çözünebilirlik sınırının üzerinde (>%0.1 ağ.) ilave edildiğinde tane boyut formunu ve ikili ötektik Al_4Sr , $Mg_{17}Sr_2$ ve Mg_2Sr yapılarını arttırdığı rapor edilmiştir [94]. Bu partiküller β fazı oranını düşürmekte ve dağılımını homojenleştirmektedir [81]. Nam ve ark. [96] Sr'un AZ91 alaşımlarının anodik hareketliliği geciktirerek alaşımın korozyon direncini arttırdığını rapor etmişlerdir.

Alaşım elementleri arasında Sc'un Mg alaşımlarının korozyon davranışları üzerine olan etkileri çok az araştırılmasına rağmen, yapılan bir çalışmada [79], AZ91 alaşımlarında Sc ilavesinin, β fazının oluşumunu baskılayan Al_3Sc fazlarının oluşması ile mikroyapının rafine edildiği rapor edilmiştir. AZ91E ile %0.1 Sc içeren AZ91E alaşımları arasında yapılan karşılaştırmada [73], Sc ilave edilmiş alaşımlarda korozyon hızında düşüş meydana geldiği rapor edilmiştir. Buna karşılık yüksek miktarda Sc içeren alaşımlarda etkili sonuçlar elde edilememiştir.

Literatürde Pb'nin, AZ serisi alaşımlarının mikroyapısını değiştirdiğini ve daha homojen bir β fazı dağılımına neden olduğu rapor edilmektedir [18,97]. Pb (% 0.2 - 1.0) içeren AZ91 Mg alaşımlarının mekanik ve korozyon davranışları ile ilgili önceki çalışmalarımızda [18], eser miktarda Pb ilavesiyle alaşımların korozyon dayanımları kayda değer şekilde artmıştır. Sonuçlar, Pb ilavesinin β fazının oluşumunu baskıladığı (Şekil 7) ve bunun da AZ91 alaşımında daha iyi korozyon direncine ve mekanik özelliklere yol açtığını göstermiştir [18].



Şekil 7. Korozyon sonrası (a) AZ91 ve (b) %0.5Pb AZ91 Mg alaşımlarının kesit SEM görüntüleri (Koyu bölgeler korozyon ürünlerini göstermektedir) [18].

Kuşdemir [98] tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, Sn, Si, Zr ve Ti (%0.2-0.5) ile mikro alaşımlandırılmış AZ91 alaşımlarının korozyon davranışları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, en yüksek korozyon dayanımının Ti içeren alaşımda olduğunu göstermiştir. AZ91 alaşımına Ti (%0.2-0.5) ilavesi ile ilgili yaptığımız başka çalışmalarımızda [21,24], %0.5 Ti içeren alaşımların korozyon performansının ciddi şekilde iyileştiği gözlenmiştir. Ti'nin bu etkisi; (1) β fazının morfolojisinde ve dağılımındaki değişikliklere (β fazı Ti ilavesi ile parçalı ayrılmış ötektikten tam ayrılmış ötektiğe dönüşmüştür (Şekil 7) ve (2) α fazındaki katı çözeltilisindeki Al artışına dayandırılmıştır. Ağırlıkça %0.1, 0.3 ve 0.5 oranlarında Ti ve Cr içeren AZ91 magnezyum alaşımlarının korozyon dayanımları ilgili yapılan başka bir çalışmada [99] korozyon dayanımının artan Ti ve Cr ilavesi ile arttığı rapor edilmiştir. AZ91 Mg alaşımlarının korozyon özellikleri üzerine Ti'nun etkisi üzerine Ai ve Quan [82] tarafından yapılan çalışmalarda da %0.1-0.5 Ti ilavesi döküm malzemenin korozyon özelliklerinin iyileştirdiğini göstermiştir.

AZ31, AZ61 ve AZ91 Mg alaşımına eser miktarda Ti mikro alaşımlamanın mikroyapı ve korozyon davranışına etkisi, başka bir araştırma grubu [65,84,85] tarafından da çalışılmıştır. Choi ve Kim [85] tarafından yapılan ilk çalışmada AZ61 Mg alaşımlarında Ti ilavesinin (%0.01-0.02) mikroyapı ve korozyon özellikleri üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar, Ti ilavesinin morfolojiyi ve tane boyutunu değiştirdiği göstermiştir. %0.01 Ti alaşımlandırma korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı, ancak %0.02 Ti ilavesi korozyon direncini azalttığı ve Ti ilavesinin sistematik bir etkisinin olmadığını idda etmişlerdir. Choi ve Kim [84] tarafından yapılan bir başka çalışmada, AZ31 Mg alaşımlarına eser miktarlarda Ti ilavesinin (%0.007) malzemenin korozyon davranışı üzerindeki etkiler araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, Ti içeren numunenin korozyon direncinin daha iyi olduğunu göstermiştir. Yine Choi ve Kim [65] tarafından yapılan bir çalışmada, içerisinde eser miktarda Ti

bulunan (%0.006) numunelerde, AZ91'in korozyon davranışlarının geliştirilmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlarında Ti ilavesinin AZ91 içersinde β fazının tane yapısını incelttiği ve Ti içeren AZ91 numunelerinin, Ti içermeyen numunelere göre korozyon direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür. AZ31+Ti ile AZ91+Ti alaşımları karşılaştırıldığında AZ91+Ti'in biraz daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu rapor edilmiştir [65]. Bu grup tarafından yapılan araştırma sonuçları, Ti içeren AZ31, AZ61 ve AZ91 alaşımların korozyon dayanımlarının Ti içermeyen alaşımlara oranla çok daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, daha önceki çalışmalarımızı [21,24] desteklemektedir.

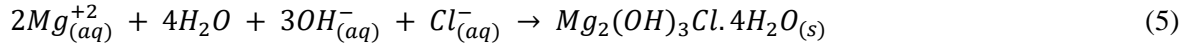
Yukarıdaki mikroalaşımlama araştırmaları, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışlarını geliştirmenin mikro alaşımlama ile β fazının modifikasyonu ve buna bağlı korozyon direncinde iyileşmeler elde edilebileceğini ortaya koymaktadır.

D. OKSİT FİLMİ

Mg, oda sıcaklığında ve kuru atmosferde hızlı reaksiyona girerek Mg oksit (MgO) oluşur (4) ve bu ortamlarda MgO filminden dolayı iyi korozyon direnci gösterir.



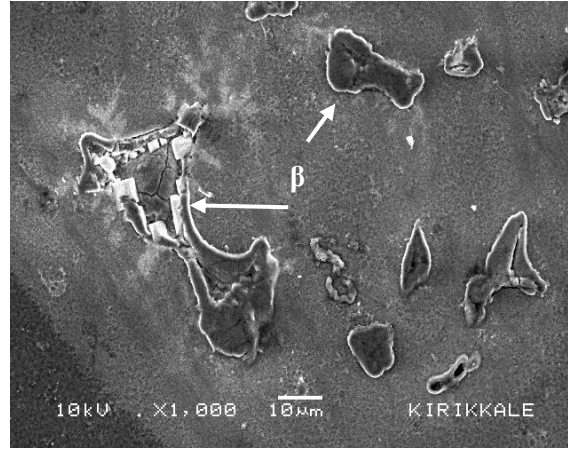
Sulu ortamda ise, Mg ve alaşımlarının yüzeyinde yarı-pasif $Mg(OH)_2$ oksit filmi oluşur. Gözenekli ve tamamen koruyucu olmayan bu $Mg(OH)_2$ oksit film tabakası Cl^- iyonu içeren ortamlarda uzun süre bırakıldığında aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi (5) oksit filmi zamanla bozulur [100].



Oluşan korozyon ürünleri ($Mg_2(OH)_3Cl.4H_2O$), oksijen ve diğer korozyon ortamlarını engelleyerek Mg yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturularak korozyon hızının azalmasına neden olur [100].

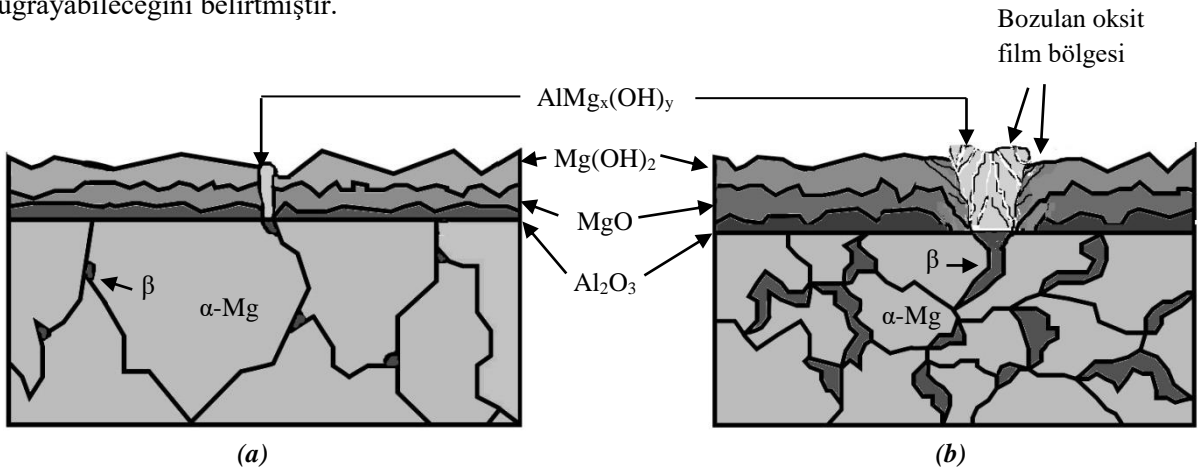
Al'un Mg alaşımları içerisindeki oksidasyon davranışı etkisi hakkında çeşitli ortamlarda çalışmalar yapılmıştır [30,37,80,100-104]. Mg'un Al ile alaşımlandırılması, mikroyapıyı ve yüzeydeki oksit filminin yapısını değiştirerek saldırgan Cl^- iyonun bozucu etkisine karşı direncini artırır. Song ve Atrens [37] yaptıkları çalışmada; AZ91 film tabakasının iç katman (Al_2O_3 bakımından zengin), orta katman (ağırlıklı olarak MgO) ve dış katman ($Mg(OH)_2$) olmak üzere üç katmandan oluştuğunu rapor etmişlerdir. Daha güncel bir çalışmada Esmaily ve ark. [101], AZ91 alaşımı üzerindeki filmin iç katmanda Al zenginleşmesinin belirgin olduğunu ve Al'in oksitlenmiş şekilde bulunduğunu göstermişlerdir. Hem Song ve Atrens [37] hem de Esmaily ve ark. [101], Al'in Mg alaşımında korozyon özelliklerine olan olumlu etkisinin, filmin iç kısmındaki Al'ca zenginleşmiş tabakanın koruyucu özelliklerine bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir (diğer bir deyişle, iç kısımda Al_2O_3 tabakasının oluşumu, alaşımın yüzeyi ve yarı-pasif film arasında bir pasif film olarak işlev görebilir). Bununla birlikte, AZ serisi Mg alaşımlarının (AZ21, AZ41, AZ61 ve AZ91) korozyon davranışları üzerine yaptığımız [25] bir çalışmada, Al ilavesinin %4 (AZ41) üzerindeki alaşımlarda korozyon direncinin daha az olduğu gözlemlenmiştir. Al ilavesiyle, AZ41 alaşımında bulunan küresel şekilli β -intermetalik fazı, AZ91 alaşımında daha kaba lamelli ya da kısmen ayrılmış β ötektik yapısına dönüşmüştür. AZ61 ve AZ91 alaşımlarında AZ41 alaşımına göre daha fazla Al bulunmasına rağmen, daha fazla korozyona uğramasının nedeni β fazının morfolojisi ve miktarı ile alaşım yüzeyindeki kaba β fazının oksit filmin devamlılığının kesintiye uğramasına dayandırılmıştır. Alaşım yüzeyindeki oksit filminin

devamlılığının kesintiye uğraması, kabalaşmış intermetalik yapıdan kaynaklandığı Şekil 8’de gösterilmektedir.



Şekil 8. 1/4 saat %3.5 NaCl çözeltisine daldırılan AZ91 alaşımları üzerinde oksit filminin sürekliliğinin bozulmasını gösteren yüzey morfolojisi [25].

MgO hidrasyonu, suya maruz bırakıldığında meydana gelmektedir. MgO'nun hidrasyonu, kübik MgO'yi, oksitin iki katı hacmine sahip hegzagonal $Mg(OH)_2$ 'ye dönüştürür ve filmin kayda değer bir şekilde bozulmasına ve kararsız bölgelerinin oluşmasına neden olur [80]. Diğer bir yandan, $AlMg_x(OH)_y$ gibi β fazı üzerindeki oluşan oksit filminin büyüme hızı α -Mg üzerinde oluşan oksit filminkinden daha hızlı gerçekleşmektedir [80]. İki oksit filmi ($Mg(OH)_2$ ve $AlMg_x(OH)_y$) arasındaki hacim değişiklikleri, α -Mg ve β -fazı arasındaki arayüzeyi bozabilmektedir. Bu durum Şekil 9’da şematik olarak gösterilmiştir. Farklı oksit filmlerinin arasındaki büyüme farklılıkları etkisiyle meydana gelen basınç, yırtılmalara ve doğrudan metal yüzeyine uzun süreli temas ile korozyonun sürekliliğine neden olabilir. Samaniego ve ark. [22] Al'in faydalı etkisinin aksine, kayda değer miktarda β fazı bulunduran yüksek miktarda Al içeren Mg alaşımlarında, önceden varolan yüzey oksit filminin koruyucu etkisinin kaybolması durumunda, düşük Al içeren alaşımlardan daha hızlı korozyona uğrayabileceğini belirtmiştir.



Şekil 9. Oksit filmlerin şematik gösterimi (a) AZ21 ve AZ41, (b) AZ61 ve AZ91 [25].

E.KATILAŞMA HIZI

Yukarıdaki bahsedilen AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışları üzerine yapılan çalışmalarda [26,34,35,69,71] numuneler genelde ticari ürünlerden elde edildiğinden gerek bileşimlerinin gerekse katılma şartlarının farklılık göstermesi kaçınılmazdır. Diğer bir deyişle, bu çalışmalar sistematik olarak yapılmamıştır. Örneğin; AZ31 ve AZ61 alaşımları AZ91 alaşımı ile karşılaştırılmış [17,27] ve alaşımların üretim yöntemlerine bakılmaksızın içerdiği Al miktarı dikkate alınarak tartışmalar gerçekleştirilmiştir. Değerlendirilen araştırmalarda [17,27], AZ91 alaşımı biyet formunda ve AZ31 alaşımı haddelenmiş plaka formunda olduğu belirtilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi, alaşım elementleri [5,18,21,24,28-32,69-92], bunun yanında soğuma hızı [20,24,32,102] ve üretim yöntemlerinin [33] mikroyapıyı önemli ölçüde etkilediği ve bununda alaşımın korozyon direncini değiştirdiği bilinmektedir.

AZ91 mikro alaşımlandırılmış Mg alaşımlarının soğuma hızının korozyona etkisi Tanverdi [32] tarafından rapor edilmiştir. Katılma hızının artmasıyla AZ91 alaşımının tane boyutları küçülmüş, tane içi ve tane sınırlarında Al miktarı farklılık göstermiş, tane sınırlarında daha fazla birikmiştir. Dolayısıyla, katılma hızının artmasıyla AZ91 alaşımın korozyon direnci artmıştır.

Çelik [105], Candan ve ark. [24] yaptıkları çalışmalarında hızlı katılaştırma işleminin alaşımın tane boyutunun incelmeye neden olduğundan korozyon dayanımını iyileştirebileceğini rapor etmişlerdir. Döküm AZ91D Mg alaşımının, külçelerden daha iyi korozyon direncine sahip olması [33] bu görüşü desteklemektedir, zira AZ91D alaşımı basınçlı döküm işlemlerinde kullanılır ve külçeye nazaran çok daha hızlı katılır. Çelik [105], Candan ve ark. [24] %0.5 Pb veya Ti ile mikro alaşımlandırılmış AZ91 Mg alaşımlarında katılma hızının mikroyapı ve korozyon özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar katılma hızı arttıkça alaşımın korozyon direncinin arttığını göstermiştir. Pb veya Ti içeren AZ91 alaşımının daha yüksek korozyon direncinin nedeni, Pb'nin ve Ti'nin β fazı oluşumunu baskılamasının (Şekil 8, Şekil 9) yanı sıra katılma hızının artmasıyla mikroyapı içerisindeki β fazı ağ yapısının daha küçük boyutlarda olmasına dayandırılmıştır.

IV. SONUÇ

Bu derleme çalışmasında, literatür verileri ile daha önceki ve devam eden çalışmalarımız karşılaştırılarak, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyonu üzerine mikro alaşımlama elementlerinin ve katılma hızının β fazı yapısına olan etkileri irdelenmiştir. Aynı zamanda alaşımların korozyon özellikleri, β fazı yapısı ve yüzeyde oluşan oksit filmi- β fazı ilişkisinde değerlendirilmiştir.

Çalışmanın sonuçları, AZ serisi Mg alaşımlarının korozyon davranışlarını geliştirmenin mikro alaşımlama ile β fazının modifikasyonu ve buna bağlı korozyon direncinde iyileşmeler elde edilebileceğini ortaya koymaktadır. Katılma hızının artması tane yapısının incelmeye ve buna bağlı β fazı ağ yapısının daha ince ve dar aralıkta olmasına neden olduğundan korozyon dayanımını iyileştirmektedir. Korozyon sırasında alaşımların yüzeyinde oluşan iki farklı oksit filmi ($Mg(OH)_2$ ve $AlMg_x(OH)_y$) arasındaki hacim değişiklikleri, α -Mg ve β -fazı arasındaki arayüzeyi bozabilmektedir. Farklı oksit filmlerinin arasındaki büyüme farklılıkları etkisiyle meydana gelen basınç, yırtılmalara ve doğrudan metal yüzeyine uzun süreli temas ile korozyonun ilerlemesine neden olmaktadır.

AZ serisi Mg alaşımlarının korozyonu üzerine yapılan çelişkili değerlendirmelerin kullanılan alaşımların üretim yöntemlerinden ve buna bağlı β fazı yapısındaki farklılıklardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. β fazı galvanik çift oluşumundan dolayı korozyonu arttırıcı rol oynamaktadır. Öte yandan, mikroyapıda β fazı ağ yapısı belli bir boyutun altına düşmüş ise korozyonun ilerlemesi daha dar ağ aralığı nedeniyle tıkanabilir ve engellenebilir. Dolayısıyla β fazı, boyutuna ve miktarına bağlı hem korozyonu arttırıcı hem de engelleyici rol oynayabilir. Araştırmacıların neden β fazının bariyer etkisi ile korozyonu engellediğini veya tam tersi neden β fazının korozyonu arttırdığı konusundaki çelişkili değerlendirmelerin üretim yöntemlerinden ve buna bağlı β fazı yapısındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] H.E. Friedrich and B.L. Mordike, *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, 1. Baskı, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Almanya, 2006, pp. 677.
- [2] A.A. Luo and A.K. Sachdev “Applications of magnesium alloys in automotive engineering,” *Advances in Wrought Magnesium Alloys*, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2012, pp. 393-426.
- [3] M.Ö. Pekgülyüz, K.U. Kainer and A.A. Kaya, “*Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*,” Philadelphia: Woodhead Publishing, 2013.
- [4] M.V. Manuel, A. Singh, M. Alderman and N.R. Neelameggham, *Magnesium Technology 2015*, 1. Baskı, USA: Wiley Publishing, 2015, pp. 301-347.
- [5] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth and H. Windhagen, “In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 17, pp. 3557-3563, 2005.
- [6] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai and G. Dias, “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728-1734, 2006.
- [7] G.E.J. Poinern, S. Brundavanam and D. Fawcett, “Biomedical magnesium alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant,” *American Journal of Biomedical Engineering*, vol. 2, no. 6, pp. 218-240, 2012.
- [8] H. Waizy, J.M. Seitz and J. Reifenrath, “Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications,” *American Journal of Biomedical Engineering*, vol. 48, no. 1, pp. 39-50, 2013.
- [9] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy and S. Jaiswal, “Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications,” *Materials Science and Engineering*, vol. 68, pp. 948-963, 2016.
- [10] H. Gerengi, E. Kaya, M. Cabrini, “Saf magnezyumun biyobozunur malzeme olarak kullanılma potansiyeli,” *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, c. 6, ss. 9-25, 2017.
- [11] C. Blawert, N. Hort and K.U. Kainer, “Automotive applications of magnesium and its alloys,” *Transactions of the Indian of Metals*, vol. 57, no. 4, pp. 397-408, 2004.

- [12] J.E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 336, no. 1-2, pp. 88-113, 2002.
- [13] H. Hornberger, S. Virtanen and A.R. Boccaccini, "Biomedical coatings on magnesium alloys-A review," *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 7, pp. 2442-2455, 2012.
- [14] F. Hehmann, F.H. Froes and W. Young, "Rapid solidification of aluminium, magnesium and titanium," *Journal of Metals*, vol. 39, no. 8, pp. 14-21, 1987.
- [15] O. Lunder, J.E. Lein, T.K. Aune and K. Nisancioglu, "The role of magnesium aluminium ($Mg_{17}Al_{12}$) phase in the corrosion of magnesium alloy AZ91," *Journal Corrosion*, vol. 45, no. 9, pp. 741-748, 1989.
- [16] M. Anik, P. Avcı, A. Tanverdi, I. Çelikyürek, B. Baksan and R. Güler, "Effect of the eutectic phase mixture on the anodic behavior of alloy AZ91," *Materials and Design*, vol. 27, no. 5, pp. 347-355, 2006.
- [17] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal and S. Felú Jr., "Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media," *Electrochimica Acta*, vol. 53 no. 27, pp. 7890-7902, 2008.
- [18] S. Candan, M. Unal, M. Turkmen, E. Koc, Y. Turen and E. Candan, "Improvement of mechanical and corrosion properties of magnesium alloy by lead addition," *Materials Science & Engineering A*, vol. 501, no. 1-2, pp. 115-118, 2009.
- [19] S.A. Salman, R. Ichino ve M. Okido, "A Comparative electrochemical study of AZ31 and AZ91magnesium alloy," *International Journal of Corrosion*, vol. 2010, pp. 1-7, 2010.
- [20] J. Wang, S. Huang, S. Guo, Y. Wei, F. Pan, "Effects of cooling rate on microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-Zn-Ca alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, pp.1930-1935, 2013.
- [21] S. Candan, M. Unal, E. Koc, Y. Turen and E. Candan, "Effect of titanium additions on mechanical and corrosion behaviours of AZ91 magnesium alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, pp. 197-203, 2011.
- [22] A. Samaniego, I. Llorente and S.Jr. Feliu, "Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61," *Corrosion Science*, vol. 68, pp. 66-71, 2013.
- [23] I.B. Singh, M. Singh and S. Das, "A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 3, no. 2, pp. 142-148, 2015.
- [24] S. Candan, M. Celik and E. Candan, "Effectiveness of Ti-micro alloying in relation to cooling rate on corrosion of AZ91 Mg Alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, pp. 197-203, 2016.

- [25] S. Candan and E. Candan “A Comparative study on corrosion of Mg-Al-Zn alloys,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 28, pp. 642-650, 2018.
- [26] Y.L. Cheng, T.W. Qin, H.M. Wang and Z. Zhang, “Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, no. 3, pp. 517-524, 2009.
- [27] L. Wang, T. Shinohara and B.P. Zhang, “Electrochemical behaviour of AZ61 magnesium alloy in dilute NaCl solutions,” *Materials and Design*, vol. 33, pp. 345-349, 2012.
- [28] Y. Guangyin, S. Yangshan and D. Wenjiang, “Effects of Sb addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy,” *Scripta Materialia*, vol. 43, no. 11, pp. 1009-1013, 2000.
- [29] F. Yu, W. Guohua and Z. Chunquan, “Influence of cerium on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of magnesium alloys,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 433, no. 1-2, pp. 208-215, 2006.
- [30] G. Song, A. Atrens, X. Wu and Bo. Zhang, “Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride,” *Corrosion Science*, vol. 40, no. 10, pp. 1769-1791, 1998.
- [31] E. Koç, “Biyöçözünür magnezyum alaşımlarının korozyona bağlı mekanik davranışlarının araştırılması,” Doktora Tezi, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye, 2013.
- [32] A. Tanverdi, “Magnezyum alaşımı AZ91’in korozyon davranışına katılma hızı ile Si ve Y katkı elementlerinin etkisi,” Yüksek Lisans Tezi, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2005.
- [33] G. Song, A. Atrens and M. Dargusch “Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D,” *Corrosion Science*, vol. 41, no. 2, pp. 249-273, 1999.
- [34] G. Wu, Y. Fan, H. Gao, C. Zhai and Y.P. Zhu, “The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of AZ91D,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 408, no. 1-2, pp. 255-263, 2005.
- [35] X. Zhou, Y. Huang, Z. Wei, Q. Chen and F. Gan, “Improvement of corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by holmium addition,” *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4223-4233, 2006.
- [36] ASM Handbook, *Corrosion*, 13. Baskı, Ohio, USA: ASM International, 1987, pp. 704
- [37] G. Song and A. Atrens, “Corrosion mechanisms of magnesium alloys,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 11-33, 1999.
- [38] R. Zeng, J. Zhang, W. Huang, W. Dietzel, K.U. Kainer, C. Blawert and K. Wei, “Review of studies on corrosion of magnesium alloys,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 16, no. 2, pp. 763-771, 2006.

- [39] K.W. Guo, "A review of magnesium/magnesium alloys corrosion and its protection," *Recent Patents on Corrosion Science*, vol. 2, pp. 13-21, 2010.
- [40] A. Atrens, G.L. Song, F. Cao, Z. Shi and P.K. Bowen, "Advances in Mg corrosion and research suggestions," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 1, no. 3, pp. 177-200, 2013.
- [41] A. Atrens, N. Winzer and W. Dietzel, "Stress corrosion cracking of magnesium alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 13, no. 1-2, pp. 11-18, 2011.
- [42] K. Gusieva, C.H.J. Davies, J.R. Scully and N. Birbilis, "Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying," *J. International Materials Reviews*, vol. 60, no. 3, pp. 169-194, 2015.
- [43] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas and L.G. Johansson, "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion," *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 92-193, 2017.
- [44] G.L. Maker and J. Kruger, "Corrosion of magnesium," *International Material Review*, vol. 38, no. 3, pp. 138-153, 1993.
- [45] E. Ghali, W. Dietzel and K.U. Kainer, "General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 13, no. 1, pp. 7-23, 2004.
- [46] G. Song, C. Blawert, W. Dietzel and A. Atrens, "A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy," *Materials Science Engineering A*, vol. 399, no. 1-2, pp. 308-317, 2005.
- [47] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo and E. Matykina, "Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl," *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 823 - 834, 2008.
- [48] S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz and P. Steinmetz, "A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys", *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 2741-2755, 2003.
- [49] L.F. Guo, T.M. Yue and H.C. Man, "Excimer laser surface treatment of magnesium alloy WE43 for corrosion resistance improvement," *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 13, pp. 3531-3533, 2005.
- [50] Y. Yun, Z. Dong, N. Lee, Y. Lui, D. Xue, X. Guo, J. Kuhlmann, A. Doepke, H.B. Halsall, W. Heineman, S. Sundaramurthy, J.M. Schulz, Z. Yin, V., Shanov, D. Hurd, P. Nagy, W. Li and C. Fox, "Revolutionizing biodegradable metals," *Materials Today*, vol. 12, no. 10, pp. 22-32, 2009.
- [51] K. Xiao, C. Dong, D. Wei, J. Wu And X. Li, "Galvanic corrosion of magnesium alloy and aluminum alloy by kelvin probe, " *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.*, vol. 31, no. 1, pp. 204-210, 2016.

- [52] N. Winzer, A. Atrens, C. Song, E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer, N. Hort and C. Blawert, "A critical review of the stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 659-693, 2005.
- [53] A. Atrens and W. Dietzel, "The negative difference effect and unipositive Mg⁺," *Advanced Engineering Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 292-297, 2007.
- [54] G. Song and A. Atrens, "Recent insights into magnesium corrosion and framework for improved alloy performance," *Advanced Engineering Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 177-183, 2007.
- [55] H. Feng, S. Liu, Y. Du, T. Lei, R. Zeng and T. Yuan "Effect of the second phases on corrosion behavior of the Mg-Al-Zn alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 625, pp. 2330-2338, 2017.
- [56] T. Valente, "Grain boundary effects on the behavior of WE43 magnesium castings in simulated marine environment," *Journal Materilas Science Letters*, vol. 20, no. 1, pp. 67-69, 2001.
- [57] R. Zeng, E. Han and W. Ke, "Corrosion of artificial aged magnesium alloy AZ80 in 3.5 wt pct NaCl solutions", *Journal of Materials Science and Technology*", vol. 23, no. 3, pp. 353-358, 2007.
- [58] K.M. William, "Stress-Corrosion Cracking," *ASM*, 251, Ohio, 1993.
- [59] N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V.S. Raja, G. Song and K.U. Kainer, "Characterisation of stress corrosion cracking (SCC) of Mg-Al alloys," *Materials Science and Engineering A*, vol. 488, no. 1-2, pp. 339-351, 2008.
- [60] C. Potzies and U.K. Kainer, "Fatigue of magnesium alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 5, pp. 281-289, 2004.
- [61] R.I. Stephens, C.D. Schrader and K.B. Lease, "Corrosion of AZ91E-T6 cast magnesium alloy in a 3.5 percent NaCl aqueous environment," *Journal of Engineering Material and Technology*, vol. 117, no. 7, pp. 293-298, 1995.
- [62] T.M. Yue, H.U. Ha and N.J. Musson, "Grain size effects on the mechanical properties of some squeeze cast light alloys," *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 9, pp. 2277-2283, 1995.
- [63] A. Eliezer, J. Haddad, Y. Unigovski, and E. M. Gutman "Static and dynamic corrosion fatigue of Mg alloys used in automotive industry" *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 20, pp. 75-88, 2005.
- [64] H. Baker, *Alloys Phase Diagrams*, 3rd. ed., USA: ASM Handbook, 1998.
- [65] H.Y. Choi and W.J. Kim, "The improvement of corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through development of dense and tight network structure of Al-rich α phase by addition of a trace amount of Ti," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 696, pp. 736-745, 2017.
- [66] E. Koc, B.K. Mathan, M. Unal, E. Candan, "Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium-zinc binary alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 291-296, 2015.

- [67] M.D. Nave, A.K. Dahle and D.H. St. John, "The role of zinc in the eutectic solidification of magnesium-aluminium-zinc alloys," *Magnesium Technology 2000*, 1rd ed., Tennessee, USA, Wiley Publishing, 2000, ch. 5, pp. 243-250.
- [68] A.K. Dahle, Y.C. Lee, M.D. Nave, P.L. Schaffer and D.H. StJohn, "Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys," *Journal of Light Metals*, vol. 1, no. 1, pp. 61-72, 2001.
- [69] A. Srinivasan, S. Ningshen, U.K. Mudali, U.T.S. Pillai and B.C. Pai, "Influence of Si and Sb additions on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy," *Intermetallics*, vol. 15, no. 12, pp. 1511-1517, 2007.
- [70] W. Liu, F. Cao, L. Zhong, L. Zheng, B. Jia, Z. Zhang and J. Zhang, "Influence of rare earth element Ce and La addition on corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy," *Materials and Corrosion*, vol. 60, no. 10, pp. 795-803, 2009.
- [71] D. Wenwen, S. Yangshan, M. Xuegang, X. Feng, Z. Min and W. Dengyun, "Microstructure and mechanical properties of Mg–Al based alloy with calcium and rare earth additions," *Materials Science and Engineering A*, vol. 356, no. 1-2, pp. 1-7, 2003.
- [72] J. Zhang, X. Niua, X. Qiua, K. Liu, C. Nan, D. Tang and J. Meng, "Effect of yttrium-rich metal on the microstructures, mechanical properties and corrosion behavior of die cast AZ91 alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 471, no. 1-2, pp. 322-330, 2009.
- [73] A.D. Südholz, N. Birbilis, C.J. Bettles and M.A. Gibson, "Corrosion behavior of Mg alloy AZ91E with atypical alloying additions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 471, no. 1-2, pp. 109-115, 2009.
- [74] Q. Wang, W. Chen, X. Zeng, Y. Lu, W. Ding and Y. Zh, "Effect of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy," *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 12, pp. 3035-3040, 2001.
- [75] Y. Guangyin, S. Yangshan and D. Wenjiang, "Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 308, no. 1-2, pp. 38-44, 2001.
- [76] K. Hirai, H. Somekawa, Y. Takigawa and K. Higashi, "Effects of Ca and Sr addition on mechanical properties of a cast AZ91 magnesium alloy at room and elevated temperature," *Materials Science and Engineering A*, vol. 403, no. 1-2, pp. 276-280, 2005.
- [77] W. Guohua, F. Yu, G. Hongtao, Z.Z. Chunquan and Y. Ping, "The effect of Ca and rare earth additions on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D," *Materials Science & Engineering A*, vol. 408, no. 1-2, pp. 255-263, 2005.
- [78] F. Yu, W. Guohua, G. Hongtao, L. Guanqun and Z. Chunquan, "Influence of lanthanum on the microstructure, mechanical property and corrosion resistance of magnesium alloy," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 17, pp. 5409-5416, 2006.

- [79] S. J. Yao, D. Q. Yi, S. Yang, X. H. Cang and W. X. Li, "Effect of Sc on microstructures and corrosion properties of AZ91," *Materials Science Forum*, vol. 546-549, pp. 139-142, 2007.
- [80] M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G.L. Song, A. Atrens and P. Marcus, "A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg-Al intermetallics: Al_3Mg_2 and $Mg_{17}Al_{12}$," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 5, pp. 1115-1127, 2009.
- [81] W.C. Kim, N.D. Nam, J.G. Kim and J.I. Lee, "Effect of strontium on corrosion properties of AZ91 magnesium alloy," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, no. 11, pp. C21-C24, 2011.
- [82] X. Ai and G. Quan, "Effect of Ti on the mechanical properties and corrosion of cast AZ91 magnesium alloy," *The Open Materials Science Journal*, vol. 6, pp. 6-13, 2012.
- [83] A. Bobby, A. Srinivasan, U.T.S. Pillai and B.C. Pai, "Mechanical characterization and corrosion behavior of newly designed Sn and Y added AZ91 alloy," *Materials and Design*, vol. 88, pp. 871-879, 2015.
- [84] H.Y. Choi and W.J. Kim, "Development of the highly corrosion resistant AZ31 magnesium alloy by the addition of a trace amount of Ti," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 664, pp. 25-37, 2016.
- [85] H.Y. Choi and W.J. Kim, "Significant effects of adding trace amounts of Ti on the microstructure and corrosion properties of Mg-6Al-1Zn magnesium alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 614, pp. 49-55, 2014.
- [86] J.H. Nordlien, K. Nişancıoğlu, S. Ono and N. Masuko, "Morphology and structure of water-formed oxides on ternary MgAl alloys," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 2, pp. 461-466, 1997.
- [87] A.D. Südholz, "On the development of magnesium alloys with improved corrosion resistance," PhD Thesis, Materials Engineering, Monash University, Melbourne, VIC, Australia, 2010.
- [88] Q.A. Li, Q. Zhang, C.Q. Li and Y.G. Wang, "Effects of Bi on mechanical properties of magnesium alloy AZ81," *Advanced Materials Research*, vol. 284-286, pp. 1693-1696, 2011.
- [89] W. Zhou, N.N. Aung and Y. Sun, "Effect of antimony, bismuth and calcium addition on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91 magnesium alloy," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 2, pp. 403-408, 2009.
- [90] Y. Fan, G. Wu and C. Zhai, "Influence of cerium on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of magnesium alloy," *Materials Science & Engineering A*, vol. 433, no. 1-2, pp. 208-215, 2006.
- [91] F. Mert, C. Blawert, K. U. Kainer and N. Hort, "Influence of cerium additions on the corrosion behaviour of high pressure die cast AM50 alloy," *Corrosion Science*, vol. 65, pp. 145-151, 2012.

- [92] M. Bornapour, M. Celikin, M. Cerruti and M. Pekgülyüz, "Magnesium implant alloy with low levels of strontium and calcium: the third element effect and phase selection improve bio-corrosion resistance and mechanical performance," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 35, pp. 279-282, 2014.
- [93] T.A. Leil, N. Hort, W. Dietzel, C. Blawert, Y. Huang, K.U. Kainer and K.P. Rao, "Microstructure and corrosion behaviour of Mg-Sn-Ca alloys after extrusion," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, no. 1, pp. 40-44, 2009.
- [94] Y. Tamura, Y. Sugimoto, H. Soda and A. McLean, "Structure and mechanical properties of Mg-Ca and Mg-Ca-Zr alloys," *Journal of The Japan Institute of Light Metals*, vol. 63, no. 8, pp. 279-285, 2013.
- [95] P. Zhao, Q. Wang, C. Zhai and Y. Zhu "Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 444, no. 1-2, pp. 318-326, 2007.
- [96] N.D. Nam, W.C. Kim, J.G. Kim, K.S. Shin and H.C. Jung, "Corrosion resistance of Mg-5Al-xSr alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 14, pp. 4839-4847, 2011.
- [97] M.C. Zhao, Y.L. Deng and X.M. Zhang, "Strengthening and improvement of ductility without loss of corrosion performance in a magnesium alloy by homogenizing annealing," *Scripta Materialia*, vol. 58, pp. 560-563, 2008.
- [98] H. Kuşdemir, "AZ91 magnezyum alaşımının korozyon davranışları üzerine ilave alaşım elementlerinin etkisi," Yüksek Lisans Tezi, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye, 2008.
- [99] G. Ünver, "AZ91 magnezyum alaşımına Ti ve Cr alaşım elementlerinin ilavesinin özelliklere etkisinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2011.
- [100] C. Lin and X. Li "Role of CO₂ in the initial stage of atmospheric corrosion of AZ91 magnesium alloy in the presence of NaCl," *Rare Metals*, vol. 25, no. 2, pp. 190-196, 2006.
- [101] M. Esmaily, D.B. Blucher, J.E. Svensson, M. Halvarsson and L.G. Johansson, "New insights into the corrosion of magnesium alloys -the role of aluminum," *Scripta Materialia*, vol. 115, pp. 91-95, 2016.
- [102] T.S. Shih, J.B. Liu and P.S. Wei "Oxide films on magnesium and magnesium alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 104, pp. 497-504, 2007.
- [103] S. Jr. Feliu, J.C. Galván, A. Pardo, M.C. Merino and R. Arrabal, "Native air-formed oxide film and its effect on magnesium alloys corrosion," *The Open Corrosion Journal*, vol. 3, pp. 80-91, 2010.
- [104] F. Czerwinski, "Oxidation characteristics of magnesium alloys," *JOM*, vol. 64, no. 12, pp. 1477-1483, 2012.

[105] M. Çelik, "AZ91 magnezyum alaşımlarında soğuma hızlarının mekanik ve korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Makine ve İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye, 2014.